

**POLİMER ELEKTROLİT MEMBRAN
YAKIT HÜCRELERİ İÇİN
POLİBENZİMİDAZOL
(PBI) MEMBRAN
ÜRETİMİ VE GELİŞTİRİLMESİ**

Çağla Gül TOSUN

Yüksek Lisans Tezi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Ocak 2015

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 1402F048**

JURİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Çağla Gül TOSUN'un “**Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücreleri için Polibenzimidazol (PBI) Membran Üretimi ve Geliştirilmesi**” başlıklı **Kimya Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 22.01.2015 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Prof. Dr. H. Ferdi GERÇEL
Üye	: Prof. Dr. Savaş KOPARAL
Üye	: Prof. Dr. Süleyman KAYTAKOĞLU
Üye (II. Danışman)	: Yrd. Doç. Dr. Levent AKYALÇIN
Üye	: Yrd. Doç. Dr. Sema AKYALÇIN

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

POLİMER ELEKTROLİT MEMBRAN YAKIT HÜCRELERİ İÇİN POLİBENZİMİDAZOL (PBI) MEMBRAN ÜRETİMİ VE GELİŞTİRİLMESİ

Çağla Gül TOSUN

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. H. Ferdi GERÇEL
2015, 64 Sayfa

Son yıllarda enerji üretimi sorununa çözüm olarak görülen en önemli alternatiflerden birisi de enerji taşıyıcısı olan ve yanması sonucu sadece su buharının oluştuğu hidrojenidir. Yakıt hücreleri hidrojenden etkin biçimde elektrik enerjisi üretiminde kullanılan cihazlardır. Nafion gibi perflorosülfonik asit bazlı membranlar, polimer elektrolit membran (PEM) yakıt hücrelerinde sıklıkla kullanılmaktadırlar. Ancak Nafion membranların 80 °C'den yüksek sıcaklıklarda proton iletkenliklerinin düşmesi ve pahalı olmaları nedeniyle alternatif membran malzemeleri geliştirmeye yönelik yoğun çalışmalar devam etmektedir. Bu çalışmada, çözelti polimerizasyonu yöntemiyle sentezlenen polibenzimidazol (PBI) polimeri kullanılarak 80°C'den yüksek sıcaklıklarda çalışabilen bir polimer elektrolit membran hazırlanmıştır. Sentezlenen polimerin karakterizasyonu ¹H-NMR, FTIR ve TGA yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. TGA analiz sonuçları polimerlerin ısıl kararlılığının yüksek olduğunu göstermiştir (~800°C). PBI membranlar çözelti döküm yöntemiyle hazırlanmıştır. Hazırlanan membranlara fosforik asit yüklemesi gerçekleştirilerek fosforik asit yüklü PBI membranlar üretilmiştir. Üretilen membranların tek hücre performansları, standart PEM yakıt hücresi test istasyonunda test edilmiştir. Yapılan testlerde en yüksek güç yoğunlukları 63 µm kalınlığındaki membran ile 80°C'de 163,0 mW/cm² ve 130 µm kalınlığındaki membran ile 90°C'de 119,7 mW/cm², 100°C'de 118,5 mW/cm² ve 110°C'de 139 mW/cm² olarak ölçülmüştür. Bu değerler fosforik asit katkılı PBI membranın yüksek sıcaklıkta çalışan PEM yakıt hücreleri için umut vaat eden bir membran adayı olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Polimer Elektrolit Membran, Yakıt Hücresi, Fosforik Asit Yüklü Polibenzimidazol Membran, PEM, PBI

ABSTRACT

Master of Science Thesis

DEVELOPMENT AND PRODUCTION OF POLYBENZIMIDAZOLE (PBI) MEMBRANE FOR POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE FUEL CELLS

Çağla Gül TOSUN

**Anadolu University
Graduate School of Science
Chemical Engineering Program**

Supervisor: Prof. Dr. H. Ferdi GERÇEL

2015, 64 Pages

Recently one of the most important alternatives to be a solution for energy production is hydrogen which is an energy carrier and only yields water when it is burned. Fuel cells are devices which are utilized to produce electrical energy from hydrogen, efficiently. Perflorosulphonic acid based membranes such as Nafion are used frequently in polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cells. However, developing alternative membrane materials oriented intense studies are continued because of decreament in proton conductivity at temperatures higher than 80 °C and high prices of Nafion membranes. In this study, a polymer electrolyte membrane which can work at temperatures higher than 80 °C was prepared using poibenzimidazole (PBI) polymer which was synthesized via solution polymerization method. Characterization of the polymer was carried out by ¹H-NMR, FTIR and TGA methods. TGA results showed that polymer has a high thermal stability(~800°C). PBI membranes were prepared via solution casting method. Phosphoric acid doped PBI membranes were produced by doping membranes with phosphoric acid. Single cell performances of the produced membranes were tested in a standart PEM fuel cell test station. The maximum power densities achieved from the tests were 163.0 mW/cm² at 80°C with the membrane which has a thickness of 63 µm and 119.7 mW/cm² at 90°C, 118. 5 mW/cm² at 100°C and 139 mW/cm² at 110°C with the membrane which has a thickness of 130 µm. These results showed that phosphoric acid doped PBI membranes are promising membrane candidates for high temperature PEM fuel cells.

Keywords: Polymer Electrolyte Membrane, Fuel Cell, Phosphoric Acid Doped Polybenzimidazole Membrane, PEM, PBI

TEŞEKKÜR

Değerli tecrübe ve bilgilerini benimle paylaşan ve bana çalışmamın her aşamasında yol gösterici ve örnek olan danışmanım Sayın Prof. Dr. Hasan Ferdi GERÇEL'e,

Çalışmalarım sırasında yardım ve desteğini esirgemeyen, değerli fikirleri ve tecrübeleriyle çalışmalarımda karşıma çıkan zorluklarda bana yol gösteren danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Levent AKYALÇIN'a,

Yakıt Hücreleri Araştırma Laboratuvarı'nın kapılarını bize açan Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Süleyman KAYTAKOĞLU'na

Laboratuvar çalışmalarımda ihtiyaç duyduğum gereçleri tasarladığım şekliyle imal eden veya bunlar için yeni fikirler üreterek her zaman en iyisini üretmek için emeğini sakınmayan Sayın İbrahim UĞURLU usta'ya,

Proses kontrol amaçlı bilgisayar programını ve bağlantılarını kurmak için günlerce emek veren Sayın Elektronik Mühendisi Metin ÇAM'a

Değerli bilgi ve görüşleriyle karakterizasyon işlemlerinde ve yorumlarında yardımını esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Taner ARSLAN'a

TGA ve NMR çekimlerimde yardımlarını esirgemeyen Anadolu Üniversitesi Seramik Araştırma Merkezi ve Bitki, İlaç ve Bilimsel Araştırma Merkezi'nin değerli çalışanlarına,

Tez çalışmalarım süresince sabır ve desteklerini esirgemeyen arkadaşlarım Sayın Araş. Gör. Emre URAZ, Sayın Kimya Mühendisi Merve YURDAKUL ve Sayın Araş. Gör. Elif Kaynak'a,

Tüm hayatım boyunca sevgi, şevkat ve desteğini hissettiğim, beni her zaman dinleyen, yanımda olan ve yol gösteren sevgili anne ve babama, dünyaya geldiği ilk günden beri, neşe kaynağım ve yaşama sevincim olan sevgili kardeşim Bengisu'ya,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çağla Gül TOSUN

Ocak, 2015.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
KISALTMALAR DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. YAKIT HÜCRELERİ	3
2.1 Yakıt Hücresi Tarihçesi	3
2.2 Yakıt Hücrelerinin Çalışma Prensibi	4
2.3 Yakıt Hücrelerinin Avantajları	4
2.4. Yakıt Hücrelerinin Çeşitleri	5
2.4.1. Alkali yakıt hücreleri (AYH)	6
2.4.2. Fosforik asit yakıt hücreleri (FAYH)	7
2.4.3. Katı oksit yakıt hücreleri (KOYH)	8
2.4.4. Eriyik karbonat yakıt hücreleri (EKYH)	9
2.4.5. Polimer elektrolit membran yakıt hücreleri (PEMYH)	10
3. POLİMER ELEKTROLİT MEMBRAN YAKIT HÜCRELERİNDE KULLANILAN MEMBRANLAR	13
3.1. Polibenzimidazol (PBI) Membranlar	15
4. LİTERATÜRDEKİ PBI SENTEZİ VE MEMBRAN HAZIRLANMASI İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR	17
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	25
5.1. Polibenzimidazol Sentezi	25
5.2. Reaksiyon Sonucunda Elde Edilen Polibenzimidazolün Saflaştırılması	28
5.3. Karakterizasyon	28
5.3.1. Nükleer manyetik rezonans (¹ H-NMR)	29
5.3.2. Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR)	29
5.3.3. Termogravimetrik analiz (TGA)	29
5.4. Membran Hazırlama	29

5.5. Membrana Asit Yüklmesi.....	32
5.6. PBI Membranların PEM Yakıt Hücresinde Test Edilmesi.....	32
6. DENEYSSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR	34
6.1. Sentezlenen Polibenzimidazolün Nükleer Manyetik Rezonans (¹ H-NMR) Spektrumu	34
6.2. Sentezlenen Polibenzimidazolün Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi	36
6.3. Sentezlenen Polibenzimidazolün Termogravimetrik Analizi.....	37
6.4. Fosforik Asit Katkılı PBI Membranların PEM yakıt Hücresi Performans Testleri	38
7. TARTIŞMA VE ÖNERİLER	45
KAYNAKLAR	47

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. Grove'un yaptığı ilk yakıt hücresi çalışmasının şematik gösterimi.....	3
2.2. Yakıt hücresi çalışma prensibinin şematik gösterimi.....	4
2.3. Alkali yakıt hücresinin çalışma prensibinin şematik gösterimi	7
2.4. Fosforik asit yakıt hücresinin çalışma prensibinin şematik gösterimi	8
2.5. Katı oksit yakıt hücresinin çalışma prensibinin şematik gösterimi.....	9
2.6. Eriyik karbonat yakıt hücresinin çalışma prensibinin şematik gösterimi	10
2.7. Polimer elektrolit membran yakıt hücresinin çalışma prensibinin şematik gösterimi	11
2.8. Membran elektrot bileşimi (MEB) örneği.....	12
3.1. Perflorosülfonik asit/tetrafloroetilen kopolimer membranların moleküler yapısı.....	14
3.2. Dow membranın moleküler yapısı	14
3.3. Polibenzimidazole fosforik asit katılımı reaksiyonu.....	16
5.1. PBI sentezinin gerçekleştirildiği reaktör sistemi	25
5.2. Reaksiyon sonucunda üretilen PBI lifleri	26
5.3. PBI sentezinin akım şeması	27
5.4. Saflaştırma ve kurutma işlemlerinden sonra PBI liflerinin görünümü	28
5.5. PBI membran hazırlamak için kullanılan deney düzeneği.....	30
5.6. PBI membran	30
5.7. PBI Membran hazırlama yöntemi adımlarını gösteren akış şeması.....	31
5.8. Polimer elektrolit membran yakıt hücresi test istasyonu	32
6.1. 200 °C sıcaklıkta, 17 saat reaksiyon süresince ve 300 dev/dk karıştırma hızı reaksiyon koşulları altında sentezlenen polibenzimidazolün NMR spektrumu.....	34
6.2. 195 °C sıcaklıkta, 18 saat reaksiyon süresince ve 150 dev/dk karıştırma hızı reaksiyon koşulları altında sentezlenen polibenzimidazolün NMR spektrumu.....	35
6.3. 200 °C sıcaklıkta, 17 saat reaksiyon süresince ve 300 dev/dk karıştırma hızı reaksiyon koşulları altında sentezlenen polibenzimidazolün FTIR spektrumu	36

6.4.	195 °C sıcaklıkta, 18 saat reaksiyon süresince ve 150 dev/dk karıştırma hızı reaksiyon koşulları altında sentezlenen polibenzimidazolün FTIR spektrumu.....	37
6.5.	200 °C sıcaklıkta, 17 saat reaksiyon süresince ve 300 dev/dk karıştırma hızı reaksiyon koşulları altında sentezlenen polibenzimidazolün TGA sonucu.....	38
6.6.	200 °C sıcaklıkta, 17 saat reaksiyon süresince ve 300 dev/dk karıştırma hızı reaksiyon koşulları altında sentezlenen PBI ile hazırlanıp 14 M H ₃ PO ₄ çözeltisinde 10 gün bekletilmesiyle asit yüklemesi gerçekleştirilen, 81 µm kalınlığındaki fosforik asit yüklü PBI membranının, 80°C çalışma sıcaklığındaki PEM yakıt hücresi performans testi sonucunda elde edilen polarizasyon eğrisi.....	39
6.7.	200 °C sıcaklıkta, 17 saat reaksiyon süresince ve 300 dev/dk karıştırma hızı reaksiyon koşulları altında sentezlenen PBI ile hazırlanıp 14 M H ₃ PO ₄ çözeltisinde 14 gün bekletilmesiyle asit yüklemesi gerçekleştirilen, 63 µm kalınlığındaki fosforik asit yüklü PBI membranının 80°C çalışma sıcaklığındaki PEM yakıt hücresi performans testi sonucunda elde edilen polarizasyon eğrisi.....	40
6.8.	195°C sıcaklıkta, 18 saat reaksiyon süresince ve 150 dev/dk karıştırma hızı reaksiyon koşulları altında sentezlenen PBI ile hazırlanıp 13,5 M H ₃ PO ₄ çözeltisinde 11 gün bekletilmesiyle asit yüklemesi gerçekleştirilen, 130 µm kalınlığındaki fosforik asit yüklü PBI membranının 80°C çalışma sıcaklığındaki PEM yakıt hücresi performans testi sonucunda elde edilen polarizasyon eğrisi.....	41
6.9.	195 °C sıcaklıkta, 18 saat reaksiyon süresince ve 150 dev/dk karıştırma hızı reaksiyon koşulları altında sentezlenen PBI ile hazırlanıp 13,5 M H ₃ PO ₄ çözeltisinde 11 gün bekletilmesiyle asit yüklemesi gerçekleştirilen, 130 µm kalınlığındaki fosforik asit yüklü PBI membranının 90°C çalışma sıcaklığındaki PEM yakıt hücresi performans testi sonucunda elde edilen polarizasyon eğrisi.....	42
6.10.	195 °C sıcaklıkta, 18 saat reaksiyon süresince ve 150 dev/dk karıştırma hızı reaksiyon koşulları altında sentezlenen PBI ile hazırlanıp 13,5 M	

H ₃ PO ₄ çözeltisinde 11 gün bekletilmesiyle asit yüklemesi gerçekleştirilen, 130 µm kalınlığındaki fosforik asit yüklü PBI membranının 100°C çalışma sıcaklığındaki PEM yakıt hücresi performans testi sonucunda elde edilen polarizasyon eğrisi.....	43
6.11. 195 °C sıcaklıkta, 18 saat reaksiyon süresince ve 150 dev/dk karıştırma hızı reaksiyon koşulları altında sentezlenen PBI ile hazırlanıp 13,5 M H ₃ PO ₄ çözeltisinde 11 gün bekletilmesiyle asit yüklemesi gerçekleştirilen, 130 µm kalınlığındaki fosforik asit yüklü PBI membranının 110°C çalışma sıcaklığındaki PEM yakıt hücresi performans testi sonucunda elde edilen polarizasyon eğrisi.....	44

KISALTMALAR DİZİNİ

PEM	: Polimer elektrolit membran
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
FTIR	: Fourier transform infrared spektroskopisi
TGA	: Termogravimetrik analiz
NASA	: National Aeronautics and Space Administration
AYH	: Alkali yakıt hücreleri
EKYH	: Erimiş karbonat yakıt hücreleri
FAYH	: Fosforik asit yakıt hücreleri
KOYH	: Katı oksit yakıt hücreleri
PEMYH	: Polimer elektrolit membran yakıt hücreleri
DMYH	: Doğrudan metanol yakıt hücreleri
MEB	: Membran elektrot bileşimi
PBI	: Polibenzimidazol
NMP	: N-metilprolidon
m-PBI-b-p-PBI	: Meta-polibenzimidazol-blok-para-polibenzimidazol
SPI-ko-PBI	: Sülfonlanmış polimid-polibenzimidazol
SPBI	: Sülfonlanmış polibenzimidazol
BTBP-PBI	: Poli(2,2-(2,2-bis(triflorometil)-4,4-bifenilen)-5,5 bibenzimidazol)
PBITH	: Poli(benzimidazol-ko-tiofen)
SODBA	: Disodyum-2,2'-disülfonat-4,4'-oksidibenzoik asit
OBBA	: 4,4'- Oksibis(benzoikasit)
BDAPS	: Bis 3,4-(diaminofenil)sülfon
TEOS	: Tetraetoksisilan
OPBI	: Poli[2,2'-(p-oksidifenilen)-5,5'-bibenzimidazol]

SOPBI : Sulfonlanmış poli [2,2'-(p-oksifenilen)-5,5'-
bibenzimidazol]

DMSO : Dimetilsulfoksit

1. GİRİŞ

Teknolojik gelişmelerin ve dünya nüfusunun hızla artmasıyla birlikte, enerji tüketimi ve güç gereksinimleri de giderek artmaktadır. Sanayi devriminden itibaren enerji ihtiyacının büyük bir kısmı fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Fosil yakıt kullanımı atmosfere CO₂ salınımının önemli ölçüde artmasına neden olarak, insan sağlığını tehdit eden hava kirliliğine neden olmakta ve küresel ısınmaya katkıda bulunmaktadır.

Fosil yakıtların insan sağlığına ve çevreye olan zararlı etkilerinin yanı sıra fosil yakıt rezervlerinin sürekli azalması, geleneksel ısı makinalarından daha verimli ve çevre dostu teknolojilerin arayışını zorunlu kılmıştır. Yakıt hücreleri bu gereksinimleri karşılayabilecek potansiyel enerji dönüşüm teknolojileri olarak tanımlanmaktadır [1].

Hidrojenden etkin biçimde elektrik enerjisi üretiminde kullanılan cihazlar olan yakıt hücreleri hidrojenin kimyasal enerjisini doğrudan elektrik enerjisine çeviren, verimli, çevre dostu ve ileri teknoloji sınıfında değerlendirilen cihazlardır. Yakıt hücreleri temiz ve yüksek verimli elektrik enerjisi üretimi için çözüm olarak kabul görülmektedir.

PEM yakıt hücreleri farklı çeşitleri bulunan yakıt hücreleri arasında, düşük çalışma sıcaklığında yüksek verimle çalışması, saf suyun dışında herhangi bir atık ortaya çıkarmaması, taşınır ve sabit cihazlarda kullanılabilmesi gibi özellikleri dolayısıyla en çok ilgi çeken yakıt hücresi türüdür [2].

PEM yakıt hücresi, ilk defa General Electric tarafından 1960'lı yıllarda geliştirilerek, NASA tarafından gönderilen ilk insanlı uzay aracında kullanılmıştır. Bu tip yakıt hücrelerinde kullanılan elektrolit, katalizör yüklenmiş elektrotların arasında yer alan ve elektrotlar ile temas halinde olması sağlanan iyon iletken bir polimer membrandır.

PEM yakıt hücresinin en önemli bileşeni anottan katoda doğru hidrojen iyonlarının taşınmasını sağlayan polimer elektrolit membrandır. PEM yakıt hücrelerinde en yaygın olarak kullanılan membran Dupont firması tarafından geliştirilen perflorosülfonik asit bazlı bir membran olan Nafion membrandır. Nafion membran iyi proton iletkenliği, yüksek kimyasal kararlılık ve mekanik dayanım gibi avantajları dolayısıyla PEM yakıt hücrelerinde sıklıkla

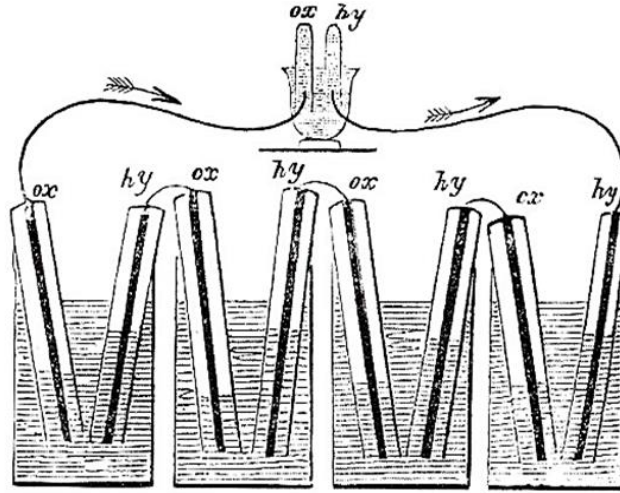
kullanılmaktadır. Ancak 80 °C üzerindeki sıcaklıklarda, Nafion membranının nemliliğinin azalması sebebiyle proton iletkenliğinin düşmesi ve fiyatlarının pahalı olması sebebiyle alternatif polimer elektrolit membran geliştirme amaçlı araştırmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir [3].

2. YAKIT HÜCRELERİ

Yakıt hücreleri, bir gaz yakıt (hidrojen) ve bir yükseltgen gazın (oksijen) elektrokimyasal reaksiyonu sonucunda elektrik üreten ve bu süreç sonucunda atık olarak yalnızca su ve ısı üreten enerji dönüşüm cihazlarıdır. Yakıt hücreleri pillerin aksine yakıt ve yükseltgen beslendiği sürece elektrik üretimine devam eden cihazlardır. Yakıt hücreleri, bütün diğer geleneksel termo-mekanik sistemlerden daha yüksek dönüşüm verimiyle kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren çevre dostu enerji dönüşüm sistemleridir [4].

2.1 Yakıt Hücresi Tarihçesi

Yakıt hücresi Sir William R. Grove tarafından 1839 yılında keşfedilmiştir. Kullanılan yakıt hücresi prensibi, hidrojen ve oksijen kullanarak tersine elektroliz reaksiyonu ile elektrik üretimi prensibi üzerinde kurulmuştur. Şekil 2.1'de Grove'un yaptığı çalışma görülmektedir [5].



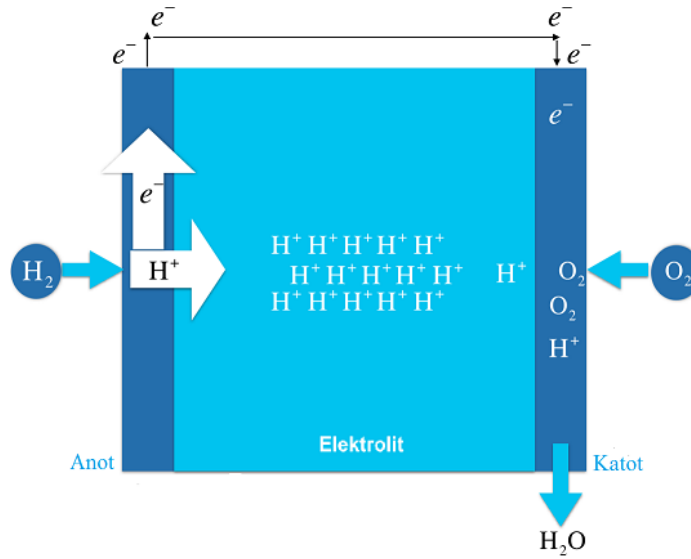
Şekil 2.1. Grove'un yaptığı ilk yakıt hücresi çalışmasının şematik gösterimi [5]

Francis T. Bacon 1950'lerin sonunda 6 kW'lık yakıt hücresi geliştirmeyi başarmıştır. Yakıt hücresinin ilk endüstriyel uygulamaları 1960'lı yılların başlarında Amerika'da öncelikle GEMINI Uzay Programı'nda, daha sonra ise

APOLLO Uzay Programı'nda gerçekleştirilmiştir. Günlük hayatta enerji kullanımıyla ilişkili ilk uygulama 1993 yılında Ballard Power System tarafından üretilen ilk yakıt hücresel otomobildir. Özellikle bu yenilikten sonra bilim adamları ve mühendisler yakıt hücresi üzerinde çalışmalarını hızla arttırmışlardır [6].

2.2. Yakıt Hücrelerinin Çalışma Prensibi

Yakıt hücresi iki ayrı elektrottan oluşmaktadır. Elektrolit, anot ve katot arasında yerleştirilmiştir. Yakıt hücrenin anoduna, oksitleyici ise hücrenin katoduna gönderilir. Yakıt, platin katalizör vasıtasıyla proton ve elektronlarına ayrıştırılır. Daha sonra, elektronlar bir dış devreden geçerek elektrik akımını oluştururlar. Protonlar ise elektrolit üzerinden katoda doğru ilerleyerek oksitleyici ve elektronlarla buluşarak su ve ısı oluştururlar. Yakıt hücresinin çalışma prensibinin şematik gösterimi Şekil 2.2'de görülmektedir [4].



Şekil 2.2. Yakıt hücresi çalışma prensibinin şematik gösterimi

2.3. Yakıt Hücrelerinin Avantajları

Yakıt hücreleri yaygın olarak kullanılan enerji teknolojileriyle karşılaştırıldığında bazı avantajlara sahiptirler. Yakıt hücrelerinin verimi diğer tüm güç üretim sistemlerinden yüksektir. Yakıtın kimyasal enerjisini %50-70 oranında elektriğe çevirirler. Yakıt olarak saf hidrojen kullanan yakıt hücrelerinin çevreye verdiği zararlı emisyon miktarı sıfıra yakındır. Yakıt olarak hidrojen

yerine metanol kullanıldığında karbondioksit emisyonu açığa çıkar. Ancak yakıt hücrelerinde emisyon değerleri diğer enerji teknolojileri ile karşılaştırıldığında oldukça düşüktür. Yakıt hücreleri taşınabilir enerji uygulamalarında kullanılabilirler. Ayrıca mikro ölçekli cihazlardan büyük binaların enerji ihtiyacını karşılayan, büyük ölçekli sistemlere kadar değişen boyutlarda tasarlanabilmektedirler [6].

2.4. Yakıt Hücrelerinin Çeşitleri

Yakıt hücrelerinin sınıflandırılması genellikle kullanılan elektrolit tipine göre yapılmaktadır. Buna göre yakıt hücrelerinin çeşitleri aşağıdaki gibidir;

- a. Alkali yakıt hücreleri,
- b. Eriyik karbonat yakıt hücreleri,
- c. Fosforik asit yakıt hücreleri,
- d. Katı oksit yakıt hücreleri,
- e. Polimer elektrolit membran yakıt hücreleri.

Çizelge 2.1'de Yakıt hücrelerinin sınıflandırılması ve özellikleri görülmektedir.

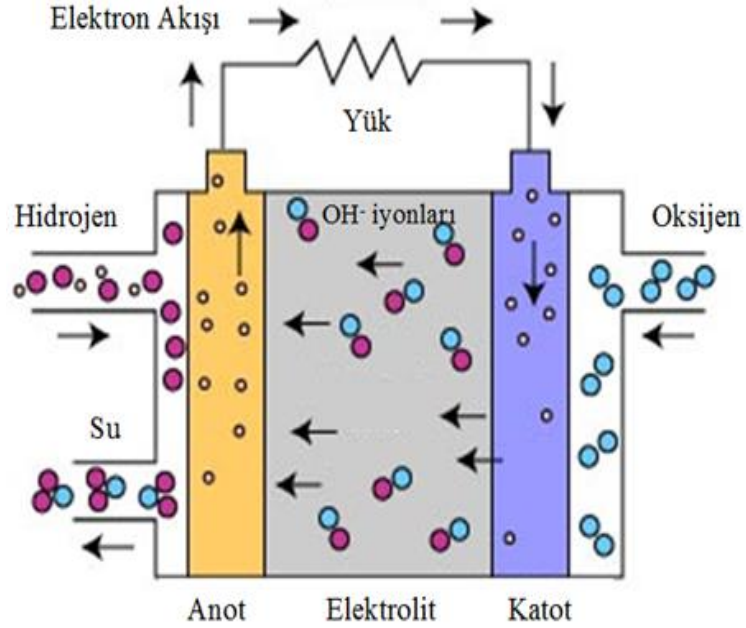
Çizelge 2.1. Yakıt hücrelerinin sınıflandırılması ve özellikleri [7]

	AYH	PEMYH	DMYH	FAYH	EKYH	KOYH
Çalışma sıcaklığı (°C)	<100	60-120	60-120	160-220	600-800	800-1000
Anot reaksiyonu	$H_2+2OH^- \rightarrow 2H_2O+2e^-$	$H_2 \rightarrow 2H^++2e^-$	$CH_3OH+H_2 \rightarrow CO_2+6H^++6e^-$	$H_2 \rightarrow 2H^++2e^-$	$H_2+CO_3^{2-} \rightarrow H_2O+CO_2+2e^-$	$H_2+O^{2-} \rightarrow H_2O+2e^-$
Katot reaksiyonu	$1/2O_2+H_2O+2e^- \rightarrow 2OH^-$	$1/2O_2+2H^++2e^- \rightarrow H_2O$	$3/2O_2+6H^++6e^- \rightarrow 3H_2O$	$1/2O_2+2H^++2e^- \rightarrow H_2O$	$1/2O_2+CO_2+2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$	$1/2O_2+2e^- \rightarrow O^{2-}$
Uygulama alanları	Otomotiv Uzay Askeri Enerji depolama sistemleri		Merkezi olmayan yerleşik güç sistemleri için ısı ve güç üretiminde		Merkezi olmayan yerleşik sistemler ve taşımacılık için ısı ve güç üretiminde	
Elde edilen güç	Küçük tesisler 5-150 kW modüler	Küçük tesisler 5-250 kW modüler	Küçük tesisler 5 kW	Küçük-orta boy tesisler 50 kW-11MW	Küçük üretim tesisleri 100 kW-2 MW	Küçük üretim tesisleri 100 kW-250 kW
Elektrolitteki yük taşıyıcı	OH^-	H^+	H^+	H^+	CO_3^{2-}	O^{2-}
Yakıt	Hidrojen	Hidrojen	Metanol	Doğalgaz, Nafta, Metanol, Kömür gazı	Doğal gaz	Hidrojen, CO
Oksitleyici	Oksijen	Oksijen, hava	Hava	Hava	Hava	Hava
Elektrolit	KOH çözeltisi	Katı organik polimer membran	Katı organik polimer membran	Fosforik asit	Lityum, sodyum ve/veya potasyum karbonat çözeltisi	Yitriyum ile stabilize edilmiş zirkonyum oksit

2.4.1. Alkali yakıt hücreleri (AYH)

Alkali yakıt hücrelerinde elektrolit olarak KOH çözeltisi kullanılmaktadır. Çalışma sıcaklığına göre KOH çözeltisinin derişiminin ayarlanması gerekmektedir. Yüksek sıcaklıklarda elektrolit olarak derişik KOH çözeltisi, düşük sıcaklıklarda ise daha seyreltik KOH çözeltisi kullanılmaktadır. [6]. Alkali yakıt hücrelerinin en büyük dezavantajı, karbon dioksit ile bazik çözeltideki hidroksil iyonlarının reaksiyona girerek karbonat oluşturmalarıdır. Bu durum elektrolit içindeki hidroksil iyonu konsantrasyonunu düşürerek yakıt hücresinin veriminin düşmesine sebep olmaktadır. CO_2 'in elektrolit çözeltisinden ayırımının zor ve karmaşık olması, bazik olmayan elektrolitler kullanan yakıt

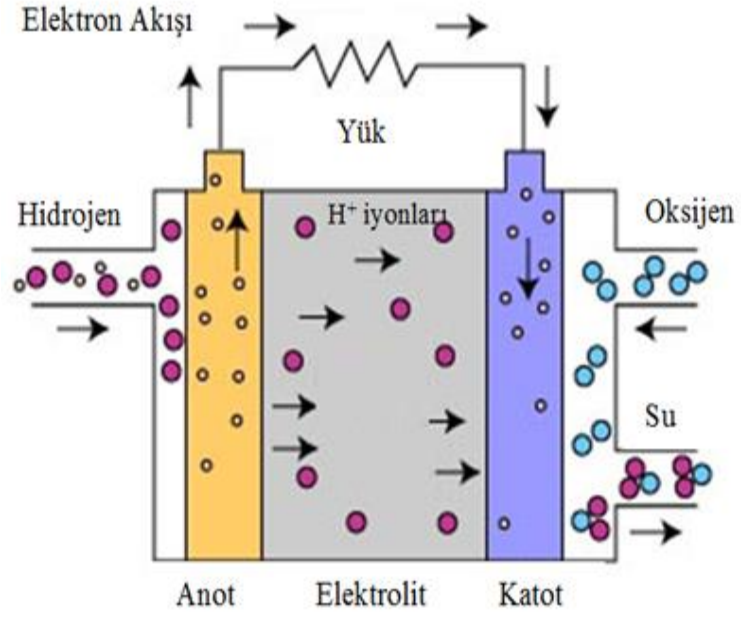
hücresi çeşitlerine odaklanılmasına neden olmuştur [8]. Şekil 2.3’de alkali yakıt hücresinin çalışma prensibinin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.3. Alkali yakıt hücresinin çalışma prensibinin şematik gösterimi [9]

2.4.2. Fosforik asit yakıt hücreleri (FAYH)

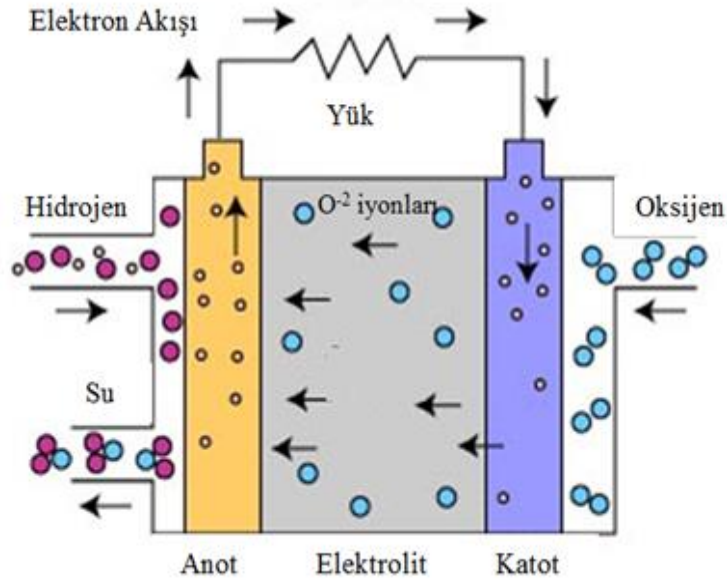
Fosforik asit yakıt hücrelerinde derişik fosforik asit çözeltisi elektrolit olarak kullanılmaktadır. Çalışma sıcaklıkları 150 °C ile 220 °C arasında değişir. Elektrolit olarak sıvı kullanıldığından, buharlaşmayı önlemek için özel önlemler alınması gerekmektedir. Her bir fosforik asit yakıt hücresi 0,60-0,70 V arasında enerji üretir ve çalışmaya başlaması için sıcaklığının 200 °C civarına çıkarılması gerekmektedir [6]. Şekil 2.4’de fosforik asit yakıt hücresinin çalışma prensibinin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.4. Fosforik asit yakıt hücresinin çalışma prensibinin şematik gösterimi [9]

2.4.3. Katı oksit yakıt hücreleri (KOYH)

Katı oksit yakıt hücrelerinde elektrolit olarak genelde itriyum oksit ile stabilize edilmiş ZrO_2 gibi katı, gözeneksiz bir metal oksit kullanılmaktadır. Bu yakıt hücreleri 800-1000 °C civarında çalışmaktadırlar. Hücrenin katoduna beslenen oksijen gazı, burada iyonlarına ayrıldıktan sonra elektrolit ile anoda iletilir ve hidrojen ile birleşerek suyu oluşturur. Yüksek çalışma sıcaklığı sebebiyle hidrojen ve oksijen iyonlarını açığa çıkarmak için katalizöre ihtiyaç duyulmaz. Yüksek sıcaklık katı oksit yakıt hücreleri kullanımında yaşanan en büyük sorun, hidrojen ile oksijeni birbirinden tamamen ayrı tutmanın zor oluşudur [10]. Şekil 2.5'te katı oksit yakıt hücresinin çalışma prensibinin şematik gösterimi yer almaktadır.



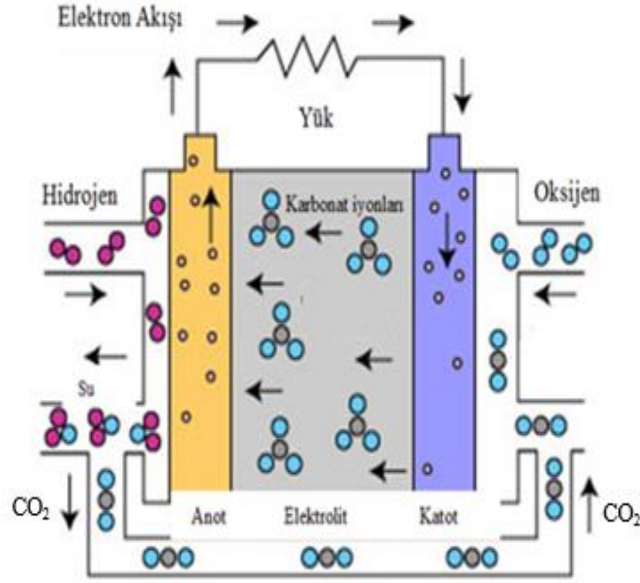
Şekil 2.5. Katı oksit yakıt hücresinin çalışma prensibinin şematik gösterimi [9]

2.4.4. Eriyik karbonat yakıt hücreleri (EKYH)

Eriyik karbonat yakıt hücrelerinde elektrolit olarak LiAlO₂ seramik matrisinin içinde tutulan ve alkali (Li, Na, K) karbonat tuzları karışımından oluşan bir elektrolit kullanılmaktadır. İşletme sıcaklığı olan 650 °C civarında olan bu tür yakıt hücrelerinde karbonatlar eriyik oluştururlar. Karbonat iyonları iyonik iletkenliği sağlar ve çalışma sıcaklığının çok yüksek olması nedeniyle katalizör olarak pahalı metallerin kullanımına gerek kalmaz. Diğer yandan çalışma sıcaklığının çok yüksek oluşu, işletiminde sorunlar yarattığından küçük ölçekte kullanımı uygun değildir.

Eriyik karbonat yakıt hücreleri, gelişim aşamasındaki tüm yakıt hücresi çeşitleri içinde en karmaşık reaksiyona sahip hücre çeşididir. 650 °C sıcaklıkta alkali metal tuzlarının oluşturduğu eriyik karbonat (CO₃²⁻) iyon iletme özelliği kazanır. Hidrojen hücre anoduna beslenir ve burada karbonat iyonları ile reaksiyona girerek su ve karbon dioksit oluştururken elektron açığa çıkarır. Reaksiyonda tüketilen karbonat iyonlarının elektrolit içerisinde dengelenmesi için gerekli reaksiyon katotta gerçekleşir. Anotta açığa çıkan karbon dioksit katoda taşınır. Katoda beslenen oksijen anottan gelen karbon dioksit ile reaksiyona girer ve karbonat iyonlarını oluşturarak tekrar elektrolite girmesini sağlar. Böylece

elektrolit bileşimi daima sabit kalır ve toplam hücre reaksiyonu, hidrojen ile oksijenin su oluşturmak üzere verdiği reaksiyona indirgenir [10]. Şekil 2.6'da eriyik karbonat yakıt hücresinin çalışma prensibinin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.6. Eriyik karbonat yakıt hücresinin çalışma prensibinin şematik gösterimi [9]

2.4.5. Polimer elektrolit membran yakıt hücreleri (PEMYH)

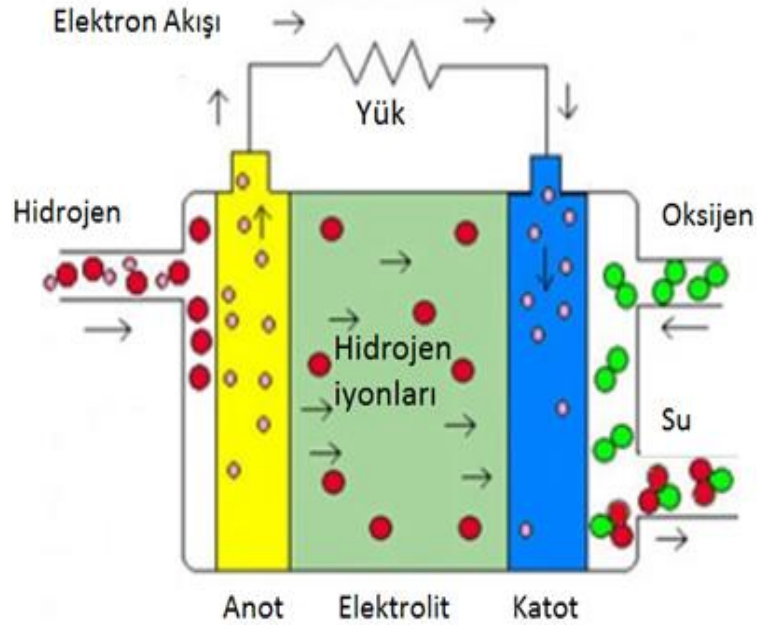
PEM yakıt hücrelerinin düşük çalışma sıcaklığında yüksek verim elde edilmesi, taşınır veya sabit sistemlerde kullanılabilmesi, sessiz çalışması ve saf suyun dışında herhangi bir atık ortaya çıkarmamaları gibi avantajları mevcuttur. PEM yakıt hücreleri bu avantajları sebebiyle en çok ilgi çeken yakıt hücresi türüdür.

PEM yakıt hücrelerinde elektrolit olarak proton iletken polimer membranlar kullanılmaktadır. Kullanılan membranlar gaz geçirgen değildir ancak hidrojen iyonlarını iletme özelliğine sahiptir.

Doğrudan metanol yakıt hücresi, PEM yakıt hücrelerinin bir türüdür. Elektrolit olarak proton iletken membran kullanılan doğrudan metanol yakıt hücreleri, bir ön işleme ve PEM yakıt hücrelerinde olduğu gibi yüksek hacimde

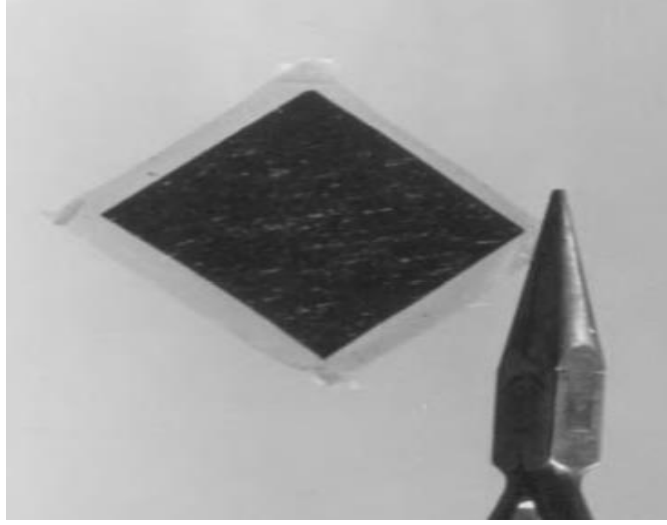
hidrojen depolama sistemine ihtiyaç duyulmadan, metanolün doğrudan kullanımına olanak sağlayan bir yapıya sahiptir.

Katot üzerinde oluşan su ile sisteme doğrudan beslenen metanolün anot üzerindeki elektrokimyasal reaksiyonu sonucu proton, elektron ve karbon dioksit meydana gelmektedir. Oluşan protonlar seçici geçirgen olan polimer elektrolit membran boyunca katot tarafına doğru göç ederek, burada havadan sağlanan oksijen ile reaksiyona girerek su oluşturmaktadır. Gerçekleşen bu reaksiyonlar sonucu meydana gelen elektronların iletken telden akımı ve böylece oluşan dış devre gerilimi ile elektrik üretimi sağlanmaktadır [3]. Şekil 2.7’de Polimer elektrolit membran yakıt hücresinin çalışma prensibinin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.7. Polimer elektrolit membran yakıt hücresinin çalışma prensibinin şematik gösterimi [11]

Anottan katoda doğru hidrojen iyonlarının taşınmasını sağlayan membranlar, katalizör yüklenmiş gözenekli ve elektriksel iletkenliği yüksek olan anot ve katot yüzeyleri arasına yerleştirilmektedirler. Oluşturulan anot-membran-katot birleşimine, membran elektrot bileşimi (MEB) adı verilmektedir. MEB’leri bipolar plakalar ile seri bağlanılarak kullanılabilirler [3, 6, 12]. Şekil 2.8’de membran elektrot bileşimi (MEB) örneği görülmektedir.



Şekil 2.8. Membran elektrot bileşimi (MEB) örneği [12]

PEM yakıt hücreleri çalışma sıcaklığı 1000 °C'ye kadar uzanan yakıt hücresi çeşitleri arasında düşük çalışma sıcaklığında yüksek verim edilebilmesi özelliği dolayısıyla en çok ilgi gören yakıt hücresi türüdür [13].

Özellikle taşınır uygulamalarda tercih edilen PEM yakıt hücrelerinin ticari olarak yaygınlaşmasının önüne geçen bilimsel ve teknolojik zorlukların içinde en baskın olan maliyetinin yüksek olmasıdır. Bir PEM yakıt hücresinin maliyeti en yüksek olan bileşenleri; grafit bipolar plakalar, platin katalizör ve sıklıkla kullanılan Nafion membranlardır. Bu pahalı bileşenlerin yerini alabilecek düşük maliyetli malzemelerin geliştirilmesi her ne kadar zor olsa da, büyük ölçekli üretimlerde bipolar plakaların ve membranların maliyetleri düşürülebilir [14].

PEM yakıt hücrelerinin ticari olarak yaygınlaşmasını kısıtlayan faktörlerden biri olan Nafion membranının 80 °C üzerindeki sıcaklıklarda performansının düşmesi ve fiyatlarının pahalı olması sorunlarına çözüm üretmek amacıyla yeni polimer elektrolit membranlar geliştirme amaçlı çalışmalar sürdürülmektedir.

3. POLİMER ELEKTROLİT MEMBRAN YAKIT HÜCRELERİNDE KULLANILAN MEMBRANLAR

Polimer elektrolit membran yakıt hücrelerinde elektrolit görevi yapan proton iletken polimer membranların asıl görevi; anoda gönderilen hidrojen elektronların ayrılması ile oluşan protonların katoda ulaştırılmasıdır. Elektronlar ise bir dış devreden geçerek katoda ulaşırlar. Kısa devre durumunun ortaya çıkmaması için kullanılan membranların elektronların geçişine izin vermeyen bir yapıya sahip olmaları beklenir. Membrandan beklenen bir diğer özellik ise gaz geçirgenliğinin düşük olması ve reaksiyona giren hidrojen ve oksijen gazlarının ayrımı sağlamasıdır.

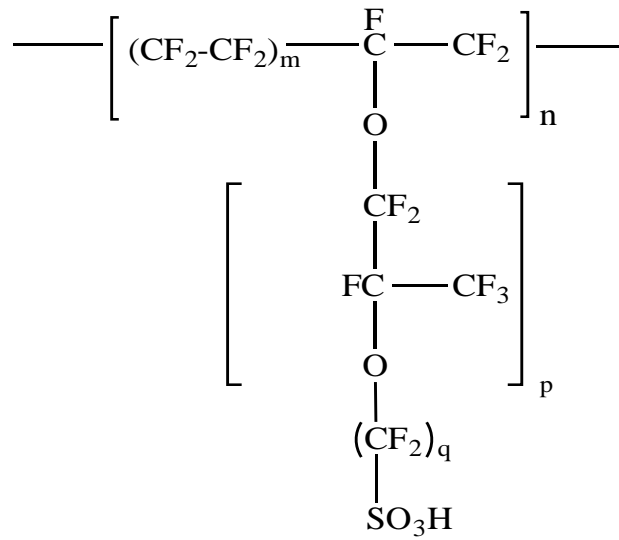
Başarılı bir yakıt hücre performansı için gereken membran özellikleri;

- yüksek proton iletimi,
- membranın suda çözünmemesi,
- suyun membranda çözünmesi,
- H₂ ve O₂ geçirmemesi veya az geçirmesi,
- hızlı su aktarımı,
- tersinir hidrasyon,
- boyutsal kararlılık,
- çalışma sırasında kimyasal ve elektrokimyasal kararlılık,
- ısıl kararlılık,
- safsızlıklara karşı toleranstır [7].

Günümüzde en fazla kullanılan proton iletken membran Dupont firması tarafından üretilen perflorosülfonik asit/tetrafloroetilen kopolimerinden üretilen Nafion membrandır. Nafion membran protonların iletimi için nemlendirilmeye ihtiyaç duymaktadır. Nafion membranda proton iletimi taşıma mekanizmasıyla gerçekleştirilmektedir. H⁺ iyonları su moleküllerine bağlanarak H₃O⁺ iyonunu oluşturmakta ve bu yolla Nafion'un yapısında bulunan su molekülleri üzerinden anottan katoda doğru hareket etmektedirler. Suyun olmadığı durumlarda

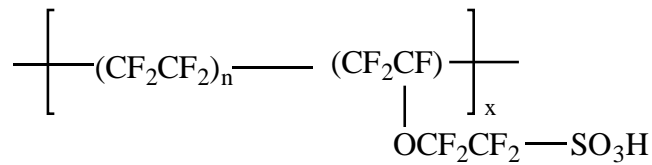
membranın kuruması sebebiyle Nafion membranının yüksek sıcaklıklarda kullanımı uygun olmamaktadır [15].

Bunun yanında Aciplex, Flemion ve Dow membranlar da ticari olarak kullanılan membranlar arasındadır. Perflorosülfonik asit/tetrafloroetilen kopolimer membranların moleküler yapısı Şekil 3.1’de görülmektedir. Burada m=1-6, n=1000, Nafion membran için p=1, q=2, Aciplex membran için p=0-1, q=2-5 ve Flemion membran için p=1 ve q=2’dir. [16]



Şekil 3.1. Perflorosülfonik asit/tetrafloroetilen kopolimer membranların moleküler yapısı [16]

Dow membran ise tetrafloroetilen ile vinil eter monomerinin kopolimerizasyonu ile hazırlanan sülfonik asit içeren florlanmış bir polimer membrandır. Nafion’a göre ince olması en önemli özelliğidir. Yan dallarının kısa olması membran içerisinde Nafion’a göre küçük iyonik kümelerin oluşmasını sağlamaktadır. Bu yüzden su absorblama kapasitesi Nafion’a göre daha yüksektir. Dow membranın mukavemeti Nafion’a göre daha düşüktür [17]. Dow membranın moleküler yapısı Şekil 3.2’de görülmektedir.



Şekil 3.2. Dow membranın moleküler yapısı [18]

PEM yakıt hücrelerinde kullanılan membranların en önemli dezavantajı nemini kaybetmesi ile proton iletkenliğinin düşmesidir. Bu nedenle kullanılan membranların nemlendirilmesi gerekmektedir. Su miktarının fazla olması ise elektrotlarda su taşmasına ve gaz difüzyon tabakalarının gözeneklerinin tıkanmasına neden olmaktadır. Dolayısıyla iyi bir su yönetiminin yapılması gerekmektedir.

3.1. Polibenzimidazole (PBI) Membranlar

Son zamanlarda geliştirilen PBI bazlı membranlar herhangi bir su yönetimine ihtiyaç duymaksızın yüksek sıcaklıklarda çalışabilmektedirler. Fosforik asit yüklü PBI membranlarda protonun anottan katoda hareketi iletimi (Grotus) mekanizmasıyla, protonların eksi yüklü asit grupları üzerinden ilerlemesiyle sağlanmaktadır. PBI membranların yüksek sıcaklıklarda çalışması, yüksek güç yoğunluğu, karbonmonoksit zehirlenmesinin yüksek sıcaklıklarda azalması ve karmaşık su yönetimi sorunlarının bulunmaması gibi avantajları beraberinde getirmektedir [15].

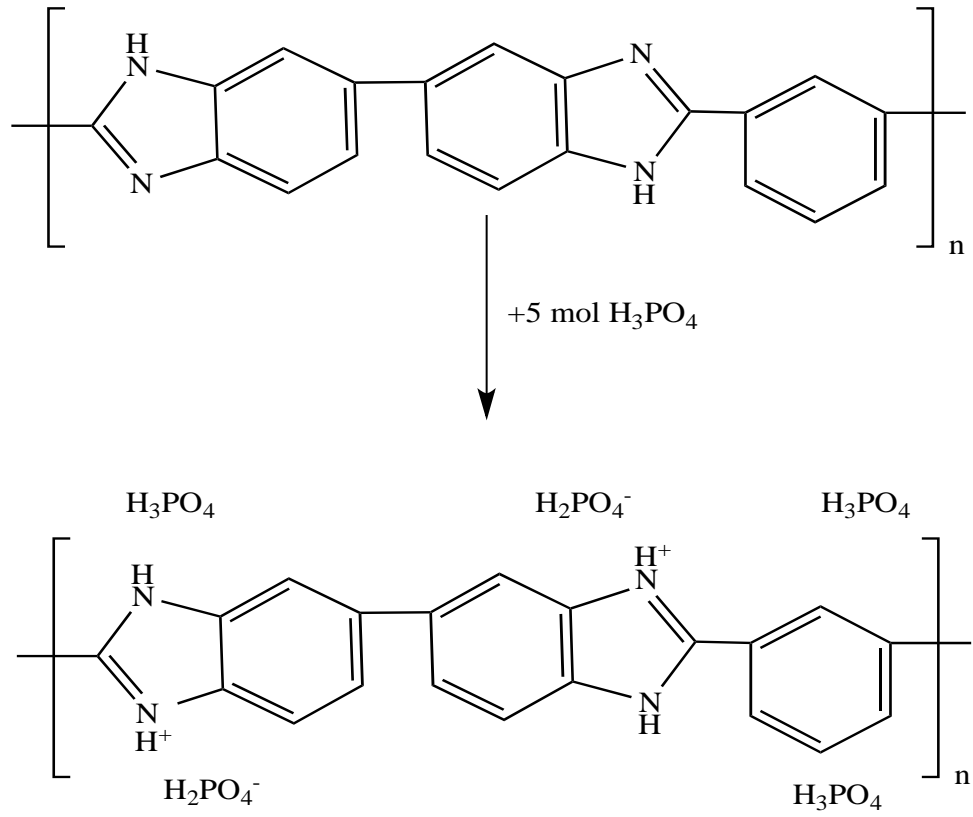
Yüksek sıcaklıklarda çalışan PEM yakıt hücrelerinde, yüksek hücre performansı sergileyen polimer elektrolit membran geliştirme amaçlı çalışmalar yoğun bir şekilde sürdürülmektedir. Ticari membranlara alternatif olarak, sadece PBI bazlı sistemlerin yapılan çalışmalarla kanıtlanmış, yüksek sıcaklıklarda çalışan PEM yakıt hücresi performansına dayalı PEM adaylığı söz konusudur.

Yüksek sıcaklık yakıt hücresi çalışmalarında en çok kullanılan membran fosforik asit yüklü PBI membrandır. 600°C'ye kadar ısıl kararlılığa sahip olan PBI polimeri ilk olarak alev geciktirici malzeme elde etmek amacıyla üretilmiştir.

Fosforik asit katkılı membran iki şekilde hazırlanabilir. Membran hazırlandıktan sonra asit katma işlemi gerçekleştirilebilir ya da membran hazırlama ve asit katım işlemleri eşzamanlı olarak gerçekleştirilebilir. Birinci yöntem ile elde edilen membranın mekanik dayanımı, ikinci yöntem ile elde edilen membranın mekanik dayanımı daha yüksektir.

PBI membranın kullanıldığı yakıt hücresi sistemlerinde suyun varlığına ihtiyaç duyulmaması, bu sistemlerin 100 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda nemlendirme olmaksızın çalışmasına imkân sağlamaktadır.

Asit katım seviyesi membranın proton iletkenliğini etkileyen en önemli faktördür. Genellikle her bir tekrar eden polibenzimidazol birimi için 5 mol H_3PO_4 kullanılır. İlk iki mol fosforik asit benzimidazol halkalarına proton bağlanmasında, diğer 3 mol fosforik asit ise proton iletken ortamı hazırlamak için kullanılır. İlk iki mole fosforik asit yapıya güçlü bir biçimde bağlanırken, diğer 3 mol fosforik asidin etkileşimi zayıftır. Şekil 3.3'te polibenzimidazole fosforik asit katılımı reaksiyonu görülmektedir [16].



Şekil 3.3. Polibenzimidazole fosforik asit katılımı reaksiyonu [16]

4. LİTERATÜRDEKİ PBI SENTEZİ VE MEMBRAN HAZIRLANMASI İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

Yakıt hücreleri için PBI membran geliştirilmesini kapsayan araştırmalar çoğunlukla hücre performansını etkileyen; malzeme seçimi, sıcaklık gibi değişkenler üzerinde yapılan deneyleri, deneylerin sonucunda elde edilen membranın yapısal analizini ve sonuçta membranın hücre performansı üzerine etkisinin değerlendirilmesini kapsar.

Maity ve Jana diamin yaptıkları bir çalışmada sonlu meta-PBI ve asit sonlu para-PBI oligomerlerinin kondenzasyonu ile farklı blok uzunluklarında meta-polibenzimidazol-blok-para-polibenzimidazol (m-PBI-b-p-PBI) blok kopolimerleri sentezlemişlerdir. Fosforik asit katkılı blok kopolimerlerin blok uzunluğu arttıkça proton iletkenliğinin arttığını gözlemlemişlerdir. Blok uzunluğu 1000'den 5500'e yükseltildiğinde 160°C'de iletkenliğin 0,05 S.cm⁻¹'den 0,11 S.cm⁻¹'e yükseldiğini çalışmalarında belirtmektedirler [19].

Polimer elektrolit membran yakıt hücrelerinin kullanım ömrünü etkileyen en önemli faktör polimer elektrolit membranın kimyasal kararlılığıdır. Bu nedenle, yüksek proton iletkenliğinin yanında kimyasal kararlılık polimer elektrolit membranlardan beklenen önemli bir özelliktir. Li ve arkadaşları seçkisiz kondenzasyon polimerizasyon yöntemiyle sülfonlanmış polimid-polibenzimidazol (SPI-ko-PBI) kopolimerini sentezlemişlerdir. Sonuçta sentezlenen SPI-ko-PBIs kopolimerinin iyon değişim kapasitesinin 1,90-2,47 meq.g⁻¹ aralığında olduğunu bildirmişlerdir [20].

Lee ve arkadaşları PBI polimerine inorganik heteropoli asit ekleyerek kompozit membranlar sentezlemişlerdir. Silikotungustik asit ile tetraetil ortosilikatın kondenzasyon reaksiyonu için silika varlığında ve silika kullanılmadan olmak üzere iki farklı yöntem kullanmışlardır. Sentezlenen kompozitleri karakterize etmişler ve malzeme yapısı ile proton iletkenliği arasındaki fonksiyonel ilişkiyi incelemişlerdir. Silika varlığında yapılan sentez sonucunda elde edilen kompozitin proton iletkenliğinin yanında ısıl kararlılığının da daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Silika varlığında sentezlenen kompozitten elde edilen membranın proton iletkenliğini 150°C'de ve nemlendirme olmaksızın yapılan deneylerde 0,206 S.cm⁻¹, silika kullanılmadan

sentezlenen kompozitten elde edilen membranın proton iletkenliğini ise 0,148 S.cm⁻¹ olarak bulmuşlardır. Elde edilen değerler saf PBI membranın proton iletkenliğinden yüksektir. İnorganik heteropoli asitlerin PBI'a yüklenmesi ile sentezlenen kompozit membranların yüksek sıcaklık polimer elektrolit membran yakıt hücreleri için iyi bir membran adayı olduğu belirtmişlerdir [21].

Shyuan ve arkadaşları 3,3'-diaminobenzidin, 5-sülfoizoftalik asit, 4,4'-sülfonildibenzoik ve bifenil-4,4'-dikarboksilik asitin polimerizasyonu ile sülfonlanmış polibenzimidazol (SPBI) kopolimerini sentezlemişlerdir. SPBI membranı, doğrudan döküm yöntemiyle hazırlamışlardır. Yüzey morfolojisi, fonksiyonel grupların tayini, ısıl kararlılık, iyon değişim kapasitesi ve proton iletkenliği test ve analizleriyle karakterizasyon işlemlerini gerçekleştirmişlerdir. SPBI membranın proton iletkenliğini 90 °C'de 4,50x10⁻² S.cm⁻¹ olarak bulmuşlardır. SPBI membranın polimer elektrolit membran yakıt hücrelerinde kullanıma potansiyelinin yüksek olduğunu bildirmişlerdir [22].

Li ve arkadaşları flor içeren yeni bir polibenzimidazol olan poli(2,2-(2,2-bis(triflorometil)-4,4-bifenilen)-5,5-bibenzimidazol) (BTBP-PBI) polimerini sentezlemişlerdir. Viskozitesi 1,60 dL/g olan yüksek molekül ağırlıklı polimer sentezlemek için gereken polimerizasyon koşullarını araştırmışlardır. Fosforik asit katkılı BTBP-PBI membranlar hazırlamışlar ve proton iletkenliğini 180 °C'de asit katım seviyesi 7,08 olan membran için 0,02 S.cm⁻¹ olarak bulmuşlardır. BTBP-PBI membranların yakıt hücresi performansları 100 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda test ederek BTBP-PBI membranların yüksek sıcaklık polimer elektrolit membran yakıt hücrelerinde kullanıma aday bir membran olduğunu bildirmişlerdir [23].

Shen ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada hidroksil fonksiyonel gruplarını içeren PBI kopolimeri sentezlemişlerdir. PBI ana zincirindeki hidroksil grupları ile tepkimeye giren iki farklı çapraz bağlayıcı ile çapraz bağlı PBI membranlar hazırlamışlardır. Hazırlanan membranların oksidasyon kararlılıklarını, ısıl özelliklerini, mekanik özelliklerini ve proton iletkenliklerini incelemişlerdir. Çapraz bağlı membranların mekanik ve ısıl özelliklerinde çapraz bağlı olmayan membranlara kıyasla iyileşme gözlemlemişlerdir. Isıl bozunma sıcaklığının artan çapraz bağ derecesiyle arttığı gözlemlemişlerdir. Fosforik asit

yüklü çapraz bağlı membranların proton iletkenliği 160 °C’de $8 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ olarak ölçmüşlerdir [24].

Choi ve arkadaşları 2,5-tiofen dikarboksilik asit ve 3,3'-diaminobenzidinin kondenzasyon polimerizasyonu ile yüksek sıcaklık polimer elektrolit membran yakıt hücreleri için yeni bir tiofen bazlı PBI membran sentezlemişlerdir. Elde edilen poli(benzimidazol-ko-tiofen) (PBITH) polimerinden, 200°C’de doğrudan döküm yöntemiyle membranlar hazırlamışlardır. PBITH membranlar 2 hafta boyunca fosforik asit çözeltisinde bırakarak ürettikleri asit yüklü PBITH membranların proton iletkenliklerinin sıcaklıkla arttığını ve en yüksek proton iletkenliğinin 150°C ve %15 bağıl nem koşullarında $0,120 \text{ S.cm}^{-1}$ olduğunu bulmuşlardır. Tiofen hetero halkaların varlığı nedeniyle asit yüklü PBITH membranların, asit yüklü PBI membranlara göre daha yüksek proton iletkenliği gösterdiğini belirtmişlerdir. Eklenen tiofen gruplarının içerdikleri sülfür içeren heterohalkaların polimer zincirinin bazikliğini arttırdığını ve fosforik asit ile polimer etkileşimine katkıda bulunduğunu belirtmişlerdir [25].

Xu ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada 3,3'-diaminobenzidin, adipik asit ve 2,6-pridindikarboksilik asidin polifosforik asit içinde çözelti kondensasyonu reaksiyonu ile geleneksel yöntemlere göre zaman kazandıran mikrodalga sentetik yöntemini kullanarak yeni bir alifatik PBI kopolimer sentezlemişlerdir. Hazırladıkları fosforik asit yüklü membranlar arasında adipik asit ve 2,6-pridindikarboksilik asit mol oranının 3/2 olduğu membranın en yüksek proton iletkenliğini gösterdiğini ve 160 °C’de iletkenliğinin 30 mS.cm^{-1} olduğunu bildirmişlerdir [26].

Xia ve arkadaşları anhidrit sonlu sülfonlanmış poliimid oligomerleri ve amino grup içeren PBI ile reaksiyonu sonucunda sentezledikleri kopolimerden dökme yöntemiyle iyon değişim kapasitesi $0,70-1,52 \text{ me.g}^{-1}$ arasında olan çapraz bağlı proton değişim membranlar hazırlamışlardır. Hazırlanan membranların yüksek mekanik dayanım (55-80 MPa) gösterdiğini bildirmişlerdir. Çapraz bağlı membranların proton iletkenliği sıcaklık ve bağıl nem ile arttığı gözlemlenmiştir. Sentezledikleri en uzun oligomerden hazırladıkları çapraz bağlı membranın en yüksek proton iletkenliğine sahip olduğunu ve proton iletkenliğinin Nafion 117 ile karşılaştırılabilir olduğunu belirtmişlerdir [27].

Lee ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada 3,3-diaminobenzidin (DAB) ile tereftalik asit ve izoftalik asitin polifosforik asit içinde 220 °C’de ve 20 saat reaksiyonları sonucu sırasıyla p-PBI ve m-PBI polimerleri sentezlemişlerdir. Geleneksel yöntem ve sol-jel yöntemleriyle PBI membranlar hazırlamışlardır. Membranların özelliklerinin membran hazırlama yöntemine ve polimer zincirinin yapısına göre değişiklik gösterdiği belirlemişlerdir. p-PBI polimerinden hazırlanan membranın m-PBI ile hazırlanan membrana göre daha yüksek mekanik dayanım ve iyon iletkenliği gösterdiği bildirmişlerdir [28].

Pu ve arkadaşları iki yeni flor içeren PBI sentezlemişlerdir. Fosforik asit çözücüsü varlığında DAB ile perflorotereftalik asitin kondenzasyon tepkimesi sonucunda poly(2,2'-(tetrafloro-p-fenilen)-5,5'-bibenzimidazol) ve poli(2,2'-tetradekafloroheptilen-5,5'-bibenzimidazol) polimerlerini sentezlemişlerdir. Termogravimetrik analiz sonuçları flor içeren polimerlerin termal kararlılığının yüksek olduğunu göstermiştir. Film oluşturma özelliklerinin flor içermeyen PBI polimerine göre daha iyi olduğunu bildirmişlerdir. Polimer zincirine flor katılımının polimerlerin oksidasyon kararlılığında iyileşmeye neden olduğunu bildirmişlerdir. Hazırlanan membranların, aynı asit yüklemesi seviyesindeki flor içermeyen PBI membranlara göre daha yüksek esneklik ve proton iletkenliğine sahip olduklarını belirtmişlerdir. En yüksek proton iletkenliğini asit yüklemesi seviyesinin 7 olduğu durumda ve 150°C’de $3,05 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ olarak bulmuşlardır [29].

Verma ve Scott yaptıkları bir çalışmada, polibenzimidazolden ve iki farklı heteropoliasitten hazırlanan inorganik/organik kompozit membranlar hakkında bilgi vermişlerdir. Hazırlanan membranların karakterizasyonu sonucunda, kompozit membranların iletkenliğinin polibenzimidazol membranlara göre daha yüksek bulunduğunu bildirmişlerdir [30].

Guan ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada çapraz bağlı polibenzimidazol membran sentezlemişlerdir. Çapraz bağlı polibenzimidazol membranların mekanik özelliklerini ve proton iletkenliklerini doğrusal polibenzimidazol membranlar ile karşılaştırmışlardır. Fosforik asit yüklü çapraz bağlı polibenzimidazol membranların mekanik özelliklerinin, doğrusal polibenzimidazol membranların mekanik özelliklerinden daha iyi olduğunu bildirmişlerdir [31].

Mader ve Benicewicz, yüksek molekül ağırlıklı PBI ile fosforik asit yüklü polibenzimidazol membran geliştirmişlerdir. Proton iletkenliğinin membrana yüklenen asit miktarına bağlı olduğu gözlemlenmiş ve 180°C’de proton iletkenliğini 0.25 S.cm⁻¹ olarak ölçmüşlerdir [32].

Jouanneau ve arkadaşları, disodyum-2,2’-disülfonat-4,4’-oksidibenzoik asit (SODBA), 4,4’-oksibis(benzoikasit) (OBBA) ile birlikte bis 3,4-(diaminofenil)sülfon (BDAPS)’un kopolimerizasyonu ile monomer konfigürasyonları değiştirerek sülfonlanmış polibenzimidazol sentezlemişlerdir. Polimerlerin iyon değişim kapasitelerini 0 ile 3,2 me/g arasında elde etmişlerdir. Sülfonlanmış polibenzimidazolün organik çözücülerde çok düşük çözünürlük gösterdiğini bildirmişlerdir [33].

Qian ve Benicewicz DAB ve 2,2-bis(4-carboksifenil) hekzafloropropanın reaksiyonu sonucunda yüksek molekül ağırlıklı, ısıl kararlılığı ve kimyasal kararlılığı yüksek bir hekzafloroizopropiliden içeren PBI sentezini gerçekleştirmişlerdir. Yüksek molekül ağırlıklı PBI sentezlemek için, polimerizasyon koşullarından sıcaklık ve monomer derişimi inceledikleri çalışmada sentezlenen membranların geleneksel PBI membranlara göre daha yüksek proton iletkenliği gösterdiğini bildirmişlerdir [34].

Yu ve arkadaşları yüksek molekül ağırlıklı polimer hazırlamak için polifosforik asitte poli(2,2-(1,4 fenilen) 5,5-bibenzimidazol)’ün polimerizasyon koşulları araştırmışlardır. Üretilen membranın iyonik iletkenliğini 160°C de 0.24 S.cm⁻¹ olarak ölçmüşlerdir [35].

Yu ve Benicewicz yaptıkları çalışmada, dihidroksi fonksiyonel grubu içeren polibenzimidazol türevlerini polifosforik asit içinde sentezlemişlerdir. Dihidroksi fonksiyonel grubu içeren membranların daha yüksek proton iletkenliği gösterdiğini bildirmişlerdir. Membranın proton iletkenliğinde polimer yapısının ve membrana katılan fosforik asit miktarının önemli bir rolünün olduğu sonucuna varmışlardır. Dihidroksi fonksiyonel grubu içeren polibenzimidazol membranların yakıt hücresi performansını, 180°C’de ve 0,6 V potansiyel farkında 0,49 A/cm² olarak bildirmişlerdir [36].

Lee ve arkadaşları farklı blok uzunluklarındaki karboksil fonksiyonel grubu içeren aromatik poli(arilen eter)ler ile orto diamino fonksiyonel grubu içeren PBI oligomerlerinin N-metil prolidon (NMP) içerisinde polimerizasyonu

ile kopolimer sentezlemişlerdir. Dimetilasetamid kullanarak çözelti dökme yöntemiyle membranlar hazırlamışlardır. Membranların proton iletkenliğini sağlamak için farklı derişimlerdeki fosforik asit çözeltisine batırmışlardır. Asit yüklemesi seviyesinin artan asit derişimi ile arttığı gözlemlenmiştir ve en yüksek asit katım seviyesini 14,6 M fosforik asit ile 12 olarak bulmuşlardır. Nemlendirme olmadan 200°C’de yapılan testlerde asit yüklü membranın iyon iletkenliğini 47 mS.cm⁻¹ olarak bulmuşlardır [37].

Ergün yüksek sıcaklıkta çalışabilen, proton değişim membranlı bir yakıt hücresi geliştirmiştir. Sentez koşullarını değiştirerek farklı moleköl ağırlıklarında PBI sentezlemiş ve homojen membranlar hazırlamak için kullanmıştır. Hücrenin anot ve katoduna sırasıyla kuru hidrojen ve oksijen gazları besleyerek gerçekleştirdiği yakıt hücresi testlerinde, tek hücrenin 170°C’de güç yoğunluğunu 0,36 W/cm² olarak ölçmüştür [38].

Noy ve arkadaşları çapraz bağlayıcı olarak diklorometil fosfonik asit kullanarak, çapraz bağlı polibenzimidazol membran sentezlemişlerdir. Sentezlenen membranın karakterizasyon işlemlerini gerçekleştirmişlerdir. Membranın oksidasyon kararlılığının önemli derecede yükseltilmiş olduğunu ve 250°C’ye kadar termal kararlılığının olduğu belirtmişlerdir [39].

Chuang ve arkadaşları flor içeren PBI kopolimeri, silika, tetraetoksisilan (TEOS) ve bir bağlayıcı kullanarak, sol-gel yöntemiyle PBI/silika nanokompozit membranlar hazırlamışlardır. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizleri silika nanoparçacıklarının PBI matriksinde dağıldıklarını göstermiştir. PBI membranların termo-oksidatif kararlılığlarının artan silika katılımıyla arttığını gözlemlenmiştir. Nanokompozit membranların termal genleşme katsayısının artan silika miktarıyla azaldığı gözlemlenmiştir. Mekanik özelliklerin ve metanol toleransının artan silika miktarı ile iyileştiği gözlemlenmiştir. Ağırlıkça %10 silika içeren nanokompozit PBI membranların saf PBI membranlara kıyasla mekanik dayanımlarının %37 daha fazla olduğunu ve metanol geçirgenliğinin %58 daha az olduğunu bildirmişlerdir. Buna rağmen asit yüklü PBI/silika nanokompozit membranların asit yüklü saf PBI membranlara göre proton iletkenliklerinin daha düşük oldukları belirlemişlerdir [40].

Skumar ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada, kovalent bağlı fosfonik asit ve polibenzimidazolden yakıt hücreleri için yeni bir polimer elektrolit

membran sentez yöntemi geliştirmişlerdir. Sentezlenen membranın 160°C’de proton iletkenliğini $2.8 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ olarak belirlemişlerdir [41].

Xu ve arkadaşları derişik dumanlı sülfirik asit varlığında 80°C’de poli[2,2'-(p-oksidifenilen)-5,5'-bibenzimidazol] (OPBI) sülfonlanma reaksiyonu sonucunda sülfonlanmış poli [2,2'-(p-oksidifenilen)-5,5'-bibenzimidazol] (SOPBI) sentezlemişlerdir. Sülfonlanma sırasında polimerin bozunmadığı ve sülfonlanma derecesinin reaksiyon koşulları ile ayarlanabildiğini bildirmişlerdir. Sentezlenen SOPBI’nın dimetil sulfoksit (DMSO)’te iyi çözünlük, yüksek termal kararlılık, iyi film oluşturma özelliğı ve iyi mekanik özellikler gösterdiğini bildirmişlerdir. Fosforik asit yüklü SOPBI membranlara vakum altında 180 °C’de 20 saat ısı işlem uygulanarak çapraz bağı SOPBI membranlar hazırlamışlardır. En yüksek proton iletkenliğini 120 °C’de 150 mS.cm^{-1} olarak belirlemişlerdir [42].

Lee ve Kerres Potasyum karbonat varlığında aromatik dihalidler ile tiyomonomerlerin (4,4'-tiodifenol or 4,4'-tiobisbenzentiol) nükleofilik yerdeğıştirme reaksiyonu ile sülfonlanmış poli(arilen tioeter)ler sentezlemişlerdir. Membranların oda sıcaklığında proton iletkenliklerinin $0.12\text{-}0.22 \text{ S.cm}^{-1}$ arasında olduğunu bildirmişlerdir [43].

Ergün ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada fosforik asit katkılı PBI membranlar kullanarak membran elektrot bileşimini farklı katalizör bağılayıcılar kullanılarak hazırlamışlardır. 150°C’de yapılan yakıt hücresi performans testinde, membran elektrot bileşiminde katalizör bağılayıcısı olarak PBI çözeltisi ve PBI-polivinilidenflorür karışımı kullanıldığı durumlarda elde ettikleri güç yoğunluklarını sırasıyla $0,015 \text{ W/cm}^2$ ve $0,072 \text{ W/cm}^2$ olarak bildirmişlerdir [44].

Chuang ve Hsu 3,3-diaminobenzidin ve 2,2-bis(4-karboksifenil) hekzafloropropan kullanarak PBI sentezlemişlerdir. Sentezledikleri PBI ile çözelti dökme metoduyla proton iletken polibenzimidazol membranlar hazırlanmışlardır. PBI membranın Nafion membrana göre daha iyi metanol bariyeri özelliğı gösterdiğini bildirmişlerdir. Sıcaklık ve asit yüklemesi seviyesi artışıyla, membranlarının proton iletkenliğinin arttığını bildirmişlerdir [45].

Xiao ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada fosforik asit yüklü polibenzimidazol membranların üretimi için sol- jel yöntemini kullanmışlardır. Sol-jel prosesinden elde edilen membranların yüksek iyonik iletkenliğe ve yüksek sıcaklıklarla kararlı mekanik özelliklere sahip olduğu sonucuna varmışlardır. Sol-

jel yöntemi ile elde edilen PBI membranın, hiçbir nemlendirme gereksinimi olmadan 150°C üzerinde 1000 saatten fazla çalışabileceğini bildirmişlerdir [46].

Mecerreyes ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada, fosforik asit yüklü gözenekli polibenzimidazol membranlar hazırlamışlardır. Membranların iyonik iletkenliğinin, gözenekli yapının arttırılmasıyla artış gösterdiğini bildirmişlerdir [47].

Kim ve arkadaşları $\text{CH}_3\text{-SO}_3\text{H}$ ve P_2O_5 içeren Poli(2,5-benzimidazol) sentezlemişlerdir. Membranların proton iletkenliklerinin 100°C'nin üzerinde 0,02-0,06 S.cm^{-1} arasında olduğunu bildirmişlerdir [48].

Li ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada, fosforik asit katılmış polibenzimidazol membranlar hazırlamışlardır. Asit yüklemesi seviyesi artışı ile membranların mekanik dayanımlarının azaldığını bildirmişlerdir [49].

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Polibenzimidazol Sentezi

PBI sentezi polifosforik asit ortamında, çözelti polimerizasyonu yöntemiyle yapılmıştır. Polimer sentezi için polifosforik asit, dimetil asetamid, lityum klorür (Sigma Aldrich), fosforik asit (Riedel-de Haen), sodyum bikarbonat, kalsiyum klorür, 3,3'diaminobenzidin ve izoftalik asit (Merck) kullanılmıştır. Monomerler kullanılmadan önce 12 saat 120°C'de etüvde kurutulmuştur. Polimerizasyon reaksiyonu sıcaklık kontrollü bir Parr (Parr Instrument) reaktörde gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.1'de PBI sentezinin gerçekleştirildiği reaktör sistemi görülmektedir. Reaktör sistemi azot giriş ve çıkış hattı, ısıtıcı, mekanik karıştırıcı ve CaCl₂ kurutucu tüp içermektedir.



Şekil 5.1. PBI sentezinin gerçekleştirildiği reaktör sistemi

Azot ortamı sağlanan reaktöre 180 g polifosforik asit konularak, suyun uzaklaştırılması amacıyla 1 saat 140°C'de karıştırılmıştır. Daha sonra 15,1 mmol 3,3'Diaminobenzidin (DAB) reaktöre eklenmiş, DAB'nin çözücü içinde homojen dağılımını sağlamak için, azot akışı altında 2 saat 140°C'de karıştırılmıştır. Sonrasında eşit mol sayısında (15,1 mmol) izoftalik asit eklenerek sıcaklık 165°C'ye ayarlanmış ve monomerlerin homojen dağılımı için 2 saat süre ile

165°C’de 250 dev/dk karıştırma hızında karıştırılmıştır. Sıcaklık ve karıştırma hızı ayarlandıktan sonra reaksiyon süresi başlatılmıştır. Reaksiyon sonunda oluşan koyu kahverengi viskoz reaksiyon çözeltisi oda sıcaklığındaki deiyonize su içerisine dökülerek reaksiyon sonlandırılmıştır. Reaksiyon sonucunda üretilen PBI lifleri Şekil 5.2’de görülmektedir.

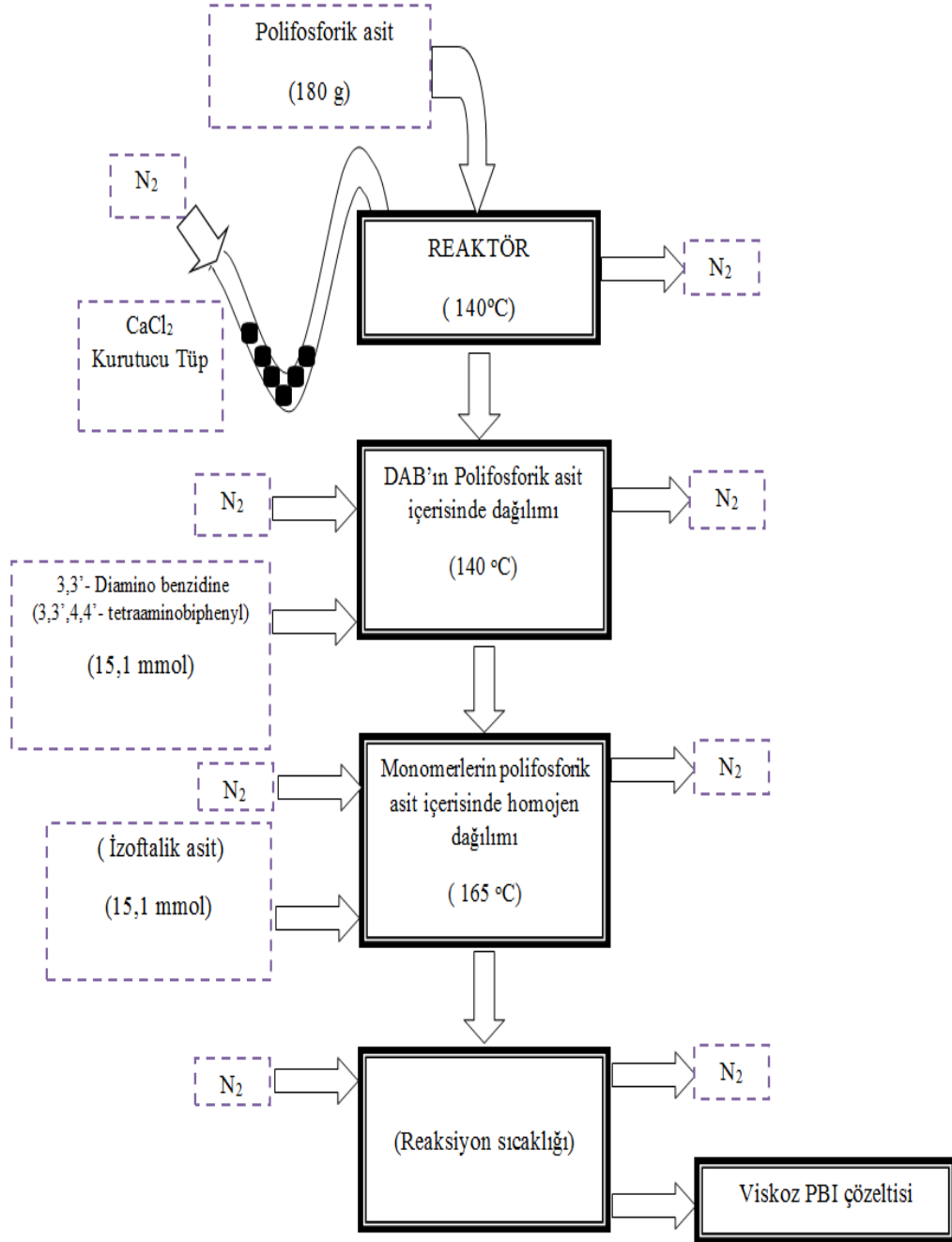


Şekil 5.2. Reaksiyon sonucunda üretilen PBI lifleri

PBI sentezi iki farklı reaksiyon koşullarında gerçekleştirilmiştir. Bunlar; 200°C reaksiyon sıcaklığı 17 saat reaksiyon süresi ve 300 dev/dk karıştırma hızı ile,

195°C reaksiyon sıcaklığı 18 saat reaksiyon süresi ve 150 dev/dk karıştırma hızı reaksiyon koşullarıdır.

PBI sentezinin akım şeması Şekil 5.3’te verilmiştir.



Şekil 5.3. PBI sentezinin akım şeması

5.2. Reaksiyon Sonucunda Elde Edilen Polibenzimidazolün Saflaştırılması

Elde edilen lifler Buchner hunisi vasıtasıyla filtre edilerek birkaç kez deiyonize su ile yıkanmıştır. PBI lifleri nötrleştirme reaksiyonu sonlanana kadar %5 NaHCO₃ çözeltisinde bırakılmıştır. Daha sonra NaHCO₃'ün uzaklaştırılması amacıyla PBI lifleri tekrar deiyonize su ile yıkanmıştır. Yıkama suyunun pH'ı 8-9 oluncaya kadar yıkama işlemine devam edilmiştir. Son olarak metanol ile yıkanan PBI lifleri 24 saat 120 °C'de etüvde kurutulmuştur. Saflaştırma ve kurutma işlemlerinden sonra PBI liflerinin görünümü Şekil 5.4'te verilmektedir.



Şekil 5.4. Saflaştırma ve kurutma işlemlerinden sonra PBI liflerinin görünümü

5.3. Karakterizasyon

Sentezlenen polimerin karakterizasyonu için nükleer manyetik rezonans (¹H-NMR), Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) ve termogravimetrik analiz (TGA) yöntemleri kullanılmıştır.

5.3.1. Nükleer manyetik rezonans (¹H-NMR)

Öğütülen PBI numuneleri dötoro dimetilsülfoksit (DMSO-d₆)’da çözüldürülmüştür. Sentezlenen polimerlerin ¹H NMR spektrumları, Anadolu Üniversitesi Bitki, İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Merkezi’nde bulunan 500 MHz Bruker AVANCE II cihazı ile kaydedilmiştir. Spektrum tetrametilsilan (TMS) standardı varlığında alınmıştır.

5.3.2. Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR)

Fourier transform infrared (FTIR) spektrumları Perkin Elmer Frontier model FTIR spektrometre cihazında kaydedilmiştir. PBI numuneleri 24 saat 120°C’de etüvde kurutulmuştur. Susuz KBr ile öğütülerek karıştırılan PBI numuneleri pellet basılarak FTIR spektrumları alınmıştır.

5.3.3. Termogravimetrik analiz (TGA)

PBI numunelerinin termogravimetrik analizi azot atmosferinde 10°C/dk ısıtma hızıyla, Anadolu Üniversitesi Seramik Araştırma Merkezi’nde bulunan Netzsch STA 449 F3 termogravimetrik analiz cihazında gerçekleştirilmiştir.

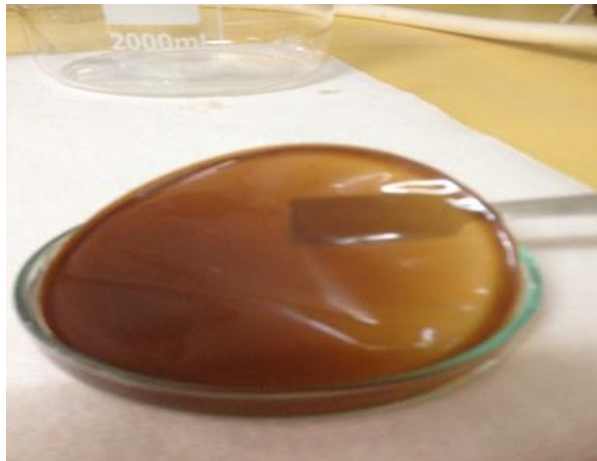
5.4. Membran Hazırlama

Membran hazırlamak için çözelti döküm yöntemi kullanılmış olup, kurutulan polibenzimidazoller öğütülmüş ve dimetilasetamidde çözülerek ağırlıkça %2,5 PBI ve %2 LiCl içeren polimer çözeltileri hazırlanmıştır. Çözünme işlemi 80°C’de ultrasonik banyoda, mekanik karıştırıcı ve geri yoğunlaştırıcı altındaki balon içerisinde 3 saat süre ile karıştırılmıştır. Şekil 5.5’te PBI membran hazırlamak için kullanılan deney düzeneği görülmektedir.



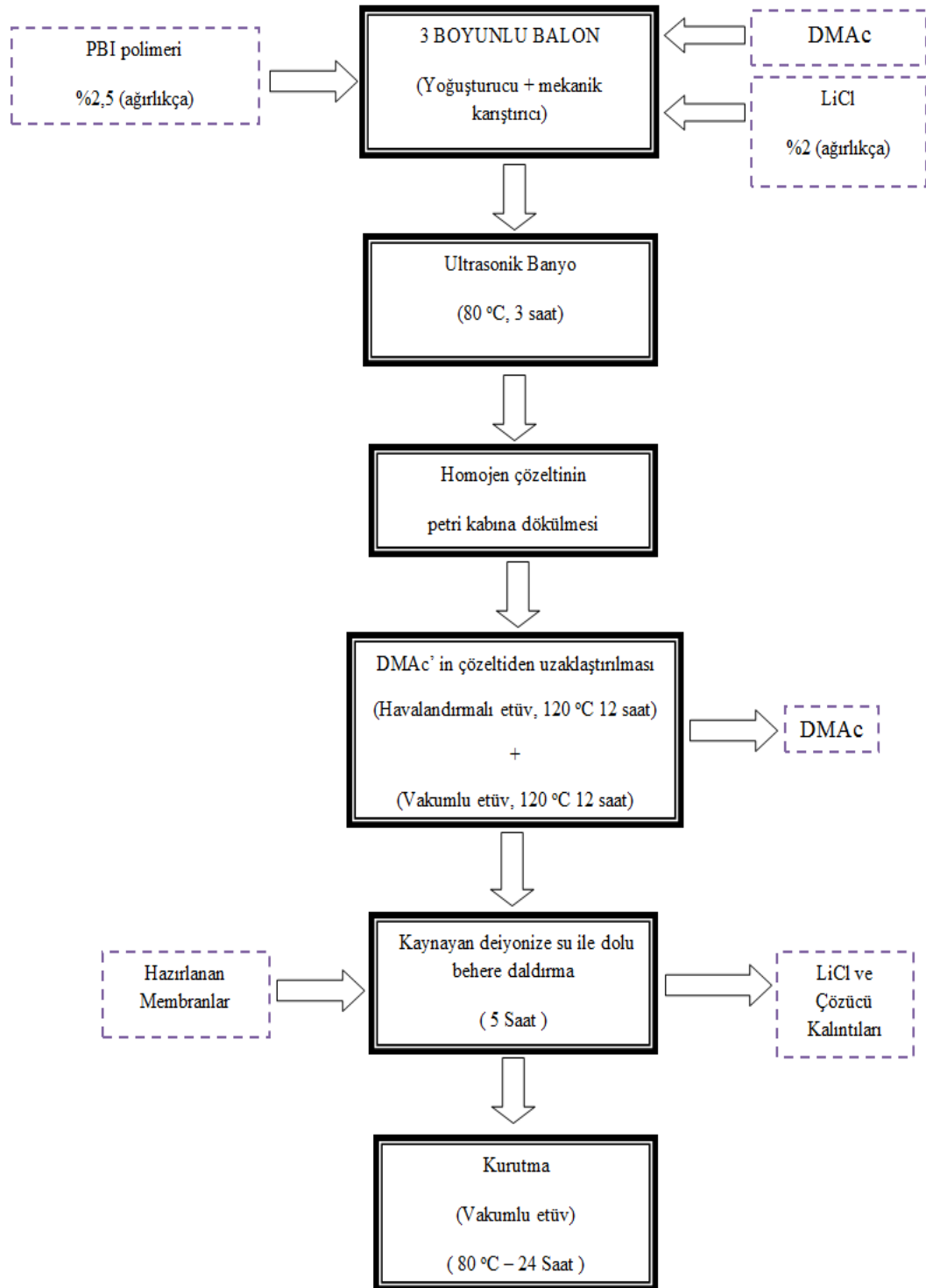
Şekil 5.5. PBI membran hazırlamak için kullanılan deney düzeneği

PBI çözeltisi petri kaplarına dökülerek kademeli olarak sıcaklığı 120°C 'ye kadar yükseltileen etüvde kurutulmuştur. Kurutulan membranlar etüvden uzaklaştırıldıktan sonra oda sıcaklığında deiyonize su eklenerek membranların petri kabından ayrılması sağlanmıştır. LiCl'ün uzaklaştırılması amacıyla membranlar 5 saat süre ile kaynayan deiyonize su içerisine daldırılmıştır. Son olarak membranlar 80°C 'de vakumlu etüvde 24 saat kurutulmuştur. Elde edilen PBI membran Şekil 5.6'da görülmektedir.



Şekil 5.6. PBI membran

PBI Membran hazırlama yöntemi adımlarını gösteren akış şeması Şekil 5.7'de verilmektedir.



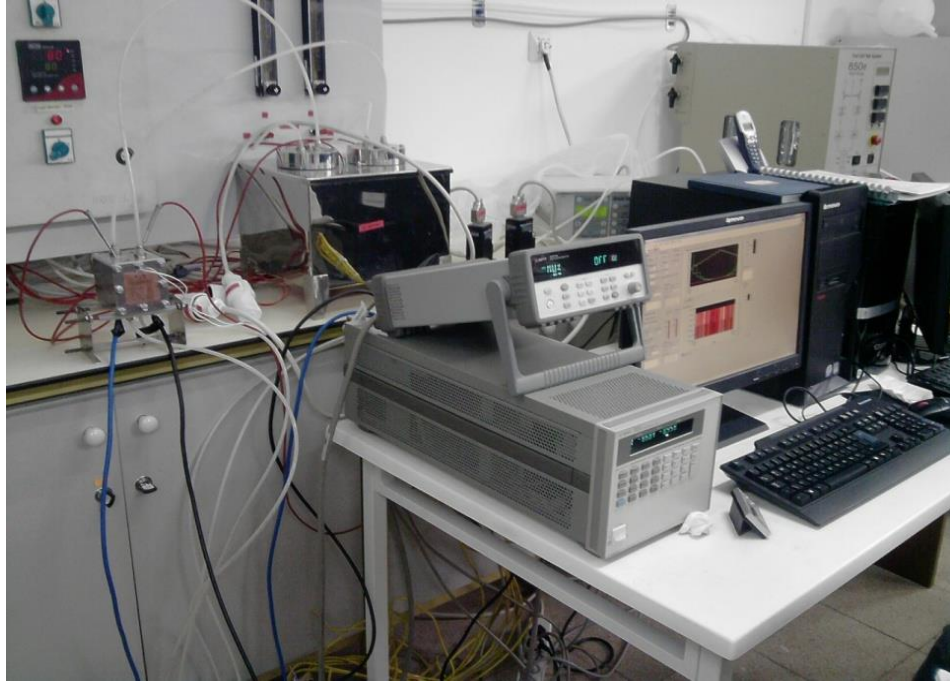
Şekil 5.7. PBI Membran hazırlama yöntemi adımlarını gösteren akış şeması

5.5. Membrana Asit Yüklmesi

PBI membranlara asit yüklmesi için, membranlar 14 M ve 13,5 M fosforik asit çözeltilerinde 10 gün, 14 gün ve 11 gün süreler ile bekletilmiştir.

5.6. PBI Membranların PEM Yakıt Hücresinde Test Edilmesi

PEM yakıt hücresi performans testleri Anadolu Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Yakıt Hücreleri Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan ve Şekil 5.8'de görülen PEM yakıt hücresi test istasyonunda gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.8. Polimer elektrolit membran yakıt hücresi test istasyonu

PEM yakıt hücresi performans testlerinde kuru hidrojen-oksijen besleme hızları 100 sccm'e ayarlanmıştır. 5 cm x 5 cm boyutlarında kesilen membranlar nemlendirme olmaksızın, tek hücrede farklı sıcaklıklarda test edilerek hücrenin akım ve güç yoğunlukları ölçülmüştür. Nemlendirme yapılmaksızın yapılan ölçümlerde SGL10BC gaz difüzyon tabakaları üzerine, 0,5 mg/cm² platin yüklemesine sahip anot ve katotlar kullanılmıştır. Membran elektrot bileşimi

hazırlanırken iyon iletkenliğini sağlamak amacıyla membran ile elektrotların arasına fosforik asit çözeltisi sürülmüştür.

200 °C sıcaklıkta, 17 saat reaksiyon süresinde, 300 dev/dk karıştırma hızında gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda sentezlenen PBI ile hazırlanan ağırlıkça %2,5 PBI ve %2 LiCl içeren PBI membran, 10 gün süreyle 14 M fosforik asit çözeltisinde bekletilerek fosforik asit yüklü PBI membran üretilmiştir. Kalınlığı 81 µm olarak ölçülen fosforik asit yüklü PBI membran, PEM yakıt hücresinde test edilmiştir. PEM yakıt hücresinin anot ve katot sıcaklığı 80°C'ye ayarlanıp, atmosferik basınçta hücrenin akım ve güç yoğunlukları ölçülmüştür.

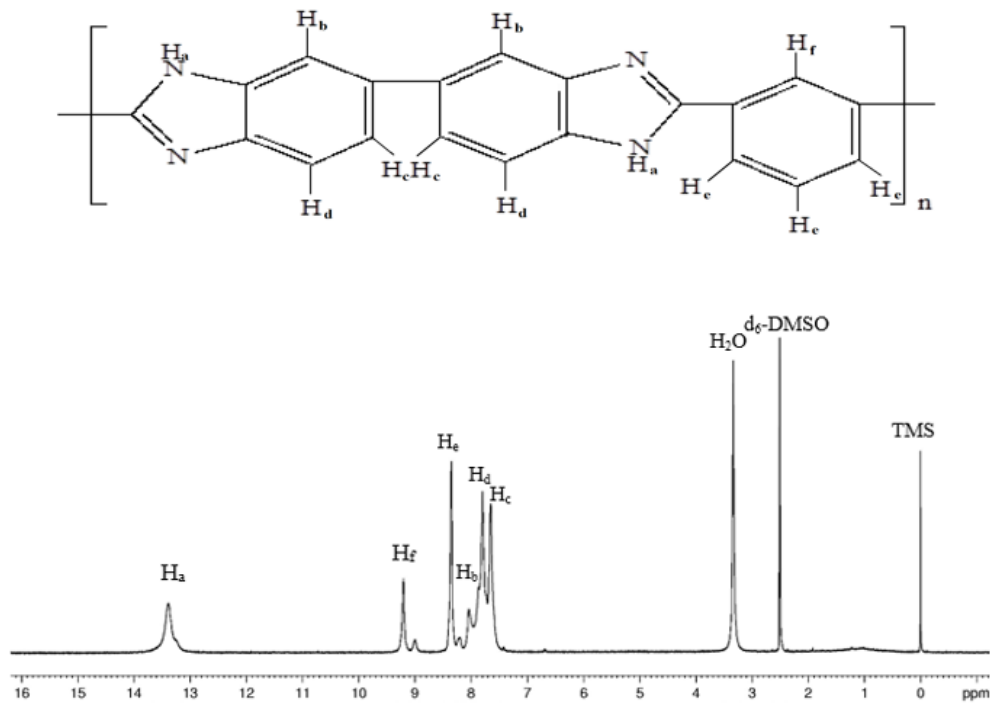
Fosforik asit yüklemesinin membranın yakıt hücresi performansına olan etkisini incelemek amacıyla 200 °C sıcaklık, 17 saat reaksiyon süresi ve 300 dev/dk olan PBI ile hazırlanan ağırlıkça %2,5 PBI ve %2 LiCl içeren PBI membran, 14 gün süreyle 14 M fosforik asit çözeltisinde bekletilmiştir. 63 µm kalınlığındaki fosforik asit yüklü PBI membran, yukarıda belirtilen koşullarda PEM yakıt hücresinde test edilmiştir.

Reaksiyon sıcaklığının 195 °C, karıştırma hızının 150 dev/dk olduğu 18 saat sürdürülen polimerizasyon reaksiyonu sonucunda sentezlenen PBI ile hazırlanan ağırlıkça %2,5 PBI ve %2 LiCl içeren PBI membran 13,5 M H₃PO₄ çözeltisinde 11 gün bekletilerek fosforik asit yüklü PBI membran hazırlanmıştır. 130 µm kalınlığındaki membran PEM yakıt hücresinde test edilmiştir. Testler atmosferik basınçta 80°C, 90°C, 100°C ve 110°C anot ve katot sıcaklıklarında yapılmıştır.

6. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR

6.1. Sentezlenen Polibenzimidazolün Nükleer Manyetik Rezonans (^1H -NMR) Spektrumu

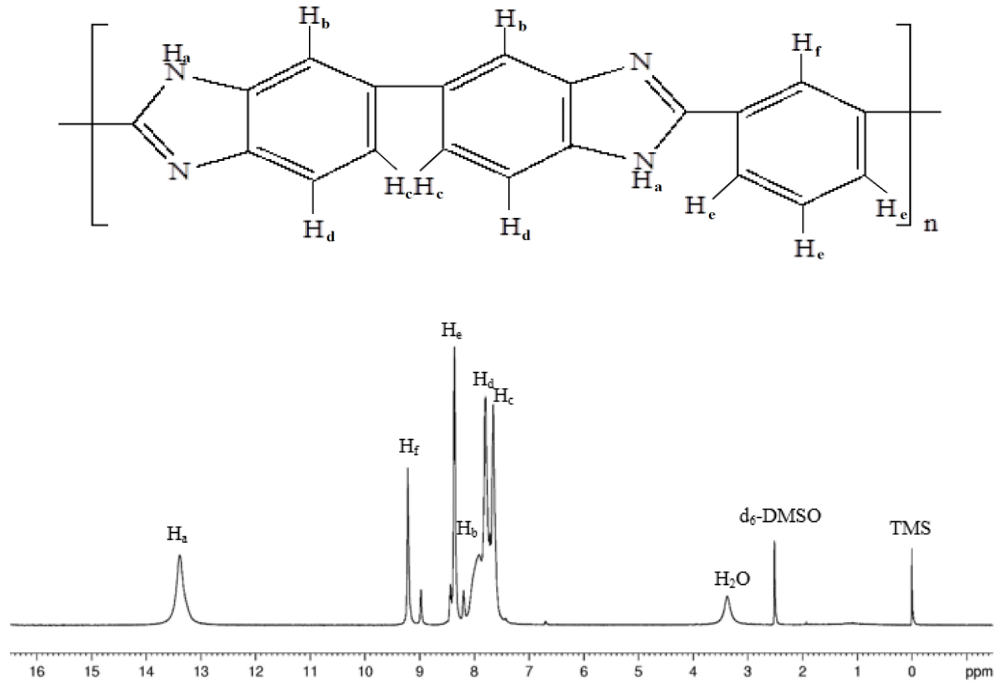
200 °C reaksiyon sıcaklığında, 17 saat reaksiyon süresince ve 300 dev/dk karıştırma hızı reaksiyon koşulları altında sentezlenen polibenzimidazolün ^1H NMR spektrumu Şekil 6.1'de görülmektedir.



Şekil 6.1. 200 °C reaksiyon sıcaklığında, 17 saat reaksiyon süresince ve 300 dev/dk karıştırma hızı reaksiyon koşulları altında sentezlenen polibenzimidazolün ^1H NMR spektrumu

Şekil 6.1 incelendiğinde 13,4 ppm'de görülen pik benzimidazol protonlarının (H_a) varlığını göstermektedir [50-52]. 7.6 ppm ile 9.2 ppm arasındaki pikler diğer aromatik halkalara bağlı protonlardan kaynaklanmaktadır [52-54]. Piklerin ait olduğu protonlar şekil üzerinde simgelenmiştir. Buna göre 7,6 ppm'de görülen pikin H_c protonuna, 7,8 ppm'de görülen pikin H_d protonuna, 8 ppm'de görülen pikin H_b protonuna, 8,3 ppm'de görülen pikin H_e protonuna ve 9,2 ppm'de görülen pikin H_f protonuna ait olduğu düşünülmektedir. Sentezlenen polimerin ^1H -NMR spektrumunun literatür ile uyumlu olduğu belirlenmiştir [55].

Şekil 6.2’de, 195 °C reaksiyon sıcaklığında, 18 saat reaksiyon süresince ve 150 dev/dk karıştırma hızı reaksiyon koşulları altında sentezlenen polibenzimidazolün ¹H NMR spektrumu verilmektedir. Polimerin yapısında bulunan protonlar şekil üzerinde simgelenmiştir.



Şekil 6.2. 195 °C reaksiyon sıcaklığında, 18 saat reaksiyon süresince ve 150 dev/dk karıştırma hızı reaksiyon koşulları altında sentezlenen polibenzimidazolün ¹H NMR spektrumu

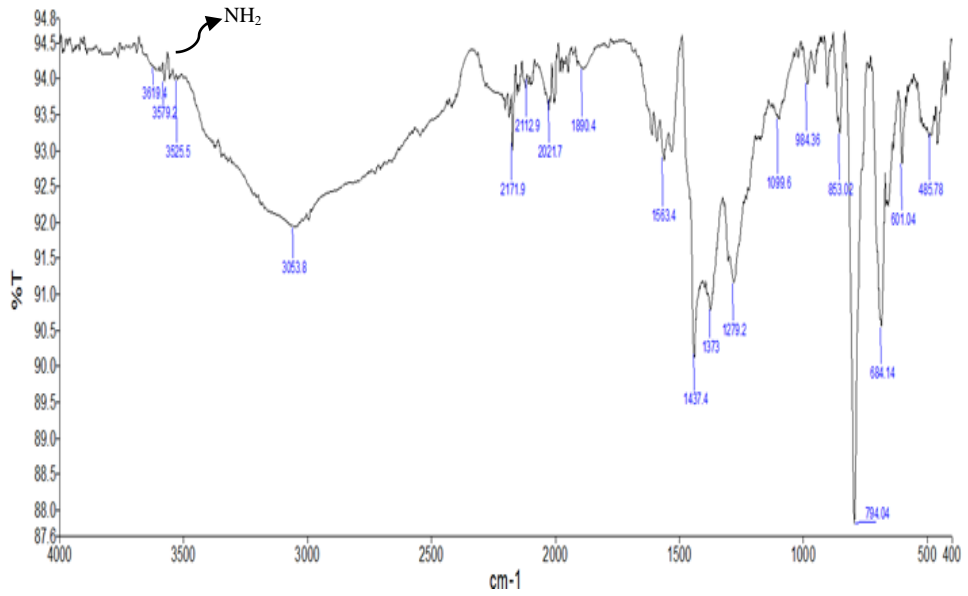
Şekil 6.2 incelendiğinde 13.4 ppm’de imidazol protonunun (H_a) karakteristik piki görülmektedir [50-52]. 7,6 ppm’de görülen pikin H_c protonuna, 7,8 ppm’de görülen pikin H_d protonuna, 7,9 ppm’de görülen pikin H_b protonuna, 8,4 ppm’de görülen pikin H_e protonuna ve 9,2 ppm’de görülen pikin H_f protonuna ait olduğu düşünülmektedir [55].

Şekil 6.1 ve Şekil 6.2 karşılaştırıldığında PBI’ya ait olan pikler ortak gelmesine rağmen, Şekil 6.2’de fazladan pikler ve yarımalar olduğu gözlemlenmektedir. Polimerleşmenin gerçekleştiği ancak polimerin içinde reaksiyona girmeyen monomer kalıntılarının da bulunduğu düşünülmektedir.

6.2. Sentezlenen Polibenzimidazolün Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi

200 °C sıcaklıkta, 17 saat reaksiyon süresince ve 300 dev/dk karıştırma hızı reaksiyon koşulları altında sentezlenen polibenzimidazolün FTIR spektrumu Şekil 6.3'te verilmiştir.

Şekil 6.3 incelendiğinde 3619 cm^{-1} gözlenen pik N-H gerilim titreşim bantlarını göstermektedir. 3063 cm^{-1} 'de gözlemlenen pikler aromatik C-H titreşim bantlarını ve 1563 cm^{-1} civarında gözlenen pikler C=N ve C=C gerilim titreşim bantlarını (imidazol karakteristik bandı) göstermektedirler [56, 57]. 684 cm^{-1} ve 794 cm^{-1} 'de bulunan pikler meta sübstie benzen halkalarının varlığını göstermektedir.

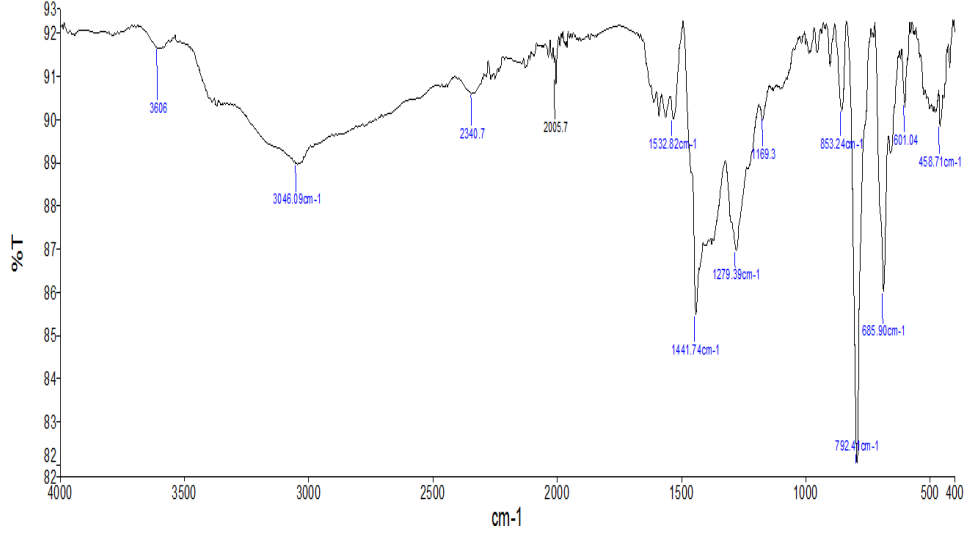


Şekil 6.3. 200 °C sıcaklıkta, 17 saat reaksiyon süresince ve 300 dev/dk karıştırma hızı reaksiyon koşulları altında sentezlenen polibenzimidazolün FTIR spektrumu

195 °C sıcaklıkta, 18 saat reaksiyon süresince ve 150 dev/dk karıştırma hızı reaksiyon koşulları altında sentezlenen polibenzimidazolün FTIR spektrumu Şekil 6.4'te verilmiştir.

Şekil 6.4 incelendiğinde 3606 cm^{-1} gözlenen pikler N-H gerilim titreşim bantlarını göstermektedir. 3046 cm^{-1} 'de gözlemlenen pikler aromatik C-H titreşim

bantlarını ve 1532 cm^{-1} civarında gözlenen pikler C=N ve C=C gerilim titreşim bantlarını göstermektedirler [56, 57]. 685 cm^{-1} ve 792 cm^{-1} 'de bulunan pikler meta süstie benzen halkalarının varlığını göstermektedir.

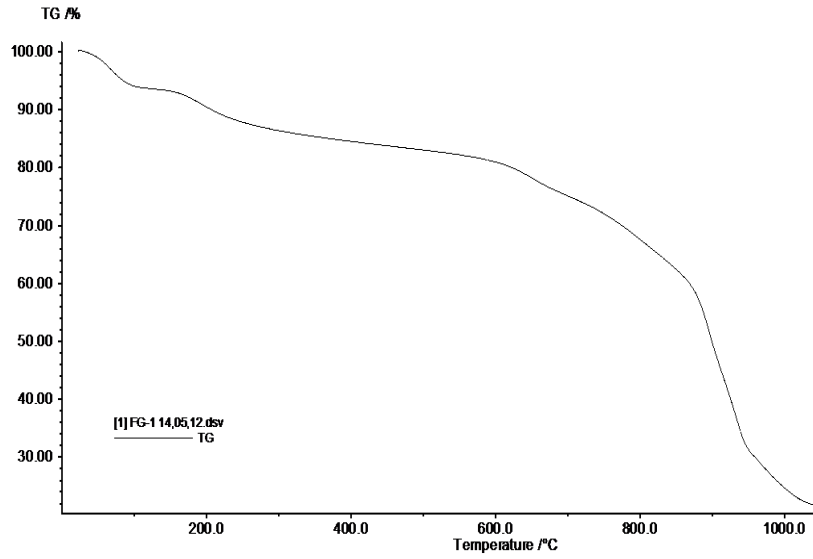


Şekil 6.4. 195 °C sıcaklıkta, 18 saat reaksiyon süresince ve 150 dev/dk karıştırma hızı reaksiyon koşulları altında sentezlenen polibenzimidazolün FTIR spektrumu

Şekil 6.3 ve Şekil 6.4 incelendiğinde elde edilen piklerin uyumlu olduğu görülmektedir. Şekil 6.3'te, 3579 cm^{-1} 'de şekil üzerinde gösterilen görülen yarılmalar NH₂ grubunun varlığından kaynaklanmaktadır. Bu duruma reaksiyona girmeden kalan diaminobenzidin monomerinin sebep olduğu düşünülmektedir.

6.3. Sentezlenen Polibenzimidazolün Termogravimetrik Analizi

200 °C sıcaklıkta, 17 saat reaksiyon süresince ve 300 dev/dk karıştırma hızı reaksiyon koşulları altında sentezlenen polibenzimidazolün TGA sonucu Şekil 6.3'te verilmiştir.

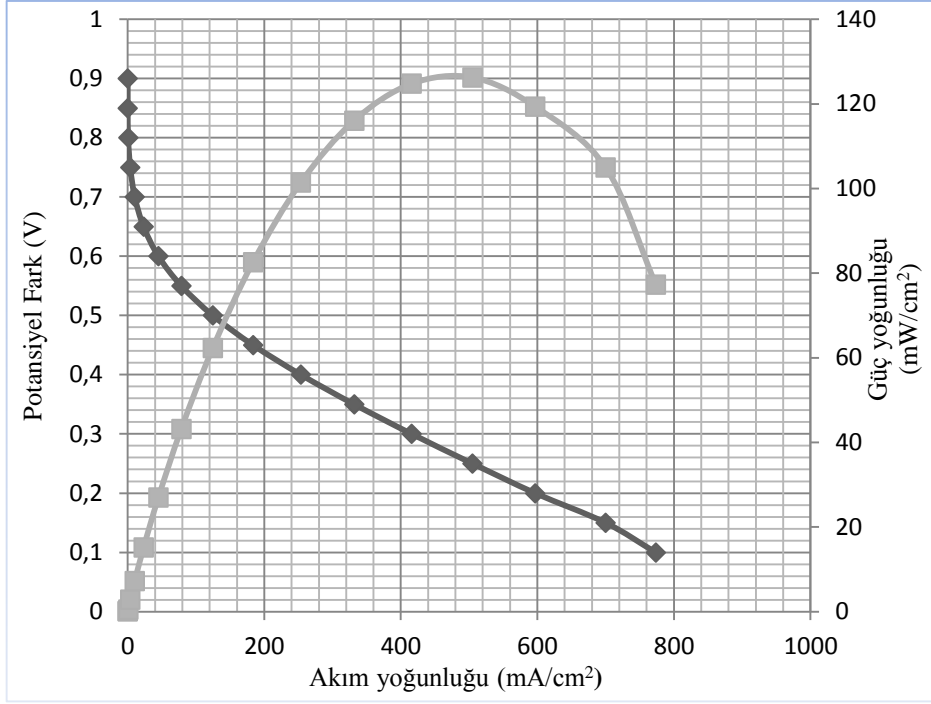


Şekil 6.5. 200 °C sıcaklıkta, 17 saat reaksiyon süresince ve 300 dev/dk karıştırma hızı reaksiyon koşulları altında sentezlenen polibenzimidazolün TGA sonucu

PBI'nın termogravimetrik analizi incelendiğinde, yaklaşık 110 °C'deki ilk kütle kaybı numunenin analiz öncesi bekleme sürecince absorbladığı suyun kaybını, 800°C civarındaki ani kütle kaybı ise polimerin bu sıcaklıkta bozunduğunu göstermektedir. Termogravimetrik analiz sonucunda elde edilen veriler literatür ile uyumludur [51, 53].

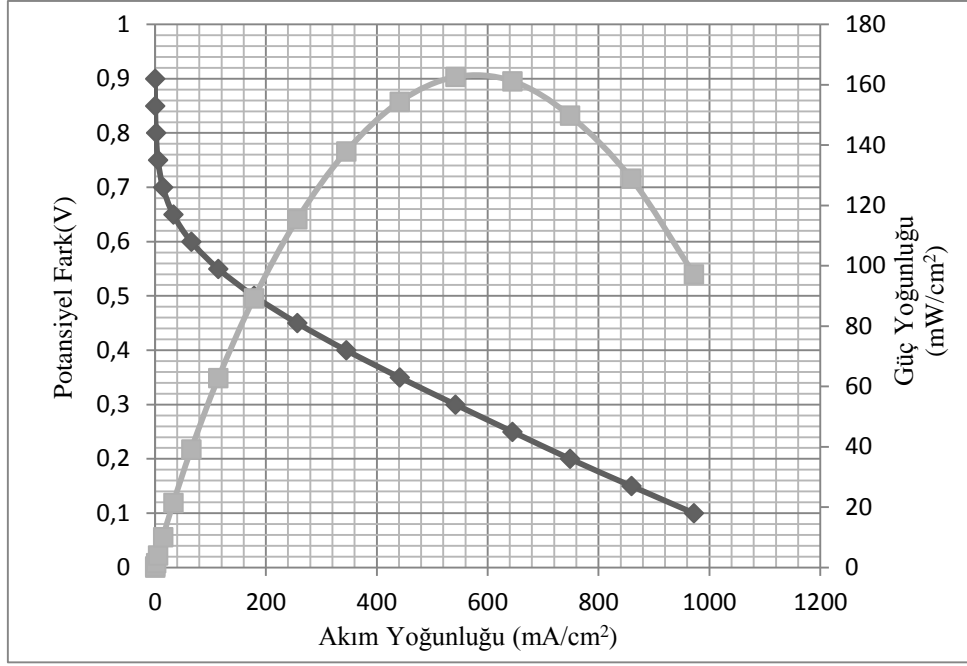
6.4. Fosforik Asit Katkılı PBI Membranların PEM Yakıt Hücresi Performans Testleri

200 °C sıcaklıkta, 17 saat reaksiyon süresince ve 300 dev/dk karıştırma hızı reaksiyon koşulları altında sentezlenen PBI ile hazırlanıp 14 M H₃PO₄ çözeltisinde 10 gün bekletilmesiyle asit yüklemesi gerçekleştirilen, 81 µm kalınlığındaki fosforik asit yüklü PBI membranın, 80°C çalışma sıcaklığındaki PEM yakıt hücresi performans testi sonucunda elde edilen polarizasyon eğrisi Şekil 6.6'te verilmiştir. Elde edilen en yüksek güç yoğunluğu 132 mW/cm² olarak tespit edilmiştir.



Şekil 6.6. 200 °C sıcaklıkta, 17 saat reaksiyon süresince ve 300 dev/dk karıştırma hızı reaksiyon koşulları altında sentezlenen PBI ile hazırlanıp 14 M H₃PO₄ çözeltisinde 10 gün bekletilmesiyle asit yüklemesi gerçekleştirilen, 81 µm kalınlığındaki fosforik asit yüklü PBI membranının, 80°C çalışma sıcaklığındaki PEM yakıt hücresi performans testi sonucunda elde edilen polarizasyon eğrisi

200 °C sıcaklıkta, 17 saat reaksiyon süresince ve 300 dev/dk karıştırma hızı reaksiyon koşulları altında sentezlenen PBI ile hazırlanıp 14 M H₃PO₄ çözeltisinde 14 gün bekletilmesiyle asit yüklemesi gerçekleştirilen, 63 µm kalınlığındaki fosforik asit katkılı PBI membranının 80°C çalışma sıcaklığındaki PEM yakıt hücresi performans testi sonucunda elde edilen polarizasyon eğrisi şekil 6.7’te verilmiştir. Şekilden de görülebileceği gibi elde edilen en yüksek güç yoğunluğu 163 mW/cm²’dir.



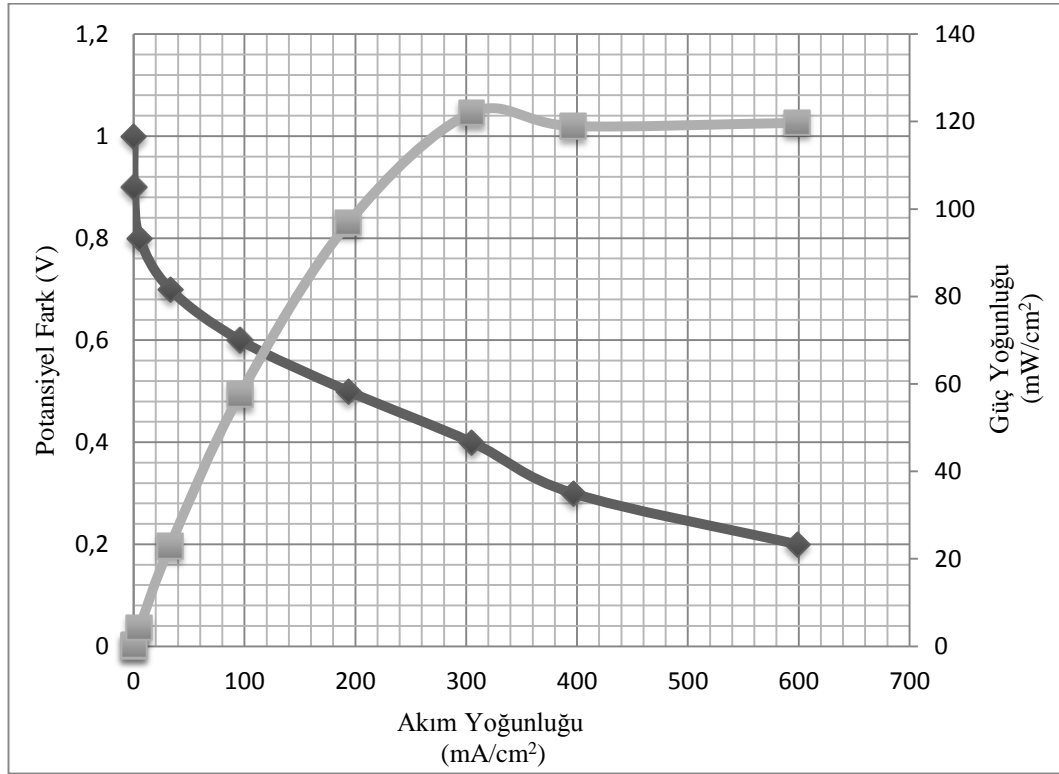
Şekil 6.7. 200 °C sıcaklıkta, 17 saat reaksiyon süresince ve 300 dev/dk karıştırma hızı reaksiyon koşulları altında sentezlenen PBI ile hazırlanıp 14 M H₃PO₄ çözeltisinde 14 gün bekletilmesiyle asit yüklemesi gerçekleştirilen, 63 µm kalınlığındaki fosforik asit yüklü PBI membranının 80°C çalışma sıcaklığındaki PEM yakıt hücresi performans testi sonucunda elde edilen polarizasyon eğrisi

14 M H₃PO₄ çözeltisinde 10 gün bekletilmesiyle üretilen 81 µm kalınlığındaki fosforik asit yüklü PBI membranının, ve 14 M H₃PO₄ çözeltisinde 14 gün bekletilerek elde edilen 63 µm kalınlığındaki fosforik asit yüklü PBI membranının, standart PEM yakıt hücresinde 80°C çalışma sıcaklığında yapılan performans testleri sonucunda elde edilen en yüksek güç yoğunlukları sırasıyla 132 mW/cm² ve 163 mW/cm² olarak belirlenmiştir. Membran kalınlığının azalması ve fosforik asit katım süresinin artmasıyla yakıt hücresi performansını arttırmıştır. 4 gün daha fazla fosforik asitte bekletilen membranın performansının daha yüksek olması, 18 µm'lik kalınlık farkının yanında PBI membran ile fosforik asit etkileşiminin zamanla güçlenmesi şeklinde yorumlanabilir.

Asitte bekleme süresi arttıkça membran üzerinde asit dağılımının iyileşmekte olduğu düşünülmektedir. Mack ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada asitte kalım süresi ve asit sıcaklığının PBI membranın asit yüklemesi seviyesine ve yakıt hücresi performansına etkilerini incelemişlerdir. 6 saat süreyle asitte bırakılan membranların proton iletkenliğinin, 3 saat boyunca asitte bırakılan membranlara göre oldukça yüksek olduğunu gözlemlemişlerdir. Ancak iki

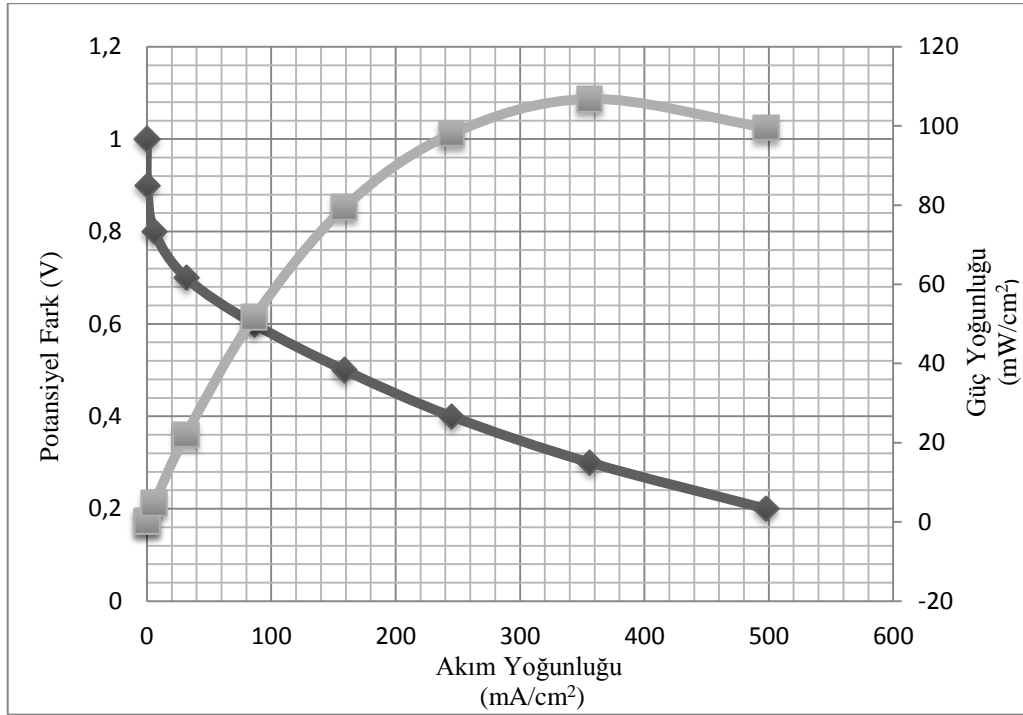
membranın toplam asit alımı miktarları arasındaki farkın çok az olduğunu bulmuşlardır. Bu sonuca göre membranın iletkenliğinin tek başına asit yüklemesi seviyesi ile belirlenmediğini, mikro asit dağılımının proton asit iletkenliğe etkisi olduğunu bulmuşlardır [58].

Şekil 6.8’de 195 °C sıcaklıkta, 18 saat reaksiyon süresince ve 150 dev/dk karıştırma hızı reaksiyon koşulları altında sentezlenen PBI ile hazırlanıp 13,5 M H₃PO₄ çözeltisinde 11 gün bekletilmesiyle asit yüklemesi gerçekleştirilen, 130 µm kalınlığındaki fosforik asit yüklü PBI membranın 80°C çalışma sıcaklığındaki PEM yakıt hücresi performans testi sonucunda elde edilen polarizasyon eğrisi verilmektedir. Yapılan bu deneyde elde edilen en yüksek güç yoğunluğu 119,7 mW/cm²’dir.



Şekil 6.8. 195°C sıcaklıkta, 18 saat reaksiyon süresince ve 150 dev/dk karıştırma hızı reaksiyon koşulları altında sentezlenen PBI ile hazırlanıp 13,5 M H₃PO₄ çözeltisinde 11 gün bekletilmesiyle asit yüklemesi gerçekleştirilen, 130 µm kalınlığındaki fosforik asit yüklü PBI membranın 80°C çalışma sıcaklığındaki PEM yakıt hücresi performans testi sonucunda elde edilen polarizasyon eğrisi

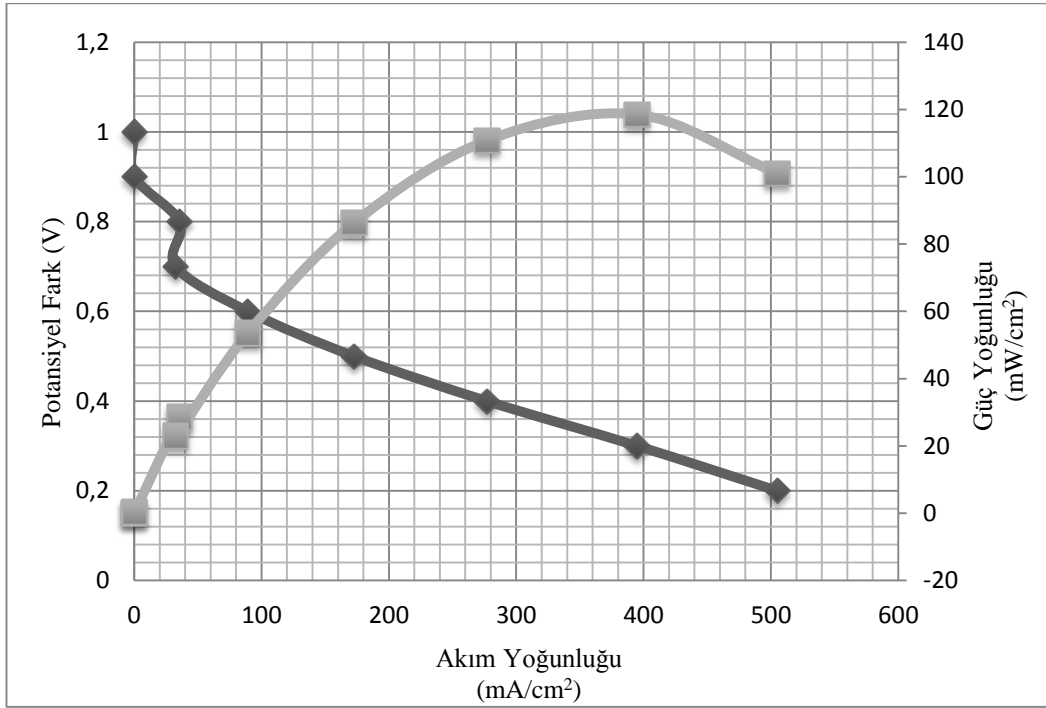
195 °C sıcaklıkta, 18 saat reaksiyon süresince ve 150 dev/dk karıştırma hızı reaksiyon koşulları altında sentezlenen PBI ile hazırlanıp 13,5 M H₃PO₄ çözeltisinde 11 gün bekletilmesiyle asit yüklemesi gerçekleştirilen, 130 µm kalınlığındaki fosforik asit yüklü PBI membranın 90°C çalışma sıcaklığındaki PEM yakıt hücresi performans testi sonucunda elde edilen polarizasyon eğrisi Şekil 6.9’de verilmektedir. Elde edilen en yüksek güç yoğunluğu 106,8 mW/cm²’dir.



Şekil 6.9. 195 °C sıcaklıkta, 18 saat reaksiyon süresince ve 150 dev/dk karıştırma hızı reaksiyon koşulları altında sentezlenen PBI ile hazırlanıp 13,5 M H₃PO₄ çözeltisinde 11 gün bekletilmesiyle asit yüklemesi gerçekleştirilen, 130 µm kalınlığındaki fosforik asit yüklü PBI membranın 90°C çalışma sıcaklığındaki PEM yakıt hücresi performans testi sonucunda elde edilen polarizasyon eğrisi

Şekil 6.8 ve Şekil 6.9 incelendiğinde yakıt hücresi test sıcaklığı 80 °C’den 90 °C’ye yükseltildiğinde beklenmeyen bir güç yoğunluğu düşüş olduğu görülmektedir. Nafion’un aksine PBI suya ihtiyaç duymadığından sıcaklık artışı ile performans iyileşmesi beklenir. Bu beklenmeyen performans düşüşünün sıcaklık artışıyla reaksiyon kinetiğinin artması ve hücrede gerçekleşen toplam reaksiyon sonucunda oluşan sıvı fazdaki suyun, gaz difüzyon tabakasının gözeneklerini tıkaamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

195°C sıcaklıkta, 18 saat reaksiyon süresince ve 150 dev/dk karıştırma hızı reaksiyon koşulları altında sentezlenen PBI ile hazırlanıp 13,5 M H₃PO₄ çözeltisinde 11 gün bekletilmesiyle asit yüklemesi gerçekleştirilen, 130 µm kalınlığındaki fosforik asit yüklü PBI membranın 100°C çalışma sıcaklığındaki PEM yakıt hücresi performans testi sonucunda elde edilen polarizasyon eğrisi Şekil 6.10'de verilmiştir. Elde edilen en yüksek güç yoğunluğu 118,5 mW/cm²'dir.

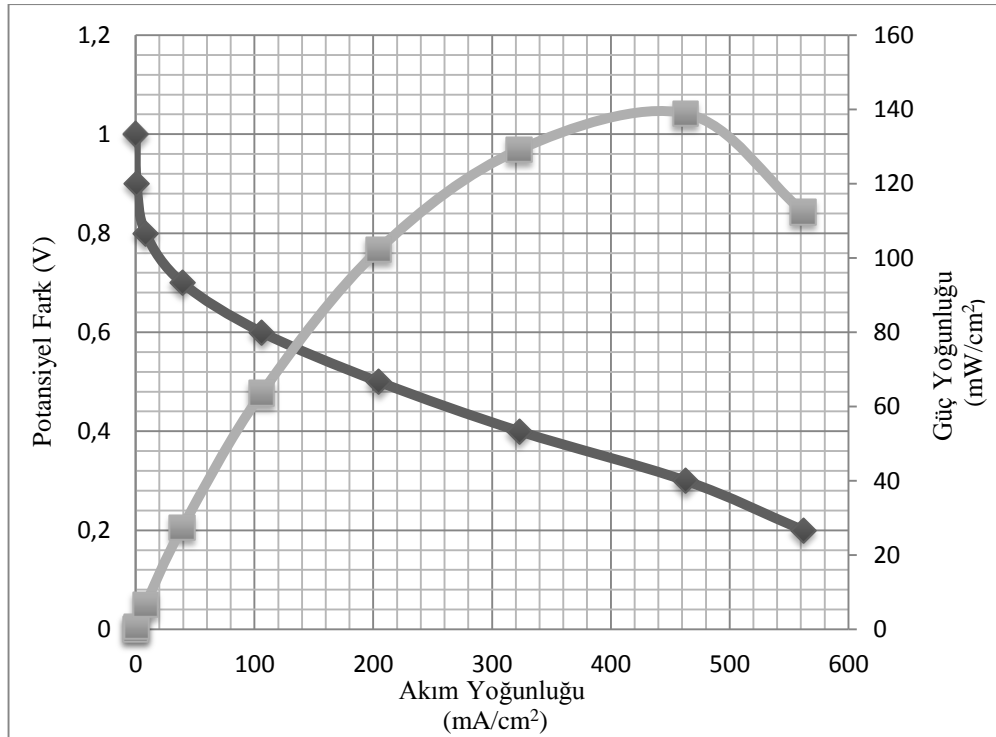


Şekil 6.10. 195 °C sıcaklıkta, 18 saat reaksiyon süresince ve 150 dev/dk karıştırma hızı reaksiyon koşulları altında sentezlenen PBI ile hazırlanıp 13,5 M H₃PO₄ çözeltisinde 11 gün bekletilmesiyle asit yüklemesi gerçekleştirilen, 130 µm kalınlığındaki fosforik asit yüklü PBI membranın 100°C çalışma sıcaklığındaki PEM yakıt hücresi performans testi sonucunda elde edilen polarizasyon eğrisi

Şekil 6.9 ve Şekil 6.10 incelendiğinde yakıt hücresinden elde edilen güç yoğunluğunun sıcaklık artışıyla arttığı gözlemlenmektedir. 90°C'de elde edilen en yüksek güç yoğunluğu 106,8 mW/cm² iken 100°C'de bu değer 118,5 mW/cm² olduğu görülmektedir. Hücre performansındaki artışın, sıcaklık artışı ile PBI membranın proton iletkenliğinin ve reaksiyon kinetiğinin artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Hücrede gerçekleşen toplam reaksiyon sonucu oluşup sıcaklığı 100°C'ye yükseltilen ve bu sıcaklıkta gaz faza geçmeye başlayan

suyun uzaklaşması nedeniyle gaz difüzyon tabakasının gözeneklerindeki tıkanıklığın giderildiği düşünülmektedir.

Şekil 6.11’de 195°C sıcaklıkta, 18 saat reaksiyon süresince ve 150 dev/dk karıştırma hızı reaksiyon koşulları altında sentezlenen PBI ile hazırlanıp 13,5 M H₃PO₄ çözeltisinde 11 gün bekletilmesiyle asit yüklemesi gerçekleştirilen, 130 µm kalınlığındaki fosforik asit yüklü PBI membranın 110°C çalışma sıcaklığındaki PEM yakıt hücresi performans testi sonucunda elde edilen polarizasyon eğrisi verilmektedir. Bu deneyden elde edilen en yüksek güç yoğunluğu 139 mW/cm²’dir.



Şekil 6.11. 195 °C sıcaklıkta, 18 saat reaksiyon süresince ve 150 dev/dk karıştırma hızı reaksiyon koşulları altında sentezlenen PBI ile hazırlanıp 13,5 M H₃PO₄ çözeltisinde 11 gün bekletilmesiyle asit yüklemesi gerçekleştirilen, 130 µm kalınlığındaki fosforik asit yüklü PBI membranın 110°C çalışma sıcaklığındaki PEM yakıt hücresi performans testi sonucunda elde edilen polarizasyon eğrisi

7. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu çalışmada 200°C reaksiyon sıcaklığı, 17 saat reaksiyon süresi ve 300 dev/dk karıştırma hızı ile 195°C reaksiyon sıcaklığı, 18 saat reaksiyon süresi ve 150 dev/dk karıştırma hızı reaksiyon koşullarında polibenzimidazol sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen polibenzimidazolün ¹H-NMR, FTIR ve TGA yöntemleri ile karakterizasyonu gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar literatür ile karşılaştırılmıştır. Sonuçta sentezlenen polimerin karakterizasyon işlemlerinden elde edilen sonuçların, polibenzimidazolün literatürdeki karakterizasyon sonuçları ile uyumlu olduğu belirlenmiştir.

Sentezlenen polimerlerden saflaştırma ve kurutma işlemlerinden sonra, çözelti döküm yöntemiyle PBI membranlar hazırlanmıştır. Hazırlanan membranlara fosforik asit yüklemesi yapılarak, fosforik asit katkılı PBI membran üretimi gerçekleştirilmiştir. Membranların 80°C ve üzerindeki sıcaklıklarda, standart PEM yakıt hücresinde, hücre performansları ortaya konulmuştur. Elde edilen sonuçlar fosforik asit katkılı PBI membranın yüksek sıcaklıklarda çalışan PEM yakıt hücreleri için uygun bir PEM adayı olduğu desteklemektedir.

Membran kalınlığının ve fosforik asit katımının hücre performansına etkilerinin incelendiği çalışmada, 14 M H₃PO₄ çözeltisinde 10 gün bekletilmesiyle üretilen 81 µm kalınlığındaki fosforik asit katkılı PBI membranın ve 14 M H₃PO₄ çözeltisinde 14 gün bekletilerek elde edilen 63 µm kalınlığındaki fosforik asit katkılı PBI membranın, standart PEM yakıt hücresinde 80°C çalışma sıcaklığında yapılan performans testleri sonucunda elde edilen en yüksek güç yoğunlukları sırasıyla 132 mW/cm² ve 163 mW/cm² olarak belirlenmiştir. Membran kalınlığının azalması ve fosforik asit katım süresinin artmasıyla yakıt hücresi performansı artmıştır. Daha fazla fosforik asitte bekletilen membranın performansının daha yüksek olmasının, kalınlık farkının yanında PBI membran ile fosforik asit etkileşiminin zamanla güçlenmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

13,5 M H₃PO₄ çözeltisinde 11 gün bekletilmesiyle üretilen 130 µm kalınlığındaki fosforik asit katkılı PBI membranın PEM yakıt hücresinde 0,5 mg platin/cm² katalizör yüklemesi ile nemlendirme olmaksızın 80°C, 90°C, 100°C ve 110 °C'lerde yapılan yakıt hücresi performans testlerinde elde edilen en yüksek

güç yoğunlukları sırasıyla 119,7 mW/cm², 106,8 mW/cm², 118,5 mW/cm² ve 139 mW/cm²'dir. Sıcaklık artışı ile reaksiyon hızının ve PBI membranın proton iletkenliğinin artması hücre direncinin düşmesi ve hücre performansının artması beklenir. 90°C, 100°C ve 110°C'lerde yapılan deneylerin sonuçları bununla uyumludur. Ancak sıcaklık 80°C'den 90°C'ye yükseltildiğinde hücrede gerçekleşen toplam reaksiyon sonucunda oluşan sıvı fazdaki suyun, gaz difüzyon tabakasının gözeneklerini tıkaamasından kaynaklandığı düşünülen bir güç yoğunluğu düşüşü gözlemlenmiştir. Anot ve katot sıcaklıkları 100°C'ye yükseltildiğinde, bu sıcaklıkta gaz faza geçmeye başlayan suyun uzaklaşması nedeniyle gaz difüzyon tabakasının gözeneklerindeki tıkanıklığın giderilmesinden kaynaklandığı düşünülen hücre performansı artışı gözlemlenmiştir. Sıcaklık 110°C'ye yükseltildiğinde ise tamamen gaz fazda bulunan suyun kolaylıkla uzaklaştırılması, reaksiyon hızının artmasından kaynaklanan güç yoğunluğu artışı devam etmiştir.

Bu çalışmada en yüksek güç yoğunluğu 63 µm kalınlığındaki fosforik asit katkılı PBI membranın 80°C çalışma sıcaklığındaki PEM yakıt hücresi performans testi sonucunda elde edilmiştir. Ancak membran 90°C'de yapılması planlanan hücre testi aşamasına geçmeden delinerek kullanım dışı kalmıştır. 130 µm kalınlığındaki membranın hücre testlerinde böyle bir sorun yaşanmamıştır. Fakat elde edilen güç yoğunluğu verileri 63 µm kalınlığındaki membrana göre daha düşüktür. Membran kalınlığının azalmasıyla hücre performansının düştüğü yukarıda tartışılmıştır. İleriki çalışmalarda membranın mekanik dayanımını arttırmayı hedefleyen çalışmalar yapılabilir. Son yıllarda organik malzemelerin hafif ağırlık, esneklik gibi özellikleri ile inorganik maddelerin yüksek mekanik dayanım, ısı kararlılık, kimyasal direnç gibi özelliklerini birleştirerek kompozit malzemeler geliştirmeyi amaçlayan çalışmalar yoğunlaşmıştır. Çalışmanın devamında PBI matrisine inorganik katkı malzemelerin katılımı ile kompozit membranlar üretilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Li, X., " Thermodynamic performance of fuel cells and comparison with heat engines," *Advances in Fuel Cells* (Ed: T.S. Zhao ve Trung Van), Elsevier Science, Ontario, Canada, 1-46, 2007.
- [2] Kaytakoğlu S., ve Akyalçın L., "Yakıt Hücreleri," *Isısan*, **67**, 57-83, 2002.
- [3] Larminie, J. ve Dicks, A., " Delivering fuel cell power," *Fuel Cell Systems Explained*, John Wiley & Sons, Ltd., 331-367, 2013
- [4] Boudghene S., A. ve Traversa, E. "Fuel cells, an alternative to standard sources of energy", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **6**, 295-304, 2002.
- [5] Chen E., "History," *Fuel Cell Technology Handbook*, (Ed: Hoogers G.), Taylor and Francis, 2-3, 2004.
- [6] Barbir, F. "Fuel cell applications," *PEM Fuel Cells*, (Ed: Barbir, F.) Academic Press, Boston, 373-434, 2013.
- [7] Akyalçın L., *Polimer elektrolit membran yakıt hücresi platin buharı püskürtme yöntemiyle üretimi ve en iyileştirilmesi*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2001.
- [8] Cook B. *Introduction to fuel cells and hydrogen technology*. Engineering Science & Education Journal, Canada, 2001.
- [9] Cook, K., Fuel cells, 2014.
<http://www.slideshare.net/cookk15/cook-fuel-cell-presentation>
- [10] Breeze, P., *Power Generation Technologies*, Newnes, 2014.
- [11] Fuel cell basics, 2014.
<http://americanhistory.si.edu/fuelcells/basics.htm>
- [12] Larminie, J. ve Dicks, A., " Proton exchange membrane fuel cells," *Fuel Cell Systems Explained*," John Wiley & Sons, Ltd., 67-119, 2013
- [13] Gubler, L. ve Scherer, G. G. "Trends for fuel cell membrane development", *Desalination*, **250**, 1034-1037, 2010.
- [14] Pan, J., Lu, S., Li, Y., Huang, A., Zhuang, L. ve Lu, J. "High-performance alkaline polymer electrolyte for fuel cell applications", *Advanced Functional Materials*, **20**, 312-319, 2010.

- [15] Rikukawa, M. ve Sanui, K. "*Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers*", *Progress in Polymer Science*, **25**, 1463-1502, 2000.
- [16] De Bruijn, F. A., Makkus, R. C., Mallant, R. K. a. M. ve Janssen, G. J. M. "Materials for state-of-the-art PEM fuel cells, and their suitability for operation above 100°C", *Advances in Fuel Cells* (Ed: T.S. Zhao ve Trung Van), Elsevier Science, Hollanda, 235-336, 2007.
- [17] Steck, A. E. Membrane materials in fuel cells, First international symposium on new materials for electrochemical systems, Montreal, 74-94, M1995.
- [18] Bunker, C. E., Ma, B., Simmons, K. J., Rollins, H. W., Liu, J.-T., Ma, J. J., Martin, C. W., Desmarteau, D. D. ve Sun, Y. P. "Steady-state and time-resolved fluorescence spectroscopic probing of microstructures and properties of perfluorinated polyelectrolyte membranes", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **459**, 15-28, 1998.
- [19] Maity, S. ve Jana, T. "Polybenzimidazole block copolymers for fuel cell: synthesis and studies of block length effects on nanophase separation, mechanical properties, and proton conductivity of PEM", *Acs Applied Materials & Interfaces*, **6**, 6851-6864, 2014.
- [20] Li, W., Guo, X. X. ve Fang, J. H. "Synthesis and properties of sulfonated polyimide-polybenzimidazole copolymers as proton exchange membranes", *Journal of Materials Science*, **49**, 2745-2753, 2014.
- [21] Lee, J. W., Kim, K., Khan, S. B., Han, P., Seo, J., Jang, W. ve Han, H. "Synthesis, characterization, and thermal and proton conductivity evaluation of 2,5-polybenzimidazole composite membranes", *Journal of Nanomaterials*, **7**, 2014.
- [22] Shyuan, L. K., Lee, T. E., Daud, W. R. W. ve Mohamad, A. B., "Synthesis and Characterization of Sulfonated Polybenzimidazole (SPBI) Copolymer for Polymer Exchange Membrane Fuel Cell," *Energy Development* (Ed: Xu, Li, Yang), Trans Tech Publications Ltd, Stafa-Zurich, 803-806, 2014.
- [23] Li, X., Qian, G., Chen, X. ve Benicewicz, B. C. "Synthesis and characterization of a new fluorine-containing polybenzimidazole (PBI) for proton-conducting membranes in fuel cells", *Fuel Cells*, **13**, 832-842, 2013.

- [24] Shen, C. H. ve Hsu, S. L. C. "Synthesis of novel cross-linked polybenzimidazole membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cells", *Journal of Membrane Science*, **443**, 138-143, 2013.
- [25] Choi, J. S., Mishra, A. K., Kim, N. H., Shin, G. ve Lee, J. H. "Synthesis and characterization of novel thiophene-based polybenzimidazole membrane for high-temperature fuel cells", *Journal of Applied Electrochemistry*, **43**, 749-754, 2013.
- [26] Xu, Y. Y., Yu, S. P., Han, K. F., Yu, J. H., Zhu, H. ve Wang, Z. M. "Microwave-assisted synthesis of novel polybenzimidazole resin and performance of its proton exchange membranes", *Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese*, **34**, 1547-1554, 2013.
- [27] Xia, Z. J., Xu, H., Guo, X. X. ve Fang, J. H. "Synthesis and Properties of Sulfonated Polyimide/Polybenzimidazole Cross-linked Membranes for Fuel Cell Applications," *Energy Development* (Ed: Xu, Li , Yang), Trans Tech Publications Ltd, Stafa-Zurich, 2516-2521, 2011.
- [28] Lee, J. W., Lee, D. Y., Kim, H. J., Nam, S. Y., Choi, J. J., Kim, J. Y., Jang, J. H., Cho, E., Kim, S. K., Hong, S. A. ve Lim, T. H. "Synthesis and characterization of acid-doped polybenzimidazole membranes by sol-gel and post-membrane casting method", *Journal of Membrane Science*, **357**, 130-133, 2010.
- [29] Pu, H. T., Wang, L., Pan, H. Y. ve Wan, D. C. "Synthesis and characterization of fluorine-containing polybenzimidazole for proton conducting membranes in fuel cells", *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, **48**, 2115-2122, 2010.
- [30] Verma, A. ve Scott, K. "Development of high-temperature PEMFC based on heteropolyacids and polybenzimidazole", *Journal of Solid State Electrochemistry*, **14**, 213-219, 2010.
- [31] Guan, Y. S., Pu, H. T., Jin, M., Chang, Z. H. ve Wan, D. C. "Preparation and characterization of proton exchange membranes based on crosslinked polybenzimidazole and phosphoric acid", *Fuel Cells*, **10**, 973-982, 2010.
- [32] Mader, J. A. ve Benicewicz, B. C. "Sulfonated polybenzimidazoles for high temperature PEM fuel cells", *Macromolecules*, **43**, 6706-6715, 2010.

- [33] Jouanneau, J., Gonon, L., Gebel, G., Martin, V. ve Mercier, R. "Synthesis and characterization of ionic conducting sulfonated polybenzimidazoles", *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, **48**, 1732-1742, 2010.
- [34] Qian, G. Q. ve Benicewicz, B. C. "Synthesis and characterization of high molecular weight hexafluoroisopropylidene-containing polybenzimidazole for high-temperature polymer electrolyte membrane fuel cells", *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, **47**, 4064-4073, 2009.
- [35] Yu, S., Zhang, H., Xiao, L., Choe, E. W. ve Benicewicz, B. C. "Synthesis of poly (2,2'-(1,4-phenylene)5,5'-bibenzimidazole) (para-PBI) and phosphoric acid doped membrane for fuel cells", *Fuel Cells*, **9**, 318-324, 2009.
- [36] Yu, S. ve Benicewicz, B. C. "Synthesis and properties of functionalized polybenzimidazoles for high-temperature PEMFCs", *Macromolecules*, **42**, 8640-8648, 2009.
- [37] Lee, H. S., Roy, A., Lane, O. ve Mcgrath, J. E. "Synthesis and characterization of poly(arylene ether sulfone)-b-polybenzimidazole copolymers for high temperature low humidity proton exchange membrane fuel cells", *Polymer*, **49**, 5387-5396, 2008.
- [38] Ergün, D., *High temperature proton exchange membrane fuel cells*, Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği, Ankara, 2009.
- [39] Noy, P., Li, Q. F., Pan, C. ve Bjerrum, N. J. "Cross-linked polybenzimidazole membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cells with dichloromethyl phosphinic acid as a cross-linker", *Polymers for Advanced Technologies*, **19**, 1270-1275, 2008.
- [40] Chuang, S. W., Hsu, S. L. C. ve Liu, Y. H. "Synthesis and properties of fluorine-containing polybenzimidazole/silica nanocomposite membranes for proton exchange membrane fuel cells", *Journal of Membrane Science*, **305**, 353-363, 2007.
- [41] Sukumar, P. R., Wu, W. C., Markova, D., Unsal, O., Klapper, M. ve Mullen, K. "Functionalized poly(benzimidazole)s as membrane materials for fuel cells", *Macromolecular Chemistry and Physics*, **208**, 2258-2267, 2007.

- [42] Xu, H. J., Chen, K. C., Guo, X. X., Fang, J. H. ve Yin, J. "Synthesis of novel sulfonated polybenzimidazole and preparation of cross-linked membranes for fuel cell application", *Polymer*, **48**, 5556-5564, 2007.
- [43] Lee, J. K. ve Kerres, J. "Synthesis and characterization of sulfonated poly(arylene thioether)s and their blends with polybenzimidazole for proton exchange membranes", *Journal of Membrane Science*, **294**, 75-83, 2007.
- [44] Ergun, D., Devrim, Y., Bac, N. ve Eroglu, I. "Phosphoric acid doped polybenzimidazole membrane for high temperature PEM fuel cell", *Journal of Applied Polymer Science*, **124**, E267-E277, 2012.
- [45] Chuang, S. W. ve Hsu, S. L. C. "Synthesis and properties of a new fluorine-containing polybenzimidazole for high-temperature fuel-cell applications", *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, **44**, 4508-4513, 2006.
- [46] Xiao, L. X., Zhang, H. F., Scanlon, E., Ramanathan, L. S., Choe, E. W., Rogers, D., Apple, T. ve Benicewicz, B. C. "High-temperature polybenzimidazole fuel cell membranes via a sol-gel process", *Chemistry of Materials*, **17**, 5328-5333, 2005.
- [47] Mecerreyes, D., Grande, H., Miguel, O., Ochoteco, E., Marcilla, R. ve Cantero, I. "Porous polybenzimidazole membranes doped with phosphoric acid: Highly proton-conducting solid electrolytes", *Chemistry of Materials*, **16**, 604-607, 2004.
- [48] Kim, H. J., Cho, S. Y., An, S. J., Eun, Y. C., Kim, J. Y., Yoon, H. K., Kweon, H. J. ve Yew, K. H. "Synthesis of poly(2,5-benzimidazole) for use as a fuel-cell membrane", *Macromolecular Rapid Communications*, **25**, 894-897, 2004.
- [49] Li, Q. F., Hjuler, H. A. ve Bjerrum, N. J. "Phosphoric acid doped polybenzimidazole membranes: Physicochemical characterization and fuel cell applications", *Journal of Applied Electrochemistry*, **31**, 773-779, 2001.
- [50] Su, J., Pu, H., Chang, Z. ve Wan, D. "A facile crosslinking method of polybenzimidazole with sulfonyl azide groups for proton conducting membranes", *Polymer*, **53**, 3587-3593, 2012.
- [51] Xu, Y., Tang, J., Chang, G., Luo, X., Zhu, F. ve Zhang, L. "Synthesis of soluble and thermally stable poly [arylene ether amide (N-arylenebenzimidazole)] s", *Polymer International*, **62**, 791-796, 2013.

- [52] Shen, C.-H., Hsu, S. L.-C., Bulycheva, E. ve Belomoina, N. "High temperature proton exchange membranes based on poly(arylene ether)s with benzimidazole side groups for fuel cells", *Journal of Materials Chemistry*, **22**, 19269-19275, 2012.
- [53] Liu, C., Khan, S. B., Lee, M., Kim, K. I., Akhtar, K., Han, H. ve Asiri, A. M. "Fuel cell based on novel hyper-branched polybenzimidazole membrane", *Macromolecular Research*, **21**, 35-41, 2013.
- [54] Ergun, D., Devrim, Y., Bac, N. ve Eroglu, I. "Phosphoric acid doped polybenzimidazole membrane for high temperature PEM fuel cell", *Journal of Applied Polymer Science*, **124**, E267-E277, 2012.
- [55] Conti, F., Willbold, S., Mammi, S., Korte, C., Lehnert, W. ve Stolten, D. "Carbon NMR investigation of the polybenzimidazole-dimethylacetamide interactions in membranes for fuel cells", *New Journal of Chemistry*, **37**, 152-156, 2013.
- [56] Jang, M. Y. ve Yamazaki, Y. "Preparation, characterization and proton conductivity of membrane based on zirconium tricarboxybutylphosphonate and polybenzimidazole for fuel cells", *Solid State Ionics*, **167**, 107-112, 2004.
- [57] Xu, Y. W., Cui, X. W., Zhu, F. H., Luo, X., Yin, Q. ve Zhang, L. "Synthesis of soluble and thermally stable poly(N-arylenebenzimidazole)", *Polymer International*, **63**, 537-545, 2014.
- [58] Mack, F., Heissler, S., Laukenmann, R. ve Zeis, R. "Phosphoric acid distribution and its impact on the performance of polybenzimidazole membranes", *Journal of Power Sources*, **270**, 627-633, 2014.