

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ANYON DEĞİŞTİRİCİ YAKIT HÜCRELERİ İÇİN
POLİSÜLFON/MXENE NANOKOMPOZİT MEMBRAN SENTEZİ

SELİNNUR KIVANÇ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2023

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ANYON DEĞİŞTİRİCİ YAKIT
HÜCRELERİ İÇİN POLİSÜLFON/MXENE
NANOKOMPOZİT MEMBRAN SENTEZİ

SELİNNUR KIVANÇ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
DR. ÖĞR. ÜYESİ ÇİĞDEM TAŞDELEN-YÜCEDAĞ

GEBZE
2023

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

POLYSULFONE/MXENE
NANOCOMPOSITE MEMBRANE
SYNTHESIS FOR ANION EXCHANGE
FUEL CELLS

SELİNNUR KIVANÇ
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
ASSIST. PROF. DR. ÇİĞDEM TAŞDELEN-YÜCEDAĞ

GEBZE

2023



YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 19/07/2023 tarih ve 2023/40 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 26/07/2023 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Selinnur KIVANÇ'ın tez çalışması Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI)

: DR. ÖĞR. ÜYESİ ÇİĞDEM TAŞDELEN-YÜCEDAĞ

ÜYE

: DOÇ. DR. GÜLŞEN ALBAYRAK ARI

ÜYE

: PROF. DR. ERCAN ÖZDEMİR

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Dünyadaki nüfus artışına bağlı artan enerji talebi nedeniyle araştırmacılar temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarına odaklanmıştır. Anyon değiştirici membran yakıt hücreleri (ADMYH), alternatif bir enerji üretim yöntemidir. ADMYH'lerin temel yapıtaşlarından biri olan anyon değiştirici membranların (ADM) henüz ticarileşmiş yaygın bir kullanımı yoktur. ADM'lerin genel olarak düşük mekanik dayanıma ve düşük iyonik iletkenliğe sahip olmaları bu durumun ana nedenlerindendir. Ancak, ADM'lerde mekanik kararlılık ve iyonik iletkenlik arasında ters bir ilişki olduğu gözlemlenmiştir. Bu sorunun üstesinden gelmek için kullanılan stratejilerden biri nanopartikül katkılı kompozit membran geliştirmektir.

Mxene, yapısı gereği polimer matrisinde iyonların geçişi için gereken hidroksil ağlarının oluşmasına yardımcı olan fonksiyonel gruplar içeren bir malzemedir. Mxene'nin hidrofilik özellikleri, yüksek kimyasal kararlılık, elektrik iletkenliği ve geniş bir yüzey alana sahip olması nedeniyle nanokompozit membran üretiminde kullanılabilir.

Bu tez çalışmasının amacı, yüksek iletkenliğe sahip, kimyasal mekanik kararlılığı yüksek olan polisülfon/Mxene nanokompozit ADM'ler geliştirmektir. Sentezlenen membranlar karakterize edilerek ADMYH'lerdeki kullanılabilirlikleri araştırılacaktır. Bu doğrultuda, polisülfonun klorometilasyonu yapılarak polimer omurgası üzerinde fonksiyonel gruplar oluşturulmuştur. Mxene'nin sentezi titanyum karbürden (Ti_3AlC_2)'den yerinde hidrojen florür yöntemi kullanılarak alüminyum uzaklaştırılması ile gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen Mxene karakterizasyonu XRD ve XPS ile yapılmıştır. Polisülfon bazlı membranlar, Trietilamin (TEA), 1-metil imidazol (MIm) ve 1,4-diazabisiklo [2.2.2]oktan (DABCO) kullanılarak kuaternize edilmiştir. Elde edilen membranların iletkenliklerini iyileştirmek amacıyla Mxene membran çözeltilerine eklenmiştir. ADM'lerin karakterizasyonu için su tutma kapasitesi, iletkenlik, şişme oranı ve iyon değişim kapasitesi testleri yapılmıştır. Karakterizasyon sonuçlarına göre, Mxene nanopartikülleri sentezlenen ADM'lerde iletkenliği arttırmıştır.

Anahtar Kelimeler: Anyon Değiştirici Membran, Polisülfon, Nanokompozit, Mxene, Yakıt Hücresi.

SUMMARY

Due to the increase in energy demand because of the world's population growth, researchers have been focusing on clean and renewable energy sources. Anion exchange membrane fuel cells (AEMFCs) are alternative method for energy generation. Anion exchange membranes (AEMs), which are essential components of AEMFCs, have not yet achieved widespread commercial adoption. The main reasons for this are their inherent limitations in terms of low mechanical strength and low ionic conductivity. Nevertheless, it has been observed that there exists a trade-off between mechanical stability and ionic conductivity of AEMs. One of the strategies used to overcome this obstacle is the development of nanocomposite membranes.

Mxene nanoparticle enables the formation of hydroxyl network in the polymer matrix, which are necessary for ion transport, by means of the functional groups (-O, -OH, -F, etc.) present on its surface. Alongside its hydrophilic nature, excellent chemical stability and electrical conductivity, Mxene has a plate-like structure that provides a large surface area. Due to these properties, Mxene can be used to produce nanocomposite membranes with compatible interfaces to polymers.

The aim of this study is to develop and characterize polysulfone/Mxene nanocomposite AEMs with high conductivity, chemical and mechanical stability, and to investigate their applicability in AEMFCs. This was achieved by chloromethylation of polysulfone to introduce functional groups onto the polymer backbone. Mxene nanoparticle synthesis was achieved by selective etching of aluminum from titanium carbide (Ti_3AlC_2) through in situ hydrogen fluoride method. The synthesized Mxene nanoparticle was characterized by XRD and XPS. The quaternization of polysulfone membranes was performed using triethylamine (TEA), 1-methyl imidazole (MIm), and 1,4-diazabicyclo [2.2.2]octane (DABCO) quaternization agents. Mxene nanoparticles were incorporated into the membrane solutions to enhance the conductivity. The AEMs were characterized using ionic conductivity, water uptake capacity, swelling ratio, and ion exchange capacity tests. According to the characterization results, Mxene nanoparticles increased the conductivity of the synthesized AEMs.

Key Words: Anion Exchange Membrane, Polysulfone, Nanocomposite, Mxene, Fuel Cell

TEŞEKKÜR

Başta, yüksek lisans eğitimimde ve akademik hayatımda desteğini ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyip bilgisi ile bu çalışmanın oluşmasının yolunu açan danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Çiğdem TAŞDELEN-YÜCEDAĞ’a,

Bütün çalışmam boyunca yanımda olan, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan değerli arkadaşım Ar. Gör. Züleyha SARAÇ’a,

Göstermiş olduğu desteklerinden dolayı sevgili kardeşim/meslektaşım Sercan KIVANÇ’a ve değerli aileme içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması, 2022-A-101-06 kodlu “Anyon Değiştirici Yakıt Hücrelerinde Kullanılmak Üzere Polisülfon/Mxene Nanokompozit Membran Sentezi” adlı proje olarak GTÜ Bilimsel Araştırmalar Projeleri kapsamında desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	2
2. TEORİK BÖLÜM	3
2.1. Yakıt Hücreleri Çalışma Prensibi	3
2.2. Yakıt Hücreleri Türleri	3
2.2.1. Katı Oksit Yakıt Hücresi	4
2.2.2. Alkali Yakıt Hücresi	4
2.2.3. Fosforik Asit Yakıt Hücresi	5
2.2.4. Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi	5
2.2.5. Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi	6
2.2.6. Anyon Değiştirici Membran Yakıt Hücresi	6
2.3. Anyon Değişim Membranları	7
2.3.1. Transfer Mekanizması	8
2.3.2. Anyon Değişim Membranlarının Türleri	9
2.4. Mxene Sentezi	12
2.4.1. Fonksiyonel Mxene Sentezi	1
2.5. Polisülfon Bazlı Anyon Değiştirici Membranlar	15
3. MALZEME ve YÖNTEM	17
3.1. Kimyasal Malzemeler	17
3.2. Polisülfon Klorometilasyonu	17

3.3. Mxene Sentezi	18
3.4. Fonksiyonel Mxene Sentezi	20
3.5. Membranların Hazırlanışı	21
3.5.1. Polisülfon Membran Sentezi	21
3.5.2. Nanokompozit Membranların Hazırlanışı	22
3.6. Analizler için Kullanılan Cihaz ve Yöntemler	23
3.6.1. Proton Manyetik Rezonans Testi (H-NMR)	23
3.6.2. X-ışını Difraksiyonu (XRD)- X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)	24
3.6.3. Raman Spektroskopisi	24
3.6.4. Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi	24
3.6.5. Termogravimetrik Analiz (TGA)	24
3.6.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX)	24
3.6.7. Su tutma Kapasitesi	25
3.6.8. Şişme Kapasitesi	25
3.6.9. İyon Değişim Kapasitesi	25
3.6.10. İyonik İletkenliği	25
3.6.11. Çekme Testi	26
4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	27
4.1. Polisülfon Polimerinin Klorometilasyonu	27
4.2. Mxene Sentezi	28
4.3. Mxene Fonksiyonallizasyonu	33
4.4. Membran Sentezi ve Analizi	35
5. SONUÇLAR	44
KAYNAKLAR	46
ÖZGEÇMİŞ	52
EKLER	53

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Açıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
ADM	: Anyon Değişim Membranı
ADMYH	: Anyon Değiştirici Membran Yakıt Hücresi
APTES	: (3-Aminopropil)Trietoksisisilan
AYH	: Alkali Yakıt Hücresi
CMPSU	: Klorometil Grubu İçeren PSU
CTS	: (3-Kloropropil) Trietoksisisilan
DABCO	: 1,4-Diazabisiklo[2.2.2]Oktan
DMF	: Dimetil Formamid
DMSO	: Dimetil Sülfoksit
EKYH	: Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi
FAYH	: Fosforik Asit Yakıt Hücresi
f-PSU	: Fonksiyonel PSU
FTIR	: Foriuer Transfer Infrared Spektroskopisi
¹ H NMR	: Nükleer Magnetik Resonans Spektroskopisi
HCl	: Hidroklorik Asit
KOH	: Potasyum Hidroksit
KOYH	: Katı Oksit Yakıt Hücresi
LiF	: Lityum Florür
MAX	: Titanyum Karbür
Mim	: 1-metil İmidazol
PEHY	: Polimer Elektrolit MembranYakıt Hücresi
PSU	: Polisülfon
TEA	: Trietil amin
TGA	: Termogravimetrik Analiz
TiO ₂	: Titanyum Oksit
XPS	: X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	: X-Işını Kırınımı Difraktometresi

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Yakıt hücresi yapısı.	3
2.2 Anyon değiştirici membranlarda iyon taşınım mekanizmaları.	8
2.3 Mxene sentez metotları.	12
2.4 Polisülfon polimerinin yapısı.	15
3.1 Klorometilasyon düzeneği.	18
3.2 Mxene sentezi düzeneği.	19
3.3 Mxene fonksiyonizasyon şeması.	20
3.4 Kuaternizasyon ajanları yapısı.	21
3.5 Polisülfon kuaternizasyon reaksiyonları.	22
3.6 Membran sentez düzeneği.	23
4.1 CMPSU H-NMR sonucu.	28
4.2 Mxene yapısı.	29
4.3 Raman spektrumu.	29
4.4 XRD spektrumu.	30
4.5 Mxene katmanlar arası serbest boşluğu.	31
4.6 a)XPS spektrumu , b) Ti2p, c) C1s, d) O1s sonuçları.	31
4.7 a) MAX fazı b) Mxene sentezi sonucu SEM analizi.	33
4.8 Mxene fonksiyonizasyon ajanları.	34
4.9 CTS-Mxene XRD spektrumu.	34
4.10 CTS-Mxene XPS spektrumu.	35
4.11 FTIR spektrumu.	36
4.12 TGA spektrumu.	37
4.13 Mxene ve polimer etkileşimleri.	37
4.14 Fonksiyonel Mxene ve polimer etkileşimleri.	38
4.15 Şişme oranı hesaplanması.	39
4.16 İletkenlik grafikleri.	41
4.17 TEA içeren membranların gerilme – şekil değiştirme eğrileri.	42
4.18 Mİm içeren membranların gerilme – şekil değiştirme eğrileri.	43
4.19 DABCO içeren membranların gerilme – şekil değiştirme eğrileri.	43

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
4.1 a) MAX fazı ve b) Mxene SEM-EDX sonuçları.	32
4.2 STK, ŞO, İDK ve iyonik iletkenlik sonuçları.	40

1. GİRİŞ

Son yıllarda dünya nüfusundaki artışa bağlı olarak üretimin artması, enerji ihtiyacının artmasına neden olmuştur [1]. Bu durum, sınırlı miktarda bulunan fosil yakıtların hızla tükenmesine yol açmaktadır. Ayrıca fosil yakıtların kullanımının iklim değişikliği ve hava kirliliği gibi çevresel sorunlar oluşturmalarının yanı sıra insan sağlığına verdiği zararlar kullanım miktarı arttıkça daha hızlı artış göstermektedir.

Bilim insanları fosil yakıtların yerini alabilecek yenilenebilir enerji kaynaklarının geliştirilmesi üzerine yönelmiştir [2]. Alternatif kaynaklar güneş, rüzgâr, jeotermal, hidroelektrik, hidrojen, dalga ve biyokütle enerjisi olarak sıralanabilir. Enerji üretmek için kullanılan kaynaklardan biri de yakıt hücreleridir. Yakıt hücreleri kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çeviren elektro kimyasal cihazlardır. Kullanımları sonucu fosil yakıtların aksine doğa dostu gaz çıkışlarının olması, yüksek verime sahip olması gibi nedenlerden dolayı gelecekte fosil yakıtların yerine kullanım olasılığı yüksek bir teknolojidir. Yakıt hücreleri yapılarında kullanılan malzemelere ve çalışma sıcaklıklarına göre başlıca beş gruba ayrılabilir: polimer elektrolit yakıt hücresi (PEYH), anyon değiştirici membran yakıt hücresi (ADMYH), fosforik asit yakıt hücresi (FAYH), erimiş karbonat yakıt hücresi (EKYH) ve katı oksit yakıt hücresi (KOYH).

ADMYH'ler alkali ortamdaki oksijen indirgenme kinetiklerinin hızlı oluşu ve değerli olmayan metal katalizör kullanımı gibi özelliklere sahip olmasından dolayı ilgi çeken yakıt hücresi gruplarından biridir [3]. İdeal bir ADMYH için tasarlanan ADM'lerin termal ve kimyasal olarak kararlı, yüksek iyonik iletkenliğe sahip olmaları beklenir. Ancak ADM'lerin sentezinden elde edilen sonuçlar, mekanik kararlılık ve iyonik iletkenlik arasında ters bir ilişki olduğu göstermektedir [4]. Nanokompozit membran sentezi, bu sorunun üstesinden gelmek için kullanılan stratejilerden biridir.

Kompozit membranların en önemli özelliği farklı bileşenlerin özelliklerini birleştirme yeteneğidir [5]. Bu şekilde kompozit membranlar kararlı kimyasal ve termal yapıya, yüksek mekanik dayanıma ve gelişmiş elektriksel özelliklere sahip olabilir. Nanopartikül katkısı ile kompozit membran üretimi konusundaki çalışmalar son on yılda artmaya başlamıştır. Bu katkı maddelerinin en önemlileri karbon ve titanat nanotüpler, grafen ve grafen oksit, çift tabakalı hidroksitler, silika ve zirkonya nanopartikülleridir.

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Dünyadaki enerji ihtiyacının sürekli artması fosil yakıtların hızla tükenmesine sebep olmaktadır [4]. Buna bağlı olarak son zamanlarda bilim insanlarının alternatif enerji kaynakları ile ilgili çalışmalarında artış gözlenmiştir. Enerji üretmek için kullanılan alternatif yöntemlerden biri de ADMYH'lerdir. ADMYH'lerde kullanılacak ideal bir ADM'nin kimyasal olarak kararlı ve yüksek iletkenliğe sahip olması beklenir. Ancak ADM'lerde iyonik iletkenlik ve kimyasal kararlılık arasında ters bir ilişki mevcuttur. Bu sorunun çözüm yollarından birisi nanopartikül katkılı kompozit membranlar geliştirmektir. Organik ve inorganik fazların birleşmesiyle oluşan sinerjistik etki ile hem kimyasal olarak kararlı hem de yüksek iyonik iletkenliğe sahip kompozit membranlar geliştirilebilir.

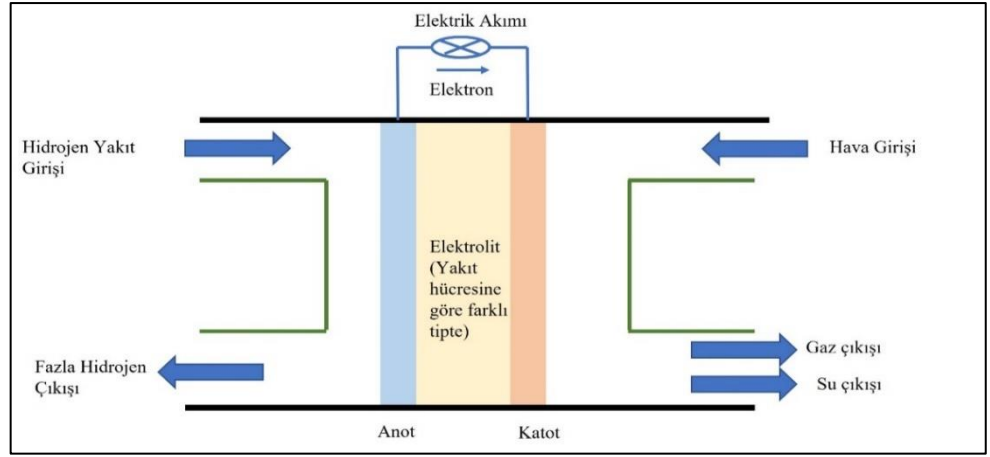
Literatürde ADM sentezi konusunda çalışmalar mevcut olmasına rağmen, daha yüksek iyonik iletkenlik ve alkali ortam kararlılığına sahip ADM'lerin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Mxene nanopartikülü kullanılan ADM'ler ile ilgili literatürde az sayıda çalışma mevcuttur [6–8]. Bu tez çalışmasının amacı, organik faz olarak polisülfon (PSU) polimeri ve 2-boyutlu Mxene nanopartikülü ile yüksek kimyasal kararlılığa ve yüksek iyonik iletkenliğe sahip kompozit bir ADM sentezlemek ve üretilen membranların karakterizasyonlarını gerçekleştirerek ADMYH'lerdeki kullanılabilirliklerini incelemektir. Nanokompozit ADM'ler başarılı bir şekilde sentezlendiği takdirde elde edilecek bilimsel sonuçlar literatüre Mxene nanomalzemesinin ADM'lerde kullanımına dair önemli katkılar sağlayacaktır. Bu çalışmadan elde edilecek bulgular, Mxene'nin daha sonra farklı polimer tipleri kullanılarak üretilen ADM türlerinin sentezlenmesi için yol gösterici olacaktır.

Membranların kimyasal yapısı ve morfolojisi Fourier Transfer Infrared Spektroskopisi (FTIR), Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi (^1H NMR), Taramalı Elektron Mikroskopu- Enerji Dağılımı Spektroskopisi (SEM-EDX), X-ışını Kırınımı Difraktometresi (XRD), X-Ray fotoelektron Spektroskopisi (XPS) analizleri ile Termogravimetrik Analiz (TGA) ile ısı davranışları belirlenmiş, iyon değişim kapasitesi, su tutma kapasitesi, şişme oranı, iyonik iletkenlik, alkali ortam dayanımı testleri gerçekleştirilmiştir.

2. TEORİK BÖLÜM

2.1. Yakıt Hücreleri Çalışma Prensibi

Yakıt hücresi, yakıttan aldığı kimyasal enerjiyi elektrokimyasal işlemlerle doğrudan elektrik enerjisine dönüştürür [2]. Bir yakıt hücresinin yapısı Şekil 2.1’de gösterilmektedir. Yakıt ve oksijen, sürekli olarak yakıt hücresinin iki ayrı elektroduna iletilir. Bu elektrotlar arasında bulunan elektrolit adı verilen madde, hidrojenin beslendiği anottan oksijenin bulunduğu katoda doğru iyon geçişine izin verir.



Şekil 2.1: Yakıt hücresi yapısı.

Hidrojen gazı anottan geçerken hava da katottan geçer. Elektrolit, pozitif iyonların geçişine izin veren ve elektronların geçişini engelleyen özelliklere sahip olmalıdır.

2.2. Yakıt Hücreleri Türleri

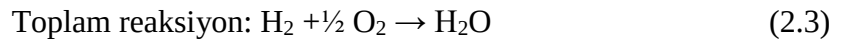
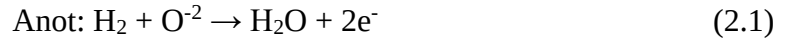
Yakıt hücreleri aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir [1] ;

- Katı Oksit Yakıt Hücresi (KOYH)
- Alkali Yakıt Hücresi (AYH)
- Fosforik Asit Yakıt Hücresi (FAYH)
- Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi (EKYH)

- Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücreleri (PEMYH)
- Proton Değiştirici Membran Yakıt Hücresi (PDMYH)
- Anyon Değiştirici Membran Yakıt Hücresi (ADMYH)

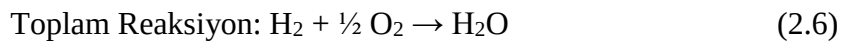
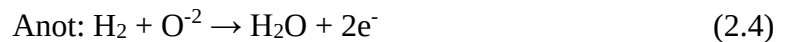
2.2.1. Katı Oksit Yakıt Hücresi

Çalışma sıcaklığı 1000 °C civarında olan KOHY'lerde ısıya dayanıklı seramik bazlı elektrolitler kullanılmıştır [9]. Katot bölgesinden beslenen oksijen indirgenirken, anot bölgesinde ise hidrojen katot bölgesinden gelen oksijen ile oksitlenmektedir. Bu bölgeleri ayıran elektrolit oksijen iyonlarının geçişine izin vermektedir. Bu yakıt hücrelerinde yakıt kullanımı verimi üzerinde çalışmalar yapılmaya devam etmektedir.



2.2.2. Alkali Yakıt Hücresi

AYH'lerinde alkali elektrolitlerin genellikle saf su ile seyreltilmiş potasyum hidroksit (KOH) çözeltisinin kullanımı gözlemlenir [10]. Yakıt olarak saf hidrojen kullanılırken, oksidan olarak saf oksijen kullanılır. Hidrojen anot tarafından beslenirken, oksijenin katot üzerinden transferi söz konusudur. Bu bölgeleri ayıran sıvı KOH elektroliti elektron geçişlerine izin verir ve bu direk akım oluşmasını sağlar. [10] Anot ve katotta gerçekleşen tepkimeler şu şekildedir:



KOH elektroliti sayesinde oksijen redüksiyon kinetiğinin daha hızlıdır bu durum asidik elektrolit bulunduran yakıt hücrelerine karşı avantajlı olmasını sağlar [11]. Bu sayede AYH'lerin verimi diğer yakıt hücrelerine göre yüksektir. Ancak kullandığı gazların saf olması zorunluluğu yaygın olarak kullanılmasına engel olmaktadır.

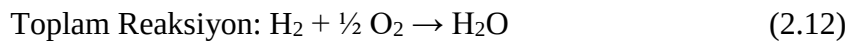
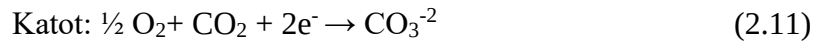
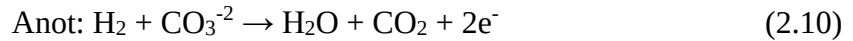
2.2.3. Fosforik Asit Yakıt Hücresi

FAYH'ler ticari olarak en gelişmiş yakıt hücrelerindendir [12]. Bu yakıt hücreleri, dağıtık enerjiden yerinde üretim tesislerine kadar ağırlıklı olarak sabit enerji santrallerinde kullanılır. FAHY'lerin termal, kimyasal ve elektrokimyasal stabilitesi ve düşük elektrolit volatilitesi gibi avantajları ticari gelişimlerinin diğer yakıt hücrelerine karşı daha hızlı olmasının nedenleridir.



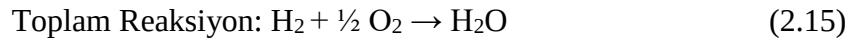
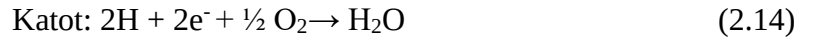
2.2.4. Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi

EKYH içerisinde elektrolit olarak alkali metal karbonat kullanılır. Bu yakıt pillerinde elektrolitin akışkan formda olması gerekmektedir. EKYH'ler, 700°C gibi yüksek sıcaklıklarda çalışır. Yüksek çalışma sıcaklığı, EKYH'lerin sistem verimini en üst seviyede elde etmede önemlidir. Ancak, bu durum, malzemelerin kullanım ömürlerini kısaltarak dezavantajlar oluşturur [13].



2.2.5. Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi

Düşük sıcaklıkta çalışan PEMYH, ince ve geçirgen polimerik membranı katı elektrolit olarak kullanan sistemlerdir [14]. PDMYH olarak da bilinirler. Çalışma sıcaklığı 80 °C civarında olup, ısınma süresi daha kısadır çünkü membranı kalın ve hafif olup kataliz, platinyum malzeme ihtiyacı geçirgen membranın bir ya da iki tarafına uygulanmasıyla gerçekleşir. Hidrojen iyonları anota beslenir ve burada proton ve elektronlarına ayrılır. Protonlar katota doğru ilerler, elektronlar dış devreden geçerek elektrik akımını oluşturur. Katot üzerinde havadaki oksijen ile hidrojen iyonları tepkimeye girerek su oluşturur.



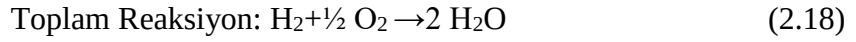
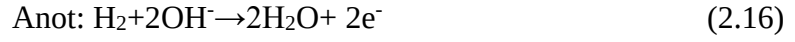
PEMYH'ler, membran elektrot düzeneklerinden (Membran Electrode Assembly- MEA) yapılıdır. Bu düzenek elektrotları, elektroliti, katalizörü ve gaz difüzyon katmanlarını içermektedir [14]. Hücresinin en önemli kısmı, hücre içindeki reaksiyonların gerçekte meydana geldiği üçlü faz sınırıdır (TPB). Daha da önemlisi, yarı reaksiyonların karışmaması için zarın elektriksel olarak iletken olmaması gerekir.

Bu yakıt hücresinde sadece sıvı olarak bulunan sudur, bu nedenle korozyon sorunları minimumdur. Tipik olarak, platin elektro-katalizörlü karbon elektrotlar hem anot hem de katot için ve karbon veya metal ara bağlantılı olarak kullanılır [15]. Anot, eser miktarda CO, kükürt türleri ve halojenler tarafından bile kolayca zehirlendiğinden, diğer yakıtlarla kapsamlı yakıt işleme gereklidir.

2.2.6. Anyon Değiştirici Membran Yakıt Hücresi

ADMYH alkali yakıt hücrelerine benzer bir çalışma prensibine sahiptir [4]. Havanın oksijeni katotta indirgenirken hidroksil (OH⁻) iyonları oluşur. İyonların hareketi AYH'lerdekinin aksine sıvı bir elektrolit yerine katı membran üzerinden

gerçekleşir. Bu iyonlar anotta H₂ ile tepkimeye girerek su açığa çıkarır. Elektronlar devre üzerinde hareket ederek elektrik akımını oluşturur.



ADMYH'ler teknik açıdan PDMYH'lerle benzemekte olup, temel olarak kullanılan membranın asidik bir membran yerine alkali bir membran olması ile farklılık göstermektedir [16]. ADMYH'nin bazik ortamda çalışması PDMYH'ne göre maliyette avantaj sağlamaktadır. ADMYH'lerin avantajları şu şekilde sıralanabilir;

- Oksijen redüksiyon reaksiyon kinetiğinin daha hızlı olması.
- Metanol oksidasyonu asidik ortama göre bazik ortamda daha kolay gerçekleşmesi.
- Kullanılan elektro katalistin soy metal olmaması dolayısıyla daha az maliyetli olması.
- Alternatif sıvı yakıtların kullanım olasılığı.
- Daha ucuz polimer matrislerinin kullanım olasılığı.

2.3. Anyon Değiştirici Membranlar

ADM farklı birçok alanda kullanılmaktadır [4]. Bu membranlar, ayırma, geri kazanım, saflaştırma ve yakıt hücreleri gibi alanlarda önemli rol oynamaktadır. Özellikle ağır metaller ve nitratlarla kirlenmiş suların ve toprakların temizlenmesi, suyun tuzdan ayrılması ve saflaştırılması, çözeltiler ve kimyasalların hazırlanması gibi işlemlerde ADM'den faydalanılmaktadır. Anyonların seçici olarak geçişine izin verirken diğer iyonların engellenmesini sağlar, böylece ayırma ve saflaştırma işlemleri gerçekleştirilebilir. Örnek olarak; deniz suyundan içme suyunun eldesi, ozon üretimi, altın geri kazanımıdır. ADM'lerde istenilen özellikler şu şekilde sıralanabilir [17];

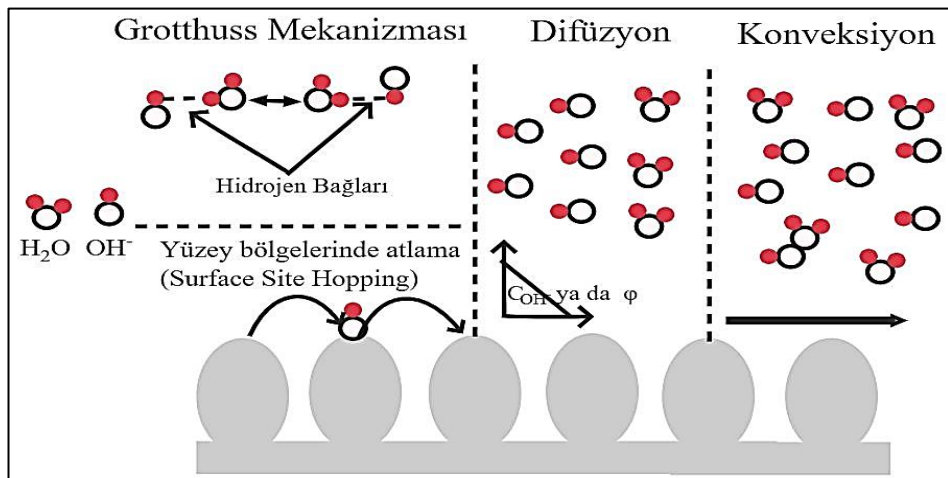
- Hidroksil iyonlarının elektrotlar arasında transferlerini sağlamalıdır.
- Yüksek iyonik iletkenliğe sahip olmalıdır.

- Mekanik dayanımı yüksek olmalıdır.
- Kuvvetli asidik veya bazik ortamlarda kimyasal kararlılığı yüksek olmalıdır.
- Yakıtlar için bariyer özelliği taşınmalıdır.
- Yüksek sıcaklıklarda termal kararlılığını sürdürebilmelidir.
- Yeterli mekanik dayanımı sağlamalıdır.
- Maliyeti düşük olmalıdır.

2.3.1. Transfer Mekanizması

İyonların ADM'ler ile taşınma mekanizmaları açıklanırken PDM'lerdeki proton taşınma mekanizması üzerine yapılan çalışmalar göz önünde bulundurulmuştur [18]. Grotthuss mekanizması, difüzyon ve konveksiyon, ADM'ler üzerinden hidroksit taşıma mekanizmalarının baskın olarak kabul edildiği yöntemlerdir (Şekil 2.2.). OH^- iyonlarının ADM üzerinden taşınmasının çoğunlukla Grotthuss mekanizmasıyla gerçekleştiği varsayımı, OH^- iyonlarının sulu çözeltilerde protonlarla benzer bir Grotthuss davranışı sergilediği gözlemlerine dayanmaktadır.

Bu varsayıma göre, hidroksit iyonları hidrojen bağı ağı içinde hareket ederek su moleküllerinden oluşan zincirler aracılığıyla taşınmaktadır. Grotthuss mekanizması, hidroksit iyonunun hidrojen bağı ağı içinde hareket etmesini ve su moleküllerinin eşzamanlı olarak yeniden düzenlenmesini içermektedir [18]. ADM'lerdeki hidroksit iyonlarının taşınma mekanizmasını anlamak için temel bir anlayış sağlar ve daha ileri çalışmalara yol gösterir.



Şekil 2.2: Anyon değiştirici membranlarda iyon taşınım mekanizmaları.

OH⁻ iyonları, Grotthuss mekanizmasıyla birlikte difüzyon ve konveksiyonun da etkili olduğu bir taşınım süreciyle ADM üzerinden taşınır[19]. Difüzyonel taşınım, konsantrasyon ve/veya elektriksel potansiyel gradyanının varlığında gerçekleşirken, konvektif taşınım OH⁻ iyonlarının membran içinden hareket ederken su moleküllerini de beraberlerinde sürükleyerek membran içinde konvektif bir akış oluşturarak gerçekleşir. Yüzeydeki gruplardan atlama yapılarak gerçekleşen taşıma (surface-site hopping) ise OH⁻ iyonlarının membranda bulunan dörtlü amonyum grupları üzerinde yüzey atlaması gerçekleşir. Bu tür taşınım, suyun membranda bulunan sabit yüklerle etkileşime girmesi ve kalıcı bir dipol olarak hareket etmesi nedeniyle ikincil bir taşınım mekanizması olarak kabul edilir. Amonyum grupları etrafındaki su moleküllerinin güçlü koordinasyonu, iyonik türlerin membrandaki amonyum gruplarıyla etkileşim olasılığını azaltır.

2.3.2. Anyon Değiştirici Membranlarının Türleri

ADM'ler üç ana başlık altında incelenebilir; homojen membranlar, heterojen membranlar, iç içe geçmiş ağ yapılı polimerler (interpenetrated polymer network) [20].

Homojen yapılı ADM'ler, polimer omurgasına kovalent olarak bağlanmış katyonları taşıyan yapılardır ve bu nedenle anyon değiştirme özelliklerine sahiptir [18]. Yapıdaki polimer zincirine aşılanmış (graft) kuaterner amonyum/fosfonyum gibi iyonik siteler var. İyon taşınması bu iyonik bölgelerde gerçekleşir.

İç içe geçmiş ağ yapılı polimer ADM'ler, en az iki polimerin aralarında kovalent bağ olmaksızın ve en az bir polimerin başka bir polimerin varlığında sentezlendiği veya çapraz bağlandığı bir sistemi ifade eder [18]. Bu sistem, hidrofobik polimerler ile anyonları taşıyabilen iletken polimerlerin bir karışımından oluşur. Bu tip membran, elektrokimyasal ve mekanik özelliklerin mükemmel bir kombinasyonuna sahiptir.

Heterojen yapılı ADM'ler polimer membranına inert katkı maddesi eklenmiş membranlardır [18]. Bu membranlar kullanılan inert maddenin türüne göre alt gruplara ayrılır. Bu inert bileşen bir tuz ise iyon çözünen membran (ion-solvating polymer), bir inorganik bileşen ise hibrit membran olarak adlandırılır.

İyon çözünen membranlar, suda çözünebilen bir polimer ve bir iyon tuzundan oluşur. ADM'ler için kullanılan tuz genellikle KOH tuzudur [17]. Bu şekilde kullanım

sayesinde polimerik membranın hem mekanik hem de elektro kimyasal özelliklerine sahip olmasını sağlar. Bu durumda, elektronegatif hetero atomlar (O, N, S gibi) içeren polimerlerin hetero atomları, elektron değişimi yoluyla tuz bileşenlerinin katyonları ile etkileşime girecektir. Bu hetero yapı, iyon iletimine, heteroatom-katyon etkileşimlerine ve amorf polimer zincirlerinin hareketliliğine dayanır.

Hibrit membranlar, bir organik ve bir inorganik kısımdan oluşur. Bu membranlarda organik kısım elektrokimyasal özellikleri, inorganik kısım ise mekanik özellikleri ile ilgilidir [18]. Çoğunlukla, anyon değiştirici organik-inorganik hibrit membranlar sol-jel işlemleriyle hazırlanır, ancak interkalasyon (intercalation), karıştırma (blending), yerinde polimerizasyon (in-situ polymerization) ve moleküler kendi kendine birleştime (molecular self-assembly) gibi çeşitli yollar da mümkündür.

Literatürde hibrit membranlar üzerine yapılan çalışmalar incelendiğinde, inorganik katkı malzemesi olarak nanomalzemelerin kullanımı yaygın olarak görülmektedir. Nanokompozit ADM'lerin üretiminde grafen oksit, karbon nanotüp, silika ve titanyum dioksit gibi inorganik katkılar ve türevleri örnek olarak verilebilir. Eklenen nanopartiküller ile ADM'lerin mekanik özellikleri (çekme kuvveti, young modülü), iyonik iletkenliği ve kimyasal kararlılığı geliştirilmiştir [21].

Kompozit membranların en önemli özelliği farklı bileşenlerin özelliklerini birleştirme yeteneğidir. Bu şekilde kompozit membranlar kararlı hidrasyon, mekanik dayanım ve gelişmiş elektriksel özelliklere sahip olabilir [5]. Yüksek iyonik iletkenliği korumak için kompozitlerdeki nanomalzeme miktarı dikkatli bir şekilde ayarlanmalıdır. Eğer aşırı bir kullanım söz konusu olursa iyonik iletkenlikte önemli bir düşüş görünür. Bu yüzden nanomalzeme miktarı ağırlıkça %10 zerinde kullanılmaz [22].

Bu çalışmaların birinde, Vijayakumar Elumalai ve arkadaşı titanat nanotüplerinin fonksiyonizasyonunu gerçekleştirip, bu nanomalzemeyi tersiyer amin ile f-PSU içerisine belirli oranlarda ekleyip ADM'ler sentezlemiştir [22]. Sonuç olarak titanat nanotüpleri eklenen ADM'lerde titanat nanotüpü miktarı arttıkça belli bir eşik değere kadar su tutma kapasitelerinde düşüş, iyon değişim kapasitelerinde ve iyonik iletkenliklerinde artış gözlemlenmiştir. Membranların ADMYH'nde kullanımının uygunluğunu kontrol etmek için yakıt hücresi istasyonunda testler yapılmıştır. Yapılan testler sonucu ağırlıkça %5 titanat nanotüp içeren membranın ADMYH kullanım için uygun olduğu tespit edilmiştir.

Dengji Zhang ve arkadaşları poli (2,6-dimetil-1,4-fenilen oksit) polimerini fonksiyonlandırılmış grafen oksit ile çapraz bağlayarak yüksek iyonik iletkenliğe sahip kompozit ADM'ler elde etmiştir [23]. Grafen oksit fonksiyonlandırılırken tersiyer amin kullanılmıştır. 2 M potasyum hidroksit (KOH) çözeltisi içerisinde bekletilen kompozit ADM'nin grafen oksit içermeyen ADM'ye göre alkali dayanımının neredeyse 2.5 kat fazla olduğu gözlemlenmiştir. ADM'ler kütlece %1, %2 ve %5 fonksiyonel grafen oksit içerecek şekilde hazırlanmış olup, yapılan karakterizasyon sonucu %2 fonksiyonel grafen oksit içeren ADM'nin diğerlerine göre daha iyi iletkenlik değerine sahip olduğu tespit edilmiştir.

Bir çalışma ise, PSU bazlı kompozit ADM'ler 1,4-diazabisisiklo [2.2.2] oktan (DABCO) ile fonksiyonlandırılıp katkı olarak yüzeyi fonksiyonelleştirilmiş titanyum oksit (TiO_2) nanopartiküllerinin membran çözeltisine eklenmesi ile hazırlanmıştır [24]. TiO_2 'nin yüzey fonksiyonizasyonu Tri(hidroksimetil)propan (TMP) içinde yapıldığında hidrofilik TiO_2 yüzeyi, poli(metilhidroksisiloksan) (PMHS) içerisinde yapıldığında ise hidrofobik TiO_2 yüzeyi elde edilmiştir. Kompozit ADM'ler ile karşılaştırılan TiO_2 içermeyen ADM'nin daha düşük termal ve mekanik dayanıma sahip olduğu gözlemlenmiştir. TiO_2 içeren ADM'lerin su tutma kapasitesindeki düşüş membranların hidrolitik kararlılığında iyileşme olduğunu göstermektedir. Hidrofilik TiO_2 içeren örneklerde nanopartikül aglomerasyonu yüzünden partiküllerin düzgün dağılımı, hidrofobik yüzeylere göre daha düşüktür. Bu sayede hidrofobik TiO_2 içeren membranlarda daha homojen bir dağılım gözlemlenir ve sonuç olarak iyonik iletkenlikleri hidrofilik yüzeylere göre daha yüksektir.

Rajangam Vinodh ve arkadaşı bu çalışmada poli (stiren etilen bütlen poli stiren) (PSEBS) üç bloklu kopolimerini tersiyer amin ile fonksiyonlandırmış olup, nanomalzeme olarak silika oksit (SiO_2) kullanmıştır [25]. SiO_2 kütlece %2.5, %5, %7.5, %10 oranlarında eklenerek kompozit ADM'ler elde edilmiştir. Membranlardaki SiO_2 miktarı arttıkça iyon değişim kapasitelerinde düşme gözlemlenmiştir ancak buna rağmen membranların iyonik iletkenliği artmıştır. Bunun sebebi XRD sonuçlarında gözlemlenen, SiO_2 eklendikçe membranın kristalinitesinin düşmesi ve amorf yapıya dönmesi olarak belirtilmiştir.

Örnekleri verilen nanomalzemelerin yanı sıra Mxene adı verilen malzeme grubu yüksek iletkenliği ve mekanik dayanımı sayesinde son zamanlarda bilim insanlarının ilgi odağı olmuştur [8]. Mxene, MAX fazından A katmanının çıkarılmasıyla hazırlanan bir tür katmanlı 2B nanomalzemedir; burada M erken geçiş metalini temsil

eder, A grup elementine (IIIA veya IVA) karşılık gelir ve X grup C ve/veya N'ye karşılık gelir. Mxene'nin genel formülü $M_{n+1}X_nT_x$ olarak yazılabilir, burada T_x fonksiyonel grup anlamına gelir (-O, -OH, -F vb. gibi). Bu fonksiyonel gruplar, polimer matrisinde iyon geçişleri için gerekli hidroksil ağları oluşturarak Mxene'nin umut verici bir dolgu maddesi olarak kullanımına olanak sağlar. Mxene hidrofilik yüzeylere, mükemmel kimyasal kararlılığa ve elektrik iletkenliğine sahiptir [26]. Metalik iletkenlik ve hidrofilik özelliğe sahip olması farklı alanlarda kullanımını mümkün kılar, plaka şeklindeki yapıları sayesinde geniş yüzey alanına sahiptir. Mxene'nin yüzeyinde -OH ve -O grupları bulundurması iyonik transfere olanak sağlar ve bu da membranın iletkenliğini iyileştirir. Mxene'nin polimerler ile olan arayüzey uyumu nanokompozit membran yapımında kullanılmasında etkindir. Ayrıca Mxene yüzeyindeki grupların uygun bileşiklerle yapacağı fonksiyonallizasyon ile iletkenlik özellikleri artırılabilir.

2.4. Mxene Sentezi

Mxene sentezi için farklı birçok yöntem bulunmaktadır [27]. Bu yöntemlerin arasında en bilinen ve etkili olan HF ile dağlama yöntemidir. HF'nin farklı konsantrasyonlarda kullanıldığı çalışmalar mevcuttur. Şekil 2.3'te başlıca yöntemler verilmiştir.

Mxene Sentezi			
Dağlama Metotları		Delaminasyon metotları	
Dağlama Asidi		İnterkalasyon	Sonikasyon
Hidrofilik Asit (HF)	%5 ağırlıkça HF, 24 s.	DMSO (18-24 s. karışma)	Gerekli
	%10 ağırlıkça HF, 24 s.	TMAOH (12 s. karışma)	Opsiyonel
	%30 ağırlıkça HF, 24 s.		
Yerinde Hidrofilik Asit (in-situ HF)	5M LiF/6M HCl, 24 s.	Li ⁺ iyonları	Gerekli
	12M LiF/9M HCl, 24 s.	Li ⁺ iyonları	Opsiyonel
	NH ₄ HF ₂ , 24 s.	TMAOH (12 s. karışma)	Opsiyonel

Şekil 2.3: Mxene sentez metotları

HF konsantrasyonunun etkisi sentezin devamında sonikasyon gerekliliğini etkiler [28]. Yüksek konsantrasyonlarda sonikasyon gerekmezken, düşük konsantrasyonlarda sonikasyon sayesinde Mxene tabakaları birbirinden ayrılır. Ancak,

HF oldukça tehlikeli bir madde olduğu için bu sentez yöntemi yerine yeni sentez yöntemleri bilim insanları tarafından çalışılmaktadır.

Sun ve arkadaşları, HCl içinde elektrokimyasal aşındırma yöntemi kullanarak Ti_2AlC 'nin karbür türevli karbona ve Mxene'e florsüz kısmi dönüşümünü raporlamıştır [29]. Alüminyumun, Ti_3AlC_2 'den flor içermeyen elektrokimyasal aşındırması 1 M amonyum klorür ve 0.2 M tetrametil amonyum sulu elektroliti kullanarak gerçekleşmiştir.

Bir diğer yöntem ise hidrotermal işlem yöntemidir [30]. Ti_3AlC_2 'nin hidrotermal işlemi, 270 °C'de 27.5 M NaOH kullanılarak gerçekleştirildiğinde, MAX ve MXene karışımı elde edilmiş, yani MAX fazının kısmi dağılması gerçekleşmiştir. Yakın zamanda, Shi ve diğerleri, Ti_3AlC_2 'den alüminyum çıkarmak ve $Ti_3C_2I_2$ oluşturmak için anhidroz asetonitril içinde çözünmüş iyotun 100 °C'de bir dağılması olarak kullanıldığını bildirmiştir [28]. Florüzsüz sentez tuz türüne bağlı olarak 500-750 °C sıcaklık aralığında $ZnCl_2$ veya $CuCl_2$ gibi Lewis-asidi olan erimiş bir tuz kullanılarak elde edilebilir [26]. Bu yaklaşım, sentez için gereken yüksek sıcaklıklara rağmen, homojen yüzey terminasyonları nedeniyle ilgi çekmektedir.

Ghidiu ve diğerleri, yaptıkları çalışmada Ti_3AlC_2 'nin LiF ve HCl çözeltisine batırıldığında HF'nin yerinde oluşumu sayesinde MAX fazının Mxene'e dönüştüğünü ve elde edilen ürünün kil benzeri bir reolojiye sahip olduğunu göstermiştir [31]. Bu durumda, suyla hidrasyon sağlanan Li^+ katyonlarının kil halindeki Mxene'nin rulo haline getirilerek şekillendirilmesine olanak tanıdığı belirlenmiştir. Amonyum florür (NH_4HF_2) de su ve polar çözücü sıvı ortamında MAX fazından alüminyum dağılayarak Mxene sentezi için kullanılmıştır.

Bu tez çalışmada yerinde HF dağılama yöntemi kullanılmıştır. Sentez yöntemi olarak bu yöntemin seçilmesindeki etken hem düşük sıcaklıklarda çalışması hem de HF ile teması en aza indirmesinden kaynaklanmaktadır [32]. Sentez sonunda Mxene'nin DMSO ile interkalasyonu gerçekleştirilmiştir. DMSO seçilmesinin nedeni, büyük molekül yapısına sahip olması ve Mxene yüzeyindeki fonksiyonel gruplarla tepkimeye girmemesidir. Bu sayede Mxene tabakaları birbirinden uzaklaştırılmıştır. Uzaklaşan Mxene tabakalarını, Mxene pulları (flake) haline getirmek amacıyla sonikasyon uygulanmıştır [33]. Sonikasyonun amacı Mxene pulları arasındaki mesafeyi olabildiğince açmaktır. Bu metot, direk HF metodu ile karşılaştırıldığında HF ile aşındırılmış numunelerde sıklıkla gözlenen nano ölçekli kusurlar olmadan daha

geniş yan (larger lateral dimensions) boyutlara sahip malzemelerin elde edilmesinden dolayı tercih edilmiştir.

2.4.1. Mxene Fonksiyonalizasyonu

Mxene'nin fonksiyonelleştirilmesinin amacı, özelliklerini değiştirmek ve belirli uygulamalar için performansını artırmaktır. Mxene'nin fonksiyonelleştirilmesi için birkaç neden vardır [34].

- Yüzey modifikasyonu.
- Elektronik özelliklerin ayarlanması.
- Kimyasal reaktivite.
- Stabilite ve oksidasyon direnci.
- Yüzey ıslanabilirliğinin ayarlanması.

Genel olarak, Mxene'nin fonksiyonelleştirilmesi, özelliklerini özelleştirmek ve çeşitli alanlarda potansiyel uygulamalarını genişletmek için çok yönlü bir yaklaşım sunar [35].

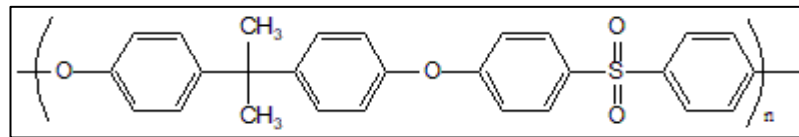
Silan bağlayıcı ajanlar, organik ve inorganik malzemeler arasında dayanıklı bağlar oluşturma yeteneğine sahiptir [36]. Silan molekülleri, merkezi bir silikon atomuna bağlı sıfır ila üç alkoksi grubu ve çeşitli organofonksiyonel gruplara sahip dördüncü bir alkil zinciri içerir. Bu gruplar arasında amin, diamin, metakrilat, epoksi, vinil, kloro ve fenil bulunur.

Silan moleküllerindeki alkoksi grupları, hidroliz yoluyla silanol gruplarına dönüştürülebilir [36]. Hidroliz, suyun ayrı olarak eklenmesi, havadaki nem veya nanomalzemelerin yüzeyinde adsorbe edilen su ile gerçekleşebilir. Tipik olarak, hidroliz reaksiyonları asitlerin veya bazların reaksiyon ortamına eklenmesiyle katalizlenebilirken, bazı amin içeren bağlayıcı ajanlar gibi birkaç ajanın kendi kendini kataliz özellikleri gösterdiği tespit edilmiştir. Oluşan silanol gruplarının, nanomalzemelerin yüzeyinde bulunan hidroksil gruplarıyla dehidrasyon reaksiyonu aracılığıyla kovalent bağlar oluşturabileceği hipotez edilmektedir. Bu reaksiyonların yanı sıra bağlayıcı ajanların homo kondensasyonu gibi arzu edilmeyen yan reaksiyonlar da oluşabilir, bu da Si-O-Si bağlarının oluşumu yoluyla yüksek derecede çapraz bağlı bir polimerin oluşumuna neden olur.

Bir çalışmada, trietil amin (TEA) ile kuaternizasyonu gerçekleştirilmiş PSU ile 2 boyutlu Mxene ($Ti_3C_2T_x$) levhaları ile belli oranlarla karıştırılarak membran eldesi sağlanmıştır [8]. $Ti_3C_2T_x$ ' in membranlara olan etkisi incelenmiş olup, membranların termal kararlılıklarında ve iyonik iletkenliklerinde artış gözlemlenmiştir. Kütlece %3 $Ti_3C_2T_x$ içeren membranın saf PSU membranına kıyasla neredeyse 2 katı daha fazla iyonik iletkenliğe sahip olduğu görülmüştür. Sonuç olarak, $Ti_3C_2T_x$ 'in membranların iyonik iletkenliği ve mekanik dayanımlarını iyileştirdiği gözlemlenmiş olup elde edilen bu membranların yakıt hücreleri için uygun koşullara karşı etkili bir performansı olduğundan söz edilmiştir

2.5. Polisülfon Bazlı Anyon Değiştirici Membranlar

ADM olarak Polisiloksan (PSO), polioksietilen metakrilat (POEM), , poliarilen eter sülfon (PAES), poliflazinon eter sülfon keton (PPESK), polieter imid (PEI), radyasyon-graft poliviniliden florid (PVDF), poli vinil(benzil)klorür (PVBC)esash polimerik membranlar üzerinde birçok çalışma literatürde yer almaktadır [37]. Bu membranlar, anyon değişim işlemlerinde etkin olarak kullanılmaktadır. Her bir polimerik membran, farklı özelliklere sahip olup, anyonlar ve diğer iyonlar arasındaki seçicilik, iletkenlik, dayanıklılık ve işletme koşullarına uygunluk gibi faktörlere bağlı olarak seçilir. Birçoğu yüksek sıcaklıklarda ve yüksek KOH konsantrasyonunda kararsız halde olup, iletkenlik özelliklerini sürdürmemekte ve sistem kararlı bir şekilde çalışmamaktadır. ADM sentezinde kullanılacak polimer seçiminde termal ve mekanik dayanımının yüksek olması nedeniyle aromatik polimerlerin kullanımı ön plana çıkmaktadır.



Şekil 2.4: Polisülfon polimerinin yapısı

PSU amorf yapı, yüksek kimyasal, mekanik ve termal kararlılık, yüksek camısı geçiş sıcaklığı ve yüksek mekanik mukavemet gibi üstün özellikleri nedeniyle özellikle yakıt hücrelerinde kullanılacak membran üretiminde tercih edilmektedir (Şekil 2.4.) [38].

PSU'nun kullanıldığı ADM'lerin hazırlanması için ilk olarak halometilasyon uygulanarak PSU'nun polimer omurgası üzerinde klor grupları oluşturulur. Daha sonra bu klor grupları, amin içeren bileşikler ile tepkimeye girerek polimer fonksiyonel hale getirilir [39]. Fonksiyonel gruplar ADM'lerin OH⁻ iyon taşıyıcı kanallarını oluşturur. PSU bazlı ADM'ler yapılan birkaç çalışma şu şekilde özetlenmiştir;

Swaby, S. ve arkadaşları, yarı iç içe geçen ağ (semi-interpenetrating network) şeklinde ADM'leri ilk defa sentezlemişlerdir [40]. Bu çalışmada ağ oluşturmak için sülfatlanmış PSU ve 1-metil imidazol ile kuaternize edilmiş PSU kullanmışlardır. N, N, N', N'-tetrametiletilediamin ise çapraz bağlayıcı olarak kullanılmıştır. Sülfonik grupların katyonik gruplar ile elektrostatik olarak etkileşime girmesi sonucu membranın alkali stabilitesinde iyileşme gözlemlenmiştir. Çapraz bağlama sayesinde membranın mekanik dayanımında da artış gözlemlenmiştir.

Fengxiang Zhang ve arkadaşları, polisülfon polimerini imidazolyum ile fonksiyonel hale getirerek yakıt hücreleri için ADM sentezlemişlerdir. Kuaterner amonyum grupları ile sentezlenen PSU membranları ile karşılaştırma yaptıklarında, İDK, iyonik iletkenlik ve STK değerlerinin daha iyi olduğu gözlemlenmiştir [41].

Guigui Wang ve arkadaşları, ADM'lerin iyonik iletkenliğini geliştirmek amacıyla polisülfon bazlı ADM'ler üzerine çalışma yapmıştır. Bu çalışmada, klorometilasyon süresinin PSU'a etkisinin yanı sıra farklı üçüncül amin (tersiyer amin) grupları kullanılarak kuaternizasyon etkisi de incelenmiştir [39]. Klorometilasyon süresi arttıkça klorometilasyon derecesinin de arttığı gözlemlenmiştir. Ancak klorometilasyon süresi arttıkça jelleşme olasılığı da artmıştır. 75 dakikadan sonra jelleşme gözlemlenmiştir. Kuaternizasyon ajanı olarak 5 üçüncül amin bileşiği kullanılmıştır. İyonik iletkenlikleri çoktan aza doğru TMA> DMEA> DMIPA> TMEDA> TEA şeklinde sıralanmıştır. Bu aminlerin yapıları incelendiğinde sterik engelin kuaternizasyona etkisi olduğu gözlemlenmiştir.

Bu tez çalışmasında, 2 boyutlu Mxene nanopartiküllerinin ADM sentezi için kullanımı üzerine odaklanılmıştır. ADM sentezinde kullanılmak üzere polisülfon polimeri seçilmiştir. Mxene, nanopartikül yüzeyinde bulundurduğu fonksiyonel gruplar ve yüksek kimyasal kararlılık özelliği nedeniyle tercih edilmiştir. Mxene'nin bu özellikleri, yüksek kimyasal kararlılığa ve yüksek iletkenliğe sahip ADM'lerin sentezlenmesini sağlamıştır.

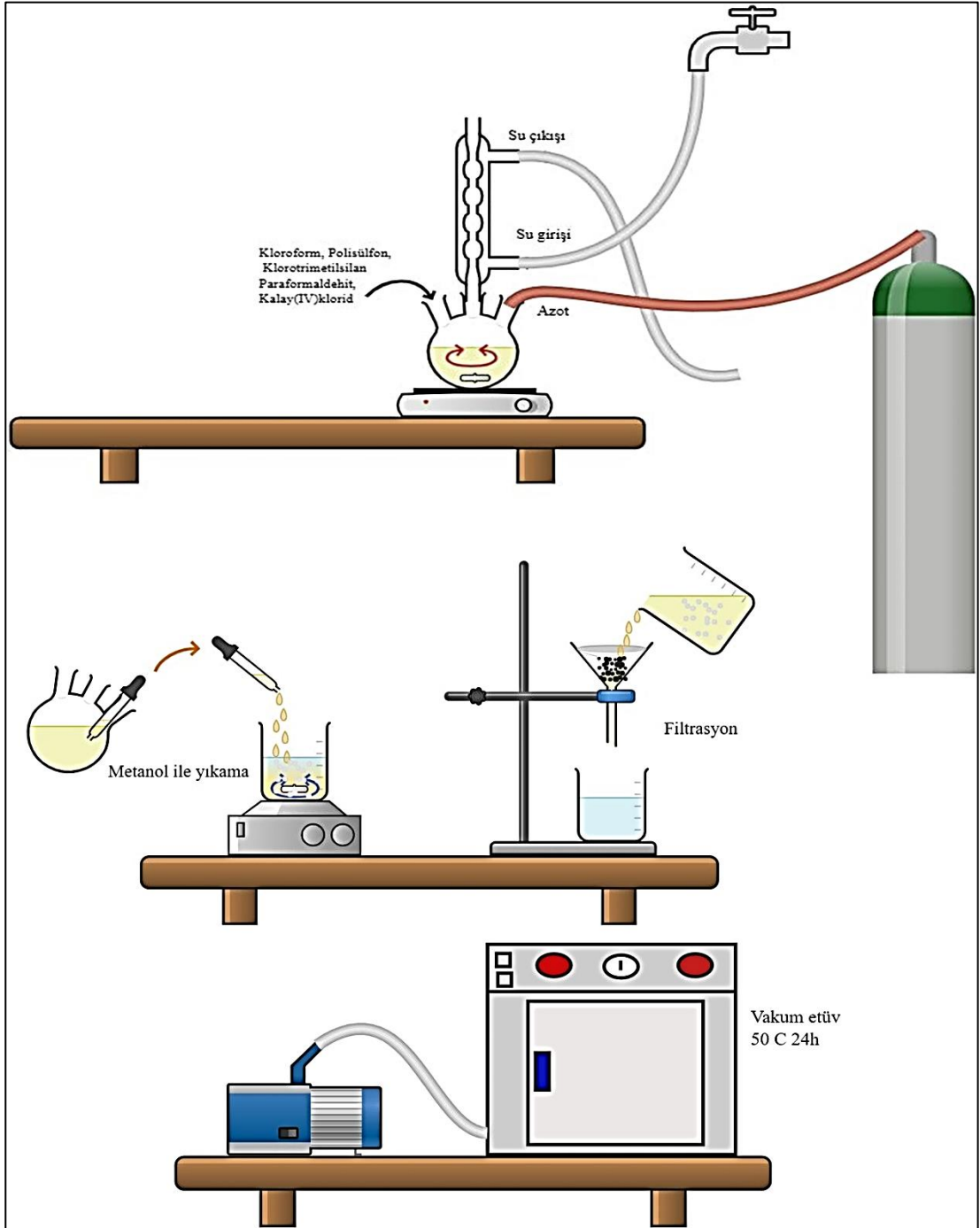
3. MALZEME ve YÖNTEM

3.1. Kimyasal Malzemeler

Tez kapsamında çözelti döküm yöntemi kullanılarak ADM üretmek için yüksek kimyasal ve mekanik dayanıma sahip PSU polimeri kullanılmıştır. PSU klorometilasyon reaksiyonu kloroform, klorotrimetilsilan, paraformaldehit, kalay (IV) klorür kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen çözelti, metanol içerisinde çöktürülmüştür. ADM'lerin mekanik dayanımı ve iletkenliğini arttırmak için nanomalzeme olarak Ti_3AlC_2 (MAX fazı) (nanograft) kullanılmıştır. Mxene sentezi LiF, HCl ve DMSO kullanılarak tamamlanmıştır. Membran eldesi için gerekli çözücü olarak DMF, PSU kuaternizasyonu TEA, 1-metil imidazol (M_{im}), DABCO ile gerçekleşmiştir. (3-aminopropil) trietoksisilan (APTES) ve (3-kloropropil) trietoksisilan (CTS) Mxene yüzeyinin fonksiyonizasyonunu sağlamak amacıyla kullanılmıştır. Elde edilen membranların ADMYH'lerde kullanılabilir hale getirmek için KOH çözeltisi kullanılmıştır. Mxene sentezi sırasında istenmeyen kimyasalları uzaklaştırmak için etanol kullanılmıştır.

3.2. Polisülfon Klorometilasyonu

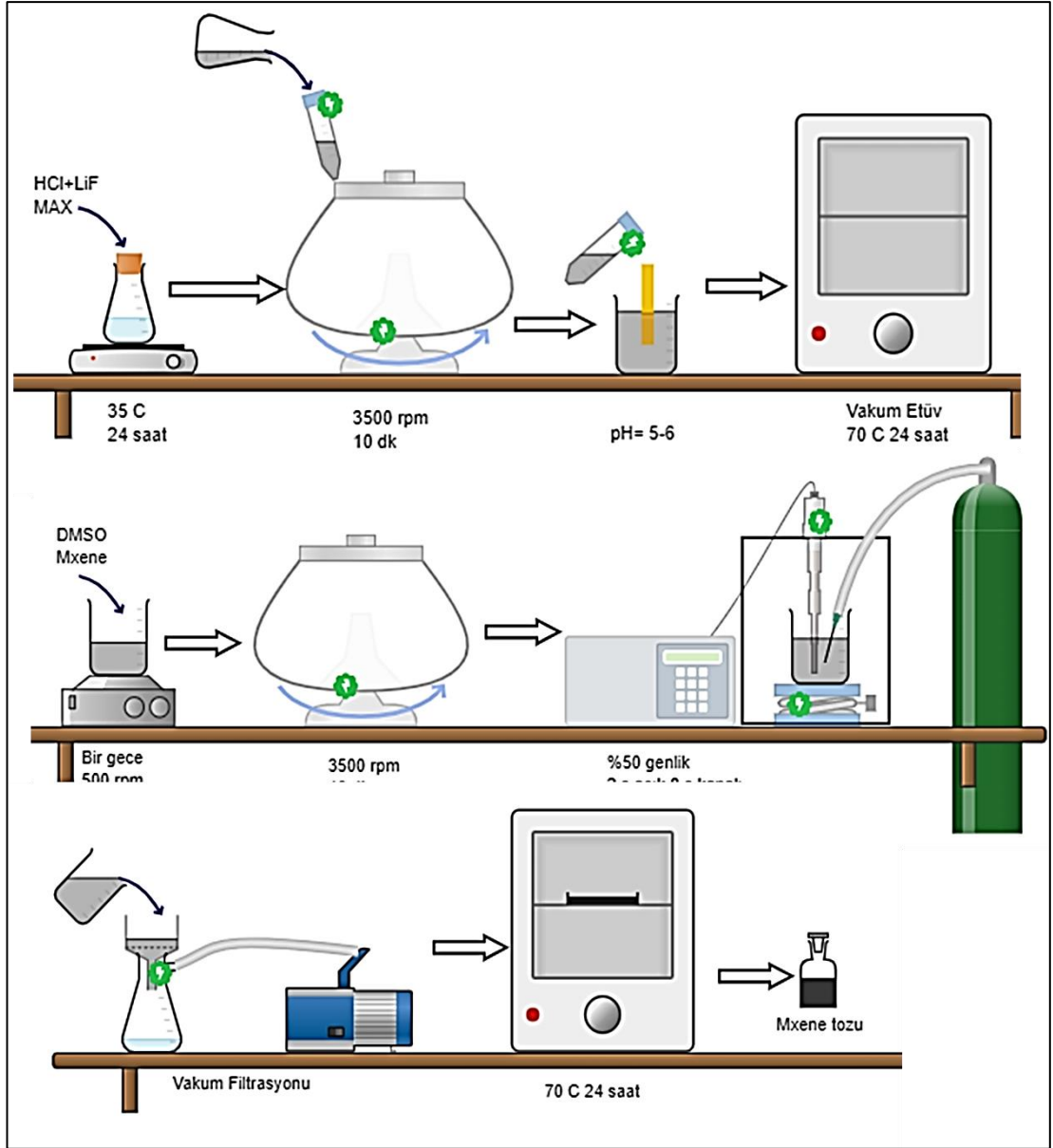
PSU halometilasyonu klorometilasyon olarak adlandırılır [42]. Klorometilasyon için 2,2575 g PSU 125 ml kloroform içinde oda sıcaklığında çözdürülmüştür. 1,53 g paraformaldehit eklendikten sonra reaksiyon ortamı 15 dk azot gazı beslenerek inert hale getirilmiştir. Geri soğutucu varlığında reaksiyon sıcaklığı 50 °C'de sabitlenmiştir. Klorometilasyon ajanı olarak 5,6 ml klorotrimetilsilan, katalizör olarak Lewis asidi olan 0,06 ml kalay (IV) klorür reaktöre eklenmiştir. Reaksiyon 24 saat devam etmiştir. 24 saatin sonunda metanol içinde reaksiyon çözeltisi damlatılarak yıkama yapılmıştır. Metanol içerisinde bir gece karışmaya bırakılmıştır. Filtrasyon yapıp metanol ve tepkimeye girmeyen diğer kimyasallar PSU'dan uzaklaştırılmıştır. Filtre edilen PSU vakum etüvde 50 °C de kurutulmuştur (Şekil 3.1). Klorometilasyon derecesinin kontrolü reaksiyon süresi ile sağlanmaktadır. Reaksiyon sonunda beyaz renkli ve hafif olacak şekilde klor grubu içeren PSU (CMPSU) elde edilmiştir.



Şekil 3.1: Klorometilasyon düzeneği.

3.3.Mxene Sentezi

Mxene, HCl içerisinde LiF kullanılarak HF eldesi ile sentezlenen yerinde hidrojen florür yöntemi (in-situ HF) ile MAX (Ti_3AlC_2) fazının 9 M 20 ml HCl ve 1 g LiF içeren çözelti içerisinde 35°C'deki reaksiyonu sonucunda alüminyum uzaklaştırılması sonucu elde edilmiştir [8].

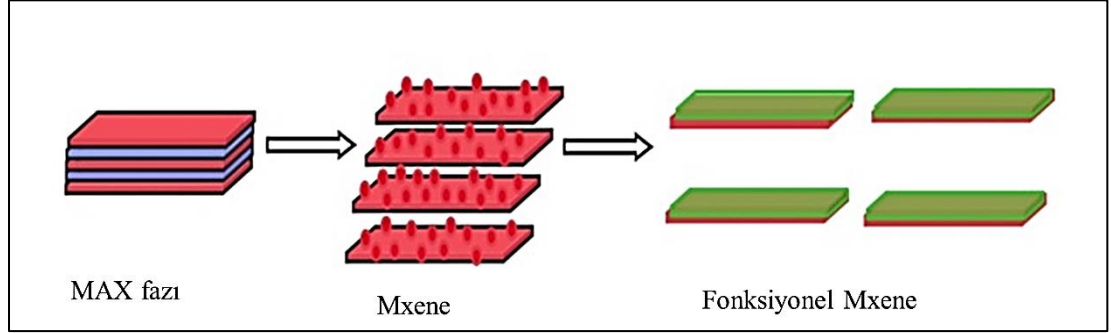


Şekil 3.2: Mxene sentezi düzeneği.

Elde edilen Mxene çözeltisi santrifüj ile pH 5-6 civarında olana kadar yıkanmış ve vakum etüvde $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ de kurutulmuştur. Mxene'nin DMSO içerisinde delaminasyonu ile katmanlar arasındaki mesafe arttırılmıştır. DMSO santrifüj ile uzaklaştırıldıktan sonra saf su ve Mxene çözeltisi hazırlanıp ultra ses cihazı 2 saniye açık 8 saniye kapalı ve %50 genlik koşullarında 6 saat çalıştırılarak Mxene katmanları birbirinden ayrılmıştır. Elde edilen Mxene vakum filtrasyon ile toplanıp vakum etüvde kurutularak membranlar için kullanıma hazır hale getirilmiştir.

3.4. Fonksiyonel Mxene Sentezi

Mxene'nin fonksiyonlandırılması için APTES ve CTS kullanılmıştır [43–47]. Şekil 3.3 Mxene yüzey fonksiyonalizasyonu şemasını vermektedir.



Şekil 3.3: Mxene fonksiyonalizasyon şeması.

Mxene'nin CTS ile fonksiyonalizasyonu şu şekilde gerçekleşmiştir [46]: 20 ml etanol içerisine 2 ml CTS eklenip teflon manyetik karıştırıcısı ile karıştırılmıştır. Bu karışım içerisine 100 mg Mxene'nin ultra ses kullanılarak delaminasyonu sağlanmıştır. Daha sonra CTS'in Mxene yüzeyini fonksiyonel hale getirmesi için 24 saat oda sıcaklığında 600 rpm de manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Karışım 4:1 etanol: su çözeltisiyle 3000 rpm 10 dk 3 defa santrifüj ile yıkanmıştır. Son defa sadece etanol ile yıkanarak 65 °C'de vakum etüvde 2 saat boyunca kurutulmuştur.

Başka bir bileşen olan APTES Mxene'nin fonksiyonlandırılması için kullanılmıştır [43]. Mxene'nin APTES ile fonksiyonalizasyonu şu şekilde gerçekleşmiştir;

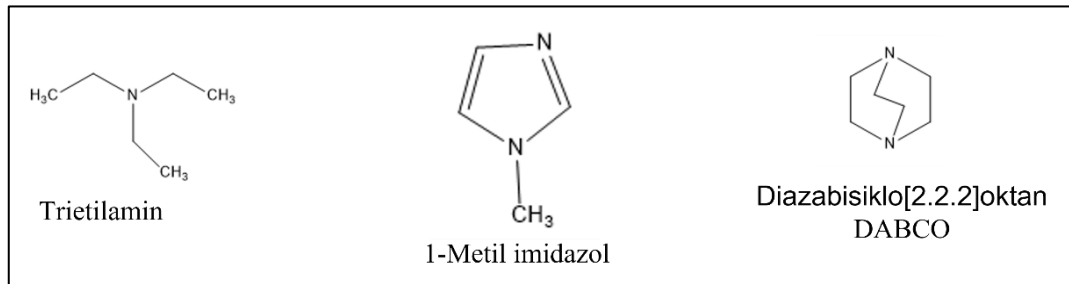
1 ml APTES 20 ml etanol:su (90:10) karışımına yavaş yavaş eklenmiştir. Reaksiyon ortamı asetik asit (1 M) kullanılarak pH= 3,5 olacak şekilde ayarlanmıştır. 0,1 gr Mxene 15 dk sonikasyon ile APTES içeren çözeltiye eklenmiştir. Reaksiyon 6 saat inert ortamda 70 °C'de gerçekleşmiştir.

Reaksiyon sonunda Mxene 3 kez etanol ile 3000 rpm 10 dk santrifüj kullanılarak yıkanmıştır. Yıkama sonucunda reaksiyona girmemiş fazla APTES uzaklaştırılması sağlanmıştır. Elde edilen segment 60 °C de 24 saat vakum etüvde kurutulmuştur.

3.5. Membranların Hazırlanışı

3.5.1. PSU Membran Sentezi

CMPSU'nın amin bileşikleriyle etkileşimi sonucu polimerin fonksiyonizasyonu sağlanmıştır. CMPSU'nun fonksiyonizasyonu için trietil amin (TEA), 1-metil imidazol (MIm) ve 1,4-diazabisiklo [2.2.2] oktan (DABCO) kullanılmıştır. Şekil 3.4.'de kullanılan kuaternizasyon ajanlarının yapıları verilmiştir.



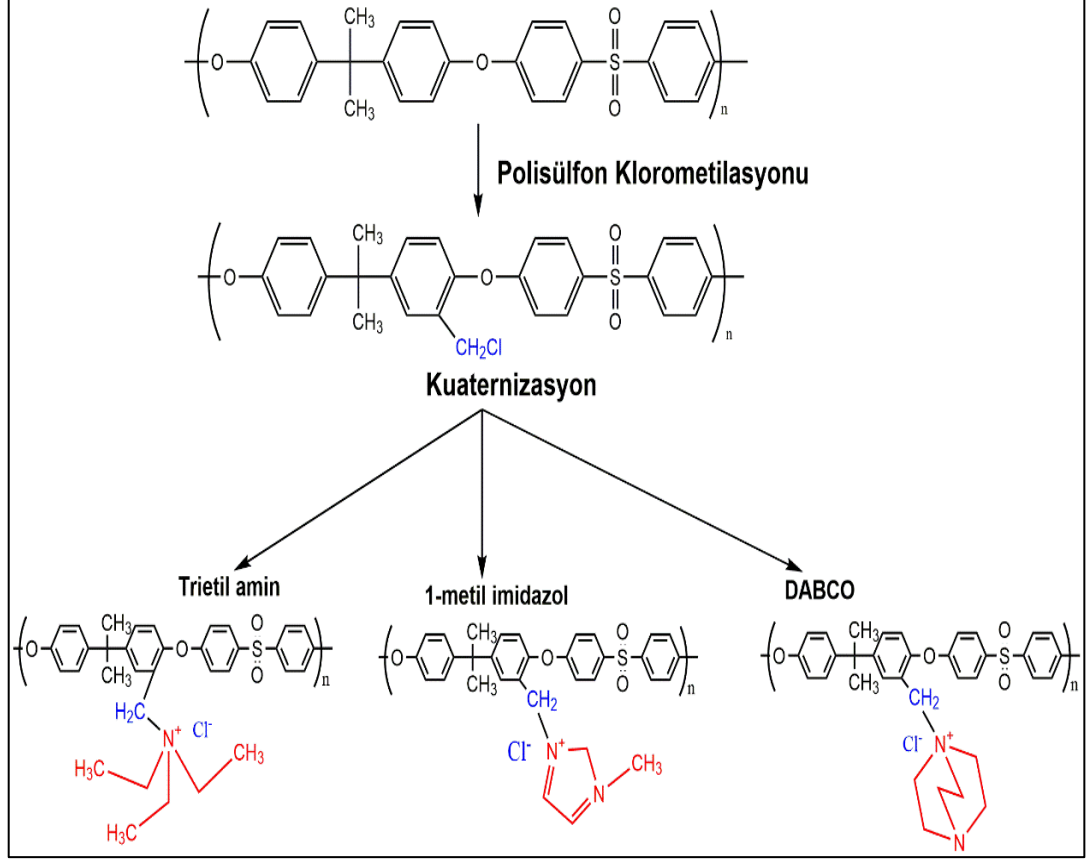
Şekil 3.4: Kuaternizasyon ajanları yapısı.

TEA ile kuaternize edilen membranların hazırlanması için 0,5 g CMPSU 2,5 ml DMF içerisinde çözdürülmüştür [48]. Daha sonra karışıma 0,5 g TEA eklenmiş 60 °C'de teflon manyetik karıştırıcı ile 24 saat boyunca karıştırılarak reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonucu elde edilen çözelti, çözelti döküm yöntemi kullanılarak petriye dökülmüştür. 70 °C'ye ayarlı vakum etüvde 24 saat kurutularak çözücü membrandan uzaklaştırılmıştır. Membran su yardımıyla petriden kaldırılmıştır.

1-metil imidazol kullanılarak elde edilen membranlar şu şekilde hazırlanmıştır: 0,5 g CMPSU, 2,5 ml DMF içinde çözülmüştür [41]. Çözülmüş CMPSU çözeltisine 0,25 g 1-metil imidazol eklenerek kuaternizasyon reaksiyonu başlatılmıştır. Reaksiyon 60 °C'de 24 saat boyunca devam etmiştir. 24 saatlik sürenin sonunda, reaksiyon çözeltisi çözelti döküm yöntemiyle bir petri kabına dökülmüştür. Petri kabı, 70 °C'ye ayarlanmış bir vakum etüvde 24 saat boyunca tutularak DMF uzaklaştırılmıştır. Membranın petriden saf su yardımıyla çıkarılmıştır.

DABCO kullanılarak elde edilen membranlar şu şekilde hazırlanmıştır [49]: 0,5 g CMPSU, 2,5 ml DMF içinde çözülmüştür. Çözülmüş CMPSU çözeltisine 0,25 g DABCO eklenerek kuaternizasyon reaksiyonu başlatılmıştır. Reaksiyon 60 °C'de 24 saat boyunca devam etmiştir. Sürenin sonunda, reaksiyon çözeltisi çözelti döküm

yöntemiyle bir petri kabına dökülmüştür. 70 °C'de 24 s vakum etüvde kurutulmuştur. Membranlar saf su içerisinde saklanmıştır. Şekil 3.5.'de kuaternizasyon reaksiyonları verilmiştir.



Şekil 3.5: Polisülfon kuaternizasyon reaksiyonları.

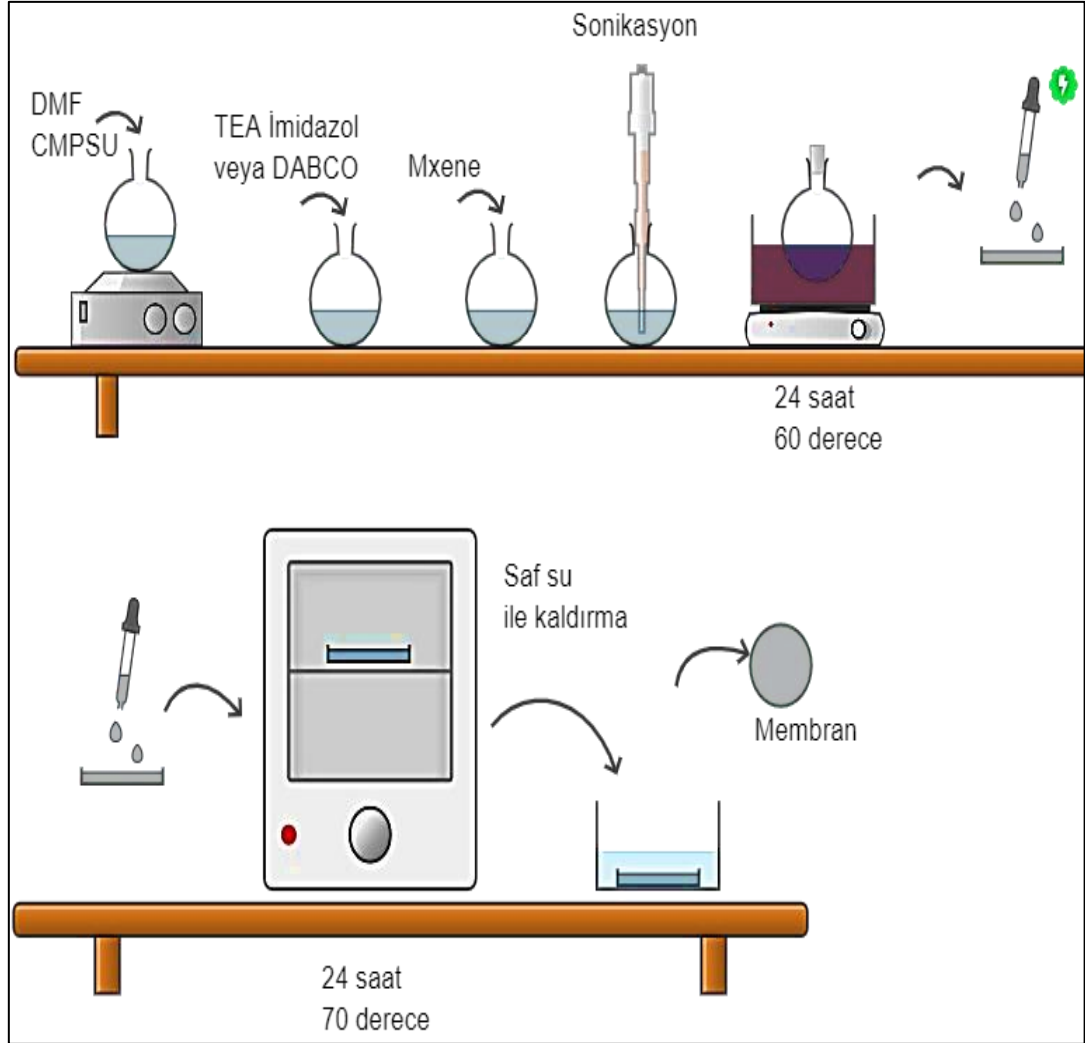
3.5.2. Nanokompozit Membranların Hazırlanışı

Nanokompozit membran hazırlamak için CMPSU organik çözücü olan DMF içerisinde çözdürülmüştür. Elde edilen çözelti içine, kütlece %3 Mxene ve fonksiyonelleşmiş Mxene 15 dk sonikasyon yardımıyla eklenmiştir [8].

Mxene membran çözeltilerine eklenirken 2 farklı strateji izlenmiştir. İlk stratejide Mxene'nin DMF içerisinde ultrases yardımıyla sonikasyonu gerçekleştirilmiştir. Daha sonra CMPSU ve kuaternizasyon ajanları eklenmiştir. Bu yöntemde Mxene'nin homojen dağılımı gözlemlenememiştir.

Diğer yöntemde ise elde edilen DMF/CMPSU çözeltisi içerisinde Mxene ultrases cihazı kullanılarak dağıtılmış ve ADM çözeltileri hazırlanmıştır. Daha sonra

kuaternizasyon ajanları eklenerek membran çözeltisinin fonksiyonelleşmesi sağlanmış ve çözelti döküm yöntemi kullanılarak membran elde edilmiştir (Şekil 3.6.).



Şekil 3.6: Membran sentez düzeneği.

3.6. Analizler için Kullanılan Cihaz ve Yöntemler

3.6.1. Proton Manyetik Rezonans Testi (H-NMR)

Varian UNITY INOVA Proton Manyetik Rezonans (H-NMR) cihazı kullanılarak H-NMR analizi yapılmıştır. Bu analiz kullanılarak PSU'nun klorometilasyon derecesi hesaplanacaktır [18]. Klorometilasyonu yapılmış PSU dötero kloroform (CDCl_3) içinde çözündürülmüştür. Analiz sonunda 4,5 ppm de pik

gözlemlenmesi beklenmektedir. 4.5 ppm'deki pik $-\text{CH}_2\text{Cl}$ gruplarını temsil etmektedir. [48].

3.6.2. X-ışını difraksiyonu (XRD)- X-Ray fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

BRUKER D-8 ADVANCE X-Ray Device cihazı kullanılarak XRD analizi yapılmıştır. Ölçümler 2θ (derece) 0-100° aralığında yapılmıştır [35]. XPS analizi bağlanma enerjisi (BE) 0-700 aralığında yapılmıştır.

3.6.3. Raman Spektroskopisi

Renishaw inVia Raman Microscope Raman Spektroskopisi cihazı kullanılmıştır. Raman analizi 0-1000 cm^{-1} aralığında yapılmıştır [50].

3.6.4. Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi

Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR Spectrometer cihazı kullanılmıştır. Çalışmada FT-IR analizleri, hazırlanan membranların kimyasal yapılarının karakterizasyonu için kullanılmıştır [6]. Ölçümler 500-3500 dalga boyu aralığında yapılmıştır.

3.6.5. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Mettler Toledo TGA cihazı kullanılmıştır. 20- 800 °C aralığında 10 °C/dk hızında testler gerçekleştirilmiştir [6].

3.6.6. Taramalı Elektron Mikroskobu- Enerji Dağılımı Spektroskopisi (SEM-EDX)

Philips XL 30 SFEG marka taramalı elektron mikroskobu kullanılarak analiz yapılmıştır. Mxene yüzeyindeki deformasyonların oluşumu SEM görüntüleri gözlemlenmiştir. EDX sonuçları Mxene içeriği hakkında bilgi verir [51].

3.6.7. Su Tutma Kapasitesi

Membranların su tutma kapasiteleri (STK), ıslak ($M_{\text{ıslak}}$) ve kuru (M_{kuru}) membranların ağırlık farklarından belirlenmiştir. Formül 3.1 kullanılarak hesaplanmıştır [51];

$$\% \text{ STK} = \frac{M_{\text{ıslak}} - M_{\text{kuru}}}{M_{\text{kuru}}} \times 100 \quad (3.1)$$

3.6.8. Şişme Kapasitesi

Membranların şişme oranları (ŞO), membranın saf su içerisine daldırmadan önceki ve sonraki boyutlarının karşılaştırılmasıyla belirlenmiştir. Formül 3.2 kullanılarak hesaplanmıştır [51].

$$\% \text{ ŞO} = \frac{(L_{\text{ıslak}} \times W_{\text{ıslak}}) - (L_{\text{kuru}} \times W_{\text{kuru}})}{(L_{\text{kuru}} \times W_{\text{kuru}})} \times 100 \quad (3.2)$$

3.6.9. İyon Değişim Kapasitesi

İyon değişim kapasiteleri ölçülürken, ADM'ler önce 0,1 M KOH içerisinde 24s sonra ayarlı HCl çözelti içerisinde 24 s bekletilmiştir. ADM'ler çözelti içerisinde çıkarılıp etüvde 60 °C de 2 saat kurutulmuş ve kuru ağırlıkları ölçülmüştür. Membranın çıkarıldığı HCl çözeltisi, ayarlı KOH çözeltisi ile titre edilmiştir. Sarf edilen KOH miktarı kaydedilmiştir. Bu değerler ile formül 3.3 kullanılarak iyon değişim kapasiteleri belirlenmiştir [51].

$$\text{IDK} = \frac{V_{\text{HCl}} * M_{\text{HCl}} - V_{\text{NaOH}} * M_{\text{NaOH}}}{m_{\text{kuru}}} \quad (3.3)$$

3.6.10. İyonik İletkenliği

Membran numunelerinin alternatif akım (alternative current, AC) iletkenlik özellikleri, Hioki IM3536 LCR (Bobin (L), kondansatör (C) ve direnç (R)) cihazı ile

ölçülmüştür. Membran numuneleri 10 mm çapındaki alüminyum kaplamalı bloke edici elektrotlar arasına sıkıştırıldıktan sonra Novocontrol BDS 1200 kapalı sistem numune tutucuya yerleştirilmiştir. Numunelerin iletkenlikleri Novocontrol Alpha-N yüksek çözünürlüklü dielektrik empedans analizörü kullanılarak ölçülmüştür. İletkenlik değerleri formül 3.4. kullanılarak hesaplanmıştır [52].

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{ac}(\omega) = \omega \varepsilon'' \varepsilon_0 \tan(\delta) \quad (3.4)$$

Bu bağlamda, ω açısal hız; ε_0 vakum geçirgenliği; ε'' karmaşık dielektrik geçirgenliğin imajiner kısmını temsil etmektedir. ε_0 değeri $8.852 \times 10^{-14} \text{ F cm}^{-1}$ olarak belirlenir. ε'' , $\varepsilon' \tan \delta$ değerine eşittir. Membranların hidroksit iletkenlikleri (σ , S.cm^{-1}) 3.5. eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır [52].

$$\sigma = \frac{L}{Rdw} \quad (3.5)$$

Bu eşitlikteki R: sıfır derece faz açısındaki empedans değerindeki membran direnci, L: iki elektrot arasındaki mesafe (cm), d ve w: sırasıyla membranın kalınlığını ve genişliğini ifade etmektedir [52].

Yüksek frekans aralığında yapılan ölçümler sonucu membranlara ait iletkenlik grafikleri elde edilmiştir. Bu grafiklerden okunan değerler iletkenlikleri hakkında gerekli bilgiyi sağlar.

3.6.11. Çekme Testi

20x1 mm² yüklenme alanına sahip membranlar Devotrans DVT BP D NN test cihazı ile test edilmiştir. Hazırlanan numuneler 10 mm/dk hızla çekme testine tabii tutulmuştur. Numuneler test edilirken nemli ve Cl⁻ formundadır [53].

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, PSU polimeri ve 2-boyutlu Mxene nanopartikülü ile kompozit bir ADM sentezlenmiş ve üretilen membranların karakterizasyonlarını gerçekleştirerek ADMYH'lerdeki kullanılabilirliklerini incelenmiştir.

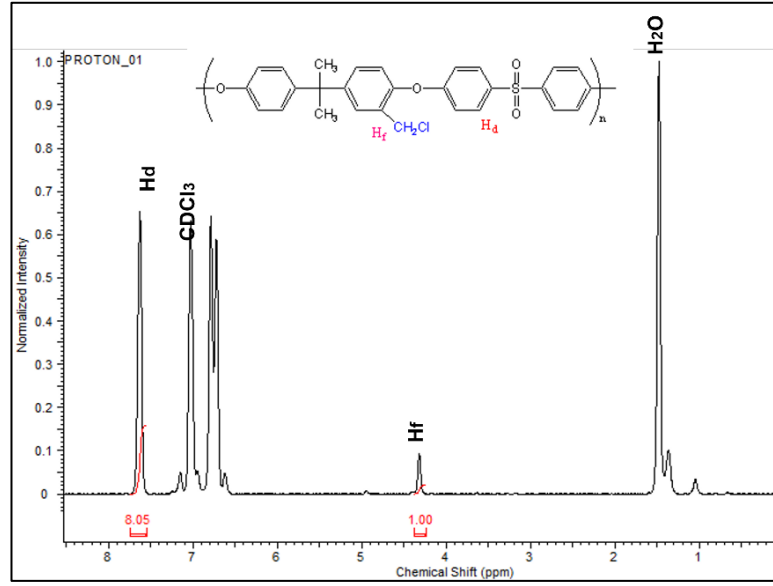
Öncelikle, PSU'nun klorometilasyonu yapılarak fonksiyonel gruplara sahip olması sağlanmıştır [39]. Bu aktif uçlar kuaternizasyon sayesinde pozitif yüklenerek hidroksil gruplarının geçişlerine izin vermişlerdir. ADM'lerde gözlenen düşük iletkenlik ya da düşük mekanik dayanımın önüne geçmek amacıyla Mxene nanopartikülü kullanımı seçilmiştir. Mxene yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplar sayesinde iletkenliği, kimyasal kararlılığı yüksek olması nedeniyle de mekanik dayanımı arttırmıştır. Ancak Mxene'nin yüzeyinde bulunan OH⁻ gruplarından dolayı oksijen ve suyla temasında oksitlenmesi söz konusudur. Bu yüzden Mxene fonksiyonizasyonu ile bu bozulmaların önüne geçilmesi hedeflenen durumlardan biridir. Ayrıca Mxene fonksiyonizasyonu sonucu pozitif yüklenen Mxene sayesinde membranların iletkenliğinde de artış gözlemlenmiştir.

4.1. Polisülfon Polimerinin Klorometilasyonu

ADM'lerin hazırlanmasında üç adım vardır: klorometilasyon, kuaternizasyon ve alkalizasyon. PSU bazlı ADM'lerin hazırlanmasındaki en önemli adımlardan biri klorometilasyondur , çünkü klorometillenmiş polimer, bağlı klorometil grubunun yüksek reaktivitesi nedeniyle kolayca kimyasal olarak modifiye edilebilir [39]. Başarılı klorometilasyon, polimer zincirine kaç tane iletken hidroksil grubunun yüklenebileceğini de belirler ve bu da iletkenliğin durumunu belirler.

Polisülfon polimeri yüksek kimyasal ve mekanik dayanıma sahip olduğu için membran sentezinde kullanılmak için seçilmiştir. Bu polimeri fonksiyonel hale getirmek için klorometilasyon işlemi uygulanmıştır.

Klorometilasyon derecesi (KD), reaksiyon süresine, sıcaklığına, reaksiyon ortamının inertliğine ve klorometil grubunun kaynağına göre değişiklik gösterir [5]. Yapılan sentez denemelerinde inert olmayan ortamda klorometilasyonun gerçekleşmediği gözlemlenmiştir. Reaksiyon süresi arttıkça KC'nin de arttığı daha önce yapılmış birçok çalışma bulunmaktadır.



Şekil 4.1: CMPSU H-NMR Sonucu.

Klorometilasyon işleminin başarılı olduğunun kanıtlanması ^1H -NMR analizi ile yapılmaktadır 4.5 ppm deki H_f piki, $-\text{CH}_2\text{Cl}$ grubu varlığını, H_d piki ise polimer yapısındaki $-\text{CH}_3$ grubunu temsil eder [39]. Piklerin integral alanları formül 4.1 kullanılarak klorometilasyon derecesinin hesaplanmasını sağlar.

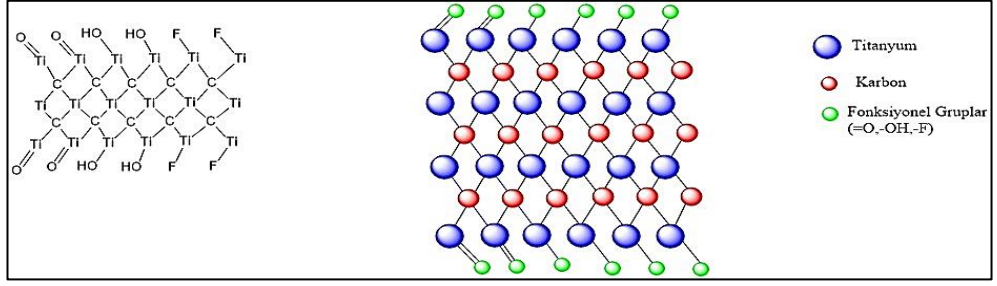
$$KD = \frac{2AH_f}{AH_d} \quad (4.1)$$

KD'nin, reaksiyon süresi ile doğru orantılı olarak arttığı diğer çalışmalarda kanıtlanmıştır [37,42,54,55]. Bu çalışmada klorometilasyon reaksiyonu 24 saat olarak ele alınmış olup, klorometilasyon derecesi 0,25 olarak hesaplanmıştır.

4.2. Mxene Sentezi

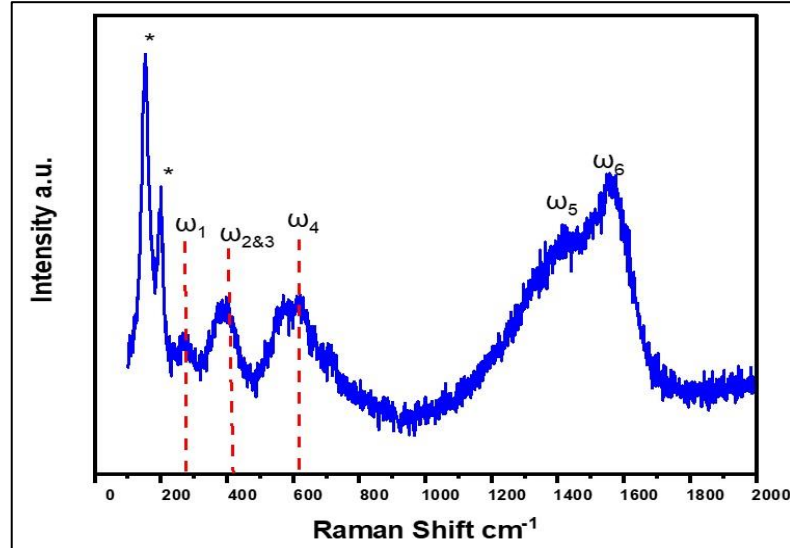
Mxene'nin yapısı Şekil 4.2'de verilmiştir. Mxene yerinde HF (in-situ HF) metodu ile sentezlenmiştir. Bu metot ile, HF kullanımının yaratacağı tehlikelerin önüne geçilmiştir [6].

Mxene sentezinin kontrolü Raman, XRD, XPS ve SEM-EDX analizi sonuçlarına bakarak değerlendirilebilir. Bu analiz yöntemleri Mxene'nin yüzey özellikleri, yapısı ve elementel bileşimi gibi özelliklerini belirlemek amacıyla kullanılmıştır.



Şekil 4.2: Mxene yapısı.

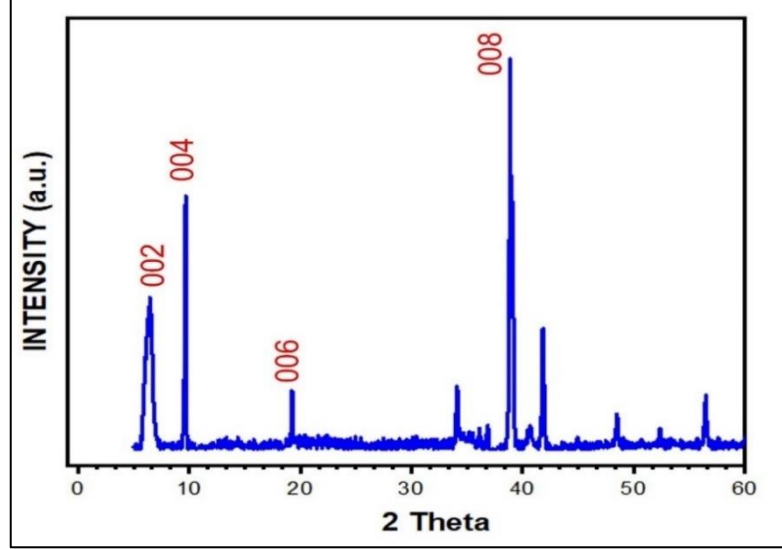
Raman spektrumunda gözlemlenen ω_1 , ω_2 , ω_3 ve ω_4 olarak etiketlenen zirveler, Ti_3AlC_2 'nin özgün özelliklerini yansıtan piklerdir ve literatür ile uyum içerisindedir [50]. Bu pikler Ti ve Al atomlarının kayma ve uzunlamasına salınımını göstermektedir. Özellikle ω_1 olarak adlandırılan 269 cm^{-1} de bulunan pik Al dağılmasının başarısı hakkında bilgi verir. Bu pikin Mxene spektrumundan kaybolması Al atomunun tamamen uzaklaştırılması ile ilişkilendirilir. Ayrıca $1000\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ arasında bulunan geniş pikler, grafit karbonun D ve G piklerine atanmıştır, bu da karbon varlığının düzensizliğini gösterir. 208 cm^{-1} de bulunan * ile işaretlenmiş pik Ti ve C atomlarının düzlem dışı titreşimlerini temsil ederken, 151 cm^{-1} deki pik ise oksitlenmiş Ti_3C_2 varlığına işaret etmektedir.



Şekil 4.3: Raman spektrumu.

Elde edilen Mxene'nin XRD sonuçları incelendiğinde; literatürdeki MAX fazının XRD analizi ile karşılaştırıldığında 2θ açısı Al uzaklaştırılmadan önce 10° iken

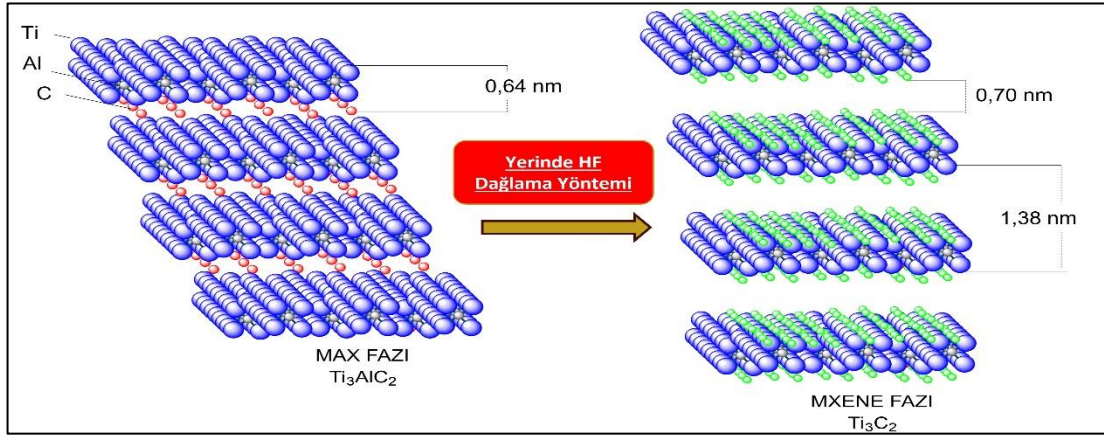
Mxene sentezi sonucu Al uzaklaştırıldığında 1° kayma göstermiştir [56]. Spektrumdaki pikler referans çalışmalar ile karşılaştırıldığında Mxene'nin başarılı bir şekilde sentezlenmiştir.



Şekil 4.4: XRD spektrumu.

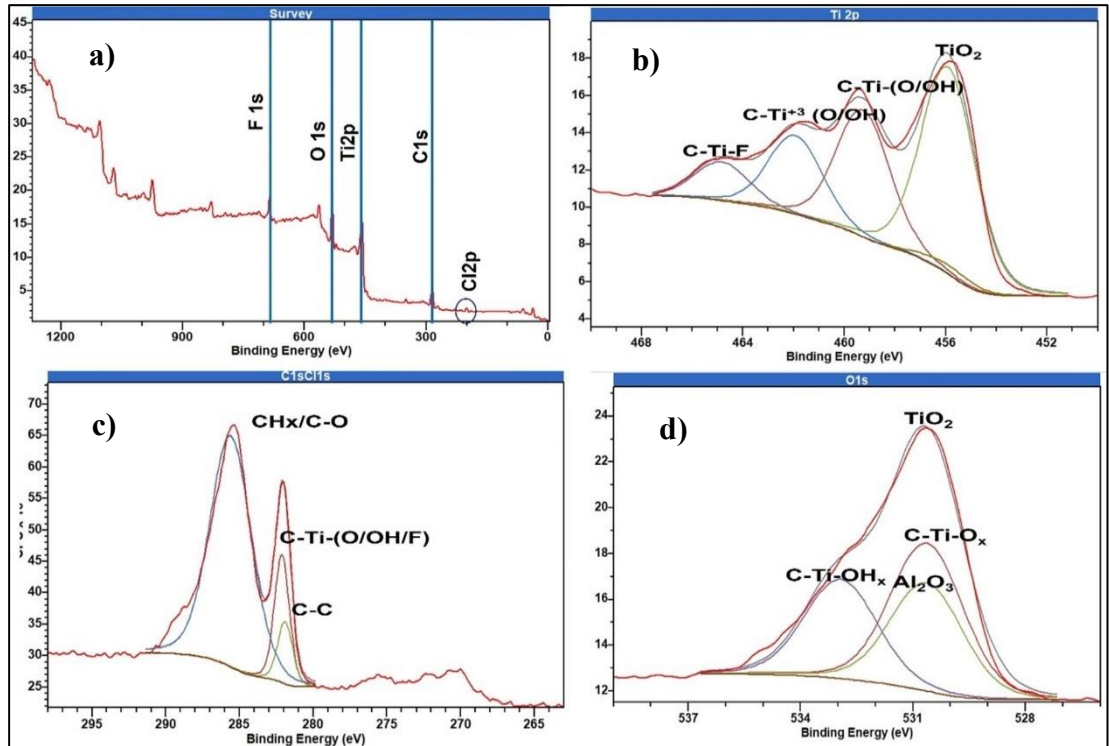
Kristalizasyon piki 002, $2\theta = 6,34^\circ$ deki pik olarak belirlenmiştir. Bu açı, Bragg Kanunu'nun uygulanmasıyla hesaplanan d aralığı (d-spacing) değerinin 1,38 nm olduğunu göstermiştir. (Şekil 4.4) [56]. Daha önce gerçekleştirilen bir çalışmada moleküler dinamik simülasyonu kullanılarak Mxene'in katmanlar arası mesafesi 0,64 nm olarak hesaplanmıştır [30]. Hesapladığımız d-aralığı değeri çıkarıldığında, katmanlar arasındaki serbest boşluğu 0,70 nm olduğu bulunmuştur (Şekil 4.5).

Hesaplanan serbest ara katman boşluğu Mxene'nin iyon taşıma mekanizması yoluyla iyonları ayırmak için kullanım potansiyeli olduğunu gösterir. 2θ açısı 39° de bulunan 008 olarak adlandırılan şiddetli pik Alüminyumunun dağlama ile başarılı bir şekilde uzaklaştığını kanıtlar. 002, 004, 006 pikleri Mxene'nin yatay istif halde bulunduğunu gösterir.



Şekil 4.5: Mxene'nin katmanlar arası serbest boşluğu.

Şekil 4.6' da XPS analiz sonuçları verilmiştir. CasaXPS programı sonuçların yorumlanmasında kullanılmıştır. Sonuçlar, Ti, C, O ve F olmak üzere dört elementin Mxene yapısındaki varlığını göstermektedir. 685 eV'de, %5.31 atomik oranında görülen F 1s piki, sulu ortamda HF kullanılarak Al tabakasının dağlanması sırasında Ti atomları üzerindeki flor terminasyonlarından kaynaklanır ve eser miktarlarda AlF_3 nanopartiküllerinin varlığına işaret eder [57].



Şekil 4.6: a) XPS spektrumu , b) Ti2p, c) C1s, d) O1s sonuçları.

O 1s'in spektrumunda 530.7 eV ve 529.7 eV pikleri O-C ve O-Ti'yi temsil eder. C1s spektrumundaki 285.9 eV, 284.7 eV ve 282.9 eV'deki pikler sırasıyla C-OH, C-C ve C-Ti bağlarını temsil eder [58].

Bu durumda, Ti-C ve Ti-O bağlarının varlığı, saf Mxene'nin oluşumunu doğrulamakta ve yüzeyde -OH ve F terminallerinin hidrofilik özelliklere ve negatif yük taşımaya katkıda bulunmaktadır. Polar yüzey fonksiyonel gruplarının varlığı, Mxene'nin dağlanma süreci sırasında ortaya çıkar ve bu fonksiyonel gruplar, Mxene'nin su, polar çözücüler ve polar polimerlerde iyi bir dağılım sağlamasına neden olur.

SEM-EDX cihazının sonuçları Mxene içeriğinde bulunan Al miktarındaki azalmayı nicel değerlerle gösterdiği için analizin başarısı hakkında XPS ve XRD sonuçlarından elde edilen verileri desteklemektedir. Tablo 4.1'de Ti, Al, C miktarları, sentez öncesi ve sentez sonrası olmak üzere kütlece yüzde değerleriyle verilmiştir.

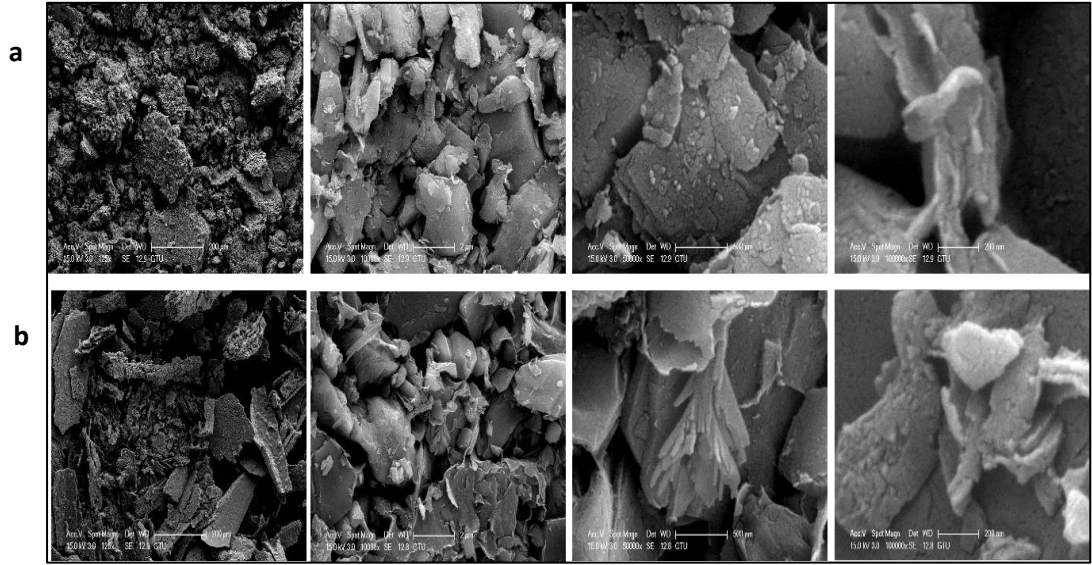
Tablo 4.1: a) MAX fazı b) Mxene EDX sonuçları.

a.	Element	Ağırlıkça %	Atomik %
	C K	5,10	15,19
	O K	9,67	21,61
	AlK	8,35	11,07
	AuM	9,71	7,76
	Cl K	0,97	0,98
	TiK	66,19	49,39
b.	Element	Ağırlıkça %	Atomik %
	C K	6,44	16,75
	O K	11,73	22,89
	F K	8,60	14,14
	AlK	3,07	3,55
	AuM	7,66	1,21
	S K	0,47	0,46
	Cl K	2,39	2,10
	TiK	59,64	38,39

Tablo 4.1'deki sonuçlar karşılaştırıldığında MAX fazından Mxene'e geçince Al miktarının %8,35'ten %3,07'ye düştüğü görülmüştür. Bu sonuçlar başarılı bir Al uzaklaştırılmasının gerçekleştiğini ifade eder. C ve O'nun kütlece artmasının yanı sıra Ti'de azalma söz konusudur. Bu durum, HF'nin Ti elementinden kayba neden olması ile açıklanabilir. Cl'nin artışının kaynağı tepkimeye girmeyen HCl ile gösterilebilir. Sentez sonucu yüzeydeki HF dağlamasıyla oluşan fonksiyonel gruplardan biri olan F

elementinin varlığı ağırlıkça %8,60 olarak Mxene yüzeyinde bulunmaktadır. S elementi ise katmanlar arası mesafeyi arttırmak amacıyla kullanılan DMSO'nun santrifüj yapılsa dahi uzaklaşmamış eser miktarda bulunduğunu gösterir [57].

Şekil 4.7'de SEM görüntüleri incelendiğinde; Mxene prekürsörünün HF ile dağlanması sonucunda yüzey deformasyonlarını görülmektedir. SEM görüntüsü, Al tabakasının çıkarılmasıyla birlikte $Ti_3C_2T_x$ 'nin tabakalı ve yatay istifli yapısını sergilemektedir [59].

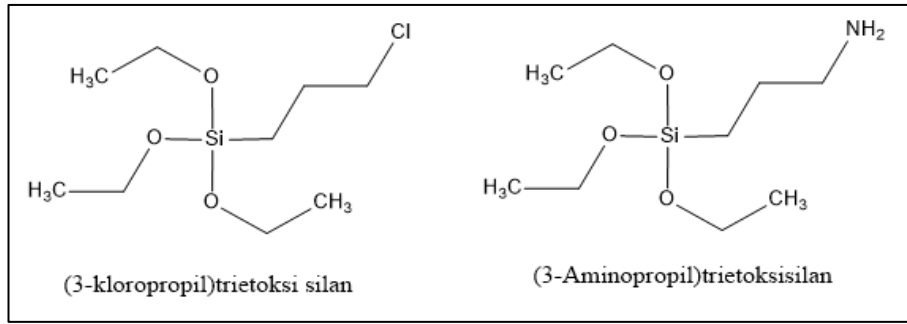


Şekil 4.7: a) MAX fazı b) Mxene sentezi sonucu SEM analizi.

4.3. Mxene Fonksiyonalizasyonu

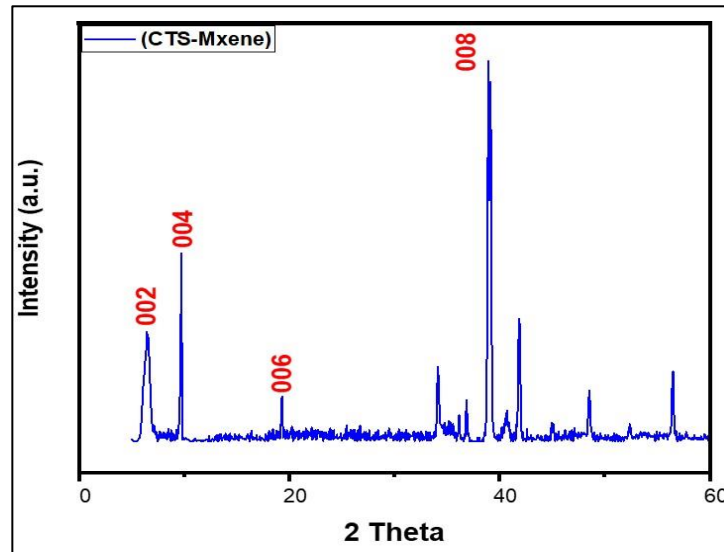
Mxene, 2 silanizasyon ajanı CTS ve APTES kullanılarak fonksiyonel hale getirilmiştir. Kimyasalların yapısı Şekil 4.8'de verilmiştir.

Mxene fonksiyonalizasyonu, ADM'lerin performansını ve kararlılığını artırmak amacıyla yapılmıştır [46]. Bu sayede fonksiyonize edilmiş Mxene'nin iyon seçiciliği, membran kararlılığı ve iyon değişim kapasitesi gibi özelliklerinde gelişme sağlanabilir. Mxene yüzeyindeki (3-kloropropil) ve (3-aminopropil) varlığı, membranın yüzey reaktivitesini değiştirebilir ve membranın su tutma özelliğini kontrol etmede kullanılabilir.



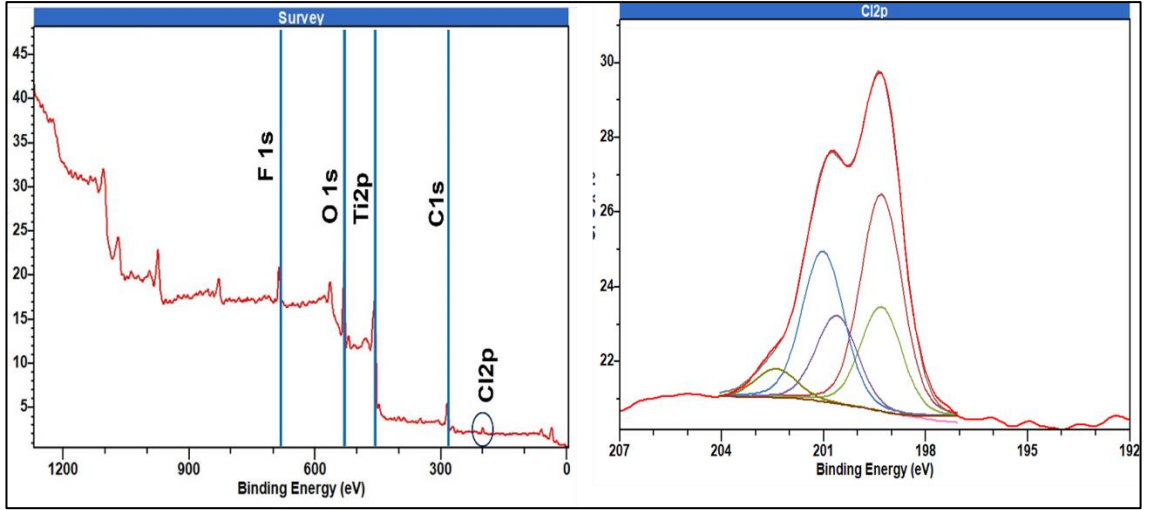
Şekil 4.8: Mxene fonksiyonizasyon ajanları.

Başarılı bir Mxene fonksiyonizasyonunun yapıldığı XRD ve XPS sonuçlarına bakarak söylenebilir. Şekil 4.9’da fonksiyonel Mxene’nin XRD spektrumu verilmiştir. Mxen’nin karakteristik pikleri yanı sıra 2θ açısında değişim söz konusudur. Bu durumda d-aralığı 1,36 nm, katmanlar arasındaki serbest boşluğu 0,72 nm olarak hesaplanmıştır. CTS ile fonksiyonizasyon sonucu serbest boşluğun 2 nm arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.9: CTS-Mxene XRD spektrumu.

XPS sonuçları incelendiğinde, $\text{Cl}2p$ pikinin şiddetinin Mxene’nin fonksiyonelleşmesiyle arttığı gözlemlenmiştir. Bu durum fonksiyonizasyon sonucu yüzeyde bulunan Cl^- gruplarıyla ilişkilendirilebilir.



Şekil 4.10: CTS-Mxene XPS spektrumu.

Bu çalışmada, fonksiyonizasyon sayesinde Cl^- ucuna sahip olan Mxene'nin NH_4^+ ile pozitif yüklenmesi için CMPSU ile birlikte kuaternizasyonunu sağlamak için membran çözeltisine birlikte eklenmiştir. Ancak beklenildiği gibi iletkenliklerinde artış gözlemlenmemiştir. Bu durum, Mxene'nin kuaternize olmayan uçlarının OH^- iyonlarını iterek sterik engeller oluşturarak iyon geçişlerini kapaması sonucu membranın iyon iletkenliğini düşürmesi ile açıklanabilir [59].

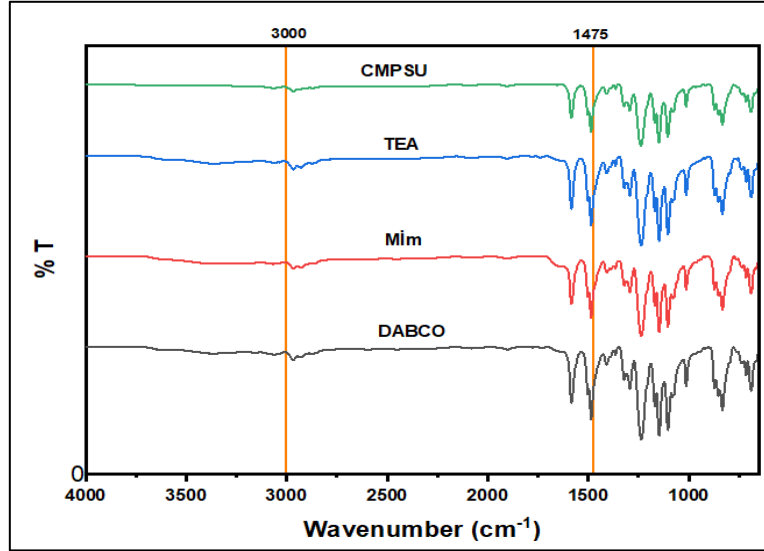
APTES ile Mxene fonksiyonizasyonunda, APTES'nin yapısında bulundurduğu NH_4^+ sayesinde Mxene pozitif yüklenir[43]. Bu sayede Mxene kuaternizasyonuna gerek duyulmaksızın iyonların taşınması söz konusudur. Membran çözeltisine eklendiğinde pozitif yüklü halde membranda yer alacağından OH^- taşınması sayesinde iyonik iletkenliğini CTS-Mxene içeren membrana göre arttığı görülmüştür.

4.4. Membran Sentezi ve Analizi

CMPSU'nun TEA, Mİm ve DABCO ile kuaternizasyonu ADM'lerin sentezi için gerekli olan ikinci adımdır. Membranların başarılı bir şekilde kuaternize olduğu FTIR sonuçlarına bakarak anlaşılabilir. Şekil 4.11.'de CMPSU, SK1, SK4 ve SK8 kodlu membranların FTIR spektrumu verilmiştir.

FTIR sonuçlarında, 3000 cm^{-1} dalga boyunda PSU'nun karakteristik piki varlığı söz konusudur[6]. 1587 , 1509 and 1489 cm^{-1} 'de bulunan keskin pikler aromatik hidrokarbonların iskelet titreşimleridir (skeletal vibrations). 1205 ve 1019 cm^{-1} deki

pikler S=O bağının simetrik ve asimetrik titreşimlerini temsil eder. 740 cm^{-1} deki pik C-Cl bağının pikidir ve klorometilasyonun gerçekleştiğini söyler.



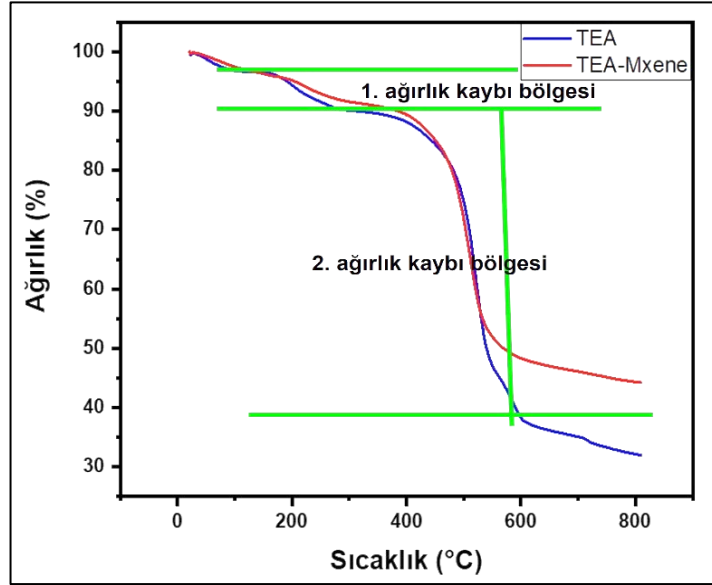
Şekil 4.11: FTIR spektrumu.

CMPSU ve farklı kuaternizasyon ajanları ile kuaternize edilmiş PSU spektrumları arasındaki fark 1475 cm^{-1} deki N-CH₂ titreşimlerini temsil eden piktir [6]. PSU'nun karakteristik piklerinin yanı sıra 1397 , 1364 and 1320 cm^{-1} 'de pikler gözlemlenmiştir. Bu pikler kuaterner amonyum gruplarını temsil eder. Bu sonuçlar kuaternizasyonların başarılı olduğunu gösterir.

Mxene'nin membranların termal kararlılığına olan etkisi TGA analizi ile incelenmiştir. Şekil 4.12'de görüldüğü üzere iki deformasyon bölgesi mevcuttur.

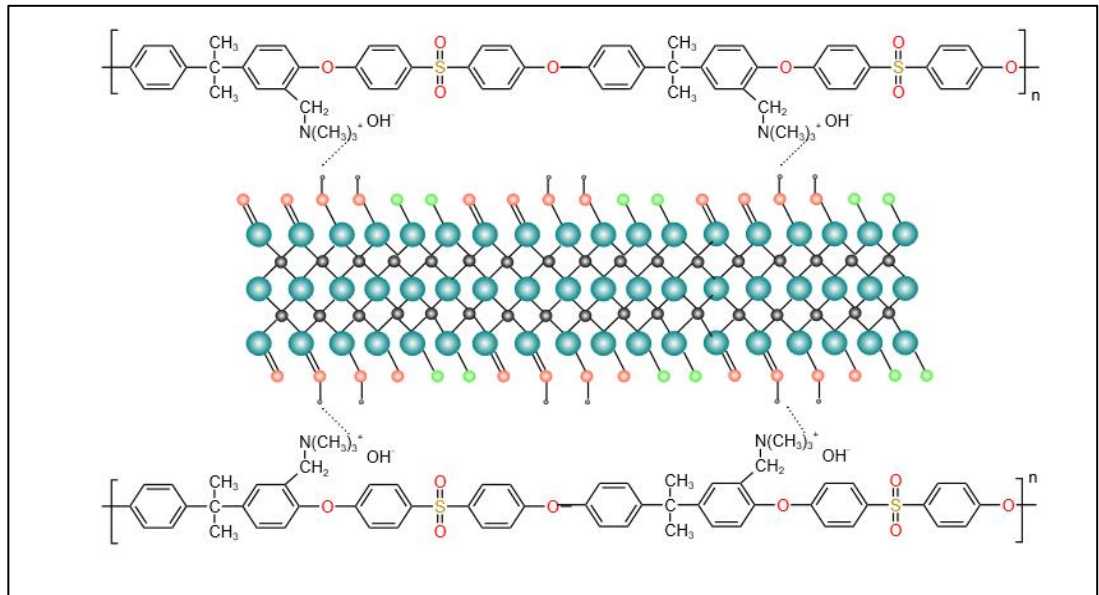
Birinci deformasyon bölgesinde ($200\text{-}300\text{ }^{\circ}\text{C}$) PSU'ya bağlı olan kuaternizasyon ajanlarının deformasyonu, ikinci ve en büyük deformasyon bölgesinde ($500\text{-}600\text{ }^{\circ}\text{C}$) ise PSU'nun deformasyonu söz konusudur [6].

TEA membranı 1. bölgede %6,04 'lük bir ağırlık kaybı yaşamıştır. 2.Bölgede ise %53,96'lık bir ağırlık kaybı yaşamıştır. TEA-Mxene membranı 1. bölgede %5,08'lük bir ağırlık kaybı yaşamıştır.2.Bölgede ise %44,64'lık bir ağırlık kaybı yaşamıştır. Bu sonuçlar eşliğinde Mxene eklendiğinde termal dayanımın arttığı söylenebilir.



Şekil 4.12: TGA spektrumu.

Membranların sentezinde kullanılan polimer ve Mxene etkileşimleri Şekil 4.13'teki gibidir. Polisülfon klorometilasyonu ile elde edilen klor uçları, kuaternizasyon için kullanılan ajanlar ile Van der Waals, hidrojen bağı ve elektrostatik etkileşimlerle Cl^- iyonunun bulunduğu uçla etkileşime geçmiştir [60]. Daha sonra KOH çözeltisi kullanılarak Cl^- iyonları ile OH^- iyonlarının yer değiştirmesi sağlanmış ve membran yakıt hücrelerinde kullanıma hazır hale getirilmiştir.

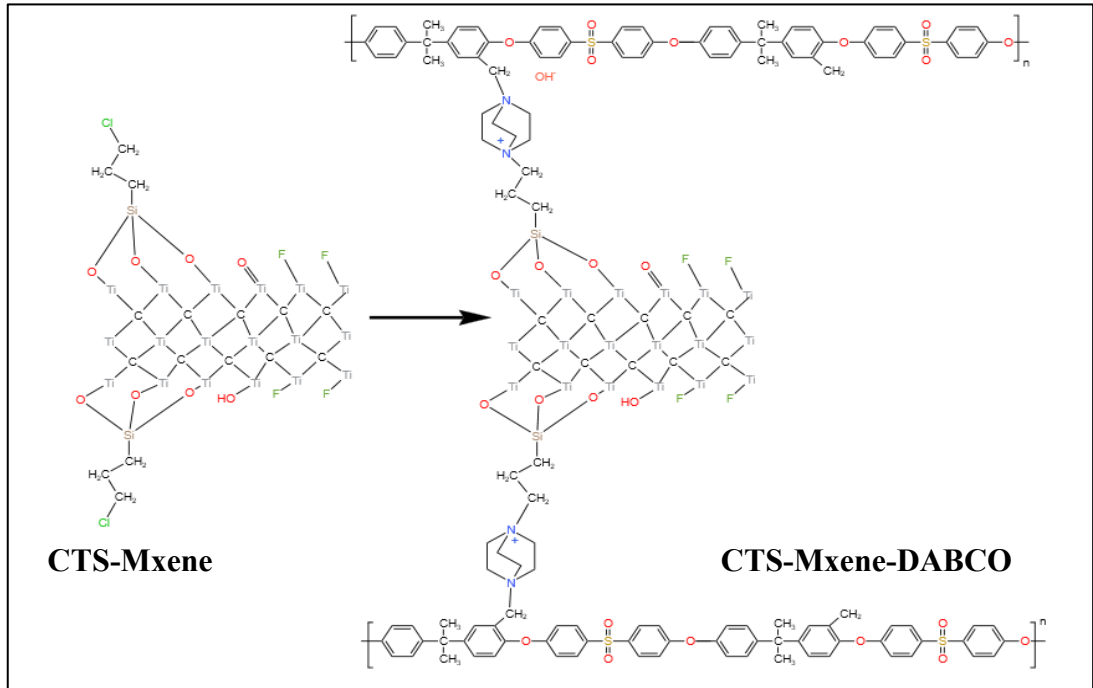


Şekil 4.13: Mxene ve polimer etkileşimleri.

Mxene fonksiyonizasyonu CTS ve APTES kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Fonksiyonizasyonun sağlanması için Mxene üzerinde bulunan OH⁻ gruplarından yararlanılmıştır. Mxene CTS etkileşimleri Şekil 4.14'teki gibidir.

Bu fonksiyonizasyonun amacı; su dispersiyonu zayıf olan Mxene'lerin suyla etkileşiminden dolayı çökelme ve birikme eğiliminin önüne geçmektir. Fonksiyonizasyon sayesinde Mxene yüzeylerinin işlevsellikleri, performansları ve kararlılıkları önemli ölçüde artırılabilir[46,60].

Fonksiyonel Mxene ve DABCO ile kuaternizasyon sonucu oluşan membranın yapısı Şekil 4.14'te verilmiştir. DABCO yapısı gereği hem CMPSU'ya bağlanarak polimeri kuaternize eder hem de Mxene'e bağlanarak iyon kanallarını oluşturabilir. Şekilde Mxene'i CTS ile negatif yükleyerek DABCO ile bağlanma olasılığının oluşması sağlanmıştır.



Şekil 4.14: Fonksiyonel Mxene ve polimer etkileşimleri.

ADM'ler başarılı bir şekilde sentezlendikten sonra alkali yakıt hücresinde kullanılabilirlikleri incelenmiştir. Bu amaçla su tutma kapasitesi (STK), şişme oranı (ŞO), iyon değiştirme kapasitesi (İDK) ve iyonik iletkenlik (İİ) testleri yapılmıştır.

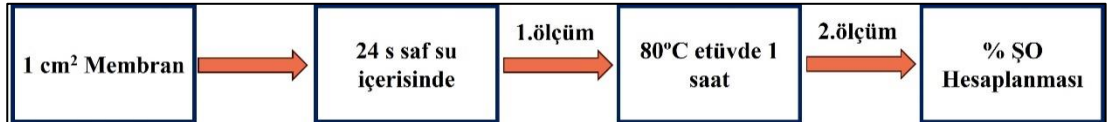
STK'leri hesaplanırken su içinde saklanan membranlar önce KOH çözeltisi içerisinde 24 saat bekletilmiştir. Daha sonra deiyonize su ile yıkanıp yine deiyonize su içerisinde 24 saat bekletilmiştir. 24 saat sonunda sudan çıkarılan membranların ıslak

ağırlıkları tartılmıştır. Ölçümler kaydedilip, membranlar 80°C etüvde 1 saat kurutulmuştur. Kuru membran ağırlıkları da aynı şekilde kaydedilip formül 3.1. kullanılarak % STK değerleri hesaplanmıştır. Sonuçlar Tablo 4.2’de verilmiştir.

Sonuçlar incelendiğinde TEA içeren SK1, SK2 ve SK3 membranlarında Mxene eklendiğinde %STK değerlerinin düştüğü gözlemlenmiştir. MIm içeren SK4, SK5, SK6 ve SK7 membranlarında da aynı etki söz konusudur. Bunun sebebi, Mxene’nin d-aralığının değişmemesi ile açıklanabilir. Fonksiyonel Mxene ile elde edilen membranların %STK değerinde artış olması, Mxene’nin d-aralığının fonksiyonelleşme sonucunda artmasıyla açıklanabilir [56].

Ancak DABCO içeren SK8, SK9, SK10 ve SK11 membranlarında %STK değerlerinde düzenli bir artış gözlemlenmiştir. Bunun nedeni DABCO’nun yapısal farklılıklarından kaynaklanabilir. Mxene yapısı gereği hidrofilik olması dolayısıyla %STK değerinin artması beklenmiştir ancak Mxene’nin aglomerasyon sonucunda membran porlarını kapatarak %STK değerlerini düşürdüğü tahmin edilmektedir [61].

ŞO değeri hesaplanırken membranlar 1 cm² alanında kesilir. 24 saatliğine deiyonize su içinde tutulan membranların genişlik ve uzunlukları not edilir. Daha sonra etüvde 80 °C’de 1 saat tutulan membranların genişlik ve uzunlukları tekrar ölçülür ve formül 3.2. kullanılarak ŞO değerleri hesaplanır (Şekil 4.15).



Şekil 4.15: Şişme oranı hesaplanması.

Sonuçlar Tablo 4.2’te verilmiştir. Sonuçlara göre; Mxene’nin ŞO’ ya olumsuz yönde bir etki yaptığı söylenebilir. ŞO’nun iletkenlikle doğru orantılı olan ilişkisi göz önüne alındığında ŞO azaldıkça iletkenlik değerlerinin de azalması beklenir [61]. Ancak Mxene’nin sahip olduğu özellikler sayesinde ŞO azalmasına rağmen iletkenlik artmıştır. Bu sayede yakıt hücresinde oluşabilecek şişme kaynaklı sorunların önüne geçilebilir. ŞO’nun düşmesi Mxene’nin membran yüzeyinde fiziksel bir bariyer oluşturması ve suyun membran yapısına nüfus etmesini engellemesiyle açıklanabilir [62].

Membranların titrasyonla ölçülen iyon değişim kapasiteleri (İDK) 3.6.9. numaralı bölümde bahsedildiği gibi hesaplanmıştır. Tespit edilen İDK değerleri Tablo 4.2’te listelenmiştir. İDK sonuçları, polimer üzerindeki Cl^- uçlarının OH^- iyonlarıyla değişimi hakkında bilgi verir.

Sonuçlar incelendiğinde, Mxene içermeyen membranlarda İDK değeri yüksek olan membran SK8 olduğu gözlemlenmiştir. DABCO içerdiği 2 NH_2^+ aktif ucu sayesinde İDK’sı yüksek membranların oluşumunu sağlar. Mxene eklendiğinde ise her membranın Mxene’siz halleri ile kıyaslandığında bir düşüş söz konusudur. Bu durum Mxene’nin aglomere olması durumu ve iyon seçici yapısı ile açıklanabilir [60].

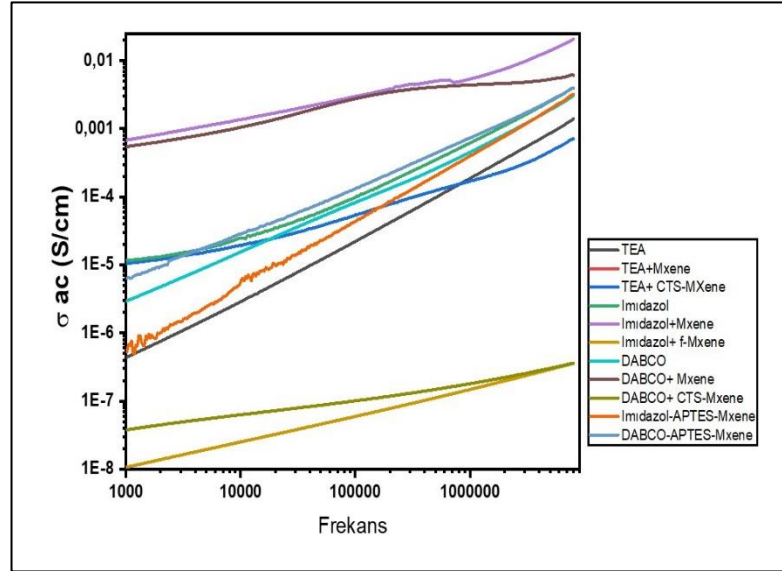
Tablo 4.2: STK, ŞO, İDK ve iyonik iletkenlik sonuçları.

Membran Kodu	Membran İçeriği	STK (%)	ŞO (%)	İDK (mmol/g)	İyonik İletkenlik (S/cm)
SK1	TEA	44,68	10,27	2,85	$1,46 \times 10^{-4}$
SK2	TEA+ Mxene	10,67	2,10	1,09	$5,66 \times 10^{-4}$
SK3	TEA+ CTS-Mxene	28,70	2,00	2,10	$6,47 \times 10^{-5}$
SK4	Mim	71,90	78,20	2,00	$3,8 \times 10^{-4}$
SK5	Mim+Mxene	10,47	9,09	0,93	$2,10 \times 10^{-2}$
SK6	Mim+ CTS-Mxene	16,96	5,26	1,46	$4,09 \times 10^{-5}$
SK7	Mim+APTES-Mxene	20,16	14,24	3,70	$3,20 \times 10^{-3}$
SK8	DABCO	14,25	11,00	1,30	$2,80 \times 10^{-4}$
SK9	DABCO+Mxene	16,95	10,00	0,58	$2,00 \times 10^{-2}$
SK10	DABCO+ CTS-Mxene	31,41	15,00	1,95	$3,70 \times 10^{-7}$
SK11	DABCO+ APTES-Mxene	44,53	43,40	2,30	$3,99 \times 10^{-3}$

Fonksiyonel Mxene içeren SK6, SK7, SK10 ve SK 11 kodlu membranların %STK, %ŞO, İDK değerleri incelenmiştir. Değerler karşılaştırıldığında APTES içeren membranların CTS içerenlere göre daha büyük STK, ŞO ve İDK değerlerine sahip olduğu söylenebilir. STK ve ŞO değerlerinin artması APTES’nin yapısı gereği Mxene pulları arasındaki d-aralığının daha fazla olması nedeniyle açıklanabilir. Ayrıca Mxene üzerinde bulunan fonksiyonel grupların NH_4^+ ile değişimi iyon değişimi için gerekli uçların sayısını arttırarak İDK değerlerinin CTS’ye göre fazla olmasını sağlamıştır.

Elde edilen membran numunelerine ait frekans-iletkenlik grafikleri Şekil 4.16’da verilmiştir. Membranların iletkenlik ölçümleri, membranlar tamamen hidratlı haldeyken yapılmıştır [60]. Membranlarda DABCO’nun en iyi iletkenlik sonucu verdiği gözlemlenmiştir. Sonuçlar ışığında Mxene katkısının tüm membranlarda iletkenliği arttırdığını söylenebilir. İyonik iletkenlik ölçümleri İDK sonuçlarından bağımsız sonuçlar vermiştir.

İyonik iletkenlik membran içinde iyonların hareketliliği ve iletkenlik yollarının etkinliği ile ilgilidir. Tablo 4.2 incelendiğinde İDK azalmasına rağmen iyonik iletkenliğin artması söz konusudur. Bu durum Mxene nanopartiküllerinin iyon hareketlerini kolaylaştırdığı ve bu şekilde membranın iyonik taşıma performansını ve iletkenliğini arttırması ile açıklanabilir [63].



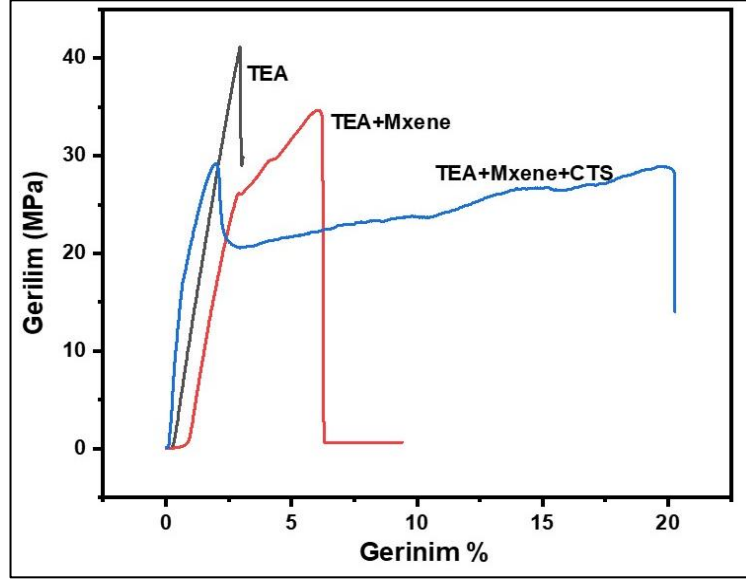
Şekil 4.16: İletkenlik grafikleri.

CTS ile fonksiyonallizasyonu sonucunda iletkenliğin artması beklenmiştir. Ancak tam tersi bir durum söz konusudur. Bu durum CTS sayesinde negatif yüklenen Mxene’lerin iyonları taşımak yerine uzaklaştırmasından kaynaklıdır. Sterik uyumsuzluk mevcuttur [59].

Mxene’nin membran mekanik dayanımlarına etkisini çekme testi sonuçlarına göre yorumlanabilir [53]. Sonuçların tamamı incelendiğinde Mxene eklendiğinde membranların mekanik dayanımının olumlu yönde etkilendiği söylenebilir.

Şekil 4.17’de TEA içeren membranların 10 N kuvvet uygulayan çekme testi cihazına karşı gerilim-gerinim eğrileri verilmiştir. Bu sonuçlar ışığında, TEA’lı

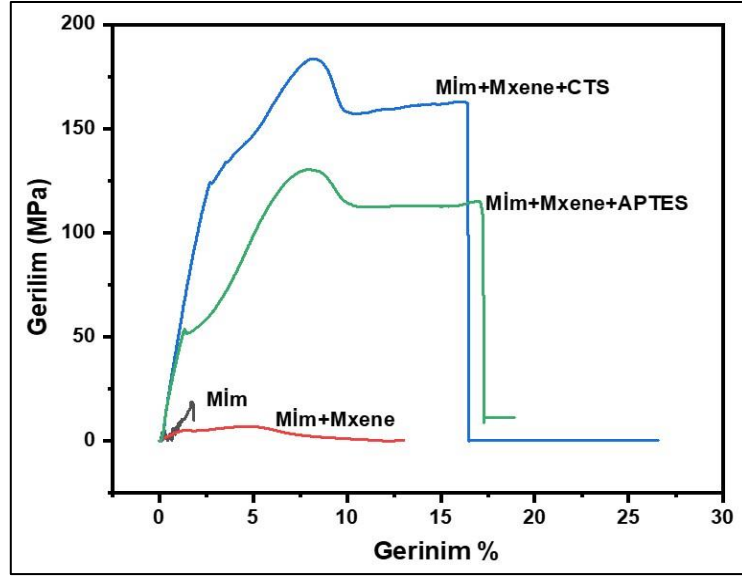
membranın young modülü 16,35 MPa iken Mxene eklenince 18,01 MPa, CTS ile fonksiyonelize edilen Mxene eklendiğinde ise 17,44 MPa olarak hesaplanmıştır. % kopma uzamalarına bakıldığında, Mxene eklendiği zaman % uzamanın 2,91’den 6,85’e, fonksiyonel Mxene eklendiğinde ise 20,17’ye yükselmesi söz konusudur.



Şekil 4.17: TEA içeren membranların gerilme – şekil değiştirme eğrileri.

Şekil 4.18’da Mİm içeren membranların 10 N kuvvet uygulayan çekme testi cihazına karşı gerilim-gerinim eğrileri verilmiştir. Mİm içeren membranın young modülü 12,96 MPa olarak hesaplanmıştır. Mxene eklendiğinde bu değer 3,48 MPa’ya gerilemiştir. Fonksiyonel Mxene eklendiğinde şekilde de görüldüğü üzere young modülünde artış söz konusudur.

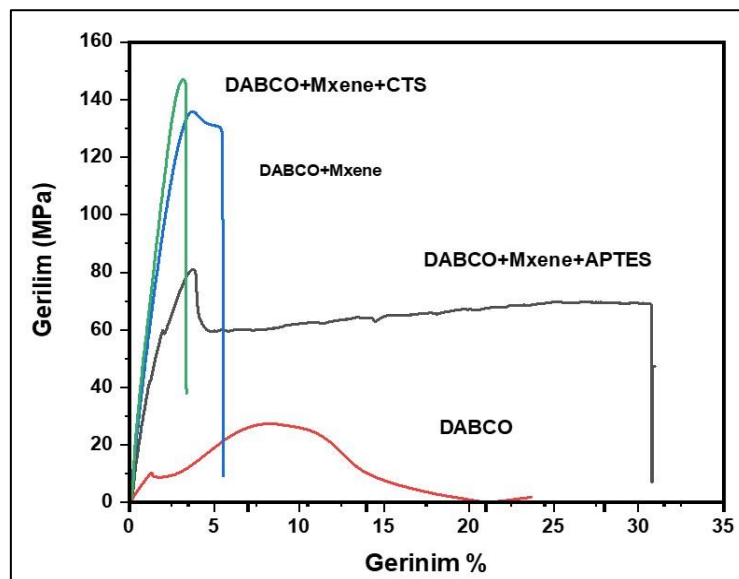
CTS-Mxene içeren membranın young modülü 93,46 MPa’a kadar çıkmıştır. APTES-Mxene’de ise bu değer 37,67 MPa olarak hesaplanmıştır. %Kopma uzaması değerlerine bakıldığında, %1,69, %6,05, %16,36 ve %17,25 uzama miktarları görülmüştür. Bu durumda Mxene ve fonksiyonel Mxene’in %kopma değerlerine olumlu bir etki bıraktığı söylenebilir.



Şekil 4.18: Mīm içeren membranların gerilme – şekil değiştirme eğrileri.

Şekil 4.19’de DABCO içeren membranların 10 N kuvvet uygulayan çekme testi cihazına karşı gerilim-gerinim eğrileri verilmiştir.

DABCO içerikli membranın young modülü 6,73 MPa, DABCO-Mxene içerenin 83,94 MPa, Mxene-CTS için 112,96 MPa ve Mxene-APTES için 45,89 MPa olarak hesaplanmıştır. %Kopma uzamalarında en yüksek değer %30,65 ile Mxene-APTES membranına aittir. DABCO membranının %13,24 civarında sündüğü gözlemlenmiştir. Mxene-CTS eklendiğinde kopma uzaması %3,27’ye gerilemiştir.



Şekil 4.19: DABCO içeren membranların gerilme – şekil değiştirme eğrileri.

5. SONUÇLAR

- Tez çalışmasında, PSU bazlı ADM'lerin nanomalzeme kullanılarak özelliklerinin iyileştirilmesi incelenmiştir.
- PSU, yüksek mekanik ve kimyasal dayanıma sahip olduğu için membran sentezinde kullanılmak üzere seçilmiştir.
- PSU klorometilasyon reaksiyonu optimum olarak inert ortamda 24 saat ve 50 °C gerçekleştirilmiş ve bu her sentezde sabit tutulmuştur. Sıcaklık veya süredeki değişim polimerin çapraz bağlanmasıyla sonuçlanmıştır.
- Mxene sentez yöntemleri incelenmiş olup, yerinde HF yöntemi seçilerek Mxene sentezi yapılmıştır.
- Sentez sonucunda yapılan analizlerde MAX fazından Al elementinin uzaklaştırıldığı Raman, XRD, XPS, SEM-EDX analizleriyle kanıtlanmıştır.
- Membranların sentezinde çözücü olarak DMF kullanılmıştır. DMF, PSU için etkili bir çözücüdür.
- Mxene katkısı ile membranların iletkenliklerinde artış sağlanmıştır. Ayrıca çekme testi sonuçları incelendiğinde, Mxene içeren membranların Mxene içermeyen karşıtlarına göre mekanik dayanımlarının da arttığı gözlemlenmiştir.
- Mxene fonksiyonizasyonu CTS ve APTES kullanılarak yapılmıştır. CTS ve APTES kullanılmasının amacı, Mxene stabilitesini iyileştirmek ve iyonik iletkenliğini arttırmaktır.
- Mxene'nin membran çözeltisi içerisine homojen dağıtılması için sonikasyon cihazı 15 dk kullanılmıştır.
- Membranların %STK değerleri incelendiğinde membrana eklenen Mxene katkısının %STK ve %ŞO oranlarını düşürdüğü söylenebilir. Bu durum XRD sonucu hesaplanan d-aralığının değişmemesinden kaynaklanmaktadır.
- Fonksiyonel Mxene'nin membranların STK ve %ŞO değerlerine olan etkileri incelenmiştir. İncelemenin sonucunda fonksiyonel hale gelen Mxene'nin d-aralığındaki artışa bağlı olarak %STK ve %ŞO oranlarında artış olduğu gözlemlenmiştir.
- Bu çalışmada elde edilen membranların iletkenlikleri 1.46×10^{-4} — 3.8×10^{-4} S/cm iken Mxene eklenince iletkenlikleri 5.66×10^{-4} — 2.10×10^{-2} S/cm 'e yükselmiştir.
- CTS ile fonksiyonizasyonu gerçekleşen Mxene ile elde edilen membranlarda ise bu aralık 3.7×10^{-7} — $6,47 \times 10^{-5}$ S/cm şeklindedir.

- APTES kullanarak fonksiyonalize edilen Mxene katkılı membranlarda ise iletkenlik değerleri 3.20×10^{-3} — 3.99×10^{-3} S/cm şeklinde değişmiştir.
- Membranların termal dayanımı TGA sonuçları ile incelenmiştir.
- Membranların mekanik dayanımı gerilme-gerinme eğrileri çizilerek incelenmiştir. Sonuçlar Mxene'nin membranların mekanik dayanımına etkilerinin olumlu yönde olduğunu göstermektedir.
- Sonuç olarak, elde edilen membranlar arasında yüksek iletkenliğe ve yüksek mekanik dayanıma sahip olan membran DABCO-Mxene içerikli SK9 membranıdır.
- Bundan sonraki çalışmalarda, membranların yüksek alkali ortamlara dayanımı, Mxene'nin ve fonksiyonel Mxene'nin bu ortamlarda membrana ne yönde katkı sağladığı incelenecektir.

KAYNAKLAR

- [1] Carrette L.,Friedrich K.A.,Stimming U., (2000), “Fuel Cells: Principles, Types, Fuels, and Applications”, ChemPhysChem, 1 (4), 162–193.
- [2] Guaitolini S.V.M., Fardin J.F., (2018), “Fuel Cells: History (Short Remind), Principles of Operation, Main Features, and Applications”, Advances in Renewable Energies and Power Technologies, (2), 123-150.
- [3] Maheshwari K.,Sharma S.,Sharma A.,Verma S., (2018), “Fuel Cell and Its Applications: A Review.” International Journal of Engineering Research & Technology, 7 (6), 6-9.
- [4] Merle G.,Wessling M.,Nijmeijer K., (2011), “Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review”, Journal of Membrane Science, 377 (1–2), 1–35.
- [5] Wang G.,Weng Y.,Chu D.,Chen R., Xie D., (2009), “Developing a polysulfone-based alkaline anion exchange membrane for improved ionic conductivity”, Journal of Membrane Science, 332 (1–2), 63–68.
- [6] Shen Z.,Chen W.,Xu H.,Yang W.,Kong Q.,Wang A., (2019), “Fabrication of a novel antifouling polysulfone membrane with in situ embedment of Mxene nanosheets”, International Journal of Environmental Research and Public Health, 16 (23), 4659-4675.
- [7] Fei M.,Lin R.,Deng Y.,Xian H.,Bian R.,Zhang X., (2018), “Polybenzimidazole/Mxene composite membranes for intermediate temperature polymer electrolyte membrane fuel cells”, Nanotechnology, 29 (3), 1-6
- [8] Zhang X.,Fan C.,Yao N.,Zhang P.,Hong T.,Xu C., (2018), “Quaternary Ti3C2Tx enhanced ionic conduction in quaternized polysulfone membrane for alkaline anion exchange membrane fuel cells”, Journal of Membrane Science, 563,882–887.
- [9] Acres G. J. K., (2001), “Recent advances in fuel cell technology and its applications”, Journal of Power Sources, 100 (1-2), 60-66.
- [10] Bıyıkoglu A., “Yakıt Hücrelerinin Tarihsel Gelişimi, Çalışma Prensipleri ve Bugünkü Durumu”, (2003), G.Ü. Fen Bil. Derg., 16 (3), 523-542.
- [11] Boudghene Stambouli A., Traversa E., (2002), “Fuel cells, an alternative to standard sources of energy”, Renewable and Sustainable Energy Reviews, (6), 297–306
- [12] Sammes N., Bove R., Stahl K., (2004), “Phosphoric acid fuel cells: Fundamentals and applications”, Current Opinion in Solid State and Materials Science, 5 (8), 1–35.

- [13] Lucia U., (2014), "Overview on fuel cells", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 30,164–169.
- [14] Jain K., Jain K., (2021), "Hydrogen Fuel Cell: A Review of different types of fuel Cells with Emphasis on PEM fuel cells and Catalysts used in the PEM fuel cell", *International Journal of All Research Education and Scientific Methods*, 9 (9), 1012-1025.
- [15] Karaoğlu M.U., Kuralay N. S., (2014), "PEM Yakıt Hücresi Modeli," *Mühendis ve Makina*, 55 (657), 51-58.
- [16] Jeevanantham S.,Hosimin S.,Vengatesan S., Sozhan G., (2018), "Quaternized poly(styrene-co-vinylbenzyl chloride) anion exchange membranes: Role of different ammonium cations on structural, morphological, thermal and physico-chemical properties", *New Journal of Chemistry*, 42 (1), 380–387.
- [17] Özcan Z., (2016), "Yakıt Hücresi Uygulamaları İçin Polivinil Alkol Esaslı Anyon Değişim Membranlarının Geliştirilmesi", *Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi*.
- [18] Rangel-Cárdenas AL., Koper GJM., (2017), "Transport in Proton Exchange Membranes for Fuel Cell Applications-A Systematic Non-Equilibrium Approach." *Materials (Basel)*, 10 (6), 576.
- [19] Şimşek Ö., (2019), "Anyon Değişim Membran Yakıt Hücreleri İçin İmidazolyum Fonksiyonlu Membranların Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu", *Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi*.
- [20] Narducci R.,Sgreccia E.,Knauth P., Di Vona M.L., (2021), "Anion exchange membranes with 1D, 2D and 3D fillers: A review", *Polymers*, 13 (22), 3887.
- [21] Alabi A.,AlHajaj A.,Cseri L.,Szekely G.,Budd P., Zou L., (2018), "Review of nanomaterials-assisted ion exchange membranes for electromembrane desalination", *Npj Clean Water*, (10), 1-5.
- [22] Elumalai V., Sangeetha D., (2018), "Preparation of anion exchangeable titanate nanotubes and their effect on anion exchange membrane fuel cell", *Materials and Design*, (154), 63–72.
- [23] Zhang D.,Xu S.,Wan R.,Yang Y., He R., (2022), "Functionalized graphene oxide cross-linked poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)-based anion exchange membranes with superior ionic conductivity", *Journal of Power Sources*, (517), 230720-230729.
- [24] Derbali Z.,Fahs A.,Chailan J.F.,Ferrari I. V.,Di Vona M.L., Knauth P., (2017), "Composite anion exchange membranes with functionalized hydrophilic or hydrophobic titanium dioxide", *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (30), 19178–19189.
- [25] Vinodh R., Sangeetha D., (2013), "Efficient utilization of anion exchange composites using silica filler for low temperature alkaline membrane fuel cells", *International Journal of Plastics Technology*, 17 (1), 35–50.

- [26] Gao L., Li C., Huang W., Mei S., Lin H., Ou Q., (2020), "MXene/Polymer Membranes: Synthesis, Properties, and Emerging Applications", *Chemistry of Materials*, 32 (5), 1703–1747.
- [27] Naguib M., Barsoum M.W., Gogotsi Y., (2021), "Ten Years of Progress in the Synthesis and Development of Mxenes", *Advanced Materials*, 33 (39), 2103393-210341.
- [28] Munir S., Rasheed A., Rasheed T., Ayman I., Ajmal S., Rehman A., (2020), "Exploring the Influence of Critical Parameters for the Effective Synthesis of High-Quality 2D Mxene", *ACS Omega*, 5 (41), 26845–26854.
- [29] Sun W., Shah S.A., Chen Y., Tan Z., Gao H., Habib T., (2017), "Electrochemical etching of Ti_2AlC to Ti_2CT_x (MXene) in low-concentration hydrochloric acid solution", *Journal of Materials Chemistry A*, 5 (41), 21663–21668.
- [30] Li T., Yao L., Liu Q., Gu J., Luo R., Li J., (2018), "Fluorine-Free Synthesis of High-Purity $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (T=OH, O) via Alkali Treatment", *Angewandte Chemie*, 130 (21), 6223–6227.
- [31] Ghidui M., Lukatskaya M.R., Zhao M.Q., Gogotsi Y., Barsoum M.W., (2015), "Conductive two-dimensional titanium carbide "clay" with high volumetric capacitance", *Nature*, 516 (7529), 78–81.
- [32] Shi H., Zhang P., Liu Z., Park S.W., Lohe M.R., Wu Y., (2021), "Ambient-Stable Two-Dimensional Titanium Carbide (MXene) Enabled by Iodine Etching", *Angewandte Chemie - International Edition*, 60 (16), 8689–8693.
- [33] Tang H., Hu Q., Zheng M., Chi Y., Qin X., Pang H., (2018), "MXene–2D layered electrode materials for energy storage", *Progress in Natural Science: Materials International*, 28 (2), 133–147.
- [34] Riazi H., Anayee M., Hantanasirisakul K., Shamsabadi A.A., Anasori B., Gogotsi Y., (2020), "Surface Modification of a Mxene by an Aminosilane Coupling Agent", *Advanced Materials Interfaces*, 7 (6), 1902008, 1902016.
- [35] Mozafari M., Soroush M., (2021), "Surface functionalization of MXenes", *Materials Advances*, 2 (22), 7277–7307.
- [36] Ji J., Zhao L., Shen Y., Liu S., Zhang Y., (2019), "Covalent stabilization and functionalization of MXene via silylation reactions with improved surface properties", *FlatChem*, (17), 100128-100134.
- [37] Carbone A., Pedicini R., Gatto I., Saccà A., Patti A., Bella G., (2020), "Development of polymeric membranes based on quaternized polysulfones for AMFC applications", *Polymers*, 12 (2), 283-298.
- [38] Ionita M., Pandele A.M., Crica L.E., Obreja A.C., (2016), "Preparation and characterization of polysulfone/ammonia-functionalized graphene oxide composite membrane material", *High Performance Polymers*, 28 (2), 181–188.

- [39] Park A., Turley F., Wycisk R., Pintauro P., (2015), “Diol-Crosslinked Electrospun Composite Anion Exchange Membranes”, *Journal of The Electrochemical Society*, 162 (6), 560–566.
- [40] Swaby S., Ureña N., Pérez-Prior M.T., Várez A., Levenfeld B., (2021), “Synthesis and characterization of novel anion exchange membranes based on semi-interpenetrating networks of functionalized polysulfone: Effect of ionic crosslinking”, *Polymers*, 13 (6), 958–979.
- [41] Zhang F., Zhang H., Qu C., (2011), “Imidazolium functionalized polysulfone anion exchange membrane for fuel cell application”, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (34), 12744–12752.
- [42] Yu S., Zhu J., Liao J., Ruan H., Sotto A., Shen J., (2021), “Homogeneous trimethylamine-quaternized polysulfone-based anion exchange membranes with crosslinked structure for electrodialysis desalination”, *Separation and Purification Technology*, (257), 117874–117884.
- [43] Haddadi S.A., Hu S., Ghaderi S., Ghanbari A., Ahmadipour M., Pung S.Y., (2021), “Amino-Functionalized MXene Nanosheets Doped with Ce(III) as Potent Nanocontainers toward Self-Healing Epoxy Nanocomposite Coating for Corrosion Protection of Mild Steel”, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 13 (35), 42074–42093.
- [44] Shpigel N., Chakraborty A., Malchik F., Bergman G., Nimkar A., Gavriel B., (2021), “Can Anions Be Inserted into Mxene?”, *Journal of the American Chemical Society*, 143 (32), 12552–12559.
- [45] Ji J., Zhao L., Shen Y., Liu S., Zhang Y., (2019), “Covalent stabilization and functionalization of Mxene via silylation reactions with improved surface properties”, *FlatChem*, (17), 100128–100134
- [46] Chen W.Y., Lai S.N., Yen C.C., Jiang X., Peroulis D., Stanciu L.A., (2020), “Surface Functionalization of Ti₃C₂T_xMXene with Highly Reliable Superhydrophobic Protection for Volatile Organic Compounds Sensing”, *ACS Nano*, 14 (9), 11490–11501.
- [47] Zhang G., Wang T., Xu Z., Liu M., Shen C., Meng Q., (2020), “Synthesis of amino-functionalized Ti₃C₂T_x MXene by alkalization-grafting modification for efficient lead adsorption”, *Chemical Communications*, 56 (76), 11283–11286.
- [48] Duan X., Wang C., Wang T., Xie X., Zhou X., Ye Y., (2018), “A polysulfone-based anion exchange membrane for phosphoric acid concentration and purification by electro-electrodialysis”, *Journal of Membrane Science*, 552, 86–94.
- [49] Teresa Pérez-Prior M., Ureña N., Tannenbergh M., del Río C., Levenfeld B., (2017), “DABCO-functionalized polysulfones as anion-exchange membranes for fuel cell applications: Effect of crosslinking”, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 55 (17), 1326–1336.

- [50] Sarycheva A., Makaryan T., Maleski K., Satheeskumar E., Melikyan A., Minassian H., (2017), "Two-dimensional titanium carbide (MXene) as surface-enhanced Raman scattering substrate.", *The Journal of Physical Chemistry C*, 36 (121), 19983-19988.
- [51] Wang L., Shi B., (2018), "Hydroxide conduction enhancement of chitosan membranes by functionalized Mxene", *Materials*, (11), 2335-2346.
- [52] Hacivelioglu F., Okutan E., Çelik S.Ü., Yeşilot S., Bozkurt A., Kılıç A., (2012), "Controlling phosphonic acid substitution degree on proton conducting polyphosphazenes", *Polymer*, 53 (17), 3659–3668.
- [53] Garcia-Vasquez W., Dammak L., Larchet C., Nikonenko V., Pismenskaya N., Grande D., (2013), "Evolution of anion-exchange membrane properties in a full scale electrodialysis stack", *Journal of Membrane Science*, 446, 255–265.
- [54] Gong X., He G., Yan X., Wu Y., Chen W., and Wu X., (2015), "Electrospun nanofiber enhanced imidazolium-functionalized polysulfone composite anion exchange membranes", *RSC Advances*, 5 (115), 95118–95125.
- [55] Hu B., Miao L., Zhao Y., Lü C., (2017), "Azide-assisted crosslinked quaternized polysulfone with reduced graphene oxide for highly stable anion exchange membranes", *Journal of Membrane Science*, 530, 84–94.
- [56] Arshadi F., Mohammad M., Hosseini E., Ahmadi H., Asadnia M., Orooji Y., (2021), "The effect of D-spacing on the ion selectivity performance of MXene membrane", *Journal of Membrane Science*, 639, 119752-119762.
- [57] Limbu T.B., Chitara B., Garcia Cervantes M.Y., Zhou Y., Huang S., Tang Y., (2020), "Unravelling the Thickness Dependence and Mechanism of Surface-Enhanced Raman Scattering on $Ti_3C_2T_x$ MXene Nanosheets", *Journal of Physical Chemistry C*, 124 (32), 17772–17782.
- [58] Ren C.E., Hatzell K.B., Alhabeb M., Ling Z., Mahmoud K.A., Gogotsi Y., (2015), "Charge- and Size-Selective Ion Sieving Through $Ti_3C_2T_x$ MXene Membranes", *Journal of Physical Chemistry Letters*, 6 (20), 4026–4031.
- [59] Yang Z., Zhang M., Zhao Z., Lan W., Zhang X., Fan M., (2022), "Application of 2D nanomaterial MXene in anion exchange membranes for alkaline fuel cells: Improving ionic conductivity and power density", *International Journal of Hydrogen Energy*, 47 (41), 18122–18138.
- [60] Goel P., Bhuvanesh E., Mandal P., Shahi V.K., Bandyopadhyay A., Chattopadhyay S., (2021), "Di-quaternized graphene oxide based multi-cationic cross-linked monovalent selective anion exchange membrane for electrodialysis", *Separation and Purification Technology*, 276, 119361-119372.
- [61] Castro-Muñoz R., (2022), "Mxene: A two-dimensional material in selective water separation via pervaporation", *Arabian Journal of Chemistry*, 15 (1), 103524-103536.

- [62] Hao J.,Jiang Y.,Gao X.,Lu W.,Xiao Y.,Shao Z.,(2018), “Functionalization of polybenzimidazole-crosslinked poly(vinylbenzyl chloride) with two cyclic quaternary ammonium cations for anion exchange membranes”, *Journal of Membrane Science*, 548, 1–10.
- [63] Lao J.,Lv R.,Gao J.,Wang A.,Wu J., Luo J., (2018), “Aqueous Stable Ti₃C₂ MXene Membrane with Fast and Photoswitchable Nanofluidic Transport”, *ACS Nano*, 12 (12), 12464–12471.

ÖZGEÇMİŞ

Selinnur Kıvanç 2015 yılında başladığı Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği bölümünü 2019 yılında başarıyla tamamladı. 2020 yılında Gebze Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı. 2021-2022 döneminde GTÜ Bilimsel Araştırmalar Projesine başvurdu ve yüksek lisans tez desteği aldı. Şu an Pulver Kimya San ve Tic A.Ş.'de Ar-Ge Endüstriyel Projeler Uzman Yardımcısı olarak çalışmaktadır.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Kıvanç S., Taşdelen-Yücedağ Ç., (2023), “Polisülfon/Mxene Nanokompozit Anyon Değiştirici Membranlar ile Yüksek Performanslı Yakıt Hücreleri Geliştirme”, 7. Lisansüstü Araştırmalar Sempozyumu, 67, Kocaeli, Gebze, Türkiye, 31 Mayıs-1 Haziran.