



**T.C.
BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**ORGANİK ESASLI AKIŞ BATARYALARININ GELİŞTİRİLMESİ,
KİMYASAL/ELEKTROKİMYASAL KARAKTERİZASYONU VE
PERFORMANSLARININ BELİRLENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Taha Yasin EKEN

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Doktora Programı

MAYIS 2024

**T.C.
BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**ORGANİK ESASLI AKIŞ BATARYALARININ GELİŞTİRİLMESİ,
KİMYASAL/ELEKTROKİMYASAL KARAKTERİZASYONU VE
PERFORMANSLARININ BELİRLENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Taha Yasin EKEN

(181297058002)

ORCID: 0000-0001-6693-8091

**İleri Teknolojiler Anabilim Dalı
Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Doktora Programı**

Danışman: Prof. Dr. Deniz UZUNSOY

ORCID: 0000-0002-2515-7624

İkinci Danışman: Doç. Dr. Gamze KOZ

ORCID: 0000-0003-3276-1413

MAYIS 2024



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, Bursa Teknik Üniversitesi’nin aboneliği olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, Bursa Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğünün 210D005 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrencinin Adı Soyadı: Taha Yasin EKEN

İmzası:

X X X X X



Mana-yı Harfî'ye,

ÖNSÖZ

Doktora eğitimim boyunca benden desteklerini esirgemeyen, tezimin ilerlemesi için fikirleri ile yol gösteren ve yardımcı olan, uluslararası işbirliklerimin başlangıcında desteğini hissettiğim değerli danışman hocam Prof. Dr. Deniz UZUNSOY'a teşekkürlerimi sunarım.

Özgün organik sentezi ile tezimin kalitesini artıran, sorularımda her zaman destek olan ve çalışmalarına daha motive olmamı sağlayan eş danışmanım Doç. Dr. Gamze KOZ'a teşekkürlerimi sunarım.

Doktora çalışmalarımın başlangıcında ilk polimer sentezini bana öğreten ve ilerlemesinde önemli emeği olan Doç. Dr. Ömer Yunus GÜMÜŞ'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez süresi boyunca izleme komitemde yer alarak tezimin ilk halinden son haline, isminin belirlenmesinden şekillenmesine fikirleri ile destek olan Prof. Dr. Ebru Devrim ŞAM PARMAK ve Prof. Dr. Sebahattin GÜRMENT'e teşekkürlerimi sunarım. Tez konumda alanında uzman, çalışmalarımdayardımcı olan, tüm laboratuvar altyapısını benimle paylaşan Doç. Dr. Pekka PELJO ve Turku Üniversitesine teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin organik sentez ve analizlerine destek olan Ali TUNA'ya teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin elektrokimyasal ve batarya testlerine destek olan Gabriel GONZALEZ ve Cedrik WIBERG'e teşekkürlerimi sunarım.

Turku Üniversitesi Batarya Malzemeleri ve Teknolojileri grubunda yer alan ve tüm araştırmacılara doktora çalışmalarımaya verdikleri büyük destek için teşekkürlerimi sunarım.

Bölümümüzde yer alan tüm araştırma görevlileri ve öğretim üyelerine doktora eğitimime verdikleri destek için şükranlarımı sunarım. Özellikle mesaimizi paylaştığımız, mesleğim ve akademik çalışmalarımdaya her zaman destek olan değerli araştırma görevlisi arkadaşlarım Arş. Gör. Burak KÜÇÜKELYAS, Arş. Gör. Cantekin KAYKILARLI, Arş. Gör. Berk ŞENYURT, Arş. Gör. Cansu ÇELTİK, Arş. Gör. Hurşit Sefa AYDIN, Dr. Öğr. Üyesi Gökçe BORAND, ve Arş. Gör. Nilay KAÇAR'a çok teşekkür ediyorum.

Ayrıca doktora eğitimim boyunca maddi ve manevi olarak desteklerini hissettiğim Mehmet Barış TABAKCIOĞLU ve Seçkin KARAGÖZ'e teşekkürlerimi sunarım.

Bu doktora tezinin tamamlanması için 210D005 nolu proje desteği sağlayan Bursa Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Koordinatörlüğüne teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman ve her başarıda yanımda olan kıymetli ailem, sizler elbette en büyük teşekkürlerimin sahibisiniz. Tüm aileme sonsuz teşekkür ederim.

Mayıs 2024

Taha Yasin EKEN
(Araştırma Görevlisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	viii
KISALTMALAR	x
SEMBOLLER	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xviii
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı	1
1.2 Hipotez	2
1.3 Enerji	3
1.4 Enerjinin Kısa Tarihçesi.....	3
1.5 Enerji Depolamanın Önemi.....	5
1.6 Enerji Depolama Yöntemleri	11
1.7 Batarya Türleri	13
1.8 RFB'ler.....	16
1.9 ORFB'ler.....	18
2. GENEL BİLGİLER.....	28
2.1 Deneysel Yöntemler	28
2.1.1 Döngüsel voltametri (CV).....	29
2.1.2 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS).....	30
2.1.3 Batarya testleri	31
2.1.4 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)	32
2.1.5 Raman spektroskopisi	33
2.1.6 X-ışınları kırınım difraktometresi (XRD).....	33
2.1.7 Taramalı elektron mikroskopu (SEM)	34
2.1.8 Temas açısı.....	35
2.1.9 NMR spektroskopisi	36
2.1.10 Kütle spektrometresi	37
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	38
3.1 Sentez Yöntemleri	38
3.1.1 Polianilin boronik asit (PABA) sentezi.....	38
3.1.2 Politiyofen boronik asit (PTBA) sentezi.....	39
3.1.3 Ferrosen disulfonik asit (FcDS) sentezi	40
3.1.4 1,2,3 ferrosen triazolium (1,2,3-TAFc) sentezi.....	41
3.1.5 4-hidroksi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin (TEMPOL) Sentezi.....	42
3.2 Kaplama Yöntemleri	42
3.3 Karakterizasyon Yöntemleri	43
3.3.1 Elektrokimyasal karakterizasyon	43

3.3.2 Kimyasal karakterizasyon.....	50
3.3.3 Yüzey karakterizasyonu.....	50
3.4 Batarya Testleri	51
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	57
4.1 Polianilin Boronik Asit (PABA) Çalışmaları.....	57
4.1.1 Amaç ve literatür.....	57
4.1.2 Ftir sonuçları	59
4.1.3 Katkısız cv sonuçları.....	60
4.1.4 Sofra şekeri katkılı cv sonuçları.....	62
4.1.5 Glikoz katkılı cv sonuçları ve destek solüsyonu karşılaştırması.....	63
4.2 PTBA Çalışmaları	67
4.2.1 Amaç ve literatür.....	67
4.2.2 Ftir sonuçları	68
4.2.3 Çözünürlük hesaplamaları.....	69
4.2.4 CV sonuçları	70
4.2.5 EIS sonuçları	76
4.3 FcDS Çalışmaları	79
4.3.1 Amaç ve literatür.....	79
4.3.2 NMR sonuçları.....	82
4.3.3 Kütle spektrometresi sonuçları.....	83
4.3.4 CV sonuçları	83
4.4 TAFc Çalışmaları	92
4.4.1 Amaç ve literatür.....	92
4.4.2 NMR sonuçları.....	92
4.4.3 Çözünürlük sonuçları	93
4.4.4 CV sonuçları	94
4.4.5 Batarya testleri	98
4.5 Grafit Elektrot Kaplama Çalışmaları.....	104
4.5.1 Amaç ve literatür.....	104
4.5.2 EPR ve ftir spektroskopisi sonuçları.....	108
4.5.3 CV sonuçları	109
4.5.4 EIS sonuçları	110
4.5.5 SEM görüntüleri.....	111
4.5.6 Temas açısı sonuçları	113
4.5.7 XRD ve raman sonuçları.....	114
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	116
KAYNAKLAR	119
ÖZGEÇMİŞ.....	132

KISALTMALAR

AQDS	: 9,10-antrakinon-2,7-disülfonik asit
CV	: Cyclic Voltammetry-Döngüsel Voltametri
EIS	: Electrochemical Impedence Spectroscopy-Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
NMR	: Nuclear Magnetic Resonance-Nükleer Manyetik Rezonans
NaCl	: Sodyum Klorür
ORFB	: Organic Redox Flow Battery-Organik Redoks Akış Bataryaları
Ppm	: Parts per million-milyonda parça
RFB	: Redox Flow Battery-Redoks Akış Bataryaları
SEM	: Scannig Electron Microscopy-Taramalı Elektron Mikroskopisi
TEMPO	: (2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-il)oksil
XRD	: X-ray Diffraction-X-ışını Difraktometresi
YEK	: Yenilenebilir Enerji Kaynakları

SEMBOLLER

i	: Akım
V	: Voltaj
ρ	: Yoğunluk
t	: Zaman



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1 : Şekil 1.8’da paylaşılan grafikte yer alan verilerin bir kısmı	9
Çizelge 1.2 : Enerji depolama sistemlerinin form sınıflandırmaları.....	12
Çizelge 1.3 : Lityum-iyon bataryaların avantaj ve dezavantajları.....	15
Çizelge 1.4 : Hidrofilik ferrosen türevlerinin sentez detayları.	25
Çizelge 4.1 : PTBA'nın asidik, nötr ve alkali çözeltilerdeki çözünürlükleri.	69
Çizelge 4.2 : Eşdeğer devreye göre tüm çözümler için empedans parametreleri.....	77
Çizelge 4.3 : 10 mM ve 50 mM FcDS ile 1 M (NH ₄) ₃ PO ₄ karışımının CV yarı dalga potansiyel değerlerinin karşılaştırması.	84
Çizelge 4.4 : 1,2,3-TAFc bileşiğinin farklı çözücüler içerisindeki çözünürlük değerleri.	94
Çizelge 4.5 : Şekil 4.40’deki verilerin detaylı olarak gösterimi.	96
Çizelge 4.6 : TEMPOL molekülünün FTIR pikleri, bağ tipi ve titreşim tipi.	108
Çizelge 4.7 : Eşdeğer devrenin eleman değerleri.	111

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Web of Science yayın sayısının yıla göre değişimi sütun grafiği.	2
Şekil 1.2 : İnsanlık tarihinde enerji üretiminin değişimi	4
Şekil 1.3 : 2020 yılında BP raporlarına göre 2019 yılı itibariyle Dünya genelinde enerji üretiminin enerji kaynaklarına göre yüzdelik dağılımı.....	5
Şekil 1.4 : ABD metan gazı emisyonunun sektörlere göre dağılımı	6
Şekil 1.5 : 2022 ve 2030 yılları arasındaki YEK yatırım artışı	7
Şekil 1.6 : Yenilenebilir enerjinin 2019-2050 yıllarındaki gidişat senaryoları	8
Şekil 1.7 : Fosil yakıtların 2019-2050 yıllarındaki gidişat senaryoları	8
Şekil 1.8 : 2012 ve 2022 yılları için birincil enerji kaynaklarına göre Türkiye kurulu gücü.....	9
Şekil 1.9 : (A) Hollanda’da ticari bir rüzgar türbininden elde edilen rüzgar hızı verilerinden hesaplanan rüzgar enerjisi. (B) Ocak ayı içerisinde Amerika’nın Boston şehrinde fotovoltaik güneş enerjisi. (C) İngiltere’de elektrik şebekesi talebi	11
Şekil 1.10 : Lityum-iyon bataryaların temel parçalarını içeren şarj ve deşarj durumunu gösteren temsili çizim.	15
Şekil 1.11 : Tipik bir vanadyum RFB sistem şeması.	16
Şekil 1.12 : Tez kapsamında kurulan batarya.....	19
Şekil 1.13 : (a) DBMMB, (b) p7CP, (c) PTIO ve (d) ftalamit polimer kimyasal yapıları.....	22
Şekil 2.1 : İki farklı dönüşümle gösterilen CV verileri: US ve IUPAC	30
Şekil 2.2 : Basit Randle elektrik devre şeması	31
Şekil 2.3 : LANDT marka batarya test cihazı açılır ekranı.	32
Şekil 2.4 : (a) FTIR cihazının çalışma mekanizması (b) tezde kullanılan cihaz	32
Şekil 2.5 : Tezde kullanılan Raman spektroskopisi cihazı	33
Şekil 2.6 : Bragg kanunu ve XRD çalışma prensibi	34
Şekil 2.7 : Tez çalışması kapsamında kullanılan XRD cihazı	34
Şekil 2.8 : (a) SEM analizi armut şekli (“SEM detectors”, t.y.) ve (b) tezde kullanılan SEM cihazı	35
Şekil 2.9 : Tezde kullanılan temas açısı cihazı	36
Şekil 2.10 : Tezde kullanılan NMR cihazı.	37
Şekil 2.11 : Tezde kullanılan kütle spektrometre cihazı.....	37
Şekil 3.1 : PABA sentezi esnasında ısıtıcılı manyetik karıştırıcının (a) önden görünüşü (b) izometrik görünüş.	39
Şekil 3.2 : Boronik asit ve türevlerinin kimyasal gösterimleri: (a) Boronik asit, (b) Tiyofen boronik asit.	39
Şekil 3.3 : PTBA sentez basamaklarının grafiksel olarak özeti.....	40
Şekil 3.4 : (a) TBA ve HCl solüsyonu başlangıç rengi (b) reaksiyon sonrası durumu.	40
Şekil 3.5 : 1,2,3-TAFc'nin sentezi ve izolasyon verimi.....	42

Şekil 3.6 : CH Instruments marka ve CHI 608E model potansiyostat/galvanostat cihazı ve 3-elektrotlu sistem.....	44
Şekil 3.7 : Gamry Instruments marka ve Reference 600+ potansiyostat/galvanostat cihazı ve 3-elektrotlu sistem.....	44
Şekil 3.8 : Biologic marka ve SP-240 model potansiyostat/galvanostat cihazı.....	45
Şekil 3.9 : CV testi için CHI608E cihazında kullanılan parametreler.....	46
Şekil 3.10 : Döngü sayısı 1 olarak belirlendiğinde gerçekleşen adım.....	47
Şekil 3.11 : CV döngüsünün 2. adımı.....	47
Şekil 3.12 : CV döngüsünün 3. adımı.....	48
Şekil 3.13 : 2. ve 3. adımların yer aldığı CV eğrisi.....	48
Şekil 3.14 : CHI608 cihazı EIS testleri için kullanılan “AC Impedance” komutu açılır penceresi.....	49
Şekil 3.15 : Grafit keçe kalıp kesici (a) önden (b) arkadan (c) yandan görünümü....	51
Şekil 3.16 : RFB hücre yığını kurmak için gerekli olan parça ve aletler.....	52
Şekil 3.17 : RFB sisteminin hücre yığından glove box içerisine girinceye kadar hazırlanış adımları.....	53
Şekil 3.18 : LANDT marka batarya test cihazı.....	54
Şekil 3.19 : 50 mM Vanadyum çözeltileri hazırlandıktan hemen sonraki görüntüsü.....	55
Şekil 3.20 : Vanadyum çözeltileri ile hücre yığınının glove box girmeden önceki görüntüsü.....	55
Şekil 3.21 : Glove box içerisinde gerçekleştirilen 1,2,3-TAFc ve Vanadyum solüsyonlu RFB batarya testleri.....	56
Şekil 4.1 : PABA sentez şeması (Gumus ve diğ, 2016).....	59
Şekil 4.2 : (a) ABA ve (b) PABA monomer ve polimerlerine ait FTIR sonuçları....	60
Şekil 4.3 : 1 mM PABA'nın 1 M K ₂ CO ₃ ile döngüsel voltametri.....	61
Şekil 4.4 : Şekil 4.3'deki (a) oksidasyon (b) redüksiyon pik akımları için tarama hızı kareköküne karşı CV pik akımının doğrusal uyum grafiği.....	62
Şekil 4.5 : 1 mM sofr şeker ilavesiyle 1 mM PABA'nın 1 M K ₂ CO ₃ çözeltisinde döngüsel voltametri. Tarama hızı 100 mV/s'dir.....	63
Şekil 4.6 : (a) 1 M KCl, (b) 1 M KCl ve 1 M K ₂ CO ₃ ile 1 mM glikoz ilavesiyle 1 mM PABA'nın döngüsel voltametri.....	64
Şekil 4.7 : 1 M KCl ile 1 M KCl ve 1 M K ₂ CO ₃ karışımının 1 mM glikoz ilavesiyle 1 mM PABA eklenmesiyle elde edilen döngüsel voltametri.....	65
Şekil 4.8 : Boronik asit grubuna glikoz eklenmesi ile absorpsiyon ve emisyon farklarının azaldığının DFT ile gösterimi.....	66
Şekil 4.9 : PTBA'nın sentez şeması.....	68
Şekil 4.10 : (a) TBA ve (b) PTBA'nın FTIR spektrumları.....	69
Şekil 4.11 : (a) PTBA'nın çözünme mekanizması (b) 1-5-10 mM PTBA + 1 M HCl, (c) 1-5-10 mM PTBA + 1 M NaCl, (d) 1-5-10 mM PTBA + 1 M NaOH çözeltileri.....	70
Şekil 4.12 : 1 M HCl ile (a) 1 mM, (b) 5 mM, ve (c) 10 mM PTBA'nın CV eğrileri. 1 M NaOH ile (d) 1 mM, (e) 5 mM, ve (f) 10 mM PTBA'nın CV eğrileri.....	72
Şekil 4.13 : Farklı tarama hızlarında 1 mM PTBA + 1 M NaCl'nin CV sonuçları ...	73
Şekil 4.14 : 1 mM PTBA ve 1 M NaCl içeren bir çözelti için tarama hızı grafiklerinin kareköküne karşı tepe akımı.....	74
Şekil 4.15 : Farklı tarama hızlarında (a) 5 mM PTBA ve (b) 10 mM PTBA ile 1 M NaCl'nin CV sonuçları.....	74

Şekil 4.16 : 1 M KCl'de 1 mM PTBA ve pH 7'de 1 M K ₃ PO ₄ çözeltileri.....	75
Şekil 4.17 : 2 mM PTBA ve 1 M KCl çözeltisine ait CV eğrileri. 1 M KCl pH değeri 6.5 olarak ölçülmüştür. pH değerleri düşene kadar sitrik asit eklenmiş ve 2 ayrı pH değerine sahip (pH:3 ve pH:5) solüsyon elde edilmiştir.....	76
Şekil 4.18 : Farklı çözücülerle farklı PTBA konsantrasyonlarının Nyquist sonuçları.....	77
Şekil 4.19 : Bu çalışmada EIS sonuçlarına uyacak şekilde kullanılan eşdeğer devre.....	78
Şekil 4.20 : FcDS'nin kimyasal yapısı.....	79
Şekil 4.21 : FcDS'nin DMSO içerisinde alınan NMR spektrumu.....	82
Şekil 4.22 : FcDS'nin D ₂ O içerisinde alınan NMR spektrumu.....	82
Şekil 4.23 : FcDS'nin kütle spektrometresi sonuçları.....	83
Şekil 4.24 : (a) 10 mM ve (b) 50 mM FcDS ile 1 M (NH ₄) ₃ PO ₄ sulu çözeltisinin farklı tarama oranlarında CV grafiğidir. Çözelti pH değeri 8.23 olarak ölçülmüştür.....	84
Şekil 4.25 : 5 mM FcDS ile 1 M NaCl sulu çözeltisinin farklı tarama hızlarındaki CV eğrileridir.....	84
Şekil 4.26 : 5 mM FcDS ile 1 M NH ₄ Cl sulu çözeltisinin farklı tarama hızlarındaki CV eğrileridir.....	85
Şekil 4.27 : 5 mM FcDS ile 1 M NH ₄ (CH ₃) ₂ PO ₄ sulu çözeltisinin farklı tarama hızlarındaki CV eğrileridir.....	85
Şekil 4.28 : 5 mM FcDS ile 1 M K ₂ CO ₃ sulu çözeltisinin farklı tarama hızlarındaki CV eğrileridir.....	86
Şekil 4.29 : 5 mM derişimdeki FcDS'nin 1 M derişimdeki farklı çözücüler ile CV eğrileri. Tarama hızı (a) 5 mV/s, (b) 20 mV/s, (c) 50 mV/s ve (d) 100 mV/s'dir.....	87
Şekil 4.30 : 5 mM FcDS ile 1 M NH ₄ Cl çözeltisinin 100 döngü CV grafiğidir. Tarama hızı 50 mV/s'dir.....	87
Şekil 4.31 : 10 mM FcDS ile 1 M NH ₄ Cl çözeltisinin 100 döngü CV grafiğidir. Tarama hızı 50 mV/s'dir.....	88
Şekil 4.32 : 25 mM FcDS ile 1 M NH ₄ Cl çözeltisinin 100 döngü CV grafiğidir. Tarama hızı 50 mV/s'dir.....	88
Şekil 4.33 : 50 mM FcDS ile 1 M NH ₄ Cl çözeltisinin 100 döngü CV grafiğidir. Tarama hızı 50 mV/s'dir.....	89
Şekil 4.34 : 100 mM FcDS ile 1 M NH ₄ Cl çözeltisinin 100 döngü CV grafiğidir. Tarama hızı 50 mV/s'dir.....	89
Şekil 4.35 : Ferrosen türevi bir organığın bozunma mekanizması.....	90
Şekil 4.36 : Şekil 4.35'te verilen ferrosen türevi organığın kimyasal yapısı.....	90
Şekil 4.37 : 25 mM FcDS ile çeşitli çözücülerin (a) ilk çözelti hazırlandıktan sonra (b) çözelti hazırlandıktan 24 saat sonra elde edilen CV grafikleridir. Tarama hızı 250 mV/s'dir.....	91
Şekil 4.38 : 1,2,3-TAFc'nin ¹ H NMR ve HSQC spektrumları.....	93
Şekil 4.39 : (a) 1 M HCl sulu çözeltisinde (pH=0.4) (V vs. Ag/AgCl) 5 ila 100 mV/s, 25 mM 1,2,3-TAFc arasındaki farklı tarama hızlarının karşılaştırılması. (b) Randles-Şevčík analizi, 25 mM 1,2,3-TAFc için tarama hızlarının kareköküne karşı tepe akımının grafiği çizilerek yapılır.....	95

Şekil 4.40 : 2,10- ve 25-mM konsantrasyonlarda 1,2,3-TAFc'nin CV sonuçları (Ag/AgCl). Tarama hızı 100 mV/s'dir ve destekleyici çözelti 1 M HCl sulu çözeltisidir (pH=0.4).	96
Şekil 4.41 : 2,10 ve 25 mM konsantrasyonlarda 1,2,3-TAFc'nin anodik ve katodik tepe akım oranı karşılaştırmaları. Tarama hızı 100 mV/s'dir ve destekleyici çözelti 1 M HCl sulu çözeltisidir.	97
Şekil 4.42 : (a) 2 mM (b) 10 mM (c) 25 mM derişimlerinde 1,2,3-TAFc organığının 1 M HCl sulu çözeltisinde (pH=0.4) 3., 25., 50., 75. ve 100. döngülerdeki CV karşılaştırmaları.....	97
Şekil 4.43 : 1 M HCl + 1 M H ₂ SO ₄ elektrolitte 3 mM 1,2,3-TAFc bataryasının performansı. (a) CC döngü protokolü. (b) CC+CV döngü protokolü. 100	
Şekil 4.44 : CC döngü protokolünü kullanan 1 M HCl + 1 M H ₂ SO ₄ elektrolit içinde 10 mM 1,2,3-TAFc bataryanın (a) batarya performansı (b) döngüden önce ve sonra EIS ölçümleri.	101
Şekil 4.45 : Birbirinden farklı sayıda karbon ve hidrojen bağları ile dallandırılan ferrosen yapıları.....	103
Şekil 4.46 : İlk kapasite kullanımı ve kapasite azalma yüzdelerinin karşılaştırılması.....	103
Şekil 4.47 : 1 M HCl + 1 M H ₂ SO ₄ içerisinde 10 mM 1,2,3-TAFc organığının batarya döngüsü sırasında gaz oluşumunun bir ürünü olarak negatif elektrolit üzerinde kabarcıkların oluşması.....	102
Şekil 4.48 : Nafyon212, PVDF, PVA ve selülozun kimyasal yapısı.....	106
Şekil 4.49 : TEMPOL'ün kimyasal yapısı	107
Şekil 4.50 : TEMPOL'ün EPR sonuçları.....	108
Şekil 4.51 : TEMPOL'ün FTIR spektrumu.....	109
Şekil 4.52 : TEMPOL/TEMPOL ⁺ redoks reaksiyonu.	109
Şekil 4.53 : TEMPOL'ün döngüsel voltammogramı (çalışma elektrotu: 3 mm kalınlıkta camsı karbon elektrot, karşıt elektrot: 0.5 mm kalınlıkta platin tel, referans elektrot: 3 M KCl çözeltisinde Ag/AgCl).....	110
Şekil 4.54 : (a) 5 mV/s ve (b) 50 mV/s tarama hızları için katkısız ve 1-daldırma, 5-daldırma ve 10-daldırma elektrotlarının döngüsel voltametri karşılaştırmaları. Çözelti 1 M NaCl sulu solüsyonu içerisinde 1 mM TEMPOL'dur.	110
Şekil 4.55 : (a) Katkısız ve 1-daldırmalı, 5-daldırmalı ve 10-daldırmalı elektrotların karşılaştırmalarını içeren Nyquist grafiğı. (b) Grafit keçelerin eşdeğer Randles devresi. Frekans aralığı 1 Hz ila 105 Hz arasındadır, çözelti 1 M NaCl'de 1 mM TEMPOL'dur.....	111
Şekil 4.56 : Katkısız grafitlerin yüzey görüntüleri.	112
Şekil 4.57 : 5-daldırma ile grafen kaplanan grafitlerin yüzey görüntüleri.	112
Şekil 4.58 : 10-daldırma ile grafen kaplanan grafitlerin yüzey görüntüsü	113
Şekil 4.59 : Katkısız grafit keçe elektrot temas açısı testi	113
Şekil 4.60 : 5-daldırma grafit keçe elektrot temas açısı testi.....	114
Şekil 4.61 : 10-daldırma grafit elektrot temas açısı testi	114
Şekil 4.62 : Raman spektroskopisi sonuçları (a) grafen ve (b) katkısız, 5-daldırmalı ve 10-daldırmalı grafit keçe ve (c) tüm numuneler için XRD sonucu.....	115

ORGANİK ESASLI AKIŞ BATARYALARININ GELİŞTİRİLMESİ, KİMYASAL/ELEKTROKİMYASAL KARAKTERİZASYONU VE PERFORMANSLARININ BELİRLENMESİ

ÖZET

Dünyada artan nüfus ve teknolojiye bağlı olarak her geçen gün enerji talebi artmaktadır. Artan enerji talebinin karşılanması için karbon ayak izi yüksek enerji kaynakları kullanılmakta, bu durum çevre ve atmosfer kirliliği olarak insanlığa geri dönmektedir. Kirliliği önleyerek çevreyi temiz tutmak ve canlıların yaşamına olumsuz etki etmesini engellemek amacıyla, ekonomik açıdan da cazip olan yenilenebilir enerji kaynakları (YEK) kullanımını artırılmaya çalışılmaktadır. Ancak YEK sürekli olmadığı için, örneğin güneş enerjisi panelleri ve rüzgar türbinleri gibi, üretilen enerjinin şebekeye entegrelerinde problemler olmakta ve üretilen enerji her zaman kullanılamamaktadır. Bu nedenle her alanda olduğu gibi yüksek enerji talebinin olduğu şehir şebeke elektrik enerjisinin de depolanmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Böylece depolanan enerji şebekeye belirli akımlarda aktarılabilecek ve YEK ile üretilen enerjinin sürekli olmadığı saatlerde de şebekeye enerji verilebilecektir. Ülkemizde de YEK'e ve enerji depolamaya verilen önem dünyada olduğu gibi her geçen gün yükselmektedir. Bu tezde şehir elektriğini depolamak amacıyla organik redoks akış bataryalarının kullanılması çalışılmıştır. Redoks akış bataryaları yüksek elektrik enerjisi depolama özelliklerine sahip bataryalardır. Sıvı elektrolitin akışı yoluyla enerjinin depolanması prensibine dayanan bu bataryalarda, enerji depolama miktarını artırmak için elektrolit miktarını artırmak yeterlidir. Elektrolit ise sulu veya susuz çözücü kullanarak hazırlanabilmektedir. Çözünen ise redoks tepkimelerinin gerçekleştiği elektroaktif bir organik malzeme olmalıdır. Tez kapsamında çeşitli organik malzemeler incelenmiştir. Bu organik malzemeler polianilin boronik asit (PABA), politiyofen boronik asit (PTBA), ferrosen disülfonik asit (FcDS), ferrosen - 1,4-disüstitüe 1,2,3-triazol (1,2,3-TAFc), ve 2,2,6,6-tetrametilpiperidin (TEMPOL) bileşikleridir. PTBA, PABA, FcDS, 1,2,3-TAFc organik malzemelerinin akış bataryalarında elektroaktif malzeme olarak kullanım potansiyelleri incelenmiştir. Farklı pH seviyelerindeki çözeltilerde yapılan testler ile ilgili organik malzemelerin elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Sulu ortamda yapılan testlerde 1,2,3-TAFc bileşiği ile akış bataryası sistemi kurularak şarj/deşarj davranışı araştırılmıştır. İlgili organik malzemenin son derece kararlı olduğu tespit edilerek literatürde ilk defa başarılı bir şekilde batarya testleri gerçekleştirilmiştir. TEMPOL bileşiği ise akış bataryalarında elektrot olarak kullanılan grafit keçelerin performans testlerini gerçekleştirmek amacıyla kullanılmıştır. Grafit keçe elektrotlar grafen ile kaplanarak TEMPOL malzemesi ile test edilmiş ve performans değişimleri incelenmiştir.

Anahtar kelimeler: Akış bataryası, Organik malzemeler, CV, EIS, Batarya testleri, Grafit elektrot.

DEVELOPMENT OF ORGANIC-BASED FLOW BATTERIES, DETERMINATION OF CHEMICAL/ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION AND PERFORMANCE

SUMMARY

Energy demand is increasing day by day due to the increasing population and technology in the world. Energy sources with high carbon footprints are used to meet the increasing energy demand, and this returns to humanity as environmental and atmospheric pollution. In order to keep the environment clean by preventing pollution and to prevent it from having a negative impact on the lives of living things, efforts are being made to increase the use of economically attractive renewable energy resources (RES). However, since RES is not continuous, such as solar energy panels and wind turbines, there are problems in integrating the produced energy into the grid and the produced energy cannot always be used. For this reason, as in every field, there is a need to store city grid electrical energy where there is high energy demand. Thus, the stored energy can be transferred to the grid in certain flows and energy can be supplied to the grid during hours when the energy produced by RES is not continuous. The importance given to RES and energy storage in our country is increasing day by day, as in the world. In this thesis, the use of organic redox flow batteries to store city electricity was studied. Redox flow batteries are batteries with high electrical energy storage properties. In these batteries, which are based on the principle of storing energy through the flow of liquid electrolyte, it is sufficient to increase the amount of electrolyte to increase the amount of energy storage. Electrolyte can be prepared using aqueous or non-aqueous solvent. The solute must be an electroactive organic material in which redox reactions occur. Various organic materials were examined within the scope of the thesis. These organic materials are polyaniline boronic acid (PABA), polythiophene boronic acid (PTBA), ferrocene disulfonic acid (FcDS), ferrocene - 1,4-disubstituted 1,2,3-triazole (1,2,3-TAFc), and 2,2,6,6-tetramethylpiperidine (TEMPO) compounds. The potential of using PTBA, PABA, FcDS, 1,2,3-TAFc organic materials as electroactive materials in flow batteries was examined. The electrochemical properties of relevant organic materials were examined through tests performed in solutions at different pH levels. In tests carried out in aqueous environment, the charge/discharge behavior was investigated by establishing a flow battery system with the 1,2,3-TAFc compound. It was determined that the relevant organic material was extremely stable and battery tests were carried out successfully for the first time in the literature. TEMPO compound was used to perform performance tests of graphite felts used as electrodes in flow batteries. Graphite felt electrodes were coated with graphene and tested with TEMPO material and performance changes were examined.

Keywords: Flow battery, Organic materials, CV, EIS, Battery tests, Graphite electrode.

1. GİRİŞ

Enerji, enerjinin üretilmesi ve depolanması kavramları 21. yüzyılın başlıca konuları arasındadır. Günümüzde ülkeler arası ilişkileri etkileyecek kadar önem verilen enerji kaynaklarına ulaşım dünyada çözülmesi gereken başlıca problemlerdendir. Ancak halihazırda enerji kaynaklarına ulaşmak çözüm olarak yeterli olmayıp üretilen enerjinin depolanması da en az enerji kaynaklarını elde etmek kadar önemlidir. Enerjinin depolanması için çeşitli depolama araçları kullanılırken şehir elektrik enerjisi gibi özellikle büyük miktarlarda enerjiye ihtiyaç duyulan kullanım alanlarında Redoks Akış Bataryaları (RFB) göze çarpmaktadır. RFB'ler tasarlanabilen enerji ve güç depolama özellikleri ile akademik ve endüstriyel anlamda cazip görülen batarya türleridir. RFB'ler şehir elektriğini depolamanın çözümü olarak görülmesine rağmen RFB'lerde kullanılan vanadyum gibi önemli metallerin çözeltileri pahalı ve toksik olması nedeniyle çevreye zarar verdiği için çeşitli alternatifler aranmaktadır. Organik Akış Bataryaları (ORFB)'ler ilk defa 2014 yılında üretilerek bu batarya türünde çevreye zararsız ve ucuz redoks aktif organik malzemelerin kullanılabilceği gösterilmiştir (Huskinson ve diğ, 2014). Bu tarihten günümüze pek çok akademik çalışma yapılarak yeni ORFB'ler laboratuvar koşullarında üretilerek klasik RFB'ler ile karşılaştırılmıştır (Janoschka ve diğ, 2015, Schwenke ve diğ, 2016, Beh ve diğ, 2017, Zhang ve diğ, 2020, Zeng ve diğ, 2022). Endüstriyel olarak da üretilen ORFB'ler vanadyum RFB'lere alternatif olarak değerlendirilmektedir.

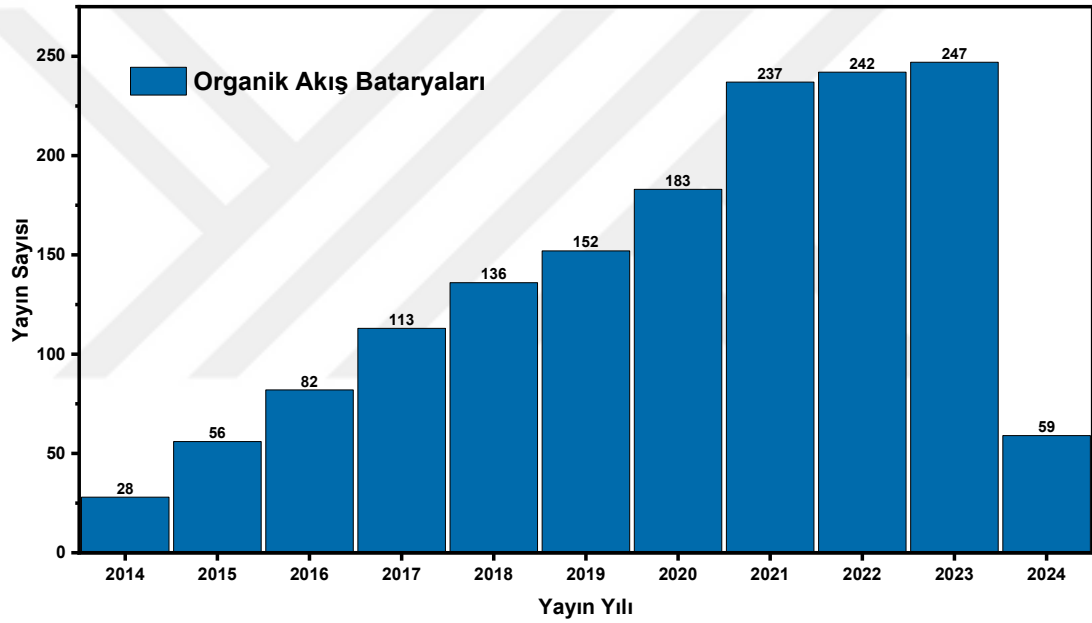
1.1 Tezin Amacı

Tezin amacı, artan enerji ihtiyaçları doğrultusunda şehir enerjisi gibi yüksek elektrik enerjisi ihtiyacını, depoladığı enerji ile karşılayabilecek bir sistem olan organik redoks akış bataryası sistemini kurmak ve çalıştırmaktır. Tezin nitel hedefleri bu sistemde kullanılmak üzere enerji depolama özellikleri yüksek olan organik malzemeler sentezlenerek yeni elektrolit ve elektrot çalışmaları ile ülkemiz adına öncü çalışmalar yapmaktır.

Tezin nicel hedefleri ise:

- a. Posolit potansiyeli en az 0.1 V SHE (standart hidrojen elektrotu)
- b. Sistem verimliliği kolombik ve voltaj olarak en az %90
- c. Döngü sayısı en az 20 olan
- d. Döngü başına kapasite kaybı en fazla %1, günlük kapasite kaybı en fazla %5 olan bir elektrokimyasal organik akış bataryası üretmektir.

Tez konusu ile ilgili daha önce literatürde yapılan çalışmaların yer aldığı sütun grafiği Şekil 1.1'de verilmiştir. Arama kelimeleri olarak “organic flow batteries” yani “organik akış bataryaları” seçilmiştir. Her geçen yıl ilgili alanda yapılan çalışmaların arttığı görülmektedir.



Şekil 1.1 : Web of Science yayın sayısının yıla göre değişimi sütun grafiği.

1.2 Hipotez

Artan enerji talebini karşılamak için karbon ayak izi yüksek enerji kaynakları kullanılmakta, bu da çevre kirliliğine neden olmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynakları (YEK) ise sürekli olmadıkları için enerji depolama çözümlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu doktora tezinde, şehir elektriğini depolamak amacıyla ORFB'ler geliştirilecektir. ORFB'ler, elektrolit miktarının artırılmasıyla depolama kapasitesi yükseltilebilen bataryalardır. Vanadyum metalinin pahalı ve çevreye zararlı olması nedeniyle, bu çalışmada organik malzemelerin alternatif elektrolit olarak kullanılması

planlanmaktadır. Amaç, ekonomik ve yüksek depolama özelliklerine sahip organik malzemelerle enerji depolama çözümleri geliştirmektir.

YEK ile elde edilen enerjinin sürekliliğini sağlamak ve şehir şebeke elektrik enerjisinin depolanması için organik malzemeler kullanılarak yapılan ORFB'ler ekonomik ve çevre dostu bir çözüm sunacaktır.

1.3 Enerji

İş yapma yeteneği, maddenin hareket etmesine veya değişmesine neden olma kapasitesi enerji olarak tanımlanmaktadır. Örneğin gün içerisinde en temel ihtiyaçlar için dahi enerji kullanımına ihtiyaç duyulmaktadır. 'Enerji' kelimesi, Aristoteles'in varsayımsal varlıkların gerçeğe dönüşmesi fikriyle bağlantılı bir kavram olan Yunanca "energhéia" kelimesinden gelmektedir (Kelly, 2010).

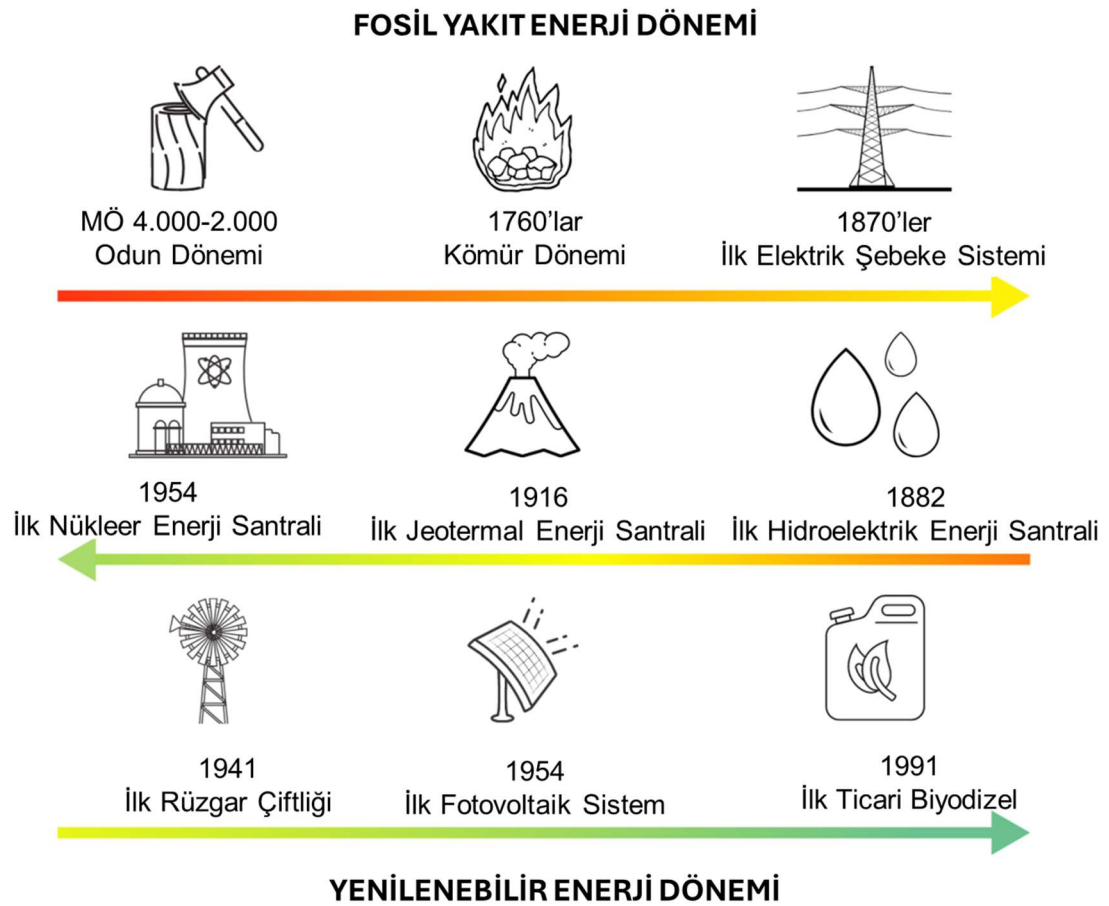
1.4 Enerjinin Kısa Tarihçesi

İnsanlığın ilk zamanlarından bu yana enerjinin kullanımı oldukça değişmiştir. İlk zamanlarda biyolojik ve bedensel enerji üretimi ve kullanımı mevcutken günümüzde fosil yakıtlardan YEK'e birçok farklı yöntem bulunmaktadır. İlk çağlarda enerji ihtiyacı temelde yiyecek ve içecek gereksinimi için olup, gerek avlanma gerek bitkilerin toplanması ve su temini için bedende bulunan (depolanan) potansiyel enerji hareketle kinetik enerjiye çevrilerek bu ihtiyaçlar temin edilmiştir. Böylece ilk enerji dönüşümleri potansiyel enerjinin salınarak kinetik enerjiye dönüştürülmesi olarak kabul edilmektedir. Güneş gün içerisinde ısı ve ışık yayarak insanlık için termal ve radyant enerji kaynağı olmuştur. Güneş ışığı ayrıca solar enerji veya güneş enerjisi olarak da adlandırılmaktadır. Güneş enerjisi gibi kaynağı devamlı olarak yenilenen enerjiler yenilenebilir enerji olarak adlandırılmaktadır. Gün ışığının olmadığı zamanlarda ısı ve ışık kaynağı ihtiyacı duyulması üzerine ateş keşfedilmiştir. Ateşin yakılması gereken yakıt ihtiyacı ise odunlar vasıtasıyla elde edilmiştir. Dolayısıyla tarihte kullanılan ilk yakıtın odun olduğu söylenebilir (Kelly, 2010).

Günümüze kadar olan süreçte enerji kaynakları birkaç başlık altında sınıflandırılmıştır: kullanışlarına ve dönüştürülebilirliklerine göre enerji kaynakları. Kullanışlarına göre yenilenebilir ve yenilenemez, dönüştürülebilirliklerine göre ise birincil ve ikincil enerji kaynakları olarak ayrılmaktadır. YEK arasında hidrolik, rüzgar, biyokütle,

güneş, jeotermal, hidrojen enerji kaynakları sayılabilir. Yenilenemez enerji kaynakları ise fosil (kömür, petrol, doğal gaz) ve çekirdek kaynaklı (uranyum, toryum) olarak iki alt sınıfa ayrılmıştır. Dönüştürülebilirlik sınıflarından birincil enerji kaynakları petrol, doğal gaz, rüzgar, güneş, kömür gibi direk kullanımı ve ikincil enerji kaynakları ise elektrik, benzin, mazot, ikincil kömür, hava gazı gibi ikincil veya işlem sonrası enerji kaynaklarını temsil etmektedir (Koç ve Kaya, 2015).

Tarihte enerji üretimi ile ilgili gerçekleşen değişimler Şekil 1.2’de gösterilmektedir. Buna göre milattan önce 4.000’li yıllarda odun kullanılarak başlayan fosil yakıt enerji dönemi 1870’lere kadar tek başına devam etmektedir. İlk elektrik şebeke dağıtım sisteminin kurulduğu bu yıllardan 1940’lı yıllara gelene kadar YEK önemli ölçüde kullanılmazken fotovoltaik sistemin de kurulmasıyla günümüzde YEK önemli ölçüde talep edilmektedir (“The history of power”, t.y.).

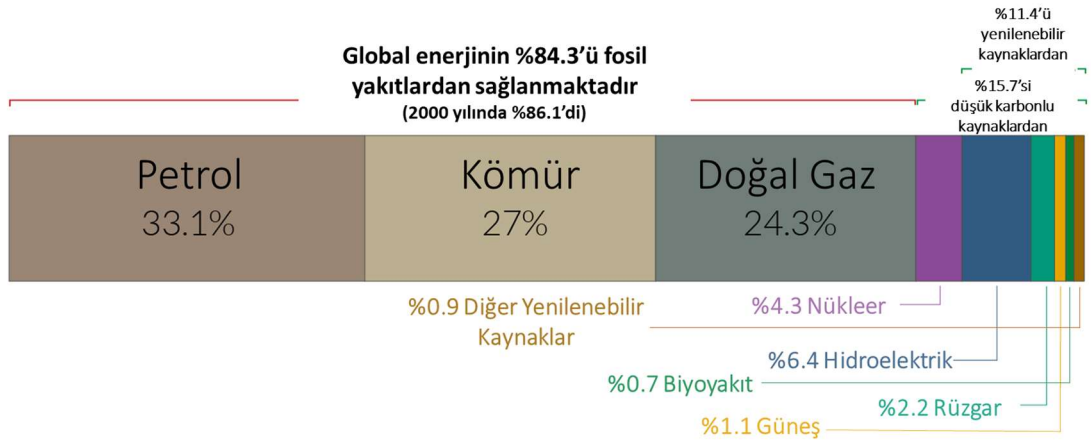


Şekil 1.2 : İnsanlık tarihinde enerji üretiminin değişimi (“The history of power”, t.y.).

1.5 Enerji Depolamanın Önemi

Dünyamız ve insanlık için çevreye zarar vermeden gereken enerjiyi elde etmek oldukça zor bir olgudur. Günlük hayatın vazgeçilmez bir ihtiyacı olan elektrik, dünya genelinde büyük kısmı fosil yakıtlar ile üretilen bir enerji türüdür (Franco ve Sanstad, 2008; Boßmann ve Staffell, 2015; Mattsson ve diğ, 2021). Şekil 1.3’de British Petrol (BP) firmasının hazırladığı “bp Enerji Görünümü 2023” (“bp Energy Outlook 2023”, 2023) raporundan elde edilen verilere göre, 2019 yılı itibariyle global enerji üretimi için kullanılan kaynakların %84,3’ünü fosil yakıtlar (petrol, kömür ve doğal gaz) oluşturmaktadır.

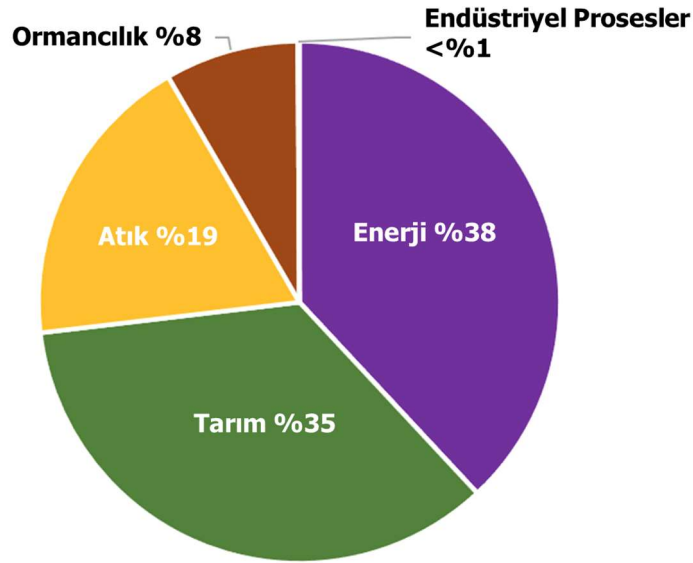
Yenilenemez enerji kaynaklarının en önemli temsilcileri olan fosil yakıtlar enerji kaynağı olarak oldukça verimlidir. Ancak fosil yakıtlar atmosfere verdikleri zarar ve tükenebilir olması gibi sorunları beraberinde getirmektedir.



Şekil 1.3 : 2020 yılında BP raporlarına göre 2019 yılı itibariyle Dünya genelinde enerji üretiminin enerji kaynaklarına göre yüzdeler dağılımı. (“Statistical Review of World Energy | Energy economics | Home”, 2020).

Atmosfere verdikleri zararın ana sebebi sera gazlarıdır. Dünya yüzeyinde bulunan atmosferin gaz halindeki bileşenlerine sera gazları denir (“Electrochemical Energy Storage for Green Grid | Chemical Reviews”, 2023). Sera gazları dünya yüzeyinde ısının hapsolmesine neden olarak küresel ısınmaya neden olur. Sera gazlarının en bilineni karbondioksit (CO₂) gazıdır. Amerika Çevre Koruma Ajansı (U.S. Environmental Protection Agency-EPA) verilerine göre sera gazlarının yaklaşık %76’sını CO₂ gazı oluşturmaktadır. Bu CO₂ oranının da %65’i fosil yakıtlar ve sanayi işlemleri sonucu oluşmaktadır. Kömür, petrol ve doğal gazın atmosfer ve ekosisteme olumsuz etki ettiği ve karbon esaslı olduğu için atmosferdeki CO₂ miktarını arttırdığı

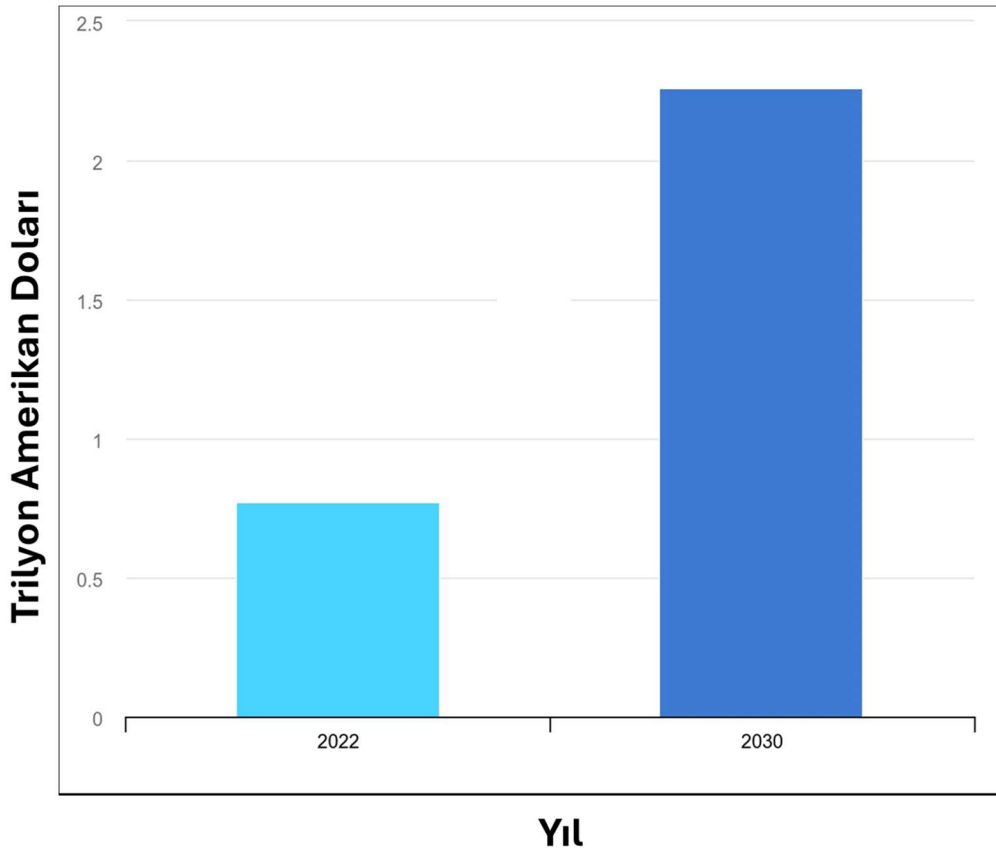
bilinmektedir. Çünkü sera gazlarının salınımının en büyük nedeni fosil yakıtlardır (“Electrochemical Energy Storage for Green Grid | Chemical Reviews”, 2023). Endüstri çağının başlamasından bu yana atmosfer üzerindeki CO₂ miktarı çarpıcı bir şekilde yükselmiş, ilk ölçümleri 1750 yılında yapıldığında 277 ppm olan CO₂ miktarı 2020 yılı Kasım ayı itibarıyla 413 ppm olarak ölçülmüştür (US Department of Commerce, 2021). İklim değişikliğinin de ana nedenlerinden biri sera gazlarının salınımıdır. İklim değişikliği sebeplerinden olduğu kabul edilen ve son yıllarda daha fazla önem verilen bir başka gaz ise metan (CH₄) gazıdır. CH₄ gazı emisyonunun en önemli nedenlerinden birisi de fosil yakıtların kullanılmasıdır. Şekil 1.4’de EPA tarafından paylaşılan 2021 yılına ait Amerika Birleşik Devletleri (ABD) CH₄ gazı emisyonunun sektörlere göre dağılımı verilmiştir (Mayerfeld ve diğ., t.y.). Enerji üretiminde kullanılan fosil yakıtlardan dolayı oluşan CH₄ gazı atmosferdeki CH₄ gazının yaklaşık %38’ine tekabül etmektedir (“Greenhouse Gas Inventory Data Explorer | US EPA”, 2023). CH₄ gazı global ısınmanın yaklaşık %30’unu etkilemektedir. CH₄ gazının da en büyük nedeninin sanayi devrimi olduğu, hızlı ve sürekli CH₄ emisyonunun global ısınmada ana faktör olduğu öne sürülmektedir (“Methane and climate change – Global Methane Tracker 2022 – Analysis”, 2023). Uluslararası Enerji Ajansı (UEA) raporlarına göre kömür, doğal gaz ve petrol endüstrisinin 2022 yılında yaklaşık 135 milyon ton CH₄ gazı emisyonuna neden olduğu belirtilmiştir (“Methane Abatement - Energy System”, 2023).



Şekil 1.4 : ABD metan gazı emisyonunun sektörlere göre dağılımı (“Greenhouse Gas Inventory Data Explorer | US EPA”, 2023).

Fosil yakıtlar ayrıca tükenebilir kaynaklar olması nedeniyle kaynakların yer aldığı ülkeler enerji gibi günlük hayatın vazgeçilmez olduğu bir ihtiyaç kalemine politik ve ekonomik olarak etki etmektedir. Bu durum fosil yakıt kaynaklarına sahip olan ülkelere bir koz olarak kullanılabilir.

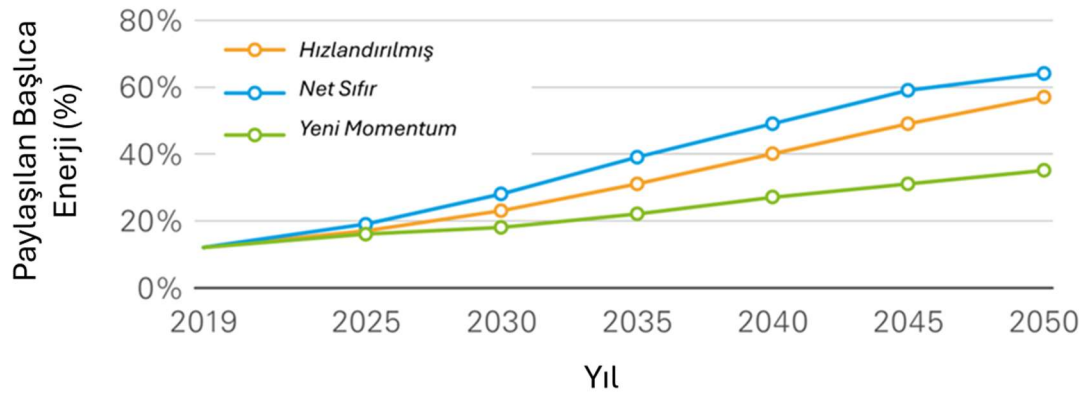
Yenilenebilir enerji kaynaklarındaki olumsuz durumlardan kaçınmak amacıyla YEK'e olan talep artmıştır. UEA tarafından 2023 yılında yayımlanan Dünya Enerji Görünümü ("Executive summary – World Energy Outlook 2023 – Analysis", 2023) raporuna göre temiz enerjiye yatırımın 3 katına yükselmesi tahmin edilmektedir (Şekil 1.5). Ayrıca, YEK güç kapasitesinin 2030 yılına geldiğinde üç katına çıkması ve fosil yakıtlara olan talebin 2030 yılında %25 azalması beklenmektedir.



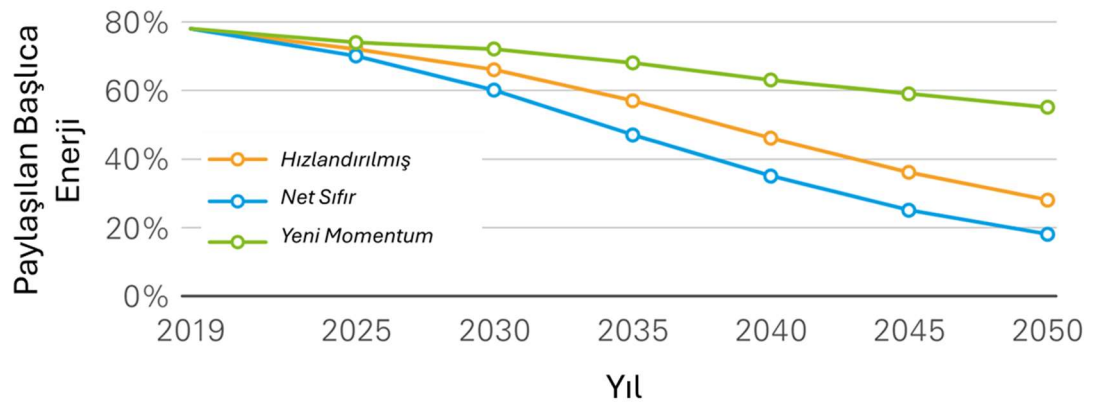
Şekil 1.5 : 2022 ve 2030 yılları arasındaki YEK yatırım artışı ("Executive summary – World Energy Outlook 2023 – Analysis", 2023).

Bir diğer Enerji Görünümü raporu olan "BP Enerji Görünümü 2023" ("bp Energy Outlook 2023", 2023) raporunda verilen grafiklere göre YEK'in toplam enerji üzerindeki oranının 2050 yılında %20 seviyelerinden %40 seviyelerine çıkması (Şekil 1.6), fosil yakıtların ise %80 seviyelerinden %60 seviyelerine inmesi (Şekil 1.7) beklenmektedir. Bahsi geçen raporda üç adet senaryo değerlendirilerek grafikler

paylaşımıştır. Bunlar hızlandırılmış (accelerated), net sıfır (net zero) ve yeni momentum (new momentum) şeklindedir. Hızlandırılmış ve net sıfır senaryoları Hükümetlerarası İklim Değişikliği (IPCC-Intergovernmental Panel on Climate Change) 6. Değerlendirme Raporuna göre belirlenen CO₂ miktarı hedefi ile belirlenmiştir. Bu hedefler 2019 yılındaki CO₂ miktarına kıyasla belirlenmiş olup hızlandırılmış senaryo 2019 yılı seviyelerinin %75'ini, net sıfır senaryosu ise %95'ini 2050 yılında elde edilse ne olacağını gösteren senaryolardır. Yeni momentum ise küresel enerji sisteminin şu anda ilerlemekte olduğu durumu göstermek için belirlenen senaryodur. Tüm bu veriler göstermektedir ki dünyada YEK'e olan talep çok hızlı bir şekilde artmaktadır.



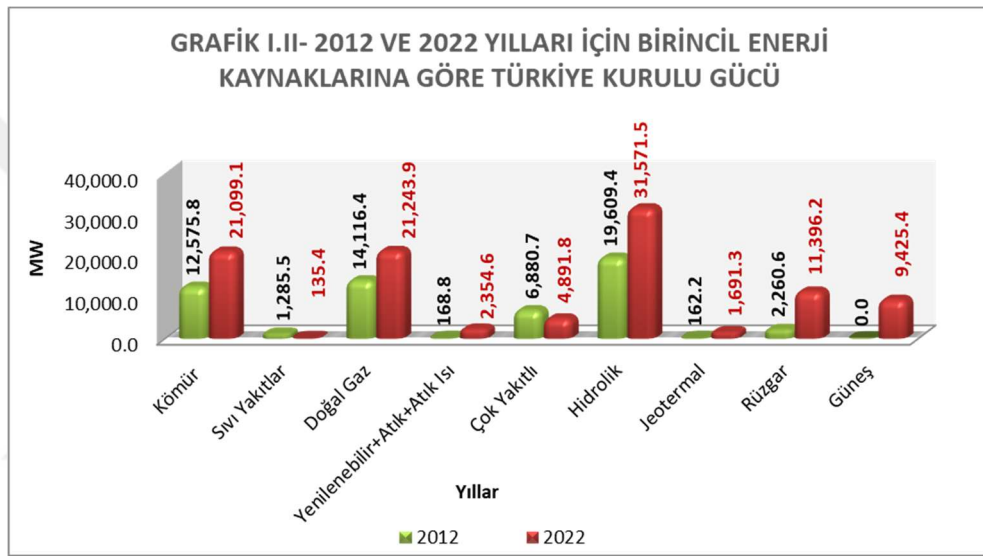
Şekil 1.6 : Yenilenebilir enerjinin 2019-2050 yıllarındaki gidişat senaryoları (“bp Energy Outlook 2023”, 2023).



Şekil 1.7 : Fosil yakıtların 2019-2050 yıllarındaki gidişat senaryoları (“bp Energy Outlook 2023”, 2023).

Dünya genelinde olduğu gibi ülkemizde de YEK'e verilen önem artmaktadır. Türkiye Elektrik İletim A.Ş.'nin (TEİAŞ) paylaştığı en güncel veriler olan Türkiye Elektrik Üretim İletim 2022 yılı istatistikleri verilerine göre (TEİAŞ, 2023) Türkiye'nin 2012

yılında güneş ve rüzgar enerjisi kurulu gücü 0 MW ve 2,260.6 MW değerlerindeki, 2022 yılında bu değerler sırasıyla 9,425.4 MW ve 11,396.2 MW değerlerine ulaşmıştır. Şekil 1.8’de 2012 ve 2022 yılları arasında Türkiye’nin kurulu gücüne dair istatistiksel veriler grafik olarak verilmiştir. Şekilde verilen değerler Çizelge 1.1’de paylaşılmıştır. Ayrıca YEK’in elektrik enerjisi üretimi amaçlı kullanımına ilişkin 2005 yılında kabul edilen kanun (“Kanunlar”, 2005) ve 2011 yılında yürürlüğe giren YEK Destekleme Mekanizması (YEKDEM) (“Başbakanlık Mevzuatı Geliştirme ve Yayın Genel Müdürlüğü”, 2011) gibi destekler de Türkiye’de YEK’e yapılan yatırımları ve artan önemi göstermektedir.



Şekil 1.8 : 2012 ve 2022 yılları için birincil enerji kaynaklarına göre Türkiye kurulu gücü (TEİAŞ, 2023).

Çizelge 1.1 : Şekil 1.8’de paylaşılan grafikte yer alan verilerin bir kısmı

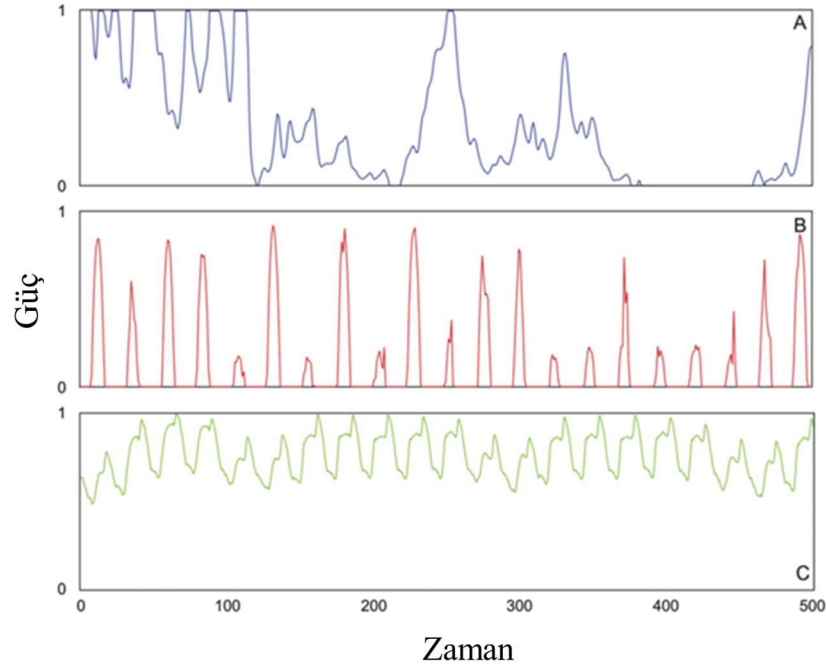
	Kömür	Doğal Gaz	Çok Yakıtlı	Hidrolik	Jeotermal	Rüzgar	Güneş	Toplam
2012	12,575.8	14,116.4	6,880.7	19,609.4	162.2	2,260.6	-	57,059.4
%	22.04	24.74	12.06	34.37	0.28	3.96	-	100.00
2022	21,099.1	21,243.9	4,891.8	31,571.5	1,691.3	11,396.2	9,425.4	103,809.3
%	20.32	20.46	4.71	30.41	1.63	10.98	9.08	100.00

Birim: MW

YEK arasında en bilinen olduğu için referans olarak kabul edilen enerji türleri güneş ve rüzgar enerjisidir. Rüzgar ve güneş yenilenebilir ancak kesintili enerji kaynaklarıdır. Rüzgar esmediğinde veya güneş ışığı yeteri kadar olmadığında bu enerji kaynaklarından yararlanılamamaktadır. Bu nedenle YEK ile elektrik üretiminin kurulu gücü yeterince olsa dahi YEK’ten sürekli ve maliyet olarak uygun bir şekilde elektrik enerjisi elde edilememektedir. Özellikle kesintisiz elektrik elde edilemiyor oluşu

YEK'in tek başına elektrik enerji kaynağı olarak kullanılamamasına neden olmaktadır. Çünkü, başta fabrikalar ve iş yerleri olmak üzere günlük hayatta 24 saat elektrik enerjisine ihtiyaç duymaktadır. YEK'ten yararlanılamayan saatlerde de fosil yakıtlar kullanılmaya devam etmektedir. YEK'ten sürekli elektrik alabilmek için YEK ile üretilen elektrik enerjisinin depolanması gerekmektedir.

Ayrıca kurulu YEK gücünün artması rüzgar ve güneşten gelen güç kaynağı ile şebeke talebi arasındaki uyumsuzluktan kaynaklanan sorunları da daha şiddetli hale getirmektedir. Şekil 1.9'de YEK ile elde edilen enerji ve şebeke talebi gösterilmiştir (Rugolo ve Aziz, 2012). Şekil 1.9(A)'da Hollanda'nın Zeeland eyaletine bağlı küçük bir köy olan Wilhelminadorp köyündeki ticarileşmiş bir rüzgar türbinine ait normalize güç-zaman eğrisi bulunmaktadır. Eğri üçe bölünecek olursa, ilk haftaların rüzgarlı geçtiği, ortadaki haftaların hem rüzgarlı hem rüzgarsız geçtiği, son haftaların ise rüzgarsız geçtiği görülmektedir. Şekil 1.9'de(B)'de ise Amerika'nın Boston şehrinde yer alan bir güneş panelinin Ocak ayı verileri bulunmaktadır. Şekil incelendiğinde bazı günlerin güneşli, bazı günlerin bulutlu olduğu ve bazı günler de gece olduğu için elde edilen gücün sıfıra yaklaştığı gözlenmektedir. Şekil 1.9'de ise İngiltere'de elektrik şebekesine olan talep güç-zaman eğrisi ile verilmiştir (Rugolo ve Aziz, 2012). Bu şekillere göre rüzgar ve güneşten elde edilen enerjinin oldukça dalgalı ve bazen sıfıra yakın olduğu gözlenmiştir. Ancak şebekenin elektrik talebi ise belirli bir düzendedir. Bu nedenle şebekeye direk olarak beslenen rüzgar ve güneş enerjisi uyumsuzluk ve arızalara neden olmaktadır. Bu arızaları engellemek amacıyla rüzgar ve güneş enerjisinin depolanarak şebekeye beslenmesi için çeşitli çalışmalar ve ticari ürünler bulunmaktadır. YEK ile üretilen enerjinin depolanması bu nedenlerle çok önemlidir. Mevcut uygulamalarda dahi özellikle güneş panellerinin kullanımında üretilen enerjinin depolanması yaygınlaşmaktadır. Gelecek yıllarda ise bu enerji depolama sistemlerinin vazgeçilmez olması beklenmektedir (Nandi ve Ghosh, 2009; Li, 2010; Hui ve Lai, 2013; C. Li ve diğ, 2013; Merabet ve diğ, 2016).



Şekil 1.9 : (A) Hollanda’da ticari bir rüzgar türbininden elde edilen rüzgar hızı verilerinden hesaplanan rüzgar enerjisi. (B) Ocak ayı içerisinde Amerika’nın Boston şehrinde fotovoltaik güneş enerjisi. (C) İngiltere’de elektrik şebekesi talebi (Rugolo ve Aziz, 2012)

1.6 Enerji Depolama Yöntemleri

Fosil yakıtlar, kaynaklarında yakıtın bir mekanizma ile yakılması ile talep edilen enerjiyi üretebilmektedir. Rüzgar ve güneş enerjisinde elektrik üretimi ise gün veya yılın hangi zamanı olduğu veya hava durumu gibi etkenlere bağlıdır. Örneğin, gün ortasında ve rüzgarlı günlerde üretilen enerji talep edilen enerjiyi geçebilecek miktarlara gelmekte iken, bulutlu ve rüzgarsız havalarda ise neredeyse hiç elektrik üretilmemektedir. Bu nedenle, rüzgar esmediğinde ve güneş parlamadığında sistemin enerji talebinin karşılanabilmesi için elde edilen enerjinin depolanması gerekmektedir (Budischak ve diğ, 2013; Weitemeyer ve diğ, 2015; Winsberg ve diğ, 2017). Enerji depolama teknolojileri incelendiğinde en yaygın olanları şu şekildedir: *termal enerji depolama sistemleri, mekanik enerji depolama sistemleri, kimyasal enerji depolama sistemleri, elektriksel enerji depolama sistemleri, hibrit enerji depolama sistemleri ve elektrokimyasal enerji depolama sistemleridir* (Mitali ve diğ, 2022). Çizelge 1.2’de enerji depolama sistemleri sınıflandırmaları ve alt sınıfları paylaşılmıştır.

Çizelge 1.2 : Enerji depolama sistemlerinin form sınıflandırmaları (Mitali ve diğ, 2022).

Sınıflandırma	Alt Sınıf
Termal enerji depolama sistemleri	Termokimyasal Enerji Depolama
	Gizli Isı Depolama
	Duyarlı Isı Depolama
Mekanik enerji depolama sistemleri	Pompalanmış Su Enerji Depolama
	Sıkıştırılmış Hava Enerji Depolama
	Volan Enerji Depolama
Kimyasal enerji depolama sistemleri	Hidrojen enerji depolama
	Sentetik doğal gaz depolama
	Güneş yakıtı
Elektriksel enerji depolama sistemleri	Elektrostatik enerji depolama
	Manyetik enerji depolama
Hibrit enerji depolama sistemleri	Yüksek güç yoğunluğu
	Yüksek enerji yoğunluğu
Elektrokimyasal enerji depolama sistemleri	Batarya enerji depolama
	• Kurşun-asit
	• Lityum-iyon
	• Nikel-kadmiyum
	• Sodyum-iyon
Akış bataryası enerji depolama	

Termal enerji depolama sistemleri termokimyasal enerji depolama, gizli ısı depolama ve duyarlı ısı depolama şeklindedir. Genellikle medikal alanlarda, ev ısıtma, sıcak su ve tekstil gibi alanlarda kullanılır. *Mekanik* enerji depolama sistemleri ise pompalanmış su, sıkıştırılmış hava, volan enerji depolama sistemleridir. Otomotiv ve

lojistik sektöründe ve endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır. *Kimyasal* enerji depolama sistemleri ise hidrojen enerji depolama, sentetik doğal gaz depolama ve güneş yakıtı gibi sistemlerdir. Endüstride elektrik üretimi ve taşınmasında kullanılır. *Elektriksel* enerji depolama sistemleri elektrostatik ve manyetik enerji depolama alt başlıklarına sahiptir. Elektrostatik enerji depolama örnekleri kapasitör ve süperkapasitörler, manyetik enerji depolama örneği ise süperiletken manyetik enerji depolamadır. Kapasitör ve süperkapasitörler literatürde bazı kaynaklarda *elektrokimyasal* enerji depolama başlığı altında da incelenmiştir (Olabi ve diğ, 2021, Ibrahim ve diğ, 2008). *Hibrit* enerji depolama ise birden fazla enerji depolama sisteminin birleştirilerek farklı özelliklerden yararlanmakta kullanılır. Yüksek güç ve enerji yoğunluğuna göre iki alt kategoride değerlendirilir. Yüksek güç yoğunluğuna sahip depolama sistemleri hızlı şarj/deşarj edilebilen ancak kısa zamanlı kullanımı olan sistemlerdir. Yüksek enerji yoğunluğuna sahip depolama sistemleri ise daha yavaş şarj/deşarj edilebilirken uzun süreler güç sağlayabilen sistemlerdir. Hibrit sistemler sayesinde her iki özellikten yararlanılmaktadır. Örneğin 2016 yılında ABD’de kurulan süperkapasitör ve bataryalar bir araya getirilerek hibrit sistem olarak kurulmuştur. Yine 2018 yılında Avustralya’da vanadyum akış ve lityum-iyon bataryaları hibrit olarak kullanılmıştır (Ibrahim ve diğ, 2008). *Elektrokimyasal* enerji depolama sistemleri ise batarya enerji depolama ve akış bataryası enerji depolama sistemleridir. Literatürde akış bataryası depolama sistemlerini batarya enerji depolama sistemlerinin bir alt kategorisi olarak değerlendiren çalışmalar da bulunmaktadır (Weitemeyer ve diğ, 2015). Bu nedenle *elektrokimyasal* enerji depolama sistemleri aynı zamanda batarya enerji depolama sistemleri olarak da adlandırılmaktadır. Batarya enerji depolama sistemlerinde üç ana mekanizma gerçekleşir: iyonizasyon, yüklenmiş türlerin transferi ve yükün tekrar birleşmesidir. Enerji depolama yöntemleri yukarıda açıklanan 6 ana kategoriden oluşmaktadır.

1.7 Batarya Türleri

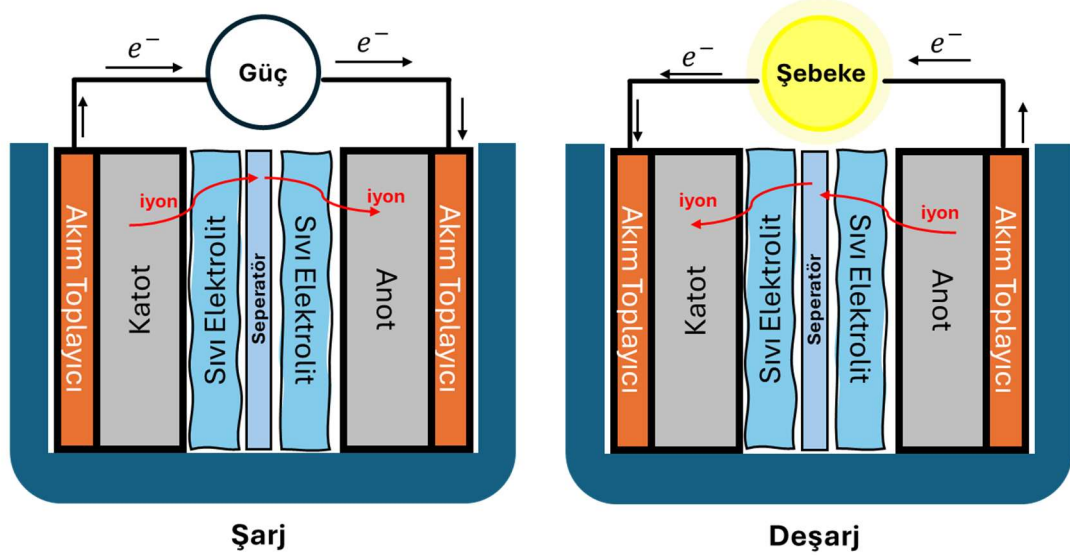
Batarya enerji depolama sistemleri pratik, uygulanabilir, geliştirilebilir ve seri üretime uygun olduğu için enerji depolama sistemleri arasında en dikkat çeken sistemdir. Genel olarak iki alt kategoride incelenir: birincil ve ikincil bataryalar. Birincil bataryalar tek kullanımlı olarak tasarlanmış olup tekrar şarj edilememektedir. Örnek olarak çinko karbon bataryalar, alkalın bataryalar ve metal-hava bataryaları verilebilir.

İkincil bataryalar ise tekrar şarj edilebilir bataryalardır. İkincil bataryalara örnek olarak ise kurşun-asit, lityum-iyon, nikel-kadmiyum ve sodyum-iyon verilebilir. Bu örnekler arasından özellikle günümüzde en bilineni lityum-iyon bataryalarıdır.

Birincil bataryalar yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir ve deşarj işlemi yavaşça gerçekleşmektedir. Bu hücrelerin içinde sıvı bulunmadığından kuru bataryalar olarak da bilinmektedir. İç dirençleri yüksektir ve kimyasal reaksiyon olarak tersinir değildir. En büyük avantajları olan başlangıç maliyetleri ucuzdur ve kullanımları kolaydır. İkincil bataryalar ise genel olarak birincil bataryalara göre düşük enerji yoğunluğuna sahiptir ve erimiş tuzlardan ve sulu elektrolitlerden oluşmaktadır. İç dirençleri düşüktür ve kimyasal reaksiyon olarak tersinirdiler. Başlangıç maliyetleri yüksektir ve birincil bataryalarla karşılaştırıldığında kullanımları daha karmaşıktır (Barak, 1980; Powers, 1994).

Birincil bataryalar, şarj edilemeyen ve kullanım ömrü dolduktan sonra atılması gereken bataryalardır; ikincil bataryalar ise şarjı bittiğinde yeniden şarj edilebilmektedir. Her iki batarya türü de çeşitli cihazlarda yaygın olarak kullanılmaktadır ve bu hücrelerin boyutları ve içinde kullanılan malzemeler farklılık göstermektedir (Barak, 1980; Powers, 1994).

Lityum-iyon bataryaları elektronik, ulaşım, şebeke, hibrit elektrik araçlar gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Lityum-iyon bataryaların çalışma prensipleri şarj esnasında lityum iyonlarının pozitif elektrottan negatif elektrota doğru gitmesi ve deşarj esnasında ise negatif elektrottan pozitif elektrota doğru gitmesi prensibine dayanmaktadır. Pozitif elektrot olan katotta lityum iyonlarını içeren bir lityum metal oksit bulunmakta, negatif elektrot olan anotta ise karbon elektrot (grafit) bulunmaktadır. Elektrolit malzemesi ise çözülmüş lityum tuzlarıdır. Şekil 1.10'de lityum-iyon bataryaların çalışma prensibi şekil olarak verilmiştir (Amrouche ve diğ, 2016).



Şekil 1.10 : Lityum-iyon bataryaların temel parçalarını içeren şarj ve deşarj durumunu gösteren temsili çizim.

Lityum-iyon bataryaları diğer bataryalardan ayıran en önemli özellikleri yüksek enerji verimlilikleri ve görece uzun ömürlü olmalarıdır. Ancak lityum-iyon bataryaların güvenli bir şekilde çalışması ve etkili olabilmesi için sıcaklık kontrolü olması gerekmektedir (Amrouche ve diğ, 2016). Güvenlik endişeleri ile aşırı maliyetler ve şebeke elektriğini depolamak için kısa ömür gibi ciddi dezavantajları bulunduğu için büyük ölçekli enerji depolama sistemlerinde kullanılmaları ideal değildir. Çizelge 1.3'te lityum-iyon bataryalarının avantaj ve dezavantajları verilmiştir.

Çizelge 1.3 : Lityum-iyon bataryaların avantaj ve dezavantajları (Amrouche ve diğ, 2016)

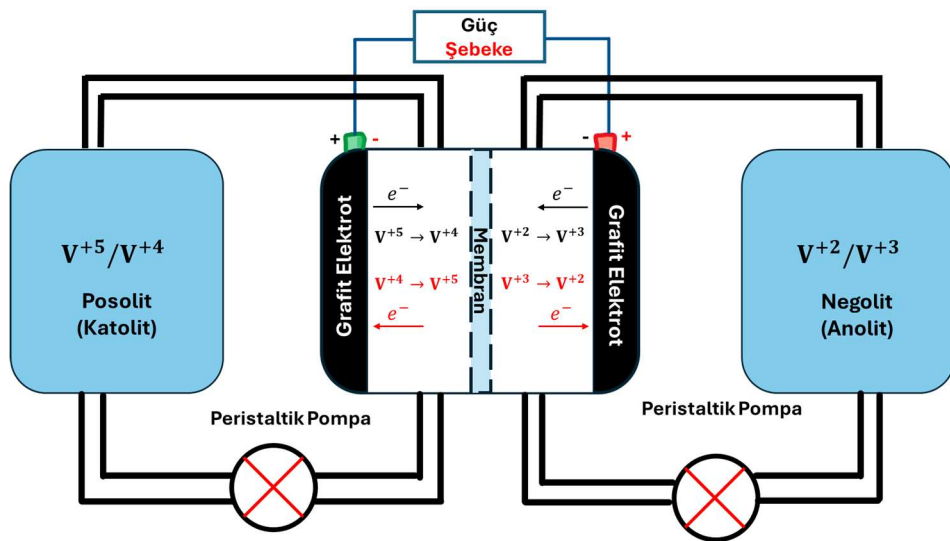
Avantaj	Dezavantaj
<ul style="list-style-type: none"> • Yüksek enerji yoğunluğu • Yüksek iyonik iletkenlik • Uzun batarya döngülerinde stabil performans • Küçük boyutlarda üretim sayesinde geniş uygulama alanı 	<ul style="list-style-type: none"> • Maliyet • Güvenlik tehlikesi • Düşük öz güç yoğunluğu • Tasarım sınırlamaları

Bu nedenle büyük ölçekli sistemlerde enerji depolanması için alternatif bataryalar kullanılmaktadır (Soloveichik, 2015). İkincil bataryalara göre daha büyük ölçekli

enerji depolamaya daha uygun bir teknoloji olan redoks akış bataryaları (RFB-redox flow battery) da tekrar şarj edilebilir olduğu için ikincil batarya tanımına uyan bataryalardır. RFB'ler maliyet, kullanım ömrü, güvenlik hususları, tasarımı, taşınabilirliği ve esnek uygulanabilirliği ile önemli avantajlara sahiptir. Ayrıca, RFB'ler hassas bir şekilde uyarlanabileceği ve halihazırda kullanıldığı için rüzgar ve güneş enerjisinin depolanması için umut verici bir teknolojidir. Diğer elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinin aksine, RFB'lerin kapasite ve güçleri değiştirilmek istendiğinde sadece harici elektrolit tanklarının ve elektrokimyasal hücrelerin hacimlerinin boyutlarının değiştirilmesi yeterlidir. Bununla birlikte, RFB'ler kWh (kilovat-saat) ila MWh (megavat-saat) skalasında birkaç saniyeden birkaç saate kadar, yani kısa ve orta vadeli enerjiyi depolayabilmektedir (Noack ve diğ, 2015; Weber ve diğ, 2011).

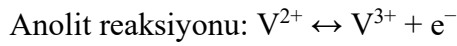
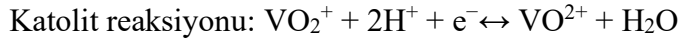
1.8 RFB'ler

RFB'ler büyük ölçekli uygulamalar için en umut verici enerji depolama teknolojilerinden biridir. Tipik bir RFB, Şekil 1.11'da gösterildiği gibi harici tanklar, hücre yığını ve akış boruları dahil olmak üzere üç ana bileşenden oluşur. Harici tanklarda depolanan elektrolitler ve hücre yığınının birbirinden ayrılması sayesinde, RFB'lerin en çekici avantajlarından biri güç ve enerjinin birbirinden bağımsız olarak değiştirilebilmesidir. Bir RFB sisteminde güç derecesi hücre yığını boyutuna göre ölçeklenirken, depolanmış enerji miktarı tankın hacmine göre ölçeklenir (Chen ve diğ, 2018; Leung ve diğ, 2017; Ding ve diğ, 2018).



Şekil 1.11 : Tipik bir vanadyum RFB sistem şeması.

Literatürde sulu ve susuz elektrolitlerin kullanımıyla enerji depolayan çeşitli metal esaslı RFB'ler çalışılmıştır. Bazı başarılı sistemler önemli endüstriyel yatırımlar almış ve ticarileştirilmiştir. Düşük enerji yoğunlukları nedeniyle özellikle şebeke ölçeklerinde uygulamalar yapılmıştır. Şarj / deşarj döngüsü sırasında her zaman çözelti içinde kalan aktif malzemelerin bir sonucu olarak, yüksek tersinirlikli olması ve nispeten büyük güç çıkışı nedeniyle vanadyum RFB en gelişmiş ve başarılı RFB sistemidir. Tipik bir vanadyum RFB sisteminde, sırasıyla VO_2^+ / VO^{2+} katolit ve V^{2+} / V^{3+} anolit aktif türleri olarak ayrılır ve reaksiyonlar aşağıdaki gibi gösterilir:



Tipik bir RFB, akım toplayıcı görevi gören iki elektrot arasında tutulan bir membran boyunca pompalanan elektrolitlerle doldurulmuş iki depolama tankından oluşur. İdeal bir membran, destekleyici elektrolitin hızlı taşınmasına izin verir, ancak redoks türlerinin karşılıklı geçişini önler. RFB'ler için redoks çiftleri seçerken, çözünürlüğün mümkün olduğu kadar yüksek olmasına önem verilmelidir. Bu durum katı hal bataryalarında ise tam tersidir. Katı hal bataryalarında elektrot çözünmesi performans kaybına neden olduğu için bu bataryalarda elektrot malzemelerinin çözünmesi istenmez. Redoks türlerinin moleküler ağırlığı da dikkate alınmalıdır çünkü küçük moleküllerin yüksek enerji yoğunluğu elde etme olasılığı bulunmaktadır. Çözünürlüğe ek olarak, redoks türlerinin redoks potansiyeli de oldukça önemlidir. Çözücünün mümkün kıldığı aralık içinde mümkün olan en yüksek potansiyele ulaşmak için, anolit ve katolit potansiyelleri, elektrolitin çalışma potansiyelinin uç noktalarına yakın olmalıdır.

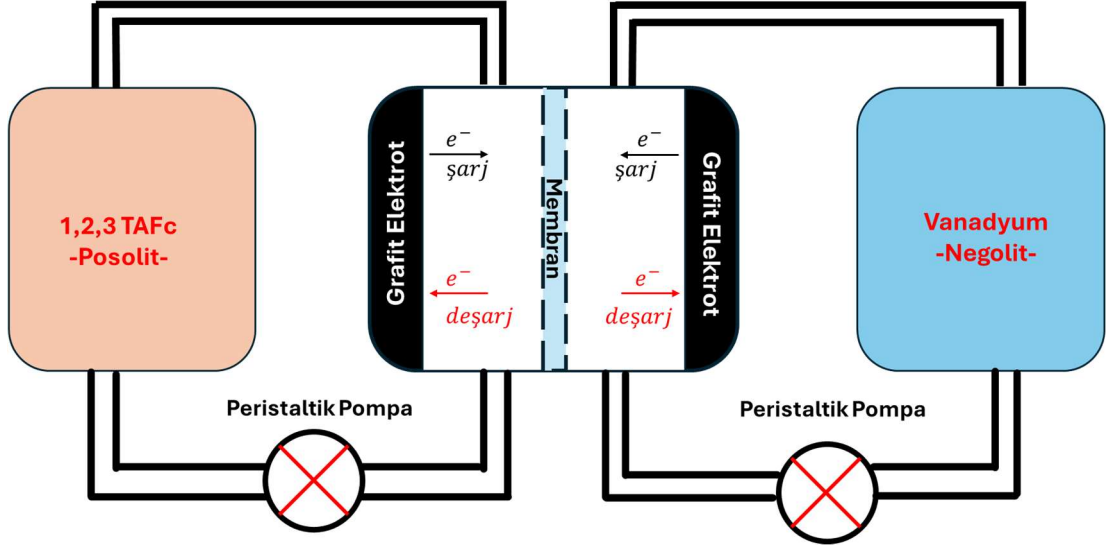
Ticari olarak temin edilebilen bu sistemlerin yaklaşık maliyeti çok yüksek olduğu için (1 kWh başına 300-800 ABD dolarıdır, örneğin Amerika Enerji Departmanının 2023 yılı 1 kWh maliyeti için belirlediği hedef 150 ABD dolarıdır) sektörde diğer depolama sistemlerine göre talebi çok olmamıştır (Kear ve diğ, 2012; Service, 2014; US Department of Commerce, t.y.). Bu maliyetin büyük bir kısmını da (yaklaşık %40) iyon geçişimli membranlar oluşturmaktadır (Joerissen ve diğ, 2004). Vanadyum RFB'lere ek olarak Fe/Cr sistemi, çinko/bromin sistemi ve hibrit akış bataryaları (HFB) gibi diğer metalik iyonların kullanıldığı sistemlerde de yüksek maliyetli metal tuzları nedeniyle bu sistemlerin gelecekte yeşil enerji depolama çözümü haline

gelmesi beklenmemektedir. Bu sistemlerin ticarileşmenin erken aşamasında kullanılması ve yukarıda bahsedilen eksikliklerin giderilmesi halinde kullanımının daha yaygın olabilmesi mümkündür (Alotto, Guarnieri, ve Moro, 2014; Crawford ve diğ, 2015; Janoschka ve diğ, 2015).

1.9 ORFB'ler

Metalik RFB'ler için mevcut olan sınırlamalar, çözünürlüğü ve elektrokimyasal özellikleri fonksiyonel grupları ve malzeme gelişimi ile değiştirilebilecek, maliyet açısından uygun, çevresel olarak daha sürdürülebilir olan organik redoks akış bataryalarının (ORFB) kullanımıyla aşılabılır. Ayrıca, düşük maliyetli organik, düşük molar kütleli bileşikler veya polimerler kullanılarak, yaygın olarak bilinen metal esaslı RFB'lerin diğer dezavantajlarını ortadan kaldırmak için, tamamen ORFB'lerin geliştirilmesi mümkündür.

Organik malzemelerin RFB'lere uygulanmasının avantajları, çok çeşitli fonksiyonel gruplara sahip redoks aktif moleküllerde gerçekleştirilen türevlendirmeler ile elde edilebilen geniş redoks potansiyeli yelpazesi, malzeme bolluğu ve düşük malzeme maliyetlerinin olmasıdır. Organik kimyadaki ilerlemelerle, organik moleküllerin özellikleri yüksek çözünürlük ve bataryalarda yüksek hücre voltajları sağlamak için değiştirilebilir. Elektrolitin kWh başına maliyeti, hücre voltajına ve/veya çoklu elektron transferlerine dayalı olarak aktif türlerin seçilmesiyle daha da düşürülebilir. ORFB'ler de RFB'ler gibi genel olarak sulu ve susuz ORFB'ler olmak üzere iki alt grupta incelenir (H. Chen ve diğ, 2018; Ding ve diğ, 2018; Huskinson, Marshak, Suh, ve diğ, 2014; Leung, Shah, Sanz, Flox, Morante, Xu, Mohamed, de Leñ, ve diğ, 2017; W. Wang ve diğ, 2013). Tez kapsamında sulu akış bataryası çalışılmış ve posolit olarak ferrosen türevi organik sentezlenmiş ve kullanılmıştır. Şekil 1.12'de tez kapsamında kurulan bataryanın şematik görüntüsü verilmiştir.



Şekil 1.12 : Tez kapsamında kurulan batarya.

Sulu RFB'lerin en kritik dar boğazlarından biri, düşük enerji yoğunluklarıdır. RFB'lerin enerji yoğunluğu hem hücre voltajı hem de katolit ve anolit içinde çözünen aktif malzemelerin çözünürlüğü ile belirlenir. Sulu RFB'ler, su elektrolizi ile sınırlanan düşük çalışma voltajları (2 V seviyelerinin altında) nedeniyle genellikle susuz RFB'lerden daha düşük bir enerji yoğunluğu gösterir. Susuz RFB'ler hem katot hem de anot aktif malzemeler için kapsamlı seçeneklerinin bulunmasının yanı sıra, önemli ölçüde daha geniş potansiyel aralıkları sayesinde sulu RFB'lerden çok daha yüksek enerji yoğunluğu elde etme potansiyeline sahiptir. İlk sulu olmayan RFB'nin, Matsuda ve meslektaşlarının aktif bir malzeme olarak rutenyum kompleksi kullandıkları 1988 yılında üretildiği varsayılmaktadır. O zamandan bu yana bildirilen susuz RFB'lerin çoğu, elektroaktif malzemeler olarak metal ligand kompleksleri içeren anyon değişim sistemleri ile olmuştur. Anyonlar, susuz RFB'lerin çalışma prensibinde genellikle yük taşıyıcıları olarak işlev görür ve membran olarak anyon değişim membranlarının kullanılmasını gerektirir. Katyon değişim membranlarının aksine, anyon değişim membranları genellikle çok daha az iyonik iletkenlik gösterirler. Susuz elektrolitlerin iyonik iletkenliğinin sulu elektrolitlerinkinden çok daha az olması dikkat çekicidir. Yukarıda bahsedilen iki faktör göz önüne alındığında, susuz RFB'lerin güç yoğunluklarının sulu RFB'lerin güç yoğunluklarından daha az olduğu gözlenmiştir. Bu olumsuz faktörleri gidermek amacıyla, iyon taşınmasını artırmak için membran ve elektrolitlerin geliştirmesine odaklı çalışmalar yapılmaktadır. Ayrıca Stokes yasasına göre elektrolitlerin daha yüksek iyonik iletkenliğe sahip olabilmesi için düşük viskoziteli organik çözücüler kullanılması gerekmektedir. Asetonitril (ACN), sudan daha düşük viskozitesi nedeniyle susuz RFB'ler için çözücü olarak yaygın şekilde

kullanılmaktadır. Susuz ORFB'ler genel olarak metal içeren ve metal içermeyen organik malzemeler olarak incelenir ve sınıflandırılır (Armstrong ve Toghill, 2018; Brushett, Vaughey, ve Jansen, 2012; Kowalski, Su, Milshtein, ve Brushett, 2016; Wei ve diğ, 2015).

İlk modern RFB sulu olarak Lawrence Thaller tarafından Amerika'da Lewis Araştırma Merkezi'nde icat edilmiştir. Katolit olarak Fe^{3+}/Fe^{2+} ve anolit olarak Cr^{3+}/Cr^{2+} asit ortamında çözündürülmüştür. Bu icat hem katot aktif hem de anot aktif malzemelerinin suda çözündüğü ve iyonik iletken bir membranla ayrıldığı en tipik RFB tipini temsil eder. Thaller ayrıca, sistem tasarımı ile ilgili olarak, çoğu günümüzde de geçerli olan, çeşitli kriterler önermiştir:

- a. hem oksitlenmiş hem de indirgenmiş türler çözünür olmalıdır;
- b. çözücü çalışma potansiyeli aralığında inert kalmalıdır;
- c. membran, her iki yük durumunda da redoks türlerinin çapraz geçişini önlemeli ve yük nötrlüğünü korumak için yük taşıyıcıları olarak pozitif veya negatif iyonların difüzyonuna izin vermelidir.

Bugüne kadar sulu RFB'ler, düşük maliyetleri, yüksek güvenlikleri, uçuculukları ve kolay işlenmeleri nedeniyle en çekici RFB türü olmuştur. Sulu bir elektrolitin iletkenliği sulu olmayan bir elektrolitin iletkenliğinden çok daha yüksektir. Yüksek dielektrik sabiti sayesinde su, yük taşıyıcıları veya redoks aktif malzemeler olarak asit, baz ve tuzları çözebilir. Ayrıca düşük viskozitesi sayesinde çözücü olarak kullanılan su, pompalama maliyetlerini düşürebilir ve iyonik iletkenliği artırabilir. Şimdiye kadar, birkaç tür sulu RFB ticari olarak geliştirilmiştir, ancak teknik ve ekonomik zorluklar bunların dünya çapında uygulanmasını engellemiştir. Ayrıca, sulu akış sisteminin elektrokimyasal performansı, gösterildiği gibi dar potansiyel aralığı (1.5 V) ve sınırlı çalışma sıcaklığı (kaynama noktası: 100 °C) aralığı gibi suyun kendine özgü özellikleri tarafından sınırlandırılmıştır. Bu nedenlerle susuz çözücüler, çeşitli çözücü alternatifleri göz önüne alındığında rasyonel tarama ve organik seçimi açısından çok daha fazla özgürlük sağlar. Sonuç olarak, sulu ORFB'ler susuz ORFB'lere göre hızlı kinetikleri, yüksek iyonik iletkenlikleri ve düşük maliyetleri nedeniyle büyük ölçekli enerji depolama uygulamalarında tercih edilmektedir. Ancak geleneksel sulu ORFB'lerdeki aktif malzemeler sınırlı ve pahalı, ayrıca suyun potansiyel aralığı ve çalışma sıcaklığı kısıtlıdır. Buna rağmen sulu ORFB'lerin geliştirilmesi gelecekteki

düşük maliyetli enerji depolama çözümleri açısından ümit vericidir (Beh ve diğ, 2017; Lin ve diğ, 2016; Pan ve Wang, 2015; Wei ve diğ, 2015).

Literatürde yapılan çalışmalardan anlaşılabilceği gibi organik malzemelerin akış bataryaları için tasarımında çözünürlük, doğru çözücü ve redoks potansiyelleri önem arz etmektedir. Literatürde yapılan çalışmalar elektrolit ve elektrot çalışmaları olmak üzere iki başlıkta incelenmiştir.

Literatürde yapılan elektrolit çalışmalarına göre 2014 yılında Yang ve diğ, yaptıkları çalışmada ORFB anolit ve katolitleri olarak p tipi ve n tipi poltiofen sentezlemiş ve tetra etil amonyum tetra floro borat ve polikarbonat (Et₄NBF₄-PC) çözeltisi içerisinde çözülmüştür. 20 döngü sayısı ve 2.5 V hücre potansiyeline ulaşılan çalışmada enerji verimliliği ise %60.9 olarak ölçülmüştür (Oh ve diğ, 2014).

Wang ve diğ, ise 2014 yılında anolit olarak Lityum ve katolit olarak (2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-il)oxil (TEMPO) kullanılmış ve oluşturulan susuz ORFB'den 3.2-4.5 V aralığında hücre potansiyeli elde edilmiştir. Kolombik verimlilik olarak %90 mertebelerini bulan sistemde döngü sayısı 100 olarak elde edilmiştir (Wei ve diğ, 2014).

Jeon ve diğ, 2015 yılında anolit olarak (1S)-(+)-kamfokinon ve katolit olarak ise TEMPO kullanarak bir ORFB sistemi oluşturmuştur. Kolombik verimlilik %80'lerin üstünde elde edilirken hücre potansiyeli 2.1 V ila 2.3 V arasında oluşmuş ve döngü sayısı ise 3 olarak belirlenmiştir (S.-K. Park ve diğ, 2015).

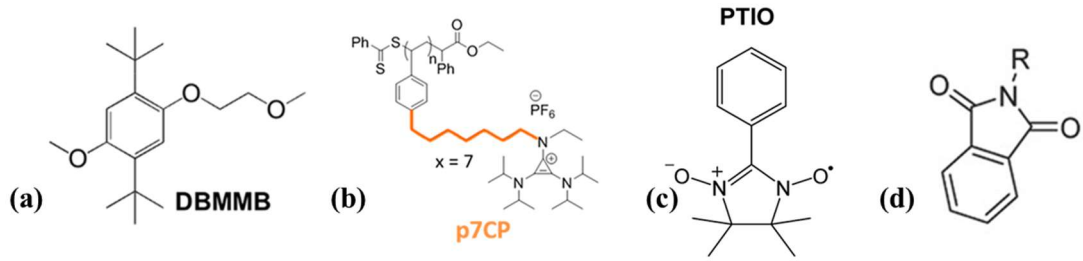
Takechi ve diğ, ise 2015 yılında yaptıkları çalışmada Lityum anolit ve MeO-TEMPO katoliti ile oluşturdukları ORFB sisteminde 200 Wh/L enerji yoğunluğu, 3.3 V hücre potansiyeli ve %90 üzerinde kolombik verimlilik elde ederken döngü sayısı olarak 20 döngüye ulaşabilmişlerdir (Takechi ve Hase, 2015).

2016 yılında Wang ve diğ, anolit ve katolit olarak sırasıyla N-metil-ftalimid ve 2,5-di-tert-butil-1-metoksi-4-(2'-metoksietoksi)-benzen (DBMMB) kullanmıştır. DBMMB kimyasal yapısı Şekil 1.13(a)'da verilmiştir. %90 üzerinde kolombik verimliliği ile 100 döngü sayısı ve 2-2.4 V hücre potansiyeli elde etmişlerdir (Wei ve diğ, 2016).

2018 yılında Rodriguez-Lopez ve diğ, anolit olarak siklopropenyum (CP) türevi p7CP (Şekil 1.13(b)) ve katolit olarak ise viyolojen kullanmış ve susuz ORFB üretmişlerdir. Yaklaşık %80 mertebelerinde kolombik verimlilik elde edilirken hücre potansiyeli 1.55 V ve döngü sayısı 40 olarak bulunmuştur (Montoto ve diğ, 2018).

2016 yılında Wei ve diğ. yaptığı çalışmada simetrik 2-fenil-4,4,5,5-tetrametilimidazolin-1-oksil-3-oksit (PTIO) (Şekil 1.13(c)) anolit ve katolit olarak kullanmış ve ORFB sistemi kurmuştur. Şarj esnasında 9 Wh/L ve deşarj esnasında 5 Wh/L bulunmuş ve kolombik verimliliği %90 üzerinde bulmuşlardır. 1.5-2 V hücre potansiyeli elde edilen çalışmada döngü sayısı olarak 35'e ulaşmışlardır (Duan ve diğ., 2016).

Schubert ve diğ., 2018 yılında ftalimid polimerini (Şekil 1.13(d)) anodik elektrolitte, TEMPO içeren kopolimeri ise katodik elektrolitte kullanabilmek için üretmişlerdir. Yaptıkları çalışmada voltaj verimliliğini %96 mertebelerinde elde ederken hücre potansiyeli olarak 2 V elde etmişlerdir. Döngü sayısı olarak ise 50 döngü sayısında verimliliğin kabul edilebilir olduğuna ulaşmışlardır (Winsberg ve diğ., 2018).



Şekil 1.13 : (a) DBMMB, (b) p7CP, (c) PTIO ve (d) ftalimid polimer kimyasal yapıları.

Li ve diğ., 2019 yılında 2,1,3-benzotiadiazol (BzNSN) ve DBMMB organiklerini anolit ve katolit olarak kullanarak susuz bir ORFB sistemi kurmuşlardır. %89.1 kolombik verimlilik ve %78.3 enerji verimliliği elde eden ekip 2.60 V hücre potansiyeli elde etmiş ve 100 döngü sayısına ulaşmıştır (Yuan ve diğ., 2019).

Xu ve diğ., 2020 yılında 2.89 V hücre potansiyelinde 30 döngü sayısında %94 kolombik verimlilik elde etmiştir. Anolit olarak 3-metilbenzofenon (3-MBP) ve katolit olarak 1,4-di-*tert*-butil-2-metoksi-5-(2-metoksietoksi)benzen kullanılmıştır (Xing ve diğ., 2020).

Aziz ve diğ., 2014 yılında anolit olarak 9,10-antrakınon-2,7-disülfonik asit (AQDS) ve katolit olarak brom (Br₂) kullanarak ORFB sistemi oluşturmuşlardır. Batarya yaklaşık 0.86 V hücre potansiyeli oluşturmuş, ayrıca 1,3 A/cm² akım yoğunluğunda 0.6 W/cm² güç yoğunluğu elde etmişlerdir. Kolombik sistem verimliliği %99'dan büyük elde edilmiştir. Ancak yapılan ilk çalışmada döngü sayısı 15 civarında olmuştur (Huskinson

ve diğ, 2014). İlk çalışmadan sonra membran modifikasyonu ile döngü sayısı 750'lere kadar yükselmiştir (Huskinson ve diğ, 2014).

Narayanan ve diğ, 2014 yılında anolit olarak antrakinon-2-sülfonik asit (AQS) ve katolit olarak 1,2-benzokinon-3,5-disülfonik asit (BQDS) kullanmıştır. Hücre potansiyeli 0.76 V olup, kolombik sistem verimliliği %95'ten büyük çıkmıştır. Yaklaşık 12 döngüde kapasite kaybı %90 civarında olmuştur (Yang ve diğ, 2014).

Schubert ve diğ, 2015 yılında yaptıkları çalışmada anolit olarak 4,4'-bipiridin türevi viyolojen, katolit olarak ise 2,2,6,6-tetrametilpiperidiniloksil (TEMPO) kullanarak polimerik bir ORFB oluşturmuşlardır. %99 kolombik verimlilikle 1,1 V hücre potansiyelinde 40 mA/cm² akım yoğunluğu elde edilen çalışmada döngü sayısının 10.000 mertebelerinde olduğu belirtilmiştir (Janoschka ve diğ, 2015).

Aziz ve diğ, 2015 yılında anolit olarak 2,6-dihidroksiantrakınon (DHAQ) ve katolit olarak ferrosiyanür kullanmıştır. Hücre potansiyeli 1.20 V'dir ve %99 kolombik verimlilik ile 100'ün üzerinde döngü sayısı elde etmişlerdir. Sistem, oda sıcaklığında 0.45 W/cm² ve 45 °C'de 0.7 W/cm² güç yoğunluğuna ulaşmıştır (Lin ve diğ, 2015).

Wang ve diğ, 2016 yılında anolit olarak metil viyolojen ve katolit olarak da 4-hidroksi2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil (4-HO-TEMPO) kullanmıştır. 1.325 V hücre potansiyeli ve 100 döngü sayısına ulaşılmış ve yüksek akım yoğunluklarında (20-100 mA/cm²) sistem çalıştırılabilmiştir (Liu ve diğ, 2016).

2016 yılında Meng ve diğ, anolit olarak flavin mononükleotid ve katolit olarak ferrosiyanür kullanmış ve ORFB sistemi kurmuşlardır. Çalışma sonucunda %99 kolombik verimlilik elde edilmiştir. Ayrıca 200 döngü sayısına ulaşan ORFB sistemi 1.3 V hücre potansiyeline sahiptir (Orita ve diğ, 2016).

Aziz ve diğ, 2016 yılında anolit olarak alloksazin 7/8-karboksilik asit (ACA) ve katolit olarak ferrosiyanit kullanmışlardır. 400 döngünün üzerinde dahi kapasite kaybı çok az gerçekleşmiştir. Yaklaşık 1.20 V hücre potansiyeline ulaşılırken %99.7 mertebelerinde kolombik verim elde edilmiştir (Lin ve diğ, 2016).

Liu ve diğ, 2017 yılında yaptıkları çalışmada anolit olarak ferrosenilmetil-trimetilamonyum klorür (FcNCl) ve katolit olarak metil viyolojen (MV) kullanarak 1.0 V hücre potansiyeli ve 60 mA/cm² akım yoğunluğunda 700 döngü sayısı elde etmişlerdir (Hu ve diğ, 2017).

Narayanan ve diğ, 2017 yılında 3,6-dihidroksi-2,4-dimetilbensülfonik asit (DHDMBS) anoliti ile AQDS katolitini H₂SO₄ çözeltisi ile hazırlamışlardır. Ardından

oluşturdukları ORFB sistemine uygulanan testler sonucunda %100 kolombik verimliliği 25 döngüde elde etmişlerdir (Hooper-Burkhardt ve diğ, 2017).

Liu ve diğ, 2018 yılında yaptıkları ORFB için anolit olarak 1,1'-bis(3-sülfonatoprobatorya)-4,4'-bipiridinyum ((SPr)₂V) ve katolit olarak potasyum iyodür (KI) çiftini kullanmışlardır. Hücre potansiyeli olarak 0.86 V değerine ulaşan grup 300 döngüde %100'e yakın kolombik verimlilik elde etmişlerdir (DeBruler ve diğ, 2018). 2019 yılında Schubert ve diğ, yaptıkları çalışmalarda anolit olarak MV kullanmıştır. Katolit olarak ise TEMPO ile redoks aktif bileşeni olarak kullanılan Zwitteryonik [(2-(metakriloksi)-etil)dimetil-(3-sülfoprobatorya)] amonyum hidroksit kullanmış ve bir ORFB sistemi tasarlamışlardır. Bu sistem 1.3 V hücre potansiyelinde 125 döngü sayısına ulaşmıştır. Ayrıca sistem ile 1.3 V hücre potansiyelinde 5.33 Wh/L enerji yoğunluğu elde edilmiştir (Hagemann ve diğ, 2019).

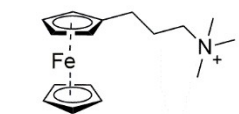
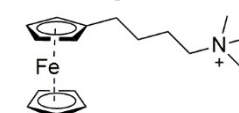
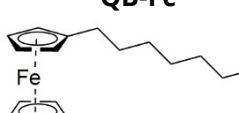
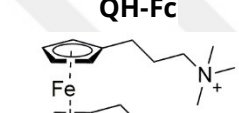


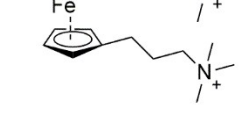
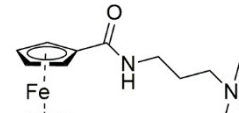
Xu ve diğ, 2019 yılında yaptıkları çalışmada ise anolit olarak bis-(trimetilamino) probatorya viyolojen (BTMAP-Vi) ve katolit olarak 4-[3-(trimetilamino)propoksi]-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil radikalini (TMAP-TEMPO) kullanmışlardır. 1.19 V hücre potansiyelinde %99 kolombik verimlilik ve 1000 döngü sayısı elde etmişlerdir (Liu ve diğ, 2019).

Narayanan ve diğ, 2020 yılında anolit olarak AQDS ve katolit olarak demir sülfat (FeSO₄) kullanmış ve RFB sistemi oluşturmuştur. Bataryanın potansiyeli 0.62 V olurken güç yoğunluğu ise 0.194 W/cm² olarak tespit edilmiştir. 500'den fazla döngüde dahi %99.63'lük sistem verimliliği elde edilmiştir (Yang ve diğ, 2020).

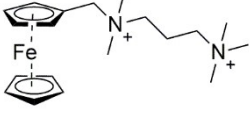
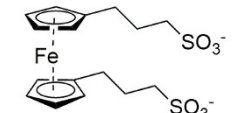
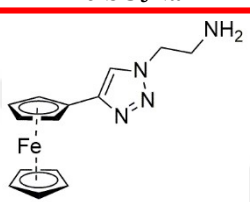
Bu tez kapsamında ferrosen bileşikleri çalışılmıştır. Literatürde daha önce yapılan ferrosen çalışmalarının sentezleri için adım sayısı, sıcaklık, süre, toplam verim ve atmosfer bilgileri çizelgede verilmiştir. Bu doktora tezinde sentezlenen ve tamamen bu teze özgün olan 1,2,3 ferrosen triazol (1,2,3-TAFc) organoğinin de sentez detayları aynı tablo içerisinde en alt satırda verilmiş ve yapı kırmızı kutu içerisine alınmıştır.

Literatürde yapılan elektrot çalışmalarına göre vanadyum RFB'ler için yapılan birçok grafit elektrot kaplama çalışması bulunmaktadır. Ancak ORFB çalışmalarında kullanılmak üzere yapılan kaplama çalışmaları çok daha az bulunmaktadır.

Çizelge 1.4 : Hidrofilik ferrosen türevlerinin sentez detayları.

Ferrosen Bileşimi	Adım Sayısı	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	Toplam Verim (%)	Ortam	Ref.
 QP-Fc	Üç	1. adım: 0 2. adım: 25 3. adım: 50	1. adım: 5 2. adım: 24 3. adım: 24	40	N ₂	(Q. Chen ve diğ, 2021)
 QB-Fc	Üç	1. adım: 0 2. adım: 25 3. adım: 50	1. adım: 5 2. adım: 24 3. adım: 24	26	N ₂	(Q. Chen ve diğ, 2021)
 QH-Fc	Üç	1. adım: 0 2. adım: 25 3. adım: 50	1. adım: 5 2. adım: 24 3. adım: 24	25	N ₂	(Q. Chen ve diğ, 2021)
 BQP-Fc	Üç	1. adım: 0 2. adım: 25 3. adım: 50	1. adım: 5 2. adım: 24 3. adım: 24	8	N ₂	(Q. Chen ve diğ, 2021)
 BQH-Fc	Üç	1. adım: 0 2. adım: 25 3. adım: 50	1. adım: 5 2. adım: 24 3. adım: 24	8	N ₂	(Q. Chen ve diğ, 2021)
 BTMAP-Fc	Üç	1. adım: 25 2. adım: 25 3. adım: 60	1. adım: 2 2. adım: 28 3. adım: 120	91	N ₂	(Beh ve diğ, 2017)
 FcCONH-TMAP	İki	1. adım: 25 2. adım: 60	1. adım: 2 2. adım: 120	92	Açık Hava	(Beh ve diğ, 2017)
 FcNCl	Bir	25	24	95	N ₂	(Hu, DeBruler, Rhodes, ve Liu, 2017)

Çizelge 1.4 (devam) : Hidrofilik ferrosen türevlerinin sentez detayları.

Ferrosen Bileşimi	Adım Sayısı	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	Toplam Verim (%)	Ortam	Ref.
 FcN₂Br₂	Bir	25	24	90	N ₂	(Hu ve diğ, 2017)
 Fc-SO₃Na	Üç	1. adım: 25 2. adım: 25 3. adım: 78	1. adım: 18 2. adım: 18 3. adım: 16	55	N ₂	(Yu ve diğ, 2020)
 1,2,3-TAFc	İki (Tek-kap)	1. adım: 80 2. adım: 25	1. adım: 5 2. adım: 10	73	Açık Hava	Bu tez

Zhang ve diğ, 2016 yılında yaptıkları çalışmada poliakrilonitril (PAN) esaslı grafit keçelere nitrojen doplanmış, asit ve ısıl işlem uygulanmıştır. Elektroaktif malzeme olarak ise AQDS organığı kullanılmıştır. Sonuçlara göre nitrojen doplanmış grafit keçe elektrotların performansının önemli bir ölçüde arttığı gözlenmiştir (Zhang ve diğ, 2016).

Gao ve diğ, 2019 yılında yaptıkları çalışmada grafit keçe elektrotları 5 farklı antrakinon türevi organik malzeme ile test etmiştir. Modifiye grafit keçeler döngüsel voltametri (Cyclic Voltammetry-CV) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (Electrochemical Impedance Spectroscopy-EIS) testleri için elektrot olarak kullanılmıştır. Elektrokimyasal ölçümlerin sonuçları; yapısında bir adet sülfonat içeren antrakinon türevlerinin elektrokatalitik aktivitelerinin, iki adet sülfonat içeren antrakinon türevlerinin elektrokatalitik aktivitelerinden daha iyi olduğunu göstermiştir (Gao ve diğ, 2019).

Hui ve diğ, 2020 yılında yaptıkları çalışmada destek elektrolit olarak sodyum klorür (NaCl) içeren sulu ORFB'leri incelemiştir. Grafit keçe elektrotun katalitik aktivitesini arttırmak için, metal oksitlerin grafit keçeye kaplanması çalışılmıştır. LaSrOx (lantan stronsiyum oksit) nanopartiküllerinin varlığıyla kütle transferinde ve reaksiyon aktivitesinde önemli bir artış elde edilmiştir. Kaplanmış elektrotlar ile batarya

kurulduktan sonra LaSrOx/grafit keçe elektrodu batarya performansında büyük bir artış sağlamış ve batarya kapasitesinde ve verimliliğinde artış sağlamıştır (Wang ve diğ, 2020).

Faria ve diğ, 2024 yılında yaptıkları çalışmada sulu ORFB'lerde kullanılan karbon kağıt elektrot ve karbon kaplanmış elektrotların karşılaştırmasını çalışmıştır. Kinon oksit ve redüksiyon döngüleri çalışılmıştır. Karbon kağıt elektrotların daha düşük mekanik özelliklere sahip olduğu bulunmuştur. Ayrıca karbon kaplanmış elektrotların yüksek elektrolit akış oranında daha yüksek güç yoğunluğuna sahip olduğu gösterilmiştir (Faria ve diğ, 2024).

Serrano ve diğ, 2024 yılında yaptıkları çalışmada ise grafen oksit tarafından eklenecek oksijen gruplarının vanadyum ve antrakinon akış bataryalarındaki grafite keçe aktivitesi üzerindeki etkisinin karşılaştırılmasını çalışmışlardır. Vanadyum ve antrakinon ile yapılan çalışmada grafite keçe elektrotlar grafen oksit ve PEG ile kaplanmıştır. Varılan sonuca göre yüzey oksijen grupları hidrofilik bir özellik katarak keçe elektrotun yüzey alanını artırmıştır (Molina-Serrano ve diğ, 2024).

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Deneysel Yöntemler

Elektrokimya, elektron transfer reaksiyonlarını araştırmak için kullanılan ve elektron akışını kimyasal değişimlerle ilişkilendiren güçlü bir araçtır. İnorganik ve organik kimyada ortaya çıkan kimyasal değişim genellikle bir metal kompleksinin veya karbon içeren bileşimin oksidasyonu veya indirgenmesidir. Kimyasal ve elektrokimyasal indirgenmenin farkını anlamak için ferrosen bileşikleri örnek olarak verilebilir. Ferrosen (Fc), demir ile siklopentadien aromatik halkalarının bir araya gelmesiyle oluşan organometalik bir bileşik olup diyamagnetik özelliğe sahiptir. Fc molekülünün herhangi bir başka bileşik ile kimyasal reaksiyonunda veya elektrot üzerinde pozitif iyon halinde olan ferrosenin nötr duruma geçmesi durumu denklem 2.1’de şu şekilde ifade edilmektedir:



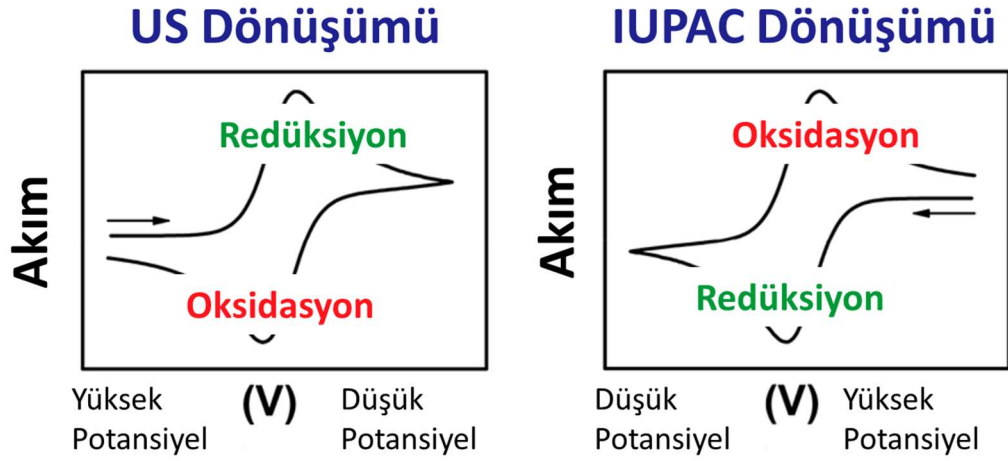
Her iki durumda da (kimyasal ve elektrokimyasal indirgenme) indirgenmenin olabilmesi için gerekli itici kuvvet Fc bileşiminin en düşük dolu olmayan moleküler orbitali (LUMO-lowest unoccupied molecular orbital) elektron enerjisinin düşük olması gerekmektedir. Kimyasal indirgenmede bu durum bir başka bileşimin en yüksek dolu moleküler orbitali (HOMO-highest occupied molecular orbital) elektron enerjisinin daha yüksek olması ile meydana gelirken elektrokimyasal indirgenmede elektrot yüzeyinde yer alan elektron enerjisinin daha yüksek olması ile gerçekleşebilmektedir. Özetlemek gerekirse kimyasal indirgenmede itici kuvveti değiştirebilmek için molekülün kimliğinin değiştirilmesi gerekirken elektrokimyasal indirgenmede uygulanan voltaj ve diğer devre parametreleri kullanılarak itici kuvvet kontrol edilebilmektedir. Bu durum elektrokimyanın özellikle elektron transferinde ne kadar güçlü bir araç olduğunu göstermektedir (Elgrishi, 2018).

2.1.1 Döngüsel voltametri (CV)

CV, moleküler türlerin indirgenme ve oksidasyon işlemlerinin incelenmesinde oldukça etkili bir elektrokimyasal tekniktir. CV tekniği elektron transferi ile başlatılan kimyasal süreçlerin araştırılması için gereklidir. Karmaşık elektrokimyasal tekniklerden biri olmasına rağmen, CV çok sık kullanılmaktadır. Bunun nedeni birçok kimyasal sistemin hem kinetik hem de termodinamik detaylarına ilişkin zengin deneysel bilgi ve anlayış sunmasıdır (Elgrishi ve diğ, 2018).

CV, redoks aktif bir çözeltinin doğrusal döngülü potansiyel taramasına karşı akım tepkisini ölçmek için kullanılmaktadır. Diğer voltametri yöntemlerindeki gibi CV testlerinde de 3-elektrotlu sistem kullanılır ve elektrot olarak çalışma elektrotu, referans elektrot ve karşıt elektrot bulunmaktadır. Dış güç kaynağı kullanılarak (potansiyostat) sisteme voltaj uygulanmakta ve çalışma elektrodu istenilen voltaj seviyelerinde polarize edilerek sistemden elde edilen akım değeri ölçülmektedir. İstenilen voltaj aralığı ayarlanırken belirli bir başlangıç ve bitiş noktası belirlenir ve en az 3 defa bu döngü tekrar edilerek kapalı bir CV eğrisi elde edilir. Ayrıca belirlenen voltaj aralığında hangi tarama hızının kullanılacağı belirlenmesi gerekmektedir. Tarama hızı arttıkça döngü zaman uzunluğu kısalmaktadır (Marken ve diğ, 2010).

CV testleri iki ayrı farklı dönüşümde gösterilmektedir, bunlar US (United States-Amerika Birleşik Devletleri) ve IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry-Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği) şeklindedir. Şekil 2.1’de bu dönüşümler gösterilmiştir. Şekilde oklar ile ilk eğrinin tarama başlangıcı ve yönü gösterilmiştir. Buna göre yüksek potansiyele doğru giden tarama sırasında ortaya çıkan tepecik (pik) oluşumu oksidasyon olarak temsil edilirken düşük potansiyele doğru giden tarama sırasında ortaya çıkan tepecik oluşumu ise redüksiyon olarak temsil edilmektedir. CV testleri ile reaksiyonun tersinir, yarı tersinir veya tersinmez olup olmadığı anlaşılmaktadır. Organik akış bataryalarında anolit veya katolit sıvısında kullanılacak elektroaktif organik malzemelerin tersinir olup olmadığı ve pik şiddetleri gibi verileri elde etmek için CV testleri kullanılmaktadır. Bu tez çalışmasında da üretilen organik malzemeler CV testleri kullanılarak karakterize edilmiştir.



Şekil 2.1 : İki farklı dönüşümle gösterilen CV verileri: US ve IUPAC (Elgrishi ve diğ, 2018)

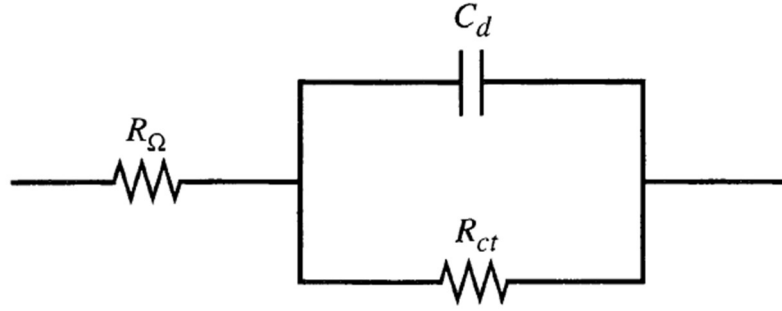
2.1.2 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), malzemelerin ve elektrot reaksiyonlarının özellikleri ile yüzey ve yığın özelliklerindeki değişimleri araştırmak için kullanılan güçlü bir araçtır. Alternatif akım (AC-alternative current) uygulanan EIS yöntemi, sensör, korozyon ve enerji depolama gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Chang ve Park, 2010).

Empedans; kapasitörler, dirençler veya bobinler gibi devre elemanlarından oluşan bir devre üzerinden akım geçtiğinde karşılaşılan karmaşık bir direnç veya bunların herhangi bir kombinasyonu olarak nitelendirilebilir. Bir alternatif akımın hem büyüklüğü hem de faz kayması elektronik bileşenlerin nasıl yapılandırıldığına bağlı olarak belirlenebilir. Devre elemanlarının özelliklerine göre malzeme veya elektrot üzerindeki reaksiyonları belirlemek için bu yöntem kullanılır (Bard ve diğ, 2022).

Empedansın tipik olarak tek bir frekans yerine birden fazla frekansta ölçülmesi, empedans analizi için "spektroskopi" teriminin ortaya çıkmasına neden olmuştur. Sonuç olarak, değişim ve difüzyon süreçlerinin yanı sıra yüzeylerin, katmanların veya membranların karakterizasyonuna olanak tanıyan bir empedans spektrumu üretilir. Bunu yapmak amacıyla empedans spektrumunu analiz etmek için sıklıkla benzer bir devre kullanılır (Wang ve diğ, 2021). Genellikle dirençlerden ve kapasitanslardan oluşan bu devre, araştırılan sistemin çeşitli fizikokimyasal özelliklerini göstermektedir. Şekil 2.2'de basit Randles elektrik devre sistemi verilmiştir. R_{Ω} çözeltili

direncini, R_{ct} (charge-transfer) şarj transfer direncini, ve C_d ise sistem kapasitansını temsil etmektedir. Alternatif olarak sistem, elektrokinetik, difüzyon, bölünme vb. dahil olmak üzere ilgili süreçlerin temel prensiplerinden elde edilen transfer fonksiyonları kullanılarak açıklanabilir. Bu tez çalışmasında EIS, organik çözeltilerin, grafit karbon keçe elektrotların ve RFB'lerin elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesinde kullanılmıştır.



Şekil 2.2 : Basit Randle elektrik devre şeması (Bard ve diğ, 2022).

2.1.3 Batarya testleri

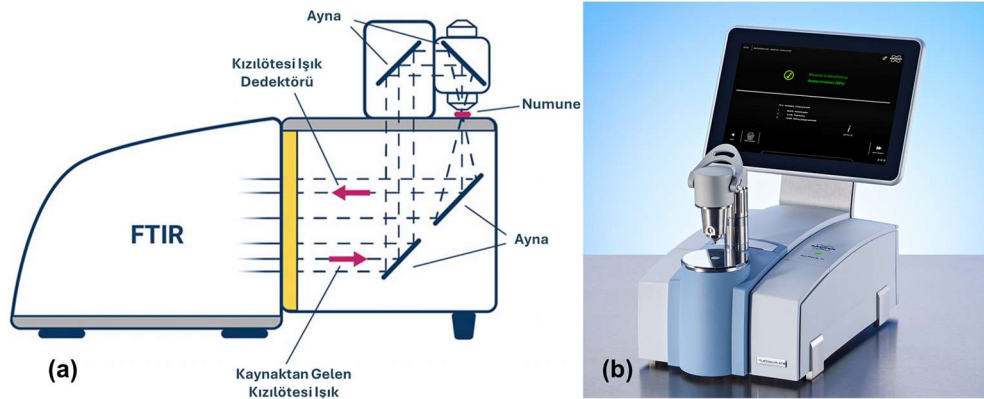
Batarya testleri RFB'lerin performansının belirlenmesinde kritik öneme sahiptir. Bu testler bataryanın elektrokimyasal özelliklerini ve enerji depolama kapasitesini değerlendirmek için tasarlanmıştır. Batarya testleri iki ana kategoride sabit voltaj ve sabit akım testleri olarak gerçekleştirilmektedir. Şekil 2.3'te LANDT marka batarya test cihazına ait açılır ekran verilmiştir. Mavi ile gösterilen (D_CC) sabit akımda deşarj işleminin devam ettiğini, kırmızı ile gösterilen (C_CC) ise sabit şarj işleminin devam ettiğini göstermektedir. Bu testler sırasında RFB'leri belirli bir voltaj veya akım seviyesinde çalıştırılarak elektrokimyasal reaksiyonların ve enerji depolama mekanizmalarının performansı gözlemlenmektedir. Teste hazırlanırken, hücre yığımında bulunan oksijeni temizleyerek fazla oksidasyon piklerini engellemek için N_2 gazı kullanılmaktadır. Sonrasında sistem sıvı akışını sağlamak için dakikada belirli bir hacimle pompalanmaktadır. Daha sonra potansiyostat kullanılarak empedans ölçümleri alınır ve zaman içindeki değişim analiz edilmektedir. Batarya testleri genellikle en az 100 döngü boyunca sabit bir akım ve gerilim uygulanarak gerçekleştirilmektedir. Batarya testlerinde kolombik ve voltaj verimliliğinin en az %95 seviyelerinde, kapasitans verimliliğinin ise literatürde her çalışmada farklı olmakla birlikte döngü başına kaybın düşük olması beklenmektedir.

Channel	Icon							List
DefaultGroup	IDLE 1	C_CV 2	IDLE 3	IDLE 4	IDLE 5	IDLE 6	IDLE 7	D_CC 8
00	5.0000A 0-0	5.0000mA 4-3	5.0000A 0-0	5.0000A 0-0	5.0000A 0-0	5.0000A 0-0	5.0000A 0-0	150.00uA 566-4
150.00uA 5.0000mA 150.00mA 5.0000A	Volt: 6.04402 V	Volt: 0.59999 V	Volt: 0.00332 V	Volt: -0.01073 V	Volt: 0.01280 V	Volt: -0.00234 V	Volt: -0.00631 V	Volt: -0.06764 V
Cap: 0.00000 Ah	Curr: 0.00000 A	Curr: 0.03915 mA	Curr: 0.00000 A	Curr: 0.00000 A	Curr: 0.00000 A	Curr: 0.00000 A	Curr: 0.00000 A	Curr: -149.985 uA
Cap: 0.00000 Ah	Cap: 0.73651 mAh	Cap: 0.00000 Ah	Cap: 0.00000 Ah	Cap: 0.00000 Ah	Cap: 0.00000 Ah	Cap: 0.00000 Ah	Cap: 0.00000 Ah	Cap: 705.534 uAh

Şekil 2.3 : LANDT marka batarya test cihazı açılır ekranı.

2.1.4 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), organik malzemelerin karakterizasyonu için kullanılan bir yöntemdir. FTIR ile karmaşık yapıların niceliksel analizi ve yüzey ve arayüzey olaylarının incelenmesi mümkündür. FTIR spektroskopisinin avantajları arasında kızılötesi spektroskopisinin daha geleneksel uygulamalarında daha yüksek hassasiyetin yanı sıra daha yüksek sinyal-gürültü oranı nedeniyle genişletilmiş uygulama imkanı bulunmaktadır (Dutta, 2017). Mikro analiz, sulu çözeltilerin veya karanlık, katı hal numunelerinin analizi, niceliksel değerlendirmeye öncelik veren araştırmalar ve proses veya kalite kontrol ölçümleri gibi çalışmalarda ve analiz süresinin kısıtlı olduğu durumlarda FTIR iyi bir karakterizasyon aracıdır (Faix, 1992). Polimerlerin titreşim spektroskopisi alanında yapılan bir incelemeye göre, FTIR'ın bir sonucu olarak önemli ilerlemelere tanık olması beklenen iki alan, yapısal kusurların karakterizasyonu ve zamana bağlı olgulardır (Jaggi ve Vij, 2006). RFB çalışmalarında ise elektrolitlerde bulunan elektroaktif organik ve polimerlerin karakterizasyonunda kullanılmaktadır. Şekil 2.4(a)'da FTIR cihazının çalışma mekanizması ve Şekil 2.4(b)'de tezde kullanılan cihaz (Bruker Alpha II) verilmiştir.



Şekil 2.4 : (a) FTIR cihazının çalışma mekanizması (“how-does-transmission-ftir-work-agilent.jpg (960×540)”, t.y.) (b) tezde kullanılan cihaz (“ALPHA II Compact FT-IR Spectrometer | Bruker”, t.y.).

2.1.5 Raman spektroskopisi

Raman spektroskopisi, bir numunenin titreşim enerji modlarını ölçmek için dağınık ışığın kullanıldığı analitik bir tekniktir. Raman spektroskopisi, hem kimyasal hem de yapısal bilgi sağlamanın yanı sıra maddelerin tanımlanmasını sağlayabilir. Raman spektroskopisi bu bilgiyi numunedeki Raman saçılımının tespiti yoluyla elde eder (Lyon ve diğ, 1998). Raman saçılımında ışık molekül tarafından saçıldığında, bir fotonun salınımlı elektromanyetik alanı, moleküle aktarılan fotonun enerjisiyle molekülü daha yüksek bir enerji durumunda bırakan moleküler elektron bulutunda bir polarizasyona neden olur. Bu, foton ile molekül arasında, genellikle molekülün sanal durumu olarak adlandırılan, çok kısa ömürlü bir kompleksin oluşması olarak düşünülebilir. Sanal durum kararlı değildir ve foton, dağınık ışık olarak neredeyse anında yeniden yayılır (Mulvaney ve Keating, 2000). Tez kapsamında grafen kullanılarak grafit keçe elektrotların kaplanması çalışmaları yapılmıştır. Grafit elektrotlar, daldırma yöntemi kullanılarak grafen ile kaplanmış, ardından elektrotlar, Raman yöntemi ile karakterize edildi. Raman analizi, elektrot içerisindeki grafen katmanlarının yapısal özelliklerini belirlemede kullanılmıştır. Şekil 2.5'te Renishaw marka Raman cihazına ait görsel verilmiştir.



Şekil 2.5 : Tezde kullanılan Raman spektroskopisi cihazı (“Raman Spektroskopi Analiz Birimi - Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi | Eskişehir Osmangazi Üniversitesi”, t.y.).

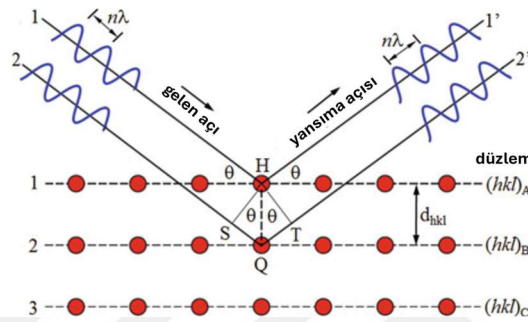
2.1.6 X-ışınları kırınım difraktometresi (XRD)

X-ışını difraksiyon analizi (XRD), malzeme bilimi alanında kullanılan temel ve yaygın bir tekniktir ve çeşitli malzemelerin karmaşık kristalografi yapısını çözmede önemli bir rol oynar. XRD işlemi, malzemeyi X-ışınlarına maruz bırakılarak uygulanır ve bu ışınların kristal kafes ile etkileşimiyle difraksiyon desenleri belirginleşir. Difrakte edilen X-ışınlarının yoğunlukları ve saçılma açıları ölçülerek, atomların uzaysal dağılımı, aralarındaki mesafeler ve kristal yapının genel simetrisi hakkında bilgi

edinilir (Warren, 1990). XRD'nin avantajlarından biri, malzemeleri tahribatsız olarak analiz etme olanağı sağlamasıdır. XRD testlerinin temel prensibi Bragg kanununa dayanmaktadır. Şekil 2.6'da Bragg kanununda kullanılan ve XRD'nin ana çalışma prensibi verilmiştir. Bragg kanunu denklem 2.2'deki gibi şu şekilde ifade edilmektedir,

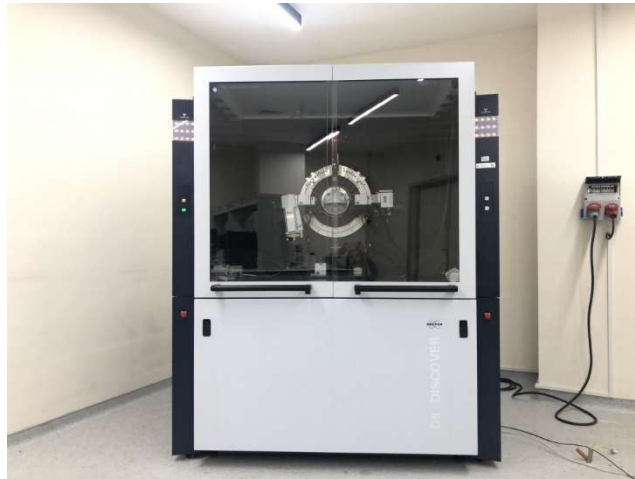
$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.2)$$

buna göre, n kırılma düzlemi tam sayısını, d düzlem arası mesafeyi, θ kırılma açısını ifade etmektedir (Perez, 2020).



Şekil 2.6 : Bragg kanunu ve XRD çalışma prensibi (Perez, 2020)

Grafit keçe kaplama çalışmalarında grafit kaplama işlemi öncesinde ve sonrasında XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen XRD spektrumları ile, grafit elektrotlarındaki yapısal değişiklikler ve grafit kaplamanın etkileri incelenmiştir. Tezde kullanılan XRD cihazı (Bruker/D8 advance) Şekil 2.7'de verilmiştir.

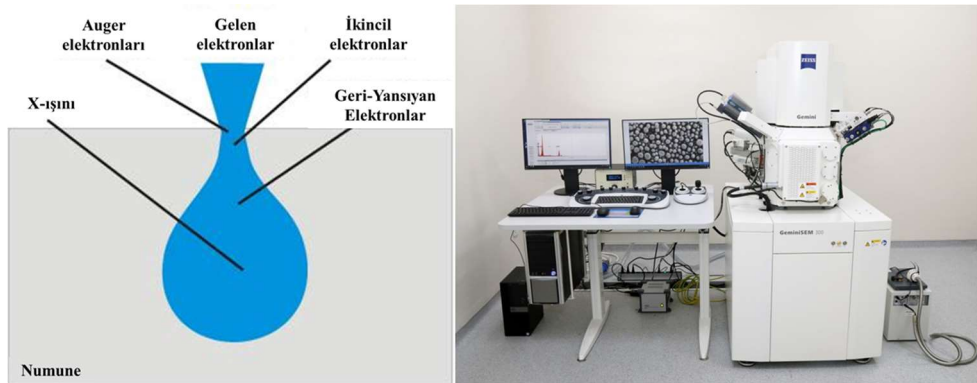


Şekil 2.7 : Tez çalışması kapsamında kullanılan XRD cihazı .

2.1.7 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscopy-SEM), malzeme bilimi ve nanoteknoloji alanında yaygın olarak kullanılan bir tekniktir ve malzemelerin

yüzey morfolojisini yüksek çözünürlükte incelemek için kullanılır. SEM, numune yüzeyini taramak için yüksek enerjili elektron demetlerini kullanır ve bu elektronlar numune yüzeyiyle etkileşime girerek detaylı görüntülerin oluşturulmasını sağlar. Elektron demeti, numune yüzeyi ile etkileşime girdikçe, yansıyan elektronlar, geriye saçılan elektronlar ve ikincil elektronlar gibi sinyaller üretilir. Bu sinyallerin detaylı analizi, numune yüzeyinin topografyası, kompozisyonu ve mikro yapıları hakkında kapsamlı bilgiler sağlar (Zhou ve diğ., 2007). Şekil 2.8(a)'da SEM analizinde meydana gelen ve armut şekli olarak ifade edilen şekil verilmiştir. Elektronlar numune yüzeyine geldikten sonra dört temel yansıma yapmaktadır. Bunlar ikincil elektronlar, geri-yansıyan elektronlar, auger elektronları ve X-ışını olarak ifade edilmektedir. İkincil elektronlar numune yüzeyinden yansdıktan sonra bir dedektör ile toplanarak numune yüzey topografisi hakkında bilgi alınmaktadır. Geri-yansıyan elektronlar ise biraz daha derinden yansıyan elektronları bir dedektör ile toplayarak düşük çözünürlük olmasına rağmen katkı malzemelerini incelemek için kullanılır. Auger elektronları ise ikincil elektronlar dahil olmak üzere en az derinlikten görüntü alır ve genel olarak yüzey elemental kompozisyonu hakkında fikir verir. X-ışını ise EDS (Energy dispersive X-ray spectroscopy-Enerji Dağılımlı X-Ray) dedektörü ile toplanarak elemental kompozisyon hakkında bilgi sağlar (Leamy, 1982). Grafen kaplama işlemi öncesinde ve sonrasında numunede kaplamanın etkisini morfolojik olarak incelemek için SEM analizi gerçekleştirilmiştir. Tezde kullanılan SEM cihazı (Zeiss/Gemini 300) Şekil 2.8(b)'de verilmiştir.



Şekil 2.8 : (a) SEM analizi armut şekli (“SEM detectors”, t.y.) ve (b) tezde kullanılan SEM cihazı (“Mikroskopi ve Yüzey Analiz Laboratuvarı”, t.y.).

2.1.8 Temas açısı

Sıvının bir yüzeyle temas etme şeklini ölçüm için kullanılan teste temas açısı testi denir. Özellikle sıvı ile temas eden yüzeyin hidrofobik (su itici) veya hidrofilik (su

çekici) özelliklerini değerlendirmek amacıyla kullanılır. Temas açısı, sıvının yüzeye olan etkileşimini ve bu etkileşimin sonucunda sıvının yayılma veya küresel damlacık oluşturma eğilimini ifade eder. Bir yüzeyin hidrofobik olduğu durumda, temas açısı genellikle daha büyüktür çünkü sıvı damlacığı yüzey üzerinde daha az yayılır ve daha küresel bir form alır. Hidrofilik yüzeylerde ise temas açısı genellikle daha küçüktür çünkü sıvı daha fazla yayılır ve yüzeyi kaplar (Kwok ve Neumann, 1999). Tez kapsamında ise grafit elektrotların grafen kaplama işlemi öncesinde ve sonrasında temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Temas açısı ölçümleri, yüzeyin hidrofobik özelliklerini değerlendirmek ve grafen kaplamaların hidrofobiklik üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla kullanılmıştır. Şekil 2.9’da tezde kullanılan temas açısı cihazı (Attention/Theta Lite) verilmiştir.



Şekil 2.9 : Tezde kullanılan temas açısı cihazı (“Theta Lite | Attention | Optical Tensiometers”, t.y.).

2.1.9 NMR spektroskopisi

Nükleer Manyetik Rezonans (NMR), atom çekirdeklerinin manyetik özelliklerini kullanarak bir molekülün yapısal, çevresel ve kimyasal özelliklerini inceleyen bir spektroskopik tekniktir. Bu yöntem, manyetik alan içinde bulunan çekirdek spinlerinin radyo frekansı (RF) enerjisiyle uyarılması ve bu çekirdeklerin uyarılan bir RF emisyonu yapması prensibine dayanır. NMR spektroskopisi, özellikle organik ve inorganik bileşenlerin yapısal analizi, moleküler etkileşimlerin anlaşılması ve çözelti içindeki moleküler hareketlerin izlenmesi gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılır. Temelde, bir manyetik alan içinde çözeltinin içindeki çekirdeklerin rezonans frekanslarını kaydeden bir dedektör kullanılır. NMR spektrumları, çekirdeklerin çevresel koşullarına (kimyasal ortam, bağlanma durumu, moleküler konformasyon vb.) duyarlıdır. Bu sayede, özellikle proton (^1H) ve karbon-13 (^{13}C) NMR, moleküler yapıları belirleme ve moleküler etkileşimleri anlama konusunda önemli veriler sunar

(Gunther ve diğ, 1980). Tez kapsamında sentezlenen organik malzemelerin NMR analizi gerçekleştirilerek molekül yapıları belirlenmiştir. Şekil 2.10’da tezde kullanılan Agilent marka NMR cihazı gösterilmiştir.



Şekil 2.10 : Tezde kullanılan NMR cihazı (“Çankırı Karatekin Üniversitesi”, t.y.).

2.1.10 Kütle spektrometresi

Kütle spektrometresi, bir maddenin molekül kütlelerini ve yapılarını belirleme amacıyla kullanılan analitik bir tekniktir. Bu teknik, bir örneğin moleküler bileşenlerini ayrıştırarak ve onların kütlelerini ölçerek çalışır. Kütle spektrometresi adımları, bir örneğin iyonlaştırılmasını, kütle analizini ve sonuçların detaylı bir şekilde kaydedilmesi şeklindedir. Bu teknik genellikle organik bileşenlerin tanımlanması ve kimyasal reaksiyonların izlenmesi gibi amaçlar için kullanılır (Gross, 2006). Şekil 2.11’te kullanılan Agilent marka kütle spektrometre cihazı gösterilmiştir. Sentezlenen organik malzemelerin karakterizasyonu için bu teknik kullanılmıştır. Böylece organik malzemelerin doğruluğu teyit edilmiş, istenmeyen yan ürünler belirlenerek sentez stratejileri optimize edilmiştir.



Şekil 2.11 : Tezde kullanılan kütle spektrometre cihazı (“Kromatografi ve Kütle Spektrometresi Laboratuvarı”, 2018).

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Tez kapsamında ORFB'lerde kabul görmüş ve literatürde kullanılan sentez ve analiz yöntemleri kullanılmıştır. Bu başlık altında RFB sistemlerinde kullanılan çeşitli organik bileşiklerin sentezlenmesi, kimyasal ve elektrokimyasal karakterizasyonu için yürütülen deneysel çalışmalar kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Sentezlenen malzemeler polianilin boronik asit (PABA), politiyofen boronik asit (PTBA), ferrosendisülfonik asit (FcDS), 1,4-disüstitüe 1,2,3-triazol türevi ferrosen (1,2,3TAFc) ve 4-hidroksi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil (TEMPOL) sentezi yer almaktadır ve her biri RFB'lerin genel performansını artırmak üzere tasarlanmıştır.

3.1 Sentez Yöntemleri

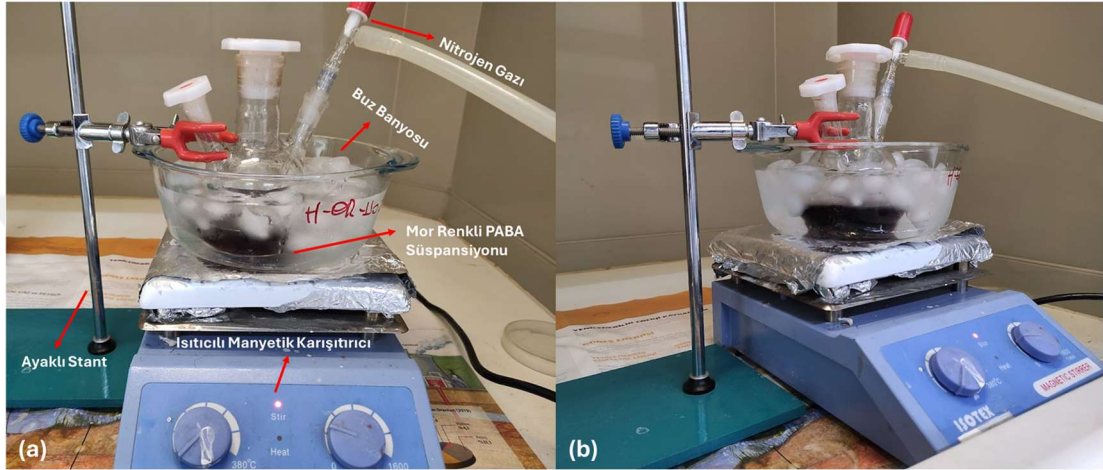
Organik RFB'lerde kullanılan malzemelerin yapısal ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesinde sentez yöntemleri önemli rol oynamaktadır. Her bir organik sentezlemek için kullanılan yöntemler birbirinden farklı olup aşağıdaki alt başlıklarda incelenmiştir.

3.1.1 PABA sentezi

3-aminofenilboronik asit monohidrat (ABA) (%98) ve potasyum iyodat (KIO_3), Thermo Fisher Scientific Chemicals; hidroklorik asit (%37, ACS reaktifi), Fluka; azot gazı, Asalgaz; partikül glikoz (kimyasal dereceli, >99.5 saflıkta), Sigma Aldrich; sofr şeker, Dansukker; potasyum karbonat (K_2CO_3), AGC Chemicals; ve potasyum klorür (KCl) Sigma Aldrich marka kullanılmıştır.

Sentez yöntemi olarak literatürde daha önce kullanılan yöntem kullanılmıştır (Gumus ve diğ, 2016). Polianilin boronik asit (PABA) sentezini başlatmak için polimerizasyon reaksiyonunun başlatıcısı olarak KIO_3 kullanılmıştır. Çözücü olarak hidroklorik asit (HCl) kullanılmıştır. Reaksiyon azot gazı altında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon karışımı, polimerizasyon devam ederken tam gün boyunca buz banyosunda tutulmuştur. Bu süre zarfında renkte gözle görülür bir değişim olmuş; çözelti şeffaf bir çözelti formundan mor süspansiyona dönüşmüştür. ABA'nın PABA halinde başarılı

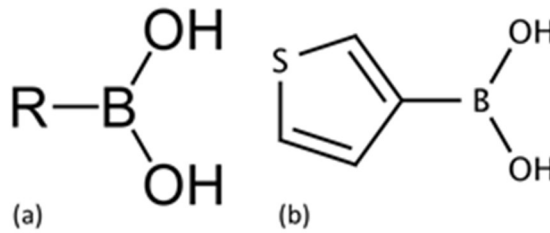
bir şekilde polimerizasyonu, bu renk değişimi ile karakterize edilir. Şekil 3.1'de reaksiyon dzenegi ve renk oluşumuna ait fotoğraf sunulmuştur. Polimerizasyon prosedürünün tamamlanmasının ardından kirletici maddeler ve reaksiyona girmemiş ABA, santrifüj yöntemiyle çöktürme ve ardından süzme yoluyla PABA'dan ayrılmıştır. Vakum altında kurutulan, PABA %80 verimle, yüksek saflıkta elde edilmiştir. Polimerlerin başarılı bir şekilde oluştuğu Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) yöntemiyle doğrulanmıştır.



Şekil 3.1 : PABA sentezi esnasında ısıtıcıli manyetik karıştırıcının (a) önden görünüşü (b) izometrik görünüşü.

3.1.2 PTBA sentezi

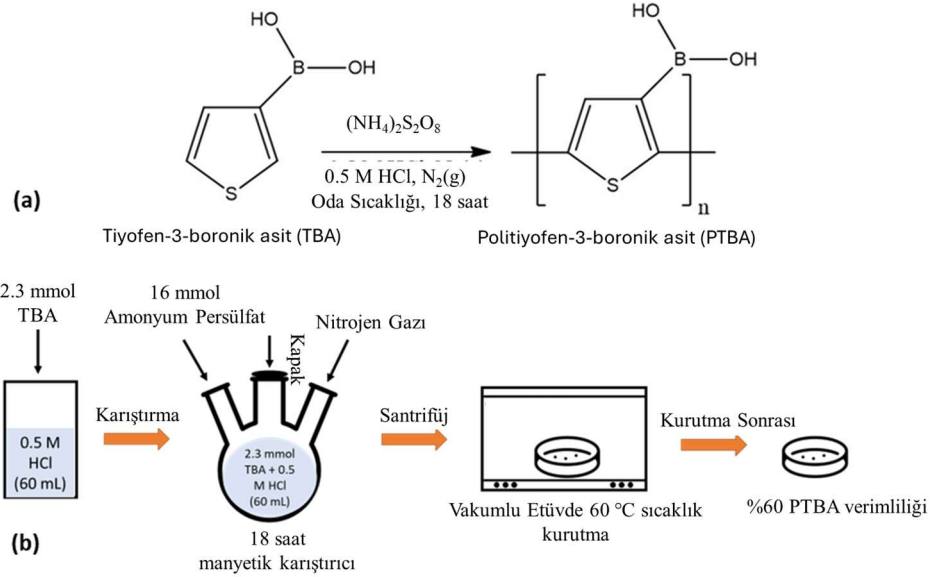
Tiyofen-3-boronik asit (TBA), Acros Organics B.V.B.A. (Geel, Belçika); diğer tüm malzemeler Sigma-Aldrich'ten (St. Louis, Missouri, ABD) alınmıştır. Boronik asit ve PTBA yapısı Şekil 3.2'de gösterilmektedir.



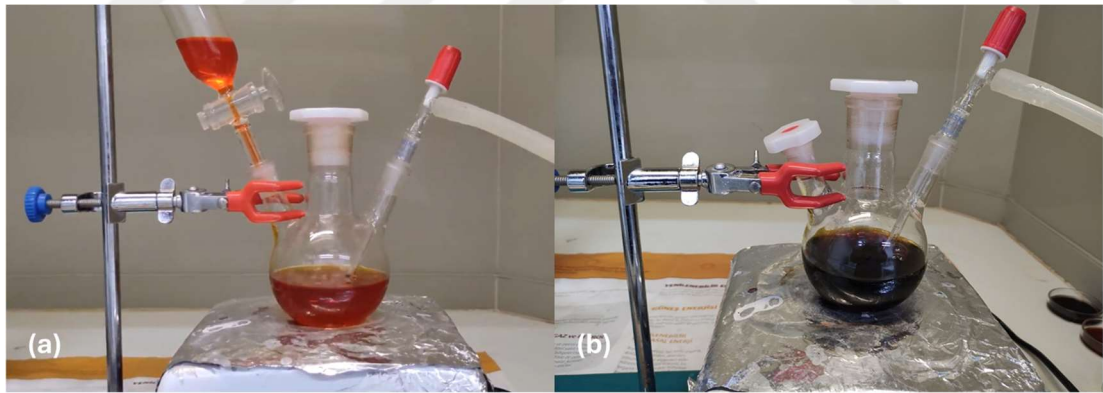
Şekil 3.2 : Boronik asit ve türevlerinin kimyasal gösterimleri: (a) Boronik asit, (b) TBA.

PTBA, daha önce yayımlanmış bir yöntemin versiyonu kullanılarak sentezlenmiştir (Gumus ve diğ, 2016). Başlangıç olarak, 2,3 mmol TBA, 0,5 M 60 mL HCl çözeltisine konulmuş ve çözülmüştür. N₂ atmosferi altında, 16 mmol amonyum persülfat ((NH₄)₂S₂O₈) ilave edildikten sonra 18 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır.

Nihai PTBA, santrifüj ile çöktürülerek ayrılmış, saf suyla yıkanmış ve ardından 60°C'de vakum etüvünde kurularak hedef ürün %60 verimle elde edilmiştir. Şekil 3.3'te işlem basamakları görsel olarak verilmiştir. Polimerleşme esnasındaki değişim Şekil 3.4'te gösterilmiştir.



Şekil 3.3 : PTBA sentez basamaklarının grafiksel olarak özeti.



Şekil 3.4 : (a) TBA ve HCl solüsyonu başlangıç rengi (b) reaksiyon sonrası durumu.

3.1.3 FcDS sentezi

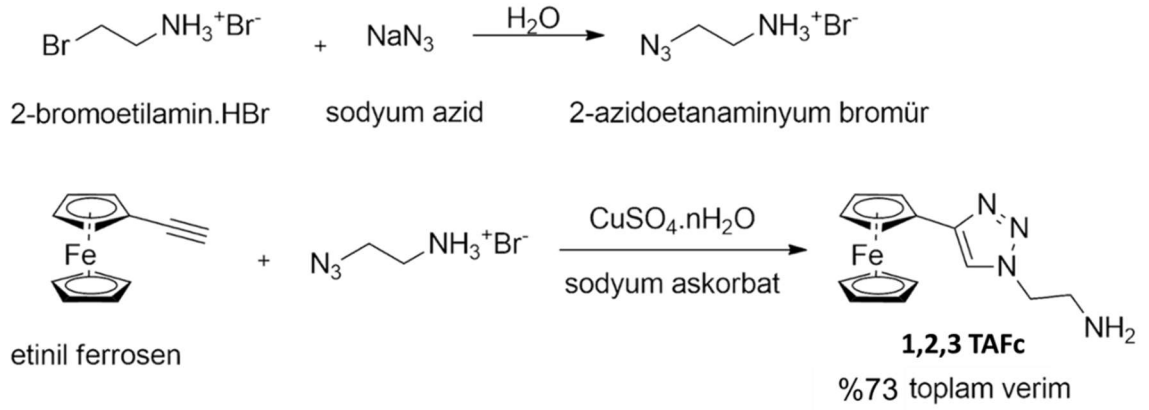
Tüm kimyasallar Sigma-Aldrich markadır. FcDS organiği literatürde daha önce sentezlenen metotla sentezlenmiştir (Zhao ve diğ., 2020). Ferrosen (5.5812 g, 30 mmol), 100 mL'lik iki boyunlu yuvarlak dipli bir balon içerisinde asetik anhidritte (25 mL) çözülmüş ve klorosülfonik asidin aşırısı (25 mL), buz banyosuna yavaş yavaş ilave edilmiştir. Reaksiyon karışımı hemen koyu maviye ve ardından şeffaf sarımsı turuncu renkten koyu kahverengiye dönmüştür. Daha sonra oda sıcaklığında bir gece karıştırılmış ve -20°C'de buzdolabında 4 saat bekletildikten sonra çökelti Bünchner

hunisinden süzölmüştür. Ham katı, IPA'dan yeniden kristalleştirilerek parlak sarı renkli 8.7959 g saf 1,1-ferrosendisölfonik asit elde edilmiştir (verim: %84.7). Elde edilen ürünün kimyasal ve elektrokimyasal karakterizasyonu NMR, MS, FTIR ve CV teknikleriyle gerçekleştirilmiştir.

3.1.4 1,2,3-TAFc sentezi

Tüm reaktifler ticari kaynaklardan elde edilmiş ve daha fazla saflaştırılmadan kullanılmıştır. Şekil 3.5'te 1,2,3-TAFc sentezi verilmiştir. 2-bromoetilamin hidroklorür (408 mg, 2 mmol) ve sodyum azidin (390 mg, 6 mmol) 3 mL damıtılmış su içindeki çözeltisi, oda sıcaklığında 10 dakika karıştırılmış ve daha sonra 5 saat süreyle 80 °C'ye ısıtılmıştır. Reaksiyonun ilerlemesi ince tabaka kromatografisi (TLC) ile kontrol edilmiş, reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulmuş ve ardından 1.5 mL t-Butanol, etinilferrosen (273 mg, 1.3 mmol), CuSO₄.5H₂O (33 mg, 0.13 mmol) ve sodyum askorbat (52 mg, 0.26 mmol) ilave edilmiş ve reaksiyon oda sıcaklığında 10 saat karıştırılmıştır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra 2 M sodyum hidroksit çözeltisi (20 mL) ilave edilmiş ve karışım, kloroform (4 x 15 mL) ile ekstrakte edilmiştir. Birleştirilen organik fazlar, susuz sodyum sülfat ile kurutulmuş, süzölmüş ve çözücüsü evaporatörde vakum altında (40°C su banyosunda) uzaklaştırılarak ham ürün elde edilmiştir. 2:1 Metanol:kloroform çözücü sistemi kullanılarak kolon kromatografisiyle ürün saflaştırılmıştır.

%73 verim ile turuncu katı ürün elde edilmiştir. Erime noktası: 81-85°C. FT-IR, ν , cm⁻¹: 3353, 3116, 2936, 1738, 1588, 1210, 1048, 816, 504, 482. ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS), δ , ppm: 7.54 (s, 1H), 4.70 (t, J = 1.2 Hz, 2H), 4.39 (t, J = 3.8 Hz, 2H), 4.28 (t, J = 0.8 Hz, 2H), 4.07 (s, 5H), 3.22 (t, J = 4.0 Hz, 2H), 1.49 (bs, 2H). ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃, 25°C, TMS), δ , ppm: 146.83, 119.61, 75.51, 69.64, 68.74, 66.74, 53.46, 42.11. LC-MS/Q-TOF: m/z: C₁₆H₂₂FeN₄ [M]⁺ için hesaplanan: 296.0724 ve bulunan: 296.0735.



Şekil 3.5 : 1,2,3-TAFc'nin sentezi ve izolasyon verimi.

3.1.5 TEMPOL Sentezi

Tüm kimyasallar Sigma-Aldrich markadır. TEMPOL organiği literatürde daha önce sentezlendiği gibi sentezlenmiştir (Metodiewa ve diğ, 1996). 25 mL'lik iki boyunlu yuvarlak dipli bir balona, toluen (10 mL) içindeki 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil (TEMPO, 1.5625 g, 10 mmol) ilave edilmiştir. Reaksiyon karışımı 30 dakika boyunca 40°C'ye kadar ısıtılmış ve daha sonra çözeltiye bir Fenton reaksiyon katalizörü olarak FeSO₄·7H₂O (210 mg, 750 µmol) eklenmiştir. 15 dakika karıştırıldıktan sonra %50 H₂O₂ (5 mL) damla damla ilave edilmiştir. Karışım 3 saat daha karıştırılmıştır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra katalizör süzülmüştür. Çözelti buharlaştırılmış ve ham ürün, aseton içerisinde minimum miktarda %20 h/h heksan içerisinde çözülmüş ve 16 saat boyunca -20°C'de buzdolabında kristallenmeye bırakılmıştır. Oluşan kristaller, Büchner hunisi üzerinden süzülmüş, heksanla yıkanmış ve 1.1203 g 4-hidroksi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil (verim: ~%65) verecek şekilde vakum altında kurutulmuştur. Elde edilen katı EPR, FTIR ve CV teknikleriyle karakterize edilmiştir.

3.2 Kaplama Yöntemleri

Kaplama yöntemi için literatürde daha önce yapılan bir çalışmanın benzeri kullanılmıştır (Xia ve diğ, 2019). İlgili çalışmada bağlayıcı olarak Nafion212 kullanılmıştır. Nafion212 ticari bir malzeme olup pahalı olduğu için Erişimi zordur. Tez kapsamında Nafion212'ye alternatif bağlayıcı malzeme olarak çok daha ekonomik olan selüloz kullanılmıştır. Selüloz, DMF (N,N-dimetilformamit) ve NMP (N-metil-2-pirolidon) Sigma Aldrich ve grafen tozları Nanografi marka olarak temin edilmiştir. Ouzheng marka OZ0130 model poliakrilonitril (PAN) bazlı karbon keçeler (kalınlık:

5 mm, karbon içeriği >%99) kullanılmıştır. Daldırma ile kaplama yöntemi uygulanmıştır. Bu amaçla karbon keçeler boyutları 25x20 mm olacak şekilde kesilmiştir. Ardından  ozelti hazırlanmıştır.  ozelti hazırlanırken 100 mg selüloz 200 mL DMF içerisinde  oz lm şt r. Sonra 225 mg grafen tozu hazırlanan karışıma eklenmiştir. Son olarak hazırlanan bu karışım 450 mL NMP içerisinde  oz lm şt r. Manyetik karıştırıcıda 24 saat 600 rpm karıştırıldıktan sonra kaplama işlemine geçilmiştir. Kaplama işlemi için her bir grafit keçe malzemesi hazırlananan  ozelti içerisine bir pens yardımıyla daldırılmıştır. Her bir daldırmada grafit keçe elektrotlar en az 2 saniye boyunca  ozelti içerisinde bekletilmiştir. Elektrotların kaplama durumu daldırma sayısına göre değişmektedir. Örneğin 5 daldırmada numune ayrı ayrı 5 defa daldırılmış ve her daldırmada 2 saniye boyunca  ozeltide bekletilmiştir. Daldırma işlemi tamamlandıktan sonra numuneler bir petri kabına konulmuş ve etüv içerisinde 120  C sıcaklıkta 6 saat bekletilmiştir.

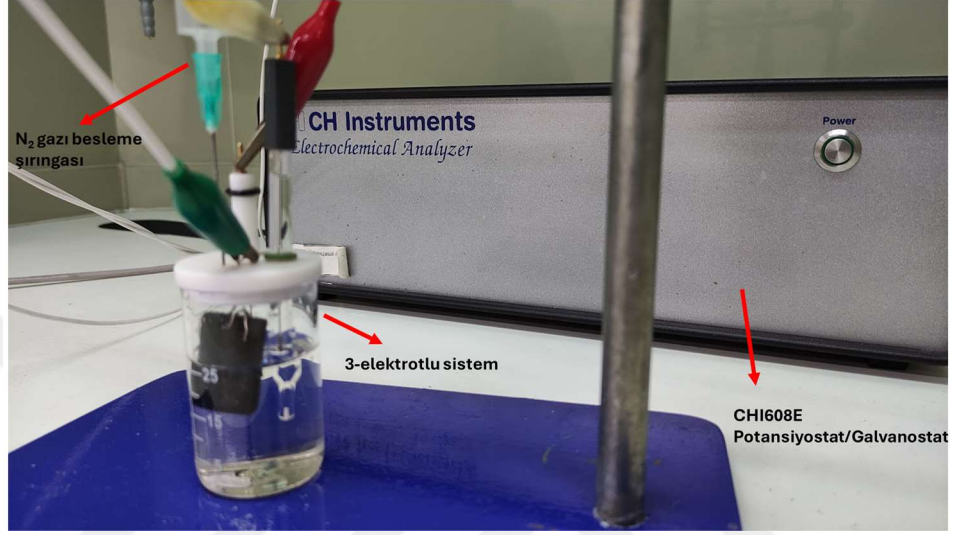
3.3 Karakterizasyon Yöntemleri

Sentezlenen her bir organik malzemenin ve kaplanan grafit elektrotları analiz etmek için kullanılan yöntemler birbirinden farklı olup elektrokimyasal, kimyasal ve yüzey karakterizasyonları alt başlıklarında incelenmiştir. Elektrokimyasal karakterizasyon, ORFB’lerde kullanılan malzemelerin elektrokimyasal özelliklerini inceleyerek batarya performansını etkileyen temel faktörleri belirleme amacını taşır. Bu yöntem, elektrokimyasal reaksiyonların mekanizmalarını anlama ve malzeme yüzeyindeki değişiklikleri gözlemlemek için kullanılır. Kimyasal karakterizasyon, ORFB’lerde kullanılan malzemelerin kimyasal yapılarını detaylı bir şekilde analiz etmeyi amaçlar. Bu kapsamda, sentez sürecinde kullanılan organik bileşenlerin moleküler yapıları, bağlanma özellikleri ve kimyasal özellikleri incelenir. Yüzey karakterizasyonu, grafit elektrotların yüzey özelliklerini araştırmak için kullanılır. Bu yöntem, malzeme yüzeyinin morfolojisi üzerinde odaklanarak batarya performansına olan etkisinin incelenmesinde önemli bir rol oynar.

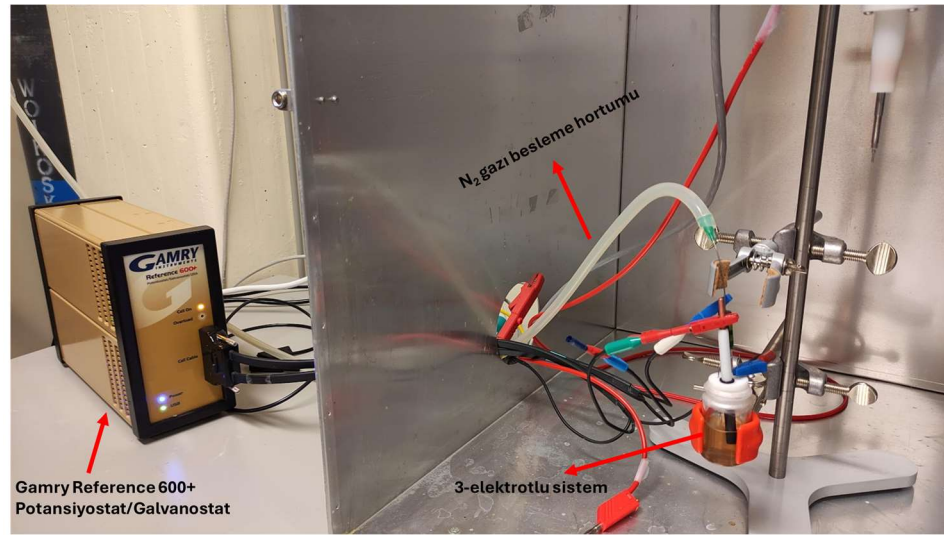
3.3.1 Elektrokimyasal karakterizasyon

Organik malzemelere yapılan tüm elektrokimyasal karakterizasyon testleri Bursa Teknik  niversitesi laboratuvarında yer alan (şekil 3.6) CH Instruments marka ve CHI608E model potansiyostat/galvanostat (CH Instruments, şti., Austin,

Tekras/ABD) ve Turku Üniversitesi laboratuvarında yer alan (Şekil 3.7) Gamry Instruments marka ve Reference 600+ potansiyostat/galvanostat (Gamry Instruments Şti., Warminster, Pensilvanya/USA) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. ORFB sistemine yapılan elektrokimyasal testler için ise Şekil 3.8’de paylaşılan Biologic marka ve SP-240 model potansiyostat/galvanostat (BioLogic Sciences Şti., Fransa) cihazı kullanılmıştır. Testlerin tamamı oda sıcaklığında 25 °C’de gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.6 : CH Instruments marka ve CHI 608E model potansiyostat/galvanostat cihazı ve 3-elektrotlu sistem.



Şekil 3.7 : Gamry Instruments marka ve Reference 600+ potansiyostat/galvanostat cihazı ve 3-elektrotlu sistem.



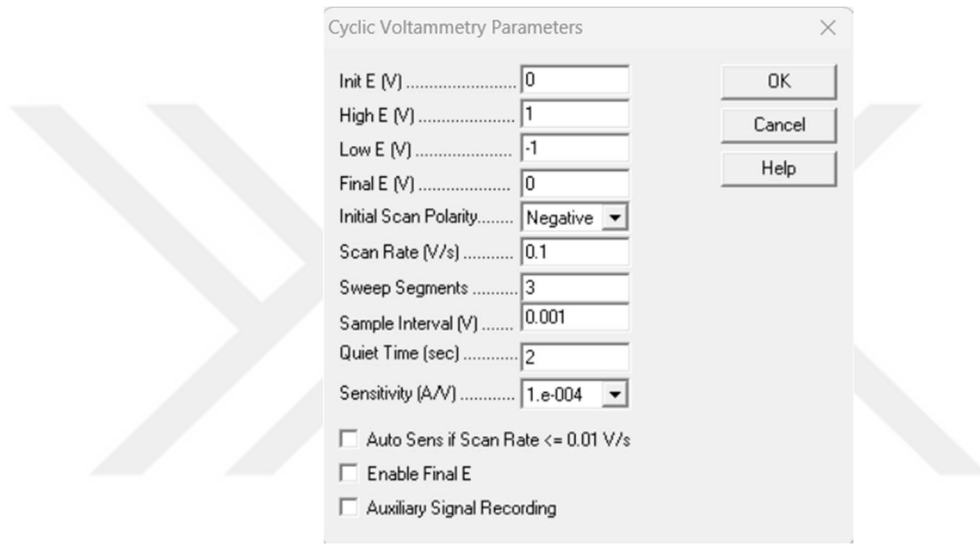
Şekil 3.8 : BioLogic marka ve SP-240 model potansiyostat/galvanostat cihazı.

RFB çalışmalarında yaygın olarak kullanılan elektrokimyasal karakterizasyon çeşitleri açık devre voltajı (OCV), döngüsel voltametri (CV), ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) şeklindedir.

OCV testleri CV ve EIS testleri öncesinde elektrotların denge haline gelmesi için yapılmıştır. En fazla 300 saniye uygulanan OCV testlerinde genel olarak denge haline ulaşım sağlandıktan sonra diğer testlere geçilmiştir. RFB çalışmaları için yapılan CV ve EIS testlerinde genel olarak 300 saniyeden daha fazla OCV testi yapmaya gerek duyulmamıştır. OCV testi yapmak için 3-elektrotlu sistem kurulmuştur. Bu sistem kurulurken çalışma elektrotu olarak camsı karbon elektrot, referans elektrot olarak Ag/AgCl (gümüş/gümüş klorür) ve karşıt elektrot olarak ise Pt (platin) elektrot kullanılmıştır. Çözeltiler, RFB sisteminde kullanılma potansiyeli olan organik malzemenin istenen derişimine (molarite, M) uygun olarak hazırlanmıştır. 3-Elektrotlu hücreye N₂ gazı verilerek sistem oksijenden tasfiye edilmiştir. Bunun nedeni ise özellikle CV testlerinde redüksiyon ve oksidasyon pikleri incelendiği için hücre içerisindeki oksijenin oksidasyon piklerini artırmasını engellemektir.

OCV testleri ile elektrotların ve sistemin stabil hale geldiği belirlendikten sonra CV testleri yapılmıştır. Bu tez kapsamında sadece sulu akış bataryaları çalışıldığı için 3-elektrotlu sistemde çözücü olarak da sadece saf su kullanılmıştır. CV testleri yapılırken ilk olarak -1 V ila 1 V (Ag/AgCl) aralığı gibi geniş bir kapsamda 100 mV/s tarama hızı ile başlanmaktadır. Bunun nedeni organik malzemenin negatif veya pozitif voltaj aralıklarından hangisinde etkili olduğunu anlamaktır. Bu tez kapsamında örneğin ferrosen bileşiklerinden genel olarak pozitif voltaj değerlerinde akım pikleri elde

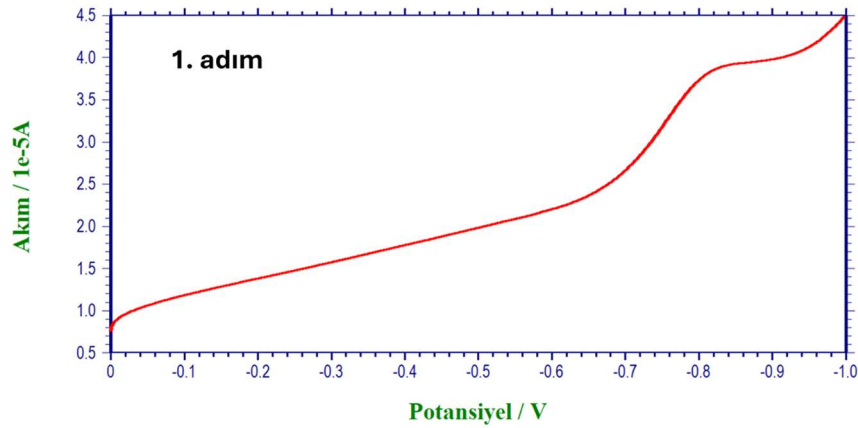
edilmiştir. İlk taramadan sonra eğer 0.4 V gibi bir değer elde edildiyse tarama aralığı daha fazla daraltılarak -0.2 V ila 0.8 V aralığında testler yapılmaktadır. Testlere düşük tarama hızlarından (en az 1 mV/s) yüksek tarama hızlarına (en fazla 1000 mV/s) kadar devam edilmiştir. Genel olarak en az 5 mV/s, en fazla ise 500 mV/s tarama hızı yeterli olmuştur. Döngü sayısı ise en az 3 döngü, en fazla 200 döngü olarak belirlenmiştir. Döngü sayıları organik malzemenin stabilitesi hakkında fikir vermektedir. Stabil bir malzemenin CV eğrilerinin pik akım değerlerinin döngü devam ettikçe azalmaması ve birbirine yaklaşmaması beklenir. Şekil 3.9'da CV testi için CHI608E cihazında kullanılan parametrelere yer verilmiştir.



Şekil 3.9 : CV testi için CHI608E cihazında kullanılan parametreler.

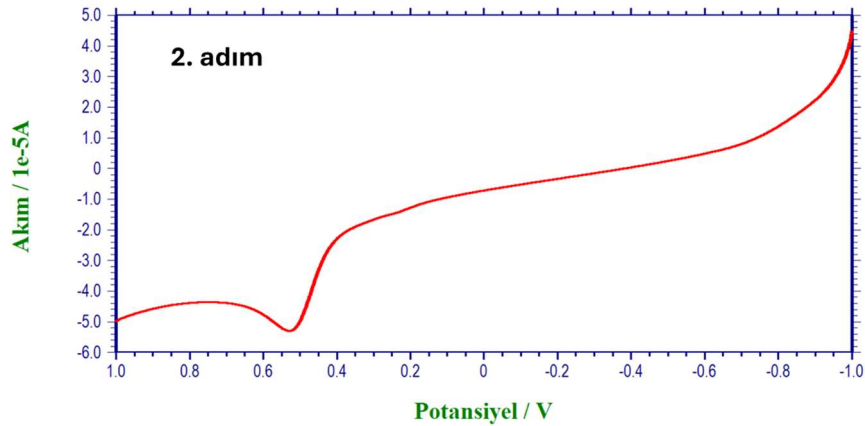
Başlangıç ve bitiş potansiyel değerleri ile en yüksek ve en düşük potansiyel değerlerinin girilmesi gerekmektedir. Ayrıca negatif veya pozitif yönde tarama yapılması durumu kullanıcının malzemesine göre değişkenlik göstermektedir. Sulu akış bataryaları için organik malzemeleri tasarlarken yapılan CV testine bir örnek inceleyelim. Bu örnekte tez kapsamında yapılan ferrosen çalışmalarına ek olarak incelenen ferrosen karboksaldehit bileşiğini inceleyeceğiz. Öncelikle destek solüsyonu olarak 1 M HCl hazırlanmış ve 10 mL alınmıştır. Sonrasında destek solüsyonuna 1 mM olacak şekilde ferrosen karboksaldehit eklenmiş ve ultrasonik banyoda 3 dakika bekletilerek tamamen çözünmesi sağlanmıştır. Ardından 3-elektrot sistemi hazırlanarak çalışma elektrotu olarak camsı karbon, referans elektrotu olarak Ag/AgCl ve karşıt elektrot olarak Pt olacak şekilde hücre kurulmuştur. Ardından OCV ölçümü yaklaşık olarak 60 saniye yapıldıktan sonra CV ölçümlerine geçilmiştir. “Init E (V)” değeri 0 V (vs. Ag/AgCl) “Final E (V)” değerinin 0 V olarak; “High E (V)” değeri 1

V, “Low E (V)” değeri -1 V olarak girilir. Böylece geniş bir alan taranarak hangi bölgeden akım piki alınacağı belirlenebilir. “Initial Scan Polarity” taramanın negatif veya pozitif olarak hangi yöne doğru olduğu başladığına karar veren parametre ise “Negative” (negatif) seçilir. “Scan Rate” tarama hızı veya oranı olarak ifade edilir, çalışmaya göre değişmekle birlikte en yaygın olarak kullanılan 100 mV/s yani 0.1 V/s değeri girilir. “Sweep Segments” (tarama sayısı) ile ifade edilen başlangıç ve bitiş potansiyel değerlerine kaç defa gidileceği döngü sayısı olup, CV eğrisinin tam olarak kapanabilmesi için en az 3 olarak girilir. Eğer döngü sayısı 1 olarak girilirse sadece başlangıç potansiyeli olan 0 V değerinden belirtilen yönde (negatif) tarama yaparak düşük potansiyel olan -1 V’a doğru tarama gerçekleştirilir. Döngü sayısının 1 olarak girildiği durum Şekil 3.10’da verilmiştir.



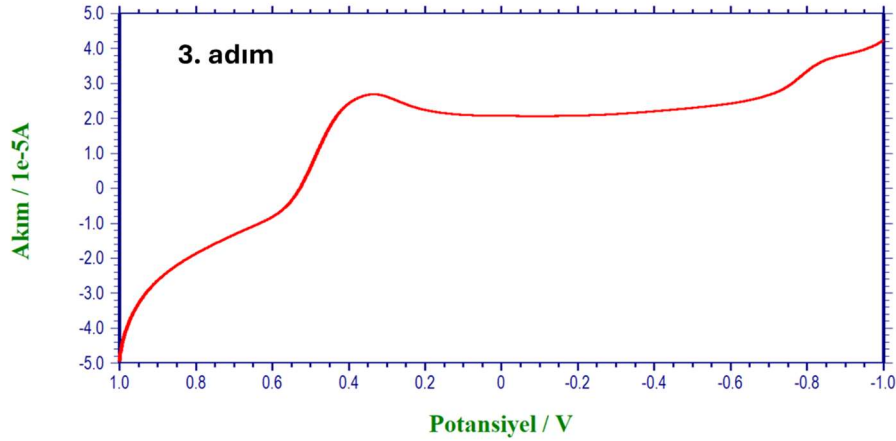
Şekil 3.10 : Döngü sayısı 1 olarak belirlendiğinde gerçekleşen adım.

Döngü sayısı 2 olarak girilirse bir önceki döngüde kaldığı voltaj değeri olan -1 V’tan +1 V’a doğru tarama gerçekleşir. Sadece döngünün 2. Adımı ise Şekil 3.11’de verilmiştir.



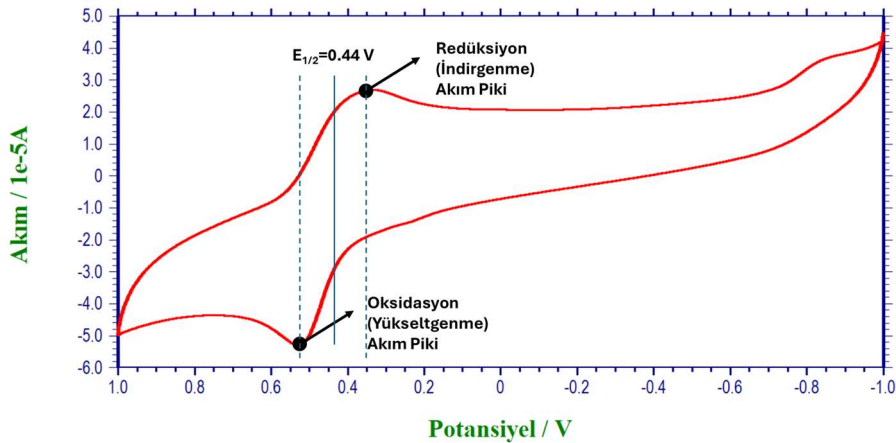
Şekil 3.11 : CV döngüsünün 2. adımı.

Ancak döngü sayısı 3 olarak girilirse yine bir önceki döngüde kaldığı voltaj değeri olan 1 V'tan -1 V'a kadar giderek döngü tamamlanır. Döngünün üçüncü adımı Şekil 3.12'de verilmiştir. Çalışmalarda genel olarak bu döngülerin son ikisi (2. ve 3. adımlar) kullanılır, böylece pik değerleri net bir aralıkta taranmış olur. 2. ve 3. adımların yer aldığı CV eğrisi Şekil 3.13'de verilmiştir. Eğride yer alan pikler şekil üzerinde gösterilmiştir. Pik voltajlarının ortalama değeri yarı-dalga potansiyeli olarak gösterilmekte olup redoks aktif organik bileşiklerin potansiyel değerleri hakkında bilgi vermektedir.



Şekil 3.12 : CV döngüsünün 3. adımı.

Ayrıca indirgenme ve yükseltgenme pikleri şekilde gösterildiği gibi olup CHI608E ile Reference 600+ cihazlarında farklılık göstermektedir. Literatürdeki bilgilere göre bununla ilgili şöyle bir formül geliştirilebilir: pozitif yönde tarama esnasında çıkan ilk pik oksidasyon ve negatif yönde tarama esnasında çıkan ilk pik ise redüksiyon pikleridir (Elgrishi ve diğ., 2018). Bu yüzden iki cihazdan alınan veriler karşılaştırılırken akım piklerinin -1 ile çarpılarak normalize edilmesi gerekmektedir.



Şekil 3.13 : 2. ve 3. adımların yer aldığı CV eğrisi.

EIS testleri ise açık devre voltajı değerini elde ettikten sonra başlangıç potansiyeli olarak bu değer kullanılır ve belirli bir frekans aralığında alternatif akım uygulanarak organik malzeme veya elektrotun özelliklerini inceleme şeklinde gerçekleştirilir. Ayrıca batarya yığını oluşturulduktan sonra batarya testleri öncesi çözelti direncinin büyüklüğü ve sistemin devre elemanları da EIS yöntemi ile incelenir. Frekans değerleri literatürde birbirinden farklı olup bu çalışmada genel olarak en az 1-100000 Hz aralığı seçilmiştir. 100 Hz üzerinde tek frekans özelliği seçilmiş, genlik değeri ise 0.005 V olarak kullanılmıştır (Manschke, Seipp, Berthold, ve Friedrich, 2018). Testler sonucu Nyquist ve Bode olmak üzere iki ayrı grafik elde edilmiştir. Sonuçlara uygun eş değer devre elemanları uygun hale getirilerek elde edilen veriler değerlendirilmiştir. Şekil 3.14’te CHI608E model potasiyostat/galvanostat cihazına ait EIS testleri için kullanılan “AC Impedance” komutu açılır penceresinin ekran görüntüsü verilmiştir. Burada “Init. E (V)” ile gösterilen kısma OCV değerinin girilmesi gerekmektedir. “High frequency”, “low frequency” ve “amplitude” (genlik) olarak belirtilen değerler kullanıcı tarafından belirlenir. “Measurement Mode above 100 Hz” ile belirtilen ve 100 Hz üzerindeki hesaplama modu sorulan kısımda ise tek frekans kullanılmıştır.

A.C. Impedance Parameters

Init E (V) 0

High Frequency (Hz) 100000

Low Frequency (Hz) 1

Amplitude (V) 0.005

Quiet Time (sec) 2

Sensitivity Scale Setting

Automatic Manual

Measurement Mode above 100 Hz

FT Single Freq Galvanostatic

Measuring Time or Cycles and Points

Freq Range	Avg/Cycles	Points / Decade Freq
100K - 1M Hz :	1	12
10K - 100K Hz :	1	12
1K - 10K Hz :	1	12
100 - 1K Hz :	1	12
10 - 100 Hz :	1	12
1 - 10 Hz :	1	12
0.1 - 1 Hz (cycles)	1	12
0.01 - 0.1 Hz (cycles)	1	12
0.001 - 0.01 Hz (cycles)	1	12
.0001 - .001 Hz (cycles)	1	12
.00001 - .0001 Hz (cyc)	1	12

Bias DC Current During Run : Below 1 Hz

Şekil 3.14 : CHI608 cihazı EIS testleri için kullanılan “AC Impedance” komutu açılır penceresi.

3.3.2 Kimyasal karakterizasyon

“Genel Bilgiler” bölümünde belirtildiği gibi çeşitli kimyasal karakterizasyonlar tez kapsamında gerçekleştirilmiştir. NMR testleri Çankırı Karatekin Üniversitesi merkez araştırma laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. ¹H NMR, ¹³C NMR ve HSQC (Heteronuclear single quantum coherence spectroscopy- Heteronükleer Tek Kuantum Koherans Spektroskopisi) spektrumları, ortam sıcaklığında 600 MHz Bruker NMR spektrometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Organik malzemelerin erime noktası, elektrotermal dijital erime noktaları cihazıyla kaydedilmiştir. Kütle analizi Kütahya Dumlupınar Üniversitesi laboratuvarlarında Agilent 6530 Q-TOF LC/MS cihazında yapılmıştır. Belirli organiklere çözünürlük testleri uygulanmıştır. Örneğin 1,2,3-TAFc'nin yaygın organik çözücülerde ve 1 M HCl çözeltisinde çözünürlüğü 298 K ve 1 atm basınçta ölçülmüştür. Sabit miktarda 1,2,3-TAFc bir şişeye konuldu ve uygun çözücü enjekte edildiği zaman 1,2,3-TAFc tamamen çözülene kadar beklenildi. Maksimum çözünürlük, tamamen çözünen 1,2,3-TAFc'nin toplam miktarından belirlendi. İnce tabaka kromatografisi (TLC) Bursa Teknik Üniversitesi laboratuvarlarında CAMAG marka ve TLC Sprey Cabinet model cihaz ve silika jel F254 (Merck 5554) plakalar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. FTIR testleri, ThermoFisher Nicolet™ iS50 FTIR Spektrometresi kullanılarak yapılmıştır. Elektrolit numunesi bir petri kabında kurutulmuş, sonrasında petri kabı spektrometreye konulmuş ve spektrumlar oda sıcaklığında alınmıştır. FTIR dalga sayısı aralığı 400 ila 4000 cm⁻¹ arasında gerçekleştirilmiştir. Raman Spektroskopisi testleri ise Osmangazi Üniversitesinde Renishaw inVia Raman Microscope marka ve model cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Raman spektrumunda 500 ila 3000 cm⁻¹ aralığında 532 nm dalga boyu kullanılmıştır.

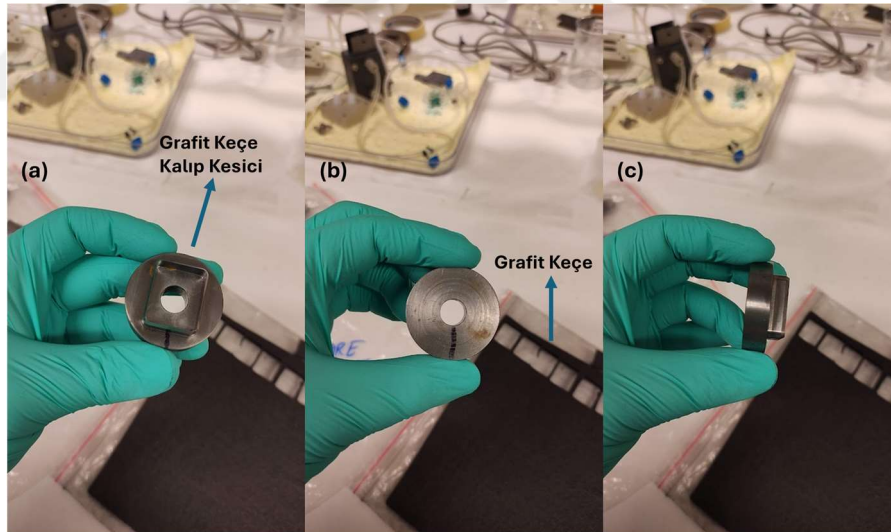
3.3.3 Yüzey karakterizasyonu

Yüzey karakterizasyonlarında kaplanan grafit keçe elektrotların SEM, XRD ve temas açısı testleri gerçekleştirilmiştir. Negatif değerler alındığı için grafit keçelerin kaplama ile yüzey alanı değişimini BET testleri ile incelemek mümkün olmamıştır. Bu nedenle bu tez kapsamında paylaşılmamıştır. SEM, XRD ve temas açısı testleri Bursa Teknik Üniversitesi laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. SEM testleri için numuneler Leica marka ve ACE600 model cihaz ile altın kaplanmıştır. Altın kaplanan elektrotlar farklı büyütmelerle ikincil elektron geri yansıma yöntemi ile Zeiss marka ve Gemini 300 model SEM cihazı kullanılarak incelenmiştir. XRD testleri Bruker marka ve D8

Advance model cihaz kullanılarak 10° ila 90° arasında ve $3^{\circ}/dk$ tarama oranı ile gerçekleştirilmiştir.

3.4 Batarya Testleri

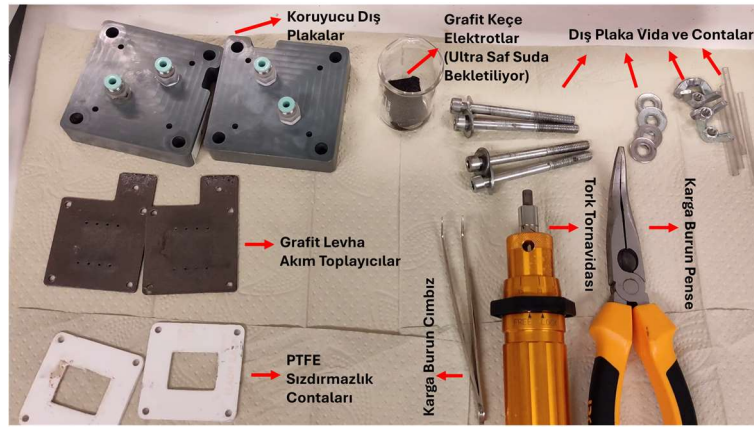
Üretilen organik malzemeler arasında en yüksek CV akım piklerine sahip ve en stabil (geç bozunan) organik malzeme 1,2,3-TAFc bileşiği olduğu için batarya testlerinin yapılmasına karar verilmiştir. Batarya testlerinin gerçekleştirilmesi için RFB hücre yığınının ihtiyaç duyulmuştur. Bu çalışmalar Finlandiya Turku Üniversitesinde Erasmus+ programı kapsamında gerçekleştirilmiştir. Turku Üniversitesi'nde Prof. Pekka Peljo tarafından batarya yığın hücresi temin edilmiştir. Bu yığın hücre düz sıvı akış kanallarına sahiptir. Hücre yığınının bulunan karbon keçe elektrotların yüzey alanı 5 cm^2 ve 4.6 mm kalınlıktadır. Her hücre yığını için 2 adet 5 cm^2 karbon keçe kullanılmıştır. Her karbon keçenin aynı yüzey alanına sahip olması için kalıp kesici kullanılmıştır. Şekil 3.15'te bu kalıp kesici gösterilmiştir. Karbon keçe elektrotlar kalınlıkları 3 mm oluncaya kadar hücre sıkıştırılmıştır.



Şekil 3.15 : Grafit keçe kalıp kesici (a) önden (b) arkadan (c) yandan görünümü.

Membran malzemesi olarak hücre yığınının birleştirilmesinden en az 1 gün önce yüksek saflıktaki su içerisine batırılmış olan Selemion DSVN (AGC Engineering, Chiba/Japonya) marka ve model anyon değişim membran kullanılmıştır. Her hücre yığını için 1 adet membran kullanılmıştır. Membranların ölçüleri en 5 cm^2 yüzey alanı olacak ve karbon keçeleri örtecek kadar kesilmiştir. Grafit blok elektrotlar da akım toplayıcı olarak kullanılmıştır. Akım toplayıcıların boyutları dış plakalarla aynı olup batarya testleri için elektrik dağıtımını krokodil tutucular ile buradan sağlanmaktadır. İki

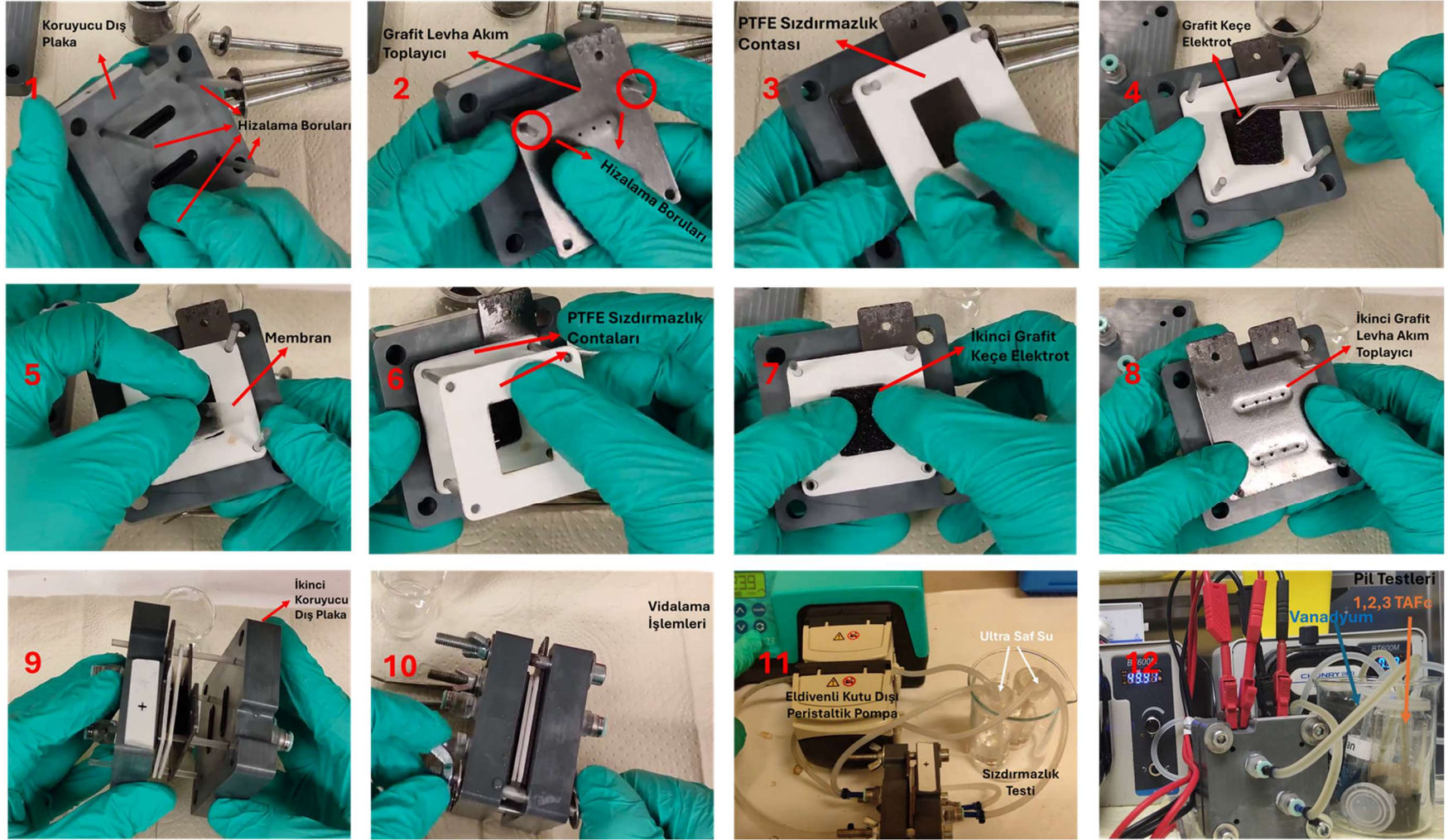
adet PTFE conta sıvı sızdırmazlığı için kullanılmıştır. Şekil 3.16’da hücre yığını kurmak için kullanılan tüm parça ve aletler gösterilmiştir.



Şekil 3.16 : RFB hücre yığını kurmak için gerekli olan parça ve aletler.

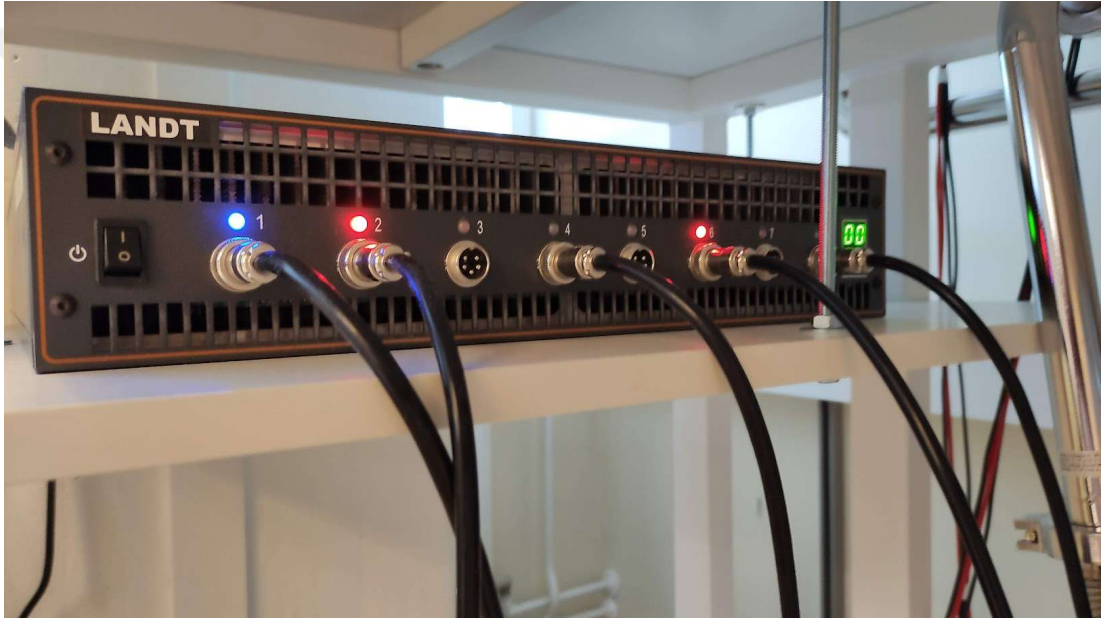
Yukarıda anlatılan prosedür ayrıca 12 adımda Şekil 3.17’de görsel olarak verilmiştir:

1. Koruyucu dış plakalardan ilki plastik hizalama boruları şekildeki gibi yerleştirilir. Bu boruların amacı hücre yığını elemanlarını hizada tutmaktır.
2. Grafit levha akım toplayıcı görseldeki gibi plastik borulardan geçecek şekilde yerleştirilir.
3. PTFE sızdırmazlık contası grafit levha akım toplayıcı üzerine gelecek şekilde konulur.
4. Ultra saf suda en az 10 dakika bekletilmiş grafit keçe elektrotlardan birisi conta boşluğuna oturtulur.
5. En az 1 gün ultra saf suda bekletilmiş olan membran elektrotun üzeri tamamen örtülecek şekilde yerleştirilir.
6. Membran üzerine diğer PTFE sızdırmazlık contası konulur.
7. İkinci grafit keçe elektrot conta üzerindeki boşluğa oturtulur. Membran ve elektrotlar ıslak olduğu için hafif sıvı sızması olabilir, bu bir problem teşkil etmemektedir.
8. İkinci grafit levha elektrot yerleştirilir.
9. İkinci koruyucu dış plaka kapatılır.
10. Vidalar ile hücre yığını kapalı bir hale getirilir.
11. Hücre yığını kurulduktan sonra ultra saf su ile hücreden sızma olup olmadığı glove box dışında bir peristaltik pompa yardımı ile kontrol edilir.
12. Sızma olmadığı tespit edildikten hazırlanmış olan solüsyonlar ve hücre yığını glove box içerisinde N₂ atmosferi altına alınır.



Şekil 3.17 : RFB sisteminin hücre yığından glove box içerisine girinceye kadar hazırlanış adımları.

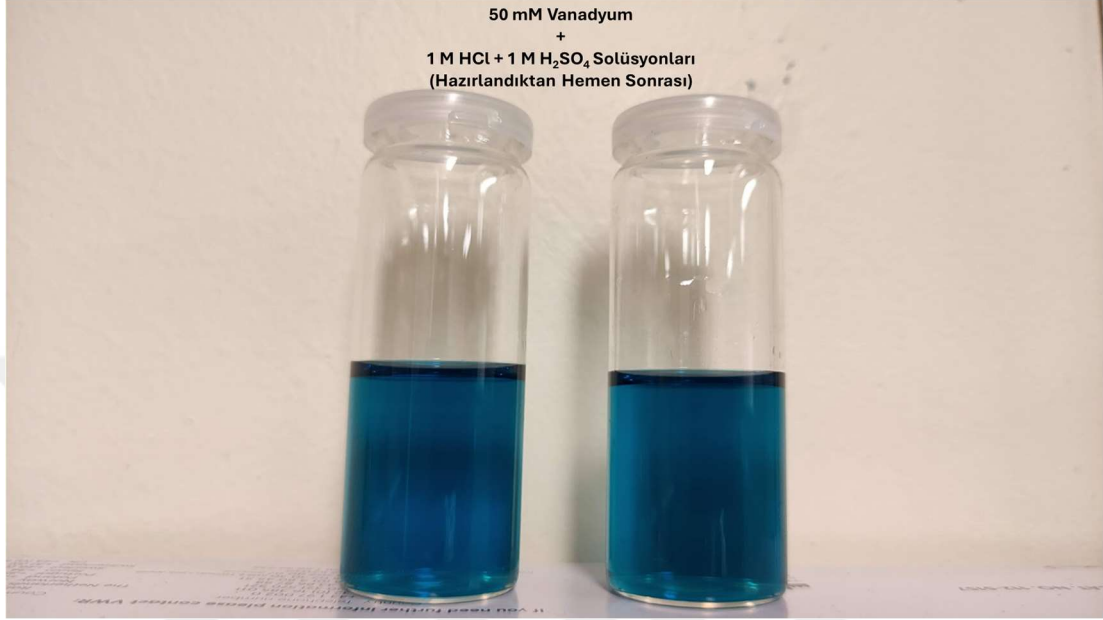
Hücre yığı ve solüsyonlar glove box içerisine alındıktan sonra hassas bir akış hızı sağlamak için Chonry marka ve BT600M model (Baoding Chuang Rui Precision Pump Ltd. Şti., Hebei/Çin) peristaltik bir pompa yardımı ile, hassas hortumlar kullanılarak (Cole-Parmer marka ve Masterflex C-Flex model hortumları (Antylia Scientific, Illinois, ABD)) kalibre edilmiş ve 50 mL/dakika akış hızı sağlanmıştır. Deneyle, azot atmosferinde MBRAUN (M. Braun Inertgas-Systeme GmbH, Garching/Almanya) marka glove box kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Batarya performans ölçümleri, LANDT Instruments marka (New York/ABD) Batarya Test Cihazı 400 W kullanılarak yapılmıştır. Şekil 3.18’de batarya test cihazı fotoğrafı verilmiştir.



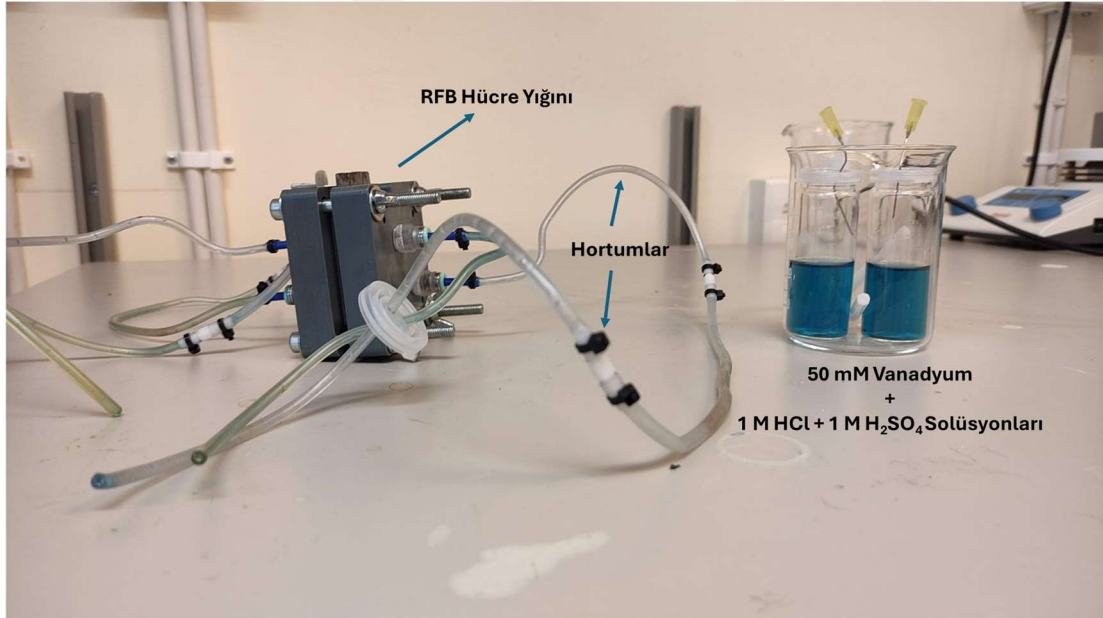
Şekil 3.18 : LANDT marka batarya test cihazı.

Tez kapsamında batarya testleri gerçekleştirilirken anolit çözeltisi olarak Vanadyum solüsyonu kullanılırken katolit çözeltisi olarak ise 1,2,3-TAFc solüsyonu kullanılmıştır. Anolit Vanadyum çözeltisi hazırlanırken öncelikle akış hücre yığını yukarıda anlatılan prosedürdeki gibi kurulmuş, ardından 50 mL 1 M HCl + 1 M H₂SO₄ Vanadyum çözeltisi alınarak iki ayrı şişe içerisine 25'er mL hacimde olacak şekilde konulmuştur (Şekil 3.19). Sonra hücre yığını ve şişeler Şekil 3.20'deki gibi glove box içerisine konulmaya hazır hale getirilmiştir. Glove box içerisine alınarak N₂ gazı ile diğer gazlar temizlenmiştir. Ardından sabit akım ile 0.9 V'tan başlayarak 1.6 V'a kadar sabit akım ile tamamen şarj ve deşarj edilmiştir. Deşarj durumunda iken toplam kapasite hesaplanıp tekrar şarj işlemine başlanmıştır. Toplam kapasitenin yarısına

kadar şarj edilmiş ve %50 şarj edilmiş durumda iken katolit Vanadyum solüsyonu glove box dışarısına alınmış ve anolit Vanadyum solüsyonu glove box içerisinde bırakılmıştır. Bu anolit Vanadyum solüsyonu daha sonra 1,2,3-TAFc solüsyonu ile birlikte glove box içerisinde batarya haline getirilmiştir.



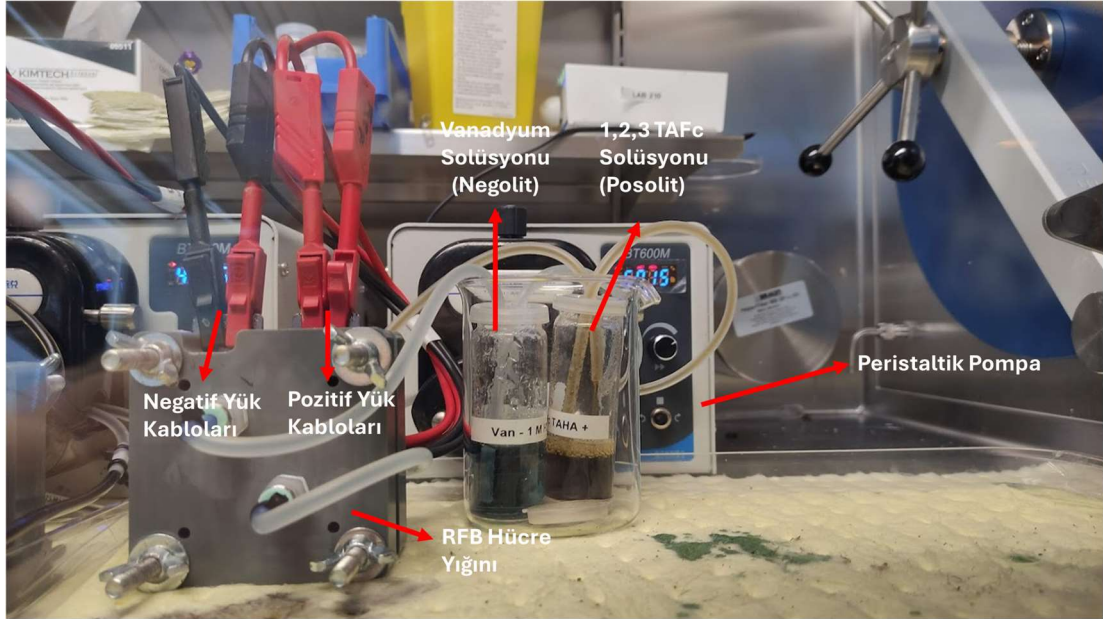
Şekil 3.19 : 50 mM Vanadyum çözeltileri hazırlandıktan hemen sonraki görüntüsü.



Şekil 3.20 : Vanadyum çözeltileri ile hücre yığınının glove box girmeden önceki görüntüsü.

Glove box RFB'lerinde kullanılan yüksek saflıkta suyla hazırlanmış 1,2,3-TAFc solüsyonu, döngüsel batarya testlerine başlamadan önce azot gazı geçirilerek diğer gazlardan arındırılmıştır. Şekil 3.21'de Vanadyum solüsyonunun anolit olarak ve

1,2,3-TAFc'nin katolit olarak kullanıldığı ve glove box içerisinde batarya testlerinin uygulandığı görsel verilmiştir. Destek solüsyonu olarak 1 M HCl + 1 M H₂SO₄ karışımı kullanılmıştır. Destek solüsyonun bu şekilde seçilme amacı Vanadyum çözeltisinin 1 M H₂SO₄ içermesi ve 1,2,3-TAFc bileşiğinin de HCl asidi ile daha yüksek CV pikleri vermesidir. Böylece her iki asidin bulunduğu bir asit karışımı hazırlanmıştır. Pozitif elektrolitin sınırlayıcı reaktan olmasını sağlamak için negatif elektrolit daha fazla molaritede kullanılmıştır. Posolit (katolit) olarak 1,2,3-TAFc bileşiği 3 mM derişimde kullanılırken negolit (anolit) olarak ise Vanadyum çözeltisi 50 mM derişimde kullanılmıştır. Şarj ve deşarj kesme değerleri, deneysel amaçlarımıza uygun olarak sırasıyla 0.9 V ve 0.6 V olarak ayarlanmıştır. Akış hücresi, aynı koşullar ve asidik elektrolit (1 M HCl + 1 M H₂SO₄) kullanılarak 1,2,3-TAFc bileşiği 10 mM konsantrasyonda tekrar test edilmiştir. Önceki hücrede olduğu gibi, aynı performansı ve direnç artışını doğrulamak için CC (constant current-sabit akım) protokolü kullanılarak 50 döngüden fazla döngü gerçekleştirilmiştir. Sistemin direnci, Biologic SP-240 potansiyostat ile EIS testi kullanılarak ölçülmüştür.



Şekil 3.21 : Glove box içerisinde gerçekleştirilen 1,2,3-TAFc ve Vanadyum solüsyonlu RFB batarya testleri.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Beş farklı organik sentez ve bir elektrot kaplama çalışması ile elektrokimyasal çalışmalar yapılmıştır. Bu organik bileşiklerden PABA ve PTBA polimerleri ile 1,2,3-TAFc bileşiği literatürde daha önce RFB çalışmalarında kullanılmamıştır. 1,2,3-TAFc bileşiği ilk defa bu tez kapsamında sentezlenmiştir. Polimerlerin sulu ortamda CV testleri yapılmış, 1,2,3-TAFc'nin ise hem CV hem batarya testleri tamamlanmış özgün bir batarya performansı elde edilmiştir. FcDS bileşiğinin ise sentezinden sonra stabilite problemini çözmek amacıyla birçok farklı solüsyonda CV testleri gerçekleştirilmiştir. FcDS bileşiği literatürde daha önce çalışılmış, ancak stabilite problemi belirtilmemiş ve üzerine çalışmalar yapılmamış bir organik malzeme olarak dikkat çekmiştir. Yine literatürde ilk defa TEMPO kullanılarak selüloz katkılı elektrot kaplama testleri yapılmış olup, bu kaplamaların CV ve EIS çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

4.1 Polianilin Boronik Asit (PABA) Çalışmaları

4.1.1 Amaç ve literatür

Bu bölümde tez kapsamında üretilen ilk organik malzeme olan PABA polimerinin redoks özellikleri incelenmiştir. PABA'nın sentezi bu tezin "Deneysel Çalışmalar" kısmında gösterilmiştir. İlk olarak PABA sentezlenmiş ve ardından FTIR testleri gerçekleştirilmiştir. Ardından PABA çeşitli solüsyonlar ile 3-elektrotlu hücre kullanılarak CV testlerine tabi tutulmuştur. Elektrokimyasal çalışmalar "Deneysel Çalışmalar" kısmında sunulmuştur. Kullanılan solüsyonlarda çözücü olarak saf su tercih edilmiştir. PABA'nın redoks özelliklerini ve suda çözünürlüğünü artırmak amacıyla literatür verilerinden yola çıkarak glikoz ve sofr şekerini ilave edilmiş ve PABA'nın bu koşullar altındaki elektrokimyasal davranışları incelenmiştir.

Redoks aktif malzemeler, birçok elektrokimyasal süreçte önemli rol oynamaktadır. Özellikle verimli elektron alış-verişi ve redoks reaksiyonlarını kolaylaştırması bunlardan bazılarıdır. Bu malzemeler enerji depolama sistemleri, kataliz, sensörler ve elektronik cihazlar gibi çeşitli uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Nguyen ve Montemor, 2017; Lee ve diğ., 2020). Ayrıca oksidasyona uğradıktan sonra

indirgenebilme yetenekleri, onları enerji depolama için değerli kılmakta ve yüksek performanslı bataryaların ve süper kapasitörlerin geliştirilmesine olanak tanımaktadır. Dahası redoks aktif malzemeler, kimyasal dönüşümler için katalizörlerin tasarımında ve çeşitli alanlarda analitlerin tespitine yönelik sensörlerin geliştirilmesinde önem taşımaktadır. Bu malzemelerin temel redoks özellikleri, çok yönlülüklerine katkıda bulunmakta ve onları elektron transfer mekanizmalarına dayanarak geliştirilen teknolojilerde vazgeçilmez kılmaktadır (Burgess ve diğ, 2016; Hernández ve diğ, 2017).

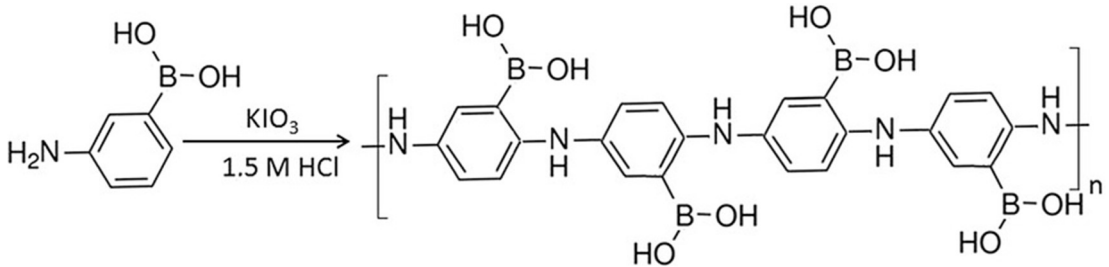
İletken polimerlerin elektron transfer yeteneği, güncel araştırma konularından biri olmaya devam etmektedir (Winsberg ve diğ, 2017; Lai ve diğ, 2020). Bu malzemeler birbirini izleyen tek ve çift bağlar içeren konjuge bir yapıya sahiptir. Bu tür iletken polimerlerin polianilin (PANI), polipirol (PPY) ve poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) gibi birçok örneği vardır. Yüksek iletkenlikleri sayesinde yüzeyde bulunan yükü kontrol edebilen bu grup iletken polimerlerdir. Antibakteriyel ve antioksidan kullanımlarının yanı sıra RFB çalışmaları, cilt doku mühendisliği, yara tedavisi, yüksek performanslı süper kapasitörler gibi birçok uygulamada kullanılmaktadırlar (Jayeoye ve diğ, 2021).

PABA ise elektriksel iletkenlik ve redoks duyarlılığının belirgin bir karışımını sergileyen iletken bir polimerdir (Recksiedler ve diğ, 2005; Moraes, ve diğ, 2011; Huang ve diğ, 2019). Bu özelliği onu yeni teknolojiler ve çok amaçlı cihazlar için oldukça çekici bir seçenek haline getirmektedir. PABA elektrokimyasal cihazlar, ilaç dağıtım sistemleri ve sensörler gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. PABA'nın en ilginç özelliklerinden biri, redoks davranışdır. PABA'nın redoks aktif türlerle (özellikle sulu ortamlarda bulunanlarla) etkileşimleri hakkında fikir edinmek, onun çeşitli biyolojik ve teknolojik uygulamalardaki potansiyelinin anlaşılması için çok önemlidir (Jayeoye ve diğ, 2021; Deore ve Freund, 2003; Deore ve diğ, 2004; Kalkan ve diğ, 2022; Yu ve diğ, 2005; Zhou ve diğ, 2014; Li ve diğ, 2011; Li ve diğ, 2016).

PABA'nın potansiyel uygulamaları glikoz biyosensörlerinden kontrollü salım için ilaç dağıtım sistemlerine kadar uzanmaktadır ve bu uygulamalar bağlamında redoks davranışının anlaşılması önemlidir (Deore ve Freund, 2009). PABA ayrıca redoks işlemlerinin elektrik enerjisinin depolanması ve iletilmesinde etkili olduğu süper kapasitörler ve bataryalar gibi enerji depolama cihazlarında elektroaktif bileşenler olarak da görev yapabilir (Shoji ve Freund, 2002). Dolayısıyla PABA'nın redoks

davranışının derinlemesine anlaşılmasının, sensörler ve ilaç dağıtım sistemlerinin ötesinde, sürdürülebilir enerji depolama ve dönüşüm alanına uzanan etkileri olabilir.

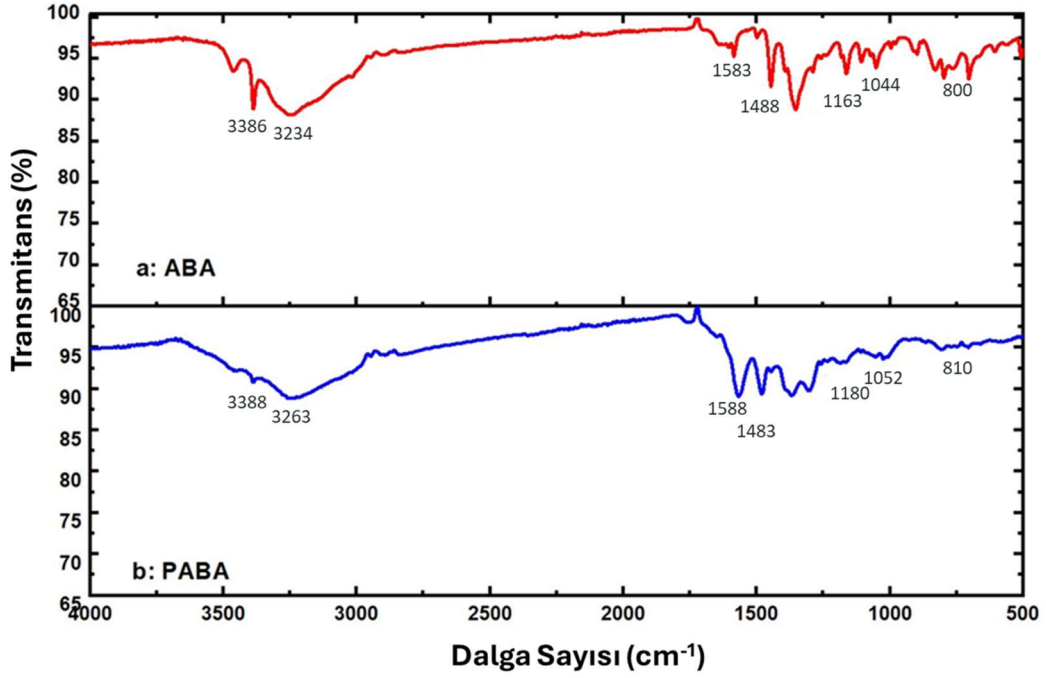
Önceki çalışmalarda PABA polimerinin çeşitli ortamlarda elektrokimyasal testleri yapılmıştır (Deore ve diğ, 2004; Gu ve diğ, 2013; Jayeoye ve diğ, 2021; Kalkan ve diğ, 2022; Li ve diğ, 2014; Zhou ve diğ, 2014). Ancak çalışmalar genel olarak sensörlerle ilgili olduğundan grafit elektrot PABA ile kaplanmış ve daha sonra performansları asidik ortamlarda farklı tuz yapılarıyla test edilmiştir (Li ve diğ, 2014). Literatürde sulu çözeltilerde PABA ile yapılan herhangi bir CV testi bulunmamaktadır. Dolayısıyla bu çalışmada PABA polimerinin sulu ortamda çözeltisinin hazırlanarak CV testlerine tabi tutulması ve davranışına göre gelecek çalışmalara yön verilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca çözünürlüğü arttırmak amacıyla PABA'nın CV davranışı daha önce literatürde kullanılan glikoz ve sofr şeker gibi katkı maddeleri ile test edilmiştir (Shoji ve Freund, 2002; Li ve diğ, 2014; Ma ve diğ, 2005; Li ve diğ, 2011). PABA'nın bazik ortamda çözünürlüğünün yüksek, yarı dalga pik potansiyelinin çok düşük olduğu, asidik ortamda ise hem çözünürlüğünün hem de pik potansiyelinin düşük olduğu gözlemlenmiştir. Bu nedenle çözelti nötr pH ortamında hazırlanmıştır. PABA'nın sentez şeması Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1 : PABA sentez şeması (Gumus ve diğ, 2016).

4.1.2 Ftir sonuçları

Anilin boronik asit (ABA) ve polimeri PABA monomerlerine ilişkin FTIR sonuçları, Şekil 4.2'de sunulmaktadır. PABA'nın FTIR spektrumunda, 3263 cm^{-1} 'teki geniş absorpsiyon O-H gerilmesini gösterir. Ayrıca 3460 cm^{-1} ve 3380 cm^{-1} 'teki soğurmalar, ABA'nın -NH gerilme titreşimlerine karşılık gelir. Polimerizasyon sırasında daha yüksek dalga sayısı değerlerinden absorpsiyon tepe noktalarında gözlemlenen kaymalar, mevcut literatürle uyumlu olarak PABA'nın oluşumunu doğrulamakta ve sentezin başarılı olduğunu göstermektedir (Shoji ve Freund, 2002; W. Zhou ve diğ, 2008; Gumus ve diğ, 2016).



Şekil 4.2 : (a) ABA ve (b) PABA monomer ve polimerlerine ait FTIR sonuçları

4.1.3 Katkısız cv sonuçları

PABA'nın redoks özelliklerini glikoz ve sofra şekeri ilavesiyle sulu bir çözeltide incelemek için yürütülen elektrokimyasal çalışmalar, bu redoks aktif türler mevcut olduğunda PABA'nın redoks özelliklerinin nasıl etkilendiğine dair önemli bilgiler sunmaktadır.

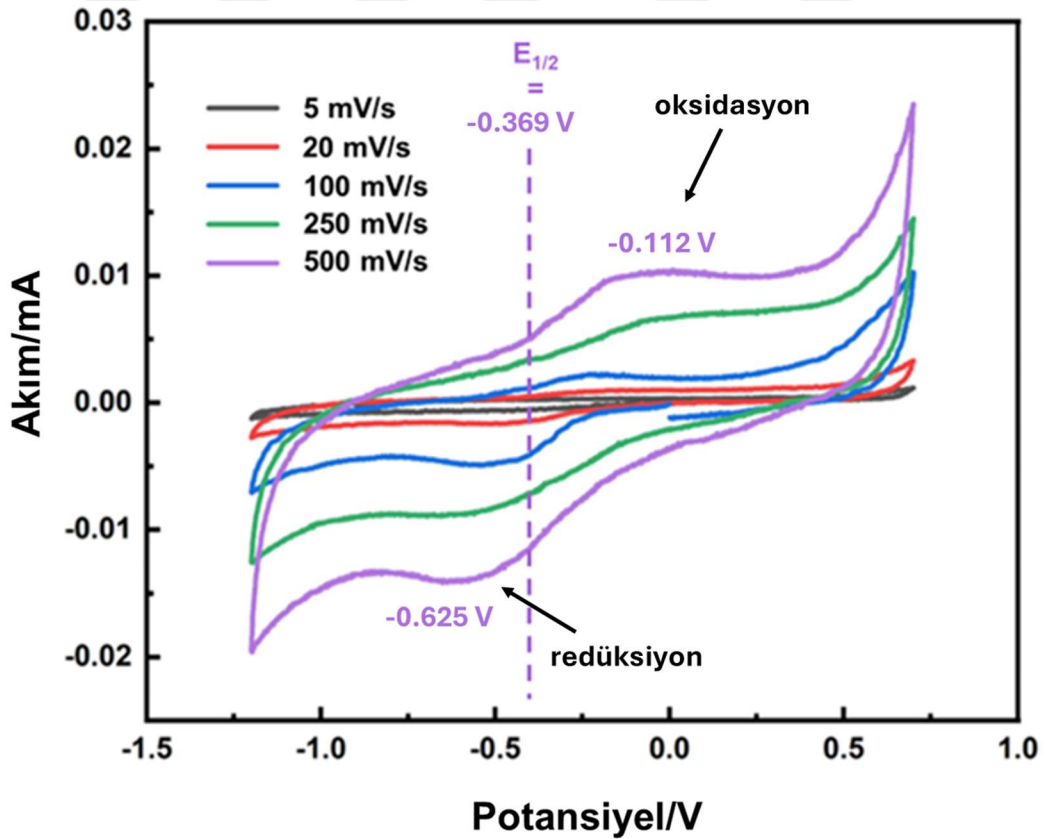
PABA'nın redoks aktivitesi CV testleriyle gösterilmiştir. Şekil 4.3'de glikoz ve şeker çözeltilerinin eklenmemiş, 1 M K_2CO_3 destek solüsyonu ile PABA oksidasyon ve redüksiyonu temsil eden iki redoks piki görülmüştür. 500 mV/s tarama hızı için oksidasyon pik voltajı -0.112 V (Ag/AgCl elektrotuna karşı), indirgenme pik voltajı -0.625 V ve yarım dalga potansiyeli -0.369 V'dir.

PABA (0)'ın PABA (I)'e oksidasyonu ve PABA (I)'in PABA (0)'a redüksiyonu, CV testlerinde sırasıyla elde edilen anodik ve katodik tepe noktalarıyla temsil edilmektedir. Şekil 4.4'te, Şekil 4.3'teki her tarama hızının (5 mV/s, 20 mV/s, 100 mV/s, 250 mV/s ve 500 mV/s) oksidasyon ve redüksiyon pik akım değerleri kullanılmıştır. Bu grafik CV pik akımı ile tarama hızı doğrusal uyum grafiğinin karekökünü gösterir.

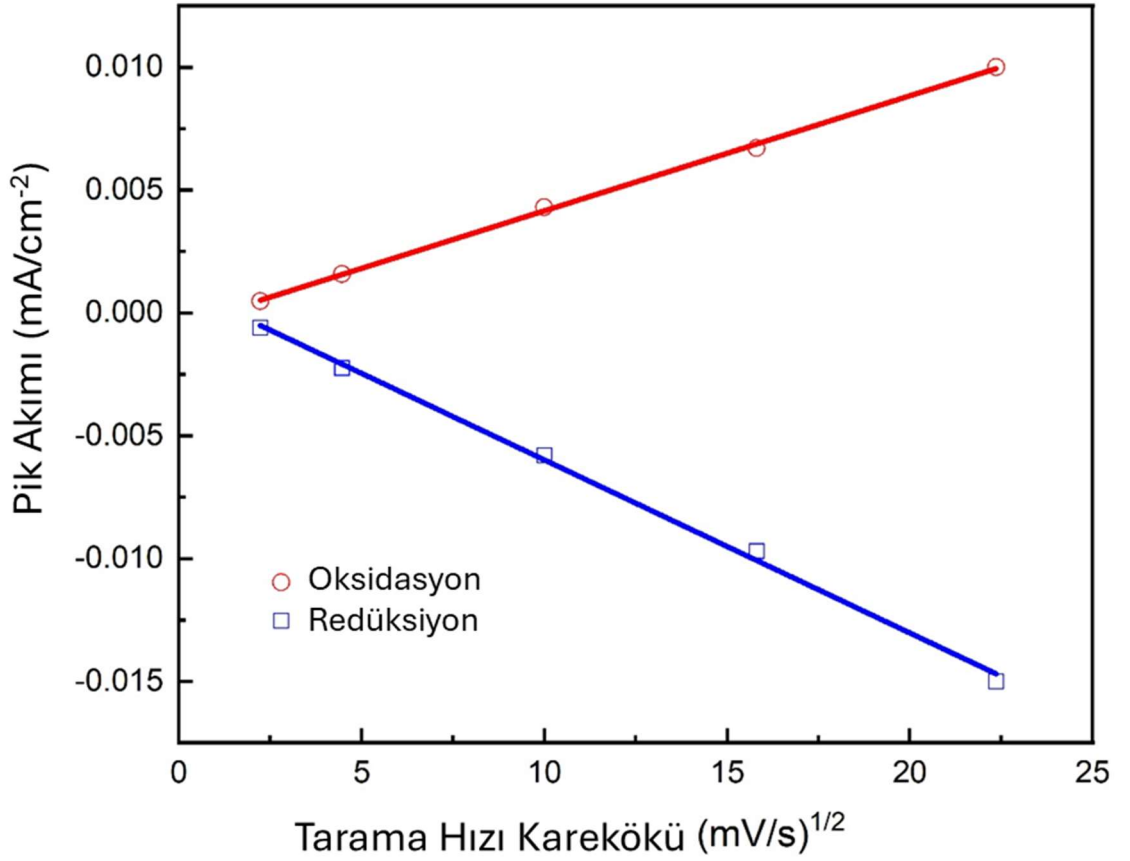
Şekil 4.4'teki veriler ile pik akımı (i_p) denklem 4.1'deki Randles-Şevčik denklemi:

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A C (Dv)^{0.5} \quad (4.1)$$

kullanılarak çeşitli parametreler ile hesaplanır. Bunlar reaksiyonda taşınan elektronların mol sayısı (n), elektrotun yüzey alanı (A), mol/cm³ cinsinden elektrolitin konsantrasyonu (C) gibi, difüzyon katsayısı (D) ve uygulanan voltajın tarama hızı (v). Elektron transfer sayısı için n değeri 1, yüzey alanı için A değeri 0.07 cm², konsantrasyon 10⁻⁶ M ve redüksiyon pik akımı ve tarama hızının karekökü doğrusunun eğimi ise 0.00217 şeklindedir. Bu eğim değeri $\frac{i_p}{v^{0.5}}$ 'e eşittir. Hesaplamalar sonucunda 1 mM PABA'nın 1 M K₂CO₃'teki difüzyon katsayısı 2.6x10⁻⁹ cm²/s olarak bulunmuştur. Gözlenen değer, sulu ortamlarda iyi çözünürlük sergileyen diğer polimerlerle karşılaştırıldığında nispeten düşük görünmektedir. Örneğin, Poli(N-vinilbenzil ftalimid-ko-TEGSt) 2.33x10⁻⁷ cm²/s değerini gösterir (Winsberg, 2018). Bununla birlikte, polimerlerin düşük difüzyon eğilimi, PABA'yı bu tür deneyler için uygun bir aday haline getirir.



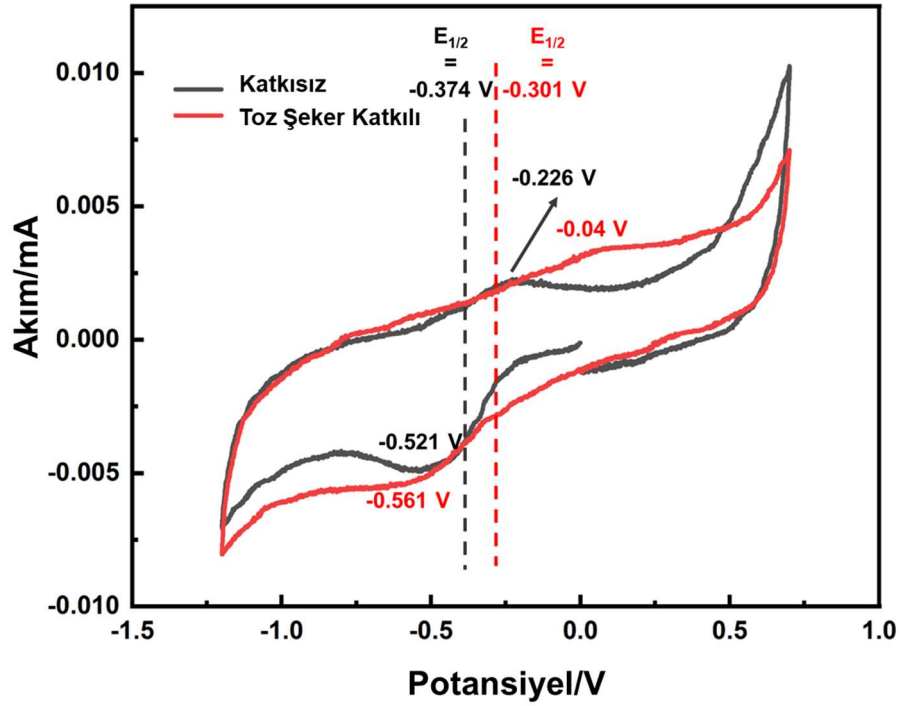
Şekil 4.3 : 1 mM PABA'nın 1 M K₂CO₃ ile döngüsel voltametri.



Şekil 4.4 : Şekil 4.3'deki (a) oksidasyon (b) redüksiyon pik akımları için tarama hızı kareköküne karşı CV pik akımının doğrusal uyum grafiği.

4.1.4 Sofra şekeri katkılı cv sonuçları

Sofra şekerinin PABA'ya etkisi ise Şekil 4.5'te gösterilmektedir. PABA'nın redoks davranışı, 1 M K₂CO₃ içerisinde sulu ortama sofru şekeri eklenmesiyle olumsuz etkilenmiştir. Redoks pikleri daha düşük hale gelmiş ve ekleme sonrasında yarım dalga potansiyeli azalmıştır. Ancak pik noktaları arasındaki alan artmıştır, dolayısıyla CV eğrisindeki tepe noktaları arasındaki alan genel kapasiteyle ilişkilendirilebilir. Sofra şekerinin, 1 M K₂CO₃ sulu ortamında PABA'nın redoks davranışı üzerindeki etkisi, redoks pik noktalarındaki bir azalma ve ekleme sonrasında yarım dalga potansiyelindeki bir azalma ile kanıtlandığı gibi, negatif olarak tespit edilmiştir. Bu değişikliklere rağmen döngüsel voltametri (CV) eğrisindeki tepe noktaları arasındaki alan artmış ve bu da genel kapasiteyle potansiyel arasında bir ilişki olduğunu ortaya koymuştur.



Şekil 4.5 : 1 mM sofru şekeri ilavesiyle 1 mM PABA'nın 1 M K_2CO_3 çözeltisinde döngüsel voltametri. Tarama hızı 100 mV/s'dir.

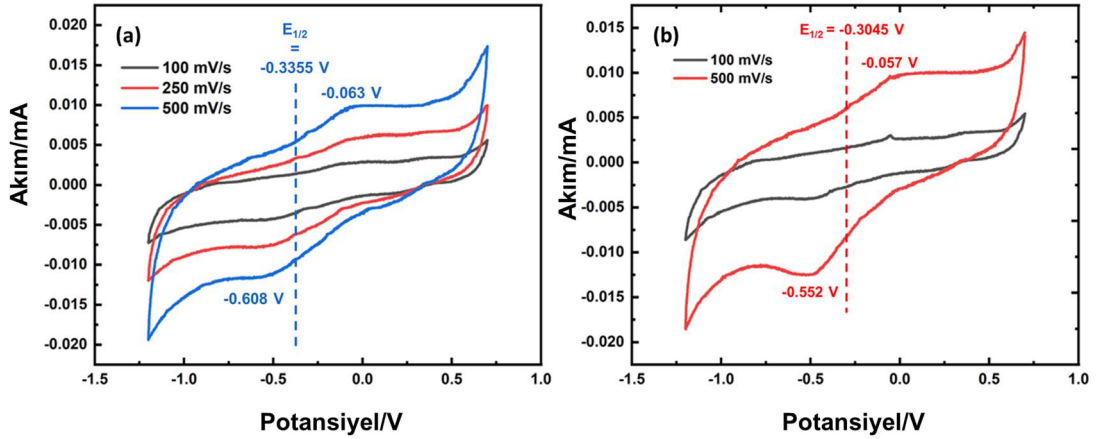
4.1.5 Glikoz katkılı cv sonuçları ve destek solüsyonu karşılaştırması

Bazı durumlarda glikoz eklenmesi, pik akımlarında bir artışa ve tepe potansiyellerinde hafif bir kaymaya yol açmıştır (Şekil 4.6(a)). Redoks aktivitesindeki bu artış, glikoz ve PABA arasındaki etkileşime atfedilmektedir. Bu durum elektron transfer süreçlerini kolaylaştırabilir ve lökomeraldin ile emeraldin oksidasyon durumları arasındaki dönüşümü destekleyebilir (Komkova ve diğ., 2022). Artışın derecesi glikoz konsantrasyonuna göre değişmiş; daha yüksek konsantrasyonlar genellikle daha belirgin etkilere neden olmuştur (Patil ve diğ., 2000; Deore ve diğ., 2004).

Sofra şekeri ilavesi ise pik akımlarını azaltarak ve tepe potansiyellerini değiştirerek zıt bir etki göstermiştir. Bu şekerlerin dahil edilmesi, elektron transferinin kinetiğini etkilemiş ve PABA'nın redoks aktivitesinin baskılanmasıyla sonuçlanmıştır. Bu baskılamanın derecesinin doğrudan şeker konsantrasyonuyla ilişkili olduğu bulunmuştur (Aytaç ve diğ., 2011; Brooks ve Sumerlin, 2016)

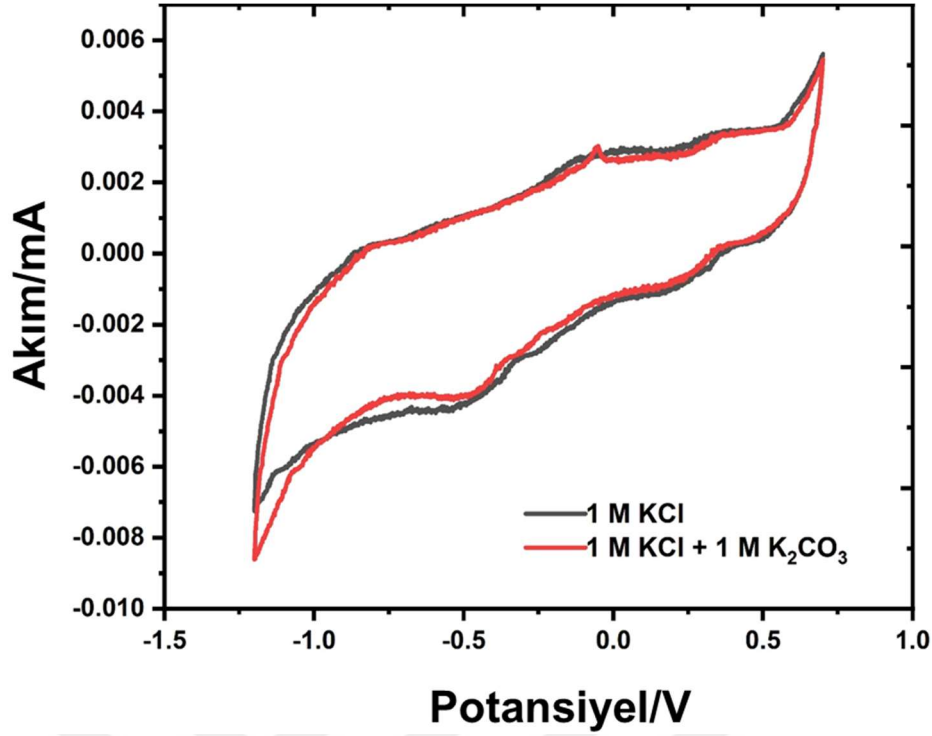
K_2CO_3 'ün PABA üzerindeki etkisini KCl'ye kıyasla belirlemek için de bir çalışma yapılmış ve sonuçlar Şekil 4.6(b)'de sunulmuştur. Yarım dalga potansiyelindeki önemli farkın da gösterdiği gibi, hem pik voltajında hem de pik akımında gözle görülür bir düşüş vardır. Bu değişiklik, destek solüsyon seçiminin PABA'nın redoks davranışı

üzerindeki belirgin etkisini göstermektedir. Pik potansiyelindeki değişim ve pik akımındaki azalma, değişen elektrokimyasal kinetiğe ve yük transfer süreçlerine işaret ederek, PABA'nın destek solüsyona duyarlılığını ortaya koymaktadır. Alternatif elektrolitlerle daha ileri analizler ve karşılaştırmalar, PABA'nın farklı ortamlardaki redoks davranışını etkileyen faktörlerin kapsamlı bir şekilde anlaşılmasına katkıda bulunacak ve PABA bazlı malzemelerin belirli elektrokimyasal uygulamalar için tasarlanmasına ve özelleştirilmesine yardımcı olacaktır.



Şekil 4.6 : (a) 1 M KCl, (b) 1 M KCl ve 1 M K₂CO₃ ile 1 mM glikoz ilavesiyle 1 mM PABA'nın döngüsel voltametri.

Şekil 4.6(b)'deki çözelti, çözücü olarak 1 M KCl ve 1 M K₂CO₃'ün saf su içerisinde karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Bu çözeltiler arasındaki farkı gözlemlemek için Şekil 4.7'da, 100 mV/s tarama hızı CV karşılaştırması gösterilmektedir. PABA polimeri bazik çözeltilerde kolayca çözünmekte ancak redüksiyon ve oksidasyon pikleri görünmez hale gelmektedir. Görünür pikler çoğunlukla asidik koşullarda gözlemlenebilir, ancak asidik koşullarda polimerin suda çözünürlüğü bulunmamaktadır. Bu nedenle nötr koşullar çoğunlukla sulu PABA çözeltileri için daha ideal olacaktır. Bu çalışmada, nötr 1 M KCl çözeltisinin pH değerini arttırmak, nötr ve bazik koşullar arasında gözlem yapmak amacıyla 1 M K₂CO₃ çözeltisi damlalar halinde (2 damla 0.1 mL'ye eşittir) eklenmiştir.

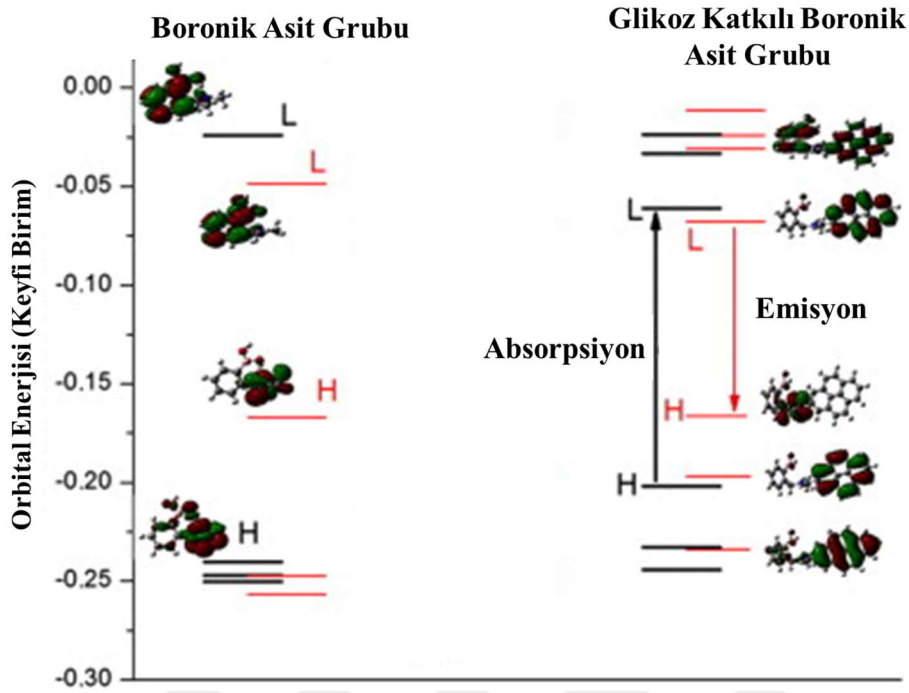


Şekil 4.7 : 1 M KCl ile 1 M KCl ve 1 M K₂CO₃ karışımının 1 mM glikoz ilavesiyle 1 mM PABA eklenmesiyle elde edilen döngüsel voltametri.

Sonuç olarak, bu çalışmada PABA polimerinin sulu ortamlarda redoks özelliklerinin glikoz ve sofr şeker ilaveleriyle değişimine odaklanılmıştır. Döngüsel voltametri deneyleri, PABA'nın elektrokimyasal davranışına ilişkin değerli bilgiler sağlayarak bataryalar, sensörler, ilaç dağıtım sistemleri ve diğer elektrokimyasal cihazlardaki potansiyel uygulamalarına ışık tutmuştur.

Araştırmada PABA'nın redoks davranışının şeker türlerinin eklenmesinden etkilendiğini ortaya çıkmıştır. Literatürde yapılan çalışmalarda glikoz ve türevlerinin eklenmesi ile boronik asit türevi polimerlerin en yüksek dolu orbital ve en düşük boş orbital arasındaki boşluğun azaldığı ve elektron alış-verişinin kolaylaştığı gözlenmiştir (Petsalakis ve Theodorakopoulos, 2013). Şekil 4.8'de absorpsiyon ve emisyon aralıklarının azalması gösterilmiştir. "H" en yüksek dolu orbitali temsil ederken "L" ise en düşük boş orbitali temsil etmektedir. Ayrıca glikoz eklenen anilin boronik asit türevi polimerlerde elektron afinitesi değerinin yükseldiği, ve bu durumun elektron kabul etme eğilimini artırdığı görülmüştür (Lakhera ve diğ, 2022). Glikozun varlığı, artan pik akımları ve pik potansiyellerinde hafif bir kayma ile kendini gösteren redoks aktivitesinde bir artışa yol açmıştır. Bu durum, elektron transfer işlemlerinin kolaylaştırılmasına ve PABA'nın lökomerale ve emeraldin oksidasyon durumları arasındaki dönüşümün desteklenmesine atfedilmiştir. Artış derecesi glikoz

konsantrasyonuna göre değiştiği için PABA'nın redoks davranışı üzerindeki konsantrasyona bağlı etkilerin anlaşılmasının önemini vurgulamıştır.



şekil 4.8 : Boronic asit grubuna glikoz eklenmesi ile absorpsiyon ve emisyon farklarının azaldığının DFT ile gösterimi (Petsalakis ve Theodorakopoulos, 2013)

Buna karşılık sofra şekerinin eklenmesi, PABA'nın redoks aktivitesi üzerinde engelleyici bir etkiye sahiptir. Gözlemlenen bastırma, elektron transferinin kinetiğini etkileyen, azalan pik akımları ve değişen pik potansiyelleri ile tespit edilmiştir.

Ayrıca destek solüsyonu seçiminin PABA'nın redoks davranışını önemli ölçüde etkilediği bulunmuştur. KCl ile karşılaştırıldığında K_2CO_3 kullanıldığında hem pik voltajında hem de pik akımında dikkate değer bir düşüş gözlenmiş; bu, PABA'nın destek solüsyona duyarlılığını göstermiştir.

Bu bulgular, PABA'nın redoks davranışını biyosensörler, ilaç dağıtım sistemleri ve enerji depolama cihazları dahil olmak üzere belirli uygulamalara göre uyarlamak için bir temel sağlar. Farklı elektrolitlerin ve konsantrasyonların etkilerine ilişkin daha fazla araştırma, PABA bazlı malzemelerin çeşitli elektrokimyasal uygulamalardaki çok yönlülüğünü artıracaktır.

4.2 PTBA Çalışmaları

4.2.1 Amaç ve literatür

Bu bölümde tez kapsamında üretilen ikinci organik olan PTBA polimerinin redoks özellikleri incelenmiştir. PTBA'nın sentezi bu tezin "Deneysel Çalışmalar" kısmında gösterilmiştir. İlk olarak PTBA sentezlenmiş ve ardından FTIR testleri gerçekleştirilmiştir. Ardından PTBA çeşitli solüsyonlar ile 3-elektrotlu hücre kullanılarak CV ve EIS testlerine tabi tutulmuştur. Elektrokimyasal çalışmalar "Deneysel Çalışmalar" kısmında anlatılmıştır. Kullanılan solüsyonlarda çözücü olarak saf su kullanılmıştır. PTBA'nın redoks özelliklerini incelemek için asidik, bazik ve nötr ortamlar hazırlanmıştır. Ayrıca PTBA'nın bu solüsyonlardaki çözünürlüğünü öğrenmek için çözünürlük testleri yapılmıştır.

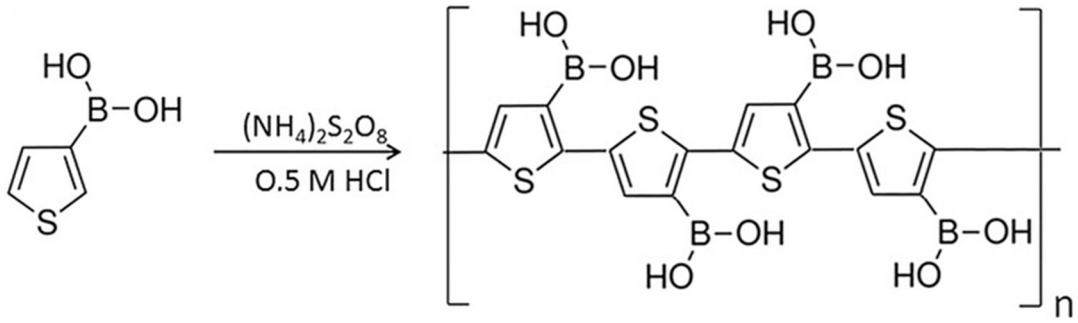
Politiyofen, literatürde batarya malzemesi olarak (Vijeth ve diğ, 2018; Laforgue ve diğ, 1999; Singh ve diğ, 2021) incelenen, iyi bilinen bir iletken polimerdir (Tourillon ve Garnier, 1983). Oh ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada politiyofen mikropartikülleri hem anodik hem de katodik redoks çiftleri olarak kullanılmış (Oh ve diğ, 2014) ve politiyofen elektrokimyasal redoks aktivitesi sergilemiştir. Döngüsel voltametri (CV) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) kullanarak politiyofenin elektrokimyasal aktivitesi analiz edilmiş ve hem elektrokimyasal hem de kimyasal olarak sentezlenen politiyofenin n-doplama ve p-doplama için güçlü redoks aktivitesi gösterdiği bulunmuştur. Batarya, 0.5 mA cm^{-1} 'de % 60.9'luk yüksek enerji verimliliğiyle istikrarlı şarj/deşarj performansı sergilemiştir.

Boronik asitler (BA), yüksek stabilite özelliklerinin yanı sıra elektrokimyasal çalışmalara uyarlanabilirler, bu nedenle geniş bir uygulama yelpazesinde kullanılmaktadırlar. Örneğin BA'lar, kontrollü salım ve ilaç dağıtımı için florür iyonlarının tayini amacıyla kullanılmaktadır. Elektrik alanı algılayan akıllı malzemeler olarak uygulamaları da incelenmiştir (Ozkan ve diğ, 2016). Ek olarak BA'lar asit reaksiyonları için katalizör görevi görür. PTBA ise, farklı biyoalgılama ve elektrokimyasal çalışmalarda da incelenen, boronik asitle fonksiyonelleştirilmiş bir politiyofen tabakasıdır (Dervisevic ve diğ, 2017; Kang ve diğ, 2021; Liu ve diğ, 2019; Pathiranage ve diğ, 2017; Sethuraman ve diğ, 2021; Xue ve diğ, 2008). Dervişeviç ve arkadaşları katalizör olarak kullanılan PTBA'nın CV ve EIS testlerini incelemiş ve

elektrik iletkenliğinin $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ tepe akımı üzerindeki olumlu etkisini bulmuşlardır (Dervisevic ve diğ, 2017).

Kang ve arkadaşları ise fonksiyonelleştirilmiş boronik asit politiyofen filmin elektriksel iletkenliğini arttırmak için çalışmalar yapmıştır (Kang ve diğ, 2021). Elektrokimyasal aktivite incelenmiş ve PTBA filminin CV'leri monomer içermeyen bir elektrolit içerisinde gerçekleştirilmiştir. CV'ler, çeşitli potansiyel tarama hızlarında bir çift geniş anodik ve katodik tepe sergilemiş ve pik akım yoğunlukları, potansiyel tarama hızlarıyla orantılı olarak bulunmuştur.

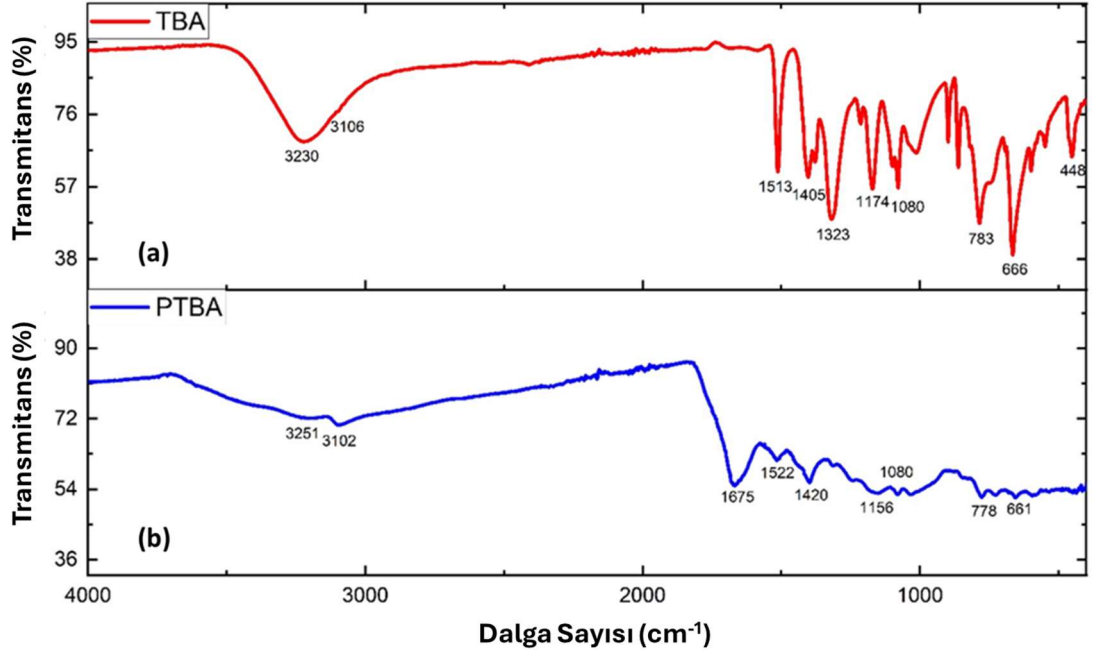
Bu çalışmanın yapılma motivasyonu literatürde elektroaktif bir malzeme olarak PTBA'nın sulu ortamda elektrokimyasal davranışı hakkında herhangi bir çalışma bulunmamasıdır. Ayrıca PTBA'nın farklı pH seviyelerinde suda çözünürlüğü de araştırılmamıştır. PTBA'nın sentez şeması Şekil 4.9'de verilmiştir.



Şekil 4.9 : PTBA'nın sentez şeması (Gumus ve diğ, 2016).

4.2.2 Ftir sonuçları

TBA'nın FTIR spektrumunda (Şekil 4.10 (a)) 3230 cm^{-1} ve 3106 cm^{-1} 'deki pik sırasıyla boronik asit grubuna ve tiyofen halkasının aromatik C-H gerilmesine aittir. Aromatik C=C ve C-C bağlarının zirveleri sırasıyla 1513 , 1405 ve 1323 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır. Şekil 4.10(b)'deki PTBA'nın FTIR spektrumunda, 3251 cm^{-1} 'de boronik asitteki -OH gerilme bandını ve 3102 cm^{-1} 'de aromatik tiyofen halkasının C-H gerilme bandını göstermektedir. Aromatik C=C, C-C ve B-O bağlarının piklerinin 1675 , 1522 ve 1420 cm^{-1} 'e kaydığı görülmektedir. PTBA spektrumundaki piklerin kayması ve genişlemesi, polimerizasyon sonucu oluşan konjugasyon uzantılarından kaynaklanmaktadır. Bu sonuçlar PTBA'nın başarılı sentezini kanıtlamaktadır. Literatürde de benzer sonuçlar rapor edilmiştir.



Şekil 4.10 : (a) TBA ve (b) PTBA'nın FTIR spektrumları

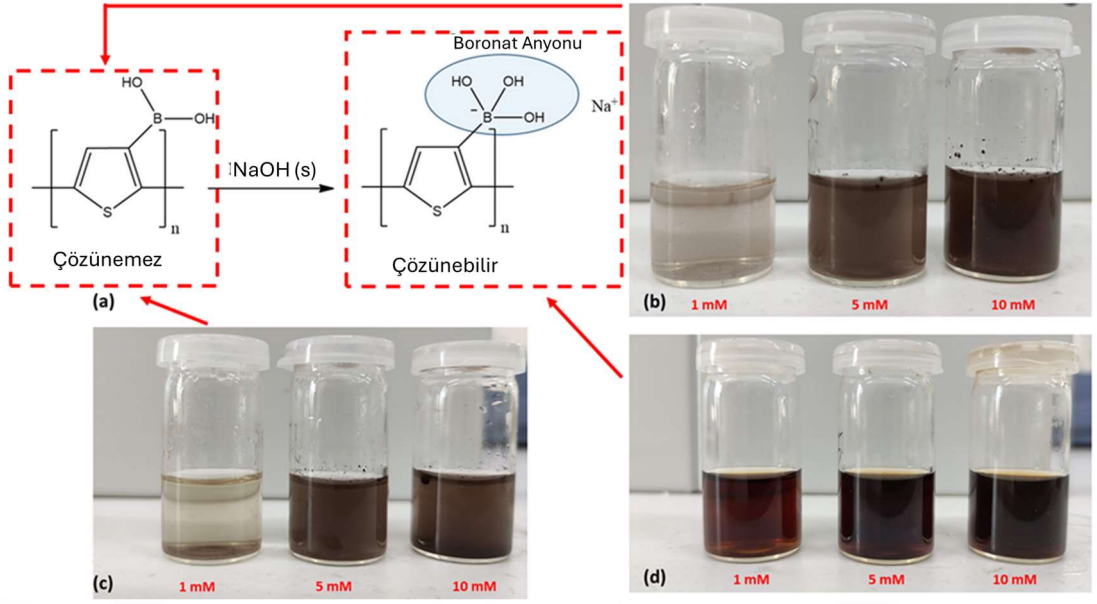
4.2.3 Çözünürlük hesaplamaları

PTBA'nın çeşitli çözücüler içindeki çözünürlüğü belirlenmiş ve sonuçlar Çizelge 4.1'de verilmiştir. Bu çözücüler 1 M HCl, 1 M NaCl ve 1 M NaOH çözeltileridir. Çözücü olarak sıralanırsa 1 M HCl'de (pH 0.4) çözünürlük yaklaşık 0.3 mM iken, 1 M NaCl'de (pH 7) yaklaşık 0.67 mM ve 1 M NaOH'da (pH 13) 1 M şeklindedir. 0.4 pH'tan pH 7'e kadar çözünürlük iki katına çıkarken pH 13'te alkalın çözücü çözünürlüğü %100'e kadar çıkarmaktadır. Bu, PTBA polimerinin çözünürlüğünün pH değeriyle arttığını göstermektedir.

Çizelge 4.1 : PTBA'nın asidik, nötr ve alkali çözeltilerdeki çözünürlükleri.

Bileşim	Çözünürlük
PTBA (1 M HCl çözeltisinde)	0.2857 mM
PTBA (1 M NaCl çözeltisinde)	0.6666 mM
PTBA (1 M NaOH çözeltisinde)	1 M

Şekil 4.11'de asidik, alkali ve nötr çözeltilerde farklı konsantrasyonlarda PTBA (1 mM, 5 mM ve 10 mM) hazırlanmış ve fotoğrafları çekilmiştir. Görüldüğü gibi asidik ve nötr çözeltilerde çözünürlük çok düşükken, bazik çözeltide polimer tamamen çözünmektedir (Gumus ve diğ., 2016).



Şekil 4.11 : (a) PTBA'nın çözünme mekanizması (b) 1-5-10 mM PTBA + 1 M HCl, (c) 1-5-10 mM PTBA + 1 M NaCl, (d) 1-5-10 mM PTBA + 1 M NaOH çözeltileri.

PTBA'nın bazik ortamda çözünürlüğü, bir iyon oluşturmak üzere B ve O atomları arasında bağ oluşumuna bağlıdır. PTBA'daki B atomunun üç sp^2 hibrit yörüngesi ve bir hibritleşmemiş p yörüngesi vardır, bu da onu bir Lewis asidi yapar. Öte yandan, hidroksil grubundaki O atomunun üç ortaklanmamış elektron çifti vardır ve bu da onu bir Lewis bazı yapar. Dolayısıyla, O atomunun B atomuna elektron çifti vermesiyle aralarında güçlü bir Lewis asit-baz etkileşimi meydana gelir ve bu, Şekil 4.11'de gösterildiği gibi boronat anyonunun oluşmasına neden olur. Sonuç olarak negatif yüklü polimer bazik ortamda çözünür hale gelir. Dolayısıyla, PTBA'nın asidik ve nötr ortamlarda düşük çözünürlüğü, hidroksil gruplarının daha düşük konsantrasyonuyla açıklanabilir. Ayrıca PTBA'nın asidik ve nötr ortamdaki çözünürlüğü karşılaştırıldığında, nötr ortamdaki çözünürlüğün daha yüksek olması, hidroksil konsantrasyonunun yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.

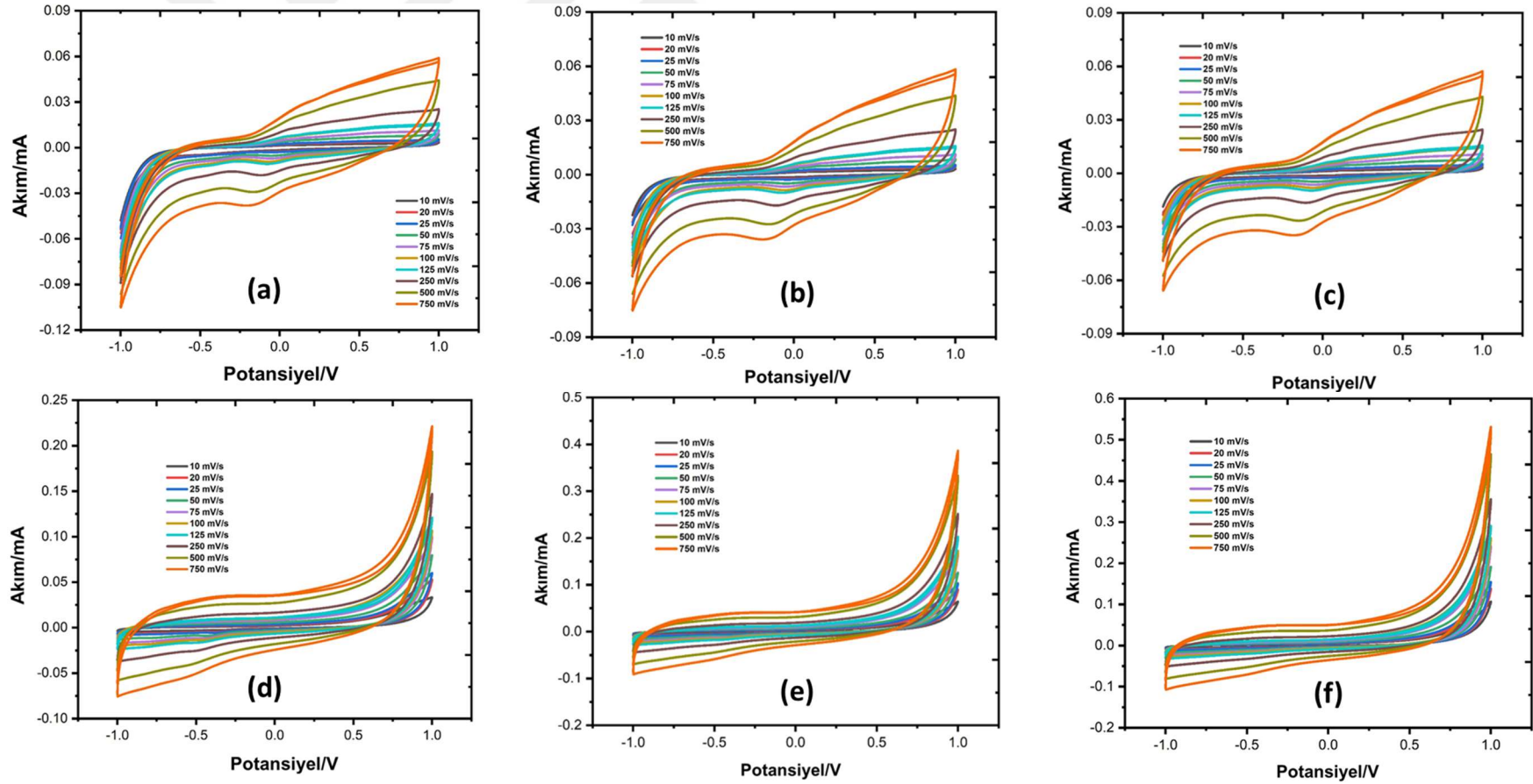
4.2.4 CV sonuçları

Bir organik malzemenin CV sonuçları onun redoks aktivitesine ilişkin önemli bilgiler verebilir. CV, çözeltildeki redoks aktif moleküllerin elektrokimyasal davranışını incelemek için etkili bir elektrokimyasal tekniktir. Organik maddelere yönelik RFB uygulamaları bağlamında organik moleküllerin redoks özelliklerine ilişkin bilgiler sağlayabilir. RFB'lerde aktif malzeme olarak potansiyel kullanımlarını anlamak kritik öneme sahiptir. Ayrıca CV yöntemi ile çözeltildeki organik redoks aktif moleküllerin

redoks potansiyelini, elektron transfer kinetiğini ve stabilitesini hesaplamak için kullanılabilir. Redoks potansiyeli, elektronları organik molekül ile elektrot arasında hareket ettirmek için gereken enerjiyi tanımlar ve bir RFB'deki organik malzemenin performansını tahmin etmek için kullanılabilir. Elektron transfer kinetiği, redoks aktif türlerin elektrotla elektron alışverişi yapma hızı hakkında bilgi sağlar; bu, RFB'nin verimliliğini hesaplamak için kritik öneme sahiptir. Ek olarak, çözeltideki organik molekülün stabilitesi, zaman içinde CV eğrilerinde meydana gelen, kimyasal bozunmayı veya yan reaksiyonları gösterebilecek herhangi bir değişiklik incelenerek değerlendirilebilir. Tersinirliği analiz etmek için 4.1 numaralı denklemde verilen Randles-Ševčík denklemi kullanılarak pik akımı (i_p) hesaplanmıştır.

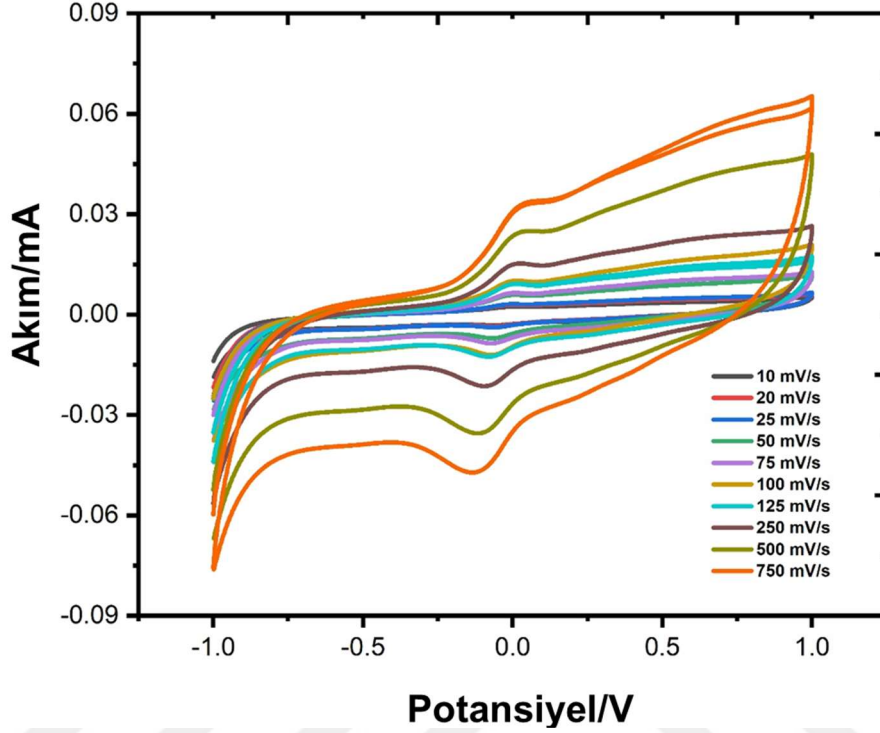
Yukarıda da belirtildiği gibi 1 mM, 5 mM ve 10 mM PTBA ile yapılan CV testleri için HCl, NaCl ve NaOH'nin asidik, nötr ve bazik çözeltilerini kullanılmıştır. HCl ve NaOH çözeltileri için CV testleri umut verici redoks pikleri vermemiştir. 10 mV/s ile 750 mV/s tarama hızları arasında taramalar yapılmıştır.

1 mM PTBA ve 1 M HCl içeren grafik Şekil 4.12(a)'da verilmiştir. Bu grafiğe göre çok küçük bir redoks piki görülürken oksidasyon piki görülmemektedir. En düşük molaritede dahi çözünürlük düşük olduğu için bu sonuç elde edilmiştir. 5 mM PTBA ve 1 M HCl çözeltisi için yapılan CV testi sonucu Şekil 4.12(b)'de verilmiştir. Bu sonuca göre redüksiyon pikinde herhangi bir yükselme görülememektedir. 10 mM PTBA ve 1 M HCl çözeltisi için yapılan CV testi sonucu Şekil 4.12(c)'de verilmiştir. 1 M NaOH içeren 1 mM PTBA için CV grafiği ise Şekil 4.12(d)'de verilmiştir. Bu grafikte ise herhangi bir akım piki görünmemektedir. Alkalin çözeltilerde PTBA çok iyi çözünmektedir ancak redoks özellikleri tamamen yok olmaktadır. 5 mM PTBA ve 1 M NaOH çözeltisi için yapılan CV testi sonucu Şekil 4.12(e)'de verilmiştir. Bu sonuca göre oksidasyon ve redüksiyon pikleri görülmediği gibi aradaki alanın azaldığı görülmüştür. Bu sonuca göre de redüksiyon pikinde herhangi bir yükselme görülememekte ve oksidasyon piki görülememektedir. 10 mM PTBA ve 1 M NaOH çözeltisi için yapılan CV testi sonucu Şekil 4.12(f)'de verilmiştir. Bu sonuca göre de oksidasyon ve redüksiyon pikleri görülmediği gibi aradaki alanın tamamen azaldığı görülmüştür.



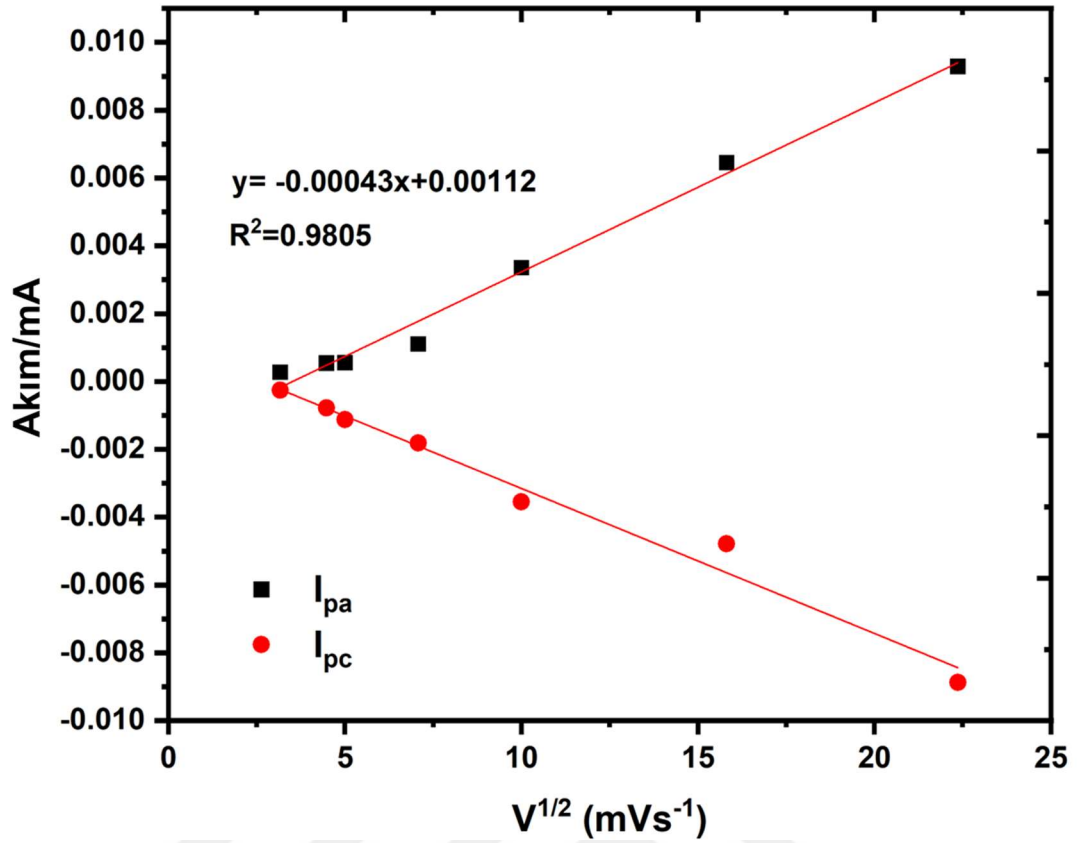
Şekil 4.12 : 1 M HCl ile (a) 1 mM, (b) 5 mM, ve (c) 10 mM PTBA'nın CV eğrileri. 1 M NaOH ile (d) 1 mM, (e) 5 mM, ve (f) 10 mM PTBA'nın CV eğrileri.

Şekil 4.13'te ise 1 mM PTBA polimerinin nötr NaCl çözeltisi içindeki farklı tarama hızlarındaki CV davranışları verilmektedir. Nötr ortamda gözlemlenebilir redoks ve oksidasyon pikleri bulunmaktadır.



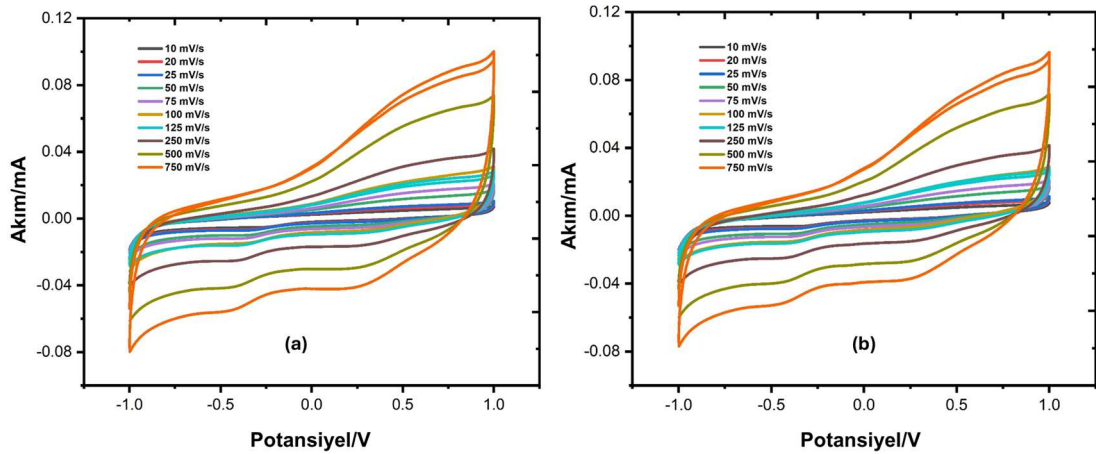
Şekil 4.13 : Farklı tarama hızlarında 1 mM PTBA + 1 M NaCl'nin CV sonuçları

Bu çözelti için PTBA'nın redoks reaksiyonu PTBA (0)'ın PTBA (I)'e oksidasyonu ve PTBA (I)'in PTBA (0)'a redüksiyonu şeklindedir. Randles-Ševčík denklemine göre elektronların mol sayısı “n” 1 olarak alınmış ve elektrot alanı (A) 0.07 cm^2 olarak belirlenmiştir. Bu çalışma için analit konsantrasyonu (C), 1 mM PTBA konsantrasyonuna karşılık gelecek şekilde 10^{-6} mol/cm^3 olarak ayarlanmıştır. CV testlerinde tarama hızlarını değiştirmenin temel amacı, pik akımının tarama hızının kareköküne oranını belirleyerek difüzyon sabitini hesaplamaktır. Şekil 4.14'deki grafik, 1 M NaCl çözeltisi içindeki 1 mM PTBA çözeltisi için bu ilişkiyi göstermektedir; burada grafiğin eğimine eşit olan $\frac{i_p}{\sqrt{v}}$ değeri 0.00043 olarak bulunmuştur. Sonuç olarak bu çözelti için hesaplanan difüzyon katsayısı $4.97 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ 'dir.



Şekil 4.14 : 1 mM PTBA ve 1 M NaCl içeren bir çözelti için tarama hızı grafiklerinin kareköküne karşı tepe akımı.

Asidik çözeltilerde sınırlı çözünürlük, minimum elektron iletkenliğine neden olur. Tersine, daha yüksek çözünürlüğe sahip alkalın ortamlarda gözlemlenebilir redoks pikleri belirgin şekilde yoktur. Nötr koşullar için görünür olan pik noktaları 1 mM PTBA çözeltilerinde gözlenmiştir. Şekil 4.15’de daha yüksek molaritelerde PTBA eklenerek CV testleri yapılmıştır. 1 mM seviyelerinin üzerinde pik oluşumu gözlenmemiştir.

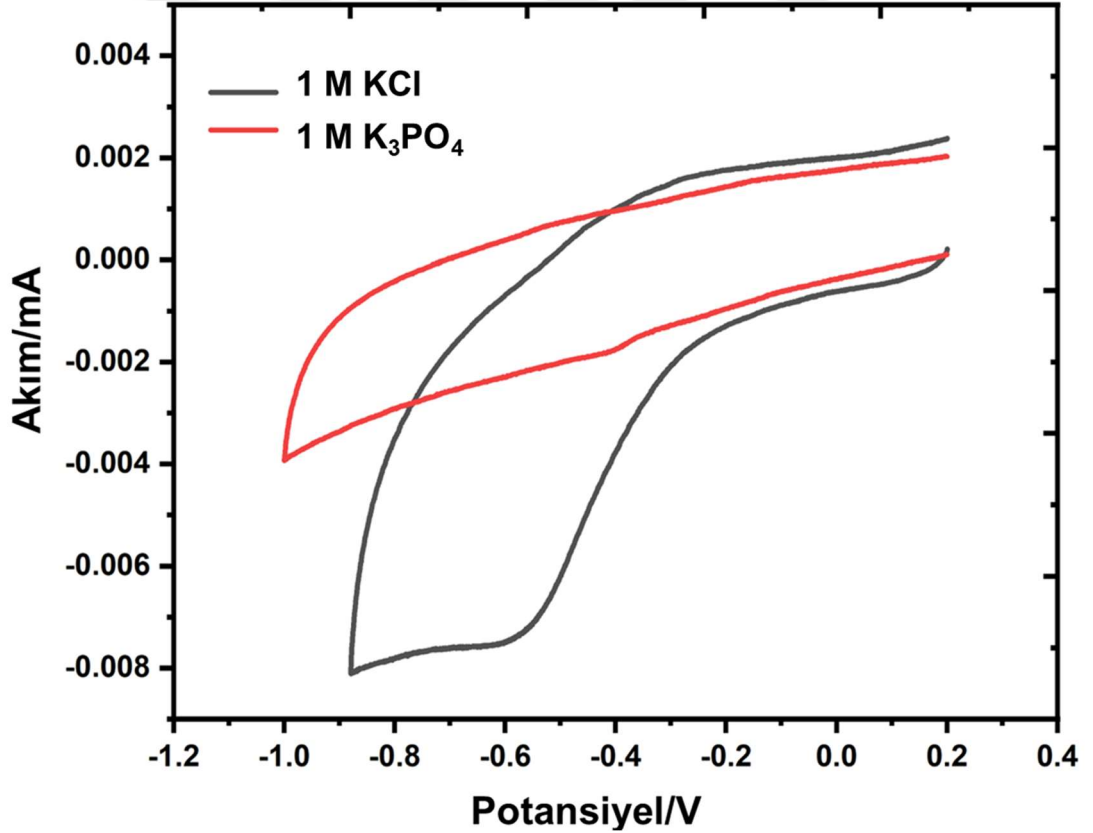


Şekil 4.15 : Farklı tarama hızlarında (a) 5 mM PTBA ve (b) 10 mM PTBA ile 1 M NaCl'nin CV sonuçları.

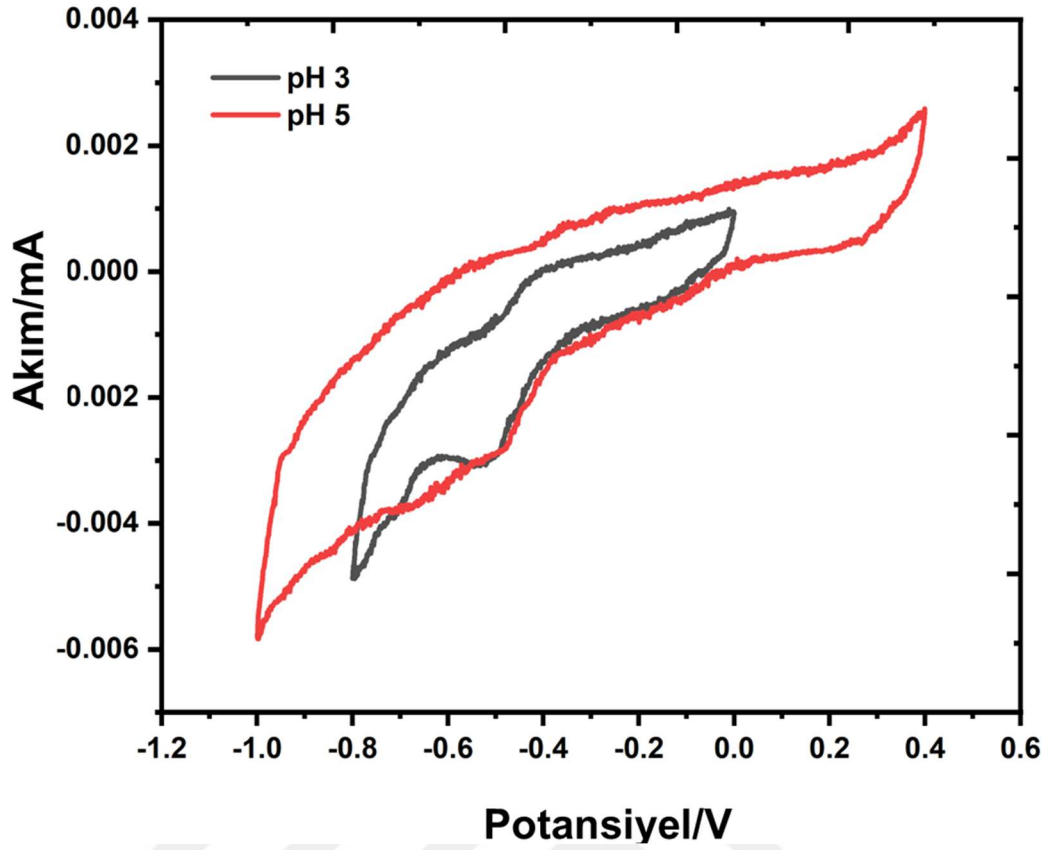
1 mM PTBA çözeltisinin 1 M NaCl solüsyonunda difüzyon katsayısını ($4.97 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$) ferrisiyanür/ferrosiyanür için literatürdeki verilerle ($6.70 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$) (Batrisya Ismail ve diğ., 2018) karşılaştırdığımızda PTBA'nın difüzyon katsayısının küçük olduğunu görüyoruz. Bunun nedeni PTBA'nın nötr çözeltilerde tamamen çözünmemesidir. Eğer PTBA nötr solüsyonda daha yüksek çözünmeye sahip olsaydı bu katsayının daha yüksek olması beklenirdi (Jiang ve diğ., 2021).

PTBA'nın diğer nötr çözeltilerde farklı davranıp davranmadığını görmek için KCl ve K_3PO_4 çözeltileri kullanılarak farklı bir çalışma daha yapılmıştır. Şekil 4.16'de, 1 M KCl ve 1 M K_3PO_4 çözeltilerinde 1 mM PTBA için 100 mV/s tarama hızında CV sonuçları gösterilmiştir. 1 M KCl çözeltisinde bir akım farkı vardır ancak net bir pik noktası yoktur.

Asidik ve nötr koşullar arasında bir pH değerinde piklerin oluşup oluşmadığını kontrol etmek için, Şekil 4.17'da gösterildiği gibi, 1 mL sitrik asit kullanılarak pH 3 ve pH 5 seviyelerinde 1 M KCl çözeltileri hazırlanmıştır. Redoks pik noktalarının davranışı 1 M NaCl çözeltisine benzer şekilde elde edilmiştir.



Şekil 4.16 : 1 M KCl'de 1 mM PTBA ve pH 7'de 1 M K_3PO_4 çözeltileri.



Şekil 4.17 : 2 mM PTBA ve 1 M KCl çözeltisine ait CV eğrileri. 1 M KCl pH değeri 6.5 olarak ölçülmüştür. pH değerleri düşene kadar sitrik asit eklenmiş ve 2 ayrı pH değerine sahip (pH:3 ve pH:5) solüsyon elde edilmiştir.

4.2.5 EIS sonuçları

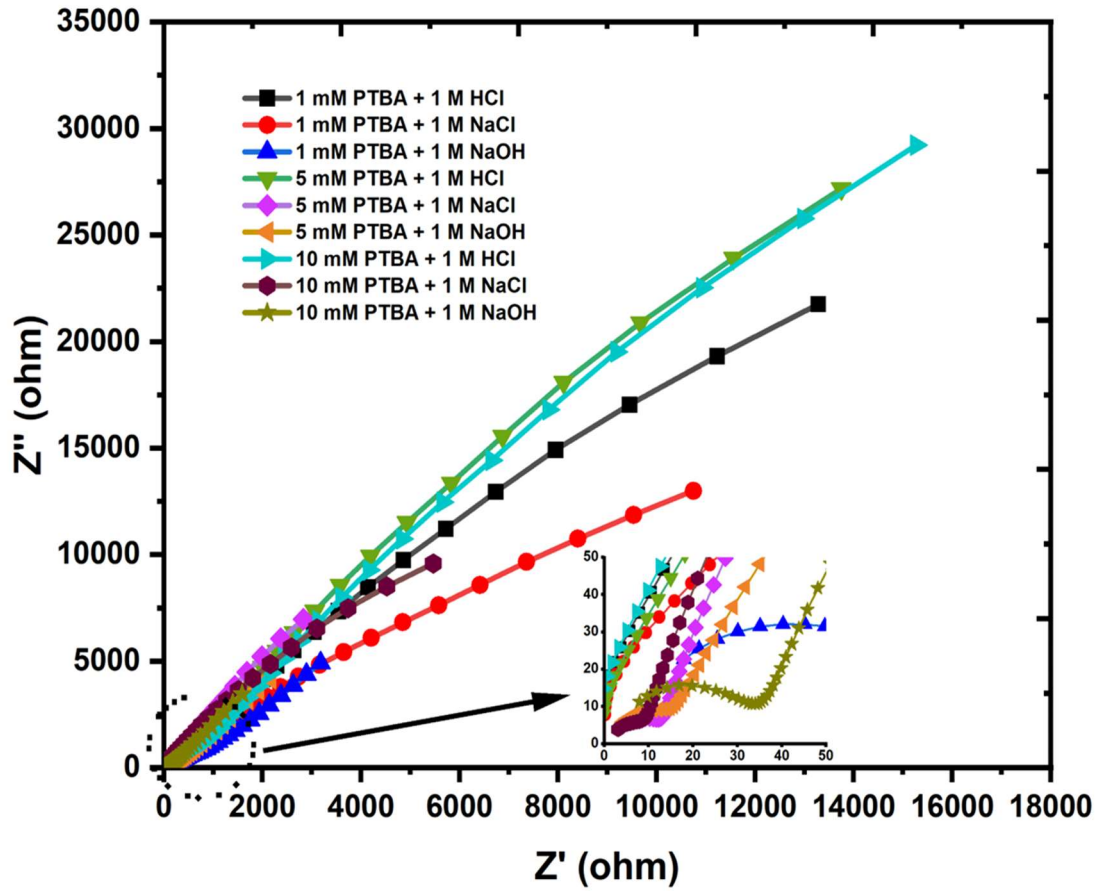
Şekil 4.18'da, elektrot yüzeyinde elektronların transferini engelleyen direnci temsil eden tek yarım daireleri gösteren bir Nyquist grafiği ile EIS sonuçları sunulmaktadır. Bu yarım daireler $1-10^5$ Hz frekansında ölçülen çeşitli çözeltileri temsil etmektedir. Elektrot yüzeyindeki elektron transfer direnci, elektrolit ile elektrot arasındaki arayüzde meydana gelen redoks reaksiyonu sırasında elektron transferinin kinetiğini kontrol etmekten sorumludur. Nyquist eğrilerinin başlangıcındaki veriler grafik üzerinde büyütülerek küçük bir görselle gösterilmektedir.

Çizelge 4.2'deki EIS parametreleri Şekil 4.19'de gösterilen eşdeğer devre kullanılarak elde edilmiştir. Q değerleri sabit faz elemanı (constant phase element-CPE) temsil etmekte olup alfa değerleri tabloda verilmektedir. R1 çözelti direncini temsil eder ve çoğunlukla 0.01 ila 3.28 ohm arasında küçük bir değerdir. Çözünürlük arttıkça çözelti ve polarizasyon direnci artar, tüm çözeltiler için kapasitans değeri azalır. Nötr NaCl çözeltilerinde empedans parametreleri açısından ortalama bir durum söz konusudur.

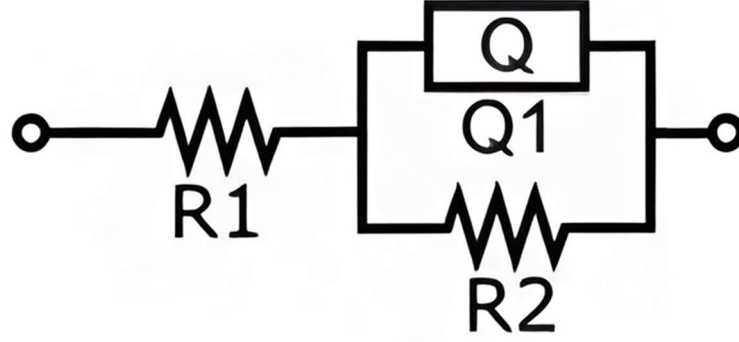
R2, HCl çözeltileri için çok yüksek, NaOH çözeltileri için ise çok düşük olan polarizasyon direncini (R_p) temsil eder. NaCl çözeltileri için orta düzeydedir.

Çizelge 4.2 : Eşdeğer devreye göre tüm çözümler için empedans parametreleri

Çözelti	R1 (Ω)	R2 (Ω)	α	Q1 ($\mu s^{\alpha}/\Omega$)
1 mM PTBA + 1 M HCl	0.01	30.19	0.12	0.48
1 mM PTBA + 1 M NaCl	0.01	26.349	0.65	1.05
1 mM PTBA + 1 M NaOH	0.01	5.85	0.45	5.91
5 mM PTBA + 1 M HCl	1.71	30.67	0.23	0.59
5 mM PTBA + 1 M NaCl	1.52	28.87	0.67	39.37
5 mM PTBA + 1 M NaOH	1.29	7.24	0.41	36.32
10 mM PTBA + 1 M HCl	1.93	33.76	0.17	0.26
10 mM PTBA + 1 M NaCl	1.68	29.64	0.59	50.39
10 mM PTBA + 1 M NaOH	1.38	9.20	0.34	15.33



Şekil 4.18 : Farklı çözücülerle farklı PTBA konsantrasyonlarının Nyquist sonuçları.



Şekil 4.19 : Bu çalışmada EIS sonuçlarına uyacak şekilde kullanılan eşdeğer devre. Literatürde polimer çözünürlüğünün ve polimerler için difüzyon katsayısının ne kadar düşük olduğu konusunda pek çok çalışma bulunmaktadır. Hatakeyama-Sato ve arkadaşlarının yaptığı çalışmaya göre, benzer monomerik türlerle karşılaştırıldığında yük taşınmasına ilişkin görünür difüzyon katsayısı çok daha küçüktür. Polimer bazlı aktif malzemelerin elektrokimyasal kinetiğinin yavaş olması bir dezavantajdır (Hatakeyama-Sato ve diğ, 2023). Fu ve arkadaşları aktif katot malzemesi olarak anyonik bir terpolimer üzerinde çalışmıştır (Fu ve diğ, 2022). Polimer bazlı RFB'ler için polimerik elektrot malzemelerinin yüksek konsantrasyonlu NaCl çözeltisindeki çözünürlüğünü arttırmanın hala bir zorluk olduğunu belirtmektedirler. Ayrıca, yüksek viskozitesi ve zayıf akışkanlığı nedeniyle elektrolit çözeltisinin taşınması için çok daha fazla enerji gerektiğini belirtmişlerdir. Borchers ve arkadaşları ise (Borchers ve diğ, 2022) polimer içeren akışkanların küçük moleküllerle karşılaştırıldığında fazla viskozitesinin, özellikle kabul edilebilir enerji yoğunluklarına ulaşmak için gereken yüksek konsantrasyonlarda, RFB'lerde aktif malzeme olarak kullanılmasının önemli bir dezavantajı olduğunu açıklamıştır.

Empedans testlerinin analizi, nötr NaCl çözeltilerinde, orta derecede polarizasyon direncinin gözle görülür bir varlığının bulunduğunu göstermektedir. Bu sonuç, özellikle nötr çözeltiler için, daha düşük molariteye sahip bir PTBA polimerinin kullanılmasının, elektrokimyasal çalışmalar bağlamında avantajlı olabileceği anlamına gelmektedir. Bu koşullarda gözlemlenen orta düzeyde polarizasyon direnci, gelişmiş elektrokimyasal performans potansiyeline işaret etmekte ve böylece PTBA bazlı malzemelerin ilgili araştırma ve teknolojik bağlamlarda daha fazla araştırılması ve uygulanması için yollar açmaktadır.

Sonuç olarak bu çalışmada, PTBA'nın redoks aktif bir malzeme olarak kullanılabilirliği ve PTBA'nın suda çözünürlüğünü araştırmak için testler yapılmıştır.

PTBA'nın sentezi, literatürde belirtilen prosedürler doğrultusunda gerçekleştirilmiş olup, ardından çözünürlük, FTIR, CV ve EIS testleri uygulanmıştır.

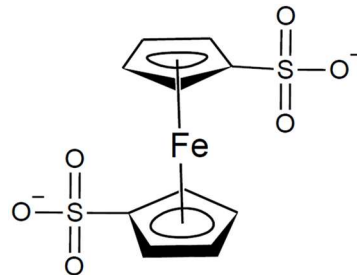
CV ve EIS testleri, destekleyici elektrolitler olarak HCl, NaCl ve NaOH çözeltileri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 1 mM, 5 mM ve 10 mM konsantrasyonlarındaki PTBA polimerleri, 1 M HCl, 1 M NaCl ve 1 M NaOH destek çözeltileri ile birlikte hazırlanmış ve görsel olarak belgelenmiştir. Hazırlanan dokuz çözeltiliye değişen tarama hızlarında CV testleri uygulanmış, ardından 1 Hz'den 10^5 Hz'e kadar frekanslarda EIS testleri uygulanmıştır. CV testlerinde sadece 1 mM PTBA'lı 1 M NaCl çözeltisinin, $4,97 \times 10^{-8}$ cm²/s difüzyon katsayısıyla oksidasyon ve indirgeme pikleri verdiğini göstermiştir.

Ayrıca çözeltili testleri PTBA polimerinin pH 0.4'teki çözünürlüğünün 0.29 mM olduğunu; pH 7'nin 0.67 mM ve pH 13 ise 1 M olduğunu göstermiştir. Ancak çözünürlükteki bu artışla birlikte redoks piklerinin tamamen azaldığı görülmüştür. Redoks pik çiftleri yalnızca aktif malzeme olarak 1 mM PTBA içeren 1 M NaCl çözeltisinde görülmüştür. EIS sonuçları, alkali çözeltilerde konsantrasyondaki artışın kapasitansta önemli bir azalmaya yol açtığını gösterdi.

4.3 FcDS Çalışmaları

4.3.1 Amaç ve literatür

Bu çalışmada, Demir (Fe) bazlı Ferrosen-1,1'-disülfonat dianyonu (FcDS)'nin, farklı kimyasal ortamlarda stabilitesi değerlendirilerek bir posolit olarak elektrokimyasal özellikleri araştırılmıştır. FcDS bileşikleri literatürde RFB çalışması olarak daha önce çalışılmış ancak farklı çözeltilerde elektrokimyasal ve stabilite çalışmaları araştırılmamıştır (Zhao ve diğ., 2020). FcDS'nin kimyasal yapısı Şekil 4.20'te verilmiştir.



Şekil 4.20 : FcDS'nin kimyasal yapısı

İklim değişikliğini hafifletmeye ve sürdürülebilir enerji sistemlerine geçişe yönelik küresel zorunluluk, YEK'in benimsenmesine yönelik bir değişimi hızlandırdı. Ancak rüzgar ve güneş gibi yenilenebilir enerji üretiminin kesintili yapısı, şebeke istikrarını, güvenilirliğini ve yenilenebilir kaynakların verimli kullanımını sağlamak için etkili enerji depolama çözümlerini gerektirir. Bu bağlamda RFB'ler ölçeklenebilirlikleri, esneklikleri ve güç ile enerji kapasitelerini ayırma potansiyelleri nedeniyle büyük ölçekli enerji depolama uygulamaları için umut verici bir teknoloji olarak ortaya çıkmıştır (Janoschka ve diğ, 2016; Kwabi ve diğ, 2020; Leung ve diğ, 2017; Luo ve diğ, 2019; Singh ve diğ, 2019; Wei ve diğ, 2017; Winsberg ve diğ, 2017; Zhang ve diğ, 2018).

Sulu RFB'ler ölçeklenebilirlikleri, güvenlikleri ve operasyonel esneklikleri nedeniyle büyük ölçekli enerji depolama için umut vericidir. Enerji yoğunluğunu ve kararlılığını arttırmak için çeşitli redoks çiftleri araştırılmıştır (Caianiello ve diğ, 2023; Li ve diğ, 2020; Yan ve diğ, 2023). TEMPO türevleri gibi organik moleküller, ARFB'lerde redoks aktif elektrolitler olarak yüksek performans göstererek, geleneksel vanadyum çiftlerine kıyasla üstün güç yoğunluğu sunar (Cannon ve diğ, 2023). Ek olarak, ARFB'ler için kararlı Mn merkezli polioksometalatlar tasarlanmıştır ve yüzlerce döngü boyunca mükemmel kapasite tutma ve stabilite sergilemiştir (Li ve diğ, 2023). Redoks çiftleri ve elektrolitlerdeki bu gelişmeler, verimli ve uzun ömürlü ARFB sistemlerinin geliştirilmesine katkıda bulunarak yenilenebilir kaynaklardan güvenilir enerji depolama çözümlerinin önünü açmaktadır.

Ferrosen türevleri, sulu RFB'lerin performansının artırılmasında çok önemli bir rol oynar (Fang ve diğ, 2023; Ghahremani ve diğ, 2023; Luo ve diğ, 2022; Luo ve diğ, 2022; Zhang ve diğ, 2022). Ferrosen yapılarının benzensülfonik asit veya zwitteriyonik yan zincirler gibi gruplarla işlevselleştirilmesi, sulu elektrolitlerde çözünürlüğü, redoks potansiyelini ve stabiliteyi önemli ölçüde geliştirerek onları RFB'ler için umut verici katodik bileşenler haline getirir. Ferrosen türevlerini içeren ötektik ve konsantre hidrojen bağlı elektrolitler, tersinir redoks reaksiyonları, yüksek enerji yoğunlukları ve iyi döngüsellik sergileyerek büyük ölçekli enerji depolama uygulamalarına yönelik potansiyellerini ortaya koyar. Suda çözünürlüğü artırılmış ve nötr sulu koşullar altında mükemmel performansla sahip yeni ferrosen bileşiklerinin geliştirilmesi, RFB'lerde ferrosen bazlı elektrolitlerin çok yönlülüğünü ve verimliliğini daha da vurgulamaktadır.

Ancak ferrosen türevlerinin sulu elektrolitlerde bozunması önemli bir zorluk teşkil etmektedir (Caianiello ve diğ, 2023; Fang ve diğ, 2023; Jing ve diğ, 2022). Çalışmalar, bozunma mekanizmasının, oksitlenmiş ferrosen türevlerinin Fe(III) merkezine nükleofilik bir saldırı içerdiğini ve kimyasal bozunmaya yol açtığını göstermiştir (Luo ve diğ, 2022). Bu sorunu çözmek için, kapasite kaybını azaltmak amacıyla şarj durumunu sınırlamak gibi stratejiler önerilmiştir ve bu da düşük kapasite zayıflama hızına neden olmuştur (Li ve diğ, 2021). Ferrosen türevlerinin bozunma mekanizmaları ve stabilitesini anlamak, AORFB'lerin performansını ve ömrünü artırmak için çok önemlidir. Sulu akışlı bataryalarda verimli enerji depolamaya yönelik daha sağlam ve kararlı ferrosen bazlı katot malzemeleri geliştirmek için daha fazla araştırmaya ihtiyaç vardır.

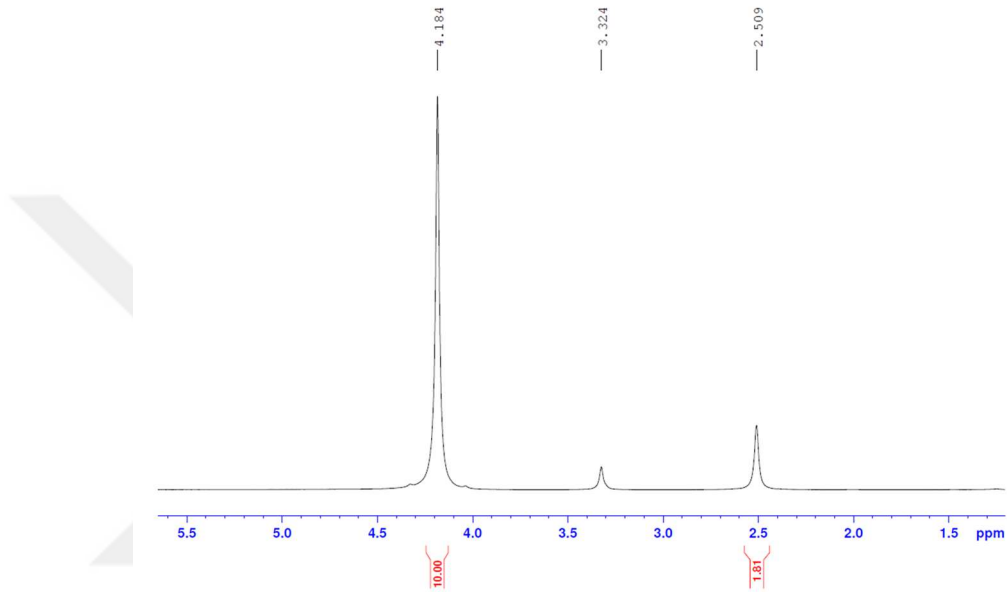
Demir bazlı ferrosen türevleri RFB'ler umut vaat etmektedir (Egger ve diğ, 2023; Fang ve diğ, 2023). Performanslarını arttırmak için onları stabilize etmek çok önemlidir. Araştırmalar, benzensülfonik asit gruplarının ferrosen yapısına dahil edilmesinin suda çözünürlüğü ve redoks potansiyelini iyileştirdiğini, RFB'lerde stabilizeyi ve verimliliği arttırdığını göstermektedir (Luo ve diğ, 2022). Ek olarak ferrosen-bisfosfonatların sulu çözeltilerdeki tersinir redoks kimyası, bunların katot malzemeleri olarak potansiyelini vurgulamaktadır (Zeng ve diğ, 2022). Suda çözünebilir ferrosen türevlerinin bozunma mekanizmalarını ve yapı-performans ilişkilerini anlamak, RFB'lerde ölçeklenebilir enerji depolama için gereklidir (Ghahremani ve diğ, 2023). Ayrıca, ferrosen türevleri ile yanıcı olmayan ötektik çözücülerin kullanılması, konsantrasyonları ve hücre voltajlarını daha da artırabilir, RFB'lerde gelişmiş enerji yoğunluğuna ve döngülenebilirliğe katkıda bulunabilir. Bu bulgular toplu olarak RFB'lerde optimize edilmiş performans için demir bazlı ferrosen türevlerini stabilize etmenin önemini vurgulamaktadır.

Bu çalışmanın temel amacı, RFB'ler için potansiyel bir elektrolit malzemesi olarak FcDS'nin elektrokimyasal özelliklerini ve stabilitesini kapsamlı bir şekilde araştırmaktır. Çeşitli kimyasal ortamları, destekleyici elektrolitleri ve katkı stratejilerini kapsayan sistematik bir analiz yürüterek, FcDS davranışını yöneten altta yatan mekanizmaları açıklamak ve bunun enerji depolama sistemlerinde pratik uygulamasını engelleyen zorlukları ele almak amaçlanmıştır. Döngüsel voltammetri (CV), nükleer manyetik rezonans (NMR) ve kütle spektrometresi (MS) dahil olmak

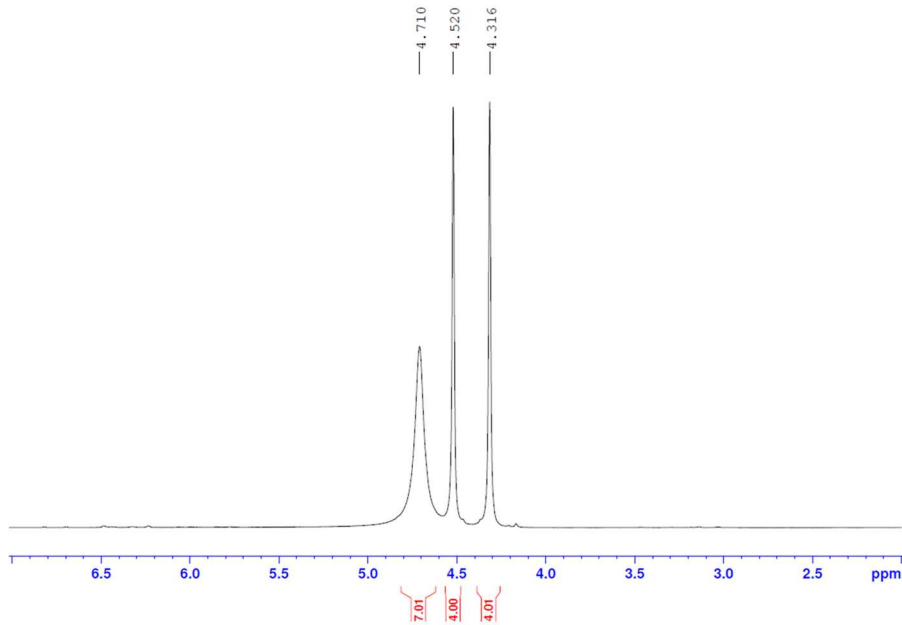
üzere bir dizi analitik tekniğin kullanılmasıyla redoks süreçleri karakterize edilmeye ve reaksiyon ara maddeleri tanımlanmaya çalışılmıştır.

4.3.2 NMR sonuçları

FcDS'nin DMSO çözeltisi içerisindeki NMR sonuçları Şekil 4.21'de verilmiştir. Şekil 4.22'te ise D₂O çözücü içerisindeki NMR sonuçları verilmiştir. Bu sonuçlar FcDS organığının başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir.



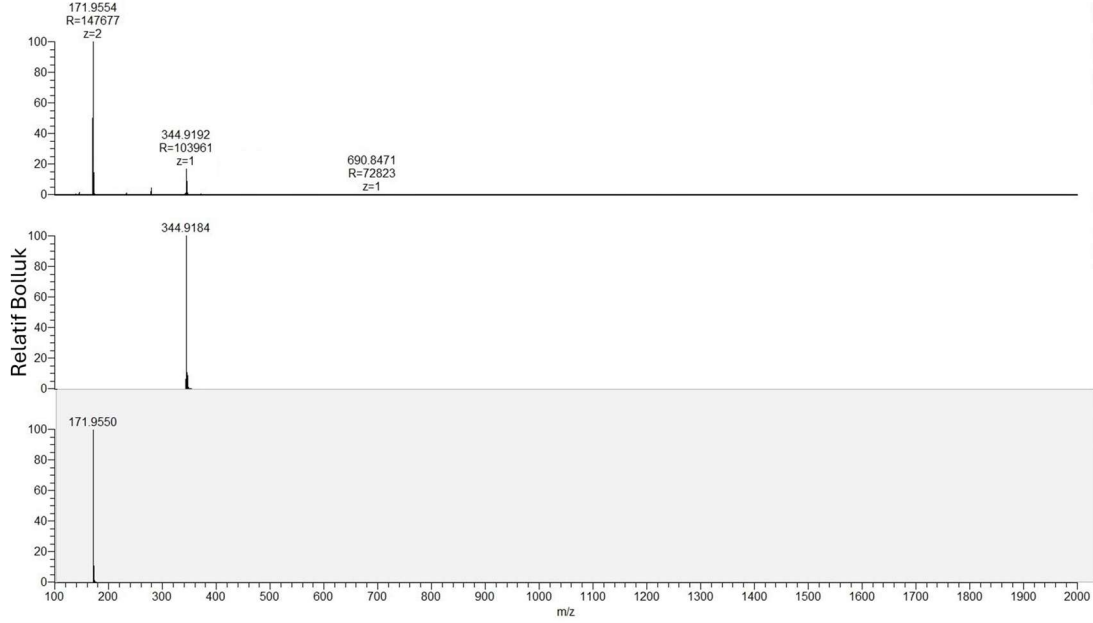
Şekil 4.21 : FcDS'nin DMSO içerisinde alınan NMR spektrumu



Şekil 4.22 : FcDS'nin D₂O içerisinde alınan NMR spektrumu

4.3.3 Kütle spektrometresi sonuçları

Şekil 4.23'te ise FcDS'ye ait kütle spektrometresi sonuçları verilmiştir. Bu sonuçlar da FcDS'nin başarılı bir şekilde sentezlendiğini teyit etmektedir.



Şekil 4.23 : FcDS'nin kütle spektrometresi sonuçları

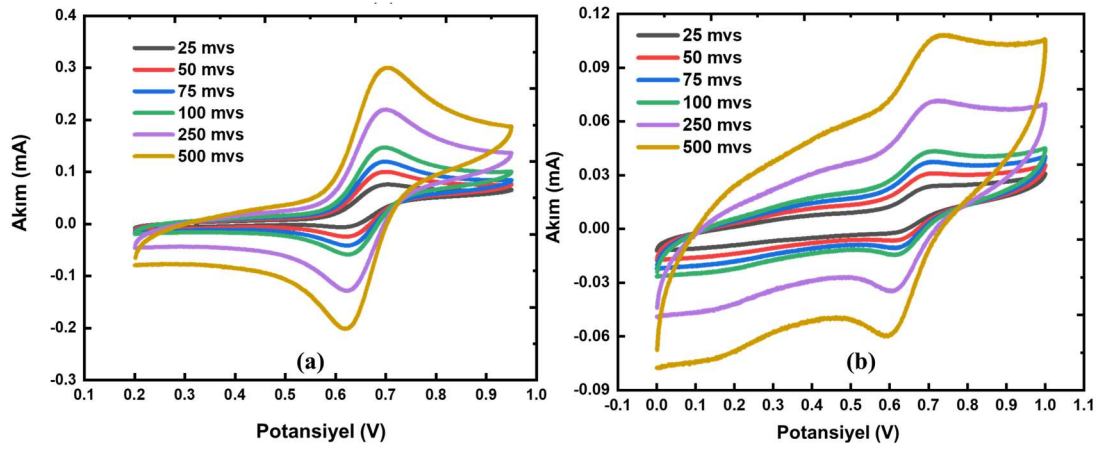
4.3.4 CV sonuçları

Şekil 4.24(a) ve Şekil 4.24(b)'de 10 mM ve 50 mM FcDS ile 1 M amonyum fosfat ((NH₄)₃PO₄) sulu çözeltisinin CV eğrileri verilmiştir. 25 mV/s tarama hızından 500 mV/s tarama hızına kadar verilen eğrilerin yarı dalga potansiyel değerleri ise Çizelge 4.3 ile verilmiştir. Buna göre yaklaşık 0.66 V (Ag/AgCl'ye göre) değerinde yarı dalga potansiyelleri elde edilmiştir. Molarite 10 mM seviyelerinden 50 mM seviyelerine çıktığında pik akım genişliklerinde genişleme gözlenmiştir. Bu durum CV eğrilerinde redoks tepkimelerinin molarite ile olumsuz etkilendiğini gösterdiği için diğer çözücülerle denemelere devam edilme kararı alınmıştır.

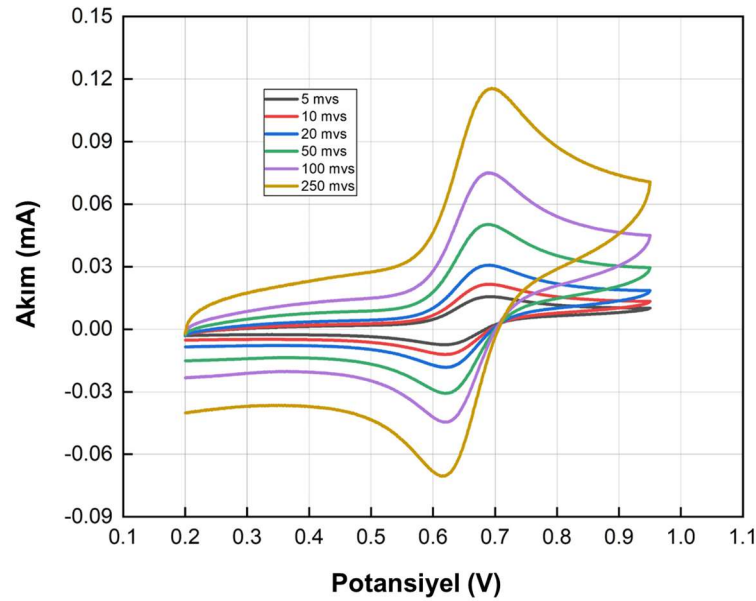
Çalışmanın devamında 5 mM FcDS ile testlere devam edilerek en yüksek pik şiddetine sahip olan çözücülerle farklı molaritelerde testlerin yapılmasına karar ve Şekil 4.25'de ve Şekil 4.26'da ise FcDS molarite seviyesi 5 mM seviyelerinde tutularak 1 M NaCl ve 1 M NH₄Cl çözeltilerinde CV eğrileri verilmiştir. Eğriler karşılaştırıldığında NaCl içeren solüsyonun pik akım şiddetlerinin daha düşük olduğu gözlenmiştir. NH₄Cl içeren solüsyonun redoks ve oksidasyon pik şiddetinin ise daha yüksek olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.3 : 10 mM ve 50 mM FcDS ile 1 M $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ karışımının CV yarı dalga potansiyel değerlerinin karşılaştırması.

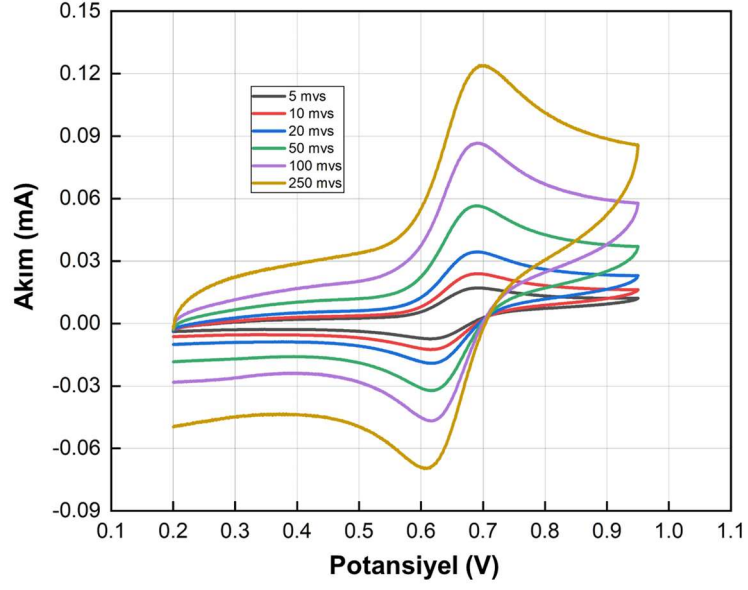
10 mM FcDS + 1 M $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$		50 mM FcDS + 1 M $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$	
Tarama Oranı (mV/s)	$E_{1/2}$ (V)	Tarama Oranı (mV/s)	$E_{1/2}$ (V)
25	0.660	25	0.665
50	0.661	50	0.662
75	0.660	75	0.661
100	0.661	100	0.663
250	0.662	250	0.659
500	0.659	500	0.660



Şekil 4.24 : (a) 10 mM ve (b) 50 mM FcDS ile 1 M $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ sulu çözeltisinin farklı tarama oranlarında CV grafiğidir. Çözelti pH değeri 8.23 olarak ölçülmüştür.

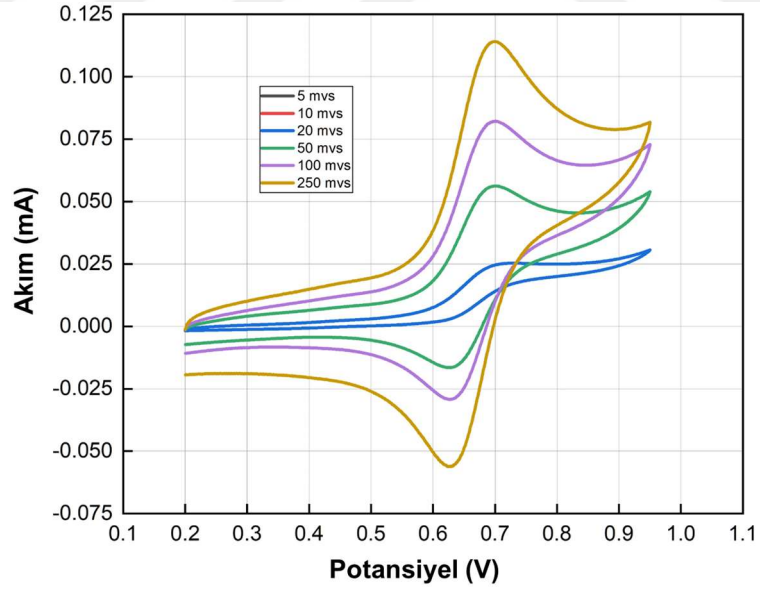


Şekil 4.25 : 5 mM FcDS ile 1 M NaCl sulu çözeltisinin farklı tarama hızlarındaki CV eğrileridir.

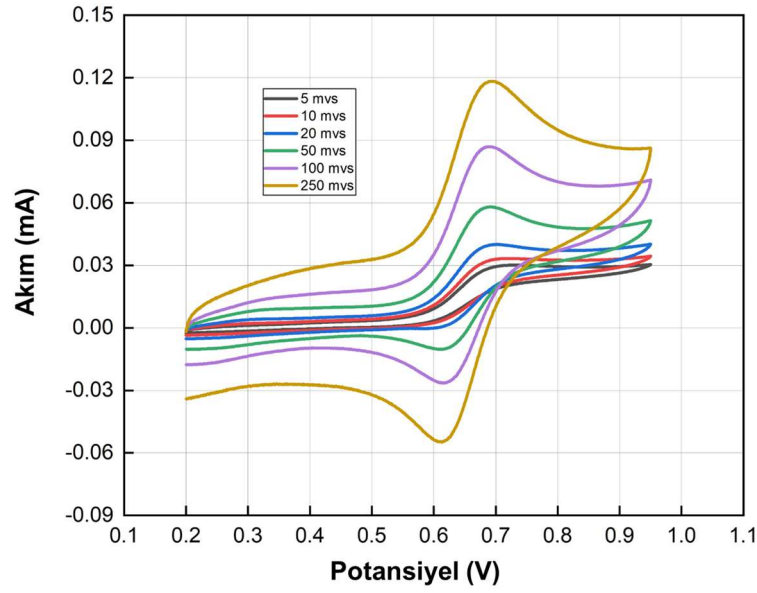


Şekil 4.26 : 5 mM FcDS ile 1 M NH_4Cl sulu çözeltisinin farklı tarama hızlarındaki CV eğrileridir.

Şekil 4.27 ve Şekil 4.28’de ise 5 mM FcDS ile 1 M $\text{NH}_4(\text{CH}_3)_2\text{PO}_4$ ve 1 M K_2CO_3 destek solüsyonları ile ölçülen CV testi sonuçları gösterilmiştir. Bu solüsyonların pik akım değerleri karşılaştırıldığında ise K_2CO_3 solüsyonu ile hazırlanan solüsyonun pik akım değerinin daha yüksek olduğu görülmüştür.



Şekil 4.27 : 5 mM FcDS ile 1 M $\text{NH}_4(\text{CH}_3)_2\text{PO}_4$ sulu çözeltisinin farklı tarama hızlarındaki CV eğrileridir.

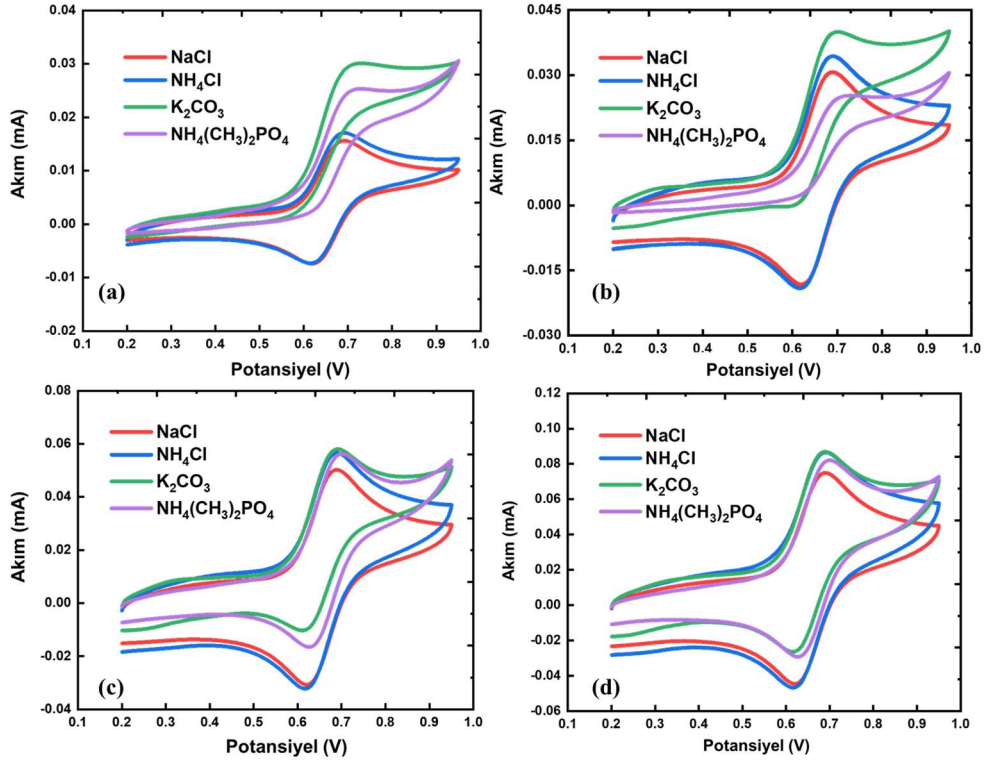


Şekil 4.28 : 5 mM FcDS ile 1 M K₂CO₃ sulu çözeltisinin farklı tarama hızlarındaki CV eğrileridir.

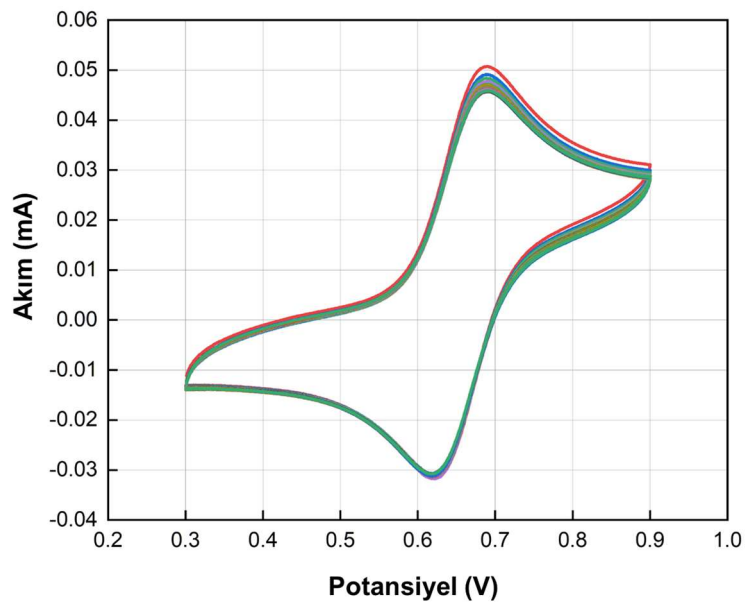
Düşük tarama hızlarında yapılan testler RFB çalışmalarında önem arz etmektedir. Bunun nedeni düşük ve yüksek oranda şarj ve deşarj yapılabilen RFB'lerde solüsyonun sadece yüksek tarama hızlarında stabil olması yeterli görülmemektedir (Wei ve diğ., 2017). Farklı tarama hızlarında (5, 20, 50 ve 100 mV/s) yapılan CV testlerinin sonuçları Şekil 4.29'te verilmiştir. Buna göre düşük tarama hızlarında belirgin bir şekilde 1 M NH₄(CH₃)₂PO₄ ve 1 M K₂CO₃ destek solüsyonları ile hazırlanan solüsyonların redüksiyon akım piklerinin tamamen yok olduğu görülmüştür. Ayrıca hem düşük hem yüksek tarama hızlarında NH₄Cl ve NaCl ile hazırlanan solüsyonlar tersinir özelliği gösterirken diğer solüsyonlarda ve düşük tarama hızlarında bu özelliğin kaybolduğu görülmüştür. Yapılan testlere göre en yüksek pik değerinin NH₄Cl destek solüsyonu içerisinde elde edildiği tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre en stabil çözücünün NH₄Cl tuzu ile hazırlanan çözücü (mavi renkli eğri) olduğu görülmektedir.

Buna göre tarama hızı artınca tüm solüsyonlarının pik akım şiddetlerinin benzer bir şekilde arttığı gözlenmiştir. Yapılan çalışmalara göre düşük tarama hızlarında dahi en yüksek akım pikinin elde edildiği destek solüsyonu NH₄Cl ile hazırlanan solüsyon olmuştur. Bu nedenle çalışmalara bu destek solüsyonu ile devam edilmiş ve 5 mM FcDS ile hazırlanan solüsyon 50 mV/s tarama hızında 100 döngü testine tabi tutulmuştur (Şekil 4.30).

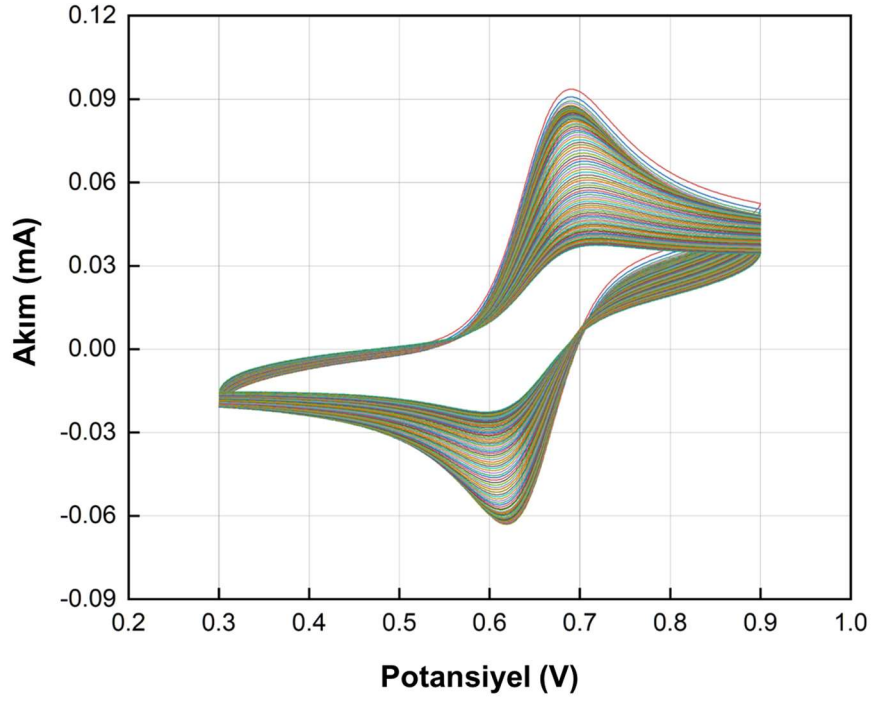
Molaritenin artışının 100 döngü testine olan etkisini gözlemlemek için ise FcDS derişimi 5 mM'dan 10 mM (Şekil 4.31) seviyelerine çıkarılmıştır. 5 mM seviyelerinde 100 döngü sonrası pik akım şiddetinde ciddi bir düşüş görülmezken 10 mM seviyelerinde gözle görülür bir düşüş gözlenmiştir.



Şekil 4.29 : 5 mM derişimdeki FcDS'nin 1 M derişimdeki farklı çözücüler ile CV eğrileri. Tarama hızı (a) 5 mV/s, (b) 20 mV/s, (c) 50 mV/s ve (d) 100 mV/s'dir.

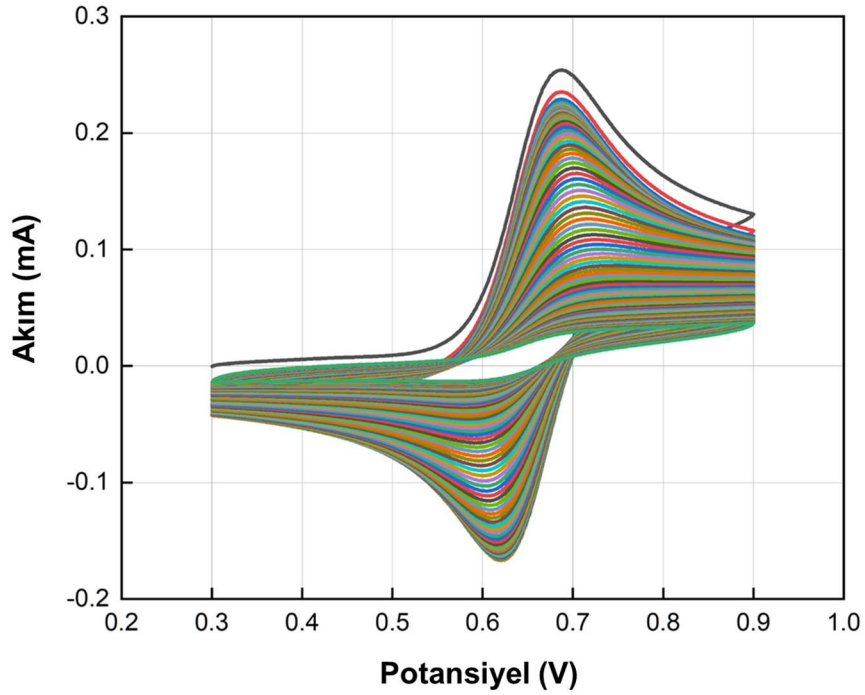


Şekil 4.30 : 5 mM FcDS ile 1 M NH_4Cl çözeltisinin 100 döngü CV grafiğidir. Tarama hızı 50 mV/s'dir.

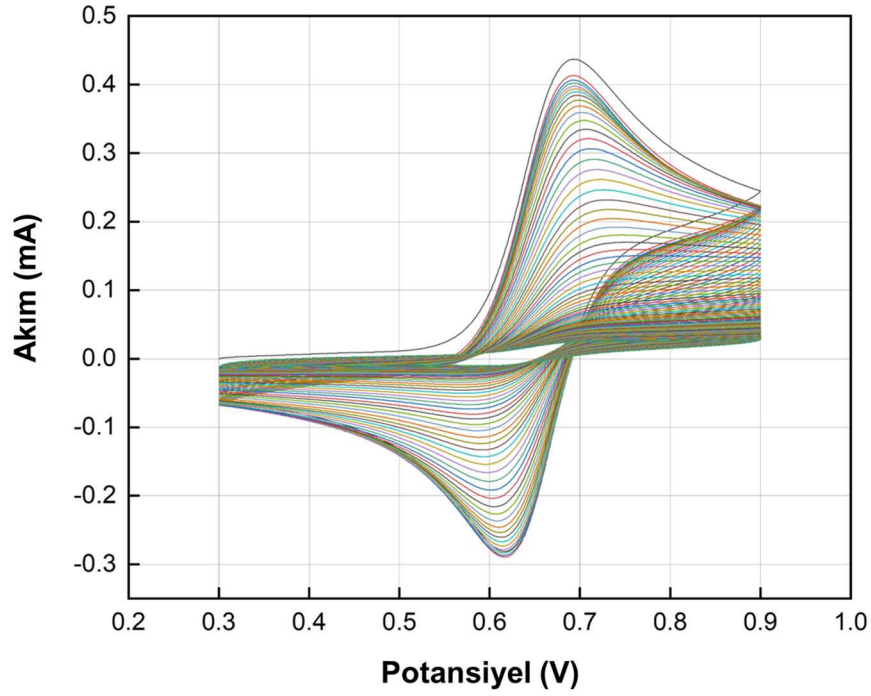


Şekil 4.31 : 10 mM FcDS ile 1 M NH_4Cl çözeltisinin 100 döngü CV grafiğidir. Tarama hızı 50 mV/s'dir.

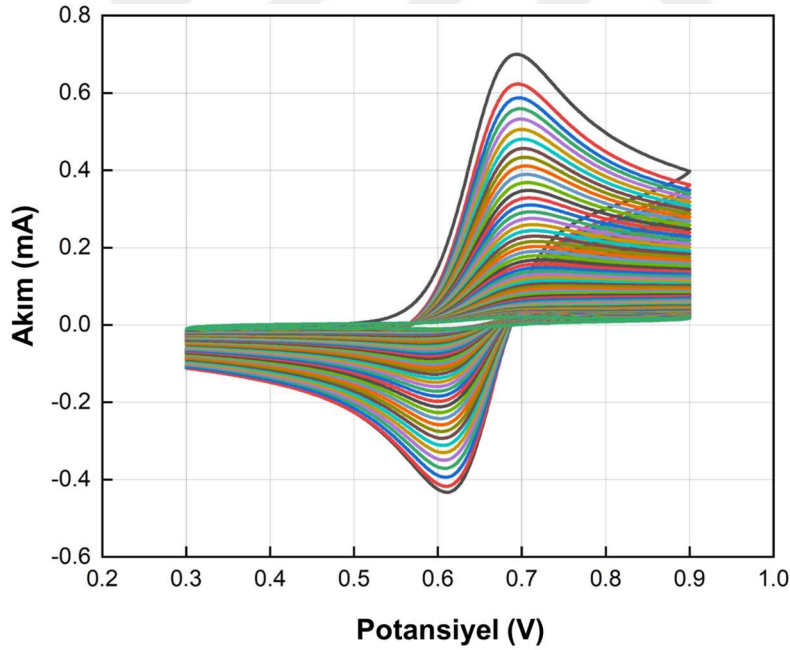
FcDS derişiminin artmasının CV eğrilerine etkilerini incelemek için derişim miktarı 10 mM seviyelerinden 25 mM (Şekil 4.32), 50 mM (Şekil 4.33) ve 100 mM (Şekil 4.34) seviyelerine çıkarılmıştır. Buna göre derişim arttıkça pik akım şiddetleri dramatik bir düşüş göstermektedir.



Şekil 4.32 : 25 mM FcDS ile 1 M NH_4Cl çözeltisinin 100 döngü CV grafiğidir. Tarama hızı 50 mV/s'dir.



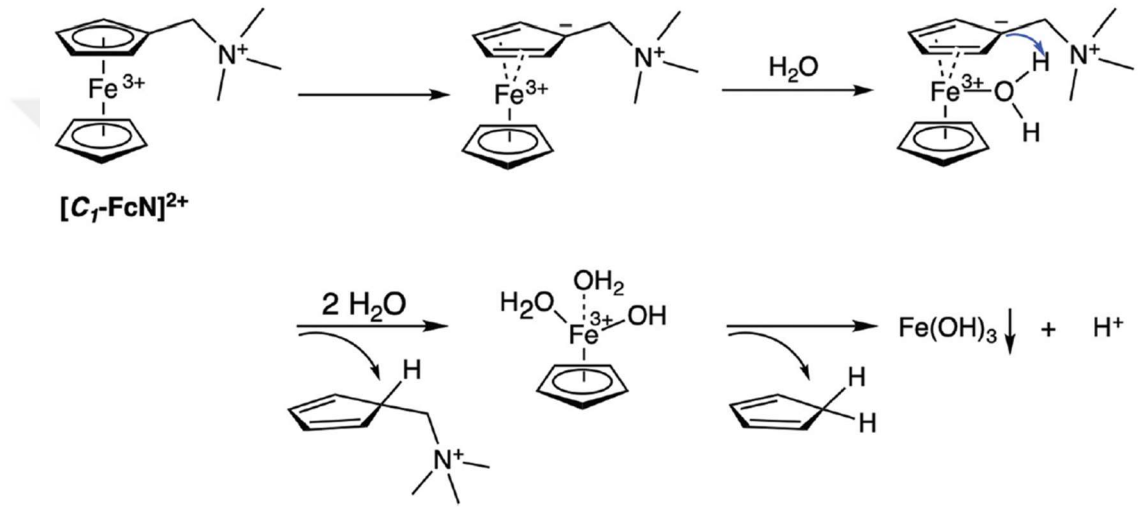
Şekil 4.33 : 50 mM FcDS ile 1 M NH₄Cl çözeltisinin 100 döngü CV grafiğidir. Tarama hızı 50 mV/s'dir.



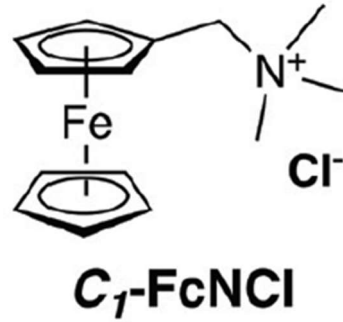
Şekil 4.34 : 100 mM FcDS ile 1 M NH₄Cl çözeltisinin 100 döngü CV grafiğidir. Tarama hızı 50 mV/s'dir.

Literatürde yapılan araştırmalarda ferrosen türevi organiklerde çift siklopentadien yapısının ortasında bulunan demirin su ile etkileşimi sonucu demir oksit çökmesi ile bozunma olduğu öne sürülmüştür (Luo ve diğ, 2022). İlgili çalışmadaki bozunma mekanizması Şekil 4.35'te verilmiştir. Bu şekilde [C₁-FcNCl] ile gösterilen organğin yapısı ise Şekil 4.36'da verilmiştir. C₁-FcNCl organğinin ayrışmasından sonra Fc⁺'nın

elektrofilik Fe^{3+} merkezinin açık bölgesi, sulu çözelti içindeki H_2O tarafından saldırıya uğrayabileceği ve koordineli H_2O 'nun daha asidik hale geleceği ön görülmektedir. Ayrılmış $C_1-FcNCl$ anyon organiği tarafından molekül içi deprotonasyonun, protonlanmış ürün (trimetilamonyum)metil siklopentadienin oluşumuna yol açtığına inanılmaktadır. Diğer düz $FcNCl$ anyonu da aynı reaksiyona girecek ve sonunda $Fe(OH)_3$ çökeltisinin oluşmasına yol açacaktır. Bu çalışmada özellikle en az elektron veren $C_1-FcNCl$ en hızlı bozulmayı yaşamıştır. Bu nedenle $FcDS$ 'nin de derişiminin yükselmesi ile suda oluşan çökme miktarının artarak redoks piklerinin yok olduğu anlaşılmaktadır.



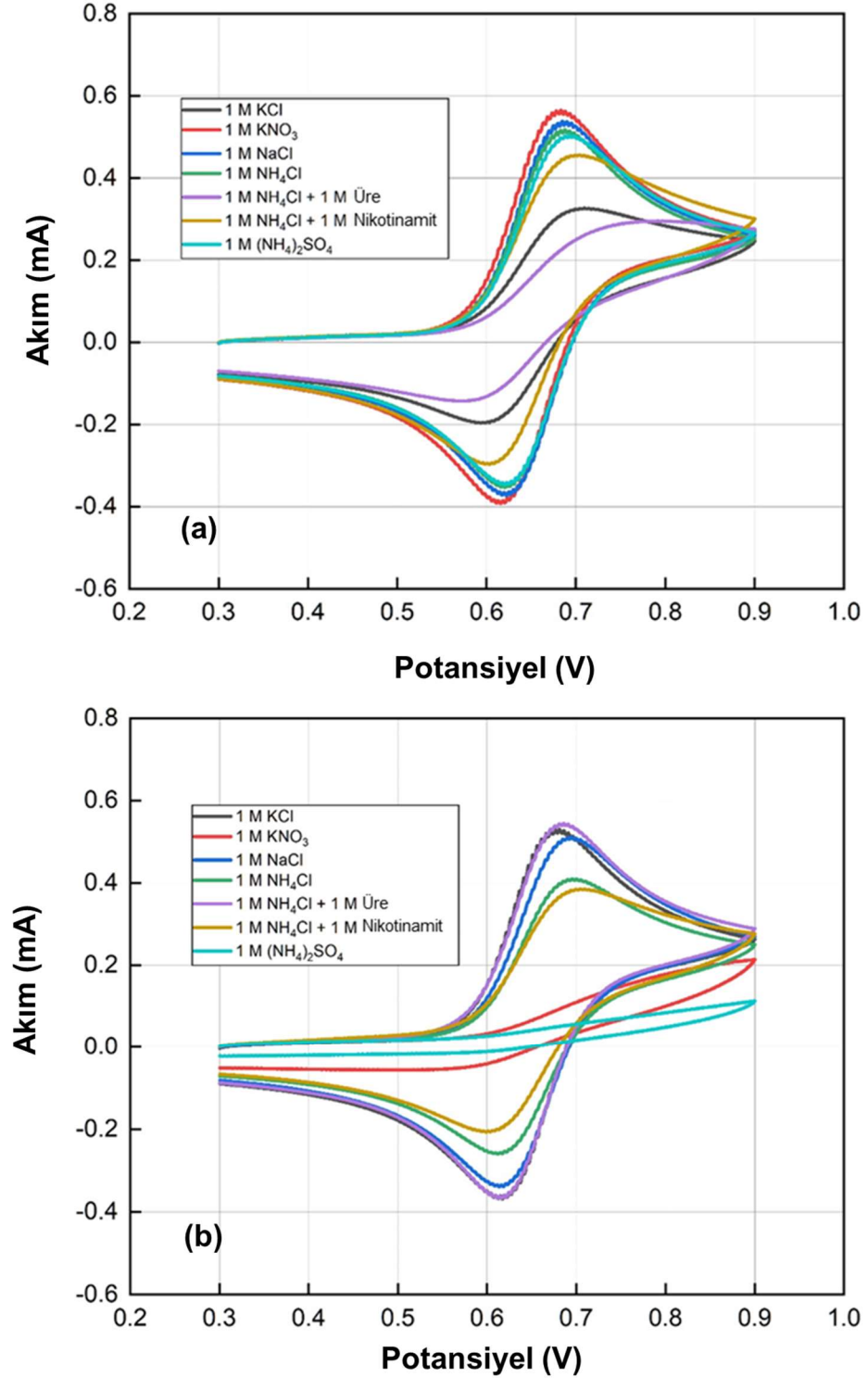
Şekil 4.35 : Ferrosen türevi bir organiğin bozunma mekanizması.



Şekil 4.36 : Şekil 4.35'te verilen ferrosen türevi organiğin kimyasal yapısı.

Bu çalışmaların üzerine NH_4Cl destek solüsyonunu daha stabil hale getirebilmek için literatürde daha önce farklı solüsyonların stabilizasyonu için de kullanılan üre, nikotinamit ve niasin ile katkılandırılarak CV eğrileri alınmıştır. Bu katkıların kullanılmasının nedeni ferrosenin su ile etkileşimini azaltmaktır. Şekil 4.37(a)'da bu solüsyonlara ait CV eğri sonuçları verilmiş olup Şekil 4.37(b)'de ise bu solüsyonların oda sıcaklığında 24 saat bekleddikten sonra alınan CV eğri sonuçları paylaşılmıştır. 24

saat sonrasında en yüksek pik akım seviyesinin üre katkılı NH_4Cl destek solüsyonu ile hazırlanan solüsyon olduğu görülmüştür.



Şekil 4.37 : 25 mM FcDS ile çeşitli çözücülerin (a) ilk çözelti hazırlandıktan sonra (b) çözelti hazırlandıktan 24 saat sonra elde edilen CV grafikleridir. Tarama hızı 250 mV/s'dir.

4.4 TAFc Çalışmaları

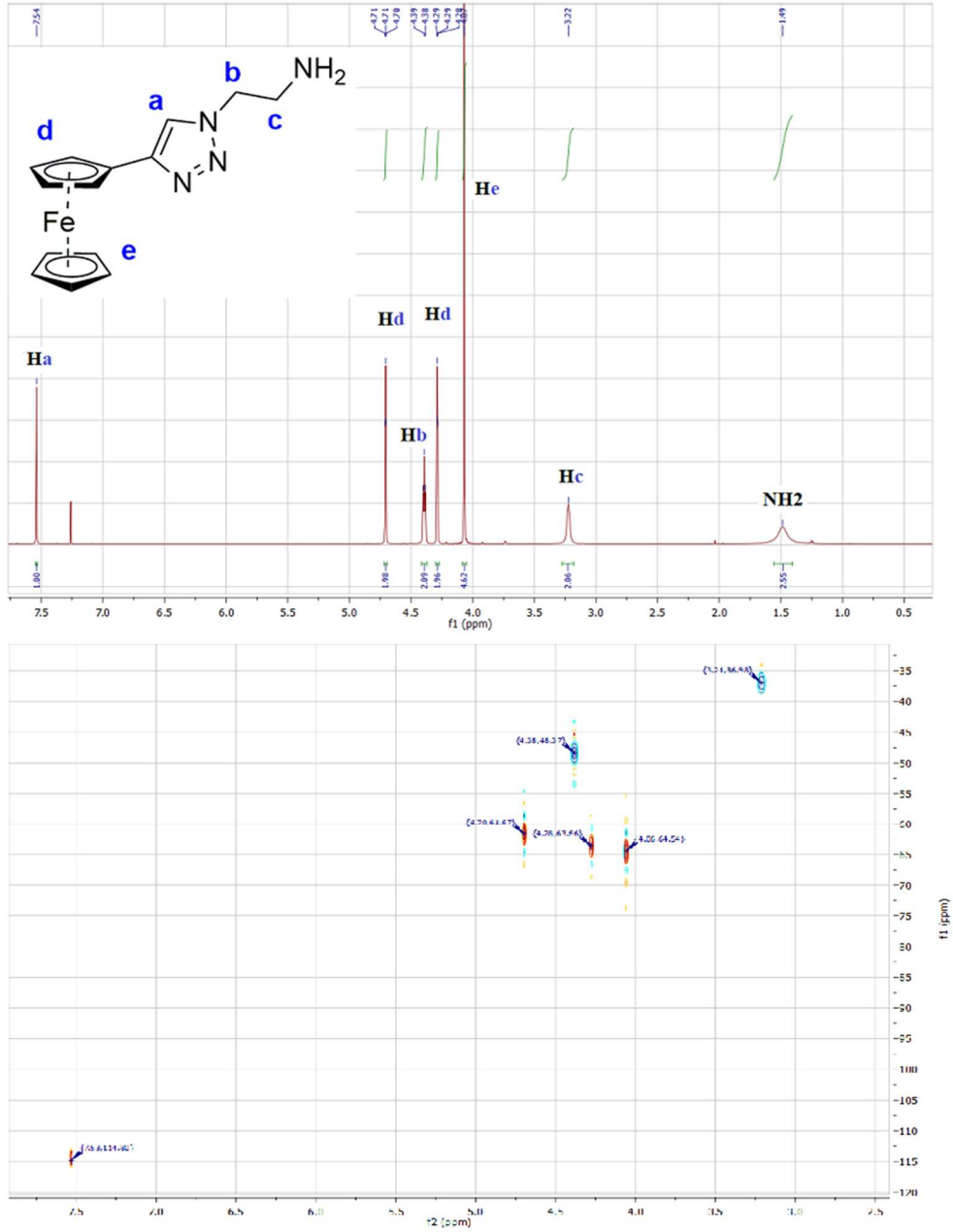
4.4.1 Amaç ve literatür

Bu çalışmada, Cu(I) katalizli klik reaksiyonu ile yeni bir ferrosen tasarımı ve sentezi (1,2,3-TAFc organığının sentez kısmı bu tezin deneysel çalışmalar başlığı altındadır) çalışılmıştır. 1,2,3-TAFc, 1M hidroklorik asit (HCl) içerisinde çözünür olduğundan, 1,2,3-TAFc'nin elektrokimyasal özellikleri, asidik bir destekleyici elektrolitte araştırılmıştır. 1,2,3-TAFc'nin kimyasal ve elektrokimyasal özellikleri, yapısının, stabilitesinin ve elektrokimyasal tersinirliğinin doğrulanması nükleer manyetik rezonans (NMR) ve döngüsel voltametri (CV) analizleri yoluyla gösterilmiştir. Ayrıca 1,2,3-TAFc'nin kararlılığı laboratuvar ölçekli RFB'lerde galvanostatik döngü testleri yoluyla incelenmiştir.

1,2,3-TAFc organığı bir amino fonksiyonel gruba ve bir triazol halkasına sahip nötr bir Fc türevidir. Asidik elektrolit çözeltisinde oluşan kuaterner amonyum ve triazolyum tuzları bileşiğin suda çözünürlüğünü sağlamaktadır. 1,2,3-TAFc, etinilferrosen ve alkil azid arasındaki tek-kap Cu(I) katalizli azid-alkin siklo katılma reaksiyonu kullanılarak elde edilmiştir. 1,2,3-TAFc, literatürde yer alan bir yöntemin modifiye edilmesi ile sentezlenmiştir (Himo ve diğ, 2005).

4.4.2 NMR sonuçları

1,2,3-TAFc'nin karakterizasyonu, FTIR, NMR, ve HR-MS kullanılarak gerçekleştirildi. Şekil 4.38'da, süstitüent içermeyen Cp halkası için 4.07 ppm'de tekli olarak beş eşdeğer aromatik protona sahip 1,2,3-TAFc'nin ¹H NMR spektrumu gösterilmiştir. Süstitüe Cp halkası protonları, her biri iki proton integrasyonunda, 4,28 ve 4,70 ppm'de iki triplet olarak görülmüştür. Karakteristik 1,2,3-triazol protonu Ha, 7,54 ppm'de (s, 1H) gözlenirken CH₂ protonları (Hb ve Hc) 4,39 ve 3,22 ppm'de (t, 2H) kaydedilmiş ve NH₂ protonları 1.49 ppm değerlerinde geniş bir tekli (singlet) olarak gözlenmiştir. 1,2,3-TAFc'nin heteronükleer tek kuantum korelasyon deneyi (HSQC) de ilişkili karbon sinyallerini belirlemek için yapılmıştır.



Şekil 4.38 : 1,2,3-TAFc'nin ¹H NMR ve HSQC spektrumları

4.4.3 Çözünürlük sonuçları

Çözünürlük, AORFB'lerde kullanılan redoks aktif malzemelerin temel özelliklerinden biridir. Çizelge 4.4'te 1,2,3-TAFc'nin yaygın organik çözücüler ve 1M HCl çözeltisi içindeki çözünürlüğü listelenmektedir. Molekülün HCl çözeltisinde 1.1 M çözünürlüğü vardır ve susuz çözeltilerde en iyi çözünürlükler N,N-dimetilformamid (DMF) ve dimetilsülfoksit (DMSO) gibi polar aprotik çözücülerde gözlenirken, alkoller gibi polar protik çözücülerde daha düşük çözünürlüğe sahiptir. 1,2,3-TAFc bileşiği suda çok az çözünür.

Çizelge 4.4 : 1,2,3-TAFc bileşiğinin farklı çözücüler içerisindeki çözünürlük değerleri.

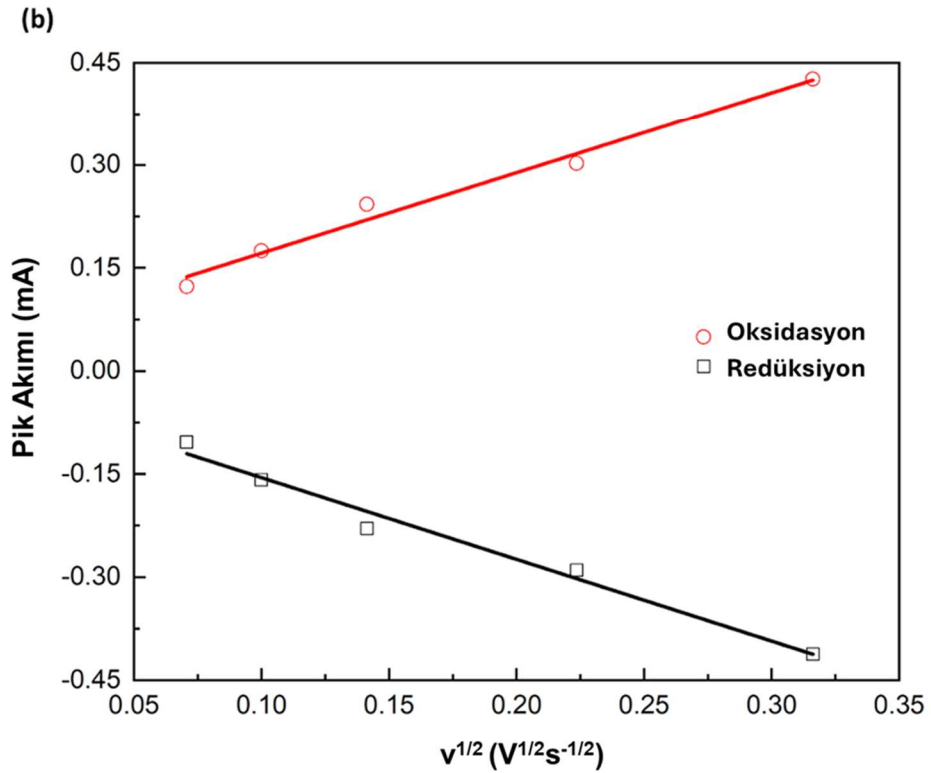
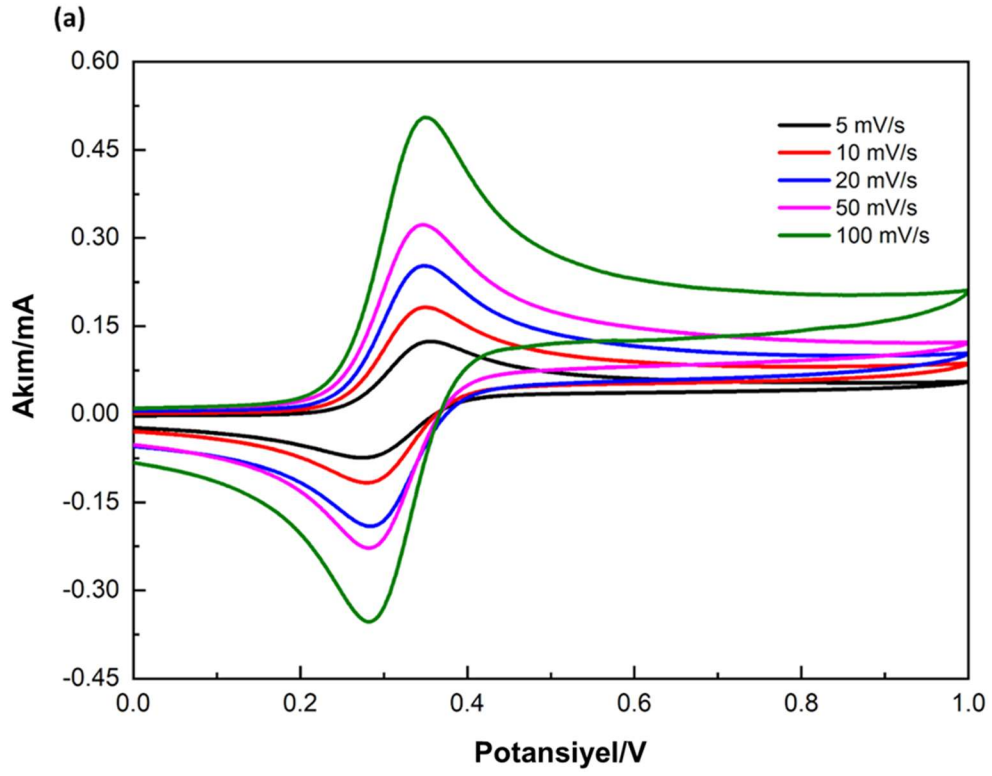
Çözücü	Çözünürlük
1 M HCl çözeltisi	1.1 M
DMF	0.20 M
DMSO	0.15 M
Metanol	7 mM
Etanol	5 mM
DCM	5 mM
Asetonitril	2 mM
Su	0.9 mM

4.4.4 CV sonuçları

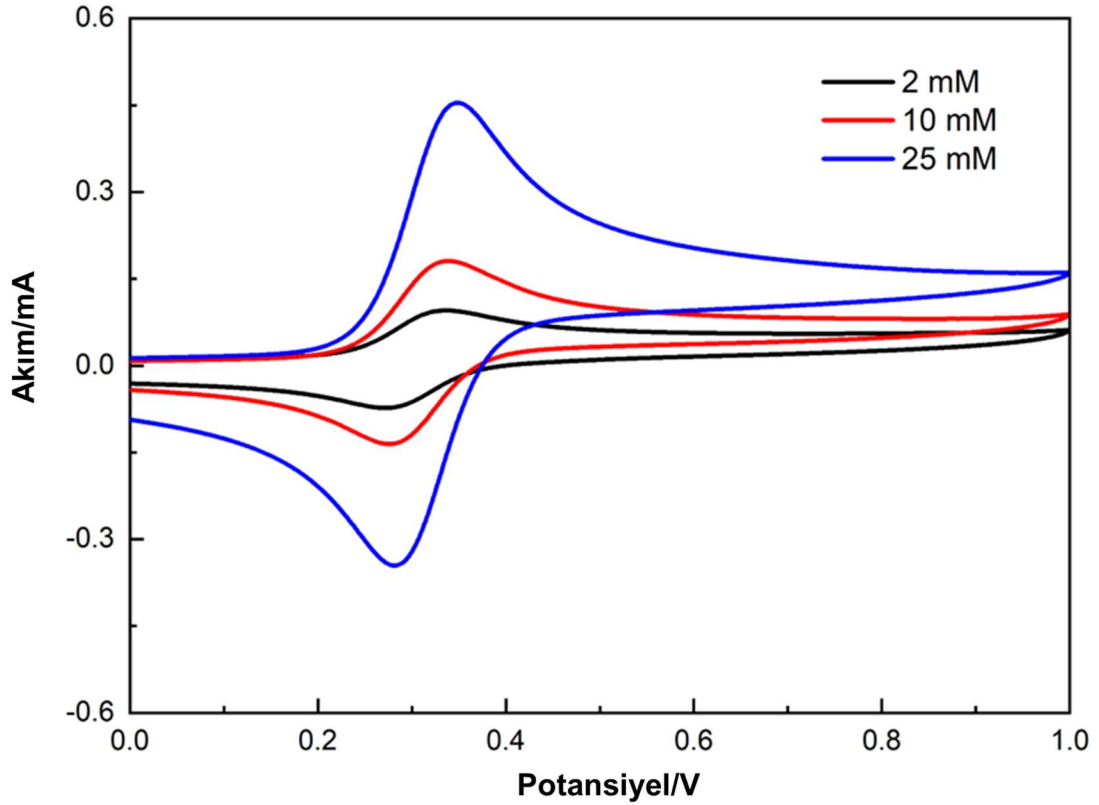
Standart CV deneyleri, farklı tarama hızlarında 1 M HCl destekli elektrolit içinde gerçekleştirilmiş ve Şekil 4.39 (a)'da verilmiştir. Ayrıca 1 M HCl'de 25 mM 1,2,3-TAFc için Randles-Şevçik analizi Şekil 4.39 (b)'de gösterilmektedir. Şekil 4.39 (b)'de pik akımı ile tarama hızının karekökü arasındaki doğrusal ilişki gösterilerek 1,2,3-TAFc redoks reaksiyonunun difüzyonla kontrol edildiği anlatılmaktadır. 1,2,3-TAFc'nin difüzyon katsayısı, Randles-Şevçik denklemi kullanılarak $6,26 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ olarak hesaplanmıştır. Bu değer, literatürdeki nötral sulu çözeltilerdeki diğer Fc türevi organometalik bileşikler ile çok benzerdir.

CV eğrilerine göre 0.308 V seviyelerinde (3 M KCl'de Ag/AgCl'ye karşı) bir yarım dalga potansiyelinde ($E_{1/2}$) son derece tersinir bir redoks tepkimesi meydana gelmektedir. 0.308 V değeri referans elektrot olan 3 M KCl Ag/AgCl'ye karşı olup standart hidrojen elektrotunda (SHE) bu değer 0.518 V'a karşılık gelmektedir.

Farklı konsantrasyonlarda (2-25 mM) 1,2,3-TAFc'nin CV sonuçları Şekil 4.40'de gösterilmektedir.



Şekil 4.39 : (a) 1 M HCl sulu çözeltisinde (pH=0.4) (V vs. Ag/AgCl) 5 ila 100 mV/s, 25 mM 1,2,3-TAFc arasındaki farklı tarama hızlarının karşılaştırılması. (b) Randles-Şevčík analizi, 25 mM 1,2,3-TAFc için tarama hızlarının kareköküne karşı tepe akımının grafiği çizilerek yapılır.



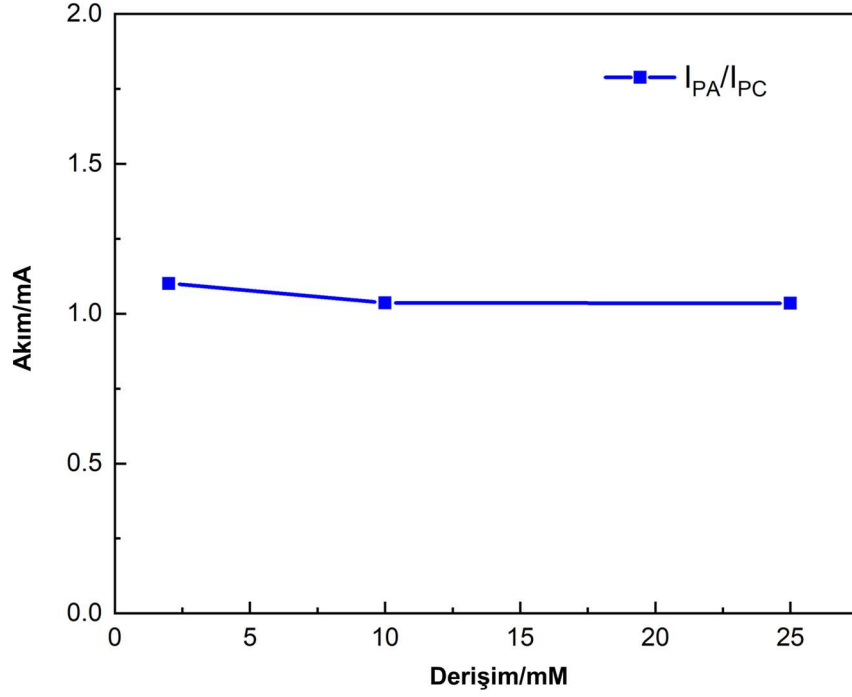
Şekil 4.40 : 2,10- ve 25-mM konsantrasyonlarda 1,2,3-TAFc'nin CV sonuçları. Tarama hızı 100 mV/s'dir ve destekleyici çözelti 1 M HCl sulu çözeltisidir (pH=0.4).

Çizelge 4.5'te Şekil 4.40'deki bu veriler tablo halinde paylaşılmıştır. I_{PA} ve I_{PK} sırasıyla anodik ve katodik pik akımını temsil etmektedir. ΔE_p ise anodik ve katodik pik voltajları arasındaki farkı göstermektedir.

Çizelge 4.5 : Şekil 4.40'deki verilerin detaylı olarak gösterimi.

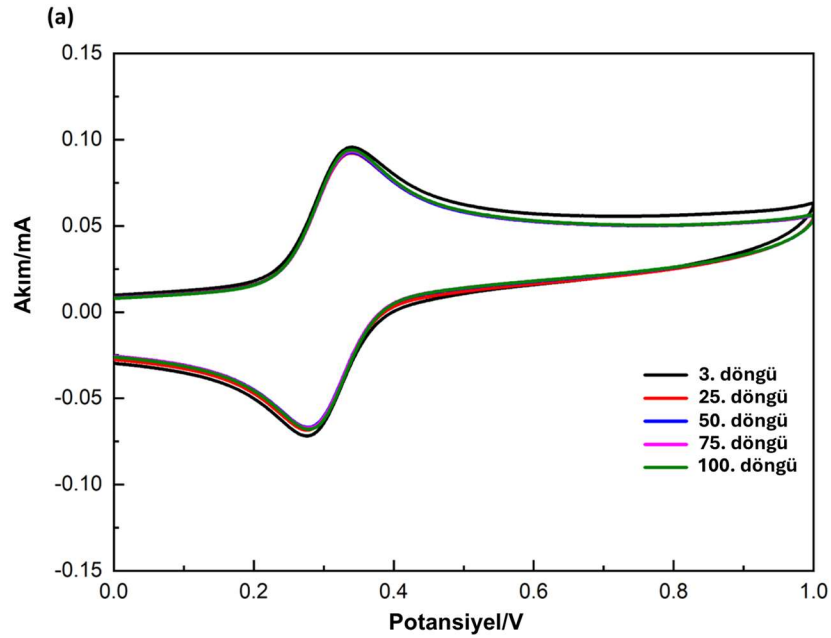
Derişim (mM)	Katodik Pik (mA)	Anodik Pik (mA)	I_{PA}/I_{PK}	$E_{1/2}$ (V)	ΔE_p (mV)
2	-0.0690	0.0760	1.101	0.304	66 mV
10	-0.1572	0.1629	1.036	0.308	61 mV
25	-0.4120	0.4266	1.035	0.318	63 mV

Şekil 4.41'da I_{PA} ve I_{PK} arasındaki oran verilmiştir. I_{PA} 'nın I_{PK} 'ye oranı yaklaşık 1.03 olup, 1,2,3-TAFc'nin asidik sulu çözeltide elektrokimyasal olarak tersinir olduğunu doğrulamaktadır.

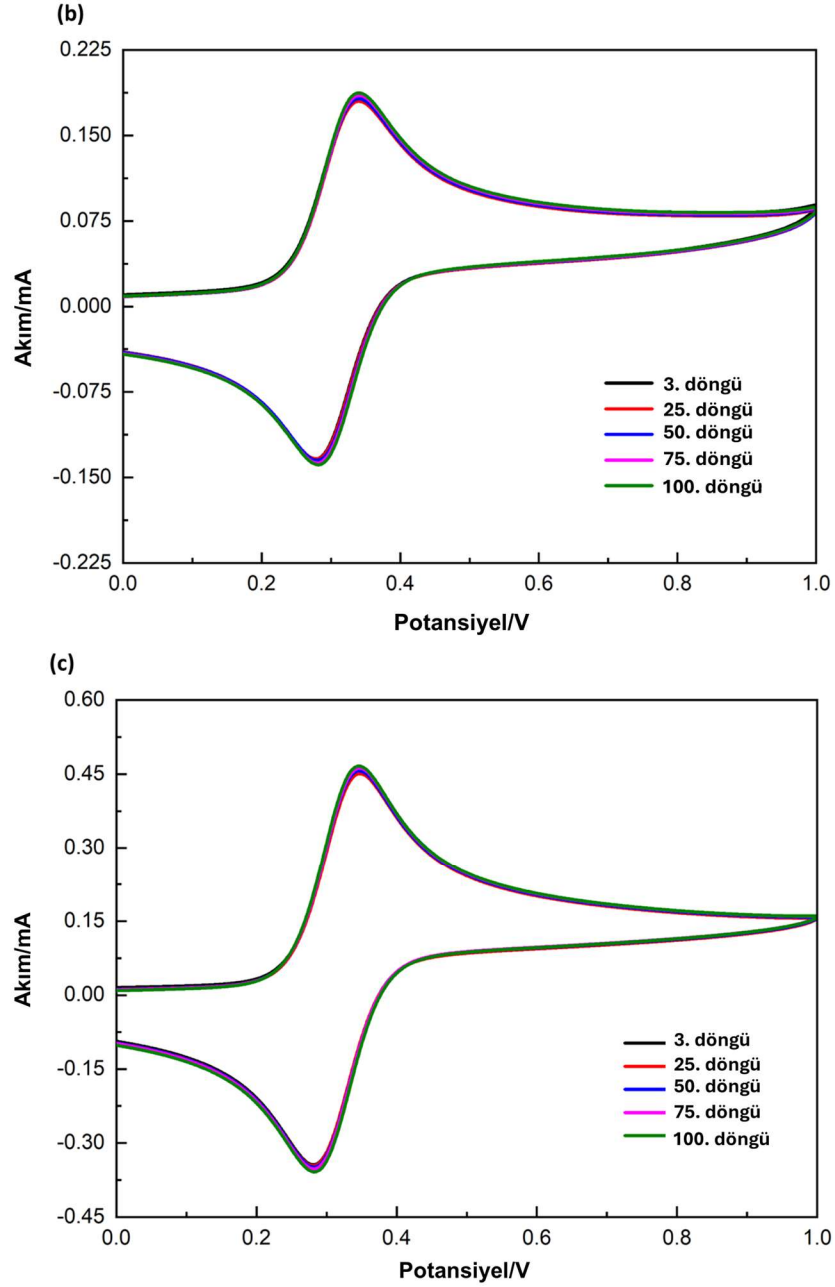


Şekil 4.41 : 2,10 ve 25 mM konsantrasyonlarda 1,2,3-TAFc'nin anodik ve katodik tepe akım oranı karşılaştırmaları. Tarama hızı 100 mV/s'dir ve destekleyici çözelti 1 M HCl sulu çözeltisidir.

Çalışma kapsamında 100 döngüden fazla sürekli döngü testi yapılmış ve CV'de herhangi bir bozulma görülmemiştir. 100 döngü testi sonuçları Şekil 4.'da verilmiştir.



Şekil 4.42 : (a) 2 mM (b) 10 mM (c) 25 mM derişimlerinde 1,2,3-TAFc organığının 1 M HCl sulu çözeltisinde (pH=0.4) 3., 25., 50., 75. ve 100. döngülerdeki CV karşılaştırmaları.



Şekil 4.45 (devam) : (a) 2 mM (b) 10 mM (c) 25 mM derişimlerinde 1,2,3-TAFC organiğinin 1 M HCl sulu çözeltilisinde (pH=0.4) 3., 25., 50., 75. ve 100. döngülerdeki CV karşılaştırmaları.

4.4.5 Batarya testleri

Daha sonra, 1,2,3-TAFC'nin stabilitesini araştırmak için laboratuvar ölçekli bir RFB'de uzun süreli döngü testleri yapılmıştır. Bataryanın döngüsü, vanadyum V^{+3} türüyle eşleştirilmiş pozitif elektrolit olarak asidik bir elektrolit (1 M HCl + 1 M H_2SO_4 karışımı) içinde çözülmüş düşük konsantrasyonlu 1,2,3-TAFC (3 mM ve 10 mM) ile gerçekleştirilmiştir. 1,2,3-TAFC organiği de aynı destekleyici elektrolit (1 M HCl + 1

M H₂SO₄ karışımı) içinde çözülmüştür. Akış hücresi testlerinin nasıl yapıldığı hakkında detaylı bilgi bu tezin “Deneysel Çalışmalar” kısmında verilmiştir.

Batarya potansiyeli denklem 4.2’de görüleceği gibi hesaplanmaktadır:

$$E_H = E_c - E_a \quad 4.2$$

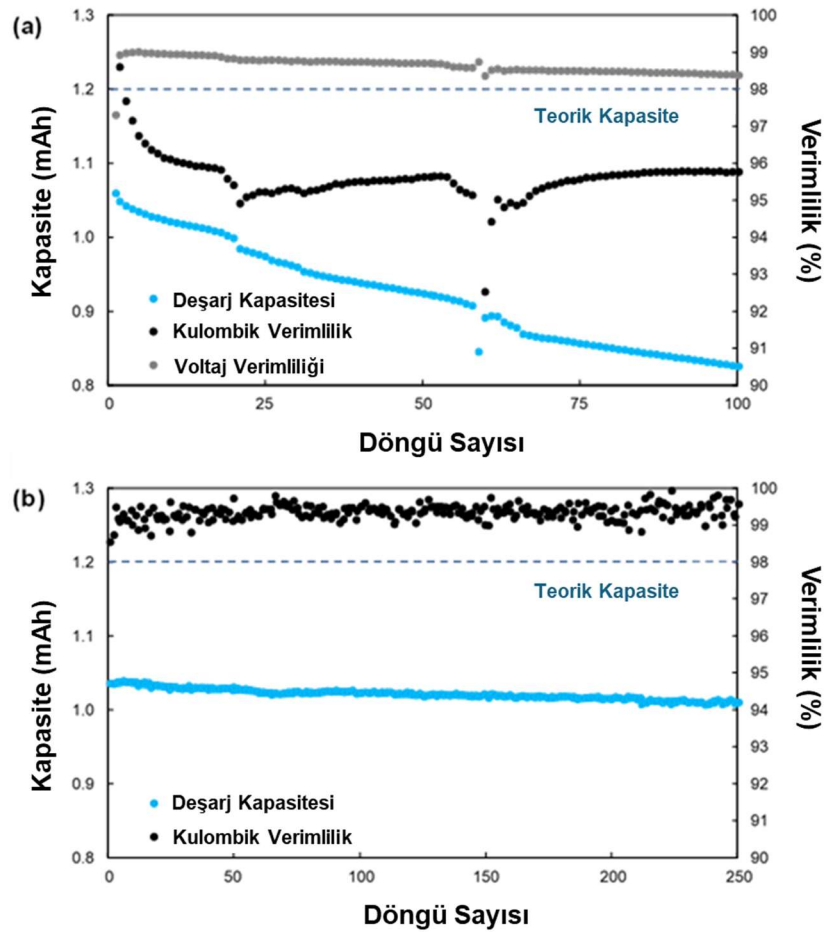
E_H hücre potansiyelini ifade ederken E_c katod potansiyelini ve E_a anot potansiyelini ifade etmektedir. Akış bataryalarında anot ve katod terimleri yerine anolit ve katolit terimleri kullanılmaktadır. Hazırlanan bataryada anolit olarak vanadyum solüsyonu ve katolit olarak ferrosen solüsyonu kullanılmıştır. Standart Hidrojen Potansiyeline göre ferrosenin (1,2,3-TAFc) potansiyeli 0.518 V iken vanadyum solüsyonunun potansiyeli ise -0.255 V şeklindedir. Buna göre denklem 4.3’deki gibi düzenlenirse:

$$E_H = E_c - E_a = 0.518 \text{ V} - (-0.255 \text{ V}) = 0.773 \text{ V} \quad 4.3$$

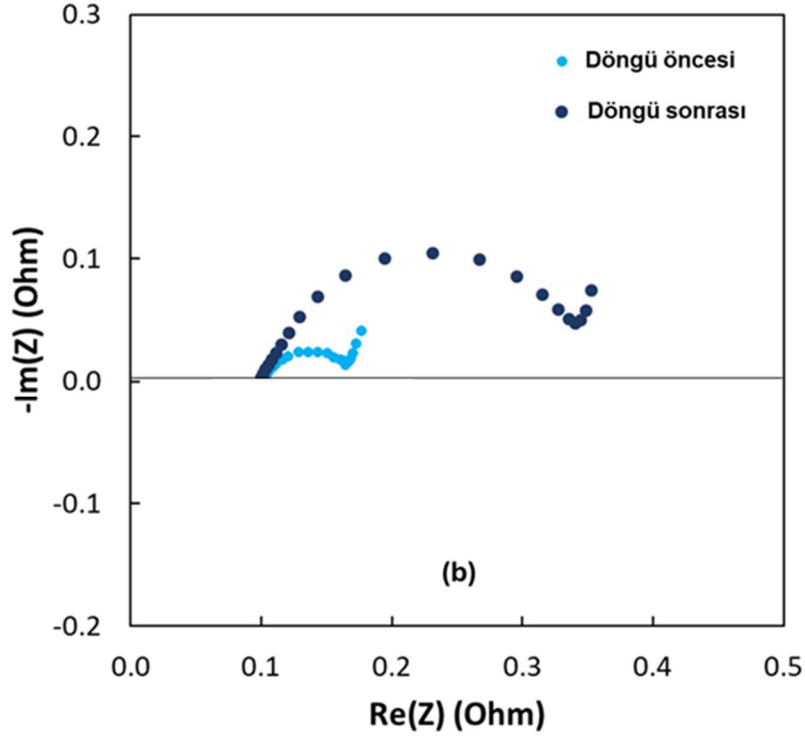
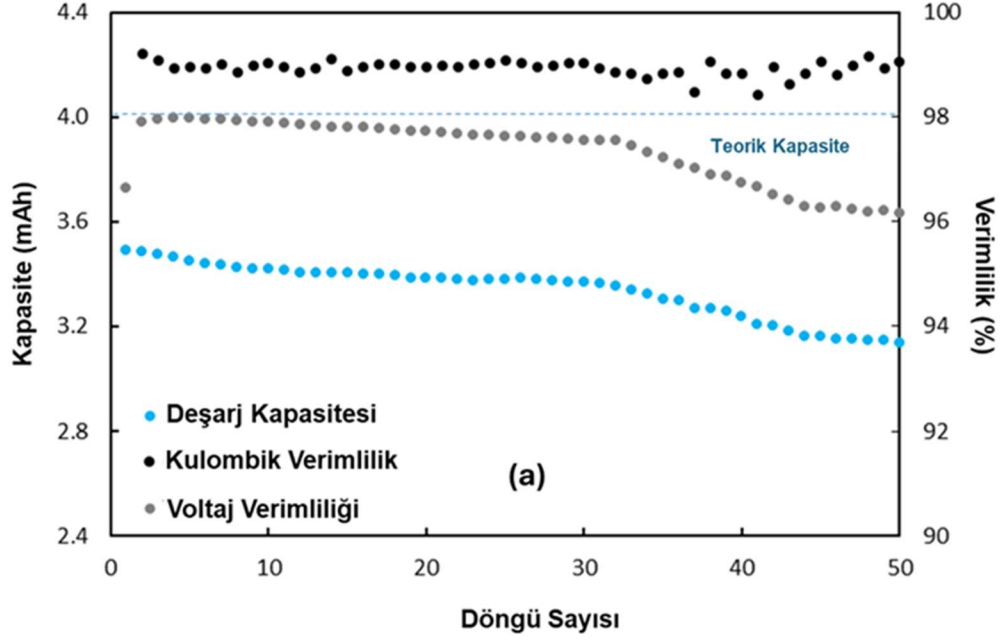
şeklinde batarya potansiyeli 0.773 V (Standart Hidrojen Potansiyeline göre) olarak hesaplanmıştır.

İlk önce 3 mM konsantrasyonda 1,2,3-TAFc içeren bir batarya kurulmuş ve sabit akım (CC-constant current) döngüsü gerçekleştirilmiştir. Batarya hücresi, düşük stabiliteyle 100 döngü boyunca döngüye tabi tutulmuştur (100 döngü üzerinden hesaplanan kapasite azalması döngü başına %0.221’dir). Ek olarak, 22. ve 58. döngüler civarında ani kapasite düşüşleri ve kolombik verimde (Coulombic Efficiency-CE) azalma gözlenmiştir (Şekil 4.43 (a)). Daha ileri döngülerde bataryanın voltaj verimliliğinin giderek azaldığı görülmektedir. Bu durum, döngü boyunca hücre direncinin arttığını göstermektedir. Daha sonra, CC adından sonraki potansiyel tutma, iç dirençteki değişiklikleri göz ardı ederek mevcut tam kapasiteye erişmeyi mümkün kılacağından, sabit akım - sabit voltaj (CV-constant voltage) (CC+CV) protokolünü kullanarak döngüye devam edilmiştir. CC+CV döngüsü, 250 döngü boyunca düşük kapasite kaybı (döngü başına %0.011) ve daha yüksek CE (%99.4) ile sistemin yüksek stabilitesini ortaya koymuştur (Şekil 4.43 (b)). Bu protokolün hücre direncindeki değişiklikleri en aza indirdiği, Fc'nin pozitif tarafa gözle görülür bir geçişinin olmadığı ve posolitin aşırı miktarda bile kararlı V⁺³/V⁺² çiftinden oluştuğu göz önüne alındığında, ölçülen kapasite düşüşünün 1,2,3-TAFc bileşiğinin bozunması nedeniyle olduğu çıkarımını yapabiliriz.

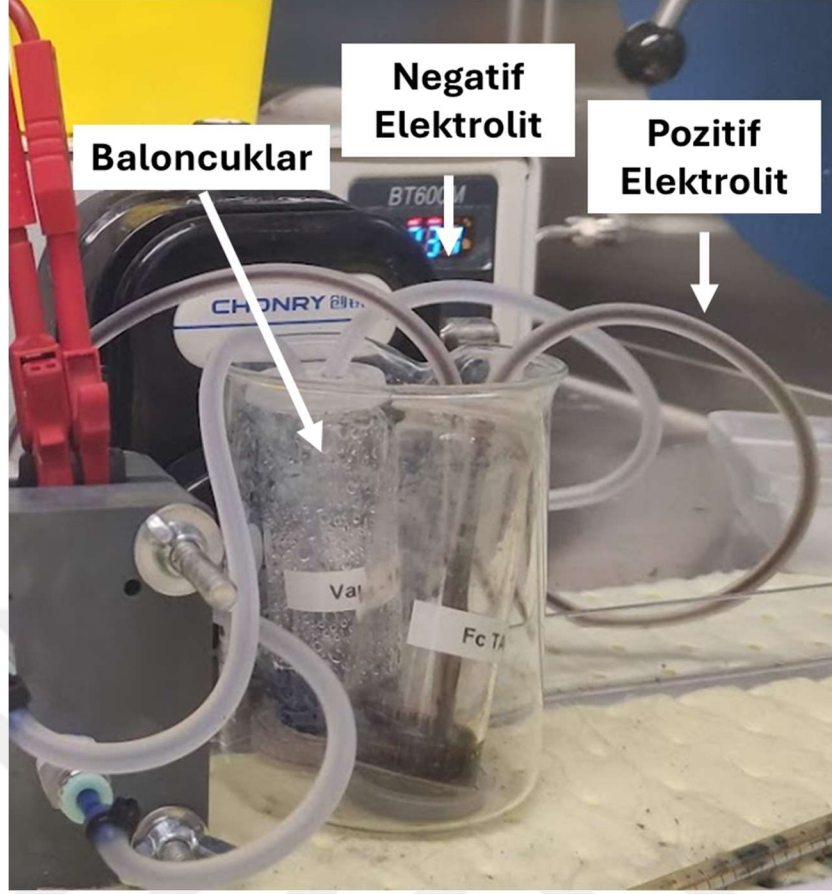
Son olarak, döngü sırasında hücre direncindeki artışı araştırmak için benzer koşullara sahip yeni bir batarya kurulmuş ve testten önce ve sonra sistemin direncini ölçmek için EIS testi kullanılmıştır. Batarya, CC protokolü kullanılarak çevrildiğinde yüksek kapasite kaybı ve azalan voltaj verimliliği ile öncekiyle aynı davranışı sergilemiştir. Döngüden önce ve sonra Şekil 4.44’de verilen empedans ölçümleri, ohmik bileşende herhangi bir değişiklik olmadığını, ancak yük transfer direncinde bir artış olduğunu göstermektedir. Bu durum, aktif alanın azalmasına ve elektrik direncinin artmasına yol açan negatif elektrotun yüzeyindeki hidrojen atomlarının adsorpsiyonuna bağlanmaktadır. Bu varsayım, hidrojen atomlarının birleşiminin bir ürünü olarak hidrojen gazının ortaya çıktığını düşündüren negatif elektrolit üzerinde kabarcıkların oluşmasıyla desteklenmektedir. Hidrojen oluşumu, bu reaksiyonda elektronların bir kısmı tüketildiği için hücrenin düşük kolombik verimliliğini açıklayabilir ve ayrıca vanadyum çiftinin negatif taraftaki aktivitesinin azaltılmasının nedenidir. Şekil 4.45’de oluşan baloncuklar gösterilmiştir.



Şekil 4.43 : 1 M HCl + 1 M H₂SO₄ elektrolitte 3 mM 1,2,3-TAFc bataryasının performansı. (a) CC döngü protokolü. (b) CC+CV döngü protokolü.

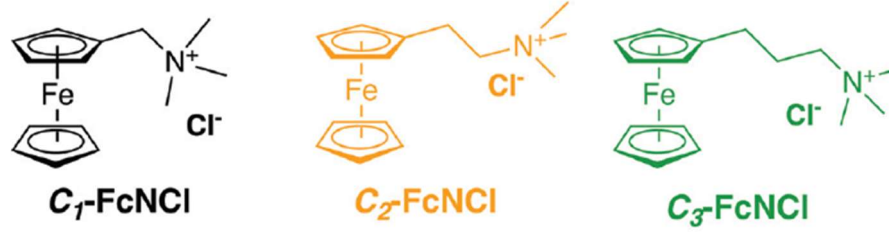


Şekil 4.44 : CC döngü protokolünü kullanan 1 M HCl + 1 M H₂SO₄ elektrolit içinde 10 mM 1,2,3-TAFc bataryanın (a) batarya performansı (b) döngüden önce ve sonra EIS ölçümleri.

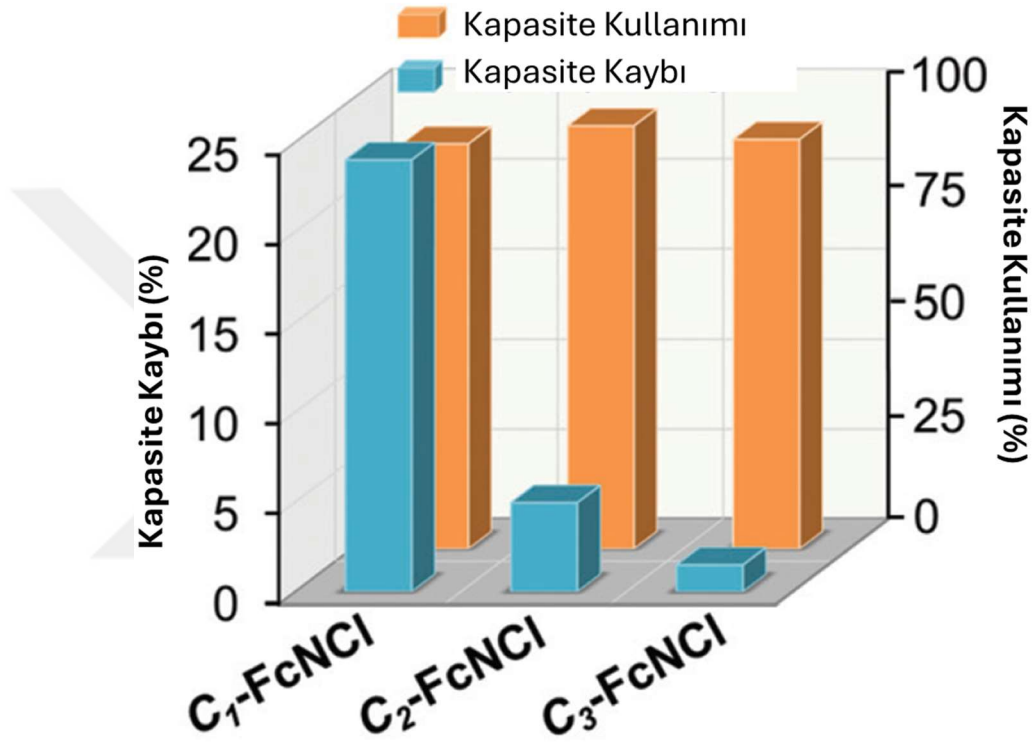


Şekil 4.45 : 1 M HCl + 1 M H₂SO₄ içerisinde 10 mM 1,2,3-TAFc organinin batarya döngüsü sırasında gaz oluşumunun bir ürünü olarak negatif elektrolit üzerinde kabarcıkların oluşması.

1,2,3-TAFc organinin stabil ve batarya performansının literatür seviyelerinde olmasının kök nedeni araştırılmıştır. Buna göre literatürde daha önce yapılan çalışmalarda ferrosenin türevlendirildiğinde dal uzunluğu artarsa daha uzun sürelerde şarj/deşarj performansı gösterdiği ve bozunmanın daha geç meydana geldiği anlaşılmıştır. Örneğin Şekil 4.46’te verilen ferrosen yapılarının birbirinden farklı yapıda bulunan trimetilamonyum alkil bağ uzunluğudur (Luo ve diğ, 2022). Bu çalışmada sentezlenen ferrosenler batarya testlerine tabi tutulduğunda Şekil 4.47’de görüldüğü gibi bağ yapısı kısa olan C₁ ferrosenine ait kapasite kaybı en yüksek seviyede olurken, C₃ ferrosenine ait kapasite kaybı ise en düşük seviyede olarak gözlenmiştir. Bunun nedeninin elektron veren grupların ferrosen molekülünün merkezinde bulunan Fe⁺³ veya Fe⁺² iyonlarını dengelediği ve bozulmaları engellediği olarak tespit edilmiştir (Luo ve diğ, 2022). Bu çalışmada olduğu gibi 1,2,3-TAFc yapısında bulunan halkalı yapı ve NH₂’nin bağ uzunluğuna katkısının bozulmayı geciktirdiği ve sterik engel olduğu ön görülmektedir (Hughes, 1948).



Şekil 4.46 : Birbirinden farklı sayıda karbon ve hidrojen bağları ile dallandırılan ferrosen yapıları.



Şekil 4.47 : İlk kapasite kullanımı ve kapasite azalma yüzdelerinin karşılaştırılması

Özet olarak, AOFB'ler için 1,2,3-triazol kısmına dayanan yeni bir Fc katodit adayı çalışılmıştır. 1,2,3-TAFc, %73 toplam verim ile tek kap, iki adımlı reaksiyon dizisi ile klik kimyası yoluyla kolayca hazırlanmıştır. Bu, AOFB'ler için katodit adayı olarak Fc'nin 1,2,3-triazolyum ve alkilamonyum tuzunun araştırıldığı ilk çalışmadır. 1,2,3-TAFc, 1M HCl çözeltisinde 1.1 M çözünürlüğe sahiptir. CV ve akış bataryası deneyleri, malzemenin tersinir ve kararlı yapısını göstermiştir. 1,2,3-TAFc, basit alkilasyon reaksiyonları, 1- ve 3- pozisyonlarında kolayca suda çözünür 1,2,3-triazolyum veya kuaterner amonyum tuzlarına dönüştürülebildiği için yeni bir Fc katodit ailesinin ilk üyesi olabilir. Ayrıca, triazol halkasının pozisyonları da bu türlerin iyonik sıvılarını elde etmek amacıyla türevlendirmeye uygundur. Uzun vadeli batarya testleri, bu molekülün asidik elektrolitte çok düşük kapasite azalmasıyla

(%0.011/döngü) ve yüksek kolombik verimlilikle (%99.4) yüksek stabiliteye sahip olduğunu göstermektedir. 1,2,3-TAFC'nin basit hazırlanışını, yüksek çözünürlüğünü ve stabilitesini gösteren bu sonuçlar, bu yeni molekülü AOFB için umut verici bir katolit adayı olarak sunmaktadır.

4.5 Grafit Elektrot Kaplama Çalışmaları

4.5.1 Amaç ve literatür

OFB'ler, yüksek enerji yoğunluğu, tasarım esnekliği ve maliyet etkinliği sunan, büyük ölçekli ve uzun süreli enerji depolama için umut verici bir teknolojidir. Elektrotlar, OFB'lerde elektrokimyasal reaksiyonlar için arayüz görevi gören ve batarya verimliliğini etkileyen çok önemli bir rol oynamaktadır. Grafit keçeler genellikle elektrot olarak kullanılır, ancak süre gelen araştırmalarda, gelişmiş performans için grafen gibi yeni malzemeler araştırılmaktadır. Bu çalışma, daldırmalı kaplama teknikleri kullanılarak OFB uygulamaları için selüloz bağlayıcılı grafen kaplı elektrotların elektrokimyasal performansını araştırmaktadır. Döngüsel voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi yoluyla karakterizasyon, daldırma kaplama parametrelerinin elektrot aktivitesi üzerindeki etkisini açıklar. Sonuçlar, beş kat daldırmalı grafen kaplı grafit elektrotların OFB'ler için en iyi elektrokimyasal ve yüzey özelliklerine sahip olduğunu göstermektedir.

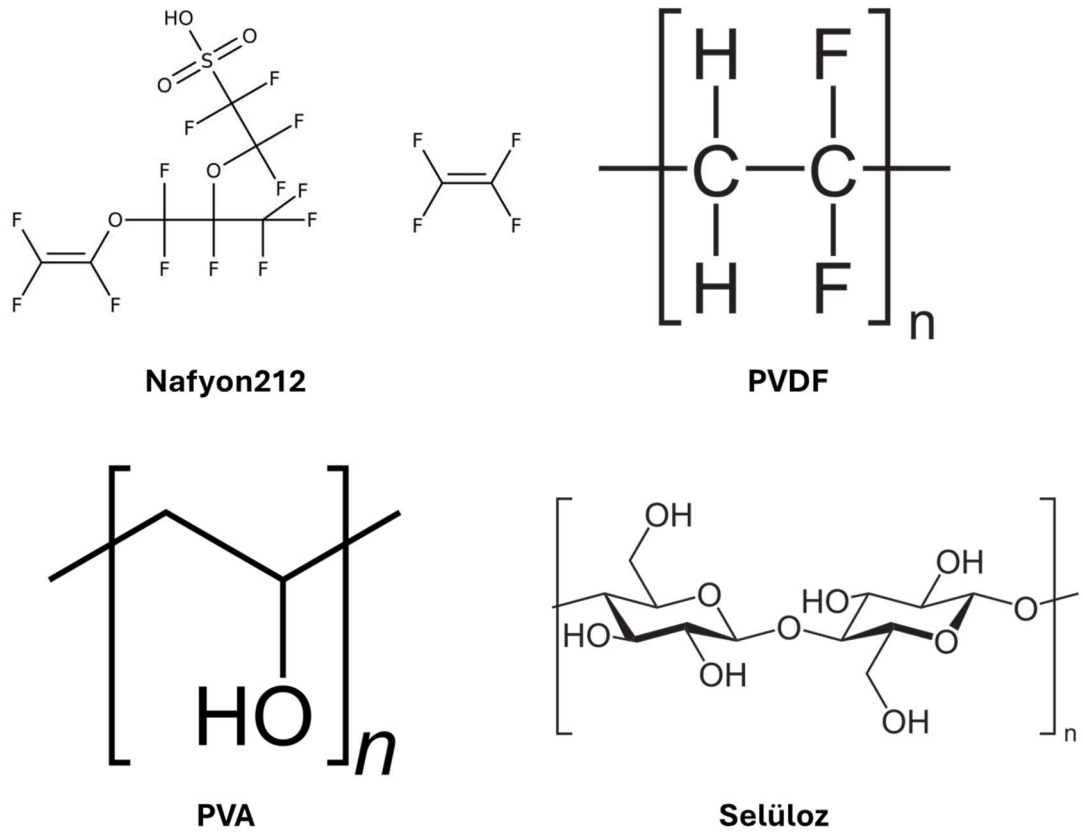
OFB'ler büyük ölçekli ve uzun süreli enerji depolama için umut verici bir teknolojidir (Huskinson ve diğ, 2014; Beh ve diğ, 2017; Chen ve diğ, 2021). Aktif malzeme olarak organik bileşikler kullanmakta ve yüksek enerji yoğunlukları, tasarım esneklikleri ve düşük maliyetleriyle tanınmaktadırlar. OFB'lerin benzersiz özellikleri, onları büyük ölçekli ve uzun süreli enerji depolama için son derece umut verici bir teknoloji haline getirerek araştırma ve geliştirme için önemli bir konu olarak öne çıkarmıştır. Küresel enerji geçişi sırasında OFB'ler, enerji depolama ve dağıtımında artan zorluklara çözüm bulmak için çok yönlü çözümler sunan önemli bir depolama alternatifi olarak ortaya çıkmıştır. OFB'ler, güvenilir ve verimli enerji depolama çözümlerine olan talebin artmaya devam ettiği yenilenebilir enerji entegrasyonu, şebeke stabilizasyonu ve şebekeden bağımsız uygulamalar gibi çeşitli sektörlerde tercih edilmektedir (Cao ve diğ, 2020; Liu ve diğ, 2021).

Elektrotlar OFB'lerin önemli bileşenleridir ve performansları bataryain genel verimliliğini etkiler (Schwenke ve diğ, 2016; Yang ve diğ, 2022; Yang ve diğ, 2016). Elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği arayüz görevi görürler ve şarj ve deşarj döngüleri sırasında elektronların ve iyonların akışını kolaylaştırırlar. Ayrıca elektrokimyasal reaksiyonlar için aktif alanlar sağlarlar ve güç performansını ve enerji verimliliğini etkilerler. OFB'lerde elektrotlar elektrolitlerle çevrelenerek işlevselliği artırılır. OFB uygulamaları için en yaygın olarak kullanılan elektrot, yüksek gözeneklilik, yüksek mekanik mukavemet ve elektriksel iletkenlik özelliklerinden dolayı grafit keçelerdir. Grafit elektrotların performansını artırmak için şu anda çeşitli malzemeler araştırılmaktadır (Mousavihashemi ve diğ, 2018; Anantha ve diğ, 2021). Elektriksel iletkenliği ve mekanik stabiliteyi geliştirmek için elektrot aktif katmanlarında karbon nanotüpleri ve grafen pulları gibi yüksek en boy oranlı karbon elementleri kullanılır. Elektrot tasarımı ve malzemelerindeki bu gelişmeler, akış bataryalarının verimliliğine ve performansına önemli ölçüde katkıda bulunarak onları diğer akış bataryai türleri de dahil olmak üzere çeşitli enerji depolama sistemleri için temel bileşenler haline getirir (Park ve diğ, 2016; Zhao ve diğ, 2017).

İki boyutlu bir karbon malzemesi olan grafen, olağanüstü elektriksel iletkenlik, mekanik dayanım ve kimyasal kararlılık sergilediği için oldukça umut verici bir aday olarak ortaya çıkmıştır (Zhang ve diğ, 2020). Eşsiz yapısı ve geniş yüzey alanı, OFB sistemi içinde verimli elektron transferine ve gelişmiş elektrokimyasal reaksiyonlara olanak tanır. Araştırmacılar, grafenin özellikle elektronik, yakıt hücreleri, süper kapasitörler, bataryalar, fotovoltaiik cihazlar ve daha fazlasındaki özelliklerini ve uygulamalarını kapsamlı bir şekilde araştırdı ve yaşamın çeşitli alanlarında devrim yaratma potansiyelini vurguladı (Cao ve diğ, 2017). Grafenin hazırlanması, uyarlanması ve modifikasyon teknikleri, çeşitli uygulamalar için özelliklerini optimize etmek amacıyla sürekli olarak geliştirilmekte, farklı alanlardaki çok yönlülüğü ve uyarlanabilirliği vurgulanmaktadır.

Literatürde grafen-grafit bağlanması için çeşitli bağlayıcı maddeler veya matris malzemeleri kullanılmaktadır (Bellani ve diğ, 2021). Nafyon212, polivinil alkol (PVA), polivinil florür (PVDF) ve polimerik reçineler bu amaç için kullanılan iyi bilinen bağlayıcılardan bazılarıdır (Sankar ve diğ, 2018, Abbas ve diğ, 2014). Selüloz, aynı zamanda grafen ve grafit malzemeler için etkili bir bağlayıcı görevi gören doğal bir polimerdir. Selüloz ve literatürde kullanılan bazı bağlayıcıların kimyasal yapıları

Şekil 4.48’de paylaşılmıştır. Olağanüstü uyumluluğu nedeniyle grafen ve grafit malzemeleri için bağlayıcı bir madde olarak kapsamlı bir şekilde incelenmiştir (Weng ve diğ., 2011). Selülozun grafen ile kombinasyonu, kompozit yapıların mekanik mukavemetinde ve stabilitesinde önemli gelişmeler göstermiştir. Selüloz ve grafenin sinerjistik etkileri, grafen katmanları arasındaki yapışmanın artmasına katkıda bulunarak, ortaya çıkan malzemelerde gelişmiş mekanik özellikler ve stabiliteye yol açar. Grafen ve grafit ile olağanüstü uyumluluğu onu yaygın olarak kullanılan bir bağlayıcı malzeme haline getirmektedir (Tang ve diğ., 2014). Selüloz bazlı bağlayıcıların dahil edilmesi, grafen ve grafit katmanları arasındaki yapışmayı artırır, bu da gelişmiş mekanik mukavemet ve genel stabilite ile sonuçlanır. Kaplama amacıyla daldırma kaplama işlemleriyle selüloz ve grafit kullanılır.

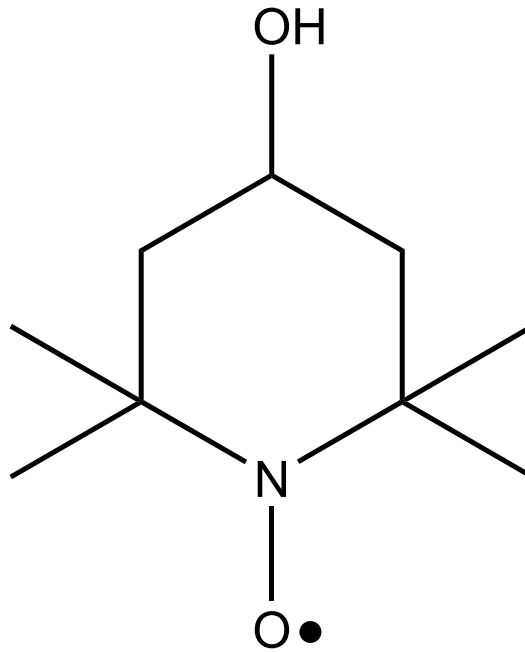


Şekil 4.48 : Nafyon212, PVDF, PVA ve selülozun kimyasal yapısı.

Daldırma kaplama, OFB'ler için selüloz bağlayıcılarla grafen nanoplatelet kaplı elektrotların performansının artırılmasında çok önemli bir rol oynar. Daldırma kaplama işlemi elektrotların elektrokimyasal aktivitesini önemli ölçüde etkiler (Wan ve diğ., 2017). Ayrıca, grafen pullarıyla birlikte bağlayıcı olarak selülozun kullanılması, üstün çevrim stabilitesi ve alansal kapasite sağlayan yüksek performanslı

organik nanohibrit elektrotların geliştirilmesine yol açar. Ek olarak, selülozun karbon açısından zengin malzemeleri dağıtma konusundaki benzersiz yeteneği, batarya uygulamalarında gelişmiş mekanik ve elektrokimyasal performansa katkıda bulunur. Bu bulgular, OFB'ler için elektrot performansının optimize edilmesinde daldırma kaplama tekniklerinin ve grafen ve selüloz nanofiberlerin sinerjik etkilerinin önemini vurgulamaktadır.

Bu çalışmada, OFB uygulamaları için bağlayıcı olarak selüloz içeren grafen kaplı elektrotların performansı elektrokimyasal olarak karakterize edilmiştir. Kaplama yöntemi için literatürde daha önce yapılan bir çalışmaya benzer bir daldırma kaplama tekniği kullanılmıştır (Xia ve diğ, 2019). İlgili çalışmada bağlayıcı olarak Nafion212 kullanılmıştır. Nafion212 ticari bir malzemedir ve pahalı olduğundan ulaşılması zordur. Çalışma kapsamında Nafion212'ye alternatif bağlayıcı malzeme olarak çok daha ekonomik olan selüloz kullanıldı. Yapılan araştırmalara göre literatürde grafenin selüloz bağlayıcı ile daldırma kaplaması ile ilgili daha önce TEMPOL organığı (Şekil 4.49) ile yapılan bir elektrokimyasal çalışma bulunmamaktadır. Daldırma kaplama koşullarına daldırma süreleri olarak karar verildi ve önceki çalışma daldırma sürelerinin elektrolitlerin elektrokimyasal aktivitesini etkilediğini gösterdi. CV ve EIS testleri de daldırma süresi parametresinin organik moleküllerin aktivitesi için çok önemli olduğunu doğruladı.



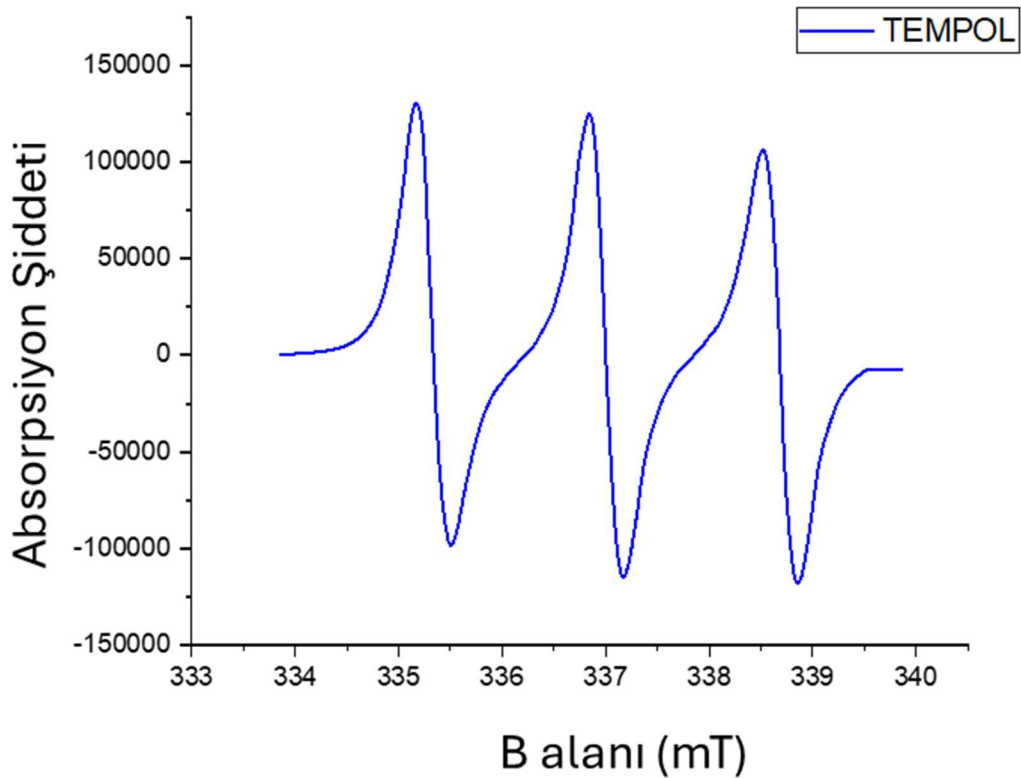
Şekil 4.49 : TEMPOL'ün kimyasal yapısı

4.5.2 EPR ve ftir spektroskopisi sonuçları

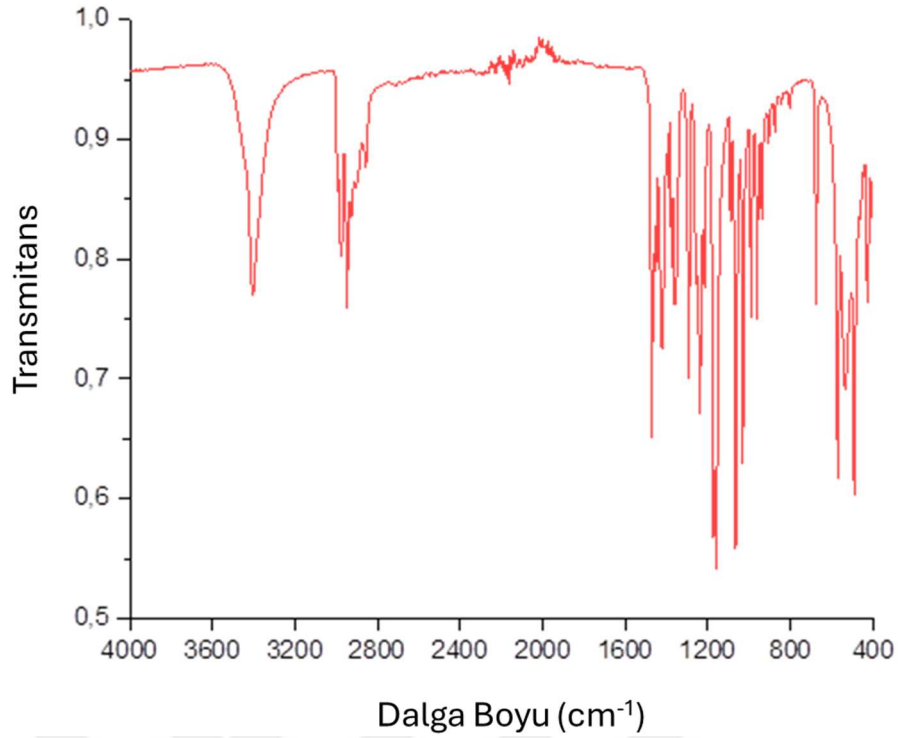
Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) ve Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FTIR) sonuçları Şekil 4.50’te ve Şekil 4.51’de TEMPOL bileşiğinin başarı ile sentezlendiğini göstermektedir. Çizelge 4.6’da ise FTIR sonuçlarına ait pikler, bağ tipi ve titreşim tipi verileri paylaşılmıştır.

Çizelge 4.6 : TEMPOL molekülünün FTIR pikleri, bağ tipi ve titreşim tipi.

Pik	Bağ Tipi	Titreşim Tipi
3404	O-H	gerilme
2949	C-H (CH ₃ , CH ₂ , CH)	gerilme
1472	C-H (CH ₂)	bükülme
1421	C-H (CH ₃)	bükülme
1362	N-O	gerilme
1292	C-O	gerilme
1240	C-N	gerilme
1067	C-C	bükülme
991	N-O	bükülme
962	C-H (CH ₂)	salınım
677	C-H (CH ₃)	salınım
571	C-C	bükülme
536	O-H	bükülme
492	C-N	bükülme
428	C-O	salınım



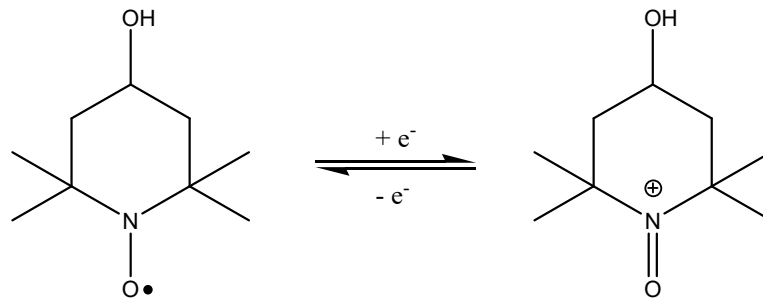
Şekil 4.50 : TEMPOL’ün EPR sonuçları



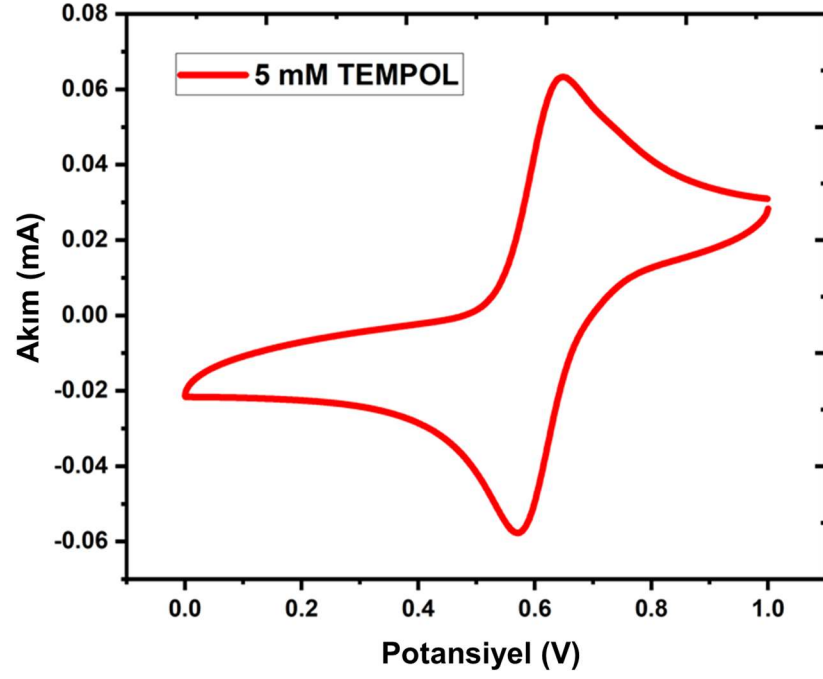
Şekil 4.51 : TEMPOL'ün FTIR spektrumu.

4.5.3 CV sonuçları

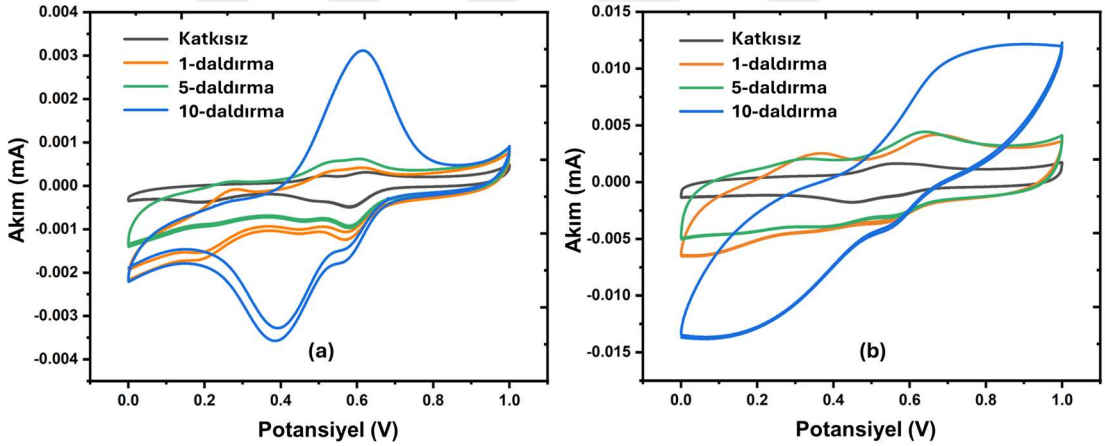
Şekil 4.52'de TEMPOL'ün redoks reaksiyon mekanizması verilirken Şekil 4.53'te ise camısı karbon elektrot ile CV sonucu verilmiştir. Bu sonuçla sentezlenen TEMPOL organiği doğrulanmıştır. CV sonuçlarına göre en yüksek redoks özellikleri 5-daldırma ile kaplanan grafit keçe elektrotlara aittir. CV sonuçları Şekil 4.54'te verilmiştir. Katkısız, 1-daldırma, 5-daldırma ve 10-daldırma grafit keçe elektrotların CV sonuçlarına göre çözeltiler, 1 M NaCl ile 1 mM TEMPOL kullanılarak hazırlandı. CV sonuçlarına göre oksidasyon pikleri 0.6 V ila 0.9 V aralığında, indirgeme pikleri ise 0.3 V ila 0.6 V aralığında (Ag/AgCl'ye kıyasla) gözlemlendi. Grafit keçe elektrotlar üzerindeki grafen kaplama, saf elektrotlara kıyasla mevcut indirgeme ve oksidasyon tepe değerlerini iyileştirir. 5 mV/s'den 750 mV/s'ye kadar tüm tarama hızları için en fazla oksidasyon ve indirgeme tepe akım değerlerinin olduğu açıkça gösterilmektedir.



Şekil 4.52 : TEMPOL/TEMPOL⁺ redoks reaksiyonu.



Şekil 4.53 : TEMPOL'ün döngüsel voltammogramı (çalışma elektrotu: 3 mm kalınlıkta camsı karbon elektrot, karşıt elektrot: 0.5 mm kalınlıkta platin tel, referans elektrot: 3 M KCl çözeltisinde Ag/AgCl).



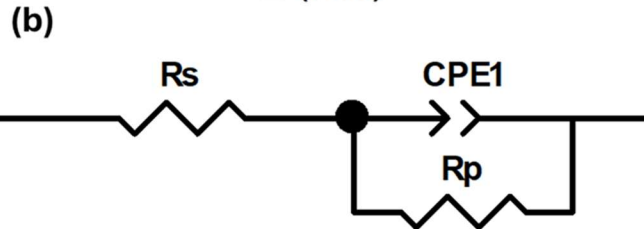
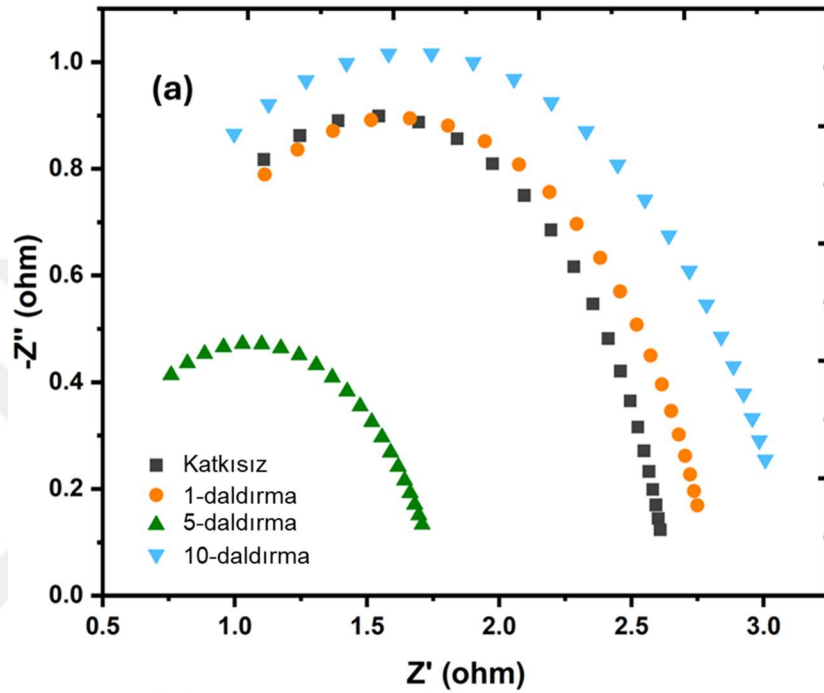
Şekil 4.54 : (a) 5 mV/s ve (b) 50 mV/s tarama hızları için katkısız ve 1-daldırma, 5-daldırma ve 10-daldırma elektrotlarının döngüsel voltametri karşılaştırmaları. Çözelti 1 M NaCl sulu solüsyonu içerisinde 1 mM TEMPOL'dur.

4.5.4 EIS sonuçları

EIS sonuçları ve eşdeğer devresi Şekil 4.55'te, devre elemanlarına ait değerler ise Çizelge 4.7'de verilmiştir. Buna göre CV sonuçlarında olduğu gibi en düşük dirence sahip olan kaplama 5-daldırmalı kaplama olmuş ve diğerlerine göre kapasitans özelliklerinin daha iyi olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.7 : Eşdeğer devrenin eleman değerleri.

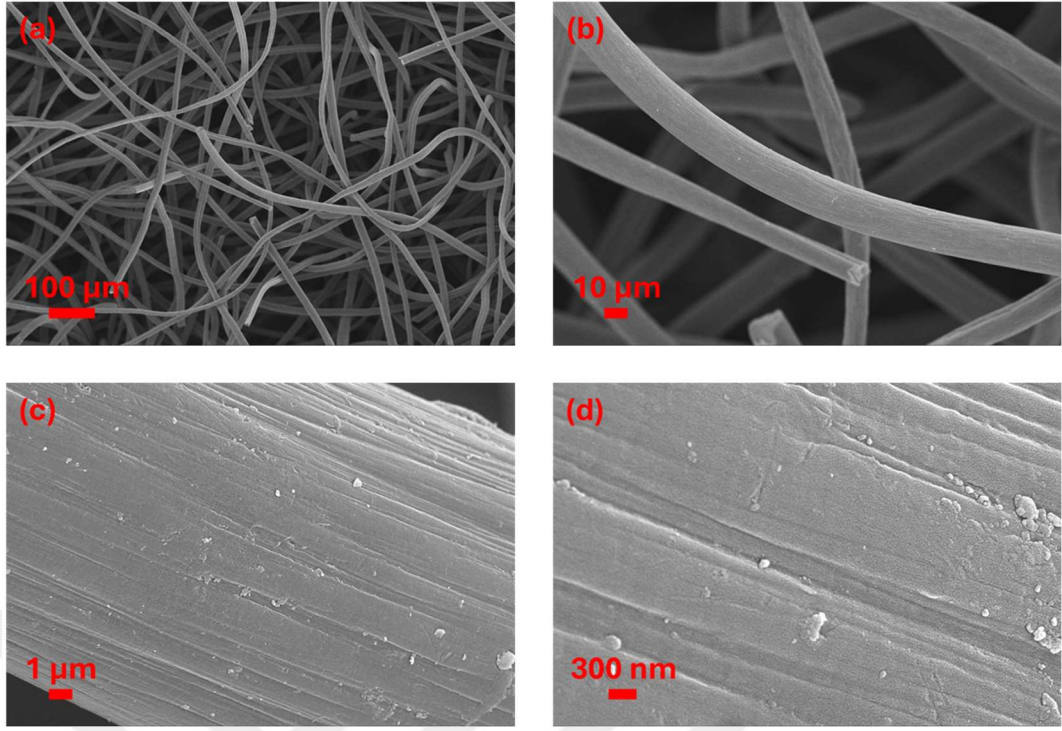
Eleman	Katkısız	1-daldırmalı	5-daldırmalı	10-daldırmalı
R_s (Ω)	0.4225	0.4209	0.3348	0.2077
R_p (Ω)	2.2200	2.3920	1.4480	2.9190
CPE1 ($\mu s^{\alpha}/\Omega$)	8.1440	15.7700	79.8300	24.9800
α	0.8669	0.8181	0.7364	0.7752
Hata İstatistiği (X^2)	0.0184	0.0266	0.0291	0.0322
Kramers-Kronig (X^2)	4.32×10^{-4}	6.09×10^{-4}	3.37×10^{-5}	5.36×10^{-4}



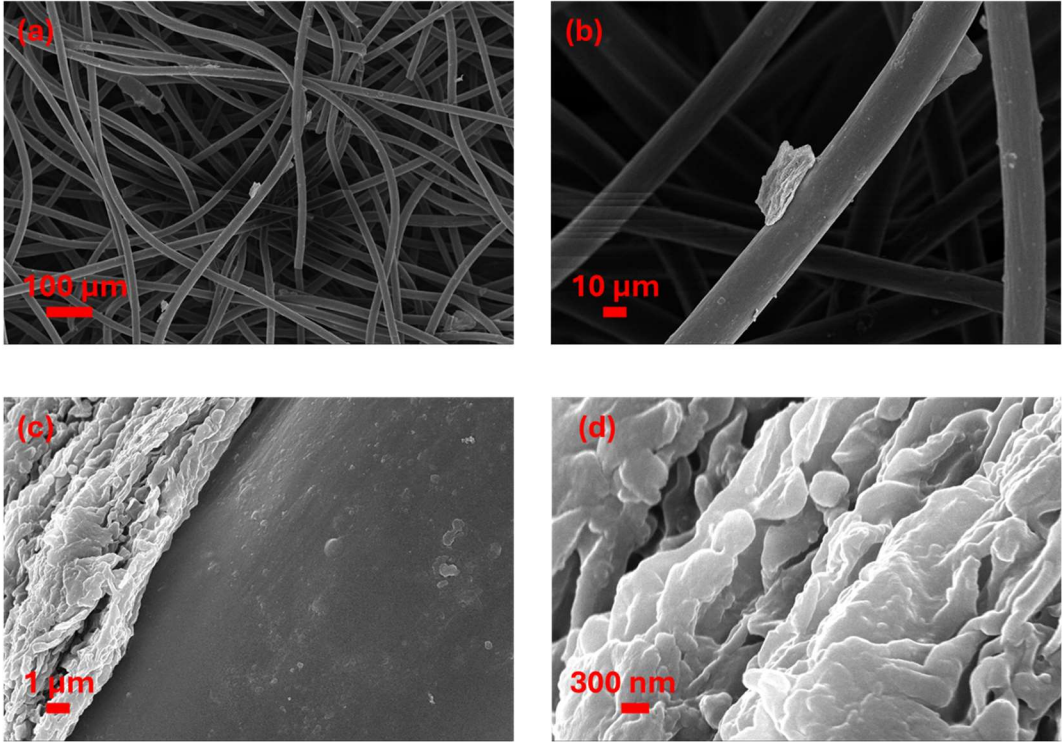
Şekil 4.55 : (a) Katkısız ve 1-daldırmalı, 5-daldırmalı ve 10-daldırmalı elektrotların karşılaştırmalarını içeren Nyquist grafiği. (b) Grafit keçelerin eşdeğer Randles devresi. Frekans aralığı 1 Hz ila 105 Hz arasındadır, çözelti 1 M NaCl'de 1 mM TEMPOL'dur.

4.5.5 SEM görüntüleri

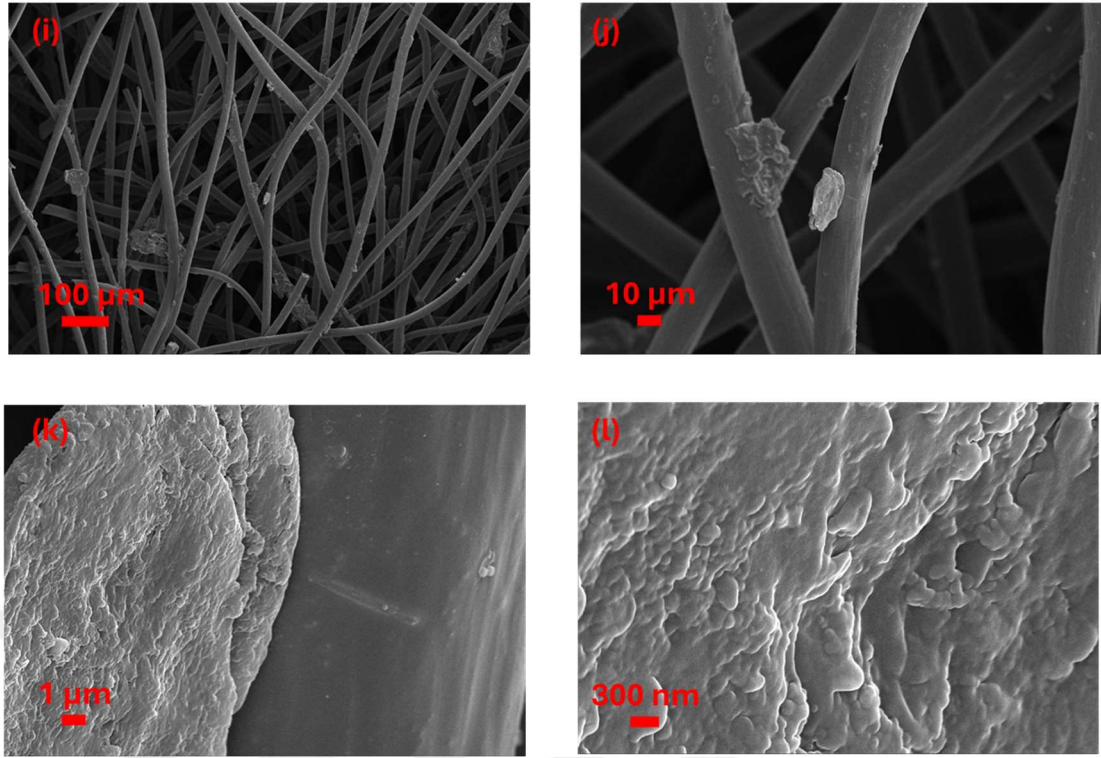
Şekil 4.56, Şekil 4.57 ve Şekil 4.58'de ise katkısız, 5-daldırmalı ve 10-daldırmalı numunelerin SEM görüntüleri verilmiştir. Buna göre 5-daldırma ve 10-daldırmada grafenin homojen bir şekilde dağıldığı, ve CV ile EIS sonuçlarını teyit ettiği görülmektedir. Elektrokimyasal özelliklerin 10-daldırmada daha yüksek olmasının nedeni SEM analizleri sayesinde tespit edilmiştir.



Şekil 4.56 : Katkısız grafitlerin yüzey görüntüleri.



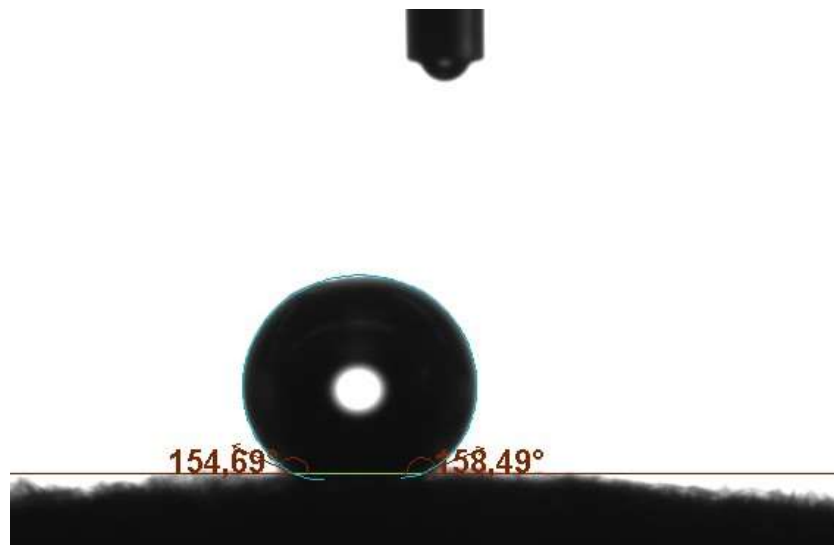
Şekil 4.57 : 5-aldırma ile grafen kaplanan grafitlerin yüzey görüntüleri.



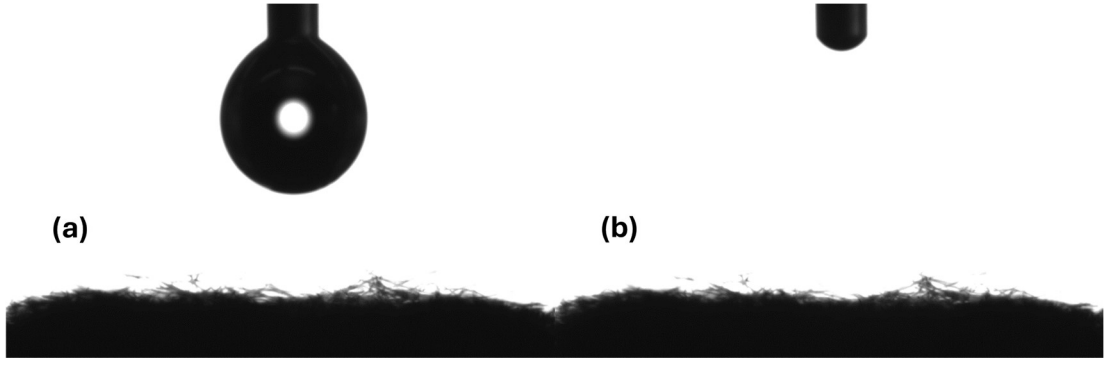
Şekil 4.58 : 10-daldırma ile grafen kaplanan grafitlerin yüzey görüntüsü

4.5.6 Temas açısı sonuçları

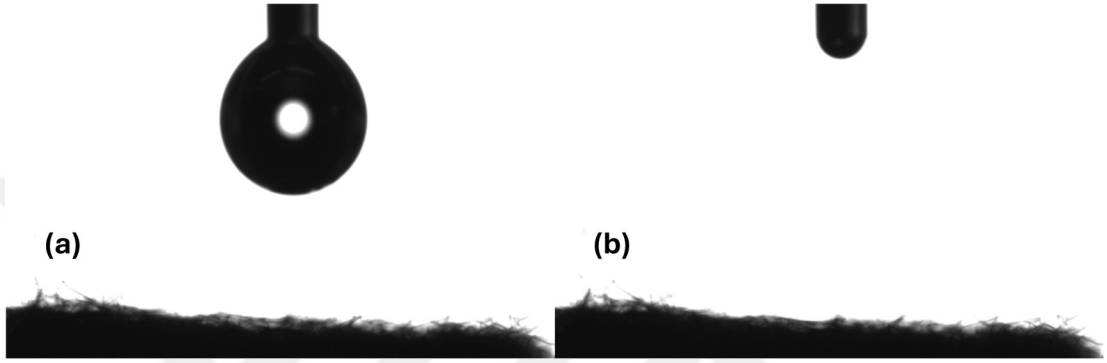
Temas açısı sonuçları Şekil 4.59, Şekil 4.60 ve Şekil 4.61’te sırasıyla katkısız, 5-daldırma ve 10-daldırma kaplamalı numuneler verilmiştir. Katkısız numunede saf suyun yüzeye tutunduğu ve ıslatmadığı, ancak kaplamalı numunelerde ise tamamen ıslatmanın gerçekleştirildiği görülmektedir. RFB uygulamalarında ıslatma gerektiği için kaplamanın olumlu etki ettiği görülmüştür.



Şekil 4.59 : Katkısız grafit keçe elektrot temas açısı testi



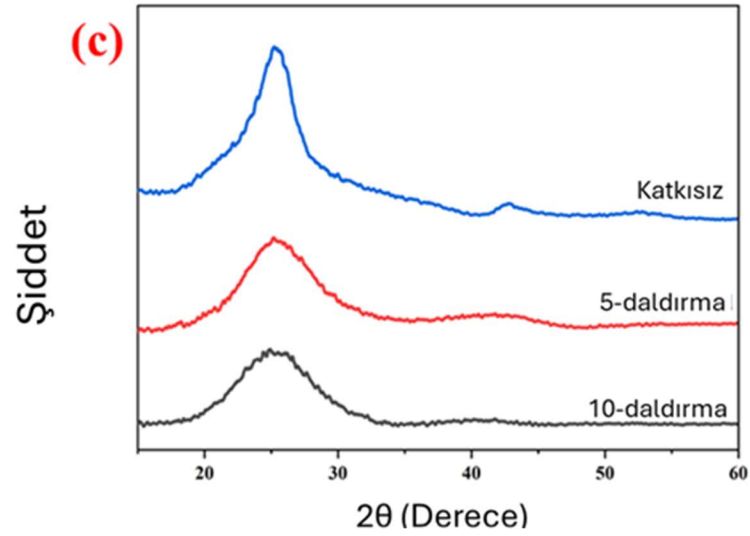
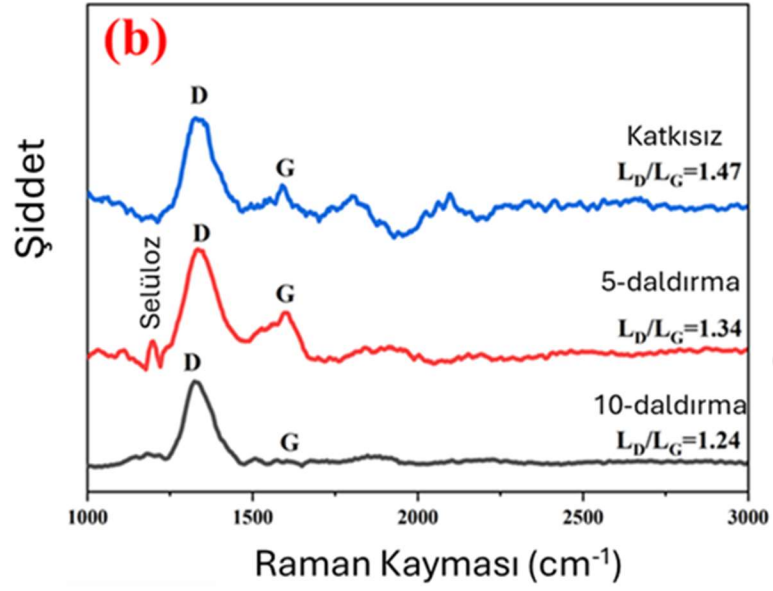
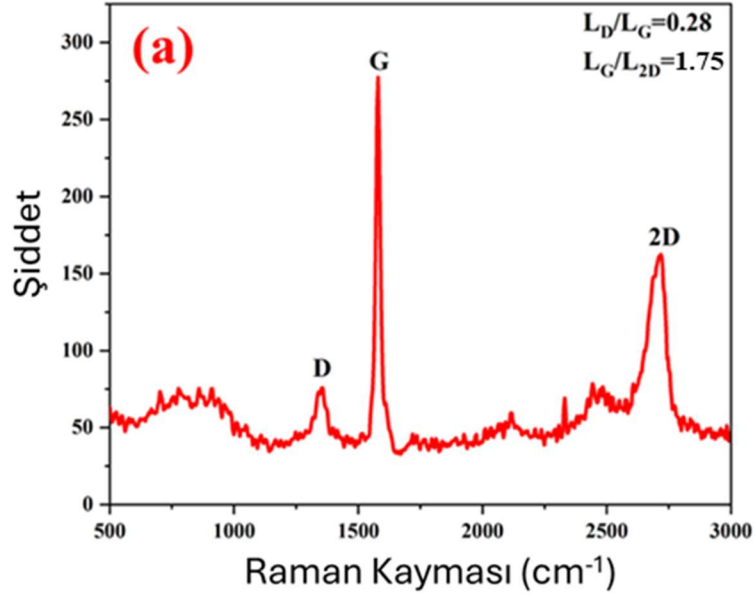
Şekil 4.60 : 5-daldırma grafit keçe elektrot temas açısı testi



Şekil 4.61 : 10-daldırma grafit elektrot temas açısı testi

4.5.7 XRD ve raman sonuçları

Raman spektroskopisi, grafen, saf ve kaplanmış grafit keçenin karakteristik bantlarını tanımlamak için kullanılmıştır ve Şekil 4.62'de verilmiştir. D-bandı, safsızlığın neden olduğu kafes bozulmalarının neden olduğu karbon bazlı malzemelerdeki yapısal kusurları gösterir. Katkı etkisi, kusurlar, grafen katmanlarının sayısı ve stresin tümü G bandının konumu ve şekli ile gösterilir. 2D bant, grafenin karakteristik bandıdır ve katman sayısı, şeklini etkiler. LD/LG oranı grafenin saflığını değerlendirmek için kullanılırken LG/L2D oranı, toplam grafen katman sayısını ölçmek için Raman spektroskopisinin sonuçlarından elde edilir. Araştırmada LD/LG oranının 0 ile 1 arasında olması gerektiği belirtilmiştir. Yakın zamanda yapılan bir çalışmada tek bir grafenin LG/L2D oranının 0.25 olduğu belirtilmiştir. Karbon piki (ICDD PDF-2 #41-1487) 25 derecede her bir grafit elektrot için gözlenmiştir.



Şekil 4.62 : Raman spektroskopisi sonuçları (a) grafen ve (b) katkısız, 5-daldırmalı ve 10-daldırmalı grafit keçe ve (c) tüm numuneler için XRD sonucu.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Organik esaslı akış bataryalarının geliştirilmesi, kimyasal/elektrokimyasal karakterizasyonu ve performanslarının belirlenmesi başlıklı bu tez kapsamında çeşitli organik malzemeler sentezlenmiş, bu organik malzemelerin organik akış bataryaları için uygunluğu test edilmiş ve batarya testlerine tabi tutulmuştur. Ayrıca organik akış bataryalarında kullanılan grafit elektrotlara grafen kaplamaları yapılarak redoks özelliklerindeki değişim incelenmiştir.

Üretilen organik malzemelerden ilki poli anilin boronik asit (PABA) polimeridir. PABA iletken bir polimer olup çeşitli elektrokimyasal çalışmalarda kullanılmaktadır. Ayrıca içeriğinde bulunan polianilin farklı çalışmalarda batarya testlerinde yaygın olarak tercih edilmektedir. Bu tez çalışması ile PABA polimeri ilk defa bir organik akış bataryasında test edilmiştir. PABA polimeri sentezlendikten sonra Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve 1 mM derişimde sulu ortamda döngüsel voltametri (cyclic voltammetry-CV) testlerine tabi tutulmuştur. Ayrıca suda çözünürlüğünü ve iletkenliğini artırmak için glikoz ve sofr şeker gibi farklı şeker yapıları ile karıştırılmıştır. Yine aynı amaçla farklı destek solüsyonlarında test edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre 1 mM seviyelerinde PABA polimerinin derişiminin pH 7 seviyelerinde redüksiyon ve oksidasyon pikleri verdiği gözlenmiştir. Şeker katkılarının önemli ölçüde pik artışına neden olmadığı gözlenmiştir. PABA polimerinin sulu ortamda nötr pH seviyelerinde CV davranışı bu tezle ortaya konulmuştur.

İkinci sentezlenen organik malzeme olan politiyofen boronik asit (PTBA) polimeri ise PABA gibi iletken bir polimerdir. Sensör ve batarya çalışmalarında kullanım alanı bulunan PTBA polimerinin yapısında bulunun politiyofen ise daha önce akış bataryası uygulaması bulunan bir polimerdir. PTBA polimerinin ise daha önce akış bataryası uygulaması yapılmamıştır. Tez kapsamında sentezlenen PTBA polimeri FTIR analizi ile karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Ardından 1 mM derişimde asidik, bazik ve nötr ortamlarda CV ve EIS testlerine tabi tutulmuştur. Elde edilen sonuçlara göre PTBA'nın nötr ortamda gözle görülür seviyede redüksiyon ve oksidasyon piklerine

sahip olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca daha önce çözünürlük testleri yapılmış ve PTBA'nın en fazla bazik ortamda çözündüğü, ancak bu durumda redoks tepkimelerinin gerçekleşmediği görülmüştür. PTBA'nın nötr ortamlarda redoks tepkimelerinin elde edilebildiği CV ve EIS testleri ile ortaya konmuştur. Ayrıca, PTBA ve PABA'nın sulu akış bataryalarında katı hızlandırıcı (solid booster) olarak çalışılabileceği sonucuna varılmıştır.

Üçüncü çalışılan organik malzeme ise ferrosen disulfonik asit (FcDS) bileşiğidir. İlgili malzeme laboratuvar ortamında sentezlenmiştir. Ardından nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (NMR) ve kütle spektrometresi (mass spectrometry-MS) analizleri ile yapı tayini gerçekleştirilmiştir. FcDS daha önce literatürde organik akış bataryası kurulmuş bir organik malzemedir. Ancak malzeme sulu ortamlarda çözünebilmesine karşın hızlı bir şekilde bozunmaya uğramaktadır. Daha önce yapılan çalışmada sadece nötr ortamlarda test edilmiş ve organik zamanla bozunmaya uğramıştır. Bu tez kapsamında ilk defa, bu malzemenin kararlı olduğu farklı sulu çözelti ortamlarına yönelik araştırmalar yapılmıştır. Çözünürlük ve ardından CV testlerine tabi tutulan solüsyonlar sonucunda nikotinamit ve üre eklenmesi ile malzemenin daha kararlı bir hale geldiği tespit edilmiştir.

Dördüncü çalışılan organik malzeme ise 1,4-disübstitüe-1,2,3 triazol halkalı ferrosen (1,2,3-TAFc) bileşiğidir. 1,2,3-TAFc ilk defa tarafımızca sentezlenen yeni bir bileşik olmakla birlikte literatürde benzer triazol ferrosen bileşiklerinin batarya performanslarına ilişkin herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. İlgili malzeme laboratuvar ortamında sentezlenmiş, ardından FTIR, NMR ve MS analizleri ile yapı tayini gerçekleştirilmiştir. İki adımlı ve tek kap sentez yöntemi ile 15 saatte %73 verimle elde edilen 1,2,3-TAFc'nin çözünürlük testlerine göre 1 M hidroklorik asit (HCl) içerisindeki çözünürlüğü 1.1 M bulunmuştur. İlgili malzeme öncelikle çeşitli derişimlerde CV testlerine tabi tutulmuştur. 2 mM ila 25 mM aralığında CV testlerinde 5 (beş) günün sonunda dahi redoks özelliklerini koruyan ve tersinir olduğu bulunan 1,2,3-TAFc, daha sonra batarya testlerine tabi tutulmuştur. Batarya testlerine göre de döngü başına %0.011 kapasite kaybına, günlük ise %3 kapasite kaybına sahip olan ve literatürde bir ilk olarak yeni bir organik akış bataryası geliştirilmiştir.

Son olarak, 2,2,6,6-Tetrametilpiperidin-1-oksil (TEMPOL) bileşiği üzerine çalışmalar yürütülmüştür. İlgili organik malzeme literatürde birçok akış bataryası çalışmasında kullanılmıştır. Bu çalışmanın özgün yanı elektrotlara kaplama işlemi uygulanması ve

son derece stabil bir organik olan TEMPOL ile testlerin yapılarak kaplamanın etkisinin incelenmesidir. Kaplama malzemesi olarak ticari grafen tercih edilmiş ve daldırmalı kaplama yöntemi uygulanmıştır. Literatürde daha önce bu yöntem ile grafen kaplanarak TEMPOL bileşiğinin elektrokimyasal özelliklerine etkisi incelenmediği için bu tez kapsamında bu çalışma bir ilk olmuştur. Çalışma sonuçlarına göre daldırma sayısı 1 (bir) iken elektrokimyasal özelliklerde az miktarda artış gözlenirken, daldırma sayısı 5 (beş) olarak uygulandığında redoks akım piklerindeki artışın yükseldiği, daldırma sayısı 10 (on) olarak uygulandığında ise pik seviyesinin en yüksek seviyelerde olduğu gözlenmiştir. Ardından yapılan taramalı elektron mikroskopu (scanning electron microscopy-SEM) analizi ile elde edilen görüntülere göre 5 ve 10 daldırmalı kaplamalarda grafen taneciklerinin homojen bir şekilde yayıldığı gözlenmiştir. Çalışma kapsamında 10 daldırma ile grafen kaplanmasının grafit keçe elektrotların redoks özelliklerini artırdığı sonucu çıkarılmıştır.

Tez çalışmasında hedeflenen özgün batarya tasarımına 1,2,3-TAFc organikli kullanılarak oluşturulan batarya ile ulaşılmıştır. Hedeflenen posolit potansiyeli 0.1 V SHE olup elde edilen ise 0.518 V olmuştur. Hücre potansiyeli ise 0.773 V olarak elde edilmiştir. Kolombik ve voltaj verimliliğinin en az %90 olması hedeflenirken %99 olarak elde edilmiştir. Döngü sayısının en az 20 ve kapasite kaybının en az döngü başına %1 olması hedeflenirken 250 döngü sayısı ile %0.011 olarak elde edilmiştir. Gelecekte yapılacak çalışmalar için nötr ortamda çözünebilen yeni organikler ile grafit elektrotların kaplanarak farklı organikler ile elektrokimyasal ve batarya testlerinin yapılması planlanmaktadır.

KAYNAKLAR

- Abbas, Q., Pajak, D., Frackowiak, E., & Béguin, F.** (2014). Effect of binder on the performance of carbon/carbon symmetric capacitors in salt aqueous electrolyte. *Electrochimica Acta*, 140, 132-138.
- Alotto, P., Guarnieri, M., ve Moro, F.** (2014). Redox flow batteries for the storage of renewable energy: A review. *Renewable and sustainable energy reviews*, 29, 325-335. Elsevier.
- ALPHA II Compact FT-IR Spectrometer | Bruker.** (t.y.). Erişim: Nisan 22, 2024, <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-routine-spectrometer/alpha-ii-compact-ft-ir-spectrometer.html>
- Anantha, M. S., Anarghya, D., Hu, C., Reddy, N., Venkatesh, K., ve Muralidhara, H. B.** (2021). Electrochemical performance of graphene oxide modified graphite felt as a positive electrode in all-iron redox flow batteries. *Journal of Applied Electrochemistry*, 51(2), 331-344.
- Armstrong, C. G., ve Toghiani, K. E.** (2018). Stability of molecular radicals in organic non-aqueous redox flow batteries: A mini review. *Electrochemistry Communications*, 91, 19-24.
- Aytaç, S., Kuralay, F., Boyacı, İ. H., ve Unaleroglu, C.** (2011). A novel polypyrrole-phenylboronic acid based electrochemical saccharide sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 160(1), 405-411.
- Barak, M.** (1980). *Electrochemical Power Sources: Primary and Secondary Batteries*. IET.
- Bard, A. J., Faulkner, L. R., ve White, H. S.** (2022). *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. John Wiley ve Sons.
- Başbakanlık Mevzuatı Geliştirme ve Yayın Genel Müdürlüğü.** (2011). Erişim: Mart 19, 2024, <https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2011/01/20110108-3.htm>
- Batrisya Ismail, N. A., Abd-Wahab, F., ve Amani Wan Salim, W. W.** (2018). Cyclic Voltammetry and Electrochemical Impedance Spectroscopy of Partially Reduced Graphene Oxide - PEDOT:PSS Transducer for Biochemical Sensing. *2018 IEEE-EMBS Conference on Biomedical Engineering and Sciences (IECBES)* (ss. 330-335). Program adı: 2018 IEEE-EMBS Conference on Biomedical Engineering and Sciences (IECBES). Erişim: Kasım 24, 2023, <https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/8626618>
- Beh, E. S., De Porcellinis, D., Gracia, R. L., Xia, K. T., Gordon, R. G., ve Aziz, M. J.** (2017). A Neutral pH Aqueous Organic-Organometallic Redox Flow Battery with Extremely High Capacity Retention. *ACS Energy Letters*, 2(3), 639-644. American Chemical Society.
- Bellani, S., Najafi, L., Prato, M., Oropesa-Nuñez, R., Martín-García, B., Gagliani, ve L., Mantero, E.** (2021). Graphene-Based Electrodes in a Vanadium Redox Flow Battery Produced by Rapid Low-Pressure Combined Gas Plasma Treatments. *Chemistry of Materials*, 33(11), 4106-4121. American Chemical Society.

- Borchers, P. S., Elbert, J., Anufriev, I., Strumpf, M., Nischang, I., Hager, M. D., ve Schubert, U. S.** (2022). A Viologen Polymer and a Compact Ferrocene: Comparison of Solution Viscosities and Their Performance in a Redox Flow Battery with a Size Exclusion Membrane. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 223(2), 2100373.
- Boßmann, T., ve Staffell, I.** (2015). The shape of future electricity demand: Exploring load curves in 2050s Germany and Britain. *Energy*, 90, 1317-1333. Elsevier.
- Bp Energy Outlook 2023.** (2023). Erişim Tarihi: 24.04.2024, <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate>
- Brooks, W. L. A., ve Sumerlin, B. S.** (2016). Synthesis and Applications of Boronic Acid-Containing Polymers: From Materials to Medicine. *Chemical Reviews*, 116(3), 1375-1397. American Chemical Society.
- Brushett, F. R., Vaughey, J. T., ve Jansen, A. N.** (2012). An All-Organic Non-aqueous Lithium-Ion Redox Flow Battery. *Advanced Energy Materials*, 2(11), 1390-1396.
- Budischak, C., Sewell, D., Thomson, H., Mach, L., Veron, D. E., ve Kempton, W.** (2013). Cost-minimized combinations of wind power, solar power and electrochemical storage, powering the grid up to 99.9% of the time. *Journal of Power Sources*, 225, 60-74. Elsevier.
- Burgess, M., Moore, J. S., ve Rodríguez-López, J.** (2016). Redox Active Polymers as Soluble Nanomaterials for Energy Storage. *Accounts of Chemical Research*, 49(11), 2649-2657. American Chemical Society.
- Caianiello, C., Arenas, L. F., Turek, T., ve Wilhelm, R.** (2023). Characterization of an Aqueous Flow Battery Utilizing a Hydroxylated Tetracationic Viologen and a Simple Cationic Ferrocene Derivative. *Advanced Energy and Sustainability Research*, 4(10), 2300077.
- Cannon, C. G., Klusener, P. A. A., Brandon, N. P., ve Kucernak, A. R. J.** (2023). Aqueous Redox Flow Batteries: Small Organic Molecules for the Positive Electrolyte Species. *ChemSusChem*, 16(18), e202300303.
- Cao, J., Tian, J., Xu, J., ve Wang, Y.** (2020). Organic Flow Batteries: Recent Progress and Perspectives. *Energy ve Fuels*, 34(11), 13384-13411. American Chemical Society.
- Cao, J., Zhu, Z., Xu, J., Tao, M., ve Chen, Z.** (2017). Nitrogen-doped porous graphene as a highly efficient cathodic electrocatalyst for aqueous organic redox flow battery application. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(17), 7944-7951. The Royal Society of Chemistry.
- Chang, B. Y., & Park, S. M.** (2010). Electrochemical impedance spectroscopy. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 3, 207-229.
- Chen, H., Cong, G., ve Lu, Y.-C.** (2018). Recent progress in organic redox flow batteries: Active materials, electrolytes and membranes. *Journal of energy chemistry*, 27(5), 1304-1325. Elsevier.
- Chen, Q., Li, Y., Liu, Y., Sun, P., Yang, Z., ve Xu, T.** (2021). Designer Ferrocene Catholyte for Aqueous Organic Flow Batteries. *ChemSusChem*, 14(5), 1295-1301.
- Crawford, A., Viswanathan, V., Stephenson, D., Wang, W., Thomsen, E., Reed, ve D., Li, B.** (2015). Comparative analysis for various redox flow batteries chemistries using a cost performance model. *Journal of Power Sources*, 293, 388-399. Elsevier.

- Çankırı Karatekin Üniversitesi.** (t.y.). *Karatekin Üniversitesi*. Erişim: Nisan 22, 2024, <https://cankam.karatekin.edu.tr/tr/sivi-nukleer-manyetik-rezonans-nmr-spektroskopisi-16053-sayfasi.karatekin>
- DeBruler, C., Hu, B., Moss, J., Luo, J., ve Liu, T. L.** (2018). A Sulfonate-Functionalized Viologen Enabling Neutral Cation Exchange, Aqueous Organic Redox Flow Batteries toward Renewable Energy Storage. *ACS Energy Letters*, 3(3), 663-668. American Chemical Society.
- Deore, B., ve Freund, M. S.** (2003). Saccharide imprinting of poly(aniline boronic acid) in the presence of fluoride. *Analyst*, 128(6), 803-806. The Royal Society of Chemistry.
- Deore, B. A., Hachey, S., ve Freund, M. S.** (2004). Electroactivity of Electrochemically Synthesized Poly(Aniline Boronic Acid) as a Function of pH: Role of Self-Doping. *Chemistry of Materials*, 16(8), 1427-1432. American Chemical Society.
- Deore, B. A., ve Freund, M. S.** (2009). Self-Doped Polyaniline Nanoparticle Dispersions Based on Boronic Acid-Phosphate Complexation. *Macromolecules*, 42(1), 164-168. American Chemical Society.
- Dervisevic, M., Senel, M., Sagir, T., ve Isik, S.** (2017). Highly sensitive detection of cancer cells with an electrochemical cytosensor based on boronic acid functional polythiophene. *Biosensors and Bioelectronics*, 90, 6-12.
- Ding, Y., Zhang, C., Zhang, L., Zhou, Y., ve Yu, G.** (2018). Molecular engineering of organic electroactive materials for redox flow batteries. *Chemical Society Reviews*, 47(1), 69-103. Royal Society of Chemistry.
- Duan, W., Vemuri, R. S., Milshtein, J. D., Laramie, S., Dmello, R. D., Huang, J., Zhang, L., ve diğ,** (2016). A symmetric organic-based nonaqueous redox flow battery and its state of charge diagnostics by FTIR. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(15), 5448-5456. The Royal Society of Chemistry.
- Dutta, A.** (2017). Fourier transform infrared spectroscopy. Spectroscopic methods for nanomaterials characterization, 73-93.
- Egger, M., Koehne, I., Wickenhauser, D., Schlemmer, W., Spirk, S., ve Pietschnig, R.** (2023). Electrochemistry and Stability of 1,1'-Ferrocene-Bisphosphonates. *ACS Omega*, 8(12), 10899-10905. American Chemical Society.
- Yang, Z., Zhang, J., Kintner-Meyer, M. C., Lu, X., Choi, D., Lemmon, J. P., & Liu, J.** (2011). Electrochemical energy storage for green grid. *Chemical reviews*, 111(5), 3577-3613.
- Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T., ve Dempsey, J. L.** (2018). A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 95(2), 197-206. American Chemical Society.
- Executive summary – World Energy Outlook 2023 – Analysis.** (2023). *IEA*. Erişim: Mart 19, 2024, <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2023/executive-summary>
- Faix, O.** (1992). Fourier transform infrared spectroscopy. In *Methods in lignin chemistry* (pp. 83-109). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Fang, D., Zheng, J., Li, X., Wang, D., Yang, Y., Liu, Z., ve Song, Z.** (2023). Readily Accessible M-Ferrocenyl-Phenyl Sulfonate as Novel Cathodic Electrolyte for Aqueous Organic Redox Flow Batteries. *Batteries*, 9(5), 285. Multidisciplinary Digital Publishing Institute.
- Faria, L. C. I., Sedenho, G. C., Bertaglia, T., Macedo, L. J. A., ve Cresbataryaho, F. N.** (2024). A comparative study of chemically oxidized carbon cloth and

- thermally treated carbon paper electrodes applied on aqueous organic redox flow batteries. *Electrochimica Acta*, 485, 144086.
- Figueiredo, R., Nunes, P., Panão, M. J. O., ve Brito, M. C.** (2020). Country residential building stock electricity demand in future climate–Portuguese case study. *Energy and Buildings*, 209, 109694. Elsevier.
- Vijeth, H., Ashokkumar, S. P., Yesappa, L., Niranjana, M., Vandana, M., & Devendrappa, H.** (2018). Flexible and high energy density solid-state asymmetric supercapacitor based on polythiophene nanocomposites and charcoal. *RSC advances*, 8(55), 31414-31426.
- Franco, G., ve Sanstad, A. H.** (2008). Climate change and electricity demand in California. *Climatic Change*, 87(1), 139-151. Springer.
- Fu, H., Zhang, C., Wang, H., Du, B., Nie, J., Xu, J., ve Chen, L.** (2022). Stable aqueous redox flow battery assembled in air atmosphere employing an anionic terpolymer as active cathode material. *Journal of Power Sources*, 545, 231905.
- Gao, F., Li, X., Zhang, Y., Huang, C., ve Zhang, W.** (2019). Electrocatalytic Activity of Modified Graphite Felt in Five Anthraquinone Derivative Solutions for Redox Flow Batteries. *ACS Omega*, 4(9), 13721-13732. American Chemical Society.
- Ghahremani, R., Dean, W., Sinclair, N., Shen, X., Starvaggi, N., Alfurayj, I., ve Burda, C.** (2023). Redox-Active Eutectic Electrolyte with Viologen and Ferrocene Derivatives for Flow Batteries. *ACS Applied Materials ve Interfaces*, 15(1), 1148-1156. American Chemical Society.
- Greenhouse Gas Inventory Data Explorer | US EPA.** (t.y.). Erişim: Mart 20, 2024, <https://cfpub.epa.gov/ghgdata/inventoryexplorer/index.html#iiallsectors/allsectors/methane/inventsect/current>
- Gross, J. H.** (2006). Mass spectrometry: a textbook. *Springer Science & Business Media*.
- Gu, L., Jiang, X., Liang, Y., Zhou, T., ve Shi, G.** (2013). Double recognition of dopamine based on a boronic acid functionalized poly(aniline-co-anthranilic acid)–molecularly imprinted polymer composite. *Analyst*, 138(18), 5461-5469. The Royal Society of Chemistry.
- Gunther, H., Guenther, H., ve Gunther, H.** (1980). NMR spectroscopy: an introduction (Vol. 81). *Chichester: Wiley*.
- Gumus, O. Y., Ozkan, S., ve Unal, H. I.** (2016). A Comparative Study on Electrokinetic Properties of Boronic Acid Derivative Polymers in Aqueous and Nonaqueous Media. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 217(12), 1411-1421.
- Hagemann, T., Strumpf, M., Schröter, E., Stolze, C., Grube, M., Nischang, I., ve Hager, M. D.** (2019). (2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl-Containing Zwitterionic Polymer as Catholyte Species for High-Capacity Aqueous Polymer Redox Flow Batteries. *Chemistry of Materials*, 31(19), 7987-7999. American Chemical Society.
- Hatakeyama-Sato, K., Igarashi, Y., ve Oyaizu, K.** (2023). Charge-transport kinetics of dissolved redox-active polymers for rational design of flow batteries. *RSC Advances*, 13(1), 547-557. Royal Society of Chemistry.
- Hernández, G., Işik, M., Mantione, D., Pendashteh, A., Navalpotro, P., Shanmukaraj, D., ve Marcilla, R.** (2017). Redox-active poly(ionic liquid)s as active materials for energy storage applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(31), 16231-16240. The Royal Society of Chemistry.

- Himo, F., Lovell, T., Hilgraf, R., Rostovtsev, V. V., Noodleman, L., Sharpless, K. B., ve Fokin, V. V.** (2005). Copper(I)-Catalyzed Synthesis of Azoles. DFT Study Predicts Unprecedented Reactivity and Intermediates. *Journal of the American Chemical Society*, 127(1), 210-216. American Chemical Society.
- Hooper-Burkhardt, L., Krishnamoorthy, S., Yang, B., Murali, A., Nirmalchandar, A., Prakash, G. K. S., ve Narayanan, S. R.** (2017). A New Michael-Reaction-Resistant Benzoquinone for Aqueous Organic Redox Flow Batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 164(4), A600. IOP Publishing.
- How does transmission ftir work agilent.** (t.y.). Erişim: Nisan 22, 2024, <https://www.agilent.com/cs/publishingimages/how-does-transmission-ftir-work-agilent.jpg>
- Hu, B., DeBruler, C., Rhodes, Z., ve Liu, T. L.** (2017). Long-Cycling Aqueous Organic Redox Flow Battery (AORFB) toward Sustainable and Safe Energy Storage. *Journal of the American Chemical Society*, 139(3), 1207-1214. American Chemical Society.
- Huang, F., Zhu, B., Zhang, H., Gao, Y., Ding, C., Tan, H., ve Li, J.** (2019). A glassy carbon electrode modified with molecularly imprinted poly(aniline boronic acid) coated onto carbon nanotubes for potentiometric sensing of sialic acid. *Microchimica Acta*, 186(5), 270.
- Hughes, E. D.** (1948). Steric hindrance. *Quarterly Reviews, Chemical Society*, 2(2), 107-131.
- Huskinson, B., Marshak, M. P., Gerhardt, M. R., ve Aziz, M. J.** (2014). Cycling of a Quinone-Bromide Flow Battery for Large-Scale Electrochemical Energy Storage. *ECS Transactions*, 61(37), 27. IOP Publishing.
- Huskinson, B., Marshak, M. P., Suh, C., Er, S., Gerhardt, M. R., Galvin, C. J., ve Chen, X.** (2014). A metal-free organic-inorganic aqueous flow battery. *Nature*, 505(7482), 195-198. Nature Publishing Group.
- Ibrahim, H., Ilinca, A., ve Perron, J.** (2008). Energy storage systems—Characteristics and comparisons. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(5), 1221-1250.
- Jaggi, N., & Vij, D. R.** (2006). Fourier transform infrared spectroscopy. In *Handbook of Applied Solid State Spectroscopy* (pp. 411-450). Boston, MA: Springer US.
- Janoschka, T., Martin, N., Martin, U., Friebe, C., Morgenstern, S., Hiller, H., ve Hager, M. D.** (2015). An aqueous, polymer-based redox-flow battery using non-corrosive, safe, and low-cost materials. *Nature*, 527(7576), 78-81. Nature Publishing Group.
- Janoschka, T., Martin, N., Hager, M. D., ve Schubert, U. S.** (2016). An Aqueous Redox-Flow Battery with High Capacity and Power: The TEMPTMA/MV System. *Angewandte Chemie International Edition*, 55(46), 14427-14430.
- Jayeoye, T. J., Eze, F. N., Singh, S., Olatunde, O. O., Benjakul, S., ve Rujiralai, T.** (2021). Synthesis of gold nanoparticles/polyaniline boronic acid/sodium alginate aqueous nanocomposite based on chemical oxidative polymerization for biological applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 179, 196-205.
- Jiang, H., Wu, W., Chang, Z., Zeng, H., Liang, R., Zhang, W., ve Zhang, W.** (2021). In situ polymerization of PEDOT:PSS films based on EMI-TFSI and the analysis of electrochromic performance. *e-Polymers*, 21(1), 722-733. De Gruyter.

- Jing, Y., Wu, M., Zhao, E. W. W., Goulet, M.-A., Fell, E. M., Jin, M., ve Grey, C. P.** (2022). In Situ Electro-Synthesis and Resynthesis of Redox Actives in Aqueous Organic Redox Flow Batteries. *ECS Meeting Abstracts, MA2022-02(49)*, 1895. IOP Publishing.
- Joerissen, L., Garche, J., Fabjan, Ch., ve Tomazic, G.** (2004). Possible use of vanadium redox-flow batteries for energy storage in small grids and stand-alone photovoltaic systems. *Journal of Power Sources*, Eighth Ulmer Electrochemische Tage, 127(1), 98-104.
- Kalkan, Z., Yence, M., Turk, F., Bektas, T. U., Ozturk, S., Surdem, S., ve Yildirim-Tirgil, N.** (2022). Boronic Acid Substituted Polyaniline Based Enzymatic Biosensor System for Catechol Detection. *Electroanalysis*, 34(1), 33-42.
- Kang, H., Xu, L., Cai, Y., Liu, Y., Jiang, F., Xu, J., ve Zhou, W.** (2021). Using boronic acid functionalization to simultaneously enhance electrical conductivity and thermoelectric performance of free-standing polythiophene film. *European Polymer Journal*, 144, 110208.
- Kanunlar.** (t.y.). Erişim: Mart 19, 2024, <https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2005/05/20050518-1.htm>
- Kear, G., Shah, A. A., ve Walsh, F. C.** (2012). Development of the all-vanadium redox flow battery for energy storage: a review of technological, financial and policy aspects. *International Journal of Energy Research*, 36(11), 1105-1120.
- Kelly, R. A.** (2010). Energy supply and renewable resources. Infobase Publishing.
- Koç, E., & Kaya, K.** (2015). Enerji kaynakları–yenilenebilir enerji durumu. *Mühendis ve Makina*, 56(668), 36-47.
- Komkova, M. A., Valeev, R. G., Kolyagin, Y. G., Andreev, E. A., Beltukov, A. N., Nikitina, V. N., ve Yatsimirsky, A. K.** (2022). Solid-state survey of boronate-substituted polyaniline: on the mechanism of conductivity, electroactivity, and interactions with polyols. *Materials Today Chemistry*, 26, 101070.
- Kowalski, J. A., Su, L., Milshtein, J. D., ve Brushett, F. R.** (2016). Recent advances in molecular engineering of redox active organic molecules for nonaqueous flow batteries. *Current Opinion in Chemical Engineering, Energy and Environmental Engineering / Reaction engineering and catalysis*, 13, 45-52.
- Kromotografi ve Kütle Spektrometresi Laboratuvarı.** (2018). *İLTEM*. Erişim: Nisan 22, 2024, <https://iltem.dpu.edu.tr/laboratuvarlar/kutle-spektrometresi-laboratuvari/>
- Kwabi, D. G., Ji, Y., ve Aziz, M. J.** (2020). Electrolyte Lifetime in Aqueous Organic Redox Flow Batteries: A Critical Review. *Chemical Reviews*, 120(14), 6467-6489. American Chemical Society.
- Kwok, D. Y., ve Neumann, A. W.** (1999). Contact angle measurement and contact angle interpretation. *Advances in colloid and interface science*, 81(3).
- Laforgue, A., Simon, P., Sarrazin, C., ve Fauvarque, J.-F.** (1999). Polythiophene-based supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 80(1), 142-148.
- Lai, Y. Y., Li, X., ve Zhu, Y.** (2020). Polymeric Active Materials for Redox Flow Battery Application. *ACS Applied Polymer Materials*, 2(2), 113-128. American Chemical Society.
- Lakhera, P., Singh, S., Mehla, R., Chaudhary, V., Kumar, P., ve Kumar, S.** (2022). Boronic acid decorated graphene nano flakes for glucose sensing in diabetes: a DFT prediction. *IEEE Sensors Journal*, 22(8), 7572-7579.
- Leamy, H. J.** (1982). Charge collection scanning electron microscopy. *Journal of Applied Physics*, 53(6), R51-R80.

- Lee, S., Hong, J., ve Kang, K.** (2020). Redox-Active Organic Compounds for Future Sustainable Energy Storage System. *Advanced Energy Materials*, 10(30), 2001445.
- Leung, P., Shah, A. A., Sanz, L., Flox, C., Morante, J. R., Xu, Q., Mohamed, M. R., ve Ponce de León, C.** (2017). Recent developments in organic redox flow batteries: A critical review. *Journal of Power Sources*, 360, 243-283.
- Li, C., Ge, X., Zheng, Y., Xu, C., Ren, Y., Song, C., ve Yang, C.** (2013). Techno-economic feasibility study of autonomous hybrid wind/PV/battery power system for a household in Urumqi, China. *Energy*, 55, 263-272. Elsevier.
- Li, G., Li, Y., Peng, H., ve Chen, K.** (2011). Synthesis of Poly(anilineboronic acid) Nanofibers for Electrochemical Detection of Glucose. *Macromolecular Rapid Communications*, 32(15), 1195-1199.
- Li, J., Liu, L., Wang, P., ve Zheng, J.** (2014). Potentiometric Detection of Saccharides Based on Highly Ordered Poly(aniline boronic acid) Nanotubes. *Electrochimica Acta*, 121, 369-375.
- Li, J., Zhang, N., Sun, Q., Bai, Z., ve Zheng, J.** (2016). Electrochemical sensor for dopamine based on imprinted silica matrix-poly(aniline boronic acid) hybrid as recognition element. *Talanta*, 159, 379-386.
- Li, W., Luo, P., Fu, Z., Yuan, X., Huang, M., Wan, K., ve Xiang, Z.** (2023). Highly reversible and stable manganese(II/III)-centered polyoxometalates for neutral aqueous redox flow battery. *Next Energy*, 1(2), 100028.
- Li, X., Hui, D., ve Lai, X.** (2013). Battery energy storage station (BESS)-based smoothing control of photovoltaic (PV) and wind power generation fluctuations. *IEEE transactions on sustainable energy*, 4(2), 464-473. IEEE.
- Li, Y., Xu, Z., Liu, Y., Jin, S., Fell, E. M., Wang, B., ve Gordon, R. G.** (2021). Functioning Water-Insoluble Ferrocenes for Aqueous Organic Flow Battery via Host-Guest Inclusion. *ChemSusChem*, 14(2), 745-752.
- Li, Z., ve Lu, Y.-C.** (2020). Material Design of Aqueous Redox Flow Batteries: Fundamental Challenges and Mitigation Strategies. *Advanced Materials*, 32(47), 2002132.
- Liddle, B., ve Huntington, H.** (2020). How prices, income, and weather shape household electricity demand in high-income and middle-income countries. *Energy Economics*, 104995. Elsevier.
- Lin, K., Chen, Q., Gerhardt, M. R., Tong, L., Kim, S. B., Eisenach, L., ve Valle, A. W.** (2015). Alkaline quinone flow battery. *Science*, 349(6255), 1529-1532. American Association for the Advancement of Science.
- Lin, K., Gómez-Bombarelli, R., Beh, E. S., Tong, L., Chen, Q., Valle, A., ve Aspuru-Guzik, A.** (2016). A redox-flow battery with an alloxazine-based organic electrolyte. *Nature Energy*, 1(9), 1-8. Nature Publishing Group.
- Liu, L., Zhao, L., Cheng, D., Yao, X., ve Lu, Y.** (2019). Highly Selective Fluorescence Sensing and Imaging of ATP Using a Boronic Acid Groups-Bearing Polythiophene Derivate. *Polymers*, 11(7), 1139. Multidisciplinary Digital Publishing Institute.
- Liu, T., Wei, X., Nie, Z., Sprenkle, V., ve Wang, W.** (2016). A Total Organic Aqueous Redox Flow Battery Employing a Low Cost and Sustainable Methyl Viologen Anolyte and 4-HO-TEMPO Catholyte. *Advanced Energy Materials*, 6(3), 1501449.
- Liu, Y., Chen, Q., Sun, P., Li, Y., Yang, Z., ve Xu, T.** (2021). Organic electrolytes for aqueous organic flow batteries. *Materials Today Energy*, 20, 100634.

- Liu, Yahua, Goulet, M.-A., Tong, L., Liu, Y., Ji, Y., Wu, L., ve Gordon, R. G.** (2019). A Long-Lifetime All-Organic Aqueous Flow Battery Utilizing TMAP-TEMPO Radical. *Chem*, 5(7), 1861-1870.
- Luo, J., Hu, B., Hu, M., Zhao, Y., ve Liu, T. L.** (2019). Status and Prospects of Organic Redox Flow Batteries toward Sustainable Energy Storage. *ACS Energy Letters*, 4(9), 2220-2240. American Chemical Society.
- Luo, J., Hu, B., Hu, M., Wu, W., ve Liu, T. L.** (2022). An Energy-Dense, Powerful, Robust Bipolar Zinc–Ferrocene Redox-Flow Battery. *Angewandte Chemie*.
- Luo, J., Hu, M., Wu, W., Yuan, B., ve Liu, T. L.** (2022). Mechanistic insights of cycling stability of ferrocene catholytes in aqueous redox flow batteries. *Energy ve Environmental Science*, 15(3), 1315-1324.
- Lyon, L. A., Keating, C. D., Fox, A. P., Baker, B. E., He, L., Nicewarner, S. R., ... ve Natan, M. J.** (1998). Raman spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 70(12).
- Ma, Y., Li, N., Yang, C., ve Yang, X.** (2005). One-step synthesis of water-soluble gold nanoparticles/polyaniline composite and its application in glucose sensing. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 269(1), 1-6.
- Manschke, D., Seipp, T., Berthold, S., ve Friedrich, K. A.** (2018). Verification of Redox Flow Batteries' Functionality by Electrochemical Impedance Spectroscopy Tests. *Batteries*, 4(4), 58.
- Marken, F., Neudeck, A., & Bond, A. M.** (2010). Cyclic voltammetry. *Electroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications*, 57-106.
- Mattsson, N., Verendel, V., Hedenus, F., ve Reichenberg, L.** (2021). An autobataryao for energy models—automatic generation of renewable supply curves, hourly capacity factors and hourly synthetic electricity demand for arbitrary world regions. *Energy Strategy Reviews*, 33, 100606. Elsevier.
- Mayerfeld, D., Fulwider, W., ve Parrish, A.** (t.y.). Methane emissions from livestock and climate change. *Crops and Soils*. Erişim: Mart 20, 2024, <https://cropsandsoils.extension.wisc.edu/articles>
- Merabet, A., Ahmed, K. T., Ibrahim, H., Beguenane, R., ve Ghias, A. M.** (2016). Energy management and control system for laboratory scale microgrid based wind-PV-battery. *IEEE transactions on sustainable energy*, 8(1), 145-154.
- Methane Abatement - Energy System.** (t.y.). *IEA*. Erişim: Mart 20, 2024, <https://www.iea.org/energy-system/fossil-fuels/methane-abatement>
- Methane and climate change – Global Methane Tracker 2022 – Analysis.** (t.y.). *IEA*. Erişim: Mart 20, 2024, <https://www.iea.org/reports/global-methane-tracker-2022/methane-and-climate-change>.
- Metodiewa, D., Skolimowski, J., & Karolczak, S.** (1996). Tempace and troxyl-novel synthesized 2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidine derivatives as antioxidants and radioprotectors. *IUBMB Life*, 40(6), 1211-1219.
- Mikroskopi ve Yüzey Analiz Laboratuvarı.** (t.y.). Erişim: Nisan 22, 2024, <https://merlab.btu.edu.tr/tr/sayfa/detay/4176>
- Mir, A. A., Alghassab, M., Ullah, K., Khan, Z. A., Lu, Y., ve Imran, M.** (2020). A review of electricity demand forecasting in low and middle income countries: The demand determinants and horizons. *Sustainability*, 12(15), 5931.
- Mitali, J., Dhinakaran, S., ve Mohamad, A. A.** (2022). Energy storage systems: a review. *Energy Storage and Saving*, 1(3), 166-216.
- Mohtasham, J.** (2015). Review Article-Renewable Energies. *Energy Procedia*, The International Conference on Technologies and Materials for Renewable Energy, Environment and Sustainability –TMREES15, 74, 1289-1297.

- Molina-Serrano, A. J., Luque-Centeno, J. M., Sebastián, D., Arenas, L. F., Turek, T., Vela, I., ve Carrasco-Marín, F.** (2024). Comparison of the Influence of Oxygen Groups Introduced by Graphene Oxide on the Activity of Carbon Felt in Vanadium and Anthraquinone Flow Batteries. *ACS Applied Energy Materials*. American Chemical Society. Erişim: Mart 23, 2024, <https://doi.org/10.1021/acsaem.3c03223>
- Montoto, E. C., Cao, Y., Hernández-Burgos, K., Sevov, C. S., Braten, M. N., Helms, B. A., ve Moore, J. S.** (2018). Effect of the Backbone Tether on the Electrochemical Properties of Soluble Cyclopropenium Redox-Active Polymers. *Macromolecules*, 51(10), 3539-3546. American Chemical Society.
- Moraes, I. R., Kalbáč, M., Dmitrieva, E., ve Dunsch, L.** (2011). Charging of Self-Doped Poly(Anilineboronic Acid) Films Studied by in Situ ESR/UV/Vis/NIR Spectroelectrochemistry and ex Situ FTIR Spectroscopy. *ChemPhysChem*, 12(16), 2920-2924.
- Mousavihashemi, S., Murcia-López, S., Hosseini, M. G., Morante, J. R., ve Flox, C.** (2018). Towards Production of a Highly Catalytic and Stable Graphene-Wrapped Graphite Felt Electrode for Vanadium Redox Flow Batteries. *Batteries*, 4(4), 63. Multidisciplinary Digital Publishing Institute.
- Mulvaney, S. P., & Keating, C. D.** (2000). Raman spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 72(12), 145-158.
- Nandi, S. K., ve Ghosh, H. R.** (2009). A wind-PV-battery hybrid power system at Sitakunda in Bangladesh. *Energy Policy*, 37(9), 3659-3664. Elsevier.
- Nandi, S. K., ve Ghosh, H. R.** (2010). Prospect of wind-PV-battery hybrid power system as an alternative to grid extension in Bangladesh. *Energy*, 35(7), 3040-3047. Elsevier.
- Nguyen, T., ve Montemor, M. F.** (2017). Redox active materials for metal compound based hybrid electrochemical energy storage: a perspective view. *Applied Surface Science*, 422, 492-497.
- Noack, J., Roznyatovskaya, N., Herr, T., ve Fischer, P.** (2015). The chemistry of redox-flow batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(34), 9776-9809. Wiley Online Library.
- Oh, S. H., Lee, C.-W., Chun, D. H., Jeon, J.-D., Shim, J., Shin, K. H., ve Yang, J. H.** (2014). A metal-free and all-organic redox flow battery with polythiophene as the electroactive species. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(47), 19994-19998. The Royal Society of Chemistry.
- Olabi, A. G., Onumaegbu, C., Wilberforce, T., Ramadan, M., Abdelkareem, M. A., ve Al – Alami, A. H.** (2021). Critical review of energy storage systems. *Energy*, 214, 118987.
- Orita, A., Verde, M. G., Sakai, M., ve Meng, Y. S.** (2016). A biomimetic redox flow battery based on flavin mononucleotide. *Nature Communications*, 7(1), 13230.
- Ould Amrouche, S., Rekioua, D., Rekioua, T., ve Bacha, S.** (2016). Overview of energy storage in renewable energy systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(45), 20914-20927.
- Ozkan, S., Gumus, O. Y., ve Unal, H. I.** (2016). Synergistic effects of surfactant on dielectric and electrorheological properties of boronic acid derivative polymer dispersions. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 217(24), 2736-2743.
- Pan, F., ve Wang, Q.** (2015). Redox Species of Redox Flow Batteries: A Review. *Molecules*, 20(11), 20499-20517.

- Park, M., Ryu, J., Wang, W., ve Cho, J.** (2016). Material design and engineering of next-generation flow-battery technologies. *Nature Reviews Materials*, 2(1), 1-18. Nature Publishing Group.
- Park, S.-K., Shim, J., Yang, J., Shin, K.-H., Jin, C.-S., Lee, B. S., ve Lee, Y.-S.** (2015). Electrochemical properties of a non-aqueous redox battery with all-organic redox couples. *Electrochemistry Communications*, 59, 68-71.
- Parkpoom, S., ve Harrison, G. P.** (2008). Analyzing the impact of climate change on future electricity demand in Thailand. *IEEE Transactions on Power Systems*, 23(3), 1441-1448. IEEE.
- Pathirana, T. M. S. K., Dissanayake, D. S., Niermann, C. N., Ren, Y., Biewer, M. C., ve Stefan, M. C.** (2017). Role of polythiophenes as electroactive materials. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 55(20), 3327-3346.
- Patil, R. C., Patil, S. F., Mulla, I. S., ve Vijayamohanan, K.** (2000). Effect of protonation media on chemically and electrochemically synthesized polyaniline. *Polymer International*, 49(2), 189-196.
- Petsalakis, I. D., ve Theodorakopoulos, G.** (2013). Boronic acid sensors for saccharides: a theoretical study. *Chemical Physics Letters*, 586, 111-115.
- Perez, N.** (2020). Phase Transformation in Metals. *Springer Nature Switzerland AG*.
- Powers, R. A.** (1994). Advances and trends in primary and small secondary batteries. *IEEE Aerospace and Electronic Systems Magazine*, 9(4), 32-36. Program adı: IEEE Aerospace and Electronic Systems Magazine.
- Qin, P., Xu, H., Liu, M., Xiao, C., Forrest, K. E., Samuelsen, S., ve Tarroja, B.** (2020). Assessing concurrent effects of climate change on hydropower supply, electricity demand, and greenhouse gas emissions in the Upper Yangtze River Basin of China. *Applied Energy*, 279, 115694. Elsevier.
- Raman Spektroskopisi Analiz Birimi - Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi | Eskişehir Osmangazi Üniversitesi.** (t.y.). Erişim: Nisan 22, 2024, <https://arum.ogu.edu.tr/Sayfa/Index/53/raman-spektroskopisi-analiz-birimi>
- Recksiedler, C. L., Deore, B. A., ve Freund, M. S.** (2005). Substitution and Condensation Reactions with Poly(anilineboronic acid): Reactivity and Characterization of Thin Films. *Langmuir*, 21(8), 3670-3674.
- Rugolo, J., ve Aziz, M. J.** (2012). Electricity storage for intermittent renewable sources. *Energy ve Environmental Science*, 5(5), 7151-7160.
- Sankar, A., Michos, I., Dutta, I., Dong, J., ve Angelopoulos, A. P.** (2018). Enhanced vanadium redox flow battery performance using graphene nanoplatelets to decorate carbon electrodes. *Journal of Power Sources*, 387, 91-100.
- Schwenke, A. M., Janoschka, T., Stolze, C., Martin, N., Hoepfner, S., ve 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.
- SEM detectors.** (t.y.). Erişim: Nisan 22, 2024, <https://www.microscopy.ethz.ch>
- Service, R. F.** (2014). Tanks for the Batteries. *Science*, 344(6182), 352-354. American Association for the Advancement of Science.
- Sethuraman, V., Sridhar, T. M., ve Sasikumar, R.** (2021). Development of an electrochemical biosensor for determination of dopamine by gold modified poly(thiophene-3-boronic acid)-polyphenol oxidase modified electrode. *Materials Letters*, 302, 130387.

- Shoji, E., ve Freund, M. S.** (2002). Potentiometric Saccharide Detection Based on the pKa Changes of Poly(aniline boronic acid). *Journal of the American Chemical Society*, 124(42), 12486-12493. American Chemical Society.
- Singh, R., Bajpai, A. K., ve Shrivastava, A. K.** (2021). CdSe nanorod-reinforced poly(thiophene) composites in designing energy storage devices: study of morphology and dielectric behavior. *Polymer Bulletin*, 78(1), 115-131.
- Singh, V., Kim, S., Kang, J., ve Byon, H. R.** (2019). Aqueous organic redox flow batteries. *Nano Research*, 12(9), 1988-2001.
- Soloveichik, G. L.** (2015). Flow batteries: current status and trends. *Chemical reviews*, 115(20), 11533-11558. ACS Publications.
- Statistical Review of World Energy | Energy economics | Home.** (t.y.). *bp global*. Erişim: Şubat 8, 2021, <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html>
- Takechi, K., Kato, Y., ve Hase, Y.** (2015). A Highly Concentrated Catholyte Based on a Solvate Ionic Liquid for Rechargeable Flow Batteries. *Advanced Materials*, 27(15), 2501-2506.
- Tang, Y., He, Z., Mosseler, J. A., ve Ni, Y.** (2014). Production of highly electroconductive cellulosic paper via surface coating of carbon nanotube/graphene oxide nanocomposites using nanocrystalline cellulose as a binder. *Cellulose*, 21(6), 4569-4581.
- TEİAŞ.** (2023). Türkiye Elektrik Üretim-İletim İstatistikleri. Erişim: Mart 19, 2024, <https://www.teias.gov.tr/turkiye-elektrik-uretim-iletim-istatistikleri>
- The history of power: A timeline of energy generation over the decades.** (t.y.). Erişim: Nisan 22, 2024, <https://www.linkedin.com/pulse/history-power-timeline-energy-generation-over-decades->
- Theta Lite | Attension | Optical Tensiometers.** (t.y.). Erişim: Nisan 22, 2024, <https://www.biolinscientific.com/attension/optical-tensiometers/theta-lite>
- Tourillon, G., ve Garnier, F.** (1983). Stability of Conducting Polythiophene and Derivatives. *Journal of The Electrochemical Society*, 130(10), 2042-2044.
- US Department of Commerce, N.** (t.y.). Global Monitoring Laboratory - Carbon Cycle Greenhouse Gases. Erişim: Şubat 8, 2021, <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/global.html>
- Vijeth, H., Ashokkumar, S. P., Yesappa, L., Niranjana, M., Vandana, M., & Devendrappa, H.** (2018). Flexible and high energy density solid-state asymmetric supercapacitor based on polythiophene nanocomposites and charcoal. *RSC advances*, 8(55), 31414-31426.
- Wan, C., Jiao, Y., ve Li, J.** (2017). Flexible, highly conductive, and free-standing reduced graphene oxide/polypyrrole/cellulose hybrid papers for supercapacitor electrodes. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(8), 3819-3831.
- Wang, H., Li, D., Chen, L., ve Han, H.** (2020). La and Sr Composite Oxides-modified Graphite Felt for Aqueous Organic Redox Flow Batteries. *Chemical Research in Chinese Universities*, 36(6), 1255-1260.
- Wang, W., Luo, Q., Li, B., Wei, X., Li, L., ve Yang, Z.** (2013). Recent Progress in Redox Flow Battery Research and Development. *Advanced Functional Materials*, 23(8), 970-986.
- Wang, S., Zhang, J., Gharbi, O., Vivier, V., Gao, M., ve Orazem, M. E.** (2021). Electrochemical impedance spectroscopy. *Nature Reviews Methods Primers*, 1(1), 41.
- Warren, B. E.** (1990). X-ray Diffraction. *Courier Corporation*.

- Weber, A. Z., Mench, M. M., Meyers, J. P., Ross, P. N., Gostick, J. T., ve Liu, Q.** (2011). Redox flow batteries: a review. *Journal of applied electrochemistry*, 41(10), 1137. Springer.
- Wei, X., Duan, W., Huang, J., Zhang, L., Li, B., Reed, D., ve Xu, W.** (2016). A High-Current, Stable Nonaqueous Organic Redox Flow Battery. *ACS Energy Letters*, 1(4), 705-711. American Chemical Society.
- Wei, X., Pan, W., Duan, W., Hollas, A., Yang, Z., Li, B., ve Nie, Z.** (2017). Materials and Systems for Organic Redox Flow Batteries: Status and Challenges. *ACS Energy Letters*, 2(9), 2187-2204. American Chemical Society.
- Wei, X., Xu, W., Vijayakumar, M., Cosimbescu, L., Liu, T., Sprenkle, V., ve Wang, W.** (2014). TEMPO-Based Catholyte for High-Energy Density Nonaqueous Redox Flow Batteries. *Advanced Materials*, 26(45), 7649-7653.
- Wei, X., Xu, W., Huang, J., Zhang, L., Walter, E., Lawrence, C., ve Vijayakumar, M.** (2015). Radical Compatibility with Nonaqueous Electrolytes and Its Impact on an All-Organic Redox Flow Battery. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(30), 8684-8687.
- Weitemeyer, S., Kleinhans, D., Vogt, T., ve Agert, C.** (2015). Integration of Renewable Energy Sources in future power systems: The role of storage. *Renewable Energy*, 75, 14-20. Elsevier.
- Weng, Z., Su, Y., Wang, D.-W., Li, F., Du, J., ve Cheng, H.-M.** (2011). Graphene–Cellulose Paper Flexible Supercapacitors. *Advanced Energy Materials*, 1(5), 917-922.
- Winsberg, J., Hagemann, T., Janoschka, T., Hager, M. D., ve Schubert, U. S.** (2017). Redox-flow batteries: from metals to organic redox-active materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 56(3), 686-711.
- Winsberg, J., Benndorf, S., Wild, A., Hager, M. D., ve Schubert, U. S.** (2018). Synthesis and Characterization of a Phthalimide-Containing Redox-Active Polymer for High-Voltage Polymer-Based Redox-Flow Batteries. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 219(4), 1700267.
- Xia, L., Zhang, Q., Wu, C., Liu, Y., Ding, M., Ye, J., ve Cheng, Y.** (2019). Graphene coated carbon felt as a high-performance electrode for all vanadium redox flow batteries. *Surface and Coatings Technology*, 358, 153-158.
- Xing, X., Liu, Q., Wang, B., Lemmon, J. P., ve Xu, W. Q.** (2020). A low potential solvent-miscible 3-methylbenzophenone anolyte material for high voltage and energy density all-organic flow battery. *Journal of Power Sources*, 445, 227330.
- Xue, C., Cai, F., ve Liu, H.** (2008). Ultrasensitive Fluorescent Responses of Water-Soluble, Zwitterionic, Boronic Acid-Bearing, Regioregular Head-to-Tail Polythiophene to Biological Species. *Chemistry – A European Journal*, 14(5), 1648-1653.
- Yan, S., Huang, S., Xu, H., Li, L., Zou, H., Ding, M., ve Jia, C.** (2023). Redox Targeting-based Neutral Aqueous Flow Battery with High Energy Density and Low Cost. *ChemSusChem*, 16(19), e202300710.
- Yang, B., Wang, Z., Wang, W., & Lu, Y. C.** (2022). A low-crossover and fast-kinetics thiolate negolyte for aqueous redox flow batteries. *Energy Material Advances*.
- Yang, Bo, Hooper-Burkhardt, L., Wang, F., Prakash, G. K. S., ve Narayanan, S. R.** (2014). An Inexpensive Aqueous Flow Battery for Large-Scale Electrical Energy Storage Based on Water-Soluble Organic Redox Couples. *Journal of the Electrochemical Society*, 161(9), A1371. IOP Publishing.

- Yang, Bo, Hooper-Burkhardt, L., Krishnamoorthy, S., Murali, A., Prakash, G. K. S., ve Narayanan, S. R.** (2016). High-Performance Aqueous Organic Flow Battery with Quinone-Based Redox Couples at Both Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 163(7), A1442. IOP Publishing.
- Yang, Bo, Murali, A., Nirmalchandar, A., Jayathilake, B., Prakash, G. K. S., ve Narayanan, S. R.** (2020). A Durable, Inexpensive and Scalable Redox Flow Battery Based on Iron Sulfate and Anthraquinone Disulfonic Acid. *Journal of The Electrochemical Society*, 167(6), 060520. The Electrochemical Society.
- Yu, I., Deore, B. A., Recksiedler, C. L., Corkery, T. C., Abd-El-Aziz, A. S., ve Freund, M. S.** (2005). Thermal Stability of High Molecular Weight Self-Doped Poly(anilineboronic acid). *Macromolecules*, 38(24), 10022-10026.
- Yu, J., Salla, M., Zhang, H., Ji, Y., Zhang, F., Zhou, M., ve Wang, Q.** (2020). A robust anionic sulfonated ferrocene derivative for pH-neutral aqueous flow battery. *Energy Storage Materials*, 29, 216-222.
- Yuan, J., Zhang, C., Zhen, Y., Zhao, Y., ve Li, Y.** (2019). Enhancing the performance of an all-organic non-aqueous redox flow battery. *Journal of Power Sources*, 443, 227283.
- Zeng, C., Kim, S., Chen, Y., Fu, Y., Bao, J., Xu, Z., ve Wang, W.** (2022). Characterization of Electrochemical Behavior for Aqueous Organic Redox Flow Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 169(12), 120527.
- Zhang, B., Schrage, B. R., Frkonja-Kuczin, A., Gaire, S., Popov, I. A., Ziegler, C. J., ve Boika, A.** (2022). Zwitterionic Ferrocenes: An Approach for Redox Flow Battery (RFB) Catholytes. *Inorganic Chemistry*, 61(21), 8117-8120. American Chemical Society.
- Zhang, J., Jiang, G., Xu, P., Kashkooli, A. G., Mousavi, M., Yu, A., ve Chen, Z.** (2018). An all-aqueous redox flow battery with unprecedented energy density. *Energy ve Environmental Science*, 11(8), 2010-2015.
- Zhang, Yang, Liu, W., Wang, Z., Shen, Y.-M., Wang, W., Chen, Z., ve Xu, J.** (2020). Tetrapyrrophenazine/graphene composites for aqueous hybrid flow battery anodes with long cycle life. *Carbon*, 161, 309-315.
- Zhang, Yue, Qian, G., Huang, C., ve Wang, Y.** (2016). Effect of modification of polyacrylonitrile-based graphite felts on their performance in redox fuel cell and redox flow battery. *Journal of Power Sources*, 324, 528-537.
- Zhao, Q., Zhu, Z., ve Chen, J.** (2017). Molecular Engineering with Organic Carbonyl Electrode Materials for Advanced Stationary and Redox Flow Rechargeable Batteries. *Advanced Materials*, 29(48), 1607007.
- Zhao, Z., Zhang, B., Schrage, B. R., Ziegler, C. J., & Boika, A.** (2020). Investigations into aqueous redox flow batteries based on ferrocene bisulfonate. *ACS Applied Energy Materials*, 3(10), 10270-10277.
- Zhou, W., Apkarian, R., Wang, Z. L., ve Joy, D.** (2007). Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM). Scanning microscopy for nanotechnology: techniques and applications, 1-40.
- Zhou, W., Yao, N., Yao, G., Deng, C., Zhang, X., ve Yang, P.** (2008). Facile synthesis of aminophenylboronic acid-functionalized magnetic nanoparticles for selective separation of glycopeptides and glycoproteins. *Chemical Communications*, (43), 5577-5579. The Royal Society of Chemistry.
- Zhou, Y., Dong, H., Liu, L., Liu, J., ve Xu, M.** (2014). A novel potentiometric sensor based on a poly(anilineboronic acid)/graphene modified electrode for probing sialic acid through boronic acid-diol recognition. *Biosensors and Bioelectronics*, 60, 231-236.