**T.C.**

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# POLİMER ELEKTROLİT MEMBRAN YAKIT PİLİ GELİŞTİRİLMESİ

**Seda KÖKSAL YEĞİN**

DOKTORA TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Danışman

Prof. Dr. Mualla ÖNER

Mayıs, 2025

**T.C.**

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# POLİMER ELEKTROLİT MEMBRAN YAKIT PİLİ GELİŞTİRİLMESİ

Seda KÖKSAL YEĞİN tarafından hazırlanan tez çalışması 14.05.2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Mualla ÖNER
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

**Jüri Üyeleri**

Prof. Dr. Mualla ÖNER, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Süheyla ÇEHRELİ, Üye
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Üniversitesi _____

Prof. Dr. Gülhayat NASÜN SAYGILI, Üye
İstanbul Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Nurcan TUĞRUL, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Danışmanım Prof. Dr. Mualla ÖNER sorumluluğunda tarafımca hazırlanan "Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pili Geliştirilmesi" başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Seda KÖKSAL YEĞİN

İmza

Bu çalışma YÖK 100/2000 öncelikli alanlar programı kapsamında yürütülmüştür. Desteklerinden dolayı YÖK'e teşekkür ederim.

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'nün FDK-2022-4816 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

*Canım Kızım Ezgi'ye*

# TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının hazırlanmasında bana değerli rehberliği ve desteğiyle yardımcı olan, büyük bir sabır ve özveriyle destek olan tez danışmanım Prof. Dr. Mualla ÖNER'e sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum. Bana her zaman yol gösterdiği, fikirlerimi şekillendirmemde yardımcı olduğu ve karşılaştığım zorluklarda cesaret verdiği için minnettarım. Yönlendirmeleri ve önerileri sayesinde, bu çalışmanın en iyi şekilde tamamlanabilmesi mümkün olmuştur. Prof. Dr. Mualla ÖNER'in değerli katkıları ve sürekli desteği olmadan bu çalışma ortaya çıkamazdı. Akademik yolculuğumda bana kattığı her şey için kendisine en içten teşekkürlerimi sunuyorum.

Değerli jüri hocalarım Prof. Dr. Emek DERUN ve Prof. Dr. Süheyla ÇEHRELİ'ye tez sürecinde sundukları katkılardan dolayı saygı ve teşekkürlerimi bildiririm.

Bu çalışmadaki en test ve analizlere verdikleri profesyonel destekten dolayı Çek Cumhuriyeti'nde Bohemia Üniversitesi'nden Dr. Tomas REMİS, Dr. Martin TOMAS, ve Prof. Dr. Tomas KOVARİK'e çokça minnetlerimi sunarım.

Farel Plastik A.Ş.'ye, Haluk AKÇALI'ya ve İon Membran Teknolojileri A.Ş.'ye verdikleri desteklerden dolayı teşekkürlerimi bildiririm. Membranların hazırlanmasında kullanılan polimer malzemesini bedelsiz olarak gönderen Dolanit firmasından Jörg Meinert'e teşekkürü bir borç bilirim. Annem'e, babama, kız kardeşime ve eşine, eşime, canım kızım Ezgi'ye bu süreçte gösterdikleri sabır ve destekten dolayı minnettarım.

Bu çalışmaya, FDK-2022-4816 Nolu projeyle destek veren Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkür ederim.

Bu çalışma YÖK 100/2000 öncelikli alanlar kapsamında yürütülmüştür. Desteklerinden dolayı YÖK'e teşekkür ederim.

Seda KÖKSAL YEĞİN

# İÇİNDEKİLER

**SİMGE LİSTESİ** viii

**KISALTMA LİSTESİ** ix

**ŞEKİL LİSTESİ** xi

**TABLO LİSTESİ** xv

**ÖZET** xvi

**ABSTRACT** xvii

**1 GİRİŞ** 1

1.1 Hidrojen Enerjisi……..…….……..…..1

1.2 Yakıt Pili Çeşitleri…….…….……5

**2 POLİMER ELEKTROLİT MEMBRAN (PEM) YAKIT PİLİ** 8

2.1 PEM Yakıt Pili Teorisi……..……...……8

2.2 PEM Yakıt Pili Komponentleri……..……..……...10

2.2.1 Katalizör Tabaka…….……10

2.2.2 Gaz Difüzyon Tabakalar (GDL)……...……..11

2.2.3 Sızdırmazlık Contaları……12

2.2.4 Akım Toplayıcı Plakalar……...……..12

2.3 Polimer Elektrolit Membranlar (PEM)……..……13

2.3.1 Perfloro Sülfonik Asit (PFAS) Yapılı PEM'ler…..……...14

2.3.2 Perfloro Sülfonik Asit İçermeyen PEM'ler…….....16

2.3.3 PEM'lerde Proton İletim Mekanizmaları …….……...19

2.3.4 Membran Üretim Teknikleri……..……20

2.3.5 Elektroeğirme Yöntemi…….....24

2.3.6 Poli(akrilonitril-ko-metilakrilat) (PAN-MA) Polimeri.....25

2.4 Membran Elektrod Ünitesi (MEA) Hazırlanması…….....……...26

2.5 Bipolar Plakalar…….....….....….....27

2.6 Tezin Amacı…….....…….....…..……...28

2.7 Hipotez…….....……...28

**3 DENEYSEL BÖLÜM 31**

3.1 Polimer Elektrolit Membran …….....……..31

3.1.1 Malzemeler…….....…….....……...31

3.1.2 Elektroeğirme ile Membranların Hazırlanması……31

3.1.3 Membranların Yüzey Modifikasyonu…….....32

3.1.4 Membran Örneklerinin Karakterizasyonu.....…….36

3.2 Membran Elektrod Ünitesi (MEA) Geliştirilmesi …..…….....38

3.2.1 Malzemeler…….....……..38

3.2.2 Katalizör Çözeltisinin Hazırlanması ve Gaz Difüzyon Tabakasının Kaplanması….....38

3.2.3 Membran Elektrod Ünitesi Entegrasyonu…….....39

3.3 Polimer Kompozit Bipolar Plakalar…….....….....40

3.3.1 Malzemeler…….....…….....40

3.3.2 Geri Dönüştürülmüş Karbon Elyaf Katkılı Poliamid Bipolar Plakaların Hazırlanması…….....40

**4 BULGULAR VE TARTIŞMALAR 42**

4.1 Membran Örneklerinin Karakterizasyonu…….....42

4.1.1 XRD Analizi.....42

4.1.2 SEM Analizi……..….....44

4.1.3 FESEM Analizi.....46

4.1.4 FTIR Analizi…….....50

4.1.5 31P NMR Analizi…….....….....52

4.1.6 PAN-MA'nın Termal Özellikleri…….....53

4.1.7 DMA……...……...58

4.1.8 Empedans Spektrumu Ölçümleri……...…..……60

4.1.9 PAN-MA Membranlarının Fosforik Asit (PA) Tutması .....70

4.1.10 Tek Hücre Testi……71

4.2 Bipolar Plakaların Elektriksel Dirençlerinin Ölçülmesi……..……...75

**5 SONUÇ** **76**

**KAYNAKÇA** **78**

**TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR** **92**

# SİMGE LİSTESİ

| | |
|---|---|
| P | Fosfor |
| Hz | Hertz |
| H | Hidrojen |
| m | Metre |
| μ | Mikron |
| nm | Nanometre |
| Ω | Ohm |
| O | Oksijen |
| C | Santigrat |
| S | Siemens |
| V | Volt |

# KISALTMA LİSTESİ

| | |
|---|---|
| AFMC | Hava kuvvetleri malzeme laboratuvarı |
| BP | Bipolar plaka |
| CCE | Katalizör kaplamalı elektrod |
| CCM | Katalizör kaplamalı membran |
| DMAc | Dimetil asetamid |
| DMF | Dimetil formamid |
| GDL | Gaz difüzyon tabakası |
| I | İyonomer |
| KOYP | Katı oksit yakıt pili |
| MEA | Membran elektrod ünitesi |
| MPL | Mikro gözenekli katman |
| MW | Moleküler ağırlık |
| NMR | Nükleer Manyetik Rezonans |
| PA | Fosforik asit |
| PAN | Poliakrilonitril |
| PAN-MA | Poliakrilonitril-ko-metakrilat |
| PBI | Polibenzimidazol |
| PEM | Proton iletken membran |
| PEMFC | Polimer elektrolit membran yakıt pili |
| PFSA | Perfloro sülfonik asit |
| PMoA | Fosfomolibdik asit |
| PTFE | Politetrafloroetilen |
| PEEK | Poli(etereter) keton |
| PVDF | Poliviniliden florür |
| SEM | Taramalı electron mikroskobu |
| sPSU | Sülfatlanmış polisülfon |

| | |
|---|---|
| ZIF-8 | Zeolitik imidazolate -8 |

# ŞEKİL LİSTESİ

**Şekil 1.1** a) Protiyum 1H, b) döteryum 2H, c) trityum 3H ……..……...2
**Şekil 2.1** PEM yakıt pili komponentleri……...…….8
**Şekil 2.2** Nafion küme ağ modeli ……..15
**Şekil 2.3** Nafion membran zincir yapısı.....16
**Şekil 2.4** Polibenzimidazol membrane kimyasal yapıları……..…17
**Şekil 2.5** Nafion üretiminde kullanılan çözelti/dispersiyon döküm sistemi….....22
**Şekil 2.6** Endüstriyel uygulamada doktor blade çözelti döküm yöntemi ile Nafion membran üretimi şematik gösterimi…….....23
**Şekil 2.7** Doktor Blade film aplikatörünün şematik gösterimi……23
**Şekil 2.8** Genişletilmiş politetrafloroetilen destekli çözelti döküm yöntemi….....24
**Şekil 2.9** Eriyik ekstrüzyon şişirme yöntemi ile membran üretim proses adımları..24
**Şekil 3.1** Çözelti döküm yöntemi ile film membran numuneleri görselleri.....32
**Şekil 3.2** İlk membran numunelerinin hazırlandığı tek iğneli elektroeğirme sistemi.....33
**Şekil 3.3** Hazırlanan elektroeğirme sisteminin polimer çözeltisi 4 şırıngalı besleme sistemi tasarımı.....33
**Şekil 3.4** Hazırlanan elektroeğirme sistemi kontrol ünitesi.....34
**Şekil 3.5** a)Hazırlanan elektroeğirme sisteminin 4 şırıngalı besleme sistemi ve sabit düz plaka toplayıcısı, b) sabit düz toplayıcı plakanın yakından görüntüsü.....34
**Şekil 3.6** Elektroeğirme sistemi ve nanofiber membran görselleri.....35
**Şekil 3.7** Sprey yöntemi ile gaz difüzyon tabakasının katalizör çözeltisi ile kaplanması ……38
**Şekil 3.8** Katkısız nanofiber membrandan membran elektrod ünitesinin

hazırlanması……..40
**Şekil 3.9** Geri dönüştürülmüş karbon elyaf katkılı poliamid bipolar plaka numuneleri……..43
**Şekil 4.1** PAN-MA polimer tozunun XRD analiz grafiği.....43
**Şekil 4.2** a) PAN-MA nanofiber membranların doplanmamış durumdaki, b) PAN-MA membran numunelerinin doplandıktan sonraki XRD analiz grafikleri.....43
**Şekil 4.3** Katkılı ve katkısız membran XRD grafikleri karşılaştırması.....44
**Şekil 4.4** PAN-MA membran SEM görüntüleri a) PAN-MA-Dopsuz, b)PAN-MA-1 c) PAN-MA-3, d) PAN-MA-5.....45
**Şekil 4.5** PAN-MA-2 membran numunesinin FESEM görüntüsü.....47
**Şekil 4.6** PAN-MA-2 membranının a) doplanmış, b) doplanmamış durumda EDX sonuçları.....48
**Şekil 4.7** PAN-MA-5 numunelerinin EDX analizi sonuçları a) doplanmış, b) doplanmamış.....49
**Şekil 4.8** Katkılı membranların SEM ve EDX görüntüsü a) PAN-MA-1-Si1, b) PAN-MA-1-B1.....49
**Şekil 4.9** Doplanmış PAN-MA membranların FTIR analizi.....51
**Şekil 4.10** Katkılı membranların FTIR grafikleri.....51
**Şekil 4.11** a) PAN-MA-5 ve PAN-MA-1 numunelerinin Fosfor-31 nükleer manyetik rözenans analizi sonuçları.....52
**Şekil 4.12** a) Dopsuz PAN-MA-1 membranı, b) PAN-MA-1 membranının termal analiz sonuçları.....54
**Şekil 4.13** a) PAN-MA-5 TGA analizi sonuçları, b) PA-MA membranlarının TGA anaizi ağırlık kaybı sonuçlarının karşılaştırması.....55
**Şekil 4.14** Katklı membranların TGA grafikleri karşılaştırması.....57
**Şekil 4.15** a) Doplu PAN-MA-5 ve dopsuz PAN-MA-5 membranlarının depolama modüllerinin karşılaştırılması, b) doplu ve dopsuz PAN-MA-5 membranlarının Tan δ grafikleri.....59
**Şekil 4.16** Ticari Nafion 212 membranı ile PAN-MA-5 numunesinin DMA analizi grafiği.....60
**Şekil 4.17** Nafion 212 ve PAN-MA-2 polimerinin nanofiber ve film

membranlarının kuru koşullardaki Nyquist grafikleri.....61
**Şekil 4.18** Nafion 212 ve PAN-MA-2 nanofiber ve film membranlarının yaş koşullardaki Nyquist grafikleri.....61
**Şekil 4.19** Nafion 212 ve PAN-MA nanofiber ile film yapılarının yaş koşullardaki empedans spektra grafikleri .....62
**Şekil 4.20** Nafion 212 ve PAN-MA-0 nanofiber ile film yapılarının kuru koşullardaki empedans spektra grafikleri.....63
**Şekil 4.21** Nafion 212, PAN-MA-2 ve PVDF (nanofiber) membranlarının kuru koşullardaki a) Nyquist ve b) empedans spektra grafikleri.....64
**Şekil 4.22** Nafion 212 ürünü ile PAN-MA-2 ve PVDF nanofiber numunelerinin yaş koşuldaki empadans spektrumları.....64
**Şekil 4.23** PAN-MA membranlarının kuru koşullarda Nyquist grafikleri.....66
**Şekil 4.24** PAN-MA membranlarının yaş koşullarda Nyquist grafikleri .....67
**Şekil 4.25** PAN-MA membranlarının kuru koşullarda empedans spektralarının grafikleri.....67
**Şekil 4.26** PAN-MA membranlarının yaş koşullarda empedans spektralarının grafikleri.....68
**Şekil 4.27** Katkılı membranların kuru ölçüm koşullarında Nyquist grafikleri.....68
**Şekil 4.28** Katkılı membranların kuru koşullardaki empedans spektrumları.....69
**Şekil 4.29** Katkılı membranların yaş koşullardaki ölçüm sonuçlarından elde edilen Nyquist grafikleri.....70
**Şekil 4.30** Katkılı membranların yaş koşullarda empedans spektrum grafikleri.....70
**Şekil 4.31** PAN-MA numunelerinin fosforik asit tutma test sonuçları…….....71
**Şekil 4.32** Tek hücre yakıt pili komponent dizilimi……..……..71
**Şekil 4.33** Tek hücre yakıt pilinin a) grafit bipolar plakası görseli, b) yerleştirme görseli…….……..…..72
**Şekil 4.34** Tek hücre test sistemi görseli……72
**Şekil 4.35** Tek hücre testinde elde edilen değerlerden bazılarının görseli……..73
**Şekil 4.36** Aynı koşullarda Nafion ve PAN-MA-5 membranı tek hücre testi polarizasyon grafiği.....73
**Şekil 4.37** Polimer kompozit bipolar plakanın iletkenlik ölçümlerinin yapılması.....74

# TABLO LİSTESİ

**Tablo 1.1** Hidrojen tarihçesindeki önemli gelişmeler..…….. …3

**Tablo 1.2** Yakıt pili çeşitlerinin özellikleri…….……6

**Tablo 1.3** Yakıt pili uygulamaları …….…….7

**Tablo 2.1** Proton iletim mekanizmaları……..……...20

**Tablo 2.2** Bipolar plakalar için ABD Enerji Bakanlığı tarafından belirlenen performans gereksinimleri……..28

**Tablo 3.1** Nanofiber membran numunelerinin kalınlıkları ve üretim zamanları...35

**Tablo 4.1** Membran kalınlıkları ve lif kalınlıkları.....45

**Tablo 4.2** Doplanmış ve doplanmamış PAN-MA-2 membranının EDX analizi sonuçları.....47

**Tablo 4.3** Doplanmış ve doplanmamış PAN-MA-5 membran numunelerinin EDX analizi sonucu.....48

**Tablo 4.4** PAN-MA membran numunelerinin TGA ve DTG pik değerleri.....56

**Tablo 4.5** Katkılı ve katkısız membran TGA değerleri karşılaştırma tablosu.....57

**Tablo 4.6** Nafion 212, PAN-MA-0 nanofiber ve film yapıdaki membran numunelerinin kuru ve yaş koşullardaki iyonik iletkenlikleri..... 62

**Tablo 4.7** Polimer seçimi için yapılan PAN-MA-2 ve PVDF nanofiberlerinden oluşan membranların iyonik iletkenlikleri.....65

**Tablo 4.8** İyonik iletkenlik sonuçları.....66

**Tablo 4.9** Katkılı numunelerin kuru ve yaş koşullardaki iyonik iletkenlik sonuçları.....:.....70

# ÖZET

## Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pili Geliştirilmesi

Seda KÖKSAL YEĞİN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. Mualla ÖNER

Bu çalışmada, elektroeğirme metodu ile, polimer olarak poliakrilonitril-ko-metakrilat (PAN-MA) kopolimeri kullanılarak nanofiber membranlar PEM yakıt pili uygulamaları için geliştirilmiştir. Malzemenin iyonik iletkenlik özelliğine sahip olabilmesi için fosforik asit ile doplama işlemi uygulanmıştır. Fosforik asit ile doplama işleminin malzemenin özelliklerinde önemli bir etki oluşturduğu yapılan analizler sonucu belirlenmiştir. Özellikle, polimerin kristalinitesini azaltarak onu daha amorf hale getirdiği gözlenmiştir. Amorf membranın, iyonik taşıyıcıların daha serbestçe hareket etmesine olanak sağlayarak, malzemenin genel iyonik iletkenliğini artırmasını sağladığı düşünülmektedir. Membran kalınlığının iyonik iletkenlik üzerindeki etkisi incelenmiştir. Film membranların aksine, fiber membranın kalınlığı artmasıyla iyonik iletkenliğin arttığı ve kuru iyonik iletkenlik ölçüm sonuçlarının yaş ölçüm sonuçlarına göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Boraks dekahidrat katkısı kullanılarak hazırlanan nanofiber membranın, aynı kalınlıktaki katkı içermeyen ve Aerosil 200 katkısı içeren membrana göre iyonik iletkenliğinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Silika katkısı içeren membranın iyonik iletkenliği aynı kalınlıkta olan ve katkı içermeyen membrana göre daha yüksek ölçülmüştür. Bulgularımız PFSA içermeyen PAN-MA polimeri

ile hazırlanan fosforik asit doplanmış membranları yakıt pili uygulamaları için potansiyelini ortaya koymaktadır. Sonuç olarak geliştirilen membranların, üretim maliyetlerini önemli ölçüde düşürmesi ile yakıt pili teknolojilerini daha erişebilir hale getirebilecek ve bunun sonucu olarak yakın gelecekte yaygın olarak kullanılabileceği ve uygun fiyatlı bir çözüm olacağı düşünülmektedir.

Bu tez kapsamında ayrıca yakıt pilleri için düşük maliyet ve hızlı üretiminin sağlanması konusunda önem taşıyan polimer kompozit bipolar plaka geliştirme çalışmalarına öncülük edebilecek geri dönüştürülmüş karbon fiber elyafının %30 (w/w) oranında poliamid polimerine karıştırılması ile elde edilen polimer kompozit yapıdan plaka üretimi plastik enjeksiyon yöntemi ile yapılmıştır. Yapılan incelemelerde elektriksel direncinin düşük olduğu ve yakıt pillerinde bipolar plaka üretimi çalışmaları için umut vaat ettiği öngörülmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Nanofiber, membran, yakıt pili, polimer elektrolit.

# ABSTRACT

## Development of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell

Seda KÖKSAL YEĞİN

Department of Chemical Engineering

Doctor of Philosophy Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Mualla ÖNER

In this study, we developed nanofiber membranes for PEM fuel cell applications using polyacrylonitrile-co-methacrylate (PAN-MA) copolymer through electrospinning. To achieve ionic conductivity, the material was doped with phosphoric acid. Our subsequent analysis revealed that this doping process had a substantial impact on the material properties, particularly by decreasing the polymer's crystallinity and increasing its amorphous characteristics. This amorphous state appears to allow ionic carriers greater freedom of movement, thereby increasing the material's overall ionic conductivity. We examined how membrane thickness affects ionic conductivity and found that fiber membranes, unlike film membranes, show increased ionic conductivity as thickness increases. Additionally, the dry ionic conductivity measurements were higher than the wet ionic conductivity measurements. The nanofiber membrane prepared with borax decahydrate additive showed higher ionic conductivity compared to both the additive-free membrane and the membrane containing Aerosil 200 additive of the same thickness. Similarly, the membrane with silica additive demonstrated higher ionic conductivity than the additive-free membrane of equal thickness**.** Our research demonstrates the viability of phosphoric acid-doped membranes made with PFSA-free PAN-MA polymer for fuel cell applications. This approach could significantly reduce production costs, making fuel cell technologies more accessible and offering an affordable solution for widespread adoption in the near future.

This research presents the development of polymer composite plates manufactured through plastic injection molding, incorporating 30% (w/w) recycled carbon fiber

within a polyamide polymer matrix. Our objective is to advance the field of polymer composite bipolar plates, an essential component in facilitating cost-effective and efficient fuel cell production. The experimental results demonstrate that the developed material possesses favorable electrical conductivity properties, making it a viable candidate for bipolar plate manufacturing in fuel cell applications.

**Keywords:** Nanofiber, membrane, fuel cell, polymer electrolyte.

# 1
# GİRİŞ

Sera gazlarının (karbondioksit- $CO_2$, metan-$CH_4$, azot oksit-$N_2O$) iklim değişikliği ile ilgisi açıkça bilinmektedir. Bu gazların birincil kaynakları, büyük ölçüde fosil yakıtların farklı alanlarda kullanılmasıdır. Ormanların azalması da, karbon tutulumunun azaltılmasına neden olduğu için negatif bir etki yaratmaktadır [1].

İklim değişikliğinin sonuçları Dünya ve insanlık için önemli tehdit ve problemler oluşturmaktadır. Felaketlere yol açan hava olayları (sel, fırtına, kuraklık vb.), buzulların erimesi ve denizlerde su seviyelerinin artması, tarıma ve insan sağlığına yönelik tehditler ortaya çıkmaktadır. Sera gazı emisyonları, fotosentez gibi doğal yollarla dönüştürülmektedir. Ancak, aşırı sera gazı birikmesi çıkışı olması durumunda çıkan sera gazı emisyonlarının doğal yollarla dönüştürülmesi mümkün olmamaktadır. Atmosferde biriken fazla sera gazı ısıyı hapsederek, daha fazla ısı tutulmasına yol açmaktadır [2], [3].

İklim değişikliğinin etkilerini tersine çevirmek ve sera gazı emisyonlarını sıfır yapmak için Paris Antlaşması ile net sıfır emisyon yaklaşımı gündeme gelmiştir. Net sıfır emisyon; Dünya'da üretilen sera gazı miktarının yer yüzü tarafından doğal olarak emilen sera gazı ile eşitlemeyi hedeflemektedir. Bunun için üretilen karbondioksit miktarının azaltılması gerekmektedir. Bu durum ancak, büyük çapta yeşil enerji teknolojilerinin hayata geçmesi ile mümkün olacaktır. Bunun için yeşil enerji teknolojilerinin yaygınlaşması gerekmektedir [4].

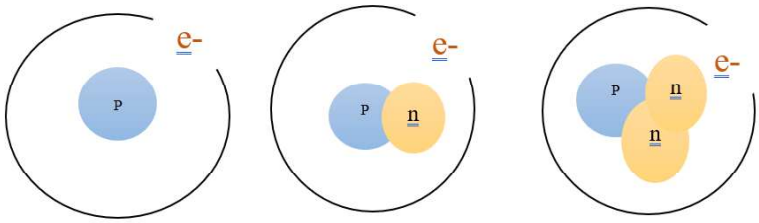
Yeşil hidrojen fosil yakıtlara alternatif olarak görülmektedir [5], [6]. Hidrojen yakıt pili teknolojisi daha sürdürülebilir ve düşük karbonlu bir enerji sistemine geçişte dikkat çeken bir noktada yer almaktadır [7].

## 1.1 Hidrojen Enerjisi

Hidrojen, Yunanca "su" anlamına gelen "hydro" ve "oluşum" anlamına gelen "gene" kelimelerinden türetilmiştir. Mevcut tüm atomların %90'nında ve evrenin

kütlesinin dörtte üçünde bulunmaktadır. Güneş çekirdeğindeki gazın %92'si hidrojenden oluşmaktadır. 17. Yüzyılda İngiliz bilim insanı Henry Cavendish "yanıcı hava" olarak isimlendirmiştir. Daha sonra Fransız bilim insanı antonie Laurent de Lavoisier, Henry'in deneyini tekrarlayıp hidrojen adı vermiştir. Hidrojen doğada 1,2 ve 3 kütle numaraları ile 3 farklı izotop halinde bulunmaktadır. Hidrojenin kararsız izotoplarının kütle numaraları 4 ve 7'dir. Ancak bunlar doğada bulunmazlar, sentezlenmektedirler [8].

Kütle numarası 1 olan 1H izotop protiyum (protium) olarak isimlendirilmektedir ve genellikle hidrojen dediğimiz yapıdır. Hidrojen atomu serbestçe bulunmaz, başka bir atomla molekül olarak bağlanarak hidrojen molekülünü ($H_2$) oluşturmaktadır. Kütle numarası 2 olan $^{2}H$ izotopu, döteryum olarak isimlendirilir ve 1 proton ve 1 nötron bulundurmaktadır. Döteryumla zenginleştirilmiş su, ağır su olarak adlandırılır ve nükleer reaktörler için soğutucu ve ticari seviyedeki nükleer füzyon için yakıt olarak kullanılmaktadır. Kütle numarası 3 olan $^{3}H$ izotopu, 1 proton ve 2 nötron içeren tritium olarak isimlendirilmektedir. Trityum radyoaktiftir, ışığı emip karanlıkta ışıldama özelliği olan boyalarda, kendi kendine enerji sağlayan aydınlatma cihazlarında ve nükleer füzyon reaktörlerinde kullanılmaktadır. Hidrojenin %99,8'I protiyum, %0,0156'sı döteryum ve $10^{-15}$-$10^{-16}$ arasında ise trityum olarak bulunmaktadır. Şekil 1.1'de izotoplarının şematik çizimi verilmiştir [8].




**Şekil 1.1** a) Protiyum $^{1}H$**,** b) döteryum $^{2}H$, c) trityum $^{3}H$ [8]

Hidrojen, orto ve para olmak üzere iki allotropik karışımından oluşmaktadır. Her ikisinin de kimyasal özellikleri aynı fiziksel özellikleri farklıdır. Orto-para hidrojen kompozisyonu sıcaklığa ve daha az oranda basınçtan etkilenmektedir. Genel olarak normal hidrojen olarak hidrojen %25 para hidrojen ve %75 oranında orta

hidrojenden oluşan bileşime sahiptir [9]. Tablo 1.1'de hidrojen konusundaki önemli gelişmelerin tarihe dayalı sıralaması verilmiştir [8], [10].

**Tablo 1.1** Hidrojen tarihçesindeki önemli gelişmeler [8], [10]

| **Tarih** | **Hidrojen Tarihindeki Önemli Gelişmeler** |
|---|---|
| **16. yy** | |
| **1520** | Sülfürik asitte metal çözünmesi ile ilk kez hidrojen gözlemlenmiştir. |
| **17. yy** | |
| **1625** | Johann Bapista van Helmot tarafından gaz olarak tanımlandı. |
| **18. yy** | |
| **1766** | Henry Candevish hidrojenin havadan 7-11 kat daha hafif olduğunu keşfetmiştir. |
| **1783** | Antonie Luoisier tarafından su oluşturucu, yaratıcı anlamında "Hidrojen" adını almıştır. |
| **1789** | Jan Rudolph dieman ve Adrian Paets van Troostwijk ilk defa suyun elektrolizini yapmıştır. |
| **19. yy** | |
| **1800** | Johann Wilhelm Ritter elektrolizden gazları ayrı ayrı toplamak için bir deney yapmıştır. |
| **1801** | Humphry Davy yakıt pili konseptini keşfetti. |
| **1839** | Yakıt pili çalışma prensibi yayınlanmıştır. |
| **1842** | Willian Robert ilk yakıt pilini geliştirdi. |
| **20. yy** | |
| **1955** | W. Thomas Grubb yakıt pili dizaynını sülfolanmış polistiren iyon değiştirici membran elektrolit olarak kullanarak değiştirmiştir. |
| **1958** | Leonard Niedrach membranın üzerine platin kaplamayı başarmıştır. |
| **1958** | Allis Chalmers ilk yakıt pilli traktörü (15 kW) tanıtmıştır. |
| **1959** | Francis Thomas Bacon bir kaynak makinesini çalıştırmak için 5 kW hidrojen hava yakıt pili yapmıştır. |
| **1960** | Allis Chalmers ilk yakıt pili forklifti yapmıştır. |
| **1965** | Bir yakıt pili ilk defa ticari olarak Gemini projesinde kullanılmıştır. |
| **1965** | Allis Chalmers ilk yakıt pili golf arabasını üretmiştir. |
| **1966** | General Motor, Dünya'nın ilk yakıt pili otomobili olan Electrovan'ı tanıtmıştır. |
| **1998** | Type-212 dizel-elektrik denizaltı polimer elektrolit membran yakıt pili geliştirilerek hazırlanmıştır. |
| **2004** | DeepC otonom denizaltı aracı hidrojen yakıt pilli olarak geliştirilmiştir. |
| **2016** | Toyota ilk hidrojenli otomobil Mirai'yi tanıtmıştır. |
| **2016** | HY4 dört koltuklu ilk hidrojenli ve yakıt pilli yolcu uçağı tanıtılmıştır. |

2050 yılına kadar dünya nüfusunun 9,7 milyara yaklaşacağı ve bu durumun enerji talebinde daha da büyük bir artış ortaya çıkaracağı öngörülmektedir. Günümüzde, enerji tüketiminin %80'i doğalgaz, kömür ve petrol kaynaklı fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Fosil yakıtlardan enerji üretiminde sera gazı salınımı açığa çıkmaktadır. Sera gazı artışı küresel ısınmaya neden olarak, iklim değişikliklerine yol açmaktadır [11].

Hidrojen enerjisi, net sıfır emisyona ulaşılmasında en önde değerlendirilen enerji teknolojilerindendir. Yakıt pilleri ile hidrojenden elektrik üretilmektedir [12].

Geleneksel fosil yakıt kaynaklarının etkileri ciddi etkileri nedeni ile yeşil enerji teknolojilerine acilen ihtiyaç duyulmaktadır. Yakıt pilleri bu ihtiyaca cevap verebilme potansiyeli olan sistemlerdir. Yakıt pilleri, kullanım kolaylığı da dahil olmak üzere geniş bir çalışma sıcaklığı aralığı, hızlı yakıt ikmali ve devreye alma, yüksek enerji yoğunluğu avantajlarını sunmaktadır [13]. Otomotiv endüstrisinde proton değişim membran (PEM) yakıt pilleri çok önemli bir bileşendir. Yüksek verimli ve emisyonsuz olmaları ile geleneksel içten yanmalı otomobil dünyasına bir alternatif sunmaktadırlar. Üstelik forkliftler için paha biçilmez güç kaynakları ve elektrikli araç menzil genişletici olabilirler [14]. Polimer elektrolit membran (PEM) yakıt pillerinin yüksek verimlilikleri ve yüksek performansları, düşük emisyonları onları ideal enerji kaynağı yapmaktadır [15]. Yakıt pilleri, özellikle de polimer elektrolit membranlı yakıt pilleri temiz, sessiz ve yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir [16]. Protonları anottan katoda ilettiği için bir proton değişim membranında (polimer elektrolit membran) yakıt pili, membran önemli bir bileşendir [17]. Polimer elektrolit membranlı yakıt pili (PEMYP) sisteminin verimli bir sonuca ulaşması için polimer elektrolit membranlarının (PEM'ler) yüksek proton iletkenliği, fizikokimyasal kararlılık, dayanıklılık, su tutma, yakıt geçiş direnci ve antioksidan stabilitesi ile geliştirilmesi çok önemlidir [18]. Hidrojenin çok yönlü bir enerji taşıyıcısı olarak fonksiyonalitesinin güvenli depolanma ve dağıtımın sağlanması ile yenilebilir enerjinin ulaşım, endüstri, ısıtma alanlarında emisyon düşürülmesi için önemli bir oyuncu olması kaçınılmazdır [19].Hidrojen yaklaşık 33 kWh enerji taşımaktadır. Bu miktar benzinin 3 katıdır [20]. Üretim metoduna göre hidrojen farklı renk tanımlamaları ile sınıflandırılmıştır [21]:

Gri hidrojen: Doğal gaz gibi fosil yakıtlardan üretilen hidrojen için kullanılmaktadır. Üretim sırasında büyük miktarda karbondioksit salınımı olmaktadır [21].

Mavi hidrojen: Hidrojen fosil kaynaklardan elde edilir, ancak çıkan karbondioksidinin yakalanması için karbon yakalama teknolojileri kullanılmaktadır [22].

Yeşil hidrojen: Yenilebilir enerji kaynaklarından elde edilen enerji ile elektroliz metodu ile sıfır karbon emisyonu ile üretilen hidrojendir [23].

Kahverengi hidrojen: Kömürün gazlaştırılması ile üretilen hidrojeni tanımlamaktadır. Karbondioksit emisyonu bulunmaktadır [24].

Turkuaz hidrojen: Doğal gazın pirolizi ile hidrojen üretim metodudur ve katı karbon atığı oluşturmaktadır [25].

Sarı hidrojen: Yenilebilir kaynaklardan üretilmeyen enerjinin suyun elektrolizi yöntemlerinde kullanılması ile üretilen hidrojeni tanımlamaktadır [26].

Beyaz hidrojen: Doğal olarak oluşan yeraltı hidrojen rezervuar yataklarından sondaj yoluyla hidrojen üretimidir [27].

Pembe hidrojen: Nükleer enerji ile üretilen enerjinin suyun elektrolizi teknolojisinde kullanılması ile üretilen hidrojeni tanımlamaktadır [28].

## 1.2 Yakıt Pili Çeşitleri

Yakıt pilleri yakıt olarak hidrojen ve oksitleyici olarak çoğunlukla oksijen kullanan elektrokimyasal çevrimle elektrik enerjisi üreten yapılardır [29]. Yakıt pilleri, yakıt ve oksijen sağlandığı sürece sürekli olarak elektrik üretebilmektedir [7], [29].

Bir yakıt pili, yakıtın kimyasal enerjisini tek adımlı bir elektrokimyasal reaksiyonla doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren sabit bir cihazdır. Bir bataryaya benzer şekilde çalışır ancak şarj edilmesine gerek yoktur. Isı motorlarının aksine, yakıt hücreleri Carnot verimliliği tarafından dayatılan sınırlamalara tabi değildir ve minimum emisyon yayar. Isı motorları, aldıkları enerjinin tamamını ısı atığı olarak bir kısmını reddetmeden kullanamazken, yakıt hücreleri de elektrokimyasal reaksiyonla üretilen tüm Gibbs serbest enerjisini elektriğe dönüştüremez, bir miktar ısı üretir. Yakıt pillerinde ekserji kaybı esas olarak elektrot reaksiyonlarıyla ilişkilidir ve hücrenin verimliliği, sistem basıncı ve sıcaklığının artırılmasıyla iyileştirilebilir [30].

Hidrojenin elektrik enerjisine dönüştürülmesi yakıt pilleri ile gerçekleşmektedir. Yakıt pilleri farklı kriterlere göre sınıflandırılabilir:

• Yakıt pilinin elektrolit yapısına göre; katı veya sıvı, asidik veya alkali

• Çalışma sıcaklığına göre; düşük veya yüksek sıcaklık yakıt pilleri

• Yapı; düzlemsel, yekpare, boru şeklinde; tüm yakıt pili türleri her yapıda olamaz.

• Uygulama; taşınabilir, sabit veya ulaşım olarak ayrılabilir [31].

Yakıt pillerinin başlıca yedi tipi bulunmaktadır: Doğrudan Metanol Yakıt Pili (DMYP), Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pili (PEMYP), Alkalin Yakıt Pili (AYP), Fosforik Yakıt Pili (FYP), Erimiş Karbonat Yakıt Pili (MKYP) ve Katı Oksit Yakıt Pili (KOYP). Bu yedi tip yakıt pilinin çalışma prensiplerinde küçük farklılıklar bulunmaktadır [32].

Tüm yakıt pilleri, yakıtın anotta, hava veya oksidanın ise katotta reaksiyona girerek elektrik enerjisi ve bir miktar fazla ısı üreten bir elektrokimyasal sistem prensibine dayanmaktadır [33]. Tablo 1.2'de yakıt pili çeşitleri konusunda genel bilgiler verilmiştir [33], [34].

**Tablo 1.2** Yakıt pili çeşitlerinin özellikleri [33], [34]

| Kriterler | Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pili | Alkalin Yakıt Pili | Metanol Yakıt Pili | Fosforik Asit Yakıt Pili | Eriyik Karbonat Yakıt Pili | Katı Oksit Yakıt Pili |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Verimlilik | % 40-60<br>Hızlı başlama | % 60-70<br>Hızlı başlanma | % 20-30<br>Hızlı başlama | % 40-55<br>Orta hızda başlama | % 55-65<br>Yavaş hızda başlama | % 60-65<br>Yavaş hızda başlama |
| Çalışma sıcaklığı | Düşük sıcaklık: 60-90°C<br>Yüksek sıcaklık: 130-180°C | 60-120°C | 60-130°C | 190-120°C | 600-650°C | 650-1000°C |
| Güç yoğunluğu | Yüksek | Orta seviye | Düşük seviye | Orta seviye | Çok düşük seviye | Orta seviye |

Çeşitli yakıt pilleri arasında, katı oksit yakıt pili (KOYP), küçük ölçekli ticari olarak uygulanabilir bir enerji kaynağı olarak öne çıkmıştır [30]. Diğer yakıt pillerine, örneğin proton değişim membranı, alkali veya doğrudan metanol yakıt hücrelerine kıyasla, KOYP'ler en yüksek verimlilik ve güç çıkışı sağlayabilmektedir. KOYP'lerin verimliliğine rağmen, yüksek üretim maliyeti ve düşük dayanıklılık nedeniyle henüz yaygın kullanımına geçilmemiştir. Son dönemdeki araştırmaların odak noktası, daha ucuz bağlantı elemanları kullanılmasına olanak tanıyacak ve dayanıklılığı artıracak şekilde orta sıcaklıklar (600–800 °C) aralığında çalışabilen alternatif katot, elektrolit ve anot malzemelerinin geliştirilmesine yönelmiştir [35]. Tablo 1.3'te yakıt pili çeşitlerinin farklı alanlarda uygulamaları konusunda genel bilgi verilmiştir [32].

**Tablo 1.3** Yakıt pili uygulamaları [32]

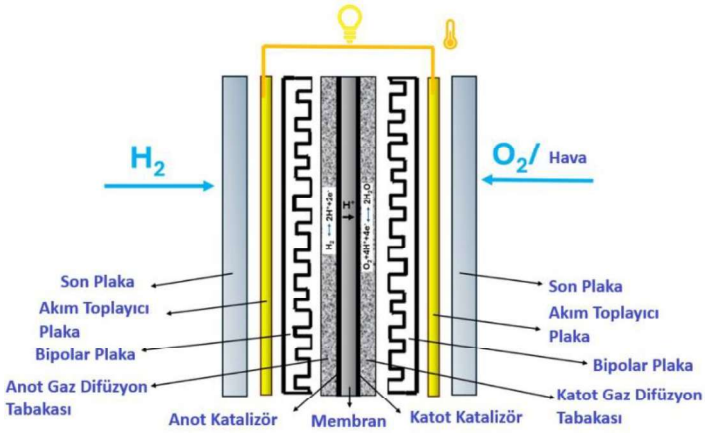
| Uygulamalar | Taşınabilir Güç Kaynağı | Sabit güç Kaynağı | Ulaşım&Taşıma |
|---|---|---|---|
| Güç çıkışı aralığı | 1 W-20kW | 0,5 W-400kW | 1 kW-100kW |
| Yakıt pili teknolojisi | -PEM Yakıt Pili<br>-Metanol Yakıt Pili | -PEM Yakıt Pili<br>-Katı Oksit Yakıt Pili<br>-Eriyik Karbonat Yakıt Pili<br>-Fosforik Asit Yakıt Pili<br>-Alkalin Yakıt Pili | -PEM Yakıt Pili<br>-Metanol Yakıt Pili |
| Uygulama alanı örnekleri | -Yardımcı ve yedek güç kaynakları (karavan, gemiler, tekneler, aydınlatma)<br>-Askeri uygulamalar<br>-Taşınabilir elektronik ekipmanlar | - Büyük sabit kojenerasyon uygulamaları<br>-Büyük kojenarasyon uygulamaları<br>-Kesintisiz güç kaynakları | -Forkliftler<br>-Yakıt pilli elektrikli araçlar |

# 2

# POLİMER ELEKTROLİT MEMBRAN (PEM) YAKIT PİLİ

## 2.1 PEM Yakıt Pili Teorisi

Yakıt pilleri kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine çevirir [36]. Polimer elektrolit membran yakıt pilleri, bunu yaparken atık olarak sadece saf su ve ısı çıkarıyor olmaları yakıt pillerinin temiz ve sürdürülebilir enerji için önemli bir yapı olduğunu ortaya koymaktadır [37], [38]. Bunun yanında hızlı çalıştırılabilme, sessiz çalışma ve yüksek verimlilik avantajları bulunmaktadır [38]. Polimer elektrolit membran yakıt pilleri (PEMYP) anot ve katot elektrod tabakalardan, polimer elektrolit membranlardan, anot ve katot gaz akış kanallarından, akım toplayıcı plaklardan, gaz sızdırmazlık contalarından ve dış plakalardan oluşur. Şekil 2.1'de polimer elektrolit membran yakıt pili yapısı verilmiştir [39].




**Şekil 2.1** PEM yakıt pili komponentleri [39]

1960'lı yıllarda NASA'nın GEMINI programında polimer elektrolit membran yakıt pili ilk defa kullanılmıştır [40]. 1800'lerin başında William Grove yakıt pili

araştırmaları ile "Yakıt Pili Biliminin" babası olarak tanınmıştır [10]. Yakıt hücresi sistemi içinde meydana gelen genel elektrokimyasal reaksiyonlar Denklemler (2.1-2.3) şu şekilde tanımlanır [41]:

$$H_2 \text{ (yakıt)} + O_2 \text{ (oksitleyici)} \longrightarrow \text{Elektrik} + \text{Isı} + H_20 \quad (2.1)$$

Sabit basınç ve sıcaklıkta sistem tarafından üretilen elektriksel, sistemin yaptığı işi ifade etmektedir. Sistem ekzotermiktir ve ısı açığa çıkarmaktadır [41].

Bir yakıt hücresi reaksiyonunda elektronlar anottan katoda aktarılarak bir akım oluşturulmaktadır [41].

Anot ve katottaki yarı reaksiyonlar [42];

Anot $$2\ H_2 \longrightarrow 4\ H^+ + 4e^- \quad (2.2)$$

Katot $$O_2 + 4H^+ + 4\ e^- \longrightarrow 2\ H_2O \quad (2.3)$$

Yakıt pili termodinamiği gazların denge (tersinir) termodinamiğine dayanmaktadır. Yakıt pili çıkış voltajı, hidrojen ve oksijen gazlarının elektrokimyasal reaksiyonundaki Gibbs serbest enerji değişimi ile ilgilidir. Tersinir yakıt pilinin maksimum verimliliği, aynı zamanda standart potansiyel olarak bilinen bu değer 1,23 V'a eşittir [42]. Yakıt pilinin standart teorik potansiyeli 25◦ C ve 1 atm koşullarında hesaplanmaktadır [43].

Gerçek uygulama hesaplamalarında 0,65 V rakamı iyi bir yaklaşım için kullanılabilmektedir [44].

Voltaj düşüşüne neden olan kayıplar;

- Aktivasyon polarizasyon kaybı
- Ohmik polarizasyon kaybı
- Konsantrasyon polarizasyon kaybıdır [45].

Aktivasyon polarizasyon kaybı; reaktantlar arasındaki kimyasal reaksiyonun başlaması için aşılması gereken enerji bariyerine Aktivasyon Polarizasyonu denir. Düşük akım çekişinde elektron transfer hızı yavaştır ve elektro-katalitik aktivite eksikliğini telafi etmek için elektrot voltajının bir kısmı kaybolur [46]. Katalizör yüzeyinde elektrokimyasal aktivasyon enerjisini yenmek için gerekli olan voltaj potansiyelidir. Düşük akım yoğunluğunda baskın voltaj kaybıdır [45].

Ohmik polarizasyon kaybı; hücre komponentlerindeki iletkenlerde yük akışına doğal dirençten kaynaklanmaktadır [45]. Hücredeki direnç kayıpları nedeniyle Ohmik Polarizasyon oluşur. Bunlar membranda (iyonik), elektrotlarda (elektronik ve iyonik) ve hücredeki bağlantılar (elektronik) kayıplardır [46].

## 2.2 PEM Yakıt Pili Komponentleri

Polimer elektrolit membran yakıt pili komponentleri;

- Proton iletken membran (polimer elektrolit membran),
- Katalizör tabaka,
- Bipolar plakalar,
- Gaz difüzyona tabakaları,
- Sızdırmazlık contaları,
- Akım toplayıcı plakalar,
- Son plakalardır [47].

### 2.2.1 Katalizör Tabaka

PEM yakıt pili için karbon destekli platin katalizörler en son teknoloji elektrokatalizör olarak kabul edilir [48].

Katalizör katmanları, yakıt pili sisteminde reaktanlar ve elektronlar/ protonlar için bir iletim ortamı sağlayan ve kimyasal enerjiyi elektriğe dönüştüren elektrokimyasal reaksiyonları teşvik etmekten sorumlu yapılardır [49].

Katalizör katmanlar, platin içeriklerinden dolayı PEMYP'nin yüksek maliyetli komponentleridir. Performans ve dayanıklılığa önemli etkileri bulunmaktadır. Katalizör katmanların üretim süreci, katalizör mürekkebi hazırlığı ile başlamaktadır. Karbon destekli platin (Pt) parçacıkları, iyonomer, su ve çözücüden oluşan mürekkep karışımının en iyi şekilde karışması için karıştırma ve ultrasonik su banyosunda bekletme süreçleri uygulanmaktadır. Karbon destekli platin parçacıkları gözenekli mikro yapıyı ve elektrokimyasal yüzey alanı sağlamaktadır. İyonomer elektrokimyasal reaksiyon için proton iletimini kolaylaştırmaktadır. Çözücü seçimi homojen bir yapı oluşması için ve mürekkep viskozitesinin ayarlanması için önemlidir. Katalizör tabakaların mürekkep bileşimi Pt yüklemesi,

platin/ karbon (Pt/C) oranı ve iyonomer/karbon (I/C) oranı ile karakterize edilmektedir [50].

Katodun iyonomer içeriğini arttırmak iyonomer ağının protonik direncini azaltır, ancak ayrıca iyonomer film kalınlıklarını arttırarak kütle taşınımını da sınırlandırır, bu da daha yüksek oksijen ($O_2$) difüzyon direncine yol açmaktadır. Yüksek bir iyonomer içeriği, protonik olarak bağlı Pt'i artırabilir ve Pt çözünmesi nedeni ile elektrokimyasal yüzey alanı kaybını hızlandırabilmektedir. İyonomer miktarına ek olarak iyonomerin eşdeğer ağırlığı (EW) hücrenin protonik iletkenliğini etkileyen çok önemli bir malzeme parametresidir. EW, mevcut ticari iyonomerlerde $SO_3^-$ proton iletken gruplarının molü başına polimerin ağırlığını tanımlamaktadır ve iyon proton iletken $SO_3^-$ gruplarının molü başına polimerdir ve iyon değişim kapasitesinin (IEC) tersini temsil etmaktedir. Daha düşük EW'ler tipik olarak daha yüksek protonik iletkenliklerle ilişkilidir ve iyonomerin su alım ve şişme davranışını etkileyebilmektedir [51]. Yüzey alanı küçük olan karbon destekleri iyonomer ve Pt arasında doğrudan temas sağlayarak bölgesel $O_2$ direncinin yönetilmesini sağlamaktadır. Yüksek yüzey alanlı karbon destekleri; protonlar ve reaktan oksijen arasında limitli etkilemişime imkan tanımaktadır. 4-7 nm mezogözeneklerin katot katalizör tabakada performansın güçlenmesini sağladığı ileri sürülmektedir [52].

Ticari iyonomerler perflorosülfonik asit (PFSA) içerikli iyonomerlerdir. Yüksek maliyetli olarak kompleks florlu kimya içerikli olarak Chemours, Solvay, 3M, Dow Asahi Kasei şirketleri tarafından üretilmektedirler. Hedeflenen çalışma sıcaklığı >100°C ve orta vadeli hedef olarak flor içeriği olmayan iyonomerlerin geliştirilmesi amaçlanmaktadır [53]. Genel olarak karbon bazlı destek malzemeleri Vulcan XC72, karbon nanotüp, grafit tozu, grafen gibi malzemelerdir [54].

### 2.2.2 Gaz Difüzyon Tabakalar (GDL)

GDL, makro gözenekli bir alt tabaka ve mikro gözenekli bir katmandan (MPL) oluşmaktadır. Makro gözenekler karbon fiberlerden ve politetrafloroetilenden (PTFE) yapılırken, mikro gözenekli yapı karbon parçacıkları ve PTFE'den oluşur. PTFE, GDL'nin hidrofobikliğini artırmaktadır. GDL'nin hidrofobik yapısı suyun uzaklaştırılmasında çok önemli bir rol oynamaktadır. PEMYP'lerin çalışması sırasında katottaki elektrokimyasal reaksiyonun bir yan ürünü olarak su

üretilmektedir. Çalışma koşullarına bağlı olarak fazla su dahili olarak birikerek su basmasına neden olabilir. Sonuç olarak oksijen katalizör tabakaya ulaşamaz ve bu da performansın düşmesine neden olmaktadır [55].

GDL için genel gereksinimler;

- Yüksek gaz geçirgenliği
- Yüksek elektrik iletkenliği
- Yüksek termal iletkenlik
- İyi mekanik mukavemet
- İyi kimyasal/termal stabilite ve korozyon direnci
- Suyun uzaklaştırılmasını kolaylaştırması. Katottaki drenajı kolaylaştırmak için GDL katot genellikle hidrofobik olacak şekilde işlenmektedir.
- Düşük maliyetli olmasıdır [56].

İki ana gaz akış rejimi vardır: konveksiyon ve difüzyon. Gaz difüzyonu, genellikle gözenekli gaz difüzyon ortamında meydana gelen, gaz moleküllerinin hareket hızına ve ortamına bağlıdır. [57]. GDL'nin katı yüzeyi boyunca gaz moleküllerinin absorblandığı ve taşındığı bir yüzey oluşmaktadır [38].

### 2.2.3 Sızdırmazlık Contaları

Bu bileşenler bipolar plakalar ve difüzyon arasında mekanik sızdırmazlık sağlayan katmanlardır. Amaçları iki yönlüdür: Bir yandan gazların çevreye sızmasını en aza indirmek, ikinci olarak, reaksiyona giren gazların katalizör alanlarının yakınında hücre dışında karışmasından kaçınılmasıdır. Ancak şunu belirtmekte fayda var ki, belli bir miktar hidrojen difüzyon yoluyla membrandan geçmesi beklenmektedir. Sızdırmazlık contaları reaktanların doğrudan birleşimini önlemektedirler. Sızdırmazlık contalarının çoğu silikon, neopren veya plastik polimerlerden yapılmış olup ek fiber malzemelerle birlikte mekanik özellikleri iyileştirilebilmektedir [58].

### 2.2.4 Akım Toplayıcı Plakalar

Genel olarak, günümüzde yakıt pilinde akım toplayıcı plaka olarak en çok kullanılan malzemeler arasında grafit, paslanmaz çelik, titanyum ve bakır bulunmaktadır. Grafit, mükemmel elektrik iletkenliği ve korozyon direnci nedeniyle sıklıkla plakalar veya bipolar plakalar için kullanılmaktadır. Paslanmaz

çelik çeşitleri, iyi mekanik mukavemet, elektrik iletkenliği ve korozyon direncine sahiptir, ancak performansını artırmak için kaplamalar gerekebilmektedir. Titanyum mükemmel korozyon direnci ve iyi elektriksel iletkenlik sağlamaktadır ancak diğer malzemelere göre daha pahalıdır. Bakır, yüksek elektrik iletkenliği ile ünlüdür ancak yakıt pili ortamında korozyonu önlemek için koruyucu kaplamalar gerektirmektedir [59].

## 2.3 Polimer Elektrolit Membranlar (PEM)

Membran, PEM yakıt pilinin en önemli bileşeni olarak kabul edilir. Yakıt pilinin merkezindedir. Son zamanlarda yapılan araştırmaların çoğu PEM yakıt pilleriyle ilgilidir [60]. Yakıt pili hücrelerinde anot ve katot ortasında yer alarak onları ayırmaktadır. Membranın elektriksel olarak çok iyi yalıtkanlık özelliği göstermesi gerekmektedir [61]. Farklı tipte membranlar vardır ve farklılaşma, üretimde kullanılan malzeme türlerine dayanmaktadır [60]. PEM'ler için genel gereksinimler arasında yüksek iyonik iletkenlik, düşük gaz geçirgenliği, iyi termal ve elektrokimyasal stabilite, kuru ve sulu ortamda mükemmel mekanik özellikler, yeterli su emme oranı ve optimum şişme oranıdır [62].

PEM yakıt pilinde katot tarafında elektrik akımıyla orantılı bir oranda su üretimi gerçekleşmektedir. Proton akışı tarafından sürüklenen su molekülleri tarafından üretilen elektro-osmotik sürükleme anottan katoda doğru olmaktadır. Membran boyunca su konsantrasyonu gradyanı nedeniyle difüzyon olmaktadır. Anot ve katot arasındaki basınç farkından dolayı membran kanallarında su geçirgenliği ortaya çıkmaktadır [58].

Yaygın olarak kullanılan polimerizasyon teknikleri monomerlerin doğrudan polimerizasyonu, çapraz bağlanması, sol-gel ve aşı polimerizasyonudur. Monomerlerin doğrudan polimerizasyonu, monomerlerin sülfonik asit kullanan monomerler ile işlevselleştirilmesini içermektedir. Çapraz bağlama yaklaşımı PEM üretiminde yaygın olarak araştırılmaktadır. Performans ve stabilitesi arttırılmış membran üretimi için çapraz bağlayıcı bir ajan kullanılmaktadır. Aşı polimerizasyonu radyasyon veya plazma yoluyla başlatılabilir. Yüksek çapraz bağlı ince membranların geliştirilmesi konusunda kullanılan yöntemdir. Son olarak, sol-jel tekniği bir polimer ve organometilk başlatıcılarla kolloidal bir çözelti karışımının hazırlanarak hidroliz ve 3 boyutlu yapı için polikondenzasyon

reaksiyonlarını içermektedir [61]. Membranlar, PEM yakıt pillerinin en önemli bileşenlerinden biri olarak yakıt pilleri çalışma sıcaklığını önemli ölçüde belirler, çalışma ömrü ve dolayısıyla kapsamlı PEM yakıt pillerinin performansını belirler. PEM'lerin özellikleri; yüksek iyonik iletkenlik, düşük oksijen gazı ve hidrojen gazı geçirgenliği, termal stabilite, elektrokimyasal stabilite, yeterli su tutma ve mekanik dayanımdır [63].

### 2.3.1 Perfloro Sülfonik Asit (PFAS) Yapılı PEM'ler

Yaygın kullanılan PEM membranlar; Nafion serisi perflorosülfonik asit (PFSA) DuPont (günümüzde Chemours tarafından) tarafından üretilen membranlar PFSA molekülü politetrafloroetilenden (PTFE) oluşur. PTFE ana zinciri hidrofobiktir, membranın mekanik ve kimyasal özellikleri belirler. Proton iletkenliği için sülfonik asit uç grupları birincil aktif bileşenlerdir [63]. Endüstride standard Nafion bir perflorosülfonik asittir ve tekrarlayan lineer -$CF_2$- birimleri ile kısa zincir uçlarında -$SO_3H$ asit grupları içermektedir. Su varlığında (veya bir çözücü) hidrojen asit grubundan ayrılmakta $H_3O^+$ ve $SO^{-3}$ elektrolit çözeltisi meydana getirmektedir [64].

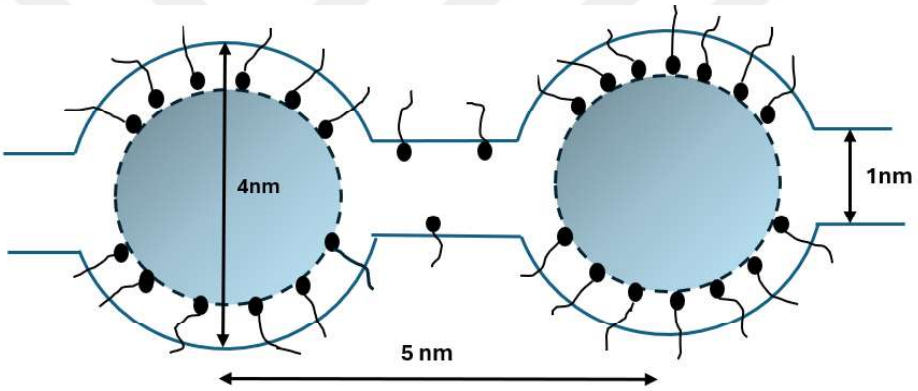
Nafion, tetrafloretilenin bir kopolimeridir ve sülfonil florür grubu ile birlikte vinil eter içermektedir. Nafion yapısının ilk modeli olarak adlandırılan küme kanalı veya küme ağı modeli içinde 4 nm sülfonat iyonu bulunan kümelerin dağılımından oluşan sürekli bir florokarbon kafesi ve çapı yaklaşık 1 nm olan dar su kanalı kümelerinin birbirine bağlanmasıdır [65]. Perflorlanmış yapılardan oluşan -$SO_3H$ gruplu perflorlu polieterin yan dallarına sahip hidrokarbon zincirleridir [66].

Tüm polimer membranlar suyu emer ve protonik iletkenlikleri su içeriğiyle birlikte artış eğilimindedir. Su membran tarafından emildiğinde, protonik iyon görevi gören, suyla dolu bir gözenek ağı oluşturan bir faz ayrımı meydana gelir. Ancak suyun emilimi nispeten yavaştır. Nafion'un tanımlanmış üç durumu vardır, Ön işlemine bağlı olarak genişlemiş (E, expended), normal (N) ve küçültülmüş (S, shrunk) bu durumlar arasındaki geçişler onlarca saatten güne kadar maruz kalmayı gerektirmektedir [64]. Nafion membran suda şişmektedir. İç sulu nanoçekirdekler katyonları yürütür. Kanallar negatif yüklüdür ve terminal sülfonik grupların ayrışması nedeniyle güçlü bir şekilde hidratlanır [67].

$$R\text{-}SO_3H + H_2O \longleftrightarrow R\text{-}SO_3 + H_3O^+$$

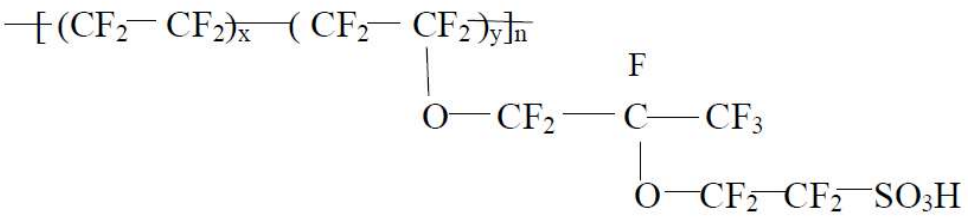
Perflorosülfonik asit bazlı membranlarda su içeriği iyonik iletkenliği belirlemektedir. Membran su içeriğinin dinamiği anot ve katot arasındaki elektrokimyasal potansiyel farkından kaynaklanan elektro-osmotik sürücü kuvvetleri ve iki sınırdaki konsantrasyon gradyantı nedeni ile meydana gelen difüzyon olarak iki şekildedir [68].

Protonlar, iç yüzeylerine dağılmış negatif yükün varlığı nedeniyle bu su dolu kanalların içinde bulunur [67]. Şekil 2.2'de ticari Nafion membranın kanal yapısı görülmektedir. Nafion'un yüksek derecede hidrofilik sülfonik asit grup yapılarında suyun toplanması ile protonun geçmesini sağlayan iyonik kümeler oluşmaktadır. İdeal kimyasal/mekanik stabilite ve kayda değer proton iletkenliği konusundaki ilerlemelere rağmen, PEM olarak kullanılan Nafion'da hidrojen geçirgenliği, aşırı şişme ve yüksek sıcaklıkta su kaybı gibi bazı problemler bulunmaktadır [69].




**Şekil 2.2** Nafion küme ağ modeli [69]

Polimerik elektrolit membran malzemesi bir polimer ana yapıdan ve iyonik yan zincirlerden oluşmaktadır. Ayrıca, dolgu veya destek malzemeleri eletrolitin özelliğinin iyileştirilmesinde kullanılabilmektedir. Ayrıca bir proton taşıyıcısı da içermesi gerekir. Su, fosforik asit ($H_3PO_4$) veya iyonik bir bileşik olabilir. Yakıt pili uygulamaları için perflorosülfonik asit (PFSA) polimerleri ve türevleri Nafion gibi iyonomerler en gelişmiş malzemelerdir. Nafion'un proton iletkenliği su içeriğine bağlıdır [70]. Şekil 2.3 Nafion membran polimer zincir yapısını göstermektedir [71].



**Şekil 2.3** Nafion membran zincir yapısı [71]

Perflorosülfonik asit membranlar susuz koşularda idealden daha düşük iyonik iletkenlik, yüksek sıcaklıklarda bozunma göstermektedir. Bu durum önemli maliyetler oluşturmaktadır [72].

### 2.3.2 Perfloro Sülfonik Asit İçermeyen PEM'ler

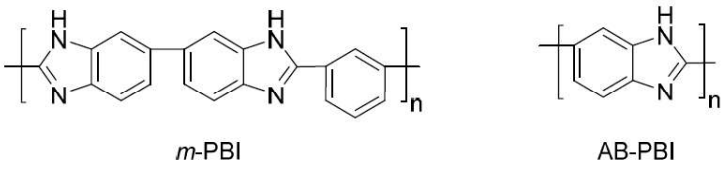
Florürün insan sağlığına ve çevreye zarar verdiği tespit edilmiştir. Florür içeriği nedeniyle PFSA'nın tamamen yasaklanması veya sınırlama tartışması bulunmakta ve bununla ilgili regülasyon hazırlama çalışmaları yapılmaktadır [73]. Sonuç olarak, flor ve PFSA'ya alternatif içerikli alternatif membranlar üzerine araştırmalar oldukça önem kazanmıştır. Yalnızca sınırlı sayıda florlanmamış membran malzemesi yakıt pili uygulamalarına uygundur. Poliaromatik veya poliheterosiklik tekrar birimleri olan örnekler olarak poli(arilen eter keton) (PEEK), poli (arilen eter sülfon) (PES), polisülfon (PS), poli(imid) (PI), polibenzimidazol (PBI) ve türevleri araştırılmıştır [74], [75].

PEEK membran çalışmaları, Nafion'daki florlu yapı temeli yerine benzen halkalarını getirmektedir [64]. Samai ve diğerleri, polydopamine ve phosphotungstic acid ile modifiye edilmiş halloysite nanotüpler eklenmiş sülfonatlı polieter eter keton (SPEEK) bazlı membranlar ile yüksek performans elde etmiştir. Bunu gerçekleştirmek için gelişmiş bir yöntem kullanarak PEEK'in sülfonasyon süreci, daha yüksek derecede tamamlanmıştır. Daha fazla proton transfer yolu sağlamak membran yapısında halloysite nanotüplerin iç ve dış yüzeyleri polidopamin ve phosphotungstic asit ile kaplanmıştır. Bunun sonucunda 60 °C'de 4,83 $S.m^{-1}$ iyonik iletkenliğe ulaşılmıştır [76].

Escorihuela ve ark. kompozit polibenzimidazol (PBI) membranların zeolitik imidazolate framework 8 (ZIF-8) ve zeolitik imidazolate framework 67 (ZIF-67)

ile hazırlanmasını yayınlamışlardır [77]. Bu fosforik asit doplanmış membranlar sıcaklıkla yükselen ve bu iletkenliği susuz ortamda koruyan iletkenlik sonuçları göstermiştir. Kompozit membran ağırlıkça %5 ZIF-8 ve ZIF-67'nin ikili karışımını içerdiğinde 9,2 × $10^{-2}$ S.$cm^{-1}$ ölçülmüştür[77].

PBI polimerler yüksek performanslı polimerler sınıfında yer almaktadırlar. Aromatik, lineer heterosiklik makromoleküllerdir. Asitllere, bazlara karşı yüksek dayanıklılığa sahiptirler. Yüksek camsı geçiş sıcaklığı (425-436°C), yüksek ısıl ve mekanik stabilite, düşük yanıcılık özellikleri bulunmaktadır. Aromatik PBI'lar ilk olarak NASA ve Air Force Materials Laboratory (AFMC) tarafından sentezlenmiştir. Celanese şirketi tarafından ticarileştirilen polibenzimidazol; poli[2,2'-(m-fenilen)-5-5'-bibenzimidazol] veya m-PBI olarak adlandırılan ve PBI olarak en çok bilinen yapıdır. Bu polimer 3,3'-diaminobenzidizin (DAB) ve izoftalik asit (IPA) polikondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenmektedir. Diğer mevcut polibenzimidazol; poli(2,5-benzimidazol) veya AB-PBI olarak isimlendirilen PBI yapıdır. AB-PBI; 3-4-diaminobenzoik asit (DABA) kondenzasyonu ile üretilmektedir. PBI tip membranlar istenen proton iletkenliğini sağlamak için polimer matris içerisinde fosforik asit bulunduracak şekilde hazırlanmaktadır. PBI tip membranların fosforik asit bulundurması için doplama yöntemi kullanılmaktadır. En etkili doplama yöntemi membranın ısı uygulaması ile fosforik asit içinde bekletilmesidir. Polimer matrisi ve polimer arasındaki asit etkileşiminin N-imidazol bölgelerinden olmaktadır. PBI'ın N bölgeleri standard bir asit baz reaksiyonundaki bir proton alıcı gibi davranmaktadır. Şekil 1.4 PBI polimerlerin m-PBI ve AB-PBI polimer zincir yapılarını göstermektedir [71].




**Şekil 2.4** Polibenzimidazol membran kimyasal yapıları [71]

Balasubramanian ve ark. 4, 4' -diamino stilbene içeren sülfolanmış polimidlerin 30°C'de 0,016 ve 0,046 S.$cm^{-1}$ arasında iyonik iletkenlik gösterdiği tespit edilmiştir [78].

Sülfonatlı poliimidler ve 3,3'-diaminobenzidinin çapraz bağlayıcı olarak görev yaptığı çapraz bağlanabilir sülfonatlı poli(arilen eter)lerden oluşturulan iç içe geçmiş polimer ağının hazırlanması sonucu mekanik özellikleri iyi ve yüksek stabiliteye sahip 128 $mS.cm^{-1}$ proton iletkenliğinde membranlar hazırlanmıştır [79].

Polivinil alkol bazlı membranlar ağılıkça farklı sülfosüksinik asit konsantrasyonları kullanılarak çapraz bağlanarak hazırlandı. Membranlarda sülfosüksinik asit içeriği arttıkça iyonik iletkenliğin ve iyon değiştirme kapasitesinin arttığı buna karşılık su tutma ve hidrasyon sayısının azaldığı gözlemlenmiştir. Çapraz bağlı polivinil alkol/sülfosüksinik asit membranlarının 25°C'de %100 bağıl nemde iyonik iletkenliği 20 $mS.cm^{-1}$ [80].

Moura ve ark. radikal kopolimerizasyon yoluyla yeni membranlar sentezlemiştir. Kopolimerler, proton iletkenliği için 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic asit ve hidrofobik grupların çapraz bağlanması için hydroxyl ethylacrylamide ve N-isopropyl-acrylamide içermektedir. İyonik iletkenlik $4,59 \times 10^{-3}$ $S.cm^{-1}$ olarak ölçülmüştür [81].

Berber and Nakashima, farklı moleküler ağırlıklarda bipyridine bazlı polybenzimidazol (Bipy-PBI) membranları yakıt pili uygulamaları için hazırlanmıştır. Bu, polimer molekül ağırlıklarının membranın, çözelti döküm, asit doplama seviyesi, termal stabilite, mekanik özellikler ve proton iletkenliği özelliklerini nasıl etkilediğinin araştırılmasına olanak sağlamıştır [82]. Özellikle, en yüksek molekül ağırlığına sahip Bipy-PBI polimerin, daha düşük molekül ağırlıklı polimere göre %146 artış ile 120 °C'de 0,037 $S.cm^{-1}$iyonik iletkenlik gösterdiği belirlenmiştir [82].

Sülfonatlı polisülfon/silikon dioksit (sPSU)/$SiO_2$ katkılı ve fosfomolibdik asit (PMoA) doplu kompozit membranlar geliştirilmiş ve asit çözeltisi içinde iyonik iletkenlikleri değerlendirilmiştir. %2 $SiO_2$ ve %20 PMoA yüksek sıcaklık yakıt pilleri potansiyel bir membran olabileceği tespit edilmiştir [83].

Proton ileten polimer elektrolitler genellikle eter, alkol amid veya imid gibi bazik gruplar içeren polimerlerin fosforik asit veya sülfürik asit gibi güçlü asitlerle doplanması ile üretilir. Fosforik asit doplanan polibenzimidazol membranlar,

fosforik asidin proton taşıyıcı görevini gördüğü yüksek sıcaklık uygulamasında polimer elektrolit membran olarak kullanılmıştır [17].

Genel olarak, sülfürik, protonları daha kolay verebilme eğilimi nedeniyle fosforik asitten daha asidik olarak kabul edilir. Sülfürik asit bir polimere eklendiğinde, bazik noktalarla reaksiyona girerek bir tuz oluşturabilir. Bu, proton yük taşıyıcısının konsantrasyonunda bir azalmaya yol açar. Ayrıca, sülfürik asit ile doplanmış polimerin termal stabilitesi, oksidasyon yapabilme yeteneği nedeniyle yetersizdir. Fosforik asit, nispeten zayıf bir asittir. Polimerlerle etkileşimi söz konusu olduğunda, polimerin bazik özelliklerine bağlı olarak bir hidrojen bağı oluşturduğu veya bir proton transfer reaksiyonuna girdiği gözlemlenmiştir. Bu etkileşim, polimerin genel özelliklerini ve davranışını etkileyebileceği için önemlidir. Asit/polimer sistemlerinde, polimer iki amaca hizmet eder: birincisi, asidi çözmek ve asidin disosiyasyonuna yardımcı olmak için yeterince temel olmasıdır. Öte yandan, yüksek iletkenlik sağlamak için genellikle fazla asit gerektiğini belirtmek gerekir. Bu durumda, polimer, fazladan asidi tutan bir matris işlevi görür [84]. Fosforik asit doplanmış PEM'lerde, fosforik asit doplanma kapasitesi membran özelliklerini belirleyen çok önemli bir faktördür [85]. Fosforik asit doplanma kapasitesi membranın iyonik iletkenliğini, su tutması kapasitesini ve mekanik dayanımını etkilemektedir. Yüksek doplanma kapasitesi genellikle iyonik iletkenliğe olumlu etki ederken, su alımını arttırabilir ve membranın mekanik mukavemetini azaltır. Bu nedenle optimum membran özelliklerine ulaşmak için fosforik asit doplanma kapasitesi dengesini dikkatli bir şekilde kurmak önemlidir [85].

### 2.3.3 PEM'lerde Proton İletim Mekanizları

Nafion'daki proton iletimi şu şekilde ifade edilebilmektedir; hidrofobik duvarlar arasına sıkıştırılmış bir su nanokanalından oluşan basit bir 2D nanokanal modelidir. Nanokanalda üç proton iletim mekanizması bulunmaktadır. Bunlardan biri, Grotthuss mekanizmasıdır. Bu mekanizmaya göre nanokanalın merkezinde kütle halinde su moleküllerinin hidrojen bağlayan ağlarının bulunduğu su bölgesi yer almaktadır [86], [87]. Grotthuss mekanizması protonların eş zamanlı olarak hidrojen bağlarını kırıp oksijenden oksijene geçmesini sağlar proton hareketine su eşlik etmez. İkincisi ise kitlesel yayılma mekanizmasıdır: hidratlanmış oksonyum

iyonlarının su havuzunda göç etmesine dayanmaktadır [86]. Düşük hidrasyon seviyeleri, hidronyum iyonlarının ($H_3O^+$) (IUPAC: oksonyum) difüzyonu yoluyla yük taşınmasını kolaylaştıran araç taşınmasını kolaylaştırmaktadır [87]. Kitlesel yayılma-araç mekanizmasında protonlanmış su, $H_3O^+$ gibi kümeler oluşturur ve proton moleküler difüzyonla bir su kümesi halinde bunların içinden geçmektedir. Bu durumda protona bazı su molekülleri eşlik eder [88]. Üçüncü proton iletim mekanizması; yüzey proton atlama iletimi mekanizmasıdır; bu mekanizmada proton membranın hidrofobik yüzeyine bağlı $SO^{-3}$ bölgesinden su molekülleri arasında köprü kurarak komşu $SO^{-3}$ bölgesine atlamaktadır [86]. Tablo 2.1 farklı proton iletim mekanizmaları hakkında genel bilgi sunmaktadır [88].

**Tablo 2.1** Proton iletim mekanizmaları [88]

| Kitlesel yayılma Mekanizması | Grotthuss Mekanizması | |
|---|---|---|
| | Yapısal Difüzyon Mekanizması | Paketlenmiş-Asit Mekanizması |
| Protonlanmış su moleküllerinin moleküler difüzyonu ile proton taşınmaktadır. | Su hareketi iletimi kolaylaştırır. | Asit- asit etkileşimi iletimi kolaylaştırır. |
| Su hareketleri gereklidir. | | Su hareketleri gerekli değildir. |

Anottan katota proton transfer hızı yakıt pilinin verimliliğini etkilemektedir. Çünkü mevcut Nafion gibi hidratlanmış PEM membranlar yalnızca düşük sıcaklıklarda (suyun kaynama sıcaklığının altında) etkili bir şekilde yakıt pilinin çalışmasını sağlamaktadır [89].

Yüksek proton çözme ve kendi kendine iyonlaşma yeteneklerine sahip ve ayrıca kapsamlı hidrojen bağı (H bağı) ağı oluşturma yeteneği ile fosforik asit ($H_3PO_4$) oldukça yüksek içsel proton iletkenliği göstermektedir. Bu özelliğinden dolayı fosforik asit proton iletimini sağlamak için PEM membranlarda kullanılmıştır. fosforik asitte yapısal difüzyon ile proton iletimi gerçekleştiği bildirilmiştir [89].

### 2.3.4 Membran Üretim Teknikleri

Proton iletken membranlar genellikle asit formlu iyonomerin çözelti veya dipersiyon döküm yöntemi ile veya işlem sonrasında hidroliz edilmesi ve asidik

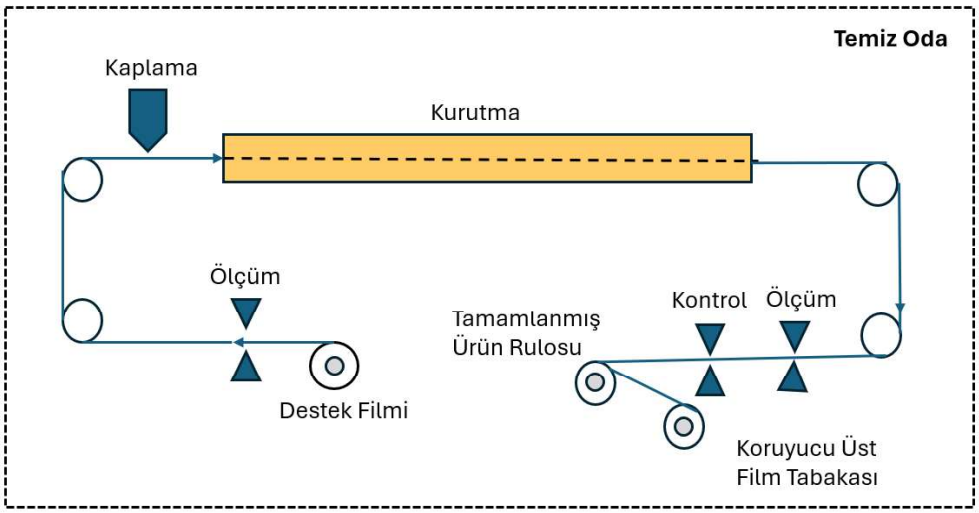
değişim yapılması gereken sülfonil halojen koruyucu gruplar içeren bir öncü polimerin eriyik ekstrüzyon işlemi ile üretilmektedirler [90].

Çözelti/Dispersiyon döküm teknikleri, viskoz sıvı malzemelerin sabit ya da hareketli yüzeylere çeşitli şekillerde, boyutlarda ve dokularda dökülmesi yoluyla yaygın olarak kullanılan tekniklerdir. Nafion® membranları, 25–250 μm arasında kalınlığa sahip, takviyesiz dispersiyon dökme veya ekstrüzyon dökme yöntemiyle üretilen filmlerdir [91].

Çözelti/Dispersiyon döküm yönteminde çözücü membran kalitesinin belirlenmesinde kritik rol oynamaktadır. Alifatik alkol/su karışımından çözelti döküm yöntemi ile oda sıcaklığında üretilen Nafion membranlar zayıf mekanik özelliklere sahiptir. Su ve farklı polar çözücülerde çözünmektedir. Bunu önlemek ve membran özelliklerini iyileştirmek için iki buharlaştırma yaklaşımı geliştirilmiştir. Bunlardan bir tanesi Nafion çözeltisinin kaynama noktası yüksek bir solvent ile hazırlanması (örneğin dimetil formamid) ve sonra Nafion'un camsı geçiş sıcaklığının üzerinde bir sıcaklığa ısıtılarak çözücünün buharlaştırılması yoluyla film elde edilmesidir [92]. İkinci yöntem ise Nafion çözeltisini alifatik alkol/su karışımı ile hazırlayıp oda sıcaklığında veya oda sıcaklığının biraz üzerinde bir sıcaklıkta çözücü buharlaşması sağlanması ve sonra membranın Nafion'un camsı geçiş sıcaklığının üzerinde tavlanması süreçlerine dayanmaktadır. Literatürde tavlama sıcaklığı 120°C ile 165°C olarak yer almaktadır. Tavlama süresi ise 30 dk ile 12 saat aralığındadır [92].

Eriyik döküm ekstrüzyonu ile hazırlanan ticari proton değiştirici membranlar Nafion N-117 ve Nafion N-115 membranlardır [90]. Eriyik döküm ekstrüzyonunda üretilen membranların özelliklerinde anizotropi görülmektedir. Bu durum yakıt pili içinde nemlendirme döngülerinde membranda hatalar oluşmasına neden olmaktadır. İzotropinin nedeni eriyik dökümü prosesinin, makine yönünde güçlü bir yönlendirme oluşmasıdır.

Kalınlıkları sırası ile 183, 127 μ'dur. Nafion 212 ve Nafion 211 membranları dispersiyon döküm yöntemi ile üretilmektedir ve kalınlıkları sırasıyla 50 μ ve 25 μ' dur [93]. Şekil 2.5'te ticari Nafion membranlarının çözelti döküm yöntemi ile üretim prosesinin şematik gösterimi verilmiştir.



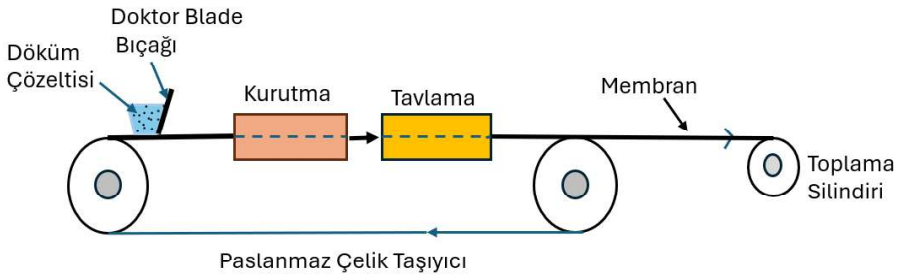

**Şekil 2.5** Nafion üretiminde kullanılan çözelti/dispersiyon döküm sistemi [91]

### 2.3.4.1 Şablon Baskı Çözelti Döküm Yöntemi ile Membran Üretim Yöntemi

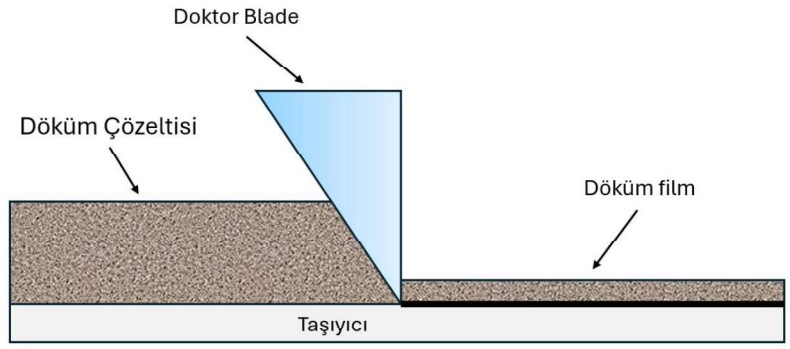
Genellikle düşük viskoziteli sıvı malzemenin bir "şablon" kullanılarak itici bir silecek kullanılarak "itilmesini" içermektedir. Şablon bölümleri olan metal levhadan yapılmaktadır. Kullanılan malzeme miktarı şablondaki kare boyutlarına ve sayısına göre belirlenmektedir. Malzeme şablon kaldırıldığında tamamen düz bir yüzey oluşturacak şekilde yayılır. Bu durum yakıt pili gibi herhangi bir boyutta deliğin istenmediği yerler için kesinlikle gereklidir.

### 2.3.4.2.Doktor Blade Bıçağı Çözelti Döküm Yöntemi ile Membran Üretimi

Sabit akan bir yüzey üzerine Doktor Blade bıçağının yanlardan tutturularak sabitlenmesi ve önüne döküm çözeltisinin koyulması ile bıçağın istenen kalınlıkta film çekimini yapması temeline dayanmaktadır [91]. Şekil 2.6'da doktor blade çözelti döküm yöntemi ile ticari Nafion membran üretim prosesi şematik olarak gösterilmiştir. Şekil 2.7'de doktor blade film aplikatörünün şematik gösterimi verilmiştir.




**Şekil 2.6** Endüstriyel uygulamada doktor blade çözelti döküm yöntemi ile Nafion membran üretimi şematik gösterimi [91]



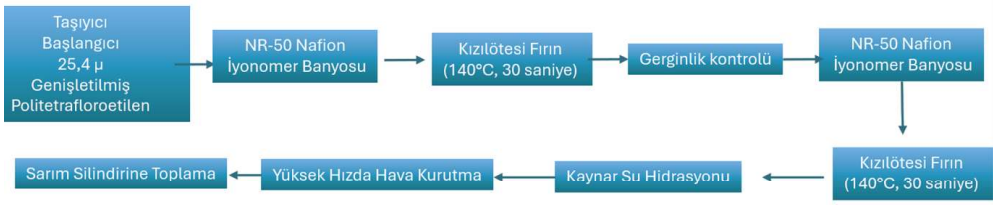

**Şekil 2.7** Doktor Blade film aplikatörünün şematik gösterimi [91]

### 2.3.4.3 Nip Rulo Ekstrüzyon

Viskoz yapıya sahip malzeme bariyer iki film arasına yerleştirilmektedir. Bariyer filmler arasına yerleştirilen viskoz malzeme iki silindir arasında sıkıştırılarak kalınlığının inceltilmesi ve istenen kalınlıkta ince film üretiminin yapılması sağlanmaktadır.

### 2.3.4.4 Genişletilmiş Politetrafloroetilen Destekli Çözelti Döküm Yöntemi ile Film Üretimi

Genişletilmiş politetrafloroetilen film malzemenin gergin halde üzerinde Nafion iyonomerinin iki kat olarak kaplanması ve kurutulması esasına dayanan bir üretim tekniğidir. Bu yöntemi Gore firması ürettiği proton iletken membranlar için kullanmaktadır [94]. Şekil 2.8'de politetrafloroetilen üzerine Nafion çözeltisi dökülerek üretilen ticari proton değiştirici membran üretim prosesi adımlarının şematik gösterimi verilmiştir.




**Şekil 2.8** Genişletilmiş politetrafloroetilen üzerine çözelti döküm yöntemi ile membran üretimi [94]

### 2.3.4.5 Eriyik Ekstrüzyon Yöntemi ile Membran Üretimi

İyonomer çözeltisinin kurutulması ve eriyik ekstrüzyon yöntemi ile eriyik şişirme yapılmasından sonra asit banyosu adımını ve kurutma yapılması sonrasında koruyucu üst katmanın birleştirilmesi temel adımlarını içermektedir [94]. Şekil 2.9'da eriyik ekstrüzyon şişirme yöntemi ile membran üretim prosesi şematik olarak verilmiştir.




**Şekil 2.9** Eriyik ekstrüzyon şişirme yöntemi ile membran üretim proses adımları [94]

### 2.3.5 Elektroeğirme Yöntemi

L.J. Cohn ve J.A. Sprague ilk olarak 1934'te elektroeğirme prosesini önermiş ve bunun için bir patent almışlardır. Aynı zamanda Formhals, elektroeğirmeye çok benzeyen bir yöntem için ayrı patent almıştır. Ama 1960'lara kadar elektroeğirme yönteminin anlaşılması Taylor'un çalışmalarına kadar olmamıştır [95].

Elektroeğirme doğal veya sentetik polimerlerden çapları nanometreden mikron büyüklüğüne kadar fiberleri üretme tekniğidir. Bu teknikle çözeltinin içeriğinin değiştirilmesi veya prosesin farklı değişkenlerinin değiştirilmesi ile gözeneklilik, birim hacim başına temas yüzeyi, spesifik fiziksel özellikler ve farklı morfolojide fiberler üretmek mümkündür. Günümüzde elektroeğirmeye olan ilgi biyotıp, tekstil endüstrisi, çevre, gıda ve ambalaj endüstrilerinde artış göstermektedir. Laboratuvar

ölçeğinde temel bir elektroeğirme sistemi kurulumu yalnızca üç temel unsurdan oluşmaktadır. Bunlar; yüksek voltajlı bir güç kaynağı, bir polimer besleme başlığı ve topraklanmış bir toplayıcıdır. Üretilecek lifi oluşturacak çözünen bir malzeme çözücü kullanılarak çözülür ve bir pompaya yerleştirilir. Pompada polimerin istenen debilerde sürekli akışı sağlanır. Pompadan çıkan polimer fiber oluşumunun sağlanması için yüksek voltaj bağlı iğne ucu veya uygun bir başlığa gönderilir. Tam karşısına topraklanmış sabit düz plaka veya döner silindir konularak pompa çalıştırılmaktadır. Pompa çalıştırıldığında iğne ucunda bir damlacık yüksek voltaj yüklü şekilde çıkar. Yüksek akım yüklü polimer damlacığı ile topraklanmış toplayıcı plaka arasında elektrostatik alan meydana gelir. Damlacığın yüzey gerilimi kritik gerilime ulaşılıncaya kadar pompada polimerin dışarı doğru sabit bir akış ile hareket ettirilmesi sağlanır. Kritik gerilime ulaşıldığında uçtan çıkan jet ile taylor konisi oluşur. Jet bükülmeye uğramadan önce doğrusal bir şekilde kısa bir mesafede çözücünün jetten buharlaşması için hareket eder. Çözücü buharlaştığında spiral şekilde hareket ederek toplayıcı üzerinde kuru fiberler birikmektedir. Kullanılan çözücünün özelliklerine bağlı olarak bazı durumlarda toplanan fiberlerden oluşan nanofiber yapının ayrı bir kurutma işlemine gereksinim duyması gerekebilmektedir. Günümüzde çok iğneli ve iğnesiz yapıda yeni nesil elektroeğirme sistemleri geliştirilmiştir. Yakıt pillerinde kullanılan polimer elektrolit membranların elektroeğirme yöntemi ile geliştirilmesi için uygulanan 2 yöntem bulunmaktadır. Genel olarak; 1) gözenekli, takviye edici bir matris oluşturmak için nispeten iletken olmayan bir polimerin elektroeğirilmesi ve ardında matrisin gözeneklerini yüksek proton iletkenliği olan bir malzemeyle doldurmak, 2) yüksek dayanıklılığa sahip bir polimer ile proton iletken ikincil polimerin birlikte elektroeğirilmesidir [96].

### 2.3.6 Poli(akrilonitril-ko-metilakrilat) (PAN-MA) Polimeri

Poliakrilonitril (PAN) ve kopolimerleri, tekstilden arıtma membranlarına, ambalaj malzemelerine ve karbon lifi öncüllerine kadar geniş bir yelpazede kullanılmaktadır. Yüksek performanslı poliakrilonitril kopolimer lifi, karbon lifleri için en baskın öncül maddedir. Poliakrilonitril (PAN), birbirleriyle güçlü elektrostatik etkileşimlere sahip, polar ve bağlı nitril grupları içerir. Sonuç olarak, PAN zinciri oldukça sert ve katıdır ve 317 °C'lik yüksek bir kristal erime noktasına

sahiptir, bu da yaklaşık 300 °C olan bozunma sıcaklığının üzerindedir. Bu nedenle, PAN çoğu çözücünün içinde çözünmez, yalnızca DMF ve DMAc gibi birkaç çözücüde ve su bazlı çinko klorür çözeltisi ile sodyum tiyosiyanat çözeltisi gibi bazı inorganik tuz çözeltilerinde çözünür [97].

Poliakrilonitril filmleri, nitril grubunun varlığı nedeniyle oksijen ve karbondioksit gibi gazlara karşı mükemmel bariyer özelliklerine sahiptir. Nitril gruplarındaki dipol-dipol etkileşimleri, iyi bir sıkıştırma sağlar. Ancak, nitril gruplarının yüksek polaritesi, filmin yüksek su buharı alımına neden olur [97].

Poliakrilonitril (PAN) maddesinden elde edilen karbon lifleri, iyi dayanıklılık ve modülüs özellikleri ve yüksek sertlikleri nedeniyle pazarda baskındır. Çoğu karbon lifi, akrilonitril içeriği %95 veya daha yüksek olan ve moleküler ağırlığı 70.000 ile 200.000 g/mol arasında değişen akrilonitril kopolimer öncül liflerinden üretilmektedir [98].

Poliakrilonitril (PAN) bazlı kopolimerler, kimyasal korozyona karşı dirençli gözenekli membranlar için yaygın olarak kullanılan matrislerdir. İyi termal stabiliteye ve mekanik özelliklere sahiptirler. Bu nedenle, PAN kopolimer membranları su arıtımı, protein saflaştırma ve gıda endüstrisi gibi alanlarda geniş çapta uygulanmaktadır [99].

## 2.4 Membran Elektrod Ünitesi (MEA) Hazırlanması

MEA üretim süreci genel olarak katalizör mürekkebinin hazırlanması, elektrot kaplama tekniğinin uygulanmasını, elektrot kurutmayı, şekillendirmeyi ve gerekli olduğu durumda presleme adımlarını içermektedir. Elektrot katalizör tabakanın kaplama yapılmış olarak katı haldeki durumuna verilen isimdir [62]. MEA hazırlanmasında elektrodun kaplandığı yere göre iki farklı üretim yöntemi bulunmaktadır. Elektrod tabaka gaz difüzyon tabaka üzerine kaplandığında ve sıcaklık ve basınç ile pres uygulanarak, membran ile birleştirildiğinde, katalizör kaplamalı elektrod (CCE) olarak isimlendirilmektedir. Katalizör doğrudan membranın üzerine kaplandığında katalizör kaplamalı membran (CCM) olarak adlandırılmaktadır. CCM performansı ve dayanıklılığı CCE'ye göre daha yüksektir [100].

CCE ve CCM yöntemlerini araştıran birçok grup CCM yönteminin daha etkili olduğunu göstermiştir. CCM yönteminde katalizör tabaka ve membran arasındaki arayüz teması artmaktadır. Böylece katalizör yüzeyindeki aktif bölgeler direncini azaltmaktadır. Ancak bu durum, fosforik asit doplu polibenzimidazol (PBI) membranları için dezavantajlar içermektedir. PBI membranlar, fosforik sit ile doplandıktan sonra yüzeyde fosforik asit varlığı nedeni ile yaştır ve membran yüzeyine katalizör tabakanın yapışması zordur [101].

## 2.5 Bipolar Plakalar

PEM yakıt pilinin temel bileşenlerinden biri bipolar plakadır (BP). BP'ler ekipmanda çok önemli bir rol oynar ve toplam pil ağırlığının yaklaşık %60-80'ini ve maliyetin %40-50'sini oluşturur. Bu nedenle, bipolar plakalarla ilgili maliyet düşürme stratejileri, ticari uygulanabilirliği arttırma konusunda önemli umut vaat ediyor. BP'ler, her bir pilin bağlanması, reaktan gazların anot ve katoda sağlanması ve reaksiyon ürünlerinin pilden uzaklaştırılması dahil olmak üzere birçok fonksiyona hizmet eder. Akım toplayıcıları olarak BP'lerin, kenetleme kuvvetlerine dayanabilmesi için yüksek iletkenliğe ve sağlam mekanik özelliklere sahip olması gerekir [102].

Ayrıca, bipolar plakalar reaksiyonda gaz etkileşimlerini önlemek için bir gaz bariyeri görevi görmektedirler. Bunun nedeni, gaz geçişi ve sızıntısının yalnızca pil güvenliği açısından zararlı olan reaktanların karıştırılması değil, aynı zamanda bipolar plakanın yetersiz kalmasına da yol açmasıdır. Bipolar plakalar, üzerlerinde bulunan gaz akış kanalları ile reaktan gazları düzenli ve eşit bir şekilde gaz difüzyon tabakasına (GDL) iletmektedir. Gaz geçirgenliği yüksek olan bipolar plakalarda GDL'ye ileten reaktan miktarında kayıplar oluşmaktadır. Bu durum verimsizliğe yol açmaktadır. Polimer elektrolit membran yakıt pilinin performansını iyileştirmek ve maliyetleri düşürmek için bipolar plakların yüksek mekanik özelliklere, yüksek elektriksel ve termal iletkenliğe, düşük gaz geçirgenliğine, yüksek korozyon direncine ve düşük ağırlığa ihtiyacı vardır [103]. Tablo 2.2'de bipolar plakalar için ABD enerji bakanlığının performans hedefleri verilmiştir.

**Tablo 2.2** Bipolar plakalar için ABD Enerji Bakanlığı tarafından belirlenen performans gereksinimleri [103]

| Özellik | Birim | Hedef |
|---|---|---|
| Elektriksel İletkenlik | $Scm^{-1}$ | >100 |
| Alan Bağıl Direnci | $\Omega cm^{-2}$ | <0,01 |
| Hidrojen Geçirgenliği | $cm^3s^{-1}cm^{-2}$ | $<2x10^{-6}$ |
| Kontak Direnci | $\Omega cm^2$ | <0,01 |
| Korozyon Akım Yoğunluğu | $\mu Acm^{-2}$ | <1 |
| Maliyet | $S.kW^{-1}$ | <5 |
| Eğilme Mukavemeti | MPa | >45 |

## 2.6 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasında temiz enerji teknolojileri arasında yer alan polimer elektrolit membran yakıt pilleri için en önemli komponentlerden biri olan membran elektroeğirme yöntemi kullanılarak ve perfloro sülfonik asit içermeyecek şekilde poli(akrilonitril-ko-metakrilat) polimeri kullanılarak geliştirilmesine yönelik deneysel araştırma çalışmalarının yapılması hedeflenmiştir. Membran geliştirilmesinde asit doplama ve nanofiber yapıda nanokompozitlerin oluşturulması da sağlanmıştır.

Aynı zamanda, polimer elektrolit membran yakıt pilinin bir diğer önemli komponenti olan bipolar plakalarda geri dönüştürülmüş karbon elyafından üretilen polimer kompozitin kullanılabilirliğini incelemek için çalışmalar yapılmıştır.

## 2.7 Hipotez

İyon değiştirici nanofiber ağ yapıların iyon taşıma özelliğinin attırılması için oldukça etkili olduğu belirlenmiştir. Bunun nedeni, diğer membran yapılarına göre daha fazla gözenekli yapıya sahip olmalarıdır. Nanofiberlerin bu benzersiz yapısı, daha büyük yüzey alanı sağlamaktadır ve bu da daha fazla iyonun geçmesine olanak sunmaktadır. Bu nedenle nanofiber yapılar, iyon taşıma kanallarının verimliliğini ve seçiciliğini arttırmaya yardımcı olmaktadır [85].

Poliakrilonitril (PAN), yüksek mukavemet, düşük yoğunluk, termal stabilite ve yüksek elastikiyet modülü gibi sıra dışı özellikleri ile vazgeçilmez bir polimerdir. Önemi, özellikle elektroeğirme nanofiber bazlı membranlar gerektiren yenilikçi alanlar ve uygulamalarda belirgindir [86].

Ticari membranlar, film yapısında olup, eriyik ekstrüzyon, çözüm dökme ve genişletilmiş politetrafloroetilen (e-PTFE) destekli membran üretimi yoluyla üretilir. Elektroeğirme, yeni polimer elektrolit membranlarının geliştirilmesi için umut verici bir yöntem olarak öne çıkmaktadır. Elektroeğirme nanofiber üretim yöntemi, yüksek membran yüzey alanı gibi önemli avantajlar sunar. Bu son derece uyumlu ve güvenilir yöntem, kesin boyut ve morfolojide nanofiberler üretir. Ayrıca, belirli yapılar oluşturmak için coaxial ve çok iğneli elektroeğirme gibi çeşitli işleme tekniklerine olanak tanımaktadır. Dahası, elektroeğirme, endüstriyel uygulamalar için yararlı olabilecek iyonomer membranları için lif malzemelerinin kitlesel üretimini destekler [87], [88]. Tek yönlü düzenlenmiş nanofiberlerden yapılan çığır açan çalışmalar bulunmaktadır [89], [90].

Bunlar nanofiberler boyunca birbirine bağlı kanallar aracılığı ile iyon taşınım hızını geliştirerek kuvvetli proton iletkenliği sağlamaktadır. Genellikle, nanofiberlerdeki polimerler, nanofiberdeki proton hareketini teşvik eden bir yönlendirilme durumundadır. Ayrıca, hem su çeken hem de su iten alanlara sahip bir polimer elektroeğirme olduğunda, bu iki unsur polimer çözeltisinin içine ve dış hava yüzeye sırası ile ayrılabilir. Sonuç olarak, asit grupları ve nanofiberlerin ağı sayesinde elektroeğirme nanofiberler içinde proton kanalı yapısı oluşur; bu da proton hareketinin hızlı bir şekilde gerçekleşmesini sağlar ve proton alanlarına ihtiyaç duyulmaz [91].

Dong ve ark. ürettikleri Nafion nanofiberlerinin, film Nafion membranlara göre daha yüksek iyonik iletkenlik performansı gösterdiğini belirlemiştir. Bu artışı iyonik dalların lif ekseni boyunca hizalanmasına bağlayarak, çapın azaltılması ile bu etkinin güçlendiğini ifade etmişlerdir [89].

Bu çalışmada, nanofiber poliakrilonitril-ko-metil akrilat (PAN-MA) membranlar, polimer elektrolit membran yakıt pilleri için hazırlanmıştır. Yapılan literatür araştırmasında daha önce PAN-MA polimerinin fosforik asit ile doplanarak geliştirilen bir yakıt pili membran çalışmasına rastlanmamıştır. Bu nedenle

çalışmamız PAN-MA ve fosforik asit etkileşiminin ilk sonuçlarını ve PFSA içermeyen yeni bir membran uygulamasını ortaya koymaktadır. Ayrıca %1 boraks dekahidrat ve %1 fumed silika Aerosil 200 katkıları kullanılarak hazırlanan membranlarda katkıların iyonik iletkenlik değerlerine etkileri incelenmiştir.

# 3
# DENEYSEL BÖLÜM

## 3.1 Polimer Elektrolit Membran

Polimer elektrolit membran geliştirilmesi çalışmalarına film ve elektroeğirme tekniği arasında karar vermek için öncelikle film ve nanofiber membran numuneleri hazırlanmıştır. Hazırlanan membran numunelerinin iyonik iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. Membran hazırlanmasında kullanılması planlanan polimer malzemeler arasında seçim yapmak için poli(akrilonitril-ko-metil akrilat) PAN-MA polimeri ve poliviniliden florür (PVDF) polimeri ile nanofiber membran numuneleri hazırlanmış ve değerlendirmelere göre hangi polimerin kullanılacağına karar verilmiştir. Kompozit membran %1 fumed silika ve boraks dekahidrat katkıları ile elektroeğirme **yöntemiyle hazırlanmıştır.**

### 3.1.1 Malzemeler

Ağırlıkça %6 metil akrilat içeren poli(akrilonitril-ko-metil akrilat) (PAN-MA) polimeri (MW 80 000 $gmol^{-1}$) (CAS No: 26658-88-8) Dolanit firmasından satın alınmıştır. Polimer çözücüsü olarak dimetil formamid (DMF) (CAS No: 68-12-2) Ataman Kimya firmasından satın alınarak kullanılmıştır. Poliviniliden florür (PVDF) Kynar (Cas no: 24937-79-9) firmasından temin edilmiştir. Fosforik asit (CAS No: 7664-38-2) Ataman Kimya'dan temin edilmiştir. Fumed silika Aerosil 200 (Cas no:7631-86-9), Evonik firmasından sağlanmıştır. Boraks dekahidrat (Cas no: CAS numarası: 1303-96-4) Bereket Kimya firmasından satın alınmıştır.

### 3.1.2 Çözelti Döküm Yöntemi ile Film Yapıda Membran Hazırlanması

%10 (w/w) poli(akrilonitril-ko-metil akrilat) polimeri çözeltisi DMF hazırlanmıştır. Dr. Blade tekniği ile cam üzerine film çekimi yapılmıştır. 70°C ısıda kurutulmuştur.

Hazırlanan film yapıdaki membranların görselleri Şekil 3.1'de verilmiştir. Elde edilen film membran kalığı 10 µm olarak mikrometre ile ölçülmüştür.



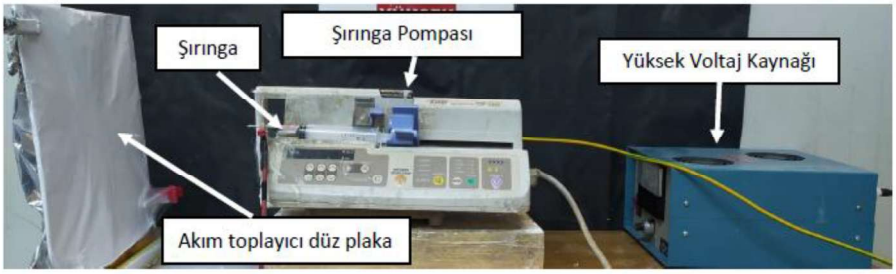
**Şekil 3.1** Çözelti döküm yöntemi ile film membran numuneleri görselleri

### 3.1.3 Elektroeğirme ile Membranların Hazırlanması

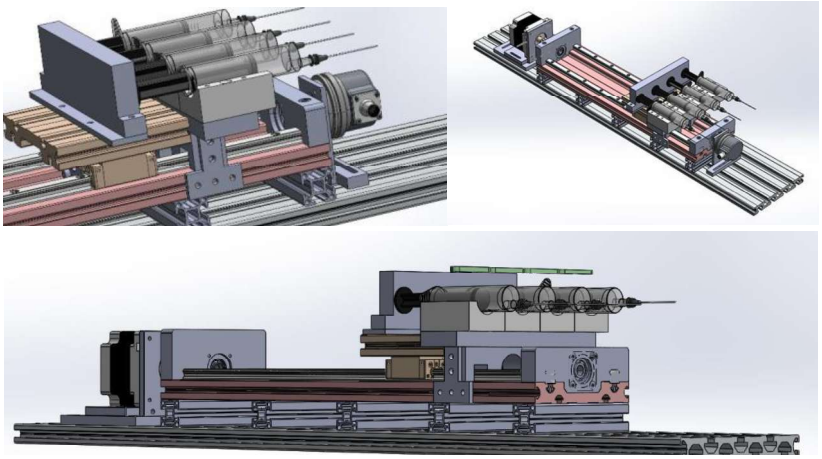
Poli(akrilonitril-ko-metil akrilat) polimerinden %10'luk (w/w) oranında dimetil formamid çözücüsü kullanılarak çözelti hazırlanmıştır. Çözelti oda sıcaklığında mekanik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Çözelti tamamen çözüldükten sonra şırıngalara konulmuştur. Şırıngalardan sabit polimer akışı sağlamak için şırınga pompasına yerleştirilmişlerdir. Şırıngaların ucuna, şırınga iğnesi takılmıştır. Şırınga iğnelerine yüksek voltaj kaynağı çıkışından elektrik beslemesi yapabilmek için krokodil kablo bağlantıları yerleştirilmiştir. Toplatıcı olarak düz bakır plaka kullanılmıştır. Toplayıcı olarak kullanılan düz plakanın negatifte yükte olması için, 1 m uzunluğunda bakır topraklama çubuğunun toprağa gömülerek topraklama bağlantısı yapılmıştır. Bakır düz toplayıcı plaka elektroeğirme sırasında alüminyum folyo ile kaplanmıştır. Nanofiberler, alüminyum folyo üzerinde toplanmıştır. Membran üretimi sırasında, şırınga iğnelerine bağlı olan güç kaynağında yüksek voltaj uygulanarak şırıngalardaki polimer çözeltisinin pozitif yük ile yüklenmesi sağlanmıştır. Topraklama bağlantısı nedeni ile negatif yüklü olan toplayıcı plaka ile polimer arasında elektrostatik alan oluşmuştur. Oluşan elektrostatik alan etkisi ile şırınga iğneleri ucundaki polimer damlacıklarındaki polimer çözeltisi toplayıcı plakaya doğru çekilmiştir. Burada en önemli nokta nanofiber oluşması için polimer çözeltisinin toplayıcı plakaya çekilirken püskürtme şekilinde damlacıklar halinde

değil, sürekli bir fiber şeklinde çekilmesidir. Bunun için literatürdeki parametreler kullanılmıştır. Polimer çözeltisi şırınga ucundan çıktıktan sonra toplayıcı plakaya ulaşırken çözücü uzaklaştığı için toplayıcı plaka üzerinde katı halde nanofiber halinde toplanma meydana gelmiştir [104], [105], [106], [107], [108] [109].

İlk nanofiber yapılı membran üretimleri için tek iğneli elektroeğirme sistemi kurulmuştur. Tek iğneli elektroeğirme sistemi Şekil 3.2'de verilmiştir. Tek iğneli elektroeğirme sistemi ile elde edilen nanofiber yapılı membranların kalınlığının homojen olmaması ve küçük boyutlarda üretimin bile uzun süre almasından dolayı daha hızlı nanofiber üretiminin sağlanabilmesi için iğneli besleme sayısı 4 iğne olacak şekilde yeni bir elektro eğirme sistemi tasarımı yapılmıştır. Tasarımı yapılan 4 iğneli elektroeğirme sistemi Şekil 3.3'te görülmektedir. Şekil 3.4 ve 3. 5'de sırası ile yeni tasarlanan elektroeğirme sisteminin kontol ünitesi ve system görseli verilmiştir.




**Şekil 3.2** İlk membran numunelerinin hazırlandığı tek iğneli elektroeğirme sistemi

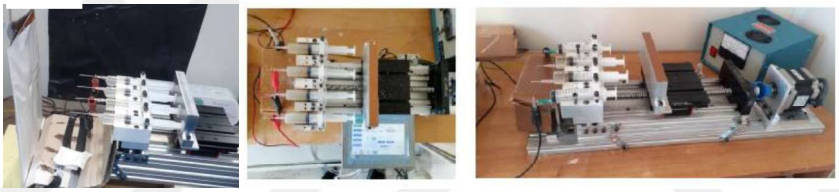


**Şekil 3.3** Hazırlanan elektroeğirme sisteminin polimer çözeltisi 4 şırıngalı besleme sistemi tasarımı.



**Şekil 3.4** Hazırlanan elektroeğirme sistemi kontrol ünitesi

**a)**



**b)**



**Şekil 3.5** a) Hazırlanan elektroeğirme sisteminin 4 şırıngalı besleme sistemi ve sabit düz plaka toplayıcısı, b) sabit düz toplayıcı plakanın yakından görüntüsü

Membran üretiminde kullanılacak polimerin belirlenmesi için incelenmek üzere iki farklı polimer malzeme belirlenmiştir. Bu polimerler poli(akrilonitril-ko-metilakrilat) ve polivinil diflorür (PVDF) polimerleridir. Bu polimerlerden aynı koşullar altında membranlar üretilerek, iyonik iletkenlik ölçümleri yapılmıştır.

Yapılan ölçümler yine aynı cihazda iyonik iletkenliği ölçülen ticari Nafion membranının iyonik iletkenliği ile karşılaştırılmıştır.

Polimer malzeme seçiminden sonra membran kalınlıklarının iyonik iletkenliğe etkisini incelemek için 45, 65, 75, 110, 181 µm kalınlıklarında membranlar hazırlanmıştır. Silika ve boraks dekahidrat katkılarının iyonik iletkenliğe etkisini incelemek için %1 (w/w) oranında katkılı membranlar hazırlanmıştır.

Bu çalışmada elektroeğirme yönteminin parametreleri tüm nanofiber yapılı membranlar için aynı tutulmuştur. 21 kV yüksek voltaj ve 17 cm toplayıcı mesafesi ile hazırlanmıştır. Bu standartlaştırılmış üretim parametreleri sonuçların tekrarlanabilirlik ve güvenilirliğini sağlamaktadır. Elektroeğirme süresi farklı kalınlıklarda membran elde etmek için değiştirilen tek parametredir. Nanofiber membranlar 90-240 dk'da üretilmiştir. Tablo 3.1'de membran numunelerinin üretim süresi ve kalınlığı verilmiştir. Şekil 3.6'da elektro eğirme sistemi ile üretilen nanofiber membran numunelerinin görselleri bulunmaktadır.

Tablo 3.1'de verilen PAN-MA-1-B1 ve PAN-MA-1-Si1 membranları %1 oranında sırası ile boraks dekahidrat ve Aerosil 200 silika malzemeleri içermektedir.

**Tablo 3.1** Nanofiber membran numunelerinin kalınlıkları ve üretim zamanları

| **Membran** | **Numune Kalınlığı [µm]** | **Üretim Zamanı [dk]** |
|---|---|---|
| PAN-MA-1 | 43±4 | 90 |
| PAN-MA-2 | 65±3 | 120 |
| PAN-MA-3 | 75±6 | 150 |
| PAN-MA-4 | 110±5 | 180 |
| PAN-MA-5 | 181±7 | 360 |
| PVDF | 60±4 | 120 |
| PAN-MA-1-B1 | 43±4 | 90 |
| PAN-MA-1-Si1 | 45±4 | 90 |



**Şekil 3.6** Elektroeğirme sistemi ve nanofiber membran görselleri

### 3.1.4 Membranların Yüzey Modifikasyonu

Nanofiber membranlara iyonik iletkenlik özelliği kazandırmak için %85'lik fosforik asit (PA), doplama ajanı olarak kullanılmıştır. Nanofiber membranlar, Poli(akrilonitril-ko-metakrilat) (PAN-MA) polimerinden hazırlanmış ve doplama prosesi için PA içerisinde oda sıcaklığında bekletilmiştir. Yalnızca PAN-MA-5 membranı 40°C'de doplanmıştır. Doplama prosesinden sonra vakumlu etüvde kurutulmadan önce membranlar özenle saf su ile birkaç defa yıkanmıştır.

### 3.1.5 Membran Örneklerinin Karakterizasyonu

#### 3.1.5.1 Yapısal Karakterizasyon

Numunelerin X-ışını kırınımları, X'Pert Pro (Philips difraktometre, 40 mA ve 45 kV'de çalışan PANalytical) difraktometresi kullanılarak, X-ışını kaynağı olarak Cu K$\alpha$ radyasyonu ile 5° ile 90° arasında 2$\theta$ aralığında gerçekleştirilmiştir. Fourier dönüşümü kızılötesi (FTIR) analizi BRUKER Alpha-P cihazı kullanılarak yapılmıştır. Analiz 400–4000 $cm^{-1}$ bölgesinde yapıldı. Cihazın çözünürlüğü 4 $cm^{-1}$ olarak ayarlanmıştır. Numunelerin yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM, Zeiss EVO LS 10 Quorum) kullanılarak incelenmiştir. Dispersiyonu değerlendirmek için SC7620 püskürtme kaplayıcı ile numunelere nm kalınlığında altın kaplama uygulanmıştır. PAN-MA matrisi içindeki liflerin kalınlığını ölçmek için Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılmıştır. Alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM) Thermoscientific Apreo 2 S kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tüm numuneler FESEM gözlemleri yapmadan önce püskürtme yöntemiyle 2 nm altın tabakasıyla kaplanmıştır. Daha sonra her numune çift taraflı iletken karbon bant kullanılarak mikroskop tutucusuna tutturulmuştur.

Fosfor-31 nükleer manyetik rezonans örnekleri ($^{31}P$) NMR) bir dimetil sülfoksit (DMSO) çözücü içinde çözülerek hazırlanmıştır. Daha sonra sıvı NMR ölçümleri Agilent-NMR-vnmrs400 spektrometresinde 30 °C'de sabit sıcaklıkta yapılmıştır.

#### 3.1.5.2 Numunelerin Dinamik Mekanik Analizi (DMA)

Bu çalışmada, Dinamik Mekanik Analizör kullanarak (Perkin Elme Pyris Elmas DMA) sıcaklığın bir fonksiyonu olarak numunelerin depolama modülü E', kayıp modülü E″ ve tan$\delta$ ölçülmüştür. DMA film uzatma modunda ölçümler −50 ila 170

°C sıcaklık aralığında ve 2 °C dak$^{-1}$ ısıtma hızında 10 Hz frekansında gerçekleştirilmiştir.

### 3.1.5.3 PAN-MA'nın Termal Özellikleri

Termogravimetrik analiz (TGA) PerkinElmer, Diamond TG/DTA – Seiko Instruments SII, Exstar 6300 TG/DTA cihazı ile nitrojen atmosferi altında 10 °C dak $^{-1}$ ısıtma hızında ve 30 ile 1000 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir.

### 3.1.5.4 Empedans Spektrumu Ölçümleri

Elektrokimyasal spektrumlar Solartron SI 1287 Arayüz ve SI Empedans/Kazanç Faz Analizörü ile ölçülmüştür. Her örnek üç kez ölçülmüş ve ortalama değer kullanılmıştır. AC genliği 10 mV ve DC, 0 V'ta tutulmuştur. Testin başlangıcında numunelerin kalınlık miktarı mikrometre ile belirlenmiştir. Daha sonra empedans spektrumu ölçmek için numuneler, numune tutucuya monte edilmiştir [110].

Yaş ve kuru olmak üzere membran numunelerinin 2 farklı kondüsyonlanma durumunda ölçümler yapılmıştır. Yapılan yaş ölçümlerde membran numuneleri 24 saat deiyonize suda bekletilmiştir. 24 saat suda bekletilen numuneler tamamen nemlenmiş kabul edilmiştir. Kuru ölçümler oda sıcaklığında bekletilmiş numunelere uygulanmıştır. 1 MHz ile 0,1 Hz ölçüm aralığında iyonik iletkenlik Denklem (3.1)'de verilen şekilde hesaplanmıştır. Teste başlamadan önce numunelerin kalınlıkları mikrometre ile ölçülmüştür.

$$\boldsymbol{\sigma = \frac{L}{R(\pi r^2)}} \qquad (3.1)$$

burada L membranın kalınlığıdır, R hayali parça katkısı olmadan gerçek empedanstır ve r, elektrot çapıdır. Elektrot olarak, ölçülen membranlar ve elektrot arasında homojen bir arayüz olması için sıvı cıva kullanılmıştır. Ölçümler oda sıcaklığında ve basıncında yapılmıştır. İlave basınç uygulanmamıştır.

### 3.1.5.5 PAN-MA Membranlarının Fosforik Asit (PA) Tutulması

PAN-MA membranların PA asit ile doplama prosesinde PA tutma seviyesini belirlemek için kaynar suda bekletme testi yapılmıştır. Membran numuneleri toplam 5 saat kaynar suda bekletildi. Her bir saat sonunda membrandan ne kadar PA sızdığı tartım yaparak belirlendi. Bu ölçüm her saat sonunda ölçüm alınmadan

önce membranlar kurutulmuştur. Membran ve PA'nın kayıp oranının hesaplanması için Denklem (3.2) kullanılmıştır:

$$\text{PA loss ratio} = [(W_0-W_i)/W_0] \times 100 \quad (3.2)$$

$W_0$, doplanmış membranın teste başlamadan önceki ağırlığıdır. $W_i$, membranın test sonrası kurutulduktan sonraki ağırlığıdır [82].

## 3.2 Membran Elektrod Ünitesi (MEA) Geliştirilmesi

### 3.2.1 Malzemeler

Nafion iyonomer D2020 (%5 w/w) Bilvetek firmasından satın alınmıştır. Vulcan 72 %70 platin içerikli katalizör Tanaka firmasından sağlanmıştır. İzopropil alkol (CAS No: 67-63-0) Bereket Kimya firmasından temin edilmiştir.

### 3.2.2 Katalizör Çözeltisinin Hazırlanması ve Gaz Difüzyon Tabakasının Kaplanması

Membran elektrod ünitesinin hazırlanması ve tek pil testinin yapılması için anot ve katot elektrod plakaların hazırlanması çalışmaları yapılmıştır. 0,4 mg/cm$^2$ oranında platin içerecek şekilde elektrod plakaların oluşturulması için katalizör çözeltisi izopropil alkol ile hazırlanmıştır. Elektrot plaka hazırlanması için gaz difüzyon tabakası olarak kullanılacak karbon kağıt üzerine sprey kaplama yöntemi ile kaplama yapılmıştır. Anot ve katot elektrod plakaları bu şekilde hazırlanmıştır. Şekil 3.7 'de hazırlanan MEA'nın sprey yöntemi ile katalizör kaplanmasının görseli verilmiştir.



**Şekil 3.7** Sprey yöntemi ile gaz difüzyon tabakasının katalizör çözeltisi ile kaplanması

Sprey kaplama yöntemi için karbon kâğıttan oluşan gaz difüzyon tabakası ısıtıcı plaka üzerine yerleştirilmiştir. Isıtıcı plaka üzerine yerleştirilmesinin nedeni sprey yapılan katalizör çözeltisi içindeki alkolün hızlı uçmasının sağlanmasıdır. Eğer alkol hızlı uçurulmaz ise gaz difüzyon tabakası yaş olur ve sprey yapıldıkça yaşlıktan dolayı platin katalizörler gaz difüzyon tabakasının içinden geçerek aşağıya akar. Bunun sonucu olarak gaz difüzyon tabakasının üzerinde hedeflenen oranda katalizör kaplaması bulunmayacaktır. Stabil bir kaplama yapmak için katalizör kaplaması işlemi sprey yöntem kullanıldığında mutlaka ısıl tabla üzerinde yapılmaktadır. Sprey tabancasının içindeki katalizör çözeltisi bittiğinde tekrar doldurulup sprey işlemine başlamadan önce dahaki işlemden kalan tüm alkolün uçmasının sağlanması için spreyleme işlemine 5 dk ara verilerek işleme devam edilmektedir.

### 3.2.3 Membran Elektrod Ünitesi Entegrasyonu

Anot ve katot tarafları için gaz difüzyon tabakalarının katalizör kaplanarak elektrod tabakaların hazırlanması işlemi yapıldıktan sonra membran elektrod ünitesi hazırlanması için membran ve anot&katot elektrodlarının basınç ve ısı ile birbirine entegre edilmesi işlemi yapılmıştır. Membran elektrod ünitesi (MEA) hazırlanması için en uygun yöntem ısıtıcılı pres kullanılmasıdır. Kolay ve düşük maliyetli bir çözüm geliştirmek ve aynı zamanda uygun etkiyi sağlayıp sağlayamayacağının incelenmesi için laminasyon ve PVC kaplama makinesi kullanılarak MEA üretimi denemesi yapılmıştır. Laminasyon kaplama makinesinde MEA oluşturma adımları aşağıda verilmiştir:

• Membranın uygun boyutta kesilmesi

• Elektrod tabakalarının uygun boyutta kesilmesi

• Membran ortada olacak şekilde elektrod tabakaların membranın her iki tarafına uygun şekilde yerleştirilmesi

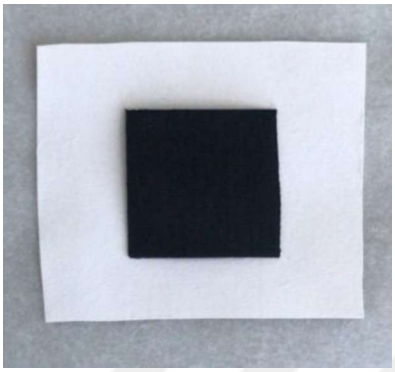
• Hazırlanan yapının her iki tarafına da yağlı kağıt konulması

• Yağlı kağıt içine konulan membran ve elektrod tabakalarının sıcaklığı ayarlanmış laminasyon cihazında 2 dk boyunca laminasyonunun sağlanması

• Laminasyon işleminden sonra yağlı kağıtların içerisinde MEA'nın soğumaya bırakılması (5 dk)

• Soğuma işlemi tamamlandıktan sonra MEA'nın yağlı kağıtlardan çıkarılması

Üretilen MEA'nın görseli Şekil 3.8'te verilmiştir.



**Şekil 3.8** Katkısız nanofiber membrandan membran elektrod ünitesinin hazırlanması

## 3.3 Polimer Kompozit Bipolar Plakalar

### 3.3.1 Malzemeler

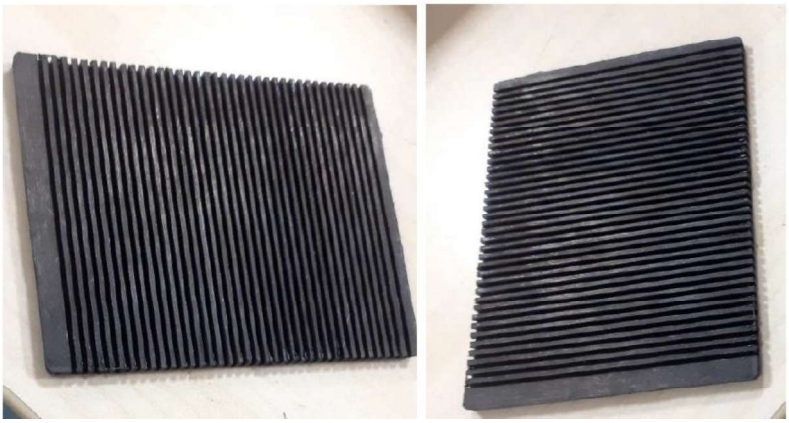
Geri dönüştürülmüş karbon elyafı içeriği olan %30 (w/w) poliamid 6 (WIC PA6 30 BK) polimer malzeme Albis firmasından temin edilmiştir. İletken mürekkep Bare Conductive şirketinden alınmıştır.

### 3.3.2 Geri Dönüştürülmüş Karbon Elyaf Katkılı Poliamid Bipolar Plakaların Hazırlanması

Polimer kompozit bipolar plaka geliştirilmesi için poliamid 6 polimerine %30 (w/w) oranında geri dönüştürülmüş karbon elyaf eklenmiş kompozit malzeme granül olarak temin edilmiştir. Plastik enjeksiyon prosesi ile düz plaka basımı gerçekleştirilmiştir. Plastik enjeksiyon prosesi ile üretilen polimer kompozit plakalar tek hücre katot tarafında test edilmek üzere kanal tasarımı ile CNC cihazında işlenmiştir. Plastik enjeksiyon makinesinin kapama kuvveti 30 ton'dur.

Bipolar plakaların grafit kadar yüksek elektrik iletkenliğine sahip olabilmesi ve temas dirençlerinin düşük olması için plakaların yüzeyi iletken mürekkep ile

kaplanmıştır. Şekil 3.9'de hazırlanan polimer kompozit bipolar plaka numuneleri görselleri verilmiştir.



**Şekil 3.9** Geri dönüştürülmüş karbon elyaf katkılı poliamid bipolar plaka numuneleri

# 4
# BULGULAR VE TARTIŞMALAR

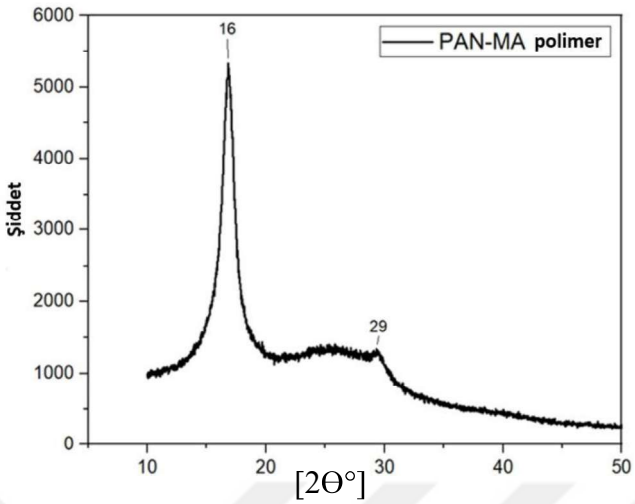
## 4.1 Membran Örneklerinin Karakterizasyonu

### 4.1.1 XRD Analizi

PAN malzemesinin karakteristik özelliği $2\theta$ = 16°'deki keskin piki ve 29°'deki zayıf pikidir. PAN-MA tozunun ve nanofiberlerinin X-ışını kırınım grafikleri Şekil 4.1 ve 4.2 'de verilmiştir. PAN-MA tozunun ana piklerinin yoğunluğu nanofiber hale gelmiş durumundaki piklerin şiddetine göre daha büyüktür. 29°'deki pik nanofiber yapıda gözlenmemiştir. Yu ve ark. Lityum klorür içeren PAN nanofiberleri N, N- dimetilasetamid (DMAc) kullanarak hazırlamışlardır [111]. Saf PAN polimer tozunun kristalizasyon derecesi, elektroeğirme ile üretilen PAN nanofiberlerden daha büyüktür. Nanofiber üretimi sırasında PAN moleküllerinin kristalize olmak için çok az imkânı olduğunu bildirmişlerdir. Sonuç olarak, PAN polimeri ile hazırlanan tüm nanofiberlerde ağırlıklı olarak amorf yapıda olduğu gözlemlenmiştir. Fosforik asidin nanofiber membran yapıları üzerindeki etkisini en iyi şekilde anlamak için Şekil 4.2'de fosforik asit doplu nanofiber membranların XRD analizi grafikleri verilmiştir. Bu grafikler fosforik asit ile doplanmış nanofiber membranların, doplanmamış membran ile karşılaştırıldığında kristalografik özelliklerinde önemli ölçüde azalma olduğunu gözlenmiştir.

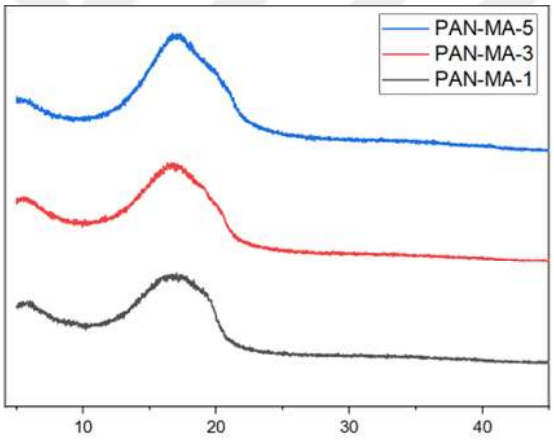
Sekil 4.3'te katkılı membranların XRD grafikleri ve karşılaştırmaları görülmektedir. Literatürde boraks dekahidratın yaygın olarak 2Ɵ=34°'de pik verdiği belirtilmektedir [112]. Boraks dekahidrat katkılı membranda çok zayıf görülmektedir. Bu durum ağırlıklı olarak amorf yapıyı göstermektedir. Boraks dekahidrat miktarının az olması nedeni ile belirgin pik görülmediği düşünülmektedir. Aerosil 200 silika katkılı membranın XRD grafiğinde literatürde

Aerosil 200 silika malzemesi için 2Θ=24,3°'de görülen pik gözlenmiştir [113], [114], [115].

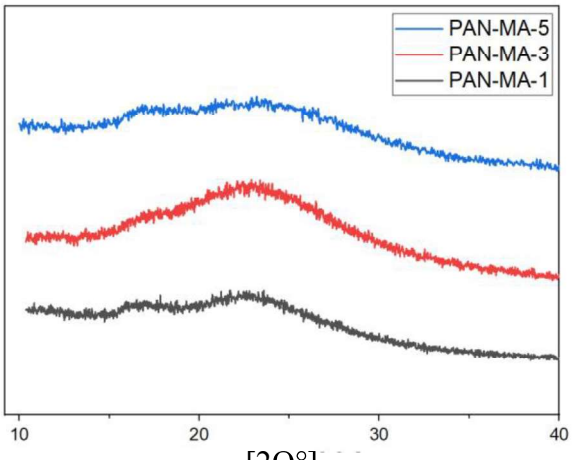



**Şekil 4.1** PAN-MA polimer tozunun XRD analiz grafiği

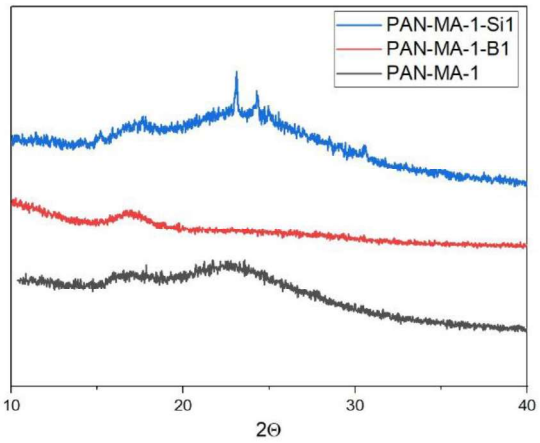
a)




b)




**Şekil 4.2** a) PAN-MA nanofiber membranların doplanmamış durumdaki, b) PAN-MA membran numunelerinin doplandıktan sonraki XRD analiz grafikleri




**Şekil 4.3** Katkılı ve katkısız membran XRD grafikleri karşılaştırması

### 4.1.2 SEM Analizi

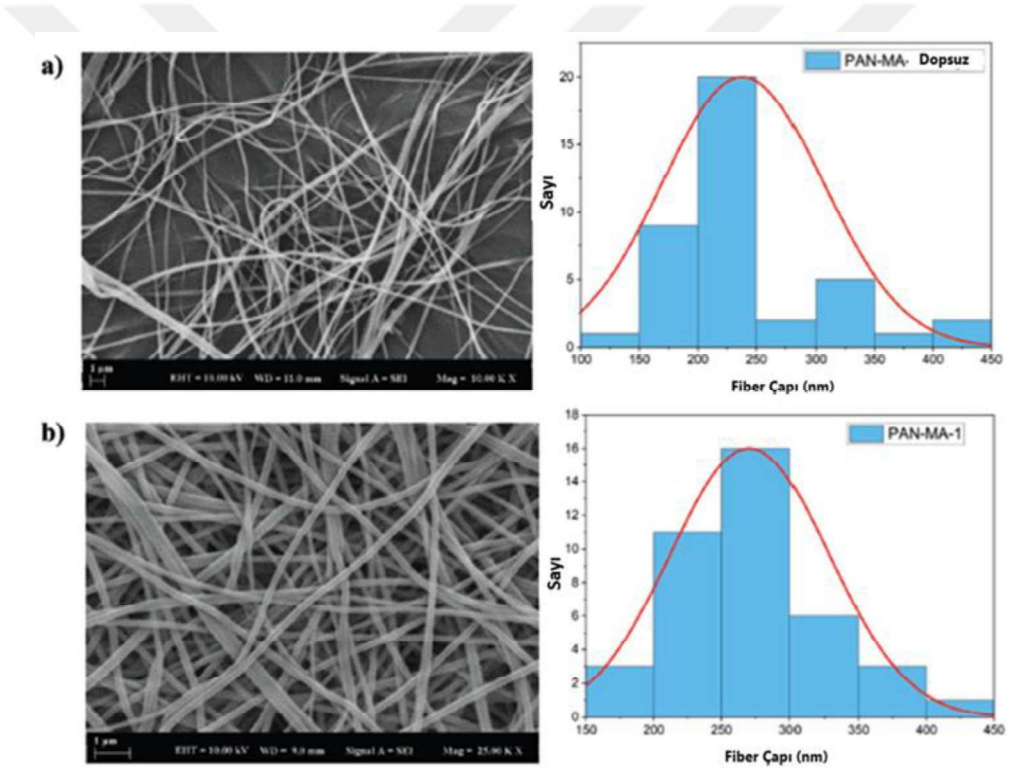
Nanofiberin çapı ve morfolojisi, membran iletkenliğini ve mekanik özelliklerini belirleyen kritik parametrelerdir. Hazırlanan nanofiber membranların taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen SEM görüntüleri ve karşılık gelen nanofiber çap dağılımı Şekil 4.4 a-d'de gösterilmektedir. En düşük nanofiber kalınlığı fosforik asit doplaması olmayan membranda tespit edilmiştir. Nanofiber kalınlıkları fosforik asit ile doplanmış membranlarda daha yüksek olduğu gözlenmiştir. PAN-MA-1 membran numunesinin fosforik asit doplanmadan önceki nanofiber çaplarının ortalaması 238 nm bulunmuştur. PAN-MA-1, PAN-MA-3, PAN-MA-5 Fosforik asit katkılı membranların nanofiber çapları sırası ile 270, 346 ve 1000 nm olarak ölçülmüştür. Asit doplamasında ısı uygulanması yapıldığında daha kalın liflerin oluştuğu görülmüştür. Isı ile fosforik asidin daha fazla lifin birbirine bağlanmasını sağlayarak nanofiber kalınlığını arttırdığı gözlemlenmiştir (Tablo 4.1). Böylece, iyonların geçişini sağlamak için kanallar oluşmaktadır. Bu yollar iyon transferini arttırmaktadır [116]. Fosforik asit ve polimerin etkileşimi morfolojik değişikler ortaya çıkarmıştır. Böylece, membran içinde daha geniş kanalların oluşması ve boşluk yapılarının genişlemesi iyon transferini ve iyonik iletkenliği arttırmaktadır.

PNMR ve FTIR analizleri iyon taşıyıcı fosforik asit miktarının bu daha geniş kanallarda daha ince membranlara göre daha fazla olduğunu göstermiştir (Şekil 4.9 ve 4.10) Tablo 4.1 membran kalınlıklarını ve lif kalınlıklarını göstermektedir. Şekil

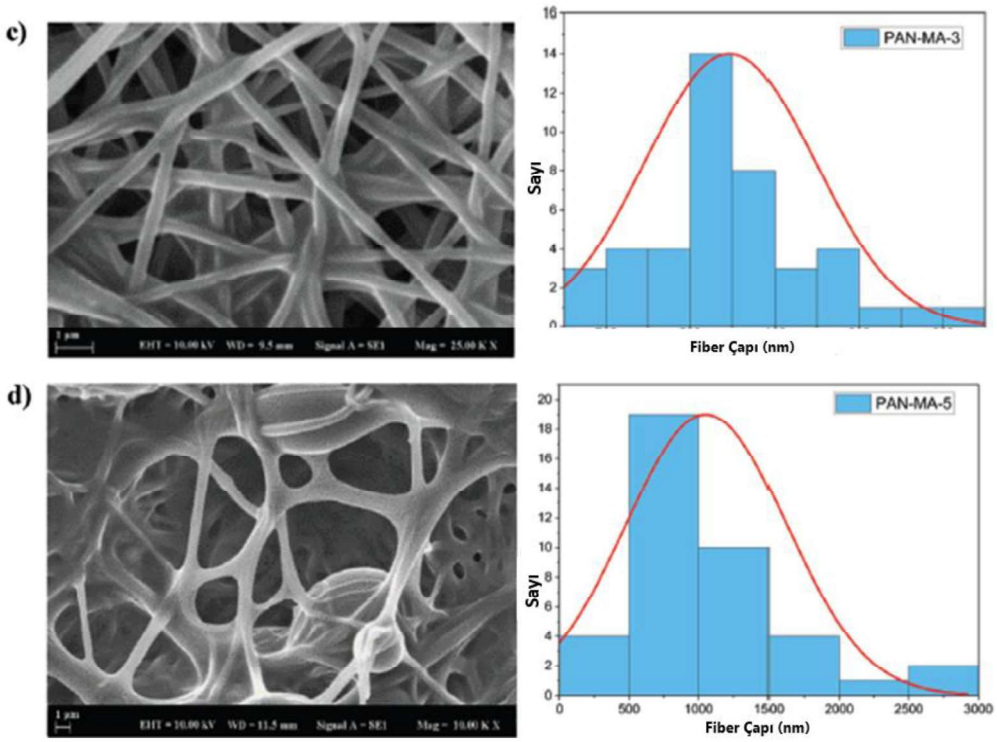
4.8 katkılı membranların FESEM görüntülerini ve lif kalınlıkları dağılımını vermektedir.

**Tablo 4.1** Membran kalınlıkları ve lif kalınlıları

| Membran Numuneleri | Membran Kalınlıkları [µm] | Lif Kalınlıkları [nm] |
|---|---|---|
| Dopsuz PAN-MA-1 | 43±3 | 238 |
| PAN-MA-1 | 43±4 | 270 |
| PAN-MA-2 | 65±3 | - |
| PAN-MA-3 | 75±6 | 347 |
| PAN-MA-4 | 110±5 | - |
| PAN-MA-5 | 181±7 | 1000 |



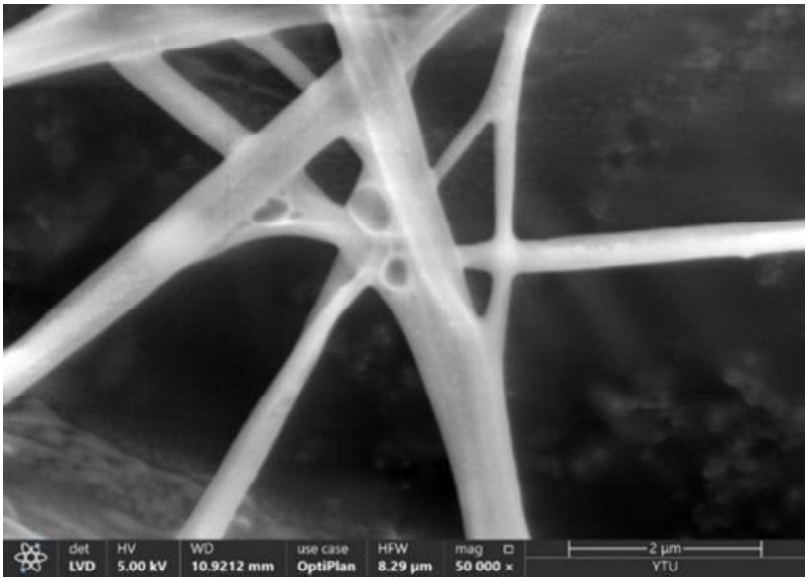

**Şekil 4.4** PAN-MA membran SEM görüntüleri a) PAN-MA-Dopsuz,b) PAN-MA-1 (devamı)




**Şekil 4.4** PAN-MA membran SEM görüntüleri c) PAN-MA-3, d) PAN-MA-5 (devamı)

### 4.1.3 FESEM Analizi

FESEM analizi, lifleri detaylı bir şekilde incelemek amacıyla doplanmamış ve doplanmış PAN-MA-2 ve PAN-MA-5 membran numuneler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.5, doplanmış PAN-MA-2 membran numunesi nanofiberlerin entegrasyonunu göstermektedir. Şekil 4.6 (a-b) ve Şekil 4.7 (a-b) doplanmış ve doplanmamış liflerin EDX spektrumlarını göstermektedir. Doplanmış numuneleri EDX haritalarında fosfor (P) tespit edilmiştir, bu da liflerde P'nin varlığını doğrulamaktadır. Doplanmış numunelerdi P içeriği, EDX spektrumlarından hesaplanmış ve sırasıyla doplanmış PAN-MA-2 ve doplanmış PAN-MA-5'te %8,3 ve %27,4 olarak bulunmuştur. Tablo 4.2, doplanmamış ve doplanmış PAN-MA-2 membran numunelerinin EDX analiz sonuçlarını göstermektedir. Tablo 4.3, doplanmamış ve doplanmış PAN-MA-5 membran numunelerinin EDX analiz sonuçlarını sunmaktadır.

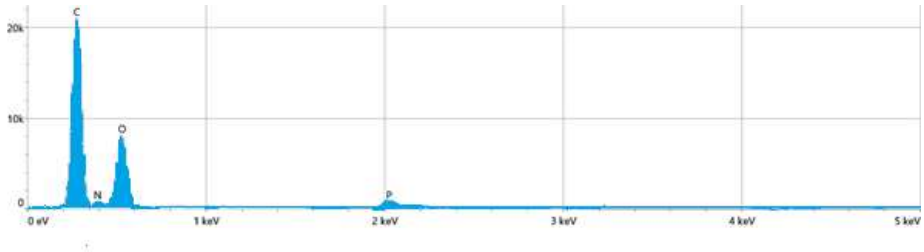



**Şekil 4.5** PAN-MA-2 membran numunesinin FESEM görüntüsü

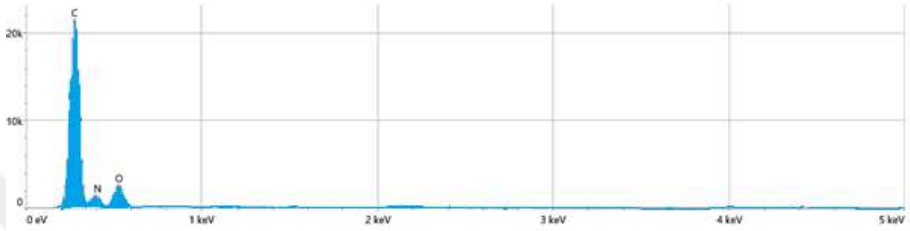
**Tablo 4.2** Doplanmış ve doplanmamış PAN-MA-2 membranının EDX analizi sonuçları

| Doplanmamış PAN-MA-2 membran | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Element | Atom % | Atom % Hata | Ağırlık % | Ağırlık % Hata | Net Sayı |
| C | 65,8 | 0,3 | 60,1 | 0,3 | 133 464 |
| N | 11,4 | 1,0 | 12,1 | 1,1 | 4 750 |
| O | 22,8 | 0,4 | 27,7 | 0,5 | 15 726 |
| Doplanmış PAN-MA-2 membran | | | | | |
| Element | Atom % | Atom % Hata | Ağırlık % | Ağırlık % Hata | Net Sayı |
| P | 3,9 | 0,1 | 8,3 | 0,2 | 5 561 |
| C | 49,7 | 0,2 | 41,2 | 0,2 | 129 436 |
| N | 6,4 | 0,4 | 6,1 | 0,4 | 4 783 |
| O | 40,1 | 0,3 | 44,3 | 0,4 | 49 385 |

a)




b)

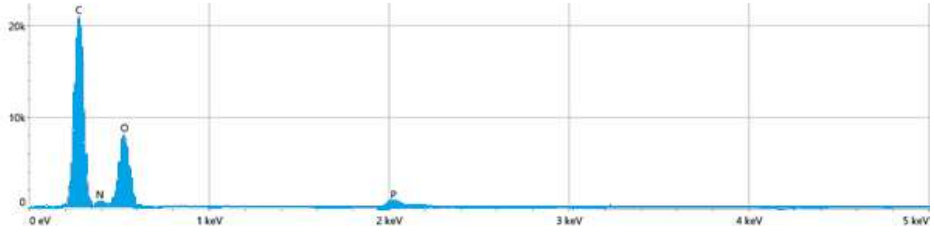



**Şekil 4.6** PAN-MA-2 membranının a) doplanmış, b) doplanmamış durumda EDX sonuçları

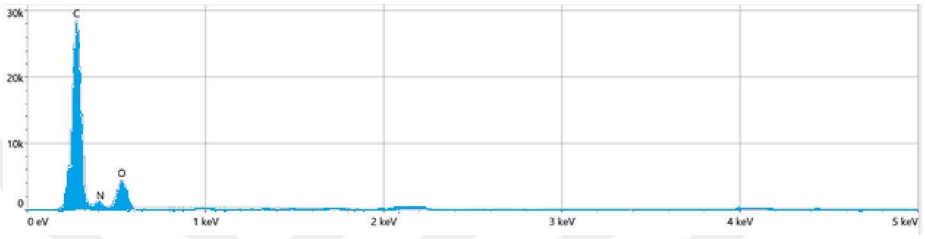
**Tablo 4.3** Doplanmış ve doplanmamış PAN-MA-5 membran numunelerinin EDX analizi sonucu

| Doplanmamş PAN-MA-5 membran | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| **Element** | **Atom %** | **Atom % Hata** | **Ağırlık %** | **Ağırlık % Hata** | **Net Sayılar** |
| C | 60,8 | 0,3 | 54,7 | 0,3 | 173 597 |
| N | 11,9 | 0,5 | 12,4 | 0,5 | 7 448 |
| O | 27,4 | 0,3 | 32,8 | 0,4 | 27 680 |
| Doplanmış PAN-MA-5 membran | | | | | |
| **Element** | **Atom %** | **Atom % Hata** | **Ağırlık %** | **Ağırlık % Hata** | **Net Sayılar** |
| P | 15,7 | 0,2 | 27,4 | 0,3 | 25 318 |
| C | 11,8 | 0,1 | 8,0 | 0,1 | 23 360 |
| N | 3,2 | 0,2 | 2,5 | 0,2 | 3 306 |
| O | 69,2 | 0,4 | 62,1 | 0,4 | 109 530 |

a)

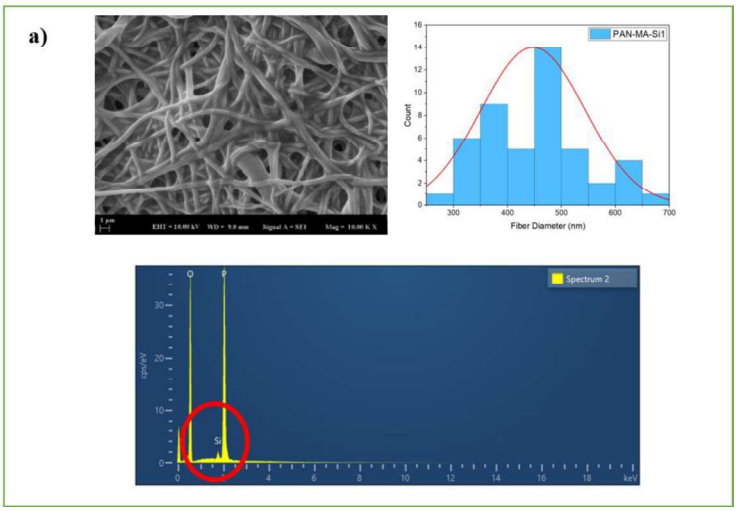



b)

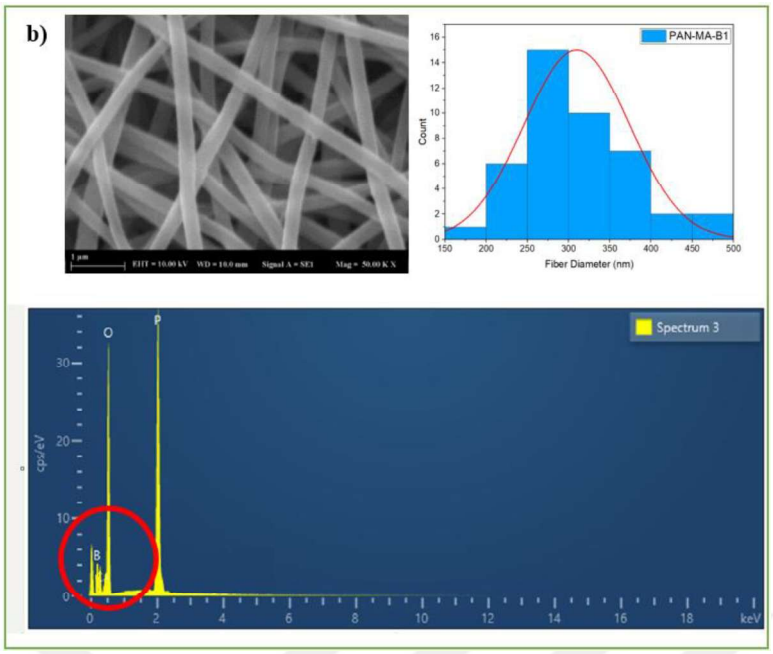



**Şekil 4.7** PAN-MA-5 numunelerinin EDX analizi sonuçları a) doplanmış, b) doplanmamış

Şekil 4.8'de katkılı membranların FESEM görüntüleri ve EDX sonuçları verilmiştir. Aerosil 200 silika katkısı içeren membranın nanofiberlerinin 450 nm ve boraks dekahidrat katkılı membranın nanofiberlerinin kalınlığının 300 nm olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, EDX sonuçlarında da membranların içinde bulunan katkıların pikleri görülmektedir.




**Şekil 4.8** Katkılı membranların SEM ve EDX görüntüsü a) PAN-MA-1-Si1

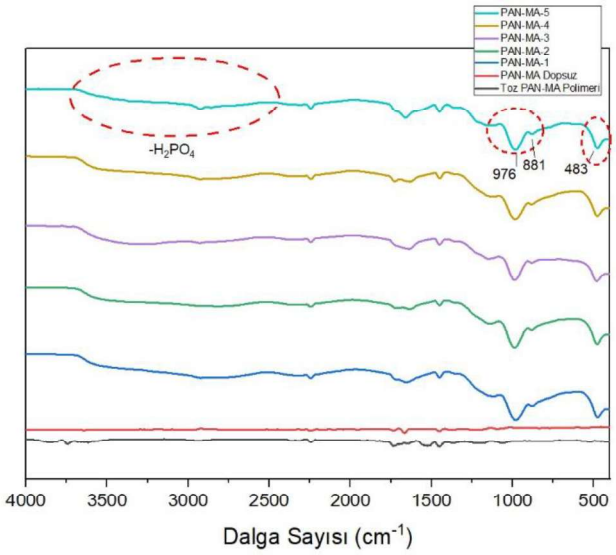



**Şekil 4.8** Katkılı membranların SEM ve EDX görüntüsü b) PAN-MA-1-B1 (devamı)

### 4.1.4 FTIR Analizi

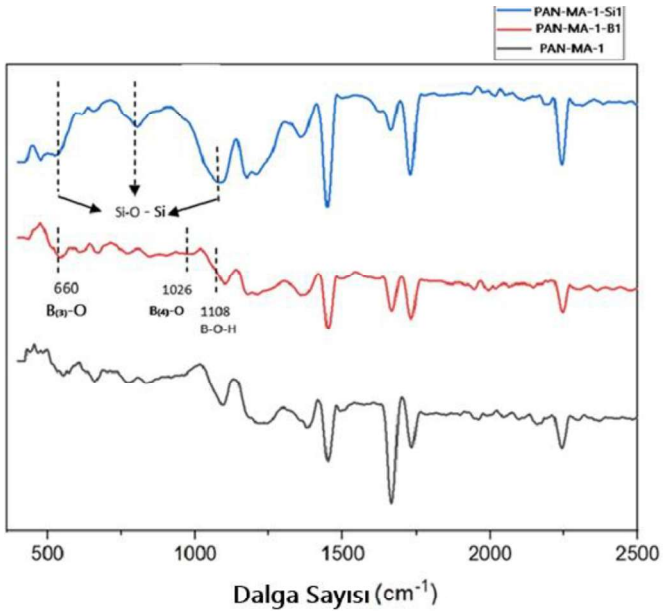
Poliakrilonitrilin C=C ve C≡C bağlarının karakteristik FTIR pikleri sırasıyla 1650 $cm^{-1}$, 2239 $cm^{-1}$'dir. Bu bağlar poliakrilonitril ile ilgili birçok çalışmada gösterilmiştir [117], [118].

Sithambaranathan ve ark. N-H bağları için 3250-2500 $cm^{-1}$ aralığını belirlemiştir. Bu aralık asit tarafından N protonasyonunu göstermektedir [119]. Şekil 4.9 PAN-MA membranları ve PAN-MA polimer tozunun FTIR analizi sonuçlarını göstermektedir. O-H bağları, 2700-3000 $cm^{-1}$ aralığında olup, bu aralık N-H bağı için bilinen aralığın içindedir. Bu çalışmada, O-H bağı 2700 $cm^{-1}$'de görülmüştür. En belirgin O-H gerilmesi PAN-MA-5 membranda görülmüştür. Karakteristik fosforik asit pikleri 976-881 ve 483 $cm^{-1}$'de gözlenmiştir [119], [120], [121].




**Şekil 4.9** Doplanmış PAN-MA membranların FTIR analizi

Şekil 4.10'da verilen katkılı membran FTIR grafiklerinde boraks dekahidrat içi FTIR analizi sonucunda lüteratüre uyumlu olarak; $B_{(4)}$-O titreşimleri 1026 $cm^{-1}$'de belirlenmiştir.1108 $cm^{-1}$ aralığında B-O-H titreşimleri, düzlemsel O-B-O ($B_{(3)}$-O) yapısına ait titreşimi ise 660 $cm^{-1}$'de gözlemlenmiştir [112]. Literatüre uygun olarak 600 $cm^{-1}$ ve 1300 $cm^{-1}$ aralığında Si-O-Si'ye atfedilen farklı bükülme titreşimleri de bulunmaktadır [122]; [123].



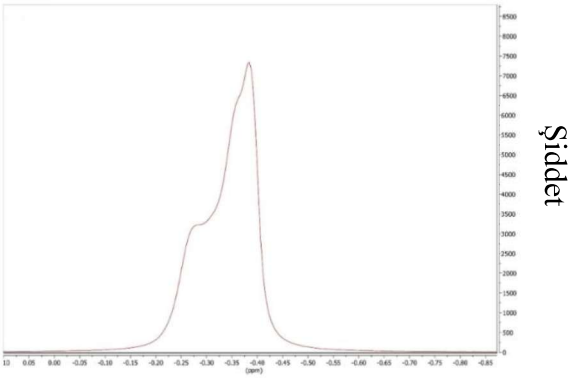

**Şekil 4.10** Katkılı membranların FTIR grafikleri

### 4.1.5 $^{31}$P NMR Analizi

$^{31}$P NMR (Fosfor-31 nükleer manyetik rezonans) ile fonksiyonel grupların tanımlanması, kimyasal kaymalarının dış bir fosforik asit standardına göre karşılaştırılmasına dayanmaktadır. Fosfor-31 nükleer manyetik rezonans ($^{31}$P NMR), bir kimyasal yapı içerisindeki fonksiyonel grupları tanımlamak için kullanılan güçlü bir analitik teknik uygulanmaktadır. Bu teknik, kimyasal kayma analizi olarak bilinmektedir ve bir yapı içerisindeki moleküllerin kimyasal kaymalarını bir fosforik asit standardı ile karşılaştırmayı içermektedir. Kimyasal kayma değerleri, fosfor (P) bileşiklerinin farklı sınıflarını için önemli bir yol göstericidir. Bu değerler, bileşiklerin rezonans frekanslarındaki farkları temsil eder ve onların özellikleri konusunda ayırt edici bilgiler sunmaktadır. Değerler, fosforik asit standardına göre parçacık başına milyon (ppm) cinsinden ifade edilmektedir; bu standart 0 ppm olarak belirlenmiştir ve boyutsuzdur [105-108].

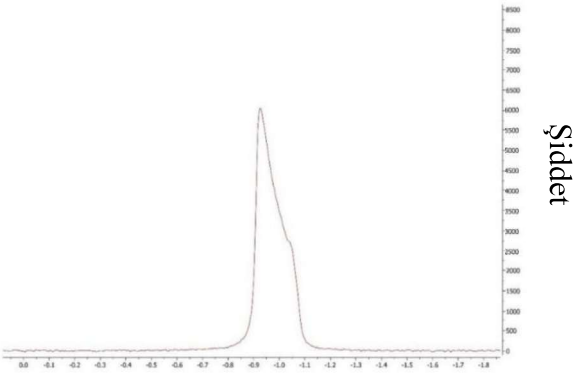
Hazırlanan PAN-MA-1 ve PAN-MA-5 membran numunelerinde P fonksiyonel gruplarının varlığı tespit edilmiştir. PAN-MA-1 ve PAN-MA-5 örneklerinin Fosfor-31 nükleer manyetik rezonans ($^{31}$P NMR) analiz sonuçları, ppm ölçeğinde $^{31}$P NMR kimyasal kayma aralığını göstermektedir. Şekil 4.11 PAN-MA-1 ve PAN-MA-5 numunelerinin Fosfor-31 nükleer manyetik rezonans analiz sonuçlarını göstermektedir. Görülebileceği üzere, PAN-MA-5 membranının fosfor içeriği, PAN-MA-1 membranından daha yüksek bulunmuştur. PAN-MA-5 ve PAN-MA-1 numunelerinin toplam pik alanları sırasıyla 216524 ve 168546'dır. Bu, PAN-MA-5 numunesinin, PAN-MA-1 numunesinde daha büyük bir pik alanı gösterdiğini ortaya koymaktadır.

a)




**Şekil 4.11** a) PAN-MA- Fosfor-31 nükleer manyetik rezonans analizi sonuçları

b)




**Şekil 4.11** b) PAN-MA-1 numunelerinin Fosfor-31 nükleer manyetik rezonans analizi sonuçları (devamı)

### 4.1.6 PAN-MA'nın Termal Özellikleri

Fosforik asit doplanmış PAN-MA ve doplanmamış PAN-MA nanofiber membranlarının termal stabilitesi, termogravimetrik analiz (TGA) (PerkinElmer, Diamond TGA/DTA cihazı) ile incelenmiştir.

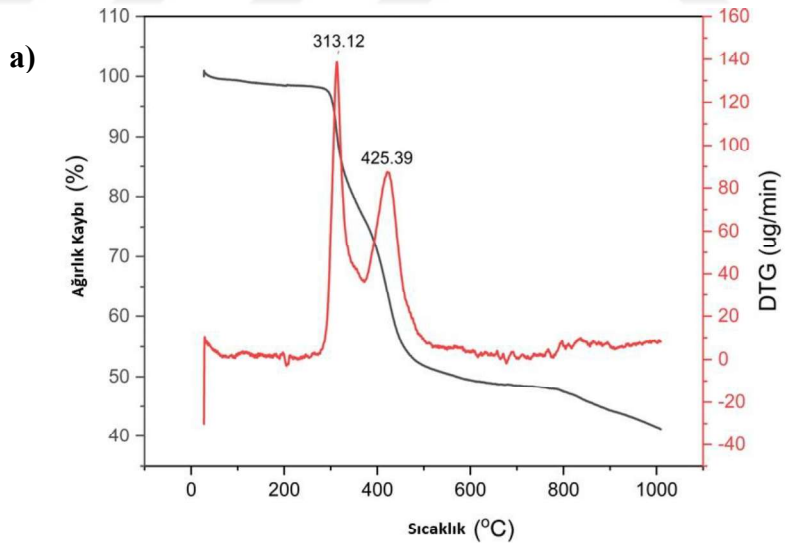
TGA analizi, numuneleri 30˚C ile 1000°C arasındaki sıcaklıklara maruz bırakılması, 50 ml/dakika azot akış hızı ve 10°C/dakika sıcaklık artış hızı ile gerçekleştirilmiştir**.**

Termogravimetri, liflerdeki nem, uçucu bileşikler, ağırlık kaybı, termal bozulma ve bozunma mekanizmalarının nicel analizini ortaya çıkarmaktadır. Analiz, ağırlık kaybı yüzdesi ile sıcaklık arasındaki ilişkiyi incelemektedir. Bozunma sıcaklığını belirlemek için, termogravimetrik analiz kullanılmaktadır. Tablo 4.4, membran numunelerinin ağırlık kayıplarını ve derivatif termogravimetrik analiz (DTG) piklerini göstermektedir. Şekil 4.12, doplanmamış ve doplanmış nanofiber PAN-MA-1 membranın termogravimetrik eğrilerini göstermektedir. Termal geçiş eğrilerinden, fosforik asit doplanmamış membran numunesinin 313˚C'de bozulmaya başladığı gözlemlenmektedir. Literatürde Yu ve ark. (2007) tarafından bozulma sürecinde, 313 ˚C' de C-N bağlarının bozulduğu bulunmuştur. Yaklaşık 425°C sıcaklığında C-C bağlarının kopması nedeniyle bir bozulma meydana gelmektedir [128].

Doplanmış liflerin termal bozulması, çok aşamalı bir süreçtir. Doplanmış membranın TGA eğrisi, 50°C'de yavaşça başlayan birkaç ardışık ağırlık kaybı

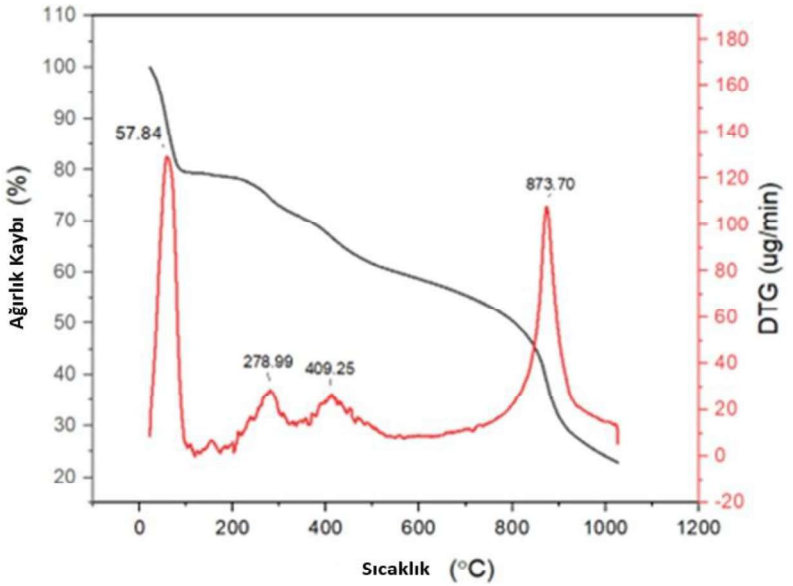
adımını göstermektedir. İlk ağırlık kaybı, serbest suyun kaybı olarak kabul edilmektedir. En yüksek ağırlık kaybının su ile ilgili ağırlık kaybı olduğu gözlemlenmiştir, bu da en yüksek iyonik iletkenliğe sahip olan fosforik asit doplanmış membran PAN-MA-5'in yüksek su içeriğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Yaklaşık 200˚C'deki ağırlık kaybı, fosforik asitlerin pirofosforik asitlere yoğuşması nedeniyle suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Bu pik, 87,75 ˚C (PAN-MA-1) ve 184 ˚C (PAN-MA-5) de görünmüştür. Bu ağırlık kaybı, fosforik asit gruplarının dehidratasyonu ve dimerizasyonuna, meta-fosfat ve diğer yüksek fosfatların oluşumuna bağlı olduğu düşülmektedir [129].

Polimer yapısının bozunmasıyla ilişkilendirilen termal bozunmanın, sırasıyla PAN-MA-1 için 873,70 ˚C ve PAN-MA-5 için 887,91 ˚C'de maksimum bozunma hızına ulaştığı gözlemlenmektedir. Ağırlık kaybının son aşamasının 1000 ˚C'ye kadar devam ettiği görülmektedir. PAN-MA-1 membranı için 1000 ˚C'deki toplam ağırlık kaybı %76,10, PAN-MA-5 membranı için ise %76,90 olarak bulunmuştur. PAN-MA -5 membranı termal özellik sonuçlarına ait grafikler Şekil 4.13 (a)' da verilmiştir. Şekil 4.13 (b) dopsuz membran ve PAN-MA-1 ve PAN-MA-5 membranlarının TGA grafiklerinin karşılaştırmasını göstermektedir.



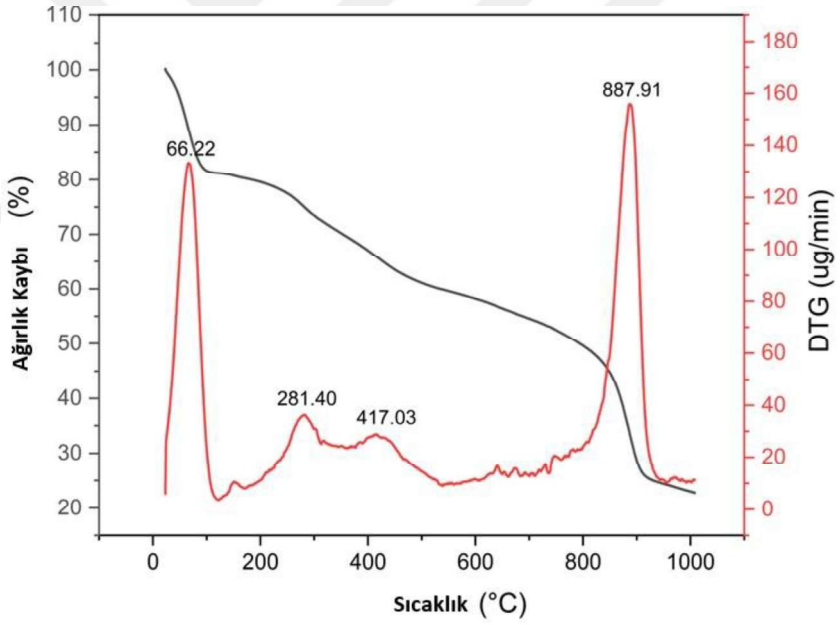

**Şekil 4.12** a) Dopsuz PAN-MA-1 membranı termal analiz sonuçları

b)

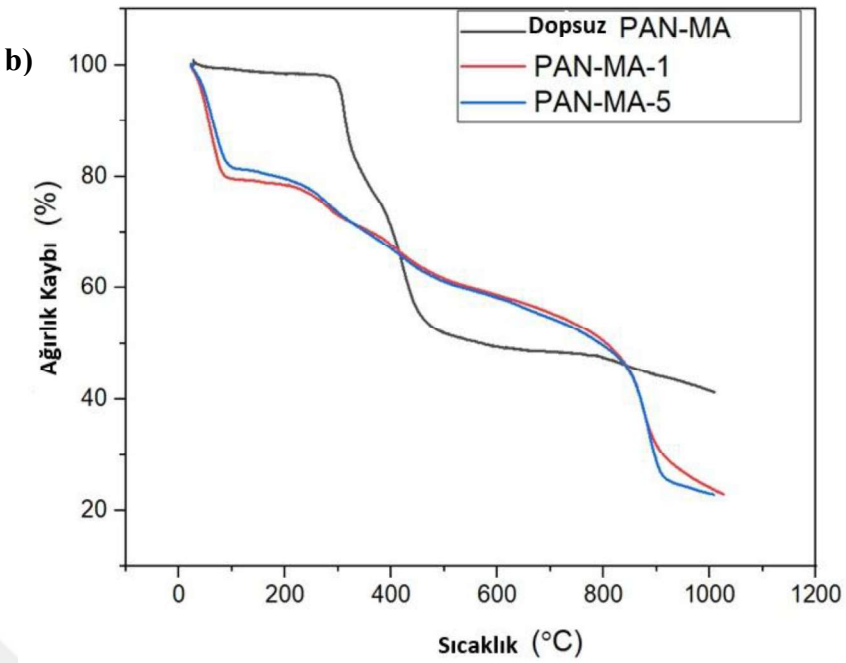



**Şekil 4.12** b) PAN-MA-1 membranının termal analiz sonuçları (devamı)

a)




**Şekil 4.13** a) PAN-MA-5 TGA analizi ağırlık kaybı sonuçlarının karşılaştırması



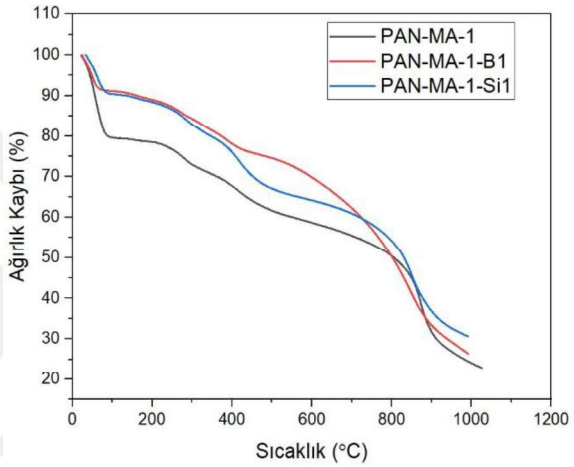

**Şekil 4.13** b) PA-MA membranlarının TGA analizi ağırlık kaybı sonuçlarının karşılaştırması (devamı)

**Table 4.4** PAN-MA membran numunelerinin TGA ve DTG pik değerleri

| Ağırlık Kaybı [%] | Dopsuz [°C] | PAN-MA-1 [°C] | PAN-MA-5 [°C] |
|---|---|---|---|
| 5 | 305,57 | 42,92 | 49,34 |
| 10 | 314,06 | 56,42 | 63,99 |
| 15 | 325,19 | 67,92 | 78,72 |
| 20 | 348,84 | 87,75 | 184,30 |
| 30 | 403,42 | 362,02 | 353,63 |
| 40 | 433,10 | 552,51 | 534,61 |
| 50 | 571,57 | 805,57 | 793,36 |
| 60 | 1000,04 | 869,86 | 869,93 |
| 70 | - | 912,50 | 895,93 |
| 76 | - | 1000,04 | 1000,01 |
| Char (%) | 41,55 | 23,90 | 23,10 |

| DTG Pikleri | Dopsuz [°C] | PAN-MA-1 [°C] | PAN-MA-5 [°C] |
|---|---|---|---|
| DTG-1 | 313,12 | 57,84 | 66,22 |
| DTG-2 | 425,39 | 278,99 | 281,40 |
| DTG-3 | - | 429,25 | 417,03 |
| DTG-4 | - | 873,70 | 887,91 |

Tablo 4.5 ve Şekil 4.14'te katkılı membranların TGA grafikleri ve karşılaştırma tablosu verilmiştir. Boraks katkılı membranın 100°C- 600°C arasında en düşük ağırlık kaybı gösterdiği belirlenmiştir. Aerosil 200 katkılı membran, boraks dekahidrat katkılı membrana göre daha yüksek ağırlık kaybı gösterse de katkısız membrana göre ağırlık kaybı aynı sıcaklık aralığında daha düşük tespit edilmiştir. Her iki katkı maddesinin de polimer degradasyonunu daha yüksek sıcaklıklara taşıdığı gözlenmiştir. Örneğin, %40 degradasyon katkısız polimerde 552 °C'de gözlenirken, boraks ve silika katkılı numunelerde sırasıyla 724°C' ve 719 °C'de gözlenmiştir.




**Şekil 4.14** Katkılı membranların TGA grafikleri karşılaştırması

**Tablo 4.5** Katkılı ve katkısız membran TGA değerleri karşılaştırma tablosu

| **Ağırlık Kaybı [%]** | **PAN-MA-1 [°C]** | **PAN-MA-1-B1 [°C]** | **PAN-MA-1-Si1 [°C]** |
|---|---|---|---|
| 5 | 42,92 | 48,85 | 60,75 |
| 10 | 56,42 | 162,53 | 138,5 |
| 15 | 67,92 | 268,81 | 274,41 |
| 20 | 87,75 | 372,62 | 346,32 |
| 30 | 362,02 | 598,04 | 453,11 |
| 40 | 552,51 | 724,00 | 719,87 |
| 50 | 805,57 | 802,03 | 831,23 |
| 60 | 869,86 | 856,34 | 878,56 |
| 70 | 912,50 | 939,66 | 991,51 |
| 74-76 | 1000,04 | 992,23 | - |
| **Char (%)** | 23,90 | 26,34 | 30,63 |

### 4.1.7 DMA

Dinamik Mekanik Analiz (DMA), sinüzoidal bir kuvvet uygulayarak bir malzemenin viskoelastik davranışını karakterize etmek için kullanılmaktadır. Bu teknik, depolama modülü, kayıp modülü ve sönüm faktörü gibi özellikleri ölçmek için uygulanmaktadır. Dinamik depolama modülü, elastik modül veya sertlik ile benzerlik göstermektedir [130].

Sönüm faktörü (tan δ), viskoelastik bir malzemedeki viskoz sönüm kuvvetinin elastik geri kazanım kuvvetine oranını göstermektedir. Depolama modülü, polimerin termal genleşmesi nedeniyle sıcaklık arttıkça azalmaktadır (Şekil 3.13-b). Ancak, doplanmış numunelerde depolama modülü yüksek sıcaklıklarda daha fazla düşmektedir, çünkü polimer zinciri segmentleri daha esnek hale gelmektedir [130].

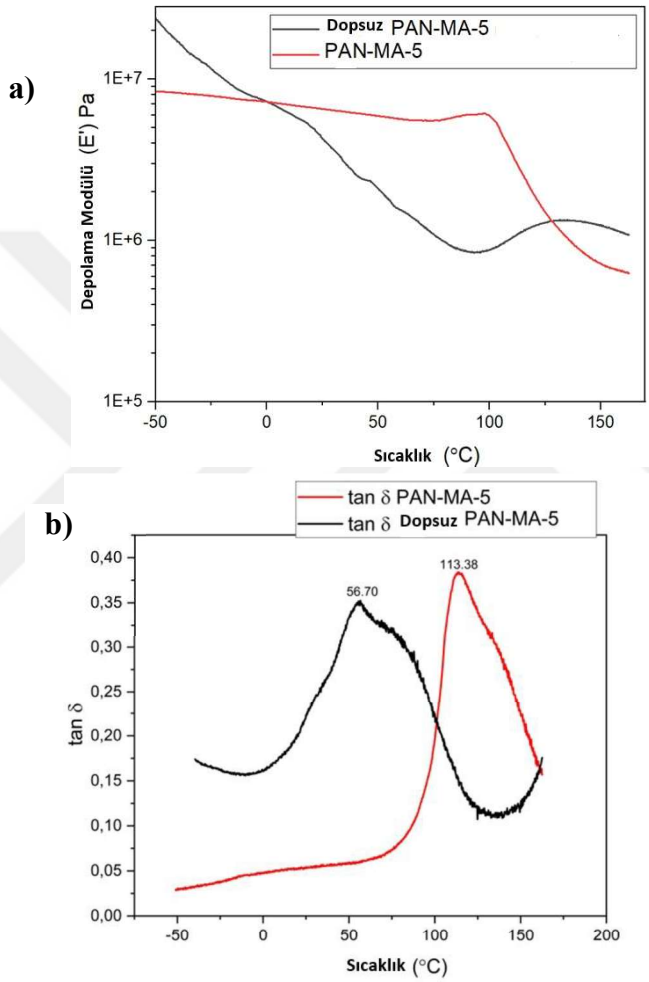
Test, membranın soğuk hava koşullarındaki dayanımını ölçmek amacıyla -50˚C'de başlatılmıştır.

Karşılaştırıldığında, doplanmamış membranın depolama modülü değeri -30˚C'de 13,10 MPa olarak ölçülürken, doplanmış PAN-MA-5 membranının değeri 8,03 MPa olarak ölçülmüştür. 80 ˚C'de, yakıt pilllerinin çalışma sıcaklığında, doplanmamış PAN-MA-5 membranının depolama modülü 0,98 MPa, doplanmış PAN-MA-5 membranının depolama modülü ise 5,66 MPa olarak bulunmuştur.

Bu sonuç, doplama işleminin membranın dayanıklılığını doplanmamış membranla karşılaştırıldığında artırdığını göstermektedir. Aynı durum 100˚C'de de gözlemlenmiştir. 100˚C'de doplanmamış PAN-MA-5 membranının depolama modülü 0,88 MPa iken, doplanmış PAN-5 membranının depolama modülü 5,91 MPa'ya yükselmiştir (Şekil.3.13).

Sönüm faktörü (tan δ), viskoelastik bir malzemede viskoz ve elastik bileşenlerin etkisini göstermektedir [131]. Polimerin camsı geçişinde, sönümleme faktörü en yüksek seviyeye ulaşırken, lifin depolama modülü önemli derecede düşüş göstermektedir. Bir malzeme cam geçiş sıcaklığından geçtiğinde, sertliği değişmektedir. Poliakrilonitril, yarı kristal bir yapıya sahip olan bir polimer türüdür. Poliakrilonitril liflerinde bulunan kristalitler, yüksek bir modülüs kazandırmaktadır. Şekil 4.15 (b)'deki siyah çizgi, doplanmamış PAN liflerinin tan

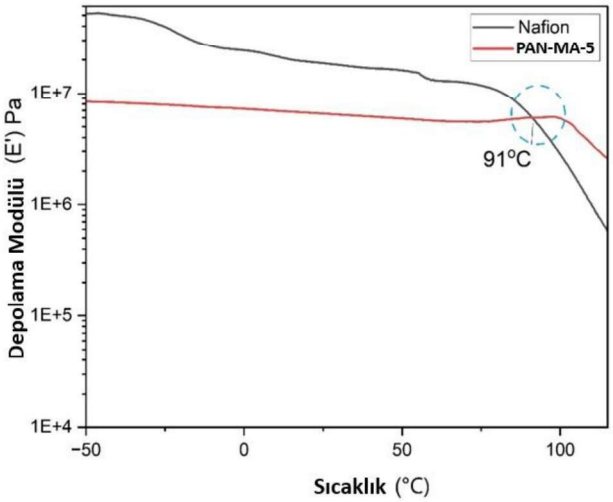
δ piki'ni göstermektedir. Şekil 4.15 (b)'de gösterildiği gibi, 56,7 ˚C'de bir tan δ piki gözlemlenmiştir. Bu pik, doplanmamış PAN-MA'nın cam geçiş sıcaklığını göstermektedir. Pik, doplanmış membran için daha yüksek bir sıcaklığa kaymıştır (kırmızı çizgi). Tan δ piki değeri, doplanmış lif için 113,38 ˚C'ye yükselmiş ve bu da polimer zincir segmentindeki hareketin başlaması nedeniyle yüksek sönümleme olduğunu göstermektedir [130].




**Şekil 4.15** a) Doplu PAN-MA-5 ve dopsuz PAN-MA-5 membranlarının depolama modüllerinin karşılaştırılması, b) Doplu ve dopsuz PAN-MA-5 membranlarının Tan δ grafikleri

Ticari Nafion polimeri ile karşılaştırmalı olarak doplanmış PAN-MA-5 membranın DMA grafikleri Şekil 4.16'da verilmiştir. Nafion membran ve PAN-MA-5 membranın depolama modüllerinin 91°C'de aynı değerde olduğu görülmektedir. Nafion membran bu sıcaklıktan sonra depolama modülünde önemli bir düşüş

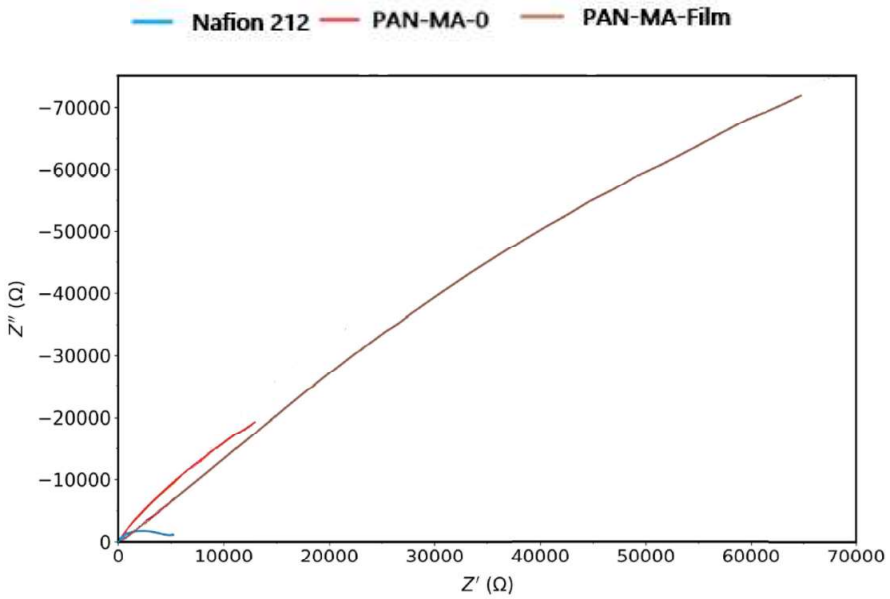
göstermesine rağmen PAN-MA-5 membranın depolama modülü daha yüksek değerlerde devam etmiştir.




**Şekil 4.16** Ticari Nafion 212 membranı ile PAN-MA-5 numunesinin DMA analizi grafikleri

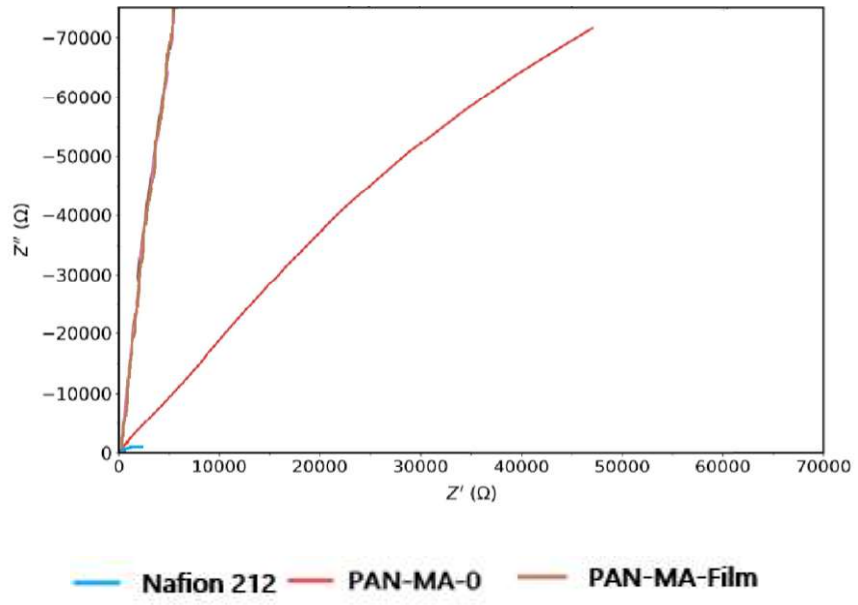
### 4.1.8 Empedans Spektrumu Ölçümleri

Empedans spektrumları 1 MHz'den 0,1 Hz'ye kadar ölçülmüştür. İletkenlik ölçümleri, kuru ve nemli numuneler için oda sıcaklığında yapılmıştır. Şekil 4.17 Nafion 212 ticari membranı ile PAN-MA-0 (30 μm) ve PAN-MA-Film (10 μm) numunelerinin kuru koşullardaki ölçüm sonuçlarına göre Nyquist grafikleri verilmiştir. PAN-MA-Film numunesindeki direncin diğer membranların direncine göre daha büyük olduğu görülmektedir.




**Şekil 4.17** Nafion 212 ve PAN-MA-0 polimerinin nanofiber ve film membranlarının kuru koşullardaki Nyquist grafikleri

Şekil 4.18'de Nafion 212 ve PAN-MA-0 nanofiber ve film membranlarının yaş koşullardaki Nyquist grafikleri verilmiştir. Yaş ölçüm koşullarında da PAN-MA-Film numunesinin direncinin daha yüksek olduğu görülmektedir.

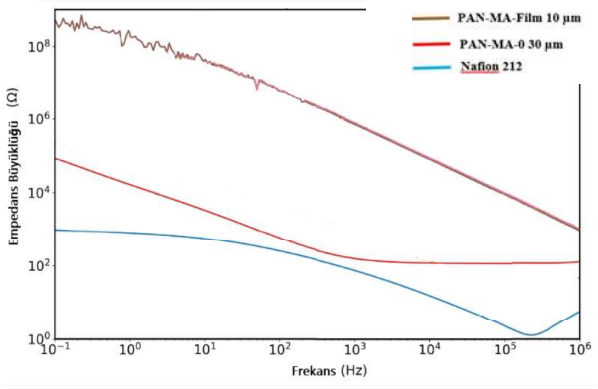



**Şekil 4.18** Nafion 212 ve PAN-MA-0 nanofiber ve film membranlarının yaş koşullardaki Nyquist grafikleri

Tablo 4.6'da katkılı membranların iyonik iletkenlik değerleri kuru ve yaş koşullardaki elektrokimyasal empedans ölçüm sonuçlarına göre verilmiştir. Aynı polimerden üretilen Nanofiber ve film yapıların membran üretimi için uygunluğunu belirlemek için iyonik iletkenlik değerleri ölçülmüştür. Bu çalışma için nanofiber ve film yapıdaki membranlar aynı konsantrasyonda (%10 w/w) hazırlanan polimer çözeltisinden üretilmiştir. Nanofiber yapıdaki iyonik iletkenlik değerleri film yapıdaki iyonik iletkenlik değerlerine göre daha yüksek ölçülmüştür. Nanofiber yapısı için kuru ortam koşullarında iyonik iletkenlik 0,104 S/m ölçülürken, film yapıdaki membran için 0,00155 S/m iyonik iletkenlik tespit edilmiştir. Bunun sonucu olarak nanofiber yapının üzerinde çalışmalara devam edilmesine karar verilmiştir.

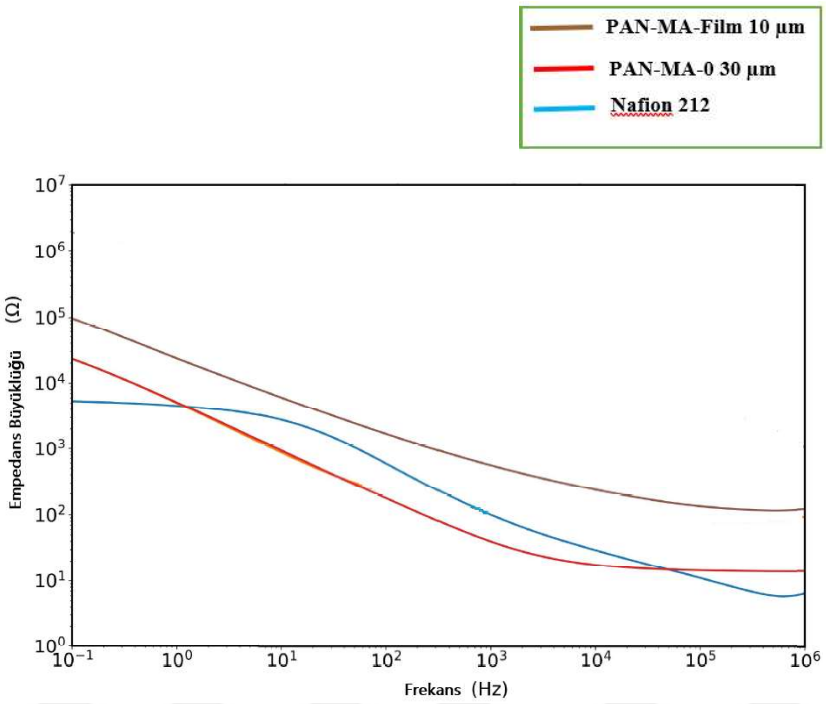
**Tablo 4.6** Nafion 212, PAN-MA-0 nanofiber ve film yapıdaki membran numunelerinin kuru ve yaş koşullardaki iyonik iletkenlikleri

| **Numune** | **Iyonik İletkenlik (S/m) Kuru Koşullar** | **Iyonik İletkenlik (S/m) Yaş Koşullar** |
|---|---|---|
| PAN-MA-0 (30 µm) | 0,104 | 0,0117 |
| PAN-MA Film (10 µm) | 0,00155 | 0,00047 |



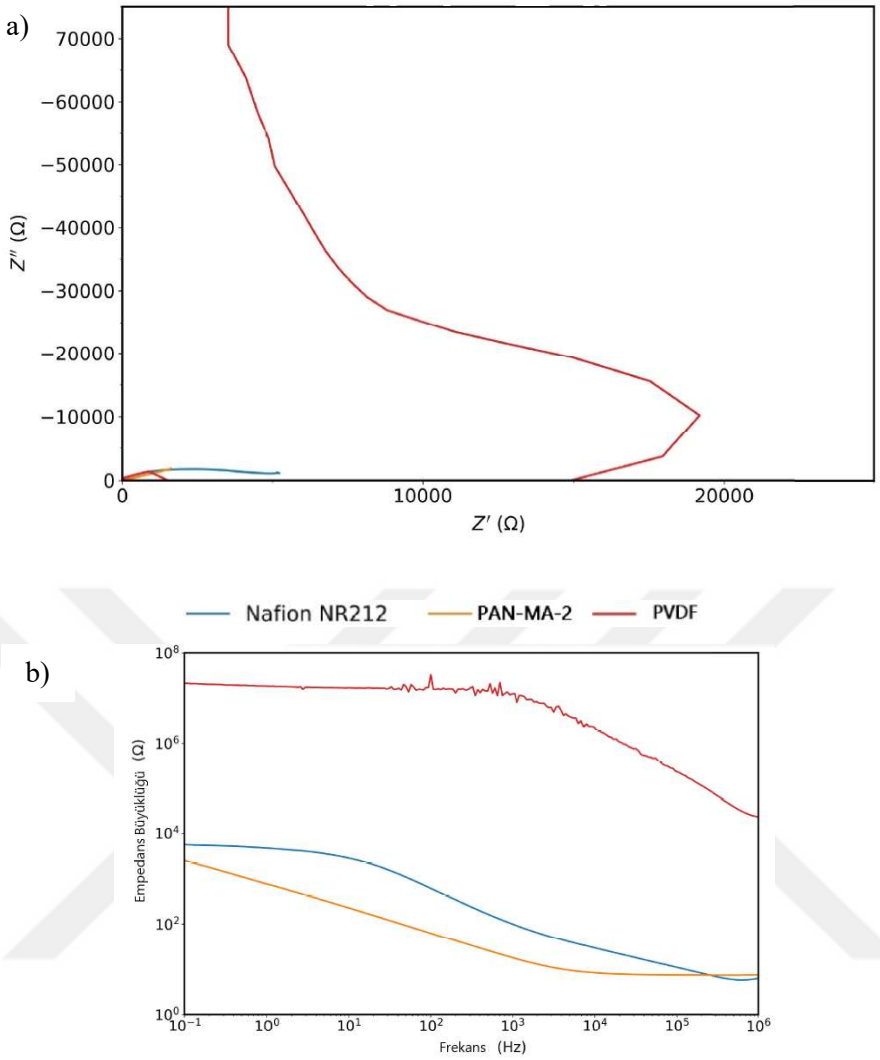

**Şekil 4.19** Nafion 212 ve PAN-MA-0 nanofiber ile film yapılarının yaş koşullardaki empedans spektrum grafikleri

Şekil 4.20'de kuru koşullardaki kuru ölçüm koşullarında elde edilen empedans grafikleri PAN-MA-0, PAN-MA-Film ve Nafion 212 membranı için verilmiştir.

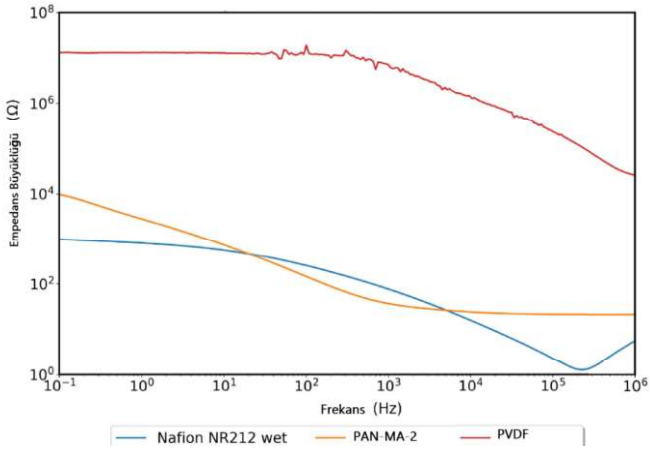



**Şekil 4.20** Nafion 212 ve PAN-MA-0 nanofiber ile film yapılarının kuru koşullardaki empedans spektrum grafikleri empedans grafikleri

Nanofiber yapısının üzerinde çalışılmasına karar verildikten sonra hangi polimer ile çalışmaların yapılmasının daha uygun olacağına karar vermek için PAN-MA polimeri ve PVDF polimeri ile aynı şartlarda nanofiber yapılı membran numuneleri hazırlanmıştır. Hazırlanan nanofiber numunelerinin iyonik iletkenlik sonuçlarına göre PAN-MA polimerinin aynı üretim prosesi ile üretimden sonra iyonik iletkenlik değerlerinin PVDF polimerinin iyonik iletkenlik değerlerinden daha yüksek olması nedeni ile PAN-MA polimerinin seçilmesine karar verilmiştir. Şekil 4.21 ve Şekil 4.22'de elektrokimyasal empedans ölçümü grafikleri verilmiştir.




**Şekil 4.21** Nafion 212, PAN-MA-2 ve PVDF (nanofiber) membranlarının kuru koşullardaki a) Nyquist ve b) empedans spektrum grafikleri




**Şekil 4.22** Nafion 212 ürünü ile PAN-MA-2 ve PVDF nanofiber numunelerinin yaş koşuldaki empedans spektrumları

Tablo 4.7'de nanofiber olarak aynı proseslerden geçerek üretilen PAN-MA ve PVDF polimerinden elde edilen membran numunelerinin kuru koşullarda iyonik iletkenlik değerleri verilmiştir.

**Tablo 4.7** Polimer seçimi için yapılan PAN-MA-2 ve PVDF nanofiberlerinden oluşan membranların iyonik iletkenlikleri

| **Numuneler** | **Kalınlık (µm)** | **Ölçüm Koşulları** | **İyonik İletkenlik (S/m)** |
|---|---|---|---|
| PAN-MA-2 | 65±3 | Kuru | 0,175 |
| PVDF | 60±4 | | $4{,}78 \times 10^{-5}$ |
| NR212 | 50 | | 0,173 |

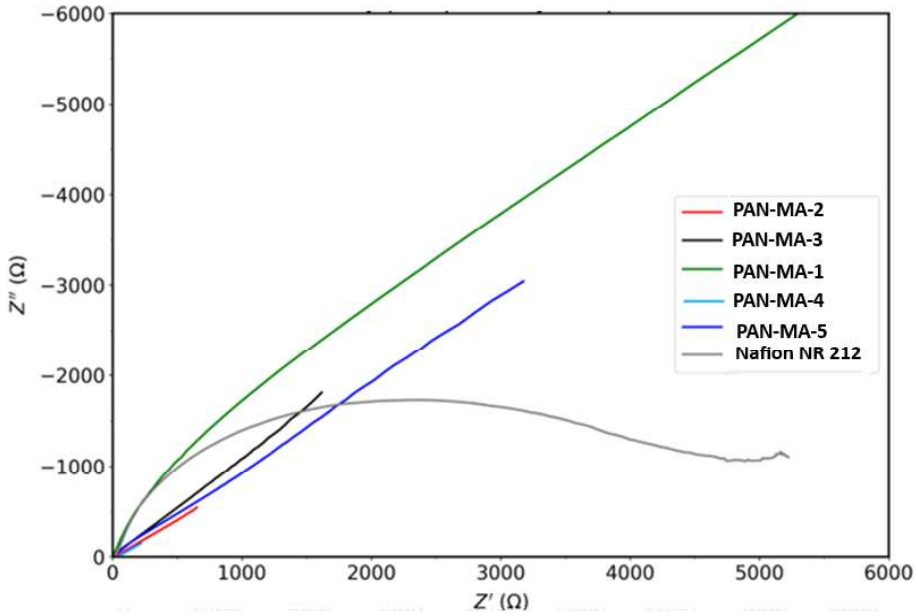
Şekil 4.23 ve 4.24, kuru ve yaş numuneler ile Nafion NR 212'nin karşılaştırılmasıyla Nyquist grafikleri göstermektedir. Numuneler, kuru ve yaş koşullar arasındaki özelliklerini karşılaştırmak amacıyla 24 saat boyunca deiyonize suya daldırılmıştır. Kuru ve yaş numunelerin empedans spektrumları Şekil 4.25 ve Şekil 4.26'de verilmiştir. 24 saat boyunca DI suya daldırılmış Nafion NR212 ile karşılaştırma yapılmıştır.

Yaş numunelerde iyonik iletkenlik iletkenlikteki azalma gözlemlenmiştir. Nafion membranının davranışı farklıdır; tamamen nemlendirilmiş durumda, iyonik iletkenlik 5 kat artmaktadır. Nafion membranının iyonik iletkenliği, membrandaki su içeriği arttıkça artmaktadır. Bu durum, kuru örneklerin düşük yük transferi direncine bağlanmalıdır. Spektrumun ana kısmı difüzyon kayıplarıyla ilişkilidir. Diğer yandan, yaş numunelerde yük transferi direnci daha belirgindir. İyonik iletkenlik, Denklem 1 kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler Tablo 4.8'te listelenmiştir. Kuru koşullarda yapılan ölçümlerin, yaş koşullardan daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir, çünkü membranlarda oluşan kanallar iyon iletimi için uygundur. PAN-MA-5'in kuru durumda iletkenliği, ticari Nafion membranı ile rekabet edebilir düzeydedir. İyonik iletkenlik, örneklerin kalınlığına büyük ölçüde bağımlıdır. Beklenin aksine, membran kalınlığı arttıkça iyonik iletkenliğin arttığı

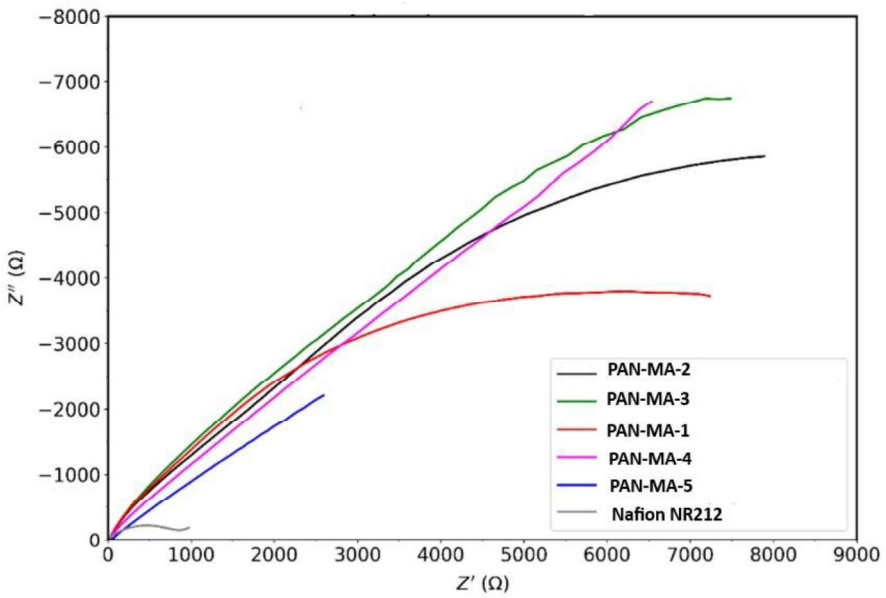
gözlemlenmiştir. Literatürde, bu durumu destekleyen bir çalışma bulunmaktadır [132]. Nanofiber membranlarda, kalınlığın artmasının, belirli bir kalınlığa kadar iyon transferi için uygun bölgeler oluşturarak iyonik iletkenliği artırdığı belirlenmiştir [132].

**Tablo 4.8** İyonik iletkenlik sonuçları

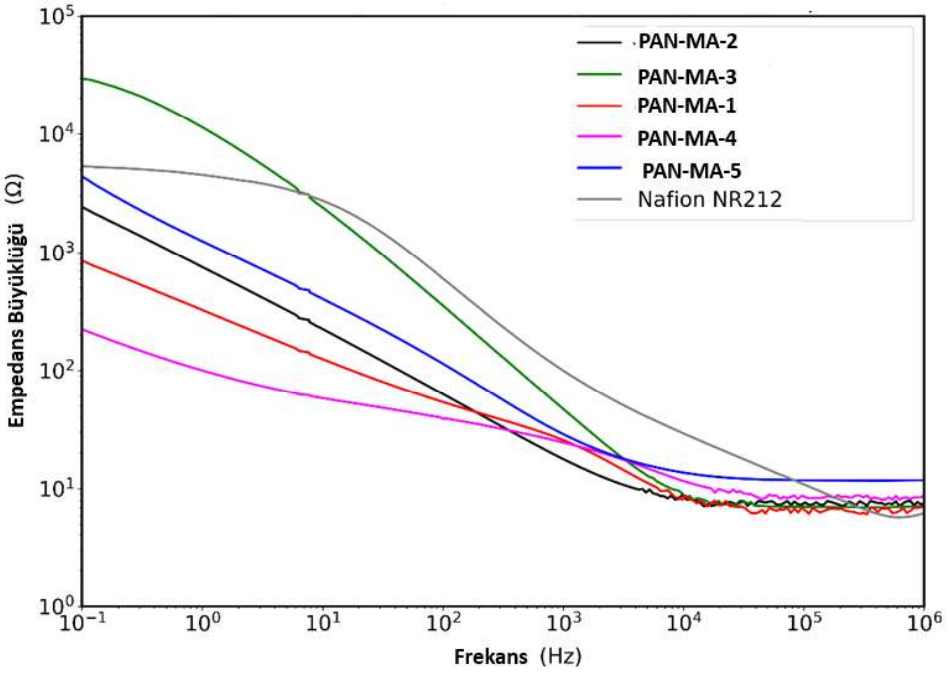
| Numune İsmi | Membran Kalınlıkları [µm] | Iyonik İletkenlik [S/m] Kuru Koşullar | İyonik İletkenlik [S/m] Yaş Koşullar |
|---|---|---|---|
| PAN-MA-1 | 43±10 | 0,126 | 0,072 |
| PAN-MA-2 | 65±10 | 0,175 | NA |
| PAN-MA-3 | 75±10 | 0,212 | 0,053 |
| PAN-MA-4 | 110±10 | 0,258 | 0,187 |
| PAN-MA-5 | 181±10 | 0,306 | 0,102 |
| Nafion™ Membran NR-212 | 50.8 | 0,173 | 0,794 |



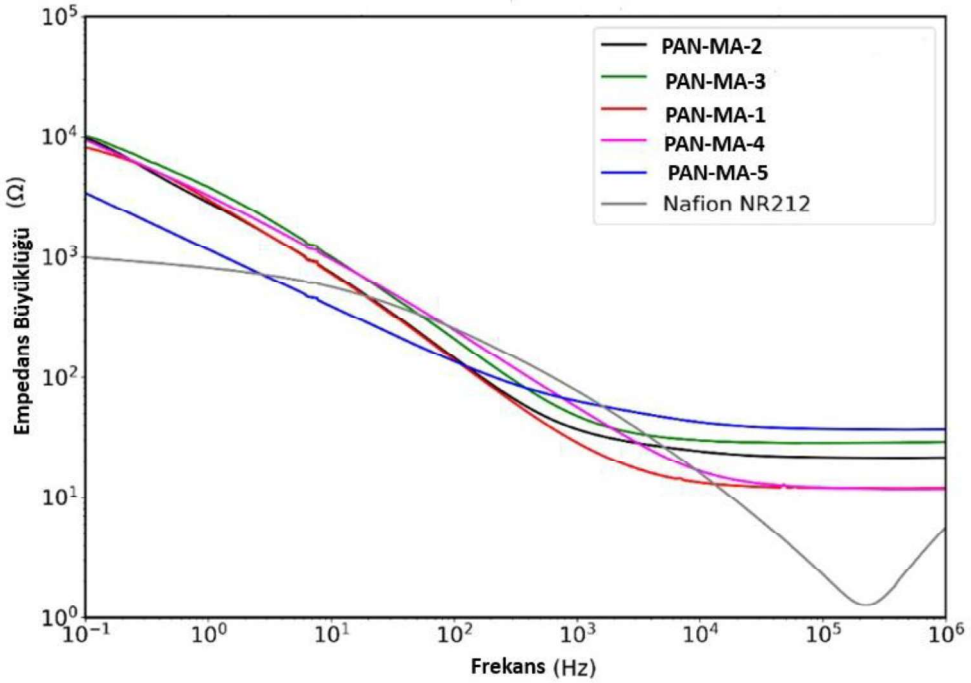

**Şekil 4.23** PAN-MA membranlarının kuru koşullarda Nyquist grafikleri



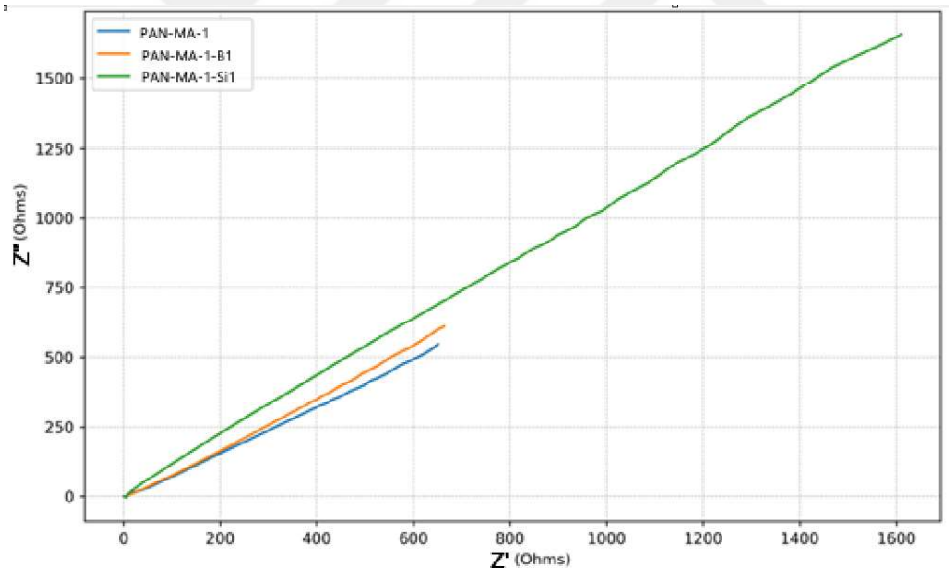

**Şekil 4.24** PAN-MA membranlarının yaş koşullarda Nyquist grafikleri



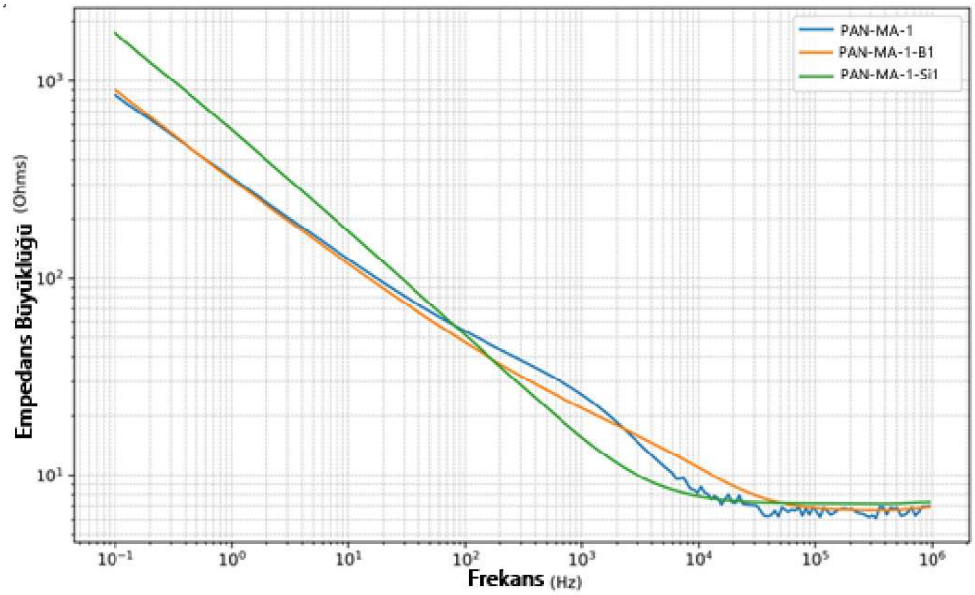

**Şekil 4.25** PAN-MA membranlarının kuru koşullarda empedans spektrum grafikleri



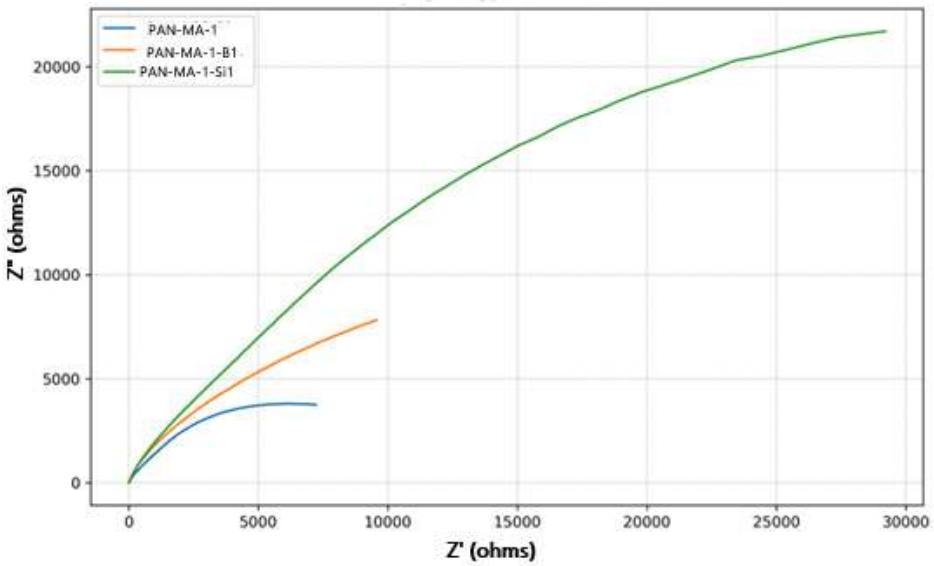

**Şekil 4.26** PAN-MA membranlarının yaş koşullarda empedans spektrumlarının grafikleri



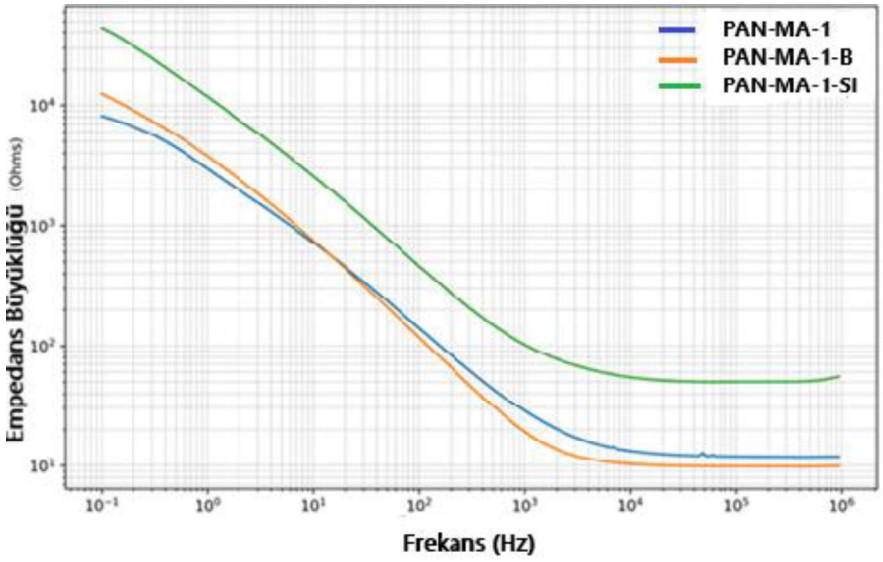

**Şekil 4.27** Katkılı membranların kuru ölçüm koşullarında Nyquist grafikleri




**Şekil 4.28** Katkılı membranların kuru koşullardaki empedans spektrum grafikleri




**Şekil 4.29** Katkılı membranların yaş koşullardaki ölçüm sonuçlarından elde edilen Nyquist grafikleri



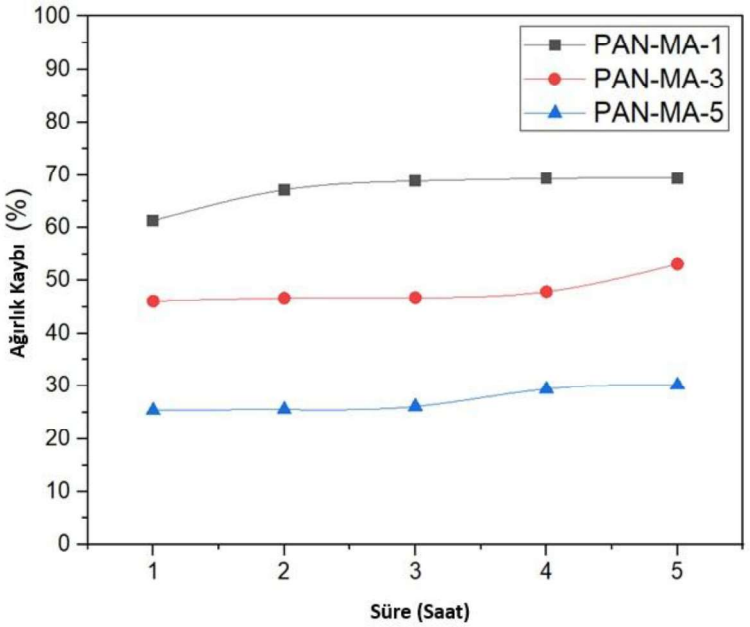

**Şekil 4.30** Katkılı membranların yaş koşullarda empedans spektrum grafikleri

**Tablo 4.9** Katkılı numunelerin kuru ve yaş koşullardaki iyonik iletkenlik sonuçları

| Numune | Kalınlık (µm) | Iyonik İletknelik (S/m) | |
|---|---|---|---|
| | | Kuru Koşullar | Yaş Koşullar |
| PAN-MA-1-Si1 | 45 | 0,124 | 0,017 |
| PAN-MA-1-B1 | 45 | 0,145 | 0,132 |
| PAN-MA-1 | 43 | 0,126 | 0,072 |

### 4.1.9 PAN-MA Membranlarının Fosforik Asit (PA) Tutması

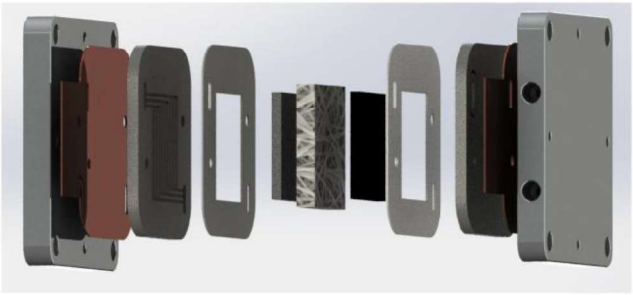
Tüm PAN-MA membranları, Şekil 4.31 'de gösterildiği gibi geliştirilmiş PA tutulum kapasitesine sahiptir. Membran kalınlığı arttıkça, PA tutulumu da iyileşmiştir. Örneğin, PAN-MA-5 membranı, sırasıyla PAN-MA-3 ve PAN-MA-1 membranlarında gözlemlenen %53 ve %69 kayıplardan daha düşük olan %30'luk PA kaybı göstermiştir. Bu sonuçlar, membran kalınlığının daha fazla PA molekülünü yakalamada ve bunların membrandan sızmasını engellemede önemli bir rol oynadığını göstermektedir.




**Şekil 4.31** PAN-MA numunelerinin fosforik asit tutma test sonuçları

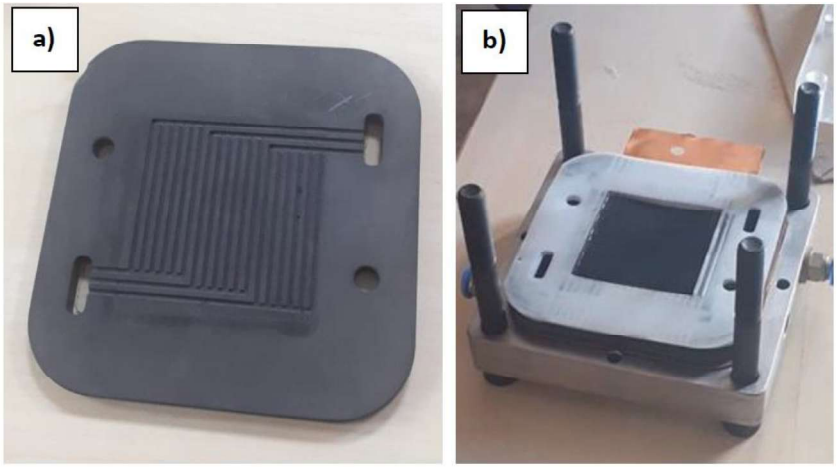
### 4.1.10 Tek Hücre Yakıt Pili Testi

Hazırlanan membran elektrod ünitesi ile tek hücre testi yapılmıştır. Tek hücrenin gaz akış kanalları arasında kalan bölümünde bulunan komponentler Şekil 4.32'de verilmiştir. Tek hücrede anot ve katot tarafında gaz akışları için kullanılan bipolar plakalar, membran elektrod ünitesi, anot ve katot taraflarında gaz sızıntısının önlenmesi için kullanılan contalar yer almaktadır. Tek hücre testinde MEA'nın elektrik üretimini sağlayıp sağlamadığı incelenmiştir.



**Şekil 4.32** Tek hücre yakıt pili komponent dizilimi

Grafit bipolar plakalardan anot grafit bipolar plakasının gaz akış kanalları tasarımı görseli ve tek hücre yerleştirme görseli Şekil 4.33' de verilmiştir.




**Şekil 4.33** Tek hücre yakıt pilinin a) grafit bipolar plakası görseli, b) yerleştirme görseli

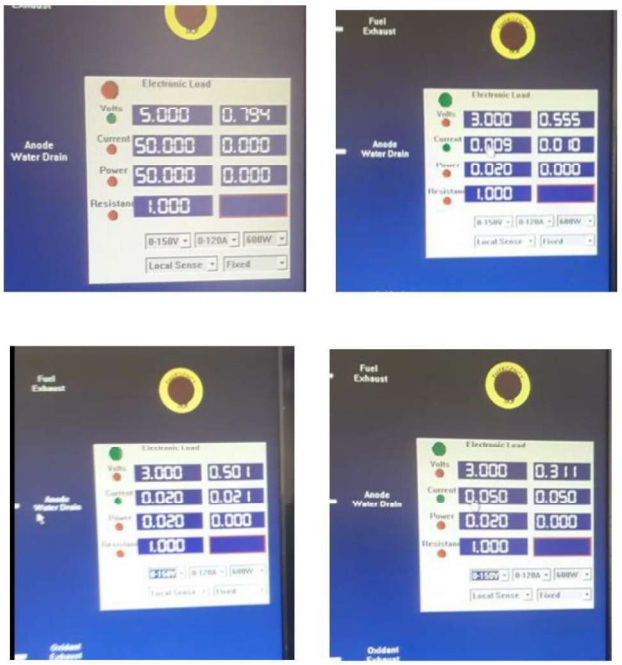
Tek hücre testi 600W'lık yakıt pili test sisteminde yapılmıştır. Test sistemi Erdes Teknoloji tarafından üretilmiştir. Yakıt pili test sistemi görseli Şekil 4.34' de verilmiştir.



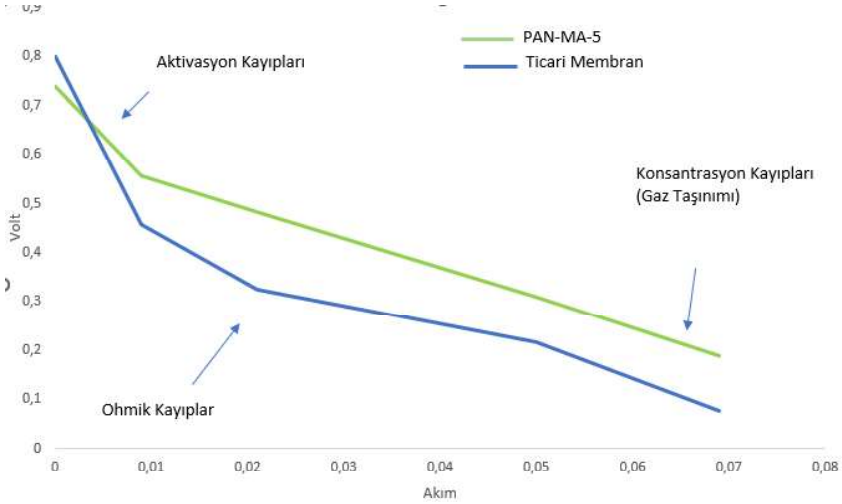
**Şekil 4.34** Tek hücre yakıt pili test sistemi görseli

Tek hücre testinde elde edilen verilerden bazılarının sonuç görselleri Şekil 4.35'de verilmiştir. Tek hücre testinde MEA'nın elektrik ürettiği belirlenmiştir. Literatüre uygun olarak açık akım voltajı (akım çekimi yapılmadığı durum) 0,794 V olarak

tespit edilmiştir. 0,010 amper akım çekildiğinde 0,555 V olduğu görülmüştür. 0, 021 amper akım çekildiğinde 0,501 V ve 0,051 amperde 0,311 V elektrik üretimi gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar membranın $H^+$ iyonlarını geçirdiğini kanıtlamaktadır. Şekil 4.36'da ticari olarak alınan membran elektod ünitesi ve PAN-MA-5 membranı ile hazırlanan membran elektrod ünitesi (MEA) ile elde edilen polarizasyon eğrileri görülmektedir.




**Şekil 4.35** Tek hücre testinde elde edilen değerlerden bazılarının görseli




**Şekil 4.36** Aynı koşullarda Nafion ve PAN-MA-5 membranı tek hücre testi polarizasyon grafiği

## 4.2 Bipolar Plakaların Elektriksel Dirençlerinin Ölçülmesi

Polimer plakaların dirençleri Metriso 1000D insulation tester ile ölçülmüştür. İletken mürekkep kaplamasız olduğunda direnç 0,04 ohm olarak ölçülmüştür. İletken mürekkep kaplaması yapıldığında direncin 0,03 ohm'a düştüğü görülmüştür. Şekil 4.37'de her iki ölçümün görselleri verilmiştir.




**Şekil 4.37** Polimer kompozit bipolar plakanın iletkenlik ölçümlerinin yapılması

# 5
# SONUÇ

Bu çalışmada PAN-MA polimeri ile nanofiber yapıya sahip farklı kalınlıkta membranlar üretilmiş ve fosforik asit ile doplanmıştır. Doplanan PAN-MA membranların proton iletkenliği gösterdiği tespit edilmiştir. Membran kalınlığının artması ile proton iletkenliğinin arttığı tespit edilmiştir. En düşük iyonik iletkenliği PAN-MA-1 membranı (43µm) kuru koşullarda 0,126 S/m olarak göstermiştir. PAN-MA-2 (65µm), PAN-MA-3 (75 µm) ve PAN-MA-4 (110 µm) membranlarının iyonik iletkenlikleri sırası ile kuru koşullarda 0,175 S/m; 0,212 S/m; 0,258 S/m olarak ölçülmüştür. En yüksek iyonik iletkenlik değeri 181 µm membran kalınlığına sahip fosforik asit ile doplaması 40°C'de yapılan PAN-MA-5 membranında 0,306 S/m olarak belirlenmiştir. PAN-MA-2; PAN-MA-3; PAN-MA-4 ve PAN-MA5 membranlarının kuru koşullarda yapılan iyonik iletkenlik ölçüm sonuçları aynı koşullarda iyonik iletkenliği ölçülen Nafion 212 (50 µm) ticari membranın iyonik iletkenliğinden (0,175 S/m) daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Fosforik asit doplu PAN-MA membranlarında iyonik iletkenliği sağlayan ve proton taşımından sorumlu olan literatürde PBI/fosforik asit membranlarında olduğu gibi fosforik asittir. FTIR ve P-NMR analizi sonuçlarınddan fosforik asidin membran yapısı içerisinde bağlandığı ve yapı içinde bulunduğu tespit edilmiştir. Asit tutma testi dayanımı testi ile (retention) fosforik asidin yapı içerisinde stabil kalabildiği tespit edilmiştir. Nanofiber yapısının fosforik asit doplamasının etkisi ile liflerin birbirleri ile birleştiği ve proton taşınımı için düzgün kanalların oluştuğu görülmüştür. DMA analizinde ticari membran Nafion 212 ile karşılaştırıldığında Nafion membranların en büyük sorunu olan 90 °C sonrasında mukavemet kaybetmesine rağmen PAN-MA-5 membranın 91°C'de Nafion 212 ile aynı depolama modülünde olduğu ve sonrasındaki sıcaklık değerlerinde Nafion'un depolama modülünün hızlı bir şekilde düştüğü görülürken PAN-MA-5 membranın depolama modülünün yaklaşık 115°C sıcaklığına kadar

artış gösterdiği bulunmuştur. Bu durum PAN-MA membranları için oldukça umut vaat edici bir tablo ortaya koymaktadır. Özellikle yapı içerisinde perfloro sülfonik asit (PFAS) bileşimi bulunmaması yeni gelecek PFSA regülasyonlarıyla uyumlu olması açısından ve kullanılan malzemelerin maliyetlerinin PFAS bileşimli membran malzemelerine göre daha düşük maliyetli olması fosforik asit doplu PAN-MA membranlarının PEM olarak gelecek vaat ettiğini göstermektedir.

Elektroeğirme prosesi ile üretilen nanofiber yapılı membran ile çözelti döküm yöntemi ile üretilen film yapılı membranın yapısal olarak iyonik iletkenlik için uygunluğunun değerlendirilmesi için PAN-MA polimerinden film ve nanofiber yapılı membran numuneleri üretilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre nanofiber membran yapısının membran geliştirilmesi için daha umut vaat ettiği tespit edilmiştir.

PAN-MA'dan farklı bir polimerin fosforik asit ile etkileşimi incelemek ve iyonik iletkenlik sonucu tartışmak için polivinildiflorür polimeri nanofiber olarak hazırlanmış ve PAN-MA membranları gibi oda sıcaklığında doplanmıştır. Yapılan iyonik iletkenlik ölçüm sonuçlarında PVDF polimeri iyonik iletkenliği 4,78. $10^{-5}$ S/m olarak tespit edilmiştir. PAN-MA membranlarına göre çok düşük bir iyonik iletkenlik olan bu değer PAN-MA polimeri ile fosforik asit etkileşiminin PVDF polimerine göre çok daha iyi olduğunu ve membran yapısı içerisinde PDVF polimer membrana göre daha çok tutunduğunu göstermektedir. Fosforik asit proton taşıyıcı olarak iyi bir işlev görmekle birlikte, bu etkisi fosforik asidin polimer yapısına bağlı olduğunu ve her polimer için geçerli olmadığı ortaya çıkmıştır.

%1 boraks dekahidrat ve %1 fumed silika Aerosil 200 katkılarının katkısız membranlara göre iyonik iletkenlik değerleri ölçülmüştür. Boraks katkısının katkısız ve silika katkılı membrana göre daha yüksek bir iyonik iletkenlik sağladığı belirlenmiştir.

%30 geri dönüştürülmüş karbon fiber ihtiva eden polyamid 6 polimerinden plastik enjeksiyon yöntemi ile hazırlanan plakalar iletken mürekkep ile kaplanmıştır. İletken mürekkep ile kaplamadan önce ve sonra polimer kompozit plakaların elektriksel direnç ölçümlerinde elektriksel iletkenliklerinin bipolar plaka olarak kullanım için umut vaat edici bir seviyede olduğu belirlenmiştir. Ancak, kullanılan elektriksel iletken boyanın su bazlı olması nedeni ile bu boya ile kaplanan bipolar

plaka uygulamaları sadece düşük hidrojen nemliliğinde çalışan yakıt pillerinin anot tarafında kullanılan bipolar plaka olarak kullanılması mümkündür. Kullanılacak elektriksel iletken boya su bazlı olmaz ise nemden etkilenmeyeceği için hem anot hem katot kısmında kullanılabilecek bir bipolar plaka olarak umut verici görünmektedir. İletken boya ile kaplama yapılmadan da polimer kompozit bipolar plaka elektriksel direnç göstermiştir. İletken boya kaplamalı plaka ile kaplamasız plakanın arasındaki direncin sırası ile 0,03 ve 0,04 ohm olması geri dönüştürülmüş karbon elyaf içeren polimer kompozit yapılı poliamid 6 malzemesinden üretilecek plakaların yakıt pili bipolar plakası olarak kullanımı için olumlu bir sonuçtur. Geri dönüştürülmüş karbon lifli polimer kompozit yapı, uzun ömürlü ve dayanıklı, hafif üretilmesi hızlı bipolar plakaların endüstriyel üretimi için dikkat çekmektedir. Kullanım sonrası ömürleri bittiğinde tekrar geri dönüştürülme avantajları sürdürülebilir döngüsel ekonomi bakımında kritik önemdedir.

Sonuç olarak, bu tez çalışması kapsamında elde edilen sonuçlara dayanılarak nanofiber yapılı ve özgün içerikli PAN-MA proton değiştirici membranların ve %30 geri dönüştürülmüş karbon elyafı içeren poliamid 6 polimer kompozitinin polimer elektrolit membran yakıt pili geliştirilmesinde kullanımının gelecek vaad ettiği belirlenmiştir. İyonik iletkenlik değeri en yüksek değerde ölçülen (0,306 S/m) PAN-MA-5 membranı ile katalizör kaplanmış gaz difüzyon tabakasının sıcaklık ve basınç uygulanması ile birleştirilmesiyle membran elektrod ünitesi elde edilmiştir. Tez kapsamında satın alımı yapılan altın kaplı plakalar, gaz sızdırmazlığı için silikon contalar ve grafit bipolar plakalar ve bağlantı elemanları ile oluşturulan tek hücre yakıt pili içerisinde PAN-MA-5 membranı MEA yapısı yerleştirilmiş ve tek hücre yakıt pili testi akım voltaj ölçümleri yapılmıştır. Yapılan ölçümlerde yakıt hücresinin hidrojen beslemesi yapıldıktan birkaç saniye sonra hızlı bir şekilde voltaj üretmeye başladığı gözlemlenmiştir. Bununla birlikte PAN-MA-5 MEA yapısının literatüre uygun olarak 0,794 V açık akım voltajı ürettiği belirlenmiştir. Bu durum nanofiber yapılı PAN-MA-5 membranlarının PEM yakıt pili membranı olarak kullanılmasının mümkün olabileceğini ortaya koymaktadır. Elde edilen PEM yakıt pili tek hüre testi ticari MEA ile yapılmış ve karşılaştırmalı sonuçlar gözlemlenmiştir. Gelecekte nanofiber yapılı membran ve polimer kompozit yapılı bipolar plaka ile PEM yakıt pili modülleri çalışmalarının yapılması önerilmektedir.

# KAYNAKÇA


[1] M. Filonchyk, M. P. Peterson, L. Zhang, V. Hurynovich, and Y. He, "Greenhouse gases emissions and global climate change: Examining the influence of CO2, CH4, and N2O," Jul. 20, 2024, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.scitotenv.2024.173359.

[2] H. M. Heshmati, "Impact of Climate Change on Life." [Online]. Available: www.intechopen.com

[3] C. G. F. Bataille, "Physical and policy pathways to net-zero emissions industry," Mar. 01, 2020, *Wiley-Blackwell*. doi: 10.1002/wcc.633.

[4] S. Matemilola and H. A. Salami, "Net Zero Emission," in *Encyclopedia of Sustainable Management*, Cham: Springer International Publishing, 2020, pp. 1–6. doi: 10.1007/978-3-030-02006-4_512-1.

[5] M. Habil, S. John, S. Rai, M. H. Massey, and D. Daneesh Massey, "A Review on Green Hydrogen: An Alternative of Climate Change Mitigation," 2022, doi: 10.22607/IJACS.2021.904016.

[6] S. Dorel, M. Lucian, L. Gheorghe, and L. G. Cristian, "Green Hydrogen, a Solution for Replacing Fossil Fuels to Reduce CO2 Emissions," *Processes*, vol. 12, no. 8, Aug. 2024, doi: 10.3390/pr12081651.

[7] "Hydrogen Fuel Cell Technology: Benefits, Challenges, and Future Potential," *Journal of Energy Technologies and Policy*, Jan. 2023, doi: 10.7176/jetp/13-1-06.

[8] A. Subedi and B. Singh Thapa, *Compendium of Fundamentals of Hydrogen Technology*. 2023. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/376649840

[9] A. A. Levikhin and Boryaev, "Physical properties and thermodynamic characteristics of hydrogen," *Heliyon*, vol. 10, no. 17, Sep. 2024, doi: 10.1016/j.heliyon.2024.e36414.

[10] N. A. A. Qasem and G. A. Q. Abdulrahman, “A Recent Comprehensive Review of Fuel Cells: History, Types, and Applications,” 2024, *Wiley-Hindawi*. doi: 10.1155/2024/7271748.

[11] A. M. Sadeq *et al.*, “Hydrogen energy systems: Technologies, trends, and future prospects,” Aug. 20, 2024, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.scitotenv.2024.173622.

[12] P. Wolfram, P. Kyle, J. Fuhrman, P. O’Rourke, and H. McJeon, “The hydrogen economy can reduce costs of climate change mitigation by up to 22%,” *One Earth*, vol. 7, no. 5, pp. 885–895, May 2024, doi: 10.1016/j.oneear.2024.04.012.

[13] A. G. Olabi and E. T. Sayed, “Developments in Hydrogen Fuel Cells,” Mar. 01, 2023, *MDPI*. doi: 10.3390/en16052431.

[14] Y. Qi *et al.*, “Interpreting Ionic Conductivity for Polymer Electrolyte Fuel Cell Catalyst Layers with Electrochemical Impedance Spectroscopy and Transmission Line Modeling,” *J Electrochem Soc*, vol. 168, no. 5, p. 054502, May 2021, doi: 10.1149/1945-7111/abf96d.

[15] M. M. Tellez-Cruz, J. Escorihuela, O. Solorza-Feria, and V. Compañ, “Proton exchange membrane fuel cells (Pemfcs): Advances and challenges,” Sep. 01, 2021, *MDPI*. doi: 10.3390/polym13183064.

[16] S. Xiong *et al.*, “Research on Cold Start of Proton-Exchange Membrane Fuel Cells Based on Model Predictive Control,” *Membranes (Basel)*, vol. 13, no. 2, Feb. 2023, doi: 10.3390/membranes13020184.

[17] E. Qu *et al.*, “Proton exchange membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cells: Challenges and perspectives,” Jun. 15, 2022, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.jpowsour.2022.231386.

[18] J. Kim, S. Hwang, Y. G. Jeong, Y. S. Choi, and K. Kim, “Cross-Linked Sulfonated Poly(arylene ether sulfone) Membrane Using Polymeric Cross-Linkers for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Applications,” *Membranes (Basel)*, vol. 13, no. 1, Jan. 2023, doi: 10.3390/membranes13010007.

[19] A. Islam *et al.*, “Accelerating the green hydrogen revolution: A comprehensive analysis of technological advancements and policy interventions,” May 20, 2024, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2024.04.142.

[20] J. M. M. Arcos and D. M. F. Santos, “The Hydrogen Color Spectrum: Techno-Economic Analysis of the Available Technologies for Hydrogen

Production," *Gases*, vol. 3, no. 1, pp. 25–46, Feb. 2023, doi: 10.3390/gases3010002.

[21] G. AlZohbi, "An Overview of Hydrogen Energy Generation," Feb. 01, 2024, *Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI)*. doi: 10.3390/chemengineering8010017.

[22] O. Massarweh, M. Al-khuzaei, M. Al-Shafi, Y. Bicer, and A. S. Abushaikha, "Blue hydrogen production from natural gas reservoirs: A review of application and feasibility," Apr. 01, 2023, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.jcou.2023.102438.

[23] A. O. M. Maka and M. Mehmood, "Green hydrogen energy production: current status and potential," Apr. 01, 2024, *Oxford University Press*. doi: 10.1093/ce/zkae012.

[24] I. Panić, A. Cuculić, and J. Ćelić, "Color-Coded Hydrogen: Production and Storage in Maritime Sector," Dec. 01, 2022, *MDPI*. doi: 10.3390/jmse10121995.

[25] S. Pelucchi, D. Maporti, P. Mocellin, and F. Galli, "Turquoise hydrogen to reduce emissions of the north American oil upstream sector," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 88, pp. 1048–1059, Oct. 2024, doi: 10.1016/j.ijhydene.2024.09.209.

[26] A. Małek, A. Dudziak, J. Caban, and M. Stoma, "Strategic Model for Yellow Hydrogen Production Using the Metalog Family of Probability Distributions," *Energies*, vol. 17, no. 10, May 2024, doi: 10.3390/en17102398.

[27] V. J. Aimikhe and O. E. Eyankware, "Recent Advances in White Hydrogen Exploration and Production: A Mini Review," *Journal of Energy Research and Reviews*, vol. 13, no. 4, pp. 64–79, Apr. 2023, doi: 10.9734/jenrr/2023/v13i4272.

[28] P. Fernández-Arias, Á. Antón-Sancho, G. Lampropoulos, and D. Vergara, "Emerging Trends and Challenges in Pink Hydrogen Research," *Energies*, vol. 17, no. 10, May 2024, doi: 10.3390/en17102291.

[29] L. Giorgi, "Fuel Cells: Technologies and Applications," *The Open Fuel Cells Journal*, vol. 6, no. 1, pp. 0–0, Aug. 2013, doi: 10.2174/1875932720130719001.

[30] Talukdar Amit *et al.*, "SOFC," *Int J Energy Res*, vol. 6443247, no. 1, May 2024, doi: 10.1155/2024/6443247.

[31] T. Gechev and P. Punov, *Popular Fuel Cell Types-A Brief Review*. 2022. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/359732890

[32] F. M. Guangul and G. T. Chala, "A comparative study between the seven types of fuel cells," *Applied Science and Engineering Progress*, vol. 13, no. 3, pp. 185–194, 2020, doi: 10.14416/J.ASEP.2020.04.007.

[33] T. B. Ferriday and P. H. Middleton, "Alkaline fuel cell technology - A review," May 20, 2021, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.02.203.

[34] S. Kazula, S. de Graaf, and L. Enghardt, "Review of fuel cell technologies and evaluation of their potential and challenges for electrified propulsion systems in commercial aviation," 2023, *Global Power and Propulsion Society*. doi: 10.33737/jgpps/158036.

[35] "A tutorial review on solid oxide fuel cells fundamentals, materials,".

[36] P. Ramasamy *et al.*, "A comprehensive review on different types of fuel cell and its applications," *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, vol. 13, no. 2, pp. 774–780, Apr. 2024, doi: 10.11591/eei.v13i2.6348.

[37] T. Wilberforce *et al.*, "Recovery of waste heat from proton exchange membrane fuel cells – A review," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 52, pp. 933–972, Jan. 2024, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.08.069.

[38] M. Tawalbeh, S. Alarab, A. Al-Othman, and R. M. N. Javed, "The Operating Parameters, Structural Composition, and Fuel Sustainability Aspects of PEM Fuel Cells: A Mini Review," *Fuels*, vol. 3, no. 3, pp. 449–474, Aug. 2022, doi: 10.3390/fuels3030028.

[39] L. Mølmen,"Durability Evaluation of PEM Fuel Cell Components", Doctoral Thesis, Jönköping University, 2023.

[40] S. Jalali, M. M. Seyedghayem, F. H. Saboor, A. Venkatramani, and M. Asgari, "Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Focused on Organic-Inorganic Nanocomposite Membranes," *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, vol. 67, no. 3, pp. 472–489, Aug. 2023, doi: 10.3311/PPch.21632.

[41] L. Khotseng, "Fuel Cell Thermodynamics." [Online]. Available: www.intechopen.com

[42] K. Kesküll and V. Podgursky, "Thermodynamic behaviour of proton exchange membrane fuel cell under different thermal treatment regimes," *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences*, vol. 73, no. 4, pp. 361–365, 2024, doi: 10.3176/proc.2024.4.05.

[43] G. Saponaro, M. Stefanizzi, M. Torresi, and S. M. Camporeale, “Analysis of the degradation of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell for propulsion of a coastal vessel,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 61, pp. 803–819, Apr. 2024, doi: 10.1016/j.ijhydene.2024.02.349.

[44] J. Larminie and A. Dicks, “Appendix 2: Useful Fuel Cell Equations,” in *Fuel Cell Systems Explained*, Wiley, 2003, pp. 395–400. doi: 10.1002/9781118878330.app2.

[45] A. K. M. Mohiuddin, N. Basran, and A. A. Khan, “Modelling and validation of Proton exchange membrane fuel cell (PEMFC),” in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Institute of Physics Publishing, Jan. 2018. doi: 10.1088/1757-899X/290/1/012026.

[46] S. Shanbhag and G. Joshi, “Parametric review on Fuel Cells and their Applications,” in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Institute of Physics Publishing, Apr. 2020. doi: 10.1088/1757-899X/810/1/012065.

[47] M. Secanell, A. Jarauta, A. Kosakian, M. Sabharwal, and J. Zhou, “PEM Fuel Cells, Modeling,” in *Encyclopedia of Sustainability Science and Technology*, Springer New York, 2017, pp. 1–61. doi: 10.1007/978-1-4939-2493-6_1019-1.

[48] A. Kumar, E. J. Park, Y. S. Kim, and J. S. Spendelow, “Surface Functionalization of Carbon Black for PEM Fuel Cell Electrodes,” Sep. 01, 2024, *John Wiley and Sons Inc*. doi: 10.1002/macp.202400092.

[49] G. Paixão da Costa, D. M. E. Garcia, T. H. Van Nguyen, P. Lacharmoise, and C. D. Simão, “Advancements in printed components for proton exchange membrane fuel cells: A comprehensive review,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 69, pp. 710–728, Jun. 2024, doi: 10.1016/j.ijhydene.2024.05.072.

[50] Y. Hou, P. Schneider, L. Ney, and N. Zamel, “Optimizing catalyst layer composition of PEM fuel cell via machine learning: Insights from in-house experimental data,” *Energy and AI*, vol. 18, Dec. 2024, doi: 10.1016/j.egyai.2024.100439.

[51] P. Schneider *et al.*, “In-Situ Characterization of Cathode Catalyst Degradation in PEM Fuel Cells,” *Sci Data*, vol. 11, no. 1, Dec. 2024, doi: 10.1038/s41597-024-03662-w.

[52] M. Wang *et al.*, “Resolving optimal ionomer interaction in fuel cell electrodes via operando X-ray absorption spectroscopy,” *Nat Commun*, vol. 15, no. 1, p. 9390, Dec. 2024, doi: 10.1038/s41467-024-53823-z.

[53] H. Nguyen, D. Sultanova, P. A. Heizmann, S. Vierrath, and M. Breitwieser, “Improving the efficiency of fully hydrocarbon-based proton-exchange membrane fuel cells by ionomer content gradients in cathode catalyst layers,” *Mater Adv*, vol. 3, no. 23, pp. 8460–8468, Sep. 2022, doi: 10.1039/d2ma00761d.

[54] S. Singh and P. K. Dutta, “Modeling of Catalyst Layer for PEM Fuel Cell: MATLAB Approach,” *Journal of Nano- and Electronic Physics*, vol. 13, no. 3, pp. 03012-1-03012–5, 2021, doi: 10.21272/jnep.13(3).03012.

[55] S. Lee *et al.*, “Effects of Gas-Diffusion Layers and Water Management on the Carbon Corrosion of a Catalyst Layer in Proton-Exchange Membrane Fuel Cells,” *Int J Energy Res*, vol. 2024, 2024, doi: 10.1155/2024/7961519.

[56] H. Guo *et al.*, “Gas Diffusion Layer for Proton Exchange Membrane Fuel Cells: A Review,” Dec. 01, 2022, *MDPI*. doi: 10.3390/ma15248800.

[57] T. Zhang *et al.*, “Similarities and Differences between Gas Diffusion Layers Used in Proton Exchange Membrane Fuel Cell and Water Electrolysis for Material and Mass Transport,” Aug. 27, 2024, *John Wiley and Sons Inc*. doi: 10.1002/advs.202309440.

[58] C. Kunusch, P. Puleston, and M. Mayosky, “PEM fuel cell systems,” in *Advances in Industrial Control*, no. 9781447124306, Springer International Publishing, 2012, pp. 13–33. doi: 10.1007/978-1-4471-2431-3_2.

[59] A. Jose, S. Bekal, D. S. U, and G. K, “Development and analysis of current collectors for proton exchange membrane fuel cells,” *Advances in Science and Technology Research Journal*, vol. 18, no. 6, pp. 331–340, Aug. 2024, doi: 10.12913/22998624/192333.

[60] E. Ogungbemi et al., “Fuel cell membranes: pros and cons”, Energy 172, 155-172, 2029 doi.org/10.1016/j.energy.2019.01.034.

[61] G. Paixão da Costa, D. M. E. Garcia, T. H. Van Nguyen, P. Lacharmoise, and C. D. Simão, “Advancements in printed components for proton exchange membrane fuel cells: A comprehensive review,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 69, pp. 710–728, Jun. 2024, doi: 10.1016/j.ijhydene.2024.05.072.

[62] S. Mo *et al.*, “Recent Advances on PEM Fuel Cells: From Key Materials to Membrane Electrode Assembly,” Dec. 01, 2023, *Springer*. doi: 10.1007/s41918-023-00190-w.

[63] S. Mo *et al.*, “Recent Advances on PEM Fuel Cells: from key materials to membrane electrode assembly,” Dec. 01, 2023, *Springer*. doi: 10.1007/s41918-023-00190-w.

[64] K. Promislow and B. Wetton, “Pem fuel cells: A mathematical overview,” *SIAM J Appl Math*, vol. 70, no. 2, pp. 369–409, 2009, doi: 10.1137/080720802.

[65] S. P. Fernandez Bordín, H. E. Andrada, A. C. Carreras, G. E. Castellano, R. G. Oliveira, and V. M. Galván Josa, “Nafion membrane channel structure studied by small-angle X-ray scattering and Monte Carlo simulations,” *Polymer (Guildf)*, vol. 155, pp. 58–63, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.polymer.2018.09.014.

[66] N. F. Bunkin *et al.*, “Nafion: A Flexible Template for Selective Structuring,” *Polymers (Basel)*, vol. 16, no. 6, Mar. 2024, doi: 10.3390/polym16060744.

[67] B. W. Ninham, M. J. Battye, P. N. Bolotskova, R. Y. Gerasimov, V. A. Kozlov, and N. F. Bunkin, “Nafion: New and Old Insights into Structure and Function,” May 01, 2023, *MDPI*. doi: 10.3390/polym15092214.

[68] S. K. Park and S. Y. Choe, “Dynamic modeling and analysis of a 20-cell PEM fuel cell stack considering temperature and two-phase effects,” *J Power Sources*, vol. 179, no. 2, pp. 660–672, May 2008, doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.01.029.

[69] L. Y. Zhu, Y. C. Li, J. Liu, J. He, L. Y. Wang, and J. Du Lei, “Recent developments in high-performance Nafion membranes for hydrogen fuel cells applications,” Jun. 01, 2022, *China University of Petroleum Beijing*. doi: 10.1016/j.petsci.2021.11.004.

[70] P. Kallem, N. Yanar, and H. Choi, “Nanofiber-Based Proton Exchange Membranes: Development of Aligned Electrospun Nanofibers for Polymer Electrolyte Fuel Cell Applications,” Jan. 22, 2019, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/acssuschemeng.8b03601.

[71] J. Escorihuela, J. Olvera-Mancilla, L. Alexandrova, L. F. del Castillo, and V. Compañ, “Recent progress in the development of composite membranes based on polybenzimidazole for high temperature proton exchange membrane (PEM) fuel cell applications,” Sep. 01, 2020, *MDPI AG*. doi: 10.3390/POLYM12091861.

[72] T. K. Maiti *et al.*, “Advances in perfluorosulfonic acid-based proton exchange membranes for fuel cell applications: A review,” Nov. 15, 2022, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.ceja.2022.100372.

[73] “Risk Reduction Approaches For Pfass-A Cross-Country Analysis.” [Online]. Available: www.oecd.org/chemicalsafety/

[74] L. Du, X. Yan, G. He, X. Wu, Z. Hu, and Y. Wang, “SPEEK proton exchange membranes modified with silica sulfuric acid nanoparticles,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 16, pp. 11853–11861, Aug. 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.05.024.

[75] D. J. Kim, M. J. Jo, and S. Y. Nam, “A review of polymer-nanocomposite electrolyte membranes for fuel cell application,” Jan. 25, 2015, *Korean Society of Industrial Engineering Chemistry*. doi: 10.1016/j.jiec.2014.04.030.

[76] S. H. A. Samaei, G. Bakeri, and M. S. Lashkenari, “Highly conductive SPEEK proton exchange membrane through novel halloysite nanotubes functionalized by polydopamine and phosphotungstic acid for microbial fuel cell applications,” *Polymer Bulletin*, vol. 80, no. 11, pp. 12103–12132, Nov. 2023, doi: 10.1007/s00289-022-04643-y.

[77] J. Escorihuela, Ó. Sahuquillo, A. García-Bernabé, E. Giménez, and V. Compañ, “Phosphoric acid doped polybenzimidazole (PBI)/Zeolitic imidazolate framework composite membranes with significantly enhanced proton conductivity under low humidity conditions,” *Nanomaterials*, vol. 8, no. 10, Oct. 2018, doi: 10.3390/nano8100775.

[78] A. Balasubramanian, M. Gunasekaran, and T. Kannan, “Photo crosslinked stilbene-containing sulfonated polyimide membranes as proton exchange membranes in fuel cell,” *Eur Polym J*, vol. 176, Aug. 2022, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2022.111418.

[79] Y. Wang, P. Chen, Q. Weng, X. Chen, and Z. An, “Quinoxaline-based semi-interpenetrating polymer network of sulfonated poly(arylene ether)s and sulfonated polyimides as proton exchange membranes,” *Polymer Bulletin*, vol. 78, no. 8, pp. 4333–4354, Aug. 2021, doi: 10.1007/s00289-020-03320-2.

[80] S. Awad, E. E. Abdel-Hady, H. F. M. Mohamed, Y. S. Elsharkawy, and M. M. Gomaa, “Non-fluorinated PVA/SSA proton exchange membrane studied by positron annihilation technique for fuel cell application,” *Polym Adv Technol*, vol. 32, no. 8, pp. 3322–3332, Aug. 2021, doi: 10.1002/pat.5345.

[81] J. H. L. Moura, L. G. Trindade, E. M. A. Martini, and C. L. Petzhold, “Multi-component polymeric membranes based on acrylamide monomers for fuel cells,” *Solid State Ion*, vol. 391, Mar. 2023, doi: 10.1016/j.ssi.2022.116128.

[82] M. R. Berber and N. Nakashima, “Bipyridine-based polybenzimidazole membranes with outstanding hydrogen fuel cell performance at high temperature and non-humidifying conditions,” *J Memb Sci*, vol. 591, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.memsci.2019.117354.

[83] M. J. Martínez-Morlanes, A. M. Martos, A. Várez, and B. Levenfeld, “Synthesis and characterization of novel hybrid polysulfone/silica membranes doped with phosphomolybdic acid for fuel cell applications,” *J Memb Sci*, vol. 492, pp. 371–379, Oct. 2015, doi: 10.1016/j.memsci.2015.05.031.

[84] Y. Ma, “The Fundamental Studies Of Polybenzimidazole/Phosphoric Acid Polymer Electrolyte For Fuel Cells,”Doctoral Thesis, Case Western Reserve University, 2004.

[85] J. Pan *et al.*, “Proton exchange membrane from tetrazole-based poly (phthalazinone ether sulfone ketone) for high-temperature fuel cells,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 28, pp. 12337–12346, Jul. 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.05.148.

[86] T. Ichikawa, T. Yamada, N. Aoki, Y. Maehara, K. Suda, and T. Kobayashi, “Surface proton hopping conduction mechanism dominant polymer electrolytes created by self-assembly of bicontinuous cubic liquid crystals,” *Chem Sci*, vol. 15, no. 19, pp. 7034–7040, Apr. 2024, doi: 10.1039/d4sc01211a.

[87] S. F. Winterstein *et al.*, “Ultrafast Proton Conduction in an Aqueous Electrolyte Confined in Adamantane-like Micropores of a Sulfonated, Aromatic Framework,” *J Am Chem Soc*, vol. 145, no. 50, pp. 27563–27575, Dec. 2023, doi: 10.1021/jacs.3c09257.

[88] T. Ogawa, K. Kamiguchi, T. Tamaki, H. Imai, and T. Yamaguchi, “Differentiating Grotthuss proton conduction mechanisms by nuclear magnetic resonance spectroscopic analysis of frozen samples,” *Anal Chem*, vol. 86, no. 19, pp. 9362–9366, Oct. 2014, doi: 10.1021/ac5021485.

[89] P. Suwannakham and K. Sagarik, “Dynamics of structural diffusion in phosphoric acid hydrogen-bond clusters,” *RSC Adv*, vol. 7, no. 35, pp. 21492–21506, 2017, doi: 10.1039/c7ra01829k.

[90] CA2859829A1 “Co-Extruded Ultra Thin Films” Patent, Canada, 2012.

[91] T. A. L. Harris and D. F. Walczyk, “Development of a Casting Technique for Membrane Material Used in High-Temperature PEM Fuel Cells,” 2006.

[92] X. Ding, S. Didari, T. F. Fuller, and T. A. L. Harris, “Effects of Annealing Conditions on the Performance of Solution Cast Nafion Membranes in Fuel Cells,” *J Electrochem Soc*, vol. 160, no. 8, pp. F793–F797, 2013, doi: 10.1149/2.034308jes.

[93] E. Y. Safronova, D. Y. Voropaeva, D. V. Safronov, N. Stretton, A. V. Parshina, and A. B. Yaroslavtsev, “Correlation between Nafion Morphology in Various Dispersion Liquids and Properties of the Cast Membranes,” *Membranes (Basel)*, vol. 13, no. 1, Jan. 2023, doi: 10.3390/membranes13010013.

[94] M. Toupin, K. Malek, and A. Mokrini, “Techno-Economics of a New High Throughput Process for Proton Exchange Membranes Manufacturing”, World Electric Vehicle Journal Vol. 8, 2032-6653, 2016

[95] K. H. Mahmoud and K. S. Essa, “Introductory Chapter: The Electrospinning.” [Online]. Available: www.intechopen.com

[96] N. Angel, S. Li, and L. Kong, “Emerging applications of nanofibers electrospun from carbohydrate polymers,” Dec. 01, 2024, *Beijing Academy of Food Sciences*. doi: 10.1016/j.jfutfo.2023.11.001.

[97] P. Pisipati *et al.*, “Synthesis And Characterization Of Solution And Melt Processible Poly(Acrylonitrile-Co-Methyl Acrylate) Statistical Copolymer”, *Doctoral Thesis,* 2015.

[98] E. A. Morris *et al.*, “Synthesis, Spinning, and Properties of Very High Molecular Weight Poly(acrylonitrile-co-methyl acrylate) for High Performance Precursors for Carbon Fiber,” 2014. [Online]. Available: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386114009276

[99] N. Han *et al.*, “Amphiphilic cellulose for enhancing the antifouling and separation performances of poly (acrylonitrile-co-methyl acrylate) ultrafiltration membrane,” *J Memb Sci*, vol. 591, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.memsci.2019.117276.

[100] Indriyati, Y. Irmawati, and B. Prihandoko, “Preparation of catalyst coated membrane by modified decal transfer method for proton exchange membrane fuel cell,” in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Institute of Physics Publishing, Aug. 2017. doi: 10.1088/1757-899X/223/1/012037.

[101] Y. Li, Z. Fu, Y. Li, and G. Zhang, “A Comparative Study of CCM and CCS Membrane Electrode Assemblies for High-Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells with a CsH5(PO4)2-Doped Polybenzimidazole Membrane,” *Materials*, vol. 16, no. 11, Jun. 2023, doi: 10.3390/ma16113925.

[102] W. Li, “Research Progress and Prospects of Bipolar Plate Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cells,”, *Highlights in Science, Engineering and Technology*, 104, 2024. doi:10.54097/r7damr19

[103] L. Wenkai, X. Zhiyong, and Z. Haodong, “Current status of research on composite bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs): nanofillers and structure optimization,” Feb. 28, 2024, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/d3ra08054d.

[104] J. Rafique, J. Yu,, X Zha. *et al.* Fabrication of ultra thin and aligned carbon nanofibres from electrospun polyacrylonitrile nanofibres. *Bull Mater Sci* 33, 553–559, 2010. doi:10.1007/s12034-010-0085-x

105] S. K. Nataraj, K. S. Yang, and T. M. Aminabhavi, “Polyacrylonitrile-based nanofiber- A state-of-the-art review,” Mar. 2012. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2011.07.001.

[106] T. Lin, H. Wang, X. Wang, “Effects of polymer concentration and cationic surfactant on the morphology of electrospun polyacrylonitrile nanofibres”, *Journal of Materials Science & Technology,* 2005.

[107] K. Nasouri, A. M. Shoushtari, and A. Kaflou, “Investigation of polyacrylonitrile electrospun nanofibres morphology as a function of polymer concentration, viscosity and Berry number,” *Micro Nano Lett*, vol. 7, no. 5, pp. 423–426, May 2012, doi: 10.1049/mnl.2012.0054.

[108] S. K. Nataraj, K. S. Yang, and T. M. Aminabhavi, “Polyacrylonitrile-based nanofibers- A state-of-the-art review,” Mar. 2012. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2011.07.001.

[109] L. Gao, B. Tang, H. Jiang, Z. Xie, J. Wei, and Z. Zhou, “Fiber-Reinforced Composite Polymer Electrolytes for Solid-State Lithium Batteries,” *Adv Sustain Syst*, vol. 6, no. 3, Mar. 2022, doi: 10.1002/adsu.202100389.

[110] M. Tomas, T. Remis, and F. Gholami, “The determination of effective diffusion coefficient from the electrochemical impedance spectra of composite poly (vinyl alcohol) membranes,” *Environ Prog Sustain Energy*, vol. 38, no. 5, Sep. 2019, doi: 10.1002/ep.13195.

[111] D. G. Yu, P. Lu, C. Branford-White, J. H. Yang, and X. Wang, “Polyacrylonitrile nanofibers prepared using coaxial electrospinning with LiCl solution as sheath fluid,” *Nanotechnology*, vol. 22, no. 43, Oct. 2011, doi: 10.1088/0957-4484/22/43/435301.

[112] B. Alp, M. Gönen, S. A. Savrik, D. Balkose, “Zinc borate chemical garden and zinc borate powders from tincal mineral and zinc sulfate heptahydrate”, *Boro*n, 6 (1), 227-235, 2021. doi:10.30728/boron.809041.

[113] L. R. de Menezes and E. O. da Silva, “Obtaining and characterizing dental hybrid composites with clay or silica nanoparticles and boron-aluminum-

silicate glass microparticles," *Polimeros*, vol. 29, no. 2, 2019, doi: 10.1590/0104-1428.01416.

[114] S. Bhairy, S. Mane, and S. Padhye, "Self-microemulsifying drug delivery system as carrier for the oral delivery of glimepiride: Formulation development, optimization, in-vitro characterization, stability assessment, ex-vivo permeation, and in-vivo antidiabetic activity in albino mice," *The Atlantic Journal of Medical Science and Research*, vol. 4, no. 1, p. 9, 2024, doi: 10.5455/atjmed.2023.09.051.

[115] L. Dalal, A. W. Allaf, H. El-Zein, "Formulation and in vitro evaluation of self-nanoemulsifying liquisolid tablets of furosemide", Scientifc Reports 11:1315, 2021, doi:10.1038/s41598-020-79940-5.

[116] Z. Cai *et al.*, "Embedding phosphoric acid-doped cellulose nanofibers into sulfonated poly (ether sulfone) for proton exchange membrane," *Polymer (Guildf)*, vol. 156, pp. 179–185, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.polymer.2018.10.013.

[117] M. S. Mohy Eldin, M. R. Elaassar, A. A. Elzatahry, and M. M. B. Al-Sabah, "Poly (acrylonitrile-co-methyl methacrylate) nanoparticles: I. Preparation and characterization," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 10, no. 8, pp. 1153–1166, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.arabjc.2014.10.037.

[118] M. M. Rao, J. S. Liu, W. S. Li, Y. Liang, Y. H. Liao, and L. Z. Zhao, "Performance improvement of poly(acrylonitrile-vinyl acetate) by activation of poly(methyl methacrylate)," *J Power Sources*, vol. 189, no. 1, pp. 711–715, Apr. 2009, doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.08.049.

[119] P. Sithambaranathan, M. M. Nasef, A. Ahmad, A. Abbasi, and T. M. Ting, "Composite Proton-Conducting Membrane with Enhanced Phosphoric Acid Doping of Basic Films Radiochemically Grafted with Binary Vinyl Heterocyclic Monomer Mixtures," *Membranes (Basel)*, vol. 13, no. 1, Jan. 2023, doi: 10.3390/membranes13010105.

[120] J. A. Asensio, E. M. Sánchez, and P. G. Romero, "Proton-conducting membranes based on benzimidazole polymers for high-temperature PEM fuel cells. A chemical quest," *Chem Soc Rev*, vol. 39, no. 8, pp. 3210–3239, Jul. 2010, doi: 10.1039/b922650h.

[121] J. A. Asensio, S. Borrós, and P. Gómez-Romero, "Proton-conducting polymers based on benzimidazoles and sulfonated benzimidazoles," *J Polym Sci A Polym Chem*, vol. 40, no. 21, pp. 3703–3710, Nov. 2002, doi: 10.1002/pola.10451.

[122] A. Oufakir, L. Khouchaf, M. Elaatmani, A. Zegzouti, G. Louarn, and A. Ben Fraj, “Study of structural short order and surface changes of SiO 2 compounds,” *MATEC Web of Conferences*, vol. 149, p. 01041, 2018, doi: 10.1051/matecconf/201814901041.

[123] C. Yanen, “Determination of the most appropriate rheological model for polyethylene glycols and fumed sılıca particle mixtures,” *Middle East Journal of Science*, vol. 6, no. 2, pp. 85–95, Dec. 2020, doi: 10.23884/mejs.2020.6.2.05.

[124] P. Sannigrahi and E. Ingall, “Polyphosphates as a source of enhanced P fluxes in marine sediments overlain by anoxic waters: Evidence from 31P NMR,” *Geochem Trans*, vol. 6, no. 3, pp. 52–59, Jun. 2005, doi: 10.1063/1.1946447.

[125] S. Suarez, N. K. A. C. Kodiweera, P. Stallworth, S. Yu, S. G. Greenbaum, and B. C. Benicewicz, “Multinuclear NMR study of the effect of acid concentration on ion transport in phosphoric acid doped poly(benzimidazole) membranes,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 116, no. 41, pp. 12545–12551, Oct. 2012, doi: 10.1021/jp304761t.

[126] S. Suarez, N. K. A. C. Kodiweera, P. Stallworth, S. Yu, S. G. Greenbaum, and B. C. Benicewicz, “Multinuclear NMR study of the effect of acid concentration on ion transport in phosphoric acid doped poly(benzimidazole) membranes,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 116, no. 41, pp. 12545–12551, Oct. 2012, doi: 10.1021/jp304761t.

[127] C. Wilson, N. J. Cooper, M. E. Briggs, A. I. Cooper, and D. J. Adams, “Investigating the breakdown of the nerve agent simulant methyl paraoxon and chemical warfare agents GB and VX using nitrogen containing bases,” *Org Biomol Chem*, vol. 16, no. 47, pp. 9285–9291, 2018, doi: 10.1039/c8ob02475h.

[128] M. Ö. Seydibeyolu, “A novel partially biobased pan-lignin blend as a potential carbon fiber precursor,” *J Biomed Biotechnol*, vol. 2012, 2012, doi: 10.1155/2012/598324.

[129] M. Mamlouk and K. Scott, “A boron phosphate-phosphoric acid composite membrane for medium temperature proton exchange membrane fuel cells,” *J Power Sources*, vol. 286, pp. 290–298, Jul. 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.03.169.

[130] I. M. Alarifi, A. Alharbi, W. S. Khan, A. S. Rahman, and R. Asmatulu, “Mechanical and Thermal Properties of Carbonized PAN Nanofibers Cohesively Attached to Surface of Carbon Fiber Reinforced Composites,”

*Macromol Symp*, vol. 365, no. 1, pp. 140–150, Jul. 2016, doi: 10.1002/masy.201650003.

[131] S. Yang, J. Taha-Tijerina, V. Serrato-Diaz, K. Hernandez, and K. Lozano, "Dynamic mechanical and thermal analysis of aligned vapor grown carbon nanofiber reinforced polyethylene," *Compos B Eng*, vol. 38, no. 2, pp. 228–235, Mar. 2007, doi: 10.1016/j.compositesb.2006.04.003.

[132] S. Mollá and V. Compañ, "Polyvinyl alcohol nanofiber reinforced Nafion membranes for fuel cell applications," *J Memb Sci*, vol. 372, no. 1–2, pp. 191–200, Apr. 2011, doi: 10.1016/j.memsci.2011.02.001.

# TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

**Konferans Bildirileri**

**1**. S. Köksal Yeğin, M. Öner, T. Remiš, M. Tomáš, T. Kovářík, "Synthesis and Characterization of Polyacrylonitrile (PAN) Nanocomposite for Proton Exchange Membrane Materials in Fuel Cells", *AAAFM 2021 Functional Materials for Energy Storage and Conversion Devices (FESC)*, Kalifornia, 2021.

**2**. Çalışma 2: S. Köksal Yeğin, M. Öner, T. Remiš, M. Tomás, T. Kovářík, "The fabrication and assessment of composite membranes made of polyacrylonitrile-co-methyl acrylate (PAN-MA) for possible use as proton exchange membranes in fuel cells", *ANM 2025*, Portekiz, 2024.

**Makaleler**

**1**. Makale 1: S. Köksal Yeğin, M. Öner, T. Remis, M. Tomas, T. Kovarik, "The Development and Evaluation of PFSA-Free Polyacrylonitrile-co-Methyl Acrylate (PAN-MA) Nanofiber Membranes for its Potential Application as a Proton Exchange Membrane in Fuel Cells", *Macromolecular Materials and Engineering* ,2024, doi: 10.1002/mame.202400044.

**Projeler**

**1**. Proje 1: M-ERANET Call-2021 "NextMEA-Development of Next Generation Membrane Electrode Assembly For Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells (PEMFCs)" Proje Başvurusu

**2**. Proje 2: Horizon Green Deal: "GLORYby2050- Green Lighthouse on the Route to Zero-Emission Europe by 2050", 01.2021, Proje Başvurusu, (UIDB Eşik Üstü Ödülü verilmiştir)

**Ödüller**

**1**. Ödül 1: TÜBİTAK Eşik Üstü Ödülü (UIDB Eşik Üstü Ödülü), "TÜBİTAK Uluslararası İşbirliği Daire Başkanlığı Uluslararası İşbirliklerine Katılımı Özendirmeye Yönelik Destek ve Ödül Programları Eşik Üstü Ödülü, GLORYby2050- Green Lighthouse on the Route to Zero-Emission Europe by 2050, 01.06.2021.