



**PEM YAKIT PİLLERİ İÇİN SPSF/HBN/MWCNT-OH NANOKOMPOZİT
MEMBRANLARIN GELİŞTİRİLMESİ, YANIT YÜZEY METODOLOJİSİ
İLE MEMBRAN HAZIRLAMA VE HÜCRE PERFORMANS
PARAMETRELERİNİN OPTİMİZASYONU**

Tolga KOCAKULAK

**DOKTORA TEZİ
OTOMOTİV MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

OCAK 2026

ETİK BEYAN

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

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

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

İmza

Tolga KOCAKULAK

22/01/2026

PEM YAKIT PİLLERİ İÇİN SPSF/HBN/MWCNT-OH NANOKOMPOZİT
MEMBRANLARIN GELİŞTİRİLMESİ, YANIT YÜZEY METODOLOJİSİ İLE
MEMBRAN HAZIRLAMA VE HÜCRE PERFORMANS PARAMETRELERİNİN
OPTİMİZASYONU
(Doktora Tezi)

Tolga KOCAKULAK

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ocak 2026

ÖZET

Bu çalışmada, düşük maliyetli sülfonasyonlu polisülfon bazlı ve hekzagonal bor nitrür (hBN) ve hidroksil fonksiyonlu çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT-OH) nanopartikül katkılı proton değişim membranın geliştirilmesi ve hücre testlerinin gerçekleştirilmesi hedeflenmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında, polisülfon polimeri 2,5 saat sülfonasyon işlemine tabi tutulmuş ve %1, %2 ve %3 hBN içeren nanokompozit membranlar üretilmiş ve karakterize edilmiştir. hBN katkısının membranların su tutma kapasitesi, şişme oranı, termal, kimyasal ve mekanik dayanım özelliklerini iyileştirdiği gözlenerek en iyi membran etkinliği SPSf-%2hBN membranı ile elde edilmiştir. Bir sonraki aşamada, sülfonasyon süresi (2–6 saat), hBN oranı (%0–3) ve MWCNT-OH oranı (%0–3) değişken parametreleri ile Yanıt Yüzey Metodolojisi (RSM) yöntemi ile deney tasarımı, üretimi, karakterizasyonu, modellenmesi ve optimizasyonu süreçleri gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda, hBN ve MWCNT-OH nanopartiküllerinin, membran proton iletkenliği ve kimyasal/termal kararlılığı artırdığı, sülfonasyon süresinin artmasının ise proton iletkenliğini iyileştirirken mekanik ve kimyasal dayanımı azalttığı belirlenmiştir. Optimize edilmiş parametreler %2,5 hBN, %2,75 MWCNT-OH ve 4,2 saat sülfonasyon süresi olarak belirlenmiştir. Optimum nanokompozit membranın farklı çalışma koşullarında hücre testleri gerçekleştirilmiştir. RSM tabanlı optimizasyon sonucunda en iyi yakıt hücre performansı, 75 °C sıcaklıkta, 1,3 L/dk hidrojen akış oranı, 8,99 L/dk hava akış oranı, 44,98 kPa anot ve 99,99 kPa katot basıncında elde edilmiş, maksimum güç yoğunluğu 530,06 mW/cm² olarak belirlenmiştir. Sonuçlar, geliştirilen membranın proton değişim yakıt hücreleri için yüksek performans potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir.

Bilim Kodu : 93009

Anahtar Kelimeler : Polisülfon, hekzagonal bor nitrür, hidroksil fonksiyonlu çok duvarlı karbon nanotüp, proton değişim membran yakıt hücresi, performans, optimizasyon.

Sayfa Adedi : 184

Danışman : Prof. Dr. Hamit SOLMAZ

DEVELOPMENT OF SPSF/HBN/MWCNT-OH NANOCOMPOSITE MEMBRANES
FOR PEM FUEL CELLS, MEMBRANE FABRICATION AND OPTIMIZATION OF
CELL PERFORMANCE PARAMETERS USING RESPONSE SURFACE

METHODOLOGY

(Ph. D Thesis)

Tolga KOCAKULAK

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

January 2026

ABSTRACT

This study aimed to develop and perform cell testing of a low-cost sulfonated polysulfone-based proton exchange membrane doped with hexagonal boron nitride (hBN) and hydroxyl-functionalized multi-walled carbon nanotube (MWCNT-OH) nanoparticles. In the first stage of the study, the polysulfone polymer was subjected to a sulfonation process for 2.5 hours, and nanocomposite membranes containing 1%, 2%, and 3% hBN were produced and characterized. It was observed that hBN addition improved the water uptake capacity, swelling ratio, thermal, chemical, and mechanical resistance properties of the membranes, and the best membrane efficiency was obtained with the SPSf-%2hBN membrane. In the next stage, experimental design, fabrication, characterization, modeling, and optimization processes were carried out using Response Surface Methodology (RSM) with variable parameters of sulfonation time (2–6 hours), hBN ratio (0–3%), and MWCNT-OH ratio (0–3%). The study revealed that hBN and MWCNT-OH nanoparticles increased membrane proton conductivity and chemical-thermal stability, while increasing sulfonation time improved proton conductivity but decreased mechanical and chemical resistance. Optimized parameters were determined as 2.5% hBN, 2.75% MWCNT-OH, and a sulfonation time of 4.2 hours. Cell tests were performed on the optimum nanocomposite membrane under different operating conditions. As a result of RSM-based optimization, the best fuel cell performance was obtained at 75 °C, a hydrogen flow rate of 1.3 L/min, an air flow rate of 8.99 L/min, an anode pressure of 44.98 kPa, and a cathode pressure of 99.99 kPa, with a maximum power density of 530.06 mW/cm². The results demonstrate that the developed membrane has high performance potential for proton exchange fuel cells.

Science Code : 93009

Key Words : Polysulfone, hexagonal boron nitride, hydroxyl-functionalized multi-walled carbon nanotube, proton exchange membrane fuel cell, performance, optimization.

Page Number : 184

Supervisor : Prof. Dr. Hamit SOLMAZ

TEŞEKKÜR

Doktora tezim sürecinde engin bilgileri ve tecrübesini üzerimden esirgemeyen tez danışmanım Prof. Dr. Hamit SOLMAZ'a, tez izleme komitesi üyelerim Prof. Dr. Fatih ŞAHİN ve Doç. Dr. Tuğba TABANLIGİL CALAM'a ve Prof. Dr. Laçine AKSOY'a teşekkür ederim.

Membran üretimi ve karakterizasyon testlerinde bana her zaman önderlik eden Doç. Dr. Gülşen TAŞKIN ve Doç. Dr. Tuğba TABANLIGİL CALAM'a ve proje yazımından yönetimine kadar PEM laboratuvarı kurulmasında çok büyük katkıları olan Doç. Dr. Alper CALAM'a ve tüm testler boyunca desteklerini esirgemeyen arkadaşım Arş. Gör. Turan Alp ARSLAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Gazi Üniversitesi Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından Araştırma Üniversiteleri Destekleme Programı, Fen ve Mühendislik proje grubunda 7912 proje numarası ile sağladıkları destekler ve ayrıca Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'nun (TÜBİTAK) 2214-A Yurt Dışı Doktora Sırası Araştırma Burs Programı ile Waterloo Üniversitesi'nde araştırmalarımın devam edebilmem için sağladıkları imkanlar için teşekkür ederim.

Çalışmam esnasında manevi desteğini eksik etmeyen kıymetli Eşim Beyza Nur KOCAKULAK'a ve Aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xviii
1. GİRİŞ.....	1
2. YAKIT PİLLERİ.....	7
2.1. Yakıt Pillerinin Çeşitleri ve Çalışma Prensipleri	7
2.2. Proton Değişim Membran Yakıt Pillerinin Teorisi	10
2.2.1. Termodinamik, performans ve verim ilişkileri.....	10
2.2.2. Polarizasyonlar	13
2.2.3. Taşınımlar	16
2.3. Proton Değişim Membran Yakıt Pillerinin Bileşenleri	17
2.3.1. Katalizör tabakaları.....	18
2.3.2. Gaz difüzyon tabakaları.....	19
2.3.3. Membran elektrot tertibatı	20
2.3.4. Gaz akış plakaları ve bipolar plakalar	21
2.3.5. Akım toplayıcı plakalar	21
2.3.6. Baskı plakaları	22
2.3.7. Diğer yardımcı parçalar	22
2.4. Proton değişim membranlar	22
2.4.1. Membran malzemeleri.....	23

Sayfa

2.4.2. Membran geliştirme yöntemleri	29
2.5. Yakıt Pillerinde Kullanılan Katkı Maddeleri	33
2.4.1. Organik ve inorganik yapıli katkı maddeleri	33
2.4.2. Bor nitrürler	34
2.4.2. Karbon nanotüpler	36
2.5. Yanıt Yüzey Yöntemi.....	37
3. LİTERATÜR ÖZETLERİ	39
3.1. Polisülfon Bazlı Proton Değişim Membranlar	39
3.2. Sülfonasyonun Etkisi.....	43
3.3. Nanopartikül Katkı Maddelerinin Etkisi	45
3.3.1. hBN nanopartiküller	45
3.3.2. MWCNT nanopartiküller	49
3.4. Yanıt Yüzey Yöntemi ve Yakıt Pilleri	52
4. MATERYAL VE METOD.....	57
4.1. Nanokompozit Membran Geliştirme Sürecinin Deneysel ve İstatistiksel Tasarımı.....	57
4.1.1. SPSf bazlı hBN katkılı membran üretim ve karakterizasyon süreci	57
4.1.2. SPSf bazlı membranın RSM tabanlı optimizasyonu	58
4.2. Sülfonasyon İşlemi.....	60
4.3. Membran Üretimi.....	61
4.4. Membranların Karakterizasyonu.....	62
4.4.1. FTIR analizi	62
4.4.2. ¹ H-NMR analizi	63
4.4.3. TGA analizi	63
4.4.4. DSC analizi.....	63
4.4.5. XRD analizi	63

Sayfa

4.4.6. SEM analizi	64
4.4.7. Çekme testi	64
4.4.8. İyon değişim kapasitesi	66
4.4.9. Sülfonasyon derecesinin belirlenmesi	67
4.4.10. Su tutma kapasitesi	68
4.4.11. Şişme oranı	68
4.4.12. Proton iletkenliği	69
4.4.13. Temas açısı testi.....	70
4.4.14. Fenton testi	71
4.4.15. Elektriksel iletkenlik.....	71
4.4.16. Termal iletkenlik.....	72
4.5. Hücre Testleri	72
4.5.1. Katalizör mürekkebinin hazırlanması.....	72
4.5.2. MEA üretim ve entegrasyon süreci	73
4.5.3 Hücre Testleri	75
4.5.4. Hücre testi deney tasarımı	76
5. SONUÇLAR.....	79
5.1. SPSf Bazlı hBN Katkılı Membran Karakterizasyon Sonuçları.....	79
5.1.1. FTIR.....	79
5.1.2. ¹ H-NMR.....	80
5.1.3. TGA	81
5.1.4. DSC	82
5.1.5. XRD.....	83
5.1.6. SEM görüntüleri	84
5.1.7. İyon değişim kapasitesi ve sülfonasyon derecesi	86
5.1.8. Proton iletkenliği ölçümleri	86

Sayfa

5.1.9. Su tutma kapasitesi	88
5.1.10. Şişme oranı	88
5.1.11. Fenton kütle kaybı	89
5.1.12. Çekme test sonuçları.....	90
5.2. RSM Optimizasyonu Sonuçları.....	91
5.2.1. RSM Deney Sonuçları	91
5.2.2. Proton iletkenliği	95
5.2.3. Su tutma kapasitesi	97
5.2.4. Temas açısı	99
5.2.5. Şişme oranı	101
5.2.6. Fenton testi-1	102
5.2.7. Fenton testi-7	104
5.2.8. Fenton testi-21	106
5.2.9. Çekme dayanımı	107
5.2.10. Young modülü	109
5.2.11. Kopma uzaması	111
5.2.12. Optimizasyon sonuçları ve doğrulanması.....	112
5.2.13. İyon değişim kapasitesi ve sülfonasyon derecesi	115
5.2.14. FTIR analizi	115
5.2.15. TGA analizi	117
5.2.16. DSC analizi.....	118
5.2.17. XRD analizi	119
5.2.18. SEM analizi	120
5.2.19. Elektriksel ve termal iletkenlik.....	121
5.2.20. Maliyet analizi	122
5.3. Hücre Testi Sonuçları.....	123

Sayfa

5.3.1. Sıcaklığa bağlı hücre testi sonuçları	123
5.3.2. Hücre testi RSM Sonuçları	124
5.3.3. Maksimum güç yoğunluğu	126
5.3.4. 0,7 V'de güç yoğunluğu	129
5.3.5. 0,6 V'de güç yoğunluğu	131
5.3.6. Normalize edilmiş ortalama H ₂ tüketimi	132
5.3.7. Optimizasyon sonuçları ve doğrulanması.....	134
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	137
KAYNAKLAR	141
ÖZGEÇMİŞ	183

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Yakıt pillerine ait anot, katot ve toplam reaksiyonlar.....	7
Çizelge 2.2. Polisülfona ait termal ve fiziksel özellikler	27
Çizelge 2.3. Polisülfonun mekanik özellikleri	28
Çizelge 2.4. Bor nitrür malzemesinin karakteristik özellikleri.....	35
Çizelge 2.5. SWCNT ve MWCNT nanopartiküllerine ait genel özellikler	36
Çizelge 4.1. Bağımsız değişkenler için seviyeler	59
Çizelge 4.2. RSM FCCD deney seti	59
Çizelge 4.3. Katalizör mürekkep reçetesi	72
Çizelge 4.4. Hücre testi bağımsız değişkenler için seviyeler.....	77
Çizelge 5.1. SPSf, SPSf-1%hBN, SPSf-2%hBN ve SPSf-3%hBN membranlarına uyum sağlama sonucunda elde edilen devre elemanları ve değerleri	87
Çizelge 5.2. PSf, SPSf, SPSf-1%hBN, SPSf-2%hBN ve SPSf-3%hBN membranlarının çekme testi sonuçları	91
Çizelge 5.3. Değişken parametrelere bağlı deney sonuçları	92
Çizelge 5.4. Yanıt parametrelerine ait fit istatistik değerleri	93
Çizelge 5.5. Proton iletkenliği yanıt parametresi için ANOVA sonuçları.....	95
Çizelge 5.6. Su tutma kapasitesi yanıt parametresi için ANOVA sonuçları	97
Çizelge 5.7. Temas açısı yanıt parametresi için ANOVA sonuçları.....	99
Çizelge 5.8. Şişme oranı yanıt parametresi için ANOVA sonuçları.....	101
Çizelge 5.9. Fenton kütle kaybı-1 gün yanıt parametresi için ANOVA sonuçları	103
Çizelge 5.10. Fenton kütle kaybı-7 gün yanıt parametresi için ANOVA sonuçları	105
Çizelge 5.11. Fenton kütle kaybı-21 gün yanıt parametresi için ANOVA sonuçları	106
Çizelge 5.12. Çekme dayanımı yanıt parametresi için ANOVA sonuçları	108
Çizelge 5.13. Young modülü yanıt parametresi için ANOVA sonuçları	109
Çizelge 5.14. Kopma uzaması yanıt parametresi için ANOVA sonuçları.....	111
Çizelge 5.15. Optimizasyon hedefleri, önem seviyeleri, limitleri ve sonuçları.....	113

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5.16. Optimizasyon ve gerçek sonuçların karşılaştırılması	114
Çizelge 5.17. Optimum membran sonuçlarının literatür ile karşılaştırılması	114
Çizelge 5.18. Titrasyon yöntemi ile İDK ve SD sonuçları	115
Çizelge 5.19. Membran üretim sürecinde gerçekleşen harcama kalemleri	122
Çizelge 5.20. Değişken parametrelere bağlı deney sonuçları	125
Çizelge 5.21. Yanıt parametrelerine ait fit istatistik değerleri	125
Çizelge 5.22. Maksimum güç yoğunluğu parametresi için ANOVA sonuçları	127
Çizelge 5.23. 0,7 V'de güç yoğunluğu yanıt parametresi için ANOVA sonuçları.....	129
Çizelge 5.24. 0,6 V'de güç yoğunluğu yanıt parametresi için ANOVA sonuçları.....	131
Çizelge 5.25. Normalize edilmiş ortalama H ₂ tüketimi yanıt parametresi için ANOVA sonuçları.....	133
Çizelge 5.26. Optimizasyon ve gerçek sonuçların karşılaştırılması	135

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. PEM yakıt hücresinin şematik görünümü.....	8
Şekil 2.2. Oluşum ısısı	10
Şekil 2.3. Gerçek ve tersinir verim şematik gösterimi.....	12
Şekil 2.4. Polarizasyon eğrisi üzerinde PEM yakıt hücresine ait ideal gerilim, gerçek gerilim ve polarizasyonların gösterimi.....	13
Şekil 2.5. Proton taşınım mekanizmaları; Grotthuss mekanizma (a), taşıyıcı mekanizma (b) ve polimer zincir segmental hareketleri (c)	16
Şekil 2.6. PEM yakıt hücresinin patlatılmış görüntüsü.....	17
Şekil 2.7. Çift katmanlı gaz difüzyon tabakası	20
Şekil 2.8. Membran elektrot tertibatı gösterimi	20
Şekil 2.9. Polisülfonun kimyasal formülü	26
Şekil 2.10. Polisülfonun sülfonasyon reaksiyonu	29
Şekil 2.11. Bor nitrürün kristal yapıları	34
Şekil 2.12. hBN'nin; geometrik yapısı (a), farklı yönlerdeki atomik dağılımı (b) ve konfigürasyonları (c).....	35
Şekil 2.13. SWCNT (a) ve MWCNT (b) nanopartiküllerine ait gösterimi.....	36
Şekil 4.1. SPSf bazlı hBN katkılı membran çalışmasına ait akışın şematik gösterimi	58
Şekil 4.2. SPSf bazlı membranın RSM tabanlı optimizasyonu çalışmasına ait akışın şematik gösterimi	58
Şekil 4.3. PSf polimerin sülfonasyon ve üretim süreci	60
Şekil 4.4. PSf polimeri sülfonasyon sürecine ait görüntüler.....	61
Şekil 4.5. Membran üretim süreci.....	62
Şekil 4.6. TIRA test/2710 çekme testi cihazı.....	65
Şekil 4.7. Çekme testi membran görüntüleri	66
Şekil 4.8. İDK titrasyon deneyleri görseli	67
Şekil 4.9. Membran numunelerinin etüv ortamında kurutulması ve deiyonize suda bekletilmesi	68

Şekil	Sayfa
Şekil 4.10. Membranın boyutsal ölçümleri.....	69
Şekil 4.11. 4 prob ile proton iletkenliği ölçümünün deneysel görüntüleri.....	70
Şekil 4.12. Eşdeğer devre modeli	70
Şekil 4.13. Osilla 4 prop elektrik iletkenliği ölçüm cihazı	71
Şekil 4.14. C-Therm termal iletkenlik ölçüm cihazı.....	72
Şekil 4.15. Katalizör mürekkebi hazırlama süreci	73
Şekil 4.16. Hava fırçası yöntemi ile membran yüzeyine katalizör tabakası kaplama süreci	73
Şekil 4.17. MEA üretim süreci	74
Şekil 4.18. MEA sıcak pres süreci	74
Şekil 4.19. Hücre montaj süreci.....	75
Şekil 4.20. Gaz kaçak testi.....	75
Şekil 4.21. Hücre test cihazının genel görüntüsü.....	76
Şekil 5.1. PSf (a), SPSf (b) ve SPSf-3%hBN (c) membranların ve hBN nanopartikülü (d) FTIR spektrumları	80
Şekil 5.2. PSf ve SPSf'nin ¹ H-NMR grafikleri	81
Şekil 5.3. PSf, SPSf, SPSf-3%hBN membranlara ve hBN nanopartiküle ait TGA sonuçları.....	82
Şekil 5.4. Membranların DSC termogramları, (a) ısı akışı ve (b) ısı akışı türevi.....	83
Şekil 5.5. Membranların XRD desenleri.....	84
Şekil 5.6. PSf (a-f), SPSf (b-g), SPSf-1%hBN (c-h), SPSf-2%hBN (d-i), SPSf-3%hBN (e-j) membranlarına ait SEM yüzey ve kesit görüntüleri	85
Şekil 5.7. SPSf, SPSf-1%hBN, SPSf-2%hBN, SPSf-3%hBN membranların Nyquist grafikleri.....	86
Şekil 5.8. SPSf, SPSf-1%hBN, SPSf-2%hBN ve SPSf-3%hBN membranlarının proton iletkenlikleri.....	87
Şekil 5.9. PSf, SPSf, SPSf-1%hBN, SPSf-2%hBN ve SPSf-3%hBN membranlarının su tutma kapasiteleri	88
Şekil 5.10. PSf, SPSf, SPSf-1%hBN, SPSf-2%hBN ve SPSf-3%hBN membranlarının şişme oranları	89

Şekil	Sayfa
Şekil 5.11. SPSf, SPSf-1%hBN, SPSf-2%hBN ve SPSf-3%hBN membranlarının 1 gün ve 14 gün süreli Fenton test sonuçları.....	90
Şekil 5.12. Yanıt parametrelerine ait tahmini ve gerçek değerlerin karşılaştırılması.....	94
Şekil 5.13. Değişken parametrelere bağlı proton iletkenliği değişim grafikleri.....	96
Şekil 5.14. SPSf bazlı hBN ve MWCNT-OH katkılı nanokompozit membranın proton taşıma mekanizmasının şematik gösterimi.....	97
Şekil 5.15. Değişken parametrelere bağlı su tutma kapasitesi grafikleri.....	99
Şekil 5.16. Değişken parametrelere bağlı temas açısı grafikleri.....	100
Şekil 5.17. Değişken parametrelere bağlı şişme oranı grafikleri.....	102
Şekil 5.18. Değişken parametrelere bağlı Fenton kütle kaybı-1 gün grafikleri.....	104
Şekil 5.19. Değişken parametrelere bağlı Fenton kütle kaybı-7 gün grafikleri.....	106
Şekil 5.20. Değişken parametrelere bağlı Fenton kütle kaybı-21 gün grafikleri.....	107
Şekil 5.21. Değişken parametrelere bağlı çekme dayanımı değişim grafikleri.....	109
Şekil 5.22. Değişken parametrelere bağlı Young modülü değişim grafikleri.....	110
Şekil 5.23. Değişken parametrelere bağlı kopma uzaması değişim grafikleri.....	112
Şekil 5.24. Optimizasyona ait arzu edilebilirlik fonksiyonu sonuçları.....	113
Şekil 5.25. SPSf-2sa, SPSf-4sa ve SPSf-6sa membranların İDK ve SD değerleri.....	115
Şekil 5.26. hBN, MWCNT-OH, PSf, SPSf-4,2sa, ve optimum membran için FTIR sonuçları ve detayları ($3100-3600\text{ cm}^{-1}$ (a), $2920-3000\text{ cm}^{-1}$ (b) ve $1070-1085\text{ cm}^{-1}$ (c)).....	117
Şekil 5.27. PSf, SPSf-4,2sa ve Optimum membranlara ait TGA analiz sonuçları.....	118
Şekil 5.28. PSf, SPSf-4,2sa ve optimum membranlara ait DSC analiz sonuçları.....	119
Şekil 5.29. hBN, MWCNT-OH, PSf, SPSf-4,2sa ve optimum membranlara ait XRD desenleri.....	120
Şekil 5.30. Membranlara ait SEM görüntüleri; PSf (a), SPSf-4,2sa (b), SPSf-4,2sa+hBN (c), SPSf-4,2sa +MWCNT-OH (d) ve optimum (e).....	121
Şekil 5.31. Optimum ve ticari MEA'leri 50 ve 75 °C sıcaklıklarda hücre performans sonuçlarının karşılaştırılması.....	124
Şekil 5.32. Hücre testi yanıt parametrelerine ait tahmini ve gerçek değerlerin karşılaştırılması.....	126

Şekil	Sayfa
Şekil 5.33. Değişken parametrelere bağlı maksimum güç yoğunluğu yanıt parametresine ait kontur grafikleri.....	128
Şekil 5.34. Değişken parametrelere bağlı 0,7 V’de güç yoğunluğu yanıt parametresine ait kontur grafikleri.....	130
Şekil 5.35. Değişken parametrelere bağlı 0,6 V’de güç yoğunluğu yanıt parametresine ait kontur grafikleri.....	132
Şekil 5.36. Değişken parametrelere bağlı normalize edilmiş ortalama H ₂ tüketimi yanıt parametresine ait kontur grafikleri.....	134
Şekil 5.37. Hücre test parametrelerinin optimizasyon arzu edilebilirlik oranı	135
Şekil 5.38. Optimizasyon sonrası polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri.....	136

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklamalar

cm	Santimetre
cm²	Santimetrekare
kPa	Kilo Paskal
L/dk	Normal Şartlarda Litre Bölü Dakika
°C	Santigrat Derece
meq	Miliekivalan
mm	Milimetre
MPa	Mega Paskal
S	Siemens

Kısaltmalar

Açıklamalar

AYP	Alkali Yakıt Pili
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CISO₃H	Klorosülfonik Asit
CNT	Karbon Nanotüp
CO₂	Karbondioksit
DMF	Dimetilformamid
DMYP	Direk Metanol Yakıt Pili
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
EKYP	Erimiş Karbonat Yakıt Pili
FAYP	Fosforik Asit Yakıt Pili
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
H₂SO₄	Sülfürik Asit
İDK	İyon Değişim Kapasitesi
hBN	Hekzagonal Bor Nitrür

Kısaltmalar	Açıklamalar
H-NMR	Proton Nükleer Manyetik Rezonans
MEA	Membran Elektrot Düzenegi
MOF	Metal-Organik Çerçeve
MWCNT	Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
MWCNT-OH	Hidroksil ile Fonksiyonlu Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
PEEK	Polieter Eter Keton
PEM	Proton Değişim Membran
PEMYP	PEM Yakıt Pili
RSM	Yanıt Yüzey Yöntemi
SCNT	Tek Duvarlı Karbon Nanotüp
SD	Sülfonasyon Derecesi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SO₃	Serbest Kükürt Trioksit
SOYP	Katı Oksit Yakıt Pili
SPSf	Sülfonatlı Polisülfon
TGA	Termogravimetrik Analiz
XRD	X-Işını Kırınımı

1. GİRİŞ

Günümüzde enerji ihtiyacının artışı ile, fosil yakıtlardan kaynaklı çevre kirliliği ve sera gazı emisyonlarında artışlar gözlemlenmektedir. Bu nedenlerden dolayı daha temiz, güvenilir, sürdürülebilir ve yenilenebilir enerji sistemlerinin kullanılması ve yaygınlaştırılması kaçınılmaz olarak görülmektedir [1]. Yenilenebilir enerji kaynaklarının başında rüzgâr, güneş, biyokütle ve hidrojen enerjisi gelmektedir [2]. Bu yenilenebilir enerji kaynaklarının birbirlerine göre avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır. Güneş panelleri ve rüzgâr türbinleri yüksek enerji verimliliği, yakıt masrafının olmaması, bakım maliyetlerinin düşüklüğü nedeni ile günümüzde sık tercih edilen yenilenebilir enerji kaynaklarındandır. Fakat bu sistemlerde, mevsimsel, iklimsel ve hava durumu değişikliklerine bağlı olarak, üretilen enerji miktarında değişkenlik ve kesintiler yaşanmaktadır. Bunun yanında güç yoğunluğunun düşük olmasından dolayı mobil uygulamalarda kullanımları da zordur.

Yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımına ve yaygınlaştırılmasına yönelik çalışmalarda hidrojen enerjisinin rolü büyüktür. Hidrojen enerjisinin, elektrik enerjisine dönüşümünde ise yakıt pili sistemleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Yakıt hücreleri, yakıtı elektrokimyasal yöntemler ile doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren sistemlerdir. Birçok avantajının bulunması nedeni ile teknolojinin ilerlemesiyle birlikte kullanımı her geçen gün yaygınlaşmaktadır. Yakıt hücresi sistemlerinin bazı avantajları; yüksek enerji yoğunluğu, yüksek verimlilik, sifıra yakın karbondioksit (CO_2) emisyonu, sessiz ve kesintisiz çalışması olarak sıralanmaktadır [3,2]. Yakıt hücreleri çalışma sıcaklığına göre, düşük, orta ve yüksek sıcaklıklarda çalışanlar olmak üzere, üç temel gruba ayrılmaktadır. Yüksek ve orta sıcaklıklarda çalışan yakıt hücresi sistemlerinden atılan ısı, yakıt pili veriminin düşmesine neden olmakla beraber mobil sistemlerde kullanımlarını da zorlaştırmaktadır. Mobil sistemlerde, proton değişim membran yakıt hücrelerinin kullanımı diğer yakıt hücrelerine göre daha fazla avantaja sahiptir [4]. PEM yakıt hücreleri, düşük çalışma sıcaklıklarında, sera gazı emisyonları salımı yapmadan yüksek verim ve yüksek güç yoğunluğu sağlamaktadır. Bu nedenle PEM yakıt hücreleri üzerine yapılan çalışmalar son yıllarda büyük ilgi görmektedir [4]. PEM yakıt hücrelerinin askeri cihazlar, taşınabilir elektronik cihazlar, kesintisiz güç istenen sistemler, hibrit elektrikli taşıtlar, uçaklar, deniz altı ve uzay araçlarında kullanımı mümkündür [5]. Mobil sistemlerin yanında, sabit güç sistemlerinde ve çeşitli ev uygulamalarında da kullanılmaktadırlar [6,7].

PEM yakıt hücreleri gaz akış plakası, gaz difüzyon tabakası, katalizör tabakası, membran, akım toplama plakası ve sızdırmazlık elemanlarından oluşmaktadır [8]. Gaz akış plakası, yakıt hücresinde akışkanların aktif alana eşit bir şekilde dağıtılmasını sağlamaktadır. Ayrıca elektrokimyasal reaksiyonlar sırasında oluşan ısıyı hücreden uzaklaştırılmasında da aktif rol oynamaktadır. Gaz difüzyon tabakası, hidrojen ve oksijen gazlarının katalizör tabakasına eşit ve sürekli bir şekilde ulaştırılmasını sağlarken, katalizörde üretilen elektriğin gaz akış plakasına ve oradan dış devreye iletilmesine de yardımcı olmaktadır. Katalizör tabakası ise, anotta hidrojenin yükseltgenme ve katotta ise oksijenin indirgenme tepkime reaksiyonlarının hızlandırılmasında önemli rol oynamaktadır [9,10].

PEM'ler hidrojen yakıt hücrelerinin performans ve verimlilik parametreleri için oldukça önemlidir [11]. Yakıt hücresinde birçok işlevi olan PEM'ler, elektrik ve gaz akışına karşı katot ve anot arasında bir ayırıcı görevi gerçekleştirirken, diğer yandan hidrojen iyonlarının iletimini sağlamaktadır. PEM'ler, katalizör ve membrandan oluşan membran elektrot düzeneği (MEA) grubunun taşıyıcısıdır [12]. PEM'lerin yüksek proton iletkenliği, düşük yakıt geçirgenliği, yüksek elektrik yalıtımı, düşük maliyet ve yüksek termal, mekanik ve kimyasal direnç özelliklerine sahip olması beklenmektedir [13]. Günümüzde Nafion membranlar yakıt hücrelerinde ticari olarak kullanılmaktadır [14]. Nafion membranlar birçok gelişmiş özelliğe sahiptir [15]. Ancak, yakıt hücrelerinin dayanıklılığı ve performansı için yetersiz kalmakta ve yüksek maliyetlere neden olmaktadır. Bu nedenle, Nafion bazlı PEM'lerde hala iyileştirme çalışmaları yapılırken diğer yandan da alternatif polimer malzeme araştırmaları devam etmektedir [16-19].

Bu çalışmada odaklanılan PSf aromatik polimeri, olağanüstü film oluşturma yeteneği, düşük maliyetli ve yüksek mekanik, kimyasal ve termal kararlılığa sahiptir [20]. Polisülfonlar 400 °C kalıplama sıcaklığına ve normal kullanımda ise sürekli olarak 150 °C ile 190 °C sıcaklıklara maruz kalabilmektedir. Polisülfonda bulunan eter bağları yapıya, sertlik, mekanik tokluk ve üretim sürecinde gerekli akış özelliğini katmaktadır. Ana zincirde bulunan aromatik eterler sayesinde, geniş konsantrasyon ve sıcaklık aralığında sıvı, asidik ve bazik ortamlarda yüksek kimyasal kararlılık sağlamaktadırlar. Elektriksel olarak yüksek yalıtkanlık, kolay şekillendirilebilme ve tekrarlı eritilip işlenebilme özelliklerine sahiptirler. Sülfonasyon sonrası PSf polimerler, farklı polimer malzemeler veya katkı maddeleri ile karıştırılarak kompozit polimer membran üretimine müsaade etmektedir [21]. PSf polimerlerde hidrofilik yapı, membranlarda yeterli proton iletkenliğini sağlamak için

sülfonatlı yan zincirler oluşturarak elde edilmektedir [22]. Sülfonatlı polisülfon (SPSf) polimer bazlı membranlar yakıt hücresi uygulamaları için avantaj teşkil etmektedirler [23].

Polimer membranlara uygulanan sülfonasyon işlemi, polimer membranların performans ve genel karakteristik özellikleri üzerinde önemli etkilere sahiptir. Polimerlere uygulanan sülfonasyon işlemi sürecinde, sülfonasyon süresi, sıcaklığı ve sülfürik asit derişimi parametrelerinin etkisi büyük rol oynamaktadır [24]. Bu parametrelere bağılı olarak sülfonasyon derecesinde artış ve azalışlar gözlemlenmektedir. Yüksek sülfonasyon derecesi, membranın proton iletim kapasitesini artırarak yakıt hücrelerinin performans ve verimliliğini yükseltmektedir [25]. Bununla birlikte, sülfonasyon derecesinin artışı membranın mekanik, kimyasal ve termal dayanımını kötü etkileyip membranın ömrünü kısaltmaktadır [26]. Düşük sülfonasyon derecesi ise membranın kimyasal ve mekanik dayanıklılığını artırsa da proton iletimini azaltarak membranın işlevselliğini olumsuz etkilemektedir. Bu nedenle, sülfonasyon derecesinin optimize edilmesi, membranların hem proton iletimi hem de dayanıklılığı açısından dengeli bir performans sergilemesini sağlamak için önemli rol oynamaktadır [27].

PEM'lerin mekanik dayanım, su tutma kapasitesi, şişme oranı, termal kararlılık veya proton iletkenliği gibi özelliklerini iyileştirmek için nanopartikül maddeleri eklenerek kompozit membranlar geliştirilmektedir. Nanokompozit membranlar, üretim aşamasında polimere nanopartiküller eklenerek elde edilmektedir [28]. Son yıllarda bu amaçla geliştirilen PEM yapılarında titanyum oksit [29], karbon nanotüp [30], seryum fosfat [31], sepiolit ve kaolinit [32], grafen oksit [33], kitin nanowhiskey [34], nanotübüler imogolit [35], fosfonatlı grafen oksit [36] gibi çok çeşitli katkı maddeleri kullanılarak performans iyileştirme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Katkı maddesi olarak hekzagonal bor nitrür (hBN), yüksek bulunabilirlik, düşük maliyet, uyumluluk ve homojen karışım, yüksek termal dayanım, yüksek kimyasal kararlılık, yüksek mekanik dayanım, düşük dielektrik sabiti ve çok düşük sürtünme katsayısı ile özellikleri ile öne çıkmaktadır. Bu özelliklerden dolayı hBN malzemelerinin kullanımı birçok alanda tercih edilmektedir [37,38]. Proton değişim membranlarında hBN nanopartiküllerinin kullanılmasıyla hazırlanan membranın özelliklerinde önemli iyileşmeler gözlemlenmektedir [39]. Karbon nanotüpler (CNT), karbon atomları arasında bir sp² bağından oluşan altıgen grafen tabakasının silindirik şeklini alan bir maddedir. CNT ve karbon nanoliflerin kullanımı, üretilen bir kompozit malzemenin, mekanik özellikleri, deformasyon özelliğı, dayanıklılık özelliğı, termal iletkenlik ve elektrik

iletkenliği açısından iyileşme sağlamaktadır [40]. CNT'ler tek duvarlı (SWCNT) veya çok duvarlı (MWCNT) yapıda bulunmaktadır [41]. Buna ek olarak hidroksil, karboksil, imidazol gibi fonksiyonel gruplar ile fonksiyonelleştirilebilmektedir [42,43]. MWCNT'ler polimer malzeme ile homojen karışım sağlayarak nanokompozit yapı ile gelişmiş özellikler sergilemektedirler. Membran retim sürecine katkı maddesi olarak MWCNT'lerin dahil edilmesi sayesinde iyon iletkenliği, mekanik özellikler ve yakıt huresi performansında iyileşmeler gözlemlenmektedir [44].

Bunlara ek olarak deneysel çalışma süreçlerinde istatistiksel metodların kullanımı, parametrelerin optimizasyonu ve süreç verimliliği açısından önemli avantajlar sunmaktadır. Bu istatistiksel metodlardan yaygın kullanılanları, Taguchi ve yanıt yüzey yöntemi (RSM) olarak sıralanabilmektedir. Bu yöntemler deney sayısını minimize ederek maliyet ve zaman açısından büyük faydalar sağlamaktadır. RSM, yüksek doğrulukta tahmini değerlerin elde edilmesi ve optimizasyon yeteneğinin güçlü olması gibi avantajlara sahiptir. Çoklu değerşkenlerin etkileşimlerini inceleme yeteneği ile en uygun membran özelliklerini belirleme açısından RSM'yi bir adım ne çıkartmaktadır. Bunlara karşın RSM'de daha fazla deney gereksinimini bulunmaktadır [45]. Birçok avantajından dolayı RSM, enerji, kimya, gıda endüstrisi, mühendislik, üretim ve sistem tasarımı gibi çok çeşitli araştırma alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır [46].

Bu çalışmada kapsamında katkı maddesi kullanılarak kompozit PEM geliştirmesi amaçlanmıştır. PEM geliştirme süreci, SPSf bazlı hBN nanopartikül katkılı nanokompozit membranın geliştirilmesi içerikli n çalışma ve yanıt yüzey yöntemi (RSM) tabanlı modelleme ve optimizasyon çalışması olmak üzere iki temel aşamada yürütülmüştür. Çalışmanın son aşamasında ise optimize edilen membran kullanılarak hücre testleri gerçekleştirilmiştir. n alışmada, PSf polimerinin sülfonasyonu ve %1, %2 ve %3 oranlarda hBN nanopartikül kullanımı ile kompozit PEM'ler üretilmiş ve karakterize edilmiştir. RSM tabanlı çalışmada ise PSf polimer bazlı proton değerşim membranın karakteristik özelliklerine, hBN katkı oranı (%0-3), hidroksil ile fonksiyonlu çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT-OH) katkı oranı (%0-3) ve sülfonasyon süresi (2-6 saat) değerşken parametrelerinin etkisi araştırılmış ve optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Deney tasarımının yapılması, sonuçların elde edilmesi ve optimizasyonun gerçekleştirilmesi sürecinde RSM kullanılmıştır. RSM'in önerdiği 17 membran numunesinin üretimi ve karakterizasyonu yapılmıştır. Çalışmada yanıt parametresi olarak proton iletkenliği, su tutma

kapasitesi, temas açısı, şişme oranı, Fenton kütle kaybı, çekme dayanımı, Young modülü ve kopma uzaması değerleri elde edilmiştir. Tüm yanıt parametreleri için ANOVA sonuçları, kontur grafikleri ve model eşitlikleri elde edilerek incelenmiştir. Belirlenen membranların yapısal ve morfolojik özellikleri, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Proton Nükleer Manyetik Rezonans ($^1\text{H-NMR}$), Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC), Termogravimetrik Analiz (TGA) ve X-Işını Difraktometresi (XRD) analizleri ile karakterize edilmiştir. Proton iletkenliği, kimyasal dayanım, mekanik dayanımın yüksek ve şişme oranının ise düşük olması hedefleri ile membran optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon sonrası belirlenen değişken parametreleri ile membran üretimi ve karakterizasyonu yapılmıştır. Optimize edilmiş nanokompozit membran ile MEA üretilmiştir. MEA testleri, %100 nemlilik, 4,45 L/dk H_2 akış hızı, 9 L/dk hava akış hızı, 40 kPa anot basıncı ve 40 kPa katot basıncı ve 50-75 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilerek polarizasyon eğrileri elde edilmiştir. %100 nemlilik ve 75 °C sıcaklık değerleri sabit giriş parametresi, H_2 akış oranı, hava akış oranı, anot basıncı ve katot basıncı değerleri ise değişken parametre alınarak RSM tabanlı deney tasarımı oluşturularak testler gerçekleştirilmiştir.

2. YAKIT PİLLERİ

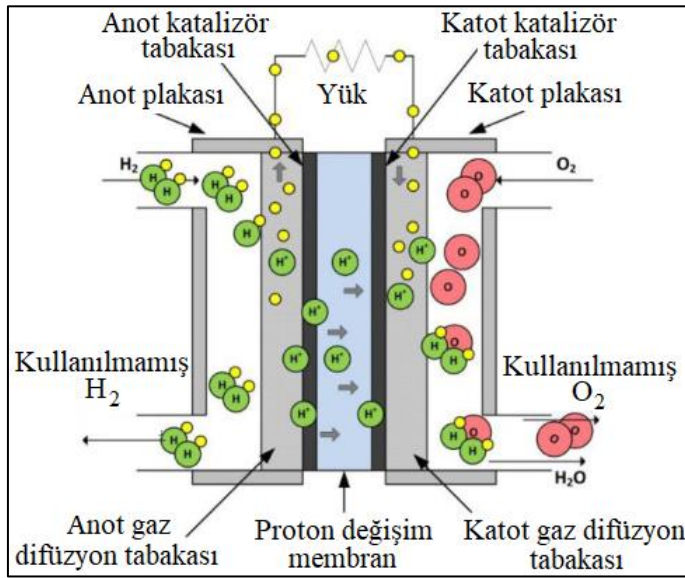
2.1. Yakıt Pillerinin Çeşitleri ve Çalışma Prensipleri

Yakıt pilleri yakıtın kimyasal enerjisini, elektrokimyasal tepkimeler ile doğrudan elektrik enerjisine dönüşümünü sağlayan cihazlardır. Yakıt pilleri kullanım alanları, kullanılan elektrolit ve çalışma sıcaklıkları gibi farklı kategorilerde sınıflandırılmaktadır. Çalışma sıcaklıklarına göre düşük, orta ve yüksek çalışma sıcaklığına sahip yakıt pilleri bulunmaktadır. Çalışma sıcaklıklarına göre PEM ve doğrudan metanol yakıt pili düşük, alkali ve fosforik asit yakıt pili orta, erimiş karbonat ve katı oksit yakıt pili ise yüksek sıcaklık yakıt pili sınıfına girmektedir. Bu yakıt pillerine ait anot, katot ve toplam kimyasal tepkimeleri Çizelge 2.1’de verilmiştir [47-49].

Çizelge 2.1. Yakıt pillerine ait anot, katot ve toplam reaksiyonlar

Yakıt pili çeşitleri	Kimyasal reaksiyonlar
PEM yakıt pili (PEMYP)	$2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-$ (anot) $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ (katot) $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O + elektrik + ısı$ (toplam)
Direk metanol yakıt pili (DMYP)	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$ (anot) $1,5O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O$ (katot) $CH_3OH + 1,5O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + elektrik + ısı$ (toplam)
Alkali yakıt pili (AYP)	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$ (anot) $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ (katot) $O_2 + 2H_2 \rightarrow 2H_2O + elektrik + ısı$ (toplam)
Fosforik asit yakıt pili (FAYP)	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ (anot) $0,5O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ (katot) $H_2 + 0,5O_2 \rightarrow H_2O + elektrik + ısı$ (toplam)
Erimiş karbonat yakıt pili (EKYP)	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$ (anot) $CO_2 + 0,5O_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$ (katot) $H_2 + 0,5O_2 + CO_{2(cathode)} \rightarrow H_2O + CO_{2(anode)} + elektrik + ısı$ (toplam)
Katı oksit yakıt pili (SOYP)	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ (anot) $2O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$ (katot) $H_2 + 0,5O_2 \rightarrow H_2O + elektrik + ısı$ (toplam)

PEM yakıt hücresinin çalışma prensibi Şekil 2.1’de görülmektedir. PEM yakıt pilinde anot tarafından hidrojen, katot tarafından oksijen veya hava beslenmektedir. Hidrojen anot katalizörü üzerinde elektronlarına ve hidrojen iyonlarına ayrılmaktadır. Elektronlar dış devreden katota ulaşmaktadır. Hidrojen iyonları ise membran üzerinden katota ulaşmaktadır. Katot katalizörüne ulaşan oksijen, hidrojen iyonu ve elektron tepkimeye girerek su meydana getirmektedir.



Şekil 2.1. PEM yakıt hücresinin şematik görünümü [50]

PEM yakıt pilleri, kompaktlık, sıfır emisyon, düşük çalışma sıcaklıkları, sessiz çalışma, hızlı başlatma ve yüksek verimlilik özellikleri ile yaygın kullanıma sahiptir. Kompakt tasarımı sayesinde mobil uygulamalarda kullanımı ön planda bulunmaktadır [51]. Yakıt olarak saf hidrojen kullanımı zorunludur [52]. PEM yakıt pilleri 70 ile 85 °C sıcaklıklar arasında yüksek verim ile çalışmaktadır [53].

Direkt metanol yakıt pillerinin yüksek güç yoğunluğu, yakıt taşıma kolaylığı ve düşük çevresel etki gibi avantajları bulunmaktadır [54]. DMYP'nin yüksek enerji verimliliği ve hızlı başlatma yeteneği avantajları nedeniyle mobil cihazlarda kullanımı uygundur [55]. Bunun yanında yakıt olarak kullanılan metanolün zehirli olması, kimyasal reaksiyon hızlarının düşük olması ve kirliliğe bağlı katalizör zehirlenmesi DMYP'nin dezavantajlarından [56]. DMYP'lerin çalışma sıcaklığı 60 ile 90 °C arasındadır [57]. DMYP'de, anottan metanol, katottan ise oksijen beslemesi yapılmaktadır. Anot katalizöründe metanol ve H₂O tepkimeye girerek CO₂, hidrojen iyonları ve elektronlar

meydana gelmektedir. Katotta ise hidrojen iyonu, elektron ve oksijen tepkimeye girerek su meydana gelmektedir. Meydana gelen suyun bir kısmı metanol ile tepkimeye girmesi amacı ile anota gönderilmektedir [58].

Alkali yakıt pillerinin çalışma sıcaklıkları 120 ile 250 °C arasında olmaktadır [59]. Mobil sistemler üzerinde kullanılan alkali yakıt pillerinde 25-75 °C sıcaklıkta kullanımı mümkündür. Fakat bu durum performans ve verim düşüklüğüne neden olmaktadır [60]. Elektrolit olarak potasyum hidroksit kullanılmaktadır. Potasyum hidroksit derişimi yakıt pili verimini etkilemektedir [61]. Platin veya paladyum gibi yüksek maliyetli metal kullanımı yerine kobalt, nikel, gümüş vb. metallerin kullanımı mümkündür [62]. AYP’lerde saf hidrojen ve oksijen kullanımı zorunlu olup bu yakıt pilinin en büyük dezavantajlarındandır [63]. Anotta hidrojen ve hidroksil iyonu tepkimeye girerek H_2O ve elektron meydana getirmektedir. Katotta ise oksijen, su ve elektron tepkimeye girmekte ve hidroksil iyonunu meydana getirmektedir. Hidroksil iyonu elektrolit üzerinden anota ulaşmaktadır [64].

Fosforik asit yakıt pili konut, site veya endüstride küçük ve orta ölçekli enerji ihtiyaçlarına karşılık vermektedir. 1 kW ile 15 MW güç üretimi gerçekleştirilebilen bu sistemlerin kurulumu, enerji üretimi ve dağıtımı geleneksel büyük enerji santrallerine göre daha hızlı ve kolay olabilmektedir [65]. Fosforik asit yakıt pilinde konsantre fosforik asit yakıt olarak kullanılmaktadır [66]. Çalışma sıcaklıkları 150-220 °C arasında olup orta sıcaklıklı yakıt pilleri sınıfına girmektedir [67]. FAYP’nin düşük sıcaklıkta çalıştırılması durumunda CO tarafından zehirlenmesi gerçekleşmektedir [68]. Fosforik asit yakıt pilinde gerçekleşen elektrokimyasal tepkimeler PEM yakıt pilinde gerçekleşen elektrokimyasal tepkimeler ile aynı mekanizmaya sahiptir [69].

Erimiş karbonat yakıt pili yüksek sıcaklıklı yakıt pili sınıfına girmekte olup yaklaşık 650 °C sıcaklıkta çalışmaktadır [70]. Erimiş karbonat yakıt pili birkaç kilovattan birkaç megavata kadar güç çıkışı verebilecek potansiyele sahiptir [71]. Elektrolit olarak erimiş karbonat kullanımı gerçekleşmektedir [72]. Erimiş karbonat içerikli elektrolit karışımı, %62 (mol) Li_2CO_3 ve %38 (mol) K_2CO_3 bileşiklerinden oluşmaktadır [73]. Saf hidrojen, doğal gaz ve biyogaz gibi çeşitli yakıtlar yüksek sıcaklıklı yakıt hücrelerinde kullanılmaktadır. Anota beslenen hidrojen gazı ve elektrolitten gelen karbonat iyonu, anot katalizöründe indirgenerek ortaya CO_2 meydana gelmektedir. Katot katalizöründe ise oksijen, CO_2 ve elektron tepkimeye girerek karbonat iyonu meydana gelmektedir [74].

Yakıt pilleri kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştürmektedir. Bu dönüşüm sürecinin anlaşılması, tahmin edilebilmesi ve matematiksel eşitliklerin kurulması termodinamik ile doğrudan ilgilidir. Termodinamik eşitlikler yardımı ile yakıt hücresinin ve sisteminin, gerilim, basınç, sıcaklık ve mol akışları teorik olarak hesaplanmakta olup birbiri ile ilişkileri kurulmaktadır [80,81].

Yakıt hücrelerinin temel prensiplerini oluşturan kimyasal ve termodinamik bağlantılar, çalışma şartlarına bağlı olarak performans ve verimin tahmin edilmesinde kullanılmaktadır. Yakıt pili çalışma parametrelerinden, sıcaklık, basınç ve gaz bileşenlerinin verim ve performansa etkileri teorik olarak da hesaplanmaktadır. Teorik hesaplamalar ile yakıt hücresinin maksimum verim ve performans değerlerine ulaşılmaktadır. Yakıt pilinde gerçekleşen polarizasyonlar ise yaklaşık olarak hesaplanabilmekte olup belirli şartlarda yakıt hücresi verim ve performans değerleri tahmin edilmektedir. Bu hesaplamalar ve tahminler, yakıt pilinin ilk kurulum ve işletim maliyetlerinde önemli iyileşmeler sağlamaktadır.

Yakıt hücresinin sabit sıcaklık ve basınç değerlerinde çalışması durumunda üretebileceği maksimum teorik elektrik enerjisi (W_{el}) değeri yakıtın Gibbs serbest enerjisine (ΔG) eşittir. Yakıt pilinde üretilen elektrik enerjisi, Eşitlik 2.1’de verilen denklem ile hesaplanmaktadır. Eşitlikte bulunan F Faraday sabitini temsil etmektedir. Eşitlikte bulunan E hücrenin tersinir gerilimi ve n ise reaksiyona katılan elektron sayısını ifade etmektedir [82].

$$W_{el} = -\Delta G = nFE \quad (2.1)$$

Gibbs serbest enerjisinin entalpi (ΔH), sıcaklık (T) ve entropi değişimi (ΔS) ile bağıntısı Eşitlik 2.2 ile ifade edilmektedir.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.2)$$

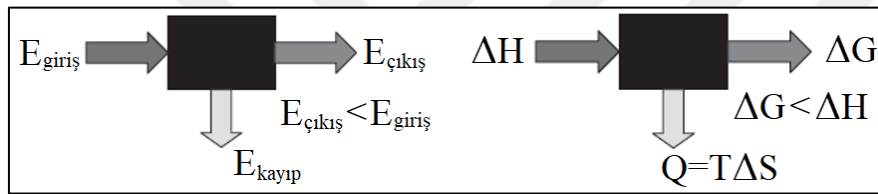
Eşitlik 2.1 ve 2.2’nin birleştirilmesi ile Eşitlik 2.3 oluşturulmuştur.

$$-nFE = \Delta H - T\Delta S \quad (2.3)$$

Eşitlik 2.3’ün düzenlenmesi ile tersinir hücre gerilimi Eşitlik 2.4 elde edilmiştir.

$$E = -(\Delta H - T\Delta S) / nF \quad (2.4)$$

Yakıt pillerinde verimlilik, gerçek ve teorik olmak üzere iki form ile hesaplanmaktadır. Gerçek verimlilik, elde edilen elektrik enerjisinin, sisteme verilen yakıt enerjisine oranlanması ile elde edilmektedir. Teorik verim ise elektrokimyasal tepkime sonucu oluşan maksimum teorik verimi ifade etmektedir. Teorik verim, Gibbs serbest enerjisinin, entalpi değerine bölümü ile hesaplanmaktadır. Hidrojenin standart basınç ve sıcaklık şartlarında (25 °C ve 1 atm), üst ısı değerleri kullanılarak, Gibbs serbest enerjisinin (237,34 kJ/mol), elektron sayısı (2) ve Faraday sabitinin (96,487 kC/mol) çarpımına bölünmesi ile yakıt pili gerilim değeri 1,229 volt olarak hesaplanmaktadır [59]. Gerçek ve tersinir verime ait görseller Şekil 2.3'te verilmiştir.



Şekil 2.3. Gerçek ve tersinir verim şematik gösterimi

Yakıt pili gerçek verimi Eşitlik 2.5 ve teorik verimi ise Eşitlik 2.6 kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$\eta = E_{\text{çıkış}} / E_{\text{giriş}} \quad (2.5)$$

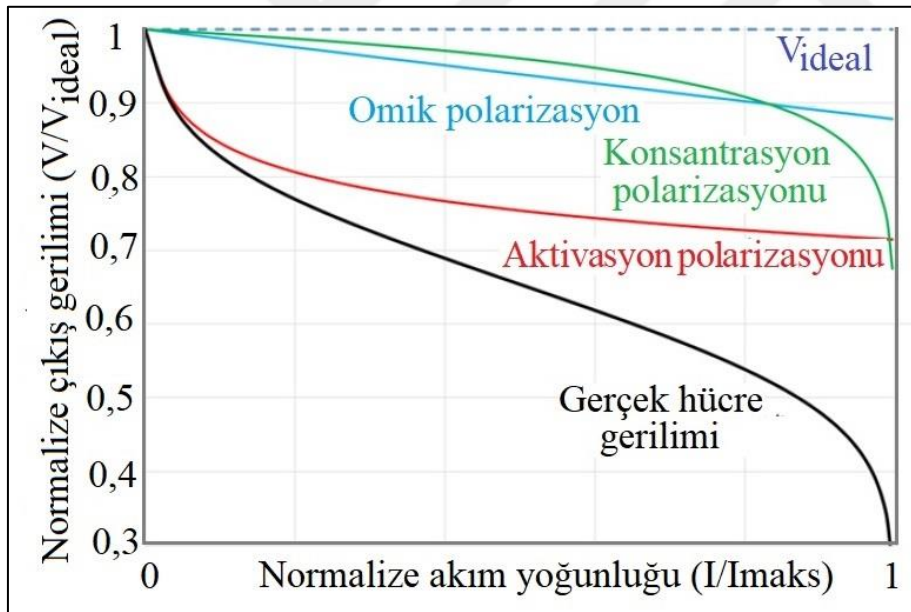
$$\eta = \Delta G / \Delta H \quad (2.6)$$

Hidrojenin standart basınç ve sıcaklık şartlarında (25 °C ve 1 atm) üst ısı değerlerinin Gibbs serbest enerjisi (237,34 kJ/mol) ve entalpisi (286,02 kJ/mol) olduğu bilinmektedir. Bu değerlerin Eşitlik 2.6'da yerine konulması ile yakıt pili teorik verimi %83 olarak hesaplanmaktadır. Hidrojenin alt ısı değeri veya üst ısı değerinin kullanılması teorik yakıt pili verimini etkilemektedir. Hidrojenin alt ısı değerine göre Gibbs serbest enerjisi (228,74 kJ/mol) ve entalpisi (241,98 kJ/mol) olduğu bilinmektedir. Bu değerlerin oranlanması ile yakıt pili verimi %94,5 olarak hesaplanmaktadır. Alt ısı değeri ile gerçekleşen hesaplamada, meydana gelen suyun buharlaşma ısısı dahil edilmemiş olmaktadır. Bu durum, alt ısı değeri

ile gerçekleşen hesapta, buharlaşma ısısı ile gerçekleşen kayıplar ihmal ediliyor anlamına gelmektedir. Üst ısı değeri kullanarak yapılan hesaplama termodinamik açıdan daha doğru sonuçlara ulaştırmaktadır [59].

2.2.2. Polarizasyonlar

Yakıt pillerinde gerçekleşen kayıplar, polarizasyon veya aşırı gerilim olarak ifade edilmektedir [83]. Bu polarizasyonlar, aktivasyon, konsantrasyon, ohmik ve diğer (crossover ve iç akım kayıpları) olmak üzere dört temel gruba ayrılmaktadır. PEM yakıt pilinin karakteristiğini ifade etmek için Şekil 2.4'te verilen polarizasyon eğrisi kullanılmaktadır. Bir hücresinin davranışı, yüksek derecede doğrusal olmayan bir yapıya sahiptir ve akım yoğunluğu, hücre sıcaklığı, membran nemliliği, reaktant basıncı ve reaktant akış oranı gibi faktörlere bağlı olarak değişkenlik göstermektedir [84].



Şekil 2.4. Polarizasyon eğrisi üzerinde PEM yakıt hücresine ait ideal gerilim, gerçek gerilim ve polarizasyonların gösterimi

Yakıt pili için hücre gerilimi ($V_{hücre}$), Eşitlik 2.7 kullanılarak hesaplanmaktadır. Bir yakıt hücresine alıcı bağlandığı zaman, açık devre gerilimini tanımlayan Nerst gerilimi (E_{nerst}), aktivasyon (V_{akt}), ohmik (V_{ohmik}) ve konsantrasyon (V_{kon}) polarizasyonu tarafından düşüşe uğramaktadır.

$$V_{hücre} = E_{nerst} - V_{akt} - V_{ohmik} - V_{kon} \quad (2.7)$$

Açık devre hücre gerilimini ifade eden Nerst gerilim eşitliği, hücre sıcaklığının (T) ve reaktant kısmi basınçlarının (P) bir fonksiyonudur. Nerst denklemi Eşitlik 2.8’de verilmiştir. Eşitlikte bulunana E_0 tersinir gerilimi ifade etmektedir [85].

$$E_{nerst} = E_0 - 0,85.10^{-3} \cdot (T - 298,15) + \frac{R.T}{2.F} \cdot \ln \left(\frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{0,5}}{P_{H_2O}} \right) \quad (2.8)$$

Aktivasyon kayıpları, elektrotlarda reaksiyonun başlatılabilmesi için aşılması gereken enerji bariyerinden kaynaklanmaktadır [82]. Yakıt pili sisteminde bulunan, reaksiyon mekanizması, katalizör tipi, katalizör tabaka yapısı, çalışma parametreleri, safsızlıklar, kirlilikler, türlerin konsantrasyonu, ömür ve servis geçmişi gibi parametreler aktivasyon kayıplarını etkilemektedir [80]. Düşük ve orta sıcaklıklar ile çalışan yakıt pillerinde aktivasyon enerjisi kayıpları, voltaj kayıplarının ve tersinmezliklerin en önemli nedenlerindendir. Çalışma sıcaklığının ve basıncının artması aktivasyon geriliminde azalmaya neden olmaktadır. Aktivasyon gerilimi, Eşitlik 2.9’da bulunan Tafel denklemi ile tanımlanmaktadır. I_0 değeri değişim akım yoğunluğunu ve i değeri ise akım yoğunluğunu ifade etmektedir. Transfer katsayısı (α) ise 0 ile 1 arasında değişen bir değere sahiptir. Anotta bu değer 0,5 civarında ve katotta ise genellikle 0,1 ile 0,5 arasındadır [86].

$$V_{akt} = \frac{R.T}{n.\alpha.F} \cdot \ln \left(\frac{i}{i_0} \right) \quad (2.9)$$

Konsantrasyon kayıpları, reaktant kütlelerinin taşıma sınırlarından kaynaklı meydana gelmektedir. Bu kayıplar kütle taşıma kayıpları olarak da adlandırılmaktadır [87]. Konsantrasyon kayıplarının temel nedenleri, gaz-faz difüzyon sınırlaması, sıvı-faz birikimi ve gözenek tıkanıklığı sınırlaması, inert gazların oluşumu ve kirlilik kapsamı ile yüzey tıkanması gibi sorunlardan kaynaklanmaktadır. Konsantrasyon kaybı Eşitlik 2.10 ile hesaplanmaktadır.

$$V_{kons} = -\frac{R.T}{n.F} \cdot \ln \left(1 - \frac{I}{I_{lim}} \right) \quad (2.10)$$

Eşitlik 2.10'da bulunan I_{lim} parametresi sınır akım yoğunluğunu tanımlamaktadır. Sınır akım yoğunluğu Eşitlik 2.11 ile hesaplanmaktadır. Burada D difüzyon hızını, C_b ise katalizör yüzey konsantrasyonunu, δ ise difüzyon tabakasının yoğunluğunu tanımlamaktadır [82].

$$I_{lim} = \frac{nFDC_b}{\delta} \quad (2.11)$$

Elektronların dış köprüden ve iyonların elektrolitten geçişi sürecinde, oluşan dirençler ohmik polarizasyon olarak adlandırılmaktadır. Bu dirençler, iyonik (R_{ion}), temas (R_{temas}) ve elektronik (R_{elk}) dirençler olmak üzere üç temel başlıkta toplanmaktadır. İyonik direnç, elektrolitte gerçekleşen iyonun difüzyonuna karşı gösterdiği tepki olarak ifade edilmektedir. Elektronik direnç, katalist yüzeyi, gaz difüzyon yüzeyi gibi diğer bütün elemanların dirençlerini kapsayan toplam elektrik direncini ifade etmektedir. Yakıt hücresi parçaları arasındaki temassızlıktan kaynaklı oluşan kayıplar, temas direnci olarak adlandırılmaktadır. İyonik dirence etki eden en büyük faktör ise membrana ait proton iletkenlik katsayısıdır [80]. Ohmik direnç değerinin toplamı Eşitlik 2.12'de verilmiştir.

$$\Delta V_{ohm} = i.R_{toplam} = i.(R_{elk} + R_{temas} + R_{ion}) \quad (2.12)$$

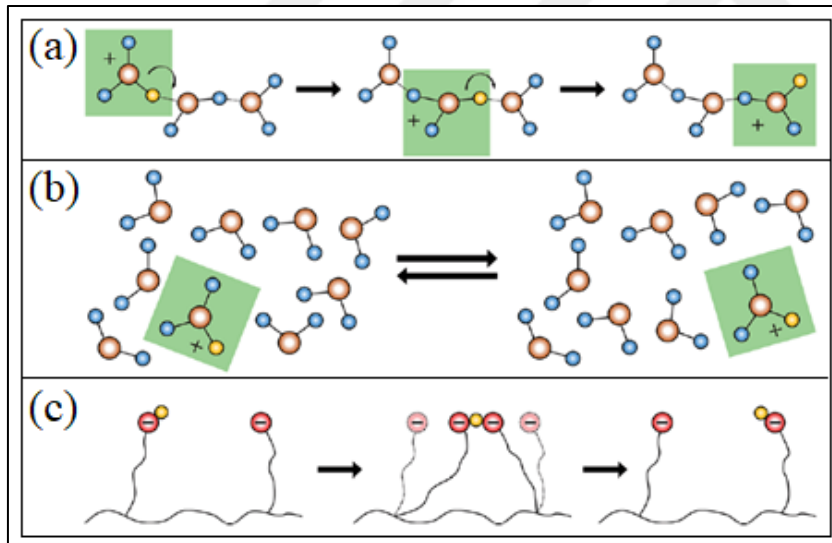
Ohmik kayıplar akım yoğunluğu ile doğru orantılıdır. Ohmik kayıplar Eşitlik 2.13 ile hesaplanmaktadır.

$$\Delta V_{ohm} = i.A.(R_{elk} + R_{temas}) \quad (2.13)$$

Diğer kayıplar olarak adlandırılan kayıplar ise crossover ve elektron kısa devre geçişlerini kapsamaktadır. Yakıt pili membranı üzerinden reaksiyona girmemiş hidrojen atomlarının geçişi crossover olarak adlandırılmaktadır. Anotta yükseltgenme reaksiyonu sonucu meydana gelen elektronlar kutuplardan katoda iletilerek faydalı işe dönüştürülmektedir. Elektronların membran üzerinden direkt olarak katoda ulaşması elektron kısa devre kayıplarına neden olmaktadır. Bu kısa devre kayıplarının en büyük nedenleri, yanlış hücre tasarımı, montajı veya membranların tam yalıtkan olmamasıdır [80].

2.2.3. Taşınımlar

Hidrojen-su iyonlarının difüzyonu yüksek proton konsantrasyon bölgelerinden düşük proton konsantrasyon bölgelerine doğru gerçekleşmektedir [88]. PEM yakıt hücrelerinde proton taşınımı, Grotthuss, taşıyıcı ve polimer zincir segmental hareketleri yoluyla olmak üzere üç mekanizma ile gerçekleşmektedir [89]. Yüksek nemlilik ortamında, yüksek hızda proton transfer kabiliyetine sahip olan Grotthuss mekanizması etkindir. Düşük ve orta nemlilikte ise nispeten daha düşük proton aktarım kabiliyetindeki taşıyıcı mekanizma daha etkindir [90]. Polimer zincir segmental hareketleri literatürde yer almakta fakat katı polimer membranlarda yüksek etkinlik göstermemektedir. Bu tip proton transferi, polimer moleküllerinin serbestçe hareket edebildiği çözünen polimerlerin amorf fazıyla sınırlıdır. Bu nedenle, segmental hareketle proton iletimi yalnızca polimerin camsı geçiş sıcaklığının (T_g) üzerinde mümkündür. Grotthuss mekanizma (a), taşıyıcı mekanizma (b) ve polimer zincir segmental hareketleri (c) yoluyla proton iletimi Şekil 2.5'te verilmiştir.



Şekil 2.5. Proton taşınım mekanizmaları; Grotthuss mekanizma (a), taşıyıcı mekanizma (b) ve polimer zincir segmental hareketleri (c) [91]

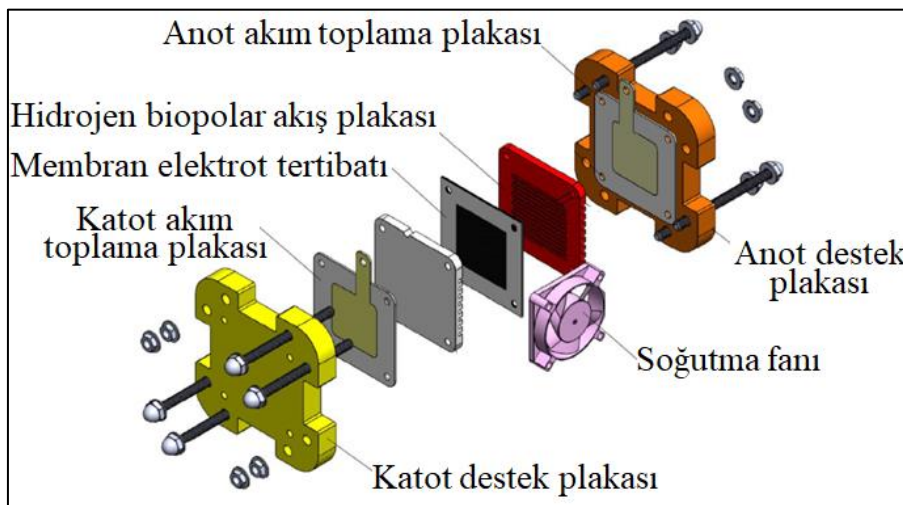
Grotthuss mekanizması, proton taşınımını protonun doğrudan bir oksijen atomundan diğerine sıçrayarak gerçekleştirdiği bir süreç olarak açıklamaktadır. Bu mekanizma, protonların su molekülleri arasında hızla hareket etmesiyle bilinir. Protonun, bir su molekülüne bağlı oksijen atomuna yaklaştığında, bu oksijen atomu protonu çekerek su molekülünün yapısını geçici olarak değiştirir ve ardından proton komşu bir su molekülüne geçer. Bu durum, su moleküllerinin hidrojen bağları aracılığıyla sürekli bir proton transferi

zinciri oluşturmasını sağlar. Bu nedenle, protonların hızlı taşınıımı, hidrojen bağları sayesinde gerçekleşir [92,93]. Bu mekanizma, suyun varlığında oldukça etkilidir. Grotthuss mekanizması, proton taşınıımında hız ve etkinliği artıran bir faktördür. Grotthuss mekanizması, sıçrama ve yapı difüzyonu olarak da bilinmektedir [94].

Taşıyıcı mekanizması ise protonların bir taşıyıcı molekül (H_3O^+) yardımıyla hareket ettiği bir süreçtir. Protonlar, su moleküllerine veya diğer uygun taşıyıcı moleküllere bağlanarak birlikte hareket etmektedir [95]. Bu taşıyıcı moleküller, protonları yapının içinden geçirir ve protonlar bu taşıyıcı ile hareket ederken kimyasal olarak bağlanmış durumdadır. Protonun hareketi sırasında, taşıyıcı molekül yapı boyunca yayılır ve bu süreç sonunda proton, bir başka oksijen iyonuna taşınır. Taşıyıcı mekanizma genellikle daha düşük hızda gerçekleşir ancak su içeriğinin sınırlı olduğu veya daha düşük difüzyon enerjisinin gerektiği ortamlarda önemli bir taşınım mekanizması olarak öne çıkmaktadır [96]. Grotthuss ve taşıyıcı mekanizmanın kombinasyonu, proton değişim membranlarında optimum iletkenliği sağlamak için kritik rol oynamaktadır.

2.3. Proton Değişim Membran Yakıt Pillerinin Bileşenleri

PEM yakıt pilleri farklı karakteristik özelliklere sahip parçalardan oluşmaktadır. Bu parçalar membran elektrot tertibatı, gaz difüzyon tabakaları, gaz akış plakaları, akım toplayıcı plakalar, baskı plakaları ve diğer yardımcı parçaları içermektedir. Bir yakıt hücresine ait patlatılmış yapısal gösterim şekil 2.6’da sunulmuştur.



şekil 2.6. PEM yakıt hücresinin patlatılmış görüntüsü [97]

Tek hücreye sahip yakıt pillerinin çıkış voltajları bir sistemi çalıştırabilecek kapasitede değildir. Bu nedenle yakıt hücrelerinin seri bağlanması ile yakıt pili yığınları oluşturulmaktadır. Yakıt pili yığınlarının oluşturulması beraberinde aşılması gereken bazı problemleri getirmektedir. Bunlar, termal yönetim, elektron transferi, iyon transferi, akışkan gaz ve sıvıların yönetimidir. Bu parametrelere en büyük etkilerden birisi montaj basıncıdır. Yakıt hücrelerinin montajı, montaj basıncı ve sıcaklığa bağlı gerçekleşen genleşmeler nedeniyle karmaşık işlemler içermektedir. Yakıt pilinin performans, verim ve güvenlik gibi parametrelerinde montaj basıncının etkisi büyüktür [98].

2.3.1. Katalizör tabakaları

Yakıt hücresi elektrotu katalizör olarak adlandırılmaktadır. Katalizörler, proton değişim membranının anot ve katot tarafında ince tabaka halinde bulunmaktadır. Hidrojenin ve oksijenin elektrokimyasal reaksiyonları bu katmanda gerçekleşmektedir [99]. Elektrokimyasal reaksiyonlara gazlar, elektronlar ve protonlar olmak üzere üç çeşit yapı katılmaktadır. Hidrojen ve oksijen gazlarının elektrokimyasal tepkimeye girebilmesi için katalizör partiküllerine ulaşabilmesi gerekmektedir. Bu amaçla katalizör tabakası gözenekli yapıya sahip olmak zorundadır. Anotta hidrojenin yükseltgenmesi ile meydana gelen elektronların, akım toplama plakasına ve protonların ise membrana iletilmesi gerekmektedir. Bu nedenle katalizörlerin elektriksel ve iyonik iletkenliğinin de yüksek olması hedeflenmektedir. Elektrokimyasal tepkime sonucunda katotta meydana gelen suyun uzaklaştırılması da katalizör tabakasının gözenekliliğine ve hidrofobik karakteristiğine bağlı olarak gerçekleşmektedir.

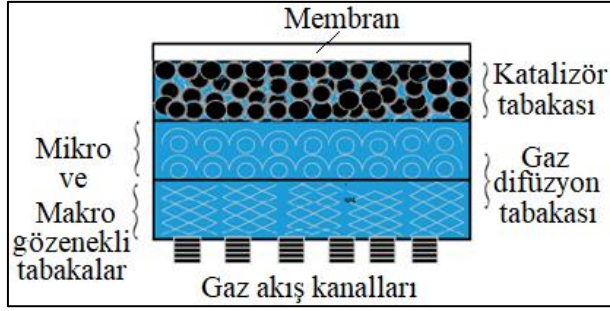
PEM yakıt hücreleri katalizörü olarak iridyum (Ir), rodyum (Rh), platinyum (Pt), paladyum (Pd), rutenyum (Ru) ve altın (Au) gibi değerli metaller kullanılmaktadır [100,101]. Platinyum diğer değerleri metallere göre daha iyi performans ve maliyet etkinliğine sahiptir. Bu nedenle PEM yakıt pillerinde kullanılan en yaygın katalizör platinyumdur [102]. Platinyum birçok alanda kullanılan ve yüksek maliyete sahip bir elementtir. Katalizör tabakası üzerinde platin kullanımı geçmiş yıllarda 28 mg/cm^2 yoğunluğa ulaşmaktayken günümüzde bu değer $0,2\text{-}0,4 \text{ mg/cm}^2$ değerlerine kadar azaltılmıştır [103,104]. Bu yoğunluk azaltımı, Pt elementleri boyutlarının minimize edilmesi ve yüzey alanının artırılması ile gerçekleştirilmektedir. Günümüzde Pt elementleri 3-4 nm gibi küçük parçacıklara kadar indirgenmektedir [105]. Katalizör tabakası yüzey alanlarının artırılması ve maliyetlerin

düşürülmesi amacı ile katalizör madde, karbon siyahı ve Vulcan gibi destek malzemelerine emdirilmektedir. Piyasada ticari olarak Ketjenblack EC-300J, Ketjenblack EC-600JD ve Vulcan XC-72 gibi karbon tozları bulunmaktadır [106,107]. Katalizör tabakalarının maliyete bağlı etkinliğinin iyileştirilmesi amacı ile kalay (Sn), demir (Fe), bakır (Cu), nikel (Ni), çinko (Zn), kobalt (Co) ve niyobyum (Nb) gibi geçiş metalleri ile alaşım oluşturulmaktadır [108,109].

2.3.2. Gaz difüzyon tabakaları

Gaz difüzyon tabakası, katalizör tabakası ile gaz akış plakası arasında bulunmaktadır. Gaz difüzyon tabakalarının yakıt hücresi üzerinde birden fazla görevi bulunmaktadır. Gaz akış plakalarından belirli basınç altında akan gazların, katalizör tabakasına ulaşmasını sağlamaktadır [79]. Buna ek olarak katalizörde oluşan suyun dışarı atılması, ısının ve elektronların bipolar plakaya iletilmesi ve membran elektrot tertibatına mekanik destek oluşturması gibi görevleri de bulunmaktadır. Gaz difüzyon tabakaları karbon bazlı kâğıt veya kumaştan üretilmektedir. Gaz difüzyon tabakalarının, kalınlığı, yoğunluğu, gözenekliliği, geçirgenliği, sıkıştırılabilirliği ve elektrik iletkenliği karakteristik yapısını oluşturmaktadır. Bu karakteristik yapı yakıt hücresi verim ve performansını önemli derecede etkilemektedir.

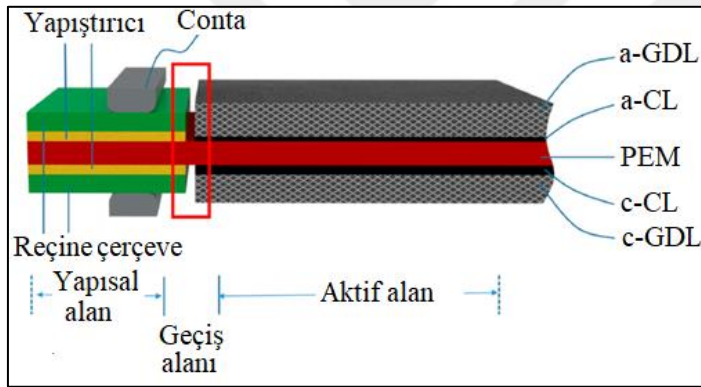
Gaz difüzyon tabakaları genellikle hidrofobik yapılara sahiptir. Bunun sebebi suyun birikmesini ve tıkanıklıkları önleyerek gaz akışının rahat bir şekilde gerçekleştirilmesini sağlamaktır. Gaz difüzyon tabakasının gözenekliliği yaklaşık olarak %70-%80 değerlerindedir. Temas direncinin en aza indirgenmesi için hücre montajında optimum sıkıştırma basıncı kullanılmaktadır. Karbon kâğıt veya kumaştan üretilmiş olan gaz difüzyon tabakaları yumuşak ve kolay sıkıştırılabilir yapıya sahiptir [110]. Karbon kumaşın sıkıştırılabilirliği karbon kâğıda göre daha fazladır. Bazı yakıt hücrelerinde Şekil 2.7’de verilen çift katmanlı gaz difüzyon tabakaları da kullanılmaktadır. Bu gaz difüzyon tabakalarından birincisi makro gözenekli ikincisi ise mikro gözenekli yapıya sahiptir [111].



Şekil 2.7. Çift katmanlı gaz difüzyon tabakası

2.3.3. Membran elektrot tertibatı

Membran elektrot tertibatı (MEA), membran, katalizör ve gaz difüzyon tabakalarından meydana gelmektedir. Bir membran elektrot tertibatının gösterimi Şekil 2.8’de verilmiştir.



Şekil 2.8. Membran elektrot tertibatı gösterimi [112]

PEM yakıt hücresinde kullanılan MEA’ların, 5 katmanlı veya 7 katmanlı olmak üzere iki temel çeşiti bulunmaktadır. 5 katmanlı MEA yapısında, gaz difüzyon tabakası, katalizör tabakası ve membran olmak üzere üç temel eleman bulunmaktadır. Gaz difüzyon ve katalizör tabakası yakıt pilinin hem anot hem de katot tarafında yer almaktadır. 7 katmanlı MEA yapısında, gaz difüzyon tabakası, mikro gözenekli tabaka, katalizör tabakası ve membran olmak üzere dört temel eleman bulunmaktadır. Bu tabakaların birleşimi ve mekanik dayanımının sağlanması amacı ile yapısal alan oluşturulmaktadır. Bu yapısal alan MEA’ya mekanik destek ve dayanıklılık katmaktadır. Bu nedenle yapısal alanda elektronik veya iyonik geçirgenlik ihtiyacı bulunmamaktadır. Bu yapısal alandan, gaz yalıtımı, sıvı yalıtımı ve elektriksel izolasyon sağlanması istenmektedir. Yapısal alanın içeriğinde, yapıştırıcılar, reçine çerçevesi ve yalıtım malzemeleri bulunmaktadır. Aktif alan ile yapısal

alan arasında boşluk bulunmaktadır. Aktif alan ile yapısal alan arasındaki bu boşluk geçiş alanı ile sağlanmaktadır. Bu alanda katalizör ve gaz difüzyon tabakaları bulunmamakta olup sadece PEM'in uzantısı bulunmaktadır [113]. MEA oluşturma sürecinde katalizör tabakası gaz difüzyon tabakası veya membran üzerine kaplanmaktadır. Katalizör tabakasının membran üzerine kaplanması temas direncini azaltmakta olup yakıt hücre performansını arttırdığı gözlemlenmiştir [114].

2.3.4. Gaz akış plakaları ve bipolar plakalar

Gaz akış ve bipolar plakaların görevi, hidrojen ve oksijen gazlarının hücre içerisindeki akışını sağlamaktır. Buna ek olarak elektrokimyasal reaksiyon sonucu ortaya çıkan suyun dışarı atılması gaz akış kanalları üzerinden gerçekleştirilmektedir [115]. Tek bir yakıt hücresi için anot ve katot gaz akış plakaları kullanılmaktadır. Yakıt hücresi yığınlarının oluşturulması sürecinde ise hacimsel ve kütsel güç yoğunluğunun iyileştirilebilmesi amacı ile bipolar plakalar kullanılmaktadır. Bipolar plakalar, anot ve katot gaz akış kanallarını üzerinde taşımaktadır. Bipolar plakalardan, yüksek termal iletkenlik, düşük kütsel yoğunluk, yüksek korozyon dayanım ve gaz yalıtımı özellikleri istenmektedir.

Bipolar plakaların üretiminde genellikle grafit, metalik ve kompozit malzemeler kullanılmaktadır. Grafit bazlı kompozit malzeme ile bipolar plaka üretiminde yan malzeme olarak plastikler veya metaller yer almaktadır. Metalik bipolar plakalar, alüminyum, çelik, titanyum ve nikel gibi malzemelerden üretilmektedirler [116]. Metalik bazlı bipolar plakalarda, korozyonu önlemek amacı ile ısı ve kaplama işlemleri gerçekleştirilmektedir. Bipolar plakanın korozyona uğraması, elektriksel iletkenliğin azalması, gaz akış formunun bozulması ve sızdırmazlık gibi sorunları beraberinde getirmektedir.

2.3.5. Akım toplayıcı plakalar

Akım toplayıcı plakaların görevi, anotta üretilen elektronların toplayarak, kutuplar ve dış devre yardımı ile katoda iletilmesini sağlamaktır [117]. Akım toplama plakaları, alüminyum, bakır, paslanmaz çelik gibi malzemelerden üretilmektedir. Yüksek elektronik iletkenliğe sahip olması istenen bu plakalarda altın, titanyum nitrür veya alüminyum titanyum nitrür malzemeler ile kaplama işlemi de gerçekleştirilmektedir [118]. Bu plakalar, gaz akış kanallarından geçen hidrojen ve oksijen gazlarının, gaz difüzyon tabakalarına

geçişini engellemeyecek yapıda olmalıdır. Yakıt hücresinin kütle ve hacimsel güç yoğunluğu göz önünde bulundurulduğunda ince yapılı, düşük yoğunluklu malzemeye ve uygun tasarıma sahip olması gerekmektedir. Yakıt hücresinin ısı transferini etkin gerçekleştirilebilmesi amacı ile ısı transfer katsayılarının yüksek olması istenmektedir. Bunlara ek olarak yüksek kimyasal dayanım ve uygun maliyetli olması önem taşımaktadır [119].

2.3.6. Baskı plakaları

Baskı plakaları, yakıt hücresi anot ve katot kısımlarının en dış yüzeyini oluşturan, rijit ve yalıtkan malzemelerden üretilen parçalardır. Bazı tasarımlarda gaz akış kanalları da baskı plakalarına entegre edilmektedir. Güçlü sert ve hafif malzemelerden üretimi tercih edilmektedir. Baskı plakalarının üretiminde genellikle alüminyum, polimer veya kompozit malzemeler kullanılmaktadır.

2.3.7. Diğer yardımcı parçalar

Yakıt hücresi baskı plakalarının ve ara parçalarının montajı için saplama, pul, somun ve civata elemanları kullanılmaktadır. Hücre parçaları arasında gaz ve sıvı akışının engellenmesi amacı ile contalar kullanılmaktadır. Bu contalar yakıt hücresi sıkıştırma basıncına dayanıklı olup yırtılma yapmamalıdır. Kimyasal, sıcaklık, elektriksel olarak yüksek dayanıma sahip olmalıdır. Bunlara ek olarak düşük gaz geçirgenliği, maliyeti ve kütle yoğunluğu bulunmalıdır. Genellikle teflon ve silikon elastomer bazlı malzemelerden üretilmektedir. Teflon bazlı contalar yüksek sıkıştırma basıncına sahip olup uzun ömürlüdür [120].

2.4. Proton değişim membranlar

Proton değişim membranların, yakıt hücrelerinin performansı ve verimine etkisi yüksektir. Anotta hidrojen yükseltgenerek elektron ve hidrojen iyonları meydana gelmektedir. Membran, meydana gelen bu hidrojen iyonlarının anot katalizöründen, katot katalizörüne geçişini sağlamaktır. Açığa çıkan elektronlar ise dış köprü üzerinden katoda ulaşması gerekmektedir. Membran bu elektronları katoda kısa devre ile geçişine izin vermemektedir. Buna ek olarak hidrojen ve oksijen gazlarının katalizör tabakalarında tepkimeye girmeden

direk olarak karşı bölgeye geçişini engellemektedir. Membranların, düşük kalınlıklara ve düşük dayanıma sahip olan katalizör tabakalarına mekanik destek görevi de bulunmaktadır. Membranlarda proton iletim mekanizmasının performansı nemlilik ile artış göstermektedir. Membranlar sürekli olarak, su, hidrojen ve oksijene maruz kalmaktadır. Membranlardan, yüksek proton iletkenliği, su tutma kapasitesi, elektriksel yalıtkanlık, termal dayanım, kimyasal dayanım ve mekanik dayanım, düşük şişme oranı ve gaz geçirgenliği özellikleri istenmektedir [121]. PEM'ler, özellikle -OH ve -OOH olmak üzere serbest radikallerin neden olduğu kimyasal bozunmaya ve şişme nedeniyle mekanik bozunmaya sürekli olarak maruz kalmaktadır [122]. Bu serbest radikaller, hidrojen peroksit, metal iyonları ve ultraviyole ısı kaynaklı parçalanma yolları tarafından oluşturulmaktadır [123]. Membran bozunması, seryum (Ce), zirkonyum (Zr), manganez (Mn), çinko (Zn), titanyum (Ti), bor nitrür (BN) ve manganez (Mn) gibi geçiş metal iyonları veya oksitleri membranlara dahil edilmesi ile serbest radikal temizleme etkilerinden yararlanılarak azaltılmaktadır [124,125].

2.4.1. Membran malzemeleri

Proton değişim membranlar, polimerik, seramik ve kompozit membranlar olmak üzere üç grupta sınıflandırılmaktadır [126]. Yaygın olarak kullanılan polimerik membranlara alternatif olarak son zamanlarda seramik membranlar üzerinde de çalışmalar gerçekleştirilmektedir [127]. Bazı seramik proton değişim membranlar metal içermektedir. Slika cam membranlar metal içermeyen seramik grubuna dahil olup iyi kimyasal, termal, mekanik dayanım özelliklere ve düşük maliyete sahiptir. Buna karşın Nafion'a göre düşük proton iletkenliğine, süneklığe ve sıkıştırılabilirlik özelliklerine sahiptir. Metal içerikli seramik membranların proton iletkenlikleri daha yüksek olmaktadır [128]. İki veya daha fazla malzeme ile oluşturulan membranlar, kompozit membran olarak adlandırılmaktadır. Bu kompozitler organik veya inorganik maddelerin bir araya gelmesi ile oluşturulmaktadır [129]. Proton değişim membranların üretiminde polimer malzeme sıklıkla kullanılmaktadır. Araştırmacılar tarafından farklı yapılar ve özelliklere sahip polimerik membranlar üzerine çalışmalar sürdürülmektedir [130]. Bu polimerik PEM'lerden bazıları, Poli (perflorosülfonik asit), polistiren, poliimid, polivinil alkol, Poli (arilen eter keton), doğal polimer ve polisülfon bazlı membranlar olarak sıralanmaktadır.

Poli (perflorosülfonik asit) membranların (PFSA) ticari adı Nafion olup yüksek dayanıma ve proton iletkenliğine sahip, en yaygın kullanılan PEM çeşididir. Bu avantajlarına karşın

maliyeti yüksek olup yüksek sıcaklık ve düşük nemlilik değerlerinde proton iletkenlik etkinliği düşük olmaktadır. Bir yakıt pili sisteminde yığın tüm sistem maliyetinin yaklaşık %66 ve Nafion membran ise %17 payına sahip olmaktadır [131]. Nafion membranlar genelde 100 °C altında etkin olarak çalışmaktadır. PFSA membranların sülfonatlı yan zincirleri hidrofiliktir ve perflorlu zincirler ise hidrofobik yapıya sahiptir. Hidrofilik yan zincirler membranın su alma kapasitesini arttırmaktadır. Hidrofobik omurga yapısı ise kimyasal stabilite ve mekanik güç özelliklerini iyileştirmektedir. PFSA membranlar, 75 °C sıcaklık ve %100 nemlilik değerlerinde yaklaşık olarak 0,13 S/cm proton iletkenliğine ve 60000 h çalışma ömrüne sahiptir [132]. Nafion membranların ve hammadde olarak kullanılan floro-organik bileşiklerin yüksek maliyetli olması ve yüksek sıcaklıkta proton iletim mekanizmasının deaktif olması nedeni ile araştırmacılar alternatif polimer membran arayışları bulunmaktadır [133].

Polistiren (PS) bazlı membranlar yakıt pillerinde kullanılan en eski proton değişim membranlardır [134]. Bu membran 1960 yılında NASA GEMINI serisi uzay aracında kullanılmıştır. Bu membran ile kullanılan hidrojen ve oksijen gazlarının saflıklarının yüksek olması gerekmektedir. PS bazlı membranların etkinliğinin iyileştirilmesi üzerine farklı çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Mekanik dayanım, termal ve kimyasal kararlılıkların kabul edilebilir seviyeye getirilmesine karşın iyonik iletkenlik değerini istenilen değerlere çıkaramamışlardır [135].

Poliimidler (PI) proton değişim membranlar için yüksek önem taşıyan polimer malzemelerdir. Poliimidler, kolay şekillendirilebilme, çok iyi termal, mekanik ve kimyasal karakteristik özelliklere sahip olmasından dolayı birçok sektörde kullanımı gerçekleştirilmektedir [136]. Poliimid membranların proton iletkenliğinin iyileştirilmesi amacı ile sülfonasyon işlemi gerçekleştirilmektedir. Sülfonatlı Poliimid (SPI) membranlar Nafion 112 ile karşılaştırıldığında daha iyi mekanik, termal ve proton iletkenliği karakteristiği göstermektedir. Sülfonasyon derecesinin artırılması membranda su tutma kapasitesinin artmasına ve mekanik dayanımı zayıflamasına neden olmaktadır. SPI membranlarda mekanik dayanımlarını arttırmak için ise kopolimerizasyon işlemi gerçekleştirilmektedir [137].

Polivinil alkol (PVA) biyolojik olarak parçalanabilme, suda çözünbilme, metanol sızdırmazlığı ve reaktif kimyasal özelliklerine sahip polimerdir. Saf PVA membranın,

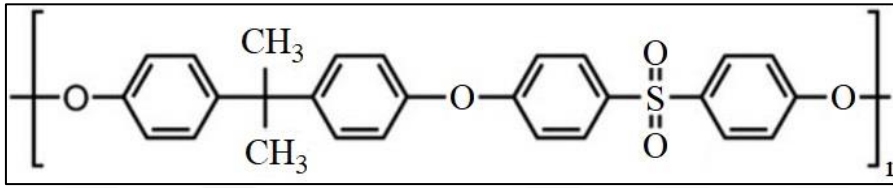
Nafion membrana göre proton iletkenlik değeri düşüktür. Bu nedenle proton değişim kapasitesinin arttırılabilmesi amacı ile farklı işlemlere maruz bırakılması gerekmektedir [138]. Proton değişim kapasitesinin arttırılmasının yanında, termal ve mekanik dayanımın iyileştirilebilmesi amacı ile çapraz bağlama işlemi gerçekleştirilmektedir. Proton iletkenliğinin iyileştirilmesi amacı ile sülfonasyon işlemi yaygın olarak uygulanmaktadır. Bunlara ek olarak farklı polimer malzemelerinde farklı derişimlerde karıştırılması ile kompozit membranların oluşturulması yüksek etkinliğe sahip membran üretimi için tercih edilen bir yöntemdir [139]. PVA bazlı polimer membranlar yüksek sıcaklıklı PEMYP'leri için yüksek potansiyele sahiptir [140].

Poli (arilen eter keton) (PAEK) polimerler, aromatik ve fenil halkalar, C-C, C=C ve C-H bağlarından oluşmaktadır. Bu bağlar sayesinde yüksek mekanik, termal, kimyasal dayanıma ve sert yapıya sahiptir. Sahip olduğu aromatik halkalar elektrofilik veya nükleofilik olarak modifiye edilmektedir. PEM yakıt hücrelerinde kullanılması amaçlanan PAEK polimerler, proton değişim etkinliğinin sağlanabilmesi amacı ile sülfonasyon işlemine ihtiyacı bulunmaktadır [141].

Doğal polimerlere, kitosan (CS), karragenan ve selüloz biyopolimerleri örnek verilmektedir. Doğal polimer ile geliştirilen membranlar, ekolojik olarak uyumlu ve düşük maliyetli olmaları nedeniyle yakıt pili uygulamaları için geliştirilmek istenmektedir. Bu membranlarda proton iletkenliğini iyileştirmek amacı ile modifikasyonlar yapılmaktadır [142]. Doğada yaygın olarak bulunması nedeni ile CS ve selüloz en iyi doğal polimerler kaynakları olarak adlandırılabilir. Hidroksil (-OH), primer amin ve C-O-C grupları olmak üzere üç farklı polar fonksiyonel gruba sahip olan CS'ler karragenan ve selüloz biyopolimerlerine göre daha yüksek bir su tutma kapasitesine sahiptir. CS'nin amin grupları içermesi nedeni ile yapısı, selülozun yapısına oldukça benzerdir [143]. Proton iletkenliğinin iyileştirmesi amacı ile CS ve selüloz matrisine farklı asidik kimyasal malzemeler ile proton donörleri eklenmektedir.

Polisülfonlar (PSf) aromatik polimerler grubundadır. PSf polimerler, olağanüstü film oluşturma yeteneği, yüksek termal kararlılık, geniş pH çalışma aralığı, yüksek mekanik dayanım ve yüksek kimyasal dayanıma sahiptir. Polisülfonlar, ticari olarak erişilebilir sert bir omurgaya sahip diğer polimerlere göre daha düşük maliyetlidir. PAEK ve PI polimerleri ile kıyaslandığında, benzer yüksek mekanik, termal ve kimyasal dayanıma sahiptirler [144].

PSf polimer, dimetilformamid, dimetil sülfoksit, dimetil asetamid ve halojen türevleri çözücülerde çözünmektedir. PSf polimerler asilasyon, klorometilasyon, nitrasyon ve sülfonasyon gibi elektrofilik sübstitüsyon reaksiyonlarına da olanak sağlamaktadır. PSf polimer proton iletken olmayıp doğrudan yakıt pili üzerinde kullanımı mümkün değildir. Fakat modifiye edilmiş PSf polimerden üretilen membranlar, PEMYP, DMYP ve AYP'ler üzerinde kullanımı mevcuttur. Kimyasal formülü Şekil 2.9'da verilmiştir.



Şekil 2.9. Polisülfonun kimyasal formülü [145]

PEM yakıt pillerinde ticari olarak kullanılan membranlara alternatif olarak PSf bazlı kompozit membranlar yüksek potansiyel taşımaktadır. Bu kompozit yapının oluşturulması ile membranın termal, mekanik, iletkenlik ve morfolojik özelliklerinin geliştirilmesi mümkündür [20].

Polisülfonlar, alifatik ve aromatik yapıda bulunabilirler. Alifatik polisülfonlar düşük maliyete sahip olmalarına rağmen endüstriyel uygulamalar için ihtiyaç duyulan karakteristik özellikleri taşımamaktadır. Bu nedenle endüstride ve araştırmalarda gerçekleşen sentezlerde aromatik polisülfonlar kullanılmaktadır. Polisülfonlar aromatik yapılu olduğu kabulü yapılmaktadır. Polisülfonlar yüksek camsı geçiş sıcaklığı (T_g) değerine sahip olup amorf yapılu termoplastik polimer grubuna aittir. Polisülfon ana zincirinde difenilensülfon grubu bulunmakta olup bu polimerler adını buradan almaktadır. Polisülfon birçok polimer yapıya verilen bir ad olup kimyasal yapıları ve karakteristik özelliklerinde farklılık gösteren birçok çeşidi bulunmaktadır. Örnek verilecek olursa, polimer zincirinin temel tekrarlanan yapısında aril ve eter grupları da bulunmaktadır. Polisülfonlar sahip oldukları aril ve eter gruplarına göre poli (ariletersülfon), poli (etersülfon) ve poli (arilsülfon) gibi isimler almaktadır. Bunlara ek olarak, bisfenol A bazlı izopropiliden grubuna sahip polisülfon yapı en yaygın kullanıma sahip olandır. Bu çalışma kapsamında polisülfon olarak adlandırılan yapı, difenilensülfon, eter grubu ve bisfenol A bazlı yapıyı temsil etmektedir [21,146].

Polisülfonlarda aromatik zincir yapısında yer alan bağlar bulunmaktadır. Bu bağların yüksek bozunum enerjileri polimer malzemenin termal dayanımını iyileştirmektedir. Polisülfonlar 400 °C sıcaklıklara kadar ısıtılarak enjeksiyon ve kalıplamalarda kullanılmaktadırlar. Normal kullanımda ise sürekli olarak 150 °C ile 190 °C sıcaklıklara maruz kalmaktadır. Polisülfonda bulunan eter bağları yapıya, sertlik, mekanik tokluk ve üretim sürecinde gerekli akış özelliğini katmaktadır. Eter ve sülfon grupları aralarında oluşturduğu inert yapı ile asit ve bazların neden olduğu hidroliz ve kimyasal saldırılara dayanıklı hale getirmektedir. Polisülfonların yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip olmasının temel iki sebebi vardır. Birincisi ana zincirde bulunan fenil halkalarının dönmeyi engellemesidir. İkinci sebebi ise sülfon gruplarının taşıdığı güçlü dipol dipol etkileşimleridir [21,146].

Amorf yapıya sahip olan polisülfonlar tamamen şeffaf veya hafif sarımsı bir görünüme sahiptirler. Polisülfonlar enjeksiyon ve ekstrüzyon yöntemleri ile ürün imalatında kullanıldıklarında kristallenme gözlemlenmektedir. Bu durum çekme dayanımlarının azalmasına neden olmaktadır. Ana zincirde bulunan aromatik eterler sayesinde, geniş konsantrasyon ve sıcaklık aralığında sıvı, asidik ve bazik ortamlarda yüksek kimyasal kararlılığa sahiptirler. Polisülfonlar taşıdıkları sülfon grupları nedeni ile düşük seviyede de olsa higroskopik karaktere sahiptirler. Su tutma kapasiteleri yaklaşık olarak %0,1 oranındadır. Buna bağlı şişme oranları ise %0,01 ile %0,02 oranında değişkenlik göstermektedir. Bu oranlar polisülfonlara yapılan, sülfonasyon, çapraz bağlama gibi işlemlerin yapılması veya farklı katkı maddelerinin eklenmesi ile farklılık arz edebilir. Polisülfonlara ait fiziksel ve termal özellikler Çizelge 2.2’de verilmiştir [21,146].

Çizelge 2.2. Polisülfona ait termal ve fiziksel özellikler

Işık geçirgenliği (%)	80
Reaktif indeks	1,63
Yoğunluk (g/mL)	1,24
Camsı geçiş sıcaklığı (°C)	185
Deformasyon sıcaklığı (°C)	174
Devamlı çalışma sıcaklığı (°C)	160
Isısal genleşme katsayısı (°K ⁻¹)	5,1x10 ⁵
Termal iletkenlik (W/mK)	0,26
Su absorpsiyonu (%) 24 saat	0,22
Su absorpsiyonu (%) denge	0,62

Polisülfonlar saf halde kullanıldıklarında bile rijitlik ve tokluk değerleri birçok polimer malzemeden daha yüksektir. Polisülfona ait mekanik karakteristik özellikler Çizelge 2.3'te verilmiştir [21,146]. Ayrıca polisülfonlar elektriksel olarak yüksek yalıtkanlık değerlerine sahiptirler. Bu nedenle elektriksel olarak yalıtkanlık gerektiren birçok ürünün imalatında kullanılmaktadır [21,146].

Çizelge 2.3. Polisülfonun mekanik özellikleri

Özellikler	Değerler
Kopma mukavemeti (MPa)	70,3
Young modülü (GPa)	2,48
Akmada uzama (%)	5,7
Kopmada uzama (%)	75
Yırtılma mukavemeti (MPa)	41,4

Polisülfonlar termoplastik grubundaki polimerlerin birçoğuna göre yüksek yanma direncine sahiptirler. Polisülfon malzemelerin geri dönüşümleri sağlanabilmekte olup tekrarlı eritilip işlenebilme özelliklerine sahiptirler. Polisülfonlar yüksek kimyasal kararlılıklara sahiptir. Polisülfonlar, kaynama sıcaklığına ulaşmış su, bazlar, yüksek basınçlı buhar, mineral asitler ve tuzların yüksek sıcaklıktaki sulu çözeltilerine karşı yüksek dayanımları vardır. Bu yüksek dayanım, poliamidler ve polieterimidler gibi birçok polimer malzemede bulunmamasından dolayı polisülfonlar sıklıkla tercih edilmektedir. Polisülfonlar oda sıcaklığında, yüksek polariteye sahip çözücülerde çözünebilirler. Bu çözücülerden bazıları, n-metil-2pirrolidon, dimetilasetamid, piridin ve anilindir. Bunlara ek olarak polisülfon çözücüsü olarak, klorlu aromatikler ve alifatik hidrokarbonlar da kullanılabilir. Fakat bu çözücüler sağlığa zararlı oluşu gibi dezavantajı bulunmaktadır [21,146].

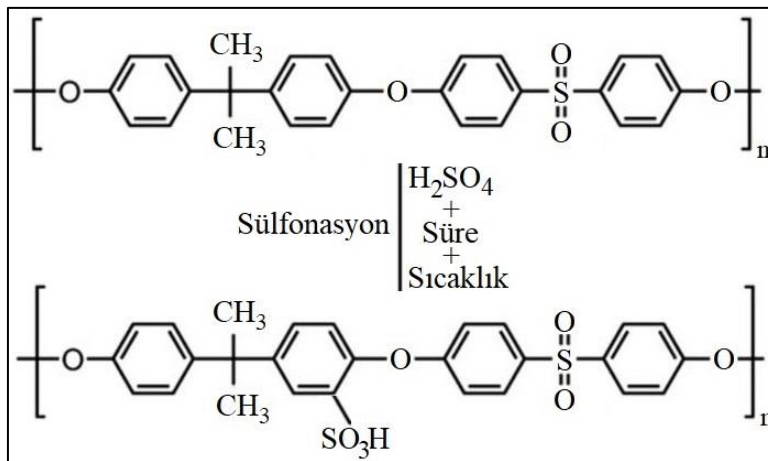
Polisülfonlar farklı polimer malzemeler ile karıştırılarak kompozit polimer malzeme üretimine müsaade etmektedir. Oluşturulan kompozit yapı ile iyileştirilmiş karakteristik özelliklere sahip ürünün eldesi sağlanmaktadır. Bu durumun aksine polisülfonun farklı polimer malzeme ile karıştırılması bazı problemleri de ortaya çıkarmaktadır. Bu problemlerin yaşanmaması amacı ile polisülfonun kompozit oluşturabileceği polimer çeşidi sınırlılık göstermektedir. Sülfon, eter ve fenil gruplarının sahip oldukları inert özellikleri, zincirler arası reaksiyonları kabul etmemekte olup kompozit yapı oluşabilirliğini kısıtlamaktadır. İki veya daha fazla polisülfon birbiriyle tam olarak karışmaya uygun olmayıp düzenli bir faz morfolojisi ile mekanik olarak uyumlu yapılar oluşturmaktadır.

Polisülfon ile diğer farklı polimerlerin kompozit yapı oluşturmamasının bir diğer sebebi de ergime sıcaklıklarında bulunan farklılıklardır. Polisülfonlar ile kompozit yapı oluşturabilecek polimer malzeme grubu, bazı poliesterler, polikarbonatlar, poliimidler, poli (fenilen sülfür) ve poliarileterketonlar olarak sıralanmaktadır. Polisülfon malzemelerin sağlık konusunda herhangi problem yaratmadığı bilinmektedir [21,146].

2.4.2. Membran geliştirme yöntemleri

Proton değişim membranların etkinliğinin iyileştirilmesi amacı ile polimerlerin modifikasyonu için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden bazıları, sülfonasyon, çapraz bağlama ve fosfonasyondur [147].

Mevcut polimerik malzemelerin PEM yakıt pillerinde kullanımında bazı karakteristik özellikleri yetersiz kalmaktadır. Bu nedenle polimerik malzemelerin sülfonlanması veya sülfonlanmış monomerlerin polimerizasyonu yoluyla membran sentezi gerçekleştirilmektedir [148,149]. Sülfonasyon işlemi ile düşük maliyet, yüksek termal ve kimyasal kararlılığa sahip polimerlerin eldesi sağlanmaktadır [150]. Bu sülfonlanmış polimerik malzemeler, gelişmiş kimyasal ve termal kararlılıklara, yüksek mekanik özelliklere ve yeterli proton iletkenlikleri nedeniyle PEM için ticari rekabete sahiptir [151,152]. Sülfonatlanmış polisülfon (SPSf) ticari olarak kullanılan membranlar ile karşılaştırıldığında maliyetinin önemli derecede azaldığı ve proton iletkenlik kapasitesinin ise kabul edilebilir değerler arasında olduğu gözlemlenmiştir [153]. Ticari polisülfonun sülfonasyon sonrası yapısı Şekil 2.10'da verilmiştir [154].



Şekil 2.10. Polisülfonun sülfonasyon reaksiyonu

Polimer malzemenin sülfonasyon için literatürde üç farklı yol bulunmaktadır. Birinci yolda polimerlerin sülfonlanması, sülfürik asit, klorosülfonik asit (ClSO_3H), florosülfonik asit, serbest kükürt trioksit (SO_3) ve sülfürik asidin halojen türevleri gibi sülfonatlayıcı maddeler ile gerçekleştirilmektedir. İkinci olarak sülfidler ve hidrojen sülfidler gibi nükleofilik maddeler ve kükürt trioksit ile sülfonasyon işlemi yapılmaktadır. Son olarak ise sülfüriklorür, kükürt dioksit ve klor gibi reaktifler ile etkili sülfonasyon sağlanmaktadır [155].

Polimere uygulanan sülfonasyon işleminin etkinliği sülfonasyon derecesi ile belirtilmektedir. Sülfonasyon derecesinin PEM'in karakteristik özellikleri üzerinde yüksek etkisi bulunmaktadır. Sülfonasyon derecesinin artışı ile PEM'in su tutma ve proton iletkenliği özelliklerinin arttığı birçok çalışmada yer almaktadır [156,157]. Bu iyileşmelere karşın mekanik, kimyasal ve termal dayanımlarda ise azalmalara neden olmaktadır [158]. Bu nedenle, sülfonlanmış polimerik malzemelerin genel performanslarını iyileştirilmesi sürecinde sülfonlama zincir mekanizmalarının incelenmesi önem taşımaktadır [159].

Polimerlerin sülfonasyonunda sıcaklık $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında değişkenlik göstermektedir. Sıcaklık değeri arttıkça sülfonasyon verimi ve derecesinde artış gözlemlenmektedir. Sıcaklık değerinin $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerine çıkması polimer ve sülfon bağlarına hasar vermektedir. Sülfonasyon reaksiyonuna etki eden bir başka faktör de sülfonasyon çözeltilerinin derişimidir. Çözelti derişimi arttıkça reaksiyon hızı artmakta olup belirli bir seviyenin üzerine çıkması durumunda polimer zincirlerin zarar görmesi ile sonuçlanmaktadır [160].

Kükürt trioksit elektron açısından zengin bir aromatik polimer ile hızlı bir şekilde reaksiyona girebilen sülfonasyon reaksiyonu için bilinen en reaktif inorganik bileşiklerden biridir. Fakat reaksiyon hızının yüksek olması, ısı oluşumu ve reaksiyon karışımı viskozitesinin hızlı artışı, bu reaksiyonların kontrolünü ve gerçekleştirilmesini son derece zorlaştırmaktadır [161]. Jancar vd., gaz SO_3 kullanarak katı polistiren polimer pelletlerini başarılı bir şekilde sülfonlamışlardır. Reaksiyonları -5°C , 22°C ve 50°C sıcaklıklarda gerçekleştirmişlerdir. Reaksiyon sıcaklığının artması ile sülfonasyon derecesinde artış gözlemlenmiştir. $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta gerçekleştirilen sülfonasyon ile %100'lük sülfonasyon derecesini yakalamışlardır [162]. Turnak vd., trietil fosfatın aromatik polimerlerini $25\text{--}30\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta sülfonlamışlar ve %20-40 oranında sülfonasyon derecesine ulaşmışlardır [163].

Sülfürik asit, aromatik polimerlerin sülfonasyonu için en sık kullanılan çözeltilerdir [164]. H_2SO_4 ile polimer malzemelerin sülfonasyonu belirli şartlarda basit bir şekilde gerçekleştirilmektedir. H_2SO_4 kullanımı kolay bir sülfonasyon reaktivite mekanizmasına sahip olmasına karşın bazı polimerlerde kullanımının sınırları bulunmaktadır. Sülfonasyon derecesi, reaksiyon süresi, sıcaklık ve asit konsantrasyonu ile kontrol edilmektedir. Kar vd., polieter eter keton (PEEK) polimeri H_2SO_4 içerisinde 8 saat boyunca 50 °C sıcaklıkta karıştırarak %128 oranında sülfonasyon derecesi elde etmişlerdir [165]. Linkous vd., H_2SO_4 kullanarak poli (fenilkuinoksalin) membranların sülfonasyonunu başarılı bir şekilde gerçekleştirmişlerdir [166].

Klorosülfonik asit, çok çeşitli polimerlerin sülfonasyonu için kullanılmaktadır. Bununla birlikte, bazı polimerler için, düşük bir sülfonasyon derecesi (SD) ile sonuçlanan parçalayıcı yan reaksiyonların gözlemlenmesinden dolayı sülfonasyon, maddenin düşük bir konsantrasyonuyla sınırlı olmaktadır. Genelde yan reaksiyonların sınırlandırılması için oda sıcaklıklarında gerçekleştirilmektedir. Yardımcı çözücü olarak dimetilformamid (DMF) kullanılmaktadır [167]. Idibie vd., polistiren-bütadien kauçuğunun sülfonasyonunu sürecinde $ClSO_3H$ konsantrasyonunun ve reaksiyon süresinin çok önemli olduğunu kanıtlamışlardır. 1,2-dikloroetan içinde 1,6 mM'lik bir $ClSO_3H$ konsantrasyonu kullanılarak reaksiyonun 24 saat gerçekleşmesine izin verilerek optimal bir sülfonasyon prosedürü oluşturmuşlardır. Bu koşullarda %39 oranında bir sülfonasyon derecesi elde etmişlerdir. Reaksiyonun 24 saatten daha uzun süre ayarlanması durumunda, polimerde bozulma gözlemlenmiştir [168]. Bunlara ek olarak $ClSO_3H$ kullanılarak PEEK ve poli (4-fenoksibenzoil-1,4-fenilen) polimerlerin sülfonasyonları sürecinde, polimerler yapının bozulabileceği de görülmüştür [169].

Çapraz bağlama yöntemi ile malzemedeki moleküler zincirleri birbirine kovalent olarak bağlayarak membranın stabilitesi iyileştirilmektedir [170]. Çapraz bağlama yöntemi, uygulandığının basit olması nedeni ile sıklıkla tercih edilmektedir. Bunlara ek olarak çapraz bağlanmış ağ ile geliştirilmiş membranın DMYP üzerinde kullanımında membranın aşırı şişmesi ve metanol geçirgenliği sorunları iyileştirmektedir [171]. Çapraz bağlamada kullanılan yöntem, bağlayıcı içeriği, sıcaklığı ve süresinin membran etkinliği açısından yüksek öneme sahip olup optimize edilmesi gerekmektedir. Fazla çapraz bağlama işlemi kırılabilirliğe ve mekanik deformasyona sebep olmaktadır. Yetersiz çapraz bağlama işlemi ise yoğunlaştırılmış ve güçlendirilmiş ağ yapısının kazanımı yetersiz olmaktadır [172,173].

Daha sağlam ve stabil yapıya sahip membranların geliştirilmesi amacı ile yeni çapraz bağlama yöntemleri de geliştirilmektedir [174,175]. Çapraz bağlama yöntemleri, termal, solvotermal, radyasyon destekli ve destekli çapraz bağlama olmak üzere 4 temel gruba ayrılmaktadır [176]. Termal çapraz bağlama yöntemi, solvent kullanılmadan sadece belirli şartlarda yüksek sıcaklıklarda uygulanan termal işlem ile membran içerisindeki bağların oluşturulmasıdır [177]. Solvotermal çapraz bağlama malzemenin aşırı çapraz bağlanması ve kırılgan yapıya geçiş yapmaması amacı ile kullanılmaktadır. Çapraz bağlama reaksiyonun kolaylaşmasını sağlayarak daha düşük sıcaklıkta ve daha kısa sürede gerçekleştirmektedir [178]. Çözücü olarak dimetil sülfonik asit kullanılmaktadır. Bu işlem sürecinde sülfon köprüleri de oluşmaktadır [179]. Radyasyon destekli çapraz bağlama yönteminde çapraz bağlama ajanları, elektron ışını ve ultraviyole radyasyon aracılığıyla oda sıcaklığında düşük sürelerde çapraz bağlama işlemi gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemde çapraz bağlama reaksiyonu, membrana gönderilen ışınlar ile polimer zincirleri ve çapraz bağlayıcı arasında çapraz bağlanmanın tetiklenerek serbest radikallerin oluşturulması ile gerçekleştirilmektedir [180]. Destekli çapraz bağlama da araştırmacıların dikkatlerini kimyasal çapraz bağlama için bir çapraz bağlayıcının geliştirilmesine çevrilmesi ile ortaya çıkmıştır [181].

Fosfonasyon işlemi, polimer omurgasına fosfonik asit birimlerinin eklenmesi ile polimer omurgasını iyonomere dönüştüren kimyasal modifikasyondur. Fosfonasyon işlemi ile membran üzerinde yüksek termal dayanım ve düşük metanol geçirgenliği özellikleri elde edilebilmesi nedeni ile son zamanlarda sülfonasyon işlemine alternatif olarak görülmektedir. Polistiren, polifenilen oksit, poliimid ve polisülfon gibi termal ve kimyasal olarak kararlı poliaromatik hidrokarbonlar, çeşitli uygulamalar için bu yöntemle fosfonik asit grupları ile işlevselleştirmektedir [182,183]. Polimer yapısına eklenen fosfonik asit grupları membranın su tutma kapasitesini ve beraberinde proton iletkenliğini arttırmaktadır. Bu sebeplerden dolayı polimer membranlara fosfonasyon işleminin uygulanması üzerine çalışmalar gerçekleştirilmektedir [184].

PEM'lerin geliştirilmesinde kompozit yapının oluşturulması, membranın karakteristik özelliklerinde önemli iyileşmeler sağlamaktadır. Bu kompozit yapı farklı polimer malzemelerin birlikte kullanımı veya katkı maddelerin ilavesi ile gerçekleştirilmektedir. Bazı çalışmalarda, zirkonyum oksit, titanyum oksit ve kolloidal silika gibi katkı malzemelerin kullanımı ile kompozit membranların özellikleri iyileştirildiği görülmektedir [185-187].

2.5. Yakıt Pillerinde Kullanılan Katkı Maddeleri

PEM'lerin su tutma kapasitesi, şişme oranı, proton iletkenliği, termal, kimyasal veya mekanik özelliklerini iyileştirmek için katkı maddeleri eklenmekte ve nanokompozit membranlar geliştirilmektedir [28]. Bu katkı maddeleri organik ve inorganik olarak ikiye ayrılmaktadır. Katkı maddelerinin etkili kullanımının gerçekleştirilebilmesi için, karakteristik özelliklerinin iyi şekilde çözümlenip uygun kullanımının sağlanması gerekmektedir. Katkı maddelerinden, kolay tedarik edilebilirlik, düşük maliyet, uyumluluk, homojen karışım sağlayabilme, yüksek mekanik, kimyasal ve ısı dayanımı gibi özellikler istenmektedir [188].

2.4.1. Organik ve inorganik yapıli katkı maddeleri

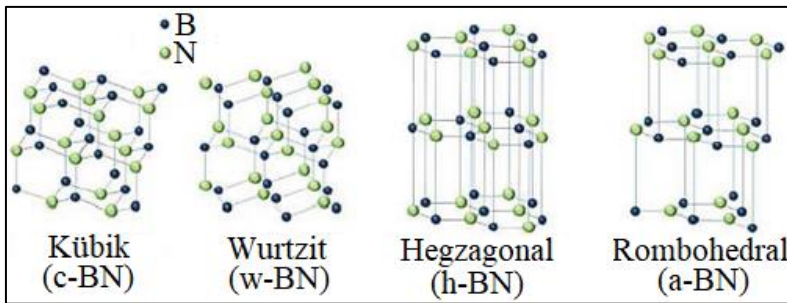
Organik dolgu maddeleri, düşük fiyat, düşük yoğunluk ve yenilenebilir yapıları nedenleri ile çeşitli polimer malzemeler için katkı maddeleri olarak kullanılmaktadır. En yaygın kullanılan organik katkı maddeleri selülozikler, ligninler, proteinler ve sentetikler olarak sıralanmaktadır [189]. İnorganik katkı maddeleri, polimer malzemenin kristalin yapısını azaltmak, mekanik dayanımı arttırmak ve iyonik iletkenliği iyileştirmek amacı ile sıklıkla kullanılmaktadır [190]. İnorganik katkı maddeleri olarak, metal fosfatlar, metal oksitler, heteropoliasitler, killer, silika, karbon nanotüp, zirkonyum, bor ve iyonik sıvılardan bahsetmek mümkündür. İnorganik katkı maddeleri, membranın şişme oranı değerlerinin azaltılması, proton iletkenliği değerlerinin artırılması ve bazı diğerkarakteristik özelliklerinin de iyileştirilmesine katkı sağlamaktadır [191]. Zirkonyum ve bor gibi içeriklere sahip metal fosfatlar su alımını arttırmanın yanında proton iletken yolları da geliştirmektedir. Bor fosfatlar (BPO_4) yüksek proton iletkenlik özelliğinden dolayı son zamanlarda araştırmacıların ilgisini çekmektedir [192]. Kıl minerallerinin, kompozit membranların, termal ve hidrofilik özelliklerinin iyileştirilmesi amacı ile kullanımları yaygındır [193]. Kıl parçacıklarının polimer yapı üzerinde homojen dağılımı yüksek önem taşımaktadır. Metal oksit katkı maddeleri, membran yapısına yüzey hidroksil gruplarını eklenmesini sağlayarak su tutma kapasitesini arttırmaktadır. Su tutma kapasitesinin artışı proton iletkenliği özelliğini de iyileştirmektedir [194]. Hidratlı heteropoliasit malzemeler hidrofilik polimer matrislere eklenmesi ile membranın proton iletkenlik özelliklerini, uygun mekanik dayanım şartlarında iyileştirmektedir [195]. Karbon nanotüpler (CNTs) ve grafen oksit (GO) yüksek kimyasal ve termal kararlılık, yüksek mekanik dayanım, geniş yüzey alanı

ve çevre dostu olmaları nedeniyle yakıt pili sistemlerinin membran ve elektrot malzemelerinde yaygın olarak kullanılmaktadır [196].

2.4.2. Bor nitrürler

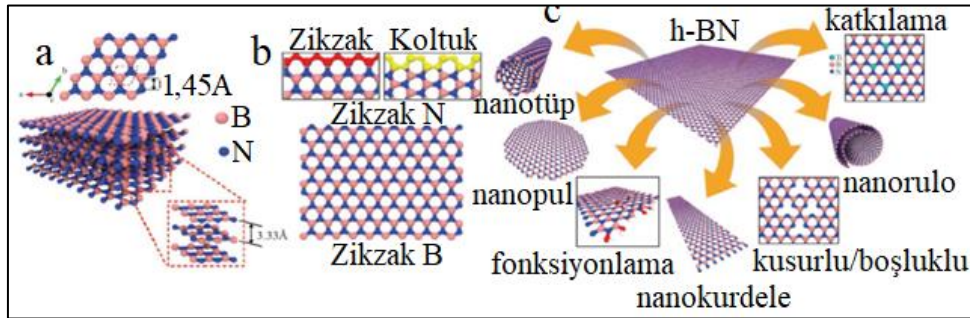
Bor nitrür (BN) bileşikler, bor (B) ve azot (N) elementlerinin tabakalaşma gösterecek şekilde kovalent bağlar ile birbirlerini bağlaması ile oluşmaktadır. Oluşan tabakalar arasında Van der Waals kuvveti etkileşimleri bulunmaktadır. BN doğada bulunmamakta olup laboratuvar ortamında üretilmektedir. Bor nitrürlerin ham maddesi bor (B), borik asit (H_3BO_3) veya bor trioksit malzemelerdir [197]. BN ilk kez borik asit ve potasyum siyanür kullanılarak İngiliz kimyacı W.H. Balmain tarafından 1840'lı yıllarda üretilmiştir. İlk ticarileşme adımı ise 1950'li yıllarda Union ve Carborundum şirketlerince atılmıştır [198]. Bor nitrür, yüksek termal dayanım, yüksek kimyasal kararlılık, yüksek mekanik dayanım, düşük dielektrik sabiti ve çok düşük sürtünme katsayısına sahiptir [37]. Bunlara ek olarak hBN nanopartikülün sağladığı plastikleştirici özellikleri, polimerlerle kalıplandığında iyi bir malzeme oluşturmalarını sağlamaktadır [199]. Bu özellikleri BN malzemelerin birçok alanda kullanımının tercih edilmesini sağlamıştır.

Bor nitrürlerin, hekzagonal bor nitrür (hBN), kübik bor nitrür (cBN), würtzit bor nitrür (wBN) ve rombohedral bor nitrür (rBN) olmak üzere dört temel yapısı bulunmaktadır [200]. Bor nitrürlere ait kristal yapıları Şekil 2.11'de verilmiştir. hBN ve cBN malzemelerin teminin kolay oluşu nedeni ile araştırmalarda ve endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadır [37]. hBN iki duvarlı ve cBN ise üç duvarlı yapıya sahiptir [201,202]. cBN malzeme yüksek sertliği ile bilinmekte olup buna ek olarak yüksek aşınma direnci, termal iletkenlik, kimyasal inertlik ve yüksek bir erime noktası gibi temel özelliklere sahiptir [198].



Şekil 2.11. Bor nitrürün kristal yapıları [203]

Hekzagonal bor nitrürler, sigma bağları ile B ve N elementlerinin güçlü bir şekilde bağlanması ile oluşturulan altıgen forma sahip, en kararlı bor nitrürlerdir. hBN ana zincirlerdeki bu kovalent bağa ek olarak, bitişigindeki hBN düzlemleri arasındaki B ve N atomları arasında zayıf Van der Waals kuvvetleri bulunmaktadır. hBN yapıların dizilimi AA' sıralaması ile oluşmaktadır. Bu durum beraberinde her bir bor ve azot atomunun yan yana gelerek sıkıştırılmasını sağlamaktadır. hBN'lerin, 900 ile 1300 K sıcaklıklarda, kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile üretimi gerçekleştirilmektedir [37].



Şekil 2.12. hBN'nin; geometrik yapısı (a), farklı yönlerdeki atomik dağılımı (b) ve konfigürasyonları (c)

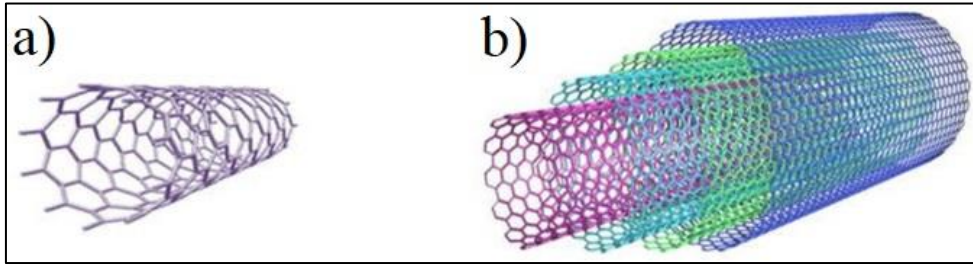
Şekil 2.12 (a) üzerinde, altıgen kristal hBN'nin hücre biriminin şematik gösterimi vardır [204]. B ve N elementlerinin bağ uzunlukları 1,45 angström (Å)'dır. hBN yapısı grafene çok benzemekte olup Şekil 2.12 (b)'de görüldüğü üzere farklı yönlerde atomik dağılımlar sağlamaktadır. hBN katmanlarından, nanotüp, nanopul, nanoşerit ve nanoscroll konfigürasyonları türetilmektedir. Bu konfigürasyonlara ait şematik gösterim Şekil 2.12 (c)'de verilmiştir. hBN nanotüpleri, tek ve çift duvarlara, farklı çaplara sahip olmaktadır. hBN yaklaşık olarak, havada 1273 K, vakumda 1673 K ve inert atmosferde 2850 °C sıcaklıklarda ayrışmaktadır. hBN malzemesinin optik, termal, elektrik, dielektrik ve mekaniksel özellikleri Çizelge 2.4'te verilmiştir [37].

Çizelge 2.4. Bor nitrür malzemesinin karakteristik özellikleri

Özellikler	Değerler
Optik	6,1 eV (direkt)
Elektriksel	10^{12} - 10^{14} Ω cm
Termal iletkenlik	550 ± 75 W/mK
Young modülü	810 GPa
Dayanıklılık	130 GPa

2.4.2. Karbon nanotüpler

Karbon nanotüpler tek boyutlu yapıya sahiptirler [205]. CNT'ler tek duvarlı (SWCNT) veya çok duvarlı (MWCNT) yapıda bulunmaktadır [206]. SWCNT'ler tek duvara ve MWCNT'ler ise 4 veya daha fazla duvara sahiptir. MWCNT'ler SWCNT'lere göre daha yüksek yoğunluğa sahiptir. SWCNT ve MWCNT nanopartiküllerine ait gösterim Şekil 2.13'te ve genel özellikler ise Çizelge 2.5'te verilmiştir [207].



Şekil 2.13. SWCNT (a) ve MWCNT (b) nanopartiküllerine ait gösterimi

Çizelge 2.5. SWCNT ve MWCNT nanopartiküllerine ait genel özellikler

	SWCNT	MWCNT
CNT duvar sayısı	1	≥ 4
Yoğunluk (g/cm^3)	1,6-1,7	1,8-2,1
Çekme dayanımı (Pa)	$4,5 \cdot 10^{10}$	$4,5 \cdot 10^{10}$
Elektriksel iletkenlik (S/cm)	$<10^6$	$<10^5$
Termal iletkenlik (W/mK)	<5800	<3000

Saf CNT'lerin uygulama sürecinde dispersiyon problemleri ortaya çıkmaktadır. CNT'lerin dispersiyon özelliklerini iyileştirmek amacı ile sonikasyon ve kimyasal modifikasyon gibi yöntemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Kimyasal modifikasyon yöntemi ile CNT'ler karbonil, hidroksil gibi oksijen içeren gruplar ile kaplanır ve bu grupların varlığı CNT'lerin çözünme yeteneği ve etkinliklerinin gelişmesine katkı sağlamaktadır [208,209]. Ayrıca MWCNT'nin hidroksilasyonu, hidrofilik özelliğini artırmaktadır [210]. Uzun nanotüplerin termal stres ile fonksiyonelleştirilmesi CNT'lerin boyutlarını kısaltmaktadır. Bu kısaltma işlemi CNT'lerin işlevselliğini arttırmaktadır [211,212].

MWCNT ve polimer malzeme ile oluşturulan nanokompozit yapılar gelişmiş özellikler sergilemektedir. CNT'lerin kullanımı, üretilen kompozit malzemenin mekanik, deformasyon, dayanıklılık ve termal iletkenlik özelliklerinde iyileşmelere neden olmaktadır

[213,358]. Proton değişim membran üretim sürecine katkı maddesi olarak MWCNT'lerin dahil edilmesi sayesinde iyon iletkenliği, mekanik özellikler ve yakıt hücresi performansında iyileşmeler gözlemlenmektedir [44].

MWCNT-OH'ın ve hBN'nin birlikte kullanımı ile bazı etkileşimler meydana gelmektedir. MWCNT'lerin -OH grupları hBN yüzeyindeki elektron açısından zengin bölgelerle hidrojen bağları oluşturmaktadır. Her iki nanopartikülün yüzey özellikleri nedeniyle, π - π etkileşimleri ve Van der Waals kuvvetleri gibi zayıf ancak yapıyı stabilize eden fizikokimyasal etkileşimler meydana gelmektedir. Bu etkileşimler, polimer matriste katkı maddelerinin daha homojen bir şekilde dağılmasına katkıda bulunmakta, faz ayrılmasını önlemekte ve mekanik mukavemet ve proton iletkenliği gibi performans parametrelerini iyileştirmektedir. Ek olarak, MWCNT ve hBN nanopartiküllerinin birlikte kullanımı, BET (Brunauer-Emmett-Teller) yüzey alanını artırarak PEM performansını iyileştirmektedir [214-217].

2.5. Yanıt Yüzey Yöntemi

Deney yöntemlerinin maliyeti ve zaman faktörlerinin iyileştirilmesi amacı ile araştırmacılar ve firmalar tarafından, istatistiksel yöntemlere sıklıkla başvurulmaktadır [218]. Bu istatistiksel yöntemlerden yanıt yüzey yöntemi (RSM), sistemlerin veya geliştirilen ürünlerin optimizasyonu için en uygun görülen deney tasarım yöntemlerinden birisidir [219]. RSM, farklı değişken ve yanıt parametrelerinin etkileşimlerinin optimizasyonunu gerçekleştiren ve sistem verimliliğini artırmayı amaçlayan çok değişkenli bir istatistiksel tekniktir [220]. RSM, ara girdi değerler için yanıt değerinin tahmin edilmesi, giriş parametrelerinin yanıt üzerindeki etkilerinin incelenmesi gibi olanaklar sağlamaktadır. Bunlara ek olarak RSM, hedeflenen tepki çıktılarına ve deneysel yöntemlerle elde edilen değerlere bağlı olarak optimum girdi parametrelerinin belirlenmesine de yardımcı olmaktadır [221]. Deneysel ve istatistiksel yöntemlerin beraber kullanılması ile uygulanan bu metod hibrit yöntem olarak da adlandırılmaktadır [222]. Literatürde farklı mühendislik problemlerinin çözümünde yaygın olarak kullanılmaktadır [223]. RSM yönteminin bazı kullanım alanları olarak enerji, kimya, gıda endüstrisi, mühendislik, ürün optimizasyonu ve sistem tasarımı gibi uygulamalardan bahsetmek mümkündür [224].

RSM'nin uygulanması 6 temel adımdan oluşmaktadır. İlk adım giriş ve yanıt parametrelerinin belirlenmesidir. İkinci adım deney tasarımının yapılması ve üçüncü adım

ise deney tasarımına bağılı olarak deneylerin gerçekleştirilerek yanıt parametrelerinin elde edilmesidir. Dördüncü aşama modelin kontur grafikler, eşitlikler ve ANOVA sonuçları ile birlikte oluşturulmasıdır. Beşinci aşamada modelin doğrulanması ve son aşamada ise süreç optimizasyonu yer almaktadır [225]. RSM matematiksel modelin elde edilmesinde Eşitlik 2.14'te verilen ikinci dereceden denklem kullanılmaktadır. Eşitlikte yer alan, y modellenen fonksiyonu, β_0 modelin sabit terimi, β_i doğrusal terimlerin katsayıları, β_{ii} ikinci dereceden terimlerin katsayıları ve β_{ij} etkileşim terimlerinin katsayılarını ifade etmektedir [226].

$$\hat{y} = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1, i < j}^k \beta_{ij} x_i x_j \quad (2.14)$$

3. LİTERATÜR ÖZETLERİ

Bu çalışmada ele alınan PSf polimeri, sülfonasyon işlemi, hBN nanopartikülü ile katkılama, MWCNT partikülü ile katkılama, RSM tabanlı tasarım, optimizasyon ve hücre testleri konularının güncel durumu ile ilgili detaylı literatür taraması gerçekleştirilmiştir. Detaylı literatür taraması ile elde edilen literatür özetleri bu bölüm içerisinde verilmiştir.

3.1. Polisülfon Bazlı Proton Değişim Membranlar

Ryu vd., Nafion membrana alternatif bir polimer membran geliştirmeyi hedefleyerek PSf bazlı membran üretimi gerçekleştirmişlerdir. PSf polimere çift sülfonasyon işlemi uygulamışlar ve metal-organik çerçeve (MOF) katkı maddesi kullanarak kompozit yapılı membran oluşturmuşlardır. Kompozit membran içeriğinin homojen yapıya sahip olduğunu, uyguladıkları sülfonasyon işlemi ile PSf polimerin PEM üretiminde kullanılabileceğini raporlamışlardır. Kullandıkları MOF katkı maddesinin, polimer yapısını bozmadan membran sertliğinin artmasına, gerilme dayanımının ve su temas açısının iyileşmesine katkı sağladığı sonucuna ulaşmışlardır. Klorosülfonik asit ile gerçekleştirilen sülfonasyon işleminin membran iyon değişim kapasitesi (İDK), su tutma kapasitesi, şişme oranı ve hidrasyon kapasitesi özelliklerinde de artışa neden olduğunu gözlemlemişlerdir [227].

Simari vd., PEM yakıt hücresinde kullanmak üzere, yüksek performanslı, uygun maliyetli ve çevre dostu SPSf bazlı kompozit membranı çözelti döküm yöntemiyle üretmeyi hedeflemişlerdir. SPSf polimer malzemeye organo-sülfonlanmış grafen oksit (SGO) nanopartikül malzemeleri eklemişlerdir. Ekledikleri katkı maddesi ile membranın termal dayanım, mekanik dayanım ve su tutma kapasitesi özelliklerinin iyileştiğini gözlemlemişlerdir. Su tutma kapasitesinin iyileşmesi ile Grathuss tipi mekanizma yolu ile proton taşınımının arttırıldığını gözlemlenmiştir. 80 °C sıcaklık ve %20 bağıl nemde, SPSf-SGO zarının proton iletkenliğini 9,4 mS/cm olarak ölçmüşlerdir. Geliştirilen membran, H₂/O₂ hücre testinde, 182,6 mW/cm² değerinde maksimum güç yoğunluğu vermiştir. Elde edilen bu değerler, çalışmada kıyaslama olarak kullanılan Nafion 212 membranın özelliklerinden daha yüksek olduğunu ve SPSf bazlı bu membranın PEM yakıt hücreleri için umut vadettiğini kanıtlamıştır [228].

Simari vd., PEM yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere SPSf bazlı membranların üretim yöntemlerinin membran karakterizasyonuna etkisini araştırmışlardır. Bu üretim yöntemleri, mekanik ekstrüzyon ve solüsyon döküm yöntemleridir. Farklı yöntemler ile üretilen membranın morfolojik, proton iletkenliği, boyutsal kararlılık, su moleküler dinamiği ve mekanik direnç gibi karakteristik özelliklerinin analizini gerçekleştirmişlerdir. Solüsyon döküm yöntemi ile üretilen membrandan, düzlem boyunca daha yüksek iletkenlik ve yakıt hücresi performansı elde etmişlerdir. Mekanik ekstrüzyon yöntemi ile üretilen membranda ise üstün mekanik mukavemet ve şişme önleme özelliği gözlemlenmiştir [229].

Deepa vd., PSf polimerine entegre edilen piperazin içerikli kopolimerlerin membran karakteri üzerindeki etkilerini incelemiştir. Kopolimerin %3 ve %6 oranlarında SPf polimere entegre edilmesi ile iki farklı kompozit yapıları membran üretilmiştir. FTIR spektrumları ve NMR spektral analiz verileri ile daha iyi proton iletkenliğini etkileyen hidrofilik fonksiyonel gruba sahip kopolimerin varlığını kanıtlamışlardır. Membranların hidrofilik yapısının iyileştirildiğini yüksek su tutma oranı değerleri ile kanıtlamışlardır. Piperazin yan grupları taşıyan kompozit yapıları membranların daha yüksek kimyasal kararlılık, düşük metanol geçirgenliği ve iyi proton iletkenliği ile çalışabilecek yeni membranların geliştirilmesine yardımcı olabileceği sonucuna varmışlardır [230].

Wang vd., SPSf polimere UiO-66-NH₂ işlevselleştirilmiş selüloz nanolifler eklenmesinin membran karakterizasyonuna etkilerini incelemiştir. Kütlesel olarak %5 UiO-66-NH₂ içeren SPSf kompozit membranın, 80°C'de ve %100 bağıl nemde 0,196 S/cm değerinde, yüksek proton iletkenliği değerine sahip olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Katkı maddesi kullanımı ile metanol geçirgenlik ve şişme oranı değerlerinde de düşüş gözlemlenmiştir. Bu çalışma ile nanopartikül ilaveli SPSf bazlı kompozit membranların, PEM yakıt hücrelerinde kullanım potansiyelinin yüksek olduğu kanıtlanmıştır [231].

Brandon vd., sülfonatlı monomerlerden oluşan PSf polimerden üretilen PEM'lerin vanadyum redoks akış pilinde (VRFB) kullanımının etkinliğini değerlendirmişlerdir. SPSf bazlı membranların üretimini çözelti döküm yöntemi ile gerçekleştirmişlerdir. Membranlar, alil, stirenil ve sülfonik asit grubu olmak üzere üç farklı bir asit yan zincir yapısına sahiptir. Her bir membranın, asit içeriğine bağlı olarak değişen özellikler ve performans sergilediğini görmüşlerdir. Membranların fiziksel özellikleri, bir polisülfon omurgası ile karakteristik sülfonik asit grupları arasına bir yan grubun eklenmesinden etkilenmiştir. Su tutma

kapasiteleri alil, stirenil ve sülfonik asit yan zincirli membranlarda sırasıyla %35, %39 ve %32 olarak belirlemişlerdir. Bir stirenil grubunun kullanılması, sülfonlanmış PSf'ye kıyasla hücre testi performansından ödün vermeden nispeten daha düşük su alımıyla sonuçlanmıştır. Akım, voltaj ve enerji verimlilikleri bir vanadyum redoks akış pili hücresinde ölçülmüştür. Tüm membranlarda iletkenlik ve su alımındaki büyük farka rağmen enerji verimliliklerinde benzer değerler görülmüştür. Yan zincirlerinden bağımsız olarak zarların çoğu, Nafion 212'den daha yüksek olan yüksek enerji verimliliği sergilemiştir [232].

Zhang vd., SPSf polimer membranın sülfonasyon derecesinin membran karakterine etkilerini ve vanadyum redoks akış pili üzerinde performans davranışlarını incelemişlerdir. Sülfonasyon derecesinin %62 olması durumunda PSf bazlı membranın iyon seçiciliğini $4,6 \times 10^3$ Smin/cm³ olarak belirlemişlerdir. Belirlenen bu değerin, Nafion 117 membranın iyon seçiciliğinden ($4,0 \times 10^3$ Smin/cm³) daha yüksek olduğu raporlamışlardır. Bu membranın, 50-100 mA/cm² akım yoğunluğunda sırasıyla %89,2 ve %86,2 enerji verimliliğinin olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Bu çalışma ile PSf bazlı membranların PEM yakıt hücrelerinde kullanımının yanı sıra vanadyum redoks akış pili uygulamalarında da kullanılabileceği sonucuna ulaşmışlardır [233].

Mahimai vd., PSf, sülfonatlı polianilin (SPANI) ve niyobyum pentoksitten (Nb₂O₅) malzemelerini kullanarak çözelti döküm yöntemi ile nanokompozit membran üretimi gerçekleştirmiştir. Geliştirilen membranın yakıt pillerinde kullanımını araştırmak amacı ile karakterize etmişlerdir. Uyguladıkları TEM, XRD ve XPS analizleri ile nanopartiküllerin polimer matrisine başarılı bir şekilde tutunduğunu doğrulamışlardır. PSf ve SPANI membranın 0,0110 S/cm ve %10 Nb₂O₅ eklenen PSf ve SPANI karışım membranın ise 0,0674 S/cm proton iletkenlik değerlerine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Niyobyum pentoksitin saf polimere dahil edilmesi ile iyileşen iyonik iletkenliği değerinin yanında, termal ve oksidatif kararlılıklarında da iyileşme gözlemlenmiştir. Nb₂O₅ ile yüklü rapor edilen PSf-SPANI bazlı membranın PEM yakıt pilleri için umut verici olabileceği sonucuna ulaşılmıştır [234].

Amalorpavadoss vd., sentezledileri poliaspartimit (PAI) malzemeyi %3 ve %6 oranlarında PSf polimer ile karıştırıp membran üretimi gerçekleştirmişlerdir. Karışım membranın karakterizasyonunda iyon, su alma, iyon değişim kapasitesi, şişme oranı, kimyasal kararlılık, morfoloji ve proton iletkenliği analizlerini ve hücre test yöntemini kullanmışlardır. PSf

polimere PAI eklenmesi ile gözenekli yapının bozulmadığını, su tutma kapasitesinin, kimyasal dayanımın ve iyon değişim kapasitesinin iyileştiğini görmüşlerdir. Oluşturulan karışım membran ile proton iletkenliği değerinin $4,09 \cdot 10^{-4}$ S/cm ve daha değerlere ulaştığını raporlamışlardır [235].

Krathumkhet vd., SPSf polimer malzemeye %5, %10 ve %15 oranlarında ZSM-5 zeolit ekleyerek kompozit membranın üretimini ve karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. En yüksek su tutma kapasitesi %15 ZSM-5 katkılı membranda %46,5 ve en yüksek proton iletkenliğini ise %10 ZSM-5 katkılı membranda 9,65 mS/cm olarak raporlamışlardır [236].

Roshanravan vd., SPSf polimer malzemeye sülfonlanmış MIL-100 (Fe) metal-organik çerçeveyi (sMILFe MOF) entegre ederek PEM geliştirmeyi hedeflemişlerdir. Ürettikleri bu membranlarda su tutma kapasitesi, iyon değişim kapasitesi ve proton iletkenliği değerlerini incelemişlerdir. SPSf, SPSf/MILFe ve SPSf/sMILFe membranın su tutma kapasitesi değerlerini sırasıyla %7,28, %35,8 ve %54,5 olarak belirlemişlerdir. SPSf, SPSf/MILFe ve SPSf/sMILFe membranın proton iletkenliğini ise sırasıyla 0,95, 2,53 ve 3,82 mS/cm olarak belirlemişlerdir. Kompozit membranlar ile daha iyi su tutma kapasitesi ve proton iletkenliği özellikleri elde etmişlerdir [20].

Ahmadian-Alam vd., SPSf polimere MOF/silika (Si) nanopartikül madde içeren üçlü nanokompozit membranın üretimini ve karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. MOF/Si nanopartiküllerin SPSf yapısına eklenmesi ile nanokompozit membranın mekanik ve termal özelliklerinde önemli iyileşmeler gözlemlenmiştir. Ürettikleri nanokompozit membranlarda 25 °C sıcaklıkta, 7,40 ile 9,4 mS/cm değerleri arasında proton iletkenlikleri tespit etmişlerdir [237].

Yu vd., PSf omurgasına poli (fosfonatlı polistirenin) aşılamışlar ve Polisülfon-g-(fosfonatlı polistiren) (PPSf) polimer malzemesini sentezlemişlerdir. Sentezlenen PPSf ve PSf polimerleri ile saf PPSf, P90S10, P80S20 ve SPSf membranları üretmişlerdir. Kompozit membranlar ile termal stabilite, mekanik dayanım ve şişme oranları iyileştirilmiş olup su tutma kapasitesinde düşüş gözlemlenmiştir. 95 °C sıcaklıkta ve %90 bağıl nem oranında SPSf membranda 17,23 mS/cm ve PPSf membranda ise 5,22 mS/cm proton iletkenliği elde etmişlerdir [238].

3.2. Sülfonasyonun Etkisi

Parnian vd., SPEEK polimere 4 saat ile 24 saat arasında sülfonasyon uygulayarak sülfonasyon süresinin membran üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Sülfonasyon süresinin artışı ile membranın sülfonasyon derecesi, su tutma kapasitesi, şişme oranı ve iyon değişim kapasitesi özelliklerinde sürekli artışlar gözlemlemişlerdir. Termal ve kimyasal dayanım özelliklerinde ise ciddi kayıplar saptamışlardır. Çalışma sonucunda yaklaşık %65 sülfonasyon derecesine sahip membranların karakteristik özelliklerinin PEMYP'ler için uygun olabileceği açıklamışlardır [239].

Haragirimana vd., poli (aril eter sülfon) (PAES) polimere sülfonasyon uygulayarak, %20, %30, %40 ve %50 sülfonasyon derecesine sahip membranlar üretmişler ve bunların etkinliğini incelemişlerdir. Sülfonasyon derecesinin artması ile iyon değişim kapasitesi, su tutma kapasitesi, şişme oranı ve proton iletkenliği değerlerinde artış gözlemlemişlerdir. Çalışmanın devamı olarak bu polimerleri farklı oranlarda birleştirerek homojen karışımlı membranlar elde etmişlerdir. Ek olarak karışım membranlarda daha iyi termal ve mekanik özellikler elde etmişlerdir [240].

Yavuzatlı vd., polieter eter keton polimer bazlı proton değişim membranları farklı sülfonasyon dereceleri ile sentezlemiş ve karakterize etmişlerdir. Sülfonasyon derecesi kontrolünü farklı sülfonasyon süreleri ile gerçekleştirmişlerdir. Sülfonasyon sürelerini yaklaşık 3, 4 ve 5 saat olarak almışlardır. Sülfonasyon derecesinin artışı ile SPEEK membranların, su tutma kapasitesi, iyonik değişim kapasitelerinde ve proton iletkenliklerinde iyileşme, termal ve mekanik dayanımda ise azalma gözlemlemişlerdir [241].

Banerjee vd., PEEK polimerleri 2,3,4,6 ve 8 saat sülfonasyona maruz bırakarak ürettikleri SPEEK polimerler ile proton değişim membran üretmişlerdir. Üretilen membranların sülfonasyon derecesine bağlı mekanik, dehidratasyon hızı, amorflik, termal kararlılık, proton iletkenliği, iyon değişim kapasitesi, su tutma kapasitesi özellikleri ve yakıt hücresi performansı üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Sülfonasyon derecesinin artışı ile membranların termal dayanımlarının azaldığını gözlemlemişlerdir. SPEEK polimer omurgasına eklenen hidrofilik sülfonik asit ($-SO_3H$) grupları sayesinde su alımı, proton iletkenliği ve iyon değişim kapasitesi özelliklerinde sülfonasyon derecesinin artışına bağlı

iyileşmeler gözlemlenmiştir. Yaptıkları çalışma sonucunda, yakıt pillerinde, termal kararlılık, mekanik kararlılık ve proton iletkenliği özellikleri arasında dengenin sağlanması amacı ile orta düzeyde sülfonasyon derecesine sahip SPEEK bazlı membranların kullanımını önermişlerdir [242].

Li vd., poli (arilen eter sülfon) kopolimere farklı miktarlarda asetil sülfat ekleyerek farklı sülfonasyon derecelerine sahip proton değişim membranların üretimini gerçekleştirmişlerdir. Sülfonasyon sürecinde, 50 °C sıcaklıkta, 0,21 g PAESPS kopolimerini 15 mL dikloraetanda çözdürmüşler, 2,0 mL, 2,5 mL ve 3,0 mL asetil sülfatı eklemişler ve 1 saat reaksiyona bırakmışlardır. Reaksiyonu, çözeltileri soğuk suya dökerek sonlandırmışlar ve nötralize olana kadar deiyonize su ile yıkamışlardır. Sülfonasyon sonrası %33, %37 ve %43,3 oranlarında sülfonasyon dereceleri elde etmişlerdir. Sülfonasyon derecesinin artışı ile proton iletkenliği ve su tutma kapasite değerlerinde iyileşme gözlemlenmiştir. Sülfonasyon derecesinin %37 ve üzeri olduğu membranlar ile Nafiona göre daha düşük membran direnci yakalamışlardır [243].

Mohammadi vd., %30 ve %40 sülfonasyon derecelerine sahip sülfonatlı polisülfon bazlı membranların üretimini ve karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Yüksek sülfonasyon derecesine sahip membranlar ile daha yüksek proton iletkenliği, sıvı tutma kapasitesi, mekanik dayanım ve termal dayanım özellikleri yakalamışlardır [244].

Francisco-Vieira vd., sülfürik asit ve asetil sülfat olmak üzere iki farklı sülfonatlayıcı madde kullanarak poli (stiren-ko-bütül akrilat) (StBuA) kopolimerlerini 2, 3, 4 ve 5 saat sülfonasyona maruz bırakmışlardır. Sülfonasyon sonrası elde ettikleri sülfonatlı StBuA'lar ile proton değişim membran üretimi ve karakterizasyonunu yapmışlardır. Her iki sülfatlayıcı madde kullanımında, sülfonasyon süresinin artışı ile sülfonasyon derecesinde artış gözlemlenmiştir. Sülfonasyon için sülfürik asit kullanımının asetil sülfata göre çok daha etkili olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Sülfonasyon süresinin 4 saat olması durumunda en iyi proton iletkenliği değerlerini elde etmişlerdir [245].

Ronaldo vd., farklı sülfonasyon derecelerine sahip proton değişim membranların karakteristik özelliklerini deneysel ve ampirik ilişki kurarak incelemişlerdir. Polimerin sülfonasyon işlemini 3, 6 ve 24 saat süreli gerçekleştirerek sırasıyla, %55, %66 ve %77 sülfonasyon derecelerini elde etmişlerdir. 24 saat deneysel ve 48 saat teorik olarak

hesaplanan sülfonasyon derecesini 72 saat sonunda %86 olarak belirlemişlerdir. Sülfonasyon derecesindeki en etkili artışı ilk 6 saatte yakalamışlardır. Sülfonasyon derecesinin artışı ile iyon değişim kapasitesinde artış gözlemlemişlerdir [246].

Zongwen vd., SPSf sentezlemek amacı ile farklı iki yöntem denemişlerdir. Bu yöntemler ile polisülfon polimer omurgasına tek veya iki uçlu sülfonik asit grubu aşılamışlardır. PSf polimer omurgasına tek uçlu sülfonik asit aşılması ile daha yüksek sülfonasyon derecesi değerleri elde etmişlerdir. Sülfonasyon derecesinin artışı ile su tutma kapasitesi değerinde artış gözlemlenmelerine rağmen iyon değişim kapasitesinde stabil bir artış gözlemlenmemişlerdir [247].

Wang vd., SPEEK polimerler üzerinde sülfonasyon derecesinin etkisini incelemişlerdir. SPEEK polimerlerin sülfonasyon derecesi değerini %30 ile %80 arasında tutmuşlardır. Sülfonasyon derecesinin artışı ile su tutma kapasitesi, şişme oranı ve proton iletkenliği özelliklerinde iyileşmeler gözlemlemişlerdir [248].

3.3. Nanopartikül Katkı Maddelerinin Etkisi

Bu çalışmada, hBN ve MWCNT-OH nanopartiküllerinin, SPSf bazlı membrana ayrı ayrı ve birlikte katkılanmasının membran üzerindeki etkileri incelenmiştir. hBN ve MWCNT-OH nanopartiküllerinin PEM'ler üzerindeki etkileri araştırılmış ve bu bölümde özet olarak yer verilmiştir.

3.3.1. hBN nanopartiküller

Yadav vd., sülfonlanmış poli (eter eter keton) polimer malzemesine bor nitrür malzeme takviyesi gerçekleştirmişlerdir. Polimere eklenen bor nitrür ile membranın proton iletkenlik, su tutma kapasitesini ve metanol geçişi parametrelerinde iyileşmeler gözlemlemişlerdir [249].

Gong vd., karbon nanotüpleri, inorganik bir proton iletkeni olan boron fosfat ile basit bir polidopamin destekli sol-jel yöntemi kullanılarak fonksiyonel hale getirerek boron fosfat-CNT katkı maddesini oluşturmuşlardır. Oluşturdukları katkı maddesini sülfonatlı poli (eter eter ketonu) (SPEEK) polimer malzemesine entegre ederek kompozit membran

oluşturmuşlardır. %2 ve %5 katkı maddesi eklenerek hazırlanan membranlarda, %100 nemlilik şartlarında, 20 °C ve 80 °C sıcaklıkta proton iletkenliği sırasıyla %45 ve %150 oranında iyileştirildiği sonucuna ulaşmışlardır [250].

Gunday vd., sülfonatlı polisülfon polimer, yumuşatıcı madde olarak iyonik sıvı (IL) ve nanopartikül olarak ise hBN kullanarak, solvent döküm tekniği yardımı ile süper kapasitör elektroliti geliştirmişlerdir. Bu maddelerin derişimlerini farklı oranlarda düzenleyerek üretmişler ve karakterizasyonlarını gerçekleştirmişlerdir. Karakterizasyon sürecinde DSC, TGA ve -20 °C ila 100 °C sıcaklık aralığında proton iletkenlik değerlerinin ölçümünü gerçekleştirmişlerdir. Üretilen SPSf/%3 hBN/0,2 IL ve SPSf/%5 hBN/0,2 IL elektrolitlerinin iyonik iletkenliği 30 °C sıcaklıkta sırasıyla $6,91 \times 10^{-5}$ S/cm ve $1,87 \times 10^{-4}$ S/cm olduğunu görmüşlerdir. Üretilen SPSf/%3 hBN/0.2 IL ve SPSf/%5 hBN/0.2 IL elektrolitlerinin iyonik iletkenliği 100 °C sıcaklıkta sırasıyla $8,71 \times 10^{-4}$ S/cm ve $1,3 \times 10^{-3}$ S/cm olduğunu görmüşlerdir. hBN katkı maddesi oranının artması, süper kapasitör elektrolitinde iyonik iletkenliği arttırdığı sonucuna ulaşmışlardır. SPSf polimere hBN katkı maddesinin eklenmesi termal kararlılığı da iyileştirdiğini raporlamışlardır [251].

Huang vd., hBN, SPEEK ve genişletilmiş politetrafloroetilen (ePTFE) kullanarak membran üretimi gerçekleştirmişlerdir. Geliştirdikleri membran ile düşük nem ortamında da membran etkinliğinin yüksek olmasını hedeflemişlerdir. SPEEK/hBN/ePTFE ile üretilen membranın iyi proton iletkenliği, düşük hidrojen geçirgenliği ve yüksek hücre performansı karakteristik özelliklerini gösterdiği sonucuna ulaşmışlardır. Yapılan SEM analizi ile hBN ve ePTFE maddelerin SPEEK polimer malzeme üzerinde homojen olarak dağılım gösterdiğini gözlemlemişlerdir. Üretilen membranlar içerisinde en yüksek proton iletkenliği, 60 °C sıcaklıkta SPEEK/%0,5 hBN/ePTFE membranı ile elde etmişlerdir. Tek hücreli performans testinde Nafion 212 membranın tepe güç yoğunluğu $486,7 \text{ mW/cm}^2$ ve SPEEK/%0,5 hBN/ePTFE membranın ise $567,7 \text{ mW/cm}^2$ olduğunu tespitini yapmışlardır. hBN katkılı membranın güç yoğunluğunun %16,6 oranında daha yüksek olduğu sonucunu elde etmişlerdir [252].

Lv vd., polietersülfon (PES), polivinilpirolidon (PVP), BN karışım membran (PES/PVP/BN) geliştirmeyi amaçlamışlardır. Yapılan TEM analizi ile PES/PVP/BN nanokompozit membranının homojen yapılı olarak üretimini başarı ile gerçekleştirdiklerini kanıtlamışlardır. BN nanotabakaları ile fosforik asit arasındaki etkileşim kuvvetinden

yararlanılarak, karışım membranın fosforik asit doping seviyesi ve iletkenliğini iyileştirdiğini gözlemlemişlerdir. PES/PVP/%0,5BN kompozit membran, aynı cihaz çalışma koşulları altında 160°C'de en iyi proton iletkenliği ve tepe güç yoğunluğunu sergilemiştir. Ayrıca PES/PVP/%0,5 BN kompozit membrana uygulanan 100 saatlik bir hücre testi ile yüksek çalışma stabilitesi gözlemlemişlerdir. Elde edilen sonuçlar ile geliştirilen membranın yüksek sıcaklık ile çalışan yakıt pillerinde kullanılabileceğini belirlemişlerdir [253].

Rajput vd., SPEEK polimere fonksiyonalize altıgen boron nitrür (SBN) nanopartikülü ekleyerek suyun tuzdan arındırılması amacı ile kullanılacak membranın geliştirilmesini hedeflemişlerdir. SBN'nin membran yapısına dahil edilmesi ile membranların, iyon değişim kapasitesi, iyonik iletkenliği, stabilite, termal, mekanik ve kimyasal dayanım özelliklerinde iyileşmeler gözlemlemişlerdir. SEM analizi ile SBN nanopartikül malzemesinin SPEEK membran üzerinde tekdüze dağılımının gerçekleştiğini doğrulamışlardır [254].

Ng vd., BN, karbon fiber (CF) ve polibütilen tereftalat (PBT) malzemeleri ile oluşturulan hibrit yapıda, BN kakı maddesinin elektriksel iletkenlik değerini azalttığı, çekme dayanımının iyileştirdiği ve işleme kabiliyetini arttırdığı sonucuna ulaşmışlardır. BN malzemenin elektriksel yalıtkanlık aranan ortamlar için pozitif katkı sağlayabileceğini bildirmişlerdir [255].

Hu vd., grafen, hBN ve molibden disülfür nanopartiküllerinin proton iletkenlikleri üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Çalışma sonucunda membran proton iletkenliği değerine hBN'nin daha fazla katkı sağladığı sonucuna ulaşmışlardır [256].

Akel vd., Nafion ve hBN nanopartikülü ile proton iletken kompozit membran üretimi ve karakterizasyonu gerçekleştirmişlerdir. Membran ana malzemesi Nafion olup içeriğine %3, %5, %10 ve %15 oranlarında hBN nanopartikülü eklemişlerdir. SEM ve Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) analizleri gerçekleştirilerek kompozit membran üzerinde Nafion ve hBN maddelerinin homojen dağılımının gerçekleştiğini görmüşlerdir. Üretilen kompozit membrana, metanol geçirgenlik ve su tutma kapasitesi testlerini uygulamışlardır. Test sonucunda membranın su tutma kapasitesi ve metanol geçirgenliği özelliklerinin azaldığını görmüşlerdir. Proton iletkenlik testi sonucunda, hBN nanopartikülü kullanımının membran proton iletkenliğini iyileştirdiğini gözlemlemişlerdir. TGA analizi sonucunda, kompozit

membranların yaklaşık 270 °C'ye kadar termal olarak kararlı olduğunu raporlamışlardır [257].

Hussin vd., yüksek sıcaklıklı PEM yakıt hücresi için polibenzimidazol (PBI) ve BN bazlı kompozit membran geliştirmeyi amaçlamışlardır. PBI malzemeye %2,5 ile %10 oranları arasında BN katkı maddesi ekleyerek membran karakterindeki etkisini incelemişlerdir. Oluşturulan kompozit membranları, TGA, DSC, XRD, SEM, mekanik testler ve proton iletkenlik ölçüm yöntemleri kullanılarak karakterize etmişlerdir. En yüksek proton iletkenliği değerini 260 mS/cm ile 180 °C'de PBI/%2,5 BN membranında elde etmişlerdir. Farklı nemlilik ortamında, HT-PEMYP hücre testlerine göre PBI/BN-2,5 membranın PBI membrana göre daha yüksek performansa sahip olduğunu belirlemişlerdir. Geliştirilen membranın, yüksek sıcaklıklı PEMYP uygulamalarında iyi bir perspektif gösterdiği sonucuna ulaşmışlardır [258].

Yogarathinam vd., SPEEK bazlı nanokompozit proton değişim membranlar geliştirmişlerdir. Çalışmanın içeriğinde hBN ve saf SPEEK membran üretimi ve karakterizasyonu sonuçları da bulunmaktadır. Saf SPEEK ve SPEEK/hBN membranların, su tutma kapasiteleri %42,28 ve %47,62, oksidatif dayanımları %88 ve %91, proton iletkenliği 1,71 ve 1,85 mS/cm ve iyon değişim kapasiteleri ise 1,61 ve 1,65 meq/g olarak belirlemişlerdir. SPEEK polimere hBN nanopartikülünün eklenmesi ile membranın su tutma kapasitesi, iyon değişim kapasitesi, proton iletkenliği ve oksidatif stabilite karakteristik özelliklerinde iyileşmeler gözlemlenmiştir [91].

Zhi vd., BN nanopartikül kullanarak nanokompozit polimerin termal özelliklerini mükemmel seviyelere çıkarmışlardır [259,260].

Gahlot vd., hBN nanopartikülünü sülfonlanmış polieter sülfon (SPES) polimere entegre ederek nanokompozit membranlar üretimini ve karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. hBN katkılı nanokompozit membranların proton iletkenliği, su tutma kapasitesi ve metanol geçirgenliğine karşı direnç değerlerinin iyileştiğini gözlemlenmiştir. Proton değişim membranın DMYP üzerinde kullanımında membrana %0,5 hBN katkısı eklemenin yeterli olduğu sonucuna ulaşmışlardır [261].

3.3.2. MWCNT nanopartiküller

Tohidian vd., doğrudan metanol yakıt hücresi uygulamalarında kullanılmak üzere Nafion membrana alternatif olarak yüksek proton iletkenliği ve düşük metanol geçirgenliği özelliklerine sahip nanokompozit PEM geliştirmeyi hedeflemişlerdir. Bu amaç doğrultusunda, kitosan ve imidazol ile fonksiyonlu MWCNT katkılı polielektrolit bazlı nanokompozit PEM üretmişlerdir. MWCNT kullanımının, proton iletkenliğini arttırdığını, metanol geçirgenliğini azalttığını ve daha yüksek seçicilik parametresi sağladığını ortaya koymuşlardır. MWCNT-Im'deki imidazol grupları ve kitosan zincirleri arasındaki hidrojen bağı etkileşimleri nedeniyle, daha yüksek seçicilik parametresiyle sonuçlanan yeni proton iletim yollarının oluştuğu sonucunu elde etmişlerdir [262].

Nor vd., sülfatlanmış polifenil sülfon (SPPSU) polimere %1, %2 ve %3 CNT nanopartikülü ekleyerek membran üretimi ve karakterizasyonu gerçekleştirmişlerdir. Saf SPPSU membran ve %3 CNT katkılı membranın karakteristik özelliklerini sırasıyla; su tutma kapasitesi %32-%134, proton iletkenliği 0,0112 S/cm-0,0563 S/cm (80 °C), çekme dayanımı 47,8 MPa-51,72 MPa, kopma uzaması %74,11-%89,51 olarak belirlemişlerdir. SPPSU polimer üzerinde CNT kullanımı ile membranın kimyasal özelliğinde de önemli iyileşmeler gözlemlenmiştir [263].

Yuan vd., PSf polimere MWCNT ve polyaniline (PANI) katkı maddesi ekleyerek su arıtma amacı ile nanokompozit malzeme geliştirmişlerdir. MWCNT ve PANI katkı maddelerinin eklenmesi ile membranın hidrofilik özelliği iyileştirilmiştir. MWCNT nanopartikülünün PSf matrisine entegre edilmesinde herhangi bir problem yaşamamışlardır [264].

Rao vd., Nafion bazlı membran yapısına, karbon nanotüp, fosforik asit ile fosforlanmış karbon nanotüp (PCNT) ve grafen oksit (PGO) katkı maddelerini ve karışımını entegre etmişlerdir. CNT ile katkılanmış Nafion membranın proton iletkenliğini iyileştirdiği sonucuna ulaşmışlardır. Ek olarak, PCNT ve PGO nanopartikül malzemelerinin beraber kullanılması ile yüksek su tutma kapasiteleri ve proton iletkenlikleri değerlerini elde etmişlerdir [265].

Rambabu vd., SPEEK polimer malzemeye %0,25, %0,5 ve %1 MWCNT nanopartikül ilavesi yaparak proton değişim membran üretmişlerdir. Üretilen membranlarda MWCNT

oranı arttıkça, iyon değişim kapasitesi, su tutma kapasitesi, mekanik dayanım ve metanol geçirgenliği değerlerinde iyileşmeler gözlemlenmiştir [266].

Kim vd., SPEEK polimerlere %0,5, %1, %1,5 ve %2 oranlarında amine ile fonksiyonlanmış karbon nanotüp (ACNT) katkısı ile nanokompozit membranlar üretmişlerdir. Ürettikleri membran numunelerinin morfolojik, yapısal, termal, elektrokimyasal ve mekanik özelliklerini karakterize etmişlerdir. ACNT içerkli kompozit membranların homojen ve yoğun bir morfolojiye sahip olduğunu görmüşlerdir. Nanokompozit membranlarda termal kararlılık ve çekme mukavemeti özelliklerinin iyileştiğini gözlemlenmiştir. En yüksek proton iletkenliği performansını %1,5 katkılı nanokompozit membran ile elde etmişlerdir. ACNT oranının %1,5 değerlerine doğru artması ile temas açısında azalma ve su tutma kapasitesinde de artış gözlemlenmiştir. ACNT nanokompozit membran ile CNT nanokompozit membrana göre daha iyi yakıt hücre performansı elde etmişlerdir. Bu çalışmada CNT'nin SPEEK membranlara pozitif katkı sağladığını fakat CNT'nin fonksiyonlanmasının bu katkıyı daha da iyileştirdiğini saptamışlardır [267].

Asgari vd., Nafion polimere CNT ve histidin ile fonksiyonlanmış CNT partikülleri ekleyerek proton değişim membranları üretmişler ve karakterize etmişlerdir. En iyi iyon değişim kapasitesi, proton iletkenliği, metanol yalıtımı ve yakıt pili performansı özelliklerini, fonksiyonlanmış CNT partiküller ile elde etmişlerdir [268].

Ngoma vd., PES polimere %2,5, %5, %7,5 ve %10 CNT nanopartiküllerinin eklenmesinin, nanokompozit membranın karakteristik özelliklerine etkisini araştırmışlardır. PES polimere %2,5 oranında CNT eklenmesi ile hidrofilik yapının iyileştiğini ve oranının daha fazla artması ile hidrofilik özelliğin bozulduğunu gözlemlenmiştir [269].

Kumar vd., sülfonatlı poli (eter sülfon) (SPEK) polimer ve sülfonatlı çok duvarlı karbon nanotüp (sMWCNT) katkısı ile oluşturulan membranların karakteristik özelliklerini performansı incelemişlerdir. SPEK polimere %0,5, %1, %1,5 ve %2 oranlarında sMWCNT ekleyerek üretim ve karakterizasyon gerçekleştirmişlerdir. En iyi mekanik dayanım, kimyasal dayanım, su tutma kapasitesi, şişme oranı ve proton iletkenliği değerlerini %1,5 katkılama oranı ile yakalamışlardır. %1,5 katkılı nanokompozit membranda elde ettikleri bu iyileşmeyi performans testi sonuçlarında da benzer şekilde gözlemlenmiştir [270].

Tohidian vd., MWCNT-OH ve MWCNT-Im nanopartiküllerini Nafion polimere katkılayarak karakteristik özelliklerine ve performansına etkisini incelemişlerdir. Katkısız, MWCNT-OH ve MWCNT-Im katkı maddeleri ile üretilmiş Nafion membranlarda sırası ile %32, %31,2, %28 su tutma kapasitesi ve 0,89, 0,9, 0,92 meq/g iyon değişim kapasitesi değerlerini elde etmişlerdir. En iyi termal dayanımı ve metanol yalıtımını MWCNT-OH katkılı membranda elde ederken en yüksek proton iletkenliğini MWCNT-Im katkılı membranda elde etmişlerdir [271].

Zhou vd., çalışmalarında PVA ve poli (dialildimetilamonyum klorür) (PDDA) karışım membranlar üzerinde MWCNT-OH nanopartikülünün etkisini incelemişlerdir. Nanokompozit membran üretiminde %1, %2 ve %3 oranlarında MWCNT-OH kullanmışlardır. FTIR ve SEM analizleri ile PVA ve PDDA polimerler karışımına MWCNT-OH partikülün başarı ile dahil edildiğini ve membran ağ yapısını etkili bir şekilde iyileştirebileceğini gözlemlemişlerdir. En iyi termal dayanımı %2 katkılı ve en iyi mekanik dayanımı ise %3 katkılı membranda elde etmişlerdir. MWCNT-OH partikülünün membran yapısına dahil edilmesi ile yakıt hücre performansında da önemli iyileşmeler gözlemlemişlerdir [272].

Pan vd., PVA polimere MWCNT katkı maddesi ekleyerek nanokompozit PEM'lerin üretimlerini ve karakterizasyonlarını gerçekleştirmişlerdir. Katkılama sonrasında membranın su tutma kapasitesinde artış ve yakıt pili performansında da önemli iyileşmeler gözlemlemişlerdir [273].

Yin vd., sülfonatlı karbon nanotüp (sCNT) ve Nafion polimer ile kompozit membran üretmişler ve proton iletkenliğinde ciddi iyileşmeler sağlamışlardır. Bu iyileşmenin nedenini, sCNT'nin üzerinde bulunan iyonik su kümelerinin kısa proton iletim kanalları oluşturmaya atfetmişlerdir. Katkısız membranda 0,01 S/cm ve sCNT katkılı membranda ise 0,03 S/cm proton iletkenliği değerlerini elde etmişlerdir [274].

Vinothkannan vd., Nafion membrana CNT ve fonksiyonlanmış CNT ekleyerek membran karakteristiğini ve performansını incelemişlerdir. CNT katkılı Nafion membranda su tutma kapasitesi, şişme oranı ve iyonik iletkenlik özelliklerinde azalma gözlemlemişlerdir. SO₃H ile fonksiyonlanmış CNT katkılı membranda hem su tutma kapasitesi hemde iyonik iletkenlik değerlerinde iyileşme saptamışlardır [275].

3.4. Yanıt Yüzey Yöntemi ve Yakıt Pilleri

Shaari vd., sodyum aljinat bazlı membranın karakterizasyonunu, sülfonlanmış grafen oksit ve gliserol içeriğine bağlı olarak tepki yüzey metodolojisi kullanarak analiz etmişlerdir. Değişken parametre olarak sülfonlanmış grafen oksit ve gliserol yüklemelerinin ağırlık yüzdeleri kullanmışlardır. Yanıt parametresi olarak proton iletkenliği, metanol geçirgenliği, şişme oranı ve seçicilik özelliklerini belirlemişlerdir. Deney tasarımı, merkezi kompozit tasarım (CCD) yöntemi ile gerçekleştirmişlerdir. Gerçek ve tahmini yanıt parametre değerlerinin tutarlı olduğunu görmüşlerdir. Optimizasyon sonrası elde ettikleri kompozit membranda, daha gelişmiş proton iletkenliği, metanol geçirgenliği, su tutma kapasitesi, seçicilik değeri ve çekme gerilimi elde etmişlerdir. Oksidatif dayanım ve yüzde kopma uzama özelliklerinde ise bir miktar azalma gözlemlemişlerdir [276].

Liu vd., mikrobiyal yakıt hücrelerinde kullanmak üzere farklı PVA ve iletken karbon siyahı (CCB) oranları kullanarak kompozit membranlar geliştirmişlerdir. Yanıt parametresi olarak oksijen difüzyonu ve proton iletkenliği değerlerini kullanmışlardır. Optimum PVA ve CCB oranını sırasıyla %10,04 ve 0,82 m^3g^{-1} olarak belirlemişlerdir. Optimizasyon arzu edilebilirlik değerini %62,9 olarak belirlemişlerdir. Elde ettikleri optimize membran ile daha yüksek hücre performansı sonuçları elde etmişlerdir [277].

Beyraghi vd., SPEEK bazlı polimere farklı çapraz bağlama sıcaklığı, zamanı ve kalıntı solvent yoğunluğu parametrelerinin membran üzerindeki etkisini RSM kullanarak incelemişler ve optimizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Çalışmalarında, proton iletkenliği, su tutma kapasitesi, şişme oranı, hidrojen geçirgenliği, mekanik dayanım ve kimyasal kararlılık parametrelerini kullanmışlardır. Membranların morfolojik özelliklerini, FTIR, TGA ve AFM kullanılarak incelemişlerdir. Deney tasarımı CCD yöntemi ile yapmışlar ve toplamda 17 deney numunesi hazırlamışlardır. Optimum sıcaklığı 122,1 $^{\circ}\text{C}$, süreyi 37,4 saat ve kalıntı solvent yoğunluğunu %27,4 olarak belirlemişlerdir. Optimizasyon ile tahmin edilen proton iletkenliği 23,55 mS/cm ve gerçek değeri ise $\pm\%1,5$ fark ile 21,57 olarak elde etmişlerdir. CCD ve RSM'nin membranların geliştirilmesinde kullanılabileceğini kanıtlamışlardır [278].

Panjiara vd., MFC'den maksimum güç elde etmek amacı ile RSM kullanarak değişken parametrelerinin optimizasyonuna odaklanmışlardır. Değişken parametre olarak gliserol-

yakıt konsantrasyonu, anot elektrolit- potasyum hidroksit (KOH) konsantrasyonu, anot elektrokatalizör yüklemesi ve katot elektrolit-KOH konsantrasyonunu almışlardır. Çalışmalarında ikinci dereceden model kullanmışlar ve uyumlu p ve f değerleri elde etmişlerdir. RSM modelinin önerdiği optimum koşulları 1,07 M gliserol konsantrasyonu, 1,62 M anot elektrolit konsantrasyonu, 1,12 mg/cm² anot elektrokatalizör yüklemesi ve 0,69 M katot elektrolit konsantrasyonu olarak belirlemişlerdir. İstatistiksel ve gerçek güç yoğunluğu değerleri arasında %1,07 oranında fark gözlemlemişlerdir [279].

Junk vd., yüksek sıcaklıklı polimer elektrolit membranlı yakıt hücrelerinde katalizör tabakasının üretim koşullarının optimize edilmesini hedeflemişlerdir. Deney tasarımları ve optimizasyon süreçlerinin gerçekleştirilmesinde RSM yöntemini kullanmışlardır. Giriş parametresi olarak, bağlayıcı politetrafloroetileni %17,1-32,2 oranında ve ısıtma işlem sıcaklık aralığını ise 307-392°C olarak belirlemişlerdir. Deney tasarımına bağlı olarak üretilen numunelerin karakterizasyonu ve optimizasyonu gerçekleştirmişler. Optimum parametreler kullanarak, 0,2 mg/cm² anot pt katalizör yüklemesi ile yakıt hücresi testlerini gerçekleştirmişlerdir. Yakıt hücresi performans testi sonucunda, 0,2 A/cm² akım yoğunluğunda 0,636 V'luk gerilim elde etmişlerdir [280].

Kahveci vd., PEM yakıt pili için operasyon parametrelerinin optimizasyonunu RSM yöntemi ile gerçekleştirmeyi hedeflemiştir. Yakıt pili yığını 150 cm² aktif tabakası olan 3 hücreli yapıya sahiptir. Deney tasarımlarının oluşturulmasında, hücre sıcaklığı 50-60 °C, nemlendirme sıcaklığı 45-60 °C, anot akış hızı 1-1,6 L/dk ve katot akış hızı 1-1,6 L/dk olarak belirlemişlerdir. Yanıt parametresi olarak ise yakıt pili çalışma gerilim değerini seçmişlerdir. Optimizasyon sonrasında hidrojen akış hızı 1 de sabit tutularak 52,5 °C nemlendirme sıcaklığı, 55 °C hücre sıcaklığı, 1,3 L/dk katot akış hızı ve 1,5 V da 313,66 mA/cm² ile en yüksek akım yoğunluğu değerini elde etmişlerdir. Yakıt pili operasyon parametrelerinin optimizasyonunda RSM yöntemi başarılı bir şekilde kullanılabileceği sonucuna ulaşmıştır [281].

Sugumar vd., sülfonlanmış polistiren etilen bütilen polistiren (SPSEBS) malzemeyi sentezlemişler ve sülfonlanmış titanyum nanotüplerin (STNT) farklı ağırlık yüzdeleriyle (%2, 4, 6 ve 8) karıştırarak proton değişim membran geliştirmeyi hedeflemişlerdir. SPSEBS +%6 STNT kullanılarak oluşturulan membranın, diğer membranlara göre daha yüksek su alımı, iyon değişim kapasitesi ve proton iletkenliği sergilediğini doğrulamışlar ve böylece

yakıt hücresi performansı için daha uygun olduğunu belirlemişlerdir. Bu membranın üretiminde bazı parametrelerin optimizasyonunu yaparak daha iyi bir sonuca gitmeyi amaçlamışlardır. Bu nedenle, bu çalışmada değişken parametre olarak substrat tipi, dış direnç ve katalizör yükleme hızı gibi üç seviye parametresi değişken parametre olarak alınıp diğer parametreler sabit tutulmuştur. İstatistiksel optimizasyon çalışmasını Box Behnken yöntemi ile tasarlanan RSM yöntemi ile gerçekleştirmişlerdir. Çalışma sonucunda optimum değişken ve yanıt parametreleri belirleyerek yakıt pili etkinliği iyileştirmişlerdir [282].

Zakaria vd., doğrudan etanol yakıt hücrelerinde (DEYP) kullanılmak üzere kuaternize bir PVA membranın geliştirilmesini hedeflemişlerdir. Kuaternize PVA bazlı polimer malzemeye iyon yükü taşıyıcısı olarak KOH (1,5 M-2,5 M) ve inorganik dolgu maddesi grafen oksit (GO) (ağırlıkça %13-17) katkısı eklemişlerdir. Bu çalışmada RSM istatistiksel yöntemi kullanmışlardır. Giriş parametresi olarak KOH ve GO derişimlerini, yanıt parametreleri olarak ise iyon değıştirme kapasitesi, iyonik iletkenliğı ve seçiciliğı özelliklerini belirlemişlerdir. CCD tasarım yöntemi ile oluşturulan deney seti 13 deney içeriğine sahiptir. İkinci dereceden regresyon modeli kullanılarak %7'den daha küçük hata payı ile RSM modelini elde etmişlerdir. Optimum GO ve KOH içerikleri sırasıyla ağırlıkça %15 ve 2 M olarak belirlemişlerdir. Deneylerin ve istatistiksel çalışmaların yapılması sonucunda DEYP'ne ait maksimum güç yoğunluğu değęerlerinin, oda sıcaklığında 5,8 W cm⁻², 30 °C'de 5,8'den 11,3 W cm⁻²'ye, 60 °C'de 13,7 mW cm⁻²'ye ve 90 °C'de 19,3 mW cm⁻²'ye yükseldiğini gözlemlemişlerdir [283].

Daud vd., sıcak pres koşullarının kompozit membran özellikleri üzerindeki etkisini analizini yapmak ve optimizasyonunu gerçekleştirmek amacı ile CCD kullanmışlardır. Giriş parametresi olarak pres sıcaklığı ve basıncı, yanıt parametresi olarak ise membranın iyonik iletkenliğini almışlardır. Optimum pres sıcaklığını 120 °C ve basıncını ise 3 ton/inç² olarak belirlemişlerdir. Tahmin edilen iyonik iletkenlik 7,92 mS/cm ve gerçek iyonik iletkenliğı ise 8,16 mS/cm olarak %3,07 farklılıkla belirlemişlerdir [284].

Mossa vd., SPEEK bazlı polimer ve sülfonlanmış zirkonyum nanopartikülü ile membran üretimi ve karakterizasyonu gerçekleştirmişlerdir. Çalışmalarında RSM yöntemini ve CCD deney tasarımını kullanmışlardır. SPEEK polimerin sülfonasyon süresi (15-18 saat) ve katkı maddesi oranını (%0-%20) giriş parametresi olarak almışlardır. Membranın proton iletkenliğı ve kimyasal kararlılık özelliklerini ise yanıt parametresi olarak belirlemişlerdir.

Çalışma sonucunda optimum sülfonasyon süresini 6,9 saat ve katkı oranını ise %5,94 olarak belirlemişlerdir. Optimum koşullarda proton iletkenliğini 3,88 mS/cm ve oksidatif kararlılık süresini ise 102 dakika olarak elde etmiştir. Optimizasyon sonrasında her iki yanıt parametresinde de önemli iyileşmeler gözlemlenmiştir [285].

Roudbari vd., PEM yakıt pilleri katot katalizör tabakasının etkinliğini iyileştirmek amacı ile katalizör mürekkebinin optimizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Katalizör mürekkebinin Nafion içeriğini (%11-%33), Pt yüklemesini ($0,1 \text{ mg/cm}^2$ - $0,5 \text{ mg/cm}^2$) ve Pt/MWCNT (%10-30 ağırlık) olacak şekilde belirlemişlerdir. RSM deney tasarımı CCD yöntemini kullanmışlardır. Katalizör mürekkeplerine yarım hücre performans testi uygulamışlardır. Çalışma sonucunda, %11 Nafion, $0,50 \text{ mg/cm}^2$ Pt yüklemesi ve %28,78 Pt/MWCNT optimum sonuçlarını elde etmişlerdir [286].



4. MATERYAL VE METOD

Bu çalışma, SPSf bazlı, hBN katkılı nanokompozit membranın geliştirilmesini ve SPSf bazlı, hBN ve MWCNT-OH katkılı nanokompozit membranın RSM tabanlı optimizasyonunu ve hücre testlerini içermektedir. SPSf bazlı hBN katkılı membranın geliştirilmesi içerikli ön çalışmada deneysel yöntemlerden faydalanılmıştır. SPSf bazlı membranın RSM tabanlı optimizasyonunu içerikli çalışmada ise deneysel ve istatistiksel yöntemler birlikte kullanılmıştır. İlk olarak SPSf bazlı hBN katkılı membranların üretimi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada elde edilen çıktılarına bağlı olarak geniş kapsamlı RSM tabanlı çalışmanın tasarımı yapılmış, üretim, karakterizasyon ve optimizasyon süreçleri gerçekleştirilmiştir. RSM tabanlı çalışmada, sülfonasyon süresi, hBN oranı ve MWCNT-OH oranı değişken parametrelerinin PSf bazlı membranın özelliklerine etkisi incelenmiş ve optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen optimum nanokompozit membran kullanılarak çalışma sıcaklığına bağlı yakıt pili hücre testleri gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığa bağlı yapılan hücre testinde elde edilen en iyi sıcaklık değeri sabit parametre alınmış, anot ve katot gaz akış oranları ve basınç değerleri ise değişken parametre alınarak, parametrelerin RSM tabanlı optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın materyal ve metod bölümü, deneysel ve istatistiksel tasarım, polimerin sülfonasyonu, membran üretimi, karakterizasyonu ve hücre testleri alt başlıkları ile detaylı olarak açıklanmıştır.

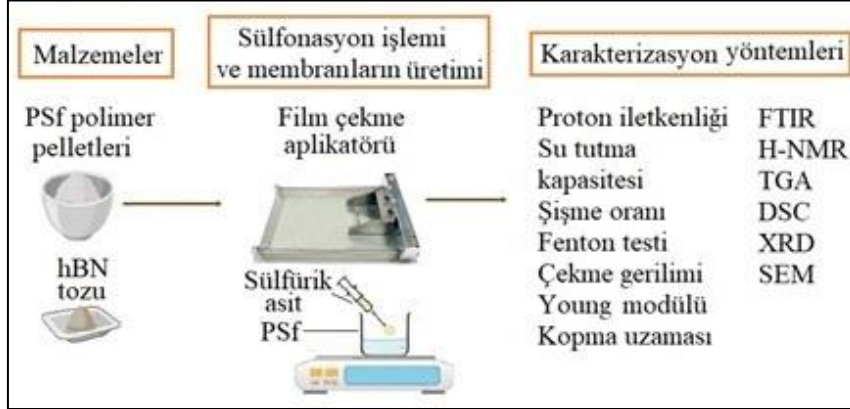
4.1. Nanokompozit Membran Geliştirme Sürecinin Deneysel ve İstatistiksel Tasarımı

Bu çalışmada, nanokompozit membranın geliştirilmesi iki aşamalı olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın birinci aşaması, SPSf bazlı, hBN katkılı membranın geliştirilmesinin hedeflendiği ön çalışmayı içermektedir. Çalışmanın ikinci aşaması ise, sülfonasyon süresi, hBN oranı ve MWCNT-OH oranı değişken parametrelerinin, SPSf membran üzerindeki etkisinin ve optimizasyonunun RSM tabanlı gerçekleştirilmesini içermektedir.

4.1.1. SPSf bazlı hBN katkılı membran üretim ve karakterizasyon süreci

Bu ön çalışmada, PSf polimere sülfonasyon uygulanmış ve hBN nanopartikülün membran etkinliğine etkisi incelenmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında, PSf, SPSf ve SPSf-%1hBN,

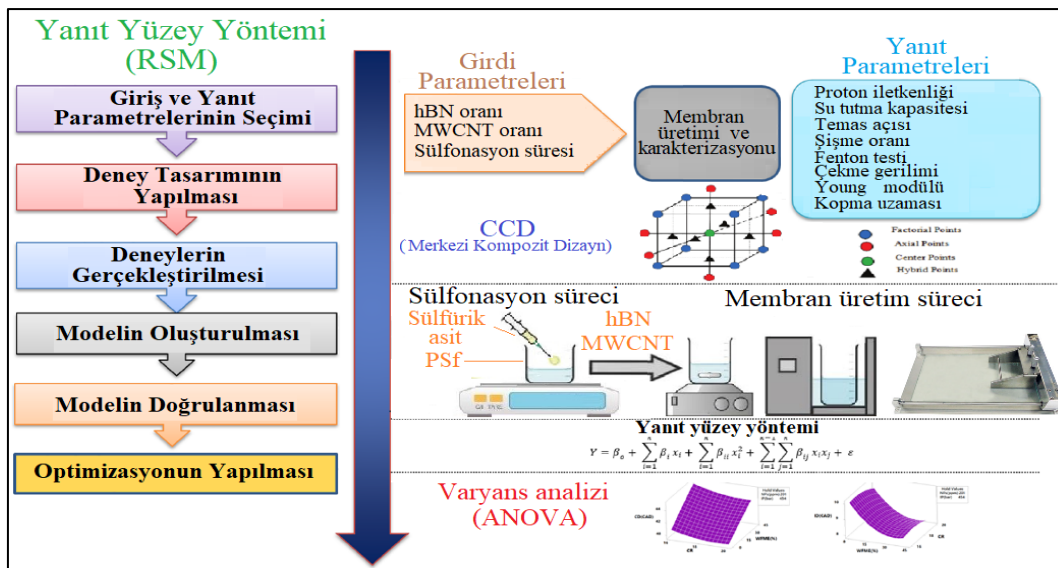
SPSf-%2hBN ve SPSf-%3hBN membranların üretimi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Ön çalışmaya ait sürecinin şematik gösterimi Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1. SPSf bazlı hBN katkılı membran çalışmasına ait akışın şematik gösterimi

4.1.2. SPSf bazlı membranın RSM tabanlı optimizasyonu

SPSf bazlı membranın RSM tabanlı optimizasyonunda, deneysel verilerin modellenmesi, istatistiksel olarak incelenmesi ve optimizasyonun gerçekleştirilebilmesi amacı ile yanıt yüzey yöntemi (RSM) kullanılmıştır. Çalışmanın deneysel tasarımı, hBN oranı (A), MWCNT-OH oranı (B), sülfonasyon süresi (C) değişken parametrelerine bağlı olarak yapılmıştır. Çalışmaya ait akışın şematik gösterimi Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2. SPSf bazlı membranın RSM tabanlı optimizasyon sürecine ait akışın şematik gösterimi

Yapılan ön çalışma ve literatür taramalarından yola çıkarak değişken parametrelerin limit değerleri %0-3 hBN oranı (A), %0-3 MWCNT-OH oranı (B) ve 2-6 saat sülfonasyon süresi (C) olarak belirlenmiştir. Bağımsız parametrelerin kod ve seviyeleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Bağımsız değişkenler için seviyeler

Değişken parametreler	Kod	Seviyeler		
		-1	0	+1
hBN oranı (%)	A	0	1,5	3
MWCNT-OH oranı (%)	B	0	1,5	3
Sülfonasyon süresi (h)	C	2	4	6

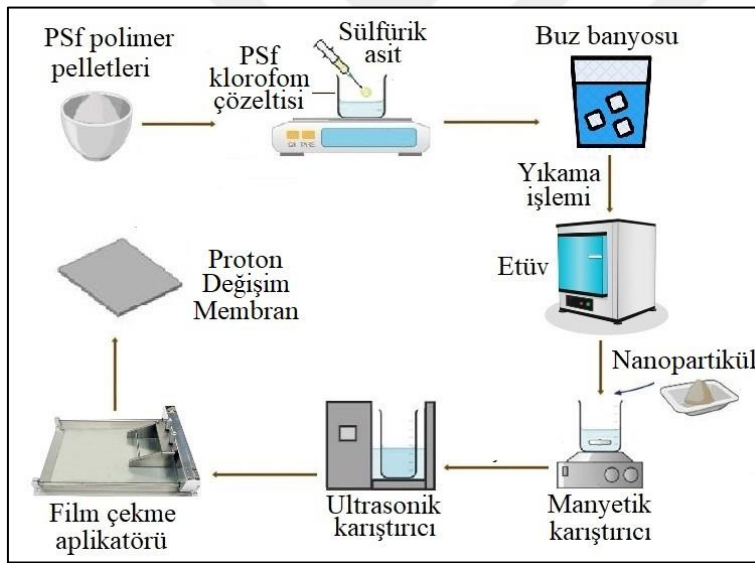
Deney tasarımı alfa değerinin 1 olduğu, yüz merkezli kompozit tasarım (Face-centred composite design-FCCD) yöntemi kullanılmıştır [287]. Merkez noktası ise 3 olarak seçilmiştir. Yanıt parametreleri olarak ise, proton iletkenliği, su tutma kapasitesi, temas açısı, şişme oranı, Fenton kütle kaybı (1, 7 ve 21 gün), çekme gerilmesi, Young modülü ve yüzde kopma uzaması çalışmaya dahil edilmiştir. FCCD tasarımı ile elde edilen deney seti Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. RSM FCCD deney seti

Deney numarası	Faktör 1	Faktör 2	Faktör 3
	A: hBN oranı	B: MWCNT-OH oranı	C: Sülfonasyon reaksiyon süresi
Birimi	%	%	Saat
1	0	0	2
2	3	0	2
3	0	3	2
4	3	3	2
5	0	0	6
6	3	0	6
7	0	3	6
8	3	3	6
9	0	1,5	4
10	3	1,5	4
11	1,5	0	4
12	1,5	3	4
13	1,5	1,5	2
14	1,5	1,5	6
15	1,5	1,5	4
16	1,5	1,5	4
17	1,5	1,5	4

4.2. Sülfonasyon İşlemi

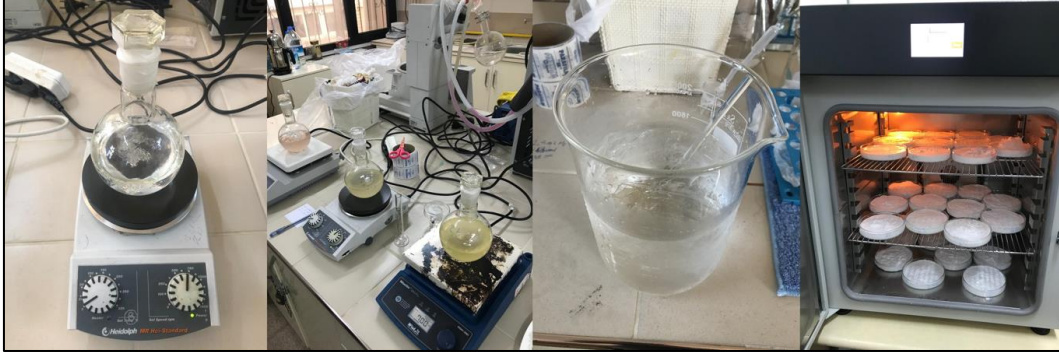
Membranlara proton iletkenliği özelliğinin kazandırılması amacı ile polisülfon polimerine sülfonasyon işlemi uygulanmıştır [227]. PSf polimerin sülfonasyon sürecinin temel hatları Ryu vd. tarafından yapılan çalışma baz alınarak oluşturulmuştur. Ön çalışma sürecindeki sülfonasyon işleminde, 20 g PSf, 250 mL kloroform ve 6 mL sülfürik asit kullanılmıştır. 20 g PSf hassas terazi yardımı ile tartılmış ve 70 °C sıcaklıkta 24 saat kurutulmuştur. Sülfonasyon işlemi, hazırlanan çözeltinin 25 °C sıcaklıkta, sabit hızda 2,5 saat karıştırılması ile gerçekleştirilmiştir. Sonraki aşamada sülfonlanmış PSf'ler buzlu su banyosunda 1 saat bekletilerek çöktürülmüştür. Elde edilen SPSf polimeri saf su ile 5 kez yıkanarak 70 °C sıcaklıktaki etüv ortamında 24 saat kurutulmuştur. PSf polimerin sülfonasyon ve membranın üretim süreci Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.3. PSf polimerin sülfonasyonu ve membran üretimi

RSM tabanlı çalışmanın sülfonasyon sürecinde 50 g PSf, 500 mL kloroform ve 15 mL sülfürik asit kullanılmıştır. İlk olarak üç adet 50 g PSf hassas terazi yardımı ile tartılmış ve 70 °C sıcaklıkta 24 saat kurutulmuştur. Kurutulan PSf'ler kloroformda manyetik karıştırıcı yardımı ile çözündürülmüştür. Oluşturulan her bir çözeltiye 15 mL sülfürik asit damla damla eklenmiştir. Çözeltiler 2sa, 4sa ve 6sa oda sıcaklığında karıştırılarak sülfonasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Sonraki aşamada Sülfonlanmış PSf'ler buzlu su banyosunda 1 saat bekletilerek çöktürülmüştür. Elde edilen SPSf polimeri saf su ile 5 kez yıkanarak 70 °C

sıcaklıktaki etüv ortamında 24sa kurutulmuştur. PSf polimerinin sülfonasyon süreci Şekil 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.4. PSf polimerinin sülfonasyon işlemi

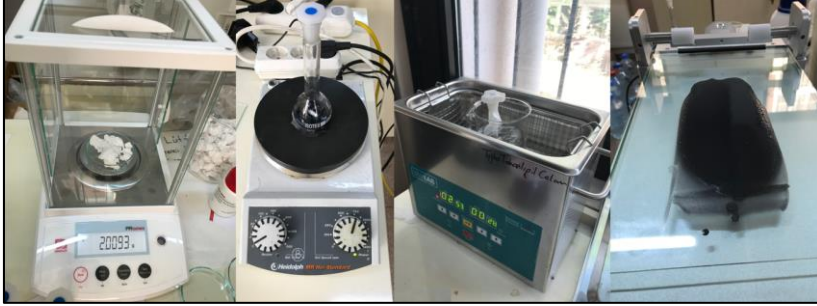
PSf polimeri pellet olarak Sigma-Aldrich firmasından alınmıştır. Hekzagonal bor nitrür (hBN) (65-75 nm ve %99,85) (Nanografi), hidroksil fonksiyonlu kısa uzunluklu çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT-OH) (>%96 saflık ve <8 nm dış çap) (Nanografi) ve Kloroform (Carlo Erba) firmasından satın alınmıştır. %95 saflığa sahip sülfürik asit (H_2SO_4) ise Merck firmasından temin edilmiştir.

4.3. Membran Üretimi

SPSf bazlı hBN katkılı membran üretim ve karakterizasyon sürecini içeren ön çalışmada, PSf, SPSf ve 1 %, 2 %, 3 % oranlarında hBN katkılı, SPSf-%1hBN, SPSf-%2hBN ve SPSf-%3hBN olmak üzere toplam 5 adet membranın üretimleri gerçekleştirilmiştir. RSM tabanlı çalışmada ise, farklı hBN oranı, MWCNT-OH oranı ve sülfonasyon sürelerine bağlı olarak oluşturulan deney setlerine ait 17 adet membran üretimi gerçekleştirilmiştir.

Her membran için %20 (m/V)'lik polimer çözeltisi, diklorometan (DCM) içerisinde hazırlanmıştır. Nanokatlı polimer çözeltileri; polimer malzemesine, belirtilen miktarlarda hBN ve/veya MWCNT-OH nanopartikülleri ilave edilerek DCM çözücüsü ile 30 dakika karıştırılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler 30 dakika ultrasonik karıştırıcıda tutularak homojenizasyonları iyileştirilmiştir. Otomatik film çekme cihazının ilerleme hızı 25 mm/s ve sıyrma bıçağının film kalınlığının ayarı yapılmıştır. Çözelti otomatik film çekme aplikatörü cam tablası üzerine dökülmüş ve sıyrma bıçağı yardımı ile membran

oluşturulmuştur. Membran cam tabla üzerinde oda sıcaklığında ve sonrasında etüvde kurutulmuştur. Membran hazırlama süreci Şekil 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.5. Membran hazırlama süreci

4.4. Membranların Karakterizasyonu

Membranların karakteristik özelliklerinin belirlenmesi amacı ile Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), Proton Nükleer Manyetik Rezonans ($^1\text{H-NMR}$), Termogravimetrik Analiz (TGA), Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC), X-Işını Difraktometresi (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), mekanik dayanım, proton iletkenliği, su tutma kapasitesi, temas açısı, şişme oranı, Fenton testleri ve çekme analizleri gerçekleştirilmiştir.

4.4.1. FTIR analizi

FTIR, organik, polimerik ve bazı durumlarda inorganik malzemeleri tanımlamak için kullanılan analitik bir tekniktir. FTIR analiz yöntemi, test örneklerini taramak ve kimyasal özelliklerini belirlemek için kızılötesi ışık kullanmaktadır. Bu çalışmada, membranların fonksiyonel gruplarını karakterize etmek amacı ile FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir [288]. Ön çalışma için FTIR analizleri, 600 ila 4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında oda sıcaklığında Thermo Scientific marka, ABD, Nicolet IS5 modeli FTIR analizörü ile gerçekleştirilmiştir. Bu FTIR spektrometresi zayıflatılmış toplam yansıma aksesuarlarına ve tarama açısına sahiptir. RSM tabanlı optimizasyon çalışmasında ise FTIR analizi için PerkinElmer (ABD) marka Spectrum Two model FTIR analizörü kullanılmıştır. Analizler oda sıcaklığında 450 ile 4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında gerçekleştirilmiştir. FTIR spektrometresi ince filmlerin ve tozların analizini kolaylaştıran Evrensel Zayıflatılmış Toplam Yansıma (UATR) aksesuarlarına sahiptir.

4.4.2. ¹H-NMR analizi

Polisülfon polimerinin sülfonasyonundan sonra aromatik halkalara bağlanan -SO₃H grubunun konumunu ve kimyasal yapısını doğrulamak için ¹H-NMR analizi kullanılmıştır [289]. Bu çalışmada ¹H-NMR analizi, oda sıcaklığında, Bruker NMR 500 MHz spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir.

4.4.3. TGA analizi

TGA analizi polimer malzemenin yanma davranışını ve termal dayanımını incelemek amacı ile gerçekleştirilmektedir [290]. TGA, bir numunenin kütlesinin, numune sıcaklığının bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü deneysel bir tekniktir. Numunenin kütleli değişimi, sıcaklık artışı ile uçucu bileşenlerin buharlaşması, dehidrasyon, termal bozunma gibi fiziksel veya kimyasal bağların kopması sonucunda meydana gelmektedir. Bu çalışmada TGA analizleri Hitachi STA 7300 DTA termal analiz cihazında gerçekleştirilmiştir. TGA eğrileri, tartılan numunelerin nitrojen atmosferi altında oda sıcaklığından 800 °C'ye, 10 °C dk⁻¹ hızla ısıtılmasıyla elde edilmiştir.

4.4.4. DSC analizi

Membran örneklerinin termal geçiş davranışını araştırmak ve camsı geçiş sıcaklığı (T_g) değerini belirlemek amacı ile DSC analizi kullanılmıştır [291]. Yakıt hücrelerinde kullanılan PEM'ler mekanik dayanımının ve kararlılığın sağlanabilmesi amacı ile camsı geçiş sıcaklığından daha düşük sıcaklık seviyelerinde çalıştırılması gerekmektedir [292]. Geliştirilen membranların DSC analizleri, nitrojen gazı atmosferinde, 20 °C/dk ısıtma-soğutma hızı ve 30-350 °C sıcaklık aralığında, Hitachi DSC 7020 cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

4.4.5. XRD analizi

Bir malzemenin kristalin yapısının tayini için XRD analizi gerçekleştirilmektedir [293]. XRD analizi ile nanopartiküllerin polimer yapısına katılarak nanokompozit membranın oluşma durumu incelenmektedir [228]. Membranlarının XRD analizi, Cuk α prop (λ=

1,5406 A°) kullanılarak, Bruker marka D8 Advanced cihazında gerçekleştirilmiştir. Taramalar 10-90° aralığında yapılmıştır.

4.4.6. SEM analizi

SEM, odaklanmış bir elektron demeti ile numune yüzeyini tarayarak görüntü elde eden bir elektron mikroskobu tipidir. Bu çalışmada SEM analizi, sülfonasyon ve katkı maddelerinin membran morfolojik özellikleri üzerindeki etkilerinin incelenmesi amacı ile gerçekleştirilmiştir [294]. Membran numunelerinin SEM mikroskobik incelemeleri ZEISS LEO (Carl Zeiss AG, Jena, Germany) marka 1430 VP model cihaz ile yapılmıştır. Deney öncesinde numunelere altın kaplama işlemi uygulanmıştır [238].

4.4.7. Çekme testi

Membranların, çekme gerilmesi (MPa), Young modülü (MPa) ve kopma uzaması (%) gibi mekanik dayanım özelliklerinin belirlenmesi amacı ile çekme deneyleri yapılmaktadır. Membran, membran elektrot tertibatı (MEA)'nın omurgası olarak bilinmekte olup yüksek mekanik özellikler sergilemesi beklenmektedir. Çekme testi sürecinde malzemenin yer değiştirme ve gerilme değerleri ölçülmektedir. Çekme dayanımı malzemenin kopuncaya kadar dayanıklılık sağlayabileceği en yüksek çekme gerilmesi değerini temsil etmektedir. Çekme dayanımı Eşitlik 4.2 yardımı ile hesaplanmaktadır. Eşitlikte bulunan A_0 (mm²) numunenin ilk kesit alanını, F_{maks} (N) uygulanan maksimum basınç değerini ve σ_c (Pa) ise çekme dayanımını ifade etmektedir.

$$\sigma_c = \frac{F_{maks}}{A_0} \quad (4.2)$$

Malzemenin uzama (ε) değeri, yer değiştirmenin ilk boya oranlanması ile hesaplanmakta olup kullanılan formül Eşitlik 4.3'te verilmiştir. Eşitlikte bulunan ΔL (mm) yer değiştirme miktarını ve L_0 (mm) ise ilk boyu temsil etmektedir.

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (4.3)$$

Kopma uzaması, membranın çekme testi uygulanması sürecinde boyunda meydana gelen en yüksek plastik uzama oranını ifade etmekte olup Eşitlik 4.4 ile hesaplanmaktadır.

$$KU(\%) = \frac{\Delta L}{L_0} \times 100 \quad (4.4)$$

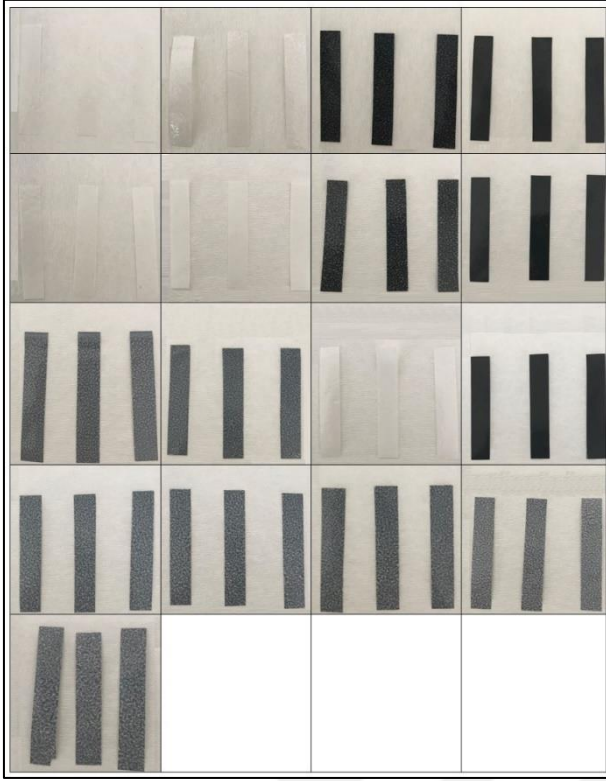
Elastite modülü Young modülü olarak da tanımlanmaktadır. Birim uzamaya karşılık gelen gerilme olarak ifade edilmektedir. Young modülü değeri Eşitlik 4.5 ile hesaplanmaktadır.

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (4.5)$$

Bu çalışmada membran numunelerinin çekme testleri TIRA test marka ve 2710 model cihaz ile 20 mm/dk çekme hızında gerçekleştirilmiştir. Her bir membran için 55 mm x 10 mm ölçülerinde, 3'er numune hazırlanmış ve oda sıcaklığı koşullarında testleri yapılmıştır. Elde edilen birim uzama ve gerilme değerlerine bağlı olarak çekme gerilmesi, Young modülü ve kopma uzaması değerleri hesaplanmıştır. Her membran numunesi için 3 ölçümün ortalama değerleri alınarak nihai sonuçlar belirlenmiştir. Çekme testi cihazına ait görüntü Şekil 4.6'da ve membran numunelerine ait görüntüler ise Şekil 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.6. TIRA test/2710 çekme testi cihazı



Şekil 4.7. Çekme testi membran görüntüleri

4.4.8. İyon değişim kapasitesi

PEM'ler için önemli rol oynayan proton iletkenliği özelliğinin bir ölçüsü de iyon değişim kapasitesidir [295]. İDK testi, membran proton iletimine yardımcı olan asidik aktif gruplar hakkında bilgi vermesi amacı ile gerçekleştirilmektedir. İDK, membranda gerçekleşen iyon hareket kabiliyetinin nicel bir ölçüsü olarak görülmektedir [296]. Ayrıca sülfonasyon derecesinin belirlenmesi amacı ile gerçekleştirilmektedir. Sülfonasyon derecesini belirlemek amacı ile membran numunelerinin iyon değişim kapasiteleri titrasyon yöntem ile ölçülmektedir [297]. Yapılan çalışmalarda, iyon değişim kapasitesinin arttırılması hedeflenmiştir.

İyon değişim kapasitesi testi, farklı sülfonasyon sürelerine sahip SPSf membranlar için gerçekleştirilmiştir. İlk olarak membran numuneleri yaklaşık 0,25 g kesilerek 70 °C sıcaklıkta 24 saat kurutulmuştur. Kurutulan membranlar sırasıyla 24 saat saf su ve 24 saat NaCl çözeltisine daldırılarak bekletilmiştir [298]. Membranlarda bulunan H^+ iyonları Na^+ ile yer değiştirerek sodyum sülfonat (SO_3Na) oluşturmuş olup dağılımı gerçekleşen H^+ iyonu ise çözeltiyi hafif asidik hale getirmiştir. İndikatör olarak fenolflatein kullanılmıştır [299].

Titrasyon için 0,01M NaOH çözeltisi hazırlanarak titrasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Her membran numunesi için 3'er ölçüm tekrarı gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen titrasyon deneyine ait görsel Şekil 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.8. İDK titrasyon deneyleri görseli

İyon değişim kapasitesi değerleri Eşitlik 4.6 yardımı ile hesaplanmıştır. Eşitlikte bulunan İDK iyon değişim kapasitesini (meq/g), V_{NaOH} titrasyon ile tüketilen çözelti miktarı (mL), M_{NaOH} çözeltinin molar derişimi ve m_{kuru} ise membran numunelerinin kuru ağırlığını (g) temsil etmektedir [300].

$$İDK = \frac{V_{NaOH} \times M_{NaOH}}{m_{kuru}} \quad (4.6)$$

4.4.9. Sülfonasyon derecesinin belirlenmesi

Bu çalışmada sülfonasyon derecesi İDK değerleri kullanılarak Eşitlik 4.7 yardımı ile hesaplanmıştır [227]. Eşitlikte bulunan SD sülfonasyon derecesini (%), M_p polimerin (PSf) moleküler ağırlığını (g/mmol) ve M_f ise fonksiyonel grubun ($-SO_3H$) moleküler ağırlığını (g/mmol) ifade etmektedir [301,13].

$$SD = \frac{M_p \times \dot{I}DK}{1000 - M_f \times \dot{I}DK} \quad (4.7)$$

Sülfonasyon derecesi İDK değerleri kullanılarak Eşitlik 4.8. ile hesaplanmıştır [227].

$$SD(\%) = \frac{442 \times \dot{I}DK}{1000 - 80 \times \dot{I}DK} \times 100 \quad (4.8)$$

4.4.10. Su tutma kapasitesi

Su tutma kapasitesi, membranın kuru ve yaş tartımları arasındaki kütleli farkın oranlanması ile hesaplanmıştır. Membran numuneleri etüvde 70 °C sıcaklıkta, 24 saat kurutulmuş ve hassas terazi ile tartılmıştır. Membran numunelerinin yaş tartımları 25 °C’de deiyonize su içerisinde 24 saat bekletildikten sonra yapılmıştır. Elde edilen kütle değerleri Eşitlik 4.8’de yerine konularak su tutma kapasitesi değeri hesaplanmıştır [302]. Membran numunelerinin etüv ortamında kurutulduğu ve deiyonize suda bekletildiği görüntüler Şekil 4.9’da verilmiştir.

$$Su\ tutma\ kapasitesi(\%) = \frac{m_{yaş} - m_{kuru}}{m_{kuru}} \times 100 \quad (4.9)$$



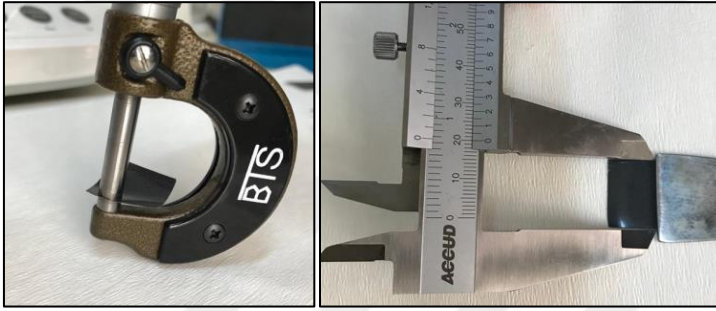
Şekil 4.9. Membran numunelerinin etüv ortamında kurutulması ve deiyonize suda bekletilmesi

4.4.11. Şişme oranı

Şişme oranı, membranın kuru ve yaş durumları arasındaki hacimsel farkın oranlanması ile hesaplanmaktadır. Üretilen membran 70 °C sıcaklıkta, 24 saat etüv ortamında

kurutulmuştur. Kurutulan membranların eni ve boyu kumpas, kalınlığı ise mikrometre yardımı ile farklı noktalardan ölçülerek boyutsal değerlerin ortalaması belirlenmiştir. Daha sonra membran deiyonize su içerisinde oda sıcaklığı koşullarında 24 saat bekletilmiş ve tekrar ölçüm yapılmıştır. Kuru ve yaş membranların, en, boy ve kalınlık değerlerinin çarpımı ile membrana ait kuru ve yaş hacim değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen bu hacim değerleri Eşitlik 4.10'da yerine koyularak şişme oranı belirlenmiştir [303]. Membranın boyutsal ölçümlerinin gerçekleştiği mikrometre ve kumpas görüntüleri Şekil 4.10'da verilmiştir.

$$\text{Şişme oranı (\%)} = \frac{V_{\text{yaş}} - V_{\text{kuru}}}{V_{\text{kuru}}} \times 100 \quad (4.10)$$



Şekil 4.10. Membranın boyutsal ölçümleri

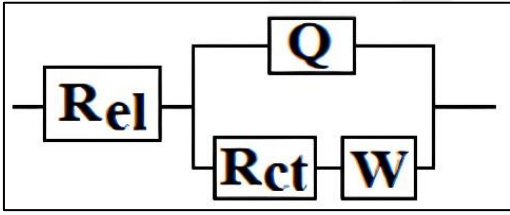
4.4.12. Proton iletkenliği

Membranlarda proton transferi taşıyıcı ve Grotthuss mekanizmalarıyla gerçekleşmektedir. Taşıyıcı mekanizması, protonları doğrudan bir su molekülünden diğerine membrandaki hidratlı kanallar aracılığıyla atlatmaktadır. Bu süreç protonların su molekülleri boyunca fiziksel hareketini içermektedir. Grotthuss Mekanizması, protonların su molekülleri içinde hidrojen bağlarının oluşumu ve kırılması yoluyla gerçekleşen transferi içermektedir. Membran yapısının yüzey alanının artmasıyla birlikte bu mekanizmalar yardımıyla iyon transferi güçlendirmektedir [304]. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS), PEM'in proton iletkenliğini araştırmak için kullanılan etkili bir yöntemdir. Bu çalışmada proton iletkenlik ölçümleri EIS tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. EIS ölçümleri Ivium marka Compactstat elektrokimyasal iş istasyonu (Hollanda) ve platin tellere sahip 4 prob ile yapılmıştır. EIS ölçümleri ultra saf suda, 30 °C sıcaklıkta, 0,1-100 kHz frekans aralığı değerlerinde gerçekleştirilmiştir. 4 prob ile proton iletkenliği ölçümünün deneysel görüntüleri Şekil 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.11. 4 prob ile proton iletkenliği ölçümünün deneysel görüntüleri

Ölçülen EIS verilerinin fitleme işlemi, IviumSoft arayüz programı ve eşdeğer devre modeli kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Eşdeğer devre modeli, elektrolit direnci (Rel), yük transfer direnci (Rct), çift katmanlı kapasitans (Q) ve Warburg empedansını (W) devre elemanlarından oluşmaktadır. Randles devresi ve elemanları Şekil 4.12’de verilmiştir.



Şekil 4.12. Eşdeğer devre modeli

Mebran kalınlığı (T, cm), membran genişliği (W, cm), 4 prop mesafesi (L, cm) ve ölçülen empedans değeri (R, ohm) Eşitlik 4.11’de yerine koyularak proton iletkenliği (S/cm) değeri belirlenmiştir [305].

$$\sigma = \frac{L}{RTW} \quad (4.11)$$

4.4.13. Temas açısı testi

Bu çalışmada üretilen 17 membranın ve optimum membranın hidrofilik yapısını daha iyi tanımlamak için temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Membran örnekleri cam lamellere yapıştırılmış ve Biolin Scientific (İsveç) Attension Theta model optik temas açısı ölçer

kullanılarak saf su ile temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Her örnek için üç ölçüm alınmış ve ortalama değerler hesaplanmıştır.

4.4.14. Fenton testi

Fenton testinin ilk adımında, membran numuneleri 70 °C sıcaklıkta 24 saat etüvde kurutulmuş ve tamamen kuruyan membran numunelerinin tartımları alınmıştır. Fenton deneyi için saf su, 60 g %50 saflıkta hidrojen peroksit (H₂O₂) ve 0,04 g demir (II) sülfat (FeSO₄) içerikli toplam 1 litre çözelti hazırlanmıştır. Kuru tartımları alınan membranlar farklı sürelerde, hazırlanan çözeltide bekletilmiştir. Çözeltide bekletilen membranlar, yıkandıktan sonra 24 saat kurutulmuş ve tekrar tartılmıştır. Elde edilen tartım sonuçları ve Eşitlik 4.12 yardımı ile Fenton ağırlık kayıpları yüzde olarak hesaplanmıştır [306]. Eşitlikte bulunan m_1 membranın ilk kütesini ve m_2 ise son kütesini ifade etmektedir.

$$\text{Fenton k\u00fcle kayb\u0131}(\%) = \frac{m_2 - m_1}{m_2} \times 100 \quad (4.12)$$

4.4.15. Elektriksel iletkenlik

Membran numunelerinin elektriksel iletkenlik özellikleri 4 prop yöntemi ile Osilla cihazı ile belirlenmiştir. Tüm testler oda sıcaklığı ve nemliliği şartlarında gerçekleştirilmiştir. Osilla 4 prop cihazına ait görsel Şekil 4.13'te verilmiştir.



Şekil 4.13. Osilla 4 prop elektrik iletkenliği ölçüm cihazı

4.4.16. Termal iletkenlik

Membran numunelerine ait termal iletkenlik değerlerinin ölçümü C-Therm iletkenlik ölçüm cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Ölçümler oda sıcaklığı ve nemliliği şartlarında yapılmıştır. C-Therm termal iletkenlik cihazına ait görsel Şekil 4.14’te verilmiştir.



Şekil 4.14. C-Therm termal iletkenlik ölçüm cihazı

4.5. Hücre Testleri

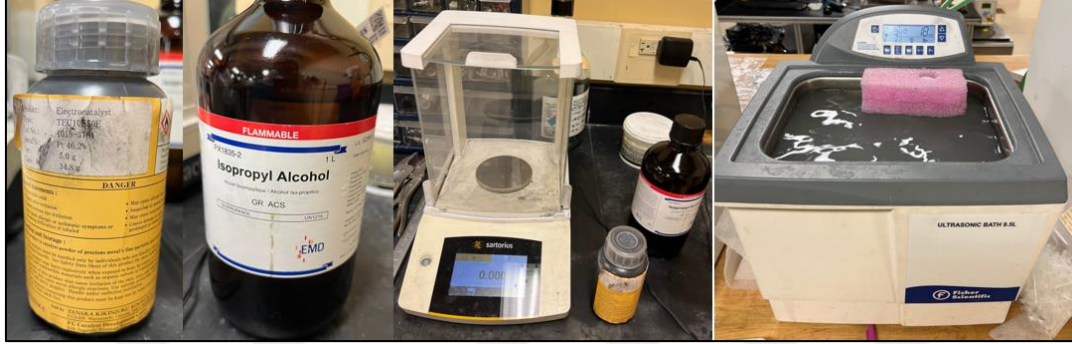
4.5.1. Katalizör mürekkebinin hazırlanması

Bu çalışmada katalizör mürekkebi, %46,7 yüklü pt/C katalizör tozu (Tanaka), kütleli %5 Nafion-izopropanol alkol (IPA) solüsyonu (Ion power), deiyonize (DI) su ve %99,9 saflığa sahip IPA (Sigma-Aldrich) kullanılarak hazırlanmıştır. Literatüre göre Pt/C katalizör tozunun Nafion çözeltisine oranı 3:1 olarak belirlenmiştir. IPA'nın DI suya hacimsel oranı 20:1 olarak belirlenmiştir. Katalizör mürekkebi reçetesine ait özellikler Çizelge 4.3’te verilmiştir [307-311].

Çizelge 4.3. Katalizör mürekkep reçetesi

Parametreler	Oranlar/miktarlar
Katı içerik/Sıvı içerik	1:100
Pt-C/Nafion (%5 ağırlık)	3:1
IPA/DI Su	20
Pt/C (ağırlık)	46,7
Pt yükleme (mg/cm ²)-Anot	0,1
Pt yükleme (mg/cm ²)-Katot	0,4
MEA aktif alanı (cm ²)	45

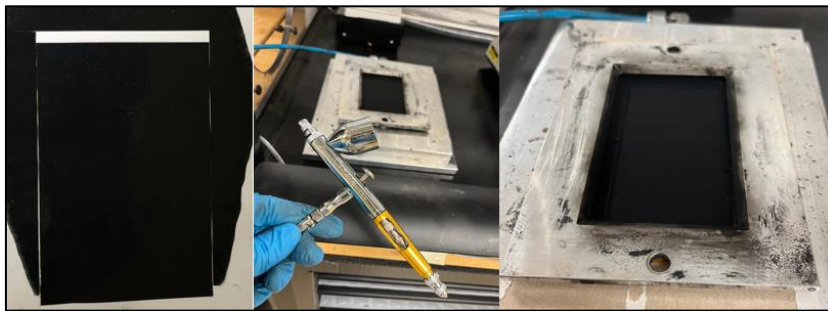
Pt/C katalizör tozu, Nafion solüsyonu, DI su ve IPA malzemeleri, anot ve katot yüzeyleri için kütleli veya hacimsel ölçümleri yapılarak ayrı ayrı cam şişelere koyulmuştur. Katalizör mürekkebi 1 saat boyunca ultrasonik karıştırıcıda homojenize edilmiştir. Katalizör mürekkebi hazırlama sürecine ait görseller Şekil 4.15'te verilmiştir.



Şekil 4.15. Katalizör mürekkebi hazırlama süreci

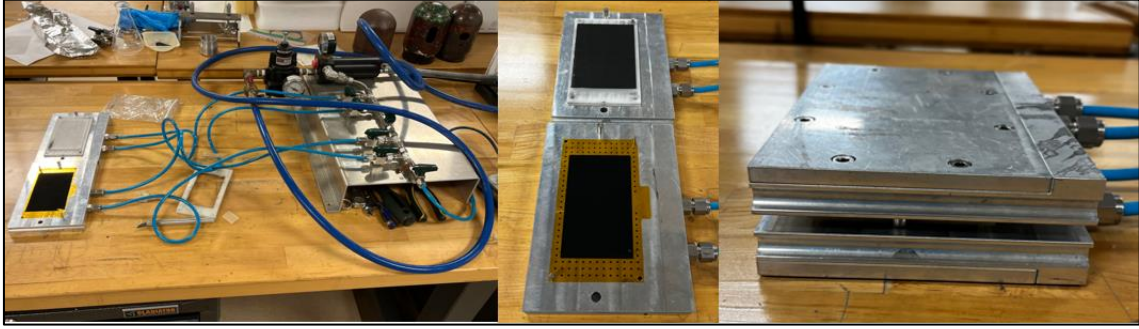
4.5.2. MEA üretim ve entegrasyon süreci

RSM tabanlı çalışma ile elde edilen optimum nanokompozit membran ve ticari membran kullanılarak MEA üretimleri gerçekleştirilmiştir. Membran numuneleri 6x10 cm boyutlarında kesilmiştir. Katalizör mürekkebinin membran üzerine kaplanması literatürde bulunan püskürtme yöntemi ile gerçekleştirilmiştir [312]. Membran ısıtılmalı vakumlu plaka üzerine yerleştirilmiştir. Vakumlu plakanın sıcaklığı 60 °C sıcaklığa ve hava fırçası azot gazı basıncı 40 psi'ye ayarlanmıştır. Hazırlanan katalizör mürekkebi, hava fırçası yardımıyla 3 cm mesafeden membran üzerine kaplanmıştır. Membranın anot tarafına 0,1 mg/cm², katot tarafına ise 0,4 mg/cm² katalizör yüklenmiştir. Membran üzerine katalizör tabakası kaplama işlemine ait görüntüler Şekil 4.16'da verilmiştir.



Şekil 4.16. Hava fırçası yöntemi ile membran yüzeyine katalizör tabakası kaplama süreci

Katalizör kaplı membran, mikro gözenekli tabakaya sahip gaz difüzyon tabakası (Avcarb) ve kapton bant kullanılarak vakumlu plaka yardımı ile MEA üretilmiştir. MEA üretim süreci Şekil 4.17’de görülmektedir.



Şekil 4.17. MEA üretim süreci

Hızalanan ve kapton bant ile sabitlenen MEA’nın temas direncinin azaltılması amacı ile sıcak pres uygulaması gerçekleştirilmiştir. Pres alt ve üst tablası 130 °C sıcaklığa ayarlanmıştır. MEA’ya 1000 psi basınç altında 3 dakika boyunca pres uygulanmıştır [114]. MEA pres sürecine ait görseller Şekil 4.18’de verilmiştir.



Şekil 4.18. MEA sıcak pres süreci

MEA üretim sürecinin ardından yakıt pili test cihazına ait hücreye montajı gerçekleştirilmiştir. Montaja ait süreçler Şekil 4.19’da yer almaktadır.



Şekil 4.19. Hücre montaj süreci

MEA montajı sonrası hücreye gaz kaçak testi uygulanmıştır. Testler Şekil 4.20’de verilen düzenek yardımı ile gerçekleştirilmiştir. Gaz kaçağı 150 kPa basınç altında nitrojen gazı ile gerçekleştirilmiştir. Anot, katot ve soğutma sıvısının kanallarında gaz kaçağının tespit edilmemesi durumunda hücrenin test cihazına montajı yapılmıştır. Hücre montaj basıncı 60 psi olarak belirlenmiştir.

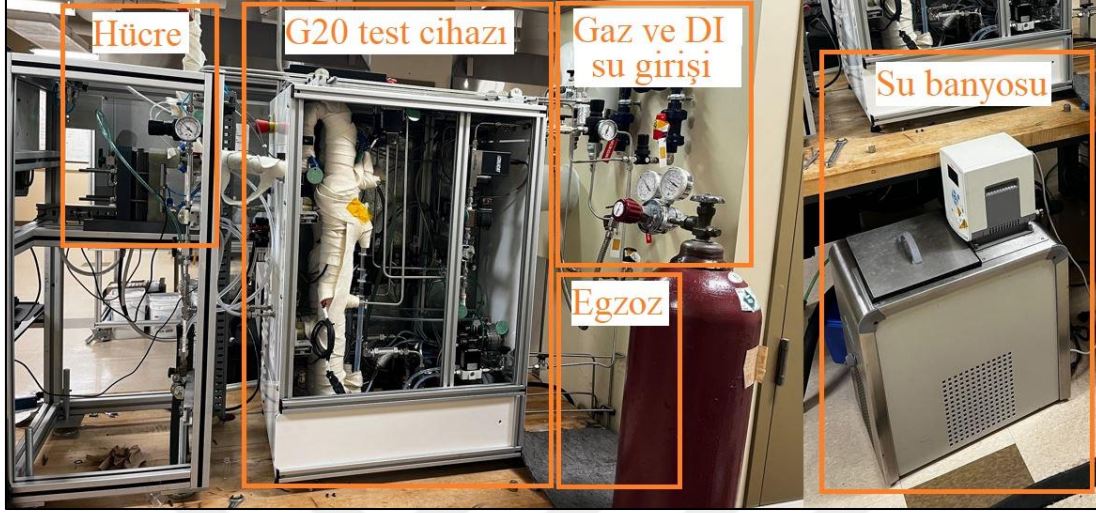


Şekil 4.20. Gaz kaçak testi

4.5.3 Hücre Testleri

Bu çalışmada, yakıt hücre testleri için Greenlight marka G20 model PEM yakıt hücre test cihazında kullanılmıştır. Yakıt hücre test cihazının genel görüntüleri Şekil 4.21’de verilmiştir. Hücre sıcaklığının kontrolü Termo Fisher marka su banyosu ile sağlanmıştır. Hidrojen ve hava gazlarının giriş sıcaklıkları hücre sıcaklığı ile aynı alınmıştır. %100 relatif nemlilik sağlanabilmesi amacı ile nemlendirici su çiy noktası sıcaklığı, gaz sıcaklığının 5°C fazlası olacak şekilde ayarlanmıştır. Gaz basınç değerleri 40 ile 100 kPa aralığında kontrol

edilmiştir. Hidrojen akışı oranı 1-4,5 L/dk ve hava akış oranı ise 2-9 L/dk aralığında kontrol edilmiştir.



Şekil 4.21. Hücre test cihazının genel görüntüsü

4.5.4. Hücre testi deney tasarımı

Bu çalışmada, %100 sabit nemlilik şartlarında, farklı sıcaklık, H_2 akış oranı, hava akış oranı, anot basıncı ve katot basıncı parametreleri ile yakıt pili performans testleri gerçekleştirilmiştir.

Hücre testlerinin ilk aşamasında geliştirilen optimum membranın hücre testleri, 4,45 L/dk H_2 akış oranı, 9 L/dk hava akış oranı, %100 nemlilik ve 40 kPa basınç koşullarında, 50 ve 75 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilerek hücre sıcaklığının performansa etkisi incelenmiştir. Ayrıca geliştirilen membranın performansı, ticari membran (Nafion 211) performansı ile karşılaştırılmıştır.

Hücre testlerinin ikinci aşamasında ise 75 °C sıcaklık ve %100 nemlilik koşullarında H_2 akış oranı, hava akış oranı, anot basıncı ve katot basınç değerlerinin yakıt pili performansına etkileri incelenmiştir. Çalışmanın bu aşamasında, istatistiksel ve deneysel yöntemler beraber kullanılmıştır. İstatistiksel yöntem olarak RSM kullanılmıştır. Deney seti, yüz merkezli kompozit tasarım kullanılarak oluşturulmuştur. H_2 ve havanın akış oranı ve basınç değerlerinin limitleri Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.4. Hücre testi bağımsız değişkenler için seviyeler

Değişken parametreler	Kod	Seviyeler		
		-1	0	+1
H ₂ akış oranı (L/dk)	X ₁	1	2,75	4,5
Hava akış oranı (L/dk)	X ₂	1	5,5	9
H ₂ basıncı (kPa)	X ₃	40	70	100
Hava basıncı (kPa)	X ₄	40	70	100

RSM'in önerdiği toplamda farklı giriş şartlarına sahip 27 test gerçekleştirilmiş ve polarizasyon eğrileri elde edilmiştir. Elde edilen polarizasyon eğrileri kullanılarak farklı değişken parametreler ile, maksimum güç yoğunluğu, 0,7 V'de güç yoğunluğu, 0,6 V'de güç yoğunluğu ve normalize edilmiş ortalama H₂ tüketimi değerleri elde edilmiştir. Elde edilen yanıt parametreleri RSM'e girdisi sağlanarak kuadratik modeli oluşturulmuştur. Oluşturulan modelin doğruluğu fit istatistikleri ile kontrol edilmiştir. Giriş parametrelerinin etkisi ve önem seviyesi ise ANOVA tabloları ile incelenmiştir. Her bir yanıt parametresi için model eşitlikleri ve kontur grafikleri üretilmiştir. Giriş parametrelerinin yanıt parametreler üzerindeki etkisi, oluşturulan kontur grafikleri üzerinde detaylı olarak değerlendirilmiştir. Çalışmanın son aşamasında ise güç yoğunluklarının maksimum ve H₂ tüketiminin minimum olması hedeflenerek değişken parametrelerin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen optimum giriş parametreleri kullanılarak 3 tekrarlı deney gerçekleştirilmiş ve RSM modelinin doğrulaması yapılmıştır.



5. SONUÇLAR

Bu tez kapsamında gerçekleştirilen SPSf bazlı hBN nanopartikül katkılı membranın geliştirilmesi içerikli ön çalışma ve RSM tabanlı optimizasyon çalışması için elde edilen sonuçlar ve değerlendirmeleri bu bölümde yer almaktadır. SPSf bazlı hBN nanopartikül katkılı membran üretimini kapsayan ön çalışmada, membran üretimi, sülfonasyon mekanizması, hBN nanopartikül malzemelerinin SPSf polimeri ile etkileşimleri ile ilgili tecrübe kazanılmış, test ve analiz sonuçları elde edilmiştir. Yapılan ön çalışmada PSf polimerine sülfonasyon işlemi ve hBN nanopartikülünün dahil edilmesi ile nanokompozit membranlar başarılı bir şekilde üretilmiştir. Literatür incelendiğinde sülfonasyon derecesinin artması ile membran su tutma kapasitesi, iyon değişim kapasitesi, proton iletkenliği gibi özelliklerin iyileştirebileceği görülmüştür. Buna ek olarak MWCNT-OH nanopartikül katkısının da PEM'ler üzerindeki olumlu etkisi fark edilmiştir. Bu nedenle ön çalışmanın kapsamı genişletilerek hBN, MWCNT-OH ve sülfonasyon süreleri ile oluşan RSM tabanlı çalışmanın tasarımı oluşturulmuş, deneysel ve istatistiksel sonuçlar elde edilmiştir. RSM tabanlı çalışmanın sonuçları ve değerlendirmesi bu bölümde detaylı olarak verilmiştir. Çalışmanın son aşamasında ise geliştirilen optimum membran kullanılarak, farklı çalışma sıcaklıkları, gaz akış oranları, anot ve katot basınç değerlerine bağlı olarak hücre testleri ve optimizasyonu gerçekleştirilmiştir.

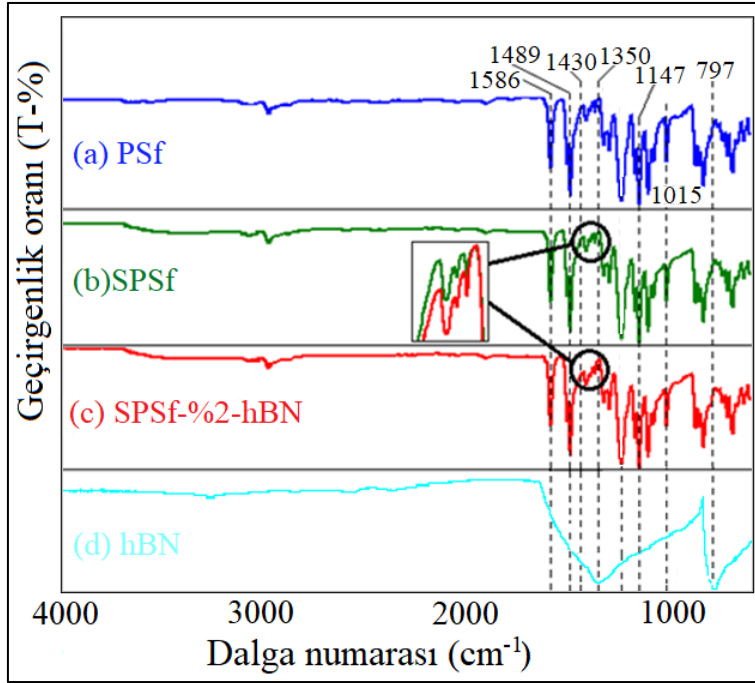
5.1. SPSf Bazlı hBN Katkılı Membran Karakterizasyon Sonuçları

SPSf Bazlı hBN Katkılı Membran karakterizasyonu aşamasında, FTIR, ¹H-NMR, TGA, DSC, XRD, SEM, İDK, sülfonasyon derecesi, proton iletkenliği, su tutma kapasitesi, şişme oranı, Fenton kütle kaybı ve çekme testleri gerçekleştirilmiş ve sonuçlar aşağıda verilmiştir.

5.1.1. FTIR

PSf, SPSf, SPSf-3%hBN membranların ve hBN nanopartikülün FTIR spektrumları Şekil 5.1'de verilmiştir. Şekil 5.1-a spektrumunda, 1147 cm⁻¹'de bulunan bant simetrik gerilme titreşimine karşılık gelmekte ve O=S=O bağının varlığını göstermektedir. C-O-C bağının asimetrik gerilme titreşimine karşılık gelen bant 1325 cm⁻¹'de görülmüştür. 1489 cm⁻¹ ve 1586 cm⁻¹'deki bantlar aromatik halka gerilmesiyle ilişkilendirilmiştir [313,314]. Sülfonasyon sonrasında PSf yapısına -SO₃H gruplarının eklenmesiyle yaklaşık 1000-1200

cm^{-1} arasındaki bölgeye karşılık gelen emilim bantlarında bazı değişimler gözlenmiştir. 1147 cm^{-1} 'deki SO_2 simetrik gerilme titreşim bandının ve 1015 cm^{-1} 'deki bant yoğunluğu ve büyüklüğündeki artış PSf yapısına sülfonik asit yapılarının eklendiğinin bir göstergesidir [315,316,304]. Kompozit membranlara hBN eklenmesiyle, yaklaşık $1350\text{-}1430 \text{ cm}^{-1}$ arasındaki bantların yoğunluğunda, B-N gerilmesiyle ilgili bir artış gözlemlenmiştir [317]. hBN'nin membran yapısına dahil edilmesiyle 1368 cm^{-1} civarında gözlenen bant, B-N bağlarının düzlem içi gerilme titreşimine atfedilmiştir [318]. 797 cm^{-1} 'deki grubun yoğunluğundaki artış, B-N-B'nin düzlem dışı titreşimiyle (eğilme) ilişkilendirilmiştir [319,320].

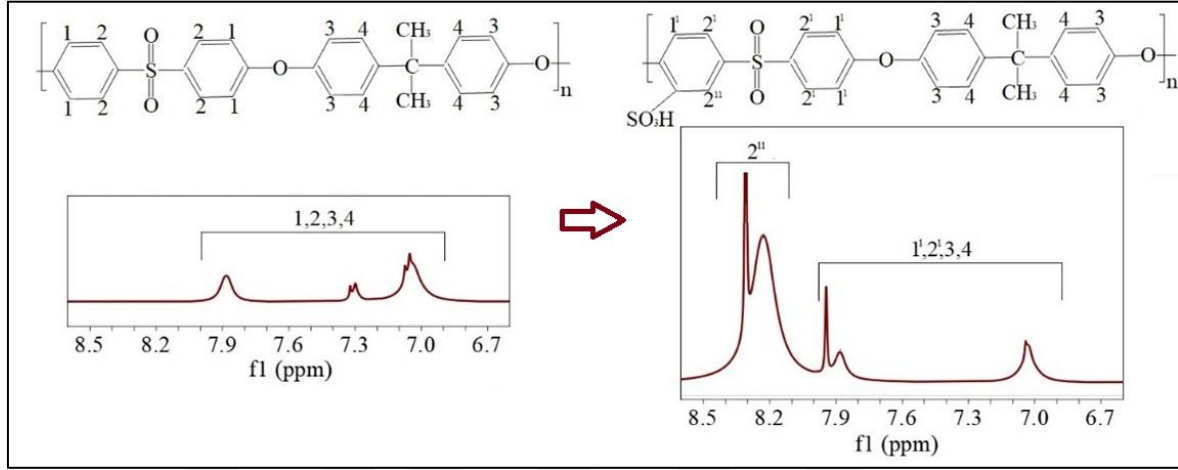


Şekil 5.1. PSf (a), SPSf (b) ve SPSf-3%hBN (c) membranları ile hBN (d) nanopartikülüne ait FTIR spektrumları

5.1.2. ^1H -NMR

^1H -NMR analizi, PSf'nin sülfonasyonu sonucu aromatik halkalara bağlanan $-\text{SO}_3\text{H}$ grubunun pozisyonunu ve kimyasal yapısını doğrulamak amacı ile gerçekleştirilmiştir. PSf ve SPSf'nin kimyasal yapıları ve ^1H -NMR spektrumları Şekil 5.2'de verilmiştir [321]. PSf ve SPSf polimerlere ait ^1H -NMR spektrumları incelendiğinde, polimer yapısına bağlanan sülfonik asit grubunun, aromatik halkadaki (σ -pozisyonunda) hidrojenin $7,26 \text{ ppm}$ 'den $8,23 \text{ ppm}$ 'ye önemli bir aşağı alan kaymasına neden olduğu gözlemlenmiştir. Yaklaşık $8,23 \text{ ppm}$

gözlemlenen proton rezonansı, yeni bağlanan sülfonik asit grubuna en yakın konumda bulunan hidrojen ile eşleşmiştir. Elde edilen sonuçların, literatürde açıklanan sonuçlar ile yakın bir uyum içinde olduğu gözlemlenmiştir [322-325].

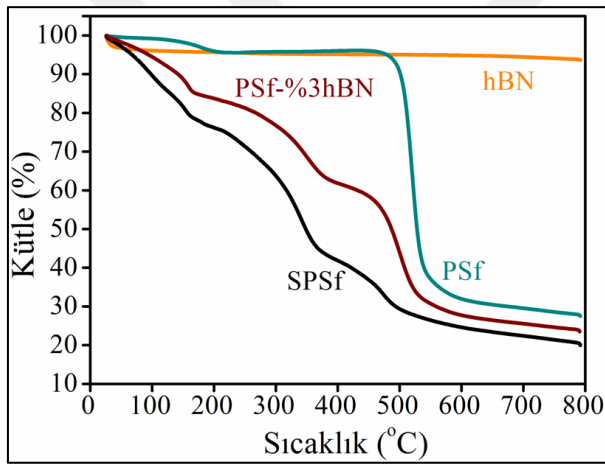


Şekil 5.2. PSf ve SPSf'nin ¹H-NMR grafikleri

5.1.3. TGA

TGA, polimer malzemelerin yanma davranışını ve termal dayanımını anlamak için kullanılan etkili bir analizdir [326]. Üretilen membranların TGA analizi 25 °C ile 800 °C arasında gerçekleştirilmiştir. PSf, SPSf, SPSf-3%hBN membranlara ve hBN nanopartiküle ait TGA sonuçları Şekil 5.3'te verilmiştir. Fiziksel olarak emilen nemin buharlaşması nedeniyle hBN nanopartiküllerinin ağırlık kaybı 100 °C'nin altında gözlemlenmiştir. TGA eğrisinden görüldüğü gibi, hBN nanopartiküllerinin ağırlık değişimi neredeyse sabit kalmış olup literatür ile uyum içerisinde [327]. Tüm membranlar için gözlemlenen başlangıç ağırlık kaybının, membranlardaki su kaybından kaynaklandığı düşünülmektedir. Saf PSf'nin 460-570 °C arasındaki önemli ağırlık kaybı, polimerik omurganın bozulmasına bağlanmıştır [328]. SPSf membranlarda, 150 °C ile 200 °C arasında gerçekleşen ağırlık kaybı, membran içeriğindeki suyun buharlaşması veya hidrofilik sülfonik yapılara bağlı suyun yüzeyden ayrılması nedeniyle meydana gelmiştir [329]. 200 °C ile 400 °C arasındaki %44,7'lik ağırlık kaybı, sülfonik asit gruplarının ayrılarak SO₂ ve SO buharlarına dönüşümünden kaynaklanmıştır. Yapıya SO₃H gruplarının girmesiyle, PSf polimer omurgasının daha az düzenli hale gelmesi nedeniyle daha az kararlı hale gelmiştir [330]. Benzer sonuçlar literatürde de bulunmaktadır [331-333]. 400 °C civarındaki kayıpların, PSf'nin hidrokarbon zincirinin bozulmasıyla ilişkili olduğu düşünülmektedir [334,335]. TGA eğrisindeki bu

belirgin değişim, PSf'nin sülfonasyonunu da doğrulamaktadır. Öte yandan, bu sülfonik asit yapıların termal kararlılığında, %3 ağırlıkça hBN nanopartiküllerinin eklenmesi nedeniyle hafif bir artış gözlemlenmiştir. Bu nedenle, desülfonasyon işlemine karşılık gelen maksimum ayrışma sıcaklığı, SPSf ve SPSf-3%hBN için sırasıyla 360 °C ve 380 °C olmuştur. Sıcaklık ve kütle kaybı oranlarındaki bu değişim, polimer zincir segmentlerinin hareketlerini sınırlayan nanopartiküllerin polisülfon etkileşimine atfedilmiştir [330]. SPSf-3%hBN membran için 450 °C'de başlayan son ağırlık kaybı, polimer omurgasının ayrışmasına atfedilmiş olup, hBN nanopartiküllerinin varlığında daha yüksek bir ayrışma sıcaklığı göstermiştir. hBN nanopartiküllerinin SPSf membranların termal kararlılığını arttırdığı görülmektedir.

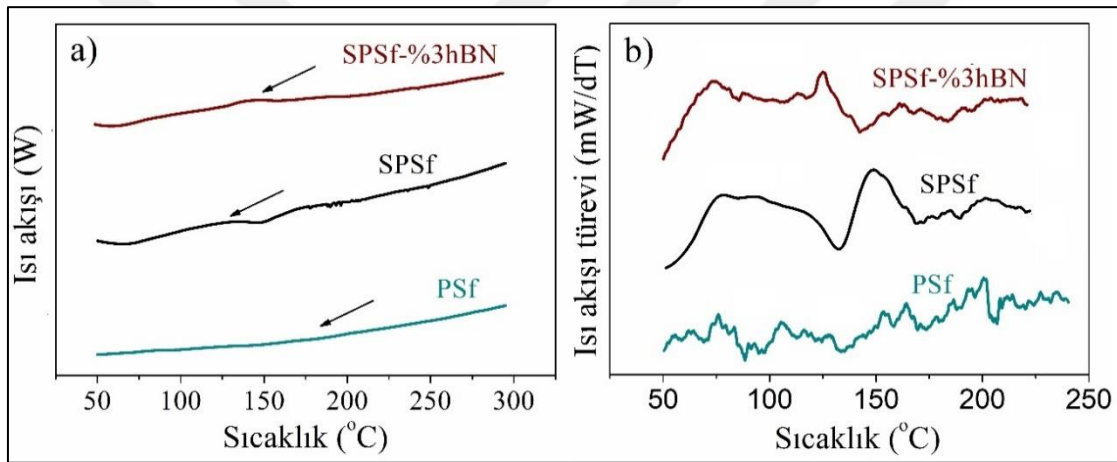


Şekil 5.3. PSf, SPSf, SPSf-3%hBN membranlarına ve hBN nanopartikülüne ait TGA sonuçları

5.1.4. DSC

Bu çalışmada, membran numunelerinin termal geçiş davranışını araştırmak ve T_g sıcaklıklarını belirlemek amacı ile DSC analizi kullanılmıştır. T_g , kritik bir sıcaklığa ulaşıldığında amorf bölgelerde sert ve nispeten kırılğan bir camsı durumdan erimiş veya kauçuk benzeri bir duruma geri dönüşümlü geçişi temsil etmektedir [336]. PSf, SPSf ve SPSf-3%hBN membranlarının DSC grafikleri Şekil 5.4'te verilmiştir. Cam geçiş sıcaklıkları, DSC eğrilerinin kırılma noktalarından belirlenmiştir. PSf için amorf bir yapıya sahip 181,6 °C'lik bir T_g elde edilmiştir. Elde edilen T_g sıcaklığının, 180 ila 190 °C arasında yer alan literatürde yer alan çalışmalarda bildirilen verilerle uyduğu görülmüştür [337-339]. PSf'nin sülfonasyonundan sonra, T_g değeri 181,6 °C'den 142,6 °C'ye düştüğü

gözlemlenmiştir. T_g değerindeki bu değişim, sülfonasyondan kaynaklanan polimerdeki yapısal değişimlere bağlanmıştır. Sülfonasyon ile polimer ana zincirinde serbest hacim artmış, dolayısıyla camı geçiş sıcaklığında bir azalmaya neden olmuştur [335]. SPSf'ye hBN parçacıkları eklemek, T_g sıcaklığında hafif bir artışa ($154,8^\circ\text{C}$) neden olduğu gözlemlenmiştir. hBN ilavesiyle T_g değerindeki bu artış, sterik engeldeki artışa ve zincir esnekliğindeki azalmaya bağlanmıştır. Bununla birlikte zincir segmentlerinin hareketliliğinin azaldığı belirtilmektedir. Bilindiği gibi T_g , zincir segmentlerinin hareketliliğini içermekte ve T_g değeri, zincir segmentlerinin hareketliliği azaldıkça artmaktadır [340]. Ayrıca, kompozit membranların termal kararlılığını iyileştiren hBN'nin mükemmel ısı direncine de atfedilmiştir [341].

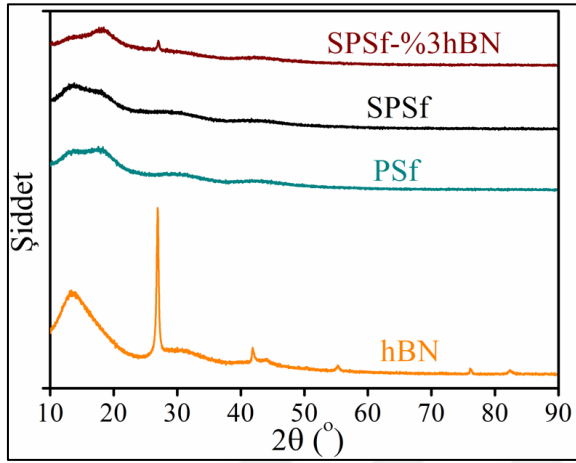


Şekil 5.4. Membranların DSC termogramları, (a) ısı akışı ve (b) ısı akışı türevi

5.1.5. XRD

hBN nanopartikülü ile PSf, SPSf ve SPSf-3%hBN membranlarının XRD analizleri gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 5.5'te verilmiştir. PSf ve SPSf polimerlerinin kırınımının tek bir geniş yapıya sahip olduğu ve yaklaşık $2\theta=18^\circ$ 'de gerçekleştiği görülmektedir. PSf bazlı polimerdeki büyük kırınımın nedeni amorf yapısını göstermektedir [342]. hBN nanoparçacığındaki ilk büyük kırınım $2\theta=27^\circ$ 'de, ikinci küçük kırınım ise sırasıyla (002) ve (100)'e karşılık gelen $2\theta=41,85^\circ$ 'de meydana gelmiştir [343]. SPSf-3% hBN polimerinin ilk kırınımı geniş bir yapıya sahiptir ve $2\theta=18^\circ$ 'de gözlenmiştir. SPSf-3%hBN polimerinin ikinci kırınımı 27° 'de meydana gelmiştir ve çok küçük bir değere sahiptir. Bu kırınımın hBN nanoparçacık kırınımının bir yansıması olduğu düşünülmektedir [344]. Bu küçük kırınımlar SPSf-3%hBN polimerinin hem amorf hem de kristalin yapıya sahip olduğunu

göstermektedir [227]. SPSf-3%hBN polimerinin piklerinin hBN nanoparçacığına göre daha az sayıda ve daha küçük pikler üretmesi, polimerin hBN nanoparçacığına göre daha amorf bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir [345]. (002) piki yatay olarak yönlendirilmiş hBN'ye karşılık gelmektedir. (100) piki dikey olarak yönlendirilmiş hBN ile ilişkilidir. SPSf-3%hBN kompozit membranlar için, (002) piki (100) pikinden daha güçlü görünmektedir, bu durum hBN nanopartiküllerinin yüzeydeki paralel dağılımına atfedilmektedir.

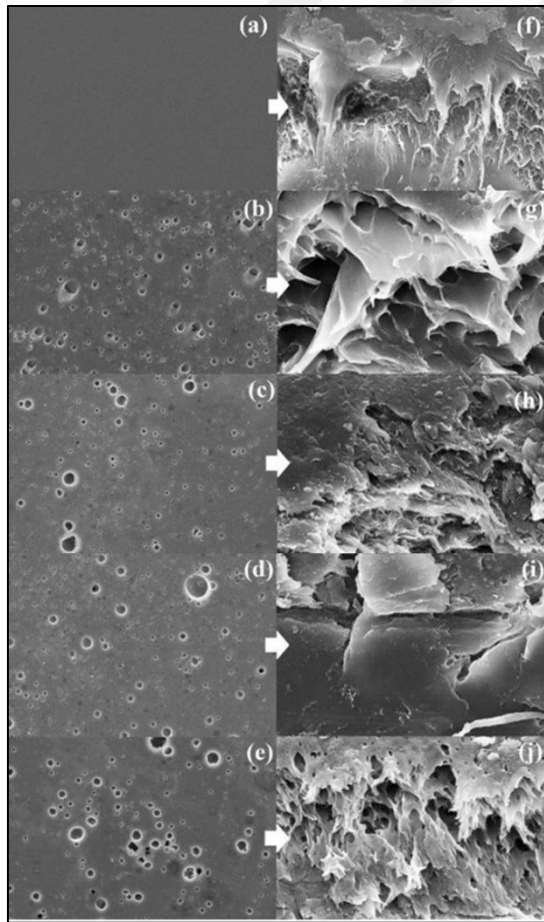


Şekil 5.5. Membranların XRD desenleri

5.1.6. SEM görüntüleri

Kompozit membranların karakteristik özellikleri, polimer ve katkı maddesi arasındaki uyumluluk ve homojen dağılımdan etkilenmektedir [346]. hBN katkılı SPSf bazlı nanokompozit membranların mikro yapısı ve dağılım durumu, SEM yüzey ve kesit analizi ile araştırılmıştır. SEM yüzey ve kesit görüntüleri Şekil 5.6-a-j'de verilmiştir. -SO₃H gruplarının ve hBN nanopartiküllerinin polimer matrise dahil edilmesinin ardından, PSf'nin yüzey morfolojisinde değişiklikler gözlemlenmiştir. Şekil 5.6-a, PSf membran yapısının homojen olduğunu göstermektedir. Şekil 5.6-b'de görüldüğü gibi, sülfonasyondan sonra PSf PEM'in yüzey gözeneklerinin boyutundaki değişiklik, SPSf'nin PSf membranına kıyasla daha yüksek su afinitesi ve hidrofilitesine bağlanmıştır. Var olan gözenekler, içlerinde su tutarak membranları nemli tutmaktadır. Hidrofilik gözenekler, su ve asidik gruplar içermekte ve su dinamikleri ile ayrılmış protonların taşınımına destek olmaktadır. Hidrofobik faz alanı, membranın morfolojisini stabilize ederek mekanik mukavemet sağlamaktadır [347]. SEM görüntülerindeki daha açık renkli bölgeler, daha yüksek sülfonik grup konsantrasyonu nedeniyle daha yüksek hidrofiliteye sahip bölgeleri temsil etmektedir. Bu bölgeler

hidrasyona eğilimlidir ve hidrasyon üzerine bağlanan iyonik kanallar oluşturmaktadır. Buna karşılık, daha koyu bölgeler, düşük sülfonik grup içeriğine sahip işlevselleştirilmemiş PSf veya işlevselleştirilmiş polimerlerden oluşan daha yüksek hidrofobisiteye sahip alanlara karşılık gelmekte olup proton taşınımındaki rolü küçüktür [348]. Hidrofilik gözeneklerde bulunan su ve asit kısımları, suyun dinamikleri aracılığıyla anotta ayrılan protonların katoda doğru iletilmesine izin vermektedir. Hidrofobik polimer yapısı ile hidrofilik $-SO_3H$ grupları arasındaki ayrılma, SPSf yüzeyinde gözeneklerin oluşmasına yol açar. Bu da protonların anottan katoda doğru hareketi için daha verimli olan elektrolitte dar kanallar oluşturur [13] [349]. Literatürdeki bazı çalışmalarda, hBN çeşitli polimer matrislerindeki aglomerasyonu ortadan kaldırmak için işlevselleştirilmiştir [317]. Bu çalışmada, saf hBN kullanılmış ve daha iyi karışmayı sağlamak için sonikasyon tercih edilmiştir. Şekil 5.6-c, d ve e'de verilen SEM görüntülerinde faz ayrımı veya aglomerasyon gözlemlenmemiştir. hBN nanopartikül konsantrasyonların artışı ile yüzey gözeneklerinin büyüdüğü ve sayısının azaldığı gözlemlenmiştir [350,351].



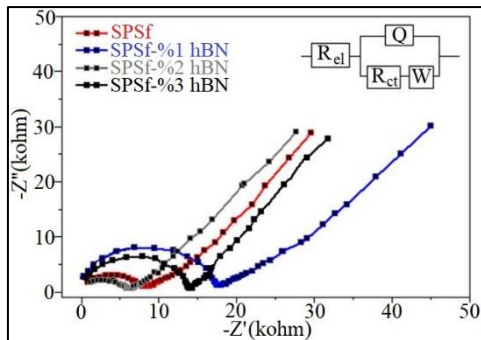
Şekil 5.6. PSf (a-f), SPSf (b-g), SPSf-1%hBN (c-h), SPSf-2%hBN (d-i), SPSf-3%hBN (e-j) membranlarına ait SEM yüzey ve kesit görüntüleri

5.1.7. İyon değişim kapasitesi ve sülfonasyon derecesi

0,0252 g kuru kütleyle sahip bir membran numunesiyle yapılan titrasyon deneyi sonucunda, V_{NaOH} miktarı 2,4 mL olarak belirlenmiştir. İDK kapasitesi 0,952 meq/g ve SD değeri %30,4 olarak hesaplanmıştır. Zhang ve arkadaşları sülfonasyon işlemlerinde benzer İDK ve SD değerleri elde etmişlerdir [233].

5.1.8. Proton iletkenliği ölçümleri

Membranların empedans özellikleri bir Nyquist grafiği ($-Z''$ vs. Z') üzerinde karşılaştırılmıştır. Şekil 5.7, SPSf, SPSf-1%hBN, SPSf-2%hBN ve SPSf-3%hBN membranlarının Nyquist grafikleri verilmiştir. Tüm empedans spektrumlarında gözlemlenen yarım dairenin ucunda bir kuyruk çizgisi vardır. Yarım daire, çift katmanlı kapasitansın (Q) ve yük transfer direncinin (R_{ct}) elektrot/elektrolit arayüzünde birleşmesini tanımlamaktadır. X eksenine sol kesişim, elektrolit direncini (R_{el}) temsil etmektedir [352,353]. Düşük frekanslardaki dolu çizgi Warburg empedansını (W) temsil eder ve elektrottaki iyonların difüzyonuyla ilişkilidir [354]. SPSf, SPSf-1%hBN, SPSf-2%hBN ve SPSf-3%hBN membranlarının Nyquist grafikleri karşılaştırıldığında, SPSf-2%hBN membranı en küçük yarım daireyi ve biraz daha kısa bir Warburg bölgesini göstermiştir. EIS ölçümünün R_{el} , R_{ct} , W ve Q olan uyumlu sonuçları Çizelge 5.1'de verilmiştir (^a Üç ölçümün ortalaması, $\pm$ standart sapma). %1, %2 ve %3 hBN eklenerek hazırlanan membranların R_{ct} değerleri sırasıyla 16,98, 5,62 ve 13,55 kohm olarak ölçülmüştür. En düşük direnç değeri %2 hBN membranda elde edilmiştir. Bu durum, SPSf-%2 hBN nanokompozit PEM'in aynı anda daha hızlı proton taşıma ve etkileyici arayüzey yük transferi özellikleri taşıdığını göstermektedir.

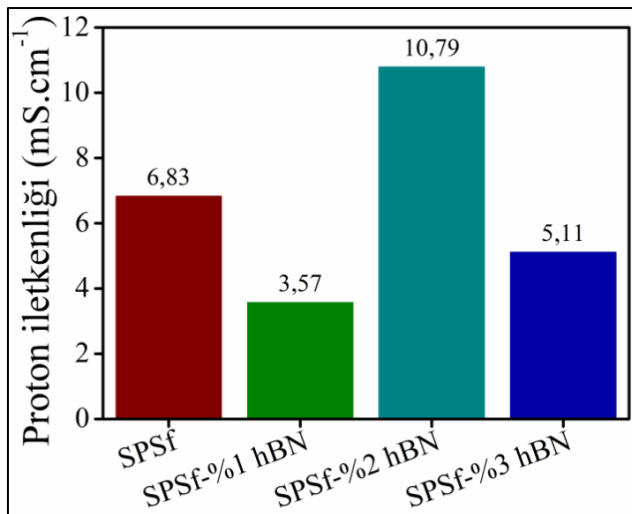


Şekil 5.7. SPSf, SPSf-1%hBN, SPSf-2%hBN ve SPSf-3%hBN membranların Nyquist grafikleri

Çizelge 5.1. SPSf, SPSf-1%hBN, SPSf-2%hBN ve SPSf-3%hBN membranlarına uyum sağlama sonucunda elde edilen devre elemanları ve değerleri

Membran tipi	Rel (Ω)	Rct (k Ω)	W ($s^{1/2}\Omega^{-1}$)	Q ($s^N\Omega^{-1}$)
SPSf	0,462 $\pm$ 0,003	7,89 $\pm$ 0,08	(3,58 $\pm$ 0,07)10 ⁻⁵	(5,99 $\pm$ 0,06)10 ⁻⁹
SPSf-1%hBN	0,326 $\pm$ 0,002	16,98 $\pm$ 0,13	(3,08 $\pm$ 0,08)10 ⁻⁵	(1,06 $\pm$ 0,06)10 ⁻⁹
SPSf-2%hBN	0,467 $\pm$ 0,003	5,62 $\pm$ 0,08	(3,51 $\pm$ 0,05)10 ⁻⁵	(1,09 $\pm$ 0,04)10 ⁻⁸
SPSf-3%hBN	0,323 $\pm$ 0,002	13,55 $\pm$ 0,11	(3,51 $\pm$ 0,06)10 ⁻⁵	(1,07 $\pm$ 0,02)10 ⁻⁹

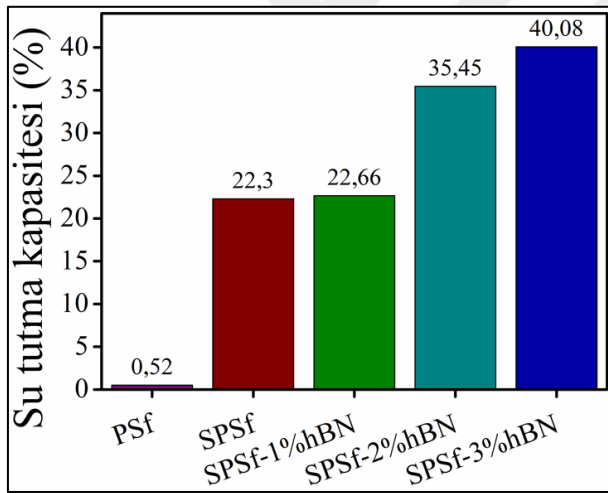
Membranların proton iletkenliği değerlerini içeren grafik Şekil 5.8'de verilmiştir. SPSf, SPSf-1%hBN, SPSf-2%hBN ve SPSf-3%hBN membranlarının proton iletkenliği değerleri sırasıyla 6,84, 3,57, 10,8 ve 5,12 mS/cm olarak hesaplanmıştır. Proton iletkenliği değerleri hBN'nin eklenmesi ve dağılmasıyla artmıştır. Bu artış, hBN'nin SPSf'nin sahip olduğu sülfonik asit grupları arasındaki boşluğu etkili bir şekilde doldurduğunu göstermektedir. Bu durum proton iletimini kolaylaştıran bir ağ oluşumunu sağladığını kanıtlamaktadır. En yüksek proton iletkenliği değeri SPSf-2%hBN membranında gözlenmiştir. hBN yapısı polimer yapıya katılarak yüzey alanını artırmış ve proton transferini iyileştirmiştir. Belirli bir orana kadar iyileştirme sağlayan hBN nanopartikülünün aşırı artması, membran yapısındaki serbest hacmin dolmasına ve proton transferinin bozulmasına neden olmaktadır [355,356]. SPSf-3%hBN membranda proton iletkenliğindeki azalmanın nedeninin bu olduğu düşünülmektedir. SPSf-2%hBN membranın proton iletkenlik değerinin 10 mS/cm'in üzerinde olması yakıt hücrelerinin ihtiyaçlarını karşılayabileceğini açıkça göstermektedir [357].



Şekil 5.8. SPSf, SPSf-1%hBN, SPSf-2%hBN ve SPSf-3%hBN membranlarının proton iletkenlikleri

5.1.9. Su tutma kapasitesi

PSf, SPSf, SPSf-1%hBN, SPSf-2%hBN ve SPSf-3%hBN membranlara ait su tutma kapasiteleri Şekil 5.9'da verilmiştir. Saf PSf polimerden üretilen membranın su tutma kapasitesinin sıfıra yakın olduğu belirlenmiştir. Sülfonasyon sonrası PSf polimerinin su tutma kapasitesinde önemli iyileştirmeler elde edilmiştir. Bu iyileştirme, sülfonasyon işlemi ile polimer yan zincirlerine eklenen sülfürik asit gruplarının hidrofilik yapıyı artırmasından kaynaklanmaktadır [358]. En yüksek su tutma kapasitesi, SPSf-3%hBN membran numunesinde %40,08 olarak elde edilmiştir. hBN nanopartikül oranının artırılması, PEM morfolojisinin yüzey alanında bir artış sağlamaktadır. Bunun, hBN nanopartikülüne bağlı olarak membranda su tutulmasındaki iyileşmenin nedeni olduğu düşünülmektedir [359]. Literatürde bulunan çalışmaların elde edilen sonuçlar ile uyumlu olduğu görülmektedir [360].

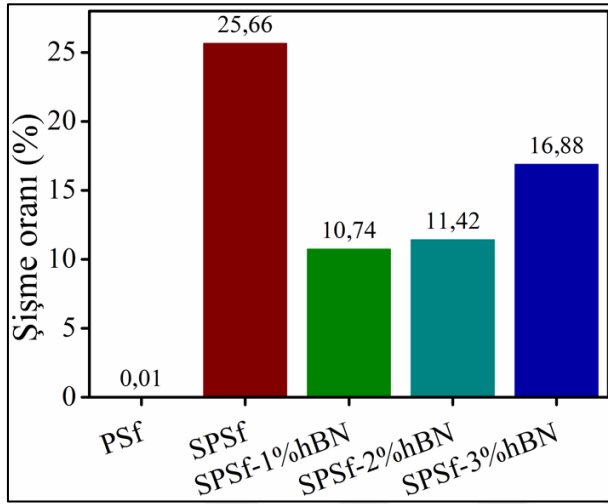


Şekil 5.9. PSf, SPSf, SPSf-1%hBN, SPSf-2%hBN ve SPSf-3%hBN membranlarının su tutma kapasiteleri

5.1.10. Şişme oranı

PSf, SPSf, SPSf-1%hBN, SPSf-2%hBN ve SPSf-3%hBN membran numunelerinin şişme oranları Şekil 5.10'da verilmiştir. Hidrofobik yapıya sahip PSf membranın şişme oranının sıfıra yakın olduğu görülmektedir. En yüksek şişme oranı, SPSf membranda %25,66 olmuştur. hBN katkısının kullanımı genel olarak şişme oranı değerlerini düşürmüştür. SPSf-1%hBN membranın şişme oranı %10,74 olarak belirlenmiştir. hBN nanopartikül miktarındaki artışla birlikte şişme oranı değerinde bir miktar artış gözlenmiştir. Kumar vd.

polimer esaslı membrana hBN nanopartikül eklenmesinin kompozit yapıyı güçlendirdiğini ve şişmeyi önlediğini belirten benzer sonuçlar elde etmiştir [304]. Gahlot vd. çalışmalarında, SPES polimerine katkısız hBN eklenmesiyle su tutma kapasitesindeki artışla birlikte şişme oranının azaldığını gözlemlemiştir [360]. Literatürde su tutma kapasitesinin artmasıyla şişme oranının azalabileceği yönünde destekleyici çalışmalar da bulunmaktadır [361,228,362].

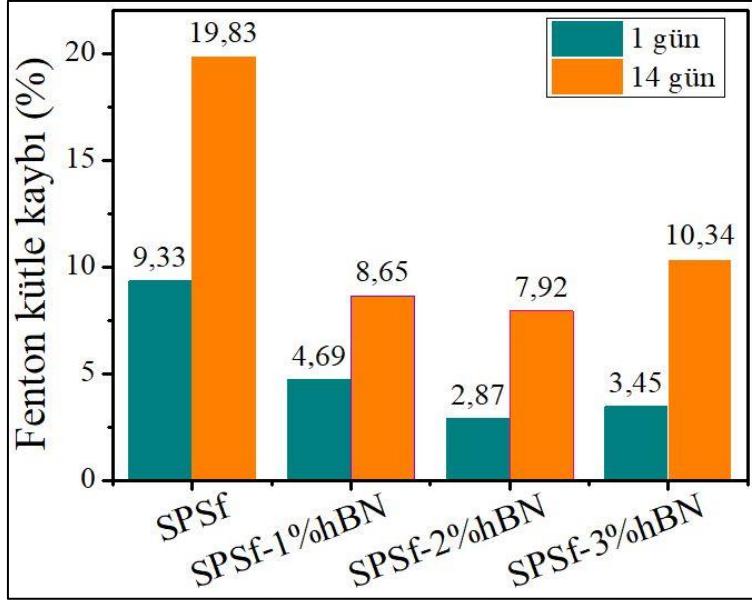


Şekil 5.10. PSf, SPSf, SPSf-1%hBN, SPSf-2%hBN ve SPSf-3%hBN membranlarının şişme oranları

5.1.11. Fenton kütle kaybı

Membranların oksidatif kararlılığını değerlendirmek için Fenton testi uygulanmıştır. Fenton testleri 1 gün ve 14 gün olmak üzere iki farklı zaman aralığında gerçekleştirilmiştir. Fenton testi ile membranlarda gerçekleşen ağırlık kayıpları Şekil 5.11'de gösterilmiştir. Düşük ağırlık kaybı, membranın oksidatif direncinin yüksek olduğu anlamına gelmektedir. hBN ilavesi membranların oksidatif direncini artırmıştır. hBN nanopartikülün eklenmesiyle mekanik mukavemet artmış ve şişme oranı azalmıştır. Mekanik mukavemeti artıran güçlü bağların oksidasyona karşı da koruma sağladığı düşünülmektedir. Ayrıca şişme hızının azalmasıyla birlikte Fenton radikallerinden etkilenecek yüzey alanının azalması nedeniyle kütle kaybının daha az olduğu düşünülmektedir. 1 gün ve 14 gün gerçekleştirilen testlerde en yüksek oksidatif direnç SPSf-2%hBN nanopartikül katkılı kompozit membranda gözlenmiştir. Kumar vd. tarafından da benzer sonuçlar elde edilmiştir. SPES polimerine eklenen hidroksillenmiş bor nitrür, PEM'in oksidatif direncini artırmıştır. %2 hidroksillenmiş bor nitrür ile katkılanmış membranda en iyi oksidatif direnci elde etmişlerdir

[304]. SPEEK membranlarına hBN nanopartikülleri eklenerek oluşturulan nanokompozit membranda da benzer bir kararlılık artışı gözlemlenmiştir [343]. Başka bir çalışmada, oksidatif kararlılık, polisülfon/sülfonatlanmış poli anilin karışımı membrana niyobyum pentoksit nanopartiküllerinin eklenmesiyle benzer şekilde iyileştirilmiştir [363].



Şekil 5.11. SPSf, SPSf-1%hBN, SPSf-2%hBN ve SPSf-3%hBN membranlarının 1 gün ve 14 gün süreli Fenton test sonuçları

5.1.12. Çekme test sonuçları

Membranlardan yüksek mekanik mukavemet özellikleri istenmektedir [364]. PSf, SPSf, SPSf-1%hBN, SPSf-2%hBN ve SPSf-3%hBN membranlarının çekme testleri oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Test sonuçlarından elde edilen mekanik özellik değerleri Çizelge 5.2'de verilmiştir (^a üç ölçümün ortalaması, $\pm$ standart sapma). Polisülfonun sülfonasyonundan sonra mekanik özelliklerde bir azalma gözlemlenmiştir. Polimer malzemelerin mekanik mukavemetinin sülfonasyon derecesine bağlı olarak azalması beklenmektedir [228,365]. Sülfonasyondan sonra -SO₃H grubunun artmasıyla, matristeki -SO₃H'nin güçlü bağı nedeniyle esneklikte bir azalma gözlemlenmiştir [366]. hBN katkısının eklenmesiyle, kopma uzama değerlerinde azalmalar, çekme mukavemeti ve Young modülü değerlerinde iyileşmeler gözlemlenmiştir. Mekanik özelliklerde benzer değişimler literatürdeki çalışmalarla uyumlu olduğu gözlemlenmiştir [360,367]. SPSf membranlar arasında en yüksek çekme gerilimi 39,1 MPa ile SPSf-2%hBN membranda elde edilmiştir.

hBN nanopartiküllerinin daha fazla artması çekme dayanımında bir miktar azalmaya neden olmuştur. Bu azalmanın, artan katkı maddesinin SPSf polimer yapısına dahil edilememesi ve boşluklar oluşturması nedeniyle olduğu düşünülmektedir [368]. hBN nanopartiküllerinin eklenmesi kopma uzama değerinde bir azalmaya neden olmuştur. Bunun nedeni hBN nanopartiküllerinin sert yapısına atfedilmiştir [369]. hBN katkılı membranlar arasında en yüksek uzama değerinin %3,92 ile SPSf-2%hBN membran olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 5.2. PSf, SPSf, SPSf-1%hBN, SPSf-2%hBN ve SPSf-3%hBN membranlarının çekme testi sonuçları

Membran tipi	Çekme dayanımı (MPa)	Young modülü (MPa)	Kopma uzaması (%)
PSf	46,3±2,3	1912,5±12,9	36,90±0,26
SPSf	27,0±0,4	1639,2±18,8	4,90±0,15
SPSf-%1hBN	36,3±2,0	2121,8±9,2	3,81±0,17
SPSf-%2hBN	39,1±2,9	2503,2±21,0	3,92±0,13
SPSf-%3hBN	38,6±2,6	2714,1±4,6	2,24±0,17

5.2. RSM Optimizasyonu Sonuçları

RSM tabanlı çalışmada hBN oranı, MWCNT-OH oranı ve sülfonasyon süresi değerlerine bağlı olarak 17 farklı membran üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen membranların, proton iletkenliği, su tutma kapasitesi, temas açısı, şişme oranı, Fenton ve çekme testleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler ile RSM modeli oluşturularak, yanıt parametrelerine ait ANOVA sonuçları, model eşitlikleri ve kontur grafikleri elde edilmiştir. ANOVA sonuçları ve istatistiksel parametreler değerlendirilerek modelin doğruluğu incelenmiştir. Giriş parametrelerinin yanıt parametreleri üzerindeki etkisi kontur grafikler üzerinden detaylıca değerlendirilmiştir. Bir sonraki aşamada optimizasyon gerçekleştirilmiş ve optimum membranın üretimi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Sülfonasyon süresinin, hBN ve MWCNT-OH ilavesinin membran numuneleri yapısal, morfolojik ve termal özelliklerine etkisinin incelenmesi amacı ile FTIR, TGA, DSC, XRD ve SEM analizleri gerçekleştirilmiştir.

5.2.1. RSM Deney Sonuçları

RSM tabanlı çalışmada, sülfonasyon süresi (2-6sa), hBN oranı (%0-3) ve MWCNT-OH oranı (%0-3) değişken parametreleri ile kompozit merkezi tasarımın önerdiği 17 membran

üretimi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Değişken parametrelere bağlı deney sonuçları Çizelge 5.3'te verilmiştir.

Çizelge 5.3. Değişken parametrelere bağlı deney sonuçları

F1	F2	F3	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10
A: hB N	B: MWC NT-OH	C: SD	Proton iletkenl iği mS/cm	Su tutma kapas itesi %	Temas açısı	Şişme oranı %	Fenton kütle kaybı-1 gün %	Fenton kütle kaybı-7 gün %	Fenton kütle kaybı-21 gün %	Çekme dayanımı MPa	Young modülü MPa	Kopma uzaması %
0	0	2	8,83	24,17	77,29	20,68	12,67	17,33	28,67	24,83	957,00	7,61
3	0	2	10,59	32,22	79,57	16,59	11,38	16,26	26,02	25,17	1042,63	4,29
0	3	2	9,86	29,53	81,05	12,03	11,20	16,80	21,60	23,95	968,03	5,33
3	3	2	11,96	31,47	76,36	8,34	12,76	15,23	24,28	24,57	1255,00	3,75
0	0	6	14,63	45,31	46,81	42,52	23,78	26,77	35,98	21,86	721,58	5,05
3	0	6	15,79	53,17	45,72	31,02	13,71	19,29	26,40	24,15	805,42	4,27
0	3	6	17,71	51,33	52,41	32,42	20,52	23,58	29,26	16,78	754,00	2,74
3	3	6	23,13	52,40	45,22	23,66	12,39	16,67	23,93	19,52	948,15	3,59
0	1,5	4	16,45	41,06	66,13	27,85	16,02	18,45	25,24	22,77	814,26	5,44
3	1,5	4	19,22	39,22	57,83	15,03	13,04	15,42	23,72	22,26	974,21	3,59
1,5	0	4	16,13	34,95	73,48	19,28	13,26	20,44	27,07	23,57	799,98	5,77
1,5	3	4	20,04	36,68	73,43	13,98	13,67	18,36	23,83	19,74	905,56	3,90
1,5	1,5	2	15,29	33,60	76,36	13,48	13,27	16,81	23,45	24,22	1111,17	4,46
1,5	1,5	6	21,74	53,57	45,42	31,39	18,50	20,70	25,11	19,22	854,82	3,14
1,5	1,5	4	18,58	45,34	54,26	14,84	14,64	18,40	24,00	20,86	982,09	4,07
1,5	1,5	4	18,59	44,21	52,44	16,32	18,03	18,85	22,95	21,70	968,31	3,80
1,5	1,5	4	19,09	46,15	55,27	18,04	16,88	19,54	24,47	21,65	974,50	3,92

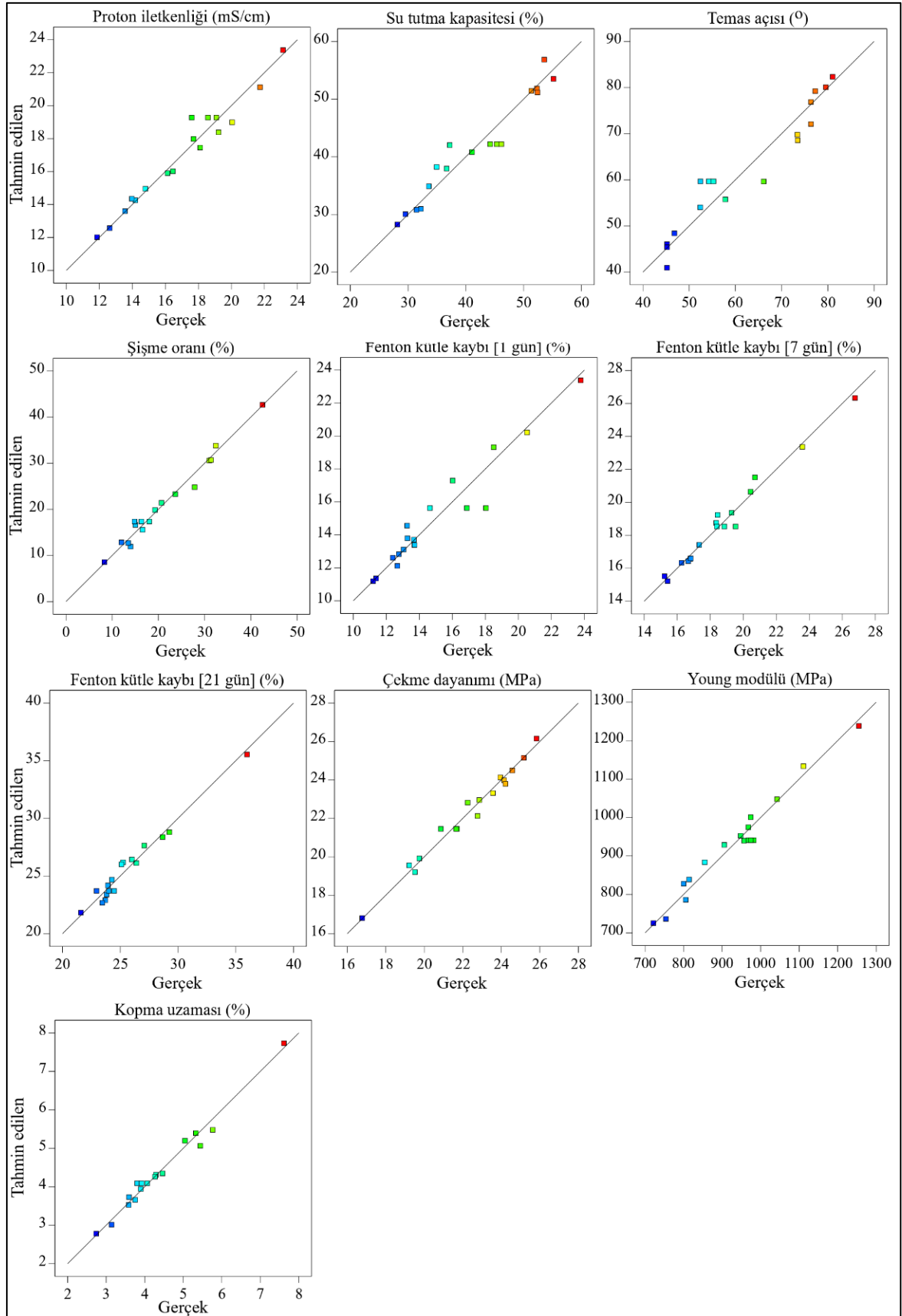
Oluşturulan modelin doğruluk parametreleri varyans analizi (ANOVA) ile incelenmiştir. Yanıt parametrelerin tümü için P-değeri ve F-değerini içeren ANOVA tabloları ilgili yanıt parametrelerinin başlıkları altında verilmiştir. P-değerinin 0,05'te küçük olması modelin anlamlı olduğunu ifade etmektedir [353,354]. Yanıt parametrelerine ait standart sapma, ortalama, varyasyon katsayısı (C.V. %), R^2 değerleri ve Adeq Precision değerleri ise Çizelge 5.4'te verilmiştir. Varyasyon katsayısının tümünün %10'dan daha düşük olduğu saptanmıştır. R^2 değeri istatistiksel model ile deneysel sonuçların uyumluluğunun bir göstergesidir [370]. R^2 değerinin 1'e yakın olması istatistiksel sonuçların doğruluğunu güçlendirmektedir [371]. Tüm R^2 değerleri 0,95'ten büyük olması istatistiksel modelin deneysel veriler ile uyumlu olduğunu ifade etmektedir. İstatistiksel modelin güvenilirliği ile ilgili bir başka parametre ise düzeltilmiş (Adjusted) R^2 ve tahmini (Predicted) R^2 değerleri arasındaki farktır. Bu farkın 0,2'den az olması istatistiksel değerlerin güvenilirliğinin bir göstergesidir [372]. Tüm yanıt parametreleri için düzeltilmiş R^2 ve tahmini R^2 değerleri arasındaki farkın 0,2'den daha az olduğu tespit edilmiştir. Modelin güvenilir tahminleri için bir başka ölçüt ise sinyal-gürültü oranı belirleyen yeterli hassasiyet (Adeq Precision)

değeridir. Yüksek güvenilirlikte model tahminleri için yeterli hassasiyet değerinin 4'ten büyük olması istenmektedir [373]. Yanıt parametrelerinin tümü için yeterli hassasiyet değerinin 4'ten büyük olduğu gözlemlenmiştir.

Çizelge 5.4. Yanıt parametrelerine ait fit istatistik değerleri

Yanıt parametreleri	Standart sapma	Ortalama	Varyasyon katsayısı (C.V. %)	R ²	Düzeltilmiş R ²	Tahmini R ²	Yeterli hassasiyet
Proton iletkenliği	0,854	16,31	5,24	0,981	0,957	0,808	20,37
Su tutma kapasitesi	2,93	40,85	7,17	0,954	0,895	0,767	13,98
Temas açısı	5,78	62,30	9,28	0,921	0,819	0,679	9,316
Şişme oranı	2,06	21,03	9,82	0,977	0,948	0,855	21,52
Fenton kütle kaybı-1 gün	1,38	15,04	9,16	0,932	0,842	0,752	11,53
Fenton kütle kaybı-7 gün	0,66	18,76	3,56	0,977	0,949	0,865	21,69
Fenton kütle kaybı-21 gün	0,903	25,65	3,52	0,967	0,926	0,77	19,77
Çekme dayanımı	0,646	22,16	2,92	0,966	0,924	0,767	17,03
Young modülü	35,7	931,57	3,83	0,969	0,929	0,81	18,73
Kopma uzaması	0,25	4,4	5,73	0,979	0,953	0,876	25,67

Tüm yanıt parametreleri için gerçek ve tahmini değerleri içeren grafikler Şekil 5.12'de verilmiştir. Şekil 5.12'da bulunan tahmini değerleri temsil eden noktaların çizgiye yakın konumlandığı açık bir şekilde görülmektedir. Bu durum, elde edilen tahmini değerlerin gerçek değerlere yakın olduğunu ve modelin uygunluğunu güçlendirmektedir.



Şekil 5.12. Yanıt parametrelerine ait tahmini ve gerçek değerlerin karşılaştırılması

5.2.2. Proton iletkenliği

Proton iletkenliği yanıt parametresi için ANOVA, model eşitliği ve kontur grafikleri oluşturularak değerlendirilmiştir. Proton iletkenliği yanıt parametresine ait ANOVA sonuçları Çizelge 5.5'te verilmiştir. Model değeri anlamlı ve lack of fit değeri ise anlamsız olduğu görülmüştür. Bu durum modelin uyumluluğunu güçlendirmektedir. P değerleri incelendiğinde proton iletkenliği yanıt parametresi için A, B, C, B, C, A², B², C² terimlerinin anlamlı ve AB, AC, terimlerinin ise anlamsız olduğu görülmektedir.

Çizelge 5.5. Proton iletkenliği yanıt parametresi için ANOVA sonuçları

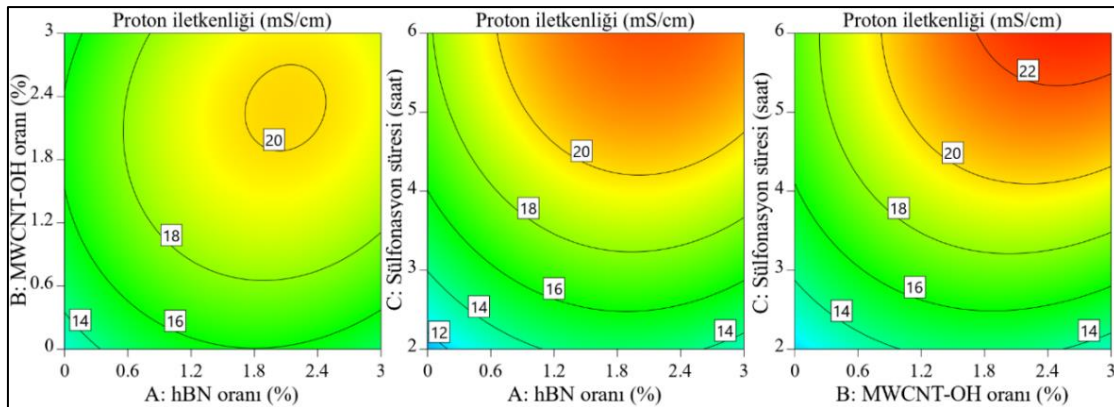
Kaynak	Kareler toplamı	Kareler ortalaması	F-değeri	P-değeri
Model	267,91	29,77	40,76	<0,0001
A-hBN oranı	18,53	18,53	25,37	0,0015
B-MWCNT-OH oranı	29,31	29,31	40,14	0,0004
C-Sülfonasyon süresi	129,82	129,82	177,77	<0,0001
AB	2,21	2,21	3,03	0,1254
AC	1,21	1,21	1,66	0,2385
BC	8,88	8,88	12,17	0,0102
A ²	11,45	11,45	15,67	0,0055
B ²	8,86	8,86	12,13	0,0102
C ²	5,17	5,17	7,08	0,0324
Hata (Residual)	5,11	0,7303		
Uyumsuzluk hatası (Lack of Fit)	4,94	0,9880	11,50	0,0819
Saf hata (Pure Error)	0,1718	0,0859		
Düzeltilmiş toplam kareler toplamı (Cor Total)	273,03			

Proton iletkenliği yanıt parametresinin değişken parametre faktörlerine bağlı olarak tahmin edildiği model denklemi Eşitlik 5.1'de verilmiştir.

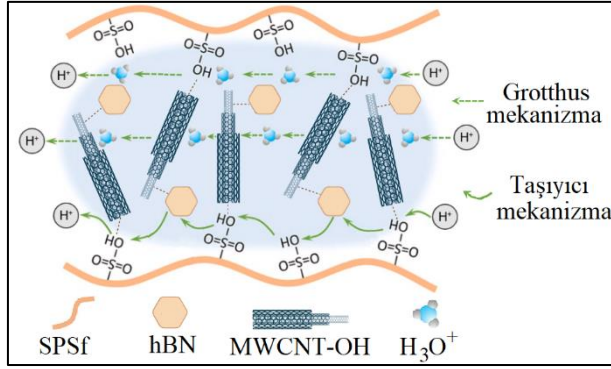
$$\text{Protoniletkenliği(mScm}^{-1}\text{)}=3,1+2,793A+1,81B+3,858C+0,233AB+0,129AC+0,351BC-0,918A^2-0,808B^2-0,347C^2 \quad (5.1)$$

Membranlardaki proton transferi, taşıyıcı ve Grotthuss mekanizmalarıyla gerçekleşmektedir. Taşıyıcı mekanizma protonları, doğrudan bir su molekülünden diğerine olmak üzere membrandaki sulu kanallar aracılığıyla transfer etmektedir. Bu süreç, protonların su molekülleri arasında fiziksel hareketini içermektedir. Grotthuss mekanizması, su molekülleri içindeki hidrojen bağlarının oluşumu ve kırılması yoluyla protonların transferini gerçekleştirmektedir. Membran yapısının yüzey alanının artması ile bu proton transfer mekanizmaları güçlendirilmektedir [304]. Şekil 5.13'te hBN oranı, MWCNT-OH

oranı ve sülfonasyon süresi değişken parametrelerine bağlı olarak proton iletkenliği yanıt parametresinin kontur grafikleri verilmiştir. SPSf bazlı membranlara, hBN ve MWCNT-OH eklenmesi ile membranın proton iletkenliği değerini iyileştirdiği görülmüştür. Bu durum, hBN'nin proton iletimini kolaylaştıran ağların oluşumunu sağladığını kanıtlamaktadır. hBN oranının aşırı artması, membran hacmindeki serbest hacmin dolmasına ve proton transferinin zorlaşmasına sebep olmaktadır [355,356]. hBN nanopartikülünün üst sınıra yaklaşması ile proton iletkenliğinde yaşanan kademeli azalışın sebebinin bu olduğu düşünülmektedir. MWCNT-OH kullanımı ile proton transferi değerinde gözlemlenen artışının ek proton iletim yollarının açılmasına bağlı gerçekleştiği düşünülmektedir [374]. MWCNT-OH oranının üst sınıra yaklaşması ile proton iletkenliğinde azalış yönelimi gözlemlenmiştir. Kim vd., yaptıkları çalışmada, SPEEK polimere MWCNT nanopartikülün etkisinin benzer olduğunu gözlemlemişlerdir. Bu değişimlerin, membranda gerçekleşen Grotthuss tipi proton taşınımının, su tutma kapasitesinden etkilenebileceğini belirtmişlerdir [375]. Sülfonasyon derecesinin artışı ile proton iletkenliği değerinde artış gözlemlenmiştir. Bu artışın nedeni, sülfonik asit gruplarının artması ile hidrofilik yapının güçlenmesi, proton taşıyıcı kanalların çoğalmasına atfedilmektedir [376,228]. Sülfonasyon derecesinin artışı ile proton iletiminin arttığı farklı çalışmalarda da gözlemlenmiştir [377]. En düşük proton iletkenliği 8,83 mS/cm ile SPSf-2sa membranda gözlemlenmiştir. Polimerin sülfonasyon süresinin 2 saatten 6 saate çıkarılması ile üretilen SPSf-6sa membranda bu değer %61 iyileştirilerek 14,22 mS/cm olarak belirlenmiştir. Çizelge 5.16'da verilen optimum membranın proton iletkenliği ise 20,15 mS/cm olarak belirlenmiştir. Optimum membranın SPSf-2sa membrana göre 2,28 kat daha yüksek proton iletkenliğine sahip olduğu görülmüştür. SPSf bazlı hBN ve MWCNT-OH katkılı nanokompozit membranın proton taşıma mekanizmasının şematik gösterimi Şekil 5.14'te verilmiştir.



Şekil 5.13. Değişken parametrelere bağlı proton iletkenliği değişim grafikleri



Şekil 5.14. SPSf bazlı hBN ve MWCNT-OH katkılı nanokompozit membranın proton taşıma mekanizmasının şematik gösterimi

5.2.3. Su tutma kapasitesi

Su tutma kapasitesi yanıt parametresi için ANOVA, model eşitliği ve kontur grafikleri oluşturularak değerlendirilmesi gerçekleştirilmiştir. Su tutma kapasitesi yanıt parametresine ait ANOVA sonuçları Çizelge 5.6’da verilmiştir. Model değeri anlamlı ve lack of fit değeri ise anlamsızdır. Bu durum modelin uyumluluğunu güçlendirmektedir. P değerleri incelendiğinde su tutma kapasitesi yanıt parametresi için C, B² terimlerinin anlamlı ve A, B, AB, AC, BC, A², C² teriminin ise anlamsız olduğu görülmektedir.

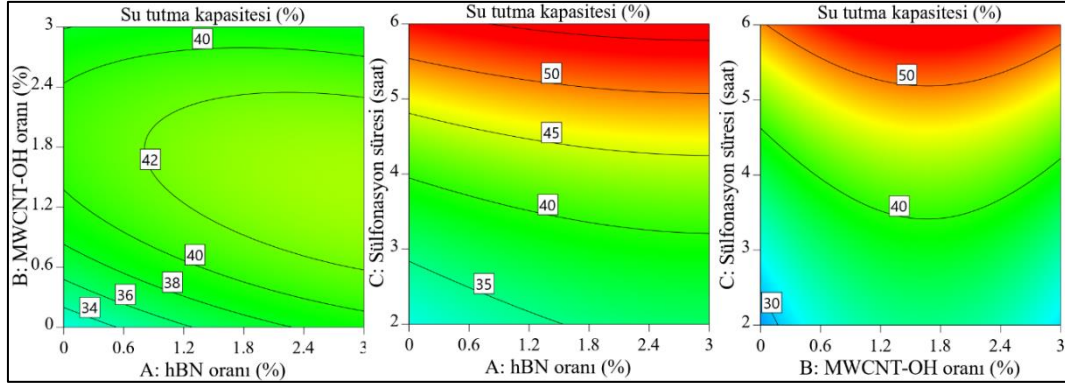
Çizelge 5.6. Su tutma kapasitesi yanıt parametresi için ANOVA sonuçları

Kaynak	Kareler toplamı	Kareler ortalaması	F-değeri	P-değeri
Model	1252,76	139,20	16,21	0,0007
A-hBN oranı	29,15	29,15	3,39	0,1080
B-MWCNT-OH oranı	13,43	13,43	1,56	0,2513
C-Sülfonasyon süresi	1098,36	1098,36	127,91	<0,0001
AB	20,78	20,78	2,42	0,1637
AC	0,1391	0,1391	0,0162	0,9023
BC	0,0496	0,0496	0,0058	0,9416
A ²	1,73	1,73	0,2011	0,6674
B ²	70,54	70,54	8,22	0,0241
C ²	18,70	18,70	2,18	0,1836
Hata (Residual)	60,11	8,59		
Uyumsuzluk hatası (Lack of Fit)	58,19	11,64	12,15	0,0778
Saf hata (Pure Error)	1,92	0,9575		
Düzeltilmiş toplam kareler toplamı (Cor Total)	1312,86			

Su tutma kapasitesinin değişken parametre faktörlerine bağlı olarak tahmin edildiği model denklemi Eşitlik 5.2’de verilmiştir.

$$\text{Su tutma kapasitesi (\%)} = 21,87 + 3,458A + 8,583B - 0,0165C - 0,7163AB - 0,0439AC + 0,0262BC - 0,356A^2 - 2,284B^2 + 0,66C^2 \quad (5.2)$$

Şekil 5.15'te değişken parametrelere bağlı olarak su tutma kapasitesi yanıt parametre sonuçlarını içeren kontur grafikleri verilmiştir. Nanokompozit membranın su tutma kapasitesi değerlerinin, hBN oranının artışı ile arttığı görülmektedir. Bu artışın nedeni yüksek yüzey alanına sahip hBN'nin eklenmesi ile membran morfolojisinin yüzey alanının artması ile açıklanmaktadır. Literatürde yer alan benzer sonuçlar bu artışta desteklemektedir [378]. MWCNT-OH oranının yaklaşık %1,5 olduğu seviyelerde su tutma kapasitesinin yüksek olduğu görülmüştür. Su tutma kapasitesinde gözlemlenen bu artış, MWCNT-OH içeriğindeki -OH fonksiyonel gruplar tarafından membranın hidrofilik yapısının güçlendirilmesinden kaynaklanmaktadır [379]. Wu vd., yaptıkları çalışmada MWCNT artışı ile su tutma kapasitesi değerinde hafif artış gözlemlenmiştir. Bu artışın sebebi MWCNT-OH kullanımı ile membranda mikro kanalların oluşarak su difüzyon özelliklerinin artması ile ilişkilendirmişlerdir [380]. MWCNT-OH oranının üst sınıra yaklaşması ile su tutma kapasitesinde azalmalar gözlemlenmiştir. MWCNT-OH oranının fazla yüklenmesi, Van der Waals bağlarının artışına ve membranın gözenek yapısının azalmasına neden olmasına atfedilmiştir [381]. SPSf membranların sülfonasyon süresinin 2 saatten 4 ve 6 saate çıkması ile su tutma kapasitesi değerlerinde yaklaşık %33 ve %87 oranlarında artış gözlemlenmiştir. Bu artışın nedeni sülfonasyon süresinin artışı ile hidrofilik grupların (-SO₃H) varlığının artışına atfedilmiştir [382]. Gözlemlenen bu artışın literatürde bulunan polimer bazlı PEM çalışmaları ile uyumlu olduğu görülmüştür [298,383]. SPSf-2sa membranın su tutma kapasitesi %24,17 olarak belirlenmiştir. Sülfonasyon süresinin 6 saate çıkması ile bu değerde %87 artış gözlemlenmiş olup SPSf-6sa membranın su tutma kapasitesi %45,31 olarak elde edilmiştir. SPSf-2sa ve SPSf-6sa membranlara %3 hBN ve %3 MWCNT-OH eklenmesi ile su tutma kapasitesi değerlerinde sırasıyla %30 ve %15 oranlarında artış gözlemlenmiştir.



Şekil 5.15. Değişken parametrelere bağlı su tutma kapasitesi grafikleri

5.2.4. Temas açısı

Temas açısı yanıt parametresi için ANOVA, model eşitliği ve kontur grafikleri oluşturularak değerlendirilmesi gerçekleştirilmiştir. Temas açısı yanıt parametresine ait ANOVA sonuçları Çizelge 5.7’de verilmiştir. Temas açısının model değerinin ve lack of fit değerinin anlamlı olduğu görülmektedir. P değerleri incelendiğinde temas açısı yanıt parametresi için C, B² terimlerinin anlamlı ve A, B, AB, AC, BC, A², C² terimlerinin ise anlamsız olduğu görülmektedir.

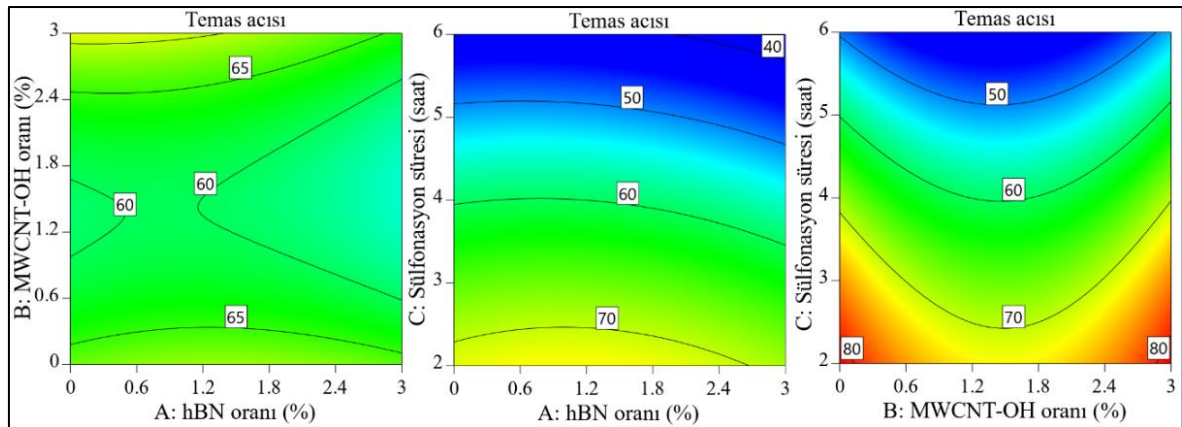
Çizelge 5.7. Temas açısı yanıt parametresi için ANOVA sonuçları

Kaynak	Kareler toplamı	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Model	2720,04	302,23	9,04	0,0042
A-hBN oranı	36,06	36,06	1,08	0,3335
B-MWCNT-OH oranı	3,14	3,14	0,0938	0,7683
C-Sülfonasyon süresi	2404,05	2404,05	71,93	<0,0001
AB	21,35	21,35	0,6389	0,4504
AC	4,31	4,31	0,1289	0,7302
BC	2,59	2,59	0,0774	0,7889
A ²	10,55	10,55	0,3156	0,5918
B ²	241,34	241,34	7,22	0,0312
C ²	25,32	25,32	0,7575	0,4130
Hata (Residual)	233,95	33,42		
Uyumsuzluk hatası (Lack of Fit)	229,84	45,97	22,35	0,0434
Saf hata (Pure Error)	4,11	2,06		
Düzeltilmiş toplam kareler toplamı (Cor Total)	2953,99			

Temas açısı yanıt parametresinin değişken parametre faktörlerine bağlı olarak tahmin edildiği model denklemi Eşitlik 5.3’te verilmiştir.

$$\text{Temas açısı } (^{\circ}) = 85,285 + 3,436A - 1,95B - 1,522C - 0,726AB - 0,244AC + 0,189BC - 0,881A^2 + 4,218B^2 - 0,768C^2 \quad (5.3)$$

Şekil 5.16’da değişken parametrelere bağlı olarak temas açısı yanıt parametre sonuçlarını içeren kontur grafikleri görülmektedir. Ek-1’de temas açısı analizlerinde elde edilen görüntüler yer almaktadır. hBN oranının değişimi ile temas açısı yanıt parametresinde stabil bir artış ve azalış gözlemlenmemiştir. Kumar vd., yaptıkları çalışmada hBN katkı maddesinin eklenmesi ile temas açısı değerinde stabil bir değişim gözlemlenmemişlerdir. En düşük temas açısı değerini, %2 hBN katkı oranına sahip kompozit membranda elde etmişlerdir [384]. Wang vd., stabil olmayan değişimin film yüzeyindeki pürüzlerden kaynaklanabileceğini belirtmişlerdir [385]. MWCNT-OH oranının yaklaşık %1,5 olduğu seviyelerde, temas açısı değerlerinin düşük olduğu gözlemlenmiştir. Temas açısında gözlemlenen azalma, MWCNT-OH içeriğindeki -OH fonksiyonel grupları tarafından membranın hidrofilik yapısının güçlendirilmesinden kaynaklanmaktadır [379]. MWCNT-OH oranının artması ile temas açısında artışlar gözlemlenmiştir. Bunun sebebinin, MWCNT-OH oranının fazla yüklenmesi, Van der Waals bağlarının artmasına ve membranın gözenek yapısının azalmasına neden olmasıdır. Temas açısında gözlemlenen artışın sebebi buna atfedilmiştir [381]. Membranlarda sülfonasyon derecesinin artırılması ile temas açısı değerlerinde azalma gözlemlenmektedir. Sülfonasyon derecesinin artması ile membran hidrofilik özelliği gelişmekte ve temas açısının azalmasına neden olmaktadır. Temas açısı ve su tutma kapasitesi değerlerinde benzer değişimler gözlemlenmektedir.



Şekil 5.16. Değişken parametrelere bağlı temas açısı grafikleri

5.2.5. Şişme oranı

Şişme oranı yanıt parametresi için ANOVA, model eşitliği ve kontur grafikleri oluşturularak değerlendirilmesi gerçekleştirilmiştir. Şişme oranı kapasitesi yanıt parametresine ait ANOVA sonuçları Çizelge 5.8’de verilmiştir. Şişme oranı model değerinin anlamlı ve lack of fit değeri ise anlamsızdır. Bu durum modelin uyumluluğunu güçlendirmektedir. P değerleri incelendiğinde şişme oranı yanıt parametresi için A, B, C, A², C² terimlerinin anlamlı ve AB, AC, BC, B² terimlerinin ise anlamsız olduğu görülmektedir.

Çizelge 5.8. Şişme oranı yanıt parametresi için ANOVA sonuçları

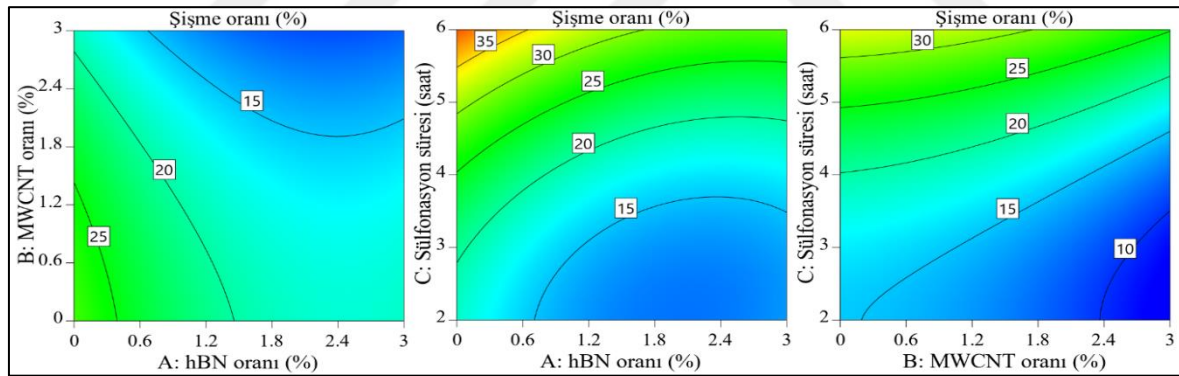
Kaynak	Kareler toplamı	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Model	1299,40	144,38	33,88	<0,0001
A-hBN oranı	166,98	166,98	39,18	0,0004
B-MWCNT-OH oranı	157,17	157,17	36,88	0,0005
C-Sülfonasyon süresi	808,26	808,26	189,65	<0,0001
AB	1,24	1,24	0,2901	0,6069
AC	19,46	19,46	4,57	0,0700
BC	0,0376	0,0376	0,0088	0,9278
A ²	29,98	29,98	7,03	0,0328
B ²	5,77	5,77	1,35	0,2827
C ²	50,48	50,48	11,84	0,0108
Hata (Residual)	29,83	4,26		
Uyumsuzluk hatası (Lack of Fit)	24,70	4,94	1,92	0,3764
Saf hata (Pure Error)	5,14	2,57		
Düzeltilmiş toplam kareler toplamı (Cor Total)	1329,23			

Şişme oranı yanıt parametresinin değişken parametre faktörlerine bağlı olarak tahmin edildiği model denklemi Eşitlik 5.4’te verilmiştir.

$$\begin{aligned} \text{Şişme oranı (\%)} = & 23,817 - 5,367A - 0,856B - 3,372C + 0,174AB \\ & - 0,52AC - 0,0228BC + 1,486A^2 - 0,652B^2 + 1,0852C^2 \end{aligned} \quad (5.4)$$

Membranlarda aşırı şişme, MEA’da eşit olmayan gerilimlere yol açan boyutsal değişimlere neden olarak yakıt hücresinde performans düşüklüğü ve bozunmalara sebebiyet vermektedir [386]. Şekil 5.17’de değişken parametrelere bağlı, şişme oranı yanıt parametre sonuçlarını içeren kontur grafikleri verilmiştir. hBN ve MWCNT-OH oranlarının artışı şişme oranı değerlerinde azalmaya neden olmuştur. SPSf-4sa membrana hBN eklenmesi ile şişme oranı değerlerinde yaklaşık %27,7’den %18,8’e kadar azalma gözlemlenmiştir. Bu iyileşme, hBN artışı ile membran matrisinin serbest hacmindeki azalmadan kaynaklanıyor olabileceğine

atfedilmektedir [387]. Lv. vd., polietersülfolon, polivinilpirolidon, BN kompozit membranlar üzerine yaptıkları çalışmada BN oranının artışı ile şişme oranında azalmalar gözlemlenmişlerdir [356]. MWCNT-OH'ta bulunan fonksiyonel grupların SPSf polimerinde bulunan sülfonik asit bağları ile güçlü yapı oluşturarak membranda şişmenin engellendiği düşünülmektedir [384]. Şişme oranının su tutma kapasitesinin artışı ile doğru orantılı artmadığı gözlemlenmiştir. Bunun nedeni literatürde, membranda oluşan şişmenin ozmatik kuvvetin yanında diğer dağıtıcı kuvvetlerin dengesinden kaynaklanabileceği olarak açıklanmıştır [388]. Sülfonasyon derecesinin artması membran şişme oranı değerlerinde yükselmeye neden olmuştur. Nanopartikülsüz 2, 4 ve 6 saatlik sülfonasyon süreli SPSf membranların şişme oranlarının sırasıyla %21,41, %27,82 ve %42,65 olduğu belirlenmiştir. Li vd., yaptıkları çalışmada sülfonasyon derecesinin artışı ile şişme oranında benzer artışlar gözlemlenmişlerdir [389]. Bu membranlara, %1,5 hBN ve %1,5 MWCNT-OH nanopartiküllerin eklenmesi ile şişme oranları sırasıyla yaklaşık %12,76, %17,38 ve %30,56 oranlarda iyileştirmiştir. Elde edilen şişme oranı sonuçlarının literatürle uyumlu olduğu görülmüştür [390-392].



Şekil 5.17. Değişken parametrelere bağlı şişme oranı grafikleri

5.2.6. Fenton testi-1

Fenton testi-1'de yanıt parametresi Fenton kütle kaybı-1gün için ANOVA, model eşitliği ve kontur grafikleri oluşturularak değerlendirilmesi gerçekleştirilmiştir. Fenton kütle kaybı-1 gün yanıt parametresine ait ANOVA sonuçları Çizelge 5.9'da verilmiştir. Model değerinin anlamlı ve lack of fit değeri ise anlamsızdır. Bu durum modelin uyumluluğunu güçlendirmektedir. Fenton kütle kaybı-1 gün yanıt parametresi için P değerleri incelendiğinde A, C, AC terimlerinin anlamlı ve B, AB, BC, A², B², C² terimlerinin ise anlamsız olduğu görülmektedir.

Çizelge 5.9. Fenton kütle kaybı-1 gün yanıt parametresi için ANOVA sonuçları

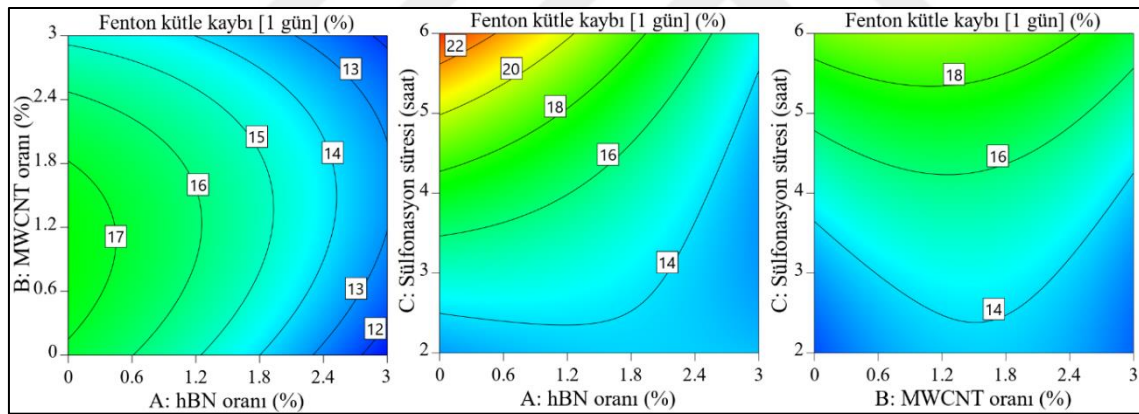
Kaynak	Kareler toplamı	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Model	178,53	19,84	10,45	0,0027
A-hBN oranı	43,72	43,72	23,04	0,0020
B-MWCNT-OH oranı	1,80	1,80	0,9511	0,3619
C-Sülfonasyon süresi	76,31	76,31	40,22	0,0004
AB	2,86	2,86	1,51	0,2590
AC	42,68	42,68	22,49	0,0021
BC	2,51	2,51	1,32	0,2882
A ²	0,4906	0,4906	0,2585	0,6268
B ²	5,98	5,98	3,15	0,1192
C ²	2,31	2,31	1,22	0,3062
Hata (Residual)	13,28	1,90		
Uyumsuzluk hatası (Lack of Fit)	7,33	1,47	0,4929	0,7736
Saf hata (Pure Error)	5,95	2,98		
Düzeltilmiş toplam kareler toplamı (Cor Total)	191,81			

Fenton kütle kaybı-1 gün yanıt parametresinin değişken parametre faktörlerine bağlı olarak tahmin edildiği model denklemi Eşitlik 5.5'te verilmiştir.

$$\text{Fenton kütle kaybı-1 gün} = 9,271 + 1,857A + 2,0556B + 0,958C + 0,266AB - 0,77AC - 0,186BC - 0,19A^2 - 0,664B^2 + 0,232C^2 \quad (5.5)$$

Membranların kimyasal dayanıklılık özellikleri Fenton testi yardımı ile değerlendirilmektedir. Fenton çözeltisinde bulunan serbest radikaller membrana saldırarak polimer zincirlerini bozmaktadır. Buna bağlı olarak oluşan kayıplar, membranın kimyasal davranışı hakkında bilgi vermektedir. Düşük Fenton kütle kaybı, membranın oksidatif direncinin yüksek olduğu anlamına gelmektedir. Şekil 5.18'de değişken parametrelere bağlı olarak Fenton kütle kaybı-1 gün yanıt parametre sonuçlarını içeren kontur grafikleri görülmektedir. hBN oranının artışı ile Fenton testi sürecinde gerçekleşen kütle kayıplarında azalmalar gözlemlenmiştir. hBN artışına bağlı gerçekleşen bu azalma, membrana dahil edilen hBN'nin membran kimyasal kararlılık özelliğini iyileştirdiği anlamına gelmektedir [387]. hBN ile katkılanan SPPEK membranlarda da oksidatif dayanımın artması bu çalışmada elde edilen sonucu desteklemektedir [343]. Kulasekaran vd., yaptıkları çalışmada kompozit membranda hBN kullanımının kimyasal dayanımı iyileştirdiğini gözlemlemişlerdir [393]. Kumar vd. de benzer sonuçlar elde etmişlerdir [304]. SPEEK membranlara hBN nanopartikülleri eklenerek oluşturulan nanokompozit membranda da

benzer bir kararlılık artışı gözlemlenmiştir [343]. MWCNT-OH oranının artışı ile oksidatif dayanımın artarak 1 gün sonunda gerçekleşen kayıplarda azalmalar gözlemlenmiştir. Wang vd., sülfonatlı kitosan bazlı membranlarda CNT oranının artması ile oksidatif dayanımın iyileştiği sonucunu elde etmişlerdir [374]. Kumar vd., SPES polimeri ve MWCNT-OH ile oluşturdukları nanokompozit membranlarda da benzer iyileşmeyi gözlemlenmiştir. Bu iyileşmenin nedenini, polimer ve MWCNT-OH nanopartikülünün sülfonik asit radikallerinin ayrışması olduğunu belirtmişlerdir [384]. Sülfonasyon derecesinin artışı ile oksidatif dayanımın azalarak 1 gün sonunda gerçekleşen kütle kayıplarında artışlar gözlemlenmiştir. Bu kayıplar, Fenton ajanında bulunan radikallerin, membranda sülfonasyon sonrası oluşan zayıf $-SO_3H$ bağlarına saldırmasına atfedilmektedir. Parnian vd., çalışmalarında benzer şekilde sülfonasyon derecesinin artışı ile kimyasal dayanımının azaldığını gözlemlenmiştir. Sülfonasyon derecesinin artışı ile gerçekleşen su tutma kapasitesinin de ki artış, Fenton çözeltisi tarafından gerçekleşen saldırı sayısını arttırmakta ve kimyasal dayanımının azalmasına sebep olmaktadır [394].



Şekil 5.18. Değişken parametrelere bağlı Fenton kütle kaybı-1 gün grafikleri

5.2.7. Fenton testi-7

Fenton testi-7’de yanıt parametresi Fenton kütle kaybı-7 gün için ANOVA, model eşitliği ve kontur grafikleri oluşturularak değerlendirilmesi gerçekleştirilmiştir. Fenton kütle kaybı-7 gün yanıt parametresine ait ANOVA sonuçları Çizelge 5.10’da verilmiştir. Model değerinin anlamlı ve lack of fit değeri ise anlamsızdır. Bu durum modelin uyumluluğunu güçlendirmektedir. P değerleri incelendiğinde Fenton kütle kaybı-7 gün yanıt parametresi için A, B, C, AC, A^2 , B^2 terimlerinin anlamlı ve AB, BC, C^2 terimlerinin ise anlamsız olduğu görülmektedir.

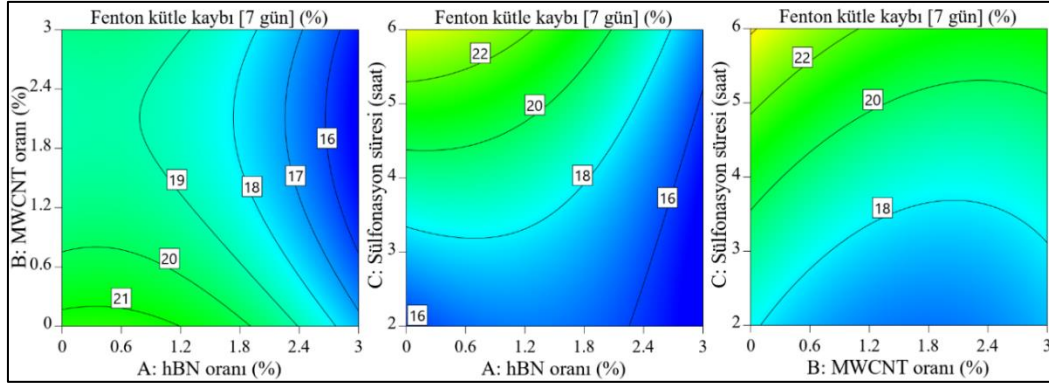
Çizelge 5.10. Fenton kütle kaybı-7 gün yanıt parametresi için ANOVA sonuçları

Kaynak	Kareler toplamı	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Model	136,11	15,12	33,89	<0,0001
A-hBN oranı	40,29	40,29	90,29	<0,0001
B-MWCNT-OH oranı	8,95	8,95	20,06	0,0029
C-Sülfonasyon süresi	60,40	60,40	135,36	<0,0001
AB	0,0005	0,0005	0,0012	0,9738
AC	17,25	17,25	38,65	0,0004
BC	2,25	2,25	5,04	0,0596
A ²	4,56	4,56	10,23	0,0151
B ²	3,63	3,63	8,15	0,0245
C ²	0,7344	0,7344	1,65	0,2404
Hata (Residual)	3,12	0,4462		
Uyumsuzluk hatası (Lack of Fit)	2,47	0,4939	1,51	0,4442
Saf hata (Pure Error)	0,6540	0,3270		
Düzeltilmiş toplam kareler toplamı (Cor Total)	139,23			

Fenton kütle kaybı-7 gün yanıt parametresinin değişken parametre faktörlerine bağlı olarak tahmin edildiği model denklemi Eşitlik 5.6'da verilmiştir.

$$\text{Fenton kütle kaybı-7gün}=14,535+2,354A-1,482B+1,181C+0,00357AB-0,489AC-0,176BC-0,58A^2+0,517B^2+0,1309C^2 \quad (5.6)$$

Şekil 5.19'da değişken parametrelere bağlı olarak Fenton kütle kaybı-7 gün test yanıt parametre sonuçlarını içeren kontur grafikleri verilmiştir. En fazla kütle kaybı 6 saat sülfonatlı katkısız membranda %26,3 olarak belirlenmiştir. %3 hBN katkısı sonrası bu değer %19,36'ya düşürülmüştür. hBN nanopartikül oranlarının artışı ile oksidatif dayanımın arttığı ve beraberinde kütle kaybının azaldığı gözlemlenmiştir. SPSf-6sa membrana %3 MWCNT-OH eklenmesi ile Fenton kütle kaybı-7 gün parametresi %23,38'e düştüğü gözlemlenmiştir. MWCNT-OH nanopartikül oranlarının artışı ile membranların oksidatif dayanımlarında iyileşmeler sağlanmıştır. Sülfonasyon derecesinin artışı ile oksidatif dayanımın azalarak 7 gün sonunda gerçekleşen kayıplarda artışlar gözlemlenmiştir. Sülfonasyon sürelerinin 2 ve 4 saat olan nanopartikül katkısız membranlarda 7 gün sonunda Fenton kütle kaybı değerlerinin sırasıyla %17,4 ve %21,3 olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 5.19. Değişken parametrelere bağlı Fenton kütle kaybı-7 gün grafikleri

5.2.8. Fenton testi-21

Fenton testi-21’de yanıt parametresi Fenton kütle kaybı-21gün için ANOVA, model eşitliği ve kontur grafikleri oluşturularak değerlendirilmesi gerçekleştirilmiştir. Fenton kütle kaybı-21 gün yanıt parametresine ait ANOVA sonuçları Çizelge 5.11’de verilmiştir. Bu parametreye ait model değeri anlamlı ve lack of fit değeri ise anlamsızdır. Bu durum modelin uyumluluğunu güçlendirmektedir. Fenton kütle kaybı-21 gün yanıt parametresi için P değerleri incelendiğinde A, B, C, AB, AC, B² anlamlı ve BC, A², C² terimlerinin ise anlamsız olduğu görülmektedir.

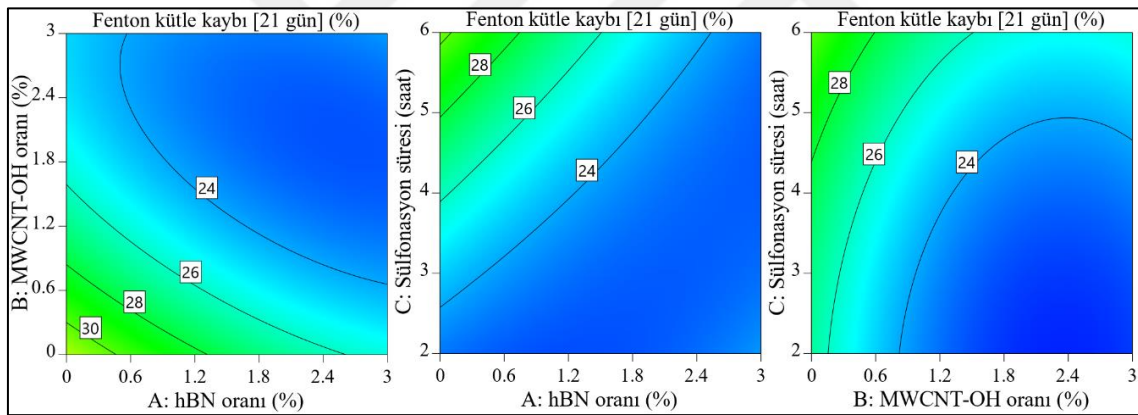
Çizelge 5.11. Fenton kütle kaybı-21 gün yanıt parametresi için ANOVA sonuçları

Kaynak	Kareler toplamı	Kareler ortalaması	F-değeri	P-değeri
Model	170,71	18,97	23,23	0,0002
A-hBN oranı	26,91	26,91	32,95	0,0007
B-MWCNT-OH oranı	45,07	45,07	55,19	0,0001
C-Sülfonasyon süresi	27,75	27,75	33,98	0,0006
AB	11,48	11,48	14,06	0,0072
AC	27,88	27,88	34,15	0,0006
BC	0,018	0,018	0,022	0,8862
A ²	1,88	1,88	2,3	0,1731
B ²	8,76	8,76	10,73	0,0136
C ²	1,09	1,09	1,34	0,285
Hata (Residual)	5,72	0,8165		
Uyumsuzluk hatası (Lack of Fit)	4,50	0,9005	1,48	0,4493
Saf hata (Pure Error)	1,21	0,6066		
Düzeltilmiş toplam kareler toplamı (Cor Total)	176,43			

Fenton kütle kaybı-21 gün yanıt parametresinin değişken parametre faktörlerine bağlı olarak tahmin edildiği model denklemi Eşitlik 5.7’de verilmiştir.

$$\text{Fenton k\u00fctle kayb\u0131-21g\u00fcn}=26,716-0,519A-4,562B+0,512C+0,532AB-0,622AC-0,0158BC+0,372A^2+0,803B^2+0,16C^2 \quad (5.7)$$

Şekil 5.20’de değişken parametrelere bağlı olarak 21 g\u00fcnl\u00fck Fenton test yanıt parametre sonu\u00e7larını i\u00e7eren kontur grafikleri verilmiştir. hBN oranının artışı ile oksidatif dayanımın artarak 21 g\u00fcn sonunda ger\u00e7ekleşen kayıplarda azalmalar g\u00f6zlemlenmiştir. SPSf-4sa katkısız membrana ait %31,3 k\u00fctle kaybı değerinin %3 hBN ilavesi sonrası %25,6’ya d\u00fcşt\u00fcę\u00fc g\u00f6zlemlenmiştir. MWCNT-OH oranının artışı ile oksidatif dayanımın artarak 21 g\u00fcn sonunda ger\u00e7ekleşen kayıplarda azalmalar g\u00f6zlemlenmiştir. SPSf-4sa membrana %3 MWCNT-OH eklenmesi ile Fenton k\u00fctle kaybı 21 değeri %23,7 oranına azaltılmıştır. S\u00fclfonasyon derecesinin artışı ile oksidatif dayanımın azalarak 21 g\u00fcn sonunda ger\u00e7ekleşen kayıplarda artışlar g\u00f6zlemlenmiştir. SPSf-2sa ve SPSf-6sa katkısız membranlara ait Fenton k\u00fctle kaybı-21 g\u00fcn değeri sırasıyla %28,4 ve %35,5 olduğu belirlenmiştir.



Şekil 5.20. Değişken parametrelere bağlı Fenton k\u00fctle kaybı-21 g\u00fcn grafikleri

5.2.9. \u00c7ekme dayanımı

\u00c7ekme dayanımı yanıt parametresi i\u00e7in ANOVA, model eşitliği ve kontur grafikleri oluşturularak değerlendirmesi ger\u00e7ekleştirilmiştir. \u00c7ekme dayanımı yanıt parametresine ait ANOVA sonu\u00e7ları \u00c7izelge 5.12’de verilmiştir. \u00c7ekme dayanım model değerinin anlamlı ve lack of fit değeri ise anlamsızdır. Bu durum modelin uyumluluğunu g\u00fc\u00e7lendirmektedir. P değerleri incelendiğinde \u00e7ekme dayanımı kaybı 21 g\u00fcn yanıt parametresi i\u00e7in A, B, C, BC terimlerinin anlamlı ve AB, AC, A², B², C² terimlerinin ise anlamsız olduğu g\u00f6r\u00fclmektedir.

Çizelge 5.12. Çekme dayanımı yanıt parametresi için ANOVA sonuçları

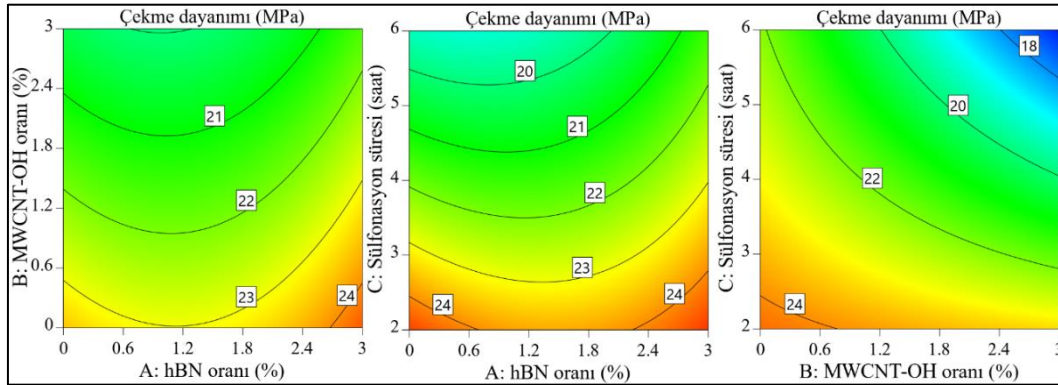
Kaynak	Kareler toplamı	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri
Model	85,51	9,50	22,75	0,0002
A-hBN oranı	3,00	3,00	7,19	0,0315
B-MWCNT-OH oranı	22,53	22,53	53,96	0,0002
C-Sülfonasyon süresi	45,01	45,01	107,78	<0,0001
AB	0,0666	0,0666	0,1595	0,7015
AC	2,07	2,07	4,95	0,0615
BC	8,48	8,48	20,32	0,0028
A ²	2,28	2,28	5,46	0,0522
B ²	0,0108	0,0108	0,0260	0,8766
C ²	0,0421	0,0421	0,1009	0,7601
Hata (Residual)	2,92	0,4176		
Uyumsuzluk hatası (Lack of Fit)	2,47	0,4949	2,21	0,3406
Saf hata (Pure Error)	0,4484	0,2242		
Düzeltilmiş toplam kareler toplamı (Cor Total)	88,43			

Çekme dayanımı yanıt parametresinin değişken parametre faktörlerine bağlı olarak tahmin edildiği model denklemi Eşitlik 5.8’de verilmiştir.

$$\begin{aligned} \text{Çekme dayanımı (MPa)} = & 27,241 - 1,602A + 0,226B - 1,0507C + 0,0405AB \\ & + 0,169AC - 0,343BC + 0,409A^2 + 0,0282B^2 + 0,0313C^2 \end{aligned} \quad (5.8)$$

Şekil 5.21’de değişken parametrelere bağlı olarak çekme dayanımı yanıt parametresine ait kontur grafikleri verilmiştir. hBN oranının artışı ile çekme dayanımı yanıt parametresi değerinde artış gözlemlenmiştir. Bu artışın sebebi, bor nitrür tabakalarının polimer matrisi üzerindeki yüksek dağılımı ve sülfonik asitler ile gerçekleşen büyük sinerji arayüz etkileşimine atfedilmiştir [378]. Literatürde de polimer yapısına eklenen bor nitrür ile çekme dayanımının iyileştirildiği sonuçlarına ulaşılmaktadır [395,396]. MWCNT-OH oranının artışı çekme dayanımının azaldığı görülmektedir. Benzer sonuçlar literatürde de bulunmaktadır [397]. MWCNT-OH oranının artışı ile çekme dayanımının da ki bu azalmanın nedeni, membran matrisi üzerinde oluşan bölgesel topaklanmadan kaynaklanmaktadır [398]. Benzer şekilde sülfonasyon süresinin artışı da çekme dayanımının azalmasına neden olmuştur. Artan sülfonasyon süresi, polimer ana zincirinin bozunmasına neden olmuş ve membranların mekanik dayanım özelliğini azaltmıştır [399]. SPSf-2sa, SPSf-4sa ve SPSf-6sa membranların çekme dayanımı değerleri sırasıyla 24,7 MPa, 23,1 MPa ve 22 MPa olarak gözlenmiştir. Saf SPSf-4sa membrana %3 hBN ve %3 MWCNT-OH eklenerek oluşturulan kompozit membranda sırasıyla 24,4 MPa ve 20,4 MPa çekme dayanımı değerleri

gözlenmiştir. En yüksek ve en düşük çekme gerilimi değerleri sırasıyla %3 hBN katkılı SPSf-2sa membranda 25,1 MPa ve %3 MWCNT-OH katkılı SPSf-6sa membranda 16,7 MPa olarak gözlenmiştir.



Şekil 5.21. Değişken parametrelere bağlı çekme dayanımı değişim grafikleri

5.2.10. Young modülü

Young modülü yanıt parametresi için ANOVA, model eşitliği ve kontur grafikleri oluşturularak değerlendirilmesi gerçekleştirilmiştir. Young modülü yanıt parametresine ait ANOVA sonuçları Çizelge 5.13'te verilmiştir. Model değeri anlamlı ve lack of fit değeri ise anlamsızdır. Bu durum modelin uyumluluğunu güçlendirmektedir. P değerleri incelendiğinde Young modülü yanıt parametresi için A, B, C, AB, B², C² anlamlı ve AC, BC, A² terimlerinin ise anlamsız olduğu görülmektedir.

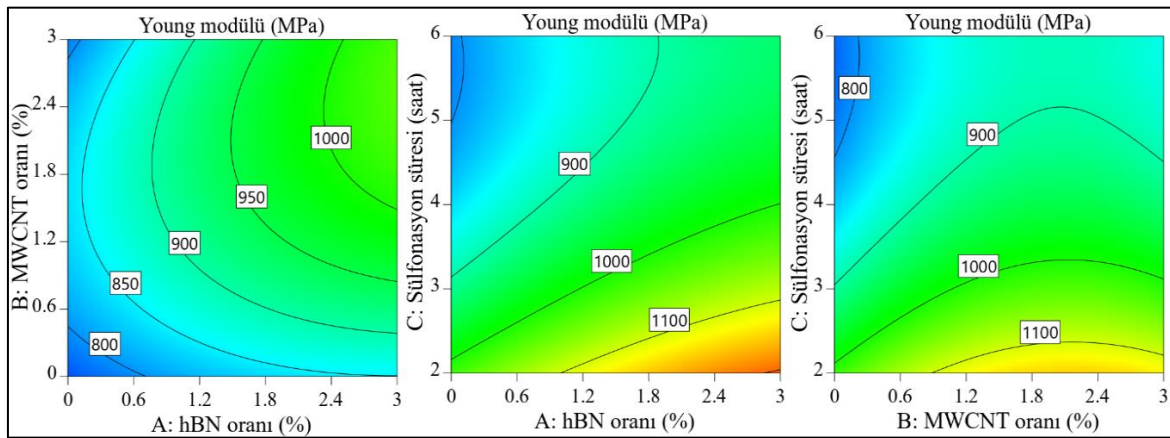
Çizelge 5.13. Young modülü yanıt parametresi için ANOVA sonuçları

Kaynak	Kareler toplamı	Kareler ortalaması	F-değeri	P-değeri
Model	2,793E+05	31030,62	24,34	0,0002
A-hBN oranı	65697,35	65697,35	51,54	0,0002
B-MWCNT-OH oranı	25415,31	25415,31	19,94	0,0029
C-Sülfonasyon süresi	1,562E+05	1,562E+05	122,55	<0,0001
AB	12140,25	12140,25	9,52	0,0177
AC	1118,79	1118,79	0,8777	0,3800
BC	290,98	290,98	0,2283	0,6474
A ²	1183,96	1183,96	0,9288	0,3673
B ²	10460,42	10460,42	8,21	0,0242
C ²	12292,67	12292,67	9,64	0,0172
Hata (Residual)	8923,20	1274,74		
Uyumsuzluk hatası (Lack of Fit)	8827,97	1765,59	37,08	0,0265
Saf hata (Pure Error)	95,23	47,61		
Düzeltilmiş toplam kareler toplamı (Cor Total)	2,882E+05			

Young modülü yanıt parametresinin değişken parametre faktörlerine bağlı olarak tahmin edildiği model denklemi Eşitlik 5.9'te verilmiştir.

$$\text{Young modülü (MPa)} = 1250,033 + 71,86A + 98,992B - 189,036C + 17,313AB - 3,942AC - 2,01BC - 9,343A^2 - 27,77B^2 + 16,933C^2 \quad (5.9)$$

Şekil 5.22'de değişken parametrelere bağlı olarak Young modülü yanıt parametresine ait kontur grafikleri verilmiştir. hBN ve MWCNT-OH oranlarının artışı ile Young modülünde artış gözlemlenmiştir. hBN'nin üstün mekanik özellikleri kompozit membranın Young modülünü arttırmasının temel sebebidir [396]. Joy vd., polimer nanokompozit membranda bor nitrür ilavesi ile Young modülü değerinde artışlar gözlemlenmişlerdir [400]. Young modülünde gözlemlenen iyileşme, MWCNT-OH ve polimer matrisi arasında güçlü bir arayüz bağı oluşturduğunun bir göstergesidir. Bu arayüz bağları ile dağılmış gerilim aktarımının neden olabileceği düşünülmektedir. Sülfonasyon süresinin artışı ise Young modülünün azalmasına neden olmuştur. Kopma uzamasındaki azalma sülfonasyon süresinin artışı ile hidroksil radikallerinin bozunmasına bağlı olarak oluşmaktadır [366]. Sülfonasyon derecesinin artışı ile literatürde de benzer Young modülü sonuçları gözlemlenmiştir. Elde edilen Young modül değerlerinin membran mekanik özelliklerini sağlayacak yeterlilikte olduğu belirtilmiştir [401]. SPSf-2sa, SPSf-4sa ve SPSf-6sa membranların Young modülü sırasıyla 938,5 MPa, 764,7 MPa ve 726,1 MPa olduğu gözlemlenmiştir. Bu değerler %3 hBN ve %3 MWCNT-OH nanopartiküllerinin eklenmesi ile 1237,3 MPa, 1027,9 MPa ve 952,4 MPa değerlerine yükseltilmiştir.



Şekil 5.22. Değişken parametrelere bağlı Young modülü değişim grafikleri

5.2.11. Kopma uzaması

Kopma uzaması yanıt parametresi için ANOVA, model eşitliği ve kontur grafikleri oluşturularak değerlendirilmesi gerçekleştirilmiştir. Kopma uzaması yanıt parametresine ait ANOVA sonuçları Çizelge 5.14'te verilmiştir. Kopma uzaması model değerinin anlamlı ve lack of fit değerinin ise anlamsız olduğu görülmüştür. Bu durum modelin uyumluluğunu güçlendirmektedir. P değerleri incelendiğinde kopma uzaması yanıt parametresi için A, B, C, AB, AC, B², C² terimlerinin anlamlı ve BC, A² terimlerinin ise anlamsız olduğu görülmektedir.

Çizelge 5.14. Kopma uzaması yanıt parametresi için ANOVA sonuçları

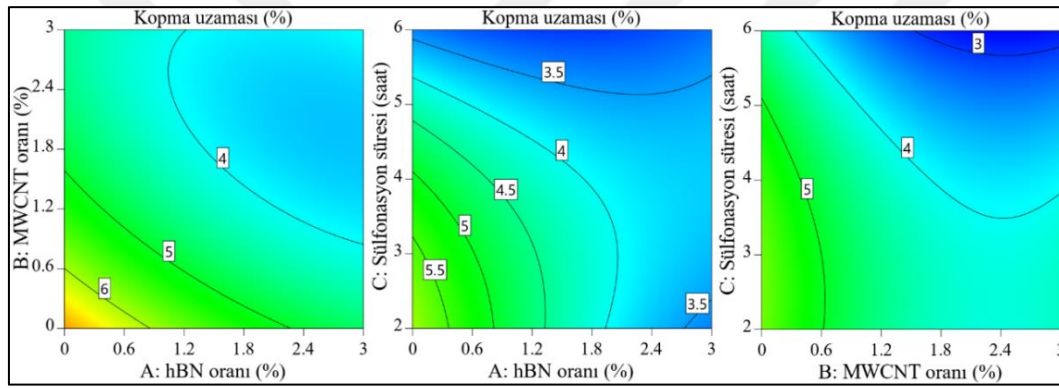
Kaynak	Kareler toplamı	Kareler ortalaması	F-değeri	P-değeri
Model	21,18	2,35	37,17	<0,0001
A-hBN oranı	4,46	4,46	70,48	<0,0001
B-MWCNT-OH oranı	5,90	5,90	93,19	<0,0001
C-Sülfonasyon süresi	4,45	4,45	70,26	<0,0001
AB	1,42	1,42	22,40	0,0021
AC	3,08	3,08	48,71	0,0002
BC	0,0033	0,0033	0,0514	0,8271
A ²	0,2530	0,2530	4,00	0,0858
B ²	1,03	1,03	16,29	0,0050
C ²	0,4506	0,4506	7,11	0,0321
Hata (Residual)	0,4433	0,0633		
Uyumsuzluk hatası (Lack of Fit)	0,4090	0,0818	4,77	0,1823
Saf hata (Pure Error)	0,0343	0,0171		
Düzeltilmiş toplam kareler toplamı (Cor Total)	21,63			

Kopma uzaması yanıt parametresinin değişken parametre faktörlerine bağlı olarak tahmin edildiği model denklemi Eşitlik 5.10'te verilmiştir.

$$\text{Kopma uzaması (\%)} = 7,771 - 1,964A - 1,593B + 0,186C + 0,187AB + 0,207AC - 0,00672BC + 0,136A^2 + 0,276B^2 - 0,10252C^2 \quad (5.10)$$

Şekil 5.23'te değişken parametrelere bağlı olarak kopma uzaması yanıt parametresine ait kontur grafikleri verilmiştir. hBN ve MWCNT-OH oranlarının artışı ile kopma uzaması değerlerinde azalma gözlemlenmiştir. Genellikle organik ve inorganik kompozit malzemelerde benzer davranışlar gözlemlenmektedir. Kopma noktasındaki uzamadaki azalmanın ve membranın hafif süneklikten kırılganlığa dönüşmesinin temel sebebi,

deformasyonu azaltabilen inorganik hBN'den kaynaklanmaktadır [402]. Harameen vd., SPEEK/PBI polimer karışımına bor nitrür eklenmesi ile kopma uzamasında bu çalışma ile benzer şekilde azalma gözlemlenmiştir [403]. MWCNT-OH ilavesi ile kopma uzamasında gerçekleşen azalma, nanopartiküllerin bölgesel kümelenmesinden kaynaklanmaktadır [404]. Nanopartikülde bulunan -OH gruplarının polimer -SO₃H grubu ile sıkı arayüz etkileşimi de nanokompozit polimeri daha kırılğan hale getirmektedir [304]. Sülfonasyon derecesinin artışı ile kopma uzamasında azalma gözlemlenmiştir. Sülfonasyon süresinin artması ile polimer yapısına daha fazla -SO₃H grupları bağlanmıştır. Bağlanan bu gruplar membranın esnekliğinin azalmasına neden olmuştur [405]. En yüksek kopma uzaması SPSf-2sa membranda %7,75 olarak gözlemlenmiştir.



Şekil 5.23. Değişken parametrelere bağlı kopma uzaması değişim grafikleri

5.2.12. Optimizasyon sonuçları ve doğrulanması

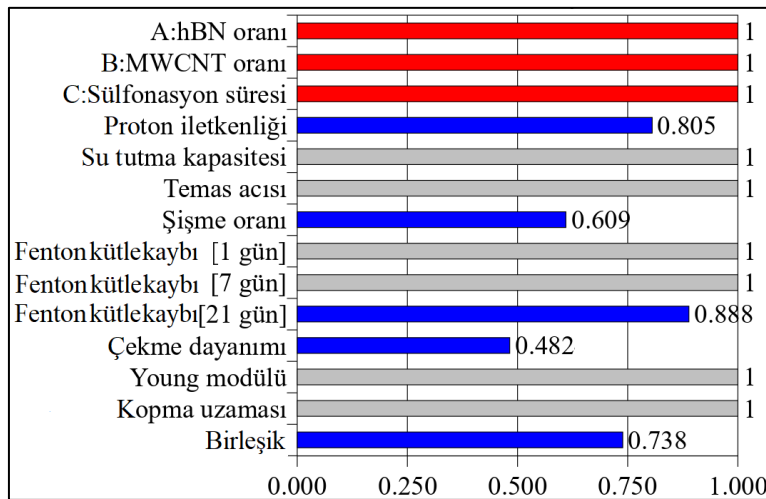
Bu çalışmada gerçekleştirilen optimizasyon ile nanokompozit membranın yüksek proton iletkenliği, düşük şişme oranı, düşük Fenton kütle kaybı ve yüksek mekanik dayanıma sahip olması hedeflenmektedir. Membran su tutma kapasitesi ve temas açısı yanıt parametrelerinin membran proton iletkenliğine etkisi büyüktür. Bu çalışmada proton iletkenliğinin ölçümü doğrudan gerçekleştirilmiştir. Bu üç parametreden sadece proton iletkenliği değeri alınarak su tutma kapasitesi ve temas açısı parametreleri optimizasyonda ihmal edilmiştir. Şişme oranı optimizasyona dahil edilmiştir. Su alımı ile membranın genişlerken dengesiz gerilmelere uğramaması amacı ile şişme oranının düşük olması hedeflenmektedir. Oksidatif dayanımın belirlenmesinde kullanılan Fenton testleri ile 1 gün, 7 gün ve 21 gün sonunda membranlarda yaşanan kütle kayıpları belirlenmiştir. Oksidatif dayanımı temsilen Fenton kütle kaybı-21 gün yanıt parametresi optimizasyona dahil edilmiştir. Mekanik dayanımı

tanımlaması amacı ile çekme dayanımı optimizasyona dahil edilmiştir. Optimizasyon hedefleri, önem seviyeleri, limitleri ve sonuçları Çizelge 5.15'te verilmiştir.

Çizelge 5.15. Optimizasyon hedefleri, önem seviyeleri, limitleri ve sonuçları

Parametreler (birim)	Hedef	Önem seviyesi	Alt limit	Üst limit	Optimum değerler
A: hBN oranı (%)	aralık içinde	-	0	3	2,5
B: MWCNT-OH oranı (%)	aralık içinde	-	0	3	2,75
C: Sülfonasyon süresi (h)	aralık içinde	-	2	6	4,2
Proton iletkenliği (mS/cm)	maksimum	+++++	11,86	23,12	20,34
Su tut kap. (%)	ihmal	0	28,17	55,17	41,18
Temas açısı (°)	ihmal	0	45,22	81,05	62,11
Şişme oranı (%)	minimum	+	8,33	20,00	12,85
Fenton kütle kaybı-1 gün (%)	ihmal	0	11,2	23,78	13,08
Fenton kütle kaybı-7 gün (%)	ihmal	0	15,22	26,76	16,79
Fenton kütle kaybı-21 gün (%)	minimum	+	21,6	35,97	23,19
Çekme dayanımı (MPa)	maksimum	+	16,77	25,82	20,82
Young modülü (MPa)	ihmal	0	721,567	1255	991,01
Kopma uzaması (%)	ihmal	0	2,73	7,61	3,77

Optimizasyon sonucunda elde edilen desirability (arzu edilebilirlik fonksiyonu) değerleri Şekil 5.24'te verilmiştir. Birleşik desirability değeri ise 0,738 olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.24. Optimizasyona ait arzu edilebilirlik fonksiyonu sonuçları

Optimizasyon sonrası elde edilen değişken parametrelere bağlı olarak optimum nanokompozit membran üretimi gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon sonrası tahmin edilen değerler ile optimum membranın karakterizasyonu ile belirlenen gerçek değerlerin karşılaştırılması Çizelge 5.16'da verilmiştir.

Çizelge 5.16. Optimizasyon ve gerçek sonuçların karşılaştırılması

Parametreler (birim)	Tahmin edilen optimum değerler	Gerçek optimum değerler	Standart sapma
A: hBN oranı (%)	2,5	2,5	-
B: MWCNT-OH oranı (%)	2,75	2,75	-
C: Sülfonasyon süresi (h)	4,2	4,2	-
Proton iletkenliği (mS/cm)	20,34	20,15	0,13
Su tut kapasitesi (%)	41,18	38,68	1,77
Temas açısı (°)	62,11	58,97	2,24
Şişme oranı (%)	12,85	13,73	0,62
Fenton kütle kaybı-1 gün (%)	13,08	12,23	0,64
Fenton kütle kaybı-7 gün (%)	16,79	17,13	0,18
Fenton kütle kaybı-21 gün (%)	23,19	21,7	1,05
Çekme dayanımı (MPa)	20,82	21,38	0,40
Young modülü (MPa)	991,01	1016,7	18,14
Kopma uzaması (%)	3,77	3,74	0,02

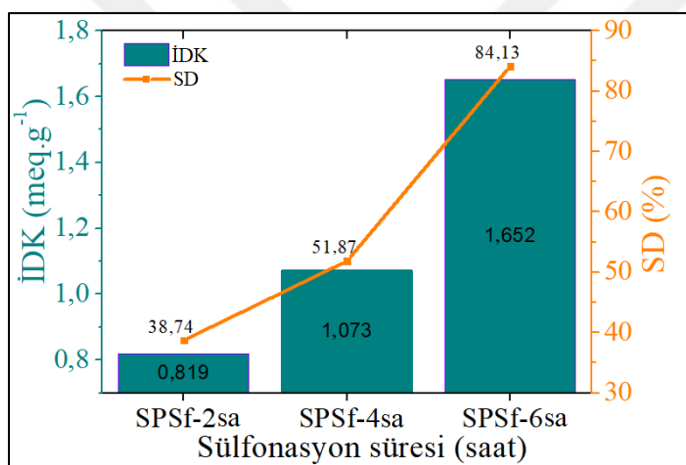
Bu çalışmada elde edilen optimum membranın proton iletkenliği (PC), su tutma kapasitesi (WUC), şişme oranı (SR), çekme dayanımı, Young modülü ve kopma uzaması sonuçlarının literatürle karşılaştırılması Çizelge 5.17'de verilmiştir. Bu çalışmada geliştirilen optimum proton değişim membranının literatürde yer alan bazı çalışmalara kıyasla daha yüksek proton iletkenlik performansı sergilediği görülmüştür. Ayrıca yeterli su tutma kapasitesine, şişme oranına ve mekanik özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 5.17. Optimum membran sonuçlarının literatür ile karşılaştırılması

Malzeme	Katkı	Proton iletkenliği (mS/cm) [T, °C]	Su tutma kapasitesi (%)	Şişme oranı (%)	Çekme dayanımı (MPa)	Young modülü (MPa)	Kopma uzaması (%)	Kaynak
SPSf	hBN-MWCNT	20,15 (30 °C)	38,68	13,73	21,38	1016,7	3,74	*Bu çalışma
Sülfonatlanmış poliiimid	Amino-fonksiyonelleştirilmiş grafen oksit	18 (40 °C)	47	5,5	62	-	7,2	[406]
Poli-benzimidazol	Sülfonatlanmış haloysit	15 (40 °C)	38,2	15,4	18	-	100	[407]
SPEEK/ sülfonatlı Poli [fenilen oksit]	Seryum-manganez-bimetalik oksit	15 (30 °C)	41,2	30,5	36	1959	130	[408]
Polieter sülfon oktil sülfonamit	Katmanlı çift hidroksitler/ sepiyolit	6 (30 °C)	50	-	-	-	-	[409]
Sülfonatlanmış poli [eter eter keton]	Sülfatlanmış zirkonyum titanya	19,01 (>80 °C)	18	3,13	-	-	-	[410]
Kitosan	Attapulgit	8 (20 °C)	42	16	46	-	16	[411]
SPSf ve F-polistiren	-	8 (40 °C)	120	90	18,57	646,84	6,31	[238]

5.2.13. İyon değişim kapasitesi ve sülfonasyon derecesi

Bu çalışmada, 2, 4 ve 6 saat sülfonasyona tabi tutulan polimerlerle üretilen SPSf-2sa, SPSf-4sa ve SPSf-6sa membranların İDK ve SD değerleri belirlenmiştir. Bu membranların İDK ve SD değerleri Şekil 5.25'te ve Çizelge 5.18'de verilmiştir. SPSf-2sa, SPSf-4sa ve SPSf-6sa membranların İDK'leri sırasıyla 0,819, 1,073 ve 1,652 meq g⁻¹ olarak belirlenmiştir. SPSf-2sa, SPSf-4sa ve SPSf-6sa membranların sülfonasyon dereceleri sırasıyla %38,74, %51,87 ve %84,13 olarak hesaplanmıştır. Sülfonasyon süresine bağlı olarak sülfonasyon derecesinde bir artış gözlemlenmiştir. İDK ve SD değerlerindeki bu değişimlerin literatürdeki çalışmalarla tutarlı olduğu bulunmuştur [392,412].



Şekil 5.25. SPSf-2sa, SPSf-4sa ve SPSf-6sa membranların İDK ve SD değerleri

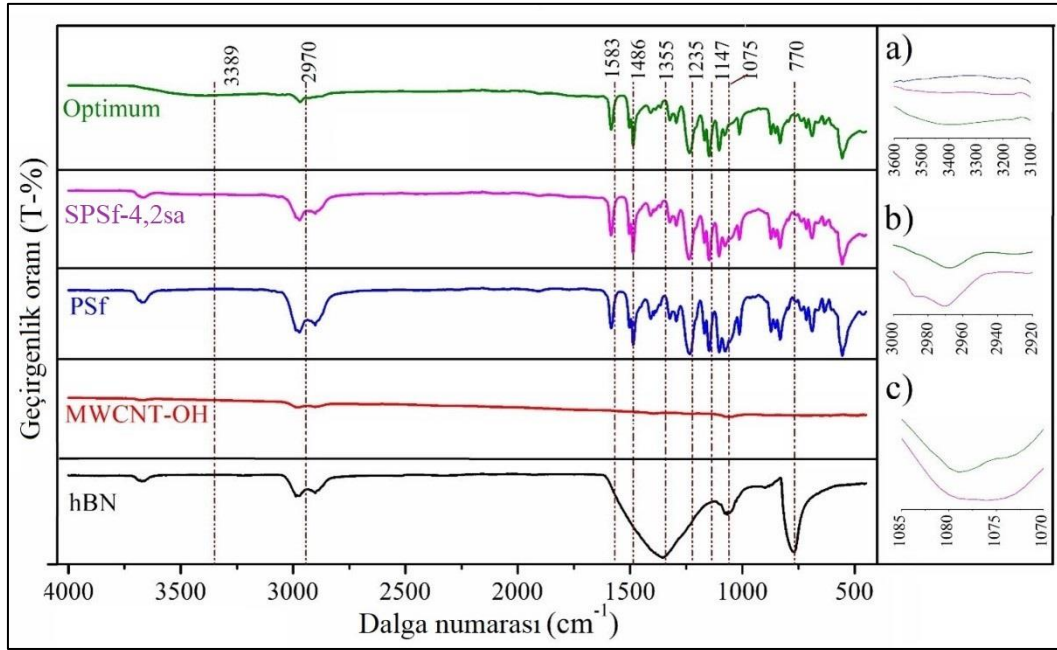
Çizelge 5.18. Titrasyon yöntemi ile İDK ve SD sonuçları

Sülfonasyon süresi (saat)	V _{NaOH} (mL)	m _{kuru}	İDK (meq g ⁻¹)	SD (%)
2	2	0,0244	0,819	38,74
4	2,8	0,0261	1,073	51,87
6	4	0,0242	1,652	84,13

5.2.14. FTIR analizi

Membranların fonksiyonel gruplarını karakterize etmek amacı ile FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir [288]. hBN, MWCNT-OH, PSf, SPSf-4.2sa ve optimum membran malzemelerine ait FTIR spektrum sonuçları Şekil 5.26'da verilmiştir. FTIR spektrumunda, O=S=O simetrik gerilme titreşimi 1147 cm⁻¹ 'de, O=S=O asimetrik gerilme titreşimi 1322 cm⁻¹ 'de, C-O-C gerilmesi 1235 cm⁻¹ 'de ve aromatik halka gerilmesi

ise 1486 ve 1583 cm^{-1} 'de konumlarında gözlemlenmiştir [314,313,413]. 1147 ve 1322 cm^{-1} 'de, sülfonasyon sonrası gözlemlenen SO_2 simetrik gerilme titreşim bant yoğunluğunda artışlar gözlemlenmiştir. Bu yoğunluk artışları polimer yapısına sülfonik asit yapılarının eklendiğinin bir göstergesi olarak belirtilmiştir [316,414]. PSf, SPSf ve nanokompozit membranlarda, O-H germe bandı 3100 cm^{-1} ile 3600 cm^{-1} frekans aralığında gözlemlenmiştir. SPSf ve optimum membranlarda O-H germe bandının daha belirgin olmasının nedeni sülfonik asit gruplarının eklenmesi ile artan hidrofilik özelliğe atfedilmiştir. Ayrıca eklenen sülfonik asit grupları, polimer zincirinin sertleşmesine neden olmakta ve titreşimi arttırmaktadır. Gözlemlenen bu değişimler PSf polimere sülfon gruplarının eklendiğini ve SPSf polimerinin elde edildiğini kanıtlamaktadır [415]. Literatüre göre hBN'nin FTIR spektrumunda, B-N bağlarının düzlem içi titreşim piki 1385 cm^{-1} ve düzlem dışı titreşim piki ise 800 cm^{-1} 'de bulunmaktadır [319,395]. Bu çalışmada hBN katkısı ile bu pik noktaları sırasıyla 1355 ve 770 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. hBN katkılı optimum membranda yaklaşık 1350-1430 cm^{-1} arasındaki bantların yoğunluğunda artış gözlemlenmiştir. Bu artışın sebebi B-N bağlarının düzlem içi titreşimine atfedilmektedir [318]. B-N bağlarının düzlem dışı titreşim piki ise optimum membranın 797 cm^{-1} 'deki yoğunluk artışına neden olmuştur [319,320]. SPSf için 2970 cm^{-1} 'deki frekanslar, $-\text{CH}_3$ grubunun C-H gerilme titreşiminin varlığı nedeniyle nanokompozit membranında hafifçe 2967,79 cm^{-1} 'e kaydığı görülmüştür [416]. SPSf membranın 1075 cm^{-1} bandının optimum membranda 1079 cm^{-1} 'e kaydığı gözlemlenmiştir. 1075 cm^{-1} bandının C-O'nun gerilme titreşimine ait olup gerçekleşen kaymaya MWCNT-OH 'ın neden olduğu düşünülmektedir [417,418]. Optimum membranın 3389 cm^{-1} merkezli -OH titreşim pikinde nanopartikül maddelerinin ilavesi ile artış gözlemlenmiştir [419,319]. Gözlemlenen bu artış MWCNT-OH ilavesi ile nanokompozit polimerin hidroksil gruplarının artırılması ile gerçekleştiği düşünülmektedir. hBN ve MWCNT-OH nanopartiküllerinde bulunan benzer piklerin nanokompozit membranlarda da görülmesi, katkı maddesinin polimere dahil olduğunu göstermektedir [398].

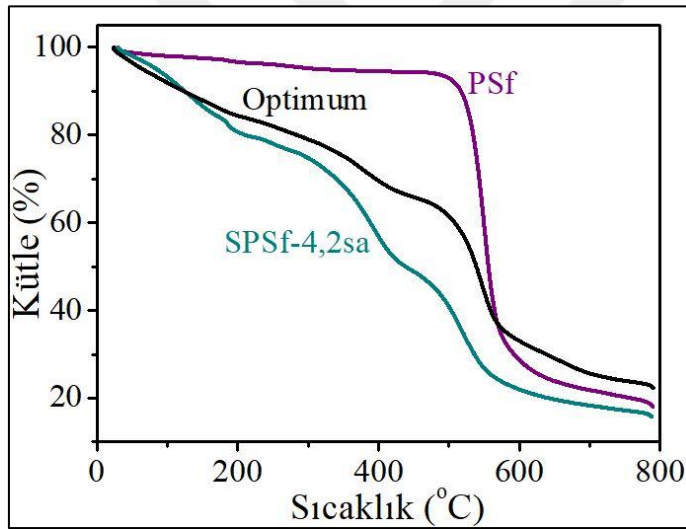


Şekil 5.26. hBN, MWCNT-OH, PSf, SPSf-4,2sa, ve optimum membran için FTIR sonuçları ve detayları ($3100\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ (a), $2920\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ (b) ve $1070\text{--}1085\text{ cm}^{-1}$ (c))

5.2.15. TGA analizi

PSf, SPSf-4,2sa ve optimum membranlara ait 30 ile $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında gerçekleştirilen TGA analiz sonuçları Şekil 5.27’de verilmiştir. PSf, SPSf-4,2sa ve optimum membranlarda $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında, polimer çözücüsü ve suyun buharlaşmasına bağlı kütle kayıpları gözlemlenmiştir. Bu bölgede yüksek su tutma kapasitesine sahip SPSf-4,2sa ve optimum membranda, hidrofobik yapılı PSf membrana göre daha fazla kütle kaybı gözlemlenmiştir. 30 ile $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıklar arasında, PSf, SPSf-4,2sa ve optimum membranlarında gerçekleşen kütle kayıpları $\%3$, $\%17$ ve $\%15$ olarak belirlenmiştir. Bu sonuçların su tutma kapasiteleri ile orantılı olduğu görülmektedir. SPSf-4,2sa ve optimum membranlarda 180 ila $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında $\%28$ ve $\%16$ oranlarında kütle kayıplarının gerçekleştiği görülmektedir. Bu kütle kayıplarının nedeninin sülfonik grupların parçalanmasından kaynaklanmaktadır [228,420]. Bu sıcaklık aralığındaki TGA eğrilerinde, optimum membrandaki kütle kaybının SPSf-4,2sa membranına göre daha az olduğu gözlemlenmiştir. Bunun nedeninin, hBN nanopartikülünün, SPSf -SO₃H bağları ile sağladığı güçlü arayüzey etkileşimi olduğu düşünülmektedir. Bu etkileşim sülfonik grupların bölünmesini zorlaştırabilmekte veya engellemektedir [304]. Ayrıca MWCNT-OH duvarlarındaki hidroksil, SPSf matrisinin sülfonik asit bağları arasındaki elektrostatik etkileşim gerçekleşmektedir. MWCNT-OH’ın SPSf matrislerine entegrasyonu, bu etkileşim

ile zincir hareketini kısıtlayarak termal bozunmaya karşı direnç sağlamaktadır [384]. 500 °C'nin üzerinde, PSf, SPSf-4,2sa ve optimum membranların polimer omurgalarında ciddi bozulmalar vardır ve sırasıyla 549,34 °C, 519,57 °C ve 547,33 °C'dir [341]. 800 °C'de, PSf, SPSf-4,2sa ve optimum membran ağırlıkları sırasıyla %18,8, %15,9 ve %22,8'de kalmıştır. Bu, PSf polimerinin termal direncinin sülfonasyondan sonra azaldığını açıkça göstermektedir. SPSf membrana hBN ve MWCNT-OH katkı maddelerinin eklenmesinin termal direnci artırdığı gözlemlenmiştir. Literatürde yer alan bazı çalışmalar bunu desteklemektedir. Lv vd., yaptıkları çalışmada, polietersülfon ve polivinilpirolidon kompozit membranın hBN katkısı ile termal dayanımının iyileştiğini gözlemlemişlerdir [376]. Kim vd., SPEEK'e ekledikleri CNT ile kompozit membrandaki ağırlık kayıplarının geciktiğini raporlamışlardır [421].

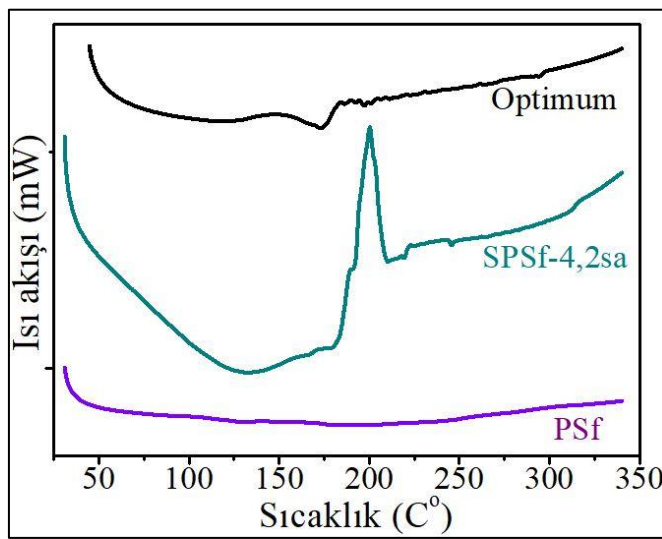


Şekil 5.27. PSf, SPSf-4,2sa ve Optimum membranlara ait TGA analiz sonuçları

5.2.16. DSC analizi

PSf, SPSf-4,2sa ve optimum membranların DSC analiz sonuçları Şekil 5.28'de verilmiştir. PSf, SPSf-4,2sa ve optimum membranlara ait T_g değerleri sırasıyla 182,23, 168,54 ve 178,2 °C olarak elde edilmiştir. SPSf-4,2sa ve optimum membranların T_g değerlerinin PSf membranına göre daha düşük çıkması, sahip oldukları sülfonik asit grubuna atfedilebilir. Bu sülfonik asit gruplarının polimer omurgasına dahil olması ile serbest hacmin ve toplu polimer zincir hareketliliğinin artması, dolayısıyla T_g 'yi düşürdüğü düşünülmektedir [335]. SPSf-4,2sa membranına göre optimum membranın T_g değerindeki artış ise, yapıya hBN ve MWCNT nanopartiküllerin katılması ile polimer zincir hareketlerinin baskılanmasına

atfedilebilir. Ayrıca katkı maddesi MWCNT-OH'lerin karboksilik asit grupları ile polimer omurgasında yer alan sülfonik asit grupları arasında etkileşimlerin oluşması da söz konusudur. Bu etkileşimlerin, kompozit membranın T_g değerini artırdığı söylenebilir. Literatürde de benzer sonuçlar yer almaktadır [304,394,422,423]. Sonuç olarak PSf, SPSf-4,2sa ve optimum membranlara ait T_g değerlerinin, PEM yakıt hücresi çalışma sıcaklığından (80 °C) yaklaşık 2 kat fazla olduğu saptanmıştır. Bu durum geliştirilen nanokompozit PEM'in, PEM yakıt hücreleri üzerinde kullanımında T_g değerine bağlı sorun taşımadığı kanıtlamıştır.

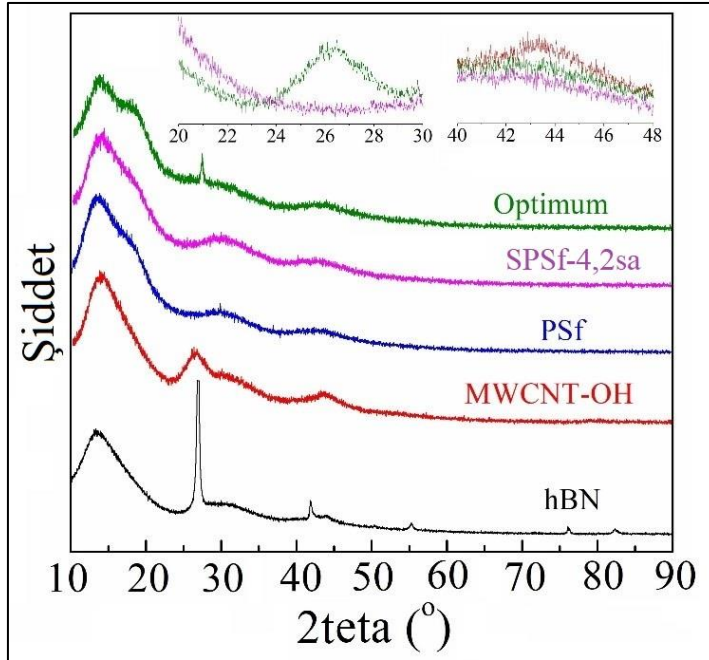


Şekil 5.28. PSf, SPSf-4,2sa ve optimum membranlara ait DSC analiz sonuçları

5.2.17. XRD analizi

PSf, SPSf-4,2sa, optimum membranlara ve hBN, MWCNT-OH nanopartiküllerine ait XRD desenleri Şekil 5.29'da verilmiştir. PSf membranların düşük teta derecelerinde sahip olduğu geniş pik ile yapısının düşük kristalin olduğunu göstermektedir [227,228]. Bu pikin PSf'nin sülfonasyonu sonrasında genişlediği görülmüştür. Bu durum sülfonasyon sonrası, PSf'nin düşük kristalin özelliğinin daha da azaldığını tanımlamaktadır [424]. hBN nanopartikülünün (002) düzlemi 27°, (100) düzlemi 42°, (101) düzlemi 44°, (004) düzlemi 55°, ve (110) düzlemi ise 76° 'de gözlemlenmiştir [343,361,425]. MWCNT-OH nanopartikülünün (002) düzlemi 26°, (100) düzlemi 43° ve (110) düzlemi ise 79° 'de gözlemlenmiştir [426]. Literatürde (002) ve (101) düzlemlerinin kristal faz tepelerine atfedilmiştir [427]. SPSf bazlı optimum membran 18° 'de benzer geniş pik ve nanopartikül maddesi ilavesi ile bazı farklı pikler sergilemiştir. Optimum membranda (002) düzlemi 27° 'de gözlemlenmiştir. Bu pikin

27°de bulunan hBN ve 26°de bulunan MWCNT-OH nanopartiküllere ait kırınımın bir yansıması olduğu düşünülmektedir. Bu piklerin optimum membrana ait XRD desenlerinde daha küçük görünmesinin sebebi, optimum membranın nanopartiküllere göre daha amorf bir yapıya sahip olmasına atfedilmiştir [345]. Buna ek olarak bu durum nanopartiküllerin polimere homojen dağılımının gerçekleşmiş olmasından kaynaklanabileceği literatürde de yer almaktadır [428]. Optimum membranda görülen bu pikler nanopartiküllerinin aynı kırınım zirvesi konumuna sahip olduğu ve bozunmadığını kanıtlamaktadır [429]. Optimum membranda gözlemlenen bu pik, optimum membranın hem kristalin hem de amorf yapıya sahip olduğunu göstermektedir [227].

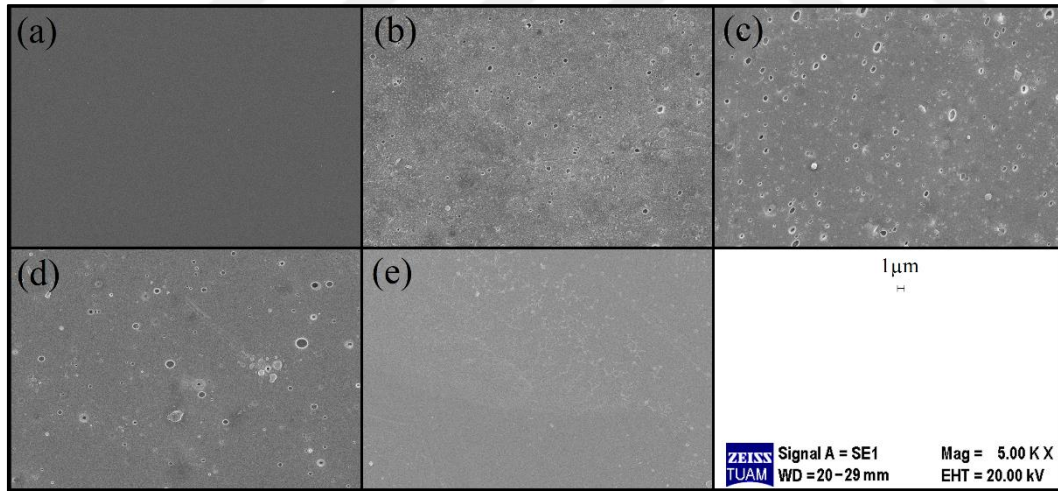


Şekil 5.29. hBN, MWCNT-OH, PSf, SPSf-4,2sa ve optimum membranlara ait XRD desenleri

5.2.18. SEM analizi

PSf, SPSf-4,2sa ve nanopartikül katkılı membranlara ait 5000X SEM görüntüleri Şekil 5.30'te verilmiştir. PSf'nin sülfonasyonu ve yapıya hBN ve MWCNT-OH nanopartiküllerinin eklenmesi ile polimer yüzeylerinde bazı farklılıklar gözlemlenmiştir. Şekil 5.30-a, saf PSf membran yapısının homojen ve düzgün bir yüzeye sahip olduğunu göstermektedir. Şekil 5.30-b'de, SPSf-4,2sa membran yüzeyinde küçük gözenekler ve ara boşluklar görülmektedir. Sülfonasyon ile polimer omurgasına eklenen $-SO_3H$ gruplarının SPSf-4,2sa membranın hidrofilik özelliğini arttırmaktadır [347]. hBN nanopartikül katkılı

membranda da (SPSf-4,2sa+hBN) bu gözenek ve ara boşluklar görülmektedir. SPSf-4,2sa ve SPSf-4,2sa+hBN membranlarının yüzeyinde bulunan yoğunlukların benzer olması hBN nanopartikülünün polimer matrisinde homojen dağıldığını göstermektedir [233]. Şekil 5.30-d’de görüldüğü gibi, SPSf-4,2sa polimerine MWCNT-OH nanopartikül eklenmesi ile, membranin gözenekli yapısında azalma söz konusudur [416]. Bu durum SPSf-4,2sa ve MWCNT-OH arasındaki arayüz etkileşiminin varlığına ve mükemmel uyumuna atfedilmiştir [384]. Membranlara eklenen MWCNT-OH oranının %3 oranına yaklaşması ile membran su tutma kapasitesinde gözlemlenen azalmanın nedeni de bu duruma bağlanmıştır. SPSf ve MWCNT-OH arasındaki arayüz etkileşimi matriste iskelet görevi görerek termal kararlılığı da iyileştirmiştir [430]. Şekil 5.30-c-d-e’de verilen SEM görüntülerinde, SPSf-4,2sa polimer ile hBN ve MWCNT-OH nanopartikül maddeleri arasında belirgin bir faz ayrımı veya kümelenme gözlemlenmemiştir. Homojen yapının oluşumuna katkı sağlaması amacı ile kullanılan sonikasyonun fayda sağladığı düşünülmektedir [317]. Nanokompozit membranlarda kümelenmenin olmayışı proton iletkenliğinin artışı da desteklemektedir [375].



Şekil 5.30. Membranların SEM görüntüleri; PSf (a), SPSf-4,2sa (b), SPSf-4,2sa+3hBN (c), SPSf-4,2sa+MWCNT-OH (d) ve optimum (e)

5.2.19. Elektriksel ve termal iletkenlik

Geliştirilen optimum membranın elektriksel ve termal iletkenlik değerlerinin ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Optimum membranın elektriksel iletkenlik değerinin 4,45 mS/m olduğu belirlenmiştir. Literatürde yer alan bazı çalışmalarda polimer bazlı nanokompozit membranların elektriksel iletkenliklerinin 2,5 ile 27 mS/cm arasında olduğu görülmektedir.

Bu elektriksel iletkenlik değerlerinin PEM'ler için kabul edilebilir aralıkta olduğu literatürde belirtilmektedir [431,432]. Yapılan bu karşılaştırma ile, bu çalışmada geliştirilen optimum membranın elektriksel yalıtkanlığının yeterli olduğu anlaşılmıştır.

Optimum membranın termal iletkenlik değerinin ise 0,183 W/mK olduğu belirlenmiştir. Literatürde yer alan bazı çalışmalarda, polimer bazlı membranların termal iletkenlik değerlerini 0,04 W/mK ile 0,59 W/mK arasında elde etmişlerdir [433,434]. Geliştirilen optimum membranın termal iletkenliğinin literatürde yer alan sınırlar içerisinde olduğu görülmüştür.

5.2.20. Maliyet analizi

Optimum membranın laboratuvar şartlarında, 50 gr PSf bazlı butik üretiminin maliyeti hesaplanmıştır. Maliyet analizine dahil edilen kalemler ve ürün kodları fiyatları ile Çizelge 5.19'da verilmiştir. Membranın alana bağlı ağırlığı 10,1 mg/cm² olarak hesaplanmıştır. Sülfonasyon ve membran üretimi sürecinde %70 malzeme kullanım verimi kabul edilerek 35 gr net membran üretilebileceği düşünülmüştür. Bu malzeme ile 3465,34 cm² membran üretilebileceği hesaplanmıştır. Optimum membranın cm² fiyatı 1,7 TL olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 5.19. Membran üretim sürecinde gerçekleşen harcama kalemleri

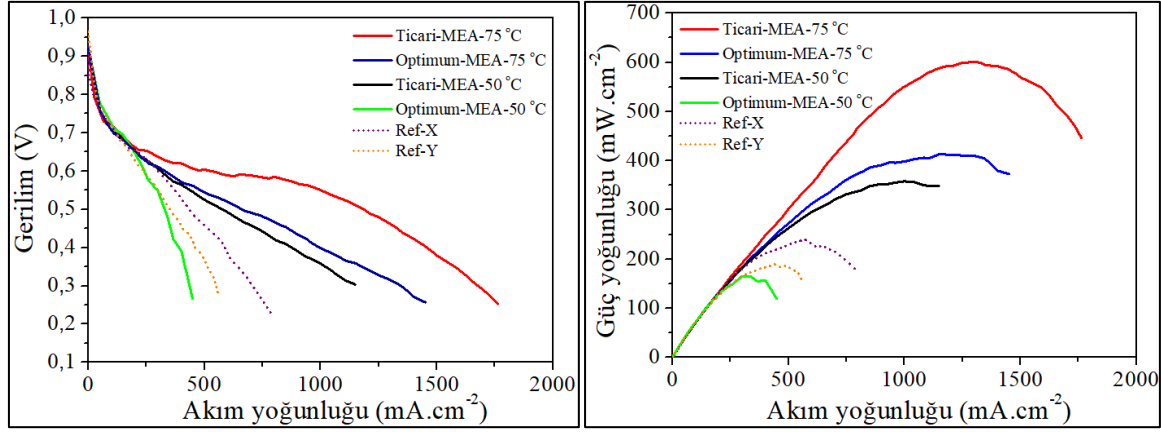
	Ürün kodu	Kutu miktarı	Kutu maliyeti (Euro)	Kullanım miktarı (birimi)	Maliyet (TL)
PSf (500g)	428302-500G	500	375	50 (g)	1575
Sülfürik asit (2.5L)	258105-2.5L	2,5	158	20 (mL)	53,088
DCM (2,5L)	1060502500	2,5	110	250 (mL)	462
hBN-5G	SKU:NG04C O0302	5	50	1,25 (g)	525
MWCNT-OH-5G	SKU:NG01 MW0102	5	97	1,375 (g)	1120,35
Diğer (elektrik, saf su, ekipman vs.)	-	1	50	1 (-)	2100
				Toplam	5835,4

5.3. Hücre Testi Sonuçları

5.3.1. Sıcaklığa bağlı hücre testi sonuçları

Çalışma sıcaklığı ve gaz giriş sıcaklığının PEM yakıt hücresi performansı üzerindeki etkisi yüksektir. Bu etki, katalizörün elektrokimyasal aktivasyonu ve membranın proton iletkenliği karakteristiğinde gerçekleşen değişimlere bağlı gerçekleşmektedir [170]. PEM yakıt pillerinde ideal çalışma sıcaklığı 60-80 °C arasındadır [435].

Bu çalışmada, optimum nanokompozit membran ve ticari membran ile üretilen MEA'lerin testleri 4,45 L/dk H₂ akış hızı, 9 L/dk hava akış hızı, 40 kPa anot basıncı ve 40 kPa katot basıncı ve 50-75 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilerek polarizasyon eğrisi ve güç yoğunluğu eğrisi elde edilmiştir. 50 ve 75 °C sıcaklıklarda elde edilen polarizasyon grafikleri Şekil 5.31'de verilmiştir. Çalışma sıcaklığının artışı ile yakıt pili performansının önemli derecede arttığı görülmüştür. Optimum nanokompozit membran ile hazırlanan MEA ile 50 ve 75 °C sıcaklıkta sırasıyla 164,5 mW/cm² ve 413,1 mW/cm² güç yoğunlukları elde edilmiştir. 75 °C sıcaklıkta elde edilen performans sonuçları literatür ile karşılaştırıldığında birçok çalışmadan (Ref-X ve Ref-Y) daha yüksek olduğu açıkça görülmektedir [304,436]. Ticari membran ile hazırlanan MEA ile karşılaştırıldığında ise performansının daha düşük olduğu görülmektedir. PEM yakıt hücresinde sıcaklığın artması, aktivasyon enerjisini düşürerek elektrokimyasal tepkime hızını arttırmakta ve sonuç olarak performansı iyileştirmektedir [59,87,437]. Sıcaklığın aşırı artması ise membranın kurumasına veya bozulmasına sebep olmaktadır [438]. Membranda gerçekleşen kuruma ile özellikle Grotthus tipi proton iletimi yavaşlamakta ve yakıt pili performansının düşmesine neden olmaktadır. Bu nedenle yakıt hücresi çalışma sıcaklığının belirlenen optimum seviyede tutulması yüksek önem taşımaktadır [439]. Tawalbeh vd., PEM yakıt hücresi çalışma sıcaklığının 45°C'den 75°C sıcaklığa çıkması ile performansın arttığını, fakat 85°C çıkması ile performansta azalma gözlemlemişlerdir [440]. Bu nedenle 75°C'nin üzerinde sıcaklıklarda hücre testleri gerçekleştirilmemiştir.



Şekil 5.31. Optimum ve ticari MEA'leri 50 ve 75 °C sıcaklıklarda hücre performans sonuçlarının karşılaştırılması

5.3.2. Hücre testi RSM Sonuçları

RSM'in önerdiği deney setine bağlı olarak farklı gaz akış oranları ve basınç parametreleri ile toplam 27 hücre testi gerçekleştirilmiş ve polarizasyon eğrileri elde edilmiştir. Bu polarizasyon eğrileri yardımı ile maksimum güç yoğunluğu, 0,7 V'de güç yoğunluğu, 0,6 V'de güç yoğunluğu ve normalize edilmiş ortalama H₂ tüketimi yanıt parametreleri hesaplanmıştır. Deney setine ait giriş ve yanıt parametre değerleri Çizelge 5.20'de verilmiştir. Çizelgede bulunan giriş ve yanıt parametreleri kullanılarak ikinci dereceden RSM modeli oluşturulmuştur.

Oluşturulan modelin doğruluk parametreleri fit istatistik sonuçları ve gerçek ile tahmini değerleri karşılaştırma grafikleri incelenmiştir. Yanıt parametrelerine ait fit istatistik değerleri Çizelge 5.21'de verilmiştir. P-değerinin 0,05'ten küçük olması modelin anlamlı olduğunu kanıtlamaktadır [292,354]. Tüm yanıt parametreleri için model P-değerlerinin anlamlı olduğu görülmüştür. 1'e yakın R² değeri istatistiksel sonuçların doğruluğunu güçlendirmektedir [371,441]. Ayrıca düzeltilmiş R² ile öngörülen R² değerleri arasındaki farkın 0,2'den küçük olması istatistiksel değerlerin gerçek değerlere yakınlığının bir göstergesidir [372]. Yüksek güvenilirliğe sahip model tahminleri için kullanılan ve sinyal-gürültü oranını belirleyen Yeterli Hassasiyet (Adeq Precision) değerinin 4'ten büyük olması istenmektedir [373]. Bu çalışmada yeterli hassasiyet değerlerinin 13,7'den daha yüksek olduğu görülmüştür. ANOVA ve fit istatistiksel sonuçların, oluşturulan model ile elde edilen tahmini değerlerin gerçek değerlerle uyumunu güçlendirmektedir.

Çizelge 5.20. Değişken parametrelere bağlı deney sonuçları

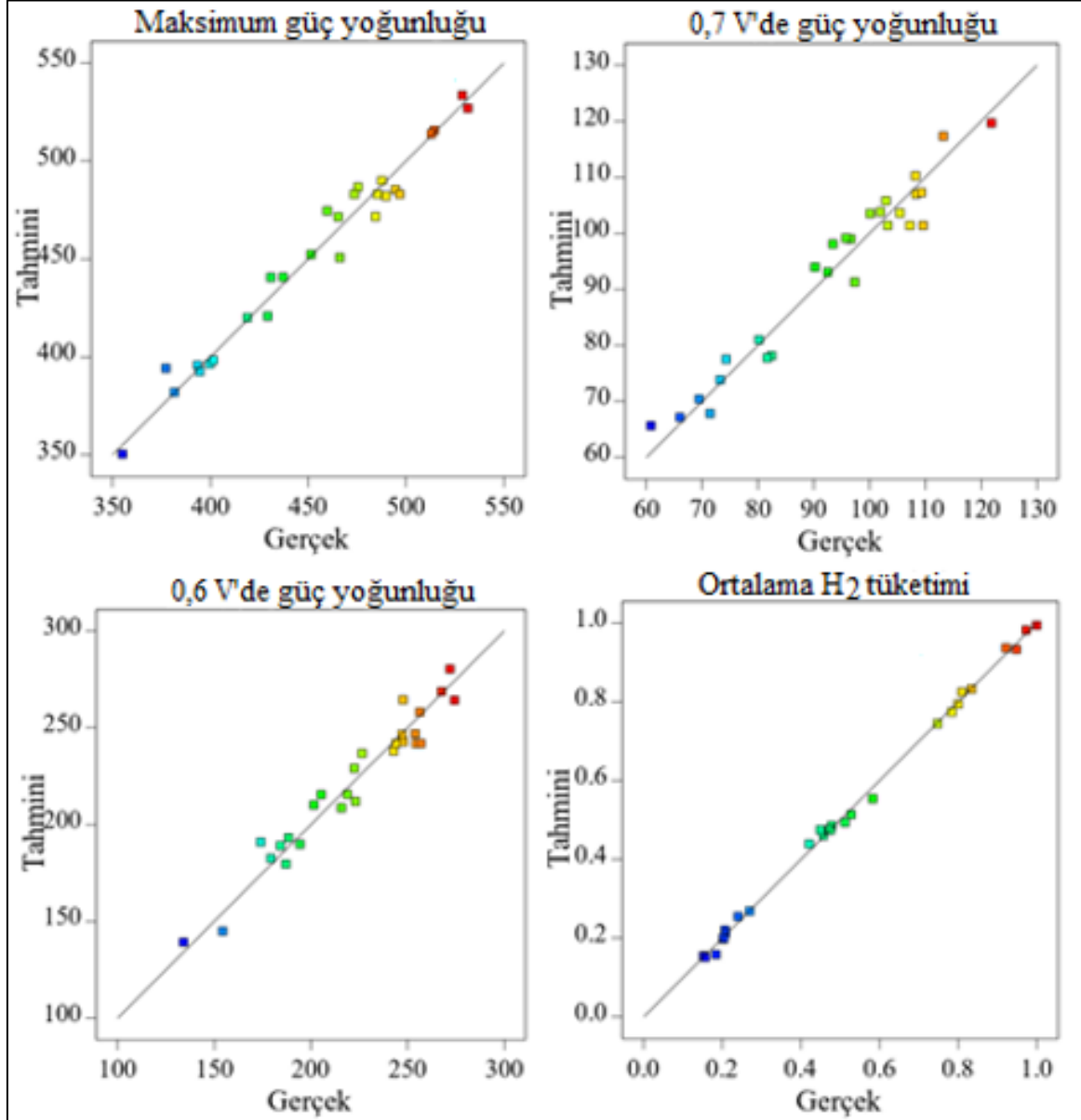
	F1	F2	F3	F4	R1	R2	R3	R4
Std	X ₁ -H ₂ akış oranı	X ₂ -Hava akış oranı	X ₃ - Anot basıncı	X ₄ - katot basıncı	Maksimum güç yoğunluğu	0,7 V'de güç yoğunluğu	0,6 V'de güç yoğunluğu	Normalize edilmiş ortalama H ₂ tüketimi
	Birim	L/dk	L/dk	kPa	kPa	mW/cm ²	W/cm ²	
1	1	2	40	40	381,61	60,82	134,14	0,240
2	4,5	2	40	40	393,48	71,42	194,32	1,000
3	1	9	40	40	429,29	82,43	223,07	0,202
4	4,5	9	40	40	394,54	69,45	179,23	0,922
5	1	2	100	40	355,04	81,66	154,32	0,269
6	4,5	2	100	40	399,69	80,18	205,32	0,973
7	1	9	100	40	377,22	73,21	184,18	0,207
8	4,5	9	100	40	401,51	66,02	187,06	0,948
9	1	2	40	100	451,46	108,31	188,40	0,208
10	4,5	2	40	100	466,14	105,47	242,77	0,834
11	1	9	40	100	528,79	109,31	274,25	0,152
12	4,5	9	40	100	487,69	90,22	222,43	0,784
13	1	2	100	100	437,20	121,86	218,78	0,203
14	4,5	2	100	100	465,32	113,23	271,87	0,800
15	1	9	100	100	531,58	100,12	256,35	0,156
16	4,5	9	100	100	514,42	97,34	247,79	0,748
17	1	5,5	70	70	494,60	93,44	174,08	0,183
18	4,5	5,5	70	70	475,45	92,49	215,76	0,810
19	2,75	2	70	70	430,93	102,93	253,93	0,528
20	2,75	9	70	70	489,77	96,63	247,64	0,457
21	2,75	5,5	40	70	459,69	95,77	226,47	0,512
22	2,75	5,5	100	70	484,45	101,93	247,12	0,478
23	2,75	5,5	70	40	418,90	74,29	201,48	0,583
24	2,75	5,5	70	100	512,98	108,24	267,59	0,421
25	2,75	5,5	70	70	473,58	103,26	243,93	0,472
26	2,75	5,5	70	70	485,40	107,24	254,36	0,475
27	2,75	5,5	70	70	496,81	109,60	256,82	0,449

Çizelge 5.21. Yanıt parametrelerine ait fit istatistik değerleri

Yanıt parametreleri	Standart sapma	Ortalama	Varyasyon katsayısı (C.V. %)	R ²	Düzeltilmiş R ²	Tahmini R ²	Yeterli hassasiyet
Maksimum güç yoğunluğu (mW/cm ²)	12,2	453,24	2,69	0,972	0,94	0,845	20,14
0,7 V'de güç yoğunluğu (mW/cm ²)	5,29	93,22	5,68	0,951	0,895	0,734	13,7
0,6 V'de Güç yoğunluğu (mW/cm ²)	12,86	221,24	5,81	0,945	0,881	0,712	14,71
Normalize edilmiş ortalama H ₂ tüketimi	0,0192	0,5191	3,7	0,997	0,995	0,989	58,94

Maksimum güç yoğunluğu, 0,7 V'de güç yoğunluğu, 0,6 V'de güç yoğunluğu ve normalize edilmiş ortalama H₂ tüketimi yanıt parametreleri için tahmin edilen ve gerçek değerlerin

karşılaştırılması Şekil 5.32’de verilmiştir. Tüm parametreler için tahmin edilen değerlerin gerçek değerlere çok yakın olduğu sonucu elde edilmiştir.



Şekil 5.32. Hücre testi yanıt parametrelerine ait tahmini ve gerçek değerlerin karşılaştırılması

5.3.3. Maksimum güç yoğunluğu

Maksimum güç yoğunluğu yanıt parametresi için ANOVA, model eşitliği ve kontur grafikleri oluşturularak değerlendirilmesi gerçekleştirilmiştir. Maksimum güç yoğunluğu parametresine ait ANOVA sonuçları Çizelge 5.22’te verilmiştir. Model değeri anlamlı ve lack of fit değeri ise anlamsız olduğu modelin uygunluğunu ifade etmektedir.

Çizelge 5.22. Maksimum güç yoğunluğu parametresi için ANOVA sonuçları

Kaynak	Kareler toplamı	Kareler ortalaması	F-değeri	P-değeri
Model	62394,10	4456,72	29,97	<0,0001
X ₁ -H ₂ akış oranı	7,28	7,28	0,0490	0,8286
X ₂ -Hava akış oranı	7767,77	7767,77	52,23	<0,0001
X ₃ -Anot basıncı	38,29	38,29	0,2574	0,6211
X ₄ -katot basıncı	39601,01	39601,01	266,28	<0,0001
X ₁ X ₂	1764,97	1764,97	11,87	0,0048
X ₁ X ₃	1043,47	1043,47	7,02	0,0212
X ₁ X ₄	236,45	236,45	1,59	0,2313
X ₂ X ₃	24,65	24,65	0,1658	0,6911
X ₂ X ₄	1798,21	1798,21	12,09	0,0046
X ₃ X ₄	398,98	398,98	2,68	0,1274
X ₁ ²	22,76	22,76	0,1530	0,7025
X ₂ ²	1211,08	1211,08	8,14	0,0145
X ₃ ²	256,20	256,20	1,72	0,2139
X ₄ ²	667,39	667,39	4,49	0,0557
Hata (Residual)	1784,63	148,72		
Uyumsuzluk hatası (Lack of Fit)	1514,87	151,49	1,12	0,5593
Saf hata (Pure Error)	269,76	134,88		
Düzeltilmiş toplam kareler toplamı (Cor Total)	64178,74			

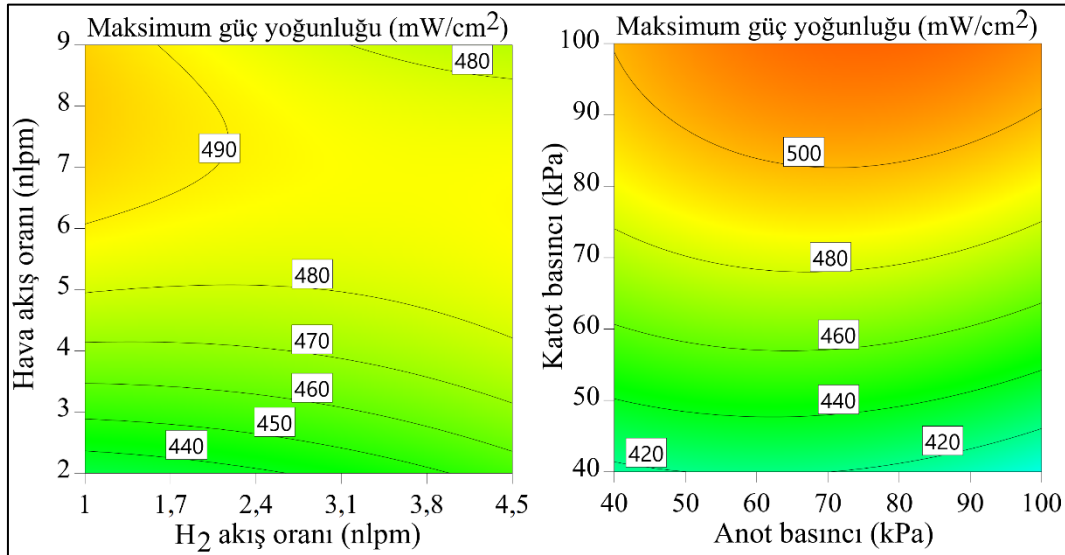
Maksimum güç yoğunluğu yanıt parametresinin, değişken parametre faktörlerine bağlı olarak tahmin edildiği model denklemi Eşitlik 5.11’de verilmiştir.

$$\begin{aligned} \text{Maksimum güç yoğunluğu} = & 215,3254 - 1,1898X_1 + 22,2433X_2 + 0,6277X_3 + 3,3272X_4 \\ & - 1,7148X_1X_2 + 0,1538X_1X_3 - 0,0732X_1X_4 + 0,0118X_2X_3 + 0,1010X_2X_4 + 0,0055X_3X_4 \\ & + 0,9714X_1^2 - 1,7716X_2^2 - 0,0111X_3^2 - 0,0179X_4^2 \end{aligned} \quad (5.11)$$

Hava akış oranı, hidrojen akış oranı, anot basıncı ve katot basıncı değişken parametrelerine bağlı olarak maksimum güç yoğunluğu yanıt parametresine ait kontur grafikleri Şekil 5.33’te verilmiştir. Maksimum güç yoğunluğu değerleri genellikle yüksek akım yoğunluğu bölgelerinde elde edilmektedir. Hava akış oranının artışı ile maksimum güç yoğunluğu yanıt parametresinde sürekli iyileşmeler gözlemlenmiştir. Gaz akışının düşük olması hücre için gerekli gaz miktarının karşılanamamasına ve performansın düşmesine neden olmaktadır. Özellikle hava akış oranının azaltılması ile katot tarafında üretilen suyun atılmasını engellemektedir. Bu durum oksijenin katalizöre iletilmesini engelleyerek performans düşüşüne sebebiyet vermektedir [442]. Yakıt pili akım yoğunluğunun artışı ile elektrokimyasal tepkimeler artmakta olup beraberinde daha fazla hava ihtiyacı doğmaktadır. Buna bağlı olarak yüksek akım yoğunluğu değerlerinde katotta meydana gelen su miktarı da artmaktadır. Hava akış oranının arttırılması yakıt pilinin oksijen ihtiyacının karşılanmasını

ve suyun katottan uzaklaştırılmasına yardımcı olmaktadır [443,444]. Hava akış oranının yakıt pilinin yüksek akım yoğunluğu bölgelerindeki etkisi bu nedenle düşük akım yoğunluğu bölgelerine göre daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. H₂ akış oranının 1 L/dk, anot ve katot gaz basınçlarının 40 kPa olması durumunda 2 L/dk hava akış oranını ile 382,4 mW/cm² ve 9 L/dk hava akış oranı ile ise 420 mW/cm² güç yoğunluğu elde edilmiştir. Bu şartlarda en yüksek maksimum güç yoğunluğu 7,1 L/dk hava akış oranı ile 427,9 mW/cm² elde edilmiştir.

H₂ akış oranının artışının maksimum güç yoğunluğu değerini genel olarak iyileştirdiği gözlemlenmiştir. Bunun H₂ akış oranının artışı ile anot katalizörüne iletilen hidrojen konsantrasyonunun iyileştirilmesidir. Fakat H₂ akış oranının maksimum güç yoğunluğu parametresine etkisi hava akış oranına göre daha az etkilediği görülmüştür. Bunun sebebi aşırı yüksek H₂ oranının katottan anot arafına taşınan suyun hücreden uzaklaştırması ve membran nemliliğinin azalmasının neden olabileceği düşünülmektedir. Hava akış oranının 2 L/dk, anot ve katot gaz basınçlarının 40 kPa olması durumunda 1 L/dk H₂ akış oranını ile 381,5 mW/cm² ve 4,5 L/dk hava akış oranı ile ise 396,1 mW/cm² maksimum güç yoğunluğu elde edilmiştir.



Şekil 5.33. Değişken parametrelere bağlı maksimum güç yoğunluğu yanıt parametresine ait kontur grafikleri

Katot basıncının artışı ile maksimum güç yanıt parametresinde önemli derecede artış gözlemlenmiştir. Katot basıncının artması ile katalizörlerin ihtiyacı olan oksijenin difüzyon hızının artması, katot aktivasyon kayıpları azaltılmaktadır. Diğer yandan artan katot basıncı,

anota doğru su geçişini hızlandırarak membran su içeriğini iyileştirmektedir [445,446]. Katot basıncının artışı ile gözlemlenen yüksek performans artışının sebebi bu durumlara atfedilmiştir. Anot basıncının artışı maksimum güç yoğunluğu yanıt parametresinin stabil artışına neden olmadığı gözlemlenmiştir. Anot basıncının artışı ile H_2 konsantrasyonunun artışı ve performansının iyileşmesi beklenmektedir. PEM yakıt hücresinde membranın su içeriği katotta üretilen suyun anota aktarılması ile gerçekleşmektedir. Anot basıncının artışı, katottan gelen suyun anota geçmesini engellemektedir. Bu durum membranın su içeriğinin azalmasına ve beraberinde proton iletkenliğinin azalmasına neden olarak yakıt pili performansının azalmasıyla sonuçlanır [446].

5.3.4. 0,7 V’de güç yoğunluğu

0,7 V’de güç yoğunluğu yanıt parametresi için ANOVA, model eşitliği ve kontur grafikleri oluşturularak değerlendirmesi gerçekleştirilmiştir. 0,7 V’de güç yoğunluğu parametresine ait ANOVA sonuçları Çizelge 5.23’te verilmiştir. Model değeri anlamlı ve lack of fit değeri ise anlamsız olduğu görülmüştür.

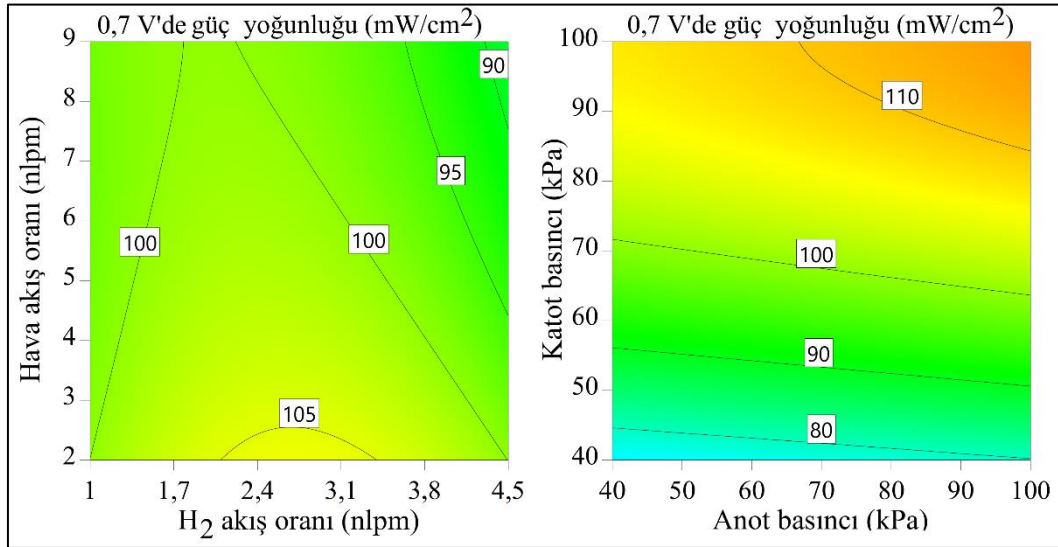
Çizelge 5.23. 0,7 V’de güç yoğunluğu yanıt parametresi için ANOVA sonuçları

Kaynak	Kareler toplamı	Kareler ortalaması	F-değeri	P-değeri
Model	6584,40	470,31	16,80	<0,0001
X ₁ -H ₂ akış oranı	114,25	114,25	4,08	0,0662
X ₂ -Hava akış oranı	207,77	207,77	7,42	0,0185
X ₃ -Anot basıncı	99,66	99,66	3,56	0,0836
X ₄ -katot basıncı	4822,94	4822,94	172,32	<0,0001
X ₁ X ₂	98,46	98,46	3,52	0,0852
X ₁ X ₃	1,12	1,12	0,0399	0,8451
X ₁ X ₄	31,13	31,13	1,11	0,3124
X ₂ X ₃	269,10	269,10	9,61	0,0092
X ₂ X ₄	149,49	149,49	5,34	0,0394
X ₃ X ₄	0,3274	0,3274	0,0117	0,9157
X ₁ ²	87,37	87,37	3,12	0,1027
X ₂ ²	2,51	2,51	0,0896	0,7698
X ₃ ²	0,0076	0,0076	0,0003	0,9871
X ₄ ²	145,81	145,81	5,21	0,0415
Hata (Residual)	335,87	27,99		
Uyumsuzluk hatası (Lack of Fit)	315,31	31,53	3,07	0,2708
Saf hata (Pure Error)	20,56	10,28		
Düzeltilmiş toplam kareler toplamı (Cor Total)	6920,27			

0,7 V’de güç yoğunluğu yanıt parametresinin değişken parametre faktörlerine bağlı olarak tahmin edildiği model denklemi Eşitlik 5.12’de verilmiştir.

$$0,7 \text{ V'de güç yoğunluğu (mW/cm}^2\text{)} = -21,3527 + 12,7638X_1 + 4,0282X_2 + 0,2598X_3 + 1,9390X_4 - 0,4050X_1X_2 + 0,0050X_1X_3 - 0,0266X_1X_4 - 0,0391X_2X_3 - 0,0291X_2X_4 + 0,0002X_3X_4 - 1,9033X_1^2 + 0,0806X_2^2 + 0,0001X_3^2 - 0,0084X_4^2 \quad (5.12)$$

Hava akış oranı, hidrojen akış oranı, anot basıncı ve katot basıncı değişken parametrelerine bağlı olarak 0,7 V'de güç yoğunluğu yanıt parametresine ait kontur grafikleri Şekil 5.34'te verilmiştir. Hidrojen ve hava gaz akış oranlarının PEM yakıt hücreleri üzerindeki etkisi yüksektir. Gaz akış oranları yakıt pilinde gazların ve suyun konsantrasyonunu büyük ölçüde etkilemektedir. Hava akış oranının artması ile 0,7 V'de güç yoğunluğu yanıt parametresinde azalmalar gözlemlenmiştir. Düşük akım yoğunluğu değerlerinde oksijen ihtiyacının yüksek akım yoğunluğu değerlerine göre daha az olduğu bilinmektedir. Hava akış oranı oksijen konsantrasyonu ve membranın nemlendirilmesi üzerinde doğrudan etkiye sahiptir [447]. Düşük hava akış oranlarında katot katalizörüne ulaşan oksijen miktarının azalmasına karşın membranın nemlilik oranı artmaktadır. Bu durum membran proton iletkenliğini olumlu yönde etkilemektedir [448,449]. Özellikle düşük akım yoğunluğunda PEM performansını olumlu etkilemektedir. H₂ akış oranının 0,7 V'de güç yoğunluğu yanıt parametresine etkisinin stabil olmadığı gözlemlenmiştir. Düşük güç yoğunluğu bölgelerinde gerekli olan H₂ miktarını, düşük H₂ oranları ile de karşıladığı çıkarımı yapılmaktadır.



Şekil 5.34. Değişken parametrelere bağlı 0,7 V'de güç yoğunluğu yanıt parametresine ait kontur grafikleri

Katot basıncının artışı ile 0,7 V'de güç yoğunluğu yanıt parametresinde önemli derecede artış gözlemlenmiştir. 0,7 V'de güç yoğunluğu yanıt parametresinde gerçekleşen artışın anot

basıncının artması ile katalizörlere ulaşan oksijenin difüzyon hızı artışının neden olduğu düşünülmektedir. Anot basıncının artışı ile 0,7 V'de güç yoğunluğu yanıt parametresinde artışlar gözlemlenmiştir. Bu iyileşmenin nedeni, gaz basınçlarının artışına bağlı gazların difüzyon hızının artırılması ve özellikle konsantrasyon polarizasyonunun azaltılmasından kaynaklanmaktadır [450,451].

5.3.5. 0,6 V'de güç yoğunluğu

0,6 V'de güç yoğunluğu yanıt parametresi için ANOVA, model eşitliği ve kontur grafikleri oluşturularak değerlendirilmesi gerçekleştirilmiştir. 0,6 V'de güç yoğunluğu parametresine ait ANOVA sonuçları Çizelge 5.24'te verilmiştir. Model değeri anlamlı ve lack of fit değeri ise anlamsız olduğu sonucu elde edilmiştir.

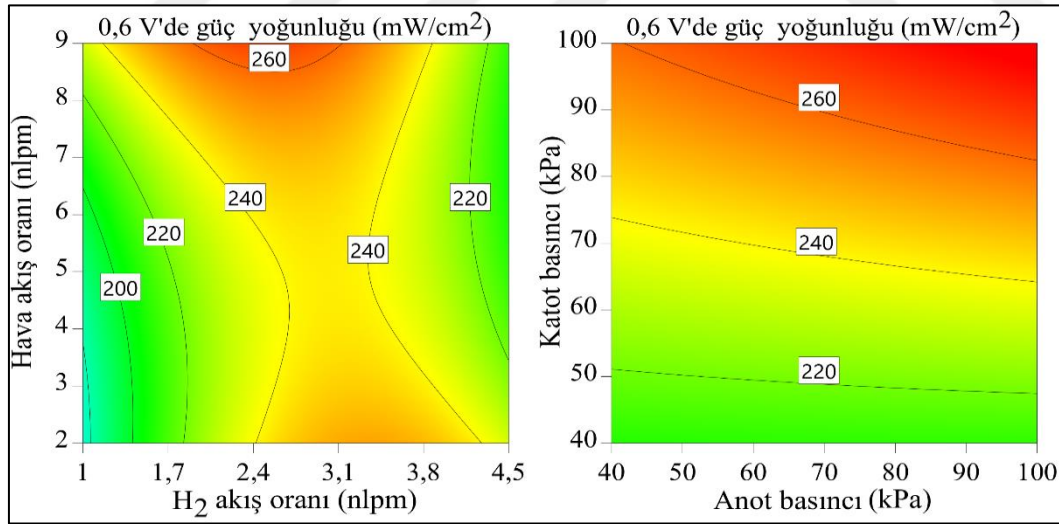
Çizelge 5.24. 0,6 V'de güç yoğunluğu yanıt parametresi için ANOVA sonuçları

Kaynak	Kareler toplamı	Kareler ortalaması	F-değeri	P-değeri
Model	34362,46	2454,46	14,84	<0,0001
X ₁ -H ₂ akış oranı	1404,41	1404,41	8,49	0,0130
X ₂ -Hava akış oranı	1389,74	1389,74	8,40	0,0134
X ₃ -Anot basıncı	427,40	427,40	2,58	0,1339
X ₄ -katot basıncı	15436,60	15436,60	93,33	<0,0001
X ₁ X ₂	6398,53	6398,53	38,68	<0,0001
X ₁ X ₃	395,24	395,24	2,39	0,1481
X ₁ X ₄	33,45	33,45	0,2022	0,6609
X ₂ X ₃	815,96	815,96	4,93	0,0463
X ₂ X ₄	2,58	2,58	0,0156	0,9026
X ₃ X ₄	278,91	278,91	1,69	0,2185
X ₁ ²	4555,23	4555,23	27,54	0,0002
X ₂ ²	488,17	488,17	2,95	0,1115
X ₃ ²	0,1211	0,1211	0,0007	0,9789
X ₄ ²	15,75	15,75	0,0952	0,7629
Hata (Residual)	1984,86	165,40		
Uyumsuzluk hatası (Lack of Fit)	1891,25	189,12	4,04	0,2146
Saf hata (Pure Error)	93,61	46,80		
Düzeltilmiş toplam kareler toplamı (Cor Total)	36347,32			

0,6 V'de güç yoğunluğu yanıt parametresinin değişken parametre faktörlerine bağlı olarak tahmin edildiği model denklemi Eşitlik 5.13'te verilmiştir.

$$\begin{aligned}
 0,6 \text{ V'de güç yoğunluğu (mW/cm}^2\text{)} = & 8,5655 + 93,8939X_1 + 4,1454X_2 - 0,0148X_3 + 1,1332X_4 \\
 & - 3,2649X_1X_2 + 0,0947X_1X_3 - 0,0275X_1X_4 - 0,0680X_2X_3 - 0,0038X_2X_4 + 0,0046X_3X_4 \\
 & - 13,7433X_1^2 + 1,1248X_2^2 - 0,0002X_3^2 - 0,0028X_4^2
 \end{aligned} \quad (5.13)$$

Hava akış oranı, hidrojen akış oranı, anot basıncı ve katot basıncı değişken parametrelerine bağlı olarak 0,6 V'de güç yoğunluğu yanıt parametresine ait kontur grafikleri Şekil 5.35'te verilmiştir. Hava akış oranının artışının 0,6 V'de güç yoğunluğu yanıt parametresini iyileştirdiği gözlemlenmiştir. H₂ akış oranının 1 L/dk, anot ve katot gaz basınçlarının 40 kPa olması durumunda 2 L/dk hava akış oranını ile 139,1 mW/cm² ve 9 L/dk hava akış oranı ile ise 211,7 mW/cm² güç yoğunluğu elde edilmiştir. H₂ akış oranının artışı ile 0,6 V'de güç yoğunluğu iyileştirilmiştir. Hava akış oranının 2 L/dk, anot ve katot gaz basınçlarının 40 kPa olması durumunda 1 L/dk H₂ akış oranını ile 139,2 mW/cm² ve 4,5 L/dk hava akış oranı ile ise 189,9 mW/cm² maksimum güç yoğunluğu elde edilmiştir. Katot basıncının artışı ile 0,6 V'de güç yoğunluğu yanıt parametresinde önemli derecede artış gözlemlenmiştir. En düşük gaz akış oranları ve 40 kPa anot basınç değerlerinde, 40 kPa katot basıncı ile 145,3 mW/cm², 100 kPa katot basınç değerlerinde ise 138,7 mW/cm² 0,6 V'de güç yoğunluğu değeri elde edilmiştir. Anot basıncının artışı ile 0,6 V'de güç yoğunluğu yanıt parametresinde önemli derecede artış gözlemlenmiştir. En düşük gaz akış oranları ve 40 kPa katot basınç değerlerinde, 40 kPa anot basıncı ile 139,1 mW/cm², 100 kPa anot basınç değerlerinde ise 193,2 mW/cm² 0,6 V'de güç yoğunluğu değeri elde edilmiştir.



Şekil 5.35. Değişken parametrelere bağlı 0,6 V'de güç yoğunluğu yanıt parametresine ait kontur grafikleri

5.3.6. Normalize edilmiş ortalama H₂ tüketimi

Normalize edilmiş ortalama H₂ tüketimi yanıt parametresi için ANOVA, model eşitliği ve kontur grafikleri oluşturularak değerlendirilmesi gerçekleştirilmiştir. Normalize edilmiş

ortalama H₂ tüketimi parametresine ait ANOVA sonuçları Çizelge 5.25'te verilmiştir. Model değeri anlamlı ve lack of fit değeri ise anlamsız olduğu görülmüştür.

Çizelge 5.25. Normalize edilmiş ortalama H₂ tüketimi yanıt parametresi için ANOVA sonuçları

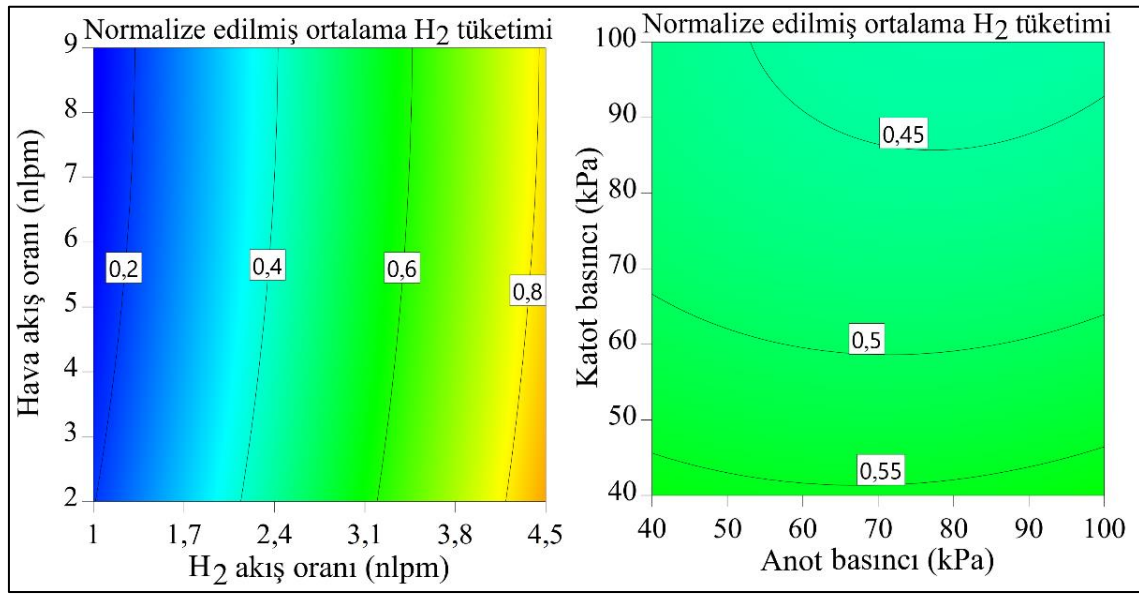
Kaynak	Kareler toplamı	Kareler ortalaması	F-değeri	P-değeri
Model	2,11	0,1505	408,90	<0,0001
X ₁ -H ₂ akış oranı	2,00	2,00	5430,41	<0,0001
X ₂ -Hava akış oranı	0,0128	0,0128	34,70	<0,0001
X ₃ -Anot basıncı	0,0003	0,0003	0,7548	0,4020
X ₄ -katot basıncı	0,0598	0,0598	162,37	<0,0001
X ₁ X ₂	5,847E-07	5,847E-07	0,0016	0,9689
X ₁ X ₃	0,0007	0,0007	1,85	0,1989
X ₁ X ₄	0,0143	0,0143	38,94	<0,0001
X ₂ X ₃	0,0001	0,0001	0,1989	0,6636
X ₂ X ₄	2,649E-07	2,649E-07	0,0007	0,9790
X ₃ X ₄	0,0007	0,0007	1,85	0,1992
X ₁ ²	0,0007	0,0007	1,95	0,1878
X ₂ ²	0,0004	0,0004	1,08	0,3192
X ₃ ²	0,0006	0,0006	1,58	0,2329
X ₄ ²	0,0012	0,0012	3,34	0,0926
Hata (Residual)	0,0044	0,0004		
Uyumsuzluk hatası (Lack of Fit)	0,0040	0,0004	2,06	0,3711
Saf hata (Pure Error)	0,0004	0,0002		
Düzeltilmiş toplam kareler toplamı (Cor Total)	2,11			

Normalize edilmiş ortalama H₂ tüketimi yanıt parametresinin değişken parametre faktörlerine bağlı olarak tahmin edildiği model denklemi Eşitlik 5.14'te verilmiştir.

$$\begin{aligned}
 \text{Normalize edilmiş ortalama H}_2 \text{ tüketimi} = & 0,24744 + 0,209208X_1 - 0,020031X_2 \\
 & - 0,001733X_3 - 0,0032X_4 - 0,000031X_1X_2 - 0,000124X_1X_3 - 0,00057X_1X_4 \\
 & + 0,00002X_2X_3 - 0,0000012X_2X_4 - 0,0000072X_3X_4 + 0,005457X_1^2 \\
 & + 0,001015X_2^2 + 0,000017X_3^2 + 0,000024X_4^2
 \end{aligned} \quad (5.14)$$

Hava akış oranı, hidrojen akış oranı, anot basıncı ve katot basıncı değişken parametrelerine bağlı olarak normalize edilmiş ortalama H₂ tüketimi yanıt parametresine ait kontur grafikleri Şekil 5.36'da verilmiştir. Hava akış oranının artışı ile normalize edilmiş ortalama H₂ tüketimi yanıt parametresinde sürekli olarak iyileşme gözlemlenmiştir. Hava akış oranının artışı ile katot katalizörüne ulaşan oksijenin artması ve biriken fazla suyun uzaklaştırılması olumlu etki yaratmıştır. Aşırı arttırılmış hava gaz akış oranı ile bu iyileşmenin azaldığı görülmüştür. Aşırı artan hava akış oranının katotta üretilen suyun hızlı boşaltılmasına neden olmaktadır. Bu durum membranın nemlendirilmesi için gerekli olan suyun yetersiz

kalmasına ve membranın kurumasına neden olmaktadır. Membranın kuruması ise proton iletkenliğini azaltarak yakıt pili performansının azalmasına sebebiyet vermektedir [442]. H_2 akış oranının artışı ile normalize edilmiş ortalama H_2 tüketimi değerlerinde sürekli olarak artış gözlemlenmiştir. Bu artışın yüksek olmasının sebebi anot gaz akış plakalarına beslenen hidrojen gazlarının tepkimeye girmeden dışarı atılmasıdır. Katot basıncının artışı ile normalize edilmiş ortalama H_2 tüketimi yanıt parametresinde önemli derecede iyileşmeler gözlemlenmiştir. Katot basıncının artışı ile normalize edilmiş ortalama H_2 tüketimi yanıt parametresinde stabil bir değişim gözlemlenmemiştir.



Şekil 5.36. Değişken parametrelere bağlı normalize edilmiş ortalama H_2 tüketimi yanıt parametresine ait kontur grafikleri

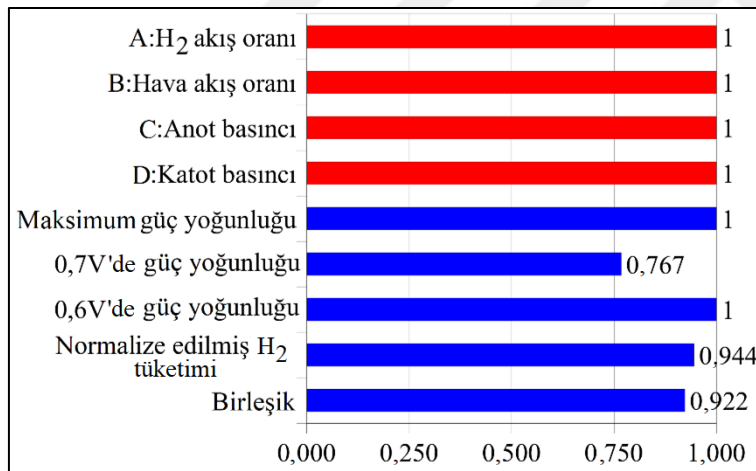
5.3.7. Optimizasyon sonuçları ve doğrulanması

Oluşturulan model sonrasında maksimum güç yoğunluğu, 0,7 V’de güç yoğunluğu, 0,6 V’de güç yoğunluğu yanıt parametrelerinin maksimum ve normalize edilmiş ortalama H_2 tüketimi yanıt parametresinin ise minimum olması hedeflenerek optimizasyon gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon sonrası, en iyi H_2 akış oranı 1,3 L/dk, hava akış oranı 8,99 L/dk, anot basıncı 44,98 kPa ve katot basıncı ise 99,99 kPa olarak belirlenmiştir. Optimizasyon sonrası elde edilen değişken parametreler ile hücre testi tekrar yapılmış ve yanıt parametreleri tekrar hesaplanmıştır. Optimizasyon ve gerçek sonuçların karşılaştırılması Çizelge 5.26’de verilmiştir.

Çizelge 5.26. Optimizasyon ve gerçek sonuçların karşılaştırılması

Parametreler (birim)	Hedef	Tahmin edilen optimum değerler	Gerçek optimum değerler	Standart sapma ($\pm$)
X ₁ -H ₂ akış oranı (L/dk)	Aralık içinde (1-4,5)	1,3	1,3	-
X ₂ -Hava akış oranı (L/dk)	Aralık içinde (2-9)	8,99	9	-
X ₃ -Anot basıncı (kPa)	Aralık içinde (40-100)	44,98	45	-
X ₄ -katot basıncı (kPa)	Aralık içinde (40-100)	99,99	100	-
Maksimum güç yoğunluğu (mW/cm ²)	Maksimum	531,58	530,06	0,76
0,7 V'de güç yoğunluğu (mW/cm ²)	Maksimum	107,66	112,23	2,285
0,6 V'de güç yoğunluğu (mW/cm ²)	Maksimum	274,25	264,4	4,925
Normalize edilmiş ortalama H ₂ tüketimi	Minimum	0,198	0,212	0,007

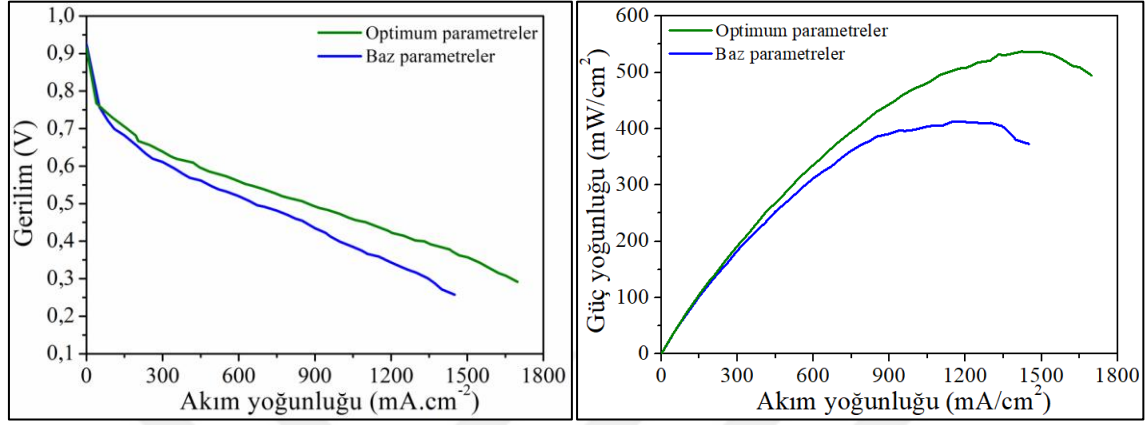
Hücre test parametrelerinin optimizasyon arzu edilebilirlik oranlarını içeren grafik Şekil 5.37'de verilmiştir. Birleşik arzu edilebilirlik oranı değeri 0,92 elde edilmiştir. Bu değer yapılan optimizasyonun hedeflenen değere çok yaklaştığını tanımlamaktadır.



Şekil 5.37. Hücre test parametrelerinin optimizasyon arzu edilebilirlik oranı

Optimum nanokompozit MEA'lerin testleri baz parametreler (H₂ akış hızı: 4,45 L/dk, hava akış hızı: 9 L/dk, anot basıncı: 40 kPa ve katot basıncı: 40 kPa ve sıcaklık: 75 °C) ve optimum parametreler (H₂ akış hızı: 1,3 L/dk, hava akış hızı: 9 L/dk, anot basıncı: 45 kPa ve katot basıncı: 100 kPa ve sıcaklık: 75 °C) ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen polarizasyon eğrileri Şekil 5.38'de verilmiştir. Baz parametreler ile 413,1 mW/cm² maksimum güç yoğunluğu, 76,18 mW/cm² 0,7 V'de güç yoğunluğu, 197,9 mW/cm² 0,7 V'de güç yoğunluğu ve 0,47 normalize edilmiş ortalama H₂ tüketimi yanıt parametresi elde edilmiştir. Optimizasyon sonrası bu değerler, 530,06 mW/cm² maksimum güç yoğunluğu, 112,23 mW/cm² 0,7 V'de

güç yoğunluğu, $264,4 \text{ mW/cm}^2$ $0,6 \text{ V}$ 'de güç yoğunluğu ve $0,212$ normalize edilmiş ortalama H_2 tüketimi yanıt parametre değerleri elde edilmiştir. Optimizasyon sonrası daha düşük H_2 tüketimi ile daha yüksek performans değerlerine ulaşılmıştır.



Şekil 5.38. Optimizasyon sonrası polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, gelişmiş karakteristik özelliklere sahip düşük maliyetli PSf polimer bazlı ve nanopartikül katkılı proton değişim membranının geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu çalışmada PEM geliştirme süreci, ön çalışma ve RSM tabanlı çalışma olmak üzere iki temel aşama da yürütülmüştür. Ön çalışmada, SPSf bazlı hBN katkılı PEM üretimi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Ön çalışmada elde edilen sonuçlar doğrultusunda ve literatür desteği ile RSM tabanlı çalışmanın tasarımı yapılarak üretim, karakterizasyon, istatistiksel modelin oluşturulması ve optimizasyon süreçleri gerçekleştirilmiştir.

Ön çalışmada, PSf polimerinin 2,5 saat reaksiyon süresine sahip sülfonasyon işlemi yapılmış ve %1, %2 ve %3 oranlarında hBN nanopartikül eklenerek nanokompozit membranın üretimi ve karakterizasyonu başarı ile gerçekleştirilmiştir. Yapılan FTIR, ¹H-NMR, TGA, DSC, XRD ve SEM analizleri ile membranın yapısal ve morfolojik yapısının uygun olduğu görülmüştür. hBN nanopartikülünün kullanımı ile mekanik, kimyasal ve termal dayanımda iyileşmeler gözlemlenmiştir. En iyi proton iletkenliği %2 hBN nanopartikülüne sahip membran ile elde edilmiştir. hBN nanopartikülünün kullanımı ile; su tutma kapasitesi değerinde genel bir artış, şişme oranı değerinde ise azalma gözlemlenmiştir. Genel yanıt parametreleri değerlendirildiğinde en iyi membran etkinliği SPSf-%2hBN nanokompozit membran ile elde edilmiştir. hBN katkısının en etkin oranının belirlenmesi, buna ek olarak sülfonasyon süresinin ve MWCNT-OH nanopartikülü ile kullanımının araştırılması amacı ile RSM tabanlı çalışmanın tasarımı ve planlaması yapılmıştır.

Farklı sülfonasyon süreleri, hBN oranı ve MWCNT-OH oranları değişken parametrelerine sahip RSM tabanlı çalışma ile deney setinin tasarımı, membranların üretimi, membranların karakterizasyonu ve istatistiksel modellerinin oluşturulması başarı ile tamamlanmıştır. Üretilen membranların karakteristik özellikleri FTIR, TGA, DSC, XRD ve SEM analizleri ile tanımlanmıştır. Üretilen membranların, proton iletkenliği, su tutma kapasitesi, temas açısı, şişme oranı, Fenton kütle kaybı ve çekme testleri ile belirlenmiştir. hBN nanopartikül kullanımı ile; proton iletkenlikleri, su tutma kapasiteleri, şişme oranı, Fenton kütle kayıpları, çekme dayanımı, Young modülü yanıt parametrelerinde iyileşmeler gözlemlenmiştir.

MWCNT-OH nanopartikülü kullanımı ile; proton iletkenlikleri, su tutma kapasiteleri, şişme oranı, Fenton kütle kayıpları ve Young modülü yanıt parametrelerinde iyileşmeler elde edilmiştir. Buna karşın Çekme dayanımı ve kopma uzaması yanıt parametrelerinde küçük azalmalar gözlemlenmiştir. Sülfonasyon sürelerinin 2, 4 ve 6 saat olması durumunda sırasıyla SD'ler %38,74, %51,87 ve %84,13 olarak belirlenmiştir. Sülfonasyon süresinin artışı ile; proton iletkenlikleri ve su tutma kapasitesi yanıt parametrelerinde önemli iyileşmeler gözlemlenmiştir. Bu iyileşmelere karşın, şişme oranı, Fenton kütle kayıpları, çekme dayanımı, Young modülü, kopma uzaması yanıt parametrelerinde kabul edilebilir olumsuz değişimler elde edilmiştir.

Farklı sülfonasyon süreleri, hBN ve MWCNT-OH oranları değişken parametrelerine sahip RSM tabanlı çalışma ile optimum membranın geliştirilmesi başarı ile tamamlanmıştır. Optimum membranın içeriği %2,5 hBN, %2,75 MWCNT-OH ve 4,2 saat sülfonasyon süresi olarak belirlenmiştir. Geliştirilen optimum membranın, proton iletkenliği 20,15 mS/cm, su tutma kapasitesi %38,68, temas açısı 62,14°, şişme oranı %13,73, Fenton kaybı-1 gün %12,23, Fenton kütle kaybı-14 gün %17,13, Fenton kaybı-21 gün %21,7, çekme dayanımı 20,7 MPa, Young modülü 1016,7 MPa ve kopma uzaması %3,77 olarak karakterize edilmiştir. 2 saat sülfonasyon süresine sahip SPSf membran temel alınarak yapılan karşılaştırmada optimum membranda birçok iyileşme gözlemlenmiştir. Optimum membranın SPSf-2sa membrana göre; proton iletkenliğinin %128, su tutma kapasitesinin %60, şişme oranının %33,6, Fenton kütle kaybı-1 günün %3,4, Fenton kütle kaybı-7 günün %1,1, Fenton kütle kaybı-21 günün %24,3 ve Young modülünün ise %6,23 oranında iyileştiği saptanmıştır. Bu iyileşmelere karşın çekme dayanımında %13,8 ve kopma uzamasında ise %50,8 oranında azalma gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuçlar literatürle karşılaştırıldığında da geliştirilen optimum membranın proton değişim yakıt hücreleri için ümit verici olduğu açıkça görülmektedir.

Çalışmanın bir sonraki aşamasında ise geliştirilen optimum nanokompozit membran ile üretilen MEA'lerin testleri %100 nemlilik, 4,45 L/dk H₂ akış hızı, 9 L/dk hava akış hızı, 40 kPa anot basıncı ve 40 kPa katot basıncı ve 50-75 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilerek polarizasyon eğrileri elde edilmiştir. Optimum nanokompozit membran ile hazırlanan membran elektrot tertibatı (MEA) ile 4,45 L/dk 50 ve 75 °C sıcaklıkta sırasıyla 164,5 mW/cm² ve 413,1 mW/cm² güç yoğunlukları elde edilmiştir. %100 nemlilik ve 75 °C sıcaklık değerleri sabit giriş parametresi, H₂ akış oranı, hava akış oranı, anot basıncı ve katot

basıncı değerleri ise değişken parametre alınarak RSM tabanlı deney tasarımı oluşturularak hücresel testleri gerçekleştirilmiştir. Yanıt parametresi olarak ise maksimum güç yoğunluğu, 0,7 V'de güç yoğunluğu, 0,6 V'de güç yoğunluğu ve normalize edilmiş ortalama H₂ tketimi belirlenmiştir. Yapılan optimizasyon ile en iyi yakıt hcre performansının elde edildiği H₂ akış oranı 1,3 L/dk, hava akış oranı 8,99 L/dk, anot basıncı 44,98 kPa ve katot basıncı ise 99,99 kPa olarak belirlenmiştir. Bu giriş parametreleri ile 530,06 mW/cm² maksimum güç yoğunluğu, 112,23 mW/cm² 0,7 V'de güç yoğunluğu, 264,4 mW/cm² 0,6 V'de güç yoğunluğu ve 0,212 normalize edilmiş ortalama H₂ tketimi yanıt parametre değerleri elde edilmiştir.

Bir sonraki araştırma dnemlerinde proton değişim membranı etkinliğinin iyileştirilmesi amacı ile polisülfonun fosfonasyonu, sülfonasyon ile uygulanışı ve etkileri üzerine çalışma gerçekleştirilecektir. Ayrıca kullanılan nanopartiküllere sülfonasyon ve fosfonasyon uygulanacak ve etkileri incelenecektir. SPSf bazlı membranlara etilamonyum nitrat iyonik sıvı ile katkılanması da proton değişim membran etkinliğini iyileştirebileceği düşünülmektedir.



KAYNAKLAR

1. Li, G., Kujawski, W., and Rynkowska, E. (2022). Advancements in proton exchange membranes for high-performance high-temperature proton exchange membrane fuel cells (HT-PEMFC). *Reviews in Chemical Engineering*, 38(3), 327-346.
2. Jang, M., Ciobotaru, M., Agelidis, V. G. (2012). Design and implementation of digital control in a fuel cell system. *IEEE Transactions on Industrial Informatics*, 9(2), 1158-1166.
3. Chen, J., Xu, C., Wu, C., and Xu, W. (2016). Adaptive fuzzy logic control of fuel-cell-battery hybrid systems for electric vehicles. *IEEE Transactions on Industrial Informatics*, 14(1), 292-300.
4. Pang, Y., and Wang, Y. (2023). Water spatial distribution in polymer electrolyte membrane fuel cell: Convolutional neural network analysis of neutron radiography. *Energy and AI*, 14, 100265.
5. Yuan, H. F., and Dung, L. R. (2014, 29-30 Kasım). *A hybrid fuel cell-battery power system*. In IECON 2014-40th Annual Conference of the IEEE Industrial Electronics Society, Dallas, 4096-4102.
6. Chen, D., Pei, P., Meng, Y., Ren, P., Li, Y., Wang, M., and Wang, X. (2022). Novel extraction method of working condition spectrum for the lifetime prediction and energy management strategy evaluation of automotive fuel cells. *Energy*, 255, 124523.
7. Taner, T. (2021). The novel and innovative design with using H₂ fuel of PEM fuel cell: Efficiency of thermodynamic analyze. *Fuel*, 302, 121109.
8. Amani, B., and Zanj, A. (2023). Analysis of the effects of the gas diffusion layer properties on the effectiveness of baffled flow channels in improving proton exchange membrane fuel cells performance. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 140, 106558.
9. Zhou, S., Xie, G., Hu, H., and Ni, M. (2023). Simulation on water transportation in gas diffusion layer of a PEM fuel cell: Influence of non-uniform PTFE distribution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(28), 10644-10658.
10. Zhang, G., Qu, Z., and Wang, Y. (2023). Proton exchange membrane fuel cell of integrated porous bipolar plate–gas diffusion layer structure: Entire morphology simulation. *eTransportation*, 17, 100250.
11. Gao, J., Dong, X., Tian, Q., and He, Y. (2023). Carbon nanotubes reinforced proton exchange membranes in fuel cells: An overview. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(8), 3216-3231.
12. Byun, G. H., Kim, J. A., Kim, N. Y., Cho, Y. S., and Park, C. R. (2020). Molecular engineering of hydrocarbon membrane to substitute perfluorinated sulfonic acid

- membrane for proton exchange membrane fuel cell operation. *Materials Today Energy*, 17, 100483.
13. Ali, A. K., Ali, M. E., Younes, A. A., and Farag, A. B. (2021). Proton exchange membrane based on graphene oxide/polysulfone hybrid nano-composite for simultaneous generation of electricity and wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 419, 126420.
 14. Kusoglu, A., and Weber, A. Z. (2017). New insights into perfluorinated sulfonic-acid ionomers. *Chemical Reviews*, 117(3), 987-1104.
 15. Castro, R., Karulina, E., and Lapatin, N. (2023). Polarization processes in Nafion composite membranes doped with rare-earth metals. *Materials*, 16(18), 6172.
 16. Mumin, M. S., Komma, M., Abbas, D., Wagner, M., Krieger, A., Thiele, S., and Kerres, J. (2023). Electrospun phosphonated poly (pentafluorostyrene) nanofibers as a reinforcement of Nafion membranes for fuel cell application. *Journal of Membrane Science*, 685, 121915.
 17. Jiang, J., Xiao, M., Huang, S., Han, D., Wang, S., and Meng, Y. (2023). Phosphonic acid-imidazolium containing polymer ionomeric membranes derived from poly (phenylene oxide) towards boosting the performance of HT-PEM fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 686, 121982.
 18. Nor, N. A. M., Tamura, K., Jaafar, J., Kim, J. D., Ismail, A. F., Othman, M. H. D., and Rahman, M. A. (2021). A novel imogolite-reinforced sulfonated polyphenylsulfone as proton exchange membrane in fuel cell applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105641.
 19. Miyake, J., Watanabe, T., Shintani, H., Sugawara, Y., Uchida, M., and Miyatake, K. (2021). Reinforced polyphenylene ionomer membranes exhibiting high fuel cell performance and mechanical durability. *ACS Materials*, 1(1), 81-88.
 20. Roshanravan, B., Younesi, H., Abdollahi, M., Rahimnejad, M., and Pyo, S. H. (2022). Incorporating sulfonated MIL-100 (Fe) in sulfonated polysulfone for enhancing microbial fuel cell performance. *Fuel*, 312, 122962.
 21. Kaya, M. A. (2012). *Proton Geçirgenli Polimerik Membranların Sentezi ve Karakterizasyonu*. Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
 22. Sezer, U. A., Ozturk, K., Aru, B., Demirel, G. Y., and Sezer, S. (2018). A design achieved by coaxial electrospinning of polysulfone and sulfonated polysulfone as a core-shell structure to optimize mechanical strength and hemocompatibility. *Surfaces and Interfaces*, 10, 176-187.

23. Chi, W. S., Hong, S. U., Jung, B., Kang, S. W., Kang, Y. S., and Kim, J. H. (2013). Synthesis, structure and gas permeation of polymerized ionic liquid graft copolymer membranes. *Journal of Membrane Science*, 443, 54-61.
24. Abd-elnaeem, S. G., Hafez, A. I., El-Khatib, K. M., Mohamed, H. A., Fouad, M. M. K. E. D., and Abadir, E. (2024). Parameters Affecting Synthesis of Sulfonated Chitosan Membrane for Proton Exchange Membrane in Fuel Cells. *Egyptian Journal of Chemistry*, 67(5), 191-204.
25. Qiao, Z., Deng, J., and Chen, T. (2024). Sulfonated polysulfone proton exchange membrane with flexible side chains for fuel cells. *Macromolecular Research*, 32(2), 145-157.
26. Yuan, C., Li, Q., Dong, Y., Wang, J., He, W., Yan, C., and Cheng, P. (2024). Click chemistry-based azide-substituted polysulfone/alkynyl-substituted sulfonated polyvinyl alcohol/Nafion blend membranes for direct methanol fuel cells. *Journal of Polymer Science*, 62(14), 3247-3257.
27. Yusuff, A. S., Gu, Y. (2024). Studies on effective catalytic conversion of xylose to furfural using green sulfonated carbon catalysts: Process optimization by Taguchi approach. *Arabian Journal of Chemistry*, 17(9), 105892.
28. Salahuddin, Z., Ahmed, M., Farrukh, S., Ali, A., Javed, S., Hussain, A., Younas, M., Shakir, S., Bokhari, A., Ahmad, S., and Hanbazazah, A. S. (2022). Challenges and issues with the performance of boron nitride rooted membrane for gas separation. *Chemosphere*, 308, 136002.
29. Sacca, A., Carbone, A., Gatto, I., Pedicini, R., Freni, A., Patti, A., and Passalacqua, E. (2016). Composites Nafion-titania membranes for polymer electrolyte fuel cell (PEFC) applications at low relative humidity levels: Chemical physical properties. *Polymer Testing*, 56, 10-18.
30. Gong, C., Zheng, X., Liu, H., Wang, G., Cheng, F., Zheng, G., Wen, S., Law, W., Tsui, C., and Tang, C. Y. (2016). A new strategy for designing high-performance sulfonated poly (ether ether ketone) polymer electrolyte membranes using inorganic proton. *Journal of Power Sources*, 325, 453-464.
31. Sahin, A., Tasdemir, H. M., and Ar, İ. (2019). Improved performance and durability of sulfonated polyether ether ketone/cerium phosphate composite membrane for proton exchange membrane fuel cells. *Ionics*, 25(11), 5163-5175.
32. Çalı, A., Şahin, A., and Ar, İ. (2020). Incorporating sepiolite and kaolinite to improve the performance of SPEEK composite membranes for proton exchange membrane fuel cells. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 98(4), 892-904.
33. Han, J., Lee, H., Kim, J., Kim, S., Kim, H., Kim, E., and Lee, J. C. (2020). Sulfonated poly (arylene ether sulfone) composite membrane having sulfonated polytriazole

- grafted graphene oxide for high-performance proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 612, 118428.
34. Zhang, C., Zhuang, X., Li, X., Wang, W., Cheng, B., Kang, W., and Li, M. (2016). Chitin nanowhisker-supported sulfonated poly (ether sulfone) proton exchange for fuel cell applications. *Carbohydrate Polymers*, 140, 195-201.
 35. Nor, N. A. M., Tamura, K., Jaafar, J., Kim, J. D., Ismail, A. F., Othman, M. H. D., and Rahman, M. A. (2021). A novel imogolite-reinforced sulfonated polyphenylsulfone as proton exchange membrane in fuel cell applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105641.
 36. Cali, A., Yağızatlı, Y., Sahin, A., and Ar, I. (2020). Highly durable phosphonated graphene oxide doped polyvinylidene fluoride (PVDF) composite membranes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(60), 35171-35179.
 37. Çakalot, Ö. A. (2023). *Yoğunluk Fonksiyon Teorisi Kullanılarak Bor Nitrid Nanopartiküllerinin Yapısal ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
 38. Yu, J., Huang, X., Wu, C., Wu, X., Wang, G., and Jiang, P. (2012). Interfacial modification of boron nitride nanoplatelets for epoxy composites with improved thermal properties. *Polymer*, 53(2), 471-480.
 39. Yadav, V., and Kulshrestha, V. (2019). Boron nitride: A promising material for proton exchange membranes for energy applications. *Nanoscale*, 11(27), 12755-12773.
 40. Shi, T., Li, Z., Guo, J., Gong, H., Gu, C. (2019). Research progress on CNTs/CNFs-modified cement-based composites—a review., *Construction and Building Materials*, 202, 290-307.
 41. Taufiq, M., M., Shaari, N., Kamarudin, S. K. (2021). Carbon nanotube, graphene oxide and montmorillonite as conductive fillers in polymer electrolyte membrane for fuel cell: an overview. *International Journal of Energy Research*, 45(2), 1309-1346.
 42. Nasirinezhad, M., Ghaffarian, S. R., and Tohidian, M. (2021). Nanocomposite membranes based on imidazole-functionalized chitin nanowhiskers for direct methanol fuel cell applications. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 60(9), 663-685.
 43. Dilimon, V. S., and Shibli, S. M. A. (2022). Application of surface modified carbon nanotubes in fuel cells. In *Surface modified carbon nanotubes: industrial applications*, *American Chemical Society*, 121-150.
 44. Gong, X., Dai, Y., Yan, X., Wu, X., Wang, Q., Zhen, D., He, G. (2018). Electrospun imidazolium functionalized multiwalled carbon nanotube/polysulfone inorganic-organic nanofibers for reinforced anion exchange membranes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(46), 21547-21559.

45. Romelin, C., Zahedi, Z., and Nusantara, B. C. (2024). Comparative Analysis of Response Surface Methodology (RSM) Method and Taguchi Method: Optimization Hydraulic Ram Pump Performance. *Operations Research Forum*, 5(4), 85-117.
46. Li, Z., Gerdroodbary, M. B., Valipour, P., Moradi, R., and Babazadeh, H. (2019). The optimization via response surface method for micro hydrogen gas actuator. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(59), 31633-31643.
47. Wilailak, S., Yang, J. H., Heo, C. G., Kim, K. S., Bang, S. K., Seo, I. H., and Lee, C. J. (2021). Thermo-economic analysis of Phosphoric Acid Fuel-Cell (PAFC) integrated with Organic Ranking Cycle (ORC). *Energy*, 220, 119744.
48. Rafique, M., Nawaz, H., Shahid Rafique, M., Bilal Tahir, M., Nabi, G., and Khalid, N. R. (2019). Material and method selection for efficient solid oxide fuel cell anode: recent advancements and reviews. *International Journal of Energy Research*, 43(7).
49. Saadabadi, S. A., Thattai, A. T., Fan, L., Lindeboom, R. E., Spanjers, H., and Aravind, P. V. (2019). Solid Oxide Fuel Cells fuelled with biogas: Potential and constraints. *Renewable Energy*, 134, 194-214.
50. Sharma, P., and Pandey, O. P. (2022). *Proton exchange membrane fuel cells: fundamentals, advanced technologies, and practical applications*. (1st Edition). Amsterdam: Elsevier. 1-24.
51. Daud, W. R. W., Rosli, R. E., Majlan, E. H., Hamid, S. A. A., Mohamed, R., and Husaini, T. (2017). PEM fuel cell system control: A review. *Renewable Energy*, 113, 620-638.
52. Wilberforce, T., Ijaodola, O., Khatib, F. N., Ogungbemi, E. O., El Hassan, Z., Thompson, J., and Olabi, A. G. (2019). Effect of humidification of reactive gases on the performance of a proton exchange membrane fuel cell. *Science of the Total Environment*, 688, 1016-1035.
53. Ali, M., El-Hameed, M. A., and Farahat, M. A. (2017). Effective parameters' identification for polymer electrolyte membrane fuel cell models using grey wolf optimizer. *Renewable energy*, 111, 455-462.
54. Wang, L., Yuan, Z., Wen, F., Cheng, Y., Zhang, Y., and Wang, G. (2018). A bipolar passive DMFC stack for portable applications. *Energy*, 144, 587-593.
55. Alias, M. S., Kamarudin, S. K., Zainoodin, A. M., and Masdar, M. S. (2020). Active direct methanol fuel cell: An overview. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(38), 19620-19641.
56. Ramli, Z. A. C., and Kamarudin, S. K. (2018). Platinum-based catalysts on various carbon supports and conducting polymers for direct methanol fuel cell applications: a review. *Nanoscale Research Letters*, 13(1), 1-25.

57. Aricò, A. S., Sebastian, D., Schuster, M., Bauer, B., D'Urso, C., Lufrano, F., and Baglio, V. (2015). Selectivity of direct methanol fuel cell membranes. *Membranes*, 5(4), 793-809.
58. Goor, M., Menkin, S., and Peled, E. (2019). High power direct methanol fuel cell for mobility and portable applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(5), 3138-3143.
59. Barbir, F. (2013). *PEM fuel cells: theory and practice*. (2nd Edition). San Diego: Academic press, 8-10.
60. Abdolmaleki, M., Bodaghi, A., Hosseini, J., and Jamehbozorgi, S. (2018). Preparation of nanostructured Co–Mo alloy electrodes and investigation of their electrocatalytic activity for hydrazine oxidation in alkaline medium. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 65(8), 970-976.
61. Lin, J. S., Kumar, S. R., Ma, W. T., Shih, C. M., Teng, L. W., Yang, C. C., and Lue, S. J. (2017). Gradiently distributed iron oxide@ graphene oxide nanofillers in quaternized polyvinyl alcohol composite to enhance alkaline fuel cell power density. *Journal of Membrane Science*, 543, 28-39.
62. Ran, J.; Wu, L.; He, Y.; Yang, Z.; Wang, Y.; Jiang, C.; Ge, L.; Bakangura, E.; Xu, T. Ion Exchange Membranes: New Developments and Applications. *J. Membr. Sci.*, 2017, 522, 267–291.
63. Yu, X., She, C., Gholizadeh, F., and Xu, Y. P. (2021). Numerical investigation of a new combined energy cycle based on Miller cycle, Organic Rankine cycle, Stirling engine and alkaline fuel cell. *Energy Reports*, 7, 5406-5419.
64. Ferriday, T. B., and Middleton, P. H. (2021). Alkaline fuel cell technology-A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(35), 18489-18510.
65. Wilailak, S., Yang, J. H., Heo, C. G., Kim, K. S., Bang, S. K., Seo, I. H., and Lee, C. J. (2021). Thermo-economic analysis of Phosphoric Acid Fuel-Cell (PAFC) integrated with Organic Ranking Cycle (ORC). *Energy*, 220, 119744.
66. Park, C., Jung, Y., Lim, K., Kim, B., Kang, Y., and Ju, H. (2021). Analysis of a phosphoric acid fuel cell-based multi-energy hub system for heat, power, and hydrogen generation. *Applied Thermal Engineering*, 189, 116715.
67. Strickland, K., Pavlicek, R., Miner, E., Jia, Q., Zoller, I., Ghoshal, S., and Mukerjee, S. (2018). Anion resistant oxygen reduction electrocatalyst in phosphoric acid fuel cell. *ACS Catalysis*, 8(5), 3833-3843.
68. Wang, H. S., Chang, C. P., Huang, Y. J., Su, Y. C., and Tseng, F. G. (2017). A high-yield and ultra-low-temperature methanol reformer integratable with phosphoric acid fuel cell (PAFC). *Energy*, 133, 1142-1152.

69. Chahartaghi, M., Einalou, M., and Hashemian, S. M. (2021). Energy and exergy analyses of a combined cooling, heating and power system with prime mover of phosphoric acid fuel cell with organic Rankine cycle. *Applied Thermal Engineering*, 193, 116989.
70. Mehrpooya, M., Raeesi, M., Pourfayaz, F., and Delpisheh, M. (2021). Investigation of a hybrid solar thermochemical water-splitting hydrogen production cycle and coal-fueled molten carbonate fuel cell power plant. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 47, 101458.
71. Salehi, A., Mousavi, S., Fasihfar, A., and Ravanbakhsh, M. (2021). Thermo-environmental analysis of a new molten carbonate fuel cell-based tri-generation plant using stirling engine, generator absorber exchanger and vapour absorption refrigeration: A comparative study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(77), 38451-38468.
72. Ibrahim, S. H., Wejrzanowski, T., Sobczak, P., Cwieka, K., Lysik, A., Skibinski, J., and Oliver, G. J. (2021). Insight into cathode microstructure effect on the performance of molten carbonate fuel cell. *Journal of Power Sources*, 491, 229562.
73. Lee, C. G. (2016). Analysis of impedance in a molten carbonate fuel cell. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 776, 162-169.
74. Ibrahim, S. H., Wejrzanowski, T., Sobczak, P., Cwieka, K., Lysik, A., Skibinski, J., and Oliver, G. J. (2021). Insight into cathode microstructure effect on the performance of molten carbonate fuel cell. *Journal of Power Sources*, 491, 229562.
75. Singhal, S. C. (2014). Solid oxide fuel cells for power generation. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment*, 3(2), 179-194.
76. Singh, M., Zappa, D., and Comini, E. (2021). Solid oxide fuel cell: Decade of progress, future perspectives and challenges. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(54), 27643-27674.
77. Timurkutluk, B., Timurkutluk, C., Mat, M. D., and Kaplan, Y. (2016). A review on cell/stack designs for high performance solid oxide fuel cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 56, 1101-1121.
78. Yu, F., Han, T., Wang, Z., Xie, Y., Wu, Y., Jin, Y., and Kawi, S. (2021). Recent progress in direct carbon solid oxide fuel cell: Advanced anode catalysts, diversified carbon fuels, and heat management. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(5).
79. Shangguan, X., Li, Y., Qin, Y., Cao, S., Zhang, J., and Yin, Y. (2021). Effect of the porosity distribution on the liquid water transport in the gas diffusion layer of PEMYP. *Electrochimica Acta*, 371, 137814.
80. Spiegel, C. (2011). *PEM fuel cell modeling and simulation using MATLAB*. (1st Edition). California: Elsevier. 243-265.

81. Nanadegani, F. S., and Sunden, B. (2023). Review of exergy and energy analysis of fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(84), 32875-32942.
82. Mench, M. M. (2008). *Fuel cell engines*. (1st Edition). Hoboken: John Wiley. 29-62.
83. Yılmaz, A., Ünvar, S., Ekmen, M., Aydın, S. (2017). Yakıt Pili Teknolojisi. *Technological Applied Sciences*, 12(4), 185-192.
84. Fang, T., Vairin, C., von Jouanne, A., Agamloh, E., and Yokochi, A. (2024). Review of Fuel-Cell Electric Vehicles. *Energies*, 17(9), 2160.
85. Dakurah, J. E., Solmaz, H., and Kocakulak, T. (2024). Modeling of a PEM Fuel Cell Electric Bus with MATLAB/Simulink. *Automotive Experiences*, 7(2), 252-269.
86. Işıklı, F. (2020). *PEM yakıt Pilinin Modellenmesi ve Bir Araç Üzerinde Performansının İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
87. Larminie, J., Dicks, A., and McDonald, M. S. (2003). *Fuel cell systems explained*. (2nd Edition). Chichester: John Wiley. 207-225.
88. Kreuer, K. D., Rabenau, A., and Weppner, W. (1982). Vehicle mechanism, a new model for the interpretation of the conductivity of fast proton conductors. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 21(3), 208-209.
89. Kreuer, K. D., Paddison, S. J., Spohr, E., and Schuster, M. (2004). Transport in proton conductors for fuel-cell applications: simulations, elementary reactions, and phenomenology. *Chemical reviews*, 104(10), 4637-4678.
90. Jiao, K., and Li, X. (2011). Water transport in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Progress in energy and combustion Science*, 37(3), 221-291.
91. Gao, H., and Lian, K. (2014). Proton-conducting polymer electrolytes and their applications in solid supercapacitors: a review. *RSC advances*, 4(62), 33091-33113.
92. Junoh, H., Jaafar, J., Nordin, N. A. H. M., Ismail, A. F., Othman, M. H. D., Rahman, M. A., and Yusof, N. (2020). Synthetic polymer-based membranes for direct methanol fuel cell (DMFC) applications. In *Synthetic Polymeric Membranes for Advanced Water Treatment, Gas Separation, and Energy Sustainability*, 121(2), 337-363.
93. Nanda, S., Vo, D. V. N., and Tri, P. N. (2020). *New dimensions in production and utilization of hydrogen*. (2nd Edition). Cambridge: Elsevier. 273-293.
94. Kornyshev, A. A., Kuznetsov, A. M., Spohr, E., and Ulstrup, J. (2003). Kinetics of proton transport in water. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(15), 3351-3366.

95. Popov, I., Zhu, Z., Young-Gonzales, A. R., Sacci, R. L., Mamontov, E., Gainaru, C., and Sokolov, A. P. (2023). Search for a Grotthuss mechanism through the observation of proton transfer. *Communications Chemistry*, 6(1), 77.
96. Luduena, G. A., Kühne, T. D., and Sebastiani, D. (2011). Mixed Grotthuss and vehicle transport mechanism in proton conducting polymers from ab initio molecular dynamics simulations. *Chemistry of Materials*, 23(6), 1424-1429.
97. Nimir, W., Al-Othman, A., Tawalbeh, M., Al Makky, A., Ali, A., Karimi-Maleh, H., and Karaman, C. (2021). Approaches towards the development of heteropolyacid-based high temperature membranes for PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(17), 6638-6656.
98. Chen, C. Y., and Su, S. C. (2018). Effects of assembly torque on a proton exchange membrane fuel cell with stamped metallic bipolar plates. *Energy*, 159, 440-447.
99. Chandran, P., Ghosh, A., and Ramaprabhu, S. (2018). High-performance Platinum-free oxygen reduction reaction and hydrogen oxidation reaction catalyst in polymer electrolyte membrane fuel cell. *Scientific reports*, 8(1), 1-11.
100. Hughes, A. E., Haque, N., Northey, S. A., and Giddey, S. (2021). Platinum group metals: A review of resources, production and usage with a focus on catalysts. *Resources*, 10(9), 93.
101. Tzelepis, S., and Kavadias, K. A. (2022). Progress on platinum-based catalyst layer materials for H-PEMYP. *Energy Engineering*, 119(5), 1745-1769.
102. Huang, L., Zaman, S., Tian, X., Wang, Z., Fang, W., and Xia, B. Y. (2021). Advanced platinum-based oxygen reduction electrocatalysts for fuel cells. *Accounts of chemical research*, 54(2), 311-322.
103. Zhang, X., Liao, H., Huang, L., Huang, R., Jiang, Y., and Liu, W. (2024). Model-based Investigation of PEMYP Catalyst Layer Degradation Behavior under Dynamic Conditions Considering the Evolution of Transfer Coefficient. *IEEE Transactions on Transportation Electrification*, 11(1), 3182-3193.
104. He, Y., and Bai, M. (2024). Simulation of novel Pt-M nanocatalysis for proton exchange membrane fuel cells. *AIP Advances*, 14(7), 075214.
105. Smykala, S., Liszka, B., Tomiczek, A. E., and Pawlyta, M. (2024). Using the IL-TEM Technique to Understand the Mechanism and Improve the Durability of Platinum Cathode Catalysts for Proton-Exchange Membrane Fuel Cells. *Materials*, 17(6), 1384.
106. Kumar, A., Park, E. J., Kim, Y. S., and Spendelow, J. S. (2024). Surface Functionalization of Carbon Black for PEM Fuel Cell Electrodes. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2400092.

107. Oubraham, A., Ion-Ebrasu, D., Vasut, F., Soare, A., Sorlei, I. S., and Marinoiu, A. (2023). Platinum-functionalized graphene oxide: One-pot synthesis and application as an electrocatalyst. *Materials*, 16(5), 1897.
108. Eikeng, E., Makhsoos, A., and Pollet, B. G. (2024). Critical and strategic raw materials for electrolyzers, fuel cells, metal hydrides and hydrogen separation technologies. *International Journal of Hydrogen Energy*, 71, 433-464.
109. Hirano, T., Tsuboi, T., Ho, T. T. N., Tanabe, E., Takano, A., Kataoka, M., and Ogi, T. (2024). Macroporous structures of Nb–SnO₂ particles as a catalyst support induce high porosity and performance in polymer electrolyte fuel cell catalyst layers. *Nano Letters*, 24(34), 10426-10433.
110. Patel, V., Battrell, L., Anderson, R., Zhu, N., and Zhang, L. (2019). Investigating effect of different gas diffusion layers on water droplet characteristics for proton exchange membrane (PEM) fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(33), 18340-18350.
111. Athanasaki, G., Jayakumar, A., and Kannan, A. M. (2022). Gas diffusion layers for PEM fuel cells: Materials, properties and manufacturing—A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(6), 2294-2313.
112. Song, K., Wang, Y., Ding, Y., Xu, H., Mueller-Welt, P., Stuermlinger, T., and Albers, A. (2022). Assembly techniques for proton exchange membrane fuel cell stack: A literature review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 153, 111777.
113. Yang, D., Tan, Y., Li, B., Ming, P., Xiao, Q., and Zhang, C. (2022). A Review of the Transition Region of Membrane Electrode Assembly of Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Design, Degradation, and Mitigation. *Membranes*, 12(3), 306.
114. Shahgaldi, S., Alaefour, I., and Li, X. (2018). Impact of manufacturing processes on proton exchange membrane fuel cell performance. *Applied Energy*, 225, 1022-1032.
115. Qin, Y., Li, X., and Yin, Y. (2018). Modeling of liquid water transport in a proton exchange membrane fuel cell gas flow channel with dynamic wettability. *International Journal of Energy Research*, 42(10), 3315-3327.
116. Teuku, H., Alshami, I., Goh, J., Masdar, M. S., and Loh, K. S. (2021). Review on bipolar plates for low-temperature polymer electrolyte membrane water electrolyzer. *International Journal of Energy Research*, 45(15), 20583-20600.
117. Braz, B. A., Oliveira, V. B., and Pinto, A. M. F. R. (2020). Optimization of a passive direct methanol fuel cell with different current collector materials. *Energy*, 208, 118394.
118. Kuan, Y. D., Ke, T. R., Lyu, J. L., Sung, M. F., and Do, J. S. (2020). Development of a current collector with a graphene thin film for a proton exchange membrane fuel cell module. *Molecules*, 25(4), 955.

119. Braz, B. A., Oliveira, V. B., and Pinto, A. M. F. R. (2020). Optimization of a passive direct methanol fuel cell with different current collector materials. *Energy*, 208, 118394.
120. Zhang, J., Wu, J., Zhang, H., and Zhang, J. (2013). *PEM fuel cell testing and diagnosis*. (1st Edition). Netherlands: Newnes. 43-77.
121. Shaari, N., and Kamarudin, S. K. (2019). Recent advances in additive-enhanced polymer electrolyte membrane properties in fuel cell applications: An overview. *International Journal of Energy Research*, 43(7), 2756-2794.
122. Liu, X., Li, Y., Li, M., Xie, N., Zhang, J., Qin, Y., and Guiver, M. D. (2021). Durability enhancement of proton exchange membrane fuel cells by ferrocyanide or ferricyanide additives. *Journal of Membrane Science*, 629, 119282.
123. Chen, D., Cheng, Y., Zhou, N., Chen, P., Wang, Y., Li, K., and Ruan, R. (2020). Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO₂-based photocatalysts: A review. *Journal of Cleaner Production*, 268, 121725.
124. Shahgaldi, S., Ozden, A., Li, X., and Hamdullahpur, F. (2020). A scaled-up proton exchange membrane fuel cell with enhanced performance and durability. *Applied Energy*, 268, 114956.
125. Mehdi, S. M. Z., Maqsood, M. F., Dahshan, A., Ahmad, S., Ur Rehman, M., Lee, N., and Khan, M. F. (2024). Emerging boron nitride nanosheets: A review on synthesis, corrosion resistance coatings, and their impacts on the environment and health. *Reviews on Advanced Materials Science*, 63(1), 20240075.
126. Shamim, S., Sudhakar, K., Choudhary, B., and Anwar, J. (2015). A review on recent advances in proton exchange membrane fuel cells: Materials, technology and applications. *Advances in Applied Science Research*, 6(9), 89-100.
127. Tsui, E. M., Cortalezzi, M. M., and Wiesner, M. R. (2007). Proton conductivity and methanol rejection by ceramic membranes derived from ferroxane and alumoxane precursors. *Journal of Membrane Science*, 306(1-2), 8-15.
128. Nogami, M., Nagao, R., and Wong, C. (1998). Proton conduction in porous silica glasses with high water content. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(30), 5772-5775.
129. Zaidi, J., and Matsuura, T. (2008). *Polymer membranes for fuel cells*. (1st Edition). New York: Springer. 87-114.
130. Merlo, L., Ghielmi, A., Cirillo, L., Gebert, M., and Arcella, V. (2007). Membrane electrode assemblies based on HYFLON ion for an evolving fuel cell technology. *Separation Science and Technology*, 42(13), 2891-2908.

131. RS, R. R., Rashmi, W., Khalid, M., Wong, W. Y., and Priyanka, J. (2020). Recent progress in the development of aromatic polymer-based proton exchange membranes for fuel cell applications. *Polymers*, 12(5), 1061.
132. Wang, Y., Diaz, D. F. R., Chen, K. S., Wang, Z., and Adroher, X. C. (2020). Materials, technological status, and fundamentals of PEM fuel cells—a review. *Materials today*, 32, 178-203.
133. Walkowiak-Kulikowska, J., Wolska, J., and Koroniak, H. (2017). Polymers application in proton exchange membranes for fuel cells (PEMYPs). *Physical Sciences Reviews*, 2(8).
134. Grubb, W. T., and Niedrach, L. W. (1960). Batteries with solid ion-exchange membrane electrolytes: II. Low-temperature hydrogen-oxygen fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 107(2), 131.
135. Jetsrisuparb, K., Balog, S., Bas, C., Perrin, L., Wokaun, A., and Gubler, L. (2014). Proton conducting membranes prepared by radiation grafting of styrene and various comonomers. *European Polymer Journal*, 53, 75-89.
136. Jamil, A., Ching, O. P., and Shariff, A. B. (2016). Current status and future prospect of polymer-layered silicate mixed-matrix membranes for CO₂/CH₄ separation. *Chemical Engineering and Technology*, 39(8), 1393-1405.
137. Kausar, A. (2017). Progression from polyimide to polyimide composite in proton-exchange membrane fuel cell: a review. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 56(13), 1375-1390.
138. Wong, C. Y., Wong, W. Y., Loh, K. S., Daud, W. R. W., Lim, K. L., Khalid, M., and Walvekar, R. (2020). Development of poly (vinyl alcohol)-based polymers as proton exchange membranes and challenges in fuel cell application: a review. *Polymer reviews*, 60(1), 171-202.
139. Sahin, A. (2018). The development of Speek/Pva/Teos blend membrane for proton exchange membrane fuel cells. *Electrochimica Acta*, 271, 127-136.
140. Rosli, R. E., Sulong, A. B., Daud, W. R. W., Zulkifley, M. A., Husaini, T., Rosli, M. I., and Haque, M. A. (2017). A review of high-temperature proton exchange membrane fuel cell (HT-PEMYP) system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(14), 92.
141. Iulianelli, A., and Basile, A. (2012). Sulfonated PEEK-based polymers in PEMYP and DMFC applications: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(20), 15241-15255.
142. Vaghari, H., Jafarizadeh-Malmiri, H., Berenjian, A., and Anarjan, N. (2013). Recent advances in application of chitosan in fuel cells. *Sustainable Chemical Processes*, 1(1), 1-12.

143. Rosli, N. A. H., Loh, K. S., Wong, W. Y., Yunus, R. M., Lee, T. K., Ahmad, A., and Chong, S. T. (2020). Review of chitosan-based polymers as proton exchange membranes and roles of chitosan-supported ionic liquids. *International Journal of Molecular Sciences*, 21(2), 632.
144. Walkowiak-Kulikowska, J., Wolska, J., and Koroniak, H. (2017). Polymers application in proton exchange membranes for fuel cells (PEMFCs). *Physical Sciences Reviews*, 2(8).
145. Vinodh, R., Atchudan, R., Kim, H. J., and Yi, M. (2022). Recent advancements in polysulfone based membranes for fuel cell (PEMFCs, DMFCs and AMFCs) applications: A critical review. *Polymers*, 14(2), 300.
146. Mark, H. F., (2013). *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. (4th Edition). New Jersey: Wiley. 284-312.
147. Peighambaroust, S. J., Rowshanzamir, S., and Amjadi, M. (2010). Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(17), 9349-9384.
148. Zhang, W., Chen, S., Chen, D., and Ye, Z. (2018). Sulfonated binaphthyl-containing poly (arylene ether ketone) s with rigid backbone and excellent film-forming capability for proton exchange membranes. *Polymers*, 10(11), 1287.
149. Paradesi, D., Gandhimathi, S., Krishnan, H., and Jeyalakshmi, R. (2018). A novel proton conducting polymer electrolyte membrane for fuel cell applications. *High Performance Polymers*, 30(1), 116-125.
150. Ureña, N., Pérez-Prior, M. T., Del Río, C., Várez, A., Sanchez, J. Y., Iojoiu, C., and Levenfeld, B. (2019). Multiblock copolymers of sulfonated PSU/PPSU Poly (ether sulfone) s as solid electrolytes for proton exchange membrane fuel cells. *Electrochimica Acta*, 302, 428-440.
151. Wang, C., Zhou, Y., Shen, B., Zhao, X., Li, J., and Ren, Q. (2018). Proton-conducting poly (ether sulfone ketone) s containing a high density of pendant sulfonic groups by a convenient and mild post-sulfonation. *Polymer Chemistry*, 9(40), 4984-4993.
152. Wang, C., Shen, B., Zhou, Y., Xu, C., Chen, W., Zhao, X., and Li, J. (2015). Sulfonated aromatic polyamides containing nitrile groups as proton exchange fuel cell membranes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(19), 6422-6429.
153. Zheng, K., Zhou, S., and Zhou, X. (2018). A low-cost and high-performance thin-film composite forward osmosis membrane based on an SPSU/PVC substrate. *Scientific Reports*, 8(1), 1-13.
154. Martos, A. M., Sanchez, J. Y., Várez, A., and Levenfeld, B. (2015). Electrochemical and structural characterization of sulfonated polysulfone. *Polymer Testing*, 45, 185-193.

155. Akay, R. G. (2008). *Development and Characterization of Composite Proton Exchange Membranes for Fuel Cell Applications*. Doktora Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
156. Zhu, X., Huang, J., Jin, C., Zhang, S., Li, S., and Jiang, B. (2018). Highly proton conductive sulfonated poly (phthalazinone ether ketone) /sulfonated organosilane graphene oxide composite membranes for PEMYP. *Polymer Bulletin*, 75(8), 3739-3751.
157. Chen, B. K., Wu, T. Y., Wong, J. M., Chang, Y. M., Lee, H. F., Huang, W. Y., and Chen, A. F. (2015). Highly sulfonated diamine synthesized polyimides and protic ionic liquid composite membranes improve PEM conductivity. *Polymers*, 7(6), 1046-1065.
158. Tehrani, M. Y., Mirfarsi, S. H., and Rowshanzamir, S. (2022). Mechanical stress and strain investigation of sulfonated Poly (ether ether ketone) proton exchange membrane in fuel cells: A numerical study. *Renewable Energy*, 184, 182-200.
159. Hu, Y., Yan, L., and Yue, B. (2021). Chain-scission degradation mechanisms during sulfonation of aromatic polymers for PEMYP applications. *Chemical Physics*, 541, 111049.
160. Khomein, P., Ketelaars, W., Lap, T., and Liu, G. (2021). Sulfonated aromatic polymer as a future proton exchange membrane: A review of sulfonation and crosslinking methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 137, 110471.
161. Nickless, G. (1968). *Inorganic sulphur chemistry*. (1th Edition). Amsterdam: Elsevier. 211-354.
162. Kucera, F., and Jancar, J. (2009). Sulfonation of solid polystyrene using gaseous sulfur trioxide. *Polymer Engineering and Science*, 49(9), 1839-1845.
163. Turbak, A. F. (1962). Polymer sulfonation without cross linking. The sulfur trioxide-phosphate system. *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, 1(4), 275-278.
164. Hickner, M. A., Ghassemi, H., Kim, Y. S., Einsla, B. R., and McGrath, J. E. (2004). Alternative polymer systems for proton exchange membranes (PEMs). *Chemical reviews*, 104(10), 4587-4612.
165. Banerjee, S., and Kar, K. K. (2017). Impact of degree of sulfonation on microstructure, thermal, thermomechanical and physicochemical properties of sulfonated poly ether ether ketone. *Polymer*, 109, 176-186.
166. Kopitzke, R. W., Linkous, C. A., and Nelson, G. L. (1998). Sulfonation of a poly (phenylquinoxaline) film. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 36(7), 1197-1199.

167. Ahn, K., Kim, M., Kim, K., Ju, H., Oh, I., and Kim, J. (2015). Fabrication of low-methanol-permeability sulfonated poly (phenylene oxide) membranes with hollow glass microspheres for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 276, 309-319.
168. Idibie, C. A., Abdulkareem, S. A., Pienaar, C. H. V., Iyuke, S. E., and vanDyk, L. (2010). Mechanism and kinetics of sulfonation of polystyrene-butadiene rubber with chlorosulfonic acid. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49(4), 1600-160.
169. Kobayashi, T., Rikukawa, M., Sanui, K., and Ogata, N. (1998). Proton-conducting polymers derived from poly (ether-etherketone) and poly (4-phenoxybenzoyl-1, 4-phenylene). *Solid state ionics*, 106(3-4), 219-225.
170. Khomein, P., Ketelaars, W., Lap, T., and Liu, G. (2021). Sulfonated aromatic polymer as a future proton exchange membrane: A review of sulfonation and crosslinking methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 137, 110471.
171. Zhu, H., Jia, M., Li, Q., Zhang, C., and Zheng, P. (2020). Research the effect of crosslinking degree on the overall performance of novel proton exchange membranes. *Solid State Ionics*, 351, 115325.
172. He, F., Wang, S., Yuan, D., Weng, Q., Chen, P., Chen, X., and An, Z. (2020). Crosslinked poly (arylene ether sulfone) block copolymers containing quinoxaline crosslinkage and pendant butanesulfonic acid groups as proton exchange membranes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(46), 25262-25275.
173. Wang, C., Li, Z., Sun, P., Pei, H., and Yin, X. (2020). Preparation and properties of covalently crosslinked polybenzimidazole high temperature proton exchange membranes doped with high sulfonated polyphosphazene. *Journal of the Electrochemical Society*, 167(10), 104517.
174. Rezakazemi, M., Sadrzadeh, M., Mohammadi, T., and Matsuura, T. (2017). Methods for the preparation of organic-inorganic nanocomposite polymer electrolyte membranes for fuel cells. *Springer International*, 311-325.
175. Kerres, J., Zhang, W., and Haering, T. (2004). Covalently cross-linked ionomer (blend) membranes for fuel cells. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 7(4), 299-310.
176. Mirfarsi, S. H., Parnian, M. J., Rowshanzamir, S., and Kjeang, E. (2022). Current status of cross-linking and blending approaches for durability improvement of hydrocarbon-based fuel cell membranes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(27), 13460-13489.
177. Hu, H., Dong, T., Sui, Y., Li, N., Ueda, M., Wang, L., and Zhang, X. (2018). A thermally crosslinked multiblock sulfonated poly (arylene ether ketone nitrile)

- copolymer with a 1, 2, 3-triazole pendant for proton conducting membranes. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(8), 3560-3570.
178. Di Vona, M. L., Alberti, G., Sgreccia, E., Casciola, M., and Knauth, P. (2012). High performance sulfonated aromatic ionomers by solvothermal macromolecular synthesis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(10), 8672-8680.
 179. Maranesi, B., Hou, H., Polini, R., Sgreccia, E., Alberti, G., Narducci, R., and Di Vona, M. L. (2013). Cross-linking of sulfonated poly (ether ether ketone) by thermal treatment: how does the reaction occur. *Fuel Cells*, 13(2), 107-117.
 180. Khomein, P., Ketelaars, W., Lap, T., and Liu, G. (2021). Sulfonated aromatic polymer as a future proton exchange membrane: A review of sulfonation and crosslinking methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 137, 110471.
 181. Kang, N. R., Lee, S. Y., Shin, D. W., Hwang, D. S., Lee, K. H., Cho, D. H., and Lee, Y. M. (2016). Effect of end-group cross-linking on transport properties of sulfonated poly (phenylene sulfide nitrile) for proton exchange membranes. *Journal of Power Sources*, 307, 834-843.
 182. Lafitte, B., and Jannasch, P. (2005). Phosphonation of polysulfones via lithiation and reaction with chlorophosphonic acid esters. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 43(2), 273-286.
 183. Allcock, H. R., Hofmann, M. A., Ambler, C. M., and Morford, R. V. (2002). Phenylphosphonic acid functionalized poly aryloxyphosphazenes. *Macromolecules*, 35(9), 3484-3489.
 184. Parcerro, E., Herrera, R., and Nunes, S. P. (2006). Phosphonated and sulfonated polyhphenylsulfone membranes for fuel cell application. *Journal of membrane science*, 285(1-2), 206-213.
 185. Yoon, K. R., Lee, K. A., Jo, S., Yook, S. H., Lee, K. Y., Kim, I. D., and Kim, J. Y. (2019). Mussel-Inspired Polydopamine-Treated Reinforced Composite Membranes with Self-Supported CeOx Radical Scavengers for Highly Stable PEM Fuel Cells. *Advanced Functional Materials*, 29(3), 1806929.
 186. Yandrasits, M., Lindell, M., Peppin, D., Komlev, A., Hamrock, S., Haugen, G., and Kalstabakken, K. (2018). Chemical stability of perfluorobis (sulfonyl) imide-acid (PFIA) ionomers in open circuit voltage (OCV) accelerated test conditions. *Journal of The Electrochemical Society*, 165(6), F3261.
 187. Yagizatli, Y., Ulas, B., Sahin, A., and Ar, I. (2024). Preparation and Characterization of SPEEK–PVA Blend Membrane Additives with Colloidal Silica for Proton Exchange Membrane Fuel Cell. *Journal of Polymers and the Environment*, 32(9), 4699-4715.

188. Misra, G. S. (1993). *Introductory polymer chemistry*. (1th Edition). Mumbai: New Age International. 33-66.
189. Shi, T., Li, Z., Guo, J., Gong, H., Gu, C. (2019). Research progress on CNTs/CNFs-modified cement-based composites—a review. *Construction and Building Materials*, 202, 290-307.
190. Singh, N. K., Verma, M. L., and Minakshi, M. (2015). PEO nanocomposite polymer electrolyte for solid state symmetric capacitors. *Bulletin of Materials Science*, 38, 1577-1588.
191. Kreuer, K. D. (2001). On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 185(1), 29-39.
192. Kim, D. J., Jo, M. J., and Nam, S. Y. (2015). A review of polymer–nanocomposite electrolyte membranes for fuel cell application. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 36-52.
193. Xu, M., Xue, H., Wang, Q., and Jia, L. (2021). Sulfonated poly (arylene ether) s based proton exchange membranes for fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(62), 31727-31753.
194. Lade, H., Kumar, V., Arthanareeswaran, G., and Ismail, A. F. (2017). Sulfonated poly (arylene ether sulfone) nanocomposite electrolyte membrane for fuel cell applications: a review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(2), 1063-1074.
195. Deivanayagam, P., Ramanujam Ramamoorthy, A., and Jaisankar, S. N. (2013). Synthesis and characterization of sulfonated poly (arylene ether sulfone) /silicotungstic acid composite membranes for fuel cells. *Polymer Journal*, 45(2), 166-172.
196. Ahmad, S., Nawaz, T., Ali, A., Orhan, M. F., Samreen, A., Kannan, A. M. (2022). An overview of proton exchange membranes for fuel cells: Materials and manufacturing. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(44), 19086-19131.
197. Yazıcı M. E. (2021). *Bor Nanopartikülleri Katkılı Yapıştırma Bağlantılarının Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Çanakkale.
198. Mudu, M. (2022), *Bor Nitritir Esaslı Polipropilen Nanokompozit Filmlerin Hazırlanması ve Özelliklerinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, Yalova Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Yalova.
199. Akel, M., Ünügür Çelik, S., Bozkurt, A., and Ata, A. (2016). Nano hexagonal boron nitride–Nafion composite membranes for proton exchange membrane fuel cells. *Polymer Composites*, 37(2), 422-428.
200. Ensoylu M. (2021), *Kemik Doku Mühendisliği Uygulamaları İçin Hegzagonal-Bor Nitritir ve Tungsten Disülfür İçeren Biyoaktif Cam Kompozit Doku İskelesi*

Hazırlanması, Yüksek Lisans Tezi, Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa.

201. Çoğal, S. (2022). İki-boyutlu nanomalzemeler: özellikleri, sentez yöntemleri ve uygulama alanları üzerine genel bir bakış. *Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Fen Dergisi*, 48(2), 63-71.
202. Biswas, A., Alvarez, G. A., Tripathi, M., Lee, J., Pieshkov, T. S., Li, C., and Ajayan, P. M. (2024). Cubic and hexagonal boron nitride phases and phase boundaries. *Journal of Materials Chemistry C*, 12(9), 3053-3062.
203. Lee, C. H., Kayastha, V. K., Wang, J., and Yap, Y. K. (2009). Introduction to B-C-N Materials. *BCN nanotubes and related nanostructures*, 22(2), 1-22.
204. Roy, S., Zhang, X., Puthirath, A. B., Meiyazhagan, A., Bhattacharyya, S., Rahman, M. M., and Ajayan, P. M. (2021). Structure, properties and applications of two-dimensional hexagonal boron nitride. *Advanced Materials*, 33(44), 2101589.
205. Yin, Y., Hou, X., Wu, B., Dong, J., and Yao, M. (2024). Heterogeneous structured nanomaterials from carbon and related materials. *Advanced Functional Materials*, 34(49), 2411472.
206. Taufiq, M., M., Shaari, N., Kamarudin, S. K. 2021. Carbon nanotube, graphene oxide and montmorillonite as conductive fillers in polymer electrolyte membrane for fuel cell: an overview. *International Journal of Energy Research*, 45(2), 1309-1346.
207. Yoo, K., Kang, S., and Kim, T. G. (2024, 3 Şubat). *Single-walled carbon nanotube dispersion as conductive additive for silicon-based lithium-ion batteries*. In Carbon Nanotubes-Recent Advances, Perspectives and Applications IntechOpen, Tokyo, 1-24.
208. Rao, G. P., Lu, C., and Su, F. (2007). Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: a review. *Separation and Purification Technology*, 58(1), 224-231.
209. Avilés, F., Cauich-Rodríguez, J.V., Moo-Tah, L., MayPat, A. and Vargas-Coronado, R. (2009). Evaluation of mild acid oxidation treatments for MWCNT functionalization. *Carbon*, 47, 2970-2975.
210. Çakır, Ü., Kestel, F., Kızılduman, B. K., Bicil, Z., and Doğan, M. (2021). Multi walled carbon nanotubes functionalized by hydroxyl and Schiff base and their hydrogen storage properties. *Diamond and Related Materials*, 120, 108604.
211. Großmann, D., Dreier, A., Lehmann, C. W., and Grünert, W. (2015). Encapsulation of copper and zinc oxide nanoparticles inside small diameter carbon nanotubes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 202, 189-197.
212. Morovvati, M., and Mollaei-Dariani, B. (2018). Experimental investigation of the mechanical properties of aluminum sheets reinforced by carbon nanotubes utilizing

- accumulative roll bonding process. *Amirkabir Journal of Mechanical Engineering*, 52(3), 635-646.
213. Wong, C. Y., Wong, W. Y., Ramya, K., Khalid, M., Loh, K. S., Daud, W. R. W., and Kadhum, A. A. H. (2019). Additives in proton exchange membranes for low-and high-temperature fuel cell applications: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(12), 6116-6135.
 214. Wang, Z., Bhattacharya, A., Yagmurcukardes, M., Kravets, V., Díaz-Núñez, P., Mullan, C., and Mishchenko, A. (2025). Quantifying hydrogen bonding using electrically tunable nanoconfined water. *Nature Communications*, 16(1), 3447.
 215. Khan, F. S. A., Mubarak, N. M., Khalid, M., Walvekar, R., Abdullah, E. C., Ahmad, A., and Pakalapati, H. (2021). Functionalized multi-walled carbon nanotubes and hydroxyapatite nanorods reinforced with polypropylene for biomedical application. *Scientific Reports*, 11(1), 843.
 216. Muthu, R. N., Rajashabala, S., and Kannan, R. (2016). Hexagonal boron nitride (h-BN) nanoparticles decorated multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) for hydrogen storage. *Renewable Energy*, 85, 387-394.
 217. Doğan, M., Selek, A., Turhan, O., Kızılduman, B. K., and Bicil, Z. (2021). Different functional groups functionalized hexagonal boron nitride (h-BN) nanoparticles and multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) for hydrogen storage. *Fuel*, 303, 121335.
 218. Malo, N., Hanley, J. A., Carlile, G., Liu, J., Pelletier, J., Thomas, D., and Nadon, R. (2010). Experimental design and statistical methods for improved hit detection in high-throughput screening. *Journal of Biomolecular Screening*, 15(8), 990-1000.
 219. Mojaver, P., Jafarmadar, S., Khalilarya, S., and Chitsaz, A. (2020). Investigation and optimization of a Co-Generation plant integrated of gasifier, gas turbine and heat pipes using minimization of Gibbs free energy, Lagrange method and response surface methodology. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(38), 19027-19044.
 220. Percy, A. J., and Edwin, M. (2023). Studies on the performance and emission characteristics of a dual fuel VCR engine using producer gas as secondary fuel: An optimization approach using response surface methodology. *Energy*, 263, 125685.
 221. Sharma, P., Chakradhar, D., Narendranath, S. (2021). Measurement of WEDM performance characteristics of aero-engine alloy using RSM-based TLBO algorithm. *Measurement*, 179, 109483.
 222. Ali, I., Ahmad, M., and Ganat, T. (2021). Experimental study of bentonite-free water based mud reinforced with carboxymethylated tapioca starch: rheological modeling and optimization using Response Surface Methodology (RSM). *Polymers*, 13(19), 3320.
 223. Hasanzadeh, R., Mojaver, P., Azdast, T., Khalilarya, S., and Chitsaz, A. (2023). Developing gasification process of polyethylene waste by utilization of response

- surface methodology as a machine learning technique and multi-objective optimizer approach. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(15), 5873-5886.
224. Mäkelä, M. (2017). Experimental design and response surface methodology in energy applications: A tutorial review. *Energy Conversion and Management*, 151, 630-640.
 225. Pali, H. S., Sharma, A., Kumar, M., Annakodi, V. A., Singh, N. K., Singh, Y., and Nguyen, P. Q. P. (2023). Enhancement of combustion characteristics of waste cooking oil biodiesel using TiO₂ nanofluid blends through RSM. *Fuel*, 331, 125681.
 226. De Oliveira, L. G., de Paiva, A. P., Balestrassi, P. P., Ferreira, J. R., da Costa, S. C., and da Silva Campos, P. H. (2019). Response surface methodology for advanced manufacturing technology optimization: theoretical fundamentals, practical guidelines, and survey literature review. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 104(5), 1785-1837.
 227. Ryu, G. Y., An, S. J., Yu, S., Kim, K. J., Jae, H., Roh, D., Chi, W. S. (2022). Dual-sulfonated MOF/polysulfone composite membranes boosting performance for proton exchange membrane fuel cells. *European Polymer Journal*, 180, 111601.
 228. Simari, C., Lufrano, E., Brunetti, A., Barbieri, G., Nicotera, I. (2021). Polysulfone and organo-modified graphene oxide for new hybrid proton exchange membranes: A green alternative for high-efficiency PEMYPs. *Electrochimica Acta*, 380, 138214.
 229. Simari, C., Lufrano, E., Corrente, G. A., and Nicotera, I. (2021). Anisotropic behavior of mechanically extruded sulfonated polysulfone: Implications for proton exchange membrane fuel cell applications. *Solid State Ionics*, 362, 115581.
 230. Deepa, K., Kesava, M., Sureshkumar, R., Dinakaran, K., Arthanareeswaran, G. (2018). Synthesis and electrochemical properties of blend membranes of polysulfone and poly (acrylic acid-co-2-(2-(piperazin-1-yl) ethylamino)-2-hydroxyethyl methacrylate) for proton exchange membrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(47), 21760-21768.
 231. Wang, S., Lin, Y., Yang, J., Shi, L., Yang, G., Zhuang, X., Li, Z. (2021). UiO-66-NH₂ functionalized cellulose nanofibers embedded in sulfonated polysulfone as proton exchange membrane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(36), 19106-19115.
 232. Gindt, B. P., Tang, Z., Watkins, D. L., Abebe, D. G., Seo, S., Tuli, S., Fujiwara, T. (2017). Effects of sulfonated side chains used in polysulfone based PEMs for VRFB separator. *Journal of Membrane Science*, 532, 58-67.
 233. Zhang, Y., Zheng, L., Liu, B., Wang, H., Shi, H. (2019). Sulfonated polysulfone proton exchange membrane influenced by a varied sulfonation degree for vanadium redox flow battery. *Journal of Membrane Science*, 584, 173-180.
 234. Maria Mahimai, B., Kulasekaran, P., Deivanayagam, P. (2021). Novel polysulfone/sulfonated polyaniline/niobium pentoxide polymer blend nanocomposite

- membranes for fuel cell applications. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(41), 51207.
235. Amalorpavadoss, A., Kavitha, N., Chandramohan, A., Santhiya, P., Dinakaran, K. (2021). Synthesis and characterization of piperazine containing polyaspartimides blended polysulfone membranes for fuel cell applications. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 25(4), 1421-1431.
 236. Krathumkhet, N., Vongjitpimol, K., Chuesutham, T., Changkhamchom, S., Phasuksom, K., Sirivat, A., and Wattanakul, K. (2018). Preparation of sulfonated zeolite ZSM-5/sulfonated polysulfone composite membranes as PEM for direct methanol fuel cell application. *Solid State Ionics*, 319, 278-284.
 237. Ahmadian-Alam, L., and Mahdavi, H. (2018). A novel polysulfone-based ternary nanocomposite membrane consisting of metal-organic framework and silica nanoparticles: As proton exchange membrane for polymer electrolyte fuel cells. *Renewable Energy*, 126, 630-639.
 238. Yu, L., Yue, B., Yan, L., Zhao, H., and Zhang, J. (2019). Proton conducting composite membranes based on sulfonated polysulfone and polysulfone-g-(phosphonated polystyrene) via controlled atom-transfer radical polymerization for fuel cell application. *Solid State Ionics*, 338, 103-112.
 239. Parnian, M. J., Rowshanzamir, S., and Gashoul, F. (2017). Comprehensive investigation of physicochemical and electrochemical properties of sulfonated poly (ether ether ketone) membranes with different degrees of sulfonation for proton exchange membrane fuel cell applications. *Energy*, 125, 614-628.
 240. Haragirimana, A., Ingabire, P. B., Zhu, Y., Lu, Y., Li, N., Hu, Z., and Chen, S. (2019). Four-polymer blend proton exchange membranes derived from sulfonated poly (aryl ether sulfone) s with various sulfonation degrees for application in fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 583, 209-219.
 241. Yagizatli, Y., Ulas, B., Sahin, A., and Ar, I. (2022). Investigation of sulfonation reaction kinetics and effect of sulfonation degree on membrane characteristics for PEMYP performance. *Ionics*, 28(5), 2323-2336.
 242. Banerjee, S., and Kar, K. K. (2017). Impact of degree of sulfonation on microstructure, thermal, thermomechanical and physicochemical properties of sulfonated poly ether ether ketone. *Polymer*, 109, 176-186.
 243. Li, X., Wang, S., Zhang, H., Lin, C., Xie, X., Hu, C., and Tian, R. (2021). Sulfonated poly (arylene ether sulfone) s membranes with distinct microphase-separated morphology for PEMYPs. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(68), 33978-33990.
 244. Mohammadi, M., Karimi, M. B., Mohammadi, F., and Mehdipour-Ataei, S. (2022). Anhydrous proton conductivity of sulfonated polysulfone/deep eutectic solvents

- (DESS) composite membranes: Effect of sulfonation degree and DES composition. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(2), 1132-1143.
245. Francisco-Vieira, L., Benavides, R., Da Silva, L., Cuara-Diaz, E., and Morales-Acosta, D. (2022). Effect of sulfonating agent in the properties of styrene copolymers for PEMYP membranes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(70), 30303-30314.
 246. Parreño, R. P. (2023). The correlation of sulfonation reaction kinetics with the degree of sulfonation (DS) and its effects on microstructure and morphology of electrospun fibers for the membrane of fuel cells. *RSC advances*, 13(4), 2523-2529.
 247. Qiao, Z., Deng, J., and Chen, T. (2024). Sulfonated polysulfone proton exchange membrane with flexible side chains for fuel cells. *Macromolecular Research*, 32(2), 145-157.
 248. Wang, R., and Li, M. (2017). Experiment and simulation studies on SPEEK PEM with different sulfonation degrees. *Earth and Environmental Science*, 61(1), 012026.
 249. Yadav, V., Rajput, A., Rathod, N. H., and Kulshrestha, V. (2020). Enhancement in proton conductivity and methanol cross-over resistance by sulfonated boron nitride composite sulfonated poly (ether ether ketone) proton exchange membrane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(34), 17017-17028.
 250. Gong, C., Zheng, X., Liu, H., Wang, G., Cheng, F., Zheng, G., and Tang, C. Y. (2016). A new strategy for designing high-performance sulfonated poly (ether ether ketone) polymer electrolyte membranes using inorganic proton conductor-functionalized carbon nanotubes. *Journal of Power Sources*, 325, 453-464.
 251. Gunday, S. T., Cevik, E., Yusuf, A., and Bozkurt, A. (2019). Nanocomposites composed of sulfonated polysulfone/hexagonal boron nitride/ionic liquid for supercapacitor applications. *Journal of Energy Storage*, 21, 672-679.
 252. Huang, Z., Lv, B., Zhou, L., Qin, X., and Shao, Z. (2022). Ultra-thin h-BN doped high sulfonation sulfonated poly (ether-ether-ketone) of PTFE-reinforced proton exchange membrane. *Journal of Membrane Science*, 644, 120099.
 253. Lv, B., Yin, H., Huang, Z., Geng, K., Qin, X., Song, W., and Shao, Z. (2022). Polyethersulfone/polyvinylpyrrolidone/boron nitride composite membranes for high proton conductivity and long-term stability high-temperature proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 653, 120512.
 254. Rajput, A., Raj, S. K., Sharma, J., Rathod, N. H., Maru, P. D., and Kulshrestha, V. (2021). Sulfonated poly ether ether ketone (SPEEK) based composite cation exchange membranes for salt removal from brackish water. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 614, 126157.

255. Ng, H. Y., Lu, X., and Lau, S. K. (2005). Thermal conductivity, electrical resistivity, mechanical, and rheological properties of thermoplastic composites filled with boron nitride and carbon fiber. *Polymer Composites*, 26(1), 66-73.
256. Hu, S., Lozada-Hidalgo, M., Wang, F. C., Mishchenko, A., Schedin, F., Nair, R. R., and Geim, A. K. (2014). Proton transport through one-atom-thick crystals. *Nature*, 516(7530), 227-230.
257. Akel, M., Ünügür Çelik, S., Bozkurt, A., and Ata, A. (2016). Nano hexagonal boron nitride–Nafion composite membranes for proton exchange membrane fuel cells. *Polymer Composites*, 37(2), 422-428.
258. Hussin, D. E., Budak, Y., and Devrim, Y. (2022). Development and performance analysis of polybenzimidazole/boron nitride composite membranes for high-temperature PEM fuel cells. *International Journal of Energy Research*, 46(4), 4174-4186.
259. Zhi, C., Bando, Y., Tang, C., Kuwahara, H., and Golberg, D. (2009). Large-scale fabrication of boron nitride nanosheets and their utilization in polymeric composites with improved thermal and mechanical properties. *Advanced materials*, 21(28), 2889-28.
260. Zhi, C., Bando, Y., Tang, C., Honda, S., Sato, K., Kuwahara, H., and Golberg, D. (2005). Characteristics of boron nitride nanotube–polyaniline composites. *Angewandte Chemie*, 117(48), 8143-8146.
261. Gahlot, S., and Kulshrestha, V. (2018). White graphene based composite proton exchange membrane: Improved durability and proton conductivity. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(47), 21683-21689.
262. Tohidian, M., and Ghaffarian, S. R. (2021). Polyelectrolyte nanocomposite membranes based on chitosan and surface modified multi-walled carbon nanotubes for use in fuel cell applications. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 58(11), 778-791.
263. Nor, N. A. M., Nakao, H., Jaafar, J., and Kim, J. D. (2020). Crosslinked carbon nanodots with highly sulfonated polyphenylsulfone as proton exchange membrane for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(16), 9979-9988.
264. Yuan, X. S., Guo, Z. Y., Geng, H. Z., Rhen, D. S., Wang, L., Yuan, X. T., and Li, J. (2019). Enhanced performance of conductive polysulfone/MWCNT/PANI ultrafiltration membrane in an online fouling monitoring application. *Journal of Membrane Science*, 575, 160-169.
265. Rao, Z., Lan, M., Zhu, D., Jiang, L., Wang, Z., Wan, H., and Liu, H. (2022). Synergistically promoted proton conduction of proton exchange membrane by phosphoric acid functionalized carbon nanotubes and graphene oxide. *Journal of Membrane Science*, 65.

266. Rambabu, G., and Bhat, S. D. (2014). Simultaneous tuning of methanol crossover and ionic conductivity of sPEEK membrane electrolyte by incorporation of PSSA functionalized MWCNTs: a comparative study in DMFCs. *Chemical Engineering Journal*, 243, 517-5.
267. Kim, A. R., Vinothkannan, M., Song, M. H., Lee, J. Y., Lee, H. K., and Yoo, D. J. (2020). Amine functionalized carbon nanotube (ACNT) filled in sulfonated poly (ether ether ketone) membrane: Effects of ACNT in improving polymer electrolyte fuel cell performance under reduced relative humidity. *Composites Part B: Engineering*, 188, 107890.
268. Asgari, M. S., Nikazar, M., Molla-Abbasi, P., and Hasani-Sadrabadi, M. M. (2013). Nafion®/histidine functionalized carbon nanotube: High-performance fuel cell membranes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(14), 5894-5902.
269. Ngoma, M. M., Mathaba, M., and Moothi, K. (2021). Effect of carbon nanotubes loading and pressure on the performance of a polyethersulfone (PES)/carbon nanotubes (CNT) membrane. *Scientific reports*, 11(1), 23805.
270. Ravi Kumar, G., Guozhong, C., and Manimuthu, R. P. (2022). Sandwich assembly of sulfonated poly (ether sulfone) with sulfonated multiwalled carbon nanotubes as an efficient architecture for enhanced electrolyte performance in H₂/O₂ fuel cells. *International Journal of Energy Research*, 46(3), 2567-2584.
271. Tohidian, M., and Ghaffarian, S. R. (2017). Polyelectrolyte nanocomposite membranes with imidazole-functionalized multi-walled carbon nanotubes for use in fuel cell applications. *Journal of Macromolecular Science*, 56(10), 725-738.
272. Zhou, T., Wang, M., He, X., and Qiao, J. (2019). Poly (vinyl alcohol) /Poly (diallyldimethylammonium chloride) anion-exchange membrane modified with multiwalled carbon nanotubes for alkaline fuel cells. *Journal of Materiomics*, 5(2), 286-295.
273. Pan, W. H., Lue, S. J., Chang, C. M., and Liu, Y. L. (2011). Alkali doped polyvinyl alcohol/multi-walled carbon nano-tube electrolyte for direct methanol alkaline fuel cell. *Journal of Membrane Science*, 376(1), 225-232.
274. Yin, C., Chen, D., Hu, M., Jing, H., Qian, L., and He, C. (2024). Composite proton exchange membrane featuring a three-layer structure: Enhanced thermal stability, proton conductivity, and fuel cell performance. *Journal of Membrane Science*, 122997.
275. Vinothkannan, M., Kim, A. R., Ryu, S. K., and Yoo, D. J. (2022). Structurally modulated and functionalized carbon nanotubes as potential filler for Nafion matrix toward improved power output and durability in proton exchange membrane fuel cells operating at reduced relative humidity. *Journal of Membrane Science*, 649, 120393.
276. Shaari, N., and Kamarudin, S. K. (2018). Performance of crosslinked sodium alginate/sulfonated graphene oxide as polymer electrolyte membrane in DMFC

- application: RSM optimization approach. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(51), 22986-2300.
277. Liu, S. H., and Lee, K. Y. (2021). Optimization preparation of composite membranes as proton exchange membrane for gaseous acetone fed microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*, 509, 230368.
 278. Beyraghi, F., Mirfarsi, S. H., Rowshanzamir, S., Karimi, A., and Parnian, M. J. (2020). Optimal thermal treatment conditions for durability improvement of highly sulfonated poly (ether ether ketone) membrane for polymer electrolyte fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(24), 13441-13458.
 279. Panjiara, D., and Pramanik, H. (2020). Optimization of process parameters using response surface methodology (RSM) for power generation via electrooxidation of glycerol in T-Shaped air breathing microfluidic fuel cell (MFC). *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(58), 33968-33979.
 280. Jung, H. S., Kim, D. H., Chun, H., Pak, C. (2022). Optimization of fabrication conditions for low-Pt anode using response surface methodology in high-temperature polymer electrolyte membrane fuel cell. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 109, 267-274.
 281. Kahveci, E. E., Taymaz, I. (2022). Hydrogen PEMYP stack performance analysis through experimental study of operating parameters by using response surface methodology (RSM). *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(24), 12293-12303.
 282. Sugumar, M., Dharmalingam, S. (2022). Statistical assessment of operational parameters using optimized sulphonated titanium nanotubes incorporated sulphonated polystyrene ethylene butylene polystyrene nanocomposite membrane for efficient electricity generation in microbial fuel cell. *Energy*, 242, 123000.
 283. Zakaria, Z., Kamarudin, S. K. (2019). Performance of quaternized poly (vinyl alcohol) -based electrolyte membrane in passive alkaline DEFCs application: RSM optimization approach. *Journal of Applied Polymer Science*, 136(19), 47526.
 284. Daud, S. N., Norddin, M. N., Jaafar, J., and Sudirman, R. (2021). Development of sulfonated poly (ether ether ketone) /polyethersulfone-crosslinked quaternary ammonium poly (ether ether ketone) bipolar membrane electrolyte via hot-press approach for hydrogen/oxygen fuel cell. *International Journal of Energy Research*, 45(6), 9210-9228.
 285. Mossayebi, Z., Saririchi, T., Rowshanzamir, S., and Parnian, M. J. (2016). Investigation and optimization of physicochemical properties of sulfated zirconia/sulfonated poly (ether ether ketone) nanocomposite membranes for medium temperature proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(28), 12293-12306.

286. Roudbari, M. N., Ojani, R., and Raoof, J. B. (2019). Performance improvement of polymer fuel cell by simultaneously inspection of catalyst loading, catalyst content and ionomer using home-made cathodic half-cell and response surface method. *Energy*, 173, 151-161.
287. Mtarfi, N. H., Rais, Z., Taleb, M., and Kada, K. M. (2017). Effect of fly ash and grading agent on the properties of mortar using response surface methodology. *Journal of Building Engineering*, 9, 109-116.
288. Darmawan, A., Nurfadila, H. U., Wahyuni, A. S., Muhtar, H., and Astuti, Y. (2024). Sucrose-derived carbon membranes for sustainable water desalination. *Journal of Coatings Technology and Research*, 1-13.
289. Zhang, X., Long, J., Wang, M., Liu, Y., and Ma, H. (2024). Using bifunctionalized NH₂-UiO-66-SO₃H to improve the performance of sulfonated poly (ether ether ketone) in proton exchange membranes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 61, 1495-1504.
290. Kırbaş, İ. (2023). Effects of pumice additions on thermal and mechanical behaviors of epoxy resin. *Bulletin of the Polish Academy of Sciences Technical Sciences*, 71(4), 146286.
291. Kaya, A. I. (2022). Determination of chemical structure, mechanical properties and combustion resistance of polyurethane doped with boric acid. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 35(5), 720-739.
292. He, G., Nie, L., Han, X., Dong, H., Li, Y., Wu, H., and Jiang, Z. (2014). Constructing facile proton-conduction pathway within sulfonated poly (ether ether ketone) membrane by incorporating poly (phosphonic acid) /silica nanotubes. *Journal of Power Sources*, 259, 203-212.
293. Liu, D., Xie, Y., Li, S., Han, X., Zhang, H., Chen, Z., and Jiang, Z. (2019). High dimensional stability and alcohol resistance aromatic poly (aryl ether ketone) polyelectrolyte membrane synthesis and characterization. *ACS Applied Energy Materials*, 2(3), 1646-1656.
294. Yang, W., Guo, H., Niu, F., Wang, B., Huang, B., Niu, S., and Yang, Y. (2023). A novel strategy for accelerating degradation of proton exchange membranes in fuel cell. *Renewable Energy*, 213, 38-46.
295. Ali, A. A., Al-Othman, A., and Tawalbeh, M. (2024). Exploring natural polymers for the development of proton exchange membranes in fuel cells. *Process Safety and Environmental Protection*, 189, 1379-1401.
296. de Souza, S. S., Gomes, A. R., Guimarães, A. T. B., de Matos, L. P., dos Santos Mendonça, J., da Luz, T. M., and Malafaia, G. (2024). Exposure to microcrystallized cellulose affects the health of tadpoles and sheds light on the threat these materials pose to amphibians. *Environmental Pollution*, 343, 123236.

297. Li, J., Zhou, M. L., Lin, J. Y., Ye, W. Y., Xu, Y. Q., Shen, J. N., and Van der Bruggen, B. (2015). Mono-valent cation selective membranes for electrodialysis by introducing polyquaternium-7 in a commercial cation exchange membrane. *Journal of Membrane Science*, 486, 89-96.
298. Pirali-Hamedani, M., and Mehdipour-Ataei, S. (2017). Effect of sulfonation degree on molecular weight, thermal stability, and proton conductivity of poly (arylene ether sulfone) s membrane. *Designed Monomers and Polymers*, 20(1), 54-65.
299. Lu, Y. S., Hsieh, T. L., Chen, W. K., Huang, W. Y., and Wen, H. Y. (2024). Bio-amine crosslinking reforming sulfonated polymer shaped like deoxyribonucleic acid for use in proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 49, 49-58.
300. Surti, P., Kailasa, S. K., Mungray, A., Park, T. J., and Mungray, A. K. (2024). Vermiculite nanosheet augmented novel proton exchange membrane for microbial fuel cell. *Fuel*, 357, 130046.
301. Yılmazoğlu, M. (2020). PEM yakıt hücreleri için sülfone polietar eter keton (SPEEK) elektrolitlerin sentezi ve karakterizasyonu: sülfonasyon derecesi etkisi. *El-Cezeri*, 7(2), 424-435.
302. Mojarrad, N. R., Kırlioğlu, A. C., and Kaplan, B. Y. (2023). P (VDF-TrFE) reinforced composite membranes fabricated via sol-gel and dual-fiber electrospinning for reduced relative humidity operation of PEM fuel cells. *Solid State Ionics*, 392, 116152.
303. Kim, A. R., Vinothkannan, M., and Yoo, D. J. (2018). Sulfonated fluorinated multi-block copolymer hybrid containing sulfonated (poly ether ether ketone) and graphene oxide: A ternary hybrid membrane architecture for electrolyte applications in proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Energy Chemistry*, 27(4), 1247-1260.
304. Kumar, G. R., Cao, G., and Manimuthu, R. P. (2022). Reinforced hydroxylated boron nitride on porous sulfonated poly (ether sulfone) with excellent electrolyte properties for H₂/O₂ fuel cells. *Energy and Fuels*, 36(12), 6445-6458.
305. Ng, W. W., San Thiam, H., Pang, Y. L., Lim, Y. S., Wong, J., and Saw, L. H. (2023). Self-sustainable, Self-healable Sulfonated Graphene Oxide Incorporated Nafion/poly (vinyl alcohol) Proton Exchange Membrane for Direct Methanol Fuel Cell Applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(6), 111151.
306. Yang, S., and Kim, D. (2018). Antioxidant proton conductive toughening agent for the hydrocarbon based proton exchange polymer membrane for enhanced cell performance and durability in fuel cell. *Journal of Power Sources*, 393, 11-18.
307. Zhao, J., Liu, H., and Li, X. (2023). Structure, property, and performance of catalyst layers in proton exchange membrane fuel cells. *Electrochemical Energy Reviews*, 6(1), 13.

308. Özden, A., Shahgaldi, S., Li, X., and Hamdullahpur, F. (2020). Degradations in the surface wettability and gas permeability characteristics of proton exchange membrane fuel cell electrodes under freeze-thaw cycles: Effects of ionomer type. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(54), 29892-29903.
309. Zhao, J., Li, X., and Liu, Z. S. (2019). The effect of ink dilution and evaporation on the microstructures of catalyst layers in polymer electrolyte membrane fuel cells. *International Journal of Energy Research*, 43(13), 6799-6811.
310. Shahgaldi, S., Alaefour, I., Zhao, J., and Li, X. (2018). Impact of ionomer in the catalyst layers on proton exchange membrane fuel cell performance under different reactant flows and pressures. *Fuel*, 227, 35-41.
311. Shahgaldi, S., Ozden, A., Li, X., and Hamdullahpur, F. (2018). Cathode catalyst layer design with gradients of ionomer distribution for proton exchange membrane fuel cells. *Energy Conversion and Management*, 171, 1476-1486.
312. Zhao, J., Shahgaldi, S., Ozden, A., Alaefour, I. E., Li, X., and Hamdullahpur, F. (2019). Effect of catalyst deposition on electrode structure, mass transport and performance of polymer electrolyte membrane fuel cells. *Applied Energy*, 255, 113802.
313. Emadzadeh, D., Lau, W. J., Matsuura, T., Rahbari-Sisakht, M., and Ismail, A. F. (2014). A novel thin film composite forward osmosis membrane prepared from PSf-TiO₂ nanocomposite substrate for water desalination. *Chemical Engineering Journal*, 237, 70-80.
314. Cui, Y., Xu, F., Bao, D., Gao, Y., Peng, J., Lin, D., Geng, H., Shen, X., Zhu, Y., and Wang, H. (2023). Construction of 3D interconnected boron nitride/carbon nanofiber hybrid network within polymer composite for thermal conductivity improvement. *Journal of Materials Science-Technology*, 147, 165-175.
315. Mirzaei, B. E., Ramazani, S. A. A., Shafiee, M., and Danaei, M. (2013). Studies on glutaraldehyde crosslinked chitosan hydrogel properties for drug delivery systems. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 62(11), 605.
316. Prasad, M., Mohanty, S., and Nayak, S. K. (2014). Study of polymeric nanocomposite membrane made from sulfonated polysulfone and nanoclay for fuel cell applications. *High Performance Polymers*, 26(5), 578-586.
317. Ekinici, K. Z., Ünügür Çelik, S., and Bozkurt, A. (2015). Enhancing the anhydrous proton conductivity of sulfonated polysulfone/polyvinyl phosphonic acid composite membranes with hexagonal boron nitride. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 64(13), 683-689.
318. Yadav, A., Patel, R. V., Awasthi, P., Sinha, N., and Labhasetwar, P. K. (2022). Hexagonal boron nitride nanosheets incorporated photocatalytic polyvinylidene fluoride mixed matrix membranes for textile wastewater treatment via vacuum-

- assisted distill. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 653, 129955.
319. Bangari, R. S., Yadav, A., and Sinha, N. (2021). Experimental and theoretical investigations of methyl orange adsorption using boron nitride nanosheets. *Soft Matter*, 17(9), 2640-2651.
 320. Huang, C., Chen, C., Ye, X., Ye, W., Hu, J., Xu, C., and Qiu, X. (2013). Stable colloidal boron nitride nanosheet dispersion and its potential application in catalysis. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(39), 12192-12197.
 321. Klaysom, C., Ladewig, B. P., Lu, G. M., and Wang, L. (2011). Preparation and characterization of sulfonated polyethersulfone for cation-exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, 368(1-2), 48-53.
 322. Castro, R., Karulina, E., and Lapatin, N. (2023). Polarization processes in Nafion composite membranes doped with rare-earth metals. *Materials*, 16(18), 6172.
 323. Guan, R., Zou, H., Lu, D., Gong, C., and Liu, Y. (2005). Polyethersulfone sulfonated by chlorosulfonic acid and its membrane characteristics. *European Polymer Journal*, 41(7), 1554-1560.
 324. Kim, I. C., Choi, J. G., and Tak, T. M. (1999). Sulfonated polyethersulfone by heterogeneous method and its membrane performances. *Journal of Applied Polymer Science*, 74(8), 2046-2055.
 325. Byun, I. S., Kim, I. C., and Seo, J. W. (2000). Pervaporation behavior of asymmetric sulfonated polysulfones and sulfonated poly (ether sulfone) membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 76(6), 787-798.
 326. Kirbaş, İ. (2022). Investigation of the internal structure, combustion, and thermal resistance of the rigid polyurethane materials reinforced with vermiculite. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 35(10), 1561-1575.
 327. Mittal, G., Rhee, K. Y., and Park, S. J. (2017). Processing and characterization of PMMA/PI composites reinforced with surface functionalized hexagonal boron nitride. *Applied Surface Science*, 415, 49-54.
 328. Gustian, I., Çelik, S. Ü., and Bozkurt, A. (2012). Novel proton conductive hybrid membranes based on sulfonated polysulfone and benzotriazole. *Journal of Materials Research*, 27(20), 2650-2656.
 329. Gu, Y., Favier, I., Pradel, C., Gin, D. L., Lahitte, J. F., Noble, R. D., Gomez, M., and Remigy, J. C. (2015). High catalytic efficiency of palladium nanoparticles immobilized in a polymer membrane containing poly (ionic liquid) in Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction. *Journal of Membrane Science*, 492, 331-339.
 330. Martínez-Morlanes, M. J., Martos, A. M., Varez, A., and Levenfeld, B. (2015). Synthesis and characterization of novel hybrid polysulfone/silica membranes doped

- with phosphomolybdic acid for fuel cell applications. *Journal of Membrane Science*, 492, 37.
331. Sinirlioglu, D., Celik, S. U., Muftuoglu, A. E., and Bozkurt, A. (2014). Novel membranes based on poly (5-(methacrylamido) tetrazole) and sulfonated polysulfone for proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(7).
 332. Xing, P., Robertson, G. P., Guiver, M. D., Mikhailenko, S. D., Wang, K., and Kaliaguine, S. (2004). Synthesis and characterization of sulfonated poly (ether ether ketone) for proton exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, 229(1-2), 95-106.
 333. Park, H. B., Shin, H. S., Lee, Y. M., and Rhim, J. W. (2005). Annealing effect of sulfonated polysulfone ionomer membranes on proton conductivity and methanol transport. *Journal of Membrane Science*, 247(1-2), 103-110.
 334. Buquet, C. L., Hamonic, F., Saiter, A., Dargent, E., Langevin, D., and Nguyen, Q. T. (2010). Physical ageing and molecular mobilities of sulfonated polysulfone for proton exchange membranes. *Thermochimica Acta*, 509(1-2), 18-23.
 335. Zavala, A. C., and Escobar-Barrios, V. A. (2020). Sulfonation of a flexible and unexpected electrically conductive polysulfone and its performance in perovskites solar cells. *Materials Today Chemistry*, 16, 100212.
 336. Mys, N., Van De Sande, R., Verberckmoes, A., and Cardon, L. (2016). Processing of polysulfone to free flowing powder by mechanical milling and spray drying techniques for use in selective laser sintering. *Polymers*, 8(4), 150.
 337. Seguchi, T., Yagi, T., Ishikawa, S., and Sano, Y. (2002). New material synthesis by radiation processing at high temperature-polymer modification with improved irradiation technology. *Radiation Physics and Chemistry*, 63(1), 35-40.
 338. Louis, C., Chailan, J. F., Bartolomeo, P., and Vernet, J. L. (2001). Morphological, thermal and mechanical properties of rubber and polysulfone blends. *Polymer*, 42(16), 7107-7115.
 339. Olmos, D., Prolongo, S. G., and González-Benito, J. (2014). Thermo-mechanical properties of polysulfone based nanocomposites with well dispersed silica nanoparticles. *Composites Part B: Engineering*, 61, 307-314.
 340. Kizilkaya, C., Mülazim, Y., Vezir Kahraman, M., Kayaman Apohan, N., and Güngör, A. (2012). Synthesis and characterization of polyimide/hexagonal boron nitride composite. *Journal of Applied Polymer Science*, 124(1), 706-712.
 341. Li, G., Ma, Y., Xu, H., Chen, L., An, Y., Gao, M., Zhou, H., and Chen, J. (2022). Hydroxylated hexagonal boron nitride nanoplatelets enhance the mechanical and

- tribological properties of epoxy-based composite coatings. *Progress in Organic Coatings*, 165, 106731.
342. Martinez-Morlanes, M. J., De La Torre-Gamarra, C., Pérez-Prior, M. T., Lara-Benito, S., Del Rio, C., Várez, A., and Levenfeld, B. (2021). Sulfonated polysulfone/TiO₂ (B) nanowires composite membranes as polymer electrolytes in fuel cells. *Polymers*, 13(12), 20301.
 343. Yogarathinam, L. T., Jaafar, J., Ismail, A. F., Goh, P. S., Gangasalam, A., Hanifah, M. F. R., and Peter, J. (2021). Functionalized boron nitride embedded sulfonated poly (ether ether ketone) proton exchange membrane for direct methanol fuel cell applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5), 105876.
 344. Kırbaş, İ. (2021). Improving the structural and physical properties of boric acid-doped rigid polyurethane materials. *Composites and Advanced Materials*, 30, 1-7.
 345. Waqas, M., Soomro, A. M., Ali, S., Ashraf, H., Chan, A. S., Kumar, S., and Choi, K. H. (2021). A highly efficient composite separator embedded with colloidal lanthanum oxide nanocrystals for high-temperature lithium-ion batteries. *International Journal of Energy Research*, 45(7), 11179-11192.
 346. Ozden, A., Ercelik, M., Devrim, Y., Colpan, C. O., and Hamdullahpur, F. (2017). Evaluation of sulfonated polysulfone/zirconium hydrogen phosphate composite membranes for direct methanol fuel cells. *Electrochimica Acta*, 256, 196-210.
 347. Unnikrishnan, L., Mohanty, S., Nayak, S. K., and Jayan, N. P. (2011). Sulfonated polysulfone/TiO₂ nanocomposite membranes for fuel cell application. *International Journal of Plastics Technology*, 15, 1-20.
 348. Xu, J., Cheng, H., Ma, L., Han, H., and Wang, Z. (2013). Construction of a new continuous proton transport channel through a covalent crosslinking reaction between carboxyl and amino groups. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(24), 10092-101.
 349. Xu, J., Ni, H., Wang, S., Wang, Z., and Zhang, H. (2015). Direct polymerization of a novel sulfonated poly (arylene ether ketone sulfone) /sulfonated poly (vinylalcohol) crosslinked membrane for direct methanol fuel cell applications. *Journal of Membrane Science*, 492, 505-517.
 350. Sivakumar, M., Mohan, D. R., and Rangarajan, R. (2006). Studies on cellulose acetate-polysulfone ultrafiltration membranes: II. Effect of additive concentration. *Journal of Membrane Science*, 268(2), 208-219.
 351. Arthanareeswaran, G., Mohan, D., and Raajenthiren, M. (2007). Preparation and performance of polysulfone-sulfonated poly (ether ether ketone) blend ultrafiltration membranes. *Applied Surface Science*, 253(21), 8705-8712.

352. Calam, T. T. (2024). A new, fast and selective electrochemical sensor based on Bismuthiol-I for the voltammetric detection of tartrazine, a synthetic food dye, in soft drinks. *Microchemical Journal*, 197, 109907.
353. Calam, T. T., and Taşkın, G. (2024). Optimization of voltammetric parameters for sensitive and simultaneous determination of ferulic acid and vanillin using a glassy carbon electrode based on 2-aminonicotinic acid in the presence of surfactant media. *Food Chemistry*, 436, 137752.
354. Calam, T. T., and Çakıcı, G. T. (2023). Optimization of square wave voltammetry parameters by response surface methodology for the determination of Sunset yellow using an electrochemical sensor based on Purpald. *Food Chemistry*, 404, 134412.
355. Huang, Z., Lv, B., Zhou, L., Qin, X., and Shao, Z. (2022). Ultra-thin h-BN doped high sulfonation sulfonated poly (ether-ether-ketone) of PTFE-reinforced proton exchange membrane. *Journal of Membrane Science*, 644, 120099.
356. Lv, B., Yin, H., Huang, Z., Geng, K., Qin, X., Song, W., and Shao, Z. (2022). Polyethersulfone/polyvinylpyrrolidone/boron nitride composite membranes for high proton conductivity and long-term stability high-temperature proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Membrane Science*, 653, 120512.
357. Yuan, C., and Wang, Y. (2020). Synthesis and characterization of a crosslinked membrane based on sulfonated poly (aryl ether sulfone) and sulfonated polyvinyl alcohol applied in direct methanol fuel cells. *Journal of Polymer Research*, 27, 1-13.
358. Nazif, A., Saljoughi, E., Mousavi, S. M., and Karkhanechi, H. (2023). Improved permselectivity and mechanical properties of sulfonated poly dimethyl phenylene oxide cation exchange membrane using MXene nanosheets. *Desalination*, 549, 116329.
359. Kaur, J., Malekhouyan, A., Selopal, G. S., Wang, Z. M., Rosei, F., and Zarrin, H. (2021). Bidirectional superionic conduction in surface-engineered 2D hexagonal boron nitrides. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 13(5), 6532-6544.
360. Gahlot, S., and Kulshrestha, V. (2018). White graphene based composite proton exchange membrane: Improved durability and proton conductivity. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(47), 21683-21689.
361. Deepa, K., Kesava, M., Sureshkumar, R., Dinakaran, K., and Arthanareeswaran, G. (2018). Synthesis and electrochemical properties of blend membranes of polysulfone and poly (acrylic acid-co-2-(2-(piperazin-1-yl) ethylamino)-2-hydroxyethyl methacrylate) for proton exchange membrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(47), 21760-21768.
362. Amalorpavadoss, A., Kavitha, N., Chandramohan, A., Santhiya, P., and Dinakaran, K. (2021). Synthesis and characterization of piperazine containing polyaspartimides

- blended polysulfone membranes for fuel cell applications. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 25(4), 1421-1431.
363. Maria Mahimai, B., Kulasekaran, P., and Deivanayagam, P. (2021). Novel polysulfone/sulfonated polyaniline/niobium pentoxide polymer blend nanocomposite membranes for fuel cell applications. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(41), 51207.
 364. Vinodh, R., Atchudan, R., Kim, H. J., and Yi, M. (2022). Recent advancements in polysulfone based membranes for fuel cell (PEMFCs, DMFCs and AMFCs) applications: A critical review. *Polymers*, 14(2), 300.
 365. Iulianelli, A., and Basile, A. (2020). Development of membrane reactor technology for H₂ production in reforming process for low-temperature fuel cells. In *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes*, 27(2), 287-305.
 366. Iulianelli, A., and Basile, A. (2012). Sulfonated PEEK-based polymers in PEMFC and DMFC applications: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(20), 15241-15255.
 367. Zhang, X., Wu, H., and Guo, S. (2015). Effect of interfacial interaction on morphology and properties of polyethylene/boron nitride thermally conductive composites. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 54(11), 1097-1105.
 368. Wang, Y. Q., Xue, Y. N., Li, S. R., Zhang, X. H., Fei, H. X., Wu, X. G., Sang, S. B., Li, X. N., Wei, M., and Chen, W. Y. (2017). Nanocomposite carbon dots/PAM fluorescent hydrogels and their mechanical properties. *Journal of Polymer Research*, 24(12), 224.
 369. Zhou, W., Zuo, J., Zhang, X., and Zhou, A. (2014). Thermal, electrical, and mechanical properties of hexagonal boron nitride-reinforced epoxy composites. *Journal of Composite Materials*, 48(20), 2517-2526.
 370. Nassar, M., Polat, K., Koçlu, Y., Topaç, M.M., (2025). Design and optimisation of a double wishbone independent suspension system for an L6 electric vehicle: a Response Surface Methodology based design application. *Engineering Perspective*, 4(1), 21-30.
 371. Aziz, T., Qadir, R., Anwar, F., Naz, S., Nazir, N., Nabi, G., and Alasmari, A. F. (2024). Optimal enzyme-assisted extraction of phenolics from leaves of pongamia pinnata via response surface methodology and artificial neural networking. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 196(9), 6508-6525.
 372. Ahmadi, S., and Khormali, A. (2024). Optimization of the corrosion inhibition performance of 2-mercaptobenzothiazole for carbon steel in HCl media using Response Surface Methodology. *Fuel*, 357, 129783.

373. Hu, G., Chen, X., Cao, Z., and Yang, L. (2024). Optimization design of cotton-straw-fiber-modified asphalt mixture performance based on Response Surface Methodology. *Buildings*, 14(11), 3670.
374. Wang, W., Shan, B., Zhu, L., Xie, C., Liu, C., and Cui, F. (2018). Anatase titania coated CNTs and sodium lignin sulfonate doped chitosan proton exchange membrane for DMFC application. *Carbohydrate polymers*, 187, 35-42.
375. Kim, A. R., Vinothkannan, M., Song, M. H., Lee, J. Y., Lee, H. K., and Yoo, D. J. (2020). Amine functionalized carbon nanotube (ACNT) filled in sulfonated poly (ether ether ketone) membrane: Effects of ACNT in improving polymer electrolyte fuel cell performance under reduced relative humidity. *Composites Part B: Engineering*, 188, 107890.
376. Mohammadi, M., Karimi, M. B., Mohammadi, F., and Mehdipour-Ataei, S. (2022). Anhydrous proton conductivity of sulfonated polysulfone/deep eutectic solvents (DESS) composite membranes: Effect of sulfonation degree and DES composition. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(2), 1132-1143.
377. Ghorai, A., Roy, S., Das, S., Komber, H., Ghangrekar, M. M., Voit, B., and Banerjee, S. (2020). Chemically stable sulfonated polytriazoles containing trifluoromethyl and phosphine oxide moieties for proton exchange membranes. *ACS Applied Polymer Materials*, 2(7), 2967-2979.
378. Gayathri, R., and Cao, G. (2022). Study of amine customized exfoliated BN sheets in SPEEK-PES based blend membrane for acid-base cation exchange membrane fuel cells. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(1), 107025.
379. Ngoma, M. M., Mathaba, M., and Moothi, K. (2021). Effect of carbon nanotubes loading and pressure on the performance of a polyethersulfone (PES)/carbon nanotubes (CNT) membrane. *Scientific reports*, 11(1), 23805.
380. Wu, J. F., Lo, C. F., Li, L. Y., Li, H. Y., Chang, C. M., Liao, K. S., and Lue, S. J. (2014). Thermally stable polybenzimidazole/carbon nano-tube composites for alkaline direct methanol fuel cell applications. *Journal of Power Sources*, 246, 39-48.
381. Phao, N., Nxumalo, E. N., Mamba, B. B., and Mhlanga, S. D. (2013). A nitrogen-doped carbon nanotube enhanced polyethersulfone membrane system for water treatment. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 66, 148-156.
382. Banerjee, S., and Kar, K. K. (2017). Impact of degree of sulfonation on microstructure, thermal, thermomechanical and physicochemical properties of sulfonated poly ether ether ketone. *Polymer*, 109, 176-186.
383. Yagizatli, Y., Sahin, A., and Ar, I. (2022). Effect of thermal crosslinking process on membrane structure and PEM fuel cell applications performed with SPEEK-PVA blend membranes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(95), 40445-40461.

384. Ravi Kumar, G., Guozhong, C., and Manimuthu, R. P. (2022). Sandwich assembly of sulfonated poly (ether sulfone) with sulfonated multiwalled carbon nanotubes as an efficient architecture for enhanced electrolyte performance in H₂/O₂ fuel cells. *International Journal of Energy Research*, 46(3), 2567-2584.
385. Wang, Y., Wang, Y., Wang, Y., Su, B., Shi, L., Li, F., and Li, F. (2023). Preparation and performance study of ionic liquid-boron nitride modified polyimide proton exchange membrane. *Polymer Composites*, 44(9), 5527-5538.
386. Liu, S. H., and Lee, K. Y. (2021). Optimization preparation of composite membranes as proton exchange membrane for gaseous acetone fed microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*, 509, 230368.
387. Yadav, V., Rajput, A., Rathod, N. H., and Kulshrestha, V. (2020). Enhancement in proton conductivity and methanol cross-over resistance by sulfonated boron nitride composite sulfonated poly(ether ether ketone) proton exchange membrane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(34), 17017-17028.
388. Praptowidodo, V. S. (2005). Influence of swelling on water transport through PVA-based membrane. *Journal of molecular structure*, 739(1-3), 207-212.
389. Li, X., Wang, S., Zhang, H., Lin, C., Xie, X., Hu, C., and Tian, R. (2021). Sulfonated poly (arylene ether sulfone) s membranes with distinct microphase-separated morphology for PEMFCs. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(68), 33978-33990.
390. Kang, B. G., Kwon, Y. R., Hong, K. W., Kwon, S. K., Lee, H. M., Song, D. K., Cho, G. Y. (2025). Performance improvement of proton exchange membrane fuel cells with a TiO₂ sputtered gas diffusion layer under low-humidity conditions. *Energies*, 18(6), 1525.
391. Liang, Y., Liu, Z., Lin, K., Yin, W., and Zhu, Y. (2025). High-performance poly (m-terphenyl fluorenyl) containing long flexible side chains with dual 1, 2, 3-triazole and disulfonated units for proton exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, 718, 123691.
392. Parnian, M. J., Rowshanzamir, S., and Gashoul, F. (2017). Comprehensive investigation of physicochemical and electrochemical properties of sulfonated poly (ether ether ketone) membranes with different degrees of sulfonation for proton exchange membrane fuel cell applications. *Energy*, 125, 614-628.
393. Kulasekaran, P., Moorthy, S., Deivanayagam, P., Sekar, K., and Pushparaj, H. (2022). Sulfonated polystyrene-block-poly (ethylene-ran-butylene)-block-polystyrene/sulfonated poly (ether sulfone) and hexagonal boron nitride electrolyte membrane for fuel cell applications. *Soft matter*, 18(47), 8952-8960.
394. Dhiman, R., Gaur, B., and Singha, A. S. (2021). Carbon Nanotubes Doped Poly (arylene) Ether Copolymerised Multiblock Based Proton Exchange Composite

- Membranes for Fuel Cell Application. *Journal of The Electrochemical Society*, 168(4), 044527.
395. Oh, K. H., Lee, D., Choo, M. J., Park, K. H., Jeon, S., Hong, S. H., and Choi, J. W. (2014). Enhanced durability of polymer electrolyte membrane fuel cells by functionalized 2D boron nitride nanoflakes. *ACS applied materials and interfaces*, 6(10), 77.
 396. Kim, T., Sihn, Y., Yoon, I. H., Yoon, S. J., Lee, K., Yang, J. H., and Park, C. W. (2021). Monolayer hexagonal boron nitride nanosheets as proton-conductive gas barriers for polymer electrolyte membrane water electrolysis. *ACS Applied Nano Materials*, 4(9), 9104-9112.
 397. Zhou, R., Rana, D., Matsuura, T., and Lan, C. Q. (2019). Effects of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) and integrated MWCNTs/SiO₂ nano-additives on PVDF polymeric membranes for vacuum membrane distillation. *Separation and Purification Technology*, 217, 154-163.
 398. Vidhyeswari, D., Surendhar, A., and Bhuvaneshwari, S. (2022). Enhanced performance of novel carbon nanotubes-sulfonated poly ether ether ketone (speek) composite proton exchange membrane in MFC application. *Chemosphere*, 293, 133560.
 399. Zhao, J., Guo, L., and Wang, J. (2018). Synthesis of cation exchange membranes based on sulfonated polyether sulfone with different sulfonation degrees. *Journal of membrane science*, 563, 957-968.
 400. Joy, J., George, E., Haritha, P., Thomas, S., and Anas, S. (2020). An overview of boron nitride based polymer nanocomposites. *Journal of Polymer Science*, 58(22), 3115-3141.
 401. Ghorai, A., Mandal, A. K., and Banerjee, S. (2020). Synthesis and characterization of new phosphorus containing sulfonated polytriazoles for proton exchange membrane application. *Journal of Polymer Science*, 58(2), 263-279.
 402. Brostow, W., and Zhang, D. (2020). Tensile elongation at break for polymers related to Vickers hardness. *Materials Letters*, 276, 128179.
 403. Harameen, H. M. A., and Akay, R. G. (2024). Investigation into the influence of boron nitride addition on the properties of SPEEK/PBI based electrolyte membrane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 54, 189-199.
 404. Shukla, A., Bhat, S. D., and Pillai, V. K. (2016). Simultaneous unzipping and sulfonation of multi-walled carbon nanotubes to sulfonated graphene nanoribbons for nanocomposite membranes in polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 520, 657-670.

405. Yagizatli, Y., Ulas, B., Sahin, A., and Ar, I. (2022). Investigation of sulfonation reaction kinetics and effect of sulfonation degree on membrane characteristics for PEMFC performance. *Ionics*, 28(5), 2323-2336.
406. Ling, Z., Wang, B., Liu, Q., Fu, X., Zhang, R., Hu, S., and Yang, J. (2024). Amination modification of graphene oxide for the in-situ synthesis of sulfonated polyimide-based composite proton exchange membranes. *European Polymer Journal*, 113223.
407. Ling, Z., Wang, B., Wang, X., Lan, J., Li, X., Liu, Q., and Yang, J. (2024). Sulfonation modification of halloysite nanotubes for the in-situ synthesis of polybenzimidazole-based composite proton exchange membranes in wide-temperature range applications. *European Polymer Journal*, 207, 112813.
408. Hossain, S. M., Patnaik, P., Sarkar, S., Sharma, R., and Chatterjee, U. (2024). Ce–Mn bimetallic oxide-doped SPEEK/SPPO blend composite membranes to induce high oxidative tolerance and proton conductivity for hydrogen fuel cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 12(21), 12628-12644.
409. Charradi, K., Mabrouk, W., Kacem, I. B., Bellakhal, N., Al-Ghamdi, Y. O., Marzouki, R., and Keshk, S. M. (2024). Incorporation of multilayered double hydroxides/sepiolite augments proton conductivity performance in low sulfonated polyether sulfone octyl sulfonamide. *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, 13(1), 97-107.
410. Sarirchi, S., Rowshanzamir, S., and Mehri, F. (2020). Simultaneous improvement of ionic conductivity and oxidative stability of sulfonated poly (ether ether ketone) nanocomposite proton exchange membrane for fuel cell application. *International Journal of Energy Research*, 44(4), 2783-2800.
411. Hu, F., Li, T., Zhong, F., Wen, S., Zheng, G., Gong, C., and Liu, H. (2020). Preparation and properties of chitosan/acidified attapulgite composite proton exchange membranes for fuel cell applications. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(36), 490.
412. Mossayebi, Z., Parnian, M. J., and Rowshanzamir, S. (2018). Effect of the sulfated zirconia nanostructure characteristics on physicochemical and electrochemical properties of SPEEK nanocomposite membranes for PEM fuel cell applications. *Macromolecular Materials and Engineering*, 303(5), 1700570.
413. Alkhouzaam, A., and Qiblawey, H. (2021). Novel polysulfone ultrafiltration membranes incorporating polydopamine functionalized graphene oxide with enhanced flux and fouling resistance. *Journal of Membrane Science*, 620, 118900.
414. Devrim, Y., Erkan, S., Bac, N., and Eroğlu, I. (2009). Preparation and characterization of sulfonated polysulfone/titanium dioxide composite membranes for proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(8), 3467-3475.

415. Naim, R., Ismail, A. F., Saidi, H., and Saion, E. (2004, 21 Nisan). *Development of sulfonated polysulfone membranes as a material for Proton Exchange Membrane (PEM)*. In Proceedings of the Regional Symposium on Membrane Science Technology, Johor Bharu, 21-25.
416. Azhar, M., Jaafar, J., Suhaimin, N. S., Aziz, M., Ahmad, S. N. A., Umar, Y., and Rahman, M. A. (2023). Graphene oxide incorporated PSU/SPEKEKK for potential application as proton exchange membranes in fuel cells. *Solid State Ionics*, 403, 116414.
417. Mohammed, H. M., Nurazzi, N. M., Rawi, N. F. M., Kassim, M. H. M., Salleh, K. M., Abdullah, N., and Norrrahim, M. N. F. (2023). *Nanofillers for Sustainable Application*. (1st Edition). Boca Raton: Taylor-Francis Group. 273-289.
418. Habibiannnejad, S. A., Aroujalian, A., and Raisi, A. (2016). Pebax-1657 mixed matrix membrane containing surface modified multi-walled carbon nanotubes for gas separation. *RSC advances*, 6(83), 79563-79577.
419. Pan, W. H., Lue, S. J., Chang, C. M., and Liu, Y. L. (2011). Alkali doped polyvinyl alcohol/multi-walled carbon nano-tube electrolyte for direct methanol alkaline fuel cell. *Journal of Membrane Science*, 376(1), 225-232.
420. Unnikrishnan, L., Mohanty, S., and Nayak, S. K. (2014). Structurally modified aromatic sulfone polymer nanocomposites as polyelectrolyte membranes. *High Performance Polymers*, 26(5), 550-560.
421. Kim, A. R., Poudel, M. B., Chu, J. Y., Vinothkannan, M., Kumar, R. S., Logeshwaran, N., and Yoo, D. J. (2023). Advanced performance and ultra-high, long-term durability of acid-base blended membranes over 900 hours containing sulfonated PEEK and quaternized poly (arylene ether sulfone) in H₂/O₂ fuel cells. *Composites Part B: Engineering*, 254, 110558.
422. Ghosh, B., Xu, F., and Hou, X. (2021). Thermally conductive poly (ether ether ketone) /boron nitride composites with low coefficient of thermal expansion. *Journal of Materials Science*, 56, 10326-10337.
423. Tutgun, M. S., Sinirlioglu, D., Celik, S. U., and Bozkurt, A. (2015). Investigation of nanocomposite membranes based on crosslinked poly (vinyl alcohol)-sulfosuccinic acid ester and hexagonal boron nitride. *Journal of Polymer Research*, 22, 1-11.
424. Daud, S. N. S. S., Norddin, M. M., Jaafar, J., Sudirman, R., Othman, M. H. D., and Ismail, A. F. (2021). Highly sulfonated poly (ether ether ketone) blend with hydrophobic polyether sulfone as an alternative electrolyte for proton exchange membrane fuel cell. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 46(7), 6189-6205.
425. Akel, M., Ünügür Çelik, S., Bozkurt, A., and Ata, A. (2016). Nano hexagonal boron nitride–Nafion composite membranes for proton exchange membrane fuel cells. *Polymer Composites*, 37(2), 422-428.

426. Steffy, N. J., Parthiban, V., and Sahu, A. K. (2018). Uncovering Nafion-multiwalled carbon nanotube hybrid membrane for prospective polymer electrolyte membrane fuel cell under low humidity. *Journal of Membrane Science*, 563, 65-74.
427. Parvizifard, M., and Karbasi, S. (2020). Physical, mechanical and biological performance of PHB-Chitosan/MWCNTs nanocomposite coating deposited on bioglass based scaffold: Potential application in bone tissue engineering. *International Journal of Biological Macromolecules*, 152, 645-662.
428. Kırbaş, İ. (2022). Effect of perlite on the thermal conductivity, thermal degradation and mechanical properties of epoxy materials. *High Performance Polymers*, 34(8), 880-888.
429. Chen, C., Wang, J., Liu, D., Yang, C., Liu, Y., Ruoff, R. S., and Lei, W. (2018). Functionalized boron nitride membranes with ultrafast solvent transport performance for molecular separation. *Nature Communications*, 9(1), 1902.
430. Li, L., Ren, J., and Hu, H. (2022). Thermal degradation mechanism and thermal life of PMMA/hydroxylated MWCNT nanocomposites. *Plastics, Rubber and Composites*, 51(2), 98-108.
431. Gahlot, S., and Kulshrestha, V. (2015). Dramatic improvement in water retention and proton conductivity in electrically aligned functionalized CNT/SPEEK nanohybrid PEM. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7(1), 264-272.
432. Vinothkannan, M., Kim, A. R., Yoon, J. M., and Yoo, D. J. (2017). Toward improved mechanical strength, oxidative stability and proton conductivity of an aligned quadratic hybrid (SPEEK/FPAPB/Fe 3 O 4-FGO) membrane for application in high temperature and low humidity fuel cells. *RSC Advances*, 7(62), 39034-39048.
433. Zheng, C., Geng, F., and Rao, Z. (2017). Proton mobility and thermal conductivities of fuel cell polymer membranes: molecular dynamics simulation. *Computational Materials Science*, 132, 55-61.
434. Barragán, V. M., Izquierdo-Gil, M. A., Maroto, J. C., Antoranz, P., and Muñoz, S. (2021). Estimation of the through-plane thermal conductivity of polymeric ion-exchange membranes using finite element technique. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 176, 121469.
435. Rosli, R. E., Sulong, A. B., Daud, W. R. W., Zulkifley, M. A., Husaini, T., Rosli, M. I., and Haque, M. A. (2017). A review of high-temperature proton exchange membrane fuel cell (HT-PEMFC) system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(14), 92.
436. Selvakumar, K., Rajendran, S., and Ramesh Prabhu, M. (2019). Influence of barium zirconate on SPEEK-based polymer electrolytes for PEM fuel cell applications. *Ionics*, 25, 2243-2253.

437. Wang, L., Husar, A., Zhou, T., and Liu, H. (2003). A parametric study of PEM fuel cell performances. *International Journal of Hydrogen Energy*, 28(11), 1263-1272.
438. Chen, D., Pei, P., Li, Y., Ren, P., Meng, Y., Song, X., and Wu, Z. (2022). Proton exchange membrane fuel cell stack consistency: Evaluation methods, influencing factors, membrane electrode assembly parameters and improvement measures. *Energy Conversion and Management*, 261, 115651.
439. Badduri, S. R., Srinivasulu, G. N., and Rao, S. S. (2020). Influence of bio-inspired flow channel designs on the performance of a PEM fuel cell. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 28(3), 824-831.
440. Tawalbeh, M., Alarab, S., Al-Othman, A., and Javed, R. M. N. (2022). The operating parameters, structural composition, and fuel sustainability aspects of PEM fuel cells: a mini review. *Fuels*, 3(3), 449-474.
441. Ardebili, S. M. S., Nacak, Ç., Kocakulak, T., and Babagiray, M. (2021). Experimental investigation and optimization of HCCI engine fueled by isopropanol and heptane mixture. *Engineering Perspective*, 1(2), 63-78.
442. Wang, Y., Liao, X., Liu, G., Xu, H., Guan, C., Wang, H., and Qin, Y. (2023). Review of flow field designs for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Energies*, 16(10), 4207.
443. Zhang, Q., Lin, R., Técher, L., and Cui, X. (2016). Experimental study of variable operating parameters effects on overall PEMFC performance and spatial performance distribution. *Energy*, 115, 550-560.
444. Lin, R., Yu, X., Chen, L., Tang, S., Yin, X., and Hao, Z. (2021). Structure majorization on the surface of microporous layer in polymer electrolyte membrane fuel cells to optimize performance and durability. *Energy Conversion and Management*, 243, 114.
445. Askaripour, H. (2019). Effect of operating conditions on the performance of a PEM fuel cell. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 144, 118705.
446. Han, I. S., and Chung, C. B. (2016). Performance prediction and analysis of a PEM fuel cell operating on pure oxygen using data-driven models: A comparison of artificial neural network and support vector machine. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(24), 10202-10211.
447. Chen, H., Liu, B., Liu, R., Weng, Q., Zhang, T., and Pei, P. (2020). Optimal interval of air stoichiometry under different operating parameters and electrical load conditions of proton exchange membrane fuel cell. *Energy Conversion and Management*, 205, 11.
448. Chavan, S. L., and Talange, D. B. (2017). Modeling and performance evaluation of PEM fuel cell by controlling its input parameters. *Energy*, 138, 437-445.

- 449. Liu, D., Lin, R., Feng, B., Yang, Z. (2019). Investigation of the effect of cathode stoichiometry of proton exchange membrane fuel cell using localized electrochemical impedance spectroscopy based on print circuit board. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(14), 7564-7573.
- 450. Zhang, X., Jiang, Y., Huang, L., Chen, W., and Brett, D. (2021). Inconsistent responses of cells on operating conditions in a 5 kW proton exchange membrane fuel cell stack. *Electrochimica Acta*, 391, 138925.
- 451. Li, Y., Zhao, X., Liu, Z., Li, Y., Chen, W., and Li, Q. (2015). Experimental study on the voltage uniformity for dynamic loading of a PEM fuel cell stack. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(23), 7361-7369.







Gazili olmak ayrıcalıktır