

**BİPOLAR PLAKA UYGULAMALARI İÇİN PBT/GRAFİT
KOMPOZİT PLAKANIN PERKOLASYON ARALIĞININ
BULUNMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Y. Müh. Gözde TEKİN
(506031110)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 8 Mayıs 2006
Tezin Savunulduğu Tarih : 12 Haziran 2006**

**Tez Danışmanı : Prof.Dr. Niyazi ERUSLU
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Arif GÜLLÜOĞLU (M.Ü.)
Doç.Dr. Gültekin GÖLLER (İ.T.Ü.)**

MAYIS 2006

ÖNSÖZ

Öncelikle lisans ve yüksek lisans öğrenim hayatımda benden hem bilimsel hem de manevi olarak desteğini eksik etmeyen değerli hocam Prof. Dr. Niyazi Eruslu'ya teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

TÜBİTAK Enerji Enstitüsünde kendisinden yakıt pilleri konusunda çok şey öğrendiğim, en yoğun olduğu zamanlarda bile hiçbir sorumu cevapsız bırakmayan Doç Dr. Fatmagül Boyacı, özellikle iletkenlik ölçümleri konusunda bana çok yardımcı olup tezim süresince hiçbir zaman desteğini esirgemeyen sevgili arkadaşım Betül Erdör ve plakalarımı bastığım ağır kalıpları benim yerime kaldıran İsmail Bican, Savaş Çataltepe ve Halil Sekmen'e ve bana bu enstitüde çalışma imkanı sağlamasından ötürü Doç. Dr. Mustafa Tırıs'a teşekkürleri sunarım.

Mikroyapı analizleri sırasında bana çok yardımcı dokunan Hüseyin Sezer ve Doç. Dr. Gültekin Göller'e de ayrıca katkılarından ötürü teşekkürlerimi iletirim.

Son olarak, beni bugünlere getiren ve benim için hiçbir fedakarlıktan çekinmeyen anneme ve babama teşekkürlerimi sunarım.

MAYIS 2006

Gözde Tekin

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii.
KISALTMALAR	v.
TABLO LİSTESİ	vi.
ŞEKİL LİSTESİ	vii.
ÖZET	ix.
SUMMARY	x.
1. GİRİŞ	1
2. PEM YAKIT PİLLERİ	3
2.1. Hücre Bileşenleri	3
2.1.1. Membran	4
2.1.2. Gözenekli Destek Tabakası	4
2.1.3. Elektrokatalizör	5
2.2. Yakıt Piliinde Su Yönetimi	7
3. TERMOPLASTİK KOMPOZİTLER	9
3.1. Termoset ve Termoplastik Kompozitler	9
3.1.1. Termoplastik Kompozitler	11
4. BİPOLAR PLAKALAR	17
4.1. Bipolar Plakaların Üretildiği Malzemeler	18
4.2. Polimer/karbon Kompozit Bipolar Plakaların Üretim Yöntemleri	29
4.2.1. Basma ile Kalıplama	29
4.2.2. Enjeksiyon ile Kalıplama	30
4.2.3. Ekstrüzyon ile Kalıplama	32
4.2.4. Reçine Transfer Kalıplama	34
4.2.5. Wetlay Yöntemi	35
5. POLİESTERLER	40
5.1. Poliesterlerin Üretim ve Modifikasyonu	41
5.2. PET ve PBT'nin Yapı ve Özellikleri	43
5.3. PET ve PBT'nin karakterizasyonu	45
6. PERKOLASYON	46
6.1. İletken Dolgulu Kompozitlerde Perkolasyon	48
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	67
7.1. PBT'nin kırılması ve tane boyut dağılımı analizi	67
7.2. Tozların Karıştırılması	68

7.3. Kompozit Plakaların Basılması	70
7.4. İletkenlik Ölçümleri	70
7.4.1. Hacimsel(Volume) İletkenliğin Ölçülmesi	70
7.4.2. Kalınlık Yönündeki(Through Plane) İletkenliğin Ölçülmesi	73
7.5. Plakaların Karakterizasyonu	76
8. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER	77
8.1. İletkenlik Ölçümleri	77
8.1.1. Hacimsel(Volume) İletkenliğin Ölçülmesi	77
8.1.2. Kalınlık Yönündeki(Through Plane) İletkenliğin Ölçülmesi	80
8.2. Mikroyapı Analizleri	84
9. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	89
KAYNAKLAR	91
ÖZGEÇMİŞ	94

KISALTMALAR

PET	: Polietilentereftalat
PBT	: Polibutilentereftalat
PEM	: Polimer Elektrolit Membran
PTFE	: Politetrafloroetilen
PEEK	: Polietereterketon
PPS	: Polifenilensülfür
PEI	: Polieterimid
CVI	: Chemical Vapour Infiltration (Kimyasal Buhar Sızdırma)
PVDF	: Poliviniliden florür
PVC	: Polivinil klorür
AYPE	: Alçak yoğunluklu polietilen
PP	: Polipropilen
UV	: Ultra viole
SEM	: Scanning electron microscope

TABLO LİSTESİ

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
Tablo 5.1	PET ve PBT' nin bazı fiziksel, ısı ve mekanik özellikleri.....	44
Tablo 7.1	Ölçüm noktalarına göre elde edilen gerilim düşümleri.....	75
Tablo 8.1	Grafit yüzdelere bağlı hacimsel iletkenlik değerleri.....	77
Tablo 8.2	Grafit yüzdelere bağlı kalınlık yönündeki iletkenlik değerleri....	80
Tablo 8.3	Grafit yüzdelere bağlı kalınlık yönündeki log(iletkenlik) değerleri.....	83

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : PEM Yakıt Pili Komponentleri	4
Şekil 3.1 : Termoset ve termoplastik Polimerlerin Karşılaştırılması	9
Şekil 3.2 : Amorf ve yarı kristalin termoplastik yapıların karşılaştırılması	12
Şekil 3.3 : Sıcaklığa bağlı matris rijitliği	13
Şekil 3.4 : Karbon/PEEK laminası için kristalizasyonun soğutma hızına bağlı değişimi	14
Şekil 3.5 : Kristalizasyon hızının tavlama sıcaklığına bağlı değişimi	15
Şekil 3.6 : Amorf ve yarı kristalin termoplastiklerin soğuma davranışı	15
Şekil 4.1 : Bipolar Plakalar	17
Şekil 4.2 : Tipik bir basma ile kalıplama sistemi (a) genel olarak sistem (b) kalıplamadan önceki ve sonraki durum	30
Şekil 4.3 : Pistonlu bir enjeksiyon kalıplama sistemi	32
Şekil 4.4 : Tipik tek vidalı ekstrüder sistemi.	33
Şekil 5.1 : PET ve PBT’de tekrarlanan birim	40
Şekil 6.1 : Perkolasyon ve kümelerinin tanımı	46
Şekil 6.2a : $p=0.5$ için perkolasyon	47
Şekil 6.2b : $p=0.6$ için perkolasyon	47
Şekil 6.2c : $p=0.7$ için perkolasyon.	48
Şekil 6.3 : Kompozit malzemelerdeki iletkenlik modelleri (a) homojen model (b) homojen kanal modeli (c) tünel oluşturmayan bariyer modeli (d) tünel oluşturan bariyer modeli.	49
Şekil 6.4 : İçine tesadüfi bir şekilde delikler delinmiş iletken kağıdın iletkenliği, Σ	58
Şekil 6.5 : p_c ’deki küme kesidi	58
Şekil 7.1 : PBT’nin tane boyut dağılımı analizi	68
Şekil 7.2 : KS575tt grafitin tane boyut dağılımı analizi	69
Şekil 7.3 : Toz karıştırma cihazı	69
Şekil 7.4 : Bipolar plaka through plane direnci ölçüm sistemi devre şeması	71
Şekil 7.5 : Pres plakaları arasına yerleştirilen test hücresi ve prensip devre şeması	71
Şekil 7.6 : Ölçüm sistemine ait prob başlığı ve sourcemeter ünitesi	73
Şekil 7.7 : Point prob başlığına ait akım gerilim uygulama noktaları	74
Şekil 7.8 : Bipolar plaka ölçüm alma noktaları	75
Şekil 8.1 : PBT/grafit kompozitin perkolasyon eğrisi	79
Şekil 8.2 : PBT/grafit kompozitin grafit yüklemesine bağlı log (iletkenlik) eğrisi	83
Şekil 8.3 : %0 ve %10 grafit içeren kompozitlerin mikroyapıları (x5000)	85
Şekil 8.4 : %20 ve %30 grafit içeren kompozitlerin mikroyapıları (x5000)	85
Şekil 8.5 : %60 ve %70 grafit içeren kompozitlerin mikroyapıları (x5000)	85
Şekil 8.6 : %80 grafit içeren kompozitin mikroyapısı (x5000)	86

Şekil 8.7	:	%10 ve %20 grafit içeren kompozitlerin mikroyapıları (x20000)	86
Şekil 8.8	:	%30 ve %40 grafit içeren kompozitlerin mikroyapılar (x20000)	86
Şekil 8.9	:	%50 ve %70 grafit içeren kompozitlerin mikroyapıları (x20000)	87
Şekil 8.10	:	%80 grafit içeren kompozitin mikroyapısı (x20000)	87

BİPOLAR PLAKA UYGULAMALARI İÇİN PBT/KOMPOZİT PLAKANIN PERKOLASYON ARALIĞININ BULUNMASI

ÖZET

Bipolar plakalar yakıt pillerinin hacimce ve ağırlıkça yaklaşık %80'ini oluşturan en önemli bileşenlerinden biridir. Bu sebepten yakıt pili modülünün güç yoğunluğunu arttırmak ve maliyetini düşürmek için daha iletken ve daha ucuz bipolar plakalar geliştirilmelidir. Bipolar plakaların yakıt pili içerisindeki fonksiyonları, ısı ve elektrik iletmek, yakıt ve oksitleyiciyi dağıtmak, modüldeki hücreleri birbirinden ayırmak ve hücrede biriken suyu uzaklaştırmaktır. Bipolar plakalar, grafit, karbon kompozit, karbon polimer kompozit, metal kompozit ve genişletilmiş grafit gibi pek çok malzemeden yapılabilir. Bunlardan karbon polimer kompozit plakalar düşük maliyetleri, çok sayıda malzeme seçenekleri ve seri üretime uygunlukları bakımından son yıllarda önem kazanmıştır.

Bu çalışmadaki amaç, bir karbon polimer kompozit olan PBT/grafit plakanın perkolasyon aralığını bulmaktır. Perkolasyon konsantrasyonu, kompozitin yalıtkanlıktan iletkenliğe geçmesi için gereken iletken dolgu miktarıdır.

Yapılan çalışmada önce saf PBT, sonra sırayla %90,80,70,60,50,40,30,20,10 PBT içeren karışımlar hazırlanmıştır. Daha sonra bu karışımlar basma ile kalıplanmıştır. Basma ile kalıplanan karışımların hacimsel ve kalınlık yönündeki öz dirençleri ölçülerek perkolasyon aralığı bulunmuş ve kompozitin iletkenliğinin grafit dolgu miktarına bağlı olarak değişimi incelenmiştir. İletkenliğin mikroyapıyla uyumunu incelemek üzere plakalardan numuneler kesilmiş ve SEM analizine gönderilmiştir.

Sonuç olarak, PBT/grafit kompozitin perkolasyon aralığının %30-40 grafitlik dolguya karşılık geldiği görülmüştür. Kalınlık yönündeki iletkenlik ölçümleri için kullanılan sistemin %20 veya 30 grafit içeren PBT/grafit içeren kompozitin öz direncini ölçmeye uygun olmadığı görülmüştür. Her iki sistemde yapılan ölçümlerde %40 grafitten sonra iletkenliğin benzer davranış gösterdiği görülmüştür. Hacimsel iletkenlik ölçümünde iletkenliğin perkolasyon aralığına kadar artan eğimle arttığı, %40'lık grafitten sonra da azalan eğimle arttığı görülmüştür. Kalınlık yönündeki iletkenlik ölçümlerinde de %40'lık grafitten sonra iletkenliğin azalan eğimle arttığı görülmüştür. Mikroyapı analizlerine bakıldığında %30 grafitten sonra

yalıtkan fazın iletken faz içerisinde sürekli bir yapı oluşturduğu bunun da iletkenlik ölçümlerinden elde edilen perkolasyon aralığıyla uyumlu olduğu görülmüştür.

DETERMINING THE PERCOLATION RANGE OF PBT/GRAPHITE COMPOSITE PLATE FOR BIPOLAR PLATE APPLICATIONS

SUMMARY

Bipolar plates, constituting %80 of the weight and volume of the fuel cell stack are one of the most important components of a fuel cell. For this reason, more conductive and cost efficient bipolar plates need to be developed to increase the power density and lower the cost of the fuel cell stack. The function of bipolar plates in the fuel cell stack is to conduct heat and electricity, distribute the fuel and oxidants, separate individual cells from one another, and remove the excess water accumulated in the cell.

Bipolar plates can be manufactured from quite a few materials such as graphite, carbon composites, carbon polymer composites, metal composites and expanded graphite. Of these, carbon composites have gained prominence due to their low cost, wide range of available materials, and eligibility for mass production.

The aim of this study is to find the percolation range of PBT based graphite composites. Percolation concentration is the conductive filler concentration necessary for the composite to transform from an insulator to a conductor.

In this study, first of all, mixtures containing pure and %90,80,70,60,50,40,30,20,10 PBT were prepared respectively. Measuring the volume, and through-plane resistivities of these compression molded mixtures, the percolation range of the composite was detected, and the dependence of the conductivity of the composite on the filler concentration was investigated. To analyze the coherency of conductivity with microstructure, samples from the plates were cut, and subjected to SEM analysis.

As a result, it was observed that the percolation range of the PBT/graphite composite was %30-40 graphite concentration. It was again observed that the through plane measurement system was not appropriate for measuring the resistivities of composite plates with %20 and %30 graphite content. In both systems, the conductivity curves after %40 graphite content showed similar behaviour. In volume conductivity measurements, it was observed that until %30 graphite content, which was the beginning of the percolation range, the conductivity increased with increasing slope,

and after that it increased with decreasing slope. In through plane measurements, it was observed that after %40 graphite content, the conductivity increased with decreasing slope. Microstructure analysis showed that at %30 graphite content the conductive phase started to form a continuous network in the insulating phase and this result is in agreement with the percolation range obtained from the conductivity measurements.

1.GİRİŞ

Kömür petrol, doğalgaz gibi fosil yakıtların tükenme ihtimalleri ve çevre kirliliğine neden olmaları sonucunda alternatif enerji kaynakları arayışına gidilmiştir. Yakıt pilleri, fosil yakıtlar gibi karbondioksit, azot veya kükürt emisyonuna neden olmadıklarından çevre kirliliği yaratmaktadırlar ve bu sebepten fosil yakıtlara alternatif olarak görülmektedirler.

Yakıt pilleri, kömür, petrol, doğalgaz gibi enerji kaynaklarından elde edilen veya doğrudan hidrojenin oksijenle reaksiyona girmesi sonucu elektrik üretirler. Her ne kadar “pil” olarak adlandırılırsalar da piller gibi tükenmezler. Sisteme yakıt ve oksitleyici beslendiği sürece elektrik üretmeye devam ederler.

Yakıt pilleri, genellikle kullanılan elektrolit türüne göre sınıflandırılırlar. Elektrolite göre polimer elektrolit, doğrudan metanol, alkali, fosforik asit, erimiş karbonat ve katı oksit yakıt pili olarak sınıflandırılırlar. Bunlardan polimer elektrolit yakıt pilleri özellikle ulaşım uygulamaları için tercih edilirler.

Bir yakıt hücresi, katalizör, membran, conta, akım kolektörü, elektrotlar ve bipolar plakalardan oluşur. Bipolar plakalar bir yakıt hücresinin ağırlıkça ve hacimce en büyük çoğunluğunu oluşturdıklarından yakıt pilinin güç yoğunluğunu arttırmak ve maliyeti düşürmek için yakıt pili çalışmalarının odak noktası olmuşlardır.

Bipolar plaka malzemesi olarak çok sayıda ve çeşitte malzeme kullanılmıştır. Metaller, metal kompozitler, grafit, esnek grafit ve grafit polimer kompozit türlerinin bipolar plaka malzemesi olarak kullanılması üzerine çok sayıda çalışma yapılmıştır. Wind vd. kaplamalı ve kaplamasız paslanmaz çelik bipolar plakaların yakıt pili ortamındaki performanslarını incelemiş [1], Klett vd. bulamaç halinde(slurry) kalıplama yöntemiyle karbon karbon kompozit plakalar üretmiş [2], Del Rio vd. de karbon karası ve poliviniliden florürden oluşan kompozit bipolar plakaların elektrokimyasal performanslarını araştırmışlardır [3].

Bipolar plakaların elektriksel ölçümleri sırasında hesaplanması gereken en önemli özelliklerden biri de perkolasyon konsantrasyonudur. Perkolasyon konsantrasyonu, yalıtkan ve iletken bileşenler içeren kompozitlerin iletkenliğe geçmesi için gereken minimum iletken dolgu miktarıdır. İletken dolgu miktarı, perkolasyon

konsantrasyonuna erişince iletken faz, yalıtkan fazı soldan sağa ve yukarıdan aşağıya doğru sararak yalıtkan faz içerisinde sürekli bir yapı meydana getirir.

Bu çalışmanın amacı, bipolar plakalar ile ilgili yapılmış çalışmaları toplamak ve PBT/grafit kompozit plakanın perkolasyon aralığını ve iletken dolgu miktarına bağlı iletkenliğinin değişimini tespit etmektir. Bu çalışmada, PBT /grafit kompozitin perkolasyon aralığı ve hacimsel ve kalınlık yönündeki iletkenlik değerleri tespit edilmiş ve bu iletkenliklerdeki mikroyapıları incelenmiştir. Ayrıca, karşılaşılan problemler belirtilmiştir.

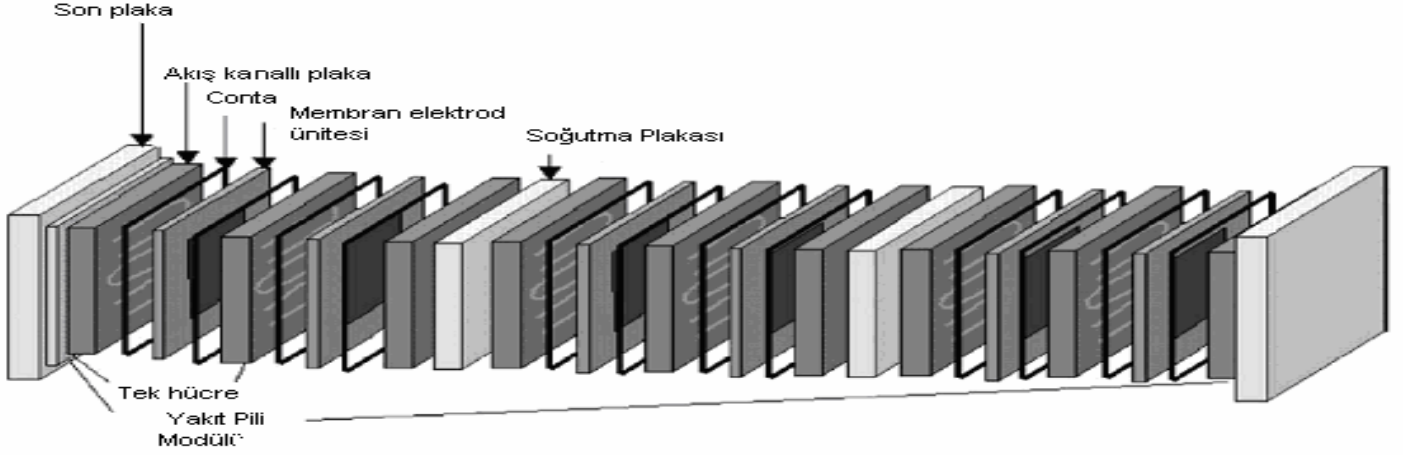
2.PEM YAKIT PİLLERİ

PEM yakıt pilleri yüksek yoğunluklarda güç ürettiklerinden hareketli ve sabit uygulamalar için tercih edilirler. Özellikle, düşük ağırlık, hacim ve maliyetleri onların tercih edilmelerinde etkili olmuştur. PEM teknolojisinin diğer yakıt pillerinden farkı, hücre elektroliti olarak katı fazlı bir membran kullanmasıdır. Elektrolit polimer bir film olduğundan elektrotlarla birleştirilmesi, mühürlemesi ve dağıtımı diğer yakıt pili sistemlerine göre daha kolaydır. Sıvıların korozif asit ve bazların dağıtımı gibi sorunlar bu sistemde yoktur. Ayrıca, proton iletimi için gereken site polimere kimyasal olarak bağlı olduğundan malzeme sorunu da ortadan kalkar. PEM'ler genelde düşük sıcaklıklarda çalışırlar. (60-80° C) Bu sayede daha çabuk çalışmaya başlarlar ve güç taleplerindeki değişikliklere daha erken tepki verirler. PEM'ler özellikle ulaşım uygulamalarında ve 100 kW altındaki yerleşik uygulamalarda ön plana çıkarlar [4].

2.1 Hücre Bileşenleri

PEM modülü içindeki tipik hücre bileşenleri 1) iyon değişim membranı 2) elektriksel olarak iletken gözenekli destek tabakası 3) katalizör tabakası(destek tabakası ve membran arasına sıkıştırılmış elektrotlar) 4) akış kanalları yardımıyla reaktif sitelere yakıt ve oksitleyici dağıtan bipolar plaka (Şekil 2.1) Genelde elektrotlar membrana iletilebilecek veya direk olarak uygulanabilecek ince filmler halinde üretilirler. Bunun dışında, katalizör elektrot tabakası destek tabakasının üstüne kaplanıp daha sonra membrana da bağlanabilir.

Aşağıda şematik olarak PEM yakıt pili modülü görülmektedir:



Şekil 2.1: PEM Yakıt Pili Komponentleri [4]

2.1.1 Membran

PEM’lerde membran olarak perflorosülfonik asit polimeri kullanılır. İyon değişim membranının amacı reaksiyona giren gazları ayırırken aynı zamanda da iletken bir yol oluşturmaktır. Malzemenin destek yapısı elektriksel olarak yalıtkandır. Bu sebeple elektriksel iletim polimer yapısı içindeki iyonik gruplar vasıtasıyla gerçekleşir. Bu sitelerdeki iyon iletimi bu sitelerle ilişkili ve serbest su moleküllerine bağlıdır [4].

Membran olarak genelde perflorosülfonik asit ailesinden olan Nafion membran kullanılır. Nafion sonunda sülfonik asit grubu bulunan (SO_3) perflorin zincirine bağlı Teflona benzer destek yapılı malzeme olarak tanımlanır. Sülfonik asit sitelerinin veya perflorin zincirlerinin tekrarı ile iyon iletimi sağlanır. Çoğu zaman, sülfonik asit sitelerinin sayısı bu sistemlerin iyonik iletkenliklerini belirler. Polimerin destek kısmı florinli ve dolayısıyla hidrofobik olsa da, sülfonik asit siteleri hidrofiliktir. Membranın tutabileceği su miktarı iyonik sitelerle orantılıdır ve iletkenliği, gaz geçirgenliğini ve mekanik özellikleri belirler [4].

2.1.2 Gözenekli Destek Tabakası

Polimer membran iki gözenekli destek tabakasının arasına sıkıştırılmıştır. Destek tabakasının fonksiyonu 1) gaz difüzyonunu gerçekleştirme 2) mekanik destek sağlama 3) elektronlar için iletken yol oluşturmaktır. Destek tabakası genelde karbon bazlı bir malzemedir ve kumaş, preslenmiş karbon fiber veya benzeri bir malzeme olabilir. Destek tabakasında PTFE gibi hidrofobik bir malzeme bulunur. Burada PET’in fonksiyonu suyun destek tabakasının gözeneklerine dolmasını engellemek ve

bu sayede gazların serbestçe katalizör sitelerine temasını sağlamaktır. Ayrıca, destek malzemesinin içindeki ıslanmaz yüzeyler de katottaki atık suyun uzaklaştırılmasını sağlar [4].

2.1.3 Elektrokatalizör Tabakası

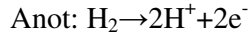
Katalizör tabakası, membran ve destek tabakalarıyla direk temas halindedir. Katalizör bağlayıcısıyla beraber elektrodu oluşturur. Katalizör ve bağlayıcı elektrot yapısı ya membrana ya da destek tabakasına monte edilir. Her iki durumda da, katalizör partiküllerinin membrana olan yakınlığı proton geçişi için kritiktir. Bağlayıcının pek çok işlevi vardır. Hem tabakalı yapısıyla katalizör partiküllerini düzene sokar, hem de elektrodun genel yapısına katkıda bulunur. Bu da hücre performansını doğrudan etkilediğinden çok önemlidir [4].

Elektrot malzemesi olarak iki farklı tipte malzeme kullanılmaktadır. Union Carbide, Dow Chemical Company ve General Electric tarafından üretilen ilk hidrofobik, gözenekli, gazlı elektrotlar bağlayıcı olarak politetrafloroetileni(ıslatılmayan elektrot içindeki bileşen) kullanmışlardır. İkinci tip elektrotlar ise hidrofilik olup bağlayıcıları da perflorosülfonikasıdır. Bu tip elektrot üretmekteki amaç Pt yükleme ihtiyacını azaltmak için membran/katalizör temasını arttırmaktır [4].

Katalizör hem anot hem de katot için Pt esaslıdır. Hidrojenin oksidasyonunu arttırmak için, anot ya saf Pt metal katalizörü ya da karbon veya saf hidrojenle beslenen sistemlerde grafit üstünde destekli Pt katalizörü kullanılır [4].

H₂, CO₂, CO, N₂ gazı içeren sistemlerde katalizör Pt-Ru alaşımıdır. Katottaki oksijen redüksiyon reaksiyonu için Pt metali veya destekli katalizör kullanılabilir.

PEM yakıt pilinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:



Denklemlerden de görülebileceği gibi, anottaki moleküler hidrojen proton sağlamak üzere oksitlenir ve aynı zamanda da katota ulaşmak üzere elektriksel devreden geçip katota ulaşmak üzere iki elektronunu serbest bırakır. Hidrojen oksidasyon potansiyeli ve oksijen redüksiyon potansiyeline bağlı olarak her bir elektrottaki gerilim açık devrede(O amp) 1 V'luk gerilim farkı yaratır. Bu fark da protonu membrana iter. Proton membrana doğru çekilirken beraberinde belli sayıda su molekülünü sürükler. Proton katottaki katalizör sitelerde su oluşturmak üzere oksijenle reaksiyona girer [4].

Kullanılan malzemelerin yapısı gereği, yakıt pili 100°C'nin altındaki (60-80°C arasındaki) sıcaklıklarda çalışır. Diğer yakıt pili teknolojilerine kıyasla, PEM yakıt pilleriyle çok yüksek akım yoğunlukları elde edilebilir. Pek çok teknoloji 1 amp/cm²lere çıkarken PEM yakıt pilinin 4 amp/ cm²'ye çıktığı görülmüştür. Bu durum kullanılan membran ile ilgilidir. Bunun dışında PEM yakıt pili daha hızlı çalışmaya başlar ve yük değişimlerine daha hızlı tepki verir. PEM yakıt pilleri, daha yüksek güç yoğunluklarına çıkabildiğinden, diğer yakıt pili türlerine kıyasla daha küçük ve hafif modüller halinde üretilebilirler. Ayrıca, bu tip yakıt pillerinde korozif sıvı tehlikesi de yoktur ve yönelme hassasiyeti de fazla değildir. Sonuç olarak, PEM yakıt pilleri özellikle taşıtlarda güç uygulamalarında kullanılmaya çok müsaittir. Ulaşım uygulamalarında kullanılması için enerji yoğunluğu benzine yakın olan bir yakıt seçilmesi gerektiği düşünülebilir. Buna rağmen, yakıt olarak basınçlı gaz olarak depolanmış hidrojen de düşünülmektedir [4].

PEM'in düşük çalışma sıcaklığının hem avantaj hem de dezavantajları vardır. Avantajı hücrenin ortam koşullarından(özellikle yakıt olarak saf hidrojen kullanıldığında) çabuk bir biçimde çalışmaya başlamasıdır. Fakat bu CO içeren yakıt kullanılan sistemler için bir dezavantajdır çünkü karbon platin katalizör sitelere saldırıp katalitik aktivite ve hücre performansını düşürür. Bu etki CO içermeyen bir gazın elektrot üzerinden geçirilmesiyle tersine çevrilebilir. CO zehirlenmesini en aza indirmek için çalışma sıcaklıkları 120°C'nin üzerinde olmalıdır. Bu sıcaklıkta elektrooksidasyon ve kimyasal absorpsiyon azalır. CO anodu etkilediğinden, 80°C'de sadece birkaç ppm.lik CO hoşgörülebilir. Hidrojene dönüştürülmüş hidrokarbonlar %1 CO içerdiklerinden, yakıt gazındaki CO'yu ortadan kaldıracak bir mekanizmaya ihtiyaç vardır. Bu da CO'nun H₂ üzerinde değerli bir metali katalizör olarak kullanarak oksitlemesiyle gerçekleştirilebilir. Düşük sıcaklık ayrıca yakıt pilinden endotermik dönüştürme için çok az ısıya ihtiyaç olduğu anlamına gelir [4].

Son zamanlarda PEM yakıt pilleriyle ilgili ARGE çalışmaları yeni bir iyon değişim membranı kullanarak polibenzimidazol (PBI) çalışma sıcaklığını 160°C'ye çıkarmayı hedeflemişlerdir. Yüksek çalışma sıcaklığı, platin siteleri tarafından CO emilimini yok ederek CO zehirlenmesini ortadan kaldırır. Ayrıca, bu sıcaklıkta çalışılmasıyla yerleşik birleşik ısı güç uygulamalar için daha yüksek kalite ısı elde edilir. PBI proton geçişini başlatmak için daha az suya ihtiyaç duyduğundan pil içinde su yönetimi daha kolaylaşır [4].

Hem sıcaklık hem de basınç hücre performansı üzerinde çok etkilidir. Günümüzdeki hücreler 0.0010-1.0 MPa arasında 80°C'de çalışırlar. Bazı ulaşım uygulamalarında 0.285 MPa kullanılır. Uygun akım kolektörleri ve destek yapısı kullanıldığında, PEM

yakıt pilleri ve elektroliz hücreleri 3000 psi'a kadar normal ve 500 psi'a kadar diferansiyel basınçlarda çalışabilecek kapasitede olmalıdır [4].

2.2 Yakıt Piliinde Su Yönetimi

100°C'nin altında çalışmaya ve atmosferik basınca bağlı olarak su sıvı olarak üretilir. İyonik iletkenliğin yüksek olması için elektrolitte bol miktarda su tutmak kritik bir gereksinimdir. Özellikle yüksek akım yoğunluklarında bol miktarda su bulundurmak önemlidir çünkü kütle iletimi sorunları su oluşumuyla ilişkilidir. Membran tamamen doygun olduğunda elektrolitin iyonik iletkenliği daha yüksektir. Bu da yakıt hücresinin genel verimliliğini etkiler. Yeterli su yönetimi olmadığında, su üretimi ve hücreden su taşınmasında bir dengesizlik olur [4].

Su içeriği, çalışma sırasında suyun dengesinden belirlenir. Su iletimine katkıda bulunan faktörler hücre içindeki su sürüklenmesi, katottan geri difüzyon ve suyun anot içindeki yakıt buharından difüzyonudur. Su iletimi sadece çalışma koşullarının bir fonksiyonu değil ayrıca membran ve elektrot özelliklerinin bir fonksiyonudur. Su sürüklemesi proton ile osmotik hareket sonucu çekilen su miktarıdır. Her bir proton ile yaklaşık 1-2.5 molekül su çekilir. Bunun bir sonucu olarak, iletilen su hidratlı proton $H(H_2O)_n$ olarak düşünülebilir. Çalışma sırasında anodun katottan daha kuru olduğu yerlerde bir konsantrasyon farkı oluşur. Bu koşullarda, su katottan anoda geri difüze olur. Membran kalınlığı da önemli bir faktördür. Membran ne kadar ince olursa suyun anoda geri iletimi de o kadar büyük olur. İdeal koşullarda net sıfırlık bir su değişimi olmalıdır. Çok fazla su olduğunda elektrotları su basabilir, reaksiyona giren maddeler seyrelebilir ve membran az da olsa su kaybedebilir. Membranın elektrotta yapışması su kaybı olursa ters olarak etkilenebilir. Elektrotlar ve elektrolit membran arasında yakın temas olması önemlidir çünkü iletken köprü oluşturacak sıvı elektrolit yoktur. Kuru koşullar altında çalışmak membran ömrünü olumsuz etkiler [4].

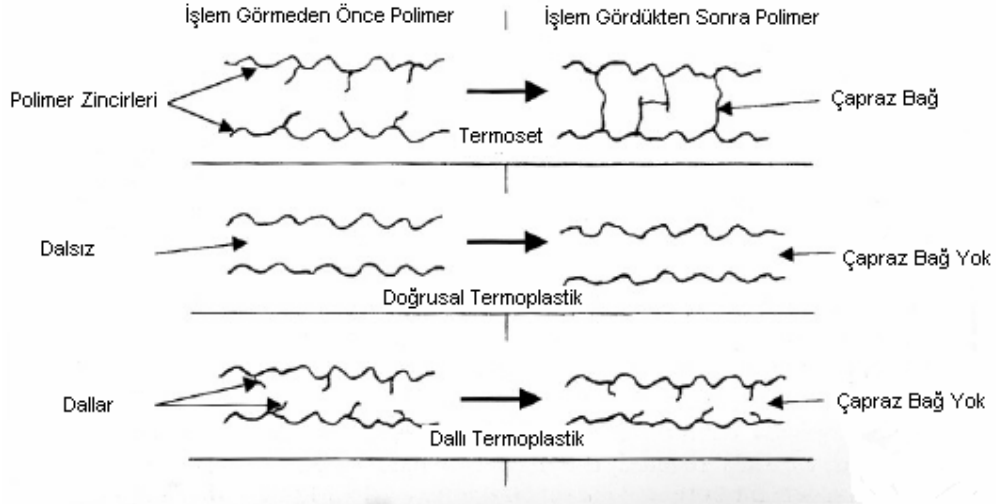
Sürekli akış kanalı tasarımı ve uygun çalışma koşulları ayarları temel alınarak güvenli su yönetimi yöntemleri geliştirilmiştir. Eğer üretilenden daha fazla su tüketilirse anottan gelen gazın nemlendirilmesi gerekir. Eğer çok fazla nemlendirme olursa elektrot taşar. Bu da elektrotta gaz difüzyonuyla ilgili sorunlar çıkarır. Akış kanalının girişi ve çıkışı arasındaki sıcaklık artışı suyu hücre içinde tutmak için buharlaşmayı artırır. Hücre içindeki suyu kontrol etmek için kılcal damar hareketiyle su vermek veya çekmek için membrana tam tutucu bağlanmasıyla ilgili çalışmalar yapılmıştır [4].

Bir PEM geliştiricisi pasif su kontrolü sağlayan alternatif plaka yapısı tasarlamıştır. Ürün su iki şekilde uzaklaştırılır. 1) Harcanan tepkimeye giren madde buharında daha az su vardır. 2) Bu yaklaşım oksitleyici tüketen kondansatörün güç ihtiyacını azaltır. 3) Hücre tepkimeye giren maddelerin buharında suyu daha da iyi indirgeyebildiğinden hücreden daha iyi faydalanılabilir. 4) hücreden faydalanmaktaki artışla beraber sıcaklığın da artmasıyla daha küçük radyatörler kullanılabilir. 5) kontrol sistemi daha basit olur [4].

3.TERMOPLASTİK KOMPOZİTLER

3.1 Termoplastik ve Termoset Kompozitler

Termoplastik kompozit malzemelerin olası avantajlarını sıralamadan önce, termoset ve termoplastik arasındaki farkı anlamak gerekir. Şekil 3.1’den de görülebileceği gibi kürleme sırasında termoset şekli sabit bir katı oluşturmak üzere çapraz bağlanır. Kürlemeden önce reçine moleküler ağırlığı oldukça düşük olan ve kürleme prosesinin başında eriyip akan bir yarı-katıdır. Kürleme sırasında moleküler ağırlık arttıkça, reçine jel haline gelene kadar viskozite artar ve güçlü kovalent çapraz bağlar oluşur [5].



Şekil 3.1 Termoset ve Termoplastik Polimerlerin Karşılaştırılması [5]

Performansı yüksek termoset sistemler yüksek bağ yoğunluklarına sahip olduklarından tokluğu arttırıcı işlemler yapılmadıkça kırılgandırlar. Diğer taraftan, termoplastikler işlemeden önce reaksiyona tümünden girmiş olan moleküler ağırlığı yüksek reçinelerdir. Bunlarda proses sırasında ergir ve akarlar; fakat çapraz bağlama reaksiyonları oluşturmazlar. Bunların temel zincirleri oldukça zayıf olan ikincil bağlarla tutulurlar. Fakat moleküler ağırlıkları yüksek olduklarından bunların viskoziteleri işleme sırasında termosetlerden birkaç derece daha yüksektir.

Termoplastikler işleme sırasında çapraz bağ oluşturmadıklarından tekrar işlenebilirler. Diğer taraftan, termosetler çapraz bağlanmış yapıları nedeniyle yeniden işlenemezler, ısı olarak bozunurlar ve yeterince yüksek sıcaklıklara ısıtılırlarsa yanıp kül olurlar. Buna rağmen, termoplastikler de belirli bir sayıya kadar tekrar işlenebilir. İşleme sıcaklıkları polimerin bozunma sıcaklıklarına yakın olduğundan çok fazla sayıda tekrardan işleme yapmak reçinenin bozulup çapraz bağ yapmasına neden olabilir [5].

Termosetler ve termoplastikler arasındaki yapısal farklar termoplastiklerin olası avantajları hakkında fikir verir. Termoplastikler çapraz bağlı olmadıklarından yapısal olarak termosetlere göre çok daha tokurlar. Bu sebepten düşük hızlı darbe hasarına çok daha dayanıklıdırlar. Fakat termoset reçinelere termoplastik katkıları eklenerek termosetler de termoplastiklerin tokluk değerlerine ulaşabilmektedirler [5].

Termoplastikler kütleme sırasında kimyasal reaksiyon geçirmediğinden bunların işlenmesi teorik olarak daha kolay ve basittir. Termoplastikler saniyelik veya dakikalık zaman birimlerinde pekiştirilip ısı olarak şekillendirilebilirken termosetlerin moleküler ağırlıklarını artırıp kimyasal reaksiyonlarda çapraz bağ oluşturmaları için uzun kütleme sürelerine ihtiyaç vardır. Fakat bunlarla rekabet edebilecek termoset reçineler 250-350°F sıcaklıklarda işlenebilirken performansı yüksek termoplastikler 500-800°F sıcaklıklara ihtiyaç duyarlar. Bu da yüksek sıcaklık otoklavı veya pres kullanımını ve yüksek sıcaklıklara dayanabilecek kenevir malzemelerin kullanımını gerektirir. Termoplastik kompozitlerin bir diğer avantajı da sağlık ve güvenlik ile ilgilidir. Bu malzemeler tamamen reaksiyona girmiş olduklarından bu malzemelerle çalışanlara reaksiyona girmemiş düşük moleküllü reçine bileşenleri gibi zarar vermezler. Bunun yanı sıra termoplastik kompozit prepregleri termoset prepregler gibi soğutmaya gerek yoktur. Bunların raf ömrü yoktur fakat işlemeyen önce nemlerinin alınması gerekebilir [5].

Termoplastiklerin bir diğer avantajı da düşük nem absorpsiyonlarıdır. Kürlenmiş termoset kompozitler atmosferden nem çekerek yüksek sıcaklıklarda (sıcak-ıslak) performanslarını düşürürler. Buna rağmen, termosetler çok fazla sayıda çapraz bağ içerdiğinden pek çok sıvı ve çözücüye karşı dirençlidirler. Bazı amorf termoplastikler çözücülere karşı çok hassastırlar ve boya çıkarıcı olarak kullanılan metilen klorürde bile çözünürler. Diğer taraftan yarı kristalin termoplastikler çözücü ve diğer sıvılara karşı oldukça dirençlidir [5].

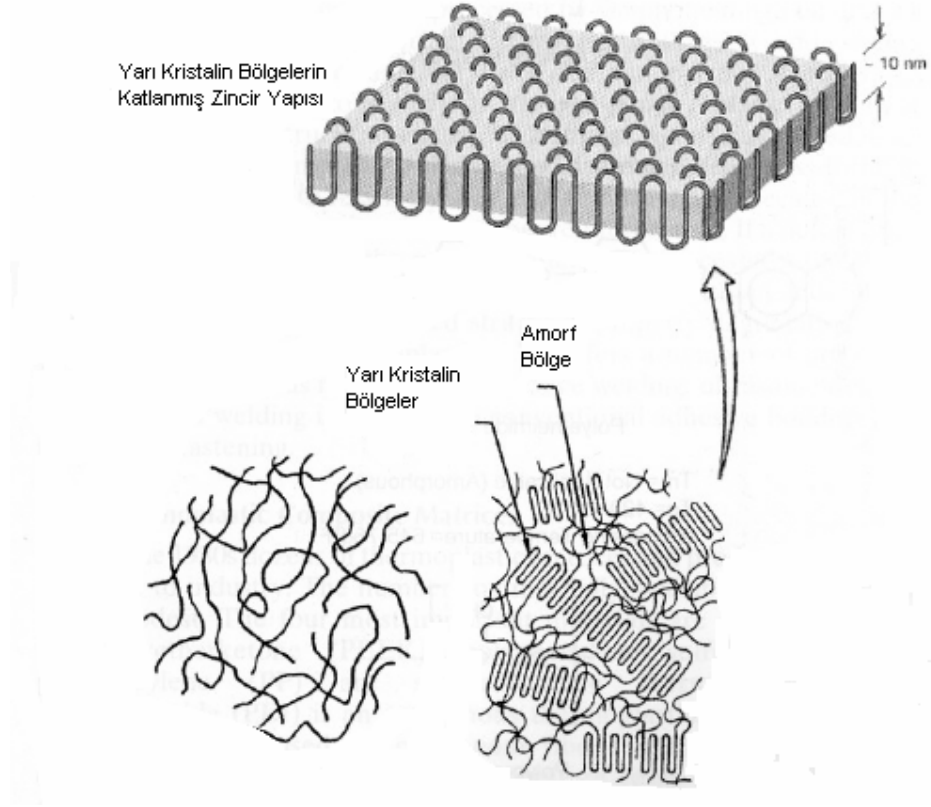
Termoplastikler ergime sıcaklıklarının üstüne ısıtılarak yeniden işlenebildiklerinden şekillendirme ve bağlama uygulamalarında avantajlar sunarlar. Örneğin, termoplastik kompozitin düz geniş levhaları otoklav veya preste basılabilir, daha küçük parçalara kesilebilir ve daha sonra yapısal şekillere ısı olarak şekillendirilebilir. Maalesef, bunun

yapılması beklenildiğinden daha zordur. Presle şekillendirme prosesleri sürekli fiber pekiştiriciler uzatılamadığından birkaç geometrik şekille sınırlıdır. Bir hata olduğu fark edilirse parça hatayı ortadan kaldırmak için tekrardan işlenebilir; fakat pratikte bu gibi tamiratlar genelde fiber bükülmesine ve yapı bozulmasına neden olur. [5]

3.1.1 Termoplastik Kompozit Malzemeler

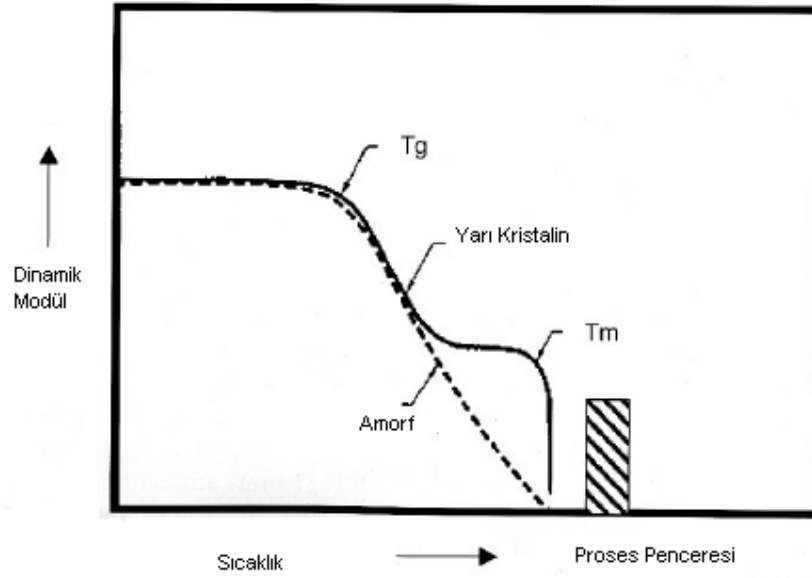
1980li yıllarda düzinelerce termoplastik matris ve ürün şekli sanayide kullanılabilir hale gelmiştir. Günümüzde bu sayı azalmıştır. En önemli malzemeler polietereterketon(PEEK), polifenilensülfür(PPS), polipropilen yarı kristalin termoplastiklerken polieterimid(PEI) amorf bir termoplastiktir. PEEK; PPS ve PEI sürekli fiberle pekiştirilmiş termoplastikler için kullanılırken polipropilen genelde otomotiv sanayinde cam fiberle pekiştirilerek kullanılan bir düşük sıcaklık reçinesidir. PEEK, PPS ve PEI gibi performansı yüksek termoplastiklerin camsı geçiş sıcaklıkları yüksek ve mekanik özellikleri de geleneksel termoplastiklerden daha yüksektir; fakat bunlar da geleneksel termoplastiklerden daha pahalıdır. Performansı yüksek olan termoplastikler genelde aromatik olup Tg'yi arttıran benzen(fenilen) halkasını içerirler ve ısıl kararlılık sağlarlar. Ayrıca, n(moleküler zincirdeki birim sayısı) büyük olduğunda sıvı faz içinde donma sırasında kristalleşmeyi arttıran yüksek seviyede bir yönlenme olur. Aromatik termoplastiklerin alev almaları da hemen küllenip koruyucu tabaka oluşturdıklarından geç olur [5].

Şekil 3.2'de amorf ve yarı kristal bir termoplastik arasındaki farklar gösterilmektedir. Amorf bir termoplastik birbirine dolanmış molekül zincirlerinin rasgele düzenlenmelerinden meydana gelir. Zincir içindeki bağlar güçlü kovalent bağlar iken zincirler arasındaki bağlar çok daha zayıf olan ikincil bağlardır. Malzeme proses sıcaklığına ısıtıldığında bu zayıf olan ikincil bağlar kırılır ve zincirlerin hareket edip birbirine geçmesini sağlarlar [5].



Şekil 3.2 Amorf ve yarı kristalin termoplastik yapıların karşılaştırılması [5]

Amorf termoplastiklerin uzamaları, toklukları ve darbe dirençleri iyidir. Zincirler uzadıkça moleküler ağırlık, viskozite, ergime noktası ve zincir dolanması artar. Yarı kristalin termoplastikler amorf bölgelere bağlı sıkıca katlanmış kristal zincir bölgelerinden oluşur. Şekil 3.3’den de görülebileceği gibi amorf termoplastikler ısıtıldıklarında yavaş yavaş yumuşarlarken yarı kristalin termoplastikler kristal bölge çözülmeye başlayınca keskin bir ergime noktası gösterirler. Yarı kristalin polimer ergime sıcaklığına yaklaşıncı kristal kafes çöker, moleküller dönmeye ve çevrilmeye başlar. Amorf termoplastiklerde ise katıdan sıvıya daha yavaş bir geçiş olur. Genelde, ergime noktası T_m , zincir boyunun, zincirler arası kuvvetlerin, zincir eğilmezliğinin ve kristalliğin artmasıyla artarken camsı geçiş sıcaklığı T_g de serbest hacmin düşmesi, moleküller arasındaki kuvvetlerin artması, zincir hareketliliğinin azalması, zincir eğilmezliğinin artması ve zincir boyunun artmasıyla artar. Termosetler için de çapraz bağlama yoğunluğun artmasıyla artar [5].



Şekil 3.3 Sıcaklığa Bağlı Matris Rijitliği [5]

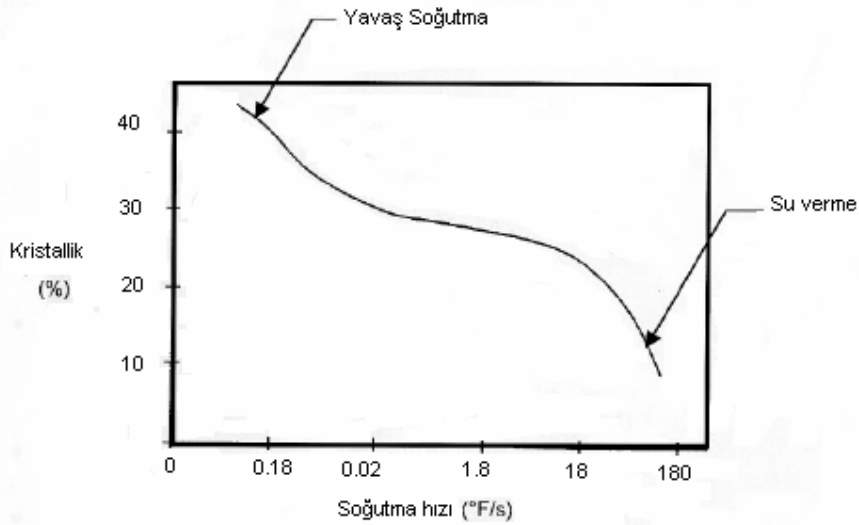
Kristal yapı termoplastik bir reçineye aşağıdaki özellikleri kazandırır:

- 1) Kristal bölgeler amorf bölgeler ile bir arada tutulur. Metalik yapılarda kristallik genelde %100 iken termoplastiklerde bu değer en fazla %98 olabilir.
- 2) Kristallik yoğunluğu artırır. Yoğunluk artışı da solvent direncini artırır çünkü yoğunluk artınca solvent moleküllerinin sıkı paketlenmiş kristallerin arasına girmesi zorlaşır.
- 3) Kristallik mukavemeti, eğilmezliği, sürünme ve sıcaklık direncini arttırırlar; fakat tokluğu düşürürler. Sıkı paketlenmiş kristal yapısı termosetlerde zincir hareketini azaltarak ve kısıtlayarak çapraz bağ gibi davranır.
- 4) Kristal polimerler ya ışık geçirmez ya da yarı saydamken saydam polimerler her zaman amorfudur.
- 5) Kristallik mekanik gerilmeye arttırılabilir.
- 6) Kristallik en düşük enerji halini elde etmek için ısının verildiği ekzotermik bir prosestir.

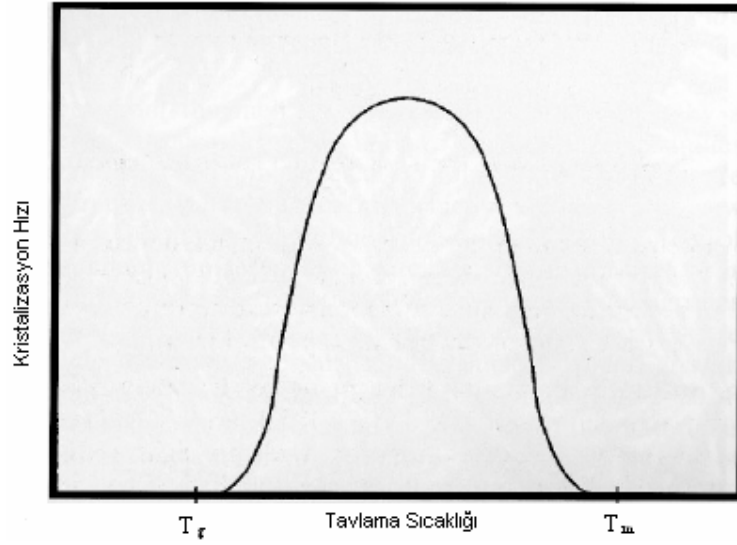
Genelde, kompozit matrislerde kullanılan termoplastikler %20-30 civarında kristallik içerirler. Termoset reçineler ise amorfudur; fakat mukavemet, eğilmezlik ve ısıl kararlılık sağlamak üzere çapraz bağlanmışlardır. Genel olarak kıyaslandıklarında termoplastikler termosetlerden daha yaygın olarak kullanılırlar [5].

Kristal çekirdekleri soğutma sırasında, çekirdekleşme ve büyüme adımlarında ergiyik içinde bir araya gelip kürecikler oluştururlar. Kürecikler tek çekirdekleşme noktasından çıkan kristal çekirdeği aileleridir. Karbon fiberlerinin mevcut olduğu durumlarda, kristalcikler fiberlerin yüzeyinde çekirdekleşirler ve diğer küreciklere çarpana kadar dışarı doğru büyümeye devam ederler [5].

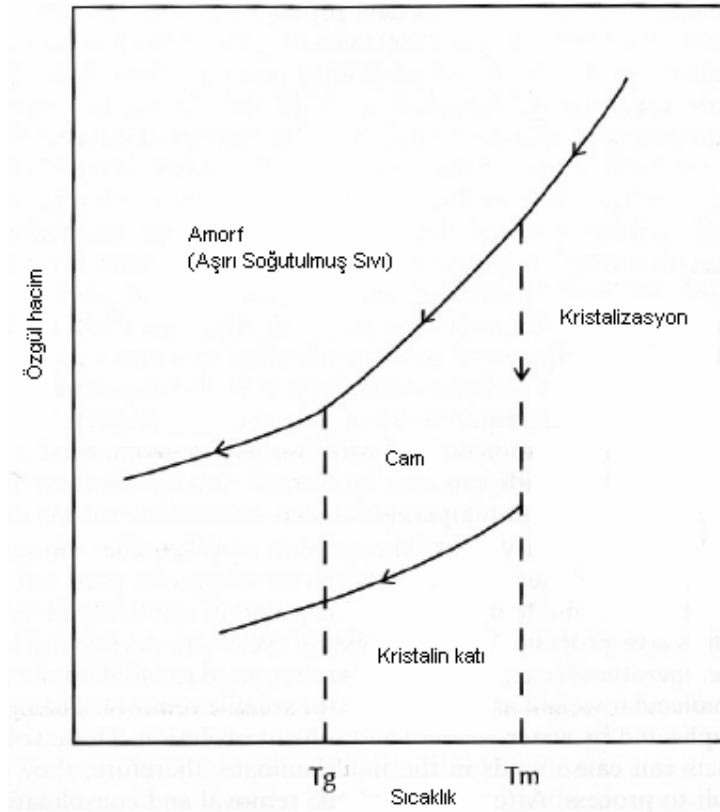
Kristallik derecesi soğuma hızına bağlıdır. Şekil 3.4'ten de görülebileceği gibi, ergiyik malzemeyi çok yüksek soğutma hızlarında su vererek soğutarak amorf yapı oluşturmak mümkündür. Çekirdekleşme ve büyüme prosesleri için gereken zamanı sağlamak için yavaş soğutma yapmak gerekir. PEEK için optimum soğutma hızı 0.2-20°F/dakikadır. Bu hızla %25-35 dolayında kristal yapı elde edilir. Malzemeye amorf yapı oluşturmak üzere su verilirse, istenen kristallik 430-520°F'de 1 dakika tavlایarak elde edilebilir. Kristalizasyon hızı spesifik tavlama sıcaklığına bağlıdır. Şekil 3.5'den de görülebileceği gibi, pik hız camsı geçiş ve ergime sıcaklığının ortasında bir yerlerdedir. Şekil 3.6'daki sıcaklığa bağlı spesifik hacim eğrisi kristalizasyon sırasındaki serbest hacimdeki azalmayı göstermektedir ve yarı kristallerin mükemmel solvent direncini açıklamaktadır. Amorf termoplastiklerin yoğunluğu için bir adım değişikliği olmadığından bunların aşırı soğutma sırasındaki çarpılıp bükülme eğilimleri daha düşüktür çünkü bunların kalıntı gerilmeleri de daha düşüktür [5].



Şekil 3.4 Karbon/PEEK Laminası İçin Kristalizasyonun Soğutma Hızına Bağlı Değişimi [5]



Şekil 3.5 Kristalizasyon Hızının Tavlama Sıcaklığına Bağlı Değişimi [5]



Şekil 3.6 Amorf ve Yarı Kristalin Termoplastiklerin Soğuma Davranışı [5]

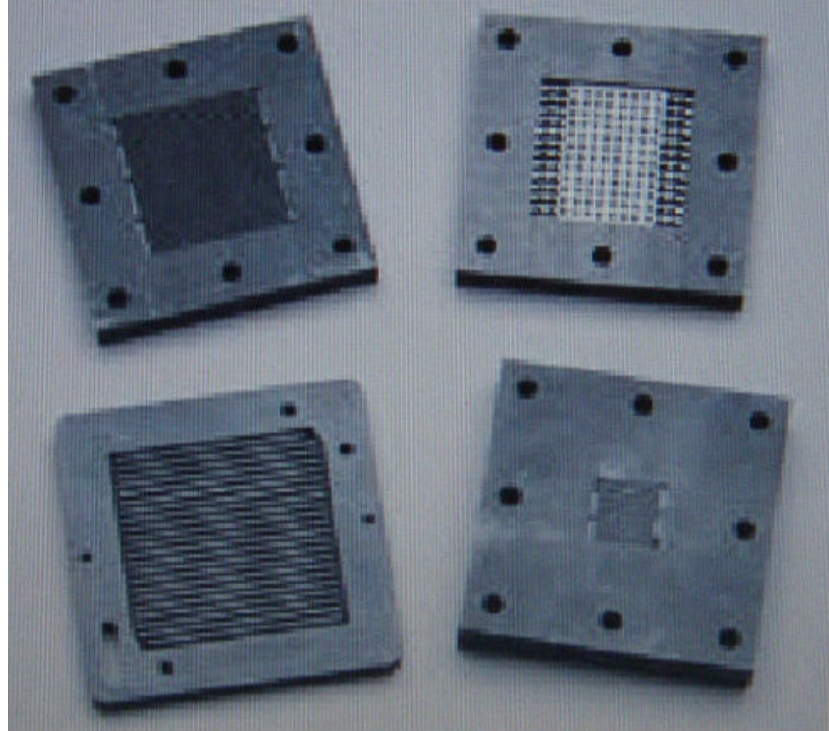
Pek çok yoğunlaşma poliimidi de termoplastiktir. Avimid KIII gibi polimerler genelde yalancı termoplastikler olarak adlandırılırlar çünkü bunlar işleme sırasında az da olsa çapraz bağ oluşturabilirler. Bu malzemeler moleküler ağırlığı yüksek veya

düşük olarak hazırlanabilirler. Moleküler ağırlığı düşük prepregler olarak hazırlandıklarında, termoset prepreglere benzer davranış gösterirler. Yani, moleküler hacmin artması için uzun proses çevrimlerine ihtiyaç duyarlar. Moleküler ağırlığı düşük termoplastik poliimid prepregler geleneksel termoset prepregleme ekipmanıyla üretilirler. Bu sebepten, hem tek yönlü hem de örülü şekle sahip ürünler üretilirler. Buna rağmen, bazı reçine bileşenlerinin inertliğine bağlı olarak bu polimer prepreglerinin oluşması için kaynama noktası yüksek solventler de çözmelidir. Her ne kadar solventin bir kısmı bundan sonra yapılan kurutma işlemiyle uzaklaştırılsa dahi bir miktar solvent kalır.(%12-18 Avimid KIII) Bu kalıntı solvent yüksek sıcaklıklarda mikrogözeneklerden buhar çıkışına neden olabilir. Buna ek olarak yoğunlaşma reaksiyonları da su ve etanol vererek bu soruna katkıda bulunur. Gaz alıcı ve vakum portu uçucunun uzaklaştırılmasına yardım edebilir. Her ne kadar bu malzemeler işlenebilir olsalar da bunların işlenmeleri karbon/epoksi prepreglerine oranla daha zordur. Prepregi karışık şekillere sokmak için yüksek sıcaklık tabancaları ve respiratörlere ihtiyaç vardır. Moleküler ağırlığı yüksek polimerler daha kolay işlenirler; fakat bunlarda da CO₂ çıkaran yüksek sıcaklık reaksiyonları yüzünden gözenekler oluşabilir [5].

Moleküler ağırlığı düşük termoplastik poliimide prepregleri termoset kompozit parçalara benzer bir şekilde işlenirler; fakat bu işlem çok daha yüksek basınç ve sıcaklıklarda gerçekleşir. Prepregler elle yatırılabilir; torbalanabilir veya otoklavda preslenebilir. Proses çevrimleri genellikle uzundur ve alevlenebilir gazı uzaklaştırmak ve gereken moleküler ağırlıklara çıkmak için yüksek sıcaklıklara (650-700°F) ihtiyaç vardır. Su, alkol ve solvent çıkışı prosesi karmaşıktır. Bu uçucu yan ürünler son laminada boşluklar oluşturabilir. Bu sebepten prosesi zorlaştırır. İlk uçucu gaz uzaklaştırması ve birleştirmeden sonra karışım tekrardan ısıtılıp preslenebilir. Buna rağmen, viskozite halen yumuşaktır ve en basit şekilleri oluşturmak için bile yüksek sıcaklıklara çıkmak gerekir. Poliamidimid ailesinden olan K polimerleri aslında önce toz şeklinde polimerize olup ergiyip kaynaşmadan önce uçucu gazları uzaklaştıran bir önpolimerdir. Buna ek olarak, bu polimerlerin çoğunun çapraz bağlanma eğilimleri vardır(%10-15) ve şekillendirilebilirlikleri ergiyerek kaynaşan termoplastiklere göre oldukça düşüktür. Bu sebepten, bu polimerler aslında gerçek termoplastikler değildirler. Bu küçük miktarlardaki çapraz bağlama bile bu polimerlerin işlenmesini ve ısıl şekillendirilmesini zorlaştırır. Buna rağmen, çapraz bağlama sayesinde bu polimerlerin solvent direnci daha fazladır [5].

4. BİPOLAR PLAKALAR

Bipolar plakalar yakıt pilinin ağırlık ve hacimce en büyük çoğunluğunu oluşturan bileşenleridir. Aşağıdaki şekilde farklı akış kanalı tasarımına sahip bipolar plakalar görülmektedir:



Şekil 4.1 Bipolar Plakalar[6]

Bipolar plakaların yakıt pilleri içindeki görevleri,

- 1) Hücreler arasında elektrik iletimini sağlamak
- 2) Hücreler arasında ısı iletimini sağlamak
- 3) Hücre içinde yakıt ve oksitleyici dağıtmak
- 4) Hücreleri birbirinden ayırmak

5) Hücre içinde su yönetimini sağlamak [7,8]

Bipolar plakalar, güç kaybını en aza indirmek için elektriksel olarak iletken olmalı, hücreler arasında sıcaklık farkı oluşmasını engellemek için ısıl olarak iletken olmalı, yakıt ve oksijenin birbirine karışmasını önlemek için gözeneksiz olmalı, yakıt ve oksijenin birbirine karışmasını önlemek için gözeneksiz olmalı, hücre içinde su olduğundan dolayı da neme karşı dirençli olmalıdır. Bunların dışında, bipolar plakalar yakıt pili sistem entegrasyonunu sağlayabilmek için membran veya katalizörü zehirleyebilecek malzemelerden yapılmamalıdır. Bir bipolar plakanın sahip olması gereken özellikler şunlardır:

- 1) elektriksel iletkenlik
- 2) korozyon direnci
- 3) kimyasal kararlılık
- 4) ısısal kararlılık
- 5) gaz geçirmezliği
- 6) mekanik dayanım
- 7) hafiflik
- 8) üretim kolaylığı

4.1 Bipolar Plakaların Üretildiği Malzemeler

Geçmiş yıllarda sadece grafit plakalar üretilirken günümüzde bu özelliklerin çoğuna sahip karbon-karbon kompozit, genişletilmiş grafit, karbon-polimer kompozit ve metal plakalarda üretilebilmektedir. Grafit plakalar kırılgan olduklarından işlenmeleri ve düşük kalınlıklarda üretilmeleri zordur. Bu sebepten grafit bipolar plakalar, her ne kadar grafitin yoğunluğu metallerden daha düşük olsa da metal bipolar plakalara göre kalınlıklarından dolayı daha ağır olarak üretilmek durumunda kalmışlardır. Ayrıca, grafit plakaların üretimi birkaç adımda gerçekleşir. Grafitin önce fenolik reçineyle yoğunlaştırılması ve bunu takiben de yüksek sıcaklıkta karbonlaştırılması gerekir ve grafit plakalarda akış kanallarının istenen şekle yakın üretilmesi çok zordur. Bu sebepten bipolar plakalara alternatif malzeme olarak yukarıdaki malzemeler geliştirilmiştir [9,10].

Bunlardan karbon-karbon kompozit plakalar korozyona dayanıklı, elektriksel olarak iletken ve kalıplanabilir. Buna rağmen ağırdırlar ve maliyetleri yüksektir. Karbon karbon kompozit plakaların üretiminde en çok kullanılan yöntemlerden biri de **slurry molding**(bulamaç halinde kalıplama) yöntemidir. Bu yöntemde, fiberler istenen ölçülere göre kesilir. Daha sonra toz fenol reçineyle beraber suyla dolu bir kovanın

içine konup bulamaç haline getirilir. Sonra bu bulamaç 400 meşlik bir eleğin üzerinde vakum kaplanır ve havada kurutulur. Rasgele yönlenmiş olan bu yapı akış kanallı bir kalıpta basma ile kalıplanır. Burada kullanılan fenolik reçine, preformun mukavemetini arttırır ve kalıpta kürlenme esnasında boyutsal kararlılık sağlar.

Bulamaç halinde kalıplama tekniğini takiben genellikle karbon/karbon kompozit bipolar plakalara **kimyasal buhar sızdırma** tekniği uygulanır. Bu teknikte bulamaç halinde kalıplanma sonrası baskı ile kalıplanmış malzemenin yüzeyine yakın bölgeye karbon kaplanır. Bu işlemin amacı malzemeyi sızdırmaz bir hale getirmektir. Sızdırmanın derinliğini kaplanan malzemeyi oluşturan yüzey reaksiyonlarının kinetiği reaktanların malzemenin içine difüze olmasını sağlayan kütle iletim mekanizmaları belirler. Sonuç olarak, kaplamanın kinetiği kütle iletimininkine göre ne kadar hızlıysa, o kadar çok malzeme yüzeye yakın yerlerde birikecek ve reaktanlar gözenekli prefomun kalınlığının içine o kadar az gireceklerdir. Delhaes CVI karbonun sıcaklığa bağlı olarak ne kadar derinliklere sızabileceğini hesaplamıştır. Sıcaklık arttıkça yüzeye kaplanma kinetiği de artacak malzemelerin çoğu yüzeye yakın yerlerde birikip yüzeyi kapatacak ve malzemenin hacmi gözenekli yapısını muhafaza edecektir.

Theodore vd. çalışmalarında bulamaç halinde kalıplama ve daha sonra bunu takiben kimyasal buhar sızdırma tekniğiyle bipolar plaka üretmişlerdir. Çalışmaları sonucunda, bipolar plakaların iletkenliği 200-300 S/Cm çıkmıştır. Bu da hedeflenen 100 S/cm'nin üzerindedir. Kompozit malzemenin elektriksel iletkenliğinin bu kadar yüksek çıkmasının nedeni yüksek sıcaklıklarda kaplanan grafitik karbonun fiberleri kaplayarak plakanın kalınlığı ve yüzeyi boyunca sürekli olan bir iletken patika oluşturmastır. Plakaların sızdırma sonrası kısmen eğrildiği gözlenmiştir ve bunun karbonun yüzeyde homojen dağılmamış olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Buna rağmen, malzemenin fiberle pekiştirilmiş olması nedeniyle plaka eğrilmeden dolayı tahrip olmayacak kadar esnektir. Ayrıca, buharla sızdırılan grafitik karbon tercihten olarak hekzagonal yapının c eksenine, c eksenine kaplama yüzeyine dik olacak şekilde yönlenmiştir. Bu şekilde taban düzlemleri yüzeye paralel olmuş ve çatlaklar kalınlık değil yüzey boyunca ilerleyecek şekilde oluşmuştur. Bu da malzemenin gerilme altında bütünlüğünün sağlanmasına katkıda bulunmuştur. Plakaların mukavemeti de istenen düzeyde çıkmıştır. Sızdırmazlığı hasar sonrası bile bozulmamıştır. Grafit kullanılması halinde bipolar plakalar yakıt pilinin maliyetinin %60'ını oluştururken karbon kompozitleri veya metal kullanımıyla bu oran %15-30lara düşmektedir [11]. Cho vd çalışmalarında iki tip karbon kompozit geliştirmişlerdir. Daha sonra bu plakaların tek hücre testlerinde grafit plakalar ile performanslarını kıyaslamışlardır. Geliştirilen karbon kompozitlerden ilki önce plakanın basma ile kalıplaması ve daha sonra bunun üzerine akış kanalının işlenmesi,

ikincisi ise direk akış kanallı kalıpta basılarak üretilmiştir. Her iki plaka da 2 mm kalınlığında olup %90 grafit, yaklaşık %10 doymamış polimer, ve az bir miktar da organik çözücü ve katkı içermektedir [12].

İletkenlik ölçümleri sonucu karbon kompozitlerin hacimsel özdirenci grafitin yaklaşık 8-9 katı çıkmıştır; fakat hedeflenen değer olan $100\Omega\text{cm}$ 'nin sadece biraz üzerinde çıkmıştır (A plakası= $131.1\Omega\text{cm}$, B plakası= $151.6\Omega\text{cm}$). Yakıt pili çalışma ortamında, kontak direnci hücre performansına hacimsel özdirençten daha fazla etki eder çünkü kontak direnci hem bipolar plakanın hacimsel özdirenci, hem karbon difüzyon tabakasının özdirenci, hem de karbon difüzyon tabakaları ve bipolar plaka arasındaki arayüzey direncini kapsar. Kontak direnci ölçümleri sonucunda, sıkıştırma kuvvetinin artmasıyla beraber düşük sıkıştırma kuvvetlerinde malzemelerin kontak direncinin hızla, yüksek sıkıştırma kuvvetlerinde ise yavaş yavaş azaldığı gözlenmiştir. Belli bir sıkıştırma kuvveti için, kontak direnci değerleri plaka B $\geq$ plaka A $\geq$ ve grafit olmuştur. Bu sonuçlar da her ne kadar karbon kompozitlerin hacimsel özdirenci grafitte göre çok büyük olsa da kontak dirençlerinin nerdeyse grafitle aynı olduğunu göstermiştir. Bu durum karbon kompozitin sıkıştırılmasıyla, karbon tozlarının sıkı bir ağ oluşturmaya bağlanabilir. Plakaların mekanik özellikleri ise eğilme dayanımı hariç hedef değerlerin üzerinde çıkmıştır. Plaka A'nın eğilme dayanımı ise plaka B'den daha yüksek çıkmıştır. Bu sonuç, akış kanallarının sonradan işlenmesi halinde eğilme dayanımının artacağını göstermektedir. Islanabilirlik deneyleri sonucunda, grafit ve kompozit B'nin yüzey enerjisi birbirine çok yakın olup plaka A'nın ki bunlardan biraz daha düşük çıkmıştır. Bu da plaka A'nın taşma olasılığının daha fazla olduğunu göstermiştir. Hücre performansları incelendiğinde, düşük akım yoğunluklarında grafit plaka, plaka A ve plaka B'den oluşan hücrelerin benzer performans gösterdikleri gözlenmiştir. Akım yoğunlukları 1 A/cm^2 'nin üzerine çıktığında ise, A plakasından oluşan hücrenin performansı B plakasından oluşan hücrenin ve grafiitten oluşan hücrenin performansına göre daha hızlı düşmüştür. Bunun nedeni A'nın yüzey enerjisi daha düşük olduğundan daha fazla su tutabilmesi ve kütle iletimi polarizasyonuna maruz kalmasıdır [12].

Ohmik direnç ölçümü sonuçlarında ise, en yüksek ohmik direci grafit plaka gösterirken bunu plaka A ve B takip etmiştir. Bu durum, tek hücrelerin membran elektrot üniteleri ve kurulumunun aynı olması halinde kompozit plakaların grafit plakalara göre daha iyi performans göstereceğini göstermektedir [12].

Klett vd de bulamaç halinde kalıplama(slurry molding) tekniğiyle karbon karbon kompozit preformlar üretmişlerdir. Kesilmiş karbon fiberleri reçineyle beraber 1:1:5 oranında su içinde dağıtmışlardır. Bağlayıcı katkılı P55 ve katkısız DKD-x olmak üzere iki farklı fiber kullanmışlardır. Çalışmalarının sonunda bağlayıcı fiber

kompozitlerin yoğunluklarının, mukavemetlerinin, elektriksel ve ısı iletkenliklerinin mükemmel olduğunu saptamışlardır. Buna rağmen, bağlayıcı katkısı bulunmayan fiberli kompozitlerin termofiziksel özellikleri beklenenden düşük çıkmıştır. Bu durum şu şekilde açıklanabilir: Bağlayıcı katkısı olmaması, bu fiberlerde fiber matris bağının düşük olmasına ve dolayısıyla da kompozitin mukavemet ve modülünün de düşük olmasına neden olmuştur. Bağlayıcı kullanılmaması, fiberin reçine tarafından ısıtılmasını engellemiş ve impregnasyon ve yoğunlaştırmanın az olmasına neden olmuştur. Ayrıca, DKD-x fiberlerin boy/en oranı kompozitin mekanik özelliklerine katkıda bulunmak için yeterli değildir. Diğer taraftan P55 fiberlerin boy/en oranı çok yüksek olup mekanik özelliklere katkıda bulunmaya yeterlidir [2].

Bipolar plaka malzemesi olarak kullanılan bir diğer plaka da metalik bipolar plakalardır. Metal bipolar plakalar işleme açısından sorun çıkarmazlar ve dolayısıyla çok ince kalınlıklarda üretilebilirler. İletkenlikleri de oldukça yüksektir. Bunun yanı sıra, mukavemetleri yüksek ve üretilmeleri kolaydır. Fakat metal plakalar da ağırdır ve bunların korozyon problemleri vardır. Her ne kadar metal plakaların ağırlık sorunları ince folyolar halinde yüksek boyutsal toleranslarda üretilmeleriyle önemini yitirse de korozyon, metal iyonların çözülmesi halinde membran ve katalizörün iyonik kirliliğine neden olabileceğinden çok önemli bir sorundur. Titanyum ve paslanmaz çelik gibi plakalar kullanılmasıyla korozyon sorunu hafifletilebilir. Titanyum ve paslanmaz çelik gibi metalik bipolar plakalar yüzeylerinde pasif film(kararlı ve koruyucu oksit film) oluşturduklarından mükemmel korozyon direncine sahiptirler. Bunun yanı sıra, titanyum ve paslanmaz çeliğin mekanik özellikleri de iyi ve gaz geçirgenlikleri düşüktür. Fakat titanyum ve paslanmaz çelik yüzeyinde oluşan oksit filmler bu plakaların iletkenliğini düşürür. Bu plakaları iletken hale getirmek için, elektriksel olarak yalıtkan olan oksit film uzaklaştırılmalı veya bu filmin kalınlığı düşürülmeli ve bu oksit filmin ilerlemesini engellemek için iletken bir kaplamayla kaplanmalıdır. Kaplama kusurlarına bağlı olarak oluşabilecek küçük delikler problem çıkarmazlar çünkü bu bölgeler pasifleşirler ve elektron iletiminin gerçekleştiği alanlar arasında çok ufak bir yere sahiptirler. Yakıt pili üreticileri organik ve inorganik olmak üzere çeşitli iletken ve koruyucu kaplamalar geliştirmişlerdir. Bu kaplamalarla kaplanmış metal bipolar plakalar 1000 saatlik teste tabi tutulduklarında kaplamaların plakanın özdirencini arttırmadığı ve membranın kirlenmesine yol açmadığı görülmüştür. Buna rağmen, uzun dönemde kullanımda oksit filmin ilerlemesi ve anot plakanın çözünmesi hala endişe kaynağıdır [1].

Paslanmaz çelik gibi korozyon direnci yüksek metaller yüzeyde pasif tabakalar oluşturup PEM yakıt pili çalışma koşullarında yüksek ohmik rezistans gösterirler. Bu

malzemelerin doğrudan kullanımları yakıt pilinde gerilim düşmesine neden olur. Güç verimi de yakıt pillerinin ticari uygulamaları için çok düşük olur [1].

Metallik bipolar plakaların kontak direncini düşürmek için çeşitli tipte kaplamalar ve yüzey işlemleri araştırılmış ve metalik plakalara uygulanmıştır. Bu kaplamalar yakıt pili testlerinde test edilmiştir. Kaplamalar metalik veya oksitler ve nitrürler gibi metal bazlı bileşiklerdir. Mallat vd. çalışmalarında paslanmaz çeliğin bipolar plaka uygulamaları için uygun bir malzeme olduğunu göstermişlerdir. Wind vd. ise kaplanmamış paslanmaz çelik, altın kaplı paslanmaz çelik ve düşük maliyetli kaplamalarla kaplı paslanmaz çeliğin performanslarını grafit bipolar plaka ile kıyaslamışlardır. Kaplamasız 316 L grafit bipolar plaka ile karşılaştırıldığında hücre geriliminde önemli kayıplar olduğu gözlenmiştir. Bu kaybın oksit tabaka oluşumundan kaynaklandığı gözlenmiştir. 100 saatlik çalıştırma sonunda ise membran elektrot ünitesi içinde paslanmaz çelik bileşenlerinden yalnızca nikel olduğu gözlenmiştir [13].

Altın kaplamalı 316L paslanmaz çelik kullanılması durumunda hücre geriliminde herhangi bir düşüş gözlenmemiştir. Membran elektrot ünitesi içindeki nikel konsantrasyonu da önemli ölçüde düşmüştür. Bu durum oksit tabakasının hücre özdirencini etkileyemeyecek ve membran elektrot ünitesini neredeyse kirletmeyecek kadar ince olduğu sonucunu doğurmuştur [13].

Her ne kadar altın kaplı paslanmaz çelik bipolar plaka iyi bir performans gösterse de ticari olarak altının kullanılabilmesi imkansızdır. Bu sebepten, çalışmanın üçüncü ayağında ucuz malzeme ve proseslerin kullanılmasına karar verilmiştir. Ucuz malzemelerin listesi yapılmış ve paslanmaz çelik plakalar bu malzemelerle kaplanmış ve bu plakaların performansları ölçülmüştür. Plakalardan bazıları ince oksit tabakalar oluşturmalarına rağmen hiçbir kontak direnci göstermemiştir [13].

Metallik bipolar plakalara akış kanalları, asitle veya kabartma yöntemiyle işlenebilir. Bunlardan kabartma yöntemi bipolar plakaların seri üretimi için önerilen yöntemdir. Asitle yedirme yönteminde ise farklı çeşitlerde akış kanalları kolaylıkla işlenebilir [13].

Paslanmaz çeliğin üzerinde oluşan oksit film paslanmaz çelik alaşımının kimyasal kompozisyonuna bağlı olup yakıt pili içinde ohmik düşüslere sebep olmaktadır. Paslanmaz çelik bipolar uygulamaları için uygun bir malzemedir çünkü her ne kadar yoğunluğu yüksek olsa da, ince folyolar halinde plaka üretimine uygundur ve seri üretime uygun basit bir proses ile üretilir. Paslanmaz çelik üzerinde oluşan pasif film her ne kadar korozyon direncini arttırsa da, yakıt pili içinde ohmik düşüslere neden olup yakıt pilinin güç verimini azaltır. Bu sorunu çözmek için paslanmaz çeliklerin yüzey direnci düşük kaplamalarla kaplanması gündeme gelmiştir; fakat kullanılan

kaplamalar da genellikle çok pahalı olduklarından avantajları dezavantajlarını geçmektedir. Bura rağmen, yakıt pillerinin kaplanmamış paslanmaz çelik ile kaplanması ile ilgili deneyler yapılmış ve bu deneyler sonucunda 316(%18 Cr, %12 Ni), 310(%25 Cr, %20 Ni) ve 904 L (%20 Cr, %25 Ni) 'nin 3000 saat çalıştırma korozyona uğramadığı gözlenmiştir. 904L sistemi için elde edilen güç yoğunluğunun grafit için elde edilene benzer olduğu görülmüştür. Bunu takiben 310 ve 316 gelmiştir. Sıkıştırma kuvvetine bağlı en yüksek arayüzey direncini ise dayanıklılık testi öncesinde 316 gösterirken, bunu 310 ve 904 takip etmiştir. Uzun dönem dayanıklılık testlerinde, polarizasyon sonuçları değişmemiş ve en iyi hücre performansını 904 gösterirken bunu 310 ve 316 takip etmiştir. Her 100 saatlik zaman dilimleri için ortalama hücre gerilimi zaman eğrileri çizilmiş ve yakıt pili içindeki herhangi bir parçada bipolar plaka malzemesine bağlı olarak bozunma gözlenmemiştir. 316, 310 ve 904 L'nin performanslarındaki değişiklik oluşan yüzey tabakasının kalınlığı ve dolayısıyla öz direncine bağlıdır. Auger elektron spektrometresinden alınan sonuçlara göre, daha az nikel ve krom içeren paslanmaz çelik alaşımlarında oksit tabakası daha kalındır. Nikel ve krom konsantrasyonu arttıkça, oksijence zengin film kalınlığı düşer. Bu sebepten, alaşımın kimyasal bileşimi optimize edildiği takdirde, kaplanmamış paslanmaz çelikleri bipolar plaka malzemeleri olarak kullanmak ve grafit plakaların güç yoğunluklarına erişmek mümkündür [13].

Metalik bipolar plaka olarak, pahalı titanyum yerine çeşitli modifikasyonlarla ucuz alüminyum plakalar da kullanılabilir. Lee vd çalışmalarında, pahalı titanyum yerine ucuz alüminyum alaşımlı bipolar plakalar kullanmayı denemişlerdir. Alüminyum alaşımı 5052'yi elmas benzeri film ile kaplamışlar ve daha sonra bu plakanın paslanmaz çelik ve grafit ile performanslarını karşılaştırmışlardır. Çalışma sonunda metalik bipolar plakanın düşük gerilimli ve güç yoğunluklu uygulamalarda grafit bipolar plakaya göre daha iyi performans gösterebileceği saptanmıştır. 316 paslanmaz çelik kendiliğinden oluşan oksit tabakası ile elmas benzeri karbon kaplanmış alüminyum plakaya göre daha iyi korozyon direnci göstermiştir. Fakat, paslanmaz çeliğin kontak direnci alüminyuma göre daha yüksek olduğundan paslanmaz çeliğin tek hücre performansı elmas benzeri film kaplı alüminyuma göre daha düşük çıkmıştır [14].

Her ne kadar grafit bipolar plakalar hafif ve bunların elektriksel iletkenlikleri ve korozyon dirençleri yüksek olsa da, mukavemetleri düşüktür. Paslanmaz çeliklerin ise mukavemetleri oldukça yüksektir; fakat bunların anodik potansiyele ve havaya maruz kaldıklarında oksitlenme özelliklerinden dolayı, yüzeylerinde zamanla kalınlığı artan yalıtkan bir pasif filmler oluşturabilirler. Bu sebepten elektriksel iletkenliği düşürürler. Hedeflenen maliyet ve performans değerlerine ulaşabilmek için

üretilcek plakaların hem grafitin hem de metallerin istenen özelliklerini barındırması gerekmektedir. Davies vd. çalışmalarında paslanmaz çelik, titanyum ve grafitin 1400 saatlik testlerdeki performanslarını incelemişlerdir. Tüm paslanmaz çelik numunelerin öz dirençleri yüzeylerinde pasif film oluşuma bağlı olarak grafit numuneye göre daha yüksek çıkmıştır. Fakat, farklı paslanmaz çelik numunelerinin arayüzey dirençleri kendi aralarında oldukça farklılık göstermiştir. Arayüzey dirençleri 321>304>316>347>310>904>Incoloy 800>Inconel 601 olacak şekilde çıkmıştır. Bu durumun paslanmaz çelik alaşımlarının özellikle de pasif film bölgesinde farklı miktarda farklı bileşenlere sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu pasif filmi oluşturan bileşenler, demir nikel ve krom oksitlerdir. Bu oksitlerin sinerjik etkilerinin iletkenliği düşürdüğü düşünülmektedir. Auger elektron spektrometresi ile yapılan ölçümlerde, yüksek alaşımlı paslanmaz çeliklerde oksijenin diğer paslanmaz çeliklere göre daha az miktarda bulunduğu saptanmış ve bu da yüksek alaşımlı numunelerin pasif filminin diğerlerine göre daha ince olduğunu göstermiştir. Bu sonuçlardan pasif filmin kalınlığının bu sırayla azaldığı sonucuna varılmıştır: 321>304>316>347>310>904>Incoloy 800>Inconel 601. Bu da grafikten elde edilen arayüzey direnci farklılıklarıyla tutarlılık göstermektedir [15].

Bipolar plakaların uzun dönemdeki performanslarını incelemek için, POCO grafit, titanyum, paslanmaz çelik 316 ve 310 seçilmiştir. Bu araştırmalar sonucunda, maliyeti 316'dan daha düşük olan 310(%25 Cr, %20 Ni) paslanmaz çeliğin 316'ya göre daha düşük arayüzey direnci kaybı gösterdiği ve korozyon ve oksidasyona da daha dirençli olduğu gözlenmiştir. Titanyum paslanmaz çeliğe göre daha hafif olmasına karşılık yine de mukavemeti yüksek olduğundan otomotiv uygulamaları için kullanıma çok uygundur. Uzun dönemde bekletilmeden önce alınan polarizasyon verilerinden, yakıt pili performansındaki farklılıkların bipolar plakaların yüzey özelliklerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Poco grafitte en düşük yüzey direnç kayıplarıyla en yüksek gerilime çıkılmış ve bunu 310 ve 316 takip etmiştir. Uzun dönem testlerinde de sonuç değişmemiştir. Yani hücre potansiyeli azalmadığından, paslanmaz çeliğin zamanla daha fazla korozyona uğramadığı anlaşılmıştır. Titanyumun performansı ise uzun dönem testlerinde oldukça düşmüştür. Yüzey dirençlerinde de grafit ve paslanmaz çeliklerin dirençleri önemli ölçüde değişmezken titanyumun direnci artmıştır. Deneyler sonucunda, 316 ve 310 paslanmaz çeliğin uzun dönemde performans kaybına ve korozyona uğramadığından bipolar plaka malzemesi olarak kullanılabilceği ve 310 paslanmaz çeliğin 316'ya göre daha yüksek güç verimi sağladığı ortaya çıkmıştır. Bunun sebebinin 310'un oluşturduğu pasif filmin daha ince olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [15].

Metal plakaların aksine polimer kompozit plakaların pek çok durumda PEM yakıt pili ortamındaki elektrokimyasal kararlılıkları yüksektir ve uzun dönemdeki dayanıklılıkları iyidir. Fakat bunlarda da hem iyi mekanik özellikler elde edip hem de istenen öz direnç ve kalınlık değerlerine ulaşmak sorun teşkil etmektedir. İstenen öz direnç değerlerine ulaşabilmek için, yapısal olarak yalıtkan olan polimer oldukça yüksek oranlarda (%60'dan fazla) karbon karası veya grafit gibi iletken dolgularla yüklenmelidir. Bu yüklemeler elektriksel olarak iletken kaplamalar ve plastikler için olan perkolasyon sınırının (%5-20) çok üzerindedir. Perkolasyon konsantrasyonu olarak adlandırılan bu yüklemelerde elektriksel öz direnç birden oldukça düşer ve malzeme yalıtkanlıktan iletkenliğe geçer. Maalesef, bu konsantrasyonların üzerinde malzeme kırılabilir [16].

Otomotiv uygulamalarında kullanım için, bipolar plakaların ağırlıkları azaltılmalıdır ve çelik, alüminyum ve grafit gibi malzemelerden yoğunluğu daha düşük malzeme kullanımına geçilmelidir. Ayrıca, bu kullanılacak malzemenin üretim tekniği seri üretime uygun olmalıdır. Bu sebepten, termoplastik polimer-karbon kompozitleri metallerle alternatif olarak sunulmuştur. Yakıt pilleri, yaklaşık 80°C ile 130°C dolaylarında çalıştırlırlarından, bipolar plakaların bu sıcaklıklarda boyutsal olarak kararlı olmaları çok önemlidir. Fakat pek çok termoplastik polimerin Young modülü çok düşüktür. Ayrıca, termoplastik polimerlerin ısı genleşme katsayıları yüksektir ve camsı geçiş sıcaklıkları 100°C'nin altındadır. Ayrıca, bunların hidrojen geçirgenliği de yüksektir. Sıvı kristal polimerlerin ise moleküler yapılarına bağlı olarak camsı geçiş sıcaklıkları yüksek ve mekanik özellikleri iyidir. Hidrojen geçirgenlikleri ise çok düşüktür [17].

Del Rio vd. çalışmalarında karbon karası ve poliviniliden florür(PVDF)'yi tork reometre ile karıştırmışlardır. BP-42, BP-43 ve BP-44 olmak üzere üç tip karışım hazırlamışlardır. Bunlardan BP-42, %80 PVDF, %20 karbon karası, BP-43 %70 PVDF ve %30 karbon karası, BP-44 ise %60 PVDF ve %40 karbon karası içermektedir. Mikroyapı analizlerine bakıldığında karbon karası miktarıyla beraber kompozitin camsı geçiş sıcaklığının arttığı gözlenmiştir. Bu durum da bir çapraz bağlanmanın gerçekleştiğini göstermektedir [3].

Elektriksel iletkenlik analizleri yapıldığında, kompozitlerin iletkenliklerinin sıcaklıkla azaldığı gözlenmiştir. Bu davranış da tipik bir elektronik olarak iletken olan metalik malzeme davranışdır. Karbon karasına bağlı olarak iletkenlik değişimi incelendiğinde ise, yüzde karbon karası miktarı 30'dan 40'a çıktığında, iletkenliğin birdenbire arttığı gözlenmiştir. Bu da perkolasyon limitinin bu aralıkta olduğunu göstermektedir. %50'den daha fazla karbon karası konsantrasyonları ile ilgili

deneyler yapılamamıştır çünkü bu yöntemde %50'den fazla karbon karasını PVDF matrisine yerleştirmek oldukça zordur [3].

Polarizasyon eğrileri incelendiğinde, PVDF/karbon karası kompozit plakanın grafit plakaya göre daha düşük performans gösterdiği ortaya çıkmıştır. Kompozit plakalar içinde en iyi performans ve güç yoğunluğunu %40 karbon karası içeren BP-44 gösterirken en düşük performansı da %20 karbon karası içeren BP-42 göstermiştir. Bu durumun nedeni kompozit plakaların iç direncinin çok yüksek olmasıdır. Oksitleyici olarak oksijen yerine havanın kullanıldığı durumda ise BP-43 ve BP-44'ün performansı benzer çıkarken, BP-42'nin performansı onlara göre düşük çıkmıştır. Bu durum da yüksek iç dirençlere bağlanmıştır. Oksijenin oksitleyici olarak kullanılması halinde performanslar daha yüksek çıkmıştır. Bu durumun hava kullanılması halinde kütle iletimi sınırlamalarının daha yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [3].

Sonuç olarak, yapılan deneyler BP-44 ve BP-43'ün PEM yakıt pillerinde kullanılmaya uygun malzemeler olduğunu ; fakat bu plakaların referans hücreye göre daha düşük performans gösterdiklerinden kompozitlerin iç dirençlerinin azaltılmalarının gerektiğini göstermiştir [3].

Wolf ve Porada çalışmalarında sıvı kristal polimerleri, iki farklı tipte karbon fiberleri ve karbon karasını karıştırmışlardır. Öncelikle karbon fiber polimer ve karbon karası polimer karışımları hazırlanmış daha sonra bu karışımlardan bazıları hem karbon karası hem de karbon fiber içerecek şekilde karıştırılmıştır. Daha sonra da basma ile kalıplanmıştır. Sıcaklık 296°C'den 160°C'ye düşene kadar basınç uygulanmıştır. Sıcaklık 75°C olduğunda kompozitin üstünde ve altında ince bir yalıtkan tabaka oluşmuştur. Bu tabakalar kesilip uzaklaştırılmış numunelerin alt ve üst kenarları elektriksel teması arttırmak için altınla kaplanmıştır. Polimer karbon kompozit iki altın kaplı bakır plaka arasına yerleştirilmiştir ve yüzeydeki heterojenlik yüzeyin grafit folyolarla örülmesiyle engellenmeye çalışılmıştır. Elektriksel ölçümler Ohm kanununa göre yapılmıştır. Bütün kompozitlerin ohmik kanuna uyduğu ve sadece ohmik dirençler olduğu saptanmıştır. İletken bileşen olarak sadece karbon fiber içeren kompozitlerde, iletken fiber konsantrasyonu ve fiber uzunluğunun artmasıyla iletkenliğin arttığı gözlenmiştir. Karbon fiberin yanı sıra karbon karası da içeren polimerlerde karbon karası eklenmesinin elektriksel iletkenliği arttırdığı gözlenmiştir. Sadece karbon karasıyla kaplanan sıvı kristallerin ise iletkenliği düşük çıkmıştır. İyi bir elektriksel iletkenlik değerine ulaşmak için iletken bir perkolasyon yoluna ihtiyaç vardır. Yalıtkan malzemenin ince bir tabakası toplam yolun direncini artırır. Homojen dağılmış karbon fiberlerin düşük konsantrasyonlarında, neredeyse bütün fiberler yalıtkan matrisle çevrelenmiş olurlar. Bu sebepten, bu fiberler

kompozitin iletkenliğini önemli ölçüde arttıramazlar. Ayrıca, basma ile kalıplanmış kompozitte, iki granülün arasındaki sınırdaki iletken yolda bir bozulma da gözlenilebilir. Karbon karasıyla kaplama durumunda kompozitin iletkenliğinin artmasının nedeni, iki farklı granüldeki karbon fiberlerin karbon karası yoluyla temas edebilmesindendir. Sonuç olarak, karbon karaları kompozit içindeki sürekli iletken yolların sayısını arttırmaktadır. Karbon karası ve fiberin birlikte kullanımı kompozitin hem yoğunluğunu düşürmüş, hem de iletkenliğini arttırmıştır [18].

US4124747 Nolu patentte propilen etilen termoplastik kopolimerine ağırlıkça en az %30 grafit veya karbon karası katılarak bipolar plaka yapılmıştır. Bu karışım kopolimerin bozulmasını engellemek için en az 100°C’de ve kesme kuvveti altında hazırlanmıştır. Elektriksel özdirenç ölçümleri sonucunda, plakanın elektriksel iletkenliğinin bipolar plaka uygulamaları için çok düşük olduğu sonucuna varılmıştır. Daha yüksek miktarlarda karbon yüklemesi yapılmasının gerektiği anlaşılmıştır [19].

Patent US4339322’de de bipolar plaka uygulamaları için termoplastik polimer ile grafit kullanılmıştır. Daha sonra da bu karışıma karbon fiber eklenmiştir. Plaka basma ile kalıplanmıştır. Her ne kadar bu şekilde mukavemet artmışsa da, basma ile kaplamanın polimer matris ile fiberlerin arayüzeyi arasında boşluk bıraktığı gözlenmiştir [20].

Patent US5863671’de titanyum metallerin arasına seramik konularak sandviç şeklinde bipolar plakalar yapılmıştır. Titanyum, titanyum nitrit ile kaplanmıştır. Korozyon ve maliyet sorunları ortaya çıkmıştır [21].

Son zamanlarda özellikle tercih edilen bir bipolar plaka malzemesi de genişletilmiş grafitir. Genişletilmiş grafit, doğal grafitin önce bir vakum fırınında kurutulması, daha sonra da sülfürik asit ve nitrik asit gibi asitlerle reaksiyona tabi tutulması sonucu oluşur. Burada nitrik asit oksitleyici görevini görürken sülfürik asit de genişletici görevini görür. Daha sonra karışım deiyonize suyla yıkanır ve vakum fırınında kurutulur. Karışım bir örtülü fırında genişletilerek doğal grafitten genişletilmiş grafit oluşturulur [22].

Genişletilmiş grafit bipolar plakalar genişletilmiş grafit vakum ortamında termoset bir reçinenin yedirilmesiyle hazırlanır. Daha sonra bu plakalar vakum fırınında kurutulur. Damgalama işlemiyle genişletilmiş grafit bipolar plakalara akış kanalları işlenir [22].

Genişletilmiş grafitin son yıllarda özellikle bipolar plaka malzemesi olarak tercih edilmesinin nedeni genişletilmiş grafitin normal grafit gibi yüksek sıcaklıklarda grafitizasyon gerektirmemesidir. Ayrıca, genişletilmiş grafitin güç yoğunluğu yüksek ve yoğunluğu düşüktür. Bunların yanı sıra akış kanalları genişletilmiş grafit bipolar

plakaların üzerine doğrudan damgalamayla işlenebildiğinden CNC’de işlemeyi gerektirmez ve maliyeti düşürür. Genişletilmiş grafit bipolar plakalar hem folyo şeklinde üretilebildiklerinden hem de düşük yoğunluğa sahip olduklarından taşınabilir yakıt pili uygulamalarında kullanılmaya çok uygundurlar [22].

Yan vd. genişletilmiş grafit bipolar plakalar kullanarak 1 kwlık ve 10 kwlık yakıt pili modülleri üretilip bu modüllerin performanslarını incelemişlerdir. Öncelikle tek hücreli modüller yapıp bunların performanslarını grafit ve metal bipolar plakalardan oluşan tek hücreli yakıt hücreleriyle karşılaştırmışlardır. Genişletilmiş grafit bipolar plaka kullanılan yakıt hücresinin performansı saf grafit kullanan yakıt pilinin performansından çok az daha düşük çıkmıştır. Bu durumun genişletilmiş grafitin kontak direncinin saf grafitte göre daha fazla olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Metal kompozit bipolar plakanın performansı genişletilmiş grafit bipolar plakayla aynı çıkmıştır. Bu durumun metal kompozit plakanın yüzeyindeki oksit film oluşumu sonucu kontak direncinin artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 1 kwlık ve 10 kwlık yakıt pili modüllerinin de performansları çok iyi çıkmıştır. Modül içindeki her bir hücrenin performansının homojen ve sabit olduğu görülmüştür [23].

Genişletilmiş grafitten başka karbon nanotüpleri de geleceğin bipolar plaka malzemelerinden biridir. Karbon nanotüplü kompozit bipolar plaka üretiminde kullanılan reçine, termoplastik, termoset, florlü veya sıvı kristal reçine olabilir. Termoplastik reçine olarak polipropilen kopolimerleri, yüksek yoğunluklu polietilen, poliakronitril ve silikon elastomerleri kullanılabilir. Florlü reçine olarak da poliviniliden florür ve poliklorotrifloroetilen kullanılabilir. Termoset reçine olarak da epoksi ve poliestere amid, sıvı kristal olarak da Vectra ve zift kullanılabilir. Reçine bu sayılanlardan herhangi biri olabilir ama hangi formda olursa olsun toz formunda olması ve karbon nanotüple iyi karışması açısından 20’lik meş boyutuna sahip olması gerekir [10].

Karbon nanotüpler bipolar plakaya elektriksel iletkenlik sağlama görevini görürler. Kullanılan karbon nanotüp fiberleri hem çok duvarlı hem de tek duvarlı olabilir. Tek duvarlı karbon nanotüp atomları tüp şeklinde olup üstleri de atomlardan oluşan bir yarım küre ile örtülmüş(kapalı) veya örtülmemiş(açık) olabilir. Çok duvarlı karbon nanotüpler ise birbiri içine geçmiş aynı merkezli dairelerden oluşan bir görüntüye sahiptir [10].

Karbon nanotüplü kompozit bipolar plaka üretiminde, reçinenin yanına bir de mukavemeti arttırmak için takviye malzemesi konur. Bunlar genellikle kesilmiş cam fiber veya karbon fiber olur. Reçine ile birleştirilmeden önce karbon nanotüp fiberleri bir tavlama işlemine tabi tutulur. Tavlama işleminin amacı kusurları ortadan

kaldırarak fiberlerin elektriksel iletkenliğini arttırmak ve tüp duvarlarının atomik yapısını düzenlemektir. Tavlama işlemi 300 ile 3000°C arasında, tercihen iletkenliği arttırmak için 3000°C'ye yakın sıcaklıklarda yapılır. 3000°C'de karbon buharlaşmaya başlar ve 300°C'nin altında elektriksel iletkenlikte hiçbir artış gözlenmez. Hem maliyeti daha düşük hem de iletkenliği daha yüksek karbon nanotüplerin geliştirilmesi halinde tavlama işlemine gerek kalmaz [10].

Tavlama adımından sonra, reçine, karbon nanotüp ve kullanılmışsa takviye malzemesi ticari bir blenderde karıştırılır. Daha sonra bu karışım enjeksiyon makinesiyle pelet haline de getirebilir. Karışımın sadece blenderde karıştırılması halinde basma ile kalıplama, pelet formuna getirilmesi halinde ise enjeksiyon kalıplama kullanılır. Genellikle daha ucuz bir işlem olduğu için enjeksiyon kalıplama kullanılır. Kalıplama sırasında, karışım reçinenin ergimesini sağlamak için 150 ile 300°C arasında bir sıcaklığa ısıtılır. Basma ile kalıplama işleminde reçineyi erime sıcaklığına yakın tutup kalıptan taşmasını engellemek amacıyla 150 ile 200°C arasındaki sıcaklıklar tercih edilir [10].

Karbon nanotüp polimer kompozit bipolar plakanın, iletkenliği kabul edilebilir düzeyde, korozyon direnci ise yüksektir. Bu şekilde üretilen karbon nanotüp plakanın mukavemeti yüksektir ve plaka, yakıt pili çalışma ortamında hidrojen ve oksijen geçirmemektedir. Bu şekilde üretilen plakanın maliyetinin düşük olması gerekir ve maliyetin düşük olması için de enjeksiyon ile kalıplama yönteminin kullanılması gerekir ve bu yöntemde kullanılması için düşük miktarlarda karbon kullanılması gerekir. Plakanın eğilme dayanımı iyidir ve 1000 saat sonunda performansı grafit plakalarla karşılaştırılabilir düzeydedir. Florlu reçinelerin kullanılması halinde bu reçinelerin hidrofobisi yakıt pili çalışması sırasında su kontrolünü kolaylaştırabilir ve dolayısıyla da güç verimini arttırabilir [10].

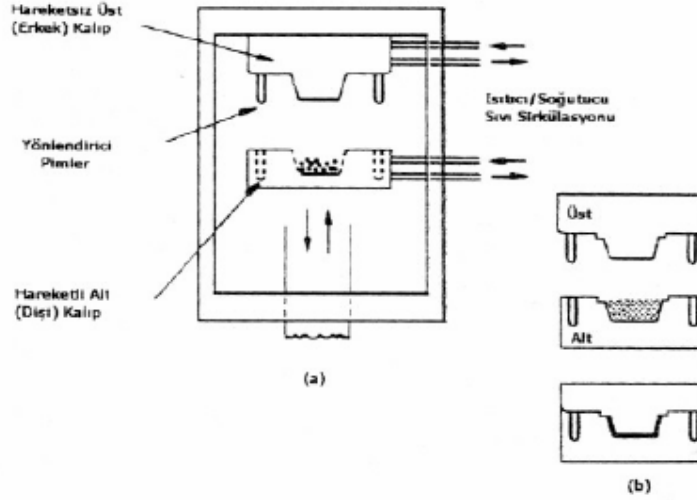
4.2 Polimer/karbon Kompozit bipolar plakaların üretim yöntemleri

4.2.1 Basma ile Kalıplama

Basit ve ekonomik bir kalıplama yöntemidir. Basit şekilli ve küçük/orta boy parçalar için sıklıkla kullanılır [24].

Basma ile kalıplamada, yeterli miktarda alınan polimer ve/veya işleme karışımı, yukarı doğru hareketli olan (alttaki) dişi kalıba yerleştirilir. Üst(hareketsiz erkek)

kalıpta, her iki kalıbın birbirine doğru olarak yaklaşması ve yerleşmesini sağlayan primler vardır. Isı(130-200°C) ve basınç etkisi ile (7-70 MPa) reçinenin ergiyip kalıbın şeklini almasından sonra (3-20 dak) termoplastik malzeme için soğutma uygulanır; termoset için ise bir süre basınç altında yüksek sıcaklıkta tutmaya devam edilir. Parça çıkartılır ve kalıptan taşan çapaklar traşlanıp alınır [24].



Şekil 4.2 : Tipik bir basma ile kalıplama sistemi (a) Genel olarak sistem (b) Kalıplamadan önceki ve sonraki durum [24]

4.2.2 Enjeksiyon ile Kalıplama

Özellikle termoplastiklerin işlenmesinde kullanılır. Bazı önlemler alınarak termosetlere de uygulanabilir. Sistem, besleme hunisi, polimerin ergitildiği ve içinde hareketli bir sonsuz vida (veya pistonun) bulunduğu silindir ile kalıp olmak üzere başlıca üç kısımdan oluşur [24].

Enjeksiyonla kalıplamada plastik parçalar, ertitme, kalıp boşluğuna doldurma, soğutma ve parçaların kalıptan çıkarılması kademelerinden geçilerek elde edilir. Besleme hunisine konulan toz veya granül polimer huninin titreşimleri ve vidanın emme hareketiyle enjeksiyon makinesine beslenir. Uygulanan ısıtma ve vidanın hareketi ile yaratılan sürtünme ısıyla malzeme basınçla ertitilip silindir çıkışına doğru iletilir. Ergimiş polimer, vidanın ileri doğru ani olarak itilmesi ile çıkışa takılan kalıbın içine sıvı halde enjekte edilir. Yüksek basınç(kalıbın kapama gücü 50-260 Mpa) altında bir süre (15-20 sn) kalıpta tutulan ürün daha sonra soğutularak kalıbın hareketli bölümünün açılmasıyla katı halde dışarı alınır. Bu arada vida tekrar geri çekilir [24].

İkinci periyot için besleme hunisinden silindire tekrar reçine aktarılır ve işlem böylece devam eder. Enjeksiyonla kalıplama enjekte ettikten sonra ikinci enjeksiyon için beklenen kısa süreler nedeni ile kesikli olarak çalışan bir tekniktir [24].

İşleme hızını arttırmak amacı ile çoklu döner kalıplar kullanılmakta ve bir basmada birden fazla kalıp doldurulabildiği gibi doldurulan kalıbın silindir ağızından çekilerek soğuma süresinde diğer seri kalıpların doldurulması ile sağlanabilmektedir [24].

Tek kademeli klasik enjeksiyon sistemlerinde, polimer besleme hunisine konmadan önce herhangi bir ön ısıtma uygulanmaz ve sistemde piston kullanılır. Modern ve seri çalışan iki kademeli enjeksiyon sistemlerinde ise ergitme süresini kısaltma amacı ile polimere ön ısıtma uygulaması yapılır ve sonsuz vida sistemi kullanılır. Günümüzde otomatik olarak ve yüksek üretim hızları ile çalışan (10sn-2 dak/parça olarak enjeksiyon) sistemleri geliştirilmiştir [24].

Kolay ergimesi istenildiğinden enjeksiyonla kalıplama sisteminde kullanılacak polimerlerin, yüksek erime akış indeks değerinde ($MF=6-15$) olması tercih edilmektedir [24].

Ergime akış indeks değeri daha düşük olan polimerlerin enjeksiyon sisteminde kullanılması, kalıbın iyi doldurulmaması ve enjeksiyon sisteminin zorlanması sonuçlarına yol açar ve işleme için gerek duyulacak enerjinin fazlalığı ve zamanın uzunluğu nedeniyle işlem ekonomisini yitirebilir [24].

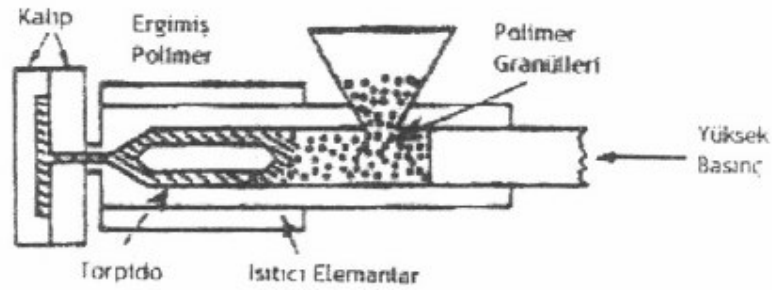
Katılaşma sürecinde parça boyutlarında önemli ölçülerde çekme beklenildiğinden (kalıpta çekme oranları olarak amorf plastiklerde polikarbonat ve PVC gibi %0.3-0.7 yarı kristallilerde AYPE gibi %1-4 değerleri verilebilir.) kalıba basılan ergimiş polimerin basınç altında sertleştirilerek kalıp boşluğunun daha iyi doldurulması ve ölçü toleransları daha iyi olan parçaların eldesi sağlanır. Sıkıştırma basıncının ayrıca kalıpta kalan havayı atma özelliği de vardır ve belli basınç değerlerinin altında çalışıldığında parça içinde hava boşlukları kalabilmektedir [24].

Enjeksiyonla kalıplamada, alüminyum ve paslanmaz çelikten kalıplar kullanılır. Uygulanan yüksek basınçlar nedeni ile kalıp malzemesinde dayanım değerlerinin yüksek olması istenir. İşlenecek polimer türüne bağlı olarak parça ile temasta olan kalıp yüzeylerinin kalitesi ve türü farklı olabilir. Genelde kalıp iç yüzeylerinin plastik malzemelerin yapışmaması için “ayna kalitesinde” olması istenir. Hazırlanan kalıp veya kalıplar sistemde tekrar tekrar kullanılabilir [24].

Enjeksiyon sistemlerinde silindir boyutları ile vida özellikleri işlenecek plastik türü ve üretim hızlarına göre seçilir. Genellikle, silindirin boy/çap oranı (L/D) 15-20/1'dir. Bu oran, termosetler için 12-16/1 olarak kullanılır. Kristalli polimerlerde daha yüksek olan ergime sıcaklıkları nedeni ile uzun silindirler kullanılır [24].

Vidali enjeksiyon sistemlerinde kullanılan vida, besleme-ergitme ve itme olarak üç farklı adımdan oluşur. Vidalarda, besleme bölgesindeki vida diş yüksekliğinin itme bölgesindeki oranı “baskı oranı” olarak tanımlanır. (Bu değer termoplastiklerde 2-3.5/1; termosetlerde 1/1 civarındadır.) Besleme bölümünde polimer makineye yüklenir, itilir, sıkıştırılır ve polimere ön ısıtma yapılır. Ergitme bölgesinde ısıtma ile eriyik elde edilir ve itme(sıkıştırma) bölgesine gönderilir. İyice karıştırılmış ve atık sıvı halinde bulunan polimer burğu önündeki silindir kısma itilir. Kalıba basılmaya hazır olarak burada bekler [24].

Enjeksiyonla kalıplamada başlangıç yatırımı genellikle yüksektir ve kullanılan kalıplar pahalıdır. Ancak aynı parçadan seri olarak çok sayıda üretilmesi halinde ekonomik bir işleme yöntemi olarak kullanılır. Aşağıda pistonlu bir enjeksiyon kalıplama sistemi görülmektedir [24].



Şekil 4.3 : Pistonlu bir enjeksiyon kalıplama sistemi [24]

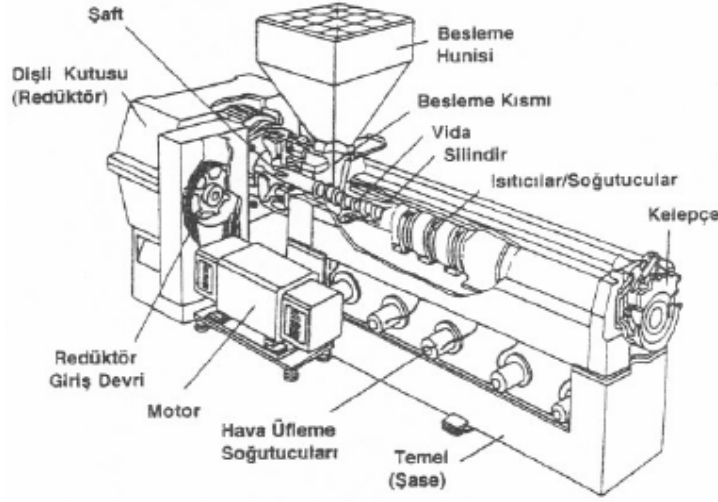
4.2.3. Ekstrüzyon ile Kalıplama

Ekstrüzyon ile iyi kalitede plastik ürünlerin devamlı(kesiksiz) olarak eldesi sağlanır. Boru, profil, çubuk, yassı ve yuvarlak film, levha, kablo kılıflama, çeşitli laminatlar yanında oluklu ve delikli levhalar gerdirilmiş filmler de ekstrüzyon ile devamlı prosesle elde edilir [24].

Ekstrüzyon prosesinde aynı kesitte hassas ölçülerde ve istenilen uzunlukta kesiksiz ürünler elde edebilme avantajı yanında ekstrüder ve ilgili sistemlerin pahalı olması, ürüne, ekstrüder çıkışından sonra ek işlemlerin uygulanması gereği gibi dezavantajlar bulunmamaktadır [24].

Ekstrüderin çalışması, temel olarak kasaplarda kullanılan kıyma makinesinin çalışma prensibine benzer. Ergitilen polimer, basınç altında belli şekildeki bir boşluktan zorlanarak dışarıya çıkartılır. Sistemde, bir besleme hunisi, sonsuz vida (Arşimet vidası da denilir, sıkıştırma ve itme görevleri bulunur), vidanın içinde hareket ettiği

ve 400°C'a kadar yüksek sıcaklıklara, uygulanacak yüksek basınçlara dayanıklı bir silindir gövde, silindir çıkış kısmına yerleştirilen kafa olmak üzere, başlıca 4 kısım bulunur. Aşağıda bir tek vidalı ekstrüder sistemi görülmektedir. .



Şekil 4.4 : Tipik tek vidalı ekstrüder sistemi [24]

Ekstrüdere, granül (naylon, PP vb.), toz (PVC ve akrilikler vb.) cips ve hatta eriyik halinde termoplastik karışım, sürekli olarak beslenme hunisinden aktararak beslenir. Önce ısıtıcı silindire gelen karışım, vida ile itilir, çıkışa doğru ilerledikçe de ısınır yumuşar. Isıtma işlemi, silindir çeperinde bulunan elektrikli ısıtıcılarla veya indüksiyonla dışarıdan yapılabildiği gibi iç sürtünme kaynaklı da olabilir. Sürtünme ısılarından sistemde önemli ölçüde yararlanılır. Dış ısıtma ve sürtünme ısılarından yararlanarak ergitme, genel olarak uygulanan bir tekniktir ve kuru ekstrüzyon olarak da tanımlanır [24].

Islak ekstrüzyon ise yüksek sıcaklıklarda alevlenebilen ve yanma tehlikesi bulunan (örneğin selüloz nitrat gibi) polimerlere, çözelti halinde, daha küçük sıcaklıklar kullanılarak uygulanan özel bir tekniktir [24].

Ekstrüderde silindirin uç kısmında bulunan elekler ve kalıba uygulanan basıncı her tarafa eşit dağıtma gibi fonksiyonu olan koparma plakaları (Breaker Plate)'ndan geçtikten sonra, eriyik ürünün kesit şeklini belirleyen bir kafadan geçmeye zorlanır. Kafadan çıkan şekillendirilmiş plastik sürekli olarak soğutulur katılaştırılır ve sistemden uzaklaştırılır [24].

Koparma plakasında, bir seri delik bulunur. Vidanın dönüşü ile helikal bir akış kazanan akışkan reçine, koparma plakası ile doğrusal bir rejim kazanır. Ancak bu avantaja karşılık, koparma plakasının akışa karşı bir direnç oluşturması da beklenmelidir [24].

Ekstrüderlerde her tür plastik işlenemez. Ancak kesme hız değerinin en yüksek olduğu 10 ile 10³/sn.de iken (bu değere ekstrüder kafasında ulaşılır) kesme viskozite değeri 10-10⁴ N/cm² arasında olan reçineler ekstrüde edilebilir. Viskozite değerinin bu sayılardan küçük olması halinde eriyik, vida dişlileri ve silindire doğru geri itilecek, büyük olması halinde ise ekstrüderde basınç çok artacak ve erimeden bozunma olayı ile karşılaşılacaktır. Örneğin, teflon ve polimidlerde belirtilen viskozite değerleri büyüktür. Bu ve buna benzeyen ve yüksek sıcaklıklarda yumuşayan(örneğin polietersülfon) reçineler için özel ekstrüderler kullanılır [24].

Nem çekebilen(higroskopik) polimerlerin ekstrüderde işlenmesinde bazı özel önlemler alınır. Örneğin naylon için, ön kurutmadan sonra ekstrüderde işleme yapılmalıdır ve daha iyisi, hava delikleri ve özel vida sistemi bulunan ekstrüderler kullanılabilir. Bu takdirde ön ısıtmaya gerek olmaz. Böyle bir sistemde ısıtma süresinde buharlaşan suyun sisteme zarar vermeden dışarıya atılması sağlanmış olur [24].

Ekstrüzyonla şekillendirme, genellikle ikincil bir ek prosesle devam eder. Örneğin profil çekmede veya boru yapımında, ekstrüde edilen ürünler ekstrüzyonu takiben şekil bozukluklarını gideren bir üniteden bir soğutma ünitesinden daha sonra ise kazandırılan şeklin muhafazasını sağlayan bir üniteden geçirildikten sonra istenilen ölçülerde kesilir ve depolanır. Film, levha veya varak ürünler için de (0.25 mm.’den az olan kalınlıktaki ürüne “film”1 mmden kalın olanlara “levha” ve 0.25-1 mm. arası için ise varak(folyo) kelimeleri kullanılır) benzeri ek işlemler söz konusudur. Ancak, ekstrüzyon sonrası yapılan işlemlerin detaylarında bazı farklılıklar olabilir. Örneğin, ekstrüzyonla film üretiminde soğutma genellikle hava ile yapılırken başka bazı ürünlerin üretilmesinde hava yerine su kullanılır [24].

4.2.4 Reçine Transfer Kalıplama

Bu yöntemde, kalıp üzerine pekiştirici fiberler serilir. Fiberlerin üzerine bir vakum torbası konur. Vakum torbası ile kalıp arasındaki bölge vakumlanıp buraya reçine enjekte edilir. Daha sonra reçine bu açık kalıpta kürlenmek üzere bekletilir [25].

Bu yöntemde reçinenin enjeksiyonu için düşük basınç kullanılır. Vakumlamadaki amaç reçinenin enjeksiyon zamanını kısaltmaktır. Fakat düşük basınçlı enjeksiyon kalıplamada, kalıp ve vakum torbası arasındaki alan reçine enjeksiyonu esnasında vakumlanır ve vakum torba atmosferik basınç etkisiyle kalıplanan malzemeyi sıkıştırır. Reçinenin akma yolları kapanır. Sonuç olarak, reçinenin fiberlere geçişi

zorlanır. Bu sorunu çözmek için reçine geçiren bir arayüzey kullanılır. Reçine geçiren arayüzey meş benzeri bir tabakadır. Kalıplama malzemesi ile kalıp veya torba arasına böyle bir arayüzey konulduğunda, reçine kalıba enjekte edildiğinde reçine bu arayüzeyden geçer ve reçinenin fiberlere difüzyonu hızlanır. Fakat kalıplama bittikten sonra, reçine geçiren bu arayüzey kompozit malzemedan çıkarılır ve hurdaya çıkar. Reçine geçiren arayüzey reçinenin etkin bir biçimde difüzyonu için gereklidir; fakat kalıplamadan sonra çıkarılması gerekir bu da kalıplanan malzemenin üretim maliyetini arttırır. Ayrıca, bu arayüzey atık olarak çevre kirliliğine neden olur [25].

Reçine geçiren bir arayüzey kullanmanın dışında, poliüretan gibi kanallı bir çekirdek malzeme kullanarak da reçine transfer kalıplama yapılabilir. Bu yöntemde, reçine difüzyonu için bir kanal ağından oluşan çekirdek malzeme pekiştirici fiberlerle kaplanır ve reçine çekirdek malzemenin kanallarına beslenir. Reçinenin kanallara beslenmesiyle, reçine çekirdeği kaplayan pekiştirici fiberlere de sızdırılmış olur. Daha sonra da reçine kürlenmeye bırakılır [25].

Bu yöntemde vakum kullanılmasının amacı, fiberlerdeki gözeneklerin havayla dolmasını engellemektir. Gözeneklerde hava kalması, bazı kuru bölgelerin ve mikro boşlukların oluşmasına sebep olur. Bu tip kusurlar da üretilen parçanın mekanik özelliklerini olumsuz etkiler. Vakum torbası içindeki basıncın reçine sızdırılması halinde her bölgede eşit olmaması sonucu da kompozitte heterojen fiber hacim fraksiyonu görülebilir. Reçine basıncı girişe doğru daha yüksek olduğundan, fiber preformu o bölgede daha çok şişecektir. Buna rağmen, kalıp dolduktan sonra bir süre daha vakumlama yapıp reçine fazlası atılarak bu sorun giderilebilir [26].

4.2.5 Wetlay Yöntemi

Grafit bipolar plakalar gözenekli olduklarından üretim sonrası plakalara, plakaları yakıt ve oksijene karşı sızdırmaz hale getirmek için, reçine emdirmek gerekir. Metalik bipolar plakaların ısı iletkenlikleri ve mukavemetleri yüksek olup gaz geçirgenlikleri ise neredeyse ihmal edilebilir düzeydedir. Sürekli haddeleme ve damgalama teknikleriyle metalik bipolar plakaların seri üretimi de mümkündür [27].

Kompozit bipolar plakalar grafit veya karbon tozu dolgusunun enjeksiyon veya basma ile kalıplama gibi geleneksel polimer üretim teknikleri ile polimer reçineyle birleştirilmesi sonucu oluşurlar. Bunlar grafit plakalara göre daha ucuz ve çeşitli olup daha kolay üretilirler. Ayrıca, bunlar metal ve grafit plakalara göre daha hafiftirler. Üstelik akış kanallı olarak, sonradan işlemeye gerek duymadan üretilirler [27].

Kompozit bipolar plaka çalışmalarında polimer olarak polivinilidenflorür, sıvı kristal polimerler, polifenilensülfürü termoset reçineler, fenoller, epoksiler, vinil ester kullanımı ile ilgili çok sayıda çalışma yapılmıştır. Her halükarda, plakaların istenen elektriksel iletkenlik değerlerini tutturabilmek için kompozitlerin bol miktarda(>%60) karbon veya grafit dolgu içermesi gerekir. Fakat böyle yüksek miktarlarda dolgu maddesi ilavesi de mekanik özelliklerde sorunlar çıkarmaktadır. Aslında, plakaların mekanik özellikleri düşünüldüğünden daha önemlidir çünkü eğer plaka yeterince tok ise, modüle daha yüksek bir sıkıştırma kuvveti uygulanabilir ve modül içinde arayüzey direnci düşürülebilir. Bu sayede de yakıt pilinin performansı arttırılabilir. Performansın yanı sıra yakıt pilinin ağırlık ve hacmi de azaltılabilir. Polimer kompozit plakalar için en önemli sorun mekanik özellikler ve elektriksel iletkenliği beraber arttırmanın zorluğudur [27].

Karbon karbon kompozit plakaların hem elektriksel hem de fiziksel özellikleri çok iyidir; fakat bunların üretimi de önce karbon /reçine preformların üretimi(bulamaç halinde kalıplama), sonra bunu takiben basma ile kalıplama, piroliz, ve kimyasal buhar sızdırma ile yoğunlaştırma olmak üzere çok fazla adımdan oluşan karmaşık bir prosestir ve bu proses de otomotiv gibi sivil uygulamalarda kullanılmak için çok maliyetlidir [27].

Wet lay üretim tekniği de bulamaç halinde kalıplama ve basma ile kalıplama proseslerinin bir bileşimidir. Bu teknikte bulamaç halinde kalıplama tekniği ile grafit partikülleri, termoplastik fiberler(PET, PPS) ve cam veya karbon fiberlerden oluşan matlar yapılmakta ve daha sonra bu matlar kompozit plakalar oluşturmak üzere basma ile kalıplanmaktadır. Bu yöntemin de üç farklı yöntemi vardır. Birinde bulamaç ile kalıplama sonucu üretilen matlar doğrudan prese konmaktadır. Buna **doğrudan kalıplama** yöntemi adı verilir. **Sandviç** kalıplama yöntemi de buna benzer; fakat sandviç kalıplama da gözenekli folyolar prese konmadan önce aralarına sandviç oluşturacak şekilde grafit partikülleri konur. Bu şekilde plakaların doğrudan kalıplananlara göre daha fazla grafit miktarına sahip olması sağlanır. **Dış-iç lamina** yönteminde ise folyo haline getirilmiş matların üstü matlar prese konmadan polivinilidenflorür ve grafit partikülleriyle örtülür. Bu şekilde çıkan plakaların iç kısmı diğer yöntemlerle üretilenler ile aynı olurken, dış kısmında PVDF ve grafit içeren bir tabaka oluşur. Huang vd. çalışmalarında PET içeren wetlay folyolar sadece %50 oranında grafit içerdiklerinden bu folyoları sandviç kalıplama şeklinde kalıplamışlardır. Her ne kadar PET'in yakıt pili ortamında hidrolize uğrama sorunu olsa dahi PET'in üzerini başka bir polimer ile kaplayarak bu sorun çözülebilir. Dış tabakayı oluşturacak polimerin kimyasal direnci çok iyi olmalıdır, PET'inkine yakın bir sıcaklıkta kalıplanabilir olmalıdır, grafit dolgular doldurulduğunda iletkenliği çok iyi olmalıdır ve arayüzeylerde adhezyonu iyi olmalıdır. PVDF bütün bu özellikleri

sağladığı ve 175'ten 300°C'ye kadar geniş bir işleme aralığı olduğu için dış-iç yöntemiyle PET in kalıplanmasında kullanılacaktır [27].

Wet lay kompozit folyoların yapımında kullanılan bir diğer termoplastik de polifenilensülfür(PPS) fiberleridir. PPS kimyasal direnci çok yüksek olan ve ergime sıcaklığı da 280°C olan yarı kristal bir polimerdir. Politetrafloroetilen(PTFE) haricinde kimyasal direnç açısından diğer polimerlerin hepsinden üstündür. Bunun dışında mekanik dayanımı, boyutsal kararlılığı ve yüksek sıcaklık direnci PPS'yi kompozit bipolar plakalar için en uygun matrislerden biri yapar [27].

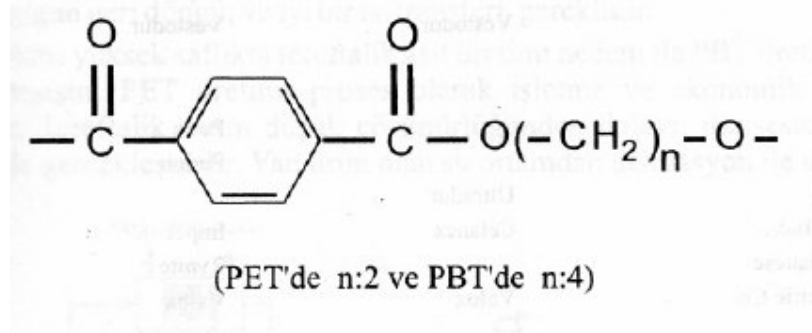
Üretilen wet lay kompozit malzemelerin hacimsel hem de kalınlık yönündeki iletkenlikleri ölçülmüştür. Kalınlık yönündeki iletkenlik değerleri her ne kadar daha zor ölçülse de hacimsel iletkenlik değerlerinden daha önemlidir çünkü elektronlar yakıt pili çalışma ortamında plakalardan kalınlık yönünde geçerler. Hacimsel iletkenlik değerlerine bakıldığında, wet lay kompozitlerin çoğunun iletkenliği 200 S/cm'in üzerindedir ki bu değer de hedef değer üzerindedir. Ayrıca, wet lay kompozitleri aynı oranda grafit yüklemesi içeren polimer kompozit bipolar plakalara göre daha iletken çıkmıştır. Kompozit plakalardan sadece karbon/karbon kompozit plakaların iletkenlikleri wet lay plakalara göre daha yüksek çıkmıştır ama bunların üretimi de piroliz ve kimyasal buhar sızdırma proseslerini gerektirdiğinden wet lay kompozitlerine göre çok daha maliyetlidir. Kalınlık yönündeki iletkenlik değerleri göz önüne alındığında, bütün wet lay kompozitlerin kalınlık yönündeki iletkenlik değerleri hacim yönündeki iletkenlik değerlerinden düşük çıkmıştır. Bu durum diğer basma ile kalıplanmış bipolar plakalarda da gözlenmiştir; fakat anizotropi derecesi diğer plakalarda wet lay tekniğiyle üretilmiş plakalardaki kadar yüksek değildir. Bu durum aşağıdaki faktörlere bağlanmıştır. Bunlardan birincisi, grafit partiküllerin kalıplama esnasında sıkıştırma kuvvetinin yönüne dik bir düzlemde yönelmeleridir. Grafit partiküllerinin boy/en oranı 1 olmadığı bütün polimer/grafit sistemleri için bu olasılık geçerlidir. İkinci olarak, wetlay folyoları oluştururken, termoplastik fiberler ve takviye edici fiberler kalınlık yönüne dik yönde yönelirler ve bunlar grafit partiküllerini de aynı şekilde yönelmeye zorlayabilirler. Üçüncü olarak, wet lay yönteminde kullanılan grafit partikülleri diğer kompozit plakalarda kullanılanlardan daha yüksek boy/en oranına sahip olabilirler. Basma ile kalıplanan bipolar plakalarda, kullanılan grafitin boy/en oranı ne kadar yüksekse, hacimsel ve kalınlık yönündeki iletkenlik oranları da o kadar yüksek olur. Bu durum neden daha yüksek boy/en oranına sahip grafit içeren PPS matrisli wetlay kompozitlerin daha düşük boy/en oranına sahip PPS matrisli wet lay kompozitlere göre daha yüksek hacimsel/kalınlık yönünde iletkenlik oranına sahip olduklarını açıklamaktadır. Her ne kadar bu iki kompozitin hacimsel ve kalınlık yönündeki iletkenlik oranları çok farklı olsa da kalınlık yönündeki iletkenlik değerleri birbirine çok benzemektedir. Bu

durum daha küresel şekili grafit kullanılmasının hacimsel/kalınlık yönündeki iletkenlik oranını düşürse de, kompozitin kalınlık yönündeki iletkenliğini önemli ölçüde değiştirmedini göstermektedir. Wet lay kompozitlerin mekanik özellikleri aynı miktarda grafit içeren diğer polimer kompozit plakalarla kıyaslandığında, bu kompozitlerin eğilme ve çekme mukavemetlerinin diğerlerinden daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Wet lay kompozitler içerisinde de en iyi mekanik özellikleri PPS bazlı kompozitler göstermiştir. Farklı grafit partikülleri içeren PPS bazlı kompozitler kıyaslandığında, KS150'nin kullanıldığı kompozitin en yüksek mukavemet ve modüle sahip olduğu görülmüştür. Bu durum KS150'nin polimer içerisinde çok iyi disperse olmasıyla açıklanabilir. Dış-iç lamina yöntemiyle üretilen wet lay plakaların çekme dayanımları PVDF ve grafit PET kadar mukavemetli olmadıklarından, sandviç tipi üretilen plakalara göre daha düşüktür. Eğilme özellikleri açısından her iki kompozit arasında fark yoktur. Sadece PVDF ve grafitten oluşan kompozitler ile PVDF/grafit/PET dış-iç lamina yöntemiyle üretilmiş plakalar kıyaslandığında ise, dış-iç lamina yöntemiyle üretilenlerin hem elektriksel hem de mekanik özelliklerinin daha iyi olduğu gözlenmiştir. Üstelik lamina kompozitler PET PVDF'den daha ucuz olduğundan daha düşük maliyette üretilirler. Wet lay kompozitlerin darba mukavemeti de hedeflenen değerlerin iki katı çıkmıştır. Wet lay kompozitlerin mekanik özelliklerinin neden bu kadar iyi olduğu konusunda çeşitli görüşler öne sürülmüştür. Bunlardan ilki bu durumun wet lay folyo malzemelerin kendilerine has yapılarından kaynaklandığıdır. Geleneksel olarak, polimer kompozit bipolar plaka yaparken, grafit partikülleri veya diğer dolgularla daha iyi karışın die toz halindeki termoplastikler kullanılmıştır. Her ne kadar bu polimer partikülleri ısıtıldıktan ve basma ile kalıplandıktan sonra kompoziti bağlayacak gibi olsa da, kompozit içinde her yerde kaynak çizgileri bulunmaktadır. Daha yüksek elektriksel iletkenlik elde etmek için mümkün oldukça düşük sıcaklıklarda kalıplamak gerektiğinden bu durum daha da zorlaşır. Bu durum neden grafit kompozit (grafit yerine karbon fiber, cam fiber ve grafit fiberler de kullanılabilir)bipolar plakaların mekanik özelliklerinin yetersiz olduğunu açıklar. Wet lay kompozitlerin yapısı ise farklıdır. Basma ile kalıplanan malzemeler termoplastik fiberler ve mukavemet artırıcı fiberlerden oluşan gözenekli folyolardır. Wet lay kompozitlerin bu ağısı yapıları onların grafit ve termoplastik tozlardan yapılan plakalara göre çok daha kuvvetli olmalarını sağlar. Karbon fiberle pekiştirilmiş PPS kullanımı kompoziti daha da kuvvetli yapar. Yarı hücre dirençlerine bakıldığında, PPS bazlı wetlay kompozit plakanın PET bazlı wetlay kompozit plakaya benzer yarı hücre direncine sahip olduğu görülmüştür. Pocco grafitin ise yarı hücre direnci bu plakaların üçte biri kadardır. Taban çizgisi dirençlerine bakıldığında, grafit plakaların direnci kompozit plakaların direncinden

on kat daha küçüktür. Kompozit plakaların elektriksel iletkenliği grafitinki kadar iyi çıkmamıştır. Wet lay kompozitlerin kalınlık yönündeki iletkenliklerinin iyileştirilmesi gerekmektedir. İlk önce kalıplanıp daha sonra akış kanalları üzerine damgalanan bipolar plaka ile direk akış kanallı kalıplanan bipolar plakanın elektriksel özellikleri kıyaslandığında önce kalıplanan sonra damgalanan plakanın rezistansının daha yüksek olduğu görölmüştür. Bu durumun, damgalama işlemi sırasında grafit partiküllerinin akışkanlığının ergimiş polimerden daha düşük olmasından kaynaklandığı düşünölmüştür. Bu sayede plakada reçinece zengin tabakalar oluşmuştur. Bu da iletkenliği düşürmüştür. Plakaların performansları karşılaştırılmak istendiğinde, yarı hücre dirençlerinin yanında taban çizgisi dirençleri ve taban çizgisi dirençlerinin büyüklükleri de karşılaştırılmalıdır. Sonuç olarak, wetlay bipolar plaka üretiminin pek çok avantajı vardır. Bunlardan ilki, bu yöntemin kalınlık yönündeki iletkenliği aynı tutarken hacimsel iletkenliği arttırmasıdır. İkincisi, mekanik özellikleri iyileştirmesidir. (PPS bazlı kompozit bipolar plaka çekme, eğilme ve darbe mukavemetleri için hedef değerlerin hepsini tutturmaktadır). Üçüncüsü, farklı komponentler kullanılarak(polimer, grafit partikülleri ve mukavemet arttırıcılar) plakanın optimizasyonu yapıp maliyeti düşürölebilir [27].

5. POLİESTERLER

Poliesterler, polimer zincirinde tekrarlanan birim olarak ester grubu($-C=OO-$) içeren ve çok sayıda üyesi bulunan bir polimer ailesidir. Genellikle birden fazla fonksiyonel grubu bulunan karboksilik asit ve türevleri ile çok fonksiyonlu alkollerin polikondenzasyonu sonucu sentezlenirler. Hidrokarboksilik asitler (örneğin laktik asit) ve halkalı esterlerin(örneğin laktonlar) sırasıyla homopolimerizasyonu ve halka açılması reaksiyonlarıyla da poliester üretimi mümkündür. PET’de tekrarlanan birimin kimyasal formülü aşağıda verilmiştir [28].



Şekil 5.1 : PET ve PBT’de tekrarlanan birim [28]

İlk olarak 1932’de Carothers ve Hill, dikarboksilik asitler ve alifatik diollerin polikondensasyonu sonucu poliesterleri sentezlemişlerdir. Bu polimerler, düşük erime sıcaklığına sahip olmaları ve organik çözücülerde kolay çözünmelerinden dolayı kullanım alanı bulamamıştır. Yüksek molekül ağırlığına sahip ve kimyasal direnci yüksek PET ve PBT esaslı poliesterler 1940’ların başında Dickson ve Schlack tarafından sentezlenmiştir. Bu yıllarda ABD’de Du Pont ve IC firmaları tarafından sırasıyla Dacron ve Terylene ticari adları ile poliester fiberlerin endüstriyel üretimi gerçekleştirilirken Almanya’da Hoechst ve Veeinigte Glanzstoff –Fabriken sırasıyla Trevira ve Diolen PET fiber üretimini başlatmışlardır. 1950’lerin

ortalarında PET film üretimi(DuPont, Mylar ve Kalle, Hostapan) önemli ölçüde artış göstermiştir. Tasarım malzemesi olarak PET ilk olarak 1966'da Akzo tarafından Arnite adı ile piyasaya sürülmüştür. 1970'lerde ani bir atak ile cam katkılı PBT(Celanese, X-917) piyasaya sunulmuştur. 1980'lerin başında DuPont(Rynite) ve Mobay(Petlon) firmaları enjeksiyonla işlenebilen PET'leri üretmeyi başarmışlardır. ABD ve Batı Avrupa'da içecek şişelerinin üretiminde PET kullanılmaya başlanmıştır. 1980'de DuPont ilk termoplastik elastomer olan Hyrtel'i ürettikten sonra poliesterlerin uygulama alanı oldukça genişlemiştir [28].

5.1 Poliesterlerin Üretim ve Modifikasyonu

Polietilentereftalat(PET) ve polibutilentereftalat (PBT) doğrusal poliesterler olup sırası ile tereftalaik asit veya tereftalaik asit dimetil esterinin etilen glikol veya 1,4-butandiol ile reaksiyonu sonucu üretilir. Teknik olarak kullanılan hammaddelerin polimerleşme derecesi genellikle 90 ile 200 arasında olup kullanım yerine göre değişir [28].

PET ve PBT kesikli veya sürekli sitemlerde üretilebilir. 1963'lere kadar tüm dünyada PET'lerin hemen hemen tamamı kesikli sistemlerde üretilmiştir. Kesikli sistemlerde üretim kapasitesi düşüktür ve ürün özellikleri her üretimde farklı olabilir ancak daha ucuz üretim olanağı vardır. Yüksek üretim kapasitesinde ve sürekli sabit bileşimde ürün eldesi için sürekli sistemde üretim gerekir. Poliester üretiminde uygulanan proseslerde genel olarak aşağıda tanımlanan şu üç temel basamak izlenir:

- 1)Transesterifikasyon ve metanolün eliminasyonu
- 2)Ön kondenzasyon ve ortamda oluşan aşırı yan ürün glikozun uzaklaştırılması
- 3)Bir veya daha çok basamakta polikondenzasyon

Birinci basamakta tereftalaik asit dimetil esterinin, 1-4 bütandiol veya etilen glikol ile transesterifikasyonu yapılır. Bu basamakta tereftalaik asit glikol ile doğrudan reaksiyona girer. İkinci basamakta ön kondenzasyon gerçekleştirilir ve oluşan aşırı yan ürün glikol uzaklaştırılır ve son basamakta polikondenzasyonu ile istenilen molekül ağırlığında son ürün elde edilir. Yüksek polikondenzasyon hızı için yüksek yüzey alanı; düşük eriyik hacmi ve eriyik tabakası, hızlı yüzey yenilenmesi, iyi karıştırma, uygun geri döngü ve iyi bir ısı transferi gereklidir [28].

PET üretimi yüksek saflıkta tereftalaik asit üretimi nedeni ile PBT üretimine göre öne kazanmıştır. PET üretimi proses olarak işletme ve ekonomik avantajlar içermektedir. Tereftalik asitin düşük çözünürlüğünden dolayı, transesterifikasyon 220-260°C'de gerçekleştirilir. Yan ürün olan su ortamdan distilasyon ile uzaklaştırılır [28].

PET ve PBT'nin özelliklerinin uygulama alanına göre geliştirilmesi için işleme sırasında çeşitli katkı maddeleri ilave edilir. Örneğin çeşitli stabilizörler, yağlayıcı, serbestleştirme ajanı ve çekirdeklenme ajanları yardımı ile ürün modifiye edilir. Şişirme ajanları, süngerimsi yapıdaki poliestere üretiminde kullanılır. Yine çevre koşullarında kararlılık için çeşitli stabilizörler, yapının güçlendirilmesi için dolgu maddeleri, yanmayı önleyici maddeler ve renklendirici boya ve pigmentler ilgili formülasyonlarda yer alır. Özel uygulamalar için kullanılan poliestere antistatik ajanlar, optik parlaticılar ve yumuşatıcı ajanlar ilave edilir. Aşağıda poliestere modifikasyonunda kullanılan çeşitli katkı maddeleri özet bir şekilde tanıtılmıştır [28].

Poliesterlerde ısı bozunma ester bağının açılması ile olur. PET'in ısı kararlılığı PBT'den daha yüksektir. Poliester stabilizasyonu için genellikle ağırlıkça %0.02-0.2 stabilizör ilave edilmelidir [28].

Poliesterlerin işlenmesinde özellikle yüksek sıcaklıklarda ısı oksidasyonla bozulma da gözlenir. Isı oksidasyon metilen grubu üzerinde hidrojen peroksit oluşumu ile başlar. İkinci basamakta hidrojen peroksitin sırası ile OH ve OOH radikalleri ve O veya CH radikalleri oluşumunu başlatır. Daha sonra bu radikaller ester bağına saldırarak bunun karboksilik asit, karbon dioksit ve doymamış uç gruplara dönüşmesine yol açar. Radikal söndürücü olarak sterik engelli fenoller ve halkalı aminler ve oksijen radikalini bağlayan organik sülfür ve organik fosfor bileşenleri önemli antioksidanlardır. Poliesterlerde ester bağının su ile hidrolizi işleme sırasında bozunmaya yol açar. Çok az bir miktar su dahi ester bağının hidrolizine neden olabilir [28].

PET ve PBT fotooksidasyona karşı bağl olarak kararlıdır. Ana polimer zincirinin açılması şeklinde yürüyen bu bozunmaya karşı yine de UV-stabilizörlerinin kullanılması yararlıdır [28].

PET ve PBT'nin en önemli özellikleri yarı kristalin bir yapıya sahip oluşlarıdır. PBT, PET'e göre daha yavaş kristallenir. Genellikle metal oksitler ve silikatlar gibi inorganik bileşikler (titanyum dioksit, magnezyum dioksit, antimon trioksit, mika, kaolin, bor nitratlar, vb.) kristallenmeyi hızlandırmak amacıyla formülasyonlara ilave edilir. Talk pudrası en çok kullanılan kristallendirme ajanıdır. Bu katkıların partikül boyutu yaklaşık 5 µm olup genellikle %0.5 oranında eklenir [28].

Yarı kristalin poliesterlerin işleme sırasında akıcılıkları genellikle yeterlidir. Ancak, büyük ve kompleks kalıplarda yağlama ajanlarının kullanılması önerilir [28].

PET ve PBT'nin cam fiberler ile güçlendirilmesi birçok uygulamada önemli rol oynar. Malzemenin ısı, mekanik ve elektriksel özellikleri önemli ölçüde değişir.

Güçlendirmenin en önemli etkisi poliesterin dayanım(çekme ve bükülme) ve sertliğinin(elastik modülülü) artmasıdır. Bunun yanında sertlik, sürtünme ve çarpma dayanımı artarken malzemenin uzaması azalır. Genel olarak termoplastik poliestерler için kullanılan cam fiberler bazik alüminyum borsilikat camlardan imal edilir. Güçlendirme matriksi olarak karbon veya amid fiberler de kullanılmaktadır. Poliestерlerin, özellikle elektrik alet üretiminde kullanıldıklarında yangın geciktirici kimyasallar içermesi gerekir. Bu amaçla genellikle organik brom bileşikleri (örneğin antimon trioksit ile bromlu bileşikler) kullanılır. Bu bileşikler yanma reaksiyonunda hidrojen ve oksijen radikalini tutarak oksidatif bozunmayı engeller [28].

PET ve PBT'ye yukarıda belirtilen katkı maddeleri ilave edilebildiği gibi, önceden katkılı poliestерler de hazırlanabilir. Katkı ilavesi genellikle çift vidalı ekstrüderler ve yoğurma makinalarıyla gerçekleştirilir. PET ve PBT ısıl bozunmaya meyilli olduklarından işleme makinalarında alıkonma süresinin çok dikkatli ayarlanması gerekir [28].

5.2 PET ve PBT'nin Yapı ve Özellikleri

PET ve PBT ısı altında yüksek boyutsal kararlılık, yüksek sertlik, iyi dayanım gerilimi, iyi elektriksel özellikler, kimyasallara karşı iyi direnç, iyi gerilim-çatlama direnci, mükemmel akış karakteristikleri kısa işleme döngüsü ve iyi kalıp salınım özellikleri ile tanınır. Dolgu maddeleri ile desteklenmiş formları beklendiği gibi daha yüksek mekanik sağlamlık gösterir [28].

PBT ve PET yarı kristalin polimerlerdir. Kristalinite yüzdesi %40 civarındadır. Eriyikten işleme sırasında hızlı soğutma amorf yapının oluşmasına yol açar. PBT' de alfa ve beta kristalin yapılar gözlenirken PET'de gama fazı da ortaya çıkar. Kristalin yapıları birbirine dönüşebilir ve işleme(kristallendirme) koşullarına bağlıdır. Örneğin PBT işlem görmemiş ise bütülen zincirinin konformasyonundan dolayı alfa yapısı baskındır. Buna karşın çekme ile yönlendirilmiş PBT'de beta fazı oluşur [28].

PET ve PBT'nin erime sıcaklıkları sırasıyla 280°C ve 260°C'dir. Polimerlerin saf halleriyle katkılı halleri arasında bu karakteristik sıcaklıklarda önemli farklar vardır. Örneğin saf haldeki PET 280°C'de erirken katkılı ticari ürün erime sıcaklığı 220-260°C arasındadır [28].

Tablo 5.1’de Standart PET ve PBT ve bunların %30 cam fiber katkıli formlarının bazı fiziksel, ısıl ve mekanik özellikleri verilmiştir

Tablo 5.1: PET ve PBT’nin bazı fiziksel, ısıl ve mekanik özellikleri [28]

özellik		PET		PBT	
	Test Yöntemi	Cam Fiber Katkıli	Yarı kristalin (standart)	Cam Fiber Katkıli	Yarı kristalin (Standart)
Yoğunluk(g/cm ³)	DIN 53479	1.58	1.31	1.53	1.66
Nem absorpsiyonu(%50 Bağıl nemle)	ASTM D 570	0.25	0.20	0.13	0.10
Erime sıcaklığı (°C)	DSC	255-260	220-225	220-225	220-225
Çekme gerilimi (Nt/mm ²)	DIN 53455	150-170	52	130-140	110-120
Kopmada uzama (%)	DIN 53455	2	>250	2	2
Elastik modülü (Nt/mm ²)	DIN 53457	10000-12000	2700	8500-10000	9000-11000
Bükülme direnci (Nt/mm ²)	ASTM D790	230-250	85	200-210	190-200
Çarpma direnci (kJ/m ²)	DIN 53453	25-40		30-40	20-25

Dikkat edileceği gibi cam fiber katkısının özellikle PET mekanik özellikleri üzerinde önemli etkisi vardır. Fiber katkısı ile yapı sertleşmekte ve mekanik dayanım artmakta kopmada uzama ise önemli oranda azalmaktadır [28].

PET ve PBT malzemeler yarı-kristalin yapılarından dolayı kimyasallara karşı yüksek direnç gösterirler. Organik çözücüler(düz zincirli hidrokarbonlar, alkoller, eterler,yağlar vb) klorlanmış ve florlanmış hidrokarbonlar, zayıf asit ve bazlar ve bunların sulu çözeltileri, oda sıcaklığında bu termoplastikleri etkilemez. Ancak kuvvetli ve oksitleyici asitlere, kuvvetli bazlara, ketonlara ve fenollere karşı dayanıksızdırlar [28].

Yarı kristalin yapılarından dolayı hidrofilik karakterli olmalarına karşın PET ve PBT'nin su absorpsiyonları düşüktür. Suda dört gün bırakılmış bu poliesterlerde su absorpsiyon değeri %0.1-0.2 arasındadır. Yeterli doyumluğa ulaşmaları için su içerisinde yaklaşık 6 ay bırakılmalıdırlar. Bu koşullarda örneğin saf PET %0,60 su absorplarken katkılı PET'de bu değer %0,45 civarındadır [28].

PET ve PBT'nin herikisi de özellikle karbon siyahı dolgulu formları çevre koşullarına karşı dirençlidir [28].

PET filmler poliolefinlerden daha yüksek, ancak polikarbonatlar, poliamidler ve polioksimetilenden daha düşük su buharı geçirgenliğine sahiptir. Oksijen geçirgenliği de poliolefinlerden daha düşüktür. PET'in karbondioksit geçirgenliği PVC gibidir. PET filmler uçucu aromatik bileşikler için geçirgen değildir. Bu özellikleriyle PET'in özellikle polietilenle karışımları ambalaj sanayinde film olarak kullanılır [28].

PET ve PBT mükemmel elektriksel özelliklere sahiptirler. Elektrolitik korozyona uğramamaları, elektriksel özelliklerinin çevre koşullarında özellikle nemden etkilenmemesi nedeniyle elektrik ve elektronik sanayinde birçok uygulamada kullanılırlar [28].

PET ve PBT'nin eriyik akış özellikleri çok iyidir. Bu nedenle karmaşık şeklindeki parçaların enjeksiyonla kalıplanması bile son derece kolaydır [28].

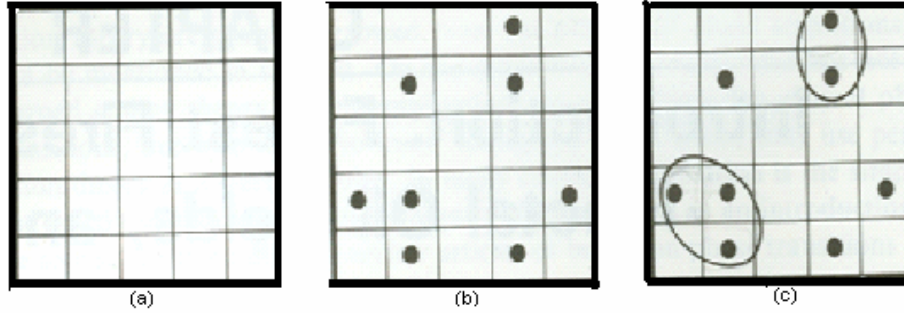
5.3 PET ve PBT'nin Karakterizasyonu

PET ve PBT hem üretim sonrasında hemde işlenmeden önce çeşitli yöntemlerle karakterize edilir. PET ve PBT'nin nicel ve nitel analizinde kimyasal yöntemler izlenebilir. Her iki poliester de etanolik potasyum hidroksit ile kaynatıldıktan sonra kolayca hidrolize olur. PET düşük çözünürlüğe sahip olduğundan kolayca çöker ve gravimetrik olarak tayin edilebilir. Hidroliz sırasında açığa çıkan dikarbonik asitler diazometan reaksiyonu ile dimetil esterlerine dönüştürülür ve gaz kromatografisinde nicel olarak belirlenebilirler [28].

Poliesterlerin işlenebilirliği yönünden en önemli özellikleri molekül ağırlığı ve dağılımıdır. Sayıca ve ağırlıkça molekül ağırlıkları ve polidispersitelerinin hassas olarak bulunması için GPC kullanılır [28].

6. PERKOLASYON

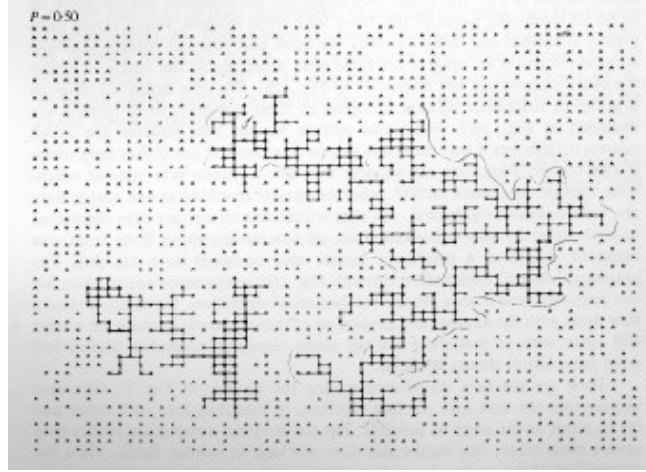
Şekil 6.1'deki noktalar kareler içine tesadüfi bir şekilde dağılmaktadır. Herhangibir karenin boş veya dolu olması komşu karelerin boş veya dolu olmasından bağımsızdır. Herhangibir karenin dolu olması olasılığına p dersek, büyük karenin de N tane küçük kareden oluştuğunu varsayarsak Np kadar karenin dolu ve $N-Np$ yani $N(1-p)$ kadar kare de boş olacaktır. Yani, oldukça büyük bir kafesin her bir sitesi komşularından bağımsız olarak p olasılığında tesadüfi bir şekilde dolmuştur ve perkolasyon da dolu komşu site gruplarıyla ilgilenir.



Şekil 6.1 : Perkolasyon ve kümelerinin tanımı (a) kare kafesin parçalarını gösterir (b)de bazı kareler noktalarla doldurulmuştur (c) de kümeler, kümenin tek bir kareden oluştuğu durumlar haricinde daire içine alınmıştır [29]

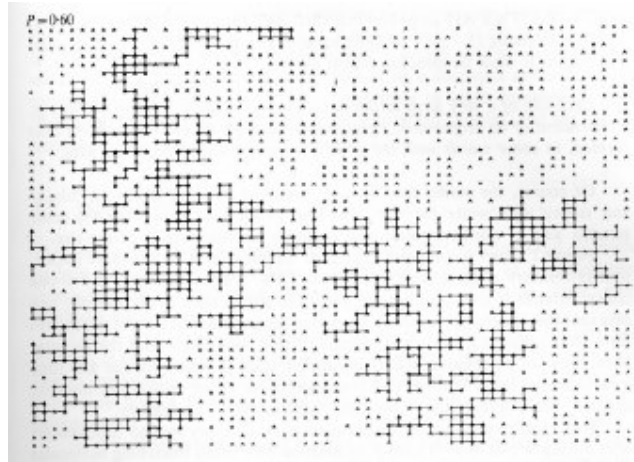
Şekil 6.1'de görülen büyük karenin oldukça geniş olduğunu ve bu büyük karenin de çok sayıda küçük karelerden meydana geldiğini varsayalım. Şekil 6.1b'ye baktığımızda bu küçük karelerin bazılarının ortalarında büyük bir kare varken diğerlerinin içlerinin boş olduğunu görürüz [29]. Bunlardan ortası dolu olan komşu kareler grubuna **küme** denir. Küme kavramı perkolasyon teorisinde sıkça kullanılan

bir kavramdır. Şekil 6.1.c’deki daire içine alınmış karelerin her ikisi de iki ayrı kümedir [29]. Karelerin **en yakın komşu** olarak adlandırılabilirmeleri için ise mutlaka ortak bir kenarlarının olması gerekir. Sadece köşeleri ortak olan kareler ise **yakın komşu** adını alır. Şekil 6.2’den de görülebileceği gibi küme içindeki bütün siteler (kareler) birbirlerine bir en yakın komşu zinciriyle bağlanmıştır. Perkolasyon teorisi bu kümelerin sayılarını ve özelliklerini irdeler.

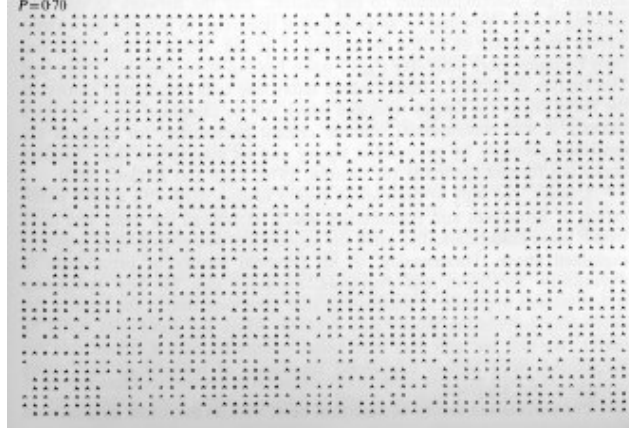


Şekil 6.2a : $p=0.5$ için perkolasyon [29]

Şekil 6.2’de 60x50 kareden oluşan bir kafes görülmektedir. Bu kafeslerde p , %50’den 70’e çıkmaktadır. $p \geq 0.6$ için bir küme numuneyi yukarıdan aşağıya ve soldan sağa tümüyle sarmaktadır. Bu duruma **perkolasyon** denir. Perkolasyon kümesinin ilk oluştuğu konsantrasyona kritik konsantrasyon p_c adı verilir [29].



Şekil 6.2b : $p=0.6$ için perkolasyon [29]



Şekil 6.2c : $p=0.7$ için perkolasyon [29]

Dolu sitelerin elektriksel olarak iletken, boş sitelerin yalıtkan oldukları varsayıldığında, elektrik akımı en yakın komşu iletken siteler arasından geçer. Düşük konsantrasyonlarda p de düşük olur ve iletken siteler ya birbirinden izole olur ya da en yakın komşulardan küçük kümeler oluştururlar. İki iletken site ancak birbirlerine bir en yakın iletken siteyle bağlanırlarsa aynı kümeye dahil olurlar ve aralarından akım geçebilir. Düşük p değerlerinde karışım yalıtkan gibi davranır çünkü kafesin karşıt kenarlarını birleştirebilecek bir iletken yol oluşamaz. Büyük p değerlerinde karşıt kenarları birleştirecek çok sayıda iletken yol vardır ve karışım elektrik akımının geçebileceği bir iletken gibi davranır. Kritik perkolasyon p_c ise karşıt kenarlar arasında ilk defa iletken bir yolun oluştuğu konsantrasyondur [29].

6.1 İletken Dolgulu Kompozitlerde Perkolasyon

İletken dolgulu kompozitler, genelde içine karbon bazlı bir dolgunun yerleştirildiği polimer matrislerden oluşur. Genellikle yaygın olarak kullanılan karbon bazlı dolgular, karbon karası, grafit ve karbon fiberdir. Perkolasyon konsantrasyonu düşük ve elektriksel iletkenliği yüksek polimer/dolgu bileşimleri elde etmek üzerine çok sayıda çalışma yapılmaktadır. Ağırlıkça yüksek miktarlarda dolguların polimerik matrise eklenmesine bağlı olarak işleme ve işleme sorunlarına bağlı ekonomik sorunlar iletken dolgulu kompozitlerin gelişimini engellemektedir. İletken dolgulu polimerler geliştirilirken, dolgu partiküllerinin boyutu, şekli, kimyası, agregasyon davranışı, polimerin termodinamik ve reolojik özellikleriyle beraber ele alınmalıdır [30].

Önceki yıllarda düşünülenin aksine, polimer matrisi sadece dolgu malzemesini destekleyen bir ağ değildir; son ürünün özelliklerini önemli ölçüde belirleyen bir

bileşendir. Polimer matris, perkolasyonu destekler, perkolasyonun yeterli olmadığı durumda tünel tipi bir mekanizma ile elektrksel iletkenlik ve. mekanik özellikleri bozmadan büyük miktarlarda katkı ilave edilmesine olanak sağlar. Dolayısıyla, polimer matris hem iletkenlik mekanizmasını destekler hem de oluşacak kompozite boyutsal kararlılık sağlar [30].

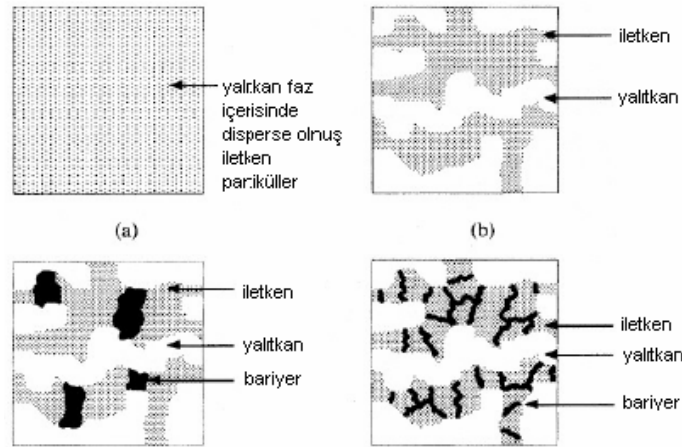
İletken dolgulu kompozitlerde iletkenlik mekanizmaları şu modellerle açıklanmaktadır:

Homojen model: Bu modelde çok küçük iletken partiküller yalıtkan içinde dağılmışlardır. Partiküllerin konsantrasyonu az olduğunda gerçekleşen bir mekanizmadır.

Homojen kanal modeli: Bu modelde partiküller malzemeyi boydan boya saran homojen iletken patikalar oluştururlar. Partiküller topaklanmış veya rasgele bağlanmış olabilir. Bu durumda iletkenlik farklılıkları kanalların eğriliği ve yoğunluk farklılıklarına bağlı olur. Bu model iletken partiküllerin konsantrasyonu yüksek olduğunda görülür.

Tünel oluşturmayan bariyer modeli: Bu modelde iletken kanallar rasgele bir şekilde yarı iletken malzemelerle kesilirler. Bu durumda etkili olan belli başlı iletkenlik mekanizmaları boşlukla sınırlı yük iletimi, Poole-Frenkel etkisi ve Schottky emisyonudur.

Tünel oluşturan bariyer modeli: Bu modelde kanallar partiküller arasından veya yalıtkan faz sınırlarından çok ince bariyerlerle kesildiklerinden tünel oluşumu gerçekleşir [31].



Şekil 6.3 : Kompozit malzemelerdeki iletkenlik modelleri (a) homojen model (b) homojen kanal modeli (c) tünel oluşturmayan bariyer modeli (d) tünel oluşturan bariyer modeli [31]

İletken dolgular işlenebilirliği azaltıp maliyeti arttırmırlar. Bu sebepten kompozitlerde perkolasyonun gerçekleştiği iletken dolgu konsantrasyonunu düşürmek için çok sayıda çalışma yapılmıştır. Perkolasyon konsantrasyonunu düşürmek iletken dolgunun tercihen sürekli fazlardan birinde veya polimer-karışım arayüzeyinde yerleşmesiyle mümkün olabilir. Bu konuyla ilgili ilk olarak polietilen/kauçuk karışımlarıyla ilgili çalışmalar yapılmıştır. Aynı karbon yüklemeleri için polimer/plastikli karbon karası karışımlarının özdirencinin tek polimer karbon karası karışımlarına göre daha düşük olduğu görülmüştür [32]. Gubbels vd. ilk olarak karbonu polimer fazlarından en az etkileşime girdiği polimer fazı içerisinde dağıtmışlar, daha sonra bu karışıma ikincil polimeri eklemişlerdir [33]. Polietilen/polistiren karışımı içerisinde ikinci polimerin erimesi ve karıştırılmasıyla karbon partiküllerinin polimer ve karışım arayüzeyine doğru hareket ettikleri görülmüştür. Karbon partiküllerinin arayüzeye hareket etme hızlarının karıştırma yoğunluğuna, polimer viskozitesine ve polimer/karbon etkileşimine bağlı olduğu görülmüştür. Bu yöntemle %1'in altında perkolasyon değerlerine ulaşılmıştır; fakat bu yöntem, daha çok düşük karbon konsantrasyonlu sistemlere uygulanabilmektedir.

Bir diğer tipte ikili perkolasyon da karbon karası, grafit ve karbon fiber karışımı kullanılarak elde edilmektedir. Haddadi-Asl vd. vanadyum redoks pili uygulamaları için düşük dirençli kompozitleri incelemişlerdir. Eşit miktarlarda karbon karası ve karbon fiber içeren polietilen ve polipropilen bazlı kompozitlerin oldukça düşük öz direnç değerlerine sahip olduklarını bulmuşlardır [34]. Thongruang vd. de ikili perkolasyon konusunda çalışmışlardır. Çalışmalarında karışmaz polimer çiftlerinden birinin yüksek yoğunluklu polietilen olduğu diğerinin ise yüksek moleküler ağırlıklı polietilen olduğu sistemi incelemişlerdir. Ergime viskozitesi farklılıklarına bağlı olarak, karbon karası partikülleri yüksek yoğunluklu polietilen fazi içine yerleşmişlerdir. Bu sistem iki polimerin ayrı ayrı karbon karasıyla karıştırıldığı sisteme göre daha düşük perkolasyon sınırına sahiptir [30]. Chan vd. ise iletken dolgulu polimerik kompozitler için, polimerik matris olarak yüksek moleküler ağırlıklı polietileni kullanmışlardır. Yüksek moleküler ağırlıklı polietilenin ergime viskozitesi çok yüksek olduğundan karbon karası partikülleri sadece polimer partiküllerin birleştiği ergiyik faz arayüzünde toplanır. Birbiri içinde karışmayan polimer çiftleri gibi iletken dolguları polimerik arayüzeyde toplamak da perkolasyon sınır konsantrasyonunu düşürür. Benzer şekilde, yüksek moleküler ağırlıklı ve düşük moleküler ağırlıklı polimer karışımlarına karbon karası ilavesi de karbon karası partiküllerinin sadece düşük moleküler ağırlıklı polietilen içinde disperse olmalarını sağlayarak perkolasyon konsantrasyonunu düşürür [35]. Mamunya karbon karası partiküllerinin segregasyonunun polimer karışımları içinde ya karıştırmadan önce tek

faz içinde dağılmayla ya da karıştırmadan sonra polimer-polimer arayüzeyine göç ederek gerçekleşebileceğini ileri sürmüştür [36].

Zhang vd. de karbon fiber katkılı yüksek yoğunluklu polietilen içeren polimer karışımlarını incelemişler ve bu üçlü sistemlerin iletkenliğinin **ikili perkolasyonla** arttırılabileceğini saptamışlardır. Burada **ikili perkolasyon** olarak bahsedilen kavram karbon fiberin yüksek yoğunluklu polietilen içindeki perkolasyonu ve karbon fiber dolgulu yüksek yoğunluklu polietilen fazının polimer karışımı içindeki sürekliliğidir. Karbon fiberlerin dispersiyonun karbon fiberin hacim fraksiyonu ve zaman ve sıcaklık gibi proses parametrelerine bağlı olduğu gözlenmiştir [37]. Thongruang vd. çalışmalarında karbon karası veya grafit dolgulu karışmaz yüksek yoğunluklu polietilen ve yüksek moleküler ağırlıklı polietilen karışımlarında ikili perkolasyon davranışı gözlemlemişlerdir. Moleküler ağırlığı yüksek polietilenin karışım içindeki konsantrasyonunun artmasıyla elektriksel iletkenliğin ve mekaniksel özelliklerin arttığı gözlenmiştir. Morfolojik kanıtlar, yüksek moleküler ağırlıklı polietilence zengin karışımlar içinde sürekli yüksek yoğunluklu sürekli karbon karası veya grafit dolgulu kanallar olduğunu göstermiştir. İletken dolgu olarak karbon fiberin kullanıldığı durumlarda elektriksel iletkenlik ve mekanik özelliklerdeki artış karbon fiber partiküllerinin tane boyutlarının büyük olması sebebiyle daha az olmuştur [30].

Thongruang vd. çalışmalarında ikili polimerlerin kullanılmasının yanı sıra ikili dolguların kullanılmasının da iletken polimer kompozitlerin iletkenliğini ve mekanik özelliğini arttırdığını saptamışlardır. Farklı boyutlarda ve şekillerde partikül kullanımı iletken yolu iyileştirmiştir. Thongruang vd. daha sonraki çalışmalarında ise polimer karışımları kullanılmasına bağlı gerçekleşen ikili perkolasyon ve dolgu karışımlarının kullanılmasına bağlı olarak gerçekleşen partiküller arası köprüleme etkilerinin sinerjik etkilerini incelemişlerdir. Grafit ve karbon fiber içeren yüksek yoğunluklu polietilen ve moleküler ağırlığı yüksek polietilen karışımlarının elektriksel iletkenlik, morfoloji ve mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmalar sonucunda karbon fiber içeren iletken polimerik kompozitlerin perkolasyon konsantrasyon sınırının grafit içeren iletken dolgulu kompozitlere göre daha düşük olduğu saptanmıştır. Ayrıca, iletkenliğin karbon fiber kullanılan iletken polimerik kompozitlerde grafit kullanılan iletken polimerik kompozitlere göre daha fazla dolgu konsantrasyonuna bağlı olduğu gözlenmiştir. Bu durumun, karbon fiberlerin grafit partiküllerinden daha uzun olmasına bağlı olarak polimer karışım içinde daha kolay iletken patikalar oluşturmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. %15 lik karbon fiber içeren grafit, karbon fiber, yüksek yoğunluklu polietilen ve moleküler ağırlığı yüksek polietilen içeren karışımlarda yüksek moleküler ağırlıklı polietilen konsantrasyonunun artmasıyla karışımın elektriksel iletkenliğinin arttığı ve perkolasyon sınırının düştüğü gözlenmiştir. Bunun yanı sıra; 1:3 oranında yüksek

yoğunluklu polietilen ve yüksek moleküler ağırlıklı polietilen ve saf grafit içeren karışıma da %15 oranında karbon fiber ilavesi de benzer bir etki göstermiştir. Farklı oranlarda yüksek yoğunluklu polietilen ve moleküler ağırlığı yüksek polietilen kullanılan karışımlarda elektriksel iletkenlikteki artışın iletken dolgu konsantrasyonu arttıkça daha fazla olduğu görülmüştür. Karbon fiberin perkolasyon konsantrasyonu ise polimer eklenmesinden fazla etkilenmemiştir. Bu durum ilk olarak şu şekilde açıklanmaktadır: Yüksek yoğunluklu polietilen fazının içine moleküler ağırlığı yüksek polietilen ilavesiyle birlikte her iki polietilenin ergime viskozitelerindeki farklılığa bağlı olarak bir faz ayrımı gerçekleşmiştir. Grafit ve karbon fiber de ergime viskozitesi düşük olan yüksek yoğunluklu polietilen fazının içinde yerleşmişlerdir. Polimer karışımında moleküler ağırlığı yüksek polietilen bileşeninin artmasıyla grafit ve karbon fiber daha dar bir alana yerleşmek durumunda kalmıştır. Dolayısıyla birbirleriyle temas ederek kanalcıklar oluşturmuşlardır. Karbon fiberler birbirinden uzakta bulunan grafit partikülleri arasında bir köprü görevi görüp iletkenliği arttırmışlardır. Bu sebepten bu sisteme **köprülü ikili perkolasyon sistemi** adı verilmiştir. Bu teori, polimer bileşeni konsantrasyonunun iletkenlikteki artışa etkisini açıklamış; fakat karbon fiberin iletkenliğe katkısını açıklamakta hafif kalmıştır. Zaten, bu teoriye göre karbon fiberin perkolasyon konsantrasyonunun moleküler ağırlığı yüksek polietilenin eklenmesinden büyük ölçüde etkilenmesi gerekmektedir çünkü bu sayede yüksek yoğunluklu polietilen fazının alanı daha da daralacak ve karbon fiber çok daha fazla grafitle kanal oluşturabilecektir. Bu model, karbon fiberin eklenmesinin kompozitin iletkenliğine katkısını yeterli olarak açıklayamadığından ortaya yeni bir model ileri sürülmüştür. Bu modele göre, karbon fiber partikülleri hem yüksek yoğunluklu polietilen hem de moleküler ağırlığı yüksek polietilene göre daha uzun olduklarından, moleküler ağırlığı yüksek polietilenin konsantrasyonu yüksek olduğunda, moleküler ağırlığı yüksek polietilen fazının içine de dağılıp birbirinden uzakta kalmış yüksek yoğunluklu polietilen fazlarını birleştirmektedir. Optik mikrografla çekilen resimler de bu teoriyi doğrulamıştır [30].

Katkı olarak karbon karasının kullanıldığı durumlarda, karbonun hangi faz içinde dağılmasının yanı sıra partikül boyutu ve yüzey alanı ve kimyası da elektriksel iletkenliği belirlemede önemli rol oynar. Karbon karalarının yüzey alanları BET gaz adsorpsiyon yöntemiyle bulunabilir. Karbon karası partiküllerinin gaz adsorpsiyonları ne kadar fazlaysa, yüzey alanları ve poroziteleri de o kadar fazla olur. Yüzey alanının geniş olması ve gözenekliliğin fazla olması kritik perkolasyon konsantrasyonunu düşürür [37]. Polley ve Boonstra agregalar arasındaki mesafe belirli bir değerden düşük olduğunda elektronların polimer bariyerinden geçebileceğini ve iletkenliğin yüksek olacağını saptamışlardır. Polley ve Boonstra çalışmalarında farklı partikül boyutlarına sahip karbon karalarını 10-28 nm arasında

ortalama partikül mesafesine sahip olacak şekilde plastikle karıştırmışlardır. Deney sonucunda, öz direncin mesafenin üssel bir fonksiyonu ve karbon karasının partikül boyutundan bağımsız olduğunu bulmuşlardır. Karbon karasının yüzeyinin artmasıyla beraber polimer ve iletken agregalar arasındaki boşluklar azalır. Elektriksel özelliklerinin yanı sıra, agrega boyutu da mekanik özellikleri etkiler [39]. Patel ve Lee bileşiklerin performans özelliklerine göre agrega boyutunu incelemişlerdir. Sonuçlar agrega boyutunun bu özelliklerde önemli bir etkisi olduğunu göstermiştir. Yüzey alanındaki artış ışık emilimini ve UV direncini arttırmaktadır. Belirli bir karbon karası konsantrasyonunda, yüzey alanı yüksek karbon karasına sahip karışımların ergime viskozitesi daha yüksektir [40].

Elektron mikroskobu analizleri, karbon karasının agregalar oluşturmak üzere bir araya gelmiş partiküllerden oluştuğunu göstermektedir. Bu agregaların boyutları, şekilleri ve agrega başına düşen partikül sayısı karbon karasının yapısını belirler. Agregaların yüksek yapıda olması, yüksek iletkenlik değerlerine çıkılmasını sağlar. Yüksek yapıdaki karbon karaları, pek çok partikülden oluşan dallı budaklı agregalara sahiptirler. Düşük yapıdaki karbon karaları ise, oldukça az partikülden oluşan agregalara sahiptirler. Yüksek yapıdaki karbon karalarında agregalar arasında daha fazla çekim kuvveti vardır ve bunları ayırmak için dispersiyon işlemi daha fazla enerji gerektirmektedir. Yüksek yapıdaki karbon karaları daha büyük ve birbirine daha yakın agregalar oluşturduklarından aynı yükleme miktarlarında daha fazla iletkenliğe sahiptirler. Özet olarak, belirli bir karbon yüklemesinde daha fazla elektriksel iletkenlik elde etmek için, karbon karası yüksek yapıda ve geniş yüzey alanına sahip olmalıdır [38].

Grafitli karışımlarda da, partikül boyutu ve şekli iletkenlik değerlerini etkiler. Zhang vd. çalışmalarında grafit partikül boyutunun ve şeklinin bipolar plakaların elektriksel iletkenliğine etkisini incelemişlerdir. Yaptıkları çalışmada, polimer ve grafiti karıştırıp basma ile kalıplamışlardır. Grafit olarak tane boyutları -325 meş ile 250 meş arasında pul şeklinde (flake) ve küresel grafit kullanmışlardır. Yapılan çalışma sonucunda, ister pul şeklinde ister küresel grafit kullanılarak yapılmış olsun, bipolar plakaların iletkenliklerinin azalan partikül boyutuyla azaldığı görülmüştür. Aynı tane boyut dağılımına sahip küresel ve pul şeklindeki grafit partikülleri için pul şeklinde grafit partikülü kullanılmasıyla iletkenliğin arttığı görülmüştür [41].

Grafitin kalınlığına, kırılgenliğine ve işlenme sorununa alternatif olarak metalik bipolar plakalar geliştirilmiştir. Metal olarak, titanyum, alüminyum, nikel ve paslanmaz çelik üzerinde çalışılmıştır. Fakat, asidik elektrolitik membranla temas haline geçince metallerden üretilen bipolar plakalar kimyasal kararsızlık göstermektedir. Metal bipolar plakanın korozyonu sonucu katyonlar açığa

çıkılmaktadır ve bu katyonlar membranın direncini arttırmakta ve elektrodun katalizörünü zehirlemektedir. Ayrıca, kendi kendine pasifleşen metallerin yüzeyinde oluşan oksit filmler gerilim düşmesine neden olmaktadır. Altın ve nitrür kaplama bu sorunu azaltmakta fakat malzeme ve üretimden kaynaklanan maliyet sorunlarını gündeme getirmektedir [42].

Saf metallere alternatif olarak metal bazlı kompozit malzemelerin bipolar plaka olarak kullanılması düşünülmüştür. Paslanmaz çelik, gözenekli grafit ve polikarbonattan oluşan bir bipolar plaka üretilmiştir. Bu üç malzemeyi birden kullanmaktaki amaç grafitin korozyon direncine, paslanmaz çeliğin sızdırmazlığı ve mekanik kararlılığına, polikarbonatın da işlenebilirliği ve kimyasal direncine sahip bir kompozit malzeme üretmektir. Bütün bu artı özelliklerine rağmen metal bazlı kompozit plakanın üretimi çok fazla işlem gerektirmekte ve yüksek maliyetlidir [42].

Grafite alternatif karbon karası içeren kompozit bipolar plaka üretimi ile ilgili de çeşitli çalışmalar yapılmıştır. İletken polimer bazlı kompozit bipolar plakaların hafif, düşük maliyetli ve kolay üretilebilir olmak gibi çeşitli avantajları vardır. Doğru polimer seçimi ile plakalar kimyasal olarak dirençli ve gaz geçirmez de olabilir. Buna rağmen, çeşitli elektronik uygulamalar için üretilen karbon karası dolgulu polimerlerin iletkenlikleri bipolar plaka için hedeflenen değerlerin çok altındadır.(1S/cm) Elektriksel iletkenlik değerini bipolar plakalar için hedeflenen değerlere çıkarabilmek için hacimce %50'nin üzerinde karbon karası kullanmak gerekir. Bu kadar yüksek miktarda karbon karası kullanımı da seri üretim için çok uygun bir yöntem olan enjeksiyon ile kalıplama yönteminin kullanımını engeller. Bu kadar yüksek miktarda karbon karası içeren kompozitler için tek uygun yöntem basma ile kalıplama olur ki bu yöntem de enjeksiyon ile kalıplamaya göre daha yavaş bir yöntemdir. Bunun dışında, bu kadar yüksek miktarlarda karbon karası kullanımı polimer kompozitin sünekliğini ve mukavemetini düşürür. Her ne kadar az miktarda (%5-20) karbon karası eklenmesi polimerin çekme mukavemetini arttırsa da, böyle yüksek miktarlar (>%50) polimerin çekme mukavemetini düşürür [42].

Wu ve Shaw çalışmalarında düşük karbon konsantrasyonu içeren ama aynı zamanda da elektriksel iletkenliği ve çekme mukavemeti yüksek polimerler üretmeyi hedeflemişlerdir. Düşük konsantrasyonlarda karbon kullanmak çekme mukavemetini arttırıp enjeksiyonla kalıplamaya olanak sağlarken elektriksel iletkenliği düşürür. İki farklı polimer fazının kullanılmasıyla bu sorun çözülebilir. Shaw vd.'nin yaptığı çalışmalarda iki farklı polimer fazının kullanıldığı durumlarda karbon karasının tek faza yönlendiği ve bu faz içinde de polimerin perkolasyon sınırının üstünde bir konsantrasyona sahip olduğundan sürekli bir yapı oluşturduğu gözlenmiştir. Böyle bir yapının oluşması, tüm polimer karışımındaki perkolasyon sınırı yerine sadece tek

bir polimer fazındaki perkolasyon sınırının aşılmasını gerektirdiğinden daha düşük karbon konsantrasyonlarıyla istenen iletkenlikte polimerler elde etmeye yarar. Bu duruma alternatif olarak, karbonun iki polimer fazı arasındaki arayüzeyde rasgele dağılması da benzer bir etki gösterir. Bu üçlü yapı hem düşük karbon konsantrasyonuna bağlı olarak işlenebilirliği kolaylaştırır hem de düzgün bir polimer fazının varlığından dolayı çekme özelliklerini iyileştirir [42].

Wu ve Shaw çalışmalarında polietilentereftalat(PET), polivinilidenflorür(PVDF), ve karbon nanotüpleri kullanmışlardır. PET/PVDF karışımının kullanılmasının nedeni hem PET hem de PVDF'nin oksijen ve hidrojen geçirmemeleri, yakıt pili ortamında kimyasal olarak inert olmaları, 90°C'nin üzerindeki sıcaklıklara kadar ısıya dayanıklı olmaları, mekanik dayanımlı olmaları, neme karşı dirençli ve enjeksiyon ile kalıplamaya uygun olmalarıdır. Karbon nanotübün tek fazda yönlenmesi karbon ve polimerler arasındaki arayüzey enerjisinin tüm sistemin serbest enerjisi minimum olacak şekilde kontrol edilmesiyle gerçekleşir. Deneyler sırasında, karbon nanotüpler önce bir ekstrüder ile PET ile karıştırılmış daha sonra da enjeksiyon ile PVDF ile karıştırılmıştır. Deneyler sonucunda yapılan elektron mikroskobu analizleri de karbon nanotüplerin ağırlıklı olarak PET fazı içinde dağıldıklarını, bunlardan ancak çok az bir kısmının enjeksiyon kalıplama işleminde PVDF fazına geçtiğini göstermiştir. Bu sonuçlar hem karışımın üretim tekniğiyle(karbon nanotüplerin PVDF'den önce PET ile karıştırılması) hem de termodinamik açıdan karbon nanotüp dolgulu PET/PVDF karışımının arayüzey enerjisinin minimizasyonu ile uyumludur. Bir polimer karışımı içinde karbon partiküllerinin (karbon nanotüplerinin) dağılımı denge haline erişildiği durumda minimum arayüzey enerjisi tarafından belirlenir. Bu enerji hali de Young deneyi ile hesaplanabilir: (Eşitlik 6.1) [42].

$$\omega_a = \frac{\gamma_c - B - \gamma_c - A}{\gamma_A - B} \quad (6.1)$$

Burada ω_a ıslatma katsayısı, $\gamma_c - A$, $\gamma_c - B$ ve $\gamma_A - B$ karbon ve polimer A, karbon ve polimer B ve polimer A ve B arasındaki arayüzey enerjileridir. $\omega_a > 1$ olduğunda karbon partikülleri polimer A içinde dağılırlar. $-1 < \omega_a < 1$ olduğunda, karbon partikülleri polimer karışımının arayüzeyine dağılırlar. Son olarak $\omega_a < -1$ olduğunda, karbon partikülleri polimer B içinde dağılırlar. İki faz arasındaki arayüzey enerjisi γ_{12} (1 ve 2) harmonik ortalama denklemiyle bulunabilir: (Eşitlik 6.2) [42].

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 4 \left[\frac{\gamma_1^d \gamma_2^d}{\gamma_1^d + \gamma_2^d} + \frac{\gamma_1^p \gamma_2^p}{\gamma_1^p + \gamma_2^p} \right] \quad (6.2)$$

Burada γ , yüzey gerilimini gösterirken, 1 ve 2 indisleri de faz 1 ve faz 2'yi göstermektedir. γ^d , yüzey geriliminin dispersiyon bileşenini gösterirken, γ^p de polar bileşeni göstermektedir. Harmonik ortalama denklemi, polimerler, organik sıvılar ve su gibi düşük enerjili malzemeler arasındaki arayüzey enerjisini tahmin etmek için deneysel olarak uygun olduğu bulunmuştur. Bu denklemde veriler yerine konulduğunda, PVDF fazının B fazı olarak seçilmesi halinde ve PET fazının da A fazı olarak seçilmesi halinde, ıslatma katsayısı 5.1 çıkar. Yani minimum arayüzey denklemine göre karbon nanotüpler PET fazının içinde kalmalıdır. Dolayısıyla, karbon nanotüplerin PET içinde tercihli dağılımı termodinamik kurallarla uyum içindedir. Az miktarda karbon nanotübünün PVDF fazının içine dağılımının da enjeksiyon kalıplama prosesi sırasında erime ve karıştırma safhalarında dönen vidanın yarattığı kesme etkisine bağlı kuvvetli karıştırmadan kaynaklandığı düşünülmektedir. SEM analizlerinden çıkan sonuçlara göre, polimer karışımının aksine, PET içinde karbon nanotüpler oldukça homojen dağılmıştır [42].

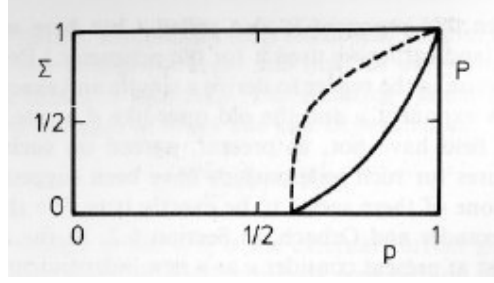
Elektriksel ölçümler sonucunda, karbon nanotüp dolgulu PET/PVDF karışımları anizotropik iletkenlik göstermektedir. Bu durumun da karbon nanotüplerin enjeksiyon akma yüzünden polimer karışımı içinde kısmi yönlenmesine bağlı olduğu düşünülmektedir. Enjeksiyon kalıplama prosesi sırasında, kalıp yüzeyinden polimer karbon nanotübü ergiyiğine uygulanan sürüklenme kuvveti karbon nanotüplerin, boylamsal eksenleri enjeksiyon akma yönüne paralel olacak şekilde kısmi yönlenmelerine yol açar. Sonuç olarak, elektriksel iletkenlik enjeksiyon akma yönünde enjeksiyon akma yönüne dik yöne göre daha yüksektir. Benzer bir anizotropik davranış karbon nanotüp dolgulu PET'lerde de görülür. Karbon nanotüp dolgulu PET/PVDF karışımının elektriksel iletkenliğinin karbon nanotüp dolgulu PET'e göre daha yüksek olması karbon nanotübün PET/PVDF karışımında PET içindeki segregasyonuna bağlanır. Bu şekilde, karbon nanotübün PET/PVDF karışımındaki PET'deki konsantrasyonu, her ne kadar iki karışım da aynı miktarda karbon nanotüp içerse de, karbon nanotüp karışımındaki PET'den %100 daha fazla olur. Yüksek miktarda karbon nanotüp yüklenmiş PET fazı PET/PVDF karışımı için bir kısa devre görevi görür ve polimer karışımı karbon nanotübün içinde homojen bir şekilde dağıldığı PET fazından daha yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olur [43].

Mekanik özellikler kıyaslandığında, karbon nanotüp dolgulu PET/PVDF karışımının kırılma tokluğu ve sünekliği de karbon nanotüp dolgulu PET'den daha iyidir. Mukavemet ve süneklikteki artışın karbon nanotübün PET fazında segregasyonundan ve PVDF'nin yapısal mekanik özelliklerinin iyi olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Deney sonucunda, karbon nanotüp dolgulu PET fazının kompozit

için bir elektriksel kısa devre görevi görürken PVDF fazının da kompozite mukavemet sağladığı görülmüştür [43].

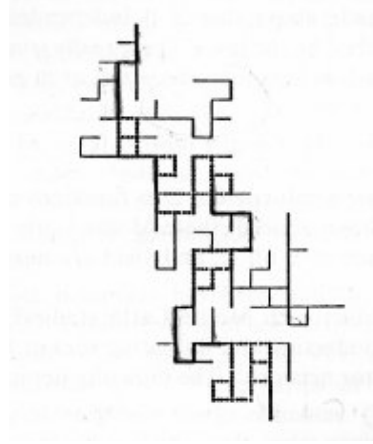
Thongruang vd. çalışmaları sonucunda dolgu kompozisyonlarının mekanik özellikleri de etkilediğini saptamışlardır. Herhangibir dolgunun perkolasyon konsantrasyon sınırına ulaşıldığında dörtlü kompozitlerin dinamik modülü daha az sıcaklığa bağlı hale gelmiş ve 120°C'ye kadar kararlılık göstermiştir. Bu dolgu konsantrasyonlarında daha fazla dolgu eklenmesi elektriksel iletkenliği önemli ölçüde arttırmış ama modülü az arttırmıştır. Bu koşullar altında, elektriksel iletkenliğin artan modül ile üssel olarak arttığı gözlenmiştir [34]. İletken dolgulu kompozitlerdeki elektrik iletimi perkolasyon teorisiyle açıklanır. Dolu sitelerin(karelerin) elektriksel olarak iletken, boş sitelerin yalıtkan olduklarını varsayılır. Elektrik akımı en yakın komşu iletken siteler arasından geçer. Düşük konsantrasyonlarda p de düşük olur ve iletken siteler ya birbirinden izole olur ya da en yakın komşulardan küçük kümeler oluştururlar. İki iletken site ancak birbirlerine bir en yakın iletken siteyle bağlanırlarsa aynı kümeye dahil olurlar ve aralarından akım geçebilir. Düşük p değerlerinde karışım yalıtkan gibi davranır çünkü kafesin karşıt kenarlarını birleştirebilecek bir iletken yol oluşamaz. Büyük p değerlerinde karşıt kenarları birleştirecek çok sayıda iletken yol vardır ve karışım elektrik akımın geçebileceği bir iletken gibi davranır. Kritik perkolasyon p_c ise karşıt kenarlar arasında ilk defa elektrik akımın geçeceği iletken yolun olduğu konsantrasyondur. P_c 'nin altında kompozit bir yalıtkan gibi davranır çünkü komşu iletken siteler kafes boyunca sürekli olan bir iletken ağ oluşturamazlar. P_c 'nin üstünde ise iletken siteler sürekli bir ağ oluşturur ve iletkenlik değeri olan σ ve sürekli ağdaki dolu site oranı konsantrasyon p ile birlikte doğrusal olarak artar. p ve P değeri 1 e ulaştığında ise kompozitin iletkenliği saf iletken bileşenin iletkenliğine ulaşır. İletken bileşenin iletkenliğini bir birim kabul edersek $\sigma(p=1)=P(p=1)=1$ olur. Diğer bir deyişle iki zıt kenar arasına bir birimlik gerilim uygulandığında iletken kareler bir birimlik akım taşır [45,29].

İletkenlik ve sonsuz ağın kütlesi $P(p)$ arasındaki bu yakın ilişki nedeniyle, bunların birbiriyle orantılı olduğu düşünülmüştür. Last ve Thoules tarafından yapılan ilk deney durumun böyle olmadığını göstermiştir. Bunlar rasgele birşekilde delinmiş grafit kağıdın içinden geçen akımı ölçmüşlerdir. Şekil 6.4'ten de görülebileceği gibi σ ve P birbirleriyle doğru orantılı değildir. Konsantrasyona bağlı iletkenlik eğrisi eğimi olmayan sınır noktasında bitmekteyken p (konsantrasyon)'ye bağlı P (perkolasyon olasılığı)eğrisinin eğimi sonsuzdur.



Şekil 6.4 : İçine tesadüfi bir şekilde delikler delinmiş iletken kağıdın iletkenliği, Σ . Burada kesikli çizgi perkolasyon olasılığı P 'yi gösteriyor. Σ . Ve P aynı perkolasyon konsantrasyonunda (p_c) farklı katsayılarla (μ ve β) kaybolurlar. [29]

Bu durumun böyle olmasının nedenini açıklamak için Şekil 6.5'tr kare bir kafeste p_c konsantrasyonundaki bir bağ kümesinin kesiti gösterilmiştir.



Şekil 6.5 : p_c 'deki küme kesiti. İnce çizgiler birbirine gevşekçe bağlanmış asılı bağları gösterirken kalın çizgiler birbirine sıkıca bağlanmış bağları gösterir [29].

Bu kümedeki her bir bağın bir iletken olduğu varsayılırsa ve kümenin üst ve alt noktalarına bir gerilim uygulanırsa o zaman pek çok sayıda bağ hiçbir akım taşımayacaktır. Bunun sebebi bu bağların hiçbir yere gitmemesidir. Bu bağlara(şekilde ince çizgilerle gösterilen bağlar) ölü bağlar denir. Bu ölü bağlar silindiğinde kümenin iskeleti kalır. Bu bağların bir ucu kümenin bir kenarına diğeri öbür kenarına gider. Kümenin alt ve üst noktalarına gerilim uygulandığında iskeletteki bütün bağlar akım taşır. Perkolasyon noktasındaki sonsuz ağın kütlesi iskelete değil ölü bağlara bağlıdır. Perkolasyon ağındaki kütlenin çoğunluğunun iletkenliğe bir katkısı yoktur ve dolayısıyla iletkenlik σ için olan kritik üs α , perkolasyon için olan kritik üs β 'dan farklıdır.

İletkenlik aşağıdaki eşitlikteki gibi gösterilebilir: (Eşitlik 6.3a) [45].

$$\sigma \approx (p - p_c)^\alpha \quad (6.3a)$$

olarak gösterilebilir. İletkenlik üssü α ve perkolasyon üssü β arasında aşağıdaki gibi bir ilişki kurulabilir: (Eşitlik 6.3b) [45].

$$\sigma \approx (P-P_c)^\alpha \quad (6.3b)$$

Burada σ numunenin elektriksel iletkenliği, P iletken dolgunun konsantrasyonu, P_c kritik konsantrasyon, α da kritik üs değerini göstermektedir. Bu bağıntı aşağıdaki eşitlikteki gibi de yazılabilir: (Eşitlik 6.3c) [45].

$$\sigma = \beta (P-P_c)^\alpha \quad (6.3c)$$

Bu sayede β katsayısı ve kritik üs değeri α bilgisayar simülasyonları kullanılarak ideal sistemler için teorik olarak çözülebilir. İletken dolgunun konsantrasyonu, iletken dolgu partiküllerinin hacim yüzdesi (toplam hacme oranının yüzdesi) olarak verildiğinde bağıntı: (Eşitlik 6.3d) [45].

$$\sigma = \beta (P-P_c)^\alpha + \gamma \quad (6.3d)$$

şeklini alır. Burada γ , $P=P_c$ olduğu durumdaki malzemenin iletkenliğidir. Malzemenin kritik konsantrasyondaki iletkenliği de kritik iletkenliktir. ($\gamma = \sigma_c$) Yukarıdaki denklemin dört parametresi α , β , γ ve P_c yarı deneysel bir yöntemle çözülebilir. Bu yöntemin amacı, bu dört parametre arasında bağıntı kurarak P_c 'nin değeri çözüldüğünde diğer parametreleri de çözebilmektir. Bu yöntem dört adımdan oluşur. Birinci adımda iletkenlik konsantrasyon eğrisinden faydalanılarak iletkenliğin aniden arttığı noktalar dikkate alınıp (Eşitlik 6.4) [45].

$$\sigma = BP^A \text{ uygulanır.} \quad (6.4)$$

İkinci adımda iletkenlik konsantrasyon eğrisinden P bulunur ve (6.4) nolu denklemden kritik iletkenlik ölçülür.

Üçüncü adımda (6.3d) ve (6.4) no.lu denklemlerin $P=P_c+1$ durumu için eş olduğu kabul edilir. Bu şekilde β , A , B ve P arasında bir ilişki kurulmuş olur. (Eşitlik 6.5a) [44].

$$BP_c^A = \beta (P_c+1-P_c)^\alpha + \gamma \quad (6.5a)$$

Eşitlik 6.4'den [45], $\gamma = \sigma_c = B P_c^A$ olduğundan, bu denklem 6.5a'da yerine konulup aşağıdaki eşitlik elde edilir. (Eşitlik 6.5b) [43].

$$\beta = B[(P_c+1)^A - P_c^A] \text{ olur.} \quad (6.5b)$$

α üssünün değeri deneysel bir noktanın kullanılmasıyla (3) no.lu denklemden bulunabilir.

Bilinmeyen parametrelerin bütün bu çözümleri doğru çözümler değildir. Bunlar bu parametrelerin tahmini değerleridir. Bu tahminleri düzeltmek için (6.3d) ve (6.4) numaralı denklemler kritik konsantrasyonun kritik konsantrasyona yakın bir boşlukta karşılaştırılırlar. Bu iki denklemin karşılaştırılması farklarının mutlak değerinin integralinin alınmasıyla hesaplanır. Bu integralin kritik konsantrasyon P_c nin bir fonksiyonu olduğu düşünülür: (Eşitlik 6.6) [44].

$$\text{Fark}=D(p_c)= \int_{p_c}^{p_c+\delta} \left| \beta(p-p_c)^\alpha + \sigma_c - Bp^A \right| dp \quad (6.6)$$

δ ve integralin değerleri uygun yazılımı kullanarak bulunur. İntegralin minimum değeri ve dolayısıyla da kritik konsantrasyonun düzeltilmiş değeri elde edilir. P_c 'nin düzeltilmiş değerinden diğer üç parametre de bulunur.

İletken dolgulu kompozitlerde perkolasyonu etkileyen parametreler iletken dolgunun iletkenliği ve geometrisidir. Geometrik parametreler iletken dolgunun boyunun çapına oranı ve dolgu partikülleri arasındaki temas oranıdır. Belli bir iletkenlik değerine ulaşmak için, düşük boy/en oranına sahip partiküllerden yüksek boy/en oranına göre sahip partiküllere göre daha fazla yükleme yapmak gerekir. Temas oranları arasındaki ilişki de Aharoni tarafından geliştirilmiştir. Buna göre, temas açısı birden ikiye çıktığı zaman perkolasyon gözlenmektedir. Jansen, Zallen ve Kirkpatrick'in uygulamalarını esas alarak ve ortalama kontak sayısı olarak da 1.5'ü kullanarak aşağıdaki denklemi geliştirmiştir: (Eşitlik 6.7) [38].

$$V_c = \frac{1}{1 + 0.67 z \rho \varepsilon} \quad (6.7)$$

Bu denklemde V_c perkolasyondaki hacim fraksiyonunu, ρ dolgu partiküllerinin yoğunluğunu, z koordinasyon sayısını (partiküllerin temas sayısının partikül sayısına oranı), ε de dolgu partiküllerinin spesifik boşluk hacmidir. İletken dolgu olarak karbon karası kullanılması durumunda yukarıdaki denklem aşağıdaki şekli alır: (Eşitlik 6.8) [38].

$$V_c = \frac{1}{1 + 4 \rho v} \quad (6.8)$$

Burada ρ dolgunun yoğunluğu, v de $\text{cm}^3/\text{gr.}$ 'daki DBP değeridir. Janzen hesaplanan V_c değerinin bazı metal polimer ve karbon karası-polimer sistemleri için deneylerle hesaplanan değerlerle uyumlu olduğunu göstermiştir.

Perkolasyon kavramını kullanarak, perkolasyon limitinin üzerindeki elektriksel iletkenlik için aşağıdaki evrensel bağıntı yazılabilir: (Eşitlik 6.9) [38].

$$\sigma = \sigma_0(V-V_c)^s \quad (6.9)$$

Burada σ karışımın elektriksel iletkenliği, σ_0 dolgu partiküllerinin iletkenliği, V dolgunun hacim fraksiyonu, V_c hacimsel perkolasyon konsantrasyonu, s de bir sabittir. Bilgisayar simülasyonları kullanılarak, farklı boyutlar ölçüldüğünde s 'nin boyutların bir fonksiyonu olduğu fakat kafes yapılarından bağımsız olduğu ortaya çıkar. İki boyutlu durumda s 'nin değeri 1.1 iken, üç boyutlu durumda s 'nin değeri 1.5 ile 1.6 arasındadır. Metal partiküllü ve karbon karalı polimer karışımları ile yapılan pek çok deneysel çalışma bu modeli desteklemektedir [38].

Bueche Flory'nin polimer katılaşması kavramını esas alarak ikili karışımların S eğrilerini açıklamak için bir model geliştirmiştir. Bu denklem aşağıdaki gibidir: (Eşitlik 6.10) [38].

$$\frac{\rho}{\rho_m} = \frac{\rho_f}{(1-V)\rho_f + V\omega\rho_m} \quad (6.10)$$

Burada ρ karışımın özdirenci, ρ_m yalıtkan malzemenin özdirenci, ρ_f iletken malzemenin özdirenci, V karışım içindeki iletken fazın hacimsel fraksiyonu, ω sonsuz küme içine yerleştirilmiş iletken dolgunun fraksiyonudur. ω 'nin değeri alt indisler f ve α tarafından belirlenir. α komşu partiküller arasında temas olma olasılığı, f de bir partikülün komşularıyla yapabileceği maksimum temastır. F ayarlanabilir bir parametre olarak düşünülürse Bueche'nin teorisi iletkenlikteki farklı büyük sıçramaları açıklayabilir. Bu denklem ayrıyeten perkolasyon konsantrasyonunun üstünde de iletkenliği tanımlar [38].

1980'li yıllarda araştırmacılar, perkolasyon konsantrasyonunun polimerin kimyasal yapısına bağlılığını açıklamak için termodinamiği de hesaba katmışlardır. Bu modeller arayüzey etkileşimlerinin önemini vurgulamış ve perkolasyon olayını bir faz ayırım işlemi olarak kabul etmişlerdir. Sumita (vd.) karbon karası polimer bileşenlerinin arasındaki arayüzey enerjisini vurgulamışlardır. Onlar, fazla arayüzey enerjisi g^* polimer türünden bağımsız evrensel bir değere ulaştığında karbon karası

partiküllerinin kompozit içinde ağ oluşturmak üzere katılaştığını varsaymışlardır. Fazla arayüzey enerjisi kavramı polimerlerde camsı geçiş kavramına benzer.

G^* kavramını kullanarak farklı polimerlerdeki farklı hacim perkolasyonunu açıklamak mümkündür. Eğer spesifik arayüzey enerjisi düşükse hacim perkolasyonu konsantrasyonu yüksek olur. Diğer taraftan, yüksek g^* değeri karbon karasının katılaşmasına olanak sağlayıp perkolasyon konsantrasyonunu düşürecektir. Perkolasyon teorisinde önemli olan diğer faktörler, polimerin ergime viskozitesi, karbon karası polimer arayüzeyinde denge konumuna gelmek için gereken zaman ve karbon karası partiküllerinin çapıdır. Bu model için nihai denklem aşağıdaki gibidir: (Eşitlik 6.11) [38].

$$\frac{1-V_c}{V_c} = \frac{3}{g^* R} \left\{ [\gamma_{CB} + \gamma_p - 2(\gamma_{CB}\gamma_p)^{0.5}] x \left(1 - \exp\left(\frac{-ct}{\eta}\right) \right) + K_0 \exp\left(\frac{-ct}{\eta}\right) \right\} \quad (6.11)$$

Bu denklemde V_c hacim perkolasyon konsantrasyonu, γ_p polimerin yüzey gerilimi, γ_{CB} karbon karası partiküllerinin yüzey gerilimi, g^* ağ oluşumunun başlaması için gereken evrensel arayüzey fazla serbest enerjisi, K_0 karıştırma işleminin başlangıcındaki arayüzey serbest enerjisi (bunun değerinin deneysel olarak hesaplanması gerekir), c evrensel arayüzey serbest enerjisinin açığa çıkması için gereken hız sabiti (bu sabitin değerinin deneysel olarak hesaplanması gerekir), t iki bileşenin karıştırılma süresi, η polimer matriksin karıştırma prosesi sırasındaki viskozitesi, R de karbon karası partiküllerinin çapıdır. Sumita (vd.)'nin deneysel sonuçları denklemle uyumludur. Denklemin karıştırma zamanının t 'ye bağlı olduğu ve t arttığında V_f 'nin azalacağı görülmektedir. Bu durum daha önceden belirtildiği gibi iletkenliğin karıştırma veya ısıtma zamanıyla nasıl değiştiğini göstermektedir [38].

Wessling (vd.) perkolasyon mekanizması için dinamik arayüzey modeli adı altında yeni bir model geliştirmişlerdir. Onların mekanizması aşağıdaki şekilde görülmektedir. Bu model, perkolasyonu karbon partiküllerinin teması yerine bir faz dönüşümü olarak kabul etmektedir. Bu model, kritik hacim konsantrasyonunun altında partiküllerin eşit ve istatistiki bir biçimde dağıldığını varsayar. Her bir karbon karası partikülü, tamamen izole olmuştur ve çevresindeki polimerlerle sarılmıştır. İletken dolgu 15-20 nm kalınlığında tek katmanlı polimer tabakasına adsorplanmıştır. Bu tabaka ana fazdan bağlantı yeri olarak adlandırılan bir tabakayla ayrılır [38].

Perkolasyon konsantrasyonunun biraz altında, bütün karbon karası molekülleri polimer içine dağılırlar. Polimerin içine daha fazla karbon karası karıştırılırsa basma kuvveti bu ekstra karbon karası partiküllerini polimer matrisin içine iter ve bazı

karbon karası partiküllerinin adsorpsiyon tabakaları kısmi olarak yok olur ve partiküller birbirine doğru göç etmeye başlarlar. Dolgu ve polimer arasındaki arayüzey enerjisiyle belirlenen kritik noktada, dispersiyon fazı dallanmış zincirler oluşturarak topaklanmaya başlar. Bu sayede elektriksel temas zinciri oluşur. Bu safhaya gelindiğinde, faz dönüşümü gerçekleşir ve partikül yüzeyleri arasındaki mesafe $100 \text{ \AA}^0$ veya altına düşer. Zincirlenme prosesi topaklanma noktasının altında ve üstündeki konsantrasyonlardaki karbon karası bileşimlerinin SEM fotoğraflarının karşılaştırılmasıyla gözlenmiştir. Tsanov ve Terlemezyan aynı topaklaşmanın polianilin/EVA sistemlerinde de gözlemlendiği sonucuna varmışlardır [38].

Perkolasyonun bir faz dönüşümü olduğu teorisini etilen okten kopolimerinin karbon karası yüklemesiyle yırtılma dayanımı ve sertliğindeki artış da desteklemektedir. Bu şekilde, %4'lük karbon karası yüklemesinden sonra (perkolasyon konsantrasyonu), her iki özelliğin de arttığı görülmektedir. Perkolasyon sonrası karbon karası partiküllerinin sürekliliği kırılma enerjisini arttırmıştır. Bu durum zincir benzeri ağ oluşumu ile açıklanabilir. Bu ağ polimer matriste ilerler, yüzeye ulaşır ve baskı kuvvetini de artırır. Sertliğin artışı da aynı mekanizmayla açıklanabilir. Chaki (vd.) karbon karası dolgulu elastomerlerin sertliğinin ısısal döngüden sonra arttığını gözlemlemişlerdir. Bu doygunluk durumu yeni karbon karası moleküllerinin karışıma eklenmelerini desteklememekte ve yüksek karbon konsantrasyonuna sahip polimer karışımında karbon karasının dağılımını etkilemektedir [38].

Krupa vd. çalışmalarında düşük yoğunluklu ve yüksek yoğunluklu polietilen ile sentetik grafit dolgulu kompozitlerin perkolasyon konsantrasyonunu incelemişlerdir. Her iki tip polietilenin kullanılması durumunda da perkolasyon sınırının sentetik grafit dolgunun %11'lik hacim fraksiyonuna denk geldiğini saptamışlardır. Yani, farklı kristallik derecelerinin perkolasyon konsantrasyonu ve iletkenlik değerlerini önemli ölçüde etkilemediğini gözlemlemişlerdir. Diğer taraftan, iletken dolgu türü olarak sentetik grafit yerine karbon karasının kullanılması durumunda kristallik derecesinin artmasıyla perkolasyon konsantrasyonunun azaldığını gözlemlemişlerdir. Grafitin iletken dolgu olarak kullanılması durumunda kristallik derecesinin perkolasyon konsantrasyonunu etkilememesini grafit partiküllerinin karbon karası partiküllerine göre çok daha büyük olmasına ve daha yüksek spesifik yoğunluğa sahip olmasına bağlamışlardır. Grafit partiküllerin tane boyutları onlu mikron mertebesinde olduğundan ergimiş halde oluşan yapı katı halde oluşan yapıya benzer. Bu sebepten soğutma sırasında büyüyen kristaller, partikülleri ilk pozisyonlarından başka pozisyonla itmezler. Karbon karasının iletken dolgu olarak kullanıldığı durumda ise karbon karası partikülleri grafitte göre çok daha küçük ve hafif olduklarından soğutma sırasında oluşan kristaller partiküllerin yapısını değiştirebilir ve kristallik derecesine bağlı yeni bir yapı oluşturabilir. Omastowa vd. deneyleri bu

hipotezi dolaylı olarak doğrulamaktadır çünkü onların çalışmaları çevrimsel soğutma ve ısıtma proseslerinin polietilenin kristallik derecesine bağlı olarak karbon karası polietilen kompozitlerinin elektriksel iletkenliğini etkilediğini göstermiştir. Deneyde çıkan sonuçları eğriye uyguladıklarında aşağıdaki denklemi elde etmişlerdir: (Eşitlik 6.12) [45].

$$\log \left(\frac{\sigma_c}{\sigma_m} \right) = B(1 - e^{-a\Phi})^n \quad (6.12)$$

Burada B, a ve n ayarlanabilen parametreler olup σ_c de kompozitlerin elektriksel iletkenliğidir. σ_m polimerik matriksin elektriksel iletkenliği ve Φ_f de dolgunun hacim fraksiyonudur. Eğride bükülmenin gerçekleştiği Φ_i noktası perkolasyon konsantrasyonu Φ_c olarak tanımlanır. (Eşitlik 6.13) [45].

$$\Phi_i = \Phi_c = \frac{\ln(n)}{a} \quad (6.13)$$

B parametresinin aşağıdaki gibi olduğu bulunmuştur: (Eşitlik 6.14) [45].

$$B \cong \log \left(\frac{\sigma_{c, \max}}{\sigma_m} \right) \quad (6.14)$$

Burada $\sigma_{c, \max}$ dolgunun deneysel olarak en çok kullanıldığı noktadaki kompozitin elektriksel iletkenlik değeridir.

Kristallik derecesi aşağıdaki formülle ölçülmektedir: (Eşitlik 6.15) [45].

$$W_c = \frac{1/\rho_a - 1/\rho}{1/\rho_a - 1/\rho_c} \quad (6.15)$$

Burada ρ_a amorf fazın yoğunluğu ve ρ_c de kristal fazın yoğunluğudur. Bunun yanında kristallik derecesi DSC ölçümlerinden faydalanılarak aşağıdaki eşitlik elde edilmiştir: (Eşitlik 6.16) [45].

$$W_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^+} \quad (6.16)$$

Burada ΔH_m polimerin spesifik ergime entalpisi olup ΔH_m^+ da %100 kristal fazında bulunan polimerin spesifik ergime entalpisidir.

Perkolasyon sınırını düşürüp daha tok ama yine de iletken malzeme üretmek ile ilgili çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bağlayıcı türü, dolgunun tane boyut dağılımı, karıştırma derecesi, polimer karışımları, polimerlerin kristallik dereceleri ve polimer partiküllerinin mikroyapılarının perkolasyon sınırına etkilerini incelemek üzere çok sayıda çalışma yapılmıştır. Her ne kadar elektrostatik boyalar ve elektromanyetik koruma uygulamaları için bu çalışmalar faydalı olsa da, bu malzemeler bipolar plaka uygulamaları için yeterli iletkenliğe sahip değildir. Sonuç olarak bipolar plakalar bu dolgu konsantrasyonlarından daha fazla dolgu kullanılarak üretilmektedir ve kırılımandır. Düşük polimer konsantrasyonlarında kompozitleri toklaştırmak için pek fazla bir şey yapılamamaktadır. Plaka kalıptan çıkarılırken, modül kurulurken, adhesif bağlar oluşurken parçalar dökülmektedir ve bu dökülme oranları parçalar daha ince olarak üretildiklerinde artmaktadır [46].

Blunk vd. çalışmalarında plakanın iletkenliğini ve tokluğunu arttırmak üzere boy/en oranı yüksek iletken dolguları, fiber/flake yönlendirme işlemini ve iletken bağ tabakasını kullanmışlardır. Belirli boy/en oranlarına sahip fiber/flakelerin uzun eksenleri boyunca çok daha iletken oldukları ve enjeksiyon ve baskı ile kalıplama işlemlerinde tercihli olarak akma yönünde yönlendikleri bilinmektedir. Farklı dolgu partiküllerinin uzun ve daha iletken eksenlerini akma veya kalınlık yönünde yönlendirilmesi halinde daha küçük ve az yalıtkan boşluklar partikülleri birbirlerinden ayıracaktır. Dolayısıyla, bu doğrultuda özdirenç azalacak ve iletkenlik artacaktır. Bu sayede daha düşük dolgu konsantrasyonlarında ve daha yüksek tokluk değerlerinde istenilen özdirenç değerlerine erişilecektir. Daha sonra iletken bağ yaklaşımı ile yüksek kontak özdirençleri düşürülecektir. Kontak özdirençlerinin yüksek olmasının iletken partiküllerin yüzeydeki konsantrasyonlarının düşük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Çalışmalarının sonunda her ne kadar plaka özdirencini düşürseler de, istenen iletkenlik değerlerine ulaşabilmek için yüksek miktarda dolgu kullanılmasına gerek olduğunu saptamışlardır [46].

Tsangaris ve Kazilas çalışmalarında epoksi reçine ve iletken metal dolgulu karışımlar hazırlayıp bu karışımların iletkenliğine metal dolgunun türü, konsantrasyonu ve sıcaklığın etkisini incelemişlerdir. Çalışmalarında metal dolgu olarak bakır alüminyum ve çinko tozlarını kullanmışlardır. Aynı metal dolgunun kullanılması halinde iletkenliğin sıcaklıkla arttığını, özdirencin ise azaldığını gözlemlemişlerdir. İletken dolgunun konsantrasyonunun artmasıyla iletkenliğin arttığı gözlenmiştir. Perkolasyon sınırının ise iletken dolgu türüne göre değiştiği fakat sıcaklıktan etkilenmediği gözlenmiştir. Bu da perkolasyon teorisinin iletken dolgulu polimerik sistemlere uygulanabilirliğini gösterir çünkü perkolasyon teorisine göre perkolasyon sınırı sadece kullanılan dolgunun geometrik özelliklerine bağlıdır. Alüminyum, çinko ve bakır partiküllerinin ortalama çapları alüminyumdan bakıra doğru artar.

Perkolasyonun gerçekleştiği en yüksek konsantrasyon alüminyum partiküllerinde görülür çünkü alüminyum partiküllerinin ortalama çapı en küçüktür. Bunun sebebi iletken partiküllerin küçük olmasına bağlı olarak iletken patikaların oluşumunun daha zor olmasıdır [44].

Tsangaris ve Kazilas çalışmalarında kritik iletkenliğin, σ_c (perkolasyon sınırına ulaşmadan önceki iletkenlik) sıcaklıkla arttığını gözlemlemişlerdir. Bu durumun sıcaklığın artmasıyla beraber kinetik enerji ve elektron hareketinin de artması ve bu sebepten komşu metal partikülleri arasında elektron atlamasının kolaylaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. B katsayısı da sıcaklık artışıyla σ_c gibi artmaktadır. a katsayısı genelde 2 ile 3 arasında bir değer alır. a katsayısı metal partiküllerinin türü, geometrik özellikleri veya sıcaklığa bağlı değildir. a katsayısı reçine tipi, dolgu partiküllerinin reçine içindeki dağılımı ve reçine partikülleri ile dolgu partiküllerinin adhezyonu gibi kompozite ait özelliklere bağlıdır. Bu tip özellikler değiştirilemediğinden a faktörü bu çalışmada sabit kalmıştır [44].

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada öncelikle Dupont'dan tedarik edilen granül formundaki PBT'ler İnan Makine'de kırdırılmıştır. Daha sonra kırdırılan bu polimerlerin TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsünde elek analizleri yapılmıştır. Sonra bu polimerler KS575tt grafit ile bir toz karıştırıcıda karıştırılıp TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsü bünyesinde bulunan CARVER marka pres ile baskı ile kalıplanmıştır. Baskı ile kalıplanan bu kompozit plakaların aynı preste hacimsel (bulk) iletkenlikleri ölçülmüştür. Daha sonra bulk iletkenlikleri ölçülen kompozitlerin Jandel multiheight probe ile kalınlık yönündeki (through-plane) dirençleri ölçülmüştür. Kalınlık yönündeki ve hacimsel iletkenlikleri ölçülen plakaların perkolasyon aralığı bulunmuştur ve perkolasyon aralığının mikroyapısal olarak kontrolü için plakalar İTÜ Metalurji ve Malzeme Bölümü bünyesinde bulunan “Jeol, Model:JSM-700F” marka alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (Field Emission SEM) ile karakterize edilmiştir. Bu bölümde, deneysel çalışmaların yürütülmesi, çalışmalar sırasında izlenilen yöntem, proses detayları ve parametreleri, kullanılan malzemeler ve karakterizasyon prosesleri üzerine bilgi verilmesi amaçlanmıştır.

7.1 PBT'nin kırdırılması ve tane boyut dağılımı analizi

Bu çalışmada DuPont'dan tedarik edilen granül şeklindeki PBT; İNAN Makine'de firmanın kendi üretmiş olduğu mikronize edici ile toz formuna getirilmiştir. Daha sonra bu toz formundaki PBT'nin TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsünde 850 mikron, 425 mikron, 250 mikron, 180 mikron, 108 mikron ve 75 mikronluk elekler kullanılarak tane boyut dağılımı analizi yapılmıştır. Alınan numunenin toplam ağırlığı ölçülmüş ve eleklerin altında kalan ağırlıkların toplam ağırlığa oranı hesaplanmıştır. Daha sonra bu oran yüzdeye çevrilmiştir. Numunenin toplam ağırlığı 221.903 gr.dır.

$$<850 \text{ mikron} = \frac{221.903}{221.903} = \%100$$

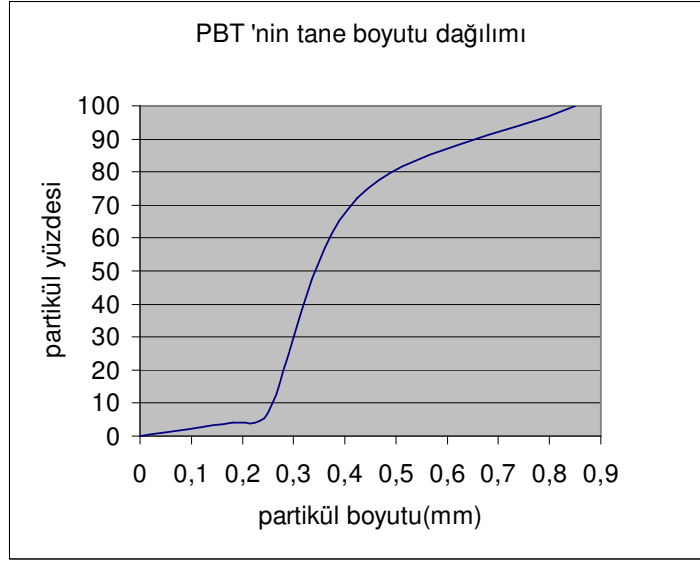
$$<425 \text{ mikron} = \frac{161.023}{221.903} = \%72.56 \approx 72$$

$$<250 \text{ mikron} = \frac{17.453}{221.903} = \%7.8 \approx 7$$

$$<180 \text{ mikron} = \frac{9.778}{221.903} = \%4.4 \approx 4$$

$$<108 \text{ mikron} = \frac{1.015}{221.903} = \%0.45 \approx 0$$

$$<75 \text{ mikron} = \frac{0.47}{221.903} = \%0.2 \approx 0$$

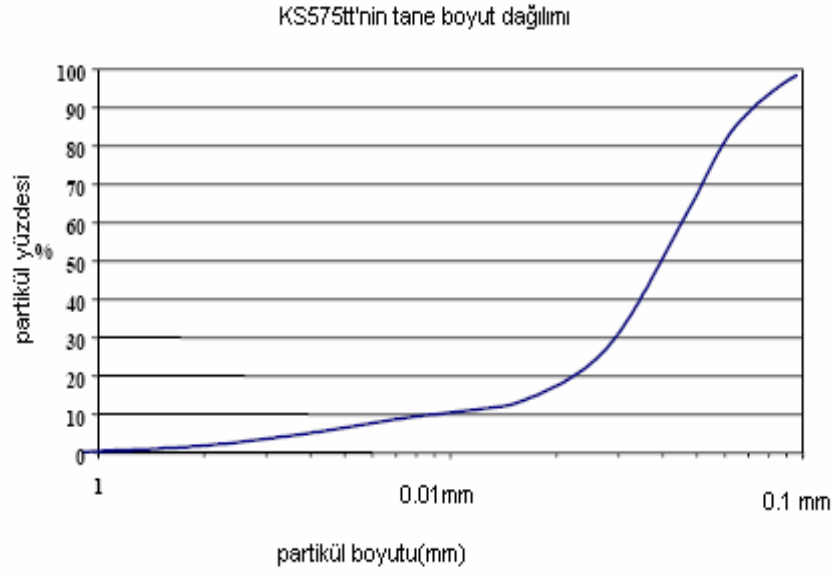


Şekil 7.1 : PBT'nin tane boyut dağılımı analizi

7.2 Tozların Karıştırılması

Bu aşamada tane boyut dağılımı analizi yapılan PBT tozlar TİMCAL'dan tedarik edilen, tane boyut dağılımı grafikteki KS575tt grafit tozu ile aşağıda görülen ilaç sanayinde kullanılan bir toz karıştırma cihazı ile karıştırılmıştır.

Aşağıda KS575tt grafitin tane boyut dağılımı analizi görülmektedir.



Şekil 7.2 : KS575tt grafitin tane boyut dağılımı analizi [47].



Şekil 7.3 : Toz karıştırma cihazı

Tozlar yukarı,aşağı, sağa ve sola doğru 10 dakika boyunca 940 rpm hızla karıştırılmışlardır. Konsantrasyonu değişen PBT/grafit kompozit plakalarda toz karıştırma hızı ve süresi deneyler boyunca sabit tutulmuştur.

7.3 Kompozit Plakaların Basılması

PBT/grafit oranları 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80, 10/90 olmak üzere tozlar hazırlanıp karıştırıldıktan sonra 260°C’de 10 dakika tutularak preste baskı ile kalıplanmıştır. Daha sonra bu plakaların hacimsel(bulk) ve kalınlık yönündeki(through-plane) iletkenlikleri ölçülmüştür.

7.4 İletkenlik Ölçümleri

7.4.1 Hacimsel(Volume) İletkenliğin Ölçülmesi

Yakıt pili modülü içerisinde bulunan bipolar plakaların en önemli performans parametrelerinden biri elektriksel iletkenliktir. Bipolar plakanın içinden geçebilecek olan akım miktarı ne kadar yüksek olursa, diğer bir ifadeyle plakanın elektriksel iletimi ne kadar yüksek değerli olursa yakıt pili modülünde arzu edilen elektriksel güç çıkış değerine daha az sayıda bipolar plaka kullanılarak ulaşılabilecek ve bu da modül büyüklüğünü ve maliyeti azaltması bakımından ürünün ticarileşme aşamasında büyük bir avantaj sağlayacaktır.

Bipolar plakanın yakıt pili modülü içerisindeki elektriksel iletim karakteristiğinin belirlenmesinde hacimsel ve özellikle de kalınlık yönündeki öz direnç önemli rol oynar. Yakıt pili modülünün oluşturulması esnasında bir araya getirilen bipolar plakaların içerisinde geçecek olan toplam akım miktarı , yakıt pili modülünün elektriksel çıkış gücü ve verimi üzerinde doğrudan etkili olmaktadır.

Bipolar plakanın ohmik direnci şu şekilde ölçülür: (Eşitlik 7.1) [48, 49].

$$R_p = \frac{\rho_{xt}}{A} \quad (7.1)$$

formülü kullanılarak ifade edilir. Burada;

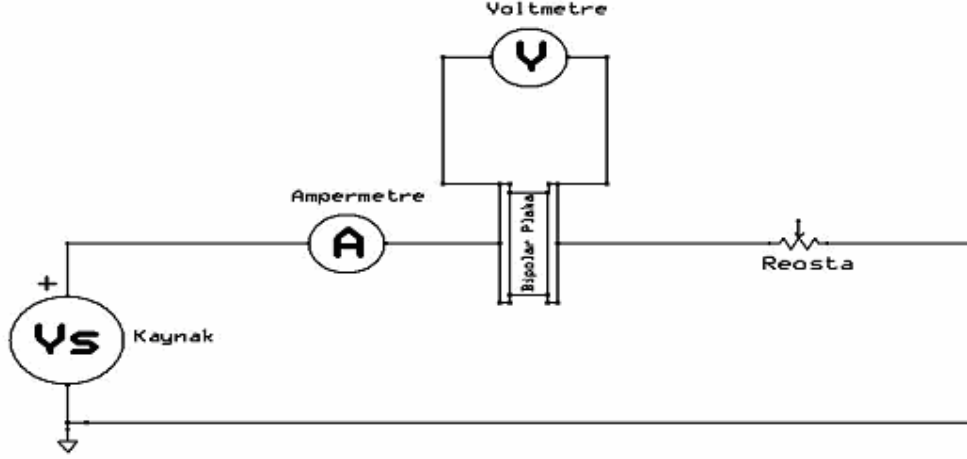
R_p: Plakanın ohmik direnci [Ω]

ρ: materyal öz direnci [Ω.cm]

t: plakanın kalınlığı [cm]

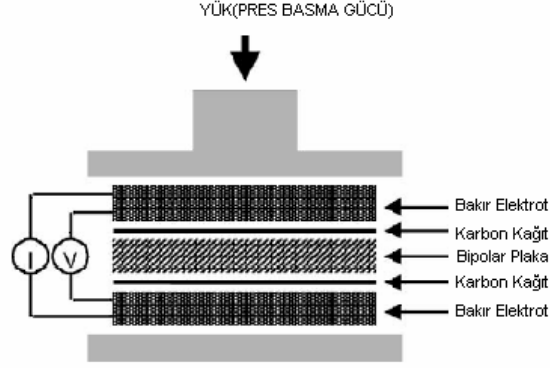
A: plakanın kesit alanı [cm²] ‘dır.

Hacimsel iletkenlik ölçümünün gerçekleştirilmesine yönelik, yakıt pili laboratuvarında kurulan ölçüm sistemine ilişkin devre düzeneği Şekil 7.4’de gösterilmiştir.



Şekil 7.4 : Bipolar Plaka Through Plane Direnci Ölçüm Sistemi Devre Şeması [48]

Kullanılan ölçüm sistemi prensip olarak , çok küçük değerli dirençlerin ölçümünde kullanılan 4 Telli Kelvin Direnç Ölçüm Metodu (4 wire Kelvin Resistance Measurement Method) ‘na dayanmaktadır. Kurulan ölçüm düzeneğinde, direnç değeri bilinmeyen bipolar plaka, her iki yan yüzeyi karbon kağıt ile kaplanarak, bakır elektrotlar arasına yerleştirilmiş ve fiber ile her iki yandan sıkıştırılarak plakanın karbon kağıt ve bakır elektrotlar ile çok iyi temas etmesini sağlayacak şekilde bir test hücresi oluşturulmuştur. Hazırlanan test hücresi, Şekil 7.5’de gösterildiği gibi pres plakaları arasına yerleştirilerek gerilim kaynağı ile devreden geçecek olan akım miktarı kademeli olarak arttırılmış ve her akım kademesinde test hücresi üzerinde oluşan gerilim düşümleri okunmuştur.



Şekil 7.5 : Pres Plakaları Arasına Yerleştirilen Test Hücresi ve Prensip Devre Şeması [12]

Bir sonraki aşamada bakır elektrotların ve karbon kağıdının kontak dirençlerinin belirlenmesi amacıyla test hücresi içerisindeki bipolar plaka çıkarılarak aynı ölçüm işlemleri tekrarlanır ve kontak direnci R_k hesaplanarak, ortalama değeri elde edilir.

Bipolar plakanın hacimsel direnci, toplam ortalama dirençten kontak dirençlerinin çıkarılması sonucu şu şekilde elde edilir (Eşitlik 7.2) [50].

$$R_v = R_{\Omega} - R_k \quad (7.2)$$

Burada

R_v : Bipolar plakanın hacimsel direnci [Ω]

R_{Ω} : Test hücresinin ohmik direnci [Ω]

R_k : Kontak direnci [Ω]

R_v değerinin elde edilmesinin ardından, bu değer ve plaka boyutları (kalınlık ve alan) değerleri Eşitlik 7.1’de yerine konularak bipolar plakanın hacimsel direnci hesaplanır.

Özdirenç değeri kullanılarak, iletkenliğin hesaplanması ise Eşitlik 7.3 yardımı ile bulunabilir (Eşitlik 7.3) [51].

$$\sigma = 1 / \rho \quad (7.3)$$

Bu eşitlikte σ , [S/cm] cinsinden iletkenlik değerini vermektedir. Bu ölçüm yöntemi, düşük elektriksel direnç değerine sahip materyallerin hacimsel iletkenliğinin ölçülmesi için doğru bir yöntem olmakla birlikte, sistemdeki mekanik kararlılığın sağlanması ve ölçüm aletlerinin ölçülen materyalin direnç karakteristiğine karşılık gelen hassasiyette olmaması uygulamada sorunlarla karşılaşılmasına neden olmuştur.

Elektrotlar ve bipolar plaka arasında iyi temas sağlanmaması nedeni ile pres kullanıldığında, presin test hücreesine uyguladığı mekanik kuvvet arttırıldığında veya azaltıldığında uygulanan bu kuvvet ile iletkenlik değeri arasında pozitif bir korelasyon olduğu gözlemlenmiştir. Pres sıkıştırma gücü arttırıldıkça test hücreesine ait oluşan gerilim düşümü değerleri azalmakta ve dolayısı ile direnç değeri düşmekte ve iletkenlik değeri artmaktadır. Bu yöntemde uygulanması gereken sıkıştırma miktarı (pres basma gücü) için belirlenmiş bir standart sıkıştırma kuvveti değeri olmadığı ve her plakanın mekanik dayanımının uygulanan basma kuvvetine uygun olmaması gibi sakıncalarından ötürü, her plaka için eşit koşullarda ölçüm yapılamamakta ve sağlıklı bir ölçme-değerlendirme sağlanamamaktadır.

Söz konusu sistemde karşılaşılan bir diğer önemli sorun ise, gerilim düşümü için kullanılan dijital voltmetre ve güç kaynağına ait olan analog ampermetre cihazlarının gösterge kademelerinin miliohmmlar seviyesindeki direnç ölçüm hassasiyeti için uygun olmamasıdır. Devreden Amper seviyesinde geçirilen akım, test hücresi için yüksek bir kademe olup, uygulanması gereken akım, bipolar plakalar için miliamperler seviyesinde olmalıdır. Bunun için ise devre için gerekli olan akım seviyelerinin ayarlanabileceği bir dijital sourcemeter cihazına ihtiyaç duyulmaktadır.

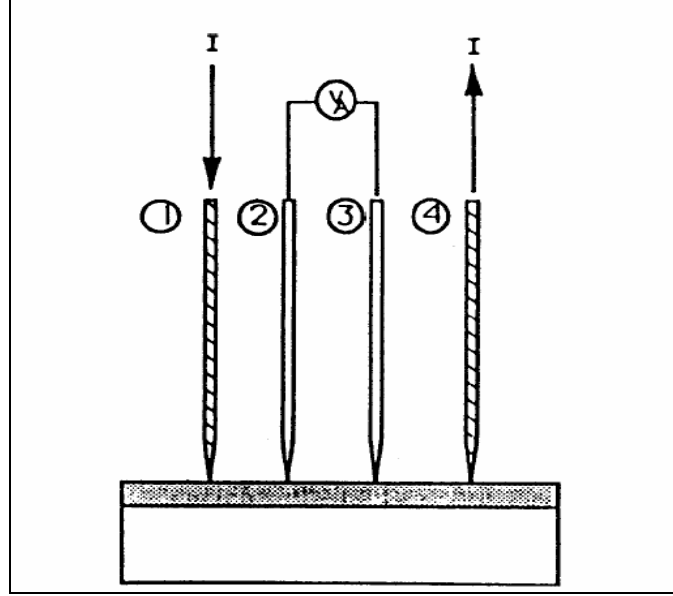
7.4.2 Kalınlık Yönündeki (Through Plane) İletkenliğin Ölçülmesi

Yakıt pili modülü içerisindeki bipolar plakalarda elektron akışı kalınlık yönünde olduğundan bipolar plakaların kalınlık yönündeki dirençlerinin ölçülmesi son derece önemlidir. Bu ölçümler bir dört nokta prob ölçüm yöntemiyle yapılmıştır.



Şekil 7.6 : Ölçüm Sistemine ait Prob Başlığı ve Sourcemeter Ünitesi [52]

4 nokta probe ölçüm yöntemi, Şekil 4’te gösterildiği gibi 2 adet akım uygulama ve 2 adet gerilim ölçümü noktası olmak üzere 4 noktalı bir ölçüm prob başlığı kullanılmak suretiyle materyal yüzeyine temas etme yöntemiyle ölçüm yapılması esasına dayanmaktadır.



Şekil 7.7 : Point Probe Başlığına Ait Akım-Gerilim Uygulama Noktaları [52]

Kalınlık yönündeki öz direnç değeri ise kaynak tarafından uygulanan akım ve gerilim uçları tarafından okunan gerilim düşümü değerleri kullanılarak Eşitlik 7.4 yardımı ile hesaplanmaktadır (Eşitlik 7.4) [52].

$$\rho = \frac{2 \cdot \pi \cdot S \cdot V}{I} \quad (7.4)$$

Bu formüldeki:

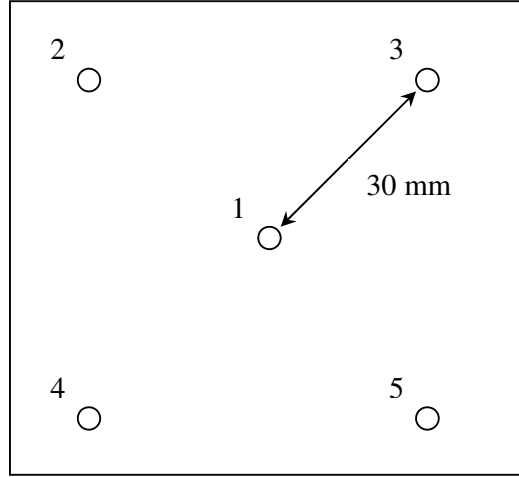
ρ = kalınlık yönündeki öz direnci [ohm.cm]

S= Prob iğneleri arasındaki mesafe [cm]

V= Gerilim düşümü [V]

I= Uygulanan akım değeri [A] ‘dir.

Ölçüm Yöntemi: Ebatları (10x10x0,5) cm olan bipolar plakalar her iki yüzü de Şekil 5'te görüldüğü üzere 5 noktadan işaretlenir. 5 noktadan işaretleme işlemi, bipolar plaka direnç karakteristiğinin daha sağlıklı olarak çok noktadan ölçülebilmesi amacıyla yapılmaktadır. 5 noktadan daha az veya daha fazla noktadan da ölçüm yapmak plaka boyutlarına bağlı olarak değişebilmektedir.



Şekil 7.8 : Bipolar Plaka Ölçüm Alma Noktaları [52]

Kullanılacak olan prob başlığı $1/5\pi$ cm iğne aralıklarına (probe spacing) sahip olup, sourcemeter tarafından plaka yüzeyine uygulanan akım 10 mA'dır. Belirlenen akım değeri, plakanın her iki yüzünde belirlenmiş olan 5 noktadan her iki yönde ayrı ayrı geçirilerek, ölçülen gerilim düşümleri sourcemeter ekranından okunarak kaydedilir [53]. Elde edilen gerilim değerlerinin ortalama değeri alınarak, değerler Eşitlik 7.4'te yerine konmak suretiyle through plane direnç değeri hesaplanmaktadır.

Ölçüm yönteminin daha iyi anlaşılabilmesi açısından aşağıda bipolar plakaya ait yapılmış bir iletkenlik ölçümüne ait gerilim düşümleri tablosu (Tablo7.1) ve örnek hesaplamalar gösterilmiştir.

Tablo 7.1: Ölçüm noktalarına göre elde edilen gerilim düşümleri [52]

Ölçüm Noktası		Birinci Taraf	İkinci Taraf
1.nokta	Forward Gerilim (+mV)	0,283	0,298
	Reverse Gerilim (-mV)	0,286	0,297
2.nokta	Forward Gerilim (+mV)	0,315	0,224

	Reverse Gerilim (-mV)	0,316	0,224
3. nokta	Forward Gerilim (+mV)	0,279	0,389
	Reverse Gerilim (-mV)	0,280	0,389
4. nokta	Forward Gerilim (+mV)	0,283	0,188
	Reverse Gerilim (-mV)	0,283	0,191
5. nokta	Forward Gerilim (+mV)	0,329	0,229
	Reverse Gerilim (-mV)	0,329	0,229

Tabloda görünen tüm gerilim değerlerinin ortalaması alınarak ($V=0,282$ mV), Eşitlik 7.4'te gerekli değerler yerine konulur ve through plane rezistivite değeri:

$$\rho = \frac{2 \cdot \pi \cdot S \cdot V}{I} = \frac{2 \cdot \pi \cdot (1/5\pi) \cdot 0,282 \cdot 10^{-3}}{10 \cdot 10^{-3}} = 0,011282 \text{ } \Omega \cdot \text{cm} = 11.282 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$$

olarak elde edilir.

İletkenlik değeri ise Eşitlik 7.3'teki formüle dayanılarak:

$$\sigma = 1/\rho = 1/0,011282 = 88,63 \text{ S/cm}$$

olarak elde edilir.

Kullanılan ölçüm sisteminde plakanın through plane iletkenlik ölçümü yüksek hassasiyette ve güvenilir bir şekilde ölçülebilmektedir.

7.5 Plakaların Karakterizasyonu

Plakaların elektriksel dirençleri ölçüldükten sonra 2x2x0.4lük numuneler kesilmiş ve bu numuneler zımparalandıktan sonra Jeol, Model:JSM-7000F Marka yüksek çözünürlüğe sahip alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (Field Emission SEM)

ile yüzey görüntüsü karakterize edilip iletkenlik değerlerine bakılarak bulunan perkolasyon aralığı bulunmuştur.

8. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER

Öncelikle %10-90 ağırlıkça grafit yüzdelere sahip PBT/grafit kompozit plakaların Carver marka preste hacimsel iletkenlikleri ölçülmüştür. Daha sonra bu iletkenlik değerlerine bakılarak kompozitin perkolasyon aralığı bulunmuştur. Daha sonra aynı kompozitlerin Jandel multiheight probe ile kalınlık yönündeki iletkenlik değerleri ölçülmüştür. Artan grafit konsantrasyonuna bağlı olarak kompozitin iletkenliği incelenmiştir. Son olarak da numunelerin SEM görüntüleri çekilmiş ve mikroyapıların elektriksel iletkenlik değerleri ile uyumluluğu araştırılmıştır.

8.1 İletkenlik Değerlerinin Ölçülmesi

8.1.1 Hacimsel(Volume) İletkenliğin Ölçülmesi

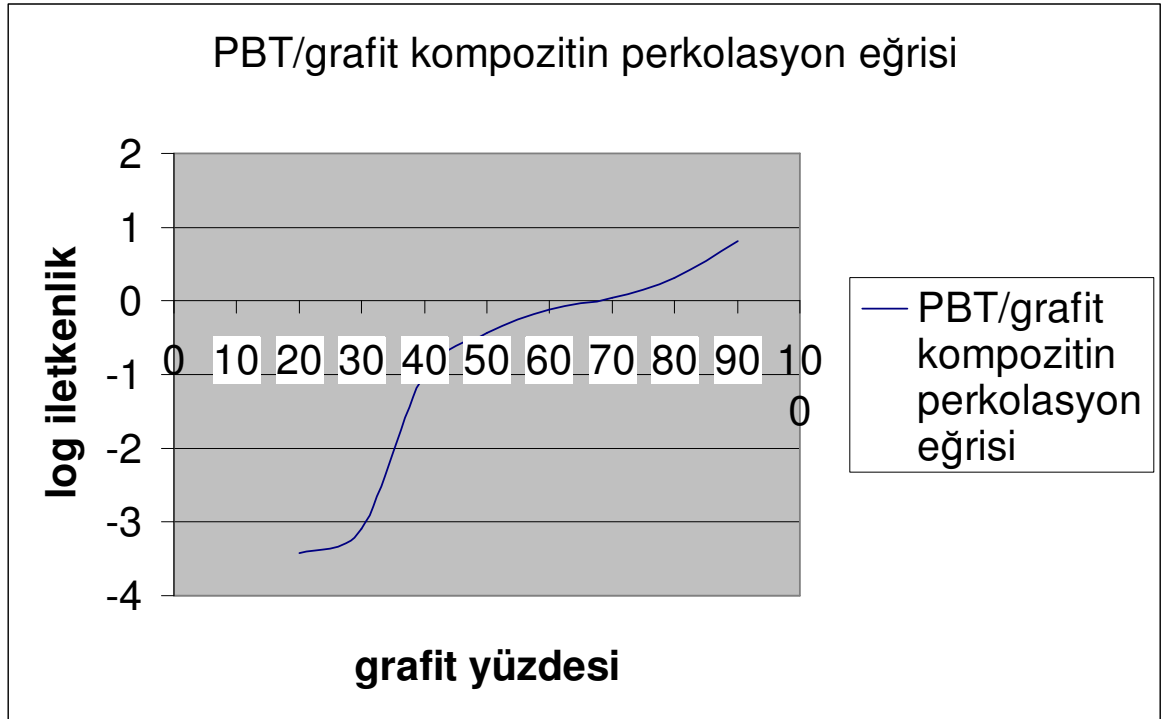
Farklı grafit yüzdelere sahip PBT/grafit kompozitlerin Carver marka preste bakır elektrotlar yardımıyla hacimsel iletkenlik değerleri hesaplanmıştır. Daha sonra bu iletkenlik değerlerinin logaritmaları alınıp iletkenliğe bağlı ağırlık yüzdesi eğrileri çizilmiş ve bu eğrilerdeki ani yükselme noktasına bakılarak perkolasyon aralığı hesaplanmıştır. İletkenlik verileri aşağıda belirtilmiştir:

Tablo 8.1: Grafit yüzdelere bağlı hacimsel iletkenlik değerleri

Grafit yüzdesi	Akım(A)	Gerilim(mV)	t(cm)	R(Ω)	R _{ort} (Ω)	t _{ort} (cm)	En(cm)	Boy(cm)	ρ (m Ω cm)	Φ (S/cm)	log(Φ)
0	2	0	0,6	0	0	0,65					0
	4	0	0,7	0							

	6	0	0,6	0								
	7	0	0,7	0								
10	2	0	0,7	0	0	0,675	10	10	0	0		
	4	0	0,65	0								
	6	0	0,7	0								
	7	0	0,65	0								
20	0,4	8590	0,8	21475	20268,64	0,7625	10	10	2658182,	3,76197E	-	
	0,8	15970	0,7	19962,5							3,424812	
	0,95	18400	0,75	19368,42								
			0,8									
30	0,8	8230	0,75	10287,5	9390,876	0,75	10	10	1252116,	7,98648E	-	
	1	9480	0,75	9480							3,097453	
	1,95	16390	0,75	8405,128								
			0,75									
40	2	151,7	0,775	75,85	74,42470	0,775	10	10	9603,187	0,104132	-	
	4	301,3	0,775	75,325							0,982415	
	6	436	0,775	72,66666								
	7	517	0,775	73,85714								
50	2	36,3	0,675	18,15	18,28898	0,66875	10	10	2734,801	0,365657	-	
	4	73,3	0,65	18,325							0,436926	
	6	110,2	0,675	18,36666								
	7	128,2	0,675	18,31428								
60	2	18	0,7	9	9,102678	0,7	10	10	1300,382	0,769004	-	
	4	36,1	0,675	9,025							0,114071	
	6	54,6	0,725	9,1								
	7	65	0,7	9,285714								
70	2	12,1	0,7	6,05	6,009821	0,65625	10	10	915,7823	1,091962	0,038207	
	4	23,9	0,625	5,975								
	6	36	0,675	6								
	7	42,1	0,625	6,014285								
80	2	7,2	0,725	3,6	3,468154	0,7	10	10	495,4506	2,018364	0,304999	
	4	13,7	0,725	3,425								
	6	20,6	0,7	3,433333								
	7	23,9	0,65	3,414285								
90	2	2	0,7	1	1,033035	0,675	10	10	153,0423	6,534140	0,815188	
	4	4,1	0,65	1,025								
	6	6,3	0,7	1,05								
	7	7,4	0,65	1,057142								

Plakalar tam olarak her yönden eşit kalınlıkta olmadıklarından plakaların dört farklı kenarının ölçümleri alınmış ve bu değerlerin ortalama değerleri tabloya girilmiştir. Plakalar 2000kg.lık kuvvet uygulanarak sıkıştırılmıştır. Bu kuvvetteki sıkıştırma altında plakalardan sırayla 2,4,6,7 A'lık akımlar geçirilerek bu akımlara karşılık gelen gerilim değerleri ölçülmüştür. Daha sonra elde edilen gerilim değerleri akım değerlerine bölünüp her bir akıma karşılık gelen direnç değerleri hesaplanmıştır. Daha sonra bu direnç değerlerinin ortalaması hesaplanmıştır. Daha sonra hacimsel iletkenliği bulmak için direnç değerleri plakaların eni boyu ile çarpılarak ortalama kalınlık değerlerine bölünmüş ve öz direnç(ρ) hesaplanmıştır. Öz direnç değeri ρ , $m\Omega cm$ cinsinden olduğu için $m\Omega m$ olabilmesi için yüze bölünür. Daha sonra tersi alınıp $(1/ m\Omega m)$ 1000 ile çarpılarak S/cm cinsinden hacimsel iletkenlik değeri bulunur. Daha sonra da bu değerlerin logaritması alınarak grafit yüzdesine bağlı olarak log iletkenlik grafiği çizilir. Bu grafikte iletkenliğin ani olarak arttığı aralık **perkolasyon aralığıdır**. Plakaların iletkenlik ölçümlerinden önce kontak direncini hesaplamak için test hücresine sadece bakır elektrotlar ve karbon fiberler konulmuş ve 2000 kglık yükü sıkıştırılmıştır. Çeşitli akımlara karşı gerilim değerleri alınamadığından kontak direnci sıfır kabul edilmiş ve hesaplarda dikkate alınmamıştır. Aşağıda PBT/grafit kompozitin perkolasyon eğrisi görülmektedir



Şekil 8.1 : PBT/grafit kompozitin perkolasyon eğrisi

Grafikten de görüleceği gibi yüzde 30 grafitten sonra iletkenlik değerinde ani bir artış olmaktadır. Bu aralıktan sonra grafit partikülleri kompoziti boydan boya sarmakta ve kompozit yalıtınlıktan iletkenliğe geçmektedir. Bipolar plakalar gibi iletkenliğin gerekli olduğu uygulamalar için yüzde 30 grafit dolgusu iletken kompozit elde etmek için bir alt sınırdır. Bu sınırın altında bu malzemelerle iletken bir yapı elde etmek mümkün değildir.

8.1.2 Kalınlık Yönündeki(Through-Plane) İletkenlik Değerlerinin Ölçülmesi

Farklı grafit yüzdelere sahip PBT/ grafit kompozit plakaların iletkenlik değerleri Jandel marka bir multiheight probe(yüksekliği ayarlanabilir probe) ile ölçülmüştür. Ölçümler yapılırken plakaların ön yüzünden beş tane nokta seçilmiş ve bu noktalara 10 mA'lık akım uygulanmıştır. Daha sonra bu akıma karşılık gelen forward ve reverse gerilim düşümleri kaydedilmiştir. Daha sonra aynı işlemler plakaların arka yüzleri için gerçekleştirilmiştir. Ölçümler yapıldıktan sonra plakaların bütün gerilim değerlerinin ortalama değerleri alınmıştır. Ortalama gerilim değeri hesaplandıktan sonra bu değer prob iğneleri arasındaki mesafe olan $1/5\pi$ ve 2π ile çarpılmış ve 10 mA'lık akım değerine bölünmüştür. Ωcm cinsinden öz direnç değerinin tersi de S/cm cinsinden elektriksel iletkenlik değerini vermiştir. Daha sonra da bu plakaların iletkenlik değerlerinin logaritmaları alınarak grafit yüzdesine bağlı olarak log iletkenlik grafikleri çizilmiştir.

Tablo 8.2: Grafit yüzdelere bağlı kalınlık yönündeki iletkenlik değerleri

Plaka No	Uygulanan Akım (mA)		1. Taraf Gerilim Düşümü (mV)	2. Taraf Gerilim Düşümü(mV)
40	10	Forward Gerilim (+mV)	16,42	70,13
		Reverse Gerilim (-mV)	16,88	71,83
		Forward Gerilim (+mV)	27,62	30,4
		Reverse Gerilim (-mV)	25,8	30,76
		Forward Gerilim (+mV)	12,73	4,016
		Reverse Gerilim (-mV)	13,86	4,104
		Forward Gerilim (+mV)	36,1	86,29
		Reverse Gerilim (-mV)	35,7	86,2

Forward Gerilim (+mV)	86,74	148,45
Reverse Gerilim (-mV)	87,16	151,6
Ortalama Gerilim(mV)=	52,1395	
Bulk Resistivity (Ω .cm)=	2,08558	
Bulk Resistivity (m Ω .cm)=	2085,58	
Bulk Resistivity ($\mu\Omega$ m)=	20855,8	
İletkenlik(S/cm)=	0,479483	

Plaka No	Uygulanan Akım (mA)		1. Taraf Gerilim Düşümü (mV)	2. Taraf Gerilim Düşümü(mV)
50	50	Forward Gerilim (+mV)	24,47	83,88
		Reverse Gerilim (-mV)	24,08	81,72
		Forward Gerilim (+mV)	12,36	30,15
		Reverse Gerilim (-mV)	12,76	30,22
		Forward Gerilim (+mV)	8,113	24,3
		Reverse Gerilim (-mV)	9,68	24,97
		Forward Gerilim (+mV)	38,43	50,52
		Reverse Gerilim (-mV)	38,96	52,66
		Forward Gerilim (+mV)	19,9	39,83
		Reverse Gerilim (-mV)	23,98	35,92
		Ortalama Gerilim(mV)=	33,34515	
		Bulk Resistivity (Ω .cm)=	1,333806	
		Bulk Resistivity (m Ω .cm)=	1333,806	
		Bulk Resistivity ($\mu\Omega$ m)=	13338,06	
		İletkenlik(S/cm)=	0,749734	

Plaka No	Uygulanan Akım (mA)		1. Taraf Gerilim Düşümü (mV)	2. Taraf Gerilim Düşümü(mV)
60	10	Forward Gerilim (+mV)	19,51	15,91
		Reverse Gerilim (-mV)	19,8	16,29
		Forward Gerilim (+mV)	30,3	12,15
		Reverse Gerilim (-mV)	30,21	12,21
		Forward Gerilim (+mV)	14,8	20,75
		Reverse Gerilim (-mV)	14,14	20,66
		Forward Gerilim (+mV)	14,45	14,67
		Reverse Gerilim (-mV)	16,49	14,73

Forward Gerilim (+mV)	10,46	7,603
Reverse Gerilim (-mV)	10,56	7,455
Ortalama Gerilim(mV)=		26,929
Bulk Resistivity (Ω .cm)=		1,07716
Bulk Resistivity (m Ω .cm)=		1077,16
Bulk Resistivity ($\mu\Omega$ m)=		10771,6
İletkenlik(S/cm)=		0,928367

Plaka No	Uygulanan Akım (mA)		1. Taraf Gerilim Düşümü (mV)	2. Taraf Gerilim Düşümü(mV)
70	10	Forward Gerilim (+mV)	6,973	36,27
		Reverse Gerilim (-mV)	7,174	33,2
		Forward Gerilim (+mV)	8,714	10,95
		Reverse Gerilim (-mV)	8,573	11
		Forward Gerilim (+mV)	4,926	10,35
		Reverse Gerilim (-mV)	5,036	10,33
		Forward Gerilim (+mV)	8,44	5,05
		Reverse Gerilim (-mV)	8,517	4,93
		Forward Gerilim (+mV)	6,19	7,58
		Reverse Gerilim (-mV)	6,093	7,5
		Ortalama Gerilim(mV)=		10,3898
		Bulk Resistivity (Ω .cm)=		0,415592
		Bulk Resistivity (m Ω .cm)=		415,592
		Bulk Resistivity ($\mu\Omega$ m)=		4155,92
		İletkenlik(S/cm)=		2,406206

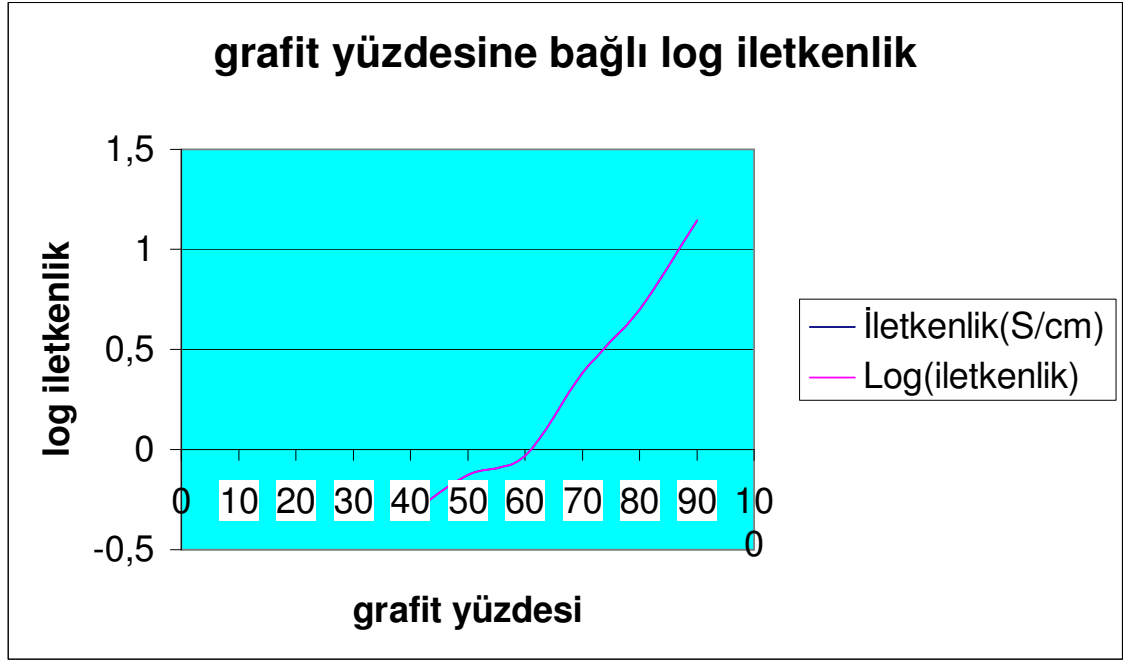
Plaka No	Uygulanan Akım (mA)		1. Taraf Gerilim Düşümü (mV)	2. Taraf Gerilim Düşümü(mV)
80	10	Forward Gerilim (+mV)	4,547	3,628
		Reverse Gerilim (-mV)	4,554	3,484
		Forward Gerilim (+mV)	3,38	3,425
		Reverse Gerilim (-mV)	3,51	3,82
		Forward Gerilim (+mV)	7,034	4,074
		Reverse Gerilim (-mV)	7,15	4,015
		Forward Gerilim (+mV)	4,396	4,078
		Reverse Gerilim (-mV)	4,532	4,119
		Forward Gerilim (+mV)	5,361	10,12

Reverse Gerilim (-mV)	5,265	9,79
Ortalama Gerilim(mV)=	5,0141	
Bulk Resistivity (Ω .cm)=	0,200564	
Bulk Resistivity (m Ω .cm)=	200,564	
Bulk Resistivity ($\mu\Omega$ m)=	2005,64	
İletkenlik(S/cm)=	4,98594	

Plaka No	Uygulanan Akım (mA)		1. Taraf Gerilim Düşümü (mV)	2. Taraf Gerilim Düşümü(mV)
90	10	Forward Gerilim (+mV)	1,033	3,646
		Reverse Gerilim (-mV)	1,075	3,816
		Forward Gerilim (+mV)	1,76	2,232
		Reverse Gerilim (-mV)	1,61	2,347
		Forward Gerilim (+mV)	1,082	1,222
		Reverse Gerilim (-mV)	1,197	1,098
		Forward Gerilim (+mV)	0,82	1,748
		Reverse Gerilim (-mV)	0,815	1,817
		Forward Gerilim (+mV)	1,88	2,273
		Reverse Gerilim (-mV)	1,794	2,528
		Ortalama Gerilim(mV)=	1,78965	
		Bulk Resistivity (Ω .cm)=	0,071586	
		Bulk Resistivity (m Ω .cm)=	71,586	
		Bulk Resistivity ($\mu\Omega$ m)=	715,86	
		İletkenlik(S/cm)=	13,96921	

Tablo 8.3: Grafit yüzdelere bağlı kalınlık yönündeki log(iletkenlik) değerleri

Grafit yüzdesi	İletkenlik(S/cm)	Log(iletkenlik)
40	0,479483	-0,319664
50	0,749734	-0,125092
60	0,928367	-0,032280
70	2,406206	0,381332
80	4,98594	0,69747
90	13,96921	1,145171



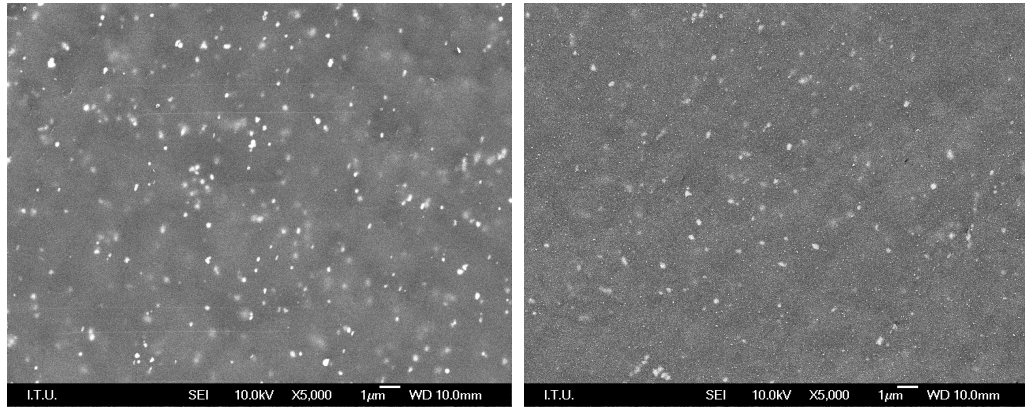
Şekil 8.2 : PBT/grafit kompozitin grafit yüzdesine bağlı log(iletkenlik) eğrisi

Jandel multiheight probe ile yapılan iletkenlik ölçümleri sonucunda bu eğrinin preste yapılan iletkenlik ölçümleri sonucu ortaya çıkan eğrinin aksine tipik bir perkolasyon eğrisi olmadığını görüyoruz. Bunun sebebi bu yöntemde yüzde 20 ve 30 grafit içeren plakaların iletkenliklerinin ölçülememesidir. Bu sistem, iletkenlikleri yüksek malzemelerin iletkenliklerini ölçmek üzere tasarlanmış bir sistem olduğundan yüzde 20 ve 30 grafit içeren plakaların iletkenliklerini ölçememiştir. Ayrıca, preste yapılan ölçümlerde geçirilen akımlar amperler mertebesindeyken bu sistemde geçirilen akımlar miliamperler mertebesinde. Yani, miliamper mertebesindeki akımlar yüzde 20 ve 30 grafit içeren plakalardan gerilim elde etmek için yeterli değildir. Bu sistemde preste yapılan ölçümlerin aksine yüzde 90 grafit içeren plakanın iletkenliği ölçülebilmektedir çünkü preste gibi yüksek bir kuvvet uygulanmadığından bu kırılgan plakanın bu sistemde iletkenliği ölçülürken kırılma riski yoktur.

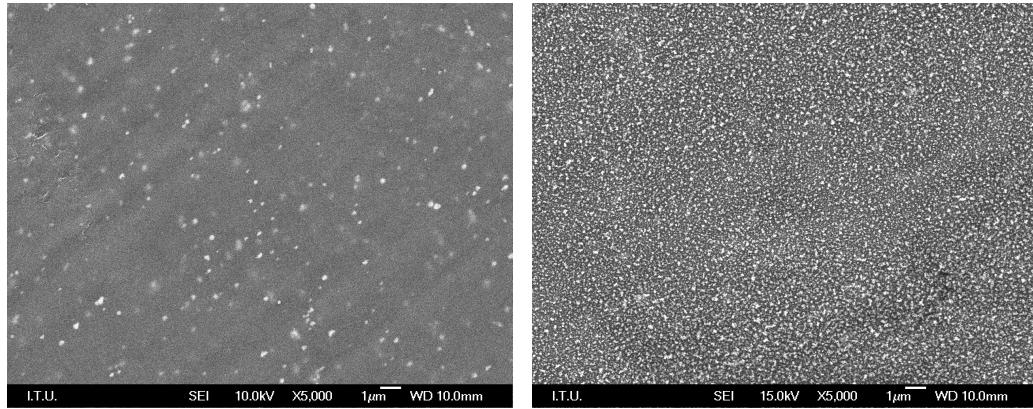
Preste yapılan ölçümler sonucu elde edilen perkolasyon grafiği ile Jandel marka probe ile yapılan ölçümler sonucu elde edilen eğrilerin yüzde 40 grafit içeren bileşimden sonrası karşılaştırıldığında, her iki eğrinin de benzerlik gösterdiği iletkenlik değerlerinin yüzde 40'tan sonra karbon miktarıyla beraber azalan ivmeyle arttığı görülmektedir. Bu da perkolasyonun yüzde 40 karbon konsantrasyonunun altında olduğunu doğrulamaktadır.

8.2 Mikroyapı Analizleri

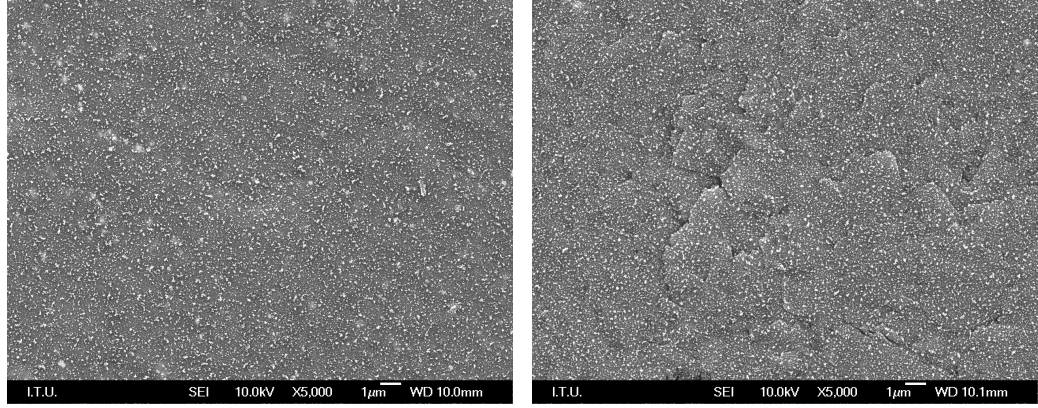
Üretilen PBT/kompozit plakalar, elektriksel iletkenliklerinin bir de mikroyapısal olarak doğrulanması için elektron mikroskobu analizine gönderilmişlerdir. Plakalardan numuneler hazırlanmış ve bu numunelerin bazılarının (SEM) 5000lik ve 20000lik büyütmelerdeki görüntüleri incelenmiştir. Aşağıda %10, 20,30, 60, 70, 80 grafit içeren PBT/kompozit plakaların numunelerinin 5000’lik büyütme ile çekilmiş mikroyapıları görülmektedir.



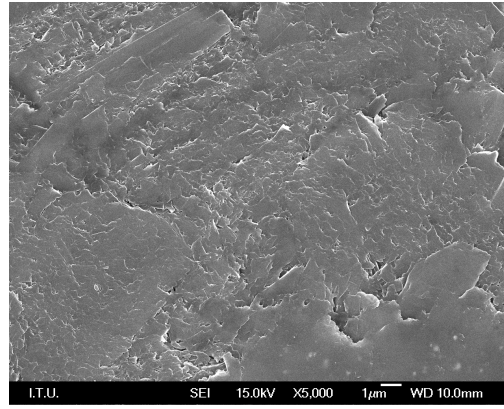
Şekil 8.3 : %0 ve %10 grafit içeren kompozitlerin mikroyapıları(x5000)



Şekil 8.4 : %20 ve %30 grafit içeren kompozitlerin mikroyapıları(x5000)

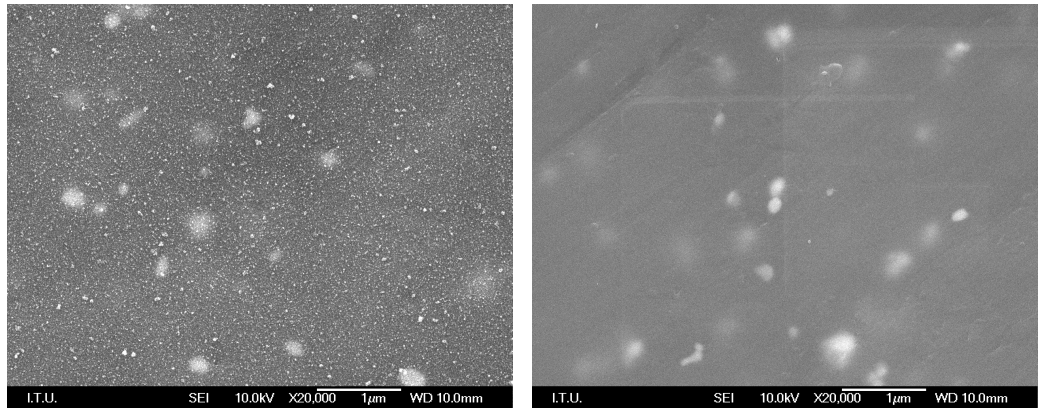


Şekil 8.5 : %60 ve %70 grafit içeren kompozitlerin mikroyapıları(x5000)

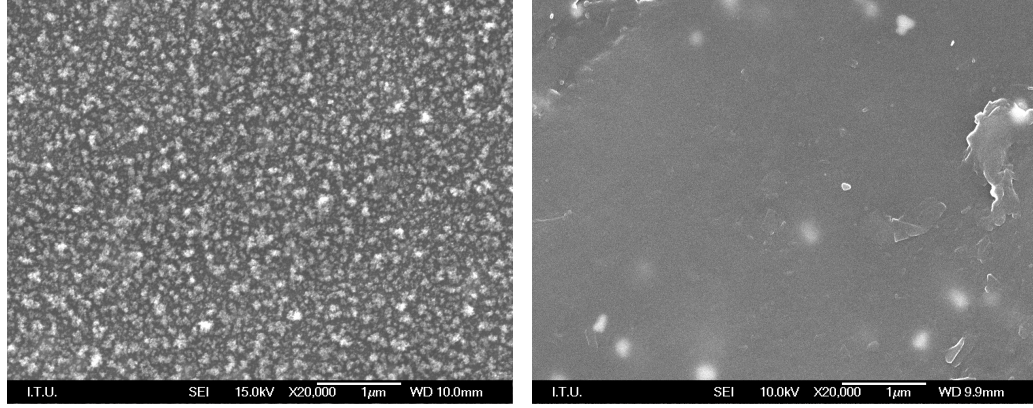


Şekil 8.6 : %80 grafit içeren kompozitin mikroyapısı(x5000)

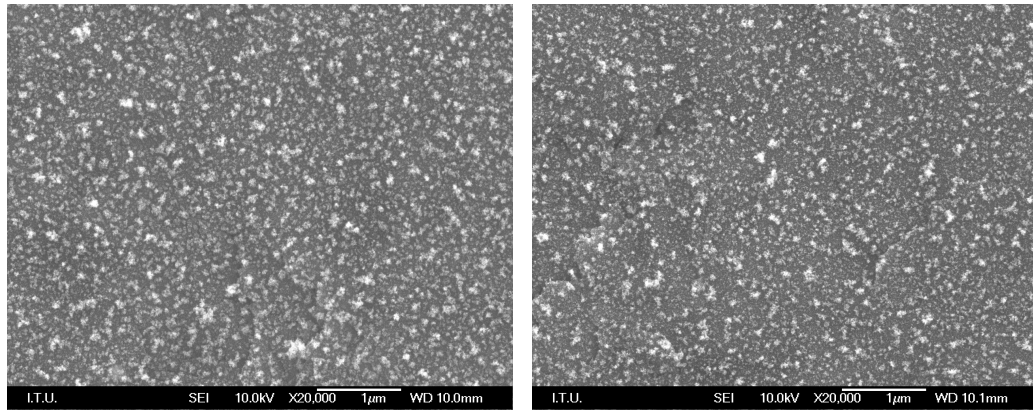
Aşağıda da %10, 20, 30, 40, 50, 70, 80 grafit içeren PBT/grafit kompozit plakaların numunelerinin 20000’lik büyütme ile çekilmiş mikroyapıları görülmektedir:



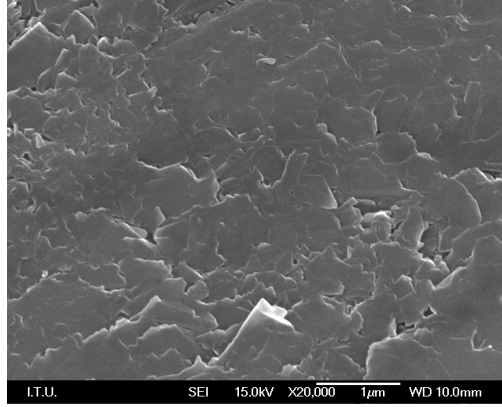
Şekil 8.7 : %10 ve %20 grafit içeren kompozitlerin mikroyapıları(x20000)



Şekil 8.8 : %30 ve %40 grafit içeren kompozitlerin mikroyapıları(x20000)



Şekil 8.9 : %50 ve %70 grafit içeren kompozitlerin mikroyapıları(x20000)



Şekil 8.10 : %80 grafit içeren kompozitlerin mikroyapıları(x20000)

Numunelerin mikroyapıları incelendiğinde, gri bölgeler PBT'yi, gri-beyaz bölgeler PBT fazı içinde disperse olmuş grafit partiküllerini ve çok beyaz görünen bölgeler de gözenekleri göstermektedir. Bütün mikroyapılar ve numunelere bakıldığında, numunelerin çoğunun gözenekli bir yapıya sahip olduğunu görüyoruz. Bu özellik PEM Yakıt pillerinde kullanılan bipolar plakalarda yakıt ve oksitleyicinin birbirine

karışmasına neden olabileceğinden kesinlikle istenmeyen bir özelliktir. Bu kompozit plakada gözenklilik oluşmasının nedeni polimer ve grafitin tane boyunun uygun olmamasından ve polimerin bağlayıcılığının düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Bipolar plaka uygulamaları için PBT/kompozit plakalara bağlayıcılığı yüksek olan katkıları ilave edilmeli ve daha küçük tane boyutlarında polimerler kullanılmalıdır.

Mikroyapı analizlerine baktığımızda, %30 grafitten sonra plakalardaki gri-beyaz bölgelerin gri faz içerisinde sürekli bir faz oluşturduğunu görüyoruz. Bu durum hacimsel iletkenlik ölçümlerinde bulduğumuz perkolasyon aralığı ile uyum içerisindedir. Benzer bir yapı gri-beyaz konsantrasyon artarak %50,60,70, 80 içeren plakalarda da görülmektedir. Sadece %40 lık grafit içeren plakada bu durumun haricinde bir durum görülmektedir. Gri-beyaz kısmın konsantrasyonu artmak yerine azalmıştır. Bu durum %40'luk grafit plakanın Jandel probe ile ölçülmüş iletkenlik ölçümleriyle açıklanabilir. Jandel probe ile yapılan ölçümlerde plakaların üst ve alt yüzeylerinden dört tanesi her bir kenardan ve 5. de ortadan alınmak üzere 5 noktadan ölçüm yapıp forward ve reverse gerilim değerleri okunmuştur. %40lık grafit içeren plakanın farklı noktalardaki gerilim değerlerine bakarsak birbirinden oldukça farklı olduğunu görürüz ve numunenin kesildiği sağ alt kenardaki değer yaklaşık 86 olup oldukça yalıtkan bir yapıyı göstermektedir. Yani plaka içindeki grafit ve polimer homojen karışmamıştır ve plakanın kesildiği kesimde bir polimer yoğunlaşması olmuştur. Bu sebepten %40lık grafit içeren plakadan alınan numunenin yüzeyi polimer açısından zengin grafitçe fakirdir.

Elektron mikroskobu analizlerinde %90 lık grafit içeren plakaların mikroyapısal analizi yapılamamıştır çünkü bu numuneler çok kırılgan bir yapıya sahiptirler. Dolayısıyla elektron mikroskobu analizi öncesinde yapılan numune hazırlama safhasını geçememişlerdir. Bu da %10luk PBT matriksinin grafiti bağlamaya yeterli olmadığını göstermektedir.

5000lik büyütmelelere bakıldığında, %70'lik grafit içeren plakada kanal oluşumunun başladığı ve %80lik grafit içeren plakada da homojen kanal modeliyle perkolasyon olduğu görülmektedir.

9.GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bipolar plaka uygulamaları için toz PBT ve KS575TT grafitten basma ile kalıplama yöntemiyle bipolar plakalar üretilmiştir. Öncelikle granüler PBT bir kesici yardımıyla toz haline getirilmiş daha sonra ilaç sanayinde toz karıştırmada kullanılan bir cihazla grafit ile karıştırılmış ve bunu takiben de sıcak preste basma ile kalıplanmıştır. Üretilen plakaların hacimsel ve elektriksel iletkenlikleri ölçülerek perkolasyon eğrisi çizilmiştir. Deneylerden elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

- Üretilen plakaların perkolasyon aralığının %30 ile 40 arasında olduğu bulunmuştur.
- Bu elde edilen perkolasyon aralığı PBT gibi yarı kristalin bir termoplastik olan PVDF için elde edilen verilerle (%30-%40) uyumluluk göstermektedir [38].
- Plakaların gözenekli yapısı, kullanılan polimer ve grafitin tane boyutunun birbirine uyumlu olmadığı daha küçük tane boyutlarında polimer kullanılması gerektiği belirlenmiştir.
- Kullanılan polimerin bağlayıcılığı düşük olduğundan homojen karışım sağlamanın zor olduğu görülmüştür ve karışıma bağlayıcılığı yüksek bir polimeri katkı olarak ilave etmenin faydalı olacağı düşünülmüştür.
- Elde edilen iletkenlik değerleri literatürdeki verilere uygun bir şekilde grafit dolgu miktarıyla artmakta; fakat bu artış perkolasyon aralığından sonra azalan ivme ile olmaktadır.
- İletkenlik değerleri ve mikroyapı analizleri plakaların homojen bir yapıya sahip olmadığını göstermektedir. Örneğin %40'lık plakanın yüzeyinde iletken ve yalıtkan bölgeler oluşmuştur.
- Bu çalışmada elde edilen iletkenlik değerleri bipolar plaka uygulamaları için hedeflenen 100 S/cm 'in altında kalmıştır. Bundan sonraki çalışmalarda tane boyutları birbirine daha yakın olan PBT ve grafit kullanılarak iletkenlik

değerleri ölçülebilir. Karışımlara polietilen vb. gibi bağlayıcı özelliği olan katkıları ilave ederek, grafit ve polimer arasındaki etkileşim artırılabilir. Üretilen plakaların mekanik özellikleri de incelenebilir.

KAYNAKLAR

- [1]Wind, J., Spah, R., Kaiser, W. and Böhn, G., 2002. Metallic bipolar plates for PEM fuel cells, *Journal of Power Sources*, **105**, 256-260.
- [2] <http://www.ms.ornl.gov/researchgroups/cmt/pdf/ccc.PDF>
- [3]Del Rio, C., Ojeda M.C., Acosta, J.I., Escudero, M.J., Hontanón, E., Daza, L., 2001. New Polymer Bipolar Plates for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells: Synthesis and Characterization, *Journal Of Applied Polymer Science*, **83**, 2817-2822.
- [4] www.materialsworld.net/PASI/reading/Pages_1_to_118_from_FCHandbook6.pdf
- [5]Campbell, F.C., 2004. Manufacturing Processes For Advanced Composites, Biddels Limited, İngiltere.
- [6]www.fuelcellstore.com
- [7]Cooper, J.S., 2004. Design analysis of PEMFC bipolar plates considering stack manufacturing and environment impact, *Journal Of Power Sources*, **129**, 152-169.
- [8]Mehta, V. And Cooper, J.S., 2003. Review and Analysis Of PEM fuel cell design and manufacturing, *Journal Of Power Sources*, **114**, 32-53.
- [9]Middelman, E. and Kout, W., Vogelaar, B., Lenssen, I., de Waal, E., 2003. Bipolar Plates for PEM Fuel Cells, *Journal Of Power Sources*, **118**, 44-46.
- [10]Zafar, I., Narasinhham, D., Rehg, T., Dai, H., Guiheen, J.V., Matrunich, J., Pratt, J., 2001. Nanocomposite for fuel cell bipolar plate, *World Patent*, dated 10.5.2001.
- [11]Bessman, T.M, Klett, J.W., Henry, J.J., Lara-Curzio, E., 2001. Carbon/Carbon Composite Bipolar Plate For PEM Fuel Cell.
- [12]Cho, E.A., Jeon, U.-S, Ha, H.Y., Hong, S.-A, Oh, I.-H., 2004. Characteristics of composite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, **125**, 178-182.
- [13]Davies, D.P., Adcock, P.L., Turpin, M., Rowen, S.J., 2000. Stainless steel as a bipolar plate for solid polymer fuel cells, *Journal of power sources*, **86**, 237-242.
- [14]Lee, S-J, Huang, C-H, Chen, Y-P., 2003. Investigation of PVD coating on corrosion resistance of metallic bipolar plates in PEM fuel cell, *Journal of materials processing technology*, **140**, 688-693.
- [15]Davies, D.P., Adcock, P.L., Turpin, M., Rowen, S.J., 2000. Bipolar plate materials for solid polymer fuel cells, *Journal of Applied Electrochemistry*, **30**, 101-105.
- [16]Blunk, R., Abd Elhamid, M.H., Lisi, D., Mikhail, Y., 2005. Polymeric Composite Bipolar Plates for Vehicle Applications, *Journal of Power Sources*, In Press.
- [17] www.me.gatech.edu/jonathan.colton/me4210/thermoplastchap.pdf
- [18]Wolf, H. , Porada-Willert, M., 2006. Electrically conductive LCP-carbon composite with low carbon content for bipolar plate application in polymer electrolyte membrane fuel cell, *Journal of power sources*, **153**, 41-46
- [19]Murer, Angelos and Amadei, Ottavia., 1977. Conductive polyolefin sheet element, *United States Patent*, No:4124747 dated 7.11.1979.

- [20]**Balko, E.N. and Lawrance, R.J.**, 1980. Carbon fiber reinforced fluorocarbon graphite bipolar current-collector separator, *United States Patent*, No:4339322 dated 13.7.1982.
- [21]**Spear, Jr., Regmald, G., Franklin, J.E., Hayes, W.A. and Janke, D.E.**, 1995. Plastic platelet fuel cells employing integrated fluid management, *United States Patent*, No:5863671 dated 26.1.1999.
- [22]**Zheng, W. and Wang, S-C.**, 2003. Electrical Conductivity and dielectric properties of PMMA/expanded graphite composites, *Composites Science and Technology*, 63, 225-235.
- [23]**Yan, X., Hou, M., Zhang, H., Sing, F., Ming, P., Yi, B.**, 2006. Performance of PEMFC Stack Using Expanded Graphite Bipolar Plates.
- [24]**Savaşçı, Ö. T.**, 2002. Ana hatları ile plastikler ve plastik teknolojisi, PAGYAY yayıncılık, İstanbul.
- [25]**Toru, K., Yoshitaka, U.**, 2004. Method of resin transfer molding, *European Patent*, No: 1602470 dated 7.12.2005.
- [26]**Kang, M.K., Lee, W.I., Hahn, H.T.**, 2001. Analysis of vacuum bag resin transfer molding process, *Composites*, **A32**, 1553-1560.
- [27]**Huang, J., Baird, D.G., McGrath, J.**, 2005. Development of fuel cell bipolar plates from graphite filled wet-lay thermoplastic composite materials, *Journal of Power Sources*, In Press.
- [28]**Pişkin, E.**, 2003. Polimerler II, PAGYAY Yayıncılık, İstanbul.
- [29]**Stauffer, D. ve Aharony, A.**, 1994. Introduction to percolation theory, Tj International Ltd., İstanbul.
- [30]**Thongruang, W., Spontak, R.J., Balik, C.M.**, 2002. Bridged double percolation in conductive polymer composites: an electrical conductivity, morphology and mechanical property study, *Polymer Journal*, **43**, 3717-3725.
- [31]**Celzard, A., McRae, E., Furdin, G. And Mareche, J.F.**, 1997. Conduction Mechanisms, *Journal of Physics, Condensed Matter*, **9**, 2225-2237.
- [32]**Mighri, F., Huneault, M.A., Champagne, M.F.**, 2004. Electrically Conductive Thermoplastic Blends for Injection and Compression Molding of Bipolar Plates in the Fuel Cell Application, *Polymer Engineering and Science*, **44**, 1755-1765.
- [33]**Gubbels, F., Jerome, R., Vanlathami E., Deltour, R., Blacher, S., Brouers, F.**, 1998. Kinetic and Thermodynamic Control Of The Selective Localization of carbon black at the interface of immiscible polymer blends, *Chemistry of Materials*, **10**, 1227, 1998.
- [34]**Haddadi-Asl, V., Kazacos, M., Skyllas-Katacos, H.**, 1995. Carbon polymer composite electrodes for redox cells, *Journal of Applied Polymer Science*, **57**, 1455-1463.
- [35]**Chan, C.M., Cheng, C.L. and Yuen, M.M.F.**, 1997. Electrical Properties of Polymer Composites Prepared by Sintering a Mixture of Carbon Black and Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Powder, *Journal of Polymer Engineering and Science*, **37**, 1127-1136.
- [36]**Mamunya, YP.**, 1999. Morphology and percolation conductivity of polymer blends containing carbon. Black, *Journal of Macromolecular Science, Physics.*, **B38**, 615.
- [37]**Zhang C, Yi X S, Yui H, Asai S and Sumita M.**, Morphology and Electrical Properties of Short Carbon Fiber-Filled Polymer Blends: High Density

- Polyethylene/Poly(methyl methacrylate), *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, 69:1813.
- [38]**Huang, J-C.**, 2002. Carbon Black Filled Conducting Polymers and Polymer Blends, *Advances In Polymer Technology*, **21**, 299-313.
 - [39]**Polley, MH and Boonstra, BBST** (1957). Carbon Black for Highly Conductive Rubber, *Rubber Chemistry Technology Journal*, **30**, 170–179.
 - [40]**Patel, A.C.; Lee, W.K.**, 1990. Characterizing carbon black aggregate via dynamic and performance properties, *Elastomerics*, **122**, 14-18.
 - [41]**Zhang, Jie, Zou, Yan-wen and Ju, Hen.**, 2005. Influence of graphite particle size and its shape on performance of carbon composite bipolar plate. *Journal of Zhejiang University Science*, **6A(10)**,1080-1083
 - [42]**Wu, Man., Shaw, L.L.**, 2005. A novel concept of carbon-filled polymer blends for applications in PEM fuel cell bipolar plates, *International Journal of Hydrogen Energy*, **30**, 373-380.
 - [43]**Wu, Man., Shaw, L.L.**, 2004. On the improved properties of injection-molded, carbon nanotube filled PET/PVDF blends, *Journal of Power Sources*, **136**, 37-44.
 - [44]**Tsangaris, G.M., Kazilas, M.C.**, 2002. Conductivity and percolation in epoxy resin/ conductive filler composites, *Materials Science and Technology*, **18**, 226-230.
 - [45]**Krupa, I., Novak, I., Chodak, I.**, 2004. Electrically and thermally conductive polyethylene/graphite composites and their mechanical properties, *Synthetic Metals*, **145**, 245-252.
 - [46]**Blunk, R.H.J, Lisi, D.J, Yoo, Y-E., Tucker, C.L.**, 2003. Enhanced Conductivity of Fuel Cell Plates through Controlled Fiber Orientation, *AIChE Journal*, **49**, 18-29.
 - [47] /www.timcal.com/html/corpo/products/pdf_doc/Timrex/TX-KS5-75TT.pdf
 - [48]**DIN 51911**, 1997. Bestimmung des spezifischen elektrischen widerstandes nach dem strom-spannungsverfahren, *Deutsches Institut für Normung*, Berlin.
 - [49]**DIN 51919**, 1999. Bestimmung des spezifischen elektrischen widerstandes von elektroden nach dem strom-spannungsverfahren, *Deutsches Institut für Normung*, Berlin.
 - [50]**Heinzel, A., Mahlendorf, F., Niemzig, O., Kreuz, C.**, 2004. Injection moulded low cost bipolar plates for PEM fuel cells, *Journal of Power Sources*, **131**, 35-40.
 - [51] **Arifoğlu, U.**, 2000. Elektrik Elektronik Mühendisliğinin Temelleri Doğru Akım Devreleri, Melisa Matbaacılık, İstanbul.
 - [52] **Hank, J.**, 2005. Kişisel görüşme.
 - [53] **ASTM C611-98**, 2005. Standard test method for electrical resistivity of manufactured carbon and graphite articles at room temperature, *American National Standards Institute*, Pennsylvania.

ÖZGEÇMİŞ

Gözde Tekin, 1981 yılında İstanbul-Kadıköy’de doğdu. İlköğrenimini Şişli Terakki İlkokulu’nda, orta ve lise öğrenimi de Özel İstanbul Amerikan Robert Lisesi’nde tamamladı. 2003 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği ünvanını aldı ve yüksek lisans eğitime başladı. Gözde Tekin, 2003 yılında başladığı İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsüne bağlı Malzeme Mühendisliğinde Yüksek Lisans eğitime halen devam etmektedir.