T.C.
ERCİYES ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
KOORDİNASYON BİRİMİ

PBI ESASLI MEMBRANDA SU BUHARININ DİFÜZYON KATSAYISININ DENEYSEL OLARAK BELİRLENMESİ

Proje No: FBY-12-4074

Tez Projesi, Yüksek Lisans

SONUÇ RAPORU

Proje Yürütücüsü:
Doç. Dr. Gamze GENÇ
Mühendislik Fakültesi/Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü

Prof. Dr. Hüseyin YAPICI
Mühendislik Fakültesi/Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü

Yrd. Doç. Dr. Gülşah ÖZIŞIK
Mühendislik Fakültesi/Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü

Ekim 2014

KAYSERİ

TEŞEKKÜR

Bu proje çalışmasına maddi destek veren Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi‘ne (Proje No: FBY-12-4074) teşekkür ederiz.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
TEŞEKKÜR	2
İÇİNDEKİLER	3
ÖZET	4
ABSTRACT	5
1. GİRİŞ	6
2. KONU VE KAPSAM	11
3. PBI MEMBRANDAKİ SU BUHARI DİFÜZYONUNUN DENEYSEL OLARAK BELİRLENMESİ	
3.1. Gereç ve Yöntem	14
3.2. Bulgular	20
4. SONUÇ VE ÖNERİLER	23
KAYNAKLAR	24

ÖZET

Yaygın olarak kullanılan konvansiyonel polimer elektrolit membranlı (PEM) yakıt pillerine göre daha yüksek sıcaklıkta çalışan (120-200°C) fosforik asit katkılı polybenzimidazol (PBI) esaslı PEM yakıt pilleri gelecek için büyük umut vaat etmektedir. Ancak, yüksek sıcaklıkta suyun buhar fazda olması ve sıfır nemlendirme şartları PBI esaslı PEM yakıt pillerinin en büyük avantajı olarak sıkça vurgulansa da reaksiyon sonucu üretilen su, bu sistemlerin kullanımını engellemede önemli bir rol oynamaktadır. Bu sebepten dolayıdır ki bu tip yakıt pillerinde suyun transferinin nasıl gerçekleştiği tam olarak anlaşılmalıdır.

Bu proje kapsamında, interdigiated kanal tipine sahip PBI esaslı PEM yakıt hücresinin çalışma ve malzeme parametrelerine bağlı olarak sürekli rejimde performansını tahmin etmek üzere ve çevre şartlarında yakıt pilinin durdurulması durumunda hücre içerisinde biriken sıvı fazdaki suyun dağılımını araştırmak için deneysel bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Membranın iyonik iletkenliğini, reaksiyon kinetiğini ve reaktantların difüzyonunu önemli ölçüde değiştiren çalışma sıcaklığının ve fosforik asit katkısının yakıt pili performansı üzerine etkilerini belirlemek amacıyla farklı çalışma sıcaklıkları (120°C, 130°C, 140°C, 150°C, 160°C, 170°C, 180°C) ve farklı H_3PO_4 katkı oranları için deneyler yapıldı.

Deneysel çalışmalarda fosforik asit içeriğinin ve çalışma sıcaklığının bir fonksiyonu olarak PBI membran içerisindeki suyun transferini sağlayan su buharı difüzyon katsayısını deneysel olarak ölçülerek ampirik ifadeler belirlenmiştir. PBI membrandaki su buharı difüzyonunu sıcaklığa bağlı olarak belirlemek için 120°C - 180°C sıcaklık aralığında sabit su buharı debisinde (1.75 ml/dk) ve sabit azot basıncında (1.6 bar) ve azot debisinin sırasıyla 1 olduğu koşullarda deneyler gerçekleştirildi. Daha sonra, farklı asit katkı oranları için aynı deneyler tekrarlanarak su buharı difüzyonu ölçülmüştür.

Anahtar Kelimeler: PBI membran, Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pilleri; Difüzyon

ABSTRACT

Phosphoric acid doped polybenzimidazole (PBI) based polymer electrolyte fuel cells which operate at significantly higher temperatures (120-200^{o}C) than conventional polymer electrolyte fuel cells show the most promise. Although the lack of liquid water at high temperature and zero humidification requirements are often cited as a major advantage of PBI-based fuel cells, the water that is generated by reaction plays a major role in the degradation of these systems, and needs to be precisely understood.

In this project, experimental study was performed to understand water transport by diffusion in PBI-based fuel cell which has interdigitated channel type in order to predict steady-state operating performance as a function of operating and material parameters and investigate the water redistribution at shutdown to an ambient state. Experimental studies were performed for different operating temperatures (120°C, 130°C, 140°C, 150°C, 160°C, 170°C, 180°C) and phosphoric acid doped levels on behalf of determination of the effect of the temperature and acid doped level which significantly changes the ionic conductivity of membrane, reaction kinetic and reactant diffusion on the fuel cell performance.

In the experimental studies, empirical equations were defined with experimental measurements of water vapor diffusion coefficient which provides the water transport in PBI membrane as a function of phosphoric acid content and operating temperature. In order to determine water vapor diffusion depending on temperature in PBI membrane, experiments were performed under the conditions of constant water flow rate (1.75 ml/minute), constant nitrogen pressure (1.6 bar) and at the nitrogen flow rates of 1 ml/minute for the temperatures between 120°C - 180°C stepped by 10°C. And then, the same experiments were repeated for different acid doped levels.

Keywords: PBI membrane, Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells; Diffusion

1. GİRİŞ

Enerji ihtiyacını karşılamak için, kullanmakta olduğumuz fosil enerji kaynaklarının gün geçtikçe tükeniyor olması dünya çapında çeşitli ekonomik, çevresel ve güvenlik sorunlarına neden olmaktadır. Teknoloji, enerji üretmek için sadece uygulama alanı olmayıp aynı zamanda yüksek verimde temiz enerji üretme yeteneğine de sahip olmalıdır. Yüksek verime ve güç yoğunluğuna sahip yakıt pili teknolojisi ulaşım sektöründen taşınabilir cihazlara savunma sanayisinden güç santrallerine kadar geniş bir uygulama alanına sahip geleceğin en çok umut vaat eden güç kaynağı olarak bilinmektedir. Yakıt pilleri arasından polimer elektrolit membranlı (PEM) yakıt pilleri yüksek güç yoğunluğuna, yüksek enerji verimine ve düşük emisyona sahip olması, ayrıca ölçeklendirilebilme özelliğinin de olmasından dolayı gelecekteki güç ihtiyacını karşılayabilecek güçlü bir aday olarak görülmektedir [1,2]. Bu avantajlarına rağmen, PEM yakıt pili teknolojisinin pazarı iki önemli faktörden dolayı sınırlıdır. Bu iki önemli faktör yakıt pilinin elemanlarından olan membran ve katalizör malzemelerinin özellikleri ile ilişkili maliyet ve dayanıklılıktır [1-3]. Günümüzde, membran ve katalizörlerin dayanıklılıklarının ve performans özelliklerinin iyileştirilmesi için dünya çapında büyük bir çaba sarf edilmektedir. Performans açısından, PEM yakıt pili teknolojisinde elektrolit olarak perfluorosülfonik asit (PFSA) esaslı polimer membranların (örn:Nafyon®) kullanılmasıyla büyük gelişme başlamıştır [4-12]. PFSA esaslı membranların gelişmiş özellikleri yüksek güç yoğunluğu (yüksek proton iletimi), düşük sıcaklıkta çalışma, sağlam yapı ve korozyona karşı direnç olup bunlarla sınırlı değildir [11-15]. Performansındaki belirgin bir iyileşmeden dolayı Nafyon esaslı membranların modifiye edilmiş türevlerinden bir kısmı yakıt pili pazarına (Dow Chemical-USA'den Dow membrane, Asahi Glass Co.-Japan den Flemion ve Asahi Chemical Industry Company'den Aciplex) sunulmuştur [16-19]. Bu membranlar genellikle düşük sıcaklıkta (<100 ºC) maksimum proton iletkenliği sağlamak için tasarlanmış olup bu özellik PEM yakıt pili çalışmaları için hızlı devreye alma/durdurma imkânı sağlamaktadır. Ancak, düşük sıcaklıkta çalışma özelliği de dahil olmak üzere bazı önemli sınırlamalara sahiptir: i) su yönetimi sorunu nedeniyle kritik sistem tasarımı; ii) yakıt atıklarına düşük tolerans gösterme, özellikle CO; iii) ayrı yakıt işlem ünitesi gereksiniminden dolayı kompleks sistem; iv) çevre sıcaklığı yüksek olduğu zaman yüksek akım yoğunlukları altında yoğun soğutma; ve v) özellikle sabit uygulamalar için genel sistemin düşük verimi sahip olmasından dolayı ısı geri dönüşüm sınırlaması [7-19]. PFSA esaslı membranlarda yüksek proton iletkenliği sağlamak için membran içerisindeki su belirli bir düzeyde tutularak

nemlendirilmektedir [20-23]. Ancak, PEM yakıt pillerinin düşük sıcaklıklarda çalışmasından dolayı yakıt pili içerisindeki su buharı doygunluğa ulaşarak yoğuşmaktadır. Yoğuşan sıvı su elektrot ve gaz difüzyon tabakalarının gözeneklerini doldurarak oksijenin aktif elektrokimyasal bölgeye transferini engellemektedir. Bu olay elektrot taşması olarak bilinir ve yakıt pili performansını etkileyen önemli bir olaydır [24-32]. Yakıt pili içerisindeki su yönetimi oldukça komplekstir ve bu nedenle detaylı bir araştırmanın yapılması gerekmektedir. Bugüne kadar, PFSA membranlı yakıt pillerinde, su yönetimini iyileştirmek için geliştirilmiş tasarımlara bağlı pek çok deneysel ve sayısal çalışmalar mevcuttur. Ancak, kompleks su yönetimi sorununu çözen temel bir çalışma henüz ortaya çıkmamıştır. PFSA membranların doğasında olan sınırlamalar nedeniyle PEM yakıt pillerinde kullanılmak üzere, yüksek sıcaklıklarda (özellikle 100ºC'nin üzerinde) verimli olarak çalışabilen alternatif membranların geliştirilmesi için büyük bir çaba sarf edilmektedir [33-38]. Bu alternatif membranlar arasından fosforik asit katkılı polybenzimidazol (PBI) esaslı membran en umut verici olanıdır. PBI yüksek ısıl kararlılığına sahip biçimsiz bir polimerdir. Saf durumda, proton iletkenliği 10 -12 $S \bullet cm^{-1}$'den düşük olabilir ancak farklı türlerdeki asit (sülfürik asit, fosforik asit, perklorikasit ve hidroklorik asit vb.) ilavesiyle iletkenliği önemli ölçüde artırılabilmektedir [39]. Bu tip yakıt pilleri 120 ila 200ºC arasındaki sıcaklıklarda etkili olarak çalıştırılabilir. PBI membranların yüksek sıcaklıkta çalışabilme özelliğinden dolayı diğer membranlara kıyasla düşük CO toleransı ve katalizör kullanımı, geliştirilmiş ısı geri kazanımı, düşük maliyet ve minimum su/ısı yönetimi gibi özelliklerinden dolayı önemli avantajlara sahiptirler [16-19].

H_3PO_4 ve H_2SO_4 gibi kuvvetli asitler ile reaksiyona giren PBI membranın iç yapısında oluşan fonksiyonel gruplar Grotthus mekanizması ile proton transferini kolaylaştırmaktadır [17, 40, 41]. PBI membrana fosforik asit katkısı yapıldığı zaman proton iletkenliği için gerekli olan membranın nemlendirilme gereksinimi azaltılabilmektedir. Bundan dolayı, Nafyon membranlara göre PBI membranlar içerdiği önemli ölçüde düşük su seviyelerinde bile yüksek proton iletkenliği sağladığı için daha aktif duruma gelmektedir [42]. Örneğin, çoğu sabit ve taşınabilir uygulamalar için istenen çalışma sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda çalışabilen PBI membranların proton iletkenliği 150ºC'de 0.05 $S \bullet cm^{-1}$'i aştığı görülmüştür [17]. 100ºC üzerindeki çalışma sıcaklıklarında, hücre içerisinde üretilen su buhar fazdadır. Düşük sıcaklıklarda üretilen suyun sıvı fazda olması sebebiyle, reaktantların aktif katalizör bölgesine doğru nüfuz etmesi kısıtlanmakta iken üretilen suyun buhar fazda olmasıyla bu

kısıtlamanın ortadan kalktığı görülmektedir [16-18, 42]. Literatürde, PBI membranların iyonik iletkenliğini artırmak için PBI membran farklı seviyelerde fosforik asit ile doyurulmaktadır [34]. Son yapılan çalışmalar gösteriyor ki; fosforik asit katkılı PBI membranların iletkenliği doyma seviyesinin, çalışma sıcaklığının ve nemlendirmenin artışıyla artmaktadır [43]. Ancak, PBI membrana fosforik asit ilavesinin bazı dezavantajları bulunmaktadır ve bu dezavantajlar sırasıyla, kataliz tabakanın etkinliğinin azalması ve membran içerisindeki asitin üretilen su içerisinde çözünmesi sonucu membrandaki asit seviyesinin azalmasıdır. PBI membran teknolojisindeki diğer bir sınırlama ise, PBI matris içerisindeki H3PO4'ün kararsızlığıdır. Bunun sebebi, fosforik asitin 140ºC'de kendiliğinden kurumaya başlamasıdır. Bu kararsızlık daha düşük proton iletkenliğine ve yakıt pili performansının yavaş yavaş düşmesine sebep olmaktadır [43].

Günümüzde, PBI membranların performans karakteristiklerini ve membran içerisindeki transfer olaylarını anlamak üzere yeterli çaba sarf edilmektedir. Yakıt olarak direkt methanol ve H2 kullanan yakıt pillerinde PBI esaslı membranların elverişliliğini belirleyen çalışmalar bulunmaktadır [44-46]. Bu çalışmalarda, bu sistemlerin detaylı termodinamik ve fizyokimyasal özellikleri analiz edilmektedir. Bağıl nemin, çalışma basıncının ve sıcaklığının bir fonksiyonu olarak yakıt pili performans özellikleri tahmin edilmiş ve deneysel olarak doğrulanmıştır. Ayrıca, yapılan bazı çalışmalarda, PBI membranın proton iletkenliği üzerine asit doping seviyesinin etkisi araştırılmıştır [17,47-51]. Ayrıca, PBI esaslı membranlı yakıt pillerinde CO zehrinin etkisi üzerine çalışmalarda mevcuttur [52,53]. PBI membranların kimyasal yapısı üzerine CO zehrinin etkisini belirlemek için çeşitli deneysel çalışmalar yapılmıştır. CO zehrinin etkisinin önemli ölçüde yüksek sıcaklıkta bastırılabildiği ve sıcaklığa çok bağlı olduğu bulunmuştur [53-54]. Membranın su emilim kapasitesi (adsorbsiyon / desorbsiyon özellikleri) CO tolerans sınırı, proton iletkenliği ve fosforik asit doping seviyesi ile ilişkilendirilmiştir. Ayrıca, bazı araştırma grupları Pt/C yapısı içerisindeki platinin birim alan başına kullanım miktarını ve optimum katot katalizör tabakasının yapısını belirlemek için bu tabakada dağınık halde bulunan PBI membranın etkisi araştırılmıştır [18,33]. PBI esaslı membranın kimyasal yapısının bozulmasından dolayı meydana gelen performansındaki düşüş ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir [16,55,56]. Bu araştırmalardaki dinamik dayanıklılık testleri membran elektrot tertibatından fosforik asit kayıp oranının yakıt pili çalışma koşulları tarafından yönetildiğini ortaya koymaktadır [55]. Özellikle yakıt pili çalışma sıcaklığının düşük olduğu şartlarda, membranda düşük proton iletkenliği, düşük oksijen çözünürlüğü ve

asit anyonlarının yüzey tarafından güçlü bir şekilde absorbsiyon edilmesiyle oksijenin kinetiğinde azalmalar görülmektedir [57]. PBI membranların elektrokimyasal özelliklerinin yakıt pili performansına üzerine etkisi ayrıca sayısal olarak da incelenmiştir [58-61].

PBI membranların kimyasal doğası yakıt pili performansını önemli ölçüde etkilerken, yakıt pilindeki sıcaklık gradyantlarından dolayı kaynaklanan ısı ve türlerin transferinin sistem performansı ve dayanıklılığı üzerine direkt bir etkiye sahip olduğu bilinmektedir. PBI membranlı yakıt pilleri yüksek sıcaklıkta çalıştığı için yakıt pili içerisinde üniform sıcaklık dağılımı sağlamak oldukça zordur. Zamana bağlı koşullarda, herhangi bir sıcaklık bu sistemlerin dayanıklılık özelliklerini ve suyun transferini direkt olarak etkilemektedir. Özellikle, zamana bağlı koşullarda, örneğin yakıt pilinin devreye alınması ve durdurulmasında, sıcaklık farkının hızlı ısınma ve soğumadan dolayı maksimuma ulaşacağı beklenir. Komponentler içerisindeki bu sıcaklık farkı transfer biçimlerini etkileyebilir ve bu yüzden sistemin mikro-akışkan özellikleri değişebilir. Ayrıca, zamana bağlı koşullarda sıvı suyun oluşumunun birçok yıkım biçimlerinde önemli rol oynadığı tespit edilmiştir. Bu yıkım biçimleri şu şekildedir:

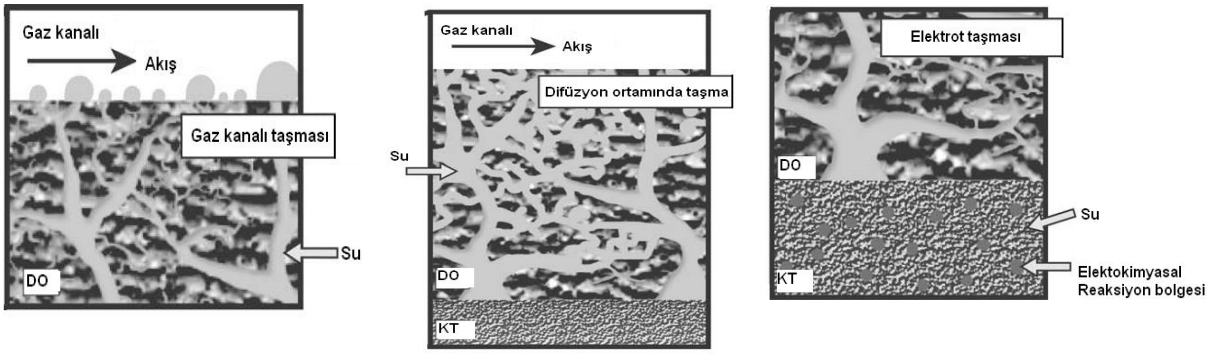
1. Membranın dayanıklılığını ve membran içerisindeki hidrojen protonunun geçişini etkileyebilen kalıntı gerilmelerin sebep olduğu membran şişmesi [59,60].
2. PBI membran içerisinde serbest asit kaybının sebep olduğu asit süzülmesi. Serbest asit PBI matrisi içerisinde sınırsızdır ve iyon transferinin [62] büyük bir kısmından sorumludur bu nedenle yüksek performans sistemlerinde önemli bir kompenenttir. Yakıt pilinin çevre şartlarında durdurulmasında, sıvı su membran dışına kritik asitin sürüklenmesine neden olmakta ve önemli ölçüde yakıt pilinin performansını düşürmekte.
3. Büyük bir ölçüde etkin katalizör alanının azalmasıyla sonuçlanan sistem verimini azalması

PBI membran içindeki su içeriğinin, oksijen kinetiğinin azalmasının [59], etkin çözünürlüklü oksijen bulunmasının [59] ve serbest asit içeriğinin [59-60] iyonik iletkenliği etkilediği kanıtlanmıştır. Yakıt pili çalışma sıcaklığının 20°C'den 100°C'ye çıktığı zaman aralığında suyun dağılımı ve durdurulduktan sonra yoğuşan suyun birikiminin ve bu suyun tekrar dağılmasının yakıt pilinin performansına ve dayanıklılığına derin bir etkisi vardır. Yakıt pili çalışma sıcaklığının 20°C'den 100°C'ye çıktığı zaman aralığında suyun dağılımı ve

durdurulduktan sonra yoğuşan suyun birikimi ve tekrar dağılımı ile ilgili henüz kesin bir çalışma yapılmamıştır. Ayrıca, PBI esaslı yakıt pillerinin sıcaklığa bağlı su transfer özelliklerinin yakıt pili dayanıklılığı üzerine ve su ile ilişkili performans yıkımı üzerine odaklanan direkt bir çalışma rapor edilmemiştir.

2. KONU VE KAPSAM

Günümüzde, PBI esaslı PEM yakıt pillerinin dünya genelinde ticari kullanımı oldukça fazladır. Ev tipi, telekomünikasyon ve yerel güç üretimi gibi çeşitli sabit ve destek enerji teknolojileri için pazar uygulamaları bulunmaktadır. Ancak bu tip yakıt pillerinin de pazar uygulamalarını kısıtlayan nedenler bulunmaktadır. Yaygın olarak kullanılan Nafyon membranlı konvansiyonel PEM yakıt pillerine göre daha yüksek sıcaklıkta çalışan (120-200^{o}C) fosforik asit katkılı polybenzimidazol (PBI) esaslı PEM yakıt pillerinde elektrokimyasal reaksiyon sonucu oluşan suyun buhar fazda olması ve sıfır nemlendirme şartları avantaj olarak sık sık literatürde vurgulanmaktadır. Fakat yüksek sıcaklıklı PBI esaslı PEM yakıt pilinin devreye alınmasında (20°C'den 100°C'ye) ve durdurulduktan sonra sıcaklığın çevre sıcaklığına gelmesi durumlarında reaksiyon sonucu oluşan su yakıt pili içerisinde yoğuşacaktır. Zamana bağlı sıcaklık gradyantının da etkisiyle yakıt pili içerisinde biriken suyun kötü dağılımı ve efektif olarak sistemden uzaklaştırılamaması durumunda sistemde su taşmalarına sebep olacak ve yakıt pilinin yüzlerce kez devreye alınmasını zorlaştırarak yakıt pili yıkımına sebep olacaktır. Elektrotta, difüzyon ortamında ve gaz kanallarında meydana gelen su taşmaları yakıt pilinin performansını önemli ölçüde etkileyerek gözeneklerde biriken su oksijenin aktif elektrokimyasal bölgeye transferini engelleyecektir. Bu üç komponentde meydana gelen taşmalar Şekil 2.1'de şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Elektrotta (Katalizör Tabaka (KT)), difüzyon ortamında (DO) ve gaz kanallarında meydana gelen su taşmasının şematik gösterimi [1]

Gaz difüzyon tabakasının malzemesi ve geometrik özellikleri, bu tabakanın katalizör tabakasına bakan yüzeyine eklenen mikro gözenekli yapı, gözenekli tabakalar tarafından

suyun emilimini önlemek için gözenekli yapıya eklenen hidrofobik malzemenin miktarı, *ısı transferi, faz değişimi* ve yakıt hücresini kurarken uygulanan sıkıştırma basıncı difüzyon ortamındaki taşmayı etkilemektedir. Gaz kanalındaki basınç düşümü, konveksiyonla ısı ve madde transferi, kanal kaplamasının yüzey enerjisi, kanal ile land arasındaki oran gaz kanalında meydana gelecek taşmaları etkilerken katalizör tabakanın özellikleri de elektrot taşmasını etkilemektedir. Görüldüğü üzere meydana gelebilecek su taşkınları birçok parametreye ve yakıt pilinin çalışma koşullarına bağlıdır bu yüzden yakıt pilinde su yönetimi oldukça önemlidir.

Su yönetimini önemli yapan bir diğer etken ise oluşan suyun yakıt pili komponentlerinde korozyona sebep olmasıdır. Bu kompenentlerden biri proton iletkenliğini sağlayan ve yakıt pili performansını önemli ölçüde etkileyen membrandır. Nafyon membranlara göre PBI membranlara asit katkısı yapıldığında yüksek proton iletkenliği için gerekli olan membranın nemlendirilme gereksinimi önemli ölçüde azaltılabilmektedir. Elektrokimyasal reaksiyon sonucu oluşan suyun üçlü faz sınırında (karbon, Pt partikülleri ve elektrolit) elektrolit tarafından emilimi ve bu bölgeden suyun ayrılması bölgedeki katalizörü azaltmakta (reaksiyon kinetiği) ve membrandaki proton iletkenliğini artıran asit içeriğini etkilediği literatürden bilinmektedir. Bu yüzden projemizde çalışma takvimimizde belirlediğimiz süre içerisinde sıcaklığın ve asit içeriğinin fonksiyonu olarak membran boyunca difüzyon yoluyla suyun transferini ölçmeyi önermekteyiz. Bir yakıt pilinde iyi bir su yönetimi için membranda su transferinin ve balansının incelenmesi gerekmektedir. Membranda su transportu dört farklı şekilde gerçekleşmektedir.

<u>*Difüzyon yöntemi ile:*</u> Membrandaki difüzyon Fick's kanunu ile belirlenmektedir. Bu kanun, difüzyon akısı ile konsantrasyon gradyantları arasındaki farkı tarif etmektedir. Difüzyon akısı konsantrasyonun yüksek olduğu bölgeden düşük olduğu bölgeye doğru hareket etmektedir.

$$\dot{n}_W = -D_W \cdot \frac{dC_W^m}{dx} \tag{2.1}$$

Bu denklemde D_W difüzyon katsayısı 6. bölümdeki iş paketi 2 de anlatılan şekilde deneysel olarak elde edilecektir.

Hidrolik geçirgenlik etkisiyle: Anot ve katottaki basınç farkıyla ve hidrolik geçirgenliğin etkisiyle su transfer edilir. Membran boyunsa su akısı sıvı ve gaz fazda gerçekleşir. *Gaz fazda anot ve katot basıncı farkının etkisi çok azdır bu yüzden bu durum genelde ihmal edilir.* Sıvı fazda ise anot ile katottaki kapileri basıncının farkı ile su transfer edilir. Bu olay Darcy kanunu ile modellenir.

$$\dot{n}_{H_2O,cathode} = \frac{k \cdot k_r \cdot \Delta P_{c-a}}{\mu \cdot l} \tag{2.2}$$

Elektro-osmotik drag etkisiyle: Elekto osmotik drag anot ile katot arasındaki voltaj farkından dolayı meydana gelmektedir. Membranda pozitif iyonlu yükler elektro ozmotik drag etkisiyle anottan katota taşınmaktadır. PBI membranlarda elektro-osmotik sürüklenme katsayısının sıfıra yakındır.

$$\dot{n}_{H_2O} = n_d \cdot \frac{i \cdot A}{F} \tag{2.3}$$

Sıcaklık ve ısı akısının etkisiyle: Su membran içerisinde daha soğuk olan bölgeye doğru hareket etmektedir. Membran içerisindeki su akısı bu dört farklı modun toplamı ile ifade edilmektedir.

$$\dot{n}_{H_2O,net,a-c} = \dot{n}_{H_2O,drag} + \dot{n}_{H_2O,dif} + \dot{n}_{H_2O,geç,gaz} + \dot{n}_{H_2O,geç,cap} + \dot{n}_{H_2O,sıı} \tag{2.4}$$

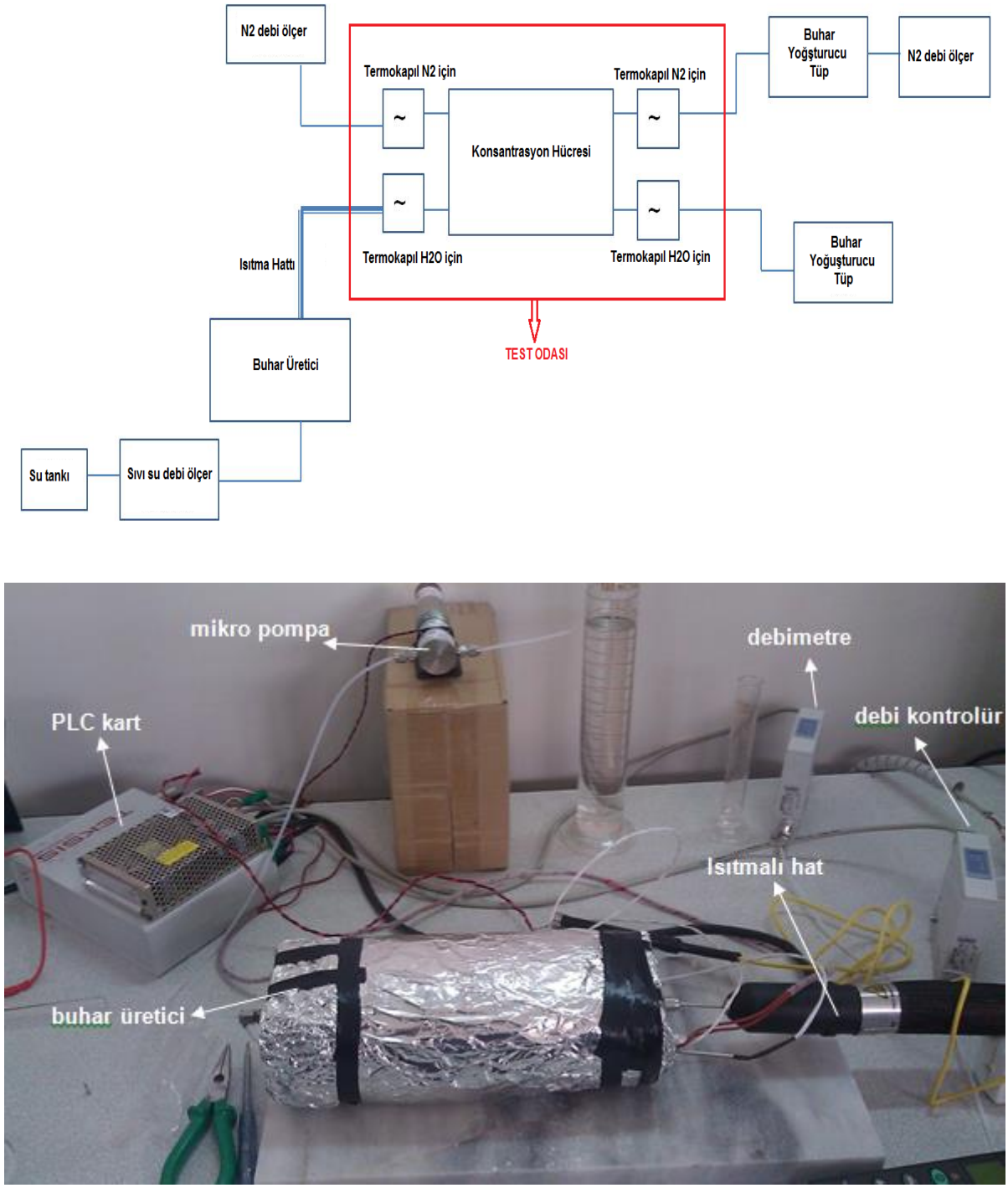
3. PBI MEMBRANDAKİ SU BUHARI DİFÜZYONUNUN DENEYSEL OLARAK BELİRLENMESİ

3.1. Gereç ve Yöntem

Fosforik asit içeriğinin ve çalışma sıcaklığının bir fonksiyonu olarak PBI membran içerisindeki suyun transferini sağlayan su buharı difüzyon katsayısını deneysel olarak ölçüp ampirik ifadelerle belirlemek için Şekil 3.1'de gibi bir sistem tasarlanmıştır. Bu sistem ise iki farklı gaz girişinin ve çıkışının olduğu Şekil 3.2'de verilen test odasına monte edilmiştir. Şekil 3.1'de görülen sistemin çalışma prensibi; mezürle ölçülen distile su mikro pompa vasıtası ile buhar üreticisine gönderilmektedir. İstenilen sıcaklıktaki buhar, ısıtmalı hatla (ısı kaybı olmaksızın) deneyin gerçekleştirileceği çalışma sıcaklığına çıkarılmış Şekil 3.3'de gösterilen etüv içerisindeki konsantrasyon hücresine iletilmektedir. Diğer taraftan ise belirlenen basınçta azot tüpünden gönderilen azot gazı debi kontrolüründen geçirilerek istenilen debide konsantrasyon hücresine gönderilmektedir. Azot ve buhar, konsantrasyon hücresinde bulunan gaz kanallarından geçerek membran elektrot bileşkesine difüze etmektedir. Konsantrasyon hücresinden çıkan su buharı soğutucu sistemden geçerek bir kap içerisinde yoğuşmaktadır.

Konsantrasyon hücresi için farklı gaz kanalları araştırılmış olup difüzyonun daha iyi olduğu ve iki fazlı akışlarda sıvı suyun hücreden daha iyi atıldığı "interdigiated kanal tipi" seçilmiştir. Deneylerde kullanılan konsantrasyon hücresinin kanal tasarımı Şekil 3.4'de gösterilmektedir.

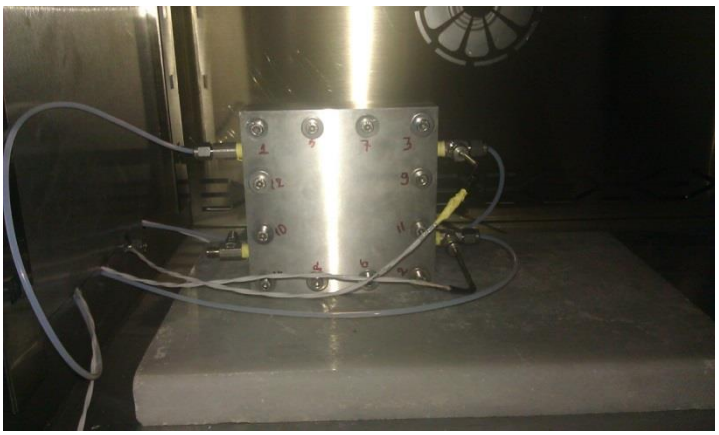
Deneysel çalışmalardaki başlıca hedefimiz, fosforik asit içeriğinin ve çalışma sıcaklığının bir fonksiyonu olarak PBI membran içerisindeki suyun transferini sağlayan su buharı difüzyon katsayısını deneysel olarak ölçüp ampirik ifade belirlemekti. Bu hedef doğrultusunda asit içeriği ve hücre çalışma sıcaklığı için geniş bir aralık belirlenmiştir. Hücre sıcaklığı 120^{o}C'den 10^{o}C adımlarla 180^{o}C'ye kadar çıkartılmıştır. Membranın asit içeriklerini belirlemek için 11, 12, 13, 14, 15 ve 16M'lık ayrı ayrı fosforik asit çözeltileri hazırlanmıştır. Bütün membranlar 9.2x9.2 cm^2 boyutlarında kesilerek önce kuru ağırlıkları hassas terazide ölçülmüştür. Hazırlanan çözeltilere PBI membranlar daldırılarak 25^{o}C'de 50 saat boyunca bekletilmiştir.



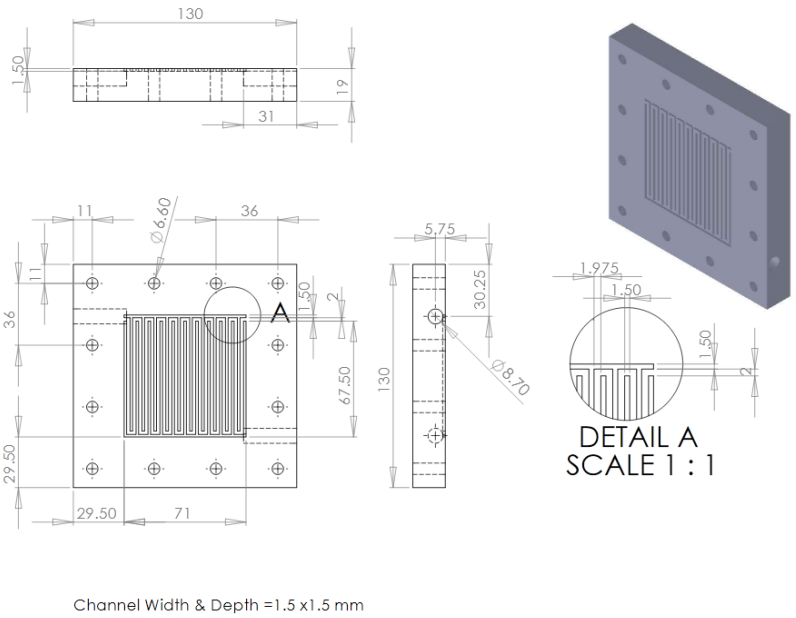
Şekil 3.1. Membrandaki su buharının difüzyonunu ölçecek sistem



Şekil 3.2. Test odası



Şekil 3.3. Etüv içerisine yerleştirilmiş konsantrasyon hücresi



Şekil 3.4. Konsantrasyon Hücresinin Tasarımı



(a) **(b)** **(c)**

Şekil 3.5. Asit dopingli PBI membranın hazırlanması

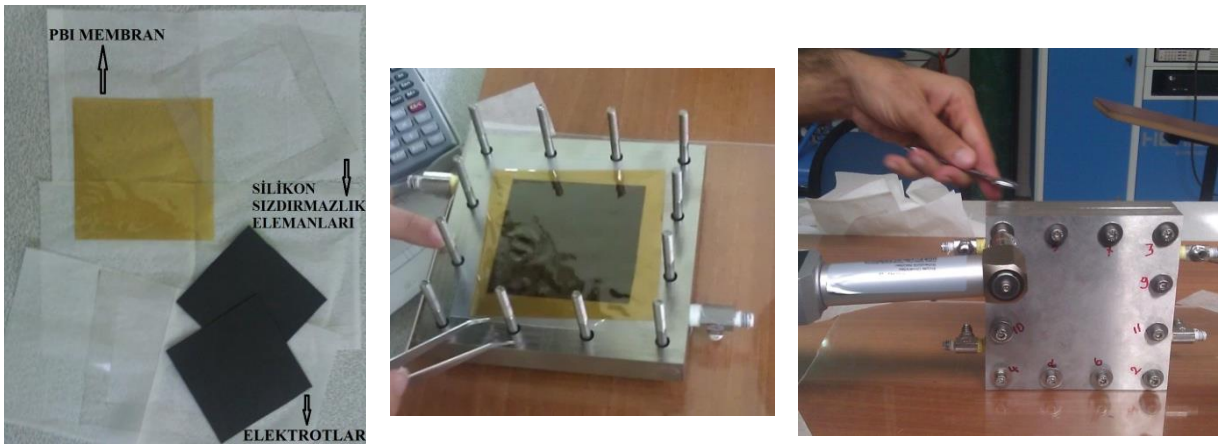
Fosforik asit katkılı membranlar 24 saat boyunca 110^{o}C de kurutularak içerisindeki saf su moleküllerinin buharlaştırılması sağlanmıştır. 24 saat sonunda membranlar her 30 dakikada bir 1.5 saat boyunca tartılarak ağırlığının değişmediği zaman diliminde asit katkılı membranlar hassas terazide tekrar tartılıp Eş. 3.1 yardımıyla her bir membranın asit doping seviyesi belirlenniştir. Asit doping seviyeleri Tablo 3.1'de gösterilmektedir.

$$\text{Asit doping seviyesi} = \frac{\text{ağırlık farkı}}{\text{başlangıç ağırlığı}} \times \frac{\text{PBI moleküler ağırlığı}}{H_3PO_4\text{ün moleküler ağırlığı}} \qquad (3.1)$$

Tablo 3.1. Asit doping seviyeleri

M (Molarite)	11	12	13	14	15	16
X (Asit doping seviyesi)	2.92	3.39	3.86	4.29	5.01	6.75

Membran elektrot bileşenlerini elde etmek için Şekil 3.6'daki membranlar ve elektrotlar 100°C'de 25 bar basınç altında 20 dakika ısıl preste bekletilmiştir. Farklı asit doping seviyesine sahip membran elektrot bileşenleri hücre içerisine yerleştirilerek 5 Nm tork uygulanıp hücre montajları gerçekleştirildi.



Şekil 3.6. Hücre elemanları ve hücre montajı

Hücre çalışma sıcaklığı 120^{o}C'den 180^{o}C'ye 10^{o}C adımlarla artırılarak 1.75 ml/dk H_2O debisinde ve 1.6 bar basınç altında 1 lt/dk N_2 debisinde her bir membran elektrot bileşeni için deneyler tek tek gerçekleştirilmiştir. Membran elektrot bileşeninden difüze olan su buharı hücredeki akış kanalları vasıtasıyla hücreden dışarı çıkarak burada aniden buzlu kaplarda soğutularak yoğuşturulmuştur. Fosforik asit katkılı PBI membran kullanılması durumunda hücreden atılan su buharı içerisinde fosforik asitin bulunabilme ihtimalinden dolayı bu sıvı içerisinde ne kadar fosforik asit olduğu titrasyon tekniği ile tespit edilmiştir. Titrasyon tekniği ile asit oranını belirleme işlemi şu şekilde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.7. Titrasyon için gerekli olan alet ve kimyasallar

İlk olarak 0.1 M NaOH çözeltisi hazırlanarak Şekil 3.8'de gösterilen uzun tüplere bu çözelti konulmuştur. Hücreden çıkan fosforik asitli sıvı su numunesi mezürlere konarak 100 mL'ye kadar üzerine saf su ilave edildi. Fosforik asitli sıvı su çözeltisine 5-6 damla fenolftalein damlatılarak karıştırılmış ve daha sonra içerisinde NaOH çözeltisi olan tüpten fosforik asitli sıvı su çözeltisinde renk değişimi olana kadar NaOH gönderilmiştir. Bu halde fosforik asitli sıvı su çözeltisi turuncu rengini almaktadır. Renk dönüşümünün tamamlandığını anlamak için çözeltiye metil oranj damlatılarak vişne rengine dönüşüp dönüşmediği kontrol edilmiştir. NaOH yeterli ise hemen renk değişimi olduğu ancak yetersiz ise ilave NaOH sıvısının gönderilmesi gerektiği belirlenmiştir. Daha sonra gönderilen NaOH miktarı ölçülerek Eş. 3.2'den çözelti içindeki fosforik asit miktarı bulunmuştur. Hücreden çıkan sıvı su numunesinden bulunan bu miktar çıkartılarak PBI membrandan ne kadar su buharının difüze edildiği hesaplanmaktadır.

$$\%\ fosforik\ asit = \frac{harcanan\ NaOH\ miktarı}{numunenin\ miktarı} \cdot 0.33 \qquad (3.2)$$



Şekil 3.8. Titrasyon deneyi

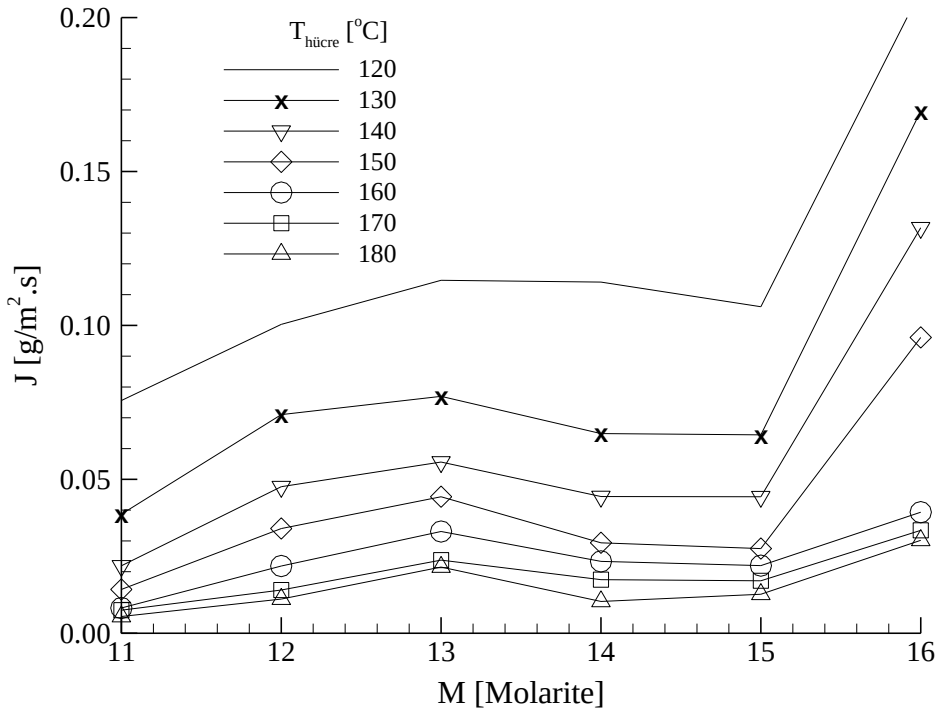
Hücreden çıkan sıvı su numuneleri üzerinde yapılan titrasyon deneyleri sonucunda sıvı su içerisinde fosforik asit olmadığı tespit edilmiştir. Sıvı su içerisine 15 ml saf su 4-5 damla fenolftalein ilave edilerek karıştırılmıştır. Daha sonra bu çözelti üzerine 0.1 M NaOH çözeltisini damlatır damlatmaz Şekil 4.8'de görüldüğü gibi renk değişimi oldu. Bu renk değişiminin hemen görülmesi hücreden çıkan sıvı su içerisinde fosforik asit olmadığını göstermektedir.

Her bir sıcaklık için deneyler beş kere tekrarlanıp çıkan sonuçların ortalaması alınarak birim alandan geçen madde miktarları bulunmuştur. Moleküllerin bir bölgeden diğer bir bölgeye difüzyon hızına akı (J) denir ve bu değer birim zamanda (t) birim alandan (S) geçen madde miktarını (M) gösterir. Difüzlenen kütle (M) gram, enine kesit alan m^2 olarak ve deney zamanı saniye olarak aldığımızda, akının birimi $g/m^2 \cdot s$ olarak elde edilmiştir.

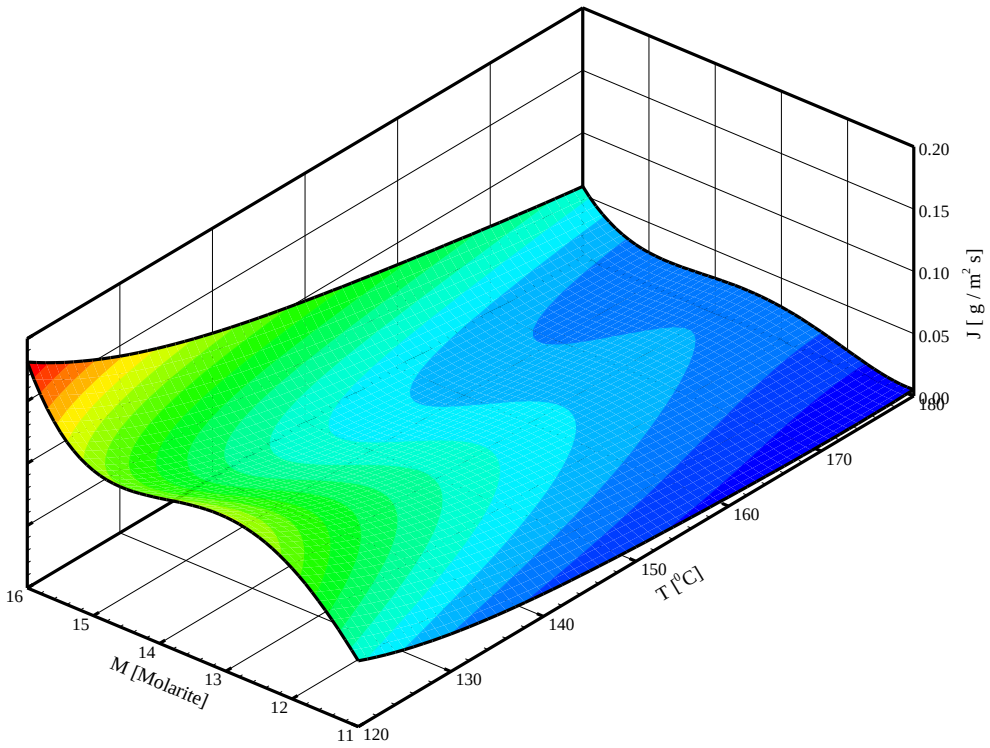
$$J = \frac{M}{S \cdot t} \tag{3.3}$$

3.2. Bulgular

Şekil 3.9 farklı çalışma sıcaklıklarında (120˚C'den 180˚C'ye 10˚C adımla) molaritenin 11M'dan 16 M'ye değişirken PBI membrandan geçen su buharı akısının değişimini göstermektedir.



Şekil 3.9. Su buharı akısının sıcaklığa ve asit dopingine göre değişimi



Şekil 3.10. Su buharı akısının sıcaklık ve molariteye göre dağılımı

Şekil 3.9'daki gösterime ek olarak su buharı akısının sıcaklık ve molarite ile değişimi Şekil 3.10'da üç boyutlu ve kontürlü olarak verilmektedir. Basınç bütün koşullarda sabit olduğu için sıcaklık artışı ile membrandan geçen su buharı konsantrasyonu azalmakta dolayısıyla su buharı akışıda sıcaklığın artışıyla azalmaktadır. Fick's Law kullanılarak elde edilen **sıcaklığa (T) ve asit dopingine (X) bağlı su buharının difüzyon katsayısının ampirik ifadesi** şu şekilde belirlenmiştir. Sıcaklığa ve asit dopingine bağlı deneysel veriler MATLAB programı kullanılarak işlenmiş ve aşağıdaki bağıntı elde edilmiştir.

$$\begin{aligned} D_{H_2O}(T,X) = 5.625\cdot 10^{-7}\cdot[&-1.291 + 0.00392\cdot T - 01.1438\cdot X + 0.002216\cdot T^2 - 0.05318\cdot T\cdot X \\ &+ 0.3869\cdot X^2 - 9.816\cdot 10^{-6}\cdot T^3 + 1.109\cdot 10^{-5\cdot}\cdot T^2\cdot X + 0.003843\cdot T\cdot X^2 \\ &- 0.03699\cdot T^3 + 1.433\cdot 10^{-8}\cdot T^4 + 6.706\cdot 10^{-8}\cdot T^3\cdot X - 1.491\cdot 10^{-6}\cdot T^2\cdot X^2 \\ &- 8.448\cdot 10^{-5}\cdot T\cdot X^3 + 0.0009839\cdot X^4] \end{aligned} \tag{3.4}$$

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yakıt pilinin çalışması esnasında, üretilen yüksek sıcaklıktaki su PBI membran yapı ve asit matris tarafından emilir ki buda membranın şişmesine ve gerilmelere sebep olur ve yakıt pili performansını önemli ölçüde etkiler. Çevre şartlarında yakıt pilinin durdurulması durumunda ise buhar fazda oluşan su sıvı faza dönüşecektir. Sıvı fazdaki su, serbest asit süzülmesine ve zamanla yakıt pilinin performansındaki kayba neden olan önemli faktörlerden biridir. Ayrıca, katalizör parçacık toplanması ve karbon destek yıkımı yakıt pili içerisindeki su dağılımına bağlıdır fakat bu su dağılımının etkileri henüz tam olarak belirlenememiştir. Su yönetiminin optimize edildiği tasarımlar yapılabilirse, bu sistemlerin performansı ve çalışma ömrü önemli ölçüde artırılabilmektedir.

Bu proje kapsamında, fosforik asit katkılı PBI membran içerisindeki asitin ve elektrolit içerisindeki absorbsiyon yoluyla suyun transferinin detaylı ölçümü net bir şekilde yapılarak bu ölçüm sıcaklık ve asit içeriğinin geniş bir aralığı ile ilişkilendirilmiştir. Başka bir deyişle, membran içerisinde suyun transferini sağlayan mekanizmalardan biri olan difüzyon yoluyla suyun transferini doğru bir şekilde modellemek için PBI membran içerisindeki suyun difüzyon katsayısı sıcaklığın ve asit içeriğinin fonksiyonu olarak deneyler sonucunda belirlenmiştir ve difüzyon katsayısına ait ampirik ifadeler çıkartılmıştır.

Proje kapsamında elde edilen PBI esaslı membranda su buharının difüzyon katsayısının belirlenmesi ile daha doğru sayısal modellemeler yapılabilecektir.

KAYNAKLAR

1. M. M. Mench, 2008, Fuel Cell Engines, first ed., John Wiley & Sons Inc., New Jersey, p. 9.
2. T. Okada, Effect of ionic contaminants, Chapter 48 in Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Applications, W. Vielstich, A. Lamm, and H. A. Gasteiger, Eds.,John Wiley and Sons, Ltd., 3, 627-646, (2003).
3. Rod Borup, Jeremy Meyers, Bryan Pivovar, Yu Seung Kim, Rangachary Mukundan, Nancy Garland, Deborah Myers, Mahlon Wilson, Fernando Garzon, David Wood, Piotr Zelenay, Karren More, Ken Stroh, Tom Zawodzinski, X James Boncella, James E. McGrath, O Minoru Inaba, Kenji Miyatake, Michio Hori, Kenichiro Ota, Zempachi Ogumi, Seizo Miyata, Atsushi Nishikata, Zyun Siroma, Yoshiharu Uchimoto, Kazuaki Yasuda, Ken-ichi Kimijima, Norio Iwashita, Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability and Degradation, Chem. Rev., 107, 3904-3951, (2007).
4. D. M. Bernardi, M. W. Verbrugge, A Mathematical Model of the Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cell, J. Electrochem. Soc., 139, 2477 - 2491(1992).
5. T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, S. Gottesfeld, Polymer Electrolyte Fuel Cell Model, J. Electrochem. Soc., 138, 2334 – 2342, (1991).
6. T. E. Springer, M. S. Wilson, and S. Gottesfeld, Modeling and Experimental Diagnostics in Polymer Electrolyte Fuel Cells, J. Electrochem. Soc., 140, 3513 – 3526, (1993).
7. N. Ramaswamy, N. Hakim, S. Mukerjee, Degradation mechanism study of perfluorinated proton exchange membrane under fuel cell operating conditions, , Electrochim. Acta, 53:8, 3279-3295, (2008).
8. Z. A. Weber, J. Newman, Transport in Polymer-Electrolyte Membranes I. Physical Model, 150, A1008-A1015, (2003).
9. Z. A. Weber, J. Newman, Transport in Polymer-Electrolyte Membranes II. Mathematical Model, 151, A311-A325, (2004).
10. Z. A. Weber, J. Newman, Transport in Polymer-Electrolyte Membranes III. Model Validation in a Simple Fuel-Cell Model, 151, A326-A339, (2004).
11. W. He, J. S. Yi, T. V. Nguyen, Two-phase flow model of cathode of PEM fuel cells using interdigitated flow fields, J. AIChE, 46, 2053-2064, (2000).

12. B.F. Carnes, H. Struchtrup, N. Djilaliz, Transport Phenomena in Polymer Electrolyte Membranes, J. Electrochem. Soc., 152, A1815-A1823, (2005).
13. Y.W Hsu., D.T. Gierke, Ion Transport and Clustering in Nafion Perfluorinated Membranes, J. Membrane Science, 13 307-326, (1983).
14. H. L. Yeager, A. Steck, Cation and Water Diffusion in Nafion Ion Exchange Membrane: Influence of Polymer Structure, 128, 1880-1884, (1981).
15. C.Y. Wang, Fundamental Models for Fuel Cell Engineering, Chem. Rev., 104, 4727-4766, (2004).
16. G. Liu, H. Zhang, J. Hu, Y. Zhai, D. Xu, Z. Shao, Studies of performance degradation of a high temperature PEMFC based on H_3PO_4-doped PBI, J. Power Sources, 162, 547-552, (2006).
17. A. Carollo, E. Quartarone, C. Tomasi, P. Mustarelli, F. Belotti, A. Magistris, F. Maestroni, M. Parachini, L. Garlaschelli, P.P. Righetti, Developments of new proton conducting membranes based on different polybenzimidazole structures for fuel cells applications, J. Power Sources, 160,175-180, (2006).
18. F. Seland , T. Berning, B. Børresen, R. Tunold, Improving the performance of high-temperature PEM fuel cells based on PBI electrolyte, J. Power Sources, 160, 27-36, (2006).
19. D. Cheddie, N. Munroe, Review and comparison of approaches to proton exchange membrane fuel cell modeling, J. Power Sources,147-172, (2005).
20. D. M. Bernardi, M. W. Verbrugge, A Mathematical Model of the Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cell, J. Electrochem. Soc., 139, 2477 – 2491, (1992).
21. G. Murgia, L. Pisani, M. Valentini, B. D'Aguanno, Electrochemistry and Mass Transport in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, J. Electrochem. Soc., 149, A31-A38, (2002).
22. L. Pisani, G. Murgia, M. Valentini, B. D'Aguanno, A working model of polymer electrolyte fuel cells comparisons between theory and experiments, J. Electrochem. Soc., 149, A898-A904, (2002).
23. D. Singh, D. M. Lu, N. Djilali, Two-dimensional analysis of mass transport in proton exchange membrane fuel cells, Int. J. Eng. Sci., 37, 431-452, (1999).
24. T. Van Nguyen and M. W. Knobbe, A liquid water management strategy for PEM fuel cell stacks, J. Power Sources, 114.,70, (2003).

25. A. Z. Weber and J. Newman, Modeling transport in polymer-electrolyte fuel cells, Chem. Rev., 104, 4679, (2004).
26. A. Kraytsberg and Y. Ein-Eli, PEM FC with improved water management, J. Power Sources, 160, 194, (2006).
27. F. Y. Zhang, X. G. Yang, and C. Y. Wang, Liquid water removal from a polymer electrolyte fuel cell, J. Electrochem. Soc., 153, 225-232, (2006).
28. J. J. Kowal, A. Turhan, K. Heller, J. Brenizer, and M. M. Mench, Liquid water storage, distribution, and removal from diffusion media in PEFCS, J. Electrochem. Soc., 153, 1971, (2006).
29. S. Litster, and N. Djilali, in: B. Suden, and M. Faghri, (Eds.) (2006) Transport Phenomena in Fuel Cells, WIT Press (UK), 1st Edition, Chapter 5.
30. E.C. Kumbur, K.V. Sharp, M.M. Mench, Validated Leverett approach for multi-phase transport in polymer electrolyte fuel cell porous media. Part 1: Hydrophobicity Effect, J. Electrochem. Soc., 154, B1295-B1304, (2007).
31. E.C. Kumbur, K.V. Sharp, M.M. Mench, Validated Leverett approach for multi-phase transport in polymer electrolyte fuel cell porous media. Part 2: Compression Effect, J. Electrochem. Soc., 154, B1305-B1314, (2007).
32. E.C. Kumbur, K.V. Sharp, M.M. Mench, Validated Leverett approach for multi-phase transport in polymer electrolyte fuel cell porous media. Part 3: Temperature Effect and Unified Approach, J. Electrochem. Soc., B1315-B1324, (2007).
33. J. Peng, S. J. Lee, Numerical simulation of proton exchange membrane fuel cells at high operating temperature, J. Power Sources, 162, 1182–1191, (2006).
34. P. Costamagna, C. Yang, A.B. Bocarsly, S. Srinivasan, Nafion 115/zirconium phosphate composite mambranes for operation of PEMFCs above 100 C, Electrochim. Acta 47 (7) 1023–1033, (2002).
35. Q. Li, R. He, Q.O. Jensen and N.J. Bjerrum,Approaches and recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells operating above 100°C, Chem. Mater., 15, 4896–4915, (2003).
36. S.H. Kwak, T.H. Yang, C.S. Kim, K.H. Yoon, Nafion/mordenite hybrid membrane for high-temperature operation of polymer electrolyte membrane fuel cell, Solid State Ionics, 160 (3), 309-315, (2003).

37. H.J. Nikhil, D. Katherine, D. Ravindra, Synthesis and characterization of Nafion®-MO_2 (M = Zr, Si, Ti) nanocomposite membranes for higher temperature PEM fuel cells Electrochim. Acta 51, 553, (2005).
38. Y. Song, J.M. Fenton, H.R. Kunz, L.J. Bonville, M.V. Williams, J. Electrochem. Soc. 152 (3), A539, (2005).
39. D. Cheddie, N. Munroe, Parametric model of an intermediate temperature PEMFC, J Power Sources, 156, 414, (2006).
40. L. Qingfeng, R. He, R.W. Berg, H.A. Hjuler, N.J. Bjerrum, Water uptake and acid doping of polybenzimidazoles as electrolyte membranes for fuel cells, Solid State Ionics, (2004) 168-177.
41. D. Cheddie, N. Munroe, Parametric model of an intermediate temperature PEMFC, J. Power Sources 156 (2006) 414–423.
42. O.E. Kongstein, T. Berning, B. Børresen, F. Seland, R. Tunold, Polymer electrolyte fuel cells based on phosphoric acid doped polybenzimidazole (PBI) membranes, Energy, 32, 418-422, (2007).
43. J. Lobato, P. Ca˜nizares, M.A. Rodrigo, J.J. Linares, PBI-based polymer electrolyte membranes fuel cells Temperature effects on cell performance and catalyst stability, Electrochimica Acta, 52, 3910–3920, (2007).
44. J.T. Wang, R.F. Savinell, J.S. Wainright, M. Litt, H. Yu, A H_2/O_2 fuel cell using acid doped polybenzimidazole as polymer electrolyte, Electrochim. Acta 41, 193–197, (1996).
45. J.S. Wainright, J.T. Wang, D. Weng, R.F. Savinell, M. Litt, Acid-doped polybenzimidazoles: a new polymer electrolyte, J Electrochem Soc 142, L121, (1995).
46. B.R. Scharifker, P. Zelenay, J. Bockris, The kinetics of oxygen reduction in molten phosphoric acid at high temperatures, J Electrochem Soc, 134, 2714, (1987).
47. R. Bouchet, S. Miller, M. Duclot, J.L. Souquet, A thermodynamic approach to proton conductivity in acid-doped polybenzimidazole, Solid State Ionics, 145, 69–78, (2001).
48. L. Qingfeng, H.A. Hjuler, N.J. Bjerrum, Phosphoric acid doped polybenzimidazole membranes: physiochemical characterization and fuel cell applications, J Appl Electrochem, 31, 773–779, (2001).
49. B. Xing, O. Savadogo, Hydrogen/oxygen polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) based on acid-doped polybenzimidazole (PBI), J. New Mater. Electrochem. Syst., 3, 345–349, (2000).

50. R. Bouchet, Siebert E. Proton conduction in acid doped polybenzimidazole, Solid State Ionics, 118, 287–299, (1999).
51. J.J. Fontanella, M.C. Wintersgill, J.S. Wainright, R.F. Savinell, M. Litt, High pressure electrical conductivity studies of acid doped polybenzimidazole, Electrochim. Acta 43, 1289–1294, (1998).
52. D. Cheddie, N. Munroe, Mathematical model of a PEMFC using a PBI membrane, Energy Convers Manage, 47, 1490–1504, (2006).
53. Q. Li, J. He, A. Gao, J. Jensen, N. Bjerrum, The CO poisoning effect in PEMFCs operational at temperatures up to 200 ◦C, J. Electrochem. Soc., 150, A1599–A1605, (2003).
54. A.R. Korsgaard, R. Refshauge, M.P. Nielsen, M. Bang, S.K. Kaer, Experimental characterization and modeling of commercial polybenzimidazole-based MEA performance, J. Power Sources, 162, 239–245, (2006).
55. S. Yu, L. Xiao, and B. C. Benicewicz, Durability Studies of PBI-based High Temperature PEMFCs, Fuel Cells, 8, 165-174, (2008).
56. D. Cheddie, N. Munroe, Parametric model of an intermediate temperature PEMFC, J. Power Sources, 156, 414, (2006).
57. Q. Li, J. O. Jensen, R. F. Savinell, N. J. Bjerrum, High temperature proton exchange membranes based on polybenzimidazoles for fuel cells, Prog. Polym. Sci., 34, 449-477, (2009).
58. J. Hu, H. Zhang, L. Gang, Diffusion–convection/electrochemical model studies on polybenzimidazole (PBI) fuel cell based on AC impedance technique, Energy Convers. Manage., 49, 1019–1027, (2008).
59. D. F. Cheddie, N. D.H. Munroe, A two-phase model of an intermediate temperature PEM fuel cell, Int J Hydrogen Energ, 32, 832-841, (2007).
60. D. Cheddie, N. Munroe, Three-dimensional modeling of high temperature PEMFCs, J. Power Sources, 160, 215, (2006).