

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PEM YAKIT HÜCRELERİ İÇİN BİPOLAR TABAKA
GELİŞTİRİLMESİ

Savaş ÖZTÜRK
YÜKSEK LİSANS TEZİ

MALZEME BİLİMİ ve MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

GEBZE

2009

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PEM YAKIT HÜCRELERİ İÇİN BİPOLAR TABAKA
GELİŞTİRİLMESİ

Savaş ÖZTÜRK
YÜKSEK LİSANS TEZİ

MALZEME BİLİMİ ve MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Prof. Dr. Ali ATA

GEBZE

2009



YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından tarihinde tez savunma sınavı yapılan'ın tez çalışması Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Ali ATA

ÜYE

: Yrd. Doç. Dr. M. Ali Arslan

ÜYE

: Yrd. Doç. Dr. Osman Öztürk

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../20... tarih ve/...../..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Konu:

Yazar:

Fosil kaynaklı yakıtların dünya enerji çevriminde son dönemine girildiği ve hidrojen enerji çevrimine geçileceği bilimsel ve teknik çevrelerce gittikçe artarak seslendirilmektedir. Hidrojen enerji çevriminin en önemli unsuru şüphesiz hidrojeni elektrokimyasal yöntemle elektriğe dönüştüren yakıt pilleridir. Fosil kaynaklı yakıtlarda kullanılan enerji dönüştürücü içten yanmalı motorlara oranla daha verimli, ekonomik, sessiz ve çevre ile uyumlu olmaları sebebiyle gelecekte gerek sabit uygulamalarda gerekse araçlarda enerji üretiminde yaygın olarak kullanılmaları amaçlanmaktadır. Yakıt pillerinin çalışma özelliklerine göre birçok çeşitleri olmakla birlikte en çok kullanılan PEMFC (proton exchange membrane fuel cell) tipidir ve bilimsel-teknolojik çevrelerde en önemli araştırma ve geliştirme çalışmaları PEMFC teknolojileri üzerinedir.

Tek bir hücreden elde edilebilecek voltaj hücrede meydana gelen elektrokimyasal reaksiyona bağlı olup 1 V'nin altındadır. Bu nedenle daha yüksek voltajlar elde edilebilmesi için hücrelerin seri bağlanması gerekmektedir. Seri bağlamanın en kolay yolu bir hücrenin anodunu diğer hücrenin katoduna bağlamaktır. Bu metotla bağlamada elektronlar, elektrot içinden bağlantı noktasına kadar gitmek zorunda kaldıkları için voltaj düşmektedir. Birden fazla hücre arasında bağlantı yapabilmek için geliştirilen en iyi bağlantı aracı bipolar plakalardır. Bipolar plaka bir hücrenin tüm katot yüzeyi ile diğer hücrenin tüm anot yüzeyini birleştirmektedir. Bipolar tabaka iyi bir seri bağlama aracı olmakla beraber aynı zamanda katoda oksijen ve anoda yakıt sağlayan kanalları da bulundurmaktadır. Yakıt ve oksijenin birbirine karışmaması için çok iyi dizayn edilmesi gerekmektedir. Bipolar tabaka ile sadece bir kenar yerine tüm yüzeyinden elektrik toplamak mümkün olmaktadır. Bipolar tabakanın görevleri aşağıda özetlenmiştir:

1. Gaz ve yakıtın aktive alanlara düzenli bir şekilde dağıtılması
2. Aktif alanlardan ısının atılması

3. Hücreden hücreye akımın iletilmesi
4. Gaz ve yakıtın sızıntısının önlenmesi
5. MEA(Membran Elektrode Assembly) 'nın mekanik olarak desteklenmesi
6. Birim hücrelerin birbirinden ayrılması

Bipolar plaka malzemesinin korozyona dayanıklılık, elektronik iletkenliği, gaz difüzyon/geçirgenlik, işlenebilirliği, yoğunluğu, ısı iletkenliği malzeme seçiminde önemli parametrelerdir.

Bipolar plaka malzemesi olarak, elektro – grafit, karbon – karbon kompozit, metal levha, grafit – polimer kompozitler kullanılmaktadır. Grafit-polimer kompozit bipolar plakalar (GPKBP) PEM yakıt hücresi ortamında yüksek korozyon direnci göstermektedirler. Üretim maliyetinin düşük olması ve seri üretime uygun olması bipolar plaka üretiminde grafit-polimer kompozitlerinin kullanımını cazip göstermektedir. GPKBP üretiminde PVDF, LCP, PPS gibi termoplastik reçineler ve fenolikler; epoksiler ve vinil esterler gibi termosetler kullanılmaktadır.

Grafit-kompozit bipolar plakaların yukarıdaki avantajlarının yanında elektriksel iletkenlikleri ve mekanik özellikleri zayıftır. Elektriksel iletkenliği sağlayabilmek için minimum 60% grafit kullanmak gerekmektedir.

Ekonomik yakıt hücreleri geliştirilmesi hidrojen ve oksijeni elektrik ve suya dönüştürerek çevresel kirliliği önleyip temiz enerji olan hidrojen enerjisi kullanımına önayak olacaktır. Türkiye'nin dışa bağımlı olduğu petrol giderlerinin azaltılmasına katkı sağlayacağı öngörülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Yakıt Hücresi, bipolar plaka

SUMMARY

Scientific and technical circles are speaking about the end of the fossil-fuel age and the start of sustainable hydrogen energy cycle. Doubtless the most important elements of the hydrogen energy cycle are the fuel cells which convert the hydrogen electrochemically into the electricity. In the future, since the fuel cells are more efficient, more economic, quieter, more friendly with the environment than the ICE that is used for the energy conversion of the fossil fuels, the extensive usage of the fuel cells to produce energy for the vehicular applications whereas for the stationary applications, is intended. Whereas there are several types of the fuel cells in respect of running conditions, PEFC is the most used one and the most important research and development studies are performed on the PEFC technology around the scientific-technologic platforms.

The voltage which is acquired from the single cell is related to the electrochemical reaction and is under the value of 1 V. So, it is necessary to connect the cells in serial to get more voltage. The easiest way of the serial connection is to attach the anode of one cell to the cathode of the other cell. Since the electrons have to travel from the inside of the electrode to the connection point, the voltage decrease occurs. The best developed elements connects more than one cells to each other are bipolar plates. The bipolar plates combine the cathode side of one cell to the anode side of the other cell. While the bipolar plate is a good serial connection tool, at the same time it has the channels that provide oxygen to the cathode and the fuel to the anode. It has to be well designed since the fuel and the oxygen are not mixed to each other. It is possible to collect the current from the whole surface instead of just from one edge. The functions of the bipolar plates are summarized as below:

1. To distribute the fuel and oxidant within the cell
2. To facilitate heat management
3. To carry current from one cell to the other
4. To prevent the leakage of the fuel and the oxidant
5. To support the MEA(Membran Elektrode Assembly) mechanically

6. To separate individual cells in the stack

The corrosion resistance, the electrical conductivity, the gas diffusion/permeability, the processability, the density, the thermal conductivity are the important parameters for the bipolar plate materials.

Electro-graphites, carbon-carbon composites, sheet metals, graphite-polymer composites, are used as the bipolar plate materials. Graphite-polymer composite bipolar plates show high corrosion resistance in the acidic fuel cell environment. Since they offer lower cost and greater ease of manufacturing, graphite-polymer composites are used for the production of the bipolar plates. Thermoplastic resins such as PVDF, LCP, PPS and thermosetting resins such as phenolics, epoxies and vinyl esters have been used in fabricating composite bipolar plates.

Besides above advantages of the composite bipolar plates, their electrical conductivities and mechanical properties are very poor. A minimum %60 (wt) graphite has to be used for providing the electrical conductivity.

Improvement of the economical fuel cells, which prevent the pollution by converting the hydrogen and oxygen into electricity and water, will lead to the usage of the clean hydrogen energy. On the otherhand, it will contribute to decrease in the amount of the oil expenses of the Turkey.

Keywords: Fuel cells, bipolar plates

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında yardımlarını esirgemeyen ve bana yol gösteren tez danışmanım prof. Dr. Ali ATA'ya, yardımlarını benden esirgemeyen arkadaşlarım Fatih AY ve Işıl Uusoy'a ayrıca beni bütün öğrenim hayatım boyunca destekleyen aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET	i
SUMMARY	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xv
1.GİRİŞ	1
2.YAKIT PİLİ TEMELLERİ VE UYGULAMALARI	3
2.1. Yakıt Pillerinin Temel Prensipleri	5
2.2. Yakıt Pillerinde Gerçekleşen Önemli Tepkimeler	8
2.2.1. Hidrojenin Yükseltgenmesi	8
2.2.2. Oksijenin İndirgenmesi	9
2.3. Yakıt Pili Türleri	9
2.3.1. Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili (PEMYP)	12
2.3.1.1. Hücre Tanımı	12
2.3.1.2. Membranlar	14
2.3.1.3. Elektrotlar	15
2.3.1.4. Gaz Difüzyon Tabakası	17
2.3.1.5. Bipolar(iki kutuplu) Plakalar	18
2.3.1.5.1. Malzemeler	21

2.3.1.5.1.1. Metalik Plakalar	21
2.3.1.5.1.2. Metal-Grafit Kompozit Plakalar	22
2.3.1.5.1.3. Grafit- Kompozit Plakalar	22
2.3.1.5.2. Özellikler	23
2.3.1.5.3. Bipolar Plakaların Elektriksel Karakterizasyonunun Belirlenmesi	24
3. DENEYSEL	29
3.1. Grafit, Polimer ve Katkı Malzemelerinin Temini	29
3.2. Grafit-Polimer Karışımının Hazırlanması	30
3.3. Hazırlanan Karışımların, Amaca Göre Farklı Boyutlardaki Kalıplar Kullanılarak Sıcak Presto Kalıplanması	35
3.4. Kalıptan Çıkartılan Plakaların Çapaklarının Giderilmesi ve Plakaların Kalınlıklarının Ayarlanması	36
3.5. Plakaların Elektriksel, Mekanik, Gaz Geçirgenlik ve Elektrokimyasal Analizlerinin Yapılması	36
3.5.1. Elektriksel İletkenlik	36
3.5.1.1. Polimerlerin Elektriksel İletkenlik Üzerine Etkisinin Karşılaştırılması	37
3.5.1.2. Bentonit Katkısının Elektriksel İletkenlik Üzerine Etkisi	41
3.5.2. Mekanik Özellikler	45
3.5.2.1. Polimerlerin Eğme Mukavemeti Üzerine Etkisinin Karşılaştırılması	46
3.5.2.2. Polimerlerin Eğme Mukavemetlerinin Karşılaştırılması	52
3.5.2.3. Bentonit Katkısının Eğme Mukavemetine Etkisi	54

3.5.3. Basma Analizi	57
3.5.4. Gaz Geçirgenlik Analizleri	58
3.5.5. Elektrokimyasal Analizler	61
3.6. Plakaların Yüzeylerine Akış Kanallarının İşlenmesi	68
4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER	72
Kaynaklar	75

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

PEMYH	Proton elektrolit membranlı yakıt hücreleri
BP	Bipolar plaka
MEA	Membran Elektrode Assembly
GPKBP	Grafit-polimer kompozit bipolar plakalar
PVDF	Polyvinylidenfluorid
LCP	Liquid crystalline polymer
PP	Polipropilen
ΔG	Gibbs Serbest Enerji değişimi
n	elektron sayısı
F	Faraday sabiti
ΔU_0	hücre gerilimi
AYH	Alkali Yakıt Hücresi
DMYH	Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi
FAYH	Fosforik Asit Yakıt Hücresi
EKYH	Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi
KOYH	Katı Oksit Yakıt Hücresi
PSA	perfluorocarbon-sulfonic acid
PSEPVE	perfluoro-sulfonylfluoride ethyl-propyl-vinyl ether
GDT	gaz difüzyon tabakası
ρ	direnç
D	numune çapı
S	miller arası boşluk

t	numune kalınlığı
V	voltaj
I	uygulanan akım
ABS	akrilonitril bütadien stiren
VEA	Vinyl Acetate Ethylene

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa No</u>
2.1. 1839 yılında Sir William Grove tarafından geliştirilen yakıt hücresi	3
2.2. Gemini uzay aracında kullanılan PEMYH	4
2.3. Hidrojen/oksijen ile çalışan bir yakıt pilinin şematik gösterimi	6
2.4. Temel hücre bileşenleri ve prosesler	13
2.5. PFSA polimerinin yapısı(Nafion®)	14
2.6. Reaksiyon bölgelerinin grafiksel olara gösterimi	16
2.7. İki komşu hücreyi ayıran ve birleştiren BP'lerin şematik gösterimi	19
2.9. Numunelerin dirençlerinin 4 nokta mil (4 point probe) yöntemiyle ölçülebilmesi için deneysel kurulum	24
2.10. Kalıplanmış grafit kompozit örneklerin toplam temas ve hacimsel dirençlerinin hesaplanması için deneysel olarak kurulan sistemin şematik gösterimi	26
2.11. Şekil 2.10'daki dirençlerin şematik gösterimi	27
2.12. GPKBP ile GDT arasındaki temas direnci ölçümleri	28
3.1. a) Ham bentonit b) Kalıntı c) Ayrıştırılmış bentonit d) Grafit- polimer-bentonit karışımı optik mikroskop görüntüleri (20x)	32
3.2.a Ayrıştırılmış bentonitin XRD analizi sonucu	33
3.2.b Ham bentonitin ayrışması sonucunda elde edilen kalıntının XRD analizi sonucu	33
3.3.a Ayrıştırılmış bentonit	34
3.3.b Grafit (%80)-bakalit(%20) kompozit plaka	34
3.3.c Grafit (%80)-bakalit (%10)-bentonit (%10) kompozit	34
3.4. 120°C sıcaklıkta kalıplanmış ticari bakalit-grafit kompozit plakaların elektriksel iletkenlik değerleri	37

3.5. 120°C sıcaklıkta kalıplanmış ticari bakalit-grafit kompozit plakaların elektriksel iletkenlik değerleri	38
3.6. a) 60 MPa b) 80 MPa c) 100 MPa kalıplama basıncında hazırlanmış plakaların elektriksel iletkenliklerinin grafit oranına göre değişimi	39
3.7. a) %75 Grafit-%25 Polimer b) %85 Grafit-%15 Polimer c) %90 Grafit-%10 Polimer kullanılarak hazırlanmış plakaların elektriksel iletkenliklerinin kalıplama basıncı ile değişimi	40
3.8 120°C sıcaklıkta kalıplanmış ticari bakalit –grafit(%80)-bentonit kompozit plakaların elektriksel iletkenlik değerleri	42
3.9. Sabit grafit oranı ile değişen bentonit oranına göre R3 reçinesi ile hazırlanmış plakaların elektriksel iletkenliklerinin kalıplama basıncına göre değişimi	43
3.10. Sabit polimer oranı ile değişen bentonit oranına göre R3 reçinesi ile hazırlanmış plakaların elektriksel iletkenliklerinin kalıplama basıncına göre değişimi	44
3.11. Sabit grafit miktarı ile değişen bentonit miktarına göre R3 reçinesi ile hazırlanmış plakaların elektriksel iletkenliklerinin kalıplama basıncına göre değişimi	45
3.12. 120°C sıcaklıkta kalıplanmış ticari bakalit-grafit kompozit plakaların eğme mukavemeti değerleri	46
3.13. 120°C sıcaklıkta kalıplanmış ticari bakalit-grafit kompozit plakaların eğme mukavemeti değerleri	46
3.14. 120 °C sıcaklıkta 20 MPa basınç uygulanarak elde edilmiş kompozit plakaların eğme mukavemeti değerleri	47
3.15. 140°C sıcaklıkta kalıplanmış a) R1 b) R2 c) R3 d) R4 reçineleri kullanılarak hazırlanmış farklı kalıplama basınçlarında grafit kompozit plakaların eğme mukavemetinin polimer oranı ile değişimi	49
3.16. 140°C sıcaklıkta kalıplanmış a) R1 b) R2 c) R3 d) R4 reçineleri kullanılarak hazırlanmış farklı polimer oranlarında grafit kompozit plakaların eğme mukavemetlerinin kalıplama basıncı ile değişimi	51

3.17 a) %75 Grafit-%25 Polimer b) %85 Grafit-%15 Polimer c) %90 Grafit-%10 Polimer	
kullanılarak hazırlanmış plakaların eğme mukavemetlerinin kalıplama basıncı ile değişimi	52
3.18. a) 60 MPa b) 80 MPa c) 100 MPa kalıplama basıncında	
hazırlanmış plakaların eğme mukavemetlerinin grafit oranına göre değişimi	54
3.19. Sabit grafit oranı ile değişen bentonit oranına göre R3	
reçinesi ile hazırlanmış plakaların eğme mukavemetlerinin kalıplama basıncına göre değişimi	55
3.20. Sabit polimer oranı ile değişen bentonit oranına göre R3	
reçinesi ile hazırlanmış plakaların eğme mukavemetlerinin kalıplama basıncına göre değişimi	56
3.21. Sabit grafit oranı ile değişen bentonit oranına göre R3	
reçinesi ile hazırlanmış plakaların eğme mukavemetlerinin kalıplama basıncına göre değişimi	57
3.22. Plakaların iki tarafındaki basınç değişimini gösteren örnek zaman-basınç grafiği	59
3.23. Grafit-Bakalit kompozit plakaların uygulanan giriş basıncına göre gaz geçirgenlik verileri	60
3.24. 120°C sıcaklıkta 40 MPa basınçta kalıplanmış ticari bakalit-grafit kompozit plakaların değişen grafit miktarına göre korozyon eğrileri	62
3.25. Sabit polimer oranına sahip novalak reçine-grafit (%85) kompozit plakaların 40 MPa sabit kalıplama basıncında, değişen kalıplama sıcaklığına göre korozyon eğrileri	62
3.26. 120°C sıcaklıkta sabit polimer oranına sahip ABS-grafit (%85) kompozit plakaların değişen kalıplama basıncına göre korozyon eğrileri	62

3.27. 120°C sıcaklıkta 40 MPa basınçta kalıplanmış ticari bakalit-grafit kompozit plakaların değişen polimer miktarına göre korozyon değerleri	63
3.28. Sabit polimer oranına sahip novalak reçine-grafit (%85) kompozit plakaların 40 MPa sabit kalıplama basıncında kalıplama sıcaklığına göre korozyon değerleri	63
3.29. 120°C sıcaklıkta sabit polimer oranına sahip ABS-grafit (%85) kompozit plakaların değişen kalıplama basıncına göre korozyon eğrileri	63
3.30 a) Aktif alanı 30 x 30mm olan çift kanal giriş-çıkışlı serpantin kanal dizaynı	68
3.30 b) Aktif alanı 30 x 30mm olan üçlü kanal giriş-çıkışlı havuz tipi akış kanalı dizaynı	69
3.31. 120°C sıcaklıkta 60 MPa basınçta üretilen % 25 ve % 15 ticari bakalit içeren grafit-polimer plaka görüntüleri	69
3.32. 140°C sıcaklıkta 80 MPa basınçta (a)) R2 (%15)-grafit (%85) (b) R1 (%15)-grafit (%85) (c) R4 (%25)-grafit (%75) (d) R3 (%15)-grafit (%85) kompozisyonunda üretilen, üzerine akış kanalı işlenmiş plakaların görüntüleri	70

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa No</u>
2.1 Yakıt pillerinin türleri, işletim sıcaklıkları ve önemli uygulamaları	11
2.2. Bipolar plaka dizayn kriterleri	20
2.3. Metalik BP malzemelerinin özelliklerinin seçimi	23
2.4. Bazı GPKBP özelliklerinin seçimi	24
3.1. R4 reçinesi ile farklı polimer oranlarında, farklı kalıplama basınçlarında hazırlanan numunelerin basma mukavemet değerleri	58
3.2. R1, R2, R3, R4 reçineleri kullanılarak hazırlanan plakaların gaz geçirgenlik değerleri	61
3.3. R1, R2, R3, R4 reçineleri, novalak reçine, bakalit ve ABS kullanılarak hazırlanan plakaların korozyon değerleri	65
3.4. Deneysel çalışmalarda üretilen plakaların analiz sonuçları	66

1.GİRİŞ

Fosil yakıtlar dünya enerji çevriminde son dönemlerini yaşamaktadır. Hidrojen enerji çevriminin en önemli unsurlarından birisi kimyasal enerjiyi elektrokimyasal yöntemle elektrik enerjisine dönüştüren yakıt hücreleridir. Yakıt hücreleri, fosil kaynaklı içten yanmalı motorlara oranla daha verimli, ekonomik, sessiz ve çevre ile uyumlu olmaları sebebiyle gelecekte gerek sabit gerekse taşınabilir enerji dönüşümünde yaygın olarak kullanımları amaçlanmaktadır.

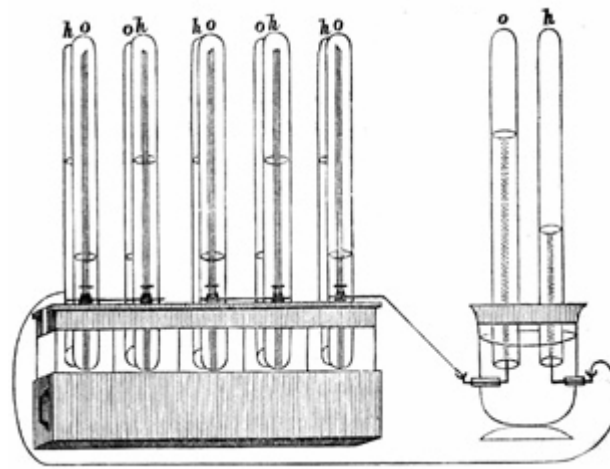
Proton elektrolit membranlı yakıt hücreleri (PEMYH) anot, katot ve elektrolit olarak geçirgen bir zardan meydana gelmektedirler. Anot ve katotta gerçekleşen reaksiyonlar sonucu arada oluşan potansiyel fark sayesinde elektrik enerjisi üretilmektedir. Bu potansiyel farktan elektrik üretilmesi sistemden elektron yani akım çekilmesiyle gerçekleşmektedir. Tek bir yakıt hücresinden elde edilen voltaj oldukça düşüktür (yaklaşık 0. 7 volt). Daha yüksek bir voltaj elde edebilmek için birden fazla hücrenin seri olarak birleştirilmesi gerekmektedir. Hücreler arasında bağlantıyı sağlayacak en iyi method bipolar plaka (BP) kullanımıdır. BP katodun bütün bir yüzeyiyle serideki bir sonraki hücrenin anodu arasındaki bağlantıları yapmaktadır. Ayrıca gaz ve yakıtın aktif alanlara düzenli bir şekilde dağıtılmasını (akış kanalları yardımı ile), aktif alanlardan ısının atılmasını, akımın bir hücreden bir sonraki hücreye iletilmesini, reaktan sızıntısının önlenmesini, MEA (Membran Elektrode Assembly)'nın mekanik olarak desteklenmesini ve birim hücrelerin birbirinden ayrılması sağlamaktır [1].

BP üretiminde şu ana kadar kullanılan başlıca malzemeler; elektro-grafit, karbon-karbon kompozit, metal levha, esnek grafit folyo, grafit-polimer kompozittir. Yaygın olarak BP'ler grafit, metal ve polimer kompozitlerden üretilmektedir [2]. Metaller iyi elektriksel ve ısısal iletkenliğe ve mekanik güce sahiptir. Ancak korozyon dirençleri düşüktür. Metal BP olarak çelik, nikel ve titanyum kullanılmaktadır [3].

Grafit-polimer kompozit bipolar plakalar (GPKBP) PEM yakıt hücresi ortamında yüksek korozyon direnci göstermektedirler [4]. Üretim maliyetinin düşük olması ve seri üretime uygun olması BP üretiminde grafit-polimer kompozitlerinin kullanımını cazip göstermektedir. GPKBP üretiminde PVDF (polyvinylidenfluorid), LCP (liquid crystalline polymer), PP (polipropilen) gibi termoplastik reçineler ve fenolikler; epoksiler ve vinil esterler gibi termosetler kullanılmaktadır [5]. Grafit-kompozit bipolar plakaların avantajlarının yanında elektriksel iletkenlikleri ve mekanik özellikleri zayıftır. Elektriksel iletkenliği sağlayabilmek için minimum 60% grafit kullanmak gerekmektedir [6].

2. YAKIT PİLİ TEMELLERİ VE UYGULAMALARI

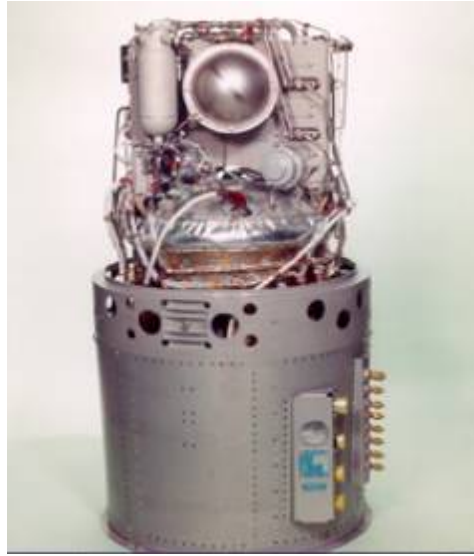
Yakıt hücresinin prensipleri ilk olarak Alman bilimadamı Christian Friedrich Schönbein tarafından 1838 de bulunmuş ve "Philosophical Magazine" in Ocak 1839 baskısında yayımlanmıştır [7]. Bu çalışmadan esinlenen Galli bilimadamı William Robert Grove 1843’de, günümüz fosforik asit yakıt hücresinde kullanılanlara benzer malzemeler kullanarak ilk yakıt hücresini geliştirmiştir [8]. Bu çalışmalarının başlangıcında 1839 yılında Sir William Grove seyreltik sülfürik asit çözeltisine daldırılmış iki platin elektrottan oluşmuş bir sistemde hidrojen ve oksijen üretmeyi başarmıştır. Daha sonraki yıllarda Grove, önceki çalışmasında kullandığı sistemden elli tanesini birleştirerek oluşturduğu bir sistemde daha fazla elektrik akımı üretmeyi başarmıştır [9].



Şekil.2.1. 1839 yılında Sir William Grove tarafından geliştirilen yakıt hücresi [9]

Yakıt hücresi terimi ilk olarak 1889’da Ludwig Mond ve Charles Langer tarafından Grove’un çalışmaları tekrarlanarak ortaya konmuştur. Mond ve Longer oksijen kaynağı olarak havayı, hidrojen kaynağı olarak da endüstriyel kömür gazını kullanarak 1,5 watt güç üreten ve %50 çalışma verimine sahip bir yakıt hücresi geliştirmişlerdir. 1894’de Wilhelm Oswalt kömür türevli yakıtlar ile çalışan bir

elektrokimyasal hücre yapmıştır. 1932’de Francis T. Bacon ilk başarılı yakıt hücresinin geliştirmiştir. 1952’de Bacon ve arkadaşları 5 kW’lık güç üreten bir yakıt hücresi yapmışlardır. Aynı yılın sonlarında Harry Karl Ihring 20 beygir gücünde bir yakıt hücresiyle çalışan traktör tasarlamıştır. Bu buluş günümüzdeki modern yakıt hücresiyle çalışan makinelerin başlangıcı olmuştur. 1960’lı yıllarda NASA yakıt hücresi teknolojisine oldukça ciddi yatırımlar yapmıştır. Yakıt hücreleri hafif olmaları ve yan ürün olarak su üretmelerinden dolayı uzay uygulamaları için düşünülmeye başlanmıştır. Uzay çalışmalarında yakıt hücrelerinin kullanılması; yüksek verim, düşük gürültü ve titreşim, yüksek enerji yoğunluğu gibi avantajlar sağlamaktadır. İlk olarak Gemini uzay aracında General Elektrik tarafından üretilen PEMYH kullanılmıştır (Şekil 2.2). 1970’li yıllarda General Motor “Elektrovan” adlı yakıt hücresiyle çalışan bir araç geliştirmiştir. 1970’li yıllarda devlet destekli yakıt hücresi araştırmaları başlamış ve bu amaçla Los Alamos Ulusal Laboratuvarı ve Brookhaven Ulusal Laboratuvarları kurulmuştur [9].



Şekil 2.2. Gemini uzay aracında kullanılan PEMYH[9]

2.1. Yakıt Pillerinin Temel Prensipleri

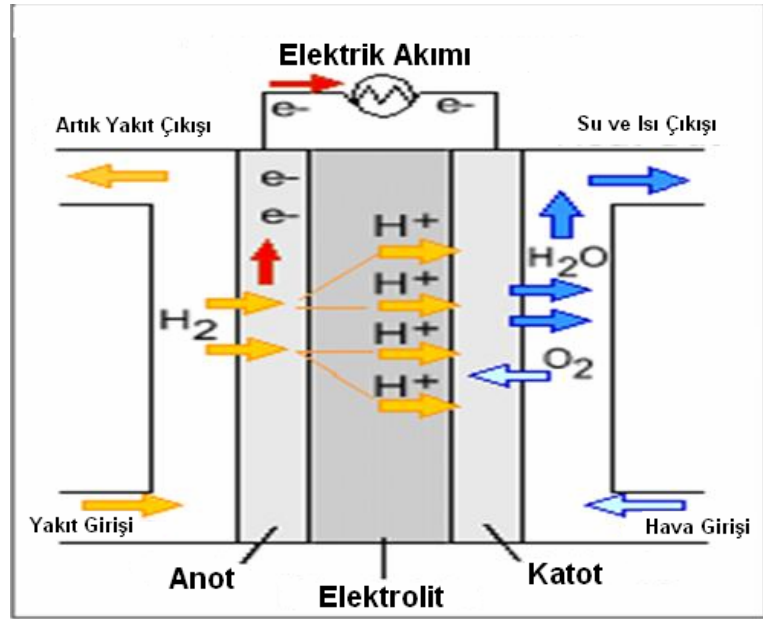
Yakıt hücreleri kimyasal enerjiyi elektrokimyasal bir yöntemle elektrik enerjisine dönüştüren sistemlerdir. Yakıt hücreleri temel olarak anot, katot ve elektrolitten meydana gelmektedirler. Elektrik enerjisi anot ve katotta gerçekleşen kimyasal tepkimeler sonucunda oluşan potansiyel farktan elde edilmektedir [10]. Elektrik ise potansiyel fark oluşan bu sistemden elektronun çekilmesiyle elde edilir. Elektrik verimli bir şekilde çekilebilmesi için hücrenin anodu ve katoduna temas eden plakaların elektrik iletkenlikleri yüksek olması gerekmektedir. Yakıt hücrelerinde hidrojen, alkol veya hidrokarbonlar yakıt olarak kullanılmaktadır. Yakıt anot tarafına beslenir. Katot tarafı ise oksijen veya yüksek oranda oksijen içeren hava ile beslenir.

Bir kimyasal tepkimenin Gibbs Serbest Enerji değişimi hücre gerilimine şu denklemlerle ilişkilidir:

$$\Delta G = -nF\Delta U_0 \quad (2.1)$$

Burada “n” tepkime için gerekli elektron sayısı; “F”, Faraday sabiti ve “ ΔU_0 ” ise akım yokluğunda termodinamik denge için hücrenin gerilimidir. Yakıt hücresinde anot tepkimesi hidrojenin doğrudan yükseltgenmesidir. Bir dönüştürme basamağı ile dolaylı yükseltgenme de olabilmektedir. Yakıt hücresinde katot tepkimesi hava veya oksijenin (genellikle havanın) indirgenmesidir. Hidrojen/oksijen yakıt hücrelerinin prensibi şekil 2.3’ de gösterilmiştir. Toplam tepkime:





Şekil 2.3. Hidrojen/oksijen ile çalışan bir yakıt pilinin şematik gösterimi

Buradan dengedeki bir hücre için standart koşullarda 25° C' de gerilim;

$$\Delta U_0 = - \Delta G / nF = 1,23 \text{ V} \quad (2.3)$$

olmaktadır.

Hücrenin denge gerilimi anoduyla katodunun denge potansiyelleri farkıdır. Bu potansiyeller, elektrotlarda meydana gelen elektrokimyasal tepkimelerden oluşmaktadır. Sonuç olarak sistemin denge gerilimi 2.4 numaralı tepkimeyle bulunur.

$$\Delta U_0 = \Delta U_{0,c} - \Delta U_{0,a} \quad (2.4)$$

Temel olarak bütün yakıt hücreleri birbirlerine benzemektedirler. Bir elektrolitle birbirlerinden ayrılmış ve bir dış devreye bağlanmış iki elektrottan oluşmaktadırlar. Yakıt veya oksitleyici hücreye beslenebilmesi için elektrotlar gaz veya sıvı akışına

maruz kalırlar. Bu sebeple elektrotların gözenekli bir yapıya sahip olması gerekmektedir. Elektrotları birbirinden ayıran ve elektrokimyasal tepkimelerin gerçekleştiği elektrolitin gaz geçirgenliğinin çok düşük olması gerekmektedir. Elektrolitin sadece iyon geçişine izin veren bir yapıya sahip olması gerekmektedir. PEMYH'lerde, hidrojen 2.5 no'lu tepkimeye göre anotta yükseltgenir ve protonlar elektrolite girip katoda taşınırlar.



Katotta ise oksijen 2.6 no'lu tepkimeyle indirgenir:



Elektrolitten geçen H^+ iyonları oksijenle birleşerek katot yüzeyinde 2.7 no'lu tepkimeyle su oluştururlar. Bu tepkimelerde ortaya çıkan elektronlar dış devreden akarlar.



Tepkime ürünü, proton iletken membran yardımıyla yakıt hücresinin katodunda oluşan sudur. Eğer bunun yerine oksijen (veya karbonat) iletken elektrolit kullanılırsa, yüksek sıcaklık yakıt pillerinde olduğu gibi, su anot tarafında da oluşabilmektedir [11].

2.2. Yakıt Pillerinde Gerçekleşen Önemli Tepkimeler

2.2.1. Hidrojenin Yükseltgenmesi

Hidrojenin yükseltgenmesi pilatin esaslı katalizörler üzerinde gerçekleşmektedir. Bu tepkimenin Pt katalizörleri üzerindeki kinetiği çok hızlıdır ve bir yakıt hücresinde yüksek akım yoğunluklarında hidrojenin yükseltgenmesi genellikle kütle transfer sınırlamaları ile kontrol edilmektedir. Hidrojen yükseltgenmesi, gazın katalizör yüzeyi üzerine adsorplanmasını, sonra molekülün ayrışması ve elektrokimyasal tepkimeyle iki ayrı hidrojen iyonuna dönüşmesini gerektirmektedir.



Burada $\text{Pt}_{(s)}$, serbest yüzey alanı, $\text{Pt} - \text{H}_{\text{ads}}$ ise Pt'in bir H atomunu adsorbe ettiği yüzey alanıdır.

Hidrojenin yükseltgenmesinin toplam tepkimesi:



Pt üzerinde gerçekleşen bu reaksiyon çok hızlı olmasına rağmen bir yakıt hücresinde

saf hidrojen kullanıldığında bazı problemler ortaya çıkabilmektedir. Bir yakıt hücresini saf hidrojenle çalıştırmak en iyi performansı verir fakat saf hidrojen pahalıdır ve depolanması güçtür. Saf hidrojene alternatifler doğal gaz, propan ve alkoller gibi doğal kaynaklardır. Bu maddeler bir türlü hidrojene dönüştürülebilir ve gaz temizlenmesinden sonra bile CO₂ gibi yakıt girişinde hala artıklar kalabilir. Metanol yükseltgeyen katalizörlerde olduğu gibi CO, yüzeydeki aktif bölgeleri kapatarak katalizörü zehirlemektedir. Temelde, Pt katalizörü hidrojen yükseltgenmesi için kullanıldığı gibi, saf olmayan hidrojen de metanol yükseltgeme katalizörlerinin aktivitelerini geliştirmek için alaşımlar üzerinde benzer çalışmalar yapılmaktadır [12, 13].

2.2.2. Oksijenin İndirgenmesi

Sulu elektrolitlerde oksijen indirgenme tepkimesi iki farklı yoldan gerçekleşir; bir doğrudan 4 elektronlu yörünge bir de dolaylı 2 elektronlu yörünge. Faradik verim daha yüksek olduğundan ve peroksit türü gerektirmediğinden, 4 elektronlu moleküler oksijenin doğrudan yüzeyde ayrışması ve daha sonra hidrojen iyonları ile birleşip su oluşturması da dahil birkaç basamak içermektedir. Oksijenin metal parçacıklarının yüzeyinde adsorbe edilmesi elektron transferi için gereklidir [14].

2.3. Yakıt Pili Türleri

Yakıt hücreleri genel olarak hücrede kullanılan elektrolite göre sınıflandırılırlar. Yakıtın hiçbir ön işleme uğramadan doğrudan anoda gönderildiği DMFC'de elektrolit sınıflandırmada belirleyici değildir. Yakıt hücrelerinin sınıflandırılmasında önemli bir parametre de uygulama sıcaklığıdır. Uygulama sıcaklığına göre yakıt hücreleri düşük sıcaklık ve yüksek sıcaklık yakıt pilleri olarak ikiye ayrılırlar [10].

- Düşük sıcaklık yakıt hücreleri
 - Alkali Yakıt Hücresi (AYH)
 - Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Hücresi (PEMYH)
 - Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi (DMYH)
 - Fosforik Asit Yakıt Hücresi (FAYH)
- Yüksek sıcaklık yakıt hücreleri
 - Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi (EKYH)
 - Katı Oksit Yakıt Hücresi (KOYH)

Yakıt hücresi çeşitlerinin uygulama sıcaklıkları, verimleri ve kullanım alanları gibi özelliklerinin karşılaştırılması Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2.1 Yakıt pillerinin türleri, işletim sıcaklıkları ve önemli uygulamaları

Yakıt Hücresi	Elektrolit	Mobil İyon	Çalışma Sıcaklığı [°C]	Güç yoğunluğu [Mw/cm ²]	Verim [%]	Uygulama Alanları
PEMYH [10, 11]	PTFE (Nafyon) (katı)	H ⁺	20–100	350	35–50	Uzay, taşıma, Standby gücü
KOYH [10, 11]	Seramikler (YSZ, CeO ₂) (katı)	O ⁻²	500–1000	240	45–60	Elektrik Santralleri, Orta Ölçekli İşletmeler için Isı ve elektrik, Portatif Sistemler
AYH [10, 11]	Bazik Solüsyonlar (NaOH, KOH) (sıvı)	OH ⁻	50–100	100-200	35–50	Uzay Araçları
FAYH [10, 11]	Fosforik Asit (H ₃ PO ₄) (sıvı)	H ⁺	190–220	100	35–50	Elektrik Santralleri, Orta Ölçekli İşletmeler için Isı ve Elektrik
EKYH [10, 11]	Lityum potasyum karbonat	CO ₃ ⁻²	600–650	100	45–60	Elektrik Santralleri
DMYH [10, 11]	Sülfürik asit veya PTFE (Nafyon)	H ⁺	50–100	40	25–40	Taşıma, cep telefonu, bilgisayar

2.3.1. Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili (PEMYP)

2.3.1.1. Hücre Tanımı

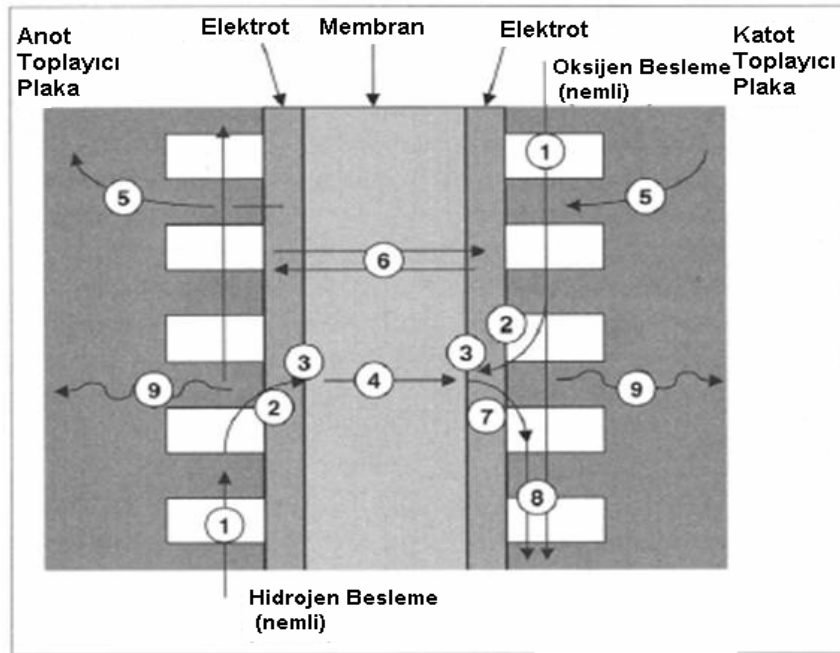
Yakıt hücresinin kalbi proton iletken bir membrandır. Membranın her iki yüzeyinde de gözenekli bir elektrot vardır. Arkadan beslenen reaktan gazlarının termodinamik reaksiyonların gerçekleştiği elektrotla membran arasında kalan katalizör yüzeyine ulaşabilmesi için elektrotların gözenekli bir yapıya sahip olması gerekmektedir. Teknik olarak katalizör tabakası, üretim sürecine bağlı olarak gözenekli elektrotun bir parçası olarak veya membranın bir parçası olarak düşünülebilir. İki elektrot arasına membran yerleştirilerek sıkıştırılmış çok katmanlı düzenek membran elektrot düzeneği ya da MEA olarak adlandırılır. MEA daha sonra toplayıcı ve ayırıcı plakalar arasına sıkıştırılır. Bu plakalar elektrik akımını toplayıp diğer komşu plakalara iletmelerinden dolayı toplayıcı olarak adlandırılırlar. Bu plakalar komşu hücrelerdeki gazların birbirlerine karışmadan ayrı kalmalarını da sağladıkları için ayırıcı olarak da isimlendirilir. Bu plakalar çok hücreli birleştirmelerde bir hücrenin katoduyla komşu hücrenin anodu arasında fiziksel ve elektriksel bir bağlantı sağladığı için BP olarak adlandırılırlar. BP'ler reaktan gazların akışı için bir yol sağlar bu yollara akış kanalları denir. Ayrıca BP'ler hücrenin yapısal olarak sağlamlığını sağlar[1].

Yakıt hücresinin içinde aşağıdaki prosesler gerçekleşir [1].

(şekil 2.4'te numaralandırmaya uygun olarak sıralanmıştır.)

1. Kanallara doğru gaz akışı
2. Gözenekli ortama doğru gaz difüzyonu

3. Bütün ara adımları kapsayan elektrokimyasal reaksiyonlar
4. Protonun proton iletken membrana doğru taşınması
5. Elektriksel olarak iletken hücre bileşenlerine doğru elektronun taşınması
6. Ters difüzyon ve elektrokimyasal sürüklenmenin her ikisini birden içeren membrana doğru su taşınması
7. Suyun buhar veya sıvı olarak gözenekli katalizör tabakasına ve gaz difüzyon tabakalarına taşınması
8. Kullanılmayan iki faz akışlı gazın su damlacıklarıyla taşınması
9. Isının, soğutucu ortam ve reaktan gazlara doğru konveksiyonu ve hücrenin katı bileşenlerine doğru iletimiyle taşınması

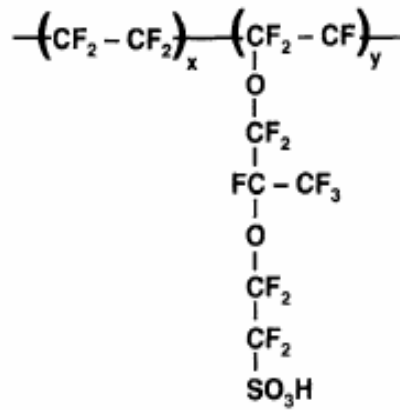


Şekil.2.4. Temel hücre bileşenleri ve prosesler [1]

2.3.1.2. Membranlar

Yakıt hücresi membranı oldukça yüksek proton iletkenliğine sahip olmalıdır. Yakıt ve reaktan gazların birbirine karışmasına karşı yeteri kadar bariyer teşkil etmelidir. Ayrıca kimyasal ve mekanik olarak dayanıklı olmalıdır [15]. Tipik olarak PEMYH için yapılan membranlar PSA(perfluorocarbon-sulfonic acid)'dan yapılmaktadır. En iyi bilinen membran malzemesi Şekil 2.5'te kimyasal yapısı gösterilen PSEPVE (perfluoro-sulfonylfluoride ethyl-propyl-vinyl ether) kullanılarak üretilen NafionTM 'dir [1].

SO₃H grubu iyonik olarak bağlıdır ve zincirin son halkası bir SO₃⁻ ile H⁺ iyonlarının iyonik olarak bağlanmasıyla oluşur. Bu sebepten dolayı iyonomer olarak adlandırılır. Membranın tüm yapısına baktığımızda iyonik yapısından ötürü zincirin son halkası bir salkım şeklinde gözükmetedir [1].



Şekil 2.5. PFSA polimerinin yapısı(NafionTM) [1]

Teflon benzeri omurga oldukça hidrofobik olmasına rağmen zincirin son halkasındaki sülfürik asit yüksek oranda hidrofiliktir. Hidrofilik bölgeler zincirin

sülfonlaşmış köşesinin etrafında oluşur. Böyle olmasından dolayı bazı durumlarda oldukça yüksek miktarlarda su emilir (bazı durumlarda ağırlık %50 üstüne çıkabilir). H^+ iyonları iyi hidritlenmiş bölgelerdeki hareketi membranı proton iletken yapar [1].

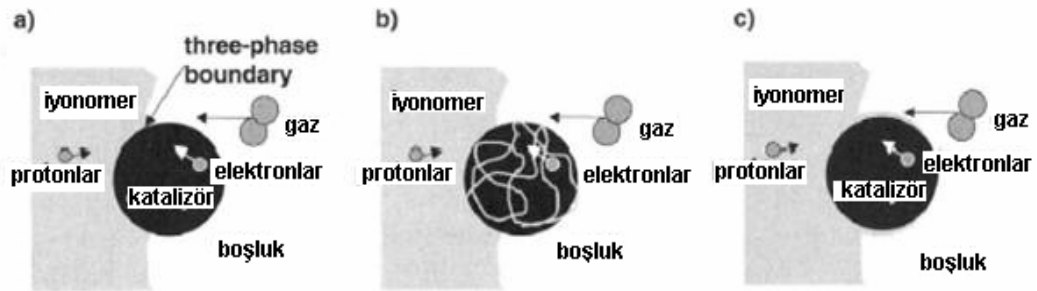
Radyasyon aşılması veya plazma polimerizasyonu gibi yeni teknikler kullanılarak yeni membranlar hazırlanmaktadır. Plazma polimerizasyonu, çapraz bağlı, düzenli ve kararlı ince filmler elde edilebilmektedir. Elde edilen bu filmlere radyasyon aşılması yapıldığında, düşük oksijen çözünürlüğünün yanında NafionTM'den daha yüksek difüzyon imkanı sağlamaktadır. Mekanik ve elektrokimyasal olarak kararlılıkları kanıtlanırsa bu membranlar PEMYH için umut vaat etmektedirler [16].

Polimer membranın protonik iletkenliği membranın yapısına ve su içeriğine oldukça kuvvetli bir şekilde bağlıdır [1]. Kuru membranların iletkenlikleri oldukça düşüktür. Hücrede su yönetimi PEMYH teknolojisinde en önemli konulardan birisidir. Membrandaki su içeriğini etkileyen faktörler, hücre boyunca su taşınması (her proton için bir H_2O molekülü ayrıca membran boyunca taşınmaktadır) ve membrandan katotta üretilen suyun geri difüzyonudur [16].

2.3.1.3. Elektrotlar

Bir yakıt hücresinde elektrot, iyonomer membranla gözenekli elektriksel iletken bir taban arasına preslenmiş elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği ince bir katalizör tabakasıdır. Daha açık şekilde söylenirse elektrokimyasal reaksiyonlar katalizör yüzeyinde gerçekleşir. Çünkü elektrokimyasal reaksiyona katılan gaz, elektron ve proton olmak üzere 3 çeşit bileşen vardır. Bu üç bileşenin aynı anda bulunduğu katalizör yüzey bölümünde reaksiyonlar gerçekleşir. Elektronlar katalizör de dahil olmak üzere elektriksel iletken katılar boyunca hareket ederler. Ancak burada önemli olan katalizör taneciklerinin altlığa elektriksel olarak bağlı olmasıdır.

Protonlar iyonomerler boyunca hareket ederler. Dolayısıyla katalizörün iyonomerle iyi bir teması olması gerekmektedir. Son olarak reaktan gazlar sadece boşluklarda hareket ederler. Bu yüzden elektrot reaksiyon bölgesine gazın hareketine müsaade edecek şekilde gözenekli olmalıdır. Aynı zamanda oluşan su etkin bir şekilde uzaklaştırılmalıdır. Aksi halde elektrotta fazla su birikmesi meydana gelecektir ve bu durum da oksijen girişini engelleyecektir [1].



Şekil 2.6. Reaksiyon bölgelerinin grafiksel olarak gösterimi [1]

Şekil 2.6.a’da görüldüğü gibi reaksiyonlar iyonomer, katalizör ve boşluk olarak adlandırılan üçlü faz bölgesinde gerçekleşir. Ancak, bu bölge sonsuz büyüklükte yüksek akım yoğunluklarına ulaşabilen sonsuz küçüklükte alana sahip bir bölgedir (aslında bu bir bölge değil ince bir sınırdır). Pratik olarak, bir miktar gaz polimere doğru sızabilir, reaksiyon bölgesi tek üç fazlı sınır çizgisinden daha geniş bir alana sahiptir. Reaksiyon bölgesi, membranın yüzeyinin pürüzlendirilmesiyle ya da katalizör bölgesinde iyonomerin birleştirilmesiyle genişletilebilir (şekil 2.6.b). Diğer bir durumda ise tüm katalizör tabakası ince bir iyonomer tabakasıyla kaplanabilir ancak bu durumun elektriksel teması engellemesi beklenmektedir (şekil 2.6.c). Bununla birlikte iyonomer tarafından sarılmış olan katalizör alanı ile diğer katalizör parçacıklarıyla temas halinde olan ve elektrik iletkenliğini destekleyen açık katalizör alanı arasında ki oran optimize edilmelidir [1].

PEMYH’de oksijen indirgenmesi ve hidrojen yükseltgenmesi reaksiyonlarının gerçekleşmesi için en yaygın kullanılan katalizör platindir. PEM araştırmalarının ilk

dönemlerinde yüksek miktarlarda platin katalizör kullanılmaktaydı ($>28\text{mgcm}^{-2}$). 1990'ın sonlarına doğru desteklenmiş katalizör yapısının kullanımıyla platin kullanım miktarı $0.3\text{-}0.4\text{mgcm}^{-2}$ seviyesine indirilmiştir. Burada bahsedilen ağırlık değil yüzey alanıdır. Önemli olan katalizör desteğinin üzerine homojen bir şekilde yayılmış küçük boyutlu geniş yüzey alanına sahip platin parçacıkları olmasıdır. Destek malzemesi olarak genellikle yüksek porozite alanına sahip ($>75\text{mm}^2\text{g}^{-1}$) karbon tozu (yaklaşık 40nm) kullanılmaktadır. Tipik destek malzemesi Cabot'un yaptığı Vulcan XC72R kullanılmaktadır. Fakat Black Pears BP 2000, Ketjen Black Intl., veya Chevron Shawinigan gibi karbonlarda halen kullanılmaktadır [1].

2.3.1.4. Gaz Difüzyon Tabakası

Katalizör tabakası ile BP'ler arasındaki tabakaya gaz difüzyon tabakası (GDT), elektrot desteği difüzör/akım toplayıcısı denir. Doğrudan elektrokimyasal reaksiyonlara katılmıyor olsa da GDT'ler PEMYH birçok önemli fonksiyona sahiptir [1]. Bu fonksiyonlar:

- GDT kataliz tabakasına doğru akış kanalı bölgesinden reaktan gazların geçişine imkan veren bir yol sağlar, gazların aktif alanının tümüne geçişini sağlar.
- Suyun katalizör tabakasından akış kanallarına geçişini sağlayan bir yoldur.
- Elektronların elektrik devresini tamamlamasını sağlayarak katalizör tabakasıyla BP arasında elektriksel iletkenliğini sağlar.
- Elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu katalizör tabakasında oluşan ısıyı BP'ye iletir ve bu durumda hücreden ısının uzaklaştırılmasını sağlar.
- Mekanik olarak MEA'ya destek olur bu durum MEA'nın akış kanallarına doğru eğilmesini engeller

Bu gaz difüzyon tabakasında olması gereken özellikler aşağıda sıralanmıştır:

- Üretilen suyun ve reaktan gazların akışına izin vermesi için yeteri kadar gözenekli olmalıdır.
- Elektriksel ve ısısal olarak iletken olmalıdırlar. Ara yüzey veya temas direnci tipik olarak hacimsel iletkenliğinden daha önemlidir.
- Katalizör tabakası aralıklı küçük tanelerden oluşmuştur. GDT'deki gözenekler katalizör tabakasıyla kaplandığından çok büyük olmamalıdır.
- MEA'ya destek olabilmesi için yeteri kadar sert olmalıdır fakat iyi bir elektriksel temas sağlamak için de biraz esnek olmalıdır.

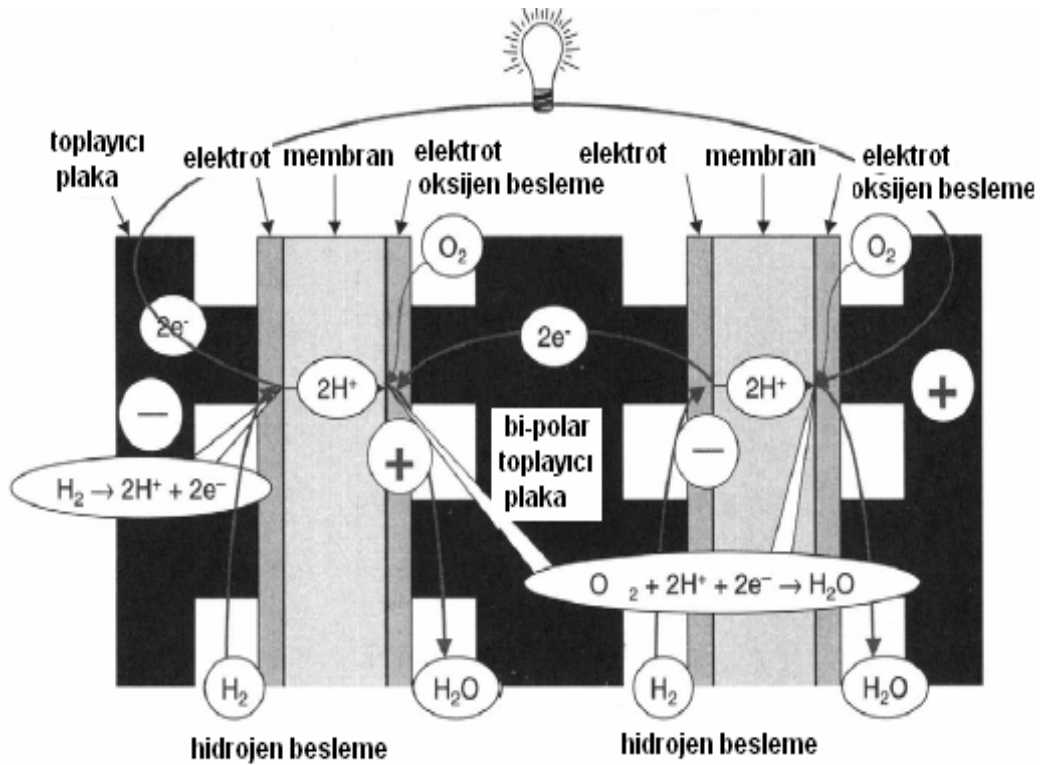
Bu ihtiyaçları en iyi karşılayan malzemeler karbon fiberden yapılmıştır. GDT'ye örnek olarak karbon fiber yapraklar, örülmüş karbon bezler veya kumaşlar verilebilir [1].

2.3.1.5. Bipolar (iki kutuplu) Plakalar

Tek hücreli yakıt hücresi yapısında (şekil 4-1) BP'ler yoktur. MEA'nın her iki tarafında bulunan plakalar BP olarak düşünülebilir. Çok hücreli yapılarda, bir hücrenin anoduyla komşu hücrenin katodu arasında elektriksel iletkenliği sağlayabilen tam fonksiyonla çalışabilen BP'ler bulunmalıdır [1]. Bipolar toplayıcı/ayırıcı plakalar yakıt hücresi sisteminde pek çok fonksiyona sahiptirler. Bu fonksiyonlar bu plakaların gerekli özelliklerini belirlemektedir.

- Her bir hücreyi elektriksel bağlantılarını sağlayacak şekilde seri bir şekilde bağlar. Yani bu plakalar elektriksel olarak iletken olmalıdır.

- Sisteme verilen gazları birbirleriyle karışmamaları için birbirinden ayırır. Yani bu plakalar gaz geçirgen olmamalıdır.
- Yakıt hücresi sistemine mekaniksel olarak destek sağlarlar. Yani gerekli dayanıma sahip olmalıdır. Ayrıca bu plakalar hafif olmalıdır.
- Yakıt hücresi içerisinde aktif hücrede oluşan ısıyı soğutma hücrelerine ya da kanallarına iletir. Yani bu plakalar ısısal olarak iletken olmalıdır.
- Tipik olarak BP'lerin üzerlerinde akış kanalları vardır. Yani bu plakalar akış kanallarının işlenebilmesine uygun bir yapıya sahip olmalıdır.



Şekil 2.7. İki komşu hücreyi ayıran ve birleştiren BP'lerin şematik gösterimi [1]

Tablo 2.2. Bipolar plaka dizayn kriterleri

Özellikler	Gerekli Şartlar	Açıklama
Elektriksel İletkenlik [17,18]	$>100 \text{ S/cm}$	Hacimsel (bulk) iletkenlik
Korozyon Hızı [17,18]	$<16 \text{ Acm}^{-2}$	
Hidrojen Geçirgenliği [17,18]	$<2 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 (\text{cm}^2 \text{ s})^{-1}$	@ 80 °C, 3 atm
Basınç Direnci [18]	2 Mpa	
Isısal İletkenlik [18]	$>20 \text{ W(mK)}^{-1}$	Bazı durumlarda yüksek termal iletkenliğe ihtiyaç duyulur
Tolerans [18]	$<0.05 \text{ mm}$	
Maliyet [18]	$< \$10/\text{Kw}$	Malzeme ve üretimi içerir
Ağırlık [18]	$<1 \text{ kg/Kw}$	

Buna ek olarak BP'lerin korozyon dirençleri yüksek olmalıdır, fakat pahalı malzemelerden üretilmemelidir. Maliyeti düşük tutmak için, hem ucuz malzeme kullanımı hem de kullanılan malzemenin işlenmesinin kolay olmasına dikkat edilmesi gerekmektedir.

Yukarıda bahsedilen gerekli özellikler kendi aralarında çelişebilir. Bu yüzden malzeme seçiminde optimizasyon büyük önem taşımaktadır (örneğin kWh başına en düşük maliyet kriterini sağlaması). Tablo 2.2 BP dizayn kriterlerini özetlemektedir.

2.3.1.5.1. Malzemeler

PEMYH'lerinde BP malzemesi olarak ilk kullanılan malzemelerden biri, deneysel olarak yakıt hücresinde kimyasal kararlılık göstermesi nedeniyle grafitir. Grafitin doğal yapısı gözeneklidir. Bu özelliği yakıt hücrelerinde istenen bir özellik değildir. Bu yüzden plakaların gözenekleri doldurulmalıdır. Bu malzeme laboratuarda yakıt hücresi deneylerinde kullanılmaktadır (tek hücreli sistemlerde). Fakat grafit plakaları işlemek kolay olmadığı gibi birçok yakıt hücresi uygulaması için pahalı olabilmektedir. Şunu da söylemeliyiz ki, yakıt hücresi imal eden bir firma [UTC Yakıt Hücreleri] yakıt hücresi sisteminde su yönetimini sağlamak amaçlı gözenekli grafit plaka kullanmaktadır. Genel olarak iki tip malzeme yakıt hücresi BP yapımında kullanılır. Bunlar grafit tabanlı (grafit/kompozit içerikli) ve metalik malzemelerdir [1].

2.3.1.5.1.1. Metalik Plakalar

BP'ler yakıt hücresi sisteminde çok korozyon bir ortama maruz kalmaktadır (pH 2-3, sıcaklık 60-80°C). Alüminyum, çelik, titanyum veya nikel gibi tipik metaller yakıt hücresi içinde korozyona uğrayabilir ve çözünmüş metal iyonları iyonomer membran içine nüfuz edip iyonik iletkenliği düşürüp yakıt hücresinin ömrünü kısaltabilir [15]. Buna ek olarak BP'lerin yüzeyinde oluşan korozyon tabakası elektrik direncinin de artmasına sebep olur. Bu saydıklarımız sebebiyle metalik plakalar korozyon olmayan fakat elektrik iletkenliği yüksek olan grafit, elmaslı karbon, iletken polimer, organik doğal oluşumlu polimerler, soy metaller, metal nitritler, metal karbitler, indiyum içerikli kalay oksit gibi malzemelerle kaplanmalıdır. BP'leri yakıt hücresinin korozyon ortamından korumak amaçlı yapılan kaplamanın etkinliği: [i] kaplamanın korozyon direnci, [ii] kaplama tabakasındaki mikro gözenekler ve mikro çatlaklar ve [iii] temel malzeme ve kaplamanın termal genleşme katsayıları arasındaki farka bağlıdır.

Metalik plakalar seri imalata uygundur [baskı ile işleme, kabartma ile işleme] ve çok ince yapıldıklarından ($<1\text{mm}$) hücrelerin az yer kaplamasını ve hafif olmasını sağlar. Koruyucu kaplama ihtiyacı ve diğer problemler metalik plakaların PEMYH'lerde kullanımını engeller [1].

2.3.1.5.1.2. Metal-Grafit Kompozit Plakalar

Bir metalik levha iki grafit folyo arasında sandviçe benzer şekilde sıkıştırılarak üretilmektedir. Bu plakalarda, grafitin korozyon direnci ve metalik plakaların sızdırmazlığı ve yapısal sertliği avantajları bir araya getirilmiştir [3]. Sonuç olarak bu plakalar hafif, mukavemetli ve kolay üretilebilmektedir. Grafit folyonun kontak direncinin de çok düşük olması bu plakaların ayrı bir avantajıdır.

2.3.1.5.1.3. Grafit- Kompozit Plakalar

Karbon kompozit BP'ler termoplastik (polipropilen, polietilen vb) veya termoset reçineler (fenolik, epoksi, vinilesterler vb) ile karbon, grafit tozu, karbon karası (carbon black) veya kok grafit gibi dolgu malzemeleriyle doldurularak yapılmaktadırlar [17,191]. Buna ilave mukavemet artırıcı olarak yapıya fiber dolgularda ilave edilebilir. Bu malzemeler tipik olarak yakıt hücresi ortamında kimyasal olarak kararlıdırlar (bazı termosetler kimyasal ortamda çözünebilirler ve bu nedenle yapıları bozulabilir). Bu malzemelerin reolojik özelliklerine bağlı olarak sıcak preste basınçlı kalıplama [20,21,22], aktarmalı kalıplama veya injeksiyon kalıplama [23,24] yöntemlerinden biri kullanılarak üretilebilir. Çok sıklıkla malzemenin kompozisyonu ve özellikleri dikkate alınarak optimizasyonu, üretilebilirlik faktörleriyle (maliyet vb) fonksiyonel özellikleri (elektriksel iletkenlik vb) arasından birinden fedakarlık yapılarak mümkün olmaktadır. Örneğin basınçlı

kalıplamada üretilen malzemenin hacimsel direnci 2,9 mOhm-cm iken injeksiyon kalıplama yöntemiyle üretilen malzemelerin hacimsel direnci 26 mOhm-cm'dir. Üretim hızı (injeksiyon kalıplamada 20 sn'de bir döngü olurken basınçlı kalıplamada 20 dk'da bir döngü olur) arttırılabilirse basınçlı kalıplama injeksiyon kalıplamanın yerini alabilir. GPKBP'lerin dizaynı ve üretimi yapılırken çarpıklık (warping) kalıplama prosesinin sonrasında yüzeyde kullanılan polimerin birikmesi gibi toleranslar dikkate alınmalıdır. Yüksek hızda kalıplama prosesinde kullanılan malzemeler (polimer ve grafit) pahalı olmadıklarında hedeflenen maliyette üretim yapılabilir.

2.3.1.5.2. Özellikler

Tablo 2.3 ve Tablo 2.4'da metalik BP ve GPKBP'lerin en önemli özellikleri özetlenmiştir.

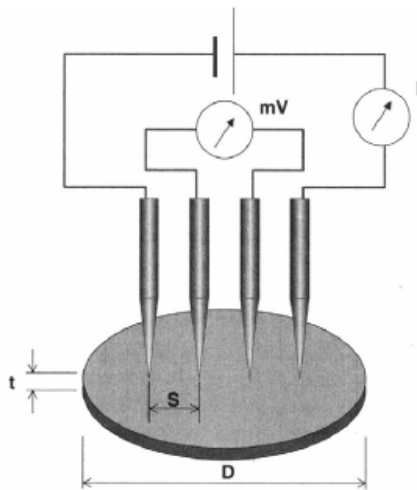
Tablo 2.3. Metalik BP malzemelerinin özelliklerinin seçimi [25]

Özellik	Birim	Malzemeler			
		SS	Al	Ti	Ni
Yoğunluk	g cm^{-3}	7.95	2.7	4.55	8.94
Hacimsel elektrik iletkenliği	S cm^{-1}	14,000	377,000	23,000	146,000
Isısal iletkenlik	$\text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$	15	223	17	60.7
Termal genişleme	$\mu\text{m m}^{-1} \text{K}^{-1}$	18.5	24	8.5	13

Tablo2.4. Bazı GPKBP özelliklerinin seçimi

Özellik	Birim	Malzemeler ve Üreticileri			
		Grafit POCO	BBP4 SGL	PPG86 SGL	BMC940 BMC
Yoğunluk	g cm^{-3}	1.78	1.97	1.85	1.82
Hacimsel elektrik iletkenliği	S cm^{-1}	680	200	56	100
Isısal iletkenlik	$\text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$	95	20.5	14	19.2
Termal genişleme	$\mu\text{m m}^{-1} \text{K}^{-1}$	7.9	3.2	27	30
Gerilme mukavemeti	MPa	60			30
Eğme mukavemeti	MPa	90	50	35	40
Basma mukavemeti	MPa	145	76	50	

2.3.1.5.3. Bipolar Plakaların Elektriksel Karakterizasyonunun Belirlenmesi



Şekil 2.9. Numunelerin dirençlerinin 4 nokta mil (4 point probe) yöntemiyle ölçülebilmesi için deneysel kurulum [26]

Yakıt hücresi BP'lerin en önemli özelliklerinden biri plakaların elektriksel iletkenlikleridir. Bu ölçümlerde hacimsel iletkenlikle toplam iletkenliği ayırt etmek gerekir. Yani önemli olan yakıt hücresi bileşenleriyle beraber ölçülen temas direncidir. Gerçek bir yakıt hücresinde temas direnci hacimsel dirençten daha önemlidir.

Plakaların hacimsel elektriksel dirençlerinin ölçümü Smith tarafından tanımlanan 4 nokta mil yöntemiyle ölçülebilmektedir[27]. Bu yöntemin deneysel kurulumu şekil 2.9'da gösterilmektedir.

$$\rho = k \frac{V}{I} t \quad (2.11)$$

Burada:

ρ = direnç(Ωcm)

k = düzeltme faktörü, D/S ve t/S fonksiyonu, burada

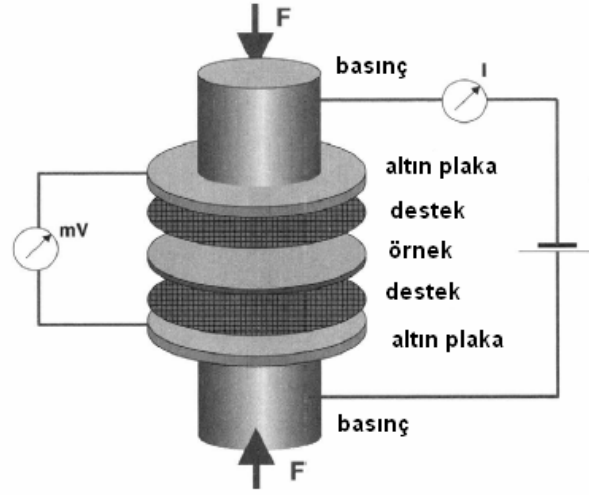
D = numune çapı

S = miller arası boşluk

t = numune kalınlığı

V = ölçülen voltaj(V)

I = uygulanan akım(A)

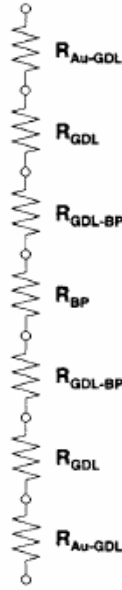


Şekil.2.10. Kalıplanmış grafit kompozit örneklerin toplam temas ve hacimsel dirençlerinin hesaplanması için deneysel olarak kurulan sistemin şematik gösterimi [26,30]

Fakat yakıt hücrelerinde, plakalar nispeten yüksek elektriksel dirence sahip olsalar da hacimsel direnç belirgin bir voltaj kaybı kaynağı değildir. Örneğin, 3 mm kalınlığında kalıplanmış grafit-kompozit plakanın hacimsel elektriksel direnci en fazla $8 \text{ m}\Omega\text{cm}$ 'dir. Bu durum, $1\text{A}/\text{cm}^2$ akım yoğunluğuna sahip yakıt hücresinde yaklaşık 2.4 mV voltaj kaybına sebep olacaktır. BP ve GDT arasındaki ara yüzeyden daha yüksek direnç sonuçları alınır.

Ara yüzey temas direnci, iki GDT arasında BP'nin sandviç şeklinde sıkıştırılması olarak tanımlanabilir [28](veya iki BP arasına GDT sıkıştırılması [29]). Daha sonra sandviç boyunca elektrik akımı geçirilir ve voltaj kaybı ölçülür (Şekil 2.10). Bu deneyde, toplam voltaj kaybı(veya direnç, $R=V/I$) sıkıştırma basıncını kuvvetli bir fonksiyonudur. Bu deneyde pek çok seri direnç vardır. Bu dirençler; altın plaka ile GDT arasında, $R_{\text{Au-GDT}}$, GDT direnci, R_{GDT} , GDT ile BP arasındaki temas direnci, $R_{\text{GDT-BP}}$, BP' nin hacimsel direnci, R_{BP} , olarak Şekil 2.11'de gösterilmiştir:

$$R_{\text{ölçüm}} = R_{\text{Au-GDT}} + R_{\text{GDT}} + R_{\text{GDT-BP}} + R_{\text{BP}} \quad (2.12)$$



Şekil 2.11. Şekil 2.10'daki dirençlerin şematik gösterimi [1]

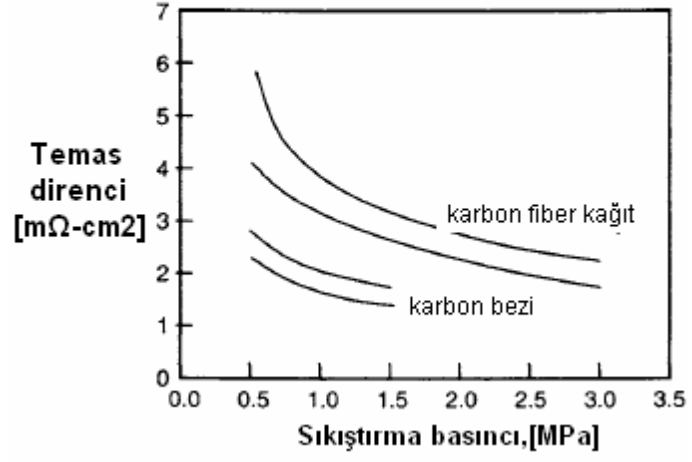
GDT'nin hacimsel direnci, R_{GDT} , ve BP'nin hacimsel direnci, R_{BP} , bağımsız ölçümlerle veya üreticinin tanımlamalarından biliniyor olması gerekmektedir. GDT ile altın plaka arasında ki istenmeyen temas direnci, iki altın plaka ile GDT arasında yapılacak ilave bir ölçümle tanımlanabilir:

$$R_{ölçüm}^1 = 2R_{Au-GDT} + R_{GDT} \quad (2.13)$$

GDT ile BP arasında ki temas direnci:

$$R_{GDT-BP} = (R_{ölçüm} - R_{ölçüm}^1 - R_{BP} - R_{GDT})/2 \quad (2.14)$$

BP'nin ve GDT'nin hacimsel direnci sıkıştırma kuvvetinden bağımsız olmalıdır. Fakat temas direnci sıkıştırma kuvvetinin kuvvetli bir fonksiyonudur. Şekil 2.12'de farklı GDT'ler için temas dirençleri gösterilmiştir [29].



Şekil 2.12. GPKBP ile GDT arasındaki temas direnci ölçümleri [29]

Ara yüzey temas direnci sadece sıkıştırma basıncına bağlı değildir ayrıca yüzey karakteristiğine ve temas sırasında iki yüzeyin efektif iletkenliğine de bağlıdır.

3. DENEYSEL

Bu çalışmada, PEMYH bileşenlerinden olan BP, basınçlı kalıplama yöntemiyle hazırlanan grafit-polimer kompozit malzemelerden üretilmiştir.

BP üretim aşamaları:

1. Grafit, polimer ve katkı malzemelerinin temini
2. Farklı karıştırma oranlarıyla grafit, polimer ve katkı malzemelerinin hazırlanması
3. Hazırlanan karışımların amaca göre farklı boyutlardaki kalıplar kullanılarak sıcak preste kalıplanması
4. Kalıptan çıkartılan plakaların çapaklarının giderilmesi ve plakaların kalınlıklarının ayarlanması
5. Plakların elektriksel, mekanik, gaz geçirgenlik ve elektrokimyasal analizlerinin yapılması
6. Plakaların yüzeylerine akış kanallarının işlenmesi

3.1. Grafit, Polimer ve Katkı Malzemelerinin Temini

Plaka üretiminde kullanılmak amacıyla üç farklı grafit temin edilmiştir. Bu grafitler sentetik grafit, %99,5 saflıkta doğal grafit ve %99,99 saflıkta doğal grafitir.

Bağlayıcı olarak farklı termoset ve termoplastik polimerler temin edilmiştir. Deneysel çalışmalarda ticari bakalit, novalak reçine, üre fermondahit reçine ve Çukurova Kimya'dan temin edilen 4 farklı reçine kullanılmıştır. Kullanılan termoplastik polimerler ise ABS (akrilonitril bütadien stiren), PP ve VAE (Vinyl Acetate Ethylene) Copolymer kullanılmıştır.

Üretilen plakaların mekanik ve elektriksel kabiliyetlerini geliştirmek amacıyla hazırlanan karışımlar içerisine bentonit ilavesi yapılmıştır.

3.2. Grafit-Polimer Karışımının Hazırlanması

Karışımlar hazırlanırken dikkat edilmesi gereken en önemli parametre grafitle polimerin homojen bir karışım haline getirilmesidir. Termoset polimerler gevrek yapıya sahip olduklarından öğütülebilmektedir. Öğütülüp boyutları grafitin boyutuna indirilen polimerler değirmende kuru karıştırma işlemiyle grafitle karıştırılmışlardır. Termoplastik polimerler ise sünek yapıda olduklarından çözeltiye alındıktan sonra grafitle karıştırma işlemi yapılmıştır.

Kuru karıştırmada, hazırlanan karışımın homojen olabilmesi için grafit taneleriyle polimer tanelerinin boyutlarının birbirlerine yakın olması gerekmektedir. Aksi takdirde homojen bir karışım yapılmış olsa bile kalıplama yapılmadan önce karışımın homojenliği bozulmaktadır. Ticari bakalit, novalak reçine, üre fermondahit reçine granül halinde temin edildiği için bu polimerlerin tane boyutunun küçültülmesi gerekmektedir. Bu amaçla öncelikle kullanılan polimer tozlarının nemlerinin giderilmesi için 80°C'de vakumlu fırında kurutma işlemi yapılmıştır. Daha sonra polimerler bilyeli değirmende 24 saat öğütülmüşlerdir. Bu işlemten sonra bilyeli

değirmende karıştırma işlemi yapılarak polimer oranı % 10-25 arasında değişen grafit-polimer karışımları hazırlanmıştır.

Polimerin çözeltiye alınıp grafitle karıştırılması uygulamasında öncelikle polimerin çözücüsünün tespit edilmesi gerekmektedir. Bu amaçla yapılan deneysel çalışmalar:

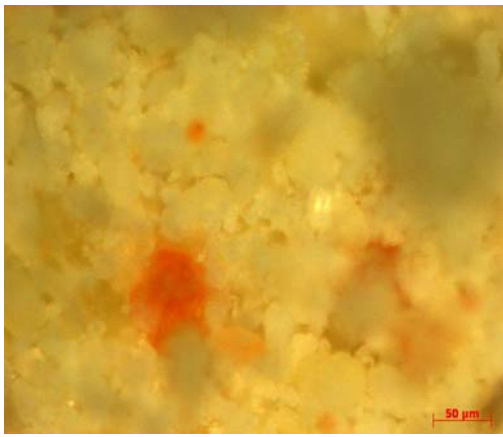
Çeşitli çözücüler denenerek ABS'nin kloroform içerisinde çözündüğü görülmüştür. Homojen bir karışım elde edilebilmesi amacıyla sıvı haldeki ABS çözeltisine uygun miktarlarda grafit eklenmiştir. Çözeltideki ABS ile grafit manyetik karıştırıcı kullanılarak sıvı olarak karıştırılmıştır. ABS-grafit karışımı 60°C'de 12 saat vakumlu fırın içerisinde bekletilerek kurutma işlemi yapılmıştır. Son olarak değirmende bilyeler yardımıyla öğütülen karışım kalıplamaya hazır hale getirilmiştir.

PP granüllerinin hegzan, toluen, kloroform, etanol gibi mevcut kimyasallar kullanılarak çözünürlüğü incelenmiş ancak bunlar içerisinde çözünmediği görülmüştür. Toz olarak temin edilen PP ile grafit tozu ile %10-25 PP içeren karışımlar hazırlanmıştır.

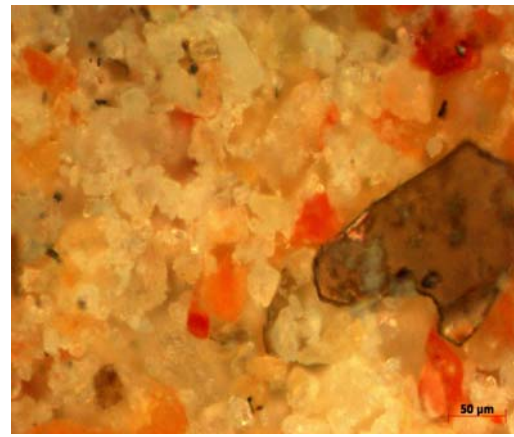
VAE tozunun çözücüsü araştırılırken VAE'nin saf su içerisinde süspanse halde kaldığı tespit edilmiştir. Bu halde içerisine grafit tozu ilave edilerek değirmende sulu karıştırma yapılmıştır. Değirmenden alınan grafit-VAE karışımını bir kaba alınıp vakumlu fırında kurutulmuştur. Kurutma işlemi sonrasında topaksı yapıda olan karışım bilyeli değirmende 2 saat karıştırılarak homojen hale getirilmiştir.

Üretilen plakaların mekanik ve elektriksel kabiliyetlerinin geliştirilmesi için bakalit ve Çukurova Kimya reçineleriyle hazırlanmış karışımlar içerisine sodyum-kalsiyum esaslı bentonit ilavesi yapılmıştır. Bentonit, içerisinde metal oksitler içerdiği için

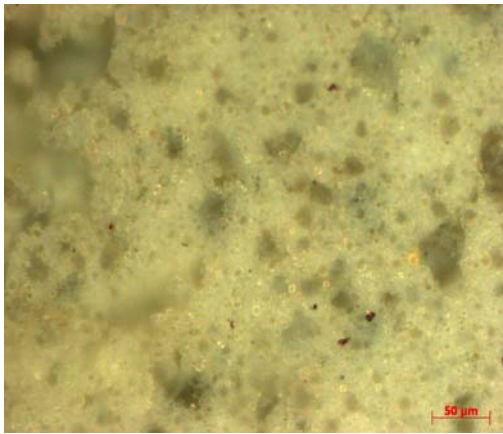
karışımlara eklenmeden önce deiyonize su ile çözülmüş ve çöken kısımlar alınarak daha saf bir yapı elde edilmeye çalışılmıştır. Elde edilen solüsyon 100°C’de 48 saat boyunca vakumlu fırında kurutulmuş ve kuruyan çökelti zirkonyum bilyeler kullanılarak değirmende öğütülmüştür. Bu işlemle bentonit tozunun boyutları, grafit-polimer karışımına ilave edilebilecek tane boyutuna indirilmiştir. Ayırıştırma işleminin sonuçlarını görebilmek amacıyla ham bentonit, çökelti ve öğütülen tozların optik mikroskopta resimleri çekilmiştir (Şekil 3.1.a-d).



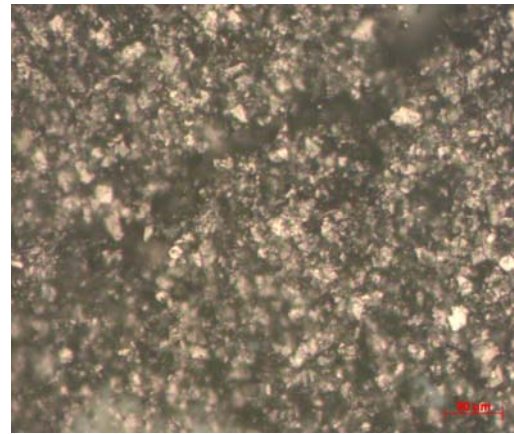
a) Ham bentonit



b) Kalıntı bentonit



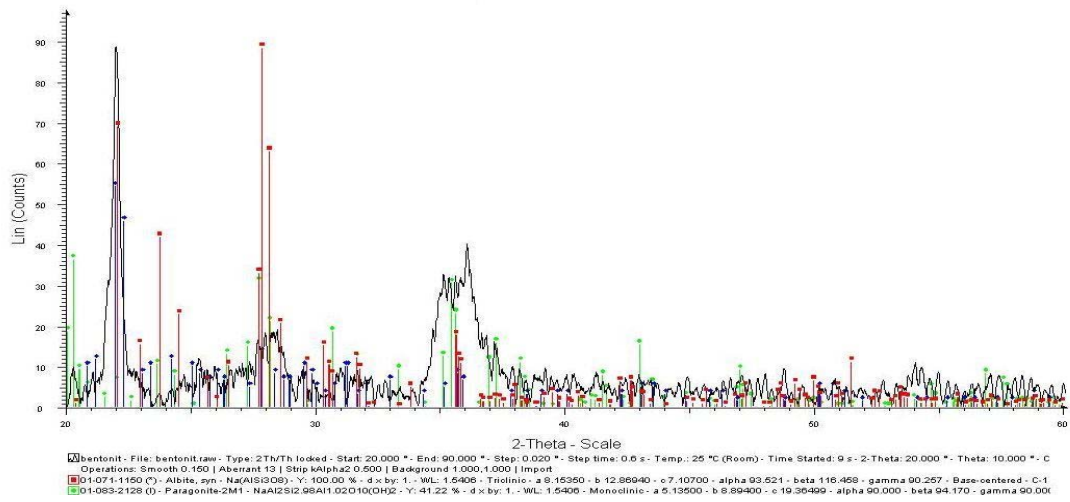
c) Ayırıştırılmış bentonit



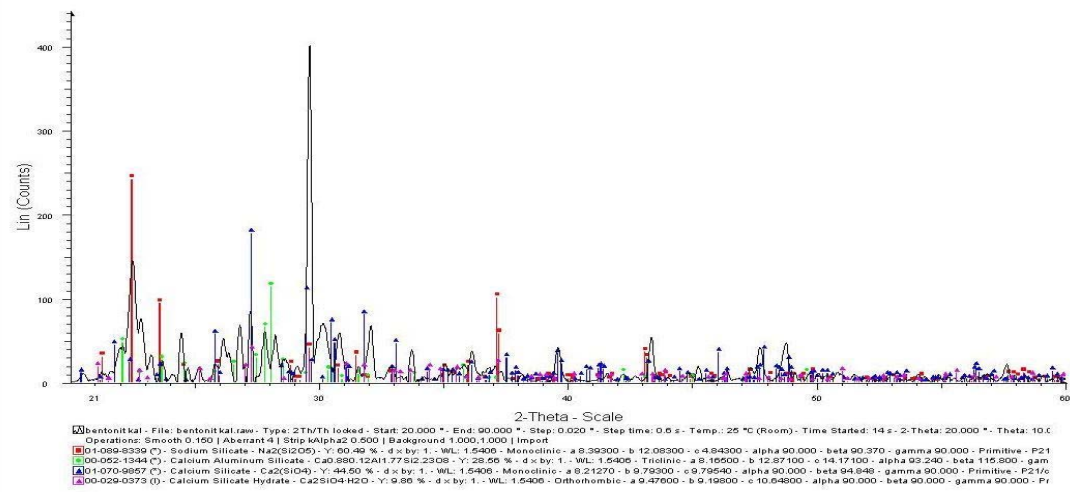
d) Grafit-polimer-bentonit karışımı

Şekil 3.1. a) Ham bentonit b) Kalıntı c) Ayırıştırılmış bentonit d) Grafit-polimer-bentonit karışımı optik mikroskop görüntüleri (20x)

Optik mikroskop görüntülerinden ham bentonit içindeki metal silikatların ayrıştırılması sonucu daha saf bir yapının olduğu görülebilmektedir. Şekil 3.1.d'deki görüntüde %80 grafit, %15 polimer ve %5 bentonit karışımı içindeki bileşenler, tüm tozların grafit tarafından siyaha boyanmasından dolayı birbirlerinden ayırt edilememişlerdir. Şekil 3.2.a-b'de ayrıştırılmış bentonit ile kalıntının XRD ile yapılan analizlerinde, kalıntıda sodyum silikat, kalsiyum alüminyum silikat, kalsiyum silikat ve kalsiyum silikat hidrit ağırlıklı bileşenler bulunmuştur. Ayrıştırılmış bentonitte ise albit, paragonit ve silikon oksit görülmüştür (Şekil 3.2.a-b).

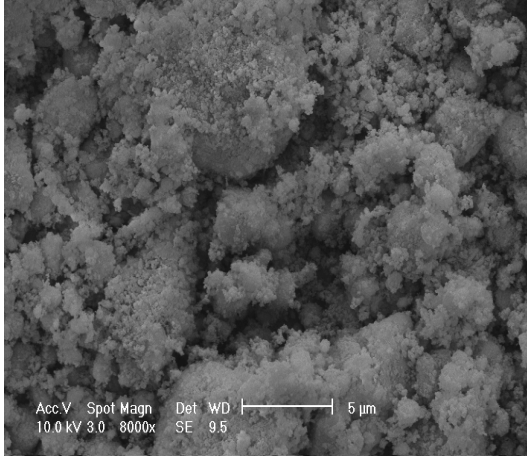


Şekil 3.2.a Ayrıştırılmış bentonitin XRD analizi sonucu

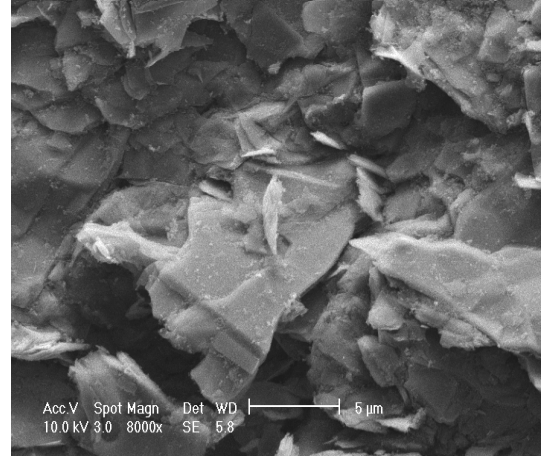


Şekil 3.2.b Ham bentonitin ayrışması sonucunda elde edilen kalıntının XRD analizi sonucu

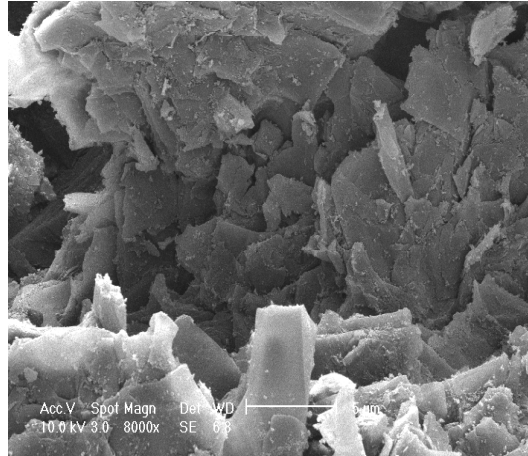
Bentonit grafit ve polimerlerle karıştırıldıktan sonra homojenliğinin kontrolü için SEM’de resimleri çekilmiştir.



Şekil 3.3.a Ayrıştırılmış bentonit



Şekil 3.3.b Grafit (%80)-bakalit(%20) kompozit plaka



Şekil 3.3.c Grafit (%80)-bakalit (%10)-bentonit (%10) kompozit

Şekil 3.3.a,b,c’deki numunelerin SEM görüntülerinin çekilebilmesi için numune yüzeylerinin altın kaplaması yapılmış, farklı büyütme oranlarında resimler çekilmiş, 8000X büyütülen görüntüler Şekil 3.3’te verilmiştir. Şekil 3.3.a ayrıştırılmış bentonitin tanelerinin bölgesel olarak topaklandıkları görülmektedir. Şekil 3.3.b’de grafit-bakalit kompozit plakanın, Şekil 3.3.c ise grafit-bakalit-bentonit kullanılarak hazırlanmış kompozit plaka görüntüleridir. Şekil 3.3.b ve 3.3.c incelendiğinde ayrıştırılmış bentonitin küçük taneler halinde grafit-polimer yüzeylerine dağılmış olduğunu görmek mümkündür.

Karıştırma işlemlerinin sonrasında optik mikroskop kullanarak karışımların homojenliği kontrol edilmiştir.

3.3. Hazırlanan Karışımların, Amaca Göre Farklı Boyutlardaki Kalıplar Kullanılarak Sıcak Preste Kalıplanması

Grafit-polimer karışımları, mekanik, elektriksel, elektrokimyasal, gaz geçirgenlik analizlerinin uygulanabilmesi ve yakıt hücresinde kullanılabilmesi için farklı boyutlara sahip kalıplarda sıcak preste kalıplanmıştır. Kalıplama işlemi:

1. Grafit-polimer karışımları, üretilmek istenen plakanın kalınlığına göre kalıbın hacmiyle orantılanıp farklı ağırlıklarda tartılmaktadır.
2. Karışım içerisindeki fiziksel suyun giderilmesi için vakumlu fırında 80 °C’de 15 dk. bekletilmektedir.
3. Kalıp yüzeylerine sıcak presleme işlemi sırasında yapışma olmaması için 125µ kalınlığında teflon kesilip sıkıştırma bölgelerine konulmaktadır.
4. Kurutulan karışım kalıp içerisine aktarılmaktadır.
5. Kalıpların ısıtılması işlemi, kullanılan polimer termoset ise pişme sıcaklığına göre, termoplastik ise erime sıcaklığına göre ayarlanmaktadır.
6. Uygulanılacak yük 20 MPa ile 100 MPa arasında değişecek şekilde ayarlanmaktadır.
7. Karışımlar belirlenen sıcaklık ve yükte farklı ısıtma rejimlerinde 60 dk. boyunca kalıplanmaktadır.

8. Kalıplama işleminden sonra sıcak haldeki kalıp soğutma ünitesine alınmaktadır.
9. Örnek, soğumuş kalıp içinden pres yardımıyla erkek kalıbın itilmesi yöntemiyle çıkartılmaktadır.

3.4. Kalıptan Çıkartılan Plakaların Çapaklarının Giderilmesi ve Plakaların Kalınlıklarının Ayarlanması

Kalıptan çıkartılan plakaların kenarlarındaki çapakları P1200 numaralı zımpara kullanılarak alınmaktadır. Plakaların aynı kalınlıkta olması için sanayide taşlama işlemi yaptırılarak kalınlıkları eşitlenmektedir.

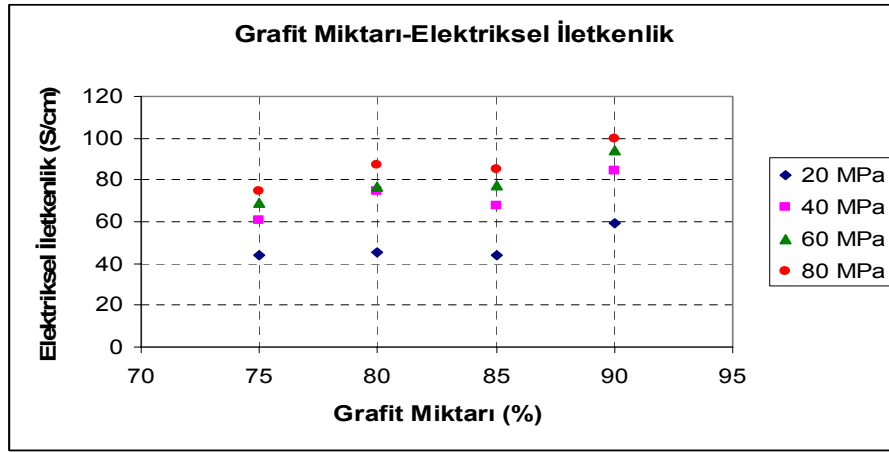
3.5. Plakaların Elektriksel, Mekanik, Gaz Geçirgenlik ve Elektrokimyasal Analizlerinin Yapılması

3.5.1. Elektriksel İletkenlik

Elektriksel iletkenlik analizleri “4-point probe” tekniği kullanılarak yapılmaktadır. Bu analiz şematik olarak Şekil 2.9’da gösterilmiştir.

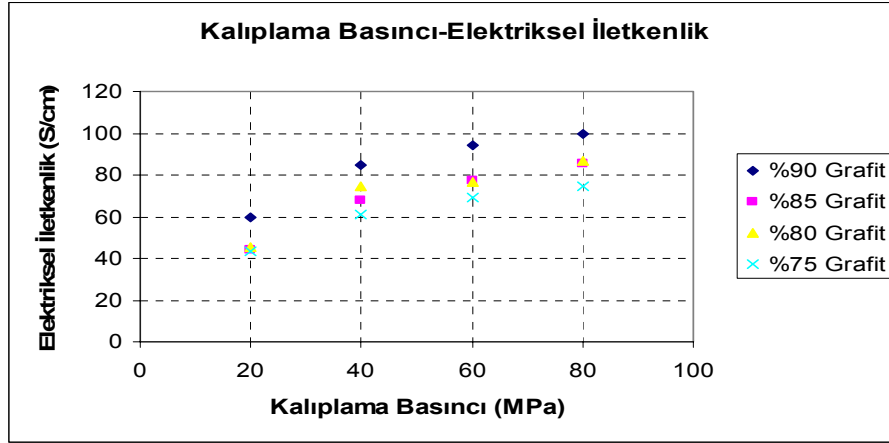
3.5.1.1. Polimerlerin Elektriksel İletkenlik Üzerine Etkisinin Karşılaştırılması

Yapılan analizlerde ilk kullanılan polimer ticari bakalittir. Grafit miktarları yüzdelere (%) ifade edilmiştir. Değişken parametreler olarak karışım oranı, kalıplama basıncı ve kalıplama sıcaklığı kullanılmıştır.



Şekil 3.4. 120°C sıcaklıkta kalıplanmış ticari bakalit-grafit kompozit plakaların elektriksel iletkenlik değerleri

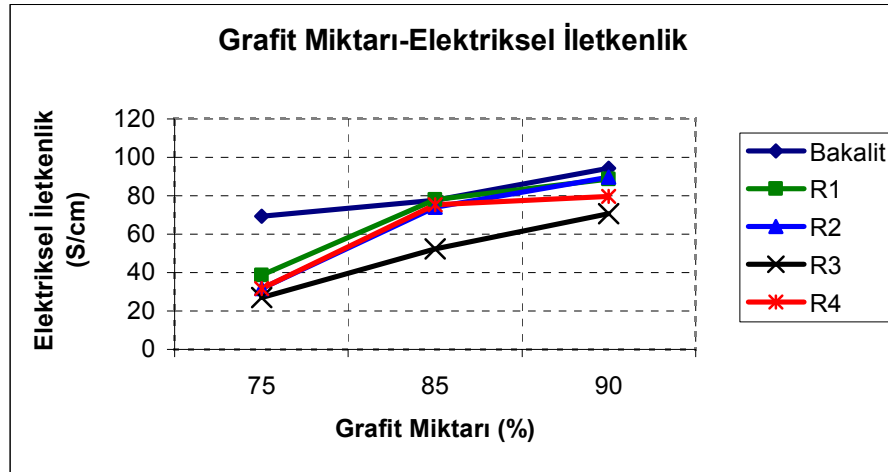
Şekil 3.4'te kompozisyondaki grafit miktarı ile elektriksel iletkenlik arasındaki ilişki gösterilmiştir. Deneylerde elde edilen veriler literatürdeki verilerle paralel olarak grafit miktarı arttıkça elektriksel iletkenliğin artmış olduğunu göstermektedir. Ancak %85 grafit tozu kullanılarak hazırlanan plakaların iletkenlik değerlerinin polimer miktarı azalmasına rağmen artmadığı, aynı kaldığı veya azaldığı görülmektedir. Bunun sebebi olarak karışımın yeterince homojen hazırlanamamış olduğu düşünülmektedir. Ancak polimer miktarının azalması ile iletkenlik değerlerinin mutlak olarak arttığı (%75 ile %90'lık grafit kompozisyonu arasında) tespit edilmiştir.



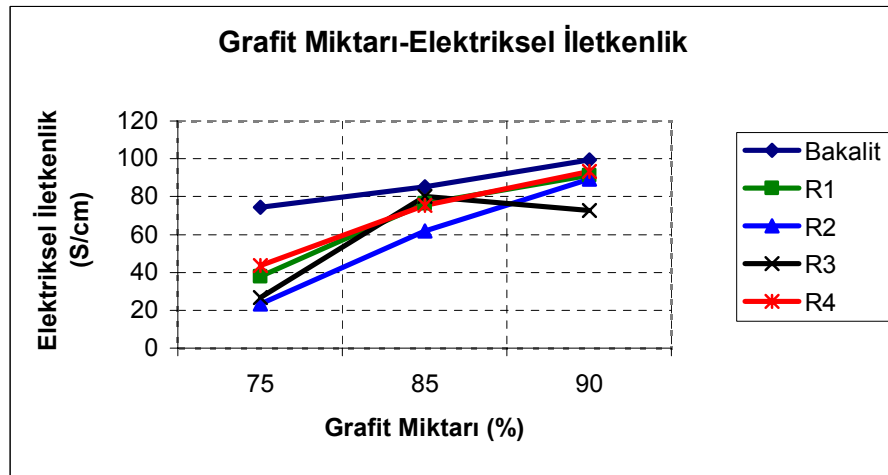
Şekil 3.5. 120°C sıcaklıkta kalıplanmış ticari bakalit-grafit kompozit plakaların elektriksel iletkenlik değerleri

Şekil 3.5’da kalıplama basıncı ile elektrik iletkenliği arasındaki deneysel veriler gösterilmiştir. Buna göre uygulanan basıncın artması ile elektriksel iletkenliğin 20 MPa’dan 40 MPa basınca kadar hızlı bir artış gösterdiği, ancak 40 MPa’dan sonra daha yavaş bir artış gösterdiği görülmüştür.

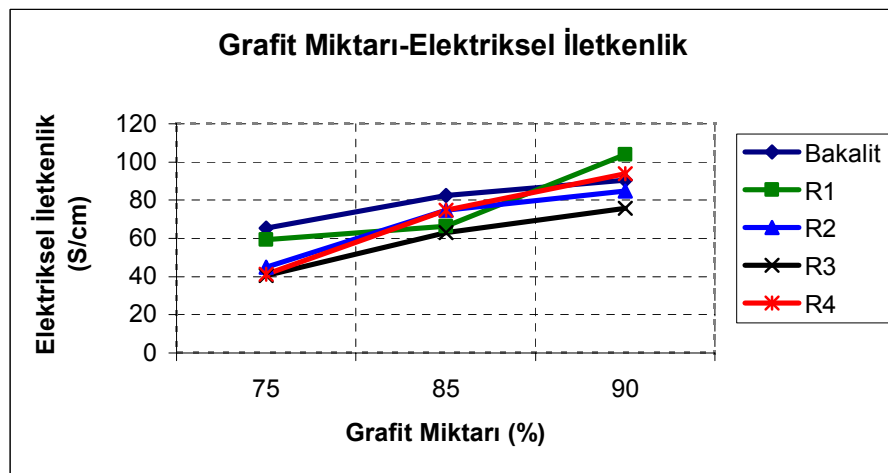
Daha önce ticari bakalit ile yapılan çalışmalardan elde edilen veriler ile R1, R2, R3 ve R4 reçineleri ile farklı kompozisyonlarda hazırlanmış numunelerin elektriksel iletkenlik değerlerinin karşılaştırılması Şekil 3.6 ve Şekil 3.7’de yapılmıştır. Bu değerlendirme ile hangi bağlayıcının, hangi değerlerde daha iyi özellik sergilediği tespit edilmeye çalışılmıştır. R1, R2, R3 ve R4 reçineleri ile yapılan çalışmalarda 20 ve 40 MPa kalıplama basınçlarında yeterli sıkıştırma yapılamamasından dolayı numune üretilmemiştir. Bu sebeple Şekil 3.7’deki grafiklerde 20 ve 40 MPa kalıplama basıncı ile ilgili R1, R2, R3 ve R4 reçinelerine ait veriler bulunmamaktadır. Ticari bakalit kompozisyonu ile yapılan plakaların bu değerlerinin hatırlatılması amacıyla veriler grafiklere konulmuştur.



a)



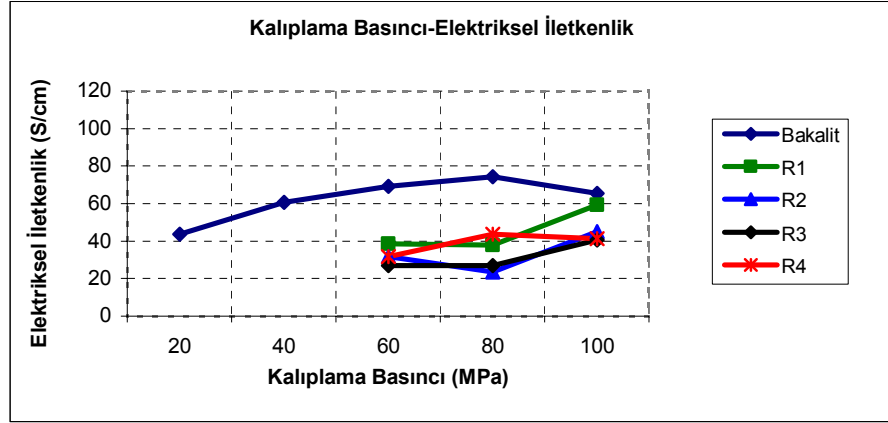
b)



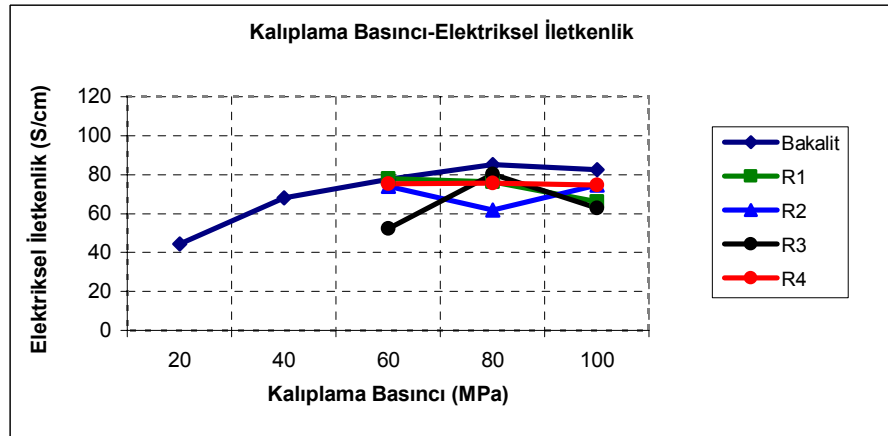
c)

Şekil 3.6. a) 60 MPa b) 80 MPa c) 100 MPa kalıplama basıncında hazırlanmış plakaların elektriksel iletkenliklerinin grafit oranına göre değişimi

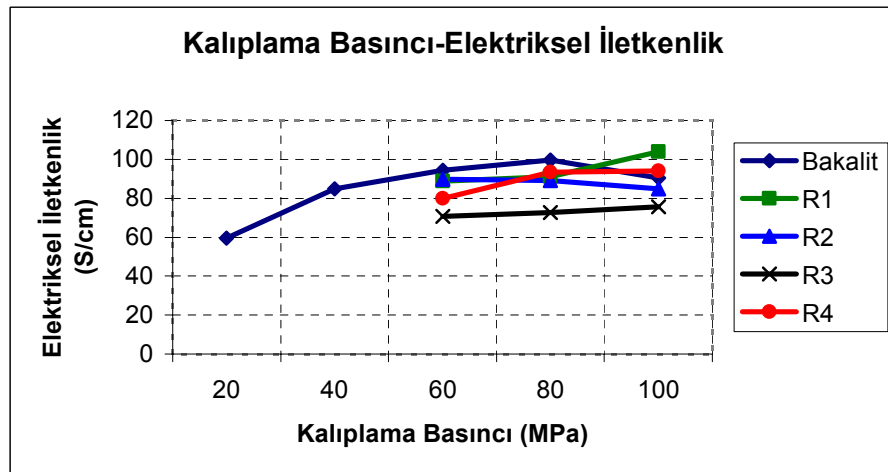
Şekil 3.6 a,b,c incelendiğinde tüm reçine oranları için grafiklerin artış eğilimi gösterdikleri açıktır.



a)



b)



c)

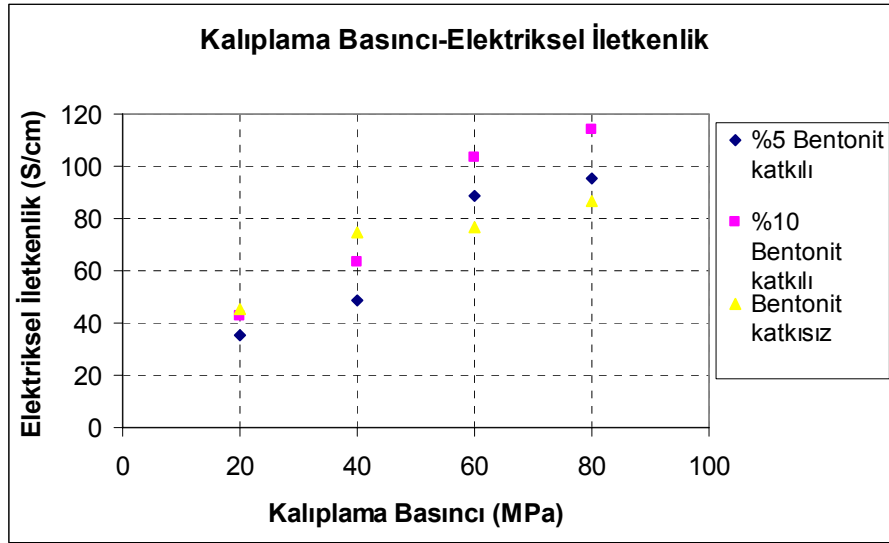
Şekil 3.7. a) %75 Grafit-%25 Polimer b) %85 Grafit-%15 Polimer c) %90 Grafit-%10 Polimer kullanılarak hazırlanmış plakaların elektriksel iletkenliklerinin kalıplama basıncı ile değişimi

Şekil 3.7.a’da tüm polimerlerle %75 oranında grafit kullanılarak hazırlanmış plakaların elektriksel iletkenliklerinin karşılaştırması yapılmıştır. Bu oranlarda ticari bakalit ile hazırlanmış olan plakaların elektriksel iletkenliklerinin, reçine ilavesiyle üretilen numunelere göre daha iyi olduğu görülmektedir. R3 ve R4 reçineleriyle üretilen plakaların ise diğer reçinelerden daha kötü iletkenlik değerlerine sahip oldukları anlaşılmıştır. Kalıplama basıncı arttıkça ticari bakalitle hazırlanan plakaların iletkenliklerinin artış eğilimi gösterdiği ancak 100 MPa değeri için düşüşe geçtiği görülmüştür. Şekil 3.7.b’de %85 grafit kullanılarak üretilmiş plakalar için karşılaştırmalar yapılmıştır. 3.7.c’de ise %90 grafit kullanılarak üretilmiş plakalar için karşılaştırmalar yapılmıştır.

ABS-grafit kompozit plakaların farklı sıcaklıklarda iletkenlik değerlerinin değişiminin görülebilmesi için denemeler yapılmış ve ilk elektriksel iletkenlik değerleri elde edilmiştir. 80 MPa kalıplama basıncı altında 120°C, 140°C ve 160°C’de plakalar basılmıştır. Sırasıyla bu sıcaklıklar için 27,70 S/cm, 14,72 S/cm ve 11,84 S/cm değerleri elde edilmiştir. ABS kullanılarak üretilcek plakalar için sıcaklık arttıkça iletkenliğin düşmesi sebebiyle yüksek sıcaklıkların uygun olmadığı görülmüştür.

3.5.1.2. Bentonit Katkısının Elektriksel İletkenlik Üzerine Etkisi

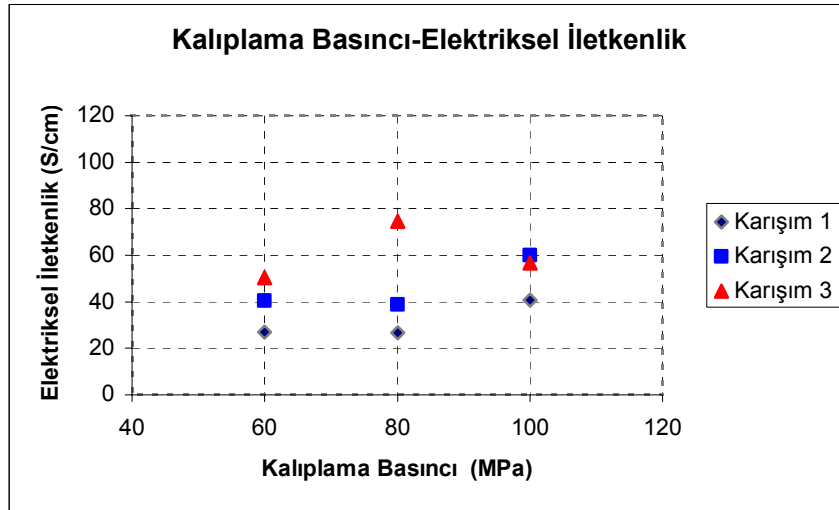
Grafit-bakalit karışımına bentonit katılarak, bunun elektriksel özelliklere katkısı incelenmiştir.



Şekil 3.8 120°C sıcaklıkta kalıplanmış ticari bakalit –grafit(%80)-bentonit kompozit plakaların elektriksel iletkenlik değerleri

Şekil 3.8’de dolgu malzemesi olarak kullanılan bentonit ile hazırlanmış olan plakaların kalıplama basıncı ile elektriksel iletkenliği arasındaki ilişki gösterilmiştir. Bentonit katkısının yüksek kalıplama basınçları için katkısız plakalara göre iletkenliği arttırdığı gözlemlenmiştir. Bu bentonitin paketlenme oranının yüksek basınçlarda polimere göre daha iyi olduğundan kaynaklanmaktadır (plaka kalınlığı_{bentonitli} > plaka kalınlığı_{polimerli}). Grafik bentonit katkı miktarlarına göre değerlendirildiğinde, bentonit miktarı ve kalıplama basıncının artması ile elektrik iletkenliğinin arttığı açıkça görülmektedir.

R3 reçinesi ile hazırlanan numunelerin diğer reçinelerle hazırlanan numunelere göre daha iyi özellik göstermesi ve üretim kolaylığı nedeniyle bu deneylerde tercih edilmiştir. Mukavemet değerlerinin çok düşük olduğundan bakalit kompoziti yerine grafit, R3 reçinesi ve bentonit eklenerek karışımlar hazırlanmıştır.



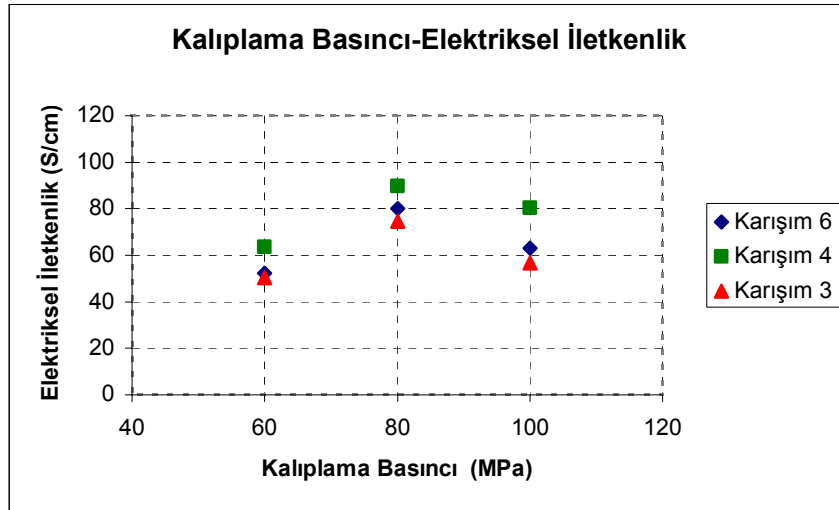
Şekil 3.9. Sabit grafit oranı ile değişen bentonit oranına göre R3 reçinesi ile hazırlanmış plakaların elektriksel iletkenliklerinin kalıplama basıncına göre değişimi;

Karışım 1: %75 Grafit + % 0 Bentonit + %25 Polimer

Karışım 2: %75 Grafit + % 5 Bentonit + %20 Polimer

Karışım 3: %75 Grafit + % 10 Bentonit + %15 Polimer

Şekil 3.9 bentonit katkısı kullanılmadan hazırlanan karışımın elektriksel iletkenliğinin bentonit katkısı ile arttığını göstermektedir. Plakaların elektriksel iletkenliği grafit oranı ile doğrudan orantılıdır. Hazırlanan karışımlarda grafit oranı sabit tutularak bentonit oranı ile polimer oranı değiştirilmiştir. Böylece bentonitin iletkenliğe etkisi görülmeye çalışılmıştır. Bakalit ile yapılan çalışmalarda bentonit katkısının yüksek kalıplama basınçları için katkısız plakalara göre iletkenliği arttırdığı gözlemlenmiştir. R3 reçinesi ile yapılan çalışmalarda 80 MPa kalıplama basıncında en yüksek elektrik iletkenliği değerleri tespit edilmiştir. 100 MPa kalıplama basıncı için %5'ten fazla bentonitin iletkenliği arttırmadığı tespit edilmiştir.



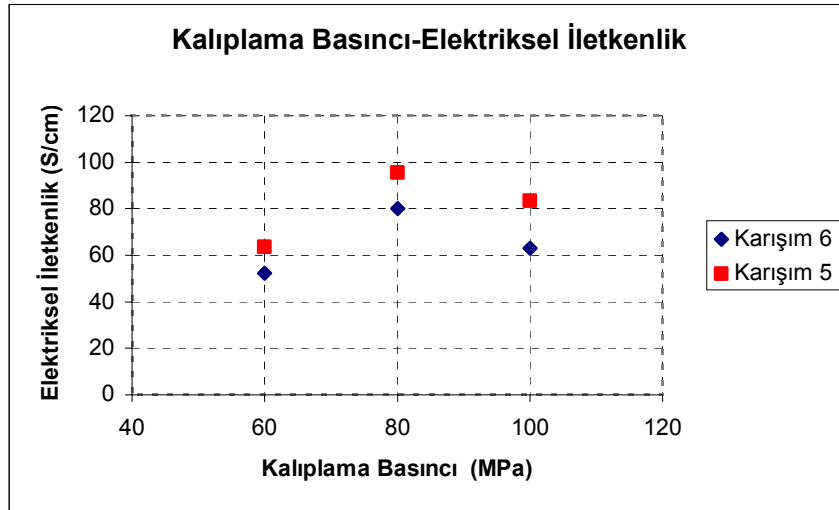
Şekil 3.10. Sabit polimer oranı ile değişen bentonit oranına göre R3 reçinesi ile hazırlanmış plakaların elektriksel iletkenliklerinin kalıplama basıncına göre değişimi;

Karışım 6: %85 Grafit + % 0 Bentonit + %15 Polimer

Karışım 4: %80 Grafit + % 5 Bentonit + %15 Polimer

Karışım 3: %75 Grafit + % 10 Bentonit + %15 Polimer

Şekil 3.10’da polimer oranı sabit tutulup, grafit ve bentonit oranları değiştirilerek bunun elektriksel iletkenlik üzerine etkisi tespit edilmeye çalışılmıştır. Analizlerde elde edilen veriler değerlendirildiğinde grafit oranının arttırılması elektriksel iletkenliğin arttırılması için tek kriter olarak görülmemiştir. Bu değerlendirmelere göre en iyi sonuçlar %5 oranında bentonit katkısı ile hazırlanan karışımlarda tüm kalıplama basınçları için elde edilmiştir. Ayrıca bentonit oranının %10 olduğu plakalarda en düşük elektrik iletkenliği değerlerine sahip olması bentonitin belli bir orandan sonra iletkenliği arttırmadığını göstermektedir.



Şekil 3.11. Sabit grafit miktarı ile değişen bentonit miktarına göre R3 reçinesi ile hazırlanmış plakaların elektriksel iletkenliklerinin kalıplama basıncına göre değişimi;
 Karışım 6: %85 Grafit + % 0 Bentonit + %15 Polime
 Karışım 5: %85 Grafit + % 5 Bentonit + %10 Polimer

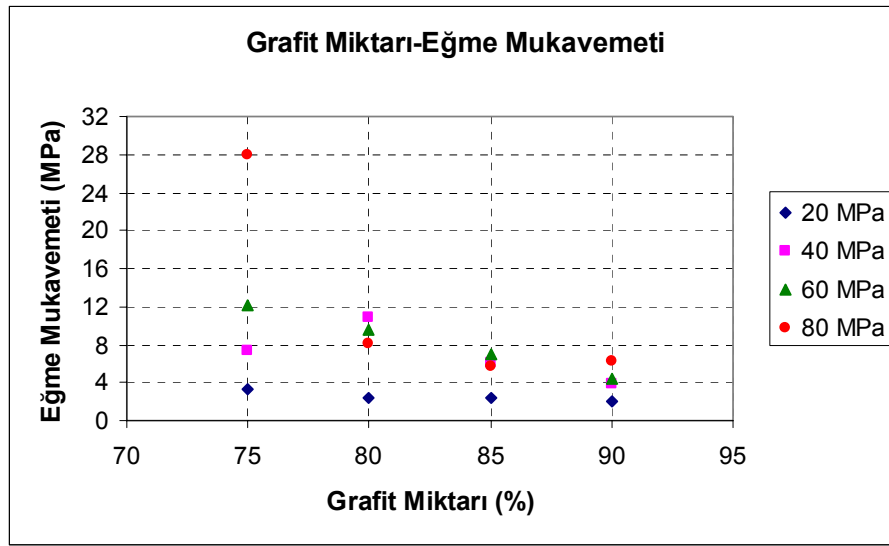
Şekil 3.9’da %75 oranında grafit kullanılarak hazırlanan numuneler ile analizler yapılmıştır. Şekil 3.11’de ise %85 oranında grafit kullanılarak, bentonit oranı ile polimer oranı değiştirilerek grafik elde edilmiştir. Bentonit katkısının iletkenlik değerini arttırdığı görülmüştür.

3.5.1. Mekanik Özellikler

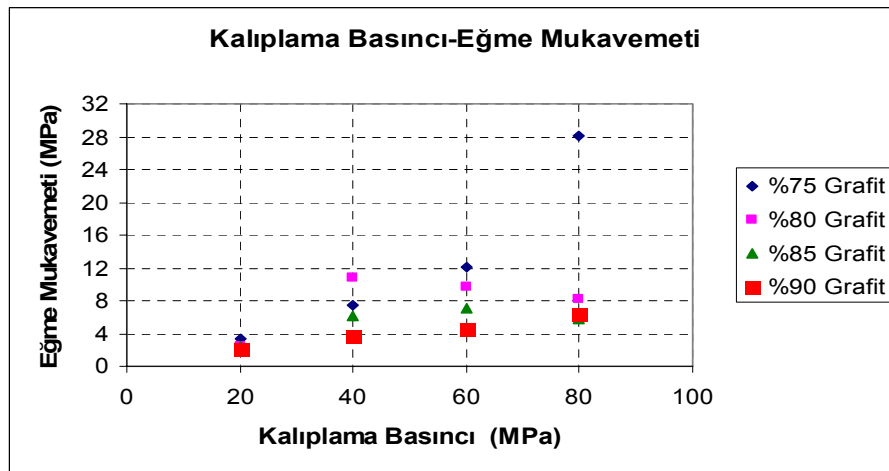
Plakaların eğme mukavemetlerinin tespit edilebilmesi için farklı karışım oranlarında, farklı kalıplama basınçları uygulanarak ASTM D-790 standartlarına uygun üretim yapılmıştır. Numuneler oda sıcaklığında Instron mekanik analiz cihazı ile test edilmiştir. Üretilen örneklerle eğme ve basma analizleri yapılmıştır.

3.5.2.1. Polimerlerin Eğme Mukavemeti Üzerine Etkisinin Karşılaştırılması

Yapılan analizlerde ilk kullanılan polimer ticari bakalittir. Grafit miktarları yüzdelere (%) ifade edilmiştir. Değişken parametreler olarak karışım oranı, kalıplama basıncı ve kalıplama sıcaklığı kullanılmıştır



Şekil 3.12. 120°C sıcaklıkta kalıplanmış ticari bakalit-grafit kompozit plakaların eğme mukavemeti değerleri

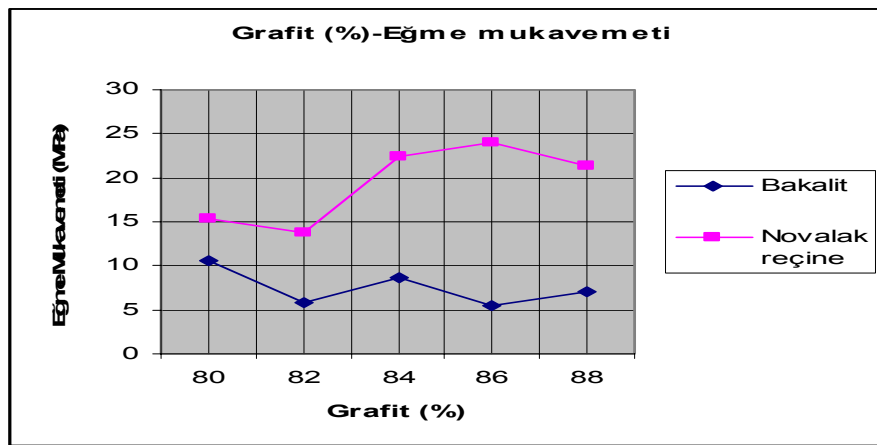


Şekil 3.13. 120°C sıcaklıkta kalıplanmış ticari bakalit-grafit kompozit plakaların eğme mukavemeti değerleri

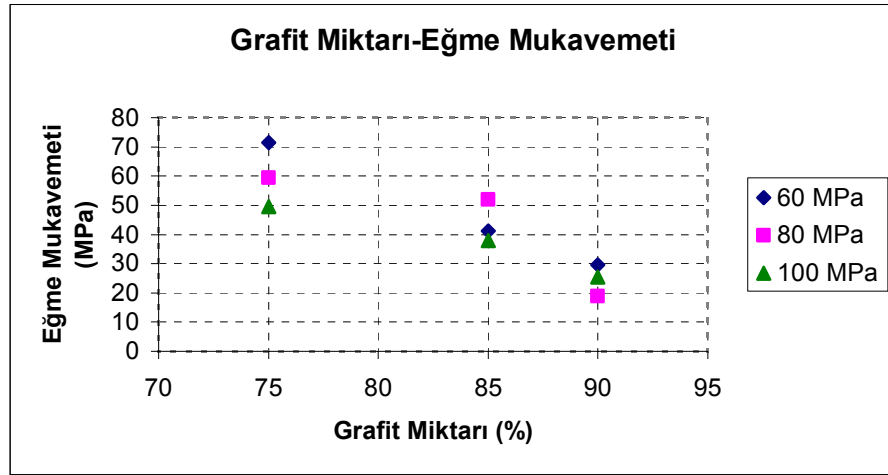
Grafit kompozit plakalarda polimer miktarının artması ile eğme mukavemeti artmaktadır. Şekil 3.12’de görüldüğü gibi yapılan 3 nokta eğme testleri sonucunda genel olarak artış olmaktadır. Düşük polimer miktarı kullanılarak hazırlanan plakaların eğme mukavemetlerinin hedeflerin çok altında kaldığı açıkça gözlemlenmiştir.

Kalıplama basıncı ile eğme mukavemeti arasındaki ilişki Şekil 3.13’de gösterilmiştir. Grafik incelendiğinde kalıplama basıncının artması ile eğme mukavemetinin arttığı tespit edilmiştir. Kalıplama basıncını arttırmak, kompozit karışımının preslenmesi sırasında oluşan ilk yoğunluğu arttırmaktadır. Bu durum eğme mukavemetinin artmasına katkıda bulunmaktadır.

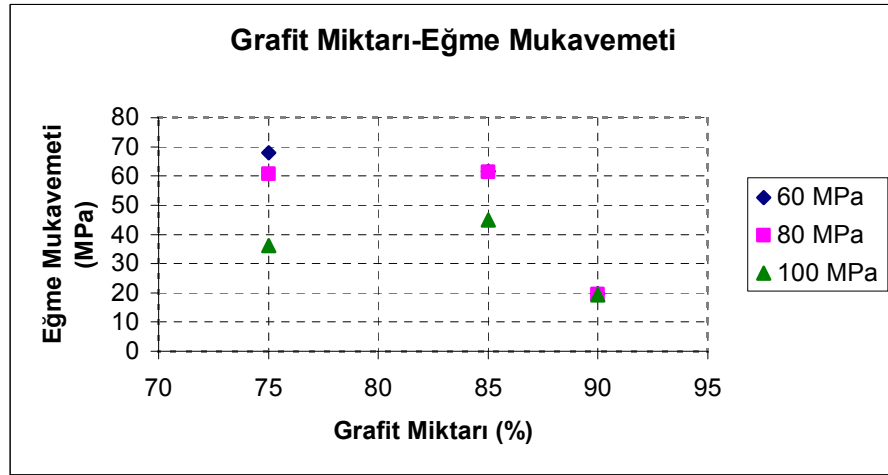
Yapılan deneysel çalışmalarda kullanılan ikinci polimer novalak reçinedir. Novalak reçine ile üretilen kompozit plakalar içinde en yüksek eğme mukavemeti 23,96 MPa olarak elde edilmiştir. Ayrıca “ticari bakalit” kullanılarak üretilen kompozit plakaların en yüksek eğme mukavemeti ise 10,64 MPa olarak bulunmuştur. Referans plakaya ve literatürdeki mukavemet değerleri ile karşılaştırıldığında (45-55 MPa [2021]) daha düşük görünen bu değerlerin optimize edilmemiş presleme basıncı ve sıcaklığından kaynaklandığı düşünülmektedir.



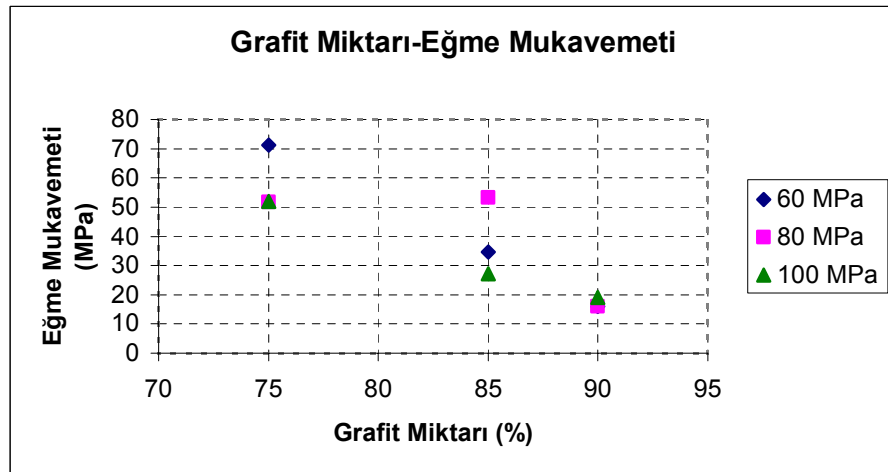
Şekil 3.14. 120 °C sıcaklıkta 20 MPa basınç uygulanarak elde edilmiş kompozit plakaların eğme mukavemeti değerleri



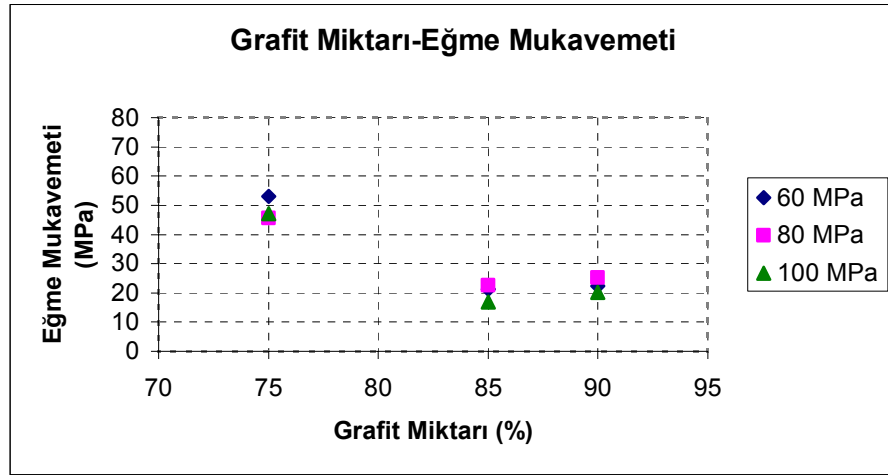
a)



b)



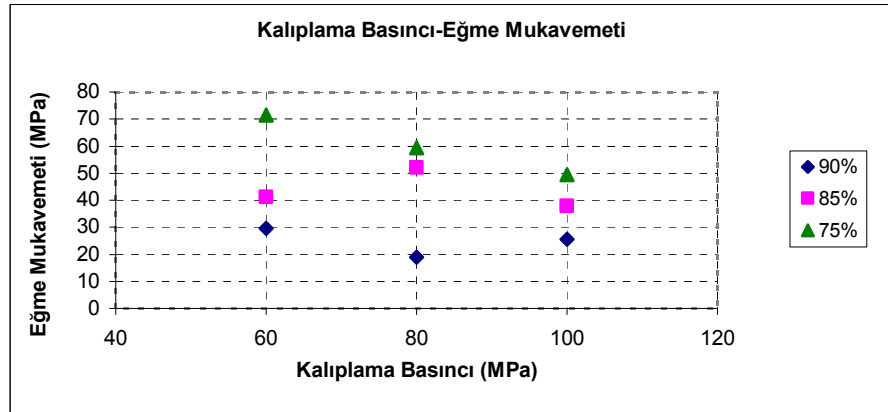
c)



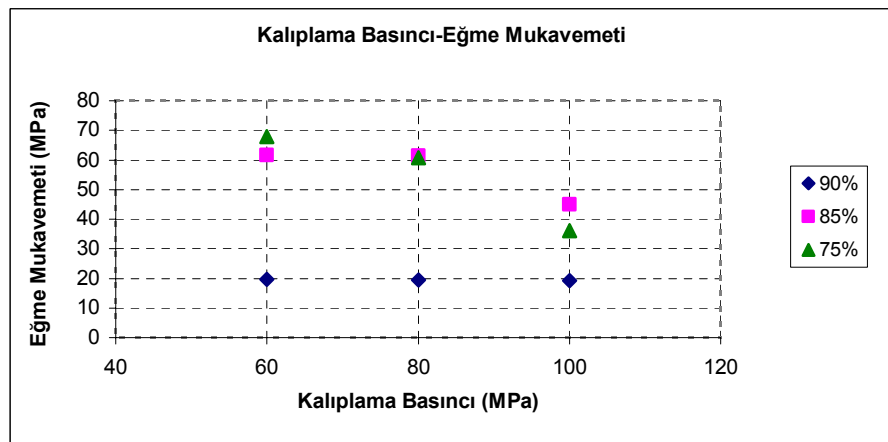
d)

Şekil 3.15. 140°C sıcaklıkta kalıplanmış a) R1 b) R2 c) R3 d) R4 reçineleri kullanılarak hazırlanmış farklı kalıplama basınçlarında grafit kompozit plakaların eğme mukavemetinin polimer oranı ile değişimi

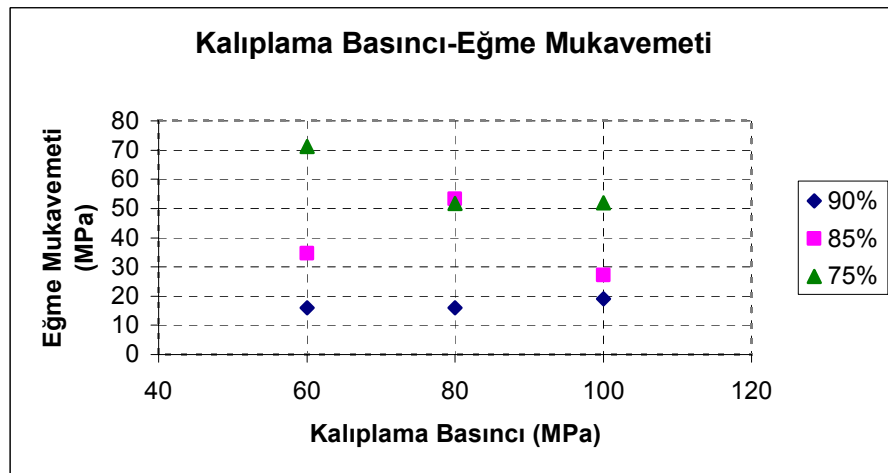
Şekil 3.15 polimer oranının artışıyla mukavemet değerleri arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Grafikler incelendiğinde genel olarak grafit oranının artışı ile birlikte eğme mukavemetlerinin azaldığı görülmüştür. Ancak bağlayıcı oranının artmasına rağmen eğme mukavemetlerinde düşüşlerin olduğu durumlar mevcuttur. %25 oranında R1, R2 ve R3 reçineleri kullanıldığında eğme mukavemetinin 71 MPa değerine ulaşabildiği görülmüştür. Elektrik iletkenliği değerleri polimer oranıyla ters orantılı olarak değişmesinden dolayı %25 polimer yerine %15 tercih edilmektedir. Bu amaçla %15 reçine kullanılarak hazırlanan plakaların mukavemet değerlerinin incelenmesi sonucunda R1, R2 ve R3 reçinelerinin 55-65 MPa aralığında eğme mukavemet değerlerine ulaştığı görülmektedir. Bu sonuçlar 59 MPa olarak belirlenmiş minimum eğme mukavemeti hedeflerine ve literatür çalışmalarına oldukça yakın değerlerdir.



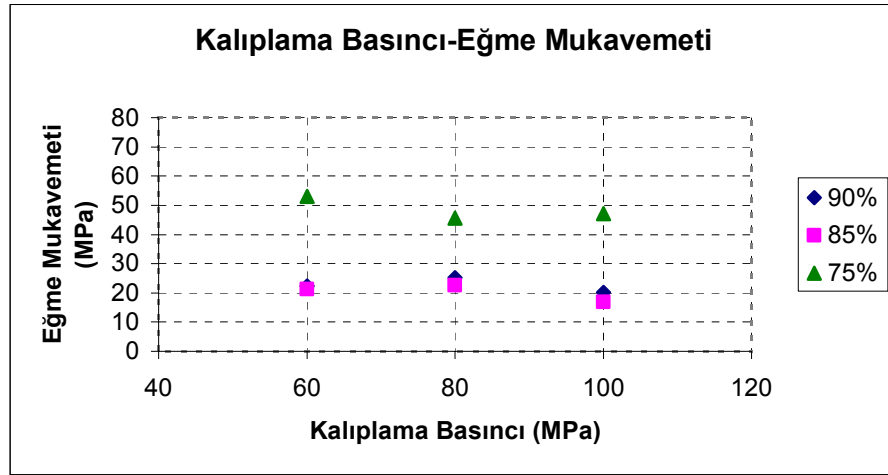
a)



b)



c)

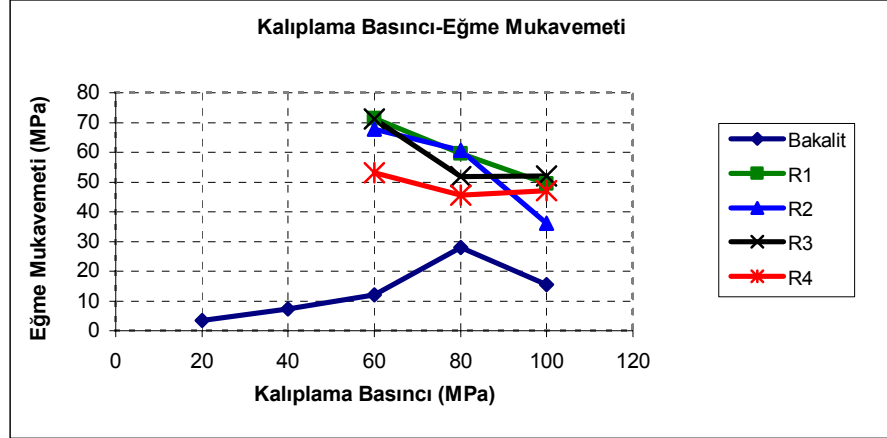


d)

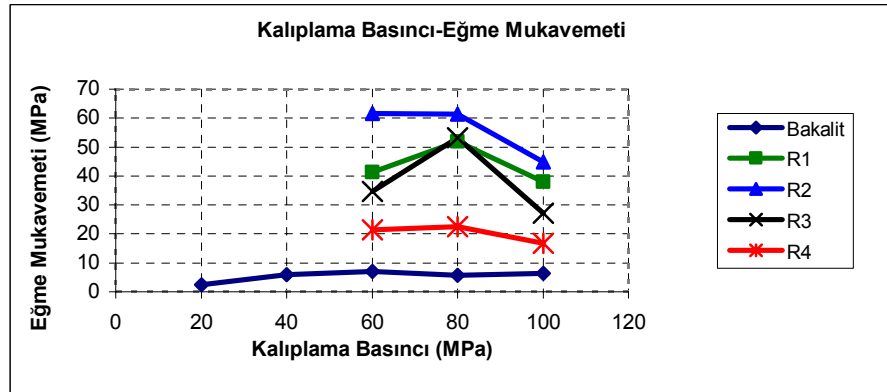
Şekil 3.16. 140°C sıcaklıkta kalıplanmış a) R1 b) R2 c) R3 d) R4 reçineleri kullanılarak hazırlanmış farklı polimer oranlarında grafit kompozit plakaların eğme mukavemetlerinin kalıplama basıncı ile değişimi

Şekil 3.16’da kalıplama basıncının eğme mukavemeti üzerine etkisinin görülebileceği deney sonuçları sunulmuştur. %25’lik reçineler kullanılarak hazırlanan tüm numunelerde en yüksek eğme mukavemetlerinin 60 MPa kalıplama basıncında elde edildiği grafiklerden görülmektedir. R4 reçinesi dışında %15 polimer kullanılarak hazırlanan plakaların eğme mukavemet değerlerinin yüksektir. Basıncın 100 MPa olarak uygulanması mukavemet üzerine ciddi bir katkı sağlamamıştır.

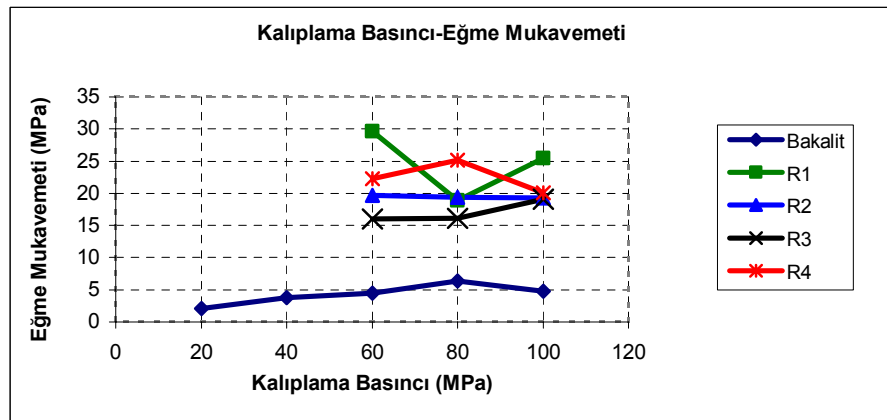
3.5.2.2. Polimerlerin Eğme Mukavemetlerinin Karşılaştırılması



a)



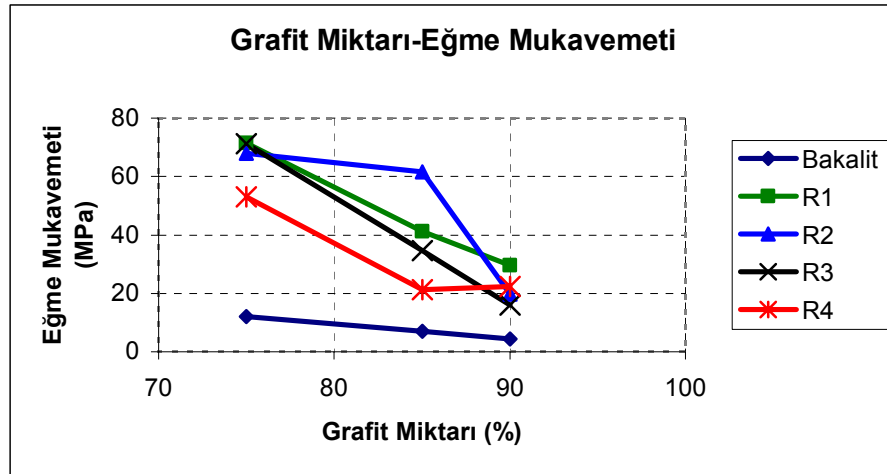
b)



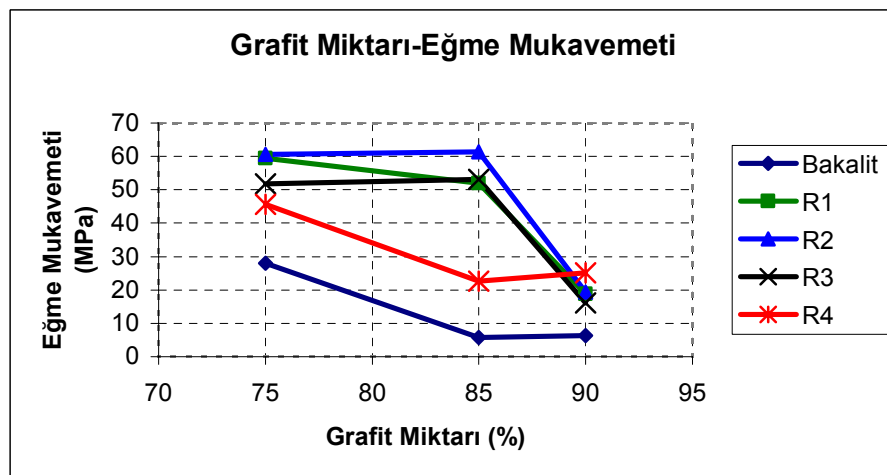
c)

Şekil 3.17 a) %75 Grafit-%25 Polimer b) %85 Grafit-%15 Polimer c) %90 Grafit-%10 Polimer kullanılarak hazırlanmış plakaların eğme mukavemetlerinin kalıplama basıncı ile değişimi

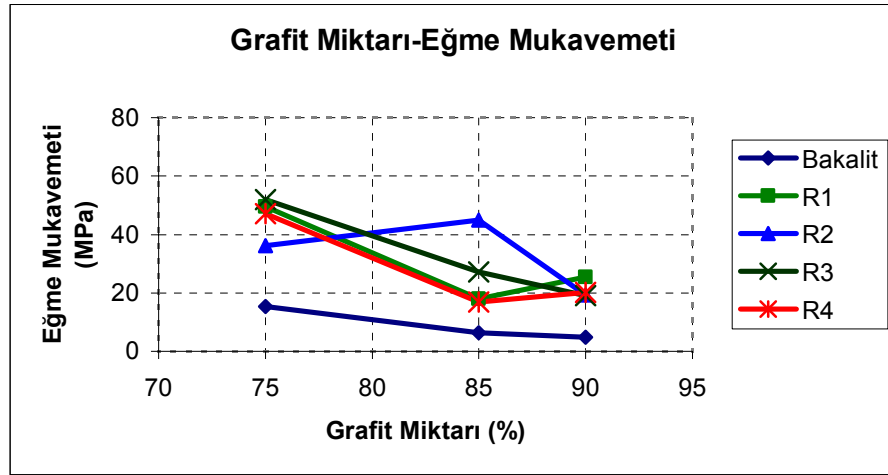
Bağlayıcı olarak kullanılan ticari bakalit, R1, R2, R3 ve R4 reçinelerinin birbirilerine olan üstünlüklerinin anlaşılabilmesi için Şekil 3.17'deki grafikler incelenmiştir. Buna göre diğer reçinelere göre yüksek elektriksel iletkenliğe sahip bakalit kompozit plakaların eğme mukavemetleri, diğer reçinelerle karşılaştırıldığında oldukça düşüktür. Şekil 3.17.b'de görülen R2 reçinesinin %15'lik karışımı kullanıldığında tüm kalıplama basınçları için diğer reçinelere göre daha iyi sonuçlar alınmıştır. R1 reçinesinin de Şekil 3.17.a ve Şekil 3.17.c incelendiğinde yüksek eğme mukavemet değerlerine ulaşabileceği görülmektedir. R3 ve R4 reçineleri farklı bağlayıcı oranlarında iyi denebilecek mukavemet değerlerine ulaşmışlardır.



a)



b)



c)

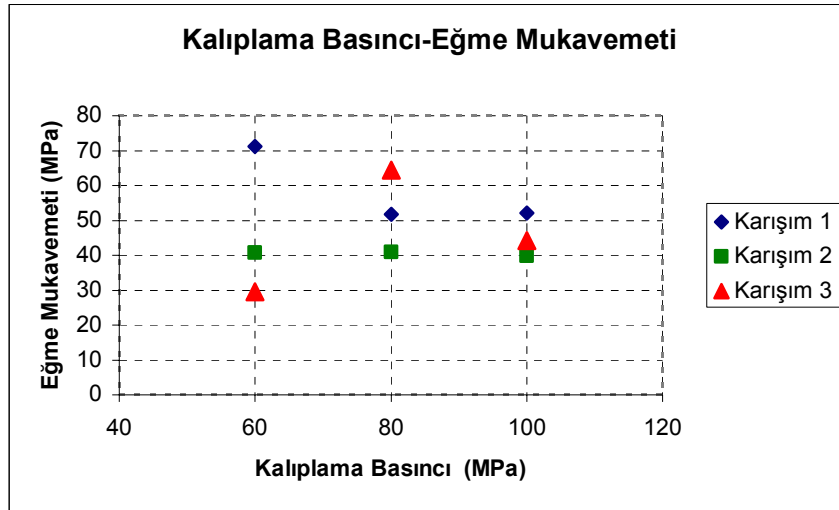
Şekil 3.18. a) 60 MPa b) 80 MPa c) 100 MPa kalıplama basıncında hazırlanmış plakaların eğme mukavemetlerinin grafit oranına göre değişimi

Şekil 3.18’de polimer oranlarının değişimi ile değişik kalıplama basınçlarında mukavemet değerlerinin nasıl etkilendiği görülmektedir. Yüksek oranda bağlayıcı (%25) kullanılarak hazırlanan numuneler ile düşük oranda bağlayıcı (%10) kullanılan numuneler arasındaki eğme mukavemeti değişimleri açıkça görülmektedir.

Eğme mukavemeti analizleri için ABS, PP ve VAE kullanılarak eğme numuneleri hazırlanmıştır. Ancak yapılan analizlerde malzemede homojenlik problemi olduğu anlaşılmıştır. Bu sebeple bu sonuçlar hakkında bir yorum yapılmamıştır.

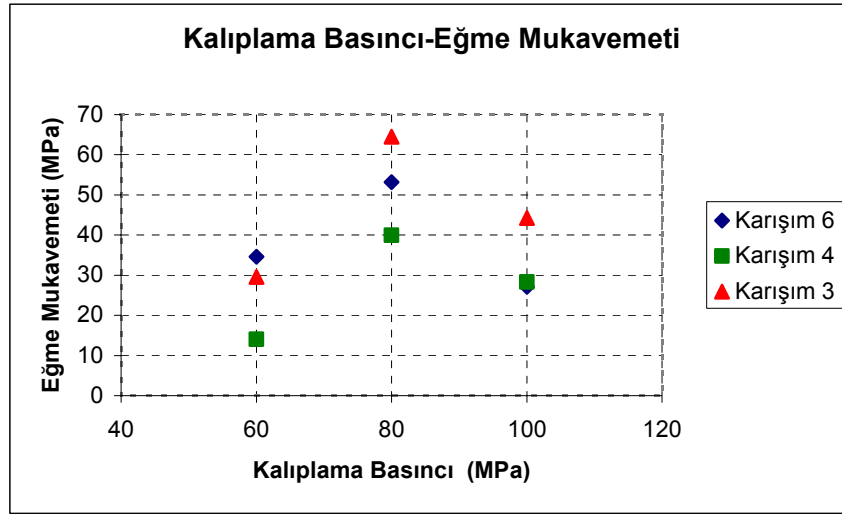
3.5.2.3. Bentonit Katkısının Eğme Mukavemetine Etkisi

Bu bölümde bentonit katkısının, çalışmanın asıl amacı olan eğme mukavemetine etkisinin anlaşılması amacıyla yapılan üç nokta eğme testi sonuçları sunulmuştur.



Şekil 3.19. Sabit grafit oranı ile değişen bentonit oranına göre R3 reçinesi ile hazırlanmış plakaların eğme mukavemetlerinin kalıplama basıncına göre değişimi;
 Karışım 1: %75 Grafit + % 0 Bentonit + %25 Polimer
 Karışım 2: %75 Grafit + % 5 Bentonit + %20 Polimer
 Karışım 3: %75 Grafit + % 10 Bentonit + %15 Polimer

Şekil 3.19 incelendiğinde 60 MPa'lık kalıplama basıncı ile bentonit kullanılmadan hazırlanan plakaların eğme mukavemetlerinin çok yüksek olduğu görülmüştür. Sadece 80 MPa'lık basınç uygulandığında mukavemet değerinin artış gösterdiği grafikten anlaşılmıştır. Buradan mevcut polimer oranında meydana gelen azalmanın mukavemet değerini azaltmış olduğu açıkça görülmektedir. %10'luk bentonit katkısının 80 MPa basınç ile üretim yapıldığında ise ciddi bir mukavemet artışına neden olduğu anlaşılmıştır. Ancak daha yüksek basınç uygulanmasıyla numunenin içyapısında meydana gelebilecek gerilmeler dolayısıyla mikro çatlaklar oluşabileceği ve numunenin mukavemetinin bu sebeple düşmüş olabileceği düşünülmektedir. Elde edilen sonuçlar bu ön görüşü destekler niteliktedir. Şekil 3.19 tekrar incelendiğinde %10 bentonit katkısı ile 80 MPa'da hazırlanan numunelerin elektriksel iletkenliklerinin katkısız numunelere göre yaklaşık 3 kata kadar artmış olduğu görülmektedir (26,83 S/cm' den 74,50 /cm'e yükselmiştir).



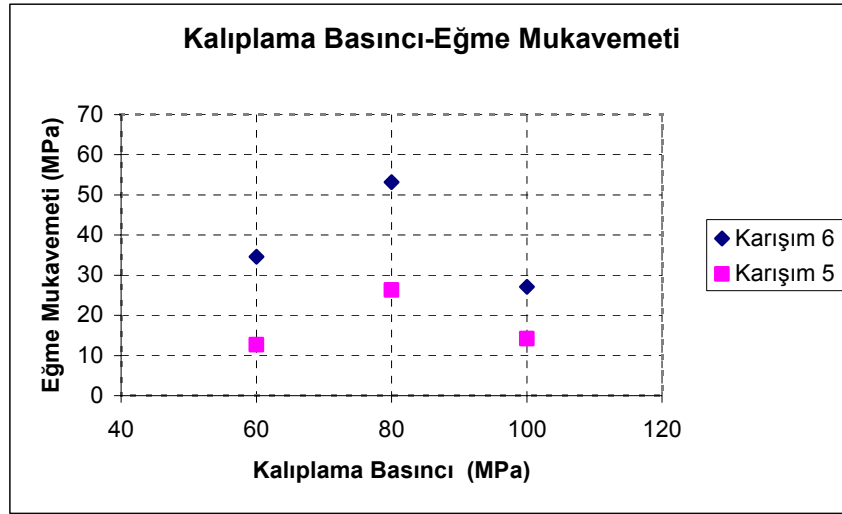
Şekil 3.20. Sabit polimer oranı ile değişen bentonit oranına göre R3 reçinesi ile hazırlanmış plakaların eğme mukavemetlerinin kalıplama basıncına göre değişimi;

Karışım 6: %85 Grafit + % 0 Bentonit + %15 Polimer

Karışım 4: %80 Grafit + % 5 Bentonit + %15 Polimer

Karışım 3: %75 Grafit + % 10 Bentonit + %15 Polimer

Polimer oranında meydana gelen azalmanın mukavemet değeri üzerinde bentonitin katkısını sınırlayabileceği düşünülerek sabit bağlayıcı oranı ile grafit oranı değiştirilerek bentonitin mukavemet üzerine etkisi anlaşılmaya çalışılmıştır. Buna göre yapılan analizler sonucunda Şekil 3.20’de 80 ve 100 MPa basınç altında üretilen plakaların eğme mukavemetlerinin ciddi sayılabilecek oranda artmış olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara göre eğme mukavemeti bentonit kullanılmayan plakalara göre yaklaşık 10 MPa ile 16 MPa’lık bir artış göstermiştir.



Şekil 3.21. Sabit grafit oranı ile değişen bentonit oranına göre R3 reçinesi ile hazırlanmış plakaların eğme mukavemetlerinin kalıplama basıncına göre değişimi;
 Karışım 6: %85 Grafit + % 0 Bentonit + %15 Polimer
 Karışım 5: %85 Grafit + % 5 Bentonit + %10 Polimer

Benzer çalışma grafit oranı yükselterek tekrarlanmıştır. Şekil 3.21 incelendiğinde bentonit katkısının düşük bağlayıcı oranlarında mukavemeti bağlayıcı oranının azaltılmış olması dolayısıyla olumsuz yönde daha çok etkilediği görülmüştür. Düşük bağlayıcı oranlarında bentonit katkısının mukavemet üzerine olumlu bir etkisi bulunamamıştır.

3.5.3. Basma Analizi

R4 reçinesi ve grafitten oluşan kompozit malzemenin basma mukavemeti analizi için numune hazırlanmıştır. Üretilen plakaların basma mukavemeti değerlerinin elde edilerek eğme mukavemeti ile birlikte plakaların mekanik mukavemetleri hakkında bilgi vereceği düşünülerek deneyler gerçekleştirilmiştir. Grafit tozunun düşük yoğunluklu ve yüksek hacimli olması nedeniyle kalıplama sırasında zorluklar yaşanmıştır. Literatür değerleri ile karşılaştırılabilmesi açısından sınırlı sayıda sadece R4 reçineli örnek kullanılmıştır. %15 ve %25 oranında bağlayıcı kullanılarak, 40

MPa, 60 MPa ve 80 MPa kalıplama basıncı ile basma numuneleri hazırlanmıştır. Instron mekanik analiz cihazı ile yapılan basma testleri sonucunda R4 reçinesi ile üretilen plakalardan veriler elde edilmiştir.

Tablo 3.1. R4 reçinesi ile farklı polimer oranlarında, farklı kalıplama basınçlarında hazırlanan numunelerin basma mukavemet değerleri

	40 MPa	60 Mpa	80 Mpa
% 15	46,84 Mpa	46,91 Mpa	43,85 Mpa
% 25	32,72 Mpa	31,91 Mpa	31,53 Mpa

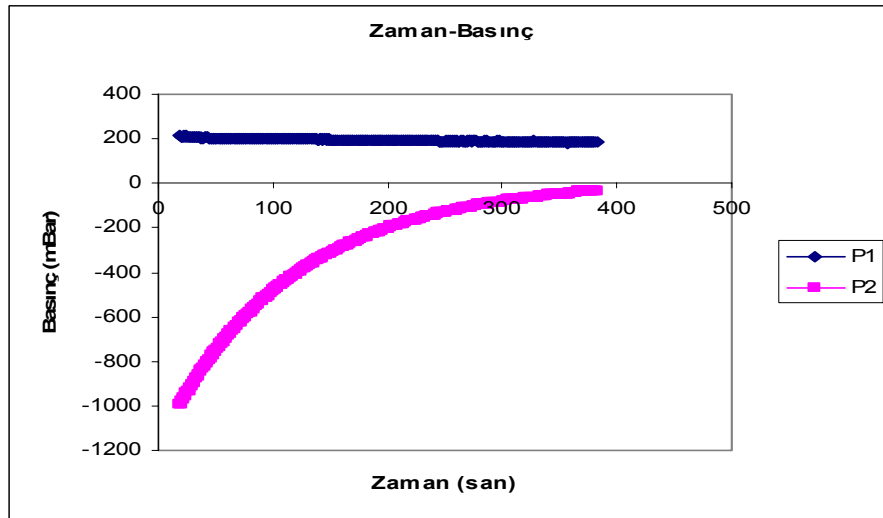
Eğme mukavemeti diğer reçinelere göre daha düşük değerlere sahip olan R4 reçinesine ait veriler, hedeflenen 41 Mpa ile karşılaştırılabilir düzeydedir [30]. Bunun yanında literatürde 50 Mpa'dan yüksek mukavemet değerlerine ulaşıldığı görülmüştür [31].

3.5.4. Gaz Geçirgenlik Analizleri

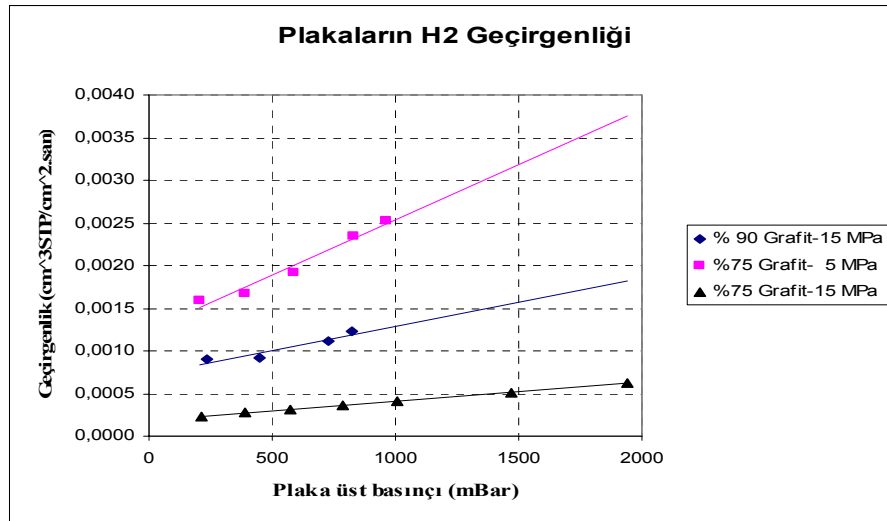
Yakıt hücreleri için plakaların düşük gaz geçirgenlik değerlerine sahip olması gerekmektedir. Hidrojen gazının küçük molekül yapısı sebebiyle depolanması oldukça güçtür. Bununla birlikte yakıt hücresinde, yakıt olarak kullanılan hidrojenin sistem içerisinde en verimli şekilde kullanımı, verim açısından önemlidir. Dolayısıyla plakanın akış kanalları içerisinde dolaşan hidrojenin, plakaların yüzeylerinden difüzyonu önlenmeli ve buna göre tasarlanmalıdır [32]. Bunun için gaz geçirgenliği düşük plakaların üretilmesi gerekmektedir. Yakıt hücresinde kullanılacak plakalar için hidrojen gazı geçirgenliğinin 6×10^{-6} $\text{cm}^3 \cdot \text{STP} \cdot \text{cm} / \text{cmHg} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}$ değerinden daha düşük olması beklenmektedir [33].

Gaz geçirgenlik analizleri için basınç değişimi prensibinden yararlanılarak basit bir düzenek kurulmuştur. Analiz yapılmadan önce plakanın alt tarafı vakum altına alınmaktadır. Daha sonra plakanın üst tarafından sabit basınçta gaz gönderilmektedir. Son olarak plakanın alt tarafından düzeneğe ilave edilmiş basınç transduseri tarafından ölçümler alınmaktadır.

Gaz geçirgenlik analizleri ilk olarak ticari bakalıkle hazırlanan plakalara uygulanmıştır. Deneylere başlarken plakanın alt kısmından vakum uygulanmış ve ortam basıncı -995 mBar'a kadar düşürülmüştür. Öncelikle sistem içindeki olası kaçağların tespiti için yarım saat süresince sisteme gaz verilmeden beklenmiştir. Daha sonra sistem kapatılarak gaz verilmiş ve gaz basıncı ayarlandıktan sonra veri alınmaya başlanmıştır. Yaklaşık 3 saat sonunda elde edilen veriler sonucunda her plaka için gaz geçirgenlik değerleri bulunmuştur.



Şekil 3.22. Plakaların iki tarafındaki basınç değişimini gösteren örnek zaman-basınç grafiği



Şekil 3.23. Grafit-Bakalit kompozit plakaların uygulanan giriş basıncına göre gaz geçirgenlik verileri

Elde edilen veriler literatürdeki sonuçlarla karşılaştırıldığında hedeflerin çok altında olduğu görülmektedir. PEM tipi yakıt hücreleri için $2 \times 10^{-6} \text{cm}^3(\text{cm}^2\text{s})^{-1}$ gaz geçirgenlik değeri göz önünde bulundurulduğunda, numunelerin gaz geçirgenlik değerlerinin 10^{-4} mertebelerinde olmasının üretilen plakaların çok gözenekli bir yapıya sahip olmasından kaynaklanmaktadır.

Elde edilen gaz geçirgenlik değerlerinin literatür değerlerinin ve hedeflerin çok altında olduğu açıkça görülmektedir ($< 1 \times 10^{-9} \text{cm}^3 \text{STP.cm/cmHg.cm}^2.\text{s}$). Değişik kompozisyonda, farklı kalıplama basınçlarında üretilen plakalarla yapılan deneylerde sadece 8 no'lu numunenin diğer plakalara göre daha kötü olduğu ve istenen değer altında kaldığı görülmüştür. En iyi sonuca R1 reçinesi kullanılarak hazırlanan 1 no'lu numunede ulaşılmıştır.

Bu sonuçların elde edilmesi sonrasında bakalit kullanılarak hazırlanan plakalar ile deneyler tekrarlanmış, ancak sonuç değişmemiştir. Dolayısıyla deney düzeneğinin yalıtımı ile ilgili herhangi bir eksikliğin olmadığı, bakalit ile üretilen plakaların gaz

geçirgenlik değerlerinin çok yüksek olduğu yapılan karşılaştırmalar sonucunda tespit edilmiştir.

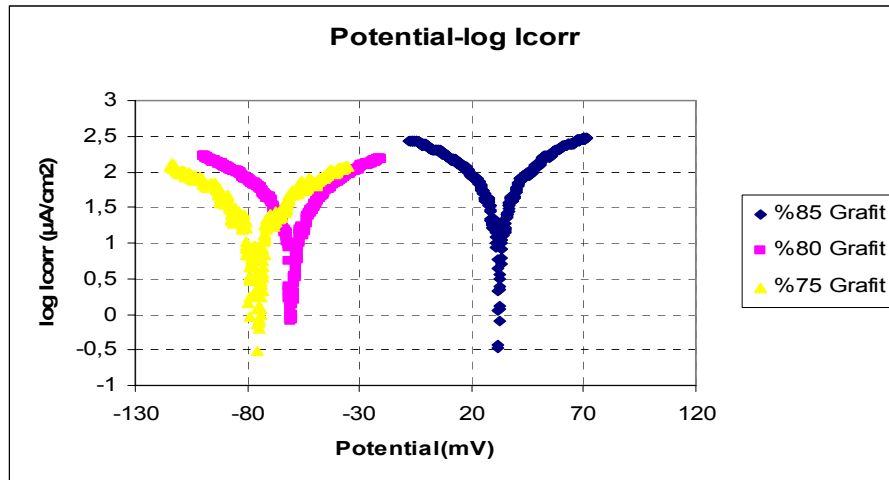
Tablo 3.2. R1, R2, R3, R4 reçineleri kullanılarak hazırlanan plakaların gaz geçirgenlik değerleri (Oda sıcaklığında yaklaşık 1000 mBar giriş basıncı uygulanarak, H₂ gazı ile gerçekleştirilmiştir).

NUMUNE		Gaz Geçirgenlik (cm ³ ·STP.cm/cmHg.cm ² .s)	Polimer türü
1	%85Grafit,60 MPa	$3,77 \times 10^{-9}$	Reçine 1
2	%85Grafit,80 MPa	$4,02 \times 10^{-9}$	Reçine 1
3	%75Grafit,80 MPa	$5,04 \times 10^{-9}$	Reçine 1
4	%85Grafit,60 MPa	$6,23 \times 10^{-9}$	Reçine 2
5	%85Grafit,80 MPa	$3,82 \times 10^{-8}$	Reçine 2
6	%75Grafit,80 MPa	$7,18 \times 10^{-9}$	Reçine 3
7	%85Grafit,60 MPa	$3,85 \times 10^{-6}$	Reçine 4
8	%85Grafit,80 MPa	$1,35 \times 10^{-5}$	Reçine 4
9	%75Grafit,80 MPa	$5,14 \times 10^{-9}$	Reçine 4
10*	%75Grafit,80 MPa	$1,52 \times 10^{-9}$	Reçine 4*

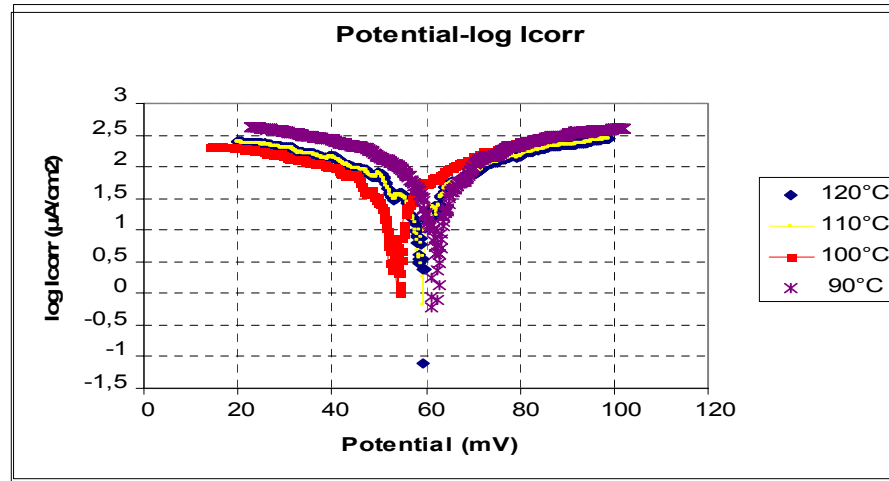
*Bu numune deneyinde azot gazı kullanılmıştır.

3.5.5. Elektrokimyasal Analizler

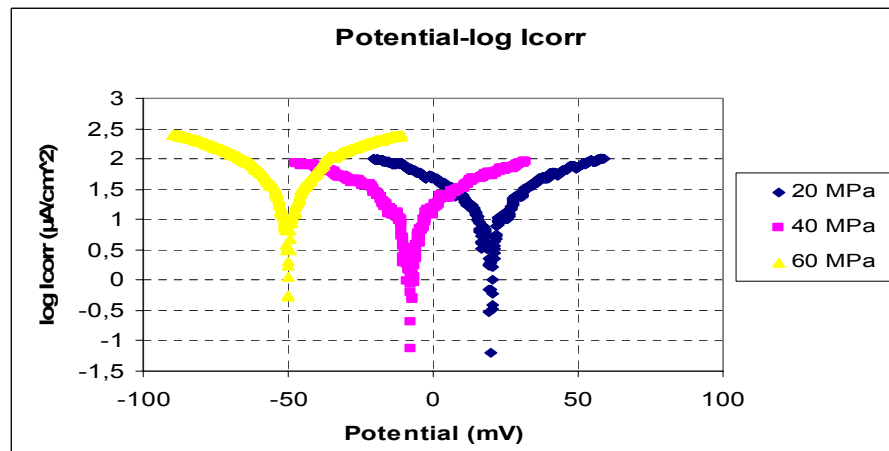
PEM tipi yakıt hücresinin çalışma sırasında pH değeri 0 ile 3,5 arasında değişmektedir [14]. Korozyon ölçümleri VoltaLab PGZ 402 Potansiyometre cihazı kullanılarak yapılmıştır. Oda sıcaklığında 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde -0,5V ‘tan +0,5 V aralığında 1 mV/s tarama hızıyla tafel eğrileri elde edilmiştir. Tüm deneylerden elde edilen değerler 1 ile 2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ aralığında değişmektedir. Tafel eğrileri ve bunlardan elde edilen I_{corr} değerlerinin grafikleri aşağıdadır.



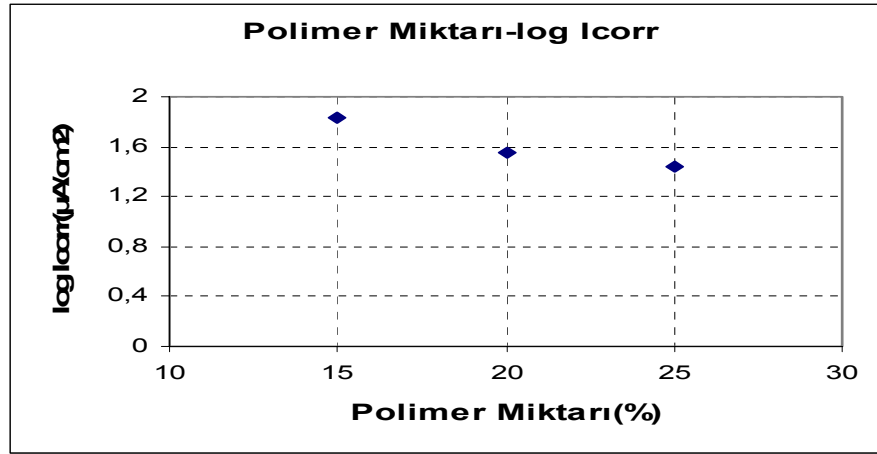
Şekil 3.24. 120°C sıcaklıkta 40 MPa basınçta kalıplanmış ticari bakalit-grafit kompozit plakaların değişen grafit miktarına göre korozyon eğrileri



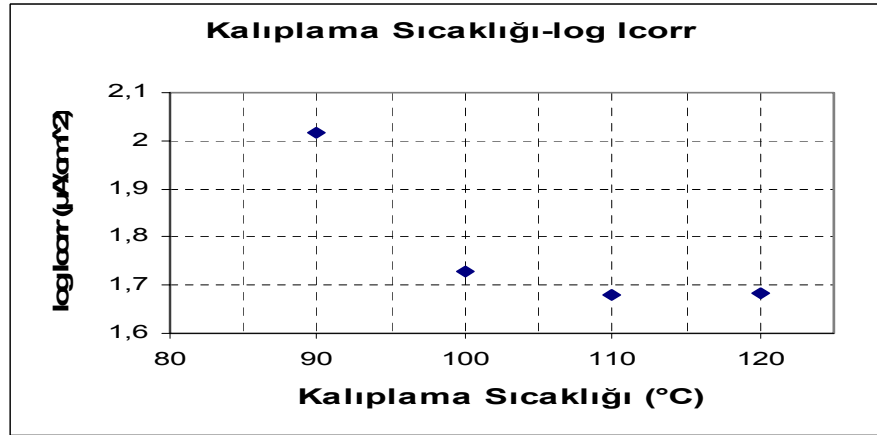
Şekil 3.25. Sabit polimer oranına sahip novalak reçine-grafit (%85) kompozit plakaların 40 MPa sabit kalıplama basıncında, değişen kalıplama sıcaklığına göre korozyon eğrileri



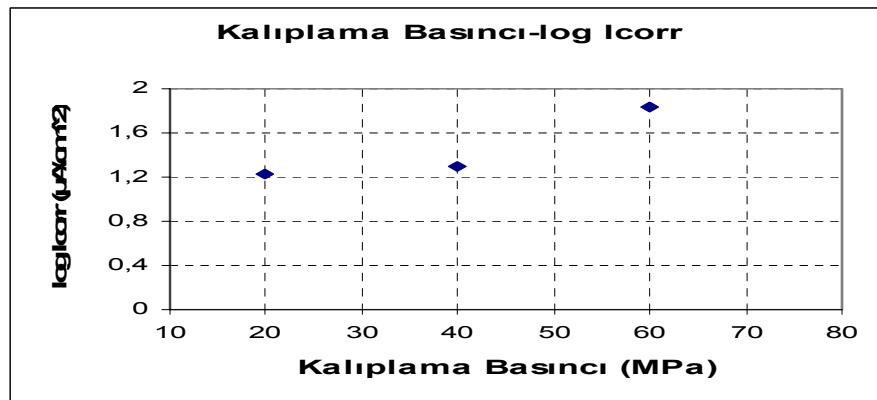
Şekil 3.26. 120°C sıcaklıkta sabit polimer oranına sahip ABS-grafit (%85) kompozit plakaların değişen kalıplama basıncına göre korozyon eğrileri



Şekil 3.27. 120°C sıcaklıkta 40 MPa basınçta kalıplanmış ticari bakalit-grafit kompozit plakaların değişen polimer miktarına göre korozyon değerleri



Şekil 3.28. Sabit polimer oranına sahip novalak reçine-grafit (%85) kompozit plakaların 40 MPa sabit kalıplama basıncında kalıplama sıcaklığına göre korozyon değerleri



Şekil 3.29. 120°C sıcaklıkta sabit polimer oranına sahip ABS-grafit (%85) kompozit plakaların değişen kalıplama basıncına göre korozyon eğrileri

Grafikler incelendiğinde Şekil 3.27’den polimer oranına bağlı olarak korozyon hızında meydana gelebilecek olası değişimler görülebilmektedir. Buna göre polimer miktarı arttıkça korozyon hızında yavaşlama gözlenmiştir. Şekil 3.24’da ise polimer miktarının artması potansiyeli negatife doğru kaydırmıştır. Polimer miktarının azalması ile grafit bağlanmasının azalacağı ve malzemeden daha fazla kayıp olması beklenmektedir. Elde edilen veriler korozyon hızının bununla doğrudan ilgili olduğunu göstermektedir.

Şekil 3.25 ve Şekil 3.28’te farklı sıcaklıklarda ABS kullanılarak basılmış numunelerin sıcaklığa bağlı olarak korozyon hızını verecek tafel eğrileri ve eğrilerden elde edilen akım yoğunluğu değerleri görülmektedir. Şekil 3.28’den kalıplama sıcaklığının artması ile korozyon hızında bir düşüş olduğu anlaşılmıştır.

Şekil 3.26 ve 3.29’daki deneyler, kalıplama basıncı ile korozyon hızı arasındaki ilişkinin anlaşılabilmesi amacıyla yapılmıştır. Kalıplama basıncının azalması ile akım yoğunluğu artmış ve potansiyel daha pozitif yöne doğru kaymıştır. Bu ise uygulanan basıncın artırılması ile korozyon hızının arttığını göstermektedir.

Tablo 3.3. R1, R2, R3, R4 reçineleri, novalak reçine, bakalit ve ABS kullanılarak hazırlanan plakaların korozyon değerleri

Grafite Oranı	60 MPa	80 MPa	
	I_{corr}	I_{corr}	
%85 Grafit	8,26 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	13,19 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	R1 Reçinesi
%75 Grafit	2,84 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	5,06 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	R1 Reçinesi
%85 Grafit	20,44 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	3,91 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	R2 Reçinesi
%75 Grafit	4,33 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	3,15 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	R2 Reçinesi
%85 Grafit	0,43 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	7,71 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	R3 Reçinesi
%75 Grafit	2,69 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	0,15 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	R3 Reçinesi
%85 Grafit	3,20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	0,19 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	R4 Reçinesi
%75 Grafit	4,54 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	5,35 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	R4 Reçinesi
%85 Grafit	48,18 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	x	Novalak reçine*
%85 Grafit	67,83 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	x	Bakalit*
%75 Grafit	27,58 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	x	Bakalit
%85 Grafit	67,63 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	x	ABS

* Bu numuneler 40 MPa kalıplama basıncı ile üretilmiştir.

Literatürde yapılan çalışmalarda korozyon değerinin 16 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 'nin altına düşürülmesi hedeflenmiş, bunun yanında nihai hedef olarak 1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ belirlenmiştir [18]. Tablo 3.3 incelendiğinde yeni reçinelerle hazırlanan plakaların korozyon değerlerinin daha önce ölçümleri yapılmış olan ticari bakalit, novalak reçine ve ABS bağlayıcılı plakalardan çok üstün olduğu anlaşılmaktadır. R2 reçinesi kullanılarak 60 MPa kalıplama basıncı ile hazırlanan %85 grafitlik kompozit plaka dışında tüm plakaların hedeflere ulaştığı görülmektedir.

Bütün deneysel çalışmalar sonrasında üretilen plakalara uygulanan analiz sonuçları Tablo 3.4'te toplanmıştır.

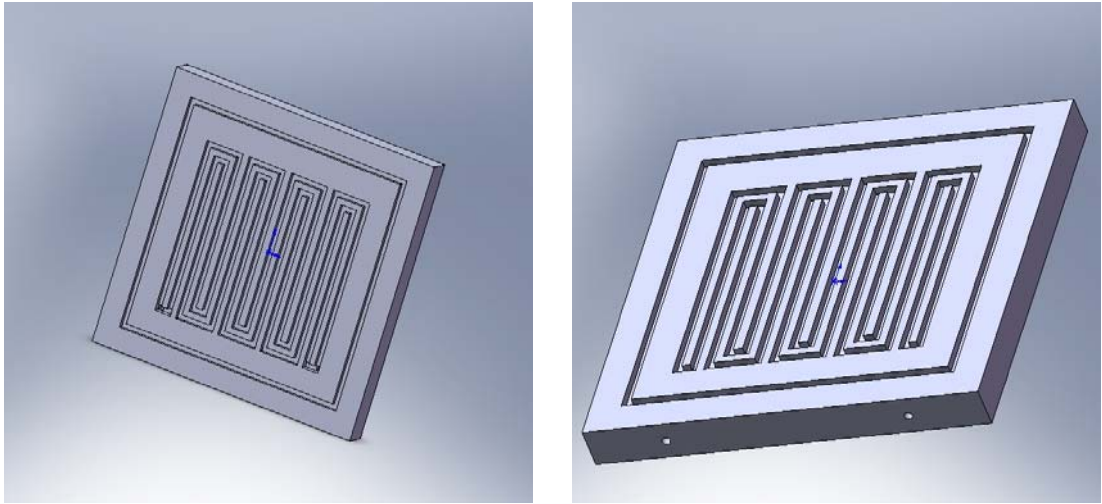
Tablo 3.4. Deneysel çalışmalarda üretilen plakaların analiz sonuçları

No	Numune	Elektriksel İletkenlik (S/cm)	Eğme Mukavemeti (MPa)	Korozyon Direnci ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Gaz Geçirgenlik ($\text{cm}^3 \text{ STP} \cdot \text{cm} / \text{cmHg} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}$)	Temas Direnci ($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Basma Mukavemeti (MPa)
Hedef		>100	>59	<16	2×10^{-6}	<10	>41
1	R1, %10, 60MPa, 140°C	88,66	29,67				
2	R1, %10, 80MPa, 140°C	91,14	18,89				
3	R1, %10, 100MPa, 140°C	103,99	25,48				
4	R1, %15, 60MPa, 140°C	78,08	41,30	8,26	$3,77 \times 10^{-9}$	8,80	
5	R1, %15, 80MPa, 140°C	76,34	52,00	13,19	$4,02 \times 10^{-9}$	9,43	
6	R1, %15, 100MPa, 140°C	66,23	37,95			8,98	
7	R1, %25, 60MPa, 140°C	38,58	71,37	2,84			
8	R1, %25, 80MPa, 140°C	37,95	59,48	5,06	$5,04 \times 10^{-9}$		
9	R1, %25, 100MPa, 140°C	59,17	49,48				
10	R2, %10, 60MPa, 140°C	89,60	19,71				
11	R2, %10, 80MPa, 140°C	89,10	19,42				
12	R2, %10, 100MPa, 140°C	84,96	19,26				
13	R2, %15, 60MPa, 140°C	74,00	61,59	20,44	$6,23 \times 10^{-9}$	7,12	
14	R2, %15, 80MPa, 140°C	61,82	61,45	3,91	$3,82 \times 10^{-8}$	8,73	
15	R2, %15, 100MPa, 140°C	74,62	44,93			10,91	
16	R2, %25, 60MPa, 140°C	31,80	67,84	4,33			
17	R2, %25, 80MPa, 140°C	23,44	60,87	3,15			
18	R2, %25, 100MPa, 140°C	44,84	36,21				
19	R3, %10, 60MPa, 140°C	70,63	16,02				
20	R3, %10, 80MPa, 140°C	72,56	16,07				
21	R3, %10, 100MPa, 140°C	75,60	19,06				
22	R3, %15, 60MPa, 140°C	52,35	34,59	0,43		8,81	
23	R3, %15, 80MPa, 140°C	80,08	53,20	7,71		10,67	
24	R3, %15, 100MPa, 140°C	62,89	27,11			9,07	
25	R3, %25, 60MPa, 140°C	26,99	71,23	2,69			
26	R3, %25, 80MPa, 140°C	26,83	51,74	0,15	$7,18 \times 10^{-9}$		
27	R3, %25, 100MPa, 140°C	40,65	52,02				
28	R4, %10, 60MPa, 140°C	79,77	22,32				
29	R4, %10, 80MPa, 140°C	93,39	25,15				
30	R4, %10, 100MPa, 140°C	93,88	20,07				
31	R4, %15, 60MPa, 140°C	75,42	21,34	3,20	$3,85 \times 10^{-6}$	10,44	46,91
32	R4, %15, 80MPa, 140°C	75,53	22,59	0,19	$1,35 \times 10^{-5}$	9,98	43,85
33	R4, %15, 100MPa, 140°C	74,62	16,80			10,24	
34	R4, %25, 60MPa, 140°C	31,73	53,06	4,54			31,91
35	R4, %25, 80MPa, 140°C	43,67	45,57	5,35	$5,14 \times 10^{-9}$		31,53
36	R4, %25, 100MPa, 140°C	41,32	47,09				

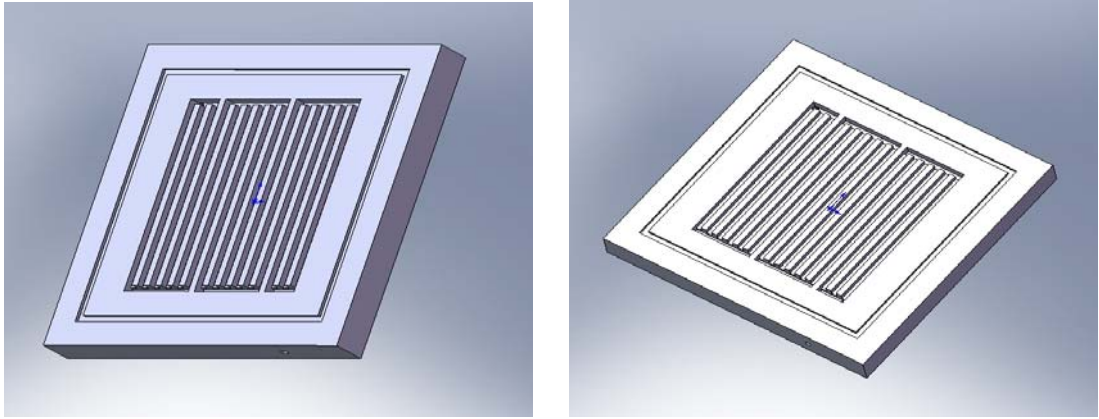
No	Numune	Elektriksel İletkenlik (S/cm)	Eğme Mukavemeti (MPa)	Korozyon Direnci ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Gaz Geçirgenlik ($\text{cm}^3/\text{STP}\cdot\text{cm} / \text{cmHg}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{s}$)	Temas Direnci ($\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$)	Basma Mukavemeti (MPa)
37	Bakalit, %10, 20MPa, 120°C	59,50	2,05				
38	Bakalit, %10, 40MPa, 120°C	84,70	3,78				
39	Bakalit, %10, 60MPa, 120°C	94,34	4,43		$1,23 \times 10^{-3}$		
40	Bakalit, %10, 80MPa, 120°C	99,50	6,32				
41	Bakalit, %10, 100MPa, 120°C	90,42	4,80				
42	Bakalit, %15, 20MPa, 120°C	44,25	2,47				
43	Bakalit, %15, 40MPa, 120°C	68,02	6,05	67,83			
44	Bakalit, %15, 60MPa, 120°C	77,52	7,06				
45	Bakalit, %15, 80MPa, 120°C	85,11	5,68				
46	Bakalit, %15, 100MPa, 120°C	82,52	6,34				
47	Bakalit, %20, 20MPa, 120°C	45,66	2,46				
48	Bakalit, %20, 40MPa, 120°C	74,62	10,77	35,42			
49	Bakalit, %20, 60MPa, 120°C	76,92	9,65				
50	Bakalit, %20, 80MPa, 120°C	86,96	8,10				
51	Bakalit, %20, 100MPa, 120°C	83,27	8,35				
52	Bakalit, %25, 20MPa, 120°C	43,62	3,38		$2,53 \times 10^{-3}$		
53	Bakalit, %25, 40MPa, 120°C	60,84	7,36	27,58			
54	Bakalit, %25, 60MPa, 120°C	69,17	12,08		$4,06 \times 10^{-4}$		
55	Bakalit, %25, 80MPa, 120°C	74,43	28,04				
56	Bakalit, %25, 100MPa, 120°C	65,36	15,43				
57	%75Gr%5Bent.%20R3, 60MPa	40,49	40,81				
58	%75Gr%5Bent.-%20R3, 80MPa	38,78	40,98				
59	%75Gr%5Bent.-%20R3, 100MPa	59,96	39,85				
60	%75Gr%10Bent.-%15R3, 60MPa	50,36	29,58				
61	%75Gr%10Bent.-%15R3, 80MPa	74,50	64,46				
62	%75Gr%10Bent.- %15R3, 100MPa	56,61	44,27				
63	%80Gr%5Bent.-%15R3, 60MPa	63,70	14,03				
64	%80Gr%5Bent.-%15R3, 80MPa	89,80	39,96				
65	%80Gr%5Bent.-%15R3,100MPa	80,49	28,33				
66	%85Gr%5Bent.-%10R3, 60MPa	63,68	12,70				
67	%85Gr%5Bent.-%10R3, 80MPa	95,63	26,28				
68	%85Gr%5Bent.t-%10R3, 100MPa	83,33	14,22				

3.6. Plakaların Yüzeylerine Akış Kanallarının İşlenmesi

Üretilen plakaların analizleri ile birlikte yakıt hücresinde oksidan ve reaktan gazların dağıtılmasını sağlayacak olan akış kanalları tasarımı üzerinde incelemeler yapılmıştır. Tipik olarak akış kanallarının genişliği ve derinliği sürtünme dolayısıyla meydana gelen basınç düşmesi sebebiyle 1 ile 2 mm arasında olmak zorundadır. BP üzerine akış kanalı yapmak için kullanılan en yaygın metot plakanın üzerine frezeyle işleme yapmaktır. Literatürde yapılan çalışmalar kanal derinliği, genişliği ve kanal kalınlığının birbirlerine göre 1,5 – 1,5 ve 0,5 mm olması gerektiğini göstermektedir [34]. Akış kanallarının farklı tasarımları sayesinde (en uygun akış kanalı dizaynıyla) yakıt hücresinde en az % 50 lik bir güç artışının bildirilmiş olması [35], tasarım üzerinde önemle durulması gerektiğini göstermektedir. Bu bilgiler doğrultusunda üretilen örnek plakalar üzerine serpantin ve havuz tipi serpentin akış kanalı olmak üzere iki tip akış kanalı işlenmesine karar verilmiştir. Bu akış kanallarının plakalar üzerine uygulaması yapılmadan önce solidworks programı kullanılarak çizimleri yapılmıştır (şekil 3.30).



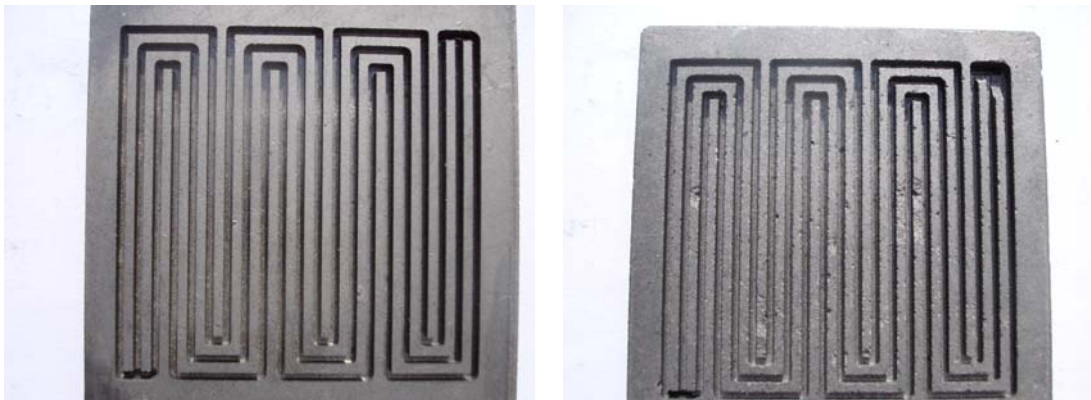
Şekil 3.30 a) Aktif alanı 30 x 30mm olan çift kanal giriş-çıkışlı serpantin kanal dizaynı



Şekil 3.30 b) Aktif alanı 30 x 30mm olan üçlü kanal giriş-çıkışlı havuz tipi akış kanalı dizaynı

Şekil 4.a'da 50 x 50 mm boyutlarında BP üzerinde 30 x 30 mm'lik akış kanalı alanı üzerine, malzeme üretiminin kolaylığı ve dayanımı açısından kanal derinliği 1 mm, kanal genişliği 1 mm ve kanal duvar kalınlığı 1 mm olan kare kesitli konfigürasyon tasarlanmıştır. Kanal giriş ve çıkışına 1,5 x 3 mm boyutlarında dikdörtgen biçiminde ve derinliği 1,6 mm olan havuzcuk yapılmıştır. Çift girişli serpentin modeli kullanıldığı için gaz giriş ve çıkış deliği sayısı 2'den 1'e indirgenmiştir. Gaz giriş deliğinin bu şekilde dizayn edilmesinde bir diğer neden de parçanın kolay işlenebilmesini sağlamaktır. Akışkan giriş ve çıkışı üst bölgeden 2 mm aşağıya konumlandırılmıştır. Akışkan sızmasını önlemek için dikdörtgen biçimli ve kalınlığı 1 mm olan conta ağızı açılmıştır. Conta derinliği 0,5 mm'dir.

Akış kanalı işletilmesi işlemi ilk olarak yüksek elektriksel iletkenlik değerine sahip olan ticari bakalit-grafit kompozitlerine uygulanmıştır (şekil 3.31).



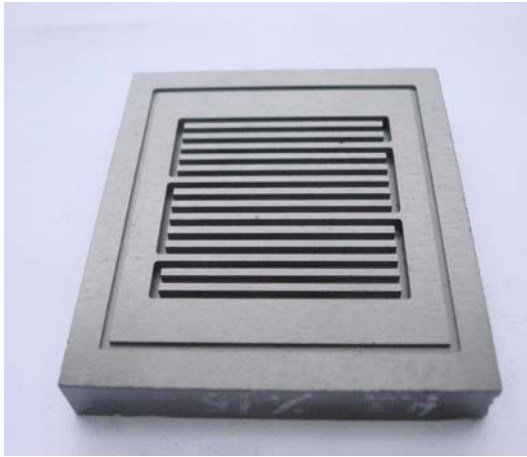
a) %25 oranında polimer içeren plaka

b) % 15 oranında polimer içeren plaka

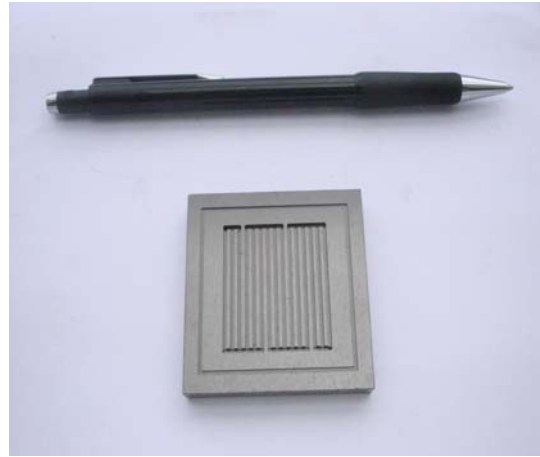
Şekil 3.31. 120°C sıcaklıkta 60 MPa basınçta üretilen % 25 ve % 15 ticari bakalit içeren grafit-polimer plaka görüntüleri

Ticari bakalit-grafit plakaların işlenebilirliğini kontrol etmek amacıyla farklı bileşimlerdeki plakalar üzerine akış kanalları işletilmiştir. Bu işlemin yapılmasından sonra plakaların yüzeyleri incelendiğinde %15 oranında polimer içeren plakalara işlenen kanallarda kopmalar olduğu tespit edilmiştir. %25 polimer içeren plakalarda nispeten daha iyi yüzeyler elde edilmiştir. Ancak bakalit-grafit plakaların mukavemet değerleri düşük olmasından dolayı yakıt hücresinde kullanımı uygun görülmemiştir.

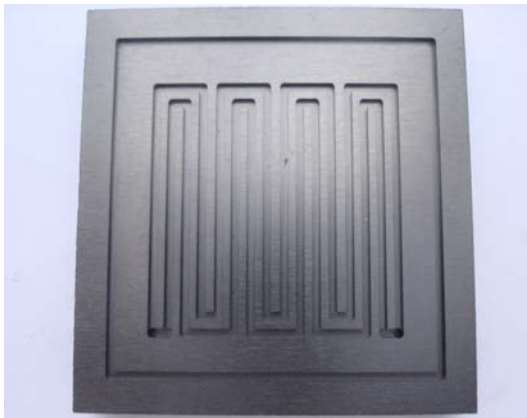
Mukavemet değerleri literatür değerlerine çok yakın olan Çukurova Kimya'dan temin edilen reçinelerle üretilen plakalar üzerine akış kanalı işletilmesine karar verilmiştir. Bu örnek plakalara akış kanalı işletildikten sonraki görüntüler şekil 3.32'de verilmiştir.



a) Havuz tip akış kanalı işlenmiş plaka



b) Havuz tipi akış kanalı işlenmiş plaka (ölçekli)



c) Serpentine tipi akış kanalı işlenmiş plaka



d) Serpentine tipi akış kanalı işlenmiş plaka

Şekil 3.32. 140°C sıcaklıkta 80 MPa basınçta **(a)** R2 (%15)-grafit (%85) **(b)** R1 (%15)-grafit (%85) **(c)** R4 (%25)-grafit (%75) **(d)** R3 (%15)-grafit (%85) kompozisyonunda üretilen, üzerine akış kanalı işlenmiş plakaların görüntüleri

Şekil 3.32 incelendiğinde Çukurova Kimya reçineleri kullanılarak hazırlanmış plakaların yüzeylerine kanal işlenmesi sırasında kırılma, çatlama, kopma gibi problemlerin yaşanmadığı görülmektedir.

4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

Bu çalışmada, PEM yakıt hücresinde kullanılan grafit-polimer kompozit plaka üretimi çalışmaları yapılmıştır. bu çalışmalar sonrasında üretilen plakalara elektriksel iletkenlik, elektrokimyasal performans, mekanik mukavemet ve gaz geçirgenlik analizleri yapılmıştır.

Grafit tanelerinin birbirine bağlanması amacıyla farklı polimer ve reçineler kullanılmıştır. Ayrıca mekanik mukavemet ve elektriksel iletkenliği artırması amacıyla karışımlar içerisine bentonit ilavesi yapılmıştır. Polimer tespiti sırasında dikkat edilen unsur polimerin kullanım sıcaklığının PEM yakıt hücresinin çalışma sıcaklığına uygun olmasıdır. Bu amaçla deneysel çalışmalarda termoset polimer olarak ticari bakalit, novalak reçine, üre fermondahit reçine ve Çukurova Kimya'dan temin edilen 4 farklı toz novalak reçine kullanılmıştır. Termoplastik polimerler olarak ise ABS (akrilonitril bütadien stiren), PP (polypropylene) ve VAE (Vinyl Acetate Ethylene) Copolymer kullanılmıştır.

Litaratürde daha önce bu konuda yapılmış çalışmalar incelendiğinde bipolar plakalardan beklentinin elektrik iletkenliği ve mekanik mukavemet üzerine yoğunlaştığı tespit edilmiştir. Bu sebeple deneysel çalışmalarda bu özelliklerin ilettilmesi amaçlanmış ve bu analizler için numune üretimine ağırlık verilmiştir.

Deneysel çalışmalar sırasında, karışım hazırlanması sırasında homojenlik sağlanamaması (PP ve ABS) ve sıcak presleme sonrasında elde edilen plaka yüzeylerinin bozuk olması (üre fermondahit reçine ve VAE) sebebiyle bazı polimerlerle yapılması amaçlanan çalışmalar yapılamamıştır.

Deneysel çalışmalarda ağırlıklı olarak ticari bakalit ve Çukurova Kimya'dan temin edilen toz novolak reçineler kullanılmıştır. Ticari bakalit ile hazırlanan örneklerin elektriksel iletkenlik verilerinin minimum kriterleri sağlamış olmasına rağmen mukavemet değerleri hedeflenen seviyelere ulaştırılamamıştır. Toz novolak reçineler ile hazırlanmış plakaların analiz sonuçlarına bakıldığında iyi elektriksel iletkenliğin yanında yüksek mukavemet değerine sahip birçok kompozit plaka olduğu görülmüştür. R1 reçinesi ile en iyi elektriksel iletkenlik değeri 103,99 S/cm elde edilmiş olmasına rağmen bu kompozisyonun eğme mukavemeti 25 MPa civarındadır. Buna göre eğme mukavemeti ile elektriksel iletkenlik değerleri açısından değerlendirme yapıldığında %15 oranında R1 reçineli 80 MPa kalıplama basıncı ile preslenmiş plakalar hedeflere en yakın plaka olarak görülmüştür. Bu karışım elektriksel iletkenlik ve eğme mukavemeti dışındaki analizler incelendiğinde istenen kriterleri sağladığı tespit edilmiştir. %25 oranında bağlayıcı kullanılarak üretilen plakalar ile 71 MPa gibi yüksek bir eğme mukavemeti elde edilmesine rağmen 39 S/cm civarındaki nispeten düşük elektriksel iletkenliği görülmüştür. Elektriksel iletkenliğinin iyileştirilmesi halinde yüksek mukavemet değerine sahip üretime müsait bir kompozisyon olacaktır.

R2 reçinesi ile yaklaşık 90 S/cm'lik iletkenlik değeri elde edilmiştir. Ancak bu plaka için de yukarıda R1 reçinesi için bahsedilen problemler geçerlidir. Düşük eğme mukavemeti, numunenin istenen kriterlerin altında kalmasına neden olmuştur. Bu tür reçine ile %85 grafit kullanılarak 60 ve 80 MPa kalıplama basıncı ile üretilen plakaların kriterlere en yakın olduğu düşünülmektedir.

R3 reçinesi ile üretilen 80 MPa kalıplama basıncında %85 oranında grafit kullanılmış numuneler, 80,02 S/cm iletkenlik ve 53,20 MPa eğme mukavemeti değerleri ile tüm çalışmalar içerisinde kriterlere en yakın olarak değerlendirilmiştir.

Ticari bakalit hariç tüm reçineler içinde eğme mukavemetleri açısından en düşük değerler R4 reçinesi ile yapılan çalışmalarda görülmüştür. Elektrik iletkenlik değerleri çok kötü olmamakla beraber mukavemet değerleri iyileştirilmediği sürece üretim yapılması mümkün görülmemektedir.

Bentonitin R3 reçinesi ile hazırlanmış karışımlara etkisi incelendiğinde düşük bağlayıcı oranına sahip karışımlarda bentonitin az oranlarda eklenmesi (%5) elektriksel iletkenliği arttırırken mukavemetinde düşmeye sebep olmuştur. Daha yüksek reçine oranlarında ise bentonit etkisinin eğme mukavemeti ile elektriksel iletkenliğe olumlu etki yaptığı görülmüştür. Buna göre %15 R3 reçinesi, %10 bentonit ve %75 grafit karışımı ile elde edilen numunenin elektriksel iletkenliği ve eğme mukavemeti, %15 oranında R3 reçinesi ve %85 oranında grafit kullanılarak hazırlanan plakalarından daha iyi olarak bulunmuştur. Bu kompozisyona sahip karışım 3, elektriksel iletkenlik için numunelerde katkısız numuneye göre %280, eğme mukavemeti için ise %20 oranında bir artış sağlamıştır. Ayrıca 74,50 S/cm elektriksel iletkenlik ve 64,46 MPa mukavemet değerine sahip bu numune, yukarıda bahsi geçen iyi numuneler gibi üretim yapılabilir, kriterlere yakın numune kompozisyonu olarak değerlendirilmiştir.

R1, R2 ve R3 reçineleri ve ticari bakalit kullanılarak 50x50 mm ebatlarında üretilen plakalar üzerine akış kanalları işletilmiştir. Ticari bakalit kullanılarak hazırlanan plakaların mukavemet değerlerinin düşük olması nedeniyle sadece %20 ve %25 oranında polimer oranına sahip plakaların işlenebilmesi mümkün olmuştur. R1, R2 ve R3 reçineleri kullanılarak hazırlanan plakaların eğme mukavemetlerinin yüksek değerlerde olması, %15'lik reçine oranının yapılan çalışmalarla iyi sonuçlar vermiş olması dolayısıyla plaka üretimi için %15 ve %25 reçine katkılılar tercih edilmiştir. Her iki oranda ve değişik kalıplama basınçlarında üretilmiş plakaların işlenmesi sırasında herhangi bir problemle karşılaşmamıştır.

Yakıt hücrelerinin yaygın olarak kullanılmasının önündeki en önemli engellerden biri yakıt hücrelerinin üretim maliyetidir. Üretim maliyetini azaltmak için ilk olarak malzemeden en iyi verim alınabilecek şekilde optimizasyonların yapılması ve ikinci olarak ise bileşenlerin seri olarak üretilebileceği sistemlerin geliştirilmesi gerekmektedir. PEMYH'nin bileşenlerinin üretim maliyetleri arasında en büyük paylardan birini BP'ler almaktadır. Yani bu durumda BP'nin üretiminde birim fiyatının azaltılması yakıt hücresi maliyetini büyük ölçüde azaltacaktır. Deneysel çalışmalarda elde edilen veriler incelendiğinde BP üretim kriterleri yakalanmış ve hatta bazı parametrelerde çok daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Ancak mevcut cihazlar kullanılarak hazırlanan BP'in üretim hızlarının yavaşlığı seri üretimi imkansız hale getirmektedir. Mevcut kalıplarla 5x5 cm boyutlarında plaka üretilebilmektedir. Eğer üretim hızının artırılması hedefleniyorsa daha büyük boyutlarda plakalar üretilip ihtiyaca bağlı olarak kesilerek kullanılabilir. Bu çalışmada kompozit plaka üretimi amacıyla farklı bağlayıcılar kullanılmıştır. Bunlar arasında en iyi sonuçlar Çukurova Kimya'dan temin edilen reçinelerle elde edilmiştir. Fakat ileriki araştırmalarda grafitle bu reçinelerden daha iyi kompozit oluşturabilecek reçineler bulunabilir. Bu durum kullanılan reçine miktarını azaltılmasını sağlayarak hem BP'nin performansını arttırabilir hem de maliyetini düşürebilir. PEMFC'de kullanılan BP'lerden beklenen en önemli özellik 0-3,5 pH arasında değişen korozyon ortamına dayanıklı olmalarıdır. Bu ihtiyacı en iyi karşılayan malzemede grafit kompozit malzemeler olduğu için yaygın olarak BP olarak tercih edilmektedirler. Ancak grafit kompozitlerin metalik plakalara göre tek avantajı korozyona karşı dirençlerinin yüksek olmasıdır. Elektriksel iletkenlik, mekanik mukavemet, gaz geçirgenlik ve ısısal iletkenlik gibi BP kriterlerini metalik plakalar karşılamaktadır ve bu özellikleri grafit kompozitlerden daha iyidir. Yani metalik bipolar plakaların yakıt hücresi ortamında korozyona uğrama problemi farklı kaplama yöntemleriyle ortadan kaldırılırsa PEMYH'de BP olarak kullanılacak en iyi malzeme haline gelecektir.

KAYNAKLAR

1. F. Barbir, PEM Fuel Cells : Theory and Practice, Elsevier, (2005)
2. A. Hermann, T. Chaudhuri, P. Spagnol, Bipolar Plates for PEM fuel cells: A review, I. Journal of Hydrogen Energy 30 (2005) 1297–1302.
3. Tawfik H, Hung Y, Mahajan D, J, 2007, Power Sources, 163, 755-767
4. A. Heinzl, F. Mahlendorf, O. Niemzig, C. Kreuz, Injection Moulded low Cost Bipolar Plates for PEM Fuel Cells, J. Power Sources 131 (2004) 35–40.
5. H. Wang, M.A. Sweikart, J.A. Turner, J. Power Sources 115 (2003) 243–251.
6. J. Huang, D.G. Baird, J.E. McGrath, Development of Fuel Cell Bipolar Plates from Graphite Filled Wet-Lay Thermoplastic Composite Materials, J. Power Sources 150 (2005) 110–119.
7. <http://www.fuelcelltoday.com/FuelCellToday/EducationCentre/EducationCentreExternal/EduCentreDisplay/0,1741,History,00.html>
8. http://tr.wikipedia.org/wiki/Yak%C4%B1t_h%C3%BCcresi#Tarih.C3.A7e
9. <http://yunus.hacettepe.edu.tr/~yilser/yakitpili.htm>
10. J. Larminie, A. Dicks, Fuel Cell Systems Explained., Wiley, 2001
11. L. Carrette, K.A. Friedrich, U. Stimming, Fuel Cells 2001, 1, No.1.
12. B. N. Grgur, N. M. Marković, P. N. Ross, Electrochimica Acta 1998, 43, 3631.
13. B. N. Grgur, N. M. Marković, P. N. Ross, Journal of The Electrochemical Society 1999, 146, 1613.
14. A. Damjanović, M. A. Genshaw, J. O. M. Bockris, Journal of Chemical Physics 1966, 45, 4057.
15. Gottesfeld, S. and T. A. Zawodzinski, Polymer Electrolyte Fuel Cells, in R. C. Alkire, H. Gerischer, D. M. Kolb, and C. W. Tobias (editors). Advances in Electrochemical Science and Engineering, Vol. 5 (Wiley-VCH, New York, 1997).
16. Ay, Fatih, Yüksek Lisans Bitirme Tezi, 2001

17. Los Alamos National Laboratory Home Page, 1998 (available from World Wide Web: <http://www.ott.doe.gov/pdfs/contractor>; last retrieved 5 November 2001)
18. U.S. Department of Energy, Transportation Fuel Cell Power Systems, 2000 Annual Progress Report (U.S. Department of Energy, Washington, D.C., 2000).
19. G.O. Mepsted, J.M. Moore, in: W. Vielstich, H.A. Gasteiger, A. Lamm (Eds.), *Handbook of Fuel Cells—Fundamentals, Technology and Applications*, vol. 3: Fuel Cell Technology and Applications, Wiley & Sons, New York, 2003, pp. 286–293.
20. Priyanka H. Maheshwari, R.B. Mathur, T.L. Dhami, *Journal of Power Sources* 173 (2007) 394–403.
21. H.S. Lee, H.J. Kim, S.G. Kim, S.H. Ahn, *Journal of Materials Processing Technology* 187–188 (2007) 425–428.
22. Shen Chun-hui, Pan Mu, Yuan Run-zhang, *Journal of Power Sources* 162 (2006) 460–463.
23. Jenn-Kun Kuo, Cha'o-Kuang Chen, *Journal of Power Sources* 162 (2006) 207–214.
24. M.H. Oh, Y.S. Yoon, S.G. Park, *Electrochimica Acta* 50 (2004) 777–780.
25. MatWeb Materials Properties Data, <http://www.matweb.com> (accessed October 2004.)
26. Barbir, E and J. Braun, Development of Low Cost Bi-Polar Plates for PEM Fuel Cells, in Proc. Fuel Cell 2000 Research e) Development, Strategic Research Institute Conference (Philadelphia, September 2000).
27. Smits, F. M., Measurement of Sheet Resistivities with the Four-Point Probe, *Bell System Technical Journal*, May 1958, pp. 711–718.
28. Barbir, E, J. Braun, and J. Neutzler, Properties of Molded Graphite Bi-Polar Plates for PEM Fuel Cells, *International Journal on New Materials for Electrochemical Systems*, No. 2, 1999, pp. 197–200.
29. Mishra, V., E Yang, and R. Pitchumani, Electrical Contact Resistance Between Gas Diffusion Layers and Bi-Polar Plates in a PEM Fuel Cell, in Proc. 2nd International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology (Rochester NY, 2004).

30. Brent D. Cunningham and Donald G. Baird, Development of bipolar plates for fuel cells from graphite filled wet-lay material and a compatible thermoplastic laminate skin layer, *Journal of Power Sources*, Volume 168, Issue 2, 1 June 2007, Pages 418-425
31. Jianhua Huang, Donald G. Baird and James E. McGrath, Development of fuel cell bipolar plates from graphite filled wet-lay thermoplastic composite materials, *Journal of Power Sources*, Volume 150, 4 October 2005, Pages 110-119
32. V. Mehta, J.S. Cooper, Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing, *J. Power Sources* 114 (2003) 32–53.
33. Borup RL, Vanderborgh NE. *Mater Res SocSymp Proc* 1995;393:151–5.
34. Kumar A, Reddy Ramana G. Effect of channel dimensions and shape in the flow field distributor on the performance of PEM fuel cells. *J Power Sources* 2003;113:11–8.
35. Xianguo Li, Imran Sabir, *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (2005) 359 – 371.