



**YAKIT HÜCRELERİNDE KULLANILMAK ÜZERE ELEKTROSPUN
KOMPOZİT MEMBRAN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Zeynep Kübra ÇINAR

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

EYLÜL 2021

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Zeynep Kübra ÇINAR

30/09/2021

YAKIT HÜCRELERİNDE KULLANILMAK ÜZERE ELEKTROSPUN KOMPOZİT MEMBRAN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

(Yüksek Lisans Tezi)

Zeynep Kübra ÇINAR

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Eylül 2021

ÖZET

Bu çalışmada; yakıt hücresinde kullanılmak üzere, SHNT(sülfolanmış haloysit nanotüp) ve SPES'in (sülfolanmış polietersülfon) katkı maddesi olarak Polivinilpirilidon (PVP) ile karıştırılmasıyla hazırlanan kompozit membranları elektro-eğirme tekniğiyle sentezlenmiştir. Daha sonra sentezlenen bu membranların karakterizasyonu ve yakıt hücresinde işlevselliği incelenmiştir. Bu amaçla çalışmada öncelikle Polietersülfon'un hidrofobikliğinin önüne geçilmesi ve Haloysit nanotüp'ün ise yük yoğunluğunun artırılması için her iki polimerde derişik sülfürik asitle sülfolanmıştır. Daha sonrasında PVP katkı oranları değiştirilmeden, SHNT 'nin 4 farklı kütlece yüzdesi kullanılarak membran çözeltileri hazırlanmıştır. Bu membran gruplarından birincisi içerisinde SHNT içermeyen SPES/PVP kontrol membranıdır. Diğer membran grupları ise kütlece SHNT yüzdelere göre adlandırılan, % 0,5 SHNT içeren SPES/PVP/0.5 SHNT membranı, % 0,75 SHNT içeren SPES/PVP/0.75 SHNT membranı ve % 1,0 SHNT içeren SPES/PVP/1.0 SHNT membranıdır. Bu membran grupları kütlece yüzdelere göre hazırlanarak hacimce 70:30 (v/v) oranında Dimetilasetamid (DMAc): dimetilformamid (DMF) çözücü karışımında çözünmüş ve uygun parametrelerde elektro-eğirme tekniğiyle sentezlenmiştir. Daha sonrasında ise sentezlenen bu membranların yapılarına Nafion çözeltisi emdirilmiştir. Sentezlenen membranların morfolojik, fizikokimyasal ve mekanik özellikleri, taramalı elektron mikroskobu (SEM), Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), X-ışını kırınımı (XRD), Nükleer manyetik rezonans (NMR) analizleri ile belirlenmiştir. Ayrıca su tutma kapasitesi, şişme özelliği, yakıt hücresi performans testleri ile yakıt hücresindeki kullanılabilirlikleri incelenmiştir. Hem su tutma kapasitesi hem de şişme özelliği membranlardaki SHNT'nin kütlece yüzdesinin artmasıyla doğru orantılı olarak artmıştır. Yapılan yakıt hücresi performans testi sonucu da SHNT' nin kütle yüzdesi arttıkça akım yoğunluğunun arttığını göstermiştir. Sonuç olarak, sentezlenen membran grupları arasında SPES/PVP/1.0 SHNT membranının yakıt hücresi için en ideal membran adayı olduğu değerlendirilmiştir.

Bilim Kodu : 91213

Anahtar Kelimeler : Elektro-eğirme yöntemi, proton değişim membranlı yakıt hücresi, proton iletken membran, SPES, SHNT, PVP

Sayfa Adedi : 71

Danışman : Prof. Dr. Nursel DİLSİZ

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ELECTROSPUN COMPOSITE
MEMBRANES FOR USE IN FUEL CELLS

(M. Sc. Thesis)

Zeynep Kübra ÇINAR

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

September 2021

ABSTRACT

In this study; composite membranes prepared by mixing SHNT (sulfonated halloysite nanotube) and SPES (sulfonated polyethersulfone) with Polyvinylpyrrolidone (PVP) as additive for use in fuel cell were synthesized by electrospinning technique. Then, the characterization of these synthesized membranes and their functionality in the fuel cell were investigated. For this purpose, both polymers were sulfonated with concentrated sulfuric acid in order to prevent the hydrophobicity of the Polyethersulfone and to increase the charge density of the Halloysite nanotube. Afterwards, membrane solutions were prepared by using 4 different mass percent of SHNT without changing the PVP additive ratios. The first of these membrane groups is the SPES/PVP control membrane that does not contain SHNT. Other membrane groups are SPES/PVP/0.5 SHNT membrane containing 0.5% SHNT, SPES/PVP/0.75 SHNT membrane containing 0.75% SHNT and SPES/PVP/1.0 SHNT containing 1.0% SHNT, named according to their mass percentage of SHNT. These membrane groups were prepared according to their percentage by mass, dissolved in Dimethylacetamide (DMAc): dimethylformamide (DMF) solvent mixture at a ratio of 70:30 (v/v) by volume and synthesized by electrospinning technique with appropriate parameters. Afterward, Nafion solution was impregnated into the structures of these synthesized membranes. Morphological, physicochemical, and mechanical properties of the synthesized membranes were determined by scanning electron microscopy (SEM), Fourier transforms infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), Nuclear magnetic resonance (NMR) analysis. In addition, water uptake capacity, swelling property, fuel cell performance tests, and usability in fuel cells were examined. Both the water uptake capacity and the swelling property increased in direct proportion with the increase in the mass percentage of SHNT in the membranes. The result of the fuel cell performance test showed that the current density increases as the mass percentage of SHNT increases. As a result, SPES/PVP/1.0 SHNT membrane was evaluated as the most ideal membrane candidate for fuel cell among the synthesized membrane groups.

Science Code : 91213

Key Words : Electrospinning method, proton exchange membrane fuel cell, proton conductive membrane, SPES, SHNT, PVP

Page Number : 71

Supervisor : Prof. Dr. Nursel DİLSİZ

TEŞEKKÜR

Lisans dönemimden yüksek lisans bilimsel hazırlık dönemime kadar beni tecrübe ve bilgileriyle yönlendiren, gerekli çalışma şartlarına ulaşmama imkan sağlayan, sabırla sorularıma cevap veren, beni motive eden, emeğini ve zamanını esirgemeyen Değerli Hocam Prof. Dr. Nursel DİLSİZ'e, laboratuvar çalışmalarına eşlik ederek beni yalnız bırakmayan, bana yol gösteren, tecrübe ve bilgileriyle beni aydınlatan Sayın Hocam Dr. Melda TOGAY'a, analiz kısmında gerek tecrübe gerek bilgisiyle yardımlarını ve zamanını esirgemeyen Sevgili Hocam Doç. Dr. Alpay Şahin'e, bilgisi ve çalışkanlığına imrendiğim, sorularıma bıkmadan usanmadan cevap veren, hem deneysel sürecimde hem tez hazırlıklarında yardımlarını esirgemeyen sevgili arkadaşım Arş. Gör. Yunus Emre BÜLBÜL'e, yüksek lisans eğitiminin bana kazandırdığı, deneysel sürecimde emeği geçen arkadaşım Burcu GÜNER'e, lise hayatım boyunca beni tek bırakmayan her türlü sıkıntıda destekçi olan kıymetli arkadaşlarım Selin TAŞBİLEK'e ve Sena KORKMAZ'a, özellikle beni yetiştiren, her türlü kararında arkamda duran, vazgeçişlerimde beni yılmadan motive eden, maddi manevi destekçim olan kıymetli annem Meral ÇINAR'a ve kıymetli babam Bayram ÇINAR'a, her şeyi paylaşabildiğim, beni benden daha iyi tanıyıp, beni motive ederek, arkamda duran hem ablam hem annem hem arkadaşım olan kıymetli ablalarım Melike ÇINAR ve Makbule ÇINAR'a ve tabi ki umutsuz olduğumda dahi masumluklarıyla keyfimi yerine getiren minik yeğenlerim Ceren Erva ÇINAR'a ve Muhammed Suhur ÇINAR'a, enerjisine hayran kaldığım pozitifliği ve espirileriyle beni her zaman iyi hissettiren her daim yanımda olduğunu bildiğim kıymetli abim Taha ÇINAR'a ve beni tecrübeleriyle bilgisiyle yönlendiren, bilimsel hazırlık sürecinde sorularımı bıkmadan cevaplayan kıymetli ablam Dr.Özge ÇINAR'a (ayrıca mutluluk sebebim olan yoldaki miniğimize) kalpten ve içtenlikle sonsuz teşekkür ediyorum.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xi
RESİMLERİN LİSTESİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1. Yakıt Hücresi	5
2.2. Yakıt Hücresi Tarihçesi.....	5
2.3. Yakıt Hücrelerinin Özellikleri	6
2.4. Yakıt Hücrelerinin Çeşitleri	6
2.4.1. Proton değişim membranlı yakıt hücresi (PDMYH)	7
2.4.2. Proton değişim membranlı yakıt hücrelerinin çalışma prensibi	7
2.4.3. PDMYH'nin bileşenleri.....	8
2.5. PEM Hazırlama Yöntemleri.....	14
2.6. Elektro-Eğirme Yöntemi.....	15
2.6.1. Elektro-eğirmenin tarihçesi.....	15
2.6.2. Elektro-eğirme yönteminin çalışma prensibi.....	16
2.6.3. Elektro-eğirme yöntemini etkileyen faktörler	19
2.6.4. Elektro-eğirme yönteminin kullanım alanları.....	20
2.7. Proton İletken Membran Üretiminde Kullanılan Polimerler	22

	Sayfa
2.7.1. Polietersülfon (PES)	22
2.7.2. Polivinilpirolidon (PVP).....	23
2.7.3. Halloysit Nanotüpler (HNT).....	24
2.8. Proton İletken Membranlarla İlgili Literatür Çalışmaları	26
3. MATERYAL VE METOT	29
3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler	29
3.2.Kullanılan Cihazlar	30
3.3. Membran Sentez Aşamaları	30
3.3.1. PES'in modifikasyonu	30
3.3.2. HNT'nin modifikasyonu.....	33
3.3.3. Elektro-eğirme çözeltilerinin hazırlanması	35
3.4. Karakterizasyon Çalışmaları	37
3.4.1. SEM görüntüleri	37
3.4.2.FTIR analizi	38
3.4.3. XRD analizi	39
3.4.4. NMR analizi	39
3.4.5. TGA analizi	40
3.4.6. Membranın su tutma kapasitesi	40
3.4.7. Membranın şişme özelliği	41
3.4.8. Yakıt hücresi performans testleri.....	41
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	43
4.1. Karakterizasyon Sonuçları	43
4.1.1. Yüzey morfolojisi (SEM görüntüleri).....	43
4.1.2. FTIR analizi	45
4.1.3. XRD analizi	48
4.1.4. NMR analizi.....	49

	Sayfa
4.1.5. TGA Analizi	52
4.2. Yakıt Hücresi Özellikleri	53
4.2.1. Su tutma kapasitesi	53
4.2.2. Şişme özelliği	54
4.2.3. Yakıt hücresi performans testi	55
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	59
KAYNAKLAR	63
ÖZGEÇMİŞ	71

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Elektro-eğirme parametrelerinin nanolif morfolojisine etkileri	19
Çizelge 3.1. Deneysel çalışmada kullanılan kimyasallar	29
Çizelge 3.2. Membran çözeltilerinin kütlece yüzdeleri	35
Çizelge 3.3. Elektro-eğirme sisteminde kullanılan parametreler	37
Çizelge 4.1. FTIR analizinde görülen bantlar ve bu bantların karşılık geldiği foksiyonel gruplar.....	47
Çizelge 4.2. Membran gruplarının su tutma kapasiteleri	53
Çizelge 4.3. Membran gruplarının kalınlık ve alan değişimi.....	54

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. 1839 yılında Sir William Grove tarafından geliştirilen yakıt hücresi.....	5
Şekil 2.2. PDMYH'nin çalışma prensibi	8
Şekil 2.3. PDMYH'lerin bileşenleri.....	9
Şekil 2.4. Nafion'un moleküler yapısı	12
Şekil 2.5. PES'in moleküler yapısı	14
Şekil 2.6. Elektro-eğirme bileşenleri;1) Polimer Çözeltilisi,2) Şırınga,3) Pompa, 4) Voltaj Kaynağı, 5) Toplayıcı	16
Şekil 2.7. Taylor konisi oluşumu	17
Şekil 2.8. Elektro eğirme sisteminin çalışma şeması	18
Şekil 2.9. Elektro-eğirmenin kullanım alanları.....	22
Şekil 2.10. Polivinilpirolidon'un kimyasal yapısı.....	24
Şekil 2.11. Halloysit Nanotüp'ün görünümü	25
Şekil 3.1. PES'in sülfonasyon aşamaları	32
Şekil 3.2. HNT'nin sülfonasyon aşamaları	34
Şekil 3.3. Elektro-eğirme sisteminin gösterimi.....	36
Şekil 4.1. FTIR sonuçları	46
Şekil 4.2. HNT ve SHNT'nin FTIR sonuçları	49
Şekil 4.3. XRD sonuçları	49
Şekil 4.4. SPES'in kimyasal yapısı.....	50
Şekil 4.5. PES 'in NMR sonuçları	50
Şekil 4.6. SPES 'in NMR sonuçları	51
Şekil 4.7. TGA sonuçları	51
Şekil 4.8.Su tutma kapasitesinin SHNT yüzdesine göre değişimi.....	54
Şekil 4.8. Kalınlık değişim oranının SHNT yüzdesine göre değişimi	54
Şekil 4.10. Hücre voltajı-akım yoğunluğu grafiği	56

Şekil**Sayfa**

Şekil 4.11. Yakıt hücresi performans testi	58
--	----

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. SEM görüntüleme cihazı	38
Resim 3.2. FTIR analiz cihazı.....	38
Resim 3.3. XRD analiz cihazı.....	39
Resim 3.4. NMR spektrofotometrisi	40
Resim 3.5. Fideris marka test donanım sistemi	42
Resim 4.1. SEM Görüntüleri; a)SPES/PVP, b)SPES/PVP/0.5 SHNT, c)SPES/PVP/0.75 SHNT, d)SPES/PVP/1.0 SHNT	44

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklamalar

gr	gram
mL	mililitre
sa	saat
m²	metrekare
cm²	santimetrekare
W	watt
V	volt
A	amper
°C	santigrat derece
kV	kilovolt

Kısaltmalar

Açıklamalar

ATPR	Atom transfer radikal polimerizasyonu
AYH	Alkali yakıt hücresi
DMAc	Dimetilasetamid
DMF	Dimetilformamid
EKYH	Erimiş karbonat yakıt hücresi
FAYH	Fosforik asit yakıt hücresi
FTIR	Fourier transform infrared spektrofotometresi
HNT	Halloysit nanotüp
KOYH	Katı oksit yakıt hücresi
MEA	Membran elektrot düzeneği
NMR	Nükleer manyetik rezonans
PBI	Polibenzimidazol

Kısaltmalar**Açıklamalar****Pd**

Paladyum

PDA

Polidopamin

PEEK

Polieter eter keton

PES

Polietersülfon

PEG

Polietilenglikol

Pt

Platin

PTFE

Politetrafloroetilen

PVP

Polivinilpirolidon

SHNT

Sülfolanmış HNT

SPES

Sülfolanmış PES

XRD

X-ışını difraktometresi

1. GİRİŞ

Günümüzde enerji kaynağı olarak kullanılan fosil yakıtlar (doğal gaz, kömür, petrol vb.) ciddi çevre kirliliğine neden olmaktadır [1]. Yakıt pilleri, fosil yakıtların olumsuz etkilerini gidermek ve gelişen teknoloji ile artan enerji ihtiyacını karşılamak için önemli yenilenebilir enerji kaynaklarından biridir [3].

Proton değişim membranlı yakıt hücresi (PDMHY), kimyasal enerjiyi yüksek verimlilik, yüksek güç yoğunluğu ve düşük kirlenici emisyonu ile doğrudan elektrik enerjisine dönüştürür [3-7].

PDMHY'lerin en önemli bileşeni proton değişim membranı olarak adlandırılan proton iletim özelliğine sahip polimerik membranlardır [4]. Proton değişim membranı (PEM), hidrojen protonlarını geçirerek protonların anottan katoda iletilmesini sağlar ve membran özellikleri yakıt hücresi performansını belirler [1,6].

Perflorosülfonik asit (PFSA) membranları (DuPont tarafından üretilen Nafion gibi), en yaygın kullanılan PEM'dir, yüksek proton iletkenliğine, mükemmel mekanik ve kimyasal dayanıma sahiptir [2,4,5,6,9]. Nafion membranı; 80°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda yüksek maliyeti, yüksek metanol geçirgenliği, dehidrasyon sorunu ve düşük proton iletkenliği gibi önemli dezavantajları nedeniyle ticari uygulamalarda sorun yaratır [2,4,6].

Nafion'un dezavantajlarının üstesinden gelmek (su yönetiminin iyileştirilmesi gibi) ve düşük maliyetli membranlar üretmek için PEM üretiminde sülfonatlı aromatik hidrokarbon polimerlerin kullanımı konusunda birçok çalışma yapılmıştır [2,6,9]. En çok kullanılan polimerler; sülfonatlı poli (eter eter keton) (SPEEK), sülfonatlı poli (eter sülfon) (SPES), sülfonatlı polisülfon (SPSU), sülfonatlı poli (arilen eter sülfon) (SPAES), sülfonatlı poli (arilen eter keton) (SPAEK) ve sülfonatlı poliimid dir.(SPI) [6].

Polietersülfon; gelişmiş membran teknolojisinde, çeşitli endüstriyel ve biyolojik uygulamalarda yaygın olarak kullanılan yüksek performanslı bir termoplastiktir [11]. Yüksek camsı geçiş sıcaklığı, mükemmel termal ve kimyasal kararlılığı, iyi mekanik özellikleri ve modifikasyon olasılığı PES'i membran hazırlama için potansiyel bir polimer haline getirir. Genel olarak, bu polimer yüksek hidrofobik özelliğinden dolayı membranlar

için gereken özelliklere sahip değildir [11,12,13]. PES polimerlerinin hidrofobikliği, çeşitli kirleticilerin emilmesine yol açar. Bu, düşük su geçirgenliğine ve membranda ciddi kirlenmeye neden olur [11,13]. Bu nedenle, PES'in belirli uygulamalardaki performansını iyileştirmek için bazı değişikliklere ihtiyacı olabilir. Sülfonasyon, yüksek su akışı, geçirgenlik ve proton iletkenliği gibi diğer membran özelliklerinin yanı sıra hidrofilikliği artırmak için yaygın olarak kullanılan bir polimer modifikasyon yöntemidir [12]. PES membranına sülfonil grubunun eklenmesi, membranın mekanik mukavemetini etkilemeden özelliklerinde önemli değişiklikler yaratır. SPES polimerinin, PES polimerine kıyasla membrandaki hidrofilikliği ve kirlenme önleyici davranışı arttırdığı kanıtlanmıştır [11].

Hidrofobik membranların hidrofilikliğini ve geçirgenliğini artırarak kontaminasyonunu önlemek için katkı maddelerinin kullanılması diğer bir modifikasyon yöntemidir [13,21].

Polietilen glikol (PEG), polivinilpirolidon (PVP) ve poli sülfoksit amid gibi hidrofilik polimerler, polimerik katkı maddeleri olarak kullanılır. Hidrofilikliği artırmanın yanı sıra membranda morfolojik düzen ve gözenek oluşumunu sağlarlar [11,21].

Polivinilpirolidon (PVP); düşük toksisiteye, kimyasal stabiliteye ve iyi biyouyumluluğa sahip bir biyomalzemedir. Son derece amorfudur. Bu, yarı kristal polimerlerden daha hızlı iyonik hareketliliğe izin verir [13]. Bu polimer boyalarda ve yapıştırıcılarda, pillerde, filtrasyon membranlarında, tarımda, diş macunu, saç spreyi gibi kozmetiklerde ve ilaç endüstrisinde özel katkı maddesi olarak kullanılmaktadır [14]. Y. Wu ve diğerleri [13], PVP katkısının arttırılmasının hazırlanan membranın hidrofilikliğini önemli ölçüde arttırdığı gözlemlenmiştir. Aynı zamanda PVP miktarının arttırılması, kirlenme karşıtı performansını arttırdığı gibi membranda gözeneklerin oluşmasını da sağlar.

Organik-inorganik hibrit malzemeler, fiziksel, kimyasal, termal ve mekanik özellikler gibi avantajları bir araya getirme potansiyelleri ile membran hazırlamada büyük ilgi görmüştür.

Yüklü malzemelerin taşıyıcısı olarak kullanılan inorganik malzemeler, membranlara daha iyi hidrofilik özellikler ve yük özellikleri sağlar [16]. Halloysit nanotüpler (HNT'ler); inorganik bir malzeme, dünyada bol miktarda bulunan doğal olarak iki katmanlı bir alüminosilikat kil mineralidir ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Alüminosilikat kilden türetilen bir tür hidrofilik nanoparçacık olan HNT'ler, içi boş bir nanotubular yapıya, düzenli açık uçlu

gözeneklere ve yüzeylerinde çok sayıda hidroksil içerir [15]. Geniş bir özgül yüzey alanına, mükemmel mekanik ve termal kararlılığa sahip olan HNT'ler, yapılarında bulunan Si-OH ve Al-OH grupları sayesinde güçlü hidrofilik ve modifikasyon özelliklerine sahiptir [8]. Bu özellikler, ilaç dağıtımı ve katalizör gibi birçok uygulamada kullanımına fırsat sağlar [15]. Aynı zamanda HNT'ler elektronlar için iletken olmadığından, PEM üretiminde kullanımları araştırılmaya başlanmıştır [8,17]. HNT'ler polimer matris içine gömüldüklerinde membran potansiyelini etkilemeyen düşük bir yük yoğunluğuna sahiptirler. HNT'lerin yüzeyine yük yoğunluğu yüksek sülfonik asit grubunun eklenmesiyle yapıdaki hidrofiliklik artar ve yük yoğunluğu önemli ölçüde iyileşir [15]. H.Bai ve diğerleri [22], SHNT'lerin sürekli ve geniş transfer yolları oluşturarak membrana yüksek proton iletkenliği sağladığını başarıyla kanıtlamıştır.

Elektroeğirme, belirli bir besleme hızında iğne ucundan çıkan bir polimer çözeltisine harici bir elektrik alanı uygulayarak polimer lifler üretebilen bir teknik olarak bilinir [4,10]. Elektroeğirme yönteminde polimerik çözeltiye uygulanan yüksek voltaj sonucunda jet oluşumunu sağlayarak kollektöre doğru hareket eder ve çözeltideki çözücü buharlaştıkça lif oluşumu sağlanır [3,10]. Bu yöntemle mikro veya nano ölçekte kontrol edilebilir çap, kalınlık, gözenek ve yüzey alanında lifler üretilebilmektedir [3]. Elektrospun nanolifler filtrasyon, doku mühendisliği, ilaç dağıtım sistemleri, kompozit yapı teknolojileri, biyoteknoloji, gaz ve kimyasal sensörler, enerji depolama güneş pilleri ve yakıt hücreleri gibi birçok alanda kullanılmaktadır [3,10]. Elektroeğirme tekniği, proton değişimli yakıt hücrelerinde uygun membranlar üretmenin yanı sıra membran performansını, iyonik iletkenliği ve güç yoğunluğunu artırmak için kullanılmaktadır [10].

Bu çalışmada; ilk önce PES'in hidrofobikliğinin önlenmesi ve HNT'nin yük yoğunluğunun artırılması için her iki polimerde derişik sülfürik asit kullanılarak sülfolanma işlemine tabi tutuldu. Ardından, farklı kütlece yüzde derişimdeki SHNT kütlece belirli miktarda önceden sülfolanmış SPES ve PVP ile karıştırılmasıyla dört membran çözeltisi elde edildi. Bu çözeltiler uygun parametrelerle elektro-eğirilerek ardından yapılarına Nafion emdirildi. Böylece dört farklı bileşimde proton değişim membranları sentezlendi. Bu membran grupları ; içerisinde SHNT ihtiva etmeyen SPES/PVP kontrol membranı, kütlece % 0,5 SHNT içeren SPES/PVP/0.5 SHNT membranı, kütlece % 0,75 SHNT içeren SPES/PVP/0.75 SHNT membranı, kütlece % 1,0 SHNT içeren SPES/PVP/1.0 SHNT membranı şeklinde adlandırıldı. Sentezlenen membranlar, yüzey morfolojisi, kimyasal yapı

açısından karakterize edildi. Su alıma kapasitesi, ŐŐme özelliği, proton iletkenliği ve yakıt hüresi performansları detaylı olarak incelendi.

2. GENEL BİLGİLER

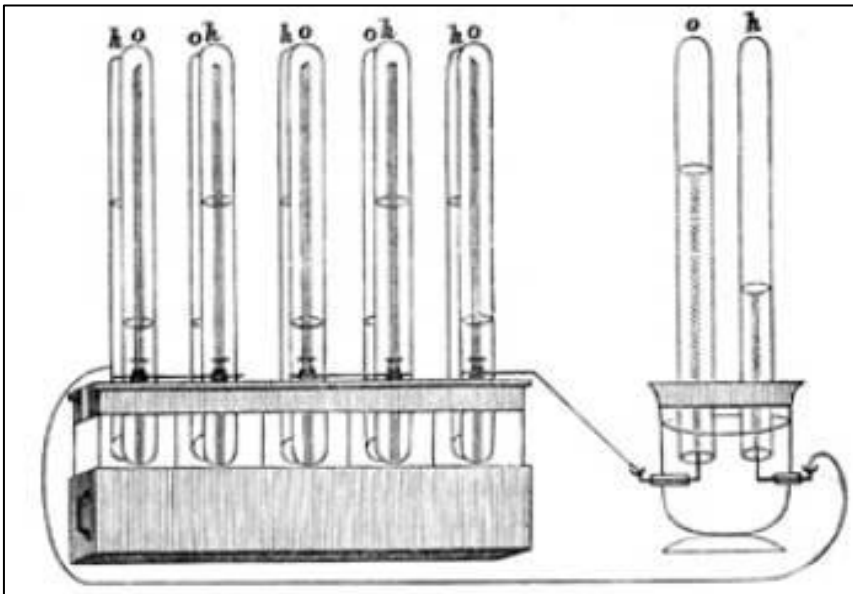
2.1. Yakıt Hücresi

Son yıllarda, artan çevre kirliliği sorunları ve fosil yakıt rezervlerinin hızla tükenmesi nedeniyle fosil yakıt bazlı enerji sistemlerinin yerini alacak yeni, temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarına ihtiyaç duyulmaktadır [25]. Yenilenebilir enerji, fosil enerjiden farklı olarak, kaynağının sınırlı bir süre içinde doğa aracılığıyla yeniden üretilbildiği enerji türlerini ifade etmektedir. Güneş enerjisi, jeotermal enerji, rüzgar enerjisi, hidroelektrik, biyokütle ve yakıt hücreleri yenilenebilir enerjilere örnektir [28].

Yakıt olarak hidrojeni kullanan yakıt hücreleri, yüksek verimlilik, düşük gürültü ve sıfır kirlilik ile elektrokimyasal işlem sırasında, yakıttan tasarruf edilen kimyasal enerjiyi türbin gerektirmeden doğrudan DC elektriğe dönüştüren sistemlerdir [25,28,29].

2.2. Yakıt Hücresi Tarihçesi

Yakıt hücrelerini ilk çalışması 1838'de Sir William Grove tarafından yapılan deney sonucunda, yakıt hücresi teknolojisinin ilk gösterimi olan hidrojen-oksijen pili (Şekil 2.1.) üzerinde suyun elektrolizinin ters reaksiyonu sonucu sabit akım ve gücün üretildiğini fark etmesiyle gerçekleştirilmiştir [24,31,34].



Şekil 2.1. 1839 yılında Sir William Grove tarafından geliştirilen yakıt hücresi

Yakıt pilleri, tarihi çok eski tarihlere dayanmasına rağmen ilk olarak 1958 yılında NASA'nın uzay programında Apollo, Gemini, ve Space Shuttle uzay gemilerinde kullanılmıştır [24].

1980'li yıllarda fosil yakıt rezervlerinin azalması ve bu yakıtların kullanımının neden olduğu ciddi çevresel sorunlardan dolayı hidrojenle çalışan yakıt pilleri önem kazandı. Günümüzde bu sistemlerin maliyetlerinin düşürülmesi gibi kullanım şartlarının iyileştirilmesi ve kullanımının yaygın hale getirilmesi için çalışmalar sürmektedir [34].

2.3. Yakıt Hücrelerinin Özellikleri

Yakıt hücrelerine olan ilginin, diğer güç üretim cihazlarına göre daha fazla olmasının nedeni olarak;

- kimyasal enerjiyi doğrudan yüksek verimlilikle (% 70) elektrik enerjisine dönüştürmeleri,
- modüler yapıda olup gerekli görülen her yerde kullanılabilir ve yerleştirilebilir olmaları,
- yakıt olarak saf hidrojen kullanılması durumunda sıfır emisyonlu olmaları ve yan ürün olarak sadece su açığa çıkartmaları,
- dayanıklı ve güvenli sistem olmaları,
- basit bir yapıya sahip olmaları nedeniyle istenilen boyutta ve kapasitede üretilebilmeleri gösterilebilir [37].

2.4. Yakıt Hücrelerinin Çeşitleri

Çalışma şartları ve elektrolitlerine bağlı olarak, yakıt hücreleri aşağıdaki gibi sınıflandırılır;

- 1) Alkali Yakıt Hücresi (AYH)
- 2) Fosforik Asit Yakıt Hücresi (FAYH)
- 3) Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi (EKYH)
- 4) Katı Oksitli Yakıt Hücresi (KOYH)
- 5) Proton Değişim Membranlı Yakıt Hücresi (PDMYH) [2,4,14].

2.4.1. Proton değişim membranlı yakıt hücresi (PDMYH)

Proton değişim membranlı yakıt hücresi (PDMYH), hidrojen enerjisini elektrokimyasal reaksiyon yoluyla doğrudan elektriğe dönüştürebilen ve yan ürün olarak sadece su açığa çıkaran sıfır emisyonlu enerji dönüştürme cihazıdır [24,29,39]. PDMYH, yüksek güç yoğunluğu ile düşük sıcaklıkta çalışmayı garanti eden yeni nesil temiz bir güç kaynağı olması gereği otomobiller, hava taşıtları, uzay araçlarının gövdeleri, sabit güç jeneratörleri, taşınabilir güç kaynakları ve enerji depolama sistemleri dahil olmak üzere çeşitli uygulamalara sahiptir [29,32].

PDMYH'nin avantajları ;

- yüksek enerji dönüşüm verimliliği (~ % 50),
- sıfır emisyonlu ve sessiz çalışması,
- uzun ömürlü olması,
- hareketli parça içermemeleri sebebiyle aşınmaması,
- düşük ağırlık ve küçük hacime sahip olmalarına rağmen yüksek güç yoğunluğu içermesi (350 mW/cm²),
- düşük çalışma sıcaklığında (80-90°C) ve basınçlarda (1-8 atm) çalışması,
- yenilenebilir kaynaklardan yakıt kullanımı şeklinde özetlenebilir [23,24,27,29,39].

Bu özellikler proton değişim membranlı yakıt hücrelerinin diğer yakıt hücresi çeşitlerine göre daha çok üstünde durulmasını sağlar [38].

2.4.2. Proton değişim membranlı yakıt hücrelerinin çalışma prensibi

PDMYH eksi yüklü (-) anot ve artı yüklü (+) katot olmak üzere iki elektrottan oluşur. Bu elektrotlar birbirlerinden proton iletken membran (PEM) ile ayrılırlar. Yakıt hücresi sisteminde anot tarafına hidrojen verilirken, katot tarafına oksijen verilir. Anotta hidrojen katalizör varlığında proton ve elektronlarına ayrılır. Protonlar, proton iletken membrandan (PEM) geçerken elektronlar dış devreden dolaşır; katoda ulaşp oksijeni indirgeyerek bağlı cihaza güç verirler. Katoda ulaşan protonlar ise oksijen ile birleşerek su oluşturur ve reaksiyon sonucu ısı açığa çıkar.

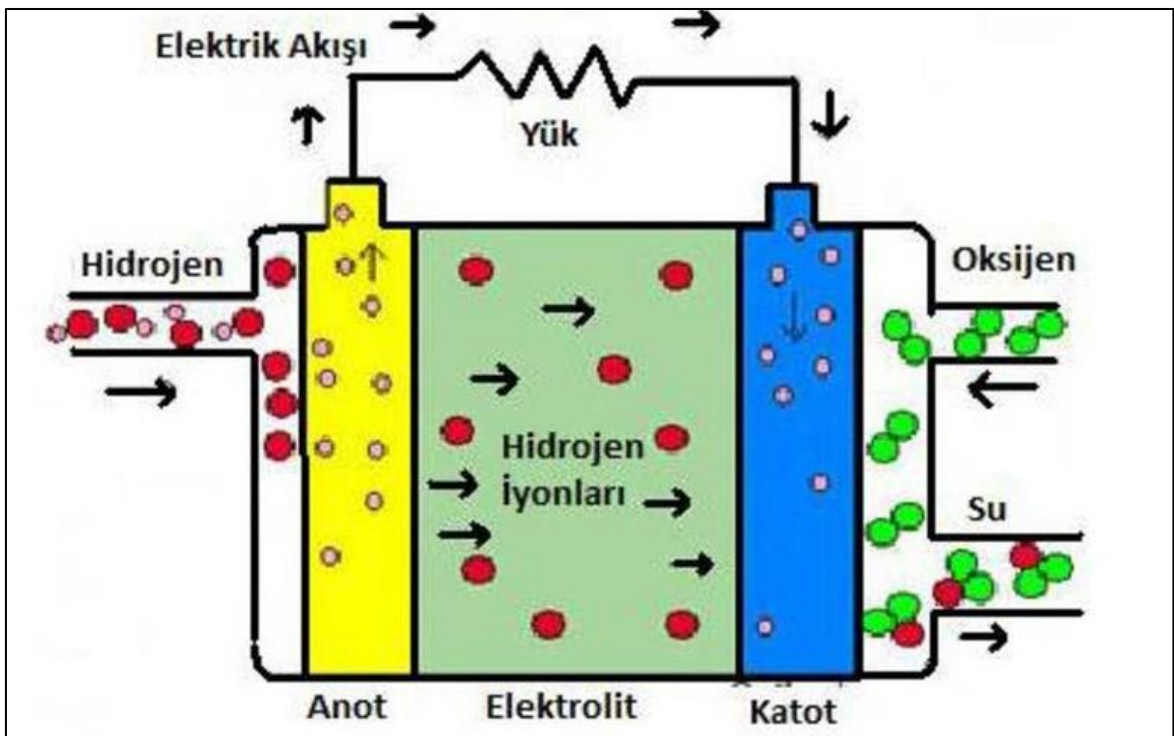
PDMYH'ndeki anot ve katot reaksiyonları aşağıda verildiği gibidir:

Anot reaksiyonu: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$

Katot reaksiyonu: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$

Toplam reaksiyon: $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O + ısı + elektrik enerjisi$ [24,42].

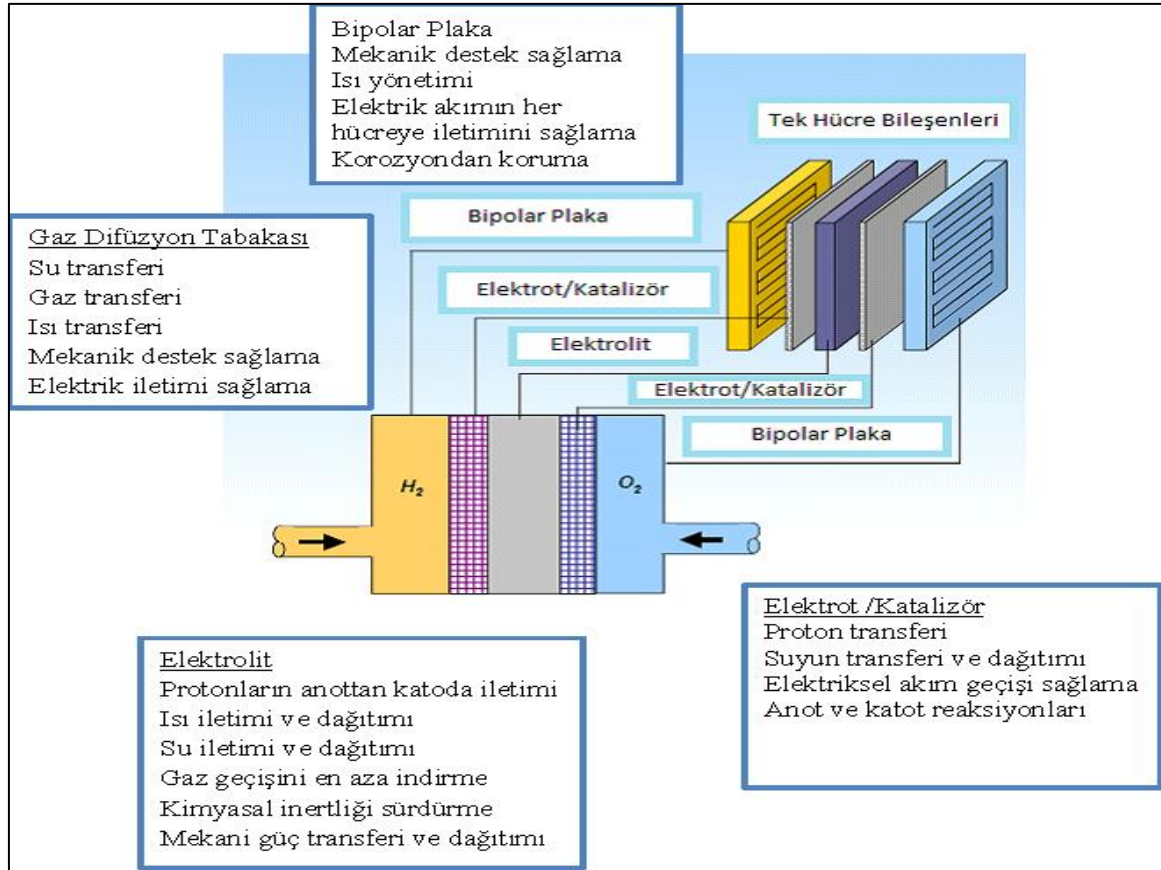
PDMYH'nin çalışma prensibinin şematik gösterimi Şekil 2.2'deki gibidir.



Şekil 2.2. PDMYH'nin çalışma prensibi

2.4.3. PDMYH'nin bileşenleri

PDMYH'nin temel bileşenleri proton iletken membran (elektrolit), katalizör ve gaz difüzyon tabakasından oluşan membran elektrot düzeneği (MEA) ve bipolar plakadır [24,26,27,30,33,36,39].



Şekil 2.3. PDMYH'lerin bileşenleri

Şekil 2.3.'te PDMYH'nin temel bileşenleri ve bu bileşenlerin yakıt hücresindeki görevleri gösterilmiştir.

Bipolar plaka

PDMYH'nde akım iletimi ve dağıtımı ve ısı yönetimi amacıyla kullanılan karbon/grafit bipolar plakalar bulunmaktadır. Sistemin soğuması için gerekli soğutucular bipolar plakaya entegredir. Soğutu akışkan olarak hava veya su kullanılarak plaka üzerinden geçirilmesiyle sistem soğutulur.

Bipolar plakının görevleri;

- oksijenin ve hidrojenin homojen şekilde dağıtılmasını sağlamak,
- ısı yönetimi,
- hücreden hücreye elektrik akım iletilmesini sağlamak,
- gaz ve yakıtın sızmasını önlemek,

- hücrenin korozyon direncini oluşturmak şeklinde özetlenebilir [24].

Gaz difüzyon tabakası

Bir yakıt hücresinde polimer iletken membran, katalizör ve bunlara iki taraftan temas halinde bulunan gözenekli difüzyon tabakaları sandaviç görünümünde olup membran elektrot düzeneğini (MEA) oluşturur. Gaz difüzyon tabakaları materyal olarak karbon esaslı kağıtlar, keçeler ve kumaşlar kullanılır.

Gaz difüzyon tabakasının görevleri;

- Tepkimeye girecek gazların homojen bir şekilde katalizör katmanına iletilmesini sağlamak,
- Suyun ve gazın iletilmesini sağlamak,
- Hücre için mekanik destek sağlamak,
- Elektrotlar-akış alanı plakaları arasında elektrik ve ısı iletiminin sağlanması şeklinde özetlenebilir [43].

Katalizör tabakası

Oksidasyon ve indirgeme reaksiyonlarının gerçekleştiği anot ve katot katalizör tabakaları sadece protonları ileten ve elektronların geçmesine izin vermeyen katmanlardır. Hidrojen anot akış kanalına beslendiğinde, anotta gaz difüzyon tabakasından yayılır ve protonlara ve elektronlara ayrılacağı anot katalizörüne ulaşır. Buna anot yarı reaksiyonu denir (Eş. 2.1).



Anot katalizör tabakasında hidrojeni protonlara ve elektronlara ayırdıktan sonra, protonlar PEM üzerinden katot katalizör tabakasına iletilir. Elektronlar, akım oluşturan harici bir devre yoluyla katot katalizör tabakasına ulaşır.

Protonlar ve elektronlar katot katalizör tabakasına ulaştığında, katot yarı reaksiyonu gerçekleşir. Katot katalizöründe oksijen, su oluşturmak için protonlar ve elektronlarla reaksiyona girer. Buna katot yarı reaksiyonu (Eş. 2.2) denir [44].



Katalizör tabakasının proton değişim membranlı yakıt hücrelerindeki genel görevleri ;

- Anot ve katot yarı tepkimelerinin gerçekleşmesi(indirgenme-yükseltgeneme),
- Suyun katottan dağılımı,
- Elektronların dış devreye aktarımı,
- Protonların anottan katoda iletimi şeklinde özetlenebilir.

Hidrojenin elektrokimyasal oksidasyonu (anot yarı tepkimesi) için en kullanılabilecek en yeterli katalizörler platin (Pt) ve paladyum (Pd)'dur. Yakıt hücresi katalizörlerinden istenen özellikler elektriksel iletkenlik, iyonomer ile iyi etkileşim ve reaktanlar, ürünler ve elektrolitler ile temas halinde kararlılık olarak verilebilir. Yapılan araştırmalara da bağlı olarak, Pt veya Pt içeren katalizörlerin hem etkinlik hem de kararlılık açısından en etkili katalizör materyalleri olduğunu kanıtlamıştır [41,44].

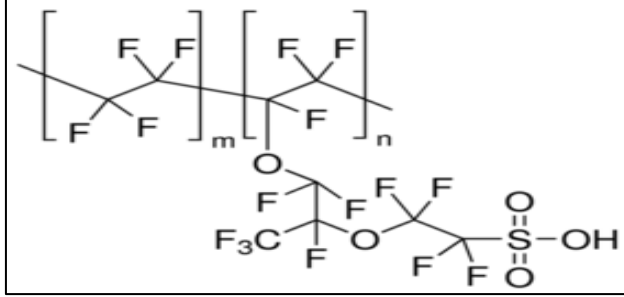
Proton iletken membranlar (Elektrolit)

Proton iletimi bir PDMYH'nin temel fonksiyonu olduğu için, hücrede proton iletiminin gerçekleştiği proton iletken membranlar (PEM) yakıt hücresinin temel ve en önemli bileşenidir. Çünkü PEM 'ler yakıt hücresin performansını etkilerler. Bir yakıt hücresindeki PEM'in temel fonksiyonu anot katalizör tabakasında proton ve elektronlarına ayrışan hidrojenin protonlarını geçirip, elektronların geçmesine izin vermemesidir. Böylelikle PEM'den geçen protonlar katoda iletilirken, geçemeyen elektronlar ise dış devrede akım oluşturur.

Yakıt hücrelerinde PEM'lerin ilk uygulaması GE Co. Tarafından 1950'lerde geliştirilmiştir. Ancak ilk geliştirilen PEM, güçlü oksidasyon ortamında kısa bir ömre sahipti ve bu nedenle çok az dikkat çekti. 1960'ların sonlarında Dupont, kristal politetrafloroetilen

(PTFE) omurgasına sülfonat iyonik gruplarla sonlandırılan perflorlu vinil eter ekleyerek bir perflorosülfonik asit membranı geliştirdi. Bu perflorosülfonik asit (PFSA) membranları, Dr. Walther Grot tarafından geliştirilen Nafion® markası olarak bilinir ve PEMFC'lerde sıklıkla tercih edilip kullanılan standart membranlardır. Nafion'un yanı sıra diğer PFSA

membranları (Aquivion®,Flemion®, vb.) Asahi Kasei tarafından başarılı bir şekilde geliştirilmiştir.



Şekil 2.4. Nafion'un moleküler yapısı

Şekil 2.4 'de görüldüğü gibi Nafion 'un moleküler yapısı ve hidrofobik PTFE omurgası mekanik, termal ve kimyasal stabilite sağlarken hidrofilik sülfonik asit yan zincirleri iyon, sıvı veya gaz taşınmasını kolaylaştırmak için proton transfer bölgeleri sağlar.

Nafion membran birçok uygulamalar için tercih edilen yüksek bir proton iletkenliğine sahiptir. Böyle yüksek bir proton iletkenliği, iyonik alanlar oluşturmak için hidrofilik sülfonik gruplar ve florlu hidrofobik omurga arasında faz ayrımının meydana geldiği morfolojik yapılarından türetilir.

Nafion'daki proton yollarının oluşumu, boyutları ve bağlanabilirliği su içeriği ile kontrol edilebilir. Nafion yapısında su moleküllerinin çoğu kümelerin sınırlarında yer alır; bu nedenle, su molekülleri ile çevrili iyonik kümeler, hidratlandığında proton taşınması için geniş ve iyi bağlanmış hidrofilik kanallar oluşturacak ve sulu durumda Nafion'un yüksek proton iletkenliğine yol açacaktır.

Bununla birlikte, Nafion, yüksek sıcaklık, düşük nem gibi proton iletkenliğini azaltan ve bazı durumlarda membran mikro yapısında geri dönüşü olmayan değişikliklere, hızlı dehidrasyona eğilimlidir. Bu nedenle, PFSA membranlarının geliştirilmesi için bazı dezavantajların ele alınması gerekmektedir.

(i) Yüksek çalışma sıcaklığında veya düşük bağıl nemde düşük proton iletkenliği.

Nafion membranlarında yüksek çalışma sıcaklığında veya düşük bağıl nemde su büyük ölçüde azaldığından, yüksek çalışma sıcaklığında veya düşük bağıl nemde düşük proton

iletkenliği gösterirler. Proton iletkenliğini iyileştirmek, Nafion membranı içinde sürekli olarak ayrılmış mikro yapı oluşturmak için su vazgeçilmezdir.

(ii) Yüksek metanol geçişi.

Nafion'daki su dolu ağlar, hem proton transferi hem de metanol difüzyonu için yollar sağlar.

(iii) Zamanla mekanik stabilite kaybı.

Mekanik stabilite büyük ölçüde boyutsal stabiliteye bağlıdır ve Nafion membran, yüksek sıcaklık veya hidratlı ortam altında çoklu termal ve hidrasyon/dehidrasyon döngüleri sırasında şişebilir veya deforme olabilir.

Bu nedenle, bu tür şişme mekanik stabilite kaybına neden olabilir.

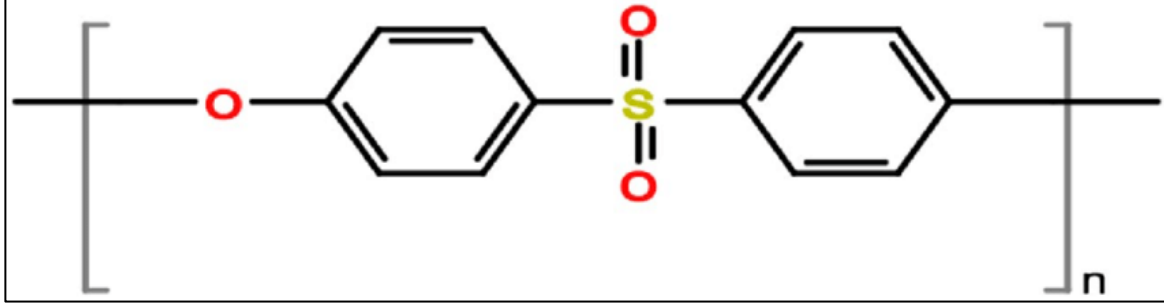
(iv) Karmaşık retim sürecinden kaynaklanan yüksek maliyetler .

Nafion'un dezavantajlarından yola çıkarak bir PEM'den istenilen özellikleri ;

- Özellikle düşük nem ve yüksek sıcaklık koşulları altında minimum direnç kaybında yüksek proton iletkenliği,
- Çalışma koşulları altında kimyasal, elektrokimyasal, termal, boyutsal ve mekanik kararlılık dahil olmak üzere mkemmek kararlılık,
- sıfır elektriksel iletkenlik ve iyi su alımı,
- nispeten düşük üretim maliyeti, yüksek dayanıklılık ve uzun hizmet ömrü,
- düşük yakıt geçişi, şeklinde özetleyebiliriz [24,45].

Son zamanlarda, farklı sayıda eter veya keton içeren poli (eter eter keton)lar (PEEK'ler), poli(eter sülfon) (PES), polislfonların yanısıra polibenzimidazoller (PBI) gibi aromatik yapılara sahip hidrokarbon bazlı florsuz polimer membranlar geliştirilmiştir. Genel olarak hidrokarbon polimerler, mkemmek film oluşturma özellikleri, kimyasal, termal ve hidroliz stabilitesi, olağanüstü tokluk ve mkemmek mekanik özellikler sergiler. Ancak saf hidrokarbon polimerlerin proton iletkenliği yoktur, bu da sülfonasyon veya çapraz bağlama işlemini gerekli kılar.

Örneğin, PES'ler fenil halkaları, periyodik eter ve temel tekrar birimleri olarak sülfon (-SO₂-) bağlantıları içerir. (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. PES'in moleküler yapısı

Nafion ve hidrokarbon bazlı membranların bu zorlukları ve sınırlamaları nedeniyle, istenen koşullar altında daha yüksek verimlilik ve performansa sahip yüksek performanslı PEM'ler elde etmek için PEM özelliklerinin iyileştirilmesi gerekmektedir.

Son zamanlarda, fonksiyonel nano dolgu maddeleri barındıran bir polimerik fazdan oluşan nanokompozit PEM'ler, geleneksel PEM zorluklarını ele almak için umut vericidir. Nanofiber membranlar geniş spesifik yüzey alanları, yüksek en boy oranı ve gözenek hacmi, mükemmel gözenek bağlantı, geniş çap aralığı (1-1000 nm) gibi üstün özelliklere sahiptirler [45].

2.5. PEM Hazırlama Yöntemleri

Membran hazırlanmasında temel olarak üç yöntem uygulanır:

1. Monomerlerden yeni polimer sentezi ile membran hazırlama,
2. i. Polimer ana zincirinin sülfolanması ile membran hazırlanması,
- ii. Polimer ana zinciri üzerine kimyasal aşılama ile fonksiyonel grupların eklenmesi ile membran hazırlama,
- iii. Polimer ana zinciri üzerine radyasyon ile aşılama yapmak,
3. Hazır membran modifikasyonu ile membran hazırlamadır [80].

Yeni bir yakıt hücresi membranı hazırlama yöntemi olarak polimer harmanlarının kullanılması birçok yönden avantajlı bir stratejidir. Polimer harmanlarında, değişik polimerlerin özellikleri bir araya geldiğinden sonuçta çok iyi mekanik özellikler, yüksek proton iletkenliği ve düşük metanol geçirgenliği olan bir membrana ulaşılabilir. Polimer karışımları, tamamen karışabilen, kısmen karışabilen ve hiç karışamayan polimerlerden hazırlanabilir [81].

Bu çalışmada polimer ana zincirinin sülfolanması ile değişik polimerlerin harmanından (kompozit) membran hazırlanması yöntemi kullanılmıştır.

2.6. Elektro-Eğirme Yöntemi

Nanofiber kompozit membranlarının yüzey alanında artış sağlamalarıyla birlikte yüksek proton iletkenlik göstermeleri ve aynı zamanda yüksek sıcaklıklarda termal ve mekanik kararlılığa sahip olmalarından dolayı, PDMYH'lerinde PEM olarak kullanımlarının uygun olduğu görülmüştür [82].

Tez çalışmasında nanofiber kompozit membranların üretimi elektro-eğirme tekniğiyle gerçekleştirilmiştir. Bu yüzden yöntem ayrıntılarıyla verilmiştir.

Elektro-eğirme, çok çeşitli uygulamalar için nano lifli malzemeler üretmek için çok yönlü bir tekniktir. Bu teknik nanometre aralığında çaplara sahip lifler üretme yeteneğine sahiptir ve elektrospun nanolifler, geniş bir spesifik yüzey alanı, üstün mekanik özelliklere sahiptir [46,68].

2.6.1. Elektro-eğirmenin tarihçesi

Elektro-eğirme ilk olarak Boys tarafından 1887'de çeşitli polimerlerden oluşan çözeltilerden nanolifler çıkardığında gerçekleştirildi. Elektro-eğirme tekniklerinde önemli gelişmeler, 20. yüzyılın başlarında, elektroeğirmenin tekstil endüstrisi tarafından benimsenmesiyle meydana geldi.

20. yüzyılın ortalarında Taylor'ın elektro-eğirme sürecini destekleyen teoriler geliştirdiğini görüldü. Taylor daha karmaşık modeller geliştirdi, ancak yine de bu modeller elektro-eğirme sonuçlarını tam olarak öngörmüyordu.

1990'ların başında Reneker'in elektrospun nanofiberleri yaratması, tekniğe ve olası uygulamalarına olan ilgiyi artırdı. Ayrıca elektro-eğirme (önceden elektrik eğirme veya elektrostatik eğirme olarak adlandırılır) terimini popüler hale getirdi.

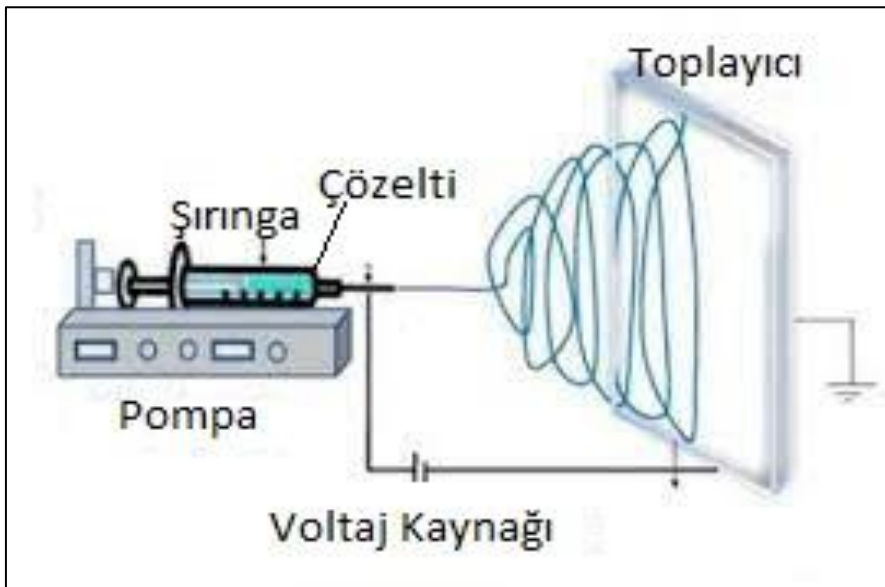
Elektro-eğirme prosesi 1900'lerin başındaki patentlenmesine ve 1960'larda Geoffrey Taylor tarafından teorik olarak tanımlanmasına rağmen, son yıllarda kontrol edilebilir nanolifler üretmek, filtrasyon, su arıtma membranları, yakıt hücreleri, ilaç dağıtım sistemleri ve tekstil alanlarında yaygın kullanımı ile ilgiyi çekmiştir [47,48].

2.6.2. Elektro-eğirme yönteminin çalışma prensibi

Elektro-eğirme (Elektro lif çekim) yöntemi, multi disipliner bir yöntem olup polimer esaslı nanolif üretimde kullanılır.

Temel elektro-eğirme sistemi beş bileşen gerektirir (Şekil 2.6);

1. Uçucu bir çözücü içinde yapılan bir polimer çözeltisi,
2. Polimer çözeltisini iletmek için bir pompa,
3. Çözeltiyi elektrik alanına beslemek için bir iğne
4. Polimer solüsyonunu şarj etmek için yüksek voltajlı bir güç kaynağı
5. Lifleri alacak bir toplayıcı.

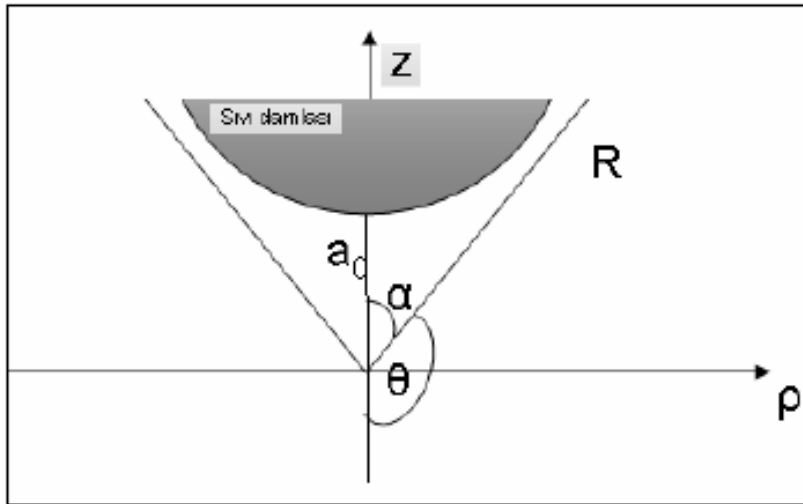


Şekil 2.6. Elektro-eğirme bileşenleri;1) Polimer Çözeltisi,2) Şırınga,3) Pompa,4) Voltaj Kaynağı, 5) Toplayıcı

Şekil 2.6’da elektro-eğirme tekniğinin şematik gösterimi görülmektedir.

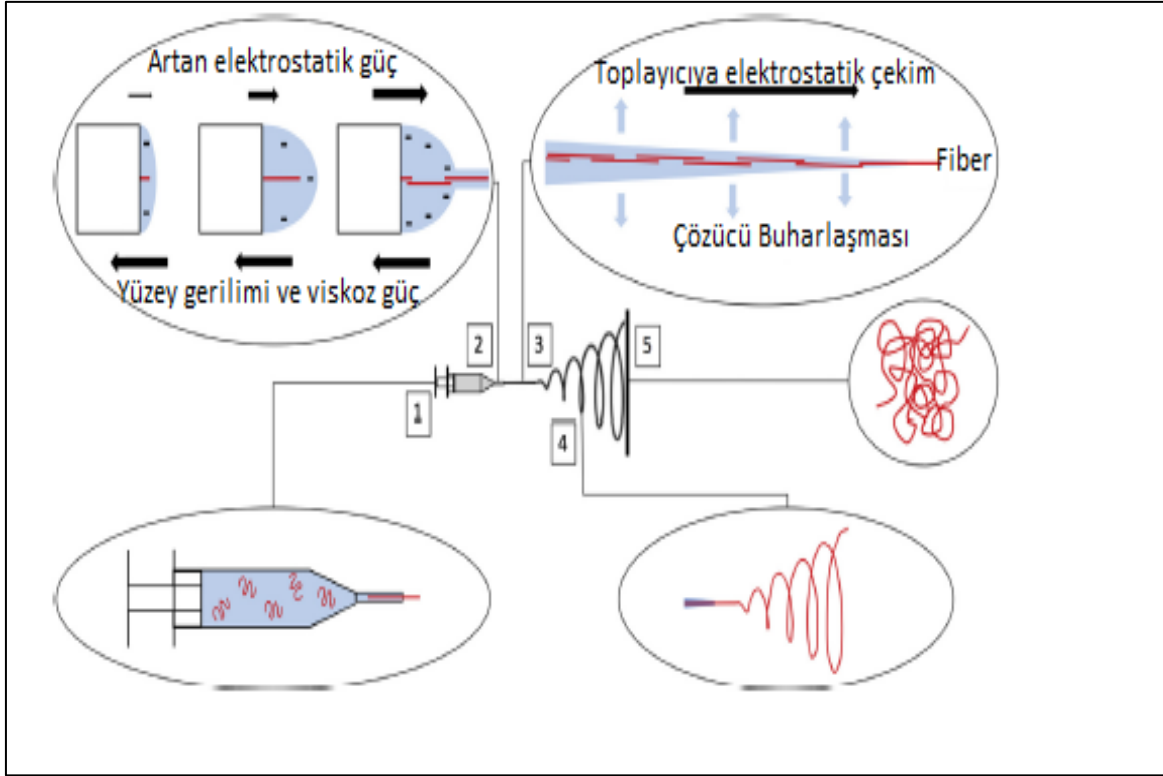
Elektro-eğirme genellikle, sıcaklık, nem ve hava akışının elde edilen lifler üzerindeki etkilerini kontrol etmek stabil bir ortamda gerçekleştirilir [47,48].

Bu yöntemde uygun çözücüde çözülmüş olan polimer çözeltisi şırıngaya alınır. Şırıngada belli besleme hızında olacak şekilde uç kısmına doğru polimer çözeltisini itebilmesi için sürekli basınç uygulayacak bir pompaya yerleştirilir. İğnenin ucu ile karşısına yerleştirilen toplayıcı arasına yüksek voltaj uygulanır. Toplayıcının bir ucu topraklama yapmaktadır. İğnenin ucundaki polimer çözeltisine uygulanan voltaj kritik değere ulaştığında elektrostatik kuvvetler yüzey gerilimine eşitlenir. Böylelikle iğne ucunda biriken polimer çözeltisi Taylor konisi adı verilen konik bir şekile dönüşür (Şekli 2.7).



Şekil 2.7. Taylor konisi oluşumu

Elektro eğirme işlemi dört adıma ayrılabilir. Bunlar Şekil 2.8’e şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.8. Elektro eğirme sisteminin çalışma şeması

1. Çözeltilin Yüklenmesi- Uygulanan voltaj, akışkan yüzeyinde biriken dengelenmemiş iyonlarda yük ayrımına yol açar (Şekil 2.8 (1)).
2. Taylor Konisinin Oluşumu- Sıvının yüzeyindeki itici yükler, yüzey geriliminden ve viskoz kuvvetlerden daha büyük hale gelir ve çözeltiyi elektriksel bir jet ile konik bir şekle sokar. Buna Taylor konisi denir (Şekil 2.8 (2)).
3. Jet incilmesi-Taylor konisinden çıkan jet başlangıçta doğrusaldır ve toplayıcıya doğru hızlanır. Yük itmeleri etkinleştikçe, jetin bükülmesine ve artan boyutta bir bobine deformasyona neden olurlar. Jet toplayıcıya doğru çekilirken iki şey meydana gelir. İlk olarak, çözgü moleküller arası stabiliteyi koruyan zincir dolanmaları ile buharlaşır (Şekil 2.8 (3)). İkinci olarak, jetin elektriksel itmesi, oluşturan lifler arasında artan bir mesafe yaratır. Bu karmaşık bükülme, lifler toplayıcı ile temas edene kadar lif çapını azaltarak dolaşmış zincirlerin gerilmesine yardımcı olur (Şekil 2.8 (4)).
4. Lif toplama-Liflerin toplayıcı üzerinde sürekli olarak birikmesi, bir lif ağı oluşturur (Şekil 2.8. (5)). Lifler rastgele yönlendirilir ve çaplar normal bir dağılım izler [48].

2.6.3. Elektro-eğirme yöntemini etkileyen faktörler

Elektrospun liflerinin çapının morfolojisi ve boyutu birçok faktöre bağlıdır. Bu faktörler genel olarak dört kategoriye ayrılır:

- polimer özellikleri,
- polimer çözeltisi,
- proses ve
- ortam faktörleri.

Polimer özellikleri, polimer moleküler ağırlığını ve çözünürlüğünü içerir. Polimer çözelti faktörleri arasında polimer konsantrasyonu, çözelti viskozitesi, yüzey gerilimi vb. bulunur.

Proses faktörleri arasında besleme hızı, uygulanan voltaj, iğne çapı ve toplayıcı arasındaki mesafe vardır. Son olarak, ortam faktörleri sıcaklık, nem ve atmosferik basıncı kapsar.

Bununla birlikte, nem, yüzey gerilimi ve buhar difüzyonu dahil olmak üzere birçok parametre lifler üzerinde önemsiz bir etki göstermiştir. Bu nedenle ihmal edilebilirler[68].

Çizelge 2.1' de elektro-eğirme parametrelerinin nanolif morfolojisine etkileri kısaca verilmiştir.

Çizelge 2.1. Elektro-eğirme parametrelerinin nanolif morfolojisine etkileri

Parametreler	Nanolif Morfolojisine Etkileri
Polimer çözeltisinin özellikleri	
Molekül ağırlık	Artıkça viskozite artar, boncuk sayısı azalır, kalın lifler oluşur
Konsantrasyon	Artıkça lif çapı da artar.
Viskozite	Molekül ağırlığıyla doğru orantılı tepki verir
Elektrik iletkenliği	Artıkça lif çapı azalır.
Ph	Düşük pH değerinde boncuksuz, yüksek pH'da düz ve ince lif oluşur.
Prosesle ilgili parametreler	
Uygulanan voltaj	Artıkça lif çapı başlangıçta azalırken sonra artar.
Akış hızı	Artıkça lif çapı artar, yüksek akış hızında lifler kuruyamaz ve boncuk oluşumu gerçekleşir.
Toplayıcı çeşidi	Değiştirilerek örgülü, düzgün sıralı veya rastgele lifler üretilir.

Çizelge 2.1. (devam) Elektro-eğirme parametrelerinin nanolif morfolojisine etkileri

Toplayıcı ile iğne arasındaki mesafe	Azaldıkça lifler yeterince kuruyamaz, boncuklaşır ve yassılaşır.
Çözelti sıcaklığı	Artıkça çözücünün buharlaşma hızı artar böylece daha düzgün nanolifler elde edilir.
Ortam koşulları	
Sıcaklık	Artıkça çözücünün buharlaşma hızı artar lif çapı azalır.
Nem	Artıkça lif yüzeyinde gözenekler oluşabilir, ıslak ve kalın lifler oluşabilir.

2.6.4. Elektro-eğirme yönteminin kullanım alanları

Enerji Dönüşümü

Nanoteknoloji, günümüzün ve geleceğin gereksinimleri için hızla yükselen bir bilimsel gelişmedir. Günümüzde çok sayıda bilim adamı, yakıt hücresi ve fotovoltaiik sistemler için yüksek enerji verimliliği olan düşük maliyetli nanomalzemeler kullanmaya yönelmektedir [49].

Elektrospun nanofibelerin küçük gözenek boyutları, esneklik ve üstün mekanik özelliklerin eşlik ettiği yüksek gözeneklilik ile kütle başına geniş yüzey alanına sahip olduğu bulunmuştur. Elektrokimyasal reaksiyonların hızı elektrotun yüzey alanı ile orantılıdır ve bu yüzden iletken nanofiberlerden oluşan membranların yüksek performanslı yakıt hücresi geliştirmek için gözenekli elektrolit olarak kullanımı uygundur [48,68].

Ayrıca iletken membranlar elektrostatik yayılım, korozyondan koruma, fotovoltaiik aygıtlar gibi çeşitli uygulamalarda geniş kullanım alanı bulur [48].

Enerji Depolama

Nanoyapı, Lityum iyon pillerinde hız kapasitesi, geliştirilmiş döngü kararlılığı ve yüksek kapasite için önerilebilir.

Bununla birlikte son zamanlarda, yüksek performanslı süperkapasitörleri için karbon bazlı malzemeler araştırılmıştır.

Electrospun karbon bazlı elektrot, gözenekliliğinin ve yüzey alanının iyileştirilebildiği karbonizasyon, aktivasyon ve stabilizasyon sürecinden geçtikten sonra süperkapasitörler için bir elektrot olarak kullanılabilir [49].

Çevresel

Yarı iletken metal oksit bazlı fotokatalitik işlemler düşük maliyetli, çevre dostu ve yeniden kullanılabilir olmaları nedeniyle fotokatalist işlemlerinde tercih edilirler. Elektro-eğirme düşük maliyetleri ve basit işlemleri nedeniyle inorganik metal oksit nanofiber üretilen iyi bir tekniktir [49].

Elektro-eğirme yöntemiyle üretilen nanofiberler yüksek yüzey alanına sahip olmalarından dolayı yüksek hassasiyete ve daha kısa tepki süresine ihtiyaç duyulan uygulamalarda önemli bir yere sahiptir [48]. Bu nedenle gaz sensörleri için ideallerdir.

Biyomedikal Uygulamalar

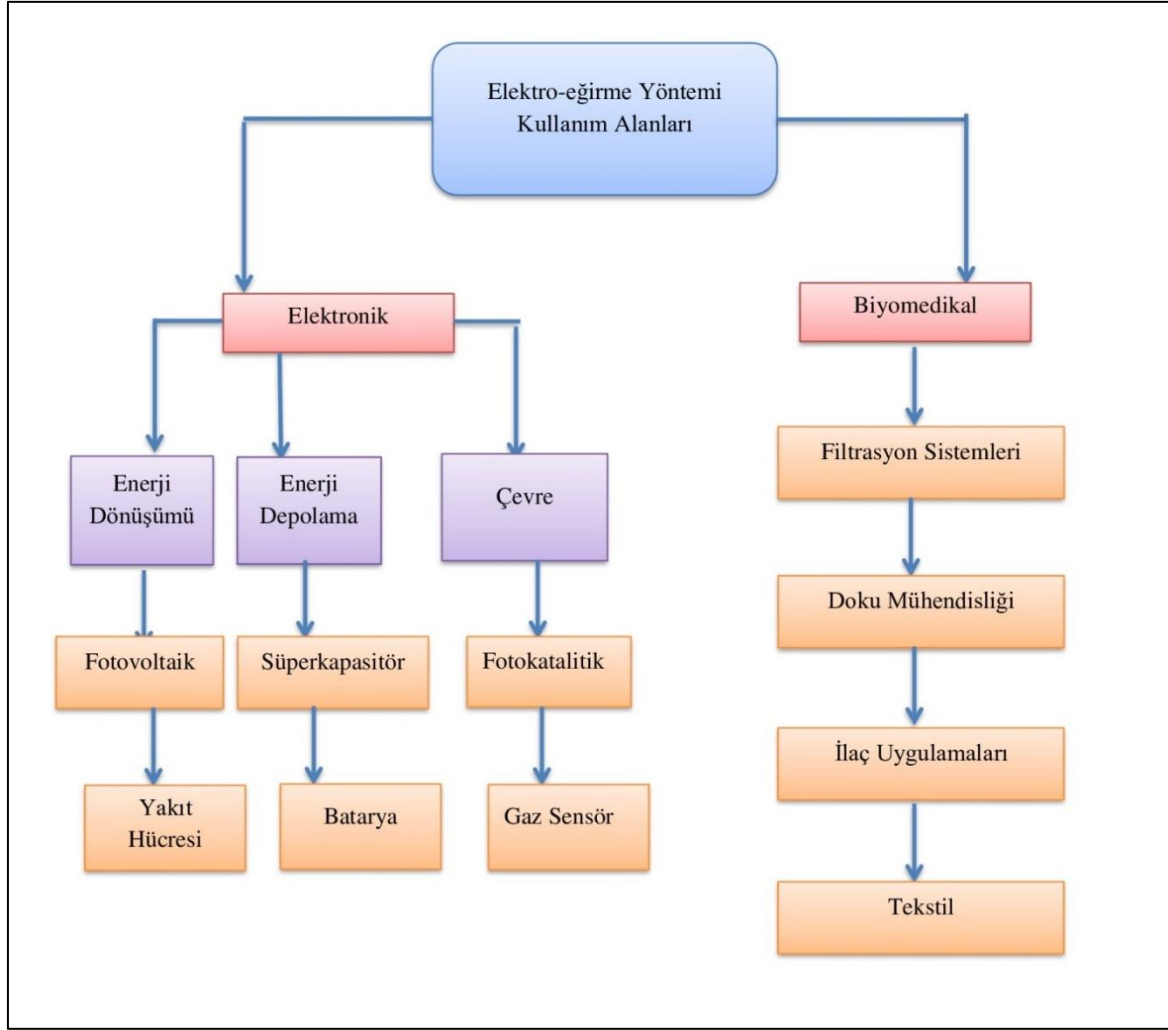
İnsan derisinin veya yaranın yanıklarının tedavisi ve hemostatik cihazlar için elektrospun nanofiberler kullanılabilir.

Elektrospun polimer nanofiberler birçok mühendislik alanında gerekli filtrasyonda da kullanılabilir.

İlacın kolay dahil edilmesi, ilaç yeniden kristalizasyonu için sınırlı zaman ve yüksek yüzey alanı gibi faydalı özellikleri nedeniyle elektrospun nanofiberler bir ilaç taşıyıcısı olarak performans gösterebilir.

Yüzey modifikasyonu, gözeneklilik gibi özel yapılarından dolayı elektro-eğirme ile üretilmiş nanofiberler doku mühendisliğinde geniş kullanım alanına sahiptirler [48,49].

Şekil 2.9’da elektro-eğirmenin kullanım alanları gösterilmektedir.



Şekil 2.9. Elektro-eğirmenin kullanım alanları

2.7. Proton İletken Membran Üretiminde Kullanılan Polimerler

Bu bölümde tez çalışmasında PEM üretiminde kullanılan polimerlerle ilgili genel bilgiler verilmiştir.

2.7.1. Polietersülfon (PES)

Membran sentezi için kullanılacak polietersülfon (PES) polimeri, yüksek performanslı bir termoplastiktir. Yüksek camsı geçiş sıcaklığına, iyi mekanik özelliklere, mükemmel termal ve kimyasal stabiliteye sahiptir. Amorf moleküler yapısından ötürü PES polimeri saydam olup açık sarımtırak kahverengi görünümündedir. Kimyasal yapısı daha önceki bölümde gösterildiği gibidir (Bkz. Şekil 2.5).

Polietersülfon; gelişmiş membran teknolojisinde, çeşitli endüstriyel ve biyolojik uygulamalarda yaygın olarak kullanılan bir polimerdir. Mükemmel termal, oksidatif ve boyutsal stabilitesi ve modifikasyon imkanı sağlaması, PES'i membran hazırlamak için potansiyel polimer yapar. Genel olarak bu polimer yüksek hidrofobik özelliği nedeniyle membranlar için gerekli tüm özelliklere sahip değildir. Bu nedenle, PES'in belirli uygulamalarda performanslarını iyileştirmek için bazı modifikasyonlara ihtiyacı olabilir.

Sülfonasyon, hidrofilikliğin yanı sıra yüksek su akışı, geçirgenlik ve proton iletkenliği gibi diğer membran özelliklerini arttırmak için yaygın olarak kullanılan polimer modifikasyon yöntemidir.

Sülfonil grubunun PES membranına katılması, membrandaki mekanik dayanımı etkilemeden membran özelliklerinde önemli değişiklikler yaratır. PES ve sülfolanmış PES kullanılarak (SPES) hazırlanan karışımının, PES membranına kıyasla membrandaki hidrofiliklik ve kirlilik önleyici davranışı arttırdığı kanıtlanmıştır [28]. Oldukça hidrofilik ve negatif yüklü sülfonat grubu, kirleticilerin hidrofobik baz membrana ulaşmasını engelleyerek hidratlı bir tabaka bariyeri oluşturur.

Sülfonasyon, aromatik elektrofilik bir yer değiştirme reaksiyonu olduğundan, elektron verici gruplar reaksiyonu desteklerken elektron alan gruplar bunu yapmaz. Bu nedenle, elektrofilik yer değiştirme için bitişik aromatik halkaları saf dışı bırakan sülfon bağlantılarının elektron geri çekme etkisinden dolayı PES'in sülfolanması çok zordur.

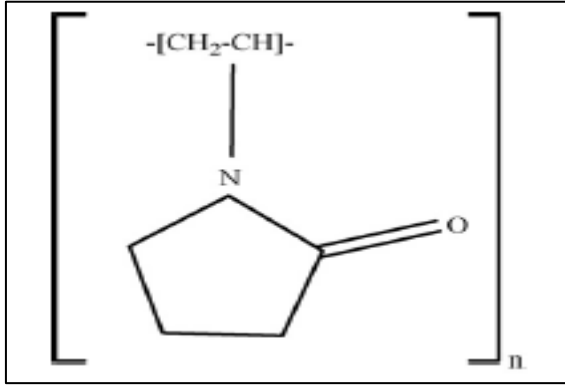
PES'in sülfonasyonu, farklı sülfonatlayıcı maddeler ve çözücülerle heterojen ve homojen ortamda gerçekleştirilebilir. ($\text{SO}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $\text{ClSO}_3\text{H} / \text{CH}_2\text{Cl}_2$, SO_3 -triethylfosfat (TEP) / CH_2Cl ve oleum / konsantre sülfürik asit) Sülfolanmış PES'den (SPES) yapılan membranlar, ultrafiltrasyon membranları, pervaporasyon membranları ve proton değişim membranları olarak yakıt hücrelerinde kullanılır [11,12].

2.7.2. Polivinilpirolidon (PVP)

Membran sentezlemede kullanılacak diğer polimer olan Polivinilpirolidon (PVP) mükemmel hidrofilikliğe sahip sentetik, suda çözünür bir polimerdir. PVP; düşük toksisiteye, kimyasal stabiliteye ve iyi biyouyumluluğa sahip bir biyomalzemedir. Son derece amorfür. Bu, yarı

kristal polimerlerden daha hızlı iyonik hareketliliğe izin verir [13]. Bu polimer boyalarda ve yapıştırıcılarda, pillerde, filtrasyon membranlarında, tarımda, diş macunu, saç spreyi gibi kozmetiklerde ve ilaç endüstrisinde özel katkı maddesi olarak kullanılmaktadır [14].

Şekil 2.10'da PVP'nin kimyasal yapısı gösterilmektedir.



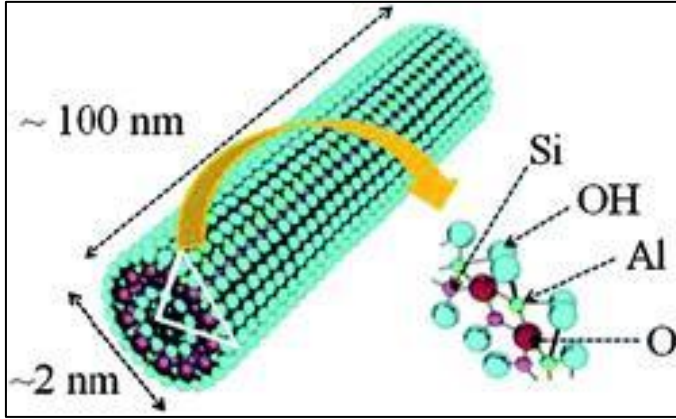
Şekil 2.10. Polivinilpirolidon'un kimyasal yapısı

Yapılan bazı çalışmalarda mükemmel hidrolik yapısından ötürü PVP katkısının hazırlanan membranın hidrofilikliğini önemli ölçüde arttırdığı gözlemlenmiştir. Aynı zamanda PVP'nin membran yapısına katılmasıyla membrandaki kirlenme karşıtı performansını arttırdığı gibi membranda gözeneklerin oluşmasını da sağlar [13,14].

2.6.3. Halloysit Nanotüpler (HNT)

Organik-inorganik hibrit malzemeler, fiziksel, kimyasal, termal ve mekanik özellikler gibi avantajları bir araya getirme potansiyelleri ile membran hazırlamada büyük ilgi görmüştür.

Yüklü malzemelerin taşıyıcısı olarak kullanılan inorganik malzemeler, membranlara daha iyi hidrofilik özellikler ve yük özellikleri sağlar [16]. Halloysit nanotüpler (HNT'ler); inorganik bir malzeme, dünyada bol miktarda bulunan doğal olarak iki katmanlı bir alüminosilikat kil mineralidir ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Alüminosilikat kilden türetilen bir tür hidrofilik nanoparçacık olan HNT'ler, içi boş bir nanotübüler yapıya, düzenli açık uçlu gözeneklere ve yüzeylerinde çok sayıda hidroksil içerir [33].



Şekil 2.11. Halloysit Nanotüp'ün görünümü

Şekil 2.11' de HNT 'nin moleküler yapısı ve görünümü verilmiştir.

Geniş bir özgül yüzey alanına, mükemmel mekanik ve termal kararlılığa sahip olan HNT'ler, yapılarında bulunan Si-OH ve Al-OH grupları sayesinde güçlü hidrofilik ve modifikasyon özelliklerine sahiptir [16]. Bu özellikler, ilaç dağıtımı ve katalizör gibi birçok uygulamada kullanımına fırsat sağlar [46]. Aynı zamanda HNT'ler elektronlar için iletken olmadığından, PEM üretiminde kullanımları araştırılmaya başlanmıştır [8,17]. HNT'ler polimer matris içine gömüldüklerinde membran potansiyelini etkilemeyen düşük bir yük yoğunluğuna sahiptirler. HNT'lerin yüzeyine yük yoğunluğu yüksek sülfonik asit grubunun eklenmesiyle yapıdaki hidrofiliklik artar ve yük yoğunluğu önemli ölçüde iyileşir [15].

HNT modifikasyon yöntemleri iki ana gruba ayrılabilir:

- (i) harici modifikasyon, alkalin aşındırma ve nanopartiküllerin, yüzey aktif maddelerin, polimerlerin, organosilanların dış yüzeye aşılama sürecini içerir;
- (ii) dahili modifikasyon, sürfaktanların, polimerlerin, biyo-bileşiklerin ve organosilanların asitle aşındırma ve iç yüzeye aşılama işlemini içerir. Modifikasyon işlemi, HNT'lerin korozif ortamlara karşı direncini artırır, termal ve elektriksel özellikler kazandırır. Alkali ve asitle aşındırma, HNT'lerin morfolojisini kısmen değiştirerek farklı kimyasal maddelerle daha uyumlu hale getirebilir [51].

2.8. Proton İletken Membranlarla İlgili Literatür Çalışmaları

PDMYH'lerin en önemli bileşeni hatta kalbi diyebileceğimiz proton değişim membranları içerisinden hidrojen protonlarını geçirerek, elektronların geçişine izin vermez. Bu sayede dış devreden dolaşan elektronlar katoda ulaşır oksijeni indirerek bağlı cihaza güç verir [42].

Yüksek proton iletkenliğine Nafion membranları birçok uygulamalar için sıklıkla tercih edilen PEM'dir. Yüksek proton iletkenliğine, mükemmel mekanik ve kimyasal dayanıma sahip Nafion membranı; 80 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda yüksek maliyeti, yüksek metanol geçirgenliği, dehidrasyon sorunu ve düşük proton iletkenliği gibi önemli dezavantajları nedeniyle ticari uygulamalarda sorun yaratır [2,4,6].

Nafion'un dezavantajlarının üstesinden gelmek ve düşük maliyetli membranlar üretmek için PEM üretiminde değişik polimerlerin kullanımı konusunda birçok çalışma yapılmıştır. Bu bölümde bu araştırmalardan bir kaçına değinilecektir.

Wu ve diğerleri (2020) tarafından yapılan çalışmada, hidrofilik polivinilpirilidon'un farklı konsantrasyonları solventsiz indüklenen faz ayrımıyla üretilen polietersülfon (PES) membranlara dahil edilmiştir. Daha sonra hazırlanan membran yüzeyine pH 8.5'te polidopamin (PDA) kaplaması yapılmıştır. Çalışmanın sonucunda PES membranındaki daha yüksek PVP içeriğinin, biraz daha büyük gözenek boyutu ile daha fazla gözenek ve daha ince üst tabakanın oluşumunu kolaylaştırdığı görülmüştür. Ayrıca PVP içeriği artmasının hazırlanan membranlardaki hidrofilikliği arttırdığı kanıtlanmıştır [13].

Athira ve diğerleri (2020) tarafından yapılan çalışmada; sülfonatlı polietersülfon (SPES) sentezlemek için polietersülfon (PES) polimerinin etkili sülfolanmıştır. Daha sonra PES ile karıştırılarak SPES/PES karışım membranlarını hazırlanmıştır. Ayrıca elde edilen membran selüloz asetat CA/PES blend membranıyla kıyaslanmıştır. Yapılan su temas açısı çalışmaları, CA karışım membranı ($59.42 \pm 2.20^\circ$) ve PES baz membranı ($67.80 \pm 1.48^\circ$) ile karşılaştırıldığında SPES karışım membranında ($49.55 \pm 1.52^\circ$) hidrofobiklikte önemli bir azalma göstermiştir [11].

Wang ve diğerkleri (2015) tarafından yapılan çalışmada; ilk olarak, stiren, damıtma-çökeltme polimerizasyonu yoluyla halloysit nanotüplerin (HNT'ler) yüzeyine aşılandı ve modifiye edilmiş HNT'ler, yüksek oranda çapraz bağlı HNT'ler-SO₃H hazırlamak için konsantre sülfürik asit ile sülfonlanmıştır. Daha sonra, sentezlenmiş olan HNTs-SO₃H dolgu maddesi olarak kullanılarak klasik faz inversiyon yöntemi ile polietersülfon (PES) nanofiltrasyon hibrit membranı üretilmiştir. Sonuçlar, HNTs-SO₃H eklendikten sonra hibrit membranların su akışının ve dolayısıyla hidrofilikliğinin büyük ölçüde iyileştirildiğini belirlemiştir [15].

Xu ve diğerkleri (2018) tarafından yapılan çalışmada; selüloz nanofiberler, proton değişim membranlarının (PEM'ler) su tutma ve proton iletkenliğini arttırmak için sülfonatlı poli(eter sülfon) matrisine gömülmüştür. Selüloz nanolifleri, elektrostatik indüksiyon destekli çözelti üflemleri eğirme ile hazırlanan selüloz asetat nano liflerinin hidrolize edilmesiyle elde edilmiştir. PEM'lerin morfolojisi, termal stabilitesi ve mekanik özellikleri araştırılmıştır. Sonuçlar, kompozit membranların proton iletkenliği, su alımı ve metanol geçirgenliğinin iyileştirildiğini göstermiştir. Kompozit membranların hidrofilikliği, nanofiberlerin eklenmesiyle kademeli olarak iyileştirilmiştir [20].

Liu ve diğerkleri (2016) tarafından yapılan çalışmada sülfonatlı halloysit nanotüpleri (SHNT'ler) hazırlamak için dopamin tarafından başlatılan atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) gerçekleştirilmiştir. Polistiren sülfonik asit (PSSA), transmisyon elektron mikroskopu analizi ile doğrulanan, nanotüplerin hem iç hem de dış yüzeylerine başarıyla aşılanmıştır. SHNT'lerin yüzeyinde sülfonik asit gruplarının varlığı, nano-dolgu maddeleri ve sülfonatlı poli(eter eter keton) (SPEEK) matrisi arasındaki uyumluluğu ve arayüzey yapışmasını önemli ölçüde iyileştirilmiş ve kompozit membranların düzgün ve boşluksuz morfolojisi ile sonuçlanmıştır. SHNT'lerin SPEEK matrisine eklenmesi, daha büyük hidrofilik alanlar oluşturulmasını sağlayan ve proton taşınmasını iyileştiren faz ayrımında artış ve proton taşınması için aktivasyon enerjisinde azalma sağlamıştır [17].

Zhang ve diğerkleri (2014) tarafından yapılan çalışmada; sülfonik asit grubu yüklemeli sülfonatlı halloysit nanotüpler (SHNT'ler) sentezlenmiş ve nanokompozit membranlar hazırlamak için sülfonatlı poli(eter eter keton) (SPEEK) matrisine dahil edilmiştir. Fizikokimyasal karakterizasyon, iyi dağılmış SHNT'lerin nanokompozit membranların termal ve mekanik stabiliteğini arttırdığını göstermiştir. Su alımı, iyon değişim kapasitesi

ve proton iletkenliğinin sonuçları, gömülü SHNT'lerin SPEEK matrisindeki iyonik kanalları birbirine bağladığını ve daha sürekli iyonik ağlar oluşturduğunu doğrulamıştır. Bu ağlar yeni proton transfer yolları oluşturup , düşük dirençli verimli proton transferine izin vererek proton iletkenliğinde artış sağlamıştır [79].

Guan ve diğerleri (2015) tarafından yapılan çalışmada ; sülfonlanmış polietersülfon (SPES), sülfonatlayıcı olarak klorosülfonik asit ve çözücü olarak konsantre sülfürik asit kullanılarak homojen yöntemle hazırlanmıştır. SPES'te sülfonik asit gruplarının varlığı yapılan NMR ve FTIR analizi ile doğrulanmıştır. SPES'in termal stabilitesini araştırmak için termogravimetrik analiz (TGA) çalışmaları yapılmıştır. Membranlar, N-metil-2 piroolidon içindeki SPES çözeltilerinden dökülmüştür. Hazırlanan membranların çekme mukavemeti, sülfonasyon derecesi (DS) ile azalmış, ancak SPES membranlarının su alım kapasitesi DS ile artmıştır. Sülfonlanmamış polietersülfon membran ile karşılaştırıldığında, SPES membranlarının hidrofilikliği artmıştır. SPES membranları için amorf yapılar, X-ışını kırınımı ile tespit edilmiştir [12].

3. MATERİYAL VE METOT

Tezin bu kısmında yapılan deneysel çalışmalar detaylı bir şekilde anlatılmıştır. Kullanılan polimerler ve bu polimerlere uygulanan modifikasyonlar, membran sentez aşamaları ve kullanılan cihazlar hakkında bilgi verilmiştir. Deneysel çalışmalar kısmı; PES sülfonasyonu(SPES), HNT sülfonasyonu(SHNT), değişik bileşimlerdeki SPES/PVP/SHNT çözeltilerinin hazırlanması, elektro eğirme yöntemiyle elektrospun kompozit membranların sentezlenmesi ve başlıkları altında toplanmıştır. Üretilen membranların yüzey morfolojisi, kimyasal yapısı, fizikokimyasal özellikleri karakterizasyon yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Ayrıca bu membranların yakıt hücresi uygulamalarında işlevselliğinin incelenmesi için; su tutma kapasitesi, şişme özelliği ve yakıt hücresi performans testleri ile yapılmıştır.

3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Deneysel çalışmada kullanılan kimyasallar, bu kimyasalların genel özellikleri ve kimyasalların tedarik edildiği firmalar Çizelge 3.1. 'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Deneysel çalışmada kullanılan kimyasallar

Kimyasal Malzemeler	Özellikleri	Tedarik Edilen Firma
Polietersülfon(PES)	Granül,3mm MA~ 58000 g/mol	Goodfellow,İngiltere
Polivinilpirolidon(PVP)	Toz MA~360000 g/mol	Sigma Aldrich,ABD
Halloysit Nanotüp(HNT)	Toz MA~29419 g/mol	Sigma Aldrich,ABD
öN,N Dimetilasetamid(DMAc)	C ₄ H ₉ NO, (≥99%)	Sigma Aldrich,ABD
N,N- Dimetilformamid(DMF)	C ₃ H ₇ NO,(≥99,5%)	Merck,Almanya
Sülfürik asit	H ₂ SO ₄ , (≥98%)	Isolab,Almanya
Nafion	Perflorosülfonik asit, (%10)	Fuel Cell Store

3.2. Kullanılan Cihazlar

Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazların listesi aşağıda verilmiştir.

- Elektro-eğirme cihazı (Teknotıp, Türkiye)
- Yakıt hücresi test donanım sistemi (Fideris Fuel Cell Test Station, ABD)
- Çalkalayıcılı su banyosu (Nüve, Türkiye)
- Taramalı elektron mikroskobu (JEOL JSM 6060 LV, Japonya)
- Fourier transform infrared (kızılötesi) spektroskopisi (Thermo Nicolet Avatar 370, ABD)
- X-Işını difraktometresi (GNR, ABD)
- Mikroskop (Meiji, Japonya)
- Nükleer Manyetik Rezonans(Bruker Ultrashield, ABD)

3.3. Membran Sentez Aşamaları

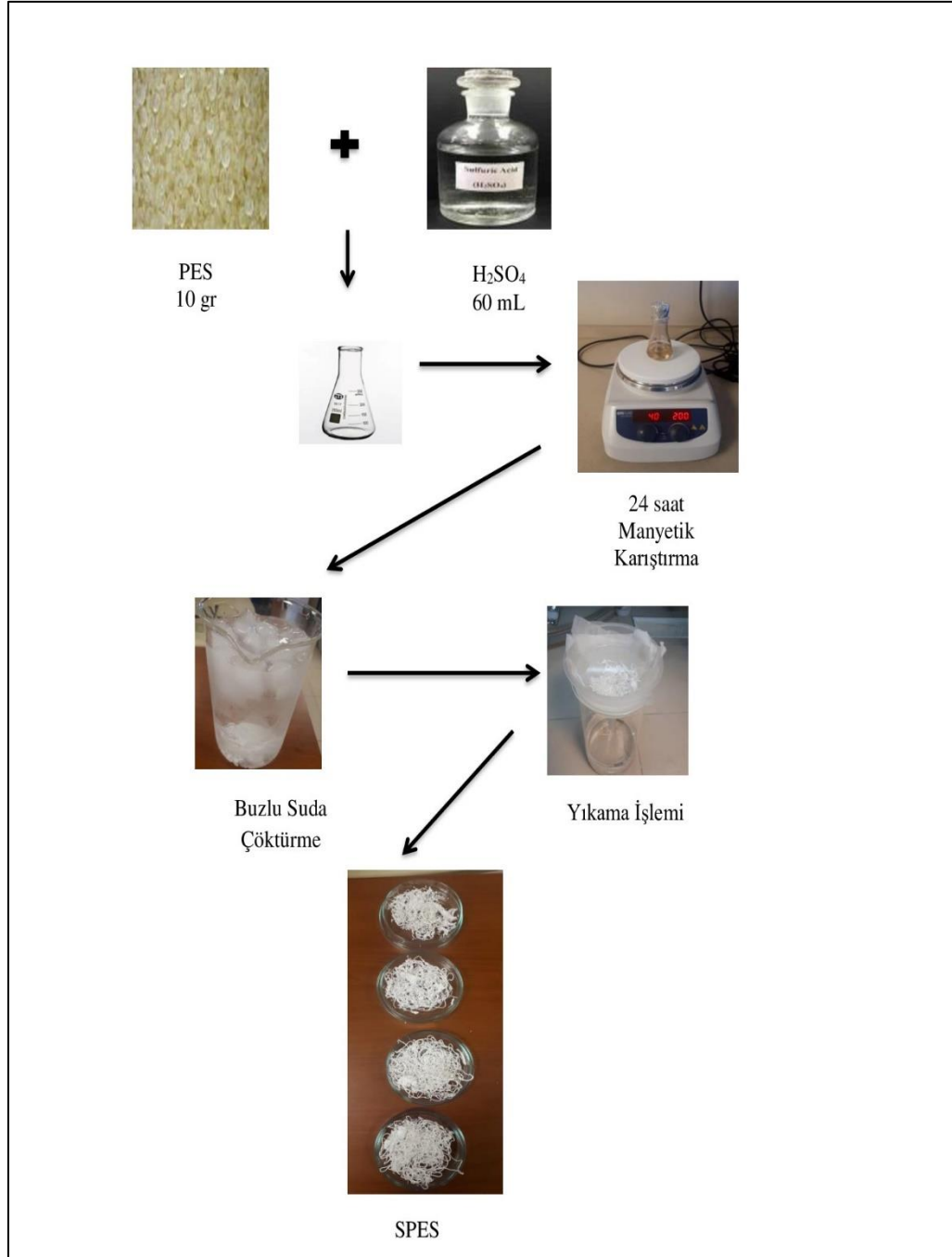
3.3.1. PES'in modifikasyonu

Membran sentezi için kullanılacak polietersülfon (PES) polimeri, yüksek performanslı bir termoplastiktir. Mükemmel termal, oksidatif ve boyutsal stabilitesi ve modifikasyon imkanı sağlaması, PES'i membran hazırlamak için potansiyel polimer yapmaktadır. Genel olarak bu polimer yüksek hidrofobik özelliği nedeniyle membranlar için tüm gerekli özelliklere sahip değildir. PES polimerlerinin hidrofobikliği, membranda çeşitli kirlenici maddelerin emilmesine yol açar. Bu, düşük su geçirgenliğine ve membranda ciddi kirlenmeye neden olur [11,13,21]. Bu nedenle, PES'in belirli uygulamalarda performanslarını iyileştirmek için bazı modifikasyonlara ihtiyacı olabilir.

Sülfonasyon, hidrofilikliğin yanı sıra yüksek su akışı, geçirgenlik ve proton iletkenliği gibi diğer membran özelliklerini arttırmak için yaygın olarak kullanılan polimer modifikasyon yöntemidir. Sülfonil grubunun PES membranına eklenmesi, membranın mekanik mukavemetini etkilemeden membran özelliklerinde önemli değişiklikler yaratır. Sülfolanmış polietersülfon (SPES) polimerinin, PES polimerine kıyasla membrandaki hidrofilikliği ve kirlenme önleyici davranışını artırdığı kanıtlanmıştır [11].

Yapılan deneysel ön çalışmalar sonucunda PES'in sülfonasyonu için; öncelikle 10 gram PES granülüne 60 mL H_2SO_4 ilave edilerek 40 ° C, 200 rpm 24 saat karıştırılmıştır. Elde edilen karışım, oda sıcaklığında bekletilmiş ve buzla soğutulmuş damıtılmış saf su içerisine yavaş yavaş karıştırarak çöktürülmüştür. Çöken polimer filtre kağıdı ve huni yardımıyla destile su ile yıkama suyunun pH'ı nötr hale gelene kadar yıkanmıştır. Daha sonra oluşan SPES, kuruması için bir gün boyunca petri kabında tutulmuştur.

PES'in sülfonasyon aşamaları aşağıdaki akış şemasında ayrıntılı bir Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



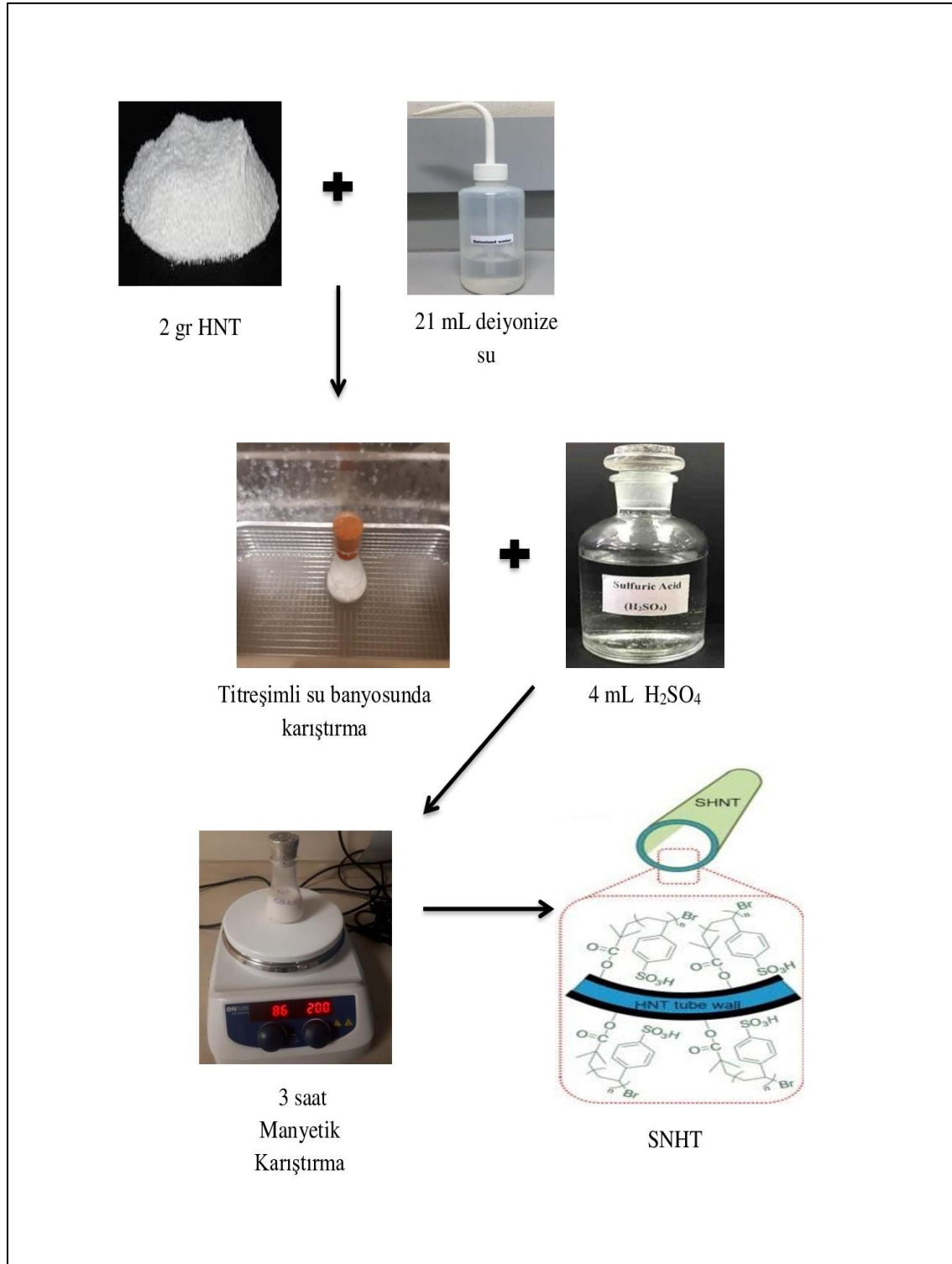
Şekil 3.1. PES'in sülfonasyon aşamaları

3.3.2. HNT'nin modifikasyonu

Membran sentezi için kullanılacak Halloysit Nanotüp (HNT); inorganik bir materyal, dünyada bol miktarda bulunan doğal olarak iki katmanlı alüminosilikat kil mineralidir ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [8]. Alüminosilikat kilden türetilen bir tür hidrofilik nanopartikül olan HNT'ler, içi boş bir nanotübüler yapıya, düzenli açık uçlu gözeneklere ve yüzeylerinde çok sayıda hidroksil gurubuna sahiptir [15]. Geniş bir özgül yüzey alanına, mükemmel mekanik ve termal stabiliteye sahip olan HNT'ler, yapılarındaki Si-OH ve Al-OH grupları sayesinde güçlü hidrofilik ve modifikasyon özelliklerine sahiptir [8]. Bu özellikler, ilaç dağıtımı ve kataliz gibi birçok alanda gelişmiş uygulamalar için kullanım fırsatları sağlar [15]. Aynı zamanda, HNT'ler elektronlar için iletken olmadığından, PEM üretiminde kullanımları araştırılmaya başlanmıştır [8,17]. HNT'ler, bir polimer matris içine gömüldüklerinde membran potansiyelini etkilemeyen düşük bir yük yoğunluğuna sahiptir. HNT'lerin yüzeyine yüksek yük yoğunluğuna sahip sülfonik asit grubu ilavesi, yapıdaki hidrofilikliği arttırılır ve yük yoğunluğu önemli ölçüde iyileşir.

Deneyssel ön çalışmalar sonucunda HNT'nin sülfonasyonu için; öncelikle 2 gram Halloysite 21 mL saf su ilave edilerek 1saat titreşimli su banyosunda karıştırılmıştır. Daha sonra 4 mL H_2SO_4 ilave edilmiş ve 85 °C, 200 rpm 'de manyetik karıştırıcıda çözünmüştür. 3 saat karıştırıldıktan sonra filtre kağıdı ve huni yardımıyla çözeltiden asit uzaklaşınca kadar (pH=7) yıkanmış ve oluşan SHNT 'ler 45 °C de 24 saat etüvde kurutulmuştur.

HNT'in sülfonasyon aşamaları aşağıdaki akış şemasında ayrıntılı bir şekilde gösterilmiştir.



Şekil 3.2. HNT'nin sülfonasyon aşamaları

3.3.3. Elektro-eğirme çözeltilerinin hazırlanması

Kompozit membranlar, elektro-eğirme yöntemi ile hazırlanmıştır. Membran bileşimi ve hazırlama süreci literatür taramasına göre yapılan deneysel ön çalışmalarda oluşturulmuştur. Çalışmada kütlece farklı oranlarda SHNT polimeri kullanılmıştır. Bu nedenle 4 farklı SHNT bileşiminde çözeltiler hazırlanmıştır. Bu bileşimleri ayırt edebilmek amacı membranlar kodlanmıştır. Bunlardan ilk membran grubu SPES/PVP gösteriminde olup SPES ve PVP içeren SHNT bulunmayan kontrol grubudur. İkinci membran grubu ise SPES/PVP/0.5 SHNT gösteriminde olup içerisinde bulunan SNHT'nin kütlece yüzdesi 0,5 dir. Üçüncü membran grubu ise SPES/PVP/0.75 SHNT gösteriminde olup içerisinde bulunan SNHT'nin kütlece yüzdesi 0,75'tir. Dördüncü membran grubu ise SPES/PVP/1.0 SHNT gösteriminde olup içerisinde bulunan SNHT'nin kütlece yüzdesi 1,0'tir. Her bir membran çözeltisinin çözünen ağırlığı toplam 3,5 gram olacak şekilde ayarlanarak tüm solüsyonlara 0,2 gram PVP polimeri eklenmiştir. SPES'in kütlesi PVP ve SHNT'nin kütleleri toplamının 3,5 gramdan çıkartılmasıyla hesaplanmıştır. Her çözelti, DMF / DMAc çözücü karışımı içinde 30: 70 v / v oranında çözülmüştür. Tüm çözeltiler, elektro-eğirme işleminden önce manyetik bir karıştırıcı kullanılarak oda sıcaklığında gece boyunca karıştırılmıştır.

Elektro-eğirme çözeltilerinin ayrıntılı bileşimleri ve ağırlığı Çizelge 3.2'de verilmiştir.

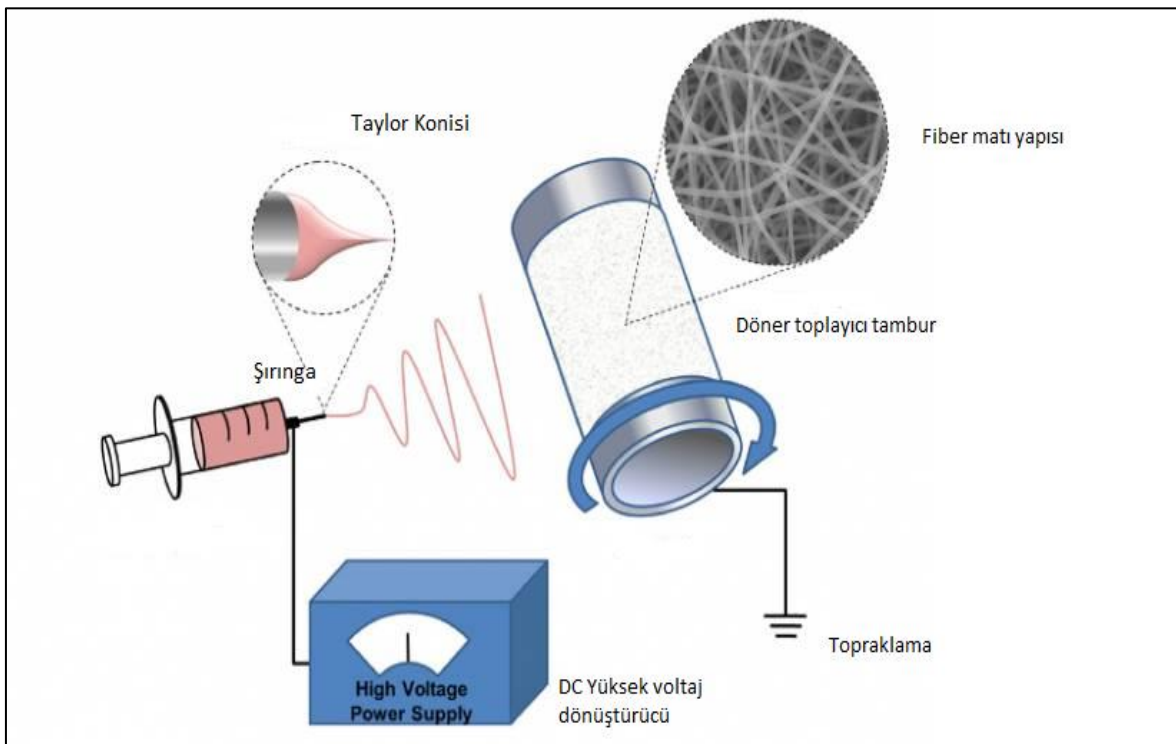
Çizelge 3.2. Membran çözeltilerinin kütlece yüzdeleri

Membran	SHNT	PVP	SPES	Toplam
	Kütlece	Kütlece	Kütlece	Kütle
	yüzdesi	Yüzdesi	Yüzdesi	(w, gr)
	(% w)	(% w)	(% w)	
SPES/PVP	-	5,71	94,3	3,5
SPES/PVP/0.5SHNT	0,5	5,71	93,79	3,5
SPES/PVP/0.75SHNT	0,75	5,71	93,54	3,5
SPES/PVP/1.0SHNT	1,0	5,71	93,29	3,5

Hazırlanan çözeltiler 5 mL'lik enjektörlere alınarak, enjektör ucundaki iletken iğneye 0-40 kV gücündeki DC yüksek voltaj dönüştürücü elektrotu bağlanmıştır.

Sisteme laboratuvar koşullarında 10 kV ile 25 kV arasında elektriksel potansiyel ve 0,1 ile 2,5 mL/sa arasında akış hızı uygulanmıştır. Topraklanmış karşıt elektrottaki; şırınga ucuna 10-30 cm arasındaki uzaklıkta bulunan alüminyum folyo ile kaplı döner toplayıcı tamburda biriktirilmiştir.

Devir hızı ayarlanabilir döner toplayıcı tambur sayesinde işlem parametrelerine de bağlı olarak nanofiberlerin yönlenmesi kontrol altında tutulabilmektedir. Aşağıdaki Şekil 3.3’de elektro-eğirme işleminin şematik gösterimi görülmektedir.



Şekil 3.3. Elektro-eğirme sisteminin gösterimi

Yapılan ön çalışmalar sonucunda hazırlanan çözeltilerin en uygun elektro-eğirme proses parametreleri (çözelti akış hızı, uygulanan gerilim ve iğne ucu ile toplayıcı plaka arasındaki mesafe) Çizelge 3.3 ' te verilmiştir. Parametlerin optimizasyonu için boncuksuz fiber morfolojisi dikkate alınmış ve elde edilen fiberin nihai kalitesine göre parametreler belirlenmiştir.

Çizelge 3.3. Elektro-eğirme sisteminde kullanılan parametreler

Membran	Besleme Hızı mL/sa	Uygulanan Voltaj Kv	Şırınga Ucu Toplayıcı Mesafe,cm	Devir Hızı Rpm
SPES/PVP	1	20	15	800
SPES/PVP/0.5SHNT	0.6	22	15	800
SPES/PVP/0.75SHNT	0.8	20	15	800
SPES/PVP/1.0SHNT	0.8	20	15	800

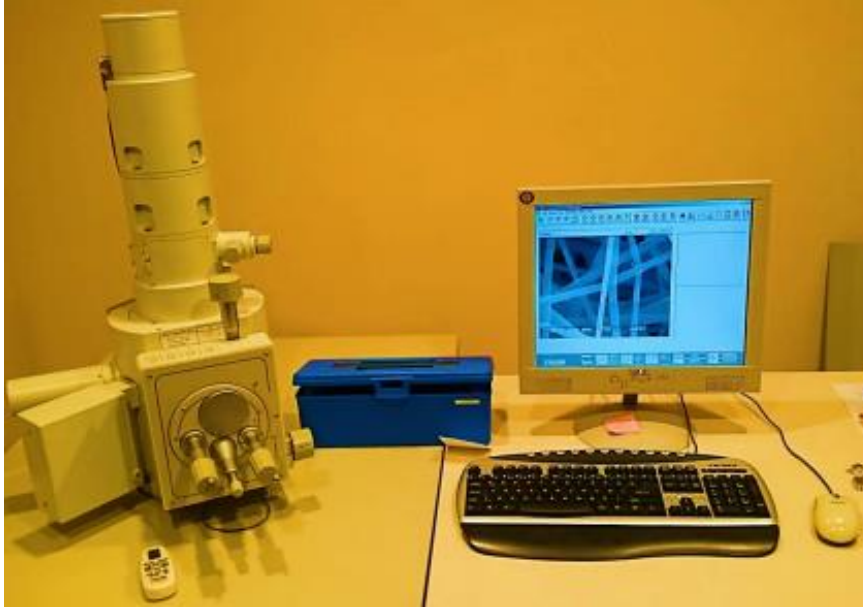
Elde edilen membranlar elektro-eğirme işlemi sonrasında Nafion çözeltisi ile dolu kaba tamamen batırılarak Nafion ile emdirilmiş ve böylelikle daha yoğun yapıda membranlar elde edilmiştir.

3.4. Karakterizasyon Çalışmaları

Membranların Nafion emdirilmemiş saf halleri ve Nafion ile emdirilmiş halleri morfolojik olarak incelenerek karşılaştırma yapılmıştır. Fakat, yakıt hücresi performans testlerinde Nafion ile emdirilmemiş olan membranlar sistemden elektronların geçişine de müsaade ettiği için sistemin kısa devre yapmasına sebebiyet vermiştir. Bu nedenle sadece Nafion ile emdirilmiş membranların karakterizasyon çalışmaları ve yakıt hücresindeki analizleri yapılmıştır.

3.4.1. SEM görüntüleri

Sentezlenen membranların hem Nafion emdirilmemiş hem de Nafion emdirilmiş formundan numuneler alınarak yüzey morfolojileri JEOL JSM-6060 LV marka taramalı elektron mikroskopuyla (SEM) 15 kV'de ve 500 ve 5,000 büyütmede, yan kesitleri ise 500-1,500 büyüme aralığında incelenmiştir (Resim 3.1). Numuneler inceleme öncesinde olası parlamaları önlemek için 90 saniye altınla kaplanmıştır (Polaron SC 502).



Resim 3.1. SEM görüntüleme cihazı

3.4.2. FTIR analizi

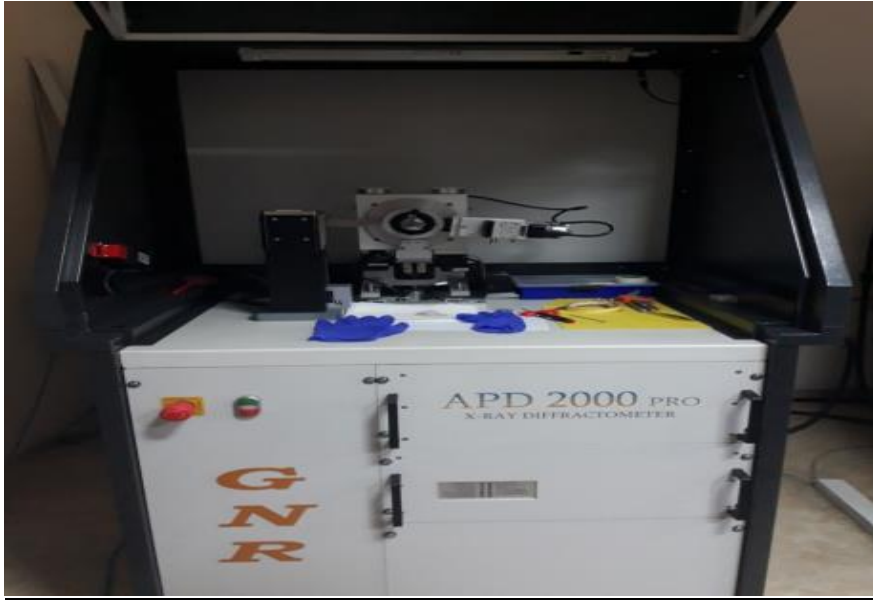
Malzeme yapısında bulunan fonksiyonel kimyasal bağları tespit etmek için sentezlenen tüm membranların Nafion emdirilmiş 4 farklı bileşimdeki formundan numuneler alınarak FTIR spektrumları, Nicolet FTIR Spektrometresi kullanılarak incelenmiştir (Resim 3.2). Cihazın inceleme yüzeyine numune yerleştirilmiş ve spektrumlar, 16 taramada 4 cm^{-1} çözünürlükte $500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ arasında değişen bir dalga boyunda toplanmıştır. Spektrumları analiz etmek için Thermo Fisher Scientific'in OMNIC görüntüleme yazılımı kullanılmıştır.



Resim 3.2. FTIR analiz cihazı

3.4.3. XRD analizi

X ışını kırınımı (XRD), malzemelerin kristal yapısını incelemek için kullanılan deneysel bir yöntemdir. XRD ölçümünde, monokromatik bir X-ışını numuneye çarpar ve ölçüm geometrisine bağlı olarak kırılır, yansır veya dağılır. Kırılmış ışınların yoğunluğu dedektör ile farklı açılardan ölçülür. Numunenin yapısal bilgisi ölçülen eğriden çıkarılabilir. Yapısal özellik tayini için yapılan XRD analizleri, APD 2000 Pro diffractometer (GMR, USA) cihazı ile incelenmiştir. Kırınım desenleri, her numune için $1^\circ/\text{dak}^{-1}$ tarama hızında, $(2\theta) = 10-40^\circ$ tarama aralığında, 40 kV'de ve 30 mA'de kaydedilmiştir.



Resim 3.3. XRD analiz cihazı

3.4.4. NMR analizi

NMR organik bileşiklerin yapılarının belirlenmesinde kullanılan bir teknik olup Bruker Ultrashield 300 MHz sıvı NMR spektrometresi kullanılarak karakterizasyon gerçekleştirilmiştir (Resim 3.4).



Resim 3.4. NMR spektrofotometrisi

3.4.5. TGA Analizi

Membranların yüksek sıcaklığa dayanıklılığı önemlidir. Çünkü membranlar yüksek sıcaklıkta çalışmaya olanak sağlayacak termal kararlılığa sahip olurlarsa yüksek sıcaklıkta iyonik mobilitenin, difüzyon hızlarının ve anot katot reaksiyon hızlarının artmasıyla yakıt hücresi verimi artar [55]. Membranların termal dayanımları TGA cihazı ile belirlenmiştir. Analizler azot ortamında 10°C/dak ısıtma hızında yapılmış membranların bozunma sıcaklıkları belirlenmiştir.

3.4.6. Membranın su tutma kapasitesi

Membranlarda su tutma kapasitesinin yüksek olması beklenir. Çünkü nemli membranların direnci düşük, proton iletkenliği yüksektir. Membranın su tutma kapasitesi şu şekilde belirlenir. Membran numunesi 24 saat boyunca 100 °C' de bir etüvde kurutulur ve ardından tartılır (m_{kuru}). Kuru numune, 25 ° C'de 24 saat boyunca deiyonize suya daldırılır. Daha sonra yüzey suyu filtre kağıdı ile uzaklaştırıldıktan sonra membran hızlı bir şekilde yeniden tartılır ($m_{\text{ıslak}}$). Sentezlenen 4 farklı bileşimdeki her bir membran grubundan 3 er numune alınarak tekrarlı ölçümler yapılır. Su tutma kapasitesinin son değeri, aşağıdaki denklem (Eş. 3.1) ile hesaplanan üç tekrarlı ölçümün ortalamasıdır [55].

$$\frac{m_{\text{ıslak}} - m_{\text{kuru}}}{m_{\text{kuru}}} \times 100 = \% \text{ Su Tutma Kapasitesi} \quad (3.1)$$

3.4.7. Membranın şişme özelliği

Su tutma kapasitesiyle birlikte membranın şişme özelliği de belirlenir. Membran katot tarafında sürekli su ile karşılaşacağından bu özelliğin belirlenmesi önemlidir. Membranda şişme gözlenirse difüzyon direnci artacağından verim düşer. Bu nedenle şişme özelliği istenmeyen bir durumdur.

Bu nedenle sentezlenen membranlar yüzey alanı yaklaşık 4 cm² olacak şekilde kesilmiştir. Aynı membranların yüzey alanları kaydedildikten sonra her bir membranın 10 farklı noktadan kalınlıkları ölçülmüş ve ortalaması alınarak membran kalınlıkları kaydedilmiştir. Daha sonra suda 24 saat bekletilip çıkartıldıktan sonra filtre kağıdı yardımıyla tekrar yüzeydeki fazla su alınmış kalınlıkları ölçülerek membran kalınlığındaki artış miktarı belirlenmiştir. Aynı şekilde kumpas yardımıyla boyutlar ölçülerek membran yüzey alanındaki değişimler kaydedilmiştir. Aşağıdaki denklem (Eş.3.2) kullanılarak tekrarlı ölçümlerin ortalaması alınıp membrandaki şişmenin yüzey alanında sebep olduğu değişim hesaplanır [55].

$$\frac{A_{\text{ıslak}} - A_{\text{kuru}}}{A_{\text{kuru}}} \times 100 = \% \text{ Yüzey Alan Değişimi} \quad (3.2)$$

3.4.8. Yakıt hücresi performans testleri

Hazırlanan membran elektrot düzenekleri 25 cm² 'lik alana sahip olan tekli bir hücrede test edilmiştir. Yakıt hücresi performans deneyleri Fideris marka test istasyonunda (Resim 3.5) gerçekleştirilmiştir. Yakıt hücresi test istasyonu 3 kanallı serpantin tipi gaz dağıtım plakalarına sahiptir. Gazların farklı nemliliklerde gönderilmesini sağlayan bir nemlendirici ünitesinde bulunmaktadır. Ölçümler sırasında stokiometrik oranda H₂ ve kuru hava beslenirken yakıt hücresi çalışma sıcaklığı 80 ° C'ye ayarlanmıştır. H₂ ve kuru hava yakıt hücresine gelmeden önce nemlendirici ünitesinde geçirilmiş ve burada nem ayarı yapılmıştır. Şartlandırma sürecinden sonra farklı potansiyel değerlerinde akım değerleri ölçülüp potansiyel-akım yoğunluğu eğrileri oluşturulmuştur [55].



Resim 3.5. Fideris marka test donanım sistemi

4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Karakterizasyon Sonuçları

4.1.1. Yüzey morfolojisi (SEM görüntüleri)

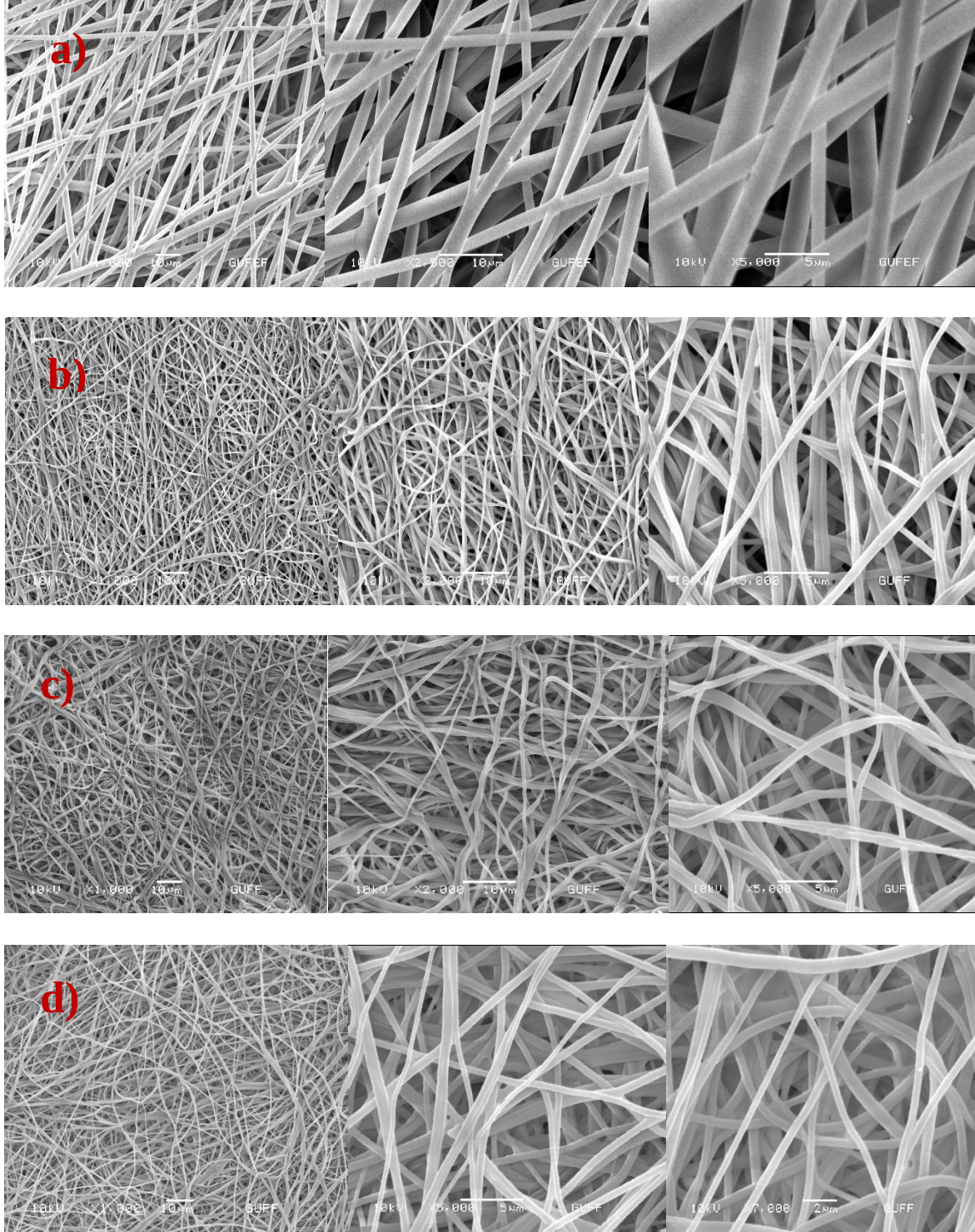
Elektrospun fiber membranların morfolojisi, fiber çapı ve yapısı, yakıt hücresi membranlarının işlevselliği için önemlidir. Bu çalışmada, uygulanan voltaj, elektrospinning solüsyonu besleme hızı, toplayıcı ile şırınga ucu arasındaki mesafe dahil olmak üzere uygun proses parametreleri (Bkz. Çizelge 3.3) kullanılarak elektro-eğirme yoluyla farklı SHNT bileşimleri içeren Nafion emdirilmiş SPES/PVP/SHNT elektrospun nanokompozit membranlar üretilmiştir.

Resim 4.1 a) Nafion emdirilmiş SPES/PVP kontrol membranının morfolojisini göstermektedir. Resim 4.(b-d) sırasıyla SPES/PVP/0.5 SHNT, SPES/PVP/0.75SHNT, SPES/PVP/1.0SHNT membranlarının SEM sonuçlarını göstermektedir. Bu sonuçlarda kullanılan büyütmelemler sırasıyla şu şekildedir:

- Resim 4.1 a) SPES/PVP kontrol membranının sırasıyla 1000, 2500, 5000 büyütmeyle SEM görüntülerini göstermektedir.
- Resim 4.1 b) % 0,5 SHNT içeren SPES/PVP/0.5 SHNT membranının sırasıyla 1000, 5000, 7000 büyütmeyle SEM görüntülerini göstermektedir.
- Resim 4.1 c) % 0,75 SHNT içeren SPES/PVP/0.75 SHNT membranının sırasıyla 1000, 2000, 5000 büyütmeyle SEM görüntülerini göstermektedir.
- Resim 4.1 d) % 1,0 SHNT içeren SPES/PVP/1.0 SHNT membranının sırasıyla 1000, 5000, 7000 büyütmeyle SEM görüntülerini göstermektedir.

Resim 4.1'de görüldüğü gibi, tüm membranlar herhangi bir boncuk hatası olmadan düzgün ve rastgele morfolojide sentezlenmiştir. Boncuk oluşumu elektro-eğirmede genel bir sorundur ve uygun parametrelerde çalışılmadığında (çözücü buharlaşması, iğne ile toplayıcı arasındaki yetersiz mesafe, yeterli voltajın uygulanmaması gibi) oluşur [67,68]. SEM mikrografları, Nafion emdirilmesinin ve membran gruplarının yapısındaki SHNT katkı miktarının artırılmasının yapıda boncuk oluşumuna neden olmadığını kanıtlamıştır. Ayrıca optimize edilmiş parametrelerde (Bkz. Çizelge 3.3) elde edilen tüm elektrospun

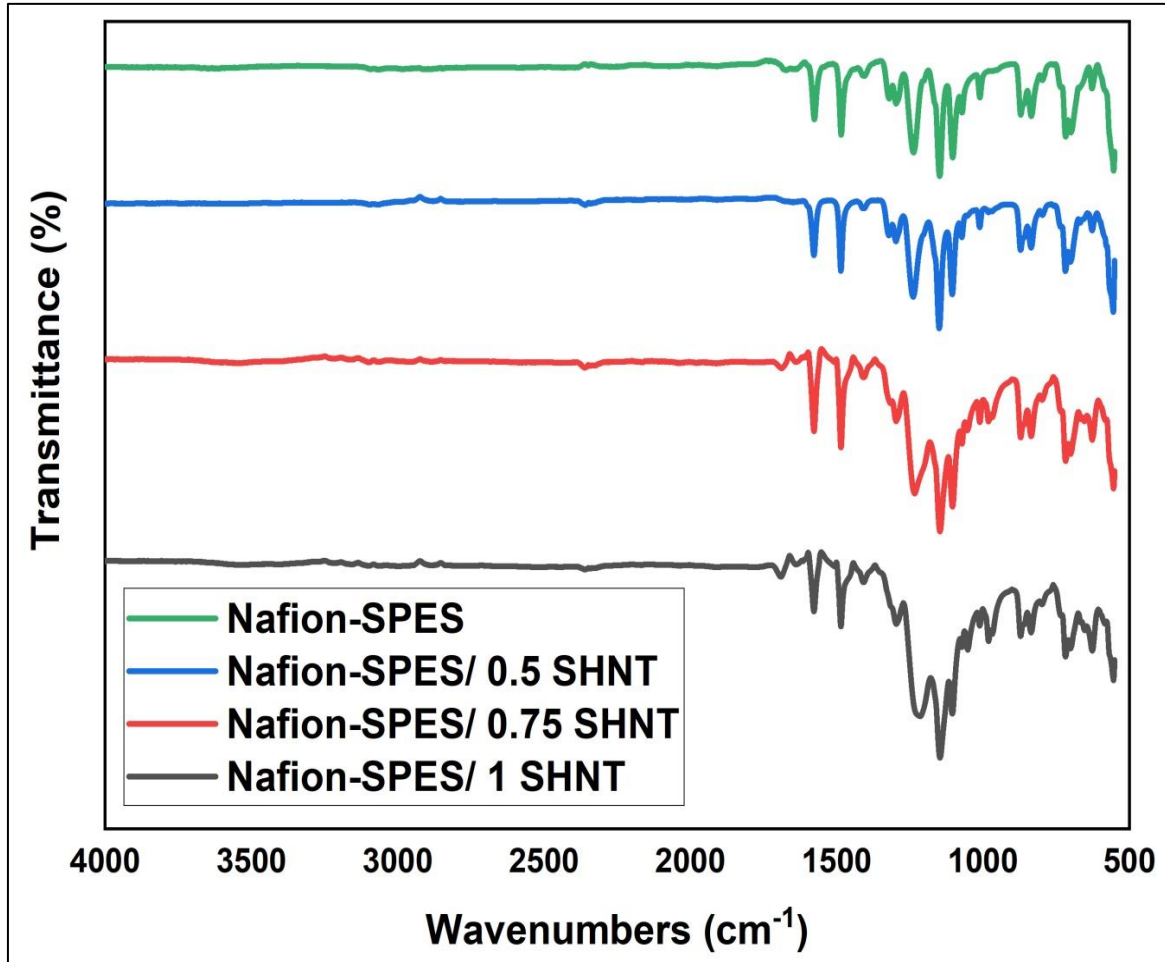
membranların düzgün ve rastgele morfolojide olduğunu ve lifli yapının korunduğunu göstermiştir.



Resim 4.1. SEM Görüntüleri; a)SPES/PVP, b)SPES/PVP/0.5 SHNT, c)SPES/PVP/0.75 SHNT, d)SPES/PVP/1.0 SHNT

4.1.2. FTIR analizi

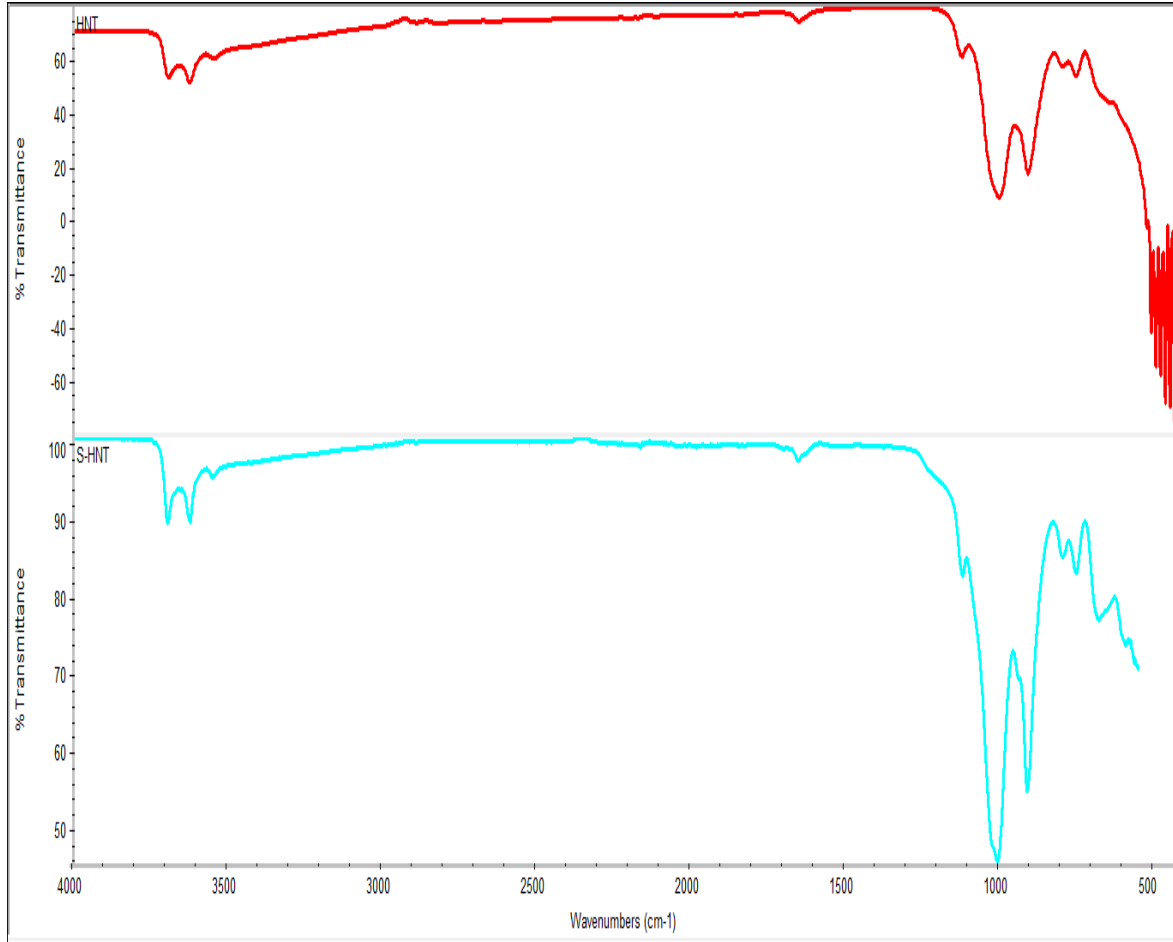
Kızılötesi absorpsiyon spektroskopisi, kompozit malzemenin moleküler düzeyde kimyasal karakterizasyonu için kullanılan bir titreşim tekniğidir. Bu teknik ile kompozit bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri belirlenebilmektedir [8,66]. Şekil 4.1 'de görüldüğü gibi sentezlenen membran gruplarının kimyasal yapısı ve arayüzey etkileşimleri FTIR spektrumu ile incelenmiştir. SPES/0.5 SHNT, SPES/0.75 SHNT, SPES/1.0 SHNT olarak adlandırılan üç membran grubu, yapılarında bulundurdıkları SHNT'lerden dolayı $1590-1410\text{ cm}^{-1}$ aralığında birkaç zayıf karakteristik bant göstermiştir. Bu bantlar, fenil grubunun [13,14] tipik titreşimlerine karşılık gelir. Tüm membran grupları Şekil 4.1'de 1215 , 1075 ve 1022 cm^{-1} 'de titreşim pikleri göstermiştir, bu pikler SO_3H 'nin $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ grubu ile ilişkilidir [8]. Yine tüm membran gruplarında görülen 1180 ve 1025 cm^{-1} 'deki sinyaller sırasıyla SO_3H 'nin asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir [8,11,12]. 1677 cm^{-1} 'deki sinyal, karakteristik bir $\text{C}=\text{O}$ [40,42] tepe noktası ile PVP'ye karşılık gelir. Şekil 4.1, tüm membran numunelerinin, SPES'in benzen halkasının $\text{C}=\text{C}$ germe titreşimini gösteren, 1580 cm^{-1} ve 1480 cm^{-1} 'de benzer absorpsiyon tepe noktaları gösterdiğini kanıtlamıştır. Ek olarak 1240 cm^{-1} civarında pik, aromatik eter bandına karşılık gelir [8,11,13]. Tüm membran grupları, Nafion'daki SO_3H nedeniyle $1000-1080\text{ cm}^{-1}$ aralığında pik göstermektedir. Ayrıca, 1060 cm^{-1} 'deki bant Nafion'un simetrik S-O gerilmesine, 1201 cm^{-1} 'deki sinyal C-F titreşimine bağlı asimetrik gerilmeye, 1145 cm^{-1} simetrik C-F gerilmesine karşılık gelir. Ayrıca, 976 cm^{-1} 'de gözlenen pikler C-O-C gerilmesine [62], 512 cm^{-1} 'deki bant simetrik O-S-O bükülmesine ve 632 cm^{-1} 'deki bant ise C-S gruplarının gerilmesine karşılık gelmektedir. [62-64].



Şekil 4.1. FTIR sonuçları

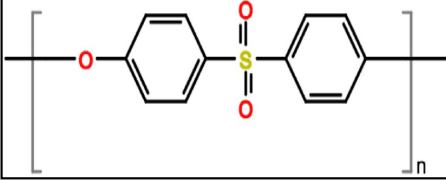
Şekil 4.1’ de görülen karakteristik pik ve gerilme bantlarının karşılık geldiği fonksiyonel gruplar Çizelge 4.1’ de özetle gösterilmektedir.

Şekil 4.1’ de elde edilen analiz sonuçlarına ek olarak membran gruplarına SHNT katkısının membranlarda yapısal olarak değişiminin daha detaylı olarak incelenmesi için sırasıyla saf HNT ve SHNT ‘nin FTIR analizleri Şekil 4.2’ de görüldüğü gibi yapılmıştır. Saf HNT ve SHNT nin arasındaki pikler kıyaslandığında sülfolanma işleminden sonra SHNT’ler, fenil gruplarının tipik titreşimine atanan 1590–1410 cm^{-1} aralığında birkaç zayıf karakteristik banda sahiptir. Ayrıca SO_3H ’nin O-S- O’su ile ilişkili titreşim bantlarına rağmen (yani, 1223, 1070 ve 1024 cm^{-1}) gözlenmez çünkü bunlar 1035 cm^{-1} ’de güçlü ve geniş HNT bandı ile örtüşür. Bunlara ek olarak -SO-H’nin titreşimine atfedilmesi gereken 2942 cm^{-1} ’de band görülmüştür [32].

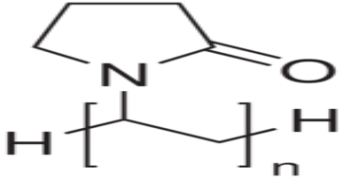
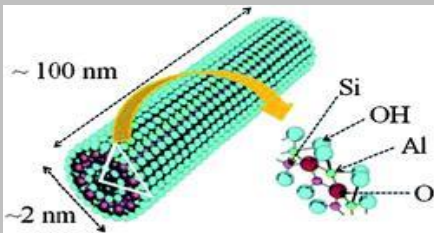
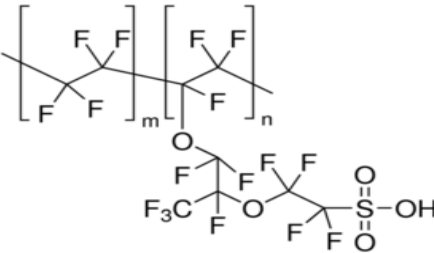


Şekil 4.2. HNT ve SHNT 'nin FTIR analizleri

Çizelge 4.1. FTIR analizinde görülen bantlar ve bu bantların karşılık geldiği fonksiyonel gruplar

Polimer ismi ve formülü	Karakteristik pik, cm^{-1}	Karşılık gelen fonksiyonel gruplar
 PES	705 cm^{-1} 1090 cm^{-1} 675-1000 cm^{-1} 1025-1180 cm^{-1} 1240 cm^{-1} 1480-1580 cm^{-1}	S-O bandı Asimetrik simetrik O=S=O =C-H bandı Asimetrik simetrik SO ₃ H Fenil grubunun eter bandı Benzen halkası C=C grubu

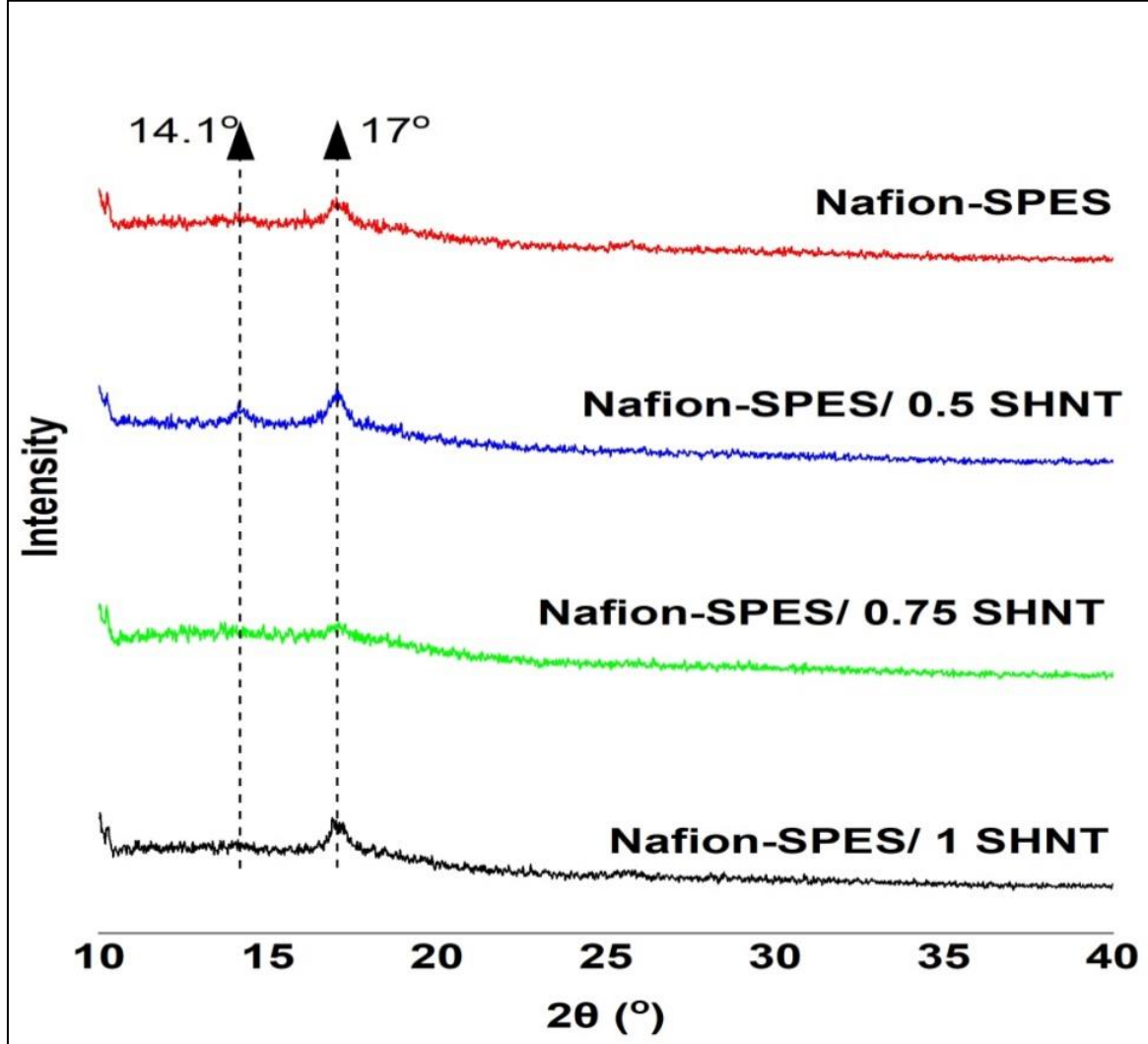
Çizelge 4.1.(devamı) FTIR analizinde görülen bantlar ve bu bantların karşılık geldiği fonsiyonel gruplar

	1090 cm^{-1} 1670 cm^{-1} 2955 cm^{-1}	C-N bandı C=O bandı C-H bandı
PVP		
	460 cm^{-1} 691 cm^{-1} $912-1035\text{ cm}^{-1}$ $1034-1184\text{ cm}^{-1}$ $1410-1590\text{ cm}^{-1}$	Al-O bandı Si-O bandı Al-OH bandı Simetrik asimetrik O=S=O Fenil grubu
HNT		
	512 cm^{-1} 632 cm^{-1} 976 cm^{-1} $1000-1080\text{ cm}^{-1}$ $1145-1201\text{ cm}^{-1}$	O-S-O bandı C-S bandı C-O-C bandı SO ₃ H grubunun S-O bandı Simetrik asimetrik C-F bandı
Nafion		

4.1.3. XRD Analizi

X Işını Kırınım yöntemi (XRD), her kristal fazın, benzersiz atomik düzenlemelerine bağlı olarak X-ışınlarını karakteristik bir desende kırması ilkesine dayanır [76]. Sentezlenen membranların yapısal tanımları, X-ışını toz kırınımı ile araştırılmıştır. Şekil 4.3'de gösterildiği gibi tüm numuneler benzer XRD profilleri gösterir (Şekil 4.3), bu da membranların kristal yapıda önemli bir değişiklik olmadığını kanıtlar. Tüm membran numuneleri için, $2\theta = 20^\circ$ ila 40° aralığında karakteristik amorf malzemelere ait geniş bir tepe gözlenir. Bununla birlikte Şekil 4.3' de gösterildiği gibi, $2\theta = 17^\circ$ 'de Nafion'un perflorokarbon zincirlerinin yarı kristaline atfedilebilecek keskin kırınım zirvesi gösterirler [62]. $\theta = 10.13^\circ$ 'ye yakın olan diğer kırınım noktası ise, saf PVP' nin [72] amorf doğasına

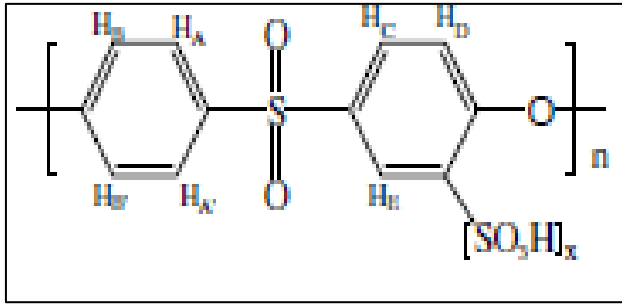
atfedilebilir. $2\theta = 14^\circ$ 'ye yakın tepe noktası, ise SPES 'in amorf yapısına ait karakteristik kırınım pikine [67] karşılık gelir. Genel olarak Şekil 4.3' de görüldüğü gibi, membran gruplarındaki polimerlerin amorf yapısından ötürü XRD kırınım deseninde tüm membranlarda amorf davranış hakimdir.



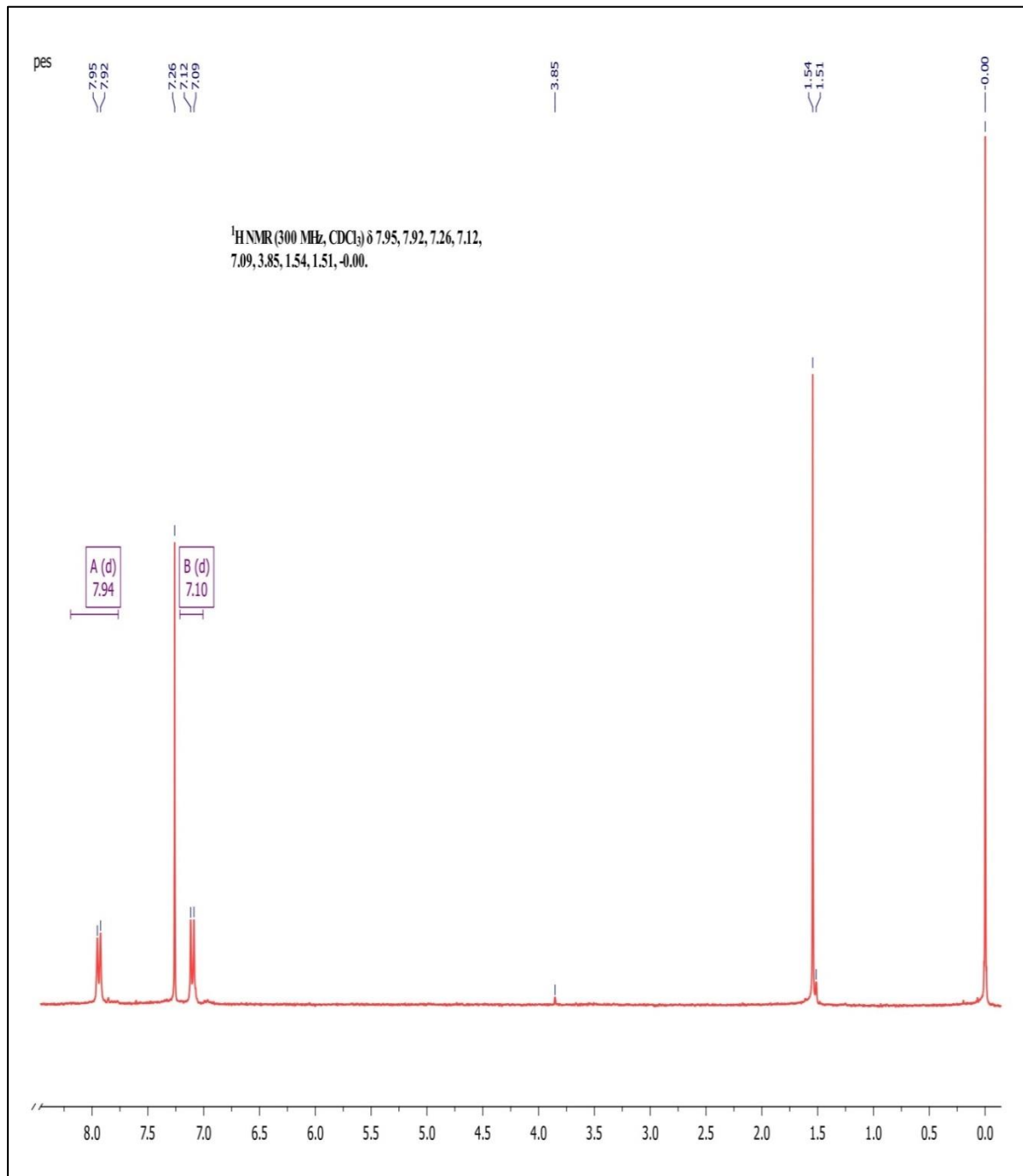
Şekil 4.3. XRD sonuçları

4.1.4. NMR analizi

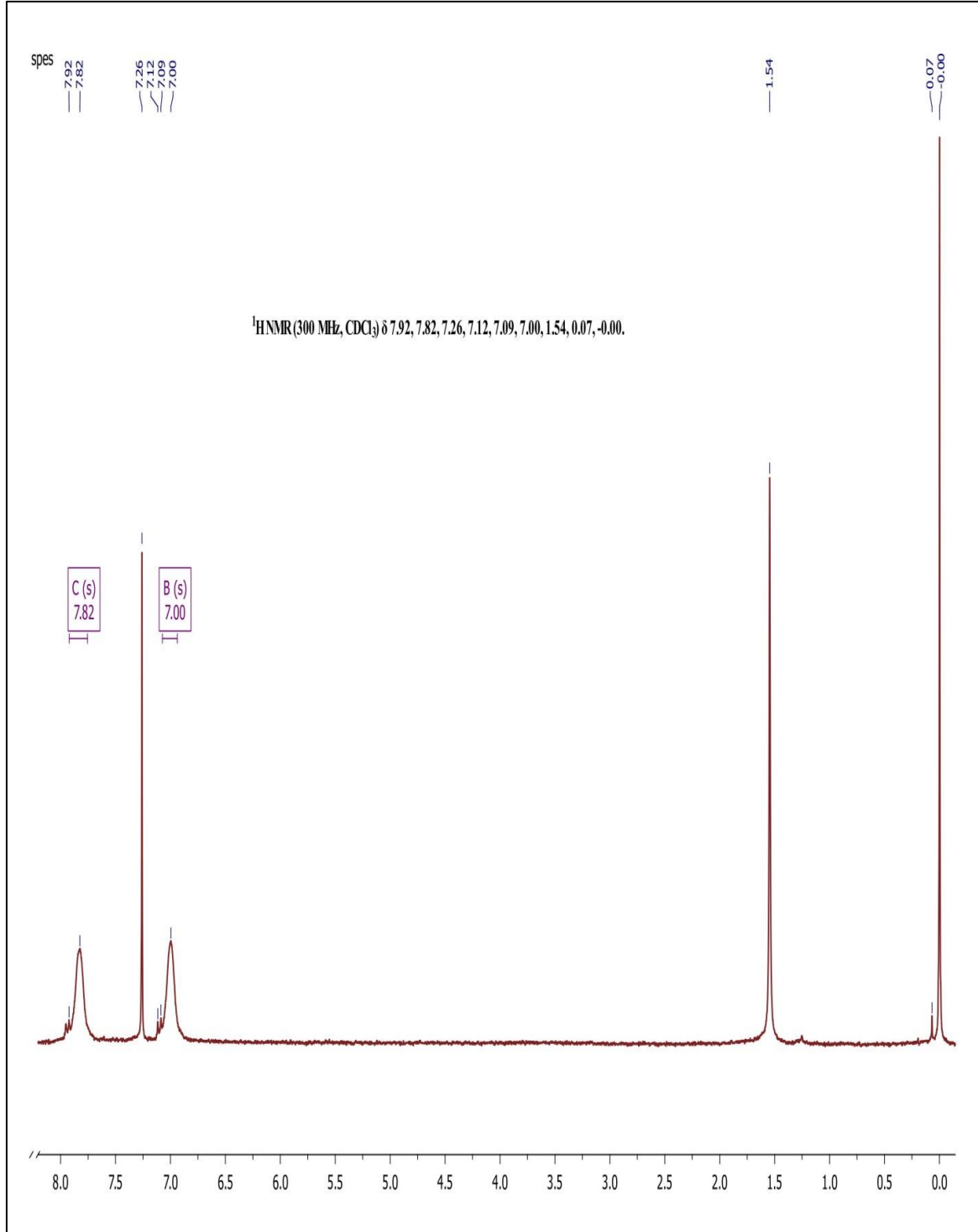
Sentezlenen SPES ve saf PES'in kimyasal yapısı ^1H NMR ile belirlendi (Şekil 4.5-4.6 da). 1.54 ppm'ye yakın tepe noktası, SPES'in metil grubuna [78] karşılık gelmektedir. Şekil 4.4'de gösterildiği gibi, sülfonik asit grubunun varlığı, aromatik halkadaki σ konumunda hidrojenin 7'den 7,92 ppm'ye önemli aşağı alan kaymasına neden olur [12].



Şekil 4.4. SPES'in kimyasal yapısı



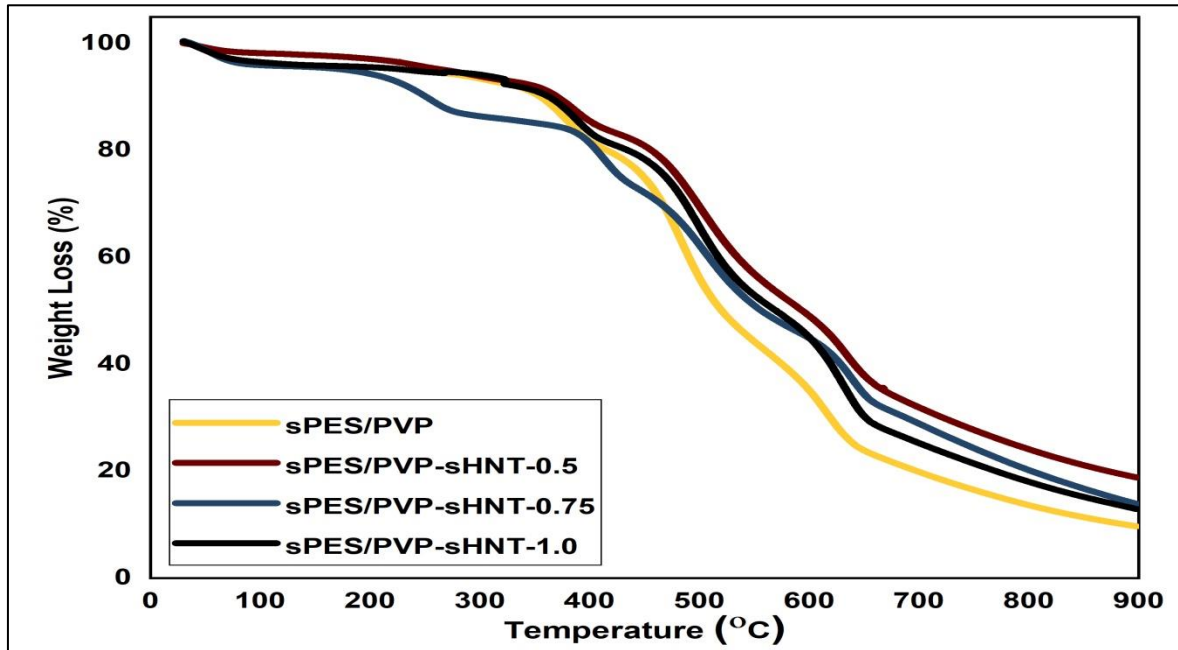
Şekil 4.5. PES 'in NMR sonuçları



Şekil 4.6. SPES 'in NMR sonuçları

4.1.5. TGA Analizi

Termal stabiliteyi, bileşenlerin uçucu fraksiyonunu ve bozunma sıcaklıklarını belirlemek için membran numunelerine TGA analizi yapılmıştır (Şekil 4.7) Her dört membranda su moleküllerinin ve diğer uçucuların buharlaşması nedeniyle 100 °C–150 °C arasında az miktarda ağırlık kaybı göstermiştir [28]. Şekil 4.7’de görüldüğü gibi yaklaşık 100 °C’de su buharlaşması dışında, tüm membran grupları, 250 °C’ ye kadar olan sıcaklıklarda belirgin bir ağırlık kaybı göstermemiştir. Tüm membranlar, sülfonik asit gruplarının sülfonasyonu nedeniyle 200-350 °C sıcaklık aralığında ağırlık kaybı ile bozunma eğrileri göstermiştir [35]. Membran gruplarından % 0,75’lik SHNT ihtiva eden SPES/PVP/0.75 SHNT membranında bozunma eğrisi daha belirgin görülmüştür. Tüm membran grupları 400 °C’ nin üzerinde polimer omurgasının bozulmasından kaynaklanan belirgin ağırlık kaybı göstermiştir. Tüm membran numunelerinde görülen yaklaşık 490°C’deki termal bozunma, SPES’in polimer ana zincirinin bozunmasına atanmıştır [29]. Kontrol membran grubu hariç yapısında SHNT ihtiva eden üç membran grubunda da görülen 450-550 °C aralığındaki bir başka kütle kaybı, HNT'lerin Al-OH gruplarının hidroksilasyonu ile ilişkilendirilmiştir [33,34]. PDMYH’ler 200 °C’ nin altındaki sıcaklıklarda çalıştıkları için, bu çalışmada hazırlanan membranlar, pratik yakıt hücresi uygulamaları için yeterince yüksek termal stabiliteye sahiptir.



Şekil 4.7. TGA analizleri

4.2. Yakıt Hücresi Özellikleri

4.2.1. Su tutma kapasitesi

Membranların proton iletkenliği ve mekanik stabilitesi, su tutma kapasitesinin bir fonksiyonudur. Membrandaki su molekülleri nedeniyle ekstra yollar oluşur ve proton iletimi artar. Ancak zarın aşırı su alması zarın şişmesine neden olabilir. Şişme olursa zar kalınlığı artacak ve buna bağlı olarak difüzyon direnci artar ve proton iletkenliği azalır. Bu nedenle membranlar şişmeden maksimum su tutma kapasitesi arzu edilir [55].

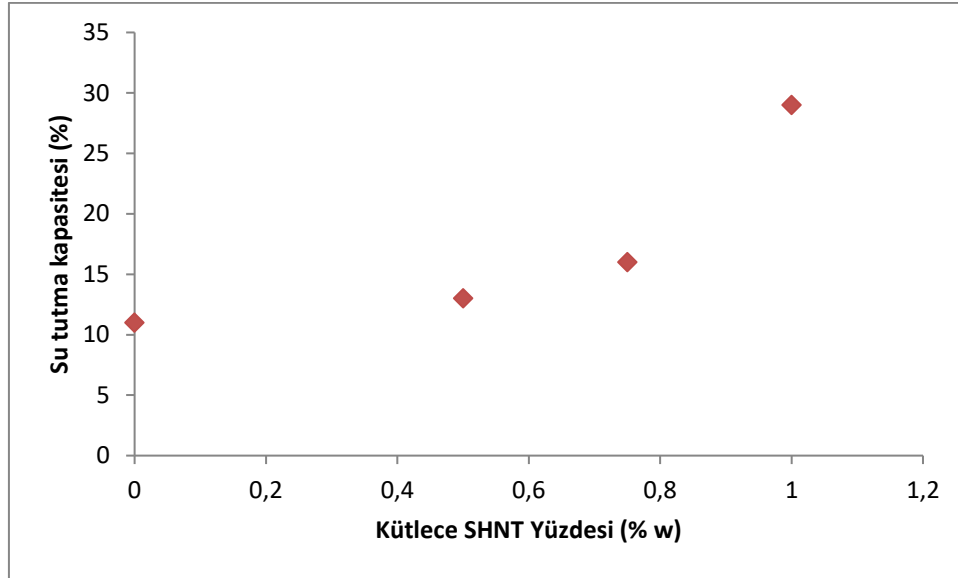
Çizelge 4.2’ de sentezlenen membranların su tutma kapasitesini yüzde olarak göstermektedir.

Çizelge 4.2. Membran gruplarının su tutma kapasiteleri

Membran Kodu	Su Alma Kapasitesi (%)
SPES/PVP	11
SPES/PVP/0.5 SHNT	13
SPES/PVP/0.75 SHNT	16
SPES/PVP/10. SHNT	29

Çizelge 4.2’te görüldüğü gibi, membran numunelerindeki SHNT'nin kütle yüzdesi arttıkça membranların su alma kapasitesi de artmıştır. Bu da saf haliyle hidrofobik olan PES'in modifikasyonu ve yapısına hidrofilik PVP ve SHNT eklenmesinin membranların hidrofilikliğini arttırdığını kanıtlamaktadır.

Şekil 4.8'de membran numunelerindeki su alma kapasitesinin kütlece SHNT yüzdesine (% w) göre değişimi görülmektedir.



Şekil 4.8. Su tutma kapasitesinin SHNT yüzdesine göre değişimi

4.2.2. Şişme özelliği

Membranların şişmesi yakıt hücresinde direnç oluşturacak ve protonların iletimini yavaşlatacaktır. Bu nedenle membranların şişme oranının düşük olması beklenir. Su tutma kapasitesi yüksek, şişme oranı düşük membranlar istenmektedir [55].

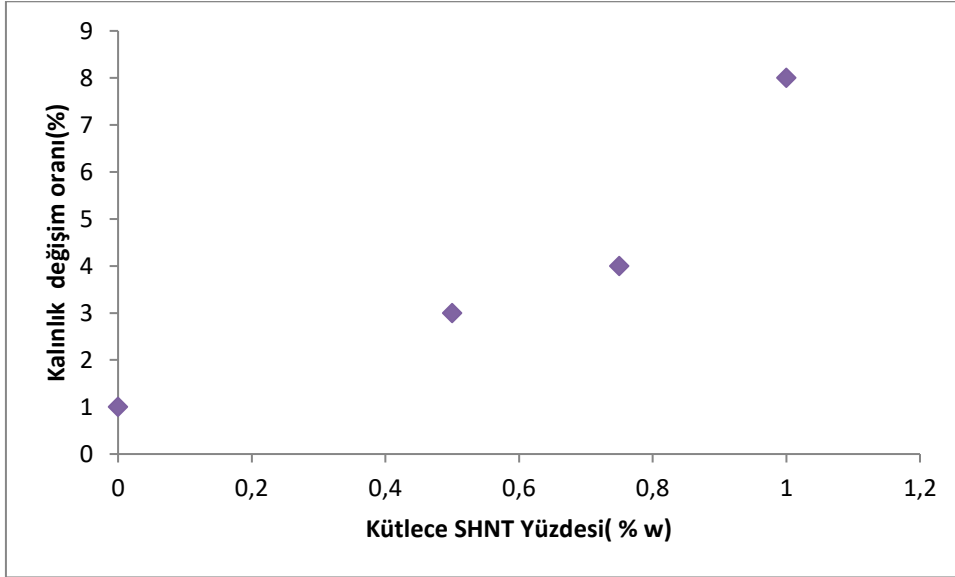
Çizelge 4.3’de sentezlenen membranların kalınlığını ve alan şişmesini göstermektedir.

Çizelge 4.3. Membran gruplarının kalınlık ve alan değişimi

Membran Kodu	Kalınlık Değişimi (%)	Alan Değişimi(%)
SPES/PVP	1	0
SPES/PVP/0.5 SHNT	3	0,1
SPES/PVP/0.75 SHNT	4	0,5
SPES/PVP/1.0 SHNT	8	1,0

Çizelge 4.3 ‘ de görüldüğü gibi SHNT'nin kütle yüzdesi arttıkça kalınlık ve yüzey alanı şişmesi artmıştır. Membranların yüzey alanları ve kalınlık değişim özellikleri değerlendirildiğinde çok fazla değişiklik göstermedikleri görülmektedir. Özellikle alan şişmesinin oldukça düşük olması membranlarda istenen bir özelliktir.

Şekil 4.9'da membran numunelerinde SNHT'nin kütlece (% w) yüzdesine göre kalınlık değişimi görülmektedir.

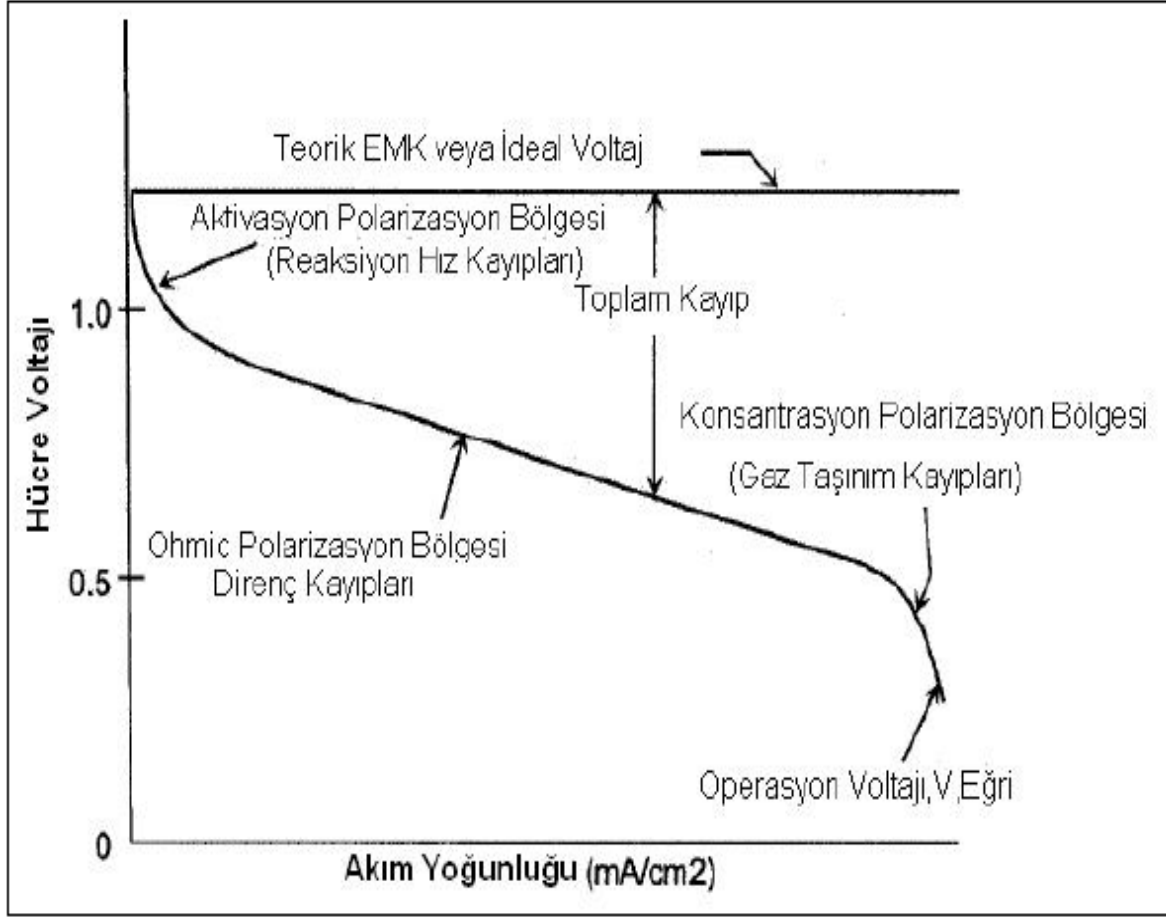


Şekil 4.9. Kalınlık değişim oranının SHNT yüzdesine göre değişimi

4.2.3. Yakıt hücresi performans testi

Teorik olarak yakıt hücresinden 1,229 V voltaj elde edilmelidir. Fakat yakıt hücresindeki tersinmez kayıplar yüzünden bu değer elde edilemez. Tersinmez kayıplara polarizasyon adı verilir. Yakıt aktivasyon polarizasyonları, direnç polarizasyonları ve konsantrasyon polarizasyonu olmak üzere 3 farklı kayıp vardır.

Aktivasyon polarizasyonları, yakıt hücresinde meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar sırasında oluşan voltaj farkından kaynaklanmaktadır. Direnç polarizasyonları, iyonların elektrolitten ve elektronların elektrot maddesinden geçişi sırasında oluşan dirençlerden kaynaklanmaktadır. Direnç polarizasyonu, membranın iyon iletkenliğini artırılarak düşürülebilir. Konsantrasyon polarizasyonları, elektrot yüzeyinde elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu tükenen reaktantlar ve yeni gelecek olan reaktantların yeterince hızlı iletmemesi sonucu görülen kayıplardır.



Şekil 4.10. Hücre voltajı-akım yoğunluğu grafiği

Şekil 4.10'da görüldüğü gibi Teorik olarak elde edilmesi gereken voltaj değeri yakıt hücresindeki kayıplar nedeniyle farklılaşmıştır. Bu kayıpların bir bölümünü de polimer elektrolit membran meydana getirmektedir (ohmic kayıplar) Bu nedenle sentezlenen membrandan elde edilecek akım yoğunluğu önem kazanmaktadır [55].

Sentezlenen membranların ve ticari nafion membranının hücre potansiyel-akım yoğunluğu değişimi ve güç yoğunluğu-akım yoğunluğu değişimi Şekil 4.10'da gösterilmiştir. Şekil 4.11' de görüldüğü gibi potansiyel değeri düştükçe akım yoğunluğunda artış görülmüştür. Bu durum polarizasyon kayıplarının olduğunu göstermektedir. Tüm membran gruplarında görülen aktivasyon kayıpları elektrottaki reaksiyon hızının beslenen hidrojen miktarına göre yavaş olduğunu göstermektedir. Bu durumun katalizörden kaynaklı olduğunu düşünülmüştür. Katalizör yükleme püskürtme ve kurutma yöntemiyle yapılmıştır.

Sonuçlar incelendiğinde potansiyel-akım eğrilerinde düz plato oluşumu çok belirgin değildir. Bu durum membranlardan kaynaklı ohmic dirençlerin yüksek olduğunu

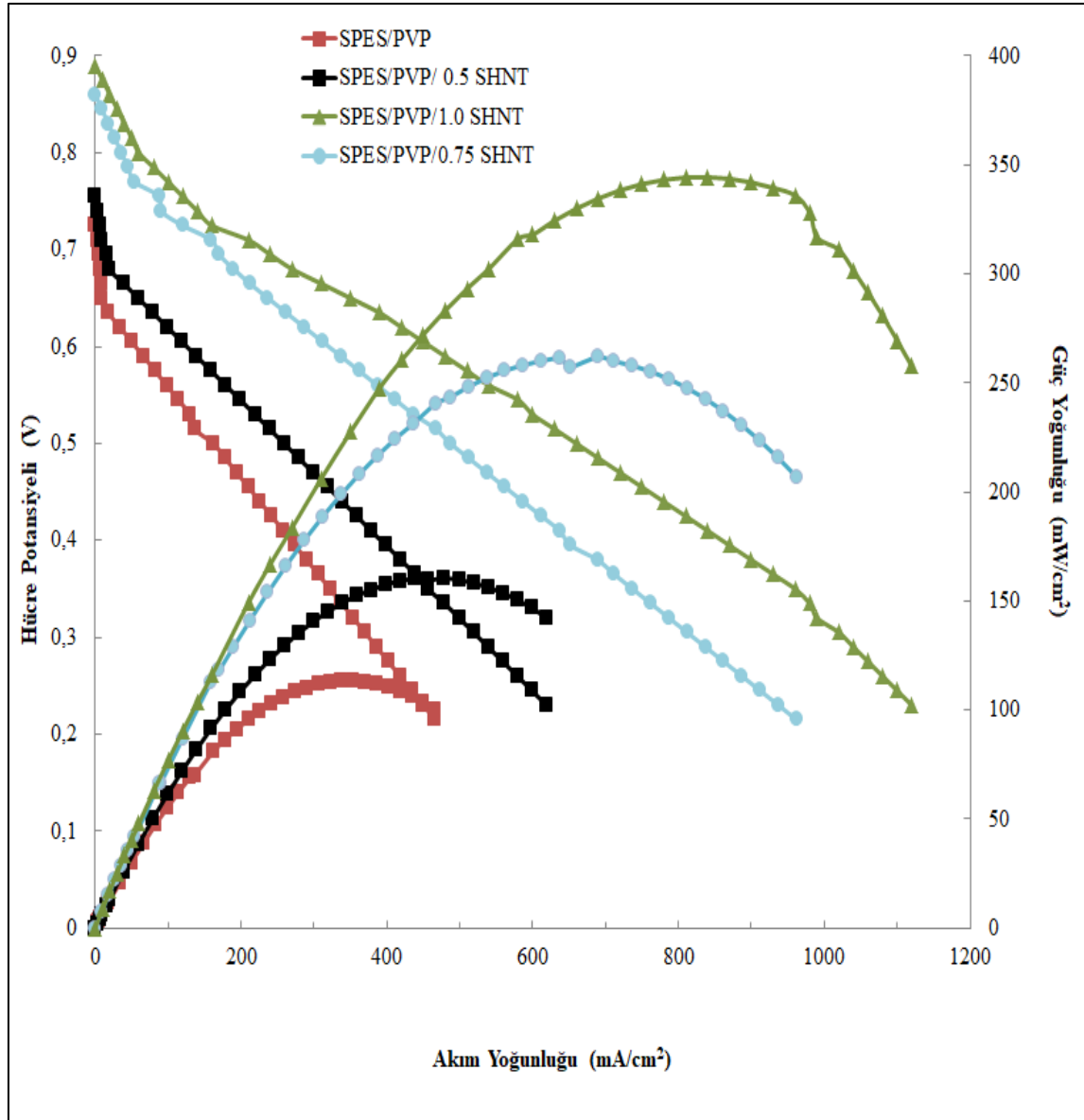
göstermektedir. En dik plato oluşumu SPES/PVP kontrol membranında görülmüştür. Bunun sebebi bu membran grubunun daha kararlı polimer yapıda olup aktif grupları daha az içermesinden kaynaklanmakta olduğu düşünülmüştür. Membran gruplarındaki SHNT kütlece yüzdesi arttıkça yapıdaki aktif gruplar artacağından daha düz plato oluşumu göstermektedir. Ticari nafion membranlarda yapılarında bulundurdıkları aktif gruplardan ötürü bu eğri daha düz plato şeklindedir.

Kütle polarizasyonu kısmında ise tüm membran gruplarında akım yoğunluğu dik bir şekilde düşüş göstermektedir. Bunun nedeni sisteme oksijen fazlasının beslenmesi sonucu olarak katoda taşınan protonların tamamının oksijenle karşılaşarak suya dönüşmesi olarak yorumlanabilir.

SPES/PVP, SPES/PVP/0.5 SHNT, SPES/PVP/0.75 SNHT ve SPES/PVP/1.0 SNHT elektrospon kompozit membranların maksimum güç yoğunluğu sırasıyla 113,23 mW/cm², 159.22 mW/cm², 261.17 mW/cm² ve 343,2 mW/cm² dir. Bu, membran numunelerinde SHNT'nin kütle yüzdesi arttıkça güç yoğunluğunun arttığını göstermektedir.

SPES/PVP, SPES/PVP/0.5 SHNT, SPES/PVP/0.75 SNHT ve SPES/PVP/1.0 SNHT nanokompozit membranların maksimum akım yoğunluğu sırasıyla, 466 mA/cm², 619 mA/cm², 962 mA/cm² ve 1120 mA/cm² idi. Yine aynı şekilde bu da, membran numunelerinde SHNT'nin kütle yüzdesi arttıkça akım yoğunluğunun arttığını göstermektedir (Şekil 4.10).

Bu veriler nafion membranın maksimum güç yoğunluğu ve akım yoğunluğu ile kıyaslandığında (sırasıyla 538 mW/cm² ve 1270 mA/cm²) sentezlenen membran grupları içerisinde SPES/PVP/1.0 SHNT olup %1 lik SHNT içeren membran grubunun proton iletken membran için en ideal aday olduğu değerlendirilebilir.



Şekil 4.11. Yakıt hücresi performans testi

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tez çalışmasında PES ve HNT polimerleri sülfolanma işlemiyle modifiye edilmiş ve katkı maddesi olarak PVP kullanılarak kütlece yüzde SNHT miktarı değişik SPES/PVP/SHNT karışım membranları sentezlenmiştir. Sentezlenen membranların morfolojik, fizikokimyasal ve mekanik özellikleri incelenmiştir.

Ayrıca su tutma kapasitesi, şişme özelliği, yakıt hücresi performans testleri gibi analizleri yapılarak yakıt hücrelerinde işlevselliğine bakılmıştır.

Sentezlenen membran grupları; SPES/PVP (kontrol membranı), SPES/PVP/0.5 SHNT, SPES/PVP/0.75 SHNT, SPES/PVP/1.0 SHNT olup yapılan karakterizasyon ve analizlerinin sonuçları aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- SEM görüntüleri sonucunda, üretilen kontrol grubu ve % 0,5, % 0,75, %1,0 (% w) SHNT derişimlerdeki membran gruplarının hepsinde düzgün ve boncuksuz şekilde fiber yapısı görülmüştür. Bu da elektro-eğirmeyi etkileyen parametlerin her birinin doğru optimize edildiğini göstermiştir.
- FTIR sonuçlarında, her bir membran grubundaki moleküler etkileşimin düzgün olduğu, her bir polimerin fonksiyonel gruplarının karakteristik özelliklerini koruduğu görülmüştür.
- XRD sonuçlarında, tüm numuneler benzer XRD profilleri gösterir (Şekil 4.2.), bu da kristal yapıda önemli bir değişiklik olmadığını kanıtlamıştır. Bununla birlikte tüm membran numuneleri, $2\theta = 20^\circ$ ila 40° aralığında karakteristik amorf malzemelere ait geniş bir tepe gösterir. Birkaç karakteristik pik harici amorf yapının daha baskın olduğu görülmüştür.
- SPES ve PES'in NMR analizi sonuçları karşılaştırıldığında ise SPES'teki sülfonik asit grubunun varlığı, aromatik halkadaki konumunda hidrojenin 7'den 7,92 ppm'ye önemli aşağı alan kaymasına neden olur.
- Yapılan TGA analizleri sonucunda ise tüm membran grupları 400°C üzerinde belirgin kütle kayıpları ve termal bozunmalar göstermiştir. PDMYH'ler 200°C nin altındaki

sıcaklıklarda çalıştıkları için, bu çalışmada hazırlanan membranlar, pratik yakıt hücresi uygulamaları için yeterince yüksek termal stabiliteye sahiptir.

- Sentezlenen membran numunelerine yapılan su tutma kapasitesi analizi sonucunda SHNT'nin kütle yüzdesi arttıkça membranların su alma kapasitesi de artmıştır. Bu da saf haliyle hidrofobik olan PES'in modifikasyonu ve yapısına hidrofilik PVP ve SHNT eklenmesinin membranların hidrofilikliğini arttırdığını kanıtlamıştır.
- Şişme özelliği analizi sonucunda ise SHNT'nin kütle yüzdesi arttıkça kalınlık ve yüzey alanı şişmesi artmıştır. Membranların yüzey alanları değişim özellikleri değerlendirildiğinde çok fazla değişiklik göstermedikleri görülmüştür. Özellikle alan şişmesinin oldukça düşük olması membranlarda istenen bir özelliktir.
- Yakıt hücresi performans testi çalışmasında ise membran gruplarında SHNT'nin kütlece yüzdesi arttıkça hem yakıt hücresinin güç yoğunluğu hemde akım yoğunluğunun arttığı görülmüştür.

Önceki bölümlerde de ifade edildiği gibi ideal bir proton iletken membranın su tutma kapasitesinin yüksek, hem alan hem de kalınlık şişmesinin düşük olması beklenmektedir. Gerek şişme özelliği, gerek su tutma kapasitesi, gerek yakıt hücresi performans testlerine bakılarak, SPES/PVP/1.0 SHNT olan kütlece % 1,0 (% w) SHNT içeren membran grubunun yakıt hücreleri uygulamaları için daha ideal olduğu bulunmuştur.

Gelecekte yapılabilecek çalışmalar ile ilgili;

- Sentezlenen membran örneklerinin yakıt hücresi çalışmalarının geliştirilerek,
- Empedans analizlerinin yapılması,
- İyon değişim kapasitelerinin belirlenmesi,
- Membranlara yaşlandırma testi yapılarak membran ömürlerinin değerlendirilmesi,
- Katalizör yüklemesi püskürtme ve kurutma yöntemi yerine sürdürme ya da kaplama yöntemi uygulanarak aktivasyon kayıplarının azaltılması,

- Membran yapısına katkı maddesi olarak katılan PVP'nin membranda kirlenme karşıtı davranışı arttırdığı bilinmektedir. Bu özelliğin membranlar üzerinde değerlendirilmesi önerilmektedir.

KAYNAKLAR

1. Dong, C., Hao, Z., Wang ,Q., Zhu ,B., Cong, C., Meng X. and Zhou, Q. (2017). Facile synthesis of metal oxide nanofibers and construction of continuous proton-conducting pathways in SPEEK composite membranes, *Hydrogen Energy*,42, 25388-25400.
2. Liua, G., Tsen, W.C., Jang ,S.C., Hu, F., Zhong, F., Liu, H., Wang, G., Wen, S., Zheng, G. and Gong C. (2019). Mechanically robust and highly methanol-resistant sulfonated poly(ether ether ketone)/poly(vinylidene fluoride) nanofiber composite membranes for direct methanol fuel cells, *Journal of Membrane Science*, 591, 117321.
3. Jalal, N.M., Jabur, A.R., Hamza, M.S., and Allami ,S. (2020). Sulfonated electrospun polystyrene as cation exchange membranes for fuel cells, *Energy Reports*,6, 287-298.
4. Takemori,R. and Kawakami, H. (2009). Electrospun nanofibrous blend membranes for fuel cell electrolytes *Journal of Power Sources*, 195, 5957-5961.
5. Sacca, A., Carbone, A., Gatto, I., Pedicini, R., Freni, A., Patti A. and Passalacqua, E., (2016). Composites Nafion-titania membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cell (PEFC) applications at low relative humidity levels: Chemical physical properties and electrochemical performance, *Polymer Testing*, 56, 10-18.
6. Zhang, P., Li, W., Wang, L., Gong ,C., Ding, J., Huang, C., Zhang, X., Zhang, S.,Wang, L. and Bu, W.(2020). Polydopamine-modified sulfonated polyhedral oligomeric silsesquioxane: An appealing nanofiller to address the trade-off between conductivity and stabilities for proton exchange membrane, *Journal of Membrane Science*, 596, 117734.
7. Dai, Y., Wang, J., Tao, P. and He, R. (2019). Various hydrophilic carbon dots doped high temperature proton exchange composite membranes based on polyvinylpyrrolidone and polyethersulfone, *Journal of Colloid and Interface Science*, 553, 503-511
8. Zhang, H., Zhang, T. , Wang , J., Pei , F., He,Y. and Liu, J. (2013). Enhanced Proton Conductivity of Sulfonated Poly(ether ether ketone) Membrane Embedded by DopamineModified Nanotubes for Proton Exchange Membrane Fuel Cell, *Fuel Cells*, 13(6), 1155-1165.
9. Sharma, P.P. , Gupta, H. and Kulshrestha, V. (2020). Phosphorylated hybrid silica-sulfonated polyethersulfone composite proton-exchange membranes: Magnetic resonance investigation for enhanced proton-exchange dynamics, *Hydrogen Energy*, 45(34), 16955-16964.
10. Karimi, B. M., Mohammadi, F. and Hooshyari, K. (2019). Recent approaches to improve Nafion performance for fuel cell applications: A review, *Hydrogen Energy*, 44(54), 28919-28938.
11. Athira, V. B., Mohanty, S. and Nayak S. (2020). Preparation and characterization of porous polyethersulfone (PES) membranes with improved biocompatibility by blending sulfonated polyethersulfone (SPES) and cellulose acetate (CA) – A comparative study, *Materials Today Communications*, 25, 101545.

12. Guan, R., Zou , H., Lu, D., Gong, C. and Liu ,Y. (2015). Polyethersulfone sulfonated by chlorosulfonic acid and its membrane characteristics, *European Polymer Journal*, 41(7), 1554–1560.
13. Wu, Y., Zeng, J., Zeng, Y., Zhou, H., Liu, G. and Jian, J. (In Press). Polyethersulfone-polyvinylpyrrolidone composite membranes: Effects of polyvinylpyrrolidone content and polydopamine coating on membrane morphology, structure and performa , *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 9541(20), 30509.
14. Selvakumar, R., Kavitha, M., Sathish, K. and Swaminathan K. (2008). Arsenic adsorption by polyvinyl pyrrolidone K25 coated cassava peel carbon from aqueous solution , *Journal of Hazardous Materials*, 153(1-2), 67-74.
15. Wang, Y., Zhu, J., Dong, Y., Zhang ,Y., Guo,N. and Liu,J. (2015).Sulfonated halloysite nanotubes polyethersulfone membrane for efficient dye purification *Separation and Purification Technology*, 150, 243-251.
16. Zhu, J., Guo, N., Zhang, Y., Yu, L. and Liu J. (2014). Preparation and characterization of negatively charged PES nanofiltration membrane by blending with halloysite nanotubes grafted with poly (sodium 4-styrenesulfonate) via surface-initiated ATRP, *Journal of Membrane Science*, 465,91-99.
17. Liu, X., He, S., Song, G., Jia, H., Shi , Z., Liu, S., Zhang, L. and Lin, J. (2016). Proton conductivity improvement of sulfonated poly(ether ether ketone) nanocomposite membranes with sulfonated halloysite nanotubes prepared via dopamine-initiated atom transfer radical polymerization, *Journal of Membrane Science*, 504, 206-219.
18. Yagizatli, Y., Ulas, B., Cali, A., Şahin, A. and Ar, İ. (2020). Improved fuel cell properties of Nano-TiO₂ doped Poly(Vinylidene fluoride) and phosphonated Poly(Vinyl alcohol) composite blend membranes for PEM fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45, 35130-35138.
19. Bae, I., Oh, K. H.,Yun, M., Kang, M.K., Song , H.H. and Kim, H. (2018). Nanostructured composite membrane with cross-linked sulfonated poly (arylene ether ketone)/silica for high-performance polymer electrolyte membrane fuel cells under low relative humidity ,*Journal of Membrane Science* ,549, 567-574.
20. Xu, X., Li, R., Tang, C., Wang, H., Zhuang, X., Liu, Y., Kang,W. and Shi, L. (2018). Cellulose nanofiber-embedded sulfonated poly (ether sulfone) membranes for proton exchange membrane fuel cells, *Carbohydrate Polymers*, 184, 299-306.
21. Kumar R.S., Arthanareeswaran G., Paul D. and Kweon J. (2015) .Effective removal of humic acid using xanthan gum incorporated polyethersulfone membranes, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 121, 223-228.
22. Bai, H., Zhang, H., He, Y., Liu, J. Zhang, B. and Wang, J,(2014). Enhanced proton conduction of chitosan membrane enabled by halloysite nanotubes bearing sulfonate polyelectrolyte brushes, *Journal of Membrane Science*, 454, 220-232.

23. Hwang, W., Willis, C. and Yossef, A. E. (2021). Sulfonated Pentablock Terpolymers as Membrane and Ionomers in Hydrogen Fuel Cells, *Journal of Membrane Science*, 633, 119330.
24. Malik, V., Srivastava, S., Bhatnagar, M. K. and Vishnoi, Bulut, M. H. (2021). Comparative study and analysis between Solid Oxide Fuel Cells (SOFC) and Proton Exchange Membrane (PEM) fuel cell – A review, *Materials Today: Proceedings*, 147853.
25. Zhang, X., Zhang, T., Chen, H. and Cao, Y. (2021). A review of online electrochemical diagnostic methods of on-board proton exchange membrane fuel cells, *Applied Energy*, 303, 116481.
26. Prykhodko, Y., Fatyeyeva, K., Hespel L. and Marais S. (2021). Progress in hybrid composite Nafion®-based membranes for proton exchange fuel cell application, *Chemical Engineering Journal*, 409, 127329.
27. Pan, M., Pan, C., Li, C. and Zhao, J. (2021). A review of membranes in proton exchange membrane fuel cells: Transport phenomena, performance and durability, *Journal of Membrane Science*, 141, 110771.
28. Xu, Y.P., Tan, J.W., Zhu, D.J., Ouyang, P. and Taheri, B. (2021). Model identification of the Proton Exchange Membrane Fuel Cells by Extreme Learning Machine and a developed version of Arithmetic Optimization Algorithm, *Energy Reports*, 7, 2332-2342.
29. Liu, Y., Tu, Z. and Chan, S. (2021). Applications of ejectors in proton exchange membrane fuel cells: A review, *Fuel Processing Technology*, 214, 106683.
30. Kim, J., Kim H, Song, H., Kim, D., Kim, G.H., Im, D., Jeong, Y. and Park, T. (2021). Carbon nanotube sheet as a microporous layer for proton exchange membrane fuel cells, *Energy*, 227, 120459.
31. Xiao, T., Wang, R., Chang, Z., Fang, Z., Zhu Z. and Xu, C. (2020). Electrolyte membranes for intermediate temperature proton exchange membrane fuel cell, *Progress in Natural Science: Materials International*, 30, 743-750.
32. Denga, Z., Chena, O., Zhanga, L., Zongb, Y., Zhoua, K. and Fu, Z. (2020). Control oriented data driven linear parameter varying model for proton exchange membrane fuel cell systems, *Applied Energy*, 227, 115540.
33. Pu, X., Duan Y., Li J., Ru C. and Zhao, C. (2021). Understanding of hydrocarbon ionomers in catalyst layers for enhancing the performance and durability of proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, 493, 229671.
34. Andújar, J.M. and Segura, F. (2009). Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(9), 2309–2322.
35. Xua, S., Zhanga, G., Zhang G., Zhaoa C., Maa W., Suna, H., Zhanga, N., Zhanga, J., H. and Naa, H. (2012). Synthesis and properties of a novel side-chain-type hydroxide exchange membrane for direct methanol fuel cells (DMFCs), *Journal of Power Sources*, 209, 228-235.

36. Chen, Q., Niu, Z., Li, H., Jiao, K. and Wang, Y. (2021). Recent progress of gas diffusion layer in proton exchange membrane fuel cell: Two-phase flow and material properties, *Hydrogen Energy*, 46, 8640-8671.
37. Elsaid, K., Abdelfatah, S., Maher, A., Elabsir, A., Hassiba R.A., Ghouri, Z.K., and Vechot L. (2021). Direct alcohol fuel cells: Assessment of the fuel's safety and health aspects, *Hydrogen Energy*, 46(59), 30658-30668.
38. Kumar, A., ChunSu, H., Chen, Y.S. and Arpornwichanop A. (2021). Effect of catalyst layer with zeolite on the performance of a proton exchange membrane fuel cell operated under low-humidity conditions, *Hydrogen Sources*, 46(29), 15878-15886.
39. Lin, R., Liang, C., Zheng, T., Shenghao, T., Yu X., Dong, M. and Hao Z. (2021). Interfacial water management of gradient microporous layer for self-humidifying proton exchange membrane fuel cells, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 175, 121340.
40. Yuan, X.Y., Nayoz, C.Z., Shaigan, N., Fisher, D., Nana, Z., Zamel, N., Gazdzicki, P., Ulshf, M., Andreas K., Francois F. and UlfGroos, G., (2021). A review of functions, attributes, properties and measurements for the quality control of proton exchange membrane fuel cell components , *Journal of Power Sources*, 491, 229549.
41. Karanfil, G., (2020). Proton Değişim Membran Yakıt Hücreleri: Termodinamiği, Bileşenleri ve Uygulama Alanları, *Makine ve Mühendislik*, 61(698) , 57-56.
42. Kraytsberg, A., Eli, Y.E. (2014). Review of Advanced Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Energy and Fuels*, 28, 7303–7330.
43. Ferreir, R.B., Falcão, D.S., Oliveir, V.B. and Pinto, A.F.M.R. (2017). Effect of catalyst layer with zeolite on the performance of a proton exchange membrane fuel cell operated under low-humidity conditions, *Electrochimica Acta*, 224, 337-345.
44. Prince Abraham, B. and KalidasaMurugavel K., (2021). Influence of Catalyst Layer and Gas Diffusion Layer Porosity in Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance, *Electrochimica Acta*, 389, 138793.
45. Wang, H., Zhang, J., Ning, X., Tian, M., Long ,Y. and Ramakrishna,Y. (2021). Recent advances in designing and tailoring nanofiber composite electrolyte membranes for high-performance proton exchange membrane fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy* ,46(29), 25225-25251.
46. Wen,Y., Kok, M.R., Tafoya, J. P.V., JorgeSobrido, A.B., Gostick, J.K., Herou ,S., Schlee, P., Titirici, M.M., Brett, D.J.L., Shearing, P., Jervis, R. (2021). Electrospinning as a route to advanced carbon fibre materials for selected low-temperature electrochemical devices: A review, *Journal of Energy Chemistry*, 59, 492-529.
47. Göktepe, F. ve Mülayim, B.B., (2015). Elektrik Alan Lif Çekimi (Elektrospinning) ile Nano Liflerden İplik Üretim Yöntemleri, *Journal of Textiles and Engineer*, 22(99), 51-60.

48. Stace, E.T., Mouthuy, P.A. and Carr A. J. (2019). *Biomaterials: Electrospinning*. (2nd Ed. , Volume 5) . London:Academic Press, 23-26.
49. Patil, J.V., Mali, S.S., Kamble A.S., Hong , C.K., Kim J.H. and Pati P.S., (2017). Electrospinning: A versatile technique for making of 1D growth of nanostructured nanofibers and its applications: An experimental approach, *Applied Surface Science*, 423, 671-674.
50. Aili, D., Kraglund, M.R., Tavecchi, J., Chatzichristodoulou, C. and Jensen, J.O., (2020). Polysulfone-polyvinylpyrrolidone blend membranes as electrolytes in alkaline water electrolysis, *Journal of Membrane Science*, 598, 117674.
51. Danyliuk, N. , Tomaszewska, J. and Tatarchuk, T. (2020). Halloysite nanotubes and halloysite-based composites for environmental and biomedical applications, *Journal of Molecular Liquids*, 309, 113077.
52. Ballengee, J.B. and Pintauro P.N. (2011). Composite Fuel Cell Membranes from Dual-Nanofiber Electrospun Mats, *Macromolecules*, 44, 7307–7314.
53. Liu ,G., Tsen, W.C. and Wen, S. (2020). Sulfonated silica coated polyvinylidene fluoride electrospun nanofiberbased composite membranes for direct methanol fuel cells *Material and Desing*, 193, 108806.
54. Wang, H., Wang, X., Fan, T., Zhou, R., Li, J., Long, Y., Zhuang, X. and Cheng, B. (2020). Fabrication of electrospun sulfonated poly(ether sulfone) nanofibers with amino modified SiO₂ nanosphere for optimization of nanochannels in proton exchange membrane, *Solid State Ionic*, 349, 115300.
55. Şahin, A. (2013), *Yakıt Hücrelerinde Kullanılmak Üzere Kompozit Membran Sentezi ve Karakterizasyonu*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 82-90.
56. Ran, J., Wu,L., He, Y., Yang, Z.,Wang, Y., Jiang, C., Ge, L., Bakangura, E.and Xu T. (2016). Ion exchange membranes: New developments and applications, *Journal of Membrane Science*, 522, 267-290.
57. Ni ,C.,Wei ,Y., Zhao, Q., Liu ,B., Sun ,Z., Gu ,Y., Zhang, M. and Hua W. (2018). Novel proton exchange membranes based on structure-optimized poly(ether ether ketone)s and nanocrystalline cellulose, *Applied Surface Science*, 434, 163-175.
58. Haragirimana, A., Li, N., Hu, Z. and Chen S. (2020). A facile, effective thermal crosslinking to balance stability and proton conduction for proton exchange membranes based on blend sulfonated poly(ether ether ketone)/sulfonated poly(arylene ether sulfone) , *International Journal of Hydrogen Sources*, 46(29), 15866-15877.
59. Liu, M., Ji, Z., Ji D. and Zhou C. (2014). Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite, *Progress in Polymer Science*, 39, 1498-1525.
60. Hea, S., Daib, W., Yang, W., Liu, S., Bianb, X., Zhang, C. and Lina, J. (2019). Nanocomposite proton exchange membranes based on phosphotungstic acid immobilized by polydopamine-coated halloysite nanotubes, *Polymer Testing*, 73, 242-249.

61. Murali, R.S., Padaki, M., Matsuura, T., Abdullah M.S. and Ismai, A.F. (2014). Polyaniline in situ modified halloysite nanotubes incorporated asymmetric mixed matrix membrane for gas separation, *Separation and Purification Technology*, 132, 187-194.
62. Sigwadi R., Dhlamini, M.S., Mokrani, T., Nemavhola, F., Nonjola, P.F. and Msomi P. (2019). The proton conductivity and mechanical properties of Nafion®/ ZrP nanocomposite membrane, *Heliyon*, 5(8), 22-40.
63. Park, Y. and Kim, D. (2018). Chemical stability enhancement of Nafion membrane by impregnation of a novel organic OH radical scavenger, 3,4-dihydroxy-cinnamic acid, *Journal of Membrane Science*, 566, 1-7.
64. Rao, A.S., Rashmi, K.R., Manjunatha, D.V., Jayarama, B. and Pinto, R. (2020). Role of UV irradiation of Nafion membranes on ionic groups responsible for proton conduction and mechanical strength: A FTIR spectroscopic analysis, *Materials Today Communications*, 25, 101471.
65. Zhang, J., Wilkinson, D.P., Wang, H. and Liu, Z.S. (2015). FTIR and electrochemical observation of water content reduction in a thin Nafion® film induced by an impregnation of metal complex cations, *Electrochimica Acta*, 50(20), 4082–4088.
66. Tristan, P. and Puskar, L. (2018). FTIR spectroscopy of nanodiamonds: Methods and interpretation, *Diamond & Related Materials*, 89, 52-66.
67. Changa, C.W. and Lai, W.C. (2020). A strategy for preparing solid polymer electrolytes via the electrospinning process, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 116, 279-285.
68. Khanlou, M.H., Ang, B.C., Talebian, S., Barzani, M.M., Silakhori, M. and Fauzi H. (2015). Multi-response analysis in the processing of poly (methyl methacrylate) nano-fibres membrane by electrospinning based on response surface methodology: Fibre diameter and bead formation, *Measurement*, 65, 193-206.
69. Berbara, Y., Hammache, Z.E., Bensaadi, S., Soukeura, R., Amara and M., Bruggen, B.V. (2019). Effect of functionalized silica nanoparticles on sulfonated polyethersulfone ion exchange membrane for removal of lead and cadmium ions from aqueous solutions, *Journal of Water Process Engineering*, 32, 100953.
70. Haghdoust, F., Bahrami, S.H., Barzin, J. and Ghaee A. (2021). Preparation and characterization of electrospun polyethersulfone/polyvinylpyrrolidone-zeolite core-shell composite nanofibers for creatinine adsorption, *Separation and Purification Technology*, 257, 117881.
71. Ressam, I., Kadib A., Lahcini, M., Luinstra, G.A., Perrot, H. and Sel, O. (2018). Enhanced proton transport properties of Nafion via functionalized halloysite nanotubes, *Hydrogen Energy*, 43(40), 18578-18591.
72. Samadi, A., Pourmadadi, M., Yazdian, F., Rashedi, H. and Nigjeh, M.N. (2021). Ameliorating quercetin constraints in cancer therapy with pH-responsive agarose-polyvinylpyrrolidone-hydroxyapatite nanocomposite encapsulated in double nanoemulsion, *International Journal of Biological Macromolecules*, 182, 11-25.

73. Nagar, H., Sahu, N., Rao, V.V.B. and Sridhar, S. (2020). Surface modification of sulfonated polyethersulfone membrane with polyaniline nanoparticles for application in direct methanol fuel cell, *Renewable Energy*, 146, 1262-1277.
74. Li, L. and Wang, Y., (2006). Proton conducting composite membranes from sulfonated polyethersulfone and phosphotungstic acid for fuel cell application, *Journal of Power Sources*, 116(2), 541-546.
75. Li, Y. and Chung, T.S. (2008). Highly selective sulfonated polyethersulfone (SPES)-based membranes with transition metal counterions for hydrogen recovery and natural gas separation, *Journal of Membrane Science*, 308, 128-135.
76. Zaval, A.R., Gurrola, P., Arriaga, L.G., Banuelos, J.A., Contreras, L.A., Carbone, A., Sacca, A., Matera, F.V., Pedicini, R., Alvarez, A. and García, J.L. (2018). Synthesis and characterization of composite membranes modified with Halloysite nanotubes and phosphotungstic acid for electrochemical hydrogen pumps, *Renewable Energy*, 122, 163-172.
77. Mabrouk, W., Ogier, L., Vidal, S., Sollogoub, C., Matoussi, F. and Fauvarque, J.F. (2014). Ion exchange membranes based upon crosslinked sulfonated polyethersulfone for electrochemical applications, *Journal of Membrane Science*, 452, 263-270.
78. Mabrouk, W., Ogier, L., Matoussi, F., Sollogoub, C., Vidal, S., Dachraoui, M. and Fauvarque, J.F. (2011). Preparation of new proton exchange membranes using sulfonated poly(ether sulfone) modified by octylamine (SPESOS), *Materials Chemistry and Physics*, 128, 456-463.
79. Zhang, H., Ma, C., Wang, J., Wang, X., Bai, H. and Liu, J. (2014). Enhancement of proton conductivity of polymer electrolyte membrane enabled by sulfonated nanotubes, *Hydrogen Energy*, 39(2), 974-986.
80. Şahin, F. (2011). *Sülfolanmış Maleik Anhidrit Stiren Kopolimer Membranının Proton Değişim Yakıt Hücresi Performansının İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çorum, 65-78.
81. Polat, K. (2013). *Yakıt Hücresi Uygulamaları İçin Stiren-(EtilenBütillen)-Stiren (SEBS) Esaslı Kompozit Polielektrolit Membran Geliştirilmesi*, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 46-49.
82. Aslan, A., Gümüşdereli, E. and Soydan, A.M. (2019). Producing of imidazol functional SiO₂ nanoparticles /Nafion nanocomposite membranes for PEMFC applications, *Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 34(1), 351-363.



GAZİ GELECEKTİR..