

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

PEM TİPİ YAKIT HÜCRELERİ İÇİN BİPOLAR
PLAKA GELİŞTİRİLMESİ

Fatih AY
DOKTORA TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİMDALI

GEBZE

2009

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

PEM TİPİ YAKIT HÜCRELERİ İÇİN BİPOLAR
PLAKA GELİŞTİRİLMESİ

Fatih AY
DOKTORA TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİMDALI

TEZ DANIŞMANI
Prof. Dr. Ali ATA

GEBZE
2009



DOKTORA TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 16.12.2009 tarih ve 2009/39 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 21/12/2009 tarihinde tez savunma sınavı yapılan **Fatih AY**'ın tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Ali ATA

Ali ATA

ÜYE

: Doç. Dr. Ömer YILDIZ

Ömer YILDIZ

ÜYE

: Yrd. Doç.Dr. Mehmet Ali ARSLAN

M. Ali ARSLAN

ÜYE

: Yrd. Doç.Dr. Mehmet TARAKÇI

M. Tarakçı

ÜYE

: Yrd. Doç.Dr. Osman ÖZTÜRK

Osman ÖZTÜRK

ONAY

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

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: PEM TİPİ YAKIT HÜCRELERİ İÇİN BİPOLAR PLAKA GELİŞTİRİLMESİ

YAZAR ADI : Fatih AY

Sera etkisi, dalgalı enerji fiyatları, fosil yakıt kaynaklarının hızla tüketilmesi yeni enerji dönüştürücülerini (yakıt hücreleri) kamuoyu gündemine taşımaktadır. Yakıt hücreleri enerji verimliliği (% 60'a ulaşan verimler), sıfır emisyon ve merkezi olmayan enerji üretimi açısından faydaları en üst seviyeye taşıdığından sabit ve mobil güç kaynağı olarak geleneksel enerji sistemleri yerine geçebilecek potansiyele sahiptirler. Bununla birlikte çalışma şartlarına göre birçok yakıt hücresi çeşidi olmasına rağmen yakıt hücresi teknolojileri alanında üzerinde en önemli araştırma geliştirme faaliyetlerinin yapıldığı tür Proton Elektrolit Membranlı Yakıt Hücresi (PEMYH)'dir. En bilinir ve ticarileşme için en uygun olan PEM yakıt hücresinin, düşük çalışma sıcaklığı, nispeten hızlı dur-kalk, değişen yüklere hızlı cevap verme ve yüksek güç yoğunluğu gibi avantajı vardır.

PEM yakıt hücresi için geliştirilmiş birden fazla hücreyi birbirine bağlayan, bilinen en iyi bağlantı elemanı olan bipolar plakalar yakıt hücreleri için önemli bir bileşendir. Bipolar plakalar, hücreler arası elektriksel iletkenlik sağlamak, reaktantları MEA yüzeyine dağıtmak ve sızıntılarını önlemek, MEA'yı mekanik olarak desteklemek ve oluşan ürünlerin (su, ısı vb.) ortamdan uzaklaştırılmasını sağlamak gibi çok önemli fonksiyonları yerine getirmektedirler. Mevcut çalışmalarda bipolar plaka malzemesi olarak gözeneksiz grafit, metal plakalar (kaplanmış veya kaplanmamış) ve çeşitli kompozitler kullanılmaktadır. Bunun yanında ticari uygulamalar da dahil olmak üzere en çok tercih edilen grafit polimer kompozit malzemelerdir.

Kalıplanmış ve işlenmiş bipolar plaka performansı yakıt hücresi imalatında genellikle kabul görmektedir. Grafit kompozit malzeme kırılgan olduğundan, bu plakalar

bir kaç mm kalınlıkta üretilmelidirler ki bu da daha ağır ve daha az kompakt bir yakıt hücresi anlamına gelmektedir. Yığının ağırlığın ve hacminin azaltılabilmesi için mekanik olarak mukavemetli ve elektriksel olarak iletken plakalar üretilmelidir.

Bu tezde sodyum bentonit katkısı ile yakıt hücresinde su yönetimine yardımcı olunurken bipolar plaka tasarım kriterlerini de sağlayan grafit-polimer kompozit bipolar plakalar üretmek amaçlanmaktadır. Sodyum bentonit suda ıslatıldığında kuru ağırlığının bir kaç katına kadar genişlediğinden bu gaz difüzyon tabakası ve akış kanalları gibi yakıt hücresi bileşenleri üzerinden suyun emilimine yardım edecektir. Böylece bir sodyum bentonit/grafit-polimer kompozit plaka için olası su taşkınları önlenmiş olacaktır. Grafit tozları ile ticari bakalit, fenolik reçineler, epoksiler, vinil ester gibi termosetler ve sodyum bentonitten karıştırılarak elde edilmiş kompozitler basınçlı kalıplama metodu ile üretilmişlerdir ve elektriksel iletkenlikleri, mekanik dayanımları, elektrokimyasal performansları, gaz geçirgenlikleri, hidrofobiklikleri burada sunulmuştur.

SUMMARY

TITLE : DEVELOPMENT OF BIPOLAR PLATE FOR PEM TYPE FUEL CELLS

AUTHOR : Fatih AY

The greenhouse effect, unsteady energy prices, and rapidly consumption of the fossil fuel resources are putting the new energy converters (fuel cells) at the center of public interest. Since the fuel cells offer to maximize the benefits in terms of energy efficiency (up to 60%), zero-emission and decentralized energy production, they have the potential to replace with the conventional energy systems as stationary and mobile power source. Whereas there are several types of the fuel cells in respect of running conditions, Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) is the most used one and the most important research and development studies are performed on the PEMFC technology around the scientific-technologic platforms. PEMFC, which is the most popular fuel cell type and suitable for commercialization, has advantages of high power density, low operating temperature, relatively quick start up, and rapid response to varying loads .

An important part of the PEMFC stack is the bipolar plates (BPs), which is the best developed element connects more than one cells to each other. Bipolar plates have very important functions such as providing electrical conductivity between each cell, distributing reactants to the surface of the Membrane Electrode Assembly (MEA) and preventing the leakage, supporting the MEA mechanically and removing the products (water, heat etc.) from the environment. In the current studies non-porous graphite, metal plates (coated or non-coated), and various composites are used as the bipolar plate material. In addition to this including the commercial applications the most preferred bipolar plate materials are graphite polymer composites.

The performance of molded and machined graphite bipolar plate is adopted extensively in the construction of PEMFC. Since, the graphite composite material is brittle; it should be produced several millimeters thick which means that a heavier and less compact fuel cell stacks. To reduce the weight and the volume of the stack, mechanically strong and electrically conductive plates should be fabricated.

In this thesis, it is aimed that producing polymer-graphite composite bipolar plates which satisfy the bipolar plate production criteria by helping the water management in the PEMFC by using sodium bentonite additive. Since sodium bentonite expands when wet, possibly absorbing several times its dry mass in water, it would help the absorption of the water from the surface of the fuel cell components such as GDL, and the flow fields. Hence, possible water flooding could be prevented by a sodium bentonite/graphite-polymer composite bipolar plate. The composites made of graphite particles mixed with thermosetting resins such as commercial bakelite, phenolics, epoxies and vinyl esters and sodium bentonite were produced by compression molding method, and its electrical conductivity, mechanical strength, electrochemical performance, gas permeability, water absorption ratio, hydrophobicity, were presented here.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen, değerli zamanını benim için harcayan, imkanlarını her an çalışmalarım için kullanan tez danışmanım Prof. Dr. Ali ATA'ya, çalışma arkadaşlarım Işıl ULSOY, Savaş ÖZTÜRK ve kıymetli öğrencim Begüm ÜNVEROĞLU'na teşekkürü bir borç bilirim.

Eğitim hayatım boyunca maddi manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen kıymetli aileme, tez çalışmalarım boyunca karşılaştığım zorluklarda beni yalnız bırakmayan, sevgili eşim Suzan AY'a sabrından ve hoşgörüsünden dolayı teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLolar DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ	1
2. YAKIT HÜCRELERİ	3
2.1. Tarihçe	4
2.2. Yakıt Hücresi Türleri	5
2.3. Yakıt Hücresi Tasarımı	5
2.3.1. PEM Yakıt Hücreleri	7
2.3.1.1. PEM Yakıt Hücreleri Tasarım Kriterleri	7
2.3.2. Yüksek Sıcaklık Yakıt Hücreleri	9
2.3.2.1. Katı Oksit Yakıt Hücreleri	9
2.3.2.2. Ergimiş Karbonatlı Yakıt Hücreleri	10
2.4. Verim	10
2.5. Yakıt Hücresi Uygulamaları	12
3. BİPOLAR PLAKALAR	15
3.1. Bipolar Plaka Malzemeleri ve Özellikleri	15
3.1.1. Metal Olmayan (Gözeneksiz Grafit) Plakalar	18
3.1.2. Metaller	18
3.1.2.1. Kaplanmamış Metalik Plakalar	19
3.1.2.2. Kaplanmış Metalik Plakalar	19
3.1.3. Kompozit Plakalar	21

3.2. Bipolar Plaka Üretimi	23
3.2.1. Metal Olmayan (Gözeneksiz Grafit) Plaka Üretimi	23
3.2.2. Kaplanmış Metalik Plaka Üretimi	23
3.2.3. Kompozit Plaka Üretimi	25
4. KOMPOZİT BİPOLAR PLAKA ÜRETİMİ	27
4.1. Kompozit Plaka Üretim Yöntemleri	27
4.1.1. Enjeksiyon Kalıplama	27
4.1.2. Basıncılı Kalıplama	30
4.2. Basıncılı Kalıplama ile Plaka Üretimi	31
5. DENEYSEL	35
5.1. Elektriksel İletkenlik Ölçümleri	35
5.1.1. Yüzey Direnci Ölçüm Düzeneği	39
5.1.2. Polimer Miktarının Elektriksel İletkenlik Üzerine Etkisi	41
5.1.3. Kalıplama Basıncının Elektriksel İletkenlik Üzerine Etkisi	44
5.1.4. Kalıplama Süresinin Elektriksel İletkenlik Üzerine Etkisi	47
5.1.5. Yüzey Direnci Ölçümleri	48
5.2. Mekanik Mukavemet Ölçümleri	49
5.2.1. Polimer Miktarının Mekanik Mukavemet Üzerine Etkisi	50
5.2.2. Kalıplama Basıncının Mekanik Mukavemet Üzerine Etkisi	53
5.3. Gaz Geçirgenlik Ölçümleri	55
5.3.1. Gaz Geçirgenlik Ölçüm Düzeneği	55
5.3.2. Gaz Geçirgenlik Ölçümü Sonuçları	57
5.4. Korozyon Direnci Ölçümleri	58
5.4.1. Korozyon Direnci Ölçüm Düzeneği	58
5.4.2. Korozyon Direnci Ölçümü Sonuçları	60
5.5. Bentonit İlavesi ile Yapılan Çalışmalar	64
5.5.1. Bentonit İlavesi ile Elektriksel İletkenlik Ölçümleri	65
5.5.2. Bentonit İlavesi ile Mekanik Mukavemet Ölçümleri	69
5.5.3. Bentonit İlavesi ile Gaz Geçirgenlik Ölçümleri	73
5.5.4. Bentonit İlavesi ile Korozyon Direnci Ölçümleri	75
5.5.5. Bentonit İlavesi ile Su Tutma Kabiliyeti Ölçümleri	76

5.5.6. Bentonit İlavesi ile Hidrofobiklik Ölçümleri	79
5.6. Bentonit İlaveli Numunelerin SEM görüntülerinin İncelenmesi	80
5.7. Bipolar Plakalar Üzerine Akış Kanallarının İşlenmesi	89
5.8. Yakıt Hücresi Testleri	92
5.8.1. Yakıt Hücresi Performans Testleri	93
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	95
KAYNAKLAR	99
ÖZGEÇMİŞ	104
EKLER	105

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

PEMYH	: Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Hücresi
FAYH	: Fosforik Asit Yakıt Hücresi
NASA	: Ulusal Havacılık ve Uzay Dairesi (USA)
DMYH	: Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi
AYH	: Alkali Yakıt Hücresi
EKYH	: Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi
KOYH	: Katı Oksit Yakıt Hücresi
AISI	: Amerikan Demir ve Çelik Enstitüsü
PVDF	: Poliviniliden florid
PP	: Polipropilen
VAE	: Vinil asetat etilen kopolimer
R	: Direnç
V	: Yük üzerine düşen gerilim
I	: Devreden geçen akım
ρ	: Özdirenç
F	: Düzeltme katsayısı
S	: Mesafe
R_p	: Temas ucu direnci
R_{cp}	: Prob ucu ile numune yüzeyi arasındaki direnç
R_{sp}	: Yayılma direnci
R1	: Reçine 1
R2	: Reçine 2
R3	: Reçine 3
R4	: Reçine 4
R5	: Reçine 5

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
2.1. PEM tipi yakıt hücresinin şematik gösterimi	3
2.2. Tipik yakıt hücresi polarizasyon eğrisi	11
2.3. Hidrojen yakıt hücresi ile çalışan bir otomobil	13
2.4. Yakıt hücresi ile çalışan bir belediye otobüsü (Mercedes CITARO)	14
2.5. Yakıt hücresi ile çalışan dünyanın ilk botu	14
3.1. Bipolar plakalar ve MEA	15
3.2. PEM yakıt hücrelerinde kullanılan malzemelerin sınıflandırılması	17
3.3. Metalik bipolar plaka	18
3.4. Bipolar plaka üretim alternatiflerinin sınıflandırılması	24
4.1. Enjeksiyonla kalıplama makinesi şematik gösterimi	28
4.2. SGL şirketi tarafından enjeksiyon kalıplama ile üretilmiş bipolar plakalar ve granüller (®Sigracet PPG86-®Sigracet BBP4)	29
4.3. Sıcak pres ve kalıbın şematik gösterimi	30
4.4. Farklı boyutlarda ve şekillerde çelikten imal edilmiş kalıplar	33
4.5. Basınçlı kalıplama işleminde grafit tozu çeşitli polimerle karıştırılarak pres ile son ürün elde edilmesi	34
5.1. İki nokta ölçümü	35
5.2. “4-point probe” ölçümü	36
5.3. Doğrusal “4-point probe” ölçümü	37
5.4. “4-point probe” yöntemi ile iletkenlik ölçümü	38
5.5. Jandel RM3 Test ünitesi	39
5.6. Temas direnci ölçümünün şematik gösterimi	40
5.7. 120°C sıcaklıkta kalıplanmış ticari bakalit-grafit kompozit plakaların elektriksel iletkenlik değerlerinin polimer miktarı ile değişimi	42
5.8. Kalıplama basıncı farklı reçinelerle hazırlanmış plakaların elektriksel iletkenlik değerlerinin grafit miktarı ile değişimi	43
	a) 60 MPa

b) 80 MPa	43
c) 100 MPa	44
5.9. 120°C sıcaklıkta kalıplanmış ticari bakalit-grafit kompozit plakaların elektriksel iletkenlik değerlerinin kalıplama basıncı ile değişimi	45
5.10 Polimer kullanılarak hazırlanmış plakaların elektriksel iletkenlik değerlerinin kalıplama basıncı ile değişimi. a) %75 Grafit-%25 Polimer	45
b) %85 Grafit-%15 Polimer	45
c) %90 Grafit-%10 Polimer	46
5.11. Kalıplama süresinin elektriksel iletkenlik üzerine etkisi	48
5.12. 3 nokta eğme testinin şematik gösterimi	50
5.13. 120°C sıcaklıkta kalıplanmış ticari bakalit-grafit kompozit plakaların eğme mukavemeti değerlerinin polimer miktarı ile değişimi	51
5.14. Kalıplama basıncı farklı reçinelerle hazırlanmış plakaların eğme mukavemetlerinin grafit miktarına göre değişimi a) 60 MPa	52
b) 80 MPa	52
c) 100 MPa	53
5.15 Polimer kullanılarak hazırlanmış plakaların eğme mukavemet değerlerinin kalıplama basıncı ile değişimi. a) %75 Grafit-%25 Polimer	54
b) %85 Grafit-%15 Polimer	54
c) %90 Grafit-%10 Polimer	55
5.16. Gaz geçirgenlik ölçüm düzeneği numune bölmesi bileşenleri	56
5.17. Gaz geçirgenlik ölçüm düzeneği	56
5.18. Volta Lab 80 PGZ 402 cihazı	59
5.19. Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile korozyon hızının belirlenmesi [Yalçın ve ark., 1999].	59
5.20. Korozyon direnci ölçüm düzeneği	60
5.21. 120°C sıcaklıkta 40 MPa basınçta kalıplanmış ticari bakalit-grafit kompozit plakaların değişen polimer miktarına göre korozyon değerleri	63
5.22. Sabit polimer oranına sahip ticari bakalit-grafit (%85) kompozit plakaların 40 MPa sabit kalıplama basıncında kalıplama sıcaklığına göre korozyon değerleri	63

5.23. 120°C sıcaklıkta sabit polimer oranına sahip ABS-grafit (%85) kompozit plakaların değişen kalıplama basıncına göre korozyon eğrileri	64
5.24. 140°C sıcaklıkta 80 MPa kalıplama basıncında sabit miktarda R5 reçinesi kullanılarak hazırlanmış plakaların elektriksel iletkenlik değerlerinin bentonit ilavesi ile değişimi	65
5.25. 140°C sıcaklıkta sabit miktarda R5 reçinesi ve bentonit kullanılarak hazırlanmış plakaların elektriksel iletkenlik değerlerinin kalıplama basıncı ile değişimi	66
5.26. 140°C sıcaklıkta sabit grafit oranı ile değişen bentonit oranına göre R3 reçinesi ile hazırlanmış plakaların elektriksel iletkenlik değerlerinin kalıplama basıncına göre değişimi	67
5.27. 140°C sıcaklıkta sabit polimer oranı ile değişen bentonit oranına göre R3 reçinesi ile hazırlanmış plakaların elektriksel iletkenlik değerlerinin kalıplama basıncına göre değişimi	68
5.28. 140°C sıcaklıkta sabit grafit miktarı ile değişen bentonit miktarına göre R3 reçinesi ile hazırlanmış plakaların elektriksel iletkenlik değerlerinin kalıplama basıncına göre değişimi	68
5.29. 140°C sıcaklıkta 80 MPa kalıplama basıncında sabit miktarda R5 reçinesi kullanılarak hazırlanmış plakaların eğme mukavemeti değerlerinin bentonit ilavesi ile değişimi	70
5.30. 140°C sıcaklıkta sabit miktarda R5 reçinesi ve bentonit kullanılarak hazırlanmış plakaların eğme mukavemeti değerlerinin kalıplama basıncı ile değişimi	70
5.31. 140°C sıcaklıkta sabit grafit oranı ile değişen bentonit oranına göre R3 reçinesi ile hazırlanmış plakaların eğme mukavemeti değerlerinin kalıplama basıncına göre değişimi	71
5.32. 140°C sıcaklıkta sabit polimer oranı ile değişen bentonit oranına göre R3 reçinesi ile hazırlanmış plakaların eğme mukavemeti değerlerinin kalıplama basıncına göre değişimi	72
5.33. 140°C sıcaklıkta sabit grafit miktarı ile değişen bentonit miktarına göre R3 reçinesi ile hazırlanmış plakaların elektriksel iletkenlik değerlerinin	

kalıplama basıncına göre değişimi	73
5.34. 140°C sıcaklıkta 80 MPa kalıplama basıncında sabit miktarda R5 reçinesi kullanılarak hazırlanmış plakaların H ₂ geçirgenliği değerlerinin bentonit ilavesi ile değişimi	74
5.35. 140°C sıcaklıkta 80 MPa kalıplama basıncında sabit miktarda R5 reçinesi kullanılarak hazırlanmış plakaların H ₂ geçirgenliği değerlerinin bentonit ilavesi ile değişiminin basit logaritma (ln) grafiği	74
5.36. 140°C sıcaklıkta 80 MPa basınçta kalıplanmış ticari bakalit-grafit kompozit plakaların değişen grafit miktarına göre korozyon eğrileri	75
5.37. Su tutma miktarının zamanla değişimini gösteren örnek bir grafik	77
5.38. 140°C sıcaklıkta 80 MPa kalıplama basıncında sabit miktarda R5 reçinesi kullanılarak hazırlanmış plakaların su tutma kabiliyeti değerlerinin bentonit miktarı ile değişimi	78
5.40 140°C sıcaklıkta 80 MPa kalıplama basıncı ile hazırlanmış %65 grafit-%20 bentonit-%15 R5 kompozisyona sahip plaka görüntüleri	
a) 500X	81
b) 500X	81
c) 1000X	82
d) 2000X büyütme	82
5.41. 140°C sıcaklıkta 80 MPa kalıplama basıncı ile hazırlanmış %70 grafit-%15 bentonit-%15 R5 kompozisyona sahip plaka görüntüleri	
a) 500X	83
b) 1000X	83
c) 2000X	84
d) 4000X büyütme	84
5.42. 140°C sıcaklıkta 80 MPa kalıplama basıncı ile hazırlanmış %75 grafit-%10 bentonit-%15 R5 kompozisyona sahip plaka görüntüleri	
a) 500X	85
b) 1000X	85
c) 2000X	86
d) 4000X büyütme	86

5.43. 140°C sıcaklıkta 80 MPa kalıplama basıncı ile hazırlanmış %90 grafit-%0 bentonit-%10 R5 kompozisyona sahip plaka görüntüleri		
a) 500X		87
b) 1000X		87
c) 2000X		88
d) 4000X büyütme		88
5.44. 140°C sıcaklıkta 80 MPa basınçta farklı kompozisyonlarda üretilen, üzerine akış kanalı işlenmiş plakaların görüntüleri		
(a) R1 (%15)-grafit (%85)		89
(b) R2 (%15)-grafit (%85)		89
(c) R3 (%15)-grafit (%85)		89
(d) R1 (%25)-grafit (%75)		89
5.45. 140°C sıcaklıkta 80 MPa basınçta farklı kompozisyonlarda üretilen, üzerine akış kanalı işlenmiş plakaların görüntüleri		
(a) R1 (%15)-grafit (%85)		90
(b) R2 (%15)-grafit (%85)		90
(c) R3 (%25)-grafit (%75)		90
(d) R1 (%25)-grafit (%75)		90
5.46. 120°C sıcaklıkta 60 MPa basınçta farklı kompozisyonlarda üretilen işlenmiş plakaların görüntüleri		
a) ticari bakalit(%15)-grafit(%85)		90
b) ticari bakalit(%10)-grafit(%90)		90
c) ticari bakalit(%20)-grafit(%80)		91
d) ticari bakalit(%20)-grafit(%80)		91
5.47. 140°C sıcaklıkta 80 MPa basınçta kalıplanmış R5 (%15)- bentonit (%5)- grafit (%80) kompozisyonunda üretilmiş plakaların		
a) ölçeklendirilmiş görünütüsü		91
b) gaz giriş-çıkış manifoldu ve termokupl cihazı ölçüm girişi		91
5.48. Bipolar plakaların yakıt hücresi içerisine yerleştirilmesi ve yakıt hücresi bağlantıları		92
5.49. Farklı kompozisyonlarda hazırlanmış bipolar plakaların akım yoğunluğu ile elde edilen güç değerleri		93

5.50. Farklı kompozisyonlarda hazırlanmış bipolar plakaların tafel eğrileri	94
---	----

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo	<u>Sayfa</u>
2.1. Başlıca Yakıt Hücresi Türleri, işletim sıcaklıkları ve önemli uygulamaları	6
3.1. Bipolar plaka malzemelerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri	16
3.2. Bipolar plakalarda kullanılan değişik türlerdeki karbon kompozit malzemeler	22
5.1. Farklı kalıplama basınçlarında % 15 reçine kullanılarak üretilen plakaların 140 N/cm ² basınç altında elde edilmiş temas dirençleri	49
5.2. Farklı reçineler kullanılarak hazırlanan plakaların gaz geçirgenlik değerleri	57
5.3. Farklı reçineler ve kalıplama şartlarına sahip plakaların korozyon direnci değerleri	61
5.4. 140°C sıcaklıkta 80 MPa kalıplama basıncında sabit miktarda R5 reçinesi kullanılarak hazırlanmış plakaların korozyon direnci değerleri	76
5.5. 140°C sıcaklıkta 80 MPa kalıplama basıncında sabit miktarda R5 reçinesi kullanılarak hazırlanmış temas açısı değerleri	80
5.6. Yakıt hücresi performans testleri sonuçları	94

1. GİRİŞ

Geçmişı iki yüzyıla yaklaşan ancak 20. yüzyılın son çeyreği ile tekrar keşfedilmeye başlanan hidrojen teknolojilerine olan ilgi 21. yüzyılın ilk çeyreğinde de giderek artmakta ve daha da artacağı tahmin edilmektedir. Geleneksel yakıtların sanayinin gelişmesi ile birlikte 1900'lü yılların başından itibaren mûsrifçe tüketilmiş olması ve tüketilmeye devam edilmesi dolayısıyla dünya enerji konusunda hızla bir darboğaza doğru ilerlemektedir. Binlerce denebilecek kadar çok kullanım alanı olan petrol ve petrol ürünlerinin %30 gibi düşük verimlerle araçlarda yakılarak üstüne doğayı kirleterek israf ediliyor olması oldukça üzücü bir durumdur. Bu derece kıymetli yer altı zenginliklerinin bu şekilde tüketilerek sonunun geleceği herkes tarafından bilinen bir gerçektir. Elektrik üretimi, taşımacılık, ısıtma gibi büyük miktarlarda tüketimlerin yapıldığı alanlar da ise alternatif kaynakların hayata geçirilmesi ile birlikte hem bu israfın önüne geçilmiş olacaktır hem de bu kıymetli yeraltı kaynakları yüzünden meydana gelen yan etkiler azaltılacaktır.

Geri dönülmez ve yıkıcı iklim değışikliklerine sebep olabilecek atmosferde bulunan karbondioksit miktarı eşığine ulaşılmadan çözümlerin hızlı şekilde uygulamaya konulması gerekliliği artık ertelenemeyecek boyutlara ulaşmış durumdadır. Yapılan çalışmalar yenilenebilir enerji kaynaklarının doğanın dengesinin korunmasına yardımcı olmasının yanında, kaynak problemlerinin de biteceğini göstermektedir. Güneş, dünya ve insanlık ömrü için sonsuz bir kaynaktır. Dünyamızın %75 - %80'inin sudan oluştuğu ve bu suyun ise hidrojen ve oksijenden meydana geldiği düşünöldüğünde hidrojen kaynakları da sonsuzdur. Dünya varolduğu sürece hava hareketleri her zaman olacak, rüzgarlar esecektir. Dolayısıyla bu kaynaklardan faydalanılması bunların tükeneceği endişesini de ortadan kaldıracaktır.

Yakıt hücreleri bu konuda güneş enerjisi çalışmalarından sonra en çok yoğunlaşılın ve ticari olarak günlük hayatta kullanılabilecek en güçlü adaylardır. Aslında son on yıl içerisinde yapılan çalışmalar artık yakıt hücrelerini aday olmaktan çıkartmış ve günlük hayatta prototiplerini sıkça gördüğümüz uygulamalar haline getirmiştir. Bundan sonraki aşamada ise ticari olarak sürekliliğın sağlanabilmesi,

maliyetlerin düşürülmesi ve bu ürünlerin kullanım ömürlerinin uzatılması beklenmektedir. Yapılan çalışmalar bu ana başlıklar altında günümüzde yoğun bir şekilde devam etmektedir.

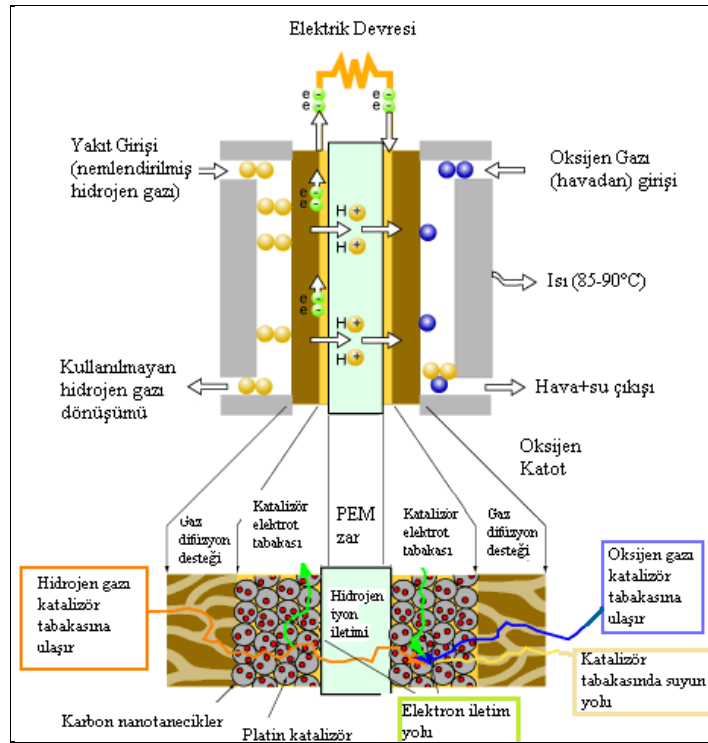
Bu amaçla hazırlanan tezin ikinci bölümünde yakıt pili teknolojisi genel olarak anlatılmaya çalışılmış, çalışma prensipleri, yakıt pili türleri ve bileşenleri ve kullanım alanları hakkında kısa bilgiler verilmiştir. Ayrıca literatürde yer alan yakıt pili ile ilgili çalışmalar, araştırma ve geliştirme faaliyetlerinden de bahsedilmiştir. Üçüncü ve dördüncü bölümlerde ise yakıt hücresinin önemli bir bileşeni olan bipolar plakalar, plaka malzemeleri, özellikleri, plaka üretim yöntemleri ve bu teze konu olan kompozit bipolar plaka üretimi anlatılmıştır.

Tezin beşinci bölümünde yapılan deneysel çalışmalarla ilgili teorik ve deneysel bilgilere yer verilmiştir. Üretilmiş olan kompozit plakaların elektriksel iletkenlik, mekanik mukavemet, korozyon direnci, gaz geçirgenlik, su tutma ve hidrofobiklik değerleri grafikler ve tablolar halinde yine bu bölüm içinde sunulmuştur. Bu bölümün sonunda ise yakıt hücresi uygulaması yapılarak üretilen bu plakaların performansları incelenmiştir.

Son bölümde ise mevcut çalışmada elde edilen veriler değerlendirilerek sonuçlar üzerinde durulmuştur. Bu çalışmanın devamı olabilecek veya çalışmada eksik kaldığı düşünülen konular hakkında tavsiyelerde bulunulmuştur.

2. YAKIT HÜCRELERİ

Yakıt hücresi hidrojen ve oksijen gazından elektrik enerjisi üreten elektrokimyasal bir pildir. Yakıt (anot tarafında) ile oksidan (katot tarafında) arasındaki elektrolitte tetiklenen reaksiyon sonucunda elektrik üretilmektedir. Reaksiyona giren gazlar hücre içine girerken ürünler dışarı çıkmakta ve elektrolit ise hücre içinde kalmaktadır. Yakıt hücreleri yakıt sağlandığı sürece çalışarak elektrik üretebilmektedirler. Yakıt hücresinin geleneksel pillerden farkı yakıtın hücre dışındaki bir kaynaktan sağlanmasıdır. Geleneksel piller ise elektrik enerjisini kimyasal olarak depoladıklarından termodinamik olarak kapalı sistem olarak adlandırılırlar.



Şekil 2.1. PEM tipi yakıt hücresinin şematik gösterimi

Şekil 2.1’de yakıt hücresi bileşenleri ve yakıt hücresi içerisinde meydana gelen önemli olaylar görülmektedir. Anot bölümünden giren hidrojen gazı, sadece proton geçişine izin veren polimer zar sebebiyle elektron ve protonlarına ayrılmaktadır. Zardan

geçen protonlar, katot tarafından giriş yapan oksijen ve dış devreyi tamamlayan elektronlarla tekrar birleşerek su meydana getirmektedirler.

2.1. Tarihçe

Yakıt hücresi çalışma prensibi Alman bilim adamı Christian Friedrich Schönbein tarafından 1838 yılında keşfedilmiş ve dönemin bilimsel dergilerinden birinde yayınlanmıştır [Wand, 2008]. Bu çalışmayı esas alan İskoçyalı bilim adamı ve avukat Sir William Grove, Philosophical Magazine and Journal of Science [Grove, 1839] adlı derginin 1839 yılı şubat sayısında ilk yakıt hücresini göstermiş ve 1842 yılında da tasarımını aynı dergide yayınlamıştır [Grove, 1842]. William Grove'un yapmış olduğu yakıt hücresinin malzemeleri günümüzde kullanılmakta olan fosforik asit yakıt hücrelerinde (FAYH) kullanılmakta olan malzemeler ile büyük oranda benzerlik göstermektedir.

1955 yılında General Electric şirketi için çalışan kimyager W. Thomas Grubb, iyon değişimli sülfonlanmış polisitren zarı elektrolit olarak kullanarak orjinal yakıt hücresi tasarımını daha da geliştirmiştir. 3 yıl sonra ise diğer bir General Electric kimyacı Leonard Niedrach, hidrojen yükseltgenmesi ve oksijen indirgenmesi reaksiyonunda katalizör görevi yapacak olan platinin, polimer zar üzerine yüklenmesini başarmıştır. Bu hücre daha sonraları 'Grubb-Niedrach Yakıt Hücresi' olarak anılmıştır. General Electric bu teknolojiyi NASA ile birlikte daha da geliştirmiş ve Gemini uzay projesinde ilk ticari yakıt hücresi kullanmıştır. 1955 yılında İngiliz mühendis Francis Thomas Bacon sabit uygulamalar için 5 kW'lık bir yakıt hücresini başarıyla üretmiştir. Yine 1959 yılında Harry Ihrig liderliğindeki bir ekip Allis-Chalmers firması için Birleşik Devletler eyaletlerinde kullanılmak üzere 15 kW gücünde bir traktör imal etmiştir. Bu sistemde elektrolit olarak potasyum hidroksit, reaktan olarak ise hidrojen ve oksijen kullanılmıştır. 1959 yılından sonra Bacon ve meslektaşları bir kaynak makinesini çalıştırabilecek 5 kW'lık pratik bir ünitenin gösterimini yaptılar. 1960'larda Pratt ve Whitney, Bacon'un Birleşik Devletler patentlerinin Amerikan uzay programlarında elektrik ve içme suyu ihtiyaçlarını karşılayabilmek için lisanslarını almıştır. United

Technologies Corporation'a ait UTC Power, üniversite, hastane ve büyük ofis binalarında sabit yakıt hücrelerini yedek güç ünitesi olarak üreten ve ticarileştiren ilk şirket olmuştur. UTC Power 200 kW'lık sistemini "the Purecell 200" adıyla pazarlamaya devam etmektedir (2009 sonunda 400 kW'lık versiyonunun satışa sunulacağı beklenmektedir). UTC Power, NASA için yakıt hücresi üreten tek firma olmakla birlikte otomobiller, otobüsler ve mobil telefon kuleleri (baz istasyonları) için de yakıt hücresi üretmektedir.

2.2. Yakıt Hücresi Türleri

Yakıt pilleri genellikle hücrede kullanılan elektrolite göre sınıflandırılmaktadır. Bu sınıflandırmanın bir istisnası yakıtın doğrudan anoda gönderildiği Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi'dir. Bu pilin elektroliti, sınıflandırma için belirleyici değildir. İkinci bir gruplandırma her hücrenin işletim sıcaklığına bakılarak yapılabilmektedir. Bu sınıflandırmaya göre düşük sıcaklık ve yüksek sıcaklık yakıt pilleri vardır. Alkali Yakıt Hücresi (AYH), Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Hücresi (PEMYH), Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi (DMYH), ve Fosforik Asit Yakıt Hücresi (FAYH) düşük sıcaklık yakıt hücreleridir (60-120°C). Yüksek sıcaklık yakıt hücreleri yaklaşık 600°-1000°C arasında çalışmaktadır. Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi (EKYH) ve Katı Oksit Yakıt Hücresi (KOYH) olmak üzere iki çeşidi geliştirilmiştir [Carette et. al, 2001].

2.3. Yakıt Hücresi Tasarımı

Yakıt hücresinde reaksiyona giren yakıt katalizör yardımıyla elektron ve protona ayrılmaktadır. Proton, iyon iletken zardan (Nafion) yoluna devam ederken iletkenliği olmayan zardan geçemeyen elektron ise devreyi dışarıdan tamamlamaya zorlanmaktadır. Böylece yük üzerinden geçirilerek elektrik akımı elde edilmektedir. Katalizör genellikle platin (Pt) ve Pt esaslı alaşımlardan oluşmaktadır. Diğer katalitik süreç ise elektron, proton ve oksijenin bir araya getirililerek atık ürünlerin oluşturulmasıdır (tipik olarak su ve karbondioksit gibi bileşikler).

Klasik bir yakıt hücresi 0,60 - 0,70 V arasında bir gerilim üretebilmektedir. Gerilim arttıkça hücreden çekilebilecek akım azalmaktadır. Bunun sebepleri;

- Kimyasal reaksiyonlardaki aktivasyon kayıpları
- Hücre bileşenleri ve iç bağlantıların direnci yüzünden meydana gelen kayıplar
- Kütle taşınım kayıpları

Tablo 2.1. Başlıca Yakıt Hücresi Türleri, işletim sıcaklıkları ve önemli uygulamaları [Carette et. al, 2001].

Yakıt Hücresi	Elektrolit	Elektriksel güç	Çalışma sıcaklığı	Hücre Verimi	Sistem Verimi	Önemli Uygulamalar
<u>Alkali yakıt hücresi</u>	Potasyum Hidroksit	10W-100W	50-100	40-50	26-31	Uzay, bekleme gücü
<u>Polimer elektrot membranlı yakıt hücresi</u>	Katı polimer	100W-500 kW	50-125	40-50	32-40	Uzay, taşıma
<u>Doğrudan metanol yakıt hücresi</u>	Sülfirik asit veya polimer	1mW-100kW	50-120	30-40	40	Taşıma, bilgisayar, cep telefonu
<u>Katı oksit yakıt hücresi</u>	Kararlı hale gelmiş zirkon	< 100MW	900-1000	50-60	43-55	Kojenerasyon, sabit güç
<u>Fosforik asit yakıt hücresi</u>	Ortofosforik Asit	<10MW	180-210	40-45	36-45	Kojenerasyon, sabit güç
<u>Ergimiş karbonat yakıt hücresi</u>	Lityum-potasyum karbonat	100MW	630-650	50-60	43-55	Kojenerasyon, sabit güç

İstenen miktarda enerji üretilebilmesi için yakıt hücreleri farklı kombinasyonlarda birleştirilebilmektedirler. Yüksek gerilim uygulamaları için seri, yüksek akım uygulamaları için ise paralel olarak bir araya getirilen bu yapıya yakıt hücresi yığını (stack) adı verilmektedir. Ayrıca her hücreden elde edilen akım miktarını arttırmak için hücrenin yüzey alanı da arttırılabilmektedir.

2.3.1. PEM Yakıt Hücreleri

Orjinal hidrojen-oksijen polimer elektrolit membranlı yakıt hücresinde (PEMYH) proton iletken polimer bir zar (elektrolit), anot ve katot taraflarını birbirinden ayırmaktadır. Proton değişim mekanizmasının iyice anlaşılmasından önce 1970’li yılların başında bu katı polimer elektrolit yakıt hücresi olarak adlandırılmıştır.

Anot kısmında hidrojen, daha sonrasında proton ve elektronuna ayrıştığı anot katalizörüne difüze olur. Bu protonlar membran üzerinden katoda iletilirken elektronlar ise zar iletken olmadığı için dış devreden akmaya zorlanmaktadırlar. Katot katalizöründe oksijen molekülleri dış devreden gelen elektronlar ve zar boyunca gelen protonlar ile reaksiyona girerek su oluşturmaktadır.

Bu saf hidrojen tipine ek olarak dizel, metanol ve kimyasal hidridleri içeren hidrokarbon yakıtlar ile çalışan yakıt hücreleri de mevcuttur. Bu tip yakıt hücrelerinde atık ürünler suyun yanında karbondioksit olmaktadır.

2.3.1.1. PEM Yakıt Hücreleri Tasarım Kriterleri

PEM tipi yakıt hücrelerinin üretiminde dikkat edilmesi gereken önemli parametreler mevcuttur. Bu parametreler aynı zamanda yakıt hücresinin ticarileşebilmesi için çözümlenmesi gereken kilit parametreler olarak da adlandırılabilir. Bu parametreler aşağıdaki şekilde sıralanabilmektedir:

Maliyet: 2002’de tipik bir yakıt hücresi sistemi 1 kW elektrik çıkış gücünün maliyeti 1000\$ olarak hesaplanmıştır. 2008 yılında Amerikan Enerji Bakanlığı yakıt hücresi seri üretim maliyetinin kW başına 73\$ olduğunu duyurmuştur. Hedef bu maliyeti kW başına 35\$’a indirmek olarak açıklanmıştır. 2008’de UTC Power 400 kW’lık sabit uygulama yakıt hücresi için 1.000.000\$ kurulum maliyeti bildirmiştir. Hedef bu maliyeti içten yanmalı benzinli motorların da dahil olduğu mevcut pazar teknolojileri ile rekabet edebilecek seviyelere indirmektir. Bir çok firma maliyeti düşürebilmek için her bir hücrede kullanılacak platin ihtiyacını azaltmak da dahil bir çok teknikler üzerinde çalışmaktadırlar. Ballard Power Systems platin kullanım miktarını performans

kaybolmaksızın %30 oranında azaltan karbon desteği üzerinde araştırmalar yapmaktadırlar [Online, Science (2008-08-02)].

Nafyon zarın şu anki maliyeti 566\$/m² olarak hesaplanmaktadır. Ballard Power Systems 2005 yılında kendi yakıt hücrelerinde DSM tarafından patentlenmiş Solupor adını verdikleri gözenekli polietilen zar kullanacağını duyurmuştur [EP patent 0950075, “Ballard Uses Solupor”, <http://www.ecn.nl>].

Su Yönetimi: PEM tipi yakıt hücrelerinde zar nemli olmak zorundadır ve üretilen su aynı oranda buharlaştırılmalıdır. Eğer su çok hızlı buharlaştırılırsa zar kurur, üzerindeki direnç artar ve çatlayarak hidrojen ile oksijenin doğrudan birleşmesine sebep olacak kısa devre meydana getirir. Bu da sistemde aşırı ısı oluşması sonucu yakıt hücresi zarar görmesi anlamına gelmektedir. Eğer su çok yavaş buharlaştırılırsa elektrotlarda su taşması meydana gelerek reaktan gazların katalizöre ulaşmaları engellenmektedir. Bu yüzden reaksiyonların durmasıyla yakıt hücresinde elektrik üretimi mümkün olmamaktadır. Yakıt hücrelerinde elektroozmotik pompalardaki akış kontrolü üzerinde durularak su kontrolü metotları geliştirilmektedir. İçten yanmalı motorlarda olduğu gibi yakıt hücresinin verimli çalışabilmesi için yakıt ve oksijen arasındaki oranın sabit tutulması gerekmektedir ["Water_and_Air_Management", Ika.rwth-aachen.de].

Isı yönetimi: Hücredeki ısı yükünden dolayı oluşacak tahribatı önleyebilmek için sistemin sıcaklığı sabit olarak ayarlanmalıdır. Özellikle



reaksiyonu yüksek derecede ekzotermik olduğu için yakıt hücresi içinde büyük miktarda ısı üretilmektedir.

Dayanıklılık ve çalışma ömrü: Sabit yakıt hücresi uygulamalarının -35°C ile 40°C arasında 40.000 saatlik çalışma ömrüne sahip olmaları istenirken otomobillerde kullanılan yakıt hücreleri için 5.000 saatlik (150.000 mil) bir çalışma zamanı sınır sıcaklıklarında yeterli görülmektedir. Mevcut çalışma ömrü 7.300 saat civarındadır.

Ayrıca otomobil motorları -30°C 'de çalıştırılabilecek özelliklere sahip olmalı ve yüksek güç eldesine izin vermelidir (tipik olarak 2.5 kW/l) ["Fuel Cell School Buses: Report to Congress", <http://www.hydrogen.energy.gov>].

2.3.2. Yüksek Sıcaklık Yakıt Hücreleri

2.3.2.1. Katı Oksit Yakıt Hücreleri

Bir katı oksit yakıt hücresi (KOYH) tasarımında anot ve katot, oksijen iyonu iletkenliği olan fakat elektron iletkenliği olmayan bir elektrolitle birbirinden ayrılmaktadır. Elektrolit genellikle zirkonya katkılı Yttria olmaktadır. Genel olarak katot tarafında oksijen katalitik olarak reaksiyona girerek elektronlardan elektrolit boyunca anota difüze olacak oksijen iyonları oluşturmaktadır. Anot tarafında oksijen iyonları serbest elektron ve su oluşturmak için hidrojen ile birleşmektedir. Anot ile katot arasına dışarıdan bağlanacak bir elektriksel yük ile devre tamamlanmaktadır.

Bir KOYH hidrojenden başka yakıtlarla da beslenebilmektedir (hidrojensiz bile olabilir). KOYH'nin genel çalışma prensibi, oksijen iyonlarının anot tarafı ile katot tarafı arasındaki basınç farkından dolayı elektrolit boyunca geçmeleridir. Hava kullanıldığı durumlarda katot tarafındaki oksijen kısmi basıncı 0,021 MPa civarındadır. Anot tarafında ise 10^{-21} MPa'dan daha aşağıdaki değerlere ulaşmaktadır. Elde edilen gerilimlerde çok değişik faktörlerin ilave etkileri vardır; sıcaklık, basınç, elektrolit türü ve kalınlık, yakıt faydalanma faktörü vb. [Milewski et. al, 2006].

KOYH performans modellemesi yakıt hücresi yüzeylerinde meydana gelen çoklu fiziksel süreçlerle doğrudan alakalıdır. Elektrokimyasal reaksiyonlar, kütle ve yük taşınımı ile birlikte ısı transferi hücre içinde meydana gelmektedir. Literatürde bulunan KOYH modelleri daha çok bu fiziksel, kimyasal ve elektrokimyasal özelliklerin matematiksel tanımlamaları şeklindedir. Dolayısıyla şu ana kadar geliştirilen modeller Nernst eşitliği, aktivasyon, omik ve konsantrasyon kayıplarını esas almaktadır. Bunun yanında kullanılan eşitliklere tahmin edilmesi imkansız birçok ilave faktörlerin de

eklenmesi gerekmektedir.

KOYH'de hücre performansını etkileyecek elektrolit malzemesi, elektrolit kalınlığı, hücre sıcaklığı, anot ve katottaki giriş-çıkış gaz bileşimleri, anot-katot gözenekliliği gibi birçok parametre vardır [Milewski et. al, 2009].

2.3.2.2. Erimiş Karbonatlı Yakıt Hücresi

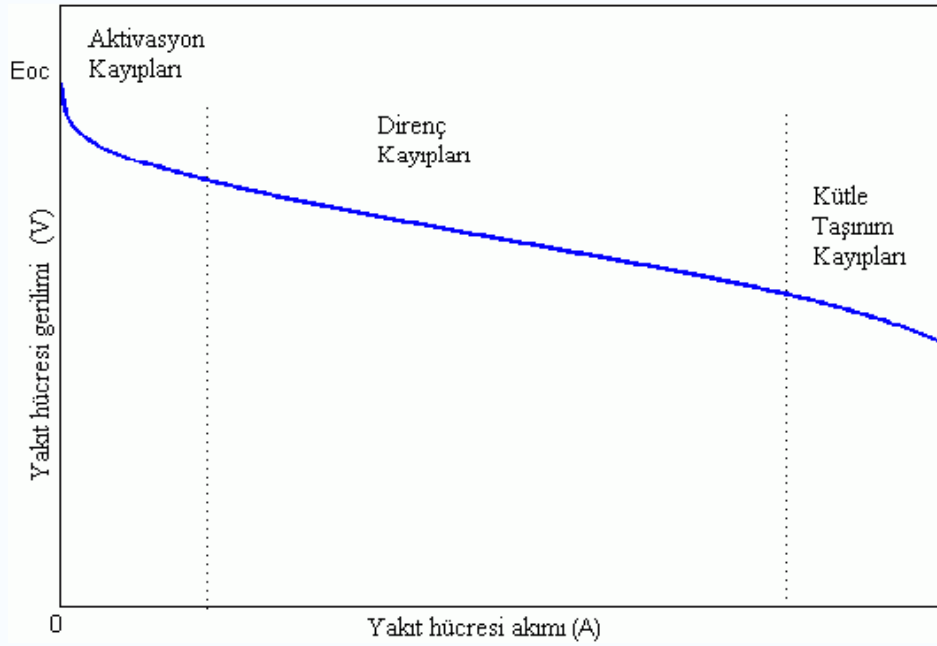
Erimiş karbonatlı yakıt hücresi (EKYH) de elektrolitin içerdiği bir negatif iyon ve yükseltgenme ajanı içeren sıvı (erimiş) karbonat dışında diğerleri ile aynı tarzda çalışmaktadır. Yükseltgenme reaksiyonlarındaki karbonat kayıpları yüzünden belli aralıklarla karbonat takviyesi yapılmak zorundadır. Bu genellikle ürünlerde mevcut olan karbondioksitin, havanın geldiği katot içine geri dönüşümü vasıtasıyla sağlanmaktadır.

PEM yakıt hücresinden farklı olarak KOYH ve EKYH'leri çok yüksek sıcaklıklarda çalıştıkları için karbonmonoksit ile zehirlenmemektedirler. Yükseltgenme reaksiyonu anotta meydana geldiğinden karbonmonoksitten doğrudan faydalanmak mümkün olmaktadır. Ayrıca yükseltgenme reaksiyonunda üretilen buhar karbonmonoksit kaydırılabilir ve anot içinde buhar hidrokarbon yakıtı dönüşür. Bu reaksiyonlar ayrıca bir yakıt dönüştürücüye ihtiyaç olmadan elektrokimyasal reaksiyonla aynı katalizörü kullanmaktadırlar [Milewski et. al, 2009].

2.4. Verim

Bir yakıtın verimliliği, o yakıttan ne kadar güç elde edildiğine bağlıdır. Daha çok güç eldesi demek, daha fazla akım çekmek anlamına gelir ki bu da aslında o yakıt hücresindeki kayıpları arttırır. Genel kural; "ne kadar fazla güç (akım) çekilirse, verim o kadar düşer" şeklindedir. Kayıplar genellikle hücrede voltaj düşüşü şeklinde kendini gösterir. Dolayısıyla, hücrenin verimi, voltajıyla orantılıdır. Bu nedenle, yakıt hücrelerinin polarizasyon eğrileri (akım-potansiyel diyagramları) hücre hakkında önemli bir göstergedir. 0,7 V ile çalışan bir hücrenin verimi yaklaşık %50'dir. Bu, hidrojenin

enerji içeriğinin %50'si elektrik enerjisine dönüştürülebiliyor, geri kalan %50 de ısıya dönüşüyor demektir. Yakıt hücresi tasarımına göre, bir miktar yakıt reaksiyona girmeden de hücreyi terk ediyor olabilir, ki bu da ilave kayıplar demektir.



Şekil 2.2. Tipik yakıt hücresi polarizasyon eğrisi

Standart şartlarda çalışan ve herhangi bir yakıt kaçağı olmayan bir yakıt hücresinde verim, reaksiyonun entalpisi esasına dayanmak üzere, hücre voltajının 1,48 ile bölünmesi yoluyla hesaplanabilir. Aynı hücre için, termodinamiğin ikinci kanununa dayanan verim gereği, voltaj 1,23 ile bölünebilir. (Bu voltaj, kullanılan yakıt ve hücrenin kalitesi ve sıcaklığı ile değişebilir). Bu rakamlar arasındaki fark, reaksiyonun entalpisi ile Gibbs serbest enerjisi arasındaki farktır. Bu fark her zaman ısı olarak ve bir miktar da elektriksel dönüşüm veriminde kayıplar olarak ortaya çıkar [Larminie, 2003].

Yakıt olarak oksijen yerine hava kullanıldığında, havanın sıkıştırılması ve nem ekleme gibi, verimi düşüren ilave kayıplar da olacaktır. Öte yandan yakıt hücreleri, aşırı yüklenmelerde de daha düşük verimle çalışmaktadırlar.

Yakıt hücresi ile çalışan bir taşıtın, yakıt tankından tekerleğe kadar olan verimi, düşük yüklenmelerde yaklaşık %45, ortalama %36'dır. [Vonhelmolt, 2007]. Dizel

taşıtlar için karşılaştırılabilir değer %22'dir. Üretim, taşıma ve depolamanın da hesaplamalara dahil edilmesi gerekir. Sıkıştırılmış hidrojenle çalışan yakıt hücreli taşıtların, güç santralinden tekerleğe kadar olan verimi %22, eğer hidrojen sıvı-hidrojen olarak depolanmış ise %17'dir. [Efficiency of Hydrogen PEFC, Diesel-SOFC-Hybrid and Battery Electric Vehicles", <http://www.efcf.com>].

Yakıt hücreleri, pillerdeki gibi enerji depolayamazlar. Fakat, güneş veya rüzgar enerjisi gibi kesiksiz kaynaklardan beslenen güç tesislerinde, elektroliz ve depolama sistemleri ile birleştirilerek enerji depolama sistemi oluştururlar. Bu tür tesislerin, "gidiş-dönüş verim" olarak adlandırılan toplam verimleri (elektrikten hidrojene ve tekrar elektriğe), şartlara bağlı olarak %30 ile 50 arasındadır. ["Round Trip Energy Efficiency of NASA Glenn Regenerative Fuel Cell System", <http://hdl.handle.net>]. Kurşunlu-asit pili çok daha ucuza %90'a yakın verimle çalışmasına rağmen, elektroliz/yakıt hücresi sistemi sonsuz miktarda hidrojen depolayabilir ve bu nedenle uzun süreli depolama için daha uygundur.

Katı oksitli yakıt hücreleri, oksijen ve hidrojenin yeniden birleşiminden ekzotermik ısı üretirler. Seramik yaklaşık 800°C'a kadar ısınabilir. Bu ısı yakalanabilir ve su ısıtmada kullanılabilir. Bu durumda toplam verim %80-90'lara çıkar.

2.5. Yakıt Hücresi Uygulamaları

Yakıt hücrelerinden; uzay aracı, meteoroloji istasyonu, büyük parklar, kırsal alanlar, ve bazı askeri uygulamalar gibi yerleşim alanlarından uzak bölgelerde, çok kullanışlı güç kaynağı olarak yararlanılabilir. Hidrojenle çalışan bir yakıt hücresi az yer kaplar, hafif ve hareket eden parçası da olmadığı ve yanma da içermediği için ideal şartlarda %99,9999 güvenilirliğe ulaşılabilir [<http://www.fuelcells.org/basics/benefits.html>]. Bu da, 6 yıllık bir çalışma süresi içinde bir dakikadan daha az bir bozuk kalma süresine denk gelir.

Yeni bir uygulama "Mikro Birleşik Isı ve Enerji" sistemi olup evler, ofisler ve fabrikalar için uygundur. Bu tür bir sistem, sürekli elektrik enerjisi üretir ve hatta ürettiği enerjinin fazlasını, tüketilmediği zamanlarda elektrik şebekesine satabilir, ve atık ısıdan sıcak hava ve sıcak su üretebilir. Enerjinin elektriğe dönüştürülemeyen kısmından ısı olarak yararlanılması nedeniyle düşük yakıt-elektrik dönüşümüne (%15-20) katlanılabilir. Isının bir kısmı egsozt gazlarıyla kaybedildiğinden verim %80 civarındadır. Fosforik asit yakıt hücreleri, "birleşik ısı ve enerji" ürünleri içinde en büyük payı oluşturur ve %80'e yakın verimle (%45-50 elektrik + ısı enerjisi) çalışırlar. Ergimiş karbonat yakıt hücreleri de bu tür uygulamalarda yer almaktadır.



Şekil 2.3. Hidrojen yakıt hücresi ile çalışan bir otomobil (GM HydroGen3 fuel)

Öte yandan, elektroliz sistemleri, kendileri yakıt depolamayıp harici depolama ünitelerine dayalı olarak çalıştıkları için, kırsal alanlar örneğindeki gibi büyük ölçekli enerji depolama sistemlerinde kullanılabilirler. Bu durumda, pillerin depolama ihtiyacını karşılamak için çok büyük boyutlarda olmaları gerekirken, yakıt hücreleri sadece büyük depolama ünitelerine ihtiyaç duyarlar.



Şekil 2.4. Yakıt hücresi ile çalışan bir belediye otobüsü (Mercedes CITARO)

Bu tür bir pilot program Washington eyaletindeki Stuart Island'da faaliyettedir [http://www.siei.org]. Solar paneller hidrojen üreten elektroliz sistemini çalıştırmakta, hidrojen 500 galonluk tanklarda 200 psi'da depolanmakta ve ReliOn yakıt hücrelerini çalıştırarak, şebekeye dahil olmayan yerleşim bölgesinin elektrik ihtiyacını karşılamaktadır.

Dünyanın ilk yakıt hücresi ile çalışan ve onaylı yolcu gemisi "HYDRA"dır. 6,5 kW güce sahip AYH tipi bir yakıt hücresi ile çalışan bu gemi Hamburg'ta inşa edilmiş ve bugüne dek büyük bir teknik problem yaşamaksızın yaklaşık 2,000 yolcu taşımıştır. AYH teknolojisinin avantajları arasında, sistemin -10°C 'da dahi çalışabilmesi ve tuzlu ortama dayanıklı olması sayılabilir.

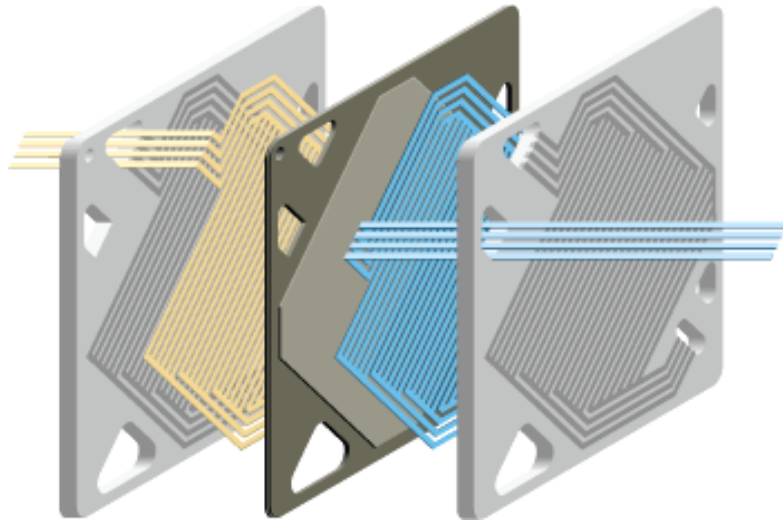


Şekil 2.5. Yakıt hücresi ile çalışan dünyanın ilk botu

3. BİPOLAR PLAKALAR

3.1. Bipolar Plaka Malzemeleri ve Özellikleri

PEM tipi yakıt hücrelerinin ağırlıkça %80, maliyet olarak %45'ini kaplayan bipolar plakalar önemli bir bileşendir [Tsuchiya et. al, 2004]. Reaktanların aktif yüzey alanlarına dağıtılması, yığın içinde birim hücreleri birbirinden ayrılması, ısıнын ve oluşan suyun aktif alanlardan uzaklaştırılması, akımın hücreden hücreye taşınması ve reaktanlar ile soğutucuların (sıvı veya hava) sızıntısının önlenmesi, reaktan gazların nemlendirilmesi gibi bir çok önemli göreve sahiptirler. Bunun yanında plaka malzemelerin kimyasal uyumluluk, korozyona karşı direnç, maliyet, yoğunluk, elektronik iletkenlik, gaz iletkenliği/sızdırmazlığı, işlenebilirlik, dayanım, kolay işlenebilirliği ve ısıl iletkenliği özelliklerinin olması istenmektedir. Mevcut çalışmalar bu şartları yerine getirmek amacıyla sürdürülmektedir. Günümüze kadar çalışılan başlıca malzemeler elektrografit, metal levha (kaplanmış veya kaplanmamış) ve grafit- polimer kompozitlerdir [Borup et. al, 1995, Odgen, 2003, Mehta et. al, 2003, Lister et. al, 2004]. Bu yüzden Tablo 3.1'de her bir fonksiyonun yerine getirilebilmesi için bipolar plaka malzemelerinin farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olmaları gerekmektedir.



Şekil 3.1. Bipolar plakalar ve MEA

Tablo 3.1. Bipolar plaka malzemelerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Fonksiyonlar	Fiziksel ve Kimyasal Özellikler
Yakıt, oksidan ve kalan gazların, ve sıvıların dağıtım ve yönetimi	H ₂ geçirgenliği, korozyon direnci
Elektrik akımının iletilmesi	Elektriksel iletkenlik
Isı yönetiminin sağlanması	Isıl iletkenlik
Birim hücrelerin birbirinden ayrılması	Mukavemet

Bir malzemenin bipolar plaka olarak kullanılabilmesi için aşağıdaki kriter/özellikleri sağlamaları gerekmektedir:

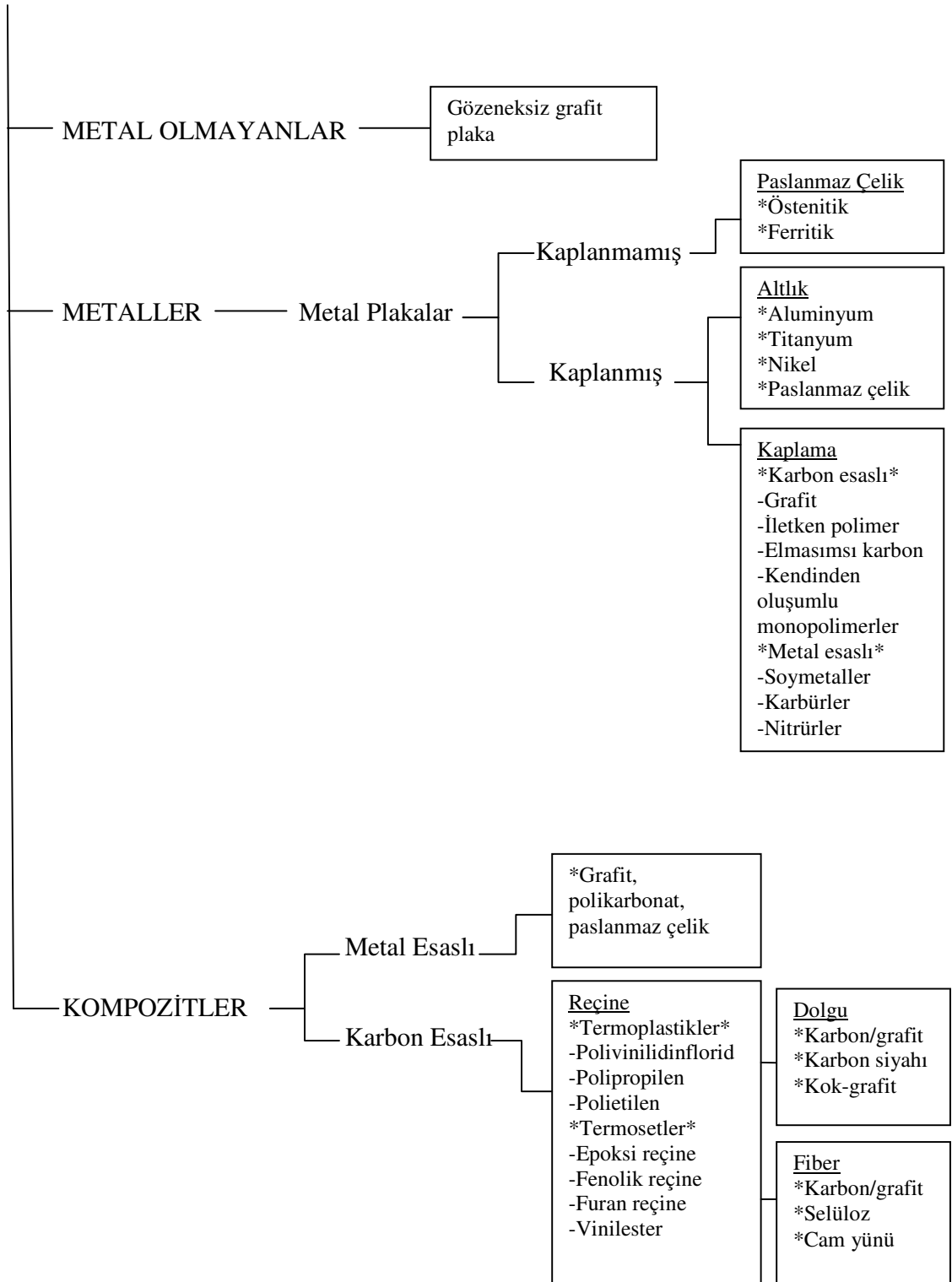
- i) **Elektriksel iletkenlik:** $> 100 \text{ S/cm}$
- ii) **Yüzey direnci:** $< 10 \Omega.\text{cm}^2$
- iii) **Isıl iletkenlik:** Mümkün olduğu kadar yüksek
- iv) **Hidrojen/gaz geçirgenlik:** $< 2 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{s cm}^2$
- v) **Korozyon direnci:** korozyon oranı $< 0,016 \text{ mA/cm}^2$
- vi) **Eğme mukavemeti:** $> 59 \text{ Mpa}$
- vii) **Yoğunluk:** $< 5 \text{ gm/cm}^3$ [Borup et. al, 1995, Mehta, 2003, Plug Power]

Şu ana kadar araştırılan malzemeler kapsamlı şekilde sınıflandırılırsa:

1. Metal olmayanlar: Gözeneksiz grafit/elektrografit
2. Metaller: Kaplanmış veya kaplanmamış
3. Kompozitler: Polimer-karbon ve polimer-metal

Bipolar plakaların detaylı sınıflandırılması Şekil 3.2’de gösterilmektedir.

BİPOLAR PLAKA MALZEMELERİ



Şekil 3.2. PEM yakıt hücrelerinde kullanılan malzemelerin sınıflandırılması

3.1.2. Metaller

Levha halinde metaller, iyi mekanik dayanımı elektriksel iletkenlik ve ısı iletkenlik ile üzerine istenen şekillerde kolayca akış kanalı basılabilmesi dolayısıyla bipolar plakalar için potansiyel adaylardır. Bununla birlikte 80°C civarında pH'ı 2-3 olan bir çalışma ortamında bulunan bipolar plakalar çözünmeye ve korozyona maruz kalmaktadırlar. Çözünmüş metal iyonları PEM membranını zehirleyerek iyon iletkenliği ile ilgili olarak istenmeyen düşüslere sebep olmaktadır. Bu bilgiler ışığında iki tür metalik plaka araştırması yapılmaktadır; kaplamasız ve koruyucu tabaka ile kaplanmış metalik plakalar. Alüminyum, paslanmaz çelik, titanyum ve nikel gibi metaller üzerine çalışmalar devam etmektedir.



Şekil 3.3. Metalik bipolar plaka

3.1.2.1. Kaplanmamış Metalik Plakalar

Bu kategoride dikkate alınabilecek neredeyse tek malzeme paslanmaz çeliklerdir. Paslanmaz çelikler yüksek mukavemet, yüksek kimyasal dayanım, düşük gaz geçirgenliği, geniş alaşım seçeneği ve seri üretime uygunluğu ve düşük maliyetli ile en iyi alternatiflerden birisidir [Allen, 1994]. Konuyla alakalı esas çalışmalar korozyon (ve ürünleri) ve yüzeyde meydana gelen pasif tabakaların temas direnci üzerinde yoğunlaşmaktadır. Üretilmiş paslanmaz çeliklerin testleri yapılarak düşük korozyon

oranı ile birlikte binlerce saat sabit yakıt hücresi çıkışı elde edilmiştir [Makkus, 2000, Davies, 2000].

Renewable Energy Center (USA) tarafında yapılan son çalışmalar, paslanmaz çeliklerin bipolar plaka malzemesi olarak ciddi adaylar olduklarını göstermiştir [Wang et. al, 2003]. Yüksek Cr içerikli östenitik (349TM) ve ferritik (AISI 446) çeliklerinin her ikisinin de bipolar plakalar için uygun olacağı bulunmuştur. Ancak AISI 446 çeliğinin temas direnci açısından daha fazla iyileştirilmesi gerekmektedir [Wang et. al, 2004].

3.1.2.2. Kaplanmış Metalik Plakalar

Bipolar plakalar pH'ın 2-3 arası olduğu yüksek sıcaklıklarda çalıştığı için doğru tasarlanmadığı zaman metalin çözünmesi veya korozyona uğraması kaçınılmaz olacaktır. Metal plakaların çözünmesi sonucunda metal iyonları membran içine difüze olarak iyon değişim bölgelerinde tutulacaklardır. Bu da zar üzerindeki iyon iletkenliğin önemli oranda azaltacaktır. İlave olarak bipolar plaka yüzeyinde oluşacak korozyon tabakası elektriksel direnci artırarak hücre çıkış gücünü ve verimini düşürecektir.

Al, paslanmaz çelik, Ti ve Ni yakıt hücresinde alternatif bipolar plaka malzemesi olarak düşünülmektedirler. Korozyondan kaçınabilmek için koruyucu bir tabaka ile metalik bipolar plakalar kaplanmaktadır. Kaplamalar altlık metali açıkta bırakmayacak şekilde yüzeye yapışmalı ve iletken olmalıdırlar [Borup, 1995]. Ayrıca orantısız ısı genleşmeler sonucunda mikro çatlaklar ve gözeneklerin meydana gelmemesi için kaplama ile altlık metalin ısı genleşme katsayılarının mümkün mertebe birbirlerine yakın olmaları gerekmektedir [Woodman et. al, 1999]. Karbon esaslı ve metal esaslı olmak üzere iki çeşit kaplama üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Karbon esaslı kaplamalar grafit, iletken polimer, elmasımsı karbon ve kendinden oluşumlu organik monopolimerleri içermektedir. Soymetaller, metal nitrürler ve metal karbürler metal esaslı kaplamaların başlıcalarıdır.

Woodman ve ark. bipolar plakalarda “korozyonla bozunma mekanizmasını” incelemiştir. Yapılan çalışmalarda ısı genleşme katsayısı, kaplamanın korozyon

direnci, mikrogözenekler ve mikro çatlakların yıkıcı yakıt hücresi ortamında bipolar plakaların korunması açısından çok önemli rol oynadıkları sonucuna varmışlardır [Woodman et. al, 1999]. Ayrıca tipik yakıt hücresi çalışma sıcaklığının 100°C 'nin altında olmasına rağmen taşımacılık uygulamalarında sürekli dur-kalklar sonucunda 75°C ile 125°C arasındaki sıcaklık değişimlerinin gözönünde bulundurulması gerektiğini belirtmişlerdir. Bu metal kaplı bipolar plakalar için önemli bir problemdir. Çünkü farklı metaller farklı oranlarda genişerek sonrasında büzölmektedirler. Bunun sonucunda meydana gelecek mikrogözenek ve çatlaklar, açığa çıkan metal yüzeylerin yakıt hücresi çalışmasının durmasına sebep olacaktır. Kaplama malzemesi ile metalin ısı genleşme katsayısı arasındaki büyük farklılıklar kaplama tabakasının başarısızlığıyla sonuçlanacaktır. Isıl genleşme katsayısının farkının giderilmesi için kullanılan bir teknik, kaplanacak yüzey ile kaplama arasına genleşme katsayısı bu malzemelerinkinin arasında olacak üçüncü bir malzeme yerleştirmektir.

Son dönemlerde kaplanmış paslanmaz çeliğin (316L) kullanılması konusunda ciddi bir ilgi görülmektedir. Wind ve ark.(2002) altın kaplı paslanmaz çeliğin performansının grafit ile aynı olduğunu göstermiştir. Lee ve ark.(2004) paslanmaz çelik yüzeyine kimyasal çöktürme ile uygun bir kaplama yapılabileceğini ispatlamışlardır.

Metalik BP'ların kaplamaları noktasal kusurlar yüzünden hala yeterince uygulanabilir değildirler. Kusursuz kaplamalar yapabilmek için Brady ve ark.(2004) ihmal edilebilecek düzeyde temas direnci ve mükemmel korozyon direnci gösteren Ni-Cr alaşım üzerine, öncesinde ısı nitridasyon işlemi uygulanan CrN/Cr₂N kaplamalar ile noktasal kusur olmayan bir model geliştirmişlerdir. Bununla birlikte bu tip kaplama henüz paslanmaz çelik veya diğer çelikler üzerinde denenmemiştir.

Yukarıda bahsi geçen birçok paslanmaz çelikten bipolar plaka çalışması olmasına rağmen özellikle taşımacılık uygulamaları için henüz korozyon ve temas direncine uygun olan ticari bir ürün mevcut değildir.

3.1.3. Kompozit Plakalar

Polimer kompozitler bipolar plaka malzemesi olarak değişik alternatifler sunmaktadırlar. Hafif olmaları, istenen ölçülerde istenen şekillerde üretilebilmeleri bu tür plaka malzemesini PEM tipi yakıt hücreleri için cazip kılmaktadır. Kompozit plakalar metal veya karbon esaslı olarak sınıflandırılmaktadır.

Metal esaslı bir bipolar plaka Los Alamos National Lab tarafından geliştirilmiştir [Allen, 1994]. Bu tasarım gözenekli grafit, polikarbonat plastik ve paslanmaz çeliğin farklı özelliklerinin bir araya getirilmesini sağlamıştır. Gözenekli grafit plakayı üretmek gözeneksiz plaka üretmek kadar pahalı ve vakit kaybettirici olmadığından, paslanmaz çelik ve polikarbonat malzemelerle sızdırmazlık sağlanarak kullanılması mümkün olmaktadır. Grafit korozyon direnci sağlarken paslanmaz çelik de yapıya mukavemet kazandıracaktır. Polikarbonat kimyasala dayanım sağlar ve sızdırmazlık gasketiyle manifold olarak her şekle sokulabilir. Katmanlı plaka dayanıklılık ve maliyet açısından iyi bir alternatif olarak görülmektedir.

Karbon esaslı kompozit plakaları referans gösteren çok geniş bir literatür mevcuttur. Tablo 3.2’de dikkate değer çalışmalar görülmektedir. Karbon kompozitler termoplastik (polipropilen, polietilen, polivinilidenflorid) veya termoset (fenolikler, epoksiler ve vinilesterler) reçineler kullanılarak katkılı ve fiber destekli/desteksiz olarak üretilebilmektedirler. Plaka geliştirme süreci başlarında termoplastikler reçine malzemesi olarak tercih edilmişlerdir. Bununla birlikte 80’li yılların sonlarına doğru termosetler tercih edilir hale gelmiştir. Wilson bunun kısa üretim sürecinden kaynaklandığını bildirmiştir [Wilson, 2002]. Bunun yanında bazı firmalar ise geri dönüşümleri olmasından dolayı termoplastik reçineleri kullanarak üretim yapmaktadırlar.

Son literatür çalışmaları grafit-polimer kompozitlerde bazı kayda değer süreçler olduğunu göstermektedir. Middelman ve ark.(2003) mükemmel özelliklere sahip iletken bir kompozit malzemenin geliştirildiğini ve seri üretim için de uygun olduğunu

duyurmuşlardır. Cho ve ark.(2004) uzun dönem performans testleri grafit ile karşılaştırılacak derecede iyi olan karbon kompozit plaka geliştirmişlerdir. Düşük maliyetli termoplastik ve karbon bileşiği esaslı plakaların enjeksiyon kalıplama ile üretim yöntemi Heinzl ve ark.(2004) tarafından bildirilmiştir. Kuan ve ark.(2004) özellikleri grafit plakalara benzer, vinylester-grafit kompozit bipolar plakaları “Bileşik Hacimsel-Kalıplama Süreci” ile üretmeyi başarmışlardır.

Tablo 3.2. Bipolar plakalarda kullanılan değişik türlerdeki karbon kompozit malzemeler

Reçine	Dolgu	Fiber
Poli(vinilidin florid) (PVDF)	Karbon/grafit taneleri	
Poli(vinilidin florid)	Karbon/grafit taneleri	Karbon/grafit fiberler
Polipropilen (PP)	Karbon karası, grafit tozu	
Epoksi reçine ve amin sertleştirici karışımı	Grafit tozu	
Phenil-aldehit resol veya novalak	Grafit tozu	Grafit fiberler
Phenil-aldehit resol veya novalak	Kok-grafit taneleri	
Fenolik reçine veya furan reçine	Grafit tozu	Selüloz fiberler (rayon veya selüloz asetat değil)
Fenolik reçine		Karbon fiberler-PAN esaslı
Vinil ester	Grafit tozu	Cam yünü (grafit/karbon,cam,yün ve
Vinil ester	Grafit tozu	

Polimer grafit kompozit BP’lar şu an pazarda mevcuttur.Ayrıca bunların Dupont, H2economy, ICM plastics, Ned&stack gibi firmalar tarafından pazarlanması piyasanın olgunlaşacağını da göstermektedir.

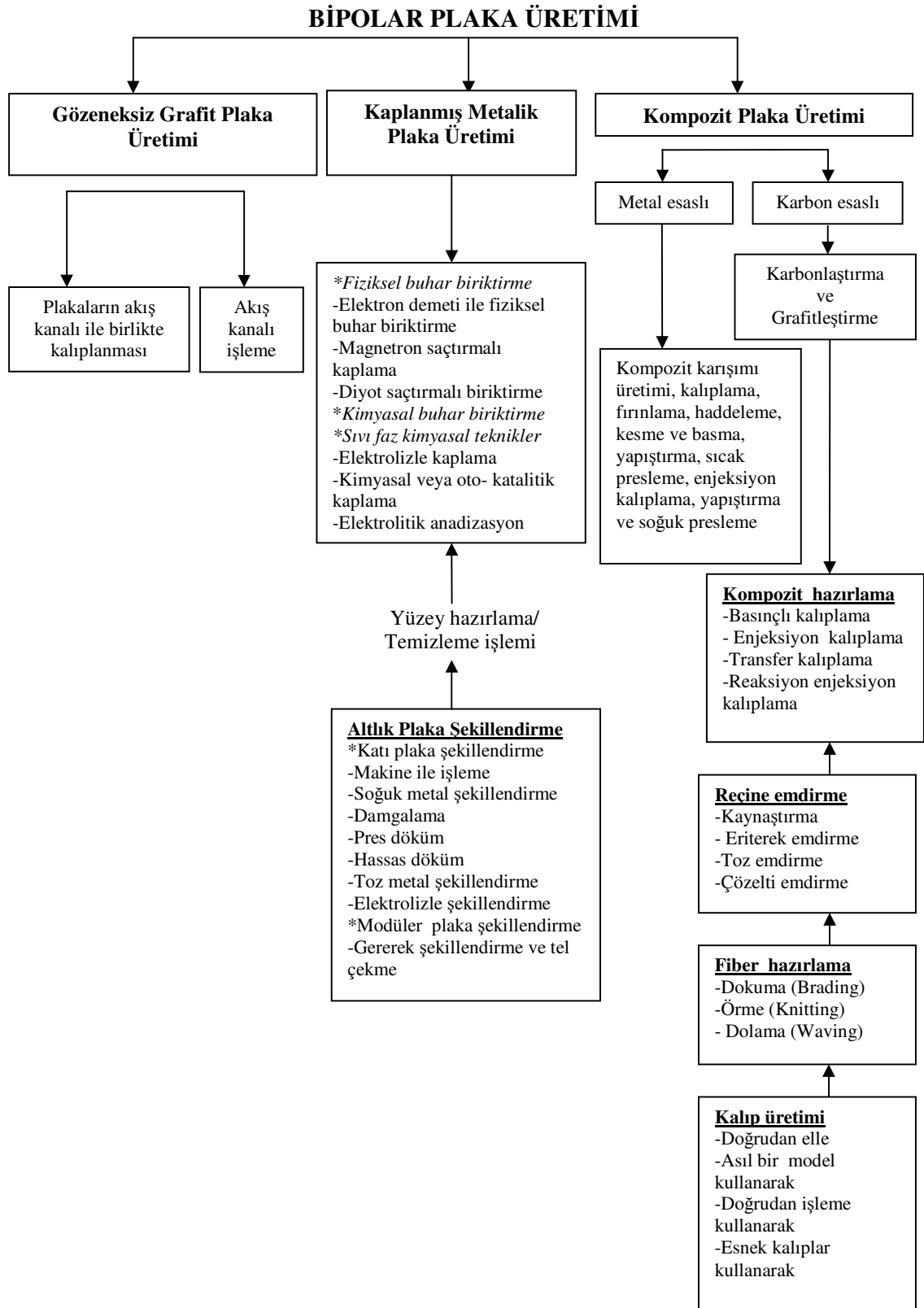
3.2. Bipolar Plaka Üretimi

3.2.1. Metal Olmayan (Gözeneksiz Grafit) Plaka Üretimi

Günümüzde birçok PEM yakıt hücresi uygulamasında işlenmiş veya kalıplanmış bipolar plaka tercih edilmektedir. İşlenmiş grafit bipolar plaka için başka bir atıf bulunmamasına rağmen basınçlı kalıplama Meissner (1998) tarafından anlatılmıştır. Bu metoda göre kristal grafit karışımları basınçlı kalıplama ile kalıplanmaktadır ve tercihen oksijensiz ortamda ısıtılma tabi tutulmaktadır. Uygun katkıları alüminyum oksit, zirkondioksit, silikondioksit, titanyumdioksit, silikonkarbür ve toz kömür içermektedirler. Uygun bağlayıcılar 300°C'den 800°C'ye kadar kömürleştirilebilmekte (karbonlaştırılabilen) ve fruktoz, glukoz, galaktoz ve mannoz gibi karbonhidratlar ile sukroz, maltoz ve laktoz gibi oligosakkaritler içermektedirler.

3.2.2. Kaplanmış Metalik Plaka Üretimi

Kaplanmış metalik plaka üretimi, altlık plaka şekillendirilmesi, yüzeyin hazırlanması ve temizlenmesi ile kaplama süreçlerini içermektedir. Daha tipik katı metalik plaka tasarımlarında altlık plaka şekillendirmesi için makine ile işleme veya damgalama (stamping) önerilmektedir [Woodman, 1999]. Bu öneri sonrasında yapılan çalışmalarda “Süreç Seçim Sistemi” uygulanarak üretim çeşitliliği sağlanmaya çalışılmıştır [Mehta, 2002]. Malzeme türü, parça şekli ve boyutları, hassasiyet, yüzey sonlandırması, üretim miktarı ve kalite faktörü gibi bilgiler kullanılarak tavsiye edilen iki adet üretim önerisine beş tane daha ilave edilmiştir. Bunlar; soğuk metal şekillendirme, pres döküm, hassas döküm, toz metal şekillendirme, elektrolizle şekillendirilmedir.



Şekil 3.4. Bipolar plaka üretim alternatiflerinin sınıflandırılması

Analizler kalite faktörü (5-10), tolerans (0,05 mm'den 0,1 mm'ye) ve yüzey sonlandırması (10-100 μ m) için basit iki tasarım göz önünde bulundurularak yapılmıştır. Genel olarak tolerans arttıkça üretim seçenekleri artmaktadır ve yüzey sonlandırması ile kalite gerekliliği düşmektedir. Önemli bir gözlem daha geniş yüzeyli plakalar için daha fazla işlemin tamamlanmış olmasıdır. Buna göre hassas döküm, toz metal şekillendirme ve pres döküm küçük yüzeyli plaka tasarımları için uygun değildir.

Önceki bölümlerde bahsedilen daha özgün olan modüler metalik bipolar plakalar daha fazla uzmanlık gerektirmektedir [Allen, 1994]. Plaka şekillendirmede, akış kanalları ve manifoldlar, kademeli aletle şekillendirme ile sonlu alt bölümlere gerilmektedirler. Alet takımı, şekillendirilecek plakanın uzama sınırları içerisinde kalacak biçimde her derinlikte akış kanalı üretebilmeye imkan vermektedir. Böylece maksimum sınırlardan daha küçük olacak şekilde alt bölmeler meydana getirilmektedir.

Kaplama süreçleri Şekil 3.4'te listelendiği şekilde bir dizi biriktirme süreçlerinden oluşmaktadır. Süreçler elektron demeti ile fiziksel buhar biriktirme, magnetron saçtırmalı kaplama, diyot saçtırmalı biriktirme gibi fiziksel buhar biriktirme gibi tekniklerle, kimyasal buhar biriktirme ve sıvı faz kimyasal biriktirme tekniklerini içermektedir.

3.2.3. Kompozit Plaka Üretimi

Los Alamos National. Lab.'da metal kompozit plakalar ilk olarak kesme ve damgalama (stamping) yöntemleri kullanılarak üretilmektedir. Daha sonra grafit tozu ve reçine mekanik olarak karıştırılarak geleneksel basınçla kalıplama veya enjeksiyonla kalıplama yöntemleri ile istenen şekle kalıplanmaktadır. Elde edilen grafit plaka bir fırında pişirilmektedir. Daha sonra iletken bir yapıştırıcı ipek baskı metodu kullanılarak grafit plakaya uygulanmaktadır. Son olarak polikarbonat tabaka oluşturmak için polikarbonat reçine istenen şekle enjeksiyon kalıplama ile getirilmektedir ve paslanmaz çelik/grafit plakaya soğuk pres kullanılarak bağlanmaktadır.

Karbon esaslı kompozit plakaların üretimi kalıplama (doğrudan elle, bir ana model kullanarak üretim, doğrudan işlenerek üretim, esnek kalıplar kullanılarak üretim), fiber hazırlama, fiberlere reçine emdirilmesi ve kompozit oluşturma basamaklarını içermektedir. Ön üretim basamakları karbonlaştırma ve grafitleştirme süreçlerinden meydana gelmektedir. Karbonlaştırmada reçinedeki karbon-hidrojen bağları, kontrollü şekilde ayrıştırılarak karbona dönüştürülmektedir. Grafitleştirmede ise yapı daha yoğun bir hal almaktadır.

Mehta [8], kompozit plaka oluşturma seçeneklerini tanımlamak için de yine “süreç seçim sistemi” kullanmıştır. Yapılan analiz sonuçları (10.000 adet ve üzeri küçük yüzeyli plaka üretimi için), yine tolerans artışı üretim seçeneklerinin arttığını ve yüzey sonlandırması ile kalite gereksiniminin düştüğünü göstermektedir.

4. KOMPOZİT BİPOLAR PLAKA ÜRETİMİ

4.1. Kompozit Plaka Üretim Yöntemleri

Saf grafit plakalar kırılğan olduğundan ve akış kanallarının işlenebilmesi maliyetli olduğundan polimer bağlayıcılar ile grafit kullanılarak kalıplanabilir polimer-kompozit malzemeler tercih edilmektedir. Bilimsel çalışmalarda basınçlı kalıplama, enjeksiyon kalıplama, transfer kalıplama ve reaksiyon enjeksiyon kalıplama gibi farklı süreçlerde PVDF, PP, sıvı kristal polimer (LCP) gibi termoplastik ve fenolik, epoksi reçine, vinil ester gibi termosetlerin kullanıldığından bahsedilmektedir [Mehta 2003; Butler et.al,2002; Zabreskie et.al,2001; Heinzl et.al,2004].

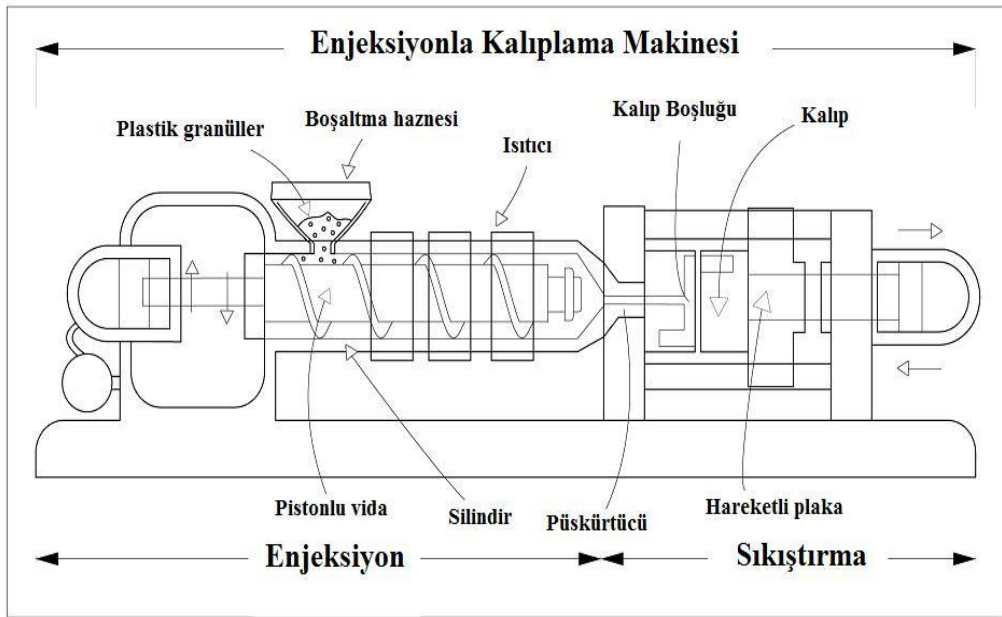
4.1.1. Enjeksiyon Kalıplama

Enjeksiyon kalıplama termoplastik ve termoset plastik malzeme kullanılarak yapılan bir imalat yöntemidir. Malzeme ısıtılmış bir boşaltma haznesinden beslenir, karıştırılır ve istenen şekle sokulacağı çıkıştaki kalıp boşluklarına doğru basınçla itilir (Şekil 4.1). Tasarımı yapılmış bir ürünün metalden (genellikle çelik ve alüminyum) kalıbı hazırlanarak üretim aşamasında kullanılmaktadır. Enjeksiyonla kalıplama çok küçük parçalardan bir arabanın gövde panellerinin üretimine kadar çok geniş bir yelpazede kullanım alanı mevcuttur.

Basit olarak incelendiğinde bir plastik enjeksiyon parçasının imalat süreci kapama, enjeksiyon, soğutma, kalıp açma ve çıkarma aşamalarından oluşmaktadır. Kapama ünitesi (mengene), enjeksiyon ünitesi ve kalıptan oluşan enjeksiyon makinesinde kapama ünitesi, enjeksiyon ve soğutma esnasında kalıbı basınç altında tutan ünedir. Diğer bir ifadeyle enjeksiyon kalıbının iki tarafını (dişi ve erkek) birleştiren ünedir.

Enjeksiyon aşaması esnasında, granül halindeki plastik malzeme enjeksiyon ünitesi üzerindeki hazneye dökülmektedir. Oradan rezistanslı ısıtıcılar ile ısıtılan silindir

içine, elektrik motoru ile kumanda edilen bir vida vasıtası ile alınır. Vida sıkıştırma işlemi yaparak sıcaklık ve basınç altında eriyik hale gelen plastik malzemeyi silindirin sonuna kadar ilerletir. Vidanın önüne kalıbı doldurmak için yeterince malzeme alındığında enjeksiyon işlemi başlar. Erimiş plastik, makinenin ucundaki bir meme vasıtası ile kalıbın içine gönderilir. Bu işlem esnasındaki basınç ve hız vida ile kontrol edilmektedir.



Şekil 4.1. Enjeksiyonla kalıplama makinesi şematik gösterimi

Kalıp içine enjekte edilmiş olan plastik eriyiğin, basınç uygulanarak kalıp boşluğunu iyice doldurması sağlanır. Plastik, kalıp içinde katı hale gelinceye kadar soğutulur ve işlem devam eder. Kalıba enjekte edilen plastiğin çöküntü yapmaması, boşluklu ve eksik (bozuk) olmaması için belli bir oranda belli bir zaman enjeksiyon ütüleme işlemi yaptırılır. Enjekte edilen eriyik hammaddenin kalıbın içinde sertleşmesi ve soğuması için beklenir. Daha sonra kapama ünitesi kalıbın iki tarafı ayrılacak şekilde açılır ve son olarak iticiler vasıtası ile bitmiş parça kalıptan çıkarılır [wikipedia.org].

Birçok bilim adamı tarafından enjeksiyon kalıplamanın grafit kompozit bipolar plakalarda büyük maliyet düşüşü sağlayacağına inandıkları teknoloji olmasına rağmen

küçük ve orta ölçekli üretimlerde hala basınçlı kalıplamanın baskın bir üretim tekniği olduğu görülmektedir. Bunun en önemli sebepleri iletkenlik için yüksek miktarda grafit kullanımının enjeksiyon kalıplamada güçlüğüyle beraber birçok yakıt hücresi üreticisi için bu plakaların yakıt hücresi performansı ile maliyet oranının istenen seviyelere ulaşmamış olması gerçeğidir. Buna ilaveten şu anki üretim miktarlarının yüksek enjeksiyon kalıplama makinesinin ve kullanılacak kalıpların maliyetlerini karşılayacak seviyede olmadığı bilinmektedir. Ayrıca enjeksiyon kalıplama ile üretilen bipolar plakaların elektriksel ve mekanik mukavemet değerlerinin henüz yeterince dökümantasyonu yapılmamıştır [Heinzel et. al, 2004, <http://www.zbt-duisburg.de>; <http://www.fuelcelltoday.com>].

Bu tip plakaların üretimi üç aşamada gerçekleştirilmektedir. Grafit bağlayıcı ve uygun katkıları (yükseltici ajan veya akışkanlık sağlayıcı) çift başlı ekstruder ile düzgün bir şekilde birleştirilerek granül hale getirilmektedir. Granüller herhangi bir işleme tabi tutulmaksızın enjeksiyon kalıplama makinesi içine beslenmektedir. Tam otomatik kalıplama süreci ile bipolar plakalar istenen akış kanalları ve manifoldlar ile birlikte üretilmektedirler. Son olarak plaka yüzeyindeki polimerce zengin tabaka temas direncini azaltmak için yüksek basınçlı hava ile birlikte kumlama yapılarak temizlenmektedir [Trapp, US Patent 6,706,437].



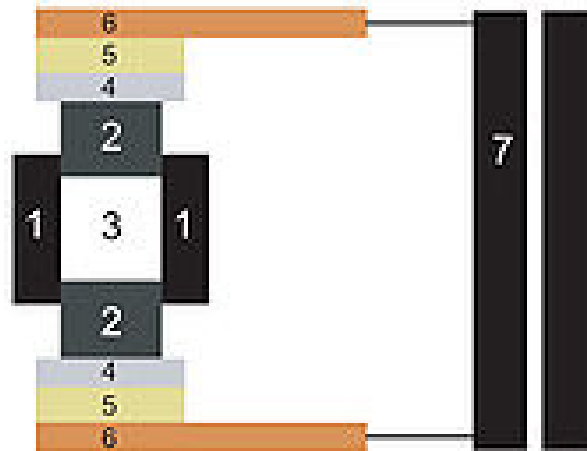
Şekil 4.2. SGL şirketi tarafından enjeksiyon kalıplama ile üretilmiş bipolar plakalar ve granüller (@Sigracet PPG86-@Sigracet BBP4)

Daha karmaşık bir üretim tekniğine göre ise malzeme birleştirildikten sonra kalıplama yapılmadan önce özel bir yöntem kullanılarak uygun hale getirilmektedir. Ayrıca plakalar üretildikten sonra yeterli ısı ve kimyasal dayanım sağlanabilmesi için kürlenmeye tabi tutulmaktadırlar. Şekil 4.2’de bu yöntemlerle üretilmiş plakalar görülmektedir [Müller, 2006].

4.1.2. Basınçlı Kalıplama

Basınçlı kalıplama, genellikle daha önceden ısıtılmış kalıp boşluğuna yerleştirilmiş malzemenin basınç altında şekillendirildiği bir yöntemdir. Erkek ve dişilerden oluşan kalıplar içine malzeme yerleştirildikten sonra alttan ve üstten kalıplara basınç uygulanarak, tüm malzemenin kalıp yüzeyine iyice teması sağlanmaktadır. Böylece ısı ve basınç ile yumuşatılan malzeme kalıpların şeklini alarak bir süre ısı ve basınç altında bekletilmektedir. Belirlenen zaman zarfında ısıtılan malzeme daha sonra kalıpla birlikte soğumaya alınmaktadır. Erkek ve dişi parçaların birbirinden ayrılması ile üretilen malzeme de kalıplardan çıkartılmaktadır.

Basınçlı kalıplamada enjeksiyon kalıplamada olduğundan çok daha düşük oranda polimer kullanılabilir. Bu sayede üretilen plakaların elektriksel iletkenliğinde kayıplar daha düşük seviyelerde olmaktadır. Bunun yanında bu yöntemle plaka üretim süresi daha uzun zaman gerektirmektedir.



Şekil 4.3. Sıcak pres ve kalıbın şematik gösterimi

Şekil 4.3’de sıcak prese yerleştirilmiş bir kalıp şematik olarak gösterilmiştir. 1 numaralı bölüm genellikle metalden üretilen dişi kalıp gövdesini, 2 numaralı bölümler ise erkek kalıp parçalarını sembolize etmektedir. 3 numaralı kalıp boşluğuna daha önceden hazırlanmış kompozit malzeme yerleştirilmektedir. 4,5,6 ve 7 numaralı kısımlar ise sıcak prese ait ısıtma plakaları, basınç uygulama plakaları ve presi sembolize etmektedir.

4.2. Basınçlı Kalıplama ile Plaka Üretimi

Bu tez çalışmasında yakıt hücreleri için geliştirilmesi amaçlanan bipolar plakalar basınçlı kalıplama yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Önceki bölümlerde anlatıldığı şekilde üretim yapabilmek için ticari bakalit, novalak reçine, üre formaldehit reçine ve Çukurova Kimya’dan temin edilen 5 farklı reçine kullanılmıştır. Bunun yanında ABS (akrilonitril bütadien stiren), polipropilen (PP) ve vinil asetat etilen (VAE) kopolimer gibi termoplastik polimerlerle ilgili çalışmalar da yapılmıştır. Çalışmalarda kullanılmak amacıyla sentetik grafit, % 99,5 saflıkta doğal grafit ve % 99,99 saflıkta doğal grafit olmak üzere 3 farklı grafit temin edilmiştir. Ayrıca üretilecek plakaların fiziksel ve kimyasal özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla dolgu malzemesi olarak sodyum bentonit kullanılmıştır.

Sodyum bentonit içeriğindeki alüminyum silikat dolayısıyla su tutma kabiliyetine sahip bir malzemedir. İlave edildiği malzemede iyi yalıtım özelliği göstermektedir. Ayrıca Türkiye dünyadaki ilk on büyük bentonit üreticisi içinde yer aldığı için temini kolay ve maliyeti oldukça düşüktür. Tüm bunlar göz önünde bulundurularak değişik miktarlarda bentonit ilavesi yapılarak üretilen plakaların performansları sonraki bölümlerde incelenmiştir.

Plaka üretilebilmesi için öncelikle toz karışımlar hazırlanmıştır. Bu işlemde dikkat edilmesi gereken en önemli husus grafitle polimerin homojen bir şekilde karıştırılabilmesidir. Termoset polimerler gevrek yapıya sahip olduklarından mekanik karıştırıcılarda öğütülebilmektedirler. Öğütülerek boyutları grafit tane boyutlarına

indirilen polimer tozları, değirmende kuru karıştırma işlemiyle grafitle karıştırılmışlardır. Karıştırma işlemi demir bilyeler kullanılarak HDPE (High Dense Polyethylene) Nalgene® kaplar içinde değirmen yardımıyla 3 saat süresince yapılarak gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte termoplastik polimerler ise sünek yapıda olduklarından uygun çözücüler araştırılarak çözeltileri hazırlanmış ve grafitle karıştırılmışlardır.

Kuru karıştırmada, hazırlanan karışımın homojen olabilmesi için grafit taneleriyle polimer tanelerinin boyutlarının birbirlerine yakın olması gerekmektedir. Polimerler ile grafit arasındaki yoğunluk farkı dolayısıyla ilk anda homojen bir karışım yapılmış olsa bile kalıplama yapılmadan önce karışımın homojenliği bozulmaktadır. Daha yoğun polimer taneleri bekletildikleri süre içerisinde saklandıkları kabın dibine çökmektedirler. Ticari bakalit, novalak reçine, üre formaldehit reçine granül halinde temin edildiği için tane boyutlarını küçültmek amacıyla öğütme işlemi yapılmıştır. Bu işleme başlamadan önce polimer içinde mevcut olan nemlerinin giderilmesi için polimer türüne göre 70-90°C'de vakumlu fırında kurutma işlemi yapılmıştır. Daha sonra polimerler bilyeli değirmende 24 saat süresince öğütülmüşlerdir. İstenen seviyeye gelmeyen polimer için öğütme işlemi devam ettirilmiştir. Son olarak bilyeli değirmende polimer oranı %10-25 arasında değişen grafit-polimer karışımları hazırlanmıştır.

Sünek yapısından dolayı öğütülmeye müsait olmayan polimerin çözeltiliye alınıp grafitle karıştırılması uygulamasında öncelikle polimerin çözücüsünün tespit edilmesi gerekmektedir. ABS'nin çeşitli denemeler sonucunda kloroform içerisinde çözüldüğü tespit edilmiştir. Çözeltisi hazırlanan sıvı haldeki ABS içine belirli miktarlarda grafit eklenmiştir. Çözelti halindeki ABS ile grafit manyetik karıştırıcı kullanılarak sıvı olarak 2 saat boyunca karıştırılmıştır. Elde edilen karışıma 60°C'de 12 saat vakumlu fırın içerisinde bekletilerek kurutma işlemi yapılmıştır. Tekrar kuru hale getirilen malzeme son olarak değirmende bilyeler yardımıyla öğütülerek kalıplamaya hazır hale getirilmiştir.

Granül halde temin edilen PP, hegzan, toluen, kloroform, etanol gibi mevcut kimyasallar kullanılarak çözünürlüğü incelenmiş ancak bunlar içerisinde çözünmediği

görülmüştür. Bununla birlikte toz olarak temin edilen PP ile grafit tozu ile %10-25 PP içeren karışımlar hazırlanmıştır.

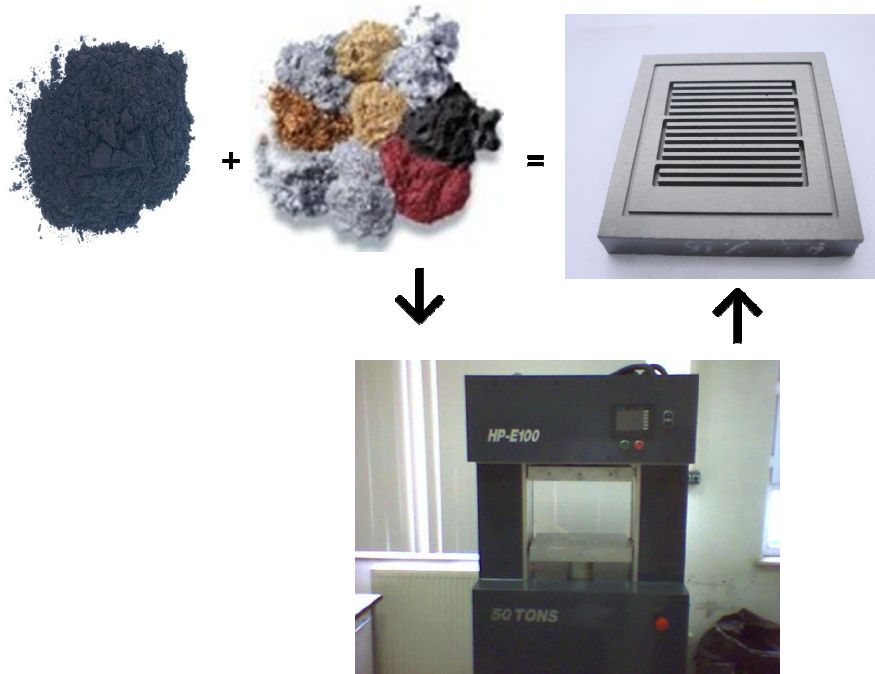
VAE tozunun çözücüsü araştırılırken VAE'nin saf su içerisinde asılı halde kaldığı görülmüştür. Başka işlem yapılmadan grafit tozu ilavesiyle değirmende sulu karıştırma yapılmıştır. Değirmenden alındıktan sonra mevcut karışım farklı bir kaba aktarılarak vakumlu fırında kurutulmuştur. Kurutulduktan sonra topaksı yapıda olan karışım bilyeli değirmende 2 saat karıştırılarak kalıplamaya uygun hale getirilmiştir.



Şekil 4.4. Farklı boyutlarda ve şekillerde çelikten imal edilmiş kalıplar

Grafit-polimer karışımları mukavemet, elektriksel iletkenlik, elektrokimyasal performans, gaz geçirgenlik analizleri gibi analizlerin ve yakıt hücresi testlerinin yapılabilmesi için farklı boyutlara sahip kalıplar kullanılarak üretim yapılmıştır (Şekil 4.4) Analizler sonucunda uygun görülen kompozisyonlardan yakıt hücresi testleri için son ürün elde edilmiştir (Şekil 4.5). Kalıplama işlemi aşağıdaki basamakları içermektedir:

- ✓ Karışım içerisindeki olası nemin giderilmesi için vakumlu fırında 80 °C'de 30 dk. bekletilmektedir.
- ✓ Yapılacak analizde gerekli plaka boyutlarına göre kalıp içine konulacak toz miktarı tespit edilmektedir.
- ✓ Tartım işlemi yapılarak yeterli miktarda toz kalıp boşluğuna yerleştirilmektedir.
- ✓ Kullanılan polimer termoset ise pişme sıcaklığına göre, termoplastik ise erime sıcaklığına göre ayarlanarak kalıplara ön ısıtma işlemi yapılmaktadır.
- ✓ Uygulanacak basınç 20 MPa ile 100 MPa arasında değişecek şekilde ayarlanmaktadır.
- ✓ Karışımlar belirlenen sıcaklık ve basınç uygulaması altında farklı ısıtma rejimlerinde 30 dk. boyunca kalıplanmaktadır.
- ✓ Kalıplama işlemi bittikten sonra sıcak haldeki kalıp soğutma ünitesine alınmaktadır.
- ✓ Numune, soğumuş kalıp içerisinde çıkarılmaktadır.
- ✓ Son işlem olarak numune kenarlarında meydana gelebilecek çapaklanmalara karşı yüzey temizlemesi yapılmaktadır.



Şekil 4.5. Basınçlı kalıplama işleminde grafit tozu çeşitli polimerle karıştırılarak pres ile son ürün elde edilmesi

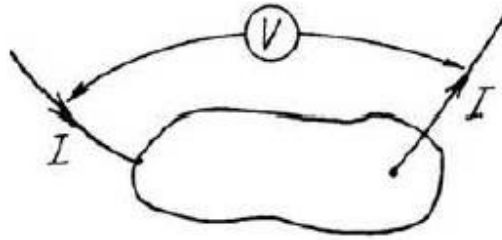
5. DENEYSEL

Bu bölümde deneylerde kullanılan düzeneğin ve cihazların kurulumları, ölçüm yöntemleri ile alakalı bilgiler ve analiz sonuçları verilecektir.

5.1. Elektriksel İletkenlik Ölçümleri

Bir malzemenin elektriksel direnci, R , üzerinden geçen akım, I , dolayısıyla iki uç arasında meydana gelen potansiyel fark, V , olarak tanımlanmaktadır.

$$R = V/I \quad (5.1)$$



Şekil 5.1. İki nokta ölçümü

Dolayısıyla direnci bulmanın doğrudan yolu akım ve gerilim niceliklerinin ölçülmesidir. Homojen bir malzemenin öz direnci istendiğinde numunenin geometrisinin de ayrıca bilinmesi gerekmektedir. Öz direnç,

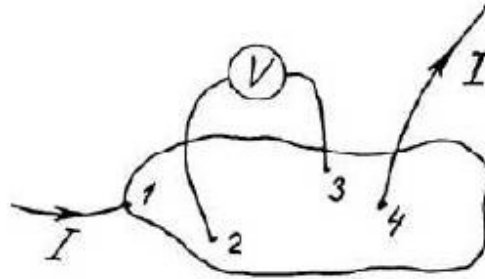
$$\rho = F (V/I) \quad (5.2)$$

formülü ile hesaplanabilmektedir. Burada F düzeltme katsayısı olarak adlandırılmaktadır. Bu katsayı numunenin şekline, boyutlarına ve elektriksel temas noktalarının yerleşimine göre değişen bir sabit sayıdır. Doğrusal ve doğrusal olmayan eşit mesafeli problemler için düzeltme katsayısı F , üç ayrı düzeltme katsayısının çarpımı şeklinde yazılabilmektedir.

$$F = F_1 F_2 F_3 \quad (5.3)$$

Doğrudan akım uygulandığında veya düşük frekans ölçümü yapıldığında numuneyle elektriksel temas noktaları olmak zorundadır. İki temas noktası ile iki noktalı direnç ölçümü yapılabilmektedir (Şekil 5.1).

Ancak kontak noktalarının direnci numune direnci ile kıyaslanabilecek yüksek değerlere geldiği zaman bu temas noktalarının direnç değerlerinin numune direnç değerlerinden ayrılması gerekmektedir. Bu küçük dirence sahip iyi iletken malzemelerin ve yarı iletkenlerin dirençlerini ölçebilmek için gerekli bir yöntemdir. Bu yöntemde akım ile gerilim kontakları birbirlerinden ayrı olarak görülmektedirler (Şekil 5.2).



Şekil 5.2. “4-point probe” ölçümü

Özdirenç,

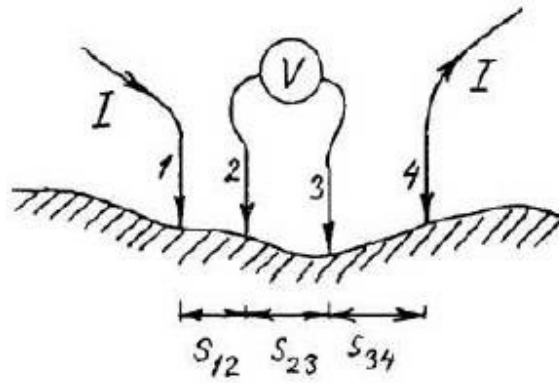
$$\rho = FV_{2-3}/I_{1-4} \quad (5.4)$$

elektromanyetik teoriye göre aynı zamanda

$$\rho = FV_{2-3}/I_{1-4} = FV_{1-4}/I_{2-3} \quad (5.5)$$

eşitliğinin de doğru olduğu bilinmektedir. Kısacası akım uçları ile gerilim uçlarını değiştirmek mümkündür.

Yarı iletken direnç ölçümlerinde dört noktanın yerleşimi genel bir uygulama ile doğrusal yapılmaktadır. Bu yerleşim şekilde gösterildiği gibi akım temas noktaları dışta, gerilim temas noktaları içte kalacak şekilde olmaktadır (Şekil 5.3).



Şekil 5.3. Doğrusal “4-point probe” ölçümü

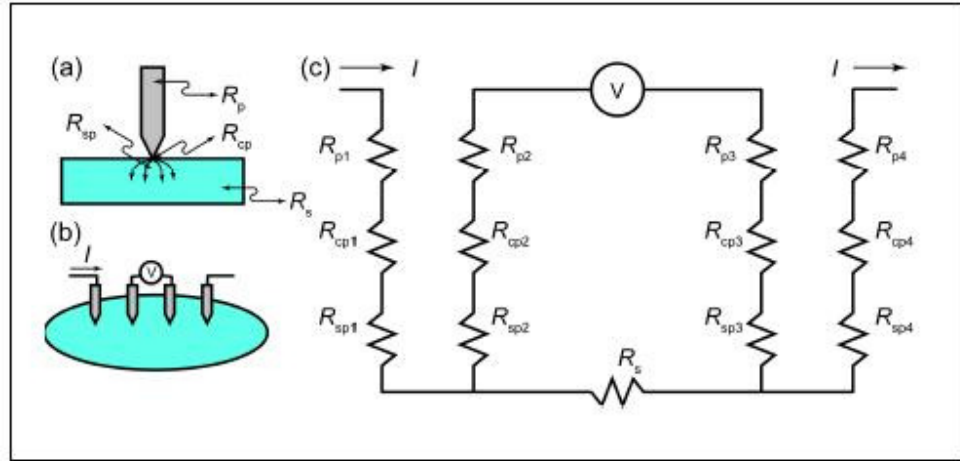
Pratikte kontak noktaları şekilde gösterildiği gibi birbirine paralel olmaktadır. Buradan yine öz direnç 5.1 no’lu eşitlikten hesaplanabilmektedir. Buna göre düzeltme katsayısı, F , cismin şekline uçların numune üzerindeki pozisyonlarına ve birbirleri ile olan mesafelerine bağlıdır. Genelde eşit uç mesafeleri

$$S_{12}=S_{23}=S_{34} \quad (5.6)$$

tercih edilerek hesaplama kolaylığı sağlanmaktadır.

Düzeltilme katsayısının hesaplanabilmesi için çeşitli şekiller ve ölçülerdeki malzemeler üzerinde uzun süreli çalışmalar yapılmış ve düzeltme katsayıları hesaplanmıştır. Yapılan ölçümlerde temas uçları aynı doğru üzerinde düşünülmektedir.

Direnç ölçümü yapılırken, Şekil 5.4.a’da gösterildiği gibi birden fazla direncin hesaba katılması gerekmektedir. Temas ucuna ait bir direnç, R_p , her zaman mevcuttur. Bu direnç iki prob birbirine kısa devre yapılarak ölçülebilmektedir. Probun ucu ile numune yüzeyi arasında meydana gelen bir temas direnci, R_{cp} , daha mevcuttur. Akım probun ucundaki küçük uçtan numuneye geçtikten sonra ise bir yayılma direnci, R_{sp} , olacaktır.



Şekil 5.4. “4-point probe” yöntemi ile iletkenlik ölçümü

“4-point probe” kullanılarak ölçülecek bir direnç için eşdeğer devre Şekil 5.4.c’de gösterilmektedir. İki uç akım taşımakta geriye kalan iki uçtan ise gerilim ölçülmektedir. Her probun kendisine ait R_p , R_{cp} ve R_{sp} dirençleri olacaktır. Bununla birlikte bu dirençler kullanılmakta olan “4-point probe” metodu sayesinde daha önce bahsedildiği gibi düzeltme katsayısı kullanılarak hesaplanabilmektedir.

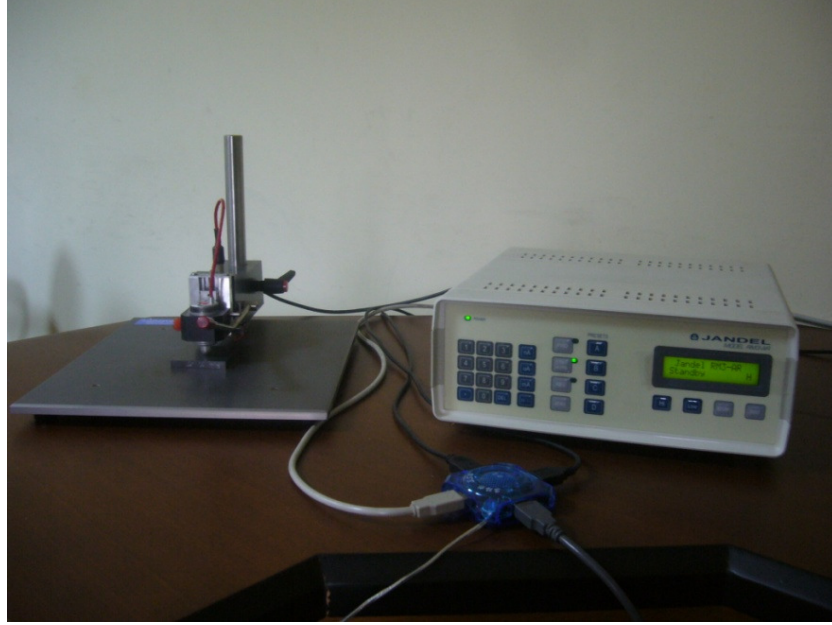
F1 sonlu numune kalınlıklarını, F2 sonlu numune enini, F3 ise problemlerin numune kenarlarında sonlu uzaklıkta yer alması durumunda kullanılacak düzeltme katsayılarını temsil etmektedir. Çok kalın numunelerde problemlerin numune kenarlarından yeterince uzakta olması durumunda, F2 ve F3 katsayıları 1 olmaktadır ve buna göre direnç

$$R_s = \pi V / (\ln 2) I \quad (5.7)$$

formülü ile hesaplanmaktadır. 4 point probe metodu prob iç direnci, prob temas direnci ve yayılma dirençlerini elimine etmekte kullanılan bir yöntemdir. Buna göre 2 noktalı ölçümlerden çok daha hassas sonuçlar elde etmek mümkün olmaktadır [Schroder, 1998].

Üretilen numunelerin elektriksel iletkenlik analizlerinin yapılabilmesi için “4-point probe” metodu ile çalışan Jandel RM3 Test Ünitesi kullanılmıştır (Şekil 5.5). Bu ünite 1 mm probe mesafesine sahip yüksekliği ayarlanabilir ölçüm başlığı, 10 nA ile 100

mA ayarlanabilir akım kaynağına sahip ölçüm ünitesi ve bilgisayar yazılımı ile $\pm 0,3\%$ hassasiyette ölçümler yapabilmektedir.

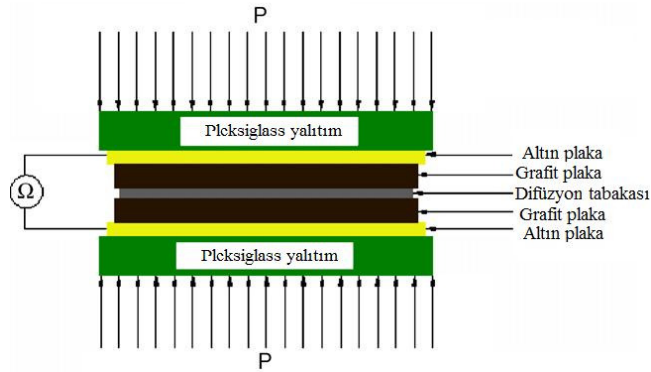


Şekil 5.5. Jandel RM3 Test ünitesi

5.1.1. Yüzey Direnci Ölçüm Düzenegi

Yüzey temas direnci, iki gaz difüzyon tabakası arasında bipolar plakaların sıkıştırılması olarak tanımlanmaktadır [Barbir , 2005] (veya iki bipolar plaka arasına gaz difüzyon tabakası sıkıştırılması) [Mishra et. al, 2004]. Daha sonra tüm yüzeyler boyunca elektrik akımı geçirilir ve potansiyel fark ölçülür (Şekil 5.6). Sistemdeki toplam voltaj kaybı (veya direnç, $R=V/I$) sıkıştırma basıncının kuvvetli bir fonksiyonudur.

Bu deneyde pek çok seri direnç vardır. Bu dirençler; altın plaka ile gaz difüzyon tabakası arasında, R_{Au-GDT} , gaz difüzyon tabakası direnci, R_{GDT} , gaz difüzyon tabakası ile bipolar plaka arasındaki temas direnci, R_{GDT-BP} , plakanın hacimsel direnci, R_{BP} olarak isimlendirilmiştir. Tüm dirençler birbirlerine seri olarak bağlı olduklarından toplam direncin ölçülen dirence eşit olması gerekmektedir (5.8).



Şekil 5.6. Temas direnci ölçümünün şematik gösterimi [Mishra et. al, 2004]

$$R_{\text{ölçüm}} = R_{\text{Au-GDT}} + R_{\text{GDT}} + R_{\text{GDT-BP}} + R_{\text{BP}} \quad (5.8)$$

Gaz difüzyon tabakasının hacimsel direnci, R_{GDT} , ve bipolar plakaların hacimsel direnci, R_{BP} , bağımsız ölçümlerle veya üreticinin tanımlamalarından biliniyor olması gerekmektedir. Gaz difüzyon tabakası ile altın plaka arasındaki istenmeyen temas direnci, iki altın plaka ile gaz difüzyon tabakası arasında yapılacak ilave bir ölçümle tanımlanabilir:

$$R_{\text{ölçüm}}^1 = 2R_{\text{Au-GDT}} + R_{\text{GDT}} \quad (5.9)$$

Gaz difüzyon tabakası ile bipolar plaka arasındaki temas direnci:

$$R_{\text{GDT-BP}} = (R_{\text{ölçüm}} - R_{\text{ölçüm}}^1 - R_{\text{BP}} - R_{\text{GDT}})/2 \quad (5.10)$$

Bipolar plakanın ve gaz difüzyon tabakasının hacimsel direnci sıkıştırma kuvvetinden bağımsız olmalıdır. Fakat temas direnci sıkıştırma kuvvetinin kuvvetli bir fonksiyonudur. Ara yüzey temas direnci sadece sıkıştırma basıncına bağlı değildir ayrıca yüzey karakteristiğine ve temas sırasında iki yüzeyin efektif iletkenliğine de bağlıdır.

Plakaların yüzey dirençlerinin tespit edilebilmesi amacıyla deney düzeneği kurulmuştur. Aynı boyutlarda iki adet bakır plaka temin edilerek birer yüzeyleri altın kaplatılmıştır. Deneyler için iki adet karbon kağıdı (GDL), üretilmiş plakalar ve ölçüm alabilmek amacıyla Keithley 2000 model multimetre cihazı kullanılmıştır.

İlk olarak karbon kağıtlar bakır plakalar arasına yerleştirilerek bulk dirençleri ölçülmüştür. Daha sonra bakır plakalar arasına öncelikle karbon kağıtları yerleştirilmiş, karbon kağıtları içine de grafit kompozit plakalar konularak literatürde belirtilen 140 N/cm^2 'lik bir basınç uygulanmıştır [Barbir, 2005]. Bakır plakaların yan yüzeylerine bakır teller kaynatılarak multimetre problemleriyle gerilim değerleri okunmuş, devreden geçen akım değerine bölünerek direnç değerleri elde edilmiştir. Daha önceden bulunmuş olan elektriksel iletkenlik değerlerinden plakaların bulk dirençleri hesaplanarak temas dirençleri bulunmuştur.

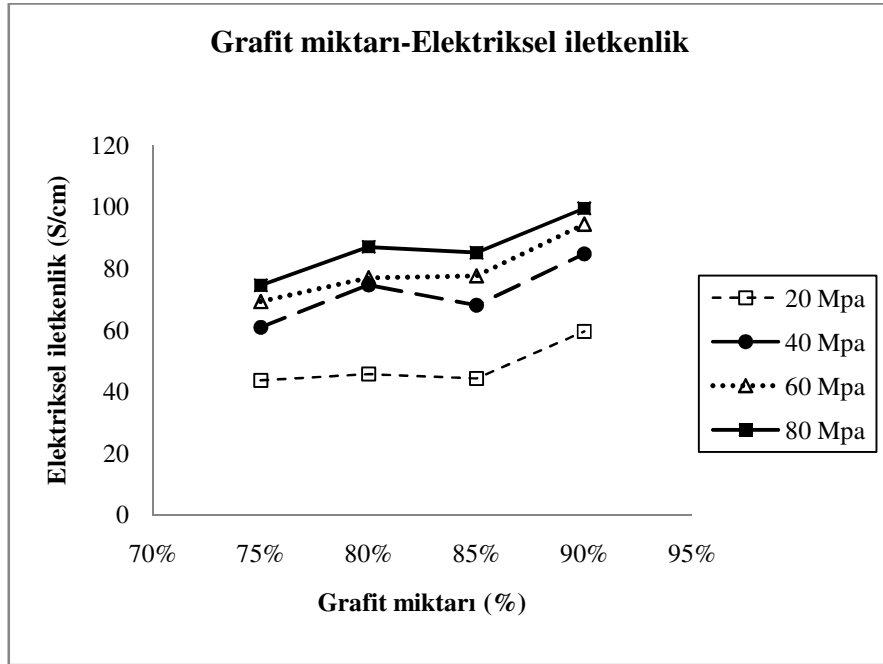
5.1.2. Polimer Miktarının Elektriksel İletkenlik Üzerine Etkisi

Grafit-polimer kompozit bipolar plakalarda elektriksel iletkenliğin grafit miktarı ile doğrudan orantılı olduğu bir çok kez gösterilmiştir [Du et. al, 2007, Dweiri et. al, 2007]. Bu bölümde yapılan çalışmalarda farklı polimer miktarları ile hazırlanmış plakaların elektriksel iletkenlik değerleri ve değişimleri gösterilmiştir. Aynı zamanda sabit sıcaklıkta kalıplama basıncının değiştirilmesiyle elde edilen veriler de grafiklerde gösterilmektedir.

Şekil 5.7 polimer olarak ticari bakalit ile farklı oranlarda hazırlanmış plakalar için elektriksel iletkenlik değerleri görülmektedir. Grafik incelendiğinde literatür çalışmaları ile uyumlu olacak şekilde genel bir artış eğilimi görülmektedir. Ancak %5 oranında küçük değişime sahip kompozisyonlar arasında iletkenlik değerinin polimer miktarının artışına rağmen artması, karışımların hazırlanışı sırasında homojenlik problemleri yaşandığını göstermektedir.

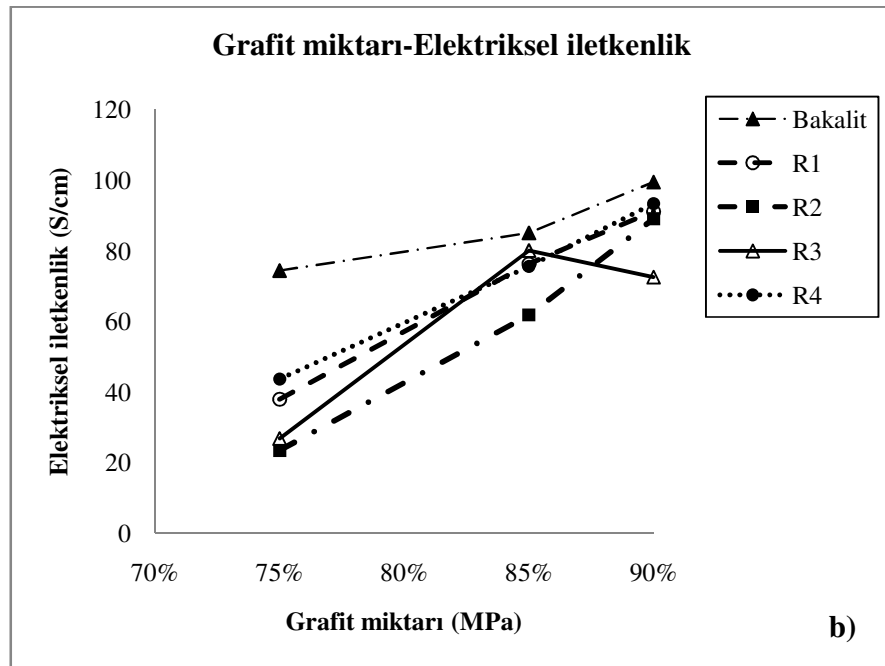
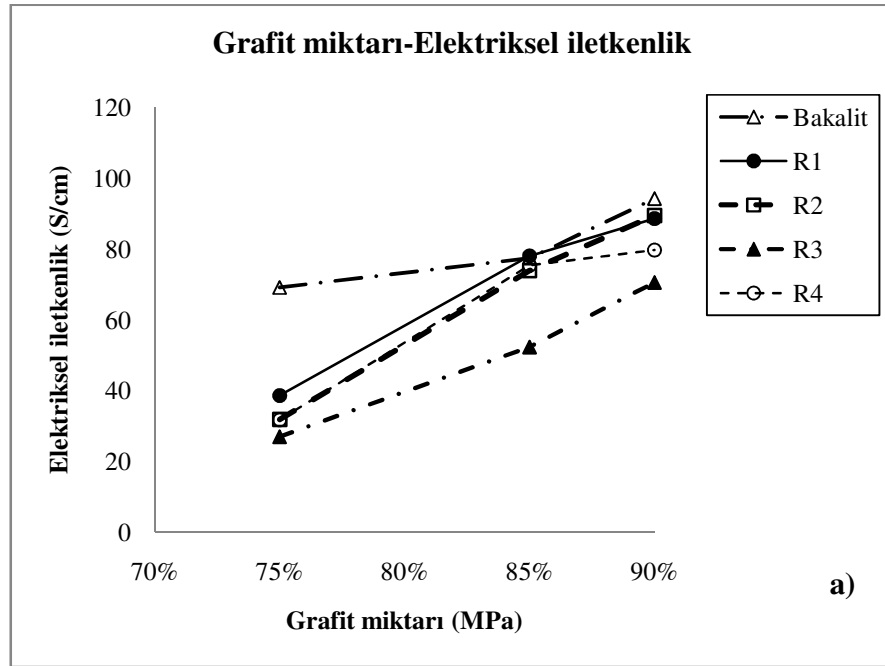
Şekil 5.8. a-c) incelendiğinde ise R1, R2, R3, R4 polimerleri ile yapılan çalışmalarda %75, %85 ve %90'lık karışımlar hazırlanarak bu genel artış eğilimi daha açık bir şekilde gösterilmiştir. Bakalit karışımı ile hazırlanan plakaların elektriksel

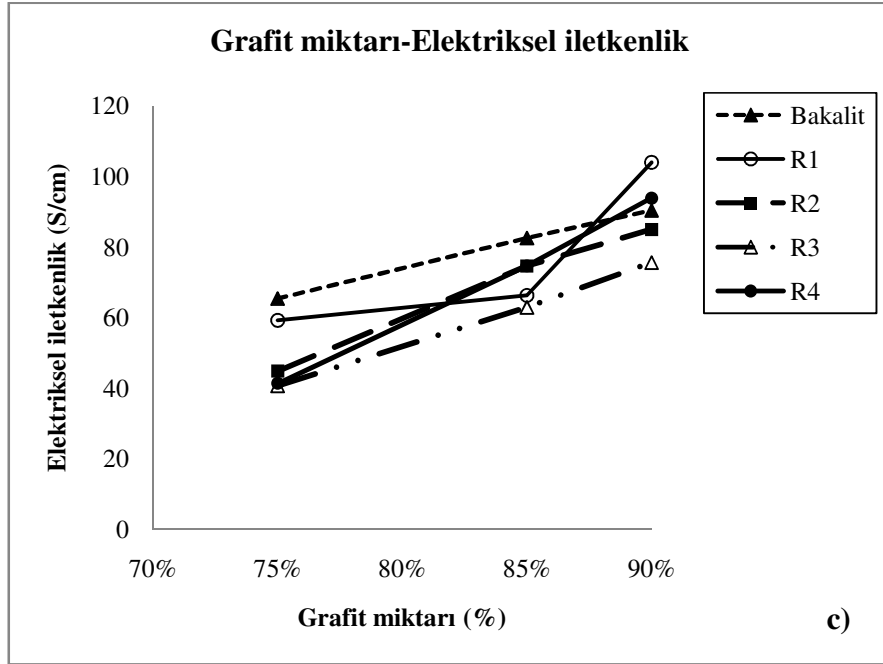
iletkenlik değerlerinin diğer polimerlerden daha iyi olduğu görülmektedir. Bipolar plakaların ticarileşebilmesi için yaklaşık 100 S/cm iletkenlik değerine sahip olması gerektiği göz önünde bulundurulduğunda bu numuneler hedefe yakın bulunmuştur.



Şekil 5.7. 120°C sıcaklıkta kalıplanmış ticari bakalit-grafit kompozit plakaların elektriksel iletkenlik değerlerinin polimer miktarı ile değişimi

Şekil 5.8’de performans olarak bakalitten sonra R1 ile hazırlanmış kompozitler 100 S/cm değerine oldukça yakındır. Bunun yanında bu polimer ile yapılan çalışmalarda kalıplama sırasında kalıp yüzeylerinde meydana gelen yapışmalar çalışmaları güçleştirmiştir. Üretim kolaylığı açısından bu dikkate alınarak yapışmaların en az düzeyde olması sağlanmıştır. Tüm grafikler incelendiğinde kompozit içerisinde %75 oranında grafit kullanımının elektriksel iletkenlik açısından yeterli olmadığı görülmektedir. %85 ve %90 oranında grafit kullanılarak plaka üretiminin mümkün olup olmadığı mekanik mukavemet değerlerinin incelenmesi sonucunda anlaşılabacaktır. Elektriksel iletkenlik değerlerinin ise performans açısından iyileştirilmesi gerekmektedir.

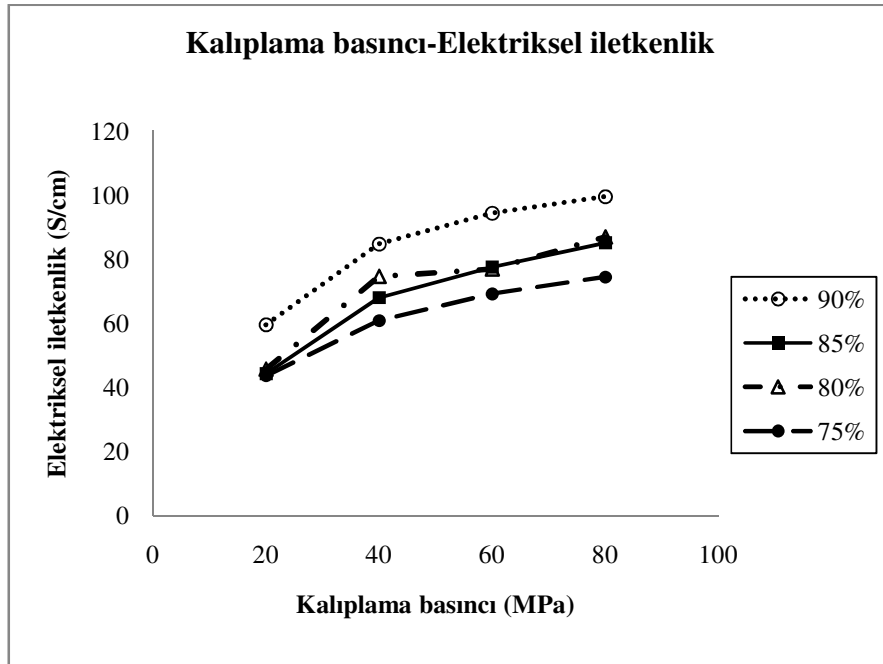




Şekil 5.8. a) 60 MPa b) 80 MPa c) 100 MPa kalıplama basıncında farklı reçinelerle hazırlanmış plakaların elektriksel iletkenlik değerlerinin grafit miktarı ile değişimi

5.1.3. Kalıplama Basıncının Elektriksel İletkenlik Üzerine Etkisi

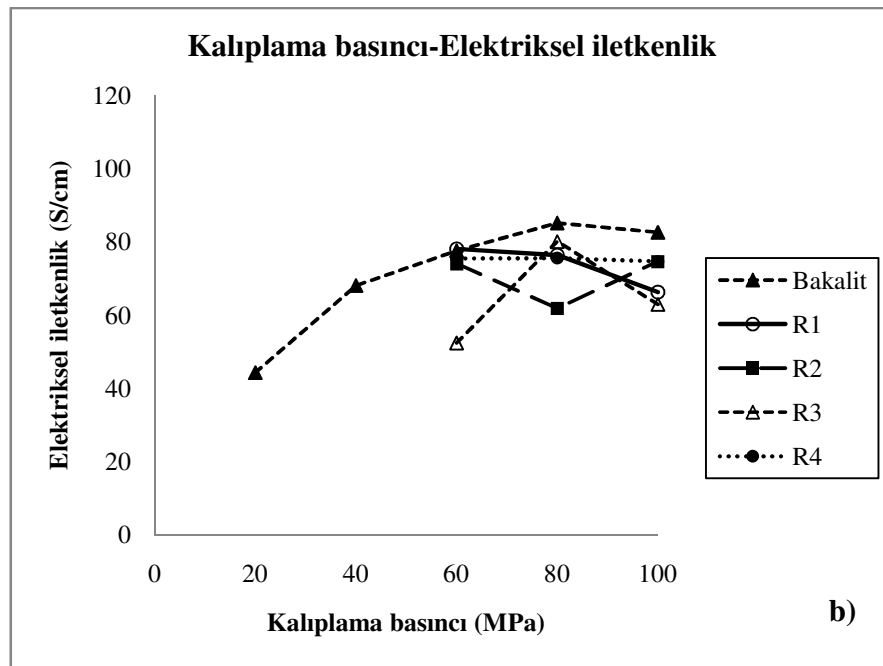
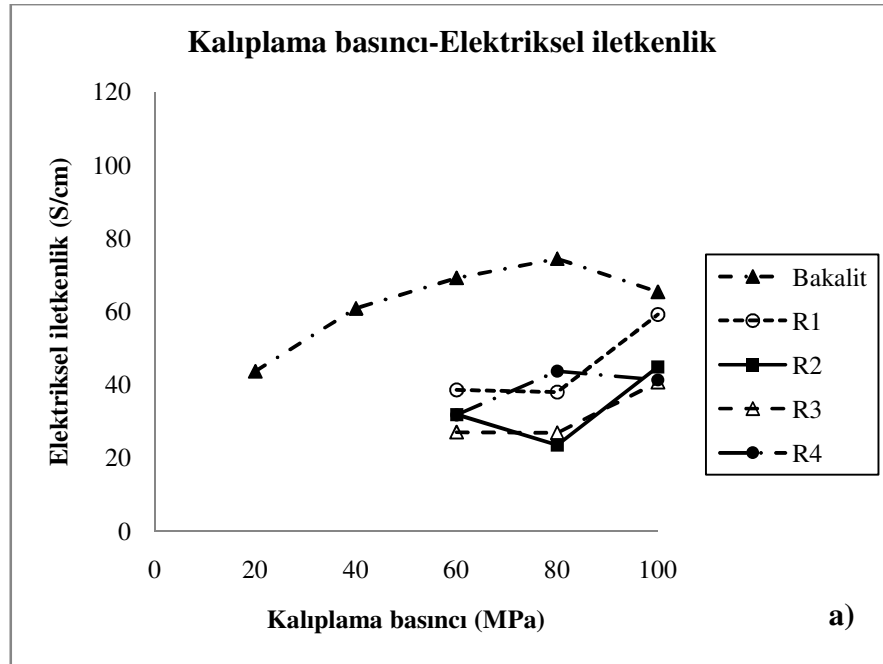
Grafit kompozit bipolar plakalarda iletkenliğin grafit miktarına doğrudan bağlı olmasının yanında yapı içerisinde bulunan grafit tanelerinin birbirleri ile olan ilişkilerinin de buna etkisi olduğu bilinmektedir. Elmaştan farklı olarak katmanlı bir yapıya sahip olan grafit üzerinde iletkenlik bu katmanların durumlarına göre değişmektedir. Dolayısıyla katmanlar arasındaki mesafe üretim sırasında uygulanacak basınca bağlı olarak değişecektir. Bunun tespit edilebilmesi amacıyla farklı kalıplama basınçlarında hazırlanmış olan plakaların elde edilen elektriksel iletkenlik değerleri Şekil 5.9'da sunulmuştur. Bakalit-grafit kompozit malzeme ile elde edilen bu verilere göre 20 MPa kalıplama basıncı ile 80 MPa kalıplama basıncı uygulanarak hazırlanan plakalar arasında ciddi bir performans farkı görülmüştür. Kalıplama basıncı arttıkça iletkenlik değerleri de artmıştır. 80 MPa'dan sonra ise artış miktarı daha az olmuştur.

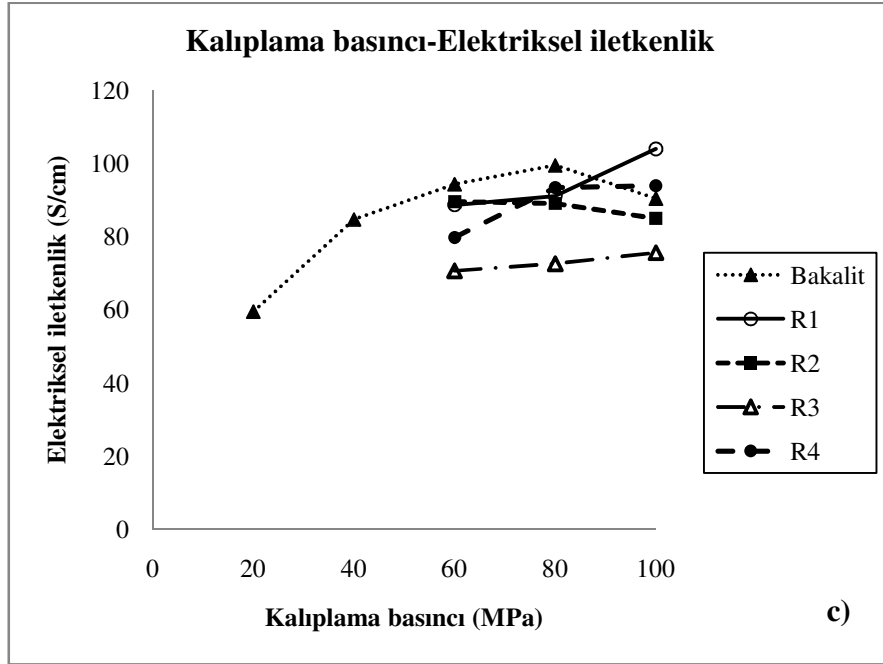


Şekil 5.9. 120°C sıcaklıkta kalıplanmış ticari bakalit-grafit kompozit plakaların elektriksel iletkenlik değerlerinin kalıplama basıncı ile değişimi

Yukarıdaki veriler dikkate alınarak R1, R2, R3 ve R4 reçineleri ile de numuneler hazırlanmış ve sonuçlar Şekil 10.a-c)'de gösterilmiştir. Bakalit ile yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre bu reçinelerle 20 ve 40 MPa kalıplama basıncında numune üretilmeyerek bunun yerine 100 MPa'da numuneler üretilmiştir. Farklı polimer oranına sahip bu numunelerin daha önce bakalit ile yapılan çalışmalarla karşılaştırılmasının yapılabilmesi için bu veriler de grafiklere konulmuştur.

60 MPa ve üzeri kalıplama basınçlarında iletkenlik üzerindeki artış eğilimi özellikle bakalitle hazırlanmış plakalarda görülebilmektedir. Diğer reçinelerle hazırlanan numunelerde ise birbirine yakın sonuçlar bulunmuştur. Bunun yanında 80 MPa kalıplama basıncında üretilen plakalarda optimum bir kalıplama basıncı elde edildiği düşünülmektedir. Uygulanacak fazla basıncın plaka iç yapısında bozulmalar meydana getirebileceği, dolayısıyla bunun mekanik mukavemet değerlerini olumsuz yönde etkileyebileceği göz önünde bulundurulmuştur.

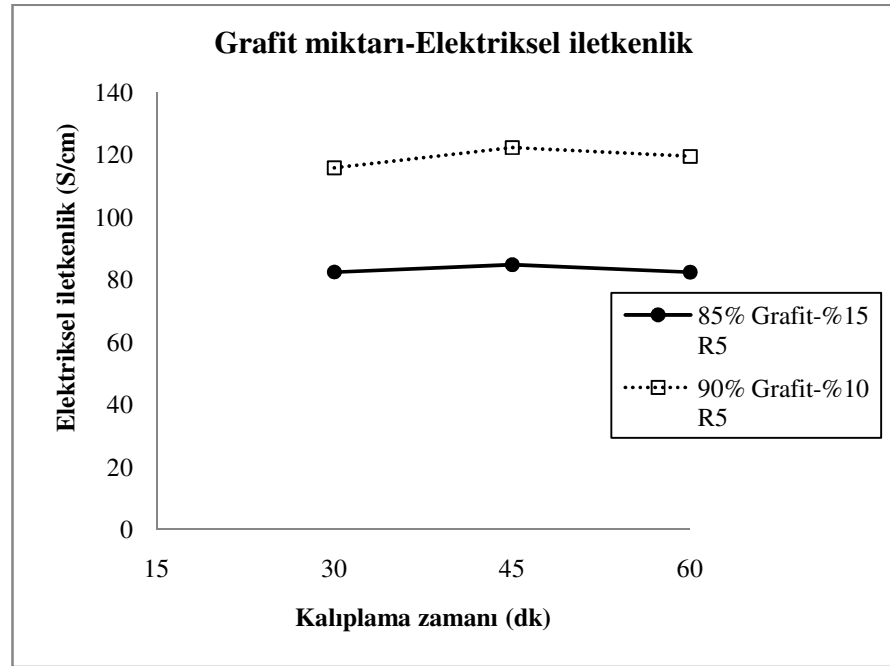




Şekil 5.10. a) %75 Grafit-%25 Polimer b) %85 Grafit-%15 Polimer c) %90 Grafit-%10 Polimer kullanılarak hazırlanmış plakaların elektriksel iletkenlik değerlerinin kalıplama basıncı ile değişimi

5.1.4. Kalıplama Süresinin Elektriksel İletkenlik Üzerine Etkisi

Plakalar üretilirken basınç altında belirlenen sıcaklıklarda bir süre beklenerek numunenin pişmesi sağlanmaktadır. Bu sürenin daha önce yapılmış olan çalışmalarda büyük öneme sahip olduğu tespit edilmiştir [Chunhui et. al, 2006]. Ancak bu çalışmalarda 300 dakikaya kadar çıkan kalıplama süresi, üretim uygunluğu açısından mümkün görülmemektedir. Bu çalışmada yapılan araştırmalar ise istenen değerlerin elde edilebileceği optimum süreyi tayin etmeye yöneliktir.



Şekil 5.11. Kalıplama süresinin elektriksel iletkenlik üzerine etkisi

R5 reçinesi ile hazırlanan kompozisyonlardan elde edilen veriler Şekil 5.11’de görülmektedir. %85’lik ve %90’lık grafit oranı tercih edilerek üretilen numunelerde kalıplama süresinin belirlenen aralıkta iletkenlik değerinin önemli derecede değiştirmedığı görülmektedir. Bunun yanında diğer reçinelerle elde edilen sonuçlardan daha iyi sonuçların R5 reçinesi ile elde edildiği görülmüştür. Buna göre yaklaşık 120 S/cm elektriksel iletkenlik değerlerine 140°C kalıplama sıcaklığında 80 MPa basınç altında üretilen %90 grafit oranıyla hazırlanan kompozitlerde ulaşmak mümkün olmuştur. Bununla birlikte tez çalışmaları boyunca 2-2,5 saatlik numune üretim süreci yapılan iyileştirmelerle 30 dakikaya kadar indirilmiştir.

5.1.5. Yüzey Direnci Ölçümleri

Yüzey direnci ölçümleri yapılırken bir çok problemle karşılaşmıştır. Plakaların bakır plakalar arasına düzgün yerleştirilememesi, zamanla meydana gelen basınç kayıpları, elektriksel bağlantı elemanlarında yaşanan aksaklıklar sebebiyle sınırlı sayıda numune ile yüzey direnci ölçümü gerçekleştirilebilmiştir.

Grafit bipolar plakalar için temas direnci hedefi $10 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 'den ve daha aşağısı olarak belirlenmiştir [Borup, 1995]. Literatürde temas direncinin $10 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 'nin altında bulunduğu görülmüştür [Heinzel, 2004]. Reçineler ile hazırlanmış numunelerin dirençlerinin bu değerlere yaklaştığı, bazı plakalar için ise daha düşük değerler aldığı görülmektedir.

Tablo 5.1. Farklı kalıplama basınçlarında % 15 reçine kullanılarak üretilen plakaların 140 N/cm^2 basınç altında elde edilmiş temas dirençleri

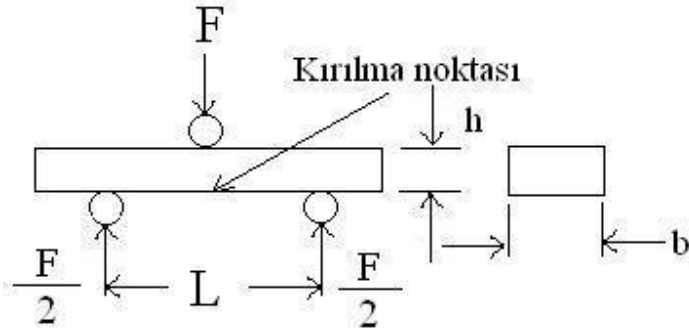
	60 MPa	80 MPa	100 MPa
R1	8,80 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$	9,43 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$	8,98 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$
R2	7,12 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$	8,73 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$	10,91 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$
R3	8,88 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$	10,67 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$	9,07 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$
R4	10,44 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$	9,98 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$	10,24 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$

5.2. Mekanik Mukavemet Ölçümleri

Yakıt hücrelerinde kullanılacak bipolar plakaların gerek işlenmesi gerekse yığın montajı sırasında maruz kalacağı etkiler göz önünde bulundurulduğunda mukavemet değerlerinin bu etkileri karşılayabilecek seviyelerde olması gerekmektedir. Bipolar plakaların mukavemet değerleri yakıt hücreleri için plakaların eğme mukavemeti değerleri ile eş değer tutulmaktadır. Dayanım parametresi eğme testinden elde edilen verilerden hesaplanan bir kırılma modülüdür. Buna göre kırılma modülü

$$K.M = 3FL/2bh^2 \quad (5.11)$$

ile bulunmaktadır. Burada F uygulanan kuvvet, b,h ve L ise Şekil 5.12'de gösterilen boyutlardır.



Şekil 5.12. 3 nokta eğme testinin şematik gösterimi

Kırılma modülü bu çalışma süresi boyunca anılacağı şekilde eğme mukavemeti olarak da adlandırılmaktadır. Şekilde gösterilen eğme mukavemetinin tespiti için yapılan 3 nokta eğme testi, grafit-polimer bipolar plakaların mukavemet davranışını belirlemek için de uygundur.

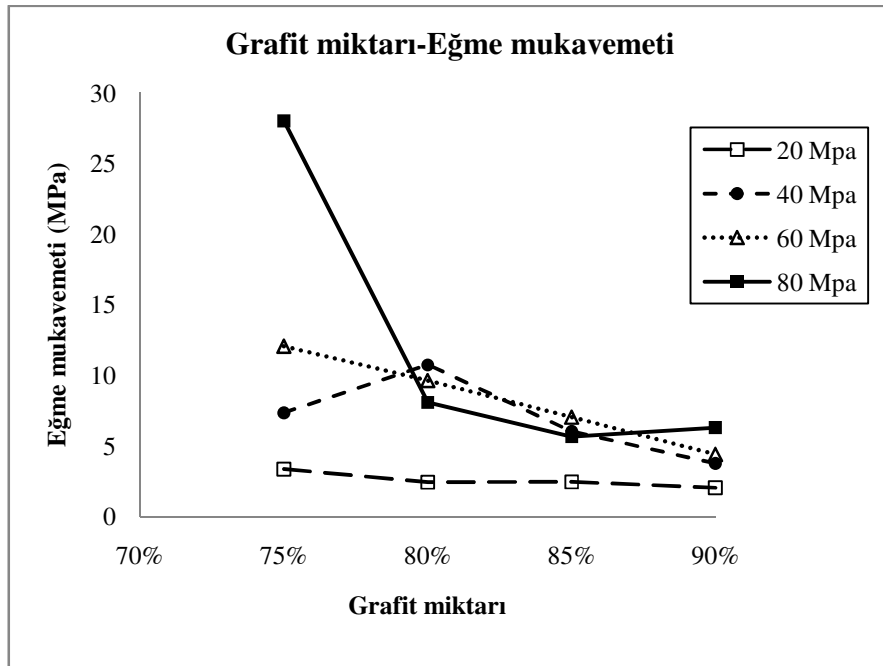
Plakaların eğme mukavemetlerinin tespit edilebilmesi için farklı karışım oranlarında, farklı kalıplama basınçları uygulanarak ASTM D-790 standartlarına uygun üretim yapılmıştır. Numuneler oda sıcaklığında Instron mekanik analiz cihazı ile test edilmiştir. Üretilen örneklerle eğme analizleri yapılmıştır.

5.2.1. Polimer Miktarının Mekanik Mukavemet Üzerine Etkisi

Bipolar plaka üretimi için elektriksel iletkenlik değerleri yanında en önemli parametre mukavemet değerleridir. En büyük yakıt hücresi üreticisi Plug Power'ın 59 MPa gibi yüksek eğme mukavemeti hedefi koymasının yanında Amerikan Enerji Bakanlığı (DOE) verilerine göre ticari uygulamalar için 2015 yılı hedefi 25 MPa olarak yeterli görülmektedir [www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/myppp].

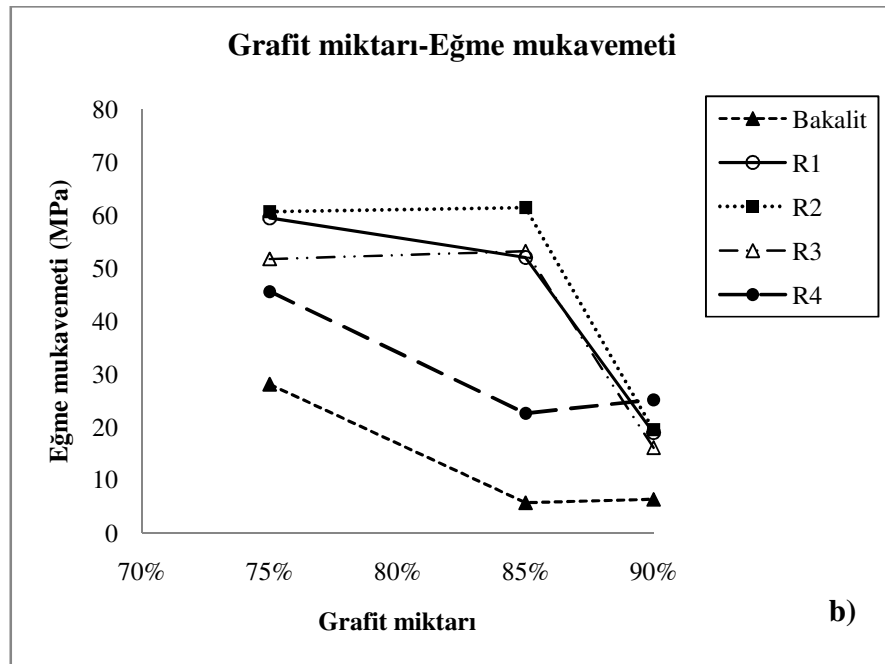
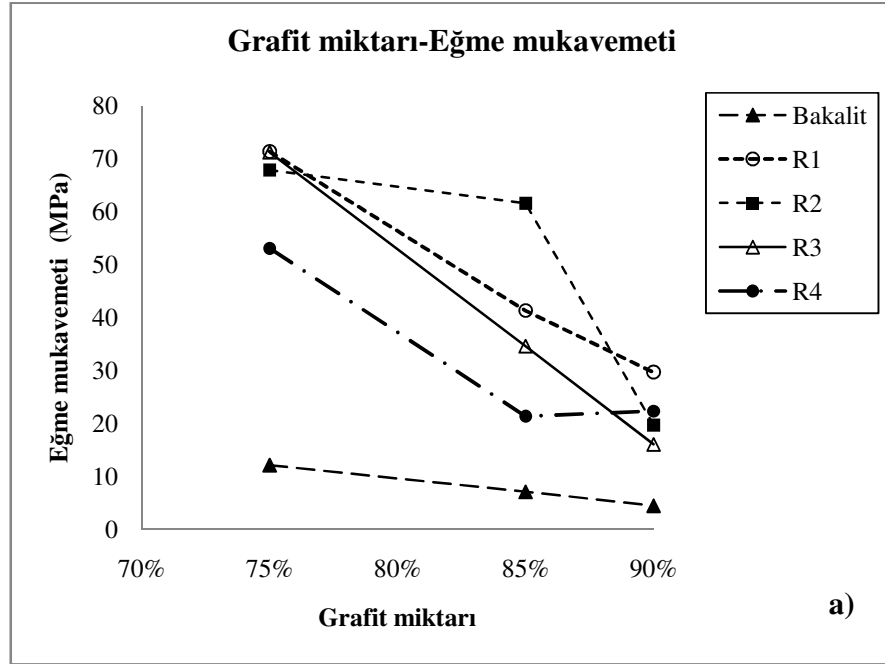
Bakalit kullanılarak hazırlanan numunelerinin elektriksel iletkenlik değerlerinin kriterlere oldukça yakın olduğu önceki bölümde ifade edilmişti. Aynı numunelerin mukavemet değerleri incelendiğinde ise bu değerlerin beklentilerin oldukça altında

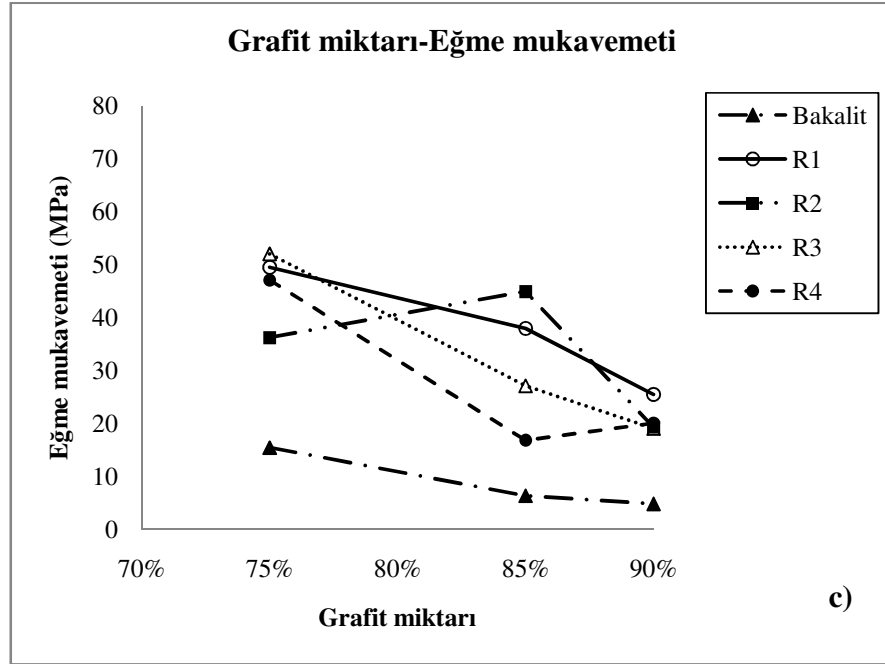
kaldığı görülmüştür (Şekil 5.13). Grafikten polimer miktarındaki azalma ile birlikte mukavemet değerlerinde de azalma olduğu gözlemlenmiştir. 80 MPa kalıplama basıncı ile hazırlanmış plakaların 28 MPa'lık eğme mukavemeti elde edilen en iyi sonuç olmuştur. Elektriksel iletkenlik verilerinde olduğu gibi polimer miktarındaki artışa rağmen eğme mukavemeti değerlerinin her yerde artmıyor olmasının sebebi olarak % 100 homojen karışım hazırlanamaması görülmektedir.



Şekil 5.13. 120°C sıcaklıkta kalıplanmış ticari bakalit-grafit kompozit plakaların eğme mukavemeti değerlerinin polimer miktarı ile değişimi

Bakalit dışındaki reçinelerle yapılan analiz sonuçları aşağıdaki grafiklerde sunulmuştur (Şekil 5.14.a-c). Farklı kalıplama basınçlarında elde edilen bu grafikler incelendiğinde bakalit ile üretilen numunelerden çok daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Buna göre grafit miktarı arttıkça eğme mukavemetinde genel bir azalış mevcuttur. Bu durumun istisnaları olmasına rağmen %75'lik plakalar ile %90'lık plakalar arasında bu tespit açıkça yapılabilmektedir. Bu verilere göre %25 oranında R1, R2 ve R3 reçineleri kullanıldığında eğme mukavemetinin 71 MPa değerine ulaşabildiği görülmüştür.

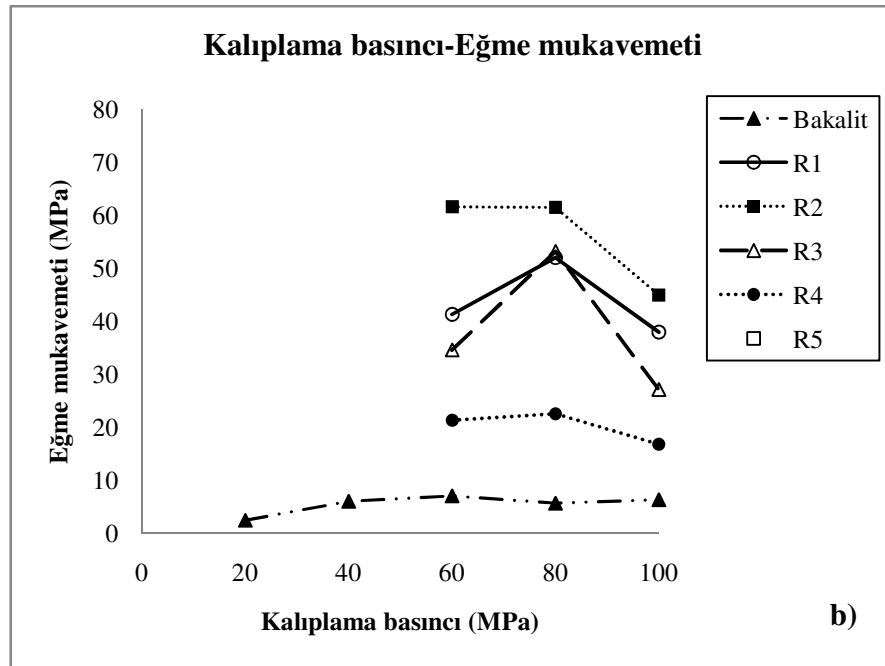
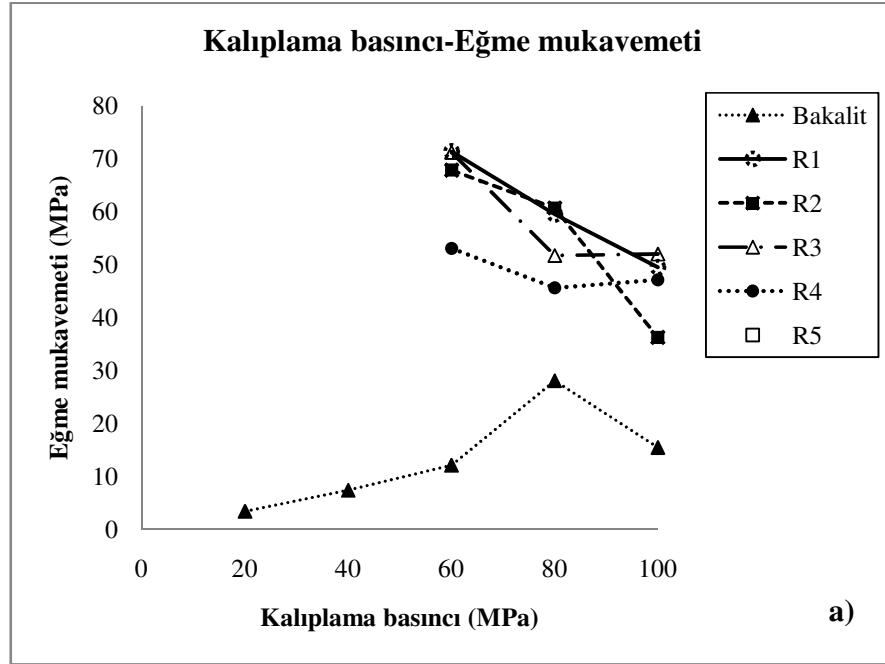


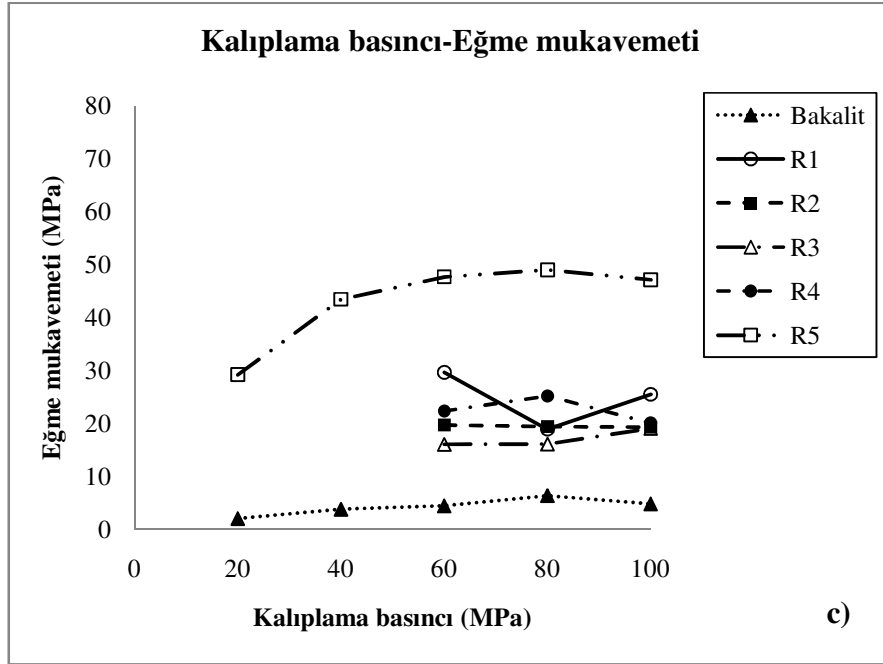


Şekil 5.14. a) 60 MPa b) 80 MPa c) 100 MPa kalıplama basıncında farklı reçinelerle hazırlanmış plakaların eğme mukavemetlerinin grafit miktarına göre değişimi

5.2.2. Kalıplama Basıncının Mekanik Mukavemet Üzerine Etkisi

Mekanik mukavemet üzerine kalıplama basıncının etkisin görülebilmesi amacıyla yapılan çalışma sonuçları Şekil 5.15. a-c)'de sunulmuştur. Şekil 5.15. a) incelendiğinde %25 polimer kullanılarak , R1, R2 ve R3 reçineleri için en iyi kalıplama basıncının 60 MPa'da elde edildiği görülmektedir. Şekil 5.15. b'de ise en iyi değerlerin 80 MPa için elde edildiği görülmüştür (R1, R2, R3 ve R4). %10 polimer kullanılması ile birlikte tüm kalıplama basınçlarında birbirine yakın değerler bulunmuştur. Buna göre farklı kalıplama basınçlarının farklı karışım oranlarında daha iyi sonuçlar vermesi grafit ve polimerin farklı şartlardaki sıkıştırılabilirliklerinin değiştiği şeklinde yorumlanmıştır.





Şekil 5.15. a) %75 Grafit-%25 Polimer b) %85 Grafit-%15 Polimer c) %90 Grafit-%10 Polimer kullanılarak hazırlanmış plakaların eğme mukavemet değerlerinin kalıplama basıncı ile değişimi

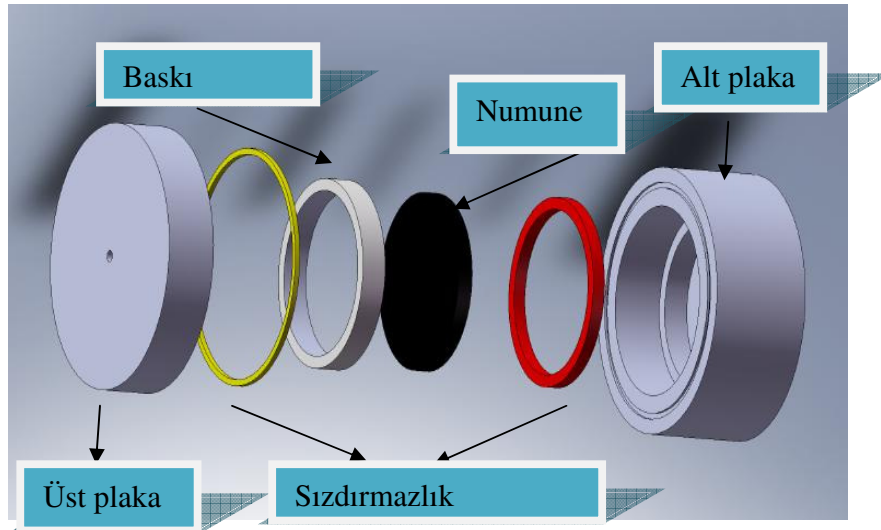
5.3. Gaz Geçirgenlik Ölçümleri

5.3.1. Gaz Geçirgenlik Ölçüm Düzenegi

Yakıt hücreleri için plakaların düşük gaz geçirgenlik değerlerine sahip olması gerekmektedir. Hidrojen gazının en küçük molekül olması nedeniyle depolanması ve taşınması güçtür. Dolayısıyla yakıt hücresi içerisinde akış kanalları arasında dolaşacak hidrojen gazının (ve diğer reaktanların) sistem içerisinde tutulabilmesi verim açısından önemlidir. Hücre içerisinde bulunacak gazların plakalardan ve üretimleri buna göre yapılmalıdır. Yakıt hücresinde kullanılacak plakalar için hidrojen gazı geçirgenliğinin $6 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ STP.cm/cmHg.cm}^2 \text{ .s}$ değerinden daha düşük olması beklenmektedir [Borup,1995].

Plaka gaz geçirgenliklerinin bulunabilmesi için bir düzenek tasarlanmış ve bu düzenden elde edilen verilerle gaz geçirgenlik değerlerinin bulunması mümkün

olmuştur. Şekil 5.16'da gösterilen numune bölmesi araya numune yerleştirilerek birbirinden tamamen yalıtılmıştır. Alt plaka olarak adlandırılan bölme yaklaşık -990 mbar'a kadar vakuma alınmıştır. Bu kısımda olabilecek kaçakların tespiti için 30 dakika süresince sistem vakum halinde tutulmuş, basınç değişimleri gözlenmiştir. Sızdırmazlık sağlandıktan sonra araya numune yerine geçirgenliği olmayan paslanmaz çelikten imal edilmiş metal bir levha yerleştirilerek üst bölme de kapatılmıştır. Üst bölmenin sızdırmazlığının sağlanmasından sonra bölmeler arasına numune yerleştirilerek ölçümler gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.17). Üst plakaya yaklaşık 2 barlık basınca sahip hidrojen gazı gönderilerek numune bölmesinin iki taraflı basınç değişimleri 3 saat boyunca tespit edilmiş ve basınç farklarından faydalanılarak gaz geçirgenlik değerleri bulunmuştur.



Şekil 5.16. Gaz geçirgenlik ölçüm düzeneği numune bölmesi bileşenleri



Şekil 5.17. Gaz geçirgenlik ölçüm düzeneği

5.3.2. Gaz Geçirgenlik Ölçümü Sonuçları

Tablo 5.2. Farklı reçineler kullanılarak hazırlanan plakaların gaz geçirgenlik değerleri (Oda sıcaklığında yaklaşık 2000 mbar giriş basıncı uygulanarak, H₂ gazı ile gerçekleştirilmiştir.)

	NUMUNE	Gaz Geçirgenlik (cm ³ .STP.cm/cmHg.cm ² . s)	Polimer türü
1	%90 Grafit, 60 MPa kalıplama basıncı ¹	1,23 x 10 ⁻³	Ticari bakalit
2	%75 Grafit, 20 MPa kalıplama basıncı ¹	2,53 x 10 ⁻³	Ticari bakalit
3	%75 Grafit, 60 MPa kalıplama basıncı	6,02 x 10 ⁻⁴	Ticari bakalit
4	%85 Grafit, 60 MPa kalıplama basıncı	3,77 x 10 ⁻⁹	Reçine 1
5	%85 Grafit, 80 MPa kalıplama basıncı	4,02 x 10 ⁻⁹	Reçine 1
6	%75 Grafit, 80 MPa kalıplama basıncı	5,04 x 10 ⁻⁹	Reçine 1
7	%85 Grafit, 60 MPa kalıplama basıncı	6,23 x 10 ⁻⁹	Reçine 2
8	%85 Grafit, 80 MPa kalıplama basıncı	3,82 x 10 ⁻⁸	Reçine 2
9	%75 Grafit, 80 MPa kalıplama basıncı	7,18 x 10 ⁻⁹	Reçine 3
10	%85 Grafit, 60 MPa kalıplama basıncı	3,85 x 10 ⁻⁶	Reçine 4
11	%75 Grafit, 80 MPa kalıplama basıncı	5,14 x 10 ⁻⁹	Reçine 4
12	%75 Grafit, 80 MPa kalıplama basıncı ²	1,52 x 10 ⁻⁹	Reçine 4
13	%85 Grafit, 80 MPa kalıplama basıncı	4,86 x 10 ⁻⁷	Reçine 5

¹ Bu numunelerin deneylerinde 1000 mbar üst basınç uygulanmıştır.

² Bu numune deneyinde azot gazı kullanılmıştır.

Tablo 5.2’de bakalit ve reçineler kullanılarak üretilen plakalar için gaz geçirgenlik değerleri sonuçları görülmektedir. Ticari bakalit kullanılarak hazırlanan numunelerin gaz geçirgenlik değerlerinin bipolar plakalarda olması gereken kriterlerin oldukça altında olduğu görülmektedir. Yüksek gaz geçirgenliğine sahip bu plakalar yakıt hücresi ortamında verim kayıplarına sebep olacaktır. Bununla birlikte diğer reçinelerin ise beklentilerin çok üzerinde değerlere sahip oldukları tespit edilmiştir.

5.4. Korozyon Direnci Ölçümleri

5.4.1. Korozyon Direnci Ölçüm Düzenegi

Malzemelerin çevrenin çeşitli etkileriyle kimyasal ve elektrokimyasal değişime ya da fiziksel çözünme sonucu bozunmalarına “korozyon” ve de bir maddenin birim zamandaki çözünme hızına da “korozyon hızı” denir. PEM tipi yakıt hücrelerinde kompozit bipolar plakaların korozyon hızını ölçmek için “Tafel Ekstrapolasyon” yöntemi kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan hücre pyreks camdan yapılmış olup çalışma, karşı ve referans olmak üzere üç elektrottan oluşmaktadır:

Referans Elektrot; Kalomel referans elektrotu olarak kullanılmıştır. Referans elektrot yardımı ile deney şartlarında karşıt elektrotla çalışma elektrotu arasına ne kadar bir potansiyel uygulanacağı anlaşılır.

Karşı Elektrot; Karşı eşelektrot olarak yüzey alanı $2,5 \text{ cm}^2$ olan platin plaka kullanılmıştır.

Çalışma elektrotu; Deney yapılacak olan numunenin yerleştirildiği $0,4 \text{ cm}^2$ yüzey alanına sahip olan numune tutucudur.

Hücre içerisinde çalışma elektrodu ile lugginkapileri arasındaki mesafe her denemede aynı tutulmuş ve çalışma elektrodu ile karşı elektrot yüzeyleri birbirleri ile tam karşı karşıya gelecek şekilde yerleştirilmiştir. Açık devre potansiyelinin 50 mV üstünden başlayarak -800 mV ta kadar 1 mV/s tarama hızında $80 \pm 0,1^\circ\text{C}$ 'de Volta Lab 80 PGZ 402 cihazı ile polarizasyon eğrileri elde edilmiştir (Şekil 5.18). Hücre sıcaklığını $80 \pm 0,1^\circ\text{C}$ de sabit tutmak için Lauda Proline Rp 870 cihazı kullanılmıştır.

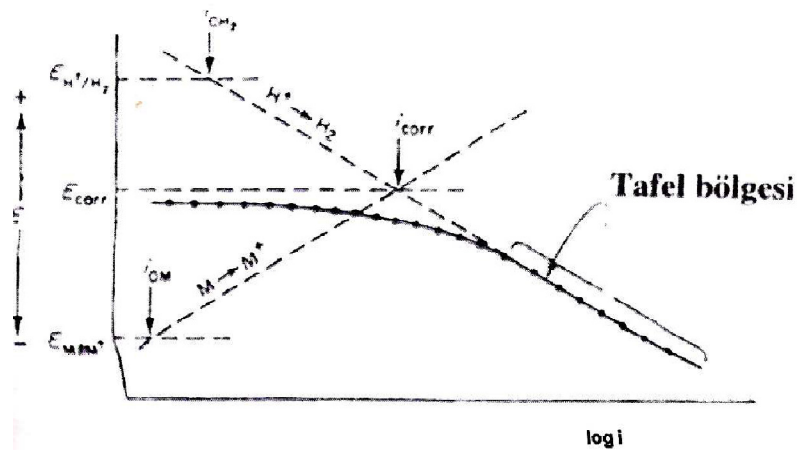
Deneyssel olarak elde edilen polarizasyon eğrileri, metalin söz konusu olan elektrolit içindeki korozyon hızının belirlenmesinde kullanılabilir. E-logi polarizasyon eğrilerinde, uygulanan dış akım belirli bir değere eriştikten sonra polarizasyon eğrileri

lineer hale gelmektedir. Aşırı gerilim ile uygulanan dış akım logaritmasının lineer olarak değiştiği bu bölgelere Tafel bölgesi denir. Bu bölgede Tafel doğrusunun eğimi deneysel



Şekil 5.18. Volta Lab 80 PGZ 402 cihazı

olarak elde edilerek korozyon hızının belirlenmesinde kullanılır. Korozyona uğrayan bir elektrotta anodik ve katodik reaksiyonlar elektrot yüzeyinde aynı anda yürürler. Bu durumda elektrot potansiyeli bir karma potansiyel değerine (E_{corr} , korozyon potansiyeli) erişir. Bu potansiyele karşı gelen akıma da korozyon akımı (I_{corr}) denir. Tafel ekstrapolasyonu yönteminde korozyona uğrayan metal için anodik ve katodik Tafel eğrileri elde edilir ve bunların çizgisel olan kısımları uzatılarak kesim noktalarından o sistem için korozyon hızı I_{corr} ve korozyon potansiyeli E_{corr} bulunur. Şekil 5.19'da görüldüğü gibi katodik polarizasyon eğrisinin Tafel lineer bölgesi korozyon potansiyeline ekstrapole edilerek kesim noktasındaki akım yoğunluğu (korozyon hızı) elde edilebilir [Özdemir, 2008, Daşçılar, 2007]



Şekil 5.19. Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile korozyon hızının belirlenmesi [Yalçın ve ark., 1999].

$$I_{\text{corr}} = \beta_a \beta_c / (2.3(\beta_a + \beta_c)) * \Delta i / \Delta E \quad (5.12)$$

$$I_{\text{corr}} = \beta_a \beta_c / (2.3(\beta_a + \beta_c)) * 1/R_p \quad (5.13)$$

I_{corr} = Korozyon akımı

$\Delta E / \Delta i$ = Polarizasyon eğrisinin eğimi = R_p

R_p : Polarizasyon direnci, $(dE/dt)_i \rightarrow 0$ polarizasyon eğrisinin eğimi

β_a : Anodik Tafel eğimi

β_c : Katodik Tafel eğimi



Şekil 5.20. Korozyon direnci ölçüm düzeneği

5.4.2. Korozyon Direnci Ölçümü Sonuçları

Deneyler yakıt hücresi ortamı düşünülerek 80°C’de yapılmıştır. 0,5 M H_2SO_4 çözeltisi kullanılarak -700 mV ile +800 mV tarama aralığında, 1 mV/s tarama hızıyla tafel eğrileri elde edilmiştir.

Ticari bakalit, novalak reçine ve ABS kullanılarak hazırlanmış plakaların korozyon dirençleri yapılan ölçümlerle bulunmuştur. Bu numunelerin elektrokimyasal analizlerinin sonucunda tez hedeflerine yakın olmakla birlikte istenen değerlerde

olmadıkları belirtilmiştir. Bunun da yüzey pürüzlülüğü dolayısıyla anot ve katotta korozyon hızını etkileyecek reaksiyonlar meydana getirebileceği belirtilmiştir. Bununla birlikte R1, R2, R3, R4 ve R5 reçineleri kullanılarak üretilen numunelerin yüzeyleri diğer plakalara göre daha pürüzsüz ve gözeneksizdir.

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 [www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp]. Tablo 5.3 incelendiğinde R1, R2, R3, R4 ve R5 reçineleri ile hazırlanan plakaların korozyon değerlerinin ilk olarak 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.

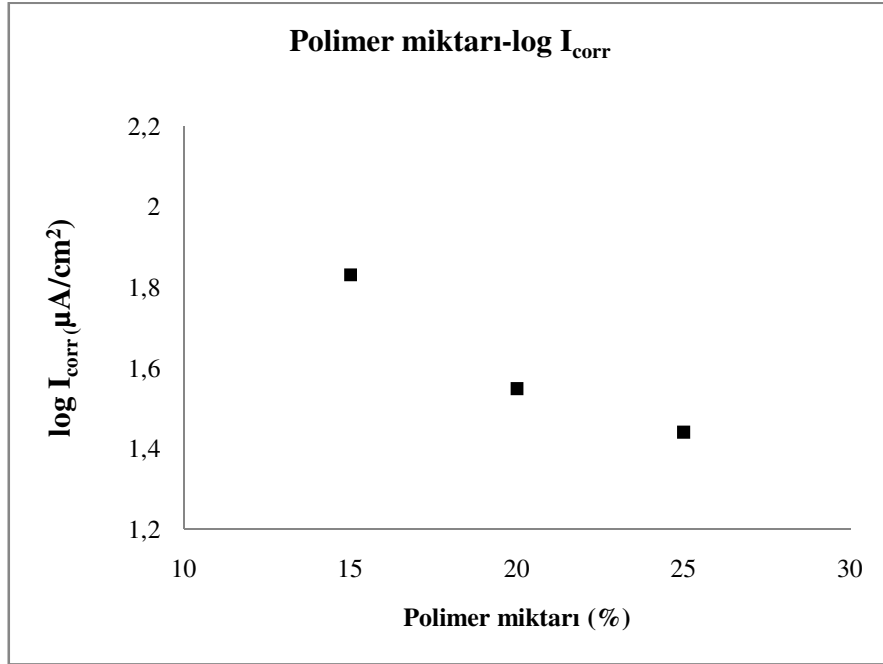
Tablo 5.3. Farklı reçineler ve kalıplama şartlarına sahip plakaların korozyon direnci değerleri

No	Polimer Türü	Polimer oranı	Grafit oranı	Kalıplama basıncı (MPa)	Korozyon Direnci ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
1	R1	15%	85%	60	8,26
2	R1	15%	85%	80	13,19
3	R1	25%	75%	60	2,84
4	R1	25%	75%	80	5,06
5	R2	15%	85%	60	20,44
6	R2	15%	85%	80	3,91
7	R2	25%	75%	60	4,33
8	R2	25%	75%	80	3,15
9	R3	15%	85%	60	0,43
10	R3	15%	85%	80	7,71
11	R3	25%	75%	60	2,69

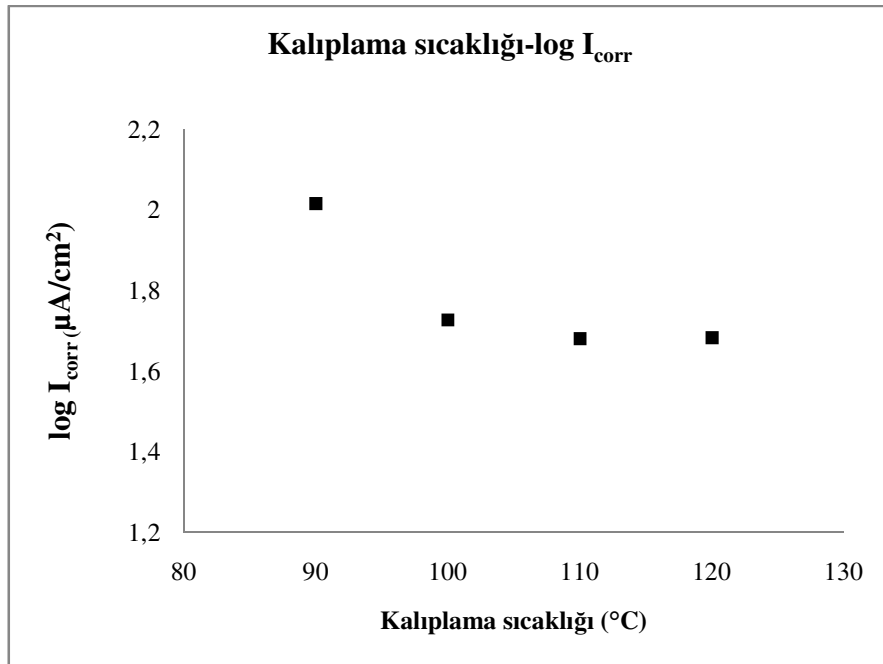
12	R3	25%	75%	80	0,15
13	R4	15%	85%	60	3,20
14	R4	15%	85%	80	0,19
15	R4	25%	75%	60	4,54
16	R4	25%	75%	80	5,35
17	R5	15%	85%	80	4,26
18	Bakalit	15%	85%	40	48,18
19	Bakalit	20%	80%	40	35,42
20	Bakalit	25%	75%	60	27,58
21	ABS	15%	85%	60	67,63

Bununla birlikte korozyon direnci ile polimer miktarı arasında bir ilişki kurabilmek amacıyla 120°C sıcaklıkta 40 MPa basınçta kalıplanmış bir seri bakalit içerikli numune üretilerek korozyon değerleri Şekil 5.21’de sunulmuştur. Buna göre bakalit miktarı arttıkça korozyon hızında yavaşlama gözlenmiştir. Bakalit miktarının azalması ile grafit bağlanmasının azalacağı ve malzemedan daha fazla kayıp olması beklenmektedir.

Şekil 5.22’de ise kalıplama sıcaklığı ile korozyon direnci arasındaki ilişkinin anlaşılabilmesi için ticari bakalit kullanılarak korozyon analizleri yapılmıştır. Analiz sonuçlarına göre söz konusu polimer için kalıplama sıcaklığı artışı ile korozyon direnci azalmış, belli sıcaklıktan sonra azalma durmuştur. Bu ise numune içindeki polimerin yapısına uygun sıcaklıkta pişirilmesi ile birlikte korozyon direncinin sabitlenebileceğini göstermektedir.

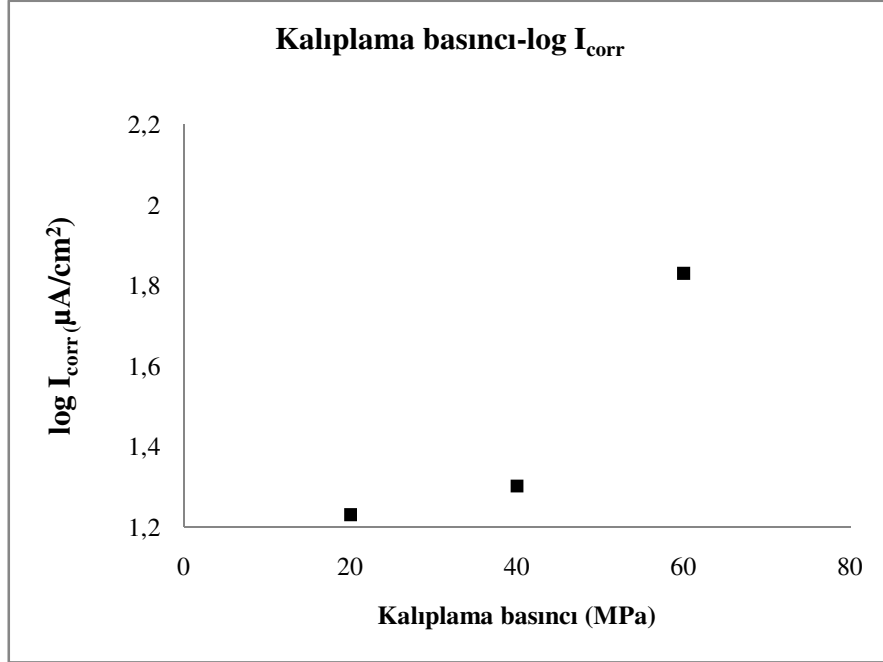


Şekil 5.21. 120°C sıcaklıkta 40 MPa basınçta kalıplanmış ticari bakalit-grafit kompozit plakaların değişen polimer miktarına göre korozyon değerleri (Bu grafikteki deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir)



Şekil 5.22. Sabit polimer oranına sahip ticari bakalit-grafit (%85) kompozit plakaların 40 MPa sabit kalıplama basıncında kalıplama sıcaklığına göre korozyon değerleri

ABS kullanılarak farklı kalıplama basınçlarında üretilen numunelerin korozyon dirençleri Şekil 5.23’de verilmiştir. Kalıplama basıncının artışı ile birlikte korozyon direncinde artış görülmektedir.

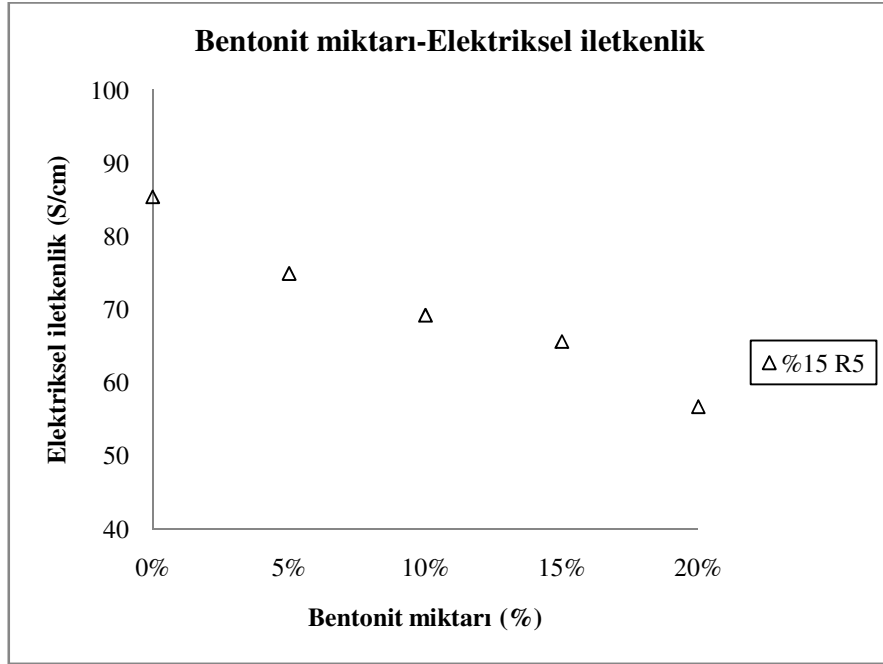


Şekil 5.23. 120°C sıcaklıkta sabit polimer oranına sahip ABS-grafit (%85) kompozit plakaların değişen kalıplama basıncına göre korozyon eğrileri

5.5. Bentonit İlavesi ile Yapılan Çalışmalar

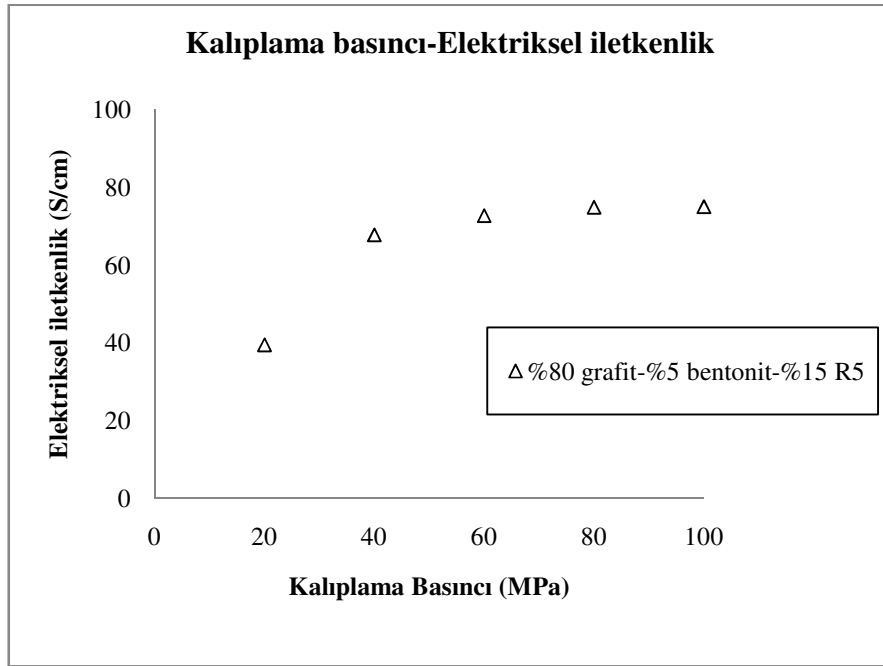
Üretilen plakaların kompozit özelliklerinin iyileştirilmesi için karışımlara seramik tozu eklenmiştir. Bu amaçla seramik tozu olarak sodyum esaslı bentonit kullanılmıştır. Yapılan çalışmalarda bentonitin yüksek miktarda su tutma kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. Böylece su tutma özelliğine sahip bentonitin, mekanik özelliklerin iyileştirilmesi yanında, PEM tipi yakıt hücresi uygulamalarında gaz difüzyon tabakası (GDL) yüzeyinde oluşabilecek su birikintilerini emerek, akış kanalllarında ve katalizör yüzeyinde meydana gelebilecek olası bir su basmasını (flooding) da önleyeceği düşünülmektedir.

5.5.1. Bentonit İlavesi ile Elektriksel İletkenlik Ölçümleri



Şekil 5.24. 140°C sıcaklıkta 80 MPa kalıplama basıncında sabit miktarda R5 reçinesi kullanılarak hazırlanmış plakaların elektriksel iletkenlik değerlerinin bentonit ilavesi ile değişimi

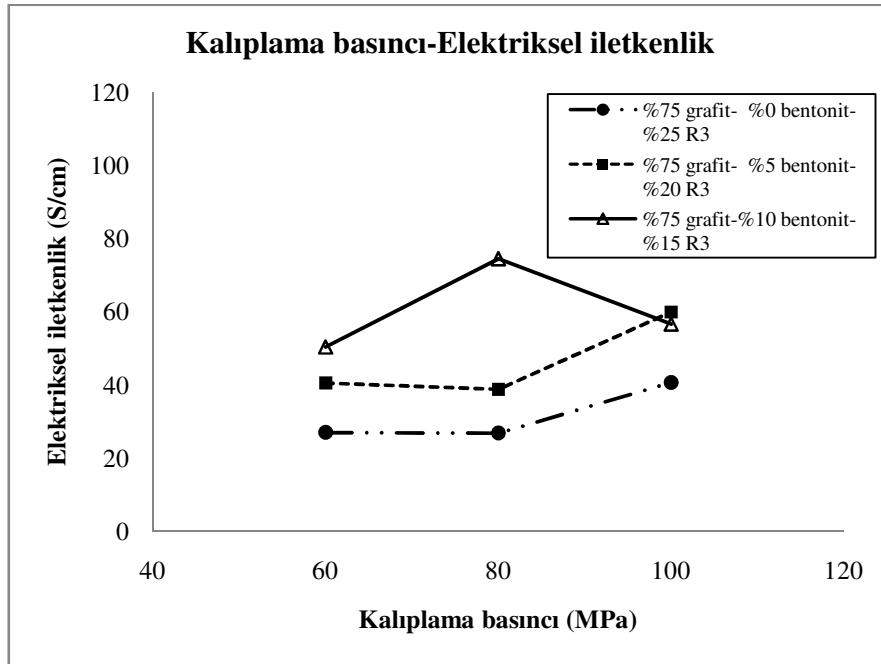
Grafit, R5 reçinesi ve bentonit kullanılarak hazırlanmış olan numunelerin bentonit miktarı ile değişiminin grafiği Şekil 5.24’de görülmektedir. Yapılan deneylerde sabit miktarda reçine kullanılarak grafit ile bentonit miktarı orantılı şekilde değiştirilmiştir. Buna göre bentonit ilavesi yapılmaksızın (%0), %85 grafit ve %15 R5 reçinesinden oluşan kompozitin elektriksel iletkenlik değeri 85,40 S/cm olarak bulunmuştur. Bu grafitin elektriksel iletkenliğinin bentonitten daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla böyle bir kompozisyonda elektriksel iletkenliğin artırılması için grafit miktarının azaltılması sonuç vermeyecektir.



Şekil 5.25. 140°C sıcaklıkta sabit miktarda R5 reçinesi ve bentonit kullanılarak hazırlanmış plakaların elektriksel iletkenlik değerlerinin kalıplama basıncı ile değişimi

Aynı çalışma sabit kompozisyon kullanılarak kalıplama basıncının elektriksel iletkenlik üzerine etkisinin anlaşılması amacıyla kalıplama basıncı değiştirilerek yapılmıştır (Şekil 5.25). Kompozisyon olarak ise %5 oranında bentonit tercih edilerek elektriksel iletkenlik kayıplarının optimize edilmesine çalışılmıştır. Grafik incelendiğinde 60 MPa kalıplama basıncından sonra artışın durduğu ve 80 MPa ile 100 MPa kalıplama basınçlarında aynı elektriksel iletkenlik değerlerini tespit edilmiştir (yaklaşık 75 S/cm).

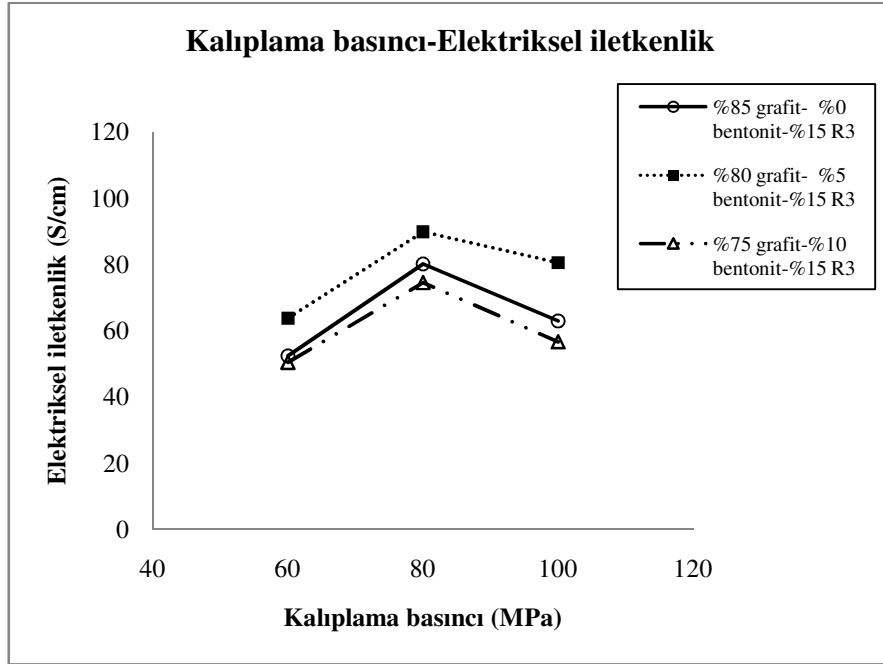
Şekil 5.26'da ise grafit miktarı sabit tutularak polimer ve bentonit miktarları değiştirilerek bu etkinin tespiti yapılmaya çalışılmıştır. Bunun için R3 reçinesi kullanılarak bentonitsiz (%0), %5 bentonitli ve %10 bentonitli karışımlar hazırlanarak ölçümler yapılmıştır. Buna göre bentonitin polimere göre elektriksel iletkenlik üzerine olumlu katkı yaptığı görülmüştür. %10 bentonit katkılı karışımın 100 MPa kalıplama basıncı uygulandığında 80 MPa'lık üretim basıncına göre düşmüş olması yine polimer ile bentonit arasındaki sıkıştırılabilirlik değişimleri olarak yorumlanmıştır.



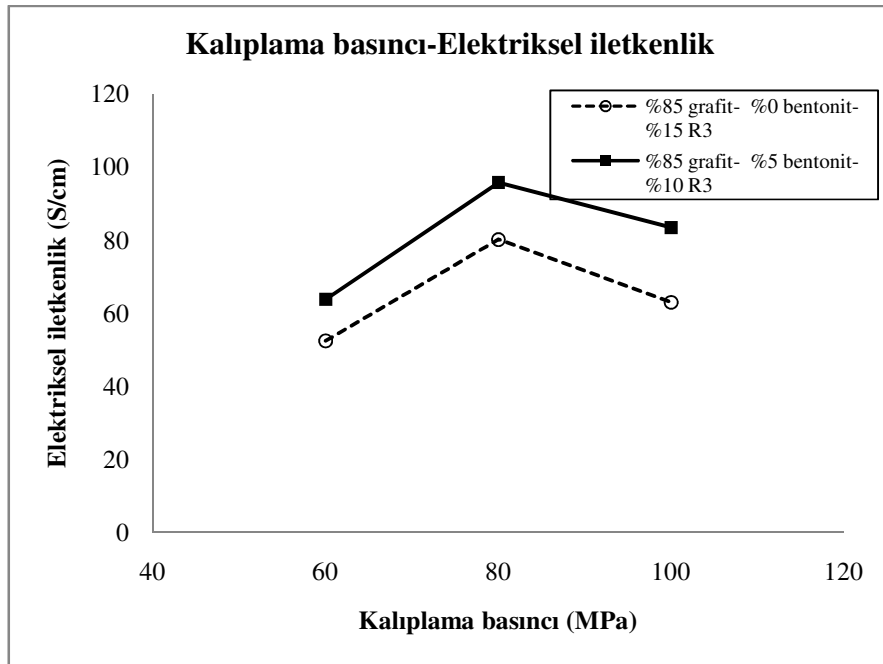
Şekil 5.26. 140°C sıcaklıkta sabit grafit oranı ile değişen bentonit oranına göre R3 reçinesi ile hazırlanmış plakaların elektriksel iletkenlik değerlerinin kalıplama basıncına göre değişimi

Şekil 5.27’de ise yine polimer miktarı sabit tutularak grafit-bentonit oranları değiştirilmiş ve veriler grafik haline getirilmiştir. Bu çalışmada polimer olarak R3 kullanılmıştır. Şekil 5.24’de görülen eğilimin benzeri burada da vardır. Ancak 80 MPa kalıplama basıncından sonra elektriksel iletkenlik sabit kalmak yerine düşüş göstermiştir. Bunun yanında bu çalışmada elde edilen en önemli sonuç %5 bentonitli numunelerin iletkenlik değerlerinin bentonitsiz plakalardan daha iyi bulunmuş olmasıdır. Dolayısıyla analizlerde elde edilen veriler değerlendirildiğinde grafit oranının artırılması elektriksel iletkenliğin artırılması için tek kriter olarak görülmemiştir. Ayrıca bentonit oranının %10 olduğu plakalarda en düşük elektrik iletkenliği değerlerine sahip olması daha fazla bentonitin iletkenliği arttırmadığını tekrar göstermektedir.

Şekil 5.27’de Şekil 5.26’de yapılan çalışmanın benzeri tekrar edilmiştir. Buna göre grafit miktarı %75’ten %85’e çıkartılarak %5’lik bentonit katkısı ve bentonit katkısız olmak üzere iki ayrı seri numune üretimi farklı kalıplama basınçları altında üretilmiştir. Elde edilen veriler incelendiğinde sonuçların bir önceki çalışmayla uyumlu



Şekil 5.27. 140°C sıcaklıkta sabit polimer oranı ile değişen bentonit oranına göre R3 reçinesi ile hazırlanmış plakaların elektriksel iletkenlik değerlerinin kalıplama basıncına göre değişimi



Şekil 5.28. 140°C sıcaklıkta sabit grafit miktarı ile değişen bentonit miktarına göre R3 reçinesi ile hazırlanmış plakaların elektriksel iletkenlik değerlerinin kalıplama basıncına göre değişimi

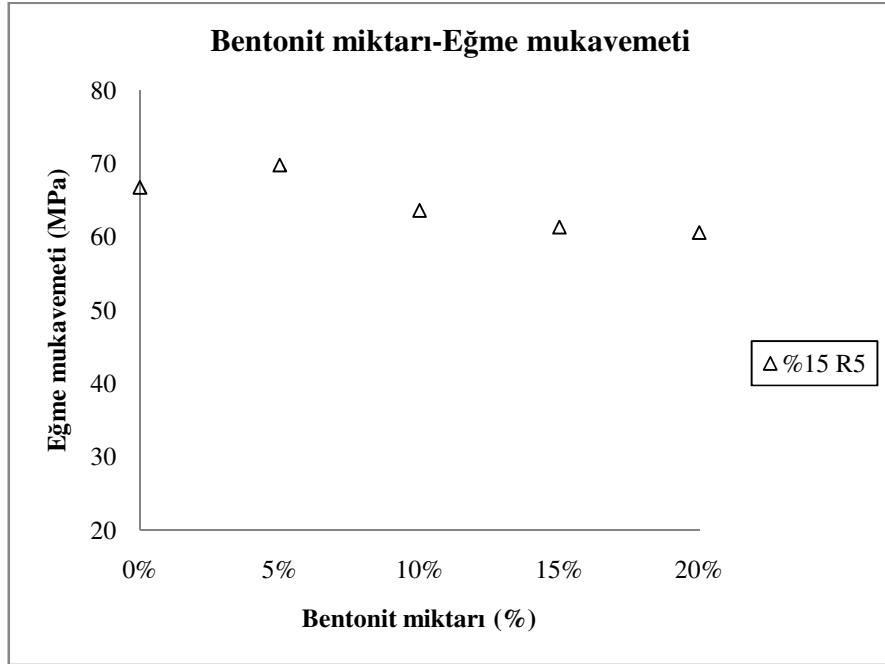
olduğu tespit edilmiştir. R3 reçinesi kullanılarak dolgu malzemesi olarak bentonit kullanıldığında elektriksel iletkenlik artışı meydana gelmektedir.

5.5.2. Bentonit İlavesi ile Mekanik Mukavemet Ölçümleri

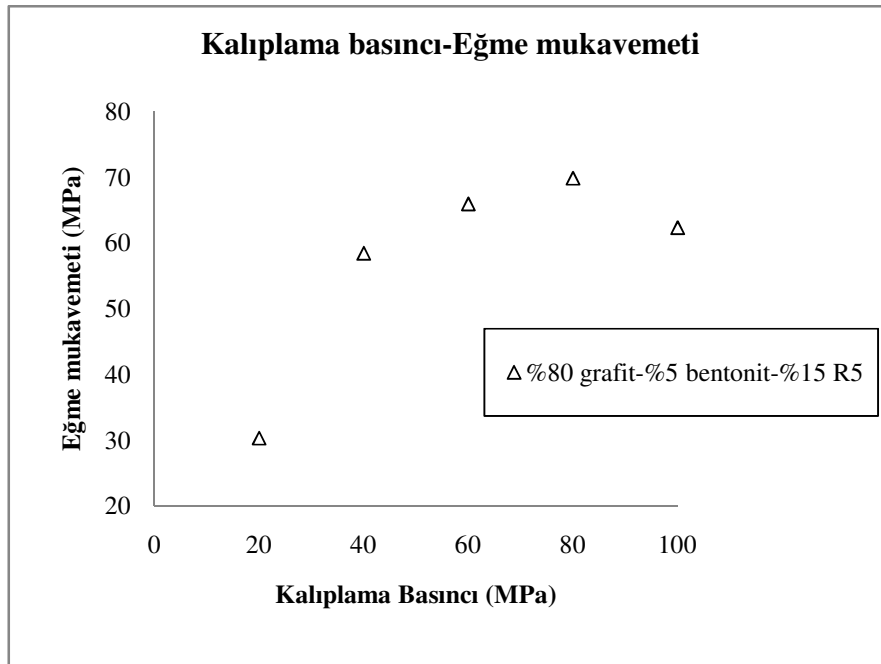
Bu bölümde bentonit ilavesi ile üretilen numunelerin mukavemet değerlerinin değişen parametrelerle nasıl etkilendiğinin görülmesi amaçlanmaktadır. Şekil 5.29 R5 reçinesi kullanılarak üretilmiş plakaların grafit-bentonit oranlarının değiştirilmesi ile elde edilmiştir. Aynı parametreler için elektriksel iletkenlik değerlerinde %5'lik bentonit orana sahip kompozisyonda önemli kayıp olduğu tespit edilmişti (Şekil 5.24). Ancak aynı değer için eğme mukavemetinde artış görülmesi düşük miktarlardaki bentonit ilavesinin her iki parametreye de olumlu şekilde katkıda bulunduğunu göstermiştir. Dolayısıyla bentonitin bu parametreler için sınırlı bir etkisi söz konusudur.

Bununla birlikte R5 ile yapılan bu son çalışma ile şu ana kadar yapılan tüm çalışmalar içerisinde en iyi mukavemet değerlerinin de elde edildiği görülmektedir (69,81 MPa). Yakıt hücrelerinde kullanılacak bipolar plaka kriterlerinin oldukça üzerinde eğme mukavemetine sahip kompozitin %20 bentonit ilavesinde dahi 60,58 MPa'lık eğme mukavemet değerinin çok iyi olması dikkate değerdir.

Kalıplama basıncının kompozite etkisin anlaşılabilmesi için yapılan çalışma sonuçları ise 5.30'da görülebilmektedir. Grafik incelendiğinde kalıplama basıncının kompozisyonların hazırlanması sırasında ne derece önemli bir parametre olduğu çok daha iyi anlaşılmaktadır. 20 MPa'dan sonra görülen artış iki katından daha fazladır. Ayrıca kalıplama basıncının elektriksel iletkenlik üzerine olan etkisinin bir benzeri burada da tespit edilmiştir. 60 MPa basınçtan sonra ciddi bir mukavemet artışı olmamakla birlikte 80 MPa'da maksimum seviyeye ulaşp 100 MPa'da düşme eğilimi görülmüştür.

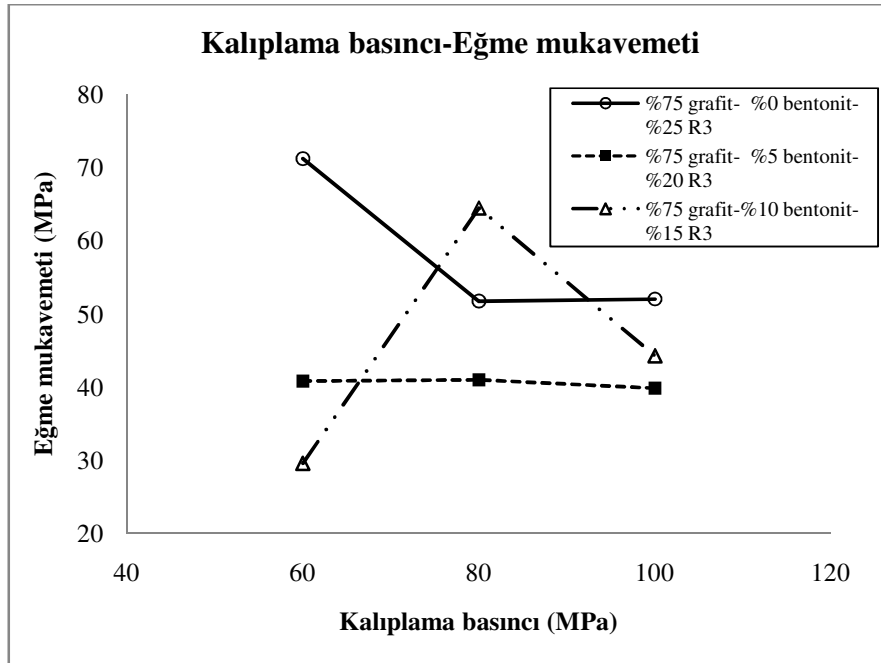


Şekil 5.29. 140°C sıcaklıkta 80 MPa kalıplama basıncında sabit miktarda R5 reçinesi kullanılarak hazırlanmış plakaların eğme mukavemeti değerlerinin bentonit ilavesi ile değişimi

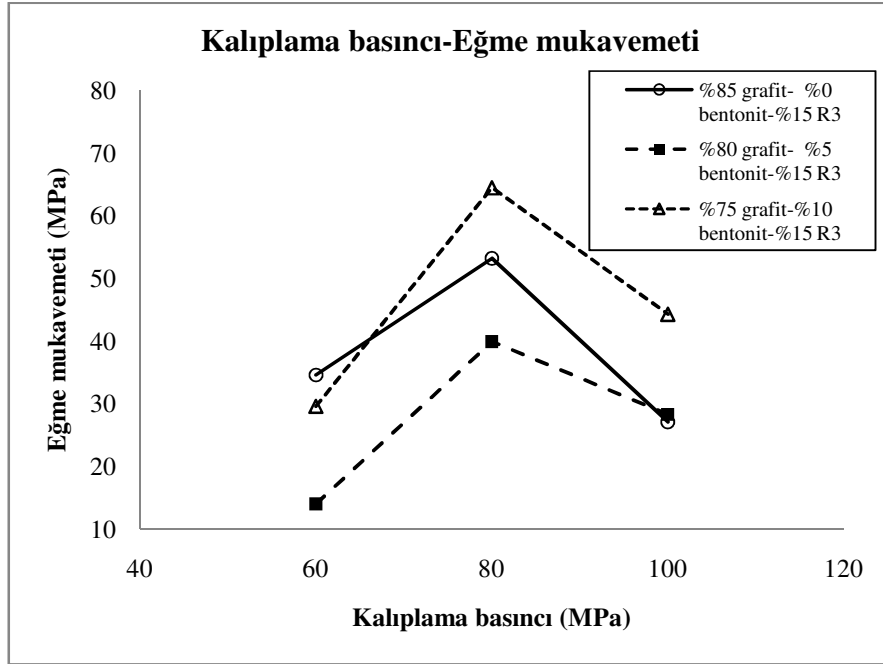


Şekil 5.30. 140°C sıcaklıkta sabit miktarda R5 reçinesi ve bentonit kullanılarak hazırlanmış plakaların eğme mukavemeti değerlerinin kalıplama basıncı ile değişimi

Sabit miktarda grafit kullanılarak farklı bentonit katkıları ile üretilen numunelerin eğme mukavemetleri incelendiğinde 60 MPa'lık kalıplama basıncı ile bentonit kullanılmadan hazırlanan plakaların eğme mukavemetlerinin çok yüksek olduğu görülmüştür (Şekil 5.31). Polimer oranında meydana gelen azalmanın mukavemet değerini önemli derecede etkilediği açıktır. %10 bentonit ilave edilerek 80 MPa basınç ile üretim yapıldığında ise mukavemette artış 2 kattan fazla olmuştur. Ancak daha yüksek basınç uygulanmasıyla numunenin iç yapısında meydana gelebilecek gerilmeler dolayısıyla mikro çatlaklar oluşabileceği ve numunenin mukavemetinin bu sebeple düşmüş olabileceği düşünülmektedir. Bunun yanında elde edilen sonuçlar elektriksel iletkenlik sonuçlarını destekler niteliktedir. Şekil 5.26 tekrar incelendiğinde %10 bentonit katkısı ile 80 MPa'da hazırlanan numunelerin elektriksel iletkenliklerinin 26,83 S/cm'den 74,50 /cm'e yükseldiği görülmüştür.



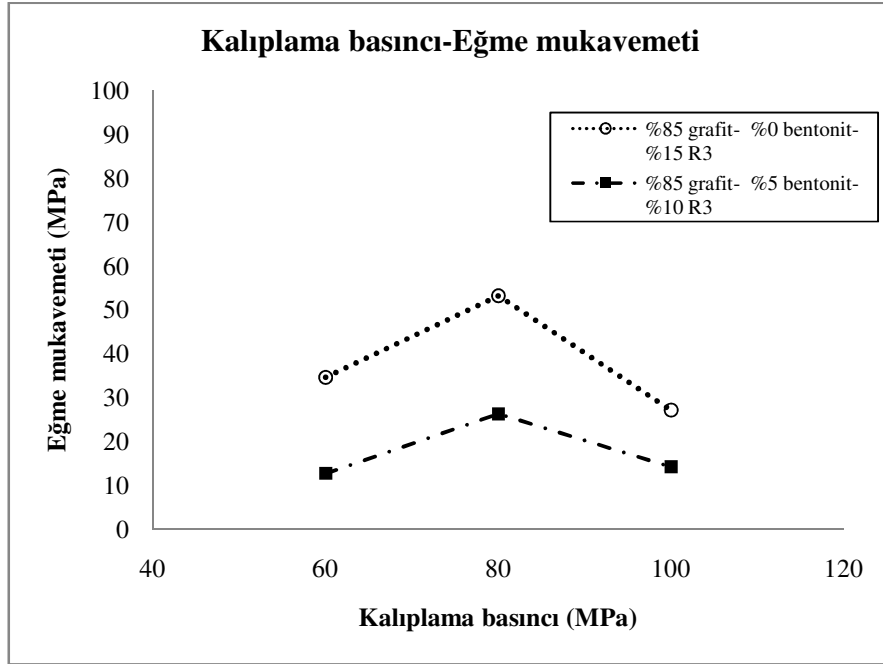
Şekil 5.31. 140°C sıcaklıkta sabit grafit oranı ile değişen bentonit oranına göre R3 reçinesi ile hazırlanmış plakaların eğme mukavemeti değerlerinin kalıplama basıncına göre değişimi



Şekil 5.32. 140°C sıcaklıkta sabit polimer oranı ile değişen bentonit oranına göre R3 reçinesi ile hazırlanmış plakaların eğme mukavemeti değerlerinin kalıplama basıncına göre değişimi

Şekil 5.32 polimer miktarının sabitlenmesinin değişimlerin daha rahat anlaşılmasına yardımcı olacağı düşünülmektedir. Buna göre karışımlar arasında en iyi performans %10 bentonit katkısı ile elde edilmiş, en kötü performans ise %5 bentonitli numunelerde görülmüştür. Bu değişim göz önünde bulundurulduğunda R3 reçinesinin mukavemetinin iyileştirilmesi adına çok önemli bir etkidir. Aynı kompozisyonun elektriksel iletkenlik açısından da kriterlere yakın olduğu tespit edilmiştir.

Grafit oranı arttırılarak yapılan çalışmanın aynısı için eğme mukavemeti değerleri Şekil 5.33 ile sunulmuştur. Bu oranlarda kalıplama basınçları 80 MPa'da en üst seviyelere ulaşmış ancak bentonit ilavesi eğme mukavemetini olumsuz etkilemiştir. Sonuçlar bir önceki deney sonuçları ile uyumlu bulunmuştur.

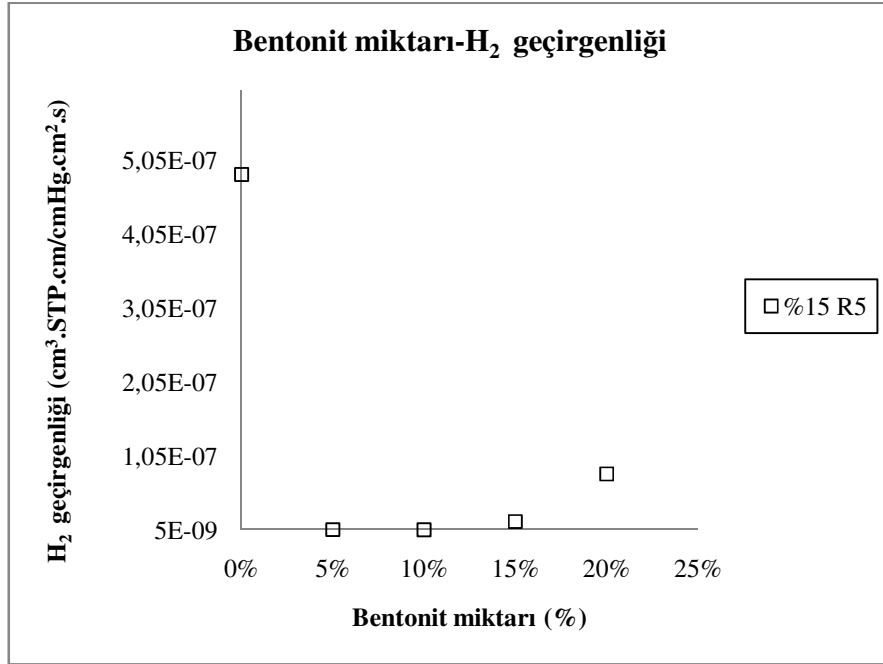


Şekil 5.33. 140°C sıcaklıkta sabit grafit miktarı ile değişen bentonit miktarına göre R3 reçinesi ile hazırlanmış plakaların elektriksel iletkenlik değerlerinin kalıplama basıncına göre değişimi

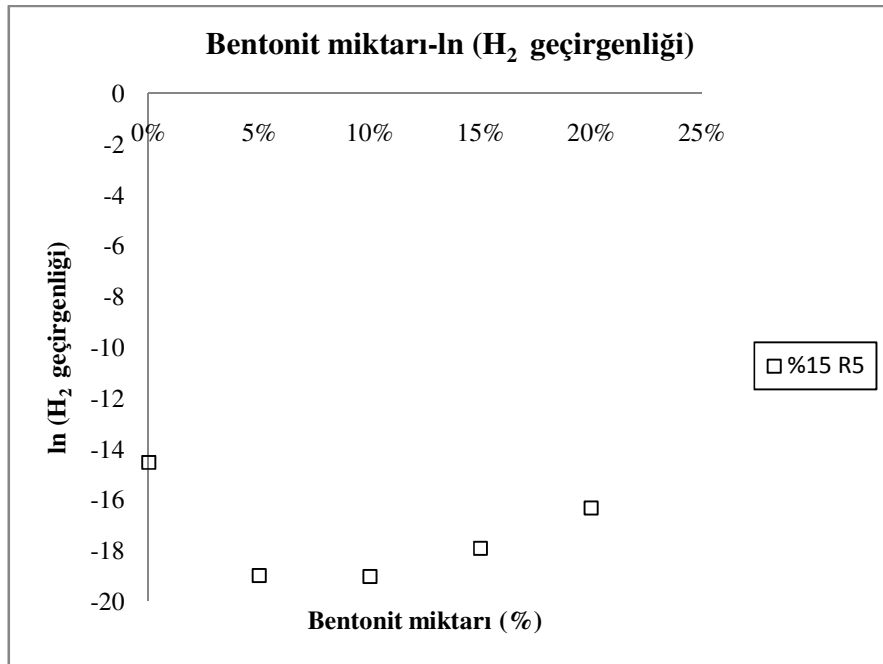
5.5.3. Bentonit İlavesi ile Gaz Geçirgenlik Ölçümleri

Önceki bölümlerde hidrojen gazı geçirgenlikleri oldukça düşük plakalar üretildiğinden, bu plakaların bipolar plaka malzemesi olarak kullanılabileceğinden bashedilmiştir. Bu değerlerin bentonit katkısı ile ne oranda değişeceği ile ilgili çalışmalar ise bu bölümde yapılmıştır. Reçine olarak R5 tercih edilerek bir seri halinde üretim yapılmış ve sonuçlar Şekil 5.34 ve 5.35’de sunulmuştur.

Buna göre bentonit yapı içerisinde tam bir yalıtım elemanı olarak davranış göstermiş, $4,86 \times 10^{-7}$ olan değer 10^{-9} ’luk katkı ile $5,54 \times 10^{-9}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{STP} \cdot \text{cm} / \text{cmHg} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}$ değerine kadar düşmesini sağlamıştır. Ancak 10^{-9} ’dan sonra yapılan bentonit ilavesi ile bu etki azalarak gaz geçirgenlik değeri bir miktar yükselmiştir. Buna rağmen bu sonuçlar dahi literatür değerlerinin oldukça üzerinde bulunmuştur.

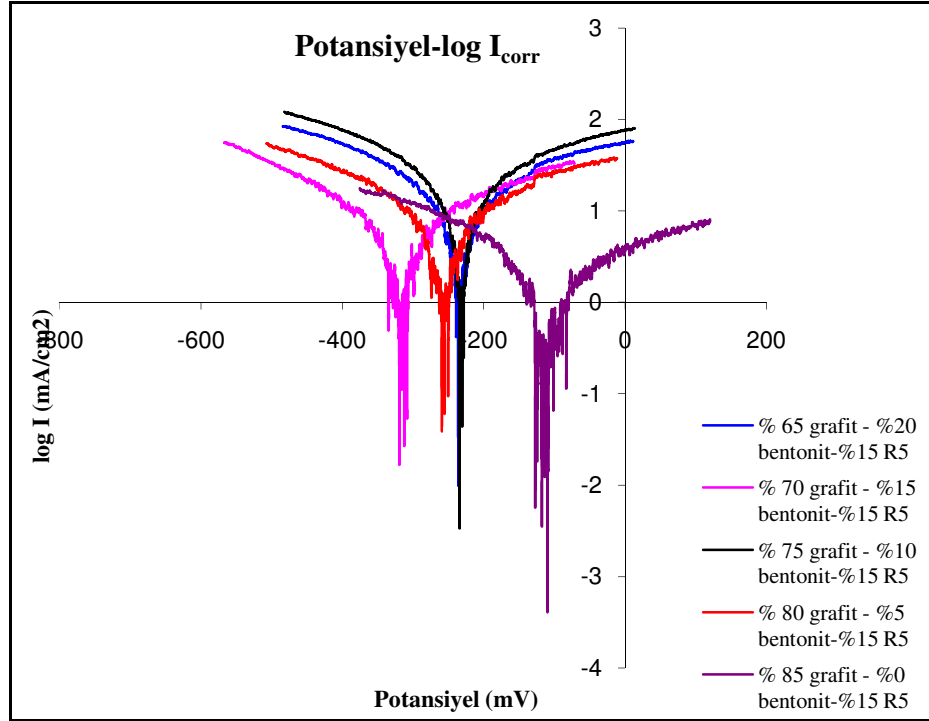


Şekil 5.34. 140°C sıcaklıkta 80 MPa kalıplama basıncında sabit miktarda R5 reçinesi kullanılarak hazırlanmış plakaların H₂ geçirgenliği değerlerinin bentonit ilavesi ile değişimi



Şekil 5.35. 140°C sıcaklıkta 80 MPa kalıplama basıncında sabit miktarda R5 reçinesi kullanılarak hazırlanmış plakaların H₂ geçirgenliği değerlerinin bentonit ilavesi ile değişiminin basit logaritma (ln) grafiği

5.5.4. Bentonit İlavesi ile Korozyon Direnci Ölçümleri



Şekil 5.36. 140°C sıcaklıkta 80 MPa basınçta kalıplanmış ticari bakalit-grafit kompozit plakaların değişen grafit miktarına göre korozyon eğrileri

Şekil 5.36'da korozyon değerlerinin 1 mV/s tarama hızı ile elde edildiği Tafel eğrilerinin -600 mV ile 200 mV arasındaki bölümleri farklı bentonit katkıları için görülmektedir. Tablo 5.4'te ise bu değerlerin eğriler yardımıyla hesaplanmış sonuçları verilmiştir. Bentonit ilavesi ile korozyon değerleri mutlak şekilde artmakla birlikte bentonit miktarı artışı ile ilgili bir eğilim tespit edilememiştir. Ancak korozyon değerleri bu plakalar için beklenen $16 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ değerlerinin üzerine çıkmıştır. Bu özelliğin iyileştirilmesi gerekli görülmüştür.

Tablo 5.4. 140°C sıcaklıkta 80 MPa kalıplama basıncında sabit miktarda R5 reçinesi kullanılarak hazırlanmış plakaların korozyon direnci değerleri

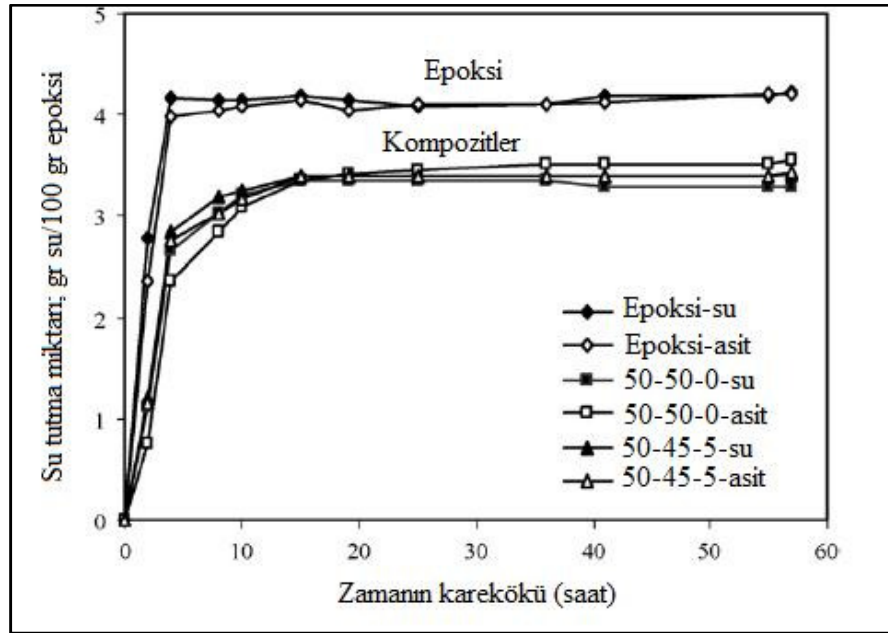
No	Polimer Türü	Polimer oranı	Grafit oranı	Bentonit oranı	Korozyon Direnci ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
1	R5	15%	85%	0	4,26
2	R5	15%	85%	5%	19
3	R5	15%	85%	10%	28,8
4	R5	15%	85%	15%	14,7
5	R5	15%	85%	20%	19,6

5.5.5. Bentonit İlavesi ile Su Tutma Kabiliyeti Ölçümleri

Su difüzyon mekanizması numunenin emdiği su miktarı ile ilişkilendirilmektedir. Bu konuda yapılan çalışmalardan faydalanılarak su tutma kapasitesi (%),

$$M (\%) = \frac{W - W_d}{W_d} \quad (5.13)$$

eşitliğinden hesaplanmıştır. Eşitlik 5.13’de M kuru numunenin % ağırlığı, W numunenin t anındaki ağırlığı ve W_d ise kuru numunenin ağırlığıdır. Fick’in difüzyon kanununa göre su tutma miktarı zamanın kare kökü ile doğru orantılı olarak bir artış göstermekte ve yaklaşık 100 saat sonra doyuma ulaşmaktadır.

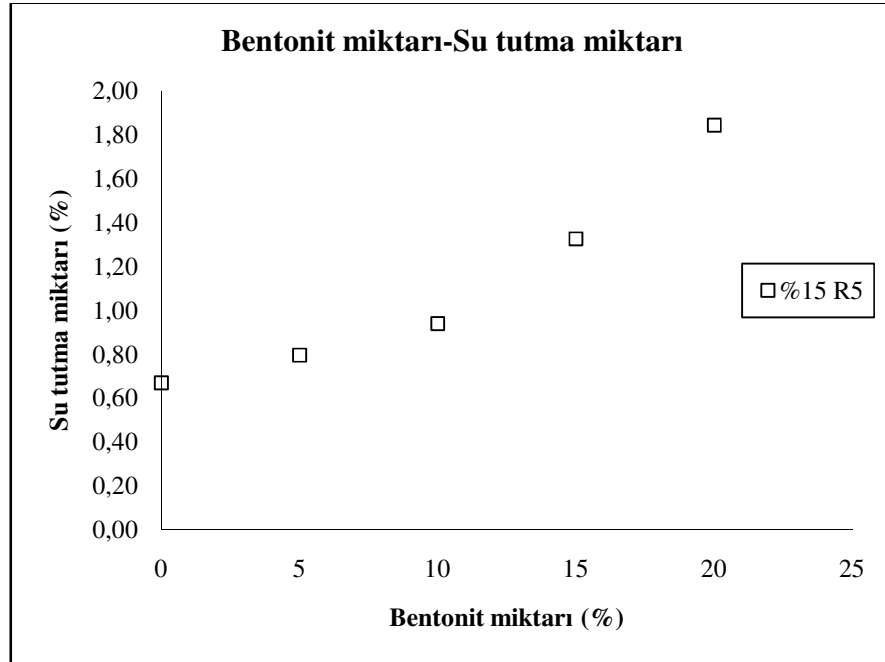


Şekil 5.37. Su tutma miktarının zamanla değişimini gösteren örnek bir grafik [Du et. al, 2008]

Malzemelerin nem tutma kapasiteleri ince numunelerin su içine daldırılması ile ölçülmektedir. Buna göre $15 \times 15 \text{ mm}^2$ 'lik numuneler kesilerek 0,5 mm kalınlığa 600 kum zımpara ile zımparalanmıştır. Daha sonra numuneler 80°C 'de vakumlu fırında içlerindeki nemin uzaklaştırılması amacıyla 1 saat bekletilmiştir. Ağırlık ölçümleri hassas terazi ile yapılan numuneler, 80°C sıcaklıktaki su dolu kabın içerisine daldırılmıştır. Numuneler 100 saat suda bekletildikten sonra kurutma kağıdı ile üzerlerindeki nem alınarak ölçüm yapılabilecek hale getirilmiştir. Numunelerin hassas terazi ile son ağırlıkları ölçülerek su tutma miktarları hesaplanmıştır.

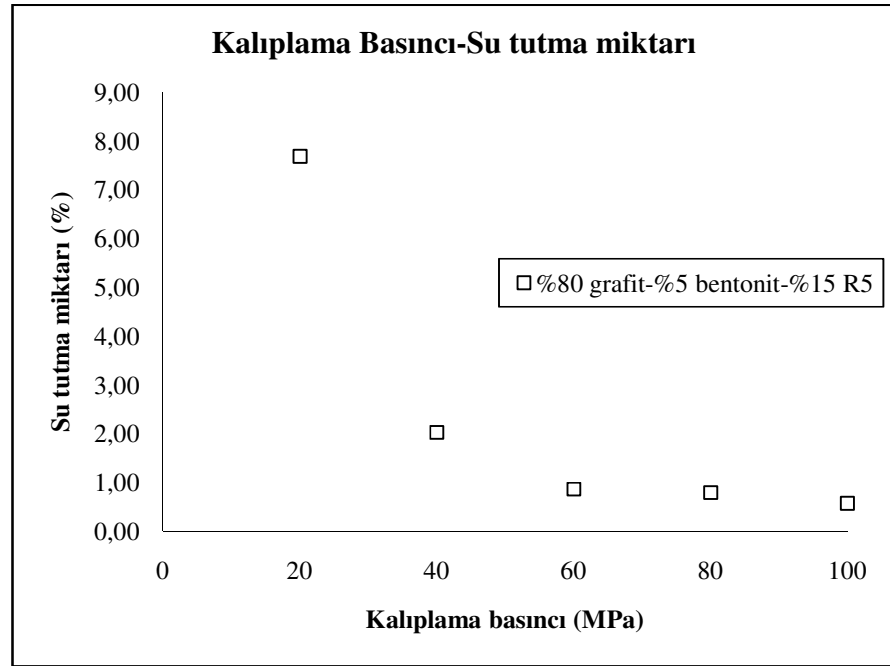
Bentonit katkısının su tutma kapasitesini arttırdığı Şekil 5.38'de görülmektedir. Dolayısıyla farklı oranlarda bentonit ilavesi ile yakıt hücresi içerisinde nem kontrolünün yapılabileceği düşünülmektedir. Bu oranlar bentonit ilave edilmeden önce %0,67 iken %20 bentonit ilavesi ile yaklaşık %1,90 seviyelerine ulaşmaktadır. Bipolar plakalar üzerindeki akış kanal genişlik, yükseklik ve derinliklerinin 1'er mm oldukları göz önünde bulundurulduğunda bu oranların plakalar için kontrol parametresi olarak yeterince büyük oldukları anlaşılmaktadır. Elektriksel iletkenliği yüksek mekanik

mukavemeti iyi bir plakada bu değerlerden belli oranlarda fedakarlık yapılarak su tutma mekanizmasını kontrol etmek mümkün olacaktır.



Şekil 5.38. 140°C sıcaklıkta 80 MPa kalıplama basıncında sabit miktarda R5 reçinesi kullanılarak hazırlanmış plakaların su tutma kabiliyeti değerlerinin bentonit miktarı ile değişimi

Bunun yanında kalıplama basıncı ile su tutma miktarı arasında nasıl bir ilişki olabileceğinin anlaşılabilmesi amacıyla da numuneler hazırlanmıştır. Burada elde edilen etki ise %8 gibi çok daha büyük bir oranı bulmaktadır. 60 MPa kalıplama basıncından daha büyük basınçlar için bu kompozisyona ait su tutma miktarında daha fazla bir artış görülmemektedir. Burada elde edilen değerler sadece bentonit katkısının etkisinden dolayı oluşmamaktadır. Malzemenin sıkıştırılma miktarının da su tutma kabiliyetini önemli ölçüde etkilediği düşünülmektedir (Şekil 5.39)



Şekil 5.39. 140°C sıcaklıkta sabit miktarda R5 reçinesi ve bentonit kullanılarak hazırlanmış plakaların su tutma kabiliyeti değerlerinin kalıplama basıncı ile değişimi

5.5.6. Bentonit İlavesi ile Hidrofobiklik Ölçümleri

Yakıt hücrelerinde üretilen suyun bipolar plaka akış kanallarını tıkamadan yine bu kanallar vasıtasıyla hücre dışına uzaklaştırılması gerekmektedir. Hidrofobik (su sevmeyen) yüzeyler suyun uzaklaştırılmasına katkı sağlayacaklardır. Hidrofilik (su seven) yüzeylerde ise su, kanalı enine bir şekilde kaplayarak gaz akış hacmini daraltacaktır. Bir süre sonra ise bu kanalların tamamen dolması ile birlikte yakıt hücresinde “flooding” adı verilen su taşması yüzünden çalışma tamamen duracaktır. İstenmeyen su taşmalarının önüne geçmek için hidrofobik malzemeler tercih edilmelidir.

Bunun görülebilmesi için yüzey temas açısı tespitine olanak sağlayan optik temas açısı ölçüm cihazı (CAM200) ile yapılan hidrofobiklik ölçümleri sonuçları Tablo 5.5’te sunulmuştur.

Tablo 5.5. 140°C sıcaklıkta 80 MPa kalıplama basıncında sabit miktarda R5 reçinesi kullanılarak hazırlanmış temas açısı değerleri

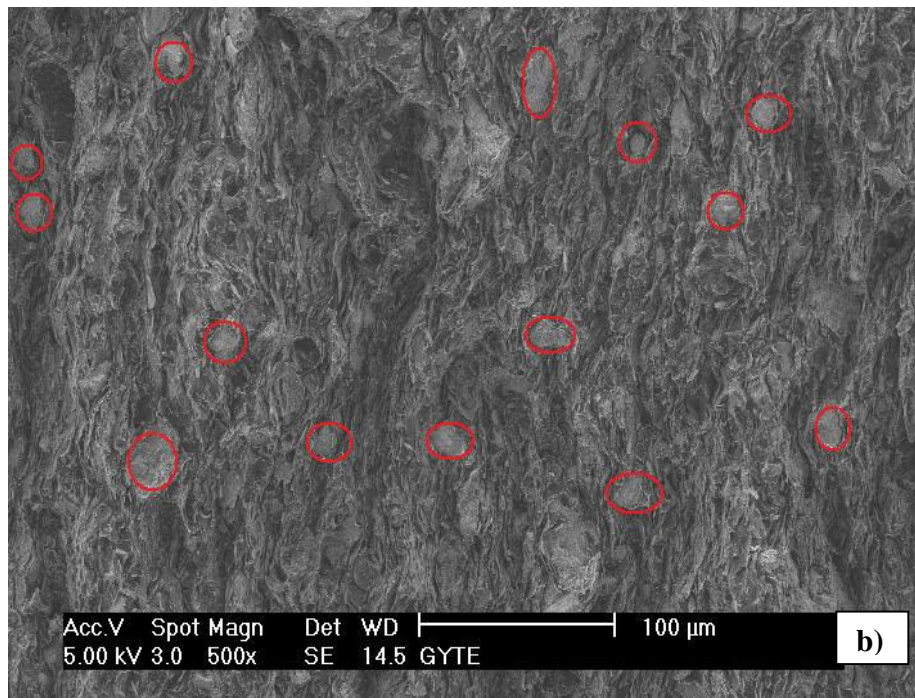
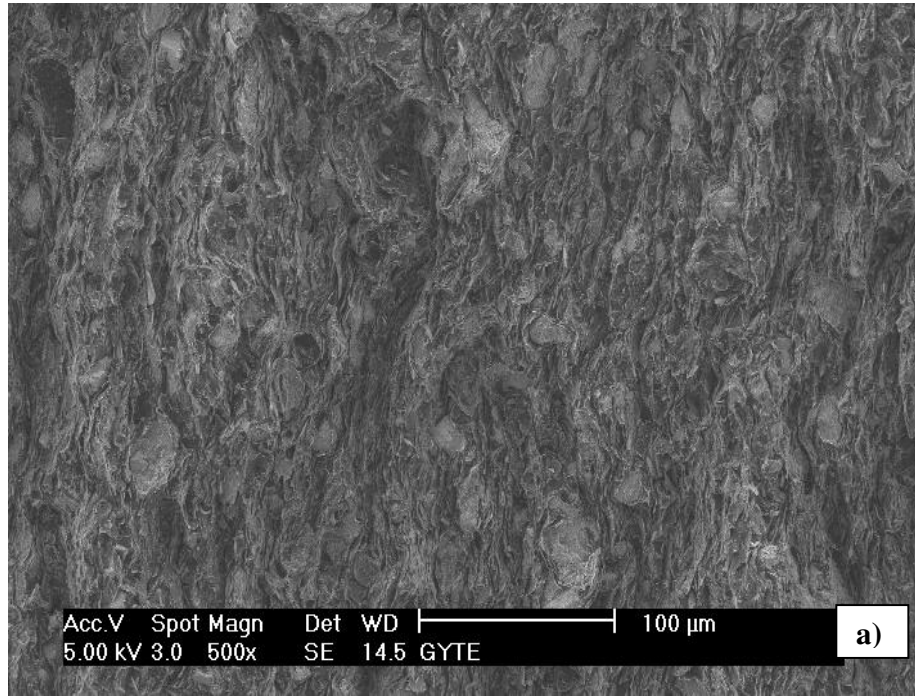
No	Grafit oranı	Bentonit oranı	Polimer oranı	Kalıplama basıncı (MPa)	Temas açısı (°)
1	%80	%5	%15	20	96,75
2	%80	%5	%15	40	77,67
3	%80	%5	%15	60	105,63
4	%80	%5	%15	80	75,79
5	%80	%5	%15	100	105,68
6	%65	%20	%15	80	76,27
7	%70	%15	%15	80	82,25
8	%75	%10	%15	80	94,08
9	%80	%5	%15	80	75,79
10	%85	%0	%15	80	79,75
11	%90	%0	%10	80	84,71
12	Referans	plaka*			85,07
13	Referans	plaka*			81,79

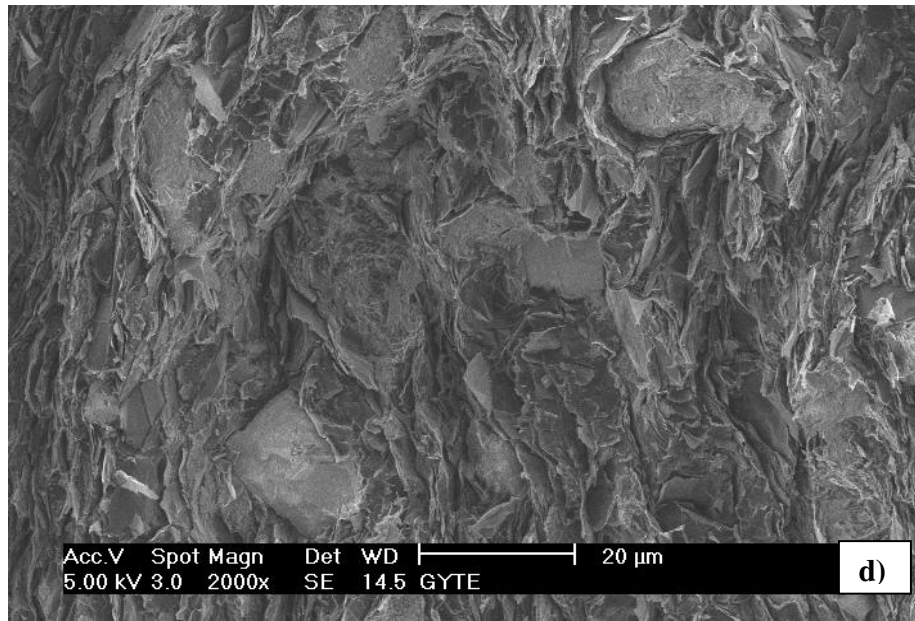
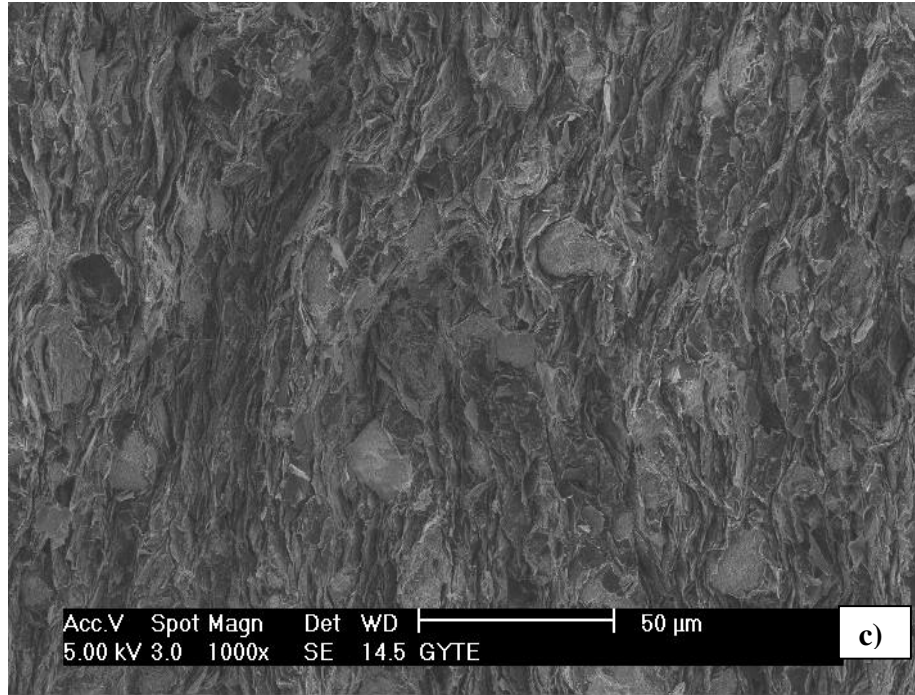
*Mevcut yakıt hücresi test istasyonunda kullanılmakta olan bipolar plaka

5.6. Bentonit İlaveli Numunelerin SEM görüntülerinin İncelenmesi

Malzemenin iç yapıya homojen olarak dağılıp dağılmadığının anlaşılması ve bentonit taneciklerinin yapı içerisine yerleşimlerini görmek amacıyla değişik kompozisyonlardaki numunelerin 500X, 1000X, 2000X ve 4000X büyütme ile SEM görüntüleri çekilmiştir. Buna göre 5.40.a'da %65 grafit-%20 bentonit-%15 R5 oranında hazırlanmış plakaların 500X büyütmedeki kırık yüzeyi görülmektedir. Şekil 5.40.b'de ise resimlerde tespit edilen bentonit tanecikleri işaretlenmiştir. Bu taneciklerin grafit polimer tabakalarının arasına yerleşerek iç gerilmeler oluşturduğu ve böylece yapının

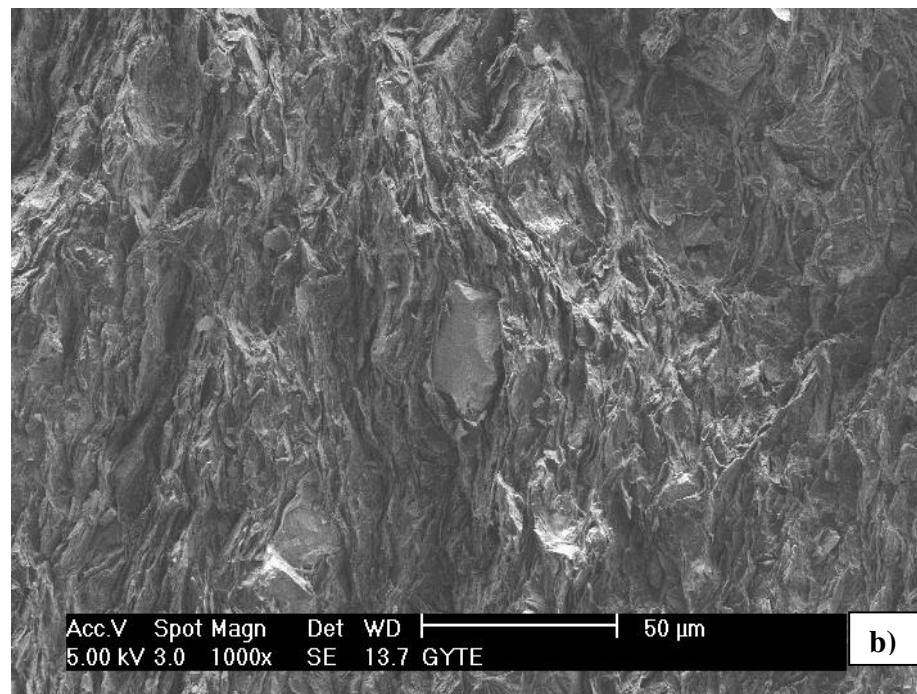
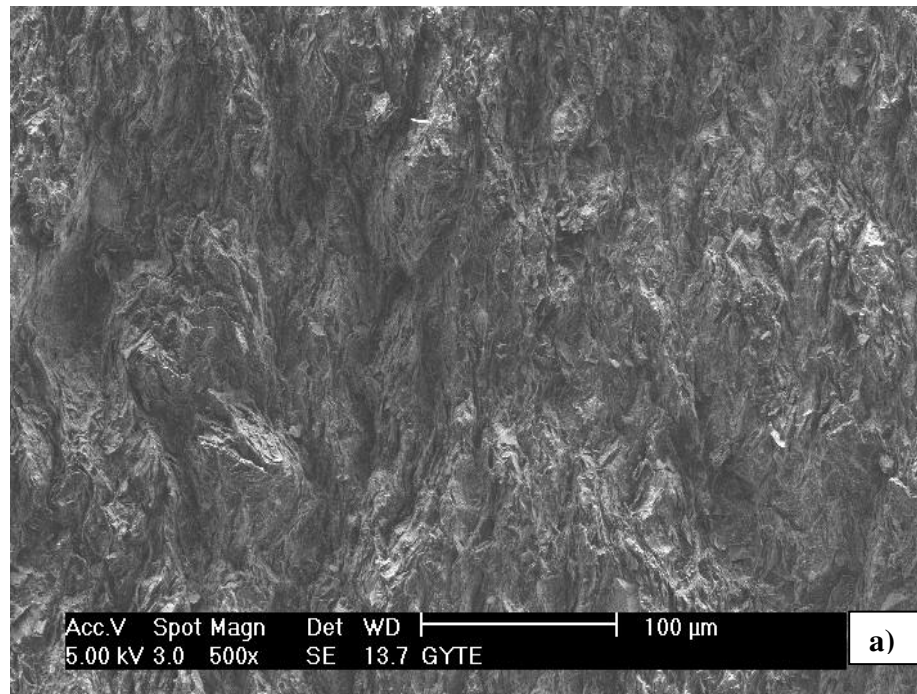
mukavemetine katkı sağladığı söylenebilecektir. Bunun yanında elektriksel iletkenlik değerlerinin ise yine katmanlar arası temasın bentonit taneleri tarafından düzensiz hale getirilmesi ile azaldığı düşünülmektedir. Şekil 5.40.b ve c aynı kompozisyon için 1000X ve 2000X büyütme değerlerine sahip resimlerdir. Şekil 5.40.d incelendiğinde buradaki bentonit tanelerinin yaklaşık 20 μm çapa sahip oldukları görülmektedir.

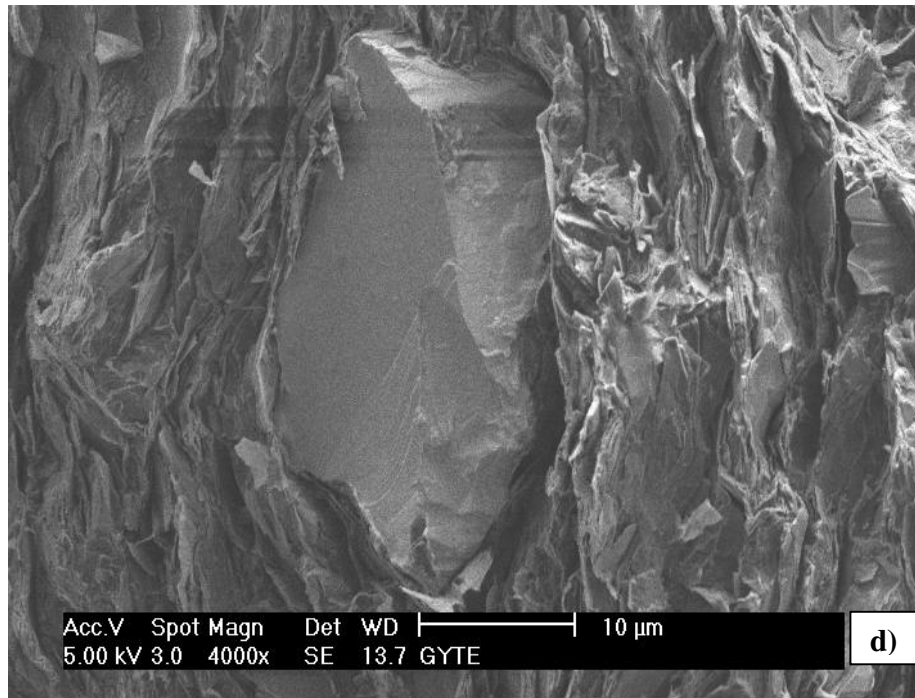
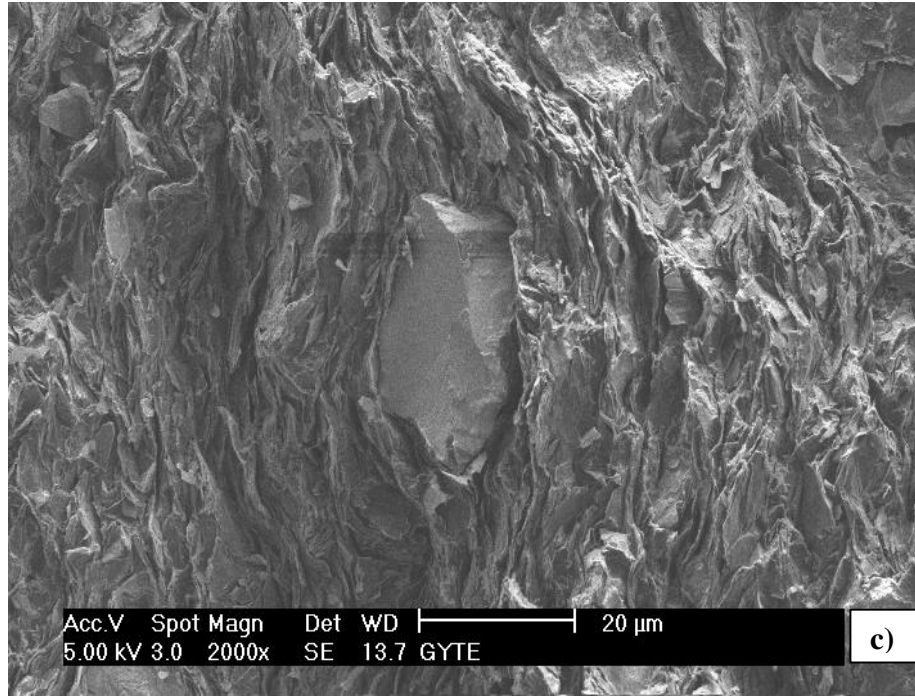




Şekil 5.40. 140°C sıcaklıkta 80 MPa kalıplama basıncı ile hazırlanmış %65 grafit-%20 bentonit-%15 R5 kompozisyona sahip plaka görüntüleri **a)** 500X **b)** 500X **c)** 1000X **d)** 2000X büyütme

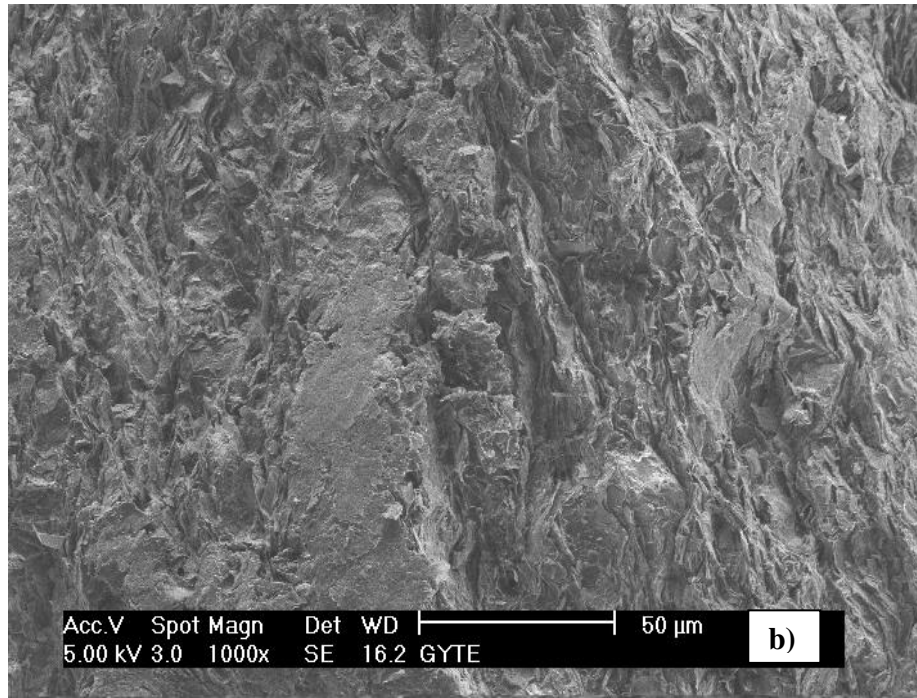
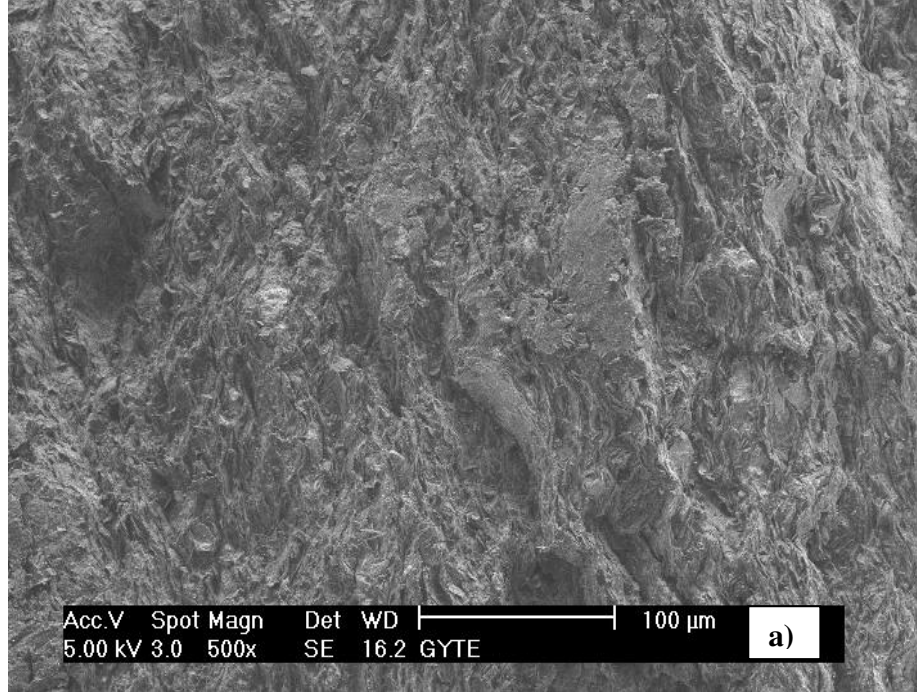
Şekil 5.41.a incelendiğinde bentonit tanelerindeki azalma miktarı net bir şekilde görülmektedir. Resimler büyütüldüğünde ise bentonit taneciklerinin yapı içerisine yerleşimi de daha belirgin hale gelmektedir (Şekil 5.41.b,c,d).

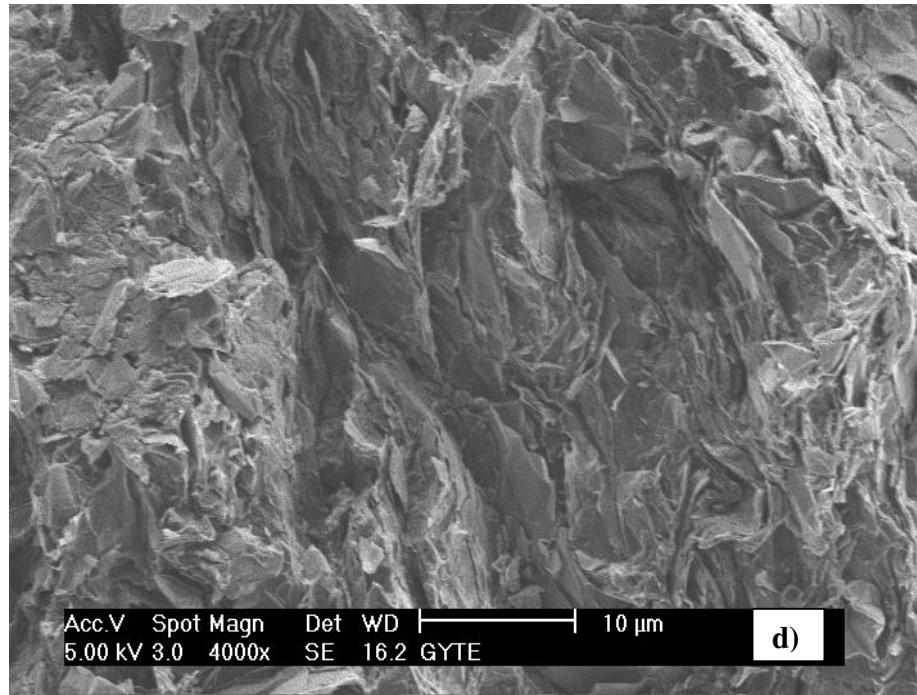
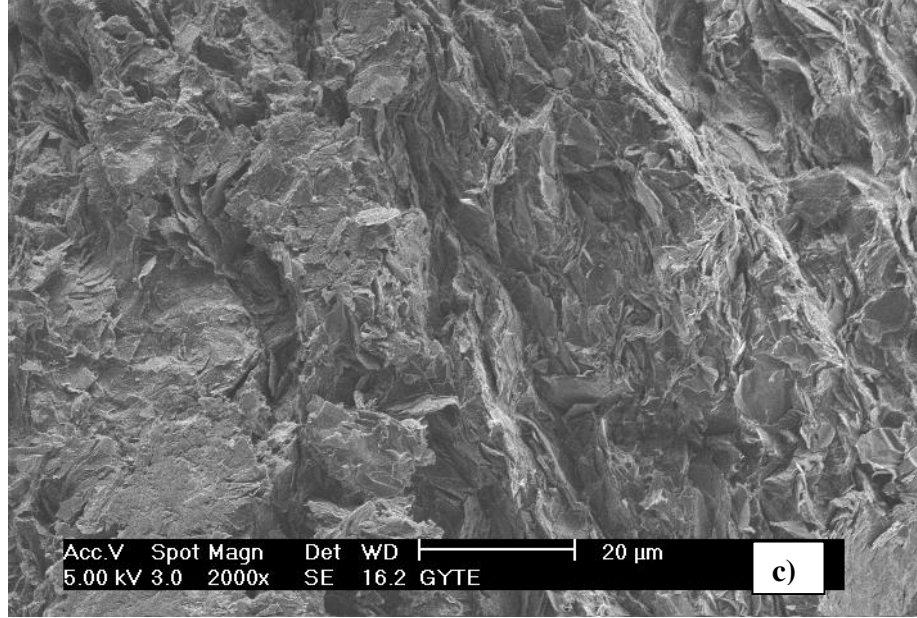




Şekil 5.41. 140°C sıcaklıkta 80 MPa kalıplama basıncı ile hazırlanmış %70 grafit-%15 bentonit-%15 R5 kompozisyona sahip plaka görüntüleri **a)** 500X **b)** 1000X **c)** 2000X **d)** 4000X büyütme

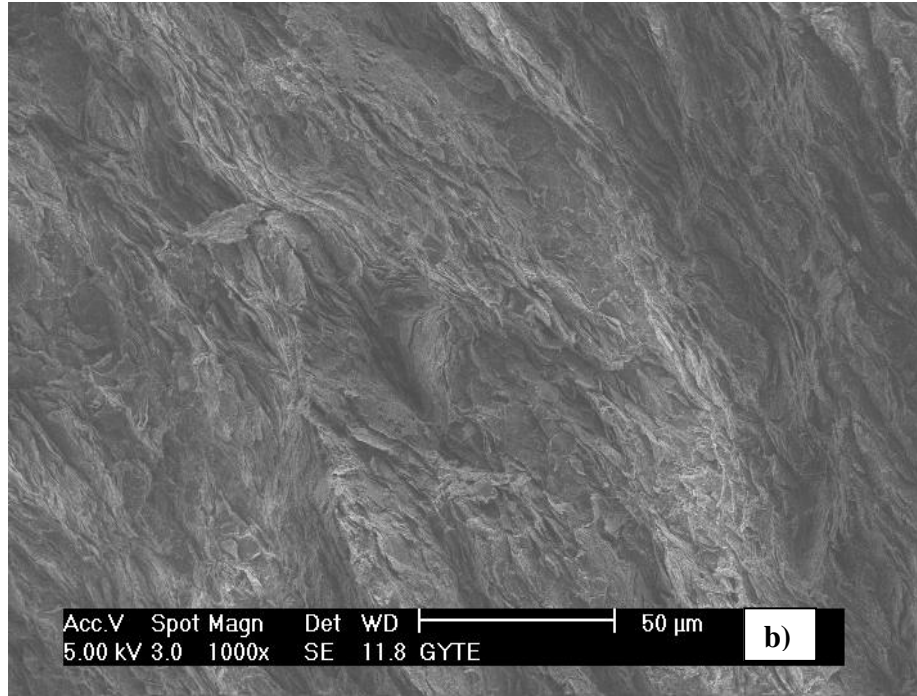
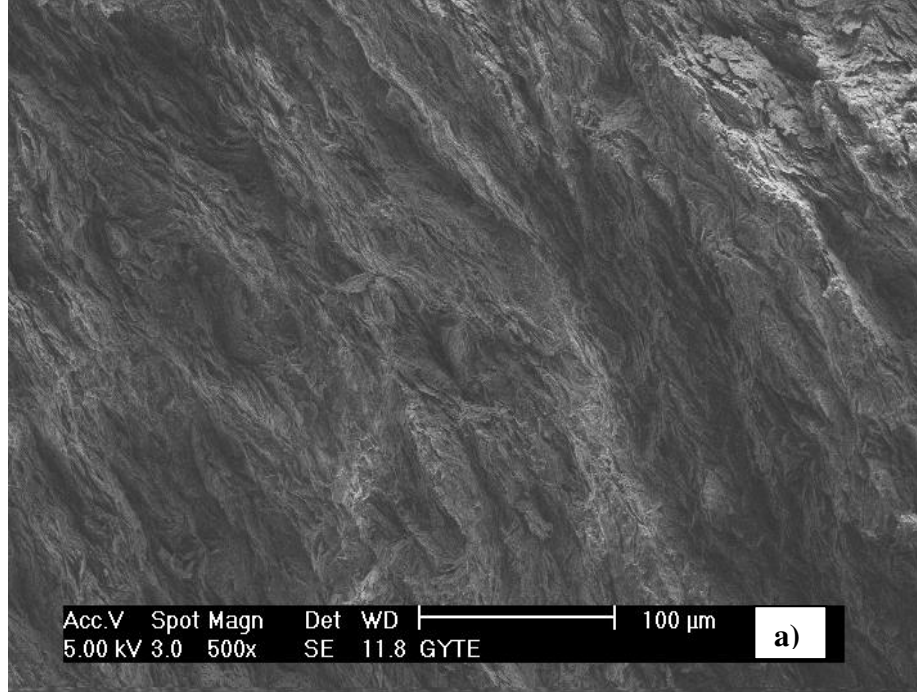
Şekil 5.42’de ise artık bentonit taneleri görüntü karelerinin içerisinde tespit edilememiştir.

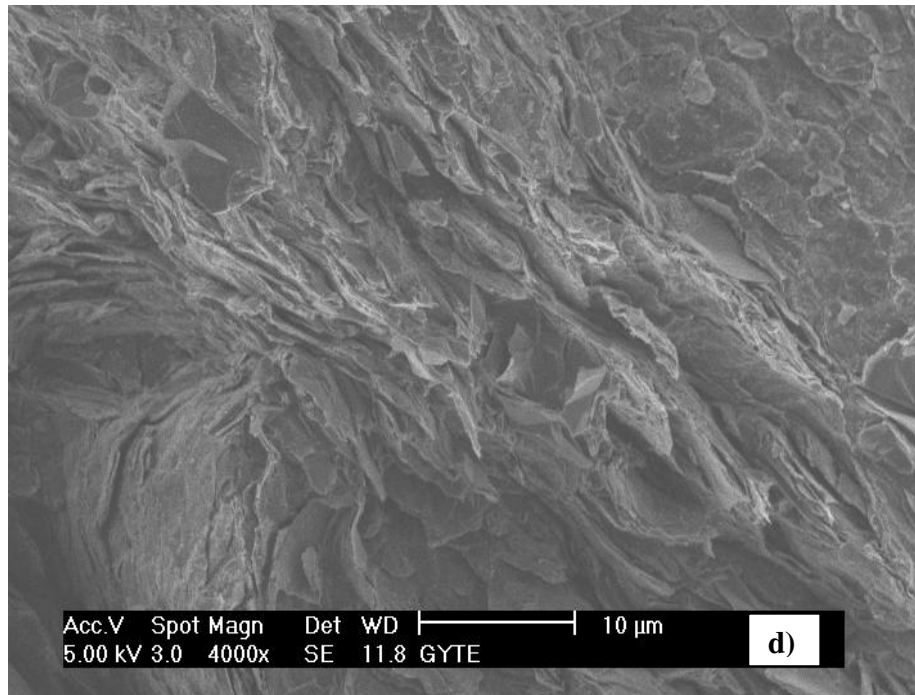
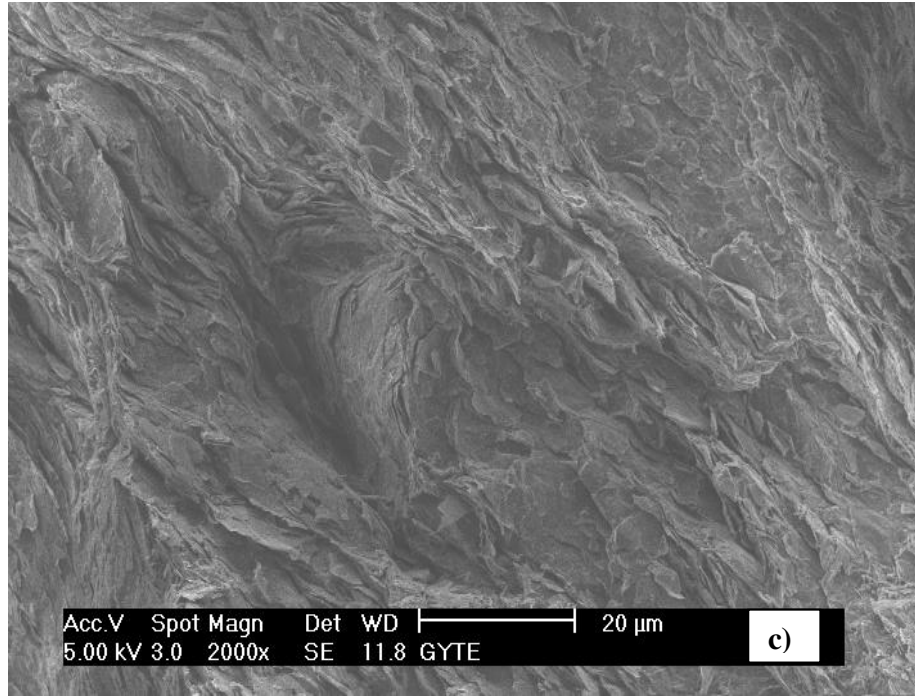




Şekil 5.42. 140°C sıcaklıkta 80 MPa kalıplama basıncı ile hazırlanmış %75 grafit-%10 bentonit-%15 R5 kompozisyona sahip plaka görüntüleri **a)** 500X **b)** 1000X **c)** 2000X **d)** 4000X büyütme

Şekil 5.43'de sadece grafit ve polimerden oluşan yapının ne derece düzenli olduğu ve yapı içerisinde de grafit tabakalarının yönelimleri görülmektedir.

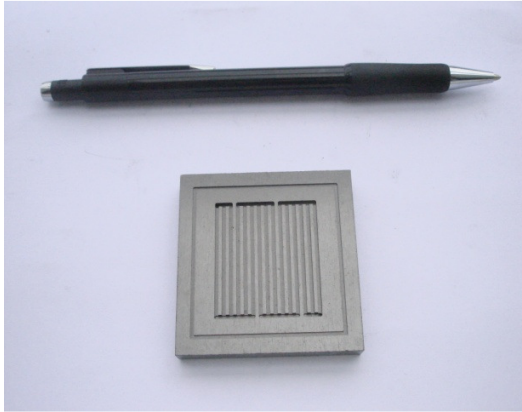




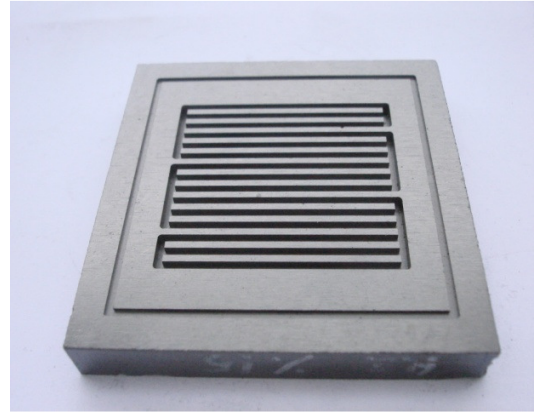
Şekil 5.43. 140°C sıcaklıkta 80 MPa kalıplama basıncı ile hazırlanmış %90 grafit-%0 bentonit-%10 R5 kompozisyona sahip plaka görüntüleri **a)** 500X **b)** 1000X **c)** 2000X **d)** 4000X büyütme

5.7. Bipolar Plakalar Üzerine Akış Kanallarının İşlenmesi

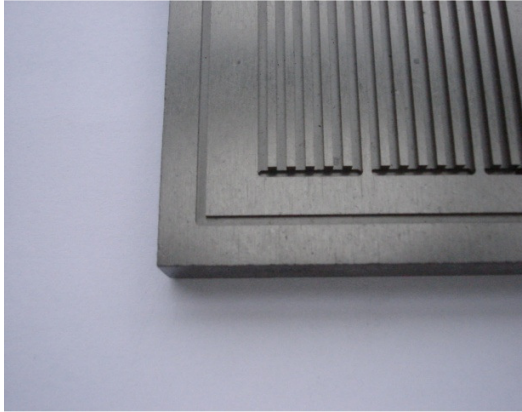
Farklı kompozisyona sahip plakalar üzerine akış kanalları işlenerek, plakaların işlenebilirliği gözlemlenmiştir. R1, R2, R3, R4 ve R5 reçineleri kullanılarak hazırlanmış plakaların üzerine iki tip akış kanalı işletilmiştir. Şekil 5.44’de farklı reçineler ve kompozisyonlar kullanılarak hazırlanmış üzerlerine havuz tipi akış kanalı işlenmiş plakaların farklı açılardan çekilmiş görüntüleri bulunmaktadır. Serpentin tipi akış kanalları işlenmiş plaka görüntüleri ise Şekil 5.45’de görülebilmektedir. Ticari bakalit ile üretilmiş plakaların kanal işlenmiş görüntülerinin resimleri ise Şekil 5.46’da sunulmuştur. Şekil 5.47’de ise yakıt hücresi testine hazır bentonitli plakaların resimleri görülmektedir.



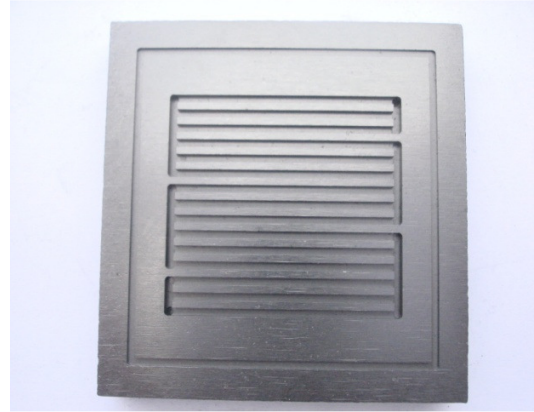
(a) Havuz tipi akış kanalı işlenmiş plaka



(b) Havuz tip akış kanalı işlenmiş plaka

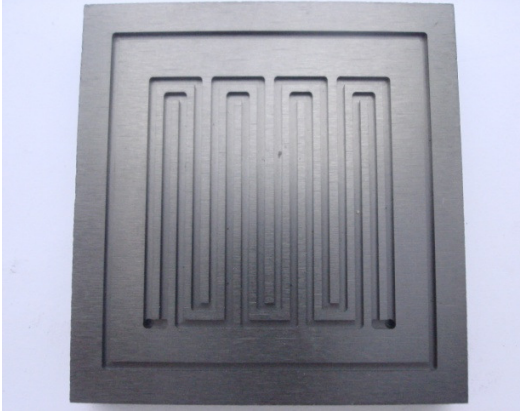


(c) Havuz tipi akış kanalı işlenmiş plaka

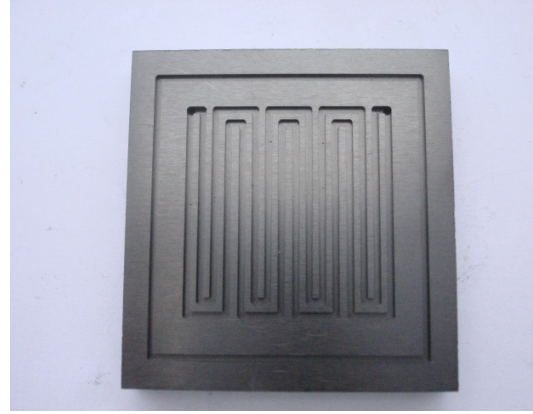


(d) Havuz tipi akış kanalı işlenmiş plaka

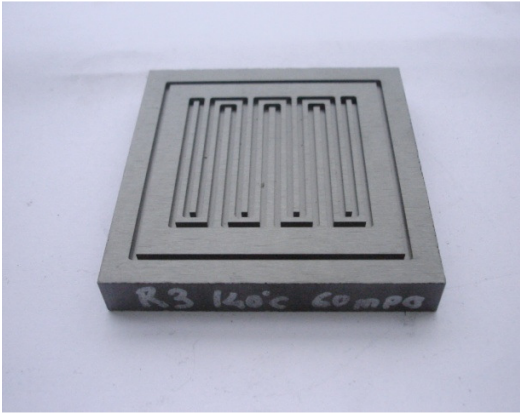
Şekil 5.44. 140°C sıcaklıkta 80 MPa basınçta (a) R1 (%15)-grafit (%85) (b) R2 (%15)-grafit (%85) (c) R3 (%15)-grafit (%85) (d) R1 (%25)-grafit (%75) kompozisyonunda üretilen, üzerine akış kanalı işlenmiş plakaların görüntüleri



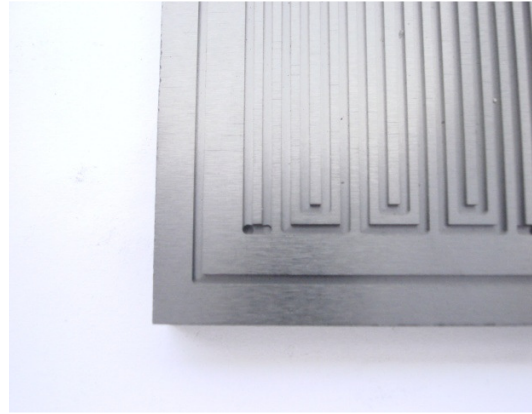
(a) Serpentine tipi akış kanalı işlenmiş plaka



(b) Serpentine tipi akış kanalı işlenmiş plaka



(c) Serpentine tipi akış kanalı işlenmiş plaka

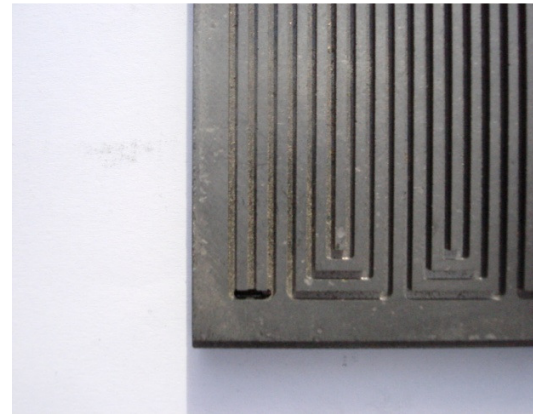


(d) Serpentine tipi akış kanalı işlenmiş plaka

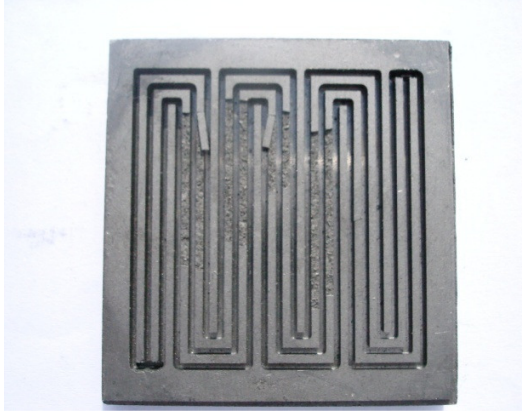
Şekil 5.45. 140°C sıcaklıkta 80 MPa basınçta (a) R1 (%15)-grafit (%85) (b) R2 (%15)-grafit (%85) (c) R3 (%25)-grafit (%75) (d) R1 (%25)-grafit (%75) kompozisyonunda üretilen, üzerine akış kanalı işlenmiş plakaların görüntüleri



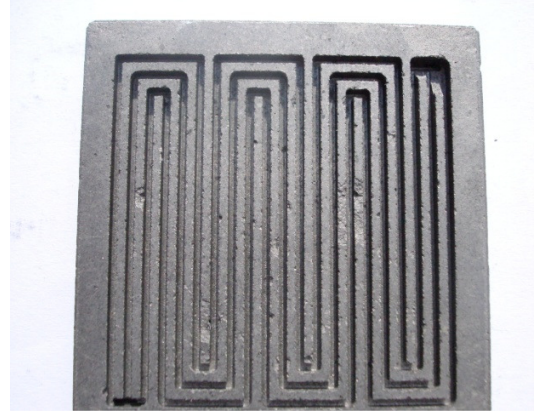
(a) Akış kanalı işlenmiş plaka



(b) Akış kanalı işlenmiş plaka

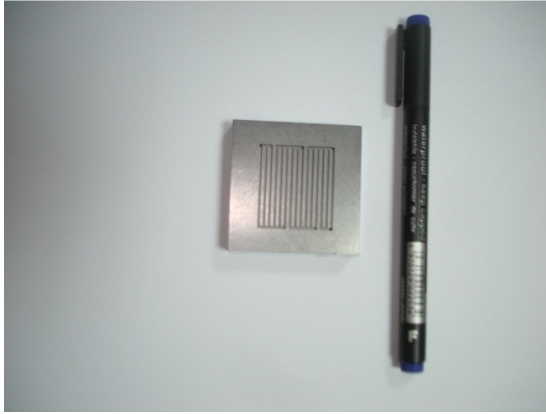


(c) Akış kanalı işlenmiş plaka



(d) Akış kanalı işlenmiş plaka

Şekil 5.46. 120°C sıcaklıkta 60 MPa basınçta **a)** ticari bakalit(%15)-grafit(%85) **b)** ticari bakalit(%10)-grafit(%90) **c)** ticari bakalit(%20)-grafit(%80) **d)** ticari bakalit(%20)-grafit(%80) kompozisyonunda üretilen işlenmiş plakaların görüntüleri

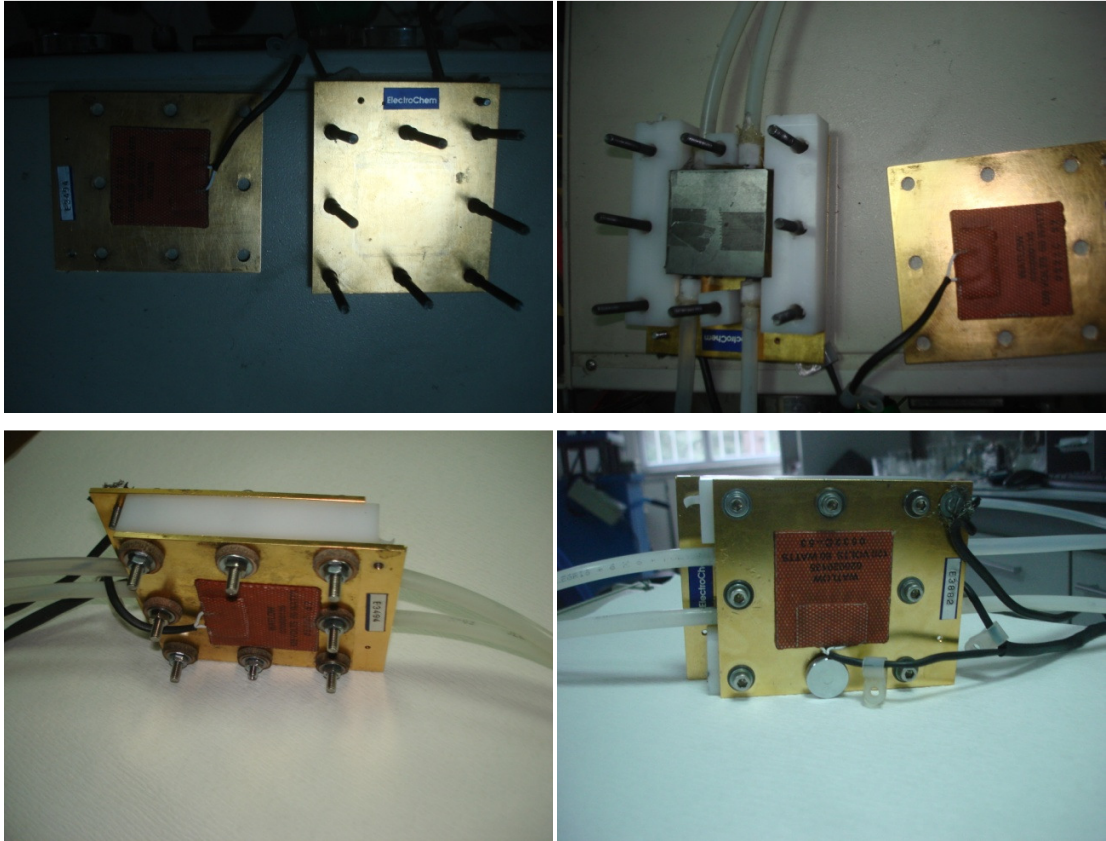


Şekil 5.47. 140°C sıcaklıkta 80 MPa basınçta kalıplanmış R5 (%15)-bentonit (%5)-grafit (%80) kompozisyonunda üretilmiş plakaların **a)** ölçeklendirilmiş görüntüsü **b)** gaz giriş-çıkış manifoldu ve termokupl cihazı ölçüm girişi

Şekil 5.44, 5.45 ve 5.47 incelendiğinde reçineler kullanılarak hazırlanmış plakaların yüzeylerine kanal işlenmesi sırasında kırılma, çatlama, kopma gibi problemlerin yaşanmadığı görülmektedir. Ancak grafit-ticari bakalit kompozitin işlenmesi sırasında malzemenin gevrek yapısından dolayı zorluklar yaşanmıştır. Polimer oranı düşük plakaların işlenmesi sırasında yüzey kırıklarının yanı sıra bölgesel kopmalar da meydana gelmiştir (Şekil 46 c,d).

5.8. Yakıt Hücresi Testleri

Üretilen plakaların yakıt hücresi performansının görülebilmesi amacıyla yakıt hücresi içerisinde çalıştırılarak testleri yapılmıştır. Bu testler için “Compact Fuel Cell Test System 850 C” marka/model test istasyonu kullanılmıştır. Yakıt hücresi için MEA yakıt hücresi laboratuvarlarında hazırlanmıştır. Katalizör olarak Tanaka (%36 Pt %64 C) karbon destekli Pt katalizör kullanılmıştır. Membranın anot ve katot tarafları aynı özellikte katalizör ile kaplanmıştır. MEA’ların katalizör yükü sabit olup $0,4 \text{ mg/cm}^2$ ’dir. Gaz difüzyon tabakası Freudenberg C2 kodlu ticari karbon kağıdıdır. Membran ise Nafion 112 olarak seçilmiştir.



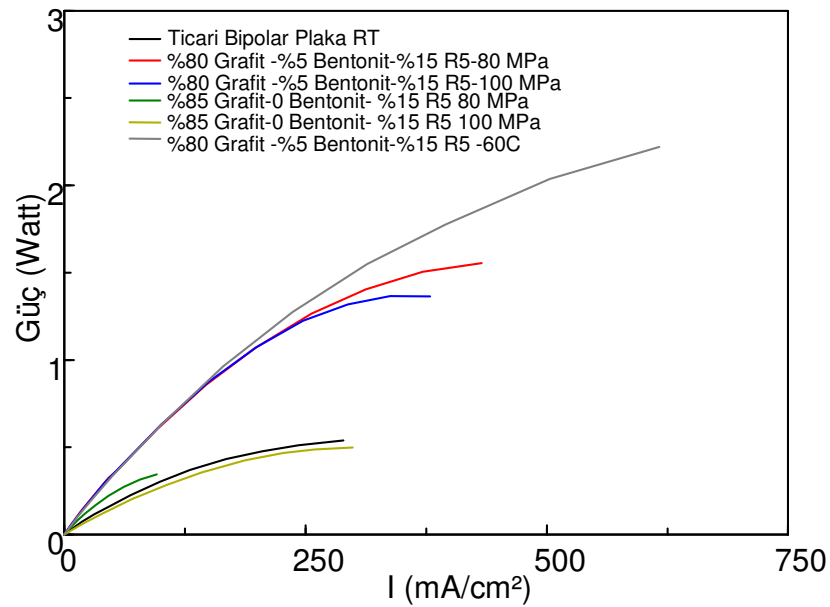
Şekil 5.48. Bipolar plakaların yakıt hücresi içerisine yerleştirilmesi ve yakıt hücresi bağlantıları

Basılmış olan standart MEA’lar önce ticari bipolar plakalarla (Poco grafit) daha sonra da laboratuvarımızda üretilmiş olan farklı oranlarda grafit-polimer içeriği bulunan

bipolar plakalarla denenmiştir. Yapılan elektrokimyasal karakterizasyon sırasında 1 V ile 0,4 V arasında tarama yapılarak akım yoğunluğu-potansiyel ve güç-potansiyel eğrileri elde edilmiştir. Yapılan deneylerin karşılaştırmalı sonuçları aşağıdaki tablo ve grafiklerde verilmiştir.

5.8.1. Yakıt Hücresi Performans Testleri

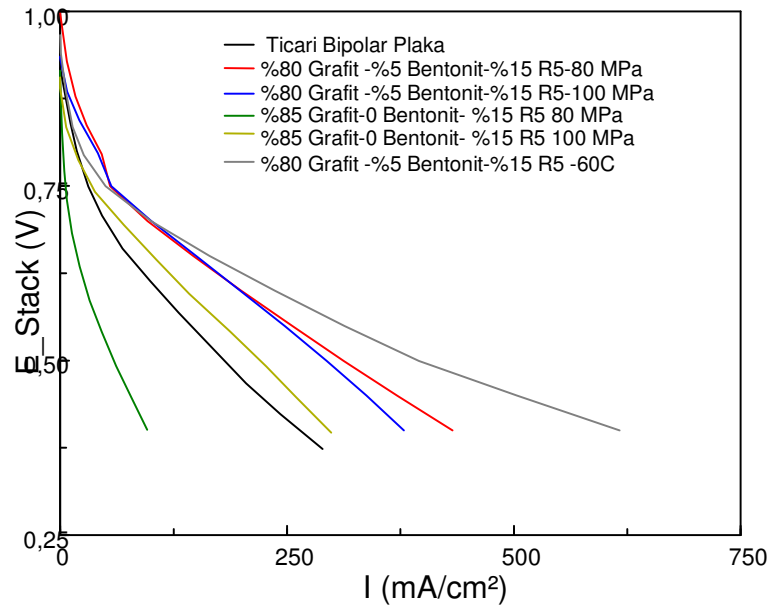
Üretilen yakıt hücrelerinden bazıları için yakıt hücresi testleri gerçekleştirilmiş ve tafel eğrileri ile güç grafiği Şekil 5.49 ile 5.50’de verilmiştir. Buna göre yakın kalıplama basınçları ile üretilmiş bu plakaların zaten yakın olan elektriksel iletkenlik değerlerinden sonra yakıt hücresi performansları da birbirlerine oldukça yakın değerler almıştır. Hemen hemen bütün plakaların yakıt hücresi performansları ticari plakadan daha iyi çıkmıştır. Ticari plakanın testleri de aynı şartlarda üretilmiş MEA’lar ile gerçekleştirilmiştir. Burada belirtilmesi gereken önemli bir nokta ise bu plakaların “POCO grafit” olarak bilinen ve gözeneksiz grafitten imal edilmiş olmasıdır.



Şekil 5.49. Farklı kompozisyonlarda hazırlanmış bipolar plakaların akım yoğunluğu ile elde edilen güç değerleri

PEM yakıt hücresine göre düşük olan bu değerlerin sebebi üretilmiş olan MEA’ların 60°C’den sonra bozunarak performans testlerine izin vermemiş olmasıdır.

Bu yüzden oda sıcaklığında gerçekleştirilen deneylerin gerçek yakıt hücresi ortamında daha iyi performans göstereceği bilinmektedir. Buna göre sadece %5 bentonitli plakanın performans ölçümü 60°C’de yapılmış ve söylendiği gibi oda sıcaklığı performansının oldukça üstünde çıkmıştır. Burada amaçlanan sadece ticari plaka ile bir karşılaştırmanın yapılabilmesidir.



Şekil 5.50. Farklı kompozisyonlarda hazırlanmış bipolar plakaların tafel eğrileri

Tablo.5.6. Yakıt hücresi performans testleri sonuçları

	Ticari Bipolar Plaka	%80 Grafit - %5 Bentonit- %15 R5-80 MPa	%80 Grafit - %5 Bentonit- %15 R5-100 MPa	%85 Grafit-0 Bentonit- %15 R5-80 MPa	%85 Grafit-0 Bentonit- %15 R5-100 MPa	%80 Grafit - %5 Bentonit- %15 R5-80 MPa (60°C)
Akım Yoğunluğu (mA/cm²)	200	330	290	100	260	530
Güç (W)	0,55	1,6	1,35	0,3	0,5	2,25

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında yakıt hücresinde kullanılmak üzere klasik sıcak presleme yöntemiyle bipolar plakalar üretilmiştir. Literatür çalışmalarından farklı olarak özel reçinelerin yanında dolgu malzemesi olarak da bentonit kullanılmıştır. Buna göre yakıt hücrelerinde çalışabilecek mükemmel mekanik özelliklere sahip, elektriksel iletkenliği iyi, gaz geçirgenlik değerleri çok düşük, yakıt hücrelerinde yeterli performans gösterebilecek plakalar grafit-polimer kompozit malzeme ile üretilmiştir. Bunun yanında yakıt hücresi içerisinde istenen miktarlarda ilavesi ile su yönetimine katkısı olacak bentonit kullanılmıştır.

Deneylerin ilk bölümlerinde malzeme karakteristikleri tanınmaya çalışılmış ve farklı üretim yöntemleri üzerinde durulmuştur. Toz karıştırma, kalıplama, presleme ve numune eldesi konusunda önemli tecrübeler edinilmiştir. 2,5 saat süren numune üretim aşamaları yarım saate düşürülerek grafit-polimer kompozitleri için hızlı sayılabilecek bir üretim mekanizması oluşturulmuştur.

Çalışmalarda bir kimya firmasında temin edilen beş farklı novalak reçine, ABS, PP ve bentonit katkısı kullanılarak numuneler hazırlanmış ve analizleri yapılmıştır. Ticari bakalit ile hazırlanan numunelerin analiz sonuçlarının beklentilere uygun görülmesi dolayısıyla bir süre daha üretime devam edilmiştir. Plakaların elektriksel iletkenlik verilerinin minimum kriterleri sağlamış olmasına rağmen mukavemet değerleri hedeflenen seviyelere ulaştırılamamıştır. Ayrıca ABS, PP, VAE ile yapılan çalışmalarda toz karışımı hazırlanmasında sorunlarla karşılaşmıştır. Üretilen plakaların ise gerek elektriksel iletkenlik değerleri gerekse mukavemet değerleri düşük olduğundan bu polimer türleri ile üretime devam edilmemiştir.

Yapılan tüm çalışmalarda literatür çalışmaları ile paralel olarak polimer oranındaki artışın eğme mukavemetini arttırdığı gibi elektriksel iletkenliği düşürdüğü tespit edilmiştir. Bu tespit doğrultusunda yakıt hücrelerinde bipolar plaka malzemesi olarak kullanılabilecek, kriterlere uygun kompozisyonlar denenerek performans analizleri yapılmıştır. Elektriksel iletkenlik ve mekanik mukavemet değerleri iyi olan

plakalara bentonit ilavesi ile gaz geçirgenlik değerlerinde iyileştirmeler yapılabileceği gösterilmiştir.

Novalak reçineler ile yapılan çalışmalar genellikle birlikte irdelenmiştir. Bu reçinelerin kimyasal özellikleri birbirlerine yakın olduğu için kalıplama sıcaklıkları çalışmalar sırasında aynı bulunmuştur. R1 numunesi ile üretilen numuneler düşük polimer oranlarında elektriksel iletkenlikleri yüksek plakaların üretimine uygundur. 100 MPa kalıplama basıncı ile 103,99 S/cm'lik değer ile en iyi elektriksel iletkenlik numunesi üretilmiştir. %25 polimer oranına sahip numunelerle karşılaştırıldığında ise eğme mukavemeti değerinin düşük görülmesi, polimer oranının artırılması gerektiğini göstermektedir. En iyi mekanik mukavemet değeri ise beklenildiği gibi polimer oranı en yüksek olan (%25) numunelerde 59,48 MPa gibi oldukça iyi bir değer olarak elde edilmiştir.

Seçilmiş olan R1 numune kompozisyonları ile üretilen korozyon numunelerinin ve gaz geçirgenlik değerlerinin de üretim kriterlerine uygun olduğu tespit edilmiştir. Bu değerlerle birlikte iletkenlik ve mukavemet değerlerinin karşılaştırması yapıldığında 80 MPa kalıplama basıncı ile %15 oranında R1 reçinesi kullanılarak üretilen plakaların yakıt hücresi için ideal olacakları düşünülmektedir (76,34 S/cm iletkenlik, 52,00 MPa mukavemet).

R2 reçinesi ile yapılan analizler sonucunda ise bu numunelerin elektriksel iletkenlik performanslarının R1'den kötü olduğu ancak mekanik mukavemet değerlerinin ise daha iyi olduğu anlaşılmıştır. Her iki reçinede de yüksek kalıplama basınçlarının(100 MPa) numunelerin mekanik mukavemet değerlerine olumlu katkı sağlamadığı aksine dramatik bir şekilde bu değerleri düşürdüğü görülmüştür. Buna rağmen R2 reçinesi ile 60 MPa kalıplama basıncında %15'lik oranlarla plaka üretilerek yakıt hücresinde kullanmak mümkündür (74 S/cm iletkenlik, 61,59 MPa mukavemet).

R3 ile oluşturulan %15 polimerli kompozisyon 80 MPa kalıplama basıncı ile hazırlandığında bu üç reçine arasında en iyi performans gösteren numune olmuştur

(80,08 S/cm iletkenlik, 53,20 MPa mukavemet). Seçilmiş kompozisyonlarla hazırlanmış numune korozyon ve gaz geçirgenlik değerlerinin de iyi oldukları bulunmuştur.

R4 reçinesi yüksek polimer katkısı ile iyi mekanik mukavemet değerleri vermesine rağmen elektriksel iletkenlik değerleri olarak yeterli bulunmamıştır. Gaz geçirgenlik değerlerinin de diğer numunelerden çok daha düşük performans göstermiş olması bu reçineden istenen değerlerin elde edilemediğini göstermektedir.

Novalak reçinelerden R5 ile sadece %10 polimer oranına sahip numuneler hazırlanırken bunun yanında bentonit ilaveli numuneler hazırlanmıştır. Diğer reçinelerle karşılaştırıldığında en iyi performanslar R5 reçinesi ile elde edilmiştir. %10'luk polimer oranına rağmen 49 MPa gibi oldukça yüksek eğme mukavemeti elde edilmiş olması R5 reçinesinin plaka üretimi için en uygun kompozisyon malzemesi olduğunu göstermiştir. Farklı kalıplama basınçlarında üretilen %10 polimere sahip R5 kompozisyonlarından 20 MPa kalıplama basıncı ile hazırlanan hariç tümü 100 S/cm sınırını geçmeyi başarmıştır (örn. 60 Mpa kalıplama basıncı ile hazırlanan numuneler için elektirksel iletkenlik 126,31 S/cm, eğme mukavemeti 47,67 MPa). Eğme mukavemetleri de DOE'nin 25 MPa olarak belirlediği 2015 hedeflerinin oldukça üzerinde olmakla birlikte Plug Power hedefine de çok yakındır.

Yukarıdaki performansları sergileyen numunelerin bazı özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla bentonit katkısı kullanılarak çalışmalar yapılmıştır. Sadece bentonit katkısının hangi parametreye ne oranda etki ettiğinin anlaşılabilmesi için çalışmalar yapıldığından bütün polimer türleri yerine seçilmiş polimelerle bentonitli numune üretilmiştir. Buna göre ilk çalışmalar R3 reçinesi içine %5,10,15 ve 20 oranında bentonit ilave edilerek bentonit katkısının etkileri incelenmiştir. %5 oranında bentonit ilavesi mekanik mukavemette bir miktar artışa sebep olmaktadır. Ancak bentonit ilavesinin artışı ile birlikte eğme mukavemeti daha fazla artış göstermemektedir. R5 ile yapılan analizlerde bentonit katkısının elektriksel iletkenliğe olumlu bir katkısı tespit edilmemiştir. Ancak gaz geçirgenlik değerlerinin 10^{-7} mertebelerinden 10^{-9} mertebelerine düşürülmesini sağlamıştır. Burada bentonit bir yalıtım elemanı olarak davranmış ve performans artışına sebep olmuştur.

R3 reçinesi içine bentonit ilavesi ile yapılan çalışmalarda ise bu reçine için %10'luk bentonit katkısının elektriksel iletkenliği ve mekanik mukavemeti arttırdığı görülmüştür. Bu kompozisyondan %10 bentonit katkılı 80 MPa kalıplama basıncı ile %15 polimer kullanılarak hazırlanan numuneler üretim için iyi olarak görülmektedir (74,50 S/cm iletkenlik, 64,46 MPa mukavemet).

Elde edilen sonuçlara göre özellikle elektriksel iletkenlik ve mekanik mukavemet değerleri yüksek, diğer kriterlere de uygun bipolar plaka üretmek mümkün olmuştur. Bu değerlerin iyileştirilebilmesi farklı katkı malzemeleri ile mümkün olabileceği gibi fiber dolgu kullanılması ile de mümkün görülmektedir.

Dolgu malzemesi olarak sodyum bentonitin 50 kg'lık paketinin 5 TL gibi bir maliyete sahip olması polimer veya grafit miktarındaki azalma ile birlikte yüksek miktarlardaki üretimlerde maliyete önemli katkılar sağlayacaktır. Ayrıca bentonitin Türkiye'de üretiliyor olması da gerek temin kolaylığı gerekse ülke ekonomisine katkı sağlaması açısından önemli görülmektedir.

Tüm bunların yanında düşük malzeme ve üretim maliyetlerine rağmen bipolar plaka işleme maliyetinin de hala çok yüksek seviyelerde olması büyük bir sorundur. Buna göre kanal işleme maliyetinden kurtularak doğrudan kanallı plaka üretiminin yapılması gerekmektedir. Sıcak presle kalıplama yönteminde elektriksel iletkenlik düşük polimer oranı ile sağlanırken, plastik enjeksiyonla kalıplama yöntemiyle hem daha hızlı hem daha düşük maliyetli plakaların üretilebileceği düşünülmektedir. Ancak bunun için plastik enjeksiyon içinde kullanılacak polimer oranının düşük seviyelere indirilmesi zorunluluğu vardır.

KAYNAKLAR

[1] Wand George. "Fuel Cells History, part 1" (PDF). Johnson Matthey plc. p. 14. http://www.fuelcelltoday.com/media/pdf/archive/Article_1104_Fuel%20Cell%20History%20Part%201.pdf.

[2] Grove, William Robert "On Voltaic Series and the Combination of Gases by Platinum", Philosophical Magazine and Journal of Science vol. XIV (1839), pp 127-130.

[3] Grove, William Robert "On a Gaseous Voltaic Battery", Philosophical Magazine and Journal of Science vol. XXI (1842), pp 417-420.

[4] Carrette L., Friedrich K.A., Stimming U., Fuel Cells 2001, 1, No.1.

[5] Online, Science (2008-08-02), "2008 - Cathodes in fuel cells". Abc.net.au. UTC Power "The PureCell 200 - Product Overview" http://www.utcpower.com/fs/com/bin/fs_com_Page0,11491,0122,00.html.

[6] EP patent 0950075, "Electrolytic Membrane, Method of Manufacturing it and Use", granted 2003-02-12 , assigned to DSM].

[7] "Water_and_Air_Management". Ika.rwth-aachen.de. http://www.ika.rwth-aachen.de/r2h/index.php/Water_and_Air_Management_for_Fuel_Cells. Retrieved 2009-09-21.

[8] "Fuel Cell School Buses: Report to Congress" (PDF). http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/epact_743_fuel_cell_school_bus.pdf. Retrieved 2009-09-21.

[9] Milewski J., Miller A., Sałaciński J., Badyda K. Influence of the Fuel Utilization Factor on the Performance of Solid Oxide Fuel Cell Hybrid Systems. Chemical and Process Engineering 27 (2006) 237-254.

[9] Milewski J., Świrski K. Modelling the SOFC behaviours by artificial neural network.

International Journal of Hydrogen Energy 34 (2009) 5546-5553.

[10] Milewski J., Lewandowski J., Miller A. Reducing CO₂ emission from a coal fired power plant by using a molten carbonate fuel cell. Chemical and Process Engineering 30 (2009) 341-350.

[11] Larminie, James (2003). Fuel Cell Systems Explained, 2.Bask1. SAE International. ISBN 0768012597.

[12] Vonhelmolt, R. (2007-03-20). "Fuel Cell Vehicles:Status 2007". Journal of Power Sources 165: 833. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.12.073.

[18] Efficiency of Hydrogen PEFC, Diesel-SOFC-Hybrid and Battery Electric Vehicles" (PDF). 2003-07-15. <http://www.efcf.com/reports/E04.pdf>. Retrieved 2007-05-23.

[19] Round Trip Energy Efficiency of NASA Glenn Regenerative Fuel Cell System. Preprint. January 2006. <http://hdl.handle.net/2060/20060008706>. Retrieved 2007-05-27.

[20] <http://www.fuelcells.org/basics/benefits.html>.

[21] <http://www.siei.org>.

[22] Tsuchiya H., Kobayashi O. Int J Hydrogen Energy 2004;29:985 –90.

[23] Borup R., Vanderborgh L., “Design and testing criteria for bipolar plate materials for PEM fuel cell applications”, Batteries, Capacitors and Fuel Cells, vol 393, 1995, pp. 151-155.

[24] Odgen J. M, in:W. Vielstich, H.A. Gasteiger, A. Lamm (Eds.), Hand Book of Fuel Cell, vol. 3, Part 1, JohnWiley & Sons, 2003, pp. 3–24, Chapter 1.

[25] Mehta V., Cooper JS. J Power Sources 2003;114:32–53.

“Ballard Uses Solupor”. 2005-09-13. <http://www.ecn.nl/en/h2sf/news/ballard-uses-solupor/>. Retrieved 2007-05-27.

[26] Lister S., McLean G., J. Power Sources 130 (2004) 61–76.

[27] Plug Power 2015 yılı hedefleri

[28] Makkus R.C., Janssen A.H.H., de Bruijn FA, Mallant R.K.A.M. Fuel Cell Bull 2000;3:5.

[29] Allen J., in: Proceedings of the Fuel Cell-Program and Abstracts on the Bipolar Separator and Current Collector design Manufacture, 1994, pp. 424-427.

[30] Davies D.P., Adcock P.L., Turpin M., Rowen S.J., J Power Sources 2000;86:237.

[31] Wang H., Sweikart M.A., Turner J.A., J Power Sources 2003;115:243–51.

[32] Wang H., Turner J.A., J Power Sources 2004;128:193–200.

[33] Woodman A., Anderson E., Jayne K., Kimble M., Physical Science Inc. Home page, 1999, Development of Corrosion-resistant coatings for fuel cell bipolar plates.

[34] Woodman A., Anderson E., Jayne K. Kimble, “Lightweight and Corrosion Resistant Metal Bipolar Plates for PEM Fuel Cells” presented at SAE 34th Intersociety Energy Conversion Conference (August 1999).

[35] Wind J., Spah R., Kaiser W., Bohm G., J Power Sources 2002;105:256–60.

[36] Lee S-J., Huang C-H., Lai J-J., Chen Yu-P. J Power Sources 2004;131:162–8.

Meissner R., Irgang M., Eger K., Weidlich P., Dreyer H., US patent 5,736,076, April (1998).

[37] Brady M.P., Weisbrod K., Paulauskas I., Buchanan R.A., More K.L., Wang H., Wilson M., Garzon F., Walker L.R., Scripta Materialia 2004;50:1017–22.

[38] Wilson M. S., Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM, e-mail to author, 4 February 2002 .

[39] Middelma E., Kout W., Vogelaar B., Lenssen J., de Waal E., J Power Sources 2003;118:44–6.

- [40] Cho E.A., Jeon U-S., Ha H.Y., Hong S-A., Oh I-H., J Power Sources 2004;125:178–82.
- [41] Heinzl A., Mahlendorf F., Neimzig O., Kreuz C., J Power Sources 2004;131:35–40.
- [42] http://tr.wikipedia.org/wiki/Plastik_enjeksiyon
- [43] Kuan H-C., Ma C-C.M., Chen K.H., Chen S-M., J Power Sources 2004;134:7–17.
- [44] Mehta V., Analysis of Design and Manufacturing of PEM Fuel Cells, M.S. thesis, University of Washington, Washington DC, 2002.
- [45] Mehta V., Cooper J.S., J. Power Sources 114 (2003) 32–53.
- [46] Butler K.I., Thomas D.G., US Patent 6,365,069, 2002.Makkus R.C., Janssen.
- [47] Zabreskie J.E., Braun J.C., Fuchs M., Neutzler J.K., Gustafson R.C., US Patent 6,180,275, 2001.
- [48] <http://www.zbt-duisburg.de/>
- [49] <http://www.fuelcelltoday.com/>, October 16, 2003.
- [50] Trapp V., Leib M., Hengl R., Yamamoto T., US Patent 6,706,437.A.H.H., de Bruijn F.A, Mallant R.K.A.M. J Power Sources 2000;86:274.
- [51] Müller A., Kauranen P., Ganski A. von, Hell B., Journal of Power Sources, Volume 154, Issue 2, 21 March 2006, Pages 467-471.
- [52] Schroder Dieter K., Semiconductor Material and Device Characterization, 2nd Edition, (John Wiley & Sons, New York, 1998).
- [53] Barbir Frano, PEM fuel cells : theory and practice, Amsterdam ; Boston : Elsevier Academic Press, 2005Davies D.P., Adcock P.L., Turpin M., Rowen S.J., J Appl Electrochem 2000;30:101.

- [54] V. Mishra, F. Yang, R. Pitchumani, ASME J. Fuel Cell Sci. Technol. 1 (2004) 2–9.
- [55] Du Ling, Jana Sadhan C., Journal of Power Sources, Volume 172, Issue 2, 25 October 2007, Pages 734-741.
- [56] Dweiri Radwan, Sahari Jaafar, Journal of Power Sources, Volume 171, Issue 2, 27 September 2007, Pages 424-432.
- [57] Chunhui Shen, Mu Pan, Qiong Wu, Runzhang Yuan, Journal of Power Sources, Volume 159, Issue 2, 22 September 2006, Pages 1078-1083.
- [58] www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp.
- [59] H. Yalçın, T. Koç, Elektrokimya, Palme Yayıncılık, (1999) Ankara.
- [60] Du Ling, Sadhan C., Jana Journal of Power Sources, Volume 182, Issue 1, 15 July 2008, Pages 223-229.
- [61] Özdemir Oğuz Kaan, Çeşitli ftalosiyeninlerin inhibitör olarak asidik ortamda alüminyumun korozyonuna etkisi, Yüksek Lisans Tezi G.Y.T.E (2008), Gebze.
- [62] Daşçılar Bilal, Farklı ekstrüzyon hızlarında ekstrüze edilmiş aa6063 alüminyum alaşımlarının yüzey ve korozyon özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi G.Y.T.E (2008), Gebze

ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında İstanbul’da doğmuştur. Maçka Akif Tunçel Anadolu Meslek Lisesi, Bilgisayar bölümünden 1995 yılında mezun olmuş, aynı yıl Boğaziçi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik bölümünde lisans eğitime başlamıştır. 2001 yılında aynı bölümü bitirip, Şubat 2005 tarihinde Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fizik bölümü yüksek lisans programını bitirmiştir. Aynı yıl Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim dalında doktora programına başlamıştır.

EKLER

EK 1.

Tablo 1. Üretilen numunelerin analiz sonuçları

No	Numune					Elektriksel İletkenlik (S/cm)	Eğme Mukavemeti (MPa)	Korozyon Direnci ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Gaz Geçirgenlik ($\text{cm}^3/\text{STP}.\text{cm} / \text{cmHg}.\text{cm}^2.\text{s}$)	Temas Direnci ($\text{m}\Omega.\text{cm}^2$)	Temas açısı ($^\circ$)	Su tutma kapasitesi (%)
	Polimer türü	Polimer oranı (%)	Bentonit oranı (%)	Kalıplama basıncı (MPa)	Kalıplama sıcaklığı ($^\circ$)							
Hedef						>100	59	16	2×10^{-6}	<10	>90	
1	R1	10	0	60	140	88,66	29,67					
2	R1	10	0	80	140	91,14	18,89					
3	R1	10	0	100	140	103,99	25,48					
4	R1	15	0	60	140	78,08	41,30	8,26	$3,77 \times 10^{-9}$	8,80		
5	R1	15	0	80	140	76,34	52,00	13,19	$4,02 \times 10^{-9}$	9,43		
6	R1	15	0	100	140	66,23	37,95			8,98		
7	R1	25	0	60	140	38,58	71,37	2,84				
8	R1	25	0	80	140	37,95	59,48	5,06	$5,04 \times 10^{-9}$			
9	R1	25	0	100	140	59,17	49,48					
10	R2	10	0	60	140	89,60	19,71					
11	R2	10	0	80	140	89,10	19,42					
12	R2	10	0	100	140	84,96	19,26					
13	R2	15	0	60	140	74,00	61,59	20,44	$6,23 \times 10^{-9}$	7,12		
14	R2	15	0	80	140	61,82	61,45	3,91	$3,82 \times 10^{-8}$	8,73		
15	R2	15	0	100	140	74,62	44,93			10,91		
16	R2	25	0	60	140	31,80	67,84	4,33				
17	R2	25	0	80	140	23,44	60,87	3,15				
18	R2	25	0	100	140	44,84	36,21					
19	R3	10	0	60	140	70,63	16,02					
20	R3	10	0	80	140	72,56	16,07					
21	R3	10	0	100	140	75,60	19,06					
22	R3	15	0	60	140	52,35	34,59	0,43		8,81		

No	Numune					Elektriksel İletkenlik (S/cm)	Eğme Mukavemeti (MPa)	Korozyon Direnci ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Gaz Geçirgenlik ($\text{cm}^3\text{STP.cm} / \text{cmHg.cm}^2.\text{s}$)	Temas Direnci ($\text{m}\Omega.\text{cm}^2$)	Temas açısı ($^\circ$)	Su tutma kapasitesi (%)
	Polimer türü	Polimer oranı (%)	Bentonit oranı (%)	Kalıplama basıncı (MPa)	Kalıplama sıcaklığı ($^\circ$)							
Hedef						>100	59	16	2×10^{-6}	<10	>90	
23	R3	15	0	80	140	80,08	53,20	7,71		10,67		
24	R3	15	0	100	140	62,89	27,11			9,07		
25	R3	25	0	60	140	26,99	71,23	2,69				
26	R3	25	0	80	140	26,83	51,74	0,15	$7,18 \times 10^{-9}$			
27	R3	25	0	100	140	40,65	52,02					
28	R3	10	5	60	140	63,68	12,70					
29	R3	10	5	80	140	95,63	26,28					
30	R3	10	5	100	140	83,33	14,22					
31	R3	15	5	60	140	63,70	14,03					
32	R3	15	5	80	140	89,80	39,96					
33	R3	15	5	100	140	80,49	28,33					
34	R3	15	10	60	140	50,36	29,58					
35	R3	15	10	80	140	74,50	64,46					
36	R3	15	10	100	140	56,61	44,27					
37	R3	20	5	60	140	40,49	40,81					
38	R3	20	5	80	140	38,78	40,98					
39	R3	20	5	100	140	59,96	39,85					
40	R4	10	0	60	140	79,77	22,32					
41	R4	10	0	80	140	93,39	25,15					
42	R4	10	0	100	140	93,88	20,07					
43	R4	15	0	60	140	75,42	21,34	3,20	$3,85 \times 10^{-6}$	10,44		
44	R4	15	0	80	140	75,53	22,59	0,19	$1,35 \times 10^{-5}$	9,98		
45	R4	15	0	100	140	74,62	16,80			10,24		
46	R4	25	0	60	140	31,73	53,06	4,54				
47	R4	25	0	80	140	43,67	45,57	5,35	$5,14 \times 10^{-9}$			
48	R4	25	0	100	140	41,32	47,09					
49	R5	10	0	20	140	64,46	29,20					

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 ($\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$)	Temas açısı ($^\circ$)	Su tutma kapasitesi (%)
	Polimer türü	Polimer oranı (%)	Bentonit oranı (%)	Kalıplama basıncı (MPa)	Kalıplama sıcaklığı ($^\circ$)							
Hedef						>100	59	16	2×10^{-6}	<10	>90	
50	R5	10	0	40	140	107,52	43,42					
51	R5	10	0	60	140	126,31	47,67					
52	R5	10	0	80	140	115,74	49,00					
53	R5	10	0	100	140	119,60	47,11					
54	R5	15	0	80	140	85,40	66,77	4,26	$4,86\times 10^{-7}$		79,75	0,67
55	R5	15	5	20	140	39,48	30,27				96,75	7,69
56	R5	15	5	40	140	67,80	58,39				77,67	2,03
57	R5	15	5	60	140	72,76	65,89				105,6	0,86
58	R5	15	5	80	140	74,93	69,81	19,00	$5,68\times 10^{-9}$		75,79	0,79
59	R5	15	5	100	140	75,07	62,28				105,6	0,57
60	R5	15	10	80	140	69,21	63,62	28,80	$5,45\times 10^{-9}$		94,08	0,94
61	R5	15	15	80	140	65,62	61,33	14,70	$1,65\times 10^{-8}$		82,25	1,32
62	R5	15	20	80	140	56,72	60,58	19,60	$8,10\times 10^{-8}$		76,27	1,84
63	Bakalit	10	0	20	120	59,50	2,05					
64	Bakalit	10	0	40	120	84,70	3,78					
65	Bakalit	10	0	60	120	94,34	4,43		$1,23 \times 10^{-3}$			
66	Bakalit	10	0	80	120	99,50	6,32					
67	Bakalit	10	0	100	120	90,42	4,80					
68	Bakalit	15	0	20	120	44,25	2,47					
69	Bakalit	15	0	40	120	68,02	6,05	67,83				
70	Bakalit	15	0	60	120	77,52	7,06					
71	Bakalit	15	0	80	120	85,11	5,68					
72	Bakalit	15	0	100	120	82,52	6,34					
70	Bakalit	15	0	60	120	77,52	7,06					
71	Bakalit	15	0	80	120	85,11	5,68					
72	Bakalit	15	0	100	120	82,52	6,34					
73	Bakalit	20	0	20	120	45,66	2,46					

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 ($\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$)	Temas açısı ($^\circ$)	Su tutma kapasitesi (%)
	Polimer türü	Polimer oranı (%)	Bentonit oranı (%)	Kalıplama basıncı (MPa)	Kalıplama sıcaklığı ($^\circ$)							
Hedef						>100	59	16	2×10^{-6}	<10	>90	
74	Bakalit	20	0	40	120	74,62	10,77	35,42				
75	Bakalit	20	0	60	120	76,92	9,65					
76	Bakalit	20	0	80	120	86,96	8,10					
77	Bakalit	20	0	100	140	83,27	8,35					
78	Bakalit	25	0	20	140	43,62	3,38		$2,53 \times 10^{-3}$			
79	Bakalit	25	0	40	140	60,84	7,36	27,58				
80	Bakalit	25	0	60	140	69,17	12,08		$4,06 \times 10^{-4}$			
81	Bakalit	25	0	80	140	74,43	28,04					
82	Bakalit	25	0	100	120	65,36	15,43					