

2005-181

2005-181



TÜRKİYE BİLİMSEL VE
TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU

THE SCIENTIFIC AND TECHNICAL
RESEARCH COUNCIL OF TURKEY

65818

PROJE NO: MİSAG 230

**Makina Kimyasal Teknolojiler, Malzeme ve İmalat Sistemleri
Araştırma Grubu**

**Mechanical Engineering, Chemical Technologies, Material
Sciences and Manufacturing Systems Research Grant
Committee**

**METALOFİTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE YAKIT
PİLLERİNİN PERFORMANSINA ETKİLERİ**

65818

PROJE NO: MİSAG 230

PROF. DR. İNCİ EROĞLU

**ŞUBAT 2005
ANKARA**

Önsöz

Bu rapor Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu tarafından desteklenmiş olan MİSAG 230 sayılı projenin yürütülmesi sırasında elde edilen bilgi ve sonuçları içermektedir.

Raporla ilgili bütün deneyler Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Kızılötesi analizlerinin yapılmasında katkısından dolayı Kerime Güney'e, X Işını Kırınım analizi yapılmasında katkısından dolayı Prof. Dr. Ali Çulfaz'a, Hidrojen gazı MS-GC analizlerinin yapılmasında katkısından dolayı PAL Araştırma Merkezi'ne teşekkür ederiz. Deney düzeneklerinin kurulmasındaki katkılarında dolayı Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Makina, Elektrik ve Cam Atölyeleri teknisyenlerine teşekkür ederiz. EAE A.Ş Firması bu projede görev alan Özgür Yazaydın'ı maddi olarak desteklemiştir ve projede kullanılmak üzere bilgisayar, multimetre, ve kesintisiz güç kaynağı bağışlamıştır. Katkılarında dolayı EAE A.Ş'ye teşekkür ederiz.

Proje esnasında ODTÜ Kimya Mühendisliği ana bilim dalı doktora öğrencisi Ayşe Bayrakçeken ve yüksek lisans öğrencisi Serdar Erkan PEM yakıt pilinin ve test istasyonunun geliştirilmesinde çok önemli katkıda bulunmuşlardır. Metalofitalosiyenin sentezi ve karakterizasyonu konusunda yüksek lisans tezi yapmakta olan Ahmet Aslanoğlu bu programdan ve projeden Ekim 2003'te ayrılmıştır. Sentez, karakterizasyon ve metalofitalosiyenin katot katalizörüne dönüştürülmesi araştırmalarını Serdar Erkan Ocak 2004'ten beri sürdürmektedir. Elektrot hazırlanmasında Özgür Yazaydın tarafından uygulanan yöntem Ayşe Bayrakçeken tarafından geliştirilerek 5 tabakalı zar elektrot yapısı hazırlanması mümkün olmuştur.

Bu proje esnasında uzun bir süre PEM test yakıt pillerinde istenilen performansa ulaşamamıştır. Bunun en önemli nedenleri PEM yakıt pilinin kurulmasında kullanılan malzemelerin seçimi ve özellikle kullanılan hidrojen gazının istenilen saflıkta olmamasıdır. Ağustos 2004'te BOS firmasından %100 saflıkta hidrojen gazı temin edilebilmiştir. Eylül 2004'te Prof.Dr. Nurcan Baç Electrochem firmasından getirttiği test yakıt pilini projemizde kullanmak üzere vermiştir. Bu test yakıt pili ile daha önce laboratuvarımızda kurduğumuz test yakıt pili ile karşılaştırmak mümkün olmuştur. Bu sayede PEM yakıt pili performansı istenilen düzeye çıkarılabilmıştır. Prof.Dr. Nurcan Baç'a test yakıt pilini projemizde kullanmamız için müsaade ettiği için teşekkür ederiz.

Bu proje Orta Doğu Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Fonu BAP-08-11-DPT2002K120510(ÖYP-FBE-BTEK3), BAP2004-07-02-00-128 no'lu projeler tarafından desteklenmektedir.

TÜBİTAK MİSAG grubuna bu projeye verdikleri destekten dolayı şükranlarımızı sunarız.

Saygılarımla

Şubat 2005 /ANKARA
Prof.Dr. İnci Eroğlu
Proje Yöneticisi

İÇİNDEKİLER

1	GİRİŞ	1
1.1	Konu	1
1.2	Amaç	4
1.3	Kapsam	4
2	KOBALT FİTALOSİYANİN İLE OKSİJEN VE HİDROJEN ETKİLEŞİMLERİNİN TEORİK İNCELENMESİ	5
3	DENEYSEL	11
3.1	Metalofitalosiyanın Sentezi ve Karakterizasyonu	11
3.1.1	Kobalt Fitalosiyanın Sentezi	11
3.1.2	Demir Fitalosiyanın Sentezi	11
3.1.3	Metalofitalosiyanın Karakterizasyonu	12
3.2	Metalofitalosiyanın Katalizör Hazırlanması	12
3.2.1	Emdirme İşlemi	12
3.2.2	Isıl İşlem (Pirroliz)	13
3.3	Proton Değişim Zarlı Test Yakıt Pili Kurulması	13
3.3.1	Zar-Elektrot Yapısı Hazırlanması	15
3.3.2	Metalofitalosiyanın katalizörlü Katot Elektrotu ve Zar Elektrot Yapısı Hazırlanması	16
3.4	PEM Yakıt Pili Test İstasyonu Kurulması	17
3.5	PEM Yakıt Pili Performans Ölçümü	19
3.5.1	Test Pili Devreye Alınması	19
3.5.2	Test Pili Performans Ölçümlerine Hazır Hale Getirilmesi ve Ölçümlerin Alınması	20
4	BULGULAR VE YORUMU	21
4.1	Metalofitalosiyanın Sentezi ve Karakterizasyonu	21
4.1.1	Infrared Spektrum	21
4.1.2	X-Işını Kırınımı (XRD)	22
4.2	Farklı Parametrelerin Platin Katalizörlü PEM Yakıt Pili Performansı Üzerine Etkileri	24
4.3	Katot Elektrotu Metalofitalosiyanın Katalizörler ile Hazırlanan PEM Yakıt Pili Performansı	28
5	SONUÇLAR ve ÖNERİLER	33
6	YARARLANILAN KAYNAKLAR	34

Şekil Listesi

- Şekil 1** CoPhth sisteminin 3 boyutlu elektrostatik ve spin dağılım haritaları
Şekil 2 CoPhth-O₂ sisteminin 3 boyutlu elektrostatik ve spin dağılım haritaları
Şekil 3 CoPhth-H₂ sisteminin 3 boyutlu elektrostatik ve spin dağılım haritaları
Şekil 4 CoPhth , CoPhth – O₂ ve CoPhth – H₂ sistemlerinin dipol momentlerinin doğrultuları
Şekil 5 Fitalosiyanın karbon desteğe emdirilme yöntemi
Şekil 6 PEM test yakıt pilinin şematik gösterimi
Şekil 7 Zar-Elektrot yapısı hazırlama yöntemleri
Şekil 8 Bu çalışma kapsamında kurulan PEM yakıt pili test istasyonu
Şekil 9 Yakıt pili test istasyonu
Şekil 10 Bu proje kapsamında kurulan 25 cm² elektrot alanlı PEM test yakıt pili
Şekil 11 5 cm² elektrot alanlı PEM test yakıt pili (Electrochem)
Şekil 12 Sentezlenen madde ile literatürden bulunan kobalt fitalosiyanın IR spektrum ile karşılaştırılması
Şekil 13 Sentezlenen madde ile literatürden bulunan demir fitalosiyanın IR spektrum ile karşılaştırılması
Şekil 14 Sentezlenen maddenin X ışını kırınım dağılımı
Şekil 15 Nemlendirme sıcaklığının yakıt pili performansı üzerine etkisi, T_{pil}=30⁰C
Şekil 16 Akış geometrisinin yakıt pili performansı üzerine etkisi, T_{pil}=30⁰C, T_{nem}=50⁰C
Şekil 17 Farklı gaz difüzyon tabakalarının yakıt pili performansı üzerine etkisi, T_{pil}=30⁰C, T_{nem}=50⁰C
Şekil 18 Farklı yakıt pili bileşenlerinin performans üzerine etkileri
Şekil 19 Birim alana düşen kobalt yükünün yakıt pili performansına etkisi (T_{piroliz}=1000⁰C)
Şekil 20 Kobalt fitalosiyanın piroliz sıcaklığının yakıt pili performansına etkisi
Şekil 21 Karbon siyahına emdirilen demir fitalosiyanın miktarının yakıt pili performansına etkisi (T_{piroliz}=1000⁰C)
Şekil 22 Kobalt ve demir fitalosiyanın ile platin katotlu yakıt pillerinin karşılaştırılması
Şekil 23 Yapılan bütün performans testlerinin karşılaştırılması
Şekil E1 Kobalt fitalosiyanın için KBR diskte çekilmiş infrared spektrum
Şekil E2 Demir fitalosiyanın için KBR diskte çekilmiş infrared spektrum

Tablo Listesi

- Tablo 1.** Yakıt pillerinin genel ticari kullanım alanları
Tablo 2. İlgilenilen sistemlerin çeşitli enerjileri
Tablo 3 İlgilenilen sistemlerin dipol momentleri
Tablo 4 Belirlenen metal içeriğini sağlamak için kullanılan madde miktarları
Tablo 5 Kobalt fitalosiyanın için X-ışını kırılım verisi
Tablo 6 Kullanılan yakıt pillerinin bileşenleri

Özet

Temiz, sürdürülebilir ve yenilenebilir enerji kaynaklarının önemi hem çevre ile dost olmaları hem de azalan fosil yakıtlara alternatif olmaları bakımından gittikçe artmaktadır. Hidrojen de bu alternatif enerji kaynaklarının başında gelmektedir. Hidrojen ekonomisine geçtikten sonra enerji üretimi için yakıt pilleri en uygun araçlar olarak görülmektedir. Bu çalışmada proton değişim zarfı(PEM) hidrojen ve oksijenle çalışan yakıt pilleri geliştirilmesi amaçlanmaktadır. Bu amaca yönelik olarak değişik malzemeler denenmiş, elektrot hazırlama yöntemleri geliştirilmiş, PEM yakıt pillerinin performans ölçümlerini yapabilmek için bir test istasyonu kurulmuştur. Değişik elektrot alanına sahip(5 ile 25 cm²) yakıt pillerinin performans testleri voltaja karşılık akım ölçülerek tespit edilmiştir.

PEM yakıt pillerinde katalizör olarak platinin kullanılması maliyeti önemli ölçüde artırdığından maliyeti düşürecek alternatif bir katalizör geliştirilmesi hedeflenmiştir. Metalofitalosiyenin katot elektrotu için alternatif bir katalizör olabileceği düşünülmektedir. Bu çalışmada kobalt ve demir fitalosiyenin fitalik anhidrit-üre metodu ile sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Katalizör olarak %4 kobalt veya %4 ila %10 demir içeren fitalosiyenin-karbon siyahı yapısı, emdirme yöntemi ile hazırlanmıştır. Piroliz edilmemiş katalizörlerle ve 600°C ila 1000°C'de piroliz edilen katalizörlerle katot elektrotları hazırlanmıştır. Tekli yakıt pili test hücrelerinde yapılan performans ölçümleri sonucunda denenilenler arasındaki en aktif katalizörün 1000°C'de piroliz yapılmış %4 kobalt içeren kobalt fitalosiyenin-karbon siyahı yapısı olduğu sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Proton değişim zarfı yakıt pilleri, yakıt hücresi, metalofitalosiyeninler, hidrojen

Abstract

Importance of clean, sustainable and renewable energy sources are increasing gradually because of either being environmental friendly or being alternative for fossil fuels. Hydrogen is in the lead of these alternative energy sources. Fuel cells are seemed to be the most suitable energy conversion devices while passing through the hydrogen economy. In this study, H₂-O₂ proton exchange membrane(PEM) fuel cells were constructed and electrode preparation techniques were developed. Performance of single fuel cells which have active areas of 5 and 25 cm² were tested with the help of the test station which was constructed during this project. Performances of the cells were determined by measuring voltage against current.

Usage of platinum as a catalyst for fuel cell electrodes increases the cost of the fuel cell considerably. So it is needed to develop alternative and cost-effective catalysts. Metalophthalocyanines are thought to be an alternative catalyst for cathode electrode. In this study, cobalt and iron phthalocyanines were synthesized via phthalic anhydride-urea process. Catalysts were prepared with either containing 4% cobalt, 4% or 10% iron phthalocyanine on carbon black structure by impregnation method. Impregnated catalysts were pyrolyzed at 600°C or 1000°C and cathode electrodes were prepared by these catalysts as well as unpyrolyzed ones. The performance measurement results showed that 4% cobalt containing cobalt phthalocyanine-carbon black pyrolyzed at 1000°C is the most active catalyst among the others tested.

Keywords: Proton exchange membrane fuel cells, fuel cell, metalophthalocyanines, hydrogen

1 GİRİŞ

1.1 Konu

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 yenilenebilir 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.
- Yenilenebilir kaynaklardan üretildiğinde çevreye herhangi bir zararlı emisyon söz konusu değildir.

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.

Hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı ve kimyasal enerjinin doğrudan elektrik enerjisine çevrildiği sistemler yakıt pilleri diye adlandırılır. 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 pili, hidrojenin kullanımında önemli bir yer tutmaktadır. Yakıt pili sistemleri taşınabilir şekilde kullanılabilir gibi ulaşımda hareketli sistemlerde ve sabit uygulamalarda da kullanılması planlanmaktadır. Yakıt pilleri genel olarak elektrik enerjisinin ihtiyaç duyulduğu her yerde kullanılabilirle beraber, genel olarak ticari kullanımı Tablo 1'deki gibidir.

Gelişen teknoloji insanları beraberlerinde daha çok elektronik eşya taşımaya itmektedir. Bu artan ihtiyaç bir taşınabilir enerji sorununu gündeme getirmiştir. Bu sorunun çözümünün yakıt pilleriyle mümkün olabileceğine inanılmaktadır. Ticari uygulamalardan bazıları; cep telefonu, dizüstü bilgisayar, dijital fotoğraf makinesi, kamera bataryaları gibidir. Ayrıca sabit uygulamalar için de yakıt pilleri kısa zamanda vazgeçilmez olacaktır. Temel olarak jeneratörün ve kesintisiz güç kaynaklarının kullanıldığı her yer bu teknolojinin kullanılabilir olduğu yerlerdir. Hastaneler, işyerleri, evler, bilgisayar ağları vb. enerji ihtiyaçlarını yakıt pillerinden karşılayabileceklerdir.

Ulaşım alanında da yakıt pilleri yüksek verimliliği ile ekonomik bir çözüm olacaktır. Şu an dünyanın önde gelen otomobil üreticileri prototip çalışmalarını tamamlamıştır ve bu teknolojinin ekonomik olarak uygulanabilirliği için çalışmalarını sürdürmektedir. Bu alanda otomobil, otobüs prototipleri üretilmiş, 1MW'lık lokomotif için de 2003 yılı için de beş yıllık bir proje başlatılmıştır. Ayrıca madencilikte emniyetli olması nedeniyle yakıt pilleri kullanılmasına başlanmıştır.

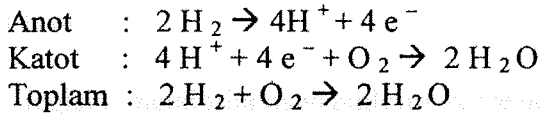
Temel olarak bir yakıt pili anot, katot ve bunların arasında bulunan elektrolitten oluşmuştur. Yakıt anoda ve oksitleyici de katoda sürekli olarak beslenir. Anotta ve katotta sırasıyla yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları olurken elektrik akımı ve ısı oluşmaktadır. Anotta oluşan protonlar elektrolit ortamı geçerek katotta oksijenle birleşip yakıtın cinsine göre yalnız su veya su ve karbondioksit üretir. e^- 'ler ise bir akım toplayıcı sayesinde anottan katoda geçerek elektrik akımı oluştururlar. Hidrojen gazı uygun katalizörler kullanıldığında çok çabuk reaksiyona girdiğinden ve tek emisyonu su olduğundan dolayı temiz bir kaynak olarak uygulamaların bir çoğunda yakıt olarak kullanılmaktadır.

Tablo 1. Yakıt pillerinin genel ticari kullanım alanları

Yakıt Pili	Yakıt Türü	Elektrolit	İşletim Sıcaklığı (°C)	Transfer Molekülü	Kullanım alanları
Polimer Elektrolit Zarlı (PEM)	H ₂	Polimer	60-100	H ⁺	Sabit, portatif ve hareket edebilen sistemler
Doğrudan Metanol(DMFC)	Metanol	Polimer	50-120	H ⁺	Portatif sistemler
Alkali (AFC)	H ₂	Potasyum hidroksit	50-100	OH ⁻	Sabit ve hareket eden sistemler
Fosforik asit (PAFC)	H ₂	Fosforik asit	175-200	H ⁺	Sabit sistemler
Erimiş Karbonat (MCFC)	Doğal Gaz, LPG, dizel	Lityum - Potasyum karbonat	600-1000	CO ₃ ⁻	Sabit sistemler
Katı oksitli (SOFC)	Doğal Gaz, LPG	Zirkon	600-1000	O ₂ ⁻	Sabit sistemler

PEM yakıt pili diğerlerinden elektrolit ortam olarak katı polimer kullanılmasından dolayı farklıdır. Özellikle ulaşım, portatif uygulamalar, ısı ve güç sistemlerinin kombinasyonları için kullanılır. Yüksek performanslı polimerlerin bulunmasından sonra PEM yakıt pilleri uzay çalışmalarında ve özel askeri sistemlerde kullanılmak üzere geliştirilmeye başlanmıştır. PEM yakıt pillerinin çalışma sıcaklığı 80 ile 120 °C arasındadır.

PEM yakıt pilinde de diğer yakıt pillerine benzer olarak yakıt pili gaz geçirgenliği yüksek ve elektrolitle temasta olan iki elektroda sahiptir ve gaz anottan, oksitleyici gaz da katottan sürekli olarak beslenmektedir. PEM yakıt pilindeki bu elektrotlar katalizör olarak Pt içeren karbon destekli gaz difüzyon elektrotlarıdır. Anotta oluşan protonlar zarı geçerek katottaki oksijenle birleşerek su üretilir. Yakıt pilinin verimi için en önemli olan uygun su yönetimi ve zarın proton ve su aktarım özellikleri gibi kritik noktalar vardır. Zar olarak piyasada Nafion olarak bilinen perflorosülfonik asit kullanılmaktadır. Zarın kuruması proton iletkenliğini düşürdüğünden dolayı çoğu uygulamada reaktan gazlar nemlendirildikten sonra hücreye beslenir. Suyun fazlası ise elektrotlarda su taşmasına sebep olur ve bu da reaktan gazların katalizör tabakasına ulaşmasını engeller. PEM yakıt pilindeki polimerik zarın görevi proton iletkenliği, reaktan gazların ayrımı ve elektronik izolasyondur. Kullanılan zarın katı olması korozyonu ve elektrolitle ilgili sorunları azaltmaktadır. PEM yakıt pilinde meydana gelen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



Tek bir yakıt pilinden belli seviyede performans elde edildiğinden dolayı yüksek güç ve voltaj zar – elektrot gruplarının çift akış kanallı plakalarla seri bağlanmasıyla elde edilir. PEM yakıt pilinden oluşturulan modüllerle daha yüksek güçlere çıkılabilir.

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 (Hoogers, 2003). Proton değişim zarlı (PEM) yakıt pilleri yüksek verim, yüksek akım yoğunluğu, düşük emisyonlar, düşük sıcaklık ve sessiz çalışmaları sebebiyle özellikle taşımacılıkta önemli bir alternatif olarak görülmektedir (Lee, 2004). Ayrıca PEM yakıt pilleri elektrolit kaçağının ortadan kaldırılması, düşük korozyon, yüksek güçler elde edilirken uygulamadaki kolaylık ve sağlamlığın artması gibi avantajlara sahiptir (Lee, 1998). Yakıt pili performansını etkileyen; sıcaklık basınç, nemlendirme, bileşenlerin özellikleri vs. gibi çeşitli parametreler vardır. Daha yüksek performans değerleri elde etmek için yakıt pili ısıtılmaktadır ve kullanılan zarın (Nafion vb) proton iletkenliği nemlendirilmesiyle artmaktadır. Yakıt pili sıcaklığının nemlendirme sıcaklığına eşit veya daha büyük olması durumunda zarın direncinin su içeriğinin azalmasına bağlı olarak arttığı gözlenmiştir (Passos, 2002). Akım yoğunluğu ve elektrot alanının artmasıyla proton iletkenliğinin azaldığı gözlenmiştir. Bu, yetersiz dış nemlenmeden kaynaklanmaktadır. Zar tabanlı nemlendirmede ise gaz akış hızı ve uygun zar tipi seçilerek, efektif nemlenme sağlanabilir (Sridhar, 2001). Ülkemizde, Orta Doğu Teknik Üniversitesinde Kimya Mühendisliği ve Kimya Bölümlerinde alkali yakıt hücreleri (AFC) (Han, 2000) ve proton değişim zarlı (PEM) yakıt hücreleri ve doğrudan metanol yakıt hücreleri (DMFC) teknolojisi geliştirilmektedir. PEM tekli yakıt hücresi (Ergül, 1997) ve test istasyonu ile değişik elektrot hazırlama teknikleri, katalizörler ve performansı etkileyen faktörler incelenmektedir.

Üniversite-sanayii işbirliği sonucunda 1.5 kW'lık bir PEM yakıt hücresi sistemi tasarlanmış ve kurulmuştur.

Yakıt pillerinde katot reaksiyonu olan oksijenin indirgenmesinin kinetiği göreceli olarak anot reaksiyonundan daha yavaştır. Yüksek konjuge yapıları ve kimyasal sabitlikleri sebebiyle metalofitalosiyanimler oksijenin indirgenmesi için cesaret verici bir elektro-katalitik aktifliğe sahiptir. Bu sebeple değişik metalofitalosiyanimlerin yakıt pillerinde yakıt pillerinde oksijenin indirgenmesine elektro-katalitik etkisi araştırılmış ve müspet sonuçlar gözlenmiştir (Phoguat, 1997). Sentezlenişi sırasında ısı ile muamele edilen metalofitalosiyanimlerin daha aktif oldukları gözlenmiştir (Lalande, 1996). Metalofitalosiyanimler aktif karbon üzerine emdirilmiş ve aktiviteleri analiz edilmiştir (Lalande, 1995). Oksijenin yanı sıra metanolün indirgenmesinde de metalofitalosiyanimlerin aktif oldukları gözlenmiştir (Wendt, 1999).

1.2 Amaç

Bu projenin amacı PEM yakıt pillerinin süregelen bir sorunu olan yavaş oksijen indirgenme reaksiyonu kinetiğini metalofitalosiyanimler ile hızlandırılıp yakıt pillerinin performansını artırmaktır. Bu sayede yakıt tüketimi azalacak ve daha az platin katalizöre ihtiyaç duyulacağından kurulum maliyeti de düşürülebilecektir.

1.3 Kapsam

Bu proje değişik metalofitalosiyanimlerin sentezlenmesi, saflaştırılması ve aletli analiz ile tanımlanmasını, sentezlenen metalofitalosiyanimlerin yakıt pili performansı üzerine etkilerinin araştırılmasını kapsamaktadır. Elektrotlar ekibimizce geliştirilen püskürtme yöntemi ile imal edilip yakıt piline entegre edildikten sonra performans ölçümleri değerlendirilmiştir. Deneysel çalışmalarda elektrotların hazırlanmasında değişik hazırlama koşulları çalışılmıştır. Böylece, geliştirilen yakıt pilleri laboratuvarımızda mevcut olan yakıt pili test ünitesinde denenmiştir. Performans ölçümleri yapılarak sonuçlar değerlendirilip literatürle karşılaştırılmıştır. Performans iyileştirme ve boyut büyütme yönelik araştırmalar yapılacaktır.

2 KOBALT FİTALOSİYANİN İLE OKSİJEN VE HİDROJEN ETKİLEŞİMLERİNİN TEORİK İNCELENMESİ

Metal ihtiva eden makrosiklik bileşikler , son yıllarda yakıt pillerinde katalizör olarak kullanılmaya başlanmıştır. Bunlar genellikle CoN_4 veya FeN_4 çekirdek yapısını ihtiva eden şelat bileşikleridir. Bu çerçevede ftalosiyanınlar, porfirinler ve tetraazaannulenler ön plana çıkmıştır. Bu bileşikler genellikle yakıt pillerinde oksijenin redüklenmesinde elektrokatalist olarak kullanılmaktadırlar ve stabilitelelerini artırabilmek için C/polimer matriksi içerisinde ısıtma işlemine tabi tutulmaktadır. Belli bir teknoloji gelişmiş olmasına ve ürün bazında bu katalizörlerin kullanımına gelmiş olmasına rağmen kobalt-ftalosiyanın ($CoPhth$) ile O_2 ve H_2 gazları arasında ne gibi etkileşimler olduğu moleküler düzeyde çalışılmamış bulunmaktadır.

Bu çalışmada $CoPhth$ ile bu gazların etkileşimleri, semiempirik kuantum kimyasal bir metot ($PM3(UHF)$) çerçevesinde araştırılmıştır. Tablo 2'de $CoPhth$, $CoPhth-O_2$ ve $CoPhth-H_2$ sistemlerinin çeşitli enerjileri sergilenmektedir. Bütün bu sistemlerin stabil ve ekzotermik oldukları , toplam ve binding (bağlanma) enerjilerinden ve oluşum entalpilerinden anlaşılmaktadır. Şekillerden görüleceği gibi O_2 ve H_2 gazları ile $CoPhth$ arasında kimyasal bir etkileşim göz önüne alınmamış, fiziksel ilişkiler çerçevesinde incelenmiştir. Böyle olunca $CoPhth-O_2$ ve $CoPhth-H_2$ sistemleri enerjetik olarak birbirlerine benzer bir durum arz etmektedirler. Şekil 1'de $CoPhth$, Şekil 2'de $CoPhth-O_2$ ve Şekil 3'te de $CoPhth-H_2$ sistemlerinin 3-boyutlu elektrostatik ve spin dağılım haritaları verilmiştir. Şekil 4'te ise her üç sistemin dipol momentlerinin doğrultuları gösterilmiştir. Son şekilden görüleceği gibi H_2 ve O_2 gazlarının mevcudiyeti toplam sisteme moleküler düzlem dışında bir moment kazandırmaktadır ve yönüde Co atomuna doğrudur. Tablo 3, bu dipol momentlerinin detaylı bir analizini göstermektedir. $CoPhth$ molekülü hemen hemen sıfır değerinde bir dipole sahip olmasına karşın H_2 ve O_2 ihtiva eden sistemlerdeki polarizasyondan kaynaklanan yük dağılımlarındaki simetrisizlikten ötürü 4D civarında bir moment ortaya çıkmaktadır. Yük dağılımları incelendiğinde H_2 ve O_2 nin pozitifleştiği ve atomlar arası σ -bağlarının bir nebze uzadığı görülmektedir. Bu durumda oksijen daha iyi bir elektron alıcısı rolü üstlenmiş olmaktadır. Hidrojenin ise elektron verme eğilimi bir parça azalmış gözükmektedir. Bu sebepten $CoPhth$, katalizör olarak yakıt pillerinin O_2 bölmelerinde kullanılmak durumundadır

Tablo 2. İlgilenilen sistemlerin çeşitli enerjileri

CoPhth	
ENERJİLER VE GRADYENT	
Toplam enerji	= -141250.2259212 (kcal/mol)
Toplam enerji	= -225.092068805 (a.u.)
Bağ enerjisi	= -7334.1687252 (kcal/mol)
İzole edilmiş atom enerjisi	= -133916.0571960 (kcal/mol)
Elektronik enerji	= -1376003.7811135 (kcal/mol)
Çekirdek-çekirdek etkileşimi	= 1234753.5551922 (kcal/mol)
Oluşum entalpisi	= -25.6567252 (kcal/mol)
Gradyent	= 0.0009633 (kcal/mol/Ang)
MOLEKÜLER NOKTA GRUBU	
D2	

CoPhth-O₂

ENERJİLER VE GRADYENT

Toplam enerji	= -142018.6421998 (kcal/mol)
Toplam enerji	= -226.316593642 (a.u.)
Bağ enerjisi	= -7499.6320978 (kcal/mol)
İzole edilmiş atom enerjisi	= -134519.0101020 (kcal/mol)
Elektronik enerji	= -1409223.2533009 (kcal/mol)
Çekirdek-çekirdek etkileşimi	= 1267204.6111011 (kcal/mol)
Oluşum entalpisi	= -86.9160978 (kcal/mol)
Gradyent	= 0.0009853 (kcal/mol/Ang)

MOLEKÜLER NOKTA GRUBU

C1

CoPhth-H₂

ENERJİLER VE GRADYENT

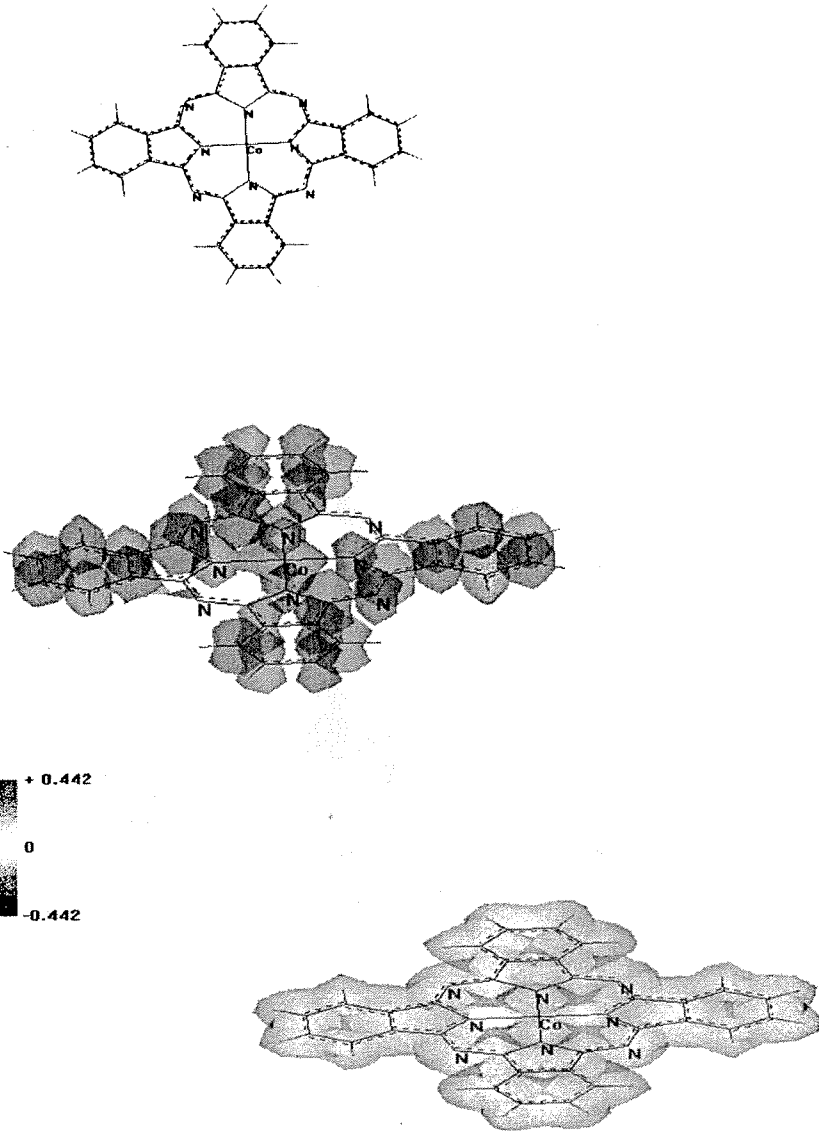
Toplam enerji	= -142018.6422594 (kcal/mol)
Toplam enerji	= -226.316593737 (a.u.)
Bağ enerjisi	= -7499.6321574 (kcal/mol)
İzole edilmiş atom enerjisi	= -134519.0101020 (kcal/mol)
Elektronik enerji	= -1409224.9970742 (kcal/mol)
Çekirdek-çekirdek etkileşimi	= 1267206.3548149 (kcal/mol)
Oluşum entalpisi	= -86.9161574 (kcal/mol)
Gradyent	= 0.0008302 (kcal/mol/Ang)

MOLEKÜLER NOKTA GRUBU

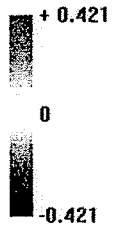
C1

Tablo 3 İlgilenilen sistemlerin dipol momentleri

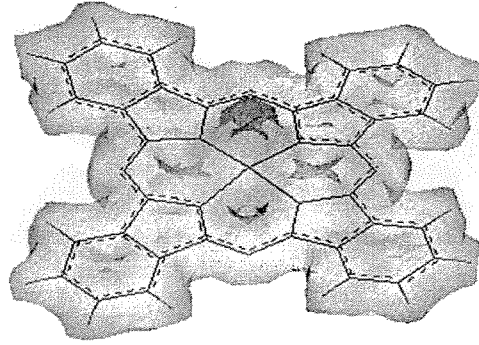
Dipol (Debyes)	x	y	z	Toplam		
Nokta-Chg.	-0.000	0.000	0.000	0.000		
sp Hibrit	-0.000	-0.000	-0.000	0.000		
pd Hibrit	0.000	-0.000	-0.000	0.000		
Toplam	-0.000	0.000	0.000	0.000	CoPhth	CoPhth
Dipol (Debyes)	x	y	z	Toplam		
Nokta-Chg.	2.055	2.205	2.397	3.851		
sp Hibrit	0.203	0.201	0.399	0.491		
pd Hibrit	-0.030	-0.007	-0.490	0.491		
Toplam	2.228	2.399	2.306	4.005	CoPhth-O₂	CoPhth-O₂
Dipol (Debyes)	x	y	z	Toplam		
Nokta-Chg.	2.054	2.205	2.396	3.851		
sp Hibrit	0.203	0.201	0.399	0.491		
pd Hibrit	-0.030	-0.007	-0.490	0.491		
Toplam	2.227	2.399	2.306	4.005	CoPhth-H₂	CoPhth-H₂



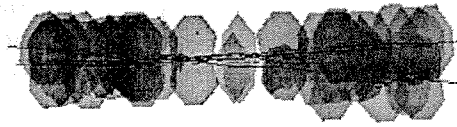
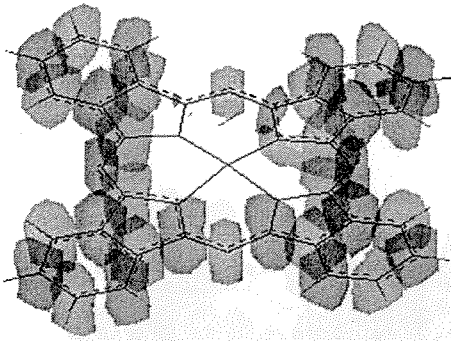
Şekil 1 CoPhth sisteminin 3 boyutlu elektrostatik ve spin dağılım haritaları



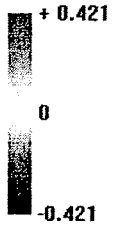
CoPhth-O₂
Elektrostatik
dağılım
haritası



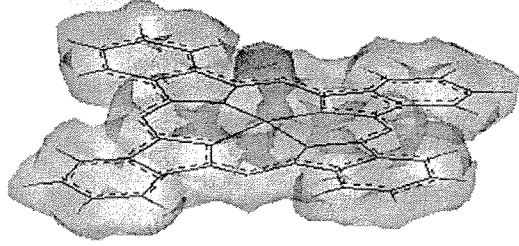
Spin
yoğunluğu



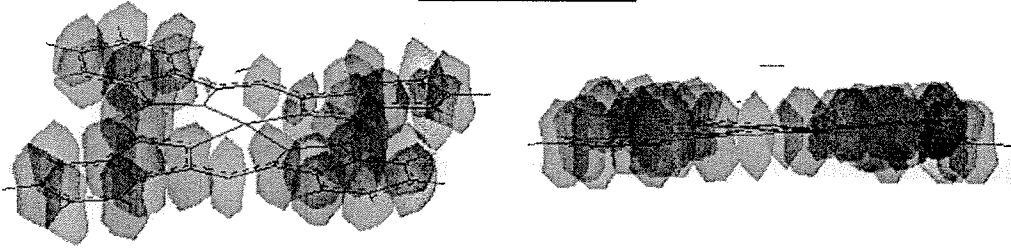
Şekil 2 CoPhth-O₂ sisteminin 3 boyutlu elektrostatik ve spin dağılım haritaları



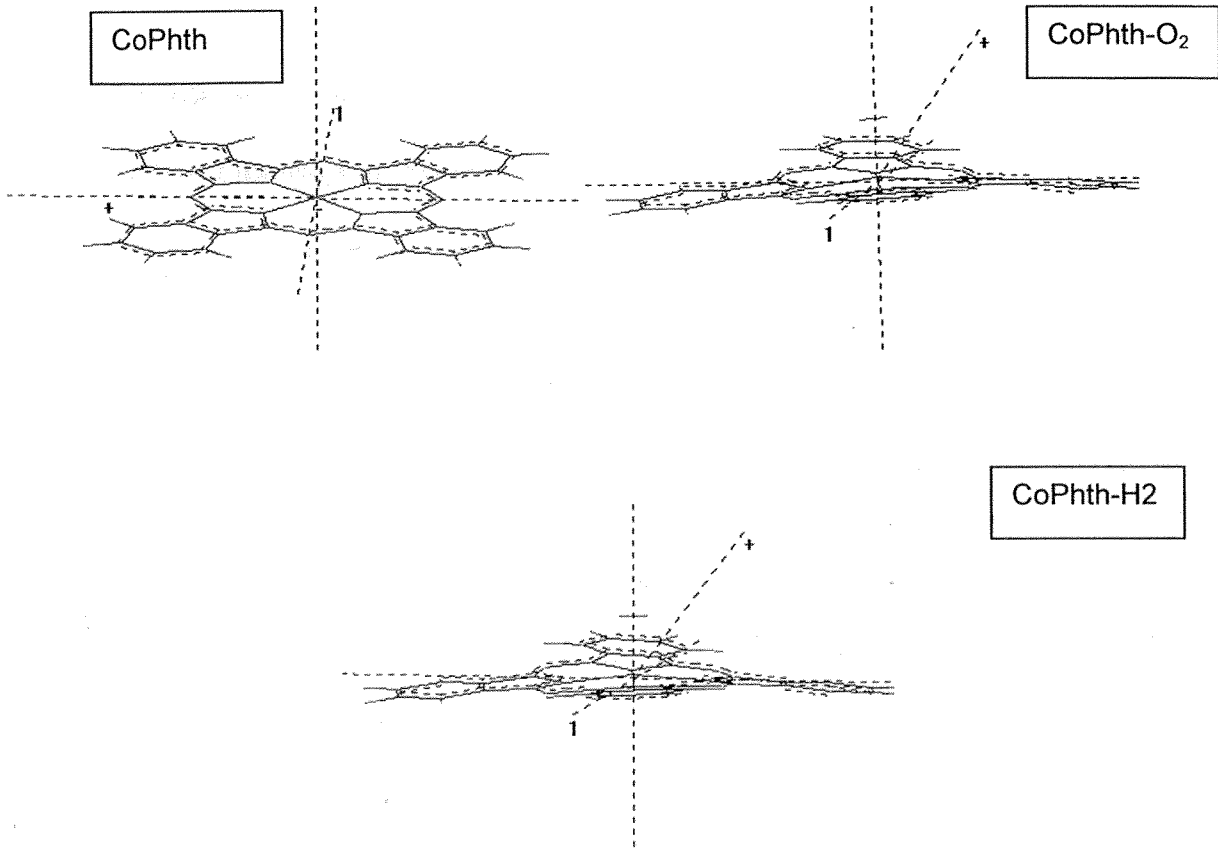
CoPhth-H₂
Elektrostatik
dağılım
haritası



Spin
yoğunluğu



Şekil 3 CoPhth-H₂ sisteminin 3 boyutlu elektrostatik ve spin dağılım haritaları



Şekil 4 CoPhth , CoPhth – O₂ ve CoPhth – H₂ sistemlerinin dipol momentlerinin doğrultuları .

3 DENEYSEL

3.1 Metalofitalosiyenin Sentezi ve Karakterizasyonu

3.1.1 Kobalt Fitalosiyenin Sentezi

Fitalosiyenin sentezinin gerçekleştirilebilmesi için 4906747, 3140292, 3074958, 2673854, 2469663, 2276598, 2216868, 2129013 numaralarıyla Birleşik Devletler Patent Enstitüsü'ne kayıtlı patentler ile ilgili literatür(Venkataraman, 1971; Barrett, 1936; Anderson, 1938; Barrett, 1938) incelenerek sentez için en uygun olan 4906747 (Segawa et al., 1990) numaralı patentin içerdiği yöntem seçilmiştir. Bu sentezin seçilmesinin sebepleri; uygulama kolaylığı(düzenek ve ortam şartları açısından), çalışmada belirtilen verimlilik ve saflık oranlarının yüksekliği, çalışmanın gerçekleştirildiği tarihin nispeten güncel olması ve bu olumlu sebeplerin birleştiği en uygun seçenek olmasıdır.

Kobalt Fitalosiyenin Sentezi için gerekli kimyasallar,

- Fitalik Anhidrit.....	5.402g
- Üre	10.95g
- Amonyum Molibdat	0.040g
- $CoCl_2 \cdot 6H_2O$	2.17g
- Siyanürik Asit	0.70g
- Nitrobenzen	10-30ml
- H_2SO_4	

Fitalik anhidrid, üre, amonyum molibdat, kobalt klorür 6 hidrat, siyanürik asit ve nitrobenzen 100ml lik üç boyunlu bir balon jöjeye konular. Bir boyuna soğutma kolonu diğerine termometre takılır. Üçüncü boyunsa reaksiyona beklenmeyen durumlarda müdahale amacıyla boş bırakılır. Bu karışım 4-5 saat boyunca 170-210°C arasında geri akış işlemi yapılır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra elde edilen karışım -çözgeni (nitrobenzen) uzaklaştırmak amacıyla- düşük basınçta damıtma işlemine tabi tutulur. Damıtma işleminden sonra kalan kısım derişik sülfirik asitle muamele edilir. Bu esnada yeşil bir çözelti oluşur. Bu çözelti saf su ile seyreltildiğinde çözelti mavi bir karışıma dönüşür. Bu karışım süzülerek elde edilen madde asitliği gidene kadar 60-70°C deki saf su ile yıkanır. Bu işlemler sonucunda elde edilen kobalt fitalosiyenin(mor gölgeli mavi renkte) 130°C de 12 saat boyunca kurutulur.

3.1.2 Demir Fitalosiyenin Sentezi

Demir fitalosiyenin sentezi için gerekli kimyasallar,

- Fitalik Anhidrit.....	16.21g
- Üre	32.86g
- Amonyum Molibdat	0.12g
- $FeCl_2$	13.88g
- Siyanürik Asit	1.22g
- Nitrobenzen	60ml
- H_2SO_4	

Demir fitalosiyenin sentezi de kobalt fitalosiyenin sentezindeki şartlarda gerçekleştirilmiştir.

3.1.3 Metalofitalosiyeninlerin Karakterizasyonu

Sentezlenen kobalt ve demir fitalosiyeninlerin karakterizasyonu ODTÜ Kimya Mühendisliği laboratuvarında bulunan Hitachi 270-30 Kızılötesi Spektrofotometre ve Cu Ka ışınımı ile Philips PW1729 X Işını Kırınım cihazları ile yapılmıştır.

3.2 Metalofitalosiyenin Katalizör Hazırlanması

Sentezi yapılan kobalt ve demir fitalosiyeninlerin yakıt pillerinde kullanılabilecek katalizör haline getirilebilmesi için emdirme işlemi ve ısıl işlemden geçirilmesi gerekmektedir.

3.2.1 Emdirme İşlemi

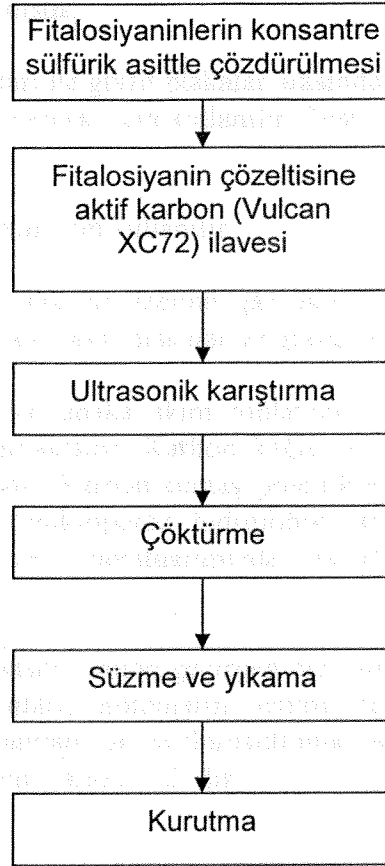
Fitalosiyeninlerin yakıt pillerinde kullanılabilmesi için bir takım işlemlerden geçmesi gerekmektedir. Bilindiği gibi yakıt hücresi reaksiyonlarının gerçekleşebilmesi için elektron transferinin yapılabilmesi gereklidir. Kendi başlarına iletken olmayan fitalosiyeninlerin elektron iletkenliği kazanabilmesi için karbon desteğe tutturulması gerekmektedir. Bu yapının oluşturulması ayrıca geniş bir aktif yüzey alanının sağlanması için de gerekmektedir. Emdirme işlemi Şekil 5'te belirtildiği gibi yapılmıştır. Sentez aşamasından bilindiği gibi fitalosiyeninleri konsantre sülfürik asitte çözmek mümkün olmaktadır. Katalizör metal içeriği göz önüne alınarak hesaplanan miktarda kobalt ya da demir fitalosiyenin konsantre sülfürik asitte çözülmüştür. Daha sonra bu çözeltiye karbon toz (Vulcan XC72) ilave edilerek çözeltinin tüm karbon yüzeyine temasını sağlamak için 4-5 saat ultrasonik karıştırıcıda karıştırma işlemi yapılmıştır. Yine sentez aşamasından bilindiği gibi kobalt ve demir fitalosiyenin suda çözülmemektedir. Dolayısıyla elde edilen karışımın saf suya dökülmesi sonucu fitalosiyeninlerin karbonun gözeneklerinde çökmesi sağlanmıştır. Daha sonra süzülen ve asitliği gidinceye kadar saf su ile yıkanan ve kurutulan madde CoPc/C ve FePc/C yapısındadır.

Farklı miktarlarda metal içeren katalizörler için kullanılan madde miktarları Tablo 4' de verilmektedir. Belirtilen metal yüzdeleri başlangıç değerlerini yansıtmaktadır. Emdirme işleminden sonra karbona yüklenen metalofitalosiyenin miktarı farklı olabilir.

Tablo 4 Belirlenen metal içeriğini sağlamak için kullanılan madde miktarları

	Fitalosiyenin	Vulcan XC72
%4 Co içeren CoPc/C	1.0 g	2.47 g
%4 Fe içeren FePc/C	0.81 g	2.0 g
%10 Fe içeren FePc/C	1.02 g	1.0 g

Bu şekilde hazırlanan katalizörlerle Şekil 7'de belirtilen yöntemlerle elektrot hazırlamak mümkündür. Ancak, fitalosiyeninler ile hazırlanan katalizörlerin kararlı yapıya kavuşturularak kullanılabilmesi için ısıl işlem (piroliz) geçirilmelidir (Lalande, 1996).



Şekil 5 Fitalosiyeninlerin karbon desteğe emdirilme yöntemi

3.2.2 Isıl İşlem (Piroliz)

Karbona emdirilerek hazırlanan CoPc/C ve FePc/C yapıları sırasıyla 600-1000°C ve 1000°C de ısıl işlemde geçirilmiştir. Bunun için bir tüp fırın ve kuvars tüpten oluşan bir düzenek hazırlanmıştır. Sistem ısıtmaya başlamadan önce tüp tamamen azot gazı ile temizlenmiştir ve tüm işlem boyunca yaklaşık 0.1 L/dak akış hızında azot akışı sağlanmıştır. Bu sayede yüksek sıcaklığa çıkartılan maddenin yanması engellenmiş ve de fitalosiyeninlerin bozunma reaksiyonları sonucu ortaya çıkan gazların reaksiyon ortamından uzaklaştırılması sağlanmıştır. Sıcaklık 10°C/dak arttırılmış ve sistemin 600- 1000°C ye ulaşması sağlanmıştır. Sistemin ısınma süreci gerçekleşirken 350-400°C sıcaklıklarda sistemden beyaz bir gaz çıkışı gözlenmiştir. 600 ve 1000°C ye ulaşan sistem gaz çıkışı duruncaya kadar mevcut şekliyle muhafaza edilmiştir. Reaksiyonun bittiğini belirten gaz çıkışının durması 20-30 dakika sonra gerçekleşmiştir. Sistem daha sonra azot gazı ortamında soğumaya bırakılmıştır.

3.3 Proton Değişim Zarlı Test Yakıt Pilinin Kurulması

Proton değişim zarlı test yakıt pilinin yapısı Şekil 6'da gösterildiği gibi aşağıdaki bileşenlerden oluşmaktadır:

Tutucu plakalar: Yakıt pilinin bileşenlerini bir arada tutmak için kullanılır. Test yakıt pilinde çelik plakalar kullanılmıştır.

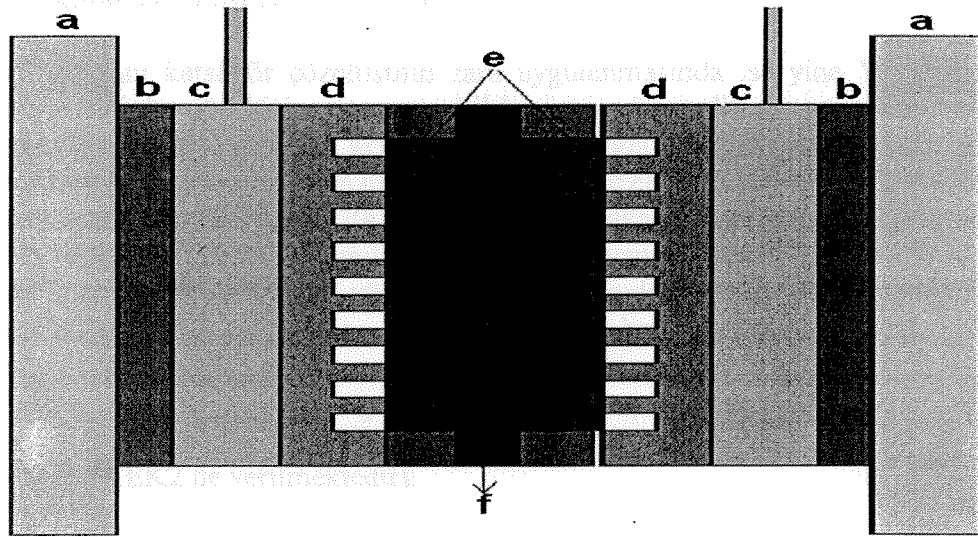
Conta: Gaz difüzyon tabakaları ile grafit plakalar arasında gaz kaçağını ve bakır plakalar ile asidik zar arasındaki teması önlemek için kullanılır. Test yakıt pilinde teflon ve silikon conta kullanılmıştır.







Bakır plakalar: Akımı toplamak için kullanılır.

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

Gaz difüzyon tabakaları: 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 tabakası ve ince bir (20-30 mikron) mikroporöz hidrofobik tabaka içerir. Bu çalışmada çeşitli firmalardan satın alınmış ve laboratuvarımızda hazırlanmış gaz difüzyon tabakaları kullanılmıştır.

Zar: PEM yakıt pilinin orta kısmı proton geçirgen bir zardan oluşmuştur. Kalınlığı yaklaşık 50-175 mikrondur. Fonksiyonları; protonların iletimi, hidrojen ve havanın ayrılması ve elektronik izolasyondur. Kullanılan zar perflorosülfonik asit ile teflonun kopolimeri olan ve ticari ismi Nafion olarak bilinen Nafion 112' dir.



- | | | | |
|---|-------------------|---|------------------------------|
|  | a) Çelik plakalar |  | d) Grafit plakalar |
|  | b) Contalar |  | e) Gaz difüzyon tabakaları |
|  | c) Bakır plakalar |  | f) Zar-Elektrot Yapısı (MEA) |

Şekil 6 PEM test yakıt pilinin 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/cm² mertebesindedir. Ayrıca zar-elektrot yapısı (MEA) her iki tarafında elektrot bulunan zar yapısını oluşturmaktadır.

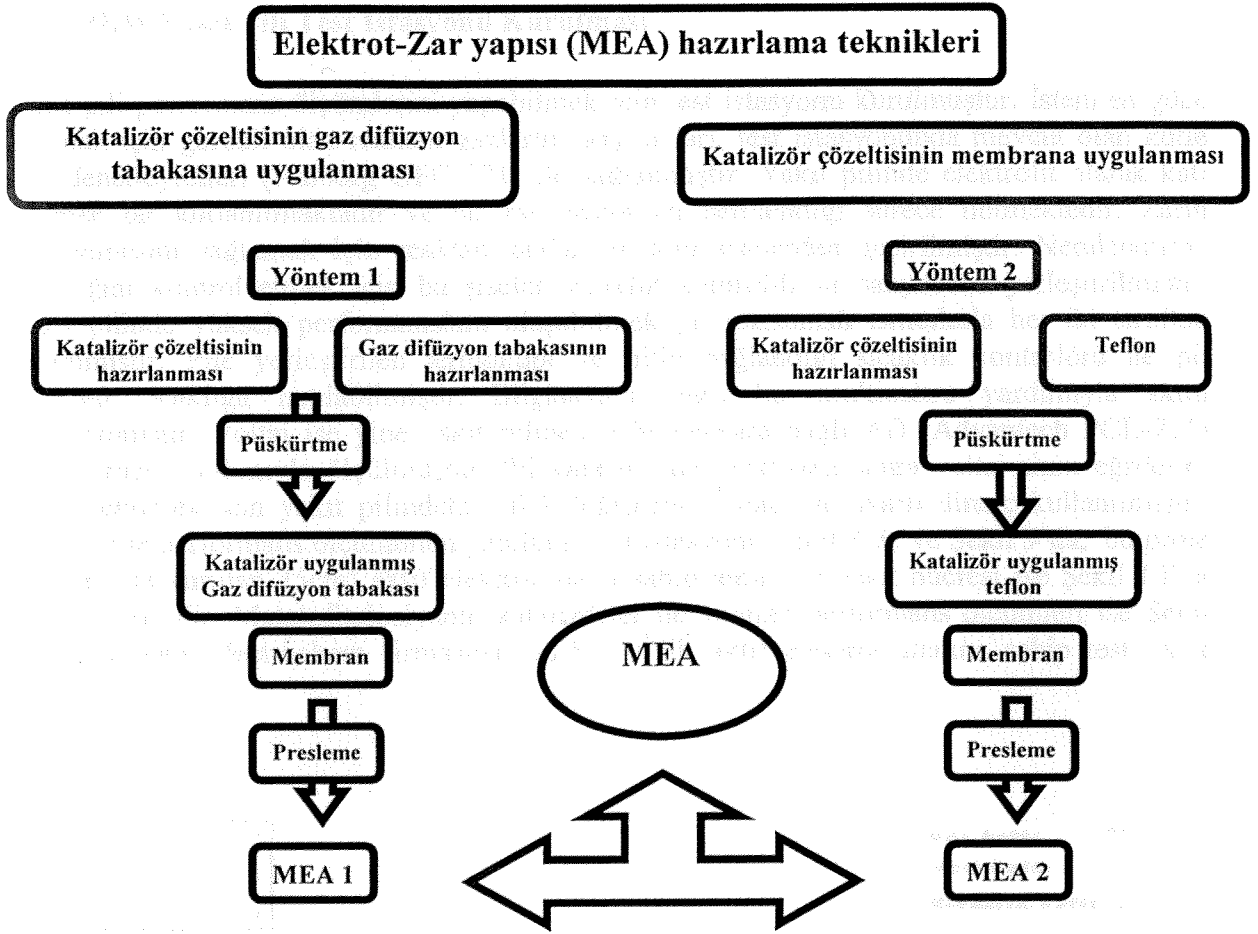
3.3.1 Zar-Elektrot Yapısı Hazırlanması

Test yakıt pillerindeki elektrot-zar yapıları (MEA) laboratuvarımızda geliştirilen iki yöntem kullanılarak hazırlanabilmektedir. Bu yöntemlerin şematik gösterimi Şekil 7’de verilmektedir.

Yöntem-1 yani katalizör çözeltisinin gaz difüzyon tabakasına uygulanması; katalizör çözeltisinin hazırlanması, zara çeşitli işlemlerin uygulanması, katalizör çözeltisinin istenilen aktif alanda kesilen gaz difüzyon tabakalarına püskürtülerek elektrot-zar yapısının oluşturulması aşamalarını içermektedir. Katalizör çözeltisi, Pt/C ve Nafion oranları 60:40 , 2 propanol : su oranları ise 7:1 olacak şekilde hazırlanmıştır (Lee, 1998). Bu katalizör çözeltisi ultrasonik banyoda 1 saat karıştırılmıştır. Bu çözelti daha sonra istenilen aktif alana sahip gaz difüzyon tabakasına püskürtme tabancası yardımı ile püskürtülmüştür. Bu püskürtme işlemi anot ve katot elektrotlardaki istenilen Pt ve Nafion yüküne ulaşmaya kadar devam etmiştir (Passalacqua, 2001). Membran ise organik kirleticilerin uzaklaştırılabilmesi için önce %3’lük kaynayan H₂O₂ ile 1 saat, sonra 0.5 M H₂SO₄ ile 1 saat ve kaynayan saf suyla 1 saat kaynatılarak muamele edilmiştir (Qi, 2002). İstenilen yüke ulaşılan gaz difüzyon tabakaları zar üzerine 130° C de 1000 kgf de 3 dakika sıcak preslenmiştir. Bu yöntemle 5 tabakalı elektrot-zar yapısı elde edilmiştir.

Yöntem-2 de yani katalizör çözeltisinin zara uygulanmasında ise yine Yöntem-1’deki gibi hazırlanan katalizör çözeltisi ve aynı şekilde muamele edilen zar kullanılmıştır. Bu yöntemde ilk önce istenilen aktif elektrot alanında teflonlar kesilmiştir. Daha sonra püskürtme tabancası yardımıyla hazırlanan katalizör çözeltisi teflonlara püskürtülmüş ve 80 ° de fırında kurutulmuştur (Kwak, 2003). Katalizör tabakasının teflona daha iyi yapışabilmesi için teflon yapıştırıcı sprey kullanılmıştır. Bu işlem yapılan hesaplamalar sonucunda teflon yüzeyinde istenilen Pt ve Nafion yüküne ulaşmaya kadar sürekli tekrarlanmıştır. İstenilen yüke ulaşılan teflonlar zar üzerine 130° C de 1000 kgf de 3 dakika sıcak preslenmiştir. Preslenmiş bu yapı soğutulduktan sonra teflonlar zardan ayrılmış ve böylece 3 tabakalı yani gaz difüzyon tabakalarını içermeyen elektrot-zar yapısı elde edilmiştir. Gaz difüzyon tabakaları sonradan ilave edilmiştir(Deneylerde kullanılan malzemelerin güvenlik veri tabloları,MSDS, EK2 de verilmektedir).

Laboratuvarımızda her iki yöntemle de elektrot-zar yapıları elde edilebilse de sonuçları verilen deneylerde Yöntem-1 ile hazırlanan elektrot-zar yapıları kullanılmıştır.



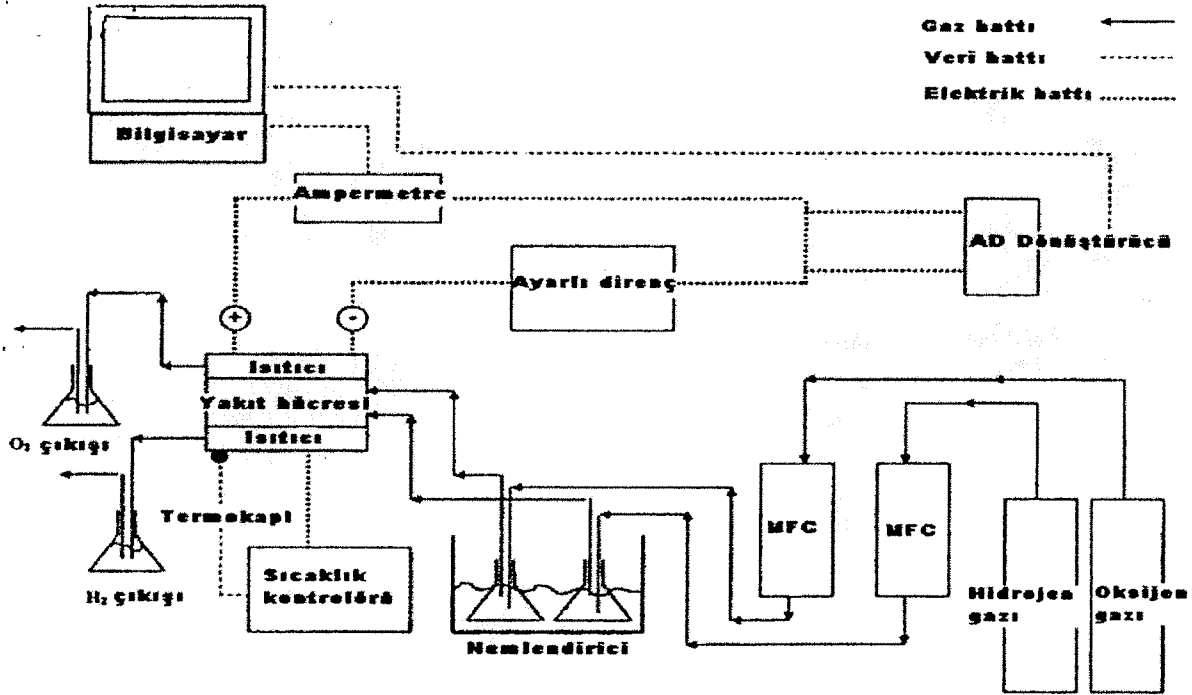
Şekil 7. Zar-Elektrot yapısı hazırlama yöntemleri

3.3.2 Metalofitalosiyenin katalizörlü Katot Elektrotu ve Zar Elektrot Yapısı Hazırlanması

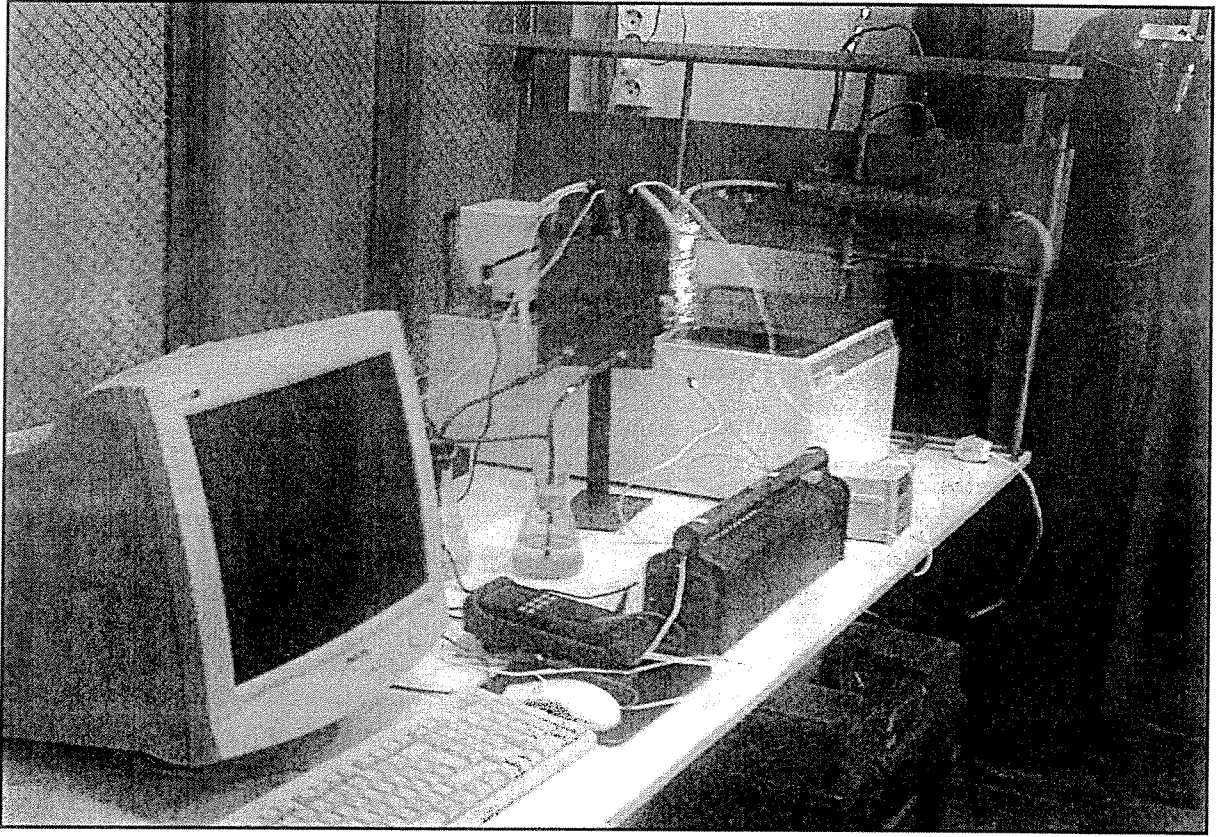
Bilindiği gibi fitalosiyeninler ile hazırlanan katalizörler yakıt pili katodunda kullanılmaktadır. Anot kısmı için daha önceden edinilen deneyimle Etek firmasından temin edilen %20 Pt içeren Pt/C kullanılmıştır. Bunun için 0.4 mg Pt/cm^2 baz alınarak çözelti hazırlanmış ve Şekil 2 de belirtilen birinci yöntem kullanılarak anot elektrotu hazırlanmıştır. Katot kısmı için de $0.3-0.4 \text{ mg}$ lık metal içeriği temel alınmış ve buna göre katalizör çözeltisi hazırlanmıştır. Elektrot hazırlanırken yine Yöntem 1 kullanılmıştır. Gaz difüzyon tabakası olarak SGL Carbon firmasının BC kodlu ürünü kullanılmıştır. Platin katalizörler ile hazırlanan elektrotlarda, katalizörün yüksek miktarda platin içermesi dolayısıyla bir sorun yaşanmamıştır. Ancak, fitalosiyenin elektrotlarda metal miktarının sınırlı olması nedeniyle birim alanda istenilen katalizör miktarına ulaşabilmek için çok miktarda fitalosiyenin/karbon yapısı kullanılması gerekmiştir. Dolayısıyla katot elektrot yapısının kalınlığı istenmediği halde kalınlaşmıştır ve bu kalınlaşma zaman zaman elektrotlardan bir miktar katalizörün henüz zar elektrot yapısı yapılamadan dökülmesine neden olmuştur. Bu nedenle, katot metal yükü hedeflenen miktarlarından farklılık göstermiştir. Hazırlanan elektrotlar, işlemden geçirilmiş Nafion 112 zarlara, 130°C de 1000 kgf/cm^2 lik bir basınç uygulanarak yapılandırılmıştır.

3.4 PEM Yakıt Pili Test İstasyonu Kurulması

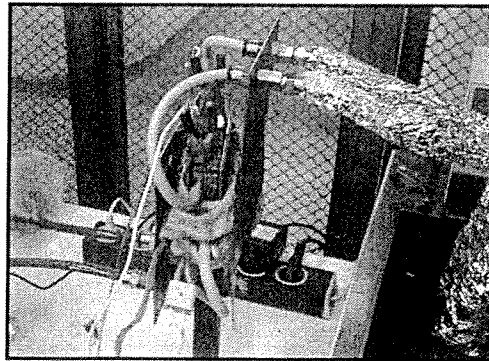
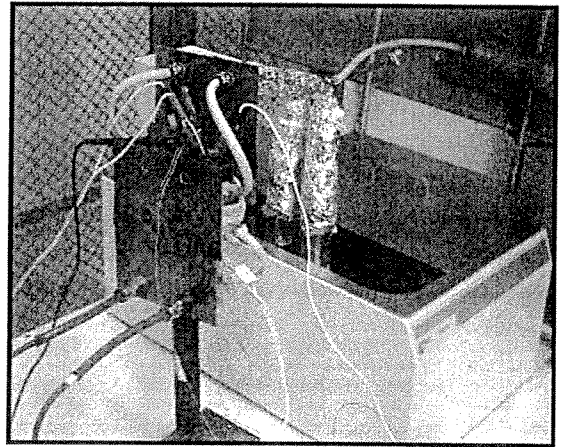
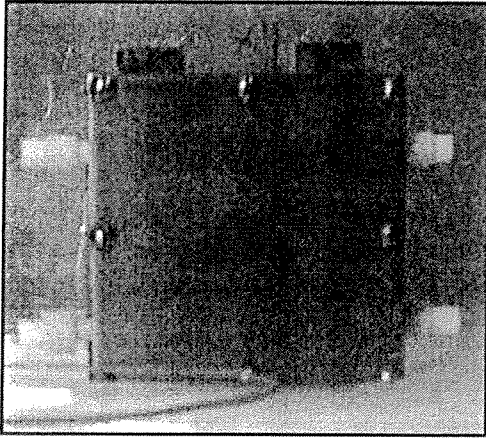
Yakıt pili performans ölçümlerini yapabilmek için test istasyonu kurulmuştur. İstenilen güce ulaşmak için gerekli olan reaktan gazların akış hızları, test istasyonunda mevcut olan kütle akış denetleyicileri (Aalborg GFC 171) ile sağlanmıştır. Yakıt pilinde elektrolit olarak katı polimer zar kullanılmaktadır ve bu zar protonları nemlendiği sürece iletmektedir. Zarın nemlenmesini sağlamak için reaktan gazlar su dolu şişelerden geçirilmiştir. Nemlendirme sıcaklığını kontrol etmek için bu şişeler sıcaklık kontrollü su banyosuna yerleştirilmiştir. Yakıt pilinde yüksek performanslara ulaşabilmek pil rezistanslı ısıtıcılarla her iki taraftan ısıtılmıştır. Pile yerleştirilen termokupl ve pilin bağlandığı sıcaklık kontrolörü ile pil istenilen sıcaklığa ısıtılabilmiştir. Bilgisayara bağlı bir multimetre yardımıyla akım ölçülebilmektedir. Voltaj ise yine yakıt piline ve bilgisayara bağlı AD (Advantech PCL-711) dönüştürücü yardımıyla ölçülmüştür. Pil kararlı hale ulaştıktan sonra voltaj-akım eğrilerini elde edebilmek için yakıt pilindeki yükü değiştirme amacı ile ayarlı direnç kullanılmıştır. Deneylerde performans ölçümünün yapıldığı test istasyonu Şekil 8'de ve Şekil 9'da, bu proje kapsamında kurulan 25cm² aktif elektrot alana sahip tekli test yakıt hücresi ise Şekil 10'da gösterilmektedir. Metalofitalosiyanın katalizörler ile yapılan performans ölçümleri ise Şekil 11'de görülen Electrochem firmasına ait 5 cm²'lik aktif elektrot alanına sahip test yakıt hücresidir.



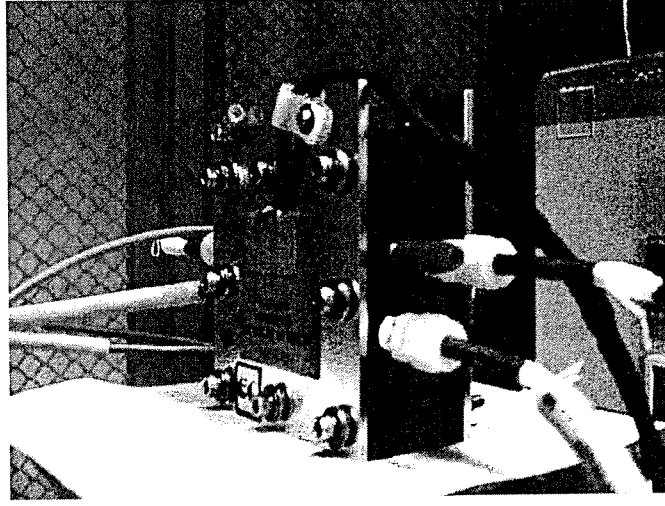
Şekil 8 Bu çalışma kapsamında kurulan PEM yakıt pili test istasyonu



Şekil 9 Yakıt pili test istasyonu



Şekil 10 Bu proje kapsamında kurulan 25 cm² elektrot alanlı PEM test yakıt pili



Şekil 11 5 cm² elektrot alanlı PEM test yakıt pili (Electrochem)

3.5 PEM Yakıt Pili Performans Ölçümü

3.5.1 Test Pili Devreye Alınması

Geliştirilen zar-elektrot hazırlama teknikleriyle üretilen zar-elektrot yapıları test hücresine yerleştirilir ve 15-20 lb-in lik sıkma torku ile tüm vidalardan eşit olarak sıkılır. Test istasyonuna bağlanan yakıt pili bir başlangıç işleminden geçirilmelidir. Bu işlemin ilk adımı yakıt pili anodunun azot gazı ile temizlenmesidir. Bu işlem hidrojen akışına maruz kalacak son derece aktif platin katalizörle kaplı olan anot elektrotta olası yanmayı önlemekte ve katalizörün bu yanma etkisi ile aktifliğini kaybetmesini önlemektedir. Ayrıca bu işlem, bağlantılarda ve pildeki olası gaz kaçaklarının tespit edilmesini sağlamaktadır. Karşılaşılması muhtemel bir başka başlangıç sorunu ise anotla katot arasında meydana gelecek bir gaz kısa devresidir. Zarda oluşan bir deliğin sebep olduğu bu durum ile aktif katalizör üzerinde hidrojen ile oksijenin yanması kaçınılmaz olmakta ve sıcaklık ani olarak yükselişe geçmektedir. Dolayısıyla pil devreye alınmadan azot gazı ile yapılacak muayene ile bu sorunun üstesinden gelinebilmektedir. Bu işlem için azot 0.5 bar basınca ayarlanır ve anot çıkışı bloke edilir. Katot çıkışında gözlenen gaz akışı zarda meydana gelmiş olan bir hasara işarettir ve zar-elektrot yapısının kesinlikle kullanılmaması gerekmektedir. Belirtilen testlerde pilin çalıştırılmasına engel bir durumun gözlenmemesi halinde eş zamanlı olarak hidrojen ve oksijen gazları 5cm² lik aktif elektrot alanına sahip test pili için 0.1 litre/dak ile sisteme verilir.

3.5.2 Test Pili Performans Ölçümlerine Hazır Hale Getirilmesi ve Ölçümlerin Alınması

Performans ölçümlerinin alınabilmesi ancak yakıt pilinin kararlı halde çalışmasından sonra gerçekleşmektedir. Yakıt pilinin kararlı hale daha çabuk getirilmesi için belirli bir yol izlenmelidir. Buna göre gaz akışı sağlanarak çalıştırılmaya başlayan yakıt pili çalıştırılacağı sıcaklığa yavaş yavaş çıkartılmalıdır. Bilindiği gibi zarrın proton iletkenliği nemlenme ile artmaktadır. Ancak, elektrotlarda gelişecek yoğunlaşma ise gaz akışını engellemektedir. Dolayısıyla reaksiyon ile oluşan su ile pil sıcaklık dengesinin korunması düşük sıcaklıklardan itibaren göz önüne alınmalıdır. Bu nedenle başlangıçta harici nemlendirici de sistem kararlı halde iken çalıştırılacağı sıcaklıkta çalıştırılmamalı ve sıcaklığı test piline paralel olarak yükseltilmelidir. Deneyler sırasında test pili sıcaklığı yaklaşık 2°C/dak, nemlendirici sıcaklığı ise yaklaşık 4°C/dak ile yükseltilerek çalıştırılacakları sıcaklıklarda çalışmaları sağlanmıştır. Ayrıca nemlendirici ile test pili arasındaki hat pil sıcaklığına ısıtılarak beslenen gazların nemlenme miktarı garanti altına alınmıştır ve katlarda yoğunlaşma önlenmiştir. Test pili ölçümlerin yapılacağı sıcaklığa ulaşana kadar kısa devre pozisyonunda çalıştırılmıştır. Kısa devre konumu, dış elektriksel devreden en fazla elektronun geçtiği, en fazla reaksiyonun gerçekleştiği ve dolayısıyla en fazla su üretiminin olduğu durumdur. Daha sonra 1 dakika açık devre konumunda çalıştırılmıştır. Açık devre ve kısa devre konumları arasında ayarlı dirençle elektriksel yük ayarlanarak döngüsel çalışma ile performans artışı sağlanmıştır. Bu şekilde 4-5 saat çalıştırılan test pili daha sonra kısa devre konumunda çalışmaya bırakılmıştır. Sistemin kararlı hale gelmesinin ardından gerilim-akım şiddeti ölçümleri alınmıştır. Gerilim değerleri Advantech PCL-711 A/D veri kaydedici ile kaydedilirken, akım şiddeti değerleri 0.00001A değere duyarlı Breymen BM857 multimetre ile yapılmıştır. Ölçüm almaya kısa devre konumundan başlanarak açık devre konumuna doğru elektriksel yük miktarı (dış direnç) artırılarak devam edilmiştir. Son olarak ta açık devre voltajı kaydedilmiştir.

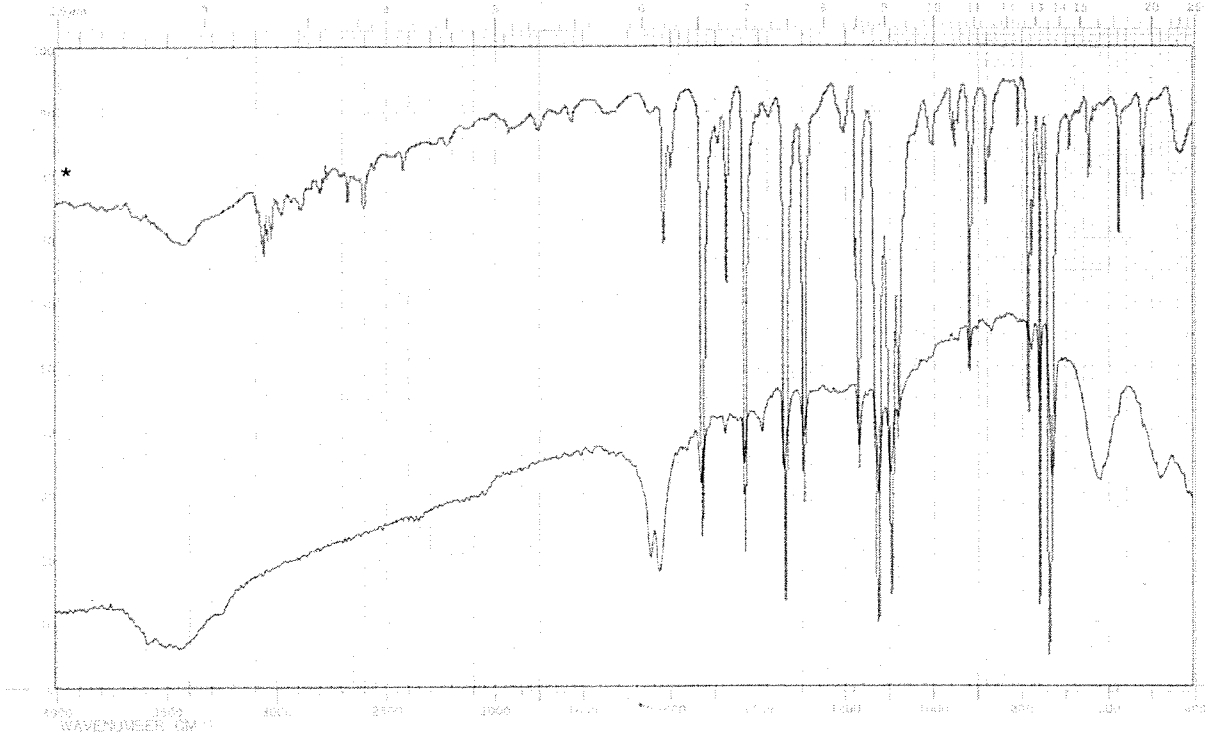
4 BULGULAR VE YORUMU

4.1 Metalofitalosiyenin Sentezi ve Karakterizasyonu

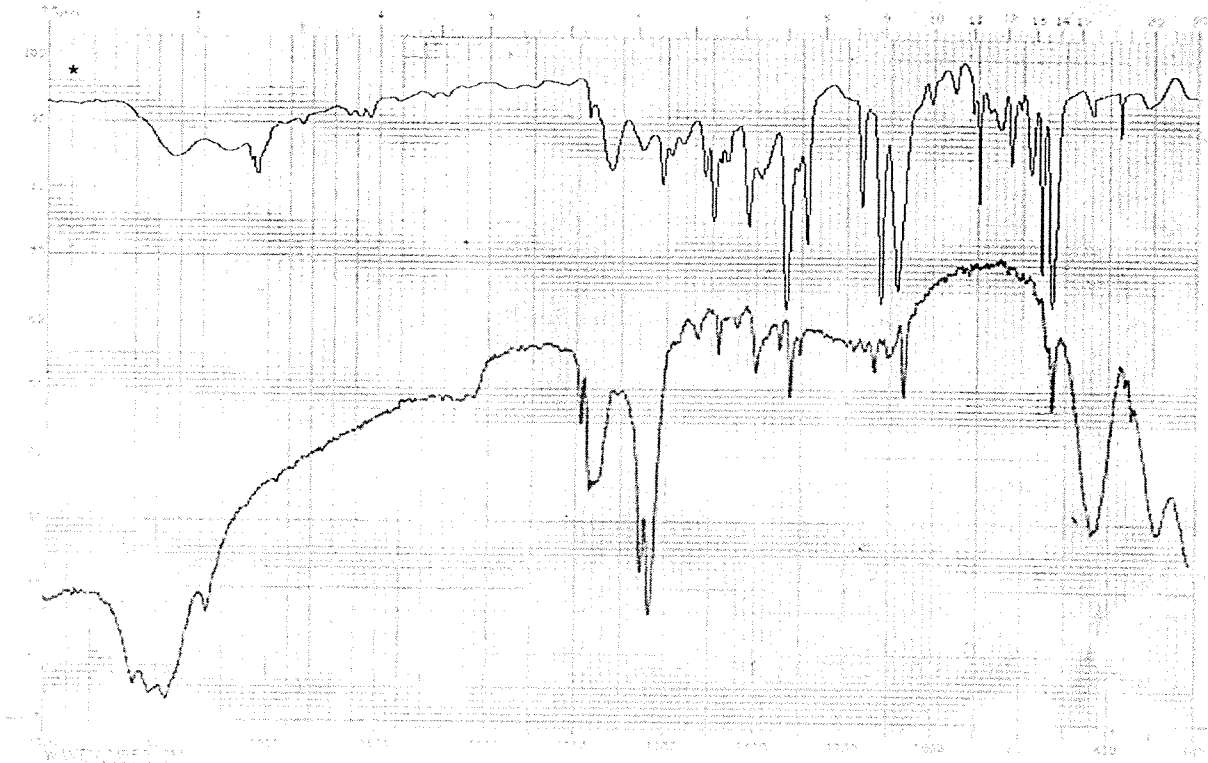
Sentezlenen maddelerin karakterizasyonu infrared (IR) spektrum ve x-ışını kırınımı (XRD) analizleri ile gerçekleştirilmiştir.

4.1.1 Infrared Spektrum

Her maddenin kendine özgü bir infrared spektrumu vardır. Dolayısıyla, sentezlenen maddenin kobalt ve demir fitalosiyenin olup olmadığına karar vermenin en pratik yollarından biri sentezlenen maddenin infrared spektrumunu literatürde verilen kobalt ve demir fitalosiyenin infrared spektrumu ile karşılaştırmaktır. Bu nedenle, sentezlenen maddeler potasyum bromür ile hidrolik preste disk haline getirilmiş ve IR spektrumları ODTU Kimya Mühendisliği Enstrümantal Analiz Laboratuvarında çekilmiştir. Elde edilen spektrumları karşılaştırmak için literatür taraması yapılmıştır ve uygun spektrumlar Japon Ulusal İleri Bilim ve Teknoloji IR veri tabanında bulunmuştur. Analizi kolaylaştırmak için literatürde bulunan ve EK 1 de Şekil E.1 ve E.2’de verilen spektrumlar için bilgisayarda gerekli ölçeklendirmeler yapıldıktan sonra elde edilen spektrum literatürden bulunan spektrum ile örtüştürülmüştür ve kobalt fitalosiyenin için Şekil 12 ve demir fitalosiyenin için Şekil 13 elde edilmiştir.



Şekil 12 Sentezlenen madde ile literatürden bulunan kobalt fitalosiyenin IR spektrum ile karşılaştırılması



Şekil 13 Sentezlenen madde ile literatürden bulunan^[2] demir fitalosiyanınin IR spektrum ile karşılaştırılması

Şekil 12 ve Şekil 13'te görüldüğü gibi sentezlenen maddeler, kobalt fitalosiyanın ve demir fitalosiyanın ile aynı dalga boylarında tepe değer vermiştir. Bu da sentezlenen maddelerin kobalt ve demir fitalosiyanın olduğunu kanıtlamaktadır. Ancak, yayılım tepe değerlerinin literatürden bulunan spektrumda daha büyük ve keskin olduğu görülmüş ve bunun nedeni araştırılmıştır. Yapılan incelemede kaynaktan bulunan spektrumun Fourier dönüşümlü infrared spektrum (FT-IR) olduğu anlaşılmıştır. Spektrumu oluşturan cihazlar aynı tipte olmadığından Şekil 12 ve Şekil 13'te görülen farklar meydana gelmiştir. Sonuç olarak, sentezlenen maddeler infrared spektrum analizinden anlaşıldığı gibi kobalt ve demir fitalosiyanıdır.

4.1.2 X-Işını Kırınımı (XRD)

Madde tayinininde X ışını kırınımı verileri de kullanılabilir. Her madde X ışınlarını kendine özgü bir açı ile kırılmaktadır. Değişik açılarda X ışını ile taranan madde her zaman aynı açıda kırılmaya neden olur.

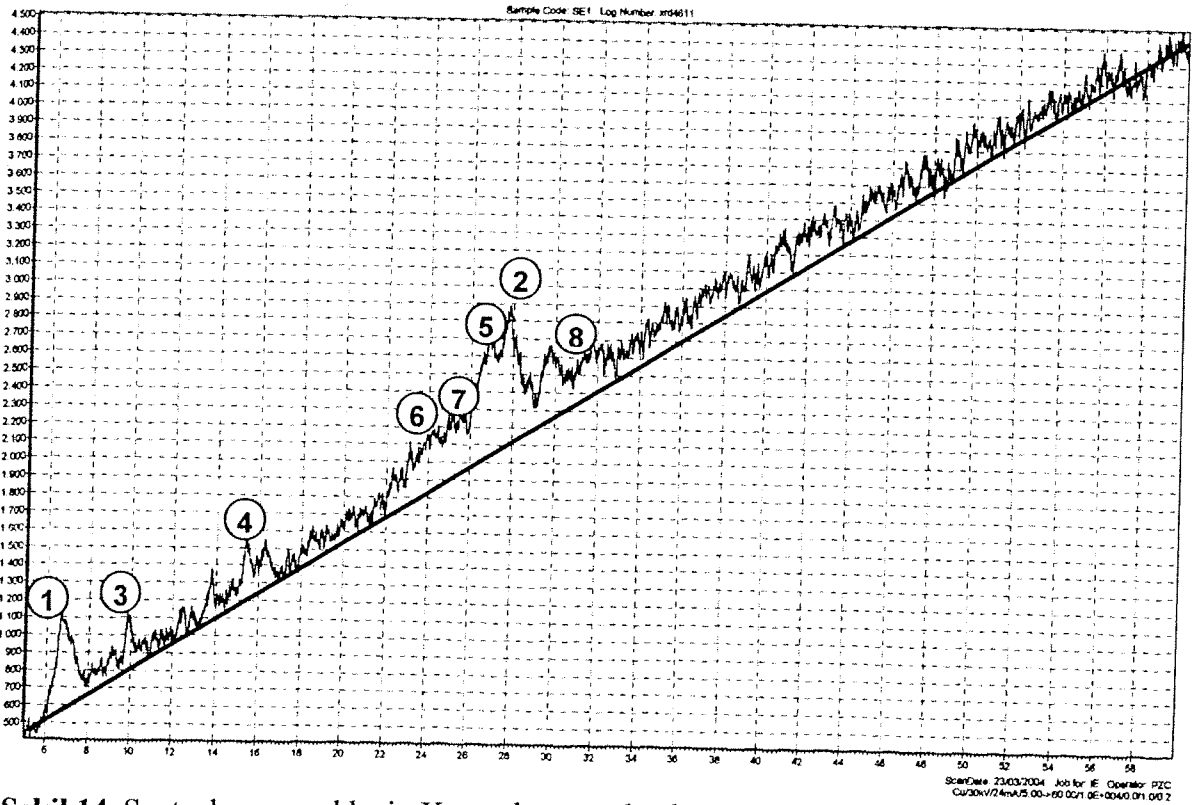
Sentezlenen maddenin Şekil 14'te verilen X ışını kırınım dağılımı ODTÜ Kimya Mühendisliği Enstrümantal Analiz Laboratuvarında çekilmiştir. Bu grafikte x eksenini kırılma açısını (2θ), y eksenini ise kırılma yoğunluğunu belirtmektedir. Elde edilen kırılma açısı ve yoğunluk değerleri, Tablo 5'te verilen literatür verileri^[3] ile karşılaştırılmıştır. Temel çizginin yukarı doğru çıkma eğilimi ağır metal içeren numunelerde rastlanan bir durumdur. Kırılma

yoğunluğu hesaplanırken temel çizgi Şekil 14'te görüldüğü gibi bu eğilim üzerinden ve parazitleri ortalayacak şekilde çizilmiştir.

Tablo 5 Kobalt fitalosiyanın için X-ışını kırılım verisi (Kaynak: Powder Diffraction File, Org. Phases Search Manual by Int. Center for Diffraction Data, 1989)

	$\frac{d}{\text{Å}}$ [1]	2θ
1	12.4 _x	7.1
2	3.20 ₈	27.9
3	8.79 ₆	10
4	5.60 ₆	15.8
5	3.34 ₆	26.7
6	3.69 ₃	24.1
7	3.56 ₃	25
8	2.93 ₁	30.5

Tablo 6 da görülen $\frac{d}{\text{Å}}$ değerleri literatürden bulunmuştur. 2θ değerleri ise $n\lambda=2d\sin\theta$ formülü kullanılarak hesaplanmıştır. Burada $n\lambda$ Cu X-ışını tüpü için 1.5418 e eşittir.



Şekil 14 Sentezlenen maddenin X ışını kırılım dağılımı

4.2 Farklı Parametrelerin Platin Katalizörlü PEM Yakıt Pili Performansı Üzerine Etkileri

Bu deneylerde, farklı yakıt pili bileşenleri kullanılarak hazırlanan test yakıt pillerinin performansları üzerine nemlendirme sıcaklığı, gaz akış kanalı geometrisi ve farklı gaz difüzyon tabakalarının etkileri incelenmiştir. Performans ölçümleri alınmadan önce yakıt pili belli bir süre bir protokole göre çalıştırılarak pilin kararlı hale gelmesi sağlanmıştır.

Nemlendirme sıcaklığı parametresinin performans üzerine olan etkisinin incelendiği deneylerde kullanılan test yakıt pili, OMG firmasından satın alınan zar-elektrot yapısı ve gaz difüzyon tabakası kullanılarak hazırlanmıştır. Gaz dağıtım plakaları tekli serpantin akış geometrisine sahip altın kaplı bakır plakalardır. Yakıt pili sıcaklığı 30⁰Cde tutulurken nemlendirici sıcaklığı 50,60 ve 70⁰C sıcaklıkları arasında değiştirilmiştir. Yakıt pili aktif alanı 25 cm² dir. Hidrojen gaz akış hızı 0,1 slm (litre/dk), oksijen gazı akış hızı ise 0,1 slm de tutulmuştur. Conta olarak teflon ve silikon conta kullanılmıştır. Bu yakıt pilinde tutucu plaka olarak çelik kullanılmıştır.

Gaz akış kanalı geometrisinin performans üzerine olan etkisinin incelendiği deneylerde de OMG firmasından satın alınan zar-elektrot yapısı ve gaz difüzyon tabakaları kullanılarak test yakıt pili hazırlanmıştır. Yakıt pilinde kullanılan altın kaplı bakır gaz dağıtım plakaları CNC teknolojisi ile tekli ve 4'lü serpantin akış geometrisinde işlenmiştir. Gaz akış kanallarının derinliği ve genişliği 1 mm'dir. Performans ölçümleri sırasında pil sıcaklığı 30⁰C de, nemlendirici sıcaklığı ise 50⁰C de tutulmuştur. Yakıt pili aktif alanı tekli serpantin akış kanalı geometrisinde 25 cm², dördü serpantin akış kanalı geometrisinde ise 50 cm² dir. Hidrojen gaz akış hızı 0,15 slm (litre/dk), oksijen gazı akış hızı ise 0,1 slm de tutulmuştur. Conta olarak teflon ve silikon conta kullanılmıştır. Bu yakıt pilinde tutucu plaka olarak çelik kullanılmıştır. Farklı gaz difüzyon tabakalarının performans üzerine etkisinin incelendiği deneylerde ise farklı yakıt pili bileşenleri ile hazırlanmış dört yakıt pili AB1, AB2, AB3 ve AB4 kullanılmıştır.

AB1: Bu test yakıt pilindeki zar-elektrot yapısı Primea firmasından satın alınmıştır ve platin yükü 0.6 mg/cm² dir. Gaz difüzyon tabakası ise SGL Carbon'dan satın alınmış olan GDL 30 BC dir.

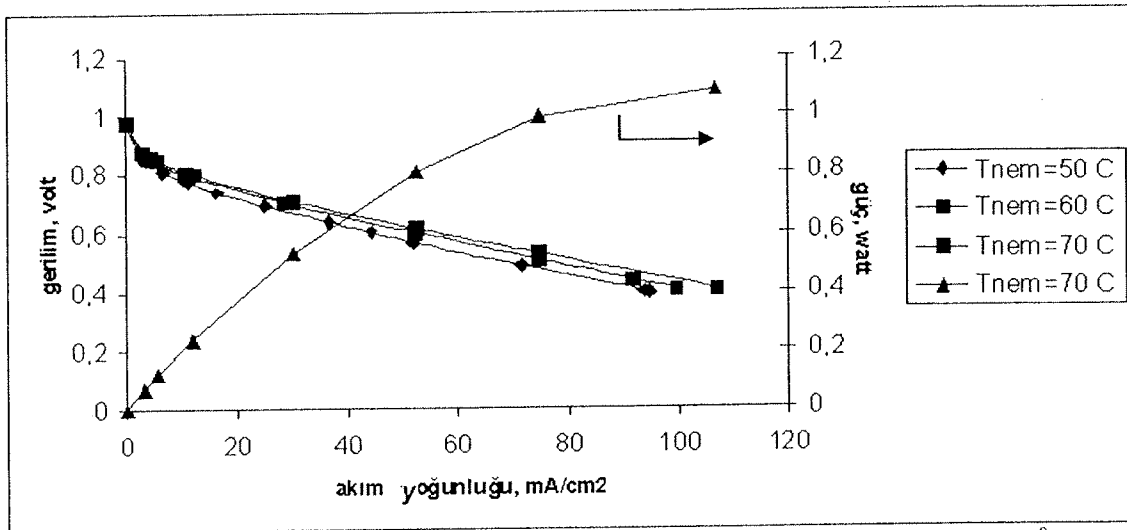
AB2: Bu test yakıt pilinde kullanılan zar-elektrot yapısı ve gaz difüzyon tabakası laboratuvarımızda kendi imkanlarımızla Yöntem 1'e göre hazırlanmıştır. Platin yükü 0.4 mg/cm² dir. Zar olarak Nafion 112 kullanılmıştır.

AB3: Bu test yakıt pilindeki zar-elektrot yapısı Primea firmasından satın alınmıştır ve platin yükü 0.6 mg/cm² dir. Gaz difüzyon tabakası ise kendi hazırladığımız tabakadır.

AB4: Bu test yakıt pilindeki zar-elektrot yapısı Primea firmasından satın alınmıştır ve platin yükü 0.6 mg/cm² dir. Gaz difüzyon tabakası ise Carbel firmasından satın alınan karbon kumaştır.

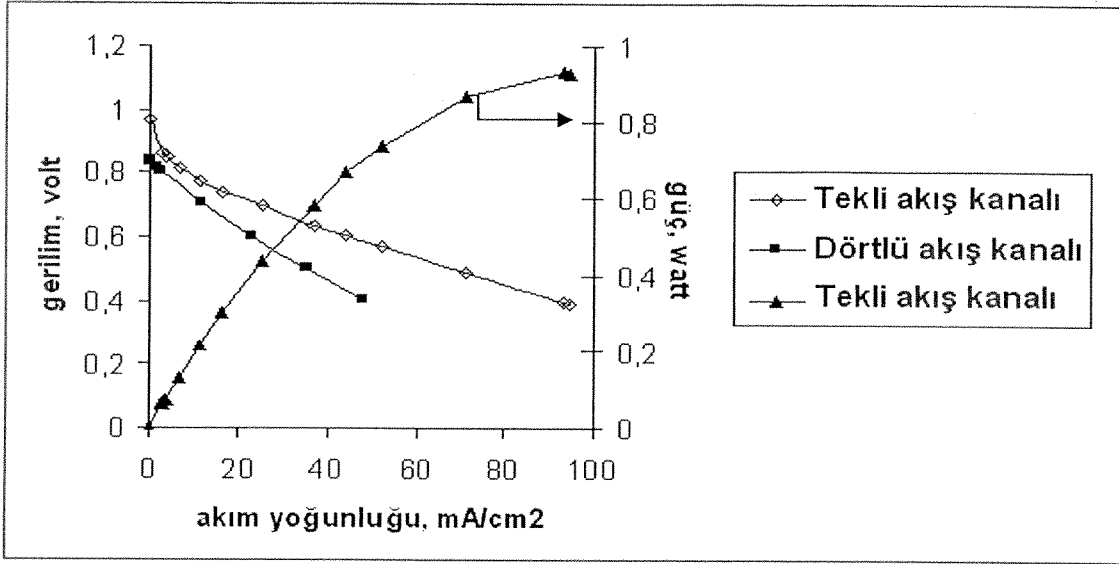
Bu test yakıt pillerinin hepsinde gaz dağıtım plakası olarak 25 cm² aktif alana sahip gaz akış kanalı geometrisi tekli serpantin olan altın kaplı bakır plaka, conta olarak teflon ve silikon, tutucu plaka olarak ise çelik kullanılmıştır. Hidrojen gazı akış hızı 0,15 slm (litre/dk), oksijen gazı akış hızı ise 0,1 slm de tutulmuştur. Performans ölçümleri pil sıcaklığının 30⁰C de ve nemlendirme sıcaklığının ise 50⁰C de olduğu koşullarda yapılmıştır.

Nemlendirme sıcaklığı parametresinin performans üzerine olan etkisinin incelendiği deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 15'te verilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi sabit yakıt pili sıcaklığına karşı nemlendirme sıcaklığı artırıldıkça performans artmaktadır. Bunun sebebi test yakıt pilinde kullanılan perflorosülfonik asit ve teflonun kopolimeri olan ve ticari adı Nafion olarak bilinen zarın nemlenmesiyle birlikte proton iletkenliğinin artmasıdır. Zar su moleküllerini absorbe ederek nemlendiğinde, protonlar zarın yapısındaki SO_3^- iyonuna tutunurlar ve su molekülleriyle birleşerek hidronyum iyonlarını oluştururlar. Hidronyum iyonları tamamen hareketlidir ve bir SO_3^- iyonundan diğerine devamlı geçerek nemlenmiş katı elektroliti hidrojen iyonları için oldukça iletken hale getirirler (Grujicic, 2004). Dolayısıyla zar yeterince nemlenmeyince proton iletkenliği azalmakta ve direnci artmaktadır.



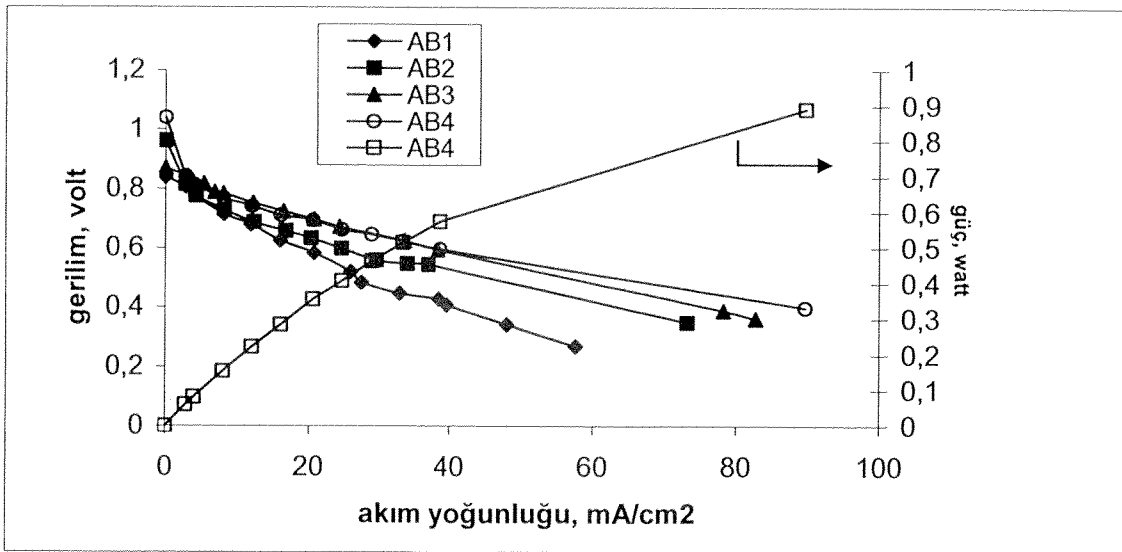
Şekil 15 Nemlendirme sıcaklığının yakıt pili performansı üzerine etkisi, $T_{pil}=30^{\circ}C$

Gaz akış kanalı geometrisinin performans üzerine olan etkisinin incelendiği deneylerin sonuçları ise Şekil 16'da verilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi aynı ortam koşullarında akış kanallarının sayısının tek kanaldan dört kanala çıkarılmasıyla performans düşmüştür. Paralel bir çok gaz akış kanalından akışın olması giriş ve çıkış gazları arasındaki basınç farkını düşürmektedir. Ayrıca suyun yoğunlaşmasından dolayı bir kanalın tıkanması durumunda diğer kanallardan akış olmaktadır. Burada 4'lü akış kanallı yakıt hücresinin alanının 50 cm^2 , tekli akış kanallı yakıt pilinin alanının ise 25 cm^2 olduğunun hatırlatılması gereklidir. Elektrot alanı arttıkça akım yoğunluğu aynı kalmak şartıyla aynı gerilimde daha yüksek akım beklenmektedir. Ancak bu çalışmada akış kanalı geometrisinin akım yoğunluğu değerini etkilediği görülmüştür. Çünkü aynı gaz akış hızları ve nemlendirme sıcaklığı, daha büyük alana sahip yakıt pilinin nemlenmesi için yeterli olmamıştır. Serpantin akış kanalı geometrisindeki problem; kanalların uzun olması ve bir çok kanal dönüşü olmasına bağlı olarak gazların taşınması için daha fazla basınç ihtiyacı olmasıdır. Oluşan suyun kanalları kapatmaması için her bir kanaldaki basınç düşüşünün su damlacığını kanalda tutan yüzey geriliminden daha fazla olması gerekmektedir. Böylece gaz akışı durduğunda kanalda su damlacığını taşıyabilmeye yetecek kadar basınç olmalı ve gaz yeniden akmaya başlamalıdır.



Şekil 16 Akış geometrisinin yakıt pili performansı üzerine etkisi, $T_{pil}=30^{\circ}C$, $T_{nem}=50^{\circ}C$

Farklı gaz difüzyon tabakalarının performans üzerine etkisinin incelendiği deneylerin sonuçları Şekil 17'de verilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi farklı gaz difüzyon tabakaları kullanıldığında performans değişmektedir. Bunun sebebi gaz difüzyon tabakalarının yapısına bağlı olarak akış kanallarından difüzyon tabakasını geçerek elektrotlara ulaşan gazların taşınımının kolaylaşması veya zorlaşması ve tüketilen oksijen miktarının artmasına veya azalmasına bağlı olarak yüksek ve düşük akım yoğunluklarının elde edilmesidir. Yakıt pili çalışırken gaz difüzyon tabakasında oluşan su, gaz difüzyon tabakasının efektif porozitesini değiştirebilir. Bu yüzden gaz difüzyon tabakalarında hidrofobik yapıyı sağlamak amacı ile teflon kullanılmaktadır. Ayrıca gaz difüzyon tabakalarının kalınlığı da performansı etkileyen bir faktördür. Kalınlığın fazla olması gazların difüzyon yolunu uzattığından ve fazla ince olması da temas direncini artırdığından, kalınlığın optimum değerinin saptanması gerekmektedir.

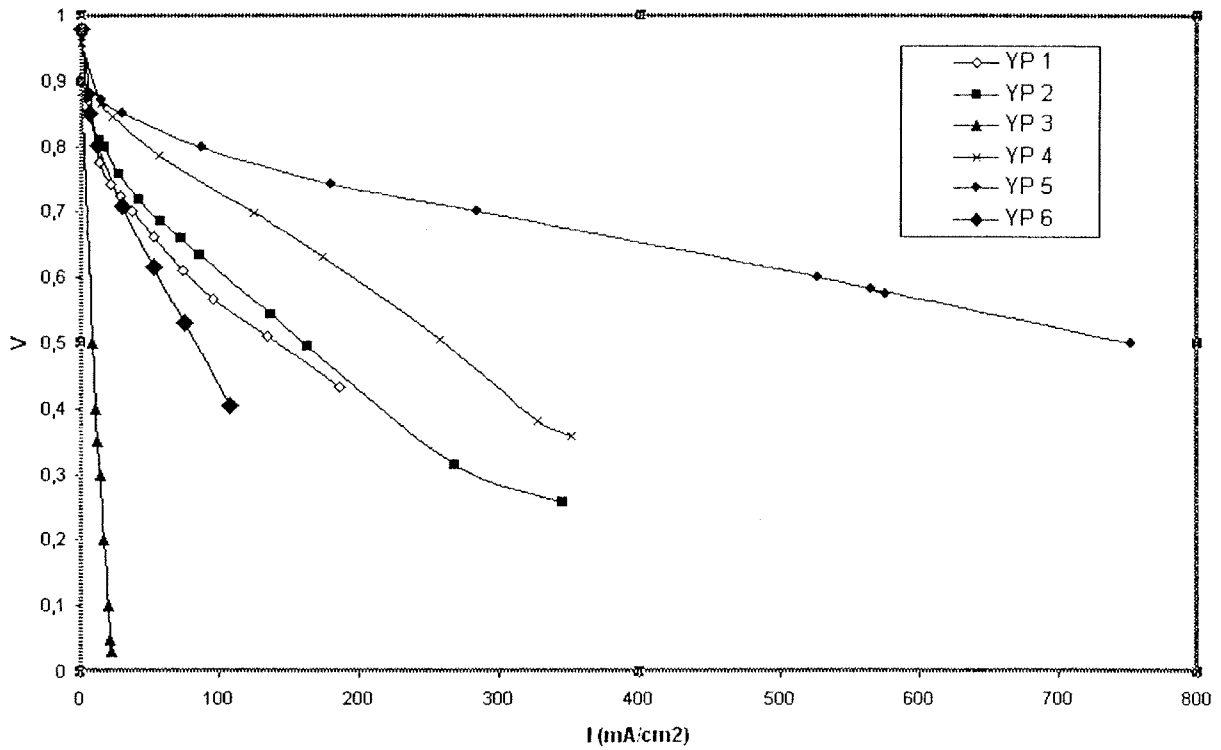


Şekil 17 Farklı gaz difüzyon tabakalarının yakıt pili performansı üzerine etkisi, $T_{pil}=30^{\circ}C$, $T_{nem}=50^{\circ}C$

Daha sonra yapılan deneyler sonucunda kullanılan conta'nın kalınlığının fazla olmasından dolayı performansın literatür değerinden düşük çıktığı saptanmıştır. Kullanılan conta inceltirilerek yüksek performans değerlerine ulaşılmıştır. Bu çalışmanın sonuçları Şekil 18'de ve kullanılan yakıt pillerinin bileşenleri ise Tablo 6'da verilmektedir.

Tablo 6 Kullanılan yakıt pillerinin bileşenleri

Yakıt pili	Tpil,Tgaz hattı, Tnem (°C)	Donanım	Alan (cm ²)	MEA	Conta kalınlığı (mm)
YP 1	55,55,55	Electrochem	5	Electrochem	0.2
YP 2	55,55,55	Electrochem	5	Electrochem	0.2
YP 3	50,85,75	Electrochem	5	OMG	0.6
YP 4	75,75,80	Electrochem	5	Electrochem	0.2
YP 5	50,85,75	Electrochem	5	OMG	0.2
YP 6	30,-,70	Laboratuar	25	OMG	0.6



Şekil 18 Farklı yakıt pili bileşenlerinin performans üzerine etkileri

4.3 Katot Elektrotu Metalofitalosiyenin Katalizörler ile Hazırlanan PEM Yakıt Pili Performansı

Belirtilen şekilde fitalosiyenler ile hazırlanan zar elektrot yapıları Electrochem firmasının 5 cm² lik aktif alana sahip yakıt pilinde denenmiştir. Bu yakıt pili grafit plakalar ile altın kaplama bakır akım toplayıcılarından oluşmaktadır. Bu pilin laboratuarda geliştirilen pile tercih edilmesinin nedeni aktif alanının beşte bir olması ve dolayısıyla kısıtlı olarak sentezlenebilen katalizörlerin daha etkin kullanımının sağlanmasıdır. Fitalosiyenin performans araştırma deneylerinde pil sıcaklığı 55 °C de tutulmuştur. Pile gaz taşıyan hatlar da aktif olarak ısıtmalı hale getirilmiş ve pile giren gazların tam olarak neme doymuş olmalarını garanti altına alabilmek için bu hatlar 55°C de tutulmuştur. Gazların nemlenmesi ise su banyosuna yerleştirilmiş gaz yıkama şişeleri ile sağlanmıştır. Belirtilen su banyosunun sıcaklığı ise 80°C de tutulmuştur. Zar elektrot yapılarının anot elektrotları hazırlanırken 0.4mg Pt/cm² metal yükü baz alınmıştır ve yaklaşık olarak bu yüke ulaşılmıştır. Katot elektrotlarda ise 0.3-0.4 mg metal/cm² baz alınmıştır. Elektrot çözeltileri hazırlanırken 0.12g %5 Nafion çözeltisi/cm² kullanılmıştır. Deneyleri yapılan bileşenler ise şu şekilde hazırlanmıştır.

Co1: Katot: Karbon siyahına emdirilmiş %4 kobalt metali içeren kobalt fitalosiyenin 1000 °C de piroliz edilmiş ve 0.15 mg kobalt/cm² lik yükte katot hazırlanmıştır.

Anot: Etek %20 platin içeren katalizör ile 0.38 mg platin /cm² metal yükünde anot elektrotu hazırlanmıştır.

Co2: Katot: Karbon siyahına emdirilmiş %4 kobalt metali içeren kobalt fitalosiyenin 1000 °C de piroliz edilmiş ve 0.28 mg kobalt/cm² lik yükte katot hazırlanmıştır

Anot: Etek %20 platin içeren katalizör ile 0.35 mg platin /cm² metal yükünde anot elektrotu hazırlanmıştır.

Co3: Katot: Karbon siyahına emdirilmiş %4 kobalt metali içeren kobalt fitalosiyenin piroliz edilmemiş ve 0.36 mg kobalt/cm² lik yükte katot hazırlanmıştır.

Anot: Etek %20 platin içeren katalizör ile 0.4 mg platin /cm² metal yükünde anot elektrotu hazırlanmıştır.

Co4: Katot: Karbon siyahına emdirilmiş %4 kobalt metali içeren kobalt fitalosiyenin 600 °C de piroliz edilmiş ve 0.3 mg kobalt/cm² lik yükte katot hazırlanmıştır

Anot: Etek %20 platin içeren katalizör ile 0.4 mg platin /cm² metal yükünde anot elektrotu hazırlanmıştır.

Fe1: Katot: Karbon siyahına emdirilmiş %10 demir metali içeren demir fitalosiyenin 1000 °C de piroliz edilmiş ve 0.72 mg demir/cm² lik yükte katot hazırlanmıştır.

Anot: Etek %20 platin içeren katalizör ile 0.53 mg platin /cm² metal yükünde anot elektrotu hazırlanmıştır.

Fe2: Katot: Karbon siyahına emdirilmiş %4 demir metali içeren demir fitalosiyanın 1000 °C de piroliz edilmiş ve 0.23 mg demir/cm² lik yükte katot hazırlanmıştır.

Anot: Etek %20 platin içeren katalizör ile 0.46 mg platin /cm² metal yükünde anot elektrotu hazırlanmıştır.

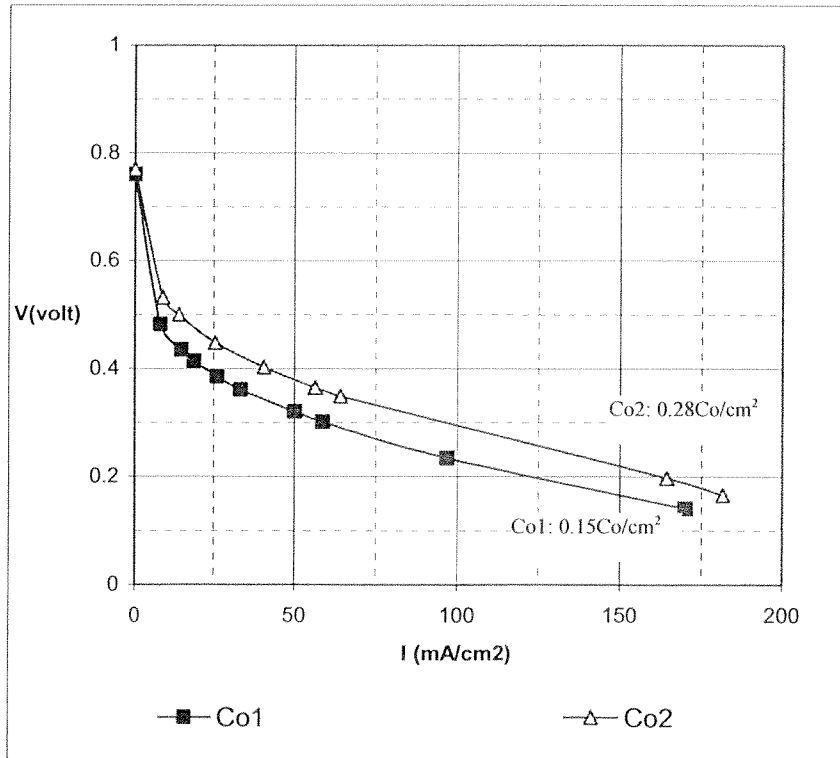
Pt Katot: Etek %20 platin içeren katalizör ile 0.41 mg platin /cm² metal yükünde anot elektrotu hazırlanmıştır

Anot: Etek %20 platin içeren katalizör ile 0.37 mg platin /cm² metal yükünde anot elektrotu hazırlanmıştır

Omg Katot: Metal yükü bilinmeyen ticari zar elektrot yapısı

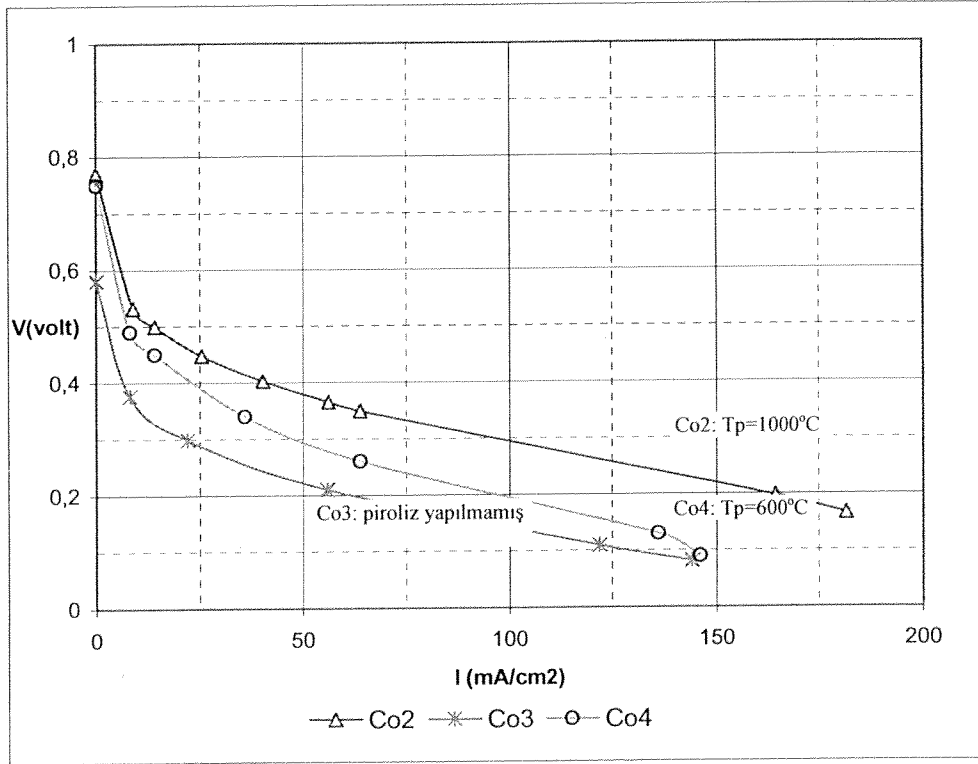
Anot: Metal yükü bilinmeyen ticari zar elektrot yapısı

Belirtilen tekniklerle %4 lük kobalt fitalosiyanın karbon siyahına emdirilmiş ve 1000°C de piroliz edilmiştir. Elde edilen aktif katalizörle Co1 koduyla belirtilen 0.15 mg Co/cm² ve Co2 koduyla belirtilen 0.28mg Co/cm² lik zar elektrot yapıları hazırlanmıştır. Elde edilen performans eğrileri Şekil 19'daki gibi elde edilmiştir. Metal miktarı iki katına çıkartıldığı halde performans artışıdaki artış iki kat olarak gerçekleşmemiştir. Bunun elektrot tabakasının kalınlaşmasından kaynaklandığı düşünülebilir.



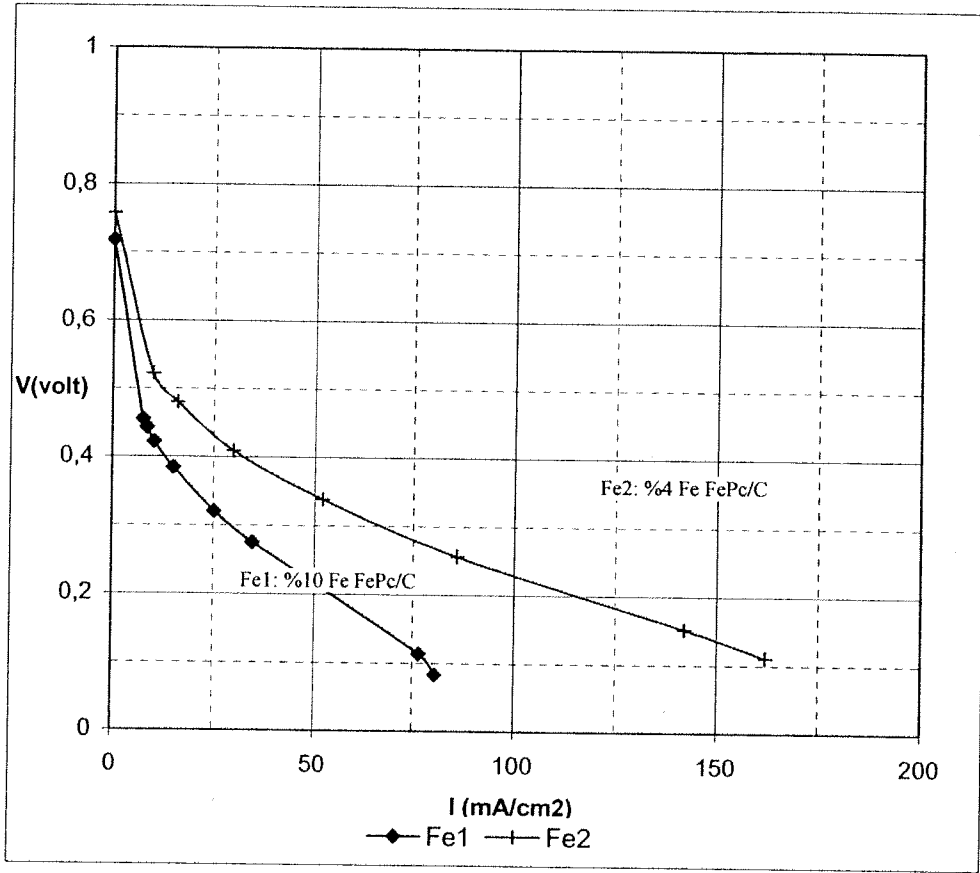
Şekil 19 Birim alana düşen kobalt yükünün yakıt pili performansına etkisi (T_{piroliz}=1000°C)

Farklı sıcaklıklarda piroliz yapılmış kobalt fitalosiyenin birim alandaki kobalt metal miktarı sabit tutularak zar elektrot yapıları hazırlanmış ve piroliz sıcaklığının performansa etkileri de araştırılmıştır. Şekil 20’de görülen Co2, Co3 ve Co4 sırasıyla 1000°C, 0°C ve 600°C de piroliz edilerek hazırlanmış zar elektrot yapılarını yansıtmaktadır. Piroliz sıcaklığı arttıkça yakıt pili performansında da artış gözlenmiştir.



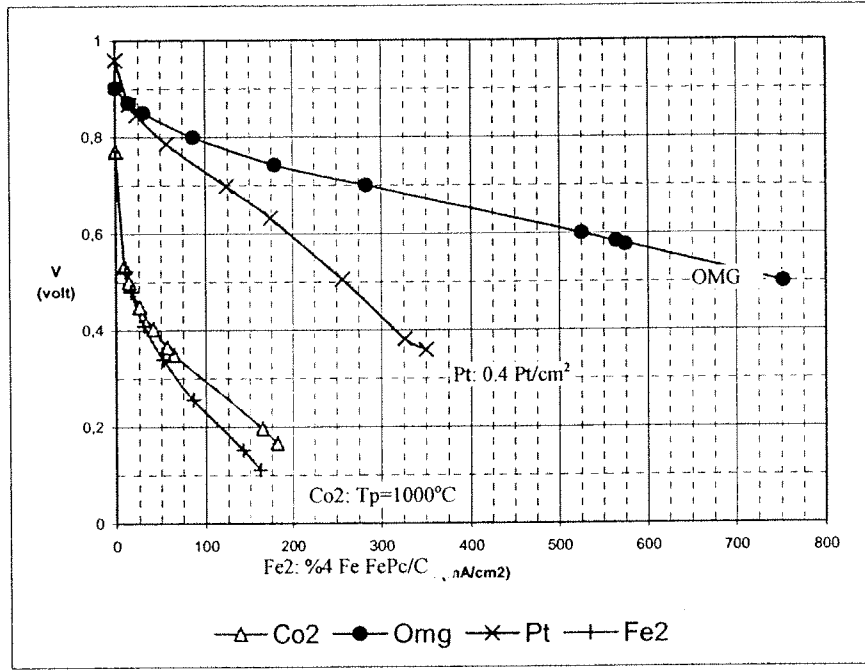
Şekil 20 Kobalt fitalosiyenin piroliz sıcaklığının yakıt pili performansına etkisi

Karbon siyahı emdirilen metal fitalosiyenin miktarının yakıt pili performansına etkileri de incelenmiş ve Şekil 21’de belirtilen performanslar elde edilmiştir. Fe1 ve Fe2 sırasıyla %10 luk ve %4 lük demir içeren demir fitalosiyenin emdirilmiş karbonun 1000°C de piroliz edilmesi sonucu hazırlanmış zar elektrot yapılarının performanslarını göstermektedir. Sanılanın aksine karbona emdirilen metal fitalosiyenin miktarı artırıldığında performans artışı gözlenmemiştir. Bilindiği gibi fitalosiyeninler büyük moleküllerdir. Dolayısıyla yüksek miktarda demir fitalosiyenin karbona dağıtılarak emdirilmesi mümkün olamamaktadır. Performans düşüşünün bundan kaynaklandığı ileri sürülebilir.



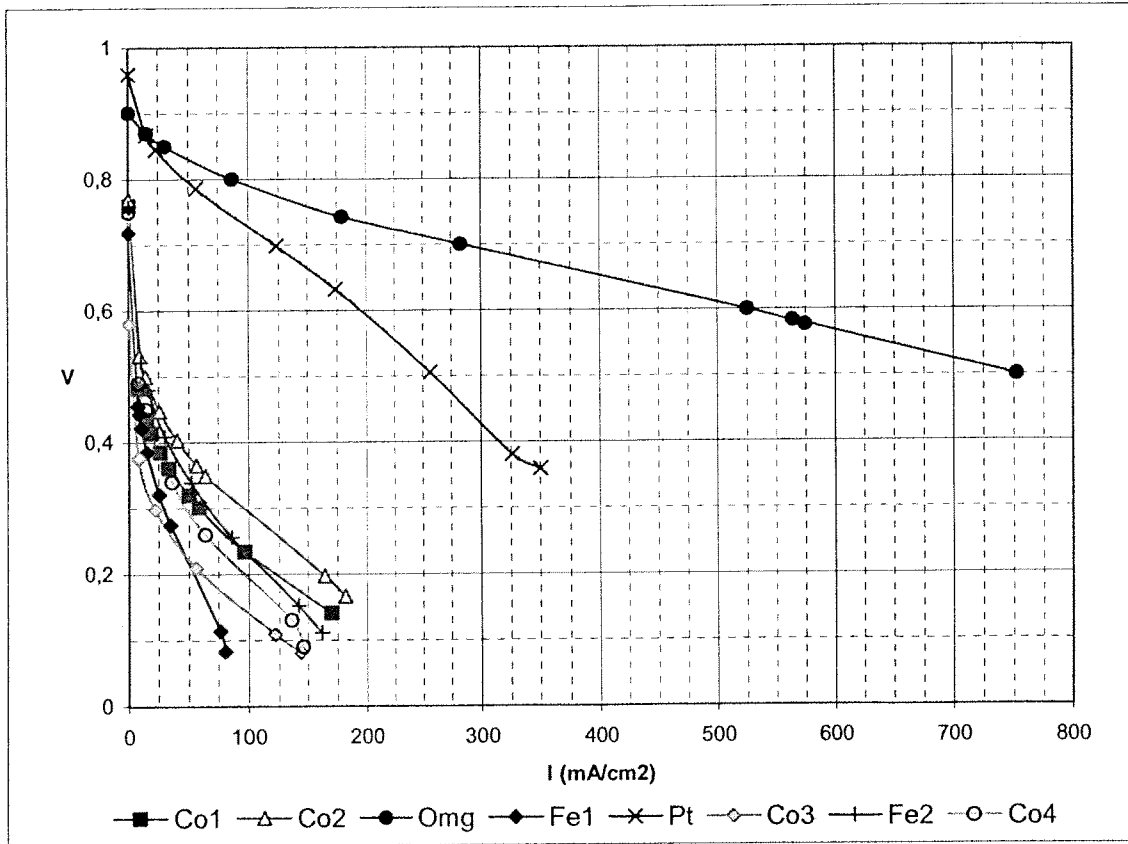
Şekil 21 Karbon siyahına emdirilen demir fitalosiyenin miktarının yakıt pili performansına etkisi (Tpiroliz=1000°C)

Şekil 22'de ise en iyi performans alınan kobalt ve demir fitalosiyeninler ile platin katotlarla elde edilen performansların karşılaştırılması yapılmıştır. Pt ile belirtilen eğri laboratuarda kullanılan tekniklerle hazırlanmış, anot ve katotta 0.4mg Pt/cm² yüke sahip zar elektrot yapısının performansını göstermektedir. Burada kullanılan teknik ve zar tamamen aynı olup fitalosiyenin katalizörlerin performansının karşılaştırılması için iyi bir referans oluşturmaktadır. Omg ile belirtilen eğri ise OMG firmasının ticari zar elektrot yapısı ile yapılan deneyler sırasında elde edilen performansı yansıtmaktadır. Ancak bu zar elektrot yapısının metal yükü (platin miktarı) belirtilmediğinden laboratuarda hazırlanan Pt zar elektrot ile karşılaştırılması mümkün olmamaktadır.



Şekil 22 Kobalt ve demir fitalosiyenler ile platin katotlu yakıt pillerinin karşılaştırılması

Fitalosiyenler ile yapılan tüm deneyler ile Pt ve Omg zar elektrot yapılarının karşılaştırılması ise Şekil 23'te verilmiştir.



Şekil 23 Yapılan bütün performans testlerinin karşılaştırılması

5 SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Performansa farklı parametrelerin etkisinin incelendiği deneylerin sonuçları hem yakıt pilinin çalışma koşullarının hem de kullanılan yakıt pili bileşenlerinin performans üzerine etkisinin olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla yakıt pilinde iyi bir performans elde etmek için optimum çalışma koşullarının sağlanması ve uygun malzemelerin seçilmesi gerekmektedir.

Fitalosiyanimler ile yapılan deneylerde kobalt fitalosiyanimlerin demir fitalosiyanimlere göre daha aktif olduğu görülmüştür. Ayrıca fitalosiyanimler ile hazırlanmış katot katalizörlerin yüksek sıcaklıkta piroliz edilmesinden sonra aktifleştirdiği de gözlemlenmiştir. Piroliz edilmeyen fitalosiyanimlerde en düşük performans alınırken 1000°C de piroliz edilen fitalosiyanimlerin en yüksek performansı gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır. Ancak, fitalosiyanimler büyük moleküller olduğu için karbona kısıtlı bir miktar yüklemek mümkün olmaktadır. Bunun sonucunda birim alanda istenilen metal yüküne ulaşabilmek ancak elektrot kalınlığını artırarak mümkün olmaktadır. Elektrot kalınlığını ise belli bir miktarın üstüne çıkartmak mümkün olmamaktadır.

Yapılan deneyler sonucunda elde edilen performans eğrileri incelendiğinde, katot elektrot olarak fitalosiyanimlerin kullanıldığı yakıt pillerinin performansının, platinin kullanıldığı yakıt pillerinin performansından çok daha düşük olduğu görülmektedir. Ancak, deneylerde kullanılan karbona emdirilmiş platin yüzdesinin fitalosiyanim yüzdesinden çok daha fazla olması, platin elektrotların daha aktif kullanımını sağlamış olabilir. Bu nedenle fitalosiyanimlerin karbona emdirilebilme yüzdesinin farklı teknikler kullanılarak artırılması gerekmektedir. Elde edilecek yüksek miktarda fitalosiyanim yüklü katalizörler hem daha aktif olabilecektir hem de elektrot kalınlığının düşmesine bağlı olarak katot elektrotun daha efektif kullanılabilmesi sağlanacaktır.

Mevcut PEM yakıt pili sistemleri optimum 80°C de çalışmaktadır. Bu sıcaklık yakıt pillerinin nemlenmesi dolayısıyla maksimum proton iletkenliği için gerekmektedir. Bu da 100°C'nin üzerinde atmosferik basınçta mümkün olmamaktadır. 200°C de çalışan yakıt pilleri ısı ve güç uygulamalarının entegrasyonunda daha verimli olarak kullanılabilirler. Ayrıca dış nemlenmenin azaltılması veya tamamen ortadan kaldırılması yakıt pili sisteminin karmaşıklığını, ağırlığını ve maliyetini önemli ölçüde azaltacaktır. Ayrıca yakıt pili performansı basıncın artmasıyla artmaktadır. Yüksek basınçlarda açık devre voltajının (OCV) daha yüksek olması Nernst denklemiyle açıklanmaktadır. Performans eğrisi basıncın artmasıyla pozitif olarak değişmektedir. Bu performans artışının sebebi reaktan gazların kısmi basıncının artmasıdır. Dolayısıyla daha yüksek performans ölçümleri yakıt pilinin yüksek sıcaklık ve yüksek basınçta çalışması ile artacaktır.

6 YARARLANILAN KAYNAKLAR

Anderson J.S., Bradbrook F., Cook A.H., Linstead R.P., J. Chem. Soc., p1151, (1938).

Barrett P.A., Dent C.E., Linstead R.P., J. Chem. Soc., p1719, (1936).

Barrett P.A., Frye D.A., Linstead R.P., J. Chem. Soc., p1157, (1938).

Ergül M.T., Türker L., Eroğlu İ., "An Investigation on the Performance Optimization of an Alkaline Fuel Cell", Int.J. Hydrogen Energy, 22(10/11): 1039-1045, (1997).

Grujicic, M., Zhao, C.L., Chittajallu, K.M., Ochterbeck, J.M., "Cathode and interdigitated air distributor geometry optimization in polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cells", Materials Science and Engineering, B-108, 241-252, (2004).

Han E., Eroğlu İ., Türker L., "Performance of an Alkaline Fuel Cell with Single or Double Layer Electrodes", Int.J. Hydrogen Energy, 25: 157-165, (2000).

Hoogers G., "Fuel Cell Technology Handbook", CRC Press, USA, (2003).

Kwak S.H., Yang T.H., Kim C.S., Yoon K.H., "The effect of Platinum Loading in the self-humidifying polymer electrolyte membrane on water uptake", Journal of Power Sources, 118 200-204, (2003).

Lalande G., Cote R., Tamizhmani G., Guay D., Dodolet J.P., Dignard-Bailey L., Weng L. T., Bertrand P., "Physical, Chemical and Electrochemical Characterization of Heat-Treated Tetracarboxylic Cobalt phthalocyanine Adsorbed on Carbon Black as Electrocatalyst for Oxygen Reduction in Polymer Electrolyte Fuel Cells", Electrochimica Acta, 40: 2635-2646, (1995).

Lalande G., Faubert G., Cote R., Guay D., Dodolet J.P., Weng L.T., Bertrand P., "Catalytic Activity and Stability of Heat-Treated Iron Phthalocyanines for the Electroreduction of Oxygen in Polymer Electrolyte Fuel Cells", Journal of Power Sources, 61: 227-237, (1996).

Lee H.K., Park J.H., Kim D.Y., Lee T.H., "A Study on the Characteristics of the Diffusion Layer Thickness and Porosity of the PEMFC", Journal of Power Sources, 131: 200-206, (2004).

Lee S.J., Mukerjee S., McBreen J., Rho Y.W., Kho Y.T., Lee T.H., "Effects of Nafion Impregnation on Performances of PEMFC Electrodes", Electrochimica Acta, 43(24): 3693-3701, (1998).

Passalacqua E., Lufrano F., Squadrito G., Patti A., Giorgi L., "Nafion content in the catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells: effects on structure and performance", Electrochimica Acta, 46, 799-805, (2001).

Passos R.R., Ticianelli E.A., "Effects of Operational Conditions on the Membrane and Electrode Properties of a Polymer Electrolyte Fuel Cell", J.Braz.Chem.Soc., 13(4):483-489, (2002).

Phoguat N., Vasudevan P., "Electrocatalytic Activity of Some Metal Phthalocyanine Compounds for Oxygen Reduction in Phosphoric Acid", *Journal of Power Sources*, 69(1-2): 161-163, (1997).

Qi Z., Kaufman A., "Enhancement of PEM fuel cell performance by steaming or boiling the electrode", *Journal of Power Sources*, 109, 227-229, (2002).

Sridhar P., Perumal R., Rajalakshmi N., Raja M., Dhathathreyan K.S., "Humidification Studies on Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell", *Journal of Power Sources*, 101: 72-78, (2001).

USP 2,129,013 ; Sept. 6, 1938.

USP 2,216,868 ; Oct. 8, 1940.

USP 2,276,598 ; Mar. 17, 1942.

USP 2,469,663 ; May 10, 1949.

USP 2,673,854 ; Mar. 30, 1954.

USP 3,074,958 ; Jan. 22, 1963.

USP 3,140,292 ; July 7, 1964.

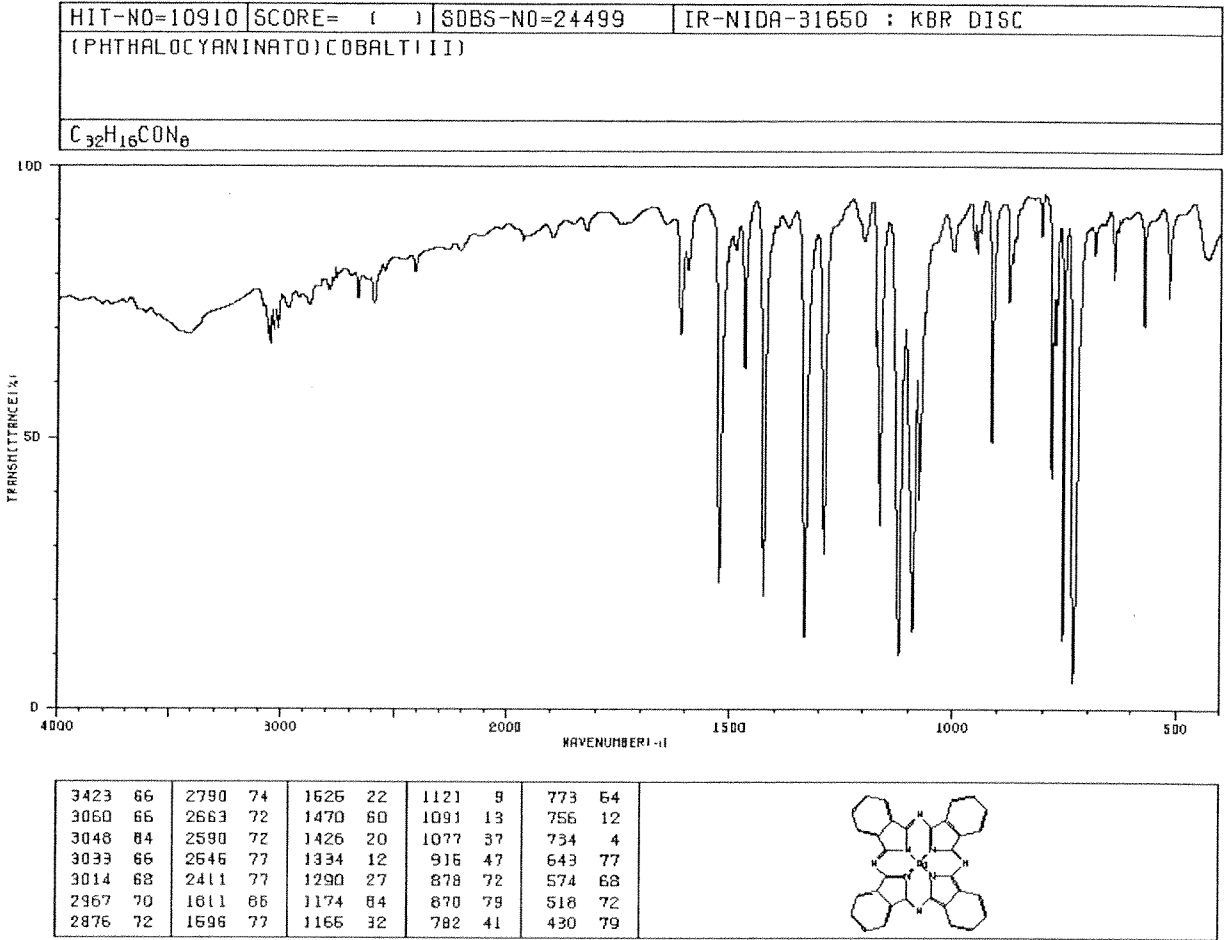
USP 4,906,747 ; Mar. 6, 1990.

Venkataraman K., *The Chemistry of Dyes and Pigments*, Vol. 5, 1971

Wendt H., Gotz M., *Eur.Pat.Appl. EP 951084 A2* 20 Oct., pp.8, (1999).

EKLER

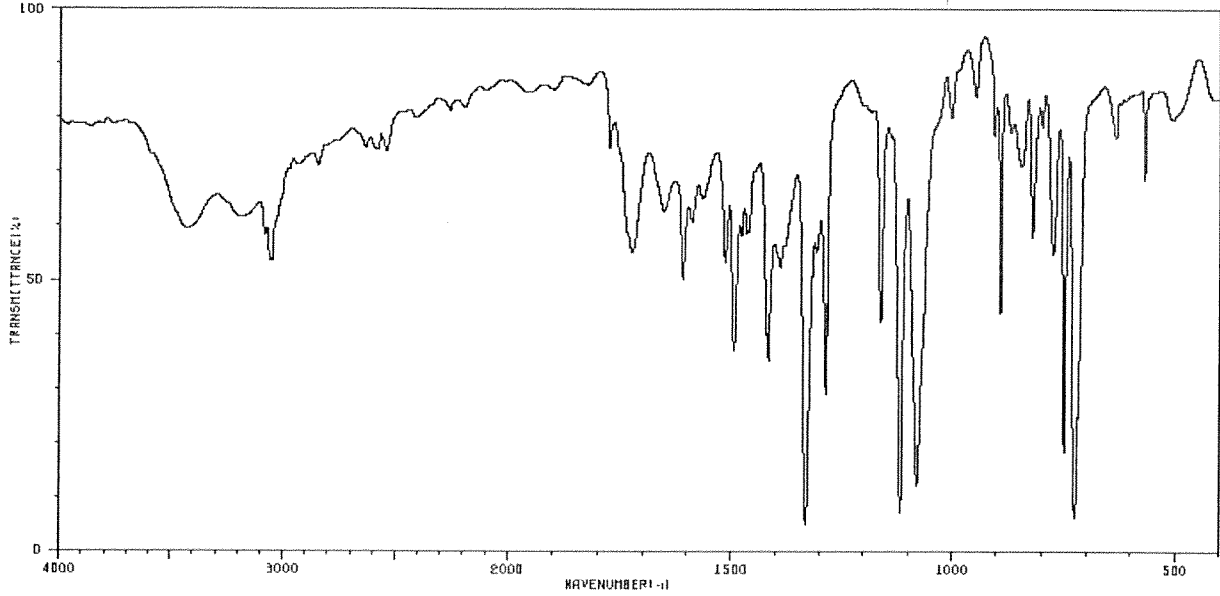
EK 1



Şekil E.1 Kobalt fitalosiyenin için KBR diskte çekilmiş infrared spektrum

Kaynak: http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/cgi-bin/cre_frame_disp.cgi?sdbno=24499

HIT-NO=3442	SCORE= ()	SDBS-NO=5223	IR-NIDA-30313 : KBR DISC
(PHTHALOCYANINATO) IRON(III)			
C ₃₂ H ₁₆ FeN ₈			



3436	57	2936	68	1614	62	1390	50	893	42
3425	57	2846	68	1495	36	1332	4	822	57
3194	80	1724	53	1478	57	1308	53	776	53
3189	60	1664	60	1468	67	1287	28	752	18
3083	57	1609	49	1461	57	1164	41	727	6
3061	52	1589	58	1422	38	1118	7	722	23
3051	52	1564	62	1416	34	1080	12	671	66



Şekil E.2 Demir fitalosiyenin için KBR diskte çekilmiş infrared spektrum

. Kaynak: http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/cgi-bin/cre_frame_disp.cgi?sdbno=5223

MATERIAL SAFETY DATA SHEET

"NAFION" FILMS

CHEMICAL PRODUCT/COMPANY IDENTIFICATION

Material Identification

"NAFION" is a registered trademark of DuPont.

Tradenames and Synonyms

"NAFION" 117, 120
"NAFION" NE105, NE105F, NE1135, NE115N, NE151F,
"NAFION" NE1035, NF1035N,
"NAFION" NE112, NF115,
"NAFION" NX112F, NX115F, NX117F

Company Identification

Manufacturer/Distributor

DuPont Ion Power Incorporated
Fluoropolymers Glasgow Pines Industrial
1007 Market Street Park
Wilmington, DE 102 East Scotland Drive
19898 Bear, DE 19701
 (302) 832-9550

Phone Numbers

Product Information 1-(800) 441-7515
Transport Emergency 1-(800) 424-9300
Medical Emergency 1-(800) 441-3637

COMPOSITION/ INFORMATION ON INGREDIENTS

Components

Material	CAS Number	%
TETRAFLUOROETHYLENE/PERFLUORO (4-METHYL-3, 6-DIOXA-7-OCTENE-1- SULFONIC ACID) CO POLYMER or	31175-20-9	100
TETRAFLUOROETHYLENE/PERFLUORO (4-METHYL-3, 6-DIOXA-7-OCTENE-1- SULFONYL FLUORIDE) COPOLYMER or	26654-97-7	100
Sodium Salts of above		

Components (Remarks)

Material is not known to contain Toxic Chemicals under Section 313 of Title III of the Superfund Amendments and Reauthorization Act of 1986 and 40 CFR part 372.

HAZARDS IDENTIFICATION

Potential Health Effects

ADDITIONAL HEALTH EFFECTS

Read "Safety on Handling and Use" Bulletin E63118 before using "Nafion."

ACUTE OR IMMEDIATE EFFECTS: ROUTES OF ENTRY AND SYMPTOMS

INGESTION: Not a probable route of exposure

SKIN: Prolonged contact may cause skin irritation to some individuals.

EYE: Reversible cornea opacity and mild conjunctivitis.

INHALATION: Not respirable in pellet form. Inhalation of fumes from overheating or burning "Nafion," or from smoking tobacco or cigarettes contaminated with polymer dust, may cause polymer fume fever, a flu-like illness with chills and fever. Symptoms may not occur for several hours after exposure and go away in 24-48 hours even in absence of treatment.

Carcinogenicity Information

None of the components present in this material at concentrations equal to or greater than 0.1% are listed by IARC, NTP, OSGA, or ACGIH as a carcinogen.

FIRST AID MEASURES

First Aid

INHALATION

If exposed to fumes from overheating or combustion, remove to fresh air.

SKIN CONTACT

The compound is not likely to be hazardous by skin contact but cleansing the skin after use is advisable.

EYE CONTACT

In case of contact, immediately flush eyes with plenty of water for at least 15 minutes. Call a physician.

INGESTION

No specific intervention is indicated as compound is not likely to be hazardous by ingestion. Consult a physician if necessary.

FIRE FIGHTING MEASURES

Flammable Properties

Flash Point: N/A
Method: N/A

Hazardous gases/vapors produced in fire are hydrogen fluoride (HF), and, organic fluorine compounds.

Extinguishing Media

Water, Foam, Dry Chemical, CO₂

Fire Fighting Instructions

Wear protective clothing and use self-contained breathing equipment to protect from acidic fluoride fumes.

ACCIDENTAL RELEASE MEASURES

Safeguards (Personnel)

Note: Review the FIREFIGHTING MEASURES and HANDLING (PERSONNEL) sections before proceeding with cleanup. Use appropriate PERSONAL PROTECTIVE EQUIPMENT during cleanup.

Accidental Release Measures

Pick up to avoid slipping hazard.

HANDLING AND STORAGE

Handling

See FIRST AID and PERSONAL PROTECTIVE EQUIPMENT Sections.

Storage

Store in cool, dry place. Keep away from flammable materials.

EXPOSURE CONTROLS/PERSONAL PROTECTION

Engineering Controls

VENTILATION: Local exhaust for operations above 150 C (302 F)

Personal Protective Equipment

EYE/FACE PROTECTION

Wear safety glasses.

Recommended glove material: No information was found for selection of materials of construction for protective clothing.

RESPIRATOR Use a NIOSH approved positive pressure air supplied respirator if concentrations may exceed exposure limits. Air purifying respirators are inadequate for this material.

Exposure guidelines

Exposure Limits
"NAFION" FILMS

PEL (OSHA)	Particulates (Not Otherwise Regulated) 15 mg/m ³ , 8 Hr. TWA, total dust 5 mg/m ³ , 8 Hr. TWA, respirable dust
------------	--

PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

Physical Data

% Volatiles	none
Solubility in Water	Insoluble
Odor	None
Form	Membrane
Color	Natural

STABILITY AND REACTIVITY

Chemical Stability

Stable at normal temperatures and storage conditions.

Conditions to Avoid

At temperatures above 150 C (302 F), toxic and corrosive decomposition fumes are liberated.

Incompatibility with other materials

None reasonably foreseeable.

Decomposition

HAZARDOUS DECOMPOSITION PRODUCTS- hydrogen fluoride, carbonyl fluoride, toxic fluoro-organic compounds.

ECOLOGICAL INFORMATION

Ecotoxicological Information

AQUATIC TOXICITY:

No information is available. Toxicity is expected to be low based on insolubility in water.

DISPOSAL CONSIDERATIONS

Waste Disposal

Preferred options for disposal are (1) recycling and (2) landfill. Incinerate only if incinerator is capable of scrubbing out hydrogen fluoride and other acidic combustion products. Treatment, storage, transportation, and disposal must be in accordance with applicable federal, state/provincial, and local regulations.

TRANSPORTATION INFORMATION

Shipping Information

DOT

Not regulated.

REGULATORY INFORMATION

U.S. Federal Regulations

TSCA Inventory Status: In compliance with TSCA Inventory requirements for commercial purposes.

State Regulations (US)

STATE RIGHT-TO-KNOW LAWS

No substances on the state hazardous substances list, for the states indicated below, are used in the manufacture of the products on this Material Safety Data Sheet.

SUBSTANCES ON THE PENNSYLVANIA HAZARDOUS SUBSTANCES LIST PRESENT AT A CONCENTRATION OF 1% OR MORE (0.01% FOR SPECIAL HAZARDOUS SUBSTANCES): None known

WARNING: SUBSTANCES KNOWN TO THE STATE OF CALIFORNIA TO CAUSE CANCER, BIRTH DEFECTS OR OTHER REPRODUCTIVE HARM: None known.

SUBSTANCES ON THE NEW JERSEY WORKPLACE HAZARDOUS SUBSTANCE LIST PRESENT AT A CONCENTRATION OF 1% OR MORE (0.1% FOR SUBSTANCES IDENTIFIED AS CARCINOGENS, MUTAGENS OR TERATOGENS): None known.

OTHER INFORMATION

Additional information

MEDICAL USE: CAUTION: Do not use in medical applications involving permanent implantation in the human body. For other medical applications see DuPont Bulletin No. H-50102.

The data in this Material Safety Data Sheet relates only to the specific material designated herein and does not relate to use in combination with any other material or in any process.

Responsibility for MSDS:L.W. Buxton

Manufacturer Address:

DuPont Fluoropolymers
Chesnut Run Plaza 713
Wilmington, DE 19880-0713

Telephone:

(302) 999-4658

Distributor Address:

Ion Power, Inc.
Glasgow Pines Industrial Park
102 East Scotland Drive
Bear, DE 19701 USA

Telephone:

(302) 832-9550

Fax:

(302)832-9551

MATERIAL SAFETY DATA SHEET

REVISED 13-AUG-1999, JULY 19, 2004

CHEMICAL PRODUCT/COMPANY IDENTIFICATION

Material Identification

LIQUION-1100, LIQUION-1000

Company Identification

MANUFACTURER/DISTRIBUTOR

Ion Power, Inc

102 East Scotland Drive

Bear, DE 19701

PHONE NUMBERS

Product Information : 1-(302)832-9550

Transport Emergency : 1-(800)535-5053

Medical Emergency : 1-(800)535-5053

COMPOSITION/INFORMATION ON INGREDIENTS

Components

Material CAS Number %

PERFLUOROSULFONIC ACID/TFE COPOLYMER 31175-20-9 15
WATER 7732-18-5 50 - 80
1-PROPANOL 71-23-8 0 -10
2-PROPANOL 67-63-0 0 - 15
*METHANOL 67-56-1 <1
MIXED ETHERS AND OTHER VOCs <1
* Disclosure as a toxic chemical is required under Section 313 of
Title III of the Superfund Amendments and Reauthorization Act of 1986
and 40 CFR part 372.

HAZARDS IDENTIFICATION

Potential Health Effects

ADDITIONAL HEALTH EFFECTS

Read "Safety in Handling and Use" Bulletin E63118 before using
solution of "Nafion".

No data for "Nafion" solutions.

PERFLUOROSULFONIC ACID/TFE COPOLYMER

Prolonged contact may cause skin irritation to some individuals.
Contact with eyes may cause reversible cornea opacity and mild
conjunctivitis.

Inhalation of fumes from overheating or burning "Nafion", or from
smoking tobacco or cigarettes contaminated with polymer, may cause
polymer fume fever, a flu-like illness with chills and fever.

Symptoms may not occur for several hours after exposure and go
away in 24-48 hours even in absence of treatment.

"Nafion" is a registered trademark of Dupont

1-PROPANOL

Inhalation of n-Propyl Alcohol may cause irritation of the nose
and throat with sneezing, sore throat or runny nose.

Repeated and/or prolonged skin contact with n-Propyl Alcohol may
cause defatting of the skin with itching, redness or rash. There
are inconclusive or unverified reports of human sensitization.

Skin permeation may occur in amounts capable of producing the
effects of systemic toxicity.

Eye contact with n-Propyl Alcohol may cause eye irritation with
tearing, pain or blurred vision. Contact with the vapor or
aerosol may cause eye irritation with tearing, pain or blurred
vision.

Ingestion of n-Propyl Alcohol may cause irritation of the lower
digestive tract with pain or diarrhea. A major ingestion hazard
is aspiration (liquid entering the lungs during ingestion or
vomiting) which may result in "chemical pneumonia". Symptoms
include coughing, gasping, choking, shortness of breath, bluish
discoloration of the skin, rapid breathing and heart rate, and
fever. Pulmonary edema or bleeding, drowsiness, confusion, coma
and seizures may occur in more serious cases. Symptoms may
develop immediately or as late as 24 hours after exposure,
depending on how much chemical entered the lungs.

Inhalation, ingestion or skin contact with n-Propyl Alcohol may
cause non-specific effects such as headache, nausea and weakness;
and central nervous system depression with dizziness, confusion,
incoordination, drowsiness or unconsciousness.

Increased susceptibility to the effects of n-Propyl Alcohol may be
observed in persons with pre-existing disease of the skin.

2-PROPANOL

Inhalation of Isopropyl Alcohol may cause irritation of the nose
and throat with sneezing, sore throat or runny nose.

Repeated and/or prolonged skin contact with Isopropyl Alcohol may
cause defatting of the skin with itching, redness or rash. There
are inconclusive or unverified reports of human sensitization.

Eye contact with Isopropyl Alcohol may cause eye irritation or

injury with tearing, pain or blurred vision. Contact with the vapor or aerosol may cause eye irritation with tearing, pain or blurred vision.

Ingestion of Isopropyl Alcohol may cause irritation of the digestive tract with stomach pain, heartburn, nausea, vomiting or diarrhea; however there may be no symptoms at all. A major ingestion hazard is aspiration (liquid entering the lungs during ingestion or vomiting) which may result in "chemical pneumonia". Symptoms include coughing, gasping, choking, shortness of breath, bluish discoloration of the skin, rapid breathing and heart rate, and fever. Pulmonary edema or bleeding, drowsiness, confusion, coma and seizures may occur in more serious cases. Symptoms may develop immediately or as late as 24 hours after exposure, depending on how much chemical entered the lungs.

Inhalation, ingestion or skin contact with Isopropyl Alcohol may include non-specific effects such as headache, nausea and weakness; flushing of the face; and low blood pressure. Repeated and/or prolonged exposure may cause central nervous system depression with dizziness, confusion, incoordination, drowsiness or unconsciousness. Gross overexposure may cause fatality.

Increased susceptibility to the effects of Isopropyl Alcohol may be observed in persons with pre-existing disease of the skin.

METHANOL

The fatal dose of Methyl Alcohol by ingestion is from 60 to 250 ml.

Inhalation of Methyl Alcohol may cause irritation of the nose and throat with sneezing, sore throat or runny nose.

Skin contact with Methyl Alcohol may cause irritation with itching, burning, redness, swelling or rash. Skin permeation may occur in amounts capable of producing the effects of systemic toxicity.

Eye contact with Methyl Alcohol may cause eye irritation with tearing, pain or blurred vision.

Ingestion of Methyl Alcohol may cause irritation of the digestive tract with stomach pain, heartburn, nausea, vomiting or diarrhea; however there may be no symptoms at all.

Inhalation, ingestion or skin contact with Methyl Alcohol by may cause temporary mild depression of the central nervous system with dizziness, confusion, incoordination or drowsiness followed by an asymptomatic period usually ranging from 12 to 24 hours.

Metabolic acidosis develops followed by ocular toxicity (visual disturbance including blindness). Other effects include non-specific effects such as headache, nausea and weakness. Gross overexposure may cause pathological changes in the liver and kidneys; nerve damage with numbness, weakness or muscle rigidity; tremors; convulsions; and fatality.

Increased susceptibility to the effects of Methyl Alcohol may be observed in persons with pre-existing disease of the nervous system, visual system, liver, kidneys, and cardiovascular system.

Carcinogenicity Information

None of the components present in this material at concentrations equal to or greater than 0.1% are listed by IARC, NTP, OSHA or ACGIH as a carcinogen.

FIRST AID MEASURES

First Aid

INHALATION

If inhaled, remove to fresh air. If not breathing, give artificial respiration. If breathing is difficult, give oxygen.

Call a physician.

SKIN CONTACT

Flush skin with water after contact. Wash contaminated clothing before reuse.

EYE CONTACT

In case of contact, immediately flush eyes with plenty of water for at least 15 minutes. Call a physician.

INGESTION

If swallowed, do not induce vomiting. Immediately give 2 glasses of water. Never give anything by mouth to an unconscious person. Call a physician.

Notes to Physicians

Activated charcoal mixture may be beneficial. Suspend 50 g activated charcoal in 400 mL water and mix well. Administer 5 mL/kg, or 350 mL for an average adult.

FIRE FIGHTING MEASURES

Flammable Properties

Flash Point : 105 F

Method : Closed Cup.

Combustible liquid. Heating can release vapors which can be ignited. Vapors or gases may travel considerable distances to ignition source and flash back. Hazardous gases/vapors produced in fire are carbonyl fluoride, hydrogen fluoride (HF), and, acid fluorides.

Extinguishing Media

Water, Foam, Dry Chemical, CO₂.

Fire Fighting Instructions

Keep personnel removed and upwind of fire. Wear self-contained breathing apparatus. Wear full protective equipment. Cool tank/container with water spray.

ACCIDENTAL RELEASE MEASURES

Safeguards (Personnel)

NOTE: Review FIRE FIGHTING MEASURES and HANDLING (PERSONNEL) sections before proceeding with clean-up. Use appropriate PERSONAL PROTECTIVE EQUIPMENT during clean-up.

Evacuate personnel, thoroughly ventilate area, use self-contained breathing apparatus.

Initial Containment

Remove source of heat, sparks, flame, impact, friction or electricity. Dike spill.

Spill Clean Up

Recover undamaged and minimally contaminated material for reuse and reclamation. Soak up with sand, oil dry, or other noncombustible absorbent materials. Dispose of in an approved container.

HANDLING AND STORAGE

Handling (Personnel)

Avoid breathing vapors or mist. Avoid contact with eyes, skin, or clothing.

See FIRST AID and PERSONAL PROTECTIVE EQUIPMENT SECTIONS.

Handling (Physical Aspects)

Keep away from heat, sparks and flames.

Storage

Store in a cool, dry place away from flammable materials.

EXPOSURE CONTROLS/PERSONAL PROTECTION

Engineering Controls

Use only with adequate ventilation. Keep container tightly closed.

Personal Protective Equipment

EYE/FACE PROTECTION

Wear overall chemical splash goggles and face shield. A full face mask respirator provides protection from eye irritation.

RESPIRATORS

Use a positive pressure air-supplied respirator if concentrations may exceed exposure limits. Air-purifying respirators are inadequate for this material.

PROTECTIVE CLOTHING

Wear chemical resistant clothing to prevent ANY contact with this product, such as gloves, apron, boots, or whole bodysuit as appropriate.

Exposure Guidelines

Applicable Exposure Limits

1-PROPANOL

PEL (OSHA) : 200 ppm, 500 mg/m³, 8 Hr. TWA

TLV (ACGIH) : 200 ppm, 492 mg/m³, 8 Hr. TWA, Skin

STEL 250 ppm, 615 mg/m³

2-PROPANOL

PEL (OSHA) : 400 ppm, 980 mg/m³, 8 Hr. TWA

TLV (ACGIH) : 400 ppm, 8 Hr. TWA

STEL 500 ppm

Notice of Intended Changes (1998)

200 ppm, 8 Hr. TWA, A4

STEL 400 ppm

METHANOL

PEL (OSHA) : 200 ppm, 260 mg/m³, 8 Hr. TWA

TLV (ACGIH) : 200 ppm, 8 Hr. TWA, Skin

STEL 250 ppm

Notice of Intended Changes (1998)

200 ppm, 8 Hr. TWA, Skin, A4

STEL 250 ppm

PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

Physical Data

% Volatiles : 85

Solubility in Water : Complete

Odor : Alcoholic

Form : Liquid

Color : Clear colorless to yellowish

Specific Gravity : 1.0 g/cc

STABILITY AND REACTIVITY

Chemical Stability

Stable at normal temperatures and storage conditions.

Incompatibility with Other Materials

Incompatible with oxidizing materials such as acetyl chloride and nitric acid.

Decomposition

Decomposes with heat. Hazardous gases or vapors can be released, including alcohol fumes, carbonyl fluoride, hydrogen fluoride (HF), acid fluorides.

TOXICOLOGICAL INFORMATION

Animal Data

1-PROPANOL

n-Propyl Alcohol

Oral LD50: 3,830 mg/kg in rats

Dermal LD50: 5.05 mL/kg in rabbits

Inhalation 4 hour, LC50: > 4,000 ppm in rats

Animal testing indicates n-Propyl Alcohol is a moderate eye irritant but is not a skin irritant.

Single exposure by ingestion to n-Propyl Alcohol caused increased liver weight, incoordination and hypothermia. Repeated exposure caused increased adrenals weight, and histopathological changes of the liver. Long-term exposure caused pathological changes of the bone marrow, liver, spleen, and heart.

Single exposure by inhalation to n-Propyl Alcohol caused eye irritation, upper respiratory tract irritation, shallow respiration, incoordination, narcosis, prostration, and altered righting reflexes.

No adequate animal data are available to define the carcinogenic potential of this material. Animal data show developmental effects only at exposure levels producing other toxic effects in the adult animal. Reproductive data on male rats show an effect on reproduction at a concentration that has been associated with narcotic effects in other studies. Tests have shown that n-Propyl Alcohol does not cause genetic damage in bacterial or mammalian cell cultures. It has not been tested in animals for genetic toxicity.

2-PROPANOL

Isopropyl Alcohol

Oral LD50: 4700 mg/kg in rats

Dermal LD50: 12,900 mg/kg in rabbits

Inhalation 4 hour LC50: 16,000 ppm in rats

Animal testing indicates Isopropyl Alcohol is a moderate eye irritant and a mild skin irritant.

Repeated skin contact with Isopropyl Alcohol caused dry skin, decreased body weight and increased lung weight.

Single exposure by ingestion to near lethal doses of Isopropyl Alcohol caused histopathological changes of the stomach, lungs, and kidneys; gastrointestinal tract irritation; incoordination; lethargy; and inactivity or anaesthesia. Repeated exposure caused increased weight of the liver, kidney, and adrenals. Long-term exposure caused incoordination, lethargy and reduced weight gain.

Single exposure by inhalation to Isopropyl Alcohol caused inactivity or anaesthesia, and histopathological changes of the nasal cavity, respiratory tract, and auditory canal. Repeated exposure caused narcosis, decreased motor activity, incoordination, increased liver weight, and lung, kidney, blood and spleen effects.

In animal testing Isopropyl Alcohol has not caused carcinogenicity. Animal data show developmental effects only at exposure levels producing other toxic effects in the adult animal. Reproductive data on rats show no change in reproductive performance. Tests have shown that Isopropyl Alcohol does not cause genetic damage in bacterial or mammalian cell cultures, or in animals. Isopropyl Alcohol has not been tested for its ability to cause permanent genetic damage in reproductive cells of mammals (not tested for heritable genetic damage).

METHANOL

Methyl Alcohol

Oral LD50: 9,100 mg/kg in rats

Dermal LD50 15,840 mg/kg in rabbits

Inhalation 1 hour LC50: > 145,000 ppm in rats

Animal testing indicates Methyl Alcohol is an eye and skin irritant.

Eye contact with Methyl Alcohol caused clouding of the eye (corneal opacity).

Repeated skin contact with higher concentrations of Methyl Alcohol

caused some mortality.

Single exposure by ingestion caused narcosis, liver effects, and hypothermia. Repeated exposure caused pathological changes of the eyes and acidosis.

Repeated exposure by inhalation caused irritation of the eyes, and blindness.

No animal data are available to define the carcinogenicity of Methyl Alcohol. Exposure of pregnant rats shows the following developmental effects: reduced birth weight, bone abnormalities, and behavioral abnormalities. Exposure of pregnant mice shows the following developmental effects: reduced birth weight, resorption, and bone abnormalities. No adequate animal data are available to define the reproductive effects of Methyl Alcohol. Tests have shown that Methyl Alcohol does not cause genetic damage in bacterial or mammalian cell cultures, or in animals. Methyl Alcohol has not been tested for its ability to cause permanent genetic damage in reproductive cells of mammals (not tested for heritable genetic damage).

ECOLOGICAL INFORMATION

Ecotoxicological Information

AQUATIC TOXICITY:

1-PROPANOL

Low toxicity.

48 hour LC50 - Fathead minnows: 5,000 mg/L.

2-PROPANOL

Low toxicity.

96 hour LC50 - Fathead minnows: 3200 mg/L.

METHANOL

Very low toxicity.

96 hour LC50 - Fathead minnows: 28,100 mg/L

DISPOSAL CONSIDERATIONS

Waste Disposal

Preferred options for disposal are: (1) Separate solids from liquid by precipitation and decanting or filtering. Dispose of dry solids in a landfill that is permitted, licensed or registered by a state to manage industrial solid waste. Discharge liquid filtrate to a wastewater treatment system. (2) Incinerate only if incinerator is capable of scrubbing out hydrogen fluoride and other acidic combustion products. Treatment, storage, transportation, and disposal must be in accordance with applicable federal, state/provincial, and local regulations.

Discarded material is a RCRA Hazardous Waste. RCRA hazardous waste number is D001

TRANSPORTATION INFORMATION

Shipping Information

DOT/IMO

Proper Shipping Name : Combustible Liquid,
Exemption under 49CFR.173.150.e) and f)

DOT/IMO Label : none reqrd

REGULATORY INFORMATION

U.S. Federal Regulations

TSCA Inventory Status : Listed.

TITLE III HAZARD CLASSIFICATIONS SECTIONS 311, 312

Acute : Yes

Chronic : Yes

Fire : Yes

Reactivity : No

Pressure : No

State Regulations (U.S.)

STATE RIGHT-TO-KNOW

No substances on the state hazardous substances list, for the states indicated below, are used in the manufacture of products on this Material Safety Data Sheet, with the exceptions indicated.

SUBSTANCES ON THE PENNSYLVANIA HAZARDOUS SUBSTANCES LIST PRESENT

AT A CONCENTRATION OF 1 % OR MORE (0.01% FOR SPECIAL HAZARDOUS

SUBSTANCES)- Methanol, 1-propanol, methyl propyl ether, propyl ether.

WARNING - SUBSTANCES KNOWN TO THE STATE OF CALIFORNIA TO CAUSE

CANCER, BIRTH DEFECTS OR OTHER REPRODUCTIVE HARM- None known.

SUBSTANCES ON THE NEW JERSEY WORKPLACE HAZARDOUS SUBSTANCE LIST

PRESENT AT A CONCENTRATION OF 1% OR MORE (0.1% FOR SUBSTANCES

IDENTIFIED AS CARCINOGENS, MUTAGENS OR TERATOGENS)-

Methanol,

1-propanol, methyl propyl ether, propyl ether.

OTHER INFORMATION

NFPA, NPCA-HMIS

NFPA Rating

Health : 1

Flammability : 1

Reactivity : 0

Additional Information

MEDICAL USE: CAUTION: Do not use in medical applications involving permanent implantation in the human body. For other medical applications see DuPont CAUTION Bulletin No. H-50102.

The data in this Material Safety Data Sheet relates only to the specific material designated herein and does not relate to use in combination with any other material or in any process.

Responsibility for MSDS : Stephen Grot

Address : Ion Power, Inc

102 East Scotland Drive

Bear, DE 19701

Telephone : 302-832-9550

<http://www.ion-power.com/resources.html#>

GDL 10, 30 & 31 Series Gas Diffusion Layer

*SIGRACET Gas Diffusion Layers (GDLs) are "graphitized" carbon fiber-based nonwovens, either papers or felts, specifically designed to transport reactant gases into and excess liquid product water out of the electrocatalyst layers of Proton Exchange Membrane (PEM) fuel cells.

The GDL 10 series is our first-generation baseline material, which is produced using a novel technique unique to SGL Carbon. These materials have an open pore structure, good mechanical strength and high electrical conductivity, and are targeted for use in moderate-to-high humidity and higher current density operating environments. GDL 10 types can also be used with both low or high stack temperatures and in both ambient or pressurized gas conditions. Stationary and portable power systems are the applications best suited for GDL 10 types.

The GDL 30/31 series are second-generation product lines based on more conventional nonwoven technology. These materials were designed to have higher uniformity and tighter tolerances than the GDL 10 series, while maintaining good electrical and mechanical properties. GDL 30 types have a less open pore structure, or higher bulk density, and are targeted for use in low-to-moderate humidity and lower current density operating environments. However, the GDL 30 types can be used in the high current density regime with reduced reactant humidity. As with GDL 10, the GDL 30/31 product lines can be used across the entire spectrum of relevant stack operating temperatures and pressures. We recommend the GDL 30 series for use in automotive and portable applications where it is desired for the system to have little or no external stack humidification. The GDL 31 series is being targeted as a complementary material to GDL 10, i. e. a thinner, more cost-effective version of GDL 10, and is, therefore, also recommended for stationary and portable applications with supplied humidity.

The GDL 10 and 30 product lines have also been demonstrated successfully as either a cathode GDL or anode Liquid Diffusion Layer (LDL) in Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) applications.

All GDL 10, 30 and 31 substrates are produced in-house by SGL Carbon and are ready for "post-processing". Our continuous value-added processing steps to the substrate consist of a bulk impregnation of the fiber matrix with PTFE and our standard carbon/PTFE-blended Microporous Layer (MPL) applied to one side. The end result is a "finished GDL" ready to be inserted directly into PEM stacks or to be bonded to Catalyst-Coated Membranes (CCMs) for producing Unitized Electrode Assemblies (UEAs).

Typical Properties	Units	GDL 10 BB	GDL 31 BC	GDL 30 BA	GDL 30 BC
Thickness ▲	mil	16.5	13.4	12.2	13.0
Dicke	mm	0,42	0,34	0,31	0,33
Areal Weight	oz/ft ²	0.41	0.39	0.31	0.46
Flächengewicht	g/m ²	125	120	95	140
Porosity	%	84	82	81	77
Porosität					
Air Permeability ■	cm ³ /(cm ² ·sec)	3	2	40	0.5
Luftdurchlässigkeit					
Spec. Electrical Resistance (through plane) ●	m Ω cm ²	< 15	< 15	< 10	< 15
Spez. elektr. Widerstand (quer zur Ebene)					

- ▲ Under 0.25 N/cm², sample diameter 13 mm
- Gurley model 4118, 300 cc, 0.1 sq.in orifice
- 2-point measurement, circular (25 mm diam.) gold-plated contacts under pressure of 10 bar

® SIGRACET

GDL 10, 30 & 31 Series Gas Diffusion Layer

Grades

We supply ®SIGRACET Gas Diffusion Layers in roll form in lengths of 75 +/- 25 m. Our standard roll width is 45 cm, but we can split parent rolls into multiples thereof, i. e. 2 x 22.5 cm wide rolls, 3 x 15 cm wide rolls, etc. Sheets stamped to a specified geometry are also available if so desired. Substrate PTFE loadings are available from 0 to 30 wt%, but 5 wt% and 20 wt% are standard.

- GDL "BA" is our hydrophobized substrate with a 5 wt% PTFE loading.
- GDL "BB" or "BC" is our hydrophobized substrate (5 wt% PTFE) with our standard Microporous Layer (MPL) on one side.

Unique Characteristics

Our GDL 10 nonwovens are truly 3-dimensional in fiber orientation. They are more compressible and resilient when compared with typical 2-dimensional papers. On request, we will advise you on maximum compression loads for use in bonding to Catalyst-Coated Membranes (CCMs) or assembling stacks. Gasket design also needs to take the compression behavior of GDL into account.

The resilience of our GDL 10 is useful in maintaining uniform electrical contact by compensating for the dimensional changes of other components such as membranes that swell during stack operation.

As with other continuously manufactured webs, properties in the machine and transverse directions are different; the anisotropy factor is typically 4 to 6.

Our GDL 30/31 is more of a 2-dimensional structure designed to have lower thickness, higher bending stiffness, lower compression set and lower compressibility than GDL 10. GDL 30/31 has also greatly improved tolerances (thickness and areal weight) and a lower anisotropy factor between the machine and transverse directions.

® registered trademark of SGL Carbon Group companies

This information is based on our present state of knowledge and is intended to provide general notes on our products and their uses. It should therefore not be construed as guaranteeing specific properties of the products described or their suitability for a particular application. Any existing industrial property rights must be observed. The quality of our products is guaranteed under our "General Conditions of Sale".

DS FC 001 - GDL 10 / 30 / 31 - Rev00

07 2004/0 NÄ Printed in Germany



SGL CARBON GROUP

Fuel Cell Components

www.sglcarbon.com

1. Identification of the Substance/ Preparation and of the Company

Product Name: Hydrogen (Compressed)
 Chemical Formula: H₂
 Company Identification: Energas Limited
 Westmorland Street
 Hull HU2 0HX

Emergency Telephone No: 01482 329333

2. Composition/ Information on Ingredients

Substance/ Preparation: Substance
 Components/ Impurities: Contains no other impurities which will influence the classification of the product.

CAS Number: 01333-74-0
 EEC Number: 001001009 (from EINECS)

3. Hazardous Properties

Compressed gas.
 Extremely flammable (F+).

4. First Aid Measures**Inhalation:**

In high concentrations may cause asphyxiation.
 Symptoms may include loss of mobility/ consciousness.
 Victim may not be aware of asphyxiation.
 In low concentrations may cause narcotic effects.
 Symptoms may include dizziness, headache, nausea and lack of co-ordination.
 Remove victim to uncontaminated area wearing self-contained breathing apparatus.
 Keep victim warm and rested. Call a doctor.
 Apply artificial respiration if breathing has stopped.

Skin/ Eye Contact:

In case of cold burns, flush copiously with water, obtain medical attention.

Ingestion:

Ingestion is not considered a potential route of exposure.

5. Fire Fighting Measures**Suitable Extinguishing Media:**

All known extinguishants can be used. Large fires should only be fought by the Fire Brigade.
 Use dry powder or foam on small fires.

Specific Hazards:

Exposure to fire may cause containers to rupture/ explode.

Specific Methods:

If safe to do so, close cylinder valve.
 Move container away or cool with water from a protected position.
 Do not extinguish a leaking gas flame unless absolutely necessary, spontaneous re-ignition may occur. Extinguish any other fires in area.

Hazard Combustion Products:

None.

Special Protective Equipment for Fire Fighters:

In confined spaces use self-contained breathing apparatus.

6. Accidental Release Measures**Personal Precautions**

Evacuate area.
 Ensure adequate air ventilation.
 Eliminate ignition sources.
 Wear self-contained breathing apparatus when entering area unless atmosphere is proved to be safe.

Environmental Precautions

Try to stop release. Lighter than air.

Clean Up Methods

Ventilate area.

7. Handling and Storage**Handling:**

Refer to Energas Storage and Handling instructions.
 Ensure equipment is earthed.
 Use only properly specified equipment which is suitable for this product, its supply pressure and temperature.
 Do not allow backfeed into the container.
 Contact Energas Limited if in doubt.

Storage:

Store out of doors or in a well ventilated store room.
 Segregate from oxidant gases or other flammable materials in store.
 Keep away from ignition sources including static discharges.
 Keep container below 50°C in a well ventilated place.
DO NOT SUBJECT CYLINDER TO SHOCK.

8. Exposure Controls/ Personal Protection

Personal Protection:

Ensure adequate ventilation.
 Do not smoke while handling product.
 Wear eye protection.

9. Physical and Chemical Properties

Appearance/ Colour: Colourless gas.
 Odour: Odourless

Molecular Weight: 4
 Melting Point: -259°C
 Boiling Point: -253°C
 Critical Temperature: -240°C
 Relative Density (Liquid): 0.07 (water = 1)
 Relative Density (Gas): 0.07 (air = 1)
 Vapour Pressure @ 20°C: Not applicable
 Solubility (water): 1.6 mg/l
 Auto Ignition Temperature: 571°C
 Flammability Range: 4 – 75 vol. % in air

10. Stability and Reactivity

Can form explosive mixture with air.
 May react violently with oxidants.

11. Toxicological Information

No known toxicological effects from this product.

12. Ecological Information

No known ecological effects from this product.

13. Disposal Considerations

Do not discharge into areas where there is a risk of forming an explosive mixture with air, or where its accumulation could be dangerous.
 Waste gas should be flared through a suitable burner with flash back arrestor.
 Contact Energas Limited if guidance is required.

14. Transport Information

UN No. : 1049
 Class/ Division : 2.1
 ADR/RID item : 2.1°F
 Emergency Action Code : 2SE
 Hazard Identification No. : 23
 CEFIC Tremcard No. : 20/20g32
 Labelling ADR : Label 3: Flammable gas.

Avoid transport on vehicles where the load space is not separated from the driver's compartment.
 Ensure vehicle driver is aware of the potential hazards of the load and knows what to do in the event of an accident or emergency.
 Ensure all cylinder valves are closed and not leaking and the load is firmly secured and complies with the applicable regulations.

15. Regulatory Information

EC Classification : F+; R12

- Symbols - road transport symbols are used and selected to the most stringent product classification.

EC or ADR - Label 3 : Flammable gas.

- **Risk Phrases**

R12 Extremely flammable.

- **Safety Phrases**

S9 Keep container in a well ventilated place.
 S16/33 Keep away from ignition sources including static discharges.

16. Other Information

Valve Connection: BS 341 No. 4

Ensure all users of this product understand the flammability hazard and hazards of asphyxiation.
 Before using this product in any new process or experiment, a thorough material compatibility and safety study should be carried out.

Details given in this document are believed correct at the time of going to press.

Whilst proper care has been taken in the preparation of this document, no liability for injury or damage resulting from its use can be accepted.

Refer to Energas Limited General Safety and Handling Data Sheet for further details.



MSDS FOR HYDROGEN (COMPRESSED)

Rev 2 (10/2000)

**CYLINDER IDENTIFICATION TO BS EN 1089-3
SHOULDER COLOUR : FLAME RED (RAL 3000) (Green Neck Ring)**

ENERGAS GENERAL SAFETY AND HANDLING DATA

1. GENERAL

Only trained persons should handle compressed gases.
Observe all regulations and local requirements regarding the storage of containers.
Do not remove or deface labels provided by the supplier for the identification of the container contents.
Ascertain the identity of the gas before using it.
Know and understand the properties and hazards associated with each gas before using it.
When doubt exists as to the correct handling procedure for a particular gas contact the supplier.

2 HANDLING AND USE

Wear stout gloves.
Never lift a container by the cap or guard unless the supplier states it is designed for that purpose.
Use a trolley or other suitable device or technique for transporting heavy containers, even for a short distance.
Where necessary wear suitable eye and face protection. The choice between safety glasses, chemical goggles, or full face shield will depend on the pressure and nature of the gas being used.

Where necessary for toxic gases see that self-contained positive pressure breathing apparatus or full face air line respirator is available in the vicinity of the working area.

Employ suitable pressure regulating devices on all containers when the gas is being emitted to systems with a lower pressure rating than that of the container.

Ascertain that all electrical systems in the area are suitable for service with each gas.

Never use direct flame or electrical heating devices to raise the pressure of a container. Containers should not be subjected to temperatures above 45°C.

Never re-compress a gas mixture without consulting the supplier. Never attempt to transfer gases from one container to another.

Do not use containers as rollers or supports, or for any other purpose than to contain the gas as supplied.

Never permit oil, grease or other readily combustible substances to come into contact with valves of containers containing oxygen or other oxidants.

Keep container valve outlets clean and free from contaminants, particularly oil and water.

Do not subject containers to abnormal mechanical shocks which may cause damage to their valves or safety devices.

Never attempt to repair or modify container valves or safety relief devices. Damaged valves should be reported immediately to the supplier.

Close the container valve whenever gas is not required even if the container is still connected to the equipment.

3 STORAGE

Containers should be stored in a well ventilated area. Some gases will require a purpose built area.

Store containers in a location free from fire risk and away from sources of heat and ignition. Designation as a no smoking area may be desirable.

Gas containers should be segregated in the storage area according to the various categories.

The storage area should be kept clear and access should be restricted to authorised persons only, the area should be clearly marked as a storage area and appropriate hazard warning signs displayed (Flammable Toxic etc.).

The amount of flammable or toxic gases should be kept to a minimum.

Flammable gases should be stored away from other combustible materials.

Containers held in storage should be periodically checked for general condition and leakage.

Containers in storage should be properly secured to prevent toppling or rolling.

Vertical storage is recommended where the container is designed for this.

Container valves should be tightly closed and where appropriate, valve outlets should be capped or plugged. Protect containers stored in the open against rusting and extremes of weather.

Containers should not be stored in conditions likely to encourage corrosion.

Store full and empty containers separately and arrange full containers so that the oldest stock is used first.

PRODUCTION SITE ADDRESSES

Engineering and Welding Limited
Westmorland Street
Hull
HU2 0HX

Energas Limited
Haslams Lane
Alfreton Road
Derby, DE22 1EB

Energas Limited
Brownroyd Street
Off Thornton Road, Bradford
West Yorkshire, BD8 9AF

Tel: 01482 329333
Fax: 01482 212335

Tel: 01332 364121
Fax: 01332 291590

Tel: 01274 549090
Fax: 01274 548181

FOR FURTHER INFORMATION CONTACT YOUR NEAREST DISTRIBUTION CENTRE



**MATHESON
TRI-GAS**
ask . . The Gas Professionals™

Page 1 of 6

MATERIAL SAFETY DATA SHEET

1. CHEMICAL PRODUCT AND COMPANY IDENTIFICATION

MATHESON TRI-GAS, INC.
959 ROUTE 46 EAST
PARSIPPANY, NEW JERSEY 07054-0624

EMERGENCY CONTACT:
CHEMTREC 1-800-424-9300
INFORMATION CONTACT:
973-257-1100

SUBSTANCE: OXYGEN, COMPRESSED GAS

TRADE NAMES/SYNONYMS:

MTG MSDS 71; OXYGEN; DIOXYGEN; MOLECULAR OXYGEN; OXYGEN MOLECULE; PURE OXYGEN; UN 1072; O2; MAT12831; RTECS RS2060000

CHEMICAL FAMILY: inorganic, gas

CREATION DATE: Jan 24 1989

REVISION DATE: Sep 18 2003

2. COMPOSITION, INFORMATION ON INGREDIENTS

COMPONENT: OXYGEN, COMPRESSED GAS
CAS NUMBER: 7782-44-7
PERCENTAGE: 100.0

3. HAZARDS IDENTIFICATION

NFPA RATINGS (SCALE 0-4): HEALTH=0 FIRE=0 REACTIVITY=0

EMERGENCY OVERVIEW:

COLOR: colorless

PHYSICAL FORM: gas

ODOR: odorless

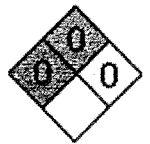
MAJOR HEALTH HAZARDS: No significant target effects reported.

PHYSICAL HAZARDS: Containers may rupture or explode if exposed to heat. May ignite combustibles.

POTENTIAL HEALTH EFFECTS:

INHALATION:

SHORT TERM EXPOSURE: irritation, changes in body temperature, nausea, difficulty breathing, irregular heartbeat, dizziness, disorientation, hallucinations, mood swings, pain in extremities, tremors, lung





**MATHESON
TRI-GAS**

ask...The Gas Professionals™

Page 2 of 6

congestion, convulsions

LONG TERM EXPOSURE: irritation, chest pain, lung damage

SKIN CONTACT:

SHORT TERM EXPOSURE: no information on significant adverse effects

LONG TERM EXPOSURE: no information on significant adverse effects

EYE CONTACT:

SHORT TERM EXPOSURE: irritation

LONG TERM EXPOSURE: no information on significant adverse effects

INGESTION:

SHORT TERM EXPOSURE: no information on significant adverse effects

LONG TERM EXPOSURE: no information is available

4. FIRST AID MEASURES

INHALATION: If adverse effects occur, remove to uncontaminated area. Give artificial respiration if not breathing. Get immediate medical attention.

SKIN CONTACT: Wash exposed skin with soap and water.

EYE CONTACT: Wash eyes immediately with large amounts of water, occasionally lifting upper and lower lids, until no evidence of chemical remains. Get medical attention immediately.

INGESTION: If a large amount is swallowed, get medical attention.

5. FIRE FIGHTING MEASURES

FIRE AND EXPLOSION HAZARDS: Negligible fire hazard. Oxidizer. May ignite or explode on contact with combustible materials. Containers may rupture or explode if exposed to heat.

EXTINGUISHING MEDIA: carbon dioxide, regular dry chemical

Large fires: Use regular foam or flood with fine water spray.

FIRE FIGHTING: Move container from fire area if it can be done without risk. Cool containers with water spray until well after the fire is out. Stay away from the ends of tanks. For fires in cargo or storage area: Cool containers with water from unmanned hose holder or monitor nozzles until well after fire is out. If this is impossible then take the following precautions: Keep unnecessary people away, isolate hazard area and deny entry. Let the fire burn. Use extinguishing agents appropriate for surrounding fire. Cool containers with water. Apply water from a protected location or from a safe distance.

6. ACCIDENTAL RELEASE MEASURES



**MATHESON
TRI•GAS**

ask...The Gas Professionals™

Page 3 of 6

OCCUPATIONAL RELEASE:

Stop leak if possible without personal risk. Avoid contact with combustible materials. Keep unnecessary people away, isolate hazard area and deny entry. Ventilate closed spaces before entering.

7. HANDLING AND STORAGE

STORAGE: Store and handle in accordance with all current regulations and standards. Subject to storage regulations: U.S. OSHA 29 CFR 1910.101. Keep separated from incompatible substances.

8. EXPOSURE CONTROLS, PERSONAL PROTECTION

EXPOSURE LIMITS:

OXYGEN, COMPRESSED GAS:

No occupational exposure limits established.

VENTILATION: Provide local exhaust ventilation system. Ensure compliance with applicable exposure limits.

EYE PROTECTION: Eye protection not required, but recommended.

CLOTHING: Protective clothing is not required.

GLOVES: Protective gloves are not required.

RESPIRATOR: Under conditions of frequent use or heavy exposure, respiratory protection may be needed. Respiratory protection is ranked in order from minimum to maximum. Consider warning properties before use.

For Unknown Concentrations or Immediately Dangerous to Life or Health -

Any supplied-air respirator with full facepiece and operated in a pressure-demand or other positive-pressure mode in combination with a separate escape supply.

Any self-contained breathing apparatus with a full facepiece.

9. PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

PHYSICAL STATE: gas

COLOR: colorless

ODOR: odorless

TASTE: tasteless

MOLECULAR WEIGHT: 31.9988

MOLECULAR FORMULA: O₂

BOILING POINT: -297 F (-183 C)

FREEZING POINT: -360 F (-218 C)

VAPOR PRESSURE: 760 mmHg @ -183 C



**MATHESON
TRI-GAS**

ask...The Gas Professionals™

Page 4 of 6

VAPOR DENSITY (air=1): 1.1
SPECIFIC GRAVITY: Not applicable
DENSITY: 1.309 g/L @ 25 C
WATER SOLUBILITY: 3.2% @ 25 C
PH: Not applicable
VOLATILITY: Not applicable
ODOR THRESHOLD: Not available
EVAPORATION RATE: Not applicable
VISCOSITY: 0.02075 cP @ 25 C
COEFFICIENT OF WATER/OIL DISTRIBUTION: Not applicable
SOLVENT SOLUBILITY:
Soluble: alcohol

10. STABILITY AND REACTIVITY

REACTIVITY: Stable at normal temperatures and pressure.

CONDITIONS TO AVOID: Avoid contact with combustible materials. Protect from physical damage and heat. Containers may rupture or explode if exposed to heat.

INCOMPATIBILITIES: combustible materials, halo carbons, metals, bases, reducing agents, amines, metal salts, oxidizing materials

HAZARDOUS DECOMPOSITION:

Thermal decomposition products: miscellaneous decomposition products

POLYMERIZATION: Will not polymerize.

11. TOXICOLOGICAL INFORMATION

OXYGEN, COMPRESSED GAS:

ACUTE TOXICITY LEVEL: Insufficient Data.

MUTAGENIC DATA: Available.

REPRODUCTIVE EFFECTS DATA: Available.

OXYGEN, COMPRESSED GAS:

ACUTE TOXICITY LEVEL: Insufficient Data.

MUTAGENIC DATA: Available.

REPRODUCTIVE EFFECTS DATA: Available.

12. ECOLOGICAL INFORMATION

Not available



13. DISPOSAL CONSIDERATIONS

Dispose in accordance with all applicable regulations. Subject to disposal regulations: U.S. EPA 40 CFR 262. Hazardous Waste Number(s): D001.

14. TRANSPORT INFORMATION

U.S. DOT 49 CFR 172.101:

PROPER SHIPPING NAME: Oxygen, compressed

ID NUMBER: UN1072

HAZARD CLASS OR DIVISION: 2.2

LABELING REQUIREMENTS: 2.2; 5.1



CANADIAN TRANSPORTATION OF DANGEROUS GOODS:

SHIPPING NAME: Oxygen, compressed

UN NUMBER: UN1072

CLASS: 2.2; 5.1

15. REGULATORY INFORMATION

U.S. REGULATIONS:

CERCLA SECTIONS 102a/103 HAZARDOUS SUBSTANCES (40 CFR 302.4): Not regulated.

SARA TITLE III SECTION 302 EXTREMELY HAZARDOUS SUBSTANCES (40 CFR 355.30): Not regulated.

SARA TITLE III SECTION 304 EXTREMELY HAZARDOUS SUBSTANCES (40 CFR 355.40): Not regulated.

SARA TITLE III SARA SECTIONS 311/312 HAZARDOUS CATEGORIES (40 CFR 370.21):

ACUTE: No

CHRONIC: No

FIRE: Yes

REACTIVE: No

SUDDEN RELEASE: Yes

SARA TITLE III SECTION 313 (40 CFR 372.65): Not regulated.

OSHA PROCESS SAFETY (29CFR1910.119): Not regulated.

STATE REGULATIONS:

California Proposition 65: Not regulated.



**MATHESON
TRI-GAS**

ask...The Gas Professionals™

Page 6 of 6

CANADIAN REGULATIONS:
WHMIS CLASSIFICATION: A, C.

NATIONAL INVENTORY STATUS:
U.S. INVENTORY (TSCA): Listed on inventory.

TSCA 12(b) EXPORT NOTIFICATION: Not listed.

CANADA INVENTORY (DSL/NDSL): Not determined.

16. OTHER INFORMATION

©Copyright 1984-2005 MDL Information Systems, Inc. All rights reserved.

MATHESON TRI-GAS, INC. MAKES NO EXPRESS OR IMPLIED WARRANTIES, GUARANTEES OR REPRESENTATIONS REGARDING THE PRODUCT OR THE INFORMATION HEREIN, INCLUDING BUT NOT LIMITED TO ANY IMPLIED WARRANTY OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR USE. MATHESON TRI-GAS, INC. SHALL NOT BE LIABLE FOR ANY PERSONAL INJURY, PROPERTY OR OTHER DAMAGES OF ANY NATURE, WHETHER COMPENSATORY, CONSEQUENTIAL, EXEMPLARY, OR OTHERWISE, RESULTING FROM ANY PUBLICATION, USE OR RELIANCE UPON THE INFORMATION HEREIN.

(27) 2005
1-33, Ek

PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Kodu: MİSAG 230
Proje Başlığı: Metalofitalosiyanın sentezi ve yakıt pillerinin performansına etkileri
Proje Yürütücüsü ve Yardımcı Araştırmacılar: Prof.Dr. İnci Eroğlu Prof.Dr.Lemi Türker
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: ODTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü 06531 Ankara
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: EAE Elektrik A.Ş. İkitelli Organize Sanayi Bölgesi Turgut Özal C. No:112 İkitelli/İstanbul
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 01 / 09 / 2002 - 01 / 09 / 2004
Öz (en çok 70 kelime): Proton değişim zarlı yakıt pillerinde katalizör olarak platinin kullanılması maliyeti önemli ölçüde artırdığından maliyeti düşürecek alternatif bir katalizör geliştirilmesi hedeflenmiştir. Metalofitalosiyanın katot elektrotu için alternatif bir katalizör olabileceği düşünülmektedir. Bu çalışmada kobalt ve demir fitalosiyanın fitalik anhidrit-üre metodu ile sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Katalizör olarak %4 kobalt veya %4 ila %10 demir içeren fitalosiyanın-karbon siyahı yapısı, emdirme yöntemi ile hazırlanmıştır. Piroliz edilmemiş katalizörlerle ve 600°C ila 1000°C'de piroliz edilen katalizörler ile katot elektrotları hazırlanmıştır. Tekli yakıt pili test hücresinde yapılan performans ölçümleri sonucunda denenenler arasındaki en aktif katalizörün 1000°C'de piroliz yapılmış %4 kobalt içeren kobalt fitalosiyanın-karbon siyahı yapısı olduğu sonucuna varılmıştır.
Anahtar Kelimeler: Proton değişim zarlı yakıt pilleri, yakıt hücresi, metalofitalosiyanınlar, hidrojen
Projeden Kaynaklanan Yayınlar: Eroğlu İ., Yazaydın A.Ö., Türker L., Development of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell, Article 278e, AIChE (American Institute of Chemical Engineers) 2003 Annual Meeting, 16-21 November, San Francisco – USA. Yazaydın A.Ö., Investigation of New Horizons on H ₂ /O ₂ Proton Exchange Membrane Fuel Cells, (M.Sc Thesis), ODTÜ Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 2003. Bayrakçeken A., Türker L., Eroğlu İ., Proton Değişim Zarlı Bir Yakıt Hücresinin Performansı Üzerine Farklı Parametrelerin Etkisi, Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi-6 (UKMK6), 07-10 Eylül 2004, İzmir-Türkiye.
Bilim Dalı: Kimya Mühendisliği (603) Doçentlik Bilim Dalı Kodu: 603.02.00