

# SMG

sakarya mezunlar grubu



## I. ULUSAL SAKARYA MEZUNLAR GRUBU FEN VE SOSYAL BİLİMLER SEMPOZYUMU

### BİLDİRİ KİTAPÇIĞI FEN BİLİMLERİ

POLİTİKA  
TOPLUM  
ARKEOLOJİ  
ANTROPOLOJİ  
TEORİ  
PSİKOLOJİ  
SOSYAL  
AKADEMİ  
HUKUK  
SOSYOLOJİ  
ARAŞTIRMA  
MALZEME  
AKINA  
FİZİK  
NANO  
ENERJİ  
FEN  
BİLİM

Ayrıntılı Bilgi ve Kayıt:

<http://www.smgsemp.sakarya.edu.tr>

29-30  
NİSAN  
2019

SAKARYA ÜNİVERSİTESİ KONGRE MERKEZİ  
SALON 1-2-3  
SERDIVAN/SAKARYA/TÜRKİYE

# KOMİTELER

## ORGANİZASYON KOMİTESİ

Prof. Dr. Hatem AKBULUT (Sakarya Üniversitesi Rektör Yardımcısı, Türkiye)

Doç. Dr. Halit YAŞAR (Sakarya Üniversitesi, Türkiye)

Doç. Dr. M. Oğuz GÜLER (Sakarya Üniversitesi, Türkiye)

Dr. Öğretim Üyesi Aslan ÇOBAN (Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Türkiye)

Dr. Öğretim Üyesi Gültekin ÇAĞIL (Sakarya Üniversitesi, Türkiye)

Dr. Öğretim Üyesi Serdar ASLAN (Sakarya Üniversitesi, Türkiye)

Mehmet KOCA (MAVERA Vakfı Mütevelli Heyeti Başkanı)

Seyfi KURT (Sakarya Mezunlar Grubu (SMG) Başkanı)

Abdulkadir DİNÇ (Gelişim Ofset-Sakarya)

Öğr. Gör. Ahmet AYDIN (Sakarya Üniversitesi, Türkiye)

## BİLİMSEL KOMİTE

Prof. Dr. Durmuş GÜNAY (YÖK, Türkiye)

Prof. Dr. Nihat İNANÇ (Kırıkkale Üniversitesi Rektör Yardımcısı, Türkiye)

Prof. Dr. Rafet BOZDOĞAN (Yalova Üniversitesi, Türkiye)

Prof. Dr. Ercan ÖZTEMEL (Marmara Üniversitesi, Türkiye)

Prof. Dr. Bayram TOPAL (Sakarya Üniversitesi, Türkiye)

Prof. Dr. Adnan DERDİYOK (Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Türkiye)

Prof. Dr. Davut DURSUN (Sakarya Üniversitesi, Türkiye)

Prof. Dr. Uğur ARİFOĞLU (Sakarya Üniversitesi, Türkiye)

Prof. Dr. Nihat ERDOĞMUŞ (Yıldız Teknik Üniversitesi, Türkiye)

Prof. Dr. İbrahim Mete DOĞRUER (Fatih Sultan Mehmet Üniversitesi, Türkiye)

Prof. Dr. Mustafa ÖZEL (İstanbul Şehir Üniversitesi, Türkiye)

Prof. Dr. Naci ÇAĞLAR (Sakarya Üniversitesi, Türkiye)

Prof. Dr. Ömer ÇAHA (Yıldız Teknik Üniversitesi, Türkiye)

Prof. Dr. Ahmet ALP (Sakarya Üniversitesi, Türkiye)

Prof. Dr. Ramazan YILMAZ (Sakarya Üniversitesi, Türkiye)

Prof. Dr. Hasan OKUYUCU (Yıldırım Beyazıt Üniversitesi, Türkiye)

Prof. Dr. Yılmaz YALÇIN (Afyon Kocatepe Üniversitesi, Türkiye)

Prof. Dr. Yusuf ÇAY (Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Türkiye)

Doç. Dr. Akın Oğuz KAPTI (Sakarya Üniversitesi, Türkiye)

Doç. Dr. Vezir AYHAN (Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Türkiye)

Doç. Dr. Kemal ERMİŞ (Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Türkiye)

Doç. Dr. Ahmet KOLİP (Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Türkiye)

Doç. Dr. İdris CESUR (Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Türkiye)

Doç. Dr. Cemil ÖRGEV (Sakarya Üniversitesi, Türkiye)

Dr. Öğretim Üyesi Gökhan BARAL (Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Türkiye)

Dr. Öğretim Üyesi İsmail GÜMÜŞ (Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Türkiye)

Dr. Öğretim Üyesi Hüseyin KAHRAMAN (Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Türkiye)

Dr. Öğretim Üyesi Sedat DURMUŞKAYA (Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Türkiye)

Osman BALTA (Mimar ve Mühendisler Grubu Başkanı)

Kemal ÖZTÜRK (Yenişafak Gazetesi)

Temel HAZIROĞLU (Albaraka Türk)

Abdullah ÇELİK (Yıldız Teknik Üniversitesi)

Nebi MİŞ (SETA)

## **SEKRETERYA**

Öğr. Gör. Ahmet AYDIN (Sakarya Üniversitesi, Türkiye)

## AMAÇ&KAPSAM

SMG 2018 sempozyumu; dünyanın her bir tarafından Mühendislik ve sosyal bilimler alanında çalışan bilim insanlarının disiplinler arası çağdaş düzeyde bilimsel aktivitelerini paylaşabileceği ve tartışabileceği uluslararası sevide bir ortam oluşturarak üniversiteler ve bilim adamları arasında güçlü bir iş birliğinin oluşturulmasını amaçlamaktadır.

Günümüzde bütüncül yaklaşım aşamaları içinde bilginin yorumlanması büyük önem kazanmıştır. Bu itibarla bu sempozyum; bilimsel metotların kapsamı dahilinde bilim alanlarının farklı boyutları ve özelliklerinin incelenmesi ile gerçekleştirilen nesneye ve insana dayalı çözümlere olarak bilinen bilimsel bulguların güvenilir, gerçekçi bir şekilde yorumlanmasında büyük bir fırsat olarak görülmektedir.

Sempozyumun, içeriği ve kapsamı ile geniş perspektifli yaklaşım ve çözüm metotlarının sosyal bilimler ve mühendislik konularına da uygulanarak katılımcıların gelecekte yapacakları bilimsel aktivite, araştırma ve projelerine katkıda bulunacağı aşikârdır.

# İçindekiler Tablosu

YENİLENEBİLİR VE SÜRDÜRÜLEBİLİR ENERJİ KAYNAKLARINDAN HİDROJEN ÜRETİMİ.....	3
PEM YAKIT PİLLERİNDEKİ PARALEL, SERPANTİN VE YÖNLENDİRMESİZ AKIŞ KANAL TASARIMLARININ İNCELENMESİ.....	12
PEM YAKIT HÜCRESİNİN EKSERJİ ANALİZİ.....	21
YAKIT PİLİNİN EVSEL VE TİCARİ BİNALARDA UYGULAMALARI.....	32
PROTON DEĞİŞİM MEMBRANLI YAKIT PİLLERİ İLE BİNALARDA MEVCUT KULLANILAN SİSTEMİN KARŞILAŞTIRILMASI.....	40
İÇTEN YANMALI MOTORLARDA ALTERNATİF YAKIT OLARAK HİDROJEN KULLANILMASI.....	47
YAKIT PİLİ HÜCRE ÇEŞİTLERİNİN İNCELENMESİ, ELEKTRİKLİ ARAÇLARDA KULLANILAN BATARYALARIN SOĞUTMA YÖNTEMLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	57
YAKIT PİLİ İLE ÇALIŞAN ELEKTRİKLİ BİR ARACIN GÜÇ, SICAKLIK, BAĞIL NEM VE HIZININ ANLIK OLARAK İZLENMESİ VE KONTROLÜ.....	67
SONLU ELEMANLARDA MESH OPTİMİZASYONU.....	77
ELEKTRİKLİ VE HİDROJEN TAŞITLAR.....	84
İÇTEN YANMALI MOTORLU ARAÇLARLA YAKIT PİLLİ ARAÇLARIN KARŞILAŞTIRILMASI.....	93
YAKIT PİLİ ÇALIŞMA PRENSİBİ VE OTOMOTİVDE KULLANILABİLİRLİĞİ.....	104
BULANIK MANTIK İLE ŞERİT TAKIP SİMÜLASYONU.....	114
LİTYUM İYON PİLLER İÇİN $LiMn_2O_4$ ESASLI KATOT ELEKTROTLAR.....	128
LİTYUM İYON PİL UYGULAMALARI İÇİN GRAFEN/ $LiNiPO_4-C$ NANOKOMPOZİT KATOT ELEKTROTLARININ İNCELENMESİ.....	136
LI İYON PİLLER İÇİN MCMB ANOT ELEKTROTTA KULLANILAN FARKLI BAĞLAYICILARIN ELEKTROKİMYASAL PERFORMANS ÜZERİNDEKİ ETKİSİNİN İNCELENMESİ.....	147
Li İYON PİLLER İÇİN GRAFEN DESTEKLİ $Cu_6Sn_5$ İNTERMETALİK ANOT ELEKTROTLARIN SENTEZİ VE ELEKTROKİMYASAL KARAKTERİZASYONU.....	157
SEPETLİ PLATFORMLARDA YAPISAL VE DİNAMİK TASARIMIN GELİŞTİRİLMESİ VE HAREKETLİ MOMENT DENGELEME SİSTEMİNİN MAKİNE YANAL ÇALIŞMA KAPASİTESİNE ETKİSİ.....	167
6061 AL ALAŞIMININ CNC FREZELEMEDE PROSES PARAMETRELERİNİN TAGUCHİ YÖNTEMİ İLE OPTİMİZASYONU.....	178
KATI Li-O <sub>2</sub> PİLLER İÇİN PVDF-HFP ESASLI JEL POLİMER ELEKTROLİTLERİN LİTFSİ TUZ KATKISI İLE GELİŞTİRİLMESİ.....	188
6xxx SERİSİ ALÜMİNYUM ALAŞIMLARININ HOMOJENİZASYON İŞLEMLERİ, MİKROYAPIYA VE MEKANİK.....	198
ÖZELLİKLERE ETKİSİ.....	198
ALÜMİNYUM ALAŞIMLARININ DÖKÜM İŞLEMLERİNDE ELEKTROMANYETİK KARIŞTIRICILARIN KULLANIMI, MİKROYAPIYA VE MEKANİK ÖZELLİKLERE ETKİSİ.....	207
FARKLI ÇELİKLERİN TIG KAYNAK YÖNTEMİYLE BİRLEŞTİRİLMESİ SONRASI TAHRİBATSIZ MUAYENE TESTLERİ VE ÖNEMİ.....	218
DİŞ KAPLAMALARININ RENK ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ.....	228

# YENİLENEBİLİR VE SÜRDÜRÜLEBİLİR ENERJİ KAYNAKLARINDAN HİDROJEN ÜRETİMİ

<sup>1</sup>Kemal Ermiş ve <sup>2</sup>Arif Murat Kaptan

<sup>1</sup>Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Makina Mühendisliği, Sakarya  
<sup>2</sup>Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Makina Mühendisliği, Sakarya

## Özet

Enerji kaynağı olarak kullanılan fosil yakıtların sürekli artmasıyla, çevremize CO<sub>2</sub> salınımı artmaktadır. Bu artış bizi yaşanabilir temiz çevre koşullarından hızla mahrum bırakma yolundadır. Hava kirliliği sera gazı etkisi oluşturarak, dünyanın doğal sıcaklığının sürekli artmasına neden olmaktadır ve doğal felaketlerin artmasına ve dengelerin bozulmasına neden olmaktadır. Bu çalışmanın amacı, yenilenebilir enerji kaynaklarından elektrik üretimi işleminde, ihtiyaçtan fazla elektrik enerjisini kullanarak elektroliz yöntemi ile hidrojen üretilmesi ve üretilen hidrojenin depolanması konusunda genel bir bakış açısı sunmaktır. Yenilenebilir enerji kaynaklarından hidrojen elde etme yöntemleri açıklanmış olmasına rağmen, günümüzde hidrojen elde etmenin en ekonomik yöntemi termo-kimyasal yöntemlerdir. Gelişen teknoloji ile birlikte elektrik üretim türlerinin verimliliklerinin ve maliyetlerinin yenilenebilir enerji kaynakları ile cazip hale geleceği bir gerçektir. Ayrıca, ülkemizdeki günün belirli kısımlarında, elektrik enerjisi talepleri azaldığında, elektriği hidrojen formunda depolamak ve yakıt hücreleri aracılığıyla elektriği tekrar elektrik formuna dönüştürmek daha kolay olacaktır.

**Anahtar Kelimeler:** Yakıt pili, yenilenebilir enerji, elektrik, elektroliz

## Abstract

With the continuous increase of fossil fuels used as energy sources, CO<sub>2</sub> emissions are increasing. This increase is in the way of quick deprivation of usable clean environment conditions. Air pollution creates a greenhouse gas effect, leading to a continuous increase in the natural temperature of the world and causing natural disasters to rise and balance. The aim of this study is to provide an overview of the production of hydrogen by using electrolysis method and the storage of hydrogen produced by using electric energy more than the need in electricity generation process from renewable energy sources. Electricity obtained from renewable energy sources can be stored in hydrogen form by using excess electricity energy from renewable energy sources. Although methods of obtaining hydrogen from renewable energy sources have been described, the most economical method for obtaining hydrogen today is thermo-chemical methods. Together with the developing technology, it is a fact that the efficiency and costs of electricity generation types will become attractive with renewable energy sources. Furthermore, in certain parts of the day in our country, when electricity demand is reduced, it will be easier to store electricity in hydrogen form and convert electricity back into electricity form through fuel cells.

**Key words:** Fuel cell, renewable energy, electricity, electrolysis

## 1. Giriş

Dünyamızın enerji talebinin çok büyük bir kısmı fosil yakıt kaynaklardan karşılanmaktadır. Fosil yakıt kaynaklarının kullanılmaya devam edilmesi, dünyanın gelecekteki enerji senaryosuna yönelik düşünceleri değiştirmiştir [1]. Bu bakımdan, hızlandırılmış küresel ısınmanın alarmı, dünyanın enerji odağını temiz ve yenilenebilir enerjilere kaydırmaktadır [2-3]. Bugün, kuraklık, yeryüzündeki sıcak hava dalgaları, su baskması ve kasırgalar gibi hava ile ilgili çeşitli koşullar, insanlığın iklim değişikliği konusundaki endişelerini şiddetlendiren doğadan bariz bir uyarı işaretidir [4]. Birleşmiş Milletler Hükümetler arası İklim Değişikliği Paneli'nin (IPCC) Dördüncü Değerlendirme Raporuna (AR4) dayanarak, 20. yüzyılın ortalarından bu yana, antropojenik sera gazı (GHG) konsantrasyonu, küresel ısınmanın (GW) artmasından sorumludur [5]. Bugün, artan enerji talebinin ve belirsiz iklim değişikliği ihtimalinin daha da artmasıyla fosil yakıt kaynaklarının tükenmesi, insanlığın temel zorlukları haline gelmiştir [6-7]. Dünyanın enerji talebinin karşılanması ve ekonomik kalkınmanın desteklenmesi ve atmosferik karbondioksit (CO<sub>2</sub>) seviyelerinin kabul edilebilir bir seviyede tutulması, yüzyılın ortalarında yaklaşık 10 TW (terawatt) karbon-nötr gücünün üretilmesi gerektiği öngörülmüştür [8]. Atmosferik CO<sub>2</sub> konsantrasyonlarını 2050 yılına kadar 550, 450 ve 350 ppm seviyelerinde stabilize etmek için 12, 25 ve 30 TW karbonsuz güç üretiminin gerekli olduğu öngörülmüştür [9]. Karbon nötr'ün tam anlamı bir kişi veya kurumun gerçekleştirdiği herhangi bir faaliyet sonucu atmosfere salınan sera gazlarını dengelemek ve net olarak "0" emisyonu sahip olmak için salınan sera gazları miktarına eşdeğer sera gazı salımına engel olan/azaltan projeler tarafından geliştirilmiş karbon kredilerinin satın alınmasıdır [10]. Ekonomik ve çevresel kaygılar alternatif yakıtlara artan bir ilgi yaratmaktadır. Hidrojen, doğada serbest halde bulunmayan en mükemmel alternatif enerji taşıyıcılarından biridir. Enerji sektörlerinin gelecekteki senaryosunda hidrojenin büyük bir rol oynayacağı tahmin edilmektedir [11]. Havaya göre 0,0695 yoğunluğa sahip en hafif element olarak hidrojen, kokusuz, tatsız ve renksiz bir gazdır [12]. Hidrojenin yanma ve patlama özellikleri Tablo 1'de görülmektedir.

**Tablo 1.** Hidrojenin Yakıt Özellikleri

Hidrojenin yakıt özellikleri	
Yoğunluk, (kg/m <sup>3</sup> )	0,084
Hava içindeki difüzyonu, (cm <sup>2</sup> /s)	0,61
Sabit basınçta özgül ısı, (J.g/K)	14,89
Hava da ateşlenme sınırı, (% hacim)	4-75
Havada ateşlenme enerjisi, (mJ)	0,02
Ateşlenme sıcaklığı ( °C)	585
Hava da alev sıcaklığı ( °C)	2045
Patlama enerjisi (g.TNT . k/j)	0,17
Alev yayılması, (%)	17-25

Hidrojen zehir içermeyen temiz bir yakıttır ve elektrik üretimi için kolayca uygulanabilir. Hidrojenin enerji verimi yaklaşık 122 kJ/g'dir ve hidrokarbon yakıtlardan 2,75 kat daha fazladır [13]. Hidrojen kullanımının zehirsiz gaz oluşunun yanı sıra CO<sub>2</sub> emisyonunu içermez ve kullanım sonrası yalnızca su buharı ürün olarak çıkar. Hidrojen ile çalışan araçlar, hidrokarbon yakıtlara olan

ihtiyacı nispeten azaltıp ayrıca egzoz gazı emisyonlarını ciddi bir şekilde yok etmektedir.

Hidrojen yakıt hücresi (HFC) araçlarının verimliliği, benzinli motorlardan üç kat daha fazladır [14]. Normal basınç ve sıcaklıklarda bir gaz olan hidrojen, sıvı yakıtlara göre daha fazla depolama ve taşıma zorlukları sunar. Doğada saf halde bulunmaması ve hidrojenin pahalı üretim süreci, hidrojen gazını ekonomik olmayan bir yakıt haline getiren diğer engellerdendir. Ayrıca, küçük boyuttaki hidrojen molekülleri, moleküler boyutlarının küçük olmasından dolayı yüksek basınçlara dayanıklı çelik kaplardan sızmaya neden olur. Hidrojen farklı birincil enerji kaynaklarından ve çeşitli üretim teknolojilerinden üretilir. Günümüzde dünyada kömür, petrol ve doğal gaz gibi yenilenemeyen kaynaklardan hidrojen üretimi baskındır [15]. Üretilen hidrojenin yaklaşık %95'i fosil yakıt tabanlı yöntemlerden, elektrik ve biokütle kullanarak sudan hidrojen üretimi sırasıyla %4 ve %1'dir [16]. Üretilen hidrojenin yaklaşık yarısı doğal gazın gazlaştırılması ve termo katalitik işlemlerinden sonra ağır yağlar, nafta ve kömürden elde edilir [17]. İstatistikler, üretilen hidrojenin yaklaşık %49'unun amonyak üretiminde, ardından petrol kaynağında %37, metanol üretiminde %8 ve çeşitli küçük hacimli kullanımlarda %6 ve daha düşük oranlarda kullanıldığını göstermektedir [18].

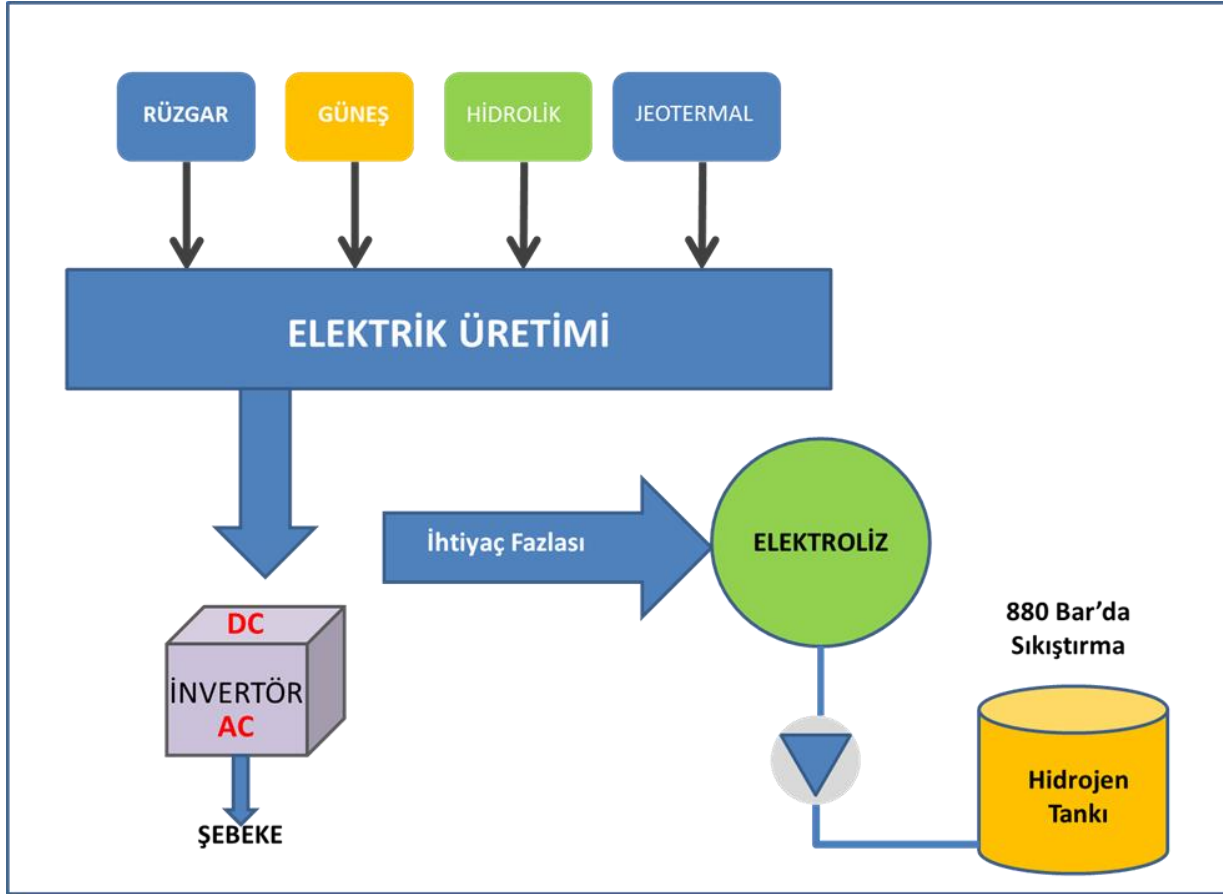
Yakın gelecekte, dünyanın enerji türlerinden yenilenebilir ve sürdürülebilir enerjinin üstünlüğünün kaçınılmaz olduğu iddiasıyla, zengin Güneş Enerjisi Santralleri ve Rüzgâr Enerjisi Santralleri kaynaklarından hidrojen üretiminin geliştirilmesi, temiz bir çevre elde etmenin ileriye dönük iyi bir politika olacağı kaçınılmaz bir gerçektir. Zaman içinde gelişen teknoloji ile yenilenebilir enerji üretim yöntemleri enerjinin direkt kullanılmasında aktif kullanılacağı gibi pasif zaman dilimlerinde elektriğin hidrojen formunda depolanmasında büyük rol oynayacağı kesindir.

Hidrojen yakıt hücreleri gelecekteki küresel enerji temini için umut verici bir teknoloji olarak kabul edilir [19]. Toplam küresel enerji talebinin 2025'de %36 ve 2050'de %69 oranında artacağı ve bu artış oranlarında yenilenebilir enerji kaynaklarının payları sırasıyla 2025'te %11 ve 2050'de %34'ü olarak tahmin edilmektedir. Ham petrol ve kömür kullanımı 2030 yılına kadar sırasıyla %40,5 ve %36,7'ye düşeceği öngörülmektedir [20].

## **2. Yenilenebilir Kaynaklardan Elektrik Üretimi**

Dünyanın enerji talebi, özellikle gelişmekte olan ülkelerde sanayileşme ve ekonomik büyüme nedeniyle artmıştır [21]. 2050 yılında dünya enerji talebinin 600-1000 Exajoule aralığında olması beklenmektedir [22]. Yenilenebilir enerji kaynakları ile hidrojen elde etme yöntemlerinin önemli bir kısmı bu çalışmada ifade edilmeye çalışılmıştır. Bazı yenilenebilir enerji kaynaklarından hidrojen üretimi, depolanması ve kullanılması yolu Şekil 1'de gösterilmektedir.





Şekil 1. Hidrojen üretimi, depolanması ve kullanılması yolu.

### 3. Rüzgâr Enerjisi ile Hidrojen Üretimi

Rüzgâr enerjisinden elektrik üretimi, diğer enerji kaynaklarına kıyasla çevre üzerindeki minimum olumsuz etkileri bulunmaktadır [23]. 2012 yılında dünya elektrik talebinin %2'si civarında olan rüzgâr enerjisi ile yaklaşık 282.275 MW elektrik üretildi. ABD, Çin, Almanya, İspanya ve Hindistan, dünyadaki yıllık rüzgâr enerjisinin %73'ünden fazlasını elde etmektedir [24]. Maksimum rüzgâr gücünden yararlanabilmek için, karmaşık rüzgâr enerjisi santralının akıllıca yönetilmesi gerekir. Örneğin, dünyadaki bazı rüzgâr santrallerinde, elektrik şebekesinin taşıma kapasitesi yükseltilmeli ve kurulu rüzgâr enerjisi sistemine bir yedek hazırlamak için ek güç kapasitesi kurulmalıdır. Nitekim meteorolojik değişiklikler, rüzgâr frekansı dalgalanmalarına neden olmakta ve bunun sonucunda yük frekansı kontrolünde dengeleme gücüne olan ihtiyacı arttırmaktadır. Fazla elektrik hidrojen olarak depolanabilir ve düşük rüzgâr potansiyeli olan zamanlarda tekrar elektriğe dönüştürülebilir [25]. Şebeke dengelemesinde rüzgâr enerjisi için bir depolama ortamı olarak elektrolitik hidrojenin potansiyeli hem şebekeye bağlı sistemler için [26] hem de izole ızgara sistemleri [27] için araştırılmıştır. Rüzgâr enerji santralleri ve hidrojen enerji sektörlerinin sinerjisi, hidrojeni rüzgâr enerji santrallerinin rüzgâr gücündeki kapanmalarına karşı tampon bir mekanizma haline getirir [28].

#### 4. Güneş Enerjisi ile Hidrojen Üretimi

Güneş enerji panelleri yaklaşık 50 yıl önce dünyaya tanıtıldı ve fotovoltaik teknolojisi ortaya çıktıktan sonra bu teknoloji hızlı bir şekilde gelişti [29]. Güneş enerjisi gezegenin en büyük enerji kaynağı olmasına rağmen, küresel elektrik talebinin %0,06'sından azı güneş enerjisini değerlendirilerek karşılanmaktadır [30]. Dünyanın fosil yakıt kaynaklarına olan bağımlılığını ortadan kaldırmak için, güneş enerjisini elektriğe ve elde edilen elektrik enerjisini hidrojen elde etme sistemine entegre etmek akılcıca görülmektedir. Fotovoltaik hücreler yarı iletken maddeler olup, güneş ışınlarını doğrudan elektriğe dönüştürebilen, bakımı kolay ve ömürleri uzun olan sistemlerdir. Güneş enerjisi, fotovoltaik hücrenin yapısına bağlı olarak % 5 ile % 20 arasında bir verimle elektriğe dönüştürülebilir. Günde yaklaşık 50-70 m<sup>3</sup> hidrojen üreten bir gelişmiş Fotovoltaik hücre ve elektroliz kompleksi, güneş enerjili hidrojen üretiminin uygulanabilirliğini ve bu teknolojiyi ekonomik hale getirmenin yollarını bulmak için sürekli çalışmalar yapılmaktadır.

Hidrojen üretimi için PEM elektroliz sistemine doğrudan enerji vermek, Fotovoltaik solar dizisinin kullanıldığı bağımsız bir ünite geliştirilmiştir. Tahmini olarak, eğer su elektroliz sistemi ile %70-75 enerji verimliliği ile çalışıyorsa, güneş pillerin verimliliği ticari silikon bazlı güneş pilleri için yaklaşık %8-14 arasındadır. Düşük verimlilik ve pahalı fotovoltaik hücresi, güneş enerjili hidrojen üretiminin yaygın ticari gelişimi için en önemli engel olarak görülebilir.

#### 5. Jeotermal Enerjisi ile Hidrojen Üretimi

Jeotermal, nispeten düşük maliyeti ve yüksek bulunabilirliği nedeniyle hidrojen üretimi için cazip bir yenilenebilir enerji seçeneği olabilir. Çevre dostu özelliklere sahip dünyanın çekirdeğinin doğal ısı olan jeotermal, ısıtma, soğutma ve enerji üretimi için kullanılmaktadır [31]. Jeotermal enerji, ısı veya elektrik şeklinde değerlendirilmektedir. Bu ısı ve elektrik, hibrit çevrimler veya elektroliz yoluyla hidrojen üretmek için uygulanabilir. Gerçekten de, hidrojen doğrudan temizlik aşamasını gerektiren jeotermal buhardan toplanabilir [32]. İzlanda'nın ulusal elektrik şirketi tarafından İzlanda'da yapılan sondaj çalışmaları üzerine yapılan son araştırmalar, 500-600 °C'de buharın 4-5 km derinlikte çıkarılmasının mümkün olduğunu göstermektedir. şu anda büyük ölçekli hidrojen üretimi için kullanılabile potansiyeli her ne kadar derin delik delme zorlu işini barındırmakta ise de gelecek yıllarda uygun bir teknikle daha verimli bir konuma gelebilir [33]. Jeotermal kaynakların en yüksek sıcaklıkları volkanik bölgede bulunur. Jeotermal enerji tarafından üretilen yüksek sıcaklıktaki buharla elektrik üretebilir veya ısı pompaları çalıştırabilir. Dünyadaki pek çok ülke, hidrojen enerji ekonomisini geliştirmek için coğrafi termal kaynaklarını kullanma fırsatına sahiptir.

Jeotermal enerjiden hidrojen üretimi, Japonya'nın Hachijo Adası'nda ve İzlanda'da gerçekleştirilmektedir. Hawaii'deki jeotermal enerjiden hidrojen üretimi için iki senaryo belirlenmiştir. İlk senaryoda 4600 kg H<sub>2</sub> / gün ve 2600 kW elektrolizör kapasitesi, ikinci senaryoda 347 kg H<sub>2</sub> / gün kapasiteye sahip 1900 kW elektrolizör üretildi [34]. Biokütle, rüzgâr ve jeotermal gibi yenilenebilir enerjiden, yenilenebilir hidrojen üretimi, Portekiz'deki Terceira Adası'nda projelendirilmiştir [35].

#### 6. Hidrojen Üretim Maliyet ve Verimlilikleri

Christopher ve ark. [36] araştırmalarında, suyun hidroelektrik yöntemiyle elde edilen elektriği kullanarak elektroliz yönteminin, çeşitli hidrojen üretim prosesleri arasında en yüksek enerji verimliliğine (yaklaşık%5,6) sahip olduğunu belirtmişlerdir. Çeşitli kaynaklardan üretilen nihai hidrojen maliyeti Tablo 2'de verilmektedir [37]. Tablo 2'de benzin maliyeti referans olarak değerlendirilmesi için verilmiştir. Bu konuda daha verimli hidrojen üretimi konusunda çeşitli araştırmalar yapılmaktadır.

**Tablo 2.**Hidrojen Üretim Maliyet Tablosu

Yöntem	\$/kg
Doğalgaz reformu	1,03
Doğalgaz CO <sub>2</sub> yakalama	1,22
Kömür gazı değeri	0,96
Kömür CO <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> yakalama	1,03
Rüzgâr elektrolizi	6,64
Biokütle gazları	4,63
Biokütle pirolizi	3,8
Suyun nükleer termal ayrılması	1,63
Benzin (referans için)	0,93

Elektrolitik işlemden elde edilen hidrojen maliyetinin analizi yapıldığında, elektrik maliyetlerinin hidrojen üretimi maliyeti üzerinde büyük bir etkisi olduğunu görülebilmektedir. Bu nedenle, güneş ve rüzgâr enerjisinden benzinle rekabetçi bir fiyatta karbon içermeyen hidrojen üretmek için, elektrik enerjisi maliyeti ticari elektrik fiyatlarından birkaç kat daha az olmalıdır. Fotovoltaik ve rüzgâr enerjisi teknolojisinin gelişmesinin ekonomik rekabetçiliği artırması umulmaktadır. Kullanılan besleme stokuyla birlikte çeşitli hidrojen üretim teknolojileri ve verimlilikleri Tablo 3'de özetlemektedir [38].

**Tablo 3.**Hidrojen Üretim Çeşitleri ve Verimlilikleri

Teknoloji	Hammadde	Verim	Dönem
Buhar reformu	Hidrokarbonlar	% 70-85	Ticari
Oto-termal reform	Hidrokarbonlar	% 60-75	Yakın dönem
Biokütle gazlaştırma	Biokütle	% 35-50	Ticari
Elektroliz	H <sub>2</sub> Oelektrik	% 50-70	Ticari
Fotoliz	H <sub>2</sub> O güneş ışığı	% 0.5 *	Uzun süreli
Termo-kimyasal su bölünmesi	H <sub>2</sub> O, ısı	NA	Uzun süreli

Günümüzde, ABD, Kanada, İspanya, İngiltere, Hindistan, Avustralya, Japonya, Kore ve diğer birkaç ülkede bulunan yaklaşık 75 hidrojen yakıt istasyonu bulunmaktadır. Dünya çapında planlama aşamasında yaklaşık 150 tane daha bulunmaktadır. Birleşik Devletler, hidrojen üretiminin geliştirilmesinde küresel lider olarak tanınmıştır. ABD'de yıllık hidrojen üretimi, 20-30 milyon otomobile veya 5-8 milyon konuta elektrik sağlayacak kadar büyüklüğe ulaşmış ve 9 milyon ton hidrojen üretimi bulunmaktadır. Bu hidrojenin çoğu Kaliforniya, Louisiana ve Teksas'

ta üretilmektedir. Buhar metan reformu şu anda en ekonomik hidrojen üretme yöntemidir ve ABD'de üretilen hidrojenin yaklaşık% 95'ini oluşturmaktadır [39]. Almanya, dünyadaki en aktif şekilde genişleyen hidrojen ve yakıt hücresi programlarından birine sahiptir. Almanya, hidrojen ve yakıt hücresi endüstrisinin büyük kısmını oluşturan 350'den fazla şirket ve kuruluşla, Avrupa'nın yakıt hücresi gösteri birimlerindeki payının kabaca % 70'ine sahiptir. Almanya'nın tüm Avrupa yakıt hücrelerinin talebinde üçte birinden fazlasını oluşturduğu tahmin edilmektedir [40].

## 6. Sonuç

Rüzgâr, güneş, jeotermal gibi farklı yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen elektrik ile veya jeotermal enerji ile karbon içermeyen hidrojen elde edilebilir. Elde edilen hidrojenin direk kullanılabilir veya depolanması suretiyle ihtiyaç duyulduğunda yakıt pillerinde kullanılarak tekrar elektrik ve ısı elde edilebilir. Bu çalışmada incelenen teknolojiler için görünüm, enerji kaynağının kullanılabilirliği, maliyetlerin azaltılması ve teknolojinin geliştirilmesi gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Benzin fiyatına (referans olarak) kıyasla, yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen hidrojenin mevcut fiyatı daha yüksektir. Elektrolitik işlemlerden elde edilen hidrojen maliyetine, elektrik maliyetlerinin büyük bir etkisi olduğunu görülmektedir. Artan enerji maliyetleri ve fosil kaynaklardan enerji elde edilmesinin ortaya çıkardığı çevre problemleri göz önüne alındığında, geleceğin enerji kaynağı hidrojen yenilenebilir çevre dostu, rüzgâr, güneş ve jeotermal enerjiyle büyük miktarda elde edilebilir. Uygun teknoloji yakalandığında hidrojen depolanabilir ve depolanan hidrojen verimli olan yakıt pili teknolojisi kullanılarak elektrik ve ısı enerjisine dönüştürülebilir.

## KAYNAKLAR

- [1] Hosseini SE, Andwari AM, Wahid MA, Bagheri G. A review on green energy potentials in Iran. *Renew Sustain Energy Rev.* 2013;27:533–45.
- [2] Hosseini SE, Wahid MA, Aghili N. The scenario of greenhouse gas esreduction in Malaysia. *Renew Sustain Energy Rev.* 2013;28:400–9.
- [3] Schnoor JL. Energy and global warming: the great convergence. *Environ Sci Technology* 2004;38:119.
- [4] Hosseini SE, Wahid MA. Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2016;57:850-866.
- [5] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). *Climate Change 2007: The Physical Science Basis, Summary for Policymakers. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.* Available 2007.
- [6] Muradov N, Veziroglu T. “Green” path from fossil-based to hydrogen economy: an overview of carbon-neutral technologies. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33:6804–39.
- [7] Jacobson MZ. Review of solutions to global warming, air pollution, and energy security. *Energy Environ Sci* 2009;2:148.
- [8] Lewis NS, Crabtree G. Basic Research Needs for Solar Energy Utilization: report of the Basic Energy Sciences Workshop on Solar Energy Utilization, April 18–

21, 2005.

- [9] Hosseini SE, Wahid MA. Feasibility study of biogas production and utilization as a source of renewable energy in Malaysia. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2013;5:454-462.
- [10] Demir ME. İklim Değişikliği ve Nötr Olmak, Climate Volunteers, 2012.
- [11] Balat H, Kırtay E. Hydrogen from biomass – Present scenario and future prospects. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:7416–26.
- [12] Saxena RC, Seal D, Kumar S, Goyal HB. Thermo-chemical routes for hydrogen rich gas from biomass: A review. *Renew Sustain Energy Rev* 2008;12:1909–27.
- [13] Kapdan IK, Kargı F. Bio-hydrogen production from waste materials. *Enzyme Microbe Technol* 2006;38:569–82.
- [14] Momirlan M, Veziroglu NT. The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet. *Int J Hydrogen Energy* 2005;30:795–802.
- [15] Serban M, Lewis MA, Marshall CL, Doctor RD. Hydrogen Production by Direct Contact Pyrolysis of Natural Gas. *Energy Fuels* 2003;17:705–13.
- [16] Debabrata D, Namita K, Veziroğlu NT. Recent developments in biological hydrogen production processes. *Chem Ind and Chem Eng Quarterly* 2008;14 (2):57–67.
- [17] Venkata Mohan S, Vijaya Bhaskar Y, Sarma PN. Bio hydrogen production from chemical waste water treatment in bio film configured reactor operated inperiodicdis continuous batch mode by selective lyenri chedan aerobic mixed consortia. *Water Res* 2007;41:2652–64.
- [18] Konieczny A, Mondal K, Wiltowski T, Dydo P. Catalyst development for the rmo catalytic decomposition of methane to hydrogen. *Int J hydrogen Energy* 2008;33:64–72.
- [19] Rohland B, Nitsch J, Wendt H. Hydrogen and fuel cells-the clean energy system. *J Power Sour* 1992;37:271–7.
- [20] Hay JXW, Wu TY, Juan JC, Md. Jahim J. Bio hydrogen production through photo fermentation or dark fermentation using waste as a substrate: over-view, economics, and future prospects of hydrogen usage. *Bio fuels. Bio-prod Biorefining* 2013;7:334–52.
- [21] Hosseini SE, Wahid MA. Feasibility study of bio gas production and utilization as a source of renewable energy in Malaysia. *Renew Sustain Energy Rev* 2013;19:454–62.
- [22] Agency IE. Bioenergy—a Sustainable and Reliable Energy Source: A review of status and prospects. Annual Report, Paris:IEA Bio energy, OECD/IEA2009.
- [23] Denholm P, Kulcinski GL, Holloway T. Emissions and energy efficiency assessment of base load wind energy systems. *Environ Sci Technology* 2005;39:1903–11.
- [24] Hosseini SE, Abdul Wahid M. The role of renewable and sustainable energy in the energy mix of Malaysia: a review. *Int J Energy Res* 2014;38:1769–92.
- [25] Linnemann J, Steinberger-Wilckens R. Realisticcosts of wind- hydrogen vehicle fuel production. *Int. J. hydrogen. Energy* 2007; 32:1492–9.
- [26] González A, McKeogh E, Gallachóir BÓ. The role of hydrogen in high wind

- energy penetration electricity systems: the Irish case. *Renew Energy* 2004;29:471–89.
- [27] Gazey R, Salman SK, Aklil-D'Halluin DD. A field application experience of integrating hydrogen technology with wind power in a remote island location. *J Power Source* 2006;157:841–7.
- [28] Shaw S, Peteves E. Exploiting synergies in European wind and hydrogen sectors: a cost-benefit assessment. *Int J hydrogen Energy* 2008;33:3249–63.
- [29] Kadir MZAA, Rafeeu Y. A review on factors for maximizing solar fraction under wet climate environment in Malaysia. *Renew Sustain Energy Rev* 2010;14:2243–8.
- [30] Zhang H, Shen PK. Advances in the high performance polymer electrolyte membranes for fuel cells. *Chem Soc Rev* 2012;41:2382–94.
- [31] Barbier E. Nature and technology of geothermal energy: A review. *Renew Sustain Energy Rev* 1997;1:1–69.
- [32] Arnason B, Sigfusson T. Application of geothermal energy to hydrogen production and storage. 2nd German Hydrogen Congress, Essen; 2003.
- [33] Sigurvinsson J, Mansilla C, Arnason B, Bontemps A, Maréchal A, Sigfusson TI, et al. Heat transfer problems for the production of hydrogen from geothermal energy. *Energy Convers Manage* 2006;47:3543–51.
- [34] Tolga Balta M, Dincer I, Hepbasli A. Thermo dynamic assessment of geothermal energy use in hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:2925–39.
- [35] Alves M. Hydrogen energy: Terceira island demonstration facility. *Chem Ind Chem Eng Q* 2008;14:77–95.
- [36] Christopher K, Dimitrios R. A review on exergy comparison of hydrogen production methods from renewable energy sources. *Energy Environ Sci* 2012;5:6640.
- [37] Levene JI, Mann MK, Margolis RM, Milbrandt A. An analysis of hydrogen production from renewable electricity sources. *Solar Energy* 2007;81:773–80.
- [38] CM Kalamaras, Efstathiou AM. Hydrogen Production Technologies: Current State and Future Developments, *Conference Papers in Energy* 9, 2013;2013.
- [39] How Much Hydrogen Is Produced in the United States? *Eco Global Fuels*. (<http://ecoglobalfuels.com/news/how-Much-Hydrogen-Produced-United-Statesn>)
- [40] The Partnership for Advancing the Transition to Hydrogen. Annual Report on World Progressing Hydrogen. ([www.hpath.org/reportbook.pdf](http://www.hpath.org/reportbook.pdf)) 2011.

# PEM YAKIT PİLLERİNDEKİ PARALEL, SERPANTİN VE YÖNLENDİRMESİZ AKIŞ KANAL TASARIMLARININ İNCELENMESİ

<sup>1</sup>Kemal Ermiş ve <sup>\*2</sup>İsmail Özgün

<sup>1</sup>Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Makina Mühendisliği, Sakarya  
<sup>\*2</sup>Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Makine Mühendisliği, Sakarya

## Özet

PEM yakıt pili teknolojisi, hidrojen enerjisini en ekonomik ve verimli kullanan teknolojilerden bir tanesidir. Yakıt pillerinin performansını çalışma şartlarının yanı sıra membran ve bipolar plakalardaki akış önemli ölçüde etkilemektedir. Bipolar plakalar üzerinde yer alan gaz akış kanalları reaktant gazları homojen bir şekilde katalizör yüzeyine dağıtmalı, elektrokimyasal reaksiyon sonucu oluşan suyu iyi bir şekilde tahliye edebilmeli ve giriş ve çıkış arasındaki basınç düşüşünün en az olmasını sağlamalıdır. Bunun yanında elektriksel iletkenliğe sahip olmalıdır. Yakıt pili akış kanal tasarımında göz ardı edilmemesi gereken bu hususlar yakıt pili performansını artıracaktır. Bu çalışmanın amacı paralel, serpantin ve yönlendirmesiz bipolar plaka akış kanal tasarımlarının PEM yakıt hücresi performansı üzerindeki etkilerinin incelenmesidir.

**Anahtar Kelimeler:** Yakıt pili, PEM yakıt pilleri, akış kanalı tasarımı

## Abstract

PEM fuel cell technology is one of the most economical and efficient technologies for hydrogen energy. The performance of the fuel cells is significantly influenced by the operating conditions as well as the flow in the membrane and bipolar plates. The gas flow channels on the bipolar plates should distribute the reactant gases homogeneously to the catalyst surface, be able to evacuate the water formed as a result of the electrochemical reaction and ensure that the pressure drop between the inlet and outlet is minimized. In addition, it must have electrical conductivity. These points that should not be ignored in the fuel cell flow channel design will improve fuel cell performance. The aim of this study is to investigate the effects of parallel, serpentine and interdigitated bipolar plate flow channel designs on PEM fuel cell performance.

**Keywords:** Fuel cells, PEM fuel cells, flow channel design

## 1. Giriş

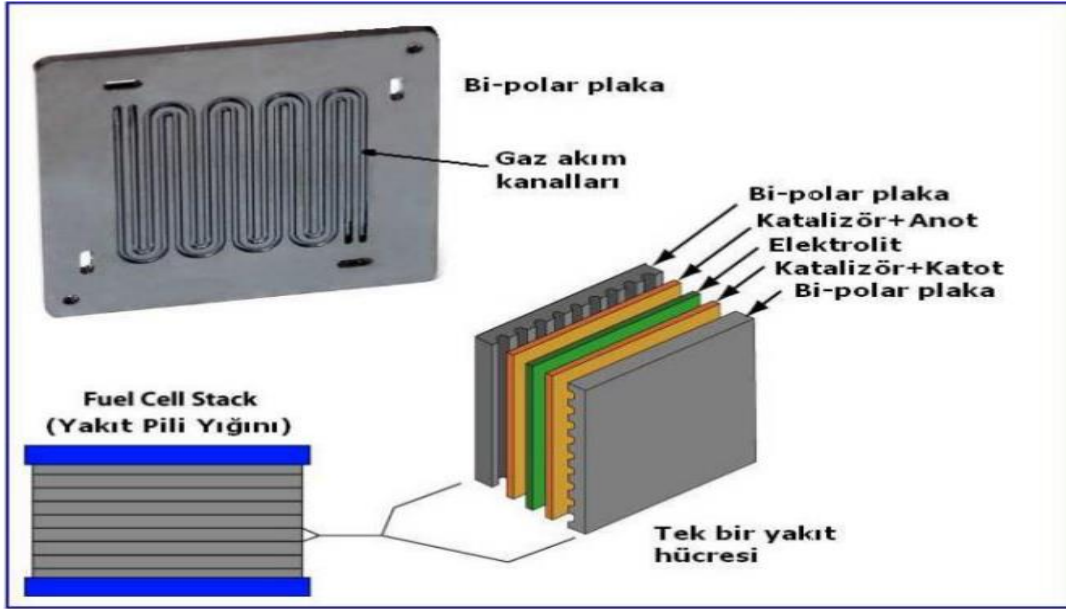
Bir yakıt pili, yakıt ve oksidant sağlandığı sürece kimyasal enerjiyi sürekli olarak elektrik enerjisine (ve bir miktar ısıya) dönüştüren bir elektrokimyasal cihazdır. Bu nedenle yakıt pilleri, hem güç üretme sürecinin elektrokimyasal yapısını paylaştığı pillere hem de pillerin aksine, bir çeşit yakıt tüketerek sürekli çalışacak motorlara benzerlik gösterir. Termodinamik olarak en çarpıcı fark, termik motorların Carnot çevrimiyle sınırlı kalması ve yakıt pillerinin Carnot çevriminden bağımsız olmasıdır [1].

Yakıt pilleri, yanma olmaksızın doğrudan elektrik enerjisi üreten elektrokimyasal dönüştürücülerdir. Elektrik enerjisi doğrudan üretildiğinden dolayı yakıt hücrelerinin verimi konvansiyonel sistemlerin veriminden yüksektir. Yakıt pilleri, kullanılan elektrolite göre sınıflandırılabilir. PEM yakıt pillerinde, elektrolit olarak polimer elektrolit membran kullanılmaktadır. PEM yakıt pili, yüksek verimlilik ve düşük çalışma sıcaklıkları nedeniyle, yakıt pilleri içinde ön plana çıkmaktadır [2]. PEM yakıt pili, akım toplayıcı plaka, gaz difüzyon tabakası (GDL), katalizör tabakası, membran ve akış kanalından oluşmaktadır. Akış kanalları reaktant gazların hücreye girdiği ve reaksiyon ürünlerinin hücreden uzaklaştırıldığı yer olduğundan akış kanallarının yapısı hücre performansı için önemlidir. Akış kanalının tasarımı hücre performansını etkilediğinden akış kanalının düzgün bir şekilde tasarlanması gerekmektedir. Kullanılan kanal yapısı, kanal boyutları, kanal kesit geometrisi gibi parametreler kanalın tasarım parametrelerindedir.

PEM yakıt pillerinin en önemli özelliği, düşük sıcaklıklarda çalışmasıdır. Ayrıca, küçük hacimli ve düşük ağırlığa, hareketli parçalara ve yüksek verimliliğe sahiptirler. Bu avantajlara sahip olmalarına rağmen, yüksek maliyet ve hidrojenin depolanması gibi dezavantajları vardır. PEM yakıt pillerinde suyun yönetimi ve katot tarafındaki basınç düşüşü çok önemlidir. Bu iki konu yakıt pili performansı ve verimliliği açısından önemlidir.

Bipolar plakalar yakıt pillerinde birçok rol üstlenir. Hücre içinde yakıt ve oksidant dağıtırlar, istif içindeki ayrı hücreleri ayırırlar, akımı toplarlar, suyu her hücreden uzaklaştırırlar, gazları nemlendirirler ve hücreleri serin tutarlar. Bu işlevleri aynı anda gerçekleştirmek için özel plaka malzemeleri ve tasarımları kullanılır. Bipolar plaka malzemesi, kimyasal uyumluluk, korozyona karşı direnç, maliyet, yoğunluk, elektronik iletkenlik, gaz difüzivitesi/geçirimsizlik, üretilebilirlik, yağın hacmi/kW, malzeme mukavemeti ve termal iletkenliğe göre seçilir. Bipolar plakalar ayrıca her iki tarafta reaktant akış kanallarına sahiptir ve bu, bipolar plakanın karşıt taraflarındaki birim hücrelerin anot ve katot bölmelerini oluşturur. Grafit geleneksel olarak bir yakıt pili ortamında kimyasal kararlılığı nedeniyle düşük sıcaklık yakıt pillerinde bipolar plakalar için kullanılmaktadır. Bipolar plakalar için yaygın olarak kullanılan iki malzeme türü metalik ve grafit plakalardır [3]. PEM yakıt pillerinde karşılaşılan problemlerin başında su yönetimi ve dengesiz akım yoğunluğu dağılımı gelmektedir. Bu sebeple de bipolar plaka üzerinde yer alan akış kanal tasarımları da bu konuda önem arz etmektedir. PEM yakıt pillerinde membran yeteri kadar nemlendirilmezse iyonik iletkenlik azalır, reaksiyon sonucu oluşan fazla su tahliye edilmezse reaktant gaz akışı su birikmesi sonucu engellenmiş olur ki bu önemli bir kayıptır. PEM yakıt pili yapısı ve bileşenleri şekil 1’de gösterilmektedir.





Şekil 1. PEM yakıt pili yapısı ve bileşenleri [4]

## 2. Bipolar Plakalar

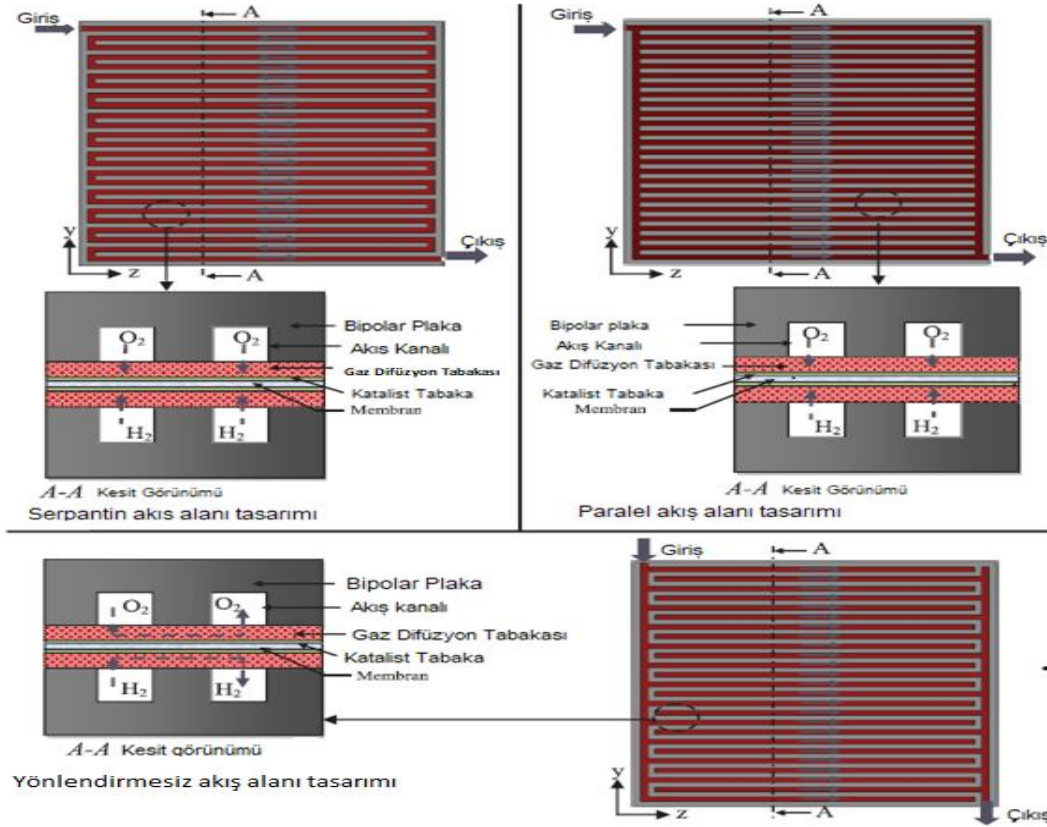
Günümüzde grafit ve kompozitleri düşük yüzey temas dirençleri ve yüksek korozyon dayanımı/direnci sebebiyle dikkate alınan bipolar plaka malzemeleridir. Ne yazık ki grafit ve grafit kompozitleri kırılğan ve gaz geçirgen, işlenmesi ve seri üretimi zor malzemelerdir. Düşük maliyetle ve kolayca işlenebilen alüminyum, paslanmaz çelik, nikel, titanyum, vb. polimer PEM yakıt pili bipolar plakalarda kullanılmaya aday malzemelerdir. Metaller mekanik gerilme, şok ve darbelere daha dayanıklı, gaz geçirgenliği düşük, karbon-karbon, karbon-polimer olarak adlandırılan karbon tabanlı materyallere kıyaslandığında daha uygun maliyet ve kolay üretilebilirlik göstermektedir. Ancak metal bipolar plakalarda temel engeller PEM yakıt pillerinin içindeki sert asidik ve nemli ortamın sebep olduğu korozyona karşı metal malzemenin dayanıksızlığı, PEM yakıt pilinin çıkış gücünün düşmesine sebep olan pasif tabakanın oluşması ve plaka yüzeyinden kopup membran ve katalizöre zarar veren metal iyonlardır [5].

Çoğu zaman yakıt pili soğutması için gerekli olan soğutucu yüzeyler bipolar plaka ile entegre durumdadır. Soğutucu akışkan olarak kullanılan hava ya da su bu yüzeylerden geçirilerek soğutma gerçekleştirilir. Yakıt pili verimliliği için bipolar plakaların temas direncinin minimum, elektriksel iletkenliğinin ise maksimum olması istenir.

## 3. Akış Kanal Tasarımı

Yakıt pillerinde, akış alanı, basınç düşüşünü (parazitik pompa gereksinimlerini azaltarak) en aza indirecek şekilde tasarlanırken gaz difüzyon katmanından reaksiyon için katalizör yüzeyine yeterli ve eşit bir şekilde reaktant gaz akışını sağlar. Bipolar plaka tasarımları için en popüler üç

kanal konfigürasyonu serpantin, paralel ve yönlendirmesiz tasarımıdır ve Şekil 2’de gösterilmektedir.



Şekil 2. Yaygın olarak kullanılan akış tasarımları; serpantin, paralel ve yönlendirmesiz akış kanal tasarımları [6].

### 3.1. Serpantin Akış Alanı Tasarımı

Serpantin akış alanı deseni yüksek su tahliyesi kabiliyetine sahiptir fakat basınç düşme oranı yüksektir. Su tahliye kabiliyetinin sebebi akış için tek kanal olmasıdır. Bu sayede bloke olabilecek kanal basınç kuvvetlerinin etkisiyle reaktantların akışına uygun duruma gelmektedir. Ancak serpantin kanal tasarımının içeriğinde bol miktarda bulunan dirseklerde su birikme eğilimindedir ki bu da bölgesel akım yoğunluğu azalmalarına sebep olmaktadır. Basınç düşmesi uzun kanal boylarından dolayı yüksektir. Yüksek basınç düşmesi olduğu zaman hücreye reaktantların beslenmesi için daha yüksek basınca ihtiyaç duyulur. Basıncın artırılması pompa veya fan için gerekli enerji miktarının artırılmasıyla sağlanabilir ki parazitik kayıpların artması demektir. Yüksek basınç düşmesi GDL içine difüzyonun dengesiz olmasına da sebep olmaktadır. Kanallar arasındaki basınç farkı akışın kanallar arasında GDL içinden taşınım ile transfer olmasına sebep olmaktadır. Yüksek basınç düşmesi ile mücadele etmenin bir yolu da kısa paralel serpantin tasarım kullanmaktır. Bu tasarım avantajlı noktası serpantin kanalların su tahliye kabiliyeti ile paralel kanalların düşük basınç düşme özelliğinin birleşimidir [7].

Shimpalee ve Zee yaptıkları çalışmada, farklı serpantin gaz akış kanal kesit alanlarının reaktant gaz dağılımına ve hücre performansına etkilerini sayısal olarak incelemişlerdir. Yaptıkları bu çalışma ile uygun kanal geometrisi elde etmeye çalışmışlar ve hücre performansının artırılması amaçlamışlardır. Ayrıca akış yönünün, hücre performansı ve reaksiyona giren gazların konsantrasyon dağılımlarına etkileri incelenmiştir. Sonuç olarak, PEM yakıt pilinin dar kanallı ve kanallar arası mesafenin fazla olmasının hücre performansını arttırdığı sonucuna varmışlardır [8]. Wang ve arkadaşları serpantin akış kanallarının sayısı ve akış kanalı kıvrım sayısı ve akış kanalı genişliği oranı da dahil olmak üzere PEM yakıt pillerinin performansı üzerindeki bipolar plakalardaki tasarım parametrelerinin etkisini analiz etmişlerdir. Sonuç olarak, tek serpantin akış alanının çift ve üçlü tasarımdan daha iyi performansa sahip olduğunu göstermiştir [9]. Manso ve arkadaşları kanal kesiti genişlik/uzunluk oranının serpantin akış alanı tasarımı ile etkisini analiz etmişlerdir. Kanal kesiti genişlik/uzunluk oranının yüksek çalışma voltajlarında PEM yakıt pili performansı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu bulmuşlardır [10].

### **3.2. Paralel Akış Alanı Tasarımı**

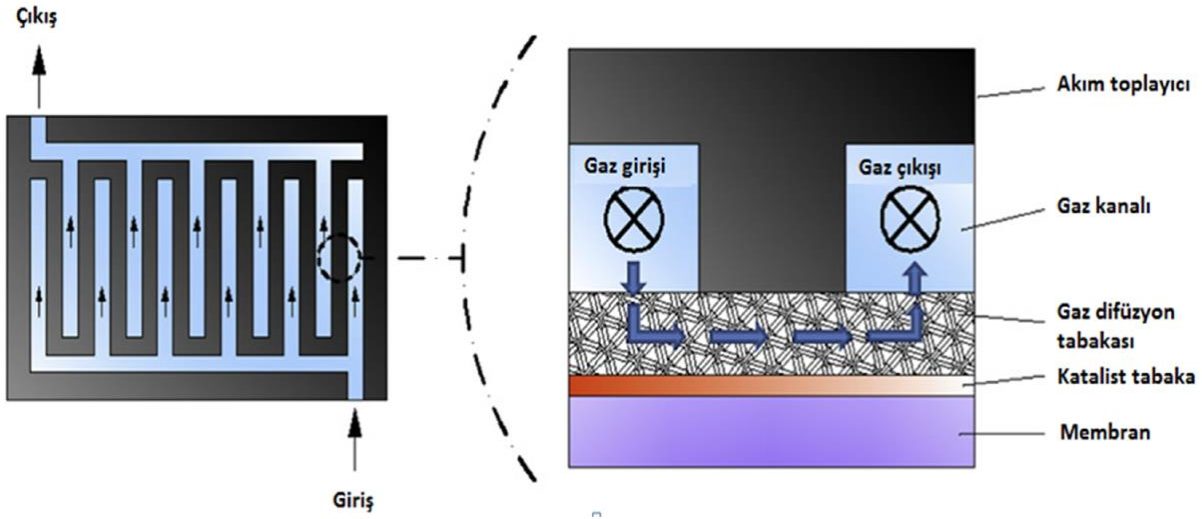
Paralel akış alanı tasarımında, giriş ve çıkış arasında basınç düşüşü azdır. Bunun sebebi ise reaktant gazların, reaksiyon sonucu oluşan suyun birikmesiyle daha az dirençli yolu tercih etmelerindedir. Yakıt pili sürekli çalıştırıldığında, su akış kanallarında birikir. Paralel akış alanı tasarımının dezavantajı, bir kanaldaki tıkanıklığın, hücre içerisinde bir ölü bölgeye neden olmasıdır. Her kanaldaki su miktarı değişebilir, bu da eşit olmayan gaz dağılımına yol açar. Paralel tasarımda akış kanallarının serpantin kanallara göre kısa olması daha dengeli akım yoğunluğu dağılımını sağlayabilir. Zehtabiyen-Rezaie ve arkadaşları, paralel akış alanı tasarımına bir dizi yakınsak farklı kanal yerleştirerek kesit alanının etkisini araştırmışlardır. Yakınsak kanalların komşu kanallar arasındaki basınç farkı nedeniyle iki farklı komşu kanalı beslediğini bildirmektedirler [11].

### **3.3. Yönlendirmesiz Akış Alanı Tasarımı**

Yönlendirmesiz akış alanı tasarımında akış kanalları girişten çıkışa kadar sürekli değildir. Akış kanalları ölü uçlu olup, reaktant gazların akışı gaz difüzyon tabakasından geçmeye zorlanır. Şekil 3'de görüldüğü gibi reaktant gazlar, zorlanmış taşınım etkisiyle reaksiyon sonucu oluşan suyun tahliyesini sağlamış olur [7]. Ancak bunun yanında reaktant gazların pompalanması için daha fazla güce ihtiyaç duyulacaktır.

Hu ve arkadaşları, yönlendirmesiz akış alanı tasarımının PEM yakıt pilinin performansı üzerindeki etkilerini değerlendirmişlerdir. Düz akış alanı tasarımına göre yönlendirmesiz akış alanı tasarımının katot tarafının oksijen yoğunluğunu arttırdığını ve gaz difüzyon tabakasındaki sıvı su içeriğini azalttığını bildirmişlerdir [12].

Cooper ve arkadaşları yönlendirmesiz akış alanı tasarımı için deneysel olarak kanal en boy oranını araştırmışlardır. Elde ettikleri sonuçlar parazitik pompa kayıplarını hesaba katarak en/boy oranı azaldıkça net güç yoğunluğunun arttığını göstermiştir [13].



Şekil 3. Yönlendirmesiz tip akış alanı tasarımı şematik ve kesit gösterimi

#### 4. Kanal Derinliği ve Genişliğinin Etkisi

Wang ve arkadaşları paralel ve yönlendirmesiz kanallarda katot tarafı akış kanalının genişlik-derinlik değişiminin hücre performansına etkisini incelemişlerdir. Hücre potansiyelinin 0,7 V değerinden büyük olduğu durumlarda akış kanalı genişlik-derinlik oranının hücre performansına çok az etkisi olduğunu, 0,7 V' dan daha küçük değerlerde ise performansta olan etkisini arttığını bildirmişlerdir [14]. Bu yöntemde kanal genişliği, derinliği ve uzunluğunun hücre performansına etkileri araştırılmıştır.

Shimlee ve arkadaşları serpantin akış kanalı tipi için kanal genişliği-uzunluğu-derinliğini değiştirerek, akım yoğunluğu, sıcaklık ve oluşan su gibi etkenlerin oluşturduğu gerilimleri incelemişlerdir. Sonuç olarak dar kanal-geniş kanal aralığı oranlarının yerleşik uygulamalar için daha yüksek performans gösterdiğini elde etmişlerdir [15]. Ferng ve arkadaşları, farklı kanal tasarımlarının PEM yakıt pillerinin performansı üzerindeki etkilerini araştırdılar. Kademeli derinlik tasarımı ile paralel akış alanı tasarımının, PEM yakıt pili performansını önemli ölçüde arttırdığını buldular [16]. Hsieh ve arkadaşları, serpantin akış alanı için 0.5 ile 2 arasında değişen en/boy oranı (yükseklik/genişlik) ile kanal genişliği ve iki kanal arası genişliğin PEM yakıt pili performansı üzerindeki etkisini deneysel olarak araştırmışlardır [17]. PEM yakıt hücresindeki kaburga konveksiyonunun etkisi Hyun ve arkadaşları tarafından da analiz edilmiştir [18]. Elde edilen sonuçlar, komşu akış kanalları arasındaki mesafenin kaburga (iki kanal arası mesafe) altı taşımını ve hücrenin performansını artırdığını göstermiştir.

Yapılan çalışmalardan da görülebileceği gibi kanal yapısında değişiklikler yaparak giriş ve çıkış arasındaki basınç düşüşü en aza indirilmeye ve hücre içerisindeki suyun tahliyesinin en iyi

şekilde yapılması için farklı çalışmalar yapılmıştır.

## 5 Kanal Geometrisinin Etkisi

Khazae, üçgen, dikdörtgen ve elips kanal kesit geometrilerine sahip serpantin yapıları PEM yakıt pilinin performansını deneysel ve sayısal olarak incelemiştir. Sonuç olarak polarizasyon ve akım yoğunluğu dağılımı eğrilerini vermiştir [19]. Maksimum hücre performansını dikdörtgen kanal kesitine sahip yakıt hücresinde elde etmiştir. Wang ve arkadaşları, dörtgen anot akış kanalı kesit geometrisine sahip PEM yakıt hücresinde katot akış kanalı kesit geometrisinin hücre performansına etkisini incelemek için, yakıt hücresini üç boyutlu olarak modellemişlerdir [20]. Dikdörtgen, üçgen, trapez ve yarım daire kesit geometrilili ve paralel akışlı kanal yapısına sahip yakıt hücresinin performansını incelemiştir. Yüksek hücre potansiyellerinde dört kanal kesit geometrisi için, hücre yaklaşık aynı performansı gösterdiğini belirtmişlerdir. Düşük çalışma gerilimlerinde ise en yüksek performans üçgen kanal kesit geometrisi, ikinci olarak yarım dairesel kanal kesit geometrisi, üçüncü olarak trapez kanal geometrisi ve en düşük performans ise dörtgen kanal geometrisi için elde etmişlerdir. Ahmed ve Sung, yapmış oldukları çalışmada, yüksek akım yoğunluklarında, kanal kesit geometrisinin ve bipolar plakanın omuz genişliğinin yakıt hücresinin performansına olan etkisini incelemek amacıyla tek hücreli ve düz akış kanallı yakıt hücresini üç boyutlu olarak modellemişlerdir [21]. Akış kanalı kesit geometrisi olarak, dikdörtgen, yamuk ve paralelkenar yapıya sahip geometrileri incelemiştir. Hücrenin kanal yüksekliği, kesit alanı ve reaksiyon alanı sabit olacak şekilde, dikdörtgen, yamuk ve paralelkenar kanal kesit geometrileri için analizler yapmışlardır. Elde ettikleri sonuçlar, maksimum hücre potansiyeli, dikdörtgen kesit alanına sahip hücrede, minimum hücre potansiyelini ise paralel kenarlı kesit alanına sahip hücrede oluşturmuştur. Yamuk kesit alanına sahip hücrede düzgün reaktant gazlar dağılımları ve akım yoğunluğu dağılımları elde etmişlerdir. Akım toplama plakasının omuz genişliğinin azalması ohmik (dirençsel) kayıpları arttırmıştır.

## 6. Sonuçlar

PEM yakıt pillerinde bipolar plakalar kimyasal reaksiyon sonucu oluşan akımın toplanması ve oluşan suyun tahliyesi, reaktant gazların katalizör yüzeyine homojen olarak dağılması, yakıt pili yığınının omurgasını oluşturması, üzerinde yer alan soğutucu kanallar vasıtasıyla yakıt pilinin soğutulması görevlerini yerine getirmektedir. Bipolar plakalar üzerindeki akış kanalları yakıt pili performansı açısından önemli bir yere sahiptir.

Bu çalışmada serpantin, paralel ve yönlendirmesiz akış alanı tasarımları hakkında yapılan çalışmalar ele alınmış, akış alanı, kanal uzunluğu ve kanal sayısı, kanal kesit geometrisi, kanal ve kaburga (komşu iki kanal arası mesafe) genişliği, kanal derinliği gibi geometrik ve fiziksel parametrelerin PEM yakıt pili performansına etkisi incelenmiştir. Bu çalışmaların birçoğunda deneysel çalışmaların pahalı olması sebebiyle sadece sayısal modelleme yolu ile performans ve akış analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar yapılan diğer çalışmalarla karşılaştırılarak doğrulanmaya çalışılmıştır.

## Kaynaklar

- [1] Hoogers G, Fuel Cell Technology Handbook, USA: CRC Press LLC; 2003.
- [2] Ding Y, Bi X, Wilkinson DP, Numerical Analysis on Performance of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. Chemical Engineering Science 2013;100:445-455.
- [3] Spiegel C, Designing and building fuel cells, New York: McGraw-Hill; (2007).
- [4] <https://challenge.tubitak.gov.tr>
- [5] Kahraman H, Çevik İ. PEM yakıt pillerinde kullanılacak metalik çift kutuplu plakanın geliştirilmesi, 6<sup>th</sup> International Advanced Technologies Symposium 2011; Elazığ, Turkey.
- [6] Kerkoub Y, Benzaoui A, Haddad F, K. Ziari Y. Channel to rib width ratio influence with various flow field designs on performance of PEM fuel cell. Energy Conversion and Management 2018;174:260–275.
- [7] Kahraman H, Çevik İ, PEM yakıt hücrelerindeki akış kanal tasarımlarının incelenmesi. Turkish Journal of Nature and Science 2014;32-40.
- [8] Shimpalee S, Van Zee JW, Numerical Studies on Rib & Channel Dimension of Flow Field on PEMFC Performance. International Journal of Hydrogen Energy 2006;80-102.
- [9] Wang XD, Duan YY, Yan WM, Peng XF, Local transport phenomena and cell performance of PEM fuel cells with various serpentine flow field designs. J Power Sources 2008;175:397–407.
- [10] Manso AP, Marzo FF, Garmendia MM, Barranco J, Lorenzo A. Numerical analysis of the influence of the channel cross-section aspect ratio on the performance of a PEM fuel cell with serpentine flow field design. Int. J Hydrogen Energy 2011;36:795–808.
- [11] Rezaie NZ, Arefian A, Kermani MJ, Noughabi AK, Abdollahzadeh M. Effect of flow field with converging and diverging channels on proton exchange membrane fuel cell performance. Energy Convers Manage 2017;15:231–44.
- [12] Hu M. Gu A. Wang M. Zhu X, Yu L. Three dimensional, two phase flow mathematical model for PEM fuel cell: part II. Analysis and discussion of the internal transport mechanisms. Energy Convers Manage 2004;45:1883–916.
- [13] Cooper NJ, Santa Maria AD, Becton MK, Park JW. Investigation of the performance improvement in decreasing aspect ratio interdigitated flow field PEMFCs. Energy Convers Manage 2017;136:307–17.
- [14] Wang XD, Duan YY, Yan WM, Peng XF. Effects of Flow Channel Geometry on Cell Performance for PEM Fuel Cells with Parallel and Interdigitated Flow Fields. Electrochemical Acta 2008;53:5334-5343,
- [15] Shimpalee S, Van Zee JW. Numerical Studies on Rib&Channel Dimension Of Flow-Field on PEMFC Performance. International Journal of Hydrogen Energy, 2006.
- [16] Ferng YM, Su A. A three-dimensional full-cell CFD model used to investigate the effects of different flow channel designs on PEMFC performance. Int. J. Hydrogen Energy 2007;32:4466–76.
- [17] Hsieh SS, Chu KM. Channel and rib geometric scale effects of flow field plates on the performance and transient thermal behavior of a micro-PEM fuel cell. J. Power Sources 2007;173:222–32.
- [18] Hyun NJ, Lee KJ, Sohn S, Kim CJ. Multi-pass serpentine flow-fields to enhance under-rib convection in polymer electrolyte membrane fuel cells: design and geometrical characterization. J. Power Sources 2009;188:14–23.

- [19] Khazae I., Experimental Investigation and Numerical Comparison of the Performance of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell at Different Channel Geometry. *Heat and Mass Transfer* 2015;51-8:1177-1188.
- [20] Khazae I, Ghazikhani M, Mohammadiun, M. Experimental and Thermodynamic Investigation of A Triangular Channel Geometry PEM Fuel Cell at Different Operating Conditions”, *Scientia Iranica* 2012;19-3:585-593.
- [21] Ahmed DH, Sung, HJ. Effects of Channel Geometrical Configuration and Shoulder With on PEMFC Performance at High Current Density. *Journal of Power Sources* 2006;162:327-339.

# PEM YAKIT HÜCRESİNİN EKSERJİ ANALİZİ

<sup>1</sup>Ahmet Berkan Aktaş, <sup>2</sup>Kemal Ermiş, <sup>1</sup>Oğuzhan Önder Mesta

<sup>1</sup>Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya  
<sup>2</sup>Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Teknoloji Fak. Makine Müh. Böl. Sakarya

## Özet

Fosil yakıtların dünya üzerinde sera etkisi, küresel ısınma gibi olumsuz etkilere neden olmasından dolayı, yeni alternatif enerji kaynaklarına ve bu kaynakların verimli kullanılabilmesi için ekserji analizine artan bir ilgi vardır. Bu etkilerin mümkün olduğunca azaltılması hatta ortadan kaldırılması dünyamızı daha da yaşanabilir bir hale getirir. Bu sebeple, fosil yakıtlı sistemler yerine neredeyse sıfır zararlı emisyonlu yeni alternatif enerji sistemi olan yakıt hücresi sistemleri geliştirilmiştir. Bunlardan biri Proton Değişim Membranı (PEM) yakıt hücresidir. PEM yakıt hücresinin önemli avantajları olmasına rağmen maliyet ve yakıt olarak kullanılan hidrojenin elde edilmesi ve depolanmasındaki zorluklar nedeniyle dezavantajları vardır. Bundan ötürü, bir PEM yakıt hücresinin verimi büyük bir önem taşır. Çünkü bir sistemin enerji verimliliği, sistemdeki en önemli parametredir. Ancak, enerji analizi her zaman bir sistemin enerjisinin iş yapabilme kapasitesini tam olarak göstermez. Sistemlerin gerçek çalışmalarını ve verimliliğini görebilmek için ekserji analizleri yapılır. PEM yakıt hücresinin verimliliğini arttırabilmek için sistemin kayıp enerjilerini görebilmek ve verimliliği arttırabilmek için ekserji analizi önemlidir. Bu çalışmada, farklı çalışma parametrelerinde PEM yakıt hücresinin ekserji analizine odaklanılmıştır. PEM yakıt hücresinin ekserji verimliliğini etkileyen birçok parametrenin varlığına ulaşılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** PEM, enerji, ekserji, ekserji analizi

## Abstract

In recent years, there has been an increasing interest in new alternative energy sources and exergy analysis for more efficient use of these sources, since fossil fuels have negative effects on the world, such as greenhouse effect and global warming. Reducing or even eliminating these effects as much as possible makes our world more livable. For this reason, instead of fossil fuel-based systems, fuel cell systems with almost zero harmful emissions have been developed. One of them is the Proton Exchange Membrane (PEM) fuel cell. Although the PEM fuel cell has important advantages, there are disadvantages due to the cost and some difficulties in obtaining and storing hydrogen used as fuel. For these reasons, the efficiency of a PEM fuel cell is of great importance. Because the energy efficiency of a system is the most important parameter in the system. However, energy analysis does not always fully demonstrate the capacity of a system's energy to operate. Exergy analysis is needed to see the real work and efficiency of the systems. In order to increase the efficiency of the PEM fuel cell, exergy analysis is important in order to see the loss energies of the system and increase the efficiency. In this study, we focused on exergy analysis of PEM fuel cell in different working parameters. Many parameters have been found to affect the exergy efficiency of the PEM fuel cell.

**Key words:** PEM, energy, exergy, exergy analysis



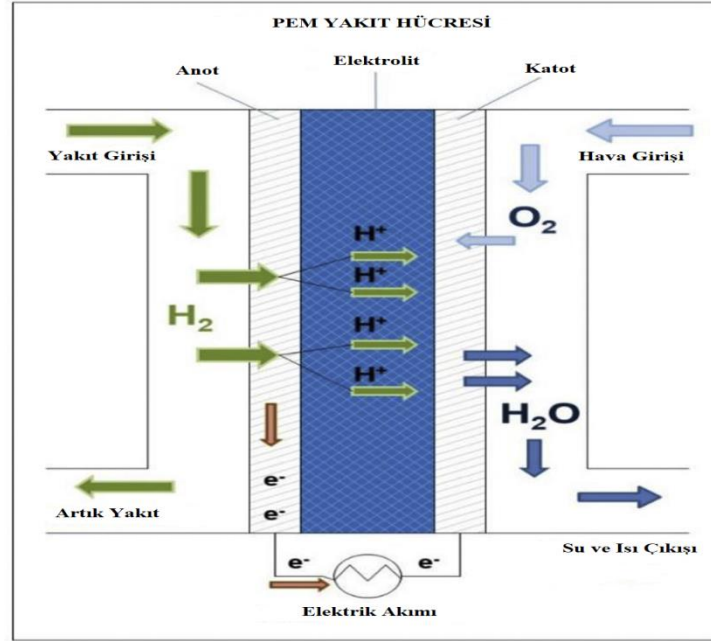
## 1. Giriş

Bugünlerde, alternatif enerji kaynaklarına olan ilgi, fosil yakıtların tükenmesi, küresel ısınma ve iklim değişikliği gibi sebeplerden dolayı hızla artmaktadır. Bazı araştırmacılar, uzun yıllardır yeni alternatif enerji kaynakları bulmaya odaklanmış olsa da, bazı araştırmacılar da yenilenebilir enerji gibi daha çevre dostu çözümlere odaklanmışlardır [1]. Ayrıca bir grup araştırmacı da petrol bazlı yakıtlarda hidrojen oranının zenginleştirmeyi amaçlayıp yakıt emisyonunu azaltmak üzere çalışmalarda bulunmuşlardır [2,3]. Lakin petrol bazlı enerji kaynakları (yakıtlar) gün geçtikçe azalmaktadır ve gelecek için de mevcut çözümler ve kaynaklar sürdürülebilir olmalıdır. Bu mevcut çözümlerden biri de Proton Değişim Membranlı (PEM) yakıt hücresi teknolojisidir. Uzun yıllardır gerek PEM yakıt hücreleri hakkında gerek diğer yakıt hücreleri hakkında birçok çalışma ve araştırma yapılmıştır [4,13]. Bu sistemler, otomobil, denizaltı, uzay aracı, lokomotif gibi bazı alanlarda uygulanmaktadır. PEM yakıt hücreleri petrol bazlı enerji kaynaklarından daha verimlidir ve çevre dostudur. Neredeyse sıfır emisyon oranı ve daha yüksek verim ile PEM yakıt hücreleri, petrol bazlı enerji kaynaklarından ön plana çıkar. PEM yakıt hücresi için enerji verimliliğinin önemi çok büyüktür. Yüksek maliyeti nedeniyle enerjinin yaklaşık olarak maksimum verimli ile kullanılması istenir.

## 2. PEM Yakıt Hücresi

PEM yakıt hücrelerinin temel bileşeni anot ve katot olmak üzere iki tane elektrot içerir. Bunlar birbirlerinden polimer membran elektrot ile ayrılmışlardır. Her iki elektrot bir kenarından ince platinyum katalizör tabakası ile örtülmüştür. Elektrotlar, katalizör ve membran ile birlikte membran elektrotu oluştururlar. Yakıt olarak kullanılan hidrojen yakıt hücresinin anot kenarından beslenir. Anotta platinyum katalizör varlığında serbest elektronlar ve protonlara ayrışır. Serbest elektronlar dış çevrimde kullanılırlar ve elektrik akımı formunda davranırlar. Protonlar polimer membran elektroliti geçerek katota doğru hareket ederler, katotta havadan gelen oksijen dış çevrimden gelen elektronlar ve protonlar saf su ve ısı oluşturmak üzere birleşirler. Bireysel yakıt hücreleri yaklaşık 0,6 volt güç üretirler, istenilen elektriksel güç miktarını karşılamak için yakıt hücreleri birleştirilirler.

PEM yakıt hücreleri hareketli parça içermemektedir ve bu sebeple aşınmazlar, oldukça sessiz çalışmakta ve herhangi atık ortaya çıkarmamaktadır. Verimlilikleri oldukça yüksektir (yaklaşık %50) ve hassas çalışma koşullarında (90 °C'ye ve 600 kPa'a kadar) çalışırlar. PEM yakıt hücreleri düşük güç seviyelerinde maksimum verimliliğe ulaşabilmektedirler ve verimlilik gücün arttırılmasıyla lineer olarak azalmaktadır. Proton değişim membran yakıt hücreleri, özellikle yüksek performanslı polimerlerin bulunmasından sonra; uzay çalışmalarında ve özel askeri sistemlerde uygulanmak amacıyla geliştirilmiştir. Proton değişim membran yakıt hücreleri düşük çalışma sıcaklığında yüksek verim elde edilmesi, sessiz çalışması ve saf suyun dışında herhangi bir atık ortaya çıkarmamasından dolayı en çok ilgi çeken yakıt hücresi türüdür. PEM Yakıt hücresinin şematik diyagramı Şekil-1' de verilmiştir.



Şekil-1. PEM Yakıt Hücresinin Şematik Diyagramı

Proton değişim membran yakıt hücrelerinin en önemli elemanı proton iletim özelliğine sahip polimer membrandır. Yakıt hücreleriyle ilgili yapılan çalışmaların başında polimerik membranların geliştirilmesi ile ilgili olan çalışmalar yer almaktadır. Günümüzde ticari olarak kullanılan membranların çeşitliliğinin az ve fiyatlarının yüksek olmasından dolayı alternatif membranların geliştirilmesi ile ilgili çalışmalar oldukça hızlanmıştır. Proton değişim membran yakıt hücrelerinde kullanılan membranların;

1. Proton geçirgen özellikte olması,
2. Su, yakıt (hidrojen veya metanol), oksijen ve havadaki diğer gazları geçirmemesi,
3. Mekanik dayanımının yüksek olması,
4. Uzun süreli kullanımda ısıl ve kimyasal direnci yüksek,
5. Teknolojik olarak yaygın bir şekilde kullanılabilmesi için emniyetli ve ucuz olması gerekmektedir.

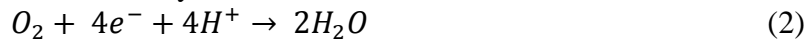
Proton değişim yakıt hücrelerinde kullanılan membranların yüksek verimle çalışabilmeleri için su ile tamamen doyurulmuş olmaları gerekmektedir. Yapılan çalışmalarda membranın tam doygun olduğu zaman yüksek iyonik iletkenliğe ulaşıldığı görülmektedir.

PEM Yakıt hücresindeki reaksiyonlar aşağıda belirtildiği gibidir:

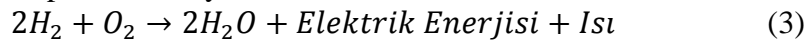
Anot Reaksiyonu:



Katot Reaksiyonu:



Toplam Reaksiyon:



### 3. Ekserji ve Ekserji Analizi

Ekserji ve ekserji analizi konusundan önce açıklanması gereken iki şey vardır. Bunlardan biri enerji diğeri ise enerji analizidir. Enerji, değişikliklere neden olma yeteneği olarak görülebilir. Ayrıca, enerji analizi termodinamiğin birinci yasasıdır ve enerjinin bir formdan diğereine değişebileceğini belirtir, ancak toplam enerji miktarı sabit kalır. Bu enerji var iken yok edilemez yok iken var edilemez [14]. Temel olarak, termodinamik, termodinamiğin birinci ve ikinci kanunları ile ilgili olan enerji ve entropi bilimi olarak tanımlanmaktadır. Ancak, enerji ve ekserji bilimi olarak tanımlanır. Bu onu termodinamik olarak daha doğru hale getirecektir, çünkü hem enerji hem de ekserji miktarları aynı birimlere sahiptir ve verimlilik hem enerji hem de ekserji bakış açılarından tanımlanabilir [15].

Ekserji, belirli bir durumda belirli miktarda enerjinin faydalı iş potansiyelidir. Ayrıca kullanılabilir enerji ya da kullanılabilirlik ya da maksimum faydalı iş olan iş potansiyeli olarak da adlandırılır [14]. Ekserji başka bir tanım, bir referans ortamı ile dengeye gelince, madde akışı, ısı veya iş akışı tarafından üretilebilecek maksimum iş miktarıdır [16].

Ekserji analizi, tüm sistemdeki parametrelerin veya bileşenlerin tamamı dikkate alınarak, termodinamiğin ikinci yasasına dayanan bir analizdir. Birinci termodinamik kanunu sistem verimi hakkında bilgi vermesine rağmen, bir sistemin gerçek verimi hem termodinamiğin birinci yasasını hem de termodinamiğin ikinci yasasını uygulayarak anlaşılabilir. Termodinamiğin birinci yasası sistem verimliliğinin miktarına odaklandığında, termodinamiğin ikinci yasası enerjinin nicelik kadar nitelik olduğunu beyan eder. Ekserji analizi, sistemdeki enerji kaynağı atıklarının yerlerini, nedenlerini ve büyüklüklerini ortaya koymaktadır. Bir yakıt hücresi sisteminin ekserji veya ekserjetik verimliliği, elektriksel çıkış gücünün ve gerçek ekserji oranıdır [17].

$$h_{ekserji} = \frac{\text{Elektriksel Çıkış Gücü}}{\text{Gerçek Güç}} \quad (4)$$

Denklem, PEM yakıt hücreleri için yeniden düzenlendiğinde aşığıdaki gibi olmaktadır:

$$h_{ekserji} = \frac{\text{Elektriksel Çıkış Gücü}}{(\text{ekserji})_R - (\text{ekserji})_P} \quad (5)$$

Bu çalışmada, PEM yakıt hücresinin ekserji analizlerinin geçmiş ve şimdiki çalışmaları üzerinde durulmuştur. Bu sistemin ekserji analizinin farklı çalışma parametrelerinde incelendiği görülmüştür. Hemen hemen her araştırma çalışma sıcaklığı ve basınç incelemesinden oluşur. Bunun yanında hava stokiometri, bağlı nem, gerilim, membran kalınlığı ve akım yoğunluğunun etkileri de incelenmiştir. Enerji analizinde PEM yakıt hücresinin daha iyi performans gösterdiği gibi ekserji analizinin yanı sıra sistemler için de incelenmesi gerekmektedir.

Çok sayıda termodinamik model vardır ve literatürde PEM yakıt hücrelerinin performans araştırması rapor edilmiştir. Bu araştırmalar iki kategoride sınıflandırılabilir: pratik [17-32] ve teorik [33-45]. Bu araştırma analizleri PEM yakıt hücreleri için incelenmiştir. Bu çalışmanın

temel amacı, PEM yakıt hücresine uygulanan ekserji analizine; membran kalınlığı, akım yoğunluğu, hava stokiyometri, bağıl nem, çalışma sıcaklığı ve basınç vb. gibi parametrelerin etkilerini incelemektir.

#### 4. PEM Yakıt Hücresinin Ekserji Analizi

Çalışmanın bu bölümünde PEM yakıt hücresinin ekserji analizi incelenmiştir. Tüm yakıt hücreleri PEM olmasına rağmen, güç çıkışları ve özellikleri çeşitlilik gösterir. Hanapi ve diğ. [27], 1 kW'lık bir PEM yakıt hücreli motor sistemi ile çalışan mini bir kentsel araca ekserji analizi yaptılar. Çalışma basıncı ve sıcaklığın PEM yakıt hücresinin ekserji verimliliği üzerindeki etkilerini değerlendirmek amacıyla incelenmiştir. Sonuçlar, çalışma basıncı ve sıcaklıktaki artışın, PEM yakıt hücresinin ekserji verimliliğini arttırdığını göstermektedir.

Kazim [26] hücre voltajı, hava stokiyometrisi çalışma sıcaklığı ve basınç gibi değişken çalışma koşullarında 10 kW'lık bir PEM yakıt hücresini araştırmıştır. Ekserji verimliliği daha yüksek çalışma basıncı ve sıcaklığa sahip olmaktan daha iyi olabilir. Anot ve katot arasında, yüksek basınç farkı, iki elektrot arasındaki elektro-ozmotik sürüklenme fenomenini iyileştirir. Ayrıca, hava stokiyometrisi değeri 2 ile 4 arasında ise, daha yüksek ekserjik verim elde edilmeli ve nispeten daha yüksek hücre gerilimleri elde edilmelidir.

Sevjidsuren ve diğ. [17], 1,2 kW Nexa yakıt hücresinin farklı sıcaklık, basınç ve hava stokiyometrisinde ekserji analizini gerçekleştirdiler. Yakıt hücresinin 4 hava stokiyometrik oranından daha az çalıştırılması gerektiği ve daha yüksek çalışma basıncı ve sıcaklık sayesinde yakıt hücresinin dışsal verimliliğinin arttırıldığı sonucuna varılmıştır.

Hussain ve diğ. [23], PEM yakıt hücresinin ekserji verimliliğinin çalışma sıcaklığı ve basıncı ile arttığını bildirdi. Ancak, hava stokiyometrisindeki artış ile sırasıyla 5 bar ekserji verimliliğinde belirgin bir artış gözlenmedi. Ekserji verimliliği 1 ve 3 anot stokiyometrisi için % 39'dan % 21'e ve % 12'den % 7'ye dalgalanır. Ancak sıcaklık, basınç ve hava stokiyometrisi için optimal parametrelerin sırasıyla 350 K, 5 bar ve 1 olduğu bulunmuştur. Optimum işletim parametrelerinde, ekserji verimliliği değerleri, akım yoğunluğunun 0,047'den 0,4 A/cm<sup>2</sup>'ye yükselmesiyle % 43,5 ile % 36,3 arasında değişmektedir. Mevcut yoğunluğun artması, ekserji verimliliğinin azalmasıyla sonuçlandı. Obara ve Tanno [21], sıcaklık farkına göre bölgesel dağılmış bir PEM yakıt hücresi sistemini araştırmış ve 263 K' den 313 K' ne kadar olan çevresel sıcaklık değişimleri sayesinde PEM yakıt hücresi sisteminin dışsal verimin %30 civarında iyileştirildiğini göstermiştir. Ye ve diğ. [29] iki yüksek sıcaklıkta PEM yakıt hücresi çalışmışlardır. Bunlardan biri doğrudan hidrojen, diğeri ise buhar metan reformu ile metan ile ateşlendi. Her iki sistem için ekserji analiz sonuçları, artan çalışma sıcaklığı ve basıncı ile PEM yakıt hücresinin geliştirilmiş ekserjetik verimliliğinin elde edilebildiğini göstermiştir. Diğeri etkileri göz önünde bulundurmadan sistem performansını artırmak için istifleme sıcaklığındaki artış etkili bir yöntemdir.

Leo ve diğ. [20] PEM yakıt hücresinin gücünün 1,2 A/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğuna kadar arttığını bildirmişlerdir. Bu noktadan sonra güç önemli ölçüde azaldı, çünkü dirençli yüklerin güç talebi

artan akım yoğunluğuyla başlıyor [19]. Bir diğer önemli parametre, PEM yakıt hücresinin yüksek performansı için membran kalınlığıdır. Ay ve ark. [22] sabit akım yoğunluğunda ve membran kalınlığında daha yüksek işletme basıncı ve sıcaklığı, termodinamik geri dönüşümsüzlüğü azaltır, bu da daha yüksek ekserji veriminin elde edilebileceği anlamına gelir. Ancak sabit çalışma sıcaklığında ve basınçta, daha yüksek ekserji verimliliği için, akım yoğunluğu ve membran kalınlığı mümkün olduğu kadar küçük olmalıdır. Mert ve diğ. [29] ekserjetik verimliliğin, basınçta %2,5 ila 4 atm, yaklaşık %5, sıcaklık 323 ila 353 K, yaklaşık % 8 ve membran kalınlığında %0,02 ila 0,005 mm, nemi %97'den 80'e düşürdüğünü bildirdi. Haghghi ve Sharifhassan [43], termodinamik geri dönüşümsüzlüğün işletme basıncındaki ve sıcaklığındaki artışla %10 kadar azaldığını, membran kalınlığında da azaldığını bulmuşlardır. Azalan geri dönüşümsüzlük artan ekserji verimliliği anlamına gelir. Çok amaçlı fonksiyonun optimum noktası, 0,49363 A/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda, 451,231 K sıcaklık, 2,5 atm basınç ve 0,016 cm membran kalınlığında elde edildi. Bu optimum çalışma noktasında geri dönüşümsüzlük ve ekserji verimliliği 0,2767 W/cm<sup>2</sup>, 0,1542 W/cm<sup>2</sup> ve 0,3545 olarak hesaplandı.

Song ve diğ. [25] ve Ishihara ve diğ. [28] PEM yakıt hücresi üzerindeki voltaj etkisi araştırıldı. Eskiden, PEM yakıt hücresindeki ekserji tahribi, artan hücre voltajı ile azaldı. PEM yakıt hücresi voltajı için maksimum ekserji verimliliği için yaklaşık 0,875 V ve verimlilik değeri %47,63'tür. Sonuncusu, dış enerji verimliliği, hücrenin çalışma sıcaklığı düşük (80 °C) olması nedeniyle yaklaşık 0,45 kaldı. Hücre geriliminin 0,5 veya daha yüksek olması için hücre voltajının 0,82 V' u geçmesi gerektiği gözlenmiştir. Li [18], ekserji verimliliğinin azaldığı anlamına gelen mevcut yoğunluğun yükseltilmesiyle ekserji imha oranının arttığını göstermiştir. Ekserji verimliliğinin % 45,2 olduğu tespit edildi. Ayrıca, pratik olarak incelenen PEM yakıt hücreleri, teorik olarak incelenen PEM yakıt hücreleri bulunmaktadır. Önceki araştırma bulgularına göre Miansari ve diğ. [33], bir PEM yakıt hücresinin yarı deneysel bir modelini oluşturdu ve daha yüksek performans ve daha yüksek ekserji verimliliği elde etmek için, işletme basıncı ve sıcaklık gibi bazı parametrelerin iyileştirilmesi gerektiği sonucuna vardılar. Hava stokiyometrisindeki artışın ekserji verimliliğindeki artış üzerinde dikkate değer bir etkisi yoktur. İlk araştırmalardan biri Amphlett tarafından yapılmıştır [34].

Ballard Mark IV katı polimer yakıt hücresindeki sonuçlara göre, çalışma sıcaklığını artırarak çıkış hücresi voltajı iyileştirildi. Ve akım yoğunluğunun yükseltilmesi, çıkış geriliminin azalmasıyla sonuçlandı.

Gimba ve diğ. [42] sıcaklık, anot ve katot basıncı, membran kalınlığı ve nem gibi çalışma parametrelerinin etkileri araştırıldı. Bir PEM yakıt hücresinin matematiksel bir modeli geliştirilmiştir. Yüksek sıcaklıkta, aşırı enerji değerleri (aktivasyon, omik ve konsantrasyon kayıpları) azalır ve bu da ekserji verimliliğinde artışa neden olur. Ayrıca, daha yüksek bir çalışma basıncına sahip olarak, PEM yakıt hücresinin ekserji verimliliği yükseltilebilir. Buna ek olarak, katot ve anot arasında, iki elektrot arasındaki elektro ozmotik sürüklenme olayını yükseltmek için yüksek basınç farkı önerilir. Sonuçlar ayrıca 150 mm'den yüksek membran kalınlığının hem hücrenin ekserji verimliliğine hem de yakıt hücresinin performansına zarar verdiğini gösterdi.

**Tablo-1.PEM Yakıt Hücresinin Ekserji Analizi**

Referanslar	PARAMETRELER						Sonuçlar
	Sıcaklık	Basınç	Akım Yoğunluğu	Bağıl Nem	Stokiyometri	Membran Kalınlığı	
[17]	X	X	X	X	X	-	Yakıt hücresinin 4 hava stokiyometrik oranından daha az çalışması gerektiği ve çalışma sıcaklığının 25 ° C'den 72 ° C'ye yükselmesinin ekserjetik verimi artırdığı sonucuna varılmıştır.
[18]	-	-	X	-	-	-	Ekserji veriminin azaldığı anlamına gelen mevcut yoğunluğun artmasıyla birlikte ekserji- imha oranı artmıştır.
[19]	X	X	-	-	X	-	Ekserji verimliliği, 1 atm'den 4 atm'a kadar artan basınçla artar, ekserji verimliliğini yaklaşık % 20'den yaklaşık % 30'a ve sıcaklığa yükseltir, ancak anot stokiyometrisi yükselterek azalır.
[20]	-	-	X	-	-	-	PEM yakıt hücresinin gücü, 1.2 (A / cm2) akım yoğunluğuna kadar artırılmıştır.
[21]	X	-	-	-	-	-	Bölgesel sıcaklık artışı ile birlikte bölgesel dağılıma bağlı PEM yakıt hücresi sisteminin ekserji verimliliği % 30 civarında iyileştirildi.
[22]	X	X	X	-	-	X	Sabit akım yoğunluğu ve membran kalınlığında daha yüksek çalışma basıncı (3 atm - 5 atm) ve sıcaklık (323 K - 353 K) ekserji verimini artırır. Ancak sabit çalışma basıncı ve sıcaklığında, yüksek akım yoğunluğu ve membran kalınlığı (0,016 cm - 0,018 cm) ekserji verimliliğini azaltır.
[23]	X	X	-	-	X	-	PEM yakıt hücresinin ekserji verimliliği çalışma sıcaklığı (65 C - 85 C) ve basınç (2 atm - 5 atm) ile artar. Ancak, hava stokiyometrisindeki artışla birlikte ekserji verimliliğinde kayda değer bir artış görülmemiştir.
[24]	X	X	-	X	X	X	Sonuçlar, ekserji verimliliğinin sıcaklık, basınç, nem artışı, membran kalınlığında azalma, anot stokiyometrisi ve katot stokiyometrisi ile arttığına işaret etmektedir.
[26]	X	X	-	-	X	-	Dışsal verimlilik, daha yüksek çalışma basıncı ve sıcaklığa, hücre voltajlarına sahip olmaktan daha iyi olabilir.
[29]	X	X	-	X	-	-	Ekserji analiz sonuçları, çalışma sıcaklığının artması, basıncın, yakıt hücresinin ekserji verimliliğini artırdığını göstermiştir.
[33]	X	X	-	-	X	-	Yakıt hücresinde, daha yüksek performans ve dışsal verim elde etmek için çalışma basıncı ve sıcaklık gibi bazı parametreler iyileştirilebilir.
[34]	X	-	X	-	-	-	Çalışma sıcaklığının artırılmasıyla çıkış hücresi voltajı iyileştirildi. Ve akım yoğunluğunun yükseltilmesi, çıkış geriliminin azalmasıyla sonuçlandı.
[42]	X	X	X	X	-	X	Ekserji verimliliği, daha yüksek çalışma basıncı ve katot ile anot arasındaki yüksek basınç farkı ile iyileştirilebilir.
[43]	X	X	X	-	-	X	Termodinamik geri döndürülemezlik, çalışma sıcaklığı ve basıncındaki artışla azalmıştır.

## 5. Sonuçlar

PEM yakıt hücrelerinin geçmişteki ve şimdiki çalışmaları gözden geçirildi ve sıcaklık, basınç, akım yoğunluğu, bağıl nem, membran kalınlığı, stokiyometri vb. gibi bazı işletme

parametrelerinin ekserji verimleri için benzersiz bir öneme sahip olduğu bulundu. Tablo 1, incelenen parametrelerin ekserji verimliliği sonuçlarının özetinin ve ekserji verimliliğinin önemli parametrelerini içerdiğini göstermektedir.

1. Çalışma sıcaklığını artırarak daha iyi performans elde edilebilir. Arttırılmış sıcaklık sayesinde, sistem aşırı kapasiteleri (aktivasyon, omik, konsantrasyon kayıpları) sistemin ekserji verimliliğini artırır ve azaltır.
2. Çalışma basıncının arttırılması daha yüksek ekserji verimliliği sağlar. Anot ve katot elektrotları arasındaki daha yüksek basınç farkı, sistemin ekserji verimliliğini ve aynı zamanda daha yüksek işletme basıncını artırır. İki elektrot arasındaki basınç farkı elektro-osmotik sürüklenmeye neden olur. Böylece yüksek basınç farkı bu sürtüşmeyi iyileştirir ve bu da sistem ekserji verimliliğinin arttırılması anlamına gelir.
3. Daha yüksek ekserji verimliliği, 2 ile 4 arasında etkili bir şekilde ayarlanmış hava stokiyometrisi aralığı ile daha yüksek performans ve daha yüksek performans sağlanabilir.
4. Mevcut yoğunluğun arttırılmasının ekserji verimliliğini arttırmasına rağmen, çok fazla artışın performans azalmasına neden olduğu sonucuna varıldı. Çünkü artan akım yoğunluğunda, parazit yükler nedeniyle brüt yığın gücü ve net sistem gücü arasındaki fark artar. Ekserji verimliliğini arttırmak için nihai değer yaklaşık  $1,0 \text{ A/cm}^2$
5. Nemlendirme, PEM yakıt hücresi zarı için büyük öneme sahiptir. Düşük nem, zarın kurummasına neden olur ve yüksek nem, tıkanmaya neden olabilir. Bunların her ikisi de sistemin ekserji verimliliğini düşürmekle sonuçlanır.
6. Membran kalınlığının arttırılması, PEM yakıt hücresi performansı üzerinde kötü bir etkiye sahiptir. Omik kayıplar artan membran kalınlığı ile arttıkça, artan membran kalınlığı, PEM yakıt hücresinin performansını azaltır. Bu kayıplar iki nedenden ötürü meydana gelir. Bunlardan biri elektrotların elektrik direnci ve diğeri elektrolit içindeki iyonların akışına karşı dirençtir.
7. Sonuç olarak, daha yüksek ekserji verimliliği ve daha iyi performans için daha yüksek çalışma sıcaklığı ve basıncı, daha düşük membran kalınlığı, etkin şekilde ayarlanmış hava stokiyometrisi ve akım yoğunluğu ve bağıl neme ihtiyaç vardır.

## Kaynaklar

- [1] Serin H, Yıldızhan S. Influence of the compression ratio on the performance and emission characteristics of a vcr diesel engine fueled with alcohol blended fuels. Eur Mech Sci 2017;1:39-46..
- [2] Tüccar G, Uludamar E. Emission and engine performance analysis of a diesel engine using hydrogen enriched pomegranate seed oil biodiesel. Int J Hydrogen Energy 2018;43: 18014-18019.
- [3] Serin H, Yıldızhan S, . Hydrogen addition to tea seed oil biodiesel: performance and emission characteristics. Int J Hydrogen Energy 2018;43:18020-18027.
- [4] Calık A, Yıldırım S, Tosun E. Estimation of crack propagation in polymer electrolyte membrane fuel cell under vibration conditions. Int J Hydrogen Energy 2017;42:23347-23351.

- [5] Esfeh HK, Hamid MKA. Temperature effect on proton exchange membrane fuel cell performance Part II: parametric study. *Energy Procedia* 2014;61:2617-2620.
- [6] Ko D, Doh S, Park HS, Kim MH. Investigation of the effect of operating pressure on the performance of proton Exchange membrane fuel cell: in the aspect of water distribution. *Renew Energy* 2018;115:896-907.
- [7] Kim S, Hong I. Effects of humidity and temperature on a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) stack. *J Ind Eng Chem* 2008;14:357e64.
- [8] Santarelli MG, Torchio MF. Experimental analysis of the effects of the operating variables on the performance of a single PEMFC. *Energy Convers Manag* 2007;48:40-51. [9] Amirinejad M, Rowshanzamir S, Eikani MH. Effects of operating parameters on performance of a proton Exchange membrane fuel cell. *J Power Sources* 2006;161:872-875.
- [10] Benmouiza K, Cheknane A. Analysis of proton Exchange membrane fuel cells voltage drops for different operating parameters. *Int J Hydrogen Energy* 2018;43:3512-3519.
- [11] Qin Y, Du Q, Fan M, Chang Y, Yin Y. Study on the operating pressure effect on the performance of a proton Exchange membrane fuel cell power system. *Energy Convers Manag* 2017;142:357-365.
- [12] Oguz AE. Hydrogen fuel cells and PEM fuel cell analysis. Gazi University; 2006.
- [13] Rabbani RA, Rokni M. Dynamic performance of a PEM fuel cell system. Technical University of Denmark; 2013.
- [14] Cengel Y, Boles MA. *Thermodynamics: an engineering approach*. 5th ed. McGraw-Hill; 2015.
- [15] Dincer I, Ratlamwala TAH. Importance of exergy for analysis, improvement, design, and assessment. *Wiley Interdiscip Rev Energy Environ* 2013;2:335-349.
- [16] Dincer I, Rosen MA. *Exergy - energy, environment and sustainable development*. 2007.
- [17] Sevjidsuren G, Uyanga E, Bumaa B, Temujin E, Altantsog P, Sang D. Exergy analysis of 1.2 kW Nexa™ fuel cell module. *Clean Energy Better Environ* 2012:3-18.
- [18] Li YZ. Thermodynamic analysis of polymer-electrolytemembrane fuel-cell performance under varying cooling conditions. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37:10798-1806.
- [19] Yilanci A, Dincer I, Ozturk HK. Performance analysis of a PEM fuel cell unit in a solar-hydrogen system. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33:7538-7552.
- [20] Leo TJ, Durango JA, Navarro E. Exergy analysis of PEM fuel cells for marine applications. *Energy* 2010;35:1164e71. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2009.06.010>.
- [21] Obara S, Tanno I. Exergy analysis of a regional-distributed PEM fuel cell system. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33:2300e10. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.02.036>.
- [22] Ay M, Midilli A, Dincer I. Exergetic performance analysis of a PEM fuel cell. *Int J Energy Res* 2006;30:307-321.
- [23] Hussain MM, Baschuk JJ, Li X, Dincer I. Thermodynamic analysis of a PEM fuel cell power system. *Int J Therm Sci* 2005;44:903-911.
- [24] Mert SO, Dincer I, Ozcelik Z. Performance investigation of a transportation PEM fuel cell system. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37:623-633
- [25] Song S, Douvartzides S, Tsiakaras P. Exergy analysis of an ethanol fuelled proton exchange membrane (PEM) fuel cell system for automobile applications. *J Power Sources* 2005;145:502-514.



- [26] Kazim A. Exergy analysis of a PEM fuel cell at variable operating conditions. *Energy Convers Manag* 2004;45:1949-1961
- [27] Hanapi S, Tijani AS, Rahim AHA, Mohamed WANW. Exergy efficiency profile of A 1kW open cathode fuel cell with pressure and temperature variations. *Energy Procedia* 2015;79:82-89.
- [28] Ishihara A, Mitsushima S, Kamiya N, Ota K. Exergy analysis of polymer electrolyte fuel cell systems using methanol. *J Power Sources* 2004;126:34-40
- [29] Ye L, Jiao K, Du Q, Yin Y. Exergy analysis of high-temperature proton exchange membrane fuel cell systems. *Int J Green Energy* 2015;12:917-929.
- [30] Saidi MH, Ehyaei MA, Abbasi A. Optimization of a combined heat and power PEFC by exergy analysis. *J Power Sources* 2005;143:179-184.
- [31] Ratlamwala TAH. Thermodynamic analysis of integrated fuel cell and solar energy systems. American University of Sharjah; 2011.
- [32] Arslan A. Energy and exergy analysis of naturalgas feed PEM fuel cell system. Gebze Technical University; 2010.
- [33] Miansari M, Sedighi K, Amidpour M, Alizadeh E, Miansari M. Experimental and thermodynamic approach on proton exchange membrane fuel cell performance. *J Power Sources* 2009;190:356-361.
- [34] Amphlett JC. Performance modeling of the Ballard Mark IV solid polymer electrolyte fuel cell. *J Electrochem Soc* 1995;142:9.
- [35] Cownden R, Nahon M, RosenMA. Exergy analysis of a fuel cell power system for transportation applications. *Exergy* 2001;1:112-121
- [36] Chang H, Wan Z, Zheng Y, Chen X, Shu S, Tu Z, et al. Energy and exergy-based working fluid selection and performance analysis of a high-temperature PEMFC-based micro combined cooling heating and power system. *Appl Energy* 2017;204:446-458.
- [37] Xie D, Wang Z, Jin L, Zhang Y. Energy and exergy analysis of a fuel cell based micro combined heat and power cogeneration system. *Energy Build* 2012;50:266-272.
- [38] Nguyen HQ, Aris AM, Shabani B. PEM fuel cell heat recovery for preheating inlet air in standalone solar-hydrogen systems for telecommunication applications: an exergy analysis. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41:2987-3003.
- [39] Barelli L, Bidini G, Gallorini F, Ottaviano A. An energetic exergetic analysis of a residential CHP system based on PEM fuel cell. *Appl Energy* 2011;88:4334-4342.
- [40] Barelli L, Bidini G, Gallorini F, Ottaviano A. An energetic exergetic comparison between PEMFC and SOFC-based micro-CHP systems. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:3206-3214.
- [41] Campanari S, Macchi E, Manzolini G. Innovative membrane reformer for hydrogen production applied to PEM microcogeneration: simulation model and thermodynamic analysis. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33:1361-1373.
- [42] Gimba ID, Abdulkareem AS, Jimoh A, Afolabi AS. Theoretical energy and exergy analyses of proton exchange membrane fuel cell by computer simulation. *J Appl Chem* 2015.
- [43] Haghghi M, Sharifhassan F. Exergy analysis and optimization of a high temperature proton exchange membrane fuel cell using genetic algorithm. *Case Stud Therm Eng* 2016;8:207-217.

- [44] Baniasadi E, Toghyani S, Afshari E. Exergetic and exergoeconomic evaluation of a trigeneration system based on natural gas-PEM fuel cell. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:5327-5339.
- [45] Nami H, Akrami E. Analysis of a gas turbine based hybrid system by utilizing energy, exergy and exergoeconomic methodologies for steam, power and hydrogen production. *Energy Convers Manag* 2017;143:326-337.

# YAKIT PİLİNİN EVSEL VE TİCARİ BİNALARDA UYGULAMALARI

<sup>1</sup>Kemal Ermiş ve <sup>\*2</sup>Sefa Bacak

<sup>1</sup>Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Teknoloji Fak. Makine Müh. Böl., Sakarya

<sup>\*2</sup>Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Makine Mühendisliği, Sakarya

## Özet

Son yıllarda yenilenebilir enerji kaynaklarına olan talebin gittikçe artması, hidrojen enerjisi ile çalışan yakıt pillerinin önemini de arttırmıştır. Yakıt pilleri hem çevresel zararlı etkilerinin olmaması, hem de yüksek verimli enerji sistemleri kurulabilmesine imkân sağladıkları için tercih edilen bir yenilenebilir enerji teknolojileridir. Yakıt pillerinin konutlarda hem elektrik üretimi, hem de ısınma amaçlı olarak kullanımının önemi giderek artmaktadır. Bu çalışmada yakıt pillerinin yapısı ve temel çalışma prensibi kısaca açıklanarak, bir yakıt pili sistem tasarımının nasıl yapıldığı araştırılmıştır. Konut uygulamalarında kullanılan kombine ısı ve güç sistemleri ve güç düzenleme sistemleri incelenmiştir.

**Anahtar sözcükler:** Yakıt pili, Konut uygulamaları, Kombine ısı-güç sistemleri

## Abstract

The increasing demand for renewable energy sources in recent years has also increased the importance of fuel cells that work with hydrogen energy. Fuel cells are the preferred renewable energy technologies because they are both free from environmental harmful effects and they enable high-efficiency energy systems to be installed. The importance of using fuel cells for both electricity generation and heating purposes in residential areas is increasing. In this study, the structure and basic working principle of fuel cells are explained briefly and how to design a fuel cell system is investigated. Combined heat and power systems and power regulation systems used in residential applications were investigated.

**Key words:** Fuel cell, residential applications, Combined heat-power systems

## 1. Giriş

Yakıt pili sistemleri hem yüksek kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürme oranı sayesinde yüksek verime sahiptirler, hem de çevresel zararlı etkileri yoktur. Küçük güçlere olan talebin giderek artması nedeniyle, yakıt pili sistemleri yerinde üretim için güç kaynağı olarak kullanılmaya başlanmıştır. Yenilenebilir enerji kaynaklarının uzun süreli kullanımında, yakıt pili sistemleri yardımcı kaynak olarak kullanılabilirler.

Bir yakıt pili sisteminin performansını karakterize eden başlıca iki parametre vardır. Birincisi ve en önemlisi verimdir. Bu parametrenin bulunması kolaydır. İkinci parametre ise, hem tüm sistemin hem de yığının performansındaki düşüştür. Bu iki parametre, yakıt pili sistemlerinin yatırım kazancı açısından diğer mevcut teknik çözümler ile karşılaştırılmasında dikkate alınması gereken en önemli parametrelerdir [1].

Normal şartlarda hidrojen ile çalışan yakıt pilleri ile doğal gazdan hidrojen üreten yakıt işleyiciler birleştirilerek, yakıt pili sistemleri tasarlanmıştır. Yakıt işleyiciler kısmi yükteki çalışmalarda daha düşük verim sağlarlar, başlangıçta ön ısıtmaya ihtiyaç duyarlar ve değişken taleplere hızlı cevap veremezler. Gelecekte dağıtım şebekeleri tarafından konutlara hidrojen sağlanması durumunda, yakıt pillerinin konutlarda doğrudan kullanımı yaygınlaşacaktır [2].

Krist ve Wright (2004), evsel uygulamalar için katı oksit yakıt pillinin kullanılabilirliğini tartışarak, bu tip yakıt pillerinin, proton değişim membranlı yakıt pillerine göre avantaj ve dezavantajlarını ifade ettiler. Sonuç olarak, katı oksit yakıt pillerinin, proton değişim membranlı yakıt pillerine göre elektriksel dönüşüm verimliliğinin daha yüksek, nemlendirme ve CO<sub>2</sub> problemi olmasından dolayı evsel uygulamalar için daha uygun olduğunu belirttiler. Yakıt pillerinin diğer bilinen enerji üretim sistemlerine göre en önemli avantajı verimliliklerinin yüksek olmasıdır. Bununla ilgili olarak yakıt pilleri ve ısı motorlarının potansiyel performanslarının karşılaştırılması Wright (2004) tarafından yapılmıştır.

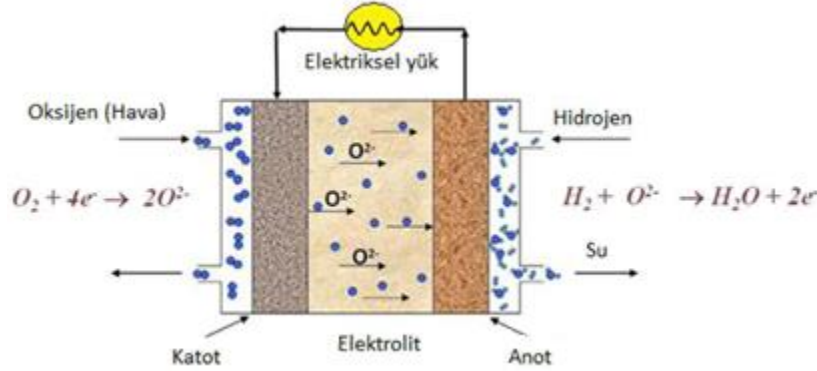
## 2. Yakıt Pili Yapısı ve Çalışma Prensipleri

Yakıt hücreleri; temiz, çevreye zarar vermeyen ve yüksek verime sahip dönüşüm teknolojileridir. Hidrojen ve oksijen arasındaki elektrokimyasal reaksiyon ile elde edilen ve yüksek verimlere ulaşabilen yakıt hücreleri, elektrokimyasal piller olarak da bilinirler. Yakıt hücreleri, yakıtın kimyasal enerjisini elektrolit sistemde devamlı olarak elektrik enerjisine çevirirler. Bir buhar kazanı veya türbin kullanılmadan, sadece kimyasal madde kullanılarak elektrik enerjisi üretilir. Atık olarak su ve ısı elde edilmesi ve özellikle minimum seviyedeki emisyonları yakıt hücrelerini avantajlı kılar [3].

Yakıt pillerinde, yenilenebilir enerji kaynağından (Güneş, rüzgâr vb.) alınan enerji ile hidrojen üretimi mümkündür. Hidrojen, yakıt pilinde havadaki oksijen ile birleşerek atık olarak su oluşturur. Tepkime ekzotermik olup ısı açığa çıkar. Ancak oluşan ısı çok yüksek değerde olmadığında, bu ısı su ile birlikte yakıt pili dışına atılır.

Prensip olarak bir yakıt pili batarya işlevi görür. Bir bataryadan farkı ise, gücünde zayıflama olmaması, şarj gerektirmemesi, sessiz ve verimli çalışmasıdır. Yakıt sağlandığı müddetçe yakıt pili elektrik formunda enerji ve ısı, su/su buharı (yakıt olarak saf hidrojen kullanıldığı sürece) üretir. Tipik bir yakıt pili basitçe elektrot olarak görev yapan iki parça arasına sıkıştırılmış iki karbon plakadan oluşmuştur. Bu iki uç, elektrot tabaka içerisinde oksijen ve hidrojeni dağıtmak için kanallara sahiptirler. Protonlar, anottan katoda elektrolitten geçerek gider ve oksijenle su oluşturur. Elektronlar ise anottan katoda geçerken elektrik üretirler. Bu sırada elektrik enerjisinin yanı sıra ısı ve su üretilir. Bu nedenle yakıt pilleri sıfır emisyonlu motorlar olarak da adlandırılırlar.

Kullanılacak yakıt, yakıt pilinin anoduna, oksijen (ya da hava) ise yakıt pilinin katoduna verilir. Bir katalizörün işlemi kuvvetlendirmesiyle yakıt, proton ve elektronlara ayrıştırılır. Proton ve elektronlar yakıt pilinin içinde katoda doğru ayrı rotalardan gider. Proton elektrolitin içinden geçer. Elektronlar dış devrede farklı bir yol izleyerek katoda dönüp oksijen ile birleşip su molekülüne dönmeden önce faydalanılabilir bir elektrik enerjisi üretirler. Şekil 1’de, bir yakıt pilinin genel yapısı gösterilmiştir.



Şekil 1. Yakıt pilinin genel yapısı

Yakıt pilleri kimyasal enerjiyi bir elektrolitin varlığında, ekzotermik bir reaksiyon ile elektrik enerjisine çeviren elektrokimyasal cihazlardır. Bir yakıt pili en temel olarak anot, katot ve elektrolitten oluşur. Yakıt pilinde gaz fazındaki yakıt (hidrojen) anot tarafından, oksitleyici gaz (oksijen veya hava) ise katot tarafından beslenir. Bunun sonucunda elektrolit üzerinden iyon akışı olurken anottan katoda doğru ise elektron akışı olur ve ısı açığa çıkar.

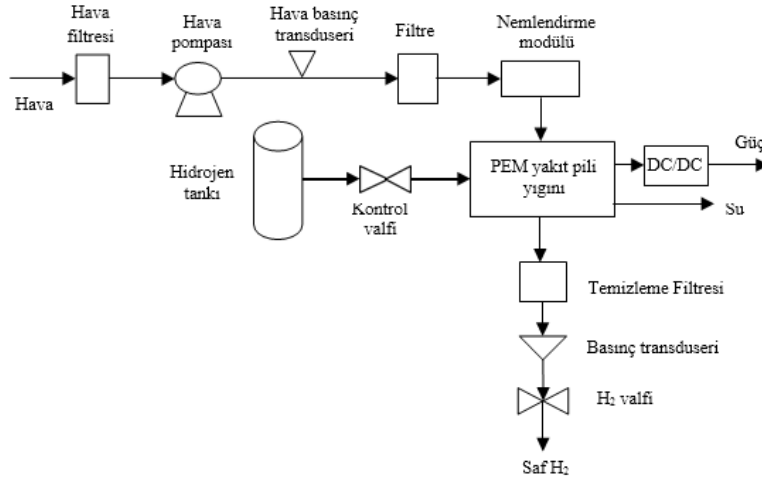
### 3. Yakıt Pili Sistem Tasarımı

Bir yakıt pili sistem tasarımı yapılırken, yakıt pilinin performansı, hidrojen ve oksijen akışı, suyun taşınması ve çıkış gerilimi ve harici teçhizat bileşenleri kullanılarak optimize edilmelidir. Yakıt pili sistemleri yapılacak uygulamaya ve arzu edilen sistem verimine bağlı olarak çok karmaşık olabilecekleri gibi, çok basit bir yapıda da tasarlanabilirler. Şekil 2’de basit bir PEM (Proton değişim membranlı) yakıt pili sistemi gösterilmiştir. Genellikle daha büyük boyuttaki yakıt pili yığınları, daha kompleks yakıt pili tesisi alt sistemlerinden oluşur. Yeni sistemler oluşturularak daha verimli yakıt pili sistem tasarımları yapılabilir.

Şekil 2’de görüldüğü gibi, yakıt pili sistem bileşenlerinin büyük kısmı, hava ve hidrojen akışını yakıt pili yığınının içine ve dışına yaymak için kullanılırlar. Hava akışına uygun olan yakıt pili sistemi temizleme özelliğine sahip bir filtre, nemlendirici modül ve bir basınç transdüseriden oluşur. Ayrıca yakıt pili yığınının içine yeterli havayı temin etmek için bir pompa vardır. Hidrojen yakıt pili yığınının içine basınçlı bir tank kullanılarak aktarılır.

Bu sistemin içerisine akış oranını gözlemlemek için bir kütle akış kontrolörü kurulmalıdır. Sistemin dışına çıkan hidrojen ve su boşaltılır, basınç ise sistemden çıkmadan önce gözlemlenir. Yakıt pili sistemleri boyutlarının artmasıyla daha karmaşık bir yapıya sahip olurlar. Sıcaklık, basınç, su ve ısı problemleri ortaya çıkar ve bu parametrelerin daha dikkatli bir şekilde gözlenmesi gerekir. Ayrıca elektrik gücü ve ısı için, karbon temelli bir yakıttan hidrojen elde edilecekse, yakıt işleme ünitesi ve gaz temizleme ünitesi gerekli olabilir. Isı değiştiriciler, pompalar, fanlar, havalandırıcılar, kompresörler, elektrik güç dönüştürücüleri, konvektörler, şartlandırıcılar, su idare cihazı ve kontrol sistemlerini içeren diğer ilave bileşenler, bir yakıt pili tesisinde bulunabilecek diğer elemanlardır.

Şekil 2, sadece birkaç sensör ve basınç transdüseri içermektedir. Tamamıyla geliştirilmiş bir kontrol sistemi ısı çiftleri, basınç termodüserleri, metanol/hidrojen sensörleri ve bir data alma programı kullanarak dataları kontrol eden ve ölçen kütle akış kontrolöründen oluşacaktır. Yakıt pillerinin tasarımı, modellenmesi ve geliştirilmesi için, yakıt pili katalizörü, membranlar ve akış alan tabakaları çok önemlidir. Ancak yığın optimizasyonu da bunlara eşit derecede önemlidir [4].



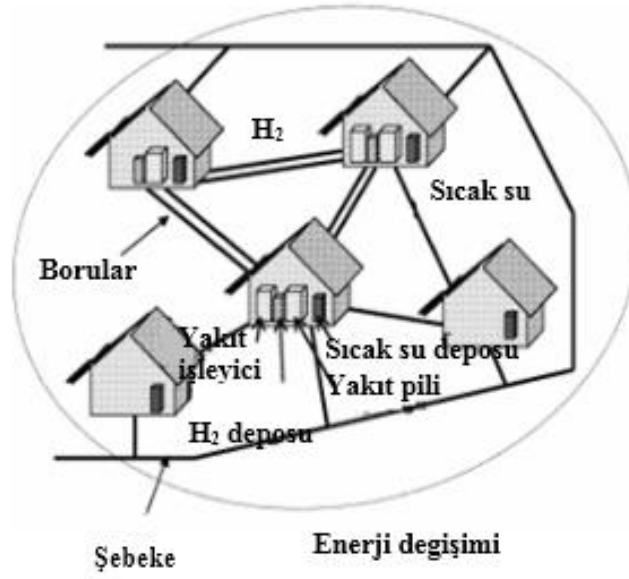
Şekil 2. Basit bir PEM yakıt pili sistemi [4]

#### 4. Yakıt Pili Konutsal Uygulamaları

Birkaç konut için kurulan yakıt pillerinden üretilen elektrik, bir şebeke ile bağlantılı olarak kullanılabilir. Şekil 3’de görüldüğü gibi, yakıt pilleri şebekeye bağlıdır. Bu durum aslında, yakıt

pilllerinin konutlar arasında paylaştırıldığı anlamına gelir. Konutlar genellikle değişik enerji taleplerine sahiptirler. Elektrik taleplerinin yük faktörleri genellikle düşüktür. Çünkü mikrodalga vb. cihazların kullanımı ile, sadece kısa periyot içinde tepe değerde talebe sahiptirler. Tepe değerdeki taleplerden daha fazla veya eşit kapasitelere sahip olan yakıt pillerini kurmak ekonomik olarak doğru değildir. Diğer taraftan yakıt pillerinin sadece temel yükleri karşıladığı ve tepe değerdeki yüklerin ise şebekeye bağlı olduğunu düşünmek de mantıklı değildir. Yakıt pillerinin konutlar arasında paylaştırılması ve müşterek çalıştırılması çözümlerden biri olarak düşünülebilir.

Güç yoğunluğu evlere bağlı olarak genellikle farklı zamanlarda meydana gelir. Evlerin kombine yüklerinin maksimum değeri, her bir evin pik yük değerinin toplamından daha küçüktür. Bu nedenle, bütün evlerin yükleri birleşik kabul edilerek, bir tüketicinin yükü gibi düşünülebilir. Yakıt pillerinden açığa çıkan ısı geri kazanılmalıdır ve toplam enerji verimini arttırmak için kullanılmalıdır. Yakıt pillerinin ısı değiştiricilerinden elde edilen sıcak su öncelikli olarak yakıt pillerinin kurulduğu evlerde kullanılmalıdır. Aksi durumda sıcak su diğer evlere verilmelidir. Böylece toplam verim artırılabilir [2].

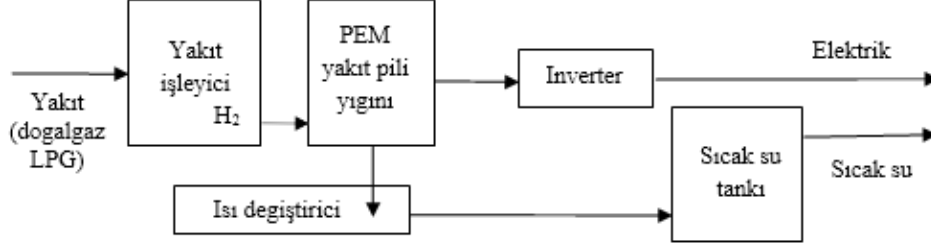


Şekil 3. Konutlar için önerilen örnek bir enerji ağı [2]

#### 4.1 Kombine ısı ve güç sistemleri

Kombine ısı ve güç sistemleri otellerde, alışveriş ve iş merkezlerinde ve büyük binalarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Kombine ısı ve güç sistemleri, şebekeden bağımsız olarak doğalgaz veya petrolden elektrik üretmek için tüketicilere seçenek sağlarlar. Ancak müstakil konutlar, mevcut kombine ısı ve güç sistemlerinin fiziksel boyutlarından dolayı bu sistemlerin faaliyet alanının dışında kalmaktadır.

Şekil 4’de PEM yakıt pillerini kullanan bir kombine ısı ve güç sistemi gösterilmiştir. Konutsal yakıt pili sistemleri genel olarak bir PEM yakıt pili yığını, fosil bir yakıttan (doğalgaz, LPG veya gazyağı) hidrojen üretmek için yakıt işleyici, sıcak su tankı ve yedek su ısıtıcısından oluşurlar [5].



Şekil 4. Konutsal ısı ve güç sistemi [5]

Tipik bir konutsal yakıt pili sisteminin başlıca özellikleri Tablo 1’de verilmiştir. Yakıt pili sistemleri, binalarda kombine ısı ve güç teknolojileri olarak kullanılabilir. Proton değişim membranlı yakıt pilleri (PDMYP) ve fosforik asit yakıt pilleri (FAYP), kombine ısı ve güç sistemleri uygulamalarında yaygın olarak kullanılırlar. Fakat bu sistemlerin toplam verimleri %30’dan daha düşüktür. Üstelik PEM yakıt pilinin daha düşük çalışma sıcaklığı, hidrojen gibi çok iyi geliştirilmiş yakıtların kullanımını gerektirir ve daha çok emilim veya su ısıtma teknolojileri için harcanan ısının etkili kullanımını engeller.

Tablo 1. Konutsal yakıt pili sisteminin özellikleri

Çıkış	Elektrik	1.0 kW
	Isı	1.3 kW
Verim	Elektrik	% 34
	Isı	% 44
Yakıt tipi	Doğalgaz	
Boyut (mm)	800(yükseklik) 800(genişlik) 580(derinlik)	

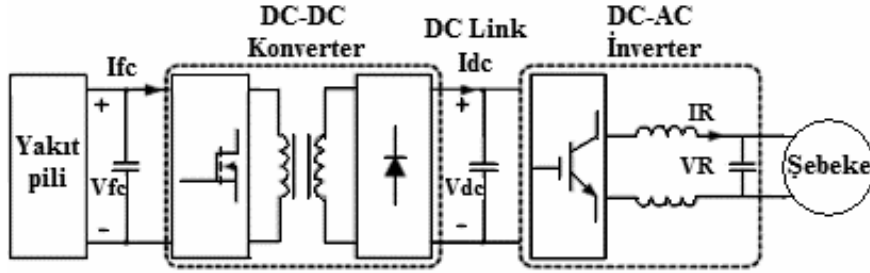
Katı oksit yakıt pili sistemlerinde, iç düzenlemeler ile birlikte halen yaygın altyapı kaynağına sahip bir yakıt olan doğalgaz ile doğrudan doğruya güç sağlanabilir. Ofis binaları, apartmanlar, hastaneler, yüzme havuzları, süper marketler gibi büyük konutsal veya ticari yapılarda kullanılabilecek kombine bir sistem, yakın gelecek için pek ümit verici olabilecekti [6].

#### 4.2 Güç düzenleme sistemi



Konutsal yakıt pillerinin güç düzenleme sistemlerinin tasarımı yapılırken, yüksek verim, düşük akım dalgalanmaları, inverter akımı kontrolü ve güç şebekesi entegrasyonu, dikkate alınması gereken başlıca parametrelerdir. Güç düzenleme sistemi genellikle, bir DC-DC konverteri ve güç şebekesi bağlantılı bir DC-AC inverteri içerir. Şekil 5’de görüldüğü gibi;  $I_{fc}$ ,  $V_{fc}$  sırasıyla yakıt pili giriş akımı ve gerilimi,  $I_{dc}$ ,  $V_{dc}$  DC link akımı ve gerilimi,  $I_R$ ,  $V_R$  inverterin çıkış akımı ve gerilimidir. İki kademeli güç kontrol sisteminin verimi, büyük ölçüde yüksek iletim oranlı DC-DC konvertere bağlıdır. Yakıt pili uygulamaları için, yüksek iletim oranlı bir transformatör ve bir diyotlu doğrultucu ile çalışan gerilim beslemeli bir tam köprü devresi önerilmektedir. Gerilim beslemeli tam köprü devresinin, yeni güç uygulamalarında kullanılan orta güçler için uygun olduğu düşünülmektedir.

Tam köprü bir konverterin güç kayıpları; anahtarlama elemanlarından, transformatörden, doğrultucu diyotundan ve kontrol kesici devresinden oluşmaktadır. Anahtarlama elemanlarının kayıpları, iletim kayıpları ve anahtarlama kayıpları olarak ayrılabilir. Yumuşak anahtarlama ile tam köprü konverterde anahtarlama kayıplarını azaltmak için faz kaydırma modülasyonlu tam köprü konverter önerilmektedir.[7]



Şekil 5. Yakıt pili güç düzenleme biriminin blok diyagramı

#### 4. SONUÇ

Konvansiyonel enerji kaynaklarının hızla azalmasıyla birlikte önem kazanmaya başlayan yenilenebilir enerji kaynaklarından elektrik enerjisi üretimi, ülkemizde genellikle küçük kapasiteli uygulamalar şeklinde görülmektedir. Bu tür tesisler kurulurken projelendirme aşamasında, tesiste kullanılacak malzemelerin seçimi ve tesisin elektriksel analizi çok iyi yapılmalıdır. Çalışmalar sonucunda elde edilecek veriler; ülkemizde bu tür tesisler kurulmadan önce gerek tasarım, gerekse uygulama safhalarında başvuru kaynağı olarak kullanılabilir. Dünya’da yakıt pillerinin kullanımı ve uygulama alanları giderek artmaktadır. Bu uygulama alanlarından biri de konutsal yakıt pili sistemleridir. Konutsal yakıt pili sistemleri kurulmadan önce, bazı hususlara dikkat edilmelidir. Konut projelendirilmeden önce, konutun ihtiyacı kadar enerji kaynağının seçimi son derece önemlidir. İhtiyaçtan fazla malzeme seçimi, oldukça pahalı olan ve ağırlıklı olarak ithalata dayanan malzemeler için gereksiz yere masraf yapılmasına, ihtiyacı altında malzeme seçimi ise yetersiz enerji üretimine neden olacaktır.

## KAYNAKLAR

- [1] Ferraro M, Sergi F, Brunaccini G, Dispenza G, Andaloro L, Antonucci V. Demonstration and Development of a PEM FC System For Residential Use”. *Journal of Power Sources*. 2009;193-1;342-348
- [2] Aki H, Yamamoto S, Kondoh J, Maeda, Yamaguchi H, Murata A, Ishii, I. A Network of Residential Fuel Cells and Operational Strategies: Evaluation with a PC Simulator and an Experimental System. DOI: 10.1109/PES.2005.1489263. Conference: Power Engineering Society General Meeting, 2005.
- [3] Ural Z. Hidrojenin Elde Edilmesi ve Yakıt Pili Sistemlerinde Kullanımı. Yüksek Lisans Semineri, Fırat Üniversitesi, Elâzığ, 2006.
- [4] Spiegel C. PEM Fuel Cell Modeling and Simulation Using Matlab. Elsevier Inc., 2008.
- [5] Aki, H., “The Penetration of Micro CHP in Residential Dwellings in Japan”, Member, IEEE, 2007.
- [6] Zink, F, Lu Y, Schaefer, L. A solid oxide fuel cell system for buildings. *Energy Conversion and Management*, 2007;48;809–818.
- [7] Wanga, Y, Choib S, Lee E. Fuel cell power conditioning system design for residential application. *International Journal of Hydrogen Energy* 2009;34;2340-2349.

# PROTON DEĞİŞİM MEMBRANLI YAKIT PİLLERİ İLE BİNALARDA MEVCUT KULLANILAN SİSTEMİN KARŞILAŞTIRILMASI

<sup>1</sup>Kemal Ermiş ve <sup>2</sup>Umut Karacan

<sup>1</sup>Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Teknoloji Fak. Makine Müh. Böl, Sakarya

<sup>2</sup>Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Makine Mühendisliği, Sakarya

## Özet

Yakıt pili teknolojisinin temel ilkelerinin ortaya konulmasının üzerinden fazla zaman geçmesine rağmen binalarda kullanılacak sabit yakıt pillerinin gelişimi diğer yakıt pili uygulamalarına kıyasla yavaş ilerlemektedir. Orta ve küçük ölçekte kurulabilecek bir yakıt pili sistemi bir binanın elektrik enerjisi ihtiyacını yüksek verimde karşılayabildiği gibi atık ısıdan yararlanılması yoluyla sıcak su üretiminde ve absorpsiyonlu soğutma grupları ile soğutmada da kullanılabilir. Dolayısıyla yakıt pili teknolojisi tri-jenerasyon teknolojisine yüksek performanslı bir alternatif oluşturur. Klasik gaz yakıclı bileşik ısı güç üretimi sistemlerine kıyasla emisyon değerleri oldukça düşüktür. Yakıt olarak hidrojen kullanılması halinde sıfır emisyonla elektrik enerjisi üretilebilir. Yakıt pillerinin işletme durumunda gürültü seviyelerinin klasik sistemlere oranla oldukça düşük olması, verimlerinin Carnot verimi ile sınırlı olmaması, yüksek kısmi verim değerleri, modüler tasarım imkânı belirtilmesi gereken diğer avantajlardır. Bu çalışmada ilk kurulum ve işletme maliyetleri, yakıt pili teknolojisinin bina iklimlendirme ve güç sistemlerine entegrasyonu mevcut uygulama örnekleri üzerinden karşılaştırılması yapılmıştır.

**Anahtar sözcükler:** Proton değişim membranlı yakıt pilleri (PDMYP), maliyet karşılaştırma, bina uygulanması

## Abstract

Although the basic principles of fuel cell technology have been elaborated over time, the development of stationary fuel cells that can be used in buildings progresses slowly compared to other fuel cell applications. A fuel cell system that can be installed in medium and small scale can meet the electrical energy requirement of a building in high efficiency and can be used in hot water production and cooling with absorption cooling groups by utilizing waste heat. Thus, fuel cell technology provides a high-performance alternative with tri-generation technology. Compared to conventional gas burner compound heat power generation systems, the emission values are very low. If hydrogen is used as fuel, electrical energy can be generated with zero emissions. In the operating state of the fuel cells, the noise levels are considerably lower than in the conventional systems, their efficiency is not limited to the Carnot efficiency, the high partial efficiency values, the modular design possibility are the other advantages that should be mentioned. In this study, initial installation and operation costs, fuel cell technology integration to building air conditioning and power systems are compared with the existing application examples.

**Key words:** Proton-exchange membrane fuel cell (PEM), comparison costs, application of building

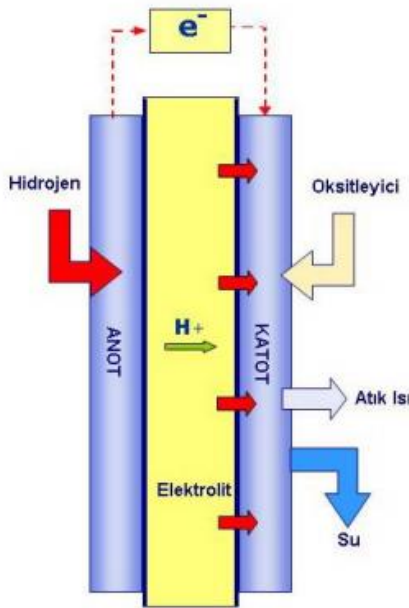
## 1. Giriş

Yakıt pili teknolojisinin temel prensipleri William Grove tarafından 1839 yılında ortaya konulmuştur. Ancak yakıt pillerine olan ilgi, uzay araştırmalarının yarattığı ivme sonrası son 30–40 yılda yoğunlaşmıştır. Özellikle geçtiğimiz 10-15 yılda sera gazı emisyonlarındaki hızlı artış fosil yakıtlar yerine alternatif enerji teknolojilerinin kullanımını zorunlu kılmaktadır. Bu yaklaşımla değerlendirilmesi gereken yakıt pillerinin kullanımı ve geliştirilmesinde otomotiv sektörü başta rol oynamaktadır. Ancak son yıllarda Amerika ve kısıtlı doğal enerji kaynaklarına sahip Almanya ve Japonya’da da ticari binalar için geliştirilmiş yakıt pili uygulamaları hayata geçirilmiştir. Binalarda kullanılan yakıt pilleri tipleri ve uygulamalar çeşitlilik göstermekte, kurulu sabit yakıt pillerinin sayısı ise gün geçtikçe artmaktadır.

Bu çalışmada, özellikle son 15 yılda diğer sabit yakıt pili uygulamalarına kıyasla, ticari ve teknolojik açıdan belli bir olgunluğa erişen Proton değişim membranlı yakıt pilleri ele alınacak. Proton değişim membranlı ekzotermik reaksiyon sonucu açığa çıkan ısıdan yararlanılması yoluyla tri-jenerasyon dahil olmak üzere pek çok uygulamada kullanılmaktadır. Yakıt pillerinin tri-jenerasyon ile birlikte değerlendirilmesi küresel sürdürülebilirlik açısından daha anlamlı bir manzara ortaya çıkarmaktadır. Özellikle yakıt olarak direkt hidrojen kullanılması durumunda birincil enerjiden yararlanma oranı artarken sıfır emisyon ile elektrik enerjisi ve ısı üretilebilmektedir.

## 2. Yakıt Pili Teknolojisine Genel Bakış

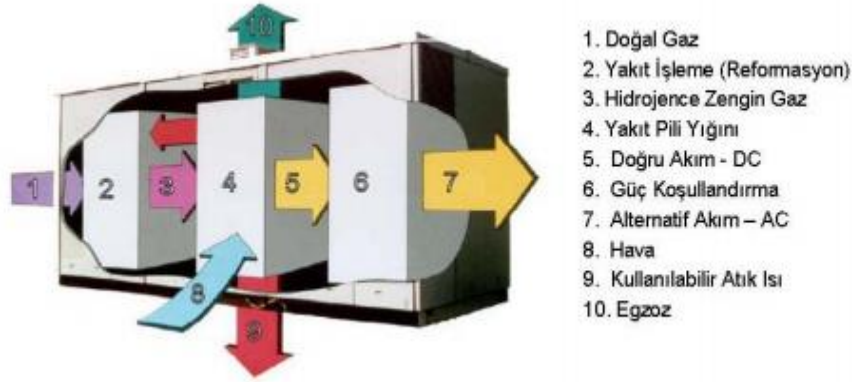
Yakıt pilleri kimyasal enerjiyi bir elektrolitin varlığında, ekzotermik bir reaksiyon ile elektrik enerjisine çeviren elektrokimyasal cihazlardır. Yakıt pili temel çalışma prensibi Şekil 1’de gösterilmektedir.



Şekil 1. Yakıt pili temel çalışma prensibi

Bir yakıt pili en temel olarak anot, katot ve elektrolitten oluşur. Yakıt pilinde gaz fazındaki yakıt (hidrojen) anot tarafından, oksitleyici gaz (oksijen veya hava) ise katot tarafından beslenir. Bununla birlikte elektrolit üzerinden iyon akışı olurken anottan katoda doğru ise elektron akışı olur ve ısı açığa çıkar.

Yukarıda açıklanan temel prensip, reaksiyon ürünleri değişiklik göstermekte olduğu halde, tüm yakıt pilleri için hemen-hemen aynıdır. Fakat bina uygulamaları söz konusu olduğunda hidrojenin genel bir servis sağlayıcıdan temini genellikle mümkün değildir. Bu nedenle aynı prensiple çalışan fakat hidrojeni karbon temelli yakıtlardan dönüştürerek elde eden yakıt pili uygulamaları geliştirilmiştir. Tipik bir ticari yakıt pili ünitesi yakıt işleme ünitesi, sülfür ayırma ünitesi, güç koşullandırma ünitesi, ısı ve su yönetim sistemleri ile kontrol sisteminden oluşur.



Şekil 2. Ticari yakıt pili uygulaması [1]

Proton değişim membranlı yakıt pili sisteminin temel elemanları Şekil-2’de şematik olarak verilmiştir. Hidrojenin dahili veya harici bir reformasyon ünitesi ile doğal gazdan dönüştürülerek elde edilmesi, doğal gazın çok kolay ulaşılabilir bir yakıt olması nedeniyle en genel yöntemdir. Ancak anaerobik çürütücüler ile çalışan arıtma tesislerinde üretilen gazların kullanımı gibi çok farklı uygulamalarda bulunmaktadır. Yakıt olarak direkt hidrojen yerine doğal gaz kullanılması durumunda bile, yakıt pilleri elektrokimyasal yapıları nedeniyle geleneksel yanma temelli enerji üretim tesislerine kıyasla daha verimli ve emisyon parametreleri açısından daha temiz enerji üretim araçlarıdır. Hidrojen dışındaki yakıtlarla çalışmanın yarattığı temel problem doğalgaza sonradan eklenen sülfür gibi yakıtın içerisindeki elektrokimyasal süreçte istenmeyen diğer bileşenlerin ayrılmasıdır. Ticari yakıt pilleri yakıt içerisindeki istenmeyen bileşenleri ayıracak donanım ile birlikte temin edilirler.

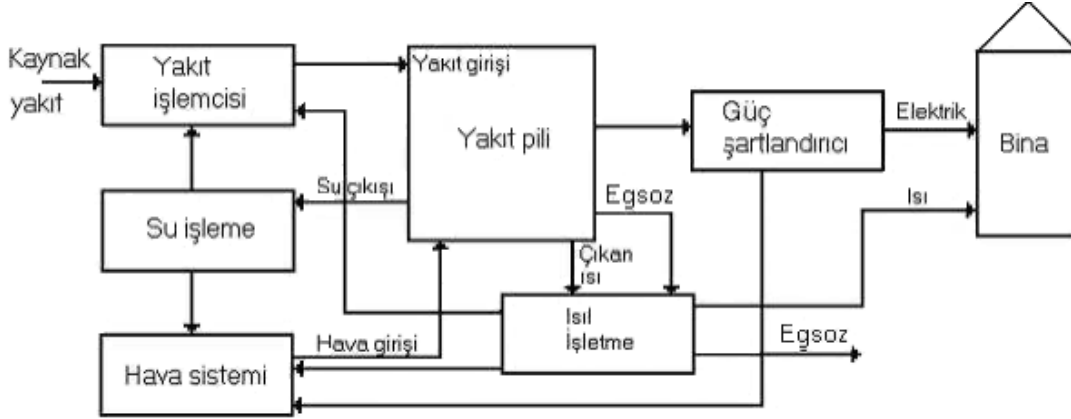
Tüm yakıt pilleri doğru akım üretirler ancak bina uygulamaları söz konusu olduğunda alternatif akıma ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle sabit yakıt pilleri doğru akımı alternatif akıma dönüştürmek için invertörler içerirler. Yakıt pili performansını etkileyen en önemli parametrelerden birisi kontrol sistemidir. Doğru akımın alternatif akıma dönüştürülmesi, istenen voltaj ve frekansın tutturulması dolayısıyla üretilen elektriğin kalitesinin garanti edilmesi kontrol sisteminin performansı ile ilgilidir. Yakıt pili kontrol sistemi basit bir kazan otomasyonu gibi algılanmamalıdır. Yakıt pillerinin sık devreye girip çıkması yakıt pili yığınının ömrünü

azalttığından istenmeyen bir durumdur. Bu nedenle yakıt pilleri yüksek performanslı entegre kontrol sistemlerine ihtiyaç duyarlar.

Yakıt pillerinin verimlerinin geleneksel sistemlere kıyasla daha avantajlı olmasının en önemli nedeni kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüşümünde hareketli bir parça kullanılmamasıdır. Dolayısıyla sürtünmeden kaynaklı tersinmezlikler yakıt pilinde söz konusu değildir. Hareketli parça bulunmayışı yakıt pillerini geleneksel uygulamalara kıyasla daha güvenilir yapar. Geleneksel kojenerasyon uygulamaları oturma alanları ve gürültü seviyeleri açısından da yakıt pillerine kıyasla dezavantajlıdır. Ticari yakıt pilleri sessiz çalıştıklarından enerji merkezinin konumlandırılmasında ciddi bir esneklik sağlar.

### 3. Yakıt Pillerinin Binalarda Kullanımı

Evsel uygulamalarda sessiz çalışan yakıt hücreleri evlerde veya apartmanlarda ısıtma ve elektrik ihtiyacını sağlamak için kullanılabilir önemli bir alternatif durumuna gelmiştir. Bu tipte kullanılabilir yakıt hücreleri, yakıt olarak propan ve doğalgazdan hidrojenin ayrıştırılması yoluyla elektrik üretmekte ve oluşan atık ısı geri kazanılarak ısıtma sistemlerinde kullanılmaktadır. Yakıt hücrelerinin konutlarda kullanımı birçok avantajı da beraberinde getirmektedir. Birincisi, ulusal şebekeden gelen elektrik kesintilerinden etkilenme düzeyi minimuma düşmektedir; ikincisi, konutun elektrik ihtiyacının yanında ısınma ve sıcak su ihtiyacı da ekonomik olarak karşılanmaktadır. Bunun sonucu olarak ulusal elektrik şebekelerinin elektrik yükü azalacağı ve yeni üretim merkezlerine ihtiyaç duyulmayacağı düşünülmektedir.

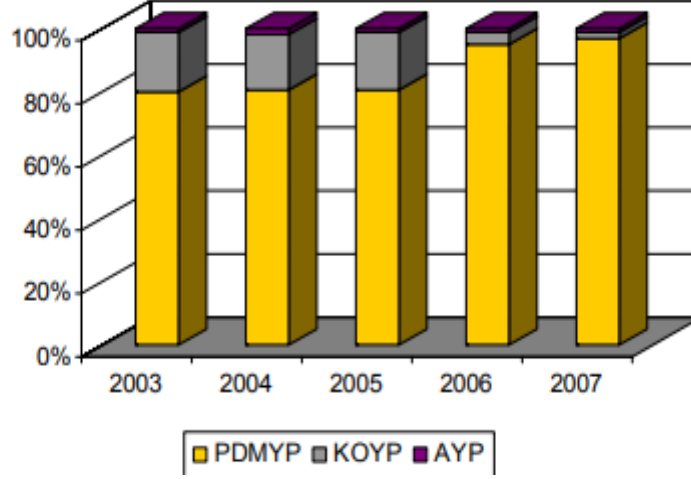


Şekil 3. Yakıt pilinin binalarda kullanımı [2]

#### 3.1 Proton Değişim Membranlı Yakıt Pilleri (PDMYP) Evlerde Kullanımı

Proton değişim membranlı yakıt pilleri elektrolit olarak katı polimer kullanır. Çalışma sıcaklıkları düşüktür (80°C) ve polimer elektrot korozyon riskini ortadan kaldırmaktadır. İlk çalıştırma ataletleri düşük olduğundan diğer yakıt pillerine kıyasla daha kısa sürelerde devreye alınabilirler. Çalışma sıcaklıklarının düşük olması harici yakıt reformasyonu gerektirir ancak aynı nedenle izolasyon gereksinimleri de azdır [3]. Proton değişim membranlı yakıt pillerinin özellikle küçük

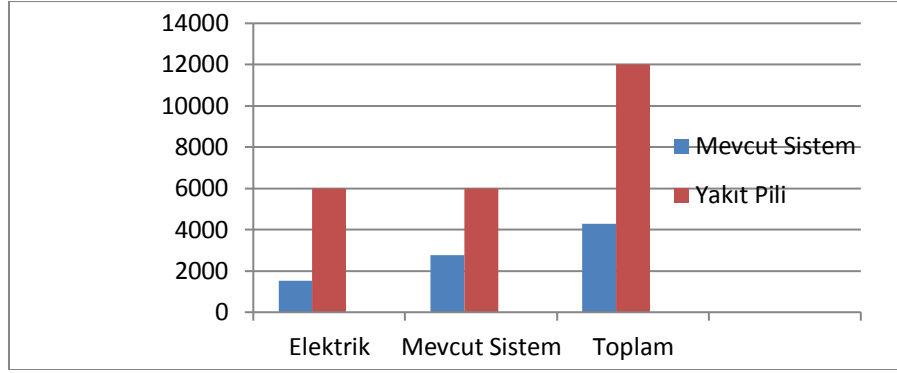
çaplı ticari ve evsel kojenerasyon uygulamaları dikkat çekicidir. Aşağıdaki diyagram incelendiğinde 10kW altı yakıt pili uygulamalarının ağırlıkla proton değişim membranlı yakıt pillerinden oluştuğu görülür.



Şekil 4. Kullanılan teknolojiye göre 10kw'tan küçük yakıt pillerinin oransal dağılımı [4]

Ülkemizde birev aylık ortalama 6-8kW ve elektrik 8-10 metreküp doğalgaz tüketmedir. 8-10 KW'lık birimler konutlar için yeterlidir. Bu aşamada ürün fiyatları henüz yüksek gözükmele birlikte, önümüzdeki dönemde yakıt hücreleri pazarı büyüdükçe ürün fiyatının düşmesi beklenebilir. Yakıt hücrelerinin sahip olduğu potansiyel çerçevesinde dünyanın önde ülkelerinde bu ürünlerin kullanımı teşvik edilmektedir. Örneğin, Amerika'daki bir enerji kooperatifi ve aynı zamanda bir enerji şirketinin ortağı olan Energy Co-Opportunities (ECO) Elektrik Birliği'nin kırsal alanlardaki 12.300 adetlik 10 KW'lık hidrojen yakıt hücreleri ihalesinde, bir ünite fiyatı 10.000 \$'dan vermiştir [5]. Ülkemizde kW başına 0,537508 TL ücret alınmaktadır [6]. Doğalgaz da metre küp başına 1,142866 TL ücret alınmaktadır [7]. Bir yılda 4280 TL gibi ücretle elektrik ve ısınma ihtiyacı karşılanabilmektedir. Doğalgaz ve elektrik fiyatları baz alınarak incelendiğinde yakıt pili aleyhine dramatik bir fark ortaya çıkmaktadır. Yakıt pillerini kendini yenileme süresi (amorti etmesi) yaklaşık 12 yıl gibi bir değer ortaya çıkmaktadır. Yakıt pilleri bakım ücretleri ve hidrojen eldesi için doğalgaz kullanımı da eklenince bu yıl daha da uzamaktadır.

Şekil 5'de mevcut sistem ile yakıt pili arasında maliyet karşılaştırılması yapılmıştır. Rakamlar maliyeti göstermektedir. Yakıt pili yatırım maliyeti 60000 TL bulunmaktadır. 10 yılda kendini yenilediğini kabul edersek yıllık 12000 TL maliyeti bulunmaktadır. Mevcut sistemde ise yıllık toplam 4280 TL gibi bir maliyete sahiptir.



Şekil 5. Yakıt Pili Mevcut Sistemin Karşılaştırılması

#### 4. SONUÇ

Yukarıdaki analizin sonuçları gelecek 10 yıllık perspektif içerisinde değerlendirildiğinde yakıt pillerinin ticari binalarda yaygın kullanımının, yüksek verimli yakıt pillerinin mevcut sistemlere kıyasla daha rekabetçi fiyatlarla pazara girmelerine bağlı olduğu görülmektedir. Bu çalışmada ortalama bir bina ele alınmış olmasına rağmen, yakıt pilli kojenerasyon sistemleri sürekli sıcak su veya ısı ihtiyacı olan yapılar için daha uygun olabilmektedir. Yakıt pilleri çevresel etkileri ve sera gazı emisyonları açısından konvansiyonel sistemlere kıyasla daha yüksek performanslı bir çözüm olsa bile son kullanıcının yakıt pili gibi alternatif teknolojilerin kullanımına yönelmesi için sadece piyasa koşullarının olgunlaşması veya ilgili teknolojinin ucuzlaması değil, bu konuda kamusal teşviklerinde yapılması gereklidir. Konut uygulamalarında proton değişim hücreli yakıt pillerine olan ilgili gittikçe artmaktadır. Özellikle Almanya’da “Hidrojen ve Yakıt Pili Teknolojisi Geliştirme Programı–2006” çerçevesinde 1-5kW arası yakıt pillerinin geliştirilmesi teşvik edilmekte ve 2020 yılı vizyonu olarak her yıl 72.000 evsel ünitenin 1,700 € /kW maliyetle üretimi hedeflenmektedir [1]. Japonya ve Kanada da küçük ölçekli yakıt pillerinin kullanımı ve geliştirilmesi teşvik edilmektedir.

Artık insanoğlu sistem veya ekipman maliyetlerini değil, yaşamı sürdürülebilirlik maliyetini hesaplamak ya da başka bir deyişle CO<sub>2</sub> emisyonu ekonomisi yapmak durumundadır. Yakıt pilleri bu açıdan değerlendirildiğinde özellikle otomotiv endüstrisinin tetiklemeyle geniş bir hidrojen ekonomisinin ortaya çıkması durumunda, sıfır emisyonlu ve rekabetçi bir ısı-güç üretim aracı olabilecekleri görülmektedir.

#### KAYNAKLAR

- [1] Fuel Cell Handbook, DOE, November 2004.
- [2] Ellis MW, Gunes MB. Status of Fuel Cell Systems for Combined Heat and Power Applications in Building, ASHRAE Transactions. 2002:1032-1044.
- [3] Galliers S. Fuel Cell Technology, BSRIA, 2003.



- [4] <http://www.fuelcelltoday.com>
- [5] <http://www.aso.org.tr/kurumsal/media/kaynak/TUR/asomedyakasim-aralik2007/Dosya.pdf>
- [6] <http://www.tedas.gov.tr/sx.web.docs/tedas/docs/elektriktarifeleri/2019NisanElektrikTarifeleri.pdf>
- [7] [www.agdas.com.tr](http://www.agdas.com.tr)

# İÇTEN YANMALI MOTORLARDA ALTERNATİF YAKIT OLARAK HİDROJEN KULLANILMASI

<sup>1</sup>Selda İstif ve <sup>2</sup>Kemal Ermiş

\*<sup>1</sup> Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim, Makine Mühendisliği, Sakarya  
<sup>2</sup>Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Teknoloji Fak. Makine Müh. Böl., Sakarya

## Özet

Motor yakıtlarının kolay buharlaşabilme, hava ile kolay karışabilme birim hacminden yüksek enerji sağlayabilme ve kolay tutuşabilme özelliklerinde olması istenir. Bu özellikleri ile sıvı hidrokarbon yakıtlar motorlu taşıtlar için çok uygun yakıtlardır. Bu yakıtların diğer bir özellikleri de kolay elde edilebilmeleri, istenilen her yerde kolayca bulunabilmeleri ya da dünya çapında çok iyi bir pazarlama ağı vasıtasıyla kullanıcılara sunulabilmesi ve birim hacimlerinde yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmasıdır. Bu sebepten benzinli ve dizel motorlarda kullanılan bu yakıtlar motorlar icat edildiğinden beri rakipsiz kaldılar. Bununla birlikte petrol rezervlerinin sınırlı olması ve bir gün biteceği endişesi yanında, fosil yakıtların çevreye yaydıkları zararları da göz önüne alan bilim adamları özellikle son otuz yıldır alternatif ve yenilenebilir motor yakıtlarını araştırmaya başladılar. Ancak alternatif yakıtlardan sadece hidrojenin tabiatta bulunan en bol element olması ve çevreye hiçbir zararlı etkisi olmaması açısından mevcut yakıtlarla rekabet edebilecek tek yakıt olduğu söylenebilir. Bu çalışmada, yenilenebilir bir yakıt olarak hidrojenin içten yanmalı motorlarda kullanımının avantajları hidrojen kullanılması durumunda motorda yapılması gereken değişiklikler ve hidrojenin yakıt olarak özellikleri ile hidrojen üretim metotları incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: İçten yanmalı motor, hidrojen, alternatif yakıt

## Abstract

It is desirable that the engine fuels have easy evaporation, easy mixing with air, high volume of energy and easy flammability. Liquid hydrocarbon fuels with these properties are very suitable fuels for vehicle engines. Another feature of these fuels is that they can be easily obtained, easily found anywhere, or can be offered to users through a very good marketing network worldwide and have a high energy density in unit volumes. For this reason, these fuels used in gasoline and diesel engines have remained unrivaled since the engines were invented. In addition to the limited oil reserves and the concern that one day will end, scientists have also taken into account the harmful effects of fossil fuels on the environment and have started to explore alternative and renewable motor fuels in the last three decades. However, it can be said that the only fuel that can compete with the current fuels is that only hydrogen is the most abundant element in nature and has no harmful effects on the environment. In this study, the advantages of using hydrogen as a renewable fuel in internal combustion engines will be given about the changes in the engine in case of using hydrogen and the properties of hydrogen as fuel and hydrogen production methods are investigated.

Key words: Internal combustion engine, hydrogen, alternative fuel

## 1. Giriş

Artan dünya nüfusu ve ekonomik gelişmeler enerji talebini hızla artırmaktadır. Günümüzün başlıca etkin enerji kaynaklarını kömür, fosil yakıtlar ve doğal gaz, nükleer enerji ve hidrolik enerji oluşturmaktadır. Dünya üzerinde, endüstride ve konutlarda gerekli olan ısının üretimi, taşıt motorlarının ve stasyonere motorların güç üretimi, aydınlatma ve iletişim amaçları için enerjiye ihtiyaç duyulmaktadır. Ülkelerin enerji gereksinimi ise genelde, uygarlık düzeyi ve yaşam standartları, kullanılan teknolojinin seviyesi, iklim şartları vb. ile bağıntılı olarak değişmektedir [4].

Hidrojen gelecek dönemlerin en etkin kullanıma sahip enerji sektörü olmaktadır. Sudan elde edilerek, kullanımı sonucu tekrar suya dönüşüm özelliği ile hidrojen, “yenilenebilir enerji” kaynağıdır. Çünkü hidrojenin hava ile yanması sonucu oluşan yanma ürünü tekrar hidrojen üretiminde kullanılabilir olan su buharıdır. Böylece dünyadaki doğal su kaynaklarında elektroliz vb. yöntemler ile üretilen hidrojenin yanması sonucu bu kaynakları besleyecek su tekrar üretilmektedir [5]. Hidrojen yakıtların kullanımlarındaki bir diğer avantaj da, hava kirliliğine olan etkisinin çok düşük düzeyde olmasıdır. Hidrojenin hava ile yanması sonucu, hidrokarbon yakıtlarda görülen CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> gibi gazlar ve yanmamış hidrokarbonlar oluşmamaktadır. Böylece yanma ürünlerinin oluşturduğu asit yağmuru, fotokimyasal sis, sera etkisi gibi olaylar hidrojenin yakıt olarak kullanımında söz konusu değildir. Hidrojen yanması sonucu oluşan NO<sub>2</sub> bileşenlerinin düzeyi ise, sıcaklık seviyelerindeki artış nedeniyle, öteki yakıtlara oranla daha yüksek olmaktadır. Hidrojenin üretim ve depolama maliyetlerinin günümüzde hala yüksek olması hidrojenin yaygın olarak kullanılamamasının nedenlerinden biridir. Ancak hidrojenin yaygın olarak kullanımına geçilmesi ve üretim kapasitesinin artması ile birlikte maliyet de doğal olarak düşecektir [6].

## 2. Hidrojen Yakıtının Özellikleri

Hidrojenin en önemli özelliği sıvı ve gaz olarak kullanılabilmesidir. Gaz halindeki hidrojen, aynı hacimdeki havadan yaklaşık 14 kez daha hafiftir. İçten yanmalı motorlarda kullanılmakta olan yakıtlarla karşılaştırıldığında ise, sıvı hidrojenin sıvı hidrokarbon yakıtlara oranla yaklaşık 10 kere daha hafif, gaz halindeki hidrojenin ise metan, doğal gaz vb. gaz halindeki yakıtlardan yine 10 kere daha hafif olduğu görülecektir (Tablo 1)[7].

Hidrojenin motorlarda yakıt olarak kullanımında avantaj sağlayacak en önemli özelliklerden bir diğeri tutuşma sınırlarının çok geniş yakıt karışım oranlarına uzanmasıdır [8-10]. Hidrojen, hava içerisinde %4 ile %75 oranları arasında bulunduğu tutuşabilmektedir. Benzin-hava karışımlarında, hava fazlalık katsayısının 0,3-1,7 değerleri arasında tutuşma sağlanabilmekte iken, hidrojen-hava karışımları için bu sınır 0,14-4,35 değerlerine ulaşmaktadır. Hidrojen-hava karışımları, gaz yakıtlara göre de daha geniş tutuşma sınırlarına sahiptir. Örneğin metan-hava karışımlarının tutuşabilmesi için hava fazlalık katsayısının 0,6-1,9 değerleri arasında bulunması gerekmektedir. Hidrojenin alt ısıl değeri de öteki mevcut motor yakıtlarından daha yüksektir (hidrojen için 119,93 kJ/g, benzin için 43,4 kJ/g). Ancak hacimsel olarak ele alındığında hidrojenin alt ısıl değeri diğer yakıtlara göre daha azdır (hidrojen için 8,41 MJ/litre, benzin için

31,8Mj/litre, metanol için 15,9Mj/litre, metan için 20,8 Mj/litre). Hidrojenin adyabatik alev sıcaklığı ise benzinle aynı mertebelindedir (Hidrojen 2318 K, Benzin 2470 K) [11].

**Tablo 1.** Hidrojen, Benzin ve Metanın Yakıt Özellikleri

Özellik	Benzin	Metan	Hidrojen
Yoğunluk, (kg/m <sup>3</sup> )	4.40	0.65	0.084
Hava içindeki difüzyonu (cm <sup>2</sup> /s)	0.05	0.16	0.61
Sabit basınçta özgül ısı, (J.g/K)	1.20	2.22	14.89
Hava da ateşlenme sınırı (%hacim)	1.0-7.6	5.3-15.0	4.0-75.0
Havada ateşlenme enerjisi (mJ)	0.24	0.29	0.02
Ateşlenme sıcaklığı (°C)	228-471	540	585
Hava da alev sıcaklığı (°C)	2197	1875	2045
Patlama enerjisi (g.TNT . kJ)	0.25	0.19	0.17
Alev yayılması (emissivitesi), (%)	34-42	25-33	17-25

### 3. Hidrojen Üretimi

Hidrojen sentetik bir yakıt olup, üretim kaynakları son derece bol ve çeşitlidir. Bunlar arasında su, hava, kömür ve doğal gaz sayılabilir. Ancak, sayılan bu kaynaklardan kömür ve doğal gaz fosil yakıt olup, sınırlı rezerve sahiptir. Ayrıca fosil yakıtların giderek tükenmekte olması, hidrojen üretiminde geniş kaynaklara sahip olan suyun kullanımını daha avantajlı hale getirmektedir. Her türlü birincil enerji kaynağı yardımıyla üretilen hidrojen, günümüzde suni gübreden, nebati yağlara, oradan roket yakıtlarına kadar çeşitli alanlarda kullanılmakta ve bunun için dünyada her yıl 600 milyar metreküp hidrojen üretilmektedir. Hidrojen üretimi için çok eskiden beri bilinen bir yöntem, bileşiği H<sub>2</sub>O olan suyun içindeki hidrojeni elektroliz yoluyla ayırmaktır. Burada hidrojen üretimi yöntemlerini tanımlarken, kullanılacak birincil enerji kaynaklarını da ayrıca belirtmek yerinde olacaktır. Buna göre hidrojen, fosil yakıtlar yardımıyla olabildiği gibi, güneş, rüzgâr, dalga enerjileri, jeotermal enerji ve biokütle gibi birincil enerji kaynaklarının hepsi ile aşağıda tanımlanan yöntemlerin herhangi biri ile üretilir [5].

#### 3.1 Hidrojenin Fosil Yakıtlardan Üretimi

Günümüzde sanayide kullanılan hidrojen büyük miktarlarda, doğal gaz, petrol ürünleri veya

kömür gibi fosil yakıtlardan elde edilmektedir. En çok kullanılan yöntemler, doğal gazın katalitik buhar ıslahı, petrolün kısmi oksidasyonu, buhar demir işlemi ve kömür gazlaştırılması şeklindedir. Bunlardan başka, temel amacı hidrojen üretimi olmakla birlikte başka sanayi maddelerinin üretimi sırasında, yan ürün olarak hidrojen elde edilen yöntemler arasında, klor-alkaliden karşıt klor üretimi, ham petrolün rafineri işleminde hafif gazların üretimi, kok fırınlarında kömürden kok üretimi ve margarin sanayiinde kimyasal hidrojenerasyon işlemleri sayılabilir [12,13].

### ***3.2 Hidrojenin Elektroliz Yöntemi ile Üretimi***

Suyun doğru akım kullanılarak hidrojen ve oksijenlerine ayrılması işlemine elektroliz denmektedir. Hidrojen üretimi için en basit yöntem olarak bilinmektedir. İlke olarak, bir elektroliz hücresi içinde, genelde düzlem bir metal veya karbon plakalar olan, iki elektrot ve bunların içine daldırıldığı, elektrolit olarak adlandırılan iletken bir sıvı bulunmaktadır. Doğru akım kaynağı bu elektrotlara bağlandığında akım iletken sıvı içinde, pozitif elektrottan negatif elektroda doğru akacaktır. Bunun sonucu olarak da, elektrolit içindeki su, katottan çıkan hidrojen ve anottan çıkan oksijene ayrışacaktır. Burada yalnız suyun ayrışmasına karşılık, su iyi bir iletken olmadığı için elektrolit'in içine iletkenliği artırıcı olarak genelde potasyum hidroksit gibi bir madde eklenir [12]. Suyun elektrolizi için, normal basınç ve sıcaklıkta, ideal olarak 1,23 volt yeterlidir. Tepkimenin yavaş olması ve başka nedenlerle, elektroliz işleminde daha yüksek gerilimlerde kullanılır. Hidrojen üretim hızı, gerçek akım şiddeti ile orantılı olduğundan, ekonomik nedenlerle yüksek akım yoğunlukları yeğlenmektedir. Bundan dolayı pratikte suyun ayrıştırılması için hücre başına uygulanan gerilim genelde 2 volt dolayındadır. Kuramsal olarak, her metreküp oksijen için 2,8 kW-saat elektrik enerjisi yeterli olmakla birlikte, yukarıda özetlenen nedenlerle pratikte kullanılan elektrik enerjisi miktarı bir metreküp hidrojen üretimi için 3,9-4,6 kW-saat arasında değişmektedir. Buna göre elektroliz işleminin verimi %70 dolayında olmaktadır. Ancak, son yıllarda bu alanda yapılan çalışmalar ve gelişen teknoloji sayesinde %90 verim elde edilmiştir. Pratikte kullanılan elektroliz hücrelerinde, nikel kaplı çelik elektrotlar kullanılmaktadır.

### ***3.3 Hidrojenin Isıl Kimyasal Yöntem ile Üretimi***

Fosil veya nükleer yakıtlardan elde edilen birincil enerjilerin elektroliz yolu ile hidrojene dönüştürülmesinin verimi, ilk başlarda bu yakıtlardan elde edilecek elektrik enerjisinin verimine bağlıdır. Elektrik üretim verimi, modern fosil yakıt santralleri için %38 ve nükleer tesisler için %32 dolayındadır. Elektroliz hücresinin ticari olarak %80 verim de çalıştığı düşünüldüğünde, fosil yakıtlardan elektroliz yoluyla hidrojen elde etmede toplam verim %25-30 olmaktadır [13]. Elektrik üretimi sırasında oluşan ısı enerjisi, suyun ayrıştırılması için kullanıldığında, daha yüksek verim elde etmek olanaklıdır. Ancak, suyun ısı enerjisi ile ayrıştırılması için en az 2500 C'lik bir sıcaklık gerekmektedir. Burada, tek basamakta termokimyasal işlem yerine, birkaç basamaklı işlemler ön görülmektedir. Bu alanda yapılan çalışmalar sonucu, çok basamaklı ısıl kimyasal işlemlerde gerekli sıcaklık 950 C ye kadar indirilmiş, toplam verim ise %50 olarak bulunmuştur [12]. Isıl-kimyasal yöntem üzerindeki çalışmalar yoğun bir şekilde sürmektedir.

#### 4. Hidrojenin Yakıt Olarak Kullanılması

Bir yakıtın her yerde, örneğin, sanayide, evlerde, taşıtlarda kullanılabilmesi büyük önem taşımaktadır. Diğer yakıtlarla karşılaştırıldığında, bunları birçoğunun ancak belirli uygulamalar için kullanılabilirdiğini görmekteyiz. Kömürü, otomobiller de veya uçaklarda kullanmak pratik açıdan uygun değildir. Hidrojen ise, hemen her yerde kolaylıkla kullanılabilir. Evlerde, ısıtma amacı ile kalorifer, fırın ve şofbenlerde doğal gaz yerine rahatlıkla kullanılabilir. Yalnız hidrojenin doğal gaza göre daha az olan yoğunluğu nedeniyle, daha fazla miktarda hidrojenin kalorifer sistemindeki yakıcıya gelmesi gerekir. Hidrojenin oksijenle birleşerek doğrudan yakıldığı bu sistemlerde, atık ürün suyun yanında, alevin yüksek sıcaklığa çıkmasından dolayı az bir miktar azot oksit oluşabilmektedir. Katalitik yüzeylerde alevsiz yakma mümkün olduğundan, bu tür ısıtıcılarda güvenli olarak ve azot oksit oluşmasına yol açmadan da kullanılabilir. Hidrojen yakıtının içten yanmalı motorlarda, yani otobüs, kamyon, otomobil, traktör ile tarım makineleri gibi tüm taşıtlarda kullanılabilmesi, sınırlı rezerve sahip petrol ürünlerinin yerini alması ve çevreye dost bir enerji olması, son yıllarda özellikle araç üreten şirketlerin büyük ilgisini çekmektedir. Benzin veya mazot yerine hidrojen gazı kullanılması ile motorların yakma sisteminde bazı değişiklikler gerekmektedir. Hidrojen yakıtlı motor tasarımlarında bugüne kadar kullanılan 3 temel yöntem aşağıda verilmiştir [12]. Hidrojen ve hava karışımı, değişmez bir oranda silindirlerin giriş manifolduna verilmekte olup, motor gücü hidrojen-hava karışım miktarlarını değiştiren bir valf vasıtasıyla ayarlanmaktadır. Sistemde, özellikle yüksek hızlarda düzgün çalışmayı sağlamak için, hidrojen hava karışımına su buharı ilave edilmesi gerekebilir. Hidrojen gazı basınç altında silindirlere enjekte edilir. Havanın ise başka bir giriş manifoldu aracılığıyla ayrı olarak silindirlere geldiği için, hidrojen hava patlayıcı karışımı silindirlerin dışında oluşmaz. Bu yöntem, ilk tarif edilen sisteme göre daha emniyetlidir. Burada motor gücü, hidrojen gazı basıncını 14 atmosfer ile 70 atmosfer arasında değiştirmek suretiyle ayarlanabilir. Üçüncü yöntemde de, ikinciye benzer şekilde yine silindirlere ayrı ayrı verilen hidrojen ve hava karışımı verilmekle beraber, yüksek basınç yerine hidrojen, normal veya orta basınçta tutulur ve motor gücü, hidrojen miktarını değiştirmek suretiyle ayarlanır. Burada silindirlere giren hava tutarı değişmediğinden değişim hidrojen-hava karışımından meydana gelir. Böyle bir ayarlama hidrojen hava karışım oranının oldukça geniş bir aralıkta patlama özelliğine sahip olması nedeniyle kolaylıkla gerçekleştirilebilir. Hidrojen yakıtlı motorların, benzinli motorlara göre birçok üstünlüğü bulunmaktadır. Bunlardan biri, hidrojenli motorların yüksek verimi, diğeri, belki de en önemlisi, atık ürün olarak sadece su buharı olmasıdır. Silindirleri yağlamak için kullanılan petrol ürünlerinden kaynaklanan çok az miktarda karbon monoksit ve hidrokarbonlarla yüksek sıcaklıktan kaynaklanan azot oksitlerinde atık ürünlerin arasında yer alabileceği göz önüne alınmalıdır. Ancak, bu zararlı gazlar, petrol ürünü kullanan taşıtlara göre göz ardı edilebilecek kadar düşük düzeyde olduğu için, hidrojenli motorları tümüyle çevre dostu olarak varsaymak olanaklıdır. Yanma sıcaklığını, atık su buharının bir kısmını yeniden silindire vermek suretiyle düşürmek ve böylece azot oksitlerin miktarını daha azalma olanağı vardır. Taşıtlarda tümüyle farklı bir yaklaşım olarak, içten yanmalı motorlar yerine, yakıtlı piller ile elektrik üretmek ve elektrik motorları ile taşıta güç sağlamak da mümkündür. Bu tür taşıtlarda havaya atılan zararlı ürün hiç olmayacağı için bunlara, sıfır salınımlı taşıtlar da denmektedir. İster içten yanmalı isterse yakıt pilli olsun, taşıtlarda temel sorun, hidrojenlerin güvenli olarak depolanmasıdır. Bu konuda yapılan

çalışmalarda, yine 3 ayrı yöntem geliştirilmiş olup, her birinin kendine göre üstünlükleri bulunmaktadır [20].

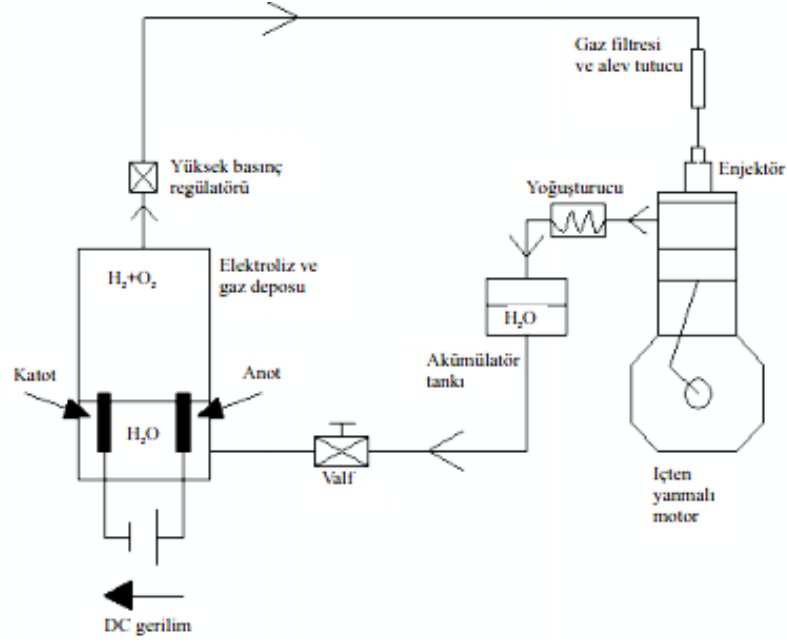
- Basınçlı hidrojenin, çelik tüpler içine yerleştirilerek taşınması, bugüne kadar geliştirilen birçok deneme amaçlı hidrojenle çalışan taşıtta kullanılan yöntem olmuştur. Burada görülen en büyük sorun çelik tüplerin kendi ağırlıklarıdır. Benzinli bir otomobil ortalama olarak 65 litre (47 kg) benzin almakta olup, bu da enerji olarak 17 kg hidrojene karşılık gelmektedir. Hidrojenin yüksek basınçlı gaz halinde depolanması halinde depolama çevre sıcaklığında yapılabilir. Isı için ek bir yalıtıma gerek yoktur. Yüksek basınçtan dolayı depo içerisinde sıvı hale geçen hidrojen enerji kaybı söz konusu değildir. Bu sıvı haldeki hidrojen bilinen teknoloji ile tekrar buhar haline getirilebilir. Düşük yoğunluklu oluşundan depolama kapasitesi azdır. Büyük hacimli depo gerektirir. Sonuç olarak denilebilir ki; basınçlı gaz olarak hidrojen depolama taşıtlar için pratik sayılamaz.

- Hidrojeni sıvı olarak depolamak ağırlık sorununu çözmekle birlikte, tank hacmi ve maliyeti yükseltmektedir. Diğer bir sorun ise, hidrojenin gaz haline geçmesi ile oluşan kayıplar ve yakıt ikmali zorluğudur. Sıvılaştırılmış hidrojen olarak depolandığında basınç iki bar kadar olup, depo vakum gömleklidir. Depodan motora hidrojen gaz halinde gittiğinde bir ısı eşanjöründe motorun soğutma suyuyla ısıtılmaktadır. Eğer depo basıncı artarsa fazla hidrojen gazı bir katalitik konvertörde okside edilerek su buharı şeklinde atmosfere atılmaktadır. Taşıttın işletilmesi sırasında hidrojen depodan çekilip motora yöneltilir. Hidrojenin çekilmesi, eğer depo basıncı işletme basıncının üstündeysen deponun üst kısmından, eğer işletme basıncının altındaysa deponun sıvı hacminden yapılır. Taşıtt durduğunda depo basıncı normal işletme basıncının altında olması gerekir. Bunun nedeni şöyle açıklanabilir: Çevreden sıvı hidrojen deposuna, çok iyi yalıtılsa bile, ısı kaçağı önlenemez. Depodaki sıvı hidrojenin bir kısmı sıcaklık artışından dolayı buhar haline geçer. Sonuç olarak da depo basıncı artar.

- Metal hidritler hidrojen depolamak için çok uygun bir yöntem olmasına karşın, bunlarında kendi ağırlıkları ciddi sorun olarak ortaya çıkmaktadır. Metal hidrit olarak, Magnezyum-Nikel, en fazla hidrojen depolaması ve en ucuz olmasına karşın, yine ağırlık olarak taşıta 500 kg gibi bir ek yük getirmektedir. Bir diğer sorun da, hidrojen gazını belli basınç da elde edebilmek için, metal hidritin, 250 °C ye ısıtılması gereğidir. Bu sıcaklık araç çalışırken egzoz çıkışından elde edilen sıcak gazla sağlanabilmekle beraber, motorun ilk başta soğukken çalıştırılması sorun yaratmaktadır. Bütün bu sorunlara karşın, hidrojenin özellikle, otobüs, kamyon ve traktör gibi ağır taşıtlarda kullanımı gittikçe artmakta ve gelişen teknoloji ile birlikte sorunlar giderek çözülmektedir. Petrolün sınırlı ömrü ve artan çevre kirliliği, hidrojen yakıtı kullanımının yaygınlaşmasına yol açmaktadır.

## **5. Yakıt Olarak İçten Yanmalı Motorlarda Hidrojen Kullanılması**

Hidrojenin içten yanmalı motorlarda yakıt olarak kullanılması konusunda birçok çalışma yapılmaktadır. Fakat bu çalışmalarda benzine göre tasarlanmış olan motorlar kullanılmaktadır ve bu motorlar Şekil 1'de görüldüğü gibi hidrojen kullanımına imkân sağlayacak şekilde modifiye edilmişlerdir.



Şekil 1. hidrojen kullanımını için modifiye edilmiş sıfır emisyonlu motor sistemi şeması

Hidrojenin içten yanmalı motorlarda kullanılmasına ilişkin yapılan ilk incelemelerde aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir [16]. Bazı küçük değişikliklerle benzin motorları hidrojen ile çalışır duruma getirilebilirler. Isıl verimleri benzin motorunununkine yakındır.

- Stokiyometrik çalışma şartlarında hidrojen motorunda yüksek miktarda  $\text{NO}_x$  oluşur. Fakat silindirlere gönderilen karışım fakirleştirilerek  $\text{NO}_x$  oluşumu azaltılabilir.
- Benzin motorundan hidrojen motoruna çevrilmiş motorda, stokiyometrik hidrojen-hava karışımında %20 güç kaybı meydana gelir.
- Karbüratörlü motorlarda emme manifoldundaki alev tepmesi önemli bir problemdir. Hidrojen motorunun bu dezavantajları, onun benzin motoru ile rekabet etme şansını azaltmaktadır. Fakat günümüze kadar yapılan çalışmalar ile bu problemler çözülerek, hidrojenin motor verimine ve hava kirliliğinin azaltılmasına olan katkıları görülmüştür. Hidrojenin sıkıştırma oranı yüksek olan motorlarda kullanılması ile de sebep olduğu güç kaybı azaltılabilir. Ayrıca aşırı doldurma uygulanarak ilave güç sağlanabilir. Sıkıştırma oranının artırılması ve fakir karışım ile hidrojen motorunun ısıl veriminde, benzinli motora göre %25'lik bir artış sağlanabilir. Fakir karışım ile alev tepmesi önemli miktarda azaltılır [5]. Akaryakıt motorlarında görülen buhar tıkaçı, soğuk yüzeylerde yoğuşma, yeterince buharlaşmama gibi sorunlar hidrojen motorlarında yoktur. Hidrojen motorları 20,13 K' de (253C) ilk harekete geçerken bile sorun çıkarmaz [16]. Benzin motoruna hidrojen takviyesi ile yanmamış hidrokarbon emisyonları azaltılarak ısıl verim iyileştirilir [17]. Hidrojen takviyesi yapılan Otto motorlarında küçük bir ön yanma odası mevcuttur. Yanma odası bujinin yerine yerleştirilmiştir. Bu ön yanma odası içinde hidrojen enjektörü ile buji vardır. Esas yakıt ise (benzin, metanol, propan vs.) emme portlarındaki enjektörlerden püskürtülerek silindirlere gönderilir. Hidrojen takviyesi ile esas yanma odası içinde yakılan hidrokarbon esaslı yakıtların çok fakir karışım oranlarında düzgün bir şekilde yakılması sağlanır. Böylece ısıl verim artırılarak, azot oksit emisyonları önemli derecede



azaltılır [18]. Hidrojenin hava ile yanmasının sonucu da, yakıtta karbon bulunmaması nedeni ile yanma ürünleri arasında CO, CO<sub>2</sub>, HC'ler mevcut olmayacak, sadece motorun yağlama yağının yanması nedeni ile oluşan HC'ler egzoz gazları arasında bulunacaktır. Ayrıca yüksek yanma sıcaklıkları nedeniyle havanın kimyasal reaksiyonu sonucu azot oksitler oluşacaktır [19]. Hidrojenin yanma ürünü su buharıdır ve sınırlı maksimum sıcaklıklardaki NO<sub>x</sub> emisyonları ihmal edilebilir. Nitekim hidrojenle çalışan bir içten yanmalı motor, günümüz taşıt motorlarından çok daha az NO<sub>x</sub> emisyonuna neden olmaktadır [16].

### **5.1. İçten Yanmalı Motorlarda Hidrojen Kullanımının Ortaya Çıkardığı İşletim Problemleri**

Hidrojen yakıtlı motorlarda yanma açısından ortaya çıkan en önemli iki sorun, geri tutuşma ve erken ateşleme olaylarıdır. Yanma odasına gönderilen yakıt hava karışımının silindire girmeden önce tutuşması sonucunda motorun emme manifold içinde geriye doğru alevin ilerlemesi geri tutuşma olarak tanımlanmaktadır. Bu olay emme sistemi elamanlarını tahrip etmekte ve emniyet açısından sorun oluşturmaktadır. Yanma odasına gönderilen karışımın bujide kıvılcım çakmadan önce sıcak odaklar tarafından tutuşturularak yanmayı istenilenden önce başlaması da erken tutuşma olarak tanımlanmaktadır. Hidrojenin tutuşma enerjisinin düşük olması bu iki sorunu ortaya çıkarmaktadır [12]. Geri tutuşma hava fazlalık kat sayısının ( $\lambda$ ) 2 ila 3 arasında olduğu durumlarda oluşmaktadır. Hidrojenin yakıt olarak kullanılabilmesi için bu sorunların ortadan kaldırılması gerekir. Geri tutuşmanın sebeplerinden biri benzin ile kıyaslandığında hidrojenin tutuşturulabilmesi için daha düşük iyonlaşma enerjisine ihtiyaç duymasıdır. Dolayısıyla hidrojen yakıtlı motorlarda buji kıvılcımından sonra ateşleme sisteminde kalan artık enerji miktarı daha fazla olur. Egzoz zamanı genişleme periyodundan sonra silindir içi basıncının atmosfer basıncına yakın olduğu durumlarda, sistemdeki artık enerji bujide kıvılcım oluşmasına sebep olur. Kıvılcımın olduğu nokta çevrimden çevrime farklılık gösterir. Eğer buji kıvılcımı emme zamanında oluşursa, diğer bazı etkenlerle birlikte geri tutuşmaya sebep olur. Artık enerji oluşumunu önlemek için ateşleme sistemi modifiye edilmelidir [13]. Yüksek yük altında, yanma odasındaki sıcak noktalar karışımın erken ateşlenmesine sebep olur. Hidrojenin tutuşma enerjisinin düşük olması nedeniyle; yanma odasındaki sıcak noktalar, supap bindirmesinde sıcak egzoz gazları, çok fakir karışımlarda yanma hızlarının düşük olması nedeni ile yanma süresinin artması sonucu yanan gazlarla yeni karışımın teması, motor yağından gelen sıcak partiküller, yanmayı istenilenden önce başlatabilmektedir. Bu amaçla yanma odası sıcaklığının düşürülmesi gerekmektedir. Bunun için; Karışımın bir miktar fakirleştirilmesi, egzoz gazları resirkülasyonu (EGR), yanma odasına su püskürtülmesi, supap bindirmesi süresinin azaltılması, giriş havasının sıvı hidrojen kullanımı sonucu soğutulması gibi çeşitli yöntemler uygulanabilir. Ancak karışıma EGR uygulanması veya gönderilen hidrojenin azaltılması sonucu fakirleştirilmesi çevrimden çevrime olan farklılıkları artıracak ve motorun düzenli çalışmasını önleyecektir. Ayrıca EGR sonucu ortalama efektif basınç da düşecektir [15]. Hidrojen yakıtlı motorlarda hava-yakıt oranı 0,8 olduğunda egzoz gazları içindeki NO<sub>x</sub> miktarı maksimum olur. NO<sub>x</sub> oluşumunu azaltmak için hidrojene saf oksijen ilave edilmelidir. Bu durum ise sistemi daha karmaşık hale getirir ve taşıt ağırlığını arttırır. Bu sorunun çözümü için kullanılan yöntemlerden biri; taşıt üzerinde suyu elektroliz ederek, açığa çıkan hidrojen ve oksijenin basınç altında depo edilmesidir. Hidrojen-hava karışımı içindeki su buharı yanma sıcaklığını azaltacağından maksimum basıncın, dolayısıyla gücün azalmasına sebep olur. Bunun için karışım içindeki su buharı bir yoğunlaştırıcıdan geçirilerek su deposuna geri

döndürülür. Yanma odası içinde bırakılan su buharı miktarı ayarlanarak yanma hızı ve vuruntu oluşumu kontrol edilebilir [15].

## 6. Sonuç ve Öneriler

Dünya nüfusunun hızla artması, mevcut enerji kaynaklarının yakın gelecekte yetersiz kalacak olması ve çevre kirliliğinin tehlikeli boyutlara ulaşması alternatif yakıtların önemini arttırmıştır. Bu durum araştırılacak alternatif yakıtların çevre dostu olmasını zorunlu kılmaktadır. Bu çalışma da incelenen hidrojen hem elde edilebilme potansiyeli hem de çevre dostu olması bakımından alternatif yakıtlar içinde önemli bir konumdadır. Yanma ve depolama ile ilişkin sorunların halledilmesi durumunda hidrojen önümüzdeki yıllarda rakipsiz bir içten yanmalı motor yakıtı olacaktır. Elektroliz yoluyla sudan elde edilmesi hidrojenin sonsuz bir enerji kaynağı olduğunu göstermektedir. Yanma hızının ve kendi kendine tutuşma sıcaklığının yüksek olması buji ile ateşlemeli motorlardaki vuruntu ihtimalini azaltmaktadır. Tutuşma enerjisinin düşük olması ilk hareket kolaylığı sağlar. Hidrojenin içerisinde karbon bulunmamasından dolayı, egzoz emisyonları fosil yakıt kullanılan motorlara göre daha iyidir. Herhangi bir sebeple yakıt donanımında meydana gelen bir sızıntı durumunda hidrojenin uçuculuğunun çok yüksek olması nedeniyle hızla sistemden uzaklaşacağından herhangi bir tehlike oluşturmaz. Hidrojenin içten yanmalı motorlarda kullanılabilmesi için geri tutuşma, erken ateşleme ve depolama problemlerinin çözülmesi gereklidir. Bu amaçla çalışmalar bu konular üzerinde yoğunlaşmalıdır.

## KAYNAKLAR

- [1] Kahraman N, Akansu SO. Otto Motorlarına LPG Dönüşümü Yapılmasının Ekonomik Analizi. Niğde Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Mühendislik Bilimleri Dergisi 1997;1;105-109
- [2] Poulton Mark L. Alternative Fuels for Road Vehicles, Computational Mechanics Publication TRL Crowthorne, April, 1994.
- [3] Ültanır M. Özcan. Hidrojenin Yakıt olarak Kullanımı ve Özellikleri, TMMOB Makine Mühendisleri Odası Çevre ve Enerji Kongresi, No:192 ISBN 975-395-231,1997.
- [4] Hafele W. Energy in Finite World, Cambridge, Mass., Ballinger, 1981.
- [5] <http://www.youthforhab.org.tr/>
- [6] Swain, M.R., Adt, R.R. ve Pappas, J.M., Experimental Hydrogen Fuelled Automotive Eng Design Data-Base Project, Report prepared for U.S. Dept. Of Energy, 1983.
- [7] Finegold, J.G., Lynch, F.E., Baker, N.R., Takahashi, R.And Bush, A.F., The UCLA Hydrogen Car: Design, Construction and Performance, SAE Paper No.73 0507,1973.
- [8] Billings, R.E. and Lynch, F.E., Performance and Nitric Oxide Control Parameters of the Hydrogen Engine, Billings Energy Research Corporation, Publ. No. 73002, 1974.
- [9] Arslan, E., Ergeneman, M., Soruşbay, C., Hidrojenin İçten Yanmalı Motorlarda Yakıt Olarak Kullanımı, Proje, İ.T.Ü. Makine Fakültesi, OtomotivAnabilim Dalı, 1991.

- [10] Veziroğlu , T., Momirlan, M. “Recent Directions of World Hydrogen Production”, Renewable and Sustainable Energy Reviews 3,1999:219-231.
- [11] Prepared for UNIDO by Veziroğlu, T.Nejat and Barbir, Frano “Hydrogen Energy Technologies” Vienna, 1998.
- [12] Ültanır, M.Ö., 1997, Temiz Enerji Olarak Hidrojen Yakıtı ve Teknolojisi, Türkiye 7.Enerji Kongresi,Teknik Oturum Tebliğleri, Cilt:3,Ankara
- [13] Soruşbay, C., Arslan, E., Hidrojen Yakıtlı İçten Yanmalı Motorlarda Yanma Performansı, Mühendis Ve Makine Dergisi, Cilt:29, Sayı:339.
- [14] Kondo, T., Lio,S., Hiruma, M., A Study On The Mechanism Of Backfire İn External Mixture Formation Hydrogen Engines SAE Paper No: 971704.
- [15] Bohacik, T., Maria, S.D., Travbridge, C., Saman, W., Combustion Characteristic Of Electrolycally Produced Hydrogen-Oxygen Mixture SAE Paper No: 971703.
- [16] Vorst, W., D.V., Finegold, J.G., Automotive Hydrogen Engines, And Onboard Storage Methods, Hydrogen Energy Fundamentals, Miami Beach, Florida U.S.A., 1975.
- [17] Apostolescu, N., Chiriac, R., A Study Of Combustion Of Hydrogen Enriched Gasoline in A Spark Ignition Engine, SAE Paper No: 9606603.
- [18] Glasson, N., Lumsden,G., Dingli,R., Watson,H., Development Of The Haji System For A Multi-Cylinder Spark Ignition Engine SAE Paper No: 961104.
- [19] Veziroğlu, T., Momirlan, M. Recent Directions of World Hydrogen Production, Renewable and Sustainable Energy Reviews 3,1999,219-231.
- [20] Prepared for UNIDO by Veziroğlu, T.Nejat and Barbir, Frano “Hydrogen Energy Technologies” Vienna, 1998.

# YAKIT PİLİ HÜCRE ÇEŞİTLERİNİN İNCELENMESİ, ELEKTRİKLİ ARAÇLARDA KULLANILAN BATARYALARIN SOĞUTMA YÖNTEMLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

<sup>1</sup>Abdullah Kılıçaslan ve <sup>2</sup>Kemal Ermiş

<sup>1</sup>Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya

<sup>2</sup>Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Teknoloji Fak. Makine Müh. Böl., Sakarya

## Özet

Son yıllarda küreselleşen dünyada, artan nüfus ile ulaşım ağına katılan bireysel araç ve toplu taşımacılığın kullanım oranı artmaktadır. Başka bir yandan ise, günümüzde taşımacılığın fosil yakıtlara bağlı olması gelecekte yaşanacak büyük sorunlara, çevre kirliliğine sebep olmaktadır. Fosil yakıtlar çevre kirliliğinden ziyade tükenebilir olması da sorun teşkil etmektedir. Bu nedenle elektrikli araçlar ön plana çıkacaktır. Elektrikli araçlar, batarya teknolojisini kullanarak daha çevreci bir geleceği bizlere sunar. Çevreci ve yüksek enerji verimliliğine sahip elektrikli araçların kullanımı günümüzde giderek cazip hale gelmektedir. Elektrikli araçlarda batarya kapasitesi, uzun şarj süreleri ve düşük batarya ömürleri elektrikli araçlarının yaygınlaşmasındaki en büyük engeller arasında sıralanabilir. Batarya ömrünü ise etkileyen etkenlerden birisi ise sıcaklık faktörüdür. Bataryaların sıcaklığı, bataryanın ömrünü, buna bağlı olarak aracın kullanım performansını etkilemektedir. Bu çalışmada elektrikli araçlarda kullanılan batarya çeşitleri değerlendirilmiş olup soğutma sistemleri incelenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Yakıt Pili, elektrikli araç, batarya soğutma sistemi

## Abstract

In recent years, the rate of increase in the use of individual vehicles and public transport, which are increasing in the transportation network, is increasing in the globalized world. On the other hand, the fact that transportation is connected to fossil fuels today causes big problems in the future and environmental pollution. The fact that fossil fuels can be consumed rather than environmental pollution poses a problem. For this reason, electric vehicles will come to the fore. Electric vehicles offer a greener future using battery technology. The use of environmentally friendly and highly energy efficient electric vehicles is becoming increasingly attractive today. Battery capacity, long charging times and low battery life in electric vehicles are among the biggest obstacles in the expansion of electric vehicles. One of the factors affecting battery life is the temperature factor. The temperature of the batteries affects the service life of the battery and the performance of the vehicle. In this study, battery types used in electric vehicles were evaluated and cooling systems were examined.

**Key words:** Fuel Cell, electric vehicle, battery cooling system

## 1. Giriş

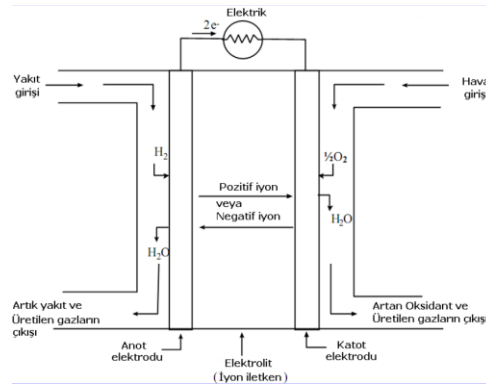
Yakıt pilleri, kömür, petrol ve doğalgaz gibi fosil yakıtlardan ve diğer alternatif yakıtlardan bir dönüştürücü yardımıyla elde edilen hidrojenin veya doğrudan hidrojenin oksijen ile reaksiyona girmesi sonucunda elektrik üreten cihazlardır ve geleceğin üretim kaynağı olarak görülmektedir. [1].

Yakıt pili, çok eski bir buluş olmasına rağmen ilk kez 1958 yılında NASA'nın uzay programında Apollo, Gemini, ve Space Shuttle uzay gemilerinde kullanılmıştır. İlk yakıt pili çalışmaları 1838 yılında Sir William Grove tarafından  $H_2-O_2$  pili üzerinde yapılmıştır. Yaptığı çalışmalar sırasında suyun elektrolizinin ters reaksiyonu sonucunda sabit akım ve gücün üretildiğini fark eden Grove, tesadüfen çok büyük bir buluş gerçekleştirmiştir. Günümüze kadar pek çok çeşit yakıt pili geliştirilmiştir. Yakıt pillerinin her biri farklı uygulama alanlarında tercih edilmektedir. Bu uygulamalar; enerji santrali, taşıt, sanayi, evsel ve taşınabilir elektronik cihaz uygulamaları olarak kategorize edilebilir. Enerji santrali ve taşıt uygulamaları konularında yoğun çalışmalar ve sonucunda prototip üretimler; artık hızla seri üretime dönük çalışmaların planlamasının da önünü açmıştır. Taşıt alanında ise en çok ilgiyi elektrikli araçlar görmektedir. Elektrikli araçlarda bataryalar veya yakıt pilleri kullanılmaktadır. Yakıt pil çeşitlerini ve batarya soğutulmasında kullanılan yöntemleri bu çalışmada incelenmiştir.

## 2. Yakıt Pili Teknolojisi

### 2.1. Yakıt Pili

Yakıt pili; uygun bir yakıt ve oksitleyicinin elektrokimyasal bir reaksiyonu ile elektrik enerjisi üreten bir sistemdir. Yani yakıt pili, yakıt ve havanın elektrokimyasal tepkimesi ile yakıtın kimyasal enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren bir üretdir. Yakıt pilleri, elektrokimyasal bir proses ile elektrik üretiyor olmaları bakımından piller ve batarya ile benzerlik gösterirler. Piller ve bataryalar, içerisinde depo edilmiş olan enerjiyi elektrokimyasal bir reaksiyon ile elektrik enerjisine dönüştürürler. Sağladıkları enerji, içerisinde depo edilmiş olan enerji ile sınırlıdır. Yakıt pilleri ise yakıt ve hava sağlandığı sürece bu dönüşümü sürekli gerçekleştirebilen enerji üretim sistemidir. Şekil 1'de bir yakıt pili ve işleyişi şematik olarak görülmektedir.



Şekil 1. Bir yakıt pilinin genel yapısı ve işleyişi

Temel olarak bir yakıt pili; elektrolit ve bunun her bir yüzeyi ile temas halinde bulunan geçirgen gözenekli yapıda bulunan anot ve katot elektrotlardan oluşur. Yani elektrotlar geçirgen ve gözenekli (poroz) yapıdadır ve elektrotların arasında elektrolit yer alır. Yakıt pilinin anot (negatif) kutbu ya da elektrotuna; gaz yakıt, katot (pozitif) kutbu ya da elektrotuna ise; oksitleyici (hava veya oksijen) gönderilir. Gönderilen bu yakıt ve havanın elektrokimyasal reaksiyonu sonucunda anot ve katot arasında oluşan potansiyel farkı bir elektron akışını ve elektriksel gerilimi meydana getirir. Reaksiyon sonrası ısı, saf su ve karbon içerikli bir yakıt kullanılıyorsa ilave olarak karbondioksit açığa çıkar.

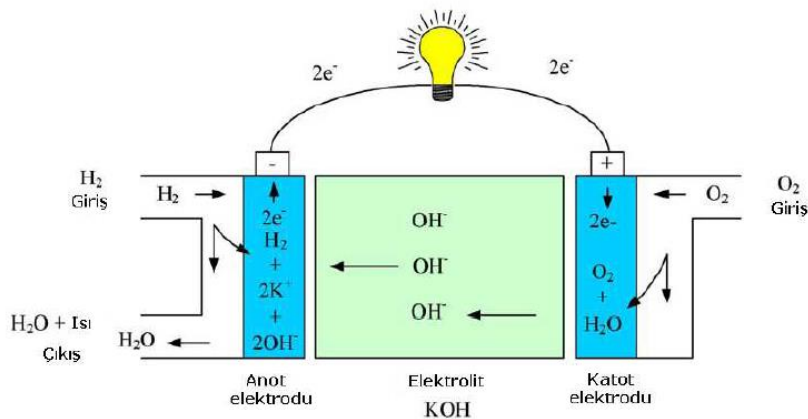
## 2.2. Yakıt Pili Çeşitleri

Yakıt pilleri çalışma sıcaklık aralığına göre; düşük ve yüksek sıcaklık yakıt pilleri olarak sınıflandırılabilirler. Bu sınıflandırma yerine yakıt pilleri elektrolit kısmını oluşturan malzeme cinsine göre farklı tiplere ayrılır. Her biri farklı uygulama alanında kullanılmaktadır. Bunlara bağlı olarak çalışma koşulları değişmektedir.

### 2.2.1 Alkali Yakıt Pili (AYP)

Alkali yakıt pilleri üretimi en ucuz yakıt pilidir ve ilk olarak Apollo uzay programı için geliştirilmiştir. Alkali yakıt pilleri saf hidrojene ihtiyaç duymaktadır ve havadaki karbondioksit yakıt piline girmeden önce ayrılır [2].

Alkalin yakıt pilinin çalışması ise genel olarak farklılık göstermez. Elektrolit olarak KOH kullanılır. Yakıt olarak gönderilen hidrojen molekülleri anotta elektron vererek, hidrojen iyonlarına dönüşür. Bu iyonlar potasyum hidroksit elektrolitten yoluna devam ederken, elektronlar ise bir dış devre üzerinden katota ulaşır. Burada hidrojen iyonları, katota gönderilen oksijen ve dış devreden gelen elektronlar reaksiyona girerek devre tamamlanır. Reaksiyon sonunda su açığa çıkar. Alkali yakıt pilinin şematik gösterimi Şekil 2’de gösterilmektedir.

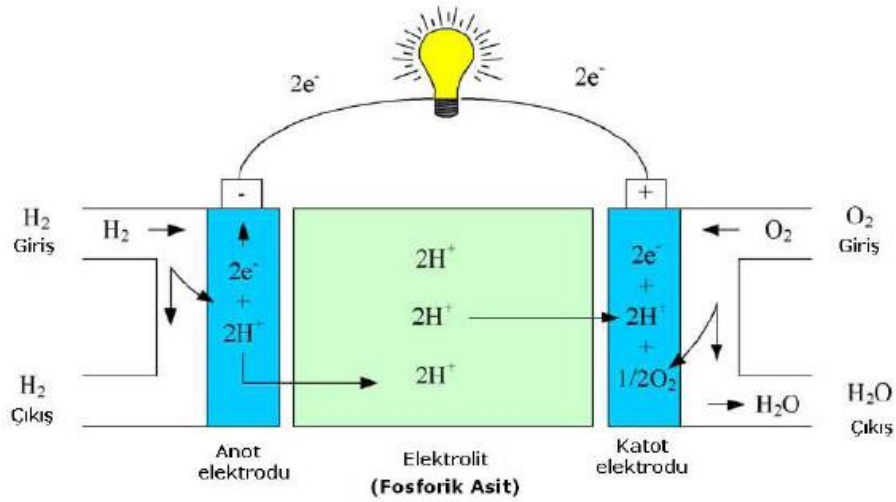


Şekil 2. Bir Alkali yakıt pilinin genel işletim prensipleri

### 2.2.2 Fosforik Asit Yakıt Pili (FAYP)

Elektrolit olarak sıvı fosforik asit çözeltisi, katalizör olarak ise genellikle platinyum kullanılır. Çoğunlukla sabit istasyonlarda güç üretiminde kullanılırlar. Bazı taşıt uygulamalarında da kullanımı söz konusudur. Elektrolit olarak derişik (~%100) fosforik asit çözeltisi kullanıldığı bu yakıt pillerinin çalışma sıcaklığı 150 – 220 °C 'dir. Fosforik asit SiC matrisin içinde tutulur. Fosforik asit yakıt pillerinde elektrik üretim verimi (%37 – 42) diğer yakıt pili türlerine oranla daha düşüktür [3].

Çalışmasında anoda gönderilen hidrojen moleküllerinden elektronların ayrılması ile oluşan hidrojen iyonları fosforik asit elektrolitten, elektronlar ise dış devreden katoda ulaşır. Burada oksijen ile bir araya gelen hidrojen iyonları ve elektronların reaksiyonu ile devre tamamlanır. Fosforik asit yakıt hücrelerinin çalışma prensibi Şekil 3'de gösterilmektedir.

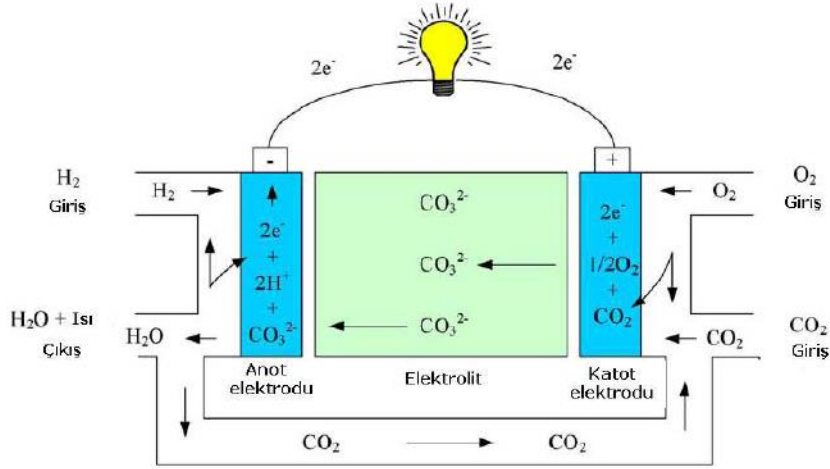


Şekil 3. Fosforik asit yakıt pili genel işletim prensipleri

### 2.2.3 Erimiş Karbonat Yakıt Pili (EKYP)

Bu tip yakıt pilinin elektroliti; lityum, sodyum ve potasyum karbonatların kombinasyonundan oluşur. Daha çok yakıt olarak doğal gaz kullanılır ve özellikle enerji santrali, endüstriyel ve askeri uygulamalarda tercih edilir. Çalışma sıcaklığı 600°C-700°C aralığındadır ki bu seviyede elektrolitin iyonik iletkenliği oldukça yüksektir [3].

Erimeş karbonatlı yakıt pilleri diğer yakıt pili türleri gibi, dış yakıt dönüşüm sistemine ihtiyaç duymazlar. Yüksek çalışma sıcaklığından dolayı yakıtlar hücrenin içinde iç yakıt dönüşüm sistemiyle hidrojene dönüşebilir. EKYP'ler CO zehirlenmesine ve diğer emisyonlara karşı dayanıklıdır. Bu sistemlerin en önemli dezavantajı ise yüksek çalışma sıcaklığı ve korozif elektrolit kullanımı sonucu parçaların ömrünün kısa olmasıdır [4]. EKYP genel işletim prensipleri şekli 4'de gösterilmiştir.

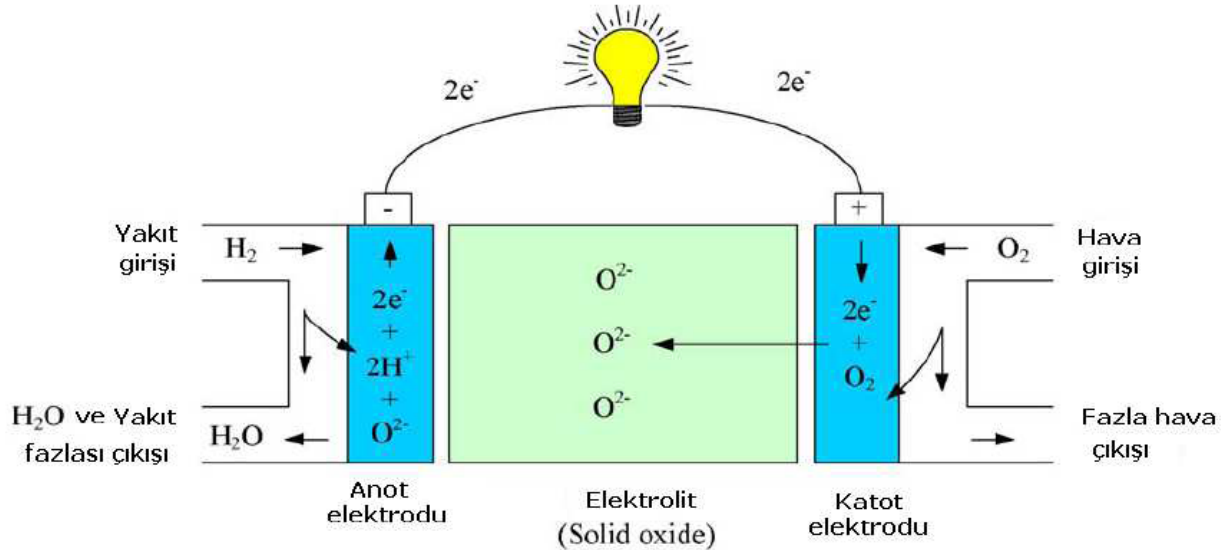


Şekil 4. Erimiş karbonat yakıt pili (EKYP) genel işletim prensipleri

#### 2.2.4 Katı Oksitli Yakıt Pili (KOYP)

Katı oksitli yakıt pillerinde elektrolit olarak gözeneksiz metal oksitler, %8 -10 (mol)  $Y_2O_3$  içeren  $ZrO_2$  kullanılmaktadır. Elektrot olarak ise diğer yakıt pillerinde olduğu gibi gözenekli gaz difüzyon elektrotları kullanılmaktadır. Anot ve katot olarak önceleri gözenekli Pt kullanılmaktayken son dönemlerde anot olarak Ni-ZrO<sub>2</sub> ( $Y_2O_3$  içeren) veya Co-ZrO<sub>2</sub>, katot olarak ise Sr yüklenmiş LaMnO<sub>3</sub> kullanılmaktadır [2].

EKYP'ler değişik yakıtlar ile de (örneğin  $H_2$ , CO,  $CH_4$ ) çalışabilmektedir. Hali hazırda bilinen EKYP'ler elektrolit ile oksijen iyonu ( $O^{2-}$ ) ve proton ( $H^+$ ) iletkenler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Bir katı oksit yakıt pilinin genel işletim prensipleri Şekil 5'de verilmektedir.

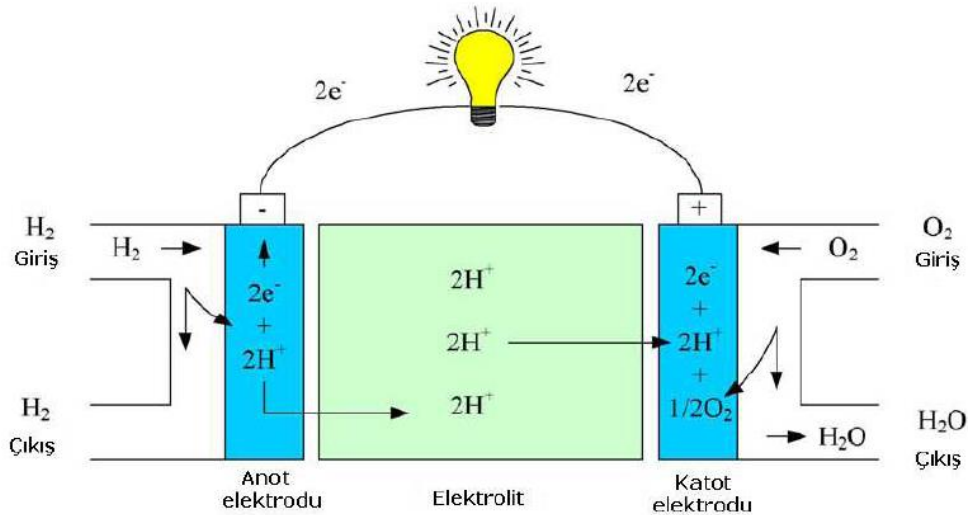


Şekil 5. Katı oksit yakıt pili genel işletim prensipleri



### 2.2.5 Proton Değişim Membranı Yakıt Pili (PDMYP)

Proton değişim membranı yakıt pili (PEM), tasarım ve işletim bakımından en zarif yakıt hücresidir. İlk PEM General Electric tarafından 1960'larda NASA için geliştirilmiştir. Burada bir katı polimer elektrolit membran iki platin katalizörü gözenekli elektrolit arasına yerleştirilmektedir. Polimer elektrolit membran (zar) yakıt pili olarak da adlandırılır. Diğer yakıt pillerine göre daha fazla güç yoğunluğu, düşük hacim ve düşük ağırlığa sahiptir. Günümüzde PEM yakıt pilleri otomotiv sektöründe içten yanmalı motorlara alternatif olarak geliştirilmekte ve kullanılmaktadır [5]. Şekil 6'da gösterildiği gibi anoda gönderilen hidrojenden elektronların ayrılması ile oluşan protonlar, proton geçirgen zarıdan; elektronlar ise ayrı bir devreden katoda ulaşır. Katoda gönderilen hava/oksijen, gelen proton ve elektronların reaksiyonu ile devre tamamlanır ve su açığa çıkar.



Şekil 6. Proton değişim membranı yakıt pilinin genel çalışma prensipleri

### 2.3. Yakıt Pili Çeşitlerinin Karşılaştırılması

Tablo 1. Yakıt pili tiplerinin karşılaştırılması

Parametre	AYP	FAYP	KOYP	EKYP	PDMYP
İşletim sıcaklığı (°C)	80	200	1000	650	85
Platin kullanımı	Yok	Var	Yok	Yok	Var
Güç Yoğunluğu (W/kg)	35-105	120-180	15-20	30-40	350-1500
Verim (%)	42-73	40-47	45-50	50-57	40-60
Atık Isı Kullanımı	Yok	Sınırlı	Var	Var	Yok
H2 Yakıt Kaynağı	Saf H2	İşlenmiş metanol, doğal gaz	Doğal gaz	Doğal gaz	İşlenmiş methanol, doğal gaz

Kaynak: YUE, T.C.P., 1994, Special Research Goepel Shields & Partners, Vancouver, Canada

### 3. Elektrikli Araçların Kullanılan Batarya Çeşitleri

Elektrikli araçlarda kurşun-asit, gümüş-çinko, nikel- metal hidrür ve lityum-iyon bataryalar kullanılmaktadır. 1990'lı yılların başlarında kurşun-asit bataryalar uygun fiyatı ve özgül güç özelliklerinden dolayı elektrikli araçlarda kullanılması göz önündeydi. Kurşun-asit bataryalar kısa ömürlü olduğundan dolayı bataryanın ömrünü arttırmak için çalışmalara başlanılmıştır.

Nikel-Demir bataryalarda pozitif elektrot nikel, negatif elektrot demir ve potasyum hidroksit sıvı elektrolittir. Düşük sıcaklıklarda performansları diğer bataryalara göre daha yüksektir.

Ni-MH bataryalar gelişmekte olan elektrikli araç marketinde yüksek özgül güç, enerji ve ömrü yeni bir seçim olmaya başlamıştır. Fakat Ni-MH bataryalar uzun süreli bir çözüm için çok pahalıdır. Bunun yanı sıra ağırdır ve fazla yer işgal eder.

Li-ion bataryalar daha uzun kullanım ömrü, yüksek enerji ve gücü, Ni-MH bataryaların üç katı ve kurşun-asit bataryaların iki katı daha yüksek voltaj değerleri sağlamaktadır. Tablo 2'de elektrikli ve hibrit araçlarda kullanılan bataryaların karakteristik özellikleri verilmiştir. Li-ion bataryaların enerji ve güç açısından daha iyi bir performansla sahip olduğu açıkça görülmektedir. Fakat Li-ion bataryaların fiyatı diğer bataryalara göre oldukça yüksektir. Araştırmacılar Li-ion bataryaların elektrikli araçların gereksinimlerini karşılamak için orta vadede en uygun teknoloji olduğu konusunda hem fikirdirler [6,7].

**Tablo 2.** Elektrikli araçlarda kullanılan bataryaların karakteristik özellikleri[6]

	Özgül Enerji (Wh/kg)	Enerji Yoğunluğu(Wh/L)	Özgül Güç(W/kg)	Kullanım Ömrü
Pb-asit	30-50	60-100	200-400	400-600
Ni-Fe	30-55	60-110	25-110	1200-4000
Ni-Zn	60-65	120-130	150-300	100-300
Zn-Hava	230	269	105	-
Ni-MH	80		1000	
Li-ion	93 94.8 120-130 150 150-200	114  200-300 300 460-600	350(%50)  1500	4000  1000 8-10 yıl

Tablo 2'de elektrikli araçlarda kullanılan farklı batarya çeşitlerinin birbirleriyle kıyaslamalı olarak özgül enerji, enerji yoğunluğu, özgül güç ve kullanım ömürleri verilmiştir. Li-ion bataryanın diğer batarya türlerine göre performansının yüksek olmasının yanı sıra kullanım ömrünün de uzun olması Li-ion bataryaların daha çok tercih edilmesine neden olmaktadır.

#### 3.1. Lityum-iyon Batarya için Optimum Çalışma Şartları

Bataryanın performanslarını etkileyen faktörlerden birisi de sıcaklıktır. Kullanım ömrü ve batarya

performansı arasında denge tutturabilmek için kurşun-asit, Ni-MH ve Li-ion bataryalar için en iyi çalışma şartları 25 °C ile 40 °C arasındadır. Genel olarak sıcaklık bataryanın elektrokimyasal sistemini, şarj almasını, güç ve enerji kapasitesini, emniyetini, kullanım ömrünü etkilemektedir [8].

### 3.2. Bataryadaki Isı Üretimi ve Isıl Sürüklenme

Elektrikli araçların geliştirilmesi için büyük ölçekli bataryalara ihtiyaç vardır. Fakat artan boyut ve modüldeki artan batarya sayısı ile ciddi ısıl problemler ortaya çıkmaktadır. Aşırı ısınma, yanma, patlama gibi güvenlik riskleri batarya ve batarya paketinde artan ısıl enerjiye bağlı olarak artmaktadır. Pozitif elektrotta üretilen ısı bataryanın bütün ısısından ortalama üç kat daha fazladır. Aşırı bölgesel ısınma bataryanın kullanım ömrünün azalmasına ve ısıl sürüklenmeye neden olabilmektedir. Bataryanın istenilen çalışma sıcaklığı aralığının altında olması (15-35 °C) iyon aktarımının azaltacağından dolayı performansı düşürecektir. 35 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda yan reaksiyonların hızlı olmasına ve bu da bataryanın ömrünün azalmasına yol açacaktır. [9]

Bataryanın ömrünü bu sıcaklıklar etkilemesinden dolayı araç performansını da etkilemektedir. O nedenle belli bir sıcaklıkta tutabilmek gerekmektedir.

### 3.3. Elektrikli Araçlarda Kullanılan Soğutma Sistemleri

Bir batarya kutusu içerisindeki birçok bataryanın istenilen voltaj ve kapasite değerlerine göre seri ya da paralel olarak birbirine bağlanmasıyla oluşur. Batarya kutusundaki ısı yayılımının yetersiz olması şarj ve deşarj anlarında ısı birikimine neden olacaktır. Batarya kutusunda biriken ısı aşırı ısınmaya ve güvenlik tehlikelerine neden olacaktır. Ayrıca bataryanın ömrünün de kısalmasına neden olacaktır. Bu nedenlerle çeşitli bataryaların sıcaklığı istenilen aralıkta tutmak için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir [10].

Elektrikli araçlarda kullanılan batarya soğutma sistemlerini üç ana başlık altında toplamak mümkündür; hava soğutmalı, sıvı soğutmalı, faz değiştiren malzemeler. Bunlar ayrı ayrı kullanılabilir gibi beraber de kullanılabilir. Aşağıdaki tabloda kullanılan soğutma yöntemlerinin birbiriyle kıyaslanması verilmiştir [6].

**Tablo 3.** Batarya soğutma yöntemlerinin birbiriyle kıyaslanması

	Hava	Sıvı	Isı Borusu	FDM	Soğuk Plaka
Kullanım Kolaylığı	Kolay	Zor	Orta	Kolay	Orta
Verim	Düşük	Yüksek	Yüksek	Yüksek	Orta
Sıcaklık Düşüşü	Düşük	Yüksek	Yüksek	Yüksek	Orta
Sıcaklık Dağılımı	Düzensiz	Eşit	Orta	Eşit	Orta
Bakım-Onarım	Kolay	Zor	Orta	Kolay	Orta
Kullanım Ömrü	>20 yıl	3-5 yıl	>20 yıl	>20 yıl	>20 yıl
İlk Maliyet	Düşük	Yüksek	Yüksek	Orta	Yüksek
Yıllık Maliyet	Düşük	Yüksek	Orta	Düşük	Orta

### **3.3.4. Hava Soğutmalı**

Batarya soğutma sisteminde hava kullanılması en basit yöntemlerden biridir. Fiyat ve alan kısıtlamalarından dolayı tercih edilir. Sadece doğal konveksiyon yoluyla bataryadan ısı dağılımı sağlanamaz. Bu nedenle ısı transferi havanın batarya modülüne bataryanın dizilimine göre seri veya paralel yönde üflenmesiyle sağlanır. Kullanılan hava ısı transferi için batarya ile direkt temas halindedir. Li-ion bataryalar yüksek güç yoğunluğuna sahip olmasına rağmen, güçleri -30 °C'de sınırlandırılmıştır. Eğer bu bataryaların soğuk kış şartları gibi durumlarda -30 °C'nin altında çalıştırılması gerektiğinde bataryanın çalışma sıcaklığına gelebilmesi için çok hızlı bir şekilde ısıtılması gerekmektedir. Fakat bataryanın kendisini iç direncinden geçen akım ile hızlı bir şekilde ısıtması mümkün değildir. Bu nedenle bataryanın içerisine elektrikli ısıtıcının konulması ya da hibrit elektrikli araçlarda motordan gelen ısıyla bataryanın ısıtılması yöntemleri kullanılır [6,11].

### **3.3.5. Sıvı Soğutmalı**

Çok fazla bataryanın kullanıldığı batarya kutularında hava soğutma sistemi çok fazla verimli olmamaktadır. Bu sistemlerde sıvı soğutma sistemi kullanılmaktadır. Sıvı bataryalarda direkt ya da dolaylı temas halinde olabilir. Sıvı soğutmanın kullanıldığı sistemlerde farklı yöntemler kullanılır. Bunlar her bir modülün etrafından sıvı dolu tüpler geçirilmesi, batarya paketinin sıvı dolu bir muhafazada bulundurulması, batarya paketini yalıtkan sıvının içerisine direkt temasta bulunacak şekilde koymak ve batarya paketini soğutucu bir plaka üzerine yerleştirmektir. Isı transferi için kullanılan madde su, glikol, yağ, aseton ve soğutucu akışkan olabilir. Bu yöntemin kullanıldığı sistemlerde sızdırmazlığın çok önemli olmasından dolayı üreticiler soğutucu sistemlerinde bu yöntemi çok kullanmak istememektedirler [6,11].

### **3.3.6. Faz Değiştiren Maddeler**

Faz değiştiren maddeler (FDM) ısı transferi materyaline alternatif bir seçenektir. Bu seçenek sistemdeki parazit güç tüketimlerinin FDM'nin sabit sıcaklıktaki ya da erime noktasındaki gizil ısıyı kullanarak yok edilebilir. Bu metodun tek batarya ve kutudaki bataryaların birbiriyle olan sıcaklık farklarını minimum seviyede tutmasına rağmen FDM'den dolayı sistemin hacminin ve ağırlığının artması gibi problemler ortaya çıkmaktadır. Ayrıca FDM'nin sıvı olduğu durumlarda yüksek ısıl dirençten dolayı bataryada sıcaklık artışları olabilir. Dahası düşük ısıl iletkenlikten dolayı düşük sıcaklıklarda bataryayı çalışma sıcaklığına erişene kadar ısıtmak problem olabilir [11].

## **4. Sonuçlar**

Gelecekte, teknolojinin ilerlemesiyle birlikte yakıt pillerinin elektrikli taşıtlarda ve sabit elektrik üretiminde kullanımı artacaktır. Bu çalışmada yakıt pilleri özellikleriyle açıklanmış ve yakıt pili çeşitleri arasında karşılaştırma yapılmıştır. Birbirlerine göre çeşitli kriterlere göre avantaj ve dezavantajları vurgulanmıştır. Elektrikli taşıtlarda kullanılan bataryalar incelenmiş ve çeşitli Batarya pillerinin özellikleri ve kullanılabilirlikleri açıklamıştır. Elektrikli araçların

bataryalarında oluşan sıcaklıklar aracın performansını etkilemektedir. Soğutma sistemi olarak kullanabileceğimiz sistemler açıklanmıştır. Bu soğutma sistemlerinin avantaj ve dezavantajları belirtilerek karşılaştırılması yapılmıştır.

#### 4. Kaynaklar

- [1] Buket Yılmaz, Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pilleri İçin Anot Üretimi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü. İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul. 2006
- [2] GALLIERS S. Fuel Cell Technology. BSRIA 2003.
- [3] San F, Özdemir S, Örs N, Kalafatoğlu E, Bahar T. Hidrojen Yakıt Pilleri: Otomotiv Endüstrisindeki Uygulamalar ve Geleceği, TÜBİTAK. 2001.
- [4] Barbir F. PEM Fuel Cells Theory and Practice. Elsevier. 2005.
- [5] Çetinkaya M, Karaosmanoğlu F. Yakıt Pilleri, Makina Mühendisleri Odası Bülteni. 2005.
- [6] Rao Z, Wang S. A Review of Power Battery Thermal Energy Management, Renewable and Sustainable Energy Reviews 2011;15;4554-4571.
- [7] Karahan Ş, Tür O, Uçarol H, Özsu E, Yazar A, Turhan L, Akgün F, Tırıs M. Elektrikli Araçlar, Gebze, Kocaeli: TÜBİTAK. 2003.
- [8] Zhao JT, Rao Z, Huo Y, Li X, Li Y. Thermal management of cylindrical power battery module for extending the life of new energy electric vehicles. Applied Thermal Engineering. 2015;85;33-43.
- [9] Türkbay, T. Elektrikli Araçlarda Nano Parçacık Katkılı Batarya Soğutma Sistemlerinin Sayısal Olarak İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fırat Üniversitesi, Elazığ. 2018.
- [10] Wang T, Tseng K, Zhao J, Wei Z. Thermal investigation of lithium-ion battery module with different cell arrangement structures and forced air-cooling strategies, Applied Energy, 2014;134;229-238.
- [11] Stefanopoulou AG, Kim Y. System-level management of rechargeable lithium-ion batteries, Rechargeable Lithium Batteries, Michigan, USA, WP, 2015;281-302.

# YAKIT PİLİ İLE ÇALIŞAN ELEKTRİKLİ BİR ARACIN GÜÇ, SICAKLIK, BAĞIL NEM VE HIZININ ANLIK OLARAK İZLENMESİ VE KONTROLÜ

<sup>1</sup>İslam Çözel, <sup>1</sup>Rüştü Gündoğdu ve <sup>2</sup>Kemal Ermiş

<sup>1</sup>Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya

<sup>2</sup>Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Teknoloji Fak. Makine Müh. Böl., Sakarya

## Özet

Son yıllarda alternatif enerji kaynakları, elektronik ve yazılım alanında yaşanan gelişmeler, otomotiv endüstrisinin büyük bir bölümünü etkilemeye başlamıştır. Özellikle, günümüzde otomobil üreticileri; sürüş güvenliği, yakıt tüketimi, çevresel etkileri azaltması vb. gibi nedenlerle mikrobilgisayar tabanlı sistemleri araçlarında kullanmayı tercih etmektedir. Bu gelişmelere paralel olarak yakıt pili destekli araçlar üretilmeye başlanmıştır. Bunun nedeni elektronik ve yazılım alanındaki gelişmelerin bize daha verimli yakıt pilleri üretilmesine olanak sağlamasıdır. Bu çalışmada yakıt pili destekli bir aracın veri toplama ve kontrol tanımlamalarının açık kaynak kod kullanılarak programlanan Arduino Uno kontrol kartı ile tasarımı ve örnekleri açıklanmaktadır. Burada elde edilen sıcaklık, bağıl nem, hız gibi aracın temel fonksiyon verileridir.

**Anahtar Kelimeler:** Yakıt pili, elektrikli araç, sıcaklık, bağıl nem, hız, mikro denetleyici

## Abstracts

Recent years, innovations on alternative energy resources, electronics and software, started to affect huge part of automotive industry. Especially, nowadays many car manufacturers prefer microcomputer based systems on their products to improve driving safety, fuel consumption, and reducing the environmental effects. To the parallel of these innovations fuel cell driven cars are being started to be manufactured. Because, innovations on electronics and software showed us how to produce efficient fuel cell that is integrated to vehicles. In this paper, fuel cell driven car's data acquisition system and control definitions are made on open source Arduino Uno microcontroller board. Reading Temperature, relative humidity and speed are basic requirements of the car.

**Key words:** Fuel cell, electric vehicle, temperature, relative humidity, speed, micro-controller

## 1. Giriş

İnsanoğlu, sürekli olarak artan enerji ihtiyacını karşılamak için en verimli ve en ekonomik çözüm yollarını ararken, çağın ve geleceğin enerji kaynağının hidrojen olacağına dair inanç, her geçen gün artmaktadır. Araştırmalar, mevcut koşullarda hidrojenin diğer yakıtlardan yaklaşık üç kat pahalı olduğunu ve yaygın bir enerji kaynağı olarak kullanımının hidrojen üretiminde maliyet düşürücü teknolojik gelişmelere bağlı olacağını göstermektedir. Bununla birlikte, günlük veya mevsimlik dönemlerde oluşan ihtiyaç fazlası elektrik enerjisinin hidrojen olarak depolanması günümüz için de geçerli bir alternatif olarak değerlendirilebilir. Bu tarzda depolanan enerjinin yaygın olarak kullanılabilmesi, örneğin toplu taşıma amaçları için yakıt piline dayalı otomotiv teknolojilerinin geliştirilmesine bağlıdır [1].

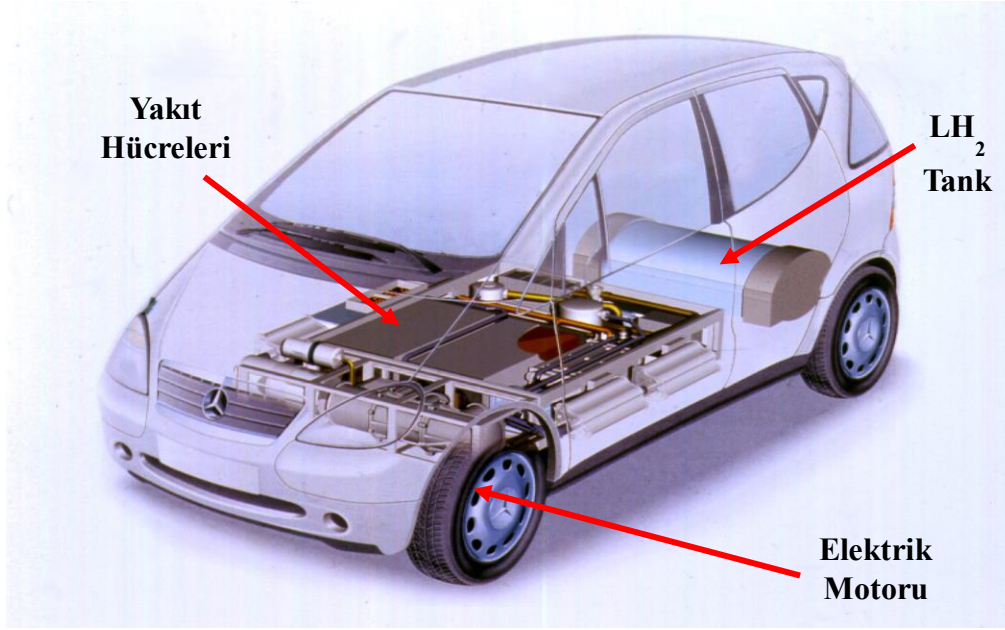
Enerji ve çevresel politikadaki çabalar sayesinde yakıt pilleri ulaşım alanında söz sahibi bir konuma gelmektedir. Araçlarda, spor amaçlı taşıtlarda, kamyonlarda, minibüslerde ve uçaklarda tüketilen enerjinin yaklaşık olarak %97'si halen petrol kökenli kaynaklardan karşılanmaktadır [2]. Çevresel şartlar ve çevrimin durumu gibi parametreler taşıtın yakıt performansını etkilemektedir [3].

21. yüzyılda hidrojen enerjili taşıtların ticarileştirilmesindeki yarış, Çin, Almanya, Japonya ve Amerika Birleşik Devletleri gibi çeşitli uluslararasıdaki çok güçlü bir rekabet ortamını ortaya çıkarmıştır [4]. Otomobil imalatçıları, yolcu taşıtları için çekiş gücü sağlayacak direkt hidrojen, polimer elektrolit yakıt pili sistemlerini geliştirmektedirler [5]. Yakıt pili sistemleri tasarlanırken, farklı tiplerdeki sistemlerin atalet ihtiyaçları da göz önünde bulundurulmalıdır. Mekanik bileşenler, hızlanma, yavaşlama ve bileşenlerin mekanik ataletleri sisteme uygun cevap vermelidir.

## 2. Yakıt Pilinin Yapısı ve Çalışma Prensibi

Bir yakıt hücresi elektro-kimyasal olarak kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çevirir. Bununla birlikte dışarıdan sürekli yakıt beslendiğinde elektrik üretimini sürdürebilen böyle bir sistem konvansiyonel güç üretim sistem olarak değerlendirilebilmektedir. Yakıt hücresi, yakıt (hidrojen) ve oksitleyicinin (hava) kimyasal enerjisini doğrudan elektrik ve ısı formunda kullanabilen enerjiye çeviren güç üretim elemanıdır [11].

Yakıt pilleri, elektrotlar ve elektrotların ortasında bulunan bir iletken elektrolit sayesinde hidrojen ve oksijen gazlarının elektro - kimyasal birleşimini sağlayan bir enerji dönüştürücüsüdür. Yakıt pilinin anot ucuna hidrojen katot ucuna ise oksijen verilmesiyle, hidrojen katalizör yardımıyla proton ve elektron iyonlarına ayrılır. Proton elektrolitin içerisinden geçer, elektronsa ayrı bir akım oluşturarak yakıt pilinin çalışması sağlanır [10]. Direkt hidrojen polimer elektrolit yakıt pili ile sıfır emisyonlu taşıt Şekil 1 'e görülmektedir.



**Şekil 1.** Direkt hidrojen polimer elektrolit yakıt pili ile sıfır emisyonlu taşıt, Daimler-Necar 4.

Yakıt pilinde elde edilen enerji miktarı, yan yana gelen metal plakaların seri bağlanması ile elde edilir. Her bir plaka yaklaşık olarak 1.2 V'luk enerji sağlamaktadır (Nexa™, 2003). Bu plakaların verdikleri enerji ise üretici firmalara göre değişmektedir. Fakat yakıt pillerinde elde edilen enerji, oksijen ve hidrojenin belirli oranlarda elektronik kontrol ile gerçekleştirilmektedir. Yakıt pili üzerine yerleştirilen sensörler, sistemde oksijen ve hidrojen yoğunluğunun kontrol edilmesini sağlamaktadır [6].

- Yakıt pili sistemi elektrokimyasal bir çevrim düzeneğidir. Bu düzenekler, yakıtı güce çeviren içten yanmalı motorlara göre 2-3 kat daha fazla bir verime sahiptir.
- Bir yakıt pilinin nihai ürünleri; elektrik enerjisi, su ve ısıdır.
- Yakıt olarak hidrojen kullanılmış ise emisyon olarak sadece su ortaya çıkar.

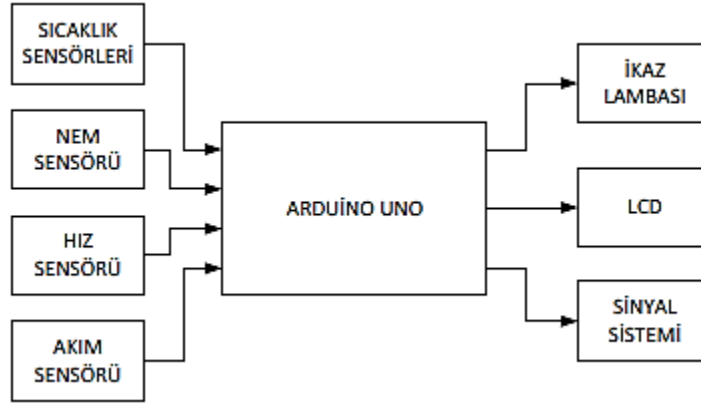
Yakıt pillerinin ve yakıt pillerine hidrojen sağlayan tüplerin sağlıklı çalışabilmesi için belirli sıcaklık ve nem değerleri bulunmaktadır. Bu değerler aşıldığında yakıt pili ve tüplerinin çalışması tehlikeye girmektedir. Bu nedenle yakıt pilinin ve özellikle hidrojen tüplerinin sıcaklık ve nem değerleri sürekli kontrol altında tutulmalıdır. Günümüzde birçok elektrikli araç teknolojisi ve elektronik geliştirme platformları kullanılmaktadır [12].

### **3. Materyal, Metot ve Çalışmalar**

Bu çalışmada yakıt pilli elektrikli bir aracın açık kaynaklı bir geliştirme platformu olan Arduino ile veri işlemesi gerçekleştirilmiştir. Arduino platformu, sensörlerden gelen verileri işleyip, pinlerine bağlı motor, röle, LCD ekran veya led gibi çevre birimlerini yönetebilen bir mikro-denetleyici sistemidir.

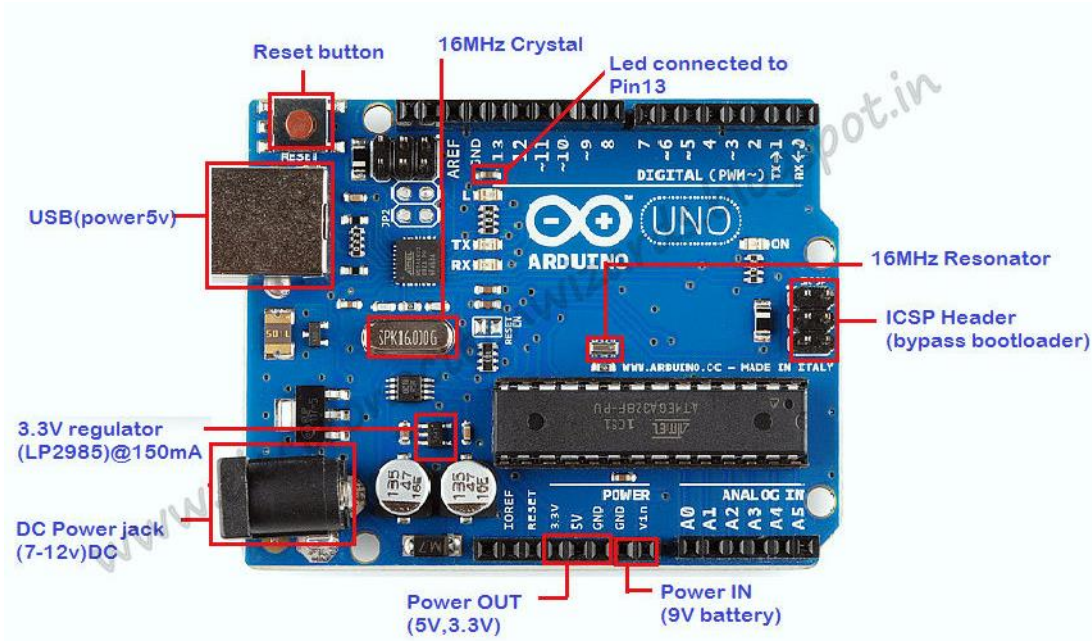


Bu çalışmada, yakıt pili kullanılan elektrikli bir araçta Arduino UNO Rev.3 kartı kullanılarak, aracın hızı, yakıt pili çıkışının akım ve gerilimi, aracın önemli bölgelerinin sıcaklık ve nem değerlerinin ölçümü gerçekleştirilmiş, ayrıca araç sinyalleri ve acil durdurma butonlarının kontrolü sağlanmıştır. Uygulamanın kontrolü sağlanırken Şekil 2’de verilen blok şeması kullanılmıştır [7].



Şekil 2. Uygulamanın Blok Şeması

Kullanılan Arduino UNO Rev.3 kartında ATmega328 mikro-denetleyici kullanılmış olup kartın 14 Dijital I/O Pini (6 PWM pini) 6 ADC giriş pini bulunmaktadır. 16 MHz çalışma frekansına, 32 KB Flash hafızasına sahiptir. Şekil 3 de Arduino Uno Rev.3 kartının pin konfigürasyonu gösterilmektedir [7].



Şekil 3. Arduino Uno R3 Kartı ve Pinleri

Aracın dönüşler ve şerit değiştirmelerinde kullanılacak olan sinyal lambalarının kontrolü Arduino UNO Rev.3 kartı üzerinden sinyal lambalarına gönderilerek sinyal süreleri istenilen sürede

ayarlanmış, bunun için ayrıca bir röle devresine gerek kalmamıştır. Dijital çıkışlardan bir pin sağ sinyal, bir pin ise sol sinyal lambasına ayrılmıştır, Yine dijital çıkışlardan bir pin sol sinyali ve bir pin ise sağ sinyali kontrol eden anahtarlar için kullanılmıştır. Şekil 4 üzerinde sinyalizasyon ile ilgili kodlar belirtilmiştir [7].

```
//////////SAĞ SİNYAL//////////  
void sagsinyal()  
{  
  if(btnstatel==HIGH)  
  {  
    digitalWrite(sagsinyal,HIGH);  
    delay(500);  
    digitalWrite(sagsinyal,LOW);  
    delay(500);  
  }  
}  
//////////SOL SİNYAL//////////  
void solsinyal()  
{  
  if(btnstate2==HIGH)  
  {  
    digitalWrite(solsinyal,HIGH);  
    delay(500);  
    digitalWrite(solsinyal,LOW);  
    delay(500);  
  }  
}
```

Şekil 4. Araç Sinyalizasyon Kod Satırı

Kartın bir başka dijital pinine hız sensöründen gelen bilgi aktarılmış ve bu sayede aracın hızının ölçülmesi sağlanmıştır. Bu dijital pin interrupt pin'i olarak adlandırılmaktadır (arduino.cc, 2013). Bu pin'in seçilmesinin amacı hız bilgisinin önceliğe sahip bir bilgi olmasıdır. Mikro-denetleyiciler kod satırlarını çalıştırırken genellikle satır satır ilerlemektedir. Bu durumda hız sensörü interrupt pin'i yerine normal bir dijital pin'e bağlansaydı sensör okuma zamanı ile kod'un ilerleme zamanları eşleşmek zorunda kalacaktı. Bu gibi durumlarda hız sensörü veya benzer sensörlerin kod satırları ile eşleşmesi beklenmez. Bunun yerine sensörler her döngüde önceliğe sahip olmaktadır. Bu sistemde kullanılan aracın arka tekerliğine bağlanan sensörden alınan bilgi ile tekerleğin devir sayısı ölçülmüş ARDUİNO Rev.3 kartına iletilmiştir. Burada tekerlek çapı ve gelen devir sayısı ile gerekli işlemler yapılarak aracın display'e devir sayısı ve km/h cinsinden aktarımı sağlanmıştır [7].

Bu işlemde LM393 hız sensörü kullanılmıştır. Sensör kızılötesi iletişim metodunu kullanarak, verici ile alıcı arasına engel girdiğinde çıkış low, engel olmadığında ise high verir. Yani bir buton gibi devreyi açıp kapatır diyebilir. Bu high low durumları bir yorumlayıcı ile işlenerek saydırma işlemi yapılır ve motorun hızı, devri ölçülür [8].

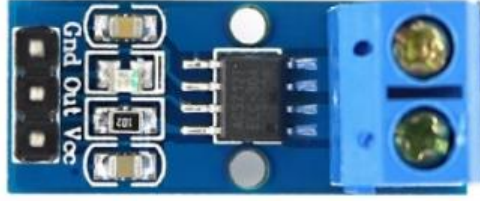
```

1  #include <Wire.h>
2  #include <LiquidCrystal_I2C.h>
3
4  LiquidCrystal_I2C lcd(0x3f, 16, 2);
5
6  int in1 = 9;
7  int in2 = 5;
8  int ena = 6;
9  const int dataIN = 2;
10
11 unsigned long prevmillis;
12 unsigned long duration;
13 unsigned long lcdrefresh;
14
15 int rpm;
16
17 boolean currentstate;
18 boolean prevstate;
19
20 void setup()
21 {
22   Serial.begin(9600);
23   lcd.begin();
24   lcd.backlight();
25   pinMode(in1, OUTPUT);
26   pinMode(in2, OUTPUT);
27   pinMode(ena, OUTPUT);
28
29   digitalWrite(in1, HIGH);
30   digitalWrite(in2, LOW);
31   pinMode(dataIN, INPUT);
32   prevmillis = 0;
33   prevstate = LOW;
34 }
35
36 void loop()
37 {
38
39   currentstate = digitalRead(dataIN);
40   if( prevstate != currentstate)
41   {
42     if( currentstate == HIGH )
43     {
44       duration = ( micros() - prevmillis );
45       rpm = (6000000/duration);
46       prevmillis = micros();
47     }
48   }
49   prevstate = currentstate;
50
51   if( ( millis()-lcdrefresh ) >= 100 )
52   {
53     lcd.clear();
54     lcd.setCursor(0,0);
55     lcd.print("Motor Hizi");
56     lcd.setCursor(0,1);
57     lcd.print("RPM = ");
58     lcd.print(rpm);
59     lcdrefresh = millis();
60   }
61
62   int pot_deger = analogRead(1);
63   int motor_hizi = map(pot_deger, 0, 1023, 255, 0);
64   analogWrite(ena, motor_hizi);
65 }
66

```

Şekil 5. Hız Sensörü Kontrolü Kodları

Kartın üzerinde bulunan dijital pinlerden biri sayesinde acil durum esnasında tepe ikaz lambasını aktif hale getirilmiştir. Analog girişlerden ikisine akım sensörü bağlanarak yakıt pilinin çıkış akımını ve gerilimini mikro-denetleyiciye ileterek verinin işlenmesi sağlanmıştır. Araçta %99,99 saflıktaki H2'den elektrik enerjisi üreten yakıt pilinin çıkış akımı ve geriliminin ölçülmesi işleminde akım sensörü kullanılmış ve okunan değerler ile yakıt pilinin çıkışı kontrol altına alınmıştır. Böylelikle aracın çalışması sırasında yakıt pilinin ürettiği akım ve gerilim anlık olarak ölçülmüş, ölçülen değerler sayesinde de yakıt pilinin ürettiği güç hesaplanmıştır [7].



Şekil 6.ACS712 Akım Sensörü -30/+30A Görüntüsü

30 Ampere kadar ölçüm yapabilen güzel bir sensördür. Akım ölçmek istediğinizde size çok rahat bir kullanım sunan pratik bir de yapısı vardır. Tek kusuru manyetik alandan fazlaca etkilenmesidir. Montaj yaparken role gurubuna veya elektromanyetik alanla çalışan herhangi bir cihaza yakın bir montaj yapmayınız. Göstergenizde çok fazla sapma görülebilir montajın bu nedenle dikkatli yapılması gerekir [8].

```
int mVperAmp = 66;
int value= 0;
int ofset = 2500;
double voltaj = 0;
double Amps = 0;

void akim(){

    value = analogRead(akim1);
    voltaj = (value / 1024.0) * 5000; // Gets you mV
    Amps = ((voltaj - ofset) / mVperAmp);
    Serial.print("Akım: ");
    Serial.println(Amps);
}

void setup() {
    Serial.begin(9600);
}

void loop() {
    akim();
    delay(500);
}
```

Şekil 7. Akım Sensörü Kaynak Kodları

Sistemde üç bölgenin sıcaklıkları ve bir bölgenin bağıl nem oranı analog çıkışlar kullanılarak mikro-denetleyiciye aktarılıp anlık olarak değerlerinin okunması sağlanmıştır. Ölçülen sıcaklıklar H<sub>2</sub> tüplerinin sıcaklığını, yakıt pilinin sıcaklığı ve pilot kabin sıcaklığıdır. Ölçülen bağıl nem ise yakıt pilinin bağıl nemidir. Bunlar Arduino kartın analog girişlerine bağlanan DHT22 sıcaklık ve nem sensörü ile ölçülmüştür [8].

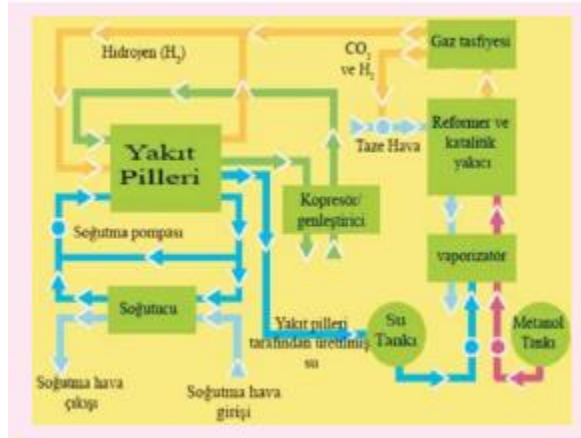
```

3  #include <Wire.h>
4  #include <dht.h>
5  #include <LiquidCrystal_I2C.h>
6  LiquidCrystal_I2C lcd(0x27, 16, 2);
7
8  #define pin 2
9
10 dht DHT;
11 void setup() {
12   Serial.begin(9600);
13   lcd.begin();
14   lcd.backlight();
15   lcd.clear();
16 }
17 void loop() {
18   int readData = DHT.read22(pin);
19   float t = DHT.temperature;
20   float h = DHT.humidity;
21   lcd.setCursor(0,0);
22   lcd.print("Sicaklik: ");
23   lcd.setCursor(11,0);
24   lcd.print(t);
25   lcd.print(" C");
26   lcd.setCursor(0,1);
27   lcd.print("Nem: ");
28   lcd.setCursor(8,1);
29   lcd.print(h);
30   lcd.print(" %");
31   delay(2000);
32 }

```

Şekil 8. DHT22 Sıcaklık ve Nem Sensörü Ölçüm Kaynak Kodları

Yakıt pili yığınları, bir yakıt pili motorunun içine entegre edilmelidir. Bu yakıt pili motoru, ağırlık ve hacim bakımından araba motorları için standart olarak uygun olan boşluğa sığabilmelidir. Motorun çalışmasında emisyonun sıfır ve yakıt pilinin yüksek verimli olması önemlidir. Sonuç olarak, tüm bu gereksinimler yüksek hacimdeki imalatlarda, düşük dizayn maliyeti ve pahalı olmayan parametreler olarak karşılanabilmelidir [9].



Şekil 9. Sıvı Metanolün Katkılı Yakıtın Kullanıldığı Bir Yakıt Pili Motor Diyagramı

#### 4.Sonuç ve Öneriler

Otomotiv endüstrisinin gelişmesi, sektörü verimliliğin artırılmasına, kaynakların etkin kullanımına itmiştir. Yakıt pili teknolojisinin gelişmesi ile elektrikli otomotiv sektörünün hız kazanması ve yakıt pillerinin taşınabilirliği sayesinde, otomotiv dünyasında kendisine yer bulmaya başlamıştır. Elektrikli araçların üretim altyapısının oluşturulması ve bu araçların satın almada tercih sebebi olması, yakıt pilli araçların üretilmesini sağlayacaktır. Arduino platformu ise mikro-denetleyici kullanılan açık kaynaklı bir platform olması, bu platforma elektrik-elektronik yazılımcılarının ilgisini arttırmış, mikro-denetleyici ile yapılan elektronik devrelerde kolaylık sağlamıştır.

Bu çalışmada aslında geçmişe dayalı ancak yenilenerek karşımıza çıkan iki farklı platformu aynı çatı altında toplayarak gerek güvenlik gerekse yazılımsal olarak bir ölçüm ve denetleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu denetleme ve veri aktarımı sayesinde kontrol çok hassas yapılmış, anlık değerlerin değişimleri çok hızlı ve hata oranı minimuma indirgenmiştir.

Günümüz teknolojilerinde elektrik elektronik sistemlerinin girmediği alan neredeyse yok gibidir. Otomotiv dünyası da gerek konfor gerekse enerji sistemleri bakımından elektrik elektronik sistemlerinden uzak kalmamış ve bu teknolojileri kullanmış, kullanmaya devam etmekte ve kullanmaya devam da edecek gözükmektedir. Son dönemde geliştirilen araç teknolojileri mekanik de dahil olmak üzere elektronik kontrol sistemi tabanlıdır.

Elektrik elektronik sistemler, mikro-denetleyici kontrollü sistemlerdeki gelişmeler ışığında daha hassas ölçüm ve değerlendirmeye sahip, daha konforlu ve güvenli araç üretimleri gerçekleştirilmeye devam edecektir. Yazılım sistemlerindeki gelişmeler sayesinde ise geleceğin araç sistemleri şekillenmeye devam edecektir.

#### KAYNAKLAR

- [1] Şenol R, Üçgül İ, Acar M. Yakıt Pili Teknolojisindeki Gelişmeler ve Taşıtlara Uygulanabilirliğinin İncelenmesi. Mühendis Makina 2006:47-563;2006
- [2] Bedir F, Alniak MO. Yakıt Hücre Sistemlerinin Çalışma Prensibi ve Denizaltı Sistemlerindeki Tasarımı. Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi, 2004;3:31-37
- [3] Kahrıman A. Açık Kaynaklı Bir Platform Olan Arduino Mikrodenetleyici Sistemlerinin İncelenmesi. 2013 <http://www.belgeler.com/blg/2gnp/arduino-seminer-raporu>. (Erişim Tarihi: 02.06.2013)
- [4] Solomon B.D. "A Global Survey of Hydrogen Energy Research, Development and Policy", Energy Policy 2006:34;781-792
- [5] Haraldson K, Alvafors P. Effects of Ambient Conditions on Fuel Cell Vehicle Performance. Journal of Power Sources 2005:145;298-306,
- [6] Nexa™ (310-0027) Power Module User's Manual 5,000,001 Series PBS.2003;106s
- [7] Serkan AYDIN, Ramazan GÜMÜŞ, İsmail Hakkı AKÇAY Süleyman Demirel Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Elektrik ve Enerji Bölümü SDÜ Teknik Dergisi

- [8] <http://otomasyonbil.blogspot.com> Arduino Bazlı Çalışmalar
- [9] Soylu Ş. Karabektaş, M. Ermiş K. “Otomobiller İçin Alternatif Enerji Kaynaklarının İncelenmesi”, II.Ulusal Ege Eneji Sempozyumu Ve Sergisi Bildiri Kitabı, 26-27-28 Mayıs 2004 Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya.
- [10] Romm JJ. The Car and Fuel of The Future. Energy Policy,Article In Pres, [www.elsevier.com](http://www.elsevier.com)
- [11] Karamolla, M., Doğan, H., Yakıt Pillerinin Otomotiv Güç Kaynağı Olarak Kullanılabilme Potansiyeli. Makine İhtisas, 2006:32;64 – 67
- [12] Kaytakoğlu, S., Akyalçın, L., Yakıt Hücreleri. Tesisat Mühendisliği Dergisi, 2002:67;57-84

# SONLU ELEMANLARDA MESH OPTİMİZASYONU

<sup>1</sup>Kemal Ermiş ve <sup>1</sup>Murat Bulut

<sup>1</sup>Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Teknoloji Fak. Makine Müh. Böl, Sakarya

## Özet

Sonlu elemanlar yöntemi çözülemeyen çok karmaşık sistemlerin çözümünde kullanılan en yaygın ve etkin sayısal yöntemlerden biridir. Yöntem karmaşık yapıların, üzerinde hesaplama yapılabilecek daha küçük yapılar ile modelleme esasına dayanır.

Nümerik analizlerde sonlu eleman olarak tanımlanan karışık yapıda ve formda olan sistemlerin basite indirgeyerek çözümlenmesini sağlayan ve belirli bir matematiksel esaslara dayanan meshlerin incelenmesini ele almak ve bu işlemler sırasında mesh boyutları, mesh çeşitleri (Tria, Quad, Tetrahedral, Hexahedral) mesh dizilimi, mesh sayısı, Modelleme tekniği gibi unsurlarla beraber tüm sistemin tüm koşullarını ele alarak gerçeğe yakınsama yüzdesini etkileyen faktörleri incelemek amacıyla araştırılmıştır.

**Anahtar sözcükler:** Optimizasyon, Mesh analiz, Tria, Quad, Tetrahedral, HexaHedral.

## Abstract

Finite element method is one of the most common and effective numerical methods used in solving very complex systems. The method is based on modeling of complex structures with smaller structures that can be computed.

To examine the analysis of meshes which are based on a certain mathematical basis and to solve the complexity and form systems which are defined as Finite Element in the numerical analysis and to evaluate the mesh size, mesh types (Tria, Quad, Tetrahedral, Hexahedral). It has been investigated in order to examine the factors affecting the percentage of convergence by considering all the conditions of the whole system together with the elements such as modeling technique.

**Keywords:** Optimization, Mesh analysis, Tria, Quad, Tetrahedral, HexaHedral



## 1. Giriş

Sonlu elemanlar yöntemi çözülemeyen çok karmaşık sistemlerin çözümünde kullanılan en yaygın ve etkin sayısal yöntemlerden başında gelmektedir. Analiz işleminin ilk ve önemli bir adımıdır. Yöntem karmaşık yapıların, üzerinde hesaplama yapılabilecek daha küçük yapılar ile modelleme esasına dayanır.

Nümerik analizlerde sonlu eleman yöntemi kullanılarak karışık yapıda ve formda olan sistemlerin basite indirgeyerek çözümlenmesini sağlayan ve belirli bir matematiksel esaslara dayanan meshlerin incelenmesi ele alınmıştır. İşlemler sırasında mesh boyutları, mesh çeşitleri (Tria, Quad, Tetrahedral, Hexahedral) mesh dizilimi, mesh sayısı, modelleme tekniği gibi unsurlarla beraber tüm sistemin tüm koşullarını ele alarak gerçeğe yakınsama yüzdesini etkileyen faktörleri incelemek amacıyla araştırılmıştır.

## 2. Teori-Hesaplama

DeneySEL Metotlar; Mühendislik hesaplarının doğruluğunu kontrol etmek ve işletme koşullarında makinenin davranışlarını gözlemlemek için çoğu zaman boyutlandırılmış küçük model uygulamalarına gidilir. Buradan elde edilen deneysel sonuçlar belli hesaplardan geçirilerek gerçek hayattaki sonuçların ne olacağı ve yapılan hesapların ne derece doğru olduğu bilgisini verecektir. Örneğin yeni geliştirilen bir geminin suyun içindeki akış analizleri, ya da bir köprünün rüzgâr analizleri bu tür modeller üzerinde çalışmaları gerekli kılar [1].

Nümerik Hesaplar, Çoğu zaman tasarlanan bir yapının ya da sistemin modelini oluşturmak, deney koşullarını sağlamak mümkün olmayabilir. Mümkün olsa da elde edilen sonuçların doğruluğunu kontrol etmek için başka yöntemlerle de desteklemek gerekebilir. Bilgisayar teknolojilerinin hızla gelişmesi bu yapılacak hesapların nümerik (sayısal) yöntemlerle yapılabilmesini sağlayacak birçok etkili yöntemin gelişmesini sağlamıştır. Bu konuda da günümüzde en çok kullanılan yöntemlerden biri FEM (Finite Element Method) (Sonlu Elemanlar Yöntemi-SEY) dir. Bu yöntemle bilgisayarda iyi bir modelleme yapıldığında gerçeğe çok yakın sonuçların alınması mümkündür [2,6].

### 2.1. Mesh Formu

Modelde mesh üretirken, yakınsamanın yüksek olabilmesi ve analizin doğru sonuç verebilmesi için ek olarak aşağıdaki hususlar dikkate alınması gerekmektedir

1. Meshlemenin üniform dağılımı.
2. Eğrisel yüzeylerde eleman seçimine dikkat edilmesi.
3. Yapının durumuna göre simetriden yararlanılması [2,7].

### 2.2. Mesh Çeşitleri

Mesh oluştururken matematiksel olarak tanımlanmış olan geometrik şekiller; Üçgen, Dörtgen, Tetrahedral, Hexahedral olan meshler kullanılır [5].

### 2.3. Mesh Kriteri ve Formülleri

Grow Rate: Mesh in kademeli olarak büyümesini ifade eder. Bu oranı ne kadar çok 1'e yakın tutabilirsek mesh o derece de kaliteli olacaktır [5].

#### 2.3.1 SHELL

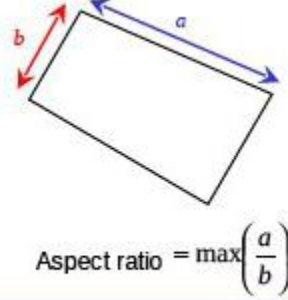
a) Aspect Ratio: Mesh in en büyük kenarı ile en küçük kenarı oranıdır.

AR=1-----> Mükemmel Mesh

1 < AR < 3 -----> İyi Mesh

3 < AR < 10 -----> Kabul edilebilir Mesh

10'dan büyük değerler ise bize yanlış sonuçlar vermeye başlayacaktır [4].



-----  
NASTRAN Aspect Ratio

Şekil 1. Shell Aspect Ratio gösterimi

b) **Jakobian Ratio:** Elemanların eğrilik durumları ile ilgilidir. Jakobian noktaları diferansiyel anlamında kaliteli elemanlar için kullanılır.

Jakobian Oranı=1-----> Mükemmel Eleman

1 < Jakobian Oranı < 40 -----> Kabul edilebilir

40 < Jakobian Oranı < .... -----> Kabul edilemez

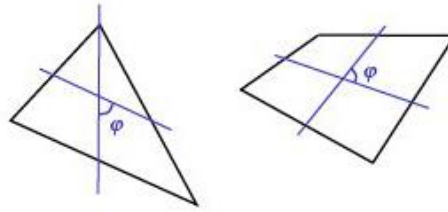
....< Jakobian Oranı < 1 -----> Asla kabul edilemez [4].

c) **Skewness:** Mevcut mesh yapısı ile optimum mesh yapısı arasındaki oranı veren grafiklerdir.

Bu metot sadece üçgensel elemanlara uygulanabilir.

Skewness 0 ve 1 arasında değerler alır. Bizim değerimiz sıfıra ne kadar yakın olursa mesh kalitemiz o derece de yüksektir.

0 < Skewness < 0.25 -----> En iyi mesh [4].

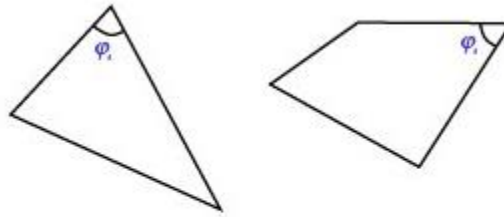


$$\text{Skew angle} = 90^\circ - \varphi < 30^\circ$$

PATRAN Skewness

Şekil 2. Shell Skewness gösterimi [5]

d) **Angle:** Mevcut Mesh yapısında bulunan üçgen ve karelerde iç açı oranları arasında en küçük açının belirli bir değerde olması istenir. Buradaki F'ler açığı temsil etmektedir [5].



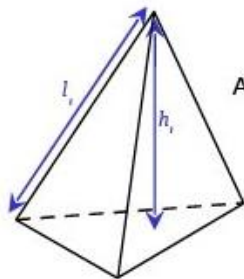
$$\text{Angle} = F_{\min} < \varphi_i < F_{\max}$$

I-DEAS Angle (1<sup>st</sup> order only)

Şekil 3. Shell Angle gösterimi [5]

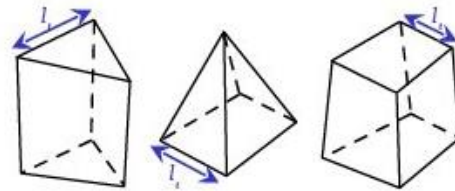
### 2.3.2 Solid

a) **Aspect Ratio:**



$$\text{Aspect} = \frac{\max(l_i)}{\min(h_i)}$$

NASTRAN Tetra Aspect

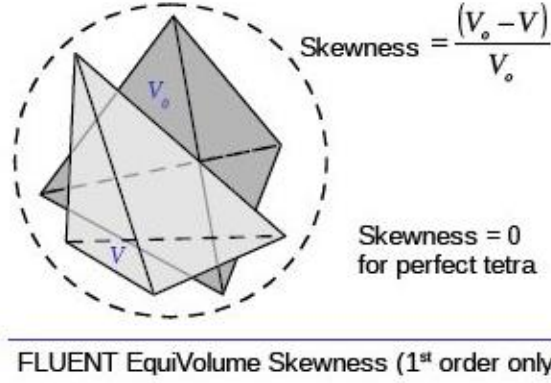


$$\text{Aspect ratio} = \frac{\max(l_i)}{\min(l_i)}$$

NASTRAN Penta & Hexa Aspect

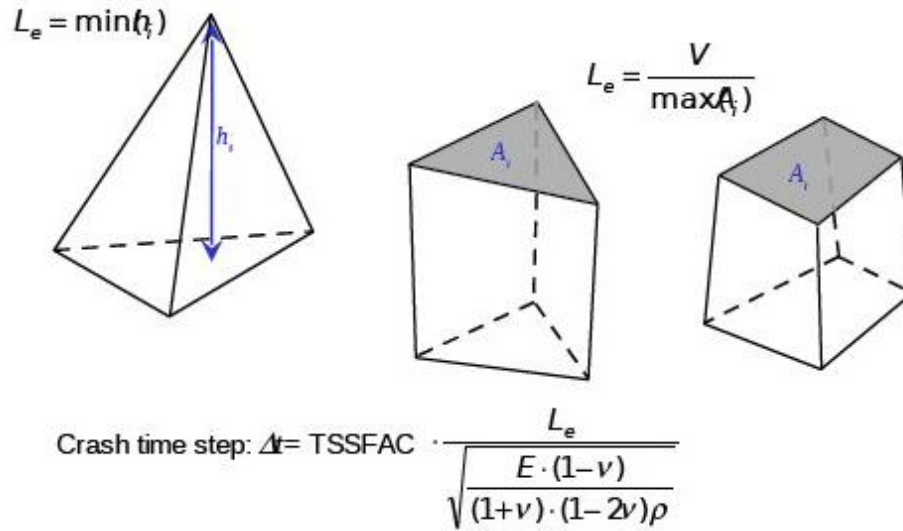
Şekil 4. Volume Aspect Ratio gösterimi [5]

b) **Skewness:**



Şekil 5. Volume Skewness gösterimi [5]

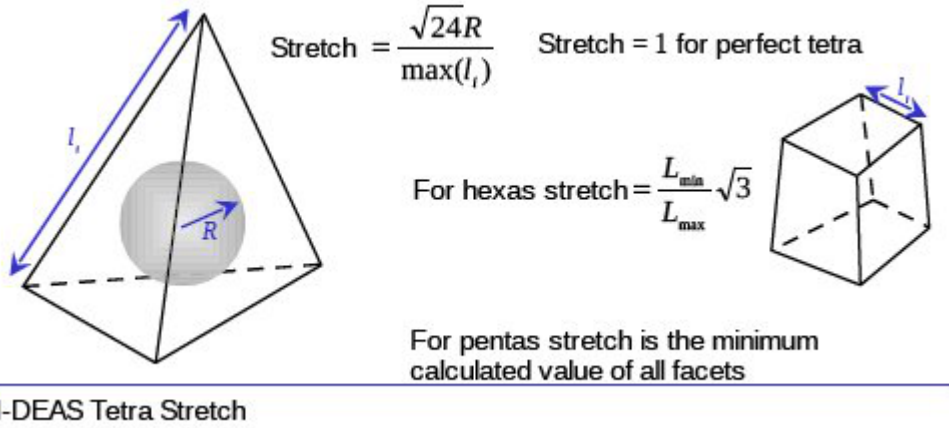
c) **Crash time step:**



Şekil 6. Volume Crash gösterimi [5]

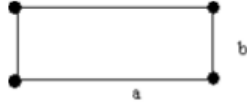
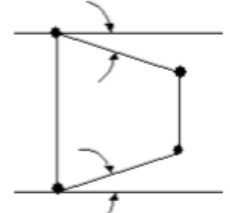
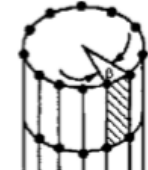
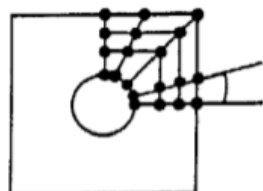
Crash time adım hesabı değerleri TSSFAC=0.9 ve ISDO=0 olarak sabitlenmiştir. AUXILIARIES>CONTROL>T-Z altında TIMESTEP işaretini aktive edilirse ve ISDO ve TSSFAC parametreleri tanımlanırsa sabit değeri 0,9 olarak kullanılmaktadır. P malzeme yoğunluğu, ve E, G, ν malzeme özellikleri olarak mutlaka malzeme kriterlerinde tanımlanmalıdır [5].

d) **Stretch:**



Şekil 7. Volume Stretch gösterimi [5]

e) **Mesh Oranları**

 <p>b/a oranı için en fazla 1/10 oranı kabul edilebilir.</p>	 <p>Her iki açı da 20-30 dereceden daha küçük olması tavsiye edilir.</p>	 <p>B açısı 15° den daha küçük olması tavsiye edilir. Yani daire 24 dilimden daha fazla olacak şekilde dilimlenmelidir.</p>
 <p>Serbest mesh yerine kenarlar istenilen sayıda bölünerek daha kontrollü harita meshi (mapped mesh) oluşturulabilir.</p>		

Şekil 8. Mesh Oranları gösterimi [2]

### 3. Sonuç

Sonlu Elemanlarda, Mesh'leme yönteminde modelleme tekniklerini uygularken mesh çeşitleri göz önüne aldığımızda ve gerekli kriterleri uygulayabildiğimiz zaman bunlar; gerekli mesh

boyutları gerekli mesh sayısı gerekli mesh uzunluğu Her bir mesh'i bir birleri arasındaki oranlar geometri üzerinde bulunan radüslerin mesh'e yansıtılmaları geometri üzerindeki tüm rib'lerin geometriye uygun atılmış olması kalınlık değeri varsa bunların hepsi her iki modelde tetrahedral ile hexahedral modellemelere uygulanmış olup bunlar arasındaki kıyaslamamızın sonucunda tetrahedral modelin %71 diğer hexahedral modelin %91 sonuç vererek daha doğruluğa yakın sonuç ortaya çıkmıştır. Bu doğruluğun %99,9'luk değeri olarak aldığımız sonuç iterasyon ile doğruluğa yakınsama yaklaşımı ile ortaya koymuş ve bu doğruluğa yakınlığı ölçmemize olanak sağlamıştır.

## KAYNAKLAR

### Web

[1] Karabük Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi [www.ibrahımcayıroglu.com](http://www.ibrahımcayıroglu.com)

[2] <http://analizsimulasyon.com/mesh-olusturma-kriterleri/#comment-42>

[3] <http://www.ilkaymeseli.com/programlar/engineering-equation-solver/>

[4] <http://makinacitu.blogspot.com/2014/02/mesh-parametreleri.html>

Doküman ve kitap:

[5] Ansa Document BETA

[6] Ansys Document

[7] Mühendislikte Sonlu Elemanlara Giriş *Tirupathi R. Chandrupatla , Ashok D. Belegundu*

# ELEKTRİKLİ VE HİDROJEN TAŞITLAR

Gözde Daşdemir<sup>1</sup>, Elifsu Aşlamacı<sup>1</sup>, Kemal Ermiş<sup>2</sup>, Murat Karabektaş<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya

<sup>2</sup>Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Teknoloji Fak. Makine Müh. Böl., Sakarya

## ÖZET

Gelecekte, ulaşımda elektrikli ve hidrojen taşıtların endüstrileri ve toplulukları şekillendireceği söylenmektedir. Günümüz teknolojisinde, ulaşım taşıtlarının gelişimini ileri taşımak için, hidrojen taşıtlar ve bunlarda kullanılan yakıt hücre yığınlarının ne olduğu hakkında ve ayrıca bu taşıtların gelecekteki getirilerinin ne olacağı konusunda çalışılmalıdır. Geleneksel taşıtlar, dünyada daha temiz ve yaşanabilir bir çevre sağlamak için elektrikli ve hidrojen taşıtlara yerlerini bırakmalıdır. Bu yüzden elektrikli ve hidrojen taşıtların özellikleri bilinmelidir. Bu çalışmada, elektrikli ve hidrojen taşıtların özellikleri ve aralarındaki karşılaştırma çalışılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** hidrojen taşıtlar, elektrikli taşıtlar, gelecekteki taşıtların karşılaştırması

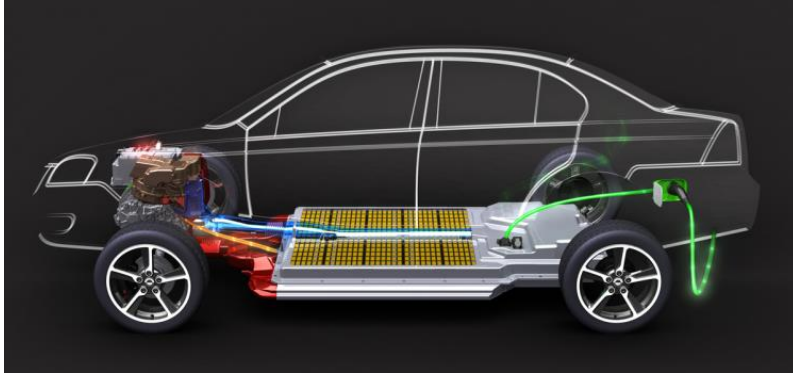
## ABSTRACT

In the future, it is said that electric and hydrogen vehicles in transport will shape industries and communities. In today's technology, it should be studied about what are the hydrogen cell vehicles and the fuel cell stacks used in them and what the future benefits of these vehicles will be in the future to advance the development of transport vehicles. In order to provide a cleaner and more liveable environment in the world, traditional vehicles should leave their places of electric and hydrogen vehicles. Therefore, the properties of electric and hydrogen vehicles should be known. In this study, the properties of electric and hydrogen vehicles and their comparison are studied.

**Key words:** hydrogen vehicles, electric vehicle, comparison future vehicles

## 1. Giriş

Elektrikli otomobil, bir elektrikli motora sahiptir ve onunla çalışır. İlk elektrikli taşıt, 1834 yılında U.S.'ta Thomas Davenport tarafından inşa edilmiştir, Moses Farmer 1847 yılında ilk iki kişilik elektrikli taşıtı yaparak takip etmiştir. O zamanlarda yeniden doldurulabilen elektrik hücreleri (bataryalar) yoktu [1]. Elektrikli taşıtlar; enerji israfını azaltmayı, yaşam kalitesini iyileştirmeyi ve yabancı yağa olan bağıllığı azaltmayı sağlar. Bir elektrikli otomobil şekil 1'de görülmektedir.



Şekil 1. Elektrikli otomobil [4]

Taşıtların CO<sub>2</sub> üretimini azaltması ve verimliliği arttırmak için en önemli seçeneklerden biri hidrojen taşıtlardır. Hibrit güç aktarımı kullanmanın yararları, içten yanmalı motorların daha düşük verimlilik noktalarında çalışmasını sağlayan düşük hız ve yüksek ivmelenme yapılan kentsel ortamlarda görülebilir [2]. Şekil 2'de hidrojen otomobil görülmektedir.



Şekil 2. Hidrojen otomobil [5]

Fosil yakıtlara alternatif enerji kaynakları arayışı ile birlikte sera gazı emisyonlarının azaltılması ve lokal emisyonlara duyulan ilginin artması, otomotiv sektöründe yeni güç aktarma sistemleri bulunmasıyla bir devrim oluşmaktadır. Bir yandan, tamamen elektrikli taşıtlara dönüşümüne



ulaşma hedefi gibi gözüküyor, diğer taraftan bu bakış açısı, bu ulaşım modelinin bazı sorunları ile mücadele ediyor. Asıl sorun hala sınırlı aralıktaki düşük pil enerji yoğunluğudur [3]. Pek çok otomotiv üreticisi, yeşil ve güvenilir bir çözüm sağladığından geleneksel taşıtı elektrikli taşıta dönüştürme çabasıdadır. Endüstride geleceğin teknolojisi elektrik ve hidrojen taşıtlardır. Bu yüzden otomotiv üreticileri ve özel şirketler aracılığıyla birçok araştırma yapılmıştır. Henry Ford, yakıt ikmali arasında seyahat eden gazlı arabalar nedeniyle elektrik ve buhar yerine yakıt (gaz) gücü seçmişti.

Global dünyanın en büyük sorunu hava kirliliğidir ve bu kirliliği oluşturan emisyonlar büyük çoğunlukla fosil yakıtlardan enerji elde edilmesi sırasında oluşmaktadır. Bu durum bizi daha temiz alternatif yakıtların kullanılmasına teşvik etmektedir. Otomotiv sektöründe, çekiş gücünü sağlamak amacıyla direkt hidrojen, polimer elektrolit yakıt pili sistemleri geliştirilmektedir.

Elektrik araçlar: mikro hibrit elektrik taşıt (12 V), hafif hibrit elektrik taşıt (48 V), tam hibrit elektrik taşıt, hibrit eklentili elektrik taşıt, genişletilmiş aralık elektrik taşıt, tam elektrik taşıtlardır [6]. Yakıt hücreli araçlar, eklentili yakıt hücreli elektrik taşıtlar olarak bilinir. Diğer taraftan, yakıt hücresi çeşitleri şunlardır: alkalın, proton değişim membranı (PEM), fosforik asit, erimiş karbonat, katı oksit ve doğrudan metanol yakıt hücreleri. PEM yakıt hücreleri, otomotiv endüstrisindeki hidrojen taşıtlar için geliştirilmektedir. Çevreci yaklaşımıyla bilinen Toyota bu konularda çalışmıştır. Toyota-Mirai, hibrit ve yakıt hücrelerini birleştirmek için temel bir örnektir. Diğer bir örnekte Chevrolet-Sequel'dir. Hidrojen otomobilin yakıt ihtimali şekil 3'de gösterilmektedir.



Şekil 3. Hidrojen otomobil [7]

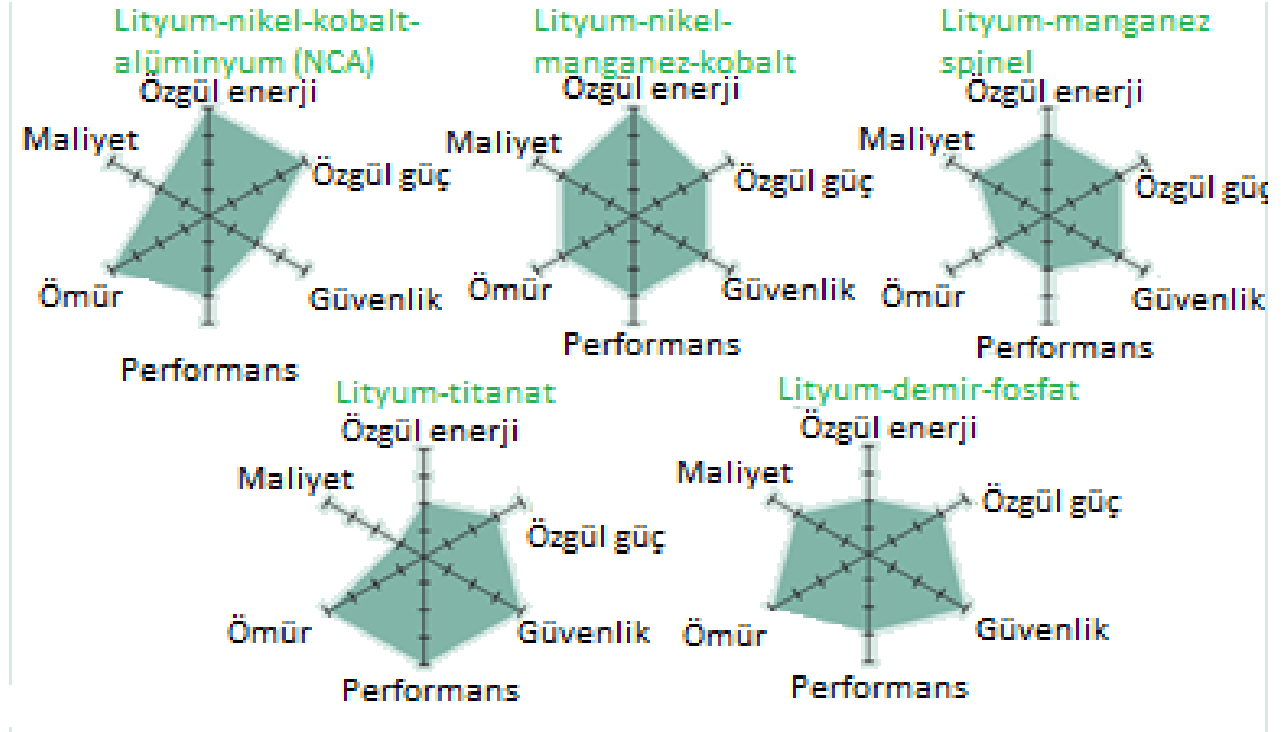
Alternatif enerji kaynaklarından biri olan yakıt pili uygulamaları son zamanlarda dikkatleri üzerine çekmektedir. Tipik bir yakıt pilinin güç yoğunluğu 200Wh/l'tir. Bu akülerin güç yoğunluğunun yaklaşık 10 katıdır. Bu yüzden örnek olarak elektrikli araçlarda veya acil durumlar için güç kaynağı olarak 500 kW'lık bir güç kullanılabilirler. Bu doğa dostu, yüksek

verimli enerji kaynağı gelecek vaat etmekle birlikte yakıt pili güç sistemi kurulumunun yüksek maliyeti, yaygın kullanımını sınırlayan temel sebeplerden biridir [8].

## 2. Elektrik Otomobilinin Özellikleri

Elektrik araçta, Nissan-Leaf, Tesla-Model S ve Roadster modellerinde olduğu gibi bir elektrik motoru ve akü sistemi bulunmaktadır. Elektrik motoru, bir dizi şarj edilebilir pilden beslenen bir kontrol cihazından güç alır. Elektrikli taşıtlar, tek bir şarjla seyahat edebilecekleri mesafenin çok olmaması nedeniyle ciddi bir dezavantaja sahiptir. Ardından bataryayı şarj etmekte saatler almaktadır (3-10 saat). Bugünlerde otomotiv endüstrisi şarj problemi üzerinde çalışıyor. Ayrıca elektrikli taşıtların diğer ana problemleri bataryalar ve maliyetleridir.

### 2.1. Bataryaların Performans Değerlendirmesi



Şekil 4. Beş ana Lityum-iyon batarya teknolojisinin temel kriter diyagramları [9].

Elektrikli araçların bazı batarya teknolojileri: lityum-nikel-kobalt-alüminyum, lityum-nikel-mangan-kobalt, lityum-manganez spinel, lityum titanat ve lityum-demir-fosfattır. Bu bataryalar hala geliştirilmektedir. Ek olarak önemli şeylerden biride pilin kullanım ömrünün gelişmekte olmasıdır. Bazı lityum bataryaların karşılaştırması Şekil 4'te verilmiştir. Otomotiv uygulamalarına yönelik bataryalar enerjinin kimyasal salınımını kontrol etmek için ayrıntılı izleme, dengeleme ve soğutma sistemleri gerektirir.

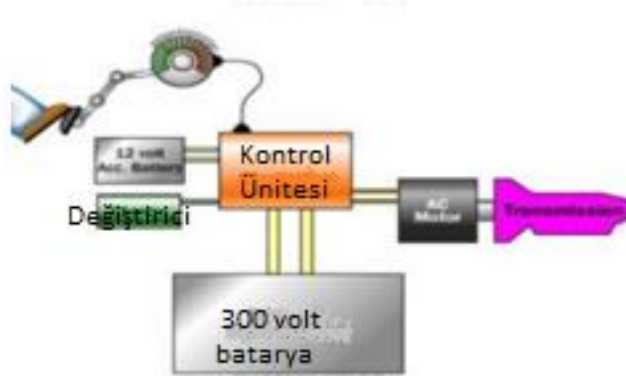
Tablo 1. Beş ana Lityum-iyon batarya teknolojisinin temel kriterinin karşılaştırılması

	Lityum-nikel-kobalt-alüminyum(NCA)	Lityum-nikel-manganez-kobalt	Lityum-manganez spinel	Lityum-titanat	Lityum-demir-fosfat
Maliyet	B	C	C	A	C
Ömür	A	B	C	A	A
Özgül enerji	A	A	B	C	C
Özgül güç	A	B	B	B	B
Güvenlik	C	B	B	A	A
Performans	B	B	C	A	B

(A: Mükemmel, B: İyi, C:Orta, D:Kötü )

Beş farklı lityum tabanlı bataryalar için temel kriterlerde karşılaştırılması Tablo 1’de verilmiştir. Maliyet, kullanım ömrü, özgül enerji, özgül güç, güvenlik ve performans kriterleri açısından karşılaştırılan lityum-iyon bataryalardan lityum-titanat kullanım için bu bataryalar içinde en uygunudur.

Şekil 5’de görüldüğü gibi rejeneratif fren sistemi bataryayı şarj etmek için ek olarak kullanılabilir. Şarj sistemleri ile enerjiden tasarruf sağlanır. İki hibrit sistemin (Toyota-YrisHy ve Toyota-Prius) enerji akış karşılaştırması sonucu Prius markalı aracın daha az tüketmesinin esasen, hibrit güç aktarma sisteminin daha fazla “Elektrifikasyonu” sayesinde elde edilen (elektrik motorunun/jeneratörünün gücünün artması ve çekiş bataryalarının daha yüksek kapasitesi) fren enerjisi geri kazanım sisteminin daha verimli olmasından kaynaklandığını göstermektedir [2]. Hibrit sistem, aracı çalıştırırken desteklediğinden, iki motoru olan avantaja sahiptir.



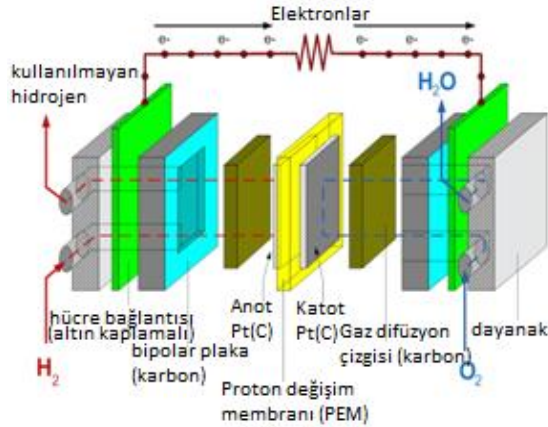
Şekil 5. Rejeneratif fren sistemi[10]

Enerji günlük hayatımızda ve ülkelerin ekonomik kalkınmasında olmazsa olmaz bir etmendir. Ülkelerde nüfus artışı, yaşam standartlarının yükselmesi, sanayi ve teknoloji alanındaki

gelişmeler sonucunda enerji tüketimi hızla artmaktadır. Bu enerji artışını Türkiye'nin sahip olmadığı özellikle doğalgaz gibi kaynaklara doğru yoğunlaşması ve kaynakların uluslararası güçlerce yönetilen fiyat artışlarının ülke ekonomisi üzerinde oluşturduğu ağır yük, Türkiye'nin büyük problemleri arasındadır. Elektrik elde etme yolları: rüzgâr enerjisi, güneş enerjisi, jeotermal enerji, hidroelektrik enerji, biokütle enerjisidir. Bu yüzden, elektrik üretimi kısır tükenir doğalgaz veya petrol gibi enerji kaynakları yerine devamlılığı sağlanabilecek muhtelif alternatif enerji üretim metotları üzerine çalışmalar yapılmalıdır.

### 3.Hidrojen Otomobillerinin Özellikleri

Yakıt hücre yığını, yakıt hücrelerini içeren bir sistemdir; hücreler, birbirlerine seri ve paralel bağlanabilir, böylece Şekil 7'deki gibi yakıt hücresi yığını ortaya çıkar. Her hücre de bir membran, anot(-) ve katot(+) elektrolitler ve iki bipolar plaka bulunur. Şekil 6'da görüldüğü gibi yakıt hücreleri, içten yanmalı motorlar gibi konveksiyon sistemi yerine, kimya enerjisinden elektrik enerjisine %60 verimle dönüştürürler. Sistemde doğal gaz, LPG, borohidrit, metanol ve etanol gibi değişken yakıtlar kullanılır.



Şekil 6. Hidrojen yakıt hücresi diyagramı[11]



Şekil 7. Yakıt hücresi yığını [12]

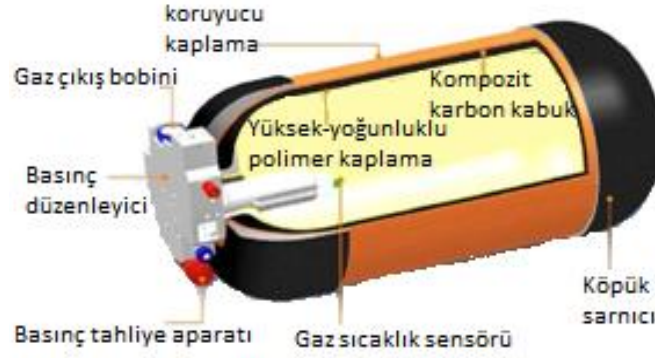
PEM yakıt hücreleri nispeten kompakt, yüksek güç yoğunluğuna sahip, hızlı başlangıç ve düşük sıcaklıklarda (60-120 °C) çalışmaktadırlar. Bu özellikler PEM yakıt hücrelerini diğer yakıt hücre

sistemlerine kıyasla araçlar için bir güç kaynağı olarak çok çekici kılmaktadır [13]. Yakıt hücresi sisteminde bir yakıt kompresörü, bir DC-AC invertörü, gerekirse bir kojenerasyon ve bir kontrol ünitesi bulunur. Hidrojen taşıtlarda yakıt olarak hidrojen kullanılır. Hidrojen depolama silindirlerine depolanarak aracın çalışması sırasında yakıt hücrelerine kontrollü bir şekilde yollar ve bu sırada havadan alınan oksijen ile yakıt hücrelerinde kimyasal tepkimeler ile elektrik elde edilir. Elde edilen elektrik, elektrik motoruna aktararak aracı harekete geçirir. Sistem şematik olarak Şekil 8’de verilmektedir. Yakıt pilleri sistemleri, düşük kimyasal ve akustik kirliliği olan ortamlarda çok ilgi çekicidir.



Şekil 8. Hidrojen taşıtların şematik görünümü [15]

Yakıt hücreli taşıtların depolarını doldurmak 3 dakika sürer. Düşük yoğunluklu ve düşük sıcaklıkta tutulan hidrojen, otomotiv endüstrisinde sıkıştırılmış formda veya kriyojenik(sıvı) formda depolanır. Sıvı hidrojenin özellikleri, yüksek basınçlı gaz deposunun yanı sıra düşük basınçlı çalışma nedeniyle düşük tank kütlelerinde önemli artışlar sağlar[ 14]. Ancak hidrojenin paketlenmesi bir dezavantaj olarak görülmez, bu nedenle otomotiv üreticileri tarafından genellikle gaz hidrojen depolanması kullanılır. Hidrojen depolama tüpleri Şekil 9’daki gibi basınç düzenleyici, basınç tahliye aparatı, gaz sıcaklık sensörü, köpük sarnıcı, gaz çıkış bobini, koruyucu kaplama, yüksek yoğunluklu polimer kaplama ve kompozit karbon kabuktan oluşmaktadır.



Şekil 9. Kriyojenik hidrojen depolanması[16]

#### 4.SONUÇLAR

Bu çalışmada, gelecekteki otomobillerin kendine has özellikleri verilmiştir. Elektrikli ve hidrojen otomobilleri çeşitli kriterlere göre karşılaştırılmıştır. Yakın değerlere sahip olmalarının yanı sıra, yakıt hücreli taşıtları, Tablo 2’de verildiği üzere elektrikli taşıtlarına göre avantajlıdır. Ayrıca, hibrit sistemi kullanmak daha fazla elektrik üretmek için kaçınılmazdır. Taşıtlar için, yakıt hücreleri üretimi bataryalarla karşılaştırıldığında daha pahalıdır. Ancak seri üretim ve teknolojinin gelişimi ile bu maliyeti azaltılabilecektir. Bununla birlikte yakıt hücrelerinin ve hidrojen depolarının kullanım ömrü bataryalardan çok çok daha fazladır.

Tablo 2. Elektrikli ve hidrojen taşıtlarının karşılaştırılması

		Elektrikli Taşıtlar	Hidrojen Taşıtlar
<b>Performans</b>	Sistem başlatma ve kapatma (%6)	9	9
	Verim (%8)	7	8
	Depoyu doldurma veya şarj etme zamanı (%8)	6	10
	Hafif ve kompakt olma (%5)	9	9
<b>Kullanım kolaylığı</b>	Yakıt gereksinimi (%9)	9	9
	Bakım (%7)	8	9
	Tamir edilebilirlik (%7)	7	8
<b>Maliyet</b>	Detaylı tasarım (%7)	9	8
	Üretim kolaylığı (%7)	9	8
	Parça sayısı (%7)	7	7
<b>Kullanılabilirliği</b>	Emisyon (%9)	10	10
	Düşük sıcaklıkta çalışma (%8)	8	9
	Hafif ve kompakt olma(%5)	9	9
	Güvenilirlik (%8)	8	9
<b>Toplam</b>	<b>Kriter toplamı %100</b>	<b>8.21</b>	<b>8.73</b>

( Tablodaki temel alınan sayısal değerler 0-10: çok kötü-mükemmel )

## KAYNAKLAR

- [1] Bansal R. Electric Vehicles. Taylor & Francis Group, LLC, 2005.
- [2] Orecchini F, Santiangeli A, Zuccari F, Ortenzi F, Genovese A, Spazzafumo G, Nardone L. Energy consumption of a last generation full hybrid vehicle compared with a conventional vehicle in real drive conditions. Energy Procedia. 2018;148;289-296.
- [3] Lanzarotto D, Marchesoni M, Passalacqua M, Pini Prato A, Repetto M. Overview of different hybrid vehicle architectures. IFAC-Papers On Line. 2018;51,9;218-222
- [4] <https://blog.itucekirdek.com/otomotiv-sektorunde-yeni-gelismeler/>, 2019
- [5] [http://www.toyota.com.cn/innovation/environmental\\_technology/hybrid/](http://www.toyota.com.cn/innovation/environmental_technology/hybrid/). 2019. Toyota Motor Corporation 1995-2013,
- [6] Flah A, Mahmoudi C, Lassaad S. Overview of electric vehicle concept and power management strategies. Conference: international conference of science and electrical technologies of Maghreb, CISTEM2014, Tunisia, 2014.
- [7] Oldbrew, <https://tallbloke.wordpress.com/2017/03/21/uk-government-pumps-23m-into-hydrogen-powered-vehicles/>, 2017.
- [8] Kulaksız, AA, Akaya, R. Yakıt pili sistemlerinde güç elektroniği uygulamaları. II. Ulusal Ege Enerji Sempozyumu ve Sergisi bildiri kitabı, Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya. 26-27-28 Mayıs 2004
- [9] Dinger A, Martin R., Mosquet X, Rabi M, Rizoulis D, Russo M, Sticher G. Batteries for electric cars, challenges, opportunities, and the outlook to 2020. The Boston Consulting Group, BCG Focus, January 2009.
- [10] Divyanshu Parashar, <https://www.slideshare.net/divyanshu2k/regenerative-braking-system-32602945> , 2014.
- [11] [https://www.google.com/search?q=fuel+cell+stack&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjCweadvJPhAhWFmLQKHToqCoEQ\\_AUIDigB&biw=657&bih=558#imgdii=nz8S4uhwyS-tgM:&imgsrc=dmTQRRGU2ZxvKM:](https://www.google.com/search?q=fuel+cell+stack&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjCweadvJPhAhWFmLQKHToqCoEQ_AUIDigB&biw=657&bih=558#imgdii=nz8S4uhwyS-tgM:&imgsrc=dmTQRRGU2ZxvKM:) , 2019
- [12] <https://www.fuelcellstore.com/fuel-cell-stacks> , 2019
- [13] De las Heras N, Roberts EPL, Langton R, Hodgson DR. A review of metal separator plate materials suitable for automotive PEM fuel cells, Scholl of chemical engineering and analytical science, University of Manchester, M60 1QD, UK., 2008.
- [14] Colozza, AJ, Kohout L. Hydrogen storage for aircraft applications overview. National Aeronautics and Space Administration, Glenn Research Center, NASA/CR-2002-211867, Analex Corporation, Brook Park, Ohio, September 2002;13
- [15] Yap BK, Hasmady S. Proton Exchange membrane (PEM) and solid oxide (SOFC) fuel cell based vehicles-a review. Conference: 2017 2nd IEEE International Conference on Intelligent Transportation Engineering (ICITE), September 2017.
- [16] Demirocak DE, Hydrogen storage Technologies. In: Chen YP., Bashir S., Liu J. (eds) Nanostructured materials for Next-Generation Energy Storage and Conversion. Springer, 2017.

# İÇTEN YANMALI MOTORLU ARAÇLARLA YAKIT PİLLİ ARAÇLARIN KARŞILAŞTIRILMASI

<sup>1</sup>Kemal Ermiş ve <sup>2</sup>Samet Kurttekin

<sup>1</sup>Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Makina Mühendisliği, Sakarya  
<sup>2</sup>Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Otomotiv Mühendisliği, Sakarya

## Özet

Günümüzde, fosil yakıtlı araçlar yerine alternatif yakıtlı araçlara yönelik eğilim artmıştır. Bu alternatif yakıtlardan biri olan hidrojen, en önemli teknolojik gelişmelerden biridir. Kısa vadede, hidrojen yakıt hücreli taşıtlar içten yanmalı motorlara sahip taşıtların ömrünü sonlandırabilmesine neden olabilir mi sorusu akla gelmektedir. Bu çalışmada, yakıt pilli araçlar ile içten yanmalı motorlu araçların çalışma prensiplerini inceledik. Ayrıca, iki taşıtın verimlilik, hız, çalışma sıcaklığı, menzil, ağırlık, tasarım, yatırım maliyeti, emisyon ve gürültü gibi parametreleri karşılaştırılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** İçten yanmalı motor, yakıt pili, parametrelerin karşılaştırılması

## Abstract

Nowadays, the trend towards alternative fuel vehicles instead of fossil fuel vehicles has increased. One of these alternative fuels, hydrogen is one of the most important technological developments. In the short term, the question arises whether hydrogen fuel cell vehicles can cause end-of-life vehicles with internal combustion engines. In this study, the working principles of fuel-cell vehicles and internal combustion engine vehicles are examined. In addition, parameters such as efficiency, speed, operating temperature, range, weight, design, investment cost, emission and noise of the two vehicles were compared.

**Key words:** Internal combustion engine, fuel cell, comparison of parameters



## 1. Giriş

20'inci yüzyılda dünyada ki araç sayısında ki artış çevre kirliliğinde önemli ölçüde artışa neden olmuştur. Havayı kirleten gazların bölgesel olarak %25 ile %75'i ulaşım araçları tarafından yayıldığı belirtilmektedir. Bu durum sislenmeye, sağlık sorunlarına ve özellikle de küresel ısınmaya neden olmaktadır. Yeryüzünün yüzey ısı, ısınmaya devam etmekte ve son 100 yılda 0,6 °C artmıştır ve doğal bir sera etkisine katkısı bulunmaktadır. Taşıtlar tarafından üretilen sera gazları, ısı ve radyasyonu hapseder. Bu nedenle dünyanın atmosferini ısıtır ve önemli miktarda radyasyonun ve ısının uzaya çıkmasını önler. Sera gazlarının, özellikle CO<sub>2</sub>'nin konsantrasyonu sanayi devrimi başlangıcından beri önemli ölçüde artmıştır. Küresel ısınmanın artması, ozon tabakasının delinmesi, atmosferde çok fazla ısının ve radyasyonun olması gibi çeşitli zincir olaylara neden olmuştur.

Kirlilikle ilgili sorunların yanı sıra, ülkelerin petrol talebi de dikkate değer ölçüde artmıştır. Bugün sadece ABD kullandığı petrolün yarısını ithal etmektedir. Son 15 yılda, sadece ABD'de petrol tüketimi ve ithalatı neredeyse iki katına çıkmıştır. İthalattaki bu bağımlılık düzeyi hala artmaya devam etmektedir. Çin gibi gelişmekte olan ülkelerin petrol ihtiyaçlarının da artmasıyla birlikte petrol üretimi talebi karşılamayacak duruma gelecektir. Şekil 1'de GM firmasının geliştirdiği hidrojen yakıt hücreli araç görülmektedir.



**Şekil 1.** GM 2016 yılında, ABD ordusuyla ortak çalışmayla geliştirdiği hidrojen yakıt hücreli tamamen özelleştirilmiş Chevrolet Colorado ZH<sub>2</sub> resmi. Kaynak: <https://arstechnica.com/cars/2016/10/this-beast-of-a-chevy-colorado-is-hydrogen-powered-will-be-tested-by-the-army/>

Tüm bu etkilerin birleşimiyle birlikte “teknolojideki ilerleme” bizi taşıtlarda yenilenebilir enerji kaynaklarını kullanmaya yöneltmiştir. Bu nedenle birçok otomotiv imalatçısı çevreyi rahatsız etmeyen ve aynı zamanda petrole bağlı olmayan araçlar üretmek için yarışmaktadır. Metanol ile çalışan otomobiller gibi düşük emisyonlara sahip olan veya sıfır emisyona sahip üstün başarı gösteren pille çalışan otomobiller gibi çeşitli hibrit araçlar test edilmiştir, ancak bunlar performans açısından ve üretim açısından çok fazla sorun çıkarmaktadır. Bugün otomobil pazarına girmeye başlayan en güncel “gelecek” otomobili, hidrojen yakıt hücresidir. BMW, General Motors, Nissan, Daimler-Chrysler, Honda, Hyundai ve Toyota zaten en verimli hidrojen enerjili prototipleri geliştirme yarışındalar. Sıfır olumsuz çevresel etkisi, basit işleme tasarımı, kullanılabilirliği, güvenli kimyasal özellikleri, geri dönüştürülebilir enerji kullanımı ve verimi nedeniyle hidrojen yakıt hücresi, içten yanmalı motorla karşılaştırıldığında en iyi alternatif yakıt

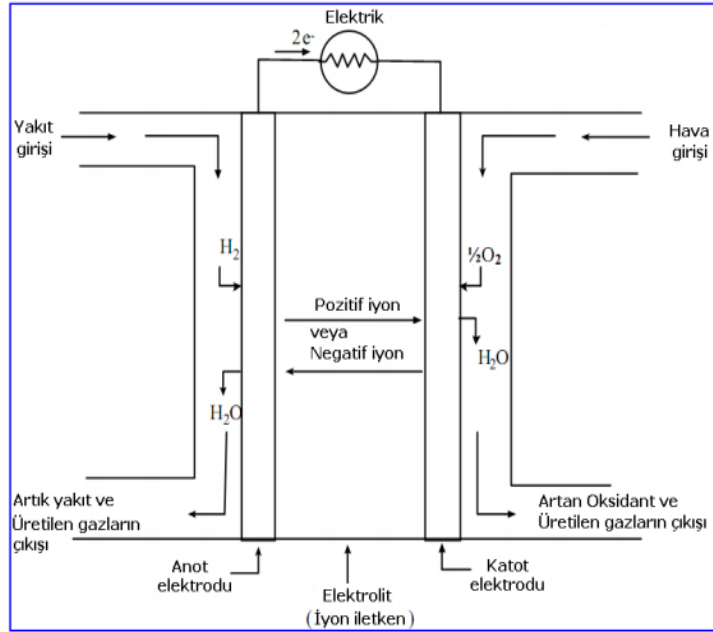
seçeneklerinden biri olduğunu kanıtlamaktadır [1].

## 2. Yakıt Pili Araçların İncelenmesi

Yakıt pili sistemleri tasarlanırken, farklı tiplerdeki sistemlerin atalet ihtiyaçları da göz önünde bulundurulmalıdır. Mekanik bileşenler, hızlanma ve yavaşlama da sisteme uygun cevap vermelidir [2]. Yakıt pillerinin kontrolü, dizaynı ve optimum çalışma durumu için süreksiz hareket durumlarında akım, gerilim ve güç değişikliklerini tam olarak anlayabilmek gerekir. Bu dinamikler konut ve otomotiv uygulamaları için önemlidir. Süreksiz çalışma durumu; ani güç gereksiniminin olduğu durumların ya da taşıtın hızlanması veya yavaşlaması şartlarının bir sonucu olarak ortaya çıkabilir [3].

### 2.1. Yakıt Pili Genel Yapısı

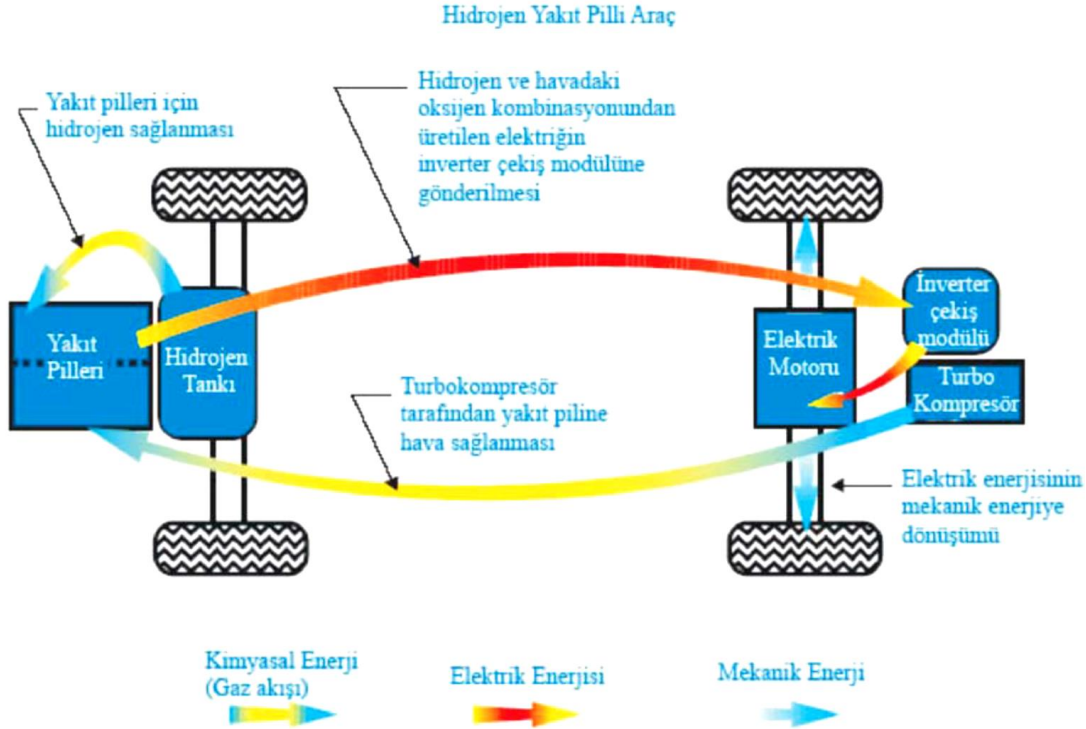
Yakıt pili; uygun bir yakıt ve oksitleyicinin elektrokimyasal bir reaksiyonu ile elektrik enerjisi üreten bir sistemdir. Yani yakıt pili, yakıt ve havanın elektrokimyasal tepkimesi ile yakıt kimyasal enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren bir üretdir. Elektroliz ters reaksiyonu olarak da tanımlanabilecek olan yakıt pili reaksiyonu sonrası, doğru akım (DC) formunda elektrik üretilir. Yakıt pilleri, elektrokimyasal bir proses ile elektrik üretiyor olmaları bakımından piller ve aküler ile benzerlik gösterirler. Şekil 2’de bir yakıt pili ve işleyişi şematik olarak görülmektedir [4].



Şekil 2. Bir Yakıt Hücresinin Genel İşleyişi

Piller ve aküler, içerisinde depo edilmiş olan enerjiyi elektrokimyasal bir reaksiyon ile elektrik enerjisine dönüştürürler. Sağladıkları enerji, içerisinde depo edilmiş olan enerji ile sınırlıdır.

Yakıt pilleri ise yakıt ve hava sağlandığı sürece bu dönüşümü sürekli gerçekleştirebilen enerji üretim sistemidir. Bu doğa dostu, yüksek verimli enerji kaynağı gelecek vaat etmekle birlikte yakıt pili güç sistemi kurulumunun yüksek maliyeti, yaygın kullanımını sınırlayan temel sebeplerden biridir [5]. Yakıt pili sisteminin araçlarda kullanılması şematik olarak Şekil 3’de gösterilmektedir.



Şekil 3. Direkt hidrojen Polimer Elektrolit Yakıt Pili ile Sıfır Emisyonlu Taşıt, Kaynak: Ford Motor Şirketi

## 2.2. Yakıt Pili Çeşitleri ve Kullanım Alanları

Tek bir yakıt hücresinin gerilimi yaklaşık olarak 0,7 Volt ‘tur. Bu değer araç için oldukça düşük bir değerdir. Hücrelerin seri olarak birleştirilip yığınların oluşturulduğu durumlarda bu 0,7V değeri, yığındaki seri bağlı hücre sayısı ile doğru orantılı olarak artacaktır. Böyle bir araya getirilerek oluşturulan yakıt pili yığınları özelliklerine göre farklı şartlarda ve alanlarda çalışır.

Yakıt pillerini üç ana grup altında sınıflandırmak mümkündür. Bunlar; çalışma sıcaklığı, kullanılan elektrolit çeşidi ve kullanılan hidrojenin elde edilme şeklidir. Yakıt pili çeşitleri, özellikleri ve kullanım alanları Tablo 1’de gösterilmiştir [6].

1. Çalışma sıcaklığına göre yakıt pilleri;
  - Düşük çalışma sıcaklığında çalışan yakıt pilleri (25-100°C)
  - Orta çalışma sıcaklığında çalışan yakıt pilleri (100 -500°C)
  - Yüksek çalışma sıcaklığında çalışan yakıt pilleri (500 -1000°C)
  - Çok yüksek çalışma sıcaklığında çalışan yakıt pilleri (1000°C üzeri)
2. Kullanılan elektrolit çeşidine göre yakıt pilleri;
  - Sıvı elektrolitler

- Erimiş elektrolitler
  - Katı elektrolitler
3. Kullanılan hidrojenin elde edilme şekline göre yakıt pilleri;
- Direkt sağlanan hidrojeni kullanan yakıt pilleri
  - Dolaylı olarak hidrojen sağlanan yakıt pilleri
  - Biyokimyasal gazlardan elde edilen hidrojeni kullanan yakıt pilleri
  - Dönüştürücü yoluyla elde edilen hidrojeni kullanan yakıt pilleri

**Tablo 1.** Yakıt Pili Çeşitleri, Özellikleri ve Kullanım Alanları

	Fosforik Asit Yakıt Pili	Katı Oksit Yakıt Pili	Erimiş Karbonat Yakıt Pili	Polimer Elektrolit Yakıt Pili	Alkali Yakıt Pili
Elektrolit	Fosforik Asit	Çinko üzerine tutturulmuş Yittria(YSZ)	Karbonat	Polimer İyon Değişim Filmi	Potasyum hidroksit
Elektrolitteki Taşıyıcı	H <sup>+</sup>	O <sub>2</sub> <sup>-2</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	H <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>
Hücre Materyali	Karbon	Seramik vb.	Ni, Paslanmaz Çelik, vb.	Karbon	Karbon
Güç Yoğunluğu (W/kg)	120-180	5-20	30-40	350-1500	35-105
Yakıt Türü	H <sub>2</sub> , Hidrokarbonlar, Fosil yakıtlar	H <sub>2</sub> , Hidrokarbonlar	H <sub>2</sub> , Hidrokarbonlar	H <sub>2</sub> , Hidrokarbonlar	H <sub>2</sub>
Sıcaklık	200°C	1000°C	600-700°C	80°C	80°C
Güç Üretim Verimi	%37-42	%60-70	%45-60	%90	%42-73
Uygulama Alanları	Ticari Uyg. (oteller, Hastaneler vs.)	Ticari Uyg. Sanayi Uyg. Elektrik Santralleri	Elektrik Santralleri	Ulaşım Araçları, Askeri Sistemler	Uzay Çalışmaları

### 3. İçten Yanmalı Motorlu Araçların İncelenmesi

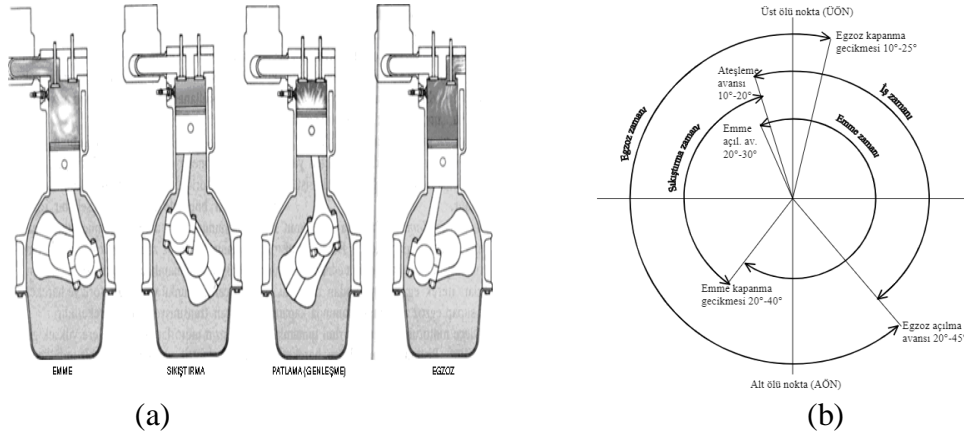
Isı enerjisini mekanik enerjiye dönüştüren makineler motor olarak tanımlanmaktadır. Isı makinesi olarak motorlar yakıtın içerisindeki kimyasal enerjiyi ısı enerjisine ve ısı enerjisini de mekanik enerjiye dönüştürürler. Bu genellikle motorlardan elde edilen döner bir mil işidir [7]. Günümüzde pistonlu içten yanmalı motorlar yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu motorlarda yanma sonucunda elde edilmiş yüksek basınç ve sıcaklıkta ki gazlar piston yüzeyine etki eder ve onu harekete geçirir. Bu gruba dahil olan Otto ve Diesel motorlarında piston hareketi doğrusaldır ve krank biyel mekanizması yardımı ile dönme hareketi elde edilir. Sadece Wankel tipi motorlar da piston hareketi dönelelidir. Araçlardan istenilen özelliklere göre motor üzerinde çeşitli değişiklikler yapılabilir. Günümüz de kullanılan motor çeşitleri aşağıda gösterilmiştir [8].

1. Yanmanın başlama şekline göre
  - Buji ile ateşlemeli motorlar (Benzin motorları) - Sıkıştırma ile ateşlemeli motorlar (Dizel motorları)

2. Silindir Tarzına göre motorlar
  - Sıra tipi motorlar - V tipi motorlar - Boksör tipi motorlar - Yıldız tipi motorlar
  - X tipi motorlar - W tipi motorlar - Wankel tipi motorlar
3. Supap Sistemine Göre Motorlar
  - L tipi motorlar - F tipi motorlar - T tipi motorlar - I tipi motorlar
4. Emme sistemine göre
  - Tabii emişli motorlar - Aşırı doldurmalı motorlar (Turboşarj, Süperşarj)
5. Soğutma Sistemine Göre Motorlar
  - Sıvı ile soğutmalı - Hava ile soğutmalı
6. Yağlama Sistemine Göre Motorlar
  - Çarpmalı yağlama sistemi - Basınçlı yağlama sistemi
7. Isının Açığa Çıkış Biçimine Motorlar
  - İçten yanmalı motorlar (Benzin motorları, dizel motorları ve gaz türbinleri gibi.)
  - Dıştan ısıtmalı (yanmalı) motorlar (Buhar makineleri, Stirling motorları gibi)
8. Yakıt türüne göre genel olarak iki grupta sınıflandırılabilir.
  - Benzin motorları (Bu motorlarda benzinin yanı sıra LPG, doğal gaz, etil ve metil alkoller ve hidrojen de yakıt olarak kullanılabilir.)
  - Dizel motorlar (Bu motorlarda standart dizel yakıtının yanı sıra bitkisel yağlar, doğal gaz da yakıt olarak kullanılabilir.)

İçten yanmalı motorlarda, hava/yakıt karışımının oluşturulması, silindire alınması ve yakılması, iş elde edilmesi ve yanmış gazların dışarıya atılması olayları art arda meydana gelmektedir ve bu olayların tamamı çevrim olarak isimlendirilmektedir. Buji ile ateşlemeli motorların çalışması Otto çevrimine göre olmaktadır. Dizel motorları ise dizel ya da karma (Seliger) çevrime prensibine göre çalışmaktadır [7].

### 3.1. Dört Zamanlı Motorların Çalışma Prensibi



Şekil 4a. Dört zamanlı motorlar da gerçekleşen olaylar, 4b. Klasik bir motora ait supap diyagramı Kaynak: Gazi Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi

Dört zamanlı motorlarda krank milinin iki devrinde ( $720^\circ$  KMA) bir kez iş yapılmaktadır. Silindire hava-yakıt karışımının alınması emme supabı vasıtasıyla, egzoz gazlarının silindirden

atılma işlemleri de egzoz supabı yardımıyla yapılmaktadır. Dört zamanlı motorlar da gerçekleşen olaylar ve klasik bir motora ait supapların açılma kapanma zamanları Şekil 4a ve 4b de gösterilmiştir. Çevrimin tamamlanması için emme, sıkıştırma, iş ve egzoz işlemlerinin gerçekleşmesi gerekmektedir. Teorik olarak her bir işlem krank milinin 180° dönüşünde gerçekleşmektedir.

#### **4. Yakıt Pili Araçlar Ve İçten Yanmalı Motorlu Taşıtların Çeşitli Parametrelere Göre Karşılaştırılması**

İçten yanmalı taşıtlarda yakıtın kimyasal enerjisi-ısı enerjisi-mekanik enerji dönüşümüyle hareket enerjisi sağlanırken, yakıt pillerinde yakıtın kimyasal enerjisi-elektrik enerjisi-mekanik enerji dönüşümü olmaktadır. Sıvı hidrojenin yoğunluğu 0,070 g/cm<sup>3</sup>tür. Renksiz kokusuz bir element olan hidrojen bütün maddelerin en hafifidir. Benzinin yoğunluğu ise 0.700 g/cm<sup>3</sup>tür.

##### **4.1 Verimlilik**

Yakıt pillerinin avantajı yüksek yakıt verimliliğidir. Benzinlerin geleneksel yanma gücüne kıyasla aynı miktarda hidrojen yakıtından daha fazla güç elde edilir. Yakıt hücreleri normal benzine göre %30-%90 daha verimlidir. Hidrojen ve Yakıt Pili Mektubu editörü ve yayıncısı olan Peter Hoffman, hidrojen yakıt hücresi makinelerinin içten yanmalı motorların iki katından daha verimli olabileceğini savunmaktadır. ABD Enerji Bakanlığı'na göre, eğer ABD'nin yalnızca %10'u hidrojen yakıt hücresine geçecekse, toplam petrol ithalatı yaklaşık %13 oranında azalacaktır [1].

İçten yanmalı motorlarda ise ideal şartlarda bile kullanılabilir enerjinin %15 inden daha azı aracın hareketine kullanılır. Şehir içindeyse durum daha vahimdir, dur kalk sebebiyle kayıp enerji miktarı artar. Otomobilin yakıt tüketimini incelemek için enerji, güç ve sürtünme kuvveti kavramlarından yol çıkıldığında; Tipik bir otomobilde enerji kaybına sebep olan birçok etken vardır. Yakılan yakıttan elde edilen enerjinin %67'si motorda kaybolur. Kaybolan bu enerjinin bir kısmı egzoz sistemiyle, bir kısmı da soğutma sistemiyle atmosfere atılır. Şaft, dingil, tekerlekler gibi sürtünmeli parçalarda ise kullanılabilir enerjinin %10'u kaybolur. Bunun gibi diğer etmenleri de saydığımız zaman (direksiyon, fren, klima, elektrik tertibatı vs.) enerjinin sadece %13'ü gibi bir rakam harekete geçirme ve harekette kalma enerjisi için kullanılıyor demektir. Bu durumlara göre yakıt pilli araçlar içten benzinli araçlara göre en az 1,76 kat daha verimli olmaktadır.

##### **4.2 Hız**

Örneğin, 2015 yılında piyasaya sürülen Hyundai i\*35 yakıt pili otomotivi 0'dan 100 km/s hıza 12,5 saniyede ulaşmakta ve maksimum hızı 160 km/s'dir. Aynı şekilde 2015 yılında piyasaya sürülen Toyota Mirai marka yakıt pili otomotiv, 0'dan 100 km/s hıza 9,6 saniyede ulaşır ve maksimum hızı 178 km/s'dir. İçten yanmalı motorlu otomotivler ortalama 0'dan 100 km/s hıza 5 ila 10 saniye arasında rahatça çıkabilir. Aynı şekilde bu otomobiller saatte ortalama 150-200 km

hıza rahatça ulaşmakta ve bu sınırın çok üstüne çıkan araçlarda bulunmaktadır. Yakıt pilli araçlar üzerinde yeterli ARGE yapılmamasına rağmen bile hız değerleri karşılaştırıldığında içten yanmalı motorlu araçlara oldukça yakındır.

### 4.3 Çalışma Sıcaklığı

Bir hidrojen yakıt hücresi 80 °C ila 1000 °C arasında çalışır, içten yanmalı bir motor ise 1500-2300 °C gibi yüksek sıcaklıklarda çalışır. İçten yanmalı motorlarda sıcaklığın bu kadar fazla olması enerji kaybına neden olmaktadır.

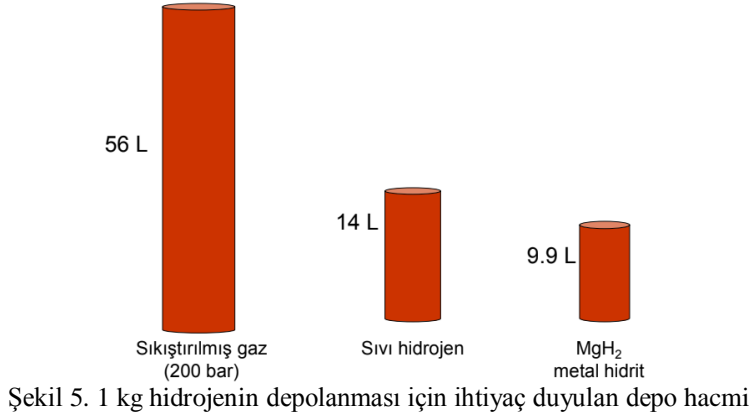
### 4.4 Menzil

Günümüzde çıkan yakıt pilli araçlar saf hidrojen dolu depo ile 500-600 km menzil uzağa gidebilir. Toyota Mirai yakıt pili otomotiv tam dolu bir depo ile 650 km, Hyundai i\*35 yakıt pili aracı 594 km, Opel Hydrojen1 isimli araç ise 400 km mesafe kat edebilmektedir İçten yanmalı motorlarda ise dolu depo ile şehir içi ortalama 700 km, şehir dışı ise ortalama 1000 km'lere kadar mesafe kat edebilmektedir.

### 4.5 Depolama

Hidrojeni yakıtını kullanmanın önündeki en büyük engel, hidrojeni daha büyük boyutlarda depolamak için portatif bir yol bulunmamasıdır. Hidrojen “yeni bir yakıt dağıtım altyapısı” gerektirir. Yakıt hücresine hidrojen yakıtının sağlanmasının birçok yolu vardır. Bir araçta gaz halde hidrojeni depolamak için aşırı yüksek bir basınç değeri olan yaklaşık 200 bar'a kadar sıkıştırılması gerekmektedir. Taşıtta depolama çözümü için hidrojeni sıvı fazında depolamak olabilir. Bu işlemle, sadece çok yüksek basınç gerektirmekle kalmaz, aynı zamanda sıfırın altında -252,76 °C'ye kadar soğutulması gerekir. Hem gaz hem de sıvı hidrojenin, araçta depolanabilmesi için yüksek oranda sıkıştırılmış ve izole edilmiş olmalıdır. Bu arada en iyi çözüm; metal hidrit, bor gibi hidrojeni tutabilen bir katı maddeyle depolanması ve ihtiyaç halinde oluşan bileşikten hidrojen geri eldesidir. Bu süreç ek cihazlara ve maliyetlere ihtiyaç duymaktadır. Başka bir yol, hidrojeni metanol, etanol, doğalgaz, benzin veya dizel yakıt gibi hidrokarbon yakıtlardan almaktır. Buna rağmen, hidrojeni çıkarmak için bir yakıt dönüştürücü gereklidir. Bu da ek maliyet demektir. Hidrojen elde etmek için bir dönüştürücü kullandığımızda araç sıfır zararlı emisyonlu olmaz, ancak NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, partiküller ve diğer kirlenici duman üretimini ortadan kaldırır. Diğer yakıt türlerinin böyle bir problemi yoktur. Taşınmaları veya depolanmaları tankerlerle, plastik-metal borularla, gemilerle çok daha kolaydır. 1 kg hidrojenin depolanması için ihtiyaç duyulan depo hacmi Şekil 5'de görülmektedir.

En iyi yol, planlama aşamasında olan biokütle, rüzgâr, hidroelektrik veya güneş enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen enerjiyle elektroliz yaparak hidrojen elde etmekten geçer [10].



#### 4.6 Tasarım

Hidrojen yakıt hücreleri tasarım açısından oldukça basittir. İçten yanmalı motora kıyasla hareketli parça içermezler. Bu nedenle hızlanırken veya fren yapmak için geleneksel olarak kullanılan tel ve vana mekanik sistemlerine duyulan ihtiyacı ortadan kaldırır; bu da sürücünün istediği yere oturmasını sağlar. Bütün aracın güç aktarma organı tekerlek bölgesinde bulunuyor. Normal arabalarda kullanılan çoğu mekanik parçalar olmadığı için motor yağı, fren hidroliği veya şanzıman sıvısı almaya gerek yoktur. Bu nedenle, hidrojen yakıt hücreli otomobillerin daha basit bir tasarıma, daha yüksek güvenilirliğe ve daha fazla sessiz çalışmaya sahip olmasını sağlar.

#### 4.7 Yatırım Maliyeti

Günümüzde içten yanmalı motorların yatırım maliyetleri düşüktür, zaten geçmişten gelen yüzyıllık bir çalışma vardır. Üretimler rayına oturmuş motorlar üzerinde fazla değişiklik yapmadan üretim gerçekleşmektedir. Ayrıca yakıt dağıtım istasyonları da buna dahildir. Yakıt pilli araçlarda bu durum böyle değildir. Üzerinde araştırmalar yoğun şekilde devam etmektedir ve düzeltilmesi gereken önemli derecede problemleri vardır. Firmalar son 15 sene içerisinde önemli ölçüde yatırım yapmaya ARGE'lerini bu tarafa yönlendirmeye başlamışlardır. Bu yüzden günümüzde yatırım maliyetleri çok yüksektir. Ayrıca hidrojen yakıt dolmuş istasyonlarının her yerde bulunmaması, yakıtın zor taşınması, mevcut petrol istasyonlarının hidrojen dolmuş istasyonlarına çevrilmesi önemli ölçüde yatırım maliyetlerini etkilemektedir.

#### 4.8 Maliyet

Hidrojenin çok fazla modifikasyona sahip olması ve pahalı bir dağıtım altyapısına sahip olması nedeniyle, şu anda normal dizel fiyatından %50 daha pahalıya mal olabilir. Geleneksel bir otomobil motorunun üretimi yaklaşık 3000\$ iken, bir hidrojen yakıt hücresi 5000\$ tutabilir. Kaliforniya Yakıt Pili Ortaklığı'na göre saf hidrojen yakıt ikmal istasyonlarının inşaa edilmesi, orta büyüklükteki bir benzin istasyonunu, bu araçların ihtiyaç duyduğu yakıtları sağlayacak şekilde dönüştürmek için her biri yaklaşık 470.000\$-70.000\$ dolar arası mal olacaktır. Diğer taraftan hidrojen yakıt hücrelerinin, ticari araçlardan birine yerleştirilmesi çok daha ucuz olması gerekmektedir. Bunun diğer sebebi yatırımın yeterli seviyede olmamasıdır. Bunlara ek olarak yakıt hücrelerinde katalizör görevi gören platin, yeryüzünde diğer madenlere göre çok daha az



bulunur. Platin çok değerli ve çok pahalıdır (yeryüzündeki platinin %80'i Rusya'da ve Güney Afrika Cumhuriyeti'nde). Günümüzde bir yakıt hücresine otomobilde kullanılmak zorunda olan platin miktarı 30-40 gram arasında, bu da en az 965 Euro demektir. Dolayısıyla devam eden ARGE çalışmalarıyla yakıt hücresine otomobillerde kullanılan platin miktarının azaltılması veya yerine ikame edecek bir malzemenin bulunması otomobil üreticilerinin en önemli hedeflerinden biri olmaktadır. Toyota'nın amacı en geç önümüzdeki 10 yıl içinde yakıt hücresine otomobillerde kullanılan platin miktarının dizel otomobillerde kullanılan miktarla aynı düzeye çekilmesi yani otomobil başına 6 grama indirilmesidir.

#### **4.9 Emisyon**

Hidrojen yakıt hücresi araçlarının sahip olduğu en belirgin avantajı, yakıt hücresinin kendisinin olumsuz bir çevresel etkiye sahip olmamasıdır. Hidrojen yakıt hücresi araçları sıfır emisyon bırakan araçlar olarak görülmektedir. Herhangi bir fosil yakıttan hidrojen elde edilmiş bir taşıt çok düşük veya önemsiz emisyonlara sahip olacağı anlamına gelmektedir. Hidrojen yakıt hücresinin yan ürünleri, minerallerden arındırılmış su, ısı ve elektriktir; bu nedenle bu yakıt kentsel kirliliğin olası sorunlarını önemli ölçüde azaltabilir. Yakıt hücresinde yanma işlemi olmadığından, ortaya çıkan emisyonlarda yanmamış hidrokarbon, duman, karbon monoksit veya karbondioksit yoktur. Yalnızca hidrojeni başka bir taşıyıcı elementle birleşik olarak depoladığımız zaman, hidrojene dönüştürme işleminden sonra açığa, birleşikte bulunan element çıkacaktır [1].

#### **4.10 Gürültü**

Yakıt pillerinin bir diğer önemli özelliği ise mekanik aksam içermemeleri sebebiyle oldukça gürültüsüz çalışmaları ve gürültü kirliliğine neden olmamalarıdır. Mekanik aksam içermemeleri aşınma ve yıpranma gibi sorunları da ortadan kaldırmaktadır ve bu aşınmalardan ortaya çıkan partikül maddeler yok sayılacak kadar azdır. Oldukça basit bir yapıya sahip dayanıklı sistemlerdir ve kolaylıkla pek çok alanda kullanılabilirler. Teorik olarak yakıt beslediği sürece, bakım gerektirmeden sürekli elektrik üretebilme kapasitesine sahiptirler. İçten yanmalı motorlarda ise çok hareketli parça olduğu için gürültü seviyesi oldukça fazladır. Ses yalıtımı sayesinde azaltılmaya çalışılmıştır fakat bu da ek maliyet demektir. Hareketli parçalar sebebiyle aşınma da çok fazladır bu yüzden bakım maliyetleri de artmaktadır.

#### **4.11 Güvenlik**

Yolcu bölmesindeki güvenlik, kişinin dikkatle incelemesi gereken başka bir yönüdür. "Patlayıcı gaz" olarak nitelendirilen hidrojen ile ilgili birçok karamsar etki son zamanlarda giderilmiştir. Örneğin yanan zeplin olayıyla ilgili olarak kapsamlı bir soruşturma yürüten emekli bir NASA güvenlik uzmanı olan Addison Bain, hidrojenin yangının ana nedeni olmadığını açıklamıştır. Hidrojen tankları 50 mil/saat hızla kafa kafaya çarpışmalara dayanacak şekilde tasarlanmıştır. Bu tanklar, tankı patlatmayacak düzeyde silah ateşine maruz kaldığında hidrojen patlamayacak, bunun yerine hidrojen yalnızca kurşun deliğinden sızacaktır. Bu benzin tanklarına yapıldığında patlamaması çok olası değildir. Gaz kaçağı durumunda, hidrojen havadan daha hafiftir ve yüksek difüzyon oranına sahip olduğundan, çıkan hidrojen hızlı bir şekilde atmosfere dağılacaktır. Hidrojen gazı hava ile temas ettiğinde alev alabilse de benzin buharının aksine patlamaz [1].

#### 4.12 Ağırlık

Bir yakıt pilli aracın ortalama ağırlığı 1500 kg ile 1800 kg arasında değişiyor. Bunun nedeni yakıt tankının büyük ve kalın olmasından kaynaklanıyor olmasıdır. İçten yanmalı motorlu araçların ise ortalama ağırlıkları 1000 kg ile 1500 kg arasında değişiklik gösteriyor. Bu bakımdan içten yanmalı motorlu araçlar daha avantajlıdır.

#### 5. Sonuç

Yukarıda ki değerlendirmelere göre baktığımızda, yakıt pilli taşıtlar gelecek için vazgeçilemez durumdadır. Çevreye duyarlılığı bakımından, hidrojen yakıtının doğada en fazla bulunan elementler arasında olmasından, gürültüsüz, sürekli kullanımı, parça aşınma derdi olmaması gibi etkenlerden yakıt pilli araçlar kullanıma oldukça uygundur. Firmalarda zaten araştırmalarını, gelecek planlarını bunun üzerine yapmaya başlamışlardır. Fakat günümüzde yakıt pilli araçların alması gereken daha çok yol vardır. Öncelikle ağırlıklarının azaltılması gerekmektedir ve hidrojenin depolanması, taşınması önemli bir problemdir. Çok yüksek tork gerektiren gemi motorlarında, uçaklarda, roketlerde, jet motorlarında içten yanmalı motorlar vazgeçilmez durumdadır. Ayrıca yakıt pilli araçların yakıt dolum istasyonlarının yatırım maliyetleri çok yüksektir. İçten yanmalı motorların böyle bir sorunu yoktur, gerekli her yerde yeterli derecede istasyon vardır ve bu insanların hangi tür araçları satın almak istemesinde önemli bir etkidir. İçten yanmalı motorlar en az bir 20 sene daha çevremizdeki yerlerini koruyacaktır.

#### KAYNAKLAR

- [1] Montgomery College Student. Journal of Science & Mathematics Face off: Internal Combustion Engine Versus the Hydrogen Fuel Cell by Forsythia Igot under the Supervision Of: Professor Hal Hultman Volume 1 September 2002.
- [2] Pischinger S, Schönfelder C, Ogrzewalla J. Analysis of Dynamic Requirements For Fuel Cell Systems For Vehicle Applications. Journal of Power Sources. 2005.
- [3] The Effect of Stoichiometry on Dynamic Behavior of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) During Load Change. Journal of Power Sources 135 (2004) 110121,
- [4] Ermiş K. Yakıt Pili Teknolojileri ve Taşıtlarda Uygulamaları Ders Notları, Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Sakarya 2019.
- [5] Kulaksız AA, Akaya R. “Yakıt Pili Sistemlerinde Güç Elektronik Uygulamaları”, II. Ulusal Ege Enerji Sempozyumu ve Sergisi Bildiri Kitabı, 26-27-28 Mayıs 2004 Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya.
- [6] Acaroğlu M. Alternatif Enerji Kaynakları. Atlas Yayın Dağıtım, İstanbul, 2003.
- [7] Prof.Dr. Yüsesu H.S. Gazi Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi, Otomotiv Anabilim Dalı
- [8] Prof. Dr. Deniz O. Yıldız Teknik Üniversitesi. Makine Müh. Böl. Otomotiv Anabilim Dalı
- [10] O'dell J. Hidrojenin Potansiyelinden Yararlanma Yarışı; Amaç kitleler için sıfır emisyonlu bir otomobil, otomobil üreticilerinin oraya nasıl ulaşacağını tahmin etmeleri. The Los Angeles Times. 4 Temmuz 2001.

# YAKIT PİLİ ÇALIŞMA PRENSİBİ VE OTOMOTİVDE KULLANILABİLİRLİĞİ

Elifsu AŞLAMACI<sup>1</sup>, Gözde DAŞDEMİR<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Otomotiv Mühendisliği Bölümü,  
Sakarya

E-mail: [elifsuaslamaci@gmail.com](mailto:elifsuaslamaci@gmail.com), [gozde.dasdemir36@gmail.com](mailto:gozde.dasdemir36@gmail.com)

## ÖZET

Enerji tüketim hızının günümüzde hızlıca artmasıyla sanayi sektörünün ve gündelik hayatımız için kullanılan enerji kaynaklarının gün geçtikçe azalması ve mevcut enerji üretim sistemlerinin çevreye zararlarının büyük olması dolayısıyla alternatif enerji kaynaklarına olan ihtiyaç artmıştır. Fosil yakıtlara karşı durabilecek emisyonları temiz verimli ve yakıt türüne karşı esnek yakıt dönüştürücüler olan yakıt pillerini geleceğin kurtarıcı enerji kaynağı olarak görebiliriz. Yakıt hücreleri, farklı yakıtları yanmadan doğrudan doğruya elektriğe dönüştüren güvenilir, sürdürülebilir ve temiz birer enerji üretim sistemidir. Taşıt teknolojisinde düşük sera gazı salınımları, az gürültülü çalışması ve düşük ısı atma talebiyle yeni bir çağ açacağı düşünülmektedir. Yakıt hücreleri sınıflandırılması sistemde kullanılan elektrolite göre olur; bunlar fosforik, erimiş karbonat, katı oksit, pem, alkali, doğrudan metanol olarak sınıflandırılabilir. Taşıt uygulamalarında daha çok polimer elektrolitli yakıt pilleri (PMYP) ve metanol yakıt pilleri (DMYP) kullanılır.

Anahtar kelimeler: yakıt pili, hidrojen, yakıt pili çeşitleri, yakıt pili kullanım alanları

## ABSTRACT

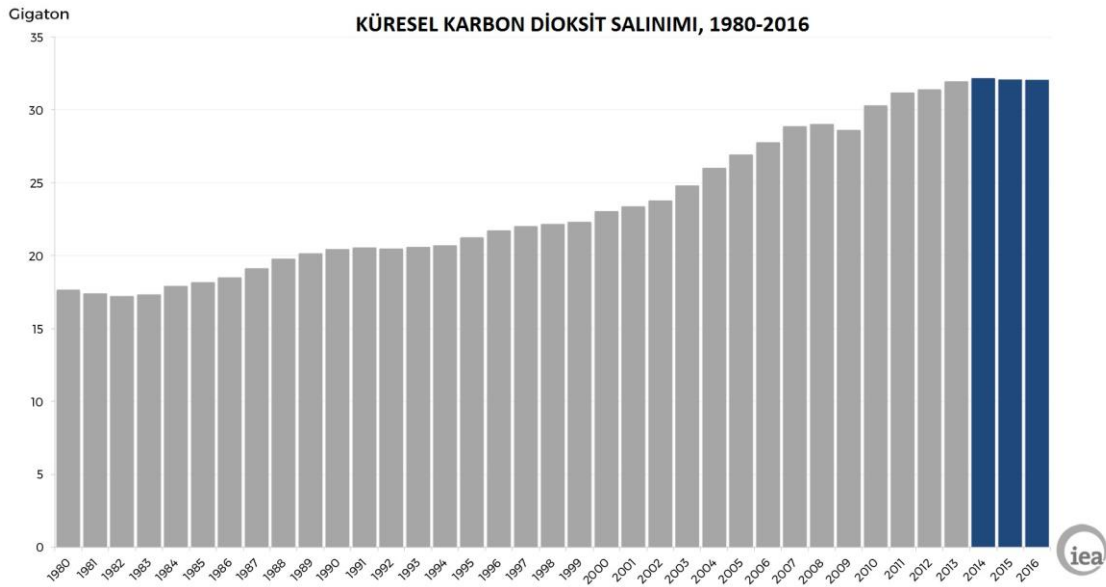
The need for alternative energy sources has increased due to the rapid increase in the energy consumption rate of the industry and the energy resources used for our daily lives. We can see fuel-cells, which are clean, fuel-efficient and emission against fossil fuels, as the energy-saving energy source of the future. Fuel cells are a reliable, sustainable and clean power generation system that converts different fuels directly into electricity. It is thought that it will open a new era in vehicle technology with low greenhouse gas emissions, low noise operation and low heat throw demand. The classification of fuel cells is based on the electrolyte used in the system; these can be classified as phosphoric, molten carbonate, solid oxide, pem, alkali, direct methanol. Polymer electrolyte fuel cells (PEMYP) and methanol fuel cells (DMYP) are used in vehicle applications.

Keywords: fuel cell, hydrogen, the types of fuel cell, application of fuel cells

## 1.GİRİŞ

Dünyada hızla sanayileşmenin hızla büyümesiyle ve nüfus artış hızının yükselmesiyle enerji tüketim hızı da kat ve kat arttı. Dünyada kullanılan enerjinin %70i fosil yakıtlardan sağlanmaktadır. Dünya’da her gün 100 milyon varilin üstünde, yılda ise yaklaşık 36,5 milyar varil petrol tüketimi enerji eldesi için kullanıldı. Şekil 1’de görüleceği üzere yıllara göre karbon dioksit salınımı katlanarak artmaktadır.

Fosil yakıtların tükenmesi kıtlık durumunda ülkeler arası savaşa neden olacağından tehlikeli görülebilir fakat asıl tehlike yakıtların yanması sonucu ürünlerde ortaya çıkan toksin emisyonlardır.

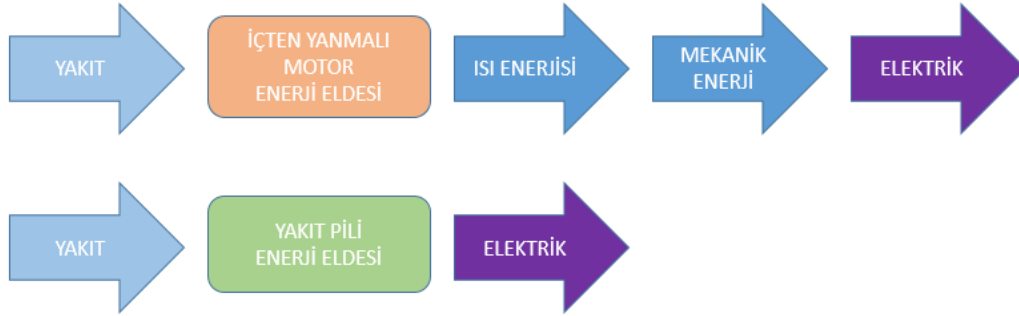


Şekil 1: IEA küresel karbondioksit salınım grafiği 1980-2016 yılları[9]

Yakıt pili çalışması sonrası ortaya çıkan emisyonların konvansiyonel sistemlerde ortaya çıkan emisyonlara göre çok daha az zararlı maddelerden oluştuğu görülür. Yakıt pilli taşıtta egzozdan su buharı ve az miktarda o da kullanılan yakıt türüne göre farklı derişimli  $CO_2$  gazı ortaya çıkar.

Yakıt pilleri çeşitlilik gösterdiğinden enerji ihtiyaç duyulan muhtelif alanlarda kullanıma uygundur. Termik santrallerde elektrik üretmek için bile kullanılabilceği düşünülürse çevre sorunlarını çözmek için bile bir numara olacağını öngörmek mümkündür.

Ayrıca şekil'2 de görüleceği gibi yakıt pili enerji eldesi prosesleri daha basit yapıda olduğundan karmaşık mekanik parçalara da ihtiyaç duymaz.



Şekil 2. İçten yanmalı motor ve yakıt pili enerji eldesi karşılaştırılması

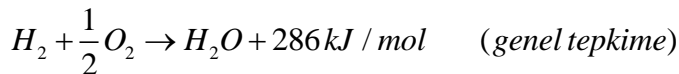
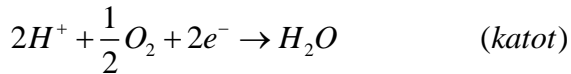
## 2.YAKIT PİLİ

William Grove (1881-1896) ilk çalışmalarını platin elektrot ve sülfürik asit kullanarak yaptı. Yakıt pilinden yaklaşık 1V gerilim elde etti.

Çok çok zaman akıllara gelmedi daha doğrusu içten yanmalı motorlar daha kolay geldi ve yakıt pilleri unutuldu. 1950'lerde uzay araştırmalarının revaçtan olmasıyla NASA'nın ilgisini çekti. Uzay araçlarında gerekli elektrik enerjisi, güneş panelleri, aküler ve RTG denilen nükleer bir aygıtla üretilebiliyordu. Nasa'nın Gemini ve Apollo insanlı uzay projelerinde uzay aracının elektrik ihtiyacı, yakıt pilleriyle sağlanmıştır.

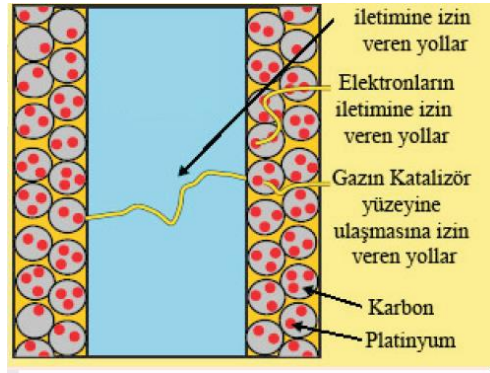
Yakıt pilinde temel prensip yakıtın sahip olduğu kimyasal enerjiyi, elektrik enerjisine dönüştürmektir. Bu özelliği ile bir aküye benzetilebilir fakat akünün verebileceği enerji miktarı içerisindeki kimyasal madde miktarıyla sınırlıyken yakıt piline yakıt ve oksijen sağlandığı müddetçe enerji eldesi sürecektir.

Enerji dönüşümü doğrudan elektro-kimyasal şekilde olur. Bu elektrokimyasal reaksiyonlar pilin her bir elektrotunda aynı anda gerçekleşir. Anotta yükseltgenme, katotta ise indirgenme tepkimesi olur.



Yakıt pillerinin her bir hücresinde iki ince elektrot ve bunların arasına sıkıştırılmış bir elektrolit (membran) bulunur. Anot tarafında gaz difüzyon kanalcıklarından geçerek elektrolite gelen

hidrojen, gözenekli yapıdaki elektrottan difüzyon ve kapiler kuvvet yardımıyla geçer. Elektrot membran birleşme noktasına gelen yakıt (hidrojen) burada membran üzerindeki aktif platin ile temas ederek reaksiyon sonucunda iyon haline dönüşür. İyon haline dönüşen hidrojen elektrolit içerisinde geçerek katoda ulaşır, ayrılan elektronlar ise dış devre üzerinden geçerek katoda ulaşırlar. Elektronların bu hareketi bize gerekli olan elektrik akımını sağlar. Katoda aynı zamanda gaz difüzyon kanallarından geçerek gönderilen oksijene ulaşır. Membran-platin aktif yüzeyinde, membrandan geçen hidrojen iyonu, elektron ve oksijenle birleşerek su ve ısı meydana getirir. Şekil 3’de anlatılan sistemi görebilirsiniz.[3]



Şekil 3: Gözenekli elektrotlu plaka [8]

Toplam eşitlik denkleminde şu sonucu da çıkarabiliriz: sıvı suyun oluşum entalpisi -286 kJ/mol’dür. Bu tepkime 25°C’de ve atmosferik basınçta gerçekleşmiştir. Giren ürünler gaz formundadır.

Yakıt pili içerisinde elektrik üretildiği gibi ısı da ortaya çıkmıştır. Tepkime de enerjinin tamamının elektriksel olarak alınamamasının nedeni olarak entropiyi göz önüne alabiliriz. Tepkime entalpisinin (=hidrojen üst ısıl değeri) elektrik enerjisine çevrilebilir kısmı gibbs serbest enerjisidir. Tepkime entalpisi ve gibbs serbest enerjisi arasındaki fark entropi oluşumundan kaynaklanır. Ürünler ve girenlerin oluşum entalpileri arasındaki fark, kimyasal tepkime ısısıdır.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G \rightarrow \text{Gibbs serbest enerji değişimi (j / mol)}$$

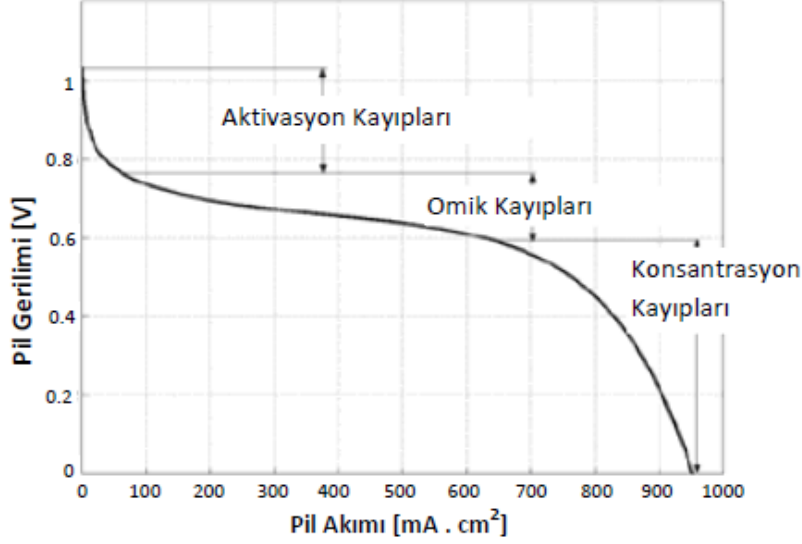
$$\Delta H \rightarrow \text{Entalpi değişimi (j / mol)}$$

$$\Delta S \rightarrow \text{Entropi değişimi (j / mol.K)}$$

$$T \rightarrow \text{Sıcaklık (K)}$$

Şekil 4’de gösterilen polarizasyon eğrisi, genellikle bir yakıt pilinin karakteristiğini ifade etmek için kullanılır. Bir hücrenin davranışı yüksek derecede doğrusal olmayan bir yapıya sahiptir ve

akım yoğunluğu, hücre sıcaklığı, membran nemliliği ve reaktant kısmi basıncı gibi faktörlere bağlıdır.[1]



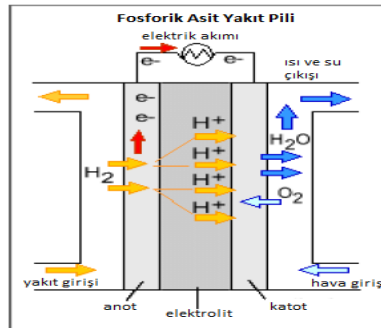
Şekil 4. Yakıt pili karakteristik eğrisi [1]

Sisteme yakıt girişi sağlandığı sürece, elektrik üretmeye devam eder. Bu durum aküden sağlanan enerji ile yakıt pili arasındaki temel farktır. Yakıt piline sağlanan yakıt türleri, hidrojen, metan, hava gazı, LPG, doğalgaz olabilir.

### 3.YAKIT HÜCRESİ ÇEŞİTLERİ

#### 3.1.FOSFORİK ASİT YAKIT PİLİ (PAFC)

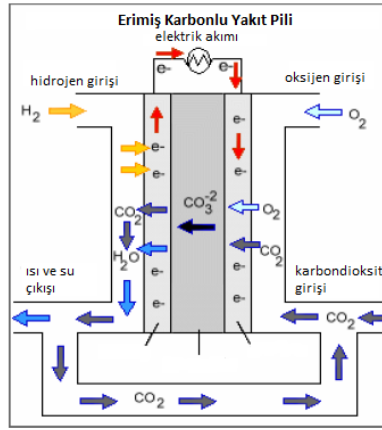
PAFC isminden de anlaşılacağı gibi, elektrolit olarak fosforik asit kullanan 170°C ile 210°C arası sıcaklıkta çalışan bir hücre tipidir. Elektrik enerjisi, anoda karbondioksit (CO<sub>2</sub>) içeren hidrojen zengini gaz, katoda da hava uygulanarak üretilir. Bu tip hücrelerin güç üretim verimleri %35-%45 arasındadır.



Şekil 5. Fosforik asit yakıt pili çalışma sahası [7]

### 3.2.ERİMİŞ KARBONAT YAKIT PİLİ (MCFC)

Yakıt pilleri elektrokimyasal olarak hidrojenin kimyasal enerjisinden doğrudan elektrik enerjisi üreten sistemlerdir. Ergimiş karbonatlı yakıt pili (EKYP) ise yüksek sıcaklıklarda ( $600^{\circ}\text{C}$ - $700^{\circ}\text{C}$ ) çalışan bir yakıt pilidir. Yüksek çalışma sıcaklığı nedeniyle verimi, düşük sıcaklıklarda çalışan diğer yakıt pililerine nispeten daha yüksektir. Ayrıca ekzotermik çalışan EKYP'nin yüksek sıcaklıktaki egzoz gazları değerli bir enerji kaynağıdır. Bu gazlar kojenerasyon uygulamalarında veya bir gaz türbini vasıtasıyla ek elektrik üretiminde kullanılabilir. EKYP'ler bu özellikleri ile orta ve büyük ölçekteki yerleşik elektrik üretimi uygulamalarında kullanılacağı öngörülmekte olan bir yakıt pilidir. [2]

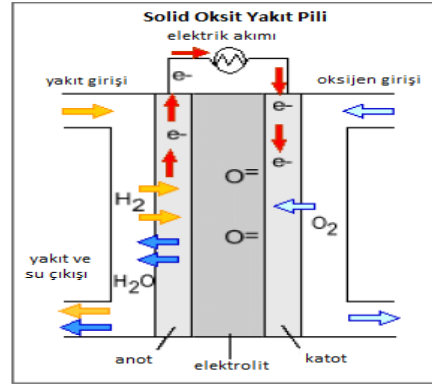


Şekil 6. Erimiş karbonlu yakıt pili çalışma sahası[7]

### 3.3.KATI OKSİTLİ YAKIT PİLİ (SOFC)

Katı oksit yakıt pilleri yüksek elektrik enerjisi dönüşümü verimine sahiptirler. Bir SOFC hücresi seramik temelli (Yttria-stabilized (YSZ)) elektrolit ile ayrılmış iki elektrottan oluşmaktadır. Katot bölgesinde havadan veya direk olarak sağlanan oksijen, oksijen iyonuna indirgenmektedir. Seramik tabanlı elektrolit bu iyonların iki elektrot arasında geçişine izin vermektedir. Anot bölgesinde ise hidrojen, katottan gelen oksijen iyonu ile oksitlenmektedir. SOFC elektrotlarına sağlanan hidrojen ve havanın elektrokimyasal reaksiyon ile elektriğe dönüşüm miktarı yakıt kullanım verimi olarak adlandırılır.[6]





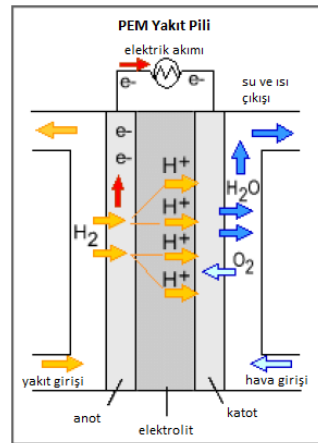
Şekil 7. Solid oksit yakıt pili çalışma sahası[7]

### 3.4.PROTON DEĞİŞİM MEMBRANLI PİLLERİ (PEM)

PEM (Proton Değiştirici Membran) yakıt pilleri; düşük çalışma sıcaklıkları, yüksek güç yoğunlukları ve yüksek enerji dönüşüm verimlerinden dolayı otomobiller ve sabit uygulamalar için potansiyel bir güç kaynağı olarak akıllara gelmelidir.

PEM yakıt pillerinin avantajları; yüksek verim, düşük çalışma sıcaklığı, uzun ömür, sessiz çalışma, muhtelif tasarım, pek çok farklı uygulama alanı ve sıfır emisyonudur. Dezavantaj olarak ise; yüksek membran maliyeti, kojenerasyona uygun olmayan atık ısı olarak düşünülebilir.

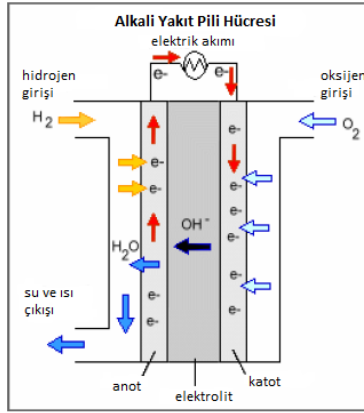
PEM yakıt pilinin verimliliğinin artırılması ve iyileştirilmesi adına matematiksel modelleri oluşturularak sayısal veriler yardımıyla daha uygun yakıt pili tasarımları yapılabilmektedir. [1]



Şekil 8. Polimer elektrotlu yakıt pili çalışma sahası [7]

### 3.5.ALKALİ YAKIT PİLİ (AFC)

Alkalimli tip yakıt pilleri NASA tarafından üzerinde en fazla durulan bir yakıt pili çeşididir. Bu pil çeşidinde elektrolit olarak potasyum hidroksit kullanılmaktadır. Çalışma sıcaklığı ortalama 75°C-100°C arasındadır. Uzay araçlarında kullanımında %60'a varan bir verim göstermektedir. Alkalın potasyum hidroksit pahalı olduğundan geniş kullanım olanağı yoktur.[10]



Şekil 9. Alkali yakıt pili çalışma sahası[7]

### 3.6.DOĞRUDAN METANOL YAKIT PİLİ

Düşük molekül ağırlıkları ve yüksek enerji yoğunlukları ile öne çıkan metanol ve etanol gibi alkoller, bu özelliklerinin sonucu olarak mobil uygulamalarda diğer yakıtlara göre birçok avantaja sahiptir.[4]

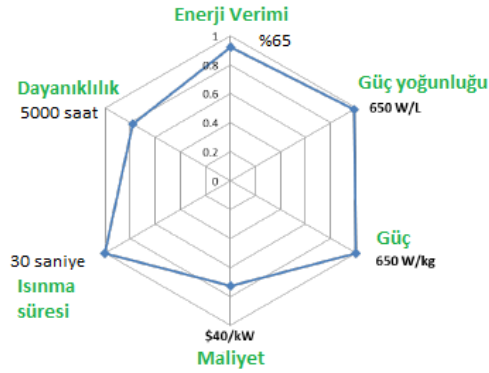
Metanolün doğrudan kullanılabildiği Doğrudan Metanol Beslemeli Yakıt Pili, çalışma prensibi olarak Proton Membranlı Yakıt Pili'ne benzemektedir. Yakıt pilinde teorik olarak gerçekleşmesi beklenen reaksiyonlar sırasıyla; katot üzerinde oluşan su ile sisteme doğrudan beslenen metanol-su karışımı anot üzerinde elektrokimyasal bir reaksiyon meydana getirmekte ve ürün olarak proton, elektronlar ve karbon dioksit meydana gelmektedir.[4]-[5]. Çalışma sıcaklığı, yakıt kaçaklarının olma ihtimalinin düşüklüğü ile diz üstü bilgisayarlar, cep telefonları, fotoğraf makineleri ve kameralar gibi minyatür ölçekli enerji ihtiyacı olan cihazlarda doğrudan metanol beslemeli yakıt pili kullanımı çok uygundur. İstenilen özelliklere uygun yakıt pili seçebilmek için işimizi kolaylaştırabilecek bir tablo aşağıda verilmiştir.

**Tablo 1.** Farklı tür membrana sahip yakıt pilleri karşılaştırılması[11]

	Fosforik Asit Yakıt Pili	Katı Oksit Yakıt Pili	Erimiş Karbonat Yakıt Pili	Polimer Elektrolit Yakıt Pili	Alkali Yakıt Pili
<b>Elektrolit</b>	Fosforik Asit	Çinko üzerine tutturulmuş Yittria (YSZ)	Karbonat	Polimer iyon değişim filmi	Potasyum hidroksit
<b>Elektrolitteki Taşıyıcı</b>	H <sup>+</sup>	O <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	H <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>
<b>Hücre Materyali</b>	Karbon	Seramik vb.	Ni, Paslanmaz Çelik, vb.	Karbon	Karbon
<b>Güç Yoğunluğu (W/kg)</b>	120-180	15-20	30-40	350-1500	35-105
<b>Yakıt Türü</b>	H <sub>2</sub> , Hidrokarbonlar, Fosil yakıtlar	H <sub>2</sub> , Hidrokarbonlar	H <sub>2</sub> , Hidrokarbonlar	H <sub>2</sub> , Hidrokarbonlar	H <sub>2</sub>
<b>Sıcaklık</b>	200 °C	1 000 °C	600-700 °C	80 °C	80 °C
<b>Güç Üretim Verimi</b>	% 37-42	% 60-70	% 45-60	% 60	% 42-73
<b>Uygulama Alanları</b>	Ticari Uyg. (Oteller, Hastaneler vs)	Ticari Uyg., Sanayi Uyg., Elektrik Santralleri	Elektrik Santralleri	Ulaşım Araçları, Askeri Sistemler	Uzay Çalışmaları

#### 4. OTOMOBİLLERDE UYGULANABİLİRLİĞİ

Yakıt hücresi endüstrisi, 2014 yılında yaklaşık 2,2 milyar dolar gelir elde etmekte olup, 2013 yılındaki gelirlerini neredeyse 1 milyar dolar yükseltmiştir. 2010'dan 2013 yılına kadar dört yıllık dönemde dünya çapında yaklaşık 155.000 yakıt hücresi sevk edildi. Ulaştırma uygulamalarında, üreticiler yakıt hücreli elektrikli araçları (FCEV) ticarileştirmeye başladılar. Hyundai ve Toyota yakın zamanda FCEV'lerini pazarda tanıttı ve Honda 2016 yılında yeni FCEV'lerini piyasaya sürmeye başladı. Daimler dahil diğerleri de 2017 itibarıyla ticarileşmeye başladılar. Yakıt hücreleri üreticileri pazarda rekabet ederken önemli zorlukları ele almak zorunda. Bunlar, taşıt verimliliğini arttırmak ve taşımacılık sektöründeki yağ kullanımı ve emisyonları azaltma hedeflerini desteklemek amacıyla hafif hizmet taşıtlarındaki içten yanmalı motorların yerine geçebilecek yakıt hücreleri üretebilmektir.[7]



**Şekil 10.** 2020 yakıt pillerinin binek araçlardaki hedefleri[7]

Şekil 8’de gösterildiği üzere, dayanıklılık ve maliyet hafif hizmet taşıt taşımacılığı uygulamalarında yakıt hücresi ticarileşmesinin önündeki en büyük zorluklardır. Geleneksel araç teknolojileri ile rekabet edebilmeleri için yakıt hücresi yığınlarının ve sistemlerinin maliyeti azaltılmalıdır.[7]

## 5.SONUÇ

Yakıt pilleri üzerine çalışmalar yürütülmesi gereken bir alandır. Global olarak muhtelif prototip geliştirme süreçleri hızlandırılmalıdır. Çünkü yukarıda da saydığımız gibi pek çok avantajı bulunmaktadır ve avantajları arasında bulunan çevreci yapısı dezavantajlarını gözardı edebilecek boyutlardadır. Ayrıca yakıt türü olan hidrojenin birçok değişik kaynaktan yararlanılarak üretilbilir olması çok caziptir. İncelenen türlere göre en uygun membran türleri PEM ve Alkali ve Doğrudan Metanollü tipler taşıt uygulamalarında yeterli olacaktır.

## KAYNAKLAR

- 1 ‘PEM YAKIT PİLİNİN SİMULİNK MODELİ ve ANALİZİ’ G.ŞEFKAT, M. A. ÖZEL, ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ MÜHENDİSLİK FAKÜLTESİ DERGİSİ, Cilt 23, Sayı 2, 2018
- 2 ‘ERGİMİŞ KARBONATLI YAKIT PİLİNİN MODELLENMESİ’ M. BARANAK İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ YÜKSEK LİSANS TEZİ
- 3 ‘YAKIT PİLLERİ VE OTOMOBİLLERDE KULLANILMASI’ A. GÜMÜŞ, Ö. DÖNMEZ, M. PERÇİN, SAU FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ, CİLT 7, SAYI 2 (Temmuz 2003)
- 4 ‘DOĞRUDAN METANOL YAKIT PİLİ KARBON DESTEKLİ Pt-Ru ANOT KATALİZÖRLERİNİN SIRALI İNDİRGEME YÖNTEMİ İLE SENTEZİ VE GELİŞTİRİLMESİ’ HİLAL KIVRAK BERDAN ULAŞ YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ (2017)
- 5 ‘TEMPERATURE-DEPENT METHANOL ELECTROOXIDATION ON WALL-CHARACTERİZED Pt-Ru ALLOYS’, H. A. MARKOVIC, N. ROSS, P.N. CAIRNS, (1994), JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, 141 (7): 1795-1803.
- 6 ‘KATI OKSİT YAKIT PİLİNDE YAKIT KULLANIM VERİMİNİN DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ’ SELAHATTİN ÇELİK MAHMUT ALKAN, ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ MÜHENDİSLİK BİLİMLERİ DERGİSİ, CİLT 7,SAYI 2 (2018)
- 7 ‘MULTI-YEAR RESARCH, DEVELOPMENT AND DEMONSTRATİON PLAN’, OFFICE OF ENERGY EFFIENCY & RENEWABLE ENERGY
- 8 ‘FUEL CELLS GREEN POWER’ S. THOMAS, M. ZALBOWITZ, LOS ALAMOS NATIONAL LABORATORY IN LOS ALAMOS, NEW MEXICO
- 9 <https://www.tespam.org/dunyada-karbondioksit-salinimi-son-3-yildir-artmiyor/>
- 10 ‘YAKIT PİLLERİ VE UYGULAMA ALANLARI’ L. ALKAYA\* R. BEHÇET\* C. İLKILIÇ\*\*, \*BATMAN ÜNİVERSİTESİ TEKNİK EĞİTİM FAKULTESİ MAKİNE EĞİTİMİ BÖLÜMÜ \*\*FIRAT ÜNİVERSİTESİ TEKNİK EĞİTİM FAKULTESİ MAKİNE EĞİTİMİ BÖLÜMÜ, DOĞU ANADOLU BÖLGESİ ARAŞTIRMALARI (2008)
- 11 ‘ENERJİ ÜRETİMİNDE VERİMLİLİĞİ ARTIRMAYA, ÇEVREYİ KORUMAYA YÖNELİK İLERİ TEKNOLOJİLER’ ALT GRUP RAPORU

# BULANIK MANTIK İLE ŞERİT TAKİP SİMÜLASYONU

<sup>1</sup>Emrecan Bayhan <sup>2</sup> Aslan Çoban  
Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

## Özet

Bu çalışmanın amacı, MATLAB Fuzzy Logic kullanarak Şerit takibinin simüle edilmesidir. Araç üç Şerit üzerinde takip etmekte ve her Őeritte engeller bulunmaktadır. Simülasyona göre araç tüm engellere dokunmadan geçmelidir. Simülasyon sayesinde yol boyunca hareket eden araç engel olan yerlerde Őeritini değiştirmelidir. Bu bölümde simüle edilmiş araç fuzzy logic kullanarak doğru Őeride karar vermektedir. Aynı zamanda görüntü işleme ile engeller tespit edilmektedir.

## Abstract

This paper's main goal is simulating vehicle line optimization by using Matlab fuzzy logic. In this simulation, the vehicle has three lines and each of them has an obstacle. According to simulation, the vehicle should not touch to obstacles and pass them. Due to simulation, while the vehicle is moving along the road, it must encounter the obstacles where the positioned on the road. At this stage, simulated vehicle decides the true way by using the embedded fuzzy logic. Also, image processing had been used in this project in order to detect obstacles' location.

**Key words:** Fuzzy Logic, Image Processing, Vehicle-Road Simulation

## 1. Giriş

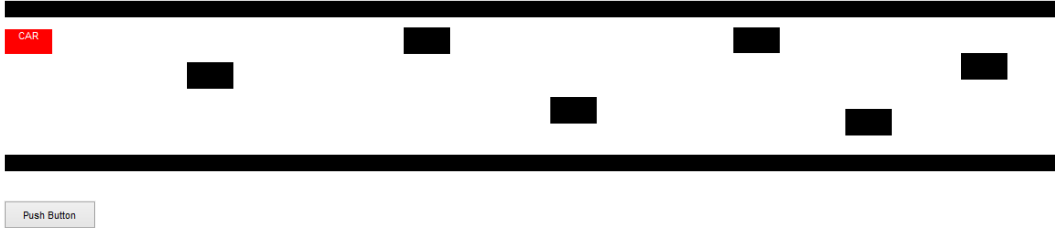
Yapay zeka teknolojileri günümüzde etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Her ne kadar son yıllarda adından sıklıkta bahsettirse de yapay zekâ teknolojisi temel itibariyle 1950'li yıllara kadar dayanmaktadır. Teorik olarak ise yapay zekâ kavramı daha da eskilere gitmektedir. 18.yy'da yaşamış filozoflar insan gibi düşünen akıllı bir makinenin olasılığından bahsetmektedirler. Örnek olarak, Rene Descartes bunun bir metafordan ziyade böyle bir makinenin olasılığı konusunda daha kapsamlı düşünmüştür. Öte yandan Gottfried Wilhelm Leibniz muhakeme yapabilen makinelerin olasılığından bahsetmektedir. [1]

Yapay zeka fikri ciddi manada ilk olarak 1956 senesinde ortaya atılmıştır. 1956'da, "Artificial Intelligence" başlığı altında Hannover, New Hampshire, Dartmouth'ta ilk yapay zeka toplantıları yapılmıştır. MIT'den Marvin Minsky ve diğer bilim adamları katıldıkları toplantılarda yapay zeka konusunda önemli konuları irdelenmiştir. [2]

Bulanık mantık ya da literatürde ki adıyla "Fuzzy Logic"; İnsanın düşünüş tarzını temel alan hesaplamalı bir paradigma şeklinde tarif edilebilir. Bulanık mantığın temel mantığına göre, kesin olmayan değerleri alır, ve kendi içerisinde bir dizi işleme sokar ardından kesin cevabı verir. Cevabı net olmayan ya da göreceli olarak yorumlanabilecek skaler büyüklükler için bulanık mantık geliştirilmiştir.[3 , Tezde ki [5]]

Bulanık küme, üyelik fonksiyonlarının dereceleri ile sınıflandırılmasıdır. Kümeler 1 ve 0 arasında, her bir objeye atanan üyelik fonksiyonu ile biçimlendirilir. Fuzzy kümesinin içeriğinin kurulumunda, kavramların birleşimi, kesişimi, ilişkisi, dışbükey ve tamamlayıcı etkenlerin yanı sıra diğer çeşitli etmenlerde önemli bir parametredir. Özellikle, dışbükey Fuzzy kümelerinin için bir ayırma teoreminde bulanık kümelerin ayrılmasını gerektirecek bir unsur yoktur. Çoğu zaman, gerçek fiziksel dünyada karşılaşılan nesne sınıflarının tam olarak tanımlanmış üyelik kriterleri yoktur. [4]

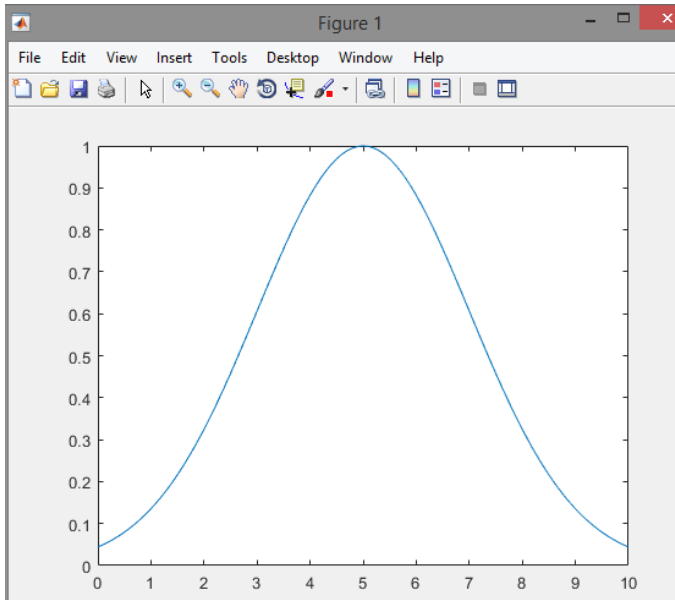
Bulanık mantık, 1960'larda bilim adamları için pek muteber değildi. Özellikle batı dünyasında mühendislik alanında içerdiği bir takım belirsizlikler dönemin bilim adamları için makul gözüküyordu. Batı dünyası için bilim, belirsizliklerden arınmış ve her bir kavramın matematiksel temele dayandırılması gerektiği savunuluyordu. Birçok bilim adamı bu yönde düşünse de 1970'lerden sonra bu algı tersine döndü. Özellikle karmaşık endüstriyel kontrol sistemleri için PD, PID yerine bulanık mantık iyi bir alternatif olarak yerini aldı. Bu hususta önemli bir kilometre taşı, 1974 yılında Ebrahim Mamdani'nin tasarladığı bulanık mantık ile çalışan buhar motoru olmuştur. İlk endüstriyel kullanım alanı ise 1975 yılında, Danimarka'da ki bir çimento fabrikasıdır. Yine 1980 yılında Fuji Electric su artıma işlemi için bulanık mantık teorisinden faydalanmıştır. Zorlu bir mühendislik projesi olarak 1987'de Sendai Tren Yolu Projesi yine bulanık mantık prensibine göre yapılmıştır. Bu tren yolu projesinde ki frenleme, ivmelenme, durma gibi kritik parametreler de bulanık mantık kullanıldı. Yine 1987'de ki başka bir çalışmada ise klasik PD, PID kontrolü ile çalışan sarkaç sisteminde bulanık mantık kullanılarak bu yöndeki faydası da görülmüş oldu.



Günümüzde ise bir çok ticari firma mühendislik projelerinde bulanık mantıktan faydalanmaktadır. En bilinenleri ise klima, video kamera, televizyon, bulaşık makinesi, çamaşır makinesi, karar verici endüstriyel sistemler ve tıp başlıca kullanım alanlarını oluşturmaktadır[3,4,5]

### 1.1 Bulanık Mantık ve PID Sistemlerin Karşılaştırılması

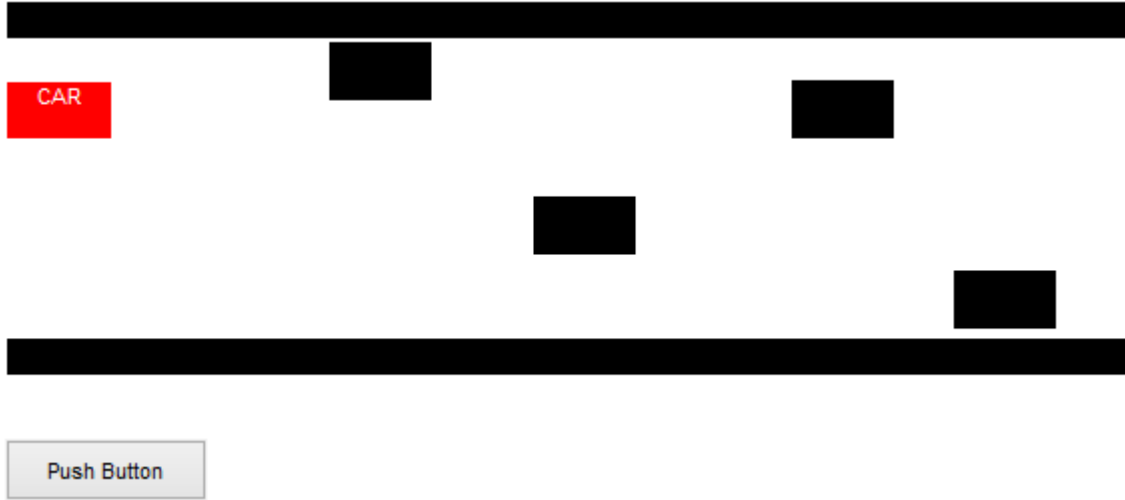
Klasik model tabanlı kontrol sistemleri, tipik bir PID kontrollerde giriş ve çıkış arasında ki ilişkiyi tanımlayan bir matematiksel model kullanılır. Fakat bazı çalışma aralıklarında sistemin lineer davrandığı kabul edilir ki bu genellikle mantıklı bir yaklaşım olmayabilir. Bu durum PID sistemlerin ciddi bir dezavantajıdır. Gerçek endüstriyel uygulamalarında birçok farklı durumla karşılaşılabilir ki bu durum sistemimizin lineer olarak kabul etmemizi oldukça zorlaştırır. Model matematiksel olarak doğrulansa bile sensörlerin hassaslığı, ortamda ki gürültü, değişken hava koşulları ve benzeri durumlardan dolayı oluşabilecek aksaklıklar PID kontrolü geçersiz kılar. Örnek vermek gerekirse bir dengeleyici bir sarkaç modelini PID kontrole göre dizayn edebilir bu sayede sarkacı dengede tutabilirsiniz. Fakat ortamda ki hesaba katılmayan titreşim, aniden esen hafif rüzgar gibi etmenler düşünüldüğünde PID bu gibi durumlarda dezavantajlıdır. Bu gibi durumlarda hesaba katıldığında ise sadece model tabanlı yaklaşımların performansı önemli ölçüde azalmaz, aynı zamanda kontrolör tasarımının karmaşıklığı artar[6]



## 2. Materyal ve Metot

Simülasyonda görüntü işleme ve bulanık mantık bir arada kullanılacaktır. Araç, yol boyunca ilerlerken, program mevcut yolu anlık olarak görüntü işlemeye tabi tutarak şeritlerde konumlandırılmış araçların, yola göre konumlarını tespit etmektedir. Yol boyunca tespit edilen araçların yola göre ağırlık merkezleri tespit edilir, ardından bulanık mantıkta değerlendirilerek araç için uygun şerit belirlenir.

### 2.1 Görüntü İşleme



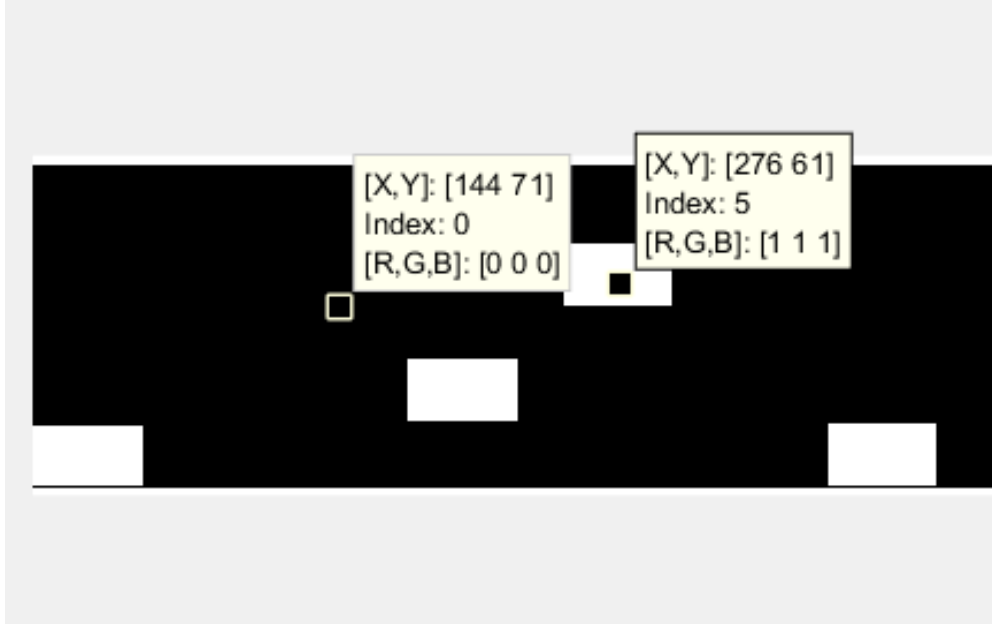
Şekil 2.1.1 Temsili araç ve önünde ki engellerin gösterimi

Görüntü işleme teknolojisi temel mantıkta [1 0] mantığı ile çalışmaktadır. Diğer bir deyişle yol üzerinde ki engeller “1”, yol üzerinde ki boşluklar ise “0” ile temsil edilecektir.

Görüntü işleme, işlem basamakları aşağıda ki gibi sıralanabilir;



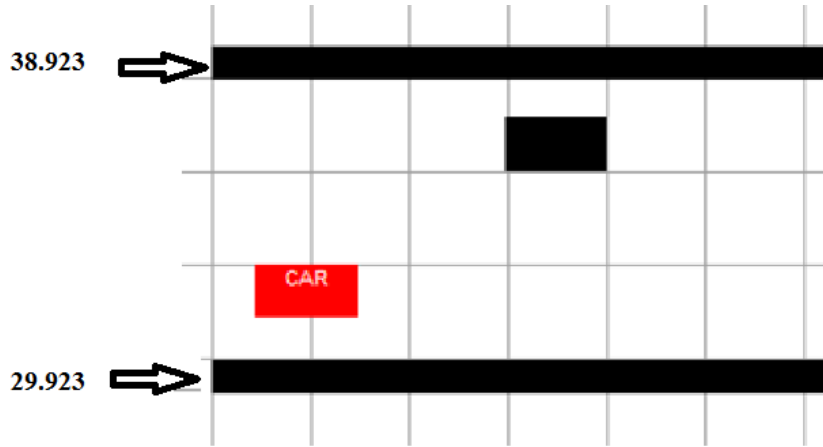
- Anlık yol resminin çekilmesi
- Görüntünün işleme hazır hale getirilmesi için gri forma dönüştürülmesi
- Gri formda ki görüntünün bilgisayar tarafından okunabilmesi için siyah beyaz hale getirilmesi
- Yolun boş olan kısımlarına “0” , yol üzerinde ki engellere “1” verilerek engel ve yol arasında ki ayrımın yapılması ve bunun karar mekanizmasına iletilmesi



Şekil 2.1.2 Görüntü işleme uygulanmış ekran görüntüsü

Yukarıda ki Şekil 2.1.2 de görüldüğü üzere, fotoğraf görüntü işleme basamaklarına tabi tutularak kullanıma hazır hale getirilmiştir .Fotoğraf artık bilgisayarın ayırt edebileceği formda yani [1 0] “logic” formundadır. Şekilde [R,G,B] siyah bölgelerde [0 0 0], önünde engellerin bulunduğu beyaz bölgelerde ise [1 1 1] biçimindedir. Simülasyon, bundan sonra ki süreçte önünde ki engelleri algılayabilir, ayırt edebilir ve konuma uygun olarak cevap verebilir durumdadır.

## 2.2 Bulanık Mantığın Oluşturulması



Şekil 2.2.1 Bulanık Mantığın Oluşturulması ve Simülasyon Düzeneği  
Şekil 2.2.1 Gaussian Üyelik Fonksiyonu Gösterimi

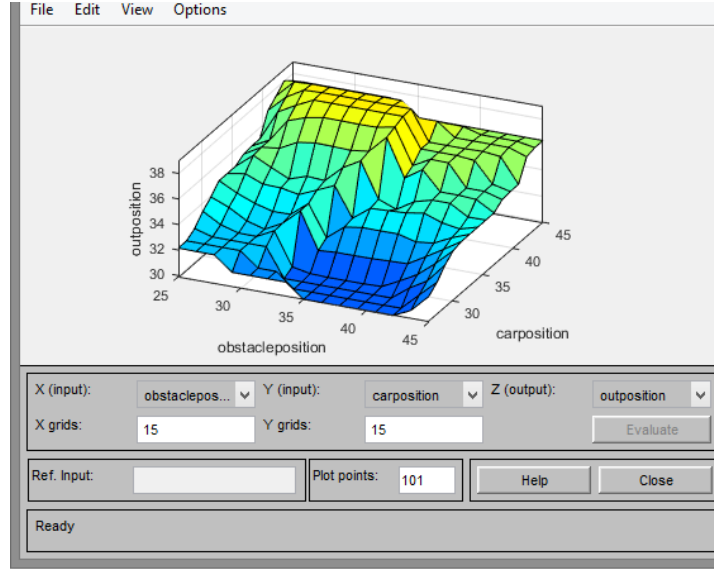
Simülasyonda ki koordinatlara göre üst eksen 38.923 birim ve alt eksen 29.923 birim olacak şekilde belirlenmiştir. Muhtemel araç-engel karşılaşma senaryolarıyla ilgili 143 adet kural belirlenmiştir. Bulanık mantığın oluşturulmasında ise aracın konumunu ve engelin konumunu belirten iki adet giriş verisi ve bu verilere bakarak aracın engele göre alması gereken pozisyonu gösteren bir adet çıkış verisi oluşturulmuştur. Problemin yapısına uygun olarak giriş verileri ve çıkış verileri “gaussian” üyelik fonksiyonu olarak belirlenmiştir. “Mamdani” tipi bulanık mantık tercih edilmiş ve “center of gravity” formüllerinden yararlanılarak sonuç çıkarım işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha hassas sonuçlar için, 143 adet kural yapısı artırılabilir ve bu vesileyle daha doğru simülasyon sonuçları elde edilebilir.

Üyelik Fonksiyonu Gösterimi[7];

$$\mu_{\bar{A}}(x) = 1 - \mu_A(x)$$

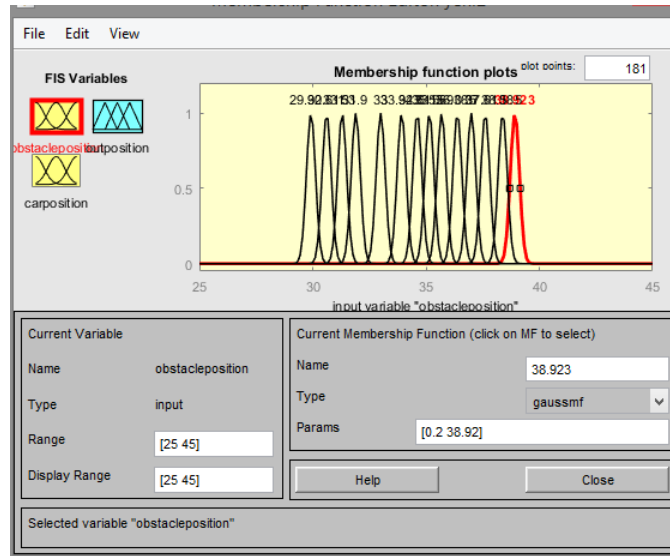
Ağırlık Merkezi Formülü;

$$U = \frac{\int_{min}^{max} u \mu(u) du}{\int_{min}^{max} \mu(u) du}$$

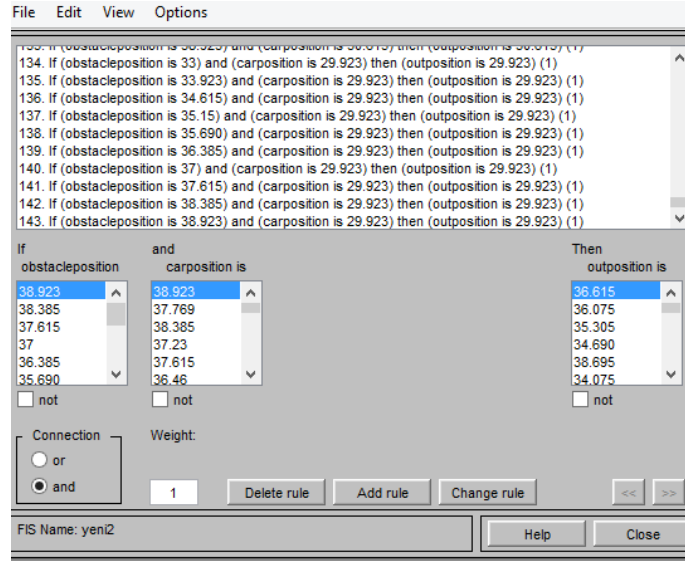


Gaussian Üyelik Fonksiyonu Gösterimi [8];

$$Gaussian(x, G, \sigma) = e^{-\frac{(x-G)^2}{2\sigma^2}}$$



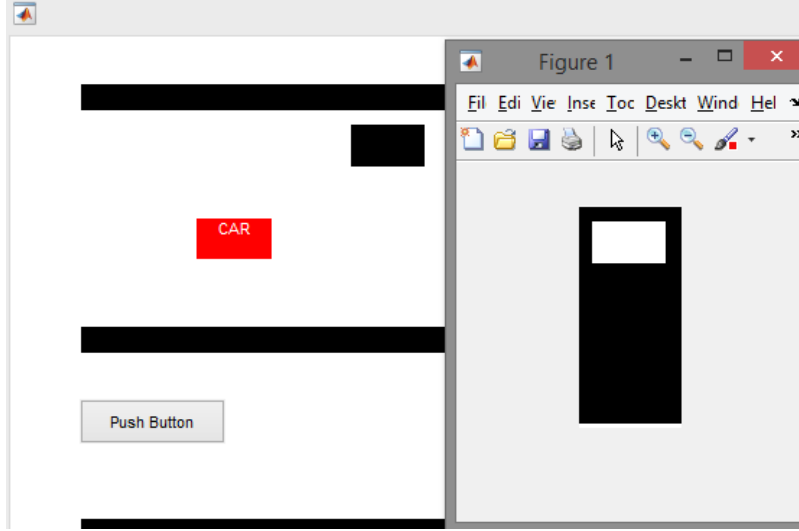
Şekil 2.2.2 Gaussian Giriş Üyelik Fonksiyonlarının Gösterimi



Şekil 2.2.3 Araç-Engel ve Çıkış verilerinin 3 boyutlu grafik gösterim

Yukarıda gösterilen 3 boyutlu grafiğe göre; Engelin y koordinatında ki konumu 25 ile 35 birim iken, buna karşılık aracın y koordinatında konumu 35 ile 45 birim ise, aracın konumu grafikten de görüldüğü üzere değişmeyecektir. Diğer bir ifadeyle araç yolun üst tarafında iken, engel de nispeten biraz daha alt tarafında ise araç, y koordinatında ki konumunu değiştirmeden yoluna devam edecektir. Engelin y koordinatında ki konumu 37 birim iken, buna karşılık aracın y koordinatında ki konumu 37 birimden fazla ise, aracın bir sonra ki konumu 34 birime kadar düştüğü görülmektedir. Sebebi ise simülasyona göre yolun üst sınırı 38.923 birim olarak belirlenmiştir. Bu sebeple aracın hem engele hem de üst bariyere çarpmaması icap ettiğinden konumunu 34 birime kadar düşürmektedir. Aynı durum yolun alt yarısı için de geçerlidir. Engelin y koordinatında ki konumu 31 birimken, buna karşılık aracın y koordinatında ki konumu 30 birim ise araç alt bariyere çarpmamak y koordinatında 33 birimin biraz daha yukarisına çıktığı görülmektedir. Engel y koordinatında ki konumu 34 birim iken, buna karşılık aracın y koordinatında ki konumu 35 birim ise, aracın y koordinatında 36 birime kadar çıktığı görülmektedir. Aynı şekilde engelin y koordinatında ki konumu 35 birim iken, buna karşılık aracın y koordinatında ki konumu 34 birim ise, aracın y koordinatında 33 birime kadar düştüğü görülebilmektedir.

Şekil 2.2.4 Kural Yapısının Gösterimi



Şekil 3.2 Simülasyon 1. karşılaşma

### 3. Sonuçlar

Bölüm üçte örnek bir yol oluşturulmuştur ve başlangıç pozisyonunda kırmızı renkte temsil edilen aracın önünde ki engellere göre vereceği cevaplar yorumlanmıştır.

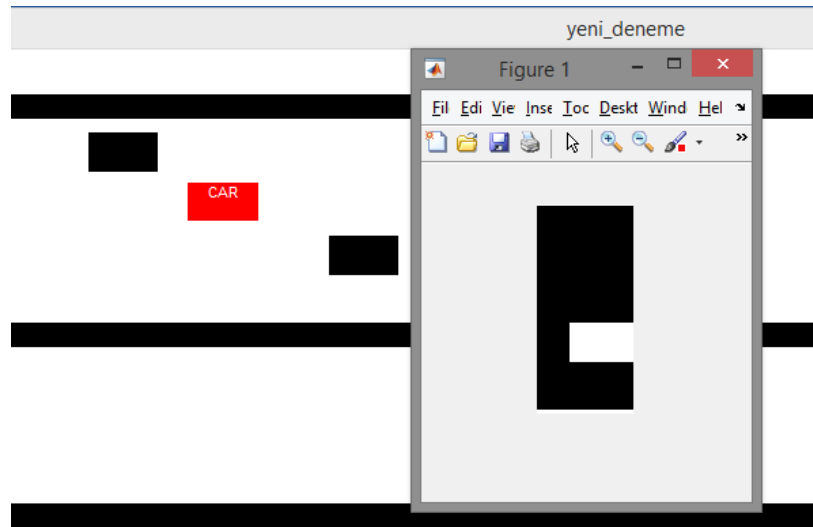


Şekil 3.1 Örnek Simülasyon

Yukarıda ki Şekil 3,1'e göre kırmızı renkte temsil edilen aracın x koordinatı 9.8, y koordinatı ise 33.46'da olacak şekilde başlangıç pozisyonunda konumlandırılmıştır. Simülasyonda ki siyah renkte temsil edilen engellerin y koordinatları soldan sağa sırasıyla [38.38 32.46 30.61 35.30 32.30] şeklindedir.

Simülasyonda araç başlangıç konumundan itibaren 4. saniyede ilk engeli tespit etmiş ve ona göre mevcut pozisyonunu korumuştur.

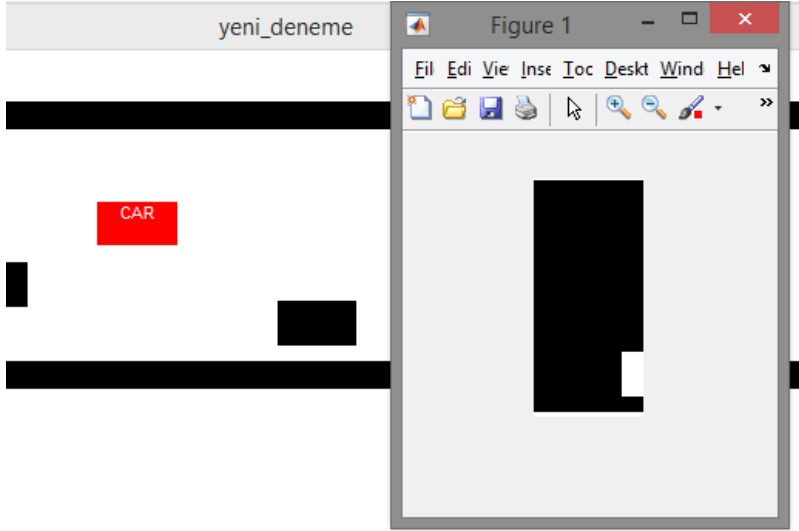
Yukarıda ki şekilde, simülasyonun 4. saniyesinde göre engelin y koordinatında ki konumu 38.3851 birimdir. Aracın x koordinatında ki konumu 21.8 birim, y koordinatında ki konumu ise 33.4615 birimdir. Engel, araca herhangi bir sorun oluşturmadığı için bulanık mantık aracın y koordinatını değiştirmemiştir.



Şekil 3.3 Simülasyon 2. karşılaşma

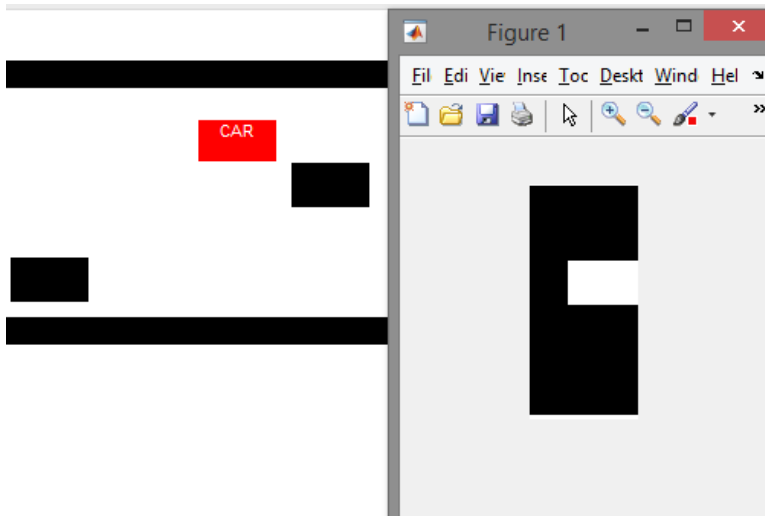
Yukarıda Şekil 3.3'te aracın x koordinatı 49,8 birim ve y koordinatı 33,4615 birimdir. Araç 11.saniyede ikinci engelle karşılaşmıştır. İkinci engelin y koordinatı konumu 32,92 birimdir.

Bulanık mantık aracın engele çarpılmaması için, aracın y koordinatını yukarı yönde 2.3155 birim arttırmıştır. Son durumda aracın y koordinatı konumu 35.2355 birimdir.



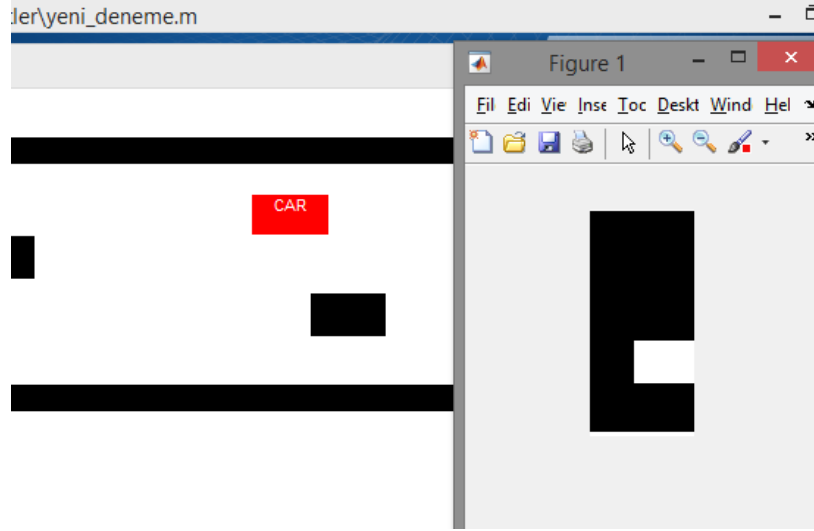
Şekil 3.4 Simülasyon 3. karşılaşma

Yukarıda ki Şekil 3.4'te araç 23.saniyede ki x koordinatı 97,8 birim ve y koordinatı ise 35,577 birimdir. Mevcut konumda 3.engelin y koordinatı ise 30,615 birimdir. Mevcut durumda engelin konumu aracın yol düzeninde herhangi bir engel teşkil etmediği için, bulanık mantık aracın y koordinatını değiştirmemiştir.



Şekil 3.5 Simülasyon 4. karşılaşma

Şekil 3.5'te , engelin y koordinatında 35,169 birimdir.. Aracın engelle karşılaşmasından bir önce ki konumu 35,577 birim olup engele doğru yaklaştıkça konumunu y koordinatında ve yukarı yönde 37,5987 birime kadar getirmiştir. Ve bu sayede araç, engele çarpmaksızın yoluna devam edebilmiştir.



Şekil 3.6 Simülasyon 5. karşılaşma

Yukarıda ki Şekil 3.6'da engelin y koordinatı 31,8989 birim olup buna karşılık aracın y koordinatında ki konumu 37,5987 birimdir. Mevcut durumda engelin konumu aracın yol düzeninde herhangi bir engel teşkil etmediği için, bulanık mantık aracın y koordinatını değiştirmemiştir.

```
*****
46) durum
engel konumu = 31.8989
(y kord.) mevcut konum 37.5987
--- 46 zamanında engelle karşılaşılmıştır ---
--- 189.8 x konumunda engelle karşılaşılmıştır ---
değerlendirme sonucu konum 37.5987
x de ki koordinatı = 189.8
y de ki koordinatı = 37.5987
*****
```

Şekil 3.7 Şekil 4.1.6 Simülasyon 1 Karşılaştırma 5 Ekran Çıktısı



Aşağıdaki tabloda ilk 25 saniye için aracın y koordinatını, x koordinatını ve yol boyunca karşılaştığı engellerin y koordinatlarını, buna karşılık aracın y koordinatında ki yeni pozisyonu ve son durumda y koordinatında araç ile engel arasında ki fark gösterilmiştir. Sonuçlar birim cinsindedir.

Tablo 3. 1 Simülasyon Engel-Konum Analizi

Süre (sn)	Engel y koordinatı	Araç y koordinatı	Yeni araç y koordinatı	Fark	Araç x koordinatı
1	38,3851	33,4615	33,4615	<u>4,9236</u>	9,8
2	38,3851	33,4615	33,4615	<u>4,9236</u>	13,8
3	38,3851	33,4615	33,4615	<u>4,9236</u>	17,8
4	38,3851	33,4615	33,4615	<u>4,9236</u>	21,8
5	38,3851	33,4615	33,4615	<u>4,9236</u>	25,8
6	38,3851	33,4615	33,4615	<u>4,9236</u>	29,8
7	38,3851	33,4615	33,4615	<u>4,9236</u>	33,8
8	29,8972	33,4615	33,4615	<u>3,5643</u>	37,8
9	29,8972	33,4615	33,4615	<u>3,5643</u>	41,8
10	29,8972	33,4615	33,4615	<u>3,5643</u>	45,8
11	32,92	33,4615	35,577	<u>2,657</u>	49,8
12	32,92	35,577	35,577	<u>2,657</u>	53,8
13	32,92	35,577	35,577	<u>2,657</u>	57,8
14	32,92	35,577	35,577	<u>2,657</u>	61,8
15	32,92	35,577	35,577	<u>2,657</u>	65,8
16	32,92	35,577	35,577	<u>2,657</u>	69,8
17	32,92	35,577	35,577	<u>2,657</u>	73,8
18	29,8972	35,577	35,577	<u>5,6798</u>	77,8
19	29,8972	35,577	35,577	<u>5,6798</u>	81,8
20	29,8972	35,577	35,577	<u>5,6798</u>	85,8
21	29,8972	35,577	35,577	<u>5,6798</u>	89,8
22	29,8972	35,577	35,577	<u>5,6798</u>	93,8
23	30,615	35,577	35,577	<u>4,962</u>	97,8
24	30,615	35,577	35,577	<u>4,962</u>	101,8
25	30,615	35,577	35,577	<u>4,962</u>	105,8

#### 4. Tartışma

Simülasyonda araç, önüne çıkan 5 engeli de sorunsuz bir şekilde geçerek yolu bitirmiştir. Bulanık mantık, 3 şeritli yol için uygun cevapları vermiştir. Buna karşın yol uzunluğu arttırılırsa bulanık mantık kural yapısının geliştirilmesi gerekir. Simülasyonda ki engeller static haldedir. Engellerin de hareketli olduğu bir simülasyonda yapay sinir ağları ve bulanık mantık kullanılarak hibrit bir kod yapısı oluşturulabilir ve verimli sonuçlar elde edilebilir.

#### 5. Kaynaklar

- [1] Brief History of Artificial Intelligence, Bruce G. Buchanan, p1
- [2] History of Artificial Intelligence, Maad M. Mijwel
- [3] The Turing Test: The First Fifty Years, In Trends in Cognitive Sciences, 4(3), (2000), pp. 115-121., Robert M. French
- [4] L. A. ZADEH ,Department of Electrical Engineering and Electronics Research Laboratory, University of California, Berkeley, California
- [5] CHAPTER2 Fundamentals of Type-1 Fuzzy Logic Theory
- [6] Using Fuzzy Logic in Control Applications: Beyond Fuzzy PID Control Stephen Chiu
- [7] [cs.bilkent.edu.tr/~zeynep/files/short\\_fuzzy\\_logic\\_tutorial.pdf](http://cs.bilkent.edu.tr/~zeynep/files/short_fuzzy_logic_tutorial.pdf)
- [8] Analysis of Fuzzification Process in Fuzzy Expert System, Shaily Thakera, Viral Nagorib\*

# LİTYUM İYON PİLLER İÇİN $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ESASLI KATOT ELEKTROTLAR

<sup>1,2</sup>Aslıhan Güler, Hatice Güngör, Deniz Kuruahmet, Şeyma Özcan Duman, Emrah Bulut, Cansu Köse, Ecem Berberi, Mehmet Oğuz Güler, Hatem Akbulut

<sup>1</sup>Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Sakarya Üniversitesi, Türkiye

<sup>2</sup> Sakarya Üniversitesi Araştırma Geliştirme ve Uygulama Merkezi (SARGEM), Esentepe Kampüsü, 54187 Sakarya, Türkiye

## Özet

Spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (LMO) nanotelleri, şablon olarak mikrodalga hidrotermal yöntemiyle elde edilen  $\alpha\text{-MnO}_2$  nanotelleri şablon olarak kullanılarak,  $700^\circ\text{C}$ 'de 12 saat boyunca katı hal reaksiyonu ve hidrotermal metodu ile sentezlenmiştir. Grafen bazlı serbest elektrotlar hidrotermal indirgeme yöntemi ile üretilmiştir. Elde edilen elektrotlar X-ışını kırınımı (XRD), alan emisyon taramalı electron mikroskopu (FE-SEM) ve enerji saçınım spektroskopisi (EDS) ile karakterize edilmiştir. Sonuçlar, spinel LMO nanotelleri ve grafen kaplı LMO nanotellerinin başarıyla üretildiğini göstermektedir. Katot malzemelerinin elektrokimyasal özellikleri çevrimsel voltametri ve galvanostatik şarj ve deşarj ile araştırılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Lityum iyon,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , grafen, serbest elektrot, katot elektrot

## Abstract

Spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanorods have been synthesized a solid state reaction and hydrothermal method at  $700^\circ\text{C}$  for 12 h by using  $\alpha\text{-MnO}_2$  nanorods as the template that are consisted of microwave hydrothermal method. A graphene based free standing cathodes are also synthesized through a hydrothermal reduction process. They are characterized with X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM) and energy dispersive spectrometry (EDS). The results shows that the spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (LMO) nanorods and graphene coated LMO nanorods are successfully fabricated. Electrochemical properties of cathode materials are investigated with cycling voltammetry and galvanostatic charge and discharge.

**Key Words:** Li ion,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , graphene, freestanding electrode, cathode electrodes

## 1.Giriş

Son zamanlarda Li iyon piller, hafif, küçük hacimli, yüksek enerji ve güç yoğunluğu nedeniyle taşınabilir elektronik cihazda yaygın olarak kullanılmaktadır[1]. Li iyon piller 1990'ların başında piyasaya sürülmüş ve nispeten yeni bir teknoloji olarak kabul edilmişlerdir. Güvenlik, kapasite, şarj deşarj oranı ve servis ömrü özelliklerini geliştirmek için araştırma ve geliştirme çalışmaları devam etmektedir [2]. Spinel LMO katot materyali nispeten düşük maliyet, toksik olmama, yüksek termal ve yapısal stabilite gibi bazı avantajlara sahiptir. Fakat, spinel LMO daha yüksek sıcaklıklarda (55 ° C) şarj / deşarj esnasında kapasite kaybı şeklinde bazı dezavantajlara sahiptir[3-4]. Spinel LMO'nun ticarileşmesini önleyen kapasite kaybı dört sebepten kaynaklanmaktadır: i) Kimyasal tepkimeden sonra  $Mn^{+2}$ 'nin elektrolit içerisinde bozunması ( $2Mn^{+3} \rightarrow Mn^{+2} + Mn^{+4}$ ), ii) Deşarj edilmiş hücrelerde, kübikten tetragonal spinel faza geçişten dolayı büyük hacim değişimi olarak tanımlanan kapasite kayıplarına neden olan dezavantajlardan kaçınmak ve spinel LMO'nun elektrokimyasal performansını arttırmak için, metal iyon katkılama ve yüzey modifikasyonu gibi farklı yaklaşımlar kullanılmıştır[7]. LMO içindeki Mn'nin geçiş metalleri (Al, Mg, Ti, Ni, Fe) ile ikame edilmesiyle, spinel yapı stabilize edilen Jahn Teller bozulması, iii) Mikro gerilimin gelişmesi, iv) 4V bölgesinde iki küp faz oluşumu [5-6].

Kapasite kayıplarına neden olan dezavantajlardan kaçınmak ve spinel LMO'nun elektrokimyasal performansını arttırmak için, metal iyon katkılama ve yüzey modifikasyonu gibi farklı yaklaşımlar kullanılmıştır[7]. LMO içindeki Mn'nin geçiş metalleri (Al, Mg, Ti, Ni, Fe) ile ikame edilmesiyle, spinel yapı stabilize edilmektedir ve Jahn Teller degradasyonu önlenmektedir [8-9]. Mn çözülmesini önlemek için, ile arayüzey temasına engel olmak amacıyla yüzey modifikasyonları yaygın olarak uygulanmıştır [10].

Tüm bunların yanı sıra, katot elektrotun elektrokimyasal performansında boyut, morfoloji ve spesifik yüzey alan etkilidir [11]. Son zamanlarda, nanopartiküller, nanoteller, nanotüpler ve içi boş küre gibi çeşitli morfolojileri olan nanoyapılı katot malzemeleri, hız kabiliyeti ve çevrim performansını arttıran geniş yüzey alanlarından dolayı yoğun bir şekilde kullanılmaktadır [12-13]. Bu nanoyapılar arasında bir boyutlu (1D) nanoyapılar (nanoteller, nanotüpler, nanoteller) yüksek uzunluk / çap oranına sahiptir ve bu yapılar verimli aktif kütle-elektrolit temas alanları sağlar [14]. Bu özellikler lityum iyon difüzyon uzunluğunu azaltır ve nanopartiküller ile karşılaştırıldığında sadece daha az aglomerasyon sağlamakla kalmaz, aynı zamanda mikro yapılara göre daha yüksek hız kabiliyeti ve daha hızlı kinetik özellik sağlar [15-16].

Başka bir yaklaşımda, yüksek hız performansını elde etmek için yüksek iletkenliğe sahip karbon malzemeleri kullanılmaktadır [17]. İki boyutlu nano yapıya sahip olan grafen, geniş yüzey alanına, yüksek elektriksel iletkenliğe, elektrolit ve elektrot arasında yüksek temas alanına sahiptir; bunun sonucunda  $Li^+$  iyonları ve elektronlar elektrot içine kolayca difüze olmaktadır ve hem gelişmiş elektrokimyasal performans hemde iyi mekanik özellikler sergilemektedir. Grafen hibritleri, nanopartiküllerin grafen şablonunda iyi dağılmasını, yüksek kristaliteye sahip olmasını ve hibrit şablonun yüksek iletkenlik ile düşük dirence sahip olmasını sağlar [18].

Bu çalışmada, Li-iyon bataryalar için nanotel LMO ve LMO dekoredilmiş grafen nanokompozit katot malzemeleri üretimi amaçlanmıştır. Nanotel LMO, iki aşamalı sentez işlemi kullanılmıştır,  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanotelleri LMO'yu elde etmek için bir boyutlu yapısı nedeniyle öncül olarak kullanılmıştır. Öncelikle,  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanotelleri mikrodalga destekli hidrotermal yöntemle üretildi. Elde edilen  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanoteller iletkenliği ve hız performansını arttırmak için kimyasal indirgeme yöntemiyle grafen katmanları arasına dekore edilerek özellikler üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> Nanotellerin Sentezi

$\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanotel yapıları, istenen sıcaklığa hızla erişerek nanoyapıların yüksek kristallilikle elde edilmesine olanak sağlayan mikrodalga hidrotermal yöntemiyle sentezlenmiştir.  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanotellerinin sentezi için , 40 mL deiyonize suya, 316 mg KMnO<sub>4</sub> ( $\geq 99.0\%$ , Sigma Aldrich) ve 507 mg MnSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O (Sigma Aldrich) eklenerek, 2 saat karıştırılmıştır. Solüsyon 140 ° C'ye kadar ısıtılmış ve 30 dakika bu sıcaklıkta bekletilmiştir. Muhtemel empüritelerin giderilmesi için, ilk olarak deiyonize suyla birkaç kez yıkanmış ve daha 70 ° C'de 24 saatte kurutulmuştur.

### 2.2. LMO Nanotellerin Sentezi

Spinel LMO nanotel yapıları katı hal metodu ile üretilmiştir. Stokiyometrik miktarlardaki  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanotelleri ve LiOH.H<sub>2</sub>O (% 98 Alfa Sezar) 2 ml etanol içerisinde (saf,  $\geq 99.8\%$  Sigma Aldrich) bir saat boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra malzeme gezegensel bilyalı değirmende birkaç saat öğütülmüştür. Numune gece boyunca etüvde kurutulmuştur ve hava ortamında 700 ° C 'de 24 saat kalsine edilmiştir.

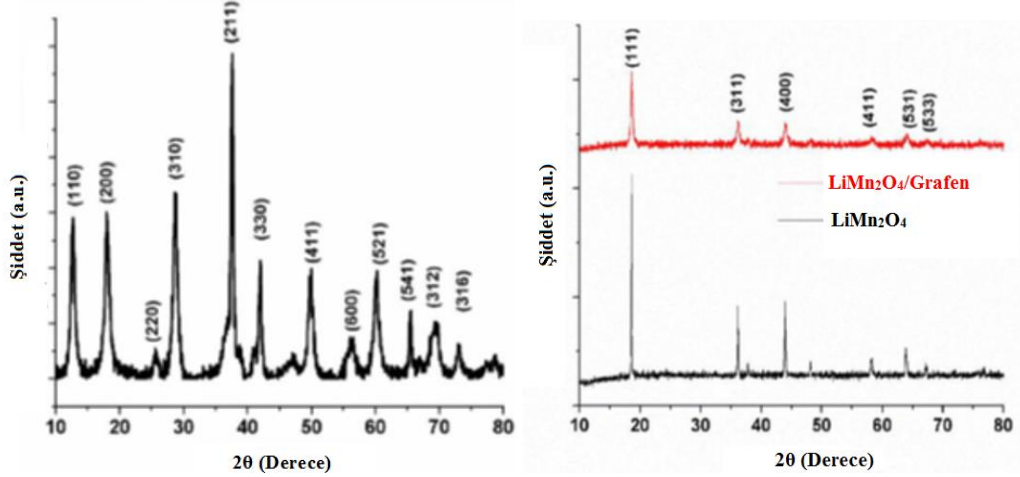
### 2.3. Grafen/ LMO Nanokompozitin Sentezi

LMO nanoteller, vakumlu filtrasyon yöntemi kullanılarak grafen oksit tabakaları arasına dekore edilmiştir. Hummers metodu ile üretilen 30 mg grafen oksit, 20 mg LMO nanotel, 40 mg SDS ve 5.6 mL hidrazin hidrat, 45 mL deiyonize su içinde bir saat boyunca ultrasonikasyon ile çözelti haline getirilmiştir. Çözelti, vakumlu filtrasyon mekanizması ve PVDF membran filtreleri (220 nm gözenek boyutunda) kullanılarak filtrelenmiştir [12]. Elde edilen kağıt, oda sıcaklığında 12 saat kurutulmuştur.

Malzemelerin kristal yapısı ve kimyasal bileşimi, Cu - K $\alpha$  radyasyonu kullanan bir toz X-ışını difraksiyonu (Rigaku DMAX 2200 XRD) sistemi ile belirlenmiştir. Malzemelerin morfolojisi alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FEI Quanta FEG 450) ile analiz edilmiştir. Elektrotların yarım hücre için galvanostatik şarj-deşarj testleri, akım yoğunluğu 0,02  $\mu$ Ah ve 3 V - 4,5 V çalışma potansiyel aralığında ile yapılmıştır.

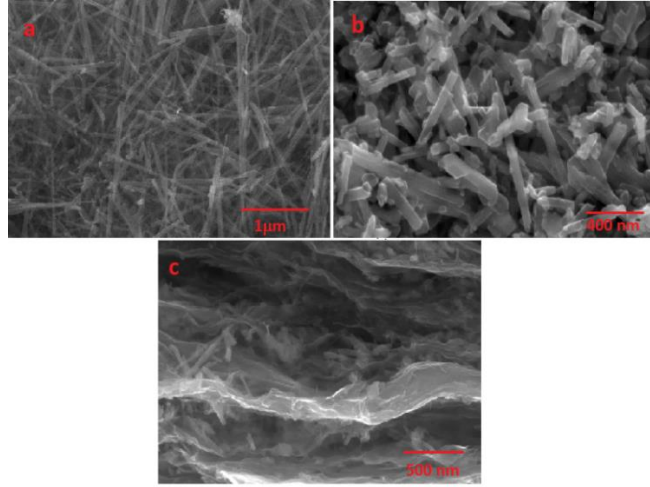
## 3. Tartışmalar

Şekil 1(a), mikrodalga destekli hidrotermal yöntemle üretilen  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanotel XRD difraktogramlarını göstermektedir. Difraktogramlardan da anlaşılacağı gibi, saf tetragonal  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>'nin tüm keskin kırınım pikleri, herhangi bir safsızlık olmadan, a = 9.762 ve c = 2.883 kafes sabitleri ile standart değere (JCPDS 44-0141) endekslenebilmektedir. Şekil 1(b), LMO nanoteller ve G/LMO katot elektrotlarının XRD desenlerini sunmaktadır. Tüm kırınım pikleri, Fd-3m uzay grubu altında LMO'nun standart kırınım desenine (JCPDS No. 35-0782) endekslenmektedir. Kristal yapı herhangi bir safsızlık olmadan başarıyla üretilmiştir.



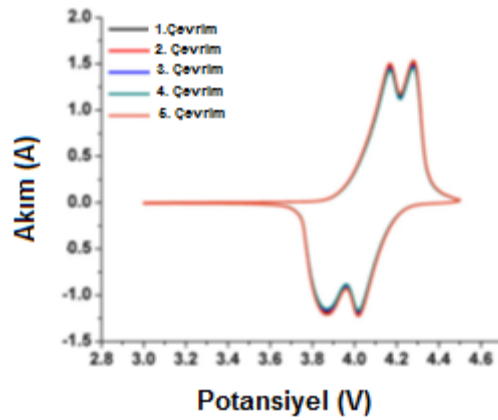
Şekil 1. (a)  $\alpha$  - MnO<sub>2</sub>, (b) LMO ve G / LMO nanokompozit katot elektrotlarının XRD desenleri

Şekil 2(a),  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>, (b) LMO ve (c) G/LMO nanokompozitlerinin FESEM analizini göstermektedir. Ayrıca  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanotellerin ortalama 45 nm çap ve birkaç yüz nanometre uzunluğa sahip olduğu görülmektedir. Şekil 2(b), 600 nm uzunluğa ve 50 nm çapa sahip LMO nanotelleri,  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanotellerine kıyasla daha kısa olduğunu göstermektedir. Şekil 2(c), G/LMO nanokompozit elektrotun FESEM görüntüsünü sunmaktadır. Grafen katmanları, kıvrılmış ve buruşuk kağıda benzer bir yapı sergilemektedir ve LMO nanotel homojen olarak grafen katmanları arasında dağılmıştır.



**Şekil 2.** (a)  $\alpha$  -  $MnO_2$  nanotellerinin (b) LMO, (c) G / LMO nanokompozit katot elektrotlarının FESEM görüntüleri.

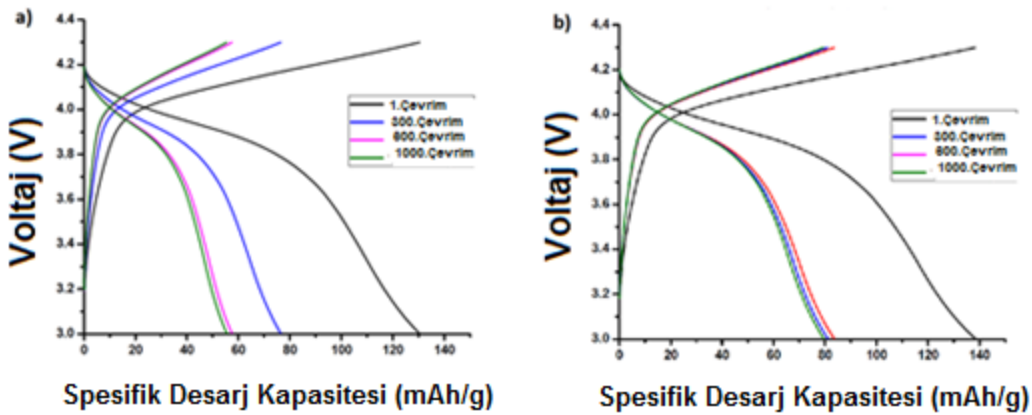
Şekil 3.'de sentezlenen nanotel LMO katot elektrotunun 3.0–4.5V çalışma potansiyeli aralığında,  $0.1 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında, çevrimsel voltametri (CV) analiz sonucunu göstermektedir. CV eğrileri iki çift oksidasyon/redüksiyon tepe noktası sunmaktadır. Oksidasyon eğrisinde, pikler yaklaşık 4,17 V ve 4,5 V arasında bulunmuştur. Şarj işlemi sırasında, tetrahedral sitelerin yarısından (8a)  $Li^+$  ekstraksiyonu ve tetrahedral sitelerden  $Li^+$  ekstraksiyonu olduğu söylenebilmektedir. Deşarj işlemi sırasında, 3.85 V ve 4.03 V'de görünen redüksiyon pikleri, iki interkalasyon işlemi göstermektedir. Tipik bir spinel LMO kafes yapısında,  $Mn^{3+}$  ve  $Mn^{4+}$  iyonları 16d oktahedral bölgelere,  $O^{2-}$  32e bölgelerine ve  $Li^+$  iyonları 8a tetrahedral bölgelerine yerleşerek sıkı paket kübik yapıyı oluşturmaktadır. [7]. Bu nedenle, yapıda üç boyutlu boş kanal doğal olarak oluşmaktadır ve bu kanallar sayesinde elektrokimyasal işlemler sırasında  $Li^+$  iyonlarının bu kanallardan yapıya dahil olup ayrılmaktadır.



**Şekil 3.** LMO nanokompozit katot elektrotlarının çevrimsel voltammometri testleri.

Şekil 4, nanotel LMO ve G/LMO katot elektrodunun 1., 300., 600. ve 1000. döngülerdeki galvanostatik şarj/deşarj eğrilerini göstermektedir. Her iki elektrotun şarj vedeşarj eğrileri açıkça, çalışma voltaj aralığında yaklaşık 4V'da, çevrimsel voltametri sonuçları ile uyumlu şekilde, Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup> redoks reaksiyonlarının gerçekleştiğini açıkça göstermektedir. LMO katot elektrotun başlangıç spesifik kapasitesi 130.4 mAh g<sup>-1</sup> iken G/LMO nanokompozit katot elektrotun başlangıç spesifik kapasitesi 139.2 mAh g<sup>-1</sup> olduğu gözlenmiştir.

Bununla birlikte, G/LMO nanokompozit elektrot ayrıca daha düşük kapasite kaybına sahiptir ve diğer elektrotla karşılaştırıldığında önemli ölçüde iyileştirilmiş çevrimsel stabilite sergilemektedir. Sonuçlar, G/LMO nanokompozit içerisindeki grafen katmanları, LMO nanotelleri arasında iletken kanallar oluşturduğunu ve bunun da yüksek spesifik kapasiteye yol açtığını göstermiştir.



Şekil 3. (a) LMO and (b) G/LMO nanokompozit katot elektrotların galvanostatik şarj/deşarj testleri

#### 4.Sonuç

Bu çalışmada, katı hal metodu kullanarak LMO katot elektrotları üretilmiştir. LMO, nanotel yapısı üretilmiştir çünkü nanotel yapısı yüksek yüzey hacmi oranı nedeniyle daha hızlı elektron hareketliliğine ve gelişmiş hız özelliğine sahiptir. G/LMO nanokompozit üretimi için sistematik yaklaşım, yüksek hız kabiliyetine ve uzun çevrimsel stabiliteye sahip katot elektrotların üretilmesi ile sonuçlanmıştır. Katot elektrotların daha geniş yüzey alana sahip olması ve grafen tabakaları arasında elektronik iletkenliğin iyi olması nedeniyle batarya performansı önemli ölçüde iyileştirilmiştir. Sonuçlar, G/LMO nanokompozitinin, yüksek enerji depolama uygulamaları için umut verici elektrot materyali olabileceğini göstermiştir.

#### Kaynakça



- [1] Bai Z, Fan N, Ju Z, Sun C, Qian Y. LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanorods synthesized by MnOOH template for lithium-ion batteries with good performance. *Materials Letters* 2012;76:126–124.
- [2] Deng D. Li-ion batteries: basics, progress, and challenges. *Energy Science & Engineering* 2015;3:418–385.
- [3] Fey G. T. K, Lu C. Z and Kumar P.T. Preparation and electrochemical properties of high-voltage cathode materials, LiMyNi<sub>0.5-y</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> (M=Fe, Cu, Al, Mg; y=0.0–0.4). *Journal of Power Sources* 2003;115:345–332.
- [4] He J, Chen Y, Li P, Fu F, Liu J, Wang Z. Facile fabrication of RGO wrapped LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanorods as a cathode with enhanced specific capacity. *RSC Advances* 2015;5:80068–80063.
- [5] Horata N, Hashizume T and Saiki A. Synthesis of Fe doped LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathode materials for li battery by solid state reaction. *Archives of Metallurgy and Materials* 2015;60:11–9.
- [6] Kai Z, Yang W, Shuang Z, Yan Y, Hao P, Guiwei L and Jianli J. Synthesis of Single Crystalline Spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanorods for a Lithium Ion Battery. *International Journal of Electrochemical Science* 2014;9:5288–5280.
- [7] Kim D. K, Muralidharan P, Lee H. W, Ruffo R, Yang Y, Chan C. K, Peng H, Huggins R. A, and Cui Y. Spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanorods as lithium ion battery cathodes. *Nano Letters* 2008;8: 3952–3948.
- [8] Zhang W, Zeng Y, Xu C, Xiao N, Gao Y, Li L.J, Chen X, Hng H.H and Yan Q. A facile approach to nanoarchitected three-dimensional graphene-based Li–Mn–O composite as high-power cathodes for Li-ion batteries. *Beilstein Journal of Nanotechnology* 2012;3:523–513.
- [9] Li J, Zhang X, Peng R, Huang Y, Guo L and Qi Y. LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/graphene composites as cathodes with enhanced electrochemical performance for lithium-ion capacitors. *RSC Advances* 2016;6:54873–54866.
- [10] Liu Q, Wang S, Tan H, Yang Z and Zeng J. Preparation and Doping Mode of Doped LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for Li-Ion Batteries. *Energies* 2013;6:1730–1718.
- [11] Nitta N, Wu F, Lee J. T and Yushin G. Li-ion battery materials: present and future. *Materials Today* 2015;18:264–252.

- [12] Ozcan S, Tokur M, Cetinkaya T, Guler A, Uysal M, Guler M. O and Akbulut H. Free standing flexible graphene oxide+  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> composite cathodes for Li–Air batteries. *Solid State Ionics* 2016;286:39–34.
- [13] Park J, Seo J. H, Plett G, Lu W and Sastry A. M. Numerical Simulation of the Effect of the Dissolution of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Particles on Li-Ion Battery Performance. *Electrochimica and Solid-State Letters* 2011;14:A18-A14.
- [14] Xia H, Luo Z and Xie J. Nanostructured LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and their composites as high-performance cathodes for lithium-ion batteries. *Progress in Natural Science* 2012;22:584–572.
- [15] Qing R, Yang M, Meng Y, Wolfgang S. Synthesis of LiNi<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub> solid solution as cathode materials for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta* 2013;108:827– 832.
- [16] Xie X, Su D, Sun B, Zhang J, Wang C and Wang G. Synthesis of single-crystalline spinel LiMnO<sub>2</sub> Nanorods for lithium-ion batteries with high rate capability and long cycle life. *Chemistry: A European Journal* 2014;20:17131–17125.
- [17] Zhan D, Liang Y, Cui P and Xiao Z. Al-doped LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> single crystalline nanorods with enhanced elevated-temperature electrochemical performance via a template-engaged method as a cathode material for lithium ion batteries. *RSC Advances* 2015;5: 6377–6372.
- [18] Zhang W, Zeng Y, Xu C, Xiao N, Gao Y, Li L. J, Chen X, Hng H. H, and Yan Q. A facile approach to nanoarchitected three-dimensional graphene-based Li–Mn–O composite as high-power cathodes for Li-ion batteries. *Beilstein Journal of Nanotechnology* 2012;3:523–513.

# LİTYUM İYON PİL UYGULAMALARI İÇİN GRAFEN/ LiNiPO<sub>4</sub>-C NANOKOMPOZİT KATOT ELEKTROTLARININ İNCELENMESİ

<sup>12</sup>Deniz Kuruahmet, Aslıhan Güler, Hatice Güngör, Engin Alkan, Mustafa Mahmut Singil, Lütfullah Özdoğan, Esma Mert, Mehmet Oğuz Güler, Hatem Akbulut  
<sup>1</sup>Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Sakarya Üniversitesi, Türkiye  
<sup>2</sup>Sakarya Üniversitesi Araştırma Geliştirme ve Uygulama Merkezi (SARGEM), Esentepe Kampüsü, 54187 Sakarya, Türkiye

## Özet

Olivin yapılı lityum nikel fosfat (LiNiPO<sub>4</sub>) düşük maliyetli, uzun çevrim ömrü ve çevre dostu ve yüksek teorik özgül kapasitesi (170 mAh g<sup>-1</sup>) sayesinde lityum iyon pillerde katot malzemeleri için potansiyel bir aday olarak dikkat çekmektedir. Bu çalışmada LiNiPO<sub>4</sub>, tartarik asit ile sol-jel yöntemiyle hazırlanmıştır. Sentezlenen saf LiNiPO<sub>4</sub> tozları ile LiNiPO<sub>4</sub>-C kompozit katot elektrotlarını elde etmek için mikrodalga hidrotermal karbürizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Takviye fazı olarak kullanılmış grafen ise Hummers yöntemiyle sentezlenmiştir. Daha sonra grafen üretilen LiNiPO<sub>4</sub>-C nanokompoziti arasına dekore edilmiştir. Sonuçlar LiNiPO<sub>4</sub>-C parçacıklarının grafen katmanları arasına başarıyla dekore edildiğini göstermiştir.

**Anahtar kelimeler:** Lityum İyon Pil, LiNiPO<sub>4</sub>, karbon Kaplama , Grafen, ÇDKNT

## Abstract

Lithium nickel phosphate (LiNiPO<sub>4</sub>) with low cost, long cycle life and environmentally friendly and high theoretical specific capacity (170 mAh g<sup>-1</sup>) is a potential candidate for cathode materials in lithium ion batteries. In this study, LiNiPO<sub>4</sub> was prepared by sol-gel method with tartaric acid. To obtain LiNiPO<sub>4</sub>-C composite cathode electrodes with the synthesized pure LiNiPO<sub>4</sub> powders, the microwave was subjected to hydrothermal carburization. Graphene which was used as reinforcement phase was synthesized by Hummers method. Then, the graphene was produced among the produced LiNiPO<sub>4</sub>-C nanocomposites. The results showed that LiNiPO<sub>4</sub>-C particles were successfully decorated between the graphene layers.

**Key Words:** Lithium Ion Batteries, LiNiPO<sub>4</sub>, Carbon coating, Graphene, MWCNT

## 1. Giriş

Son yıllarda teknolojiadaki hızlı gelişmelerle küresel bir saha haline gelen dünyamızda enerjiye olan ihtiyaç her geçen gün artmaktadır. Yüksek enerji yoğunluğu ve uzun çevrim ömürlerine sahip olmaları nedeniyle, lityum iyon bataryalar (LIB) mobil cihazlar, elektrikli araçlar ve enerji depolama sistemleri için umut verici güç kaynakları olarak görülmektedirler. Ticari olarak kullanılan lityum iyon pillerde, anot olarak ticari grafit (teorik spesifik kapasitesi 372 mAh/g), katot olarak tabakalı lityum metal oksit (LMO) malzemeleri kullanılmaktadır. LiMPO<sub>4</sub> olivin yapısındaki katot malzemeleri ekonomik olması, çevreye daha az zararlı olması, yüksek termal stabilite, uzun raf ömrü gibi avantajları sebebiyle lityum iyon pillerde katot malzemeleri olarak öne çıkmaktadır[1-3]. Düzenli olivin yapısındaki katot malzemelerinin genel formülü LiMPO<sub>4</sub> (M= Fe, Mn, Co ve Ni) şeklindedir. Olivin yapısındaki malzemeler yüklü halde daha stabildir ve lityumdaki kaybı dengelemek için faz geçişi gerekli değildir. Bu özellikleri sayesinde tabakalı oksit muadillerine göre elektrokimyasal performansları daha fazla gelişmiştir[4].

Olivin LiMPO<sub>4</sub> bileşikleri, Li atomları oktahedral 4a' da, M metal atomları tetrahedral 4b'de ve fosfat atomları (PO<sub>4</sub>)<sup>-3</sup> güçlü kovalent bağ ile oktahedral 4c işgal ederek bir ortorombik olivin yapıyı oluştururlar. Son dönemlerde yapılan çalışmalar, olivin yapılı malzemelerde yapıya özgü LiNiPO<sub>4</sub>'ün yüksek çalışma voltajı (Li<sup>-4</sup> / Li<sup>+</sup> / Li) ve LiFePO<sub>4</sub> ile karşılaştırıldığında 5,1 V civarında deşarj gerilimi ve 170 mAh g<sup>-1</sup> teorik kapasitesi nedeniyle yeni bir umut verici katot malzemesi olarak kabul edildiğini göstermiştir [5-6]. Lityum metal fosfat katot malzemeleri arasında, LiNiPO<sub>4</sub>, tabakalı katot malzemelerinden daha büyük (LiFePO<sub>4</sub> yapısından yaklaşık % 20'den daha yüksek) bir enerji çıkışına (> 10,7 Wh) (LiFePO<sub>4</sub> yapısından yaklaşık % 20'den daha yüksek) sahiptir. Bu nedenle, yüksek voltaj ve enerji için gerektiren yerlerde, olivin yapı katot malzemelerinden Ni kullanımı daha cazip hale gelmiştir[7-8]. Bu yapının özellikleri; yüksek tersinir kapasite, az toksititeye sahip, düşük hammadde maliyeti, çevre dostu olması, fazla şarj durumunda dahi kararlı olması, şarj ve deşarj esnasında en yüksek termal kararlılığa sahip ve güvenli olması, mükemmel çevrim performansı gibi üstünlükleri vardır [9]. Ancak LiNiPO<sub>4</sub> yapısı birçok avantajına karşın yavaş lityum iyon difüzyonu, düşük elektronik ve iyonik iletkenliğe sahiptir[10]. Bu problemleri ortadan kaldırmak için partikül boyutunun azaltılması, malzemedeki çatlakları engellemek için katot malzemesinin karbonla kaplanması, ya da karbon fiber, karbon nanotüp veya grafen gibi karbon esaslı malzemelerle dekore edilmesi gibi yöntemler kullanılmaktadır[9]. Elektrik iletkenliğini arttırmak için çeşitli araştırmalar yapılmış ve partikül yüzeyi karbonla kaplanarak hem elektrik iletkenliği 2-3 kat artırılmıştır hem de karbonun gözenekli yapısı LiNiPO<sub>4</sub> taneciklerinin büyümesini engellemiştir[11-12]. LiNiPO<sub>4</sub> yukarıda belirtilen olivin yapılı malzemelerin özelliklerinin hepsini kapsamaktadır. Bu özelliklere ilaveten yüksek enerji yoğunluğuna ve yüksek potansiyele sahiptir. Fe<sup>3+</sup>/ Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>3+</sup>/Co<sup>2+</sup>, Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>2+</sup> ve Ni<sup>3+</sup>/Ni<sup>2+</sup>'nin potansiyelleri sırasıyla 3.5, 4.8, 4.1, ve 5.2 V olması tahmin edilmektedir. Bu fosfatlar arasında LiNiPO<sub>4</sub> en yüksek redoks potansiyeline sahiptir [13-15].

Bu çalışmada LiNiPO<sub>4</sub> tozları sol- jel tekniğiyle üretilmiştir. Elde edilen LiNiPO<sub>4</sub> tozları mikrodalga hidrotermal karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur ve tozların yüzeyleri karbonla kaplanmıştır. Karbon ile kaplanan LiNiPO<sub>4</sub> tozlarının arasına grafen ile dekore edilerek bağlayıcı içermeyen serbest hibrit elektrotlar olarak hazırlanmıştır.

## 2. Materyaller ve Metot

### 2.1. *LiNiPO<sub>4</sub> Esaslı Katot Elektrotlarının Sentezi ve Karakterizasyonu*

LiNiPO<sub>4</sub> tozlarının hazırlanmasında sol-jel yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Öncelikle 150 mL saf suda 0.1 M'lık çözelti hazırlanmıştır. 0,629 gr lityum hidroksit (LiOH), 3,73 gr nikel asetat (Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O), 1,72 gr amonyum dihidrojen fosfat ((NH<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) ve 6 gr tartarik asit (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>) birleştirilerek karışım hazırlanmıştır.

Hazırlanan karışım 150 mL saf su içerisine ilave edilerek ısıtıcı karıştırıcı üzerinde homojen bir çözelti oluşuncaya kadar yaklaşık 15 dk boyunca karıştırılmıştır. Numunenin PH'ı 8-10 arasında tutulması için amonyum hidroksil kullanılmıştır. Sonrasında sıcaklık 200°C 'de numune jelleşinceye kadar karıştırılmıştır. Jelleşen numune etüve koyularak 80 °C'de 12 saat boyunca kurutulmuştur. Etüvden çıkarılan numune fırına yerleştirilerek 300°C 'de 3 saat sonrasında 700 °C'de 6 saat olmak üzere iki aşamalı sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir.

### 2.2. *LiNiPO<sub>4</sub> nano partiküllerinin mikrodalga destekli karbürizasyon yöntemi*

Üretilen LiNiPO<sub>4</sub> tozları karbon ile kaplanmıştır. Kaplama işlemi mikrodalga destekli fırında gerçekleştirilmiştir. Mikrodalga destekli karbürizasyon işleminde karbon kaynağı olarak glikoz kullanılmıştır. 60 mL saf su içerisine 3 g glikoz eklenmiş ve tamamen çözünene kadar manyetik ısıtıcı karıştırıcıda karıştırılmıştır. Bu çözeltiye üretilen 1 g LiNiPO<sub>4</sub> tozu eklenmiştir ve manyetik ısıtıcı karıştırıcıda karıştırılmıştır. Çözünen numune daha sonra mikrodalga fırına yerleştirilmiştir. Sistem 22 °C dk<sup>-1</sup> de 20 °C den 85 °C'ye kadar, sonra 8 °C dk<sup>-1</sup> da 85 °C den 145 °C'ye kadar ve 15 °C dk<sup>-1</sup> de 145 °C den 180 °C'ye kadar son olarak 5 dakika boyunca izoterm olarak 180 °C'de ısıtma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Karbürizasyon işleminden sonra numune oda sıcaklığında soğutulmuştur ve karbürize edilen malzeme vakum pompası kullanılarak süzümüştür ve daha sonra nötr (7) PH elde edilene kadar saf su ile yıkanmıştır. Daha sonra 12 saat boyunca 60 °C' de etüvde kurutulmuştur.

### 2.3. *Grafen oksitin sentezlenmesi*

Grafenin üretimi kimyasal indirgeme yöntemi Hummers metodu ile gerçekleştirilmiştir. Grafit oksidin grafen okside dönüştürülmesi, ultrasonik homojenizatörle elde edilmiştir. 30 mg grafen oksit sonrasında 2M'lık 50 mL hidrazin hidrat (NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) içerisinde 1 saat ultrasonik homojenizatörle dağıtılmış ve grafenin eldesi tamamlanmıştır ve daha sonra çözelti, vakumla süzme tekniği ile PVDF (0.45 um, Millipore) membran üzerinde süzümüştür.

### 2.4. *LiNiPO<sub>4</sub> ve LiNiPO<sub>4</sub>-C elektrot sentezi*

LiNiPO<sub>4</sub> ve LiNiPO<sub>4</sub>-C elektrotlarının üretimi için çamur yapılmıştır. Çamur için 9 mL 1-metil-2-prolidin (NMP) çözücü içerisinde 100 mgr polivinilidin florür (PVDF) bağlayıcı manyetik karıştırıcıda çözünene kadar (yaklaşık 3 saat) karıştırılmıştır. Bu karışıma iletken olarak 200 mgr carbon black ve 700 mgr LiNiPO<sub>4</sub> tozu eklenmiş ve 20 dk manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Manyetik karıştırıcının sıcaklığı 90°C'ye getirilmiş ve çamur olana kadar ısıtma ve karıştırma işlemine devam edilmiştir. Çamur olduktan sonra Doctor Blade yardımıyla 500 µm kalınlığında

alüminyum folyo üzerine sıvanmıştır. Folyo üzerine sıvanan numune 24 saat boyunca 70 °C’de etüvde kurutulmuştur. Aynı işlemler LiNiPO<sub>4</sub>-C elektrot üretimi içinde gerçekleştirilmiştir.

### **2.5. LiNiPO<sub>4</sub>-C/Graphene Serbest Elektrot Üretimi**

Aktif katot malzemesi olarak grafen kullanılmıştır. LiNiPO<sub>4</sub>/C, grafen yapraklarının arasına dekore edilmiştir. Serbest elektrot üretiminde 30 mg grafen oksit, 15 mg karbon kaplı NiPO<sub>4</sub>, 2M, 50 mL hidrazin hidrat, 10 mg polivinil alkol (PVA) 50 mL saf su içinde 30 dk ultrasonik parçalayıcıda işlem görmüştür. Bu solüsyona daha sonra 90 mg sodyum dodesil sülfat (SDS) eklenmiştir. İşlem görmüş solüsyon vakum filtrasyon tekniği ile 16 mm’lik aparat yardımıyla süzölmüştür. Tüm üretim adımları açık atmosfer koşullarında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen serbest elektrot 50°C de 12 saat boyunca hava ortamında kurutulmuştur.

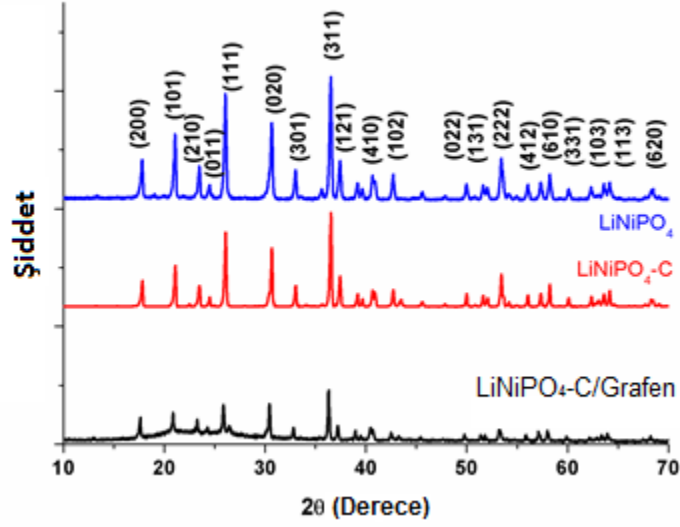
### **2.6. Karakterizasyon**

Üretilen örnek elektrotların yüzey ve kesit morfolojileri, alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM, FEI Quanta 400) ile gözlenmiştir. Oluşan fazların özelliklerini belirlemek için, Rigaku (D/Max/2200) X-ışını difraksiyon (XRD) cihazı kullanılmıştır. Analizler CuK $\alpha$  radyasyonu altında yapılmıştır.

Üretilen elektrot malzemelerin elektrokimyasal analizlerinin yapılabilmesi için CR2016 düğme tipi hücreler MBraun MB10 Compact marka argon gazı ile doldurulmuş eldivenli kutuda hazırlanmıştır. Anot ve katot malzemesinin iyon iletkenliğini sağlayacak olan 1M’lık Lityum hegzaflooro fosfat (LiPF<sub>6</sub>) tuzu + Hacimce %50 dimetil karbonat (DMC) ve %50 etilen karbonat (EC) çözeltisi elektrolit olarak kullanılmıştır ve bu elektrolit anot ile katot arasında bulunan seperatör üzerine damlatılmıştır.

## **3. Tartışmalar**

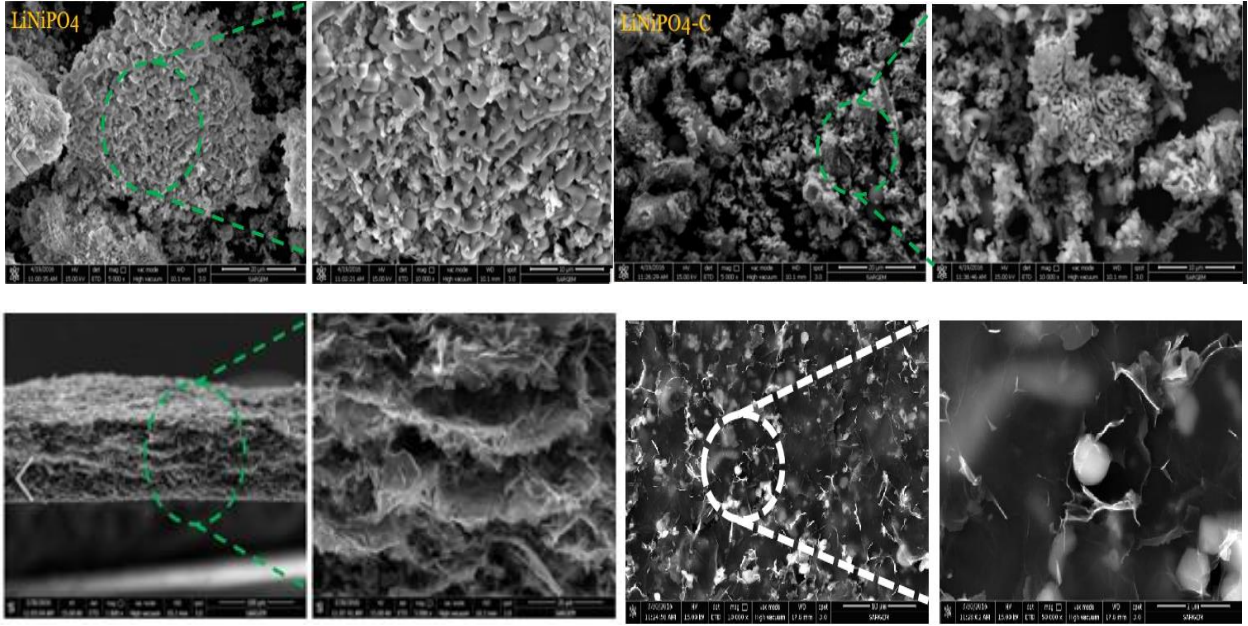
Üretilmiş olan LiNiPO<sub>4</sub> partikülleri, karbon kaplı LiNiPO<sub>4</sub> partikülleri ve LiNiPO<sub>4</sub>-karbon-grafen serbest elektrotlarının X-ışınları paternleri Şekil 1’ deki gibidir.



Şekil 1. LiNiPO<sub>4</sub> LiNiPO<sub>4</sub>-C ,LiNiPO<sub>4</sub>-C-Grafen katot elektrotlarının XRD paternleri.

Saf LiNiPO<sub>4</sub> 'e uygulanan XRD analizleri JCPDS kart numarası 81-1528 ile birebir uyum göstermektedir. Şekildende görüleceği üzere  $2\theta=17.83^\circ, 21.09^\circ, 23.48^\circ, 24.5^\circ, 33.03^\circ, 36.53^\circ, 37.44^\circ, 39.18^\circ, 39.67^\circ, 50^\circ, 51.64^\circ, 53.44^\circ, 56.08^\circ, 57.36^\circ, 58.24^\circ, 60.12^\circ, 62.36^\circ, 64.18^\circ$  piklerinin (200), (101), (210), (011), (111), (020), (301), (311), (121), (410), (102), (022), (131), (222), (412), (610), (331), (103), (113), (620) yönlerine ait olduğu görülmektedir. Mikrodalga destekli karbürizasyon işlemi sonrasında elde edilmiş LiNiPO<sub>4</sub>-C XRD paternlerinde karbon (002) pikinin ortaya çıktığını ve LiNiPO<sub>4</sub> partiküllerinin pik şiddetlerinin düştüğünü göstermektedir. LiNiPO<sub>4</sub> /C/G serbest elektrotlarının paternleri şekilde verilmiştir. Şekilden anlaşılacağı üzere artan grafen miktarına bağlı olarak LiNiPO<sub>4</sub> partiküllerinin şiddetleri yüksek oranda düşmüştür. Bunun yanı sıra grafene ait amorf benzeri pik  $24.5^\circ$  de görülmektedir.

Sol-jel yöntemiyle üretilmiş olan LiNiPO<sub>4</sub> ve mikrodalga destekli karbürizasyon destekli karbürizasyon prosesi sonrasında, grafen dekore edilmiş katot elektrot malzemelerin FE-SEM görüntüleri şekilde verilmiştir.

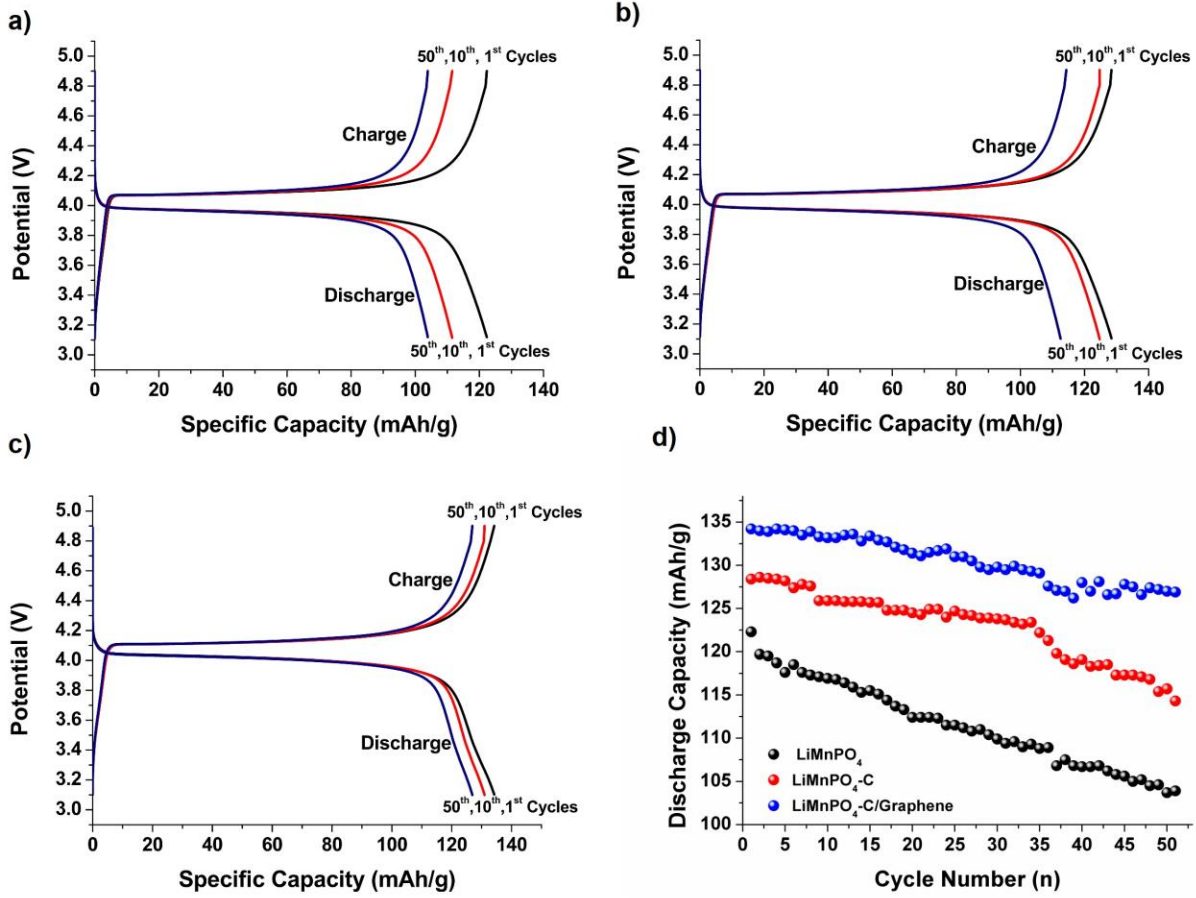


Şekil 2. LiNiPO<sub>4</sub> LiNiPO<sub>4</sub>-C ,LiNiPO<sub>4</sub>-C-Grafen elektrotların FE-SEM görüntüleri.

Sol-jel yöntemi sonrası elde edilen nano LiNiPO<sub>4</sub> partiküllerinin boyutları 15-60 nm arasında değişkenlik göstermektedir. Bunun yanı sıra yer yer iri partiküllerde göze çarpmaktadır. Mikrodalga destekli karbürizasyon prosesi sonrasında elde edilmiş katot elektrotlarının FE-SEM görüntüleri şekilde verilmiştir. Söz konusu resim incelendiğinde LiNiPO<sub>4</sub> tozlarının yüzeylerinin yoğun bir kristalin karbon tabakası ile kaplandığı ve buna bağlı olarak çekirdek-kabuk morfolojisinin elde edildiği görülmektedir. Vakum filtrasyon yöntemi ile LiNiPO<sub>4</sub>-C ve grafenden elde edilmiş serbest elektrotların kesit ve yüzey görüntülerinden de anlaşılacağı üzere grafen levhaları bükülmüş ve dalgalı bir morfoloji sergilemektedir. LiNiPO<sub>4</sub> partiküllerinin yüzey üzerinde homojen bir şekilde dağılım gösterdiğini işaret etmektedir. Bunun yanı sıra oldukça kıvrımlı mikroyapı yüzeyde nano seviyede çok fazla boşluğunda olabileceğini göstermektedir. Grafen takviyeli serbest elektrotun üst üste birikmiş nano grafen levhalarından oluştuğu görülmektedir. Üst üste biriken grafen levhaları mekanik olarak elektrotu kilitlemekte ve yapıya esneklik sağlayarak dağılmasını engellemektedir.

LiNiPO<sub>4</sub>, LiNiPO<sub>4</sub>-C, LiNiPO<sub>4</sub>-C-Grafen katot elektrotlarının çevrimsel performansı ve galvanostatik şarj/deşarj testleri sabit akım yoğunluğunda 3 ile 4,7 V arasında gerçekleştirilmiş ve sırasıyla Şekil 3' de verilmiştir.

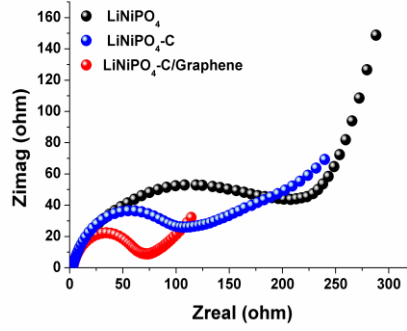




Şekil 3. a) LiNiPO<sub>4</sub>, b) LiNiPO<sub>4</sub>-C, c) LiNiPO<sub>4</sub>-C-Grafen elektrotlarının galvanostatik şarj-deşarj testleri ve d) 50 döngülük çevrim performansı testleri.

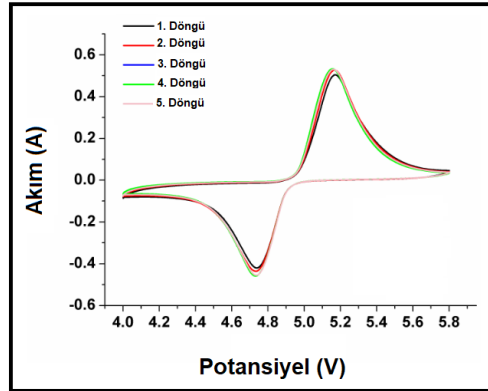
Yüksek deşarj kapasitesi ve hızının, elektrot ve pil uygulamalarında önemli elektrokimyasal performans etkeni olduğu iyi bilinmektedir. Dolayısıyla, grafen takviyeli LiNiPO<sub>4</sub>-C elektrotlarda görülen yüksek performanslı deşarj kapasitelerinin saf LiNiPO<sub>4</sub> elektrotlardan daha yüksek olduğu ortaya çıkmaktadır. Grafen nanokompozit elektrotlarda elde edilen yüksek kapasite ve yüksek hız kapasite değerleri Li<sup>+</sup> un daha kısa ve daha kolay difüzyonundan ileri gelmektedir. Şekillerden anlaşılacağı üzere 50 döngü sonunda saf LiNiPO<sub>4</sub>, LiNiPO<sub>4</sub>-C ve LiNiPO<sub>4</sub>-C-Grafen katot elektrotlarından 50 döngü sonunda elde edilmiş kapasite değerleri ise sırasıyla 104 mAh g<sup>-1</sup>, 114 mAh g<sup>-1</sup> ve 127 mAh g<sup>-1</sup>'dir.

LiNiPO<sub>4</sub>, LiNiPO<sub>4</sub>-C, LiNiPO<sub>4</sub>-C-Grafen sırasıyla ilk döngülerinde 117mAh g<sup>-1</sup>, 132mAh g<sup>-1</sup> ve 135 mAh g<sup>-1</sup> 'lik spesifik enerji yoğunluğu elde edilmiştir. LiNiPO<sub>4</sub>, LiNiPO<sub>4</sub>-C, LiNiPO<sub>4</sub>-C-G 50 döngü sonunda 102mAh g<sup>-1</sup>, 117mAh g<sup>-1</sup> ve 128 mAh g<sup>-1</sup>'lik bir spesifik enerji yoğunluğu elde edilmiştir. 50. döngüden sonra bile kapasitenin sırasıyla yaklaşık olarak %87, %88, %94 verimin korunduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4. LiNiPO<sub>4</sub>, LiNiPO<sub>4</sub>-C ve LiNiPO<sub>4</sub>-C-Grafen katot aktif elektrotlarının elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) eğrileri.

LiNiPO<sub>4</sub> nanotozların elektrokimyasal özelliklerinin daha iyi anlaşılabilmesi için elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) testleri yapılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4’de verilmiştir. Şekilde, LiNiPO<sub>4</sub>, LiNiPO<sub>4</sub>-C tozları ve sonrasında ise vakum filtrasyonu tekniği ile grafen levhaları arasına dekore edilmiştir. LiNiPO<sub>4</sub>’in grafen ile dekore edilmesi, katot malzemesinin elektrokimyasal özelliklerinde bazı farklılıklar meydana getirmektedir. Şekilde saf LiNiPO<sub>4</sub>, LiNiPO<sub>4</sub>-C ve grafenle dekore edilmiş LiNiPO<sub>4</sub>-C’ın şarj transfer direncinde meydana gelen değişiklikleri göstermektedir. 700 °C’de sinterlenmiş saf LiNiPO<sub>4</sub> katotun şarj transfer direnci yaklaşık olarak 225 Ω olarak elde edilirken, LiNiPO<sub>4</sub>-C katotun şarj transfer direnci yaklaşık olarak 107 Ω grafenle dekore edilmiş LiNiPO<sub>4</sub>-C 75 Ω değerlerine kadar düşmektedir. Şarj direncinde elde edilen bu düşüş, LiNiPO<sub>4</sub>-C-Grafen nanopartikülleri arasındaki şarj transferini hızlandırmasından ileri gelmektedir. Aynı zamanda grafen elektrotun elektriksel iletkenliğini arttırmaktadır.



Şekil 5. Karbon kaplı LiNiPO<sub>4</sub> numunelerinin çevrimsel voltametri testleri.

LiNiPO<sub>4</sub> katotların çevrimsel voltametri eğrilerini Şekil.5’de gösterilmektedir. İlk redoks piki spesifik bir voltaj değeri yerine geniş bir aralıkta kendini göstermektedir. İlk anodik pikinin oluşum voltajı 4.5 ile 5.0 V aralığındadır. Katodik pikinin oluşum voltajı ise 5.0 ile 5.5 V aralığındadır.

Genel olarak voltogramda anodik ve katodik pikler olivin yapı içinde lityum iyonlarının giriş ve çıkışları ile ilişkilendirilir. Nanokompozit elektrotun CV eğrisinde görülen daha kararlı ve düzenli redoks piklerine ilave olarak çevrim sayısının beşe çıkarılmasına rağmen redoks piklerinde meydana gelen akım değerlerinde hemen hemen hiç ya da çok küçük düşüşler olması elektrotun yüksek iletkenliğine ve LiNiPO<sub>4</sub> partiküllerinin yeterli derecedeki kararlığına bağlıdır.

#### 4. Tartışma

Bu çalışmada LiNiPO<sub>4</sub> sol jel metodu ile üretilmiştir. Bunun yanı sıra takviye fazı olarak grafen ise kimyasal indirgeme yöntemlerinden olan Hummers metodu kullanılarak pulcuklu grafiten üretilmiştir. Katot malzemesi olarak kullanılacak olan LiNiPO<sub>4</sub> tozlarının iletkenlik özelliklerini artırmak ve meydana gelebilecek kapasite düşüşlerine engel olabilmek için üretilmiş olan LiNiPO<sub>4</sub> tozları önce mikrodalga destekli karbürizasyon yöntemi ile karbon kaplanmış ve sonrasında ise vakum filtre grafen levhaları arasına dekore edilmiştir. Sentez sonrası üretilen elektrot malzemelerin stokiyometrisi ve kristalinitesi hususunda bilgi edinebilmek amacıyla XRD analizine tabi tutulmuşlardır. Yapılan analizlerde LiNiPO<sub>4</sub> tozlarının herhangi bir empürüte içermediği ve mikrodalga destekli karbürizasyon yöntemi sonrasında yüzeylerinin kristalin bir karbon tabakası ile kaplandığı görülmüştür. LiNiPO<sub>4</sub>, LiNiPO<sub>4</sub>-C, LiNiPO<sub>4</sub>-C-Grafen katot elektrotlarının 1C akım yoğunluğunda 3V ile 4.4 V potansiyel aralığında şarj-deşarj işlemleri gerçekleştirilmiş. Bunun yanı sıra LiNiPO<sub>4</sub>, LiNiPO<sub>4</sub>-C, LiNiPO<sub>4</sub>-C-Grafen katot elektrotlarında 50 döngü sonunda sırası ile 104 mAh g<sup>-1</sup>, 114 mAh g<sup>-1</sup> ve 127 mAh g<sup>-1</sup> ' lik bir spesifik enerji yoğunluğu elde edilmiştir. Elde edilen elektrokimyasal test sonuçları mikrodalga destekli karbürizasyon yönteminin ve grafen takviyesinin pil performansı değerlerini önemli ölçüde geliştirdiğini göstermiştir.

#### Kaynakça

- [1] Cheruku R, Kruthika G, Govindaraj G, Lakshmi V. Electrical relaxation studies of olivine type nano crystalline LiMPO<sub>4</sub> (M<sup>1/4</sup>Ni, Mn and Co) materials. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2015; 86: 7–35.
- [2] Huang H, Faulkner T, Barker J, Saidi M. Lithium metal phosphates, power and automotive applications. *J. Power Sources* 2009; 189: 748–751.
- [3] Jiajun W, and Xueliang S. Understanding and recent development of carbon coating on LiFePO<sub>4</sub> cathode materials for lithium-ion batteries. *Energy Environ Sci* 2012;5163.

- [4] Örnek A. Positive effects of a particular type of microwave-assisted methodology on the electrochemical properties of olivine  $\text{LiMPO}_4$  (M = Fe, Co and Ni) cathode materials. *Chem. Eng. J.* 2018;331:501–509.
- [5] Wu J, Dathar , Sun C, Theivanayagam M, Applestone D, Dylla A, Manthiram A, Henkelman G, Goodenough J, Stevenson K. In situ Raman spectroscopy of  $\text{LiFePO}_4$ : size and morphology dependence during charge and self-discharge. *Nanotechnology* 2013;24:424009.
- [6] Karthickprabhu, S, Hirankumar, G, Maheswaran, A, Sanjeeviraja, C, Bella, S. Structural and conductivity studies on  $\text{LiNiPO}_4$  synthesized by the polyol method. *Journal of Alloys and Compounds* 2013;548:65–69.
- [7] Karthickprabhu S, Karuppasamy K, Vikraman D, Prasanna K, Maiyalagan T, Nichelson A, Kathalingam A, Kim H. Electrochemical performances of  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$  ( $x = 0.05-0.2$ ) olivine cathode materials for high voltage rechargeable lithium ion batteries. *Appl. Surf. Sci* 2017;449:435–444.
- [8] Wolfenstine, J, Allen, J.  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$  Redox Potential in  $\text{LiNiPO}_4$ . *J. Power Sources*, 2005;142: 389–390.
- [9] Karthickprabhu S, Vikraman D, Kathalingam A, Prasanna K, HyunSeok K, Karuppasamy K. Electrochemical and cycling performance of neodymium ( $\text{Nd}^{3+}$ ) doped  $\text{LiNiPO}_4$  cathode materials for high voltage lithium-ion batteries. *Materials Letters* 2019;237:224–227.
- [10] Qinga R, Yangb M, Mengb Y, Wolfgang S. Synthesis of  $\text{LiNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$  solid solution as cathode materials for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta* 2013;108:827– 832.
- [11] Ying, Z, Yue, P, Jia, L, Guiling, W, Dianxue, C. Synthesis and Electrochemical Studies of Carbon-modified  $\text{LiNiPO}_4$  as the Cathode Material of Li-ion Batteries. College of Material Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University;2015.
- [12] Örnek A, Kazancioglu Z. A novel and effective strategy for producing core-shell  $\text{LiNiPO}_4/\text{C}$  cathode material for excellent electrochemical stability using a long-time and low-level microwave approach. *Scripta Materialia* 2016;122:45–49.
- [13] Devaraju M, Truong Q, Honma I. One pot synthesis of in situ Au decorated  $\text{LiNiPO}_4$  nanoplates for Li-ion batteries. *Applied Materials Today* 2015;1: 95–99.

- [14] Minakshi, M, Singh, P, Appadoo, D, Martin, E. Synthesis and characterization of olivine  $\text{LiNiPO}_4$  for aqueous rechargeable battery. Faculty of Minerals and Energy: Murdoch University; 2011.
- [15] Vijayan, L, Cheruku, R, Govindaraj, G, Electrical, optical and magnetic investigations on  $\text{LiNiPO}_4$  based olivines synthesized by solution combustion technique. Department of Physics, School of Physical, Chemical and Applied Sciences, Pondicherry University; 2013.

# LI İYON PİLLER İÇİN MCMB ANOT ELEKTROTTA KULLANILAN FARKLI BAĞLAYICILARIN ELEKTROKİMYASAL PERFORMANS ÜZERİNDEKİ ETKİSİNİN İNCELENMESİ

<sup>1,2\*</sup>Aslıhan Güler, Şeyma Özcan Duman, Hatice Güngör, Deniz Kuruahmet, Engin Alkan, Mustafa Mahmut Singil, Lütfullah Özdoğan, Burak Ormanlı, Özgür Cevher, Mehmet Oğuz Güler, Hatem Akbulut  
<sup>1</sup>Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Sakarya Üniversitesi, Türkiye  
<sup>2</sup>Sakarya Üniversitesi Araştırma Geliştirme ve Uygulama Merkezi (SARGEM), Esentepe Kampüsü, 54187 Sakarya, Türkiye

## Özet

Lityum-iyon piller için kullanılan anot elektrotta bağlayıcı, elektrokimyasal performans üzerinde önemli rol oynamaktadır. Geleneksel olarak kullanılan poliviniliden florürün (PVDF) bağlayıcının aksine, suda çözünen karboksimetil selüloz (CMC), styrene butadiene rubber (SBR) ve polyacrylic latex (LA133) bağlayıcılar çevre dostu ve güvenli olmaları nedeniyle tercih edilmektedir. Yapılan çalışmada Li-ion pillerde, geleneksel mesoporos karbon (MCMB) anot malzemesi için üç farklı bağlayıcının uygunluğu incelenmiştir. Üç farklı bağlayıcı ile üretilen elektrotlar çamur ve Dr Blade yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Üretilen elektrotların yüzey morfolojileri alan emilimsiyonlu taramalı elektron mikroskopuyla (FESEM) incelenmiştir. Pillerin elektrokimyasal performans testleri Gamry Reference 1000 cihazı ile yapılmıştır. Elektrokimyasal test sonuçlarına göre LA 133 bağlayıcı ile hazırlanan elektrot 100 çevrim sonrası 190.2 mAh/g'lık spesifik deşarj kapasitesi ile diğer bağlayıcı ile hazırlanan pillerden daha iyi elektrokimyasal performans göstermiştir.

**Anahtar kelimeler:** MCMB, karbon anot, Li iyon pil, bağlayıcı

## Abstract

When testing the electrochemical performance of the anode for lithium-ion batteries, the binder plays an important role in electrochemical performance. Unlike conventionally used polyvinylidene fluoride (PVDF) binder, water-soluble carboxymethyl cellulose (CMC), styrene butadiene rubber (SBR) and polyacrylic latex (LA133) binders are utilized due to their environmentally friendly and safety. In this study, the suitability of three different binders for the traditional mesoporous carbon (MCMB) anode material in Li-ion batteries was investigated. Electrodes produced with three different binders were prepared using slurry and the Dr. Blade method. Surface morphologies of the produced electrodes were examined by field emission scanning electron microscopy (FESEM). The electrochemical performance tests of the batteries were performed with the Gamry Reference 1000. Cycling of the cells showed that the one containing LA 133 binder gave the highest capacities reaching 190.2 mAh/g after 100 cycles at C/10, while the others gave comparable capacities to those of PVDF and CMC-SBR.

**Key words:** MCMB, carbon anode, Li ion battery, binder

## 1. Giriş

Lityum iyon piller yüksek spesifik enerjisi, yüksek çalışma voltajı, uzun kullanım ömrü, küçük boyutlu olması ve uzun süre deşarj olma avantajları nedeniyle ideal enerji depolama ekipmanı haline gelmiştir. Günümüzde Li iyon piler cep telefonları, müzik çalarlar ve dizüstü bilgisayarlar gibi birçok taşınabilir elektronik cihazda ve havacılık, enerji, ulaşım ve diğer alanlarda kullanılmaktadır [1]. Karbon, Sony Corporation'ın ilk şarj edilebilir Li-ion pilini (carbon / LiCoO<sub>2</sub>) piyasaya sürdüğü 1991 yılından beri ticari Li-iyon pillerde anot malzemesi olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [2]. Karbon, grafitin katmanlı allotropu, özellikle yüksek elektronik iletkenliği (10<sup>3</sup> ila 10<sup>4</sup> S cm<sup>-1</sup>), düşük maliyeti, iyi kapasite tutması ve en önemlisi, uzun çevrim ömrü nedeniyle tercih edilmektedir. 1970'lerde Hérol ve ark. elektrokimyasal olarak uygulanabilir olan, geri dönüşümlü olduğu için kısa süre sonra Li-ion pillere alındıktan sonra ortaya çıkan bir lityum karbon grafitin (LiC<sub>6</sub>) kimyasal oluşumunu bildirmiştir [3-4]. Altı karbon için maksimum bir lityum, grafitin grafen katmanları arasında birleştirilebilmektedir. Karbon grafitin teorik spesifik kapasitesi 372 mAh g<sup>-1</sup> ve hacimsel değeri 830 mAh ml<sup>-3</sup>'tür (başlangıç materyali olarak karbon kullanılarak hesaplanmıştır). Lityum iyonları grafit ile iç içe geçtiğinde, grafen katmanları arasındaki mesafe, 0.335 nm'den 0.372 nm'ye yükselmektedir, bu da yaklaşık %10'luk bir hacim değişimine karşılık gelmektedir [5]

Elektrot formülasyonunun önemli bir parçası olan bağlayıcılar elektrotun fiziksel yapısını korumaktadırlar. Eğer elektrotta bağlayıcı kullanılmazsa elektrot parçalanabilmektedir. PVDF, mükemmel özelliklere sahip olduğu için ticari Li-ion pillerde başarıyla kullanılmaya devam edilmektedir. PVDF düşük potansiyelde (Li / Li + karşısında 5 mV) indirgenmemektedir ve oda sıcaklığında yüksek potansiyelde (5 V ve Li / Li +) okside olmamaktır fakat bazı dezavantajlara sahiptir: Yüksek sıcaklıklarda, PVDF'nin LiF ve bazı - (- C C-F) - türlerini oluşturmak için ekzotermik bir reaksiyon yoluyla lityum metali ve LiC<sub>6</sub> ile reaksiyona girdiği rapor edilmektedir [6]. Bu riski önlemek için alternatif florlanmamış bağlayıcılar üzerine araştırmalar yapılmaktadır. PVDF yüksek maliyete sahiptir ve çevreye zararlı olan N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) solvent içinde çözünmektedir. Ayrıca PVDF'yi pil ömrünün sonunda elden çıkarmak kolay değildir. Bu nedenle, Li-ion piller için elektrot malzemeleri hazırlamak için çevre dostu olan bağlayıcılara ihtiyaç duyulmaktadır [7].

Karboksimetil gruplarının doğal selüloza yerleştirilmesinden üretilen karboksimetil selüloz (CMC) ve styrene butadiene rubber (SBR) kombinasyonu, suda çok daha kolay çözünme kabiliyeti ve PVDF bağlayıcı ile karşılaştırıldığında düşük maliyeti nedeniyle son zamanlarda dikkat çekmektedir. Her iki belirgin avantaj nedeniyle, lityum iyon piller için bağlayıcı olarak CMC bağlayıcı çevrim stabilitesi, elektrokimyasal kapasiteyi artırma ve çevre dostu olma gibi umut verici özellikler vaad etmektedir [8-9]. CMC'de, suda çözünür olan karboksi-metil (-COO-) ve hidroksil (-OH) grupları, elektrolitte lityum iyon değişimine katkıda bulunmaktadır. Elastomer olarak SBR ise güçlü bağlanma kuvveti, yüksek esneklik ve iyi ısı direnci göstermektedir. Bu nedenle, SBR ve CMC'nin kombinasyonu, çevrim sırasında, elektrot şiddetli hacim genişlemesine maruz kaldığında yüksek yapışma direnci, iyi çevrim performansı, güçlü dağılım ortamı ve mekanik stabilite sağlayabilmektedir [10].

Bu çalışmada, MCMB ve bakır folyo arasındaki bağlanma performansını sistematik olarak

incelemek için, PVDF, SBR + CMC ve polyacrylic latex (LA133) gibi üç farklı bağlayıcı anot elektrotlarını hazırlamak için kullanılmıştır.

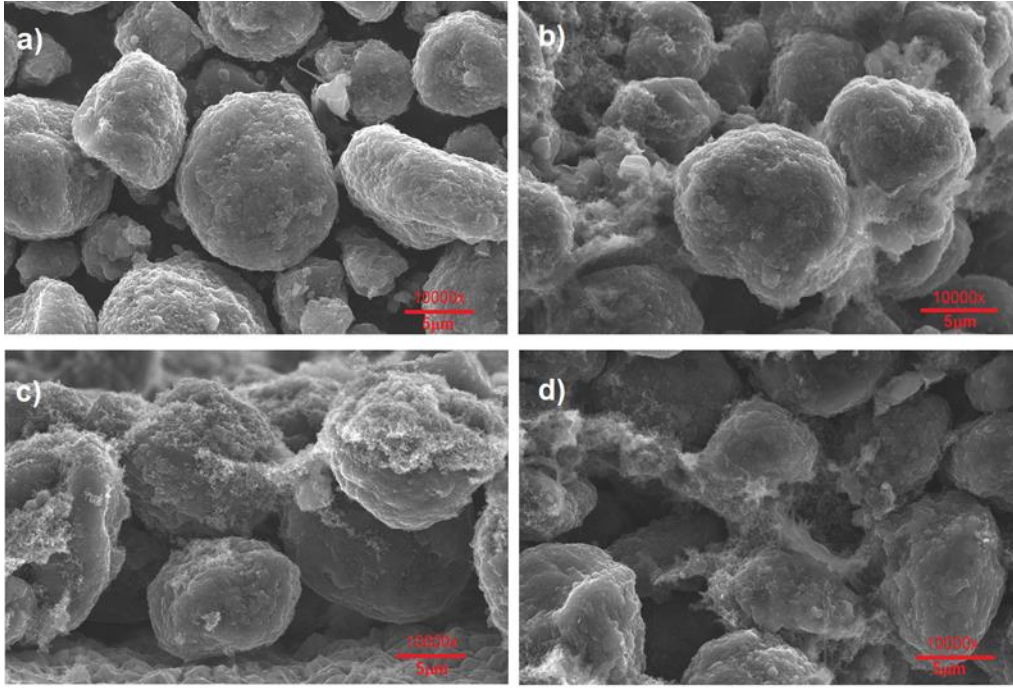
## **2.Deneysel Çalışmalar**

Mesoporoz karbon tabanlı anot elektrot çamur yöntemi ile üretilmiştir. %10 oranında PVDF, NMP içerisinde 2 saat boyunca vakumlu mikser yardımı ile karıştırılmıştır. Karışıma daha sonra sırasıyla %10 oranında iletken karbon ve %80 oranında MCMB eklenerek karıştırma işlemi 2 saat daha devam etmiştir. Elde edilen çamur bakır folyo üzerine 50 µm kalınlığında Dr. Blade yardımıyla sıvanmıştır. Sıvanan çamur 80°C’de vakumlu etüvde 24 saat kurutulmuştur.

CMC+SBR ile hazırlanan elektrotta ise %3 oranında CMC ve %2 SBR saf su içerisinde 2 saat boyunca vakumlu mikser yardımı ile karıştırılmıştır. Karışıma daha sonra sırasıyla %10 oranında iletken karbon ve %85 oranında MCMB eklenerek karıştırma işlemi 2 saat daha devam etmiştir. Elde edilen çamur bakır folyo üzerine 50 µm kalınlığında Dr. Blade yardımıyla sıvanmıştır. Sıvanan çamur 70°C’de vakumlu etüvde 24 saat kurutulmuştur.

LA 133 ile hazırlanan elektrotta ise %7 oranında LA 133 saf su içerisinde 2 saat boyunca vakumlu mikser yardımı ile karıştırılmıştır. Karışıma daha sonra sırasıyla %10 oranında iletken karbon ve %83 oranında MCMB eklenerek karıştırma işlemi 2 saat daha devam etmiştir. Elde edilen çamur bakır folyo üzerine 50 µm kalınlığında Dr. Blade yardımıyla sıvanmıştır. Sıvanan çamur 70°C’de vakumlu etüvde 24 saat kurutulmuştur.

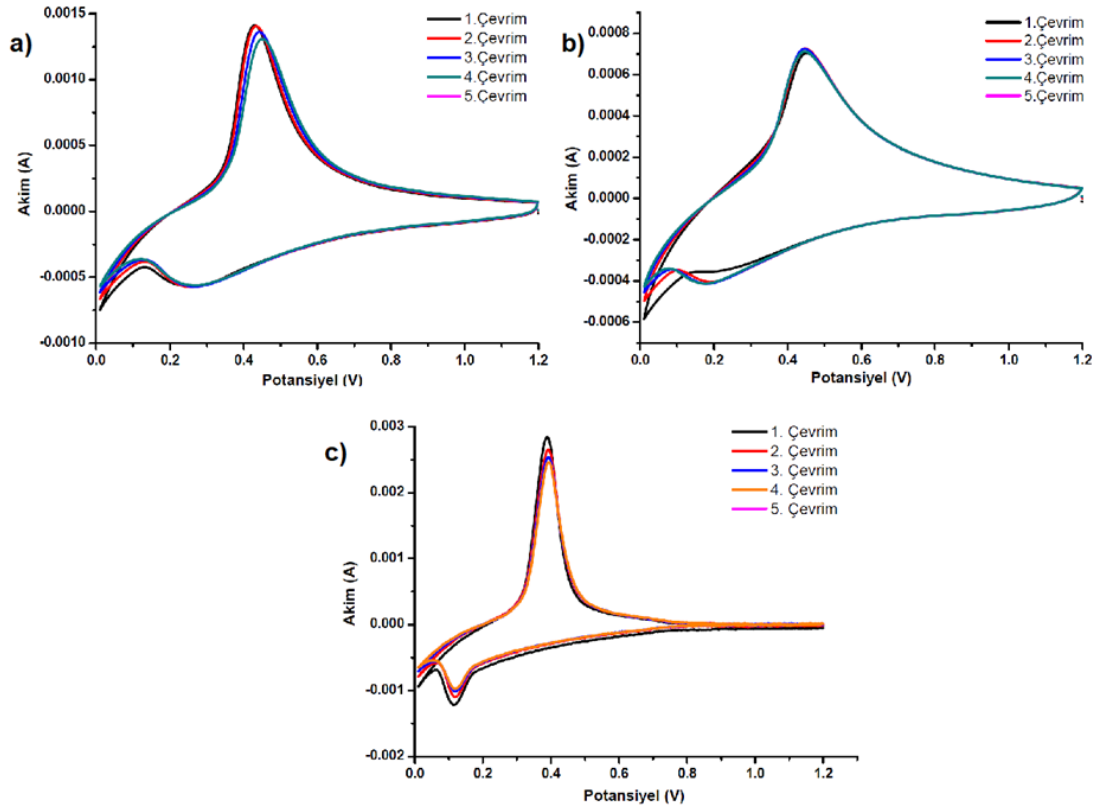




**Şekil 1.** a) MCMB tozların, b) MCMB- PVDF, c) MCMB-CMC+SBR, d) MCMB-LA 133 elektrotların FESEM görüntüleri

Elde edilen elektrotlar Ar dolu eldivenli kutu içerisinde CR2032 para tipi hücre içerisinde birleştirilmiştir. Anot olarak üretilen elektrotlar ve katot olarak da lityum metali pozitif ve negatif başlıklar arasına yerleştirilmiştir. Anot ile katodun birbirine temas ederek kısa devre oluşumunu önleyecek ancak iyonların geçişini de sağlayabilecek separatör olarak da mikro porlu polipropilen (Celgard 2300) kullanılmıştır. Anot ve katot malzemesinin iyon iletkenliğini sağlayacak olan 1M'lık  $\text{LiPF}_6$  tuzu + hacimce %50 dimetil karbonat (DMC) ve %50 etilen karbonat (EC) çözeltisi elektrolit olarak kullanılmıştır ve bu elektrolit separatör üzerine damlatılmıştır.

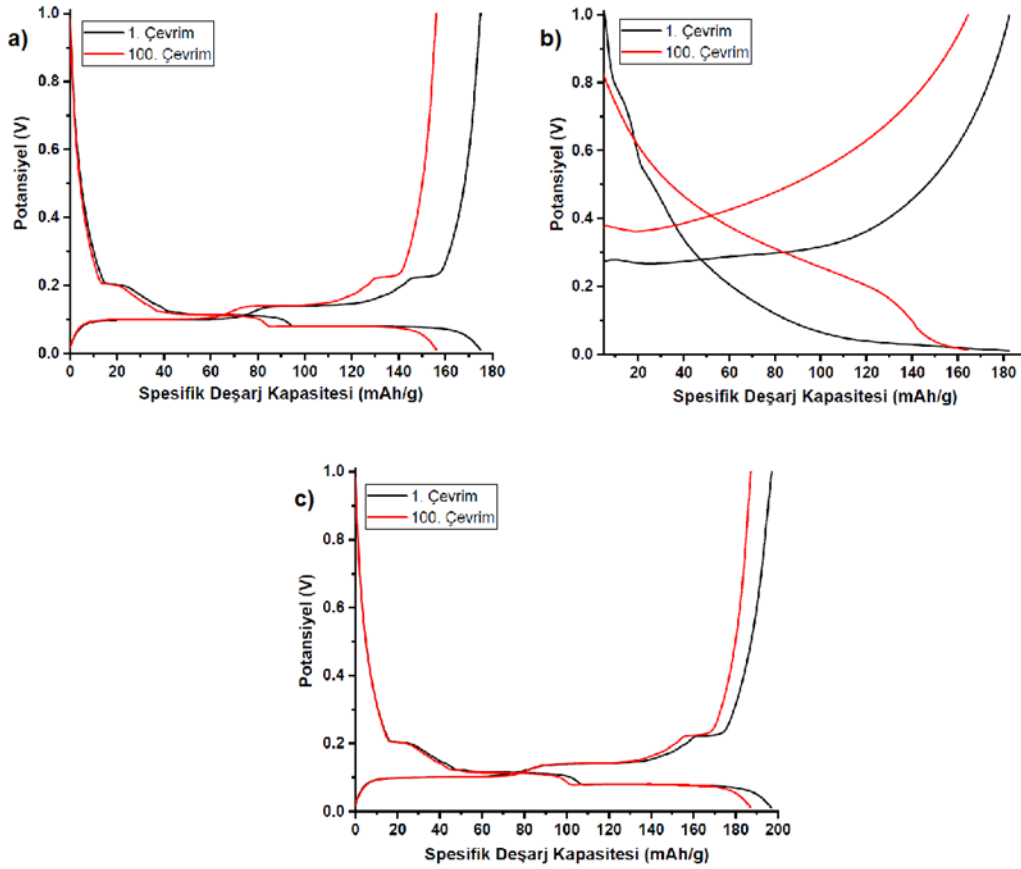
Elektrokimyasal pil performanslarını test etmek için 0,01-1V aralığında şarj deşarj işlemleri gerçekleştirilmiştir. Çevrimsel voltogram testleri 0,01-1.2 V potansiyel aralığında  $0,3 \text{ mV s}^{-1}$  hızında yapılmıştır. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri 10 mV şiddetinde (genliğinde) bir sinüs dalgasının uygulanması ile 0,01– 100 kHz frekans aralığında alınmıştır. Çevrimsel voltogram (CV) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) çalışmaları Gamry Reference 1000 cihazı ile yapılmıştır. Pil kapasite testleri C/10 hızında ve oda sıcaklığında ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) yapılmıştır. Toplam çevrim sayısı 100 olarak belirlenmiştir.



Şekil 2. a) PVDF, b) CMC+SBR ve c) LA 133 bağlayıcılarla hazırlanan MCMB elektrotların çevrimsel voltametri analizleri

### 3. Tartışmalar

Üretilen elektrotların alan emilsiyonlu taramalı elektron mikroskop (FESEM) görüntüleri Şekil 1'de gösterilmektedir. Şekil 1 a, b, c ve d'de sırasıyla saf, PvDF, SBR-CMC ve LA 133 bağlayıcılar ile hazırlanan MCMB anot elektrotların yüzey görüntüleri gösterilmektedir. Şekil 1 a'dan da görüldüğü üzere MCMB tozları küresel yapıya sahip olup tane boyutları ise 2 ile 10 $\mu$ m arasında değişmektedir. PvDF ile hazırlanan MCMB elektrotta PvDF bağlayıcının MCMB tanelerini bağlayarak iletken bir ağ oluşturduğu Şekil 1 b'den açıkça görülmektedir. Şekil 1 c'de görüldüğü üzere SBR-CMC bağlayıcılar iletken karbonu MCMB üzerine bağlayarak iletken bir tabaka oluşturmuştur. LA 133 bağlayıcı ise aynı şekilde MCMB ile iletken karbonu birbirine bağlayarak iletken bir ağ oluşturmuştur. Her üç elektrotta da iletken karbon tozları MCMB taneleri üzerinde ve arasında birikmiştir.



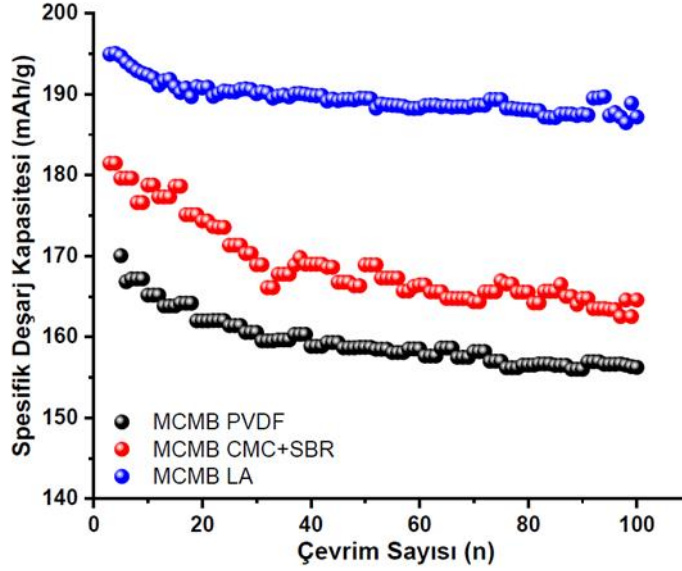
**Şekil 3.** a) PVDF, b) SBR-CMC ve c) LA 133 bağlayıcılarla hazırlanan MCMB elektrotların galvanostatik şarj-deşarj eğrileri

Şekil 2 PvDF, SBR-CMC ve LA 133 bağlayıcılarla hazırlanan MCMB elektrotların çevrimsel voltametri analiz grafiklerini göstermektedir. Beklendiği gibi, PVDF bağlayıcı, kararlı bir  $\text{Li}_x\text{C}_6$  oluşumuna tekabül eden 0.239 V'da iyi tanımlanmış bir redüksiyon piki ve 0.486V'da Li çıkışına tekabül eden bir oksidasyon piki sağlamaktadır. CMC-SBR bağlayıcı ile hazırlanan elektrotta ise 0.19V'da bir redüksiyon piki ve 0.432V'da ise bir oksidasyon piki tanımlanmıştır. LA 133 bağlayıcı ile hazırlanan elektrotta ise 0.15V'da redüksiyon piki ve 0.37V'da oksidasyon piki tanımlanmıştır. MCMB'nin oksidasyon pikinin pozisyonu kullanılan bağlayıcı maddenin yapısına bağlı olarak hafifçe kaymaktadır. MCMB partikülleri, çoğunlukla organik bir tabaka ile kaplandığından, bağlayıcı maddenin yapısının elektrot/elektrolit ara yüzünü güçlendirmesi beklenmektedir [11]. CV testinde en iyi eğriye sahip olan LA 133 bağlayıcısı PVDF ve CMC-SBR'den daha iyi olduğunu kanıtlamıştır.

MCMB'nin farklı bağlayıcılar kullanılarak oluşturduğu katodik ve anodik pikler, sırasıyla lityumun giriş ve çıkışına karşılık gelen oksidasyon ve indirgeme işlemleri arasındaki potansiyel farkı  $\Delta E$  ( $E_{\text{oksidasyon}} - E_{\text{redüksiyon}}$ ) göstermektedir. Sonuç olarak, LA 133'lü MCMB 0.22 V'luk potansiyel fark

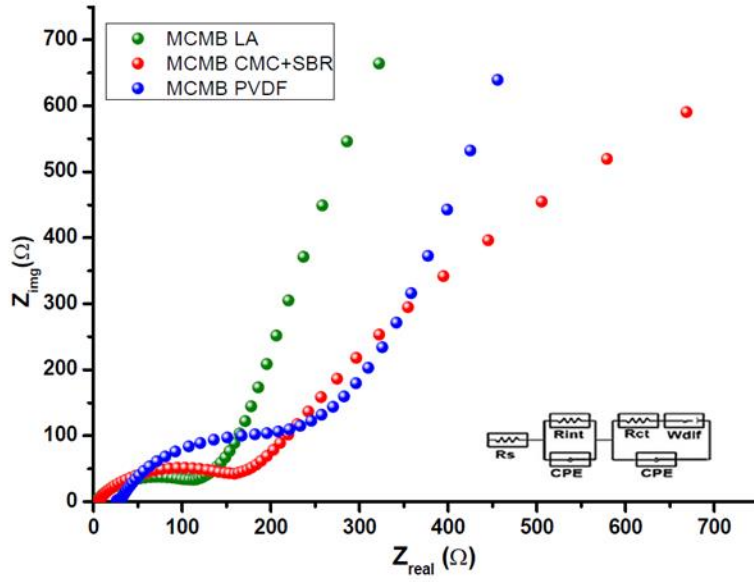
ile, sırasıyla 0.247 ve 0.242V potansiyel farkı olan PVDF ve CMC-SBR bağlayıcılardan daha az elektrokimyasal polarizasyon göstermektedir. MCMB elektrot için daha düşük polarizasyon, MCMB elektrotlarında LA133 bağlayıcısının yüksek iyonik iletkenliğine atfedilmektedir [12].

0.01 ile 1V potansiyel aralığında ve C/10 hızında gerçekleşen PVDF, SBR-CMC ve LA 133 bağlayıcılarla hazırlanan MCMB elektrotların galvanostatik şarj-deşarj eğrileri Şekil 3'de gösterilmektedir. PVDF bağlayıcı ile hazırlanan elektrot 100 çevrim sonrası 158.9 mAh/g'lık spesifik kapasite göstererek %7'lik kapasite kaybına uğramıştır. SBR-CMC ile hazırlanan MCMB elektrot ise 100 çevrim sonrası 169.3 mAh/g'lık spesifik kapasite değeri göstermiş ve %5.94'lük kapasite kaybına uğramıştır. LA 133 bağlayıcılarla hazırlanan MCMB elektrot 100 çevrim sonra bile 190.2 mAh/g'lık kapasite değeri göstererek sadece %2.46'lık kapasite kaybına uğramıştır. LA 133 bağlayıcıli elektrot diğer numunelerle karşılaştırıldığında daha stabil çevrim performansı göstermektedir.



Şekil 4. PVDF, CMC-SBR ve LA 133 bağlayıcılarla hazırlanan anot elektrotlarının çevrimsel performans kapasiteleri

Şekil 4'de gösterildiği gibi, LA 133 bağlayıcıli MCMB elektrot 195.4 mAh/g'lık başlangıç spesifik kapasitesiyle 181.7 mAh/g'lık CMC-SBR ve 170 mAh/g ile PVDF bağlayıcıli elektrotlardan daha yüksek spesifik kapasiteye sahiptir. 100 çevrim sonrası LA 133 bağlayıcı ile hazırlanan MCMB elektrot kapasitesinin %97.54'ünü korurken CMC-SBR bağlayıcıli elektrot %94.06'sını ve PVDF'li elektrot ise %93'ünü korumaktadır.



Şekil 5, PVDF, CMC-SBR ve LA 133 bağlayıcılar ile hazırlanan MCMB anot elektrotlarının EIS spektrumları

Şekil 5 PVDF, CMC-SBR ve LA 133 bağlayıcılar ile hazırlanan MCMB elektrotların empedans spektroskopisi Nyquist eğrileri ile gösterilmiştir. Empedans spektrumları (EIS), yüksek frekanslı alanda bir daire ve düşük frekans bölgesinde bir eğik çizgiden oluşmaktadır.  $Z_{real}$  eksenindeki kesişme elektrolit direncine karşılık gelen ohmik direnci ( $R_s$ ) temsil ederken yüksek frekansdaki yarım daire, SEI filmine ( $R_{int}$ ) ve şarj transfer direncine ( $R_{ct}$ ) karşılık gelmektedir. Eğim ise, aktif malzemelerdeki  $Li^+$  difüzyonu ile bağlantılı olan Warburg empedansını ( $W_{dif}$ ) temsil etmektedir. Şekil 5’den de görüldüğü üzere LA 133 bağlayıcı ile hazırlanan numune  $120\Omega$  ile en düşük şarj transfer direncine sahipken onu sırasıyla  $160\Omega$  ile CMC-SBR ve yaklaşık  $240\Omega$  ile PVDF izlemektedir. Bu küçük direnç, LA 133’ün bağlayıcı olarak kullanılmasının, hızlı bir elektrokimyasal reaksiyona ve aktif malzemelerin tercih edilen kapasite tutmasına yardımcı olacağını göstermiştir. Ayrıca  $W_{dif}$  incelendiğinde LA 133 bağlayıcının  $Li^+$  difüzyonunu arttırdığı gözlemlenmiştir.

#### 4.Sonuç

Bu çalışmada, ticari MCMB tozlarından PVDF, SBR-CMC ve LA 133 bağlayıcılar kullanılarak üç farklı çamur hazırlanmıştır. Hazırlanan çamurlar Dr. Blade yöntemi ile Cu folyo üzerine sıvanmış ve kurutulularak anot elektrotlar elde edilmiştir. Kullanılan tüm bağlayıcılar başarılı bir şekilde MCMB etrafında iletken bir ağ oluşturmuştur. C/10 hızında gerçekleşen galvanostatik elektrokimyasal şarj deşarj testlerine göre LA 133 bağlayıcı MCMB karbonun etrafını sararak iletken bir ağ oluşturmuş, uygun yapışma kuvveti ve elektrotun uygun elektrokimyasal kinetiği nedeniyle diğer bağlayıcılarla karşılaştırıldığında daha yüksek ve stabil spesifik kapasite ve çevrim performansı göstermiştir. Ayrıca CV analizleri LA 133 bağlayıcı ile hazırlanan elektrotun daha

düşük polarizasyon özelliği ve EIS analizi sonucu ise yine LA 133 ile hazırlanan elektrotun daha iyi iyonik iletkenlik özelliği gösterdiği gözlemlenmiştir.

## Kaynaklar

- [1] Xiao W, Gong Y, Wang H, Liu J, Yan C. Organic-inorganic binary nanoparticles-based composite separator for high performance lithium-ion batteries. *New J Chem* 2016;40(10):8778-8785.
- [2] Sun J, Lv C, Lv F, Chen S, Li D, Guo Z, Han W, Yang D, Guo S. Tuning the shell number of multishelled metal oxide hollow fibers for optimized lithium-ion storage. *ACS Nano* 2017;11(6):6186-6193.
- [3] Guerard D, Herold A. Intercalation of lithium into graphite and other carbons. *Carbon* 1975;13:4337-345.
- [4] Buqa H, Holzzapfel M, Krumeich F, Veit C, Novák P. Study of styrene butadiene rubber and sodium methyl cellulose as binder for negative electrodes in lithium-ion batteries. *J. Power Sources* 2006;161 (1):617-622.
- [5] Zhang R, Yang X, Zhang D, Qiu H, Fu Q, Na H, Guo Z, Du F, Chen G, Wei Y. Water soluble styrene butadiene rubber and sodium carboxyl methyl cellulose binder for  $ZnFe_2O_4$  anode electrodes in lithium ion batteries. *J Power Sources* 2015;285:227-234.
- [6] Zhang X, Hu Y, Zhu D, Xie A, Shen Y. A novel porous CuO nanorod/ rGO composite as a high stability anode material for lithium-ion batteries. *Ceram Int* 2016;42:1833-1839.
- [7] Yang X, Chen Y, Wang M, Zhang H, Li X, Zhang H. Phase Inversion: A Universal Method to Create High-Performance Porous Electrodes for Nanoparticle-Based Energy Storage Devices. *Adv. Funct. Mater.* 2016;26 (46):8427-8434.
- [8] Pohjalainen E, Räsänen S, Jokinen M, Yliniemi K, Worsley DA, Kuusivaara J, Juurikivi J, Ekqvistf R, Kallio T, Karppinen M. Water soluble binder for fabrication of  $Li_4Ti_5O_{12}$  electrodes. *Journal of Power Sources* 2013;226:134-139.
- [9] Beattie SD, Larcher D, Morcrette M, Simon B, Tarascon JM. Si Electrodes for Li-Ion Batteries-A New Way to Look at an Old Problem. *J. Electrochem. Soc.* 2008;155:A158–A163.
- [10] Fabrice MC, Svetlana N, Dominique D, Yaser AL, Isobel JD. Water-soluble binders for MCMB carbon anodes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* 2011;196:2128-2134.

[11] Rui W, Lili F, Wenrong Y, Yinyin Z, Yanli Z, Wei B, Bo L, Wei Z, Yongming C, Ziguang Z, Hongjin G. Effect of Different Binders on the Electrochemical Performance of Metal Oxide Anode for Lithium-Ion Batteries. *Nanoscale Research Letters* 2017;12:1-11.

[12] Haoxiang Z, Minghao S, Yong L, Jiarong H, Jianwen Y, Lingzhi Z. The polyacrylic latex: an efficient water-soluble binder for  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  cathode in li-ion batteries. *J Solid State Electrochem* 2016;20:1-8.

# Lİ İYON PİLLER İÇİN GRAFEN DESTEKLİ $Cu_6Sn_5$ İNTERMETALİK ANOT ELEKTROTLARIN SENTEZİ VE ELEKTROKİMYASAL KARAKTERİZASYONU

\*<sup>1,2</sup>Mustafa Mahmut Singil, Engin Alkan, Gülnur Barut, Aslıhan Güler, Deniz Kuruahmet, Hatice Güngör, Ediz Ercenk, Mehmet Oğuz Güler, Hatem Akbulut

<sup>1</sup>Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Sakarya Üniversitesi, Türkiye

<sup>2</sup>Sakarya Üniversitesi Araştırma Geliştirme ve Uygulama Merkezi (SARGEM), Esentepe Kampüsü, 54187 Sakarya, Türkiye

## Özet

Yumurta sarısı kabuk yapısı kararlı ve ölçeklenebilir bir  $Cu_6Sn_5$  anodu için tasarlanmıştır. Yumurta sarısı kabuk yapısı olarak  $Cu_6Sn_5$  nanoparçacıkları (~10-150 nm), basit bir kimyasal indirgeme sentez metodu ile üretilmiştir. İlk olarak,  $Cu_6Sn_5$  nanoparçacıklarının yüzeyi, kurban  $SiO_2$  tabakası ile kaplanmış ve elde edilen  $Cu_6Sn_5/SiO_2$  nanokompozitinde kabuk yapısını elde etmek için mikrodalga hidrotermal karbürizasyon işlemi uygulanmıştır. Daha sonra, C ile kaplanmış olan nanokompozit parçacıklardaki kurban  $SiO_2$  tabakasını seçici olarak uzaklaştırmak için hidroflorik asit işlemi uygulanmış ve  $Cu_6Sn_5/C$  yumurta sarısı kabuğu yapısı elde edilmiştir. Grafen esaslı serbest elektrotlar daha sonra basit bir vakumlu filtrasyon tekniği ile elde edilmiştir.

**Anahtar kelimeler:**  $Cu_6Sn_5$ , kimyasal indirgeme, karbon kaplama, serbest elektrot, Li-iyon bataryalar

## Abstract

Yolk-shell structure was designed for a stable and scalable  $Cu_6Sn_5$  anode.  $Cu_6Sn_5$  nanoparticles (~10-150 nm) as yolk shell were produced by a simple chemical reduction synthesis method. Firstly, the surface of the  $Cu_6Sn_5$  nanoparticles was covered with a sacrificial  $SiO_2$  layer and the resulting  $Cu_6Sn_5/SiO_2$  nanocomposite was subjected to microwave hydrothermal carburization to obtain the shell structure. Secondly, nanocomposite particles, which were the coated with C were subjected to hydrofluoric acid treatment to selectively remove the sacrificial  $SiO_2$  layer and  $Cu_6Sn_5/C$  yolk-shell structure was obtained. The graphene-based free standing electrodes were then obtained by a simple vacuum filtration technique.

**Keywords:**  $Cu_6Sn_5$ , chemical reduction, carbon coating, free-standing electrode, Li-ion battery



## 1. Giriş

Güvenilir enerji kaygıları ile birlikte fosil yakıtların kullanımıyla ilgili çevresel kaygılar ve sınırlı kaynaklar, yenilenebilir kaynaklardan elektrik üretimini ilgi çekici bir hale getirmektedir. Güneş ve rüzgar enerjileri kolaylıkla elde edilebilmektedir [1-3]. Fakat, güneş ve rüzgar enerjileri kararlı ve güvenilir güç kaynakları değildir. Bu yenilenebilir kaynakların değişken doğası, diğer enerji santrallerinin (genellikle fosil yakıtlı enerji santralleri) kesintili olmasından dolayı şebeke elektrik santralleri için önemli zorluklara yol açmaktadır [4]. Enerji talebindeki sürekli artış ve CO<sub>2</sub> emisyonlarındaki artış, fosil yakıtların kullanımı ile ilgilidir. Bu nedenle, küresel ısınma gibi küresel çevre politikalarını etkileyen sorunlar ortaya çıkmaktadır [5].

Özellikle son yirmi yılda, Li-ion piller çok gelişme göstermiştir. Buna ek olarak, şarj edilebilir pil pazarı, özellikle iletişim ve taşınabilir elektroniklerde her geçen gün büyümektedir. Lityumun hafif metalik element olması ve elektropozitif değere sahip olması lityum-iyon pillerin kullanımını ilgi çekici hale getirmektedir. Ek olarak, lityum iyon piller yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir [6].

Kalay anotlar çok dikkat çekmektedir, çünkü grafitinkinden üç kat daha yüksek bir kapasite değeri sergilemektedir. Teorik olarak, bir kalay atomu maksimum 4.4 lityum atomuyla reaksiyona girerek Li<sub>4.4</sub>Sn alaşımını oluşturmakta ve 993 mAh g<sup>-1</sup> kapasite elde edilmektedir [7]. Fakat, kalayın içerisine lityumun giriş ve çıkışı ile meydana gelen büyük hacimsel genişleme (~300) sonucunda kalay partikülleri pulverize olmakta ve akım toplayıcıdan ayrılarak kötü elektrokimyasal özellik göstermektedir [7-8]. Bu problem için nano boyutlu aktif maddelerin, aktif/inaktif kompozit malzemelerin ve kalay-bakır intermetalik alaşımların kullanımını gibi çeşitli yaklaşımlar uygulanmıştır. Bu çalışmalar, Sn-esaslı anotların elektrokimyasal performansında kısıtlı bir düzeyde iyileşmelere yol açmıştır.[9-11]. Bu sorunla başa çıkmak için literatürde çeşitli yapılar tasarlanmıştır. Son zamanlarda, hacimsel değişikliklerden kaçınmak için çekirdek kabuk ve yumurta sarısı kabuk gibi karbon/grafen esaslı kompozitler dizayn edilmiştir [12-14].

Bu çalışmada, Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> nanoparçacıkları kimyasal indirgeme yöntemiyle sentezlenmiştir. Herhangi bir bağlayıcı veya katkı maddesi kullanmadan anot elektrotu olarak kullanılmak üzere vakum filtrasyon tekniği ile üretilen serbest ve esnek Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>/Graphene nanokompozit paper üretilmiştir.

## 2. Deneysel Çalışmalar

### 2.1. Grafit Oksit Üretimi

Grafit oksit, modifiye Hummers Metodu ile doğal pulcuklu grafit kullanılarak sentezlenmiştir. Grafit oksitin, grafen okside dönüşümü ultrasonikasyon kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Grafen oksit paper hazırlanması için, 30 mg sentezlenmiş grafit oksit, 140 mL saf su içerisinde dağıtılmış ve 2 saat ultrasonik işleme tabi tutulmuştur ve daha sonra çözelti, vakumla filtrasyon tekniği kullanılarak PVDF(0.45 um, Millipore) membran üzerinde biriktirilmiştir.

### 2.2. Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> İntermetalik Tozlarının ve Yumurta Sarısı Kabuk Yapısının Sentezlenmesi

Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> nano intermetalik tozlarının üretilmesinde kimyasal indirgeme yöntemi kullanılmıştır. Sn-Cu alaşım tozlarının sentezlenmesinde, stokiometrik oranlarda Kalay (II) Klorür Dihidrat (SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, Alfa Aesar, 98%), Bakır (II) Klorür Dihidrat (CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, Alfa Aesar, 99%) kimyasalları öncü olarak, Sodyum Boro Hidrür (NaBH<sub>4</sub>, ABCR, 98%) indirgeyici olarak, Tri Sodyum Sitrat 5,5 Hidrat (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Na<sub>3</sub>O<sub>7</sub>.5,5H<sub>2</sub>O, Merck, >99%) tane boyutu kontrolünü sağlamak amacıyla ve Sodyum Hidroksit (NaOH, Sigma Aldrich, >97%) pH dengesini ayarlamak amacıyla kullanılmıştır. İndirgeyici ve pH düzenleyici ile oluşturulmuş çözelti, kimyasal öncüler ve sodyum boro hidrür çözeltisi içerisine damlatma yoluyla ilave edilmiştir. Nano tozlar çökeltiye saf su ile pH:5 olana kadar yıkanmıştır. Elde edilen tozlar 12 saat boyunca 50 °C’de vakumlu etüv altında kurutulmuştur.

Yumurta sarısı kabuk yapısı eldesinde öncelikli olarak beher içerisine 240 mL etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, Merck, 96%) ile 60 mL saf su karıştırılmış ve içerisine 150 mg elde edilen nano Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> tozları ilave edilmiştir. 30 dakika ultrasonik karıştırıcıda ultrasonikasyon işlemi uygulanmış ve reaksiyonun gerçekleşeceği pH aralığını (pH: 11-13) sağlayabilmek için çözeltiliye Amonyum Hidroksit (NH<sub>4</sub>OH, Sigma Aldrich, 25-30% NH<sub>3</sub> basis) ilave edilmiştir. Sonrasında tetra etoksi silan (TEOS (C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>Si), Sigma Aldrich, 99%) ilave edilerek 12 saat manyetik karıştırıcıda sabit dönme hızında bekletilmiş ve Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> yüzeyleri SiO<sub>2</sub> ile kaplanmıştır. 12 saat sonrasında elde edilen çözelti pH: 5 olana kadar santrifüjde (Hettich Rotofix 32 A) 4.000 rpm dönme hızında filtrasyon edilmiştir. Elde edilen numune vakumlu etüvde 50 °C’de 12 saat kurutulmuş ve Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>@SiO<sub>2</sub> yapısına sahip nano yapı tozlar elde edilmiştir.

Mikrodalga destekli hidrotermal karbürizasyon yöntemi kullanılarak yumurta sarısı-kabuk yapılarını elde etmek amacıyla ve elektrokimyasal reaksiyonlar sırasında meydana gelebilecek olan hacimsel değişimleri engellemek amacıyla Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>@SiO<sub>2</sub> yüzeylerine karbon kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu yapıyı oluşturmak için, 1 g Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> ve 3 g glikoz, 50 ml saf su içerisinde 1 saat karıştırılmıştır. Daha sonra çözelti gerekli koşullar altında Milestone Rotosynth mikrodalga destekli fırına yerleştirilmiştir. Daha sonra süzme işlemi yapılmış ve vakum altında 12 saat boyunca 50 ° C’de kurutulmuş ve Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>@SiO<sub>2</sub>@C elde edilmiştir. Sentezlenen yumurta sarısı kabuğu Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> bileşikler, yumurta sarısı kabuk yapısını oluşturmak için asit işlemine tabi tutulmuştur.

Dağlama işlemi için, 15 mL hidroflorik asit (% 38-40, Merck), 15 mL etanol ve 40 mL saf su içeren bir çözelti hazırlanmıştır. Daha sonra 50 mg Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>@SiO<sub>2</sub>@C nano tozları çözeltiliye ilave edilmiştir. Elde edilen çözeltiliden SiO<sub>2</sub> yi uzaklaştırmak ve Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>@C yumurta sarısı kabuk yapısını elde etmek için manyetik karıştırıcıda 6 saat tutulmuştur. Dağlanmış numuneler, bir vakum filtreleme sisteminde saf suyla yıkanmış ve elde edilen yumurta sarısı kabuğu nano tozları, 50 °C’de 12 saat süreyle kurutulmuştur.

### ***2.3. Grafen Destekli Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> Yumurta Sarısı Kabuk Serbest Elektrotlarının Sentezi***

Serbest elektrot üretiminde 40 mg grafen oksit, 15 mg Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>@C yumurta sarısı kabuk nano tozları, 5,6 mL hidrazin hidrat, 1 tane kristal polivinil alkol (PVA), 45 ml saf su içerisinde 30 dakika boyunca ultrasonik parçalayıcıda işlem görmüştür. Elde edilen bu çözeltiliye 90 mg SDS (sodyum dodesil sülfat) eklenmiştir ve 30 dk boyunca tekrar ultrasonik parçalayıcıda işleme tabi tutulmuştur. Daha sonra çözelti vakum filtrasyon sistemi ile 16 mm’lik aparat yardımıyla süzümüştür. Bütün

üretim adımları oda sıcaklığında açık atmosfer koşullar altında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5@C$  yumurta sarısı kabuk serbest elektrot hava ortamında kurutulmuştur.

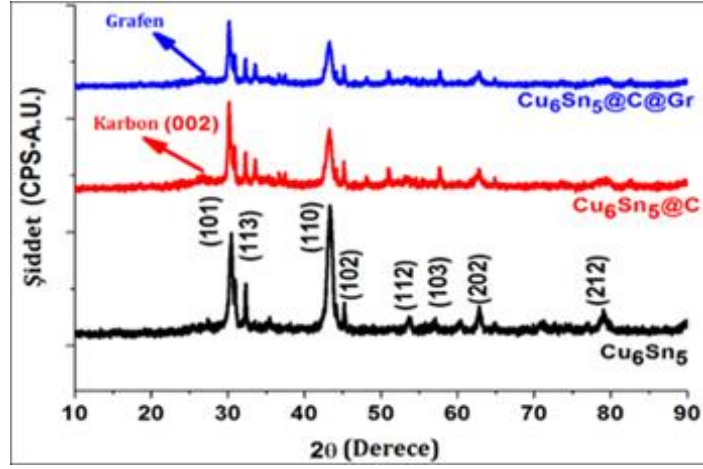
#### **2.4. Fiziksel ve Elektrokimyasal Karakterizasyon**

Sentezlenen nanoparçacıklar ( $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  ve  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5@C$ ), doktor blade metodu kullanılarak bakır folyo üzerine sıvanmıştır. Bunun için % 80 aktif malzeme,% 10 karbon siyahı ve % 10 PVDF kullanılmıştır. Elektrolit, 1 M  $\text{LiPF}_6$  ve EC/DMC (1:1 v/v) ile hazırlanmıştır.  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ,  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  yumurta sarısı kabuk,  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  yumurta sarısı kabuk@grafen çalışma elektrotları olarak kullanılırken, Li metal karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. Celgard 2300 polipropilen seperatör, anot ve katot elektrotlarını birbirinden ayırarak kısa devre oluşumunu önlemek için kullanılmaktadır.

Numunelerin faz yapıları,  $\text{CuK}\alpha$  radyasyonu ile X-ışını difraksiyonu (XRD) (ince film ekli Rigaku D / MAX 2000) ile analiz edilmiştir. Yüzey morfolojilerini araştırmak için alan emilimli taramalı elektron mikroskopisi (FE-SEM, FEI QUANTA FEG 450) kullanılmıştır. Şarj ve deşarj çevrimi, sabit akım yoğunluğunda 0,02 ve 2,5 V aralığında galvanostatik olarak analiz edilmiştir.

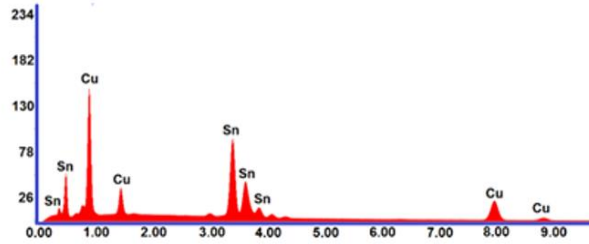
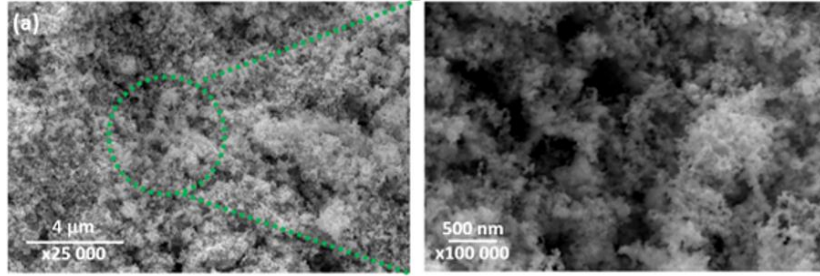
### **3. Tartışmalar**

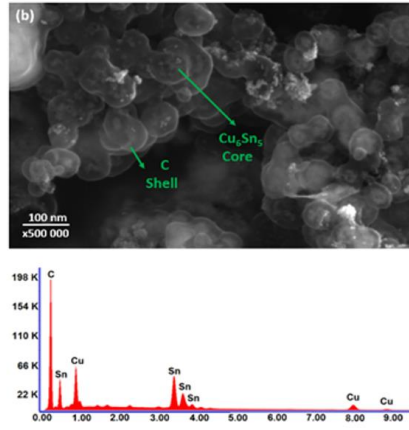
$\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ,  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/C$  ve  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5 /C/\text{Grafen}$  için XRD patenleri Şekil 1'de gösterilmektedir. XRD analizi,  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  için JCPDS kart numarası 4-0673 olarak uygulanmıştır. Şekilde en yüksek piklerin sırasıyla (101), (113) ve (110) doğrultularına ait olduğu görülmektedir. Mikrodalga destekli karbürizasyon prosesi sonrası, elde edilen tozların XRD patenleri (002) doğrultusunda olup  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  için elde edilen piklerin şiddetinde azalma gerçekleşmiştir. Aynı zamanda  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5 /C/\text{Grafen}$  için de XRD patenleri Şekil 1'de görülmektedir. Pik şiddetlerinin artan grafen miktarıyla azaldığı görülmektedir. Aynı zamanda  $26.5^\circ$ 'de benzer amorf pikler görülmektedir. Sonuç olarak XRD patenleri incelendiğinde üretilen tozlarda herhangi bir safsızlığa rastlanmamıştır.



Şekil 1.  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ,  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{C}$  ve  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{C}/\text{Grafen}$  için XRD patenleri.

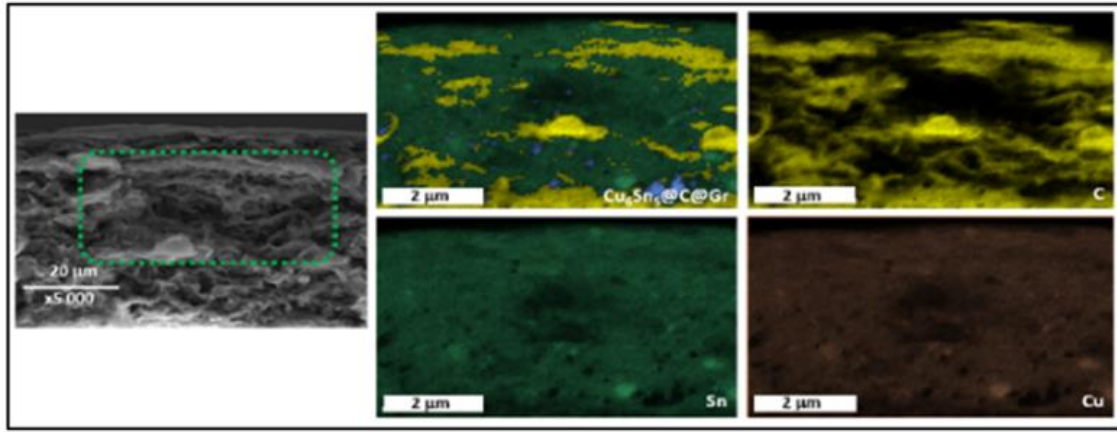
$\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  ve  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{C}$  numunelerine ait FE-SEM görüntüleri Şekil 2’de verilmektedir.  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  için partikül boyutu 10-150nm olarak ölçülmüştür. Mikrodalga destekli karbürizasyon işleminden sonra, yüzeyin kristalimsi bir karbon tabakası ile kaplanmasının ve sonuç olarak yumurta sarısı kabuk morfolojisinin elde edildiği görülmektedir. Yumurta sarısı kabuk yapısının eşsiz mimarisi, çekirdek  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , karbon kaplama tabakası ve ikisi arasında ki boşluktan oluşmaktadır.





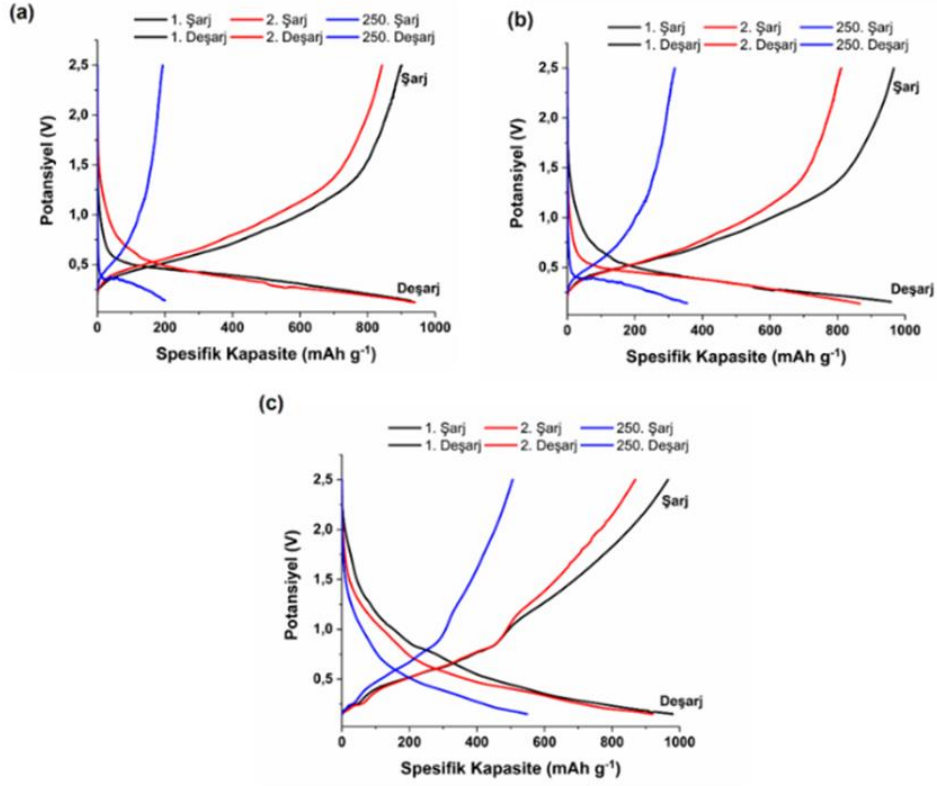
Şekil 2. a)  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  ve b)  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{C}$  yumurta sarısı kabuk yapıları için FE-SEM ve EDS görüntüleri.

Şekil 3'te  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{C}/\text{Grafen}$  nanokompozitlerinin EDS noktasal haritalama analizi ve bu serbest elektrotların kesit görüntüleri gösterilmektedir. Aynı zamanda  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{C}$  yumurta sarısı kabuk yapısının grafen tabakaları arasında çok iyi bir şekilde dağıldığı görülmektedir.  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{C}$  nanokompoziti grafen tabakaları arasında topaklanma engellenmiştir. EDS analizi ile ayrıca Sn nanopartiküllerinin kesit alanı üzerine homojen bir şekilde dağıldığı tespit edilmiştir.



Şekil 3.  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{C}/\text{Grafen}$  serbest elektrotlarının kesit görüntüleri ve EDS noktasal haritalama görüntüleri.

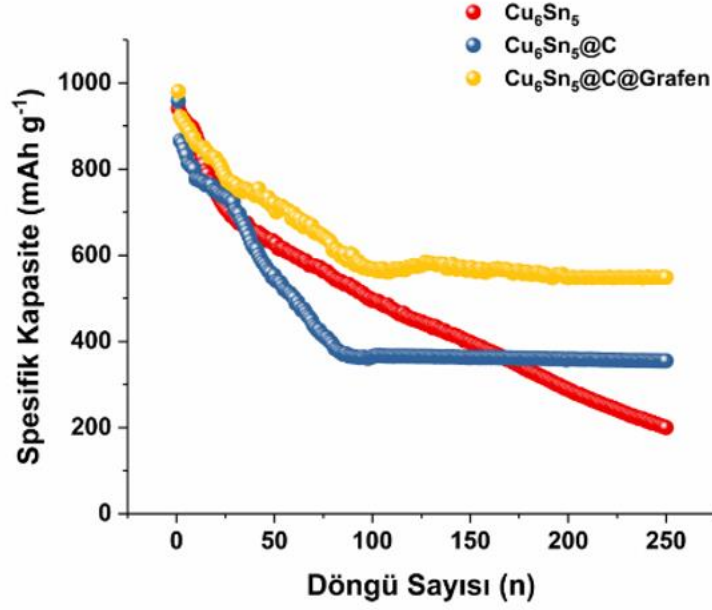
Şekil 4, 1C'lik sabit akım yoğunluğu altında ve 0.02-2.5 V arasındaki  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ,  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{C}$  ve  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{C}/\text{Grafen}$ in galvanostatik şarj ve deşarj eğrilerini göstermektedir. Şekillerden çıkarılabileceği gibi. Şekil 4a ve 4b'de, saf  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  nanoparçacıklarının ve yumurta sarısı kabuk  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 'in ilk çevrim için deşarj kapasitesi sırasıyla  $940.5 \text{ mAh g}^{-1}$  ve  $958.6 \text{ mAh g}^{-1}$  olarak elde edilmiştir. Aynı zamanda  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{C}/\text{Grafen}$  yapısı ilk çevrimde  $980.2 \text{ mAh g}^{-1}$ 'lık başlangıç kapasitesi gösterdiği Şekil 4c'de görülmektedir [15].



Şekil 4. a)  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  b)  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{C}$  ve c)  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{C}/\text{Grafen}$  serbest elektrotlarının galvanostatik şarj/deşarj testleri.

250 çevrimden sonra,  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  elektrodun deşarj kapasitesi  $199.9 \text{ mAh g}^{-1}$  olarak elde edilmiştir.  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  elektrodun zayıf çevrim performansı, alaşımlama/dealaşımlama prosesi sırasında elektrodun bütünlüğünü kaybederek dağılmasına bağlanmıştır. 250. çevrim sonrası yumurta sarısı kabuk  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{C}$  elektrotlarından  $354 \text{ mAh g}^{-1}$ 'lik deşarj kapasitesi elde edilmiştir.  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{C}/\text{Grafen}$  elektrotlar, 250 çevrim sonrası  $548.5 \text{ mAh g}^{-1}$ 'lik deşarj kapasitesi sunmaktadır. Karbon tabakası ve grafen takviyesi ile şarj/deşarj prosesi ile meydana gelen hacimsel genişlemenin mekanik etkileri minimize edildiği anlaşılmaktadır. Sonuç olarak  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{C}/\text{Grafen}$  elektrotları ile çevrim ömrü ve pil performanslarının geliştiği söylenebilir [16].

$\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ,  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{C}$  ve  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{C}/\text{Grafen}$  numuneleri için çevrim performansları Şekil 5'de görülmektedir.  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ,  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{C}$  ve  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{C}/\text{Grafen}$  elektrotların 250 çevrim sonunda kapasitelerinin sırasıyla 21.2%, 37.01% ve 55.95%'lerini koruduğu görülmektedir.



Şekil 5. Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>, Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>/C ve Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>/C/Grafen numuneleri için çevrim performansları.

#### 4. Sonuç

Bu çalışmada Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> nanotozları kimyasal indirgeme yöntemiyle üretilmiştir. Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> nanotozları ilk olarak kurban SiO<sub>2</sub> tabakasıyla kaplanmış daha sonra mikrodalga destekli hidrotermal yöntemle yüzeyi karbon kaplanmıştır. Son olarak kurban SiO<sub>2</sub> tabakası asidik işleme tabii tutularak ortadan kaldırılmış ve Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> çekirdeği ile karbon tabakası arasında bir boşluk oluşturulmuştur. Aynı zamanda üretilen bu boşluklu yapı Hummers yöntemiyle üretilen grafen tabakaları arasına dekore edilerek vakum filtrasyon sistemiyle serbest elektrotlar üretilmiştir. Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>/C/Grafen elektrotlar, 250 çevrim sonunda 548.5 mAh g<sup>-1</sup>'lik deşarj kapasitesi sunmaktadır. Karbon tabakası ve grafene dayalı bu eşsiz yapı, mekanik dayanıklılık ve elektriksel iletkenliği arttırmıştır. Son olarak yumurta sarısı kabuk yapısının grafen katmanları arasında homojen dağılımı, Li iyonlarının difüzyon kinetiğini geliştirmiştir.

#### Kaynakça

- [1] Arunachalam VS, Fleischer EL. The Global energy landscape and materials innovation. *Hardnessing Materials for Energy* 2008;33:264-288.
- [2] Collins R, Ginley D, Green MA. *Solar Energy Conversion Toward 1 Terawatt*. *Hardnessing*

Materials for Energy 2008;33:355-364.

[3] Holdren JP. Energy and sustainability. *Science* 2007;315:737.

[4] Gushee DE, Lee BS. Electricity storage: The Achilles' heel of renewable energy. *Chemical Engineering Progress* 2008;104:29-32.

[5] Scrosati B, Garche J. Lithium batteries: Status, prospects and future. *Journal of Power Sources* 2010;195:2419-2430.

[6] Tarascon JM, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature* 2001; 414:359–367.

[7] Ke FS, Mishra K, Jamison L, Peng XX., Ma SG, Huang L, Sun SG, Zhou XD. Tailoring nanostructures in micrometer size germanium particles to improve their performance as an anode for lithium ion batteries. *Chemical Communications* 2014;50:3713-3715.

[8] Wang CS, Appleby AJ, Little FE. Electrochemical study on nano-Sn, Li<sub>4.4</sub>Sn and AlSi<sub>0.1</sub> powders used as secondary lithium battery anodes. *Journal of Power Sources* 2001;93:174–185.

[9] Park JW, Eom JY, Kwon HS. Fabrication of Sn–C composite electrodes by electrodeposition and their cycle performance for Li-ion batteries. *Electrochemistry Communications* 2009;11:596–598.

[10] Wang GX, Wang B, Wang XL, Park JS, Dou SX, Ahn H, Kim K. Sn/graphene nanocomposite with 3D architecture for enhanced reversible lithium storage in lithium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry* 2009;19:8378–8384.

[11] Huang B, Yang J, Li Y, Xiao S, Chen Q. Carbon encapsulated Sn-Co alloy: A stabilized tin-based material for sodium storage. *Materials Letters* 2018;210:321-324.

[12] Wan F, Lü HY, Zhang XH, Liu DH, Zhang JP, He X, Wu XL, The in-situ-prepared micro/nanocomposite composed of Sb and reduced graphene oxide as superior anode for sodium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds* 2016;672:72-78.

[13] Ni W, Wang Y, Xu R. Formation of Sn@ C Yolk–Shell Nanospheres and Core–Sheath Nanowires for Highly Reversible Lithium Storage. *Particle&Particle Systems Characterization* 2013;30:873-880.

[14] Lv W, Li Z, Deng Y, Yang QH, Kang F. Graphene-based materials for electrochemical energy storage devices: opportunities and challenges. *Energy Storage Materials* 2016;2:107-138.

[15] Kang TW, Lim HS, Park SJ, Sun YK, Suh KD. Fabrication of flower-like tin/carbon composite microspheres as long-lasting anode materials for lithium ion batteries. *Materials Chemistry and Physics* 2017;185:6-13.



[16] Liu J, Kopold P, Wu C, Aken PAV, Maier J, Yu Y. Uniform yolk–shell Sn<sub>4</sub>P<sub>3</sub>@C nanospheres as high-capacity and cycle-stable anode materials for sodium-ion batteries. *Energy & Environmental Science* 2015;12:3531-3538.

# SEPETLİ PLATFORMLARDA YAPISAL VE DİNAMİK TASARIMIN GELİŞTİRİLMESİ VE HAREKETLİ MOMENT DENGELEME SİSTEMİNİN MAKİNE YANAL ÇALIŞMA KAPASİTESİNE ETKİSİ

<sup>1</sup>Muammer Tanrıverdi ve <sup>2</sup> Mehmet Çalışkan

<sup>1</sup>Otomotiv Mühendisliği Bölümü, Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Türkiye

<sup>2</sup>Makine Mühendisliği Bölümü, Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Türkiye

## Özet:

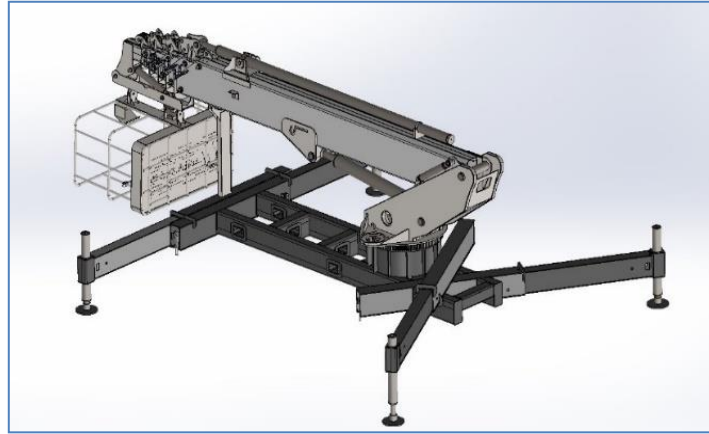
Bu çalışmada, sepetli bir platformun yapısal dinamik analizi gerçekleştirilmiş ve platform ağırlık dağılımı, kule arkasına uygulanacak kütle ile yapısal standartları karşılayacak şekilde yeniden düzenlenmiştir. Analizler katı modelleme, sonlu elemanlar ve analitik metotlar ile gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar matematiksel teknikler ve mevcut üretilen model kullanılarak doğrulanmıştır. Yapısal ve dinamik analizler neticesinde yapı üzerinde geliştirilebilecek makine bölümleri belirlenmiştir. Ek olarak kule arkasına yerleştirilecek dengeleyici ağırlığın makine üzerindeki etkisi belirlenmiştir. Yeni yapılanmış yapı üzerinde yapılan tüm hesaplamalar ile yapı dinamik olarak tekrar gözden geçirilmiştir ve makine dinamik parametreleri üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Dinamik Analiz, Yapısal Analiz, Mekanik, Sepetli Platform

## 1. Giriş

Günümüzde makineleşme sektöründe hızla adından söz ettirmeye başlayan sepetli Platformlar insanların ulaşamayacağı yüksekliklere ulaşmasını sağlamak için tasarlanmış iş makineleri olarak hizmet vermektedirler. Daha öncesinde mobil vinçler üzerine yerleştirilen ataşmanlar sayesinde yürütülen bu görevin kanunen yasaklanmasından sonra sepetli platformların kullanılması zorunlu olmuştur ve bu makinelerinin üretimini arttırmıştır. Üretim amacı olarak başlarda meyve ağaçlarına ulaşmak için tasarlanmış makaslı platformlar daha sonrasında yüksek metrajlara ihtiyaç duyulduğunda sepetli platformlar halini almıştır. Sepetli platformların yaygınlaşması ile kullanım alanları da genişlemiştir. Günümüzde aktif olarak yüksek binaların dış yüzeylerinin temizliğinde, çatı sistemlerinin kurulmasında, elektrik direklerinin bağlantılarının yapılmasında, yüksek binaların su boruları tamiratı ve itfaiye araçlarında yangın söndürme uygulamaları gibi birçok alana hizmet vermektedir. Sepetli platformlar; konstrüksiyonları gereği eklemlili, makaslı, kırmalı ve teleskopik gibi çeşitlere sahiptir.

Sektörde hızla yer edinmeye başlamış olan bu sepetli platformlar, arzulanan yüksekliğe kullanıcının güvenle ulaşmasını sağlamanın yanı sıra bu makinelerin maliyetinin de dar piyasa koşullarında tatmin edebilir seviyelerde kalmasını zorlamaktadır. Ülkemiz sınırları içerisinde sepetli platform imalatı yapan irili ufaklı sayılı firma bulunmaktadır. Fakat uluslararası piyasanın genişlemesi ile birlikte ithal ürünlerin de ülkemize girmesiyle yerli sepetli platform üreticilerinin üzerindeki baskı hızla artmaktadır.



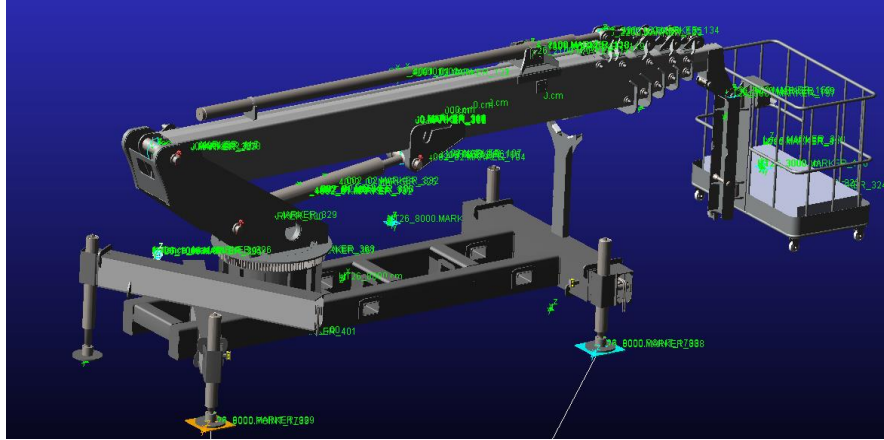
Şekil 1. Hidrolik teleskobik sepetli platform genel yapısı

## 2. Sepetli Platformların Kullanımı ve Literatürdeki Geliştirme Yöntemleri

Sepetli platformlar genel anlamda taşıyıcı araç, şasi, kule, bomlar ve sepet bölümlerinden oluşur. İmalatı gerçekleştirilen günümüz makinelerinde şekil 1`de çalışması incelenen ve asıl hedef olan 26 metre yüksekliğe ulaşabilmektedir. Fakat çoğunlukla hasara uğramış sepetli platformların yatay eksende sınırlandırılmış mesafenin daha da üzerine çıkılması zorlanarak kalıcı hasarlara sebep olmaktadır. Kullanıcılar öncelikle ihtiyaç duyduğu makineyi seçerken metrajına, yanal uzama miktarına ve toplam ağırlığına bakmaktadır. Burada makinenin yanal uzama kapasitesini

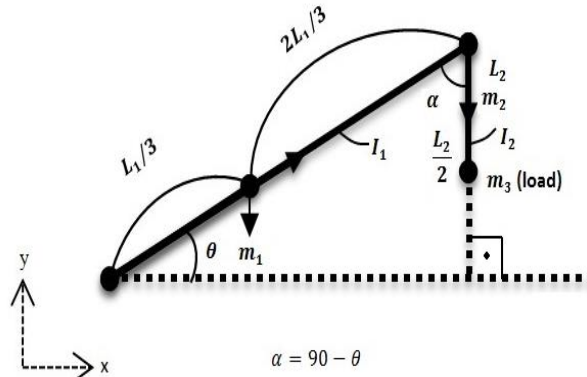
sınırlayan parametreler ayak basma devrilme momenti noktaları ve buna karşı yük olarak davranan taşıyıcı araç ağırlığı ile platform şasi ve kule ağırlıkları bulunmaktadır. Üretilen makine toplam ağırlığı altındaki aracın özelliklerini belirlemektedir. Taşıyıcı araçların taşıma kapasitesindeki sınır bu araçların toplam makine maliyetine de doğrudan etki etmektedir. Seçilecek taşıyıcı aracın ağırlık kapasitesinin artması, bu aracın maliyetinin doğrudan artması buna bağlı olarak da mobil olarak kullanılmakta olan bu sepetli platformların yol masraflarını da arttırmaktadır. Genel olarak makinenin maliyetini tasarımın kendisi ve bu tasarıma uygun seçilmiş olan taşıyıcı araçlar belirlemektedir.

Sepetli platform imalat sektöründe imalatçılar genellikle emniyetten ödün vermemek üzere özellikle bomlar üzerinde yapılabilecek iyileştirmelere kapalı bir çizgi ile yaklaşmaktadır. Buna karşın yüksek mukavemetli çelik sacların işlenebilirliği ve bükülebilirlik kabiliyetinin artması ve bununla birlikte yüksek akma dayanımlı sert malzemelerin kırılma seviyesinin bomlar için uygun seviyelerde olmasından sonra düşük ağırlıklı bomların ve bununla birlikte daha efektif makinelerin üretilmesine olanak sağlamıştır. Makinenin bütünü makineyi oluşturan temel elemanlardan olduğu ve bunların her birinin gelişmeye ve geliştirilmeye açık olması gerektiği uluslararası düzeyde söz sahibi imalatçılar arasına girebilmek için önemli bir unsur olduğu aşikârdır. Bununla birlikte uluslararası düzeyde yapılmış çalışmalarda makinelerin özellikle yapısal dayanımları incelenmiş ve buna bağlı olarak yapısal dayanım üzerinde iyileştirmeler yapılmıştır.[5] Yapılan bazı çalışmalarda ise dinamik modelleme ile doğrudan elde edilmiş yatak yüklerinin makine üzerindeki etkileri incelenerek yapının gelişimi gözlenmiştir.[11] Edinilmiş tecrübeler ve çalışmalara nazaran gelişmiş çoklu cisim dinamik modelleme olanağı ile elde edilen gerçekçi modellemeler ve bu modeller ışığında elde edilebilecek EN280[8] normunda belirtilen uygulanması gereken rüzgar, el vb. yüklerin yanı sıra yapının tüm davranışlarının incelenmesine olanak sağlayacaktır. Bu yapılan çalışmada makinenin çalışma kapasitesi ve bu kapasitenin geliştirilmesi, geliştirilme öneri ve yolları bu önerilerin etkileri detaylı bir şekilde incelenmiştir.



Şekil 2. MSc Adams dinamik sistem modelleme ortamında constrain tanımlanması

### 3. Hidrolik Teleskobik Sepetli Platform Yapısının Matematiksel Modellenmesi



Şekil 3 Teleskobik sepetli platform matematiksel model şeması

Not:  $L_1$  uzayabilir boom uzunluğudur.

### Genelleştirilmiş Koordinatlar ( $\theta, L_1$ )

$$L = KE - PE$$

$$L = T - V$$

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T}{\partial \dot{\theta}} \right) - \frac{\partial V}{\partial \theta} = m_3 * g$$

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T}{\partial \dot{L}_1} \right) - \frac{\partial V}{\partial L_1} = m_3 * g$$

### Koordinatlar:

$$x = L_1 * \cos(\theta)$$

$$y = L_1 * \sin(\theta)$$

$$\triangleright T - V = m_3 * g$$

$$T = \left\{ \frac{1}{2} * m_1 * (\dot{x}^2 + \dot{y}^2) + \frac{1}{2} * I_1 * \dot{\theta}^2 + \frac{1}{2} * m_1 * \dot{L}_1^2 + \frac{1}{2} * m_2 * \dot{y}^2 + \frac{1}{2} * m_3 * \dot{y}^2 + \frac{1}{2} * I_2 * \dot{y}^2 \right\}$$

$$V = \left\{ m_1 * g * \frac{L_1}{3} * \sin(\theta) + m_2 * g * (L_1 * \sin(\theta) - L_2) + m_3 * g * (L_1 * \sin(\theta) - L_2) \right\}$$

"  $\theta$  " için;

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T}{\partial \dot{\theta}} \right) - \frac{\partial V}{\partial \theta} = m_3 * g$$

$$\rightarrow \left\{ I_1 * \ddot{\theta} - (m_1 * g * \frac{L_1}{3} * \cos(\theta) + m_2 * g * L_1 * \cos(\theta) + m_3 * g * \sin(\theta)) \right\} = m_3 * g$$

" L<sub>1</sub>" için;

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T}{\partial \dot{L}_1} \right) - \frac{\partial V}{\partial L_1} = m_3 * g$$

$$\rightarrow \left\{ m_1 * \ddot{L}_1 - (m_1 * g * \sin(\theta) + m_2 * g * \sin(\theta) + m_3 * g * \sin(\theta)) \right\} = m_3 * g$$

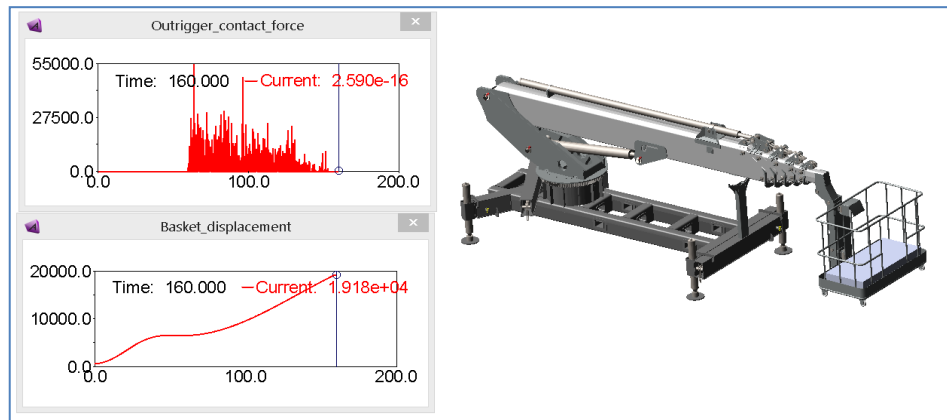
**Sistemin Matematiksel Denklemi:**

$$I_1 * \ddot{\theta} - g * \cos(\theta) \left\{ \frac{L_1}{3} * m_1 + m_2 * L_2 + m_3 * L_1 \right\} = m_3 * g$$

$$m_1 * \ddot{L}_1 - g * \sin(\theta) \left\{ \frac{1}{3} * m_1 - m_2 - m_3 \right\} = m_3 * g$$

#### 4. Sepetli Platform Yapısal ve Dinamik Analiz Sürecinin Geliştirilmesi

Makine çalışma sisteminin ve davranışının daha iyi incelenebilmesi, araştırılabilmesi için MSc Adams® ticari yazılımı üzerinde öncelikli olarak dinamik modelin oluşturulması sağlanmıştır. Bu oluşturulan dinamik modelde kullanılmakta olan bağlantı elemanları rigid olarak modellenmiştir. Sepet dengeleme sistemi üzerinde kullanılmakta olan pistonların modellenmesi yerine, sepet üzerine yerleştirilmiş sepet dönme eksenini sınırlayacak basit bağlantı elemanları kullanılmıştır. Böylece oluşturulan dinamik model sayesinde makinenin yanıl uzama kapasitesi dinamik olarak hesaplanmıştır. (Şekil 3)



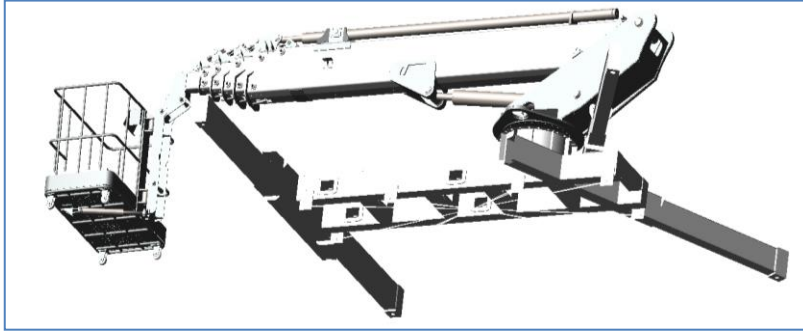
**Şekil 3. MSc Adams dinamik sistem modelleme ortamında sepetin yanıl uzama kapasitesinin hesaplanması**

Oluşturulan dinamik model üzerinde ayaklar devrilme merkezleri olarak değerlendirilmiş olup, bu noktalara “contact force” tanımlamaları yapılmıştır. Bu tanımlamalar neticesinde makine bünyesinde bulunan devrilmeye karşı ağırlık olarak kullanılan yapıların devrilme sınırını geçmesi neticesinde ayaklar üzerinde oluşturulan temas kuvveti değeri sıfırın altına düşecektir. Bu sonuçla Şekil 3 de görülüşü üzere 160 sn. de ayak üzerinde bulunan contact force değeri sıfıra yaklaşmış olup, bu değerin karşılığında ise makine yanal uzama kapasitesi 19,1 metre olarak hesaplanmıştır. Bu değeri makinenin statik dengede olduğu değerdir. Buna göre makinenin statik olarak da emniyette çalışabilmesi için bu değeri 1,2 emniyet katsayısına göre tekrar hesaplanır ve buna göre makine yanal kapasitesi 15,9 metre olarak hesaplanır.

Dinamik modelin oluşturulması sırasında 250 kg sepet yükü ve 2780 kg taşıyıcı araç yükü model üzerinde tanımlanmıştır. Taşıyıcı araç yükü makine ile araç arasındaki bağlantı noktasına ve aracın ağırlık merkezine göre point mass olarak tanımlanmış ve yapı üzerine uygun bağlantı elemanı ile bağlanmıştır.

Oluşturulan bu dinamik modelde makine elemanlarının bütünü rigid elemanlardan oluştuğu kabul edilmiştir. Yanal uzama kapasitesini sınırlayan diğeri bir öncelik olan bomların mukavemeti bu rigid analiz sürecinde göz ardı edilmiştir.

Buna göre dinamik olarak incelenmiş makine maksimum çalışma kapasitesi göz önünde bulundurularak her bir yapı birimi ayrı ayrı incelenmesi koşuluyla geliştirilebilecek alanların tespiti yapılmıştır. Bu tespit sırasında makine üzerinde bulunan bom, kule ve şasi yapıları detaylı yapısal ve dinamik analizlere tabi tutularak yapısal yönleri ile birlikte üretim yönünden de en efektif imalatta en hızlı uygulanabilecek yöntem belirlenmiştir.

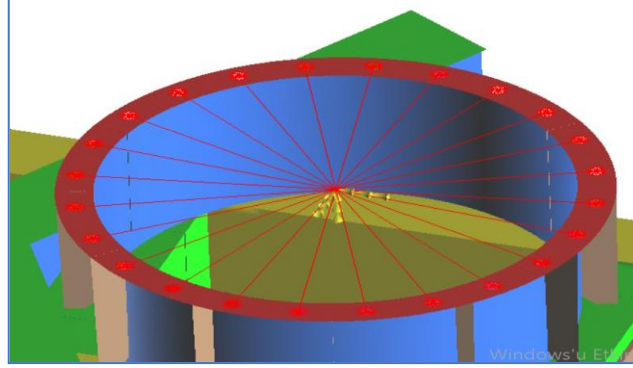


**Şekil 4. MSc Adams dinamik sistem modelleme ortamında taşıyıcı araç ağırlığının şasi üzerinde point mass olarak tanımlanması ve yük aktarım noktalarının RBE2 iki boyutlu bağlantı elemanları ile oluşturulması**

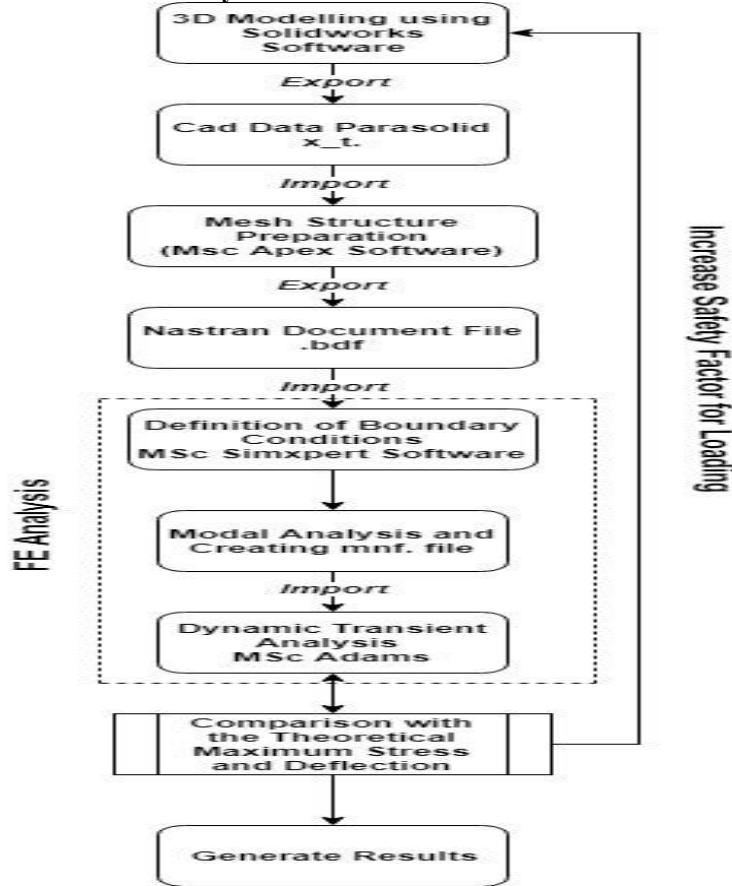
Makine iskeletini oluşturan elemanların hemen hemen hepsinin sac elemanlardan oluşması nedeniyle, şase modelinin FEM geometrisini elde etme hususunda mid-surface özelliğini kullanılmıştır. FEM geometrisi oluşturma aşaması sırasında MSc Apex® ticari yazılımı ile tüm yapı detaylı bir şekilde modellenmesi sağlanmış, kaynaklı bölgeler gerçeğe uygun yeni eleman ağları oluşturularak tekrar düzenlenmiş ve şase-arac bağlantı plakaları makine şasesi üzerine kaynaklı olacak şekilde modellenmiştir (Şekil 5).

Yapısal analiz sürecine geçilmeden önce hazırlanmış mesh elemanlarının MSc Adams®

ortamında kullanılabilmesi için, MSc Simxpert® yazılım üzerinde yük aktarım noktalarının hazırlanması ve buna uygun RBE2(rigid bağlantı elemanı) ile ortak bir düğüm noktasının oluşturulması, malzeme tanımı ve oluşturulan modelin modal analizinin yapılması ile mnf. dosyası çıktısı elde edilmesi sağlanmıştır. (Şekil 4) Yapı üzerinde kullanılan malzeme olarak Steel tanımlaması yapılmış olup akma dayanımı olarak St52 çelik bilgileri göz önünde bulundurulmuştur. (353 MPa)



Şekil 5. Kule dönüş merkezi yataklamasının şasi FEM modeli üzerinde RBE2 eleman ağırları ile tek bir düğüm noktası üzerinde tanımlanması ve ASET yük aktarım noktası olarak düzenlenmesi





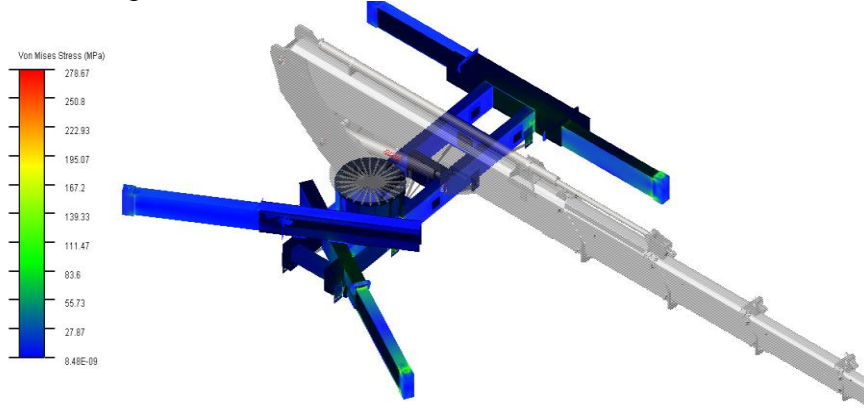
## Şekil 6. Yapısal optimizasyon ve geliştirme sürecinde analiz işlem basamakları

Elde edilen model ışığında daha önceden hazırlanmış dinamik model üzerine yerleştirilen flexible şasi modeli, MSc Adams® üzerinde tekrar çözdürülerek yapı üzerindeki maksimum çalışma gerilmesine bağlı olarak, yapının malzeme akma değeri ve emniyet katsayısı da göz önünde bulundurulurak makinenin yanıl çalışma sınırı tespit edilmiştir.

Yapısal dinamik olarak oluşturulmuş bu modelde (Şekil 7) makine şasi dayanımı, kullanılan malzeme ve baz alınan emniyet katsayı değerine göre makinenin çalışma sınırı tespit edilmiştir. Oluşturulan dinamik esnek modellemeye sahip modelde, tüm yapı ağırlıkları ve ataletsel davranışları ile birlikte taşıyıcı araç ağırlığı mass point olarak tanımlanmıştır. Burada taşıyıcı araç ağırlığının dağılımı ve daha gerçekçi yük dağılımları için şase üzerinde kaynaklı bağlantı plakaları kullanılmış ve bu bağlantıları RBE2 elemanlar ile tek bir düğüm noktası etrafında toplanılması sağlanmıştır.

Yapı çeliği mekanik özellikleri:

Young Modulus: 210000 MPa  
Poisson's Ratio: 0,3  
Density: 7,85e-6 kg/mm<sup>3</sup>



Şekil 7. Sepetli platform şasisi dinamik analiz yük dağılımı

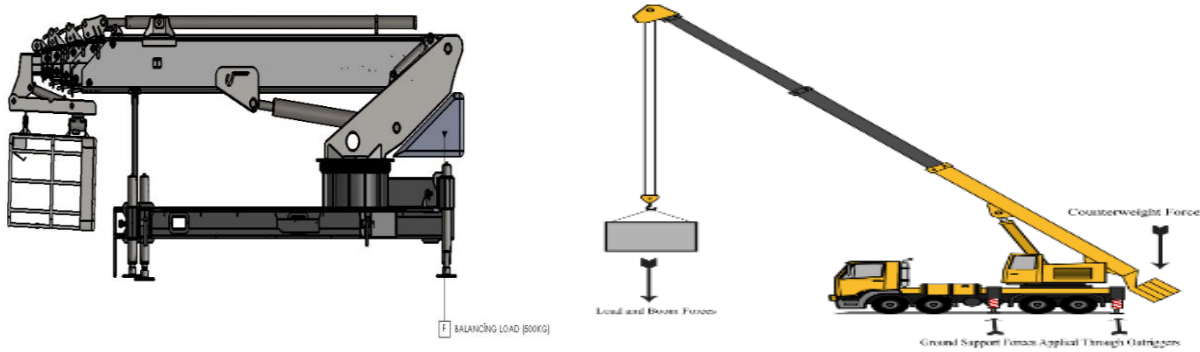
## 5. Sonuçlar

Makinenin geliştirilmesi sürecinde, üretim basamakları incelenen tasarım ve aşamasındaki sınırlamaları keşfedilen sepetli platform yapısı üzerindeki geliştirilmeye açık en etkin ve efektif uygulanabilir çözüm değerlendirilmiştir. Burada makinenin imalat ve tasarım aşamasında boyutlarını doğrudan etkileyen ana unsur olan çalışma yüksekliği ve buna bağlı olarak kullanılan bom ebatları makinenin boyut çizgilerini belirlemektedir. Buna göre, yapı üzerinde geliştirilebilecek en etkin yerin şasi olduğu tespit edilmiştir. Görüldüğü üzere, makine çalışma esnasında oluşan en kritik pozisyonlara göre makine şasisinin üzerinde sadece belirli bölgelerde gerilme yığılımları gözlemlenmektedir. (Şekil 7)

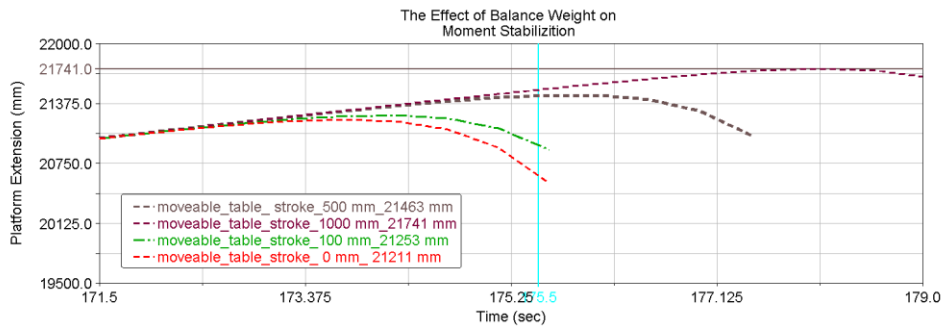


**Şekil 8. Kule arkasında dengeleyici yük kullanılması makine yanal uzama kapasitesine etkisi**

Yapılan bu çalışmada referans alınan HT26 makinesinin yanıl çalışma kapasitesi 15,9 m iken  $20,5 \times 1,2 = 17,08$  m olacak şekilde geliştirildiği gözlemlenmiştir. (Şekil 8) 1125 mm kule dönüş merkezinde uzağa point mass uygulanarak hazırlanmış bu model, şasi yapısı üzerindeki yük dağılımları göz önünde bulundurularak şasi üzerinden elde edilebilecek ağırlık kazancınının 500 kg olması kabul edilerek hesaplanmıştır. Buna göre bu dengeleyici yük olarak kullanılan kütle, hidrolik tabanlı hareketli tabla ile moment kolu mesafeleri arttırılarak daha verimli yanıl uzama mesafeleri kazanılabileceği belirlenmiştir. (Şekil 9)



**Şekil 9. Teleskobik sepetli platform üzerinde dengeleyici ağırlık uygulaması**



**Şekil 10. Farklı hareketli tabla kol mesafelerinin yanıl uzama kapasitesine etkisi**

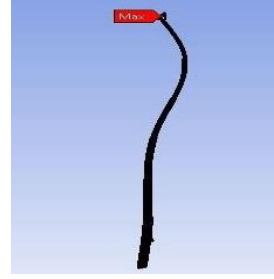
Burada geliştirilen model neticesinde yanıl devrilme momenti üzerindeki iyileştirmeler ile makinenin yanıl kapasitesi arttırılmıştır. Fakat makine tasarımı ve geliştirilmesi sürecinde şasi yapısal optimizasyonu ve dengeleyici ağırlık uygulamaları ile takribi aynı toplam makine

ağırlığında daha fazla yanal kapasiteye sahip makine hedefine ulaşılabilmektedir. Bunun yanı sıra ikinci bir yöntem olarak ise yanal kapasite sınırı artmış makine yerine yine aynı eski yanal uzama kapasitesine sahip fakat bom ebatları daha da küçültülmüş bir makine de tercih edilebilir. Bu durum ise bizi hem arzu edilen uzama mesafesi hem de makine toplam ağırlığı üzerindeki yapısal optimizasyonuna sürüklemektedir. (Şekil 10)

Sepetli platformunun gelişim sürecinde yapılan araştırmalarda, bomların genel yapısı ve davranışları [4] ile ilgili araştırmaların yanı sıra, bu çalışmanın amacı makinenin genel yapısı üzerinde daha uygun makine parçalarının geliştirilmesini ve uygulanabilirliğini geliştirmektir. Burada elde edilen nihai modelin modal analizi sonucunda doğal frekansları elde edilmiştir.

Elde edilen doğal frekanslar 12 ve 15,6 Hz olarak ölçülmüştür. Bu değerler 720 – 940 rpm dönüş hızlarına eşdeğer olup, sepetli platform altında bulunan taşıyıcı aracın rölanti devrinin kontrolü hakkında detaylı bilgi verecektir. Burada teleskobik bomların tümünün açık olduğu bir analiz göz önünde bulundurularak elde edilmiş bu sonuçlar (Şekil 11), bomların her bir ayrı açma veya toplama mesafesinde farklı doğal frekanslara sahip olacaktır. Bu doğal frekans değerleri ise bomlar toplandıkça artacaktır. Buna göre yapının rezonansa girme durumu elimine edilecektir.

Mode	Frequency [Hz]
1,	12,024
2,	15,647



Şekil 11 Boom yapısının doğal frekansları (Ansys)

Buna göre geliştirilecek yeni modelde, aynı boom ebatlarına sahip daha büyük yanal uzama kapasitesine sahip makineye dönüşümünün makinenin rezonans bölgesinden uzaklaşmasına herhangi bir katkısı olmadığını gözlemlemekteyiz. Fakat üzerinde çeşitli optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilerek optimum yanal uzama mesafesi, boom ebatları, makine toplam ağırlığı gibi parametrelerin geliştirilmesi ile makine hem altında kullanılmakta olan taşıyıcı aracın rölanti devrine müdahale edilmeden kullanılmasına olanak sağlayacak olup hem de optimum verimlilikte çalışmakta olan bir makine elde edilebilecektir.

Teknolojinin ve imalat olanaklarının gelişmesi ile sektörde daha gelişkin makinelerin imal edilebilmesi ve bu imalat sürecinde bilgisayar destekli tasarımların katkısı ile çok daha verimli makinelerin üretilebileceğinin yolu açılmıştır.

## Referanslar

- [1] Hu H, Li E, Zhao X, Liang Z and Yu W. “Modeling and Simulation of Folding-Boom Aerial Platform Vehicle Based on the Flexible Multi-Body Dynamics” International

- Conference on Intelligent Control and Information Processing, Dalian, China, 798-802, 13-15 August 2010
- [2] Mehmet Sezer, Mete Kalyoncu, “Araçüstü Hidrolik İş Platformlarının Sepet Denge Kontrolü” ISSN: 2147-9364 11.06.2014
  - [3] Ren G.Dong “ An Investigation on the Dynamic Stability of Scissor Lift” USA, 2012
  - [4] Adil Yücel, Alaeddin Arpacı, Istanbul Technical University, “Analytical and Experimental Vibration Analysis of Telescopic Platforms” DOI: 10.15632/jtam-pl.54.1.41
  - [5] Karahan M. 2007, Design and finite element analysis of two levels telescopic crane, Master`s Thesis, Atatürk University, Erzurum, Turkey
  - [6] Marjamaki H., Makinen J., 2006, Modelling a Telescopic boom – the 3D case: Part II, Computers & Structures, 84, 29, 2001-2015
  - [7] Trabka A., 2014, Dynamics of telescopic cranes with flexible structural components, International Journal of Mechanical Sciences, 88, 162-174
  - [8] EN 280. Mobile Elevating Work Platforms – Design Calculations – Stability Criteria – Construction – Safety – Examinations and Tests. European Committee for Standardization, 2009.

# 6061 AL ALAŞIMININ CNC FREZELEMEDE PROSES PARAMETRELERİNİN TAGUCHİ YÖNTEMİ İLE OPTİMİZASYONU

<sup>1</sup>Halil Özçelik ve <sup>2</sup>Mehmet Çalışkan

<sup>1</sup>Faculty of Engineering, Department of Manufacturing Engineering Sakarya University of Applied Sciences, Turkey

<sup>\*2</sup>Faculty of Engineering, Department of Mechanical Engineering Sakarya University of Applied Sciences, Turkey

## Özet:

Bu çalışmada, Al 6061 T651 alaşımının frezelemesi işleminde oluşan ortalama yüzey pürüzlülüğü için uygun kesme parametrelerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Deneyle, Taguchi L9 dikey dizininde 3 faktör ve 3 seviye kullanılarak yapılmıştır. Deneyle sonucunda elde edilen ortalama yüzey pürüzlülük (Ra) değerleri üzerinde kesme parametrelerinin önem seviyelerini belirlemek için varyans analizi (ANOVA) uygulanmıştır. Sinyal/Gürültü oranları kullanılarak elde edilen kontrol faktörlerinin optimum değerleri ortalama yüzey pürüzlülüğü için farklı seviyelerde bulunmuştur. Spindle hızı 4000 devir/dak, kesme derinliği 0,5 mm, devir ilerleme oranı 0,02 mm/diş parametreleri optimum yüzey pürüzlülüğünü veren kombinasyon olmuştur. ANOVA analizine göre yüzey pürüzlülüğünü etkileyen en önemli parametrenin %69 oranı ile devir ilerleme oranı olduğu belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Al 6061 Alaşımları, Taguchi Yöntemi, Frezeleme, ANOVA, Yüzey pürüzlülüğü, optimizasyon, Talaşlı imalat

## Abstract

In this study, it is aimed to determine the appropriate cutting parameters for the average surface roughness of the Al 6061 T651 alloy milling process. The experiments were performed using 3 factors and 3 levels in the Taguchi L9 vertical directory. Variance analysis (ANOVA) was applied to determine the significance levels of the cutting parameters on the mean surface roughness (Ra) values obtained as a result of the experiments. The optimum values of control factors using signal / noise ratios were found at different levels for the mean surface roughness. The spindle speed was 4000 rpm / min, the depth of cut was 0.5 mm, the rotation speed 0.02 mm / tooth, these parameters were the combination that gave the optimum surface roughness. According to ANOVA analysis, the most important parameter affecting the surface roughness was the transfer rate with 69%.

**Key Words:** Al 6061 Alloys, Taguchi Method, Milling, ANOVA, Surface Roughness, Optimization, Machining

## 1. Giriş

Ticari şirketlerin ya da bilim insanlarının yaptığı çalışmalarda ürün ömrünü ve verimini arttırmak amacıyla kaliteyi iyileştirmek istemektedirler. Bunu yaparken daha en başından müşteri talebi ve tasarım aşamasından başlayarak tüm işlem basamaklarında tek tek optimum şartları yakalama yoluna gitmektedirler. Hem maliyetlerde iyileşmeyi sağlayarak hem de ürünün ömrünü uzatacak çalışmalar yaparak rekabete ortak olma ya da akademik anlamda ilerleme çabasındadırlar.

A. Çakır ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada AA7075 ve AA 6013 malzemelere delik delme operasyonlarında kesme parametrelerinin incelenmesi konusunda çalışma yapmışlar ve parametrelerin işlem üzerinde ne kadar etkili olduğunu belirlemişlerdir. [1]

M. Yurdakul ve arkadaşları yaptıkları çalışmada honlamada yüzey pürüzlülük değerlerine etki eden parametrelerin etkinliklerini ve optimizasyonunu Taguchi yöntemi ile gerçekleştirmiş. MINITAB programından faydalanılarak hesaplamaları oluşturmuşlar ve yüzey kalitesine dayalı olarak en iyi parametreleri yakalayabilmişlerdir. [2]

H. Öktem ve arkadaşları Al 7075 T6 malzemesinin frezelenmesinde yüzey pürüzlülüğünü referans olarak L18 ortogonal Taguchi sisteminden faydalanmışlardır. Çalışmaların sonucunda en iyi yüzey pürüzlülüğünü veren işleme parametrelerini Sinyal/Gürültü oranı ile yakalayabilmişlerdir. ANOVA analizi ile de hangi parametrenin yüzey pürüzlülüğü için ne kadar etkin olduğunu saptamışlardır. [3]

Matematiksel alanda yapılan analiz çalışmaları deneyler ile gerçek ortamda desteklenerek ortaya somut iyileşme örnekleri çıkarmakta ve bu iyileşmeler endüstride kullanılmaktadır. Üretilen ürün kalitesinde ya da üretim proseslerinde gerçekleştirilmeye çalışılan bu iyileşmeler eldeki kaynakların en verimli şekilde kullanılmasını sağlamakta ve çıktı olarak alınan ürün ya da enerji maliyetlerini aşağı çekmektedir. Bu durum son kullanıcıya olumlu yansırken üretilen ürün kalitesinde de bir artış gözlemlenmektedir.

Optimizasyon çalışmalarında kullanılan bu analiz ve matematiksel yöntemler, deney tasarımlarının yapıldığı sektör, çalışma alanı ya da kullanım alanlarına bakılmaksızın her alanda istenilen deney tasarımlarına yanıt verebilmektedir. Kullanıcılara ya da araştırmacılara optimum ürün ya da üretim parametrelerine ulaşmak için doğru yönlendirebilmektedir.

## 2. Materyal ve Metod

### 2.1. Deney Tasarımı

Al 6061 T651 alüminyum alaşımının freze ile talaşlı işlenmesinde kullanılan işleme parametrelerinin optimizasyonunu Taguchi yaklaşımı ile optimize etmeyi amaçladık. Bu deney tasarım çalışmasında proses parametreleri değiştirilerek deneysel sonuçlar elde edilmeye çalışılmıştır. Çıkan sonuçlar Minitab 17 istatistik programını kullanarak S/G Sinyal/Gürültü yanıt tablosuna aktarılmıştır ve analiz edilmiştir.

Deney düzeneğinde kullandığımız malzeme ve ekipmanlar 1 adet DAHLIH DL-MCV1020BA 3 eksen CNC freze tezgâhı, 1 adet Karcan Digger 10 mm çapında kesici takım, 1 adet Al 6061 T651 30x200x400 mm ebatlarında plaka, 1 adet Mahr MarSurf PS1 yüzey pürüzlülük ölçüm cihazı şeklinde tanımlanabilir.

Tezgâh özellikleri ve sınırlarına göre deney tasarımında kullanılacak parametre tasarımlarına yön verilmiştir. Buna göre spindle, ilerleme hızları belirlenerek deneysel parametreler belirlenmiştir.

Alüminyum alaşımı olan Al 6061 T651 alaşımının malzeme kimyasal bileşimi oranları Tablo 1’de de gösterilmektedir.

Tablo 1 Al 6061 T651 alaşımının kimyasal bileşimi [4]

Fe	Si	Cr	Mn	Mg	Zn	Cu	Ti	Diğer	Al
0,5	0,6-1,0	0,1	0,2-0,8	0,8-1,2	0,25	0,6-1,1	0,1	0,15	Kalan

Malzeme mekanik ve fiziksel özellikleri ise aşağıdaki Tablo 2’de gösterilmektedir.

Tablo 2 Al 6061 T651 alaşımının mekanik ve fiziksel özellikleri [4]

Temper	Akma Mukavemeti (MPa)	Çekme Mukavemeti (MPa)	Uzama -50%	Sertlik (brinel)
-	min-max	min-max	min-max	min-max
0	103-228	55-124	26	30
T4	110-140	180-230	24	65
T6	240-270	260-310	20	95

Taguchi L9 Ortogonal Sistemi; Taguchi’nin 9 deney üzerinde 3 faktör ve 3 seviye orthogonal dizini

Tablo 3 Taguchi L9 P=3, L=3 Ortogonal Deney Sistemi Dizilimi

RUN	A	B	C	X
1	1	1	1	X <sub>1</sub>
2	1	2	2	X <sub>2</sub>
3	1	3	3	X <sub>3</sub>
4	2	1	2	X <sub>4</sub>
5	2	2	3	X <sub>5</sub>
6	2	3	1	X <sub>6</sub>
7	3	1	3	X <sub>7</sub>
8	3	2	1	X <sub>8</sub>
9	3	3	2	X <sub>9</sub>

Taguchi yöntemi için yapılacak çalışmada L9 ortogonal sistem kullanılmıştır. L9 ortogonal sistem Taguchi deney tasarımında aşağıdaki Tablo 3'teki gibidir. Deney tasarımın parametre kombinasyonları bu şekildedir. Çalışmada kullandığımız parametrelerin değerleri aşağıdaki Tablo 4'te verilmiştir.

Tablo 4 Taguchi yönteminde kullanılacak işleme parametreler ve seviyeleri

Seviyeler	Spindle Hızı devir/dak	Kesme derinliği mm	Devir ilerleme Oranı
			mm/diş
1	2000	0,3	0,02
2	3000	0,5	0,04
3	4000	0,7	0,06

## 2.2. Teori / Hesaplamalar

İşleme parametrelerinin ve seviyelerinin L9 ortogonal sistemde dizilimi yapılmıştır. Deneysel çalışmalar için kombinasyonlar hazır hale gelmiştir. Tablo 5'te de görüleceği gibi deney kombinasyonlar 9 ayrı deneysel çalışmayı işaret etmektedir. Akabinde Al 6061 T651 alaşımının üzerinde bu kombinasyonlara göre işleme deneyleri başlatılmıştır.

Taguchi, varyasyonu azaltmak amacıyla, deney tasarımında performans kriteri olarak kullanılmak üzere, sinyal/gürültü oranı olarak adlandırılan bir dizi istatistik geliştirmiştir. Taguchi, uygulamadaki problemleri, hedefin türüne göre üçe ayırmış ve her biri için farklı bir sinyal/gürültü oranı tanımlamıştır. Bizim kullanacağımız noktada En Küçük-En İyi değerini veren hesaplamalar kullanılacaktır. [5]

### *En Küçük & En İyi*

Bu tür problemlerde, kalite değişkeni Y'nin hedef değeri sıfırdır. Bu durumda sinyal/gürültü oranı şöyle tanımlanmaktadır [5]:

$$\frac{S}{G} \text{Oranı} = -10 \log \left( \sum \frac{Y^2}{n} \right) \quad (1)$$

Tablo 7'de verilen deneysel çalışmaların dağılımı S/G oranı hesaplamaları için Minitab 17 programında kullanılarak yanıt hesapları yapılmıştır. Yüzey pürüzlülüğü değeri en küçük olması istenildiğinden En Küçük- En İyi değer hesaplaması üzerine formüller kullanılarak çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Her bir deneyin 3 farklı bölgesinden alınan pürüzlülük ölçümlerinin ortalaması alınarak değerler oluşturulmuştur. Ölçüm değerlerinin birbirine yakın olması CNC freze tezgahının davranışlarının tutarlı olduğunu göstermektedir.



Tablo 5 Taguchinin L9 ortogonal sistemine yerleştirilmiş parametre kombinasyonları tablosu

Deney Numarası	Spindle Hızı devir/dak	Kesme derinliği mm	Devir ilerleme Oranı
			mm/diş
1	2000	0,3	0,02
2	2000	0,5	0,04
3	2000	0,7	0,06
4	3000	0,3	0,04
5	3000	0,5	0,06
6	3000	0,7	0,02
7	4000	0,3	0,06
8	4000	0,5	0,02
9	4000	0,7	0,04

### 3. Deneysel Sonuçlar

#### 3.1. Taguchi Analizi

Pürüzlülük ölçümü için MarSurf PS1 marka pürüzlülük ölçüm cihazı kullanılmıştır. Cihazın kalibrasyonu en son Mayıs 2018 tarihinde gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmaların pürüzlülük sonuçları Tablo 6'da verilmiştir. Her bir deney için ortalama değerler hesaplanmış ve ortalama değerler üzerinden S/G oranına göre analiz yapılacaktır.

Tablo 6 Deney sonrası pürüzlülük ölçüm sonuçları  $\mu\text{m}$  cinsinden değerleri

Numaralar	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	Ortalama Pürüzlülük Değeri $\mu\text{m}$
Deneme 1	0,386	0,345	0,374	0,368
Deneme 2	0,533	0,529	0,497	0,520
Deneme 3	0,554	0,547	0,603	0,568
Deneme 4	0,461	0,482	0,473	0,467
Deneme 5	0,412	0,487	0,458	0,452
Deneme 6	0,431	0,403	0,355	0,396
Deneme 7	0,534	0,542	0,553	0,543
Deneme 8	0,295	0,311	0,302	0,303
Deneme 9	0,425	0,405	0,371	0,400

Tablo 7 Deney parametreleri ve yüzey pürüzlülük değeri ortalamaları tablosu Minitab 17 programında kullanılmak üzere hazırlanmıştır.

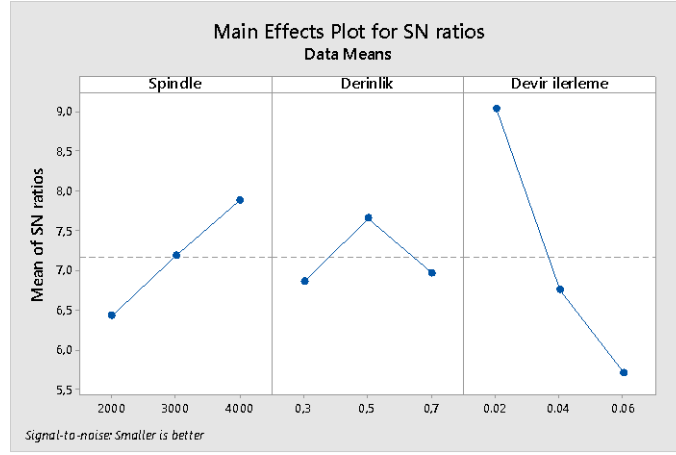
Deney Numarası	Spindle Hızı devir/dak	Kesme derinliği mm	Devir ilerleme Oranı	Ortalama Pürüzlülük
			mm/diş	Değeri $\mu\text{m}$
1	2000	0,3	0,02	0,368
2	2000	0,5	0,04	0,520
3	2000	0,7	0,06	0,568
4	3000	0,3	0,04	0,467
5	3000	0,5	0,06	0,452
6	3000	0,7	0,02	0,396
7	4000	0,3	0,06	0,543
8	4000	0,5	0,02	0,303
9	4000	0,7	0,04	0,400

Yapılan Taguchi L9 ortogonal sistem analizinde Sinyal/Gürültü oranı Tablo 8’de verilmiştir. Bu oran bizim sistemimizin analizi sonucu bize verilen yanıt olarak karşımıza çıkmaktadır. En küçük-en iyi prensibine göre hareket edilen bu çalışmada S/G oranı her bir deneyin yanıtını göstermektedir.

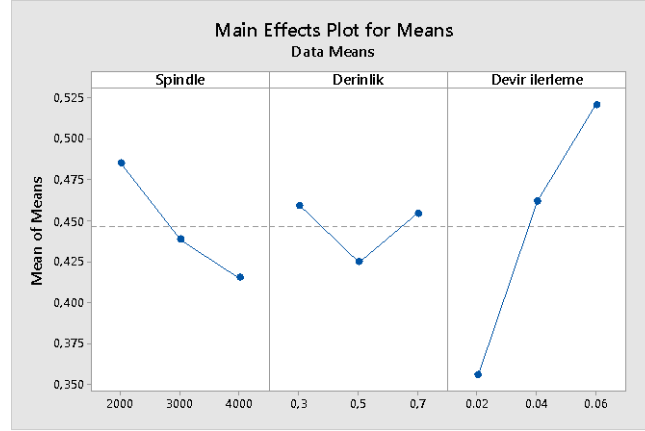
Tablo 8 L9 Ortogonal Taguchi analizi sonrası S/G Oranı yanıt değerleri

Spindle	Derinlik	Devir ilerleme	Ortalama Değer	S/G Oranı
2000	0,3	0.02	0,368	8,675
2000	0,5	0.04	0,520	5,686
2000	0,7	0.06	0,568	4,913
3000	0,3	0.04	0,467	6,614
3000	0,5	0.06	0,452	6,891
3000	0,7	0.02	0,396	8,039
4000	0,3	0.06	0,543	5,304
4000	0,5	0.02	0,303	10,381
4000	0,7	0.04	0,400	7,952

Ortaya çıkan bu tabloyu yorumlayan çalışmalarda işleme parametrelerinin durumları ile Şekil 1. ve Şekil 2. de şu şekilde karşılaşmaktayız;



Şekil 1. Parametre Değerlerinin S/G Oranı Yanıtının Grafiği



Şekil 2. S/G Oranı Anlam ve Yüzey Pürüzlülük Değerlendirme Grafiği

Tablo 9. S/G yanıtlarında en yüksek orana sahip olan seviyeler

Level	Spindle Hızı	Kesme Derinliği	Devir İlerleme
1	6,425	6,864	<b>9,032</b>
2	7,181	<b>7,652</b>	6,750
3	<b>7,879</b>	6,968	5,703
Delta	1,4540	0,788	3,329
Rank	3	2	1

Yüzey pürüzlülüğü için kontrol faktörü optimal seviyeleri Tablo 9. ve Tablo 10.'te koyu renk ile gösterilmiştir.

Tablo 10 S/G oranlarına bağlı anlam tablosunda minimum yüzey pürüzlülüğü seviyelerine işaret eden seviyeler gösterilmiştir.

Level	Spindle Hızı	Kesme Derinliği	Devir İlerleme
1	0,4853	0,4594	<b>0,356</b>
2	0,4386	<b>0,4249</b>	0,462
3	<b>0,4153</b>	0,4549	0,521
Delta	0,0700	0,0346	0,165
Rank	3	2	1

Bu durumda karşımıza çıkan sonuçları değerlendirdiğimizde A3B2C1 parametrelerine bağlı olan 8. deney kombinasyonunun optimum şartları bize sağladığı görülmüştür.

Denklem 2 ve denklem 3'te verilen hesaplamalarda anlam tablolarındaki seviyelerin maksimum değerlerine göre teorik olarak olması gereken optimum pürüzlülük ve S/G oranları hesaplanmıştır. Bu hesaplamaların sonuçlarında da görüleceği üzere 8. kombinasyon sonuçlarına en yakın değerleri bize teorik olarak vermiştir.

Teorik hesap denklemleri [3];

$$R_a = SH_3 + KD_2 + D\dot{I}_1 - 2x(ORT) \quad (2)$$

$$R_a = 0,4153 + 0,4249 + 0,356 - 2 \cdot (0,446) = \mathbf{0,304 \mu m}$$

$$\frac{S}{G} = SH_3 + KD_2 + D\dot{I}_1 - 2x(ORT) \quad (3)$$

$$S/G = 7,879 + 7,652 + 9,032 - 2 \cdot (7,161) = \mathbf{10,241 dB}$$

### 3.2. Anova Analizi

Tablo 11 ANOVA Analizi sonrası parametrelerin sisteme etki yüzdeleri

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value	Etki Oranı %
Spindle Hızı devir/dak	2	3,174	1,587	0,92	0,521	12,64
Kesme derinliği mm	2	1,100	0,550	0,32	0,758	4,38
Devir ilerleme Oranı mm/diş	2	17,384	8,692	5,04	0,166	69,24
Error	2	3,448	1,724			13,74
Total	8	25,106				100

Yaptığımız çalışmalarda kullanılan parametrelerin deney üzerinde ne kadar etkisi olduğunu araştırmak adına varyans analizi olan ANOVA analizini kullanarak sonuçlar elde etmeye çalıştık.

Hesaplamalarımız sonucunda ulaştığımız nümerik veriler parametrelerin sisteme etkisini yüzde olarak vermektedir.

Toplam %100 olarak aldığımız sistemin tasarımı %95 güven üzerine kurulmuştur. Bu noktada devir ilerleme oranı (mm/diş) %69 ile en büyük etkiyi sisteme verirken, %12,64 seviyesindeki etkiyi spindle hızı veriyor bunu kesme derinliği %4,38 etki ile takip etmektedir. Sistemin genel olarak hata seviyesi %13,74 oranında kalmıştır.

## **Tartışma**

Minitab17 istatistik programı yardımı ile Sinyal/Gürültü oranı analizleri sonrası hangi parametrelerin sisteme ne kadar etki ettiğini araştırmak amacı ile ANOVA analizi gerçekleştirilmiş ve sonuçlar derlenmiştir.

A3B2C1 kombinasyonu olan sekizinci deney düzeneğinin bu nümerik verilere bağlı olarak matematiksel yaklaşımı temel alındığında meydana gelmesi öngörülen pürüzlülük ve S/G oranı değerlerinin teorik değerlerine ulaşmaya çalıştık. Aldığımız S/G oranlarına ve pürüzlülük deneysel sonuçlarını kullanarak yapılan hesaplamaların deneysel sonuçlara çok yakın olduğunu gördük. Bu durum Taguchi ve ANOVA analizlerini yaptığımız deneyin doğruluğunu göstermiştir.

## **Sonuçlar**

Taguchi'nin deney tasarım sistemini kullanarak yaptığımız deneyde karşımıza çıkan sonuçlar bize açıkça göstermektedir ki;

A1-6061 alaşımının frezelenmesinde kullanılan parametreleri optimizasyonu bu yöntemle gerçekleştirilebilmektedir. Kullanılan 3 farklı spindle hızı, 3 farklı kesme derinliği ve 3 farklı devir ilerleme oranı kullanılmıştır. Taguchi L9 ortogonal dizini yardımı ile 9 farklı kombinasyon oluşturulmuştur. Bu kombinasyonlar ile frezeleme işlemi gerçekleştirilmiştir. 3 faktör ve 3 seviye ile standart deney tasarımlarında 27 deney yapmak gerekirken Taguchi yöntemi ile optimum şartlara 9 deneyde ulaşılmıştır.

Taguchi'nin En küçük-En iyi yaklaşımı ile yüzey pürüzlülüğünün en küçük değerini yakalayacak parametreleri hesaplamayı amaçlayarak analizler gerçekleştirdik.

Yapılan analizler sonucunda A3B2C1 kombinasyonu yüzey pürüzlülüğü değerlerinde başarılı olmuş ve minimum yüzey pürüzlülüğüne ulaşabilmemiştir. Sisteme en yüksek oranda etki eden parametre devir ilerleme oranı (mm/diş) %69 ile etkiyi sisteme verirken, %12,64 seviyesindeki etkiyi spindle hızı (rpm) ikinci sırada yer almıştır. En az etki değerini kesme derinliği (mm) %4,38 ile tamamlamıştır.

Yaptığımız çalışmada tüm optimize edilmiş parametrelere 9 adet deney gerçekleştirilerek daha az kombinasyonda daha kısa sürede ve daha az maliyet ile ulaşılmıştır. Teorik çalışmaların ardından deneysel çalışmalara bakıldığında yapılan 8. deney kombinasyonunda çıkan sonuçların teorik hesaplamalar ile örtüştüğünü net bir şekilde gözlemlemekteyiz. Bu sonuçlar ele alındığında deneyimizin optimum değerler için teorik hesaplamaların deneysel sonuçlar ile birbirini doğruladığını söylemek mümkündür.

Al 6061 malzemesinin kullanımı göz önüne alındığında bu çalışmada frezeleme parametrelerinin Taguchi yöntemi kullanılarak optimize edildiği, bunun sonucunda yüzey pürüzlülüğünün net bir şekilde iyileştirilebildiği ortaya konmuştur. Taguchi yöntemi ile kurgulanan deney tasarım yöntemlerinin klasik deney tasarım yöntemlerinden üstünlüğü, 27 deney yerine 9 deney yapılarak parametreleri optimizasyonunun sağlanması ile gözler önüne serilmiştir.

## Kaynaklar

- [1] A. Çakır , M. Nalbant, A. Duran ve H. B. Ulaş, «AA 7075 ve AA 6013 Alüminyum Malzemelere Delik Delme Operasyonu Sürecinde Kesme Parametrelerinin İncelenmesi,» 3. Ulusal Talaşlı İmalat Sempozyumu, pp. 9-18, 2012.
- [2] H. Öktem, T. Erzurumlu ve M. Çöl, «A study of the Taguchi optimization method for surface roughness in finish milling of mold surfaces,» Int J Adv Manuf Technol., no. 28, p. 694–700, 2006.
- [3] M. Yurdakul, S. Güneş ve Y. T. İç, «Honlama Prosesinde Yüzey Kalitesinin Taguchi Metodu ile İyileştirilmesi,» Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der., pp. Cilt 31, No 2, (347-360), 2016.
- [4] Seykoç, «Seykoç Alüminyum,» 2017. [Çevrimiçi]. Available: <http://seykoc.com.tr/icerik/6061?dil=tr>.
- [5] M. Şirvancı, Kalite İçin Deney Tasarımı, Taguchi Yaklaşımı, İstanbul: Literatür Yayıncılık, 1997.
- [6] MINITAB, «Gettin started with MINITAB17,» 2014. [Çevrimiçi]. Available: [https://www.minitab.com/uploadedFiles/Documents/getting-started/Minitab17\\_GettingStarted-en.pdf](https://www.minitab.com/uploadedFiles/Documents/getting-started/Minitab17_GettingStarted-en.pdf). [%1 tarihinde erişilmiştir13 Mart 2019].

# KATI Lİ-O<sub>2</sub> PİLLER İÇİN PVDF-HFP ESASLI JEL POLİMER ELEKTROLİTLERİN LİTFSİ TUZ KATKISI İLE GELİŞTİRİLMESİ

Mustafa Çelik and Tuğrul Çetinkaya\*

Sakarya University Research, Development and Application Center (SARGEM), Esentepe Campus, 54187 Sakarya, Turkey

## Özet

Yüksek teorik spesifik enerji sağlayan şarj edilebilir lityum- oksijen (Li-O<sub>2</sub>) pilleri, en umut verici enerji depolama sistemlerinden biri olarak kabul edilmektedir. Uçucu, yanıcı, sızıntı yapan sıvı elektrolitlerin jel polimer elektrolitler (GPE'ler) ile değiştirilmesi genellikle sorunların çözülmesinde etkili bir yaklaşım olarak kabul edilir. Polimer elektrolit için en önemli matrislerden biri olan polivinilidenklorid-heksafloropropilen (PVDF-HFP), yüksek çözünürlüklü, düşük kristallikli, iyi elektrokimyasal ve mekanik özellikleriyle Li-O<sub>2</sub> bataryalarına başarıyla uygulanmıştır. Bu çalışmada, PVDF-HFP kopolimeri içerisine LiTFSİ tuzu farklı mol oranlarında ilave edilerek molar değişimin elektrokimyasal performansa etkisi incelenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** PVDF-HFP, LiTFSİ, Jel polimer elektrolit, Li-O<sub>2</sub> batarya

## Abstract

Rechargeable lithium - oxygen (Li-O<sub>2</sub>) batteries, which provide a remarkable theoretical specific energy, have been recognized as one of the most promising energy storage systems. Replacing volatile, flammable, leaking liquid electrolytes with gel polymer electrolytes (GPEs) is generally considered an effective approach to solving problems. Polyvinylidenechloride-hexafluoropropylene (PVDF-HFP), one of the most important matrices for polymer electrolyte, has been successfully applied to the Li-O<sub>2</sub> battery, which utilizes high resolution, low crystallinity, good electrochemical and mechanical properties. In this study, gel polymer electrolytes were produced by changing molar ratio of LiTFSİ salt into PVDF-HFP copolymer.

**Key words:** PVDF-HFP, LiTFSİ, Gel polymer electrolyte, Li-O<sub>2</sub> battery

## 1. Giriş

Lityum hava pillerinde elektrolitlerin geliştirilmesi son zamanlarda üzerinde yoğun bir şekilde çalışılan konulardan biri olmuştur [1]. En yüksek verimler susuz elektrolitlerden elde edilmiştir. Buna ek olarak, yüksek kapasite, yüksek çevrim ömrü, yüksek yapısal kararlılık gibi özellikleriyle tetraetilen glikol dimetileter (TEGDME) lityum hava pillerinde kullanılan en önemli solventlerden biri olmuştur. Her ne kadar bu solvent yüksek elektrokimyasal kararlılık gösteriyor olsa da katotta lityum hava pillerinin deşarjı sırasında karakteristik ürünü olan,  $\text{Li}_2\text{O}_2$  ve  $\text{LiO}_2$  oluşması sonucu şarj potansiyelinin artmasıyla kararsız hale gelmekte ve çözünmektedir. Çözünen elektrolit ise daha sonra bu tuzlar ile birlikte geri dönüşümsüz deşarj ürünleri oluşturarak, katot gözeneklerini tıkamakta ve pili çalışamaz hale getirmektedir. Bu şekilde, hücre içerisinde gerçekleşen sınırlamalar göz önüne alındığında elektroliti ve dolayısıyla pilin kapasite / çevrim verimini kısıtlayan problemlerin üstesinden gelinmeye çalışılmaktadır [2,3].

Bu çalışmada lityum hava pillerinde kullanılan tetraetilen glikol dimetileter (TEGDME) esaslı solvent ve lityum tuzu olan (LiTFSI) ile oluşan elektrolitler üretilmiştir. Üretilen sıvı elektrolitler, Poli (viniliden florid- ko -hexafluoropropylene) (PVDF- HFP) içerisine eklenerek polimer jel elektrolit üretilmiştir. Oluşturulan polimer elektrolit ile katot gözeneklerinin tıkanması,  $\text{Li}_2\text{O}_2$  ve  $\text{LiO}_2$  ürünleri oluşması sonucu meydana gelen kararsızlığın önlenmesi hedeflenmektedir.

## 2. Malzemeler Ve Yöntem

Çalışmada polimer külçe olarak kullanılan; Poli (viniliden florid- ko -hexafluoropropylene) (PVDF HFP,  $M_w = 4 \times 10^5$  g mol<sup>-1</sup>, Aldrich) kullanılmadan önce 12 saat boyunca 50 ° C'de vakumlu bir fırın içinde kurutulmuştur. Solvent olarak kullanılan N, N-Dimethylacetamide (%99,9, Aldrich) ve Aseton (%99,9, Alfa Aesar) herhangi bir işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır. Lityum tuzu olan; Lityum bis (triflorometansülfonil) imid (LiTFSI) ise %99 saflığa sahiptir ve bir argon atmosferi altında muhafaza edilmiştir.

Sıvı elektrolitler LiTFSI, tuzu kullanılarak TEGDME içerisinde 1, 1.5, 2 molar şeklinde literatürde kullanılan metotlar kullanılarak hazırlanmıştır. Jel polimer elektrolit üretiminde ilk olarak PVDF-HFP kopolimerinden %16'lık bir çözelti elde etmek için aseton ve N, N-Dimethylasetamid (ağırlıkça 7: 3 oranında) karıştırılmıştır. [4]. Karıştırılan solventlerin içerisine polimer külçe olan PVDF-HFP eklenerek, manyetik karıştırıcıda yaklaşık 350 rpm'de polimer külçelerin çözünmesi sağlanmıştır. Sonrasında karışım içerisine polimer külçe, sıvı elektrolit oranı ağırlıkça 8:2, 8:1, 16:1 oranlarında ilave edilmiştir. Elde edilen polimer-sıvı elektrolit karışımı bir film kaplama cihazı olan doctor blade'de kaplanarak jel polimer elektrolit elde edilmiştir. Polimer elektrolit bir gün açık atmosferde kurutularak asetonun uzaklaştırılması sağlanmıştır. Sonrasında 12 saat vakum fırınında 50 °C'de kurutularak içerisinde bulunan nem uzaklaştırılmıştır. Polimer elektrolitler cam altlık üzerine homojen şekilde sıvandıktan sonra içinde bulunan asetonun uçması ile Ø 18 mm'lik kayış zımbası veya dairesel kesici ile swagelog hücrelerinin içine girecek şekil ve boyuta getirilmiştir.

### 2.3.Karakterizasyon Teknikleri



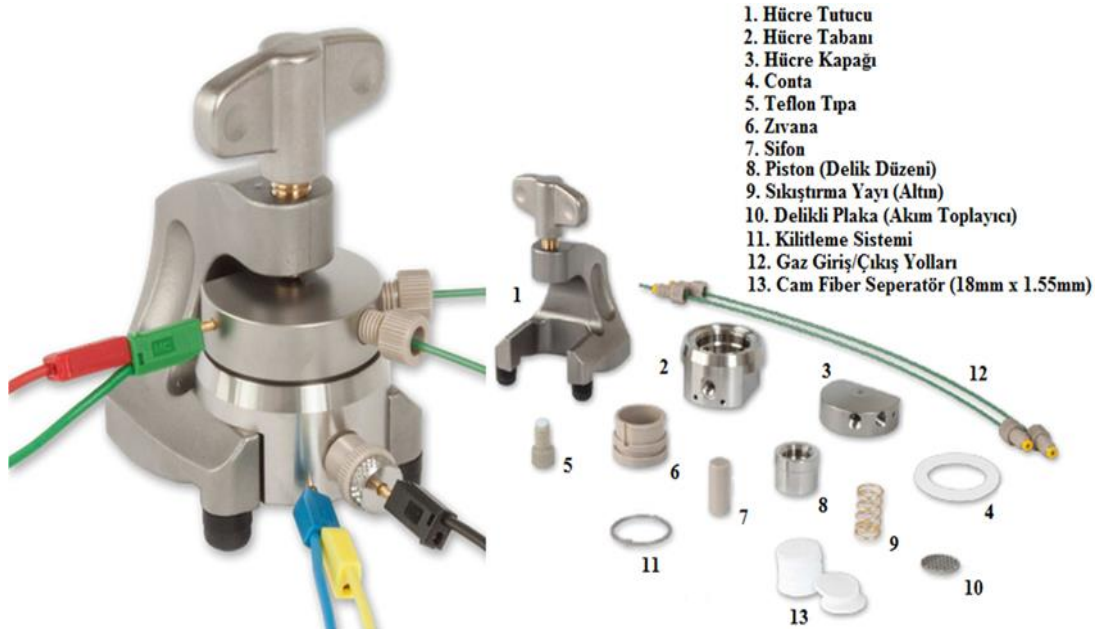
### 2.3.1. Fiziksel Karakterizasyon

Jel polimer elektrolitin tane morfolojisi Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM) ile, faz analizi X-ışınları kırınımı (XRD) ile incelenmiştir.

### 2.3.2. Elektrokimyasal Karakterizasyon

Üretilen elektrolitlerin elektrokimyasal performanslarını ölçmek amacıyla Şekil 1’te gösterilen (Standart Swagelok ECC-Air) test hücresi glovebox içerisinde argon atmosferi altında birleştirilmiştir. 18mm çapında bir lityum folyo anot olarak kullanılmıştır. Ticari olarak kullanılan (SIGRACET 24BC, SGL Carbon Inc.) hava geçirimli gaz difüzyon tabakası (GDL), aynı yöntem kullanılarak 18mm çapında kesilmiş ve katot malzemesi olarak kullanılmıştır.

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi yardımıyla, elektrokimyasal hücrelerin kompleks empedanslarını, AC frekansın geniş bir aralığında ölçebiliriz. Bu çalışmada PVDF-HFP bazlı jel polimer elektrolitlerinin empedans testleri Gamry Reference 1000 Potentiostat/Galvanostat cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1 EL-Cell GmbH pil test hücresi ve bileşenleri

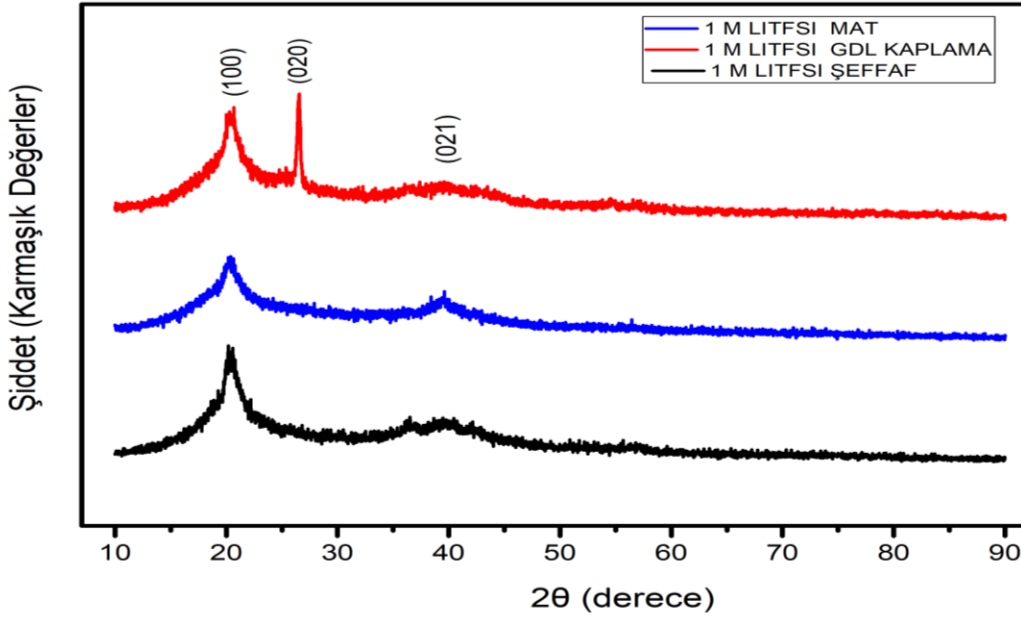
Üretilen jel polimer elektrolitin, iyonik iletkenliği Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) ile belirlenmiştir. EIS ölçümleri 10 mV AC potansiyelde, 0.01 Hz – 1000 kHz frekans aralığında gerçekleştirilmiştir.

Galvanostatik çevrim testinde bir hücre, alt ve üst voltaj limitleri arasında (sabit akımda) galvanostatik olarak şarj ve deşarj edilmektedir. Alt ve üst voltaj limitleri lityum ile alaşımlanma

esnasında elektrot malzemeleri ve onların ürünlerinin Gibbs serbest enerjisi ile belirlenmektedir. Üretilen jel polimer elektrolitlerin pil çevrim / kapasite kararlılığını incelemek amacıyla galvanostatik olarak şarj ve deşarj testi gerçekleştirilmiştir. Test Gamry Reference 1000 Potentiostat/Galvanostat cihazında 2-4.5 V aralığında 0.1 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda 10 saat limiti olarak gerçekleştirilmiştir.

### 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Polimer elektrolit kullanılarak hazırlanan pil hücrelerinin elektrokimyasal test öncesi ve sonrasında GDL katot yüzeyine kaplı polimer jel elektrolitten elde edilen XRD analiz sonuçları Şekil 2’de gösterilmiştir. XRD sonuçlarındaki bu gürültü piklerinin sebebi, amorf yapıdaki jel polimer elektrolitin varlığıyla açıklanabilir [5]. PVDF-HFP kopolimeri yarı kristalin bir formda  $2\theta=18.4$ , 20 ve 38 değerlerinde (1 0 0) ve (0 2 1) düzlemlerinde pik oluşturmaktadır [6]. PVDF-HFP,  $2\theta = 18.4$  derecede bulunan ana pikin şiddeti azalmış ve düşük miktarda kayma gözlemlenmiştir. Bu durum jel polimer elektrolitin, PVDF-HFP ye göre daha amorf yapıda olduğuna işaret etmektedir.

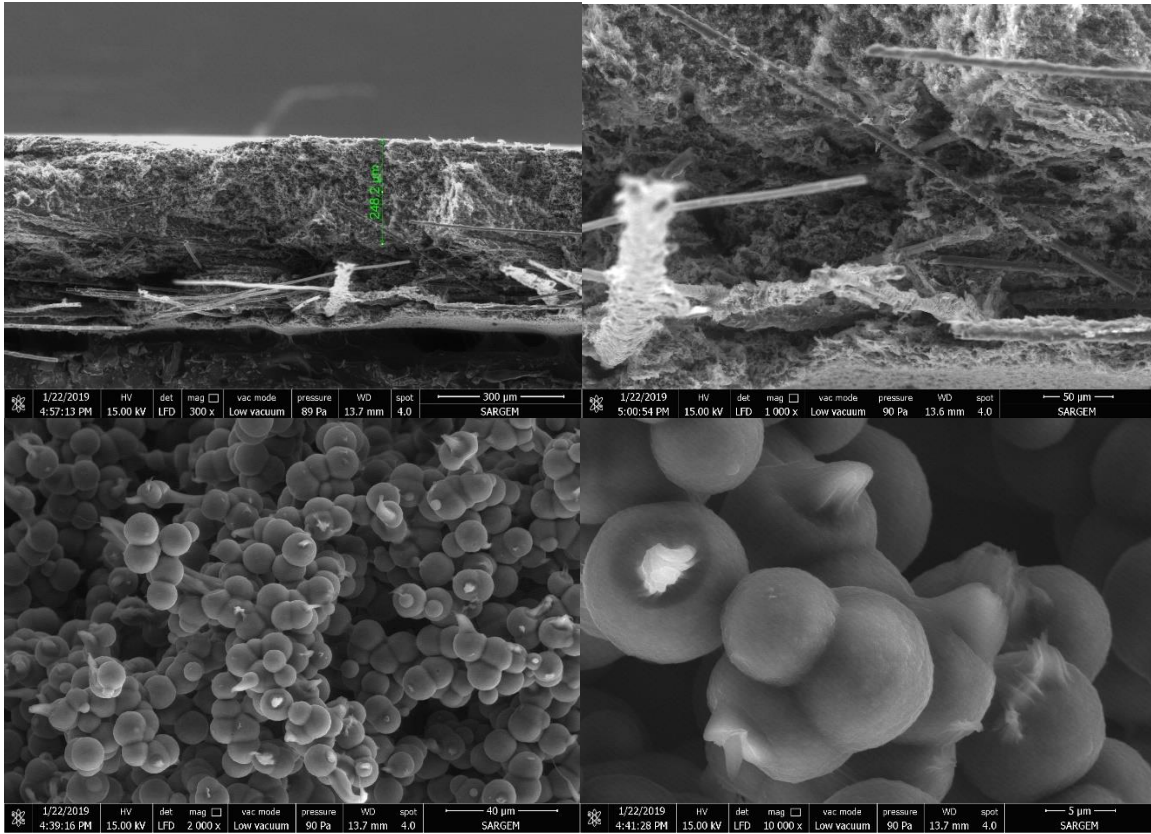


Şekil 2 1 molar LiTFSİ tuzu ilave edilerek hazırlanan polimer jel elektrolitlerin XRD sonuçları

1 molar LiTFSI tuzu ilave edilerek hazırlanan polimer jel elektrolitlerden fiziksel görünüş olarak 3 farklı üretim (şeffaf, mat GDL üzerine kaplı) gerçekleştirilmiştir. Şekil 2’te görüldüğü üzere GDL katot üzerine kaplanan 1mol LiTFSI tuzu içeren polimer jel elektrolitte (020) karbon düzlemi görülmektedir. Şeffaf ve mat görüntüsü olan numunelerde PVDF-HFP kopolimerine ait (100) ve (021) düzlemleri görülmektedir.

Elektrokimyasal testler sırasında GDL katot üzerinde oluşan geri dönüşümsüz  $\text{Li}_2\text{O}_2$ ,  $\text{LiO}_2$ ,  $\text{Li}_2(\text{CO}_3)$  gibi deşarj ürünleri boşluklu yapıyı tıkamakta ve oksijen akışını engelleyerek; katot yüzeyinde iletken olmayan bir film oluşturmuştur ve pilin çevrim ömrünü olumsuz yönde

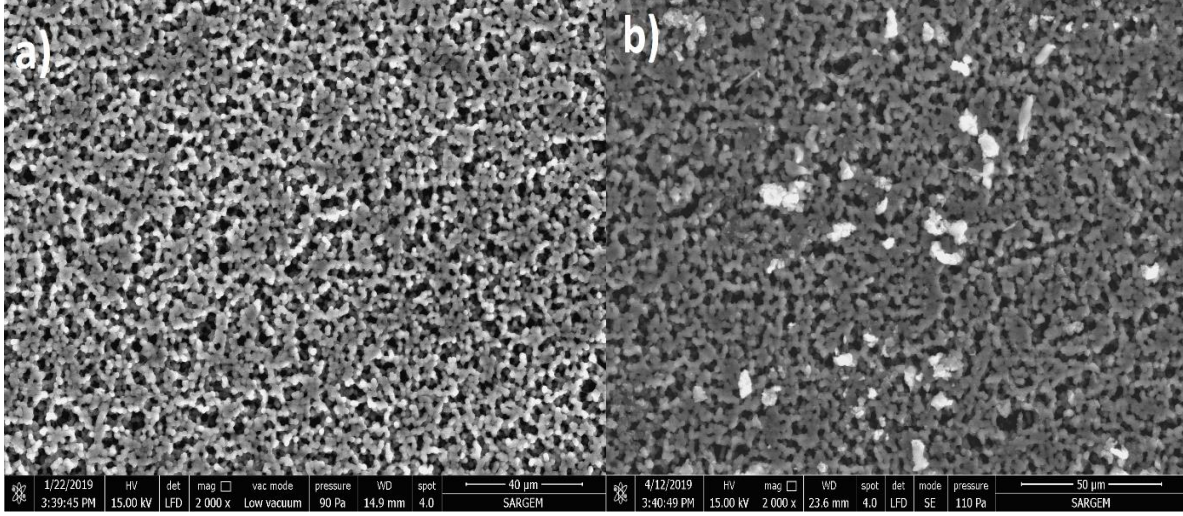
etkilemiştir. Yapılan çalışmalarda hazırlanan elektrolitlerden beklenen özellikler; anodun şiddetli korozyonunu önlemesi ve aynı zamanda oluşan bu ürünlerin çözünmesi ve pilin kararlılığını arttırmasıdır. Şekil 3’da GDL üzerine kaplanmış jel polimer elektrolitin yüzey ve kesit görüntüleri gösterilmektedir.



Şekil 3 GDL üzerine kaplanmış jel polimer elektrolitin kesit ve yüzey görüntüleri

Şekil 4’de çevrim öncesi ve 25 çevrim sonrasında GDL katot üzerine kaplanan polimer jel elektrolitin aktif yüzeyinden alınan FESEM görüntüleri yer almaktadır. Hava geçirimli GDL katot, kütle difüzyonu için uygun bir gözenekli yapıya sahiptir ve bu gözenekli yapı yüzey alanını arttırıp reaksiyona giren aktif madde miktarını yüksek tutmaktadır. GDL’in bu özelliği lityum hava pillerde kullanımında son derece yüksek güç yoğunluğunun sebebi olarak gösterilmektedir. Bu yüzden çevrim sonrasında gözenekli yapının üzerinde biriken yapılar, elektrot/hava ara yüzeyindeki oksijen difüzyonuna engel olmaktadır ve deşarj reaksiyonlarının yetersiz bir şekilde oluşmasına ortam hazırlamaktadır [7].

FESEM görüntüleri incelendiğinde, çevrim öncesi jel polimer elektrolitin aktif yüzeyinde rahat bir şekilde difüzyonun gerçekleşebileceği boşluklu bir yapı görülmektedir.



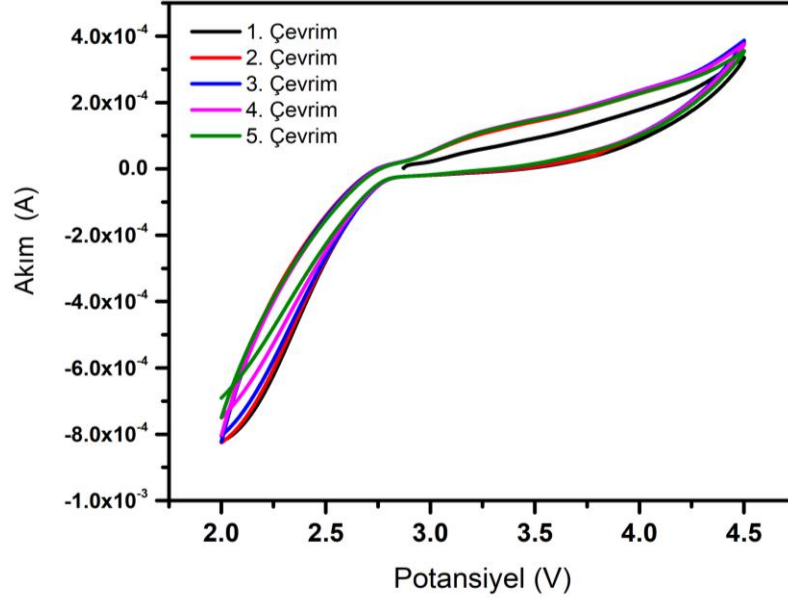
Şekil 4 a) Çevrim öncesi ve b) 25 çevrim sonrası GDL katot görüntüleri

1 molar LiTFSI katkılı polimer jel elektrolitin çevrim testi sonrası FESEM görüntülerinde boşluklarda iyon difüzyonunu engelleyecek etkiye sahip deşarj ürünlerinin biriktiği görülmektedir. Bu deşarj ürünleri lityumun parçalanmasından ve oksijen ile reaksiyona girmesinden kaynaklanan  $\text{Li}_2\text{O}_2$  ve  $\text{Li}_2\text{O}$  gibi lityum oksitlerdir. Marinaro ve arkadaşları tarafından [8],  $\text{Li}_2\text{O}_2$  partiküllerinin halkalı ve nodüler yapıda oluştuğu belirtilmiştir. Boşluklu yapının oksijen geçirimi zamanla engellenmiştir.

Başlangıçta bu yapı lityum anodun üzerine kaplanarak aşırı reaksiyonları engelleyerek dengesiz korozyonun önüne geçmektedir. Fakat ilerleyen çevrimlerde bu oluşum kapasitenin düşmesine ve pil performansının azalmasına sebep olmaktadır [9].

FESEM görüntüleri incelendiğinde mat olan yapının daha büyük tane ve daha fazla boşluk oranına sahip olduğu görülmektedir. Pil çevrim testleriyle uyuşan bu sonuçlar mat olan yapının gözeneklerinin daha büyük olması sebebi ile iyon difüzyonun daha kolay olduğunu ve dolayısıyla çevrim sonuçlarının daha iyi olmasını açıklamıştır. Şeffaf olanda tanelerin daha küçük olmasının sebebi olarak soğuk cam yüzeyine kaplanması olduğu düşünülmüştür. FESEM sonuçları bu yorumu desteklemiştir ve aynı büyütme oranında daha küçük taneler görülmüştür.

Çalışma kapsamında yapılan lityum hava pillerinin çevrimsel voltametri testi, lityum ile oksijen arasındaki indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının gerçekleştiği voltaj aralığını tespit etmek için uygulanmıştır. Şekil 5’de, 2 V–4,5 V aralığında  $0,499 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında uygulanan ve  $1.5 \text{ molar LiTFSI}$  elektrolitine ait beş çevrimlik CV eğrisi gösterilmektedir. Eğrilere bakıldığında GDL katot üzerindeki  $\text{O}_2$  redüksiyon reaksiyonu olan süper oksit oluşumları yaklaşık olarak 2,2 V – 2,7 V değer aralığında olduğu görülmektedir.



Şekil 5 1.5 molar LiTFSI elektrolitine ait beş çevrimlik CV eğrisi

Yapıda bulunan karbonat çözücüler zayıf kimyasal kararlılıkları sayesinde anodik reaksiyonların spesifik bir potansiyel değerinde oluşmasını engellemektedir. Bu durum, anodik reaksiyonların bir potansiyel aralığında meydana gelmesini sağlamaktadır. Bu sayede düşük kararlılık gösteren  $\text{Li}_2\text{O}$  oluşumları  $\text{Li}_2\text{O}_2$  içerisine disproporsiyonlaşma reaksiyonları sonucu ayrılmaktadır[10]. CV diyagramından elde edilen alaşımlama ve ayrışması reaksiyonlarına ait potansiyel değerleri, çalışma kapsamında kullanılmak üzere hazırlanan lityum hava pillerinin galvanostatik çevrim testleri sırasında voltaj ve reaksiyon aralıklarının belirlenmesine yardımcı olmuştur.

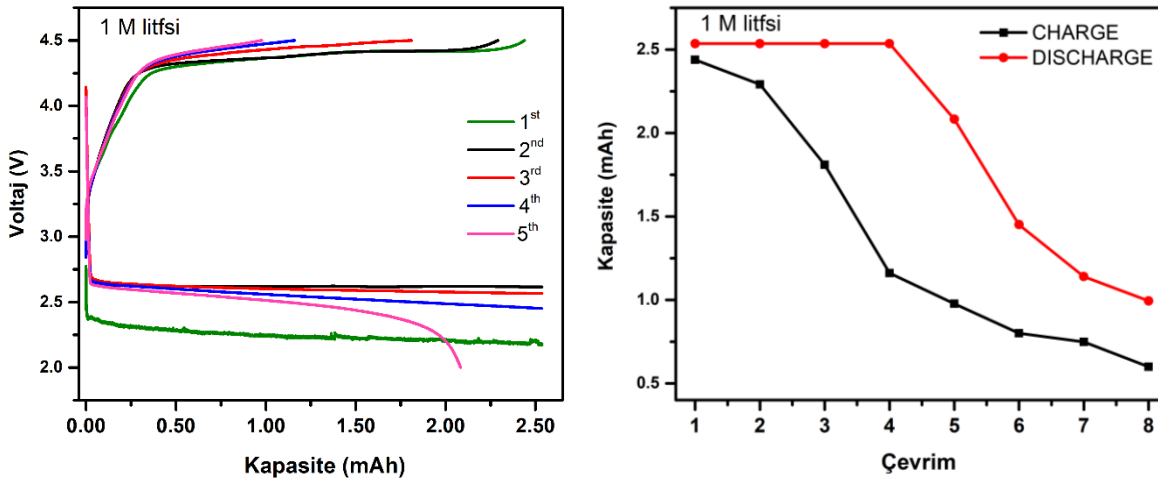
Elektrokimyasal empedans çalışmaları ile elektrolitte yapılan molarite değişimlerinin, elektrolitin direnci üzerindeki etkileri incelenmiştir. Nyquist eğrileri incelendiğinde, yüksek frekansta empedans spektrumları  $Z'$  yoluyla kesişerek yüksek frekans aralığında küçük yarım daire oluşturduğu görülmektedir. Yarım dairenin başlangıç noktası  $R_s$  değerini çapı ise  $R_{int}$  bölgesini temsil etmektedir ve ikinciden farklıdır, ikinci büyük yarım dairedeki bükülme daha belirgindir. Yüksekten orta frekans değerlerine doğru geçilirken, yarım dairenin çapı oldukça büyümektedir. Bu çapın büyüklüğü  $R_{ct}$ 'nin değerini vermektedir. Düşük frekanstaki difüzyon prosesleri doğrusal yüklemenin bir göstergesidir [10].

$$\sigma = \frac{d}{(SA) \times R} \quad (1)$$

Eşitlik 1'de  $\sigma$ ,  $d$ ,  $SA$  ve  $R$  ile sırasıyla iletkenlik (S/cm), pelet kalınlığı (cm), elektrot yüzey alanı ( $\text{cm}^2$ ) ve direnç (ohm) ifade edilmiştir. Direnç değeri empedans verisinde lineer eğrinin interpolasyonunda  $x$  eksinini kestiği değer ile belirlenmektedir. Üretimi sağlanan polimer jel elektrolit için iyonik iletkenlik değeri  $5.6 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$  olarak ölçülmüştür.

Hazırlanan polimer elektrolitlerin elektrokimyasal şarj/deşarj kararlılıkları karşılaştırılmak üzere CV analizinden alınan, değerlerden yola çıkılarak 2 V- 4,5 V voltaj aralığında 0,1 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda pil testlerine tabi tutulmuştur.

Şekil 6'da 1 molar LiTFSI tuzu ile hazırlanan jel polimer elektrolitin kapasite/voltaj ve kapasite/çevrim eğrileri gösterilmektedir. Pil testleri tamamen şarj ve tamamendeşarj şeklinde yapılmamıştır. 10 saat şarj 10 saatdeşarj şeklinde limitli olarak gerçekleştirilen pil testleri sonucunda, molaritenin çevrim ömrüne etkisi incelenmiştir. Sınırlandırılmış pil testlerinden alınan verilere göre Polimer elektrolit ile hazırlanan hücrenin şarj/deşarj eğrileri 2,7 V ile 4,4 V arasında 1,7 V'luk bir voltaj aralığında 10'ar saat boyunca devam etmiştir. Testlerin 10 saat ile sınırlandırıldığı düşünülürse ilk dört çevrimdedeşarjda kapasite kaybının olmadığı söylenebilmektedir. Ancak beşinci çevrimdedeşarj kapasitesi 2,15 mAh'e düşerken şarj kapasitesi 1,1 mAh'lere kadar düşmüştür. Bu şartlar altında 6. çevrim sonunda hücre 1,5 mAh'lik bir değerle %40 kapasite kaybına uğrayıp ileriki çevrimlerde hızlı bir şekilde düşüş göstermiştir. Kapasite voltaj eğrilerinde verilen kapasite değerlerinin, GDL katodun ağırlığıyla doğrudan bir ilişkisi yoktur. Bunun sebebi GDL üzerindeki aktif karbon miktarının net olarak bilinmemesidir [11].



Şekil 6 1 molar LiTFSI tuzu ile hazırlanan polimer elektrolitin kapasite/voltaj ve kapasite/çevrim eğrileri

#### 4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Çalışmasında lityum hava pillerin çevrim ömrünü arttırmak amacıyla TEGDME iyonik sıvısı içerisinde 1- 1.5 -2 mol LiTFSI tuzu çözülerek farklı sıvı elektrolitler hazırlanmıştır. Bu hazırlanan sıvı elektrolitler, polimer elektrolit üretiminde kullanılmıştır. Üretilen jel polimer elektrolitlerle elektrolit ve elektrot kararlılığı açısından olumlu etki yapması beklenilmiştir. Molar artışının performansı nasıl etkilediği karşılaştırılmıştır.

Başlangıç olarak CV eğrileri alınıp çalışma sırasında kullanılacak olan voltaj çalışma aralığı belirlenmiştir. Yapılan CV testleri sonucu pilin çalışma aralığı 2 V ve 4,5 V arası olduğu belirlenmiştir. Polimer külçeye ilave edilen katkı maddeleri, pilin Rct değerini yani şarj transfer direncini azaltarak iletkenliği arttırdığını ve bunun bir sonucu olarak elektrot elektrolit arasındaki reaksiyonları arttırdığı açık bir şekilde görülmüştür.

Polimere ilave edilen eklentilerin elektrolit/elektrot ara yüzey direnci açısından sonuçları, empedans çalışmaları sonrasında açığa çıkmıştır. Eşit koşullarda hazırlanan elektrolitlere, pil hücreleri hazırlanıp elektrokimyasal testler uygulanmış ve kimyasal kararlılıkları karşılaştırılmıştır. Çevrim testleri sonrası pil ömrünü etkileyen sebepler, FESEM ve XRD analizleri yapılarak tespit edilmiştir.

Lityum hava pillerin kararlılığını artırma adına tam şarj ve tam deşarj uygulaması yerine sınırlandırılmış (10 saat şarj 10 saat deşarj) bir uygulama lityumun aniden korozyona uğrayıp tükenmesini engellemiş ve pilin çevrim ömrünü arttırmıştır.

En iyi sonucun elde edildiği, 1.5 molar LiTFSI tuzu içeren jel polimer elektrolit ile hazırlanan pil hücresi 7 çevrim boyunca kapasite kaybı yaşamamıştır. Lityumun korozyonu engellenmiş olsa da polimer jel elektrolit lityum hava pillerin çevrim ömrünü sınırlandırmaktadır. Bu yüzden lityum tuzu ilavelerine ek olarak inorganik katkı malzemesi olan  $Al_2O_3$  ve  $SiO_2$  eklenebilir polimer zincirleri arasında iletim yolları oluşturularak elektrolit ile boşluklu katot arasındaki iyon difüzyonu arttırabilir. Üretilen bu kompozit polimer elektrolitler gelecekte kullanılacak olan elektrikli araçların bataryalarında kullanılmak üzere son derece güçlü bir aday olarak tavsiye edilmektedir. Ayrıca ilave edilecek olan bu nano boyuttaki  $Al_2O_3$  ve  $SiO_2$  seramik partikülleri kullanılması Polimer elektrolitlerin iletkenliğini iyileştirmek amacıyla öneri olarak sunulmaktadır.

Katot malzemesi olarak kullanılan GDL'in nano gözeneklere sahip olması ve geniş bir yüzey alanına sahip üstün bir özellik olarak gösterilse de elektrokimyasal testler sırasında gözeneklerin tıkanması dezavantaj olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu nedenle mikro gözeneklere sahip nikel köpük üzerine grafen,  $\alpha-MnO_2$  ve  $TiO_2$  esaslı kaplamaların yapılmasıyla oluşturulan katot malzemelerin kullanılması önerilmektedir. Bu sayede lityum hava pillerde hücrenin performansı önemli derecede artabileceği düşünülmektedir.

## *Kaynakça*

- [1] L. Leng, X. Zeng, P. Chen, T. Shu, H. Song, Z. Fu, H. Wang, S. Liao, A novel stability-enhanced lithium-oxygen battery with cellulose-based composite polymer gel as the electrolyte, *Electrochim. Acta.* 176 (2015) 1108–1115. doi:10.1016/j.electacta.2015.07.111.
- [2] H.G. Jung, J. Hassoun, J.B. Park, Y.K. Sun, B. Scrosati, An improved high-performance lithium-air battery, *Nat. Chem.* (2012). doi:10.1038/nchem.1376.
- [3] M. Balaish, A. Kraysberg, Y. Ein-Eli, A critical review on lithium-air battery electrolytes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2014). doi:10.1039/c3cp54165g.
- [4] 3. Deformable and flexible electrospun nanofiber.pdf, (n.d.).
- [5] A. Manuel Stephan, K.S. Nahm, Review on composite polymer electrolytes for lithium batteries, *Polymer (Guildf)*. (2006). doi:10.1016/j.polymer.2006.05.069.
- [6] D. Saikia, A. Kumar, Ionic conduction in P(VDF-HFP)/PVDF-(PC + DEC)-LiClO<sub>4</sub> polymer gel electrolytes, *Electrochim. Acta.* (2004). doi:10.1016/j.electacta.2004.01.029.
- [7] C. Santoro, A. Agrios, U. Pasaogullari, B. Li, Effects of gas diffusion layer (GDL) and micro porous layer (MPL) on cathode performance in microbial fuel cells (MFCs), *Int. J. Hydrogen Energy.* (2011). doi:10.1016/j.ijhydene.2011.07.030.
- [8] M. Marinaro, S.K. Eswara Moorthy, J. Bernhard, L. Jörissen, M. Wohlfahrt-Mehrens, U. Kaiser, Electrochemical and electron microscopic characterization of Super-P based cathodes for Li-O<sub>2</sub> batteries, *Beilstein J. Nanotechnol.* (2013). doi:10.3762/bjnano.4.74.
- [9] P.H. Chi, S.H. Chan, F.B. Weng, A. Su, P.C. Sui, N. Djilali, On the effects of non-uniform property distribution due to compression in the gas diffusion layer of a PEMFC, *Int. J. Hydrogen Energy.* (2010). doi:10.1016/j.ijhydene.2009.05.066.
- [10] R. Nelson, M.H. Weatherspoon, J. Gomez, E.E. Kalu, J.P. Zheng, Investigation of a Li-O<sub>2</sub> cell featuring a binder-free cathode via impedance spectroscopy and equivalent circuit model analysis, *Electrochem. Commun.* (2013). doi:10.1016/j.elecom.2013.04.021.
- [11] J. Zeng, J.R. Nair, C. Francia, S. Bodoardo, N. Penazzi, Aprotic Li-O<sub>2</sub> cells: Gas diffusion layer (GDL) as catalyst free cathode and tetraglyme/LiClO<sub>4</sub> as electrolyte, *Solid State Ionics.* (2014). doi:10.1016/j.ssi.2013.09.032.



# 6xxx SERISI ALÜMİNYUM ALAŞIMLARININ HOMOJENİZASYON İŞLEMLERİ, MİKROYAPIYA VE MEKANİK ÖZELLİKLERE ETKİSİ

\*<sup>1</sup>Miray Tekin, <sup>2</sup>Feyzanur Kabataş, <sup>3</sup>Hande Ter ve <sup>4</sup>Ramazan Yılmaz  
<sup>1</sup>Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi,  
Teknoloji Fakültesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği, Sakarya, Türkiye

## Özet

6000 serisi Al-Mg-Si alaşımlarına ekstrüzyon işlemi ve yaşlandırma ısıl işlemi uygulanabildiğinden birçok endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tür alaşımlar genellikle direk dökümle (DC) üretilip daha sonra ekstrüzyon ile şekillendirilmektedir. Ancak ekstrüzyon işleminin başarılı ve verimli uygulanabilmesi, ekstrüze edilen ürünün iç yapısının ve yüzeyinin hatasız ve pürüzsüz olması gerekmektedir. Bunların sağlanması için ekstrüzyon öncesinde uygulanan homojenizasyon tavlama sıcaklık ve sürelerinde yapılması ile döküm esnasında oluşan inklüzyon ve intermetaliklerin mikroyapıda homojen bir şekilde dağılması sağlanmaktadır.

Bu çalışmada 6000 serisi alüminyum alaşımlarına uygulanan homojenizasyon işlemi ve homojenizasyon sıcaklık ve sürelerinin malzemelerini mikroyapı, mekanik özellikleri literatür araştırılması ve değerlendirmesi yapılmıştır. Homojenizasyon sıcaklığı ve süresinin önemli olduğu ve bu işlem ile daha iyi mikroyapı ve mekanik özelliklerin elde edildiği vurgulanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Alüminyum alaşımları, homojenizasyon, mikroyapı, mekanik özellikler.

## Abstract

6000 series Al-Mg-Si alloys are used in many industrial applications as extrusion process and aging heat treatment can be applied. Such alloys are generally produced by direct casting (DC) and then shaped by extrusion. However, successful and efficient application of the extrusion process, the microstructure and surface of the extruded product must be accurate and smooth. In order to achieve these, homogenization annealing applied before extrusion is done at optimum temperature and durations, thus ensuring that the inclusions and intermetallics formed during the casting are distributed uniformly in the microstructure.

In this study, the homogenization process applied to 6000 series aluminum alloys and the homogenization temperature and time of the materials were investigated and evaluated using the literature available. It has been emphasized that homogenization temperature and duration are important and better microstructure and mechanical properties are obtained by this process.

**Key Words:** Aluminum alloys, homogenization, microstructure, mechanical properties alloys,

## 1. Giriş

Alüminyum-magnezyum-silisyum (Al-Mg-Si) alaşımları alüminyum ekstrüzyon endüstrisinde % 80'li oranlarda en sık kullanılan alaşımlardır ve 6000 serisi alüminyum alaşımlar olarak sınıflandırılmaktadırlar. Yaşlandırılabilir alüminyum alaşımlarından olan 6000 serisi alüminyum alaşımları iyi ekstrüzyon uygulanabilirliği, hafiflik, yüksek korozyon dayanımları, geri kazanım, kolay işlenebilirlik ve şekillendirilebilirlik, yüksek ısı ve elektrik iletkenliği, iyi kaynak edilebilme özellikleri ile bilinirler ve bu üstün özelliklerinden dolayı endüstrinin birçok alanında yaygın olarak kullanılmaktadır [1, 2].

Döküm süreçlerinin çok daha kolay olması, daha düşük sıcaklık ve enerjiye ihtiyaç göstermesi, yüksek yüzey kalitesi, boyutsal kararlılık bu alaşımların sahip olduğu diğer mükemmel özellikleri arasındadır. Bu alaşımlar genellikle direk soğutmalı (D.C) döküm yöntemiyle üretilmekte ve ekstrüzyon ile şekil değiştirilmektedir. Ekstrüzyon, silindir şeklindeki bir döküm biyetinin kovan içerisinde sıkıştırılarak bir kalıptan geçirilmesi suretiyle, kesit alanının daraltılmasını içeren bir metal şekillendirme işlemidir. Bu yöntemle, hem ekonomik hem de arzu edilen özelliklerde bir ürün üretilebilmesi için üretim parametreleri ile ürün özellikleri arasındaki ilişkilerin iyi bilinmesi gerekmektedir. Buna ilaveten, ekstrüzyon öncesinde ve sonrasında uygulanan mekanik, kimyasal vb gibi ısı işlemler ürün özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir [1-2-6]. Ekstrüzyon işlemi esnasında meydana gelen yüksek orandaki plastik şekil değiştirme sonucu alaşımda önemli derecede sıcaklık artışlarına neden olmaktadır. Sıcaklık artış değerleri malzemenin şekil değiştirme direnci, takoz sıcaklığı ve boyu, ekstrüzyon hızı ile oranı ve takım sıcaklıklarına bağlı olarak değişmektedir. Ekstrüzyon esnasında meydana gelen bu sıcaklık artışı 2XXX, 6XXXve 7XXX serisi gibi alüminyum alaşımlarından üretilen parçalarda yırtılmalara neden olduğu gibi aynı zamanda ürün yüzeyinde arzu edilmeyen iri taneli bir yapının oluşmasına neden olmaktadır [2-10-11]. Sıcaklık artışının kontrol edilebilmesi, ekstrüzyon işleminin başarılı ve verimli uygulanabilmesi ve üretilen ürünün hatasız ve kaliteli olabilmesi için ekstrüzyon öncesinde uygulanan ve malzemenin yüksek sıcaklık dayanım özelliklerini etkileyen homojenleştirme ve soğutma gibi işlemlerin optimum sıcaklık ve optimum sürelerde yapılması ile ekstrüzyon işlem parametrelerinin optimizasyonu gerekmektedir.

Optimum sıcaklık ve sürelerde yapılan homojenizasyon işlemi ile döküm esnasında oluşan inklüzyon ve intermetaliklerin mikroyapıda homojen bir şekilde dağılması, dendritik yapıdaki yoğunluk farklılıklarının giderilmesi, katılaşma sırasında oluşan kararsız fazların çözülmesi ve alaşım ekstrüzyon parametrelerini olumlu yönde etkileyen çökelti partiküllerinin oluşturulması sağlanarak, ekstrüze edilen ürünün içyapısındaki ve yüzeyindeki hatalar ve pürüzlülük giderilerek daha iyi mikroyapı ve mekanik özelliklerin elde edilmesidir. Optimum homojenizasyon parametrelerinin belirlenmesi, daha sonra ekstrüzyonda oluşacak sıkıntıları ortadan kaldıracığından daha kaliteli ürün elde edilmesi, üretim süresinin kısaltılması, işçilikte düşüş sağlanması, daha kolay işlenebilirlik, makine ve takım ömrünün arttırılması gibi avantajları sağlamaktadır. Sonuç olarak, dökme alaşımının sünekliği artmaktadır. Böylece sıcak çalışma esnasında incelme oranının ve şekil değiştirme hızının artırılmasını sağlamaktadır. Homojenleştirme, tavlanmış saçlarda ince taneli bir içyapının oluşturulmasını teşvik eder ve alüminyum alaşımının gerilme korozyonu hassasiyetini azaltır.

Bu çalışmada 6000 serisi alüminyum alaşımları için uygulanan homojenizasyon işlemleri incelenmiş bu alaşımlar için optimum sıcaklık süre ile elde edilen mikroyapı ve mekanik özellikleri ile ilgili bilgiler verilmiş ve yorumlanmıştır.

## 2. 6xxx Alüminyum Serisi Alaşımları

Alüminyum alaşımları arasında, özellikle ekstrüzyon endüstrisinde yaygın kullanılan ve yaşlandırma ısıl işlemi uygulanabilen 6XXX serisi AlMgSi alaşımları önemli bir yere sahiptir. AlMgSi alaşımları, yaşlandırma ısıl işlemi ile mekaniksel özellikleri geliştirilebilen alaşımlardır. Kolay bir şekilde ekstrüze edilebilirler. Yüzey bitiş özellikleri oldukça iyi ve korozyon dirençleri yüksektir. Sıcak şekillendirme sonrası yüzeyleri anodik kaplama için yeterli temizlikte olması, özellikle ekstrüzyon ürünleri için oldukça önemli bir özelliktir. 6XXX seri alüminyum alaşımları, belirli oranlarda magnezyum ve silisyum içermesi nedeni ile mikroyapıda  $Mg_2Si$  çökeltisi oluştururlar [3-4]. Tablo 1 ve 2'de sırasıyla AlMgSi alüminyum alaşımlarının fiziksel özellikleri ile mekanik özellikleri verilmiştir. Tablolar incelendiğinde alaşımın kompozisyonu ve ısıl işlemlerin alaşımın fiziksel ve mekanik özelliklerini etkilediği anlaşılmaktadır.

**Tablo 1:** Al-Mg-Si alaşımlarının fiziksel özellikleri[3-4]

Alaşım tipi ve temperleri	Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	Ergime aralığı (°C)	Lineer genleşme katsayısı (20-1000) (10 <sup>-6</sup> /°C)	Isıl iletkenlik (0-100 °C) (W/m °C) (%IACS)	Elektriksel direnç iletkenlik (20 °C) (μΩcm) (%IACS)
6061-T4	2.70	570-660	24	156 39.6	4.3 40.1
-T6	2.70	570-600	24	156 39.6	4.0 43.1
6063-T4	2.70	580-660	24	197 50.0	3.5 49.3
-T6	2.70	580-660	23.5	201 51.1	3.3 52.2
6082-T4	2.70	570-660	23	172 43.7	4.1 42.1
-T6	2.70	570-660	23	184 43.7	3.7 46.6

6XXX serisi alaşımlardaki alaşım elementlerinden silisyum oranı % 0,2-1,2 arasında, magnezyum oranı ise % 0,35-0,9 arasında değişmektedir. 6XXX serisi alaşımlar, bileşim açısından kendi aralarında 3 alt gruba ayrılmaktadır. Bunlar;

- Magnezyum ve silisyum miktarı yüksek olan mukavemetin önemli olduğu uygulamalarda konstrüksiyon malzemesi olarak kullanılan alaşımlar.
- Dengelenmiş veya bir miktar fazla silisyumlu, magnezyum ve silisyum içeriği orta değerde olan ekstrüzyon kabiliyeti yüksek olan alaşımlar
- Magnezyum içerikleri yüksek,  $Mg_2Si$ 'de % Si orta seviyede ve Fe ve Zn gibi safsızlıkların çok düşük olması istenen ve anodizasyon kabiliyeti yüksek olan alaşımlardır [3-4].

**Tablo 2:** Al-Mg-Si alaşımlarının mekanik özellikleri [3-4]

Alaşım Tipi ve Temperi	%0,2 Akma Dayanımı (MPa)	Çekme Dayanımı (MPa)	Uzama (%)	Aşınma Dayanımı (MPa)	Yorulma Dayanımı $50 \times 10^6$ çevrim (MPa)	Sertlik Brinell	Elastiklik Modülü (GPa)
6061-T4	125	215	18	165	95	60-70	69
-T6	265	305	11	205	95	90-100	69
6063-T4	90	155	47	131	79	48	69
-T6	180	210	8	155	85	75	69
6082-T4	130	225	16	178	106	60-70	69
-T6	270	310	9	218	124	90-100	69

### 3.Homojenizasyon Isıl İşlemi

Alüminyuma ilave edilen alaşım elementleri katılaşıma esnasında belirli bileşikler şeklinde ve belirli bölgelerde oluşurlar. Bu durum hem kimyasal açıdan hem de mekanik özellikler açısından farklı bölgelerin oluşmasına neden olmaktadır [5]. Homojenizasyon işlemi ile ekstrüzyon üretim aşamasını, olumlu etkileyecek kararlı çökelti oluşturulmaktadır. Homojenizasyon, difüzyon kontrollü gerçekleşen bir işlem olmakla beraber, yüksek homojenizasyon sıcaklıkları ile bu durum endüstriyel anlamda önemlidir. Homojenizasyon sıcaklığı, bölgesel ergime olması için alaşımın en düşük ergime sıcaklığına sahip alaşım elementinin ergime sıcaklığını geçmemesi gerekmektedir. . Homojenizasyon ısıl işlemi üç aşamalıdır; ilk aşama, alaşım içindeki çökelti katı çözültüye alınmasıdır. Bu işlemin hızlı yapılabilmesi için sıcaklığın yüksek tutulması gerekmektedir. Matris içinde alaşım elementlerinin homojen dağılımı, ikinci aşama olan sabit bir sıcaklıkta tutma işlemiyle sağlanır ve bu aşamada alaşım elementleri katı çözültide oluşan matrise doğru difüze etmektedir. Pratik döküm proseslerinde, malzemeler alaşım elementleri ile aşırı doymuştur ve bu alaşım elementlerinin oluşturduğu bileşikler ise belirli bölgelerde toplanmaktadır. Bundan dolayı, alaşım elementleri homojenizasyon işlemi esnasında çözülmemektedir. Son aşama ise; uygun bir soğuma hızında alaşımı soğutmak gerekmektedir. Bazı alüminyum alaşımlarının tipik homojenizasyon değerleri Tablo 3’ de gösterilmiştir [5]. 6063 alüminyum alaşımı için 500-580°C’de 6 saat homojenizasyon işlemi yeterli olduğu anlaşılmaktadır.

**Tablo 3.**Bazı Alüminyum Alaşımlarının homojenizasyon değerleri

Alaşım	Homojenizasyon sıcaklığı (°C)	Bekleme zamanı (saat)
1060	560-580	6
2014-2024	480-490	12
5052	550-560	12
6063	560-580	6
7075, 7079	470-480	12

Homojenizasyon sonrası soğuma hızının ekstrüzyon yükü, mekanik özellikler ve ürünün yüzey kalitesi, dolayısıyla da ekstrüzyon presinin üretkenliği üzerinde önemli bir etkisi vardır. 550 °C’in

üzerindeki sıcaklıklarda magnezyum ve silisyumun katı çözeltiliye alınması ve yapı içerisinde dengeli dağılımı kolaylıkla sağlanabilmektedir. Ancak, homojenleştirmeden sonraki soğuma hızı soğuma hızı  $Mg_2Si$  çökeltilerinin oluşumu etkilediğinden oldukça kritiktir. Soğuma hızı düşük olduğunda kaba boyutlu  $Mg_2Si$  çökeltileri oluşmaktadır. Ekstrüzyon öncesi yapılan ön ısıtma işleminde, kaba ve kararlı  $Mg_2Si$  partiküllerinin çözeltiliye alınması zordur ve bu kararlı  $Mg_2Si$  partikülleri ekstrüzyon sırasında yapıda çözünmeden kalabilmektedir. Bu tipteki partiküller ekstrüzyon sırasında yeniden ergimeye ve yüzey yırtılmalarına neden olmaktadır. Bu durumda ekstrüzyon ürününün mekanik özellikleri olumsuz yönde etkilenecek ve soğuma hızı çok yüksek olursa  $Mg_2Si$  ile aşırı doymuş bir çözeltili elde edilecektir. Bu durumda şekil değişimine direnç artacaktır. Bundan dolayı ekstrüzyon esnasında kolayca çözünecek ve pres çıkışında tamamıyla katı çözeltiliye geçebilecek büyüklükte  $Mg_2Si$  çökeltileri oluşturacak uygun bir soğutma hızı belirlenmelidir [5].

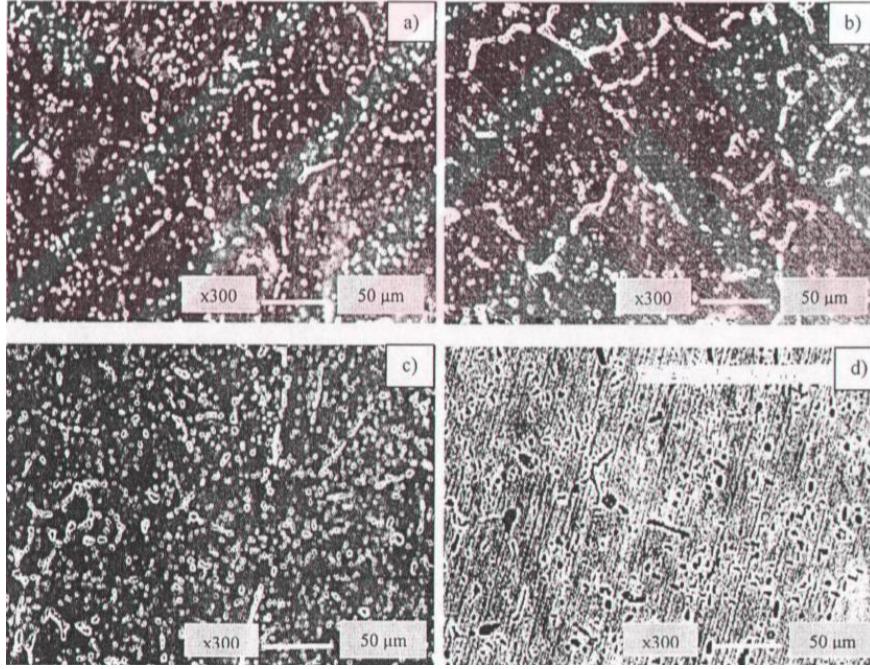
#### 4.Homojenizasyon İşleminin Mikroyapıya Etkisi

Homojenizasyon esnasında meydana gelen en önemli mikroyapısal değişim plakasal intermetaliklerin,  $\beta$ -AlFeSi, çok sayıda ve daha yuvarlak olan  $\alpha$ -AlFeSi intermetalik partiküllerine olan dönüşümüdür. Döküm esnasında plakasal  $\beta$  partikülleri iki boyutta iğnesel yapıdadır. Homojenizasyon sonrası  $\beta$ -AlFeSi plakaları bir dizi birbirinden ayrılır, daha yuvarlak  $\alpha$ -AlFeSi partiküllerine dönüşerek malzemenin sünekliliğini ve ekstrüze edilmiş malzemenin yüzey özelliklerini geliştirir. Ekstrüze edilebilirlik  $\beta \rightarrow \alpha$  dönüşümü ile hızlanır. Çünkü  $\beta$ -AlFeSi plakaları dislokasyonların hareketini engelleyerek ve malzemenin deformasyonunu zorlaştırdığından yapı daha yuvarlak ve ufak olan  $\alpha$ AlFeSi partiküllerine dönüştürülür. Böylece dislokasyonların, partiküllerin etrafından daha rahat hareket etmesi sağlanır ve malzemenin deformasyonu kolaylaşır. Elde edilen bu yapıyla çatlak oluşumu gibi hatalar azaltılarak malzeme de daha iyi mekanik özellikler elde edilmesi sağlanır.

6063 alüminyum alaşımının mikroyapısı incelendiğinde, alüminyum katı çözeltilisi, denge fazı AlFeSi ve iğne şeklindeki normal mikroskopla görülemeyecek kadar küçük  $Mg_2Si$  çökeltilerinden oluştuğu görülmektedir. Bu yapıya sahip ürünler, en iyi mekanik özelliklere sahip olurlar.  $Mg_2Si$  partiküllerinin normal mikroskopla görülebilecek kadar büyük olduğu ekstrüzyon ürünleri, düşük mekanik özelliklere sahip oldukları gibi, eloksallama sonrasında iyi olmayan bir donuk görünüm verirler. Kaliteli bir yapı elde edilmesi için, biyet dökümünden yapay yaşlandırma ısıl işleminin sonuna kadar, tüm üretim aşamalarında metalurjik olayları kontrol etmek gerekmektedir. Biyet dökümünün ani soğutma ile yapılması, katılaşma sırasında oluşacak intermetalik fazların bileşim ve boyutunu etkilemektedir.  $565^\circ C$ 'de 6 saat süre ile yapılan homojenizasyon ısıl işlemi, magnezyum ile silisyumun difüzyonu sayesinde yapıdaki segregasyonu önler ve çözünmeyen ötektik fazları, denge fazı olan  $\alpha$ AlFeSi fazına dönüştürmektedir [7].

Böylece, homojenize edilmiş biyetlerin ekstrüzyon öncesi ısıtılması ve ekstrüzyonu, homojenize edilmemiş biyetlere göre daha verimli olur. Homojenize edilmiş biyetlerde de, homojenizasyon sıcaklığından soğutma hızı ne kadar yüksek olursa, yavaş soğutulanlara göre o denli iyi verim alınır. Tecrübeler, hava/su karışımı ile soğutulan biyetlerin hava ile soğutulan biyetlere göre %44, su ile soğutulan biyetlerin hava ile soğutulanlara göre %71 daha verimli olduğunu göstermiştir. Homojenizasyon sıcaklığından soğutma hızı nispeten yavaş olursa,  $Mg_2Si$  çökeltir. Biyet tavlama sırasında  $500^\circ C$ 'de 24 dk bekleme ile bu çökeltiler tekrar çözünür.

Homojenizasyon sıcaklığından yapılan ani soğutma (150°C/saat) normal mikroskop ile görülebilen Mg<sub>2</sub>Si partiküllerinin çökmeden katı çözeltili içinde kalmasını sağlar. Çökelen bir miktar Mg<sub>2</sub>Si ise küçük partiküller halinde olur ki; bu tip biyetlerin 500°C'den düşük sıcaklıklarda ısıtılarak prese verilmesi halinde bile ekstrüzyon sırasında sürtünmeden kaynaklanan sıcaklık artışı, bu küçük Mg<sub>2</sub>Si partiküllerinin çözünmesini mümkün kılmaktadır. Şekil 1'de homojenizasyon ısıl işlemi yapılmış 6063 alüminyum alaşımının mikroyapısı verilmektedir.



Şekil 1. Homojenizasyon yapılmış 6063'ün mikroyapısı [7].

## 5. Homojenizasyon İşleminin Mekanik Özelliklere Etkisi

Aydın H. vd [8] yapmış olduğu çalışmada 6063 Al-alaşımı biyetleri 580 °C sıcaklığında homojenleştirme işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem esnasında, soğuk fırına şarj yapıldığında fırının 580 °C sıcaklığa ulaşması 8 saat sürmüştür, 2 saatlik tutma süresi de eklendiğinde biyetler fırında toplam 10 saat boyunca kalmıştır. Bu sürenin sonunda fırından çıkarılan biyetler, hızlı soğutma yapmak amacıyla bir duş sistemine yerleştirilmiş ve homojenleştirilen biyetlerin mekanik özellikleri üzerindeki etkilerini belirlenmiştir. Buradan görüldüğü gibi, fırına aynı anda alınan fakat farklı konumdaki biyetler aynı homojenleştirme koşullarına sahip değildirler ve dolayısıyla biyetler farklı mekanik özellikler sergileyerek farklı ekstrüzyon özellikleri ortaya koyacaklardır. Bu yüzden, fırın içi sıcaklığın homojen bir dağılım göstermesi için gerekli tedbirlerin alınması gerekir. Homojenleştirme fırınından çıkartılıp duş altına alınan biyetlerdeki 450°C ile 200°C arasında ölçülen soğuma hızları Tablo 4'te verilmiştir. Fırının farklı bölgelerine konularak soğutulan alüminyum alaşımının soğuma hızları farklı olmuş bu da mekanik etkilediği görülmüştür (Tablo 5).

Tablo 4. Homojenleştirme işlemi yapılan biyetlerin 450 °C ile 200 °C arasındaki soğuma hızları [8].

Biyet	Soğuma hızı (°C/dak)
N1	10,1
N2	9,1
N3	8,2
N4	7,7

Homojenleştirilen ve soğutulan biyetler, 30 ve 75 ekstrüzyon oranı (R) uygulanarak 5 mm/s ekstrüzyon hızı ile basılmıştır. Ekstrüzyon hızı, zımba ilerlemesi-zaman eğrisi yardımıyla kontrol edilmiştir. 450 °C biyet sıcaklığı, 400 °C kovan sıcaklığı ve kalıp ilk sıcaklığı ise 182 °C ile 197 °C arasında tüm deneylerde sabit tutulmuştur. Ayrıca, AA 6063 Al-alaşımı ekstrüzyon ürünlerinin yaşlandırma işlemi ile mekanik özelliklerindeki iyileşme derecelerini görmek üzere, AA 6063 Al-alaşımı numuneleri belirli sıcaklık ve sürelerinde yaşlandırma işlemine tabi tutulup, optimum özellik iyileşmeleri için gerekli sıcaklık ve zaman değerleri tespit edilmiştir [8].

Homojenleştirilen ve sonrasında belirli soğuma hızları ile soğutulan numunelerin mekanik özellikleri Tablo 5' te verilmiştir. Kodlanan 4 farklı biyetten sadece N3 kodlu biyetin mekanik özelliklerinin diğerlerinden farklı olduğu, geriye kalan 3 biyetin ise birbirine yakın mekanik özellikler sergilediği görülmektedir. Tüm biyetlerin mekanik özellikleri standartlarda öngörülen minimum değerlerin üzerindedir. Ulaşılan mekanik özellikler, biyetlerde mevcut soğuma hızlarıyla arzu edilen ince Mg<sub>2</sub>Si faz dağılımının elde edilebildiğine işaret etmektedir. Ayrıca, bir miktar Mg ve Si atomlarının katı eriyik içerisinde hapsedilmiş olabilir. Ekstrüzyon ürünüde istenen mekanik özelliklerin elde edilebilmesi için biyetlerin iç yapısında homojenleştirme sonrası uygulanacak soğutma hızı ile ekstrüzyon sırasında kolayca çözünebilecek ve pres çıkışında tamamıyla katı eriyiğe geçebilecek büyüklükte Mg<sub>2</sub>Si fazlarının mevcut olması gerekmektedir. Dikkate alınacak bir diğer hususta değişik konteynerlerdeki biyetlerin farklı soğuma hızları ile soğumalarıdır. Özellikle, duşların önünde ilk sırada yer alan konteynerlerdeki biyetler oldukça hızlı soğumuşlardır. Homojenleştirme fırını içerisinde de 45°C sıcaklığa kadar değişen sıcaklık farklılıkları söz konusu olmuştur. Bu sıcaklık farkı, Mg ve Si atomlarının katı eriyiğe alınması yönünden önemli bir problem yaratmamaktadır. Ancak, homojenleştirme sırasında AlFeSi çökeltilerinin şekil, dağılım ve morfolojilerinde yer alacak değişikliğin de ekstrüzyon işlemi önemli derecede etkileyeceği belirtilmektedir [8-11].

6063 Al-alaşımında ekstrüzyon sonrası mekanik özelliklerin iyileştirilmesi için bazı durumlarda yaşlandırma ısıl işlemine de ihtiyaç duyulmaktadır. AA 6063 Al-alaşımının ekstrüzyonunda doğrudan doğruya pres çıkışında ürünün tam dayanıma ulaştırılabilmesi de mümkündür. Ancak, ekstrüzyon işlemi esnasında biyetin homojenleştirme koşullarına ve sonrasındaki soğutma hızına bağlı olarak pres çıkışında ürünün tamamıyla katı eriyiğe ( $\alpha$ ) ulaşmış olması gerekir (sertleştirici Mg<sub>2</sub>Si çökelti fazlarının çözünmesi). Bu yüzden, homojenleştirme koşulları ve sonrasındaki soğutma hızı ekstrüzyon işleminde son derece önemlidir ve nihai ürünün, ek ısıl işlemlere ihtiyaç duyulmadan kullanıma sunulabilmesine imkân tanımaktadır. Ayrıca, biyet sıcaklığı ve basma hızı, ürünün çıkış sıcaklığının çözünme sıcaklığında olmasını sağlayacak şekilde seçilmesi gerekir. Uygulamada genellikle biyet sıcaklığı 450-480°C arasındadır. Profil çıkış hızı ise profil kesitinin karmaşıklığına bağlı olarak 35-80 m/dk arasında değişir. Yüksek hızlarda profil çıkış sıcaklığı daha

yüksek değerlere çıkacaktır. Çökmeyi de en düşük seviyede tutabilmek için biyetlerin işlem sıcaklığına hızla ısıtılması gerekir. Uygun yapılamayan homojenleştirme işlemi ve sonrasındaki soğutma prosesi sonucunda istenmeyen kaba çökelti kalabilir. Bu husus, nihai ürünün mekanik özelliklerini kötü yönde etkiler. Nihai ürüne ekstrüzyon çıkışında da soğutma işlemi uygulanabilir. Ancak, bu alaşım için kritik soğutma hızı çıkan profilin suda soğutulmasını gerektirecek kadar yüksek değildir. Bu nedenle, profilin fanlarla hava akımı sağlanarak soğutulmasında fayda vardır ve böylece profilin çarpılması da önlenmiş olur. Çıkış tablasında hava konveksiyonu ile 520-540°C sıcaklığından 200 °C sıcaklığa soğutma, müteakip yaşlanma sertleşmesi için yeterli olabilmektedir. Pres çıkışında soğutulan profilin iç yapısındaki Mg<sub>2</sub>Si fazının çökeltme eğiliminin yüksek olduğu sıcaklık aralığı 425°C ile 270°C arasındadır. Dolayısıyla, soğutmanın bu aralıkta özellikle hızlı yapılması gerekir. Tam sertleşme için ortalama 70 °C/dak'lık bir soğutma hızı yeterlidir. Ekstrüzyon sonrası profilin dayanımı, ince çökelti halindeki artan Mg<sub>2</sub>Si miktarı ile artar, ancak uzama oranı düşer [8, 9].

**Tablo 5.** Biyetlerin homojenleştirme koşullarına bağlı olarak mekanik özellikleri [8]

Biyet	Sertlik [HB]	Akma Dayanımı [N/mm <sup>2</sup> ]	Kopma Dayanımı [N/mm <sup>2</sup> ]	Uzama [%]
N1	47	65	164	26
N2	48	69	169	26
N3	54	82	187	31
N4	47	63	156	28
Havada Soğutulan	47	67	160	27
Suda Soğutulan	54	80	184	27
Standart Minimum Değerler	-	59	147	12

## 6. Sonuçlar

1. Farklı boyuttaki Al Alaşımlarının üretim aşaması problemlilikte tane segregasyonları ve büzülme farkından dolayı yüksek gerilmeler meydana gelebilmektedir. Ayrıca mikroyapıda sert fazların bulunması, şekillendirme esnasında çatlaklara neden olmaktadır. Bu tür problemlerin giderilmesi amacıyla homojenizasyon işlemi önemli ve gereklidir.
2. Homojenizasyon işleminde homojenizasyon sıcaklığı, bekleme süresi alüminyum alaşımının kompozisyonuna göre farklılık göstermektedir. Uygun parametrelerin seçilmesi elde edilecek son ürünün kalitesi için oldukça önemli olduğu anlaşılmaktadır.
3. Homojenizasyon ısı işlemi mikroyapıya etki etmekte seçilen sıcaklık ve sürelerin sert fazların homojen dağılmasını sağlamakta ve ekstrüzyon işlemi için kolaylıklar sağlamaktadır. Homojenizasyon işleminin fırının içerisindeki konumu da oldukça etkilidir.
4. Homojenizasyon ısı işlemi ile mikroyapı etkilendiğinden dolayısıyla mekanik özelliklere etki etmekte, homojenizasyon sonrası soğutma hızı malzemenin akma dayanımı ve % uzama gibi değerlerine etki etmektedir.
5. Genel olarak 6000 serisi alüminyum alaşımlarının homojenizasyon ve ekstrüzyonu esnasında seçilen parametreler malzemenin kalitesi için oldukça önemli olup hatasız üretimin gerçekleşmesi istenmekte ve dolayısıyla daha ekonomik ve kaliteli üretim elde edilmektedir. Bunun için bu işlemlerin dikkatli bir şekilde yapılması ve uygulanması oldukça önemlidir.



## 7. Kaynaklar

- [1] Tekkaya, A.E., Schikorra, M., Becker, D., Biermann, D., Hammer, N. ve Pantke, K. Hot profile extrusion of AA-6060 aluminum chips, *Journal of Materials Processing Technology*, 2009,209, 3343-3350.
- [2] Karamış, M.B. ve Halıcı, İ., The Effect of homogenization and recrystallization heat treatments on low-grade deformation properties of AA 6063 Aluminium Alloy, *Materials Letters*; 2007, 61, 944-948.
- [3] Ilgaz O., Döküm, Ekstrüzyon Ve Dövme İşlemlerinin 6082 Al Alaşımli Dövme Süspansiyon Parçalarında Mikroyapı Ve Mekanik Özelliklerine Etkisi, Selçuk Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Konya, 2014.
- [4] Turbalıoğlu, K., 6063 Alüminyum Alaşımının Düşey Sürekli Döküm Yönteminde Üretim Parametrelerinin Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Karabük, 5, 2008.
- [5] Uğurlu H. H., Titanyum İle Alüminyum-Magnezyum-Silisyum Alaşımlarının Yapı Kontrolü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, 2009.
- [6] Keleşoğlu, E., A Study on Quantification of Homogenizing Treatment for Al-Mg-Si Alloy AA 6063, *Materials Testing*, 2010, 52.
- [7] Totik Y, Homojenizasyon Uygulanmış Alüminyum Alaşımı İngotlarda İşlenebilirliğin Konuma Bağlı Olarak Değişimi, Doktora Tezi, Erzurum, 2002.
- [8] Aydın H., Şendeniz M., Demirci A. H, Ekstrüzyon Öncesi Ve Sonrası Uygulanan Isıl İşlemlerin AA 6063 Alüminyum Alaşımının Mekanik Özellikleri Üzerindeki Etkisi, *Uludağ Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 2009, 14, 2 .
- [9] Osada Y., EPMA mapping of small particles of -AlFeSi and -AlFeSi in AA6063 alloy billets, *Journal of Materials Science Letters*, 2003, 22, 20, 1385-1387.
- [10] Mulazimoğlu, M.H., Zaluska, A., Gruzleski, J.E. ve Paray, F., Electron Microscope Study of Al-Fe-Si intermetallics in 6201 Aluminum Alloy, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 27, 4, 929-936, 1996
- [11] Saha P K, çev. Keleşoğlu E. ve Erarslan Y., Alüminyum Ekstrüzyon Teknolojisi, ASM International The Materials Information Society, Ege Basımevi, İstanbul, 2005.

# ALÜMİNYUM ALAŞIMLARININ DÖKÜM İŞLEMLERİNDE ELEKTROMANYETİK KARIŞTIRICILARIN KULLANIMI, MİKROYAPIYA VE MEKANİK ÖZELLİKLERE ETKİSİ

\*<sup>1</sup>Feyzanur Kabataş, <sup>2</sup>Hande Ter, <sup>3</sup>Miray Tekin ve <sup>4</sup>Ramazan Yılmaz

<sup>1</sup>Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği, Sakarya, Türkiye

## Özet

Alüminyum alaşımlarının dökümünde malzemelerin soğumaları esnasında içyapısında dentritikler oluşmakta ve bu dentritikler gaz boşlukları, segregasyon gibi hatalara neden olmaktadır. Son zamanlarda alüminyum alaşımlarında elektromanyetik karıştırıcılar kullanılarak alüminyumun dökümlerinde daha iyi sonuçlar alınabilmekte ve homojen ve ince taneli yapıların oluşumu sağlanmaktadır. Böylece daha kısa sürede optimum mikroyapıya dolayısıyla arzu edilen mekanik özelliklere sahip alüminyum alaşımları üretilebilmektedir. Ancak, elektromanyetik karıştırıcılarda soğutma sıcaklığı, karıştırma akımı ve karıştırma süresi gibi parametrelerin önemlidir ve ayarlanması gerekmektedir.

Bu çalışmada elektromanyetik karıştırıcılar hakkında genel bilgiler ile çeşitli alüminyum döküm alaşımlarında kullanılması, kullanılan parametrelerin üretilen döküm malzemelerin mikroyapısı ve mekanik özelliklerine etkisi daha önceki literatür bilgileri ışığında incelenmiş ve genel olarak değerlendirilmiştir. Elektromanyetik karıştırıcıların (EMK) döküm işlemlerinde kullanılması alüminyum alaşımlarının üretilmesinde önemli bir yenilik oluşturmakta ve bu uygulama ile homojenizasyon tavlamasına gerek kalmadan mamul veya yarı mamul üretiminde önemli avantajlar sağlamamaktadır. EMS uygulamaların kolaylık sağlaması, ekonomik olması, yüksek kaliteli döküm ürünleri üretilmesi gibi nedenlerden dolayı gelecekte daha yaygın kullanılacaktır.

**Anahtar Kelimeler:** Alüminyum alaşımları, EMK, mekanik özellikler, çekme dayanımı, mikroyapı

## Abstract

In the casting of aluminum alloys, dendrites are formed in the internal structure during the cooling of the materials and these dendrites cause gas gaps and segregation. Recently, it is possible to obtain better results in the castings of aluminum by using electromagnetic stirring in aluminum alloys and the formation of homogenous and fine-grained structures. Thus, in a shorter time, aluminum alloys with optimum mechanical properties can be produced. However, in electromagnetic stirrer, parameters such as cooling temperature, stirring current and time are important and need to be adjusted.

In this study, general information about electromagnetic stirrer and their use in various aluminum casting alloys, the effect of the parameters used on the microstructure and mechanical properties of the cast materials produced have been relieved and evaluated in the light of the previous literature. The use of electromagnetic stirrers (EMS) in casting processes is an important innovation in the production of aluminum alloys and provides significant advantages in the production of finished or semi-finished products without the need for homogenization annealing. EMS will be more widely used in the future due to reasons such as the convenience of the applications, being economical, producing high quality casting products.

**Key Words:** Aluminum alloys, EMS, mechanical properties, tensile strength and microstructure

## 1. Giriş

Alüminyum alaşımları ısı ve elektrik iletkenliği, hafifliği, korozyona karşı direnci, mükemmel işlenebilirlik ve şekillenebilirlik, yansıtma özelliği, düşük sıcaklıklarda tokluk gibi üstün özelliklere sahip olması nedeniyle bir çok endüstriyel uygulamalarda her geçen gün daha yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [1]

Ancak düşük ergime sıcaklığı, 300oC üzerinde sürünmenin artması alüminyum alaşımlarının kullanılmasını sınırlamakta ancak darbelere dayanıklı ve yüksek süneklik özelliklerinden dolayı soğuk haddeleme, dövme gibi işlemler kolayca uygulanabilmektedir. Mukavemet değerleri çeliğin sahip olduğu değerlerden düşük olmasına rağmen spesifik mukavemet değerlerinin yüksek olması önemli bir avantaj sunmaktadır [2]. Ayrıca alüminyum alaşımlarının demir esaslı malzemelere göre döküm sürecinin daha kolay olması, düşük sıcaklık ve enerji gerektirmesi elde edilen ürünün yüzey kalitesi ve boyutsal kararlılığı diğer üstün özellikleri arasındadır.

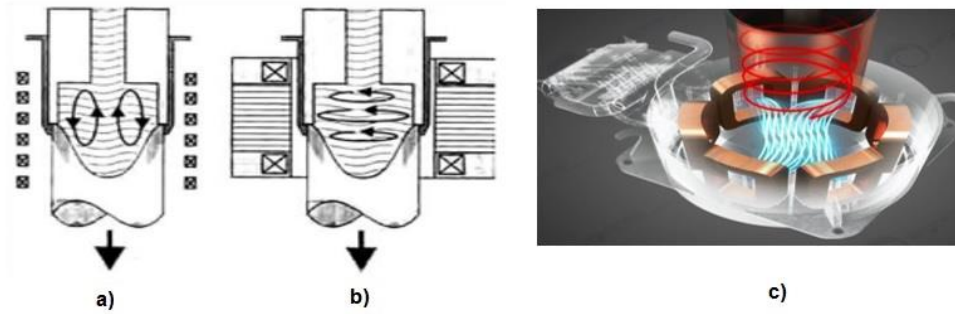
Alüminyum alaşımları genellikle uygulaması ekonomik ve kolay olan direk soğutmalı (DC) döküm yöntemiyle üretilmekte ve ekstrüzyon ile şekillendirilmektedir. Üretilen ürünlerin yüzey kalitesi kolay üretilebilirliği, mekanik özellikleri üniform bir döküm yapılmasına bağlı olarak değişmektedir. Döküm işleminde homojen dağılımlı ince taneli yapıların oluşması istenmekte ve tanelerin küçük olması metalin plastisitesini arttırmaktadır. Bilindiği gibi ergimiş metallerin katılaşması esnasında taneciklerin eş eksenli katılaşmaması, cüruf parçacıklarının karışması ve merkez hattında safsızlıkların birikmesi, çözünmüş gazlar özellikle hidrojenin neden olduğu iğne başıboşluklar, çekme ve hacim daralması, büzülme, gaz tutma, gözenek oluşumu ve sıcak yırtılma gibi birçok döküm hataları meydana gelmektedir. Düşük süneklik ve katılaşma esnasında yarı katı halde bulunan dendritik ağın zayıf olması nedeniyle sıcak yırtılma olmakta dendritik ağın üzerinde sıvı metalin beslenmesinin zayıf olması nedeniyle de büzülme ve gözenekler oluşmakta ve bu tür hatalar çeşitli yöntemlerle giderilmektedir. Mikroyapıdan yarı-katı bir bulamaç elde edilmesi için iki temel yaklaşım vardır: Birincisi darbeli akım ve ultrasonik titreşimler gibi dış alanın etkisi altında elektromanyetik ve mekanik karıştırma ile indüklenen basınçla konveksiyon altında erimenin kısmen katılaştırılmasıdır. İkincisi ise kontrollü şartlar altında katılaşmış olan katı besleyici stokun kısmen eritilmesidir. Bu yöntemlerden ilki olan EMS'ye yönelik araştırmalar 80'li yılların sonlarına doğru ele alınmasına rağmen literatür araştırması sonrasında hipötektik ve hiperötektik Al-Si alaşımlarının yapısını ve mekanik özelliklerinin geliştirilmesi üzerine sadece birkaç araştırmanın bulunduğunu ortaya koymaktadır. Araştırmalar daha çok döküm esnasında dendritik olmayan morfolojilerin geliştirilmesine odaklanmıştır [3]. Elektromanyetik karıştırma yöntemi, yüzey oksidasyonunu baskılayarak ergiyik ısı transferini iyileştirerek yüzey sıcaklığını düşürmektedir. Eriyiğin işletme maliyetlerini düşürmekte kimyasal ve termal bozulmaları önlediği için erime kalitesini arttırmaktadır. Bu yöntem ile eriyiğin etkili ve güvenilir bir şekilde karıştırılması verimliliğin ve işlem performansının arttırılmasını sağlamaktadır. Alüminyum ve alüminyum alaşımların döküm işlemlerinde elektromanyetik karıştırıcıların kullanılması ve

soğutma sıcaklığı, karıştırma akımı, süresi gibi parametrelerin optimum şekilde ayarlanması gerekmektedir. EMK ların alüminyum parçalara uygulanması ile ilgili birçok çalışma bulunmakla beraber Türkçe yayın sıkıntısı bulunmaktadır [3-9].

Bu amaçla bu çalışmada elektromanyetik karıştırıcıların tanımı avantajları çalışma prensibi çeşitleri alüminyum ve alaşımlarının dökümünde mikroyapıya ve mekanik özelliklere etkisi gerçekleştirilen literatür taraması ışığında sunulmuş ve yorumlamıştır.

## 2. Elektromanyetik Karıştırma Yöntemi

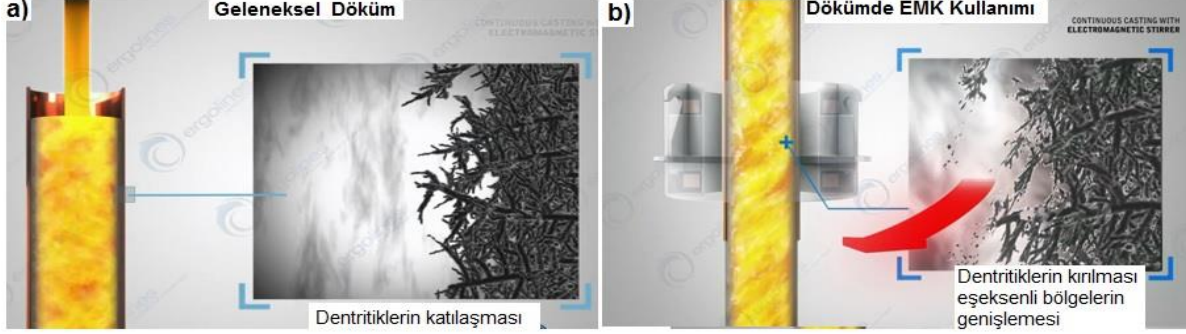
Elektromanyetik karıştırma (EMK), erimiş metalin yardımıyla karıştırıldığı bir teknolojidir. Erimiş metalin dönmesinin veya karıştırılmasının tek şartı elektrik iletkenliğini kaybetmemesidir. Çünkü karışma, metal içinde dolaşan fuko akımlarının, manyetik alanla etkileşimi sonucudur. Şekil 1 (a ve b)'de görüldüğü gibi yatay ve dikey Elektromanyetik karıştırıcılar bulunmaktadır. Şekil 1 (c)'de sistemde manyetik alanın oluşumu ve transformatör ile kontrol edilmesi görülmektedir. Döküm işlemlerinde elektromanyetik karıştırıcı sistem, üç ana kısımdan oluşmaktadır. Bunlar; güç kaynağı, stator ve erimiş metalden oluşan rotordur. Rotor olarak, erimiş halinde elektrik iletkenliğini kaybetmeyen her türlü metale bu işlen uygulanabilmektedir.



Şekil 1: a) Dikey b) Yatay elektromanyetik karıştırma c) Manyetik alanın oluşumu ve transformatör ile kontrol edilmesinin şematik gösterimi [10, 11].

Erimiş metal genellikle silindirik bir kapt tutulur, kap bobinleri etrafına sarılır. Bobinlerden geçen alternatif akımın (A.C) akışı, Lenz'in manyetik indüksiyon yasasına göre erimiş metaldeki akımı ayarlayan çeşitli manyetik alan üretir. AC akımı, döner manyetik alanın manyetik indüksiyon yoğunluğunu kontrol eden bir transformatör ile kontrol edilir. Böylece yarı-katı eriyiğin dönme hızını etkiler. Erimiş metalin Elektromanyetik Karıştırma ile basınç konveksiyonu, iki etki ile sonuçlanır: Birincisi dendritik olmayan bir morfoloji ile daha ince tanecikler ve ikincisi ise hızlandırılmış kristal büyümesi. Yarı katı alaşımlı sistemin karıştırılması, normal katılma seyri sırasında oluşan dendrit kollarını kırar ve dendritik kolların kırılmış kısımları çekirdek olarak hareket eder, böylece alfa alüminyumun tane inceltmesi sağlanır. Artan kayma hızı ve türbülans yoğunluğu ile parçacık morfolojisi dendritikten küresel formüle kadar sırayla değişir. Elektromanyetik karıştırmanın, birincil silikon parçacıklarını (BSP) morfolojisini birleştirme

etkisi, rafine etme etkisi ile iki şekilde etkilediği bildirilmiştir: Şekil 2’de geleneksel döküm ile elektromanyetik karıştırıcı kullanılarak yapılan dökümün şematik görüntüsü verilmektedir. Geleneksel dökümde döküm esnasında dentiritler oluşmakta ve tüm yapıyı sarmaktadır (Şekil 2 (a)). EMK kullanıldığında ise bu dentirit bozulduğunu dentirit kollarının kırılarak dağıldığı ve eş eksenel tanelerin oluştuğu şematik olarak Şekil 2 (b)’de görülmektedir.



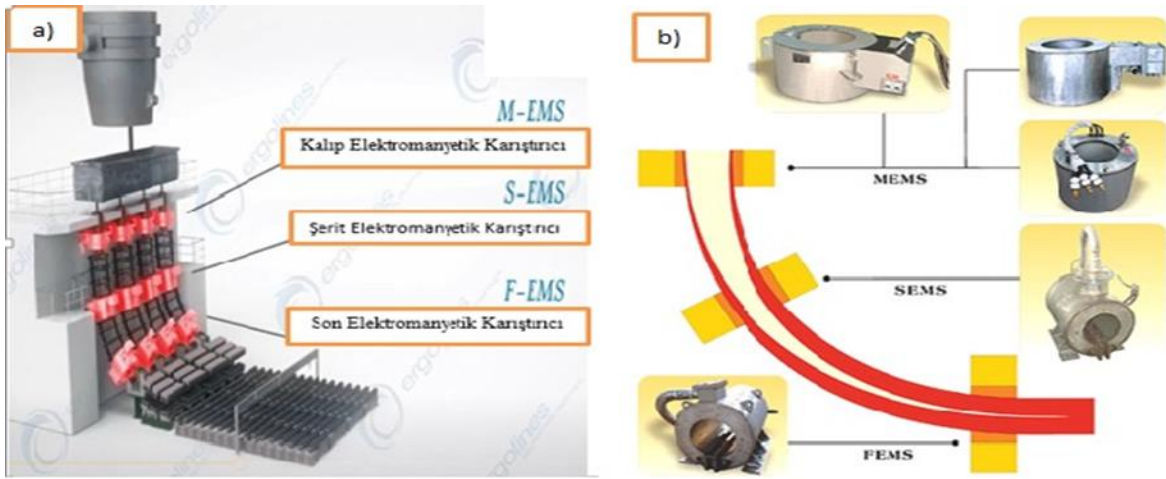
**Şekil 2:** a) Geleneksel dökümde dentirit kollarının büyümesi b) EMK kullanılması ile dentirit kollarının kırılması ve eş eksenli bölgelerin büyümesi [11].

Döküm işlemi esnasında elektro manyetik karıştırıcılar kullanıldığında ve karıştırma akımı yüksek olduğunda, toplama etkisi artırma etkisine baskın hale gelir ve bu nedenle birincil silikon parçacıklar çeriye doğru hareket ederek yüksek kaliteli döküm ürünleri üretmek için tam erime homojenizasyonu sağlamamıza izin vermektedir. Elektromanyetik karıştırma yönteminin avantaj ve dezavantajlara sahiptir. En önemli avantajları; alüminyum alaşımlarının üretiminde yapılan işlemlerin tek adımlı işlemler haline gelmesi ve daha pahalı hammadde satın alımı ve daha sonra yeniden ısıtılmasını gerektirmeden doğrudan dökümhanelerde uygulanabilmesidir. Bu yöntemin sağladığı diğer avantajlar aşağıda sıralanmıştır [12].

1. Yüzey ve alt yüzey kalitesi iyileştirmesi
2. Katılaşma yapısının iyileştirmesi
3. Enerji tasarrufunun sağlanması
4. Ulaşılabilir en iyi metalurjik sonuçlar
5. Acil durumların kolay yönetiminin sağlanması
6. Cüruf oluşumunun azaltılması
7. Verimlilik artışının artırılması
8. Kimyasal ve sıcaklık homojenliğinin hızlı sağlanması
9. Düşük bakım maliyetinin sağlanması
10. Çevre dostu olması ve üretimde tekrarlanabilir olması
11. Tane küçültmenin ve küresel yapının sağlanması
12. Gelişmiş sıcak işlenebilirliğin geliştirilmesi
13. Daha iyi işlem performansının sağlanması
14. Ekstrüzyon işleminden önce homojenizasyonun gerekmemesi
15. İntermetalik moleküller arası bileşiklerin daha küçük boyutlarda oluşturulması

EMKS tekniğinin dezavantajlarından bahsedildiğinde aşağıdaki maddeler söylenebilir: Bu yöntem döküm hızını artırmak, verimliliği artırmak için etkili bir yöntem olmakla beraber döküm hızı arttırıldığında, daha düşük yatırım maliyeti ile daha fazla tonajda üretim yapılabilir. Bu durumda oluşabilecek problemlerin çözülmesi gerekmektedir. Döküm hızı arttıkça, UCD (akış yukarı iletim mesafesi) azalmaktadır. UCD çok küçükse, sıvı bölgesi kalıbın tabanına çok yaklaşmakta ve sızdırma ihtimalini arttırmaktadır. Böylece

döküm hızı artışına bağlı olarak çatlama, gözenek oluşumu ve diğer katılma kusurları görülebilmektedir. Gerçekleştirilen ısı ve diğer işlemlere rağmen birçok ingot kusuru son ürüne kadar devam edebilmektedir. Yüksek kaliteli son ürünlerin imali için öncelikle ingot döküm aşamasında oluşan metalürjik kusurların giderilmesi gerekmektedir. Elektromanyetik karıştırıcılar sürekli döküm makinesinde konum ve döküm ürünleri üzerinde gerekli etkilerine göre üç farklı şekilde uygulanmaktadır. Bunlar; kalıp (M-EMS), ikincil soğutma bölgesi (S-EMS) ve son katılma bölgesidir (F-EMS). Şekil 3 (a ve b)'de elektromanyetik karıştırıcı türlerini ve sistem türlerinin görüntüleri ve sistem içerisindeki dizilişleri ve görüntüleri verilmiştir [11, 13].



Şekil 3: a) Döküm esnasında EMK'ların dizilişi ve b) Çeşitli EMK 'ların görüntüleri [11].

M-EMK kalıp elektromanyetik karıştırıcıyı sisteminde; genellikle kalıp içerisindeki sıvı metalin karıştırılması amacıyla kalıbın alt kısmına monte edilmektedir. Bu sistemin uygulanması ile döküm ürünündeki deliklerin, merkez gözeneklerin ve ayrışmaların azalması sağlanır. Katılma yapısını iyileştirmekte bu yöntem ile pürüzsüz yüzeylere sahip ürünler elde edilmektedir ve ısı iletim hızını artırılmaktadır. Yuvarlak veya kare tasarımıdır. İç ve dış olarak monte edilebilmektedir. Kalıp bağlantısında karıştırma hızının ayarlanması ve kontrolünü sağlamak için çift bobin sistemi geliştirilmiştir. Bu sistem iki bağımsız EMK'den oluşmaktadır. Üst EMK akışı kontrol etmektedir ve alt EMK ana metalin kalıpta karıştırılması gerçekleşmektedir [13]. S-EMK' de şerit elektromanyetik karıştırıcıyı ifade etmektedir; Sıvı metalin, döküm ürün genişliği boyunca yatay olarak iten ve sıvı metalde kelebek etkisi tipi bir akış modeli oluşturan bir karıştırma kuvveti üretmektedir. Bu sistemde silindirin arkasına yerleştirildiğinde asgari destek silindir çapına bağlı değildir. Böylece sistem bir şerit boyunca uygun bir şekilde yerleştirilebilmekte ve iyi nüfuz edebilmesi için düşük frekansta çalışabilmektedir. Bu sistem genellikle kalıp elektromanyetik karıştırıcı sistemi ile birlikte kullanılmakta, doğrusal veya döner tipte karıştırılabilmektedir. En yaygın kullanılanı ısı radyasyonuna ve olası bozulmalara karşı kurulumu ve koruması kolay olan lineer karıştırıcılardır. Bu sistem eş eksenli yapının oluşumunu teşvik etmekte, döküm ürünlerde tane yapısını incelterek yarı mamul ürünlerin kristal yapılarını iyileştirmektedir. Böylece büzülme boşluğu, merkez ayrılması ve iç çatlakların oluşmasını azaltmaktadır [13]. F-EMK son

elektromanyetik karıştırıcıyı ifade etmektedir; Sürekli dökümde son katılma bölgesinde kalıbın çok altında merkez ayırımında zirvelerin azaltılması amacıyla M-EMK VE S-EMK ile birlikte kurulmaktadır. Bu sistem ile ikincil dendritik kol boşluğu (SDAS) gelişmekte ve merkezi eş eksenli tane oranı önemli derece arttırılmakta ve daha ince tanelerin elde edilmesini bir veya daha fazla EMK'nin kombinasyon halinde kullanılmasıyla dökümün yüzey ve alt yüzey kalitesini artırma, ayrışmanın azalması, gözenek oluşumunun engellenmesi merkezi çatlaklarda azaltma sağlar ve döküm malzemenin içyapısını ve merkezini sağlamlığı arttırmaktadır [13]. Bir veya daha fazla EMK kombinasyonu ile kullanılması ile elde edilen faydalar Tablo 1’de özetlenmiştir.

**Tablo 1:** Bir veya daha fazla EMK kullanımının sağladığı faydalar [11].

EMS tipi ve kombinasyonu	M-EMS	M+F-EMS	M+S+F-EMS	M+S-EMS	S-EMS	S+F-EMS
İğne deliği (çukur) ve hava deliği	+++	+++	+++	+++	-	-
Yüzey ve alt yüzey çatlakları	+++	+++	+++	+++	-	-
Ayrılma azaltması	+++	+++	+++	+++	+*	+*
Katılma yapısı ve iç çatlak	++	++	+++	+++	++	++
Merkez hattı ayırımı, merkez gözenekliliği	++	+++	+++	++	++	++
V segregasyon	-	+++	++	+	+**	++

\*S-EMS ile yüksek konumda. \*\*S-EMS düşük pozisyonda. \*\*M-EMS uygulamasına kıyasla dış parçadaki kötü yapı, S-EMS'nin konumundan sonra ürünün orta bölümünde daha iyi yapı. Aşırı karıştırma uygulandığında negatif ayrışmanın riskleri

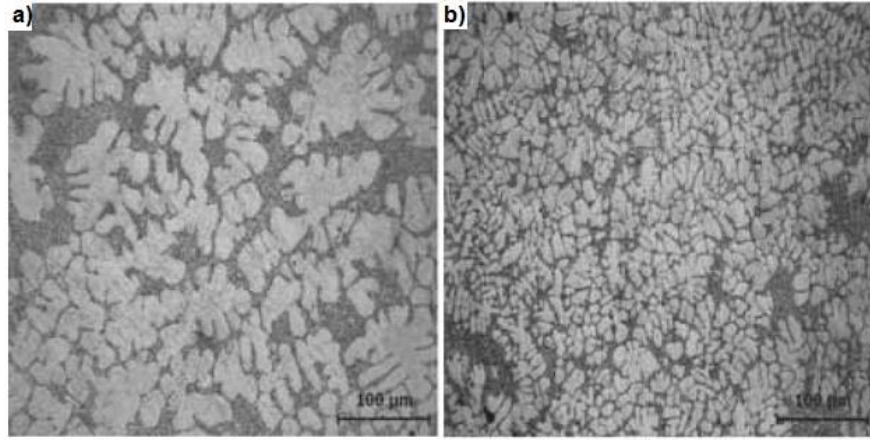
### 3. Elektromanyetik Karıştırıcıların Mikroyapıya Etkisi

Elektromanyetik karıştırma yöntemi uygulanarak üretilen ürünlerin mikroyapı çalışmaları ile ilgili bir takım çalışmalar mevcuttur. [4, 6, 12-16] . Bu araştırmalarda elektromanyetik karıştırıcı kullanıldığında mikroyapılarda olumlu gelişmeler sağlandığından bahsedilmektedir. Bu çalışmada çeşitli türlerdeki alüminyum alaşımlarının dökümünde elektromanyetik karıştırıcı kullanılmasının mikroyapıya etkisi incelenmiş ve açıklanmıştır.

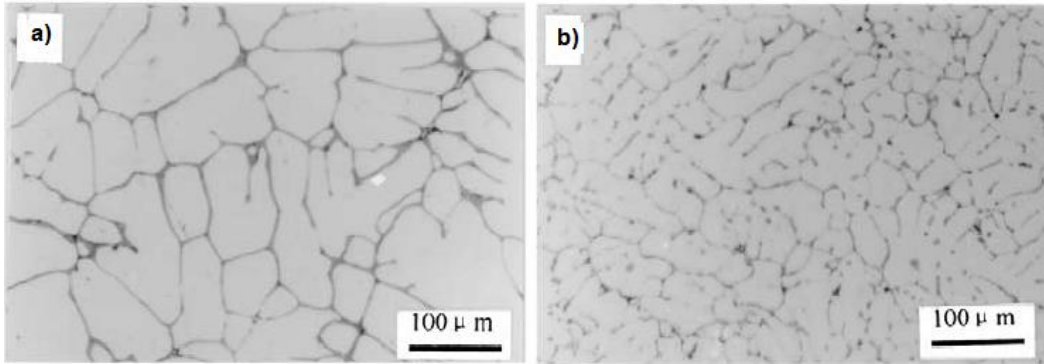
Şekil 4 (a ve b)'de görüldüğü gibi bir normal geleneksel döküm ve birde EMK kullanılarak elektromanyetik karıştırma şiddeti ayarlanarak A 356 alaşımının döküm işlemleri gerçekleştirilerek mikroyapı incelemeleri yapılmıştır [6]. Mikroyapı resimlerinden de görüldüğü gibi elektromanyetik karıştırma A356 alaşımında dentritik yapının büyük ölçüde bozulması, dentrit kollarının kırılmasını ve kısmen daha eş eksenli morfolojilerdeki küresele yakın  $\alpha$ -Al tanecikleri şeklinde katılmasını sağlamıştır. Zhiqiang vd. [17] tarafından 2024 alüminyum alaşımları için gerçekleştirilen çalışmada benzer sonuçlar elde edilmiştir. Elde edilen dökümde taneler küresel olmakta ve geleneksel döküm uygulanan parçaların mikroyapısında görüldüğü gibi dentritik oluşumu ve taneler arasında ayrışma gözlenmemiştir.

Elektromanyetik karıştırma ile alüminyum alaşımında dentritik yapının büyük ölçüde bozulması, dentrit kollarının kırılmasını ve kısmen daha eş eksenli morfolojilerdeki küresele yakın  $\alpha$ -Al tanecikleri şeklinde katılmasını sağlamıştır. Karıştırma şiddeti arttırılması ile  $\alpha$ -Al tanelerinin

giderek eş eksenli morfoloji kazandıkları ve şiddetin artmasıyla birlikte dentrit kollarının sadece kırılmakla kalmayıp, karıştırmanın etkisiyle bunları iyice dağıttığı görülmüştür. Daha düşük karıştırma şiddetlerinde ise dentrit kolları yine kırılmış fakat kırılan dentrit kollarının birbirinden uzaklaşmadıkları görülmüştür. Kırılmış küçük dentrit kollarının sıvı metalin çekirdeklenmesi için yeni birer merkez oluşturarak daha çok noktada çekirdeklenme başlatarak mikroyapının ince tanelerin oluşması sağladığı düşünülmektedir. EMK ile oluşan taneler dentritik bir yapıdan daha homojen eş eksenli yapıya dönüşmektedir. Diğer çalışmalarda bahsedilen mekanizmayı desteklemekte ve benzer sonuçlar aldıklarının belirtmektedirler [4, 6-9, 13,17]. Elektromanyetik karıştırma şiddeti alüminyum alaşımlarının katılaşmasında oluşan dentritik yapının bozulmasına neden olduğu gözlenmiştir. Elektromanyetik karıştırma ile katılaştırılmış parçada katılaşma esnasında oluşan dentrit kollarının kırılıp daha fazla büyümesine engel olduğundan dentritler arası gözenek oluşumu normal döküme oranla daha az rastlanmıştır. Karıştırma ile döküm parçada kenar ile merkez arasındaki sıcaklık farkı daha az olduğundan oluşan taneler uzun çubuksu şekilde değil daha eş eksenli şekilde meydana gelmektedir [6, 7-9, 17].



**Şekil 4:** A 356 döküm alaşımın a) geleneksel karıştırmaksızın döküm b) 3000 dev/dk karıştırma şiddetlerinde elde edilen mikroyapısı [6]

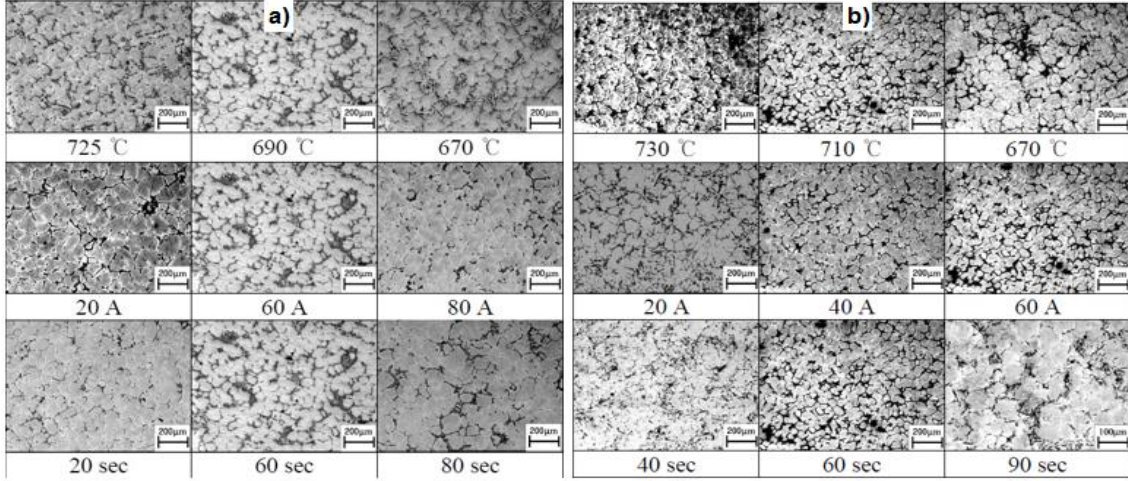


**Şekil 5:** 2024 alüminyum alaşımının a) geleneksel karıştırmaksızın döküm b) EMK uygulanan dökümün mikroyapısı [17]

Elektromanyetik karıştırıcılarda uygulanan karıştırma parametreleri de alaşımın mikroyapısını etkilemektedir. EMK kullanılarak gerçekleştirilen dökümlerde döküm sıcaklığının Amper ve



sürelerinin mikroyapıya etkileri incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 6’da verilmiştir. Yapılan işlemlerde optimum değerlerin 6061 alaşımı için 690°C döküm sıcaklığında 60 A ve 60 saniye elektromanyetik karıştırıcı uygulanarak en iyi küresel fazların oluşmasını sağladığı ileri sürülmektedir. Döküm sıcaklığı arttığında veya düştüğünde küresel taneler bozulmaktadır. Bu nedenle arzu edilebilir şekilde ve görüntüde taneler elde edilememektedir. [4-6, 8]. Daha düşük amperlerde dendritik oluşumları gözlenmiştir. Bu dendritikler 60 saniye ve 60 A karışımında daha ince ve daha küresel yapılara dönüşmüştür. Yarı katı halde yapılan karışımlar daha iyi sonuç vermektedir. Aynı çalışmada aynı şartlar altında 7075 alaşımı da incelenmiştir. Alaşım türü ve kimyasal bileşimi farklı olduğundan elektromanyetik karıştırıcı parametrelerinin optimum değerleri farklılaşmıştır. 7075 alaşımları için optimum parametreler 710°C deki döküm sıcaklığı olarak elde edilirken amper ve süre değerleri 6061 ile aynı değerler olarak kalmıştır. Bu çalışmadaki elde edilen sonuçlar alüminyum alaşımlarında elektromanyetik karıştırıcı kullanıldığında kimyasal kompozisyonun ve malzeme iç yapısının elektromanyetik karıştırıcı parametrelerini etkilediğini ve optimum parametrelerin belirlenmesi için bir dizi ön çalışma gerektiğini göstermektedir [4].

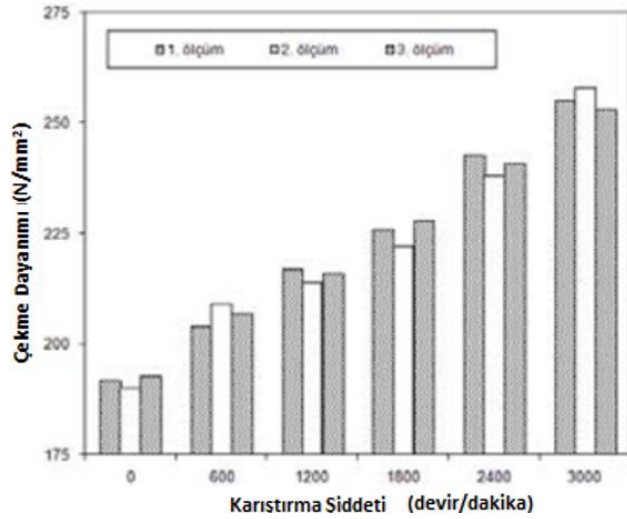


**Şekil 6:** Farklı döküm sıcaklığı, karıştırma amper değeri ve karıştırma süreleri gibi EMK parametreleri uygulanarak döküm işlemi yapılan en a) 6061 b) 7075 alüminyum alaşımlarının mikroyapıları [4]

#### 4. Elektromanyetik Karıştırıcıların Mekanik Özelliklere Etkisi

Genel olarak malzemenin mikroyapısı değiştiğinde mekanik özellikleri de önemli derecede değişmektedir. Özellikle ürünün çekme dayanımına ve uzama değerlerine de etki etmektedir [6, 8, 17]. Tahamtan ve arkadaşları (14). tiksotropik özellikte alüminyum alaşımlarının EMK sistemi ile üretildiğinde EMK'nın mekanik özelliklere etkisini incelemiştir. Herhangi bir elektromanyetik karıştırıcı kullanılmadan yapılan ürünlerde 192 MPa çekme dayanımı değeri elde edilirken, Şekil 7’de görüldüğü gibi elektromanyetik karıştırıcı kullanılarak yapılan ürünlerde bu değer 258 MPa değerine ulaşmış %35 çekme dayanımı değerleri yükselmiştir. Böyle bir değer yükselmesi mikroyapıdaki döküm hatalarından kaynaklanan bozulmaların elektromanyetik karıştırıcı

kullanımı ile düzeldiğini göstermektedir. Aynı şekilde elektromanyetik karıştırıcı karışma şiddeti malzemenin çekme dayanımını değerlerini lineer şekilde arttırmakta ve 3000 dev/dk ulaştığında maksimum değerler elde edilmektedir [6]. Daha küçük taneli yapıda daha fazla tane sınırı, yani dislokasyon hareketlerine daha fazla engel anlamına geleceğinden malzemenin mukavemetinde artış beklenir. Bu konuyla ilgili yapılan diğer çalışmalara bakıldığında da buna paralel sonuçlar görmek mümkündür. Benzer çalışmalar bu çalışmada elde edilen sonuçlarla uyumludur [8, 17].

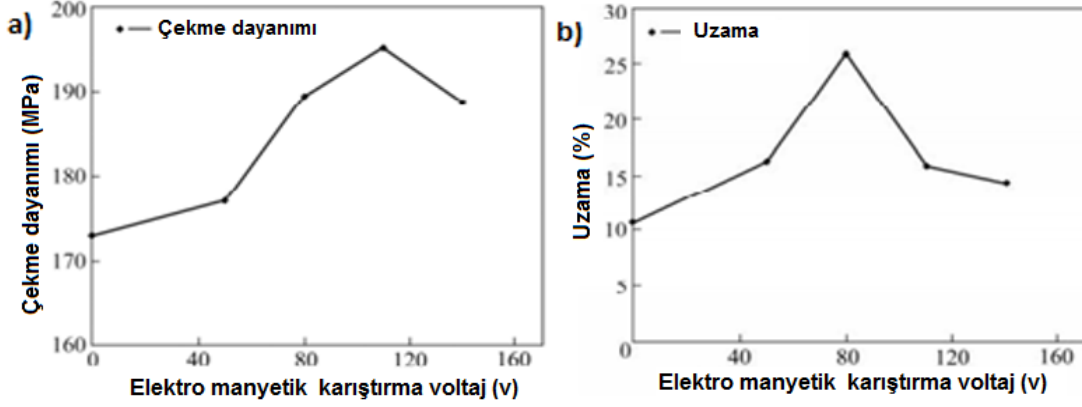


Şekil 7: EMK da uygulanan karıştırma şiddetlerinin çekme dayanımına etkisi [6].

Başka bir çalışmada Mg-9Li-5Al-1Zn alüminyum alaşımının üretiminde elektromanyetik karıştırma yoğunluğunun, voltaj değerlerinin çekme ve % uzama değerlerine etkisi incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 6 (a ve b)' de verilmiştir. Elektromanyetik karıştırıcı kullanılmadan elde edilen ürünün çekme dayanımı 172 MPa olurken, 110 V'da elektromanyetik karıştırıcı uygulandığında çekme dayanımı 195 MPa elde edilmiştir. Aynı şekilde karıştırıcı kullanılmadan üretilen ürünün % uzama değeri %10'dan %26'ya yükseldiği görülmektedir. 110 V uygulandığında ise bu değer % 16'ya düşmektedir. Malzemenin hem yüksek çekme mukavemeti hem de % uzama değerlerinin artması mikroyapıdaki iyileşmeden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ancak kullanılan voltaj belli bir değerden sonra hem çekme dayanımı hem de %uzama değerlerini düşürmektedir. Bu durum optimum değerler aşıldığında malzemenin mikroyapısında arzu edilmeyen bozulmaların neden olduğu düşünülmektedir [8, 17].

A356 alaşımının direk ve EMK ile döküm yapıldığında tokluk değerlerine bakıldığında geleneksel döküm ile üretilen parçaların 14 Joule tokluk değerine sahip olurken EMK kullanılarak gerçekleştirilen döküm parçanın tokluğunun 4 kat artarak 59 Joule ulaştığı görülmektedir. Tokluk değerlerindeki artış döküm parçaların içyapısındaki iyileşmelerden kaynaklandığı düşünülmektedir [18]. EMK uygulanarak dökülen parçalara daha sonra T6 yaşlandırma işlemi uygulandığında daha

kısa sürelerde maksimum sertlik ve mukavemet değerlerinin elde edildiği ve üretilen malzemelerin aşınma dayanımlarının daha iyi olduğu vurgulanmaktadır [17]. Ayrıca 2024 alüminyum alaşımına yorulma işlemi uygulanmış, geleneksel dökülen alaşım 38000 devrimde hasara uğrarken EMK uygulanarak dökülen alaşımın 95000 civarında devrime yorulma ömrünün olduğu tespit edilmiştir. Uzun yorulma ömrü, malzemenin iç ve dış yüzey yapısı çok iyi olduğundan ve üretilen ürünün yüzeyi pürüzsüzlüğe yakın bir yüzeye sahip olduğunda çatlak başlamasını ve çatlak ilerlemesi zor olacağından yorulma ömrü artmaktadır [17].



Şekil 8: a) Elektromanyetik karıştırma işleminde uygulanan voltaj değerlerinin Mg-9Li-5Al-Zn alaşımında a) çekme dayanımı b) % uzama değerlerine etkisi [8].

## 5. Sonuçlar

Bu çalışmadan aşağıdaki sonuçlar çıkarılabilir;

1. Elektromanyetik karıştırıcı sistemi ile döküm işlemleri başarıyla gerçekleştirilmektedir. Bu proses döküm işlemi ve ürün elde etme sürecini hızlandırmakta ve ekonomik kazanç sağlamaktadır.
2. Elektromanyetik karıştırıcılar yatay ve dikey türleri bulunmaktadır. Farklı diziliş şekillerinde uygulanmakta ve bunların her biri farklı fonksiyonları yerine getirerek dökümde arzu edilen çıktılar sağlanmaktadır.
3. Elektromanyetik karıştırıcı döküm alüminyum alaşımlarının mikroyapılarını olumlu etkilemektedir. Çeşitli parametre ayarlamaları ile optimum mikroyapı elde edilebilmektedir. Bu parametreler farklı alaşım kompozisyonlarına olarak değişmektedir.
4. Elektromanyetik karıştırıcı yönteminin uygulanması malzemenin mekanik özelliklerine etki ederek çekme dayanımını, % uzamasını, tokluğunu, yorulma ömrünü ve aşınma direncini arttırmaktadır.
5. Genel sonuç olarak elektromanyetik karıştırıcı alüminyum alaşımlarının döküm işlemlerinde uygulandığında daha iyi mikroyapı ve mekanik özellikler elde edilmesi ile ürün kalitesini

arttırması ve homojenizasyon gibi ısı işlemlerin gerekmemesi işlemi daha ekonomik hale getirecek daha yaygın olarak kullanılacağı ileri sürülebilir.

## 6. Kaynaklar

- [1] Çetin H., Alüminyum Alaşımı Hafif Metal Levhaların Prizmatik Derin Çekmede Biçimlendirilebilirlik Özelliklerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Isparta; 2005.
- [2] Totik Y, Homojenizasyon Uygulanmış Alüminyum Alaşımı İngotlarda İşlenebilirliğin Konuma Bağlı Olarak Değişimi, Doktora Tezi, Erzurum;2002.
- [3] Rajak A. K., Kumar B. B., Meena K., Dwivedi K., Grain Refinement of Cast Al-Si-Mg Alloys Using Electromagnetic Stirring, International Journal of Mechanical and Production Engineering, 6, 3, 19-23, 2018.
- [4] Oh S.W., Kang C.G., Kim B.M., Grain Size Control of Wrought Aluminum Alloy for Rheology Forging by Electromagnetic Stirring and its Mechanical Properties, Solid State Events, 116-117; 2006, 783-786.
- [5] Liu D., Atkinson H.V., Kapranos P. and Jones H., Proceeding of 7th Int. Conf. on the Semi-Solid Processing of Alloys and Composites 2002, 311, 116-117.
- [6] Çolak M, Kaykıcı R., A356 Döküm Alaşımında Elektromanyetik Karıştırmanın Mikroyapı ve Mekanik Özelliklere Etkisi, Pamukkale University Journal of Engineering Sciences; 15, 3, 345-351, 2009.
- [7] Jung, B.I., Jung, C.H., Han, T.K., Kim Y.H., Electromagnetic stirring and sr modification in A356 alloy, J. Mater. Process. Technol. 111; 2001, 69-73.
- [8] Yao, L., Hao, H., Gu, S.W., Dong, H.W., Zhang X.G., Effects of Electromagnetic Stirring on Microstructure and Mechanical Properties of Super Light Mg-Li-Al-Zn alloy, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2010, 20, 388-392.
- [9] Dwivedi S. P., Sharma S., Mishra R. K., Electromagnetic Stir Casting and its Process Parameters for the Fabrication and Refined the Grain Structure of Metal Matrix Composites, International Journal of Advance Research and Innovation; 2, 3, 2014, 639-649.
- [10] Hirt, G., and Kopp, R., Semi-solid Metal Processing, Wiley-Vch Verlag GmbH & Co, Weinheim, 2009.
- [11] Ergolines, Innovation Partner, EMS-Electromagnetic Stirrer, Trieste, Italy, Available online since 2019/April/20 at <http://www.ergolines.it/products/>.
- [12] ABB AB Metals, Al-EMS, Electromagnetic Stirring of Aluminium, Metallurgy Products Terminalvägen 24 SE-721 59 Västerås, Sweden, Available online since 2019, April,20 at [www.abb.com/metals](http://www.abb.com/metals)
- [13] Kemeida, Electromagnetic Stirrer, Hunan Kemeida Electric Co Ltd., China, Available online since 2019/April/20 at <http://www.china-electromagnetic-stirrer.com>.
- [14] Tahamtan, S., Fadavi Boostani A., Nazemi, H. Mechanical Properties and Fracture Behavior of Thixoformed, Rheocast and Gravity-Cast A356 Alloy, J ournal of Alloys and Compounds, 2009, 468,107-114.
- [15] Birol, Y., Cakır, O., Alageyik, F., Elektromanyetik Karıştırma ile Tikotropik Alüminyum Biyet Üretimi, 13. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi Bildiriler Kitabı, İstanbul, 2006, 1704-1712.
- [16] Kang, C.G., Bae J.W., Kim, B.M, The grain size control of a356 aluminum alloy by horizontal electromagnetic stirring for rheology forging, J. Mater. Process. Technol. 2007, 187-188, 344-348.
- [17] Zhiqiang C., Zhang Xingguo, J.F., Hai, H., Junze, J., Microstructures and Mechanical Characteristics of Electromagnetic Casting and Direct-Chill Casting 2024 Aluminum Alloys, Materials Science and Engineering A327, 2002, 133-137.
- [18] Brabazon, D., Browne, D.J., Carr, A.J., Mechanical Stir Casting of Aluminium Alloys from the Mushy State: Process, Microstructure and Mechanical Properties, Materials Science and Engineering, A326, 2002, 370-381.

# FARKLI ÇELİKLERİN TIG KAYNAK YÖNTEMİYLE BİRLEŞTİRİLMESİ SONRASI TAHRİBATSIZ MUAYENE TESTLERİ VE ÖNEMİ

\*<sup>1</sup>Burhan DİNÇ, <sup>1</sup>Ramazan YILMAZ, <sup>1</sup>Emre KATKAY ve <sup>2</sup>Engin TEMEL

<sup>1</sup>Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği, Sakarya, Türkiye

<sup>2</sup>Çimtaş Boru İmalat ve Tic. Ltd. Şti. Bursa/Türkiye

## Özet

Bu çalışmada farklı kimyasal kompozisyona sahip iki farklı malzemenin SA 335 P91 alaşımlı çelik ile SA312 TP 316L östenitik paslanmaz çelik TIG (Tungsten InertGas) kaynak yöntemi ve ER NiCr-3 ilave tel kullanılarak birleştirilmiştir. Uygulamalarda herhangi bir problemlerle karşılaşılması için ve gerçekleştirilen kaynak işlemlerinin kalite teminin garantilenmesi amacıyla bir veya gerektiğinde daha çok tahribatsız muayene metodunun kullanılması gerekmektedir. Bu nedenle bu çalışmada tahribatsız muayene yöntemleri genel olarak tanıtılmış ve önemi ve uygulanması vurgulanmıştır. Ayrıca, kaynaklı birleştirilen farklı çeliklerin kaynak sonrasındakaynak içerisindeki hataların yâda birleştirmede herhangi bir hatanın hata olup olmadığının tespiti için sıvı penetrant testi ile için radyografik muayene ile testleri yapılmıştır. Her iki test incelemesi sonucunda ve bunların kaynak sonrası yapılan çekme deneyleri sonuçları dikkate alındığında kaynak dikişinde herhangi bir problem olmadığı ve kaynaklı birleştirmenin uygun ve kabuledilebilir olduğu belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** P91, 316L, östenitik paslanmaz çelik, sıvı penetrant, radyografik muayene, tahribatsız muayene.

## Abstract

In this study, two different materials with different chemical composition of SA 335 P91 alloy steel with SA312 TP 316L austenitic stainless steel were welded by TIG (Tungsten Inert Gas) welding using ER NiCr-3 consumable wire. In order to avoid any problems in the applications and to ensure the quality assurance of the welding operations performed properly, a lot of non-destructive testing techniques should be carried out. Thus, in this study, non-destructive testing methods and its importance were introduced and its implementation were emphasized. In addition to that, radiographic examination and liquid penetrant tests were carried out after dissimilar weldment to determine if there are any faults or not. As a result of both test examinations and the results of tensile tests performed, it was determined that there was no problem in welding bead and all weldments were proper and acceptable for using in the industrial applications.

**Key words:** P91, 316L, austenitic stainless steel, liquid penetrant, radiographic examination, non-destructive examination.

## 1. Giriş

Kalite kontrol kavramı günümüzde, üretilen ürün ile ilgili kalite kontrol tekniklerinin uygulanmasından daha geniş bir anlam ifade etmekte ve birçok hususu kapsamaktadır. Herhangi bir konstrüksiyonun kullanımı esnasında herhangi bir problem oluşturmadan kullanılmasını ifade etmektedir. Kontrol yöntemlerinde en önemlisi olan tahribatsız malzeme muayene, kalite kontrolün en önemli alanlarından ve üretimin tamamlayıcı son aşamasını oluşturmaktadır. Tahribatsız muayene yöntemlerinde malzemelere herhangi bir zarar vermeden gerçekleştirilmektedir. Esasında bu muayene yöntemi ile malzemeler imalat esnasında veya belli bir süre kullandıktan korozyon veya aşınma gibi nedenlerden dolayı oluşan çatlak, içyapı da meydana gelen hataların tespiti için uygulanmaktadır [1-3].

Endüstriyel gelişim süreci içinde kalite, ürün garantisi, insan ve çevre güvenliği gibi kavramların da gelişmesi nedeni ile günümüzde tahribatsız muayeneye duyulan ihtiyaç her geçen gün daha da artmaktadır. Endüstriyel iş kollarında kullanılan malzeme veya imalatı tamamlanmış ürünlerin farklılığı ve gerekse, klasik kalite kontrol tekniklerinin kendi yetersizlikleri birden fazla muayene tekniklerinin gelişmesine uygulamaya imkan olmaktadır [3, 4].Günümüzün gelişen teknolojik ihtiyaç ve imkânları doğrultusunda otomotiv, gemi inşası, endüstriyel tesisler ve boru hatları gibi pek çok alanda farklı şekil ve özelliklerde konstrüksiyonlar üretilmektedir. Konstrüksiyonların imalatında kaynak işlemleri en yoğun kullanılmaktadır. Kullanımda olan başta basınçlı kaplar ve kaldırma donanımları statüsündeki tüm iş donanımlarının periyodik kontrollerinde dâhil olmak üzere tahribatsız muayene; makine ve teçhizatlarına imalat süreçlerindeki testleri, kaynak kontrolleri, boru tesisatlarının kontrolleri kontrolü ve sertifikasyonunda en yaygın şekilde uygulanmaktadır [1-4, 7].Kaynak işlemi oldukça karmaşık bir süreçtir ve kaynak kalitesi çok sayıda parametreye bağlıdır. Özellikle çeşitli üretim şartlarında tüm değişkenlerin kontrolü mümkün olmamakta veya zorlukla gerçekleştirilmekte ve çeşitli hata türlerinin oluşumuna meydan vermektedir. Kaynak bölgesinde çatlaklar, boşluklar, kalıntılar, nüfuziyet azlığı ve dış yüzey hataları, yüzeydeki sıçramalar, yüzeydeki bölgesel yırtılmalar vb. birçok hatta oluşmaktadır. Kaynak hataları arasında oluşturdukları risk bakımından en önemli olanı çatlaklardır [5].Kaynaklı imalatta kalitesinin belirlenmesi en önemli husustur ve endüstride kaynak dikiş kalitesinin kontrolünde birçok yöntem kullanılmakta ve bunlar tahribatlı ve tahribatsız olarak iki ana grup altında sınıflandırılmaktadır. Bunlar kaynak işleminin bitişinden hemen sonrasında yapılan testlerdir. Ultrasonik muayene, radyografi, manyetik parçacık muayene, sıvı penetrant muayene, girdap akım testi gibi yöntemler tahribatsız muayeneler içerisinde ön plana çıkmaktadır Tahribatsız muayeneler, iç veya yüzey hatalarını içeren çeşitli malzemelerde veya ebat ölçümü, malzeme yapısının veya kimyasının saptanması, malzemenin fiziksel veya mekanik özelliklerinin değerlendirilmesinde kullanılabilir [2-5].

Bu çalışmada tahribatsız muayene yöntemlerinden penetrant ve radyografik muayene yöntemleri incelenmiş, önemi belirtilerek avantaj ve dezavantajları sunulmuştur. Buna ilaveten birleştirilen SA335 P91/SA312 TP 316L paslanmaz çelik boruların farklı malzemelerin kaynağı ve sonrasında uygulanan penetrant ve radyografik muayene işlemleri incelenmiş durumları değerlendirilmiştir.

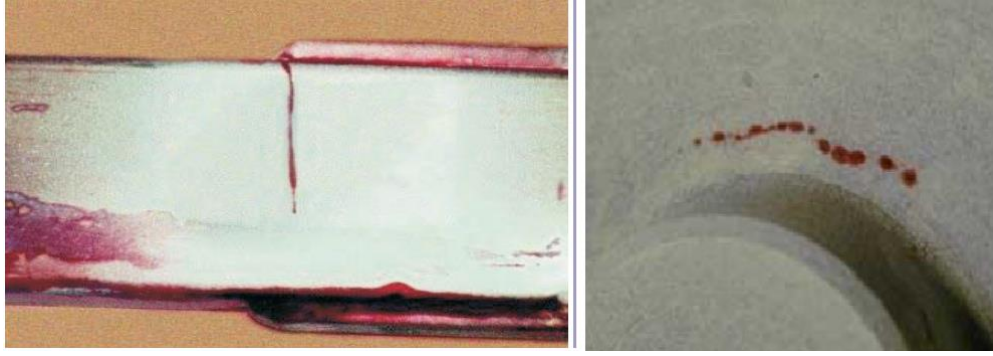
## 2. Tahribatsız Muayene Yöntemleri

Tahribatsız muayene yöntemleri çeşitli fiziksel prensiplerle, farklı şekillerde uygulanmaktadır. Seçilecek muayene yöntemi, incelenen malzemenin cinsine ve aranan hata türüne göre belirlenmektedir. Her bir yöntemin bir diğerine göre üstün tarafları bulunmakta, genellikle birbirlerinin tamamlayıcısı durumundadırlar. Tahribatsız muayene işlemlerinde uygulanan yöntemler:Göz ile Muayene, sıvı emdirme (penetrant sıvısı) ile muayene, girdap akımları (eddy akımı) ile muayene, manyetik parçacık ile muayene, ultrasonik muayene ve radyografik (röntgen) ışınları ile muayene şeklinde sayılabilir [1-9].

Gözle Bir ürünün yüzeyindeki süreksizlikler, yapısal bozukluklar, yüzey durumu gibi kaliteyi etkileyen parametrelerin optik bir yardımcı (büyüteç gibi) kullanarak veya kullanmaksızın muayene edilmesidir. Gözle ile muayene basit bir yöntem olmakla beraber önemli bir muayene yöntemidir. Başka bir tahribatsız muayene yönteminin uygulanmasından önce yapılmaktadır. Diğer tahribatsız muayene yöntemleri için hazırlanmış uygulama standartlarının çoğunda öncelikle gözle muayene yapılması ve sonuçların kaydedilmesi istenmektedir. Bu yöntem, metalik veya metalik olmayan bütün malzemelere uygulanabilmektedir. Muayenede endoskoplar gibi yardımcı gereçler de kullanılabilir. Çoğu durumda muayene yüzeyi hazırlığı olarak yüzey temizliği yapılması istenmez. Daha doğrusu yüzeyin, beklenen hataların en iyi görüneceği şekilde olması gerekir. Yeterli ışık şartları altında ve uygun bakış açılarında inceleme yapılması gerekmektedir [2, 7].

Yüzey hatalarının tespiti için kullanılan bir muayene yöntemi de sıvı penetrant yöntemidir. Tespit edilmek istenilen hataların muayene işlemi uygulanan yüzeyine açık olması gerekmektedir, bu nedenle yüzey altında kalan veya herhangi bir nedenle yüzeye bağlantısı kesilmiş bulunan hatalar bu yöntemle tespit edilemezler. Metalik veya metalik olmayan bütün malzemelerde aşırı gözenekli olmamaları durumunda yüzey hatalarının tespiti için kullanılabilir. Yöntemin uygulanacağı test malzemesinin yüzeyi düzgün ve temiz olması gerekmektedir. Yüzey temizliğinin uygun yapılmamış olması değerlendirilmelerde yanılığa düşülmesine neden olabilir. Şekil 1'de sıvı penetrant uygulanan numunelerde çatlak ve hata tespiti görülmektedir. Penetrant Muayenede Kullanılan penetrant malzemeler; renklenmesine göre: Floresan ve floresan olmayan olmak üzere iki çeşittir. Yıkama şekline göre ise su ile yıkanabilen, sonradan su ile yıkanabilen ve çözücülerle yıkanabilen olmak üzere üçe

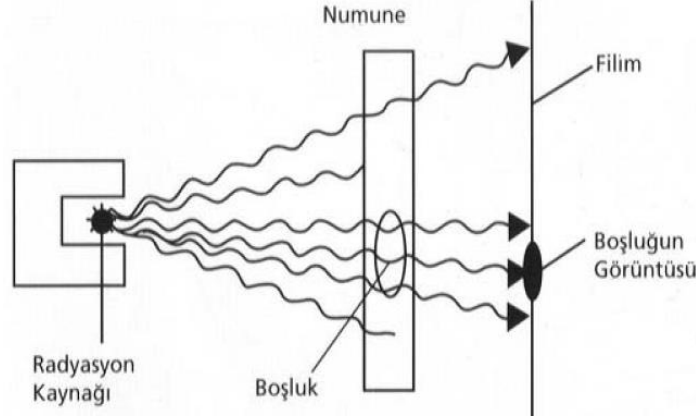
ayrılmaktadır. Sıvı penetrant yönteminin avantaj ve dezavantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir: Ucuz ve donanımı basit yöntemdir ve her türlü malzemeye uygulanabilir. Uygulaması oldukça basittir ve çabuk sonuç vermektedir. Değişik geometrik şekilli, küçük ve büyük yüzeyli parçalara uygulanabilir. Çok küçük çatlakları bile ortaya çıkarmaktadır. Bu yöntemin dezavantajları ise; Sadece yüzeye açık süreksizlikler tespit edilebilir ve iç hatalarda kullanılmaz. Penetrantı uygulamadan önce yapılan ön temizlemenin çatlakları kapatan etkenleri ortadan kaldıracak şekilde uygun seçilmesi uzmanlık isteyen bir iştir. Bazı durumlarda kimyasal temizleme gerekmektedir. Pürüzlü ve gözenekli yüzeylerde kullanılmaz. Çeşitli sebeplerle (dövme, taşlama gibi) ağzı daralmış ve sıkışmış çatlakların değerlendirilmesi oldukça güçtür [3, 7, 8].



**Şekil 1:** Sıvı penetrant uygulaması ile çatlak ve hata tespitinin görüntüsü [2, 3].

Radyografik muayene yöntemi, oldukça hassas bir muayene yöntemidir ve muayene sonuçlarının kalıcı olması ve kaydedilebilir olmasından dolayı endüstride en yaygın olarak kullanılan tahribatsız muayene yöntemlerinden biridir. Test parçası bir kaynaktan çıkan radyasyon demeti (x veya gama ışınları) ile ışınlanır. Radyasyon malzeme içinden geçerken malzemenin özelliğine bağlı olarak belli oranda yutularak kayba uğrar ve sonra parçanın arka yüzeyine yerleştirilmiş olan filme ulaşarak filmi etkilemektedir. Süreksizlikler ve hatalar radyasyonu farklı zayıflatacaklarından, süreksizliklerin olduğu bölgelerden geçen radyasyonun şiddeti ve film üzerinde oluşturacağı kararma miktarı farklı olacaktır. Filmin banyo işleminden sonra film üzerindeki kararmalar süreksizlik ve hataların belirtisi olarak görünmektedir (Şekil 2).





**Şekil 2:** Radyografinin şematik gösterilişi [3]

Radyografinin avantajları ve dezavantajları şu şekilde sıralanabilir: Kalıcı kayıt elde edilir ve zaman içinde karşılaştırma yapılması mümkündür. İş sahasında kalibrasyon gerekmez. İç süreksizliklerin tespitinde mükemmel bir yöntemdir. Demet yönü geometriden etkilenmez. Nispeten pahalıdır. Radyasyon tehlikesi vardır. Sınırlı nüfuziyet derinliği vardır. Çizgisel süreksizliklerin doğrultusu önemlidir. Parçanın iki tarafından da giriş gereklidir [3, 5, 8, 9]. Ancak bu yöntem genel olarak kalın parçalarda uygun değildir. İki boyutlu hatalar için direkt ısı gereklidir. Otomasyona uygun değildir. Sağlık için zararlı olabilir. Yüzey hataları için uygun değildir. Ayrıca yüzeyin altındaki hatalar için derinlik hakkında bilgi vermez [3, 7].

### 3. Kaynak ve Muayene işlemleri

Bu çalışmada 12 mm kalınlığında TIG kaynak yöntemi ile birleştirilmiş SA335 P91 ile SA312 TP 316L kalite ostenitik paslanmaz çelik boru farklı malzemeler kullanılmıştır. Parçalara 75<sup>0</sup> V kaynak ağızı açılmıştır. Kaynak öncesinde 220°C’de ön tav uygulanmıştır. Kaynak esnasında pasolararası sıcaklık 300°C’yi geçmeyecek şekilde ayarlanmıştır. Kaynak esnasında gaz debisi 15lt/dk, kaynak akımı 80-170 amper, kaynak gerilmesi 12-13 volt, kaynak hızı, kök kaynağında 3cm/dk, dolgu ve kapak pasolarında ise 8-11 cm/dak kaynak parametreleri uygulanmış ve toplam 12 pasolu kaynak ve ER NiCr-3 ilave metali kullanılmıştır. Kaynak sonrası 300°C’de 2saat son tav işlemine alındıktan sonra, 1 saat daha 755°C diğer bir ısıl işlem uygulanmıştır. Kaynak sonrası sıvı penetrant ve radyografik test tahribatsız muayene kontrolleri gerçekleştirilmiştir.

Sıvı penetrant muayenesi edilecek kaynak yüzeyi Cleaner MR85 ile temizlenmiştir. Yaklaşık 30 sn sonra kırmızı penetrant MR 311-R püskürtülmüştür. Oda sıcaklığına göre 30 dk süre beklenmiştir. Süre sonunda kırmızı penetrantın kabası alınarak ara temizlik işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra temiz bir beze Cleaner MR85 püskürtülerek kaynak yüzeyinde temizlik işlemi gerçekleştirilmiştir. 30-60 sn arası beklemeden sonra developer

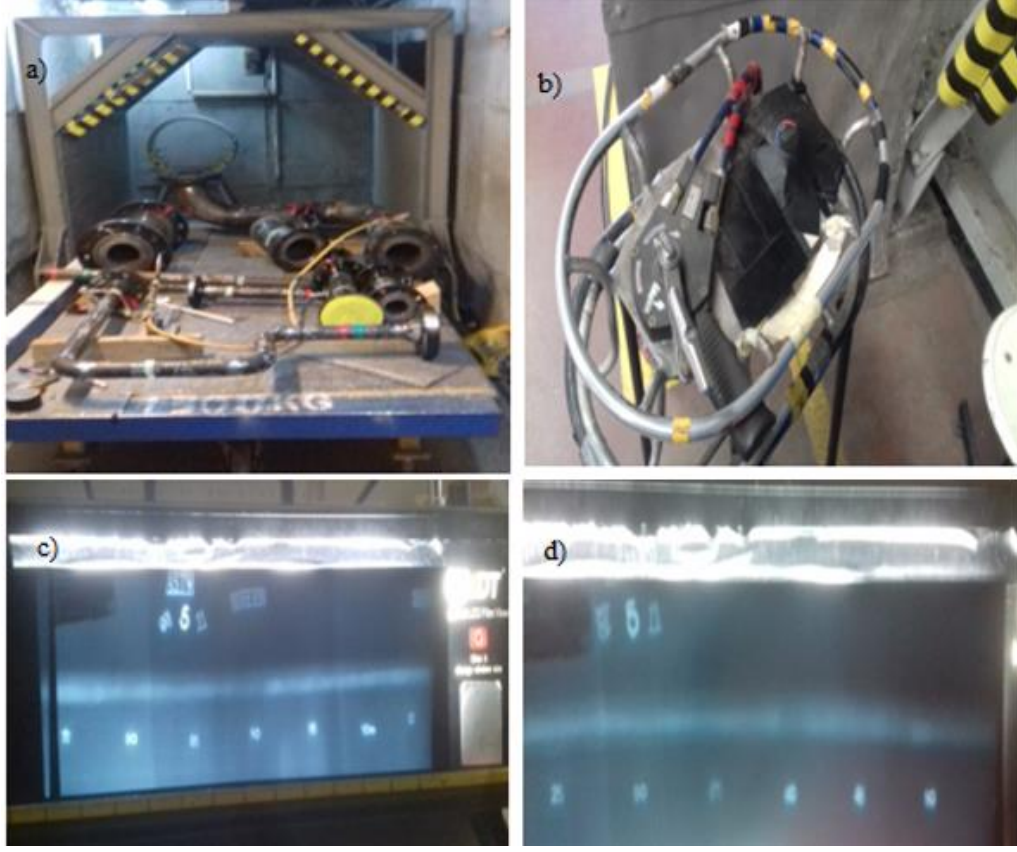
(geliştirici) MR70, 90° dik açı olacak şekilde penetre edilmiş yüzeye püskürtüldü, yaklaşık 45 sn sonra gözle kontrol yapıldı ve herhangi bir hata olmadığı tespit edilmiştir daha sonra yüzey Cleaner MR85 ile son temizlik işlemi gerçekleştirilmiştir. Kaynaklı birleştirmeler öncelikle gözle muayene edilmiş herhangi bir problemle karşılaşılmamıştır. Daha sonra penetrant işlemi yapılmasına karar verilmiş ve Şekil 3’de görüldüğü gibi penetrant işlemleri gerçekleştirilmiştir. Şekil incelendiğinde bu yöntemde kaynaklı yüzeyde herhangi bir çatlğa veya hataya rastlanmamıştır.

Sıvı pentrant işleminden başarı ile geçen kaynaklı parçalar radyografik filim çekilmesi aşaması gerçekleştirilmiştir. Kaynak dikişinin radyografi filmi çekilmesinde ise IR 192 50Ci gama ışını kullanılarak 20 saniye süresinde 1.B ASTM kalite belirteci kullanılarak Kodak T200 (D5) film üzerinde panoramik çekim şeklinde gerçekleştirilmiştir. Radyografi filmleri IR-192 SENTINEL 880 DELTA marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Muayene işlemi ASME SECTION IX standardına uygun şekilde gerçekleştirilmektedir. Elde edilen radyografi filmleri tarama yöntemiyle dijital ortama aktarılmıştır. Radyografi test kabini ile kontrol cihazı Şekil 4’de gösterilmiştir. Çekilen filmlerden gözlemlendiği gibi herhangi bir kaynak hatasına rastlanmamıştır. Dolayısıyla yapılan kaynak endüstriyel uygulamalar için kabul edilebilir seviyede ve uygun bir kaynaklı birleştirme olduğu belirtilmektedir. Eğer bir kaynak hatası olsa idi bu kaynaklı parça kabul edilemez kaynağın hatalı olan bölgesi kesilerek yeniden kaynak edilmesi gerekmektedir. Böyle bir durum zaman ve parasal bir kaybı kapsamaktadır. Bu bakımdan kaynaklı işlemleri sertifikalı kaynakçılar tarafından gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Ayrıca kaynak işleminin her aşamasında bütün prosedürlere harfiyen uygulaması gerekmektedir. Kaynak işlemi gerçekleştirilen işletme butürprosedürlere çok önem verdiği ve harfiyen takip ettiği için herhangi bir problemle karşılaşılmamıştır.



**Şekil 3:** Sıvı penetrant testi uygulaması şematik gösterimi

Kaynaklı parçadan alınan radyografik görüntü Şekil 5’de verilmiştir. Şekilden görüleceği gibi herhangi bir hata gözlenmemiştir. Kaynaklar kabul edilmektedir.



**Şekil 4:** a) Film kabini, b) Gama ışını kontrol cihazı, c-d) Kaynak dikişi film görüntüsü

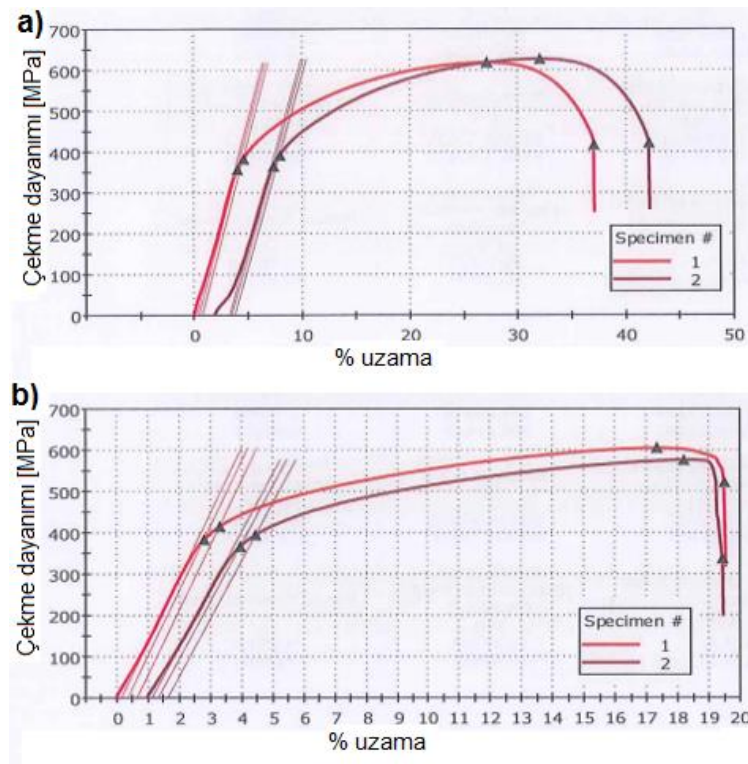


**Şekil 5:**Kaynaklı birleştirmeden alınan radyografik görüntü

Penetrant Muayenesi yüzeye açık süreksizliklerinin tespiti için diğer tahribatsız muayene

yöntemleri ile karşılaştırıldığında ucuz ve basit bir yöntemdir ve iyi sonuçlar verilmekte ve filimler arşivlenebilmektedir. Bu yöntemde hata olduğunda güçlü zıtlık etkisi ile çok küçük hataların büyümüş ve kolay ayırt edilebilir olmasını ve görüntüler oluşturmaktadır [6].

Farklı malzemelerin kaynağında gerçekleştirilen muayene işlemlerinden geçen parçaların çekme deneylerinde elde edilen gerilim uzama eğrileri Şekil 6 (a ve b)'de verilmiştir. Daha önceki çalışmalarda belirtildiği gibi yastıklama işlemi uygulanarak ve direk olarak birleştirilen farklı malzemelerin her bir parametre için iki çekme deneyi yapılmış ve birbirlerine yakın değerler elde edilmiştir. Elde edilen değerler bu tür malzemeler için uluslararası standartlarda kabul edilen değerler içerisinde kaldığı belirtilmektedir [10, 11].



**Şekil 6:** a) Direk olarak b) yastıklama yöntemi uygulanarak birleştirilen farklı malzemelerin gerilim-uzama diyagramları.

#### 4. Sonuçlar

Bu çalışmada, kullanılan tahribatsız yöntemleri hakkında genel bilgiler verilmiş ve kullanılan her iki muayene yönteminin ucuz, uygun ve önemli olduğu belirtilmiştir. Ayrıca, TIG kaynak yöntemiyle birleştirilen farklı malzeme SA335 P91 alaşımlı çelik ile SA312 TP 316L ostenitik paslanmaz çelik çiftine kaynak sonrası dış süreksizliklerin tespiti için sıvı penetrant testi ile iç süreksizliklerin tespiti için radyografik muayene ile testleri uygulanmıştır. Her iki test sonucunda ve kaynak sonrası yapılan çekme testlerinde sonuçlar da göz alındığında

gerçekleştirilen kaynaklı birleştirmenin uygun olduğu ve herhangi bir problem olmadığından kabul edilebilir olduğu tespit edilmiştir.

## 5. Teşekkür

Bu çalışma, 1139B411800650 numaralı TÜBİTAK 2209-B Sanayiye Yönelik Lisans Bitirme Tezi Destekleme Programı kapsamında gerçekleştirilmiştir. Kaynak işlemleri ve testleri ENKA Holding Çımtaş Boru İmalat ve Tic. Ltd. şti. Spool fabrikası ve kaynak bölümünde gerçekleştirilmiştir. Sağlanan desteklerden dolayı TÜBİTAK-BİDEB, ÇİMTAŞ BORU İMALAT VE TİC. LTD. şTİ'ye ve kaynak bölümüne çok teşekkür ederiz.

## 6. Kaynaklar

- [1] Hellier, C. "Handbook of Nondestructive Evaluation" McGrawHill Professional Publishing, USA, 2001.
- [2] Seçim, C., Tahribatsız Muayene Yöntemleri ve Uygulama Alanları, Yüksek Lisans Tezi Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Antakya, 2011.
- [3] Kara, S., Doğalgaz Boru Hatlarındaki Kaynaklı Birleştirmelerin Radyografik Muayenesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2009.
- [4] Cılız, Ö., Akkaş N., Gazaltı Kaynak İşlemlerinde Kaynak Hatalarının Akustik Yöntem İle Ölçülmesi, VIII. ULUSAL Ölçümbilim Kongresi, Gebze-Kocaeli 26-28 Eylül 2013, 1-8,
- [5] Gürsel, A., Petrol Borularının Kaynaklarında Radyografik Muayene Yönteminin Hata Tespit Kabiliyeti, İleri Teknoloji Bilimleri Dergisi 2, 1, 55-65, 2013.
- [6] Sweeny, M., Penetrant Testing and Applications, Ireland, 2000.
- [7] Yağcı, T., Çiğdem, A., Durmuş, H., Geçmişten Günümüze Tahribatsız Muayene Yöntemleri, M C B Ü Soma Meslek Yüksekokulu 27, II, 49-61, 2018.
- [8] Deligöz, C., Radyografik Muayene Yöntemi ile Petrol Boru Hatlarındaki Borularda Kaynak Dikişive Diğer Hataların İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2010.
- [9] Çapın, H.F., S235 JR Alaşımsız Çelik Boruların Dik Pozisyonda Orbital Kaynak Cihazı ile Birleştirilmesi ve Uygulamanın Optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü , İstanbul, 2014.
- [10] Dinç, B., Katkay. E., Temel, E., Yılmaz, R., (2019), Yastıklama (Buttering) Yöntemi Uygulanarak TIG Kaynağı ile Birleştirilen SA335 P91 - SA312 TP 316L Farklı Çelik Çiftinin Mikroyapı ve Mekanik Özellikleri, sunuldu. 4. Uluslararası Mühendislik Mimarlık ve Tasarım Kongresi, İstanbul 23-24 Nisan 2019.
- [11] Dinç, B., Yılmaz, R., Katkay. E., Temel, E., (2019), Farklı Çeliklerin TIG Kaynağı ile Birleştirilmesi, Mikroyapı ve Mekanik Özelliklerin Belirlenmesi, sunuldu. 4. Uluslararası Mühendislik Mimarlık ve Tasarım Kongresi, İstanbul 23-24 Nisan 2019.

# DİŞ KAPLAMALARININ RENK ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

\*<sup>1</sup>Fatma Betül YILMAZ, <sup>1</sup>Ramazan YILMAZ ve <sup>2</sup>Ahmet Nazım BİBİNOĞLU

<sup>1</sup>Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği, Sakarya, Türkiye

<sup>2</sup>Gizem Seramik Frit ve Glazür Sanayi ve Ticaret A.Ş Sakarya, Türkiye

## Özet

Porselen diş restorasyonları metal destekli ve tam seramik olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Metal destekli protezler, diş yapımı esnasında porselenin altına metal alaşım konularak yapılmaktadır. Bu protezler gereken dayanımı sağlamaktadır. Fakat porselen yapının altında yer alan metal, ışığı geçirmediğinden, gri ve mat bir görünümü ile diş eti hizasında koyu renkle kendini belli etmektedir. Yani, metal destekli protezler estetiklik bakımından arzu edilen görüntüyü sağlayamamaktadır ve bu nedenle genellikle arka dişlerde tercih edilmektedir. Tam seramik protezler ise metal destekli protezlere göre daha estetik olduğu için ön dişlerde tercih edilir fakat tam seramik protezlerin dayanımları metal destekli protezlere kıyasla daha düşüktür. Bu çalışmada, metal destekli protezlerin estetik özelliğini geliştirmesini beklediğimiz kaplama fritleri üretilerek yüzeydeki örtücülüğe, renk değerlerine ve parlaklığa olan etkileri incelenmiştir. Reçeteye katılan farklı oksitlerin diş kaplamalarının renk özelliklerine etkisi araştırılmış ve dental diş kaplamalarında kullanılan frit karışımlarına aynı oranda katılan opaklaştırıcı  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  ve  $CeO_2$ 'in optik özelliklere etkisi karşılaştırılmıştır. Dental kaplamalarda kullanılacak fritlerin spektrofotometre ile renk ölçümü ve glossmetre ile  $60^\circ$ 'de parlaklık ölçümü yapılmıştır. Yapılan çalışma sonucu titanyum oksit ile kaplanan yüzeyin sarı renkte olup transparan olduğu, zirkonyum oksit ile kaplanan yüzeyin L değeri doğal dişe yakın fakat transparan olduğu ve seryum oksit ile kaplanan yüzeyin doğal diş beyazlığından oldukça fazla olduğu ama örtücülüğünün diğer opaklaştırıcılara göre daha iyi olduğu gözlemlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Biyoseramik, frit, diş kaplama, opaklık, renk özellikleri

## Abstract

Porcelain dental restorations are divided into metal supported and full ceramic. Metal supported dentures are made by placing metal alloy under the porcelain during the construction of the teeth. These prostheses provide the required strength. But the metal under the porcelain structure does not pass the light. Metal-supported prostheses are not able to provide the desired image in terms of aesthetics and are therefore generally preferred in the posterior teeth. Full ceramic dentures are preferred in front teeth because they are more aesthetic than metal supported dentures, but the strength of full ceramic dentures is lower than that of metal supports. In this study, we aimed to improve the aesthetic properties of metal-supported prostheses, and we evaluated the effects of coating frits on the surface coverage, color values and gloss. The effect of different oxides on the color properties of dental coatings was investigated and the effect of opacifiers  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  and  $CeO_2$  on the optical properties were compared to the frit mixtures used in dental tooth coatings. Colors and gloss that cover the teeth are measured by using the gloss meter and spectrophotometer. As a result of the study, the surface coated with titanium oxide is yellow in color and the surface covered with zirconium oxide is

close to natural teeth but transparent and the surface covered with cerium oxide is much more than the natural tooth whiteness but the coverage is better than the other opacifiers.

**Keywords:** Bioceramic, frit, tooth coating, opacity, color properties

## 1. GİRİŞ

Yeni gelişen restoratif materyallerle birlikte estetik diş hekimliğine olan talep gün geçtikçe artmaktadır. Dental porselen, estetik restorasyonların yapımında önemli bir rol oynamaktadır [1]. Restorasyon renginin doğru belirlenmesi ve doğal dişlerle renk uyumunun yakalanması estetik görünümü etkileyen önemli unsurlardan birisidir. Ayrıca renk uyumu dışında dişin formu, yüzey yapısı ve ışık geçirgenliği de estetik görünümü etkiler [2]. Hem estetik ve hem de plak retansiyonu açısından porselen restorasyonların yüzeyinin olabildiğince pürüzsüz olması gerekmektedir. Farklı metodlarla uygulanan bitirme işlemleri ile porselen materyali doğal diş minesini taklit edebilecek kadar iyi estetik özellikler gösterebilirken kırılma yapısının da güçlenmesi sağlanmaktadır. Bu amaçla çoğunlukla porselen yüzeylerine sırlama işlemi uygulanmaktadır [3]. Alt yapıyı maskelemek amacıyla opak porselen tabakada kullanılan opaklaştırıcı oksitler,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $SnO_2$  ve zirkon gibi oksitlerdir [4].

Spektrofotometre, yüzey rengini ölçmede en çok kullanılan yöntemdir. Kalite kontrolü amaçlı sık kullanılır. Porselenler, restoratif rezinler, yapay dişler, dental materyaller ve renk skalalarındaki renk değişiminin tespitinde kullanılmaktadır [5]. Paul ve arkadaşları, spektrofotometrelerin toplam 0.48  $\Delta E$  hata payı ile yüksek derecede tekrarlanabilir sonuçlar verdiğini tespit etmişlerdir. Ayrıca, doğal diş renginin belirlenmesinde sonuçların görsel değerlendirme ile uyumlu olduğunu bildirmişlerdir [6]. CIE Lab, günümüzde en popüler renk sistemlerinden biridir ve aynı zamanda estetik diş hekimliğinde de kullanılmaktadır. Renk algılamasının insan gözündeki üç ayrı renk reseptörüne (kırmızı, yeşil ve mavi) bağlı olduğunu kabul eden teoriyi destekler [7]. Bu üç boyutlu renk alanında üç adet eksen bulunmaktadır:  $L^*$  (dikey eksen),  $a^*$  (yatay eksen) ve  $b^*$  (yatay eksen).  $L^*$  parametresi, Munsell sistemindeki value, yani rengin aydınlığını tanımlar. Bu parametre 0 (siyah) ile 100 (beyaz) arasında bir değere sahiptir.  $a^*$  parametresi rengin kırmızılığını ( $+a$ ,  $a>0$ , kırmızı-mor yönü) veya yeşilliğini ( $-a$ ,  $a<0$ , mavi-yeşil yönü);  $b^*$  parametresi ise rengin sarılığını ( $+b$ ,  $b>0$ , sarı yönü) veya maviliğini ( $-b$ ,  $b<0$ , mor-mavi yönü) ifade eder [8].

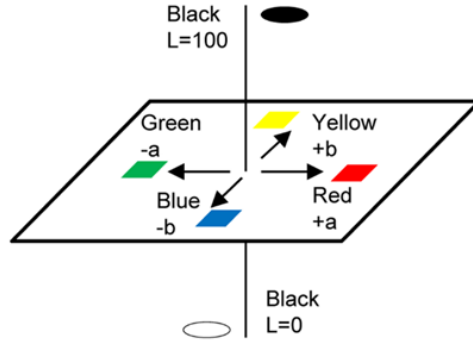
## 2. Diş protezlerinde renk kavramı ve önemi

Diş renginin belirlenmesi için öncelikle diş renginin ve renk kavramının ne olduğunun anlaşılması büyük önem taşımaktadır. Işık 360-760 nm arasında dalga boyuna sahip olduğunda insan beyni tarafından algılanabilen elektromanyetik bir enerjidir; daha kısa dalga boyları mavi, daha uzun dalga boyları ise kırmızı renge tekabül eder. Objeler renklerin ışık dalgalarını absorbe



ederler ve objenin rengini belirleyen dalgaları yansıtırlar. Ancak görüntü ışık olmadan oluşamaz. Dişin şekli ve rengi ancak görsel algının başladığı ve beyine gidecek olan sinyallerin oluştuğu göze ulaşabilen ışık dalgalarının dış tarafından yansıtılması, emilmesi veya geçirmesi ile belirlenebilir [8-9]

Günümüzde en popüler renk sistemlerinden biri CIE Lab'dir. CIE Lab renk sisteminin avantajı, görsel renk algılaması esasına göre renk aralıklarının eşit mesafede, düzenli bir şekilde düzenlenmiş olmasıdır [8-10] Bu üç boyutlu renk sisteminin üç eksenini  $L^*$ ,  $a^*$  ve  $b^*$ 'dir (Şekil 1).  $L^*$  eksenini, rengin açıklık ve koyuluk koordinatlarını belirler. Mükemmel siyah rengin  $L^*$  değeri 0, mükemmel beyaz rengin  $L^*$  değeri ise 100'dür.  $a^*$  eksenini; kırmızılık (pozitif  $a^*$ ) veya yeşillik (negatif  $a^*$ ),  $b^*$  eksenini ise sarılık (pozitif  $b^*$ ) veya mavilik (negatif  $b^*$ ) olarak rengin yoğunluk (chroma) koordinatlarını belirler [10-12].



Şekil 1. CIE Lab renk modeli [13]

CIE Lab sisteminde  $\Delta E$  değeri, iki cisim arasında algılanan renk farklılığının miktarını gösteren sayısal bir değerdir. Bu değer, aşağıdaki formül ile hesaplanmaktadır.

$$\Delta E = [(L_1^* - L_0^*)^2 + (a_1^* - a_0^*)^2 + (b_1^* - b_0^*)^2]^{1/2}$$

$\Delta E$  formülünde yer alan  $L_0^*$ ,  $a_0^*$  ve  $b_0^*$  ilk ölçüm değerleri iken  $L_1^*$ ,  $a_1^*$  ve  $b_1^*$  ise ikinci ölçüm değerleridir. Renk farklılığının  $\Delta E$  değeri ile belirtilmesi oldukça kullanışlıdır ve CIE renk sistemine ideal bir renk tespit sistemi olma özelliği kazandırır [7]. Kuehni'ye göre iki renk ölçümü arasında  $\Delta E > 1$  bulgusu, renkte farklılık olduğu anlamına gelmektedir [14].

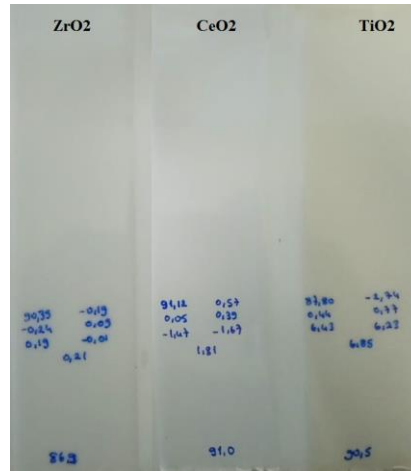
Hekimin hasta ağızında yapılacak restorasyon için diş rengi belirlemesi sırasında göz önünde bulundurması gereken bazı kriterler vardır. Bunlar, hastanın yaşı, cilt rengi, dişetinin rengi, dişlerin morfolojik yapı farklılıkları, sosyoekonomik ve kültürel düzeyi, ortamın atmosferi, hekimin algısı, ışık kaynağı, kullanılan renk skalası veya renk referansları olarak sayılabilir [8].

Bu çalışmada reçetenin içerisine % 4 oranında CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub> gibi farklı opaklaştırıcı hammaddeler katılarak dental kaplamada kullanılarak fritlerin üretimi ve üretilen fritlerin renk özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmaktadır. Çalışmada %4 oranında seryum oksit, zirkonyum oksit ve titanium oksit katkılı üç farklı diş kaplama fritleri üretilmiştir. Üretilen fritler, porselen yüzeyine uygulanarak kaplanmış, renk ve parlaklık analizi yapılmıştır.

### 3. Deneysel Çalışmalar

Dental kaplama reçetelerinde hammadde olarak kuvars, boraks pentahidrat, potasyum karbonat, alüminyum oksit, sodyum karbonat, çinko oksit, baryum karbonat kullanılmıştır. Opaklaştırıcı olarak ise seryum oksit, zirkonyum oksit ve titanyum oksit gibi üç farklı hammadde ayrı ayrı dental frit reçetelerinde kullanılmıştır. Hammaddeler reçetelere göre hassas bir şekilde tartılmıştır ve homojen bir karışım elde edilene kadar karıştırılmıştır. Hammadde karışımları, platin esaslı tek kullanımlık ergitme potalarına konulmuştur ve 1400-1550°C arasında fırın içerisinde ergitilmiştir. Eriyik malzeme, oda sıcaklığındaki suyun içerisine atılarak ve fritleştirme işlemi gerçekleştirilmiştir.

Fritler, porselen değirmende yaş olarak öğütülmüştür. Renk ve parlaklık değerlerinin ölçümünün yapılabilmesi için sıralı gelen karışım porselen üzerine uygulanmıştır (Şekil 2). Uygulaması yapılan porselen karo seçilen uygun bir rejimde kül fırınında pişirilmiştir. Pişirilen porselen karo üzerine uygulanan kaplamanın renk değerleri Konica Minolta CM-600d marka spektrofotometre cihazı, parlaklık değeri ise BYK Micro-Gloss S marka glossmetre cihazı ile 60° açıda ölçülmüştür. Kaplamaların ikinci renk ölçümleri, birinci renk ölçümü için tanımlanan şekilde ölçülmüştür. Ölçümler her örnek için üç kez tekrarlanarak, ortalamaları L<sub>1</sub>\*, a<sub>1</sub>\* ve b<sub>1</sub>\* değerleri olarak kaydedilmiştir. Kaplamalarda meydana gelen renk değişiklikleri  $\Delta E = [(L_1^* - L_0^*)^2 + (a_1^* - a_0^*)^2 + (b_1^* - b_0^*)^2]^{1/2}$  formülü ile hesaplanmıştır.



Şekil 2. Porselen karo üzerine uygulanan kaplama görüntüsü

#### 4. Sonuçlar ve Tartışma

Doğal diş rengi farklı tonlarda olduğu için elde edilen yüzeylerin renk değerler CIE LAB sistemine göre karşılaştırılmıştır. Farklı opaklaştırıcı maddeler kullanılan üç reçete ile elde edilen kaplama yüzeylerinden ölçülen renk ve parlaklık değerleri Tablo 1’de verilmiştir. Analiz sonuçlarına göre; seryum oksitin en yüksek aydınlık ve parlaklık değerlerine sahip ve opaklaştırıcılığının etkili olduğu gözlenmiştir. Tünaydın’ın yüksek lisans tezi çalışmasında verdiği Vita VMK master marka opak porselen diş tozunun L değeri 96,20, a değeri -0,56 ve b değeri 2,23’tür [4]. Analiz sonucu ile tez çalışmasında verilen değerler kıyaslandığında seryum oksit katkılı kaplamanın L\*, a\*, b\* değerlerinin biraz daha düşük olduğu tespit edilmiştir. %4 oranında kullanılan zirkonyum oksit ve titanyum oksit örtücülüğünün yetersiz olduğu tespit edilmiştir. En düşük aydınlığa sahip olan titanyum oksit ile aynı zamanda en yüksek b\* değeri elde edildiği gözlenmiştir ve sarı renk değeri yüksek olduğu için estetiklik bakımından kaplamada kullanılmasının uygun olmayacağı düşünülmüştür. Zirkonyum oksit ile kaplanan yüzeyin aydınlık değerinin yüksek olduğu (90,35) ve transparan olduğu gözlenmiştir ve Tünaydın’ın yüksek lisans tezine göre saydam fritler hem parlaklık hem de iyi bir ışık geçirgenliği ile doğal bir görünüm vermesi açısından insizal porselen katmanında uygulanmaktadır [4]. Üç reçeteninde  $\Delta E$  değerlerinin 1’den büyük olması kaplamaların farklı renklerde olduğu anlamına gelmektedir [14].

Tablo 1. Dental diş kaplama fritlerinin renk ve parlaklık değerleri

	<b>DF-2</b> <b>(%4 Zr)</b>	<b>DF-4</b> <b>(%4 Ce)</b>	<b>DF-5</b> <b>(%4 Ti)</b>
<b>L</b>	90,35	91,12	87,80
<b>A</b>	-0,24	0,05	0,44
<b>B</b>	0,19	-1,47	6,43
<b><math>\Delta L</math></b>	-	0,77	-2,55
<b><math>\Delta a</math></b>	-	0,29	0,68
<b><math>\Delta b</math></b>	-	-1,66	6,24
<b><math>\Delta E</math></b>	-	1,85	6,85
<b>P</b>	86,9	91,0	90,5
<b><math>\Delta P</math></b>	-	4,1	3,6

## 6. Sonuçlar

Renk analizlerinde u farklı kompozisyona sahip fritlerin renk özelliklerinin birbirinden tamamen farklı olduğu, seryum oksit katkısı ile beyazlık değerlerinin arttığı ve rtclğn elde edildiği tespit edilmiştir. Diğer taraftan %4 katkılı titanyum oksitin aydınlık değerini düşürdüğü ve örtücülüğü sağlamadığı gözlenmiştir. Titanyum oksit katkılı fritin b değeri fazla olduğu için kaplamaya sarı renk verdiği tespit edilmiştir ve estetik açıdan istenilen sonuca ulaşılmamıştır. Zirkonyum oksit ise hem transparan hem parlaklık hem de aydınlık sağlamıştır. Transparan fritler insizal porselen katmanında kullabildiği için istenilen estetik özelliklerin zirkonyum oksit tarafından sağlanılabileceği düşünülmektedir.

## Teşekkür

Bu alışma, 1139B411801613 numaralı TÜBİTAK 2209-B Sanayiye Yönelik Lisans Bitirme Tezi Destekleme Programı kapsamında gerçekleştirilmiştir. Diş kaplama fritlerinin üretimi ve analizleri AKKÖK HOLDİNG GİZEM SERAMİK FRİT VE GLAZÜR SANAYİ VE TİCARET A.ř. fabrikası ve Seramik AR-GE laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Sağlanan desteklerden dolayı TÜBİTAK-BİDEB, GİZEM SERAMİK FRİT VE GLAZÜR SANAYİ VE TİCARET A.ř.,'ye ve Seramik AR-GE müdürü Bünyamin ÖZTÜRK'e ve firma çalışanlarına çok teşekkür ederiz.

## KAYNAKÇA

- [1] Karaağaç E, Zaimoğlu A. Farklı Dental Alaşımları zerine Hazırlanan Düşük Isı Porselenlerinin Bağlantı Karakterizasyonu. Ankara Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Dergisi. 2005. 32 ss. 55-63.
- [2] Turgut S., Bağış B., Tamam E., Ayaz E., Farklı Yüzey İşlemlerinin Porselen Restorasyonların Optik zelliklerine Etkisi, İ Diş Hekimliği Fakültesi Dergisi. 2012, 46 (3):1-8.
- [3] Aksoy G, Polat H, Polat M, Coskun G. Effect of Various Treatment and Glazing (Coating) Techniques On The Roughness and Wettability of Ceramic Dental Restorative Surfaces. Colloids Surf B Biointerfaces, 2006; 53: 254-59.
- [4] Tünaydın G., Dental Uygulamalar için Opak Porselen Toz retimi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, 2016, İzmir.
- [5] O' Brien WJ. Colorand Appeareance. In: Dickson A, ed. Dental Materials and Their Selection. 3rd ed. Canada: Quintessence Publishing; 2002. 24-36.
- [6] Paul S, Peter A, Pietrobann, Hammerle CHF: Visual and spectrophotometric shade analysis of human teeth. J Dent Res 2002;81(8):578-82.

- [7] Sarıkaya I., Güler A.U., Diş Hekimliği Uygulamalarında Renk Kavramı, Türkiye Klinikleri Journal Dental Science, 2009, 15: 2 118-29.
- [8] Trakyalı G., Diş Rengi Belirlenmesinde Kullanılan Yöntemler, EÜ Diş Hekimliği Fakültesi Dergisi, 2013, 34 (1):1-10.
- [9] Joiner A. Tooth colour: are view of the literature. J Dent 2004;32 Suppl 1:3-12.
- [10] Guler AU, Kurt S, Kulunk T. Effects of various finishing procedures on the staining of provisional restorative materials. J Prost het Dent 2005;93(5):453-8.
- [11] Guler AU, Yılmaz F, Kulunk T, Guler E, Kurt S. Effects of different drinks on stainability of resin composite provisional restorative materials. J Prost het Dent 2005;94(2):118-24.
- [12] Mulla FA, Weiner S. Effects of temperature on color stability of porcelain stains. J Prost het Dent 1991;65(4):507-12.
- [13] PubMed Central, Mart 2014, <https://www.researchgate.net>
- [14] Kuehni R. The Early Developement of the Munsell System. Color Research and Application 2002; 27: 20-7.