

# **Yüksek Sıcaklıkta Çalışabilen Proton Değişim Zarlı Yakıt Hücresi Geliştirilmesi**

**Proje No: 104M364**

Prof.Dr. İnci EROĞLU

Prof.Dr. Nurcan BAÇ

Dr. R. Gültekin Akay

Dr. Ayşe Bayrakçeken

AĞUSTOS 2008

ANKARA

## ÖNSÖZ

Bu nihai rapor Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu Mühendislik Araştırma Grubu tarafından desteklenmiş olan 104M364 numaralı ve Yüksek Sıcaklıkta çalışabilen proton değişim zarlı yakıt hücresi geliştirilmesi başlıklı projenin yürütülmesi sırasında elde edilen bulgu ve sonuçları içermektedir. Raporla ilgili tüm deneyler Orta Doğu teknik Üniversitesi Kimya mühendisliği bölümü Yakıt Pili Teknolojisi Laboratuvarında gerçekleşmiştir. Proje başlangıç tarihi 1 Temmuz 2005 -1 Eylül 2007 tarihleri arasında proje yürütücülüğünü Prof. Dr. Nurcan Baç daha sonra da Prof Dr. Nurcan Baç'ın emekli olması nedeniyle proje yürütücülüğünü Prof. Dr. İnci Eroğlu üstlenmiştir. Bu proje esnasında proje araştırmacıları Dr. Ramiz Gültekin Akay Şubat 2008'de ve Dr. Ayşe Bayrakçeken Mart 2008'de doktora derecelerini almışlardır. Proje bursiyerlerinden Serdar Erkan 3 yıl boyunca bu projede doktora öğrencisi olarak görev almıştır ve halen doktora çalışmalarını sürdürmektedir. Yüksek lisans bursiyerleri Nadiye Gür, Erce Şengül, Ahmet Özgür Yurdakul, Hülya Erdener üç yıl boyunca farklı dönemlerde projede görev almışlar ve mezun olmuşlardır. Yine proje bursiyerlerinden yüksek lisans öğrencisi Dilek Ergün yüksek lisans çalışmalarına devam etmektedir. Doktora sonrası araştırma yapmakta olan Dr. Yılser Devrim polimer sentezi ve membran hazırlama konularında projeye önemli katkılarda bulunmuştur. Bölüm asistanlarından Berker Fıçıcılar yakıt pili modellemesi konusunda projeye katkıda bulunmuştur.

Bu proje 2005-2007 yılları arasında yönetici olduğum "Hidrojen Gazı Üretimi, Depolanması ve Yakıt Hücrelerinde Elektrik Elde Edilmesi" başlıklı BAP- 08 - 11- DPT.2005K120600 no'lu proje ile desteklenmiştir. Bu projenin gerçekleşmesinde yardımları olan tüm çalışanlara teşekkür ederiz. Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'nu araştırmacılarımızı desteklediği ve araştırma imkanı verdiği için şükranlarımızı sunarız.

AĞUSTOS 2008 / ANKARA

Prof. Dr. İnci Eroğlu

Proje yürütücüsü

# İÇİNDEKİLER

1	GİRİŞ.....	1
2	ALTERNATİF PROTON GEÇİRGEN ZARLARIN GELİŞTİRİLMESİ.....	6
2.1	SÜLFOLANMIŞ POLİETER-ETERKETON (SPEEK) VE POLİETERSÜLFON (SPES) MEMBRANLAR.....	7
2.1.1	<i>Polieter-eterketon (PEEK) ve polietersülfon (PES)</i> .....	7
2.1.2	<i>DeneySEL yöntem</i> .....	8
2.1.2.1	PEEK Sülfonasyonu Metodu.....	8
2.1.2.2	PES Sülfonasyon Metodu.....	9
2.1.2.3	Membran hazırlama yöntemleri:.....	10
2.1.3	<i>Bulgular ve Tartışma</i> .....	10
2.1.3.1	Sülfolanma derecesinin hesaplanması.....	10
2.1.3.2	Zarların proton iletkenliği.....	17
2.1.4	<i>Sonuç</i> .....	19
2.2	POLİ(ARLEN ETER SÜLFON) (PAES) MEMBRANLAR.....	19
2.2.1	<i>PAES yapısı</i> .....	19
2.2.2	<i>DeneySEL Yöntem</i> .....	21
2.2.2.1	Sülfolanmış PAES (sPAES) hazırlanması.....	21
2.2.2.2	Karakterizasyon Yöntemleri.....	23
2.2.2.3	sPAES Membranların Hazırlanması.....	24
2.2.3	<i>Bulgular</i> .....	25
2.2.3.1	sPAES Karakterizasyonu.....	25
2.2.3.2	Membran Karakterizasyonu.....	28
2.2.4	<i>Tartışma ve Sonuç</i> .....	31
2.3	KOMPOZİT MEMBRANLAR.....	32
2.3.1	<i>Zeolit Beta</i> .....	33
2.3.2	<i>DeneySEL Yöntem</i> .....	35
2.3.2.1	Zeolit Beta Sentezi.....	35
2.3.2.2	SPEEK ve Zeolit Beta Kompozit Membran Hazırlanması.....	36
2.3.2.3	SPAES ve TiO <sub>2</sub> Kompozit Membran Hazırlanması.....	36
2.3.2.4	Proton İletkenlik Ölçümü.....	37
2.3.3	<i>Bulgular ve Tartışma</i> .....	39
2.3.3.1	Zeolit Beta Sentezinden Elde Edilen Bulgular.....	39
2.3.3.2	SPAES ve TiO <sub>2</sub> Kompozit Membran Karakterizasyonu.....	42
2.3.3.3	Proton İletkenlik Ölçüm Bulguları.....	43
2.3.4	<i>Sonuç</i> .....	47
2.4	POLİBENZİMİDAZOLE (PBI) MEMBRANLAR.....	48
2.4.1	<i>PBI Yapısı</i> .....	48
2.4.2	<i>DeneySEL Yöntem</i> .....	50
2.4.2.1	PBI Sentezi.....	50
2.4.2.2	Karakterizasyon Yöntemleri.....	53
2.4.3	<i>PBI Polimeri Karakterizasyon Bulguları ve Tartışma</i> .....	55

2.4.4	Membran Hazırlama .....	60
2.4.5	Proton İletkenlik Ölçümleri .....	60
2.4.6	Tartışma ve Sonuç .....	63
3	PEM YAKIT HÜCRESİNİN VE TEST SİSTEMİNİN GELİŞTİRİLMESİ .....	65
3.1	YAKIT HÜCRESİ BİLEŞENLERİ .....	65
3.2	MEMBRAN ELEKTROT ATACI HAZIRLANMASI .....	67
3.2.1	<i>Nafion ile Membran Elektrot Atacı Hazırlama Yöntemi</i> .....	67
3.2.2	<i>Fosforik asit yüklenmiş Polibenzimidazol ile Membran Elektrot Atacı Hazırlama Yöntemi</i> .....	70
3.3	YAKIT PİLİ TEST İSTASYONU .....	71
3.4	YAKIT PİLİ TESTLERİ .....	73
3.4.1	<i>Yüksek Sıcaklıkta Çalışan PEM Yakıt Pili Geliştirilmesi ve Uygulaması</i> .....	73
3.4.2	<i>Yakıt Pili Test Prosedürü</i> .....	73
3.4.3	<i>DeneySEL Koşullar</i> .....	74
4	YAKIT PİLİ BULGULARI .....	78
4.1	DEĞİŞİK ETKENLERİN NAFION MEMBRANLI YAKIT PİLİ PERFORMANSINA ETKİSİ .....	78
4.1.1	<i>Farklı MEA Hazırlama Yöntemlerinin Yakıt Pili Performansına Etkisi</i> .....	78
4.1.2	<i>Zar Muamelesinin Yakıt Pili Performansına Etkisi</i> .....	83
4.1.3	<i>Yakıt Pili Çalışma Sıcaklığının Yakıt Pili Performansına Etkisi</i> .....	85
4.1.4	<i>Sıcak Pres Basıncının Yakıt Pili Performansına Etkisi</i> .....	87
4.1.5	<i>Anot/Katot Katalizör Yüklerinin Yakıt Pili Performansına Etkisi</i> .....	87
4.1.6	<i>GDL Çeşidinin Yakıt Pili Performansına Etkisi</i> .....	89
4.1.7	<i>Gözenek Sağlayıcı Maddelerin Yakıt Pili Performansına Etkisi</i> .....	90
4.1.8	<i>GDL Isıl Muamelesinin Yakıt Pili Performansına Etkisi</i> .....	92
4.1.9	<i>MEA Muamelesinin Yakıt Pili Performansına Etkisi</i> .....	92
4.1.10	<i>Bu projede geliştirilen MEA ile Ticari MEA'nın Karşılaştırılması</i> .....	93
4.2	DEĞİŞİK ETKENLERİN ALTERNATİF MEMBRANLI YAKIT PİLİ PERFORMANSINA ETKİSİ .....	95
5	TARTIŞMA VE SONUÇ .....	103
6	KAYNAKLAR .....	106

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 1 Çalışılan bazı inorganik-organik kompozit membranların özeti .....	7
Tablo 2 S-Elementel analiz ve H-NMR'dan hesaplanan SD değerleri .....	12
Tablo 3 S-Elementel analiz ve H-NMR'dan hesaplanan SD değerleri .....	13
Tablo 4 SPES için sülfür elementel analiz tablosu .....	15
Tablo 5 Nafion 112 için frekans, empedans ve faz datası .....	18
Tablo 6 SPAES yapısında her bir birimdeki proton sayısı.....	26
Tablo 7 SPAES polimerlerin ısı özellikleri, su tutma dereceleri ve proton iletkenlikleri.....	31
Tablo 8 2.2Na <sub>2</sub> O:1.0Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :ySiO <sub>2</sub> :4.6(TEA) <sub>2</sub> O: tH <sub>2</sub> O bileşimiyle 150°C de sentezlenen zeolit beta deney sonuçları .....	40
Tablo 9 0.31 Na <sub>2</sub> O: 9 TEOH: 0.5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : y SiO <sub>2</sub> : tH <sub>2</sub> O bileşimiyle 150°C de sentezlenen zeolit beta deney sonuçları.....	41
Tablo 10 SPAES veSPAES-TiO <sub>2</sub> kompozit membranların sülfolama derecesi, T <sub>g</sub> , su tutma ve proton iletkenlik değerleri .....	42
Tablo 11 Farklı çözücülerin proton iletkenliğine etkisi.....	44
Tablo 12 İletkenlik sonuçları: zeolit beta/SPEEK kompozitler .....	45
Tablo 13 PBI sentez yöntemleri.....	49
Tablo 14 PBI sentez koşulları ve polimerlerin molekül ağırlıkları .....	59
Tablo 15 Farklı sıcaklık ve nemlenme koşullarında proton iletkenlik değerleri .....	62
Tablo 16 Katalizör karışımının içeriği.....	68
Tablo 17 Zar muamele yöntemleri .....	68
Tablo 18 Deneylerde kullanılan GDL'lerin özellikleri.....	74
Tablo 19 Deneylerde kullanılan gözenek sağlayıcı maddelerin özellikleri .....	75
Tablo 20 Nafion zarlı MEA'ların deney koşulları .....	76
Tablo 21 SPEEK zarlı MEA'ların deney koşulları (*) .....	77
Tablo 22 Laboratuvar ortamında hazırlanan MEA'lar ile ticari MEA'nın lineerleştirilmiş performans eğrilerinden elde edilen parametrelerin kıyaslanması .....	95
Tablo 23 Literatürden alınan çalışmaların yakıt pili performansları.....	101

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1 Sülfolama reaksiyonu için deney düzeneği.....	8
Şekil 2 a. H-NMR spectrum of SPEEK-2 (2 hr @ 55 C) b. H-NMR spectrum of SPEEK-4 (4 hr @ 55 C) .....	11
Şekil 3 PEEK ve SPEEK'in aromatik protonları .....	11
Şekil 4 SPEEK için SD vs reaksiyon zamanı.....	13
Şekil 5 PES ve SPES'in kimyasal yapıları.....	13
Şekil 6 PES ve SPES'in H-NMR spektrasi .....	14
Şekil 7 PEEK için DSC eğrisi.....	16
Şekil 8 SPEEK-2 (sol) ve SPEEK-4 (sağ) için DSC eğrileri .....	16
Şekil 9 Reaksiyon süresinin sülfolanma derecesine etkisi .....	17
Şekil 10 PAES türleri .....	20
Şekil 11 Direk sentez yöntemi ile hazırlanmış sülfolanmış poliarlen eter sülfon .....	21
Şekil 12 Post sülfolama ile hazırlanmış poliarlen eter.....	21
Şekil 13 PAES post sülfolama reaksiyonu .....	22
Şekil 14 sPAES membran için membran hazırlama reçetesi .....	24
Şekil 15 Farklı SDCDPS içeriğindeki ps-PAES'lerin <sup>1</sup> H-NMR spektrumları .....	25
Şekil 16 sPAES FTIR spektrumu PAES:CSA (a) 0.5, (b)0.7, (c) 1.....	26
Şekil 17 sPAES TGA eğrileri (1) PAES kontrol polimeri, (2) PAES: CSA mol oranı 0.5, (3) PAES: CSA mol oranı 1.0. ....	27
Şekil 18 sPAES ve PAES X-Ray spektrumları .....	28
Şekil 19 İletkenlik ölçüm hücresi .....	30
Şekil 20 Trimetilsilyl klorosülfonat oluşum reaksiyonu.....	31
Şekil 21 Zeolit beta kristallerinin sentezlendiği otoklavın görünümü. ....	36
Şekil 22 Empedans analizörü ekran çıktısı.....	38
Şekil 23 EIS ölçüm ve veri toplama sistemi .....	38
Şekil 24 Teflon iletkenlik hücresi.....	39
Şekil 25 Nyquist (sol) ve Bode (sağ) grafikleri (SPEEK Örneği).....	39
Şekil 26 BEA10-1 örneğinin X-ray deseni .....	40
Şekil 27 BEA10-1 örneğinin SEM görüntüsü.....	40
Şekil 28 BEA12-2 örneğinin X-ray deseni .....	41
Şekil 29 BEA12-2 örneğinin SEM görüntüsü.....	41
Şekil 30 (1) PAES, (2) sPAES/TiO <sub>2</sub> ve (3)TiO <sub>2</sub> XRD grafiği .....	42
Şekil 31 4 nokta ve 2 nokta iletkenlik ölçümleri.....	43
Şekil 32 İletkenlik sonuçları: zeolit beta/SPEEK kompozitler .....	45
Şekil 33 SPEEK/PES karışımları .....	46
Şekil 34 Nafion 112'nin Arrhenius davranışı .....	46

Şekil 35 SPEEK'in Arrhenius davranışı .....	47
Şekil 36 PBI (poly[2,2-(m-phenylene)-5,5-benzimidazole) moleküler yapısı.....	48
Şekil 37. PBI sentezinde kullanılan deney düzeneği.....	51
Şekil 38 PBI polimerizasyon yöntemi .....	52
Şekil 39 Ubbelohde viskometre .....	54
Şekil 40 PBI polimeri H <sup>1</sup> -NMR spektrasi .....	56
Şekil 41 PBI polimeri FTIR spektrasi .....	57
Şekil 42 PBI polimeri TGA grafiği .....	58
Şekil 43 PBI membran XRD grafiği ( H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> yüklü ve yüklü olmayan membranlar) .....	59
Şekil 44(a) PBI polimeri, (b) PBI membran .....	60
Şekil 45 PBI proton iletkenlik ölçümlerinde kullanılan iletkenlik hücresi.....	61
Şekil 46 PBI proton iletkenlik ölçüm düzeneği .....	61
Şekil 47 PBI membranın proton iletkenlik değerlerinin sıcaklık ve nem ile değişimi .....	63
Şekil 48 PEM test yakıt hücresinin şematik gösterimi.....	66
Şekil 49 Zar elektrot yapısı hazırlama sırasındaki temel işlemler.....	67
Şekil 50 MEA hazırlama tekniklerinin detaylı açıklaması .....	69
Şekil 51 PBI membran ile hazırlanan MEA .....	71
Şekil 52 Yakıt Pili test istasyonunun şematik gösterimi .....	72
Şekil 53 PEM tipi yakıt pili test istasyonunun fotoğrafı.....	72
Şekil 54 Alüminyum malzemeden hazırlanmış yakıt pili .....	73
Şekil 55 Gaz difüzyon levhasının 3 tabakalı hazır MEAya preslenme basıncının PEM yakıt pili performansına etkisi, T <sub>pil</sub> = T <sub>nem,A,K</sub> =70 <sup>0</sup> , H <sub>2</sub> : 0.1 slm, O <sub>2</sub> : 0.1 slm .....	78
Şekil 56 Katalizör çözeltisi uygulanarak laboratuarda hazırlanmış gaz difüzyon levhalarının membrana preslenme basıncının PEM yakıt pili performansına etkisi, T <sub>pil</sub> = T <sub>nem,A,K</sub> =70 <sup>0</sup> , H <sub>2</sub> : 0.1 slm, O <sub>2</sub> : 0.1 slm.....	79
Şekil 57 Farklı anot ve katot katalizör yüklerinin yakıt pili performansına etkisi, T <sub>pil</sub> = T <sub>nem,A,K</sub> =60 <sup>0</sup> , H <sub>2</sub> : 0.1 slm, O <sub>2</sub> : 0.1 slm.....	80
Şekil 58 Katalizör çözeltisinin direkt membrana uygulanması ile hazırlanan MEA nın yakıt pili performans eğrisi, T <sub>pil</sub> = T <sub>nem,A,K</sub> =60 <sup>0</sup> , H <sub>2</sub> : 0.1 slm, O <sub>2</sub> : 0.1 slm .....	81
Şekil 59 Decal yöntemi ile hazırlanan ve gaz difüzyon levhalarının preslendiği MEA nın yakıt pili performans eğrisi, T <sub>pil</sub> = T <sub>nem,A,K</sub> =60 <sup>0</sup> , H <sub>2</sub> : 0.1 slm, O <sub>2</sub> : 0.1 slm .....	81
Şekil 60 Dekal yöntemi ile hazırlanan MEA nın yakıt pili performans eğrisi, T <sub>pil</sub> = T <sub>nem,A,K</sub> =60 <sup>0</sup> , H <sub>2</sub> : 0.1 slm, O <sub>2</sub> : 0.1 slm.....	82
Şekil 61 MEA hazırlama tekniğinin performansa etkisi (deney koşulları Tablo 21'de gösterilmektedir, D.K. 1)...	83
Şekil 62 Zar muamelesinin yakıt pili performansına etkisi (D.K. 2) .....	84
Şekil 63 Zar muamelesinin performansa etkisi (D.K. 3).....	84
Şekil 64 Tamamen muamele edilmiş zar ile sadece H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> kullanılarak muamele edilmiş zarın kıyaslaması (D.K. 2) .....	85

Şekil 65 Pil çalışma sıcaklığının performansa etkisi (MEA GDL spreyleme yöntemi ile hazırlanmıştır D.K. 4).....	86
Şekil 66 Pil çalışma sıcaklığının performansa etkisi (MEA zar spreyleme yöntemi ile hazırlanmıştır D.K. 5) .....	86
Şekil 67 Sıcak pres basıncının performansa etkisi (MEA dekal yöntemi ile hazırlanmıştır D.K. 6) .....	87
Şekil 68 Değişik anot/katot yüklerinin performansa etkisi (GDL spreyleme tekniği ile hazırlanmıştır D.K. 7) .....	88
Şekil 69 Değişik anot/katot yüklerinin performansa etkisi (Zar spreyleme tekniği ile hazırlanmıştır D.K. 8).....	88
Şekil 70 Değişik anot/katot yüklerinin performansa etkisi (GDL spreyleme tekniği ile hazırlanmıştır D.K. 9) .....	89
Şekil 71 GDL çeşidinin performansa etkisi (D.K. 10).....	90
Şekil 72 Değişik gözenek sağlayıcı maddelerin performansa etkisi (D.K. 11) .....	91
Şekil 73 Değişik gözenek sağlayıcı madde (PSM) ve Pt-C katalizör oranlarının performansa etkisi (D.K. 11) .....	91
Şekil 74 GDL ısı muamelesinin performansa etkisi (D.K. 11) .....	92
Şekil 75 MEA muamelesinin performansa etkisi (D.K. 12) .....	93
Şekil 76 Laboratuvar yapımı MEA'ların ve ticari MEA'nın karşılaştırılması (D.K. 13).....	94
Şekil 77 Alternatif zarlı yakıt pillerinin tek hücre voltaj-akım eğrileri .....	96
Şekil 78 SPEEK zarlı MEA'larda pil çalışma sıcaklığının performansa etkisi (D.K. 14) .....	96
Şekil 79 SPEEK-SPES kompozit zarlı MEA'larda pil çalışma sıcaklığının performansa etkisi (D.K. 15) .....	97
Şekil 80 Zar muamelesinin performansa etkisi (D.K. 16).....	98
Şekil 81 Nafion ve SPEEK iletkeni kullanılarak hazırlanmış MEA'ların karşılaştırılması (D.K. 18) .....	98
Şekil 82 Farklı sülfolanma derecelerindeki SPEEK zarlarla hazırlanan MEA'ların performansları .....	99
Şekil 83 SPEEK ve Nafion zarlı MEA'ların performansları .....	100
Şekil 84 PBI membran ile hazırlanmış yakıt pili performansı .....	102

## ÖZET

Hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı ve kimyasal enerjinin doğrudan elektrik enerjisine dönüştürüldüğü sistemler yakıt hücreleri olarak adlandırılmaktadır. Halen polimer elektrolit zarlı yakıt hücrelerinde kullanılan Nafion zar yüksek maliyetlidir ve verimi 80°C'nin üstündeki sıcaklıklarda hızla düşmektedir. Bu da proton değişim zarlı yakıt pillerinin yaygın kullanılmasına ve ticarileşmesine önemli bir kısıtlama getirmektedir. Bu projede, florsuz aromatik hidrokarbon temelli polimerler ön işlemden geçirilerek, karışımları hazırlanarak veya inorganik doldurucularla uygun oranlarda karıştırılarak kompozit zarlar hazırlanması ve bunların yüksek sıcaklıkta çalışabilen proton değişim zarlı (PEM) yakıt hücrelerinde kullanım imkanı araştırılmıştır.

Bu proje kapsamında çalışılan başlıca poliaromatik hidrokarbon polimerler polieter-eterketon, polisülfon ve polietersülfondur. Bu polimerlerin yeterli proton iletkenliğine ulaşabilmesi için post sülfonasyon yöntemleri geliştirilmiştir. Sülfolanmış polimer karışımları ile hazırlanan zarların mekanik ve termal dayanımları artmıştır. Bu polimerlere zeolit beta, titanyum oksit gibi inorganik doldurucular eklenerek hazırlanan kompozit zarların ise proton iletkenliğinin Nafion zarın değerine ulaştığı görülmüştür. Bu polimerler ile zar- elektrot ataçları hazırlama yöntemleri geliştirilmiştir ve yakıt hücresinde farklı işletme koşullarında test edilmiştir.

Yüksek sıcaklıkta çalışabilen proton değişim zarlı yakıt hücrelerinde kullanılan polibenzimidazol polimeri bu proje kapsamında çözelti polimerizasyonu yöntemiyle sentezlenmiştir. Polimer karakterize edilmiş ve bu polimerle zar hazırlama tekniği geliştirilmiştir. Bu zarlara fosforik asit yüklemesi yapılarak proton iletme özelliği kazandırılmış ve zar- elektrot ataçları hazırlanmıştır. Polibenzimidazolün proton değişim zarlı yakıt hücrelerinde elektrolit olarak kullanılmasıyla yakıt hücresi işletim sıcaklığının 150°C'ye çıkması mümkün olmuştur. Bu yakıt hücresi ile 150°C sıcaklıkta 0.91V açık devre voltajı ve 0.4V'ta 0.09 W/cm<sup>2</sup> güç yoğunluğuna ulaşılmıştır. Bu değerler literatürle uyumludur.

Anahtar Kelime: yakıt hücresi, polimer elektrolit zar, hidrojen, proton iletkenliği, zar elektrot atacı

## ABSTRACT

Hydrogen can be used as a fuel in a device called fuel cell that convert the chemical energy directly to the electrical energy. The industry standard, Nafion, used in polymer electrolyte membrane fuel cells has high cost and decreasing performance at temperatures greater than 80°C. This leads to a limitation for PEM fuel cells to become commercial and favorable for widespread usage. During this project, alternative membranes were developed from non-fluorinated aromatic hydrocarbon based polymers, their blends and inorganic filler incorporated composites that can be operated at high temperature proton exchange membrane (PEM) fuel cells.

Polyether-ether ketone, polysulfone and polyether-sulfone are the main polyaromatic hydrocarbons studied in this project. Post sulfonation methods were developed for these polymers to reach sufficient proton conductivity. The mechanical and thermal stabilities of the polymeric membranes were also increased by sulfonation. The proton conductivity of the composite membranes was reached to that of Nafion's value when incorporated with inorganic fillers such as zeolit beta, titanium oxide. Membrane electrode assembly preparation methods were developed with these polymers and they were tested at different operating conditions in a fuel cell set-up.

Polybenzimidazole polymer that is used in high temperature PEM fuel cells was synthesized by solution polymerization method. The polymer was characterized and a membrane preparation technique was developed. By phosphoric acid doping the membranes gained proton conductivity. The operating temperature of the PEM fuel cell was increased up to 150°C with the membrane electrode assemblies prepared by these membranes. At 150°C the open circuit voltage was 0.91 V and the current density was 0.09 W/cm<sup>2</sup> at 0.4 V. The performance of the PEM fuel cell was in agreement with the results of the literature.

Keywords: Fuel cell, polymer electrolyte membrane, hydrogen, proton conductivity, membrane electrode assembly.

# 1 GİRİŞ

Geleneksel enerji kaynakları ve üretim teknolojileri dünyanın artan nüfusuna bağlı olarak artan ihtiyaçlarını karşılayamamaktadır. Ülkemizin enerji talebini karşılayacak hidrojen üretimi, aktarımı, dağıtımı ve enerjiye dönüşümünü bir döngüye bağlayacak, üreticilere ve tüketicilere olan etkisinin de dikkate alındığı tutarlı bir enerji stratejisi oluşturulmalıdır. Yakın gelecekte, ülkemizde yerel enerji kaynaklarının, özellikle de yenilenebilir enerjinin, yüksek bir verimle kullanılması amaçlanmalıdır.

Ülkemizin enerji talebini karşılayacak hidrojen üretimi, aktarımı, dağıtımı ve enerjiye dönüşümünü bir döngüye bağlayacak, üreticilere ve tüketicilere olan etkisinin de dikkate alındığı tutarlı bir enerji stratejisi oluşturulmalıdır. Yakın gelecekte, ülkemizde yerel enerji kaynaklarının, özellikle de yenilenebilir enerjinin, artan bir verimle kullanılması amaçlanmalıdır. Örneğin jeotermal enerji kaynakları olan bir bölgede bu kaynaktan hidrojen elde edilebilir, depolanabilir ve istendiği anda elektriğe çevrilebilir. Rüzgar enerjisinin mevcut olduğu bölgelerde ise elde edilen elektrik ile kullanılmayan elektrik hidrojene dönüştürülerek enerjinin depolanması sağlanabilir. Türkiye’de güneş enerjisinin kullanımına imkan veren birçok yöre mevcuttur, gündüz elde edilen elektrik hidrojen şeklinde depolanarak çevrimli olarak gece elektrik elde edilmesinde kullanılabilir. 21. yüzyılda güneş enerjisinin fotosentez ile yüksek verimle bitkilerde, yosunlarda çok daha kısa sürelerde biyokütle olarak depolanması sağlanmalı ve uygun çevirim sistemleriyle hidrojen elde edilmesi araştırılarak geliştirilmelidir. Uzun dönemde ise ülkemizde yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen hidrojene dayalı bir ekonomi bütün sektörleri olumlu etkileyecektir. Bu nedenle, taşıt üreticileri, ulaşım sektörü, enerji endüstrisi ve hatta evsel kullanım araçları üreticileri teknolojik gelişmelerinde hidrojen ve hidrojen yakıt hücrelerinin kullanımını dikkate almalıdır.

Ülkemizin enerji alanında karşı karşıya kaldığı problemler, dünya genelindeki ülkelerde ortak sorunu olarak kendini göstermektedir. Özellikle dünyadaki fosil kökenli yakıt rezervlerinin giderek azalmasının yanı sıra bu tür kaynakların kullanımı ile oluşan hava ve

çevre kirliliği, son yıllarda enerji üretimi alanındaki araştırmaların temini kolay, yenilenebilir ve temiz enerji üreten kaynaklar üzerinde yoğunlaşmasına neden olmuştur. Güneş enerjisi, biyokütle enerjisi ve jeotermal enerji gibi yenilebilir enerji kaynaklarının bol bulunma ve temiz olmalarına karşın bir ara taşıyıcıya gereksinim gösterdikleri için her alanda uygun son kullanıma sahip değildirler. Fosil yakıtlardan, sudan ve biyokütleden üretilen hidrojen, bu tür enerji kaynakları için iyi bir enerji taşıyıcıdır. Hidrojen ara enerji taşıyıcı olarak kullanıldığında aşağıdaki avantajlara sahiptir;

- Elektrik enerjisinden farklı olarak daha kolay depolanabilir özelliğindedir
- Enerji üretiminde son ürün sudur.
- Boru hattı veya tankerlerle çok uzak mesafelere taşınabilmektedir.
- Alevli yanma, katalitik yanma, elektrokimyasal dönüşüm ve hidrür oluşumu gibi pek çok yöntemle etkin bir şekilde enerji üretiminde kullanılabilir.
- Yenilebilir kaynaklardan üretildiğinde çevreye herhangi bir zararlı emisyon söz konusu değildir.

21. yüzyılda birçok alanda enerji üretimi için en önemli adaylardan biri yakıt olarak hidrojendir. Hidrojen, kömür veya biyogaz gibi birincil enerji kaynağı değildir, birincil enerji kaynaklarından üretilen bir enerji taşıyıcıdır. Fosil yakıtlardan gazlaştırma ve reforming ile hidrojen üretimi teknolojisi yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Hidrojen elektroliz ile sudan üretilmektedir. Elektroliz için gerekli olan elektrik güneş pilleri, hidrolik ve rüzgar gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından olacağı gibi nükleer elektrik de bu amaçla kullanılabilir.

Ülkemizdeki hidrojen üretiminin %90'ı fosil kaynaklardan reforming yöntemiyle gerçekleştirilmektedir. Bu gazda önemli ölçüde karbonmonoksit ve karbondioksit bulunmaktadır. Her ne kadar bu gazları tutma sistemleri kurulmasına çalışılmakta ise de bu sistemler ilave bir maliyet getirmektedir. Geliştirilmekte olan biyokütleden hidrojen üretiminde de hidrojen gazında bir miktar karbon dioksit bulunmaktadır. Hidrojen üretiminin %10'u ise suyun elektrolizi ile sağlanmaktadır. Hidrojen elektroliz ile saf elde edilebilmekte ve bu takdirde alkali ve PEM yakıt hücrelerinde kullanılabilir. Karbondioksit ve karbonmonoksitin mevcut PEM yakıt hücrelerinin performansını düşürmesi nedeniyle bu gazlardan daha az etkilenebilecek PEM yakıt hücrelerinin geliştirilmesi için çalışılmaktadır.

Hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı ve kimyasal enerjinin doğrudan elektrik enerjisine çevrildiği sistemler yakıt hücreleri diye adlandırılır. Yakıt pilleri reaktan gazlar sağlandığı sürece kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine direkt olarak çeviren elektrokimyasal araçlardır. Diğer enerji dönüşüm sistemlerine göre daha sessiz ve verimli çalışmaktadır. Yakıt pilleri içten yanmalı sistemlerin iki-üç katı olan termal verimlerinin yanında, düşük gürültü düzeyi, düşük emisyonları, oynar parçalarının olmaması, kompakt olmaları ve kullanıma göre tasarım olanağı gibi avantajlarıyla büyük gelecek vaatmektedir. Bu sistemlerde hidrojenin yanma ürünleri yalnızca su ve su buharıdır. Yeni geliştirilen bu sistemlerde hidrojen doğrudan ya da hidrojen salan herhangi bir kaynak yardımıyla sisteme verilmekte ve istenilen enerji elde edilmektedir. Hidrojen taşımacılıkta, binalarda ve sanayide kullanılabilir. Yakıt hücresi, hidrojenin kullanımında önemli bir yer tutmaktadır. Yakıt hücresi sistemleri taşınabilir şekilde kullanılabilirdiği gibi ulaşımda hareketli sistemlerde ve sabit uygulamalarda da kullanılması planlanmaktadır.

Temel olarak bir yakıt pili anot, katot ve bunların arasında bulunan elektrolitten oluşmuştur. Yakıt anota ve oksitleyici de katota sürekli olarak beslenir. Anotta ve katotta sırasıyla yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları olurken elektrik akımı ve ısı oluşmaktadır. Anotta oluşan protonlar elektrolit ortamı geçerek katotta oksijenle birleşip yakıtın cinsine göre yalnız su veya su ve karbondioksit üretir. Elektronlar ise bir akım toplayıcı sayesinde anottan katota geçerek elektrik akımı oluştururlar. Hidrojen gazı uygun katalizörler kullanıldığında çok çabuk reaksiyona girdiğinden ve tek emisyonu su olduğundan dolayı temiz bir kaynak olarak uygulamaların birçoğunda yakıt olarak kullanılmaktadır. Diğer yakıt pilleri ile kıyaslandığında proton değişim zarlı (PEM) yakıt pilleri özellikle taşınabilir ve hareketli sistemler için daha uygun görünmektedir.

PEM yakıt pilinin en önemli kısmı yarı reaksiyonların ve proton geçirgenliğinin sağlandığı zar-elektrot yapılarıdır. Bu yapı anot-katot elektrotlar ve membrandan oluşmaktadır. Pil performansı membranın proton iletkenliği ile doğru orantılıdır. Membran malzemesi geliştirilmesi çalışmaları, özellikle polimer elektrolit membran (PEM) yakıt pilleri'nin günlük yaşamda kullanılabilir şekilde ticarileşebilmesi için anahtar rol

üstlenmektedir. Bugün endüstride standart olarak kullanılan peflurosulfonik asit temelli polimerik membranlar, (örneğin Nafion®,(Dupont)), sağlam fiziksel yapıda ve kimyasal olarak dayanıklıdır. Ancak perflorosulfonik asit türü membranlar, pahalı malzemeler olmalarının yanında yüksek sıcaklıklarda ( $> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) kullanılamama, düşük nem oranlarında performans kaybı ve yüksek metanol geçirgenliği gibi dezavantajlara sahiptir(Sumner v.d. 1998, Kauranen ve Skou, 1996; Jia v.d. 2000). Ayrıca Nafion membranların pahalı olması yakıt pillerinin yaygın kullanımını engellemektedir. Bu nedenlerle, Nafion membrana yakın proton iletkenliği olan, yüksek sıcaklık ve düşük bağıl nemlerde çalışabilecek, maliyeti daha ucuz olan membranlar geliştirilmeye çalışılmaktadır. Bu projede, bu amaçla organik-inorganik kompozit membranlar ve çeşitli polimer karışımlarından oluşan membranlar geliştirilmiştir. Yakıt pilinin günlük kullanıma girmesi ve yaygın olarak ticarileşebilmesi için bu sınırlamaların giderilmesi gerekir. Bunun bir yolu da yüksek sıcaklıkta çalışabilen yakıt pilleri geliştirmektir.

Yüksek sıcaklıklarda çalışma yakıt pilleri için CO toleransını arttırma ve oksijen indirgenme reaksiyonunun kinetiğini hızlandırma açısından yararlıdır. Bu nedenle alternatif membran malzemesi arayışları hızlanmıştır. Bu araştırmada yüksek sıcaklıklarda çalışabilen PES (polietersulfon) ve-veya PEEK (polietereterketon) cinsi polimerler sulfonlanarak kullanılmıştır. Bu şekilde yapılarına  $\text{SO}_3\text{H}$  gurupları eklenen polimerlere daha sonra bir çözücü ve zeolit beta veya benzeri inorganik kristaller eklenmiştir.

Yakıt pili için endüstri standardı kabul edilen Nafion alternatifi membran malzemesi çalışmaları dört grupta toplanabilir (Libby, 2001); Nafionun da dahil olduğu florlanmış polimerlerin geliştirilmesi, sulfonlanmış aromatik hidrokarbon polimer malzemeler, polimer asit karışımları, inorganik-organik kompozit malzemeler.

Poliaromatik hidrokarbon polimerleri, yüksek ısı ve mekanik dayanımları, ucuz maliyetleri ve sulfonlanma sonucu arttırılabilen proton iletkenlikleri sayesinde alternatif membranlar için iyi bir başlangıç noktasıdır. Bu proje kapsamında çalışılan başlıca poliaromatik hidrokarbon polimerler polieter-eterketone (PEEK) ve polietersülfondur (PES). Bu çalışmada ilk olarak PEEK polimeri ağırlıkça %95-98lik sülfürik asit (Merck) kullanılarak

sülfolanmıştır. PEEK yeterli proton iletkenliğe ulaşması için post-sülfonasyon yöntemi ile sülfürik asit kullanılarak ve 50-60 derece aralığında ~60-70% civarı sülfolanmıştır.

Yakıt pili performansını etkileyen parametreler arasında; sıcaklık basınç, nemlendirme, bileşenlerin özellikleri vs. yer alır. Yakıt pili işletim sıcaklığının artması; yüksek elektrot kinetiği, kolay ısı ve su yönetimi ve CO toleransında artma gibi teknik ve ekonomik avantajlar sağlamaktadır. CO toleransı yakıt pili performansı açısından kritik bir parametredir. 200°C'de hidrojenle %1 CO ve %3 CO sırasıyla 1.3 A/cm<sup>2</sup> ve 0.8 A/cm<sup>2</sup>'e kadar çıkan akım yoğunlukları için tolere edilebilir değerlerdir. Burada CO toleransı 10mV'dan daha düşük voltaj kaybı olarak tanımlanmıştır. 0.7 V'un altındaki hücre voltajlarında %10-16lık CO içeriği önemli performans kayıplarına sebep olmaktadır. Dolayısıyla yüksek sıcaklık yakıt pili performansı için önemli bir kıstastır. Polibenzimidazol'un (PBI) Proton Değişim Zarlı (PEM) Yakıt Hücrelerinde elektrolit olarak kullanılmasıyla yakıt pili işletim sıcaklığı 200°C'ye kadar çıkarılabilmektedir. Ayrıca fosforik asit yüklü PBI membranlardaki su ve metanolün elektro-ozmotik sürüklenme katsayısının her koşulda sıfır olduğu literatürde verilmiştir. Bu sebeple PBI membranlı yüksek sıcaklık PEM yakıt hücreleri için PBI uygun bir alternatif olarak görüldüğünden çalışmalar bu yönde ilerlemiştir.

Yüksek molekül ağırlıklı PBI polimerler ile dökülen membranlar yüksek mekanik ve kimyasal dayanıklılık, ayrıca yüksek ısı kararlılık göstermektedir. Yüksek molekül ağırlıklı PBI membranlara fosforik asit yüklenince membranların iletkenlikleri artarken, zar-elektrot birleşimlerinin (MEA) de yakıt pili performansları iyileşmektedir. PBI membranlarla hazırlanan MEA'ların yakıt pili testlerinde verdiği maksimum güç yoğunlukları sıcaklığın bir fonksiyonudur. Sıcaklığın artması ile güç yoğunluklarında hemen hemen lineer bir artış gözlenir; bu da yüksek sıcaklığın faydasını açığa çıkarır. PBI membranlı MEA'ların yakıt pili denemeleri genellikle 125°C-175 °C arasındaki sıcaklıklar için yapılmıştır. Elde edilen polarizasyon eğrilerinde en yüksek güç yoğunluğuna en yüksek sıcaklık denemesi olan 175 °C'de ulaşılmıştır. Bu proje kapsamında PBI polimeri sentezlenmiş, karakterize edilmiş, proton iletkenliği ölçülmüş, hazırlanan PBI membranlarla ve ona uygun hazırlanan elektrotlarla literatüre yakın PEM yakıt pili performansı elde edilmiş ve yakıt pili 150°C de nemlendirilmeden çalıştırılmıştır.

## 2 ALTERNATİF PROTON GEÇİRGEN ZARLARIN GELİŞTİRİLMESİ

Polimer elektrolit membranlı (PEM) yakıt pillerinin ticarileşmesi ve yaygın kullanıma uygun hale gelmesi yolundaki en büyük sorunlardan biri de şu anda endüstri standardı olarak kullanılan Nafion'un yüksek maliyeti ve yüksek sıcaklıklarda (>80 °C) veriminin hızla düşmesidir. Bu nedenle projenin membran geliştirme kısmında florsuz, aromatik hidrokarbon temelli yüksek sıcaklıklarda çalışabilen polimerlerden inorganik katkıları da kullanarak kompozit membran geliştirilmesi hedeflenmiştir.

Sülfolanmış hidrokarbon bazlı polimerler ve heteropoliasit-polimer karışımları da iyi sonuçlar vermelerine rağmen, en umut verici grup kompozit malzemelerdir. Tablo 1'de çalışılmış çeşitli kompozit malzemelerin ve karşılaştırma açısından inorganik komponenti olmayan sulfonlanmış polietersulfon (SPES) ve polietereeterketon un (SPEEK) proton iletkenlik sonuçları verilmiştir. Tablo 1'den görüleceği üzere yüksek iletkenlik değerlerine ulaşabilmektedir, ancak tam bir değerlendirme yapabilmek için yakıt pili hücrelerinde bu malzemelerin test edilmesi gerekmektedir. Ayrıca bu konuda literatürde kompozit malzemeler için yeterli veri bulunmamaktadır.

**Tablo 1 Çalışılan bazı inorganik-organik kompozit membranların özeti**

Organik polimer	İnorganik katkı	Bulgular	Kaynak
SPEK, SPEEK	ZrP + (SiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> ,	Metanol geçirgenliği azalır	NUNES, 2002
SPEEK	SiO <sub>2</sub> , ZrP, Zr-SPP	0.09 S/cm at 100°C, 100% RH	BONNET, 2000
SPEEK	HPA	10 <sup>-1</sup> S/cm above 100°C	ZAIDI, 2000
SPEEK	BPO <sub>4</sub>	5×10 <sup>-1</sup> S/cm, 160 <sup>0</sup> C, fully hydrated	MIKHAILENKO, 2001
SPEEK	SiO <sub>2</sub>	3-4×10 <sup>-2</sup> S/cm at 100°C, 100%RH	ROZIERE, 2000
SPSF	PWA	0.15 S/cm at 130°C, 100%RH	HICKNER, 2001
SPSF	PAA	0.135 S/cm at 50°C, 100% RH	POINSIGNON, 2000
SPSF	PAA	2×10 <sup>-2</sup> S/cm, 80°C, 98% RH	GENOVA-DIMITROVA, 2001
SPSF	PAA	H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> cell, 500 h at 80°C & 4 bars	BARADIE, 1998
PBI	ZrP + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> PWA/SiWA +	9×10 <sup>-2</sup> S/cm at 200°C, 5% RH	HE, 2002
PBI	SiWA + SiO <sub>2</sub>	2.2×10 <sup>-3</sup> S/cm at 160°C, 100% RH	STAITI, 2001
PBI	PWA + SiO <sub>2</sub> + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Td > 400°C; 1.5×10 <sup>-3</sup> S/cm at 150°C,	STAITI, 2000
SPES-40	-	0.139 S/cm, 85 °C 100%RH	MA, 2003

## 2.1 Sülfolanmış Polieter-eterketon (SPEEK) ve polietersülfon (SPES) Membranlar

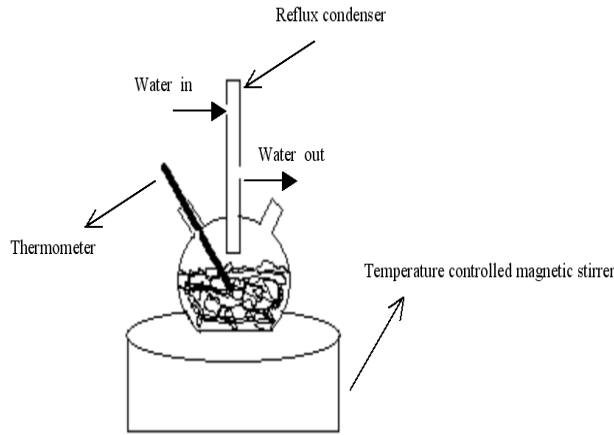
### 2.1.1 Polieter-eterketon (PEEK) ve polietersülfon (PES)

Poliaromatik hidrokarbon polimerler, yüksek ısı ve mekanik dayanımları, ucuz maliyetleri ve sülfonlanma sonucu arttırılabilen proton iletkenlikleri sayesinde alternatif membranlar için iyi bir başlangıç noktasıdır. Polieter-eterketon (PEEK) ve polietersülfon (PES) proje kapsamında çalışılan poliaromaik hidrokarbon polimerlerdendir. Bu çalışmada ilk olarak PEEK polimeri ağırlıkça %95-98lik sülfürik asit (Merck) kullanılarak sülfolanmıştır. Bu

polimerin sülfolanma derecesinin, sülfolanma süresi, kullanılan asit miktarı ve sıcaklığa bağlılığı incelenmiştir.

### 2.1.2 Deneysel yöntem

Proton iletkenliğinin sağlanması için gerekli olan sülfonik asit (-SO<sub>3</sub>H) gruplarının eklenmesi için sülfonasyon reaksiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Çalışma sürecinin başlangıcında elde hazır bulunan polietersülfon (PES) sülfolanması ile çalışmalara başlanmıştır, Daha sonra polietereeterketon (PEEK) de çalışmalara eklenmiştir. Sülfolama reaksiyonu için Şekil 1'deki reaksiyon düzeneği kullanılmıştır.



Şekil 1 Sülfolama reaksiyonu için deney düzeneği

#### 2.1.2.1 PEEK Sülfonasyonu Metodu

- PEEK granüller kahve öğütücüsünde öğütülür.
- Polimer fırında 100 °C'de 15 saat kurutulur.
- 5 gr PEEK 125 ml sülfürik asite (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (95-97%)) yavaş yavaş eklenerek (çözünene kadar, 1-2 saat) karıştırılır.
- 2 saat sonunda çözünmeyen kısımlar süzülür.
- Çözünmüş PEEK'in sıcaklığı reaksiyon sıcaklığına getirilir ve karıştırmaya devam edilir.

- Belirlenen reaksiyon zamanı sonunda karışım buzlu damıtılmış suya çok yavaş ve yüksek hızda, karıştırma altında dökülür.
- Çökelti süzülerek pH nötr olana kadar damıtılmış suyla yıkanır.
- Sulfonlanmış PEEK (SPEEK) fırında 100 °C'de kurutulur.

### **2.1.2.2 PES Sülfonasyon Metodu**

#### **Metot 1**

Polimer fırında 100 °C'de 15 saat kurutulur.

- 5 gr PES oda sıcaklığında 50 ml diklorometan'a (DCM) yavaş yavaş dökülerek karıştırılır.

20 ml klorosülfonik asit (ClSO<sub>3</sub>H) 100 ml DCM ile karıştırılır.

Reaksiyon ortamı buz banyosu kullanılarak 5 °C civarında tutulur.

ClSO<sub>3</sub>H-DCM karışımı damla damla çözünmüş polimere dökülür ve karıştırılır.

- Belirlenen reaksiyon zamanı sonunda karışım buzlu damıtılmış suya çok yavaş ve yüksek hızda karıştırma altında dökülür.
- Çökelti süzülür ve pH nötr olana kadar damıtılmış suyla yıkanır.

Sulfonlanmış PES (SPES) fırında 100 °C'de kurutulur.

#### **Metot 2**

- Polimer fırında 100 °C'de 15 saat kurutulur.
- 5 gr PES oda sıcaklığında 100 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'e yavaş yavaş eklenerek karıştırılır.
- Polimer tamamen çözünene kadar beklenir veya 2 saat sonra çözünmeyen kısım süzülür.
- Reaksiyon ortamı buz banyosu kullanılarak 5 °C civarında tutulur.
- Belirlenen ClSO<sub>3</sub>H (5-20 ml) damla damla çözünmüş polimere dökülür ve karıştırılır.
- Belirlenen reaksiyon zamanı sonunda karışım buzlu damıtılmış suya çok yavaş ve yüksek hızda karıştırma altında dökülür.
- Çökelti süzülür ve pH nötr olana kadar damıtılmış suyla yıkanır.
- Sulfonlanmış PES (SPES) fırında 100 °C'de kurutulur.

### **2.1.2.3 Membran hazırlama yöntemleri:**

Katkısız ve inorganik katkılı kompozit membranlar 8 cm çaplı cam petri kaplarda çözücü uçurma yöntemiyle hazırlanmıştır. Membran hazırlamak için dimetilformamit (DMF), dimetilasetamit (DMAc) ve n-metilpirolidon (NMP) çözücüleri kullanılmıştır. Literatürde; çözücünün proton iletkenliğine etkisi ve bunların içinde en yüksek proton iletkenliğini NMP'nin sağladığı rapor edildiğinden bu çözücü standart olarak kullanılmaya başlanmıştır. Membran hazırlama yöntemi zaman içinde değişiklik gösterse ve yöntem çalışma ilerledikçe revize edilse de ana hatlarıyla aşağıda belirtilmiştir.

- İstenen kalınlığa göre belirlenen polimer (mg)/çözücü (ml) oranında (genellikle 100 µm için 1/10) polimer ultrasonik karıştırıcı yardımıyla çözülür.
- Kompozit membranlar için belirlenen miktar zeolitin katılır ve ultrasonikasyon gerçekleştirilir(1-2 saat).
- Karışım cam petri kaplara dökülür ve yüksek vakum altında fırında kademeli olarak çözücü uçurulur (sıcaklık: 60-120 °C, zaman~12 saat).
- Membranın proton iletkenlik testleri için, %100 nemli olması için, damıtılmış su içinde saklanır.

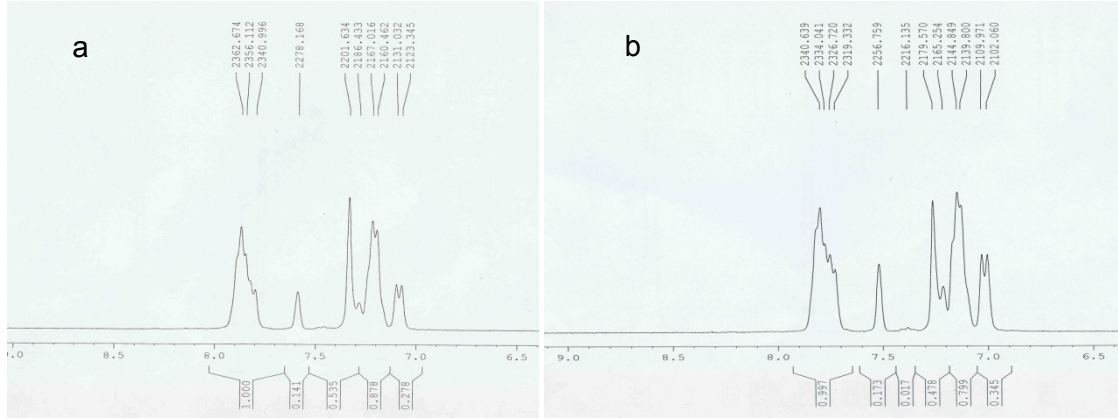
Deneyler esnasında çözücü uçurma işleminin membranların kırılabilirliği açısından son derece önemli olduğu gözlemlenmiştir. Cam geçiş sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda sert bir yapıya sahip olan membranlar, eğer çözücü uçurma işlemi yüksek sıcaklıklarda ve yüksek hızda yapılırsa, kırılabilir olmakta ve yakıt pilinde test edilmesi mümkün olmamaktadır. Bu sebeple genel olarak çözücünün büyük miktarı 60 °C ve 80 °C'de birkaç saat uçurulduktan sonra kalan az miktar çözücü 100 °C'de 12 saatte uçurulmaktadır. Son sıcaklık kullanılan çözücünün kaynama noktasına göre değişmektedir.

## **2.1.3 Bulgular ve Tartışma**

### **2.1.3.1 Sülfolanma derecesinin hesaplanması**

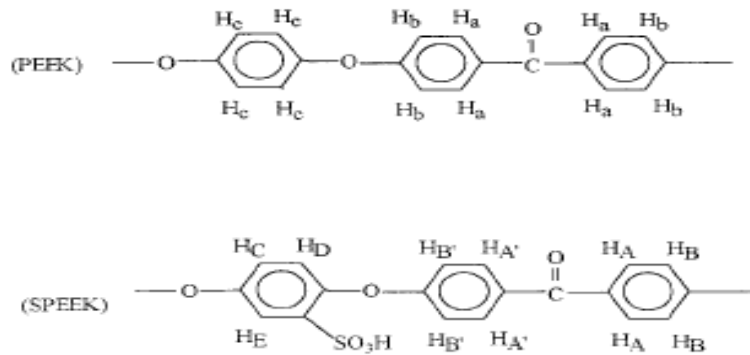
Sülfolanma derecesi (SD) bir polimer ünitesine ne kadar sülfonik asit grubu eklendiğini gösterir ve teorik olarak her monomere en fazla bir -SO<sub>3</sub>H eklendiği varsayılırsa maksimum sülfolanmada SD= 100% olur. Sülfolanmanın gerçekleşip gerçekleşmediğini tespit etmek ve

SD'yi belirlemek için titrasyon, FTIR, H-NMR, elementel analiz gibi yöntemler kullanılabilir. Bunların hepsi kullanılmış olmasına rağmen sülfür elementel analiz ve H-NMR standart olarak kullanılmaya başlanmış ve aşağıdaki sonuçlardan örnekler verilmiştir.



**Şekil 2 a. H-NMR spectrum of SPEEK-2 (2 hr @ 55 C) b. H-NMR spectrum of SPEEK-4 (4 hr @ 55 C)**

Şekil 2'de 55 °C'de 2 saat ve 4 saat sülfolanmış PEEK için H-NMR spektrumları verilmiştir. 7.5 ppm'deki sinyal eklenen sülfonik asit grubunun yanındaki protona aittir ve alanlardan SD hesaplanabilir. Şekil 3'te PEEK ve SPEEK'e ait aromatik protonların konumu belirtilmiştir.



**Şekil 3 PEEK ve SPEEK'in aromatik protonları**

$$\frac{n}{12 - 2n} = \frac{A_{H_E}}{\sum A_{H_{AA'BB'CD}}} \quad (0 \leq n \leq 1) \quad (1)$$

$$DS = n \times 100\% \quad (2)$$

Denklemden n SD'yi, denklemin sağındaki paydaki alan sülfonik asit grubuna komşu aromatik protonun alanı ve paydadaki alan da bunun dışında kalan alanların toplamıdır. Alanların oranını temel alan bu hesaplamayla istenen SD'yi elde etmek için gereken reaksiyon sıcaklık ve zaman aralıkları hakkında bilgi edinilmiştir. SD'nin 70%'den büyük olduğu durumlarda şişme ve suda çözünme gözlemlenmiştir. Proton iletkenliği SD arttıkça arttığından 50-70% SD aralığında SPEEK üretilmesi hedeflenmiştir.

Tablo 2'de sülfür elementel analiz sonuçları ve bunlardan hesaplanan SD'ler verilmiştir.

**Tablo 2 S-Elementel analiz ve H-NMR'dan hesaplanan SD değerleri**

Örnek	%S (ağırlık)							SD (% mol) (Elementel Analiz)	SD (% mol) (H- NMR)
	Ortalama								
SPEEK-0	5,81	8,44	8,23	-	-	-	7,49	83	79
SPEEK-1	2,80	2,86	-	-	-	-	2,83	27	-
SPEEK-2	3,48	2,97	-	-	-	-	3,23	32	57
SPEEK-3	4,75	3,76	3,50	-	-	-	4,00	40	-
SPEEK-4	4,40	4,35	5,60	5,07	-	-	4,86	50	69
SPEEK-5	4,18	4,27	4,22	4,54	7,70	5,91	6,16	66	-

Not:  $DS = S/32 / ((100 - S/32 * 81) / Mw)$  (Her bir monomere bir -SO<sub>3</sub>H eklendiği varsayımına göre)

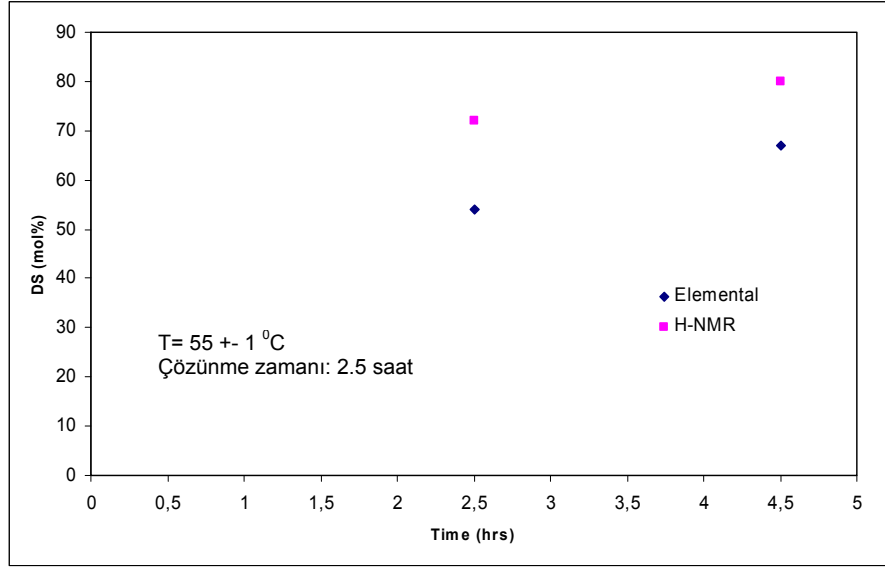
Genellikle H-NMR'dan elde edilen SD değerleri elementel'den elde edilenden 10-20 % yüksek çıkmıştır (Tablo 3 ve Şekil 4).

Tablo 2'deki SPEEK-0 örneği için ise farklı bir durum söz konusu olmuştur. SPEEK-0 örneğinde PEEK çözünene kadar (15-20 saat) beklenmiş ve bu muhtemelen heterojen bir sülfolanmaya yol açmıştır. Bunun sonucunda sadece 1-2 mg örnek kullanılan elementel analizden verimli bir sonuç almak zor olmuştur.

Tablo 2'den alınan 3 numune içinde 5.81 lik bir değer olması da bunu göstermiştir. Genel olarak suda çözünme özellikleri göz önüne alındığında H-NMR sonuçları daha güvenilir olduğundan hesaplamalarda bu değerler dikkate alınmıştır.

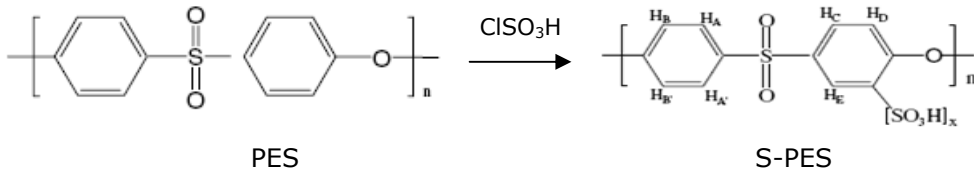
**Tablo 3 S-Elementel analiz ve H-NMR'dan hesaplanan SD değerleri**

Örnek	%S (ağırlıkt)	SD ( % mol) (elemental)	SD ( % mol) (H-NMR)
<b>SPEEK-2.5</b>	5,21	54	72
<b>SPEEK-4.5</b>	6,26	67	80



**Şekil 4 SPEEK için SD vs reaksiyon zamanı**

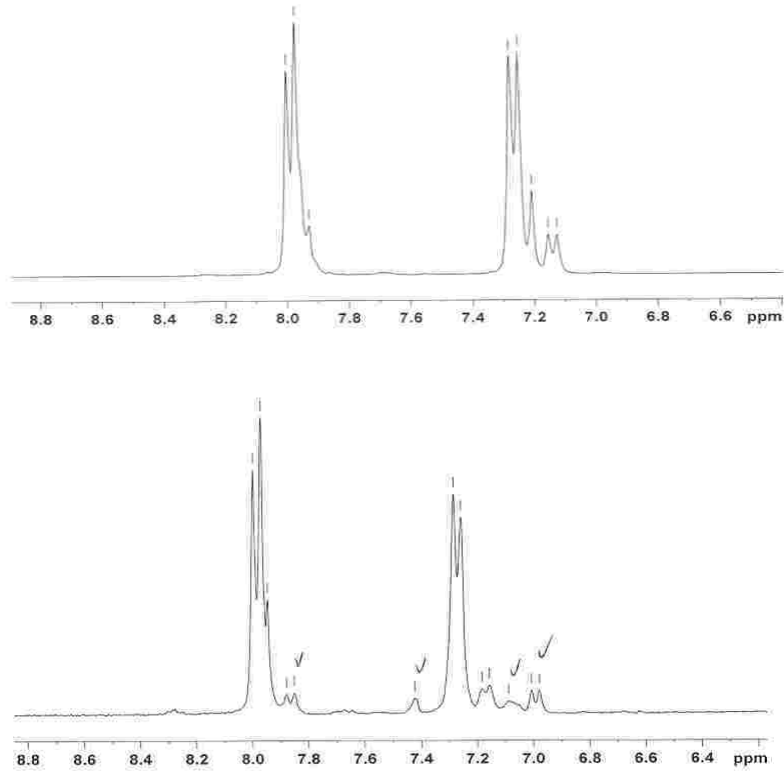
PES için de benzer şekilde karakterizasyon gerçekleştirilmiştir. Ancak PES'i farklı kılan durum Şekil 5'te görüldüğü üzere yapısındaki elektrofilik  $-\text{SO}_2$  grubu yüzünden sülfolanmasının daha zor olmasıdır.



**Şekil 5 PES ve SPES'in kimyasal yapıları**

$$\text{DS}/(8 - 2\text{DS}) = \text{AH}_E / \sum \text{AH}_{A,A^1,B,B^1,C,D} \quad (3)$$

Literatürde H-NMR spektrumunda PES için sülfonik asit grubunun 8.3 ppm’de sinyal verdiği belirtilirken (Guan, 2005) farklı koşullarda sülfolanmış hiçbir örnekte bu noktada sinyale rastlanmamış ya da çok zayıf gözlemlenmiştir. Başlangıçta bunun sülfolanmanın başarısız olduğundan kaynaklandığı düşünülürken yapılan literatür araştırması sonucunda bunun farklı firmaların ürettiği PES’in içinde az miktarda da olsa bulunabilen polieteretersülfon (PEES) oranından kaynaklandığı düşünülmüştür. Buna göre bu çalışmada kullanılan PES için Şekil 6’da görüldüğü gibi 7.4 ppm kimyasal kayma noktasında görülen sinyal yapıya bağlanan sülfonik asit grubunu göstermektedir.



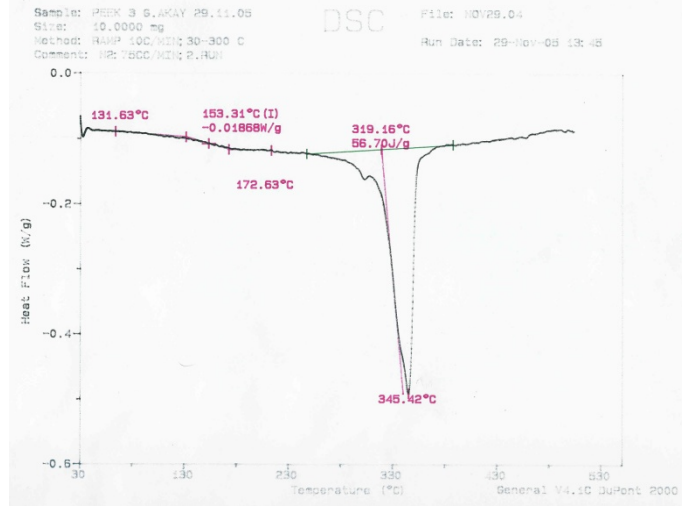
**Şekil 6 PES ve SPES’in H-NMR spektrası**

**Tablo 4 SPES için sülfür elementel analiz tablosu**

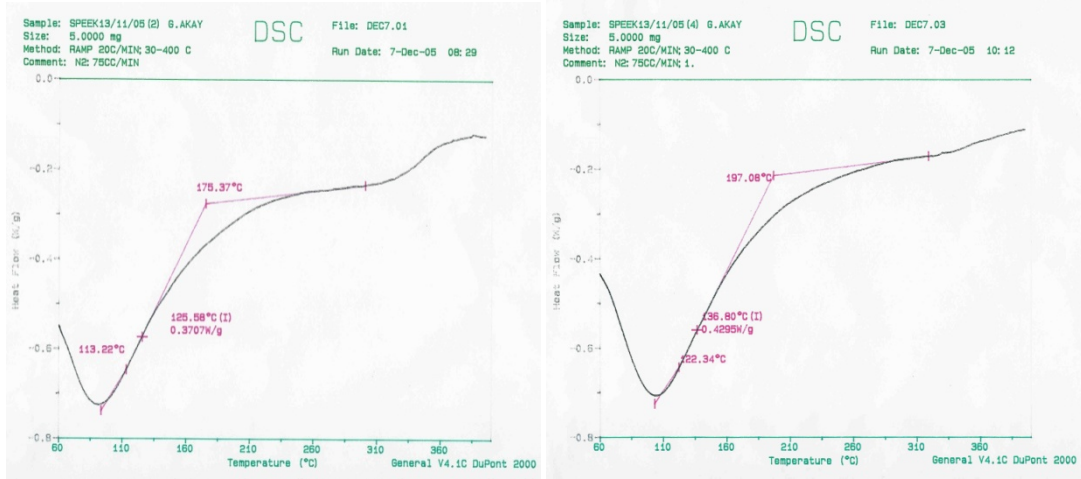
Örnek	Elemental (S% wt)
1	14.27
2	15.09
3	12.89
4	12.82
5	11.16
6	11.66
7	11.49

Tablo 4'teki SPES sülfür elementel sonuçları sülfolamanın gerçekleştiğini gösterse de polimer yapısındaki PEES oranı tam olarak bilinmediğinden SD'yi tam olarak hesaplamak mümkün olmamıştır.

Sülfolanın tüm polimerlerin termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ile termal karakterizasyonu yapılmıştır. DSC'den iki önemli termal karakteristik özellik cam geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) ve erime noktası ( $T_m$ ) belirlenebilmektedir. Şekil 7'den PEEK'in  $T_g$ 'sinin  $150\text{ }^\circ\text{C}$  ve erime noktasının ise  $330\text{ }^\circ\text{C}$  civarında olduğu görülebilir. Şekil 8'de ise  $55\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2 ve 4 saat sülfolanmış PEEK'lerin cam geçiş sıcaklıklarının çok belirgin olmamasına rağmen SD arttıkça arttıkları gözlemlenmiştir. Yarı kristal yapıya sahip PEEK polimerinin sülfolandıkça kristal yapısını kaybettiği de erime noktasının  $400\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar gözlemlenmemesinden çıkarılabilmektedir. PES'in  $T_g$ 'si  $220\text{ }^\circ\text{C}$  civarında gözlenmiş ve SPES için SPEEK ile benzer termal davranışlar gözlenmiştir.

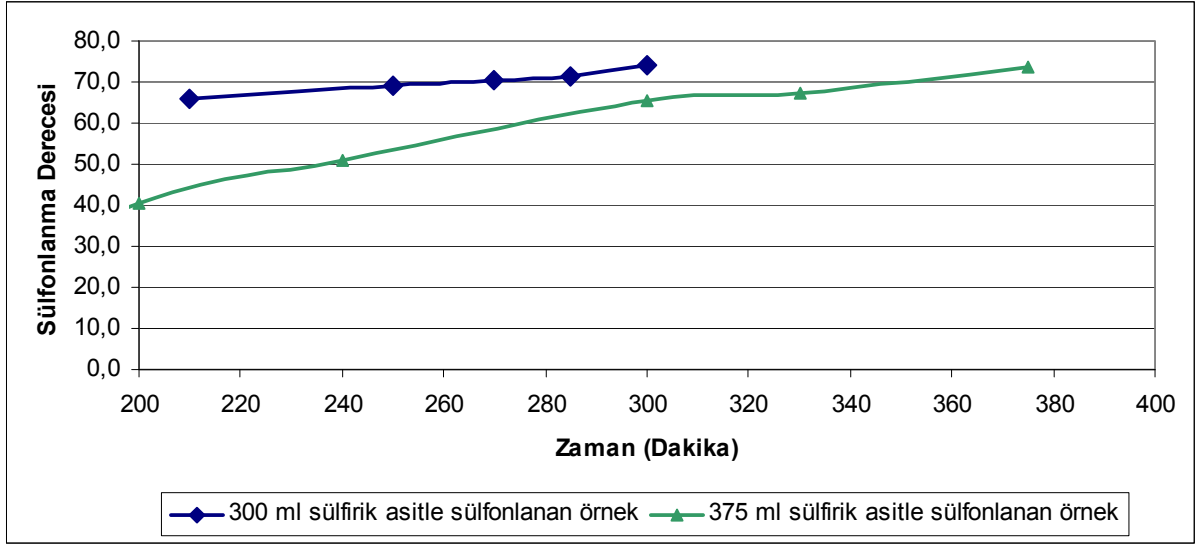


**Şekil 7 PEEK için DSC eğrisi**



**Şekil 8 SPEEK-2 (sol) ve SPEEK-4 (sağ) için DSC eğrileri**

Sülfolama işlemi sırasında, 15 gr PEEK polimeri 300 ml ve 375 ml sülfürik asit (ağırlıkça %95-98)le sülfolanmıştır. Reaksiyon süresinin ve kullanılan asit miktarının sülfolanma derecesine (DS) etkisi Şekil 9'daki gibidir. Reaksiyon süresi arttıkça sülfolanma derecesi artmaktadır.



**Şekil 9 Reaksiyon süresinin sülfonlanma derecesine etkisi**

Sülfonlanma derecesi arttıkça, SPEEK polimerinin proton iletkenliği artmakta ancak mekanik ve ısıl dayanımı azalmaktadır. SPEEK polimeri %70'in üzerinde sülfolandığında sıcak suda çözünmekte ve yakıt pili uygulamaları için uygun olmamaktadır. Bu nedenle bu çalışmada sülfonlanma derecesi %70'in altında tutulmuştur.

### **2.1.3.2 Zarlının proton iletkenliği**

Proton iletkenlik testleri daha zahmetli ve uzun süren tek yakıt hücresi testlerine geçmeden önce membranları birbirleri ile ve Nafion ile karşılaştırabilmek açısından çok önemlidir. Proton iletkenliği (S/cm) elektrokimyasal empedans spektrometri (EIS) yöntemiyle ölçülebilmektedir. Son yıllarda bu yöntem hem yakıt pilinin tamamının hem de yalnızca membranın incelenmesi ve karakterize edilmesi için yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. EIS yöntemiyle proton iletkenliği ölçümünde farklı frekanslarda birleştirilen bir alternatif akım (AC) voltajı uygulanır ve akımdaki değişim gözlenir. Buna dayanarak hesaplanan empedansın reel kısmı direnci verir ve membrandaki iletkenliğin sadece iyonik iletkenlik olduğu varsayımıyla bu direçten (R) aşağıdaki formül yardımıyla proton iletkenliği ( $\sigma$ ) hesaplanır.

$$\sigma = l / (R \cdot S) \quad (4)$$

Denklemdede I: elektrotlar arasındaki mesafe ve S: Proton transferi yönündeki kesit alanıdır. ODTÜ Merkezi laboratuvarında bulunan empedans analizörü ile yapılan deneme testlerinde aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir. İletkenlik ölçümü için iki conta, iki cam, elektrot olarak alüminyum folyo kullanılan basit bir iletkenlik hücresi kullanılmıştır. %100 nemlendirme için membranın bulunduğu bölüme damıtılmış su eklenmiştir. 1\*1.5 cm ölçeğinde kesilen membranlar ölçümden önce fırında kurutulmuştur. Ölçümlerin karşılaştırılması amacıyla Nafion 112 de test edilmiş ve literatürle paralel olarak 0.11 S/cm proton iletkenliği hesaplanmıştır. Nafion 112'ye ait frekans, empedans ve faz verisi Tablo 5'de verilmiştir.

- Nafion 112: kalınlık=58 µm, organiklerden arındırmak için hidrojen peroksitte ve inorganiklerden arındırmak için asitte 80 C'de bekletilmiştir.

$$\sigma=0.11 \text{ S/cm}$$

- Sülfolanmış Polietereterketon (SPEEK), SD~70%, Kalınlık=40 µm

$$\sigma=0.045 \text{ S/cm}$$

- Sülfolanmış Polietereterketon (SPEEK, SD= ~70% )-Ticari zeolit beta (Si/Al=75, 10% wt) kompozit, kalınlık=59 µm

$$\sigma=0.042 \text{ S/cm}$$

- Sülfolanmış Polietereterketon (SPEEK, SD= ~70% )-Ticari zeolit beta (Si/Al=150, 10% wt) kompozit, kalınlık=59 µm

$$\sigma=0.044 \text{ S/cm}$$

**Tablo 5 Nafion 112 için frekans, empedans ve faz datası**

f	Z	θ
40 Hz	4.37	-26.5
100 Hz	3.66	-14.7
500 Hz	3.22	-7.67
1 kHz	3.06	-6.14
10 kHz	2.77	-2.46
100 kHz	2.69	-1.34
1 MHz	2.65	-5.83

#### **2.1.4 Sonuç**

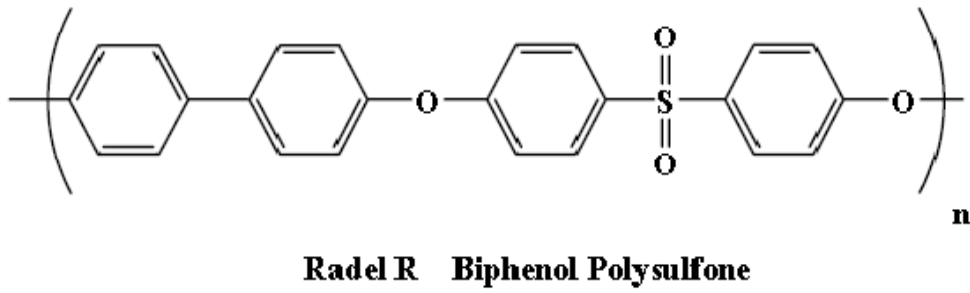
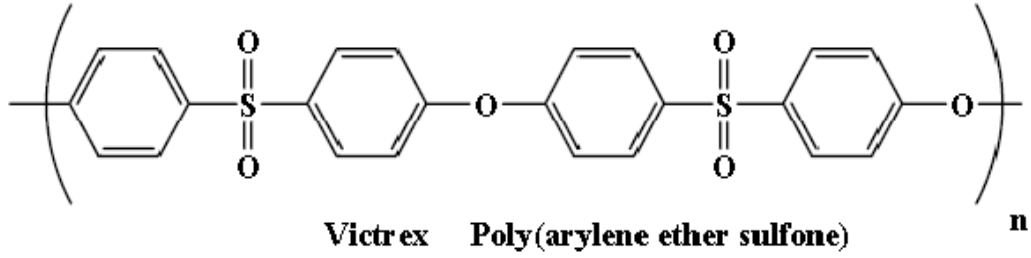
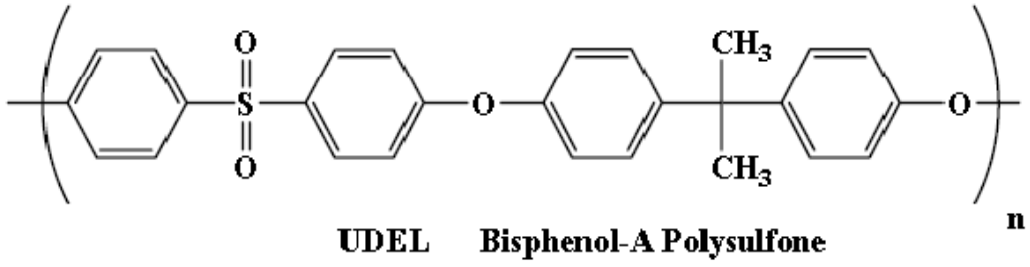
Sülfonasyon deneylerinde PES'in PEEK'e oranla çok daha zor sülfolandığı görülmüştür. Bu nedenle PES sülfonasyonu için çok daha kuvvetli bir asit ve sülfolama ajanı olan klorosülfonik asit kullanılmıştır. Hem PEEK hem PES için sülfolama aşamasında karşılaşılan bir sorun çözünme süresi olarak belirlenmiştir. Homojen bir sülfolama olması için çözünmenin oda sıcaklığında ve kısa zamanda gerçekleşmesi gerektiği saptanmıştır. PEEK için bu sorun öğütme yoluyla kısmen giderilmiştir. Her iki polimer için de maksimum 2 saat sonunda süzerek çözünmeyen kısımlar ayrılmış ve süfolamaya geçilmiştir.

Sülfonasyon derecesini belirleyen en önemli faktörler PEEK için sıcaklık ve zamanken PES için klorosülfonik asit miktarı olarak belirlenmiştir. Yüksek sıcaklıklarda (60°C'nin üzerinde) PEEK süfolanma kontrolünün çok zor olduğu gözlemlenmiştir.

## **2.2 Poli(arylen eter sülfon) (PAES) membranlar**

### **2.2.1 PAES yapısı**

Poliarylen eter sülfonlar mükemmel ısı ve mekanik özellikleri ve oksidasyona ve hidrolize karşı yüksek dirençlerinden dolayı önemli termoplastikler arasında bulunmaktadır (Şekil 10). Poliarylen eter sülfonların ticari olarak üretilen üç türü bulunmaktadır. Bunlar içerisinde Bifenol A temelli olan en fazla talep gören ve ekonomik olanıdır (KERRES, 1998).



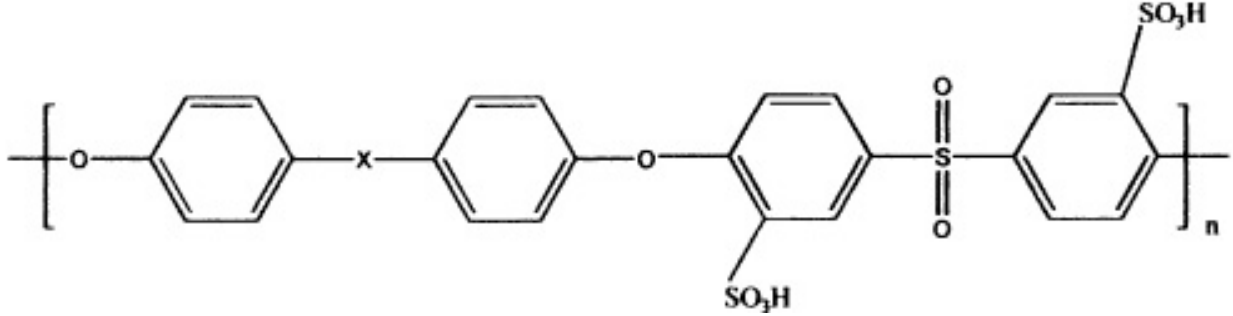
**Şekil 10 PAES türleri**

PAES polimerleri genel olarak Nafion'a göre daha düşük maliyet ile üretilmekte ve pek çok uygulamada yüksek kimyasal ve elektrokimyasal kararlılık göstermektedir. Diğer polimerler ile karşılaştırıldıklarında yakıt hücrelerinde oldukça fazla çalışma ömrüne ulaşmışlardır.

Poliarlen eter sülfonlar farklı sülfolama ajanları kullanılarak modifiye edilmekte ve proton iletkenlikleri arttırılmaktadır. Poliarlen eter sülfon sülfolaması yapılırken iki yöntem izlenmektedir. Birincisi sülfolanmış monomerlerin direk kopolimerizasyonu ile sülfolanmış poliarlen eter sülfon sentezi, ikincisi ise direk sülfolama yöntemidir (BARADIE, 1998).

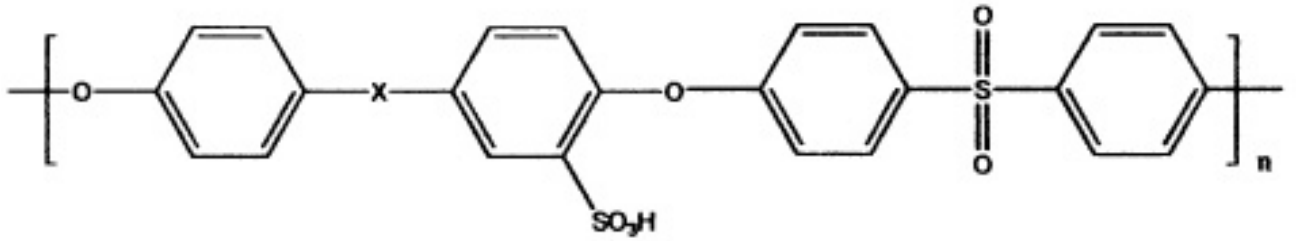
1- Direk sentez yöntemi ile sülfonat gruplarının konsantrasyonları ve yapı üzerindeki pozisyonları (meta-, para- ve orto-) kolaylıkla kontrol edilebilmektedir ve sülfolama derecesinin kontrol edilmesini sağlamaktadır (Şekil 11).

2- Direk sentez yöntemi çapraz bağlanma ve diğer yan reaksiyonları engellemekte ve daha iyi ısı ve mekanik özellikler sağlamaktadır.



**Şekil 11 Direk sentez yöntemi ile hazırlanmış sülfolanmış poliarlen eter sülfon**

Post sülfolama reaksiyonlarında, sülfonik asit grubu aromatik eter bağına sadece orto pozisyonunda bağlanmaktadır (Şekil 12). Daha kolay reaksiyon koşullarında sülfolama yapılmaktadır.

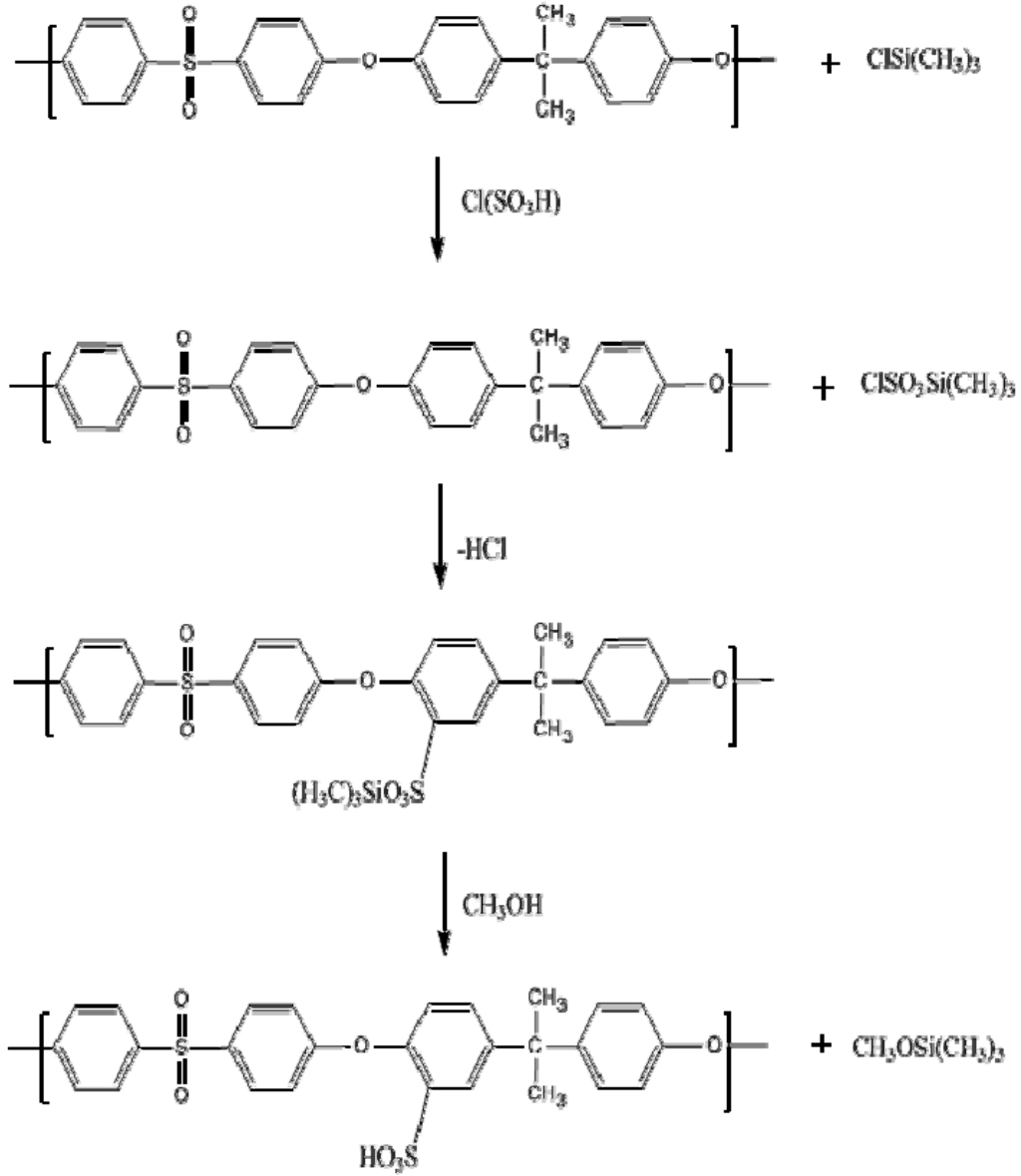


**Şekil 12 Post sülfolama ile hazırlanmış poliarlen eter**

## 2.2.2 Deneysel Yöntem

### 2.2.2.1 Sülfolanmış PAES (sPAES) hazırlanması

Bisfenol A temelli PAES polimerinin direk sülfolanmasında sülfolama ajanı olarak klorosülfonik asit ve klorotrimetilsilan kullanılmıştır. Post sülfolama reaksiyonlarında 250 ml'lik üç boyunlu cam reaktör ve geri yoğuşturucu kullanılmış ve sürekli mekanik karıştırma ve azot beslemesi yapılmıştır. Başlangıç Klorosülfonik asit: PAES içeriği sırasıyla molce 1, 0.7 ve 0.5 olarak değiştirilmiştir (CHAO, 1986).



**Şekil 13 PAES post sülfolama reaksiyonu**

CSA: PAES oranının 0.5 olması durumunda post sülfolama reaksiyonu aşağıdaki gibidir: İlk olarak 5 gram PAES (11.3 mmol) 60 mL 1,2- dikloroetan içerisinde çözülür (% 5-10'luk çözelti). Karışıma 10 mL DCE içerisinde seyreltilmiş 1.228 g (12.5 mmol) klorometilsilan eklenir. Son olarak çözelti ortamına 10 ml DCE içerisine damla damla eklenmiş olan 0.658 g (0.0056 mmol) klorosülfonik asit eklenir. Reaksiyon 24 saat boyunca  $30^\circ\text{C}$ 'de hızlı mekanik karıştırma yapılarak devam eder. Reaksiyon süresi sonunda elde edilen çözelti metanol eklenerek çöktürülür ve daha sonra metanol ve su ile yıkama yapılır. Sülfolanmış PAES  $90^\circ\text{C}$ 'de 24 saat kurutulur. Post sülfolama reaksiyonu Şekil 13'te verilen şemada anlatılmıştır.

## **2.2.2.2 Karakterizasyon Yöntemleri**

### **FTIR çalışmaları**

Hazırlanan post sülfolanmış PAES polimerinin kimyasal yapısının belirlenebilmesi amacıyla Fourier Transform Infrared Spektrometresi (Bruker IFS 66/S) kullanılmıştır. FTIR spektrumları için sPAES'dan KBr içinde ağırlıkça yaklaşık 1/10 olacak şekilde pelletler hazırlanmıştır. Spektrumlar  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  aralığında ve oda sıcaklığında  $4\text{ cm}^{-1}$  çözünürlükle elde edilmiştir. Her bir örnek için 40 tarama yapılmıştır.

### **NMR çalışmaları**

Hazırlanan sPAES polimerinin kimyasal yapılarının belirlenmelerinde Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi (BRUKER BIOSPIN (300 MHz)) kullanılarak  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  analizleri yapılmıştır. Örnekler  $\text{DMSO-}d_6$  çözücüsü kullanılarak, 6 mg örnek/1 ml konsantrasyonunda hazırlanmıştır. Spektrumlar 1-12 ppm aralığında tarama yapılarak elde edilmiştir.

### **TGA çalışmaları**

Post sülfolama ile hazırlanan PAES'ların ısı analizleri Termogravimetrik Analiz Sistemi (TGA) (General V4.1C DuPont 2000) kullanılmıştır. Analizler,  $10^\circ\text{C/dak}$  ısıtma hızında  $25-800^\circ\text{C}$  sıcaklık aralığında,  $100\text{ ml/dak}$  akış hızıyla beslenen  $\text{N}_2$  atmosferinde gerçekleştirilmiştir. DSC analizleri için 5-7 mg polimer örneği alüminyum krozelere yerleştirilerek preslenmiştir. Analizler,  $10^\circ\text{C/dak}$  ısıtma hızında  $25-300^\circ\text{C}$  sıcaklık aralığında,  $100\text{ ml/dak}$  akış hızıyla beslenen  $\text{N}_2$  atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

### 2.2.2.3 sPAES Membranların Hazırlanması

Sentezlenen polimerlerden membranların hazırlanmasında çözücü olarak *N,N*-Dimetilasetamid kullanılmıştır. sPAES membran için membran hazırlama reçetesi örnek bir blok diyagram olarak Şekil 14'te verilmiştir.

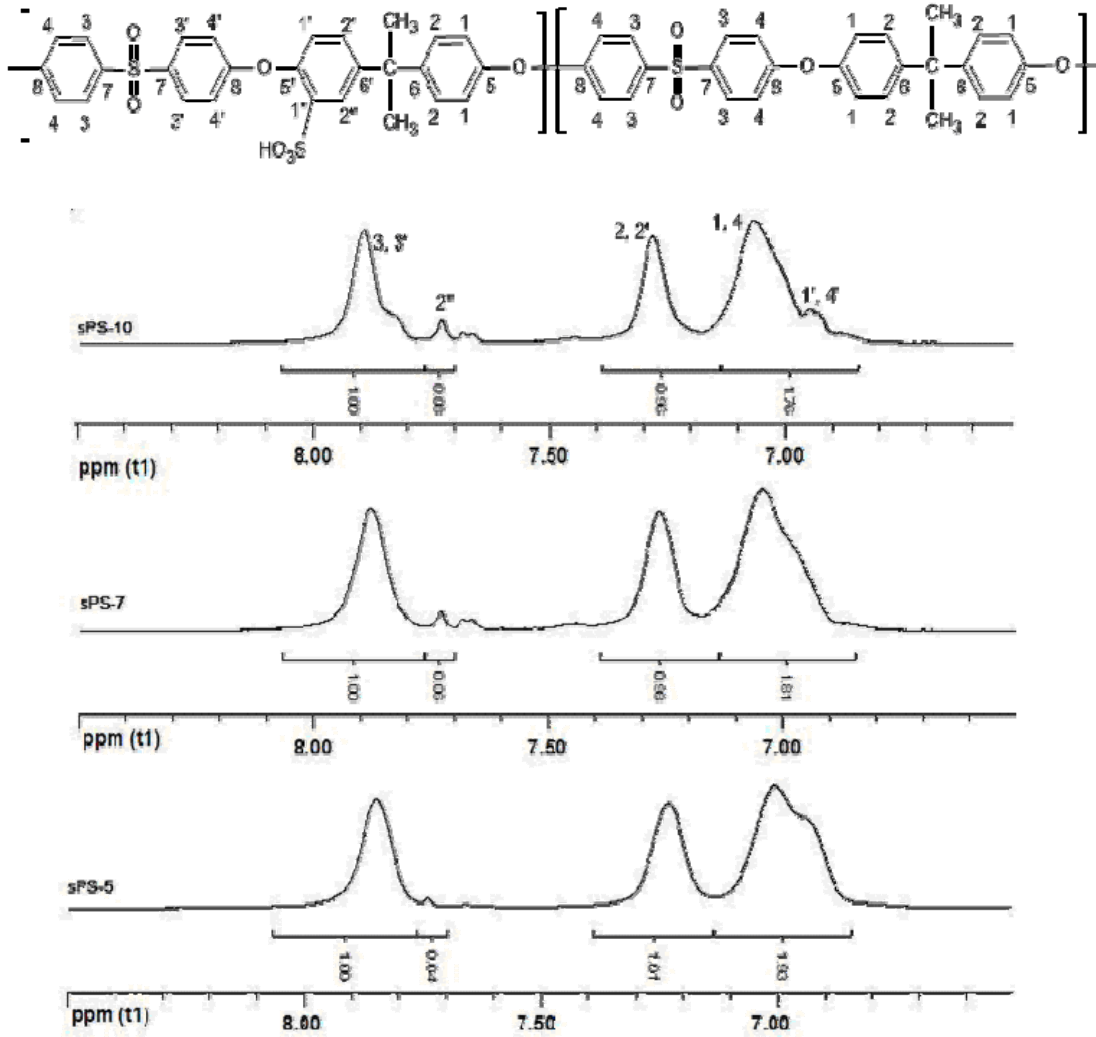


Şekil 14 sPAES membran için membran hazırlama reçetesi

## 2.2.3 Bulgular

### 2.2.3.1 sPAES Karakterizasyonu

Farklı sülfolama derecelerindeki ps- PAES'in kimyasal yapılarının belirlenmelerinde ve sülfolama derecelerinin hesaplanmasında 'Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi kullanılmıştır. Post sülfolama ile hazırlanan PAES polimerlerin sülfolama derecelerinin hesaplanmasında Eşitlik 2.2.1-2.2.3' de verilen Kopf's eşitliği kullanılmıştır [IOJOIU, 2006].



Şekil 15 Farklı SDCDPS içeriğindeki ps-PAES'lerin <sup>1</sup>H-NMR spektrumları

$$R_1 = I(1,1',2,2',4,4') / I(2'',3,3') \quad (5)$$

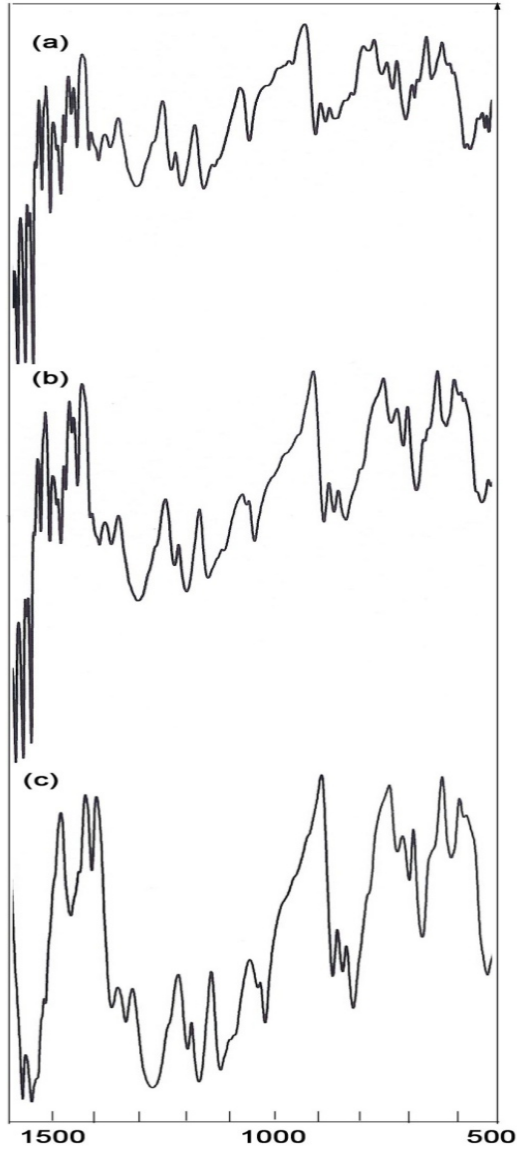
$$R_1 = (12 - 2f) / (4 + f) \quad (6)$$

$$f = (12 - 4R_1) / (2 + R_1) \quad (7)$$

Burada I pik integrallerini ve f sülfolama derecesini göstermektedir. Tablo 6'da post sülfolanmış PAES yapısında her bir birimdeki proton sayısı verilmektedir.

**Tablo 6 sPAES yapısında her bir birimdeki proton sayısı**

Proton no	1+1'	2+2'	2''	3+3'	4+4'
Proton sayısı	4-f	4-f	f	4	4

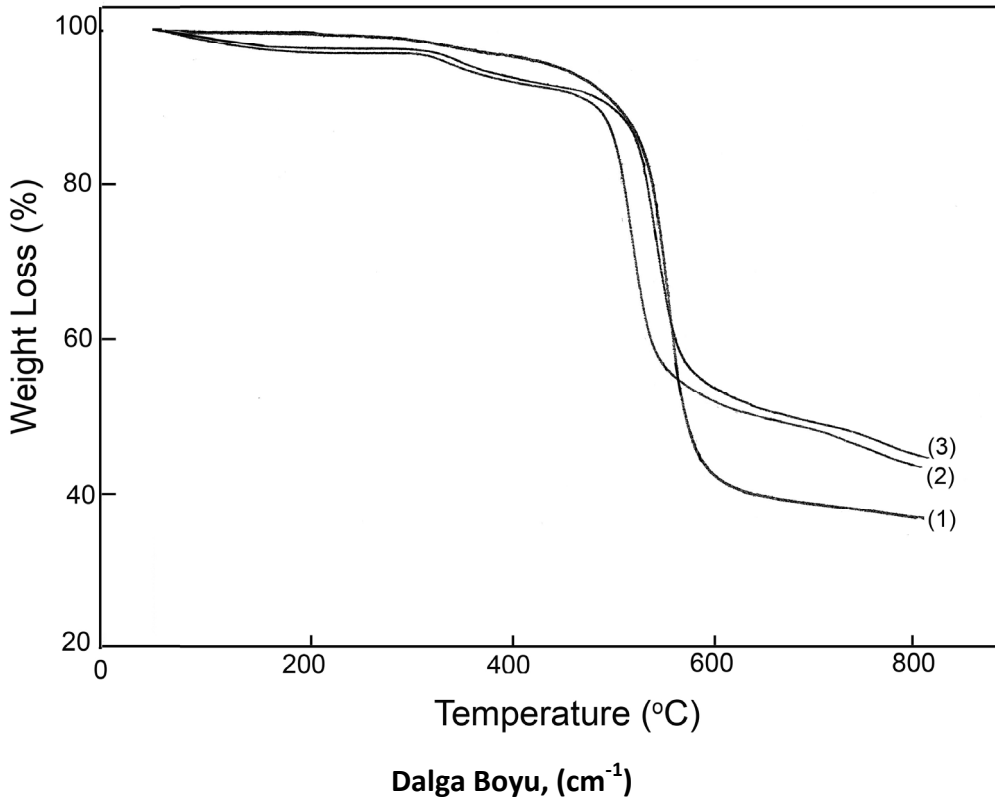


**Şekil 16 sPAES FTIR spektrumu PAES:CSA (a) 0.5, (b)0.7, (c) 1**

<sup>1</sup>H-NMR spektrumundan hesaplanan sülfolama dereceleri PAES/klorosülfonik asit oranının 0.5, 0.7 ve 1.0 olması durumunda sırasıyla % 0.15, 0.25 ve 0.39 mol olarak belirlenmiştir (Şekil 15).

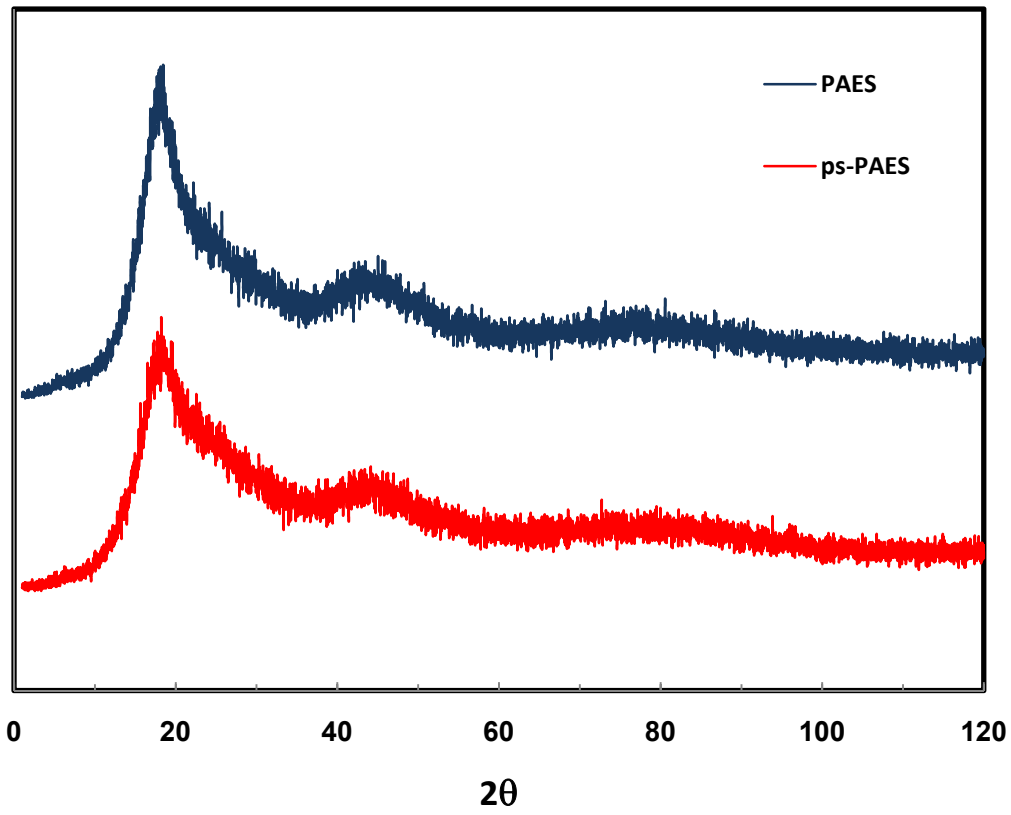
Şekil 16'da verilen farklı sülfolama derecelerindeki PAES'lerin 1500-500 cm<sup>-1</sup> dalga boyu aralığındaki FTIR spektrumları incelendiğinde 1025 cm<sup>-1</sup>'de belirlenen sülfonik asit grubuna ait yeni pik TMCS'in elektrofilik yerdeğiştirme reaksiyonun başarı ile sonuçlandığını göstermektedir. Yapıdaki sülfonik asit miktarının artmasıyla 1025 cm<sup>-1</sup> deki pikte de artış belirlenmiştir.

sPAES'lerin ısı kararlılıkları TGA ile belirlenmiştir. PAES'un sülfolama dercesinin artmasıyla iki basamaklı bozunma belirlenmiştir (Şekil 17-2 ve 3). İlk bozunma yaklaşık olarak 325°C'de başlamakta ve sülfonik asit gruplarının uzaklaşmasına karşılık gelmekte ikinci bozunma ise yaklaşık 500°C'de olmakta ve PAES yapısının bozunmasına karşılık gelmektedir.



Şekil 17 sPAES TGA eğrileri (1) PAES kontrol polimeri, (2) PAES: CSA mol oranı 0.5, (3) PAES: CSA mol oranı 1.0.

Şekil 18’de PAES ve sPAES yapılarının X-Ray spektrumları verilmiştir. PAES yapısının sülfolanması ile polimer yapısındaki yapısal modifikasyonlar belirlenmiştir. PAES polimeri sert amorf yapıdadır, çalışmada sPAES yapısında gözleendiği gibi ps-PAES yapısında da yüksek açılarda zayıf amorf pikleri belirlenmiştir. Spektrumlarda amorf polimer tipik bantları zayıf kristallenme piki ile birlikte gözlenmiştir. Sülfolama reaksiyonu sonucunda ortaya çıkan moleküller arası hidrojen bağları sPAES yapısını daha düzenli yapmakta ve bu da malzemeye yeni gelişen kristalik bir yapı sağlamaktadır.



Şekil 18 sPAES ve PAES X-Ray spektrumları

### 2.2.3.2 Membran Karakterizasyonu

#### *Su tutma kapasitesi:*

Üretilen membranların su tutma kapasitelerinin belirlenmesi için önce 100°C’de kurutulan membran örneklerinin kuru ağırlıkları belirlenmiştir. Daha sonra membranlar 1

gece boyunca, 80°C'de saf suda bekletilmiş ve tekrar ağırlıkları ölçülmüştür. Membranların su tutma kapasitesi Denklem (8). kullanılarak hesaplanmıştır (HORSFALL, 2002).

$$\text{Su Tutma Kapasitesi (\%)} = \frac{W_f - W_d}{W_d} \times 100 \quad (8)$$

burada;  $W_f$ ; bir gece boyunca suda bekletilmiş membranın ağırlığı,  $W_d$ ; kuru membranın ağırlığıdır.

### ***İyon değişim kapasitesi:***

Polimer membranların iyon değişim kapasitesinin belirlenmesi için hazırlanan membranlar 50 ml 2 M NaCl çözeltisinde bir gece boyunca, oda sıcaklığında bekletilmiştir. Membranlar çözeltiden alınmış ve çözelti 0.025 M NaOH ile pH 7'ye ulaşıncaya kadar titre edilmiştir. Daha sonra membranlar ile etkileştirilmeyen orijinal 2 M NaCl çözeltisi de NaOH ile titre edilir ve Denklem (9) kullanılarak membranların iyon değişim kapasiteleri belirlenmiştir (CHENA, 2004; NASEF, 2000).

$$\text{İyon Değişim Kapasitesi} = \frac{V_2 - V_1}{W_d} \times 0.025 \quad (9)$$

burada;  $V_2$  and  $V_1$  sırasıyla membranla etkileşen ve orijinal NaCl çözeltilerinin titrasyonunda harcanan NaOH hacmi (ml). Denklem (9) kullanılarak hesaplanan iyon değişim kapasitesinin birimi meq/g'dır.

### ***Proton iletkenlik ölçümleri:***

Membranların proton iletkenlik ölçümleri Gamry G 750 Potensiyotat sistemi kullanılarak, AC Elektrokimyasal İmpedans (EIS) tekniği ile 0.01 Hz-300 kHz frekans aralığında ölçülmüştür. Proton iletkenlik ölçümlerinde %100 nemli ortamda 4 problu ölçüm yöntem kullanılmıştır.

Hazırlanan membranlar 1.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltilisi içerisinde 24 saat bekletilir ve sonra deiyonize su ile yıkama yapılır. Arkasından 24 saat oda sıcaklığında deiyonize su içerisinde bekletildikten sonra proton iletkenlik ölçümlerine geçilir. Membranlar 1 × 5 cm ölçülerinde kesilerek Şekil 19’da verilen teflon iletkenlik hücresine yerleştirilmiştir. Hücrede elektrotlar arası mesafe 1 cm’dir ve elektrotlar ile membran arasındaki temasın iyi sağlanabilmesi için silikon conta kullanılmıştır.



**Şekil 19 İletkenlik ölçüm hücresi**

Hücre yüksek sıcaklık ölçümleri ve ölçümler süresince membranların nemli kalmasını sağlamak için bir bölme içerisine konulmaktadır. Kullanılan frekans aralığında membranın direnci ohm yasasına uygun olduğu varsayımı ile Denklem (10) kullanılarak proton iletkenlik değerleri hesaplanmıştır.

$$\sigma = \frac{1}{r} \times \frac{d}{A} \quad (10)$$

burada,  $\sigma$ ; proton iletkenlik değerini,  $d$ ; iki Pt elektrot arasındaki uzaklığı (1 cm),  $r$ ; membran direncini ve  $A$ ; membran kesit alanını göstermektedir.

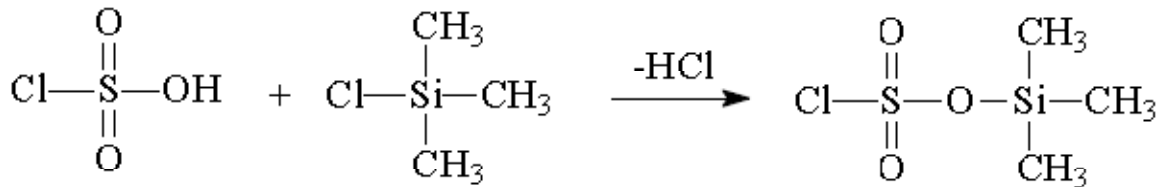
**Tablo 7 sPAES polimerlerin ısı özellikleri, su tutma dereceleri ve proton iletkenlikleri.**

PAES/CSA (mol/mol)	Sülfolama derecesi (% mol)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>d,1</sub> (°C)	T <sub>d,2</sub> (°C)	IEC (meq/g)	Su Tutma (%)	Proton iletkenliği (S/cm)		
							30	70	90
1:0	-	185		537	0	1	-	-	-
1:0.5	15	189	400	534	0.33	7	0.0004	0.0012	0.0021
1:0.7	25	198	350	544	0.52	17	0.0007	0.0031	0.0046
1:1.0	36	205	315	528	0.68	33	0.0014	0.0065	0.012

#### 2.2.4 Tartışma ve Sonuç

PAES post sülfolamasında farklı sülfolama ajanları kullanılabilir. Bunlar fuming sülfürik asit, kloro sülfonik, derişik sülfürik asit ve sülfür trioksit olarak sıralanabilir. Post sülfolama reaksiyonları reaksiyon koşullarının direk senteze göre daha kolay olmasından dolayı avantajlıdır. Ancak post sülfolama reaksiyonları direk sülfolama ile karşılaştırıldığında PAES yapısında zincir kırılması, dallanma, çapraz bağlanma ve degradasyon gibi yapısal değişikliklere yol açması, sülfolama derecesinin kontrol edilme zorluğu ve her tekrarlanan PAES birimine tek bir sülfonik asit grubunun bağlanması gibi nedenlerden dolayı dezavantajları da bulunmaktadır.

Çalışmada klorotrimetil silan koruyucu ajan olarak kullanılmıştır. Klorotrimetil silan ile klorosülfonik asit reaksiyonu sonucunda oluşan trimetilsily klorosülfonat (TMCS) oluşumu Şekil 20’de gösterilmektedir. TMCS kullanımının sebebi post sülfolama sırasında oluşan yan reaksiyonların azaltılmasıdır.



**Şekil 20 Trimetilsily klorosülfonat oluşum reaksiyonu**

Reaksiyon esnasında sülfolama ajanı olarak kullanılan CSA’in reaksiyon ortamına katılma hızı post sülfolama reaksiyonunun başarılı olması için önemlidir. Çok yavaş ya da çok

hızlı bir şekilde CSA eklenmesi reaksiyon ortamında çökmeye neden olmaktadır. Bu nedenle CSA yaklaşık 30 dakika içinde yavaşça reaksiyon ortamına eklenmiştir.

Çalışmada farklı oranlarda sülfonik asit içeren ps-PAES polimerleri post sülfolama yolu ile sülfolanmış ve karakterize edilmiştir. Hazırlanan ps-PAES polimerlerinin sülfolama derecelerinin % 15-36 mol oranında olduğu belirlenmiştir. Yapılan karakterizasyonlar sonucunda ps-PAES ana zincirine beklenildiği gibi bir sülfonik asit grubunun eklendiği saptanmıştır.

Membranların proton iletkenlik testlerinin yapılması, daha zahmetli ve uzun süren yakıt hücresi testlerine geçmeden önce membranları birbirleri ile ve Nafion ile karşılaştırabilmek açısından önemlidir. Membranların proton iletkenlik ölçümleri Gamry G 750 Potensiyostat sistemi kullanılarak, AC Elektrokimyasal İmpedans (EIS) tekniği ile 0.01 Hz-300 kHz frekans aralığında ölçülmüştür. Proton iletkenlik ölçümlerinde %100 nemli ortamda 4 probu ölçüm yöntem kullanılmıştır. sPAES membranlarda sülfolama miktarının artmasıyla birlikte beklenildiği gibi proton iletkenlik değerlerinde artış belirlenmiştir. SPAES kontrol polimerinin proton iletkenlik değeri 0 iken, her iki yöntem ile yapıya eklenen sülfonik asit miktarıyla hazırlanan polimer membranların proton iletkenlik değerlerinde artış belirlenmiştir. 30-90°C sıcaklık aralığında yapılan ölçümlerde membranların proton iletkenlik değerlerinin sıcaklığın artması ile arttığı belirlenmiştir.

### **2.3 Kompozit Membranlar**

Literatürde, zeolit Beta, Montmorillonite, Chabazite, Clinoptilolit, TiO<sub>2</sub> ve bor fosfat gibi inorganik katkı maddelerinin membranın proton iletkenliğini ve mekanik dayanımını arttırdığı belirtilmiştir. Bu çalışmada inorganik katkı maddesi olarak, farklı Si/Al oranlarında hidrotermal yöntemle sentezlenmiş zeolitler ve TiO<sub>2</sub> kullanılmıştır. Bu zeolitler ve %68 sülfolanmış PEEK polimeri kullanılarak kompozit membranlar hazırlanmıştır. Bu membranlar için, termogravimetrik analiz (TGA), diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) gibi ısıl analizler, sıcaklığa bağlı proton iletkenliği ölçümleri ve su tutma kapasitesi ölçümleri yapılmıştır.

### 2.3.1 Zeolit Beta

Zeolit beta, asidik özelliklerde, yüksek termal ve kimyasal dayanıklılığa sahip ve yüksek verimlerde sentezlenebilen bir maddedir. Bu özelliklerinden dolayı, zeolit beta; polimer elektrolit membran (PEM) yakıt pilindeki polimerik membranın termal ve mekanik özelliklerini geliştirmek ve proton iletkenliğini artırmak için uygulanabilir (BRET, 2005). Sentezlenen zeolit betanın saflığı, kristal boyutu, yüzeyindeki asit alanlarının sayısı, asidik dayanıklılığı ve hidrofilik ya da hidrofobik özellikte olup olmadığı, zeolit dolgulu polimer membrandan istenilen performansın elde edilmesini etkileyen önemli parametrelerdir. Bu parametreler ise zeolit betanın sentez sıcaklığına ve zamanına; sentez solusyonundaki alkali metalin, silikanın ve organik düzenleyici maddenin miktarına ve kaynağına bağlıdır (EAPEN, 1994). Zeolit beta sentezinde, zeolit Si/Al oranının ve sentez süresinin zeolit beta kristallerinin boyutuna ve ürün verimine (gr zeolite beta/ sentez çözeltisindeki 100 gr susuz maddelerin toplamı) olan etkileri araştırılmıştır. Ayrıca, farklı sürelerde sentezlenen ve farklı Si/Al oranlarına sahip zeolit betanın PEEK ve PES polimerlerinin termal ve mekanik özellikleri ve proton iletkenlikleri üzerindeki etkileri bulunmuştur. Bu polimerlere farklı oranlarda zeolit beta eklenerek membrandaki zeolit beta yüzdesinin polimerin termal ve mekanik dayanıklılığı ve proton iletkenliği üzerindeki etkisi de incelenmiştir.

Zeolit betadaki Si/Al oranı arttıkça yüzey alanındaki asit alanlarının sayısının azaldığı, hidrofobik özelliklerinin arttığı, asidik dayanıklılığın arttığı, kristal boyutunun arttığı ve toplam yüzey alanının azaldığı yapılan çalışmalar sonucunda saptanmıştır (Akata 2004; GUISET, 1997). Zeolit betanın sentez süresinin artması ise kristal boyutunun da artmasına neden olmaktadır (SERRANO, 2001). Eklenen zeolit yüzeyindeki toplam asit alanlarının sayısının fazla olması, kristal boyutunun küçük olması, daha az hidrofobik olması zeolit dolgulu polimer membranın proton iletkenliğini artırır (TONY, 2005). Bu nedenle düşük Si/Al oranına ve düşük sentez süresine sahip zeolit betanın proton iletkenliğinin daha çok artmasını sağlaması beklenmektedir.

Zeolit beta sentezlemek için silika, organik düzenleyici madde ve alumina kaynakları gereklidir (EAPEN, 1994). Ayrıca silika kaynaklarının (TEOS, kolloidal silika ve

tetraetilortosilikat) zeolit beta sentezi üzerindeki etkileri incelenmiş ve kolloidal silikanın maksimum sentez verimi (>98%) verdiği bulunmuştur. Bu nedenle çalışmalarda silika kaynağı olarak kolloidal silika kullanılmıştır. Organik düzenleyici olarak da genellikle tetraetil amonyum hidroksit (TEAOH) ve tetraetil amonyum bromid (TEABr) kullanılmıştır. Eapen ve çalışma arkadaşları, ayrıca, silikanın çözünürlüğünün hidroksitte bromid tuzundan daha yüksek olduğunu bulmuşlardır. Bu nedenden dolayı, bu çalışmada organik düzenleyici olarak TEAOH tercih edilmiştir. Alumina kaynakları içinde (sodyum aluminat, alüminyum sülfat ve alüminyum isopropoksit) sodyum aluminatın zeolit beta sentezinde en yüksek verimi (>98%) verdiği bulunmuştur. Böylece bu çalışmada, alüminyum kaynağı olarak sodyum aluminat kullanılmıştır. Zeolit beta 75-200 °C aralıklarında sentezlenebilmektedir (SCHOEMAN, 2001). Sıcaklık arttıkça sentezlenme zamanı düşmektedir. Bu nedenle, bu çalışmada, zeolit beta sentezini etkileyen diğer önemli bir parametre olan sentez sıcaklığı 150 °C olarak seçilmiştir.

Literatürde, zeolite beta sentez karışımındaki alüminyum oranının kristal boyutuna bir etkisi olmadığı ancak alüminyum yüzdesi arttıkça (Si/Al oranı azaldıkça) ürün veriminin ve hidrofilik özelliklerin arttığı belirtilmiştir. Schoeman ve arkadaşları (SCHOEMAN, 2001) tarafından yapılan çalışmalarda, 12.5'den 25'e kadar farklı Si/Al oranlarında zeolitler sentezlenmiş ve kristal boyutlarının 150-175nm arasında olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca, bu araştırmacılar sentez karışımındaki alüminyum tüketildiğinde kristallenmenin durduğunu da belirtmiştir. Bu durumda, sentez karışımındaki alüminyum içeriği arttığında, ürün verimi artmakta fakat kristal boyutu sabit kalmaktadır. Bu durumda, zeolit beta kristallerinin sayısının arttığı sonucuna varılmıştır.

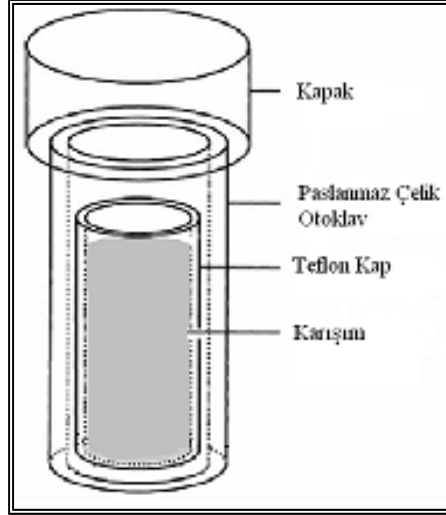
Zeolit betanın karakterizasyonu için X-ışını kırınımı (XRD) analizi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi, termogravimetrik (TGA) analiz, Enerji Dağıtıcı X ışını analizi(EDX), yüzey alanı (BET) analizi ve katı durum Al-MAS NMR ile Si-MAS NMR analizleri yapılır (HERY, 2005; NEWSAN, 1988). Bu çalışmada da bu analiz yöntemlerinden faydalanılarak zeolit betanın yapısı, saflığı, termal ve mekanik özellikleri bulunmuştur.

## 2.3.2 Deneysel Yöntem

### 2.3.2.1 Zeolit Beta Sentezi

Bu çalışmada, zeolit Beta sentezi için  $2.2\text{Na}_2\text{O}:1.0\text{Al}_2\text{O}_3:\gamma\text{SiO}_2:4.6(\text{TEA})_2\text{O}:\text{tH}_2\text{O}$  bileşimi kullanılmıştır. Zeolit beta sentezi için öncelikle iki çözelti hazırlanmıştır. Bu çözeltilerin ilki, sodyum aluminatın (52.9 ağırlık %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 45.3 ağırlık %  $\text{Na}_2\text{O}$ , Riedel de Haën) tetraetil amonyum hidroksit (35 ağırlık % suda, TEAOH) çözeltisine eklenmesiyle elde edilmiştir. Ayrıca sodyum aluminattan gelen sodyum oksit ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) yeterli miktarda olmadığı zaman, bunu gerekli miktara getirebilmek için sodyum hidroksit (J.T. Baker, NaOH) de bu ilk çözeltiliye eklenmiştir. Sodyum aluminatın ve sodyum hidroksitin TEAOH çözeltisindeki çözünürlüğünü artırabilmek için, hazırlanan ilk çözelti karıştırıldıktan sonra 60 °C'deki etüvde 30 dakika tutulmuştur. İkinci çözelti ise kolloidal silikadır (40 ağırlık % suda, Sigma Aldrich,  $\text{SiO}_2$ ). Bu çözelti de 60 °C'deki etüvde 30 dakika tutulduktan sonra ilk çözeltiliye ilave edilmiştir. Bu karışım homojen olana kadar karıştırıldıktan sonra teflon kaplara konularak paslanmaz çelik otoklavda (Şekil 21), 150 °C'de, 5-15 gün arasında, statik durumda tutulmuştur. Etüvden çıkarılan otoklavlar su banyosunda soğutulduktan sonra zeolit beta süzölmüş, yıkanmış ve 75 °C'de 24 saat boyunca kurutulmuştur. Organik düzenleyici maddeyi,  $(\text{TEA})_2\text{O}$ , uzaklaştırmak için de sentezlenen zeolit beta 550 °C'de 6 saat boyunca kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur.

Bu yolla sentezlenen zeolitinin yapısında sodyum (Na) bulunduğu için sentezlenen zeolit beta, Na-Beta olarak da adlandırılmaktadır. Na-Beta ile 1 M sülfirik asit ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) çözeltisi iyon değişimine tabi tutulup, deionize su ile süzölüp, kurutularak H-Beta elde edilmiştir. H-Beta'nın daha asidik özelliklere sahip olmasından dolayı PEEK ve PES polimerlerinin proton iletkenliğinin daha çok olması amaçlanmıştır.



Şekil 21 Zeolit beta kristallerinin sentezlendiği otoklavın görünümü.

### 2.3.2.2 SPEEK ve Zeolit Beta Kompozit Membran Hazırlanması

Kompozit membranlar SPEEK ve zeolit beta ultrasonikasyonla karıştırıldıktan sonra kademeli çözücü uçurma yöntemiyle cam petri kaplarda hazırlanmış ve çözücü olarak çoğunlukla N-Metilpirolidon (NMP) olmak üzere, dimetilformamid (DMF) ve dimetilasetamid (DMAc) de kullanılmıştır. NMP'nin ağırlıklı olarak kullanılmasının nedeni; NMP'nin diğer çözücülere göre daha yüksek iletkenlik vermesidir(KALIAGUINE, 2003). Çalışmalar sırasında çözücünün iletkenlik üzerine etkisi gözlemlenmiştir. Alınan deneysel sonuçlarda; DMAc diğerlerine oranla daha yüksek iletkenlik değeri vermiştir. Hazırlanan kompozit membranların proton iletkenlikleri farklı inorganik katkıları, zeolit beta Si/Al oranı ve yükleme oranı gibi etkiler açısından incelenmiştir.

### 2.3.2.3 SPAES ve TiO<sub>2</sub> Kompozit Membran Hazırlanması

Yakıt pili uygulamalarında sulfonlanmış hidrokarbon temelli polimerler ve heteropoliasit-polimer karışımları da iyi sonuçlar vermelerine rağmen, en umut verici grup kompozit malzemelerdir. Polisülfonlar farklı sülfolama ajanları ile post sülfolama yapılarak modifiye edilmekte ve proton iletkenlikleri arttırılmaktadır [KERRES, 2001; FAURE, 1997]. Son yıllarda SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> vb. inorganik malzemeler ile yapılan kompozit membranlar PEM yakıt pili uygulamalarında kullanılmakta ve yüksek proton iletkenlik değerleri elde edilmektedir.

SPAES ve TiO<sub>2</sub> kompozit membranlar hazırlanması için sPAES ve TiO<sub>2</sub> ultrasonikasyonla karıştırıldıktan sonra kademeli çözücü uçurma yöntemiyle cam petri kaplarda hazırlanmış ve çözücü olarak dimetilasetamid (DMAc) de kullanılmıştır. Kompozit membranlarda kullanılan TiO<sub>2</sub> oranı % 5 (ağ.)'dir.

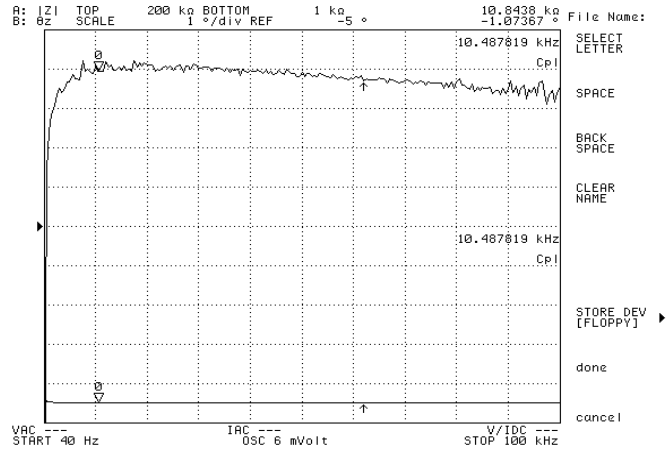
#### **2.3.2.4 Proton İletkenlik Ölçümü**

Proton iletkenlik ölçümlerinde; son yıllarda öne çıkan ve diğer elektrokimyasal malzeme karakterizasyonlarında da birçok alanda kullanılan Elektrokimyasal Empedans Spektrometri (EIS) yöntemi kullanılmıştır.

Yöntemde özetle empedansı ölçülecek hücreye farklı frekanslarda belirlenen bir alternatif akım (AC) voltajı uygulanmakta ve akımdaki değişim gözlenmektedir. Buna dayanarak hesaplanan empedansın reel kısmı direnci vermektedir. Bu dirençten (R), membrandaki iletkenliğin sadece iyonik iletkenlik olduğu varsayımı yapılarak, aşağıdaki formül yardımıyla proton iletkenliği ( $\sigma$ ) hesaplanmaktadır.

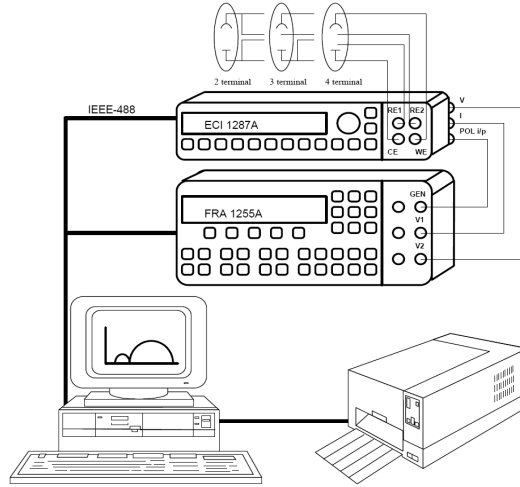
$$\sigma = l / (R * S) \quad (11)$$

Denklemden l: elektrotlar arasındaki mesafe ve S: Proton transferi yönündeki kesit alanını vermektedir. İlk dönem raporunda sonuçları verildiği gibi ilk ölçümler basit bir iletkenlik hücresi ile ODTÜ Merkezi laboratuvarında bulunan 40-110 MHz arası çalışabilen empedans analizörü (Agilent 4294 ) ile yapılmıştır. Empedans analizörünün ekran çıktısından (Şekil 22) faz farkı açısının 0 olduğu noktadan alınan empedans değerinden yukarıdaki denklem yardımıyla proton iletkenliği hesaplanmıştır.



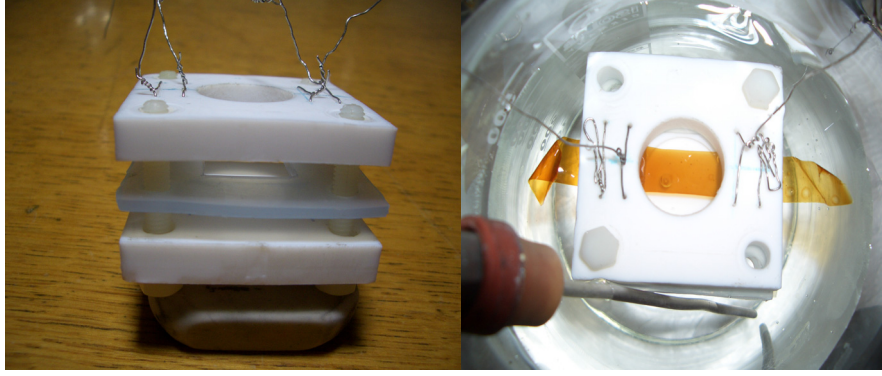
**Şekil 22 Empedans analizörü ekran çıktısı**

Potensiostatik (sabit voltaj) veya galvanostatik (sabit akım) modunda uygulanabilen yöntemde literatürde en sık kullanılan sistem ise bir Frekans tepki analizörü (FRA) ve elektrokimyasal arayüz (ECI) kombinasyonundan oluşmaktadır (Solartron 1255A ve 1287A birimleri). Bu sistemde elde edilen tipik çıktılar Nyquist ve Bode grafikleridir. (Şekil 23)



**Şekil 23 EIS ölçüm ve veri toplama sistemi  
(Solartron Teknik Raporu)**

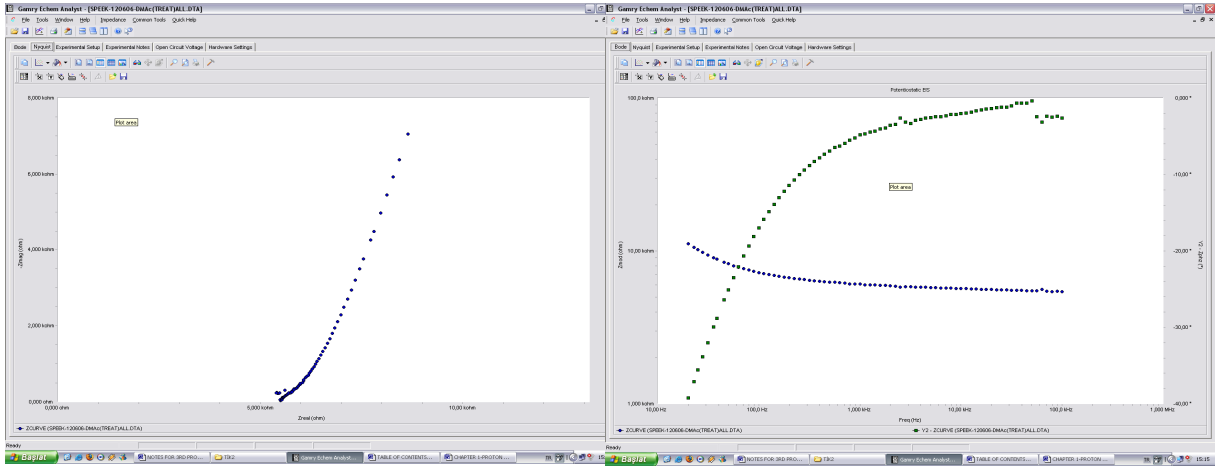
Proje süresince, teflon, silikon conta ve platin tel elektrotlar kullanılarak yeni bir iletkenlik hücresi tasarlanmış ve üretilmiştir (Şekil 24). Bu hücrede Şekil 23'teki sisteme eşdeğer fakat frekans aralığı daha düşük bir sistemle (Gamry 750) iletkenliklerin büyük kısmı ölçülmüştür.



**Şekil 24 Teflon iletkenlik hücresi**

**Hücre özellikleri:** Dairesel derinlik: 1.5 cm, 4 platin tel elektrot (Çap=0.5 cm) 2-nokta ve 4-nokta ölçümler için, İç elektrotlar arası: 2.5 cm, iç-dış arası: 1 cm, İki teflon plaka arasında sızdırmazlık ve iyi temas için silikon conta.

Şekil 25'te Gamry 750 ile elde edilen Nyquist ve Bode grafiklerinin SPEEK için örneği verilmiştir. Nyquist grafiğinden eğrinin reel eksenini kestiği noktadan veya Bode'den faz farkı açısının 0 olduğu noktadan empedans değeri hesaplanabilmektedir.



**Şekil 25 Nyquist (sol) ve Bode (sağ) grafikleri (SPEEK Örneği)**

## 2.3.3 Bulgular ve Tartışma

### 2.3.3.1 Zeolit Beta Sentezinden Elde Edilen Bulgular

2.2Na<sub>2</sub>O:1.0Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:γSiO<sub>2</sub>:4.6(TEA)<sub>2</sub>O: tH<sub>2</sub>O bileşimine göre, farklı Si/Al oranlarında ve farklı sentez sürelerinde sentezlenen zeolitlerin ürün verimleri Tablo 8'deki gibidir.

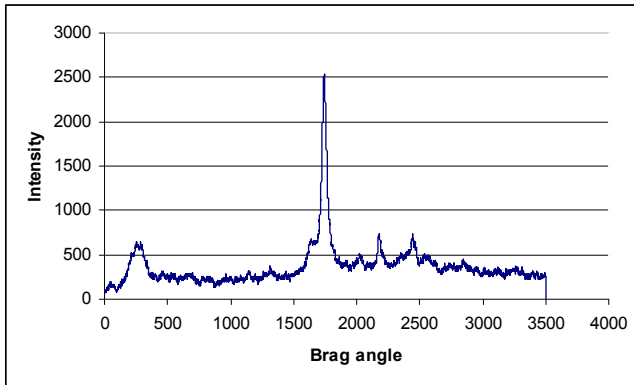
**Tablo 8 2.2Na<sub>2</sub>O:1.0Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:ySiO<sub>2</sub>:4.6(TEA)<sub>2</sub>O: tH<sub>2</sub>O bileşimiyle 150°C de sentezlenen zeolit beta deney sonuçları**

Deney Numarası	Sentez Süresi (gün)	Si/Al	Verim (%)
BEA1-1	8	10	38
BEA3-1	7	10	29,3
BEA3-3	6	10	26,5
BEA2-2	10	20	52,7
BEA10-1	8	20	62,5
BEA10-2	10	20	61,2
BEA4-2	8	25	65,3

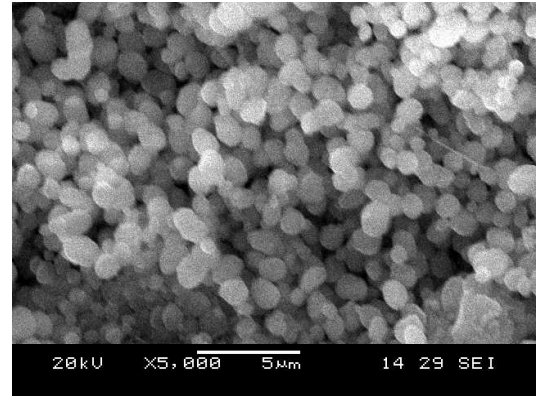
BEA1-1, BEA3-1 ve BEA3-3 örnekleri aynı sıcaklıkta aynı Si/Al oranında sentezlenmişlerdir. Tablo 8’de görüldüğü gibi bu örnekler için, sentez süresi arttıkça verim artmaktadır. Fakat BEA2-2, BEA10-1, BEA10-2 örnekleri göz önünde bulundurulduğunda böyle bir genelleme yapılamayacağı görülmektedir. Ayrıca BEA2-2 ve BEA 10-2 örnekleri farklı zamanlarda aynı koşullarda sentezlenmelerine rağmen farklı verimde ürün elde edilmiştir. Bu farkın ölçüm hatalarından kaynaklandığı düşünülmüştür.

BEA1-1, BEA10-1 ve BEA4-2 örnekleri ise aynı sentez süresinde farklı Si/Al oranlarında sentezlenmişlerdir. Tablo 1’de görüldüğü gibi Si/Al oranı arttıkça verim de artmaktadır.

BEA10-1 örneğinin ışın kırınım deseni (x-ray) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü Şekil 26 ve Şekil 27’de verilmiştir.



**Şekil 26 BEA10-1 örneğinin X-ray deseni**



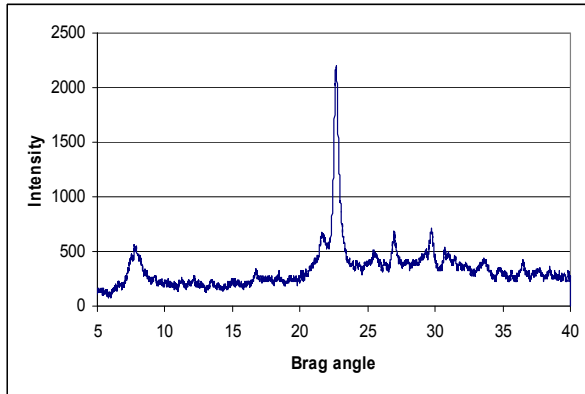
**Şekil 27 BEA10-1 örneğinin SEM görüntüsü**

Bir diğer sentez bileşimi olan 0.31 Na<sub>2</sub>O: 9 TEAOH: 0.5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: y SiO<sub>2</sub>: tH<sub>2</sub>O bileşimine göre, farklı Si/Al oranlarında ve farklı sentez sürelerinde sentezlenen zeolitlerin ürün verimleri ise Tablo 9’daki gibidir:

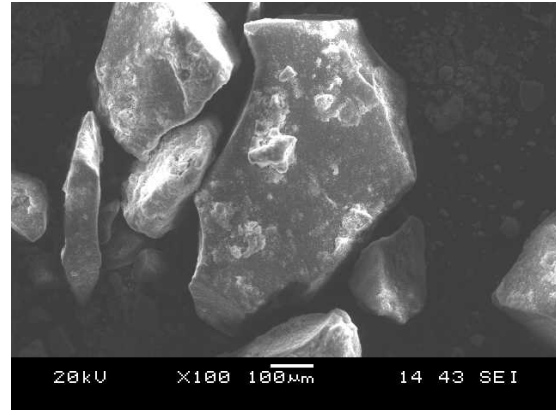
**Tablo 9 0.31 Na<sub>2</sub>O: 9 TEAOH: 0.5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:  $\gamma$  SiO<sub>2</sub>: tH<sub>2</sub>O bileşimiyle 150°C de sentezlenen zeolit beta deney sonuçları**

Deney Numarası	Sentez Süresi (gün)	Si/Al	Verim (%)
BEA8-1	5	10	28,9
BEA12-1	7	20	43,7
BEA12-2	8	20	44,4
BEA5-2	11	25	50,3
BEA11-3	7	25	47,8
BEA11-4	8	25	51,77

Tablo 9'da görüldüğü gibi sentez süresi arttıkça ürün verimi de artmaktadır. Ancak BEA5-2, BEA11-3 ve BEA11-4 örneklerine bakıldığında ürün verimi 11. günde azalma göstermiştir. Ayrıca aynı sürede sentezlenen BEA12-2 ve BEA11-4 örnekleri göz önüne alındığında Si/Al oranı arttıkça verimin arttığı da saptanmıştır.



**Şekil 28 BEA12-2 örneğinin X-ray deseni**

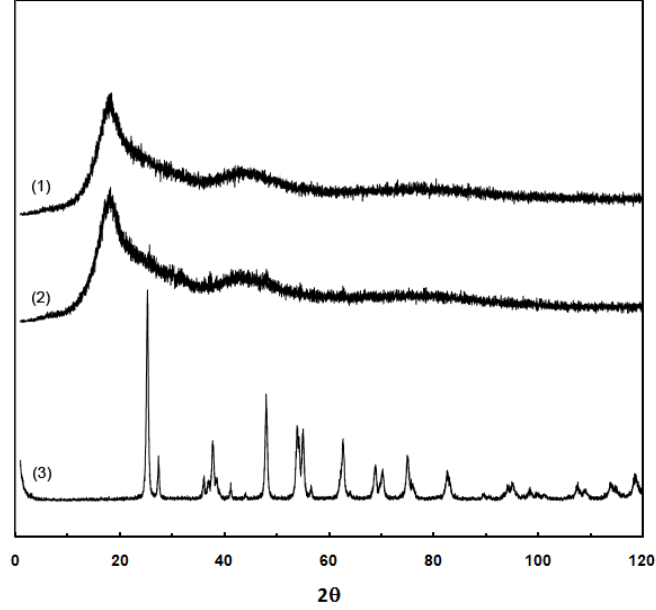


**Şekil 29 BEA12-2 örneğinin SEM görüntüsü**

BEA12-2 örneğinin ışın kırınım deseni ve taramalı elektron mikroskobu görüntüsü Şekil 28 ve Şekil 29'da gösterilmiştir. BEA örneğinin ışın kırınım analizi sonuçları zeolit betanın karakteristik özelliklerini gösterdiği halde SEM görüntüleri zeolit betayla aynı görüntüyü vermemekte, kristal boyutu daha büyük ve düzensiz olan bir yapı göstermektedir. Kristal boyutu daha küçük olan zeolitlerin membranda daha homojen dağılım sağlayacağı ve proton iletkenliğini daha çok arttıracığı düşünüldüğünde bu bileşimle sentezlenen zeolitlerin membran uygulamaları için uygun olmadığı kararlaştırılmıştır.

### 2.3.3.2 SPAES ve TiO<sub>2</sub> Kompozit Membran Karakterizasyonu

Kompozit membranların X-Ray ile yapısal analizleri belirlenmiş (Şekil 30), TGA ve DSC ile ısıl analizleri gerçekleştirilmiştir. Membranların proton iletkenlik ölçümleri Gamry G 750 Potensiyostat sistemi kullanılarak, AC Elektrokimyasal İmpedans (EIS) tekniği ile 0.01 Hz-300 kHz frekans aralığında 4 problu ölçüm yöntemi ile belirlenmiştir.



Şekil 30 (1) PAES, (2) sPAES/TiO<sub>2</sub> ve (3)TiO<sub>2</sub> XRD grafiği

PAES, sPAES/TiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub>'nin XRD grafikleri incelendiğinde TiO<sub>2</sub> kristal yapısına ait 25.34°, 37.72°, 48.02°deki pikler gözlenmektedir. Sülfolanmamış PAES polimeri amorf ve karaklı bir yapıya sahipken kompozit sPAES/TiO<sub>2</sub> yapısı 26.25°, 38.12°, 49.35°de gözlenen kristalik yapı piklerine sahiptir.

**Tablo 10 SPAES veSPAES-TiO<sub>2</sub> kompozit membranların sülfolama derecesi, T<sub>g</sub>, su tutma ve proton iletkenlik değerleri.**

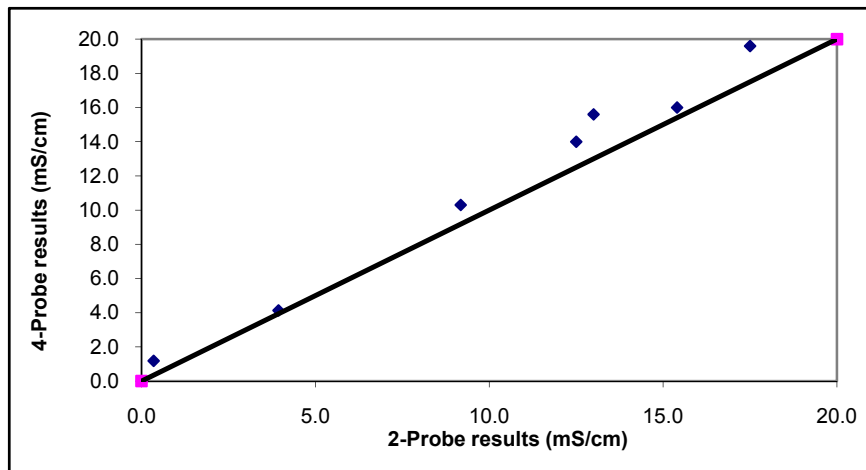
Örnek	Sülfolama (%)	T <sub>g</sub> (°C)	Su tutma (%)	Proton iletkenliği, $\sigma$ (1/ $\Omega$ .cm) $\times 10^2$		
				30°C	50°C	90°C
sPS-1	15	189	7	0.04	0.12	0.21
sPS-2	25	198	17	0.07	0.31	0.46
sPS-3	40	205	33	0.14	0.65	1.20
sPS-TiO <sub>2</sub>	40	215	29	0.12	0.61	0.98

sPAES yapısına TiO<sub>2</sub> eklenmesiyle camısı geçiş sıcaklığında bir artış gözlenmiştir.

### 2.3.3.3 Proton İletkenlik Ölçüm Bulguları

#### Nokta vs 4-Nokta-Ölçümleri:

AC Empedans ölçümleri 2-nokta ve 4-nokta olarak yapılabilmektedir. 2-nokta yönteminde sinyal ve ölçüm aynı noktalardan verilip alınmaktadır. 4-nokta ölçümünde ise potansiyostatik veya galvanostatik sinyaller dışardaki iki elektrottan verilirken tepki sinyali, ölçüm, iç iki elektrottan alınmaktadır ve teoride aynı noktada alındığında kaynaklanabilecek ekstra empedans komponentleri (kontakt resistans, polarizasyon vb) ayıklanmış olmaktadır. Bu iki yöntemden kaynaklanabilecek farklılıklar ile ilgili literatürde bazı çalışmalara rastlanmıştır. Lee ve arkadaşları 2-nokta metodunun 10 k $\Omega$ 'un üzerindeki ölçümler için yeterli olduğunu rapor etmişlerdir (LEE, 2005). Diğer araştırmacılar da düşük empedanslar için 4-nokta metodunun gerekliliğine vurgu yapmışlardır. Zawodzinski ve arkadaşları 2-nokta metoduyla yaptığı ac empedans ölçümlerinde membran direnciyle arayüz kapasitansından gelen direnci ayırmak için yüksek frekans (1-6 kHz) gerektiğini rapor etmiştir. Cahan ve arkadaşları 4-nokta metoduyla yaptıkları deneylerde membran direncini arayüz kapasitans direncinden ayrı olarak geniş bir frekans aralığında (dc-105 Hz) ölçtüklerini rapor etmişlerdir. Lee proton iletkenliklerinin 4-nokta metodunda her zaman 2-nokta metodunda ölçülenden yüksek (2-5 kat) çıktığını rapor etmiştir. Bu nedenlerden dolayı proton iletkenlik ölçümlerinin başlangıcında ODTÜ Merkezi Laboratuvardaki empedans analizörü ile 2-nokta ve 4-nokta ölçümler alınmış ve karşılaştırılmıştır. Frekans aralığı geniş olduğu ve ölçülen empedanslar 10 k $\Omega$  civarında olduğu için büyük bir fark beklenmemiş ve sonuçlar da (Şekil 31) bunu teyit etmiştir.



Şekil 31 4 nokta ve 2 nokta iletkenlik ölçümleri

Şekilde görüldüğü ve literatürde de Lee'nin belirttiği gibi iletkenlik yükseldikçe yani empedans arttıkça ve 10 k $\Omega$  civarında ve üstünde x=y çizgisinden sapma artmakta ve 4-nokta degerleri 2-nokta degerlerinden yüksek çıkmaktadır. Fakat bu fark çok küçüktür ve pratik açıdan 2-nokta ölçüm yöntemiyle çalışmalara devam edilmiştir.

#### **Çözücü Etkisi:**

Daha önce de bahsedildiği gibi literatürde son zamanlarda çözücünün proton iletkenlik üzerindeki etkisi netleşmiştir. Özellikle DMF'in sulfonik asit gruplarıyla hidrojen bağları oluşturduğu inaktif hale getirdiği bu şekilde iletkenliği hissedilir biçimde düşürdüğü rapor edilmiştir. Bu nedenle çeşitli çalışmalarda kullanılan DMF, NMP, ve DMAc çözücülerinin etkisi incelenerek Tablo 11'de gösterilmiştir.

**Tablo 11 Farklı çözücülerin proton iletkenliğine etkisi**

			İletkenlik ( $\sigma$ (mS/cm))			
Örnek	Kalınlık( $\mu$ m)	R (k $\Omega$ )	BT	AT	water 1 day	AT(2)
SPEEK (120606)-DMF	70,0	11,2	31,9	57,0	43,0	56,0
SPEEK (120606)-DMAc	70,0	8,3	43,0	76,0	54,0	66,0
SPEEK (120606)-NMP	70,0	8,3	43,0	54,0	44,0	52,0
Nafion115	130,0	2,3	77,0	88,0		

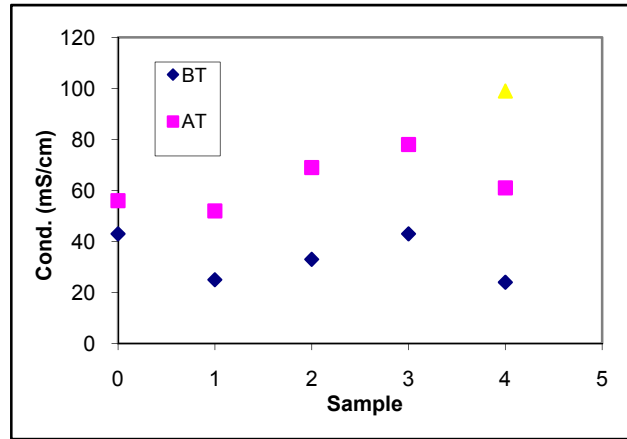
#### **Zeolit Beta/SPEEK Kompozitleri:**

Farklı kompozisyonlarla sentezlenen ve asit modifikasyonuna tabi tutulan ve tutulmayan ağırlıkça %10 yüklemeli zeolit betalarla hazırlanan kompozit membranların iletkenlikleri ve su tutma kapasiteleri ölçülmüştür. Katkısız SPEEK'e göre yüksek değerler gözlemlenmiştir. Grafikte (Şekil 32) 4 numaralı kompozit membranın 70 derecede de iletkenliği ölçülmüş ve Nafion'un tipik değeri olan 0.1 S/cm civarında iletkenliğe ulaştığı gözlenmiştir. Fakat deney sonlandırıldığında bu membranın 70 derecenin üzerindeki

sıcaklıklarda suda mekanik yapısının bozulduğu gözlenmiştir. Bunun yüksek SD'sinden kaynaklandığı düşünülmüştür.

**Tablo 12 İletkenlik sonuçları: zeolit beta/SPEEK kompozitler**

Örnek	Kalınlık ( $\mu\text{m}$ )	İletkenlik (mS/cm)		% Su tutma
		BT	AT (1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	
0	70	43	56	27
1	105	25	52	34
2	60	33	69	40
3	75	43	78	35
4	65	24	61	40



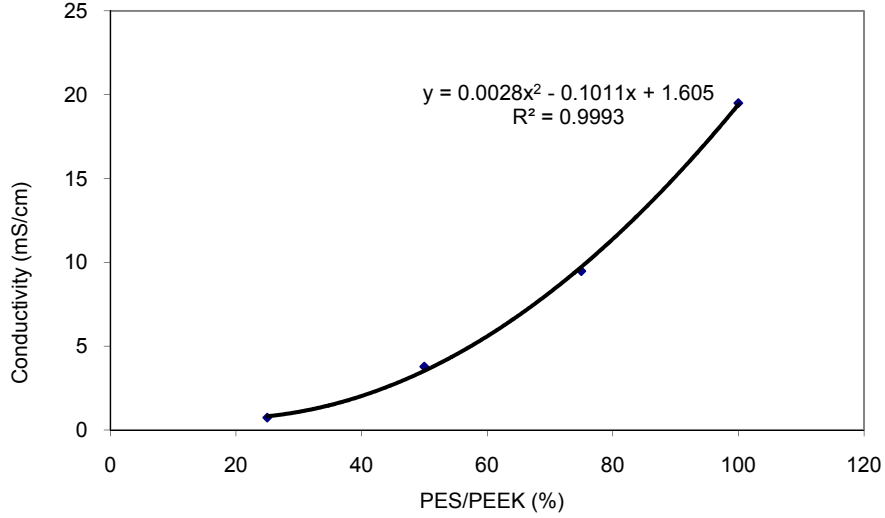
**Şekil 32 İletkenlik sonuçları: zeolit beta/SPEEK kompozitler**

Deneylerde iki farklı kompozisyonla laboratuvarında sentezlenmiş zeolit (Si/Al oranı: % 20; yükleme: % 10 (ağırlıkça)) kullanılmıştır (Tablo 12). Örnek 0: SPEEK 1 & 3: iki farklı kompozisyon 2 & 4: 1 M ve yoğunlaştırılmış sulfurik asitte bekletilmiş zeolit. BT: Before Treatment (Asit Muamelesi öncesi); AT: After Treatment (Asit muamelesi sonrası)

### ***SPEEK/PES Karışımları***

SPEEK/PES karışımlarında amaç kolay sülfolan SPEEK'in iletkenliği; PES'in mekanik dayanıklılığını birleştirmektir. İki polimerin görünür faz farkı yaratmadan karıştığı ve tek bir cam geçiş sıcaklığı verdikleri çeşitli çalışmalarda rapor edilmiştir. Deneylerde 3 farklı

kompozisyon denenmiştir. (% 25, 50, 75 SPEEK, çözücü: NMP). İletkenlik eğilimi lineer beklenirken tam bir üssel eğilim gözlemlenmiştir (Şekil 33).

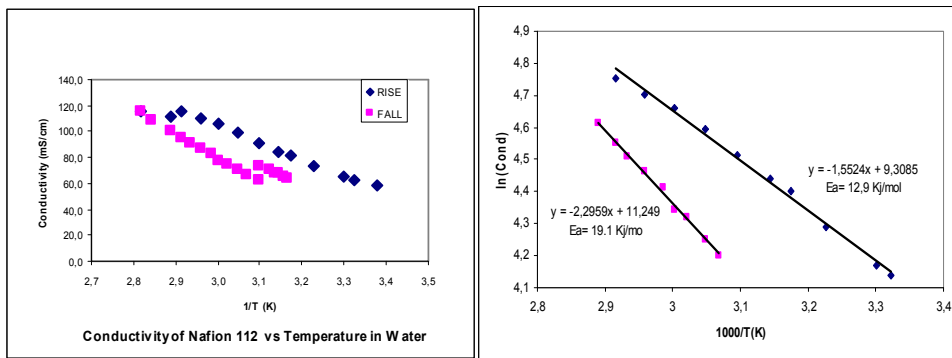


SPEEK/ PES karışım membranları

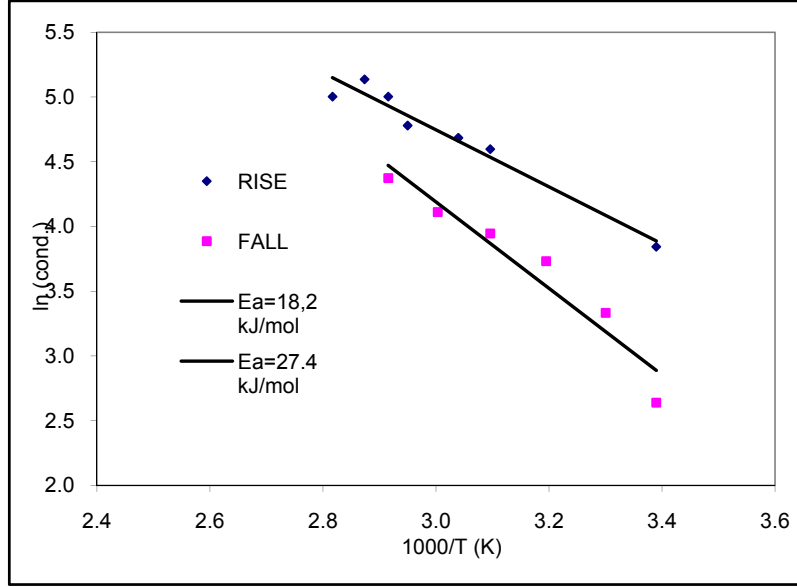
Şekil 33 SPEEK/PES karışımları

### Aktivasyon Enerjisi-Nafion Aktivasyon Enerjisi-Nafion

Şekil 34 ve Şekil 35’de sırasıyla Nafion 112 ve SPEEK’in Arrhenius davranışları verilmiştir.



Şekil 34 Nafion 112’nin Arrhenius davranışı



**Şekil 35 SPEEK'in Arrhenius davranışı**

### 2.3.4 Sonuç

Proton değişim membranlı (PEM) yakıt pillerinde kullanılan polimerik membranın termal ve mekanik dayanımı, su tutma kapasitesi ve proton iletkenliği gibi özelliklerini iyileştirmek için membran yapımında kullanılan polimere çeşitli inorganik dolgu maddeleri eklenebilir. Yüksek termal ve mekanik dayanıklılık, asidik özellikler, yüksek su tutma kapasitesi gibi özelliklere sahip olan zeolit beta, PEM yakıt pili uygulamalarında kullanmak için ideal bir dolgu malzemesidir. Sonuçta oluşturulacak olan polimer-inorganik kompozit membranın istenilen performansı vermesi için, kullanılan zeolit betaların yüksek verimde ve saflıkta sentezlenmeleri gerekmektedir. Zeolit beta sentezinde verimi ve saflığı etkileyen başlıca parametreler, Si/Al oranı ve kristallendirme (sentez) süresidir.

Hem Nafion 112 hem de SPEEK iletkenlik vs sıcaklık grafiklerinde (Şekil 34) histeri davranışı gözlemlenmiştir. Aktivasyon enerjisi soğuma sırasında daha yüksek çıkmış bu da yüksek sıcaklıkta suda (%100 nem) yapının etkilendiği (asidik grupların kaybı veya kısmi çözünme (yapının bozulması; özellikle SPEEK için)) ve proton transferinin zorlaştığı anlamına gelmektedir fakat literatürdede gözlemlenen bu davranışın nedenlerini anlamak için sıcaklık testlerinin protona sürekli doyurulan buharlı ortamda yapılması gerekmektedir. SPEEK & Nafion 112 için ısınma sırasında hesaplanan 18.2 & 12.9 kJ/mol'lük Ea değerleri literatürle uyusmaktadır.(Şekil 35)

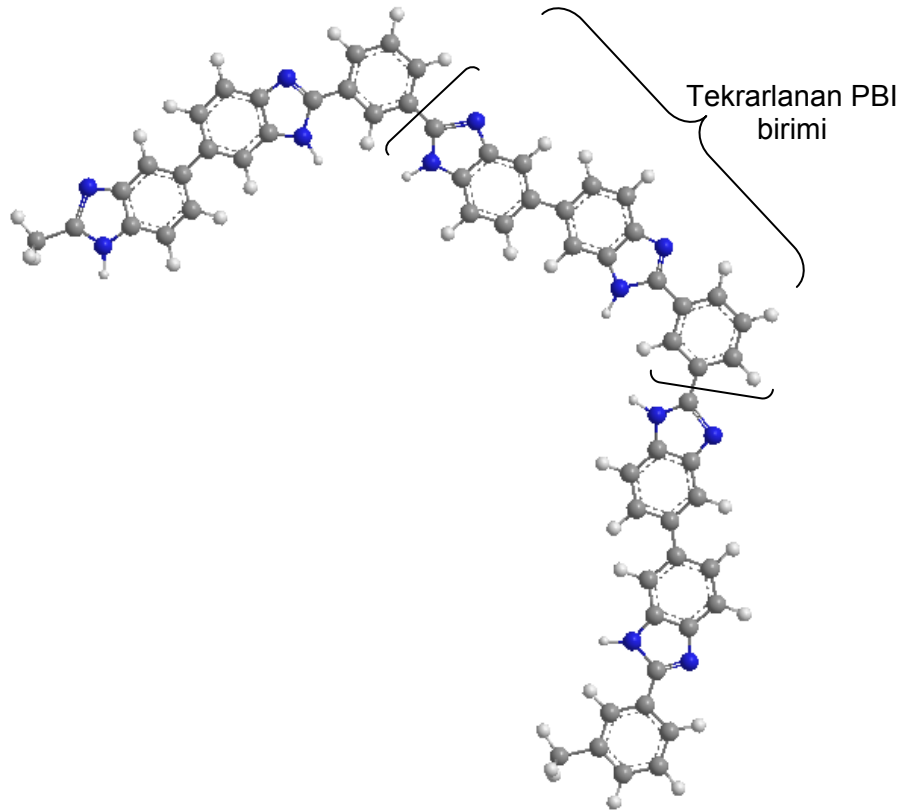
## 2.4 Polibenzimidazole (PBI) Membranlar

PBI ticari olarak temin edilememiştir. Bu nedenle, proje süresince PBI sentezi ile ilgili çalışmalar yapılmış; PBI sentezi için gerekli olan reaksiyon karışma hızı, sıcaklık ve reaksiyon süresi gibi parametreler incelenerek optimum çalışma koşulları belirlenmiştir. PBI polimeri sentezlenmiş ve yakıt pili uygulamaları için gerekli olan çalışma koşulları belirlenmiştir.

### 2.4.1 PBI Yapısı

PBI, benzimidazol gruplarının tekrar zincirlerinden oluşan doğrusal aromatik bir polimerdir ve aromatik-heterosiklik yapısından dolayı yüksek mukavemete sahip, sert kimyasal ortamlara, yüksek sıcaklığa dayanıklı ve yalıtıcıdır.

Günümüzde birkaç çeşit PBI polimer bulunmaktadır (mPBI, pPBI, ABPBI, vs.). Bunların içinde en iyi özelliklere sahip olanlardan bir tanesi mPBI'dır. Açık kimyasal yazılımı "poly[2,2-(m-phenylene)-5,5-bibenzimidazole]"dur. Moleküler yapısı Şekil 36'da verilmiştir.



Şekil 36 PBI (poly[2,2-(m-phenylene)-5,5-bibenzimidazole] moleküler yapısı

PBI sentezinde çözelti polimerizasyonu (NEUSE, 1983), polikondenzasyon (VOGEL, 1961) ve eriyik polimerizasyonu (CHENEVEY, 1969) yöntemleri kullanılabilir. mPBI'a, monomerinde bulunan 2 imidazol halkasındaki hidrojen bağlanmamış 2 azotu üzerinden, amfoterik asit (sülfürik asit, fosforik asit, vs.) yüklemek mümkündür. Asit yüklendiğinde ise iyon iletken özelliği kazanmaktadır. Bu özelliğiyle birlikte yüksek mukavemetinden dolayı mPBI'ın, PEM yakıt hücrelerini yüksek sıcaklıkta çalıştırmaya imkan verecek proton ileten elektrolit olarak kullanılması düşünülmektedir ve bu membranın geliştirilmesi konusunda bilimsel araştırmalar devam etmektedir (Tablo 13).

**Tablo 13 PBI sentez yöntemleri**

Yöntem	Aşama Sayısı	Monomer 1	Monomer 2	Çözücü
Çözelti polimerizasyonu [NEUSE, 1983]	2	DAB	"aromatic dialdehyde"	DMAc, DMF
Polikondenzasyon [VOGEL, 1961]	2	DAB	"aromatic dicarboxylic acid" or derivatives"	-
Eriyik polimerizasyonu [CHEVENEY, 1969]	1	DAB	"diphenylisophthalate"	-
Ara yüzey polimerizasyonu [TSUR, 1974]	1	DAB	isophthaloyl dichloride	-
Çözelti Polimerizasyonu [IWAKURA, 1964]	1	DAB.4HCl.2H <sub>2</sub> O	"isophthalic acid or derivatives"	PPA

Membranların yakıt pili performansını etkileyen parametreler arasında; sıcaklık basınç, nemlendirme, bileşenlerin özellikleri vs. yer alır. Yakıt pili işletim sıcaklığının artması; yüksek elektrot kinetiği, kolay ısı ve su yönetimi ve CO toleransında artma gibi teknik ve ekonomik avantajlar sağlamaktadır (ZHAI, 2007). CO toleransı yakıt pili performansı açısından kritik bir

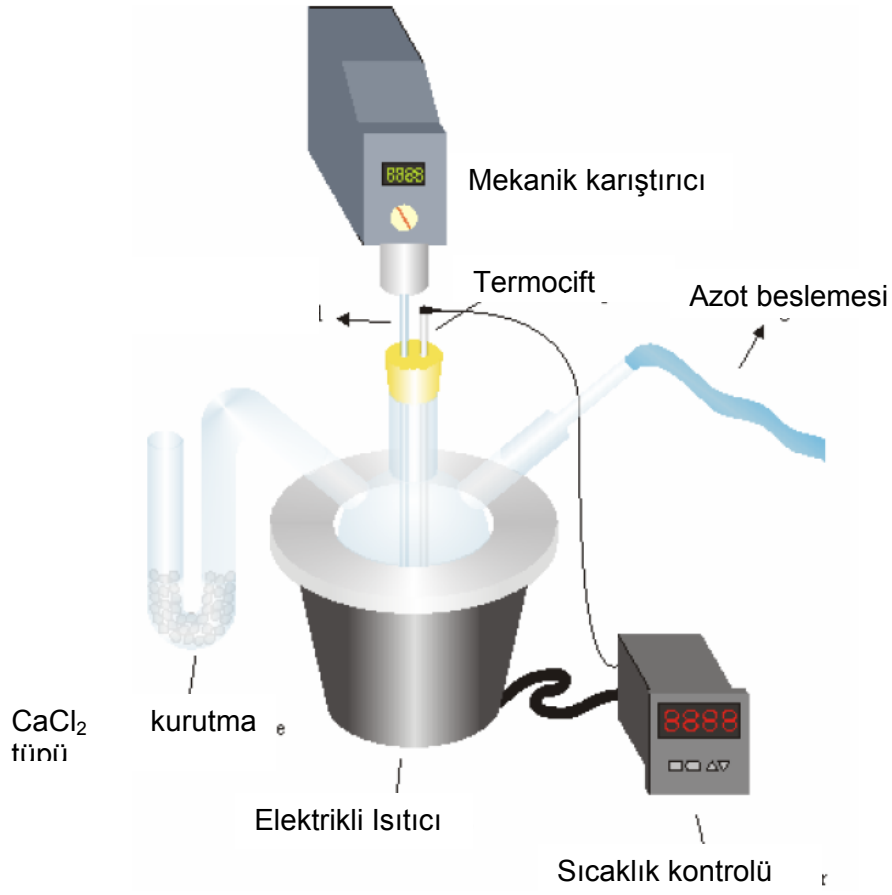
parametredir. CO toleransı 10 mV'tan daha az voltaj kaybı olarak tanımlandığında, 200°C'de çalışan PBI membranlı bir yakıt pilinde 1.3 ve 0.8 A/cm<sup>2</sup> güç yoğunluğunda sırasıyla hidrojen gazında %1 ve %3 CO içeriği tolere edilmiştir. 80°C'de çalışan Nafion membranlı bir yakıt pilinde ise bu değer 20 ppm seviyesindedir. (LI, 2004). Polibenzimidazol'un (PBI) PEM yakıt pillerinde elektrolit olarak kullanılmasıyla yakıt pili işletim sıcaklığı 200°C'ye kadar çıkarılabilmektedir. Ayrıca fosforik asit yüklü PBI membranlardaki su ve metanolün elektro-ozmotik sürüklenme katsayısının her koşulda sıfır olduğu Weng ve arkadaşları tarafından yayınlanmıştır (WENG, 1996).

PBI'nin oluştuğu polikondenzasyon reaksiyonunu etkileyen önemli parametrelerden bir tanesi; sentezde çözücü olarak kullanılan polifosforik asitin miktarıdır. Reaksiyon ortamına konulan polifosforik asit miktarının sentezlenen PBI'nin molekül ağırlığına etki ettiği deneysel olarak görülmüştür (LOBATO, 2007). Lobato ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada polifosforik asitin diaminobenzidine oranı (PPA/DAB) için optimum değer 10.7 olarak bulunmuştur. Bu oranın artması durumunda molekül ağırlığında düşme gözlemlenmiştir.

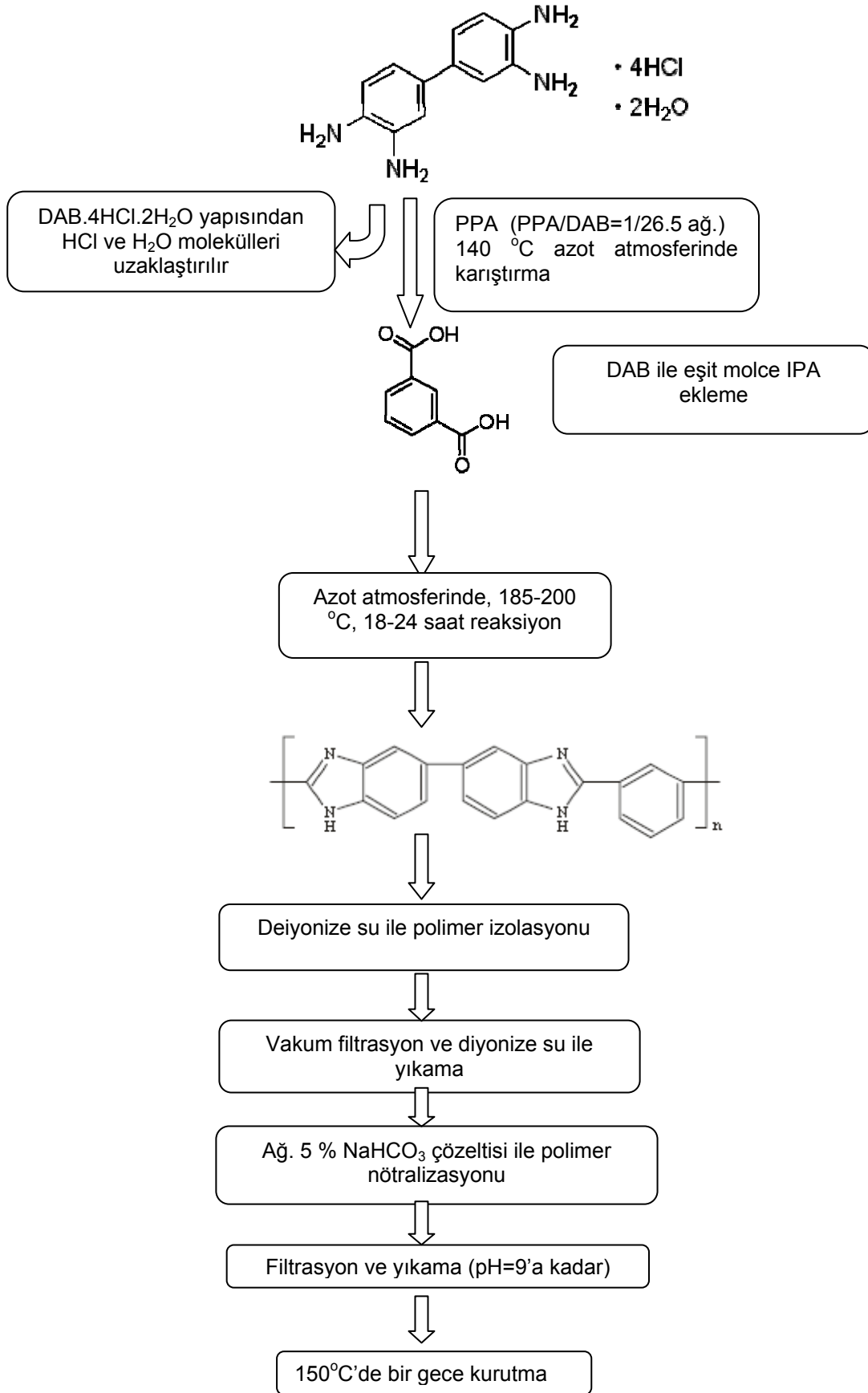
## **2.4.2 Deneysel Yöntem**

### **2.4.2.1 PBI Sentezi**

Projede PBI sentezinde çözücü polimerizasyonu yöntemi seçilmiştir. Bu yöntemde diaminobenzidin tetra hidroklorid dihidrat (DAB.4HCl.2H<sub>2</sub>O) ve isoftalik asit (IPA) monomerleri kullanılmıştır. Polimerizasyonda diaminobenzidin (DAB) yerine DAB.4HCl.2H<sub>2</sub>O kullanılmıştır. DAB.4HCl.2H<sub>2</sub>O yapısında bulunan N-H bağları HCl ile kapatılarak oksitlenmeye karşı savunmalı hale getirilmiştir. Bu da reaksiyonun oksijensiz ortamda yapılması zorunluluğunu gidermiştir. Bunun yanı sıra polimerizasyonda çözücü olarak polifosforik asit kullanıldığından, sıcaklık kontrolü diğer polimerizasyon yöntemlerine göre daha kolay olmaktadır. Bu yöntemde kullanılan reaksiyon sıcaklığının diğer yöntemlere göre daha düşük olması da (185-200°C) hem sıcaklık kontrolünü kolaylaştırmakta hem de laboratuvar koşullarında daha güvenilir bir polimerizasyon yapılmasını sağlamaktadır. PBI polimeri sentezinde kullanılan deney düzeneği ve polimerizasyon yöntemi sırasıyla Şekil 37 ve Şekil 38'de verilmektedir.



Şekil 37. PBI sentezinde kullanılan deney düzeneği



**Şekil 38 PBI polimerizasyon yöntemi**

Proje süresince PBI sentez yönteminde reaksiyon süresi ve reaksiyon sıcaklığında değişiklik yapılarak, bu parametrelerin PBI moleköl ağırlığı üzerine etkisi incelenmiştir.

#### **2.4.2.2 Karakterizasyon Yöntemleri**

##### **FTIR çalışmaları**

Sentezlenen PBI polimerinin kimyasal yapısının belirlenebilmesi amacıyla Fourier Transform Infrared Spektrometresi (Bruker IFS 66/S) kullanılmıştır. FTIR spektrumları için KBr tablet üzerine N,N dimetil asetamid içerisinde hazırlanmış olan PBI çözeltisi damlatılmıştır. Spektrumlar 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  aralığında ve oda sıcaklığında 4  $\text{cm}^{-1}$  çözünürlükle elde edilmiştir. Her bir örnek için 40 tarama yapılmıştır.

##### **NMR çalışmaları**

Sentezlenen PBI polimerinin kimyasal yapısının belirlenmesi için 'Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi (BRUKER BIOSPIN (300 MHz)) kullanılarak  $^1\text{H}$ -NMR analizi yapılmıştır. Örnekler DMSO- $d_6$  çözücüsü kullanılarak, 6 mg örnek/1 ml konsantrasyonunda hazırlanmıştır. Spektrumlar 1-15 ppm aralığında tarama yapılarak elde edilmiştir.

##### **TGA çalışmaları**

Hazırlanan PBI polimerinin ısı analizleri için analizi Termogravimetrik Analiz (TGA) (General V4.1C DuPont 2000) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) (Shimadzu-50, Japonya) sistemleri kullanılmıştır. TGA analizleri, 10°C/dak ısıtma hızında 25–800°C sıcaklık aralığında, 100 ml/dak akış hızıyla beslenen  $\text{N}_2$  atmosferinde gerçekleştirilmiştir. DSC analizleri için 5-7 mg polimer örneği alüminyum krozelere yerleştirilerek preslenmiştir. Analizler, 10°C/dak ısıtma hızında 25–500°C sıcaklık aralığında, 100 ml/dak akış hızıyla beslenen  $\text{N}_2$  atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

### **Elemental analiz**

PBI yapısındaki elementlerin yüzdeleri Elemental Analiz (LECO, CHNS-932) ile tayin edilmiştir. 950-1000°C'de yüksek sıcaklıkta yaklaşık  $2 \pm 0.0001$  mg olarak tartılan örneğin yakma yoluyla karbon (C), hidrojen (H) ve azot (N) yüzdeleri tayin edilmiştir.

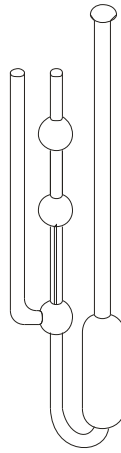
### **XRD çalışmaları**

Polimerlerin X-Ray analizleri için 100 kV Philips twin tube X-ray diffractometer (PW/1050)  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) kullanılmıştır. Ölçümler  $0^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$  aralığında belirlenmiştir (X ışını; 40 kV / 40 mA).

X ışınları kırınımı (XRD) analizi ile hazırlanan PBI membranların kristal yapısı hakkında bilgi edinilmiştir.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  yüklü PBI membranların da XRD analizi yapılmış,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  yüklü olmayan membranların sonuçları ile karşılaştırılmıştır.

### **Molekül Ağırlığı Tayini**

Molekül ağırlığı ölçümlerinde Ubbelohde viskometre kullanılmıştır (Şekil 39).



**Şekil 39 Ubbelohde viskometre**

İlk olarak % 98  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Sigma-Aldrich) çözeltisinin akma süresi ölçülmüştür. Daha sonra PBI ayrı bir kaptaki  $\text{H}_2\text{SO}_4$  içerisinde çözülerek seyreltme yöntemi ile farklı konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanmıştır (1, 0.75, 0.5 ve 0.25 g/dl). Hazırlanan çözeltilerin akma süreleri 30°C

sabit sıcaklıkta ölçülmüştür. Ölçüm sonuçları intrinsik viskozite  $[\eta]$  hesaplamasında kullanılmıştır. Bulunan  $[\eta]$  değeri Mark Houwink eşitliğinde yerine konularak polimerin ortalama mol kütlesi hesaplanmıştır.

$$\eta_{sp} = (t_c - t_0)/t_0 \quad (12)$$

burada,  $\eta_{sp}$ : spesifik viskozite,  $t_c$ : ubbelohde viskometrede belli konsantrasyondaki polimer çözeltisinin akma süresi,  $t_0$ : saf  $H_2SO_4$  çözeltisinin akma süresini belirtmektedir.

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{sp}/c) \quad (13)$$

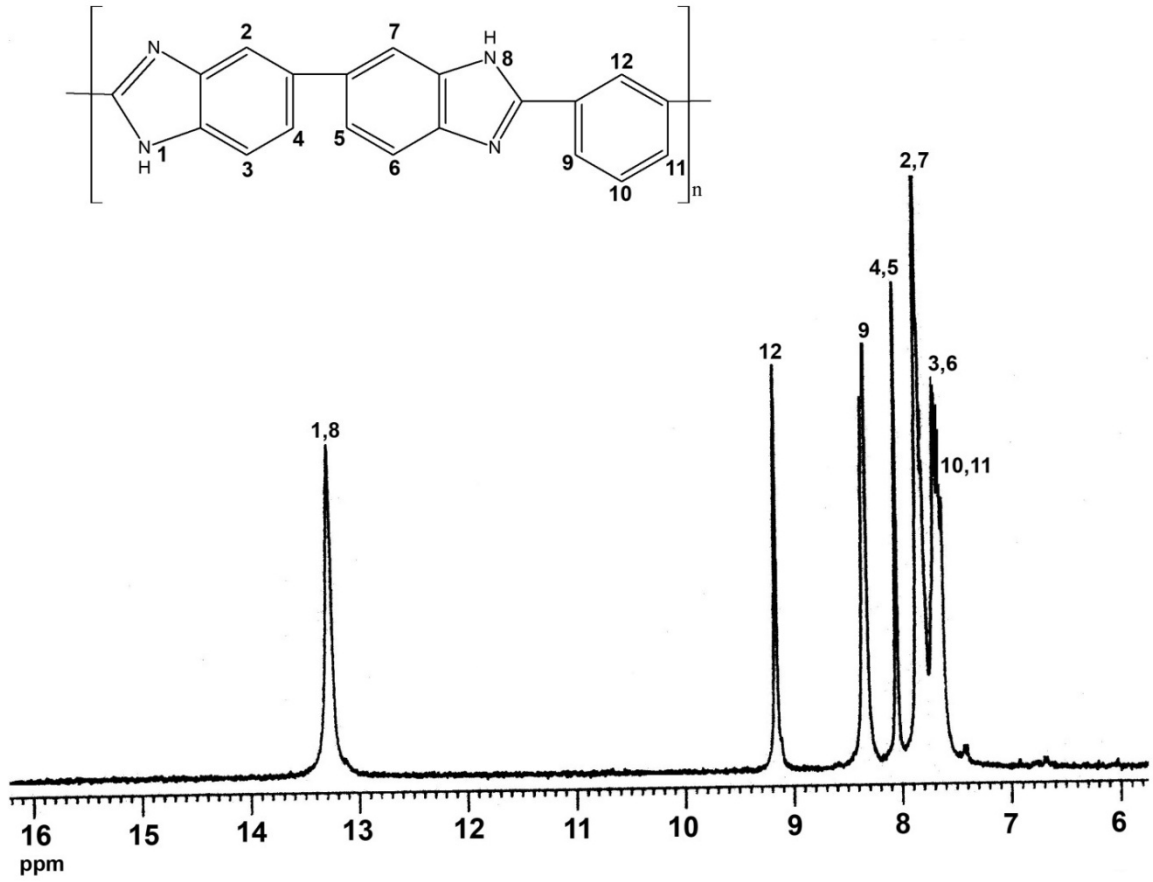
$$[\eta] = K (Mv)^a \quad (14)$$

burada, K ve a: Polimer, çözücü ve sıcaklığa bağlı sabitlerdir

$$K = 1.94 \cdot 10^{-4} \quad a = 0,791 \text{ (BUCKLEY, 1987)}$$

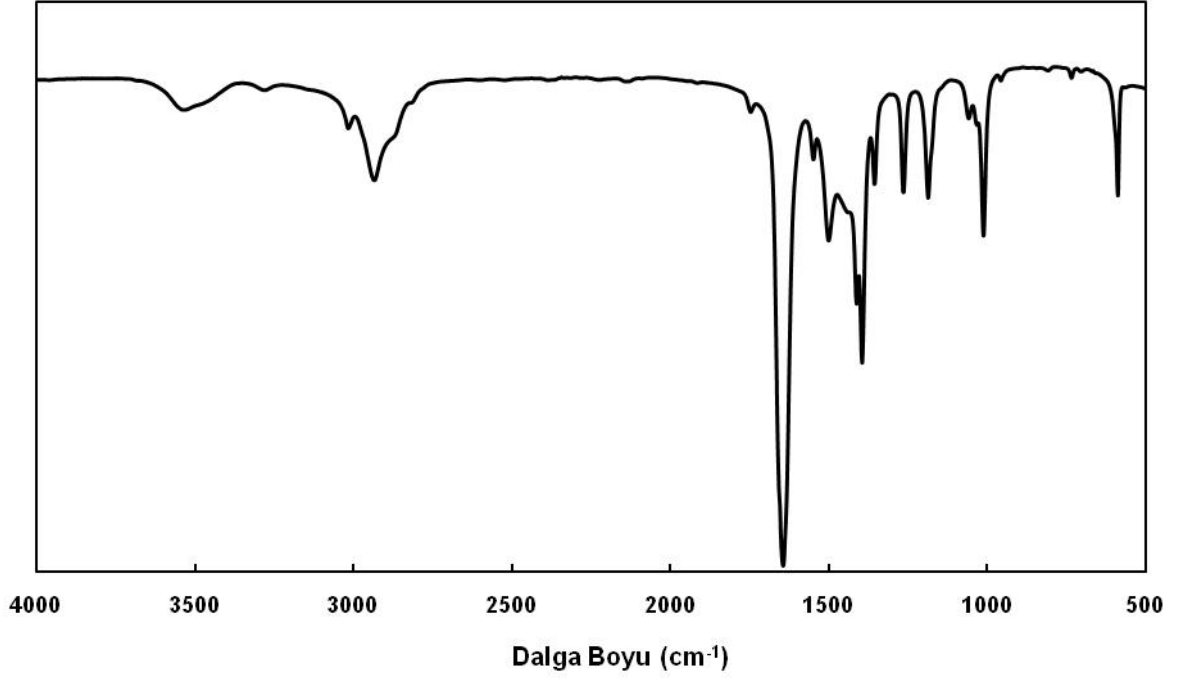
### 2.4.3 PBI Polimeri Karakterizasyon Bulguları ve Tartışma

Sentezlenen PBI yapısının belirlenmesinde sırasıyla H-NMR, FTIR, XRD, elemental analiz ve termal analiz yöntemleri kullanılmıştır. Şekil 40'da sentezlenen PBI polimerinin H-NMR analiz sonucu verilmiştir.



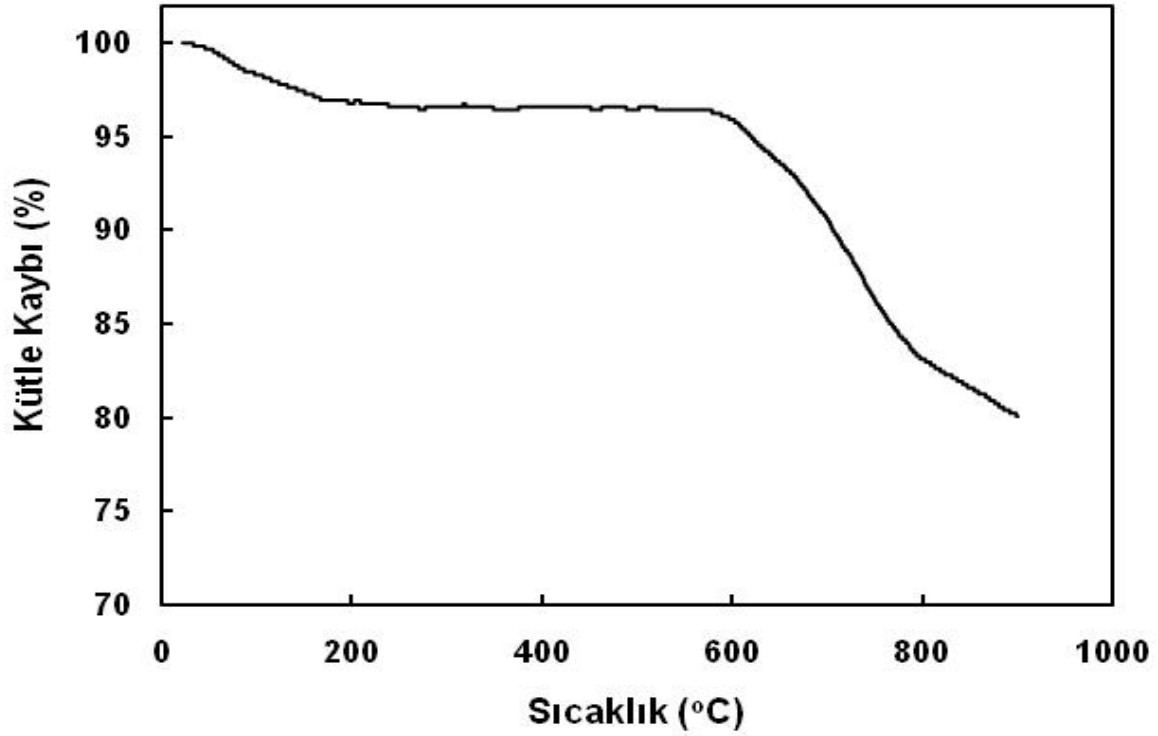
**Şekil 40 PBI polimeri H<sup>1</sup>-NMR spektrası**

Spektrumda 6-14 ppm aralığı incelendiğinde, PBI polimerine ait protonların kimyasal kaymaları belirlenmiştir. Spektrumda özellikle 13.3 ppm'de belirlenen N-H grubuna ait kimyasal kayma PBI polimerinin başarıyla sentezlendiğini göstermiştir. 7-10 ppm aralığında ise PBI yapısındaki aromatik bölgeye ait pikler belirlenmiştir. NMR analizine ek olarak Şekil 41'de verilen PBI polimerine ait FTIR analizi de PBI yapısını desteklemektedir (CHUANG, 2006). FTIR spektrumunda PBI yapısına ait tipik C=N gerilim bandı  $\approx 1645 \text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda, N-H gruplarına ait gerilim bandı ise  $3015 \text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda belirlenmiştir.  $1413\text{-}1550 \text{ cm}^{-1}$  dalga boylarında ise benzimidazole düzlemsel deformasyonuna ait gerilim bantları belirlenmiştir (BOUCHET, 1999).



**Şekil 41 PBI polimeri FTIR spektrası**

PBI polimerinin teorik C, H ve N yüzdeleri sırasıyla 77.92, 3.9 ve 18.18 iken elementel analiz sonucunda sentezlenen PBI polimerinin C,H ve N yüzdeleri sırasıyla 72.14, 4.5 ve 17.66 olarak bulunmuştur. Deneysel hatalar da göz önüne alındığında elde edilen sonuçların birbirine çok yakın olduğu belirlenmiştir.

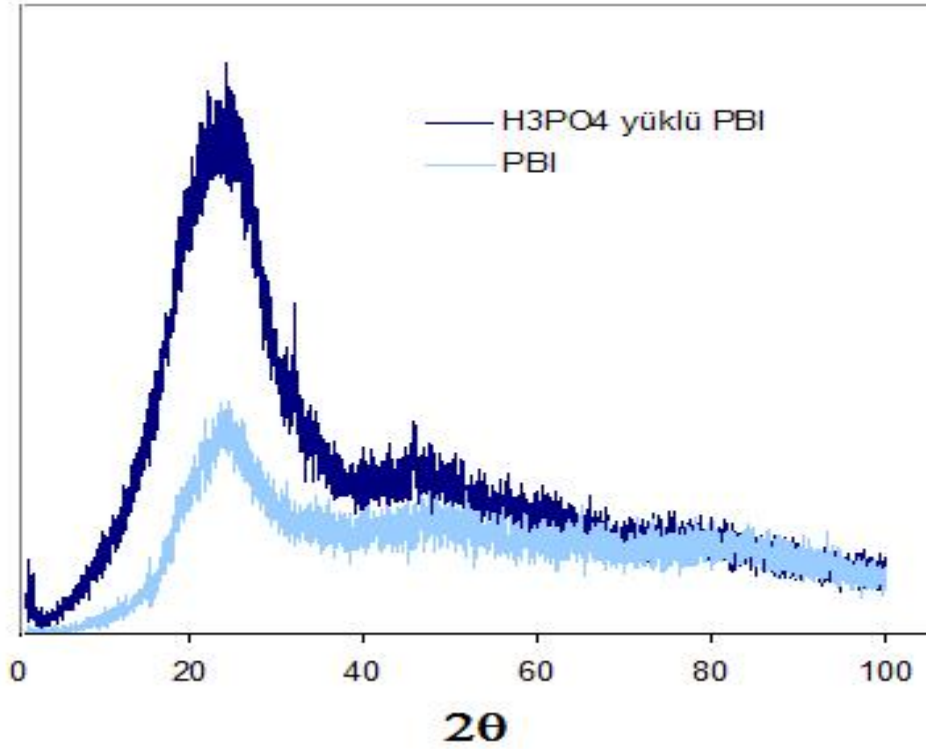


**Şekil 42 PBI polimeri TGA grafiği**

Sentezlenen PBI polimerinin ısıl kararlılıkları TGA ile belirlenmiştir (Şekil 42). TGA eğrisinde yaklaşık olarak 150 °C'de ilk ağırlık kaybı meydana gelmiştir ve bu yapıda bulunan absorplanmış sudan kaynaklanmaktadır. 200-600 °C sıcaklık aralığında PBI yapısının mükemmel kararlılığından dolayı herhangi bir ağırlık kaybı meydana gelmemiştir. 600 °C'nin üzerine çıktığında PBI'nın yapısının bozulduğu görülmektedir. Yapıda bulunana aromatik halkalar moleküller arası kuvvetleri arttırmakta ve bu da diğer termoplastikler ile karşılaştırıldığında PBI'a üstünlük sağlamaktadır (LOBATO, 2006). DSC analizi sonucunda elde edilen camsı geçiş sıcaklığı 412°C olarak belirlenmiştir ve bulunan sonuç literatürle uyum göstermektedir.

Şekil 43'te PBI membranların XRD analiz sonuçları verilmiştir. Grafikte amorf ve kristal yapıyı ifade eden pik  $2\theta \cong 25^\circ$ 'de görülmektedir.  $25^\circ$ 'de gözlenen pik; film yüzeyi ile ilgili olarak, benzimidazol halkalarının paralel yönelimine karşılık gelmektedir (WERETA, 1978). Elde edilen grafik literatürle uyum göstermektedir. Fosforik asit yüklenmiş mem branların

XRD grafiği incelendiğinde, membranlar asitle yüklendikleri zaman geride kalan kristal dizilimleri tamamen yıkıldığı ve asit dereceleri arttığında daha amorf bir yapıya sahip oldukları belirlenmiştir (CAROLLO, 2006).



şekil 43 PBI membran XRD grafiği ( H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> yüklü ve yüklü olmayan membranlar)

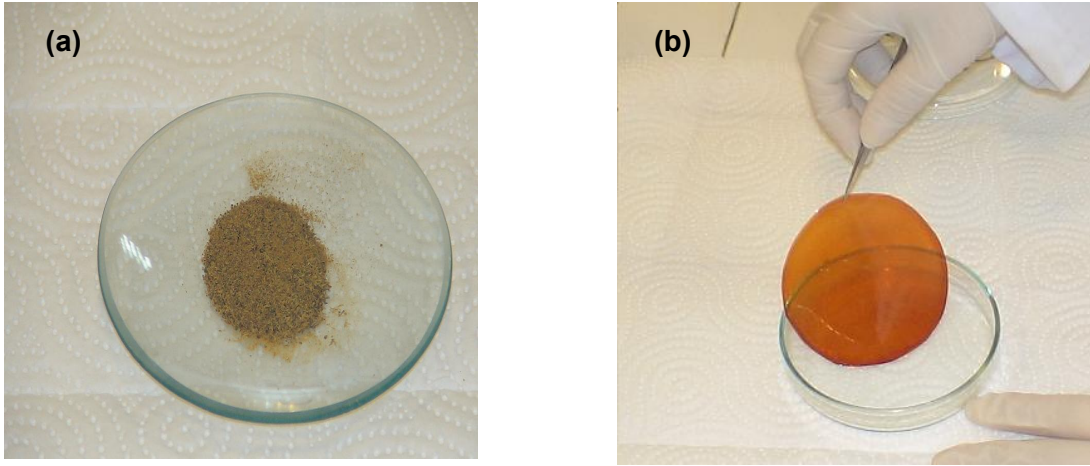
Farklı koşullarda sentezlenen PBI polimerlerinin molekül ağırlıkları Tablo 14'te gösterilmiştir.

**Tablo 14 PBI sentez koşulları ve polimerlerin molekül ağırlıkları**

Sentez No	1	2	3
Sentez sıcaklığı (°C)	170-200 (aşamalı)	200	185
Sentez süresi (saat)	24	18	18
Molekül ağırlığı (dl/g)	118471	81178	41703

#### 2.4.4 Membran Hazırlama

PBI membranları hazırlamak için DMAc çözücüsü ile döküm yöntemi kullanılmıştır. Membran hazırlanmasında ağırlıkça % 5'lik PBI çözeltisi kullanılmıştır. Çözelti hazırlanırken PBI yığıklarının birbirine yapışmasını engellemek için ağırlıkça % 2.5 LiCl tuzu eklenmiştir. Çözelti 9 cm'lik petri tabaklarına dökülmüş ve çözücü 24 saat süreyle 80 °C de uçurulmuştur. Hazırlanan PBI membrandan tuzu almak için membranlar suda 5 saat kaynatılmıştır. Son olarak membranlar 100°C'de kurutulmuştur (Şekil 44).

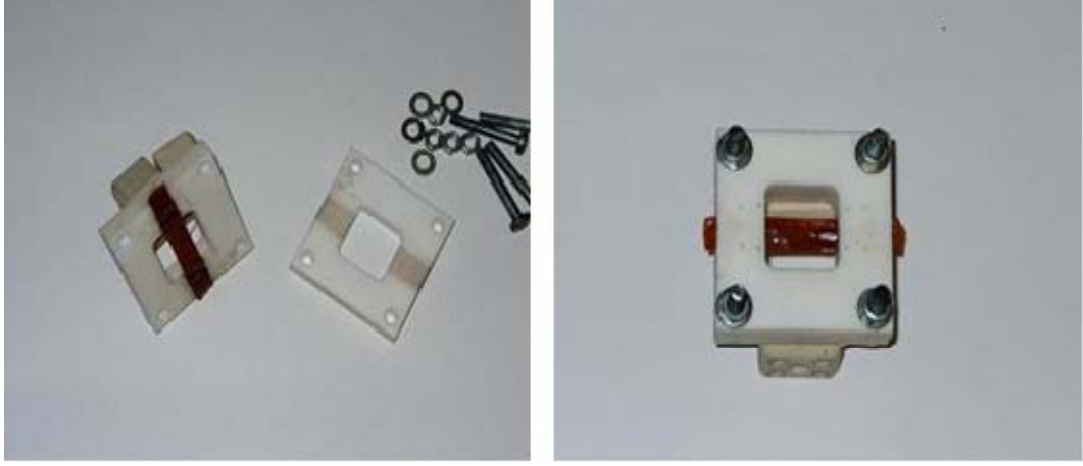


Şekil 44(a) PBI polimeri, (b) PBI membran

Hazırlanan PBI membranlara fosforik asit yüklemek amacıyla, membranlar belirli konsantrasyonlarda fosforik asit solüsyonlarına batırılarak en az 1-2 hafta bekletilmiştir.

#### 2.4.5 Proton İletkenlik Ölçümleri

Hazırlanan PBI membranların proton iletkenlik ölçümleri için sırasıyla Şekil 45 ve Şekil 46'da verilen iletkenlik ölçüm hücresi ve nemlendirme ünitesi kullanılmıştır.



**Şekil 45 PBI proton iletkenlik ölçümlerinde kullanılan iletkenlik hücresi**



**Şekil 46 PBI proton iletkenlik ölçüm düzeneği**

Yüksek sıcaklık ve farklı nemlendirme koşullarında membranların iletkenlik ölçümleri için paslanmaz çelik nemlendirme ünitesi kullanılmıştır. Hücrede sıcaklık kontrolü ısıtma ceketi ile ve nemlenme ünitesi içine yerleştirilmiş bir sıcaklık kontrol cihazı ve Pt termocouple ile sağlanmaktadır.

Membranların proton iletkenlik ölçümleri Gamry G 750 Potensiyotat sistemi kullanılarak, AC Elektrokimyasal Empedans (EIS) tekniği ile 0.01 Hz-300 kHz frekans aralığında ölçülmüştür. Hazırlanan membranlar 1 × 5 cm ölçülerinde kesilerek Şekil 45’de verilen teflon

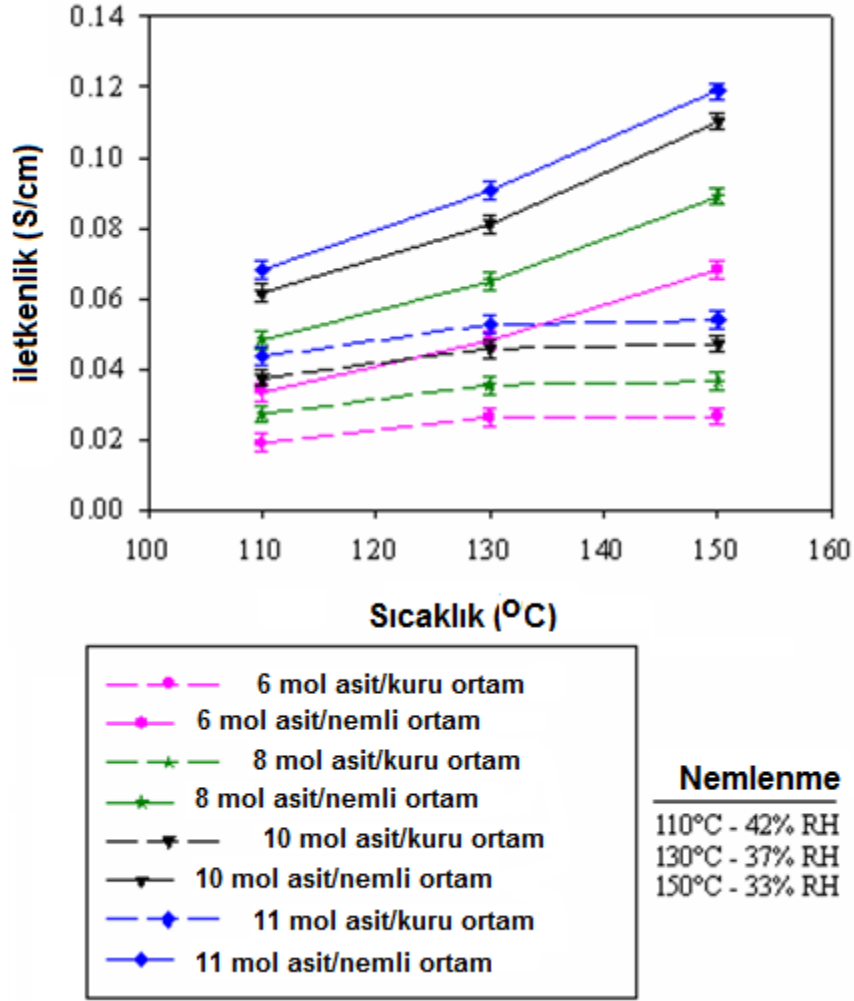
iletkenlik hücrelerine yerleştirilmiştir. Kullanılan frekans aralığında membranın direnci ohm yasasına uygun olduğu varsayımı ile Eşitlik 2.4.1. kullanılarak proton iletkenlik değerleri hesaplanmıştır.

$$\sigma = \frac{1}{r} \times \frac{d}{A} \quad (15)$$

burada,  $\sigma$ ; proton iletkenlik değerini,  $d$ ; iki Pt elektrot arasındaki uzaklığı (1 cm),  $r$ ; membran direncini ve  $A$ ; membran kesit alanını göstermektedir.

**Tablo 15 Farklı sıcaklık ve nemlenme koşullarında proton iletkenlik değerleri**

Asit yükleme derecesi	110°C		130°C		150°C	
	kuru hava	nemli hava (42%)	kuru hava	nemli hava (37%)	kuru hava	nemli hava (33%)
6	1.91x10 <sup>-2</sup>	3.37x10 <sup>-2</sup>	2.63x10 <sup>-2</sup>	4.81x10 <sup>-2</sup>	2.67x10 <sup>-2</sup>	6.83x10 <sup>-2</sup>
8	2.74x10 <sup>-2</sup>	4.82x10 <sup>-2</sup>	3.56x10 <sup>-2</sup>	6.52x10 <sup>-2</sup>	3.65x10 <sup>-2</sup>	8.90x10 <sup>-2</sup>
10	3.76x10 <sup>-2</sup>	6.17x10 <sup>-2</sup>	4.58x10 <sup>-2</sup>	8.12x10 <sup>-2</sup>	4.72x10 <sup>-2</sup>	1.10x10 <sup>-1</sup>
11	4.37x10 <sup>-2</sup>	6.81x10 <sup>-2</sup>	5.26x10 <sup>-2</sup>	9.08x10 <sup>-2</sup>	5.38x10 <sup>-2</sup>	1.19x10 <sup>-1</sup>



**Şekil 47 PBI membranının proton iletkenlik değerlerinin sıcaklık ve nem ile değişimi**

Hazırlanan PBI membranların proton iletkenlik değerleri sıcaklığın ve membrana yüklenen asit miktarının artması ile artış göstermiştir (Şekil 47).

#### 2.4.6 Tartışma ve Sonuç

Bu projede 40000 ile 120000 molekül ağırlığı aralığında PBI sentezi gerçekleştirilmiştir. PBI sentezinde; ilk olarak; polimerizasyonun 170°C'de başlatılıp bir süre sonra 200°C'ye çıkarıldığı bir sıcaklık programı kullanılmıştır. Bu sentezde reaksiyon süresi 24 saat olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda sentezlenen PBI'nın molekül ağırlığının çok yüksek olması (118471dl/g), polimerin rahat çözünmemesi sorununu beraberinde getirmiştir. Yüksek yakıt pili performansı ve uygun mekanik dayanım için PBI sentezi reaksiyon koşulları değiştirilerek,

molekül ağırlığının düşürülmesi hedeflenmiştir. Zira yakıt pili için en uygun PBI molekül ağırlığının 18000 ile 60000 dl/g aralığında olduğu belirtilmektedir (HE, 2006). Burada reaksiyon koşulları değişiminde iki parametre bulunmaktadır: reaksiyon süresi ve reaksiyon sıcaklığı. Reaksiyon sıcaklığı 200°C'a aşamalı olarak çıkartıldığında ve sentez süresi 24 saat tutulduğunda PBI'nın molekül ağırlığının 120000 olduğu bulunmuştur. Bu PBI ancak kısmen çözülebilmiş ve bununla hazırlanan membranlar ile hazırlanan MEA'larda herhangi bir yakıt pili performansına erişilememiştir. Sentez sıcaklığı 200°C'ta tutulduğunda 18 saatlik bir sentezle 80000 dl/g molekül ağırlığında PBI elde edilmiştir. Bu sıcaklıkta süre 9 saate indirildiğinde molekül ağırlığının değişmediği gözlenmiştir. Ancak 9 saatte polimerleşme tamamlanamadığı için ortamda reaktant kalmıştır. 200°C'da 18 saatte sentezlenen PBI çözülebilmiş ve membranlar hazırlanmıştır. Yakıt pili performansları için bu membran kullanılmıştır. Sentez sıcaklığının 185°C'ye düşürülmesi ile molekül ağırlığı 40000dl/g olan PBI elde edilebilmiştir. Bu PBI ile membranlar elde edilmiş forforik asit yüklemeleri yapılmıştır. Ancak karakterizasyonu devam etmektedir.

Proton iletkenlik ölçümleri Nafion ile karşılaştırıldığında Nafion membranda 100°C'nin üzerinde proton iletkenlik değerlerinde düşme görülürken, PBI membranlarda 100°C üzerinde sıcaklık ile artış gözlenmiştir. Bu sonuç yüksek sıcaklık uygulamaları için PBI membranların umud vaad edici olduğunu göstermektedir.

### 3 PEM YAKIT HÜCRESİNİN ve TEST SİSTEMİNİN GELİŞTİRİLMESİ

#### 3.1 Yakıt Hücresi Bileşenleri

Tekli bir yakıt hücresi üç bileşenden oluşur; Membran Elektrot Atacı (MEA), bipolar plaka (2 adet) ve conta (2 adet). MEA ise membran, katalizör tabakası ve Gaz Difüzyon Levhalarından (GDL) oluşur. Membran yarı reaksiyonların meydana geldiği anot ve katodu birbirinden ayırır ve protonları ileterek tüm reaksiyonun tamamlanmasını sağlar. Anot tarafında oluşan elektronların dış bir devre yardımıyla akışından dolayı akım oluşur. Gaz difüzyon levhası yarı reaksiyonların oluşumunu sağlayan katalizör tabakasına yakıt ve oksitleyicinin direkt ve üniform erişimini sağlar. Proje kapsamında, tekli yakıt hücresi bileşenlerinin farklı üretim aşamalarını araştırılması ve optimize edilmesi amaçlanmıştır. Yakıt hücresi bileşenlerinin temini için iki farklı yaklaşım uygulanmıştır:

- i) Bipolar plakalar, akım toplayıcı plakalar gibi PEM yakıt hücresi bileşenleri üreticilerinden temin edilmiştir.
- ii) Araştırma grubu, MEA üretmek için gerekli bilgi birikimini kullanarak Nafion, kompozit membranlar ve PBI membranlar için yeni MEA üretim teknikleri uygulamış ve tekli bir PEM yakıt hücresi sisteminin performans testlerini gerçekleştirmiştir.

Proton değişim zarlı test yakıt hücresinin yapısı Şekil 48'de gösterildiği gibi aşağıdaki bileşenlerden oluşmaktadır:

**Tutucu plakalar:** Yakıt hücresinin bileşenlerini bir arada tutmak için kullanılır. Test yakıt hücresinde grafit ve korozyona karşı kaplanmış alüminyum plakalar kullanılmıştır.

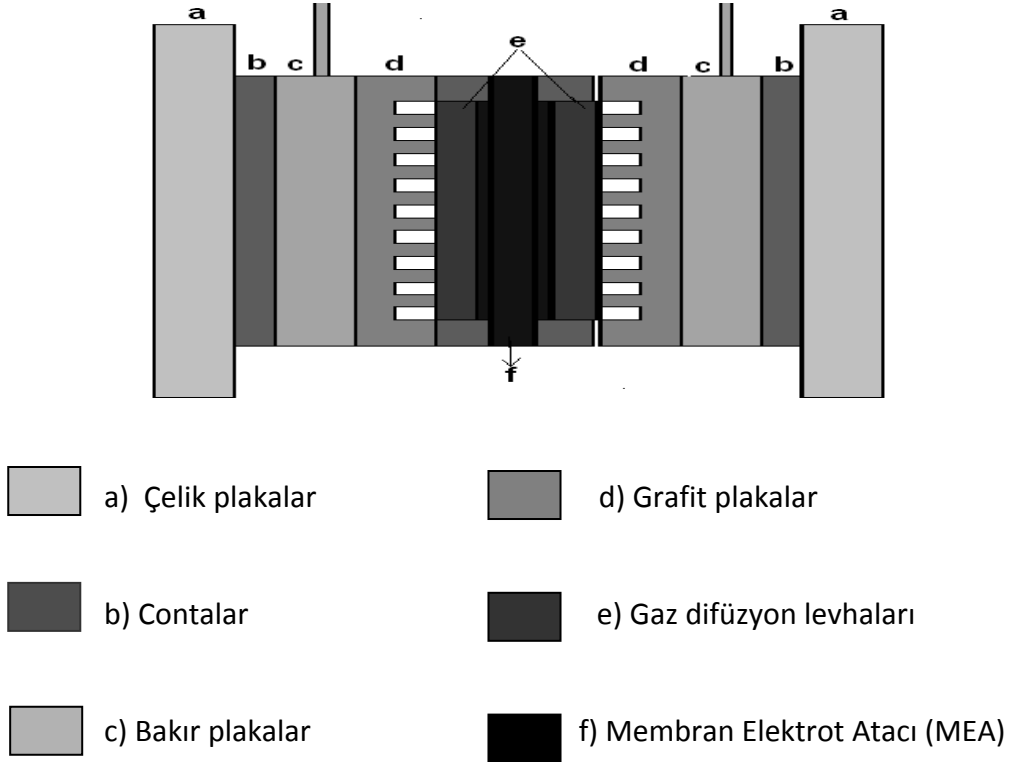
**Conta:** Gaz difüzyon levhaları ile grafit plakalar arasında gaz kaçağını ve plakalar arasındaki teması elektriksel teması önlemek için kullanılır. Test yakıt hücresinde silikon ve teflon conta kullanılmıştır.

**Grafit plakalar:** Akımı toplamak için kullanılır.

Gaz dağıtım plakaları: Bu plakalar üzerine gaz akış kanalları açılarak gazların dağıtımı sağlanır. Bu çalışmada altın kaplı bakır plakalar ve grafit plakalar kullanılmıştır.

Gaz difüzyon levhaları: Bu tabaka akım toplayıcı, gaz dağıtıcı ve hücre içindeki su yönetimini artırıcı görev yapmaktadır. Karbon kağıt ve karbon kumaş kullanılabilir, tipik kalınlık 300 mikron civarındadır. Karbon kumaş genellikle bir veya iki gaz difüzyon levhası ve ince bir (20-30 mikron) mikroporöz hidrofobik tabaka içerir. Bu çalışmada çeşitli firmalardan satın alınmış gaz difüzyon levhaları kullanılmıştır.

Zar: PEM yakıt hücresinin orta kısmı proton geçiren bir zardan oluşmuştur. Kalınlığı yaklaşık 50-175 mikrondur. Fonksiyonları; protonların iletimi, hidrojen ve havanın ayrılması ve elektronik izolasyondur. Kullanılan zar ticari olarak bulunabilen perflorosülfonik asit ile Teflon®'un kopolimeri olan ve ticari ismi Nafion® olarak bilinen Nafion® 112' dir. Bu proje kapsamında SPEEK/SPES kompozit, SPEEK/SPES/zeolit beta kompozit ve fosforik asit yüklenmiş PBI yakıt pilinin Nafion membranlar kullanılan yakıt pillerine göre daha yüksek sıcaklıklarda çalışmasını sağlamak üzere çalışılmıştır.



Şekil 48 PEM test yakıt hücresinin şematik gösterimi

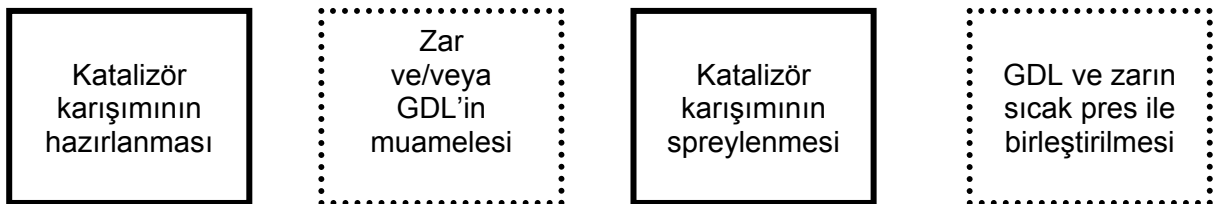
Elektrotlar: PEM yakıt hücresi anot ve katot olmak üzere iki elektrottan oluşmuştur. Anotta hidrojen protonlarına ve elektronlarına ayrılırken, katotta oksijen suya indirgenir. Elektrotlarda aktif karbon üzerinde platin katalizör vardır. Aktif elektrot alanındaki platin yükü genellikle 0.2-0.4 mg Pt/cm<sup>2</sup> mertebesindedir. Ayrıca membran elektrot atacı (MEA) her iki tarafında elektrot bulunan zar yapısını oluşturmaktadır.

### 3.2 Membran elektrot atacı hazırlanması

PEM tipi bir yakıt pilinin performansını etkileyen en önemli bileşen membran elektrot atacıdır (MEA). Bu bileşenlerin 3, 5 ve 7 tabakadan oluşacak şekilde üretilmesi mümkündür. Üçlü MEA yapısında, ortada proton iletkenliğine sahip bir zar olmak üzere, zarın her iki tarafında anot ve katot için iki adet elektrot tabakası bulunmaktadır. Beşli MEA yapısı ise, 3'lü MEA yapısına anot ve katotta gaz difüzyon levhalarının eklenmiş halidir. Bazı uygulamalarda ise conta tabakasının da MEA yapısına entegre edildiği görülmektedir. Böylece, conta tabakaları ile birlikte bir MEA 7 tabakalı olabilmektedir. Ekibimiz 3'lü ve 5'li MEA yapılarının hazırlanması için teknikler geliştirmiştir.

#### 3.2.1 Nafion ile Membran Elektrot Atacı Hazırlama Yöntemi

Nafion zarlar kullanılarak değişik yöntemlerle değişik MEA hazırlama yöntemleri geliştirilmiş ve hazırlanan MEA'lar değişik şartlar altında test edilmiştir. Temel olarak 3 değişik MEA hazırlama tekniği kullanılmıştır. Bunlar gaz difüzyon levhası (GDL) kaplama, Zar kaplama ve Decal yöntemleridir. Her bir teknikte izlenen temel yol Şekil 49'da gösterilmiştir. Sürekli çizgiler zorunlu basamakları kesikli çizgilerse opsiyonel basamakları belirtmektedir.



Şekil 49 Zar elektrot yapısı hazırlama sırasındaki temel işlemler

Deneyler sırasında kullanılan katalizör karışımının içeriği Tablo 16’da verilmiştir.

**Tablo 16 Katalizör karışımının içeriği**

İçerik	Pt-C katalizör	Su	2-Propanol	Nafion çözeltisi (% 5 ağı.)	Porlaştırıcı madde (opsiyonel)
Miktar	1 g	4-6 ml	8-12 ml	8.6 g	0.2-2 g

Bu tekniklerde bir diğer ortak nokta da MEA hazırlanmadan önce zarın temizlenmesi ve proton geçirgenliğinin artırılmasına yönelik yapılan zar muamelesidir. Temel olarak 2 farklı zar muamele yöntemi vardır. Bu yöntemler Tablo 17’de belirtilmiştir. Yöntem 1, 3 teknikte de kullanılırken, Yöntem 2 genel olarak zar kaplama tekniğine özgüdür.

**Tablo 17 Zar muamele yöntemleri**

<u>Yöntem 1</u>	<u>Yöntem 2</u>
1. % 3’lük $H_2O_2$ çözeltisinde $80^\circ C$ ’de 1 saat kaynat	1. % 3’lük $H_2O_2$ çözeltisinde $80^\circ C$ ’de 1 saat kaynat
2. Distile suda $80^\circ C$ ’de 1 saat kaynat	2. Zarı %1’lik NaOH çözeltisi içinde kaynatarak $Na^+$ haline gelmesini sağla
3. 0.5 molarlık $H_2SO_4$ çözeltisinde $80^\circ C$ ’de 1 saat kaynat	3. Distile suda $80^\circ C$ ’de 1 saat kaynat
4. Distile suda $80^\circ C$ ’de 1 saat kaynat	4. Kurut
5. Kurut	5. MEA haline geldikten sonra Yöntem 1’deki 3 ve 4’üncü basamakları uygula

GDL kaplama tekniğindeki temel amaç GDL’lerin istenilen katalizör miktarıyla yüklendikten sonra zarla birleştirilmesidir. Zar kaplama tekniğinde ise GDL yerine zar katalizörle kaplanmaktadır. En son aşamada ise zarı ve GDL’leri birleştirmek opsiyoneldir. Decal tekniğinde ise düzgün yüzeyli teflon taşıyıcılar katalizörle kaplanmaktadır. Daha sonra ise bu katalizör tabakası sıcak presleme ile zar yüzeyine aktarılmaktadır. Katalizör yüklü zarı ve GDL’leri birleştirmek opsiyoneldir. GDL kaplama, zar kaplama ve Decal tekniklerine ilişkin detaylı açıklama ve bu tekniklerle üretilen MEA’lerin fotoğrafları Şekil 50’de gösterilmiştir.



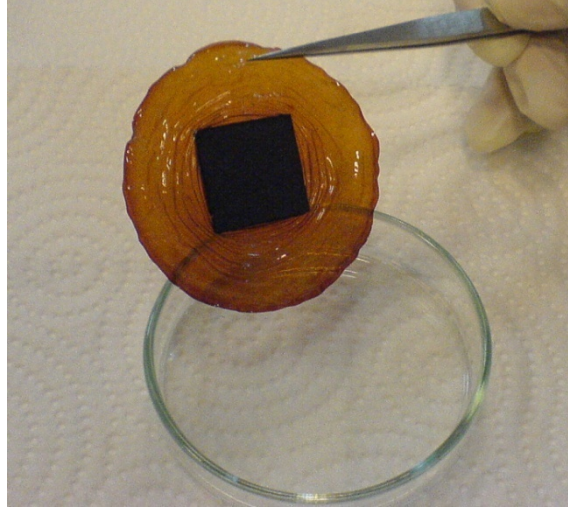
**Şekil 50 MEA hazırlama tekniklerinin detaylı açıklaması**

### 3.2.2 Fosforik asit yüklenmiş Polibenzimidazol ile Membran Elektrot Atacı Hazırlama Yöntemi

Hazırlanan PBI membranların yakıt pili denemelerinin yapılması için ilk önce PBI içeren MEA'lar hazırlanmıştır. MEA hazırlanmasında izlenen yöntemler aşağıda sırasıyla verilmiştir.

- Hazırlanan PBI membranlar, ilk olarak Nafion içeren elektrotlar ile denenmiştir. Bu uygulama ile hazırlanan elektrotlar PBI membran ile MEA oluşturmamıştır.
- Nafion içeren elektrotların MEA oluşturmaması üzerine PBI içeren elektrotlar hazırlanması düşünülmüştür. PBI içeren elektrotların hazırlanması sırasında izopropanol içerisinde hazırlanan %20 Pt/C katalizör karışımı üzerine % 5'lik DMAc içerisinde hazırlanmış PBI çözeltisi eklenerek katalizör çözeltisi hazırlanmıştır. Bu durumda hazırlanan karışımda PBI polimerinin çöktüğü gözlemlenmiştir.
- İzopropanol ile hazırlanmış katalizör karışımında, kullanılan PBI çözeltisinin çökmesinden dolayı %20 Pt/C katalizör, 5 ml distile su ve isopropanol ile hazırlanmış katalizör levhası üzerine % 5'lik DMAc içerisinde hazırlanmış PBI çözeltisi boyama tekniği kullanılarak eklenmiştir. Bu yöntemde de hazırlanan elektrotla ile PBI polimeri sıcak baskılama yapıldığında elektrotların PBI membrana sıkı yapışmadığı gözlemlenmiştir.

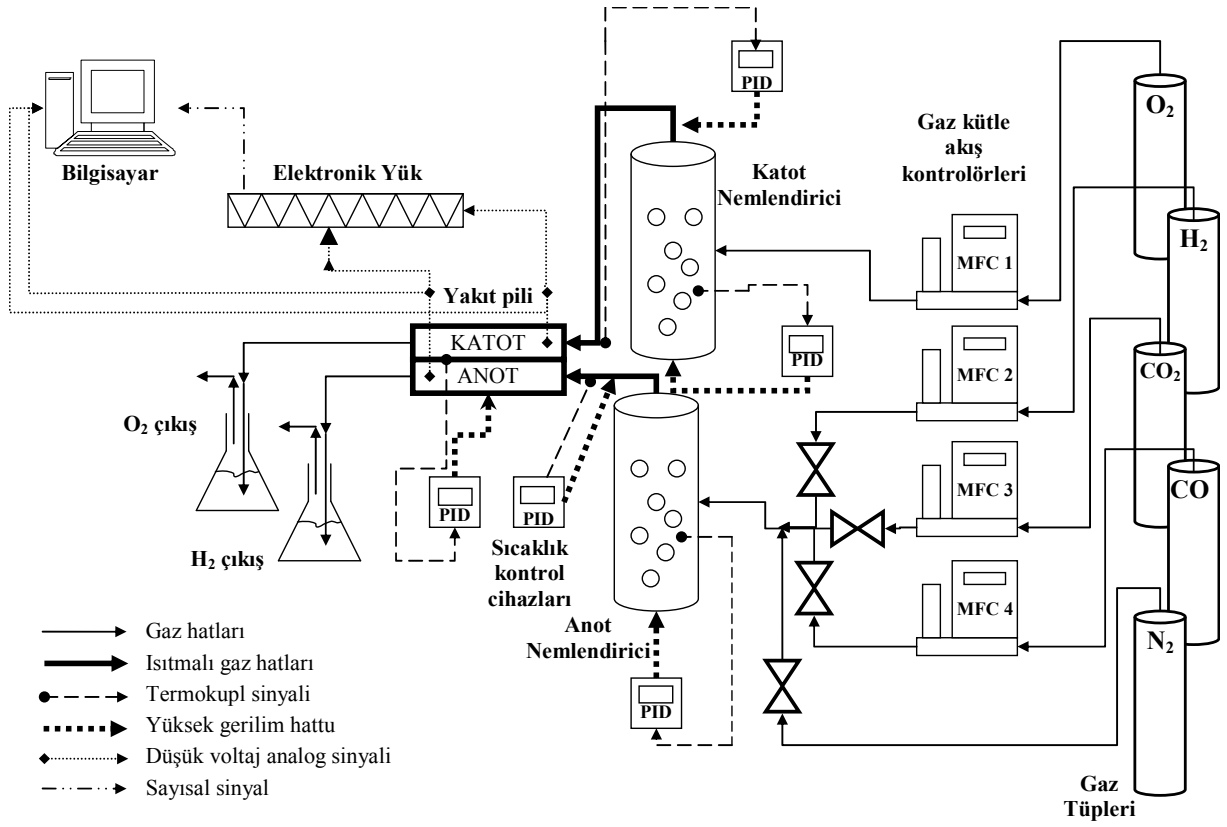
PBI içeren elektrotlar hazırlanırken %5'lik Nafion çözeltisi yerine % 5'lik DMAc içerisinde çözülmüş PBI çözeltisi kullanılmıştır. %20 Pt/C katalizör, 5 ml distile su ve 10 ml DMAc kullanılarak hazırlanan katalizör çözeltisi gaz difüzyon levhası üzerine püskürtüldükten sonra 100 °C'de 3 saat DMAc çözücüsünün uzaklaşması sağlanmıştır. Daha sonra hazırlanan elektrotlar membran ve elektrodlar arasındaki iyonik teması sağlaması için % 10'luk fosforik asit çözeltisi ile yüklenmiştir (LOBATO, 2006)(KONGSTEIN, 2007). Son olarak hazırlanan elektrotlar ile fosforik asit yüklenmiş PBI membran 250 psig basınç ve 130 °C sıcaklıkta 3 dakika boyunca yapılan sıcak baskılama sonrasında MEA oluşturmuştur. Hazırlanan MEA'larda elektrotların PBI membran üzerine kuvvetli bir şekilde birleştiği belirlenmiştir (Şekil 51).



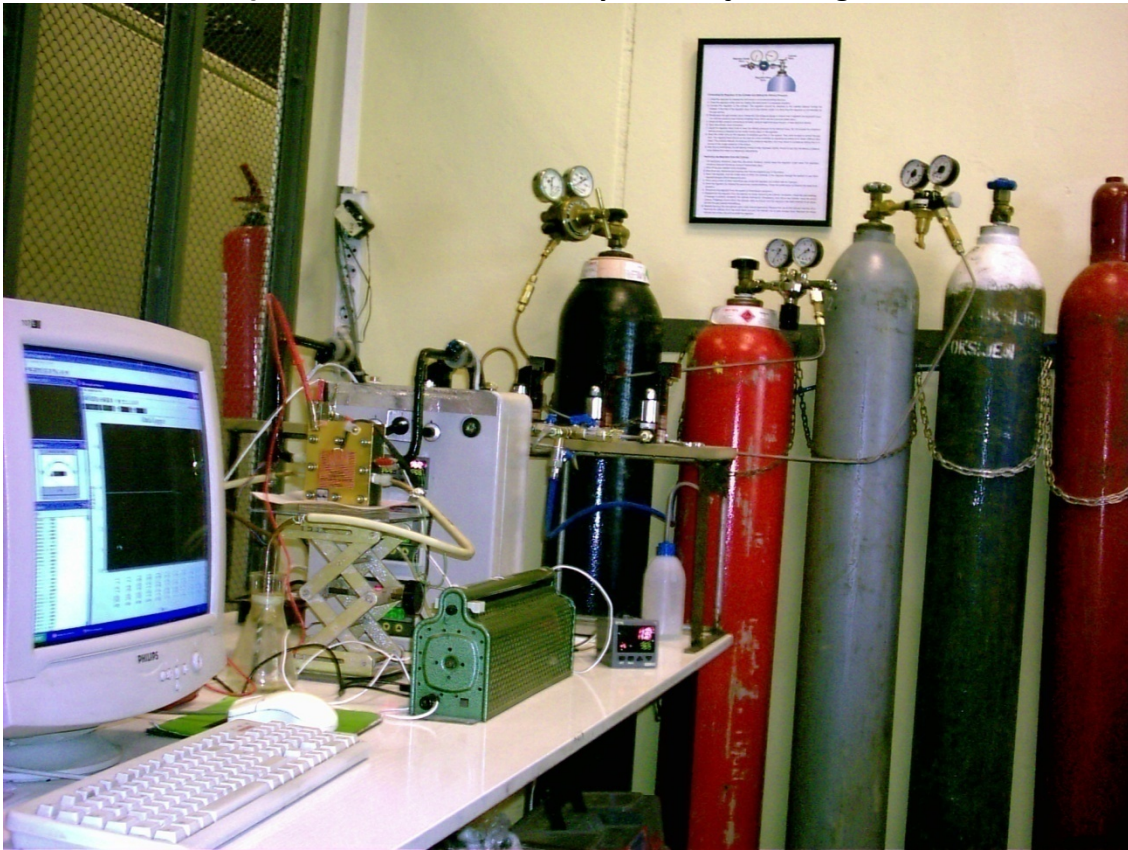
**Şekil 51 PBI membran ile hazırlanan MEA**

### **3.3 Yakıt Pili Test İstasyonu**

Sentezlenen zarlar ile hazırlanan MEA ların tekli yakıt hücresine yerleştirilerek test edilmesi gerekmektedir. Bunun için halen ODTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü Yakıt Pili Teknolojisi Laboratuvarı'nda kurulmuş bulunan test istasyonunda iyileştirmeler yapılmıştır. Yenilenen yakıt pili test istasyonunun şematik diyagramı ve fotoğrafı Şekil 52 ve Şekil 53'te görülmektedir. Test istasyonunda tekli bir yakıt pili ve küçük yakıt pili yığınları oksidant olarak oksijen gazı veya hava ve yakıt olarak 3 lü gaz karışımı kullanılarak test edilebilmektedir. Reaktan gazlar Aalborg-171 kütle akış denetleyicileri ile istenilen akış hızında yakıt piline gönderilebilmektedir. Akış hızları ayarlanan gazlar SS-316 paslanmaz çelikten yapılmış ve sıcaklıkları PID Sıcaklık kontrol cihazlarıyla ayarlanan gaz nemlendiricilerinden geçmektedir. Nemlenen gazların yoğunlaşmadan tam doymuş bir halde yakıt piline ulaşmasını sağlamak için ısıtılmalı teflon hatlar üretilmiş olup bu hatların sıcaklık kontrolü de PID tipi sıcaklık kontrol cihazları ile sağlanmaktadır. Yakıt pili de PID sıcaklık kontrol cihazı ile istenilen sıcaklıkta çalıştırılabilmektedir. Yakıt pilinin üreteceği güç bir elektronik load ile ayarlanabilmektedir. Elde edilen akım ve gerilim değerleri elektronik load ile bilgisayara aktarılmaktadır.



Şekil 52 Yakıt Pili test istasyonunun şematik gösterimi

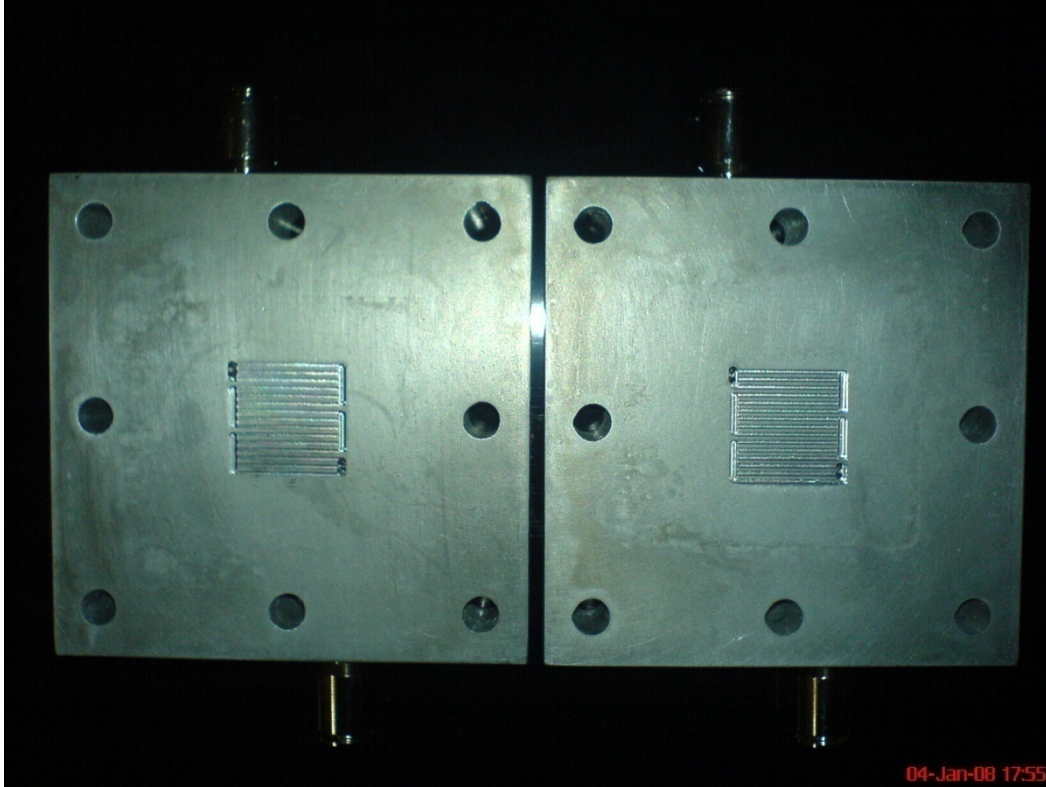


Şekil 53 PEM tipi yakıt pili test istasyonunun fotoğrafı

### 3.4 Yakıt Pili Testleri

#### 3.4.1 Yüksek Sıcaklıkta Çalışan PEM Yakıt Pili Geliştirilmesi ve Uygulaması

Ticari yakıt piliyle (Electrochem) 90°C'nin üstünde test yapılamamaktadır. Bu nedenle yüksek sıcakta olarak çalışabilecek bir test yakıt pili bu proje kapsamında laboratuvarımızda üretilmiştir. Yakıt pili plakaları alüminyum malzemeden hazırlanmış ve dış yüzeyi korozyonu önlemek için kaplanmıştır. Gaz bağlantıları swagelok paslanmaz çelik ile yapılmıştır. Ayrıca sıkıştırma vidaları ile alüminyum plakalar arasındaki elektrik izolasyonu sağlamak için yüksek sıcaklığa dayanıklı izolatör pullar yapılmıştır (Şekil 54).



Şekil 54 Alüminyum malzemeden hazırlanmış yakıt pili

#### 3.4.2 Yakıt Pili Test Prosedürü

Hazırlanan MEA'lar 5 cm<sup>2</sup> aktif elektrot alanına sahip test yakıt piline konulur. Yakıt pilinin, gaz nemlendiricilerinin ve gaz transfer hatlarının sıcaklıkları istenilen değerlere ayarlanır. Reaksiyon gazlarının beslenmesinden önce, yakıt piline 10-15 dakika boyunca azot

gazı gönderilir. Buradaki amaç, yakıt pilinin anot kısmında yakıt pilinin açılıp kapanması esnasında bulunan oksijenin uzaklaştırılmasıdır. Çünkü oksijen ve hidrojen gazının direk teması membranın yanmasına sebep olmaktadır. Bir diğer amaç ise zar da sızıntı olup olmadığının belirlenmesidir. Sızıntı olması durumunda azot gazı hem beslendiği anot tarafından hem de katot tarafından çıkacaktır. Yakıt pili azot testini geçtikten sonra anot tarafına hidrojen katot tarafına ise oksijen beslenir. Gazların akış hızı 0.1 slpm değerinde sabit tutulur. Yatışkın koşullara erişmek için yakıt pili 5-6 saat boyunca 0.5 V değerinde çalıştırılır. Sabit koşulların erişildiğine kanaat getirildiği an açık devre voltajından başlayarak voltaj ve akım değerleri kaydedilir. Bu işlem birkaç sefer tekrarlanır.

### 3.4.3 Deneysel Koşullar

Proje kapsamında yürütülen çalışmada MEA'larda Nafion, SPEEK/SPES ve fosforik asit yüklü PBI olmak üzere 3 tip zar kullanılmıştır. Nafion zar kullanılarak MEA hazırlanmasındaki temel amaç, kullanılan teknikler arasındaki en uygun MEA hazırlama tekniğinin belirlenmesi ve belirlenen bu tekniğin iyileştirilmesidir. Daha sonra ise bu teknik SPEEK temelli ve PBI MEA'lar hazırlanması için kullanılmıştır. Tablo 18 ve Tablo 19'da kullanılan GDL ve gözenek sağlayıcı maddelere ilişkin bilgiler verilmiştir.

**Tablo 18 Deneysel çalışmada kullanılan GDL'lerin özellikleri**

GDL çeşidi	30 BC	31 BC	34 BC	35 BC	Karbon kumaşı
Kalınlık ( $\mu\text{m}$ )	310	330	315	325	350
Alan ağırlığı ( $\text{g}/\text{m}^2$ )	> 1.0 trans > 4.0 long	> 1.0 trans > 4.0 long	-	-	-
Bükülebilirlik (Nmm)	2.0	2.5	0.70	1.5	-
Hava geçirgenliği ( $\text{cm}^3/\text{cm}^2.\text{s}$ )	11.0	11.0	< 14	< 15	-

**Tablo 19 Deneylerde kullanılan gözenek sağlayıcı maddelerin özellikleri**

Gözenek sağlayıcı madde	Kimyasal Formül	Piroliz Sıcaklığı (°C)	Çözünürlük (100 g su 20 °C'de)
Amonyum karbonat	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	58	32
Amonyum bikarbonat	NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	36	25.3
Amonyum sulfat	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	70	5.1
Amonyum okzalit	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	280	76

Sonuçlar kısmında belirtilen performans eğrilerine ait Nafion ve SPEEK zarlar ile hazırlanan MEA'ların deney koşulları (D.K.) ve deney parametreleri (D.P.) Tablo 20 ve Tablo 21'de gösterilmiştir.

**Tablo 20 Nafion zarlı MEA'ların deney koşulları**

D.K.	MEA hazırlama tekniği	T <sub>pil</sub> (°C)	A/C T <sub>nem</sub> (°C)	A/C T <sub>gazhat</sub> (°C)	A/C katalizör yükü (mgPt/cm <sup>2</sup> )	Zar muamelesi	MEA muamelesi	GDL çeşidi
1	D.P.	60	60/60	65/65	0.4/0.4 <sup>a</sup>	evet	hayır	SGL 3 1 BC
2	GDL Spreyleme	60	70/70	70/70	0.4/0.4	D.P.	hayır	SGL 3 1 BC
3	Zar Spreyleme	60	70/70	70/70	0.4/0.4	D.P.	hayır	SGL 3 1 BC
4	GDL Spreyleme	D.P.	T <sub>cell</sub> +5	T <sub>cell</sub> +10	0.4/0.4	hayır	hayır	SGL 3 1 BC
5	Zar Spreyleme	D.P.	T <sub>cell</sub> +5	T <sub>cell</sub> +10	0.4/0.4	hayır	hayır	SGL 3 1 BC
6	Decal	60	60/60	65/65	0.35/0.45	hayır	hayır	SGL 3 1 BC
7	GDL Spreyleme	70	80/80	80/80	D.P.	hayır	hayır	SGL 3 1 BC
8	Zar Spreyleme	70	80/80	80/80	D.P.	hayır	hayır	SGL 3 1 BC
9	GDL Spreyleme	70	80/80	80/80	D.P.	hayır	hayır	SGL 3 0 BC
10	GDL Spreyleme	70	80/80	80/80	0.4/0.4	hayır	hayır	D.P.
11	GDL Spreyleme	70	80/80	80/80	0.4/0.4	hayır	hayır	SGL 3 0 BC
12	GDL Spreyleme	70	80/80	80/80	D.P.	hayır	D.P.	SGL 3 0 BC
13	D.P.	70	80/80	80/80	0.4/0.4 <sup>b,c</sup>	hayır <sup>b</sup>	evet <sup>b</sup>	SGL 3 0 BC <sup>c</sup>

<sup>a</sup> 0.35/0.45 Decal tekniği için, <sup>b</sup> bilinmiyor ticari MEA (OMG C-10) için, <sup>c</sup> 0.2/0.2 and SGL 3 1 BC Zar Spreyleme tekniği için

**Tablo 21 SPEEK zarlı MEA'ların deney koşulları (\*)**

D.K.	T <sub>pil</sub> (°C)	A/C T <sub>nem</sub> (°C)	A/C T <sub>gazhat</sub> (°C)	Zar muamelesi	Sülfolama Derecesi (S.D.)	İletken çeşidi	SPES içeriği	Zeolit içeriği
14	D.P.	T <sub>pil</sub> +10	T <sub>pil</sub> +10	hayır	-	% 5 ağ. Nafion®	hayır	hayır
15	D.P.	T <sub>pil</sub> +10	T <sub>pil</sub> +10	hayır	-	% 5 ağ. Nafion®	10 wt% SPES	hayır
16	70	80/80	80/80	D.P.	-	% 5 ağ. Nafion®	hayır	hayır
17	70	80/80	80/80	evet	D.P.	% 5 ağ. Nafion®	hayır	zeolit 1 beta
18	70	80/80	80/80	hayır	-	D.P.	hayır	hayır

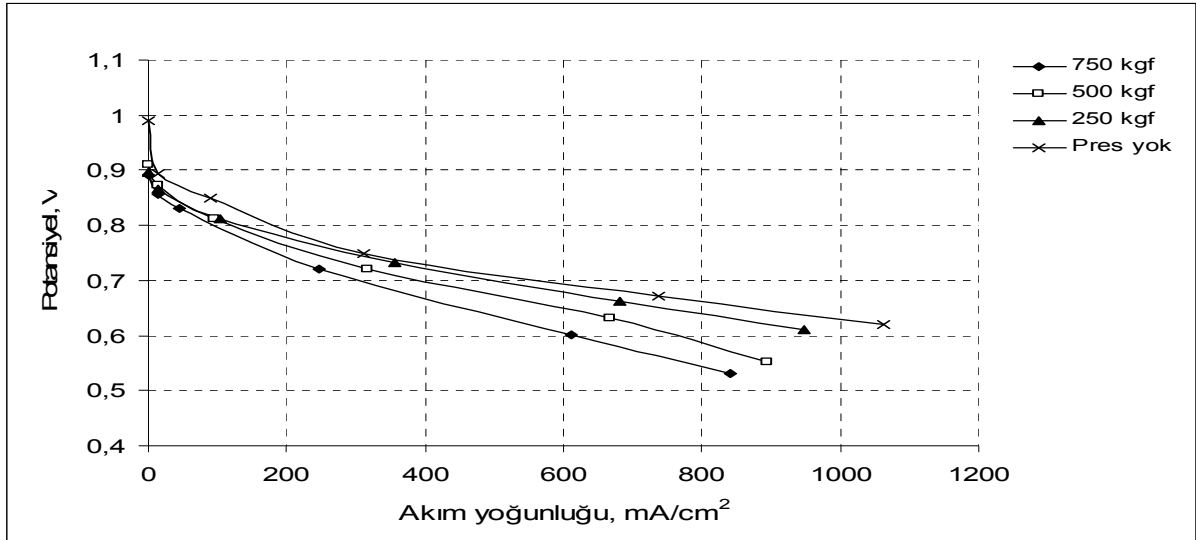
(\*) Bütün SPEEK zarlı MEA'ler GDL spreyleme tekniği kullanılarak hazırlanmış olup, A/C katalizör yükleri ve kullanılan GDL çeşidi 0.4 mg Pt/cm<sup>2</sup> ve SGL 30 BC'dir.

## 4 YAKIT PİLİ BULGULARI

### 4.1 Değişik Etkenlerin Nafion Membranlı Yakıt Pili Performansına Etkisi

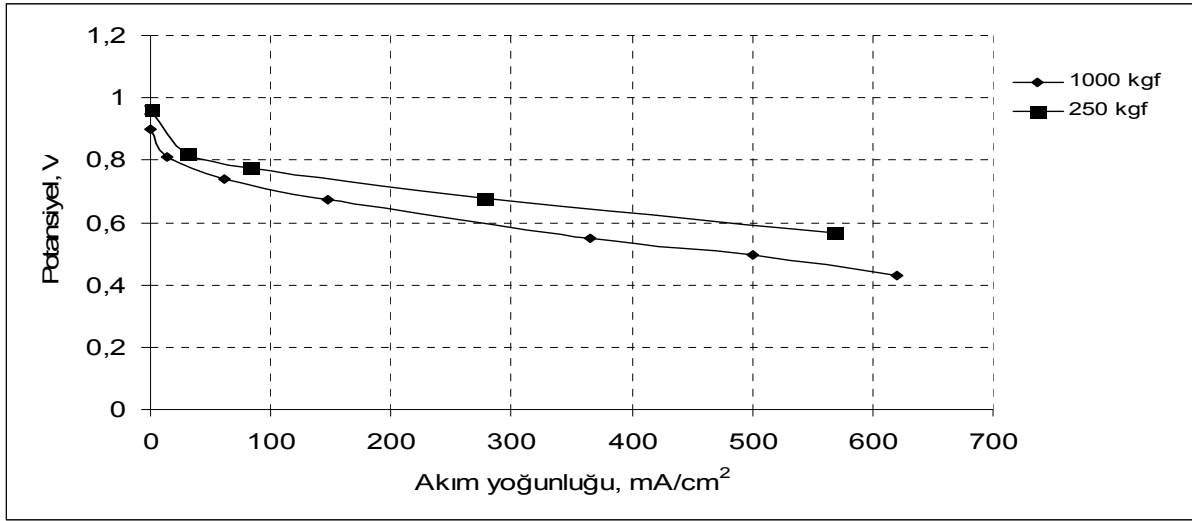
#### 4.1.1 Farklı MEA Hazırlama Yöntemlerinin Yakıt Pili Performansına Etkisi

Yakıt pilinin en önemli kısmı olan zar-elektrot yapılarının (MEA) hazırlanması laboratuvarımızda geliştirilen ve optimize edilen yöntemlerle yapılmıştır. Bu yöntemlerinin optimizasyonu için öncelikle satın alınan 3 tabakalı MEA üzerine gaz difüzyon levhalarının preslenme basıncının pil performansına olan etkisi incelenmiştir. Şekil 55'den görülebileceği gibi presleme basıncı azaldıkça pilin performansı artmaktadır. Bunun sebebi, yüksek presleme basınçlarında gaz difüzyon levhasının zarar görmesi ve hidrofobik özelliklerinin değişmesi olabilir.



Şekil 55 Gaz difüzyon levhasının 3 tabakalı hazır MEAya preslenme basıncının PEM yakıt pili performansına etkisi,  $T_{pil} = T_{nem,A,K} = 70^{\circ}$ ,  $H_2: 0.1$  slm,  $O_2: 0.1$  slm

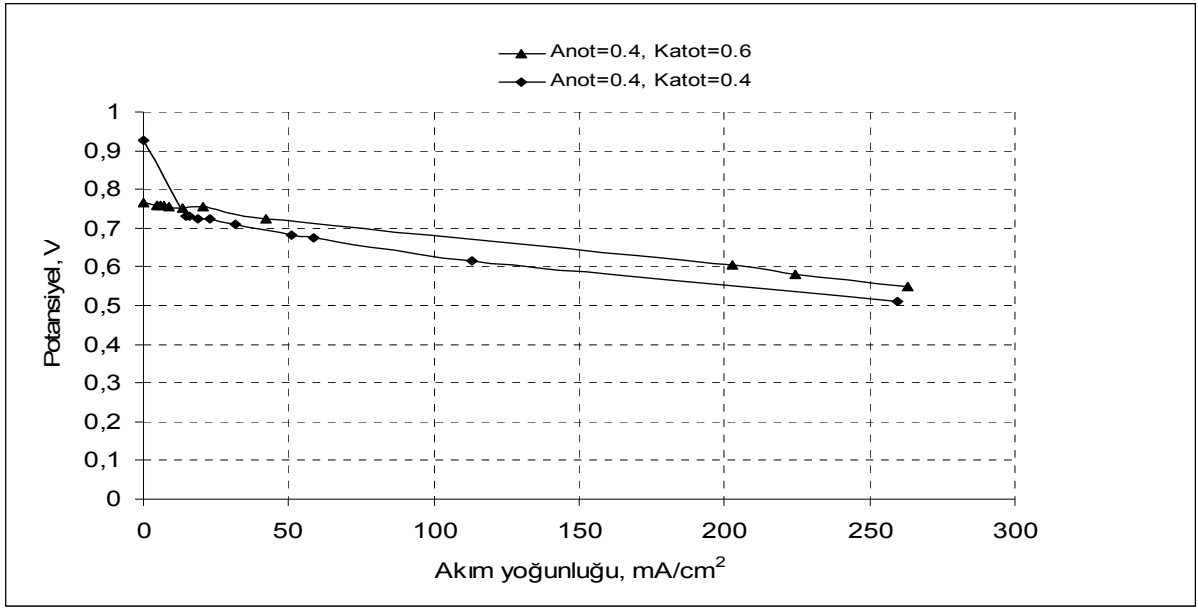
Şekil 55'den elde edilen veriler doğrultusunda laboratuvarımızda hazırlayacağımız MEAlarda optimum preslenme basıncını belirlemek için katalizör çözeltisi uygulanarak laboratuvarımızda hazırlanmış gaz difüzyon levhaları membrana preslenerek 5 tabakalı MEA elde edilmiştir.



**Şekil 56 Katalizör çözeltisi uygulanarak laboratuvarında hazırlanmış gaz difüzyon levhalarının membrana preslenme basıncının PEM yakıt pili performansına etkisi,  $T_{pil} = T_{nem,A,K} = 70^{\circ}$ ,  $H_2$ : 0.1 slm,  $O_2$ : 0.1 slm**

Şekil 56'dan görülebileceği gibi 250 kgf basınç değeri en iyi performansı vermiştir. Şekilden de gözlendiği gibi 0.6 V değerinde basıncı 1000 kgf den 250 kgf ye azaltmakla çalıştığımız 5 cm<sup>2</sup> lik aktif alana sahip pilde yaklaşık olarak 1000 mA akım kazancı sağlanmıştır. Dolayısıyla katalizör çözeltisinin gaz difüzyon levhalarına uygulandığı MEA hazırlama yönteminde basınç değeri optimize edilmiş ve diğer deneylerde bu sonuç kullanılmıştır.

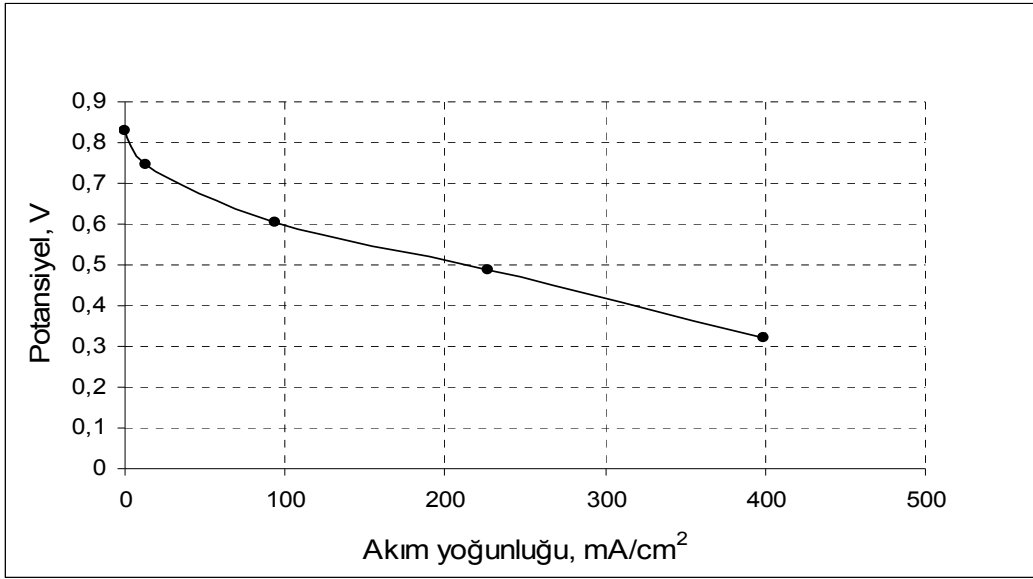
Anot katot katalizör yüklerinin pil performansına etkisi yukarıda anlatılan MEA hazırlama yöntemi kullanılarak araştırılmış ve Şekil 57'de verilmiştir. Şekilden de görülebileceği gibi katottaki platin yükünün artırılmasının performans üzerine pozitif bir etkisi vardır. 0.6 V ta yüksek platin yüklü (Anot=0.4 mgPt/cm<sup>2</sup>, Katot=0.6 mgPt/cm<sup>2</sup>) MEA düşük (Anot=0.4 mgPt/cm<sup>2</sup>, Katot=0.4 mgPt/cm<sup>2</sup>) olandan yaklaşık 400 mA daha fazla akım vermektedir.



**Şekil 57 Farklı anot ve katot katalizör yüklerinin yakıt pili performansına etkisi,  $T_{pil}=T_{nem,A,K}=60^{\circ}$ ,  $H_2$ : 0.1 slm,  $O_2$ : 0.1 slm**

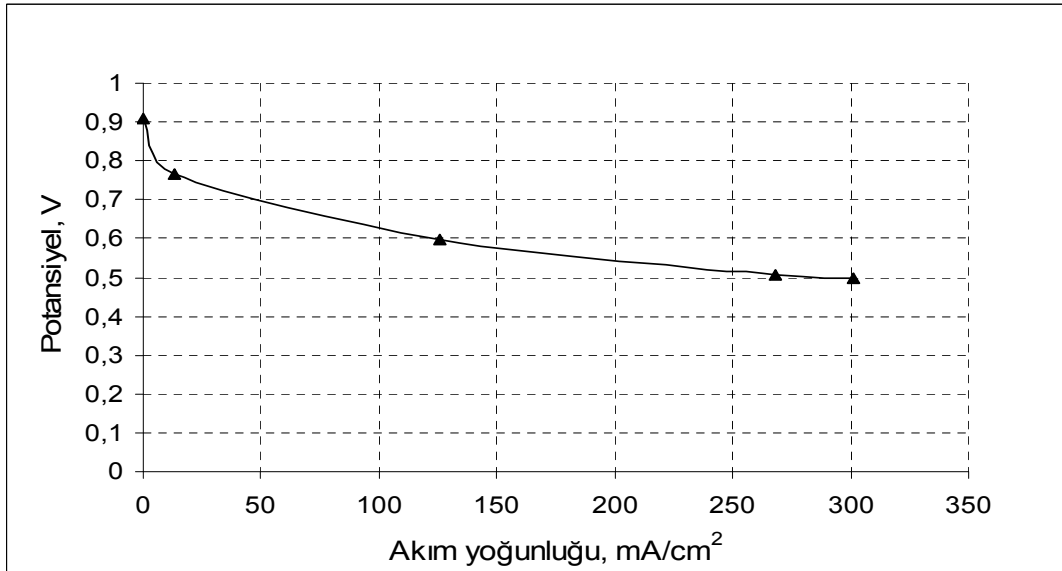
MEA hazırlamada kullandığımız bir diğer yöntem ise katalizör çözeltisinin direct olarak membrana uygulanması olmuştur. Kullanılan Nafion 112 membran çok çabuk nem kapma özelliğine sahip olduğundan deneylerden önce muamele edilen membran laboratuvarımızda hazırlanan ısıtıcı vakum tablası üzerinde iyice kurutulmuş ve kuru ağırlığı belirlenmiştir. Daha sonar, hazırlanan katalizör çözeltisi doğrudan membran üzerine spreyleneştir. Bu yöntemdeki en hassas nokta membran nem kapmadan istenilen yüke gelinip gelinmediğinin belirlenmesidir. Bunun için her bir tartım işleminden önce membran yine ısıtıcı vakum tablası ve 150 W ılık kızılötesi lamba altında kurutulmuştur. Hazırlanan 3 tabakalı MEA üzerine gaz difüzyon levhaları sıcak pres yardımıyla tutturulmuştur. Bu yöntemle hazırlanan MEA'nın performans eğrisi Şekil 58'de verilmektedir. 0.6 V ta yaklaşık 500 mA akım elde edilmiştir.

MEA hazırlamada kullandığımız ve 3 tabakalı MEA hazırlamamızı sağlayan bir diğer yöntem ise Decal yöntemidir. Bu yöntemde boş Teflon üzerine spreyleneştir katalizör çözeltisinin sıcak pres yöntemi kullanılarak membran üzerine aktarılması işlemidir.



**Şekil 58 Katalizör çözeltisinin direkt membrana uygulanması ile hazırlanan MEA'nın yakıt pili performans eğrisi,  $T_{pil} = T_{nem,A,K} = 60^{\circ}$ ,  $H_2$ : 0.1 slm,  $O_2$ : 0.1 slm**

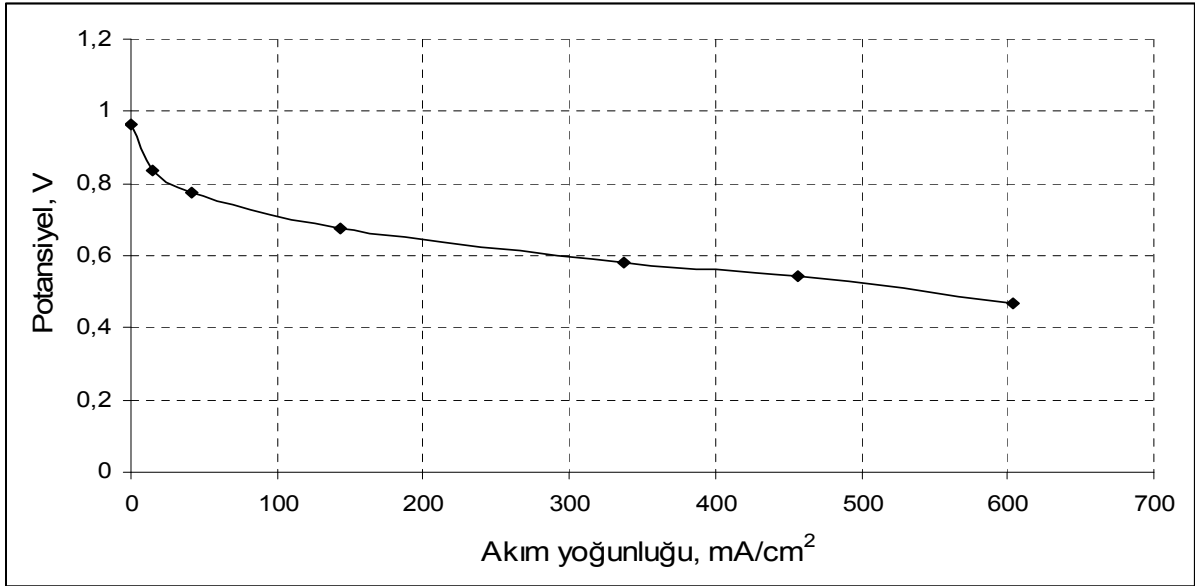
Deneylerden önce katalizör çözeltisi ve membran diğer yöntemlerdeki gibi hazırlanmıştır. Decal yöntemi ile hazırlanan 3 tabakalı MEAya gaz difüzyon levhalarının 250 kgf de preslenmesiyle elde edilen 5 tabakalı MEA'nın yakıt pilindeki performans eğrisi Şekil 59'da verilmektedir. 0.6 V ta elde edilen akım yaklaşık 625 mA dir.



**Şekil 59 Decal yöntemi ile hazırlanan ve gaz difüzyon levhalarının preslendiği MEA'nın yakıt pili performans eğrisi,  $T_{pil} = T_{nem,A,K} = 60^{\circ}$ ,  $H_2$ : 0.1 slm,  $O_2$ : 0.1 slm**

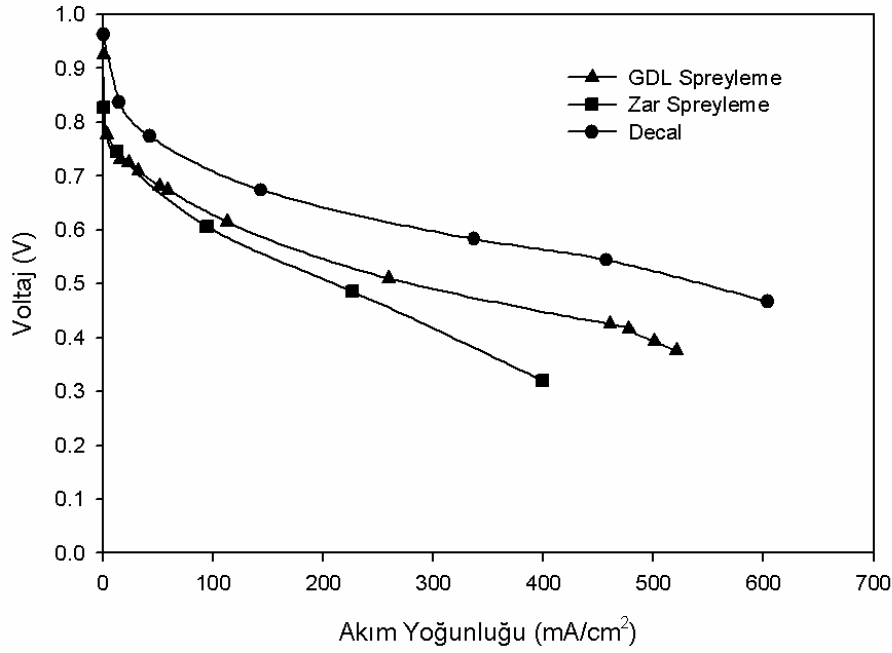
Yine decal yöntemi ile hazırlanan 3 tabakalı MEA bu defa gaz difüzyon levhaları preslenmeden yakıt pilinde test edilmiş ve performans eğrisi Şekil 60'da verilmiştir. 0.6 V ta

elde edilen akım yaklaşık 1500 mA dir. Görüldüğü üzere MEA hazırlama yöntemi direkt olarak platinin kullanılabilirliğini, erişilebilirliğini etkilediğinden gerekli değişiklikler yapılarak daha yüksek performanslara ulaşılabilir. Yapılan deneyler sonucunda decal yönteminin diğer yöntemlere göre daha iyi sonuç verdiği gözlenmiştir. Dolayısıyla bu yöntemin daha da geliştirilerek aynı potansiyelde daha yüksek akımlara çıkılması hedeflenmektedir.



**Şekil 60 Decal yöntemi ile hazırlanan MEA'nın yakıt pili performans eğrisi,  $T_{pil} = T_{nem,A,K} = 60^{\circ}$ ,  $H_2: 0.1 \text{ slm}$ ,  $O_2: 0.1 \text{ slm}$**

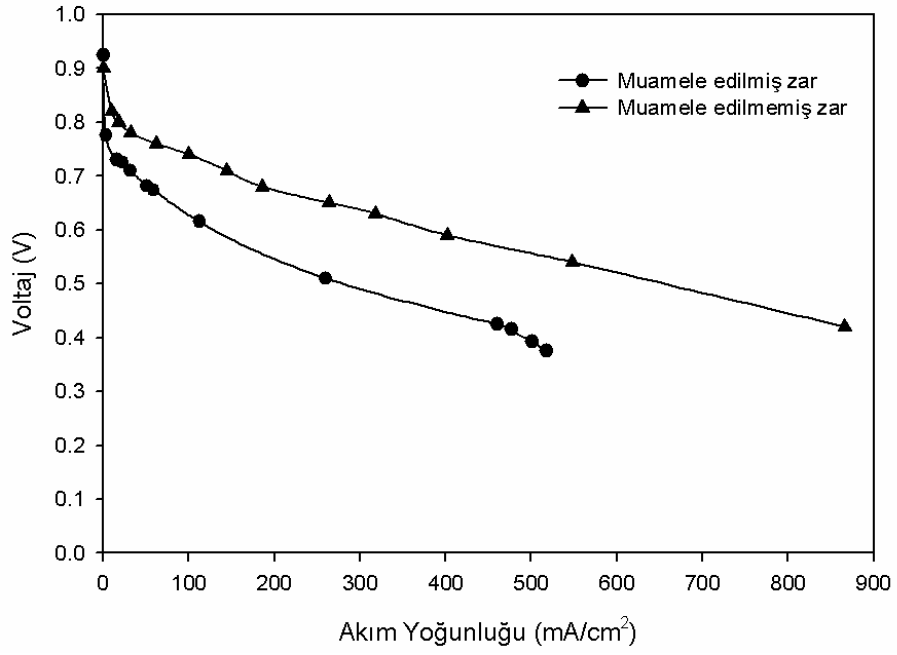
Yukarıda anlatılan farklı MEA hazırlama yöntemlerinin kıyaslanması Şekil 61'de verilmektedir. Nafion ile yapılan yakıt pili testlerinin deney koşulları Tablo 20'de verilmektedir. Açıkça görüldüğü gibi en iyi sonucu Decal tekniği vermiştir. Ancak katalizör yükünün en kesin şekilde yüklenebilmesi ve MEA hazırlama çabukluğu açısından GDL Spreyleme tekniği daha avantajlıdır. En kötü performansı veren ise zar spreyleme tekniğidir. Aslında bu tekniğin GDL Spreyleme tekniğinden daha iyi sonuç verdiği literatürde belirtilmiştir. Fakat ısıtıcı vakum tablası üzerinde zarın kaplanması sırasında oluşan zar deformasyonunun önlenememesi sebebiyle bu tekniğin en kötü sonucu verdiği düşünülmektedir.



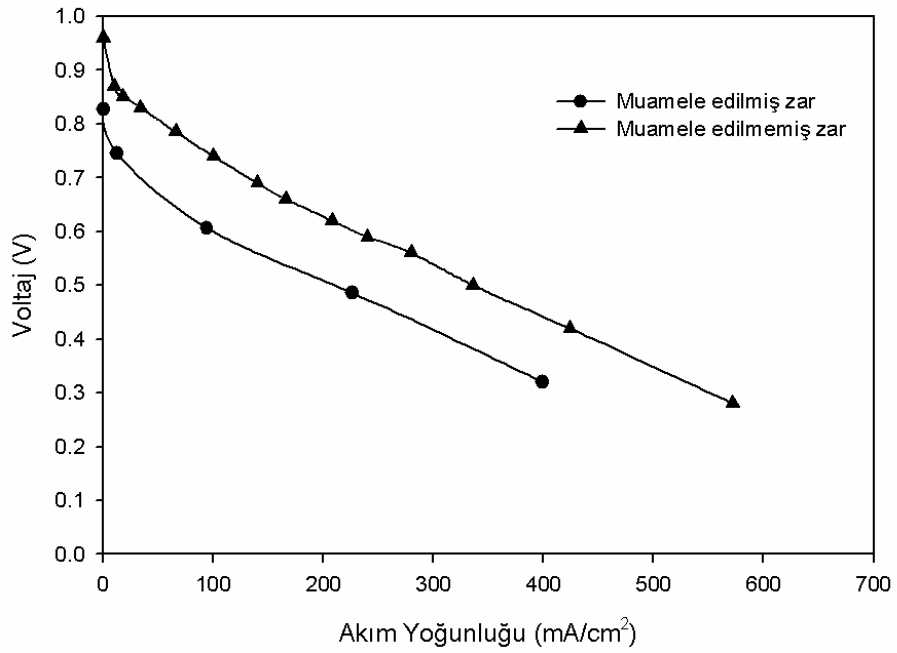
**Şekil 61 MEA hazırlama tekniğinin performansa etkisi (deney koşulları Tablo 21’de gösterilmektedir, D.K. 1)**

#### 4.1.2 Zar Muamelesinin Yakıt Pili Performansına Etkisi

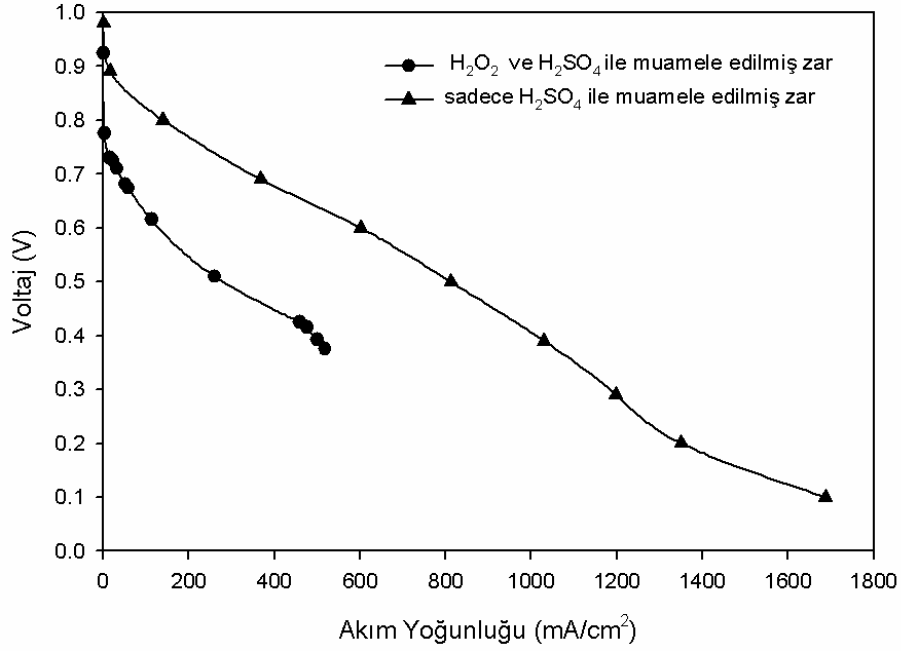
Muamele edilmiş ve muamele edilmemiş zarlarla ve GDL ile Zar Spreyeme teknikleri kullanılarak hazırlanan MEA’ların performans eğrileri Şekil 62 ve Şekil 63’de gösterilmiştir. Görüldüğü gibi her iki teknikte de muamele edilmemiş zarla hazırlanan MEA’nın performansı daha iyidir. Bunun nedenini anlamak için  $H_2SO_4$  ve  $H_2O_2$  kullanılarak muamele edilmiş ve sadece  $H_2O_2$  kullanılarak muamele edilmiş zarlarla iki ayrı MEA daha hazırlanmıştır (Şekil 64). Hiç muamele edilmemiş zarla hazırlanan ve sadece  $H_2SO_4$  kullanılarak muamele edilmiş zarla hazırlanan MEA’ların performanslarının yakın olması  $H_2O_2$ ’nin zara zarar verdiğinin anlaşılmasını sağlamıştır. Yapılan araştırmalar sonucunda ise görülmüştür ki zar yüzeyinden tamamen arındırılmış  $H_2O_2$  maddesi test sırasında zararlı radikallerin oluşmasına sebep olabilmekte ve bu da zarın bozulmasına neden olmaktadır.



**Şekil 62 Zar muamelesinin yakıt pili performansına etkisi (D.K. 2)**



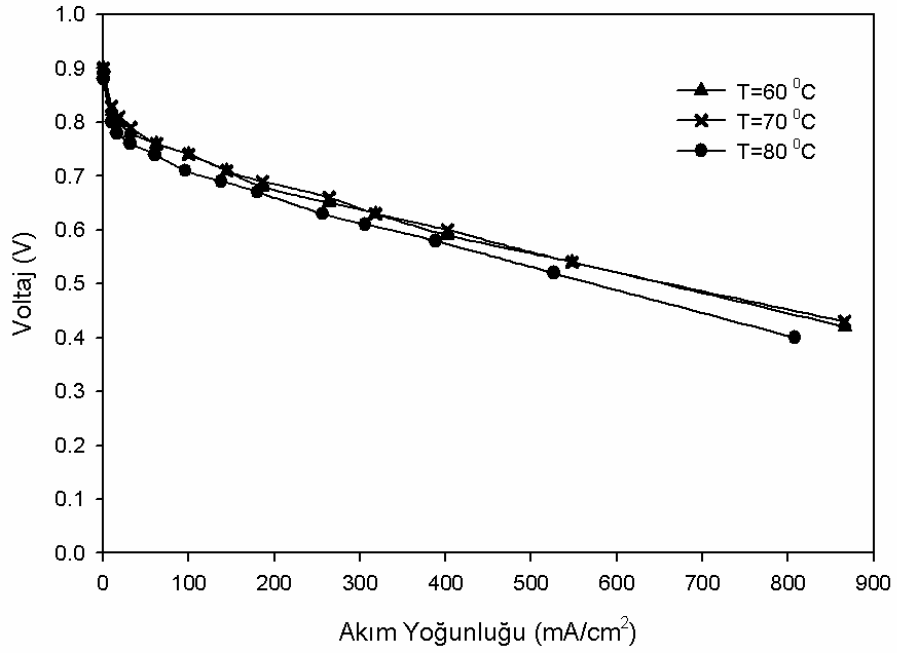
**Şekil 63 Zar muamelesinin performansa etkisi (D.K. 3)**



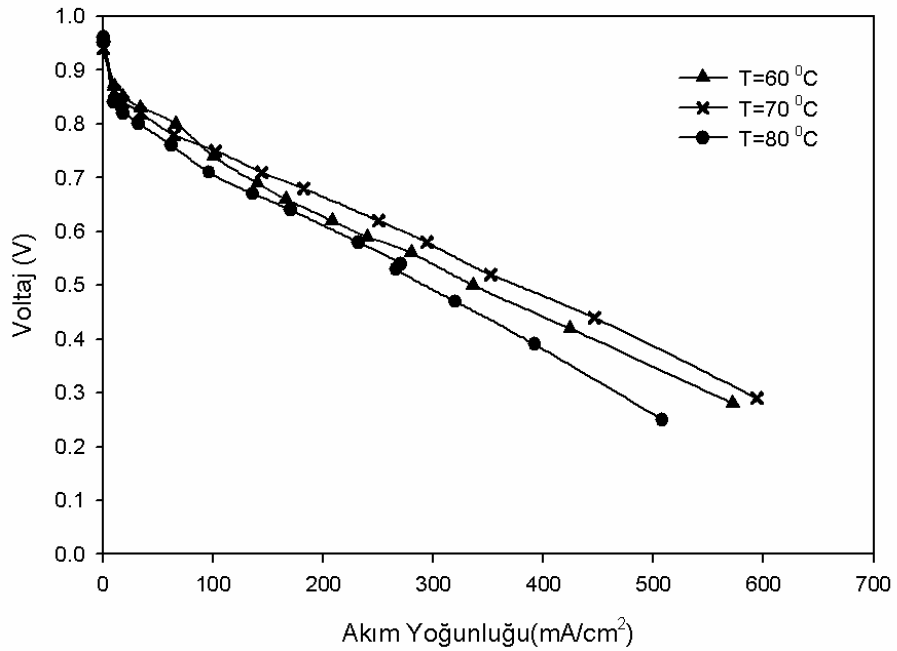
**Şekil 64 Tamamen muamele edilmiş zar ile sadece H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılarak muamele edilmiş zarın kıyaslaması (D.K. 2)**

#### 4.1.3 Yakıt Pili Çalışma Sıcaklığının Yakıt Pili Performansına Etkisi

Yakıt pilinin yüksek sıcaklıklarda çalıştırılması hem performansı artırmak hem de reformat gazlarıyla çalışılması durumunda katalizörün karbon monoksit tarafından zehirlenmesini önlemek amacıyla arzu edilmektedir. Çalışma sıcaklığının performansa etkisi GDL Spreyleme ve Zar Spreyleme teknikleriyle hazırlanan MEA'ların test edilmesi ile incelenmiş ve Şekil 65 ve Şekil 66'da gösterilmiştir. Görüldüğü gibi her iki teknik ile hazırlanan MEA'lar en iyi performansı 70 °C de vermiştir. 80 °C'deki performans kaybının nedeninin zarın bu sıcaklıkta yeterince ıslanmaması olarak düşünülmektedir. Bilindiği gibi zar yeterince ıslanmadığı zaman proton geçirgenliği azalmakta ve bu da performans kaybına yol açmaktadır. Şekillerde gösterilmemiş olmasına karşın 80 °C'nin üstünde çok büyük performans kayıpları yaşandığı gözlemlenmiştir.



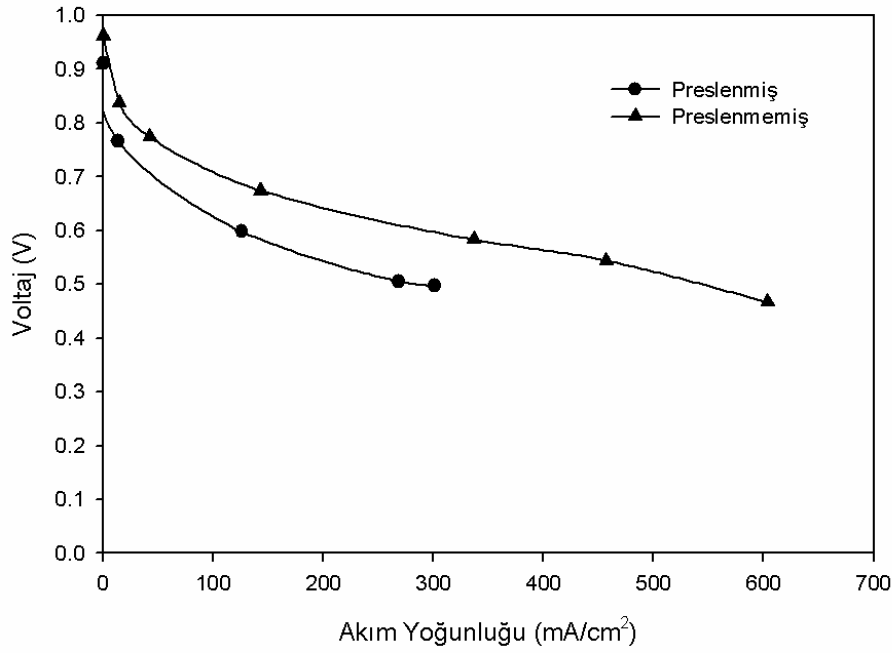
**Şekil 65 Pil çalışma sıcaklığının performansa etkisi (MEA GDL spreyleme yöntemi ile hazırlanmıştır D.K. 4)**



**Şekil 66 Pil çalışma sıcaklığının performansa etkisi (MEA zar spreyleme yöntemi ile hazırlanmıştır D.K. 5)**

#### 4.1.4 Sıcak Pres Basıncının Yakıt Pili Performansına Etkisi

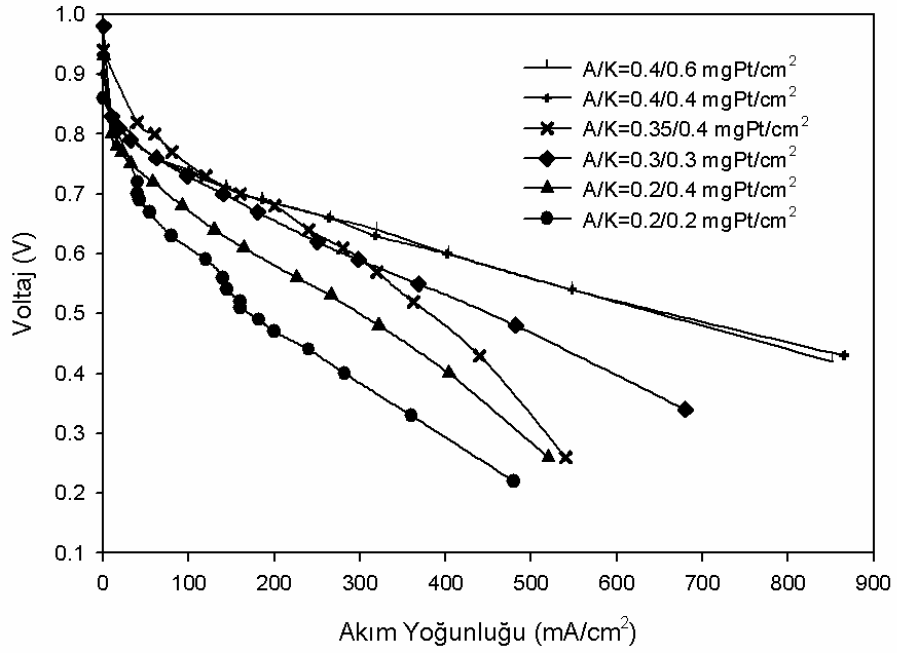
Zar Spreyleme ve Dekal teknikleri için GDL'lerin ve zarın preslenmesi opsiyoneldir. Preslenmiş MEA ile preslenmemiş MEA'nın performans eğrileri Şekil 67'de gösterilmiştir. Açıkça görüldüğü gibi presleme performans kaybına yol açmaktadır. Bunun nedeninin presleme sırasında GDL'in porlu yapısının bozulması olarak düşünülmektedir.



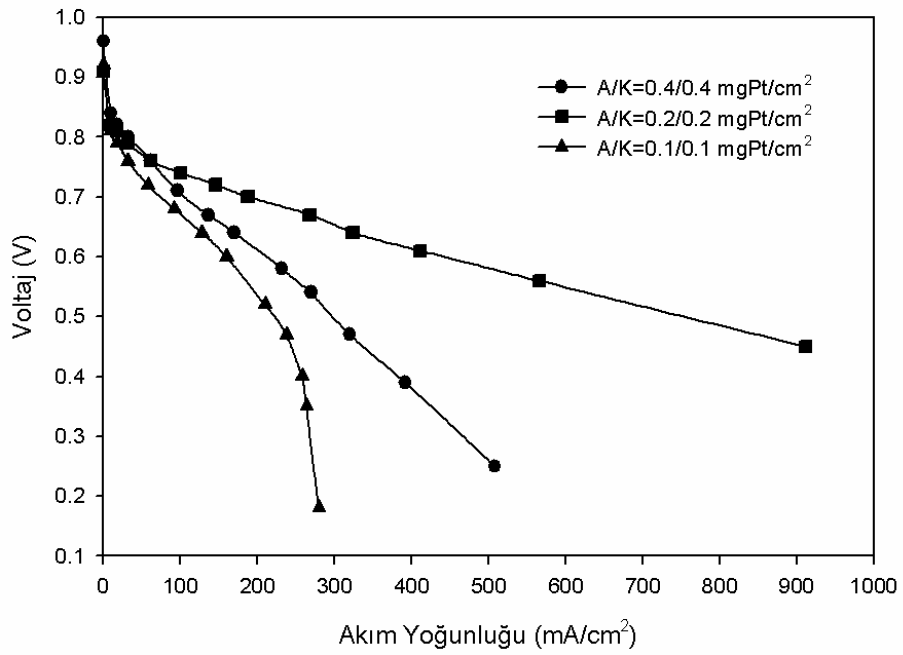
Şekil 67 Sıcak pres basıncının performansa etkisi (MEA dekal yöntemi ile hazırlanmıştır D.K. 6)

#### 4.1.5 Anot/Katot Katalizör Yüklerinin Yakıt Pili Performansına Etkisi

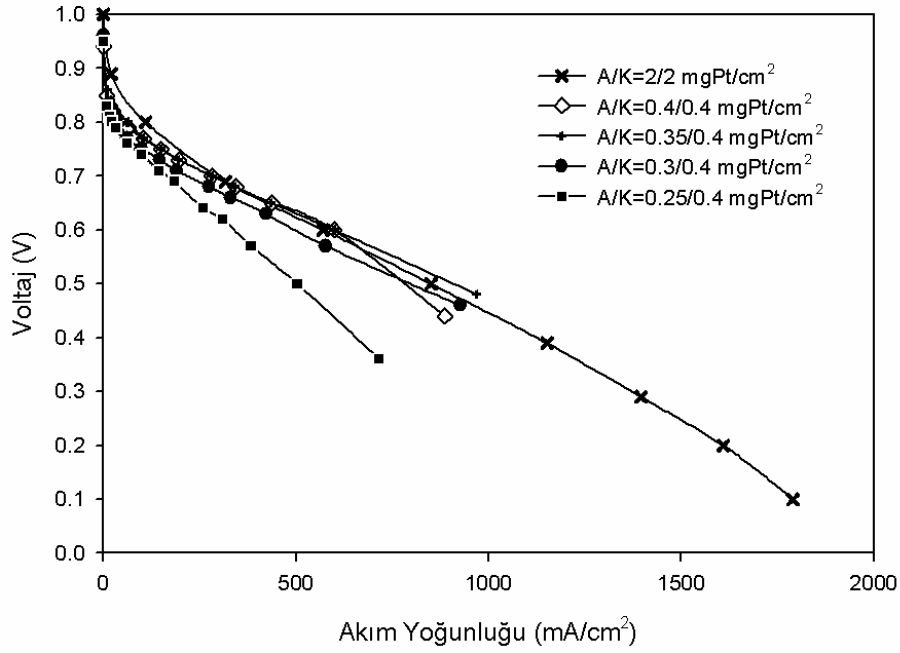
GDL ve Zar Spreyleme teknikleri ile hazırlanmış değişik anot ve katot yükündeki MEA'ların performans eğrileri Şekil 68 ve Şekil 69'da gösterilmiştir. Açıkça görüldüğü gibi en iyi performansın alındığı yükler her iki teknik için de farklıdır. Bu değerler GDL Spreyleme tekniği için 0.4/0.4 mgPt/cm<sup>2</sup> iken, Zar Spreyleme tekniği için 0.2 mgPt/cm<sup>2</sup>'dir. Bir başka dikkat çeken nokta ise GDL Spreyleme tekniğinde katalizör yükünün daha da artırılması performansın daha da artmasına sebep olmamıştır aksine çok az bir azalma gözlemlenmiştir (Şekil 70).



Şekil 68 Değişik anot/katot yüklerinin performansa etkisi (GDL spreyleme tekniği ile hazırlanmıştır D.K. 7)



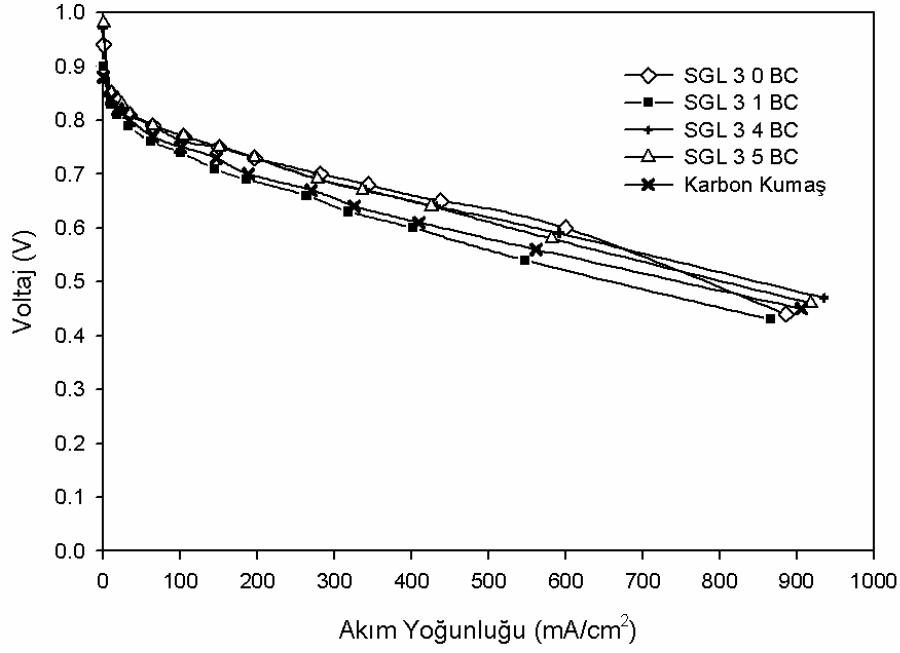
Şekil 69 Değişik anot/katot yüklerinin performansa etkisi (Zar spreyleme tekniği ile hazırlanmıştır D.K. 8)



**Şekil 70 Değişik anot/katot yüklerinin performansa etkisi (GDL spreyleme tekniği ile hazırlanmıştır D.K. 9)**

#### 4.1.6 GDL Çeşidinin Yakıt Pili Performansına Etkisi

GDL çeşidinin performansa etkisini araştırmak için SGL Carbon firmasına ait 4 farklı karbon kağıdından yapılmış GDL ve tek çeşit karbon kumaşından yapılmış GDL ile 5 farklı MEA hazırlanmış ve test edilmiştir. Bunlara ait performans eğrileri Şekil 71'de gösterilmiştir. En iyi performans SGL 30 BC çeşidinden alınmıştır. Ancak yüksek akım yoğunluklarında performansının diğerlerine oranla daha fazla düştüğü gözlemlenmiştir. Performansı belirleyen en önemli GDL parametresi kalınlıktır. Şekil 71'de gözüktüğü gibi performans artışı GDL'in inceliği ile doğru orantılıdır.

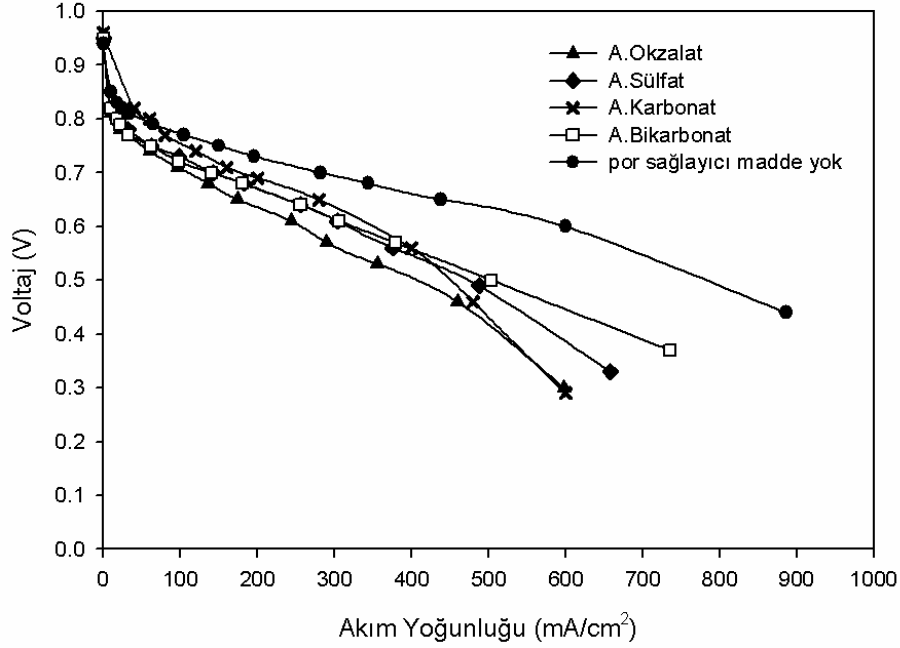


**Şekil 71 GDL çeşidinin performansa etkisi (D.K. 10)**

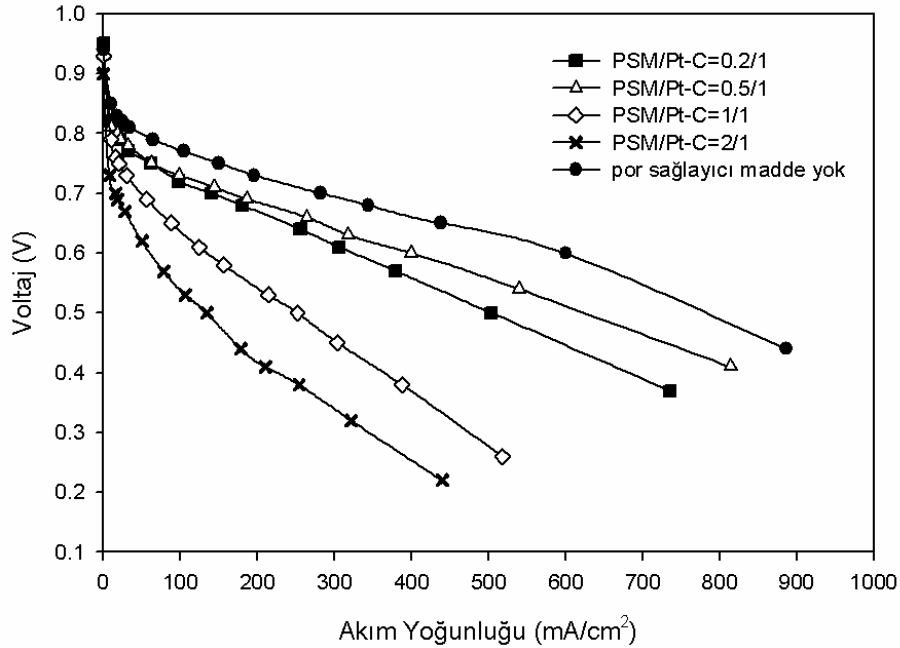
#### 4.1.7 Gözenek Sağlayıcı Maddelerin Yakıt Pili Performansına Etkisi

Gözenek sağlayıcı maddelerin GDL Spreyleme tekniğinde uygulanması sonucu aktif katalizör alanının arttığı ve özellikle yüksek akım yoğunluklarında gazların difüzyonunun kolaylaştığı literatürde belirtilmiştir. Gözenek sağlayıcı maddeler  $H_2/O_2$  ile beslenen sistemlerde az bir performans artışına yol açarken  $H_2/Hava$  beslenen sistemlerde performansın belirgin bir şekilde artmasına neden olmuştur. Deneylede 4 farklı çeşit gözenek sağlayıcı madde denenmiştir. Hepsinin ortak noktası yüksek sıcaklıkta ve suda çözünmeleri ve bu sayede GDL'yi daha gözenekli bir yapıya getirmeleridir. Şekil 72'de değişik gözenek sağlayıcı maddelerin performansa etkisi gösterilmiştir. Ancak beklenmedik bir şekilde bu maddeler performansı düşürmüştür. Deneylede en iyi sonucu veren gözenek sağlayıcı madde ile değişik PT-C katalizör ve gözenek sağlayıcı madde oranları kullanılarak tekrarlanmıştır (Şekil 73). Ancak yine performansın azaldığı gözlemlenmiştir. Bunun temel olarak 3 nedeni olduğu düşünülmektedir. 1) Gözenek sağlayıcı maddeler tamamen  $NH_3$ ,  $CO_2$  ve  $H_2O$ 'ya bozunmamış ve bir kısmı artmıştır. Bu artan kısımda GDL'in gözeneklerini tıkamıştır. 2) Gözenek sağlayıcı maddelerin bir kısmı deney esnasında bozunmuştur ve bu

sırada açığa çıkan  $\text{NH}_3$  gazı literatürde belirtildiği gibi (KONG, 2002) performans kaybına yol açmıştır. 3) Katalizör karışımı hazırlanması esnasında gözenek sağlayıcı maddelerin katalizörün topaklanma (aglomere) olmasına neden olduğu görülmüştür. Bu yapı da GDL üzerinde son derece heterojen bir katalizör tabakası oluşmasına neden olmuştur.



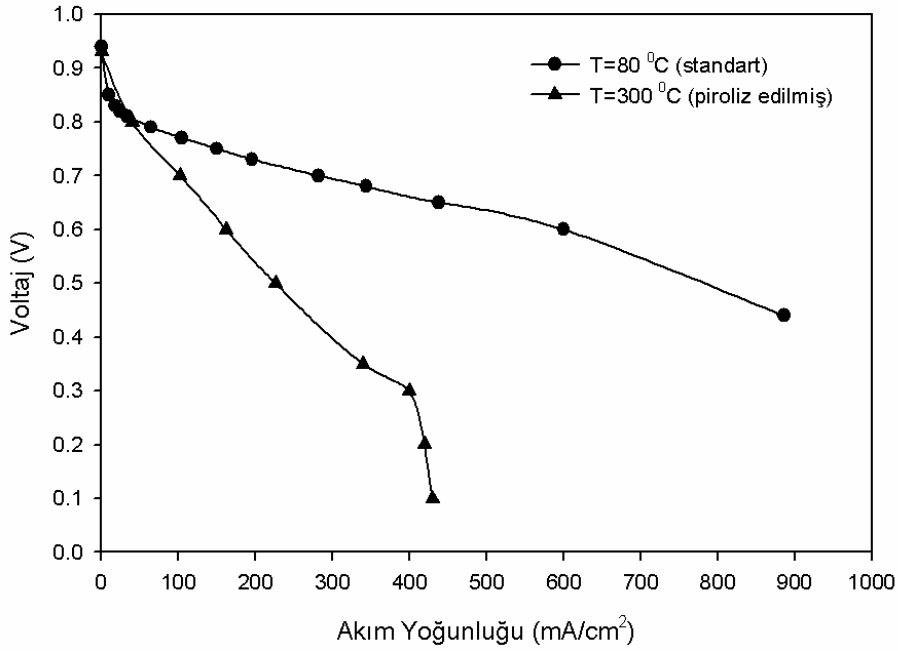
Şekil 72 Değişik gözenek sağlayıcı maddelerin performansa etkisi (D.K. 11)



Şekil 73 Değişik gözenek sağlayıcı madde (PSM) ve Pt-C katalizör oranlarının performansa etkisi (D.K. 11)

#### 4.1.8 GDL Isıl Muamelesinin Yakıt Pili Performansına Etkisi

GDL Spreyleme sonucu oluşturulan bütün elektrotlar preslenmeden önce katalizör karışımının içinde bulunan sıvı birleşenlerin uzaklaştırılması amacıyla 80 °C 'de 2 saat boyunca fırında bekletilmiştir. Başka bir yöntemde ise 300 °C ısı muamelesi yapılırsa elektrotların içinde bulunan Nafion'un bir kısmının piroliz olacağı yani sülfon gruplarını kaybederek GDL'e hidrofobik özellik kazandıracağı ve bunun da "taşma" diye bilinen GDL gözeneklerinin su ile dolmasını engelleyeceği belirtilmiştir. Ancak Şekil 74'te görüldüğü gibi piroliz edilmiş MEA'nın performansı standart MEA'ya göre oldukça düşüktür. Bu da 300 °C'de Nafion'un bir çoğunun piroliz olduğunu ve bu yüzden iletkenlik görevini yapamadığını göstermektedir. Bu nedenle, deney sonucunda elektrotta protonların iletimi için bulunan Nafion'un son derece kritik olduğu ve performansı doğrudan etkilediği öğrenilmiştir.

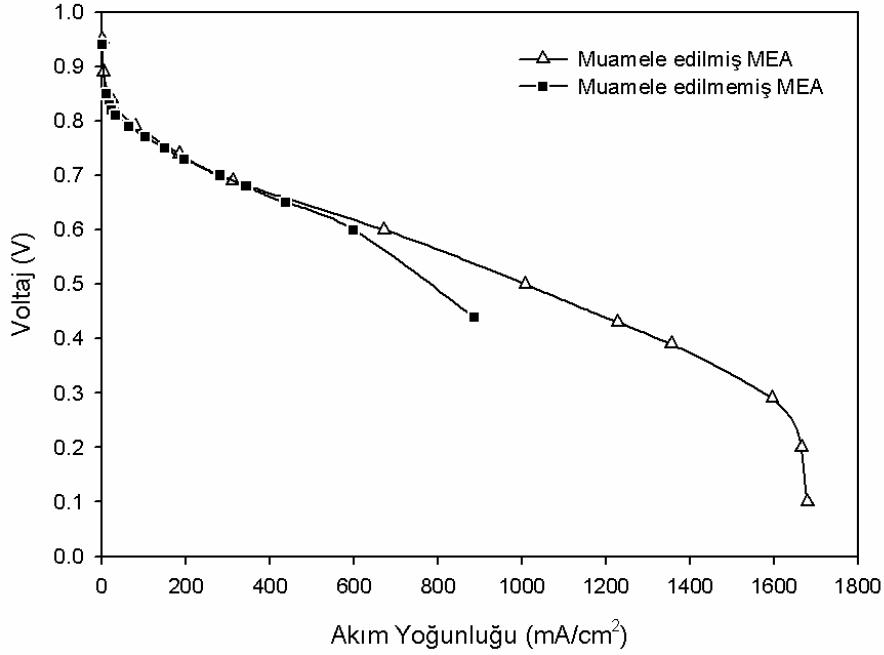


Şekil 74 GDL ısı muamelesinin performansa etkisi (D.K. 11)

#### 4.1.9 MEA Muamelesinin Yakıt Pili Performansına Etkisi

Zar muamelesi gibi, MEA muamelesi de opsiyonel bir işlemdir. Sıcak pres sırasında zarın yüzey özelliklerinin bozulabilme olasılığı bulunmaktadır. Bu özellikleri geri kazanmak için MEA haline getirilmiş zar, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile 1 saat boyunca muamele edilmektedir ve daha sonra

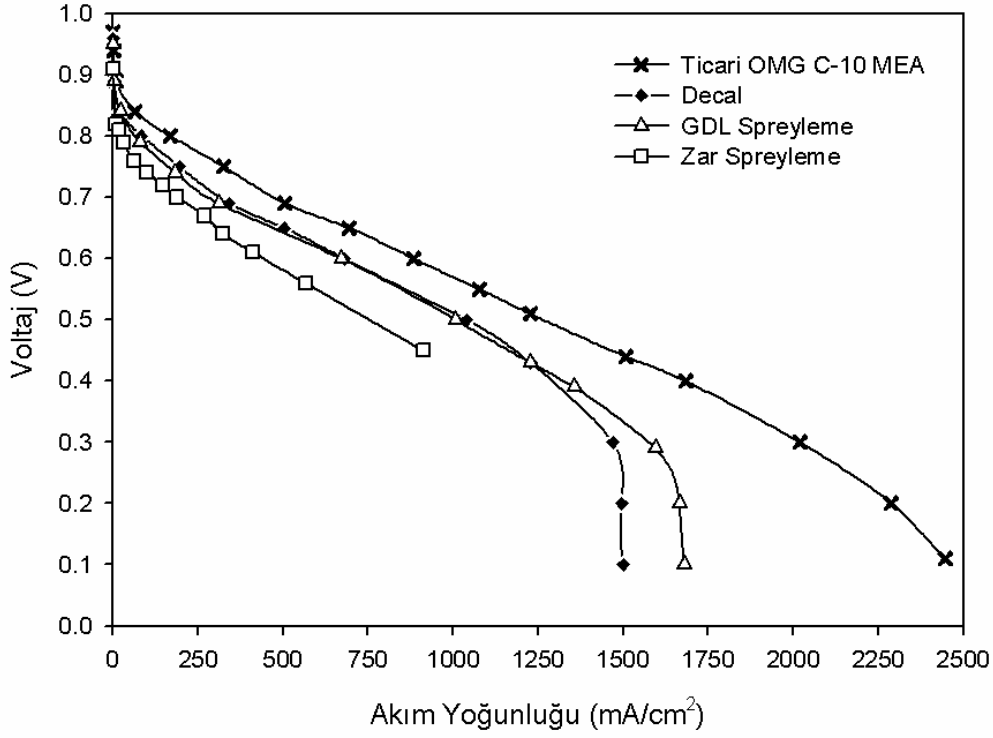
yıkanmaktadır. Bu işlemin faydalı olup olmadığını anlamak için muamele edilmiş MEA ve edilmemiş MEA karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma Şekil 75'te verilmiştir. Görüldüğü gibi az da olsa muamele edilmiş MEA'nın performansı daha iyidir.



**Şekil 75 MEA muamelesinin performansa etkisi (D.K. 12)**

#### **4.1.10 Bu projede geliştirilen MEA ile Ticari MEA'nın Karşılaştırılması**

Laboratuvarda 3 farklı teknik kullanılarak yapılan MEA'lar ile ticari OMG C-10 MEA'nın karşılaştırılması Şekil 76'da verilmiştir. Açıkça görüldüğü gibi özellikle GDL Spreyleme ve Dekal teknikleriyle hazırlanan MEA'lar ticari MEA'nın performansına yaklaşmıştır. Unutulmaması gereken bir diğer faktör ise ticari MEA hakkında hiçbir bilgi bulunmamaktadır. Dolayısıyla kullanılan katalizör, yükü, GDL çeşidi farklı olabilir. Bunlarda ticari MEA'nın performansının fazla olmasının sebepleri olabilir. Ancak daha önceden belirtilen nedenle Zar Spreyleme Yöntemi sonucu elde edilen MEA'nın performansı ticari MEA'ya göre çok düşüktür.



**Şekil 76 Laboratuvar yapımı MEA'ların ve ticari MEA'nın karşılaştırılması (D.K. 13)**

Laboratuvarda optimize edilmiş yöntemlerle hazırlanan MEA'ların performansları ticari OMG C-10 MEA'nın performansı ile de karşılaştırılmıştır. Şekil 61 ve Şekil 76'da elde edilen performanslar akım yoğunluğu ve güç yoğunluğu olarak gösterilmiştir. Şekillerden anlaşılacağı üzere en yüksek performanslar GDL Spreyleme ve Decal yöntemleriyle hazırlanan MEA'lardan elde edilmiştir. 70 °C hücre sıcaklığında bu yöntemlerle hazırlanan MEA'lar 0.5 W/cm<sup>2</sup> güç yoğunluğuna sahipken, ticari OMG C-10 MEA'nın güç yoğunluğu 0.7 W/cm<sup>2</sup> civarındadır. Performansların birbirine yakın olması laboratuvar ortamında hazırlanan MEA'ların umut verici olduğunu göstermektedir.

Bazı teorik parametrelerin hesaplanması ve laboratuvar ortamında hazırlanan MEA'ların neden ticari MEA'nın performansından az olduğunun tespit edilmesi için, performans eğrilerinin lineerleştirilmesi tekniği kullanılmıştır. Aşağıdaki basit denklem kullanılarak yapılan bu hesaplamaların sonucu Tablo 22'de gösterilmiştir.

$$V_{cell} = V_0 - ki \quad (16)$$

Denklem (16'de  $V_{cell}$ ,  $V_o$ ,  $k$  ve  $i$  sırasıyla voltajı, kesim noktasını (ki bu her zaman açık devre voltajından daha azdır), eğimi (MEA'nın tüm direnci) ve akımı göstermektedir.

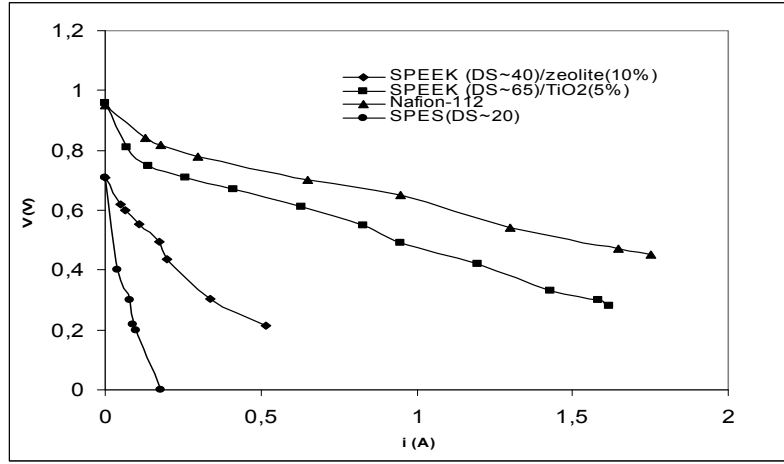
**Tablo 22 Laboratuvar ortamında hazırlanan MEA'lar ile ticari MEA'nın lineerleştirilmiş performans eğrilerinden elde edilen parametrelerin kıyaslanması**

MEA Hazırlama Yöntemi	Kesim noktası ( $V_o$ )	Direnç ( $\Omega.cm^2$ )	$R^2$	%Verim $\eta$
Ticari MEA	0.83	0.26	0.997	26.9
Decal	0.79	0.27	0.999	29.0
GDL Spreyeme	0.78	0.29	0.998	26.3
Zar Spreyeme	0.78	0.42	0.997	30.3

Tablo 22 incelendiğinde toplam MEA dirençlerinin GDL Spreyeme ve Decal yöntemleriyle hazırlanan MEA'lar ile ticari OMG C-10 MEA için çok yakın olduğu görülmektedir. Bu da laboratuvar ortamında hazırlanan MEA'ların umut verici olduğunun diğer bir göstergesidir.

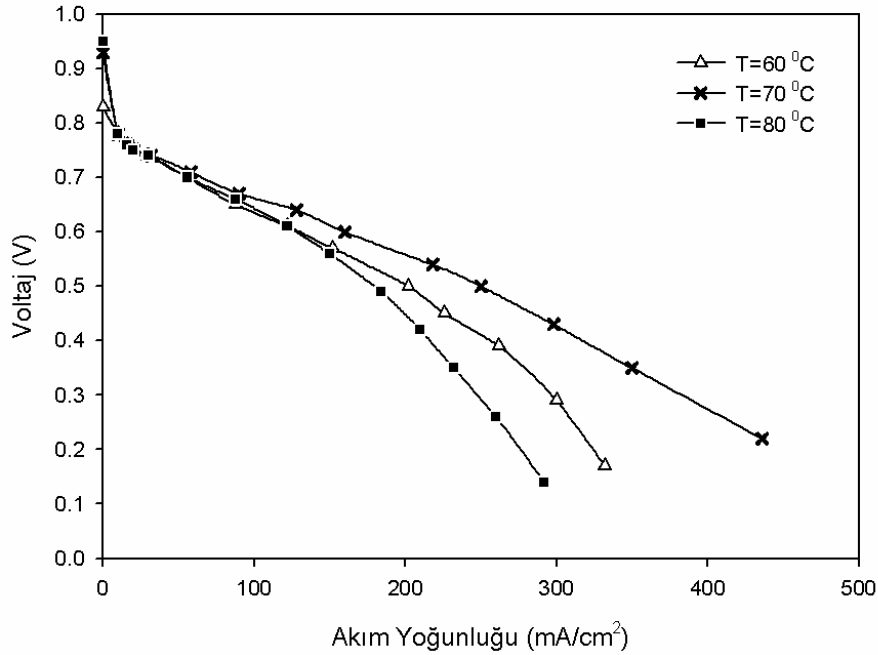
#### **4.2 Değişik Etkenlerin Alternatif Membranlı Yakıt Pili Performansına Etkisi**

Şekil 77'de alternatif membranların yakıt pili performansları Nafion membran ile karşılaştırılmaktadır. En düşük performans %20 sülfolama değeri olan SPES'de görülmüştür. %65 sülfolanmış SPEEK - %5 titanyum dioksit kompozit membranı ile %40 sülfolanmış SPEEK - %10 zeolit kompozit membranından daha yüksek bir performans elde edilmiştir.



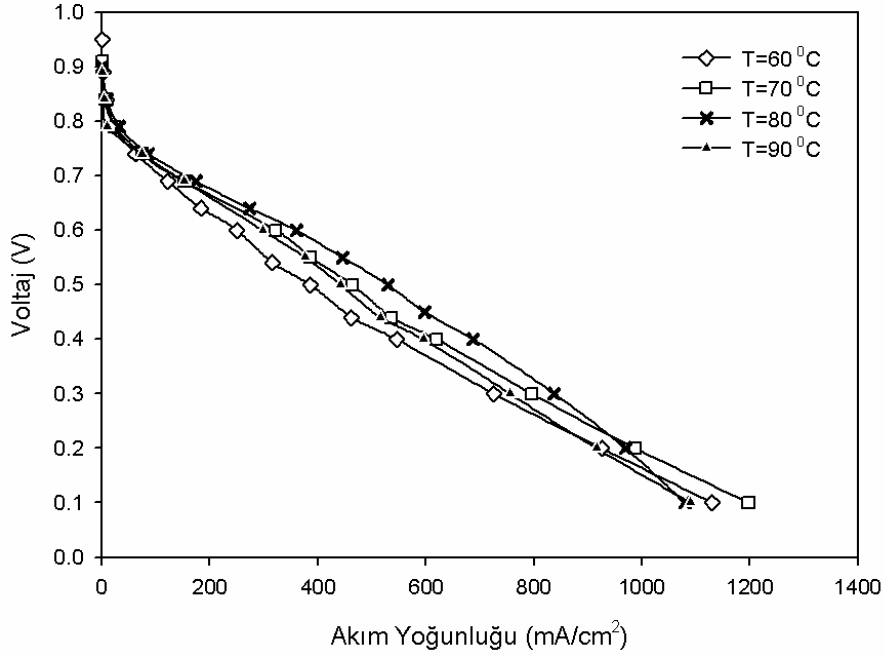
**Şekil 77 Alternatif zarlı yakıt pillerinin tek hücre voltaj-akım eğrileri**

Hazırlanan SPEEK zarlı MEA'lar değişik sıcaklıklarda test edilmiştir. Alternatif membranlar ile yapılan yakıt pili testlerinin deney koşulları Tablo 21'de verilmektedir (D.K. ile gösterilen numara deney koşulu kodudur). Şekil 78'den de görüldüğü gibi 70<sup>0</sup>C'de en yüksek performans elde edilmiştir.



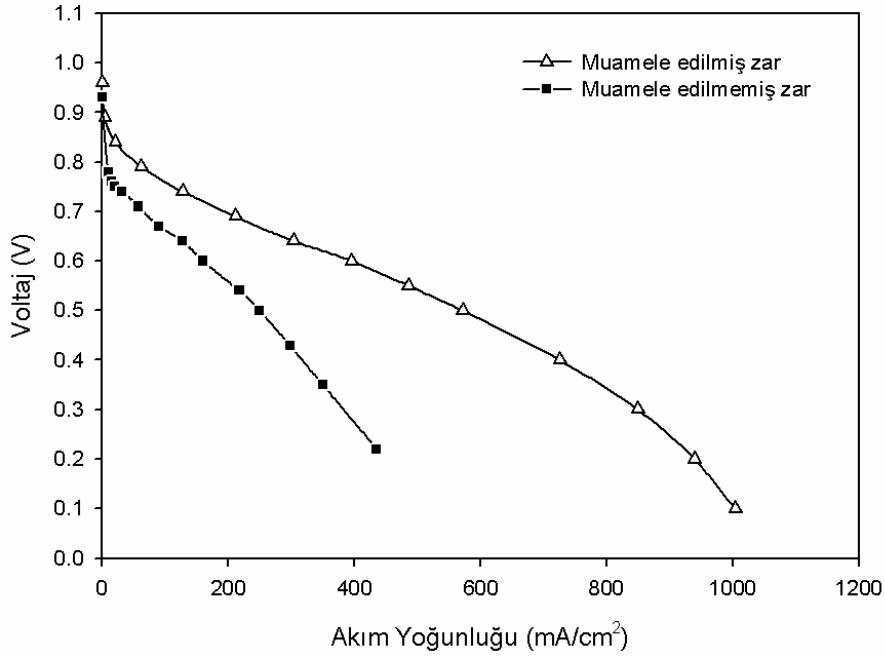
**Şekil 78 SPEEK zarlı MEA'larda pil çalışma sıcaklığının performansa etkisi (D.K. 14)**

Ancak SPEEK içine %10'luk sülfolanmış polietersülfon (SPES) katıldığında zarın sıcaklığa daha dayanıklı olduğu tespit edilmiştir. Bu sayede çalışma sıcaklığı 90<sup>0</sup>C'ye kadar çıkarılmıştır (Şekil 79).

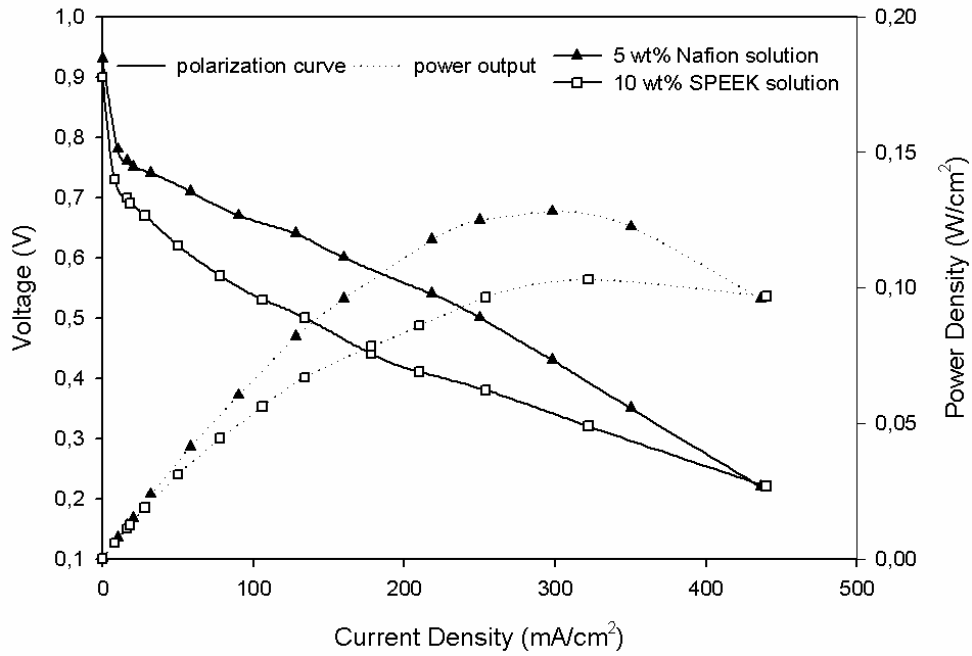


**Şekil 79 SPEEK-SPES kompozit zarlı MEA'larda pil çalışma sıcaklığının performansa etkisi (D.K. 15)**

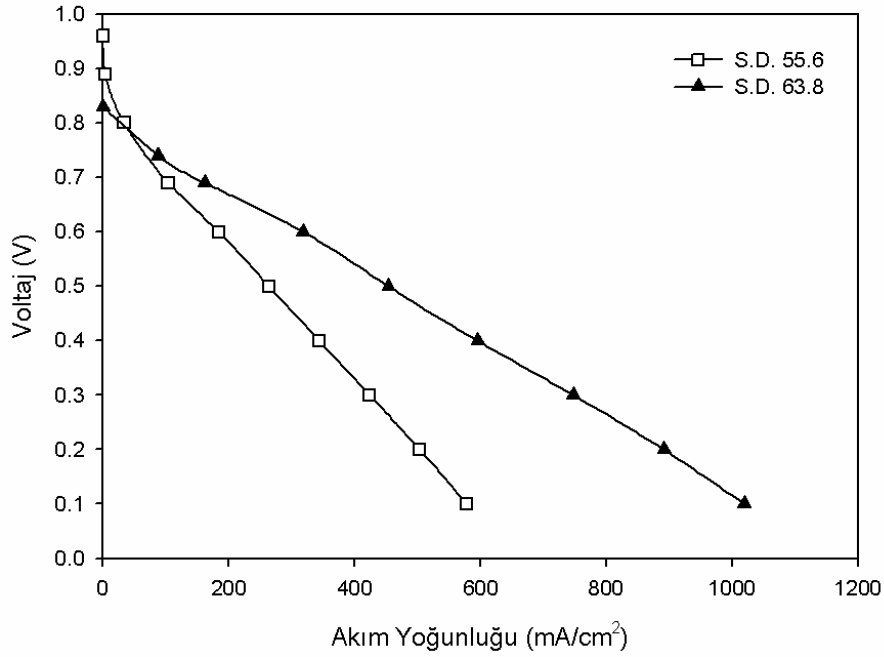
Yapılan deneyler sonucu muamele edilmiş SPEEK zar ile hazırlanan MEA'nın, muamele edilmemiş zarla hazırlanandan daha iyi performans verdiği gözlenmiştir. (Şekil 80). Ayrıca sülfolama derecesi arttıkça performansın arttığı gözlenmiştir (Şekil 82). Hangi iletkenin daha iyi performans verdiğini anlamak için SPEEK ve Nafion iletkenler kullanılarak hazırlanmış katalizör karışımları ile 2 farklı MEA hazırlanmıştır. Şekil 81'de de görüldüğü gibi Nafion iletkeni daha iyi performans vermiştir.



Şekil 80 Zar muamelesinin performansa etkisi (D.K. 16)

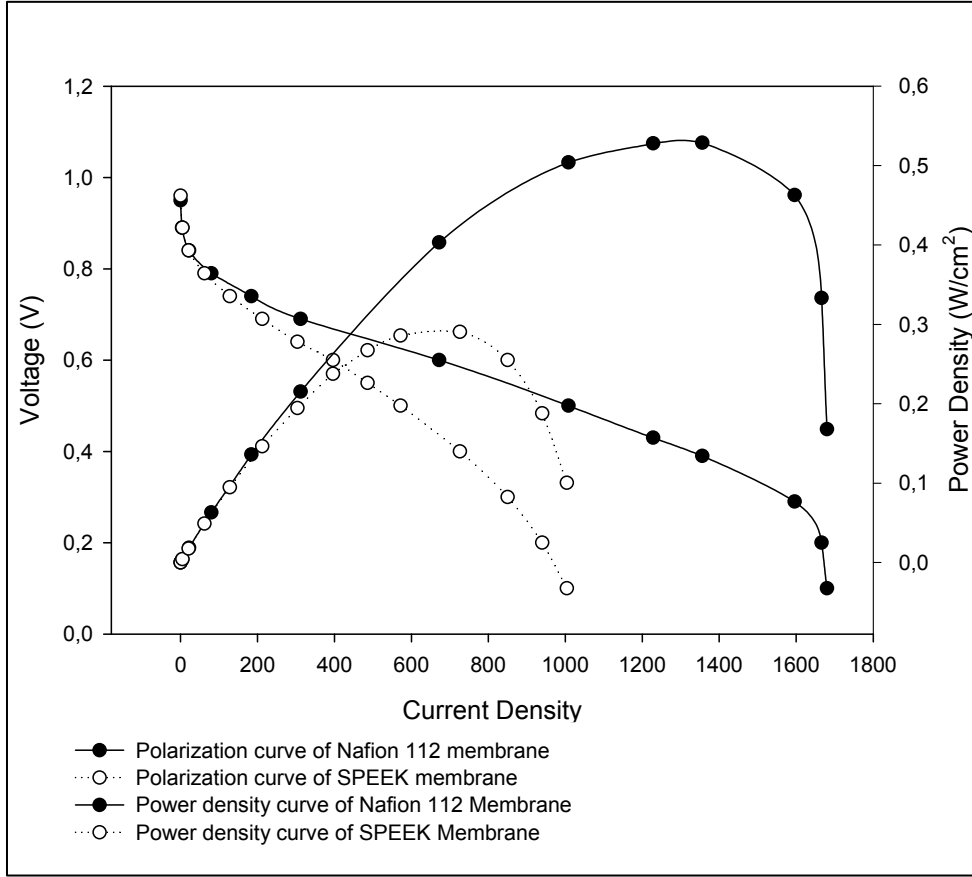


Şekil 81 Nafion ve SPEEK iletkeni kullanılarak hazırlanmış MEA'ların karşılaştırılması (D.K. 18)



**Şekil 82 Farklı sülfolanma derecelerindeki SPEEK zarlarla hazırlanan MEA'ların performansları**

Bu projede hazırlanan ve en yüksek performanslara sahip SPEEK zarlı MEA'nın ve Nafion zarlı MEA'nın performansları Şekil 83'de gösterilmiştir. Her iki MEA'de 70°C hücre çalışma sıcaklığında test edilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi SPEEK zarlı MEA'nın 0.6V'ta güç yoğunluğu 0.25W/cm<sup>2</sup>, Nafion zarlı MEA'nın güç yoğunluğu ise 0.4W/cm<sup>2</sup>'dir. Voltaj 0.4V'a düşürüldüğünde SPEEK zarlı MEA 0.3W/cm<sup>2</sup>, Nafion zarlı MEA ise 0.5W/cm<sup>2</sup> güç yoğunluğu vermektedir. Bu durumda SPEEK membran kullanmak MEA alanını %40 artırmamızı gerektirecektir. Dolayısıyla zarların maliyetlerini karşılaştırmak yeterli değildir. Karşılaştırmayı MEA maliyeti üzerinden yapmak gereklidir. Alandaki artış katalizör maliyetinin de artmasına neden olmaktadır. Bir diğer önemli husus ise SPEEK zarın çalışma sıcaklığı hedeflendiği üzere Nafion zarından yüksek çıkmamıştır. Bu yüzden SPEEK zar yüksek sıcaklıklara ulaşabilme adına bir alternatif olmaktan çıkmıştır.



**Şekil 83 SPEEK ve Nafion zarlı MEA'ların performansları**

Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde PBI kullanımının PEM yakıt pili uygulamalarındaki önemi dikkat çekmektedir. Çalışmalar; yakıt pilinde daha yüksek performans alabilmeyi amaçlamakta ve halen büyük bir hızla devam etmektedir. Yüksek sıcaklık yakıt pili uygulamalarında kullanılacak PBI ticari olarak temin edilememektedir ve bu durum PBI sentezinin önemini ortaya koymaktadır.

Yüksek molekül ağırlıklı PBI polimerler ile dökülen membranlar yüksek mekanik ve kimyasal dayanıklılık, ayrıca yüksek ısı kararlılık göstermektedir. Yüksek molekül ağırlıklı PBI membranlara fosforik asit yüklenince membranların iletkenlikleri artarken, membran-elektrot birleşimlerinin (MEA) de yakıt pili performansları iyileşmektedir (LOBATO, 2007).

Yakıt pili performansına etki eden önemli parametrelerden bir tanesi de PBI polimerin asit yüklemesidir.

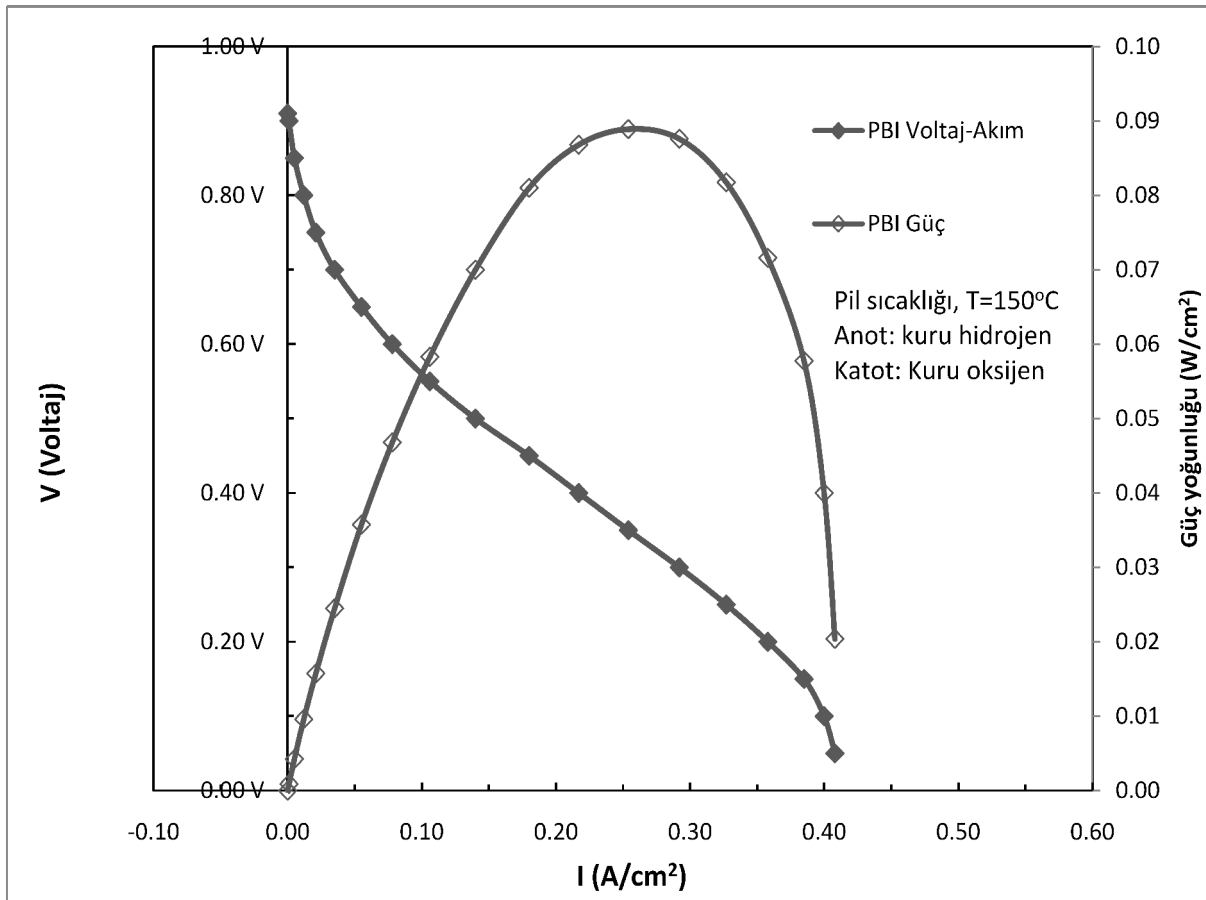
PBI membranlarla hazırlanan MEA'ların yakıt pili testlerinde verdiği maksimum güç yoğunlukları sıcaklığın bir fonksiyonudur. Sıcaklığın artması ile güç yoğunluklarında doğrusal bir artış gözlenir; bu da yüksek çalışma sıcaklıklarının performansı arttırdığını göstermektedir (ZHANG, 2007). PBI membranlı MEA'ların yakıt pili denemeleri genellikle 125°C-175 °C arasındaki sıcaklıklar için yapılmıştır. Elde edilen polarizasyon eğrilerinde en yüksek güç yoğunluğuna en yüksek sıcaklık denemesi olan 175 °C'de ulaşılmıştır (LOBATO, 2006).

Tablo 23'de literatürden alınan çalışmaların sonuçları kıyaslanmaktadır. Karşılaştırma kolaylığı açısından deneysel çalışmalarda gözlenen 125 °C'deki maksimum güç yoğunlukları okunmuştur. En yüksek güç yoğunluğu 0.38W/cm<sup>2</sup> olarak ticari PBI ile elde edilmiştir. Sentezlenmiş PBI'lar kendi içlerinde kıyaslandığında 125 °C'deki en iyi değer 0.085W/cm<sup>2</sup> olduğu görülmektedir. Lobato'nun bu çalışmasında elektrotlarda kullanılan iyonomerler kıyaslanmaktadır (LOBATO, 2006). Aynı koşullarda Nafion iyonomer ile 0.082W/cm<sup>2</sup> maksimum güç yoğunluğu elde edilmiştir. Bu etki daha yüksek sıcaklıklarda daha açıkça görülmektedir. Örneğin 175 °C'de Nafion iyonomer ile elde edilen maksimum güç yoğunluğu 0.11 W/cm<sup>2</sup> iken iyonomer olarak PBI kullanıldığında bu değer iki katına çıkmaktadır.

**Tablo 23 Literatürden alınan çalışmaların yakıt pili performansları**

Çalışma	PBI	Elektrotta kullanılan iyonomer	T (°C)	OCV (V)	Max. Güç çıkışı (W/cm <sup>2</sup> )
LOBATO, 2007	Sentez	PBI	125	0.80	0.050
LOBATO, 2006	Sentez	PBI	125	0.90	0.085
LOBATO, 2006	Sentez	Nafion	125	1.00	0.082
LOBATO, 2006	Sentez	PBI	175	0.90	0.220
LOBATO, 2006	Sentez	Nafion	175	1.00	0.110
ZHANG, 2007	Ticari	PBI	125	0.87	0.380
KONGSTEIN, 2007	Ticari	PBI	125	0.85	0.280
Bu proje	Sentez	PBI	150	0.91	0.09

Hazırlanan MEA ile yakıt pili oluşturulmuş ve yakıt pili 150°C sıcaklıkta çalıştırılmıştır. PBI membran ile hazırlanan MEA e ait performans eğrisi Şekil 84'te verilmektedir. Bu eğriden görüldüğü gibi 0.91V açık devre voltajı (OCV) ve 0.4V'ta 0.09W/cm<sup>2</sup> güç yoğunluğuna ulaşılmıştır. Tablo 23'te bu değer literatürle karşılaştırıldığında, bu projede elde edilen sonuçların literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür. Voltaj akım eğrisinin doğrusal kısmı yakıt pilinin iç direncini vermektedir. Buna göre PBI membran ile kurulan yakıt pilinde elde edilen iç direnç 1.33Ω/cm<sup>2</sup>dir.



Şekil 84 PBI membran ile hazırlanmış yakıt pili performansı

## 5 TARTIŞMA ve SONUÇ

Yakıt pilinin en önemli kısmı olan MEA'ların hazırlanması için laboratuvarımızda farklı yöntemler denenmiştir. Bunlar; GDL spreyleme, Zar spreyleme ve katalizör çözeltisinin Teflona uygulandıktan sonra membrana geçirilmesi olan Decal yöntemleridir. Bu üç hazırlama yönteminden en iyi sonucu Decal yönteminin vermesine rağmen bu yöntemin tekrarlanabilir olmaması ve çözeltinin çoğunun Teflonda kalması sebebiyle yöntem olarak GDL spreyleme ile MEA hazırlanmasına devam edilmiştir.

Deneyler sonucunda elde edilen bir önemli bulguda gaz difüzyon levhalarının membrana uygulanmasındaki en uygun basıncın MEA'nın 3 tabakalı veya 5 tabakalı olmasına göre değişmesidir. 3 tabakalı MEA'larda GDL'nin hiç preslenmemesi en iyi sonucu verirken, 5 tabakalı MEA'larda 250 psi sıcak pres basıncında en iyi sonuca ulaşılmıştır. Yakıt pili gözenekliliğini artırmak için kullanılan gözenek artırıcı maddelerle performans artırılmamıştır.

Yakıt pilinde kullanılan anot ve katot elektrotlardaki katalizör miktarının incelendiği deneylerde de en uygun katalizör yüklerine ulaşılmıştır. Fakat bu yüklerin optimum yüklerin farklı MEA hazırlama yöntemlerine göre değiştiği saptanmıştır. En iyi performansın alındığı anot-katot yüklerinin değerleri GDL Spreyleme tekniği için 0.4/0.4 mgPt/cm<sup>2</sup> iken Zar Spreyleme tekniği için 0.2 mgPt/cm<sup>2</sup>'dir. Bir başka dikkat çeken nokta ise GDL Spreyleme tekniğinde katalizör yükünün daha da artırılması performansın daha da artmasına sebep olmamıştır aksine çok az bir azalmanın gözlenmesidir.

Literatürde yaygın olarak kullanılan zarların asit ve hidrojen peroksitle muamele edilmelerinin etkileri de incelenmiştir. Bu deneyler sonucunda sülfirik asit ve hidrojen peroksitle muamele edilen Nafion zarların performanslarının düşük olduğu bulunmuştur. Fakat asitle muamelenin SPEEK membranların performansını artırdığı gözlenmiştir. Ayrıca sülfolanma derecesi arttıkça SPEEK membranlarda daha iyi performans değerleri elde edilmiştir. Ayrıca katalizör ile membran arasındaki ağı sağlamak için Nafionda kullanılan Nafion çözeltisi SPEEK elektrotlar için de SPEEK çözeltisinin kullanıldığı durumdam daha iyi sonuç vermiştir.

Sıcaklığın yakıt pili performansına etkisinin incelendiği deneylerde en iyi sonuç 70°C pil sıcaklığı için elde edilmiştir. Daha yüksek sıcaklıklara çıkıldığında performans düşmesinin sebebinin yeterli nemlenmenin sağlanmamasından dolayı kaynaklandığı düşünülmektedir. SPEEK membranlar kullanıldığında da en iyi yakıt pili performansı 70°C pil sıcaklığı için elde edilmiştir. SPEEK içine %10'luk Sülfolanmış Polietersülfon (SPES) katıldığında zarın sıcaklığa daha dayanıklı olduğu tespit edilmiştir. Bu sayede çalışma sıcaklığı 90 °C'ye kadar çıkarılmıştır

Pilde kullanılan gaz difüzyon levhalarının özelliklerinin ve özellikle de kalınlıklarının pil performansını etkilediği gözlenmiştir. Gaz difüzyon levhasının kalınlığındaki artış kontak resistansını artırarak pil performansını düşürmüştür.

SPEEK, SPES ve kompozit zarlar ile hazırlanan MEA'lara ilişkin önemli sonuçlar şunlardır:

- SPEEK zarların çalışma sıcaklığının 80 °C'nin altındadır. En iyi yakıt pili performansı 70°C'de ölçülmüştür.
- SPEEK-SPES (%10 ağ.) kompozit zarlar 90°C hücre sıcaklığında bozulmadan çalışmıştır.
- Yüksek sülfolanma derecesine sahip SPEEK zarlarla hazırlanan MEA'lar daha yüksek performans vermişlerdir.
- SPEEK zar kullanılarak hazırlanan MEA'larda iletken olarak SPEEK çözeltisinin kullanılması yerine Nafion çözeltisinin kullanılması daha iyi performans göstermektedir.
- SPEEK zar ile hazırlanan MEA'larda en kritik faktör MEA'nın H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile ön-muamelesidir. Ön muamele edilerek hazırlanan MEA'ların performansları ön muamele edilmemiş MEA'lardan 3 kat daha fazladır.

Nafion membranın performansı pil sıcaklığı 80°C'nin üzerine çıktığında önemli ölçüde düşmektedir. Fakat yüksek sıcaklıklar için hazırlanan PBI membranlar 150°C'ye kadar nemlendirilmeden çalıştırılmıştır. PBI temelli membranlarda bağlayıcı olarak DMac'ta çözülmüş PBI çözeltisi kullanılmış ve bu şekilde hazırlanan elektrotların daha iyi sonuç

verdiği gözlenmiştir. Burada önemli olan sentezlenen PBI polimerlerinin molekül ağırlıklarının kontrolü ve asit yüklemelerinin oldukça yüksek tutulmasının sağlanmasıdır.

Ülkemizde 2020 yılına kadar hidrojenin üretimi, taşınması, dağıtımı ve kullanımı konusunda yapılacak temel araştırma, uygulamalı araştırma ve tatbikata yönelik çalışmaların ve ARGE'nin teşvik edilmesi gerekmektedir. 2020 ile 2050 arasında ise hidrojen ve yakıt hücrelerinin büyük ölçekte ticarileştirilmesi, hidrojen üretimi, taşınması, depolanmasının ve buna paralel olarak yakıt hücrelerinin sabit, seyyar ve portatif uygulamalarındaki pazarın yaygınlaştırılması planlanmalıdır. Böylece, Avrupa Birliği'ne paralel olarak dünyadaki diğer gelişmiş ülkelerin gerisinde kalmadan 2050'de hidrojene dayalı bir ekonomi gerçekleştirilebilir.

## 6 KAYNAKLAR

Akata B.Y., Characterization of Acidity in Zeolite Beta, (Doktora Tezi), Northeastern Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, (2004).

Baradie B., Poinsignon C., Sanchez J.Y., Piffard Y., Vitter G., Bestaoui N., Foscallo D., Denoyelle A., Delabouglise D., Vaujany M. J., Thermostable ionomeric filled membrane for H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> fuel cell, *Power Sources* , 74, 8, (1998).

Bonnet B., Jones D.J., Roziere J., Tchicaya L., Alberti G., Casciola M., Massinelli L., Baner B., Peraio A., Ramunni E., Hybrid organic-inorganic membranes for a medium temperature fuel cell, *J. New Mater. Electrochem. Sys.*, 3, 87, (2000).

Bouchet R., Siebert E., Proton conduction in acid doped polybenzimidazole, *Solid State Ionics*, 118, 287–9, (1999).

Brett A.H., Son-Jong H., Mark E.D., Yushan Y., Synthesis and proton conductivity of sulfonic acid functionalized zeolite BEA nanocrystals, *Microporous and Mesoporous Materials*, 80, 347-56, (2005).

Buckley A., Stuetz D., Serad G.A., Polybenzimidazoles, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Wiley, New York, (1987). Pp: 572.

Carollo A., Quartarone E., Tomasi C., Developments of new proton conducting membranes based on different polybenzimidazole structures for fuel cells applications, *Journal of Power Sources*, 160, 175-80, (2006).

Chena S.L., Krishnana L., Srinivasana S., Benzigerb J., Bocarslyya A.B., Ion Exchange resin/polystyrene sulfonate composite membranes for PEM fuel cells, *Journal of Membrane Science*, 243, 327-33, (2004).

Chenevey E., Conciatori A. B., U.S. Patent 3433722, (1969).

Chenevey E., Conciatori A.B., U. S. Patent 3.433.722, (1969).

Chuang S., Hsu S.L.C., Synthesis and Properties of a New Fluorine-Containing Polybenzimidazole for High-Temperature Fuel-Cell Applications, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 44, 4508–13, (2006).

Eapen M.J., Reddy K.S.N., Shiralkar V.P., Hydrothermal Crystallization of Zeolite Beta Using Tetraethylammonium Bromide, *Zeolites*, 14, 295, (1994).

Faure D.S., Cornet N., Gebel G., Mercier R., Pineri M., Sillon B., New Materials for Fuel Cell and Modern Battery Systems, *Second Int. Symp. on New. Mat. for Fuel Cell and Battery, Montreal-Canada*, (1997), pp:818–27.

Genova-Dimitrova P., Baradie B., Foscallo D., Poinsignon C., Sanchez J.Y.J., Ionomeric membranes for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC): sulfonated polysulfone associated with phosphatoantimonic acid, *Membr. Sci.*, 185, 59, (2001).

Guisnet M., Philippe A., Cristophe C., Maria F.A., Jerzy D., Acid Properties of Dealuminated Beta Zeolites Studied by IR Spectroscopy, *Journal of Chemical Society*, 93, 1661-5, (1997).

He R., Li Q., Bach A., Jensen J., Physicochemical properties of phosphoric acid doped polybenzimidazole membranes for fuel cells, *Journal of Membrane Science*, 277, 38-45, (2006).

Hery J., Baowang L., Yasunori O., Keiji I., Tsuneji S., Synthesis and thermal stability of beta zeolite using ammonium fluoride, *Microporous and Mesoporous Materials*, 88-95, (2005).

Hickner M., Kim Y.S., Wang F., Zawodzinski T.A., McGrath J.E., Proton Exchange Membrane Nanocomposites for Fuel Cells, 33rd Int. Sampe Techn. Conference 2001, Washington, USA (2001) pp: 1519.

Horsfall A., Lovell K.V., Comparison of fuel cell performance of selected fluoropolymer and hydrocarbon based grafted copolymers incorporating acrylic acid and styrene sulfonic acid, *Polymers for Advanced Technologies*, 13, 381- 390, (2002).

Iwakura Y., Uno K., Imai Y., Polyphenylenebenzimidazoles, *Journal of Polymer Science: Part A*, 2, 2605, (1964).

Jia N., Lefebvre M.C., Halfyard J., Qi Z., Pickup P.G., Ionomeric membranes for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC): sulfonated polysulfone associated with phosphoantimonic acid, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 3, 529, (2000).

Kaliaguine S., Mikhailenko S.D., Wang K.P., Xing P., Robertson G., Guiver M., Properties of SPEEK based PEMs for Fuel Cell Application, *Catalysis Today*, 82, 213-22, (2003).

Kauranen P.S., Skou E., Methanol permeability in perfluorosulfonate proton exchange membranes at elevated temperatures, *J. Appl. Electrochem.*, 26, 909, (1996).

Kerres J.A., Development of ionomer membranes for fuel cells, *J. Membr. Sci.*, 3, 185 (2001).

Kong C.S., Kim D.Y., Lee H.K., Shul Y.G., Lee T.H., Influence of pore-size distribution of diffusion layer on mass-transport problems of proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, 108, 185-91, (2002).

Kongstein O.E., Berning T., Børresen B., Seland F., Tunold R., Polymer electrolyte fuel cells based on phosphoric acid doped polybenzimidazole (PBI) membranes, *Energy*, 32, 418–22, (2007).

Lee C.H., Park H.B., Lee Y.M., Lee R.D., Importance of proton Conductivity Measurement in Polymer Electrolyte Membrane for Fuel Cell Application, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 7617-26, (2005).

Li Q., He R., Jensen J.O., Bjerrum N.J., PBI-Based Polymer Membranes for High Temperature Fuel Cells - Preparation, Characterization and Fuel Cell Demonstration, *Fuel Cells*, 4, 147-59, (2004).

Li Q., Recent development of PBI membranes for high temperature PEMFC World Hydrogen Technologies Convention (WHTC) 2007, Montecatini Terme-Italy, (2007).

Libby B., Improving Selectivity in Methanol Fuel Cell Membranes: A Study of a Polymer-Zeolite Composite Membrane, (Doktora Tezi), Minnesota Üniversitesi, (2001).

Lobato J., Canizares P., Rodrigo M.A., Linares J.J., Manjavacas G., Synthesis and characterisation of poly[2,2-(m-phenylene)-5,5-benzimidazole] as polymer electrolyte membrane for high temperature PEMFCs, *Journal of Membrane Science*, 280, 351–62, (2006).

Lojoiu C., Genova D.P., Maréchal M., Sanchez J.Y., Chemical and physicochemical characterizations of ionomers, *Electrochimica Acta*, 51, 4789-801, (2006).

Ma C., Zhang L., Mukerjee S., Ofer D., Nair B., An investigation of proton conduction in select PEM's and reaction layer interfaces-designed for elevated temperature operation, *Jour. Membr Sci.*, 219, 123–36, (2003).

Mikhailenko S.D., Zaidi S.M.J., Kaliaguine S., Sulfonated polyether ether ketone based composite polymer electrolyte membranes, *Catalysis Today*, 67, 225, (2001).

Nasef M.M., Saidi H., Nor H.M., Foo O.M., Proton Exchange membranes prepared by simultaneous radiation grafting of styrene onto poly(tetrafluoroethylene-co-hexafluoropropylene) films. II. Properties of sulfonated membranes, *Journal of Applied Polymer Science*, 78, 2443-53, (2000).

Neuse E. W., Loonat M. S., 2-stage polybenzimidazole synthesis via poly(azomethine) intermediates, *Macromolecules*, 16, 128, (1983).

Neuse E.W., Loonat M.S., Two-stage polybenzimidazole synthesis via poly(azomethine) intermediates, *Macromolecules*, 16, 128, (1983).

Newsam J.M., Treacy M.J., Koetsier W.T., Gruyter C.B., Structural Characterization of Zeolite Beta, *R. Soc., Londra*, (1988) pp: 375.

Nunes S.P., Ruffmann B., Rikowski E., Vetter S., Richau K., Inorganic modification of proton conductive polymer membranes for direct methanol fuel cells, *Jour. Membr Sci*, 203, 215, (2002).

Poinsignon C., Le Gorrec B., Vitter G., Montella C., Diard J.P., *Mater. Res. Soc. Symp.*, (2000) Pp: 273.

Rozière J., Jones D.J., Tchicaya-Bouckary L., Bauer B., World Patent WO 0205370, (2000).

Schoeman B.J., Babouchkina E., Mintova S., Valtchev V.P. and Sterte J., The Synthesis of Discrete Colloidal Crystals of Zeolite Beta and their Application in the Preparation of thin Microporous Films', *Journal of Porous Materials*, 8, 13-22, (2001).

Serrano D.P., Van Grieken R., Sánchez P., Sanz R., Rodríguez L., Crystallization mechanism of all-silica zeolite beta in fluoride medium, *Microporous and Mesoporous Materials*, 46, 1, 35-46, (2001).

Staiti P., Minutoli M., Hocevar S.J., Membranes based on phosphotungstic acid and polybenzimidazole for fuel cell application, *Power Sources*, 90, 231, (2000).

Staiti P., Minutoli M., Influence of composition and acid treatment on proton conduction of composite polybenzimidazole membranes, *J. Power Sources*, 9, 94, (2001).

Sumner J.J., Creager S.E., Ma J.J.A., DesMarteau D.D., Proton conductivity in Nafion (R) 117 and in a novel bis[(perfluoroalkyl)sulfonyl]imide ionomer membrane, *Journal of the Electrochemical Society*, 145, 107, (1998).

Thampan T., Nikhil H.J., Pyoungcho C., Ravindra D., Systematic Approach to Design Higher Temperature Composite PEMs, *Journal of The Electrochemical Society*, 152, 2, 316-25, (2005).

Tsur Y., Levine H., Levy M., Effects of Structure On Properties of Some New Aromatic-Aliphatic Polybenzimidazoles, *Journal of Polmer Science, Chem. Ed.*, 12, 1515, (1974).

Vogel H., Marvel C. S., Polybenzimidazoles, new thermally stable polymers, *Journal of Polymer Science*, 511-39, (1961).

Weng D., Wainright J.S., Landau U., Savinell R.F., Electro-osmotic drag coefficient of water and methanol in polymer electrolytes at elevated temperatures, *Journal of the Electrochemical Society*, 143, 1260-3, (1996).

Wereta A., Gehatia M.T., Morphological and physical property effects for solvent cast films of poly-2,5(6) benzimidazole, *Polym. Eng. Sci.*, 18, 204, (1978).

Zaidi S.M.J., Mikhailenko S.D., Robertson G.P., Guiver M.D., Kalliaguine S., Proton conducting composite membranes from polyether ether ketone and heteropolyacids for fuel cell applications, *Jour. Membr Sci.*, 173, 17-34, (2000).

Zhai S.M.J., Yunfeng H.Z., Danmin X., Zhi-Gang S., The stability of Pt/C catalyst in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/PBI PEMFC during high temperature life test, *Journal of Power Sources*, 164, 1, 126-33,(2007).

Zhang J., Yanghua T., Chaojie S., Jiujun Z., Polybenzimidazole-membrane-based PEM fuel cell in the temperature range of 120–200 °C. *Journal of Power Sources*, 172, 1, 163-71, (2007).

**TÜBİTAK  
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU**

<b>Proje No: 104M364</b>
<b>Proje Başlığı:</b> Yüksek Sıcaklıkta Çalışabilen Proton Değişim Zarlı Yakıt Hücresi Geliştirilmesi
<b>Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar:</b> <b>Proje yürütücüsü: Prof. Dr. İnci Eroğlu</b> <b>Araştırmacılar: Prof. Dr. Nurcan Baç, Dr. R. Gültekin Akay, Dr. Ayşe Bayrakçeken</b> <b>Yardımcı Araştırmacılar: Serdar Erkan, Erce Şengül, Nadiye Gür, A. Özgür Yurdakul, Dilek Ergün, Dr. Yılsar Devrim, Berker Fıçıcılar</b>
<b>Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: ODTÜ</b> <b>ODTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü 06531 Çankaya/Ankara</b>
<b>Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: Bulunmamaktadır.</b>
<b>Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: Temmuz 2005-Temmuz 2008</b>
<b>Öz (en çok 70 kelime)</b> <p>21. yüzyılda birçok alanda enerji üretimi için en önemli adaylardan biri olan yakıt pillerinin yüksek sıcaklıklarda çalışabilmesi için proje kapsamında alternatif proton geçirgen zarlar sentezlenmiş, karakterize edilmiş, organik ve inorganik kompozitleri hazırlanmış, proton geçirgenlikleri tespit edilmiş, zar-elektrot yapıları yakıt pili test sisteminde çalıştırılmıştır. PBI membran ile nemlendirmeden 150°C de çalıştırılması sağlanmıştır. Ayrıca hazırlanan sülfolanmış PES, PEEK ve kompozit membranlarla ticari olarak satılan ve yaygın olarak kullanılan Nafion membranın performansına yakın sonuçlar elde edilmiştir.</p>
<b>Anahtar Kelimeler: PBI, yüksek sıcaklık membranları, PEM yakıt pili, kompozit membran</b>

### Projeden Yapılan Yayınlar:

1. Gür, N., Akay, G.A., Akata, B., Baç, N., "Synthesis of Zeolite Beta for Composite Membranes", *International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals 2006 (ZMPC2006)*, Yonago, Tottori, Japan, July 2006.
2. Baç N., Akay G., Gür N., "PEM Yakıt Pilleri İçin Kompozit Membran Geliştirilmesi" *Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK-7)* Eskişehir, 5-8 Eylül 2006.
3. Baç. N., Akay, G., Mukerjee S., "Composite membranes Based on Post-sulfonated Non-fluorinated Aromatic Polymers" *AICHE (American Institute of Chemical Engineers) Annual Meeting*, San Francisco, USA November 12-17 2006.
4. Şengül E., Erkan S., Eroğlu İ., Baç N., "Effect of gas diffusion layer characteristics and addition of pore forming agents on the performance of polymer electrolyte membrane fuel cells", *Somer Symposium Series I*, Poster presentation 14-15 Mayıs 2007 Ankara.
5. Erdener H., Akay R.G., Eroğlu İ., Yücel H., Baç N., "Manufacture of alternate membranes for PEM fuel cells" *Somer Symposium Series I*, Poster presentation 14-15 Mayıs 2007 Ankara.
6. Şengül E., Erkan S., Eroğlu İ., Baç N., "Effect of membrane electrode assembly preparation technique on the performance of polymer electrolyte membrane fuel cells", *Proc. International Hydrogen Energy Congress and Exhibition*, İstanbul-Türkiye, July 2007.
7. Yurdakul, A.Ö., Baç N., Eroğlu İ., "Acid Doped Polybenzimidazole Membranes for High Temperature PEM Fuel Cells" *Proc. International Hydrogen Energy Congress and Exhibition*, İstanbul-Türkiye, July 2007.
8. Akay, R.G., Erdener H., Baç N., Eroğlu İ., "Aromatic Polymer Blend Membranes for PEM Fuel Cell Applications" *Proc. International Hydrogen Energy Congress and Exhibition*, İstanbul-Türkiye, July 2007.
9. Şengül E., "Preparation and performance of membrane electrode assemblies with Nafion and alternative polymer electrolyte membranes", *Yüksek Lisans Tezi Kimya Mühendisliği Alanında*, ODTÜ, Ankara, Eylül-2007.
10. Şengül, E., Erdener, H., Akay, R.G., Eroğlu, İ., Baç, N., "Effects of sulfonated polyether-etherketone (SPEEK) and composite membranes on the proton Exchange membrane fuel cell (PEMFC) performance", *World Hydrogen Technologies Convention (WHTC) 2007*, 4-7 November 2007, Montecatini Terme, Italy. Makale *Int J Hydrogen Energy*'de basılmak üzere kabul edildi.
11. Bayrakçeken A., Erkan S., Türker L., Eroğlu İ., "Effects of Membrane Electrode Assembly Components on Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance", *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 165-170.
12. Akay G. "Development and Characterization of Composite Proton Exchange Membranes for Fuel Cell Applications" *Doktora tezi*. Ankara: ODTÜ, 2008.
13. Bayrakçeken A. "Platinum and Platinum-Ruthenium based catalysts on various carbon supports prepared by different methods for PEM fuel cell applications" *Doktora tezi*. Ankara: ODTÜ, 2008.
14. Bayrakçeken, A., "Fuel cell and hydrogen energy researchs in Middle East Technical University (METU)", *Workshop on Fuel Cells Material Development*, TÜBİTAK MRC, Gebze, 22 Nisan 2008.

15. Bayrakçeken, A., "Yakıt Pili ve Hidrojen Enerjisi Araştırmaları: ODTÜ", Enerji Çalıştayı, Ankara, 7 Haziran 2008.
16. Bayrakçeken, A., Türker, L., Eroğlu, İ., "Microwave assisted preparation of Pt based catalysts for PEMFCs", National Catalysis Conference 2, Erzurum, 18-21 Haziran 2008.
17. Bayrakçeken, A., Türker, L., Eroğlu, İ., "PEM yakıt pilleri için karbon destekli Pt ve PtRu katalizörlerinin hazırlanması", UKMK 8, Malatya, 26-29 Ağustos 2008.
18. Devrim, Y., Baç, N., Eroğlu, İ., "Preparation and characterizaiton of sulfonated polysulfone/TiO<sub>2</sub> composite membranes for Proton Exchange Membrane Fuel Cell", EMCC 5, Italy, 24-29 Mayıs 2008.
19. Devrim, Y., Baç, N., Eroğlu, İ., "Proton değişim membran yakıt pilleri için kompozit membranların hazırlanması", UKMK 8, Malatya, 26-29 Ağustos 2008.
20. Erkan, S., Eroğlu, İ., "100 W gücünde polimer zarlı yakıt pili yığını geliştirilmesi ve test edilmesi", UKMK 8, Malatya, 26-29 Ağustos 2008.

**TÜBİTAK**  
**PROJE ÖZET BİLGİ FORMU**

<b>Proje No: 104M364</b>
<b>Proje Başlığı:</b> Yüksek Sıcaklıkta Çalışabilen Proton Değişim Zarlı Yakıt Hücresi Geliştirilmesi
<b>Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar:</b> <b>Proje yürütücüsü: Prof. Dr. İnci Eroğlu</b> <b>Araştırmacılar: Prof. Dr. Nurcan Baç, Dr. R. Gültekin Akay, Dr. Ayşe Bayrakçeken</b> <b>Yardımcı Araştırmacılar: Serdar Erkan, Erce Şengül, Nadiye Gür, A. Özgür Yurdakul, Dilek Ergün, Dr. Yılser Devrim, Berker Fıçıcılar</b>
<b>Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: ODTÜ</b> <b>ODTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü 06531 Çankaya/Ankara</b>
<b>Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: Bulunmamaktadır.</b>
<b>Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: Temmuz 2005-Temmuz 2008</b>
<b>Öz (en çok 70 kelime)</b> <p>21. yüzyılda birçok alanda enerji üretimi için en önemli adaylardan biri olan yakıt pillerinin yüksek sıcaklıklarda çalışabilmesi için proje kapsamında alternatif proton geçirgen zarlar sentezlenmiş, karakterize edilmiş, organik ve inorganik kompozitleri hazırlanmış, proton geçirgenlikleri tespit edilmiş, zar-elektrot yapıları yakıt pili test sisteminde çalıştırılmıştır. PBI membran ile nemlendirmeden 150°C de çalıştırılması sağlanmıştır. Ayrıca hazırlanan sülfolanmış PES, PEEK ve kompozit membranlarla ticari olarak satılan ve yaygın olarak kullanılan Nafion membranının performansına yakın sonuçlar elde edilmiştir.</p>
<b>Anahtar Kelimeler: PBI, yüksek sıcaklık membranları, PEM yakıt pili, kompozit membran</b>

### Projeden Yapılan Yayınlar:

1. Gür, N., Akay, G.A., Akata, B., Baç, N., "Synthesis of Zeolite Beta for Composite Membranes", *International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals 2006* (ZMPC2006), Yonago, Tottori, Japan, July 2006.
2. Baç N., Akay G., Gür N., "PEM Yakıt Pilleri İçin Kompozit Membran Geliştirilmesi" *Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK-7)* Eskişehir, 5-8 Eylül 2006.
3. Baç. N., Akay, G., Mukerjee S., "Composite membranes Based on Post-sulfonated Non-fluorinated Aromatic Polymers" AICHE (American Institute of Chemical Engineers) Annual Meeting, San Francisco, USA November 12-17 2006.
4. Şengül E., Erkan S., Eroğlu İ., Baç N., "Effect of gas diffusion layer characteristics and addition of pore forming agents on the performance of polymer electrolyte membrane fuel cells", Somer Symposium Series I, Poster presentation 14-15 Mayıs 2007 Ankara.
5. Erdener H., Akay R.G., Eroğlu İ., Yücel H., Baç N., "Manufacture of alternate membranes for PEM fuel cells" Somer Symposium Series I, Poster presentation 14-15 Mayıs 2007 Ankara.
6. Şengül E., Erkan S., Eroğlu İ., Baç N., "Effect of membrane electrode assembly preparation technique on the performance of polymer electrolyte membrane fuel cells", Proc. International Hydrogen Energy Congress and Exhibition, İstanbul-Türkiye, July 2007.
7. Yurdakul, A.Ö., Baç N., Eroğlu İ., "Acid Doped Polybenzimidazole Membranes for High Temperature PEM Fuel Cells" Proc. International Hydrogen Energy Congress and Exhibition, İstanbul-Türkiye, July 2007.
8. Akay, R.G., Erdener H., Baç N., Eroğlu İ., "Aromatic Polymer Blend Membranes for PEM Fuel Cell Applications" Proc. International Hydrogen Energy Congress and Exhibition, İstanbul-Türkiye, July 2007.
9. Şengül E., "Preparation and performance of membrane electrode assemblies with Nafion and alternative polymer electrolyte membranes", Yüksek Lisans Tezi Kimya Mühendisliği Alanında, ODTÜ, Ankara, Eylül-2007.
10. Şengül, E., Erdener, H., Akay, R.G., Eroğlu, İ., Baç, N., "Effects of sulfonated polyether-etherketone (SPEEK) and composite membranes on the proton Exchange membrane fuel cell (PEMFC) performance", World Hydrogen Technologies Convention (WHTC) 2007, 4-7 November 2007, Montecatini Terme, Italy. Makale Int J Hydrogen Energy'de basılmak üzere kabul edildi.
11. Bayrakçeken A., Erkan S., Türker L., Eroğlu İ., "Effects of Membrane Electrode Assembly Components on Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance", *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 165-170.
12. Akay G. "Development and Characterization of Composite Proton Exchange Membranes for Fuel Cell Applications" Doktora tezi. Ankara: ODTÜ, 2008.
13. Bayrakçeken A. "Platinum and Platinum-Ruthenium based catalysts on various carbon supports prepared by different methods for PEM fuel cell applications" Doktora tezi. Ankara: ODTÜ, 2008.
14. Bayrakçeken, A., "Fuel cell and hydrogen energy researchs in Middle East Technical University (METU)", Workshop on Fuel Cells Material Development, TÜBİTAK MRC, Gebze, 22 Nisan 2008.
15. Bayrakçeken, A., "Yakıt Pili ve Hidrojen Enerjisi Araştırmaları: ODTÜ", Enerji

Çalıştayı, Ankara, 7 Haziran 2008.

- 16.** Bayrakçeken, A., Türker, L., Eroğlu, İ., "Microwave assisted preparation of Pt based catalysts for PEMFCs", National Catalysis Conference 2, Erzurum, 18-21 Haziran 2008.
- 17.** Bayrakçeken, A., Türker, L., Eroğlu, İ., "PEM yakıt pilleri için karbon destekli Pt ve PtRu katalizörlerinin hazırlanması", UKMK 8, Malatya, 26-29 Ağustos 2008.
- 18.** Devrim, Y., Baç, N., Eroğlu, İ., "Preparation and characterizaiton of sulfonated polysulfone/TiO<sub>2</sub> composite membranes for Proton Exchange Membrane Fuel Cell", EMCC 5, Italy, 24-29 Mayıs 2008.
- 19.** Devrim, Y., Baç, N., Eroğlu, İ., "Proton değişim membran yakıt pilleri için kompozit membranların hazırlanması", UKMK 8, Malatya, 26-29 Ağustos 2008.
- 20.** Erkan, S., Eroğlu, İ., "100 W gücünde polimer zarlı yakıt pili yığını geliştirilmesi ve test edilmesi", UKMK 8, Malatya, 26-29 Ağustos 2008.