



EGE ÜNİVERSİTESİ



EÜ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**NAFION ESASLI NANOLİFLERİN
GELİŞTİRİLMESİ**

Rumbidzai Etina ZIZHOU

Tez Danışmanı : Doç. Dr.Ahmet ÇAY

Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

Sunuş Tarihi : 22.11.2017

Bornova-İZMİR

2017

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

**NAFION ESASLI NANOLİFLERİN
GELİŞTİRİLMESİ**

Rumbidzai Etina ZIZHOU

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Ahmet ÇAY

Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

Sunuş Tarihi : 22.11.2017

Bornova-İZMİR

2017

Rumbidzai Etina Zizhou tarafından yüksek lisans tezi olarak sunulan “Nafion Esaslı Nanoliflerin Geliştirilmesi” başlıklı bu çalışma EÜ Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile EÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi’nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 22 Kasım 2017 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri:

İmza

Jüri Başkanı : Prof. Dr. E. Perrin Akçakoca Kumbasar

Raportör Üye : Doç. Dr. Ahmet çay

Üye : Yrd. Doç. Dr. Çiğdem Akduman



EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

EÜ Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Nafion Esaslı Nanoliflerin Geliştirilmesi” başlıklı bu tezin kendi çalışmam olduğunu, sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi, tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını, bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı, bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

22 / 11 / 2017



İmzası

Rumbidzai Etina Zizhou

ÖZET**NAFION ESASLI NANOLİFLERİN GELİŞTİRİLMESİ**

ZIZHOU, Rumbidzai Etina

Yüksek Lisans Tezi, Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ahmet ÇAY

Kasım 2017, 89 sayfa

Tez çalışmasının amacı yakıt hücrelerinde kullanılma potansiyeline sahip Nafion esaslı nanoliflerin geliştirilmesidir. Elektrolit çekim yöntemi ile tek başına Nafion'dan nanolif elde edilememektedir. Bu nedenle taşıyıcı polimer kullanılması gereklidir. Tez çalışması kapsamında taşıyıcı polimer olarak polivinil alkol (PVA), polietilen oksit (PEO) ve termoplastik poliüretan (TPU) seçilmiştir. İlk aşamada, Nafion/taşıyıcı polimer/çözgen karışımları ile farklı karışım oranlarında elektrolit çekimi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen nanoliflerin morfolojileri SEM analizi ile incelenmiştir. Elde edilen nanoliflerdeki Nafion oranı taşıyıcı polimer tipine göre değişmektedir. En yüksek Nafion oranı PEO ile sağlanmıştır. Diğer yandan en ince lifler PVA ile elde edilmiştir. İkinci aşamada Nafion esaslı nanoliflerin, yakıt hücrelerinde kullanılabilirliği incelenmiştir. Bu aşamada en ince nanoliflerin elde edildiği PVA taşıyıcı polimer olarak seçilmiştir. Çünkü lif çapı inceldikçe daha iyi oryantasyon ve daha yüksek yüzey alanı elde edilmektedir. PVA ve PVA/Nafion nanolifleri üretilmiştir. PVA'nın sudaki dayanımının artırılması için membranlar stabilize edilmiştir. Ayrıca PVA'ya proton iletkenlik özelliği kazandırmak için sülfonlama işlemi uygulanmıştır. Stabilizasyon ve sülfonlanma FTIR analizi ile doğrulanmıştır. Nanoliflerin su ve metanoldeki dayanımları, oksidatif kararlılıkları ve iyon değiştirme kapasiteleri test edilmiştir. Isıl işlem ile stabilize edilmiş PVA/Nafion nanoliflerinin kararlılık açısından en iyi sonuçlar verdiği ve iyon değiştirme kapasitesinin de ticari Nafion® 115 membrana yakın olduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak ısıtılma işlemiyle stabilize edilmiş PVA/Nafion nanoliflerinin yakıt hücrelerinde kullanım potansiyelinin bulunduğu ortaya konmuştur.

Anahtar Sözcükler: Nafion, Nanolif, Proton Değişim Membranı, Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi



ABSTRACT**DEVELOPMENT OF NAFION BASED NANOFIBRES**

ZIZHOU, Rumbidzai Etina

MSc in Textile Eng.

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ahmet ÇAY

November 2017, 89 pages

The aim of this thesis work was to develop Nafion based nanofibres for the potential use in fuel cells. The electrospinning of pure Nafion is not possible. Thus a carrier polymer should be used. Poly(vinyl alcohol) (PVA), poly(ethylene oxide) (PEO) and thermoplastic polyurethane (TPU) were selected as carrier polymers in this study. In the first stage of the study, Nafion/carrier polymer/solvent mixtures with different mixing ratios were electrospun. Morphology of the resultant nanofibres were characterised by SEM analysis. Nafion amount in the resultant nanofibres were dependent on the carrier polymer type. The highest concentration of Nafion in the nanofibres was obtained by the electrospinning with PEO. The finest bead-free nanofibres were obtained with PVA. In the second stage the availability of nafion based nanofibres in fuel cells was investigated. The finest nanofibres were obtained with PVA thus it was selected to be the carrier polymer. Because the finer the nanofibres, the better the alignment and the higher the surface area. PVA and PVA/Nafion nanofibres were electrospun. To enhance water stability the membranes were stabilised. Moreover to provide proton conductivity the membranes were sulfonated. Stabilisation and sulfonation were proved by FTIR analysis. Water, methanol and oxidative stability and ion exchange capacity of nanofibres were tested. It was observed that thermally stabilised PVA/Nafion nanofibres have adequate stability and ion exchange capacity was found to be close to those of commercial Nafion® 115 membrane. In conclusion, potential use of thermally stabilised PVA/Nafion nanofibres in fuel cells were revealed.

Key Words: Nafion, Nanofibre, Proton Exchange Membrane, Direct Methanol Fuel Cell

X



TEŞEKKÜR

Öncelikle, danışmanım Doç. Dr. Ahmet Çay'a minnettarlığımı sunmak isterim. Bana ayırdığı sonsuz zaman, değerli tavsiye, rehberlik ve sabrınız için teşekkür ederim. Sayenizde yabancı öğrenci olmanın zorluğunu hiç çekmedim hocam, TEŞEKKÜR EDERİM.

Yurtdışı Türkler ve Akraba Topluluklar Başkanlığı'na sağladıkları Türkiye Bursu ile Yüksek Lisans çalışmamı gerçekleştirmemdeki desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Seniha Morsunbul'a laboratuvardaki yardımları için ve deneylerimden dolayı harcadığı uzun zaman için teşekkür ederim. Laboratuvar arkadaşım 'canım' Simge Alır'a, yüksek lisans eğitimimin tamamı boyunca arkadaşlığı ve yardımı için teşekkür ederim. İkiniz için de, kendi tezini tamamlamanızda size en iyi dileklerimi sunarım.

Ayrıca, Ege Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümü, Fen Fakültesi'ni, yüksek lisans eğitimimi kendi kurumlarında yürütme fırsatı verdiğinden dolayı teşekkür etmek isterim.

Son ve son derece önemli olarak, tüm bu yolculuk boyunca bana manevi destek sağlayan eşime ve aileme teşekkür etmek istiyorum. Buradan hepimize sevgilerimi gönderiyorum.

Bu çalışma Ege Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (Proje numarası 16-MÜH-042) tarafından desteklenmiştir.



İÇİNDEKİLERSayfa

ÖZET	vii
ABSTRACT	ix
TEŞEKKÜR	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xvii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xxi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xxiii
1.GİRİŞ	1
2. ENERJİ ETKİLEŞİMLİ AKILLI TEKSTİLLER	3
3. YAKIT HÜCRELERİ.....	7
3.1 Yakıt Hücrelerinin Avantajları	9
3.2 Yakıt Hücrelerinin Dezavantajları	10
3.3 Proton Değişim Membranlı Yakıt Hücreleri (PEMFC).....	11
3.3.1 PEMFC türlerinin çalışma prensipleri	14

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.3.2 Membran elektrot düzeneği	16
3.3.3 PEMFC’de kullanılan membran çeşitleri	18
3.3.3.1 Polimer değişim membranlarının üretimi	18
3.3.3.2 Nafion	22
3.3.3.3 İyonomerik membranlardaki taşınım mekanizması	23
4. ELEKTROLİF ÇEKİM YÖNTEMİ.....	27
4.1 Polimer Değişimli Membranlar için Nanolifler Neden Avantajlıdır?	30
5. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	35
6. MATERYAL VE YÖNTEM.....	39
6.1 Nafion Esaslı Nanoliflerin Üretimi.....	39
6.1.1 Kullanılan malzemeler.....	39
6.1.2 Elektrolif çekimi	40
6.1.3 Çözelti ve nanolif karakterizasyonu	42
6.1.4 İstatistiksel analiz	43
6.2 PVA ve PVA/Nafion Nanoliflerinin Yakıt Hücrelerinde Kullanılabilirliği	43
6.2.1 Stabilizasyon.....	44

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
6.2.2 Sülfonlama	45
6.2.3 Performans testleri.....	46
6.2.3.1 Suda şişme kapasitesi.....	46
6.2.3.2 Suda ve metanolde ağırlık kaybı.....	47
6.2.3.3 Oksidasyon kararlılığı.....	48
6.2.3.4 İyon değiştirme kapasitesi	48
7. BULGULAR VE TARTIŞMA	49
7.1 Nafion Esaslı Nanoliflerin Eldesi	49
7.1.1 PEO/Nafion nanolifleri	49
7.1.2 PVA/Nafion nanolifleri.....	54
7.1.3 TPU/Nafion nanolifleri	58
7.2 PVA/Nafion nanoliflerinin yakıt hücrelerinde kullanım potansiyelleri.....	60
7.2.1 PVA/Nafion nanoliflerinin stabilizasyonu.....	61
7.2.2 PVA ve PVA/Nafion nanoliflerinin sülfonlanması	63
7.2.3 PVA ve PVA/Nafion nanolifli membranların performans testleri.....	66
7.2.3.1 Sudaki şişme ve ağırlık kaybı	66

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
7.2.3.2 Metanolde ağırlık kaybı.....	69
7.2.3.3 Oksidatif kararlılık.....	71
7.2.3.4 İyon değişim kapasitesi	73
8. SONUÇLAR.....	75
9. KAYNAKLAR DİZİNİ.....	79
ÖZGEÇMİŞ.....	89

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.1 Elektrik üretim sistemlerinin verimlerinin karşılaştırılması.....	10
3.2 Proton değişim membranlı yakıt hücresinin şematik tasarımı	13
3.3 Yakıt hücresi yığınının şeması	13
3.4 PEMFC ve DMFC'in şematik gösterimi.....	15
3.5 Membran elektrot düzeneği.....	16
3.6 Membran malzemelerinin sınıflandırılması	20
3.7 Yakıt hücresi membranları için araştırılan perflorlanmış iyonomerlerin kimyasal yapıları	22
3.8 Nafion'da küme oluşum mekanizması	24
3.9 Proton atlamasının mekanizması.....	25
4.1 Nanoliflerin potansiyel uygulamaları	27
4.2 Elektrolit çekim yönteminin şematik gösterimi.....	28
4.3 Taylor konisi oluşumu.....	29
4.4 Polivinil alkol	33
4.5 Polietilen oksit	33
4.6 Termoplastik poliüretan.....	34
4.6 Nafion esaslı nanoliflerin üretimi	39

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.2 Nafion ® 117.....	40
6.3 Yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere üretilen PVA ve PVA/Nafion nanolifleri için yöntem şeması.....	44
6.4 BTCA'nın kimyasal yapısı.....	45
6.5 PVA'nın sülfonlanması.....	46
7.1 PEO/Nafion nanoliflerinin SEM fotoğrafları ve lif çapı dağılım histogramları.....	51
7.2 PEO/Nafion nanoliflerinde Nafion çözeltisi oranına bağlı olarak nanolif çaplarındaki değişim	52
7.3 PEO, PEO/Nafion nanolifleri ve Nafion membranına ait FTIR spektrumları.....	53
7.4 PVA-L/Nafion nanoliflerinin SEM fotoğrafları ve lif çapı dağılım histogramları.....	55
7.5 PVA-H/Nafion nanoliflerinin SEM fotoğrafları ve lif çapı dağılım histogramları.....	56
7.6 PVA-H/Nafion nanoliflerinde Nafion çözeltisi oranına bağlı olarak nanolif çaplarındaki değişim	57
7.7 PVA-H, PVA-H/Nafion nanolifleri ve Nafion membranına ait FTIR spektrumları.....	58
7.8 TPU/Nafion nanoliflerinin SEM fotoğrafları ve lif çapı dağılım histogramları.....	59
7.9 PVA, PVA-HT ve PVA-BTCA nanoliflerinin FTIR spektrumları.....	61

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
7.10 PVA/Nafion, PVA/Nafion-HT ve PVA/Nafion-BTCA nanoliflerinin FTIR spektrumları	62
7.11 PVA/Nafion ve PVA/Nafion-BTCA nanoliflerinin SEM fotoğrafları ve lif çapı dağılım histogramları.....	63
7.12 PVA-BTCA ve PVA/Nafion-BTCA nanoliflerinin sülfonlanma öncesi ve sonrası FTIR spektrumları	64
7.13 PVA-HT ve PVA/Nafion-HT nanoliflerinin sülfonlanma öncesi ve sonrası FTIR spektrumları	65
7.14 Suda şişme sonuçları (a) Oda sıcaklığı (b) 65°C (c) 100°C	67
7.15 PVA ve PVA/Nafion nanoliflerinin 65°C'deki su ile 24 saat işlem öncesi ve sonrası SEM fotoğrafları.....	69
7.16 Metanol ağırlık kaybı (a) Oda sıcaklığı (b) 65°C.....	70
7.17 PVA ve PVA/Nafion nanoliflerinin 65°C'de metanol işlemi öncesi ve sonrası SEM fotoğrafları.....	71
7.18 PVA ve PVA/Nafion nanoliflerinin Fenton çözeltisindeki ağırlık kayıpları	72
7.19 PVA ve PVA/Nafion nanoliflerinin Fenton çözeltisi ile işlem öncesi ve sonrası SEM fotoğrafları.....	72



ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.1 Yakıt hücrelerinin karşılaştırılması	8
3.2 Membran için kullanılan polimerlerin özellikleri	21
3.3 Ticari Nafion® membranlarının özellikleri	23
4.1 Elektro lif çekim parametreleri ve bunların lif morfolojisi ve lif çapına etkileri.....	30
5.1 Yakıt hücresi uygulamaları için kullanılan nanolifli membranlar.....	38
6.1 Elektrolit çekim parametreleri.....	42
7.1 PEO/Nafion lif çekim çözeltilerinin özellikleri ve nanolif çapları.....	50
7.2 PEO/Nafion nanoliflerinin lif çaplarının istatistiki değerlendirilmesi ...	52
7.3 PVA/Nafion lif çekim çözeltilerinin özellikleri ve nanolif çapları	54
7.4 PVA-H/Nafion nanolif çaplarının istatistiki değerlendirilmesi.....	57
7.5 TPU/Nafion lif çekim çözeltilerinin özellikleri ve nanolif çapları.....	59
7.6 BTCA içeren ve içermeyen lif çekim çözeltilerinin özellikleri ve nanolif çapları	63
7.7 Suda ağırlık kayıpları	69
7.8 Nanolifli membranların iyon değişim kapasiteleri	73



KISALTMALAR DİZİNİ

AFC	Alkalı pili
BTCA	1,2,3,4 Bütantetrakarboksilli asit
DMF	Dimetilformamid
DMFC	Dogrudan metanol yakıt hücresi
DSSC	Boya duyarlı güneş pili
EFC	Enzimatik yakıt hücresi
FTIR	Fourier transformasyon kızılötesi
GDL	Gaz difüzyon katmanları
MEA	Membran elektrot düzeneği
MCFC	Eriyik karbonatlı yakıt hücresi
MFC	Mikrobiyal yakıt hücresi
MMA/NVP	Metilmetakrilat-N-vinilpirolidon
MMT	Montmorillonit
NOA	Norland optik yapıştırıcı
PAA	Poliakrilik asit
PAFC	Fosforik asit yakıt hücresi
PAMPS	Poli-2-akriloamido-2-1-propansülfonik asit
PBO	Polibenzoksazol

KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

PBİ	Polibenzimidazol
PBT	Polibenzotiazol
PCC	Proton iletim kanalları
PEG	Polietilen glikol
PEMFC	Proton değişim membran yakıt hücresi
PEO	Polietilen oksit
PFCA	Peflorokarbosilli asit
PFSA	Peflorosülfonik asit
PFSI	Perflorosülfonik iyonomer
PNVP	Polivinilpirolidon
PPSU	Polifenilsülfon
PSU	Fenilsülfon
PTFE	Politetrafloroetilen
PVA	Polivinil alkol
PVDF	Polivinilidin florür
SEM	Tramalı elektron mikroskobu
SOFC	Katı oksitli yakıt hücresi
SPEEK	Sülfonlu polietereeter keton

KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

SPOSS	Polihedral silseskioksan
TPU	Termoplastik poliüretan
UV	Ultraviyole





1. GİRİŞ

Küresel ısınmaya bağlı iklim değişikliğinin olumsuz etkilerindeki artış göz önüne alındığında, sürdürülebilir yenilenebilir enerji kaynaklarının önemi artmaktadır. Bu alanda, CO₂ emisyonlarının düşük olması nedeniyle yakıt hücrelerine artan bir ilgi olduğu görülmektedir. Yakıt hücrelerinde polimer değişim membranlı yakıt hücresi (PEMFC), düşük çalışma sıcaklığı ve taşınabilir uygulamalarda potansiyel kullanımından ötürü çok dikkat çekmektedir.

Hidrojen yakıt hücresi ve doğrudan metanol yakıt hücresi (DMFC) olmak üzere iki ana tip PEMFC vardır. Bir PEMFC'nin kalbi, polimer değişim membranı (PEM) ve elektrotlardan oluşan membran elektrot düzeneği (MEA) 'dır. Günümüzde piyasada en gelişmiş teknoloji, DuPont tarafından üretilen perflorlanmış polielektrolit esaslı Nafion membranlarıdır. Diğer yandan, proton iletkenliği ve dayanımı daha yüksek, metanol geçirgenliği daha düşük yeni tip membranların geliştirilmesine dair araştırmalar devam etmektedir. Bu noktada, nanolifli membranların yakıt hücrelerinde kullanılma potansiyeli dikkat çekicidir. Nanolifli membranlar, çok geniş yüzey alanları ve bileşiklerin moleküler seviyesindeki dizilimi gibi 'nanoboyut' avantajları sayesinde popülerlik kazanmıştır. Nanolifli PEM'lerin filmlerden daha yüksek proton iletkenlikleri olduğu kanıtlanmıştır, ancak bir PEMFC için gerekli olan tüm özelliklere sahip böyle bir membran elde etmek için araştırmalar devam etmektedir.

Nafionun yapısında bulunan iyonik sülfonik asit gruplarının neden olduğu oldukça yüksek iletkenlik ve zayıf zincir dolaşıklığı bu polimerden tek başına elektrolif çekimi ile nanolif eldesini engellemektedir. Bu nedenle Nafion nanoliflerinin elde edilebilmesi için taşıyıcı polimere ihtiyaç vardır. Bu çalışmada, farklı taşıyıcı polimerler kullanılarak Nafion esaslı nanoliflerin elektrolif çekim yöntemine göre üretilmesi amaçlanmaktadır. Taşıyıcı polimer cinsi ve çözelti karışım oranlarının lif özelliklerine etkisi incelenmiş, seçilen Nafion esaslı nanoliflerin yakıt hücrelerinde kullanılabilmesi için gerekli özellikleri test edilmiştir.

2. ENERJİ ETKİLEŞİMLİ AKILLI TEKSTİLLER

Akıllı tekstiller; çevresel şartları ve etkileri algılayıp tepki veren, kullanıcı ile etkileşime girebilen lifler, filamentler, iplikler, dokuma, örme veya dokusuz yüzey gibi tekstil ürünleri olarak tanımlanmaktadır (Stoppa and Chiolerio, 2014).

Akıllı tekstiller başlığı altında, tekstil lifleri ve kumaşların elektromanyetik, elektriksel, manyetik, ısı, kimyasal ve mekanik gibi çeşitli enerji türleri ile etkileşime girebildiği enerji etkileşimli akıllı tekstiller konusu son yıllarda araştırma gruplarının ilgilendiği temel konulardan birisi haline gelmiştir. Bahsedilen bu etkileşim genellikle enerjinin dönüştürülmesi, depolanması veya yönetimi ile ilgilidir. Enerji etkileşimli akıllı tekstillerin en yaygın örneklerini; piezo-elektrik malzemeler, elektrik iletken lifler, ısı emici kumaşlar, optik lifler, polimer piller, güneş tekstilleri ve polimer değişimli yakıt hücreleri oluşturmaktadır (Yong and Armand, 2003).

Polimerik malzemelerin, mekanik stres, UV veya görünür ışık, IR radyasyonu, pH, sıcaklık veya nem içeriği gibi çevresel faktörlerdeki değişiklikler gibi dış uyaranlara maruz kaldıklarında optik, mekanik, elektriksel veya diğer özelliklerinin değiştiği keşfedilmiştir. Bu tür değişiklikler, polimer içindeki moleküler enerji, elektron transferi veya yer değiştirme süreçleri nedeniyle oluşmaktadır (Kim and Lewis, 2003). Bu mekanizmaya bağlı enerji dönüşümü için tekstil malzemelerinden faydalanan uygulamalar aşağıda listelenmiştir:

a) Piezoelektrik polimerler: Piezoelektrik malzemeler mekanik enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürürler. Bu amaçla poliviniliden florür ve poli-g-metil-L-glutamat gibi polimerler kullanılmaktadır (Soin et al., 2014; Jost et al., 2014; Shi et al., 2015).

b) Fotoadaptif polimerler: Işığa maruz kaldıklarında tersinir renk değişiklikleri oluşturan sistemlerdir. UV radyasyona karşı koruyucu giysiler için fotokromik malzemelerin kullanılması örnek olarak verilebilir (Vikova, 2003; Akçakoca Kumbasar et al., 2016).

c) Fotoelektrik malzemeler: Selenyum parçacıkları katılmış veya kaplanmış lifler, ışığa maruz kaldıklarında elektrik üretimine adapte edilebilirler (Kim and Lewis, 2003; Pan et al., 2014; Chen et al., 2012).

d) Fototermal lifler: Lifler, güneş ışığını emerek bu elektromanyetik güneş enerjisini liflerin ısı enerjisine dönüştürmek üzere geliştirilebilir (Kim and Lewis, 2003; Shi et al., 2004; Mondal, 2008).

e) Kemomekanik lifler: Polimerlerin, nem emilimiyle özelliklerini değiştirdiği bilinmektedir. Örneğin, metil metakrilat-N-vinil pirrolidon (MMA / NVP) kopolimerlerinin suda belirgin biçimde şiştiği bilinmektedir (Kim and Lewis, 2003; Sengupta et al., 1979; Panniera et al., 2017).

f) Magnetoreolojik polimerler: Magnetoreolojik (MR) malzemeler, manyetik olmayan bir ortamda süspansiyon edilmiş mikron boyutunda (tipik olarak 3 ila 5 mikron) manyetik geçirgen parçacıklardan oluşurlar (Jolly et al., 1996). Manyetik alana maruz kaldıklarında viskozite değişmektedir. Bu amaçla özellikle aktif otomotiv süspansiyon uygulamaları için ferroakışkanlar kullanılmaktadır (Jolly et al, 1996; Kim and Lewis, 2003).

g) Güneş pilleri: Fotovoltaik güneş pillerinde de lifli yapılar kullanılabilir. Örneğin boya sentezli güneş pilleri (DSSC)'nin dönüşüm verimliliğini artırmak için foto anot ve karşıt elektrodun nanofiberlerden yapıldığı çalışmalar bulunmaktadır (Shi et al., 2015).

h) Yakıt hücreleri: Yakıt hücreleri, anot ve katot arasındaki redoks reaksiyonu yoluyla kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürebilen enerji cihazlarıdır. Yakıt hücrelerinde, katalizör desteği ve polimer değişim membranı için nanolifli yapıların kullanımına dair çalışmalar devam etmektedir (Shi et al., 2015).

Bu tez çalışmasının konusunu yakıt hücrelerinde kullanılabilme potansiyeli olan Nafion esaslı nanolif membranların üretimidir. Bu nedenle izleyen

bölümlerde yakıt hücreleri, kullanılan membranlar ve elektrolif çekim yöntemi ile ilgili bilgi verilmektedir.





3. YAKIT HÜCRELERİ

Yakıt hücreleri (veya yakıt pilleri), yakıtın kimyasal enerjisinin enerji üretimi için yüksek verimlilikle elektriğe dönüştürüldüğü elektrokimyasal hücreler olarak tanımlanmaktadır (Lin et al., 2014). Dünya genelinde fosil yakıtların yaygın kullanımı, SO_x, NO_x, CO ve insan sağlığına ciddi tehlike oluşturan partiküller de dâhil olmak üzere ciddi kirletici emisyonların ortaya çıkmasıyla sonuçlanmıştır. Bu tür fosil yakıtların kullanımı ve CO₂ emisyonları, küresel ısınmadan kaynaklanan istenmeyen iklim değişikliğine neden olmuştur. Buna ek olarak, dünyanın sınırlı fosil yakıtının sürekli bir şekilde tüketilmesi, enerji dönüşümü ve enerji üretimi için verimli, yararlı ve sürdürülebilir teknolojilere gereksinim duyulmasına neden olmuştur. Bu anlamda yakıt hücreleri, düşük emisyonlu güç kaynakları nedeniyle enerji dönüşümü ve elektrik üretimi için en etkin ve çevre dostu cihazlar arasında yer almaktadır (Vaghari et al., 2013).

Yakıt hücreleri, fosil yakıtların çevre üzerindeki etkileri göz önüne alındığında bugün dünyamızda çok iyi bir alternatif ve güvenilir bir güç kaynağı olarak karşımıza çıkmaktadır (Okafor et al., 2014). Yakıt hücresi teknolojisi son yıllarda olgunlaşmasına rağmen yeterli dayanıklılık göstermemesi, hücre ömrü ve yakıt hücresi bileşen maliyetleri gibi teknolojik engelleri halen birçok uygulamada ticarileştirmeyi erteleyen unsurlar olarak ön plana çıkmaktadır (Okafor et al., 2014). Yakıt hücreleri, prensip olarak batarya işlevi görmesine rağmen sabit bir yakıt arzı gerektirmesi özelliği ile diğer hücrelerden farklıdır; yakıt sağlandığı müddetçe yakıt hücreleri elektrik formunda sürekli enerji üretebilmektedirler (Ye et al., 2012).

Yakıt hücreleri türleri öncelikle kullandıkları elektrolit türüne göre farklılaşmaktadır. Elektrolitin türü çalışma sıcaklığını belirlemektedir ve bu türler arasında oldukça değişkenlik göstermektedir (Module 4: Fuel Cell Technology., 2001). Yüksek sıcaklıkta çalışan yakıt hücreleri, 600 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda, düşük sıcaklıktaki yakıt hücreleri ise 250 °C'nin altında çalışmaktadırlar. Yakıt hücreleri kullanılan yakıt kaynağına, çalışma koşullarına ve yakıt hücresinin yapısına göre sınıflandırılabilir. Aşağıda yakıt hücrelerinin bazı örnekleri verilmektedir:

1. Katı Oksitli Yakıt Hücreleri (SOFC): *Seramik iyonu / katı oksit ileten elektrolit içeren hücrelerdir.*
2. Eriyik Karbonatlı Yakıt Hücreleri (MCFC): *Erimiş bir karbonat tuzu elektroliti içerir.*
3. Alkali Yakıt Hücreleri (AFC): *Alkali solüsyonlu elektrolit (potasyum hidroksit KOH gibi) içerir.*
4. Fosforik Asit Yakıt Hücreleri (PAFC): *Elektrolit olarak fosforik asit kullanılmaktadır.*
5. Proton Değişim Membranlı Yakıt Hücreleri (PEMFC): *Katı polimer elektrolitli yakıt hücreleridir.*
6. Doğrudan metanol yakıt hücreleri (DMFC): *Elektrolit olarak polimer membran kullanılır (Ye et al., 2012).*

Çizelge 3.1. Yakıt hücrelerinin karşılaştırılması (BilgiUstam, 2017)

	Fosforik asit yakıt hücresi	Katı oksit yakıt hücresi	Erimiş karbonat yakıt hücresi	Polimer elektrolit yakıt hücresi	Alkali yakıt hücresi
Elektrolit	Fosforik asit	İtrium oksit kaplı çinko	Karbonat	Polimer iyon değişim filmi	Potasyum hidroksit
Elektrolitteki taşıyıcı	H ⁺	O ₂ ⁻²	CO ₂ ⁻²	H ⁺	OH ⁻
Hücre malzemesi	Karbon	Seramik	Nikel, paslanmaz çelik	Karbon	Karbon
Güç yoğunluğu (W/kg)	120-180	15-20	30-40	350-1500	35-105
Yakıt türü	H ₂ , hidrokarbonlar, fosil yakıtlar	H ₂ , hidrokarbonlar,	H ₂ , hidrokarbonlar,	H ₂ , hidrokarbonlar	H ₂
Sıcaklık (°C)	200	1000	600-700	80	80
Güç üretim verimi (%)	37-42	60-70	45-60	60	42-73
Uygulama alanları	Ticari uygulamalar (oteller, hastaneler, vb.)	Ticari uygulamalar, sanayi uygulamaları, elektrik santralleri	Elektrik santralleri	Ulaşım araçları, askeri sistemler	Uzay çalışmaları

Yukarıda bahsedilen yakıt hücrelerine ek olarak, enzimatik yakıt hücreleri (EFC) ve mikrobiyal yakıt hücreleri (MFC) içeren biyoyakıt hücreleri üzerinde çeşitli araştırmalar yapılmaktadır (Vaghari al., 2016).

Yakıt hücrelerinin diğer güç üreten kaynaklar üzerindeki üstünlüklerine bakıldığında; yakıt hücresi sistemleri genellikle içten yanmalı motorlar ve pillerle karşılaştırılırlar ve onlara göre benzersiz avantajlar ve bunların yanı sıra çeşitli dezavantajlar sunmaktadırlar (Module 4: Fuel Cell Technology, 2001). Bunlar aşağıda avantajlar ve dezavantajlar başlığı ile ele alınmaktadır.

3.1 Yakıt Hücrelerinin Avantajları

Yakıt hücresi sistemlerinin avantajları aşağıda özetlenmektedir (Module 4: Fuel Cell Technology, 2001):

a) Yakıt hücresi sistemleri, saf hidrojen kullanıldığında kirlilik olmadan çalışırlar, yan ürünleri saf su ve ısıdır. Hidrojen-zengin reformat gazı karışımlarında çalıştırıldıklarında klasik fosil yakıtları kullanan bir içten yanmalı motor tarafından yayılan emisyonlardan daha az olmasına rağmen bazı zararlı emisyonlar ortaya çıkabilmektedir.

b) Yakıt hücresi sistemleri, ısı motorlarından daha yüksek termodinamik verimlilikte çalışmaktadırlar (bkz Şekil 3.1).

c) Isı motorlarından daha yüksek spesifik termal verimliliğe sahip olmanın yanı sıra, yakıt hücreleri ayrıca daha yüksek kısmi yük verimliliği sergilemektedirler. Santral büyüklüğü azaldıkça verimliliklerinde keskin bir düşüş gözlenmemektedir.

d) Elektrik enerjisi üreten bir cihaz olarak kullanıldığında yakıt hücreleri, bir ısı motoruna bağlı olanlardan daha az enerji dönüşümü gerektirirler. Mekanik enerji üreten bir cihaz olarak kullanıldığında ise, yakıt hücreleri spesifik dönüşümler farklı olsa da eşit sayıda çevirim gerektirirler.

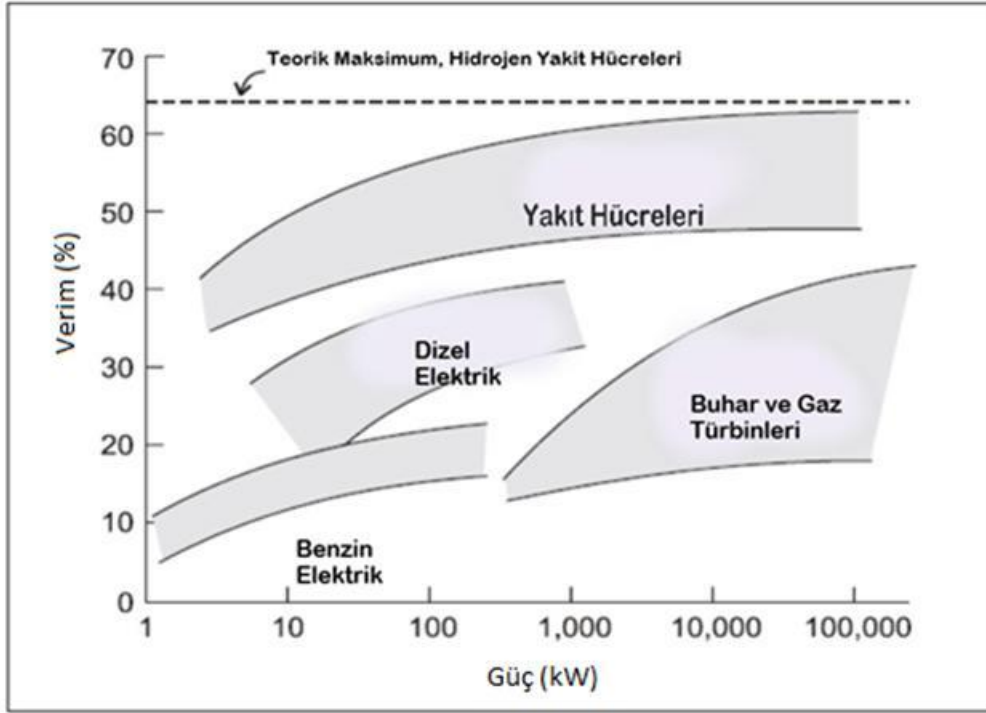
e) Otomotiv uygulamaları için uygun olan yakıt hücresi sistemleri düşük sıcaklıklarda (genelde 100 °C'den daha az) çalışmaktadır. Bu, yakıt hücrelerinin kısa ısınma süresine ihtiyaç duyması, yüksek sıcaklık tehlikelerinin indirgenmesi ve elektrokimyasal reaksiyonun termodinamik veriminin doğal olarak daha iyi olması açısından bir avantaj sağlamaktadır.

f) Yakıt hücresi sistemleri, kojenerasyon uygulamalarında kullanılabilirler. Elektrik enerjisine ek olarak, yakıt hücreleri saf sıcak su ve orta

dereceli ısı üretirler. Bunların her ikisi de potansiyel olarak evsel veya endüstriyel uygulamalarla bağlantılı olarak kullanılabilirler.

g) Yakıt hücresi sistemleri ayarlama gerektirmezler.

h) Yakıt hücresi sistemleri, şarj işlemi gerektirmezler. Bundan ziyade yakıt hücresi sistemlerinin yeniden yakıtlandırılması gerekir. Bu, bir hücresin şarj edilmesinden daha hızlı gerçekleşmektedir ve yakıt tankının büyüklüğüne göre işlem aralığı artabilmektedir.



Şekil 3.1. Elektrik üretim sistemlerinin verimlerinin karşılaştırılması (Module 4: Fuel Cell Technology, 2001)

3.2 Yakıt Hücrelerinin Dezavantajları

Yakıt hücresi sistemleri aşağıdaki dezavantajlara sahiptirler (Module 4: Fuel Cell Technology, 2001):

a) Bir yakıt hücresinde kullanıldığında çevresel olarak fayda sağlayan hidrojen, aynı zamanda üretimi ve depolanmasının zorluğu ile bir engel teşkil etmektedir.

b) Yakıt hücreleri göreceli olarak belirli kirleticilerden arındırılmış saf yakıt gerektirmektedir.

c) Otomotiv uygulamaları için uygun yakıt hücreleri, tipik olarak, elektrik üretim reaksiyonunu ilerletebilmek için bir platin katalizörün kullanılmasını gerektirir. Platin, nadir bulunan bir metaldir ve maliyeti oldukça yüksektir.

d) Yakıt hücreleri içinde bulunan su donmamalıdır. Yakıt hücreleri, güç üretme reaksiyonu sırasında saf su üretirler ve otomotiv uygulamaları için uygun olan çoğu yakıt hücresi, ıslak reaktant gazları kullanır. Yakıt hücrelerindeki herhangi bir artık su, donmasına izin verilirse geri döndürülemez genişleme hasarına neden olabilmektedir.

e) Proton değişim membranları kullanan yakıt hücreleri, kullanım esnasında kurumamalıdır ve depolama esnasında da nemli kalmalıdırlar. Bu yakıt hücrelerini kuru şartlar altında çalıştırmak ya da çalıştırmaya teşebbüs etmek membran hasarına neden olabilmektedir.

f) Yakıt hücreleri karmaşık destek ve kontrol sistemleri gerektirmektedir.

g) Yakıt hücresi sistemlerinin ağırlıkları fazladır. Yakıt hücrelerinin kendileri aşırı derecede ağır olmamasına rağmen, bunların destek sistemlerinin ve yakıt depolama birimlerinin toplam ağırlığı, bir içten yanmalı motor sisteminin ağırlığı ile karşılaştırıldığında daha yüksektir (Module 4: Fuel Cell Technology, 2001).

3.3 Proton Değişim Membranlı Yakıt Hücreleri (PEMFC)

Proton değişimli membranlı yakıt hücreleri (PEMFC); polimer elektrolit membran (PEM) yakıt hücreleri olarak da bilinmektedir. PEMFC'ler katı polimer formunda bir proton iletken dökümden meydana gelmiştir (Vaghari et al., 2016). PEMFC yakıt hücrelerinde saflaştırılmış hidrojen ve hava, genellikle herhangi bir kirliliği veya emisyonu ortadan kaldırmak amacıyla kullanılmaktadır (Lin et al., 2014). Temel olarak, bir PEMFC sisteminde kullanılan yakıttan (örneğin, H₂, metanol veya etanol) alınan kimyasal enerjinin bir oksitleyici ile elektrokimyasal prosesleri sonucunda elektrik, su ve ısı üretilmektedir (Ye et al., 2012).

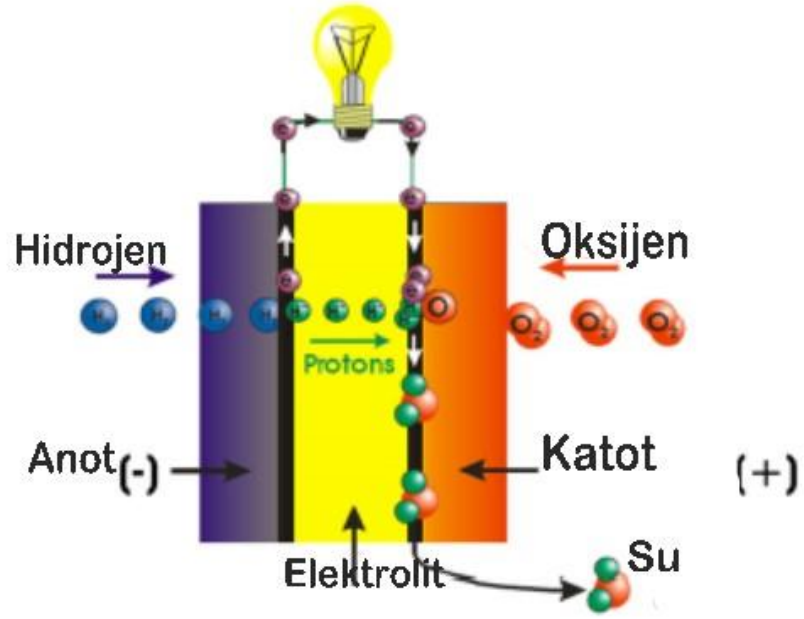
Modern yakıt hücreleri proton değişim membranları (PEM) üzerine kurulmuştur. PEM yakıt hücreleri en umut verici yakıt hücreleridir ve hidrojenle beslendiğinde mükemmel performans göstermektedirler. PEM yakıt hücrelerinin avantajları şu şekilde özetlenebilir;

- a) Korozyon problemi yoktur.
- b) CO₂ toleransı yüksektir.
- c) Üretimi basittir.
- d) Yüksek güç yoğunluğu vardır ve uzun ömürlüdür.
- e) Hidrojen ve iyileştirilmiş yakıtlarla çalışma kabiliyetine sahiptir.

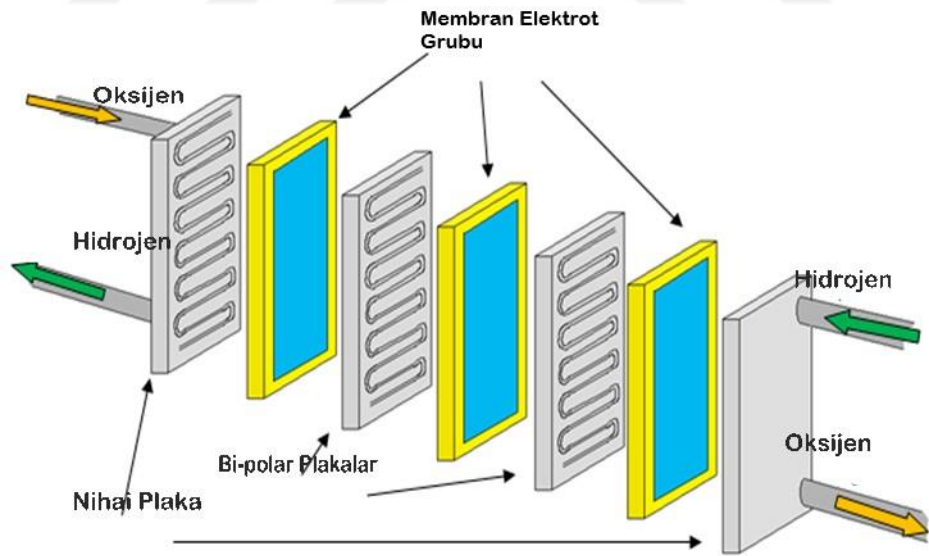
Bununla birlikte; hidrojen üretimi, depolanması ve kullanımı hala önemli bir sınırlama içermektedir (Patil et al., 2012). Dahası hidrojende zehirlenen maddeler sebebiyle performansı ciddi şekilde etkilenmektedir.

PEMFC'lerin en önemli kısmı proton değişim membranıdır (Ayrıca polimer elektrolit membranı (PEM) olarak adlandırılır) bu da anottan katottaki proton taşınımından ve dolayısıyla tüm yakıt hücresinin performansından sorumludur (Ye et al., 2012).

Tüm yakıt hücreleri, bir çift elektrot, yani katot ve anot ile bir elektrolitten, ayrıca elektrik akımı için bir harici devreden ve devreyi tamamlamak için iyon göçüne izin veren dahili bir mekanizmadan oluşmaktadırlar. Elektriğin düşük gerilimli DC (doğru akım) çıkışı her zaman, elektrik potansiyeli veya akım regülatörleri tarafından kontrol edilir (Patil et al., 2012). Bir yakıt hücresi ve yakıt hücresi istasyonunun basitleştirilmiş bir şeması Şekil 3.2 ve 3.3'de gösterilmiştir.



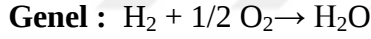
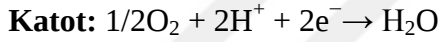
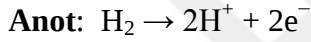
Şekil 3.2. Proton değişim membranlı yakıt hücresinin şematik tasarımı (Peighambardoust et al., 2010)



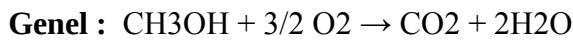
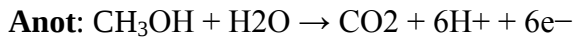
Şekil 3.3. Yakıt hücresi yığınının şeması (Fuelcellstore, 2016)

3.3.1 PEMFC türlerinin çalışma prensipleri

PEMFC yakıt hücreleri kullanılan yakıta bağlı olarak isimlendirilmektedir. Yakıt olarak hidrojen kullanıldığında PEM yakıt hücreleri olarak aynı ismi alırken, metanol kullanıldığında doğrudan metanol yakıt hücreleri (DMFC) olarak adlandırılmaktadır. Yakıt hücrelerinin temel bileşeni anot ve katot olmak üzere iki tane elektrot içerir. Bir yakıt hücresi, anot, katot ve elektrolit çözeltisinden oluşur. Yakıt olarak kullanılan hidrojen, yakıt hücresinin anot kenarından beslenir. Anoda gönderilen hidrojen elektronların ayrılması ile oluşan iki proton, katalizör tabakasından proton değişim membranı boyunca iletilir. 2 elektron ise ayrı bir elektronik devreden katoda ulaşır (Vaghari et al., 2016). Katoda gönderilen hava/oksijen, gelen proton ve elektronların reaksiyonu ile devre tamamlanır oksijen suya indirgenir ve su açığa çıkar. Tüm reaksiyonlar şu şekildedir:



Doğrudan metanol yakıt hücrelerinde ise, genellikle sisteme metanol-su karışımı gönderilir. Metanol (CH_3OH) herhangi bir işleme tabi tutulmaksızın doğrudan anoda beslenir. Burada katalizör ile dâhili olarak reforme edilir ve elektronları ve protonları serbest bırakmak için oksitlendirilir. DMFC'nin katot reaksiyonu, hidrojen yakıt hücresine benzemektedir (Vaghari et al., 2016). Bu tip hücreler için tüm reaksiyonlar ise şu şekildedir:



PEMFC ve DMFC'lerin şematik diyagramları Şekil. 3.4'de verilmektedir.

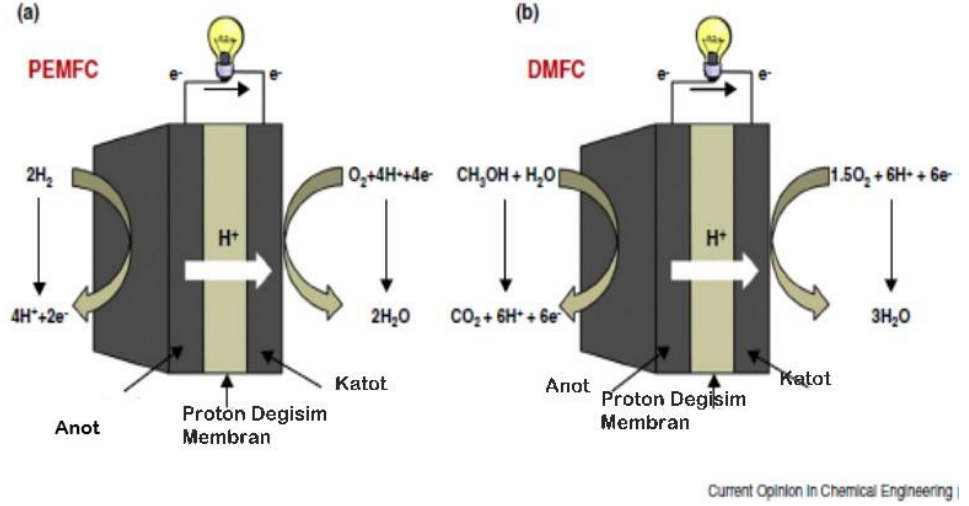


Figure 3.4. PEMFC ve DMFC'in şematik gösterimi (Wycisk et al., 2014).

Bir doğrudan metanol yakıt hücresi için termodinamik olarak geri döndürülebilir potansiyel, 25 °C'de 1.21 Volt'tur. Karşılaştırılacak olursa aynı değer bir hidrojen yakıt hücresi için 1.23 V olarak verilmektedir (Patil et al., 2012).

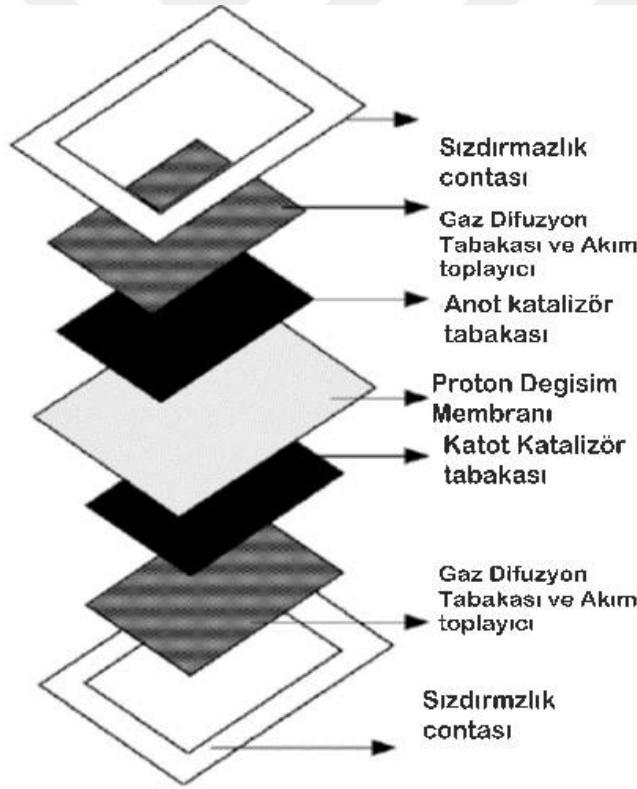
Metanol, oda sıcaklığında sıvı halde bulunur. Toksikitesi sınırlıdır ve de ucuzdur. 360 atm'de hidrojene (658 kcal/l) kıyasla yüksek enerji yoğunluğuna (3800 kcal/l) sahiptir. DMFC'de, yakıt işlemcisi (yakıt işleme ünitesi) bulunmamaktadır (Guraua and Smotkin, 2002). Metanol bu gibi nedenlerle tercih nedeni olabilecek özelliklere sahiptir. Aşağıda bunlar özetlenmektedir:

- a) Bol miktarda hammaddeden iyi bilinen bir üretim prosesi ile kolaylıkla elde edilebilmektedir,
- b) Normal depolama koşullarında sıvı halde kalmaktadır (çok daha kolay buharlaşmaya eğilimli olan, örneğin bütan'ın aksine),
- c) Mevcut yakıt dağıtım altyapısıyla uyumludur,
- d) Nispeten hidrojen yoğundur, yani metanoldeki (CH₃OH) altı atomdan dördü hidrojenden oluşmuştur,
- e) Çevreyle uyumludur.

3.3.2 Membran elektrot düzeneği

PEM yakıt hücrelerinin kalbi membran elektrot düzeneğidir (MEA). MEA'nin temel işlevi, elektron taşıyıcısı reaksiyondaki (anot) serbest bırakılan elektronun, elektron alıcı reaksiyonuna (katot) akışını verimli bir şekilde kontrol etmektir. Bu, sadece protonları (H^+) ileten bir membran kullanarak katodik reaksiyonu anodik reaksiyondan ayırarak sağlanmaktadır (Bladergoen et al., 2012).

En eksiksiz biçimde, bir MEA yedi katmandan oluşmaktadır: bir proton değişim membranı, üç fazlı anot ve katot katalizör katmanları, iki gaz difüzyon katmanı (GDL) ve iki set sızdırmazlık contası (Weidner et al., 2003; Nakrumpai et al., 2006) (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. Membran elektrot düzeneği (Weidner et al., 2003).

DuPont firmasının ürettiği Nafion gibi membranlar, sülfonik asit uç grupları içeren perflorlanmış vinil-polieter yan zincirleri olan bir politetrafloroetilen (PTFE) ana zincirinden oluşur. Bu membranlar sulu hale geldiğinde, protonlar son derece hareketli hale gelir. Membran elektrot düzeneği, anot ve katottaki katalizör katmanları, proton ileten polimer (örn., Nafion) ve bir karbon destekli metal katalizörden oluşmaktadır (Weidner et al., 2003; Nakrumpai et al., 2006; Bladergoen et al., 2012; Freya et al., 2006). Katalizör tabakasının kalınlıkları, katalizör yükleme seviyelerine bağlı olarak 10 ila 20 µm arasında değişir. Platin, hem anot hem de katot için en iyi katalizördür. Bununla birlikte, anot katalizörünün ve yükleme seviyelerinin seçimi de yakıt kaynağına bağlıdır. Saf hidrojen üzerinde çalışırken nispeten az platin gereklidir, çünkü hidrojen oksidasyon reaksiyonu basittir ve elde edilen aşırı potansiyel küçüktür. Yakıt bir reformat ise (yani H₂, CO₂, N₂ ve CO gibi yabancı maddelerden oluşan bir karışım veya metanol), CO zehirlenmesinin olumsuz etkilerini en aza indirmek için bir PtRu, PtRh veya PtNi alaşımı gibi katalizörler kullanılabilir. Detaylar farklı olmasına rağmen, farklı PEMFC'lerde elektrodun temel yapısı benzerdir. Yaklaşık 5-20 nm olan katalizör parçacıkları bir karbon desteğine (örn., Vulcan XC72 Cabot) dağıtılır. Katalizörün bileşimine bakılmaksızın, bu gözenekli katmanlar sadece şarj transfer alanları içermezler, aynı zamanda bir çift iletim mekanizmasına sahip olmalıdırlar. Yani, iyonik yolu tamamlamak için polimer yoluyla protonlar ve elektronik yolu tamamlamak için karbon vasıtasıyla elektronları iletmek zorundadırlar. Buna ek olarak, gazlar ve su bu katmanlar arasında kolaylıkla hareket etmelidir.

PEM'lerin (membranların) aşağıdaki gereksinimleri yerine getirmesi gereklidir (Smitha et al., 2006):

- Minimum direnç kaybı ve sıfır elektronik iletkenlik ile yüksek akımları destekleyebilmek için yüksek proton iletkenliği (Yüksek akım ve minimum direnç sergilenmesine destek olması içindir);
- Yeterli mekanik dayanım ve stabilite;
- Çalışma koşullarında kimyasal ve elektrokimyasal kararlılık;
- Yıgında nem kontrolü;

- Kolombik etkinliği en üst düzeye çıkarmak için aşırı düşük yakıt kullanımı veya oksijen by-pass'ı;
- Üretim maliyetleri uygulamalarla uyumluluk.

3.3.3 PEMFC'de kullanılan membran çeşitleri

3.3.3.1 Proton değişim membranlarının üretimi

Polimer elektrolit membran yakıt hücresi (PEMFC) için uygun maliyetli ve fonksiyonel malzeme ve bileşenlerin geliştirilmesi, bu teknolojinin ticarileştirilmesi ve piyasaya sürülmesi yolunda önemli bir atılım taşıdır. Soy metal katalizörüne ilaveten, proton değişim membran (PEM) malzemesi de membran elektrot düzeneğinin (MEA) maliyetine önemli katkı sağlar (Peighambardoust et al., 2010). Genellikle, proton değişim membranlarının üretimi için dört yöntem vardır ve aşağıdaki gibidir:

a) **Elektron ışıını, γ -ışıını ve ultraviyole (UV) ışıını ile veya plazma vasıtasıyla aşı polimerizasyon yöntemi:** İyon değişim membranlarının hazırlanması için uygun bir yöntemdir, çünkü uygun polimer matrisi üzerinde aktif alanlar hızlı bir şekilde oluşturulabilir.

b) **Plazma kullanarak aşı polimerizasyon yöntemi:** Bu, minyatür yakıt hücrelerindeki uygulamalar içindir. Plazma polimerize filmler, yüksek derecede çapraz bağlanma sergilemekte ve geleneksel polimerize filmlerin aksine, birkaç yüz nanometre kalınlıkta filmler için bile iğne deliği içermemektedir. Bu nedenle, plazma polimerize elektrolitler kullanılarak, metanol geçirgenliğinde keskin bir azalma ve bir yakıt hücresi elektrolit membranının direncinde bir azalma sağlanır. Toplam membran direnci ayrıca, iyon değişim membranının daha düşük kalınlığı (yaklaşık 1 μm 'de) nedeniyle plazma polimerizasyon yöntemi ile azalacaktır.

c) **Çapraz bağlama yöntemi:** çapraz bağlama yöntemi, membran boyunca metanol çapraz geçişini azaltarak membran yapılarında üç boyutlu ağlar elde etmek için kullanılabilir. Proton değişim membranlarının hazırlanması için

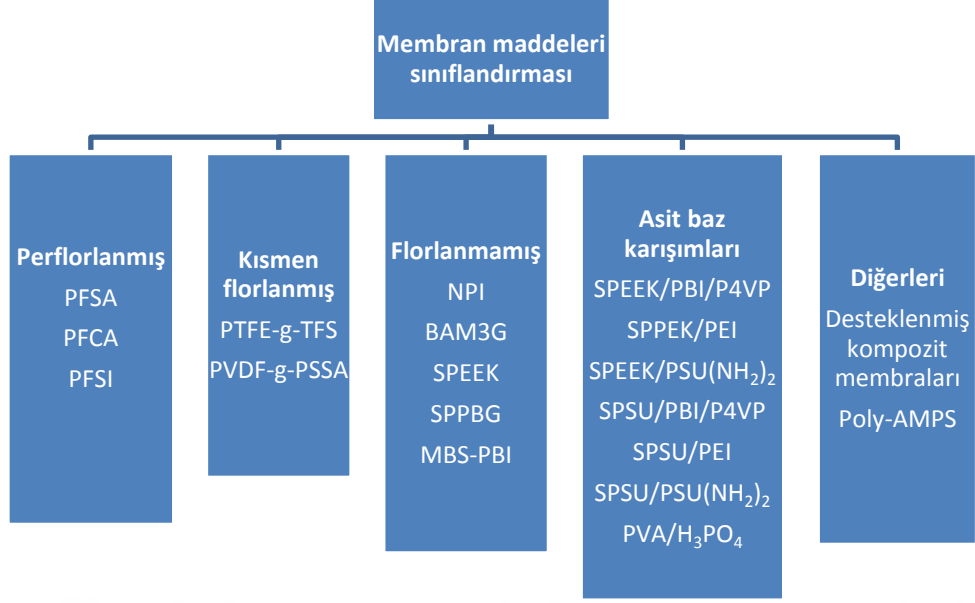
çapraz bağlama yönteminde, yüklü alanlar içermeyen membranlar, organik yüklü grupların varlığında çapraz bağlanma yoluyla proton değişim membranlarına dönüştürülür.

d) **Sol jel yöntemi:** Sol jel yöntemi, saf inorganik fazın polimerik matrise (çoğunlukla kompozit membranlara) daha kolay girmesini sağlar. Sol gel kimyasında, moleküler ön-malzemeler, nano boyutlu parçacıklara dönüşecektir. Bu kolloidal süspansiyon hal veya sol, jel ağlarının oluşumuna neden olur. Jel çeşitli kurutma teknikleriyle farklı özelliklere sahip olan farklı malzemelere dönüşmektedir.

e) **Monomerlerin doğrudan polimerizasyonu:** Membranlar doğrudan stiren ve di-vinil benzen gibi olası monomerlerin polimerizasyondan sonra sülfonlama ile hazırlanır. Polimerizasyon, çoğunlukla, monomer geçirmezlik veya gözenek kutusu doldurma yoluyla inert bir matriste gerçekleşir. Bazen, polimerizasyonun doğrudan sülfonatlı monomerlerden sülfonlama sonrası aşama yapılmadan gerçekleştirildiği kaydedilmiştir (Peighambardoust et al., 2010).

Şekil 3.6'da membran malzemelerinin sınıflandırılması gösterilmektedir. Membran malzemeleri genellikle aşağıdaki kategoriler altında sınıflandırılabilir (Smitha et al 2006; Peighambardoust et al., 2010):

- a) Perflorlanmış iyonomer,
- b) Kısmi florlanmış polimerler,
- c) Aromatik omurgalı florlanmamış hidrokarbonlar.
- d) Florlanmamış hidrokarbonlar,
- e) Asit-baz karışımları



Şekil 3.6. Membran malzemelerinin sınıflandırılması (Smitha et al., 2006; Peighambardoust et al., 2010)

Çizelge 3.2’de proton değişim membranı için kullanılan polimerlerin özellikleri verilmektedir.

Çizelge 3.2. Membran için kullanılan polimerlerin özellikleri (Smitha et al., 2006)

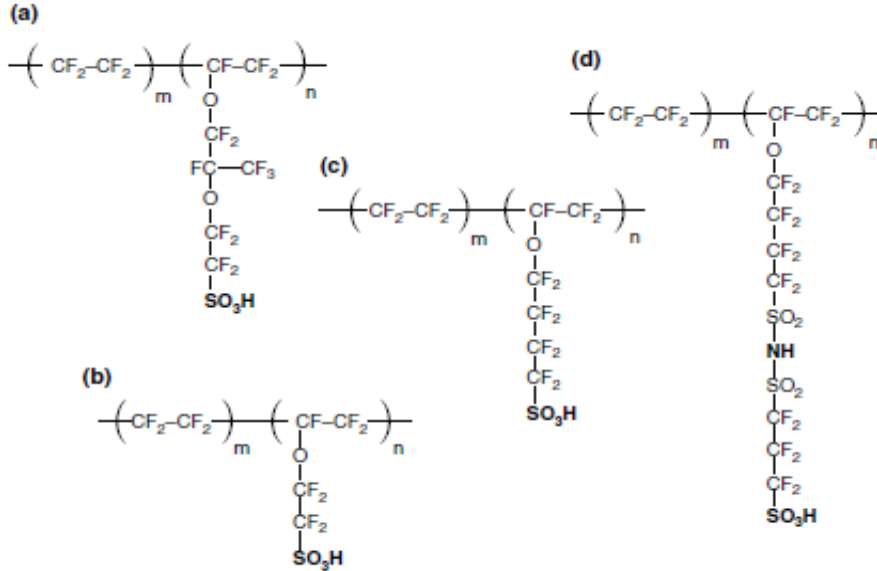
Kategori	Yapı	Fiziksel Özellikler	Yerinde performans
Perflorlanmış membranlar	PTFE gibi florlu asıl zincirler Florokarbon yan zincir Yan zincirlere bağlı sülfonik asit iyonlarından oluşan iyonik dizin	Membranlar hem oksidatif hem de indirgeyici ortamlarda güçlü ve stabildir.	Membranlar 60.000 h'e kadar dayanıklıdır. İyi nemlendirilmiş membranlarda proron geçirgenliği PEMFC çalışma sıcaklığında 0.2 S/cm'dir. 1 A/cm ² 'de sadece 50 mV gerilim kaybına sahip 100 m kalınlıktaki membran için 0,05 cm ² 'lik hücre direnci elde edilebilir.
Kısmen florlanmış membranlar	Florokarbon taban Temel üzerine aşılınmış hidrokarbon veya aromatik yan zincir, modifiye edilebilir	Membranlar, perflorlanmış olanlara kıyasla nispeten güçlüdür, ancak hızlı bir şekilde parçalanırlar.	Perflorlanmış olanlardan daha az dayanıklı Düşük performans Uygun modifikasyonlar ile proton iletkenliği artırılabilir
Florlanmamış hidrokarbon	Hidrokarbon tabanı, tipik olarak kutup gruplarıyla modifiye edilmiştir	Membranlar iyi mekanik dayanıma sahiptir Zayıf kimyasal ve termal kararlılık	Kutup gruplarının polimer matrisine dahil edilmesi
Florsuz aromatik membranlar	Aromatik taban, tipik olarak polar / sülfonik asit gruplarıyla modifiye edilmiştir	İyi mekanik güç İyi su emme Kimyasal ve termal olarak kararlı	Nispeten yüksek proton iletkenliği elde edilir Sülfonlamanın % 65'inde SPPBP'nin iletkenliği 10-2 S/cm'dir, ve bu durum, sıcaklığın 100 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda muhafaza edilir
Asit-baz karışım membranlar	Asit bileşeninin bir alkali polimer tabanına dahil edilmesi	Oksitleyici, indirgeyen ve asidik ortamlarda stabil Yüksek termal stabilite İyi boyutsal kararlılık	Nafion ile karşılaştırılabilir proton iletkenliği gösterir. Membranların dayanıklılığı hala kanıtlanmamıştır

Polimer elektrolit membran olarak günümüzde en yaygın kullanılan membranlar; perfloro sülfonik asit membranlardır (e.g., Nafion™, Flemion™ ,

Acipex™, Dow Membrane™) (Ye et al., 2012; Smitha et al., 2006; Peighambardoust et al., 2010) .

3.3.3.2 Nafion

DMFC'nin kilit bir bileşeni olarak PEM, reaktan gazlarını ayıran ve protonları taşıyan yarı geçirgen bir membrandır. PEM'lerin tekniğinin bugünkü durumu itibariyle, ticari olarak temin edilebilir, en geniş kullanılan membran malzemesi Nafion'dur. Bu malzemenin polimer yapısı politetrafluoroetilen (PTFE) bir omurga içerir. Bu omurga, uçları sülfonik asit gruplarla biten yan zincirlere sahiptir. Ancak Nafion membranları, yüksek sıcaklıklarda iletkenlik kaybı, yüksek maliyet, dehidrasyon ve doğal iletkenlik kaybı gibi dezavantajlara sahiptir (Wu et al., 2013). Kullanılan farklı Nafion türlerinin kimyasal formülleri Şekil 3.7'de gösterilmektedir. Polimer elektrolit membran proton iletken olmak için sulandırılmalıdır. Doğrudan metanol yakıt hücreleri (DMFC'ler) için proton değişim membranları, sıcak ve kuru koşullara maruz kalmamaktadır. Bunun nedeni ise anot beslemesinin sulu bir metanol çözeltisi olmasıdır (Wycisk et al., 2014).



Şekil 3.7. Yakıt hücresi membranları için araştırılan perflorlanmış iyonomerlerin kimyasal yapıları: (a) DuPont tarafından Nafion, (b) Solvay Advanced Polimerler tarafından Aquivion, (c) 3M Co. tarafından kısa yan zincir PFSA ve (d) 3M Co. tarafından asit yan zincir PFIA (Wycisk et al., 2014).

Farklı uygulamalar için farklı kalınlıklarda üretilen Nafion® 112 ve Nafion® 117 membranlarının özellikleri Çizelge 3.3’de listelenmiştir. Hidrojenli PEM yakıt hücrelerinde proton iletkenliğinin yüksek olması için minimum kalınlıkta üretilen Nafion® 112 (51 μm) kullanılırken, DMYP’nde metanol geçirgenliğini düşürmek için daha kalın membran olan Nafion® 117 (183 μm) tercih edilmektedir.

Çizelge 3.3. Ticari Nafion® membranlarının özellikleri (Yıldırım, 2011)

	Nafion 112	Nafion 117
Membran kalınlığı, μm	51	183
İyon değişim kapasitesi, meq/g	0,95	0,91
Su tutma kapasitesi, %	34	38
Proton iletkenliği, S/cm (80 °C)	0,145	0,133
Metanol difüzyon katsayısı, cm^2/s (80 °C)	-	$1,4 \times 10^{-5}$

Nafion’un yakıt hücreleri uygulamalarında iyi kimyasal ve fiziksel özellikleri olmasına rağmen kullanımları sınırlayan üç teknik problem vardır.

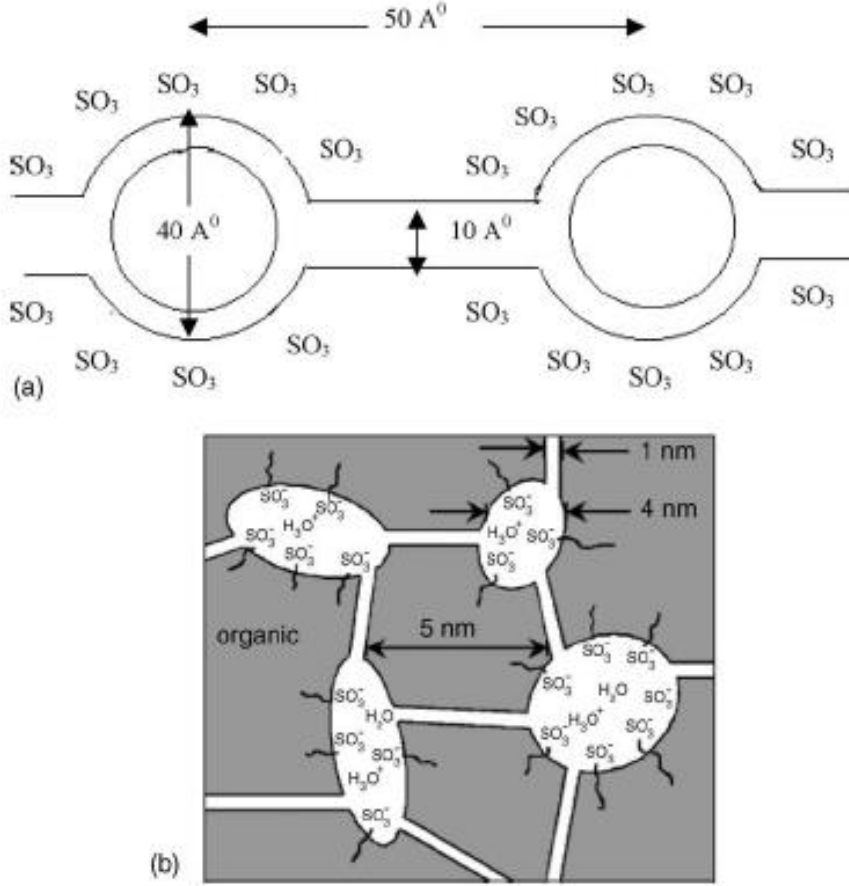
- Yüksek maliyete sahip olması
- Düşük nem ya da yüksek sıcaklıkta iletkenliğinin düşük olması
- Hücre verimini azaltan yüksek metanol geçirgenliği

Bu sebeplerden dolayı Nafion yerine farklı polimerlerden oluşan membran sentezleri önem kazanmıştır.

3.3.3.3 İyonomerik membranlardaki taşınım mekanizması

Proton iletimi, proton değişim membranlı yakıt hücreleri için esastır ve potansiyel yakıt hücresi kullanımı için membranları değerlendirirken genellikle ilk karakteristik özelliktir. Hidratasyon seviyesi, Nafion membranında, 100 °C üzerindeki sıcaklıklarda performansı korumak için korunması gereken kritik bir parametredir. Suyun varlığında, protonlar ve sülfonik asit grupları, solvatlanmış

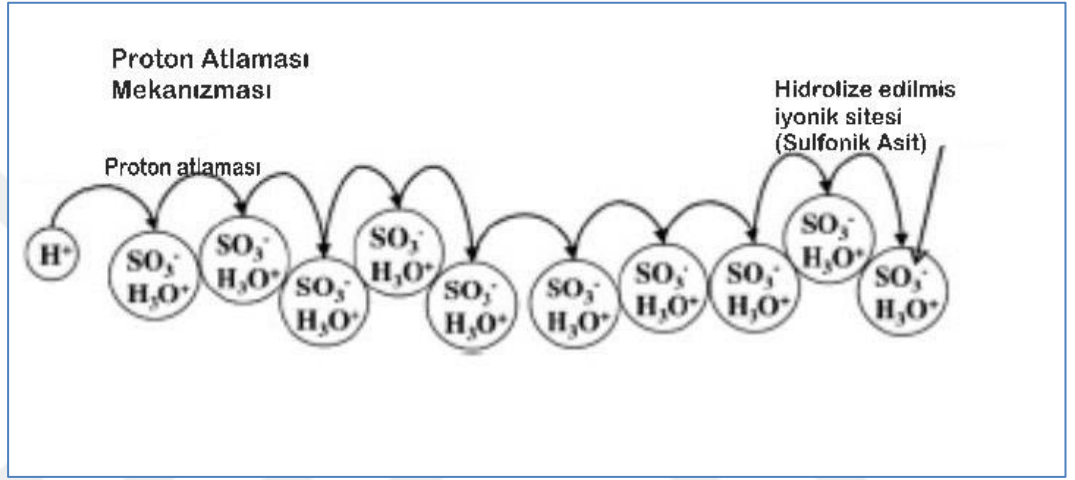
haldedir ve bu, "protonların atlama mekanizması"nı büyük ölçüde kolaylaştırır. İyon değiştirme alanları florokarbon temelinden ayrılır ve böylece kısa dar kanallarla bağlanan küresel kümeler (gözenekler) oluşur (Smitha ve et al., 2005). 'Küme ağı' modeli Şekil 3.8'de gösterilmektedir (Smitha et al., 2005).



Şekil 3.8. Nafion'da küme oluşum mekanizması (a) Nafion membranlarındaki türlerin taşınması (b) modifiye edilmiş küme ağı modelinin şematik görünümü (Smitha et al., 2005).

Direnç kaybı membranın iyonik direnciyle orantılıdır ve yüksek iletkenlik özellikle yüksek akım yoğunluğunun önemli olduğu durumlar için gereklidir (Peighambardoust et al., 2010). İyonomerik membranlar su içerdiğinde proton taşınması daha hızlı olmaktadır (Wu et al., 2013; Guraura and Smotkin, 2002; Smitha et al., 2005; Peighambardoust et al., 2010). Grotthuss mekanizması (H_9O_4^+ ve H_5O_2^+ küme iyonlarını içeren komşu bölgeler arasında) etkili mekanizmadır. Çok düşük aktivasyon enerjileri, yüksek seviyedeki küme iyonu dönme serbestliğinden (yoğun su) kaynaklanmaktadır (Guraura and Smotkin, 2002).

Membran kuru olduğunda ortalama bir küme yaklaşık 1,8 nm yarıçapa sahiptir ve iç gözenek yüzeyinde dağılmış yaklaşık 26 SO_3^- grubu içerir. Şişirilmiş durumda çap, yaklaşık 4 nm'ye yükselir ve sabit SO_3^- gruplarının sayısı ~70'e kadar yükselir. Bu koşullar altında, her gözenek yaklaşık 1000 su molekülü ile doldurulur ve bağlantı kanallarının çapı yaklaşık 1 nm'dir. Membran içerisinde bulunan kritik bir su miktarı vardır, bunun altında, uzatılmış yolların bulunmaması nedeniyle iyon taşınımı son derece zordur (Smitha et al., 2005). Proton atlama mekanizması Şekil 3.9'da basitçe gösterilmiştir.



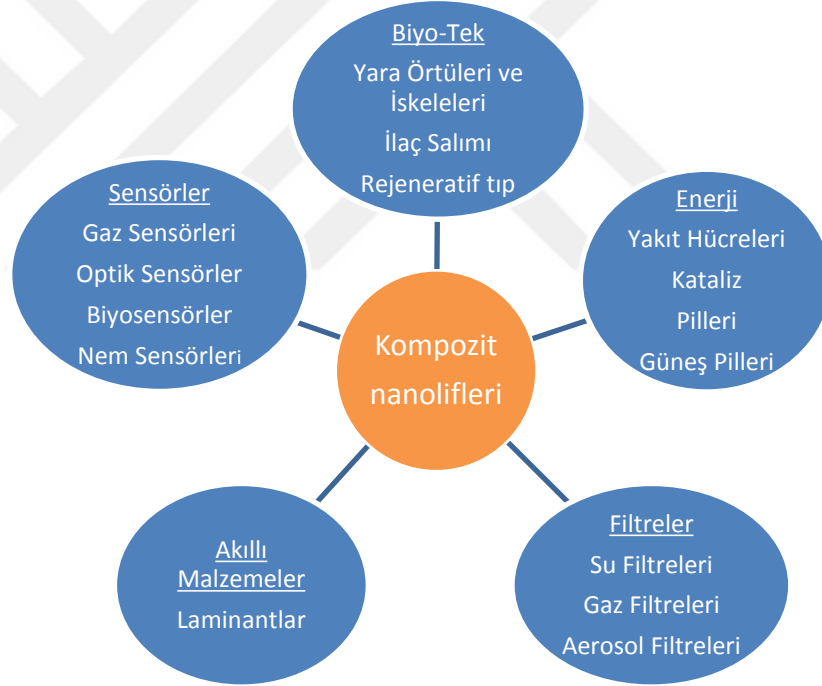
Şekil 3.9. Proton atlamasının mekanizması (Peighambardoust et al., 2010)

Nafion'un su içeriği azaltıldığında, Grotthuss mekanizması daha az etkin olur ve çözünmüş protonlar için taşıma mekanizması basit difüzyonla gerçekleşir. İkinci mekanizma bir araç mekanizmasıdır. Bu mekanizmada hidratlanmış proton (H_3O^+), elektrokimyasal farklılığa tepki olarak sulu ortam içerisinden yayılır. Araç mekanizmasında, elektrozmotik sürüklenme sonucunda suya bağlı olan protonlar ($\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_x$), bir veya daha fazla molekülü membrandan geçirirler ve kendileri ile birlikte aktarırlar (Wu et al., 2013, Peighambardoust et al., 2010). Protonik kümelenme, iyonlarının dönme serbestliğinden ödün vermeksizin, düşük metanol geçirgenliği olan (metanol, çözünmüş protona kıyasla, Einstein yarıçapı daha küçük akışkanlık değerine sahiptir) iyonomerlerin gelişmesinin çok zor olduğu kanıtlanmıştır (Guraura and Smotkin, 2002).



4. ELEKTROLİF ÇEKİM YÖNTEMİ

Nanopartiküller, nanotüpler ve nanolifler gibi nanomalzemeler geleneksel malzemelerden oldukça farklı, benzersiz özelliklerinden dolayı aktif olarak incelenmektedirler. Tek boyutlu nanomalzemelerin önemli bir sınıfını oluşturan nanolifler 1 μm 'nin altında (1000 nm) çapa sahip lifler olarak sınıflandırılmaktadır (Tanaka, 2016). Yüksek yüzey gözenekliliğinin gerektiği çeşitli uygulamalarda, yüksek yüzey alanına sahip olan nanolifler pek çok alanda büyük kullanım potansiyeli barındırmaktadır (Ramakrishna et al., 2006). Nanoliflerin potansiyel uygulamaları Şekil 4.1'de gösterilmektedir. Nanoliflerin, yakıt hücreleri için polimer değişim membranlarının üretiminde de kullanılabileceği bulgulanmıştır.

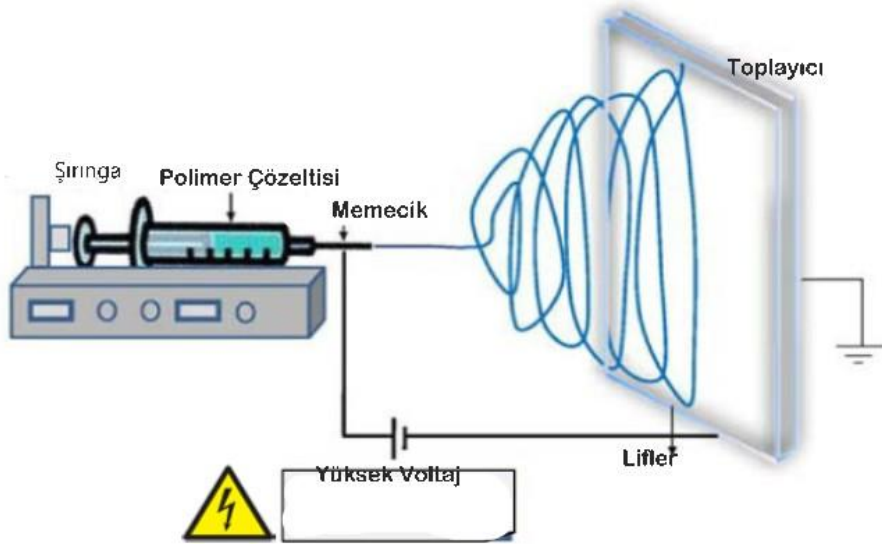


Şekil 4.1. Nanoliflerin potansiyel uygulamaları (Sahay et al., 2012)

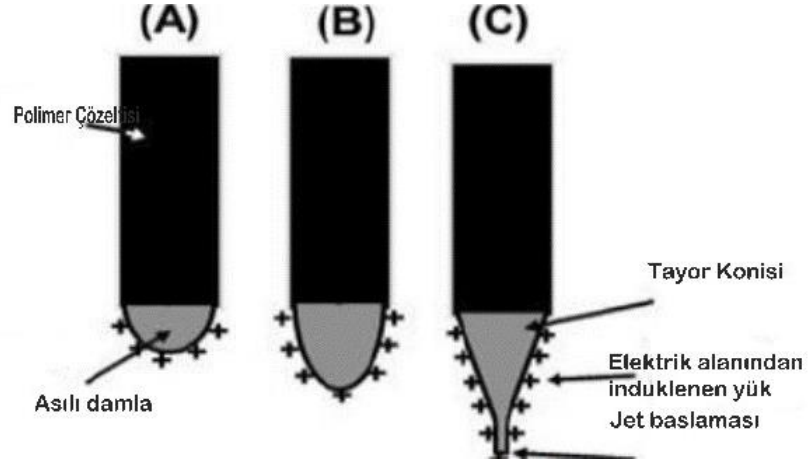
Nanoliflerin üretimi elektrolif çekim yöntemi (electrospinning), eriyikten üfleme (melt-blown), spunbond, fibrilasyon ve bikomponent lifler yoluyla gerçekleştirilebilse de, elektrolif çekim yöntemi uygulama kolaylığı ve lif elde edilebilmede kullanılabilecek polimer zenginliği açısından araştırmacıların oldukça ilgisini çekmektedir (Ramakrishna et al., 2006). Yeterince yüksek

molekül ağırlığına sahip olan ve belirli bir çözgünde çözünebilen polimerlerin hemen hemen hepsi elektrolif çekim yönteminde kullanılabilir.

Elektrolif çekim yöntemi şematik olarak Şekil 4.2’de gösterilmektedir. Elektrolif çekim yönteminde, polimer çözeltisi ya da polimer eriyiği yüksek bir potansiyel gerilime maruz bırakılmakta ve polimerlerin elektriksel olarak yüklenmesi sağlanmaktadır. Polimer çözeltisi ya da eriyiği elektriksel olarak yüklendiğinde düzenin ucundaki (genellikle düze olarak iğne kullanılmaktadır) damlacık konik bir yapıya dönüşmektedir. Bu konik yapıya Taylor konisi denilmektedir (Ramakrishna et al., 2006; Thavasi et al., 2008). Şekil 4.3’de Taylor konisinin oluşumu gösterilmektedir. Uygulanan gerilim, yüzey geriliminin kritik değerini aştığında, Taylor konisinin ucundan ince yüklü bir jet çıkmakta ve daha düşük potansiyele doğru gitmektedir (düşük potansiyel tarafı olarak çoğu durumda topraklanmış bir metal toplayıcı plaka ya da silindir kullanılmaktadır). Bu akım sırasında çözgen buharlaşmakta (veya eriyikten elektrolif çekimi uygulanıyorsa katılaşmaya başlamakta), polimer jeti çok ince lifçikler halinde saçılmakta ve bu sayede nano seviyede çapa sahip lifler elde edilebilmektedir (Doshi and Reneker, 1995; Stanger, et al., 2005; Teo and Ramakrishna, 2006; Andrad, 2008; Thavasi et al., 2008).



Şekil 4.2. Elektrolif çekim yönteminin şematik gösterimi (Mahabub et al., 2014)



Şekil 4.3. Taylor konisi oluşumu (Junoh et al., 2014).

Elektrolif çekim yöntemi ile elde edilen nanoliflerin morfolojisi çözelti özellikleri (polimer molekül ağırlığı, çözenin polaritesi, polimer konsantrasyonu, vizkozite, yüzey gerilimi, iletkenlik), elektrolif çekim cihaz parametreleri (uygulanan voltaj, besleme hızı, iğne ucu ile toplayıcı arasındaki mesafe, iğne kalınlığı, toplayıcı özellikleri) ve çevre koşullarından (ortam sıcaklığı ve nemi) etkilenmektedir. Çizelge 4.1’de bu parametrelerin etkileri özetlenmektedir.

Tablo 4.1. Elektrolif çekim parametreleri ve bunların lif morfolojisi ve lif çapına etkileri (Junoh et al., 2015)

Parametre	Yorumlar
Uygulanan voltaj	Uygulanan voltajın arttırılması, lif çapının azalmasına ve çoklu püskürtmelerin artmasına neden olur. Yüksek voltaj lif çaplarının dağılım aralığını genişletir.
İğne ve toplayıcı arasındaki mesafe	Jet çapı mesafe arttıkça azalmaktadır. Kısa mesafelerde, lifler tamamen dengelenmez ve sonuç olarak nanolifin enine kesitleri daha düzleşir ve bazı lifler birlikte demet haline gelir. Uzak mesafelerde ise lifler düzgün yüzeyli silindirik yapı kazanırlar.
Besleme hızı	Genellikle belirli bir voltaj ve mesafe için uygulanabilecek besleme hızı aralığı oldukça dardır. Besleme hızı artırıldığında toplayıcı üzerinde püskürtme damlalarının oluşması gerçekleşebilir. Düşük besleme hızları ise kararsız ve kesikli jet oluşumuna neden olur, liflerde boncuk oluşumu eğilimi artar.
Konsantrasyon	Kritik konsantrasyon seviyesinin altına düşüldüğünde, polimer jeti parçalanacaktır, kararlı bir jet oluşturmak zordur. Konsantrasyonu azaltmak, nanolif çapının azalmasına neden olur, çok düşük konsantrasyonlarda boncuklu lif eldesi ile karşılaşılır.
Viskozite	Çok seyreltilmiş çözeltinin kararlı bir jet oluşturması zordur. Viskozitesi yüksek olan çözelti ise iğne ucunda kurumaya yol açacağından jetin kopmasına neden olur. Viskozite arttıkça boncuk oluşumu azalır.
Yüzey gerilimi	Polimer ve çözügene bağlı olarak yüzey gerilimi azaldıkça lif çapı artmaktadır. Diğer yandan yüzey gerilimi azaldıkça boncuk oluşumu da azalır.
İletkenlik	Çözeltinin iletkenliği arttıkça lif çapı azalır. NaCl veya diğer tuzları ilave etmek, net yük yoğunluğunu artıracığından lif çapını azaltacaktır.
Moleküler Ağırlık	Düşük molekül ağırlığında polimer ile çalışma düzensiz ve kararsız jet oluşumu nedeniyle boncuklu liflere neden olabilir. Yüksek molekül ağırlıklı polimer ile boncuksuz düzenli liflerin elde edilmesi kolaydır.

4.1 Proton Değişimli Membranlar için Nanolifler Neden Avantajlıdır?

Hidrofobik PTFE omurgasının ve hidrofilik sülfonik asit gruplarının birbirine karışmaması nedeniyle sülfonik asit grupları, PTFE matrisi içinde iyonik kümeler oluşturmaya eğilimlidir (Wu et al., 2013). İyi bağlanmış bu iyonik kümelerin yani proton iletken kanalların oluşması, yüksek proton iletkenliğinin

sağlanması için gerekli ilk adımdır. Buna ek olarak, PEMFC uygulaması için membrana dikey etkili proton taşınımı gereksinimi, daha düzgün ve daha yüksek derecede düzenlenmiş proton iletken kanalların daha da yüksek proton iletkenliği sağladığını düşündürmektedir. Bu iyi hizalanmış proton iletken kanalların aşağıdaki yöntemlerle üretildiği bulunmuştur;

(1) istatistiki ve parçalı kopolimerlerin özel olarak özelleştirilmiş polimer yapılarından kendi kendine bir araya getirilmiş proton iletken kanallar ve

(2) nanolifli kompozit PEM'lerdeki yapay proton iletken kanallar ve mezo – gözenekli PEM'ler (Wu et al., 2013).

Hem hidrofobik hem de hidrofilik birimleri (örneğin sülfonlanmış blok kopolimerler) ihtiva eden polimerler için elektrolif çekimi gerçekleştirildiğinde, polimerdeki farklı birimler ayrılabilir ve sırasıyla dış yüzeye ve/veya içe göç edebilir. Nanolif içerisinde oluşan sülfonik asit gruplarının ağına bağlı olarak proton kanal yapısı, protonların hızlı taşınmasına yol açabilir. Bu nedenle, tek eksenli olarak hizalanmış (membran kalınlık yönü) nanoliflerden oluşan PEM'ler, yakıt hücresi işletiminde mükemmel düzlem-içi proton taşıma performansı sergileyecektir (Wu et al., 2013).

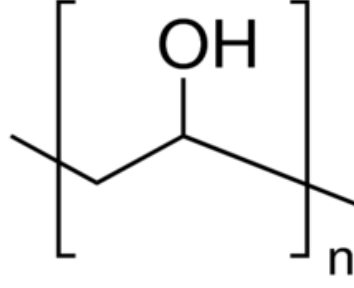
İyonik polimerlerden hazırlanan iyon iletken nanolifler, elektrokimyasal cihazlardaki potansiyel uygulamalar için tercih edilirler. Bununla birlikte, iyonik polimer çözeltilerinin elektrolif çekimi çoğu kez zorlayıcıdır, çünkü bir sülfonik asit grubu gibi elektrik yüklü iyon değişim grupları, çözeltiye yüksek gerilimler uygulandığında püskürtme jetinin dengesizliğine neden olabilir (Tanaka, 2016). Püskürtme jetinin istikrarsızlığına ek olarak, polimer zincirlerinin zayıf dolaşıklığı ve polimerin hidrofilik/hidrofobik amfipatik özelliğinden dolayı (misel oluşumu nedeniyle) Nafion çözeltilerden elektrolif çekim yöntemiyle nanoliflerin elde edilmesi zordur. Bu sorunu çözmek için, Nafion çözeltilerine az miktarda yardımcı/taşıyıcı polimer eklenmesi gerekmektedir (Tanaka, 2016). Birkaç araştırmacı, örneğin Dong ve arkadaşları (2010), yüksek saflıktaki Nafion nanoliflerini elektrolif çekim yöntemi ile üretmeyi başarmışlardır. Yüksek molekül ağırlıklı polietilen oksit yardımcı/taşıyıcı polimer olarak kullanılmıştır ve

bu sayede yüksek saflıktaki Nafion nanolifleri (%99,9) çekilebilmiştir. Okafor ve arkadaşları da (2014) benzer şekilde yüksek molekül ağırlıklı polietilen oksit kullanarak Nafion/PEO (%99/1) nanolifleri elde etmişlerdir. Ayrıca metanol geçirgenliğinin proton iletkenlik kaybına uğramaksızın düşüş gösterdiği tespit edilmiştir.

Bu tez çalışmasında Nafion nanolifleri üretmek için polivinil alkol (PVA), polietilen oksit (PEO) ve termoplastik poliüretan (TPU) olmak üzere üç farklı yardımcı/taşıyıcı polimer seçilmiştir.

a) Polivinil Alkol (PVA)

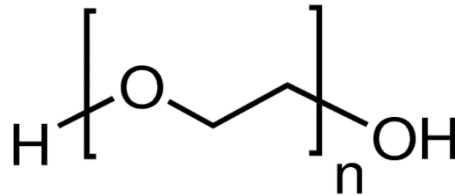
Polivinil alkol (PVA), polivinil asetatın hidrolizi ile üretilen sentetik hidrofil bir polimerdir. Şekil 4.4'de kimyasal yapısı gösterilmektedir. Tekstil ve kağıt sektöründe, oksijen dirençli filmlerin ve yapışkanların üretiminde, gıda ambalajlarında, tuzsuzlaştırma proseslerinde, dolgu ve ilaç uygulamalarında kullanım alanı bulmaktadır (Rhima et al., 2004). PVA, DMFC uygulamalarında PEM hazırlamak için çok cazip bir materyal olarak görülmektedir. Özellikle hidrofil yapısı ve şişme yeteneği nedeniyle DMFC'lerde kullanım için istenen düşük metanol geçirgenliği sağlanabilmektedir. PVA hidrofil bir polimer olduğundan suda çözünmektedir. Bu nedenle su dayanımını artırmak için PVA membranları fiziksel veya kimyasal stabilizasyon işlemine tabi tutulmalıdır. PVA membranlarının negatif yüklü iyonlarının bulunmaması gibi bir dezavantajı vardır. Bu nedenle piyasada bulunan ticari Nafion membrana kıyasla zayıf bir proton iletkenidir. Proton iletkenliğini artırmak için PVA zinciri üzerinde proton iletken grupların oluşturulması yoluna gidilmektedir (Drury and Mooney, 2003). Bu amaçla en çok uygulanan yöntem PVA'nın sülfonlanmasıdır.



Şekil 4.4. Polivinil alkol (Sigma-Aldrich, 2017)

b) Polietilen Oksit (PEO)

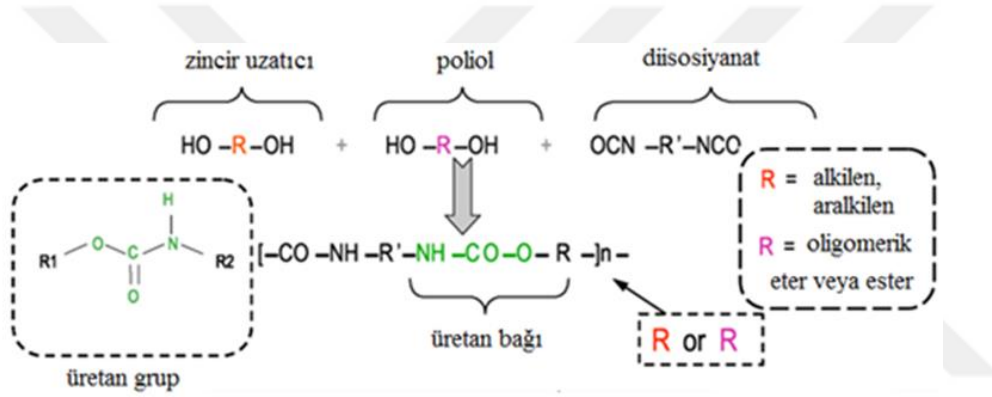
Poli(etilen oksit) (PEO), poli(etilen glikol) (PEG) veya poli(oksietilen) (POE) kimyasal olarak eşanlamlı olan etilen oksit oligomerleri veya polimerleridir (Ye et al., 2012). Şekil 4.5'de PEO'nun kimyasal yapısı gösterilmiştir. PEO şu anda birkaç tıbbi uygulama için FDA tarafından onaylanmıştır ve doku mühendisliği için en yaygın olarak kullanılan sentetik hidrojel polimerlerinden biridir (Drury and Mooney, 2003). Ayrıca, PEO, kimyasal stabilitesi ve lityum tuzlarını çözme kabiliyeti nedeniyle hem lityum pillerde hem de boya duyarlı güneş pillerinde (DSSC) kullanım için geniş çaplı araştırmalara tabi tutulmuştur (Shahita and Abdul, 2013; Ye et al., 2012). Yakıt hücresi uygulamalarında, membranın su tutma kabiliyetinin artırılması açısından PEO kullanılması avantaj sağlamaktadır. PEO suda çözündüğü için öncelikle çapraz bağlanabilir duruma getirilmelidir. Bu amaçla polimerin uç kısımlarındaki -OH grupları akrilatlar, metakrilatlar, aminler, karboksilli asitler gibi gruplar ile yer değiştirilerek modifikasyon sağlanmaktadır (Ye et al., 2012; Drury and Mooney, 2003).



Şekil. 4.5. Polietilen oksit (Sigma-Aldrich, 2017)

c) Termoplastik Poliüretan (TPU)

Termoplastik poliüretanlar (TPU) çeşitli uygulama alanlarında kullanılan çok yönlü malzemelerdir. Şekil 4.6'da TPU'nun kimyasal bileşimi gösterilmektedir. Termoplastik poliüretanlar, termoplastiklerin işlenebilirliğini kauçuk benzeri elastik özelliklerle birleştirdiği için çeşitli uygulamalarda çokça tercih edilmişlerdir. TPU'nun bazı avantajları; oda sıcaklığında mükemmel gerilme mukavemeti, aşınmaya karşı direnç ve esnekliktir (Karakaş et al., 2013). TPU nanolifleri çoğunlukla biyomedikal ve bellek uygulamaları gerektiren alanlarda kullanılmaktadır (Karakaş et al., 2013, Shahita and Abdul, 2013; Feng et al., 2011).



Şekil 4.6. Termoplastik poliüretan (Huntsman, 2013)

5. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Nafion içeren nanolifler ve bu nanoliflerin yakıt hücrelerinde kullanılmasına dair bir dizi çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalarda genel olarak iki yol izlenmiştir:

- Herhangi bir polimer ile (genellikle PVA) elektrolif çekim yöntemi kullanılarak nananolif elde edilmesi ve ardından bu nanoliflerin Nafion çözeltisi ile emdirilmesi

- Nafion ve taşıyıcı polimerin birlikte elektrolif çekimine tabi tutularak Nafion esaslı nanoliflerin elde edilmesi

Birkaç araştırmacı oldukça yüksek saflıkta nanolif elde edebilmiştir. Örneğin Dong et al. (2010), taşıyıcı polimer olarak yüksek molekül ağırlıklı PEO (400000 g/mol) kullanmış ve kütlece %99,9 Nafion içeren nanolif üretmiştir. Nafion nanoliflerinin yapısını incelediklerinde, normal izotropik film yapısının tersine, iyonik agregatların nanolifin eksenine boyunca oryante olduğunu gözlemlemişlerdir. Böylece 400 nm'nin altında çapa sahip nanoliflerden üretilen membranların, klasik Nafion filmine göre daha yüksek (1,5 S/cm, 30 °C, 90% RH) proton iletkenliğinin sağlanabildiğini göstermişlerdir. 2 µm ve üstündeki çaplarda üretilen Nafion nanolifleri, Nafion film membran ile aynı proton iletkenlik değerlerini vermiştir. Benzer şekilde Okafor et al. (2014), PEO kullanarak yüksek saflıkta Nafion nanolifleri elde etmiştir (PEO/Nafion %99/1). Bu sayede klasik Nafion film membrana kıyasla metanol geçirgenliğinin azaldığını, proton iletkenliğinin ise değişmediğini (0,10 S/cm) raporlamışlardır.

Molla et al. (2011), elektrolif çekim yöntemi ile PVA nanolifleri üretmiştir. PVA nanoliflerinin proton iletkenliğini artırmak için 4-formil-1,3-benzendisülfonik asit disodyum tuzu ile sülfonlama işlemi yapmışlardır. Sülfonlanmış PVA nanolifleri son olarak Nafion çözeltisi ile emdirilmiştir. Elde edilen kompozit membranın 70 °C'de sulu ortamdaki proton iletkenliği 0,022 S/cm olarak ölçülmüştür. Aynı şartlarda Nafion film membranın proton iletkenliği ise daha yüksek (0,032 S/cm) bulunmuştur. Diğer yandan doğrudan metanol yakıt

hücelerinde yapılan testler, PVA/Nafion kompozit membranların, Nafion film membranla benzer performansta olduğunu göstermiştir. Nanolifli yapı kullanıldığında metanol geçirgenliğinin düştüğü görülmüştür. Kompozit membranda kullanılan Nafion miktarı daha az olduğundan, bu sayede maliyetten tasarruf sağlanabileceği belirtilmektedir.

Sharma et al. (2014) %10 PVA ve %5 Nafion çözeltilerinden elektrolif çekim yöntemine göre nanolifler elde edilmiştir. PVA/Nafion çözelti karışım oranında maksimum %60/40'a kadar çıkılabilmektedir. Üretilen membranların yakıt hücresinde kullanılması amaçlanmadığından ilgili özellikleri test edilmemiştir.

Lee et al. (2009) Nafion çözeltisine düşük konsantrasyonda yüksek molekül ağırlıklı PEO ekleyerek (Nafion'un %1'i kadar) Nafion esaslı nanolif elde etmiştir. Elde edilen membranların, Nafion film membrana göre yüksek proton iletkenliği (0.06-0.08 S/cm, sulu ortamda 25 °C'de) ve düşük şişme değerine (% 12-23, 25 °C'de) sahip olduğu bulunmuştur.

Ballengee et al. (2010) çözelti ve işlem parametrelerinin PEO/Nafion nanoliflerinin morfolojisine etkisini incelemiştir. Optimum elektrolif çekim parametrelerini saptamak için hava nemi, çözgen, taşıyıcı polimerin molekül ağırlığı, voltaj ve besleme hızının etkisi değerlendirilmiştir.

Choi et al. (2010) perflorosülfonik asit polimeri ve taşıyıcı olarak yüksek molekül ağırlıklı PEO kullanarak nanolif elde etmişlerdir. Toplam polimer konsantrasyonu (PFSA + PEO) %5'den %30'a çıktığında silindirik lif yapısının yassılaştığı gözlemlenmiştir. Membranlara ısı işlem uygulanmış ve ardından adezif bir polimer çözeltisi (Norland Optical Adhesive 63) ile emdirilerek nanoliflerin arasındaki boşlukların tamamen kapatılması sağlanmıştır. Adezif polimer UV ışığı altında çapraz bağlanmıştır. Nanolif yapısındaki PEO kısmı, sırasıyla kaynar 1 M H₂SO₄ ve su içerisinde işlem ile uzaklaştırılmıştır. Üretilen nanolifli membranın ticari Nafion® 112 membranına göre daha yüksek proton iletkenliğine sahip olduğu tespit edilmiştir (0,16 S/cm, 80 °C'de %80 bağıl nemde ve 0,048 S/cm, 80 °C'de %50 bağıl nemde). Membranların sudaki şişmesinin

düşük olduğu gözlenmiştir (yüksek proton iletkenliğine sahipolan membranda %18 şişme).

Ballengee et al. (2013) Nafion ve polifenilsülfon (PPSU) nanoliflerini eş zamanlı olarak üreterek kompozit bir nanolifli membran üretmişlerdir. Nafion nanolifleri %1 PEO çözeltisi kullanılarak, PPSU nanolifleri de %25 PPSU çözeltisi ile üretilmiştir. Üretilen kompozit membranın ticari Nafion® 212 membran ile benzer güç ürettiği ortaya konmuştur (kompozit membran 507 mW/cm², Nafion® 212 526 mW/cm²).

Lafourge et al. (2007) taşıyıcı polimer olarak PVA ve PEO kullanmıştır. PVA ve PEO %5 Nafion çözeltisi içerisine eklenmiştir. PVA konsantrasyonu %0,25 ve %2, PEO konsantrasyonu %0,25 ile %1 aralığında değişmektedir. Nafion/PVA nanoliflerinin proton iletkenliği Nafion/PEO'e göre daha yüksek çıkmıştır. Nanolif yapısında boncukların bulunması proton iletkenliğini düşürmüştür. Elde edilen nanoliflerin proton iletkenliklerinin ticari Nafion 115 ve Nafion/PVA filmlerine göre daha düşük olduğu görülmüştür.

Chen et al (2007) Nafion ve Nafion/poliakrilik asit karışımının elektrolif çekim prosesini incelemişlerdir. Tek başına Nafion'un elektrolif çekimi mümkün olmamıştır. %12 PAA konsantrasyonundan daha yüksek konsantrasyonlarda düzgün boncuksuz nanolifler elde edilebilmiştir.

Literatürde Nafion nanolifleri haricinde diğer proton iletken polimerler kullanılarak üretilen nanoliflere dair çalışmalar da bulunmaktadır. Çizelge 5.1'de yakıt hücreleri için kullanılmak üzere üretilen nanolifler ve bunların proton iletkenlik değerleri listelenmektedir.

Tablo 5.1. Yakıt hücresi uygulamaları için kullanılan nanolifli membranlar (Junoh et al., 2014)

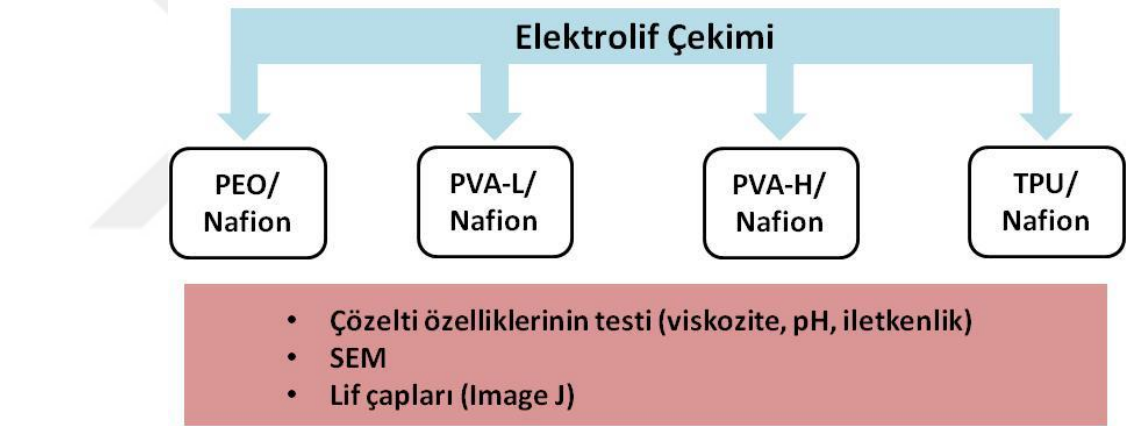
Polimer	Dolgu/taşıyıcı polimer	Proton iletkenliği (mScm ⁻¹)
Polivinil alkol	Nafion	22
Poliviniliden florür	Nafion	2
Sülfonlanmış polietersülfon	Nafion	~85
Sülfonlanmış kopoliimid	Sülfonlu poliimid	370'e kadar
Brommetillenmiş sülfonlanmış polifenilen oksit	Sülfonlu poli 2,6-dimetil-1,4-fenilen oksit	30-80
3M perflorsülfonik asit	PEO	55
Nafion	PVA veya PEO	8,7-16
3M perflorsülfonik asit	PAA	498
Polimerize iyonik sıvı	Poli(MEBIm-BF ₄) veya PAA	7,1x10 ⁻⁴
Sülfonlanmış polietereketon	-	37 (çözgen DMF)
Sülfonlanmış poliarilenetersülfon	-	41 (çözgen DMAc)
Sülfonlanmış kopoliimid	Sülfonlu polihedral oligomerik silseskuioksan	86
Poliviniliden	Fosfotungstik asit	94
Aquivion TM	PEO	~100
Sülfonlanmış ZrO ₂	PVP, poli 2-akrilamido-2-2metilpropansülfonik asit	~0.4

6. MATERYAL VE YÖNTEM

Tez çalışması iki ana aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada farklı taşıyıcı polimerler ile farklı karışım oranlarında Nafion esaslı nanoliflerin üretimi incelenmiştir. İkinci aşamada ise ilk aşamada üretilen Nafion esaslı nanoliflerden en uygunu seçilerek yakıt hücrelerinde kullanıma uygun hale getirilmiş ve performans testleri yapılmıştır.

6.1 Nafion Esaslı Nanoliflerin Üretimi

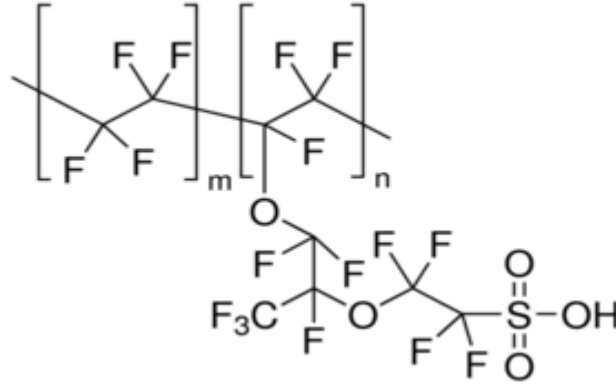
Farklı taşıyıcı polimerler kullanılarak Nafion esaslı nanoliflerin üretimi için uygulanan yöntem Şekil 6.1'de şematize edilmektedir. Tez çalışmasının bu ilk aşamasında PEO, PVA ve TPU taşıyıcı polimer olarak seçilmiştir.



Şekil 6.1. Nafion esaslı nanoliflerin üretimi

6.1.1 Kullanılan malzemeler

%5 Nafion 117 çözeltisi, taşıyıcı polimer olarak kullanılan PEO (900000 g/mol), PVA (89000-98000 g/mol ve 125000 g/mol-Mowiol®20-98) ve TPU (Pellethane 2103-80AE), sülfonlama için kullanılan 4-formil-1,3-benzendisulfonik asit disodyum tuzu ve çapraz bağlama için kullanılan 1,2,3,4 bütantetrakarboksilli asit Sigma Aldrich'den temin edilmiştir.



Şekil 6.2. Nafion® 117 (Sigma-Aldrich, 2017)

6.1.2 Elektrolif çekimi

Elektrolif çekim cihazı, iğne ucuna bağlı yüksek voltaj güç kaynağı (Simco, MP Series CM5 30 P, Charging Generator Output 30 kV DC), besleme ünitesi olarak şırınga pompası (Syringe Top 5500) ve nanoliflerin toplandığı iletken dikdörtgen bir metal levhadan oluşmaktadır. Çalışmada çözeltiler 10 ml'lik plastik şırıngalara koyularak şırınga pompasına yerleştirilmiştir. Düze olarak 3.5 cm uzunluğunda 22 gauge kalınlığında ucu küt iğneler kullanılmıştır. Çekilen nanolifler, toplayıcı üzerine yerleştirilen alüminyum folyo üzerinde toplanmıştır. Levhanın iğne ucu ile arasındaki mesafe ayarlanabilmektedir.

PEO/Nafion nanoliflerinin üretimi:

%2 PEO metanol/su (hacimce 2:1) içerisinde 6 saat karıştırılarak çözülmüştür. Hazırlanan PEO çözeltisi, %5 Nafion çözeltisi ile hacimce farklı karışım oranlarında (PEO/Nafion: 100:0, 90:10, 80:20, 70:30, 60:40, 50:50, 40:60, 30:70 ve 20:80) karıştırılarak elektrolif çekim çözeltileri hazırlanmıştır. Elektrolif çekimi için 6-8 kV voltaj, 0,2-0,3 ml/h besleme hızı kullanılmıştır. İğne ile toplayıcı arasındaki mesafe 17,5 cm'dir.

PVA/Nafion nanoliflerinin üretimi

Tez çalışması kapsamında iki farklı molekül ağırlığına sahip PVA kullanılmıştır.

89000-98000 g/mol molekül ağırlığındaki PVA (PVA-L olarak isimlendirilmiştir) ile %12,5'luk sulu çözelti 60 °C'de en az 3 saat karıştırılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan PVA-L çözeltisi, %5 Nafion çözeltisi ile hacimce farklı karışım oranlarında (PVA-L/Nafion: 100:0, 90:10, 80:20, 70:30) karıştırılarak elektrolif çekim çözeltileri hazırlanmıştır. Yüzey geriliminin düşürülmesi için 0.05 ml/g_{polimer} Tween 80® (yüzey aktif madde, polioksietilen sorbitan monooleat) ilave edilmiştir. Elektrolif çekimi için 9,5-12 kV voltaj, 0,2-0,4 ml/h besleme hızı kullanılmıştır. İğne ile toplayıcı arasındaki mesafe 15 cm'dir.

125000 g/mol molekül ağırlığındaki PVA (Mowiol®20-98, PVA-H olarak isimlendirilmiştir) ile %10'luk sulu çözelti 60 °C'de en az 3 saat karıştırılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan PVA-H çözeltisi, %5 Nafion çözeltisi ile hacimce farklı karışım oranlarında (PVA-H/Nafion: 100:0, 90:10, 80:20, 70:30, 60:40 ve 50:50) karıştırılarak elektrolif çekim çözeltileri hazırlanmıştır. Yüzey geriliminin düşürülmesi için 0.05 ml/g_{polimer} Tween 80® (yüzey aktif madde, polioksietilen sorbitan monooleat) ilave edilmiştir. Elektrolif çekimi için 9,5-12 kV voltaj, 0,2-0,4 ml/h besleme hızı kullanılmıştır. İğne ile toplayıcı arasındaki mesafe 15 cm'dir.

TPU/Nafion nanoliflerinin üretimi

TPU (Pellethane 2103-80AE), dimetilformamid (DMF) içinde en az 18 saat boyunca karıştırılarak %10'luk çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan TPU çözeltisi, %5 Nafion çözeltisi ile hacimce farklı karışım oranlarında (TPU/Nafion: 100:0, 90:10, 80:20) karıştırılarak elektrolif çekim çözeltileri hazırlanmıştır. Elektrolif çekimi için 13 kV voltaj, 1 ml/h besleme hızı kullanılmıştır. İğne ile toplayıcı arasındaki mesafe 20 cm'dir.

Çizelge 6.1'de her bir taşıyıcı polimer için kullanılan konsantrasyonlar ve elektrolif çekim parametreleri özetlenmektedir.

Çizelge 6.1. Elektrolif çekim parametreleri

Taşıyıcı polimer (TP)	Polimer konsantrasyonu (%)	Çözücü	Nafion çözeltisi karışım oranları (TP:Nafion) (%)	Elektrolif çekim parametreleri		
				Voltaj (kV)	Mesafe (cm)	Besleme hızı (ml/h)
PEO	2	Metanol/su 2:1	100:0, 90:10, 80:20, 70:30, 60:40, 50:50, 40:60, 30:70, 20:80	6-8	17.5	0,2-0,3
PVA-L	12,5	Su	100:0, 90:10, 80:20, 70:30	9,5-12	15	0,2-0,4
PVA-H	10	Su	100:0, 90:10, 80:20, 70:30, 60:40, 50:50	9,5-12	15	0,2-0,4
TPU	10	Dimetil formamid	100:0, 90:10, 80:20	13	20	1

6.1.3 Çözelti ve nanolif karakterizasyonu

Hazırlanan elektrolif çekim çözeltilerinin viskozitesi, iletkenliği ve pH değerleri ölçülmüştür.

Viskozite ölçümü Brookfield CV III reometrede gerçekleştirilmiştir. Kullanılan uç (spindle) tipi SC4-21'dir ve 30 rpm'deki değerler okunmuştur.

İletkenlik ölçümü için J.P. Selecta (CD-2004) iletkenlik ölçer kullanılmıştır.

pH ölçümü J.P. Selecta pH metre ile gerçekleştirilmiştir.

Elektrolif çekim yöntemi ile üretilen nanoliflerinin morfolojik görünümüleri, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir (FEI-Quanta 250 FEG). Her bir numune iyon püskürtme cihazı (Emitech K550X) ile 15mA akım, 7x10⁻² mbar vakum kullanılarak argon atmosferinde 2 dakika altın kaplama işlemine tabi tutulmuştur. SEM görüntüleri kullanılarak lif çapları Image J Görüntüleme ve Ölçümleme Yazılımı ile ölçülmüştür. Lif çapları ölçülen 40 lifin ortalaması ve standart sapması olarak verilmiştir.

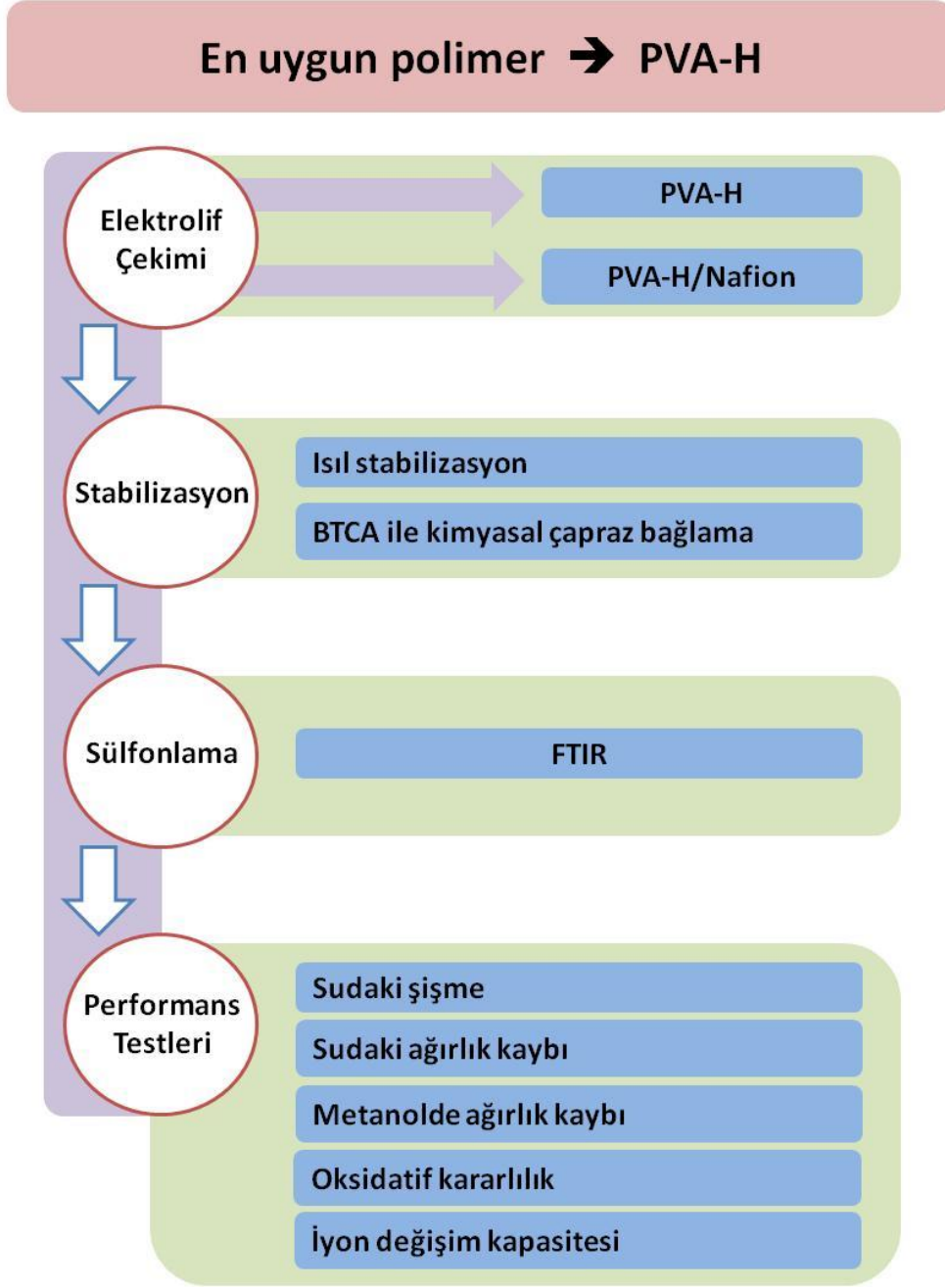
Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FTIR) analizi Perkin Elmer FTIR, Spectrum 100 kullanılmıştır. FTIR spektrumları 650 ile 4000 cm^{-1} arasında 1 cm^{-1} çözünürlük ile kaydedilmiştir.

6.1.4 İstatistiksel analiz

Üretilen liflerin çapları istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. IBM SPSS Statistics 22 programı kullanılarak gruplar arasındaki farklılıklar tek yönlü varyans analizi (One-way ANOVA) ile test edilmiştir. Farklılık bulunduğu takdirde post-hoc Duncan testi ile ileri analiz yapılmıştır. $p < 0,05$ önem düzeyindeki farklılıklar istatistiksel olarak önemli olarak değerlendirilmiştir.

6.2 PVA ve PVA/Nafion Nanoliflerinin Yakıt Hücrelerinde Kullanılabilirliği

Tez çalışmasının ilk aşamasındaki sonuçlar ışığı altında, "Bulgular ve Tartışma" bölümünde anlatılacağı üzere PVA-H/Nafion nanoliflerinin kullanılmasına karar verilmiştir. PVA'nın da tek başına kullanım potansiyeli olduğu düşünülerek tez çalışmasının ikinci aşamasında %100 PVA ve %50/50 çözelti karışım oranı ile üretilen PVA/Nafion nanolifleri elektrolit çekim yöntemi ile üretilmiştir. Çözelti hazırlığı ve lif çekim parametreleri Bölüm 6.2.1'de anlatıldığı gibidir. Tez çalışmasının ikinci aşamasında uygulanan yöntem Şekil 6.2'de gösterilmektedir. Elektrolit çekimi ile üretilen PVA ve PVA/Nafion nanolifleri öncelikle suya karşı stabilize edilmiş ardından sülfonlanarak yakıt hücrelerinde kullanıma hazır hale getirilmiştir.



Şekil 6.3. Yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere üretilen PVA ve PVA/Nafion nanolifleri için yöntem şeması

6.2.1 Stabilizasyon

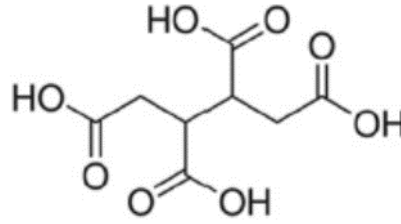
PVA suda çözünür bir polimer olduğundan suya karşı dayanımının sağlanması gereklidir. Üretilen PVA ve PVA/Nafion nanoliflerinin stabilizasyonu ısı stabilizasyonu ve BTCA ile kimyasal stabilizasyon olmak üzere iki farklı şekilde gerçekleştirilmiştir.

Isıl stabilizasyon

Fiziksel stabilizasyon yöntemlerinden olan ısı stabilizasyon, liflerin kristalinitesini arttırarak PVA'nın mekanik ve kimyasal stabilitesini geliştirmektedir (Miraftab and Çay., 2015). Isıl stabilizasyon 180 °C'de 1 saat süre ile etüvde gerçekleştirilmiştir.

BTCA ile kimyasal çapraz bağlama

Şekil 6.3'de BTCA'nın kimyasal yapısı gösterilmektedir. Dört karboksili asit grubu olan BTCA, hidroksil gruplarıyla ester bağı oluşturabilir. Esterleşme ısı işlemle sağlanabilmekte olup, reaksiyonu hızlandırmak için, genelde katalizör olarak zayıf asitlerden oluşan tuzlar kullanılmaktadır (Çay et al, 2013). BTCA ile çapraz bağlama için elektrolifçekim çözeltisine direkt olarak BTCA ilave edilmiş ve ardından elektrolif çekimi yapılmıştır. Kullanılan BTCA miktarı polimer ağırlığının %5'i kadardır. Ayrıca ağırlıkça BTCA'nın yarısı kadar katalizör de (sodyum hipofosfit monohidrat) ilave edilmiştir. Elektrolif çekiminden sonra esterleşmenin sağlanması için membranlara 180 °C'de 15 dakika süreyle ısı işlem uygulanmıştır.

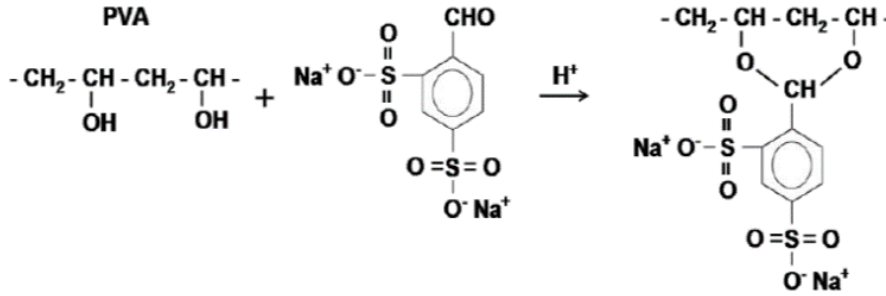


Şekil 6.4. BTCA'nın kimyasal yapısı (Sigma-Aldrich, 2017)

6.2.2 Sülfonlama

PVA ve PVA/Nafion nanoliflerinde PVA kısmının proton iletkenliğinin artırılması için sülfonlama işlemi uygulanmıştır. Sülfonlama işleminde PVA'nın -OH grupları, -SO₃H grupları ile yer değiştirmektedir. Sülfonlama için 4-formil-1,3-benzendisulfonyk asit disodyum tuzu kullanılmıştır. 0,04 M 4-formil-1,3-

benzendisulfonik asit disodyum tuzu ve katalizör olarak 0,1 M hidroklorik asit, izopropanol/su (hacimce 70:30) karışımına ilave edilmiştir. Ardından, PVA ve PVA/Nafion membranları çözeltiye batırılmış ve 2 saat boyunca 60 °C'de bekletilmiştir. Şekil 6.4'de sülfonlama reaksiyonu gösterilmektedir. Sodyum iyonlarının protonlar ile yer değiştirmesi için hacimce 70:30 izopropanol/su içerisindeki 0,3 M HCl ile işlem yapılmıştır. Sülfonlanan PVA ve PVA/Nafion nanolifleri hacimce 70:30 izopropanol/su karışımında ve ardından saf izopropanol içinde yıkanmış, oda sıcaklığında 24 saat kurutulmuştur. Sülfonlama işleminin doğrulanması için FTIR analizi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.4. PVA'nın sülfonlanması (Molla et al., 2011)

6.2.3 Performans testleri

6.2.3.1 Suda şişme kapasitesi

Membranların performansı, proton iletkenliğine bağlıdır ve bu da mevcut hidrasyon seviyeleriyle ilişkilidir. Daha yüksek iletkenlik, daha yüksek seviyelerde hidrasyon ile desteklenmektedir. Diğer yandan katodun fazla ıslanması oksidasyon reaksiyonunu yavaşlatabilmektedir (Smitha ve diğ., 2005). Membranların su absorplama kapasitesini ölçmek için suda şişme testleri yapılmıştır. Öncelikle nanolifli membranların kuru ağırlığı ölçülmüş ve W_0 olarak kaydedilmiştir. Ardından membranlar 25 °C, 65 °C ve 100 °C'de saf suya daldırılmıştır. 3, 5 ve 24 saatlik aralıklarla suda bekletilen membranlar çıkarılıp yüzey suları filtre kağıdı ile alındıktan sonra yaş ağırlıkları ölçülmüştür. Yaş

ağırlıkları W_1 olarak kaydedilmiştir. Membranların şişme kapasiteleri Eşitlik (1)'deki formül ile hesaplanmıştır.

$$\text{Şişme oranı} = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \quad (1)$$

Tüm membranlar için iki numune seti kullanılmış ve ortalamaları alınmıştır. Ayrıca işlem sonrasında membranların SEM görüntüleri alınarak yapıdaki değişim incelenmiştir.

6.2.3.2 Suda ve metanolde ağırlık kaybı

Membranların su ve metanol dayanımlarının belirlenmesi için ağırlık kayıpları ölçülmüştür.

Sudaki ağırlık kaybı testleri için membranların kuru ağırlıkları (W_0) ölçüldükten sonra membranlar 25 °C, 65 °C ve 100 °C'de saf suya daldırılmış ve 24 saat bekletilmiştir. Sudan çıkarılan membranlar kurutulmuş ve tekrar ağırlıkları ölçülmüştür (W_1). Ağırlık kaybı yüzdesi Eşitlik (2)'de olduğu gibi hesaplanmıştır.

$$\text{Ağırlık kaybı} = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \quad (2)$$

Metanoldeki ağırlık kaybı için 5 M metanol çözeltisi hazırlanmış ve membranlar 25 °C ve 65 °C sıcaklıklardaki metanol çözeltilerine daldırılmıştır. Ağırlık kaybı ölçümleri 5, 24, 48 ve 72 saat sonra gerçekleştirilmiştir. Ağırlık kaybı yüzdesi için Eşitlik (2) kullanılmıştır.

Hem su hem de metanol için iki deney seti kullanılmış ve ortalaması alınmıştır. Ayrıca işlem sonrasında membranların SEM görüntüleri alınarak yapıdaki değişim incelenmiştir.

6.2.3.3 Oksidasyon kararlılığı

Yakıt hücrelerinde kullanılan membranların oksidasyon kararlılığının iyi olması istenmektedir. Oksidasyon kararlılığının test edilmesi için Fenton ayracı çözeltisi hazırlanmıştır. %3 H₂O₂ çözeltisi içerisine 3 ppm Fe⁺² ilave edilerek hazırlanan Fenton çözeltisi 65 °C'ye ısıtılmış ve membranlar çözelti içerisine daldırılmıştır. 1, 3, 5 ve 24 saat aralıklarla ağırlık kaybı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Test için her numuneden iki deney seti kullanılmış ve ortalaması alınmıştır. Ayrıca işlem sonrasında membranların SEM görüntüleri alınarak yapıdaki değişim incelenmiştir.

6.2.3.4 İyon değiştirme kapasitesi

İyon değiştirme kapasitesi (IEC) ile bir polimer elektrolit membranındaki fonksiyonel grupların göreceli miktarı, genelde proton değişimli membran yakıt hücreleri için sülfonik asit grupları ölçülmektedir. Bu parametre, proton iletkenliği ile doğrudan ilişkili olup, su alımı ve şişme derecesi de buna bağlıdır. İyon değiştirme kapasitesinin ölçümü için 2 M NaCl çözeltisi hazırlanmış ve membranlar H⁺ iyonları ve Na⁺ iyonları arasında değişim meydana getirmek üzere 48 saat süreyle çözeltide bekletilmiştir. Daha sonra membranlar çıkarılmış ve artık çözelti, fenolftalein kullanılarak 0.01 M NaOH çözeltisiyle titre edilmiştir. İyon değiştirme kapasitesinin hesaplanması için Eşitlik (3) kullanılmıştır. Eşitlikte V_{NaOH} NaOH çözeltisi hacmini (ml), M_{NaOH} NaOH çözeltisinin molaritesini (meq/ml) ve W₀ kuru membran ağırlığını göstermektedir.

$$IEC (meq) = \frac{V_{NaOH} \times M_{NaOH}}{W_0} \quad (3)$$

7. BULGULAR VE TARTIŞMA

Yukarıda da belirtildiği gibi tez çalışması iki aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşama Nafion nanoliflerinin elde edilmesi için en uygun taşıyıcı polimer ve karışım oranlarının belirlenmesidir. İkinci aşama ise, seçilen Nafion esaslı nanolifli membranların yakıt hücrelerinde kullanımı için gerekli özelliklerinin test edilmesini içermektedir.

7.1 Nafion Esaslı Nanoliflerin Eldesi

Nafion polimerinden tek başına nanolif elde edilememektedir (Ye et al., 2012). Bu nedenle tez çalışması kapsamında üç farklı taşıyıcı polimer (PVA, PEO ve TPU) seçilmiş ve bu taşıyıcı polimerler kullanılarak elde edilen Nafion esaslı nanoliflerin morfolojileri karşılaştırılmıştır.

7.1.1 PEO/Nafion nanolifleri

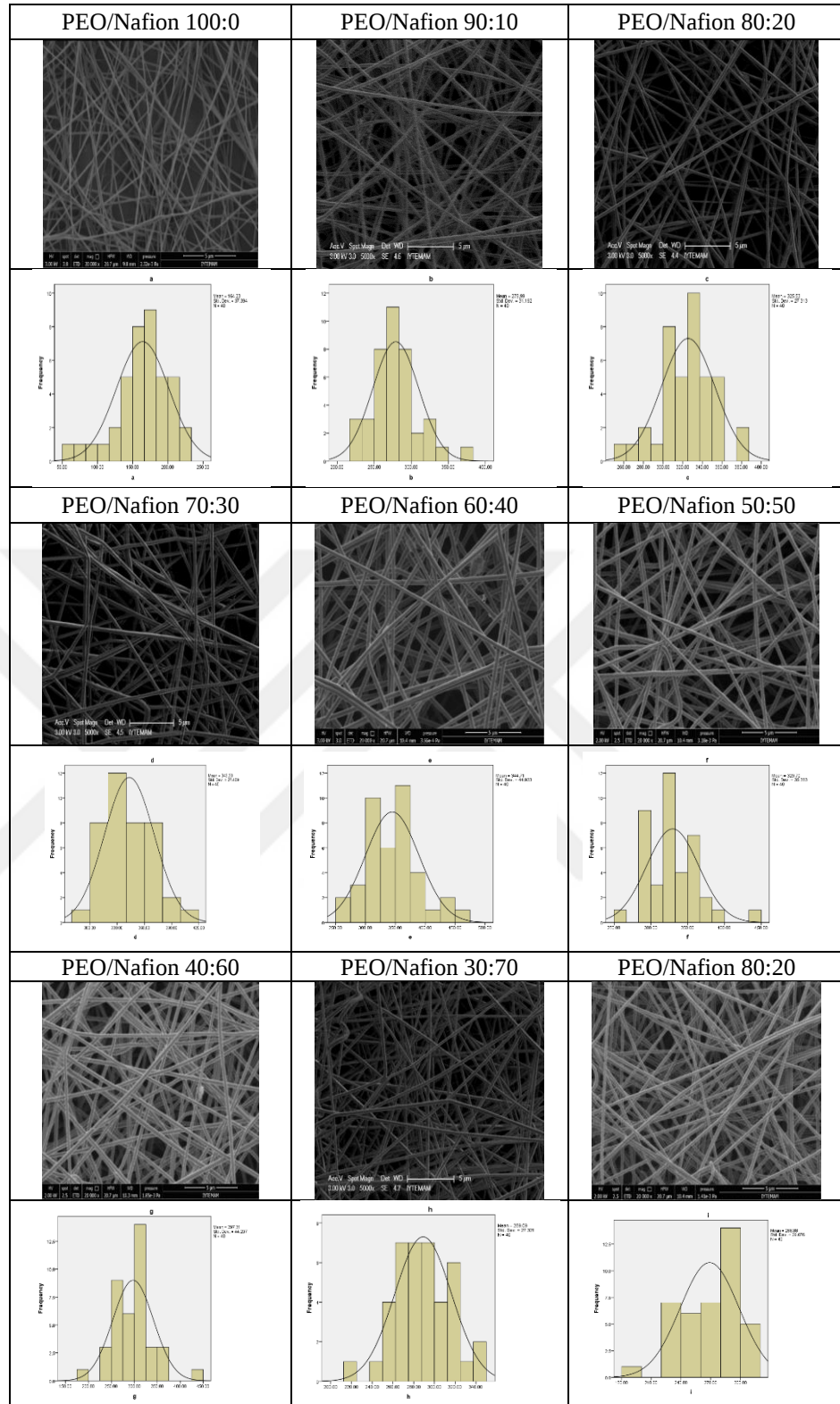
%2 PEO ve %5 Nafion çözeltileri hacimce farklı oranlarda karıştırılmış (100:0 – 20:80) ve bu çözeltilerden elektrolif çekim yöntemi ile nanolif elde edilmiştir. Nafion çözeltisi oranı %80'in üzerine çıktığında lif eldesi sağlanamamıştır. Tablo 7.1'de elektrolif çekim çözeltilerinin özellikleri ve elde edilen lif çapları verilmektedir. Şekil 7.1'de ise PEO/Nafion karışımlarından elde edilen nanoliflerin SEM fotoğrafları ve lif çapı dağılım histogramları gösterilmektedir. Tüm karışımlarla boncuksuz lif oluşumu sağlanmıştır. Çözeltideki Nafion oranı arttıkça, iletkenliğin arttığı ve pH'ın azaldığı görülmüştür. Bu durum sülfonik asit grupları içeren Nafion polimerinin iyonik yapısından kaynaklanmaktadır.

Tablo 7.1. PEO/Nafion lif çekim çözeltilerinin özellikleri ve nanolif çapları

PEO:Nafion çözelti oranı (hacimce %)	Viskozite (cP)	İletkenlik (μ S/cm)	pH	Ortalama nanolif çapı (nm)	Standart sapma
100	920.00	44.60	8.25	164.23	37.39
90/10	320.00	101.70	3.19	278.99	31.19
80/20	653.33	208.00	2.82	325.53	27.31
70/30	453.33	321.00	2.59	343.33	27.41
60/40	306.67	418.00	2.44	344.71	44.92
50/50	200.00	462.00	2.30	329.70	35.38
40/60	120.00	548.00	2.15	297.31	44.30
30/70	200.00	574.00	2.11	289.09	27.32
20/80	186.67	569.00	2.05	268.88	29.68

PEO çözeltilerinin vizkozitesi genellikle yüksek olduğundan kolaylıkla elektrolif çekimi ile nanolif elde edilebilmektedir. PEO çözeltisine Nafion ilave edildiğinde çözelti saydamlaşmakta ve daha düşük vizkoziteli bir çözelti elde edilmektedir. Zhang et al. (2013) çözelti içerisinde bulunan PEO'nun Nafion'un kimyasal yapısına etki göstermediğini belirtmiştir. Diğer yandan, PEO ve Nafion arasında hidrojen bağlarının oluştuğu ve bu durumun lif çekimini kolaylaştırdığı bildirilmektedir (Zhang et al., 2013; Zhang et al., 2014).

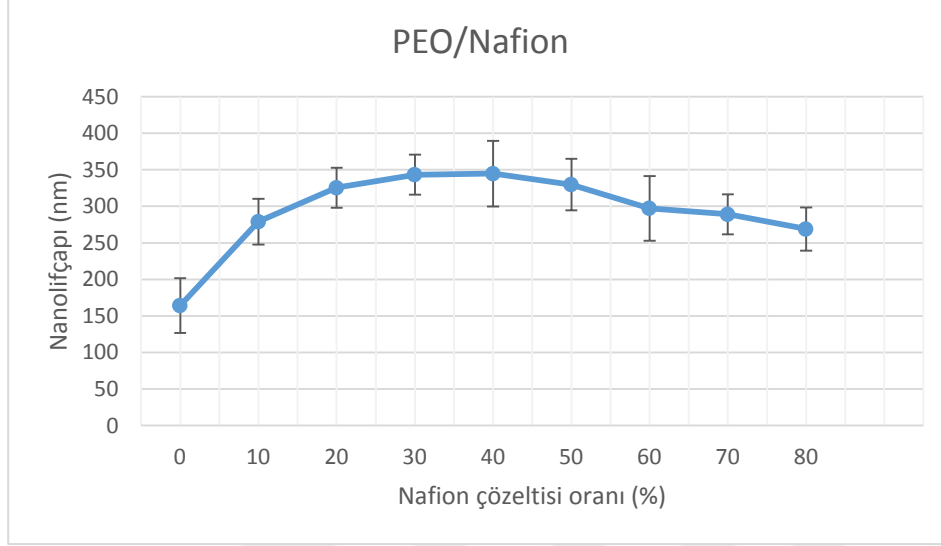
Lif çekim çözeltilerindeki Nafion oranı arttıkça çözelti vizkozitesinin azaldığı görülmüştür (Nafion çözeltilerinin vizkozitesinin düşük olduğu bilinmektedir, ve kullanılan %5'lik Nafion çözeltisinin viskozitesi çok düşük olduğundan mevcut reometrede ölçülememiştir). Şekil 7.2'de Nafion karışım oranına bağlı olarak lif çaplarındaki değişim gösterilmektedir. Lif çekim çözeltisindeki Nafion miktarı arttıkça belirli bir konsantrasyona kadar lif çapları artmış (50:50 PEO/Nafion çözelti karışım oranına kadar), bu değerden sonra lif çaplarının Nafion konsantrasyonu arttıkça azalmaya başladığı görülmüştür. Yapılan istatistiki değerlendirmede (Tablo 7.2), Nafion çözelti oranı %20'ye kadar arttıkça lif çapındaki artışın önemli olduğu, bundan sonra Nafion oranının %50'ye kadar artırılmasının lif çapında önemli bir etkisinin olmadığı, Nafion oranı %50'nin üzerine çıktığında ise lif çapında istatistiki olarak önemli bir azalma olduğu saptanmıştır (Tablo 7.2).



Şekil 7.1. PEO/Nafion nanoliflerinin SEM fotoğrafları ve lif çapı dağılım histogramları

Nafion çözelti oranı arttıkça yani çözelti viskozitesi azaldıkça ve iletkenlik arttıkça elde edilen lif çapının azalması beklenmektedir (Chen et al., 2008) ancak

burada bu durum tam olarak gözlenmemiştir. Dong et al.'un (2010) PEO/Nafion nanoliflerini incelediği çalışmasında Nafion konsantrasyonu arttıkça nanolif çapları artmıştır. Diğer yandan tam tersine Lafourge et al. (2007) benzer bir çalışmada PEO konsantrasyonu arttıkça lif çapında artış olduğunu raporlamıştır.



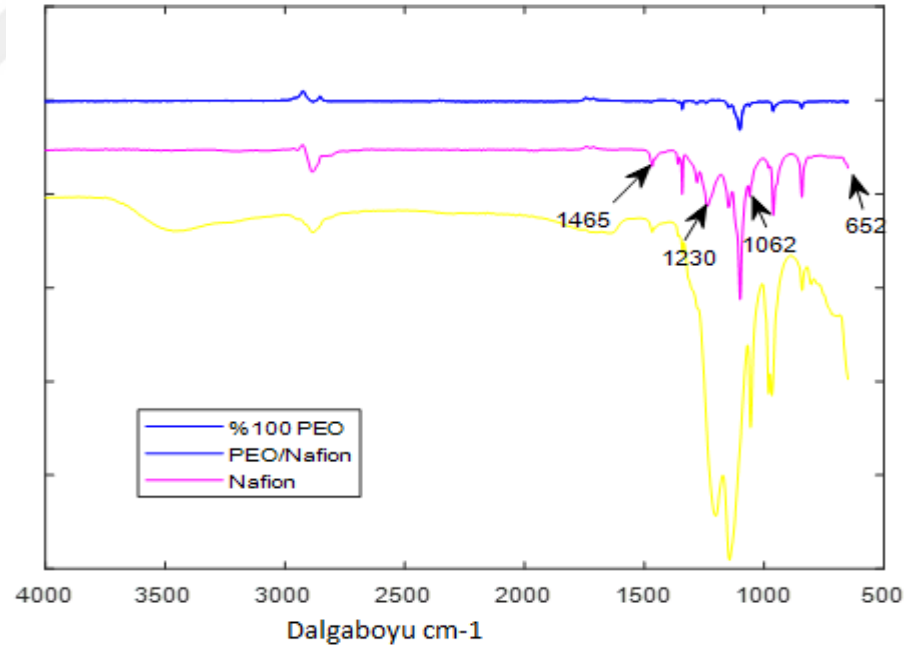
Şekil 7.2. PEO/Nafion nanoliflerinde Nafion çözeltisi oranına bağlı olarak nanolif çaplarındaki değişim

Çizelge 7.2. PEO/Nafion nanoliflerinin lif çaplarının istatistiki değerlendirilmesi

	N	$\alpha=0,05$					
		1	2	3	4	5	6
100:0	40	164,2322					
20:80	40		268,8842				
90:10	40		278,9886	278,9886			
30:70	40			289,0865	289,0865		
40:60	40				297,3071		
80:20	40					325,5314	
50:50	40					329,6975	329,6975
70:30	40						343,3279
60:40	40						344,7087
Sig.		1,000	0,191	0,192	0,288	0,590	0,066

Nafion polimeri, iyonik sülfonik asit gruplarının etkileşimleri nedeniyle çözelti içerisinde birincil ve ikincil agregatlar oluşturmaktadır. Bu durum

elektrolit çekimi için gerekli zincir dolaşıklığının oluşmasını engellemektedir. Nafion çözeltilerinin düşük viskozitesi zincir dolaşıklığının azlığının bir göstergesidir ve bu nedenle Nafion çözeltilerinden tek başına nanolif elde edilememektedir (Zhang et al., 2013; Dong et al., 2010). Dong et al. (2010), PEO ve Nafion arasındaki etkileşimleri incelediği çalışmasında PEO'nun Nafion'un agregat boyutlarını azalttığını ve PEO'nun jel benzeri davranışının azaldığını göstermiştir. Nafion ve PEO arasındaki bu sinerjetik etkileşimin düşük viskozitelerde bile lif çekimine olanak sağladığı bildirilmiştir. %50 Nafion çözeltisi oranına kadar olan çap artışının nedeninin Nafion ve PEO arasındaki bu etkileşimden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Diğer yandan, Nafion iyonik bir bileşik olduğundan PEO/Nafion çözeltilerinin iletkenliği Nafion oranı arttıkça artmıştır. Bu yüzden, her ne kadar düşük Nafion konsantrasyonlarında lif çapında artış görülse de, Nafion konsantrasyonu daha da artırıldığında lif çaplarındaki azalmanın yüksek iletkenlik ve çok düşük viskozite nedeniyle olduğu düşünülmektedir.



Şekil 7.3. PEO, PEO/Nafion nanolifleri ve Nafion membranına ait FTIR spektrumları

Şekil 7.3'de %100 PEO, PEO/Nafion (20/80) ve Nafion® 115'e ait FTIR spektrumu gösterilmektedir. PEO/Nafion nanoliflerinin FTIR spektrumunda 1062 cm^{-1} Nafion'un simetrik $-\text{SO}_3$ gruplarını temsil eden pik açıkça görülmektedir

(Shao et al., 2002; Zhang et al., 2012). 652 cm^{-1} ve 1465 cm^{-1} 'deki pikler sırasıyla $-\text{CF}_2$ bandı ve S-OH gerilmesini temsil etmektedir (Sharma et al., 2014; Duangkauw et al., 2008; Zhang et al., 2012, 2014). Nafion'da görülen $-\text{OH}$ bandının ($3200\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$), PEO/Nafion nanoliflerinde kaybolduğu görülmektedir. Bu durumun Nafion'un sülfonik asit grupları ile PEO arasında hidrojen bağlarının oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

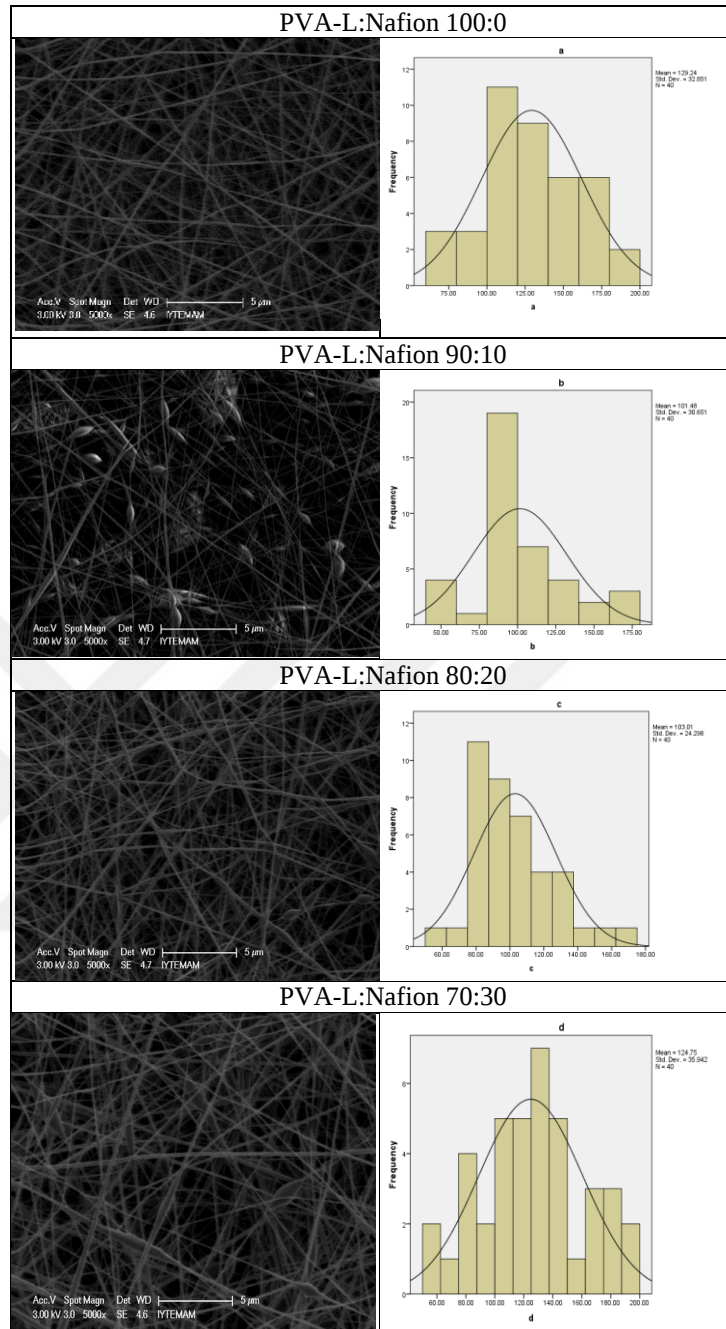
PEO taşıyıcı polimer olarak kullanıldığında, elde edilen liflerde kütlece yüksek Nafion oranları sağlanabilmektedir. Örneğin 20/80 PEO/Nafion karışımından üretilen liflerde kütlece %90,9 Nafion bulunmaktadır. Ancak, yüksek Nafion konsantrasyonlarında lif çekim çözeltisinin vizkozitesi oldukça düşüktür. Bu nedenle lif çekimi zorlaşmaktadır. Ayrıca toplayıcı plakada yeterli kalınlıkta nanolif toplanması için gerekli sürenin çok fazla olduğu görülmüştür.

7.1.2 PVA/Nafion nanolifleri

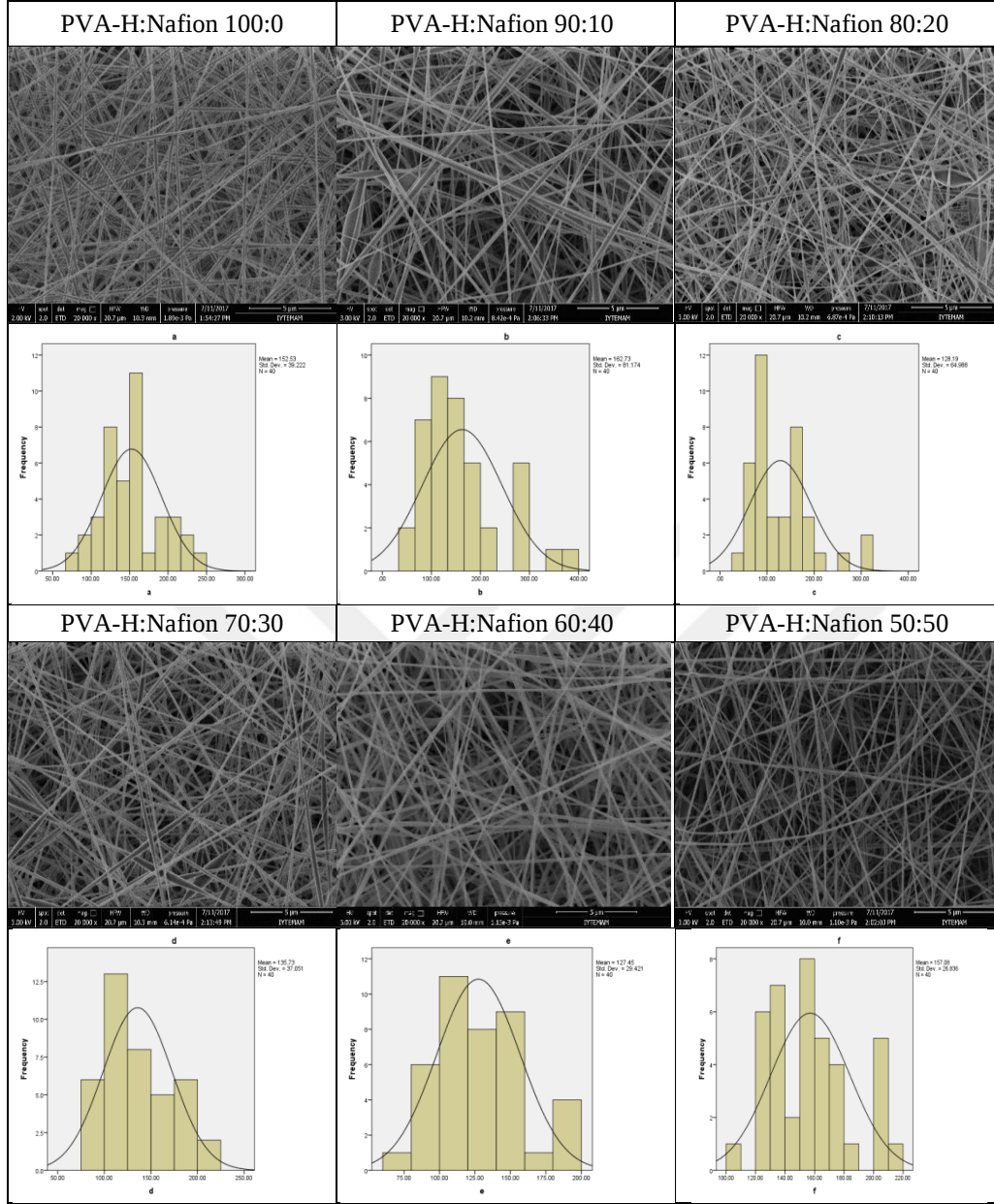
PVA/Nafion nanoliflerinin üretilmesi için iki farklı (düşük ve yüksek molekül ağırlıklı, PVA-L ve PVA-H) PVA kullanılmıştır. Tablo 7.3'de PVA/Nafion elektrolif çekim çözeltilerinin özellikleri ve elde edilen lif çapları gösterilmektedir. Elde edilen liflerin SEM fotoğrafları ve lif çapı histogramları PVA-L ve PVA-H için sırasıyla Şekil 7.4 ve 7.5'de gösterilmektedir.

Çizelge 7.3. PVA/Nafion lif çekim çözeltilerinin özellikleri ve nanolif çapları

PVA:Nafion çözelti oranı (hacimce %)	Viskozite (cP)	İletkenlik ($\mu\text{S/cm}$)	pH	Ortalama nanolif çapı (nm)	Standart sapma
PVA-L					
100:0	40,00	621,00	6,74	129,24	32,85
90:10	133,33	319,00	4,79	101,48	30,65
80:20	173,33	277,00	3,20	103,01	24,30
70:30	53,33	569,00	2,52	124,75	35,94
PVA-H					
100:0	173,33	262,00	6,52	152,53	39,22
90:10	533,33	221,00	3,73	162,73	81,17
80:20	466,67	424,00	3,50	128,19	64,99
70:30	426,67	843,00	2,37	135,73	37,05
60:40	186,67	942,00	2,18	127,45	29,42
50:50	93,33	1052,00	2,05	157,08	26,84



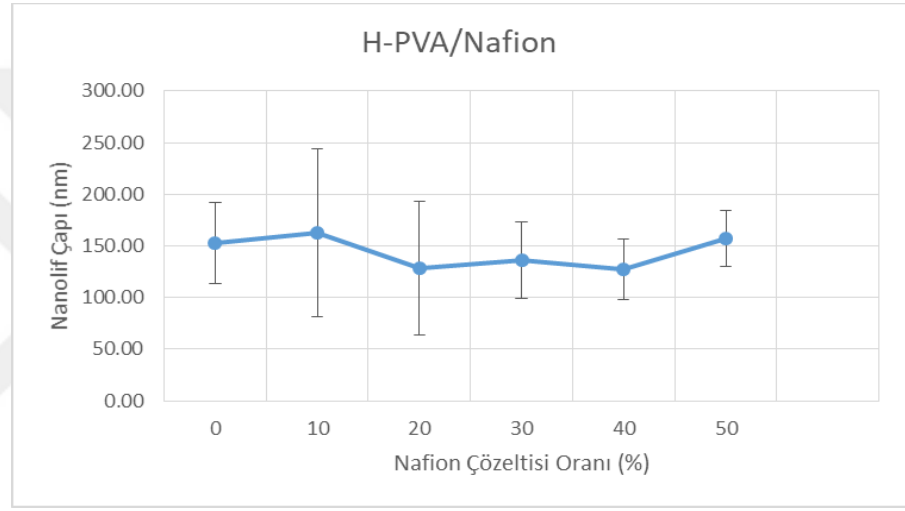
Şekil 7.4. PVA-L/Nafion nanoliflerinin SEM fotoğrafları ve lif çapı dağılım histogramları



Şekil 7.5. PVA-H/Nafion nanoliflerinin SEM fotoğrafları ve lif çapı dağılım histogramları

Düşük molekül ağırlıklı PVA-L ile yapılan denemelerde yüksek Nafion oranlarına ulaşılammıştır. Nafion çözeltisi oranı %30'un üzerine çıktığında iğne ucunda tıkanmalar olmuş ve lif çekimi gerçekleştirilememiştir. Ayrıca PVA-L ile elde edilen nanoliflerde boncuk oluşumları gözlenmiştir. Bu nedenle daha yüksek molekül ağırlıklı PVA ile denemelere geçilmiştir.

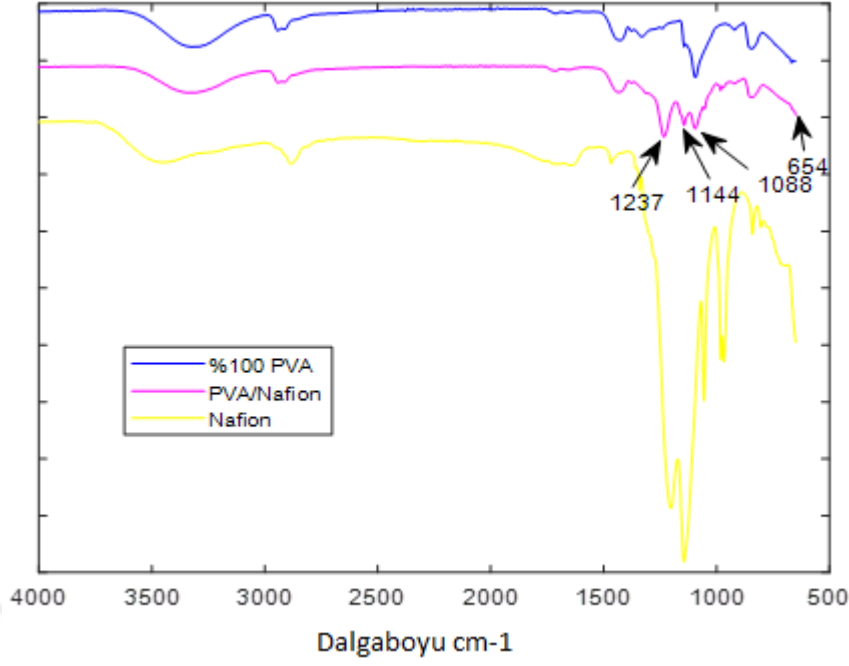
Yüksek molekül ağırlığındaki PVA-H ile elde edilen çözeltilerin vizkozitesi daha yüksektir. PVA-H ile yapılan denemelerde boncuksuz düzgün nanolifler elde edilmiştir. Çözeltideki Nafion oranı arttıkça vizkozite azalmakta, iletkenlik artmaktadır. Bu nedenle elde edilen PVA/Nafion nanoliflerinin çapı, çözeltideki Nafion oranı arttıkça azalmıştır (Tablo 7-4). Çözeltideki Nafion oranı arttıkça ayrıca lif çapındaki sapmalar da azalmış, daha düzgün ve homojen lif eldesinin mümkün olduğu görülmüştür. Her ne kadar Nafion oranı arttıkça lif çapındaki artış istatistiki olarak önemli bulunsa da, pratikte bu farklar önemsiz kabul edilebilir.



Şekil 7.6. PVA-H/Nafion nanoliflerinde Nafion çözeltisi oranına bağlı olarak nanolif çaplarındaki değişim

Tablo 7.4. PVA-H/Nafion nanolif çaplarının istatistiki değerlendirmesi

	N	$\alpha=0.05$		
		1	2	3
60:40	40	127,4452		
80:20	40	128,1880		
70:30	40	135,7267	135,7267	
100:0	40		152,5344	152,5344
50:50	40		157,0843	157,0843
90:10	40			162,7317
Sig.		0,467	0,058	0,370



Şekil 7.7. PVA-H, PVA-H/Nafion nanolifleri ve Nafion membranına ait FTIR spektrumları

Şekil 7.7'de %100 PVA-H, PVA-H/Nafion (50/50) nanoliflerinin ve Nafion membranının FTIR spektrumları gösterilmektedir. FTIR spektrumlarından, Nafion ilavesinin PVA'nın kimyasal yapısını değiştirmedığı, ancak yeni işlevsel grupların eklendiği görülmektedir. $-SO_3$ gruplarının varlığı 1088 cm^{-1} 'deki pik yoluyla anlaşılmaktadır (Shao et al., 2002; Zhang et al., 2012). $-CF_2$ bandı 654 cm^{-1} , 1144 cm^{-1} ve 1237 cm^{-1} 'deki piklerle temsil edilmektedir (Duangkauw et al., 2008; Zhang et al., 2012, 2014). PVA içerisine Nafion ilavesinin $-OH$ bandında ($3200 - 3600\text{ cm}^{-1}$) belirgin bir değişime neden olmadığı görülmektedir.

Nafion nanolifleri elde etmek için PVA kullanıldığında, PEO'e göre daha ince nanolifler elde edilmiştir. Liflerde bulunan maksimum Nafion miktarı kütleye %33,3'tür.

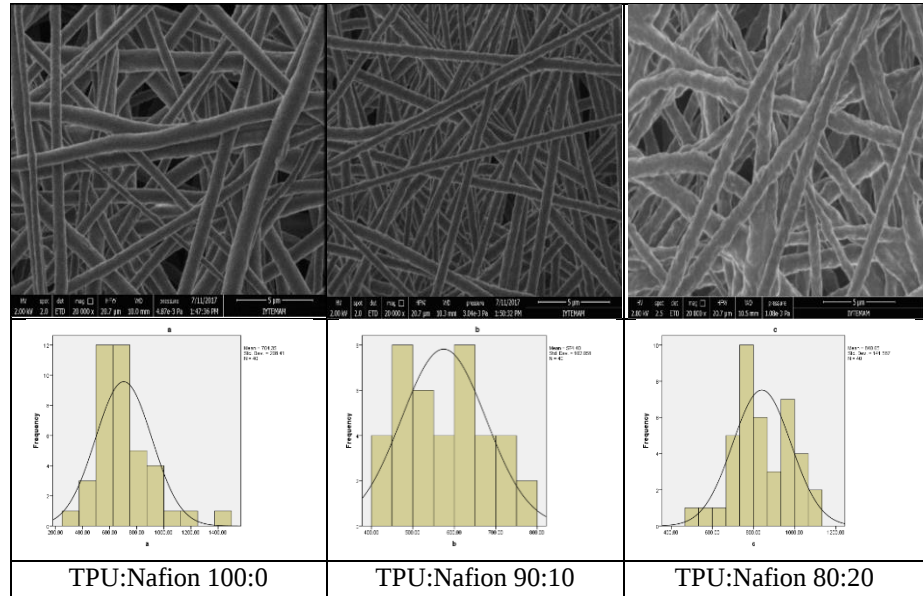
7.1.3 TPU/Nafion nanolifleri

Nafion nanolifleri eldesi için termoplastik poliüretanın (TPU) da taşıyıcı polimer olarak kullanılabilirliği test edilmiştir. Tablo 7.5'de TPU/Nafion elektrolif çekim çözeltilerinin özellikleri ve elde edilen lif çapları verilmektedir. Şekil 7.8'de ise üretilen nanoliflerin SEM fotoğrafları ve lif çapı dağılım histogramları

gösterilmektedir. Çözelti karışımlarında Nafion çözeltisinin oranı %20'nin üzerine çıkarılamamıştır. Perrone (2011) Nafion polimerinin DMF ile etkileşime girerek çöktüğünü belirtmektedir. Bu durum lif çekim çözeltisi hazırlanırken görsel olarak da belirlenmiştir. Nafion konsantrasyonu arttıkça liflerin pürüzlülüğü artmıştır. TPU/Nafion çözeltilerinin viskozitesi oldukça yüksek olduğundan, diğer taşıyıcı polimerlere kıyasla en kalın lifler TPU ile elde edilmiştir. Nafion oranı artırılmadığı için elde edilen liflerin içerisindeki Nafion oranı kütlece maksimum %4,8'dir. Diğer yandan TPU'nun su, metanol veya oksidatif dayanımının yüksek olması, bu taşıyıcı polimer üzerine yapılacak çalışmaların önemini ortaya koymaktadır. Bu nedenle ileriki çalışmalarda TPU'nun çözölebildiği ve Nafion ile geçirirliği olan diğer çözügenlerin denenmesi ve nanoliflerdeki Nafion oranının artırılması olanaklarının araştırılması planlanmaktadır.

Tablo 7.5. TPU/Nafion lif çekim çözeltilerinin özellikleri ve nanolif çapları

TPU:Nafion çözelti oranı (hacimce %)	Viskozite (cP)	İletkenlik ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	pH	Ortalama nanolif çapı (nm)	Standart sapma
100:0	3213,33	2,30	8,60	704,35	208,41
90:10	3320,00	12,98	4,04	574,40	102,05
80:20	2906,67	21,80	3,34	840,65	141,59



Şekil 7.8. TPU/Nafion nanoliflerinin SEM fotoğrafları ve lif çapı dağılım histogramları
Sonuç olarak;

- En yüksek Nafion oranı PEO ile, en ince Nafion lifleri ise PVA ile üretilmiştir.

- TPU kullanıldığında ise Nafion oranı çok düşük olurken lif çaplarının da yüksek olduğu görülmüştür.

- Taşıyıcı polimer olarak PEO kullanıldığında, kolektörde toplanan nanolif miktarı çok düşük olmaktadır.

- PVA fiziksel ve kimyasal yöntemlerle kolaylıkla stabilize edilerek suya karşı dayanımı artırılabilir.

- PVA'da bulunan $-OH$ grubu sayısının fazla olması, bu polimerin sülfonlar proton iletkenlik özelliği kazanmasını sağlamaktadır.

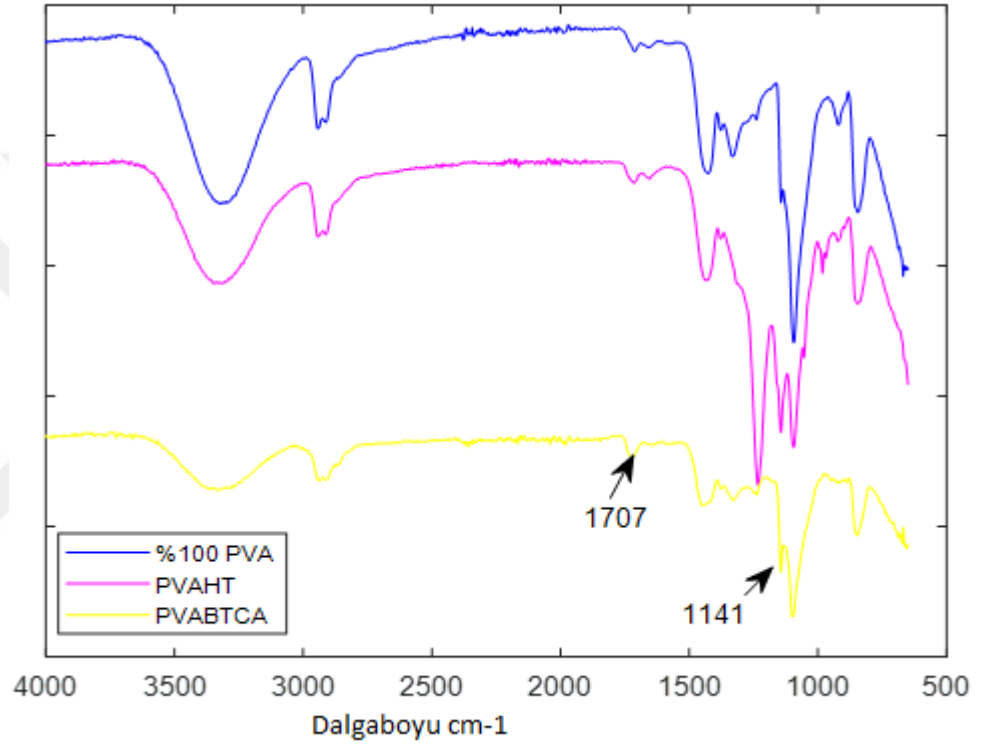
Bu nedenlerden dolayı tez çalışmasının ikinci aşamasında taşıyıcı polimer olarak yüksek molekül ağırlıklı PVA-H seçilmiştir. En yüksek Nafion konsantrasyonu sahip %50/50 PVA-H/Nafion nanoliflerinin ve tek başına %100 PVA-H nanoliflerinin yakıt hücrelerinde kullanım potansiyelleri değerlendirilmiştir. Bundan sonraki bölümlerde PVA-H yerine yalnızca PVA kısaltması kullanılacaktır.

7.2 PVA/Nafion nanoliflerinin yakıt hücrelerinde kullanım potansiyelleri

Tez çalışmasının ilk aşamasındaki sonuçlar ışığında PVA/Nafion (50/50) ve %100 PVA nanoliflerinin yakıt hücrelerinde kullanım potansiyelleri değerlendirilmiştir. PVA suda çözündüğü için öncelikle üretilen nanolifler stabilize edilmiştir. Ardından PVA'nın proton iletkenlik özelliğine sahip olması için sülfonlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen nanolifli membranların su/metanol/oksidatif dayanımı ve iyon değiştirebilme kapasiteleri test edilmiştir.

7.2.1 PVA/Nafion nanoliflerinin stabilizasyonu

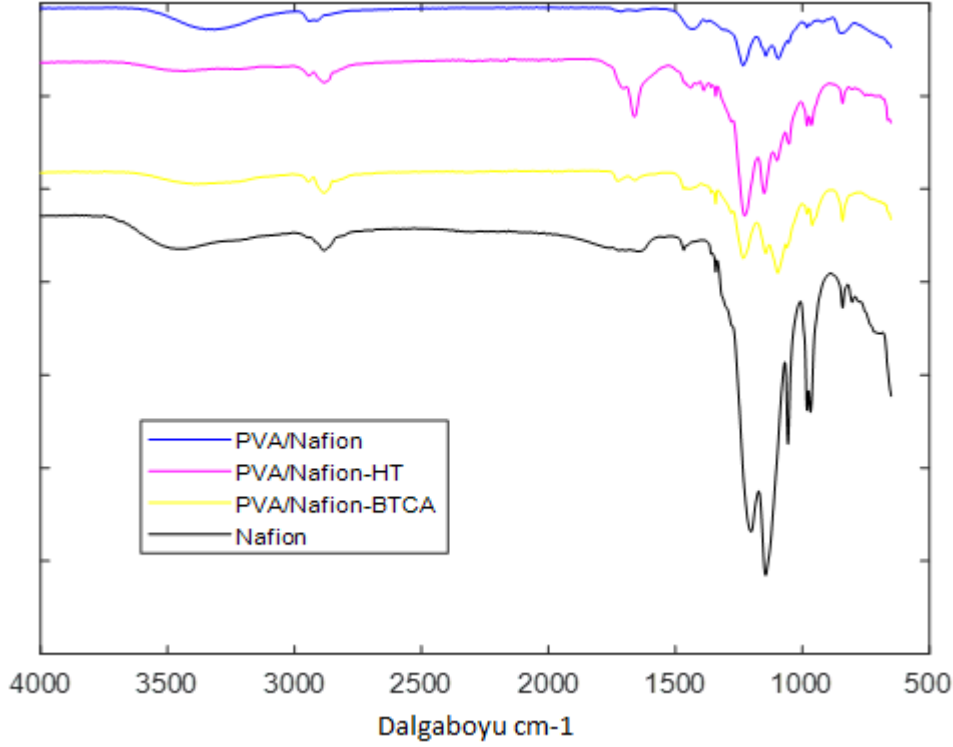
PVA ve PVA/Nafion nanoliflerinin stabilizasyonu için 2 farklı yöntem seçilmiştir: Isı ile fiziksel stabilizasyon (PVA-HT) ve BTCA ile kimyasal çapraz bağlama (PVA-BTCA). Şekil 7.9'da PVA nanoliflerinin, ve Şekil 7.10'de ise PVA/Nafion nanoliflerinin stabilizasyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumları gösterilmektedir.



Şekil 7.9. PVA, PVA-HT ve PVA-BTCA nanoliflerinin FTIR spektrumları

BTCA ile çapraz bağlama sonucunda ester bağları oluşmaktadır. Bu durum Şekil 7.9 ve 7.10'da PVA-BTCA ve PVA/Nafion-BTCA spektrumlarında ester oluşumu sonucu ortaya çıkan $1700-1710\text{ cm}^{-1}$ 'deki yeni pikler ile doğrulanmıştır (Çay and Miraftab, 2013). $3200-3600\text{ cm}^{-1}$ 'deki -OH bandının şiddetindeki azalma da serbest -OH grubu sayısındaki azalmayı doğrulamaktadır. Isıl işlem ile fiziksel stabilizasyon gören PVA numunesinde 1141 cm^{-1} 'deki pik şiddetinde büyük artış görülmektedir. Bu pik PVA'nın kristalizasyon derecesini gösterdiğinden ısı işlem ile kristalizasyonun arttığı ve stabilizasyonun sağlandığı söylenebilir. PVA/Nafion nanoliflerinin ısı stabilizasyonu sonucunda $3200-3600\text{ cm}^{-1}$ 'deki -OH bandının

neredeyse tamamen kaybolduğu görülmektedir. Bu durum PVA'nın -OH grupları arasındaki hidrojen bağlarının artışının yanı sıra -OH grupları ile Nafion'un serbest -SO₃H grupları arasında da bir etkileşimin olduğunu göstermektedir.

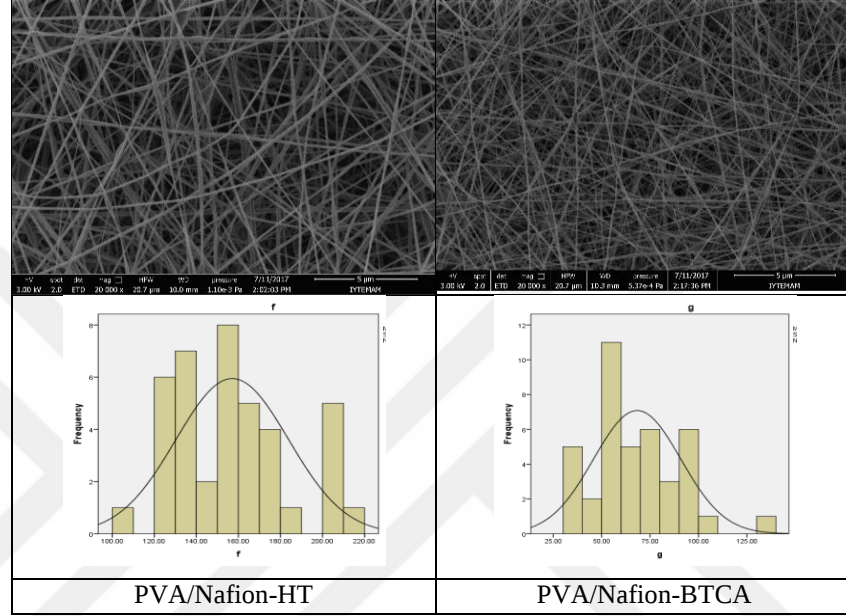


Şekil 7.10. PVA/Nafion, PVA/Nafion-HT ve PVA/Nafion-BTCA nanoliflerinin FTIR spektrumları

Isıl stabilizasyon uygulandığında, liflerin çaplarında herhangi bir değişim olmamaktadır. Ancak kimyasal çapraz bağlama uygulandığı durumda, kullanılan BTCA direkt olarak lif çekim çözeltisinin içerisine eklenmiştir. Dolayısıyla lif çekim çözeltisinin özellikleri değiştiğinden, elde edilen liflerin morfolojisi de farklılaşmıştır. Tablo 7.6'de BTCA içeren ve içermeyen lif çekim çözeltilerinin özellikleri ile elde edilen lif çapları verilmektedir. Şekil 7.11'de ise PVA/Nafion liflerinin SEM görüntüleri gösterilmektedir. BTCA ile çapraz bağlanan nanoliflerin daha ince oldukları gözlemlenmiştir. Bu durumun BTCA'da bulunan karboksil grupları nedeniyle lif çekim çözeltisinin iletkenliğinin artışından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 7.6. BTCA içeren ve içermeyen lif çekim çözeltilerinin özellikleri ve nanolif çapları

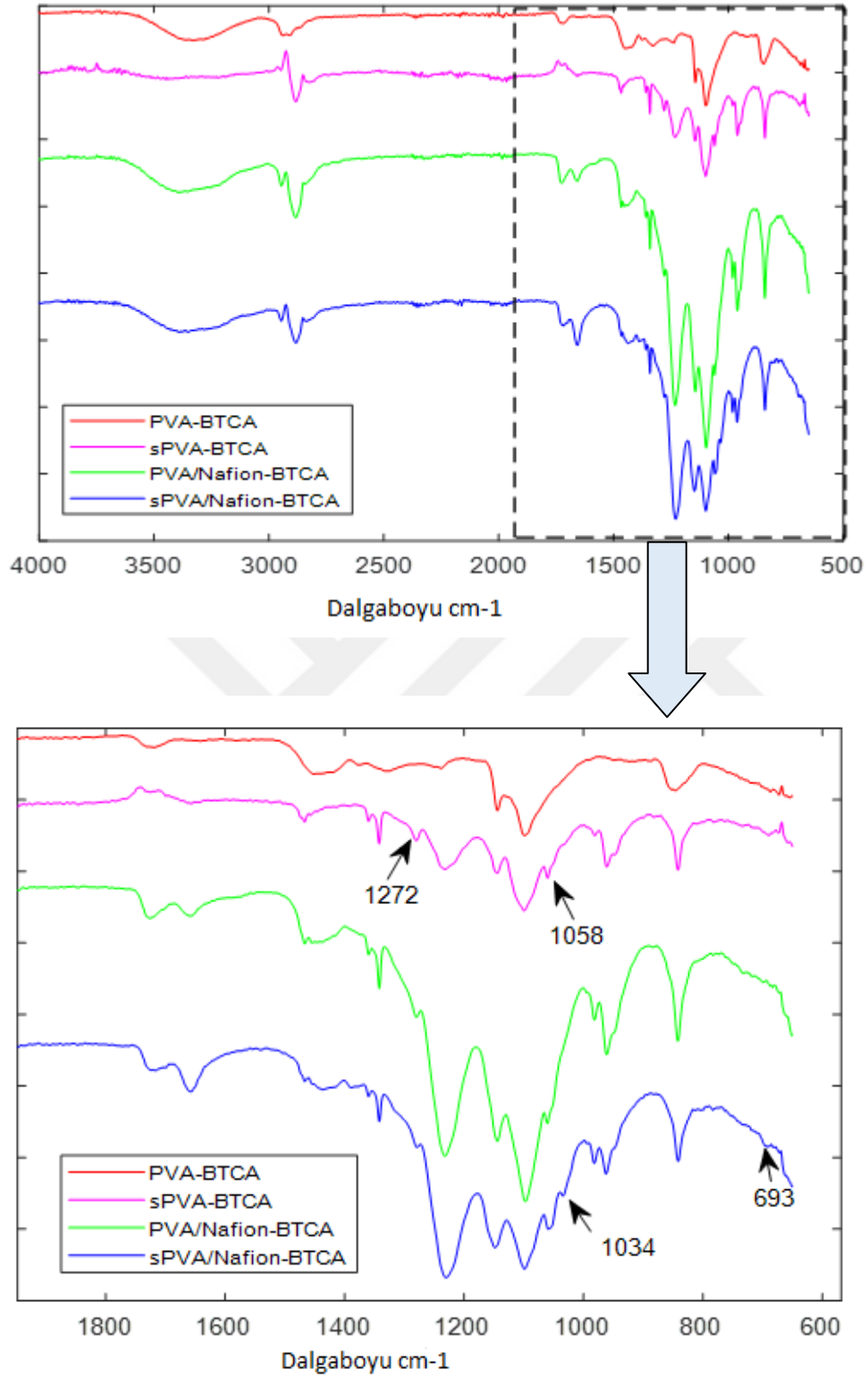
	Viskozite (cP)	İletkenlik ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	pH	Ortalama nanolif çapı (nm)	Standart sapma
PVA/Nafion-HT	93,34	1052,00	2,05	157,08	26,83
PVA/Nafion-BTCA	173,33	1629,00	2,10	68,23	22,53



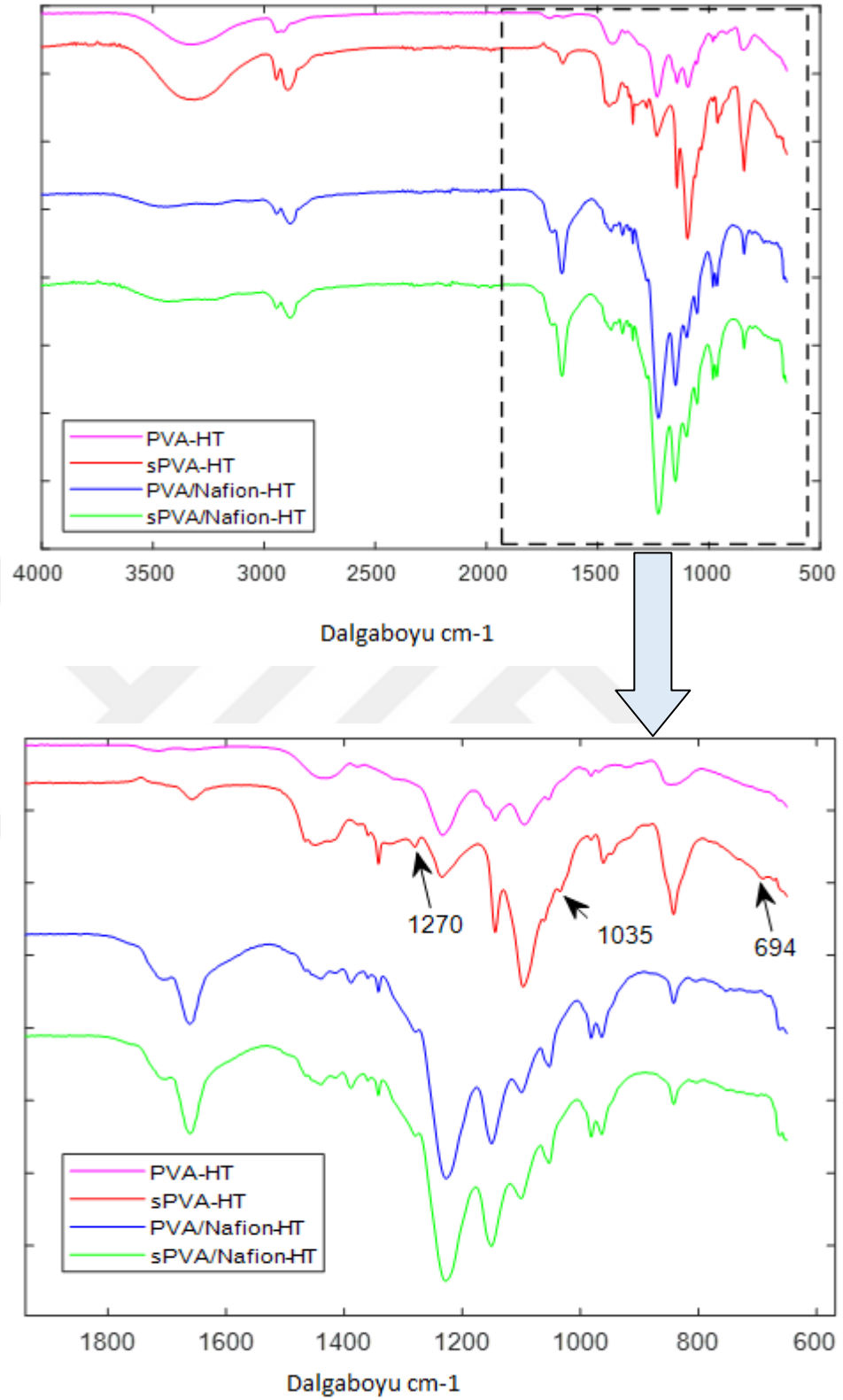
Şekil 7.11. PVA/Nafion ve PVA/Nafion-BTCA nanoliflerinin SEM fotoğrafları ve lifçapı dağılım histogramları

7.2.2 PVA ve PVA/Nafion nanoliflerinin sülfonlanması

Sülfonlama için 4-formil-1,3-benzendisülfonik asit disodyum tuzu kullanılmıştır. PVA polimeri üzerinde sülfonik asit grupları oluşturarak, liflerdeki PVA kısmının da proton iletkenlik özelliği gösterebilmesi amaçlanmıştır. Şekil 7.12 ve 7.13’de PVA nanoliflerinin sülfonlama öncesine ve sonrasına ait FT-IR spektrumları gösterilmektedir.



Şekil 7.12. PVA-BTCA ve PVA/Nafion-BTCA nanoliflerinin sülfonlama öncesi ve sonrası FTIR spektrumları



Şekil 7.13. PVA-HT ve PVA/Nafion-HT nanoliflerinin sülfonlama öncesi ve sonrası FTIR spektrumları

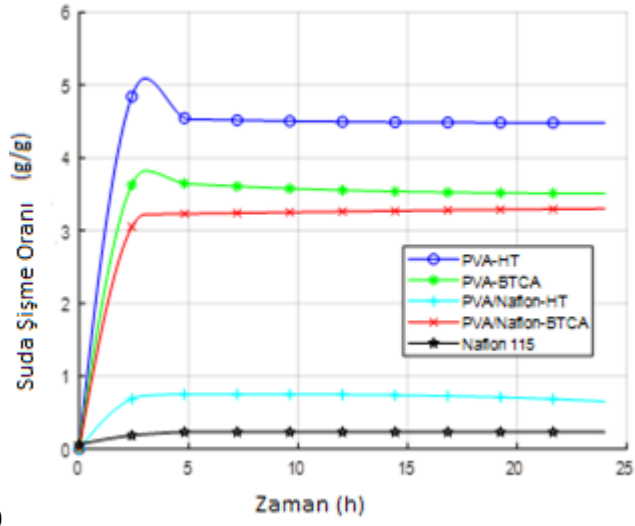
Şekil 7-12 ve 7-13’de görüldüğü gibi, PVA nanoliflerinde sülfonlama işlemi sonrasında 1034 ve 1060 cm^{-1} ’de asimetric S=O gerilimini gösteren (Duangkaew et al., 2008; Tseng et al., 2011; Zhang et al., 2014) yeni pikler ortaya çıkmıştır. Ayrıca 693 cm^{-1} ve 1270’de sülfonik asit gruplarına ait –S-O- gerilimi gösteren (Tseng et al., 2011; Yun et al., 2011) pikler bulunmaktadır. Bu durum PVA’nın sülfonlandığını doğrulamaktadır.

PVA/Nafion nanoliflerinde bulunan sülfonik asit grupları nedeniyle, sülfonlama öncesi veya sonrası için verilen FT-IR spektrumlarında yeni pik oluşumu gözlenenmiştir çünkü sülfonlama sonucu oluşan sülfonik asit grupları ile Nafion’da bulunan sülfonik asit gruplarına ait pikler çakışmaktadır.

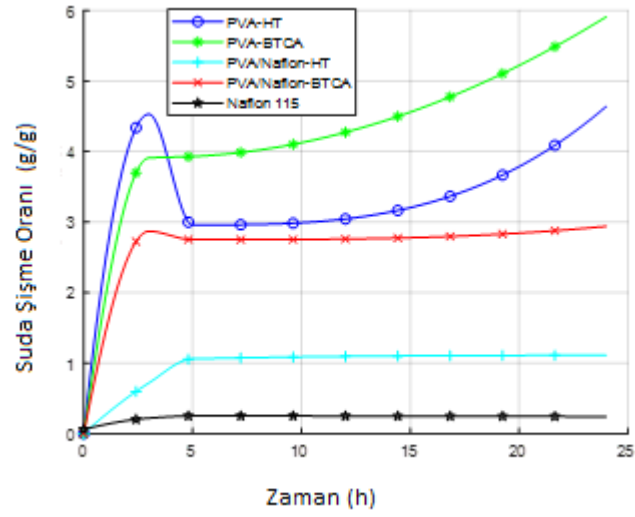
7.2.3 PVA ve PVA/Nafion nanolifli membranların performans testleri

7.2.3.1 Sudaki şişme ve ağırlık kaybı

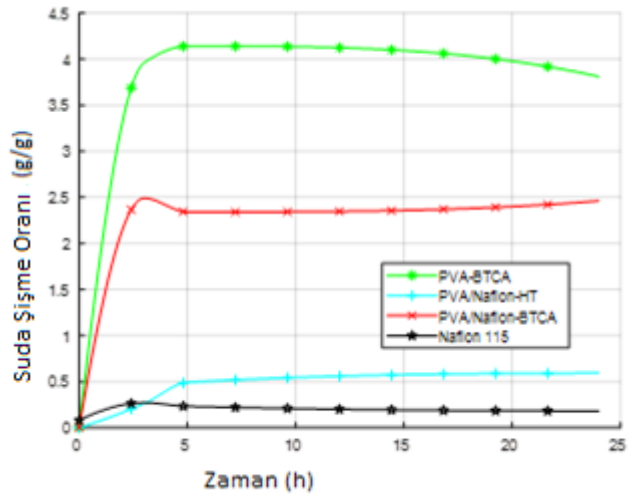
Şekil 7.14’de, PVA ve PVA/Nafion nanoliflerinden elde edilmiş membranların sudaki şişmeleri gösterilmektedir. Şişme testleri oda sıcaklığı (25 °C), 65 °C ve 100 °C olmak üzere 3 farklı sıcaklıkta 24 saat süreyle yapılmıştır. Kontrol numunesi olarak Nafion® 115 membranının da şişme değerleri ölçülmüştür. Genel olarak sıcaklık arttıkça şişme derecesi azalmıştır. %100 PVA ile elde edilmiş nanolifli membranların en yüksek şişme değerlerine sahip olduğu görülmüştür ve bu durum bu membranların su varlığındaki mekaniksel dayanıklılığının düşük olduğuna dair bir göstergedir. Membran yapısında Nafion bulunduğunda ise şişme dereceleri azalmıştır. Ancak, BTCA ile çapraz bağlanmış olan PVA/Nafion nanoliflerinin şişme derecesinin ısıtma işlemiyle stabilize edilmiş olanlara göre oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, kimyasal olarak çapraz bağlanan PVA’nın hidrojel karakteristiğine sahip olmasıdır.



(a)



(b)



(c)

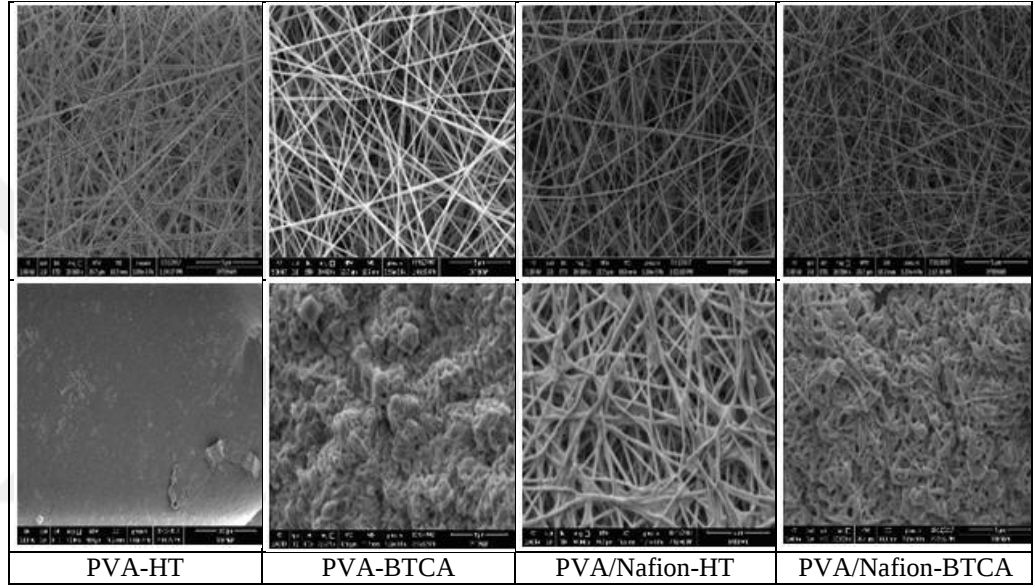
Şekil 7.14. Suda şişme sonuçları a) Oda sıcaklığı, b) 65°C, c) 100°C

Diğer yandan, ısıtma işlemi ile fiks edilen PVA/Nafion nanolifli membranların şiddetli şişmelerinin oldukça düşük ($\approx 7\%$) olduğu görülmüştür. Isıtma işlemi sonrasında PVA nanoliflerinin kristalinitesi artmaktadır (Miraftab et al., 2015). Diğer yandan, Deluca ve Elabd (2006) yaptıkları çalışmada PVA/Nafion karışımlarına yüksek sıcaklıkta ısıtma işlemi yapıldığında, PVA'da bulunan -OH gruplarının kendi aralarında hidrojen köprüsü oluşturmak yerine Nafion'daki sülfonik asit grupları ile hidrojen köprüleri oluşturduğunu göstermiştir. Dolayısıyla, PVA/Nafion nanolifleri için ısıtma işlemi sonucu elde edilen çok düşük şişme değerlerinin hem PVA'nın artan kristalizasyonundan hem de PVA ve Nafion arasındaki etkileşimden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ürettiğimiz nanolifli membranlarla karşılaştırıldığında, ticari Nafion® 115 membranının en düşük şişme derecesine sahip olduğu görülmüştür.

Tablo 7.7'de farklı sıcaklıklarda 24 saat su ile işlem sonucunda membranlardaki ağırlık kayıpları verilmektedir. Ayrıca Şekil 7.15'de PVA ve PVA/Nafion nanoliflerinin 65 °C'deki su ile 24 saat işlem öncesi ve sonrasındaki SEM fotoğrafları gösterilmektedir. Su sıcaklığı arttıkça ağırlık kaybının genel olarak arttığı görülmektedir. %100 PVA nanolifleri incelendiğinde ısıtma işlemi ile stabilize edilen liflerin (PVA-HT) su dayanımının oda sıcaklığında BTCA ile çapraz bağlanan numunelere benzer olduğu ancak sıcaklık artışı ile birlikte PVA-HT numunelerinin oldukça yüksek ağırlık kaybına uğradığı görülmüştür. SEM fotoğraflarından PVA-HT nanoliflerinin sıcak su ile işlem sonrasında nanolifli yapısının tamamen bozulduğu görülmektedir. 100 °C'de PVA-HT nanolifleri tamamen çözünmüştür. PVA/Nafion nanoliflerinde ise tam tersine ısıtma işlemi ile stabilize edilmiş numunelerin su dayanımının çok daha iyi olduğu görülmüştür. Dayanımın yüksek olması, yukarıda açıklandığı gibi PVA'nın -OH grupları ile Nafion'un sülfonik asit grupları arasındaki hidrojen bağ oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir. SEM fotoğraflarında da görüldüğü üzere PVA/Nafion-HT nanolifleri sıcak su ile işlem sonrasında nanolifli yapısını tamamen korumuştur. Elde edilen ağırlık kayıpları ticari Nafion® 115 membraninkine yakındır. PVA/Nafion-BTCA nanoliflerinin ağırlık kayıpları PVA-BTCA nanoliflerinininkine benzerdir. Su ile işlem sonrasında nanolif yapısı şişmiş ve boncuklu bir hal almıştır.

Çizelge 7.7. Suda ağırlık kayıpları

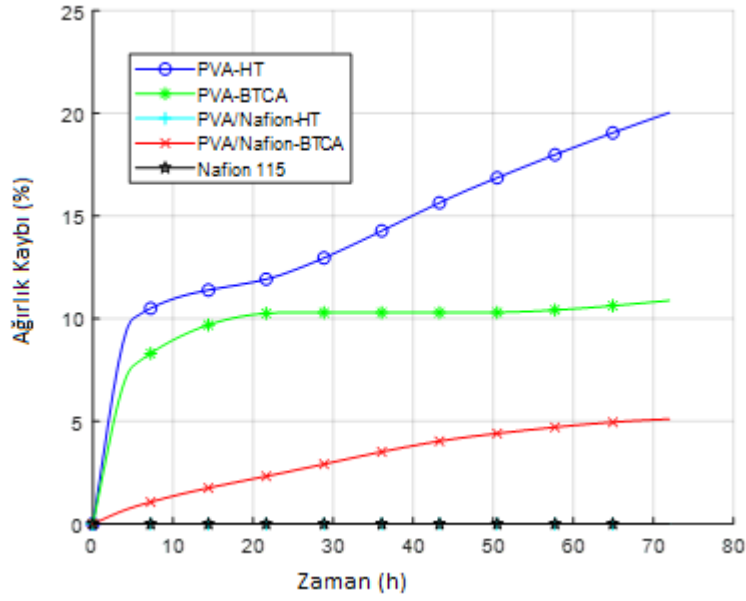
	İşlem sıcaklığı (°C)		
	Oda sıcaklığı	65	100
PVA-HT	4,95	42,25	100,0
PVA-BTCA	3,93	5,91	10,09
PVA/Nafion-HT	1,22	1,57	2,63
PV/Nafion-BTCA	6,01	6,05	10,31
Nafion® 115	0,49	0,78	1,29



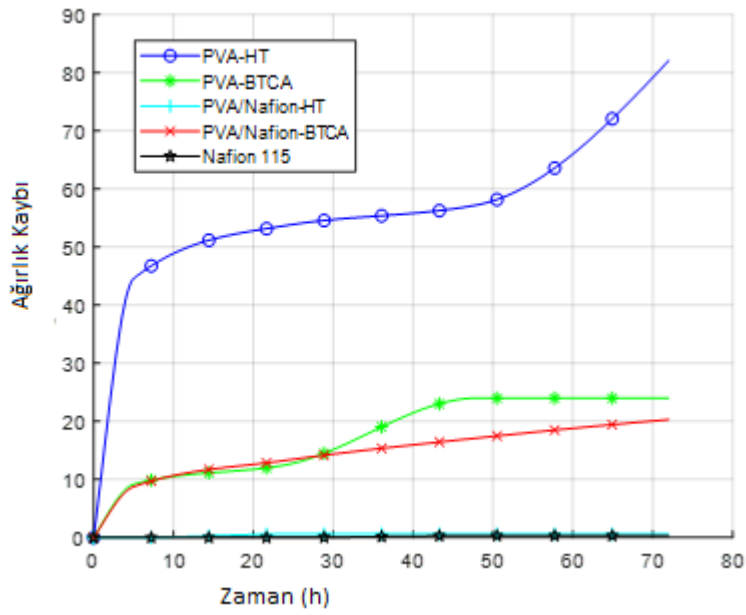
Şekil 7.15. PVA ve PVA/Nafion nanoliflerinin 65 °C'deki su ile 24 saat işlem öncesi ve sonrası SEM fotoğrafları

7.2.3.2 Metanolde ağırlık kaybı

Doğrudan metanol yakıt hücrelerinde kullanılacak bir membranın metanol dayanımının yüksek olması istenmektedir. Yakıt hücrelerinde kullanılan metanolkonsantrasyonu genellikle 0,5 ile 2 M arasında değişebilmektedir (Guraura and Smotkin, 2002). Bu nedenle metanol dayanım testleri daha ağır şartların sağlanması amacıyla 5 M konsantrasyonda gerçekleştirilmiştir. Şekil 7.16'da oda sıcaklığı ve 65 °C'de 5 M metanol ile işlem sonucu (maksimum 72 saat) oluşan ağırlık kayıpları gösterilmektedir. Şekil 7.17'de ise 65 °C'de 72 saat işlem öncesinde ve sonrasındaki SEM fotoğrafları gösterilmektedir.



(a)

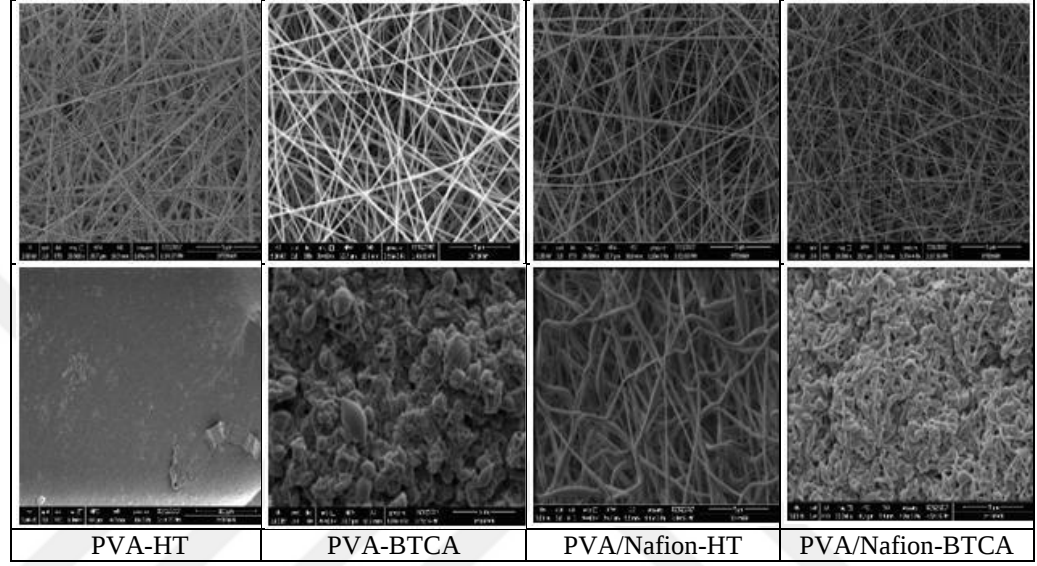


(b)

Şekil 7.16. Metanolde ağırlık kaybı (a) Oda Sıcaklığı (b) 65°C

Isıl işlem ile stabilize edilmiş PVA nanolifleri (PVA-HT) oda sıcaklığında 72 saat sonunda %20 ağırlık kaybı göstermiştir. Ancak sıcaklık arttığında membran neredeyse tamamen çözünmüştür. SEM fotoğraflarında nanolifli yapının tamamen bozularak film yapısına döndüğü görülmektedir. BTCA ile çapraz bağlanan PVA nanoliflerinin metanolde ağırlık kaybı 72 saat sonunda oda sıcaklığında %10, 65 °C'de %25 olarak ölçülmüştür. PVA/Nafion-BTCA

nanolifleri de benzer ağırlık kayıpları göstermiştir. Her iki nanolif de işlem sonrasında oldukça şişmiş ve boncuklanmış bir yapıya dönüşmüşlerdir. PVA/Nafion-HT nanoliflerinde ise metanol içerisine ağırlık kaybı gözlemlenmemiştir. Metanol dayanımının ticari Nafion® 115 membran kadar iyi olduğu görülmüştür. 72 saat işlem sonunda nanolifli yapının da korunduğu gözlemlenmiştir.

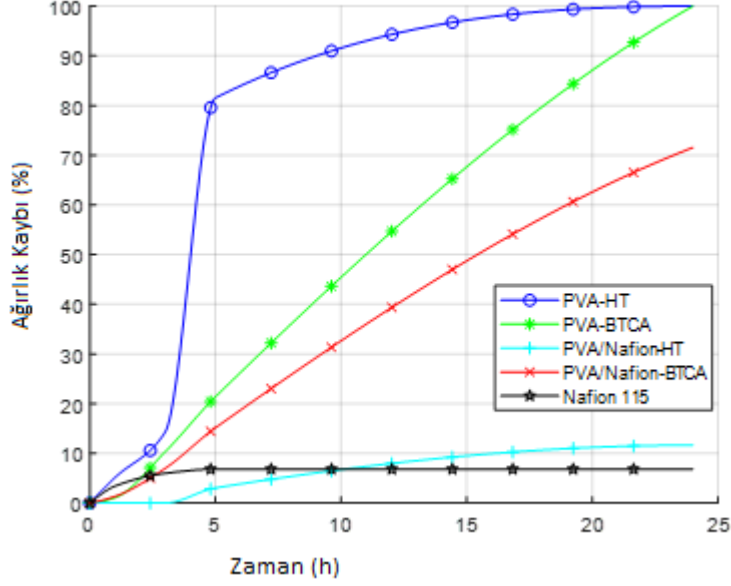


Şekil 7.17. PVA ve PVA/Nafion nanoliflerinin 65 °C metanol işlemi öncesi ve sonrası SEM fotoğrafları

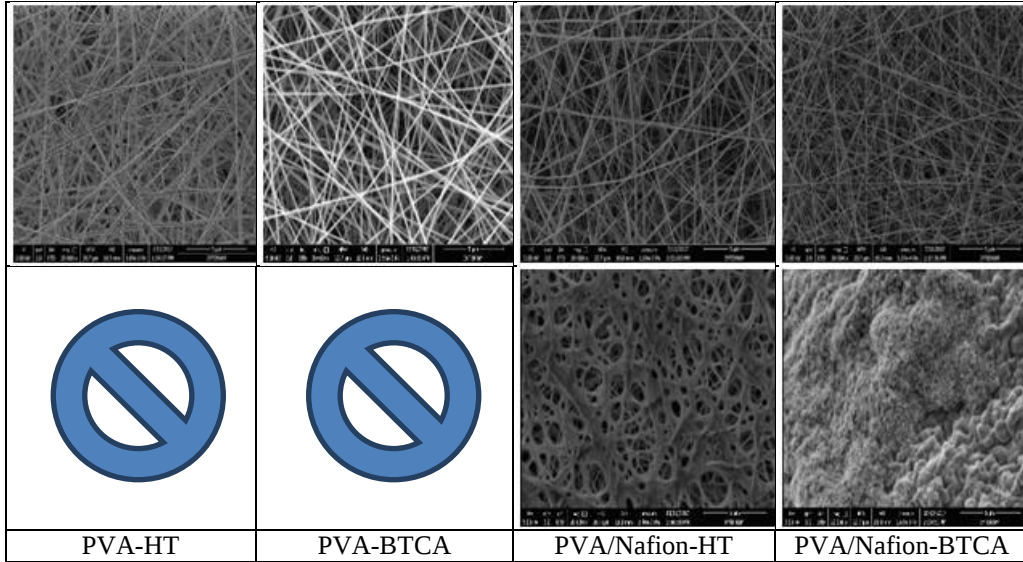
7.2.3.3 Oksidatif kararlılık

Şekil 7.18'de PVA ve PVA/Nafion nanoliflerinin Fenton ayracı ile işlem sonrasındaki ağırlık kayıpları verilmektedir. Şekil 7.19'da ise işlem öncesi ve sonrası SEM fotoğrafları gösterilmektedir. 24 saat işlem sonrasında PVA nanoliflerinin tamamen parçalandığı görülmüştür. Bu durum yakıt hücrelerinde tek başına PVA nanoliflerinin kullanımının problemlili olabileceğini göstermektedir. PVA/Nafion nanoliflerinin kararlılığı daha iyidir. PVA/Nafion-BTCA nanolifleri 24 saat sonunda %70'in üzerinde ağırlık kaybı verirken, PVA/Nafion-HT nanolifleri %10 ağırlık kaybı göstermiştir. PVA/Nafion-BTCA nanoliflerinin nanolifli yapısının işlem sonrasında bozulduğu görülmektedir. Diğer yandan PVA/Nafion-HT nanoliflerinin yapısında bozulmalar görülse de

(yassılaşıp, kalınlaşmış ve birbirine yapışmış nanolifler) nanolifli yapının korunduğu gözlemlenmiştir. PVA/Nafion-HT nanoliflerinin oksidatif kararlılığının ticari Nafion® 115 membranına yakın olduğu bulunmuştur.



Şekil 7.18. PVA ve PVA/Nafion nanoliflerinin Fenton çözeltisindeki ağırlık kayıpları



Şekil 7.19. PVA ve PVA/Nafion nanoliflerinin Fenton çözeltisi ile işlem öncesi ve sonrası SEM fotoğrafları

7.2.3.4 İyon değişim kapasitesi

Tablo 7.8'de üretilen tüm nanoliflerin (maksimum Nafion çözeltisi oranı için) iyon değiştirme kapasiteleri gösterilmektedir. TPU/Nafion nanoliflerinin iyon değiştirme kapasitesi Nafion oranı artırılmadığı için çok düşüktür. PVA-HT nanoliflerinin iyon değişim kapasitesinin PVA-BTCA'dan daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum sülfonlama öncesi yapılan kimyasal çapraz bağlama sonucunda serbest -OH gruplarının sayısındaki azalmaya bağlanmaktadır. Diğer yandan tam tersine PVA/Nafion-HT nanoliflerinin iyon değişim kapasitesi PVA/Nafion-BTCA'ya kıyasla daha düşüktür. Yukarıda açıklandığı gibi ısıtıl işlem sonrasında PVA'nın -OH grupları ile Nafion'un sülfonik asit grupları arasındaki hidrojen bağı oluşumu (veya bu bağlardaki artış) nedeniyle serbest sülfonik asit grubu sayısındaki azalma sonucu iyon değişim kapasitesinin düştüğü düşünülmektedir. PEO/Nafion nanoliflerinin de iyon değiştirme kapasitesi PVA/Nafion-HT nanoliflerine benzerdir. Her iki durumda da ticari Nafion® 115'e göre düşük iyon değiştirme kapasitesi söz konusudur.

Çizelge 7.8. Nanolifli membranların iyon değişim kapasiteleri

	Çözelti karışım oranı % (Taşıyıcı:Nafion)	İyon değişim kapasitesi (meq/g)
PVA-HT	100:0	2.06
PVA-BTCA	100:0	0.90
PVA/Nafion-HT	50:50	0,79
PVA/Nafion-BTCA	50:50	1.69
TPU/Nafion	80:20	0.07
PEO/Nafion	20:80	0.73
Nafion® 115	-	0.96



8. SONUÇLAR

Tez çalışması kapsamında farklı taşıyıcı polimerler kullanılarak Nafion esaslı nanolifler üretilmiştir. Taşıyıcı polimer olarak PEO, PVA ve TPU seçilmiştir. Tez çalışmasının ilk aşamasında Nafion esaslı nanaoliflerin morfolojisi incelenmiştir.

Taşıyıcı polimer olarak PEO kullanıldığında ağırlıkça %90'ın üzerinde Nafion içeren PEO/Nafion nanolifleri elde edilebilmiştir. PEO/Nafion karışım oranına bağlı olarak 270-345 nm çapında nanolifler elde edilmiştir. Nafion oranı artırıldığında elektrolif çekim çözeltisinin viskozitesi oldukça düşmektedir. PEO ile Nafion arasındaki etkileşim nedeniyle düşük viskoziteli çözeltilerle de nanolif eldesi sağlansa bile üretim verimi çok çok düşüktür ve toplayıcı plaka üzerinde nanolifli membran oluşturmak için gerekli süre oldukça uzundur.

PVA ile yapılan denemelerde, taşıyıcı polimer yüksek molekül ağırlıklı PVA kullanılmasının daha uygun olduğu görülmüştür. Düşük molekül ağırlıklı PVA ile boncuksuz PVA/Nafion nanolifleri elde edilememiştir. Yüksek molekül ağırlıklı PVA kullanıldığında düzgün lifler elde edilebilmiştir. Taşıyıcı polimer olarak PVA kullanıldığında, diğer taşıyıcılara kıyasla en ince nanoliflerin elde edildiği görülmüştür. Nanolif çapları karışım oranına bağlı olarak yaklaşık 130-160 nm arasında değişmektedir. Nanoliflerdeki Nafion miktarı küttele maksimum %33'e kadar çıkarılabilmektedir. Diğer yandan, Nafion miktarı düşük olsa da PVA kısmının sülfonlanarak proton iletkenlik özelliği gösterebilme avantajı nedeniyle Nafion/PVA liflerinin yakıt hücrelerinde kullanım potansiyelinin daha yüksek olduğu düşünülmektedir.

Taşıyıcı polimer olarak TPU kullanıldığında nanoliflerdeki Nafion oranı ağırlıkça %4,8'in üzerine çıkarılamamıştır. Bunun başlıca nedeni çözen olarak kullanılan DMF ile Nafion'un geçirirliğinin düşük olmasıdır. Yüksek vizkozite nedeniyle en kalın lifler TPU kullanıldığı durumda elde edilmiştir (yaklaşık 570-840 nm)

Tez çalışmasının ikinci aşamasında Nafion esaslı nanoliflerin yakıt hücrelerinde kullanımı değerlendirilmiştir. Bu aşamada, en ince nanoliflerin elde edilmesi, lif çekim kolaylığı ve sülfonlarak proton iletkenliğinin artırılabilmesi avantajlarından dolayı yüksek molekül ağırlıklı PVA taşıyıcı polimer olarak seçilmiştir. En yüksek Nafion konsantrasyonu sahip %50/50 PVA/Nafion nanoliflerinin ve tek başına %100 PVA nanoliflerinin yakıt hücrelerinde kullanım potansiyelleri değerlendirilmiştir.

Nanoliflerdeki PVA kısmının suya karşı dayanımının sağlanması için iki farklı stabilizasyon işlemi uygulanmıştır: Isıl işlem ile fiziksel stabilizasyon, BTCA ile kimyasal çapraz bağlama. Stabilizasyonun ardından nanolifler sülfonlanmıştır.

Üretilen 4 nanolifli membranın (PVA-HT, PVA-BTCA, PVA/Nafion-HT, PVA/Nafion-BTCA) su ve metanol dayanımları, oksidatif kararlılıkları ve iyon değişim kapasiteleri incelenmiştir.

Tüm membranlar içerisinde ısıtıl işlem ile stabilize edilmiş PVA/Nafion-HT membranı en yüksek dayanım göstermiştir. Su, metanol ve Fenton çözeltisinde yapılan işlemler sonucunda nanolifli yapısını korumuştur. Dayanım değerleri ticari Nafion® 115 ile oldukça benzerdir. Isıl işlem görmüş PVA/Nafion-HT nanoliflerinin dayanımının yüksek olması PVA'nın -OH grupları ile Nafion'un sülfonik asit grupları arasındaki yoğun hidrojen bağı etkileşimi nedeniyle olduğu düşünülmektedir. Sudaki şişme değeri ise ticari Nafion® 115 membranından daha yüksektir. Bu durumun özellikle doğrudan metanol yakıt hücrelerinde metanol geçirgenliğinin azaltılması açısından avantajlı olabileceği öngörülmektedir.

Membranların proton iletkenliği ile doğrudan ilişkili olan iyon değişim kapasiteleri incelendiğinde en yüksek dayanımı gösteren PVA/Nafion-HT nanoliflerinin iyon değişim kapasitelerinin diğer PVA içerikli membranlardan ve ticari Nafion® 115 membranından daha düşük olduğu görülmüştür.

Bu tez çalışması kapsamında üretilen nanolifli membranların metanol geçirgenlikleri ve yakıt hücrelerindeki gerçek performansları ölçülmemiştir.

İlerleyen çalışmalarda bu testlerin yapılarak sonuçların değerlendirilmesi planlanmaktadır.





9. KAYNAKLAR DİZİNİ

Andrady, A.L., 2008, Characterisation of Nanofibers and Mats, Science and Technology of Polymer and Nanofibres, 1:115-152p.

Akçakoca Kumbasar E.P., Çay A., Morsunbul S., Voncina B., 2016, Color Build-up and Uv-protection Performance of Encapsulated Photochromic Dye-treated Cotton fabrics, AATCC Journal of Research, 3(2), 1-7p.

Anis, A., Al-Zahrani, S. M., 2012, Sulfonated PVA/PBI Based Crosslinked Composites Towards Anhydrous Proton Conductive Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells, International Journal of Electrochemical Science, 7: 9174-9185p.

Ballengee, J.B., Pintauro, P.N., 2010, Morphological Control of Electrospun Nafion Nanofiber Mats, ECS Transactions, 33:647-658p.

Ballengee, J.B., Pintauro, P.N., 2011, Composite Fuel Cell Membranes from Dual-Nanofiber Electrospun Mats, Macromolecules, 44: 7307–7314p.

Ballengee, J.B., Pintauro, P.N., 2013, Preparation of Nanofiber Composite Proton Exchange Membranes from Dual Fiber Electrospun Mats, Journal of Membrane Science, 442: 187–195p.

Bhat, S.D., Sahoo, A.K., George, C., Pitchumania, S., Sridhara, P., Chandrakumar, N., Singh, K.K., Krishnan, N., Shukla, A.K., 2009, Mordenite-incorporated PVA–PSSA Membranes as Electrolytes for DMFCs, Journal of Membrane Science, 340: 73–83p.

BilgiUstam, Hidrojen Yakıt Pili çeşitleri Nelerdir, <http://www.bilgiustam.com/hidrojen-yakit-pili-cesitleri/> (Accessed 13/10/2017)

Bladergroen, B., Su, H., Pasupathi, S. and Linkov, V., 2012, Overview of Membrane Electrode Assembly Preparation Methods for Solid Polymer Electrolyte Electrolyzer, InTech Open Science Open Minds, 45-60p.

Büchi, F.N., Inaba, M., Schidt, T.J., 2009, Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability, Springer Science and Business Media, 112p.

Chang, Y.W., Wang, E., Shin, G., Han, J.E. and Mather, P.T., 2007, Poly(vinyl alcohol) (PVA)/sulfonated Polyhedral Oligosilsesquioxane (sPOSS)

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Hybrid Membranes for Direct Methanol Fuel Cell Applications, Polym. Adv. Technol.,18: 535-543p.

Chau Tran, C. and Kalra, V., 2013, Co-continuous Nanoscale Assembly of Nafion– polyacrylonitrile Blends Within Nanofibers: A Facile Route to Fabrication of Porous Nanofibers, Soft Matter, 9: 846p.

Chen, C., 2009, Membrane Degradation Studies in PEMFCS, Doctor of Philosophy in the School of Chemical & Biomolecular Engineering, Georgia Institute of Technology.

Chen, H., Snyder, J.D. and Elabd, Y.A., 2008, Electrospinning and Solution Properties of Nafion and Poly(acrylic acid), Macromolecules, 41:128-135p.

Chen, T., Qiu, L., Yang, Z., Cai, Z., Ren, J., Li, H., Lin, H., Sun, X., Peng, H., 2012. An Integrated "Energy Wire" for both Photoelectric Conversion and Energy Storage, Angewandte Chemie (International ed. in English), 51(10).

Choi, J., Wycisk, R., Zhang, W., Peter N. Pintauro, P.N., Min Lee, K. and Mather, P.T., 2010, High Conductivity Perfluorosulfonic Acid Nanofiber Composite Fuel-Cell Membranes, ChemSusChem, 3:1245 – 1248p.

DeLuca, N.W. and Elabd, Y.A., 2006, Nafion®/Poly(vinyl alcohol) Blends: Effect of Composition and Annealing Temperature on Transport Properties, Journal of Membrane Science, 282:217-224p.

Dong, B., Gwee, L., Salas-de la Cruz, D., Winey, K.I., and Elabd, Y.A., 2010, Super Proton Conductive High-Purity Nafion Nanofibers, Nano Letters, 10: 3785–3790p.

Doshi, J., Reneker, D.H., 1995, Electrospinning processes and applications of electrospun fibres, Journal of Electrostatics, 35(2-3):151-156p.

Drury, J.L., Mooney, D.J., 2003, Hydrogels for Tissue Engineering: Scaffold Design Variables and Applications, Biomaterials, 24: 4337–4351p.

Duangkaew, P. and Wootthikanokkhan, J., 2008, Methanol Permeability and Proton Conductivity of Direct Methanol Fuel Cell Membranes Based on

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Sulfonated Poly(vinyl alcohol)–Layered Silicate Nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, 109: 452–458p.

Fang, Jian, Wang, Xungai and Lin, 2011, Functional Applications of Electrospun Nanofibers, *Nanofibers - Production, Properties and Functional Applications*, InTech –Open Access Publisher, Rijeka, Croatia, 287-326p.

Freya, T., Linardib, M., 2004, Effects of Membrane Electrode Assembly Preparation on the Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Performance, *Electrochimica Acta*, 50: 99–105p.

Fuel Store, Products and Services,
<http://www.fuelcellstore.com/image/data/Products/Plates/pem-fuelcell-stack-endplates.png> (Accessed 22/07/2017)

Guraua, B., Smotkin, E.S., 2002, Methanol Crossover in Direct Methanol Fuel Cells: A Link Between Power and Energy Density, *Journal of Power Sources*, 112: 339–352p.

Hacquard, A., 2005, Improving and Understanding Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) Performance, Masters Thesis, Worcester Polytechnic Institute.

Heinzel, A., Barragan, V.M., 1999, A Review of the State-of-the-art of the Methanol Crossover in Direct Methanol Fuel Cells, *Journal of Power Sources*, 84: 70–74p.

Hu, L. and Cui, Y., 2012, Energy and Environmental Nanotechnology in Conductive Paper and Textiles, *Energy Environ. Sci.* 5: 6423p.

Huntsman, “A Guide to TPU”
http://www.huntsman.com/polyurethanes/Media%20Library/global/files/guide_tpu_screen.pdf, (Accessed 11/10/2017)

Jolly, M.R., Carlson, D. and Munoz, B.C., 1996, A Model of the Behaviour of Magnetorheological Materials, *Smart Mater. Struct.*, 5: 607–614p.

Jost, K., Diona, G. and Gogotsi, Y., 2014, Textile Energy Storage in Perspective, *Journal of Materials Chemistry A*, The Royal Society of Chemistry.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Junga, D.H., Choa, S.Y., Pecka, D.H., Shina, D.R., Kim, J.S., 2003, Preparation and Performance of a Nafion/montmorillonite Nanocomposite Membrane for Direct Methanol Fuel Cell, *Journal of Power Sources*, 118: 205–211p.

Junoh, H., Jaafar, J., Othman, M. H. D., Rahman, M.A., 2014, Polymer based Membrane Electrospun Fiber in Fuel Cell Application: A Short Review, *Jurnal Teknologi*, 69(9): 77–81p.

Karakaş, H., Saraç, A.S., Polat, T., Budak, E.G., Bayram, S., Dağ, N., Jahangiri, S., 2013, Polyurethane Nanofibers Obtained By Electrospinning Process, *International Journal of Biological, Biomolecular, Agricultural, Food and Biotechnological Engineering*, 7 (3).

Kraft, A., Grimsdale, A.C. and Holmes A.B., 1998, Electroluminescent Conjugated Polymers – Seeing Polymers in a New Light, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 37:402-428p.

Kreuer, K.D., 2001, On the Development of Proton Conducting Polymer Membranes for Hydrogen and Methanol Fuel Cells, *Journal of Membrane Science*, 185: 29–39p.

Laforge, A., Robitaille, L., Mokrini, A., 2007, Fabrication and Characterization of Ionic Conducting Nanofibers, *Macromolecular Material Engineering*, 292: 1229–1236p.

Lee, K.M., Choi, J., Wycisk, R., Pintauro, P.N. and Mather, P.T., 2009, Nafion Nanofiber Membranes, *ECS Transactions*, 25 (1): 1451-1458p.

Lin, H.L., Wang, S.H., Chiu, C.K., Yua, L.T., Chen, L.C., Huang, C.C., Cheng, T.H., Lin, J.M., 2010, Preparation of Nafion/poly(vinyl alcohol) Electrospun Fiber Composite Membranes for Direct Methanol Fuel Cells, *Journal of Membrane Science*, 365: 114–122p.

Li, Z., and Wang, C., 2013, *One-Dimensional Nanostructures*, Springer Briefs in Materials.

Lin Z., Yao, Y. and Zhang, X., 2014, Electrospun Nanofibers for Design and Fabrication of Electrocatalysts and Electrolyte Membranes for Fuel cells,

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Electrospun Nanofibers for Energy and Environmental Applications, Nanostructure Science and Technology, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Mahabub Hasan, M., Alam, M., Nayem, K.A., 2014, Application Of Electrospinning Techniques For The Production Of Tissue Engineering Scaffolds: A Reveiw, European Scientific Journal, 10(15).

Miraftab M., Saifullah, A.N., Çay, A., 2015, Physical Stabilisation of Electrospun Poly(vinyl alcohol) Nanofibres: Comparative Study on Methanol and Heat-based Crosslinking, J. Mater. Sci., 50:1943–1957p.

Mollá, S., Compan, V., 2011, Performance of Composite Nafion/PVA Membranes for Direct Methanol Fuel Cells, Journal of Power Sources, 196: 2699–2708p.

Mollá, S., Compan, V., 2011, Polyvinyl Alcohol Nanofiber Reinforced Nafion Membranes for Fuel Cell Applications, Journal of Membrane Science, 372: 191–200p.

Module 4: Fuel Cell Technology, 2001, Hydrogen Fuel Cell Engines and Related Technologies: Rev 0, Ballard Powers Systems Inc.

Mondal, S., 2008. Phase Change Materials for Smart Textiles – An overview, Applied Thermal Engineering, 28: 1536-1550p.

Nakrumpai, B., Pruksathorn, K., and Piumsomboon, P., 2006, Optimum Condition of Membrane Electrode Assembly Fabrication for PEM fuel Cells, Korean J. Chem. Eng., 23(4) :570-575p.

Navneet Soin, N., Shah, T.H., Anand, S.C., Junfeng Geng, J., Pornwannachai, W., Mandal, P., Reid, D., Sharma, S., Hadimani, R.L., Bayramol, D.V. and Sioresa, E., 2014, Novel “3-D spacer” All Fibre Piezoelectric Textiles for Energy Harvesting Applications, Energy Environ. Sci., 7(1670).

Okafor, C., Maaza, M., Mokrani, T., 2014, Nafion Nanofiber Composite Membrane Fabrication for Fuel Cell Applications, World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering, 8(5).

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Osifo, P.O. and Masala, A., 2011, The Influence of Chitosan Membrane Properties for Direct Methanol Fuel Cell Applications, Journal of Fuel Cell Science and Technology, 9(1), 011003.

Ouyang, Z., Li, J., Wang, J., Li, Q., Ni, T., Zhang, X., Wang, H., Li, Q., Su, Z. and Wei, G., 2013, Fabrication, Characterization and Sensor Application of Electrospun Polyurethane Nanofibers Filled with Carbon Nanotubes and Silver Nanoparticles, J. Mater. Chem. B, 1(2415).

Pan, S., Lin, H., Deng, J., Chen, P., Chen, X., Yang, Z., Peng, H., 2014. Novel Wearable Energy Devices Based on Aligned Carbon Nanotube Fiber Textiles, Advanced Energy Materials, 5(10).

Panniera, Y., Sinchuka, Y., Tandiana, D., Guegena, M., Carréb, P., Gigliottia, M., 2017, Computed-Tomography Based Modeling Of Textile Composite Materials, 3rd International Conference on Tomography of Materials and Structures, Lund, Sweden

Papadimitriou, G.İ., Papazoglou, C. and Pomportsis, A.P., 2003, Optical Switching: Switch Fabrics, Techniques, and Architectures, Journal of Lightwave Technology, 21(2).

Patil Manesh B., Sapkal V.S., Sapkal R.S., Bhagat S.L., 2012, Direct Methanol Fuel Cells – Clean Energy Source for Future?, International Journal of Research in Chemistry and Environment, 2 (1): 7-12p.

Peighambardoust, S.J., Rowshanzamir, S., Amjadi, M., 2010, Review of the Proton Exchange Membranes for Fuel Cell Applications, International Journal of Hydrogen Energy, 35: 9349 – 9384p.

Perrone M.S., 2011, Electrospun, Proton-Conducting Nanofiber Mats for use in Advanced Direct Methanol Fuel Cell Electrodes, Degree of Master of Science in Chemical Engineering thesis, Worcester Polytechnic Institute, Massachusetts, USA.

Ramakrishna, S., Fujihara, K., Teo, W.E., Yong, T., Ma, Z. and Ramaseshan, R., 2006, Electrospun nanofibers: Solving Global Issues, Materials Today, 9 (3).

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Rhim, J.W., Park, H.B., Lee, C.S., Jun, J.H., Kim, D.S., Lee, Y.M., 2004, Crosslinked Poly(vinyl alcohol) Membranes Containing Sulfonic Acid Group: Proton and Methanol Transport Through Membranes, *Journal of Membrane Science*, 238: 143–151p.

Sahay, R., Suresh Kumar, P., Sridhar,R., Sundaramurthy,J., Venugopal, J., Mhaisalkarc, S. G. and Ramakrishna, S., 2012, Electrospun Composite Nanofibers and their Multifaceted Applications, *J. Mater. Chem.*, 22 (12953).

Sarier, N., Onder, E., 2007, The Manufacture of Microencapsulated Phase Change Materials Suitable for the Design of Thermally Enhanced Fabrics, *Thermochimica Acta*, 452:149–160p.

Schramm, C., Rinderer, B. and Tessadri, R., 2013, Electrospun Ultrathin Poly(vinyl alcohol) Fibre Assemblies Modified by Means of Polycarboxylic Acid / Sodium Hypophosphite, *Polymers & Polymer Composites*, 21(6).

Sengupta, A.K., Gianchandani, J.K., Jindal, S.K., (1979), A Comparative Study of Thermomechanical and Chemomechanical Texturing of Nylon 6 Multifilament Yarns, *Textile Research Journal*, 49(6):360-364p.

Shahitha Parveen, j., Abdul Majeed, S.S.M., 2013, Poly (ethylene oxide)/Polyurethane Based Gel Polymer Electrolytes for Lithium Batteries, *International Journal of Scientific & Engineering Research*, 4(12).

Shao, Z.G., Wang, Ming Hsing, X.İ., 2002, Composite Nafion/Polyvinyl Alcohol Membranes for the Direct Methanol Fuel Cell, *Journal of Membrane Science*, 210: 147–153p.

Sharma, D.K., Li, F., Wu, Y., 2014, Electrospinning of Nafion and Polyvinyl Alcohol into Nanofiber Membranes: A Facile Approach to Fabricate Functional Adsorbent for Heavy Metals, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 457: 236–243p.

Shi, H.F., Zhang, X.X., Wang, X.C., Niu, J.J., (2004) A New Photothermal Conversion and Thermoregulated Fibres, *Indian Journal of Fibres and Textile Research*, 29:7-11p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Shi, X., Zhou, W., Ma, D., Ma, Q., 2015, Bridges, D., Ma, Y., and Hu, A., Electrospinning of Nanofibers and Their Applications for Energy Devices, Journal of Nanomaterials, 40716.

Sigma Aldrich, “Poly(vinyl Alcohol)”, <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?term=Poly%28vinyl+alcohol%29&interface=All&N=0&mode=atc%20partialmax&lang=en®ion=TR&focus=product> (Accessed 22/10/2017).

Sigma Aldrich, “1,2,3,4-Butanetetracarboxylic Acid” <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/257303?lang=en®ion=TR> (Accessed 22/10/2017).

Sigma Aldrich, ‘Polyethylene Oxide’, <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?term=Polyethylene+oxide&interface=Product%20Name&N=0+&mode=mode%20matchpartialmax&lang=en®ion=TR&focus=productN=0%20220003048%20219853286%20219853261> (Accessed 22/10/2017).

Silvab, V.S., Schirmerc, J., Reissner, R., Ruffmanna, B., Silvaa, H., Mendes, A., Madeirab, L.M., Nunesa, S.P., 2005, Proton Electrolyte Membrane Properties and Direct Methanol Fuel Cell Performance II. Fuel Cell Performance and Membrane Properties Effects, Journal of Power Sources, 140: 41–49p.

Smitha, B., Sridhar, S., Khan, A.A., 2005, Solid Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cell Applications—A Review, Journal of Membrane Science, 259: 10–26p.

Son, W. K., Youk, J. H., Lee, T. S., Park, W. H., 2005, Mater. Lett., 59: 1571p.

Stoppa, M., and Chiolerio, A., 2014, Wearable Electronics and Smart Textiles: A Critical Review`, Sensors, Sensors, 14:11957-11992p.

U.S. Department of Energy Office , 1999, Subsurface Contaminants Focus Area, Innovative Technology Summary Report, Prepared for U.S. Department of Energy Office of Environmental Management Office of Science and Technology, Demonstrated at Savannah River Site Aiken, South Carolina. <http://ost.em.doe.gov> (Accessed 07/07/2017).

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Tamura, T. and Kawakami, H., 2010, Aligned Electrospun Nanofiber Composite Membranes for Fuel Cell Electrolytes, *Nano Letters*, 10: 1324–1328p.

Tanaka, M., 2016, Development of Ion Conductive Nanofibers for Polymer Electrolyte Fuel Cells, The Society of Polymer Science, Japan (SPSJ), *Polymer Journal*, 48: 51–58p.

Thavasi, V., Singh, G., and Ramakrishna, S., 2008, Electrospun Nanofibers in Energy and Environmental Applications, *Energy & Environmental Science*, 1: 205–221p.

Tseng, C.Y., Ye, Y.S., Kao, K.Y., Joseph, J., Shen, W.C., Rick, J., Hwang, B.J., 2011, Interpenetrating Network-forming Sulfonated Poly(vinyl Alcohol) Proton Exchange Membranes for Direct Methanol Fuel Cell Applications, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36: 11936 -11945p.

Vaghari, H., Jafarizadeh-Malmiri, H., Berenjian, A., and Anarjan, N., 2013, Recent Advances in Application of Chitosan in Fuel Cells, <http://www.sustainablechemicalprocesses.com/content/1/1/16> , (Accessed 18/04/2016).

Vikova M., 2003, Textile Photo Chromic Sensors For Protective Textiles, *Viakna a Tekstil* ,10 (2):82-85p.

Weidner, J.W., Sethuraman, V.A., and Van Zee, J.W., 2003, Engineering a Membrane Electrode Assembly, *The Electrochemical Society Interface*, 40-43p.

Wu, L., Zhang, Z., Ran J., Zhou, D., Li, C. and Xu, T., 2013, Advances in Proton-Exchange Membranes for Fuel Cells: An Overview on Proton Conductive Channels (PCCs), *Phys.Chem. Chem. Phys.*, 15: 4870p.

Wycisk, R., Pintauro, P.N, and Park, J.N., 2014, New Developments in Proton Conducting Membranes for Fuel Cells, *Current Opinion in Chemical Engineering*, 4:71–78p.

Xianga,Y., Yang, M., Guoa, Z., Cui, Z., 2009, Alternatively Chitosan Sulfate Blending Membrane as Methanol-Blocking Polymer Electrolyte

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

Membrane for Direct Methanol Fuel Cell, Journal of Membrane Science, 337: 318–323p.

Xiao, H., Song, Y., Chen, G., 2014, Correlation Between Charge Decay and Solvent Effect for Melt-blown Polypropylene Electret Filter Fabrics, Journal of Electrostatics, 72: 311-314p.

Yang, J.M., Chih Chiu, H., 2012, Preparation and Characterization of Polyvinyl Alcohol/chitosan Blended Membrane for Alkaline Direct Methanol Fuel Cells, Journal of Membrane Science, 419: 65–71p.

Ye Y.S., Rick J., and Hwang B.J., 2012, Water Soluble Polymers as Proton Exchange Membranes for Fuel Cells, Polymers, 4: 913-963p.

Yıldırım Y., 2011, Yakıt Pilleri Ders Notları, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü.

Yong K.K., and Armand F.L., 2003, Concepts for Energy-Interactive Textiles, www.mrs.org/publications/bulletin, (Accessed 20/03/2016).

Yun, S., Im, H., Heo, Y., Kim, J., 2011, Crosslinked Sulfonated Poly(vinyl Alcohol)/Sulfonated Multi-walled Carbon Nanotubes Nanocomposite Membranes for Direct Methanol Fuel Cells, Journal of Membrane Science, 380: 208– 215p.

Zhang, H., Huang, H., Shen, P.K., 2012, Methanol-blocking Nafion Composite Membranes Fabricated by Layer-by-layer Self-assembly for Direct Methanol Fuel Cells, International Journal of Hydrogen Energy, 37: 6875 – 6879p.

Zhang, F., Zhang, Z., Liu,Y., Lu, H., Leng, H., 2013, The Quintuple-shape Memory Effect in Electrospun Nanofiber Membranes, Smart Mater. Struct., (22) 085020.

Zhang, F., Zhang, Z., Liu,Y., Leng, H., 2014, Shape Memory Properties of Electrospun Nafion Nanofibers, Fibers and Polymers, 15(3) :534-539p.

ÖZGEÇMİŞ

13.06.1987 yılında Zimbabve’de doğan Rumbidzai Etina ZİZHOU, 2009 yılında National University of Science and Technology Tekstil Teknoloji Bölümü’nde mezun oldu. 2011’den 2014’e kadar Tanzi Zimbabwe Pvt Ltd’de Assistan Geliştirme Araştırmacısı olarak çalıştı. Eylül 2014’de Ege Üniversitesi Tömer’de Türkçe öğrenmeye, Eylül 2015’te ise Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekstil Teknolojisi Anabilim Dalında Yüksek Lisans Eğitimine başladı.

