

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**VANADYUM REDOKS AKIŞ BATARYALARDA
KULLANILAN ELEKTROTLARIN İYİLEŞTİRİLMESİ
İLE İLGİLİ DENEYSEL VE SAYISAL ÇALIŞMA**

**Hazırlayan
Mert TAŞ**

**Danışman
Doç. Dr. Gülşah ELDEN**

Doktora Tezi

**Temmuz 2024
KAYSERİ**

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**VANADYUM REDOKS AKIŞ BATARYALARDA
KULLANILAN ELEKTROTLARIN İYİLEŞTİRİLMESİ
İLE İLGİLİ DENEYSEL VE SAYISAL ÇALIŞMA**

(Doktora Tezi)

**Hazırlayan
Mert TAŞ**

**Danışman
Doç. Dr. Gülşah ELDEN**

Bu çalışma, Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından FDK-2020-10376 ve FBA-2023-12438 kodlu proje ile 1649B032000390 kodlu TÜBİTAK 2211-C Öncelikli Alanlar Doktora Bursu ve 1059B142200567 kodlu TÜBİTAK 2214-A Yurtdışı Doktora Sırası Araştırma Bursu ile desteklenmiştir.

**Temmuz 2024
KAYSERİ**

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Mert Taş

İmza

“Vanadyum Redoks Akış Bataryalarda Kullanılan Elektrotların İyileştirilmesi ile ilgili Deneysel ve Sayısal Çalışma” adlı Doktora tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Hazırlayan

Mert TAŞ

İmza

Danışman

Doç. Dr. Gülşah ELDEN

İmza

Enerji Sistemleri Mühendisliği ABD Başkanı

Prof. Dr. Gamze GENÇ

İmza

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarımın özgün, etik kurallara uygun, başarılı şekilde tamamlanmasında ve tezin yazım aşamasında her zaman yanımda olan, tecrübelerini paylaşan ve cesaretlendiren saygıdeğer danışman hocam Doç. Dr. Gülşah ELDEN'e teşekkür ederim. Ayrıca hocamın bana ayırmış olduğu zamana hoşgörü gösteren ELDEN ailesine teşekkür ederim. Birlikte yaptığımız çalışmalarda enerjisi, çalışkanlığı ve dinamikliğiyle güç veren değerli çalışma arkadaşım Dr. Phil-Jacques Alhonse'a teşekkür ederim. Çalışmalarımın deneysel kısımlarını yürütme fırsatı bulduğum Almanya'da bulunan Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie (ICT), Angewandte Elektrochemie Birim Müdürü Prof. Jens Tübke'ye, Redox Flow Batterie grup lideri Dr. rer. nat. Peter Fischer'e ve redoks akış bataryalar laboratuvarında çalışmalarımı birlikte yürüttüğümüz, bilgi ve tecrübelerini tüm samimiyetiyle paylaşan Dipl.-Ing, FH, & Assoc Prof (UNSW) Jens Noack'a teşekkür ederim. Doktora tez çalışmalarım kapsamında her zaman yönlendiren ve cesaretlendiren tez izleme komisyonu Üyeleri Prof. Dr. Şaban PATAT ve Prof. Dr. Gamze GENÇ'e teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmalarımın başarılı şekilde yürütülmesi için Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (BAP) tarafından sağlanan FDK-2020-10376 ve FBA-2023-12438 kodlu proje desteklerine teşekkür ederim. Almanya'da ülkemizi başarıyla temsil etmemi ve tez çalışmalarımı, çalışma alanımla ilgili en köklü ve tecrübeli kurumlarından biri olan Fraunhofer ICT'de (Almanya) yürütmeme imkan sağladıkları için Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumunca (TÜBİTAK) taltif edilen 1059B142200567 kodlu TÜBİTAK 2214-A Yurtdışı Doktora Sırası Araştırma Bursu ve yurt içindeki akademik çalışmalarım süresince 1649B032000390 kodlu TÜBİTAK 2211-C Öncelikli Alanlar Doktora Burs destekleri için çok teşekkür ederim. Eğitim hayatımın her anında maddi manevi destekleyen değerli aileme, akademik kariyerimin ilerleyişinde hayatını bana göre planlayan, sabır gösteren ve destekleyen sevgili eşim Pelin TAŞ'a ve kızımız İnci'ye sonsuz teşekkür ederim.

Mert TAŞ

Haziran 2024, KAYSERİ

**VANADYUM REDOKS AKIŞ BATARYALARDA KULLANILAN
ELEKTROTLARIN İYİLEŞTİRİLMESİ İLE İLGİLİ DENEYSEL VE SAYISAL
ÇALIŞMA**

Mert TAŞ

**Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Doktora Tezi, Haziran 2024
Danışman: Doç. Dr. Gülşah ELDEN**

ÖZET

Bu tez çalışması, grafit kumaş elektrotu iyileştirmek için yapılan termal uygulama ve elektrokatalizör kullanımının etkileri üzerine hem deneysel hem de sayısal kombine bir çalışmadır. Ticari olarak çok tercih edilen elektrotların performans, yük ve kütle transfer davranışları kıyaslanmış ve en iyi sonuç veren elektrot (GFD 4.6) belirlenmiştir. Farklı sıcaklık (200 °C, 400 °C, 600 °C) ve sürelerde (1, 3, 6, 9, 12 saat) termal uygulama yapılan bu elektrot ve ticari elektrotun, elektriksel iletkenlik, gözeneklilik ve fiber çapı deneysel olarak ölçülmüştür. Termal uygulama yapılmasıyla şarj deşarj performansı, akım yoğunluğu, potansiyel değişimleri, konsantrasyon ve basınç değişiminin iyileştiği yapılan sayısal çalışma ile ortaya konmuştur. Daha sonra camı karbon elektrotun yüzeyini temizlemek ve tekrarlanabilir sonuçlar elde etmek için mekanik temizliğe ek olarak elektrokimyasal temizlik prosesi uygulanmıştır. En iyi sonuçlar 0V-2V aralığında 20 mV/s ve 6 çevrim ile alınmıştır. Son olarak, farklı saflıklardaki borların elektrokatalizör olarak kullanılabilmesi açısından elektrokimyasal davranışları kıyaslanmıştır. En iyi elektrokimyasal davranış gösteren bora ek olarak grafen ve bor katkılı grafen de elektrokatalizör olarak kullanımı açısından kıyaslanmıştır. Bor, grafen ve bor katkılı grafen için anodik pik akım yoğunlukları sırasıyla 11.99 mA/cm², 15.67 mA/cm² ve 19.185 mA/cm² iken katodik pik akım yoğunlukları 3.69 mA/cm², 10.087 mA/cm² ve 12.677 mA/cm² olarak ölçülmüştür. Borun tek başına kullanılması yerine grafene katkılı şekilde kullanılmasıyla daha yüksek pik akım yoğunlukları elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Vanadyum redoks akış bataryası, Kumaş elektrot, Termal uygulama, Elektrokatalizör

EXPERIMENTAL AND NUMERICAL STUDY ON IMPROVEMENT OF ELECTRODES USED IN VANADIUM REDOX FLOW BATTERIES

Mert TAŞ

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

PhD Thesis, June 2024

Supervisor: Assoc. Prof. Gülşah ELDEN

ABSTRACT

This thesis is a both experimental and numerical combined study that examines the effects of thermal treatment and electrocatalyst doping for improving graphite felt electrode. The performance, charge and mass transfer behaviors of commercial electrodes were compared and the electrode that gave the best results (GFD 4.6) was determined. Electrical conductivity, porosity and fiber diameter of the electrodes which commercial and thermally treated at different temperatures (200 °C, 400 °C, 600 °C) and times (1, 3, 6, 9, 12 hours), were measured experimentally. The numerical study has shown that the charge-discharge performance, current density, potential changes, concentration and pressure changes are improved with thermal treatment. Then, in order to clean the surface of the glassy carbon electrode and obtain reproducible results, an electrochemical cleaning process was applied in addition to mechanical cleaning. The best results were obtained in the range of 0V-2V with 20 mV/s and 6 cycles conditions. Finally, the electrochemical behaviors of boron with different purities were compared in terms of their use as electrocatalysts. In addition to boron, which exhibits the best electrochemical behavior, graphene and boron-doped graphene were also compared for use as electrocatalysts. The anodic peak current densities for boron, graphene and boron-doped graphene were measured as 11.99 mA/cm², 15.67 mA/cm² and 19.185 mA/cm², respectively, while the cathodic peak current densities were measured as 3.69 mA/cm², 10.087 mA/cm² and 12.677 mA/cm². Higher peak current densities were obtained by using boron as a dopant to graphene instead of using it alone.

Keywords: Vanadium redox flow battery, Felt electrode, Thermal treatment, Electrocatalyst

İÇİNDEKİLER

VANADYUM REDOKS AKIŞ BATARYALARDA KULLANILAN ELEKTROTLARIN İYİLEŞTİRİLMESİ İLE İLGİLİ DENEYSEL VE SAYISAL ÇALIŞMA

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK.....	ii
YÖNERGEYE UYGUNLUK.....	iii
KABUL VE ONAY.....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
ÖZET	vi
ABSTRACT	vii
İÇİNDEKİLER.....	viii
TABLolar LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİLLER LİSTESİ	xiv

GİRİŞ

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Redoks Akış Bataryalar	1
1.2. Vanadyum Redoks Akış Bataryalar.....	3
1.2.1. Vanadyum Redoks Akış Bataryasının Çalışma Prensibi ve Ana Bileşenleri. 4	
1.2.1.1. Elektrot.....	7
1.2.1.2. Elektrolit.....	9
1.2.1.3. Membran	9
1.2.1.4. Akım Toplayıcı Plaka	9
1.2.1.5. Bipolar Plaka	10
1.2.2. Vanadyum Redoks Akış Bataryalarda Meydana Gelen Kayıplar ve Performans Eğrisi.....	10

1.3. Literatür Özeti.....	11
1.3.1. Termal uygulama çalışmaları	12
1.3.2. Elektrokatalizör uygulamaları	13
1.3.2.1. Karbon Elektrokatalizör.....	14
1.3.2.2. Metal Elektrokatalizör	25
1.3.2.3. Bor Elektrokatalizör.....	34
1.3.3. Sayısal Çalışmalar.....	36
1.3.3.1. Elektriksel iletkenlik	37
1.3.3.2. Fiber çapı.....	37
1.3.3.3. Gözeneklilik	38

2. BÖLÜM

VANADYUM REDOKS AKIŞ BATARYALARI İÇİN EN UYGUN ELEKTROTUN SAYISAL OLARAK BELİRLENMESİ

2.1. Model Geometrisi ve Model Varsayımları.....	41
2.2. Model Denklemleri.....	42
2.2.1. Elektrot için Korunum Denklemleri	42
2.2.2. Membran için Korunum Denklemleri.....	44
2.2.3. Akım Toplayıcı Tabaka için Korunum Denklemleri	45
2.2.4. Reaksiyon Kinetiği Denklemleri.....	45
2.3. Sınır Şartları, Sayısal Parametreler ve Kaynak Terimleri.....	47
2.4. Model Ağ Yapısı.....	50
2.5. Modelin Deneysel Verilerle Doğrulanması.....	51
2.6. Sayısal Sonuçlar	52

3. BÖLÜM

TERMAL UYGULAMANIN ELEKTROT ÜZERİNDEKİ ETKİLERİ

3.1. Elektrot Parametrelerinin Ölçümü	64
--	-----------

3.2. Model Geometrisi ve Varsayımları.....	69
3.3. Model Denklemleri.....	70
3.3.1. Gözenekli Elektrotlar için Korunum Denklemleri	70
3.3.2. Akım Toplayıcı Plaka için Korunum Denklemleri	73
3.4. Sınır Şartları, Model Parametreleri ve Kaynak Terimler	73
3.5. Ağ Yapısının Oluşturulması ve Bağımsızlığı.....	74
3.6. Modelin Deneysel Verilerle Doğrulanması.....	75
3.7. Model Sonuçları	76

4. BÖLÜM

CAMSI KARBON ELEKTROTA YAPILAN MEKANİK VE ELEKTROKİMYASAL TEMİZLEME İŞLEMLERİNİN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞA ETKİLERİ

4.1. Voltaj Aralığı Üst Limitinin Belirlenmesi	84
4.2. Voltaj Aralığı Alt Limitinin Belirlenmesi.....	85
4.3. Tarama Hızının Belirlenmesi.....	86
4.4. Çevrim Sayısının Belirlenmesi.....	87
4.5. Sadece Mekanik Temizleme ve Mekanik Temizleme ile Birlikte Elektrokimyasal Temizleme İşlemi Yapılan Koşulların Kıyaslanması.....	89

5. BÖLÜM

FARKLI ELEKTROKATALİZÖR KATKISI İLE POZİTİF YARI HÜCRENİN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

5.1. Elektrokatalizör Katkı Çözeltilisinin Belirlenmesi	91
5.2. Farklı Safılıkta ve Özellikteki Bor Tozlarının VRAB Sistemi için Elektrokatalizör Özelliklerinin Kıyaslanması	94
5.3. Bor, Grafen ve Bor Katkılı Grafen Tozlarının VRAB Sistemi için Elektrokatalizör Özelliklerinin Kıyaslanması	95

6. BÖLÜM

SONUÇ VE ÖNERİLER.....	101
-------------------------------	------------

KAYNAKÇA	104
ÖZGEÇMİŞ.....	123



KISALTMALAR

VRAB	:	Vanadyum Redoks Akış Bataryası
CV	:	Döngüsel voltametri
EIS	:	Elektroempedans spektroskopisi
I_{pa}	:	Anodik pik akım yoğunluğu
I_{pc}	:	Katodik pik akım yoğunluğu
ΔP	:	Pik akımların olduğu potansiyel değerler arasındaki fark
c	:	Konsantrasyon
η	:	Aşırı potansiyel
D	:	Difüzyon katsayısı
F	:	Faraday sabiti
I	:	Akım yoğunluğu
k	:	Reaksiyon hız sabiti
k_{ck}	:	Kozeny-Carman sabiti
P	:	Basınç
E	:	Nernst potansiyeli
ε	:	Elektrot gözeneklilik değeri
σ_s	:	Elektriksel iletkenlik
d_f	:	Fiber çapı

TABLolar LİSTESİ

Tablo 1. 1. Farklı redoks akış bataryaların özellikleri [5].....	3
Tablo 1. 2. Grafit kumaş elektrota yapılan karbon temelli elektrokatalizör katkıları [79]	17
Tablo 1. 3. Karbon kumaş elektrota yapılan karbon elektrokatalizör katkıları [79]	22
Tablo 1. 4. Grafit kumaş elektrota yapılan metal elektrokatalizör [79].....	27
Tablo 1. 5. Karbon kumaş elektrota yapılan metal elektrokatalizör katkıları [79].....	32
Tablo 1. 6. Bor elektrokatalizör katkısı yapılan çalışmalar	35
Tablo 2. 1. Sayısal Parametreler.....	48
Tablo 2. 2. Modele entegre edilen elektrot parametreleri.....	50
Tablo 2. 3. Reaksiyon kaynak terimleri.....	50
Tablo 2. 4. Türlerin ve yük korunumu denklemleri için kaynak terimler.....	50
Tablo 3. 1. Deneysel olarak elde edilmiş elektrot parametreler.....	69
Tablo 3. 2. Tür ve yük korunum denklemleri için kaynak terimleri.....	74
Tablo 3. 3. Ağ yapısı bağımsızlığı.....	75
Tablo 5. 1. Elektrokatalizörlerin elektrokimyasal parametreler tablosu (20 mV/s tarama hızı, 1.6 M VOSO ₄ + 2M H ₂ SO ₄).....	98
Tablo 5. 2. Eşdeğer elektrik devresi ile EIS fit işlemi sonucunda elde edilen elektrokimyasal parametreler (1.6 M VOSO ₄ + 2M H ₂ SO ₄).....	100

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1. 1. Bir redoks akış bataryasının şematik gösterimi.....	2
Şekil 1. 2. Tek hücreli VRAB'ın şematik gösterimi [11].....	5
Şekil 1.3. Elektrotlarda gerçekleşen reaksiyonlarda indirgenme-yükseltgenme mekanizmaları: (a) Pozitif elektrot, (b) Negatif elektrot [13].	7
Şekil 1. 4. VRAB deşarj sürecinde oluşan polarizasyon eğrisi [17].	11
Şekil 1. 5. Grafit kumaş elektrotta yapılan karbon elektrokatalizör katkılarının bataryanın enerji verimine etkilerinin karşılaştırılması [79]	19
Şekil 1. 6. Grafit kumaş elektrotta yapılan karbon elektrokatalizör katkılarının bataryanın deşarj kapasitesine etkilerinin karşılaştırılması [79].....	19
Şekil 1. 7. Karbon kumaş elektrotta yapılan karbon elektrokatalizör katkılarının bataryanın enerji verimine etkilerinin karşılaştırılması [79]	24
Şekil 1. 8. Karbon kumaş elektrotta yapılan karbon elektrokatalizör katkılarının bataryanın deşarj kapasitesine etkilerinin karşılaştırılması [79].....	24
Şekil 1. 9. Grafit kumaş elektrotta yapılan karbon elektrokatalizör katkılarının bataryanın enerji verimine etkilerinin karşılaştırılması [79]	29
Şekil 1. 10. Grafit kumaş elektrotta yapılan karbon elektrokatalizör katkılarının bataryanın deşarj kapasitesine etkilerinin karşılaştırılması [79].....	29
Şekil 1. 11. Karbon kumaş elektrotta yapılan metal elektrokatalizör katkılarının bataryanın enerji verimine etkilerinin karşılaştırılması [79]	33
Şekil 1. 12. Karbon kumaş elektrotta yapılan metal elektrokatalizör katkılarının bataryanın deşarj kapasitesine etkilerinin karşılaştırılması [79].....	33
Şekil 1. 13. Bor temelli elektrokatalizör katkılarının batarya enerji verimlerine etkileri	36
Şekil 1. 14. Bor temelli elektrokatalizör katkısının bataryanın şarj-deşarj gerilimlerine etkileri; (a) Şarj voltajı değişimi, (b) Deşarj voltajı değişimi	36
Şekil 2. 1. Model geometrisi [135].....	42
Şekil 2. 2. Eleman sayısına bağlı olarak maksimum gerilim değişimi [135]	51
Şekil 2. 3. Model verilerinin deneysel verilerle kıyaslanması, (a) 40 mA/cm ² akım yoğunluğu, (b) 80 mA/cm ² ve 160 mA/cm ² akım yoğunlukları [111,135,142].....	52
Şekil 2. 4. Farklı ticari elektrotların fiber yapılarının SEM görüntüleri; (a) KFD 2.5, (b) GFD 2.5, (c) GFD 4.6, (d) GFA 6, Büyütme oranı=500x [135].	53

Şekil 2. 5. Farklı elektrotlar için zamanla potansiyel değişimi (40 mA/cm^2) [135]	54
Şekil 2. 6. 40 mA/cm^2 için elektrotların kalınlıkları boyunca elektrot potansiyel dağılımları I: Negatif elektrot, II: Pozitif elektrot; (a) KFD 2.5, (b) GFD 2.5; (c) GFD 4.6; (d) GFA 6 [135].....	55
Şekil 2. 7. 40 mA/cm^2 için elektrot kalınlığı boyunca elektrolit potansiyel dağılımları I: Negatif elektrot, II: Pozitif elektrot; (a) KFD 2.5, (b) GFD 2.5; (c) GFD 4.6; (d) GFA 6 [135].....	56
Şekil 2. 8. 40 mA/cm^2 için elektrotların kalınlıkları boyunca elektrot akım yoğunluğu değişimi (a) Pozitif elektrot, (b) Negatif elektrot [135]	57
Şekil 2. 9. 40 mA/cm^2 için elektrotların kalınlıkları boyunca elektrolit akım yoğunluğu değişimi (a) Pozitif elektrot, (b) Negatif elektrot [135]	57
Şekil 2. 10. 40 mA/cm^2 için elektrotların kalınlıkları boyunca vanadyum türlerinin konsantrasyon değişimleri (a) V^{2+} , (b) V^{3+} , (c) V^{4+} , (d) V^{5+} [135].....	58
Şekil 2. 11. 40 mA/cm^2 için konvektif akının elektrot kalınlığı boyunca değişimi (a) V^{2+} , (b) V^{3+} , (c) V^{4+} , (d) V^{5+} [135]	59
Şekil 2. 12. 40 mA/cm^2 için difüzyif akının elektrot kalınlığı boyunca değişimi (a) V^{2+} , (b) V^{3+} , (c) V^{4+} , (d) V^{5+} [135].....	60
Şekil 2. 13. 40 mA/cm^2 için elektroforetik akının elektrot kalınlığı boyunca değişimi (a) V^{2+} , (b) V^{3+} , (c) V^{4+} , (d) V^{5+} [135].....	61
Şekil 2. 14. Kozeny-Carman katsayısına göre elektrotlardaki maksimum basınç değerleri [135].....	62
Şekil 2. 15. 40 mA/cm^2 için farklı elektrotlarda elektrot kalınlığı boyunca basınç dağılımı; (a) KFD 2.5, (b) GFD 2.5, (c) GFD 4.6, (d) GFA 6 [135].....	63
Şekil 3. 1. Elektriksel direnç ölçüm hücresi tasarımı, (a) Dört noktalı ölçüm metoduna göre propların yerleşimi, (b) Direnç ölçüm hücresi.....	65
Şekil 3. 2. Ticari elektrot ve farklı sıcaklıklarda 3 saat termal uygulama yapılan elektrotların fiber yapılarının SEM görüntüleri; (a) Ticari elektrot, (b) 200°C , (c) 400°C , (d) 600°C	66
Şekil 3. 3. Sabit sıcaklıkta farklı sürelerde termal uygulama yapılan elektrotların fiber yapılarının SEM görüntüleri; (a) 1 saat, (b) 6 saat, (c) 9 saat, (d) 12 saat.....	67
Şekil 3. 4. Farklı süre ve sıcaklıklarda termal uygulama yapılan elektrotların özelliklerinin değişimi; (a) Elektriksel iletkenliğin termal uygulama sıcaklığı ile değişimi, (b)	

Elektriksel iletkenliğin termal uygulama süresi ile değişimi, (c) Gözenekliliğin termal uygulama sıcaklığı ile değişimi	68
Şekil 3. 5. Model doğrulama [120]	76
Şekil 3. 6. Ticari elektrot ve termal uygulama yapılmış elektrotun SOC'la hücre voltajı değişimleri (40 mA/cm^2).....	76
Şekil 3. 7. Elektrot kalınlığı boyunca elektrot potansiyeli dağılımları; I) Negatif elektrot, II) Pozitif elektrot; (a) Ticari elektrot, (b) Termal uygulama yapılan elektrot (40 mA/cm^2)	77
Şekil 3. 8. Elektrot kalınlığı boyunca elektrolit potansiyeli dağılımları; I) Negatif elektrot, II) Pozitif elektrot; (a) Ticari elektrot, (b) Termal uygulama yapılan elektrot (40 mA/cm^2)	78
Şekil 3. 9. Elektrot kalınlığı boyunca elektrot akım yoğunluğunun değişimi; (a) Ticari elektrot, (b) Termal uygulama yapılan elektrot.....	78
Şekil 3. 10. Elektrot kalınlığı boyunca elektrolit akım yoğunluğunun değişimi; (a) Ticari elektrot, (b) Termal uygulama yapılmış elektrot.....	79
Şekil 3. 11. Elektrot kalınlığı boyunca türlerin konsantrasyon değişimleri; (a) V^{2+} , (b) V^{3+} , (c) V^{4+} , (d) V^{5+}	80
Şekil 3. 12. Elektrot kalınlığı boyunca basınç dağılımı; (a) Ticari elektrot, (b) Termal uygulama yapılan elektrot	81
Şekil 4. 1. Elektrokimyasal karakterizasyon analizlerinin şematik gösterimleri, (a) CV analizi, (b) EIS analizi [155].....	83
Şekil 4. 2. Camsı karbon elektrota yapılan elektrokimyasal temizleme işlemi için voltaj aralığı üst limitinin belirlenmesi (a) Elektrokimyasal temizleme için $2\text{M H}_2\text{SO}_4$ çözeltili CV analizi, (b) VRAB için $1.6\text{M VOSO}_4 + 2\text{M H}_2\text{SO}_4$ çözeltili CV analizi.....	84
Şekil 4. 3. Camsı karbon elektrota yapılan elektrokimyasal temizleme işlemi için voltaj aralığı alt limitinin belirlenmesi, (a) Elektrokimyasal temizleme için $2\text{M H}_2\text{SO}_4$ çözeltili CV analizi, (b) VRAB için $1.6\text{M VOSO}_4 + 2\text{M H}_2\text{SO}_4$ çözeltili CV analizi.....	85
Şekil 4. 4. Camsı karbon elektrota yapılan elektrokimyasal temizleme işlemi için tarama hızının belirlenmesi (a) Elektrokimyasal temizleme için $2\text{M H}_2\text{SO}_4$ çözeltili CV analizi, (b) VRAB için $1.6\text{M VOSO}_4 + 2\text{M H}_2\text{SO}_4$ çözeltili CV analizi	86
Şekil 4. 5. Camsı karbon elektrota yapılan elektrokimyasal temizleme işlemi için çevrim sayısının belirlenmesi (a) Elektrokimyasal temizleme için $2\text{M H}_2\text{SO}_4$ çözeltili CV analizi, (b) VRAB için $1.6\text{M VOSO}_4 + 2\text{M H}_2\text{SO}_4$ çözeltili CV analizi	88

<i>Şekil 4. 6.</i> Sadece mekanik temizleme ve hem mekanik hem elektrokimyasal temizleme yapılan camısı karbon elektrotlar için CV analizleri [0V-2V, 20 mV/s, 6 çevrim, 1.6M VOSO ₄ + 2M H ₂ SO ₄)	89
<i>Şekil 4. 7.</i> Sadece mekanik temizleme ve hem mekanik hem de elektrokimyasal temizleme yapılan camısı karbon elektrotlar için EIS eğrileri (1 Hz - 100000 Hz, 1V, 1.6 M VOSO ₄ + 2 M H ₂ SO ₄)	90
<i>Şekil 5. 1.</i> Bor katkılı grafen elektrokatalizörün (10 mg) farklı hacimlerde DMF ve nafyon kullanımıyla yapılan kaplamaların 5 mV/s tarama hızındaki CV analizleri; (a) 0.99 ml DMF+0.01 ml nafyon, (b) 0.98 ml DMF+0.02 ml nafyon, (c) 0.97 ml DMF+0.03 ml nafyon, (d) 0.96 ml DMF+0.04 ml nafyon, (e) 0.95 ml DMF+0.05 ml nafyon, (f) 0.94 ml DMF+0.06 ml nafyon.....	92
<i>Şekil 5. 2.</i> Farklı çözeltilerle yapılan bor katkılı grafen kaplamalarının vanadyum çözeltisinde CV analizlerinin kıyaslaması (5 mV/s 1.6 M VOSO ₄ + 2 M H ₂ SO ₄)	93
<i>Şekil 5. 3.</i> Farklı bor türlerinin vanadyum çözeltisinde CV analizleri (1.6 M VOSO ₄ + 2 M H ₂ SO ₄); (a) Bor 90, (b) Bor 95, (c) Nanobor, (d) Bor.....	94
<i>Şekil 5. 4.</i> Farklı bor türlerinin vanadyum çözeltisinde CV analizlerinin kıyaslanması (20 mV/s 1.6 M VOSO ₄ + 2 M H ₂ SO ₄)	95
<i>Şekil 5. 5.</i> Ele alınan elektrokatalizörlerin vanadyum çözeltisinde CV analizleri (20 mV/s 1.6 M VOSO ₄ + 2 M H ₂ SO ₄); (a) Bor, (b) Grafen, (c) Bor katkılı grafen.....	96
<i>Şekil 5. 6.</i> Camısı karbon elektrot ve farklı elektrokatalizörlerin CV analizlerinin kıyaslanması (20 mV/s 1.6 M VOSO ₄ + 2 M H ₂ SO ₄).....	97
<i>Şekil 5. 7.</i> Camısı karbon ve farklı elektrokatalizörlerin CV eğrilerinden elde edilen pik akım yoğunluklarının kıyaslanması (20 mV/s)	97
<i>Şekil 5. 8.</i> Anodik ve katodik pik akım yoğunluklarının tarama hızı kareköküne göre değişimleri.....	99
<i>Şekil 5. 9.</i> Bor, grafen ve bor katkılı grafen türlerinin EIS analizlerinin kıyaslanması..	99

GİRİŞ

Dünya'daki nüfusun giderek artmasıyla konvansiyonel enerji kaynaklarının yanında yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilgi de giderek artmaktadır. Günlük enerji tüketiminin yoğun olduğu saatler ile tüketimin yoğun olduğu saatler arasında fark oluşmaktadır. Bu farkın en tasarruflu ve ekonomik şekilde giderilmesi için yapılan çözümlerden birisi de enerji depolama sistemleridir. Ayrıca tüm Dünya'da mobilite çözümlerinin, ev tipi kullanımların ve üretim sektörü kullanımlarının elektrik altyapısına dönüşmesiyle enerjinin verimli ve güvenli depolanması önem kazanmaktadır. Enerji depolama sistemleri, taşınabilir, taşınamaz, yüksek güç yoğunluklu, düşük güç yoğunluklu, ekonomik ve pahalı özellikteki seçenekleriyle elektrik temelli ekosisteme çözümler üretme arayışındadır. Enerji depolama sistemlerine örnek olarak lityum iyon, kurşun asit, sıkıştırılmış havalı, süperkapasitör ve redoks akış batarya örnek verilebilir.

Elektrik enerjisinin kimyasal enerji formunda şarj edilmesi ve ihtiyaç anında deşarj işleminin gerçekleştirilmesi prensibiyle çalışan Vanadyum Redoks Akış Bataryası (VRAB), geçiş elementi olan vanadyum madeni kullanır. VRAB yüksek depolama kapasitesi, güvenli ve verimli çalışma, düşük çevresel etkiler ve kendi kendine deşarj oranının düşüklüğü gibi özelliklere sahiptir. Bu özellikleriyle genellikle sabit sistemlerde tercih edilen VRAB sistemleri, ev tipi kullanım, yenilenebilir enerji sistemleriyle hibrit kullanım gibi uygulama alanlarına sahiptir. Ancak güç yoğunluğunun düşük olması sebebiyle elektrot, elektrolit ve membran gibi ana bileşenler üzerine çalışmalar devam etmektedir.

Literatür araştırmalarında VRAB bileşenlerinden elektrotun iyileştirilmesi için termal uygulama ve elektrokatalizör katkısının uygulandığı görülmüştür. Bu tez çalışması kapsamında, VRAB bileşenlerinden elektrotun iyileştirmesi için sayısal ve deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Bu amaçla, VRAB sistemlerinde ticari olarak tercih edilen elektrotların özellikleri deneysel verilerle doğrulanmış sayısal modele entegre edilmiş,

performans, akım yoğunluğu, konsantrasyon, akı değişimleri, potansiyel ve basınç dağılımları incelenmiştir. En iyi özelliklere sahip elektrot belirlenip farklı sıcaklıklarda (200 °C, 400 °C ve 600 °C) ve sürelerde (1, 3, 6, 9 ve 12 saat) termal uygulama yapılmıştır. Ticari elektrot ve termal uygulama yapılan elektrotlar için elektriksel iletkenlik, fiber çapı ve gözeneklilik parametreleri ölçülmüş ve sayısal modele entegre edilmiştir. Elektrot parametrelerinin termal uygulama etkisine bağlı değişimine göre performans, yük transferi, kütle transferi ve basınç dağılımlarını iyileştirdiği belirlenmiştir. Elektrokimyasal çalışmalar kısmında ise deney bileşenlerinden camı karbon elektrotun yüzeyinin stabil özelliklere getirilmesi ve tekrarlanabilir sonuçların alınması hedeflenmiştir. Bunun için mekanik temizliğe ek olarak elektrokimyasal temizlik amaçlı 2 M H₂SO₄ çözelti ile farklı voltaj alt ve üst limitlerinde, tarama hızlarında ve çevrim sayılarında CV analizi yapılmıştır. Her elektrokimyasal temizlik aşamasından sonra VRAB elektroliti ile elektrokimyasal karakterizasyon analizi yapılarak tekrarlanabilir sonuçların elde edildiği optimum temizlik prosedürü belirlenmiştir. Elektrokatalizör çalışmalarında ise öncelikle katkı çözeltisi araştırılmıştır. Daha sonra bor, grafen ve bor katkılı grafen camı karbon elektrota katkılanarak elektrokimyasal karakterizasyon analizleri yapılmıştır. Yapılan araştırmalar neticesinde bor elektrokatalizörlerin elementel olarak kullanılması yerine grafene katkılı şekilde kullanılmasıyla elektrokimyasal davranışların iyileştiği, polarizasyonların düştüğü, daha yüksek anodik ve katodik pik akım yoğunluğunun elde edildiği, elektrot tersinirliğinin arttığı gözlemlenmiştir.

‘TÜBİTAK 2211-C Yurt İçi Öncelikli Alanlar Doktora Bursu’ desteği kazanan tez çalışmasının deneysel çalışmaların bir kısmı ‘TÜBİTAK 2214-A Yurt Dışı Doktora Sırası Araştırma Burs Programı’ kapsamında Almanya’da bulunan Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie’de yürütülmüştür. Burada gerçekleştirilen deneysel sonuçların bir kısmının sunulduğu ECS 244 konferansına katılım için SONAR isimli Avrupa Birliği Projesinden destek sağlanmıştır. Çalışma süresince Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (BAP) tarafından sağlanan FDK-2020-10376 ve FBA-2023-12438 kodlu projelerde destek alınmıştır. Elde edilen çıktıların bazıları SCI yayınlar, kitap bölümü ve konferans bildirileri olarak literatüre kazandırılmıştır. Tez çıktıları kullanılarak hazırlanmış ve değerlendirme süreci devam eden SCI yayınlar ve uluslararası prestije sahip konferanslarda sunulmak üzere bildiri çalışmaları da bulunmaktadır.

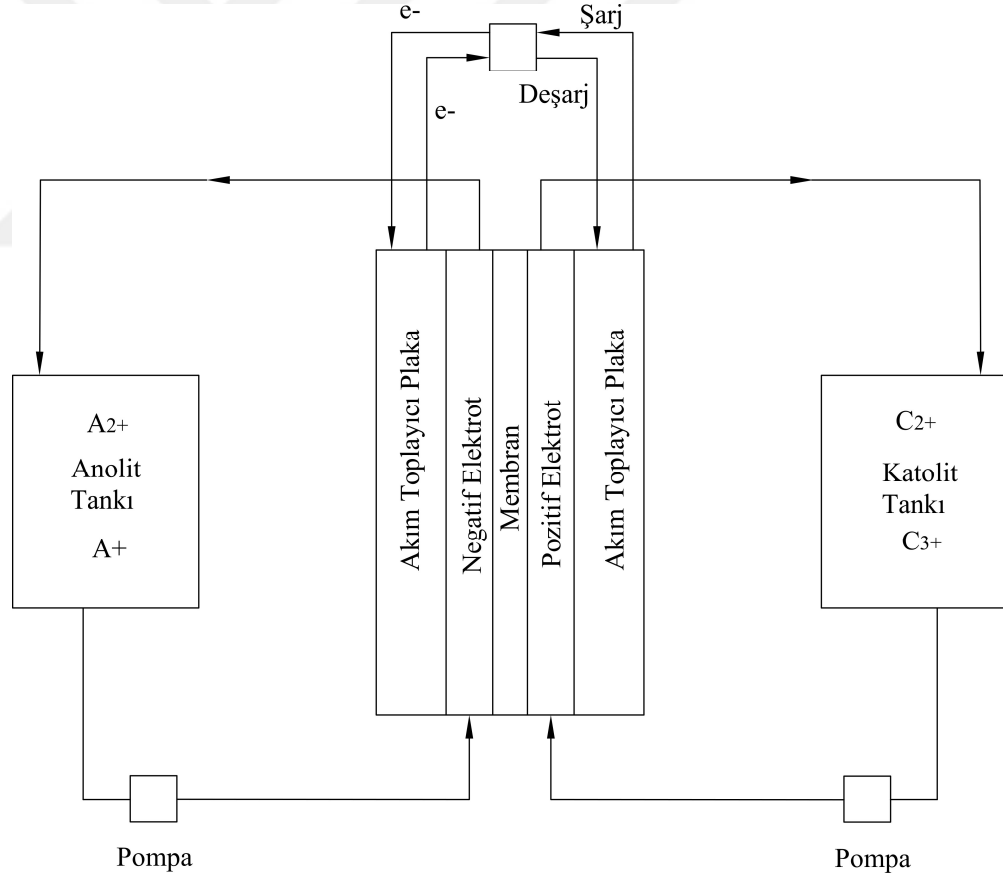
1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

1.1. Redoks Akış Bataryalar

Türkiye’de ve Dünya’da enerjiye duyulan ihtiyacın artması, akademik ve sektörel odağı konvansiyonel ve yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilen enerji miktarını artırmaya yöneltmiştir. Bu kaynaklardan elde edilen enerjinin artmasına rağmen farklı sebeplerle tamamen tüketilmediği veya verimli bir şekilde depolanmadığı takdirde kullanılmayan enerji boşa gitmektedir. Ayrıca tarım, sanayi, ulaşım ve bina ısıtma gibi alanların, günün, ayın ve yılın farklı zaman dilimlerinde farklı elektrik enerjisi ihtiyacı olmaktadır. Bu yüzden oluşan farklı elektrik taleplerinde şebeke sağlığını korumak ve pik tüketim anlarındaki ihtiyacı karşılamak için enerji depolama sistemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Tüm bu talepler doğrultusunda farklı güç yelpazesinde enerji depolama sistemleri hayatımızda yer bulmaktadır. Enerji üretim süreçlerinde gerçekleşen çevresel etkiler de düşünüldüğünde yüksek miktardaki enerjiyi verimli şekilde depolayan uzun ömürlü sistemlerin geliştirilmesine olan ihtiyaç her geçen gün artmaktadır. Bu amaçlara yönelik üretilen ilk enerji depolama araçları 1. nesil bataryalardır. Bu bataryalar, şarjlı halde üretilip deşarjı gerçekleştikten sonra tekrar şarj edilemez yapıdadır. Devam eden süreçte deşarj olmuş bataryaların tekrar şarj edilebildiği 2. nesil batarya teknolojisi geliştirilmiştir. Bu süreçte farklı güç taleplerine, güvenlik kısıtlarına, hammadde bolluğuna ve ekonomisine bağlı olarak çeşitli elektrokimyasal enerji depolama sistemleri geliştirilmiştir. Bu bağlamda kurşun asit, nikel kadmiyum, lityum iyon, sodyum iyon, metal hava, sodyum sülfür ve redoks akış bataryalar gibi elektrokimyasal enerji depolama sistemleri keşfedilmiş ve kullanılmaya başlanmıştır [1,2].

Enerji depolama sistemlerinden birisi olan redoks akış bataryalar, elektriği elektrolit içerisinde çözünebilen ve ayrı ayrı depolanan redoks çiftlerinin hücre içerisinde indirgenme ve yükseltgenme tepkimeleri vermesi sonucunda kimyasal enerji olarak depolamaktadır. Şekil 1.1’de gösterildiği gibi iki yarı hücredeki elektroaktif türlerin indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları neticesinde redoks akış bataryalarda enerji depolanır. Denklem 1.1’de ise iki yarı hücrenin indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının net hali görülmektedir. A türü indirgenirken, C türü yükseltgenmekte ve redoks batarya şarj olmaktadır. C türü indirgenirken A türünün yükseltgendiği durumda ise deşarj işlemi gerçekleşmektedir.



Şekil 1. 1. Bir redoks akış bataryasının şematik gösterimi



Akış bataryaların demir-krom, çinko-bromür, çinko-seryum, polisülfid-bromit, vanadyum-bromür, vanadyum-vanadyum, hidrojen bromür, bakır-bakır, demir-demir

gibi çeşitleri vardır [3,4]. Bu bataryaların en yaygın kullanılan türleri için hücre gerilimleri, redoks çiftleri ve elektrolit içerikleri Tablo 1.1’de verilmektedir [5].

Tablo 1. 1. Farklı redoks akış bataryaların özellikleri [5]

Aktif Malzeme	Hücre potansiyeli (V)	Redoks Çifti	Elektrolit
Vanadyum VRB	1.4	V^{2+}/VO_2^+	H_2SO_4/H_2SO_4
Vanadyum–bromür	1.3	$V^{2+}/1/2Br_2$	$VCl_3/NaBr (HCl)$
Polisülfid–bromür	1.5	$2S_2^{2-}/Br_2$	$NaS_2/NaBr (NaOH)$
Demir–krom	1.2	Fe^{2+}/Cr^{3+}	HCl/HCl
Hidrojen–bromür	1.1	H_2/Br_2	$NaBr (NaOH)$
Çinko–bromür	1.8	Zn/Br_2	$Zn/ZnBr_2 (NaOH)$
Çinko–seryum	2.4	$Zn/2Ce^{4+}$	CH_3SO_3H/CH_3SO_3H

1.2. Vanadyum Redoks Akış Bataryalar

Vanadyum Redoks Akış Bataryalar (VRAB), farklı seviyelerdeki vanadyum türlerinin (V^{2+} , V^{3+} , V^{4+} , V^{5+}) indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonu geçirerek elektrik enerjisini kimyasal enerji olarak depolayan sistemlerdir. Bu teknoloji ilk olarak NASA araştırmacıları Pellegri ve Spaziant tarafından 1978’de ortaya çıkarılmıştır. Daha sonra sülfürik asit elektrolitli tipi, 1986 yılında Avustralya “Yeni Güney Galler Üniversitesi ”UNSW” araştırmacılarından Maria Skyllas-Kazacos tarafından geliştirilmiş ve patentlenmiştir [6]. Keşfedildiği dönemden itibaren araştırma amaçlı düşük kapasiteli yığınlardan, çiftlikler, araç şarj istasyonları, telekom baz istasyonlarında, akıllı şebekelerde, yenilenebilir enerji kaynaklarıyla hibrit şekilde kullanım amaçlarını karşılamaya kadar farklı uygulama örnekleri bulunmaktadır [7,8]. VRAB’ın avantaj ve dezavantajları aşağıda verilmiştir [9,10].

Avantajlar

- Enerji, çözeltide depolandığı için katı hal faz değişim riski bulunmamaktadır.
- Şarj kapasite kaybı, batarya ömründe azalma veya bozulma riski olmadan tamamen şarj ve deşarj edilebilir.
- Elektrolit rezervuarlarında kendiliğinden deşarj miktarı diğer bataryalara göre çok daha azdır. Dolayısıyla depolanan enerji uzun süre muhafaza edilebilir.

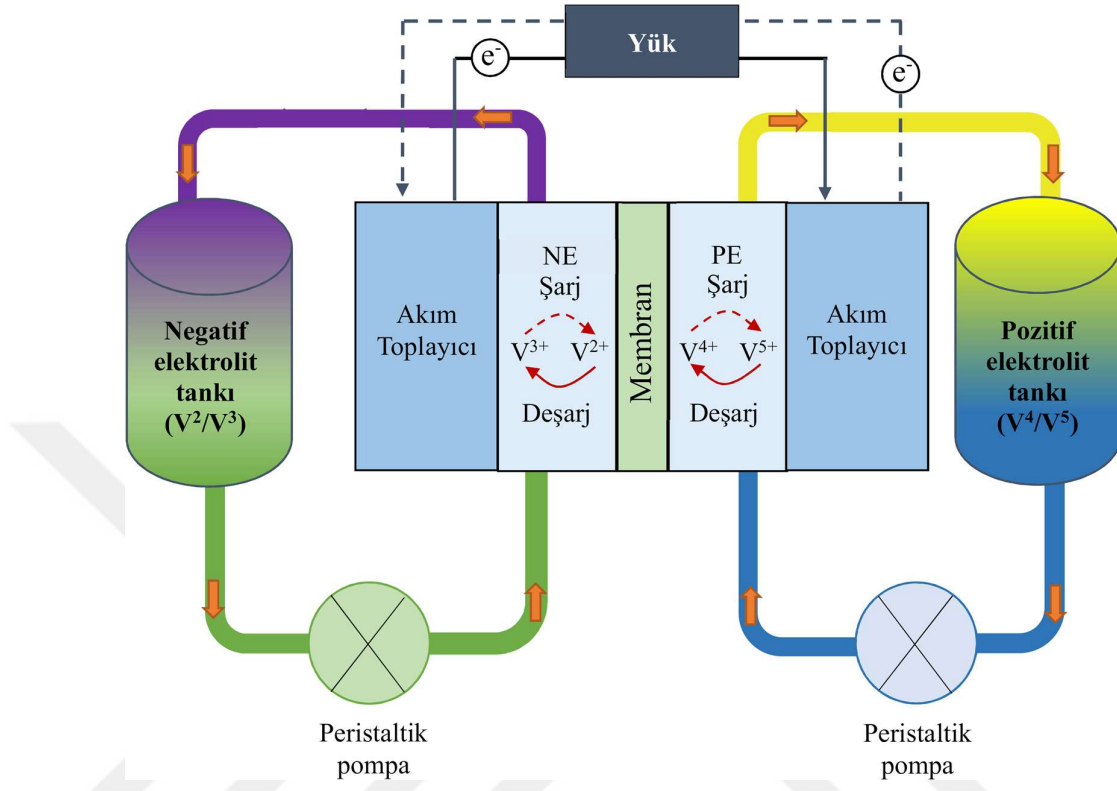
- Rezervuardan yığın içerisine akan elektrolit, soğutucu görevi görerek, ısı birikimini önler ve termal deformasyonları düşürür.
- Enerji depolama kapasitesi elektrolit derişimine ve rezervuar hacmine bağıdır. Güç yoğunluğu ise yığındaki hücre sayısına, elektrot alanına bağıdır. Enerji ve güç terimlerinin bu şekilde ayrışması sistem tasarımında esneklik sağlamaktadır.
- Yanma, alev alma gibi riskleri olmadığı için güvenli kullanım sağlar.

Dezavantajlar

- Güç yoğunluğu düşüktür. Bu sebeple taşınabilir sistemlerde kullanımı oldukça sınırlıdır.
- Sistem maliyeti vanadyum madeninin fiyatına doğrudan bağıdır.
- Hücre ve yığın hazırlamak için maliyet yüksektir. Ayrıca sistem tasarımında pompa, sensör gibi maliyetli ekipmanlar kullanıldığından toplam maliyeti artırmaktadır.
- Optimum sıcaklık aralığının ($10\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 40\text{ }^{\circ}\text{C}$) dışına çıkıldığında elektrolitte çökmeler gerçekleşmektedir.
- Elektrolitin elektron ileten partiküllerle kirlenmesi durumunda yük kaybı ve elektrik kaçakları meydana gelmektedir.
- Vanadyum ve bileşenlerin maliyetinden dolayı yaygınlaşması zaman almaktadır.

1.2.1. Vanadyum Redoks Akış Bataryasının Çalışma Prensibi ve Ana Bileşenleri

Tek hücreli VRAB sistemi, sonlandırıcı plaka, akım toplayıcı tabaka, conta, akış alanı, elektrot, elektrolit, membrandan ve peristaltik pompadan oluşmaktadır. Şekil 1.2’de tek hücreli VRAB şematik olarak gösterilmektedir. Böyle bir sistemin çalışma prensibi şu şekildedir. Vanadyum tozları, asit (H_2SO_4 , HCl vb) ve su ile karıştırılarak bir çözelti elde edilir ve bu çözeltiye elektrolit adı verilir [11]. Anolit ve katolit olmak üzere iki tür çözelti kullanılır. Katolit pozitif, anolit ise negatif yarı hücreye pompa yardımıyla iletilir. Elektrolitler, bipolar plakanın elektrota temas eden yüzeyine işlenmiş olan kanallarda akarak elektrota difüze olmaktadır.



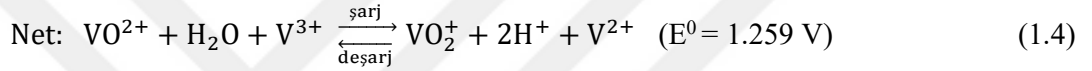
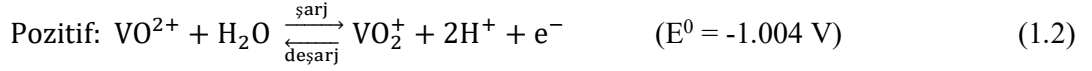
Şekil 1. 2. Tek hücreli VRAB'ın şematik gösterimi [11]

Şarj anında pozitif elektrotta yükseltgenme reaksiyonu sonucunda V^{4+} türü elektron vererek V^{5+} e dönüşürken elektron ve H^+ açığa çıkar. Elektron, elektriksel iletkenliği yüksek olan bipolar plaka ve dış devre üzerinden diğer yarı hücreye akar. Bu transfer ile negatif elektotta V^{3+} türü elektronu kullanarak V^{2+} türüne dönüşür ve indirgenme reaksiyonu gerçekleştirir. Açığa çıkan H^+ ise iyonik iletkenliği yüksek olan membran üzerinden negatif yarı hücreye transfer olur. Bu iyonlar anolitteki SO_4^{2-} ile birleşerek sülfürik asit (H_2SO_4) oluşturur. İki yarı hücredeki reaksiyonlarda tüketilen türlerden birisinin konsantrasyonu sıfırlandığında redoks tepkimeleri gerçekleşmeyeceği için reaksiyon durur. Böylece batarya şarj döngüsünü tamamlar.

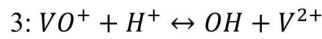
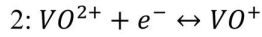
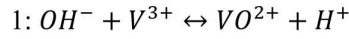
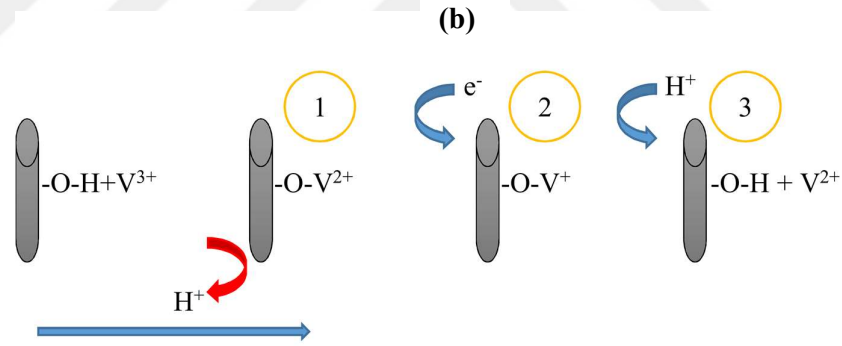
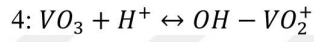
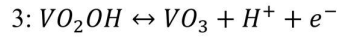
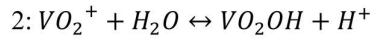
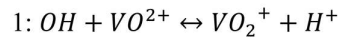
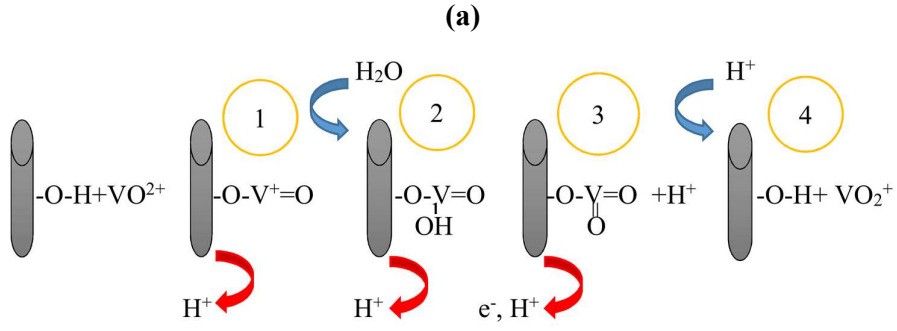
Deşarj anında ise bataryada depolanan kimyasal enerji, elektrik enerjisine dönüştürülür. Dolayısıyla pozitif ve negatif yarı hücrelerdeki tepkimeler ters yönlü ilerler. Negatif elektrotta V^{2+} türü elektron vererek V^{3+} türüne yükseltgenir. Açığa çıkan elektron dış devre üzerinden pozitif yarı hücreye ilerler. Pozitif yarı hücrede V^{5+} türü elektronu alarak indirgenir ve V^{4+} e dönüşür. Negatif elektrottaki potansiyel değişim ile birlikte sülfürik asitteki H^+ iyonları serbest kalır ve membran üzerinden pozitif yarı hücreye geçer. Pozitif

yarı hücredeki SO_4^{2-} ile birleşerek sülfürik asit oluşturur. Deşarj esnasında ilk tükenen tür bataryanın deşarj kapasitesini belirler.

Pozitif ve negatif elektrotlarda gerçekleşen reaksiyonlar Denklem 1.2, 1.3 ve 1.4'de verilmiştir [12].



Ayrıca, pozitif ve negatif elektrotlarda meydana gelen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının mekanizması Şekil 1.3'de detaylı olarak gösterilmektedir [13]. Şekil 1.3.a'da gösterilen 1, 2, 3 ve 4 numaralı basamaklarda şarj reaksiyonu gerçekleşmektedir. 1 numaralı aşamada VO^{2+} türü, elektrottaki hidroksil grubuna bağlanarak, hidroksil grubundaki hidrojen iyonun serbest kalmasına sebep olmaktadır. 2 numaralı aşamada bir mol su OH^- ve H^+ iyonlarına ayrılmaktadır. Hidroksil grubu vanadyuma bağlanarak H^+ iyonu serbest kalmaktadır. 3 numaralı basamakta ise bir elektron açığa çıkaran yükseltgenme reaksiyonu gerçekleşerek, vanadyuma bağlı hidroksil grubunun H^+ iyonu serbest kalmaktadır. 4 numaralı basamakta açığa çıkan H^+ tekrar kullanılmış ve elektrottaki hidroksil grubu yapısını korumuştur. Bu basamakta VO_2^+ türü elektrottan ayrılmaktadır. Şekil 1.3.b'de ise negatif elektrotta gerçekleşen şarj reaksiyonu görülmektedir. Burada 1 numaralı basamakta V^{3+} elektrottaki hidroksil grubundaki oksijene bağlanarak H^+ iyonunun serbest kalmasına sebep olmaktadır. 2. basamakta pozitif elektrottan gelen elektron, V^{3+} türüne bağlanarak indirgenmesini sağlamaktadır. 3. Basamakta ise H^+ iyonu elektrottaki oksijene kullanılarak V^{2+} türünün serbest kalmasına sebep olur.



Şekil 1.3. Elektrotlarda gerçekleşen reaksiyonlarda indirgenme-yükseltgenme mekanizmaları: (a) Pozitif elektrot, (b) Negatif elektrot [13].

Hücre bileşenleri ile ilgili bilgiler aşağıda maddeler halinde verilmektedir.

1.2.1.1. Elektrot

VRAB'ın şarj ve deşarj süreçlerinde gerçekleşen elektrokimyasal tepkimeler elektrolit ile elektrot ara yüzeyinde gerçekleşmektedir. Dolayısıyla elektrotun yapısı ve özellikleri

vanadyum türlerinin indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarında gerçekleşen bazı süreçleri doğrudan etkilemektedir. Bu süreçler elektron transferi, faradaik olmayan süreçler, kütle transferi ve göç süreçleridir [3].

Elektrotlar; karbon temelli malzeme, karbon-polimer ve karbon içermeyen malzemelerden oluşmaktadır. Karbon temelli malzemelere karbon kumaş, grafit kumaş, karbon kağıt, karbon nanotüp, grafen oksit, grafit ve grafen örnekleri verilebilir. Bu elektrotlar, düşük maliyetleri, yüksek aktif yüzey alanları, kimyasal stabiliteleri ve yüksek elektriksel iletkenlikleri sebebiyle tercih edilmektedir.

Bir elektrottan beklenen özellikler aşağıdaki gibidir:

- **Elektrokatalitik aktivite:** Elektrot malzemesinin elektrokimyasal polarizasyonunun düşük olmasıyla elektrokimyasal tepkimeye yatkınlık artar.
- **Uygun gözenek yapısı:** Elektrolitin, elektrot yüzeyinde homojen dağılabilmesi için gereklidir.
- **Elektrot geometrisinin korunması:** Hücre montajı sırasında kalınlığın %25-50 arasında azalacağı şekilde sıkıştırma uygulanabilmektedir. Bu sıkıştırma karşısında geometrik yapısını koruması gerekmektedir.
- **Elektrokimyasal aktif yüzey alanının yüksek olması:** Elektrolit, elektrot yüzeyine difüze olarak redoks tepkimelerini gerçekleştirmektedir.
- **Yüksek elektriksel iletkenlik:** Elektriksel iletkenliğin yüksek olması, şarj-deşarj anındaki ohmik direnci düşürür.
- **Yüksek mekanik gerilme ve dayanıklılık:** Elektrotları oluşturan fiber yapıların sıkıştırma anında yapılarını korumaları gerekmektedir.
- **Yüksek elektrokimyasal aktif gerilim aralığı:** Elektrotların stabil çalıştığı gerilim aralığının yüksek olması, daha geniş gerilim aralığında yan reaksiyonlarla hidrojen ve oksijen oluşumunu engeller.

- **Kimyasal stabilite:** Anot ve katot kısımlarında H_2SO_4 içeren çözeltiler kullanılmaktadır. Dolayısıyla elektrotların korozyona karşı dirençlerinin yüksek olması gerekmektedir.
- **Düşük maliyet:** Elektrotların uygulanabilir olması için maliyetlerinin düşük olması gerekmektedir.

1.2.1.2. Elektrolit

VRAB’da kullanılan elektrolit, elektrokimyasal enerjinin depolandığı bileşenlerdir. Bu bileşenler sıvı formda olup su, asit ve vanadyum türlerinden ($V^{2+}, V^{3+}, V^{4+}, V^{5+}$) oluşmaktadır. Elektrolitte kullanılan su, vanadyum tozlarının çözünmesi için kullanılmaktadır. Asit türleri ise çözeltinin iyonik iletkenliğini artırmak ve H^+ protonunun üretimini sağlamak için kullanılmaktadır. Vanadyum geçiş metali ise indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarını gerçekleştirmektedir. Elektrolitler birbirine karışmayacak şekilde pozitif ve negatif elektrotlarda redoks tepkimeleri oluşur. Pozitif elektrotta tepkimeye giren elektrolit V^{4+}, V^{5+} türleri kullanılarak hazırlanırken negatif elektrotta tepkimeye giren elektrolit V^{2+}, V^{3+} türleri kullanılarak hazırlanmaktadır. Elektrolit, bataryanın enerji yoğunluğu, enerji depolama kapasitesi, enerji verimliliği ve çevrim ömrü açısından önemli bir yere sahiptir.

1.2.1.3. Membran

VRAB’da kullanılan membranlar, pozitif ve negatif yarı hücreleri fiziksel ve kimyasal olarak ayırırlar. Dolayısıyla farklı yarı hücrelerde gerçekleşen elektrolitler birbirlerine karışmazlar. Ancak membranın iyon geçirgen yapısı sayesinde iki yarı hücre arasında iyon transferi gerçekleşir. Membrandan beklenen özellikler yüksek kimyasal, elektrokimyasal ve mekanik stabilite ve iyonik iletkenliğin yüksekliğidir [14].

1.2.1.4. Akım Toplayıcı Plaka

Tek hücreli bir VRAB’ın negatif ve pozitif yarı hücrelerinde bulunan akım toplayıcılar şarjdeşarj reaksiyonları sırasında oluşan elektronların toplandığı ve diğer yarı hücreye transferinin gerçekleştiği bileşendir. Genellikle bakır gibi yüksek iletkenliğe sahip metallerden üretilirken bazı çalışmalarda nikel, nikel kaplı bakır köpük veya farklı iletken karbon yapıların kullanıldığı görülmektedir. Hücre montajı sırasında elektrot ile akım

toplayıcı plaka arasında tam temasın gerçekleşmesi elektriksel direnç yaratmaması açısından önemlidir.

1.2.1.5. Bipolar Plaka

VRAB’da kullanılan bipolar plakaların görevi pozitif ve negatif yarı hücrelerin mekanik olarak bir arada tutulmasını sağlar. Elektriksel iletkenliği yüksek olan bipolar plakalar elektrolitin kayıpsız şekilde akış alanına ve elektrotlara iletimini, burada gerçekleşecek redoks tepkimesi sonrasında ürünlerin bertarafını gerçekleştirir. Metal veya grafit veya kompozit olarak üretilen bipolar plakalardan beklenen temel özellikler düşük elektriksel direnç ve maliyet ile yüksek korozyon direnci, ısı iletkenlik, elektrolit geçirgenliğinin düşük olması ve mekanik stablitedir.

1.2.2. Vanadyum Redoks Akış Bataryalarda Meydana Gelen Kayıplar ve Performans Eğrisi

VRAB’da gerçekleşen kayıplar beş başlıkta toplanabilir. Bunlar aktivasyon, ohmik, kütle transferi, iyon geçişi ve şönt akımı kayıplarından oluşmaktadır.

Aktivasyon kayıpları; temel olarak elektron transferi sürecinde gerçekleşen kayıplardır. Bu kayıplar, reaksiyonun sürekliliğiyle ilgili üretilen aşırı gerilim değeri olarak düşünülebilir. Bu kayıpların düşürülmesi, uygun elektrot malzemesinin seçimi veya iyon değişim akımını yükseltecek modifikasyonların uygulanması ile sağlanabilir.

Ohmik kayıplar; belirli bir dirence sahip malzemelerin üzerinden geçen akım değeriyle gerçekleşir. Elektrot malzemesi, hücre montajı, elektrolitin iyonik iletkenliği gibi parametrelere göre değişir. Bu malzemelerin iletkenliklerinin iyileştirilmesiyle ohmik kayıplar düşer [15].

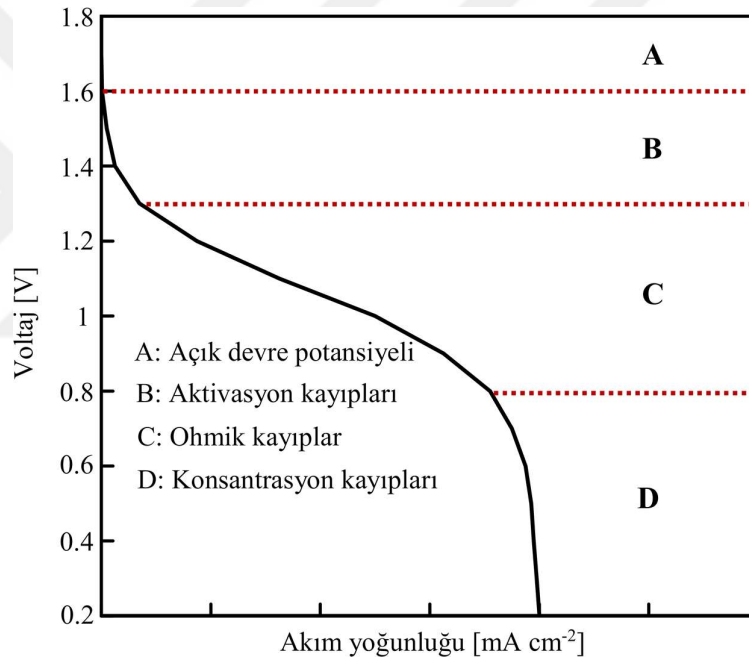
Konsantrasyon kayıpları; kütle transferi kayıpları olarak da adlandırılır. Temel olarak elektrot yüzeyi ile çözeltinin konsantrasyonlarının farklı olmasından kaynaklanır. Bu kayıplar, kütle transfer mekanizmasının iyileştirilmesiyle, elektrot/elektrolit arayüzünün artırılmasıyla veya debinin artırılmasıyla azaltılabilir [16].

Şönt akımı; genellikle yığın yapılarında elektrolit transferinde kısa devre oluşumuyla gözlemlenir. Yığın yapısının değiştirilmesi, elektrolitin transfer edildiği borularının tasarımının iyileştirilmesiyle kısa devre kayıplarının giderilmesi sağlanır.

İyon geçişi kayıpları; membrandan iyon geçişi ve şönt akımlarının gerçekleşmesiyle oluşur. Membrana yapılacak katkılandırmalarla vanadyum iyonlarının diğeri yarı hücreye geçişi engellenebilir.

VRAB’da meydana gelen voltaj kayıpları Denklem 1.5 ile tarif edilmektedir. Deşarj anında VRAB’da oluşan polarizasyon eğrisi Şekil 1.4’de gösterilmektedir [17].

$$\Delta V = V_{akt} + V_{ohmik} + V_{kütlet} + V_{şönt} + V_{iyon değışimi} \quad (1.5)$$



Şekil 1. 4. VRAB deşarj sürecinde oluşan polarizasyon eğrisi [17].

1.3. Literatür Özeti

VRAB’ın keşfinden itibaren performans, verimlilik, güç yoğunluğu, enerji depolama kapasitesi özelliklerini iyileştirmek adına birçok deneysel ve sayısal araştırmalar yapılmıştır. Ayrıca VRAB’ın bileşenlerinden olan elektrotun performansının iyileştirilmesi üzerine çalışmalar vardır. Literatürdeki alışmalar incelendiğinde elektrotun aktif alanının ve fonksiyonel grupların artırılması, yüzey özelliklerinin, hidrofilik davranışın iyileştirilmesi için termal [18–21], kimyasal [22–26], elektrokimyasal [27–29], azot [30–36], ve fosfat [37–42], potasyum hidroksit [43–46], plazma [47,48], su [49] gibi uygulamalar yapılmaktadır. Tez çalışmasının amacı

kapsamında yapılan literatür araştırması elektrotu iyileştirmek için yapılan termal uygulamalar ve elektrokatalizör uygulamaları olarak detaylı bir şekilde sunulmuştur.

1.3.1. Termal uygulama çalışmaları

Sun ve Kazakos [50], grafit elektroda 400 °C derecede 30 saat termal uygulama yapmıştır. Fonksiyonel grupların artışı ve elektrotun elektriksel direncinin düşmesiyle enerji verimliliğini termal uygulama yapılmayan duruma göre %78'den %88'e çıkarmışlardır. Han ve arkadaşları [51] ise grafen okside farklı termal uygulamalar yapmış ve grafit elektrot ile kıyaslamıştır. Termal uygulamanın 50 °C'de yapıldığı grafen oksit elektrotta VO^{2+} difüzyonu ve elektriksel iletkenliğin toplam etkisinin, 120 °C'de termal uygulama yapılan elektrottan ve grafit elektrottan daha yüksek olduğunu bulmuşlardır. Gonzales ve arkadaşları [52], grafit oksidi 700 °C ile 1000 °C arasındaki sıcaklıklarda indirgeyerek grafen benzeri malzeme sentezlemiş ve elektrot olarak kullanmıştır. Termal uygulamayla birlikte aktif alanın arttığı, elektriksel iletkenliğin iyileştiği ve buna bağlı olarak elektrot performansının yükseldiği belirtilmiştir. Flox ve arkadaşları [53], grafit fiber elektroda farklı sıcaklık ve sürelerde termal ve kimyasal uygulama yapmıştır. PAN temelli elektroda 500 °C'de 23 saatlik termal uygulama yaparak azot gruplarını %8, oksijen gruplarını %24 seviyesine çıkarmışlardır. Termal uygulama yapılmayan elektroda göre aktif yüzey alanın %73 arttığı ayrıca akım değerinin %50 yükseldiği belirtilmiştir. Gonzales ve arkadaşları [54], başka bir çalışmalarında iki farklı grafit okside termal uygulama yapmış, elde ettikleri grafen benzeri elektrotları kıyaslamıştır. Bunlardan TRGO-1 ismini verdikleri grafit oksit elektrotun elektrokimyasal aktivitesinin ve reaksiyon kinetiğinin daha yüksek olduğunu ortaya koymuşlardır. Bununla birlikte elektrottaki hidroksil gruplarının aktif reaksiyon alanına katkı sağladığı belirtilmiştir. Gonzales ve arkadaşları [55], bir başka çalışmalarında grafit oksit ve grafen okside termal indirgenme prosedürü uygulayarak grafen elde etme ve bunun VRAB sisteminde kullanımını araştırmışlardır. Grafit okside yapılan uygulamada iki boyutlu yapının elektriksel iletkenliği, aktif alanı ve fonksiyonel grupları artırması sebebiyle performansta daha büyük artış elde edildiği belirtilmiştir. Wei ve arkadaşları [56], farklı sıcaklıklar uygulanmış karbon nanofiber ve standart karbon fiberlerin VRAB performansına etkisini araştırmışlardır. 1000 °C'de termal uygulama yapılan elektrot ile en yüksek elektrokimyasal aktivite sağlanmıştır. Pezeshki ve arkadaşları [57], karbon kağıt elektroda 400 °C'de farklı sürelerde termal ve oksijen zenginleştirme uygulaması yaparak

elektrokimyasal değişimlerini incelemiştir. Oksijenin %42, azotun %58 oranında bulunduğu ortamda termal uygulama yapılan elektrodun elektrolitle temas eden alanı $0.24 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ den $51.22 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ değerine yükseltmişlerdir. Aşırı gerilim 140 mA düşerken, kinetik kayıplar %20'den %10'a düşürülmüştür. Akım yoğunluğunun 200 mA/cm^2 olduğu durumda enerji verimliliği %63'den %76'ya çıkarılmıştır. Langner ve arkadaşları [58], farklı sıcaklıklarda grafitleştirilen ve termal oksidasyon uygulanan PAN temelli kumaşların VRAB sistemlerindeki elektrot performansını araştırmıştır. Yapılan analizler sonucunda negatif yarı hücrede yapılan uygulamalar sonucunda voltaj veriminin yükseldiğini ortaya koymuşlardır. Ayrıca oksijen fonksiyonel gruplarının artmasıyla elektrokimyasal aktivite artmıştır. Daha düşük sıcaklıkta grafitlenen karbon lifleri, daha yüksek bir sıcaklıkta grafitlenenlere göre daha yüksek elektrokimyasal aktivite göstermektedir. Wang ve arkadaşları [59], grafit kumaş elektroda termal ve Fenton's reaktif uygulaması yaparak performansını incelemiştir. Hidroksil grupların fazlalığı ve yüksek spesifik yüzey alanı sebebiyle yük transfer direncini düşürmüşlerdir. Akım yoğunluğunun 60 mA/cm^2 olduğu durumda $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 3 saat termal ve Fenton uygulaması yapılan elektrot ile akım verimini %94.23'den %94.84'e, voltaj verimini %63.82'den %81.77'ye ve enerji verimliliğini %60.13'den %77.55'e yükseltmişlerdir. Wu ve arkadaşları [60], mikrodalga uygulaması yapılmış ve termal uygulama yapılmış grafit elektrotları karşılaştırmıştır. Mikrodalga uygulaması için $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 10, 15 ve 20 dk koşulları denenmiş, termal uygulamada $400 \text{ }^\circ\text{C}$ de 30 saat bekletmişlerdir. Mikrodalga uygulamasında optimum prosedürün Optimum elektrokatalitik özelliklere sahip elektrotun $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 15 dakika mikrodalgada bekletilmesiyle elde edildiği, %96.9 akım, %75.5 voltaj ve %73.2 enerji verimine sahip olduğu ortaya koymuşlardır. Bu verimlilik değerlerinin termal uygulama yapılan elektroda göre daha yüksek olduğu belirtilmiştir. Schwenke ve arkadaşları [61], mikrodalga uygulamasıyla karbon nanofiber katkılı grafit kumaş elektrodun aktif yüzey alanının 50 kat artırıldığını belirtmiştir. Aşırı gerilim değerlerinde düşüş gözlemişlerdir. Ayrıca bu yöntemde vakum veya inert gaz ortamı gerektirmediğinden ve düşük sıcaklıkta kısa sürede üretildiğinden efektif bir sentez yöntemi olarak görülmektedir.

1.3.2. Elektrokatalizör uygulamaları

Performans, verim ve güç yoğunluğu özelliklerini iyileştirebilmek amacıyla metal ve karbon elektrokatalizör katkıları yapılmaktadır. Literatür çalışmaları elektrokatalizör

tipine göre (karbon ve metal) iki ana gruba ayrılmış, devamında katkılандığı elektrot tipine göre (karbon ve grafit kumaş) sınıflandırılmıştır. İlgili sınıflarda yer alan literatür çalışmalarının elektrokatalizör katkı metodu, uygulama yöntemi, deneysel koşullar, kullanılan çözeltiler, gerilim aralığı ve deşarj kapasite kaybı bilgileri ayrı ayrı tablolarda derlenmiştir. Ayrıca literatürdeki elektrokatalizör katkılarının sabit akım yoğunluğundaki enerji verimi ve deşarj kapasite değerlerine etkileri kıyaslanmıştır.

1.3.2.1. Karbon Elektrokatalizör

Karbon temelli grafit ve karbon kumaş elektrotların elektrokimyasal özellikleri düşüktür. VRAB teknolojisinin ortaya çıktığı yıllardan bu yana ticari elektrotları iyileştirebilmek için çeşitli karbon yapıları elektrokatalizörler (grafen, grafit oksit, karbon nanoçubuk, karbon mikrokürecik, çok katmanlı karbon nanotüp vs.) katkılандırılmıştır. Bu katkılandırma işlemlerinde ise çoğunlukla daldırma, hidrotermal yöntemler kullanılmıştır. Bu çalışmalardaki amaç, elektrokimyasal aktiviteyi artırmak, elektriksel iletkenliği, kütle transfer özelliklerini, elektrokimyasal aktif yüzey alanını ve elektrotlarda meydana gelen reaksiyonlarda elektrolit kullanım yüzdesini artırmaktır.

Chung ve arkadaşları [62], grafit kumaş elektrota katkılamak suretiyle elektrokatalizör olarak kullanılan bor dopingli karbon nanotübün, elektrot elektriksel iletkenliğini yükselttiğini ve bataryada meydana gelen aşırı gerilimleri düşürdüğünü ortaya koymuşlardır. Başka bir çalışmada, çok katmanlı karbon nanotüp katmanlı depozisyon metoduyla grafit kumaş elektrota katkılандırılmıştır [63]. Azot ortamda termal uygulama yapılan elektrotun, tersinirlik, elektrokimyasal özelliklerinin iyileşmesiyle bataryanın enerji verimini artırdığı ortaya konmuştur. Asit uygulaması (tris-aminomethane) yapılan karbon nanotüplerin, elektrotun anodik ve katodik pik potansiyellerini iyileştirdiği ortaya konmuştur [64]. Ayrıca, enerji verimliliğinde yaklaşık %25 artış (@250 mA/cm²) elde etmişlerdir. Gao ve arkadaşları [65], grafit kumaş elektrota karbon plakanın daldırma metoduyla katkısı sonucunda batarya kapasitesini 13 Ah/L'den 20.8 Ah/L'ye (150 mA/cm²) çıkarmışlardır. Oluşturulan hücrenin enerji veriminin 300 çevrimin ardından %74.6 olduğunu gözlemlemişlerdir. Farklı bir çalışmada grafit kumaş elektrota karbon nanopartikül katkısı yapılarak enerji verimi %67.4'den %84.8 (@100 mA/cm²) seviyelerine çıkarılmıştır [66]. Gonzales ve arkadaşları [67] ise elektroforetik metot ile aynı tip elektrota grafit katkısı ve devamında termal uygulama yaparak elektrotun

elektrokimyasal davranışını iyileştirmiştir. Bunun sonucunda 25 mA/cm² akım yoğunluğunda %95 enerji verimi elde etmişlerdir. Farklı bir çalışmada grafen katkısıyla birlikte sülfür ve azot uygulama yapılmış ve bunun sonucunda kütle ve ohmik polarizasyonlar azaltılarak deşarj kapasitesi 17.5 mA/cm²'den 21.38 mA/cm² seviyesine yükseltilmiştir [68]. Grafit kumaş elektrotta karbon arojel katkısıyla elektrokimyasal aktif yüzey alanı 50 kat artırılmıştır, voltaj kayıpları düşürülmüş bunun sonucunda da, bataryanın deşarj kapasitesi 8.4 Ah/L'den 23.3 Ah/L (160 mA/cm²) değerine yükseltilmiştir [69]. Fosfor katkılı karbon nitritin elektrokatalizör olarak kullanıldığı elektrotta hidrofiliklik iyileştirilmiş, elektrolit erişilebilirliği ve elektrokimyasal aktivite yükseltilmiştir [70]. Bu iyileştirmeler sonucunda elektrolitin deşarj kapasitesinin yarılanma çevrim sayısı 186'dan 356'ya (150 mA/cm²) yükseltilmiştir. Schwenke ve arkadaşları [61], mikrodalga metoduyla grafit kumaş elektrotta karbon nanofiber katkısı yapmıştır. Bunun sonucunda elektrotun aktif yüzey alanı yaklaşık 50 kat artırılırken, voltaj ve enerji verimleri yükseltilmiştir. Grafit kumaş elektrotta karbon mikrokürecik katkısıyla katalitik aktivite ve çevrim stabilitesi sağlanmıştır [71]. Bu katkıyla elektrotun hidrofilik davranışı iyileştirilmiş, elektrot içerisinde elektrolit erişimi iyileştirilmiştir. Ayrıca yüksek akım yoğunluklarında da (200 mA/cm²) katkılı elektrot ile daha yüksek verim elde edilmiştir. Wu ve arkadaşları [32], daldırma ve karbonizasyon yöntemleriyle grafit kumaş elektrotta karbon nanokürecik katkısı yaparak yük transfer direnci düşürmüş ve pik potansiyellerini yükseltmişlerdir. Ayrıca bataryanın çalışma sıcaklığı aralığını -15° C ile 50 °C aralığına genişletmişlerdir. Farklı bir çalışmada karbon mikrokürecik katkısı yapılarak oksijen fonksiyonel grupların artışı, kütle transfer özellikleri, hidrofiliklik özellikleri iyileştirilmiştir [72]. Katkısız elektrot kullanılan bataryada membrandan vanadyum geçişi daha az olduğundan dolayı akım verimi daha yüksek iken, katkılı elektrotta hidrofilikliğin artışı, kütle transferinin ve elektrokimyasal davranışın iyileştirilmesiyle daha yüksek voltaj verimi elde etmişlerdir. Liu ve arkadaşları [73], termal ve grafitleştirme prosedürleriyle greyfurt kabuğundan gözenekli karbon elde etmişlerdir. Bu katalizörün kullanımıyla pik akımın oluştuğu voltaj değerindeki değişim düşürülmüş, anodik ve katodik akım yoğunlukları yükseltilmiştir. Ayrıca 100 mA/cm² akım yoğunluğundaki enerji verimi katkıyla birlikte %60'dan %68.5'e yükseltilmiştir. Greyfurt kabuğuna ek olarak glikoz, ceviz, balık pulu, kivi ve sal ağacı artıklarından da karbon yapıli elektrokatalizör eldeleri yapılmış ve VRAB sistemlerinde kullanılmıştır [74–78].

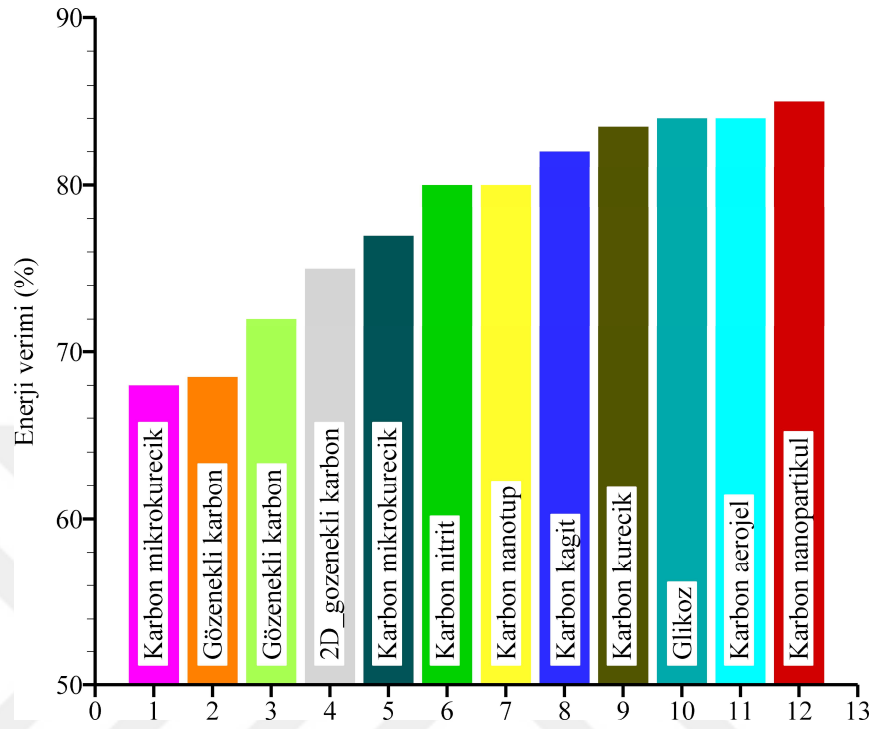
Elektrokatalizörler, bu elektrokatalizörlerin grafit kumaş elektrotlara katkı ve uygulama metotları, elektrolit içerikleri, şarj deşarj potansiyeli, deşarj kapasite kaybı gibi özellikler Tablo 1.2’de gösterilmiştir [79]. Bu tablodan görüldüğü üzere elektrokatalizör katkısı için sıklıkla daldırma ve hidrotermal metotları kullanılmıştır. Ayrıca elektrokatalizör tutunmasının artırılması, fonksiyonel grupların zengileştirilmesi ve kimyasal stabilitenin iyileştirilmesi için sıklıkla termal ve asit uygulamalar yapılmıştır. İlgili çalışmalar içerisinde en fazla 500 çevrim uygulanmış ve bu çalışmada deşarj kapasitesi 14.7 Ah/L (1. çevrim)’den 7.75 Ah/L (500. çevrim) seviyesine düşmüştür. Ayrıca 100 mA/cm² akım yoğunluğunda grafit kumaşa yapılan karbon yapılı elektrokatalizörlerin bataryanın enerji verimi ve deşarj kapasitesine etkileri sırasıyla Şekil 1.5 ve Şekil 1.6’da gösterilmiştir. Buna göre en yüksek enerji verimi değerleri %85, %84 ve %83.5 ile karbon nanopartikül, karbon aerojel ve glikoz ile karbon mikrokürecikte elde edilmiştir. Katkılı elektrotların kullanıldığı VRAB’lar için deşarj kapasiteleri incelendiğinde ise en yüksek deşarj kapasitesi 27.23 Ah/L ile karbon aerojelde elde edilmiştir [79].

Tablo 1. 2. Grafit kumaş elektrota yapılan karbon temelli elektrokatalizör katkıları [79]

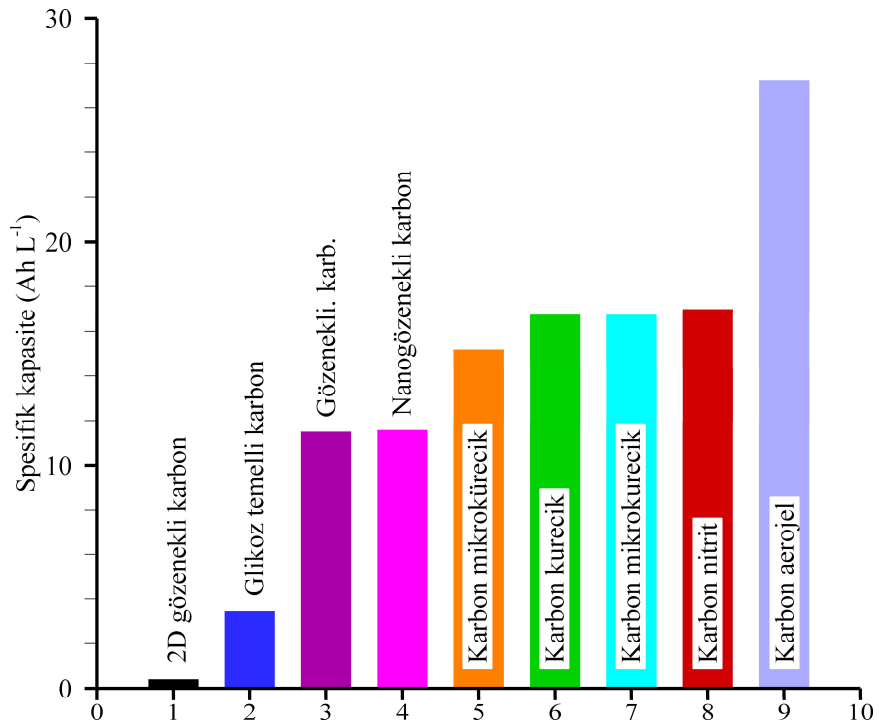
Elk. Kat.	Katkı ve Uygulama Metotları	Elektrolit		CV Çözeltisi	Şarj/Deşarj Çözeltisi	Deşarj Kapasite Kaybı	Ref
		Pozitif	Negatif				
Karbon kağıt	K: Daldırma U: Termal	15 ml 1.5M VOSO ₄ + 1.5M V ₂ (SO ₄) ₃ + 3M H ₂ SO ₄	15 ml 1.5M VOSO ₄ + 1.5M V ₂ (SO ₄) ₃ + 3M H ₂ SO ₄	0.1M VOSO ₄ + 3M H ₂ SO ₄	0.8V - 1.65V	N/A	[65]
Karbon nanopartikül (KNP)	K: Daldırma U: Nitrik asit	20 ml 1M VO ²⁺ + 3M H ₂ SO ₄	20 ml 1M V ³⁺ + 3M H ₂ SO ₄	N/A	0.9V - 1.7V	1. Ç: 11.575 Ah/L 30. Ç: 9.775 Ah/L @ 100 mA/cm ²	[66]
Karbon mikro kürecik	K: Daldırma U: KHCO ₃	120 mL 0.8M VO ²⁺ + 0.8M VO ²⁺ + 3M H ₂ SO ₄	120 mL 0.8M V ³⁺ + 0.8M V ³⁺ + 3M H ₂ SO ₄	2.0M VO ²⁺ + 3M H ₂ SO ₄	0.7V - 1.7V	N/A	[72]
2D Gözenekli karbon (Balık pulu)	K: Daldırma U: KOH	120 mL 0.8M VO ²⁺ + 0.8M VO ²⁺ + 3.0M H ₂ SO ₄	120 mL 0.8M V ³⁺ + 0.8M V ³⁺ + 3.0M H ₂ SO ₄	1.6M V ³⁺ + 3.0M H ₂ SO ₄	0.7V - 1.7V	1. Ç: 0.5 Ah/L 50. Ç: 0.41 Ah/L @ 75 mA/cm ²	[76]
Karbon mikrokürecik	K: Daldırma U: Azot	50 ml 0.75M VO ²⁺ + 0.75M V ³⁺ + 2M H ₂ SO ₄	50 ml 0.75M VO ²⁺ + 0.75M V ³⁺ + 2M H ₂ SO ₄	Poz: 0.1M VO ²⁺ + 2M H ₂ SO ₄ Neg: 0.1M V ³⁺ + 2M H ₂ SO ₄	0.8V - 1.65V	1. Ç: 14.5 Ah/L 343. Ç: 6.09 Ah/L @ 150 mA/cm ²	[32]
Gözenekli karbon (Greyfurt kabuğu)	K: Daldırma U: N/A	15 ml 1.5M V(III)/V(IV) + 3M H ₂ SO ₄	15 ml 1.5M V(III)/V(IV) + 3M H ₂ SO ₄	0.1M VOSO ₄ + 3M H ₂ SO ₄	0.8V - 1.6V	1. Ç: 25.5 Ah/L 35. Ç: 21 Ah/L @ 60 mA/cm ²	[73]
Karbon nanotüp	K: Daldırma U: N/A	17 mL 1.5M VOSO ₄ + 2M H ₂ SO ₄	15 mL 1.5M VOSO ₄ + 2M H ₂ SO ₄	0.15M VOSO ₄ + 0.2M H ₂ SO ₄ / 0.15M V ³⁺ + 0.2 M H ₂ SO ₄	0.8V - 1.7V	N/A	[62]
Karbon nanotüp	K: Daldırma U: N/A	17 mL 1.5M VOSO ₄ + 2M H ₂ SO ₄	15 mL 1.5M VOSO ₄ + 2M H ₂ SO ₄	1.5M VOSO ₄ + 3M H ₂ SO ₄	0.8V - 1.65V	1. Ç: 27.7 Ah/L 40. Ç: 19.1 Ah/L @ 250 mA/cm ²	[64]
Karbon Kürecik	K: Hidrotermal U: Termal	50 mL 1.5M V ^{3.5+} + 3M H ₂ SO ₄	50 mL 1.5M V ^{3.5+} + 3M H ₂ SO ₄	0.1M VO ²⁺ + 3M H ₂ SO ₄ / 0.1M V ³⁺ + 3M H ₂ SO ₄	0.8V - 1.65V	1. Ç: 14.70 Ah/L 500. Ç: 7.75 Ah/L @ 150 mA/cm ²	[71]

Tablo 1.2. Grafit kumaş elektrota yapılan karbon temelli elektrokatalizör katkıları (devamı) [79]

Elk. Kat.	Katı ve Uygulama Metodları	Elektrolit Pozitif	Negatif	CV Çözeltisi	Şarj/Deşarj Çözeltisi	Deşarj Kapasite Kaybı	Ref
Gözenekli karbon (Ceviz)	Hidrotermal Argon ortamda termal	55 mL + 0.8M VO^{2+} + 3M H_2SO_4	55 mL 0.8M V^{3+} 3M H_2SO_4	1.6M V^{3+} + 3M H_2SO_4 ve 1.6M VO^{2+} + 3M H_2SO_4	0.7V - 1.7V	1. Ç: 18.08 Ah/L 150. Ç: 13.18 Ah/L @100 mA/cm ²	[75]
Grafen	Hidrotermal Termal sülfür ve azot ortamda	20 ml 1.6M VO^{2+} + 4M H_2SO_4	20 ml 1.6M V^{3+} + 4M H_2SO_4	0.1M VO^{2+} + 2M H_2SO_4	0.8V - 1.65V	1. Ç: 21.38 Ah/L 50. Ç: 17.5 Ah/L @ 80 mA/cm ²	[68]
Hidrotermal karbon (Glikoz)	Hidrotermal ve kalsinasyon N/A	40 ml 1M VO^{2+} + 3M H_2SO_4	40 ml 1M V^{3+} + 3M H_2SO_4	0.1M VO^{2+} + 3M H_2SO_4 / 0.1M V^{3+} + 3M H_2SO_4	0.7V - 1.7V	1. Ç: 4.175 Ah/L 150. Ç: 0.8 Ah/L @ 200 mA/cm ²	[74]
Karbon nitrit	Solvotermal Fosfor	50 mL 1.5M $\text{V}^{3.5+}$ + 2M H_2SO_4	50 mL 1.5M $\text{V}^{3.5+}$ + 2M H_2SO_4	0.1M VO^{2+} + 2M H_2SO_4 / 0.1M V^{3+} + 2M H_2SO_4	0.8V - 1.65V	1. Ç: 15.30 Ah/L 356. Ç: 7.65 Ah/L @ 150 mA/cm ²	[70]
Grafen	Elektroforetik Thermal	20 mL 1.0M VOSO_4 + 3.0M H_2SO_4	20 mL 1.0M VOSO_4 + 3.0M H_2SO_4	0.05M VOSO_4 + 1.0M H_2SO_4	0.8V - 1.8V	N/A	[67]
Karbon aerogel	sol-gel Karbonlaştırma	50 ml 1.5M VO^{3+} + 3M H_2SO_4	50 ml 1.5M V^{3+} + 3M H_2SO_4	1.5M VOSO_4 + 3.0M H_2SO_4	0.8V - 1.65V	1. Ç: 27.23 Ah/L 100. Ç: 20.1 Ah/L @ 100 mA/cm ²	[69]
Gözenekli karbon (Sal ağacı)	Çözelti kaplama N/A	1.6M $\text{V}^{3.5+}$ + 4.5M sülfat	1.6M $\text{V}^{3.5+}$ + 4.5M sülfat	1.6M $\text{V}^{3.5+}$ + 4.5M total sülfat	0.9V - 1.65V	N/A	[78]



Şekil 1. 5. Grafit kumaş elektrota yapılan karbon elektrokatalizör katkılarının bataryanın enerji verimine etkilerinin karşılaştırılması [79]



Şekil 1. 6. Grafit kumaş elektrota yapılan karbon elektrokatalizör katkılarının bataryanın deşarj kapasitesine etkilerinin karşılaştırılması [79]

Xia ve arkadaşları [80], karbon kumaş elektrotta grafen katkısı yapmış elektrokimyasal aktif alanı, elektriksel iletkenliği ve pik akım yoğunluğunu artırmışlardır. Bu sayede enerji verimi %5 (@80 mA/cm²) oranında artmıştır. Azot uygulaması yapılmış gözenekli grafenin karbon kumaşa katkılanmasıyla şarj başlangıç voltajı 145.4 mV düşürülürken, deşarj başlangıç voltajı 228 mV artırılmıştır [81]. Ayrıca enerji verimi %73'den %80.9 (@100 mA/cm²) seviyelerine yükseltilmiştir. Fosfatlandırılmış grafen oksit çözeltisi karbon kumaş elektrotta spre yöntemiyle katkılanmış ve hidrofilikliğin arttığı, pik akımların oluştuğu gerilim değerleri arasındaki farkın düşürüldüğü ortaya konmuştur [41]. Bir başka çalışmada grafen oksit elektrodpozisyon yöntemiyle elektrotta katkılanmıştır [82]. Oksijen fonksiyonel grupların zenginleştirildiği, elektrokimyasal aktif yüzeyin, iletkenliğin ve elektrot stabilitesinin artırıldığı ortaya konmuştur. Enerji verimliliğinde 60 mA/cm² akım yoğunluğunda %12'lik bir artış sağlanmıştır. Bir başka çalışmada ise elektrokimyasal olarak indirgenmiş grafen oksit kullanılmış, elektrotun iletkenliği, fonksiyonel grupların artmasıyla enerji veriminin %77'den %82.5'e yükseldiği görülmüştür [83]. Farklı bir çalışmada indirgenmiş grafen oksit katkısıyla elektrotun yük ve kütle transfer özellikleri iyileştirilmiş, hidrofilik davranış ile elektrolitin elektrotta yayılma özellikleri iyileştirilmiştir [84]. Karbon kumaş elektrotta çok katmanlı karbon nanotüp katkısı yapılmış elektrokimyasal özelliklerdeki iyileştirmeler neticesinde enerji verimi %79'dan %82.5 (20 mA/cm²) seviyesine çıkarılmıştır. Wei ve arkadaşları [85], daldırma metoduyla karbon nanotüp katkılacakları karbon kumaş elektrotta ultrasonik uygulama yapmışlardır. Bunun neticesinde elektrokimyasal aktivite, elektriksel iletkenlik, hidroksil fonksiyonel gruplar artırılması sayesinde kolombik ve enerji verimleri sırasıyla %88'den %93.9'a ve %75'den %82'ye yükseltilmiştir. Mezogözenekli karbon katkısıyla karbon kumaş elektrotun kütle transfer özellikleri iyileştirilmiş, oksijen fonksiyonel grupları artırılmıştır [86]. Bunun sonucunda enerji verimi %70'den %80.5 seviyelerine yükseltilmiştir. Prusya mavisini elektrodpozisyon metoduyla karbon kumaş elektrotta katkılanmıştır [87]. Şarj transfer direncinin, hidrojen oksijen oluşumlarının, aşırı gerilimlerin düşmesiyle birlikte enerji verimi %81'den %88 seviyelerine yükseltilmiştir. Xue ve arkadaşları [88], prusya mavisini elektrodpozisyon metoduyla katkılanmış ve %71.76 enerji verimi elde etmişlerdir. Bir başka karbon yapılı elektrokatalizör olan karbon ağ yapısı, elektrospin metoduyla karbon kumaş elektrotta katkılanmış ve devamında azot uygulaması yapılmıştır [89]. Enerji verimi 50-100 mA/cm² aralığında yaklaşık %4 oranında artırılmıştır. Karbon nanoçubuk

katkısında ise öncelikle karbon kumaş elektrot yüzeyinde kobalt oksit aşındırması yapılmıştır [90]. Karbon nanoçubuk katkısıyla birlikte elektrolitin elektrotta difüzyonu, kinetik özellikler, redoks tepkimesi için aktif alanın ticari halden çok daha üstün olduğu ortaya konmuştur.

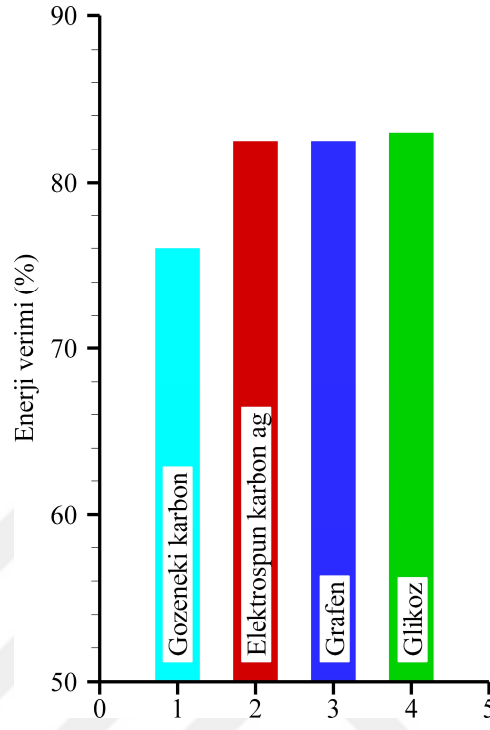
Karbon kumaş elektrotta yapılan karbon yapılı elektrokatalizör katkı çalışmaları elektrokatalizör türü, katkı ve uygulama metotları, çözelti bileşenleri, şarj deşarj gerilim aralığı ve deşarj kapasite kaybı bakımından Tablo 1.3’de kıyaslanmıştır [79]. Tabloda görüldüğü üzere elektrodepozisyon, daldırma ve hidrotermal katkı metotları sıklıkla kullanılmıştır. Ayrıca fonksiyonel grupların zenginleştirilmesi ve stabilitenin artırılması amacıyla asit, termal ve ultrasonik uygulamalar yapılmıştır. İlgili çalışmalar arasında en yüksek çevrim sayısı karbon nanoçubuk katkısında 100 ile gözlemlenmiş ve katkılı elektrotta deşarj kapasitesi 32.4 Ah/L’den 26.24 Ah/L seviyesine düşmüştür. Sabit akım yoğunluğunda (100 mA/cm²) karbon kumaşa yapılan karbon yapılı elektrokatalizörlerin bataryanın enerji verimi ve deşarj kapasitesine etkileri sırasıyla Şekil 1.7 ve Şekil 1.8’de gösterilmiştir [79]. En yüksek enerji verimi glikoz türevli karbon elektrokatalizör katkısında %83 ile elde edilmiştir. Bu sonuç temel olarak fonksiyonel grupların, elektrokimyasal davranışın iyileştirilmesiyle doğrudan ilişkilendirilebilir. Ayrıca, maksimum deşarj kapasitesi 24.7 Ah/L ile karbon nanoçubuk katkısında elde edilmiştir.

Tablo 1. 3. Karbon kumaş elektrotta yapılan karbon elektrokatalizör katkıları [79]

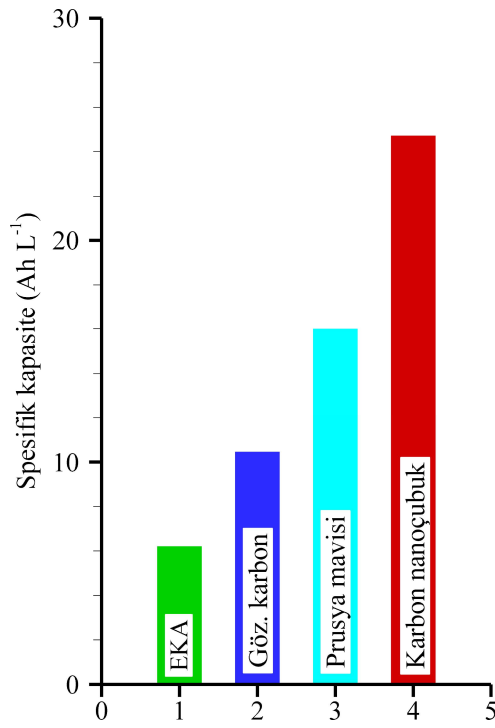
Elk. Kat.	Katkı ve Uygulama Metotları	Elektrolit Pozitif	Negatif	CV Çözeltisi	Şarj Deşarj Potansiyeli	Deşarj Kapasite Kaybı	Ref
İndirgenmiş grafen oksit	K: Daldırma U: Termal	0.2M VOSO ₄ + 0.5M H ₂ SO ₄ + 1.2M HCl	N/A	0.2M VOSO ₄ + 0.5M H ₂ SO ₄ + 1.2M HCl	N/A	N/A	[84]
Çok katmanlı Karbon nanotüp	K: Daldırma U: Asit (HNO ₃ , H ₂ SO ₄)	3 mL 1.5 M VO ²⁺ + 2M H ₂ SO ₄	3 mL 1.5 V ³⁺ + 2M H ₂ SO ₄	0.1M VOSO ₄ + 2M H ₂ SO ₄ 0.1M V ³⁺ + 2 M H ₂ SO ₄	0.8V - 1.7V	1. Ç: 10.93Ah/L 30. Ç: 7.63 Ah/L @20 mA/cm ²	[159]
Karbon nanotüp	K: Daldırma U: Ultrasonik	160 ml 1.5M VOSO ₄ + 2M H ₂ SO ₄	80 ml 1.5M VOSO ₄ + 2M H ₂ SO ₄	0.1M VOSO ₄ + 2M H ₂ SO ₄	0.75V-1.65V	1. Ç: 11.71 Ah/L 50. Ç: 7.54 Ah/L @ mA/cm ²	[85]
İndirgenmiş grafen oksit	K: Daldırma U: N/A	3 mL 1.5M VO ²⁺ + 2 M H ₂ SO ₄	3 mL 1.5 V ³⁺ + 2M H ₂ SO ₄	0.1M VOSO ₄ + 2M H ₂ SO ₄ / 0.1M V ³⁺ + 2 H ₂ SO ₄	0.8V - 1.7V	N/A	[83]
Grafen	K: Daldırma U: N/A	15 mL 1.5 M VOSO ₄ + 3M H ₂ SO ₄	15 mL 1.5 M VOSO ₄ + 3M H ₂ SO ₄	0.05M VOSO ₄ 2M H ₂ SO ₄	0.7V - 1.75V	N/A	[80]
Gözenekli karbon	K: Daldırma U: Asit (HNO ₃ , H ₂ SO ₄)	17 ml 1.5M VOSO ₄ + 2.0M H ₂ SO ₄	15 ml 1.5 M VOSO ₄ + 2.0M H ₂ SO ₄	0.2M VOSO ₄ + 2M/ H ₂ SO ₄	0.8V - 1.7V	1. Ç: 12.66 Ah/L 35. Ç: 10.47 Ah/L @ 60 mA/cm ²	[86]
Prusya mavisi	K: Elektrodep U: N/A	20 mL 1.2M VOSO ₄ + 3M H ₂ SO ₄	20 mL 1.2M V ³⁺ + 3M H ₂ SO ₄	0.3M VOSO ₄ + 3 M H ₂ SO ₄	N/A	N/A	[88]
İndirgenmiş grafen oksit	K: Elektrodep U: N/A	N/A	N/A	1.5M V ³⁺ /V ⁴⁺ + 3.0M H ₂ SO ₄	0.7V - 1.72V	N/A	[82]
Karbon ağ yapısı	Azot	160 ml 1.2M VOSO ₄ + 3.0M H ₂ SO ₄	80 ml 1.2M VOSO ₄ + 3.0M H ₂ SO ₄	0.1M VOSO ₄ + 2.0 M H ₂ SO ₄	0.75V-1.65V	1. Ç: 8.5 Ah/L 50.Ç: 5.65 Ah/L @ mA/cm ²	[89]

Tablo 1.3. Karbon kumaş elektrota yapılan karbon elektrokatalizör katkıları (devamı) [79]

Elk. Kat.	Katı ve Uygulama Metotları	Elektrolit Pozitif	Negatif	CV Çözeltisi	Şarj Deşarj Potansiyeli	Deşarj Kapasite Kaybı	Ref
Grafen	K: Hidrotermal U: Termal ve azot	10 ml 1.6M $V^{3.5+}$ + 2.0M H_2SO_4	10 ml 1.6M $V^{3.5+}$ + 2.0M H_2SO_4	0.05M $V^{3.5+}$ + 1.0M H_2SO_4	0.8V – 1.6V	N/A	[81]
Karbon nanoçubuk	K: Co_3O_4 aşındırma U: Termal	50 ml 1.5M V^{4+} + 3M H_2SO_4	50 ml 1.5M V^{3+} + 3M H_2SO_4	0.1M V^{4+} + 2M H_2SO_4 0.1M V^{3+} + 2M H_2SO_4	N/A	1. Ç: 32.4 Ah/L 100. Ç: 26.25 Ah/L @ 50 mA/cm ²	[90]
Fosfat katkılı grafen oksit (P-GO)	K: Sprey U: N/A	1.5M V^{3+}/V^{4+} + 3M H_2SO_4	1.5M V^{3+}/V^{4+} + 3M H_2SO_4	1.5M $VOSO_4$ + 3M H_2SO_4	0.8V - 1.72V	N/A	[41]



Şekil 1. 7. Karbon kumaş elektrota yapılan karbon elektrokatalizör katkılarının bataryanın enerji verimine etkilerinin karşılaştırılması [79]



Şekil 1. 8. Karbon kumaş elektrota yapılan karbon elektrokatalizör katkılarının bataryanın deşarj kapasitesine etkilerinin karşılaştırılması [79]

1.3.2.2. Metal Elektrokatalizör

Daha önce de değinildiği üzere ticari grafit ve karbon kumaşların elektrokimyasal aktif yüzey alanı, elektriksel iletkenlik, elektrokimyasal aktivite ve enerji verimliliği düşüktür. Bu parametreleri iyileştirmek için karbon elektrokatalizörlerin yanında metal elektrokatalizörler de kullanılmaktadır. İlgili çalışmalar grafit ve karbon kumaş elektrotlara yapılan metal elektrokatalizör katkıları olarak iki kategoride incelenmiştir.

Kabtanu ve arkadaşları [91], solvotermal metoduyla TiNb_2O_7 elektrokatalizörü grafit kumaş elektrota katkılamıştır. Oksijen içeren fonksiyonel grupların, hidrofilik özelliğin ve elektrokimyasal aktivasyon özelliklerinin iyileştirilmiş ve aktivasyon polarizasyonu düşürülmüştür. Bunun sonucunda 100 mA/cm^2 sabit akım yoğunluğunda enerji verimi %64'den %79'a çıkarılmıştır. TiN hidrotermal metotla elektrota katıldıktan sonra, termal uygulama yapılması sonucunda hidrofiliklik, iletkenlik ve aktif yüzey alanının iyileştirilmesi sonucunda elektrolit kullanımı %30.6'dan %73.9'a enerji verimi %62'den %77.4'e ($@300 \text{ mA/cm}^2$) yükseltilmiştir [92]. Bir başka çalışmada grafit kumaş elektrota WO_3 katkısı yapılmış, kolombik verimde kaydadeğer değişiklik olmamışken voltaj verimi %78.13'den %87.86'ya ($@70 \text{ mA/cm}^2$) yükseltilmiştir [93]. Xiang ve Daoud [94], ultrasonik metotla CoO katkısı yaparak deşarj kapasitesini %101.7 oranında, enerji verimini %12.7 oranında (150 mA/cm^2) artırmıştır. $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ katkısı yapılarak elektrokimyasal aktivite, elektrolitin elektrot yapısına difüzyonu ve tersinirlik özelliklerinin iyileştirilmesiyle enerji verimi 150 mA/cm^2 sabit akım yoğunluğunda %18 oranında artırılmıştır [95]. ZrO_2 katkısıyla elektrot özellikleri iyileştirilmiş, bataryanın çalışabildiği akım yoğunluğu 200 mA/cm^2 'den 300 mA/cm^2 'ye yükseltilmiştir [96]. Grafit kumaş elektrota $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ katkısı yapılarak elektrolit kullanım oranı %41.7'den %80.1'e, enerji verimi %65.6'dan %81.3'e (200 mA/cm^2) yükselmiştir [97]. TiB_2 katkısıyla grafit kumaş elektrotun negatif yarıhücre davranışı iyileştirilmiş bu sayede deşarj voltajı 1.18 V 'dan 1.23 V 'a (100 mA/cm^2) yükseltilmiştir [98]. Daldırma metoduyla Cr_2O_3 katkısı ve termal uygulama yapılan grafit kumaş elektrotun enerji verimi %61'den %68'e ($@100 \text{ mA/cm}^2$) yükseltilmiştir [18]. Liu ve arkadaşları [19], Bi katkısı yaptıkları grafit kumaş elektrotun enerji verimini %68'den %78'e (140 mA/cm^2) yükseltmişlerdir. Wei ve arkadaşları ise [99], Cu katkısı yaparak elektrotun $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ redoks kinetiğini iyileştirmişlerdir. Bunun sonucunda elektrolit tüketim oranı %30.6'dan %62.3'ye, enerji verimliliği %80.1'den 83.7'ye (300 mA/cm^2) yükseltilmiştir. SnCl_2

elektrodepozisyon yöntemiyle katkılanması sonucunda ticari grafit kumaş elektrotun elektrot tersinirliği ve elektrolit kullanım oranı iyileştirilmiş, aşırı gerilim düşürülmüştür [100]. Ticari elektrotta 200 mA/cm^2 akım yoğunluğunda deşarj performansı gözlemlenemezken katkılı elektrotta 14.2 Ah/L deşarj kapasite performansı gözlemlenmiştir. NiO katkısıyla, kumaş elektrotta fonksiyonel grupların artışı sağlanmıştır [101]. Bunun yanında pozitif ve negatif yarı hücrelerdeki polarizasyonların iyileştirilmesi sonucunda enerji verimi %55.4'den %74.5'e (@ 125 mA/cm^2) yükseltilmiştir. Grafit kumaş elektrot yüzeyinde NiO/Ni reaksiyonu ve termal dekompozisyon yapılmasıyla fonksiyonel gruplar, elektrokimyasal aktif yüzey alan ve hidrofiliklik özellikleri iyileştirilmiştir [102]. Katkısız elektrotta 150 mA/cm^2 akım yoğunluğunda deşarj performansı gözlenmezken, katkılı elektrotta 10 Ah/L deşarj performansı elde edilmiştir. Başka bir çalışmada ise platin katkısının VRAB sistemine etkileri incelenmiştir [103]. Katkı ile daha yüksek pik akım yoğunluğu, pik akımların olduğu gerilim değerleri arasındaki farkın azaltılması ve tersinirlik gibi özelliklerin iyileştirilmesi sağlanmıştır. Enerji verimliliği %55'den %72 (@ 40 mA/cm^2) değerine yükseltilmiştir.

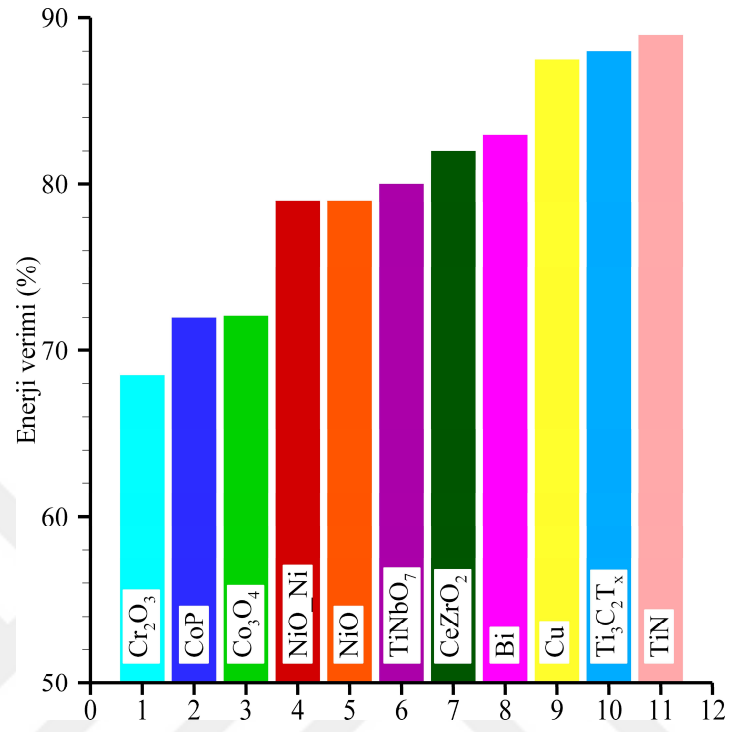
Grafit kumaş elektrotlara yapılan metal elektrokatalizör çalışmaları, katkı ve uygulama metotları, analizlerde kullanılan çözelti özellikleri, şarj/deşarj analizinde uygulanan gerilim aralığı ve deşarj kapasite kayıpları Tablo 1.4'de gösterilmiştir [79]. Bu tablodan görüldüğü üzere hidrotermal, solvotermal, termal dekompozisyon ve daldırma metotları sıklıkla kullanılmıştır. Fonksiyonel grupları, elektrokimyasal aktif yüzey alanı ve kimyasal stabiliteyi artırmak için termal ve azot uygulamaları yapılmıştır. Uygulanan en yüksek çevrim sayısı 500 ile $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ katkısında gözlemlenmiştir. İlk çevrimde deşarj kapasitesi 10.75 Ah/L iken son çevrimde 5.275 Ah/L olarak ölçülmüştür. Şekil 1.9'da grafit kumaş elektrotta yapılan metal elektrokatalizör katkılarının 100 mA/cm^2 akım yoğunluğundaki batarya enerji verimine etkileri kıyaslanmıştır [79]. En yüksek enerji verimi değerleri %89, %88 ve %83.5 ile TiN, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ ve bakır katkılarında elde edilmiştir. Aynı akım yoğunluğu değerindeki elektrokatalizör katkısı yapılmış elektrotların deşarj kapasite değerleri Şekil 1.10'da gösterilmiştir [79]. Minimum ve maksimum deşarj kapasiteleri CO_3O_4 katkısıyla 7.416 Ah/L , SnCl_2 katkısıyla 29.5 Ah/L olarak gözlemlenmiştir.

Tablo 1. 4. Grafit kumaş elektrota yapılan metal elektrokatalizör [79]

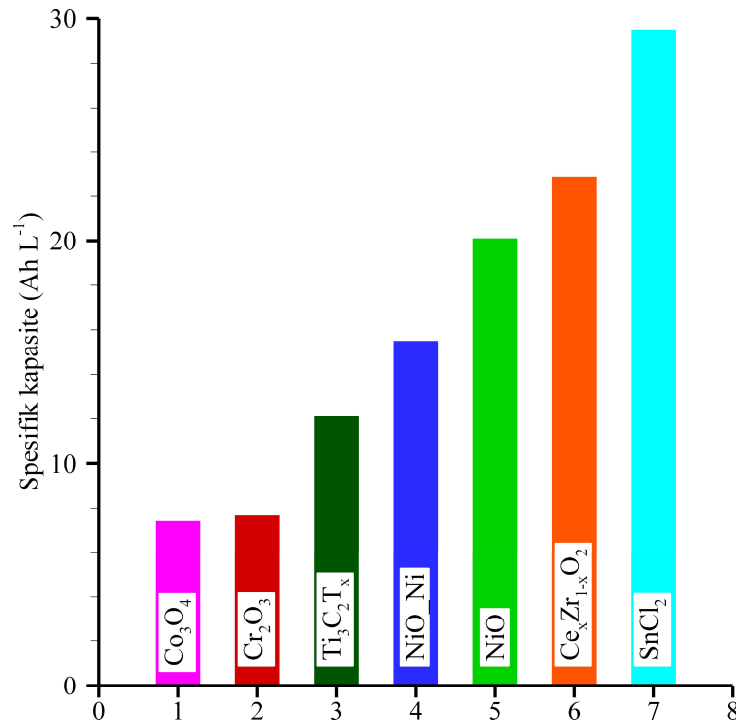
Elk. Kat.	Katkı ve Uygulama Metodları	Elektrolit Pozitif	Negatif	CV Çözeltisi	Şarj Deşarj Potansiyeli	Deşarj Kapasite Kaybı	Ref.
C ₂ O ₃	K: Daldırma U: Termal	30 mL 1 M VO ²⁺ + 2.5M H ₂ SO ₄	30 mL 1M V ³⁺ + 2.5M H ₂ SO ₄	0.2M VOSO ₄ + 2M H ₂ SO ₄	0.8 V - 1.6V	1. Ç: 7.7 Ah/L 50. Ç: 5.52 Ah/L @ 100 mA/cm ²	[18]
Bi	K: Daldırma U: Termal (N ₂ ve H ₂)	60 ml 1.5M VO ²⁺ + 3.0M H ₂ SO ₄	60 ml 1.5 M V ³⁺ + 3.0M H ₂ SO ₄	Poz: 0.05M VO ²⁺ + 0.05M VO ₂ ⁺ + 3M H ₂ SO ₄ Neg: 0.05M V ³⁺ + 0.05M V ³⁺ + 3M H ₂ SO ₄	1V - 1.55V	N/A	[19]
Ti ₃ C ₂ Tx	K: Daldırma U: N/A	20mL 1 M VO ²⁺ + 3M H ₂ SO ₄	20 mL 1M V ³⁺ + 3M H ₂ SO ₄	0.1M VO ²⁺ + 3M H ₂ SO ₄	0.9V - 1.65V	1. Ç: 10.75 Ah/L 500. Ç: 5.275 Ah/L @ 200 mA/cm ²	[97]
TiB ₂	K: Daldırma U: N/A	0.8M V ³⁺ + 0.8M VO ²⁺ + 3.0M H ₂ SO ₄	0.8M V ³⁺ + 0.8M VO ²⁺ + 3.0M H ₂ SO ₄	0.1M V ³⁺ + 3.0M H ₂ SO ₄	0.7V - 1.65V	N/A	[98]
TiN	K: Hidrotermal U: Termal	20 mL 1M VO ²⁺ + 3M H ₂ SO ₄	20 mL 1M V ³⁺ + 3M H ₂ SO ₄	0.1M VO ²⁺ + 3M H ₂ SO ₄	0.9V - 1.7V	1. Ç: 10.75 Ah/L 50. Ç: 9.25 Ah/L @ 200 mA/cm ²	[92]
WO ₃	K: Hidrotermal U: Termal	1M VOSO ₄ + 3M H ₂ SO ₄	1M VOSO ₄ + 3M H ₂ SO ₄	1M VOSO ₄ + 3M H ₂ SO ₄	0.8V - 1.7V	N/A	[93]
CoO	K: Hidrotermal U: Termal	30 mL 0.5M VO ₂ ⁺ /VO ²⁺ + 2M H ₂ SO ₄	30 mL 0.5M V ²⁺ /V ³⁺ + 2M H ₂ SO ₄	0.2M VOSO ₄ + 2M H ₂ SO ₄	0.8V - 1.6V	N/A	[94]
CexZr _{1-x} O ₂	K: Hidrotermal U: Kalsinasyon	50 ml 2M V ^{3.5+} + 2M H ₂ SO ₄	50 ml 2M V ^{3.5+} + 2M H ₂ SO ₄	Poz: 0.1M VO ²⁺ + 2M H ₂ SO ₄ Neg: 0.1M V ³⁺ + 2M H ₂ SO ₄	0.8V - 1.65V	1. Ç: 20.6 Ah/L 300. Ç: 12.36 Ah/L @ 150 mA/cm ²	[95]
ZrO ₂	K: Hidrotermal U: Kalsinasyon	25 mL + 0.8M VO ²⁺ + 3.0 M H ₂ SO ₄	25 mL of 0.8M V ³⁺ + 3.0M H ₂ SO ₄	Poz: 0.1M VO ²⁺ + 3.0M H ₂ SO ₄ Neg: 0.1M V ³⁺ + 3.0M H ₂ SO ₄	0.8V - 1.6V	1. Ç: 14.34 Ah/L 500. Ç: 4.256 Ah/L @ 150 mA/cm ²	[96]
TiNbO ₇	K: Solvotermal U: Termal	60 ml 1.6 M VOSO ₄ + 2.5M H ₂ SO ₄	60 ml 1.6 M VOSO ₄ + 2.5M H ₂ SO ₄	0.05M VOSO ₄ + 2 MH ₂ SO ₄	0.7V - 1.6V	N/A	[91]
Cu	K: Elektrodepoz. U: N/A	20 mL 1M VO ²⁺ + 3M H ₂ SO ₄	20 mL 1M V ³⁺ + 3M H ₂ SO ₄	0.1M (50% V ³⁺ + 50% VO ²⁺) + 3 M H ₂ SO ₄	0.9V - 1.7V	1. Ç: 12 Ah/L 50. Ç: 10.7 Ah/L @ 200 mA/cm ²	[99]

Tablo 1.4. Grafit kumaş elektrota yapılan metal elektrokatalizör katkıları (devamı) [79]

Elk. Kat.	Katki ve Uygulama Metotları	Elektrolit Pozitif	Negatif	CV Çözeltisi	Şarj Deşarj Potansiyeli	Deşarj Kapasite Kaybı	Ref.
SnCl ₂	K: Elektrodep. U: N/A	50 ml 1.5M V(IV) + 3M H ₂ SO ₄	50 ml 1.5M V(III) + 3M H ₂ SO ₄	0.1M V(IV) or V(III) + 3M H ₂ SO ₄	0.7V - 1.6V	1. Ç: 33 Ah/L 45. Ç: 32.3 Ah/L @ 50 mA/cm ²	[100]
NiO	K: Termal dekom. U: Termal	20 ml VOSO ₄ + 3M H ₂ SO ₄	20 ml indirgenmiş poz elektrolit	Pos: 0.1M VOSO ₄ + 3.0M H ₂ SO ₄ Neg: 0.1M V ₂ (SO ₄) ₃ + 3.0M H ₂ SO ₄	0.8V - 1.7V	1. Ç: 23.7 Ah/L 60. Ç: 18.8 Ah/L @ 50 mA/cm ²	[101]
NiO/Ni	K: Termal dekom. U: Termal	20 ml 0.1 M VOSO ₄ + 2.0M H ₂ SO ₄	20 ml 0.1M V ₂ (SO ₄) ₃ + 2.0M H ₂ SO ₄	Pos: 0.1 M VOSO ₄ + 2.0M H ₂ SO ₄ Neg: 0.1M V ₂ (SO ₄) ₃ + 2.0M H ₂ SO ₄	0.8V - 1.6V	1. Ç: 1.8 Ah/L 50. Ç: 18.05 Ah/L @ 50 mA/cm ²	[102]
Pt	K: Sprey U: N/A	1M VOSO ₄ + 1M H ₂ SO ₄	1M VOSO ₄ + 1M H ₂ SO ₄	1M VOSO ₄ + 1M H ₂ SO ₄	0.8V - 1.8V	1. Ç: 6.82 Ah/L 10. Ç: 5.49 Ah/L @ 40 mA/cm ²	[103]
Tin (II) Chloride (SnCl ₂)	N/A	50 ml 1.5M V(IV) + 3M H ₂ SO ₄	50 ml 1.5M V(III) + 3M H ₂ SO ₄	0.1M V(IV) or V(III) + 3M H ₂ SO ₄	0.7V - 1.6V	1. Ç: 33 Ah/L 45. Ç: 32.3 Ah/L @ 50 mA/cm ²	[100]
Nickel Oxide (NiO)	Thermal	20 ml VOSO ₄ + 3M H ₂ SO ₄	20 ml indirgenmiş poz elektrolit	Pos: 0.1M VOSO ₄ + 3.0M H ₂ SO ₄ Neg: 0.1M V ₂ (SO ₄) ₃ + 3.0M H ₂ SO ₄	0.8V - 1.7V	1. Ç: 23.7 Ah/L 60. Ç: 18.8 Ah/L @ 50 mA/cm ²	[101]
NiO/Ni	Thermal	20 ml 0.1 M VOSO ₄ + 2.0M H ₂ SO ₄	20 ml 0.1M V ₂ (SO ₄) ₃ + 2.0M H ₂ SO ₄	Pos: 0.1 M VOSO ₄ + 2.0M H ₂ SO ₄ Neg: 0.1M V ₂ (SO ₄) ₃ + 2.0M H ₂ SO ₄	0.8V - 1.6V	1. Ç: 1.8 Ah/L 50. Ç: 18.05 Ah/L @ 50 mA/cm ²	[102]
Platinum (Pt)	N/A	1M VOSO ₄ + 1M H ₂ SO ₄	1M VOSO ₄ + 1M H ₂ SO ₄	1M VOSO ₄ + 1M H ₂ SO ₄	0.8V - 1.8V	1. Ç: 6.82 Ah/L 10. Ç: 5.49 Ah/L @ 40 mA/cm ²	[103]



Şekil 1. 9. Grafit kumaş elektrota yapılan karbon elektrokatalizör katkılarının bataryanın enerji verimine etkilerinin karşılaştırılması [79]



Şekil 1. 10. Grafit kumaş elektrota yapılan karbon elektrokatalizör katkılarının bataryanın deşarj kapasitesine etkilerinin karşılaştırılması [79]

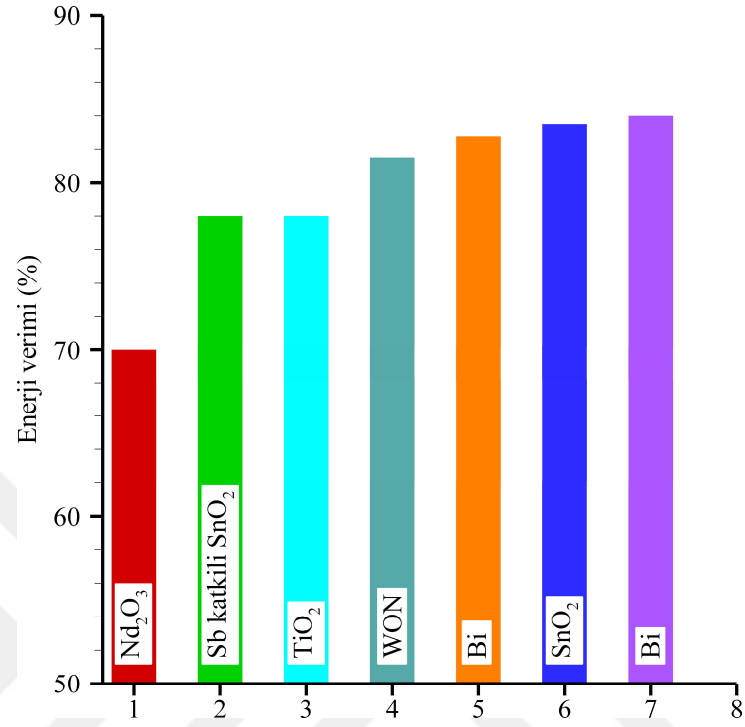
Karbon kumaş elektrotta WO_3 katkısı yapılarak elektrotun pik akımların olduğu potansiyeller arasındaki fark ve yük transfer direnci düşürülmüş bunun sonucunda da enerji verimi %62'den %82'ye (100 mA/cm^2) yükseltilmiştir [104]. İridyum katkısıyla aşırıgerilim ve iç direnç değerleri düşürülmüş bunun sonucunda da elektrokimyasal aktivite yükselmiştir [20]. Elektriksel direncin %25 oranında azaltılmasıyla, enerji verimi %56.8'den %62'ye (20 mA/cm^2) yükselmiştir. Nd_2O_3 daldırma metoduyla karbon kumaş elektrotta katkılanmıştır [21]. Azot ve termal uygulamalar yapılarak elektrotun yük transfer direnci düşürülmüş, pik potansiyel değerleri arasındaki fark azaltılmış ve fonksiyonel grupları artırılmıştır. Hem termal hem de azot uygulaması yapılan Nd_2O_3 katkısıyla, ticari elektrot ve ayrı ayrı uygulama yapılma durumlarına göre daha verimli, daha stabil elektrot geliştirilmiştir. Farklı bir çalışmada karbon kumaş elektrotta Bi katkısı yapılmıştır [105]. Pozitif yarıhücrede Bi^{3+} elektrokatalizörün oksidize olmasından dolayı katalizör katkısında stabilite elde edilememiş olsa da enerji veriminde yaklaşık %5 artış elde edilmiştir. Liu ve arkadaşları [19], farklı bir çalışmada daldırma yöntemiyle Bi katkısı yapmışlardır. Elektrotun elektrokimyasal özelliklerinde kaydadeğer bir iyileştirme olmadığından enerji verimi ve polarizasyon eğrisinde büyük bir değişim olmamıştır. TiO_2 hidrotermal metotyla katkılanıp termal uygulama yapılmış ve elektron transfer direnci 76.18 Ohm'dan 13 Ohm'a, 249 mV'dan 137 mV değerine düşürülmüştür [106]. Ayrıca 200 mA/cm^2 akım yoğunluğunda enerji verimi %56'dan %67'ye artırılmıştır. Galvan ve arkadaşları [107], karbon kumaş elektrotta TiO_2 katkısı yapmış olup ohmik kayıpları düşürmüşler ve redoks tepkime tersinirliğini iyileştirilerek enerji verimini %48'den %85'e (100 mA/cm^2) yükseltmişlerdir. Mehboob ve arkadaşları [108], karbon kumaş elektrotta SnO_2 katkılanarak kütle transferini, polarizasyon ve pik akımlarının olduğu potansiyel değerleri arasındaki farkı düşürerek enerji verimini %72'den %77.2'ye (150 mA/cm^2) çıkarmıştır. Co_3O_4 elektrokatalizör katkısı elektrodpozisyon ve hidrotermal metotlarıyla yapılarak daha sonra termal uygulama sonucunda hidrofilitik artırılmıştır [109]. Ayrıca elektrotun pik potansiyel dağılımının iyileştirilmesiyle performansı iyileştirilmiştir. Elektrokatalizörün elektrodpozisyon katkılanığında enerji verimi %68 iken, hidrotermal katkısında enerji verimi %64, ticari elektrotta %58'dir. Mehboob ve arkadaşları [100], başka bir çalışmalarında elektrodpozisyon metoduyla SnCl_2 katkısı yapmış ve ohmik direnç, yük transfer direnci ve elektrolit kullanımını optimize etmişlerdir. Ayrıca sıcaklık 25 °C'den 45 °C'ye çıkıldıkça negative yarıhücre reaksiyonları olumsuz etkilenmiş, bu durum elektrokatalizör katkısıyla giderilmiştir.

Farklı bir çalışmada ise karbon kumaş elektrota CuO aşındırması yapılmış, elektrot yüzey alanının, yapısal stabilite, fonksiyonel grup, tersinirlik, hidrofiliklik, yük ve kütle transfer özellikleri iyileştirilmiştir [110]. Enerji verimi %64'den %85.1 (320 mA/cm^2) seviyesine yükseltilmiştir.

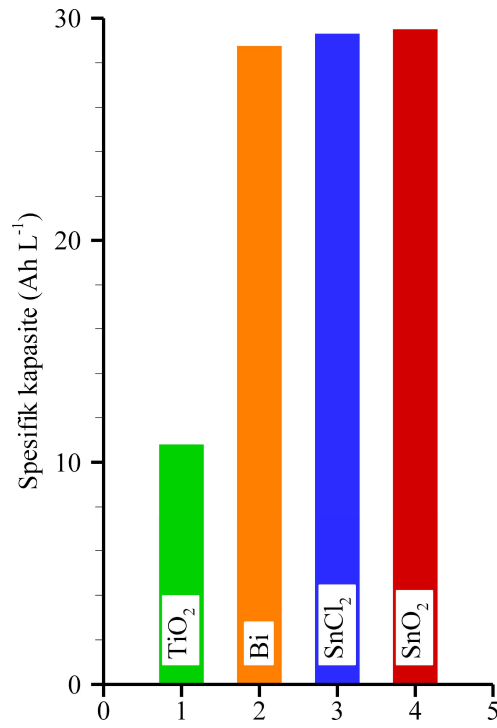
Karbon kumaş elektrotun özelliklerinin iyileştirilmesi için yapılan metal elektrokatalizör katkılarının ve uygulamaların metotları, elektrokimyasal analizlerde kullanılan çözelti bileşenleri, şarj deşarj potansiyel aralığı ve deşarj kapasite kaybı Tablo 1.5'de gösterilmiştir [79]. Bu tablodan daldırma, hidrotermal ve elektrodpozisyon metotların katkı metodu olarak sıklıkla kullanıldığı, termal, azot ve oksijen plazma uygulamalarının ağırlıkla kullanıldığı gözlemlenmiştir. Tüm literatür araştırmalarında yapılan katkılar ve uygulamalara bakıldığında katkılı elektrotun ticari elektrota göre daha iyi elektrokimyasal özelliklere sahip olduğu görülmüştür. SnCl_2 katkısı ile 50 çevrim sonucunda deşarj kapasitesi 32.3 Ah/L 'dan 32.1 Ah/L değerine düşürülmüştür. Elektrokatalizör katkısının 100 mA/cm^2 'de çalışan bataryaların enerji verimine ve deşarj kapasitelerine etkileri Şekil 1.11 ve Şekil 1.12'de gösterilmiştir [79]. Maksimum enerji verimi %84 ile bizmut katkısında elde edilmiş iken, en yüksek deşarj kapasitesi 29.5 Ah/L ile SnCl_2 katkısında elde edilmiştir.

Tablo 1. 5. Karbon kumaş elektrotta yapılan metal elektrokatalizör katkıları [79]

Elk. Kat.	Katkı Uygulama Metotları	ve Elektrolit Pozitif	Negatif	CV Çözeltileri	Şarj Potansiyeli	Deşarj Kaybı	Kapasite	Ref.
Ir	K: Daldırma U: Termal	0.5M $\text{VOSO}_4/0.25\text{M}$ $(\text{VO}_2)_2\text{SO}_4 + 2\text{M H}_2\text{SO}_4$	0.5M $\text{VSO}_4/0.5\text{M}$ $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{MH}_2\text{SO}_4$	0.5M $\text{VOSO}_4/0.25\text{M}$ $(\text{VO}_2)_2\text{SO}_4$ + 2M H_2SO_4	N/A	N/A		[20]
Nd_2O_3	K: Daldırma U: Termal ve N_2	1.6M 51% V^{3+} ve 49% V^{4+} + 2M H_2SO_4	1.6M 51% V^{3+} 49% V^{4+} + 2M H_2SO_4	0.2M 51% V^{3+} + 49% V^{4+} + 2M H_2SO_4	0.8V - 1.7V	N/A		[21]
Bi	K: Daldırma U: Termal (N_2 ve H_2)	60 ml 1.5M VO^{2+} + 3.0M H_2SO_4	60 ml 1.5 M V^{3+} + 3.0M H_2SO_4	Poz: 0.05M $\text{VO}^{2+}/0.05\text{M}$ VO_2^+ + 3M H_2SO_4 Neg: 0.05M $\text{V}^{2+}/0.05\text{M}$ V^{3+} + 3 H_2SO_4	1V - 1.55V	N/A		[19]
WO_3 ve WON	K: Daldırma U: N/A	1.5M VOSO_4 + 2M H_2SO_4	1.5M VOSO_4 + 2M H_2SO_4	2 mL 1.5M VOSO_4 + 2M H_2SO_4 + 18 mL H_2O	N/A	N/A		[104]
WO_3	K: Hidrotermal U: Termal	20 ml 1.8M VOSO_4 + 3M H_2SO_4	20 ml 1.8M VOSO_4 + 3M H_2SO_4	0.05M VOSO_4 + 1M H_2SO_4	0.7V - 1.8V	N/A		[106]
TiO_2	K: Hidrotermal U: O_2 Plazma	20 ml 1M V iyonları + 3M H_2SO_4	20 ml 1M V iyonları + 3M H_2SO_4	0.05M V^{3+} + 1M H_2SO_4	0.8V - 0.8V	N/A		[107]
SnO_2	K: Hidrotermal U: Kalsinasyon	1.5M V(IV) + 3 M H_2SO_4	1.5M V(III) + 3M H_2SO_4	0.1M $\text{V(IV)}/0.1\text{M}$ V(III) + 3M H_2SO_4	0.7V - 1.6V	1. Ç: 32.3 Ah/L 50. Ç: 29.2 Ah/L @ 50 mA/cm ²		[108]
Co_3O_4	K: Elektrodép U: Termal	1.5M V^{4+} + 3M H_2SO_4	1.5M V^{3+} + 3M H_2SO_4	0.1M V^{4+} + 2M H_2SO_4 0.1M V^{4+} + 2M H_2SO_4	0.8V - 1.75V	1. Ç: 20 Ah/L 100. Ç: 17.9 Ah/L @ 80 mA/cm ²		[109]
SnCl_2	K: In-situ elektrodép U: N/A	50 ml 1.5M V(IV) + 3M H_2SO_4	50 ml 1.5M V(III) + 3M H_2SO_4	0.1M $\text{V(IV)}/\text{V(III)}$ + 3M H_2SO_4	0.7V - 1.6V	1. Ç: 32.3 Ah/L 50. Ç: 32.1 Ah/L @ 50 mA/cm ²		[100]
CuO	K: Doğrudan dekom. U: Termal	25 ml 1M VOSO_4 + 3M H_2SO_4	25 ml elektroliz prosesinden elde edilen	Poz: 0.1M VO^{2+} + 1M H_2SO_4 Neg: 0.1M V^{3+} + 1M H_2SO_4	0.8V - 1.65V	N/A		[110]



Şekil 1. 11. Karbon kumaş elektrota yapılan metal elektrokatalizör katkılarının bataryanın enerji verimine etkilerinin karşılaştırılması [79]



Şekil 1. 12. Karbon kumaş elektrota yapılan metal elektrokatalizör katkılarının bataryanın deşarj kapasitesine etkilerinin karşılaştırılması [79]

1.3.2.3. Bor Elektrokatalizör

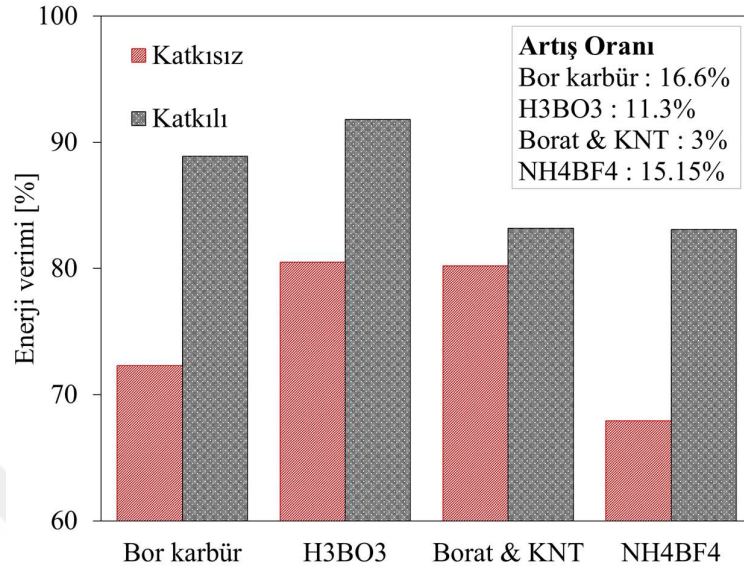
Bor temelli malzemelerin VRAB’da elektrokatalizör olarak kullanıldığı kısıtlı çalışmalar detaylı şekilde incelenmiştir. Jiang ve arkadaşları [111], B₄C malzemesini elektrokatalizör olarak grafit kumaş elektrota katkılama ve VRAB’in performansına etkilerini araştırmışlardır. Yapılan EIS analizleri sonucunda elektrotun polarizasyon değerlerinin düştüğü gözlemlenmiştir. Katkılandırma ile birlikte 160 mA/cm² akım yoğunluğundaki enerji verimliliği %61’den %81 seviyelerine yükselmiştir. Başka bir çalışmada ise H₃BO₃ katkısıyla uyguladıkları borun VRAB performans davranışına etkileri incelenmiştir [112]. Katkı işleminden önce elektrotun hidrofilik özelliğini iyileştirmek amacıyla atmosfer ortamında 500 °C’de (5 °C/dk) 5 saatlik termal uygulama yapılmıştır. Borik asit içerikli çözeltinin grafit kumaş elektrota katkısında bir öncekinde olduğu gibi daldırma yöntemi uygulanmıştır. Katkı işleminden sonra ise azot ortamda 800 °C’de 90 dakikalık termal uygulama yapılmıştır. Yapılan işlemler sonucunda elektrotun elektrokimyasal davranışı iyileştirilmiştir. Deşarj kapasite kaybı analizinde ilk çevrimde 12.41 Ah/L, son çevrim olan ikibinbirinci çevrimde ise 5.47 Ah/L deşarj kapasitesi gözlemlenmiştir. Farklı bir çalışmada ise H₃BO₃, karbon nanotüple birlikte sentezlenmiş ve elde edilen elektrokatalizör grafit kumaşa katkılanmıştır [62]. Geliştirilen elektrotun fonksiyonel gruplarının iyileştirildiği, elektrokatalitik aktivitenin artırıldığı ve bunun sonucunda daha yüksek deşarj kapasitesi ve enerji verimliliği elde edildiği belirtilmiştir. Park ve arkadaşları [113], NH₄BF₄ içerikli çözelti hazırlamış ve daldırma yöntemiyle karbon kumaş elektrota katkılanmıştır. Ardından elektrota argon ortamda 2 saat süreyle 900 °C’de termal uygulama yapılmıştır. Geliştirilen elektrotun hidrofilik özellikleri iyileştirilmiş, fonksiyonel grup miktarı artırılmıştır. Böylece döngüsel voltametri analizlerinde daha yüksek pik akım yoğunlukları elde edilmiş ve maksimum pik akım yoğunluklarının olduğu gerilim değerleri arasındaki fark azaltılmıştır. Elektrokimyasal özellikleri iyileştirilen elektrotun 80 mA/cm² akım yoğunluğundaki enerji verimliliği %83.04 olarak elde edilmiştir. Borik asit katkısı ve termal uygulamaya ek olarak elektrotların oksijen katkısının etkileri incelenmiştir [114]. Elde edilen sonuçlara göre oksijen ve bor katkısının birlikte yapılması sonucunda daha yüksek enerji verimi elde edilmiştir. Ayrıca ticari elektrot ile sadece oksijen ve bor katkılı elektrotlara göre daha yüksek deşarj voltajı ve daha düşük şarj voltajı meydana gelmiştir.

Literatür çalışmalarının kumaş elektrot tipi, elektrokatalizör türü, katkı ve uygulama metodu ile batarya test koşulları bilgilerini içeren bilgiler Tablo 1.6' da verilmiştir. Tablodan da görüleceği üzere katkı işlemi daldırma metoduyla sağlanmıştır. Uygulama metodu olarak ise kumaş yapının hidrofilik özelliğinin iyileştirilmesi amacıyla termal yöntem tercih edilmiştir. Tek hücreli VRAB'ın batarya testlerinin gerçekleştirilmesinde ise 40 ml hacimdeki elektrolit kullanılmıştır. Deşarj kapasite kaybı analizlerinde denenmiş en yüksek çevrim sayısı 2001 olup bu çevrim sayısı borik asit katkılı çalışmada gözlemlenmiştir. H_3BO_3

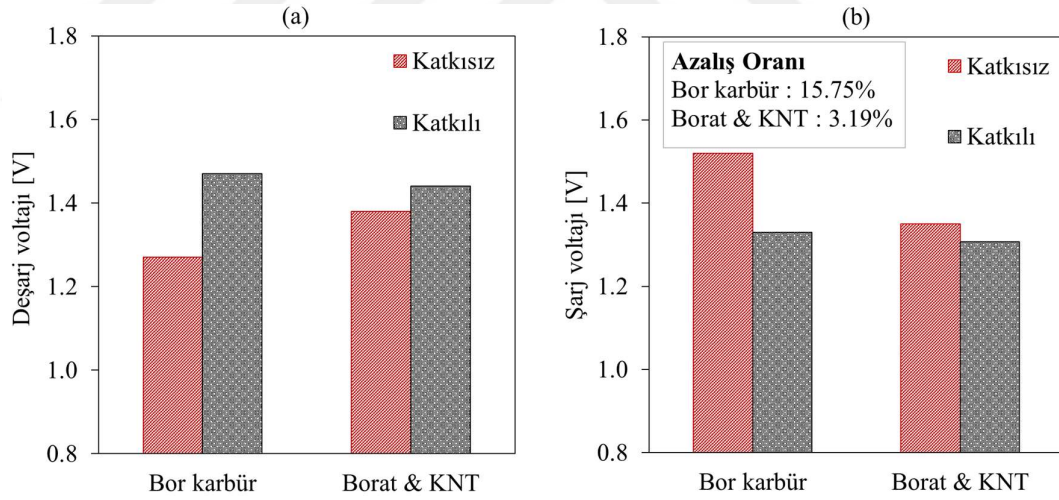
Tablo 1. 6. Bor elektrokatalizör katkısı yapılan çalışmalar

Elektrot	Elektro katalizör	Katkı Uygulama /	Ş/D pot.	Batarya çözeltisi	Deşarj kapasite kaybı	Ref
Grafit kumaş	Bor karbür	K: Daldırma U: Yok	0.8V-1.65V	20 mL 1M V^{3+} + 3M H_2SO_4 1M VO^{2+} + 3M H_2SO_4	Ticari: 1. Çevrim: 156 mAh 55. Çevrim: 91 mAh Katkılı: 1. Çevrim: 464 mAh 200. Çevrim: 273 mAh	[111]
Grafit kumaş	H_3BO_3	K: Daldırma U: Termal	0.8V-1.65V	20 ml 1M V^{3+} + 3M H_2SO_4 20 ml 1M VO^{2+} + 3M H_2SO_4	Katkılı: 1. Çevrim: 12410 mAh/L 2001. Çevrim: 5470 mAh/L ¹	[112]
Grafit kumaş	H_3BO_3 & KNT	K: Daldırma U: Yok	0.8V-1.7V	20 mL 1M V^{3+} + 3M H_2SO_4	-	[62]
Karbon kumaş	NH_4BF_4	K: Daldırma U: Termal	0.8V-1.7V	20 mL 1M VO^{2+} + 3M H_2SO_4	Ticari 1. Çevrim: 427.4 mAh 100. Çevrim: 215.1 mAh Katkılı: 1. Çevrim: 500.9 mAh 100. Çevrim: 251.8 mAh	[113]
Grafit kumaş	H_3BO_3	K: Daldırma U: Termal	1V-1.6V	P: 17 ml 1.5 M $VOSO_4$ + 2 M H_2SO_4 N: 15 ml 1.5 M $VOSO_4$ + 2 M H_2SO_4	Ticari: 1. Çevrim: 156 mAh 55. Çevrim: 91 mAh Katkılı: 1. Çevrim: 464 mAh 200. Çevrim: 273 mAh	[114]

Elektrokatalizör katkısıyla 80 mA/cm^2 akım yoğunluğu koşulunda çalışan bataryaların enerji verimliliğinde meydana gelen değişimler Şekil 1.13'de gösterilmiştir. En yüksek enerji verimliliği borik asit katkısında gözlemlenmiştir. Ancak elektrokatalizör katkısının kumaş elektrotun verimliliğini en çok artıran malzeme ise bor karbür olmuştur. Buradan da anlaşılabileceği üzere, kumaş elektrotun yapısı ve elektrokimyasal özellikleri de enerji verimliliğini etkilemektedir. Şekil 1.14'de ise elektrokatalizör katkısının şarj-deşarj voltajına etkileri incelenmiştir. 80 mA/cm^2 akım yoğunluğunda iki çalışma yapıldığı için bu yayınlardaki sonuçlar kıyaslanabilmektedir. Şarj başlangıç voltajının düşürülmesi ve deşarj voltajının artırılması, elektrokatalizör katkısıyla polarizasyonların azaltılması sonucu elde edilmiştir. Buna göre en iyi sonuçlar bor karbür elektrokatalizör katkısıyla elde edilmiştir.



Şekil 1. 13. Bor temelli elektrokatalizör katkılarının batarya enerji verimlerine etkileri



Şekil 1. 14. Bor temelli elektrokatalizör katkısının bataryanın şarj-deşarj gerilimlerine etkileri; (a) Şarj voltajı değişimi, (b) Deşarj voltajı değişimi

1.3.3. Sayısal Çalışmalar

VRAB sistemlerinde elektrolit, elektrot yapısı içinde dağılır ve elektrot-elektrolit ara yüzeyinde elektrokimyasal tepkime gerçekleşerek enerji dönüşümünü sağlar. Elektrotun, gözeneklilik, fiber çapı, reaksiyon sabiti ve elektriksel iletkenlik gibi özellikleri redoks tepkime davranışını doğrudan etkilemektedir. Bu değişimler neticesinde meydana gelen akım yoğunluğu, gerilim, konsantrasyon dağılımlarını deneysel olarak gözlemlemek oldukça zordur. Ayrıca elektrot parametrelerindeki

değişikliklerin etkisini öngörmek için deneysel çalışma yapmak zaman, malzeme ve işgücü harcanması gerektirmektedir. Bu etkenlerle ilgili karakteristik özelliklerin, bu parametreler üzerindeki etkileri deneysel verilerle doğrulanmış sayısal modeller üzerinden de araştırılabilmektedir.

1.3.3.1. Elektriksel iletkenlik

Ozgoli ve arkadaşları [115], çalışmalarında elektriksel iletkenliği parametrik olarak değiştirmiş ve elektrot potansiyeline etkisini incelemiştir. Elektriksel iletkenliğin 60 S/m'den 85 S/m seviyesine çıkmasıyla elektrot potansiyeli 1.1422 V'dan 1.1452V'a lineere yakın bir ivmeyle artmıştır.

1.3.3.2. Fiber çapı

Lu ve arkadaşları [116], fiber çapı ve elektrolit debisinin kapasite kaybına ve voltaj kaybına etkilerini parametrik olarak incelemiştir. Fiber çapının 100 μm 'dan 400 μm 'a artırıldıkça voltaj kayıplarının yükseldiğini ortaya koymuşlardır. Ayrıca batarya ömrü, $3000 \cdot 10^4$ sn'lik çalışma süresi boyunca 200, 300 ve 400 μm fiber çaplarında $500 \cdot 10^4$ sn'den sonra yaklaşık %78'de sabit ilerlemiştir. Fiber çapı 100 μm iken bataryanın verimi %72 seviyelerine kadar düşmüştür. He ve arkadaşları [117] ise fiber çapı arttıkça (5 μm , 10 μm , 20 μm) daha düşük polarizasyon eğrileri elde etmişlerdir. Bunun sebebini ise fiber çapı düştükçe daha yüksek elektrokimyasal aktif alan oluşmasıyla ilişkilendirmişlerdir. Akım yoğunluğu dağılımı analizinde ise fiber çapının 20 μm olduğu durumda daha düşük aktif alan olmasından dolayı daha yüksek akım yoğunluğu gözlemlendiği belirtilmiştir. Chen ve arkadaşları [118], üç boyutlu gözeneklilik ölçeklendirme modeliyle çok fazlı reaktif transferi üzerine bir model hazırlamışlardır. Farklı fiber çaplarını denedikleri model çalışmasında (6 μm , 8 μm , 10 μm ve 15 μm) farklı gözenekliliklerde (0.5-0.9) fiber çapı arttıkça daha geçirgenliğin arttığını ortaya koymuşlardır. Ayrıca sabit gözeneklilikle farklı fiber çapı azaldıkça aktif yüzey alanının arttığı ve geçirgenliğin düştüğü, buna bağlı olarak V^{2+} türünün daha fazla tüketildiği ve V^{3+} türünün daha fazla üretildiği ortaya konmuştur. Tsushima ve Suzuki [119], gözeneklilik, fiber çapı ve kalınlık gibi elektrot özelliklerinin değişken olarak kullanıldığı bir optimizasyon modeli hazırlamıştır. Fiber çapı 1.5 μm 'dan 4 μm seviyesine gelene kadar hücre voltajı artmıştır. Bu değişim aralığında düşük fiber çaplarında reaktif yüzey alanının artışıyla aktivasyon polarizasyonu düşürülmüştür. Ancak fiber çapının artışıyla birlikte elektrot içinde

elektrolit hızı dramatik olarak artmıştır. Bu iki etkinin optimum performans verdiği fiber çapı 4 μm olmuştur.

1.3.3.3. Gözeneklilik

Fiber yapılardan oluşan kumaş elektrotların sahip olduğu gözenek yapısı, gözenek hacminin toplam hacime oranıyla tarif edilir. VRAB sistemlerinde kullanılan elektrolitler, elektrot yapısındaki bu boşluklu yapıda yayılır ve elektrot yapısının tamamına dağılır. Elektrot-elektrolit arayüzeyinde redoks tepkimeleri gerçekleşir ve enerji dönüşüm prosesi ilerler. Bu noktada gözenek yapısının değişimi elektrotta meydana gelen polarizasyonları etkilemekte ve dolayısıyla batarya performansını değiştirmektedir. Bu amaçla elektrottaki gözenek yapısı üzerine yapılan çalışmalar detaylıca incelenmiş ve bir kitap bölümü hazırlanmıştır [15].

You ve arkadaşları [120], elektrot gözeneklilik değiştikçe kütle transfer katsayısının da değiştiğini ortaya koymuşlardır. Bununla birlikte elektrot gözenekliliğinin azalmasının elektrolit tüketimini olumsuz etkilediğini belirtmişlerdir. Bir başka çalışmada gözenekliliğin artırılmasıyla reaksiyon oranının yükseldiği ortaya konmuştur [121]. Gözeneklilik 0.6'dan 0.8'e yükseltildiğinde daha yüksek akım yoğunluğu oluşmuştur. Ayrıca gözeneklilik 0.8 iken şarjdeşarj reaksiyonlarının daha hızlı gerçekleştiği belirtilmiştir. Seepana ve arkadaşları [122], dinamik model geliştirmiş ve gözeneklilik değişiminin etkilerini incelemişlerdir. Bunun sonucunda gözeneklilik 0.6 iken V^{3+} türünün dağılımı daha homojen iken, gözeneklilik 0.8 olarak uygulandığında aynı türün konsantrasyon değerlerinin daha düşük olduğunu gözlemlemişlerdir [123]. Gözenekliliğin düşürülmesiyle kolombik verimin arttığı, buna karşılık oksijen ve hidrojen oluşumunun düştüğünü ortaya koymuşlardır. Chen ve Kang [124], dört farklı elektrot gözeneklilik modeliyle (lineer azalan, lineer artan, kademeli azalan ve kademeli artan) elektrolit akışını optimize etmişlerdir. Lineer artan ve lineer azalan gözeneklilik modellerinde dağılımların daha homojen olduğu ortaya konmuştur. Bu gözeneklilik tasarımlarıyla konsantrasyon polarizasyonlarının azaltıldığı, elektrolit kullanım oranının,deşarj kapasitesinin, enerji veriminin ve çıkış gücünün yükseltildiği ortaya koyulmuştur. Ke ve arkadaşları [125], ise hazırladıkları 3 boyutlu modelde gözenekliliğin 0.6'dan 0.85'e yükseltildiğinde maksimum akım yoğunluğunun arttığını ortaya koymuşlardır. Gözeneklilik artışı, ohmik polarizasyonu artırırken, elektrolitin elektrot içine

difüzyonunu iyileştirmesi sonucunda konsantrasyon polarizasyonunu düşürmüştür. Mayrhuber ve arkadaşları [126], ise karbon kağıt elektrotun kütle transfer özelliklerini iyileştirmek adına lazer ile gözenekler oluşturmuştur. Bu sayede elektrotun limit akım değeri %15, pik güç değeri %30 oranında yükseltilmiştir. Ayrıca bu işlemle aktif alanın yaklaşık %15 oranında düşürülmesine rağmen konsantrasyon polarizasyonunun düşürülmesi sebebiyle daha yüksek performans elde ettiklerini belirtmişlerdir.

Ohmik polarizasyon kayıpları elektriksel direnç, iyonik direnç ve kontak direncinden meydana gelmektedir. Elektrot gözenekliliğinin değişimi, birim hacimdeki karbon yapı bileşeninin oranını değiştirdiğinden dolayı ohmik polarizasyonları etkilemektedir. Xu ve arkadaşları [127], poliakrilonitril ve polivinilpirolidon kullanarak oluşturdukları karışımdan elektrospon yöntemiyle elektrot geliştirmişlerdir. Sonrasında elektrot yapısındaki polivinilpirolidonu elektrot yapısından bertaraf etmişlerdir. Böylelikle karbon yapıda yüksek gözeneklilik elde etmişlerdir. Yapmış oldukları elektroempedans spektroskopisi analizleri sonucunda ohmik polarizasyonu düşürdüklerini belirtmişlerdir. Farklı bir çalışmada, elektrota minimum sabit gözenekli (%80), maksimum sabit gözenekli (%95) ve minimum ve maksimum arasında geçişli gözenek yapıları uygulanmıştır [128]. İyon transfer yolunun düşürülmesi sayesinde ohmik polarizasyonu düşürmüş, spesifik deşarj kapasitesinin 4.13 Ah/L'den 6.98 Ah/L seviyesine çıkarmışlardır. Gözeneklilik çalışmaları sonucunda kolombik verimde değişiklik olmamasına rağmen, voltaj veriminin yükseldiği belirtilmiştir. Zheng ve arkadaşları [129], gözenekliliğin VRAB sistemlerinin termal davranışı üzerine araştırmalar yapmışlardır. Elektrot gözenekliliği arttıkça, ohmik direnç kaynaklı ısı oluşumunun arttığı, düşük gözeneklilik seviyelerinde ısı dağılımının daha homojen hale geldiğini gözlemlemişlerdir. Ayrıca gözeneklilik %66'dan %96'ya çıktığında bataryanın ısı transferinin düştüğünü belirtmişlerdir. Alphonse ve arkadaşları [130], pozitif elektrottaki gözenekliliğin arttığı durumda (%66, %96), deşarj sürecindeki sıcaklık dağılımının şarj sürecindeki sıcaklık dağılımından daha yüksek olduğunu göstermişlerdir.

Aktivasyon polarizasyonu, redoks reaksiyonunun gerçekleşmesi için gereken denge potansiyeli ile gerçek potansiyel arasındaki fark olarak tanımlanmaktadır. Ma ve arkadaşları [131], gözeneklilik artışı ve buna bağlı olarak yüzey alanı ve geçirgenliğin VRAB üzerine etkilerini araştırmıştır. Gözeneklilik arttıkça, akım toplayıcı kanallara yakın bölgelerdeki aşırı gerilim değerleri daha yüksek iken, membrana yakın bölgelerde

daha düşük olduğunu gözlemlemişlerdir. Başka bir çalışmada gözeneklilik değişiminin şarj deşarj davranışına etkileri araştırılmıştır [132]. Gözenekliliğin sıfıra ve bire çok yakın olduğu bölgelerde oluşan akım yoğunluğunun da sıfıra çok yakın olduğunu ortaya koymuşlardır. Ayrıca maksimum akım yoğunluğunun gözenekliliğin %50 - %70 aralığında olduğu durumda oluştuğunu belirtmişlerdir. Sun ve arkadaşları [133], hidrojen oluşumunun aktivasyon polarizasyonu üzerine etkilerini araştırmıştır. Yüksek yüzey alanı ve yüksek gözeneklilik uygulandığında batarya performansının da yükseldiğini bulmuşlardır. Abbas ve arkadaşları [134], artan gözenekliliğin, daha fazla oksijen fonksiyonel grup oluşumuna yol açtığını ortaya koymuşlardır. Ayrıca gözeneklilik arttıkça elektrokimyasal aktif alanın arttığı ve bunun sonucu olarak aktivasyon aşırı geriliminin de azaldığını bulmuşlardır.

Sayısal model üzerine yapılan çalışmalar incelendiğinde elektriksel iletkenlik ve fiber çapı üzerine çalışmalar oldukça kısıtlıdır. Gözeneklilik üzerine yapılan çalışmalar ise parametrikidir. Bu noktada literatür açıklığını gidermek için elektrot iyileştirme amacıyla yapılan termal uygulamanın elektrotun elektriksel iletkenlik, gözeneklilik ve fiber çapı üzerine etkileri deneysel olarak belirlenmiştir. Hesaplanan değerler modele entegre edilerek VRAB performansı, kütle ve yük transfer mekanizmaları üzerine etkileri sayısal olarak bu tez çalışmasında araştırılmıştır.

2. BÖLÜM

VANADYUM REDOKS AKIŞ BATARYALARI İÇİN EN UYGUN ELEKTROTUN SAYISAL OLARAK BELİRLENMESİ

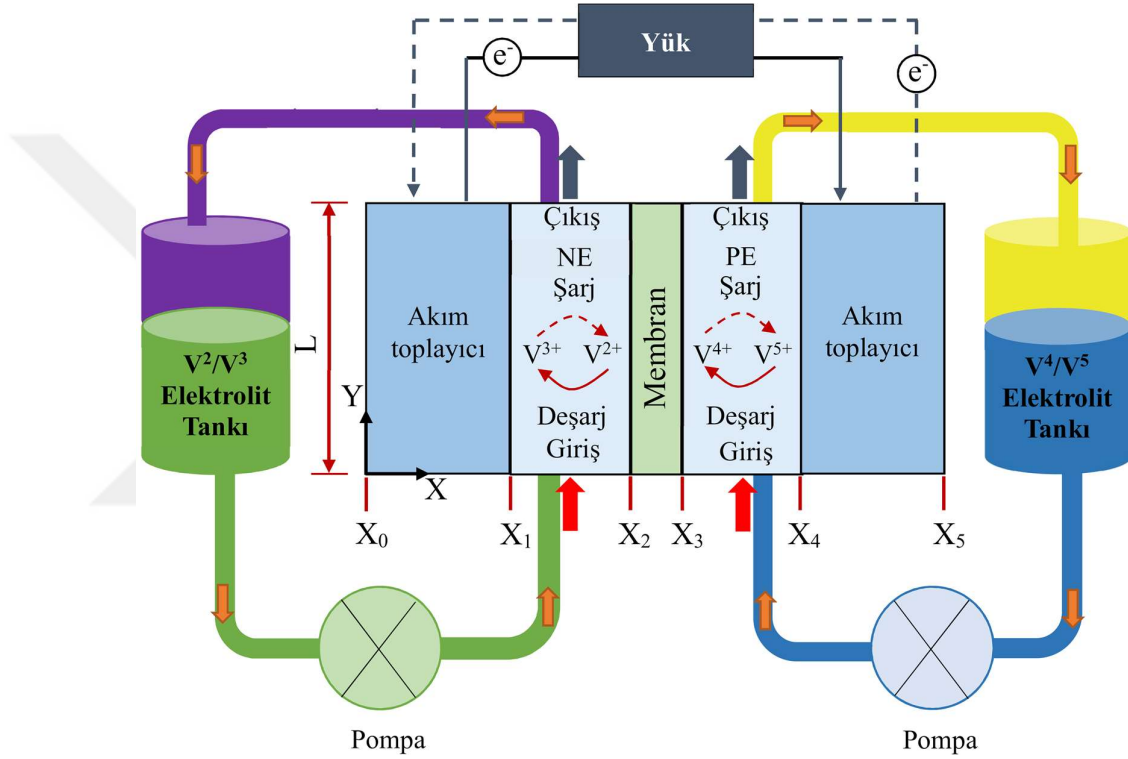
Bu bölümde VRAB için en uygun elektrotun sayısal olarak belirlenebilmesi için uygulamada en çok tercih edilen 4 farklı ticari elektrot ele alındı. Bu elektrotlar farklı hammadde, kalınlık ve iletkenlik gibi özelliklere sahip olan ve VRAB sektöründe kullanılan markalardan SGL firmasının dört farklı elektrotu olan KFD 2.5 (rayon temelli karbon kumaş), GFD 2.5 (Rayon temelli grafit kumaş), GFD 4.6 (Rayon temelli grafit kumaş) ve GFA 6 (PAN temelli grafit kumaş) elektrotlar incelenmiştir. Elektrotlar performans, kütle ve yük transferi ile basınç dağılımları açısından bataryanın %50 deşarj durumunda birbirleri ile kıyaslanmıştır.

2.1. Model Geometrisi ve Model Varsayımları

Şekil 2.1’de gösterildiği üzere 2 boyutlu olarak hazırlanan VRAB modeli, akım toplayıcı plakalar (pozitif ve negatif), elektrotlar (pozitif ve negatif) ve membrandan oluşmaktadır. Model geometrisinde “X” eksenini modelin yatay eksenine yerleştirilmiş iken “Y” eksenini negatif yarı hücrenin dış kısmına konumlandırılmıştır. Model karmaşıklığının azaltılması için çeşitli varsayımlar uygulanmıştır. Bu varsayımlar aşağıda verilmektedir.

- Model zamana bağlı olarak çözdürülmüştür.
- Sıvı elektrolit sıkıştırılmaz akışkan olarak kabul edilmiştir. Elektrolit düşük akış hızına sahip olduğundan dolayı akış laminardır.
- Membrandan iyon transferine bağlı oluşan yan reaksiyonlar zamana bağlıdır.

- Model bileşenlerine ait tüm özellikler izotropik ve homojendir.
- Hidrojen ve oksijen oluşumu ihmal edilmiştir.
- Tüm sayısal modeller sabit çalışma sıcaklığında (25 °C) çözdürülmüştür.



Şekil 2. 1. Model geometrisi [135]

2.2. Model Denklemleri

2.2.1. Elektrot için Korunum Denklemleri

Gözenekli elektrot için kullanılan süreklilik ve momentum korunumu denklemleri Denklem 2.1 ve Denklem 2.2 ile ifade edilmiştir.

$$\nabla \vec{v} = 0 \quad (2.1)$$

$$\vec{v} = -\frac{K}{\mu} \nabla P \quad (2.2)$$

Burada, $\vec{v}$ elektrolitin hız vektörünü, K elektrotun geçirgenliğini, μ elektrolit viskozitesini, P ise basıncı göstermektedir. Model çalışmalarındaki geçirgenlik

parametresi, elektrot parametrelerine göre değişecek şekilde hesaplanmıştır. Elektrot geçirgenliğinin (K) hesaplandığı denklem aşağıda verilmiştir [136,137].

$$K = \frac{d_f^2 \varepsilon^2}{16 k_{ck} (1-\varepsilon)^2} \quad (2.3)$$

Bu denklemde, d_f , k_{ck} , ε sırasıyla fiber çapını, Carman-Kozeny sabitini ve gözenekliliği göstermektedir. Türlerin korunumu da Denklem 2.4 ile ifade edilmiştir.

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon c_i) + \nabla N_i = -S_i \quad (2.4)$$

Burada, c_i vanadyum türlerinin konsantrasyonu, i ifadesi türleri (V^{2+} , V^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , H^+ , HSO_4^- , SO_4^{2-}), S_i kaynak terimleri göstermekte olup bu kaynak terimler Tablo 2.3’de verilmektedir. Türlerin konveksiyon, difüzyon ve migrasyon mekanizmaları Denklem 2.5 ile verilmiştir.

$$N_i = -D_i^{eff} \nabla c_i - z_i u_i c_i F \nabla \phi + \vec{v} c_i \quad (2.5)$$

Burada F Faraday katsayısını göstermektedir. Efektif difüzyon katsayısı Denklem 2.6’da verilen Bruggemann denklemiyle ifade edilmiştir.

$$D_i^{eff} = \varepsilon^{3/2} D_i \quad (2.6)$$

Denklem 2.5’deki u_i , iyonik mobilitayı tarif etmektedir. İyonik mobilita ise aşağıda gösterildiği şekilde hesaplanmaktadır.

$$u_i = \frac{D_i^{eff}}{RT} \quad (2.7)$$

Yük korunum denklemi katı faz ve elektrolit faz için ayrı ayrı uygulanmıştır.

$$\vec{l}_k = -\vec{l}_l = \vec{j} \quad (2.8)$$

Burada $\vec{l}_k$ elektrot akım yoğunluğunu, $\vec{l}_l$ elektrolit akım yoğunluğunu, $\vec{j}$ ise yerel akım yoğunluğunu ifade eder. Akım yoğunlukları Denklem 2.9 ve Denklem 2.10’da verilmiştir.

$$\vec{l}_k = -\sigma_k^{eff} \nabla \phi_k \quad (2.9)$$

$$\vec{l}_l = F \sum_i z_i \vec{N}_i \quad (2.10)$$

ϕ_k elektrot potansiyeli, $-\sigma_k^{eff}$ elektrotun efektif iletkenliğini, N_i türlerin konsantrasyon akısını, göstermektedir ve aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$\sigma_k^{eff} = (1 - \varepsilon)^{3/2} \sigma_k \quad (2.11)$$

SO_4^{2-} türü elektronötral olup bu türün difüzyon, konveksiyon ve migrasyon hesaplamalarında Denklem 2.12 kullanılmıştır.

$$\sum_i z_i c_i = 0 \quad (2.12)$$

2.2.2. Membran için Korunum Denklemleri

Membrandaki türlerin transferi aşağıdaki denklemlerle hesaplanmaktadır.

$$\frac{\partial c_i^m}{\partial t} = -\nabla \cdot N_i^m \quad (2.13)$$

Membrandaki elektronötralite, membrandaki HSO_4^- konsantrasyonu için kullanılmıştır.

$$z_f c_f + \sum_i c_i c_i^m = 0 \quad (2.14)$$

Membrandaki türlerin hızı Denklem 2.15’de gösterilen Schlögl denklemleriyle hesaplanmaktadır [138].

$$\vec{v} = -\frac{k_p}{\mu_{H_2O}} P - \frac{k_\phi}{\mu_{H_2O}} F c_f (\phi_i^m + \phi_{diff}^m) \quad (2.15)$$

k_p , hidrolik geçirgenliği, k_ϕ elektro-kinetik geçirgenliği, ϕ_i^m ise elektrolit potansiyelini, ϕ_{diff}^m ise membranın efektif difüzyon potansiyelini gösterir ve bu potansiyel Denklem 2.16’de gösterildiği gibi hesaplanır.

$$\nabla \phi_{diff}^m = \frac{F \sum_i z_i D_i^m c_i^m}{\sigma_{eff}^m} \quad (2.16)$$

Burada, σ_{eff}^m membrandaki efektif iletkenliği temsil eder ve aşağıdaki gibi hesaplanmaktadır.

$$\sigma_{eff}^m = \frac{F^2}{RT} \sum_i z_i^2 D_i^m c_i^m \quad (2.17)$$

2.2.3. Akım Toplayıcı Tabaka için Korunum Denklemleri

Akım toplayıcılarda elektron transfer süreçleri gerçekleşmektedir. Dolayısıyla yüklerin korunumu denklemi uygulanmaktadır.

$$\sigma_{at} \nabla^2 \phi_{at} = 0 \quad (2.18)$$

Burada σ_{at} ve ϕ_{at} sırasıyla akım toplayıcının elektrik iletkenliğini ve akım toplayıcının elektrik potansiyelini göstermektedir.

2.2.4. Reaksiyon Kinetiği Denklemleri

Elektrot elektrolit arayüzeyinde meydana gelen elektrokimyasal reaksiyon sonucunda oluşan akım yoğunluğunu hesaplamak için her iki elektrotta da Butler-Volmer denklemleri kullanılmıştır.

$$j_{poz} = \varepsilon A F K_{poz} (c_{V5})^{1-\alpha_+} (c_{V4})^{\alpha_+} \left[\frac{c_{V5}^S}{c_{V5}} \exp\left(-\frac{(1-\alpha_+)F\eta_{poz}}{RT}\right) - \frac{c_{V4}^S}{c_{V4}} \exp\left(\frac{\alpha_+F\eta_{poz}}{RT}\right) \right] \quad (2.19)$$

$$j_{neg} = \varepsilon A F K_{neg} (c_{V2})^{1-\alpha_-} (c_{V3})^{\alpha_-} \left[\frac{c_{V3}^S}{c_{V3}} \exp\left(-\frac{(1-\alpha_-)F\eta_{neg}}{RT}\right) - \frac{c_{V2}^S}{c_{V2}} \exp\left(\frac{\alpha_-F\eta_{neg}}{RT}\right) \right] \quad (2.20)$$

J_{poz} , J_{neg} ifadeleri sırasıyla pozitif ve negatif elektrottaki akım yoğunluklarını gösterir. A , elektrot gözenekliliği ve fiber çapına bağlı olarak hesaplanan spesifik yüzey alanını, K_i reaksiyonlar için standart reaksiyon sabitini, α_+ ve α_- ifadeleri katodik ve anodik transfer katsayılarını gösterir. η_{poz} ve η_{neg} ifadeleri pozitif ve negatif elektrotun aşırı gerilimlerini gösterir. Spesifik yüzey alanı ve aşırı gerilim değerlerini hesaplamak için kullanılan ifadeler sırasıyla Denklem 2.21, 2.22 ve 2.23’de verilmiştir.

$$A = \frac{4(1-\varepsilon)}{d_f} \quad (2.21)$$

$$\eta_{neg} = \phi_k - \phi_l - E_{eq,neg} \quad (2.22)$$

$$\eta_{poz} = \phi_k - \phi_l - E_{eq,poz} \quad (2.23)$$

$E_{eq,neg}$ ve $E_{eq,poz}$ standart denge potansiyelidir ve aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$E_{eq,neg} = E_{neg} + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{c_{V3}}{c_{V2}}\right) \quad (2.24)$$

$$E_{eq,poz} = E_{0,poz} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{c_{V4}(c_{H^+})^2}{c_{V5}} \right) \quad (2.25)$$

Hücre çıkış voltajı aşağıdaki denklemle hesaplanır.

$$E_{hücre} = E_{0,poz} + E_{0,neg} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{c_{V2}c_{V5}(c_{H^+})^2}{c_{V3}c_{V3}} \right) + (\eta_{poz} - \eta_{neg}) + (\phi_1^{poz} - \phi_1^{neg}) \quad (2.26)$$

$\phi_1^{poz} - \phi_1^{neg}$ ifadesi Donnan potansiyeli olarak isimlendirilir. Donnan potansiyeli, pozitif elektrot ve negatif elektrotun membranla olan arayüzeyleri arasındaki potansiyel fark olarak tanımlanır. Bu potansiyel değeri Nernst denklemi kullanılarak aşağıdaki gibi hesaplanabilir.

$$\phi_1^{poz} - \phi_1^{neg} = -\frac{RT}{F} \ln \left(\frac{c_{Hpoz}}{c_{Hneg}} \right) \quad (2.27)$$

Pozitif elektrottaki lokal akım aşağıdaki denklemlere göre hesaplanır.

$$k_m(c_{V4} - c_{V4}^S) = K_{poz} (c_{V4})^{(1-\alpha_+)} (c_{V5})^{(1-\alpha_+)} \left[\frac{c_{V4}^k}{c_{V4}} \exp \left(\frac{(1-\alpha_+)F\eta_+}{RT} \right) - \frac{c_{V5}^k}{c_{V5}} \exp \left(-\frac{(1-\alpha_+)F\eta_+}{RT} \right) \right] \quad (2.28)$$

$$k_m(c_{V5} - c_{V5}^S) = K_{poz} (c_{V4})^{(1-\alpha_+)} (c_{V5})^{(1-\alpha_+)} \left[\frac{c_{V5}^k}{c_{V5}} \exp \left(\frac{(1-\alpha_+)F\eta_+}{RT} \right) - \frac{c_{V4}^k}{c_{V4}} \exp \left(-\frac{(1-\alpha_+)F\eta_+}{RT} \right) \right] \quad (2.29)$$

Burada K_{poz} ile gösterilen reaksiyon katsayısı aşağıda verilen Arrhenius yasası ile ifade edilir [139].

$$K_{poz} = K_{0,poz} \exp \left(\frac{nFE_{poz}}{R} \left[\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right] \right) \quad (2.30)$$

c_{V5}^k ve c_{V4}^k , olarak isimlendirilen yüzey konsantrasyonları aşağıdaki denklemlerle hesaplanmalıdır.

$$c_{V5}^k = \frac{A_1 c_{V4} + (1+A_1) c_{V5}}{1+A_1+B_1} \quad (2.31)$$

$$c_{V^4}^k = \frac{B_1 c_{V^5} + (1+B_1) c_{V^4}}{1+A_1+B_1} \quad (2.32)$$

$$A_1 = \frac{K_{poz}}{k_m} (c_{V^4})^{(1-\alpha_+)} (c_{V^5})^{\alpha_+} \exp\left(\frac{\alpha_+ F \eta_{poz}}{RT}\right) \quad (2.33)$$

$$B_1 = \frac{K_{poz}}{k_m} (c_{V^4})^{\alpha_+} (c_{V^5})^{(1-\alpha_+)} \exp\left(-\frac{\alpha_+ F \eta_{poz}}{RT}\right) \quad (2.34)$$

k_m ifadesi ise aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$k_m = 1.6 \times 10^{-4} v^{0.4} \quad (2.35)$$

2.3. Sınır Şartları, Sayısal Parametreler ve Kaynak Terimleri

Şekil 2.1’de verilen model geometrisine yukarıda verilen korunum denklemleri çoklu alan yaklaşımı ile her bir tabakaya ayrı ayrı uygulanmıştır. Bu matematiksel modelin çözdürülebilmesi için uygun sınır şartları, sayısal parametreler ve kaynak terimleri sırasıyla verilmiştir.

Elektrot ve akım toplayıcı arayüzünde türlerin geçişinin olmadığı varsayılmıştır.

$$\vec{N} \cdot \vec{n} = 0 \begin{cases} x = x_2, & x = x_3 \\ y = 0, & y = H_{hücre} \end{cases} \quad (2.37)$$

$y=0$ noktasında giriş hızı ve türlerin konsantrasyonu aşağıdaki gibi tanımlanmıştır.

$$y = 0 \text{ (giriş)} \begin{cases} -\vec{n} \cdot \vec{v} = \frac{Q}{\varepsilon W_{hücre} H_{hücre}} \\ C_i^e = C_i^g(t) \end{cases} \quad (2.38)$$

Her iki yarıhücrede de tam gelişmiş akış olduğu varsayılmış ve çıkışlarda difüzyon akınının sıfır olduğu varsayılmıştır.

$$y = H_{hücre} \text{ (çıkış)} \begin{cases} p = p_{\vec{n}} \\ D_i^{eff} \nabla C_i \cdot \vec{n} = 0 \end{cases} \quad (2.39)$$

Aşağıdaki akı koşulları (şarj sırasında), hücrenin galvanostatik çalışması sırasında akımın akım toplayıcılar yoluyla bataryaya eşit şekilde girip çıktığının göstergesidir:

$$-\sigma_{at} \nabla \phi_k \cdot \vec{n} = \begin{cases} I/A(x=0) \\ -I/A(x=x_5) \end{cases} \quad (2.40)$$

Bu denklemdeki I ifadesi akımı gösterir ve $A = H_{hücre} \cdot w_{hücre}$ işlemiyle geometrik alan hesaplanmaktadır. Deşarj işleminde denklemlerin işaretleri ters çevrilerek gerekli hesaplamalar yapılabilir. Her tür için giriş konsantrasyon değerleri, kütlenin korunumu denklemi kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\frac{\partial c_i^g}{\partial t} = \frac{\epsilon w_{hücre}}{V} \left(\int v_j^f c_i^f dl - \int v_j^g c_i^g dl \right) \quad c_i^g(0) = c_i^0 \quad (2.41)$$

Bu denklemde $\epsilon w_{hücre}$ ifadesi hacimsel debi, V ise elektrolit hacmini göstermektedir.

Hazırlanan model ile ilgili parametreler Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2. 1. Sayısal Parametreler

Parametre	Sembol	Değer
Hücre yüksekliği	$H_{hücre}$	0.035 m
Membran kalınlığı	L_m	203×10^{-6} m
Akım toplayıcı kalınlığı	Lat	0.06 m
Elektrotun elektriksel iletkenliği	σ_k	66.7 S/m
Akım toplayıcının elektriksek iletkenliği	σ_{at}	1000 S/m
Çalışma sıcaklığı	T	298 K
Akım yoğunluğu	I	40 mA/cm ²
Elektrolit debisi	Q	30 ml/min
Çıkış basıncı	$P_{\check{c}}$	100 kPa
Elektrolit rezervuar hacmi	V	60 mL
HSO ₄ çözülme hızı	kd	1×10^4
HSO ₄ çözülme derecesi	β	0.25 [140]
Dinamik viskozite (pozitif elektrolit)	μ_{poz}	0.005 Pa s [141]
Dinamik viskozite (negatif elektrolit)	μ_{neg}	0.0025 Pa s [141]
Dinamik viskozite (su)	μ_{H_2O}	10^{-3} Pa s [142]
Elektrolit yoğunluğu (pozitif)	ρ_{poz}	1350 kg/m [142]
Elektrolit yoğunluğu (negatif)	ρ_{neg}	1300 kg/m [141]
Su yoğunluğu	ρ_w	999 kg/m
Kozeny–Carman katsayısı	k_{CK}	4.28 [120]
Sabit asit konsantrasyonu	Z_f	-1
Membrandaki sabit yük konsantrasyonu	c_f	1999 mol/m
Pozitif reaksiyon için hız sabiti	$K_{0,poz}$	2.5×10^{-8} m/s

Negatif reaksiyon için hız sabiti	$K_{0,neg}$	$7 \times 10^{-8} \text{ m/s}$
Negatif reaksiyon için standart potansiyel	$E_{0,neg}$	-0.255 V [143]
Negatif reaksiyon için standart potansiyel	$E_{0,poz}$	1.004 V [143]
Katodik transfer katsayısı	α_+	0.55
Anodik transfer katsayısı	α_-	0.45
V^{2+} difüzyon katsayısı (25 °C)	DV2	$5.261 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$
V^{3+} difüzyon katsayısı (25 °C)	DV3	$1.933 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$
VO^{2+} difüzyon katsayısı (25 °C)	DV4	$4.095 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$
VO_2^+ difüzyon katsayısı (25 °C)	DV5	$3.538 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$
H^+ difüzyon katsayısı	DH	$9.312 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$
HSO_4 difüzyon katsayısı	DHSO ₄	$1.33 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ [145]
SO_4 difüzyon katsayısı	DSO ₄	$1.065 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$
V^{2+} başlangıç konsantrasyonu	c_{V2}^0	156 mol/m ³
V^{3+} başlangıç konsantrasyonu	c_{V3}^0	884 mol/m ³
V^{4+} başlangıç konsantrasyonu	c_{V4}^0	884 mol/m ³
V^{5+} başlangıç konsantrasyonu	c_{V5}^0	156 mol/m ³
H^+ başlangıç konsantrasyonu (negatif)	$c_{H^+}^0$	4447.5 mol/m ³
H^+ başlangıç konsantrasyonu (pozitif)	$c_{H^+}^0$	5097.5 mol/m ³
HSO_4^- başlangıç konsantrasyonu (negatif)	$c_{HSO_4}^0$	2668.5 mol/m ³
HSO_4^- başlangıç konsantrasyonu (pozitif)	$c_{HSO_4}^0$	3058.5 mol/m ³
Su başlangıç konsantrasyonu	$c_{H_2O}^0$	4200 mol/m ³
Membran hidrolik geçirgenlik	k_p	$1.58 \times 10^{-18} \text{ m}^2$ [142]
Membran elektrokinetik geçirgenlik	k_ϕ	$1.13 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ [146]
V^{2+} membran difüzyon katsayısı	D_2^m	$3.125 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$
V^{3+} membran difüzyon katsayısı	D_3^m	$5.93 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$
VO^{2+} membran difüzyon katsayısı	D_4^m	$5 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ [147]
VO_2^+ membran difüzyon katsayısı	D_5^m	$1.17 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$
H^+ membran difüzyon katsayısı	D_H^m	$3.35 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ [148]
HSO_4 membran difüzyon katsayısı	$D_{HSO_4}^m$	$4 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ [149]

Tablo 2. 2. Modele entegre edilen elektrot parametreleri

Elektrot	Kalınlık (Le)	Fiber çapı (μm)	Gözeneklilik (ϵ)	Dirençlilik (Ωm)	İletkenlik (σs)	Ref
KFD 2.5	2.5 mm	10.23	%90	0.03	33	[150]
GFD 2.5	2.5 mm	8.69	%94	0.005	200	[150]
GFD 4.6	4.6 mm	8.83	%94	0.005	200	[150]
GFA 6	6 mm	9.32	%95	0.012	83	[150]

Tablo 2. 3. Reaksiyon kaynak terimleri

Kaynak terim	Pozitif elektrot	Negatif elektrot
SVO^{2+}	j_{poz}/F	—
SVO_2^+	$-j_{poz}/F$	—
SV^{2+}	—	j_{neg}/F
SV^{3+}	—	$-j_{neg}/F$
SH^+	$-S_d$	$-2 \frac{j_{neg}}{F} - S_d$
SHSO_4^-	S_d	S_d

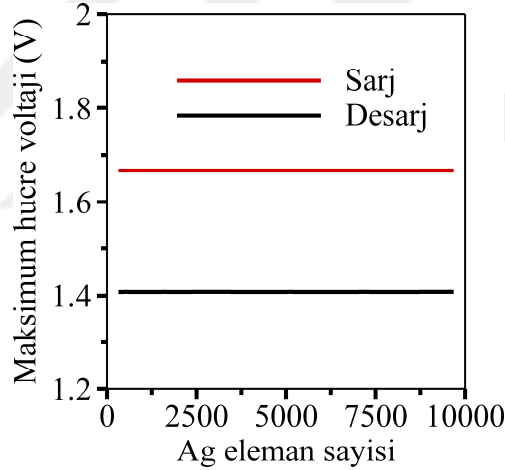
Tablo 2. 4. Türlerin ve yük korunumu denklemleri için kaynak terimler

Kaynak terim	Pozitif elektrot	Negatif elektrot
S_i	VO^{2+} aj_{poz}/F VO_2^+ $-aj_{poz}/F$ H^+ $-2aj_{poz}/F$	V^{2+} aj_{neg}/F V^{3+} $-aj_{neg}/F$ H^+ 0
S_ϕ	ϕ_s aj_{poz} ϕ_l $-aj_{poz}$	ϕ_s aj_{neg} ϕ_l $-aj_{neg}$

2.4. Model Ağ Yapısı

Önceki başlıklarda bahsedilen denklemler, sınır şartları ve model geometrisi Comsol 5.5 Multiphysics paket programı kullanılarak çözdürülmüş ve sayısal analizler gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan model kapsamında yük ve kütle transferi mekanizmaları

için “tertiary current distribution”, vanadyum elektrolitin momentum aktarımını yönetmek için “porous media and subsurface flow” modülleri kullanılmıştır. Modeller PARDISO metoduyla çözdürülmüş olup ağ yapısı olarak “mapped” model kullanılmıştır. Hazırlanan modelin ağ yapısından bağımsızlaştırılması için 320 ile 10000 arasında değişen eleman sayısı aralığında çözümler yapılmıştır. Ele alınan her bir eleman sayısı için şarj ve deşarj anında elde edilen maksimum gerilim değerleri Şekil 2.2’de gösterilmiştir. Bu şekilden görüldüğü üzere farklı eleman sayılarında gerilim değerlerinde kaydadeğer bir değişiklik olmadığı gözlemlenmiştir. Bu sonuç göz önüne alınarak zamandan kazanç sağlamak adına 320 eleman sayısı ile çözdürülen model, tüm sayısal model çalışmalarında kullanılmıştır.

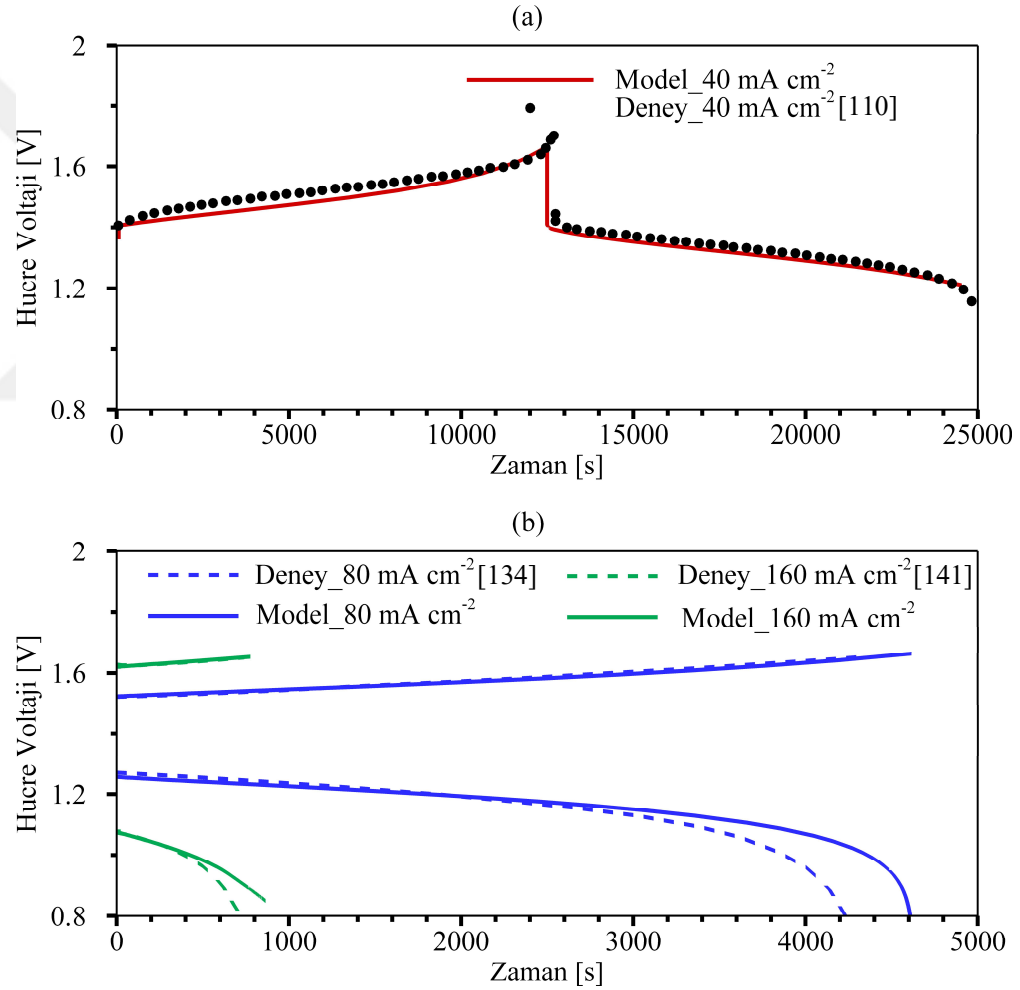


Şekil 2. 2. Eleman sayısına bağlı olarak maksimum gerilim değişimi [135]

2.5. Modelin Deneysel Verilerle Doğrulanması

Sayısal model çalışmalarının geçerli ve güvenli şekilde ilerletilmesi amacıyla model sonuçları deneysel veriler ile doğrulanır. Şekil 2.3’de görüldüğü üzere 40 mA/cm², 80 mA/cm² ve 160 mA/cm² olmak üzere 3 farklı akım yoğunluğundaki şarj ve deşarj süreçlerini içeren deneysel veriler, sayısal model sonuçlarıyla kıyaslanmıştır [111,142]. Şekil 2.3.a’da referans alınan 40 mA/cm²’daki deneysel sonuçların çalışma sıcaklığı 300 K ve debi 30 lt/dk’dır. Negatif elektrolit 1040 mol/m³ V³⁺ ve 3048 mol/m³ H₂SO₄ içerirken pozitif elektrolit 1040 mol/m³ V³⁺ ve 4000 mol/m³ H₂SO₄ içermektedir. Şekil 2.3.b’de referans alınan 80 mA/cm² ve 160 mA/cm² akım yoğunluğundaki deneysel veriler oda sıcaklığında 46 ml/dk debiyle yapılan çalışmalarla elde edilmiştir. Ayrıca

negatif elektrolit 1 M V^{3+} ve 3 M H_2SO_4 içerirken pozitif elektrolit 1 M VO^{2+} ve 3 M H_2SO_4 içermektedir. Akım yoğunluğunun 40 mA/cm^2 olduğu durumdaki deney sonuçları ve model sonuçları kıyaslandığında genel olarak uyumludur ve iki veri arasındaki hata oranı %1'den azdır. Akım yoğunluğunun 80 mA/cm^2 ve 160 mA/cm^2 olduğu durumlarda deşarj sürecinin sonlarına doğru deneysel ve sayısal veri arasında fark olduğu görülmektedir. Bu farkın sebebi deneysel çalışmalarda deşarj prosesinin sonlarına doğru oksijen ve hidrojen oluşumunun artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

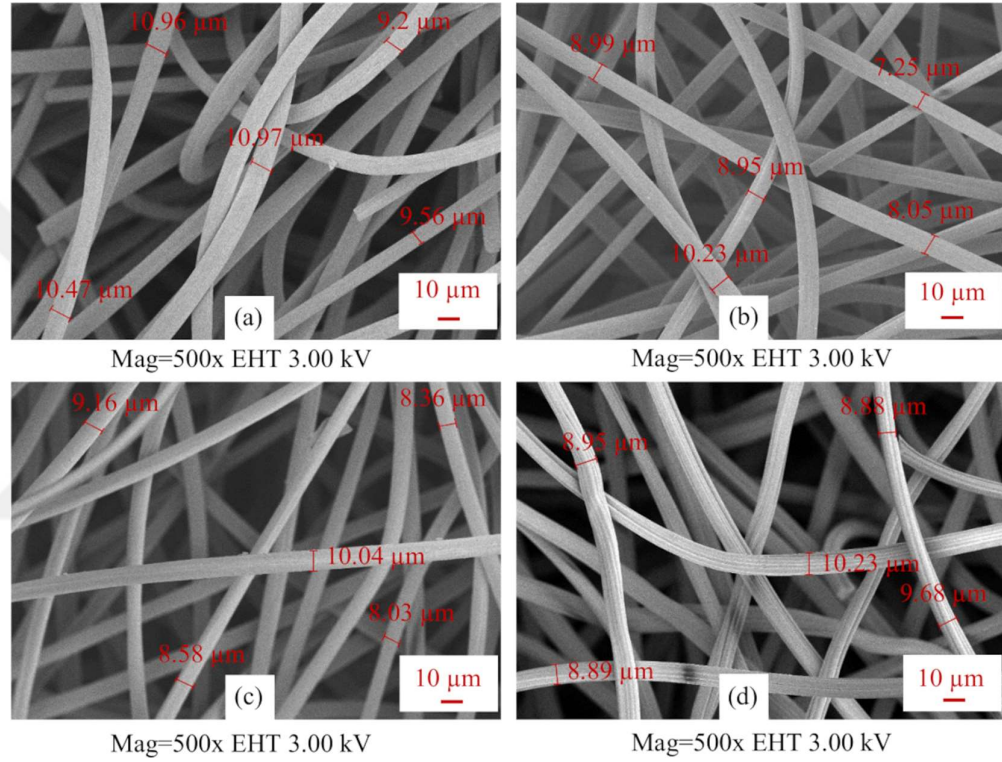


Şekil 2. 3. Model verilerinin deneysel verilerle kıyaslanması, (a) 40 mA/cm^2 akım yoğunluğu, (b) 80 mA/cm^2 ve 160 mA/cm^2 akım yoğunlukları [111,135,142]

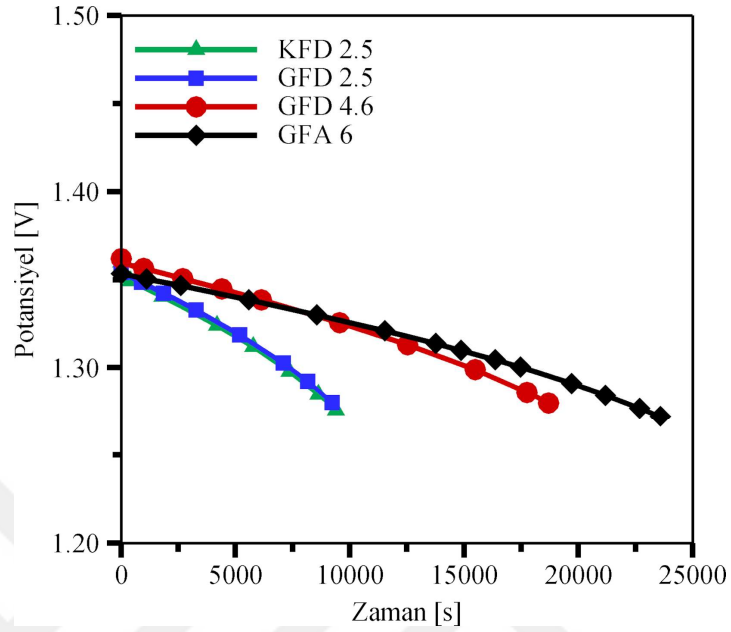
2.6. Sayısal Sonuçlar

Elektrotlar, farklı hammaddeden üretilmiş ve farklı kalınlıklarda olduklarından dolayı değişen fiber kalınlıkları, elektrottaki basınç dağılımı, konsantrasyon dağılımı gibi

parametreleri etkilemektedir. Gerçeğe daha yakın sonuçlar elde edebilmek için Şekil 2.4’de gösterildiği elektrotların SEM görüntüleri alınmıştır. Alınan ölçümlerin ortalaması KFD 2.5 için 10.23 μm , GFD 2.5 için 8.69 μm , GFD 4.6 için 8.83 μm ve GFA 6 için 9.32 μm olarak hesaplanmış ve bu fiber çapları sayısal modellere entegre edilmiştir.

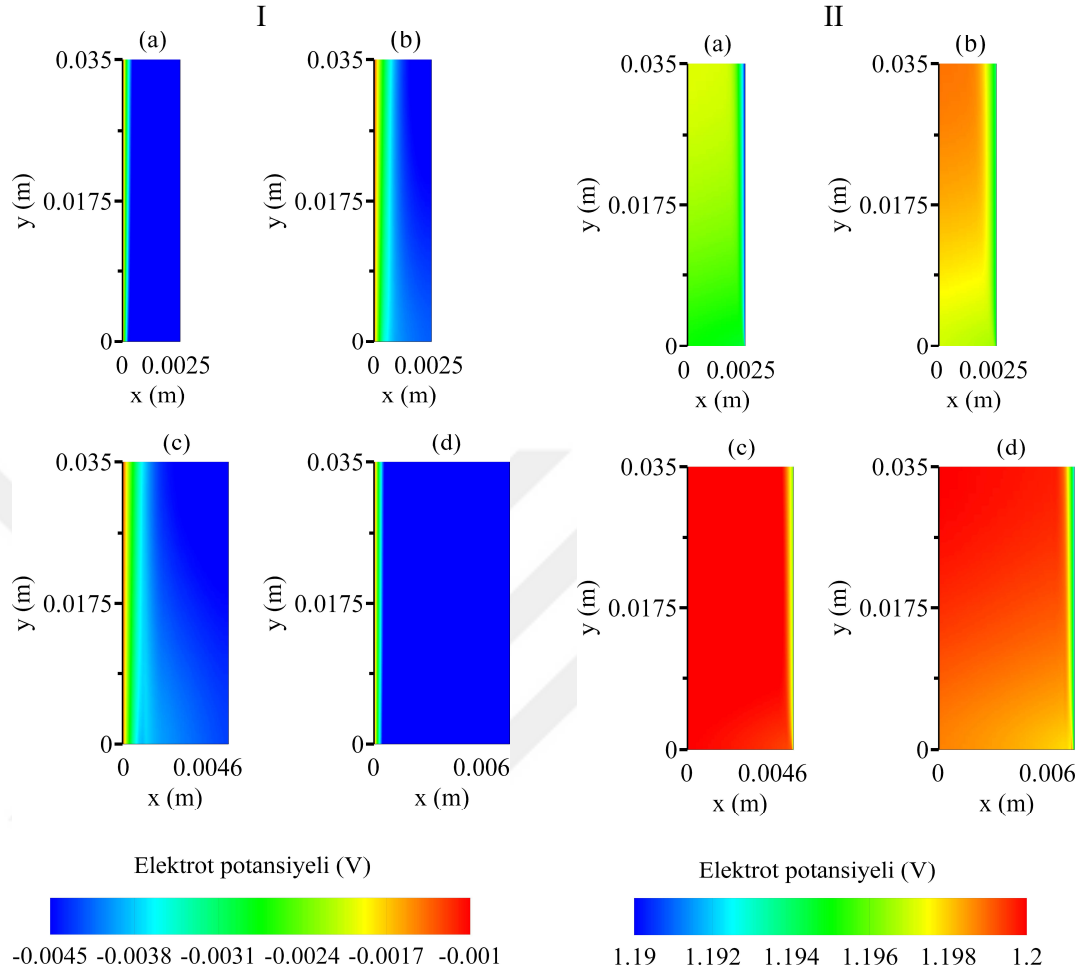


Şekil 2. 4. Farklı ticari elektrotların fiber yapılarının SEM görüntüleri; (a) KFD 2.5, (b) GFD 2.5, (c) GFD 4.6, (d) GFA 6, Büyütme oranı=500x [135].



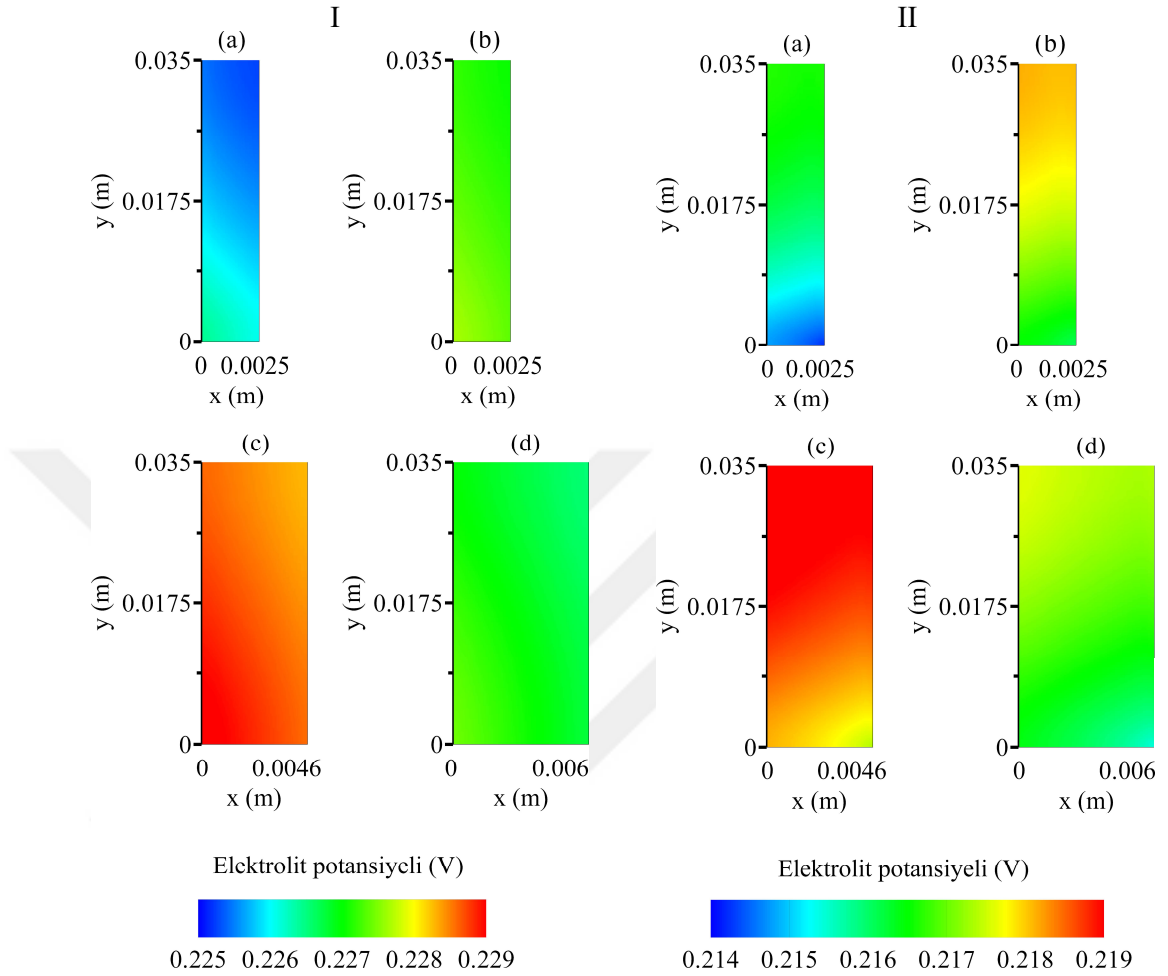
Şekil 2. 5. Farklı elektrotlar için zamanla potansiyel değişimi (40 mA/cm²) [135]

Şekil 2.5’de dört farklı elektrotun deşarj kapasitelerinin zamana bağlı değişimi gösterilmiştir. Buna göre GFD 4.6 ve GFA 6 elektrotların deşarj kapasitelerinin, KFD 2.5 ve GFD 2.5 elektrotların deşarj kapasitelerinden yüksek olduğu görülmektedir. GFD 4.6 ve GFA 6 elektrotların kalınlıklarının yüksek olması, ohmik polarizasyonun artışına sebep olsa da konsantrasyon ve diğer polarizasyonların daha iyi yönetilmesini sağlamıştır. KFD 2.5 elektrot ise elektriksel iletkenliği düşük olduğundan düşük elektrokimyasal aktiviteye sahiptir [151]. Bu sebeple en düşük deşarj kapasitesi KFD 2.5 elektrotta görülmüştür. GFD 2.5 elektrot ise KFD 2.5 ile aynı kalınlığa sahip olmasına rağmen daha yüksek gözeneklilik ve elektriksel iletkenliğe sahip olması sayesinde daha yüksek deşarj kapasine sahiptir. Ayrıca gözenekliliğin yüksek olması, daha iyi kütle transferi gerçekleşmesini sağlamıştır [152].



Şekil 2. 6. 40 mA/cm² için elektrotların kalınlıkları boyunca elektrot potansiyel dağılımları I: Negatif elektrot, II: Pozitif elektrot; (a) KFD 2.5, (b) GFD 2.5; (c) GFD 4.6; (d) GFA 6 [135]

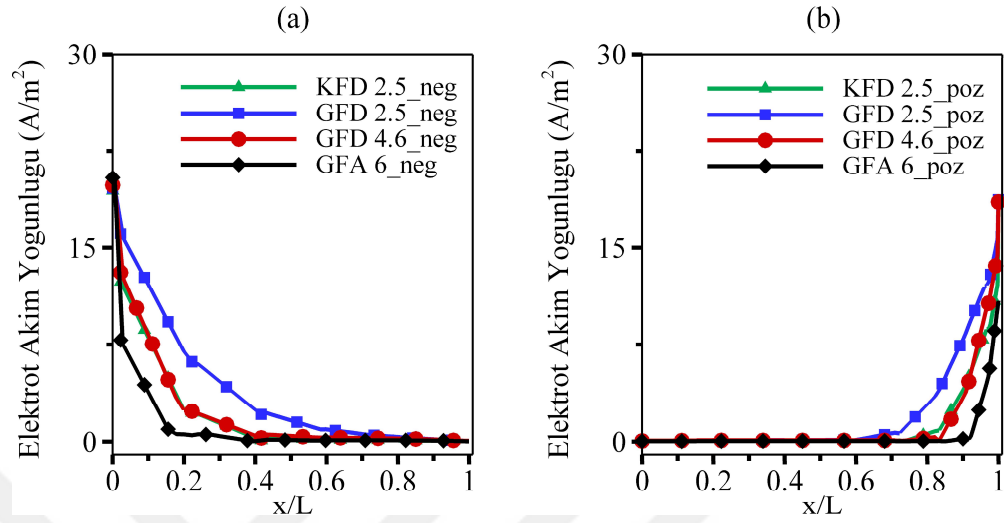
Şekil 2.6'da pozitif ve negatif elektrotlar için ayrı ayrı potansiyel dağılımları gösterilmiştir. Pozitif (I) ve negatif (II) elektrotlardaki potansiyel dağılımlarından anlaşılacağı üzere GFD 4.6 elektrotta en yüksek, KFD 2.5'te en düşük değerlerde dağılım gerçekleşmiştir. Artan kalınlık, elektriksel iletkenlik ve gözeneklilik özellikleri elektrokimyasal aktiviteyi artırmış, bu sayede GFD 4.6 elektrotta daha fazla reaksiyon gerçekleşerek elektrotun kalınlığı boyunca elektrot potansiyel değişimi etkilenmiştir. Pozitif ve negatif elektrot potansiyelleri arasındaki fark ne kadar yüksekse, elektrotun reaksiyon potansiyeli de o kadar yüksek olacaktır. GFD 4.6 için bu fark 1.20444 V iken, KFD 2.5 için 1.19832 V değerindedir.



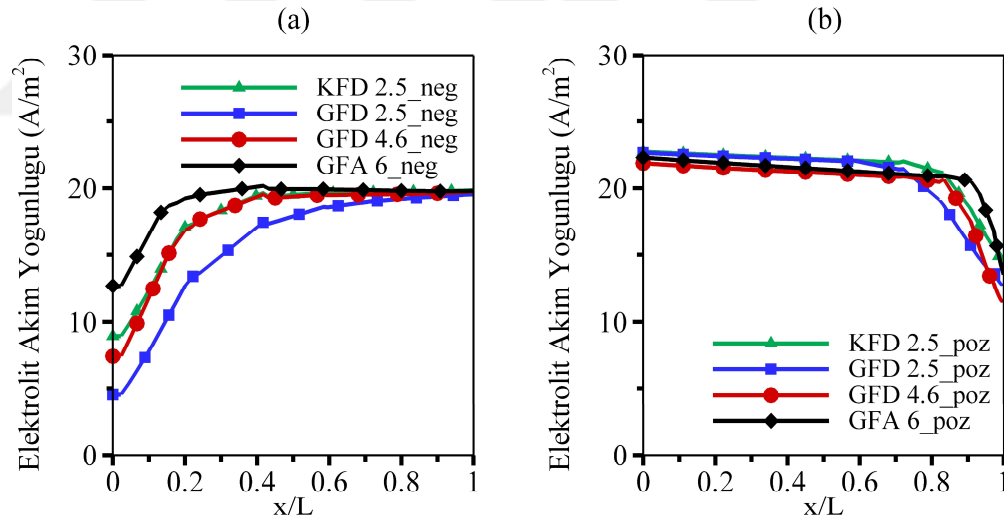
Şekil 2. 7. 40 mA/cm² için elektrot kalınlığı boyunca elektrolit potansiyel dağılımları I: Negatif elektrot, II: Pozitif elektrot; (a) KFD 2.5, (b) GFD 2.5; (c) GFD 4.6; (d) GFA 6 [135]

Şekil 2.7’de dört farklı elektrotun pozitif ve negatif yarı hücredeki elektrolit potansiyeli dağılımları gösterilmiştir. En yüksek elektrolit potansiyeli değerleri pozitif elektrotta 0.219 V, negatif elektrotta 0.229 V olmak üzere GFD 4.6 elektrottan elde edilmiştir.

Dört farklı elektrotun akım yoğunluklarının düzlem normalindeki değişimleri Şekil 2.8’de gösterilmiştir. Tüm elektrotlarda, akım toplayıcı plakaların daha yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olmasından dolayı akım yoğunluğu membran-elektrot arayüzeyinden akım toplayıcı plaka-elektrot arayüzeyine doğru artmıştır.

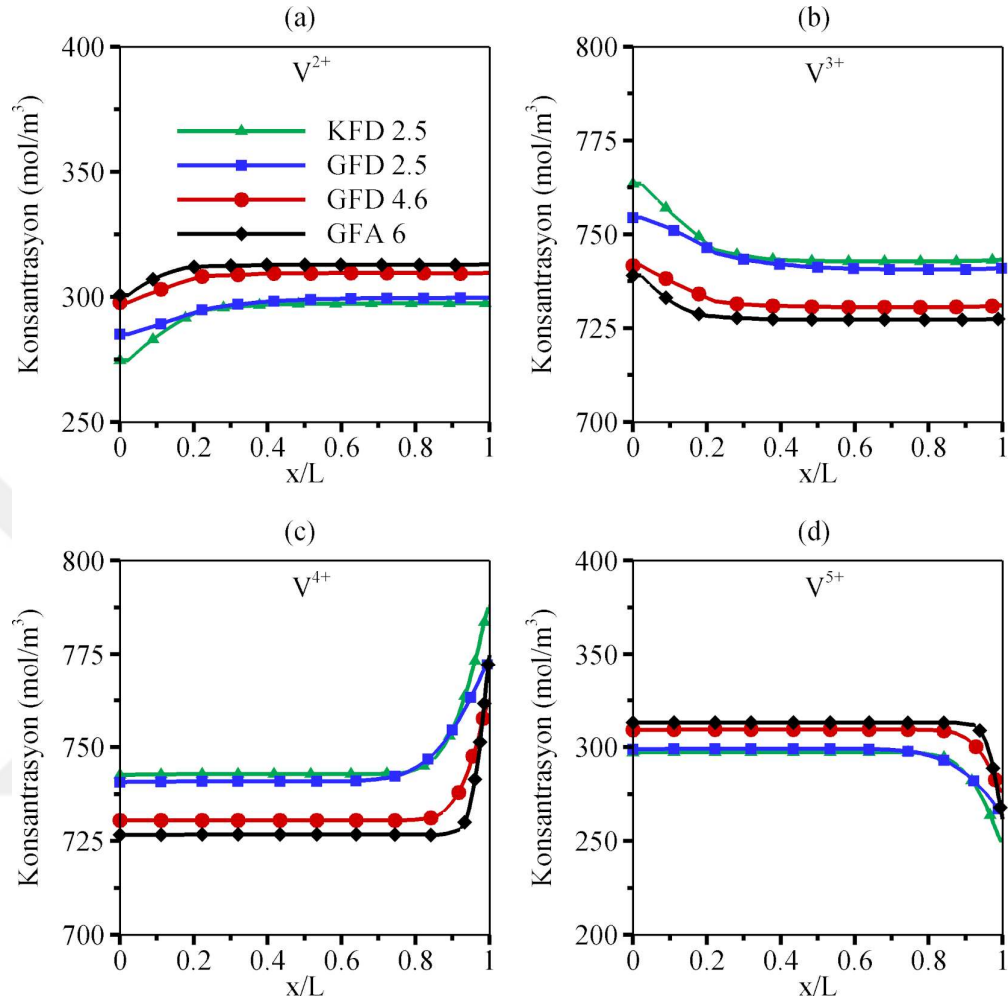


Şekil 2. 8. 40 mA/cm² için elektrotların kalınlıkları boyunca elektrot akım yoğunluğu değişimi (a) Pozitif elektrot, (b) Negatif elektrot [135]



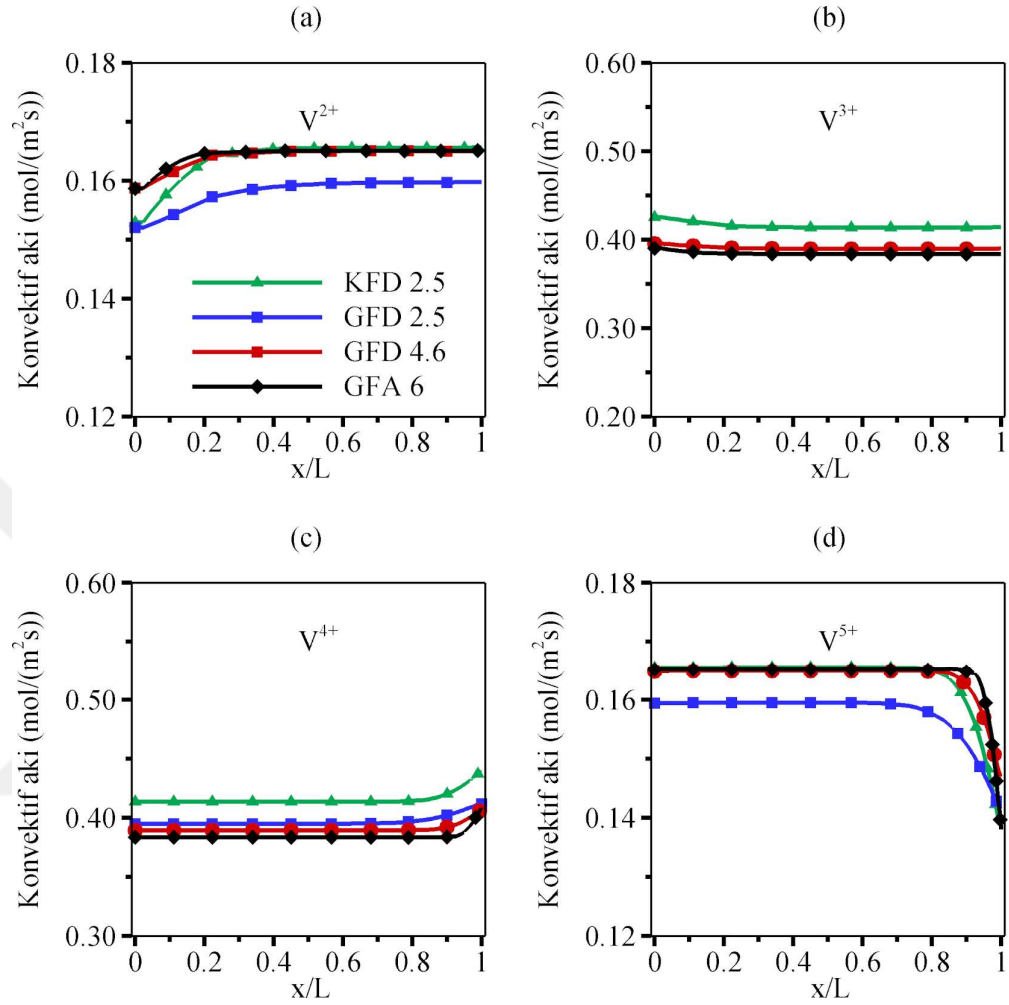
Şekil 2. 9. 40 mA/cm² için elektrotların kalınlıkları boyunca elektrolit akım yoğunluğu değişimi (a) Pozitif elektrot, (b) Negatif elektrot [135]

Şekil 2.9’da dört farklı elektrotun anot ve katot elektrotlarında meydana gelen elektrolit akım yoğunlukları gösterilmektedir. Elektrot/akım toplayıcı arayüzeyinden membran/elektrot arayüzeyi yönünde x/L değeri 0.5 olana kadar akım yoğunluğu artmış daha sonra x/L oranı 0.5’den sonra yaklaşık olarak sabit kalmıştır.



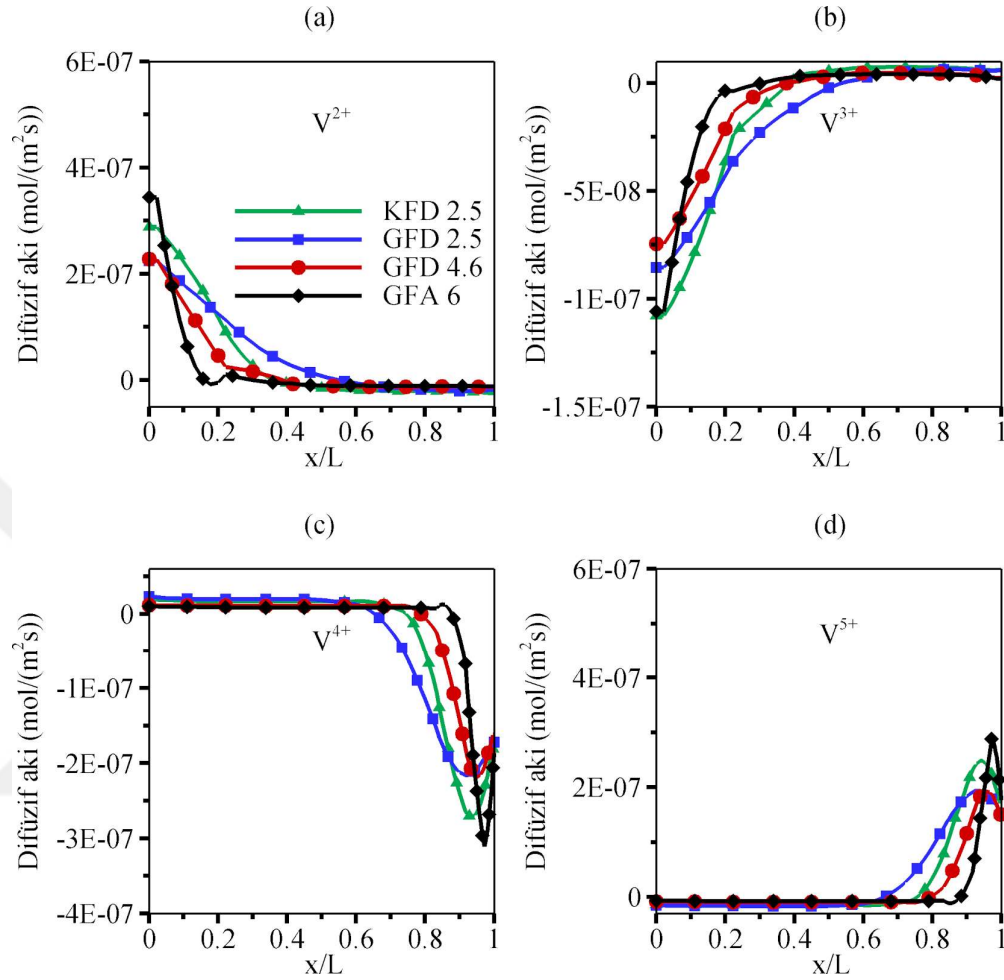
Şekil 2. 10. 40 mA/cm² için elektrotların kalınlıkları boyunca vanadyum türlerinin konsantrasyon değişimleri (a) V²⁺, (b) V³⁺, (c) V⁴⁺, (d) V⁵⁺ [135]

Şekil 2.10'da farklı elektrotlardaki vanadyum türlerinin değişimi düzlem normali ekseninde gösterilmektedir. x/L oranı 0-0.4 aralığında iken tüm elektrotlarda konsantrasyon artmıştır. x/L 0.4 oranını geçtikten sonra GFD 2.5 ve KFD 2.5 türlerinin V²⁺ ve V⁵⁺ türlerinin konsantrasyonu yaklaşık 300 mol/m³ iken GFD 4.6 ve GFA 6 türlerinin konsantrasyon 310 mol/m³'de sabit kalmıştır. Ancak V²⁺ türü için x/L oranı 0-0.4 aralığında, V⁵⁺ türü için ise 0.6-1 aralığında konsantrasyonda keskin bir düşüş gözlemlenmiştir. V³⁺ türünün konsantrasyon değerleri dört elektrot için x/L > 0.3 olduğu bölgeden itibaren sabit kalmıştır. V⁴⁺ türünün konsantrasyonu ise membran elektrot arayüzeyine ilerledikçe artmıştır. Ancak 0 < x/L < 0.7 aralığında sabit kalmıştır. Sonrasında keskin biçimde yükselmiştir.



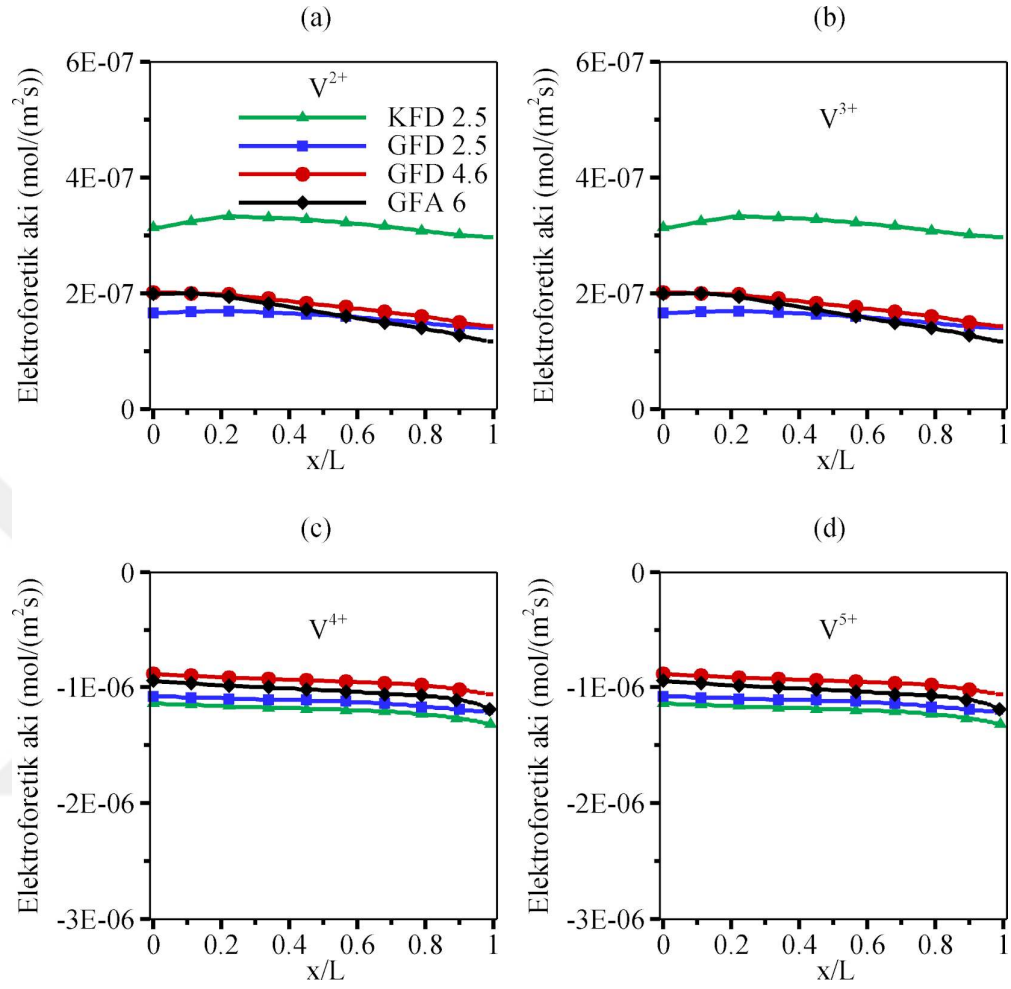
Şekil 2. 11. 40 mA/cm² için konvektif akının elektrot kalınlığı boyunca değişimi (a) V^{2+} , (b) V^{3+} , (c) V^{4+} , (d) V^{5+} [135]

Şekil 2.11’de farklı ticari elektrotlar için konvektif akının elektrot kalınlığı boyunca değişimleri gösterilmektedir. Konvektif akı u hız değeri ile ilişkilidir. Hız ise fiber çapı ve gözeneklilikle ilişkilidir. Deşarj oranının daha uzun olmasından dolayı GFA 6 elektrotta V^{2+} ve V^{5+} türleri için en yüksek konvektif akı değerleri oluşmuştur. Türlerin konsantrasyonunun daha yüksek olmasından dolayı V^{3+} ve V^{4+} türlerinin konvektif akı değerleri V^{2+} ve V^{5+} türlerinin konvektif akı değerlerinden yüksektir. Ayrıca KFD 2.5 elektrotun V^{3+} ve V^{4+} konvektif akı değerleri diğer vanadyum türlerinden daha yüksektir.



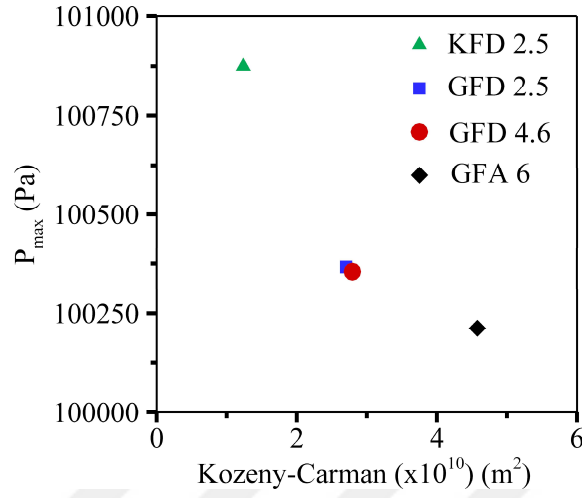
Şekil 2. 12. 40 mA/cm² için difüzyon akının elektrot kalınlığı boyunca değişimi (a) V²⁺, (b) V³⁺, (c) V⁴⁺, (d) V⁵⁺ [135]

Şekil 2.12’de difüzyon akı değerinin elektrotların düzlem normalindeki değişimi gösterilmektedir. Difüzyon akı değeri birim alandan birim zamanda difüzyon kuvvetleri etkisiyle akan mol miktarıdır. Bu sebeple tüm vanadyum türlerinde kalınlık etkisiyle GFA 6’da daha yüksek difüzyon akı değerleri görülmüştür. V³⁺ türünün difüzyon katsayısı daha düşük olduğundan, difüzyon akı değerleri diğer vanadyum türlerine göre daha düşüktür.



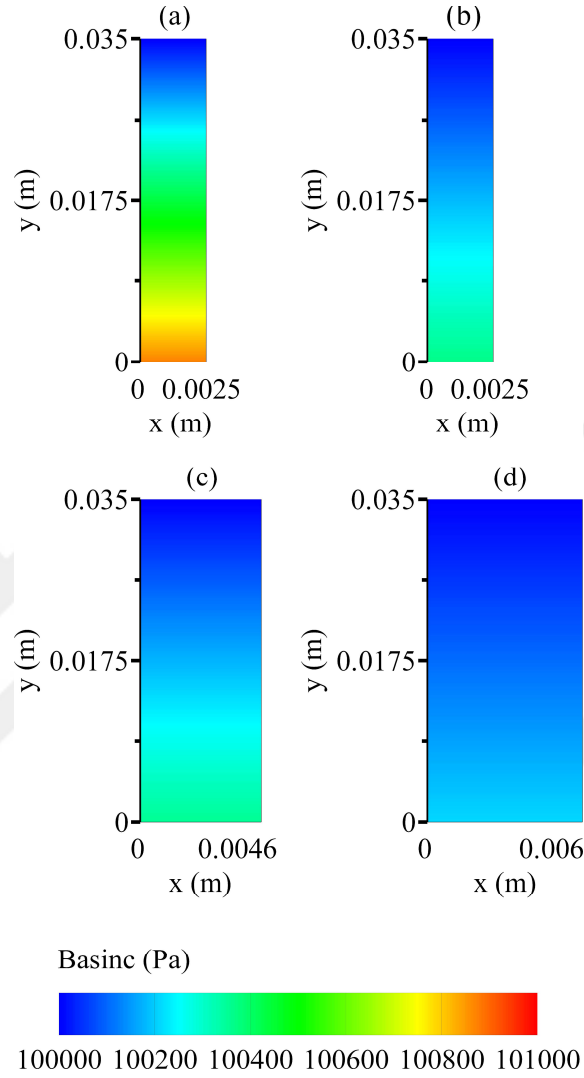
Şekil 2. 13. 40 mA/cm² için elektroforetik akının elektrot kalınlığı boyunca değişimi (a) V^{2+} , (b) V^{3+} , (c) V^{4+} , (d) V^{5+} [135]

Şekil 2.13’de dört farklı ticari elektrotun düzlem normalindeki elektroforetik akı değişimleri gösterilmektedir. Tüm vanadyum türleri için en yüksek elektroforetik akı, KFD 2.5 elektrotta meydana gelmiştir. Bunun sebebi, KFD 2.5 elektrotta aşırıgerilimlerin daha yüksek olmasının bu akı değerini yükseltmesidir.



Şekil 2. 14. Kozeny-Carman katsayısına göre elektrotlardaki maksimum basınç değerleri [135]

Şekil 2.14’de, kullanılan elektrotların Kozeny-Carman katsayısına karşılık maksimum basınç değerleri gösterilmektedir. Kozeny-Carman katsayısının hesabında fiber çapı belirlenmiş, teknik bilgi dökümanında belirtilen özelliklere göre hesaplamalar yapılmıştır. Maksimum basınç değeri ise bir sonraki şekilde dağılımı gösterilen basınç grafiklerinden elde edilmiştir. Kozeny-Carman katsayısı fiber çapı ve gözenekliliğe bağlıdır. Kozeny-Carman katsayısı arttıkça maksimum basınç değeri düşmüştür.



Şekil 2. 15. 40 mA/cm² için farklı elektrotlarda elektrot kalınlığı boyunca basınç dağılımı; (a) KFD 2.5, (b) GFD 2.5, (c) GFD 4.6, (d) GFA 6 [135]

Şekil 2.15’de dört farklı elektrotta meydana gelen basınç dağılımları gösterilmektedir. Buna göre en yüksek basınç değerleri KFD 2.5 elektrotta gözlemlenirken en düşük basınç değerleri GFA 6 elektrotta gözlemlenmiştir. Dolayısıyla, elektrot kalınlığı, gözeneklilik gibi fiziksel parametrelerin basınç dağılımını doğrudan etkilediği görülmektedir.

3. BÖLÜM

TERMAL UYGULAMANIN ELEKTROT ÜZERİNDEKİ ETKİLERİ

Elektrotların fonksiyonel gruplarının ve elektrokimyasal olarak aktif yüzey alanlarının artırılması için termal uygulama yapılmaktadır. Bir önceki bölümde en çok tercih edilen karbon kumaş ve grafit kumaş elektrotlar sayısal olarak kıyaslanmıştır. Bu kıyaslama sonucunda en iyi performansa sahip olduğu belirlenen Sigracell GFD 4.6 elektrota farklı sıcaklıklarda ve sürelerde termal uygulama yapılmıştır. Ticari elektrot (TE) ve termal uygulama yapılan elektrotun (TUYE) elektriksel iletkenlikleri, fiber çapları ve gözeneklilik değerleri deneysel olarak ölçülmüş ve belirlenmiştir. Belirlenen parametreler deneysel verilerle doğrulanmış modele entegre edilerek her iki elektrot performans, yük ve kütle transferi açısından karşılaştırılmıştır.

3.1. Elektrot Parametrelerinin Ölçümü

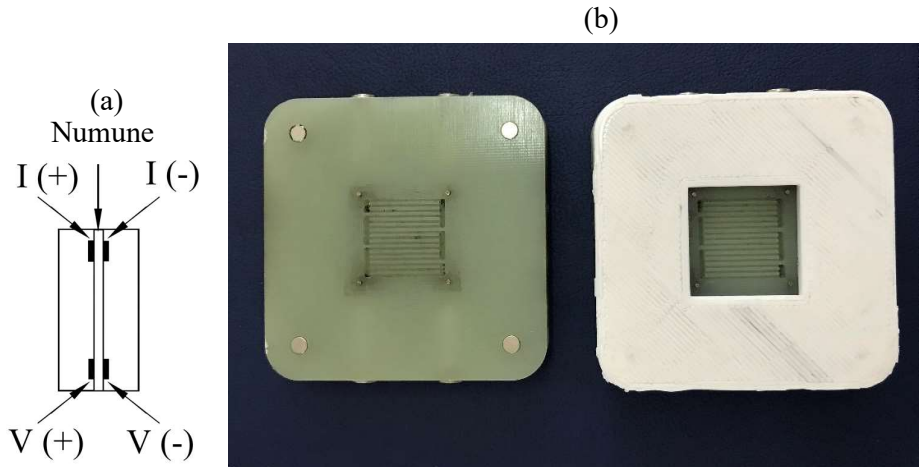
VRAB’da kullanılan kumaş elektrotları iyileştirmek için termal uygulama yapıldığında elektrotun fiber çapı, elektriksel iletkenliği ve gözeneklilik gibi parametreleri etkilenmektedir. Termal uygulama işlemi için GFD 4.6 elektrottan alınan numuneler 3x3 cm² boyutunda hazırlanmıştır. Isıtma debisi 5 °C/dk olacak şekilde kül fırınında 200 °C, 400 °C ve 600 °C sıcaklıklara ısıtılmış, termal uygulama süreleri (1, 3, 6, 9 ve 12 saat) tamamlandıktan sonra doğal soğumaya bırakılmıştır. Termal uygulamadan etkilenen elektrot parametrelerinin, bataryanın yük ve kütle transferi üzerine etkilerini incelemek için fiber çapı, gözeneklilik ve iletkenliklerin ölçülmesine ihtiyaç duyulmuştur.

Elektrotların fiber çaplarının ölçülmesinde SEM analizi kullanılmıştır. Elektrotun farklı bölgelerinden görüntüler alınarak fiber çapları ölçülmüş, ortalama değerleri hesaplanarak

farklı sıcaklıklarda ve sürelerde termal uygulama yapılan elektrotların fiber çapları belirlenmiştir.

Termal uygulama yapılan elektrotun gözenekliliğinin ölçülmesi için civalı porozimetri cihazı kullanılmıştır. Civanın reaktif ve ıslatıcı olmama özelliği sayesinde yeterli basınç uygulanması sonucu gözeneklere girebilmesi üzerine kurulu bir çalışma prensibi vardır. Uygulanan basınca karşı hücrede azalan cıva miktarını, hücre uçları arasındaki kapasitans değişiminden tayin etmektedir.

Düzlem normalindeki dirençlerin ölçümü ve iletkenlik hesaplamaları için Şekil 3.1’de gösterilen direnç ölçüm hücresi, sabit kalınlığa sahip (4mm) sıkıştırma kalıbı, pnömatrik sıkıştırılmalı test ünitesi, kompresör ve potansiyostattan oluşan bir sistem kullanılmıştır. Numuneler 3x3 cm² boyutlarında kesilerek hazırlanmış sabit kalınlığa sıkıştırmak için kalıbın içine yerleştirilmiştir. Sonrasında direnç ölçüm hücresi içine yerleştirilip 2 bar basınçta sıkıştırılmıştır. Devamında farklı sıcaklık ve sürelerde termal uygulama yapılan numunelerin dört noktali direnç ölçüm metoduna göre düzlem normalinde direnç ölçümleri yapılmıştır. Bu metotta karşılıklı iki proptan akım (A) uygulanıp toplanırken, diğer iki prob ile gerilim (V) ölçümü yapılmaktadır. Denklem 3.1’de verilen Ohm Kanunu’na göre direnç değerleri elde edilmektedir.



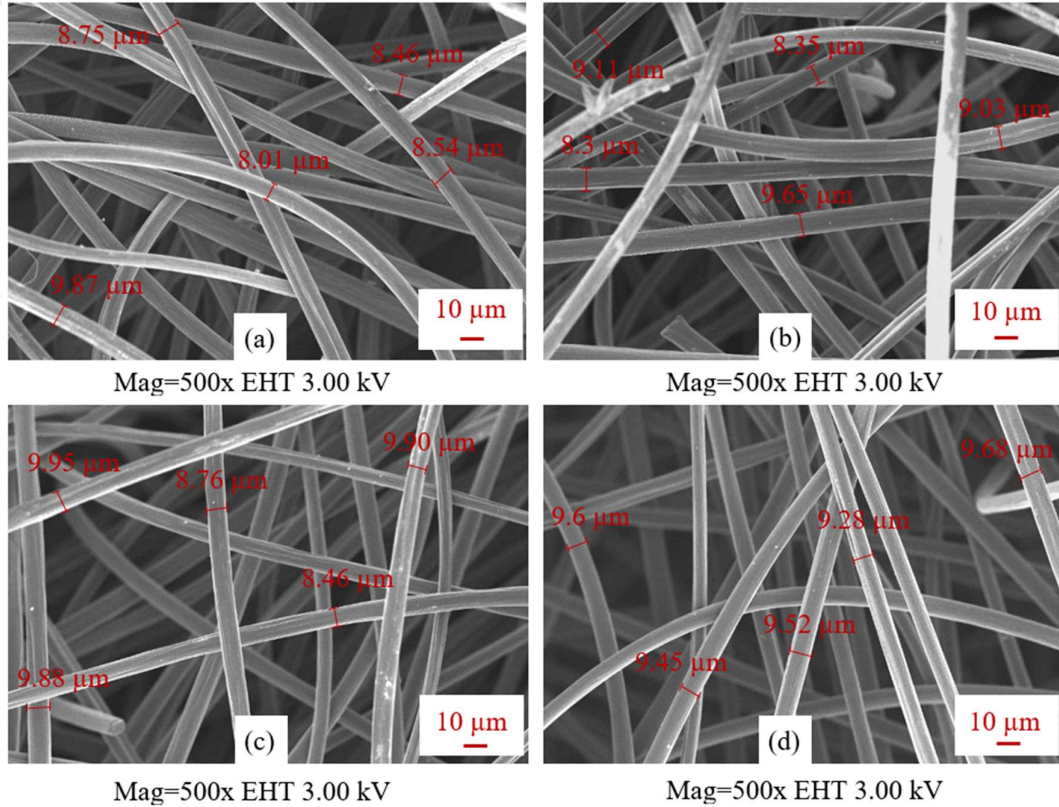
Şekil 3. 1. Elektriksel direnç ölçüm hücresi tasarımı, (a) Dört noktali ölçüm metoduna göre propların yerleşimi, (b) Direnç ölçüm hücresi

$$V = I \cdot R \quad (3.1)$$

Ölçülen direnç değerleri Denklem 3.2’de yerine yazılarak iletkenlik hesaplamaları yapılmıştır.

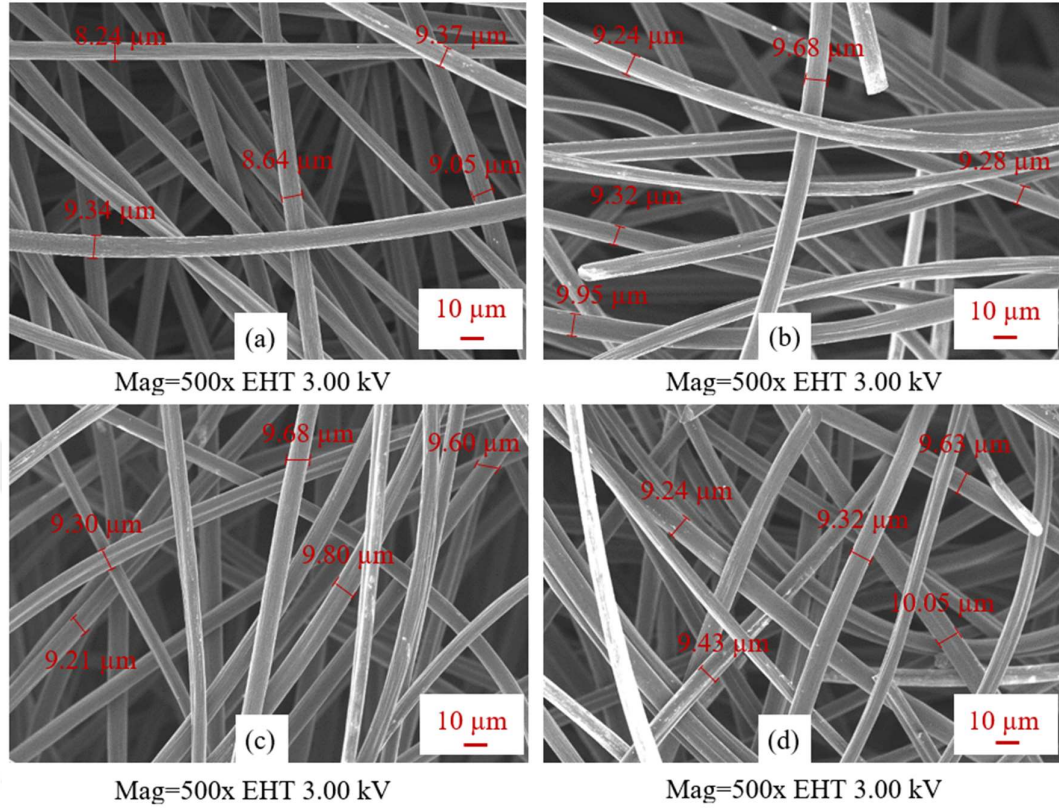
$$\sigma = \frac{1}{RA} \quad (3.2)$$

Bu denklemde σ elektriksel iletkenliği, A elektron akışının gerçekleştiği yöndeki kesit yüzey alanını, 1 elektron akışının gerçekleştiği yüzeye dik mesafeyi yani elektrot kalınlığını, R ise direnç değerini ifade eder.



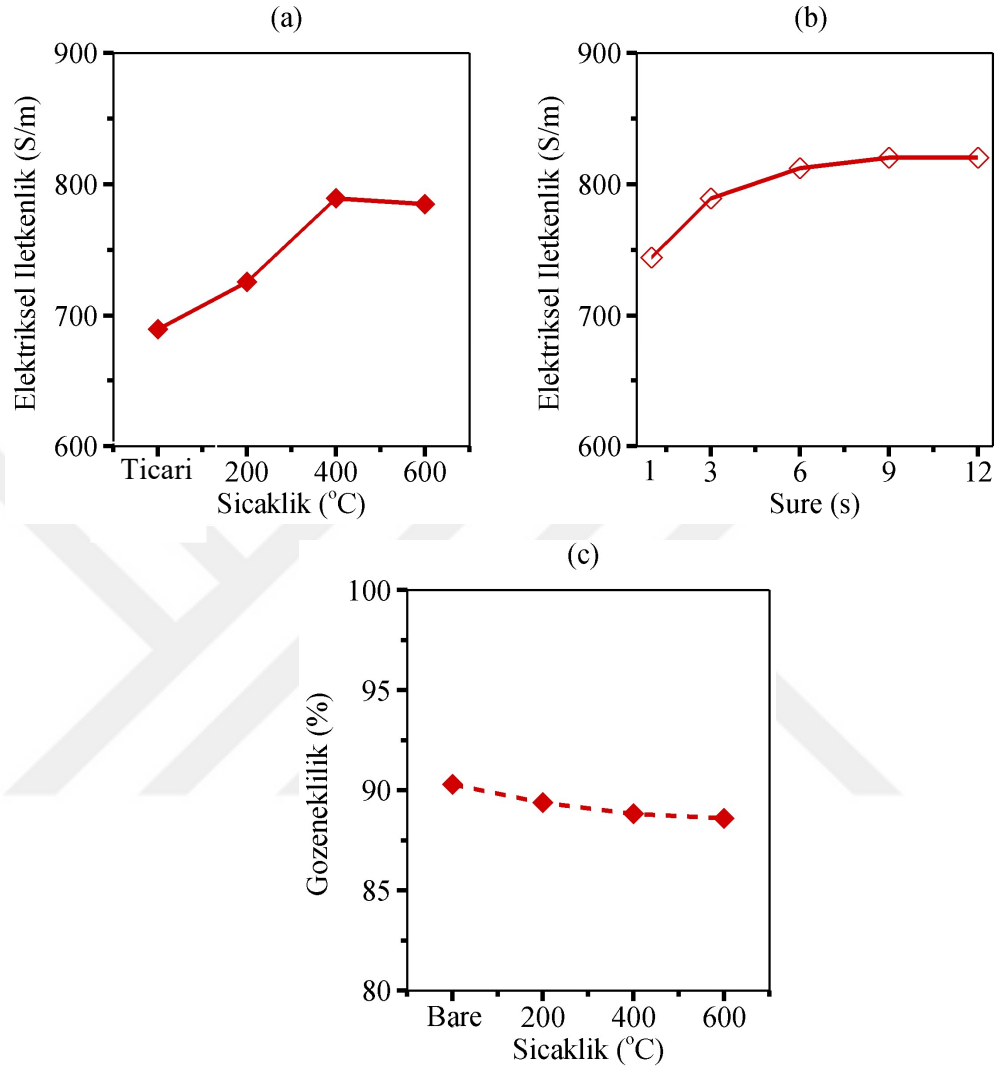
Şekil 3. 2. Ticari elektrot ve farklı sıcaklıklarda 3 saat termal uygulama yapılan elektrotların fiber yapılarının SEM görüntüleri; (a) Ticari elektrot, (b) 200 °C, (c) 400 °C, (d) 600 °C

Şekil 3.2’de görüldüğü üzere farklı sıcaklıklarda TUYE’lerin fiber çapları 5 farklı bölgeden ölçülmüş ve ortalamaları modellemede kullanılmıştır. Buna göre ticari halin fiber çapı 8.726 µm, 200 °C için 8.888 µm, 400 °C için 9.39 µm ve 600 °C için 9.506 µm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3. 3. Sabit sıcaklıkta farklı sürelerde termal uygulama yapılan elektrotların fiber yapılarının SEM görüntüleri; (a) 1 saat, (b) 6 saat, (c) 9 saat, (d) 12 saat

Şekil 3.3’de ise sabit sıcaklıkta (400 °C) farklı sürelerde termal uygulama yapılan elektrotların fiber çapları hesaplanmıştır. Termal uygulama süresiyle ilişkili olarak sırasıyla 1 saatlik uygulama sonucunda 8.928 µm, 6 saatlik uygulama sonucunda 9.494 µm, 9 saatlik uygulama sonucunda 9.518 µm ve 12 saatlik uygulama sonucunda 9.534 µm fiber çapları elde edilmiştir. Buradan da anlaşılabileceği üzere termal uygulama süresi arttıkça fiber çapı 6 saate kadar artarken 9 ve 12 saatlerde kaydadeğer şekilde değişmemiştir.



Şekil 3. 4. Farklı süre ve sıcaklıklarda termal uygulama yapılan elektrotların özelliklerinin değişimi; (a) Elektriksel iletkenliğin termal uygulama sıcaklığı ile değişimi, (b) Elektriksel iletkenliğin termal uygulama süresi ile değişimi, (c) Gözenekliliğin termal uygulama sıcaklığı ile değişimi

Şekil 3.4'de elektriksel iletkenliğin termal uygulama sıcaklığı ile değişimi, termal uygulama süresi ile değişimi ve gözenekliliğin termal uygulama sıcaklığıyla değişimi gösterilmektedir. Şekil 3.4.a'da farklı sıcaklıklarda (200 °C, 400 °C ve 600 °C) 3 saat süreyle termal uygulama yapılan elektrot numunelerinin elektriksel iletkenliğin 400 °C'ye kadar arttığı ve 600 °C'de değişmediği gözlemlenmiştir. Dolayısıyla termal uygulama sıcaklığı için optimum değerin 400 °C olduğu ortaya belirlenmiştir. Şekil 3.4.b'de ise sabit termal uygulama sıcaklığında (400 °C) farklı sürelerde termal uygulama yapılan numunelerin elektriksel iletkenlik değişimi verilmiştir. Grafikten de anlaşılabacağı

üzere termal uygulama süresi 1 saatten 6 saate artarken artmıştır. Ancak 6 saat ile 12 saat arasında elektriksel iletkenlikler bakımından kaydadeğer bir değişim görülmemiştir. Bu sebeple uygun termal uygulama süresi 6 saat olarak belirlenmiştir. Şekil 3.4.c’de ise termal uygulama sıcaklığının gözenekliliğe etkileri verilmiştir. Termal uygulama sıcaklığı arttıkça fiber çaplarının artmasından dolayı gözenekliliğin az da olsa düştüğü gözlemlenmiştir.

Yapılan deneysel çalışmalar neticesinde sayısal modele entegre edilecek elektrot parametreleri belirlenmiş ve bu parametreler Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3. 1. Deneysel olarak elde edilmiş elektrot parametreleri

Elektrot	Elektriksel iletkenlik (S/m)	Fiber çapı (μm)	Gözeneklilik (%)
Ticari hal	689.5763923	8.726	90.2879
400 °C 6saat	812.236185	9.494	88.19

3.2. Model Geometrisi ve Varsayımları

Bölüm 2’de Şekil 2.1’de verilen pozitif ve negatif yarıhücrede bulunan iki adet gözenekli elektrot, membran ve akım toplayıcı plakalardan oluşan model kullanılmıştır. Yük, momentum ve türlerin korunumu denklemleri kullanılarak hazırlanan model ile yapılan termal uygulamanın etkileri sayısal olarak modellenmiştir. Bölüm 2’deki modelden farklı olarak model sürekli rejim şartları için çözdürülmüştür. Bu modelde zamanla meydana gelen değişimlerden ziyade termal uygulamanın etkisine odaklanılmıştır. Tüm değişim ve dağılım grafikleri deşarj prosesinin %50 olduğu durum için sunulmuş olup modelin karmaşıklığını azaltmak için Bölüm 2’de verilen varsayımların yanı sıra aşağıdaki varsayımlar yapılmıştır.

- Membran boyunca suyun sürüklenmediği varsayılmıştır.
- Tür korunum denklemini tanımlamak için seyreltik çözelti kabulü yapılmıştır.

Bu çalışmada şarj ve deşarj durumları konsantrasyon değerlerine bağlanmıştır.

$$SOC = \frac{c_{V^5}}{c_{V^5} + c_{V^4}} \quad (3.3)$$

$$SOC = \frac{c_{V^2}}{c_{V^2} + c_{V^3}} \quad (3.4)$$

$C_{v^2}, C_{v^3}, C_{v^4}, C_{v^5}$ ifadeleri sırasıyla $VO_2^+, VO^{2+}, V^{3+}, V^{2+}$ türlerini temsil etmektedir.

3.3.Model Denklemleri

3.3.1. Gözenekli Elektrotlar için Korunum Denklemleri

Su, sülfürik asit ve vanadyum türlerinden oluşan elektrolit negatif ve pozitif elektrotlarda kullanılmaktadır. Bu türler için ($V^{2+}, V^{3+}, V^{4+}, V^{5+}, H^+, HSO_4^-, SO_4^{2-}$) kütle korunum denklemleri aşağıdaki denklemle hesaplanmaktadır.

Elektrolit çözeltisinin hızı ($\vec{v}$) süreklilik ve Darcy kanunu kullanılarak tanımlanır.

$$\nabla \vec{v} = 0 \quad (3.5)$$

$$\vec{v} = -\frac{K}{\mu} \nabla P \quad (3.6)$$

Bu denklemde $\vec{v}$ hız vektörünü, P akışkan basıncını, μ dinamik viskoziteyi, K ise geçirgenliği gösterir ve Denklem 3.7 ile hesaplanır [153].

$$K = \frac{d_f^2 \varepsilon^2}{16 k_{ck} (1 - \varepsilon)^2} \quad (3.7)$$

Bu ifadede d_f fiber çapını, ε gözenekliliği, k_{ck} Carman-Kozeny sabitini gösterir.

Vanadyum türlerinin tek hücreli batarya hücresinde transferi aşağıdaki çözülmüş türler yaklaşımıyla yazılmış korunum denklemiyle aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$\vec{v} \nabla c_i - D_i^{eff} \nabla^2 c_i = S_i \quad (3.8)$$

Bu denklemde c_i türlerin konsantrasyonu (VO_2^+, VO^{2+}, V^{3+} ve V^{2+}), S_i Tablo 3.2’de verilen kaynak terimleri, D_i^{eff} elektrotun efektif difüzyon katsayısı anlamına gelir.

$$D_i^{eff} = \varepsilon^{3/2} D_i \quad (3.9)$$

Katı bileşenlerde ve membranda yük transferi Denklem 3.10'da verilen korunum denklemleriyle hesaplanır.

$$\nabla \vec{l}_k = -\nabla \nabla \vec{l}_l = -\sigma_k^{eff} \nabla^2 \phi_k = k_l^{eff} \nabla^2 \phi_l = S_\emptyset \quad (3.10)$$

$\vec{l}_k$ elektrot akım yoğunluğunu, $\vec{l}_l$ elektrolit akım yoğunluğunu, σ_k^{eff} efektif elektriksel iletkenliği, k_l^{eff} elektrolitin iyonik iletkenliğini, ϕ_k elektrik potansiyelini, ϕ_l iyonik potansiyeli, $S_\emptyset$ Tablo 3.2'de verilen kaynak terimi göstermektedir. Elektrot ve elektrolitteki efektif iletkenlikler aşağıdaki denklemlerle hesaplanır.

$$\sigma_k^{eff} = (1 - \varepsilon)^{3/2} \sigma_k \quad (3.11)$$

$$k_l^{eff} = \frac{F^2}{RT} \sum_i z_i^2 D_i^{eff} c_i \quad (3.12)$$

Bu denklemlerde ε gözeneklilik, F Faraday sabiti, T hücre sıcaklığı, z_i yüküdür. Korunum denklemindeki kaynak terimi membran için sıfırdır. Bu sebeple membran için yük transfer korunum denklemleri ve efektif iyonik iletkenlik denklemleri Denklem 3.13 ve 3.14'deki gibi tekrar yazılabilir.

$$-k_{l-m}^{eff} \nabla^2 \phi_l = 0 \quad (3.13)$$

$$k_{l-m}^{eff} = -\frac{F^2}{RT} z_f c_f D_H^m \quad (3.14)$$

Pozitif ve negatif yarı hücrelerdeki elektrokimyasal reaksiyonlar, korunum denklemlerinin Butler-Volmer denkleminde birlikte kullanılmasıyla aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$j_1 = F K_{poz} (c_{V^5})^{0.5} (c_{V^4})^{0.5} \left[\frac{c_{V^5}^s}{c_{V^5}} \exp\left(-\frac{0.5F\eta_+}{RT}\right) - \frac{c_{V^4}^s}{c_{V^4}} \exp\left(\frac{0.5F\eta_+}{RT}\right) \right] \quad (3.15)$$

$$j_2 = F K_{neg} (c_{V^3})^{0.5} (c_{V^2})^{0.5} \left[\frac{c_{V^3}^s}{c_{V^3}} \exp\left(-\frac{0.5F\eta_-}{RT}\right) - \frac{c_{V^2}^s}{c_{V^2}} \exp\left(\frac{0.5F\eta_-}{RT}\right) \right] \quad (3.16)$$

Pozitif ve negatif yarı hücreler için aşırı gerilimler Denklem 3.17 ve 3.18 ile hesaplanır.

$$\eta_+ = \phi_k - \phi_l - E_{eq,poz} \quad (3.17)$$

$$\eta_- = \phi_k - \phi_l - E_{eq,neg} \quad (3.18)$$

$E_{eq,poz}$ ve $E_{eq,neg}$ ile gösterilen denge potansiyelleri aşağıdaki denklemler ile hesaplanır.

$$E_{eq,poz} = E_{pos} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{c_{V^5}}{c_{V^4}} \right) \quad (3.19)$$

$$E_{eq,neg} = E_{neg} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{c_{V^3}}{c_{V^2}} \right) \quad (3.20)$$

E_{poz} ve E_{neg} standart denge potansiyelleridir ve Denklem 3.21 ve 3.22 ile hesaplanır.

$$E_{poz} = E_{0,poz} - 9 \times 10^{-3} \times (T - T_{ref}) \quad (3.21)$$

$$E_{neg} = E_{0,neg} + 1.5 \times 10^{-3} \times (T - T_{ref}) \quad (3.22)$$

Türlerin elektrot-elektrolit arayüzeylerinde konsantrasyonlarını hesaplamak için lokal akı değerleri denklem 3.23 ve 3.24 ile hesaplanmıştır.

$$k_m(c_{V^4} - c_{V^4}^s) = K_{poz} (c_{V^4})^{0.5} (c_{V^5})^{0.5} \times \left[\frac{c_{V^4}^s}{c_{V^4}} \exp \left(\frac{0.5F\eta_+}{RT} \right) - \frac{c_{V^5}^s}{c_{V^5}} \exp \left(-\frac{0.5F\eta_+}{RT} \right) \right] \quad (3.23)$$

$$k_m(c_{V^5} - c_{V^5}^s) = K_{poz} (c_{V^4})^{0.5} (c_{V^5})^{0.5} \times \left[\frac{c_{V^5}^s}{c_{V^5}} \exp \left(\frac{0.5F\eta_+}{RT} \right) - \frac{c_{V^4}^s}{c_{V^4}} \exp \left(-\frac{0.5F\eta_+}{RT} \right) \right] \quad (3.24)$$

Bu denklemde reaksiyon sabiti K_{poz} ifadesi, Arrhenius kuralıyla ifade edilir [154].

$$K_{poz} = K_{0,poz} \exp \left(\frac{nFE_{pos}}{R} \left[\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right] \right) \quad (3.25)$$

$c_{V^5}^k$ ve $c_{V^4}^k$ terimleri için pozitif elektrotta yüzey konsantrasyonları aşağıdaki denklemler ile hesaplanır.

$$c_{V^5}^k = \frac{A_1 c_{V^4} + (1+A_1) c_{V^5}}{1+A_1+B_1} \quad (3.26)$$

$$c_{V^4}^k = \frac{B_1 c_{V^5} + (1+B_1) c_{V^4}}{1+A_1+B_1} \quad (3.27)$$

$$A_1 = \frac{K_{poz}}{k_m} (c_{V^4})^{0.5} (c_{V^5})^{0.5} \exp \left(\frac{0.5F\eta_+}{RT} \right) \quad (3.28)$$

$$B_1 = \frac{K_{poz}}{k_m} (c_{V^4})^{0.5} (c_{V^5})^{0.5} \exp\left(-\frac{0.5F\eta_+}{RT}\right) \quad (3.29)$$

Yukarıdaki denklemlerde k_m kütle transfer katsayısıdır ve aşağıdaki denklemle hesaplanır. Bu denklemler negatif elektrot için de uygulanabilmektedir.

$$k_m = 8.85 \cdot 10^{-4} \left(\frac{v}{\varepsilon}\right)^{0.9} \quad (3.30)$$

3.3.2. Akım Toplayıcı Plaka için Korunum Denklemleri

Akım toplayıcı plakalarda sadece elektron akışı gerçekleştiğinden yalnızca yüklerin korunumu denklemi uygulanmaktadır.

$$\sigma_{at} \nabla^2 \phi_{at} = 0 \quad (3.31)$$

Akım toplayıcı plakanın elektrik iletkenliği σ_{at} ile gösterilirken, elektrik potansiyeli ϕ_{at} ile gösterilir.

3.4. Sınır Şartları, Model Parametreleri ve Kaynak Terimler

Giriş bölgelerindeki vanadyum konsantrasyonları şarj-deşarj durumuyla ilişkilendirilmiştir.

$$y=0, \begin{cases} c_i^g = c_1^0 \cdot SOC(c_{V^4} \text{ ve } c_{V^5} \text{ için}) \\ c_i^g = c_2^0 (1 - SOC)(c_{V^3} \text{ ve } c_{V^2} \text{ için}) \\ c_i^g = c_{H_{poz}}^0 + c_1^0 \cdot SOC(c_{H_{poz}} \text{ için}) \\ c_i^g = c_{H_{neg}}^0 + c_1^0 \cdot SOC(c_{H_{neg}} \text{ için}) \end{cases} \quad (3.32)$$

$$y=L, -D_i^{eff} \nabla c_i \cdot \vec{n} = 0 \quad (3.33)$$

$$\text{Diğer sınırlarda; } (-D_i^{eff} \nabla c_i + c_i \vec{v}) \cdot \vec{n} = 0 \quad (3.34)$$

Yük korunum denklemlerine şarj süreci için uygulanan sınır şartları aşağıdaki gibidir.

$$x=0, -\sigma_k^{eff} \nabla \phi_k \cdot \vec{n} = I \quad (3.35)$$

$$x=x_3, -\sigma_k^{eff} \nabla \phi_k \cdot \vec{n} = -I \quad (3.36)$$

$$x=x_1, x=x_2, y=0 \text{ ve } y=L, -\sigma_k^{eff} \nabla \phi_k \cdot \vec{n} = 0 \quad (3.37)$$

Elektrolit fazı için;

$$x=x_1, -k_l^{eff} \nabla \phi_l \cdot \vec{n} = -I \quad (3.38)$$

$$x=x_2, -k_l^{eff} \nabla \phi_l \cdot \vec{n} = I \quad (3.39)$$

$$x=0, x=x_3, y=0 \text{ ve } y=L, -k_l^{eff} \nabla \phi_l \cdot \vec{n} = 0 \quad (3.40)$$

Bu sınır şartları deşarj prosesi için işaret değışikler (-) ile ifade edilebilir.

$$\vec{n} = 0 \begin{cases} x = x_2, & x = x_3 \\ y = 0, & y = h \end{cases} \quad (3.41)$$

Her yarı hücredeki akım toplayıcı ile gözenekli elektrot arasındaki arayüzde, proton akısı sıfır olarak kabul edilir. Ayrıca, hücrenin alt ve üst kısmındaki membran bölgesindeki proton akısı sıfır akı koşuluna dahil edilir.

$$\begin{cases} -\nabla \cdot (-k_i^{eff} \nabla \phi - F \sum_i z_i D_i^{eff} \nabla c_i) \cdot \vec{n} = 0, & x = x_1, x = x_4 \\ -\frac{F^2}{RT} D_H^{eff} C_H \nabla \phi \cdot \vec{n} = 0, & y = 0, y = h \end{cases} \quad (3.42)$$

Model geometrisi değışmediğı için Tablo 2.1'deki sayısal parametreler kullanılmıştır.

Tablo 3. 2. Tür ve yük korunum denklemleri için kaynak terimleri

Kaynak terim	Pozitif elektrot		Negatif elektrot	
S_i	VO^{2+}	aj_1/F	V^{2+}	aj_2/F
	VO_2^+	$-aj_1/F$	V^{3+}	$-aj_2/F$
	H^+	$-2aj_1/F$	H^+	0
S_ϕ	ϕ_s	aj_1	ϕ_s	aj_2
	ϕ_l	$-aj_1$	ϕ_l	$-aj_2$

3.5. Ağ Yapısının Oluşturulması ve Bağımsızlığı

İki gözenekli elektrot, akım toplayıcı plaka ve membrandan oluşan sayısal modelin ağ yapısından bağımsızlığını sağlamak için sayısal çözümler 960 ile 88400 aralığında

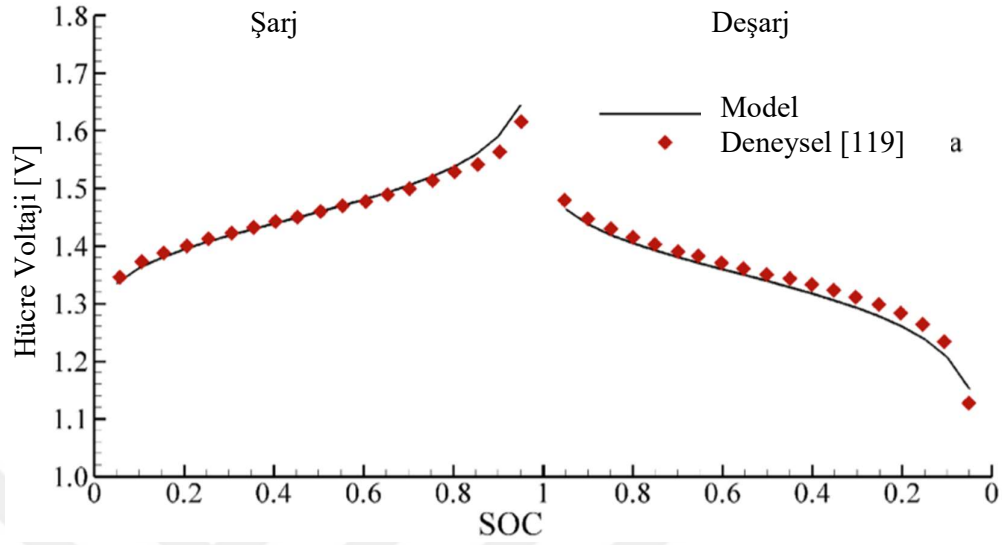
değişen farklı eleman sayıları için uygulanmıştır. Maksimum ve minimum hücre voltajlarının eleman sayısının artmasıyla değişimleri Tablo 3.3'te verilmiştir. Tablo 3.3'ten anlaşılacağı üzere elde edilen sonuçlarda önemli bir değişiklik yoktur. Bu nedenle hesaplama süresi ve sonuçların doğruluğu göz önüne alındığında tüm sayısal modellerin şebeke sayıları olarak 3440 eleman kullanılmıştır.

Tablo 3. 3. Ağ yapısı bağımsızlığı

Eleman sayısı	Minimum hücre voltajı [V]	Maksimum hücre voltajı [V]
960	1.335174	1.644908
2250	1.33517	1.6449
3440	1.335169	1.644828
6400	1.335172	1.644833
15300	1.335171	1.64483
40800	1.335171	1.64483
88400	1.335171	1.644832

3.6. Modelin Deneysel Verilerle Doğrulanması

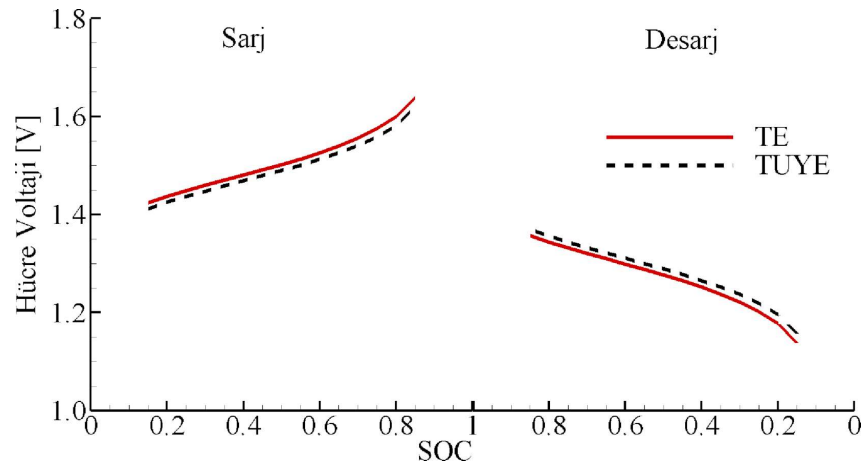
Şekil 3.5’de modelden elde edilen veriler $40\text{mA}/\text{cm}^2$ akım yoğunluğuna sahip literatürden alınan deneysel verilerle kıyaslanmıştır [120]. Sayısal verileri deneysel verilerle eşleştirmek için sayısal sonuçlara 140 mV eklenmiştir. Bu voltaj değerinin, referans deneysel çalışmaya göre temas direnci ve hücre ile güç kaynağı arasındaki bağlantı arasındaki voltaj düşüşlerine dayalı olabileceği belirtilmiştir. Sayısal ve deneysel verilerin hemen hemen aynı eğilime sahip olduğu ve ayrıca sayısal veriler ile deneysel veriler arasındaki bağıl hata değerinin %1'den çok daha az olduğu bulunmuştur.



Şekil 3. 5. Model doğrulama [120]

3.7. Model Sonuçları

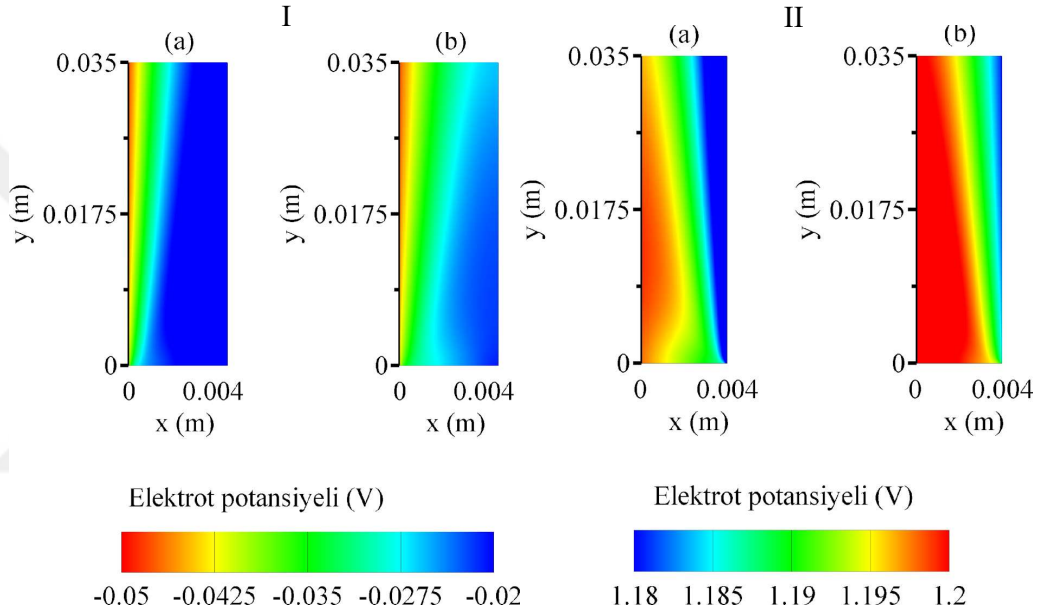
Elektrot iyileştirmesi için yapılan termal uygulamanın performansa, elektrot ve elektrolit akım yoğunluğuna, konsantrasyon değişimlerine, elektrot ve elektrolit potansiyeline ve basınç dağılımlarına etkisi incelenmiştir.



Şekil 3. 6. Ticari elektrot ve termal uygulama yapılmış elektrotun SOC'la hücre voltajı değişimleri (40 mA/cm^2)

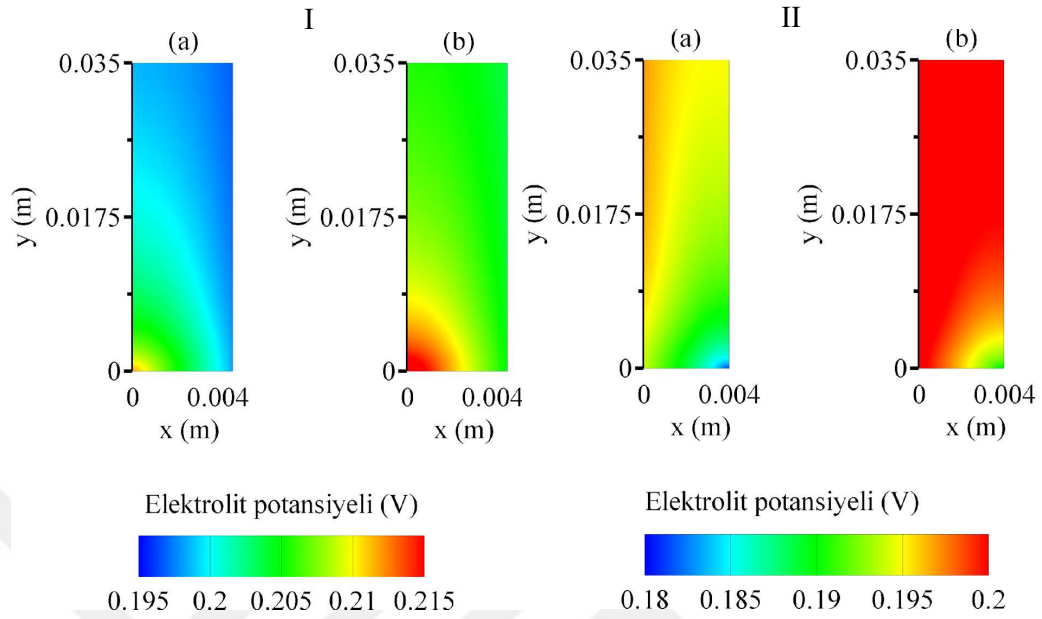
Şekil 3.6, TE ve TUYE'nin VRAB performansındaki değişimleri göstermektedir. Yapılan uygulamayla birlikte elektriksel iletkenliğin ve fiber çapının artışı, gözenekliliğin düşüşü

ile şarj prosesinde gerekli enerjinin düştüğü deşarj prosesinde elde edilen enerjinin yükseldiği gözlemlenmiştir. Şarj prosesinin %85'e ulaştığı noktada ticari elektrotlu model için gerilim değeri 1.636 V iken termal uygulama yapılmış elektrotla hazırlanan model için 1.614 V'dur. Deşarj sürecinin %85'e geldiği durumda ise ticari elektrotlu model için 1.354 V, termal uygulamalı model için 1.371 V değerleri elde edilmiştir.



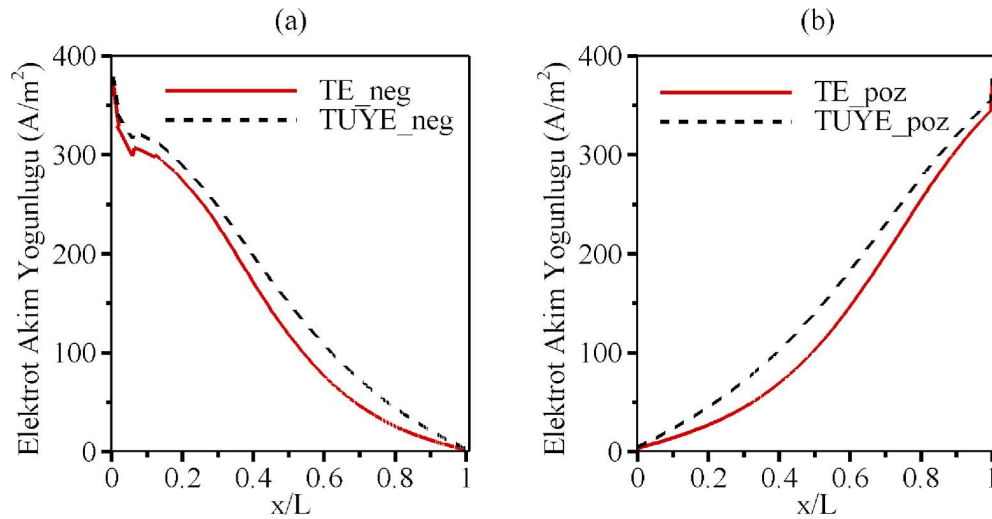
Şekil 3. 7. Elektrot kalınlığı boyunca elektrot potansiyeli dağılımları; I) Negatif elektrot, II) Pozitif elektrot; (a) Ticari elektrot, (b) Termal uygulama yapılan elektrot (40 mA/cm²)

Şekil 3.7'de negatif ve pozitif elektrotlarda meydana gelen elektrot potansiyel dağılımları TE ve TUYE için ayrı ayrı gösterilmektedir. Termal uygulama ile birlikte değişen elektrot parametreleri elektrotun potansiyel performansını artırmıştır. Bunun sonucunda da hem pozitif hem de negatif elektrotlarda TE'ye göre daha yüksek ve homojen elektrot potansiyel dağılımları gözlemlenmiştir.



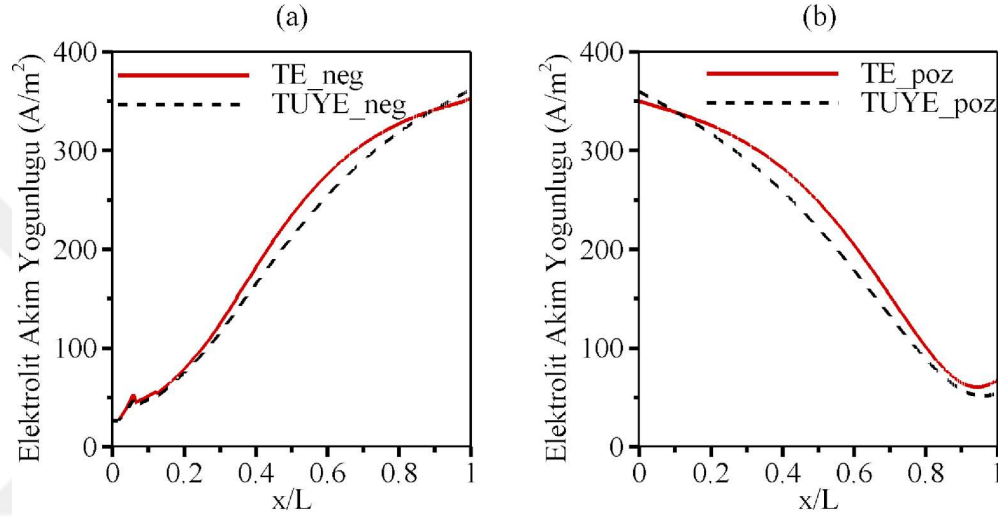
Şekil 3. 8. Elektrot kalınlığı boyunca elektrolit potansiyeli dağılımları; I) Negatif elektrot, II) Pozitif elektrot; (a) Ticari elektrot, (b) Termal uygulama yapılan elektrot (40 mA/cm^2)

Şekil 3.8’de TE ve TUYE’de gerçekleşen elektrolit potansiyel dağılımı verilmektedir. Termal uygulama yapılan durumda pozitif elektrottaki maksimum elektrolit potansiyel değeri 0.20475 V iken negatif elektrolitte 0.21723 V değerindedir.



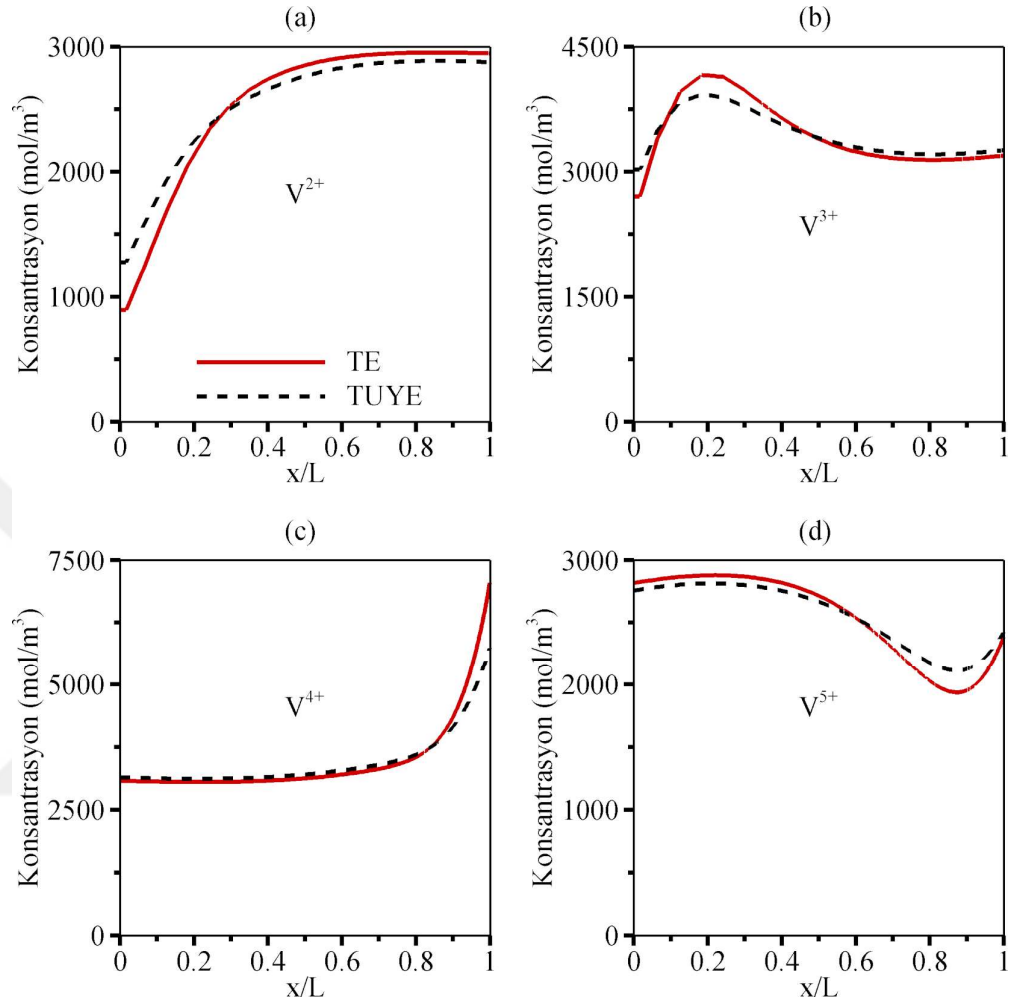
Şekil 3. 9. Elektrot kalınlığı boyunca elektrot akım yoğunluğunun değişimi; (a) Ticari elektrot, (b) Termal uygulama yapılan elektrot

Şekil 3.9'da TE ve TUYE'deki elektrik akım yoğunluğunun elektrot kalınlığı boyunca değişimi verilmiştir. Termal uygulama yapılan durumda değişen elektrot parametreleri sayesinde elektrot içine daha homojen yayılmış ve buna bağlı olarak membrandan akım toplayıcılara doğru lineere yakın bir akım yoğunluğu değişimi gözlenmiştir.



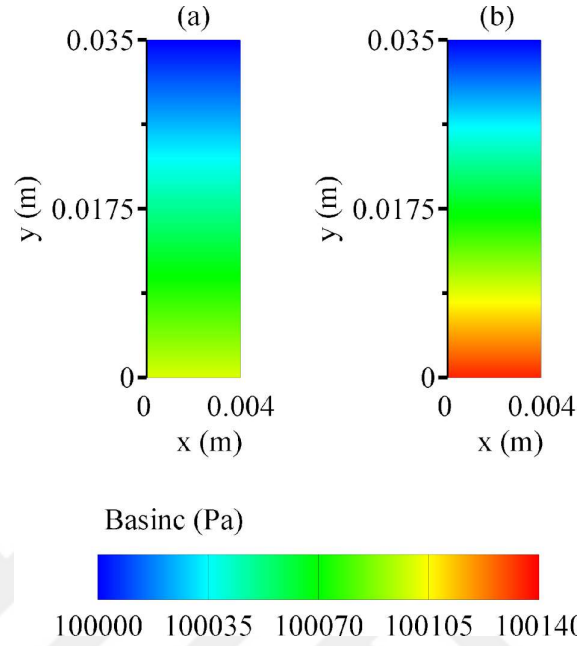
Şekil 3. 10. Elektrot kalınlığı boyunca elektrolit akım yoğunluğunun değişimi; (a) Ticari elektrot, (b) Termal uygulama yapılmış elektrot

TE ve TUYE'de meydana gelen elektrolit akım yoğunluğu değişimleri Şekil 3.10'da verilmektedir. Her iki elektrotta elektrolit akım yoğunluğu elektrot-akım toplayıcı arayüzeyinden elektrot-membran arayüzeyine ilerledikçe lineere yakın şekilde artmıştır.



Şekil 3. 11. Elektrot kalınlığı boyunca türlerin konsantrasyon değişimleri; (a) V²⁺, (b) V³⁺, (c) V⁴⁺, (d) V⁵⁺

Elektrot kalınlığı boyunca türlerin konsantrasyon değişimleri Şekil 3.11’de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere hem ticari elektrotta hem de termal uygulama yapılmış elektrotta tüm vanadyum türlerinin konsantrasyon değişiminin eğilimi hemen hemen aynıdır. Çünkü termal uygulama ile elektrot gözenekliliği çok değişmemiştir.



Şekil 3. 12. Elektrot kalınlığı boyunca basınç dağılımı; (a) Ticari elektrot, (b) Termal uygulama yapılan elektrot

Şekil 3.12’de elektrot kalınlığı boyunca meydana gelen basınç dağılımları verilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere elektrotun giriş ve çıkış bölgelerinde gözlemlenen basınç değerleri arasındaki fark termal uygulama yapılan durumda daha yüksektir. Bu yükseklik, elektrolitin elektrot içinde daha hızlı ve daha homojen yayılmasını sağlamaktadır. Ticari elektrotta Kozeny-Carman katsayısı $8.74 \cdot 10^{-11}$, maksimum basınç 100100 Pa iken termal uygulama yapılmış elektrotta sırasıyla bu değerler $6.48 \cdot 10^{-11}$ ve 100135 Pa’dır.

4. BÖLÜM

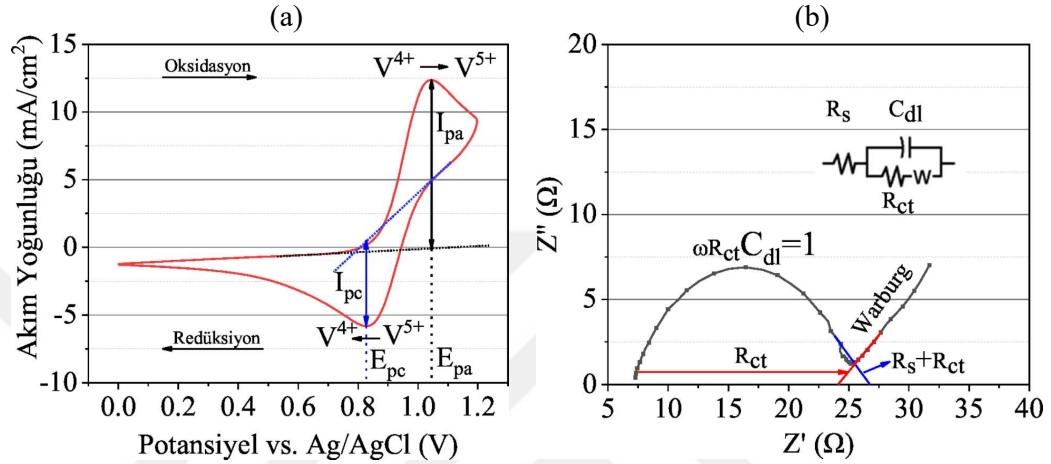
CAMSI KARBON ELEKTROTA YAPILAN MEKANİK VE ELEKTROKİMYASAL TEMİZLEME İŞLEMLERİNİN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞA ETKİLERİ

Yarıhücrelerdeki redoks tepkime davranışını takip etmek üzere yapılan elektrokimyasal karakterizasyon analizlerinin güvenilir olması için camsi karbon elektrotun yüzey temizliği ve sonuçların tekrarlanabilir olması önemlidir. Tezin bu bölümünde mekanik temizleme işlemine ek olarak elektrokimyasal temizleme işlemi de yapılmıştır. Yapılan uygulamaların yarıhücre tepkimeleri üzerine etkilerini gözlemlemek için döngüsel voltametri (CV) ve elektroempedans spektroskopisi (EIS) ile elektrokimyasal karakterizasyon analizleri yapılmaktadır. CV ve EIS analizlerinin teorisinden aşağıda kısaca bahsedilmektedir.

Döngüsel voltametri (CV), polarize şartlar altındaki bir elektrotta, belirli bir aralıkta voltaj uygulanması ve akımın (voltajın fonksiyonu olarak) ölçülmesiyle yapılan bir analizdir. Potansiyel zaman grafiğinin eğimine tarama hızı denir ve mV/s ile gösterilir. Şekil 4.1.a'da görüldüğü üzere belirlenen gerilim aralıklarında, belirlenen voltaj tarama hızıyla (mV/s), gerilim aralıklarında ileri ve geri yönlü tarama yapılır ve gerilim ile gerilime karşılık gelen akım değeri kaydedilir [155]. Meydana gelen reaksiyonların karakteristiği, pik akımların olduğu potansiyel değerleri, tersinirliği (I_{pc}/I_{pa}) gibi özellikler hakkında bilgiler edinilebilir.

Elektroempedans spektroskopisi (EIS), geniş bir aralıkta uygulanan amplitüt alternatif akım sinyalinin ölçülmesi ile yapılan analizdir. Şekil 4.1.b'den görüldüğü üzere elde edilen sonuçlar ile ara yüzeyler, bu yüzeylerin yapıları ve buralarda gerçekleşen

reaksiyonlar hakkında bilgi verir [155,156]. EIS ile elde edilen Nyquist eğrilerinden yola çıkarak ohmik, yük transfer ve konsantrasyon dirençleri hesaplanabilir. Tez kapsamında yapılan çalışmalarda 1Hz-100000Hz frekans aralığı uygulanmıştır.



Şekil 4. 1. Elektrokimyasal karakterizasyon analizlerinin şematik gösterimleri, (a) CV analizi, (b) EIS analizi [155]

Bu analizleri gerçekleştirmek için karşıt elektrot (platin tel), çalışma elektrotu (Camsı karbon elektrot) ve referans elektrottan (Ag/AgCl) oluşan 3 elektrotlu elektrokimyasal test hücresi kullanılmıştır. Elde edilecek analiz sonuçlarının geçerli ve kıyaslanabilir olması için deneylerin tekrarlanabilir olması gereklidir. Elektrotların saklama koşulları, temizlik durumları ise elektrotların tepkime davranışını etkilemektedir. Örneğin kullanım dışında referans elektrotlar içeriğindeki çözelti ile aynı molaritede ve bileşenlerden oluşan bir çözelti içerisinde muhafaza edilir. Camsı karbon elektrotlar deneylerde kullanılmadan önce mekanik temizleme adı verilen metoda uygun şekilde zımpara ve temizlik ekipmanlarıyla temizlenir ve durulanır. Ancak tez kapsamında yapılan çalışmalarda mekanik temizleme ardından tüm koşulların sabit tutularak yapılan elektrokimyasal karakterizasyon analizlerinde sonuçların tekrarlanabilir olmadığı görülmüştür. Elektrotun yüzeyindeki kirliliklerin giderilmesi ve yüzeyin stabil hale getirilmesi için çözücü özelliği bulunan 2M H_2SO_4 ile CV analizi yapılması planlanmıştır. Elektrokimyasal temizlik amacıyla planlanan CV analizinde en iyi sonuçların elde edilmesi için voltaj üst limiti, voltaj alt limiti, tarama hızı ve çevrim sayısı parametrelerinin belirlenmesi gerekmektedir. Bu amaçla aşağıdaki aralık değerleri ayrı ayrı denenmiştir:

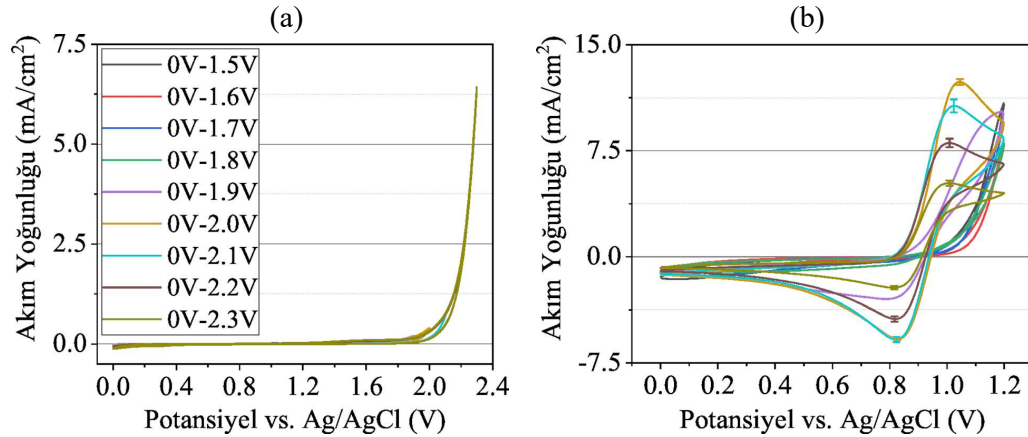
- Voltaj aralığı üst limiti (1.5V-2.3V; 0.1V adımla)

- Voltaj aralığı alt limiti (-0.7V-1.1V, 0.3V adımla)
- Tarama hızı (10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s ve 200 mV/s)
- Çevrim sayısı (1, 2, 4, 6, 8 ve 10 çevrim)

Mekanik temizleme işleminin ardından yukarıda belirtilen alt koşullara göre elektrokimyasal temizleme yapıldıktan sonra 1.6M VOSO₄ + 2M H₂SO₄'den oluşan çözelti kullanılarak 0V-1.2V aralığında 20 mV/s tarama hızında CV ve EIS analizleri yapılmıştır. Her adım üç kez tekrarlanıp standart sapmaları hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar kıyaslanmış ve en uygun temizlik prosedürü bulunmuştur.

4.1. Voltaj Aralığı Üst Limitinin Belirlenmesi

Elektrokimyasal temizlik işleminin prosedürünü optimize etmek için ilk olarak voltaj üst limiti 1.5V-2.3V aralığında 0.1V adımla artırılmıştır. Bu adımda voltaj üst limiti değiştirilirken, voltaj alt limit 0V, tarama hızı 20 mV/s ve çevrim sayısı 6 olarak sabit tutulmuştur.



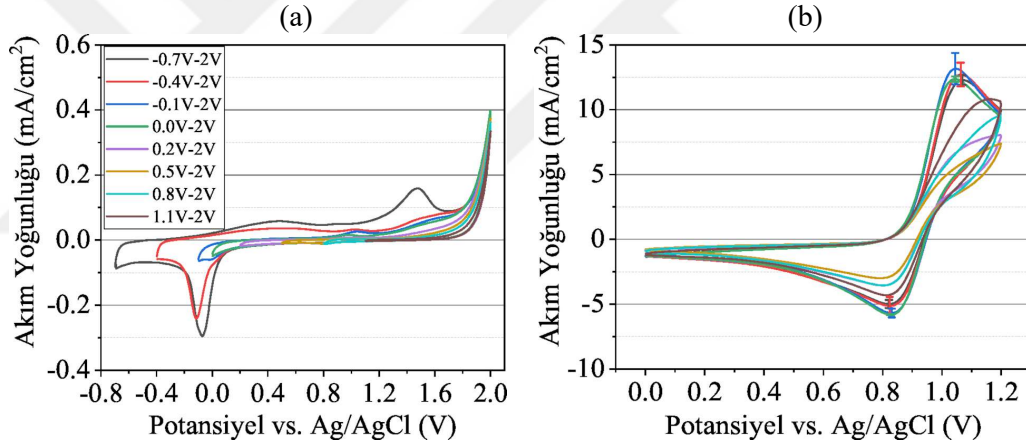
Şekil 4. 2. Camsı karbon elektrota yapılan elektrokimyasal temizleme işlemi için voltaj aralığı üst limitinin belirlenmesi (a) Elektrokimyasal temizleme için 2M H₂SO₄ çözeltili CV analizi, (b) VRAB için 1.6M VOSO₄ + 2M H₂SO₄ çözeltili CV analizi

Şekil 4.2.a'da elektrokimyasal temizleme işleminde, voltaj üst limiti 1.5V'dan 2.3V a kadar artırıldıkça oksijen oluşum pikinin oluşmaya başlayıp giderek arttığı ve akım yoğunluğunun yükseldiği gözlemlenmiştir. Şekil 4.2.b'de ise elektrokimyasal temizlik işleminin ardından yapılan CV analiz sonuçları gösterilmiştir. Şekildeki indirgenme pikleri incelendiğinde 0V-2V ile 0V-2.1V eğrilerinin yaklaşık olarak aynı olduğu tespit

edilmiştir. Yükseltgenme pikleri incelendiğinde ise en yüksek piklerin 0V-2V eğrisinde elde ettiği görülmektedir. Ayrıca yükseltgenme piklerinin standart sapmaları 0V-2V için 0.216 mA/cm^2 iken, 0V-2.1V için 0.458 mA/cm^2 'dir.

4.2. Voltaj Aralığı Alt Limitinin Belirlenmesi

Elektrokimyasal temizleme prosedürünün belirlenmesi için voltaj aralığı üst limitinin belirlenmesinin ardından alt limitin belirlenmesiyle devam edilmiştir. Bu aşamada voltaj alt limiti -0.7V'dan 1.1V'a 0.3 V adımla artırılmıştır. Voltaj aralığı üst limiti 2V'da, tarama hızı 20 mV/s ve çevrim sayısı 6'da sabit tutulmuştur. Her temizlik uygulamasının ardından 1.6 M VOSO_4 ile CV analizleri tekrar edilmiştir.



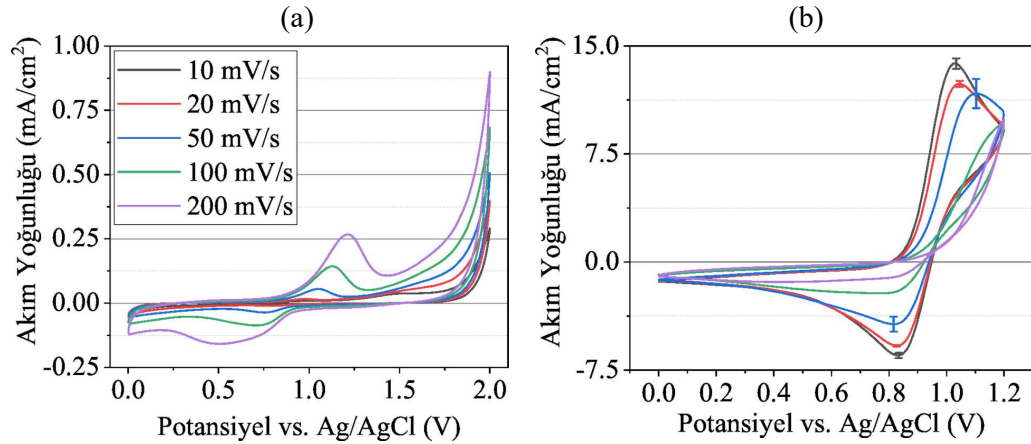
Şekil 4. 3. Camsı karbon elektrota yapılan elektrokimyasal temizleme işlemi için voltaj aralığı alt limitinin belirlenmesi, (a) Elektrokimyasal temizleme için 2M H_2SO_4 çözeltili CV analizi, (b) VRAB için 1.6M VOSO_4 + 2M H_2SO_4 çözeltili CV analizi

Şekil 4.3.a'da camsı karbon elektrot yüzeyinin elektrokimyasal temizleme amacıyla yapılan döngüsel voltametri sonuçları görülmektedir. Buna göre voltaj alt limiti 0V'dan düşük değerlere gittikçe hidrojen oluşum pikleri görülmeye ve artmaya başlamıştır. Bu reaksiyon camsı karbon yüzeyi ile elektrolit arasında gerçekleşmektedir. Voltaj değeri düştükçe reaksiyon artmakta, hidrojen oluşumu arttıkça camsı karbon elektrotun deformasyonu hızlanmaktadır. Oksijen oluşum bölgesinde ise pik seviyeleri arasında kaydadeğer farklar oluşmamaktadır. Şekil 4.3.b'de her elektrokimyasal temizleme adımından sonra 1.6M VOSO_4 + 2M H_2SO_4 çözeltisiyle yapılan döngüsel voltametri analizleri verilmiştir. Yükseltgenme bölgesindeki en yüksek pikler -0.1V - 2V ve -0.4V-2V aralığında görülmüştür. -0.7V-2V ve 0V-2V aralığında elektrokimyasal temizlik

yapıldığı durumlarda ise yükseltgenme pikleri birbirlerine yakındır. Bu noktada, yapılan analizlerde hedef, en yüksek sonuçları almanın yanında bu sonuçların stabil olması yani standart sapmalarının da düşük olan koşulun seçilmesidir. Yükseltgenme piklerinin standart sapmalar incelendiğinde 0V-2V için 0.216 mA/cm^2 iken -0.1V-2V için 1.211 mA/cm^2 ve -0.4V-2V aralığında 0.914 mA/cm^2 olarak hesaplanmıştır. 0.2V-2V aralığında elektrokimyasal temizleme yapıldığı durumda ise yükseltgenme piki oluşmamıştır. Ayrıca indirgenme pikleri incelendiğinde en düşük standart sapma yine 0V-2V aralığında 0.045 mA/cm^2 olarak gözlemlenmiştir. Bu yüzden alt limit 0V olarak belirlenmiştir.

4.3. Tarama Hızının Belirlenmesi

Elektrokimyasal temizleme voltaj aralığı alt ve üst limitlerinin sırasıyla 0V ve 2V olarak belirlenmesinin ardından tarama hızının belirlenmesi adımına geçilmiştir. Çevrim sayısı 6'da tutulmak üzere tarama hızı 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s ve 200 mV/s aralığında değiştirilmiştir. Bu koşullarda döngüsel voltametri yapılarak kıyaslanmıştır.



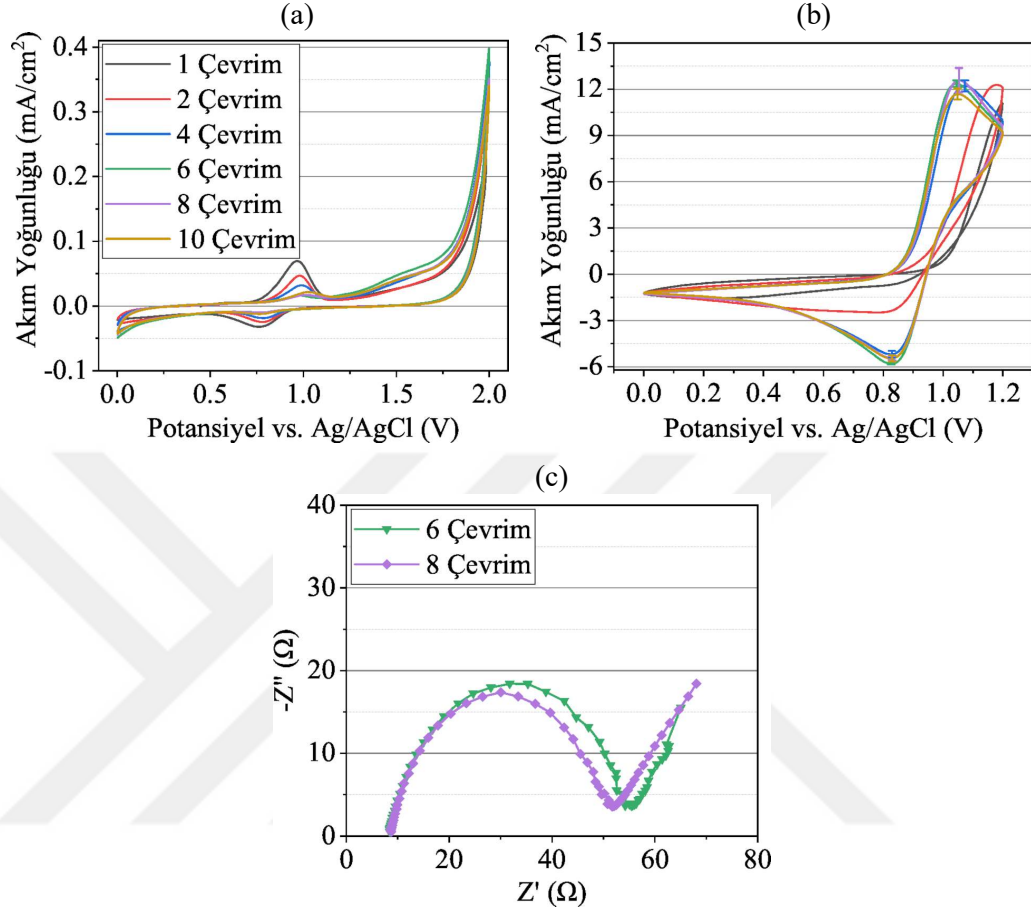
Şekil 4. 4. Camısı karbon elektrota yapılan elektrokimyasal temizleme işlemi için tarama hızının belirlenmesi (a) Elektrokimyasal temizleme için 2M H₂SO₄ çözeltili CV analizi, (b) VRAB için 1.6M VOSO₄ + 2M H₂SO₄ çözeltili CV analizi

Şekil 4.4.a'da elektrokimyasal temizlik amacıyla uygulanan CV işleminin sonuçları görülmektedir. Oksijen ve hidrojen oluşum piklerindeki akım yoğunluğu tarama hızının artışıyla birlikte artmıştır. Bununla birlikte 10 mV/s ve 20mV/s tarama hızlarında fonksiyonel grupların indirgenme yükseltgenme davranışı benzerlik göstermekte iken tarama hızı arttıkça pik akım yoğunluğu yükselmektedir. Şekil 4.4.b'de elektrokimyasal

temizlik uygulama işleminden sonra pozitif yarı hücrede kullanılan vanadyum çözeltisiyle yapılan döngüsel voltametri analizi görülmektedir. Tarama hızının 10 mV/s, 20 mV/s ve 50 mV/s olduğu durumlarda vanadyumun indirgenme ve yükseltgenme tepkimeleri oluşmuştur. Anodik pik akım yoğunluklarının standart sapmaları 10 mV/s için 0.364 mA/cm², 20 mV/s için 0.216 mA/cm², 50 mV/s için ise 1.05 mA/cm²'dir. Katodik pik akım yoğunluklarının standart sapmaları ise 10 mV/s için 0.178 mA/cm², 20 mV/s için 0.045 mA/cm², 50 mV/s için 0.515 mA/cm²'dir. Standart sapmanın en düşük olmasından dolayı tarama hızı 20 mV/s olarak seçilmiştir.

4.4. Çevrim Sayısının Belirlenmesi

Bu basamakta, CV işlemi 0V – 2V voltaj aralığında, 20 mV/s tarama hızında olmak kaydıyla 1, 2, 4, 6, 8 ve 10 çevrim sayılarında gerçekleştirilmiş, her aşamanın arkasından pozitif elektrolit kullanılarak CV ve EIS analizleri yapılmıştır.



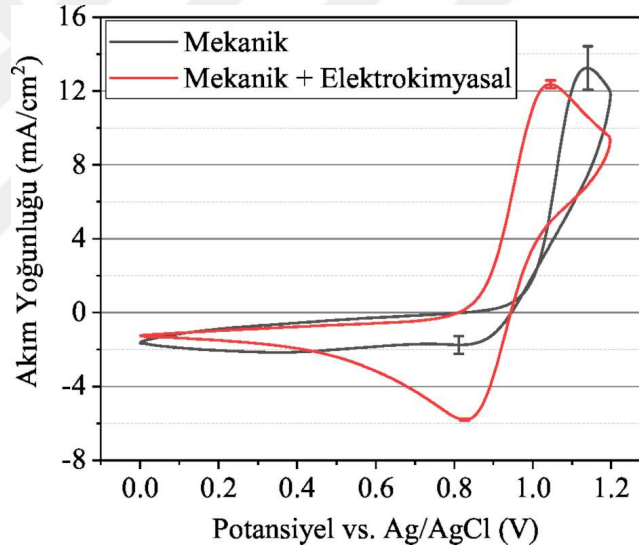
Şekil 4. 5. Camısı karbon elektrota yapılan elektrokimyasal temizleme işlemi için çevrim sayısının belirlenmesi (a) Elektrokimyasal temizleme için 2M H₂SO₄ çözeltili CV analizi, (b) VRAB için 1.6M VOSO₄ + 2M H₂SO₄ çözeltili CV analizi

Şekil 4.5.a'da farklı çevrim sayılarında yapılan elektrokimyasal temizleme işlemi için döngüsel voltametri sonuçları verilmiştir. Çevrim sayısı 1'den 6'ya arttıkça camısı karbon elektrot yüzeyinde oluşan katodik ve anodik pik akım yoğunlukları azalmıştır. Bu durum, çevrim sayısının artmasıyla yüzeydeki fonksiyonel grupların azaldığını ve reaksiyonun yavaşladığını göstermektedir. Çevrim sayısının 6, 8 ve 10 olduğu durumlarda ise büyük bir değişiklik gözlemlenmemiştir. Şekil 4.5.b'de ise farklı çevrim sayılarında elektrokimyasal temizleme işleminden sonra vanadyum çözeltisi kullanılarak yapılan CV analizleri görülmektedir. Çevrim sayısının 1 ve 2 olduğu durumlarda pik oluşumu gerçekleşmemiştir. Çevrim sayısının 4, 6, 8 ve 10 olduğu durumlarda ise anodik ve katodik akım yoğunlukları arasında değişim meydana gelmemiştir. Bununla birlikte en düşük standart sapma değerleri 6 çevrim uygulandığında elde edilmiştir. En iyi iki sonucu veren 6 çevrim ve 8 çevrim elektrokimyasal temizleme prosedürü uygulanan durumlar

için EIS analizi Şekil 4.5.c’de verilmiştir. Grafiğe göre 8 çevrim için yük transfer direnci kısmen daha düşük olmasına rağmen 6 çevrimde CV sonuçlarındaki stabilitenin yüksek olmasından dolayı 6 çevrim seçilmiştir.

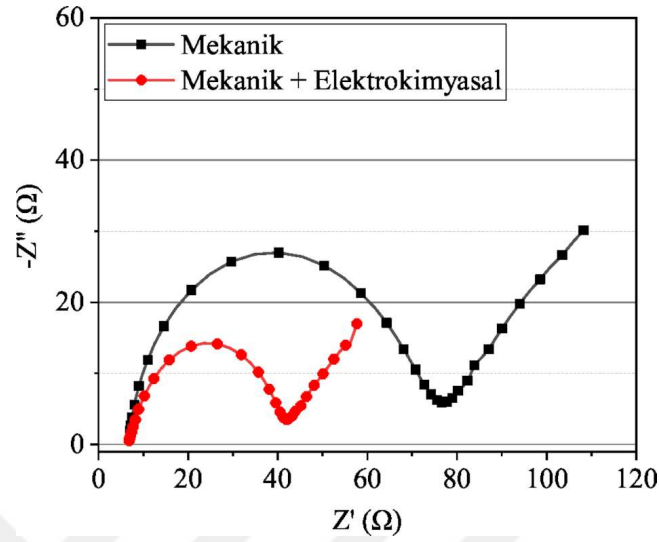
4.5. Sadece Mekanik Temizleme ve Mekanik Temizleme ile Birlikte Elektrokimyasal Temizleme İşlemi Yapılan Koşulların Kıyaslanması

Optimum koşullarda mekanik temizleme ve elektrokimyasal temizleme işlemlerinin uygulandığı camsı karbon elektrot ile sadece mekanik temizleme parlatma işlemi yapılan camsı karbon elektrotun kullanıldığı elektrokimyasal karakterizasyon analiz sonuçları Şekil 4.6’da ayrı ayrı verilmiştir.



Şekil 4. 6. Sadece mekanik temizleme ve hem mekanik hem elektrokimyasal temizleme yapılan camsı karbon elektrotlar için CV analizleri [0V-2V, 20 mV/s, 6 çevrim, 1.6M $\text{VOSO}_4 + 2\text{M H}_2\text{SO}_4$)

Her iki koşulda da aynı derişimde (1.6M $\text{VOSO}_4 + 2\text{M H}_2\text{SO}_4$) vanadyum elektrolit kullanılmıştır. Buna göre sadece mekanik temizlik yapılan koşulda anodik ve katodik pikler oluşmamıştır. Ancak mekanik ve elektrokimyasal temizleme işlemi yapılan durumda anodik ve katodik pikler oluşmuştur.



Şekil 4. 7. Sadece mekanik temizleme ve hem mekanik hem de elektrokimyasal temizleme yapılan camısı karbon elektrotlar için EIS eğrileri (1 Hz - 100000 Hz, 1V, 1.6 M VOSO₄ + 2 M H₂SO₄)

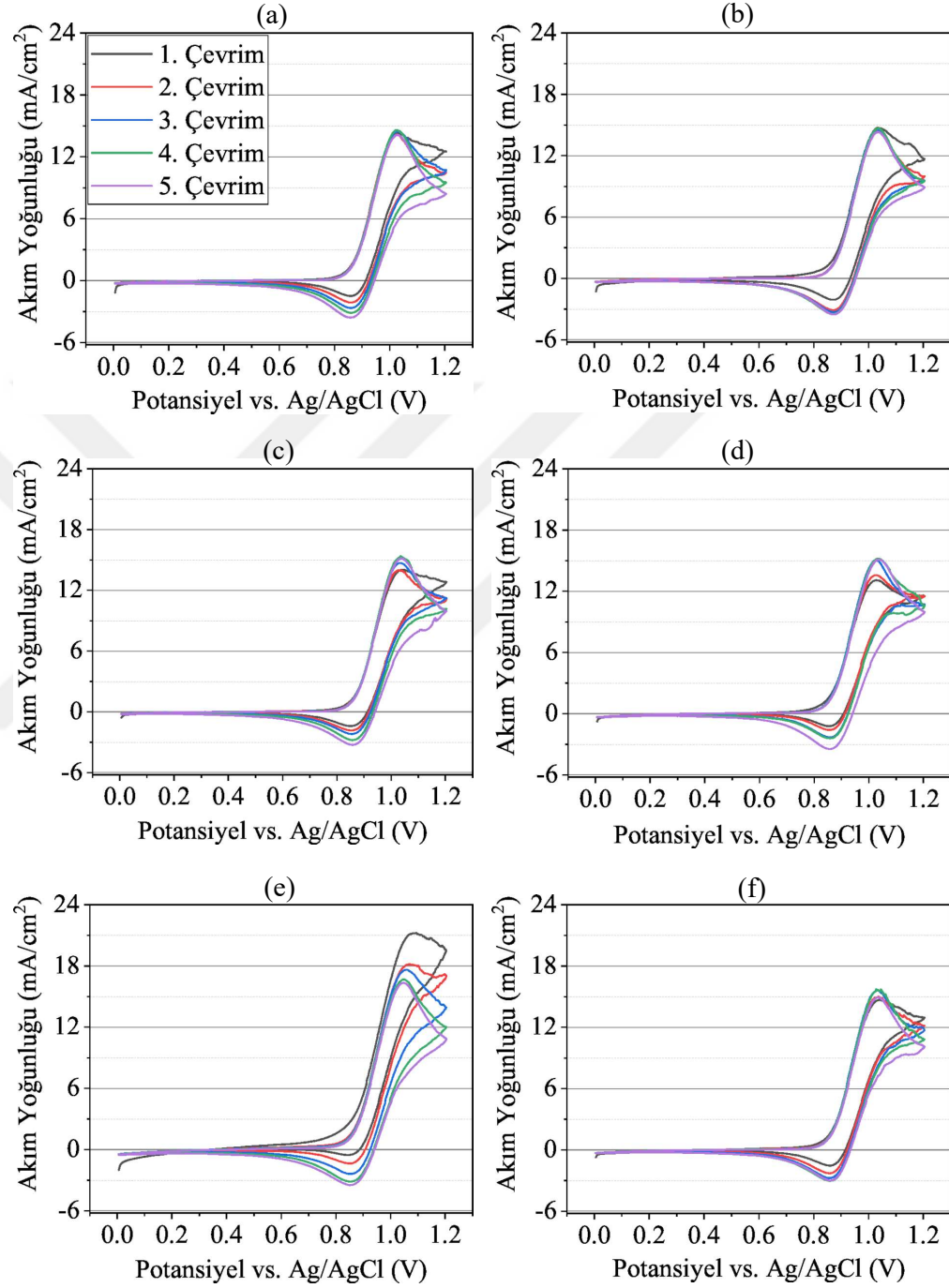
Şekil 4.7’de sadece mekanik temizleme ve hem mekanik hem de elektrokimyasal temizleme yapılan camısı karbon elektrot kullanılarak yapılan EIS analiz sonuçları verilmiştir. Bu analiz sonucuna göre sadece mekanik temizleme işlemine ek olarak elektrokimyasal temizlik yapıldığında elektrotta meydana gelen polarizasyonların düştüğü ve elektrokimyasal davranışının iyileştiği gözlemlenmiştir. Deneylerde camısı karbon elektrottan tekrarlanabilir sonuçlar alınabilmesi için önce mekanik ardından elektrokimyasal temizleme işleminin yapılması önerilmektedir.

5. BÖLÜM

FARKLI ELEKTROKATALİZÖR KATKISI İLE POZİTİF YARI HÜCRENİN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

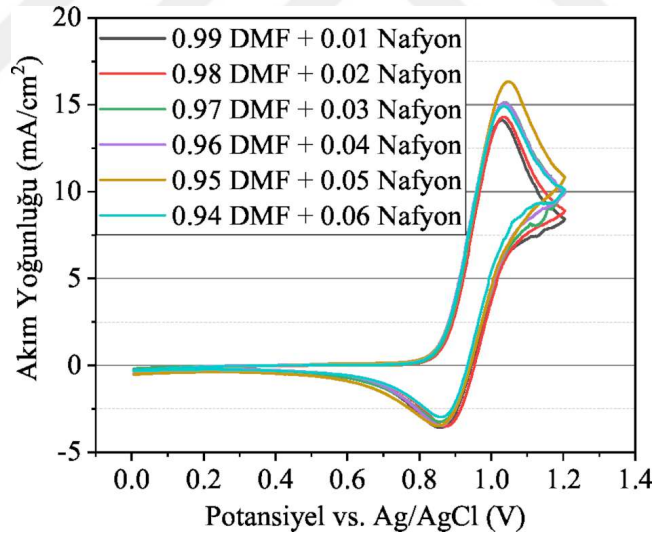
5.1. Elektrokatalizör Katkı Çözeltisinin Belirlenmesi

Camsı karbon elektrot yüzeyinin stabil hale getirilmesinin ardından elektrokatalizör çalışmalarına devam edilmiştir. Bu noktada ülkemizde zengin maden yatakları bulunan borun, ayrıca grafen ve bor katkılı grafenin VRAB’da elektrokatalizör olarak kullanımı, elektrokimyasal karakterizasyon analizleriyle araştırılmıştır. Camsı karbon elektrotun çapı 6 mm’dir ve yüzey alanı 28.27 mm^2 olarak hesaplanmıştır. Literatürdeki benzer çalışmalardan elde edilen bilgilere göre elektrokatalizör kaplamalarının yaklaşık $1 \text{ } \mu\text{l/mm}^2$ olduğu gözlemlenmiştir. Bu sebeple camsı karbon elektrot yüzeyine $30 \text{ } \mu\text{l}$ çözelti kaplanmıştır. Tüm çalışmalarda 10 mg elektrokatalizör kullanılmak üzere kaplama çözeltisi 90 dakika boyunca ultrasonik banyoda homojenize edilmiştir. Toplamda 1 ml hacme sahip olacak şekilde diğer bileşenler dimetilformamit (DMF) ve nafyonun optimum miktarları belirlenmiştir. Üç elektrotlu test hücresinde elektrolit olarak $1.6\text{M VO}_2\text{SO}_4 + 2\text{M H}_2\text{SO}_4$ çözeltisi kullanılırken, karşıt elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak ise Ag/AgCl kullanılmıştır.



Şekil 5. 1. Bor katkılı grafen elektrokatalizörün (10 mg) farklı hacimlerde DMF ve nafyon kullanımıyla yapılan kaplamaların 5 mV/s tarama hızındaki CV analizleri; (a) 0.99 ml DMF+0.01 ml nafyon, (b) 0.98 ml DMF+0.02 ml nafyon, (c) 0.97 ml DMF+0.03 ml nafyon, (d) 0.96 ml DMF+0.04 ml nafyon, (e) 0.95 ml DMF+0.05 ml nafyon, (f) 0.94 ml DMF+0.06 ml nafyon

Şekil 5.1’de görüleceği üzere öncelikle camı karbon elektrota kaplanacak bor katkılı grafen elektrokatalizörün camı karbon elektrot yüzeyinde tutunması için uygun çözelti reçetesi araştırılmıştır. Elektrokatalizör kaplama çözeltisinde DMF hacmi 0.99 ml ile 0.94 ml arasında değişirken nafyon çözeltisi hacmi 0.01 ml ile 0.06 ml arasında değişmiştir. Bu koşullarda hazırlanan çözeltiler kullanılarak elektrokatalizör kaplanan camı karbon elektrotlar, 1.6 M VOSO_4 + 2M H_2SO_4 çözeltisine daldırılarak CV analizi yapılmıştır. Yapılan analizlerde tarama hızı 5 mV/s’dir. Bunun sebebi, camı karbon elektrotun yüzeyine elektrokatalizör katkısı yapıldıktan sonra ilk yapılan CV analizi 5 mV/s tarama hızındadır. Kaplamada ve dolayısıyla CV analizinde meydana gelebilecek anormal durumlar ile ilk olarak 5 mV/s tarama hızında gözlemlenecektir. Yapılan analizler çerçevesinde anodik ve katodik piklerin en stabil olduğu durum 0.98 DMF + 0.02 nafyon + 10 mg elektrokatalizörün olduğu durum olarak belirlenmiştir.



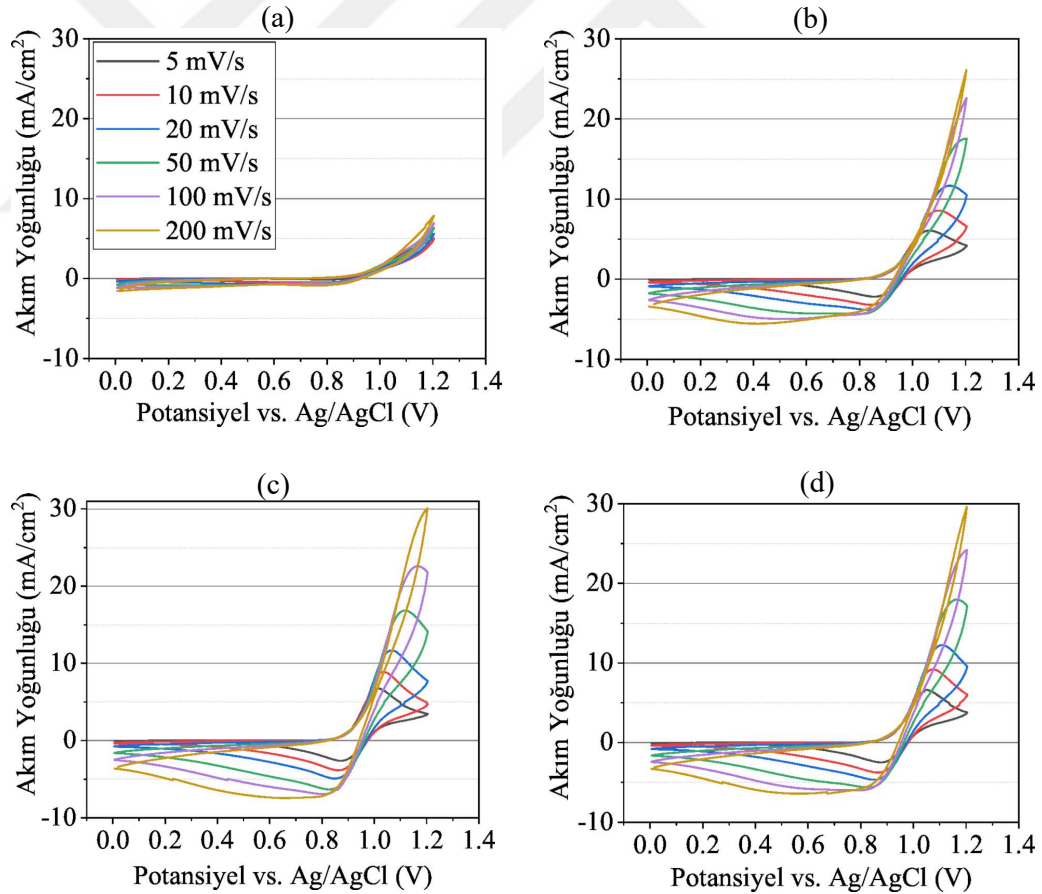
Şekil 5. 2. Farklı çözeltilerle yapılan bor katkılı grafen kaplamalarının vanadyum çözeltisinde CV analizlerinin kıyaslaması (5 mV/s 1.6 M VOSO_4 + 2 M H_2SO_4)

Şekil 5.2’de farklı DMF ve nafyon hacimlerinde hazırlanan çözeltilerle yapılan bor katkılı grafen kaplamalarında elde edilen CV sonuçları verilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere farklı hacimler için katodik pikler arasında kaydadeğer fark olmamasına rağmen anodik piklerde daha belirgin değişiklikler olmuştur. Seçilen 0.98 DMF + 0.02 nafyonda anodik pik akım yoğunluğu değeri düşük olmasına rağmen pik akım yoğunluğu stabilitesi göz

önüne alınarak bu çözelti içeriğine karar verilmiştir. Pik akım yoğunluklarının stabilitesinin sağlanması ile kaplamanın stabilitesinin sağlandığı sonucuna varılmıştır.

5.2.Farklı Safılıkta ve Özellikteki Bor Tozlarının VRAB Sistemi için Elektrokatalizör Özelliklerinin Kıyaslanması

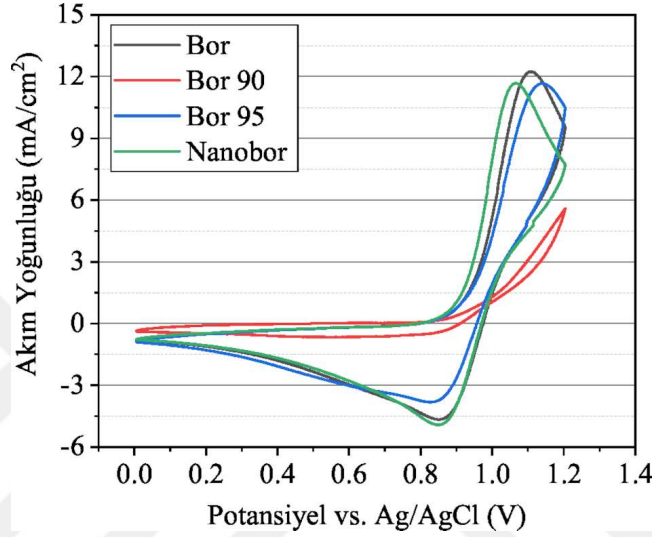
Farklı saflıklarda ve markalardaki bor türlerinin VRAB'da elektrokatalizör amaçlı kullanımları araştırılmıştır. Bu amacı gerçekleştirmek için 0.98 ml DMF + 0.02 nafyon + 10 mg elektrokatalizör reçetesiyle çözeltiler hazırlanmış ve camı karbon elektrot yüzeyine 30 μ L hacimle kaplanmıştır. Sonrasında 1.6 M VOSO_4 + 2 M H_2SO_4 pozitif elektrolit kullanılarak farklı tarama hızlarında CV analizleri yapılarak sonuçlar kıyaslanmıştır.



Şekil 5. 3. Farklı bor türlerinin vanadyum çözeltisinde CV analizleri (1.6 M VOSO_4 + 2 M H_2SO_4); (a) Bor 90, (b) Bor 95, (c) Nanobor, (d) Bor

Şekil 5.3'de kullanılması planlanan dört farklı bor türü olan, farklı marka ve farklı saflıklardaki bor 90 (%90 saflık), bor 95 (%95 saflık), nanobor (%99), bor ile farklı

tarama hızlarında CV analizi yapılmıştır. Saflık arttıkça VRAB pozitif yarıhücre reaksiyon davranışının iyileştiği gözlemlenmiştir. Nanobor ile bor kıyaslandığında bor elektrokatalizörünün daha yüksek anodik pik yoğunluğuna sahip olduğu gözlemlenmiştir.

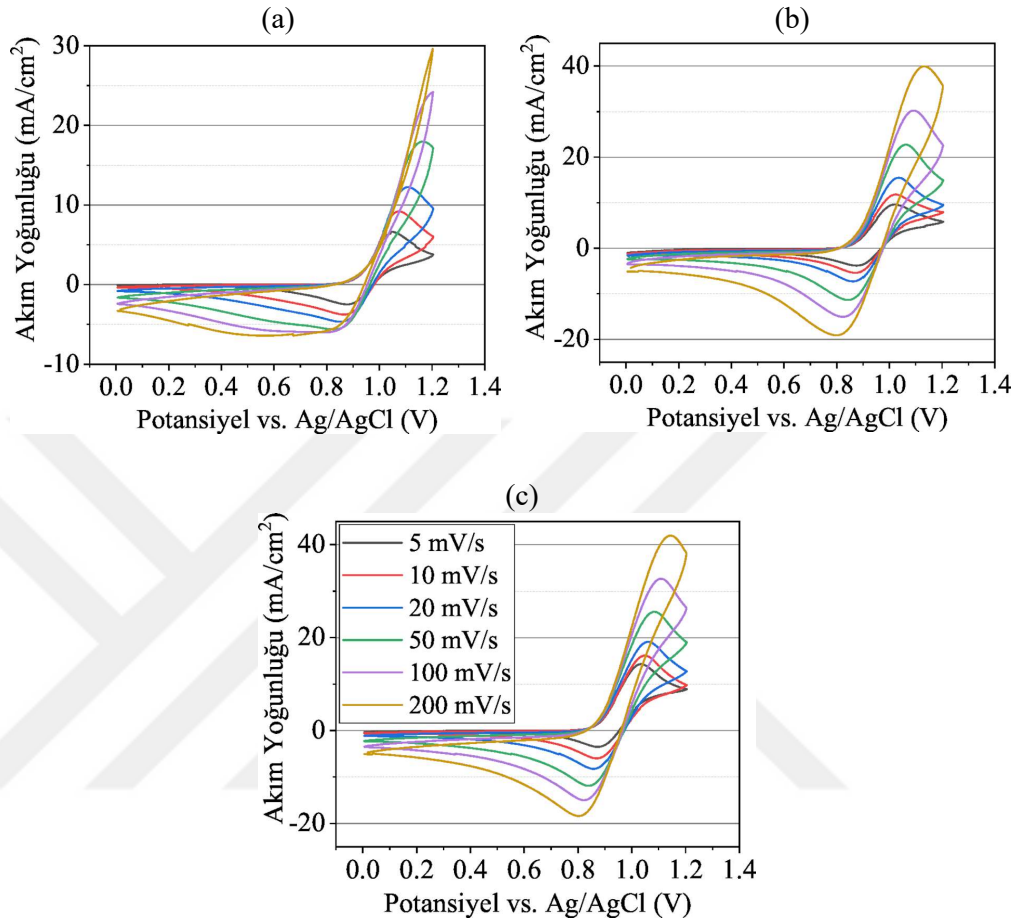


Şekil 5. 4. Farklı bor türlerinin vanadyum çözeltisinde CV analizlerinin kıyaslanması (20 mV/s 1.6 M VOSO₄ + 2 M H₂SO₄)

Şekil 5.4'de tarama hızının 20 mV/s olduğu durumda bor türleri için elde edilen CV eğrileri kıyaslanmıştır. Saflık arttıkça elektrokimyasal davranış iyileşmiştir. Nanobor ile bor için katodik pik akım yoğunlukları arasında ciddi bir fark gözlemlenmemiştir. Anodik pik akım yoğunlukları incelendiğinde ise borun daha yüksek pik akım yoğunluğuna sahip olmasından dolayı bu elektrokatalizör seçilmiştir.

5.3. Bor, Grafen ve Bor Katkılı Grafen Tozlarının VRAB Sistemi için Elektrokatalizör Özelliklerinin Kıyaslanması

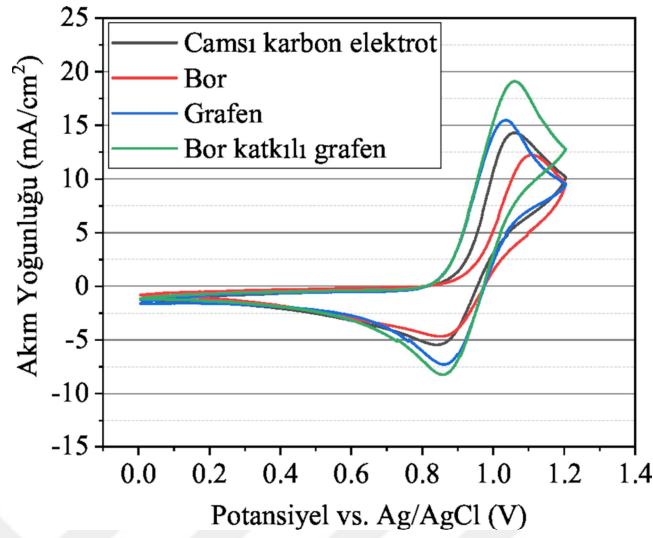
Bor, grafen ve bor katkılı grafen tozlarının elektrokatalizör olarak VRAB pozitif yarıhücre sine etkileri incelenmiştir. Belirli miktardaki elektrokatalizör (10 mg), 0.98 mL DMF ve 0.02 mL nafyona eklenerek camsı karbon elektrot yüzeyine katkı çözeltisi hazırlanmıştır. Homojenize edilen çözelti, camsı karbon elektrota katkılanarak elektrokimyasal karakterizasyon analizleri yapılmıştır.



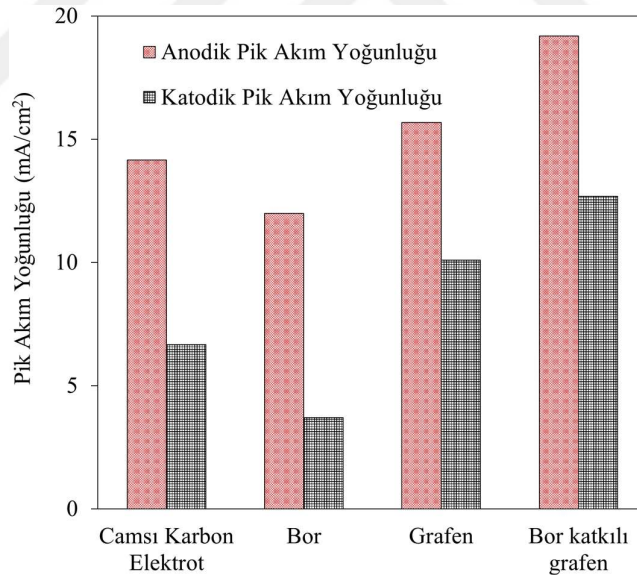
Şekil 5. 5. Ele alınan elektrokatalizörlerin vanadyum çözeltisinde CV analizleri (20 mV/s 1.6 M VOSO₄ + 2 M H₂SO₄); (a) Bor, (b) Grafen, (c) Bor katkılı grafen

Şekil 5.5’de bor, grafen ve bor katkılı grafen için farklı tarama hızlarında yapılan CV analizleri kıyaslanmıştır. Buna göre bora göre grafen ve bor katkılı grafen tüm tarama hızlarında daha yüksek pik akım yoğunlukları vermiştir. Grafen ve bor katkılı grafen kendi içinde kıyaslandığında ise bor katkılı grafen özellikle anodik bölgede grafene göre daha yüksek pik akım yoğunluğu sergilemiştir.

Şekil 5.6’da 20 mV/s tarama hızında bor, grafen ve bor katkılı grafen eğrileri kıyaslanmıştır. Görüldüğü üzere bor katkılı grafen kullanımıyla anodik ve katodik bölgede daha yüksek pikler görülmüştür. Bor katkısında ise elektrokimyasal temizliği yapılmış camsı karbona göre daha düşük pik akım yoğunlukları oluşmuştur. Buna göre borun yalnız kullanımına kıyasla grafene katkılı bir şekilde kullanılması tepkime davranışını iyileştirmektedir.



Şekil 5. 6. Camış karbon elektrot ve farklı elektrokatalizörlerin CV analizlerinin kıyaslanması (20 mV/s 1.6 M VOSO₄ + 2 M H₂SO₄)



Şekil 5. 7. Camış karbon ve farklı elektrokatalizörlerin CV eğrilerinden elde edilen pik akım yoğunluklarının kıyaslanması (20 mV/s)

Şekil 5.7’de tarama hızının 20 mV/s olduğu durumda camış karbon, bor, grafen ve bor katkılı grafen için anodik ve katodik pik akım yoğunlukları kıyaslanmıştır. Buna göre bor katkılı grafende anodik ve katodik pik akım yoğunluklarının yüksek olduğu gözlemlenmektedir. Aynı tarama hızında anodik ve katodik pik akım yoğunlukları, pik akım yoğunluklarının oranı (I_{pc}/I_{pa}), pik akımlarının olduğu gerilim değerleri ve bu gerilim değerleri arasındaki potansiyel fark Tablo 5.1’de verilmiştir. En yüksek anodik

ve katodik pik sırasıyla 19.186 mA/cm² ve 12.677 mA/cm² ile bor katkılı grafenin kullanımında elde edilmiştir. Ayrıca I_{pc}/I_{pa} oranı incelendiğinde ise tersinirlik durumunun da bor katkılı grafenin çok daha iyi olduğu görülmüştür.

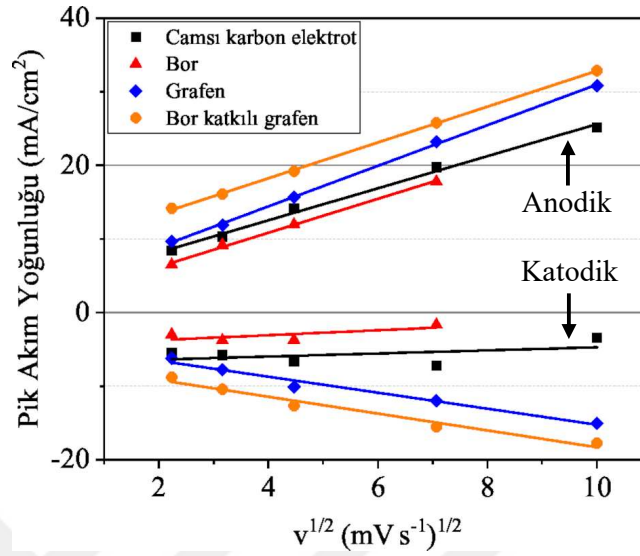
Tablo 5. 1. Elektrokatalizörlerin elektrokimyasal parametreler tablosu (20 mV/s tarama hızı, 1.6 M VOSO₄ + 2M H₂SO₄)

Deney Adı	Pik akım yoğunluğu (mA/cm ²)		Pik potansiyeli (V)		I_{pc}/I_{pa}	ΔE_p (V)
	Anodik	Katodik	Anodik	Katodik		
Camsı karbon	14.147	-6.656	1.0621	0.8428	0.471	0.2193
Bor	11.988	-3.693	1.1072	0.8505	0.308	0.2567
Grafen	15.674	-10.087	1.0361	0.8603	0.644	0.1757
Bor katkılı grafen	19.185	-12.677	1.0615	0.8554	0.661	0.2061

Elektrokatalizörlerin kütle transfer davranışları, Randle-Sevcik yaklaşımıyla tarama hızının, anodik ve katodik pik akım yoğunluklarına göre değişimi ile analiz edilmektedir [75,157,158]. Randle-Sevcik denklemi denklem 5.1'deki gibi ifade edilmektedir. Tarama hızının kareköküne karşılık pik akım yoğunluğu değişimine göre çizilen grafikte eğim ($I_p/(v^{1/2})$) arttıkça elektrokatalizörün kütle transferinin iyileştiği sonucuna varılmaktadır.

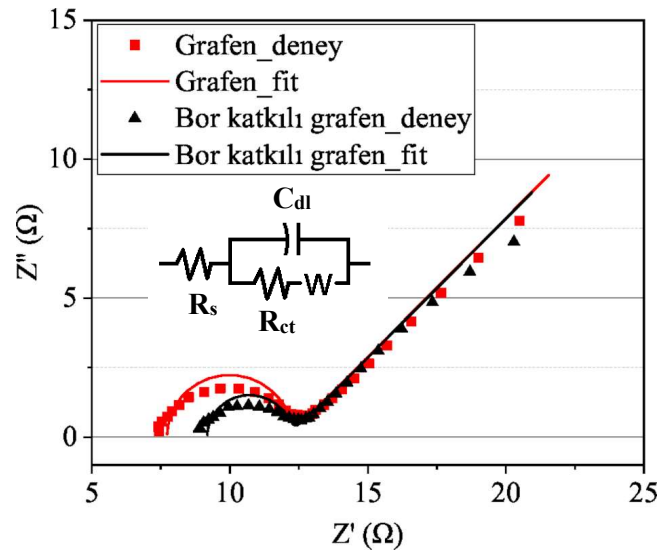
$$I_p = 0.4463 \left(\frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} A C D_1^{1/2} v^{1/2} \quad (5.1)$$

Bu denklemde, F Faraday sabitini, T sıcaklığı (Kelvin), R universal gaz sabitini, C konsantrasyonu, A çalışma elektrotunun geometrik alanını, D₁ difüzyon katsayısını, v tarama hızını vermektedir.



Şekil 5. 8. Anodik ve katodik pik akım yoğunluklarının tarama hızı kareköküne göre değişimleri

Şekil 5.8’de bor, grafen ve bor katkılı grafen için tarama hızlarının kareköküne karşılık anodik ve katodik pik akım yoğunluklarının değişimi gösterilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere tarama hızının karekökü anodik ve katodik pik akım yoğunluklarıyla orantılıdır, bu durumda difüzyon davranışının elektrot yüzeyinde meydana gelen redoks reaksiyon davranışını belirlemektedir. Sonuç olarak, bor katkılı grafen kullanımında daha yüksek eğim elde edilmiş ve bu elektrokatalizör katkısıyla kütle transferi iyileştirilmiştir.



Şekil 5. 9. Bor, grafen ve bor katkılı grafen türlerinin EIS analizlerinin kıyaslanması

Grafen ve bor katkılı grafenin EIS kıyaslamaları Şekil 5.9'da verilmiştir. İki eğri kıyaslandığında elektrolit çözeltisinin direnci bor katkılı grafende daha yüksektir. Bununla birlikte yük transfer dirençleri kıyaslandığında ise bor katkılı grafenin direnci çok daha düşüktür. Kütle transfer bölgesindeyse kaydadeğer bir farklılık görülmemiştir.

Grafen ve bor katkılı grafen için EIS analizi eşdeğer elektrik devresiyle fit işlemi sonucunda elde edilen elektrokimyasal parametreler Tablo 5.2'de verilmiştir. Buradan görüldüğü üzere çözelti direnci (R_s) bor katkılı grafen için 9.9 Ω iken grafen için 8.596 Ω değerindedir. Grafen için 4.204 Ω olan yük transfer direnci (R_{ct}), bor katkılı grafende %35 azalarak 2.74 Ω değerine düşürülmüştür. Elektriksel çift tabaka kapasitans değeri bor katkılı grafende 2.91118 E-5 elde edilmiş ve grafene göre %21.8 artış sağlanmıştır.

Tablo 5. 2. Eşdeğer elektrik devresi ile EIS fit işlemi sonucunda elde edilen elektrokimyasal parametreler (1.6 M $VOSO_4$ + 2M H_2SO_4)

Deney Adı	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)	C (F)	W
Grafen	8.596	4.204	2.39002E-05	4.155E-6
Bor katkılı grafen	9.9	2.74	2.91118E-05	1.678E13

6. BÖLÜM

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında VRAB bileşenlerinden elektrotu iyileştirmek için termal uygulama etkileri ve elektrokatalizör kullanımı detaylıca irdelenmiştir. Farklı ticari elektrotlar nümerik olarak kıyaslanmış ve performans açısından en iyi elektrotta farklı sıcaklık ve sürelerde termal uygulama yapılmıştır. Termal uygulama ile en iyi sonuç alınan elektrot ve ticari elektrotun elektriksel iletkenlik, gözeneklilik ve fiber çapları ölçülerek model üzerinden performans, yük ve kütle transfer davranışları kıyaslanmıştır. Elektrokatalizörlerin elektrokimyasal karakterizasyon testlerinin yürütüldüğü 3 elektrotlu sistemde tekrarlanabilir sonuçların elde edilmesi için mekanik temizliğe ek olarak elektrokimyasal temizlik prosedürü belirlenmiştir. Tekrarlanabilir yüzey özellikleri sağlanan camı karbon elektrotta farklı elektrokatalizör kaplamaları yapılarak CV ve EIS analizleri yürütülmüştür. Elde edilen sonuçlar şu şekildedir:

- Farklı hammadde, fiber çapı, iletkenlik, kalınlık gibi özelliklere sahip elektrotlar (SGL KFD 2.5, SGL GFD 2.5, SGL GFD 4.6 ve SGL GFA 6) farklı akım yoğunluklarındaki deneysel verilerle doğrulanan model kullanılarak en iyi elektrotun belirlenmesi için kıyaslanmıştır. En iyi performans GFD 4.6 elektrot kullanımında elde edilmiştir. Ayrıca pozitif ve negatif elektrot potansiyelleri arasındaki en büyük fark yine 1.20244 V ile GFD 4.6’da elde edilmişken en düşük fark 1.19832 V ile KFD 2.5 elektrotta oluşmuştur. KFD 2.5 ve GFD 2.5 aynı kalınlığa sahip olmasına rağmen GFD 2.5’de elektriksel iletkenlik yüksek olduğu için akım yoğunluğu dağılımı daha iyidir. Düzlem normalinde $x/L=0.5$ iken KFD 2.5 ve GFD 2.5 için V^{2+} ve V^{5+} konsantrasyonları yaklaşık 300 mol/m^3 iken GFD 4.6 ve GFA 6 için 310 mol/m^3

seviyelerindedir. Performans, potansiyel dağılımları ve akım yoğunluğu değişimleri gözönüne alındığında en iyi sonuçlar GFD 4.6 kullanıldığında elde edilmiştir.

- Sayısal analiz sonucunda en iyi performans davranışı elde edilen GFD 4.6 elektrotta farklı sıcaklıklarda (200 °C, 400 °C ve 600 °C) ve sürelerde (1 saat, 3 saat, 6 saat, 9 saat ve 12 saat) termal uygulama yapılmıştır. Termal uygulama sıcaklığı 400 °C'ye kadar arttıkça düzlem normalindeki elektriksel iletkenlik artmış sonrasında değişmemiştir. Termal uygulama süresi 1 saatten 9 saate kadar arttığında artarken 9 ile 12 saat termal uygulama sonucundaki elektriksel iletkenliklerde önemli bir değişiklik gerçekleşmemiştir. Bu iki sonuçta da fiber çapındaki değişikliğin etkisi büyüktür. Fiber çapları arttıkça düzlem normalindeki komşu fiberler arasındaki elektron akışı kolaylaşmakta ve direnç düşmektedir. Bu değişikliğin azalmasıyla elektriksel iletkenlik değişimi paralellik göstermektedir. Fiber çapı sıcaklık artışıyla artması gözenekliliği düşürmüştür. Elektriksel iletkenlik, fiber çapı ve gözenekliliğe göre optimum termal uygulama (400 °C ve 6 saat) sağlandığı durumdaki elektrot ticari elektrotta göre daha iyi şarj ve deşarj davranışı sergilemiş, yük ve kütle transfer mekanizmaları iyileşmiştir.
- Elektrokimyasal karakterizasyon analizlerinde tekrarlanabilir sonuçlar elde edebilmek için camsı karbon elektrot yüzeyi mekanik temizliğe ek olarak elektrokimyasal temizlik prosedürü yapılmıştır. Bu prosedürü gerçekleştirmek için 2 M H₂SO₄ çözeltisi kullanılarak farklı voltaj alt limiti, voltaj üst limiti, tarama hızı ve çevrim sayıları denenmiş ve 1.6 M VOSO₄ + 2 M H₂SO₄ ile yapılan elektrokimyasal test sonuçları kıyaslanmıştır. Standart sapması en düşük sonuçlar 0V-2V, 20 mV/s ve 6 çevrim koşullarında elde edilmiştir. Sadece mekanik ile mekanik ardından elektrokimyasal temizlik yapılan koşullar kıyaslanmış, mekanik temizlemeden sonra elektrokimyasal temizlik yapılmasının camsı karbon yüzeyini stabil hale getirdiği ve 1.6 M VOSO₄ + 2 M H₂SO₄ çözeltisiyle tekrarlanabilir sonuçlar elde edildiği ortaya çıkmıştır.
- Mekanik ve elektrokimyasal temizlik neticesinde yüzey özellikleri optimize edilmiş camsı karbon elektrotta bor, grafen ve bor katkılı grafen kaplaması yapılarak elektrokimyasal karakterizasyon testleri yürütülmüştür. Elektrokatalizör kaplama çözeltisinin 0.98 mL DMF + 0.02 nafyon + 10 mg bor katkılı grafen reçetesiyle

hazırlanırken anodik ve katodik piklerin daha az değiştiği belirlenmiş ve tüm elektrokatalizör testleri aynı reçeteye hazırlanarak sonuçlar kıyaslanmıştır. Farklı saflıklardaki borlar kıyaslandığında ise saflık yüzdesi arttıkça elektrokimyasal davranışın iyileştiği ortaya konmuştur. CV analizi sonuçlarına göre elektrokimyasal temizlik yapılan camsı karbondan ele alınan borlara göre daha yüksek anodik ve katodik pik akım yoğunlukları elde edilmiştir. Grafen katkısı ile her iki durumdan daha yüksek pik akım yoğunlukları oluşmuştur. Bor katkılı grafen kullanıldığında ise grafene göre elektrokimyasal davranışın iyileştiği, pik akım yoğunluklarının arttığı, I_{pa}/I_{pc} oranının 1'e daha yakın olduğu ve yük transfer direncinin daha düşük olduğu ortaya konmuştur.

Elde edilen sonuçlara göre termal uygulama ile elektrotun fiber çapı, elektriksel iletkenlik ve gözeneklilik özelliklerini iyileştirdiği bunun sonucunda da daha yüksek performans, yük ve kütle transferi davranışı elde edildiği görülmektedir. Elektrokimyasal karakterizasyon testlerinde ise camsı karbon elektrot yüzeyini mekanik temizlemeden sonra elektrokimyasal olarak temizlemenin tekrarlanabilir sonuçlar almak için çok önemli olduğu belirlenmiştir. Bu sayede 3 elektrotlu test sisteminin kullanıldığı analizlerde daha doğru çıktılar elde edileceği ön görülmektedir. Elektrokatalizör testlerinde borun tek başına çok iyi performans sergilememesine rağmen, grafene katkılı şekilde kullanılmasıyla grafenden de daha iyi yük ve kütle transfer özelliklerine sahip olduğu ortaya konmuştur.

KAYNAKÇA

1. Roth, C., Noack, J., Skyllas-Kazacos, M, 2023. Flow Batteries: From Fundamentals to Applications (1st ed., Vol. 13, Issue 1). Wiley.
2. Skyllas-Kazacos, M, 2010. Electro-chemical energy storage technologies for wind energy systems. In Stand-Alone and Hybrid Wind Energy Systems (pp. 323–365). Woodhead Publishing Limited.
3. Li, X., Zhang, J, 2017. Redox Flow Batteries (H. Zhang (ed.); Vol. 2, Issue 6). CRC Press Taylor& Francis Group.
4. Revankar, S. T, 2019. Chemical Energy Storage. In Storage and Hybridization of Nuclear Energy: Techno-economic Integration of Renewable and Nuclear Energy (pp. 177–227). Elsevier Inc.
5. Doetsch, C., Burfeind, J, 2016. Vanadium redox flow batteries. In Trevor M. Letcher (Ed.), Storing Energy: with Special Reference to Renewable Energy Sources (pp. 227–246). Elsevier.
6. Kılavuz Kenan. 2011. Vanadyum Redoks Akışkan Akülerin Elektriksel Karakterizasyonunun Belirlenmesi ve Performans Ölçümlerinin Gerçekleştirilmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi.
7. Tomazic, G., Skyllas-Kazacos, M, 2015. Redox Flow Batteries. In Patrick T. Moseley J. Garche (Eds.), Electrochemical Energy Storage for Renewable Sources and Grid Balancing (Vol. 1, Issue 1, pp. 309–336). Elsevier.
8. International Flow Battery Forum. Major Flow Battery Projects 2020. <https://flowbatteryforum.com/where-are-flow-batteries/>
9. Tomazic, G., Skyllas-Kazacos, M, 2015. Redox Flow Batteries. In P. T. Moseley, J. Garche (Eds.), Electrochemical Energy Storage for Renewable Sources and Grid Balancing (pp. 309–336). Elsevier B.V.

10. Huang, Z., Mu, A., Wu, L., Yang, B., Qian, Y., Wang, J, 2022. Comprehensive Analysis of Critical Issues in All-Vanadium Redox Flow Battery. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, **10**(24): 7786–7810.
11. Alphonse, P. J., Taş, M., Elden, G, 2022. The Effect of Porosity on Performance in a Vanadium Redox Flow Battery. In T. H. Karakoç, C. O. Colpan, A. Dalkiran (Eds.), *Progress in Sustainable Aviation* (pp. 91–106). Springer Nature Switzerland.
12. Skyllas-Kazacos, Maria, Cao, L., Kazacos, M., Kausar, N., Mousa, A, 2016. Vanadium Electrolyte Studies for the Vanadium Redox Battery—A Review. **ChemSusChem**, **9**(13): 1521–1543.
13. Kim, K. J., Park, M. S., Kim, Y. J., Kim, J. H., Dou, S. X., Skyllas-Kazacos, M, 2015. A technology review of electrodes and reaction mechanisms in vanadium redox flow batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, **33**: 16913–16933.
14. Roth, Christina, Noack, J., Skyllas-Kazacos, M, 2023. *Flow Batteries: From Fundamentals to Applications* (M. S.-K. Christina Roth, Jens Noack (Ed.)). Wiley.
15. Alphonse, P. J., Taş, M., Elden, G, 2022. The Effect of Porosity on Performance in a Vanadium Redox Flow Battery. In C. Ö. T. Hikmet Karakoç, A. D. Çolpan (Eds.), *Progress in Sustainable Aviation* (pp. 91–106). Springer Nature, Berlin.
16. Skyllas-Kazacos, M., Menictas, C, 2013. Redox flow batteries for medium-to large-scale energy storage. In *Electricity Transmission, Distribution and Storage Systems* (pp. 398–441). Woodhead Publishing Limited.
17. Aaron, D., Tang, Z., Papandrew, A. B., Zawodzinski, T. A, 2011. Polarization curve analysis of all-vanadium redox flow batteries. **Journal of Applied Electrochemistry**, **41**(10): 1175–1182.
18. Xiang, Y., Daoud, W. A, 2018. Cr₂O₃-modified graphite felt as a novel positive electrode for vanadium redox flow battery. **Electrochimica Acta**, **290**: 176–184.

19. Liu, T., Li, X., Nie, H., Xu, C., Zhang, H., 2015. Investigation on the effect of catalyst on the electrochemical performance of carbon felt and graphite felt for vanadium flow batteries. **Journal of Power Sources**, **286**: 73–81.
20. Wang, W. H., Wang, X. D., 2007. Investigation of Ir-modified carbon felt as the positive electrode of an all-vanadium redox flow battery. **Electrochimica Acta**, **52**(24): 6755–6762.
21. Fetyan, A., El-Nagar, G. A., Derr, I., Kubella, P., Dau, H., Roth, C., 2018. A neodymium oxide nanoparticle-doped carbon felt as promising electrode for vanadium redox flow batteries. **Electrochimica Acta**, **268**: 59–65.
22. Sw, B., Skyllas-Kazacos, M., 1992. Chemical modification of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery application-Part II: Acid treatments. **Electrochimica Acta**, **37**(13): 2459–2465.
23. Yue, L., Li, W., Sun, F., Zhao, L., Xing, L., 2010. Highly hydroxylated carbon fibres as electrode materials of all-vanadium redox flow battery. **Carbon**, **48**(11): 3079–3090.
24. Di Blasi, A., Di Blasi, O., Briguglio, N., Aricò, A. S., Sebastián, D., Lázaro, M. J., Monforte, G., Antonucci, V., 2013. Investigation of several graphite-based electrodes for vanadium redox flow cell. **Journal of Power Sources**, **227**: 15–23.
25. Di Blasi, A., Briguglio, N., Di Blasi, O., Antonucci, V., 2014. Charge-discharge performance of carbon fiber-based electrodes in single cell and short stack for vanadium redox flow battery. **Applied Energy**, **125**: 114–122.
26. He, Z., Jiang, Y., Meng, W., Jiang, F., Zhou, H., Li, Y., Zhu, J., Wang, L., Dai, L., 2017. HF/H₂O₂ treated graphite felt as the positive electrode for vanadium redox flow battery. **Applied Surface Science**, **423**: 111–118.
27. Zhang, W., Xi, J., Li, Z., Zhou, H., Liu, L., Wu, Z., Qiu, X., 2013. Electrochemical activation of graphite felt electrode for VO²⁺/VO₂⁺ redox couple application. **Electrochimica Acta**, **89**: 429–435.

28. Derr, I., Bruns, M., Langner, J., Fetyan, A., Melke, J., Roth, C, 2016. Degradation of all-vanadium redox flow batteries (VRFB) investigated by electrochemical impedance and X-ray photoelectron spectroscopy: Part 2 electrochemical degradation. **Journal of Power Sources**, **325**: 351–359.
29. Wang, W., Wei, Z., Su, W., Fan, X., Liu, J., Yan, C., Zeng, C, 2016. Kinetic investigation of vanadium (V)/(IV) redox couple on electrochemically oxidized graphite electrodes. **Electrochimica Acta**, **205**: 102–112.
30. Shi, L., Liu, S., He, Z., Shen, J, 2014. Nitrogen-Doped Graphene: Effects of nitrogen species on the properties of the vanadium redox flow battery. **Electrochimica Acta**, **138**: 93–100.
31. Shi, L., Liu, S., He, Z., Yuan, H., Shen, J, 2015. Synthesis of boron and nitrogen co-doped carbon nanofiber as efficient metal-free electrocatalyst for the $\text{VO}_2^+/\text{VO}_2$ Redox Reaction. **Electrochimica Acta**, **178**: 748–757.
32. Wu, L., Shen, Y., Yu, L., Xi, J., Qiu, X, 2016. Boosting vanadium flow battery performance by Nitrogen-doped carbon nanospheres electrocatalyst. **Nano Energy**, **28**: 19–28.
33. Kim, J., Lim, H., Jyoung, J. Y., Lee, E. S., Yi, J. S., Lee, D, 2017. High electrocatalytic performance of N and O atomic co-functionalized carbon electrodes for vanadium redox flow battery. **Carbon**, **111**: 592–601.
34. Huang, Y., Deng, Q., Wu, X., Wang, S, 2017. N, O Co-doped carbon felt for high-performance all-vanadium redox flow battery. **International Journal of Hydrogen Energy**, **42**(10), 7177–7185.
35. Shah, A. B., Wu, Y., Joo, Y. L, 2019. Direct addition of sulfur and nitrogen functional groups to graphite felt electrodes for improving all-vanadium redox flow battery performance. **Electrochimica Acta**, **297**: 905–915.
36. He, Z., Li, M., Li, Y., Wang, L., Zhu, J., Meng, W., Li, C., Zhou, H., Dai, L, 2019. Electrospun nitrogen-doped carbon nanofiber as negative electrode for vanadium redox flow battery. **Applied Surface Science**, **469**: 423–430.

37. Noh, C., Kwon, B. W., Chung, Y., Kwon, Y, 2018. Effect of the redox reactivity of vanadium ions enhanced by phosphorylethanolamine based catalyst on the performance of vanadium redox flow battery. **Journal of Power Sources**, **406**: 26–34.
38. Yu, L., Lin, F., Xu, L., Xi, J, 2019. P-doped electrode for vanadium flow battery with high-rate capability and all-climate adaptability. **Journal of Energy Chemistry**, **35**: 55–59.
39. Ge, Z., Wang, L., He, Z., Li, Y., Jiang, Y., Meng, W., Dai, L, 2018. Electrocatalytic activity of cobalt phosphide-modified graphite felt toward $\text{VO}_2^+/\text{VO}_2$ redox reaction. **Applied Surface Science**, **436**: 1030–1037.
40. He, Z., Jiang, Y., Wei, Y., Zhao, C., Jiang, F., Li, L., Zhou, H., Meng, W., Wang, L., Dai, L, 2018. N , P co-doped carbon microsphere as superior electrocatalyst for $\text{VO}_2^+/\text{VO}_2$ redox reaction. **Electrochimica Acta**, **259**: 122–130.
41. Etesami, M., Abouzari-Lotf, E., Ripin, A., Mahmoud Nasef, M., Ting, T. M., Saharkhiz, A., Ahmad, A, 2018. Phosphonated graphene oxide with high electrocatalytic performance for vanadium redox flow battery. **International Journal of Hydrogen Energy**, **43**(1): 189–197.
42. Kim, J., Lim, H., Jyoung, J. Y., Lee, E. S., Yi, J. S., Lee, D, 2017. Effects of Doping Methods and Kinetic Relevance of N and O Atomic Co-Functionalization on Carbon Electrode for V(IV)/V(V) Redox Reactions in Vanadium Redox Flow Battery. **Electrochimica Acta**, **245**: 724–733.
43. Zhou, X. L., Zhao, T. S., Zeng, Y. K., An, L., Wei, L, 2016. A highly permeable and enhanced surface area carbon-cloth electrode for vanadium redox flow batteries. **Journal of Power Sources**, **329**: 247–254.
44. Zhang, Z., Xi, J., Zhou, H., Qiu, X, 2016. KOH etched graphite felt with improved wettability and activity for vanadium flow batteries. **Electrochimica Acta**, **218**: 15–23.

45. Lv, Y., Zhang, J., Lv, Z., Wu, C., Liu, Y., Wang, H., Lu, S., Xiang, Y, 2017. Enhanced electrochemical activity of carbon felt for V^{2+}/V^{3+} redox reaction via combining KOH-etched pretreatment with uniform deposition of Bi nanoparticles. **Electrochimica Acta**, **253**: 78–84.
46. Dai, L., Jiang, Y., Meng, W., Zhou, H., Wang, L., He, Z, 2017. Improving the electrocatalytic performance of carbon nanotubes for VO^{2+}/VO^{3+} redox reaction by KOH activation. **Applied Surface Science**, **401**: 106–113.
47. Kim, K. J., Kim, Y. J., Kim, J. H., Park, M. S, 2011. The effects of surface modification on carbon felt electrodes for use in vanadium redox flow batteries. **Materials Chemistry and Physics**, **131**(1): 547–553.
48. Dixon, D., Babu, D. J., Langner, J., Bruns, M., Pfaffmann, L., Bhaskar, A., Schneider, J. J., Scheiba, F., Ehrenberg, H, 2016. Effect of oxygen plasma treatment on the electrochemical performance of the rayon and polyacrylonitrile based carbon felt for the vanadium redox flow battery application. **Journal of Power Sources**, **332**: 240–248.
49. Kabtamu, D. M., Chen, J. Y., Chang, Y. C., Wang, C. H, 2017. Water-activated graphite felt as a high-performance electrode for vanadium redox flow batteries. **Journal of Power Sources**, **341**: 270–279.
50. Sun, B., Skyllas-Kazacos, M, 1992. Modification of Graphite Electrode Materials for Vanadium Redox Flow Battery Application-I. Thermal Treatment. **Electrochimica Acta**, **37**(7): 1253–1260.
51. Han, P., Wang, H., Liu, Z., Chen, X., Ma, W., Yao, J., Zhu, Y., Cui, G, 2011. Graphene oxide nanoplatelets as excellent electrochemical active materials for VO^{2+}/VO^{3+} and V^{2+}/V^{3+} redox couples for a vanadium redox flow battery. **Carbon**, **49**(2): 693–700.
52. González, Z., Botas, C., Álvarez, P., Roldán, S., Blanco, C., Santamaría, R., Granda, M., Menéndez, R, 2012. Thermally reduced graphite oxide as positive electrode in Vanadium Redox Flow Batteries. **Carbon**, **50**(3): 828–834.

53. Flox, C., Rubio-García, J., Skoumal, M., Andreu, T., Morante, J. R., 2013. Thermo-chemical treatments based on NH_3/O_2 for improved graphite-based fiber electrodes in vanadium redox flow batteries. **Carbon**, **60**: 280–288.
54. González, Z., Botas, C., Blanco, C., Santamaría, R., Granda, M., Álvarez, P., Menéndez, R., 2013. Graphite oxide-based graphene materials as positive electrodes in vanadium redox flow batteries. **Journal of Power Sources**, **241**: 349–354.
55. González, Z., Botas, C., Blanco, C., Santamaría, R., Granda, M., Álvarez, P., Menéndez, R., 2013. Thermally reduced graphite and graphene oxides in VRFBs. **Nano Energy**, **2**(6): 1322–1328.
56. Wei, G., Liu, J., Zhao, H., Yan, C., 2013. Electrospun carbon nanofibres as electrode materials toward $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^{+}$ redox couple for vanadium flow battery. **Journal of Power Sources**, **241**: 709–717.
57. Pezeshki, A. M., Clement, J. T., Veith, G. M., Zawodzinski, T. A., Mench, M. M., 2015. High performance electrodes in vanadium redox flow batteries through oxygen-enriched thermal activation. **Journal of Power Sources**, **294**: 333–338.
58. Langner, J., Bruns, M., Dixon, D., Nefedov, A., Wöll, C., Scheiba, F., Ehrenberg, H., Roth, C., Melke, J., 2016. Surface properties and graphitization of polyacrylonitrile based fiber electrodes affecting the negative half-cell reaction in vanadium redox flow batteries. **Journal of Power Sources**, **321**: 210–218.
59. Wang, Y. H., Hung, I. M., Wu, C. Y., 2018. The characteristics and electrochemical performance of graphite felts with thermal and fenton's reagent treatment for vanadium redox flow battery. **Ceramics International**, **44**: 30–33.
60. Wu, X., Xu, H., Xu, P., Shen, Y., Lu, L., Shi, J., Fu, J., Zhao, H., 2014. Microwave-treated graphite felt as the positive electrode for all-vanadium redox flow battery. **Journal of Power Sources**, **263**: 104–109.
61. Schwenke, A. M., Janoschka, T., Stolze, C., Martin, N., Hoeppeener, S., Schubert, U. S., 2016. Microwave-assisted preparation of carbon nanofiber-functionalized

- graphite felts as electrodes for polymer-based redox-flow batteries. **Journal of Power Sources**, **335**: 155–161.
62. Chung, Y., Noh, C., Kwon, Y, 2019. Role of borate functionalized carbon nanotube catalyst for the performance improvement of vanadium redox flow battery. **Journal of Power Sources**, **438**: 227063.
 63. Etienne, M., Vivo-Vilches, J. F., Vakulko, I., Genois, C., Liu, L., Perdicakis, M., Hempelmann, R., Walcarius, A, 2019. Layer-by-Layer modification of graphite felt with MWCNT for vanadium redox flow battery. **Electrochimica Acta**, **313**: 131–140.
 64. Shin, M., Noh, C., Chung, Y., Kim, D. H., Kwon, Y, 2021. Vanadium redox flow battery working even at a high current density by the adoption of tris(hydroxymethyl) aminomethane functionalized acidified carbon nanotube catalyst. **Applied Surface Science**, **550**: 148977.
 65. Gao, Y., Wang, H., Ma, Q., Wu, A., Zhang, W., Zhang, C., Chen, Z., Zeng, X. X., Wu, X., Wu, Y, 2019. Carbon sheet-decorated graphite felt electrode with high catalytic activity for vanadium redox flow batteries. **Carbon**, **148**: 9–15.
 66. Wei, L., Zhao, T. S., Zhao, G., An, L., Zeng, L, 2016. A high-performance carbon nanoparticle-decorated graphite felt electrode for vanadium redox flow batteries. **Applied Energy**, **176**: 74–79.
 67. González, Z., Flox, C., Blanco, C., Granda, M., Morante, J. R., Menéndez, R., Santamaría, R, 2017. Outstanding electrochemical performance of a graphene-modified graphite felt for vanadium redox flow battery application. **Journal of Power Sources**, **338**: 155–162.
 68. Li, Q., Bai, A., Xue, Z., Zheng, Y., Sun, H, 2020. Nitrogen and sulfur co-doped graphene composite electrode with high electrocatalytic activity for vanadium redox flow battery application. **Electrochimica Acta**, **362**: 137223.

69. Jiang, F., He, Z., Guo, D., Zhou, X, 2019. Carbon aerogel modified graphite felt as advanced electrodes for vanadium redox flow batteries. **Journal of Power Sources**, **440**: 227114.
70. Su, J., Zhao, Y., Xi, J, 2018. Phosphorus-doped carbon nitride as powerful electrocatalyst for high-power vanadium flow battery. **Electrochimica Acta**, **286**: 22–28.
71. Zhao, Y., Yu, L., Qiu, X., Xi, J, 2018. Carbon layer-confined sphere/fiber hierarchical electrodes for efficient and durable vanadium flow batteries. **Journal of Power Sources**, **402**: 453–459.
72. Zhao, C., Li, Y., He, Z., Jiang, Y., Li, L., Jiang, F., Zhou, H., Zhu, J., Meng, W., Wang, L., Dai, L, 2019. KHCO_3 activated carbon microsphere as excellent electrocatalyst for $\text{VO}_2^+/\text{VO}_2$ redox couple for vanadium redox flow battery. **Journal of Energy Chemistry**, **29**: 103–110.
73. Liu, J., Wang, Z. A., Wu, X. W., Yuan, X. H., Hu, J. P., Zhou, Q. M., Liu, Z. H., Wu, Y. P, 2015. Porous carbon derived from disposable shaddock peel as an excellent catalyst toward $\text{VO}_2^+/\text{VO}_2$ couple for vanadium redox battery. **Journal of Power Sources**, **299**: 301–308.
74. Qiu, J., Huang, B., Liu, Y., Chen, D., Xie, Z, 2020. Glucose-derived hydrothermal carbons as energy storage booster for vanadium redox flow batteries. **Journal of Energy Chemistry**, **45**: 31–39.
75. Jiang, Y., Du, M., Cheng, G., Gao, P., Dong, T., Zhou, J., Feng, X., He, Z., Li, Y., Dai, L., Meng, W., Wang, L, 2021. Nanostructured N-doped carbon materials derived from expandable biomass with superior electrocatalytic performance towards $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ redox reaction for vanadium redox flow battery. **Journal of Energy Chemistry**, **59**: 706–714.
76. He, Z., Cheng, G., Jiang, Y., Li, Y., Zhu, J., Meng, W., Zhou, H., Dai, L., Wang, L, 2020. Novel 2D porous carbon nanosheet derived from biomass: Ultrahigh porosity and excellent performances toward $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ redox reaction for

vanadium redox flow battery. **International Journal of Hydrogen Energy**, **45**(7): 3959–3970.

77. Cheng, D., Tian, M., Wang, B., Zhang, J., Chen, J., Feng, X., He, Z., Dai, L., Wang, L, 2020. One-step activation of high-graphitization N-doped porous biomass carbon as advanced catalyst for vanadium redox flow battery. **Journal of Colloid and Interface Science**, **572**: 216–226.
78. Maharjan, M., Wai, N., Veksha, A., Giannis, A., Lim, T. M., Lisak, G, 2019. Sal wood sawdust derived highly mesoporous carbon as prospective electrode material for vanadium redox flow batteries. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, **834**: 94–100.
79. Taş, M., Elden, G, 2021. A comprehensive review of carbon-based and metal-based electrocatalysts in the vanadium redox flow battery. **Energy Storage**: 1–22.
80. Xia, L., Zhang, Q., Wu, C., Liu, Y., Ding, M., Ye, J., Cheng, Y., Jia, C, 2019. Graphene coated carbon felt as a high-performance electrode for all vanadium redox flow batteries. **Surface and Coatings Technology**, **358**: 153–158.
81. Opar, D. O., Nankya, R., Lee, J., Jung, H, 2020. Assessment of three-dimensional nitrogen-doped mesoporous graphene functionalized carbon felt electrodes for high-performance all vanadium redox flow batteries. **Applied Surface Science**, **531**: 147391.
82. Nia, P. M., Abouzari-Lotf, E., Woi, P. M., Alias, Y., Ting, T. M., Ahmad, A., Che Jusoh, N. W, 2019. Electrodeposited reduced graphene oxide as a highly efficient and low-cost electrocatalyst for vanadium redox flow batteries. **Electrochimica Acta**, **297**: 31–39.
83. Li, W., Liu, J., Yan, C, 2013. Reduced graphene oxide with tunable C/O ratio and its activity towards vanadium redox pairs for an all vanadium redox flow battery. **Carbon**, **55**: 313–320.

84. Moghim, M. H., Eqra, R., Babaiee, M., Zarei-Jelyani, M., Loghavi, M. M, 2017. Role of reduced graphene oxide as nano-electrocatalyst in carbon felt electrode of vanadium redox flow battery. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, **789**: 67–75.
85. Wei, G., Jia, C., Liu, J., Yan, C, 2012. Carbon felt supported carbon nanotubes catalysts composite electrode for vanadium redox flow battery application. **Journal of Power Sources**, **220**: 185–192.
86. Suharto, Y., Lee, K., Kim, K. J, 2019. The improved electrochemical performance of vanadium redox flow battery by decorating functionalized mesoporous carbon catalyst with three-dimensional interconnected network. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, **70**: 290–298.
87. Zhang, F., Huang, S., Wang, X., Jia, C., Du, Y., Wang, Q, 2018. Redox-targeted catalysis for vanadium redox-flow batteries. **Nano Energy**, **52**: 292–299.
88. Xue, F. Q., Zhang, H. T., Wu, C. X., Ning, T., Xu, X, 2009. Performance and mechanism of Prussian blue (PB) modified carbon felt electrode. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, **19**: 594-599.
89. Wei, G., Fan, X., Liu, J., Yan, C, 2014. Investigation of the electrospun carbon web as the catalyst layer for vanadium redox flow battery. **Journal of Power Sources**, **270**: 634–645.
90. Abbas, S., Lee, H., Hwang, J., Mehmood, A., Shin, H. J., Mehboob, S., Lee, J. Y., Ha, H. Y, 2018. A novel approach for forming carbon nanorods on the surface of carbon felt electrode by catalytic etching for high-performance vanadium redox flow battery. **Carbon**, **128**: 31–37.
91. Kabtamu, D. M., Bayeh, A. W., Chiang, T. C., Chang, Y. C., Lin, G. Y., Wondimu, T. H., Su, S. K., Wang, C. H, 2018. TiNb_2O_7 nanoparticle-decorated graphite felt as a high-performance electrode for vanadium redox flow batteries. **Applied Surface Science**, **462**: 73–80.

92. Wei, L., Zhao, T. S., Zeng, L., Zeng, Y. K., Jiang, H. R., 2017. Highly catalytic and stabilized titanium nitride nanowire array-decorated graphite felt electrodes for all vanadium redox flow batteries. **Journal of Power Sources**, **341**: 318–326.
93. Shen, Y., Xu, H., Xu, P., Wu, X., Dong, Y., Lu, L., 2014. Electrochemical catalytic activity of tungsten trioxide- Modified graphite felt toward $\text{VO}_2/\text{VO}_2^+$ redox reaction. **Electrochimica Acta**, **132**: 37–41.
94. Xiang, Y., Daoud, W. A., 2019. Investigation of an advanced catalytic effect of cobalt oxide modification on graphite felt as the positive electrode of the vanadium redox flow battery. **Journal of Power Sources**, **416**: 175–183.
95. Yu, L., Lin, F., Xiao, W., Xu, L., Xi, J., 2019. Achieving efficient and inexpensive vanadium flow battery by combining $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ electrocatalyst and hydrocarbon membrane. **Chemical Engineering Journal**, **356**: 622–631.
96. Jiang, Y., Cheng, G., Li, Y., He, Z., Zhu, J., Meng, W., Dai, L., Wang, L., 2021. Promoting vanadium redox flow battery performance by ultra-uniform $\text{ZrO}_2@\text{C}$ from metal-organic framework. **Chemical Engineering Journal**, **415**: 129014.
97. Wei, L., Xiong, C., Jiang, H. R., Fan, X. Z., Zhao, T. S., 2020. Highly catalytic hollow $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ MXene spheres decorated graphite felt electrode for vanadium redox flow batteries. **Energy Storage Materials**, **25**: 885–892.
98. Xue, J., Jiang, Y., Zhang, Z., Zhang, T., Han, C., Liu, Y., Chen, Z., Xie, Z., Zhanggao, L., Dai, L., Wang, L., He, Z., 2021. A novel catalyst of titanium boride toward $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ redox reaction for vanadium redox flow battery. **Journal of Alloys and Compounds**, **875**: 159915.
99. Wei, L., Zhao, T. S., Zeng, L., Zhou, X. L., Zeng, Y. K., 2016. Copper nanoparticle-deposited graphite felt electrodes for all vanadium redox flow batteries. **Applied Energy**, **180**: 386–391.
100. Mehboob, S., Ali, G., Abbas, S., Chung, K. Y., Ha, H. Y., 2019. Elucidating the performance-limiting electrode for all-vanadium redox flow batteries through in-

- depth physical and electrochemical analyses. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, **80**: 450–460.
101. Yun, N., Park, J. J., Park, O. O., Lee, K. B., Yang, J. H, 2018. Electrocatalytic effect of NiO nanoparticles evenly distributed on a graphite felt electrode for vanadium redox flow batteries. **Electrochimica Acta**, **278**: 226–235.
 102. Park, J. J. J. H., Park, J. J. J. H., Park, O. O., Yang, J. H, 2016. Highly porous graphenated graphite felt electrodes with catalytic defects for high-performance vanadium redox flow batteries produced via NiO/Ni redox reactions. **Carbon**, **110**: 17–26.
 103. Jeong, S., Kim, S., Kwon, Y, 2013. Performance enhancement in vanadium redox flow battery using platinum-based electrocatalyst synthesized by polyol process. **Electrochimica Acta**, **114**: 439–447.
 104. Lee, W., Jo, C., Youk, S., Shin, H. Y., Lee, J., Chung, Y., Kwon, Y, 2018. Mesoporous tungsten oxynitride as electrocatalyst for promoting redox reactions of vanadium redox couple and performance of vanadium redox flow battery. **Applied Surface Science**, **429**: 187–195.
 105. Yang, X., Liu, T., Xu, C., Zhang, H. H., Li, X., Zhang, H. H, 2017. The catalytic effect of bismuth for $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ and $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ redox couples in vanadium flow batteries. **Journal of Energy Chemistry**, **26**(1): 1–7.
 106. Hosseini, M. G., Mousavihashemi, S., Murcia-López, S., Flox, C., Andreu, T., Morante, J. R, 2018. High-power positive electrode based on synergistic effect of N- and WO_3 -decorated carbon felt for vanadium redox flow batteries. **Carbon**, **136**: 444–453.
 107. Vázquez-Galván, J., Flox, C., Jervis, J. R., Jorge, A. B., Shearing, P. R., Morante, J. R, 2019. High-power nitrated TiO_2 carbon felt as the negative electrode for all-vanadium redox flow batteries. **Carbon**, **148**: 91–104.
 108. Mehboob, S., Ali, G., Shin, H. J., Hwang, J., Abbas, S., Chung, K. Y., Ha, H. Y, 2018. Enhancing the performance of all-vanadium redox flow batteries by

- decorating carbon felt electrodes with SnO₂ nanoparticles. **Applied Energy**, **229**: 910–921.
109. You, D., Lou, J., Li, X., Zhou, Y., Sun, X., Wang, X., 2021. Investigation of advanced catalytic effect of Co₃O₄ nanosheets modified carbon felts as vanadium flow battery electrodes. **Journal of Power Sources**, **494**: 229775.
 110. Zhou, X., Zhang, X., Lv, Y., Lin, L., Wu, Q., 2019. Nano-catalytic layer engraved carbon felt via copper oxide etching for vanadium redox flow batteries. **Carbon**, **153**: 674–681.
 111. Jiang, H. R., Shyy, W., Wu, M. C., Wei, L., Zhao, T. S., 2017. Highly active, bi-functional and metal-free B₄C-nanoparticle-modified graphite felt electrodes for vanadium redox flow batteries. **Journal of Power Sources**, **365**: 34–42.
 112. Jiang, H. R., Shyy, W., Zeng, L., Zhang, R. H., Zhao, T. S., 2018. Highly efficient and ultra-stable boron-doped graphite felt electrodes for vanadium redox flow batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, **6**: 13244–13253.
 113. Park, S. E., Yang, S. Y., Kim, K. J., 2021. Boron-functionalized carbon felt electrode for enhancing the electrochemical performance of vanadium redox flow batteries. **Applied Surface Science**, **546**: 148941.
 114. Kim, H., Yi, J. S., Lee, D., 2021. Marked Electrocatalytic Effects of Two-Step Boron and Oxygen Atomic Doping of Carbon Electrodes for Vanadium Redox Flow Battery. **ACS Applied Energy Materials**, **4**(1): 425–433.
 115. Ozgoli, H. A., Elyasi, S., Mollazadeh, M., 2015. Hydrodynamic and electrochemical modeling of vanadium redox flow battery. **Mechanics and Industry**, **16**: 201.
 116. Lu, L., Sobrido, A. J., Gao, L., Garg, A., Li, W., 2023. A comprehensive study on physics-based simulation combined multi-objective optimization of capacity decay and voltage loss of Vanadium redox flow battery. **Electrochimica Acta**, **468**:143151.

117. He, Q., Li, Z., Zhao, D., Yu, J., Tan, P., Guo, M., Liao, T., Zhao, T., Ni, M, 2023. A 3D modelling study on all vanadium redox flow battery at various operating temperatures. **Energy**, **282**: 128934.
118. Chen, L., YaLing He, Wen-Quan Tao, Piotr Zelenay, Mukundan, R., Kang, Q, 2017. Pore-scale study of multiphase reactive transport in fibrous electrodes of vanadium redox flow batteries. **Electrochimica Acta**, **248**: 425–439.
119. Tsushima, S., Suzuki, T, 2020. Modeling and Simulation of Vanadium Redox Flow Battery with Interdigitated Flow Field for Optimizing Electrode Architecture. **Journal of The Electrochemical Society**, **167**: 020553.
120. You, D., Zhang, H., Chen, J, 2009. A simple model for the vanadium redox battery. **Electrochimica Acta**, **54**(27): 6827–6836.
121. Shah, A. A., Watt-Smith, M. J., Walsh, F. C, 2008. A dynamic performance model for redox-flow batteries involving soluble species. **Electrochimica Acta**, **53**(27): 8087–8100.
122. Seepana, M. M., Samudrala, S., Suresh, P. V., Vooradi, R, 2018. Unit Cell Modelling and Simulation of All Vanadium Redox Flow Battery. **Chemical Product and Process Modeling**, **13**(1): 1–11.
123. Sathisha, H. M., Dalal, A, 2016. Two-dimensional unsteady simulation of all-vanadium redox flow battery. **Journal of Thermal Science and Engineering Applications**, **8**(1): 011019.
124. Chen, W., Kang, J, 2020. Optimization of electrolyte flow and vanadium ions conversion by utilizing variable porosity electrodes in vanadium redox flow batteries. **Chemical Physics**, **529**: 110577.
125. Ke, X., Prahl, J. M., Alexander, J. I. D., Savinell, R. F, 2018. Redox flow batteries with serpentine flow fields: Distributions of electrolyte flow reactant penetration into the porous carbon electrodes and effects on performance. **Journal of Power Sources**, **384**: 295–302.

126. Mayrhober, I., Dennison, C. R., Kalra, V., Kumbur, E. C, 2014. Laser-perforated carbon paper electrodes for improved mass-transport in high power density vanadium redox flow batteries. **Journal of Power Sources**, **260**: 251–258.
127. Xu, C., Li, X., Liu, T., Zhang, H, 2017. Design and synthesis of a free-standing carbon nano-fibrous web electrode with ultra large pores for high-performance vanadium flow batteries. **RSC Advances**, **7**(73): 45932–45937.
128. Jiang, H. R., Zhang, B. W., Sun, J., Fan, X. Z., Shyy, W., Zhao, T. S, 2019. A gradient porous electrode with balanced transport properties and active surface areas for vanadium redox flow batteries. **Journal of Power Sources**, **440**: 227159.
129. Zheng, Q., Zhang, H., Xing, F., Ma, X., Li, X., Ning, G, 2014. A three-dimensional model for thermal analysis in a vanadium flow battery. **Applied Energy**, **113**: 1675–1685.
130. Alphonse, P. J., Taş, M., Kayalı, İ., Elden, G, 2020. The Effects of Electrode Porosity on the Heat Transfer in a Vanadium Redox Flow Battery. International Symposium on Electric Aviation and Autonomous Systems: 102–105.
131. Ma, Q., Xing, L., Su, H., Zhang, W., Yang, W., Xu, Q, 2020. Numerical investigation on the dispersion effect in vanadium redox flow battery. **Chemical Engineering Journal**, **393**: 124753.
132. Vynnycky, M, 2011. Analysis of a model for the operation of a vanadium redox battery. **Energy**, **36**(4): 2242–2256.
133. Sun, C. N., Delnick, F. M., Baggetto, L., Veith, G. M., Zawodzinski, T. A, 2014. Hydrogen evolution at the negative electrode of the all-vanadium redox flow batteries. **Journal of Power Sources**, **248**: 560–564.
134. Abbas, A., Abbas, S., Bhattarai, A., Latiff, N. M., Wai, N., Phan, A. N., Lim, T. M, 2021. Effect of electrode porosity on the charge transfer in vanadium redox flow battery. **Journal of Power Sources**, **488**, 229411.

135. Taş, M., Alphonse, P., Elden, G, 2022. A numerical evaluation of felt electrodes in a vanadium redox flow battery. **International Journal of Green Energy**, **20**(11): 1119-1136.
136. Xu, P., Yu, B, 2008. Developing a new form of permeability and Kozeny-Carman constant for homogeneous porous media by means of fractal geometry. **Advances in Water Resources**, **31**(1): 74–81.
137. McGregor, R, 1965. The effect of rate of flow on rate of dyeing II–The mechanism of fluid flow through textiles and its significance in dyeing. **Journal of the Society of Dyers and Colourists**, **81**(10): 429–438.
138. Kyosti Kontturi, Lasse Murtomaki, J. A. M, 2008. Ionic Transport Processes in Electrochemistry and Membrane Science. OUP Oxford.
139. I, R, 1995. Physical electrochemistry: principles, methods, and applications (I. Rubinstein (ed.)). Marcel Dekker.
140. Clegg, S. L., Brimblecombe, P., Knopf, D. A., Luo, B. P., Krieger, U. K., Koop, T, 2005. Comment on the thermodynamic dissociation constant of the bisulfate ion from Raman and ion interaction modeling studies of aqueous sulfuric acid at low temperatures. **Journal of Physical Chemistry A**, **109**(11): 2703–2709.
141. Blanc, C, 2009. Modeling of a vanadium redox flow battery electricity storage system. Laboratoire d'Electronique Industrielle, PhD Thesis, 263.
142. Knehr, K., Agar, E., Dennison, C. R., Kalidindi, A. R., Kumbur, E. C, 2012. A Transient Vanadium Flow Battery Model incorporating vanadium crossover and water transport through the membrane. **Journal of The Electrochemical Society**, **159**(9): A1446.
143. Skyllas-Kazacos, Maria, 1988. All-Vanadium Redox Battery. In United States Patent.
144. Sun, C., Chen, J., Zhang, H., Han, X., Luo, Q, 2010. Investigations on transfer of water and vanadium ions across Nafion membrane in an operating vanadium redox flow battery. **Journal of Power Sources**, **195**(3): 890–897.

145. Newman, J., Thomas-Alyea, K. E, 2004. *Electrochemical Systems* (Third). Wiley.
146. Bernardi, D. M., Verbrugge, M. W., Soc, J. E., Bernardi, D. M., Verbrugge, M. W, 1992. A Mathematical Model of the Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cell. **Journal of the Electrochemical Society**, **139**(9): 2477–2491.
147. Xi, J., Wu, Z., Teng, X., Zhao, Y., Chen, L., Qiu, X, 2008. Self-assembled polyelectrolyte multilayer modified Nafion membrane with suppressed vanadium ion crossover for vanadium redox flow batteries. **Journal of Materials Chemistry**, **18**(11): 1232–1238.
148. Pourcelly, G., Lindheimer, A., Gavach, C., Hurwitz, H. D, 1991. Electrical transport of sulphuric acid in nation perfluorosulphonic membranes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, **305**(1): 97–113.
149. Verbrugge, M. W., Hill, R. F, 1990. Ion and solvent transport in ion-exchange membranes: II . A radiotracer study of the sulfuric-acid, Nafion-117 system. **Journal of The Electrochemical Society**, **137**(3): 893–899.
150. SGL, n.d.. SGL-Datasheet-SIGRACELL-Battery-Felts-. Sigracell Battery Felts. <https://www.sglcarbon.com/en/markets-solutions/material/sigracell-battery-felts/>
151. Banerjee, R., Bevilacqua, N., Eifert, L., Zeis, R, 2019. Characterization of carbon felt electrodes for vanadium redox flow batteries – A pore network modeling approach. **Journal of Energy Storage**, **21**: 163–171.
152. He, Q., Yu, J., Guo, Z., Sun, J., Zhao, S., Zhao, T., Ni, M, 2021. Modeling of vanadium redox flow battery and electrode optimization with different flow fields. **E-Prime - Advances in Electrical Engineering, Electronics and Energy**, **1**: 100001.
153. Tomadakis, M. M., Robertson, T. J, 2005. Viscous permeability of random fiber structures: Comparison of electrical and diffusional estimates with experimental and analytical results. **Journal of Composite Materials**, **39**(2): 163–188.

154. Alphonse, P. J., Elden, G, 2021. The investigation of thermal behavior in a vanadium redox flow battery during charge and discharge processes. **Journal of Energy Storage**, **40**: 102770.
155. Magar, H. S., Hassan, R. Y. A., Mulchandani, A. 2021. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS): Principles, construction, and biosensing applications. **Sensors**, **21**(6578): 1–21.
156. Gursu, H. 2018. Elektrokimyasal grafen elektrot sentezi ve vanadyum redoks akışkan batarya sistemlerinde kullanımının araştırılması. Yıldız Teknik Üniversitesi.
157. Park, M., Jung, Y. J., Kim, J., Lee, H. Il, Cho, J. 2013. Synergistic effect of carbon nanofiber/nanotube composite catalyst on carbon felt electrode for high-performance all-vanadium redox flow battery. **Nano Letters**, **13**(10): 4833–4839.
158. Xiao, S., Yu, L., Wu, L., Liu, L., Qiu, X., Xi, J. 2016. Broad temperature adaptability of vanadium redox flow battery - Part 1: Electrolyte research. **Electrochimica Acta**, **187**: 525–534.
159. Li, W., Liu, J., Yan, C. 2012. The electrochemical catalytic activity of single-walled carbon nanotubes towards $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ and $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ redox pairs for an all vanadium redox flow battery. **Electrochimica Acta**, **79**: 102–108.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Mert Taş
Uyruğu: Türkiye (T.C)
Doğum Tarihi ve Yeri:
Medeni Durum:
e-mail:
Yazışma Adresi:

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Erciyes Üniversitesi, Enerji Sistemleri Müh.	2018
Lisans	Erciyes Üniversitesi, Enerji Sistemleri Müh.	2015
Lise	Cihat Kora Anadolu Lisesi, İzmir	2010

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görev
2015-Halen	Erciyes Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

YABANCI DİL

İngilizce

YAYINLAR

1. Dogan, H., **TAŞ, M.**, Meseli, T., ELDEN, G., GENÇ, G., (2023). Review on the Applications of Biomass-Derived Carbon Materials in Vanadium Redox Flow Batteries. ACS OMEGA, vol.8, no.38, 34310-34327.
2. **Taş, M.**, Alphonse, P., Elden, G., (2023). A Numerical Evaluation of Felt Electrodes in a Vanadium Redox Flow Battery. INTERNATIONAL JOURNAL OF GREEN ENERGY , vol.20, no.11, 1119-1136.
3. Alphonse, P., **Taş, M.**, Elden, G., (2023). Novel Electrode Design Having Gradually Increasing Porosity in a Vanadium Redox Flow Battery. FUEL, vol.333, no.1, 1-12.
4. **Taş, M.**, Elden, G., (2022). Three-dimensional and Anisotropic Numerical Analysis of a PEM Fuel Cell. INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY, vol.47, no.45, 19758-19771.
5. **Taş, M.**, Elden, G., (2022). A Comprehensive Review of Carbon-based and Metal-based Electrocatalysts in the Vanadium Redox Flow Battery. ENERGY STORAGE , vol.4, no.2.
6. **Taş, M.**, Elden, G., (2020). An Experimental Investigation of the Effects of Operating Conditions on Anisotropic Electrical Conductivity in a PEM Fuel Cell. FUEL CELLS, vol.20, no.5, 531-539.
7. KAYA, M. F., Demir, N., ALBAWABIJI, M. S., **TAŞ, M.**, (2017). Investigation of Alkaline Water Electrolysis Performance for Different Cost Effective Electrodes Under Magnetic Field. INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY , vol.42, no.28, 17583-17592.
8. **Taş, M.**, Elden, G., (2017). Numerical Investigation of Anisotropic Electrical Conductivity Effects in Proton Exchange Membrane Fuel Cell. Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi , vol.2017, 2-6.
9. **Taş, M.**, Alphonse, P.J., Elden, G. A Numerical Study on the Effects of Thermal Treatment of Felt Electrodes on VRFB Performance (Hazırlandı)

10. **Taş, M.**, Elden, G., Noack, J. Determination of Pretreatment Procedures for Reproducible Positive Half Cell Reactions on Glassy Carbon Electrode in the VRFB. (Hazırlandı)
11. **Taş, M.**, Alphonse, P.J., Elden, G., Novel Electrocatalysts for Positive Half Cell of VRFB (Hazırlanıyor)

Ulusal ve Uluslararası Bildiriler

1. **Taş, M.**, Elden, G., Challuri, S. V. A. K., Noack, J., (2023). Determination of Electrochemical Pretreatment Potential Limits, Cycle Number and Scan Rate Effects. 244th ECS Meeting (pp.1). Gothenburg, Sweden.
2. **Taş, M.**, Alphonse, P., Boğa, B., Atasoy, H., Meşeli, T., Elden, G., (2022). Numerical Analysis of Mechanical Behavior of Gasket Under Different Thicknesses and Clamping Forces. The 2nd World Energy Storage Conference (WESC 2022) (pp.1-4). İstanbul, Turkey.
3. Alphonse, P., **Taş, M.**, Elden, G., (2022). The Impact of Ambient Temperature on HighTemperature PEM Fuel Cell. 23rd World Hydrogen Energy Conference (WHEC 2022) (pp.163). İstanbul, Turkey.
4. Boğa, B., Atasoy, H., **Taş, M.**, Elden, G., (2021). A Preliminary Study for Production of Seals from Recycled Materials. International World Energy Conference (IWEC 2021) (pp.1-5). Kayseri, Turkey.
5. Alphonse, P. J., **Taş, M.**, Elden, G., (2021). A Numerical Analysis on Porosity Distribution in the Electrode for a Vanadium Redox Flow Battery. The 5th International Conference on Alternative Fuels, Energy and Environment: Futures and Challenges (ICAFEE 2021) (pp.1-8). Kayseri, Turkey.
6. **Taş, M.**, Elden, G., (2021). The effects of heat treatment on the felt electrodes in Vanadium Redox Flow Battery. International Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion 2021 (mESC-IS 2021) (pp.1-4). Muğla, Turkey.

7. **Taş, M.**, Elden, G., (2021). The Effects of Anisotropic Electrical Conductivity Depending on Operating Conditions on Gas Diffusion Layers in PEM Fuel Cell. International Hydrogen Technologies Congress (IHTEC-2021) (pp.1-3). Niğde, Turkey.
8. **Taş, M.**, Alphonse, P. J., Kayalı, İ., Elden, G., (2020). Comparison of Commercial Electrodes in terms of Mass and Charge Transports in a Vanadium Redox Flow Battery. International Symposium on Electric Aviation and Autonomous Systems 2020 (ISEAS 2020) (pp.89-92).
9. Kayalı, İ., Alphonse, P. J., **Taş, M.**, Elden, G., (2020). Numerical Study Investigating the Effect of Channel Geometry on Performance in Vanadium Redox Flow Battery. International Symposium on Electric Aviation and Autonomous Systems 2020 (ISEAS 2020) (pp.97-101).
10. Alphonse, P. J., **Taş, M.**, Kayalı, İ., Elden, G., (2020). The Effects of Electrode Porosity on Heat Transfer in a Vanadium Redox Flow Battery. International Symposium on Electric Aviation and Autonomous Systems 2020 (ISEAS 2020) (pp.102-105).
11. **Taş, M.**, Yıldırım, C., Elden, G., (2018). Numerical Investigation Of Backpressure And Flow Channel Characterization Effects In Pem Fuel Cell. 16th International Conference on Clean Energy (ICCE'18) (pp.1-9). Gazimagusa, Cyprus (KKTC).
12. **Taş, M.**, Elden, G., (2018). Investigation of the effect of single stage and four-stage clamping pressure on electrical resistance of GDL. Third International Hydrogen Technologies Congress (IHTEC 2018) (pp.138-142). Antalya, Turkey.
13. **Taş, M.**, Çelik, M., Elden, G., (2017). The Deformation Analysis of H₃PO₄ Doped PBI Based Membrane Electrode Assemblies. International Conference on Energy Systems Engineering, (ICESE'17) 2017 (pp.120-123). Karabük, Turkey
14. Kaya, M. F., Kayataş Demir, N., **Taş, M.**, (2016). Cost Effective Electrodes For Alkaline Water Electrolysis And Performance Analysis Under Magnetic Field. Fourth European Conference on Renewable Energy Systems (ECRES2016) (pp.1-8). İstanbul, Turkey

15. **Taş, M.**, Alphonse, P.J., Elden, G., Electrochemical characterization analysis of the use of borons with different purities in VRFB positive half-cell. (Hazırlandı)

Kitap Bölümü

1. Alphonse, P., **Taş, M.**, Elden, G., (2022). The Effect of Porosity on Performance in a Vanadium Redox Flow Battery. Progress in Sustainable Aviation (pp.101-116), Berlin: Springer Nature.

