

**BİR HAVA SOLUMALI POLİMER ELEKTROLİT  
MEMBRANLI YAKIT HÜCRESİNİN MEMBRAN  
ELEKTROT BİLEŞKESİNİN TASARIMI VE  
EN İYİLEŞTİRİLMESİ**

Gökhan UÇAR

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Haziran-2012

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Gökhan Uçar'ın "Bir Hava Solumalı Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Hücresinin Membran Elektrot Bileşkesinin Tasarımı ve En İyileştirilmesi" başlıklı Kimya Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 20.06.2012 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı) :	Yard. Doç. Dr. LEVENT AKYALÇIN	.....
Üye	: Prof. Dr. ÜLKER BAKIR ÖĞÜTVEREN	.....
Üye	: Prof. Dr. SÜLEYMAN KAYTAKOĞLU	.....

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun  
..... tarih ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü



## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### BİR HAVA SOLUMALI POLİMER ELEKTROLİT MEMBRANLI YAKIT HÜCRESİNİN MEMBRAN ELEKTROT BİLEŞKESİNİN TASARIMI VE EN İYİLEŞTİRİLMESİ

Gökhan UÇAR

Anadolu Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yard. Doç. Dr. Levent AKYALÇIN

2012, 62 sayfa

Yakıt hücreleri bir elektrokimyasal reaksiyon vasıtasıyla yakıt (hidrojen ya da hidrojen zengin yakıt) ve oksijenden elektrik üreten cihazlardır. Yakıt hücresi türlerinden birisi olan Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Hücreleri (PEMYH), yüksek güç yoğunluğu ve enerji dönüşüm verimi, az yer kaplaması, hafiflik ve düşük çalışma sıcaklığı nedeniyle taşıtlarda ve taşınabilir cihazlarda tercih edilmektedir. Bir PEMYH, boyutun ve enerji yoğunluğunun önemli olduğu taşınabilir uygulamalar için uygundur. Taşınabilir cihazlarda kullanılan bataryalar gereken miktarda enerji sağlama yeteneklerinin sınırlarına ulaşacaklardır. Yakıt hücreleri, bataryalara göre yüksek enerji içerikleri nedeniyle bu gereksinimleri karşılayabilirler.

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, taşınabilir cihazlarda kullanılmak üzere bir hava solumalı PEMYH yapısal parametrelerinin en iyileştirilmesi amacıyla Taguchi deney tasarım yöntemi kullanılarak deneyler yürütülmüştür. Maksimum güç yoğunluğu elde edebilmek için en iyi performansı gösteren membran elektrot bileşkesi elde edilmesine yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Hava Solumalı PEM Yakıt Hücresi, Optimizasyon, Taguchi.

## ABSTRACT

Master of Science Thesis

### DESIGN AND OPTIMIZATION OF MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY FOR AN AIR BREATHING POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE FUEL CELL

Gökhan UÇAR

Anadolu University  
Graduate School of Sciences  
Chemical Engineering Program

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Levent AKYALÇIN  
2012, 62 pages

Fuel cells are devices that generate electricity from fuel (hydrogen or hydrogen-rich fuel) and oxygen via an electrochemical process. Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells (PEMFC) are chosen for mobile devices and vehicles because of their high power density, high energy conversion efficiency, having a small size and weight, and low operation temperatures. A PEMFC is suitable for portable applications where size and energy density are important. Batteries being used in portable devices are reaching limits in their ability to provide the required amount of energy. Fuel cells are capable of meeting these requirements because of their high energy-content.

In this M.Sc. thesis, to be used in portable devices, experiments were performed to optimize the structural parameters of an air breathing PEM fuel cell by using Taguchi experimental design method. To obtain maximum power density, experiments aimed at membrane electrode assembly show the best performance was realized.

**Keywords:** Air Breathing PEM Fuel Cell, Optimization, Taguchi.

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarına başladığım 2009 yılından bugüne kadar bilgi ışığını üzerinden ayırmayan değerli hocam sayın Yard. Doç. Dr. Levent Akyalçın'a,

Yüksek lisans çalışmam sırasında yol göstericiliklerini üzerimden esirgemeyen sayın Prof. Dr. Süleyman Kaytakoğlu'na,

Laboratuar çalışmalarındaki bir çok malzemenin imalinde değerli desteğini benimle paylaşan başta Arıkan A.Ş. Genel Müdürü sayın Ahmet Arıkan olmak üzere, Arıkan A.Ş.'nin tüm kalıp hane çalışanlarına ve Anadolu Üniversitesi Torna Atölyesi çalışanlarına ve İbrahim Uğurlu ustaya,

Doğduğum günden bugüne şefkat ve sevgisiyle her zaman yanımda olan Aileme,

İsimlerini tek tek burada sayamayacağım kadar çok, hepsi de birbirinden değerli birer insan olan hocalarıma, arkadaşlarıma ve yakınlarıma, sonsuz minnet ve şükran duygularıyla teşekkür ediyorum.

Gökhan Uçar

Haziran 2012

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>iii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iv</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>vi</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>vii</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	<b>ix</b>
<b>1. GİRİŞ</b>	<b>1</b>
<b>2. YAKIT HÜCRESİNİN TARİHÇESİ</b>	<b>2</b>
<b>3. YAKIT HÜCRESİ</b>	<b>3</b>
3.1. Yakıt hücresi Çeşitleri .....	4
<b>4. YAKIT HÜCRELERİNDEKİ POTANSİYEL KAYIPLAR</b>	<b>7</b>
4.1. Elektrokimyasal Reaksiyonların Kinetiği .....	8
4.2. İç Dirençler .....	9
4.3. Reaktantları Reaksiyon Bölgelerine Aktrımındaki Engeller.....	10
4.4. İç akımlar ve Reaktantların Karşı Elektroda Geçmesi .....	10
<b>5. YAKIT HÜCRELERİNİN TERMODİNAMİĞİ</b>	<b>11</b>
<b>6. PEM YAKIT HÜCRELERİ</b>	<b>12</b>
6.1. PEM Yakıt Hücrelerinin Bileşenleri .....	15
6.1.1. Katalizör .....	15
6.1.2. Membran .....	16
6.1.3. Gaz difüzyon tabakası .....	18
6.1.4. Akış Alanı (çift kutuplu tabaka) .....	19

<b>7. HAVA SOLUMALI PEM YAKIT HÜCRELERİ</b>	<b>21</b>
<b>8. KONU HAKKINDA YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR</b>	<b>24</b>
<b>9. TAGUCHİ YÖNTEMİ</b>	<b>26</b>
9.1. Taguchi Yönteminin Kısa Tarihi .....	26
9.2. Taguchi Yönteminde Kayıp Fonksiyonu .....	27
9.3. Varyans Analizi .....	30
9.4. F Testi ve Katkı Yüzdelerinin Belirlenmesi .....	31
9.5. Tam Faktöriyel Diziler .....	31
9.6. Ortogonal Diziler .....	32
9.7. İşaret/Gürültü Oranı .....	34
9.8. Doğrulama Deneyinin Yapılması .....	36
<b>10. GEREÇ VE YÖNTEM</b>	<b>37</b>
10.1. Deney Sistemi .....	37
10.2. MEB Üretimi .....	41
10.2.1. Aktif tabakanın üretimi .....	41
10.2.2. Membranın hazırlanması .....	43
10.3. Hava Solumalı PEM Yakıt Hücresi Çalışma Koşullarının Optimizasyonu .....	43
<b>11. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLARI</b>	<b>47</b>
11.1. SGL 10 BB Gaz Difüzyon Tabakasının Kullanıldığı Çalışmalar .....	47
11.2. SGL 25 BC Gaz Difüzyon Tabakasının Kullanıldığı Çalışmalar .....	51
<b>12. SONUÇ VE ÖNERİLER</b>	<b>57</b>
<b>KAYNAKLAR</b>	<b>59</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

3.1. Bir yakıt hücresinin çalışma ilkesi .....	3
4.1. İdeal ve gerçek yakıt hücresinin polarizasyon eğrisi .....	7
6.1. Bir polimer elektrolit membranlı yakıt hücresi bileşkesinin şeması .....	13
6.2. Seri halinde bağlanmış yakıt hücresi yığını .....	14
6.3. Karbon destekli katalizörün (idealleştirilmiş) yapısı .....	15
6.4. Üç faz reaksiyon sınırının şematik diyagramı .....	16
6.5. PEM'lerde iyon ileten elektrolit olarak kullanılan Nafion'un şekli .....	17
6.6. Farklı tipte akış alanı tasarımları .....	20
7.1. Açık hücre (solda) ve kapalı hücrenin (sağda) fotoğrafları .....	22
9.1. Taguchi'nin kayıp fonksiyonu .....	27
9.2. Daha büyük daha iyi karakteristiği için kayıp fonksiyonu.....	29
9.3. Daha küçük daha iyi kayıp fonksiyonu .....	29
10.1. PEMYH deneme sistemi .....	37
10.2. Labview grafik arayüzü .....	38
10.3. SGL 10 BB GDT için kullanılan hücrenin katot (solda) ve anot (sağda) tarafı .....	39
10.4. SGL 25 BC GDT için kullanılan hücrenin anot tarafı .....	39
10.5. SGL 25 BC için yapılan deneylerde kullanılan hücrenin dört farklı katot geometrisi: (A) Daire, (B) Dikdörtgen, (C) Kare, (D) Çapraz .....	40
10.6. Deneylerde kullanılan ultrasonik banyo .....	41
10.7. Aktif tabaka karışımının şırınga pompasına enjekte edilmiş hali .....	41
10.8. Ultrasonik yüzey kaplama cihazının dıştan görünümü .....	42
10.9. Ultrasonik yüzey kaplama cihazı kullanılarak aktif tabaka karışımının GDT üzerine kaplanması .....	42
11.1. SGL 10 BB GDT'nin kullanıldığı deneyler için polarizasyon eğrileri .....	48





11.2. SGL 10 BB GDT'nin kullanıldığı deneyler için güç yoğunluğu eğrileri .....	48
11.3. En yüksek güç yoğunluğu elde etmek için parametrelerin S/N oranı grafiği .....	51
11.4. SGL 25 BC GDT ve çapraz katot geometrisine sahip hücrenin kullanıldığı deneyler için polarizasyon eğrileri .....	52
11.5. SGL 25 BC GDT ve çapraz katot geometrisine sahip hücrenin kullanıldığı deneyler için güç yoğunluğu eğrileri .....	52
11.6. SGL 25 BC GDT ve daire katot geometrisine sahip hücrenin kullanıldığı deneyler için polarizasyon eğrileri .....	53
11.7. SGL 25 BC GDT ve daire katot geometrisine sahip hücrenin kullanıldığı deneyler için güç yoğunluğu eğrileri .....	53
11.8. SGL 25 BC GDT ve dikdörtgen katot geometrisine sahip hücrenin kullanıldığı deneyler için polarizasyon eğrileri .....	54
11.9. SGL 25 BC GDT ve dikdörtgen katot geometrisine sahip hücrenin kullanıldığı deneyler için güç yoğunluğu eğrileri .....	54
11.10. SGL 25 BC GDT ve kare katot geometrisine sahip hücrenin kullanıldığı deneyler için polarizasyon eğrileri .....	55
11.11. SGL 25 BC GDT ve kare katot geometrisine sahip hücrenin kullanıldığı deneyler için güç yoğunluğu eğrileri .....	55
11.12. Çapraz katot geometrisine sahip TG06 kodlu deneyin sıcak baskı işlemi sonrası hücrenin polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri .....	56

## ÇİZELGELER DİZİNİ

3.1. Yakıt hücresi türleri, karakteristikleri ve uygulamaları .....	6
9.1. Tam faktöriyel dizi için bir deney tasarımı .....	32
9.2. Fraksiyonel faktöriyel deney için ortogonal dizi tasarımı .....	34
10.1. $L_9 (3^3)$ ortogonal dizini .....	44
10.2. $L_9 (3^3)$ ortogonal dizininde faktör ve seviyelerin yerleşimi .....	45
10.3. $L_9 (3^3)$ ortogonal dizininde rassallaştırılmış deney sırası .....	46
11.1. Ortogonal dizindeki sıraya göre yapılan deney koşullarında elde edilen en yüksek güç yoğunlukları .....	49
11.2. En yüksek güç yoğunluğu eldesi için hesaplanan varyans analizi değerleri .....	50
11.3. $L_9$ ortogonal dizinine göre maksimum güç yoğunluğunu veren faktör seviyesi kombinasyonu .....	51

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

ANOVA	: Analysis of variance (Varyans analizi)
AYH	: Alkali yakıt hücresi
DOF	: Degree of freedom (Serbestlik derecesi)
E	: İdeal hücre potansiyeli (Volt)
EKYH	: Erimiş karbonat yakıt hücresi
F	: Faraday sabiti (coulomb.g-mol elektron)
FAYH	: Fosforik asit yakıt hücresi
GDT	: Gaz difüzyon tabakası
i	: Akım yoğunluğu ( $\text{mA.cm}^{-2}$ )
$i_0$	: Reaksiyon değişim akım yoğunluğudur ( $\text{mA.cm}^{-2}$ )
KGDT	: Katalizör kaplı gaz difüzyon tabakası
KIG	: Kombine ısı ve güç
KKM	: Katalizör kaplı membran
KOYH	: Yüksek sıcaklıklı katı oksit yakıt hücresi
KT	: Katalizör tabakası
MEB	: Membran elektrot bileşkesi
MGT	: Mikrogözenekli tabaka
MSD	: Mean square deviation (Ortalama karelerin sapması)
PDMYH	: Proton değişim membranlı yakıt hücresi
PEMYH	: Polimer elektrolit membranlı yakıt hücresi
PTFE	: Poli tetra floro etilen
S/G	: Sinyal/gürültü
$\mu\text{m}$	: Mikrometre ( $10^{-6}$ metre)

## 1. GİRİŞ

Dünya petrol rezervlerinin gün geçtikçe azalması ve küresel ısınmaya katkıda bulunan sera gazlarının yayınımlarındaki artış yakıt hücreleri gibi yüksek verimlerde çalışan ve düşük kirletici yayınımlarına neden olan teknolojilere ilgiyi artmıştır [1].

Yakıt hücresi reaksiyonun kimyasal enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren bir enerji dönüşüm cihazıdır. Yakıt hücreleri içten yanmalı motorların ve pillerin en iyi özelliklerini bünyesinde bulundurmaktadır; bunlar bir pil gibi herhangi bir ara mekanik enerji dönüşümü olmaksızın çalışabildikleri gibi, bir motor gibi yakıt beslediği sürece çalışabilmesidir [2].

Polimer elektrolit membranlı yakıt hücreleri (PEMYH) düşük çalışma sıcaklığı, yüksek enerji yoğunluğu ve yüksek verimi nedeniyle araçlarda ve taşınabilir cihazlardan kullanılabilir etkin bir güç üretim seçeneği olarak düşünülmektedir [3].

Öte yandan, taşınabilir güç kaynağı olarak, PEMYH'lerde kullanılan pompa, vana, fan ve nemlendiriciler gibi güç tüketen yardımcı aletlerin varlığı üretilen elektrik enerjisinin miktarını azaltan unsurların başında gelmektedir. Ayrıca bu aletler için kullanılacak alan ve hacim yakıt hücresini kısıtlayan unsurlardandır. Bu gibi sınırlamaların üstesinden gelebilmek için, hava solumalı PEMYH'lerin geliştirilmesiyle ilgili çalışmalar devam etmektedir. [4].

Bu tez çalışması kapsamında; tek hücreden oluşan bir hava solumalı PEM yakıt hücresini oluşturan MEB'in en iyileştirilmesi amacıyla Taguchi deney tasarımı yöntemi kullanılarak deneyler yürütülmüştür.

## 2. YAKIT HÜCRESİNİN TARİHÇESİ

Yakıt hücrelerine ait ilk çalışmalar 150 yıl öncesine kadar dayanmasına rağmen yirminci yüzyılın ikinci yarısından itibaren konu üzerinde yürütülen çalışmaların niteliği ve niceliği artmıştır [5].

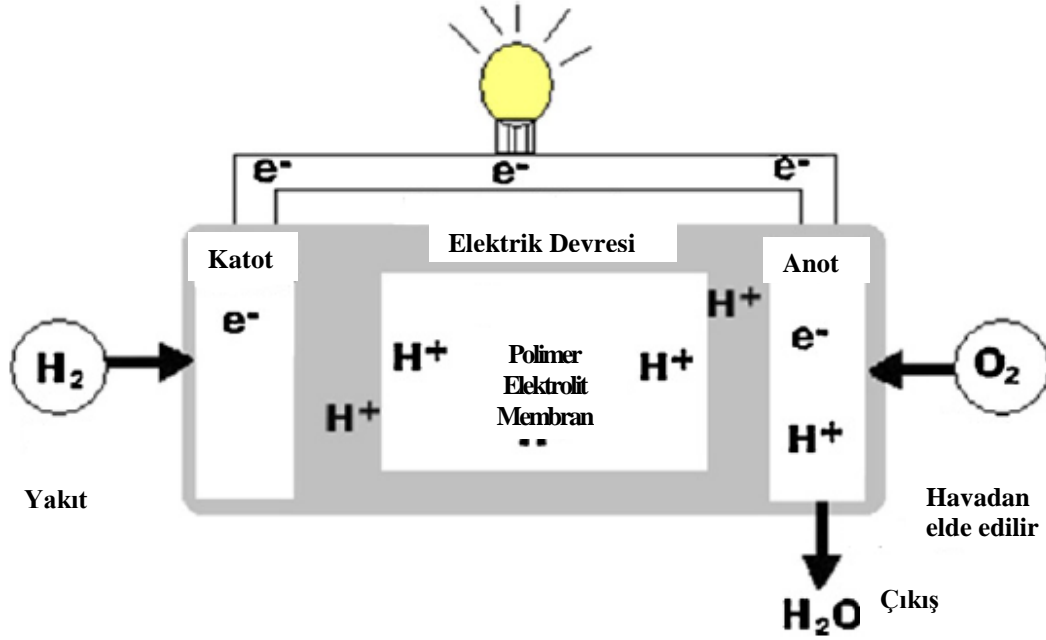
Yakıt hücreleri hakkındaki ilk çalışma 1839'da, Sir William Groove tarafından yayınlanmıştır. Yapılan çalışmada, suyun elektrolizinin tersine çevrilerek, sulu sülfürik asit çözeltisine daldırılmış, platin elektrotlara oksijen ve hidrojen beslenmesiyle iki elektrot arasında elektrik potansiyeli olduğu bildirilmiştir [6]. Yüksek sıcaklıklarda çalışan katı oksit yakıt hücrelerinde katı elektrolit olarak kullanılan itriyumla kararlı hale getirilmiş zirkonyanın iyon ilettiği 1899'da Nernst tarafından ortaya konmuştur. Eriyik karbonat yakıt hücresi ise 1930 yılında kömürden elde edilen sentez gazının kullanıldığı ilk yakıt hücresi olmuştur. Sir Francis Bacon tarafından 1930 yılında geliştirilen Alkali Yakıt Hücresi (AYH) ise günümüzde bile yüksek sayılabilecek  $0.66 \text{ W.cm}^{-2}$ 'lik güç yoğunluğuna ulaşmıştır. Düşük sıcaklıklarda çalışabilen polimer elektrolit membran yakıt hücreleri 1955 yılında General Electric şirketine çalışan William Grubb tarafından icat edilmiş olup ilk olarak NASA'nın Gemini Uzay programında kullanılmıştır [7]. Los Alamos Ulusal Laboratuvarı'ndaki araştırmacılar tarafından 1980'lerin ortalarında geliştirilen bir yöntemle PEMYH'lerde kullanılan Pt katalizör yüklemelerinde büyük miktarda azalma sağlanmış ve o günden itibaren konu üzerindeki ilgi gün geçtikçe artmıştır [8].

Perry Energy Systems'in yerini alan Energy Partners şirketi 1993 yılında PEMYH'le çalışan ilk otomobilini tanıtmışlardır. Birleşmiş Milletler Enerji Bölümü tarafından desteklenen pek çok otomobil şirketi, bu alanda yapılan çalışmalarını ilerletmiş ve yakıt hücreleriyle çalışan araçlar geliştirmişlerdir. Birleşmiş Milletler tarafından yapılan destekler dünya çapında yakıt hücresiyle ilişkili patent sayısını, bilim ve mühendislik dünyasının ilgisini çekerek çarpıcı miktarda artmıştır [9].

### 3. YAKIT HÜCRESİ

Bir yakıt hücresi anot, katot ve bir elektrolitten oluşmaktadır [10]. Tipik bir yakıt hücresinde, anoda sürekli olarak yakıt beslenirken katoda bir oksidant beslenmektedir [11].

Şekil 3.1'de görüldüğü gibi yakıtın anotta elektrokimyasal olarak yükseltgenmesiyle elektrolitten aktarılan proton ile dış devreden akan elektronlar üretilmektedir. Dış devrede bulunan ve iş yapan bir yük üzerinden akan elektronlar, elektrolitten aktarılan proton ve ortama beslenen oksitleyici ile katotta bir araya gelerek bir indirgenme reaksiyonu oluşturmaktadırlar. Söz konusu reaksiyonlar sonucu su, atık ısı ve elektrik enerjisi üretilmektedir. [7].



Şekil 3.1. Bir yakıt hücresinin çalışma ilkesi [12]

Yakıt hücrelerinin; yüksek enerji dönüşüm verimliliği, çevreye daha az kirletici vermesi ve sessiz çalışması gibi avantajları vardır [13].

Üretim maliyetinin yüksek olması ve uygun bir yakıt dağılım altyapısının halihazırda mevcut bulunmaması yakıt hücrelerinin en büyük dezavantajları olup çalıştıkları ortam sıcaklığı ve başlatma-durma döngüsünde meydana gelen kesintilerin üstesinden gelinmesi gereken önemli sınırlamalardır [14]. Ancak konu

üzerinde pekçok sayıda çalışmanın yapılması bu ve benzeri sınırlamaların ortadan kalkmasına yarayabilecek sonuçların elde edilmesindeki umutları arttırmaktadır. [8].

### 3.1. Yakıt Hücresi Çeşitleri

Yakıt hücreleri temelde, kullanılan elektrolitin türüne göre ayrılırlar. Bunlar: Alkali yakıt hücreleri (AYH), fosforik asit yakıt hücreleri (FAYH), eriyik karbonat yakıt hücreleri (EKYH), katı oksit yakıt hücreleri (KOYH) ve polimer elektrolit membran yakıt hücreleri (PEMYH)'dir [15]. Kullandıkları elektrolite göre sınıflandırılan yakıt hücresi türleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Alkali yakıt hücrelerinde, adından da anlaşılacağı gibi, elektrolit olarak NaOH, KOH gibi bir alkali çözeltisi kullanılmaktadır. Bu tip yakıt hücreleri 60-120<sup>0</sup>C arasında çalışabilmektedirler. AYH'lerinde daha düşük aktivasyon kayıpları olması, çalışma potansiyeli yüksek olması, elektrolitin ucuz olması ve katalizör olarak Ni, Ag gibi değerli olmayan metallerin kullanılabilmesi gibi önemli avantajları vardır [16].

Fosforik asit yakıt hücreleri 200<sup>0</sup>C'de çalışır, yeterince gelişmiştir ve ticari olarak elde edilebilir. Her iki elektrotta katalizör olarak platin ya da platin alaşımları kullanılır. Fosforik asit yakıt hücrelerinde kullanılan elektrolit 100-200 µm kalınlığında bünyesinde az miktarda PTFE ve silisyum karbür bulunan bir matristir [16].

Polimer elektrolit membran (PEM) ya da proton değişim membran (PDM) yakıt hücrelerinde elektrolit olarak florlu sülfü grupları bulunan ve PTFE omurgaya sahip bir membran kullanılmaktadır. Bu yakıt hücresinde tek sıvı sudur; böylece, korozyon problemleri azdır. Hem anotta hem de katotta katalizör olarak platin bulunmaktadır [17].

Eriyik karbonat yakıt hücreleri'nde elektrolit bir matrikse emdirilmiş lityum, sodyum ve/veya potasyum karbonatların sıvı çözeltisidir. Yüksek çalışma sıcaklığı (600-700<sup>0</sup>C) büyük bir avantajdır çünkü yüksek verimlerde pek çok tipte

yakıt ve pahalı olmayan katalizörleri kullanma esnekliği sağlar. Anotta Ni-Cr, katotta Li-Ni oksit kullanılabilir [5].

Katı oksit yakıt hücreleri, gözenekli olmayan katı  $Y_2O_3$  (itriyum oksit) ile kararlaştırılmış  $ZrO_2$  (zirkonyum oksit) elektrolitten oluşur. Anot genellikle Co- $ZrO_2$  (kobalt-zirkonyum oksit) ya da Ni- $ZrO_2$  (nikel-zirkonyum oksit) alaşımından katot ise Sr (stronsiyum) katkılı  $LaMnO_3$ ' ten (lantan mangan trioksit) meydana gelmektedir. Çok yüksek sıcaklıklara çıkmak mümkün olduğundan ( $\sim 1000^\circ C$ ), düşük sıcaklık uygulamalarındaki gibi pahalı katalizör kullanımına gerek duyulmamaktadır [5].



Çizelge 3.1 Yakıt hücresi türleri, karakteristikleri ve uygulamaları [11]

Yakıt Hücresi Tipi	Elektrolit	Yük taşıyıcı	Çalışma Sıcaklığı	Yakıt	Elektrik Verimi (Sistem)	Güç Aralığı/ Uygulama Alanı
Alkali YH (AYH)	KOH	OH <sup>-</sup>	60-120 <sup>0</sup> C	Saf H <sub>2</sub>	%35-55	<5 kW, askeri, uzay
Polimer elektrolit membran YH (PEMYH) <sup>a</sup>	Katı polimer (örneğin Nafion)	H <sup>+</sup>	50-100 <sup>0</sup> C	Saf H <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> 'yi tolere eder)	%35-45	Otomotiv, Kombine ısı ve güç sistemleri (5-250 kW), taşınabilir
Fosforik asit YH (FAYH)	Fosforik asit	H <sup>+</sup>	~ 220 <sup>0</sup> C	Saf H <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> 'yi tolerans gösterir yaklaşık %1 CO)	%40	Kombine ısı ve güç sistemleri (200 kW)
Eriyik karbonat YH (EKYH)	Lityum ve potasyum karbonat	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	~ 650 <sup>0</sup> C	H <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub> , diğer hidro-karbonlar (CO <sub>2</sub> 'yi tolere eder)	>%50	200 kW-MW aralığı, Kombine ısı ve güç sistemleri ve bağımsız
Katı oksit YH (KOYH)	Katı oksit elektrolit (itriyum, zirkonya)	O <sup>-2</sup>	~ 1000 <sup>0</sup> C	H <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub> , diğer hidro-karbonlar (CO <sub>2</sub> 'yi tolere eder)	>%50	2 kW-MW aralığı, Kombine ısı ve güç sistemleri ve bağımsız

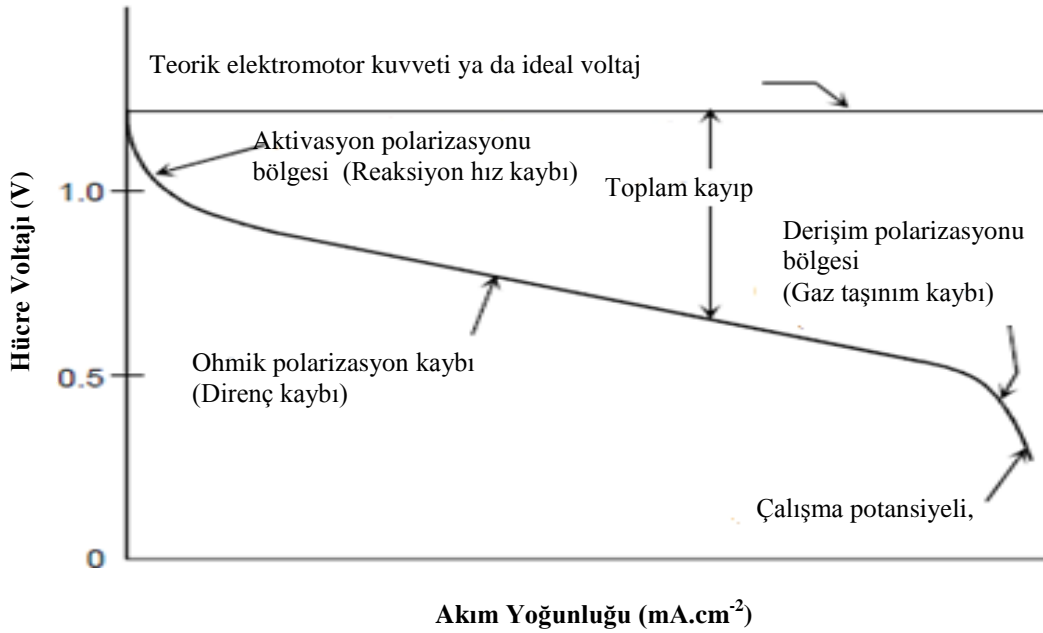
<sup>a</sup> Aynı zamanda katı polimer yakıt hücresi olarak bilinir (KPYH)

#### 4. YAKIT HÜCRELERİNDEKİ POTANSİYEL KAYIPLAR

Bir yakıt hücresinin performansı, Şekil 4.1’de gösterildiği gibi, onun akım yoğunluğuna karşı potansiyel değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle özetlenebilir. Bu gösterime polarizasyon eğrisi denilir [8].

Yakıt hücresinin potansiyeli tersinmez kayıplar nedeniyle ideal potansiyelinden daha azdır. Bu kayıplar, polarizasyon veya aşırıgerilim olarak da adlandırılırlar [17]. Yakıt hücresinden akım çekildikçe tersinmez kayıplar nedeniyle hücre potansiyeli azalır. Kayıp, teorik hücre potansiyeli ( $V_{rev}$ ) ile gerçek hücre potansiyeli arasındaki fark ( $V_{irrev}$ ) olarak ifade edilir [5].

$$V(i) = V_{rev} - V_{irrev} \quad (4.1)$$



Şekil 4.1. İdeal ve gerçek yakıt hücresinin polarizasyon eğrisi [11]

Bir yakıt hücresinde kayıplara neden olan olaylar aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

- Elektrokimyasal reaksiyonların kinetiği
- İç dirençler
- Reaktantları reaksiyon bölgelerine aktarımındaki engeller
- İç akımlar ve reaktantların karşı elektroda geçmesi [9]

#### 4.1. Elektrokimyasal Reaksiyonların Kinetiği

Aktivasyon polarizasyonu, katalitik yüzeydeki elektrokimyasal reaksiyonun aktivasyon enerjisinin üstesinden gelmek için gerekli potansiyel kayıptır. Bu tip bir kayıp düşük akım yoğunluğunda ve bulunduğu sıcaklıkta katalizörün etkinliğinin bir ölçüsüdür [5].

Aktivasyon kaybı ifadesi Butler-Volmer denkleminde türetilir. Aktivasyon kaybı akım yoğunluğu ile artar ve denklem (4.2) ile ifade edilebilir:

$$\Delta V_{act} = E_r - E = \frac{RT}{\alpha F} \ln \left( \frac{i}{i_0} \right) \quad (4.2)$$

Burada  $\Delta V_{act}$ , aktivasyon aşırı potansiyeli (V);  $E_r$ , ideal hücre potansiyeli (V);  $E$ , hücrenin gerçek potansiyeli (V);  $R$ , ideal gaz sabiti ( $8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ );  $T$ , hücre sıcaklığı (K);  $\alpha$ , yük transfer katsayısı;  $F$ , Faraday sabiti ( $96.487 \text{ coulomb.g-mol elektron}$ );  $i$ , akım yoğunluğu ( $\text{A.cm}^{-2}$ ) ve  $i_0$  reaksiyon değişim akım yoğunluğudur ( $\text{A.cm}^{-2}$ ) [10].

Denklem (4.2)'de verilen ifadeye göre, akım yoğunluğunun logaritmasına karşı potansiyel kaybın grafiğe geçirilirse grafik lineer'e yaklaşır. Akım yoğunluğunun logaritmasına karşı aşırı voltajın çizimleri "Tafel Çizimleri" olarak bilinir.

Aşırıvoltajın çoğu değerleri için şu denklemlerle verilir:

$$\Delta V_{act} = a \log \left( \frac{i}{i_0} \right) \quad (4.3)$$

$$a = \frac{RT}{\alpha F} \quad (4.4)$$

Denklem (4.3) Tafel denklemi olarak bilinir. (4.3)'te  $a$  yerine  $A$  konulup logaritmik ifade doğal logaritmik olarak ifade edilecek olursa:

$$\Delta V_{act} = A \ln \left( \frac{i}{i_0} \right) \quad (4.5)$$

haline gelir. Burada;

$$\frac{\Delta V_{act}}{A} = \ln \frac{i}{i_0} \quad (4.6)$$

eşitliği elde edilecektir. Bu eşitlik yeniden düzenlenirse;

$$e^{\frac{\Delta V_{act}}{A}} = \frac{i}{i_0} \quad (4.7)$$

eşitliği elde edilecektir. Bu eşitlikteki  $e^{\frac{\Delta V_{act}}{A}}$  'ye karşılık  $i$ 'nin değerleri grafiğe geçirildiğinde eğim  $i_0$ 'a eşit olacaktır.  $A$  sabiti, yavaş olan bir elektrokimyasal reaksiyon için daha yüksektir. Reaksiyon ne kadar hızlıysa  $i_0$  sabiti de o kadar yüksektir.  $i_0$  akım yoğunluğu, potansiyel kaybının sıfırdan hareket etmeye başladığı akım yoğunluğu olarak düşünülebilir. Bu akım yoğunluğuna genellikle değişim akım yoğunluğu (exchange current density) denir [18].

## 4.2. İç Dirençler

Yakıt hücresini oluşturan bileşenlerin yük akışına karşı gösterdikleri doğal direnç hücre potansiyelinde ohmik kayıplara neden olmaktadır [10].

Bu kayıplar Ohm yasasıyla ifade edilebilir:

$$\Delta V_{ohm} = iR_i \quad (4.8)$$

Burada;  $\Delta V_{ohm}$ , ohmik potansiyel kaybı (V);  $i$ , akım yoğunluğu ( $A.cm^{-2}$ ) ve  $R_i$ , hücrenin toplam iç direncidir (iyonik, elektronik ve temas direncini içerir,  $\Omega.cm^{-2}$ ) [9].

### 4.3. Reaktantları Reaksiyon Bölgelerine Aktarımındaki Engeller

Böylesine bir davranışla genellikle reaktant olarak katoda saf oksijen yerine hava kullanıldığı zaman karşılaşılmaktadır. Bu kayıp polarizasyon eğrisinin en sağında kalan bölge ile tanımlanır ve kütle aktarım sınırlamaları nedeniyle hücre potansiyeli lineer bölgeden sapar ve üstel olarak azalır [6].

$$\Delta V_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{i_L}{i_L - i} \right) \quad (4.9)$$

Denklem (4.9)'da verilen  $\Delta V_{conc}$ , konsantrasyon polarizasyonu (V);  $i_L$ , reaktantın yüzey derişiminin sıfır olduğu reaksiyon hızı olarak tanımlanan sınırlayıcı akım yoğunluğudur ( $A.cm^{-2}$ ) [6].

### 4.4. İç Akımlar ve Reaktantların Karşı Elektroda Geçmesi

Bir yakıt hücresinin elektroliti sadece iyon aktarımına izin vermesi için bulunmasına rağmen çok küçük miktarlarda elektron iletimine de olanak sağlamaktadır. Söz konusu bu elektron iletimi iç akım olarak değerlendirilmekte ve hücre performansını olumsuz yönde etkilemektedir. Yakıtın anottan katoda doğru elektrolit ortamından geçerek difüzlenmesiyle katottaki katalizör varlığında oksijenle doğrudan reaksiyona girmesi ve yakıt hücresinin elektrotları arasındaki potansiyel farkının azalmasına neden olacaktır. Yakıt hücresinden akım çekilmesi sırasında yakıt geçişi ve elektron aktarımı çok az olmasına rağmen açık devre voltajında önemli düşüşlere neden olmaktadır [18]. Bu durum özellikle aktivasyon kayıplarının önemli olduğu düşük sıcaklıktaki yakıt hücreleri için daha belirgindir [19].

## 5. YAKIT HÜCRELERİNİN TERMODİNAMIĞI

Sabit sıcaklık ve basınçta çalışan bir yakıt hücresinden elde edilebilecek en yüksek elektriksel iş ( $W_{el}$ , joule.mol<sup>-1</sup>) elektrokimyasal reaksiyonun Gibbs serbest enerjisindeki ( $\Delta G$ , joule.mol<sup>-1</sup>) değişimle ifade edilebilir:

$$W_{el} = \Delta G = -nFE_r \quad (5.1)$$

Burada n, reaksiyona katılan elektron sayısı; F, Faraday sabiti ve  $E_r$ , ideal hücre potansiyelidir [20].

Yakıt hücresinin ideal hücre potansiyeli denklem (5.1)'den hareketle şu şekilde hesaplanabilir:

$$E_r = \frac{\Delta G}{nF} \quad (5.2)$$

$\Delta G$ , n ve F'nin 25<sup>0</sup>C'deki değerleri bilindiğinden, hidrojen/oksijen yakıt hücresinin teorik yakıt hücre potansiyeli denklem (5.3)'de verildiği gibidir:

$$E_r = \frac{-\Delta G}{nF} = \frac{237.340 \text{ Jmol}^{-1}}{2 \times 96.485 \text{ Asmol}^{-1}} = 1.23 \text{ Volt} \quad (5.3)$$

Gibbs serbest enerjisi aynı zamanda denklem (5.4)'te verilen hal fonksiyonuyla da ifade edilebilir:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5.4)$$

Denklem (5.4)'te  $\Delta H$ , entalpi değişimini (J.mol<sup>-1</sup>) ve  $\Delta S$ , entropi değişimini (J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) ifade etmektedir [11].

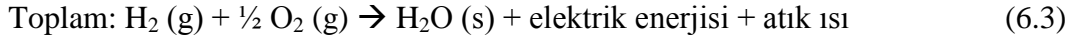
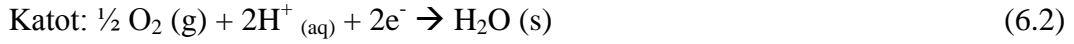
Süreçte elde edilebilen toplam enerji  $\Delta H$  ve elektrik enerjisine dönüştürülebilen teorik enerji  $\Delta G$  ise, yakıt hücresinin teorik ya da tersinir verimi denklem (5.5)'te olduğu gibi ifade edilebilir [6]:

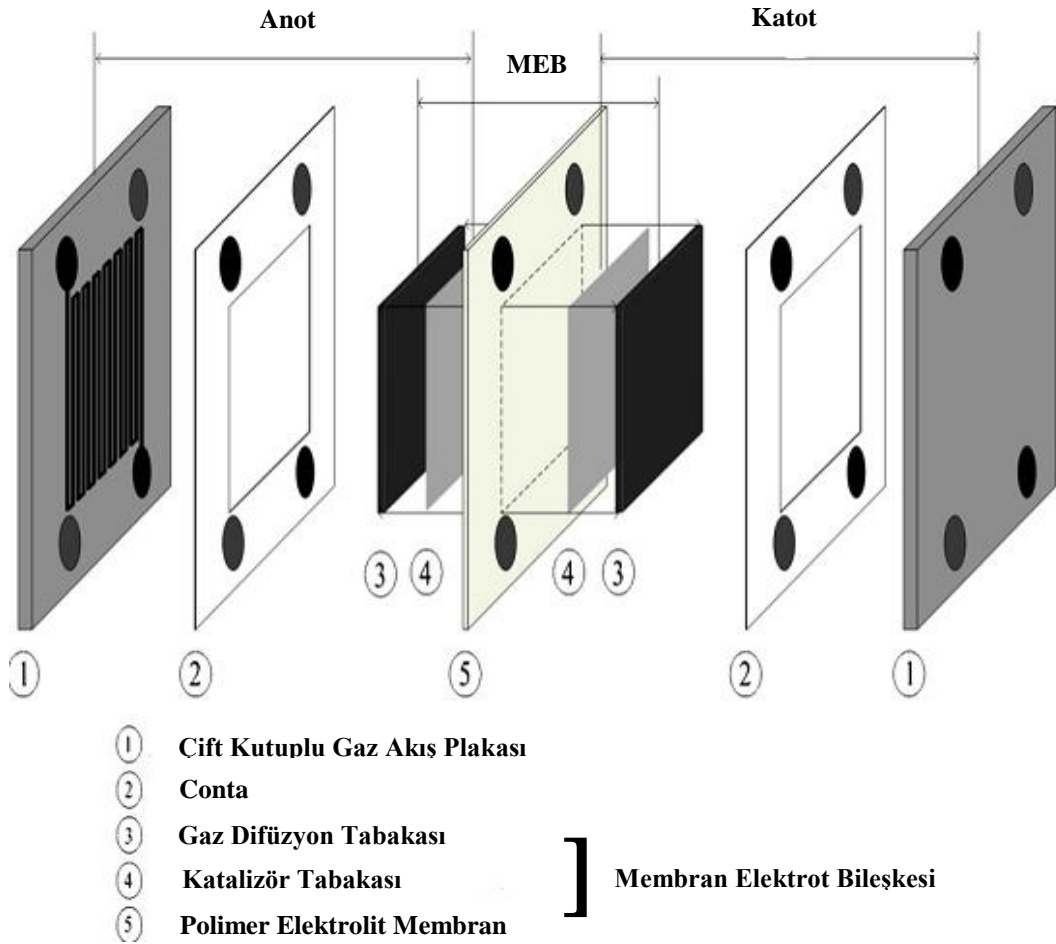
$$\varepsilon_r = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (5.5)$$

## 6. PEM YAKIT HÜCRELERİ

Bir PEMYH yüksek güç yoğunluğu ve hafif olması nedeniyle en iyi taşınabilir güç kaynağı adaylarından birisidir [21]. Şekil 6.1’de görüldüğü gibi bir PEMYH iyon iletken bir katı elektrolit, katot ve anottan oluşmaktadır [16]. Yakıt hücresinin anoduna yakıt olarak beslenen hidrojen yükseltgenirken, katoduna oksitleyici olarak beslenen oksijen indirgenmektedir. Yükseltgenme sonucu oluşan protonlar anottan katoda elektrolit membran boyunca aktarılırken elektronlar bir devreden katoda taşınmaktadır [10]. Elektrokimyasal reaksiyonlar, elektrot ve membran arasındaki arayüzeyinde bulunan katalizörün yüzeyinde meydana gelmektedir. Yakıt hücresinde elektrik enerjisinin yanı sıra su üretilmekte ve fazla su katoda beslenen oksitleyici ile uzaklaştırılmaktadır [9].

PEM yakıt hücresinde meydana gelen reaksiyonlar aşağıda verildiği gibidir [10].





Şekil 6.1. Bir polimer elektrolit yakıt hücresi bileşkesinin şeması [22]

PEMYH’de, anot/membran/katod’un bir araya gelmesinden oluşan bütüne membran elektrot bileşkesi denir (MEB). Genellikle MEB, anot GDT (gaz difüzyon tabakası), anot KT (katalizör tabakası), membran, katot KT ve katot GDT’den oluşan beş tabakalı bir kompozit yapıdır. Membran elektrot bileşkelerinde yer alan KT gerek GDT üzerine gerekse membranın her iki yüzeyine uygulanabilir.

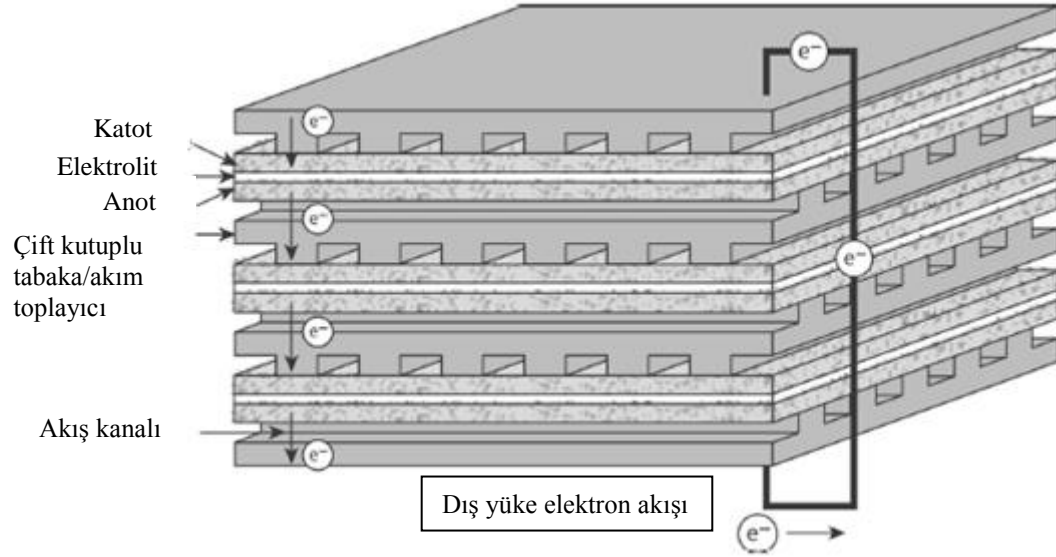
PEM yakıt hücreleri atmosferik basınç ve 80<sup>0</sup>C civarındaki sıcaklıklarda çalışması nedeniyle, reaksiyon ürünü olan su, sıvı haldedir. Membran elektrolitte yüksek iyon iletkenliği elde etmek için membrandaki su içeriğinin de yeterince yüksek olması önemli bir gereksinimdir. Ancak 1 A.cm<sup>-2</sup> gibi yüksek akım yoğunluğu bölgelerinde artan su üretimi özellikle gaz difüzyon tabakasındaki mikrogözenekleri tıkayarak oksijenin reaksiyon ortamına taşınımını engellemekte



ve böylelikle hücre performansında düşüşlerle karşılaşmaktadır. Bu nedenle hücredeki su üretimi ve su uzaklaştırılması arasında bir denge kurmak ve suyu yönetmek hücre performansını önemli derecede değiştirmektedir [11].

PEMYH'nin ısı yönetimi de yüksek hücre performansı ve verimini sağlamak için önemlidir. Isıl yönetimden kasıt hücrede üretilen ısının uzaklaştırılmasıdır. Hücredeki sıcaklık dağılımının hücre performansı üzerine güçlü bir etkisi vardır. Çünkü elektrokimyasal reaksiyonların kinetikleri doğrudan sıcaklıkla ilişkilidir. Bu nedenle ısı yönetim ve su yönetimi birbirleriyle güçlü biçimde ilişkilidirler ve hücre performansı üzerine doğrudan etkisi bulunmaktadır [16].

Bir tek yakıt hücresinin gücü hücrenin elektrot alanının büyüklüğünü ve reaktant akış hızlarının artırılmasıyla artırılabilir. Bununla birlikte, bir tek yakıt hücresinin hücre potansiyeli reaksiyondaki kimyasalların elektrokimyasal potansiyeliyle sınırlıdır ve 1 V'den daha azdır. Bu yüzden, daha yüksek potansiyel ve bütünleşik bir tasarım elde etmek için, Şekil 6.2'de görüldüğü gibi, seri halinde bağlanmış birden fazla hücreden oluşan bir yakıt hücresi yığınından faydalanılır [7].



Şekil 6.2. Seri halinde bağlanmış yakıt hücresi yığını [7]

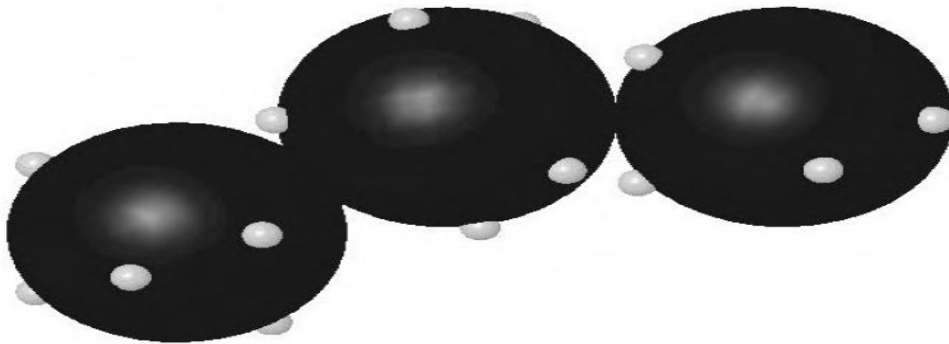
## 6.1. PEM Yakıt Hücrelerinin Bileşenleri

### 6.1.1. Katalizör

Yakıt hücrelerinin anot ve katotlarında gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonların aktivasyon enerjisini azaltmak üzere katalizörler kullanılmaktadır. Geçmişten bugüne kadar pek çok farklı katalizör bu reaksiyonlar için denenmiş ve Platin (Pt) elementinin hem anotta hem de katotta söz konusu reaksiyonları aktive ettiği bildirilmiştir [12]. PEM yakıt hücresi geliştirme çalışmalarının ilk yıllarında kullanılan Pt katalizör miktarı çok fazla iken ( $28 \text{ mg.cm}^{-2}$ ), 1990'ların sonunda bu miktar  $0.3-0.4 \text{ mg.cm}^{-2}$  mertebesine düşürülmüştür [23].

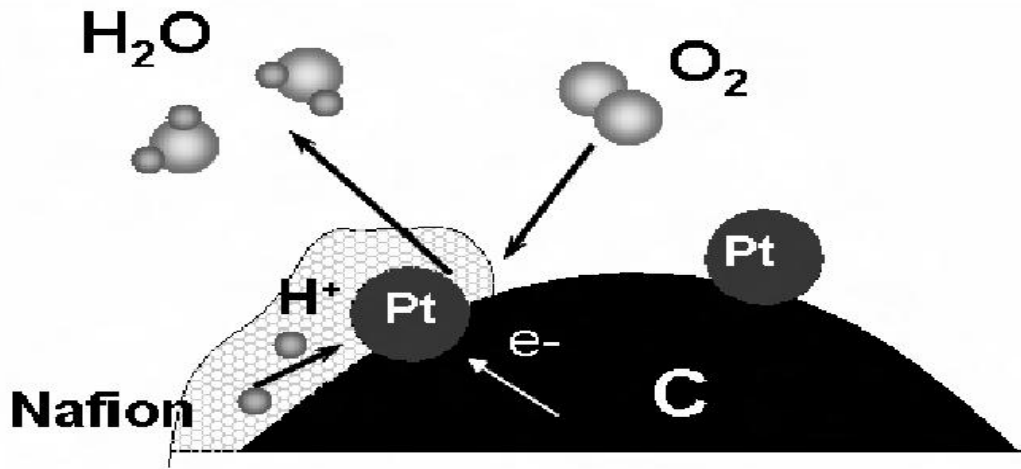
Elektrotlar, reaktantların katalizör bölgelerine ulaşması ve reaksiyon ürünlerinin uzaklaştırılması için gözenekli bir yapıda bulunan karbon destekli platin ve iyonomer karışımından yapılmaktadır [10].

PEM yakıt hücrelerinde platin katalizör tanecikleri 5 ile 30 mikrometre çapındadır [7]. Yakıt hücresinde platin katalizörlere destek olmak üzere karbon siyahı kullanılmaktadır. Katalizör desteği olarak karbon siyahının kullanılmasının nedenlerini şöyle sıralayabiliriz: elektrik iletkenliğinin ve ısıl iletkenliğinin yüksek olması, ısıl genişmesinin düşük olması ve gazların ve suyun aktarımı için gözenekli/geçirgen geniş yüzey alanına sahip olması [30]. Tipik destek malzemesi olarak Vulcan XC72R, Black Pearls, BP 2000, Ketjen Black International ya da Chevron Shawinigan gösterilebilir [10].



Şekil 6.3. Karbon destekli katalizörün (idealleştirilmiş) yapısı [18]

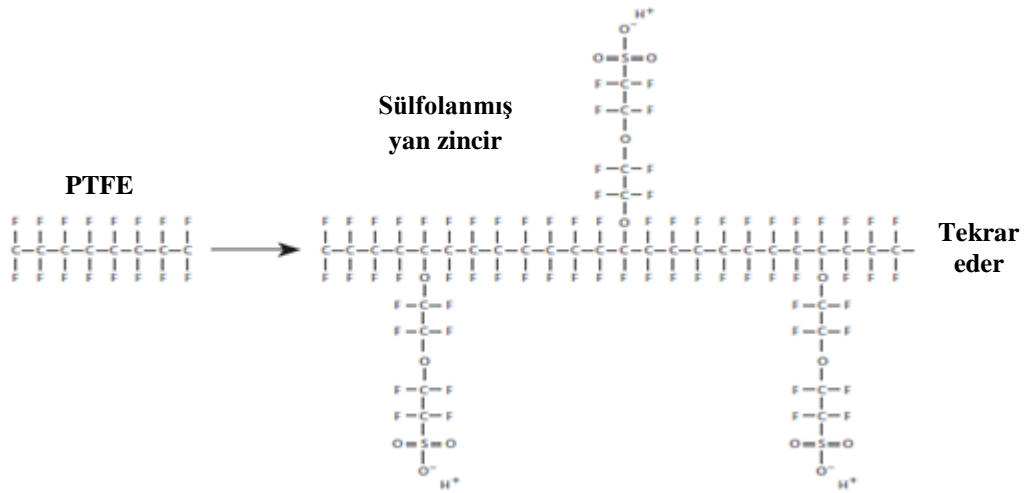
Katalizör tabakasında bulunan Nafion iyonomer, katalitik aktivitenin gerçekleştiği alanı genişletmeye yardımcı olmaktadır. Reaktant gazların, elektrolitin ve katalizörün üç faz teması elektrokimyasal reaksiyonun verimli bir biçimde gerçekleşmesinde önemli rol oynar [24]. Böyle bir şematik diyagram Şekil 6.5'te gösterilmektedir. Reaksiyon ortamındaki nem, iyonomerin iletkenliğini artırır ve elektrokimyasal aktif yüzey alanını genişletir [25].



Şekil 6.4. Üç faz reaksiyon sınırının şematik gösterimi [18]

### 6.1.2. Membran

Yakıt hücresinde kullanılan membranın proton iletkenliği yüksek olmalı, yakıt ve reaktant gazların birbiriyle karışmasını engellemeli, yakıt hücresi ortamında kimyasal ve mekanik olarak kararlı olmalıdır [9]. PEMYH'lerde günümüzde yaygın olarak kullanılan membran poli(tetrafloroetilen) ve polisülfonilflorid vinil eter'in bir kopolimeridir [10]. En iyi bilinen membran malzemesi DuPont tarafından üretilen, perfloro-sülfonilflorid etil-propil-vinil eter (PSEPVE) olarak da bilinen, Nafion'dur. Nafion'un yapısı Şekil 6.52te gösterilmektedir. Benzer membranlar Asahi Glass tarafından üretilen Flemion, Ashi Chemical tarafından üretilen Aciplex, Chlorine Engineers tarafından üretilen C membran olarak sıralanabilir. Nafion membranda, Teflon omurga su sevmezken, yan zincirin ucundaki sülfonik asit gruplar oldukça su severdir [9].



Şekil 6.5. PEM’lerde iyon ileten elektrolit olarak kullanılan Nafion’un şekli [7]

Nafion membranlar üretildikleri değişik kalınlıklara göre sınıflandırılmaktadır. Bunlar, Nafion NRE-211 (25.4  $\mu\text{m}$ ), Nafion NRE-212 (50.8  $\mu\text{m}$ ), Nafion 115 (127  $\mu\text{m}$ ), Nafion 117 (183  $\mu\text{m}$ ) ve Nafion NE-1110 (254  $\mu\text{m}$ )’dur [5].

İyonomerde proton taşınımının doğası üzerine yürütülen çalışmalar iki türde taşınımın var olduğunu bildirmektedir:

1. Su içeriğinin az olması durumunda, membranların iyon iletken sulu kısımlarında proton taşınımında doğrudan bir taşıma mekanizması ya da difüzyon baskındır.
2. Membrandaki su içeriğinin yüksek olması durumunda da bir proton sıçrama ya da Grotthuss mekanizmasının gerçekleştiği bildirilmektedir. Bu taşınım biçiminde, protonlar iyonomer yapısına bağlı bir yol boyunca bir  $\text{H}_3\text{O}^+$  dan diğerine zıplamaktadır [7].

Membrandaki suyun taşınımı üç mekanizmayla gerçekleştirilmektedir. İlk olarak, membrandaki su içeriği farkıyla meydana gelebilir. Çalışan bir yakıt hücresinde, bu itici kuvvet genellikle suyun üretildiği yer olan katot tarafından anot tarafına doğru olmaktadır (geri difüzyon). İkinci mekanizma, elektro-ozmotik sürüklenmedir ve bu durumda su anottan katoda doğru iyonik akım akışı yönünde taşınır. Son olarak, eğer yakıt hücresinin anot ve katot tarafları arasında bir basınç

farkı varsa su o zaman hidrolik basınç etkisiyle bir yandan diğer yana akabilir [26]. Bir PEMYH'nin su tutma/uzaklaştırma özellikleri belirlenirken gaz difüzyonu ve iyon iletkenliği arasında bir en iyileştirme yapılması gereklidir [27].

### 6.1.3. Gaz difüzyon tabakası

Gözenekli bir gaz difüzyon tabakasının temel işlevi, reaktantların reaksiyon ortamına erişimi ve ürünlerin uzaklaştırılması için en düşük kütle taşınım engeliyle büyük bir reaksiyon alanı sağlamaktır [15]. GDT malzemesinin gözenekli olması MEB'de yer alan katalizöre her bir reaktantın etkin difüzyonunu sağlar [28]. En çok kullanılan GDT malzemeleri karbon kumaş ve karbon kağıttır [10]. Karbon kumaş ayrı ayrı karbon lifleri örülmesiyle meydana getirilir. Karbon kumaşa alternatif olan karbon kağıt ise rastgele bağlanmış karbon liflerden oluşmaktadır [29].

Gaz difüzyon tabakaları, PEM yakıt hücrelerinde katalizör tabakalarından su uzaklaştırma akışını düzenlemede temel bir rol oynar. Yüksek akım yoğunluklarında katottaki suyun birikmesi en yüksek akım yoğunluğuna ulaşımı sınırlayarak elektrot/elektrolit arayüzüne oksijen erişimini engeller. İdeal GDT, gaz taşınımını engellemeksizin suyun elektrot/elektrolit arayüzünden geçirecek şekilde olmalıdır [30].

Genellikle gaz difüzyon tabakaları ortamın su sevmesini artırmak için PTFE (Teflon) ile kaplanır. Bu, elektrotta su yönetimine yardım eder. Su sevmesizlik su damlalarının bir araya gelmesine neden olur ve sıvı suyun ortamdaki ayrıldıktan sonra GDT'ye tekrar girmesini önler [29].

Gaz difüzyon tabakası üzerine kaplanan mikrogözenekli tabaka (MGT) ise anot ve katot kısımlarında su sevmeyen yapı sağlar. Böylece suyun difüzyon tabakasından giriş ve çıkışına etki edilerek, iyi bir elektriksel iletkenlik sağlanmış olur. Bu tabaka, karbon veya grafit parçalarından, bağlayıcı olarak da PTFE'den oluşmaktadır [26].

#### 6.1.4. Akış alanı (çift kutuplu tabaka)

Çift kutuplu tabakaların tipik olarak dört fonksiyonu vardır. Bunlar: (1) hücreye yakıt ve oksidantı dağıtmak, (2) hücrede su yönetimini kolaylaştırmak, (3) yığındaki her bir hücreyi birbirinden ayırmak ve (4) hücreden akımı taşımak [28].

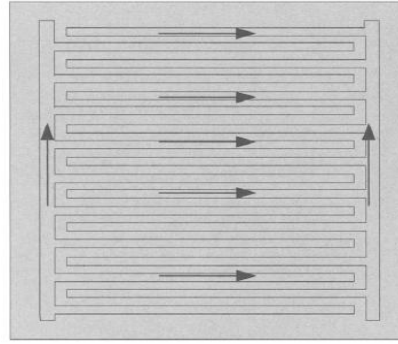
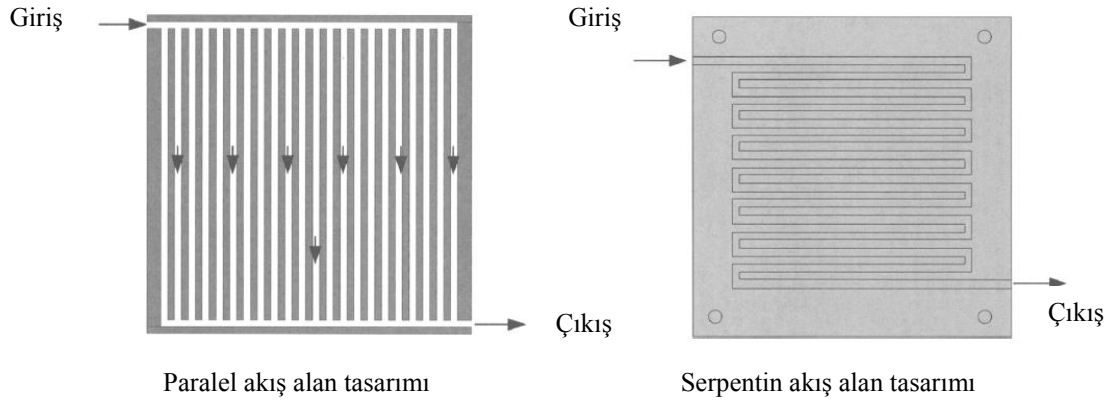
Çift kutuplu tabakalarda en yaygın kullanılan malzeme grafitir. Bununla birlikte, grafit hacimli ve kırılımandır. Paslanmaz çelik, titanyum ve metal alaşımlarının kullanımı korozyon nedeniyle sınırlıdır. Bu malzemeleri korumak için çift kutuplu tabaka sıklıkla altınla kaplanır. Çift kutuplu tabakalar için diğer alternatif karbon-kompozit malzemelerin kullanımındır. Karbon-kompozit iki kutuplu tabakaların üretim maliyeti yüksektir [4].

PEM yakıt hücrelerindeki çift kutuplu plakalarda akış biçimleri Şekil 6.6'da görüldüğü gibi serpentin (yılankavi), paralel ve birbirine geçmiş tarak biçimindedir.

Serpentin akış başlangıçtan bitime kadar süreklidir. Serpentin akış yolunun bir avantajı durgun akış alanlarını elimine ederek elektrodun tüm aktif alanına ulaştırmasıdır. Dezavantajı ise basınç düşüşlerinin yüksek olmasıdır [10].

Paralel akış vasıtasıyla gaz girişi ve gaz çıkışı arasındaki basınç farkı daha düşük olmaktadır. Ancak, katotta oluşan su kanallarda birikmektedir. Su damlaları, kısmen kanalları tıkararak, bir araya gelme ve daha büyük damlalar oluşturma eğilimindedir [17].

Birbirine geçmiş tarak tasarım, gaz difüzyon tabakasına reaktant gazların zorlanmış taşınımını arttırmaktadır. Son zamanlarda fazla ilgi gösterilmesi nedeniyle, araştırmalar bu tasarımın gelişmiş kütle taşınımına neden olarak çok daha iyi su yönetimi sağladığını göstermektedir. Bu tür akışta önemli basınç düşüş kayıpları olmaktadır [8].



Birbirine geçmiş tarak akış alan tasarımı

Şekil 6.6. Farklı tipte akış alanı tasarımları [10]

## 7. HAVA SOLUMALI PEM YAKIT HÜCRELERİ

Günümüzde cep telefonları, PDA'lar (Personel Digital Assistant-kişisel dijital yardımcı) ve diz üstü bilgisayarlar gibi taşınabilir tüketici elektroniklerine duyulan talep ve beraberinde bu cihazların enerji ihtiyaçları artmaktadır. Bu cihazlar esas olarak Li-iyon pillerle çalışmaktadırlar. Li-iyon pillerden elde edilen enerji yoğunluğu teorik sınırına yaklaşmakta, bu nedenle Li-iyon pillerden elde edilebilecek enerji yoğunluğunda daha fazla bir artış beklenmemektedir [10].

Küçük ve taşınabilir uygulamalarda kullanılmak üzere geleneksel PEMYH sistemlerine duyulan ilgi azalmıştır. Bununla birlikte, yakıt hücrelerinin küçük ölçekli uygulamalarda kullanımı önemli yararlar sağlayabilir çünkü pil teknolojileri ile kıyaslandığında daha uzun süreyle güç sağlayabilirler [7]. Küçük ölçekli uygulamalarda, yakıt hücresi de küçük olmasının yanı sıra yüksek enerji yoğunluğuna da sahip olmalıdır. Bu gereksinimleri karşılayabilmenin bir yolu da yakıt hücrelerinde kullanılan fan, kompresör gibi yardımcı cihazların sayısının en aza indirilerek pasif sistemin kullanımı olabilir [5].

Taşınabilir güç uygulamaları için pasif yakıt hücrelerini geliştiren birden fazla şirket vardır. Bunların çoğu ya doğrudan hidrojen (Hitachi, Angstrom, Canon, NTT DoCoMo) ya da doğrudan metanol (Samsung, Toshiba, Fujitsu) beslemeli pasif yakıt hücreleridir [6].

Taşınabilir uygulamalar için gelişmiş güç çözümleri duyulan ihtiyacı pasif yakıt hücreleri hakkında önemli sayıda araştırma için teşvik edici olmuştur. Taşınabilir güç uygulamalarında pillerin yerini almayı amaçlayan pasif yakıt hücresi tasarımcıları tarafından karşılaştıkları zorluklar, var olan yakıt hücresi mimarilerini basitleştirmek, ölçeğini küçültmek, dayanıklılığını arttırmak, çalışma şartlarının aralığını genişletmek, maliyetini azaltmak ve bütün bunları gerçekleştirirken enerji yoğunluğunun pillerden daha az olmamasını sağlamaktır [9].

Bir PEMYH'da yakıt ve oksidant aktif ya da pasif olarak yakıt hücresine beslenebilir. Şekil 7.1'de her iki tipteki yakıt hücreleri gösterilmektedir. Aktif



beslemede yakıt hücresinin anoduna yakıt ve katoduna oksijen fan ve/veya kompresör yardımıyla beslenmektedir. Pasif yakıt hücresinin katoduna beslenen oksijen ise herhangi bir yardımcı besleme birimi olmaksızın aktarılmaktadır. Pasif beslemeli yakıt hücreleri genellikle hava solunmalı yakıt hücresi olarak adlandırılır. Hava solunmalı yakıt hücreleri oksidantı beslemede herhangi bir yardımcı besleme birimi içermediğinden daha bütünleşik bir yapıdadırlar [28].



Şekil 7.1. Açık hücre (solda) ve kapalı hücrenin (sağda) fotoğrafları [3]

Hava solunmalı yakıt hücresinin katodundaki kütle taşınımı havadaki yoğunluk değişimi nedeniyle doğal konveksiyonla olmaktadır. Havanın yoğunluk değişimi katot tarafındaki sıcaklık ve oksijen derişimindeki değişimlerden kaynaklanmaktadır. Pasif yakıt hücresinin katodundaki havanın yoğunluğu sıcaklık, basınç, bağıl nem ve oksijenin kısmi basıncının bir fonksiyonudur. Genel olarak, katot yüzeyi anot yüzeyine göre daha sıcak ve ıslaktır. Katot yakınındaki sıcak, nemli ve oksijeni tükenmiş hava onu çevreleyen havadan daha düşük yoğunluktadır. Bundan da anlaşılacağı gibi yakıt hücresi/hava arayüzlerindeki ısı ve kütle aktarımı arasında karmaşık bir etkileşim vardır [12].

Hava solunmalı yakıt hücrelerindeki katot açıklığı ve gaz difüzyon tabakasının gözenekliliği oksijen beslemesini arttırmak için önemlidir. Ayrıca,

hava solumalı çalışma için su yönetimi önemli bir sorundur. Oksijenin sürekli olarak reaksiyon ortamına aktarılabilmesi için ortamda oluşan suyun etkin bir şekilde uzaklaştırılması gerekmektedir. Diğer taraftan membranın iyi nemlendirilmesi proton iletimini yükseltmek için gereklidir. Böylece açıklık boyutunun ve difüzyon tabakalarının özelliklerinin birbiriyle etkileşimi hava solumalı bir PEMYH'nin performansını optimize etmek için kritiktir [14].

## 8. KONU HAKKINDA YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Hava solunmalı PEM yakıt hücreleri hakkında, hücre bileşenlerinin ve hücrenin içinde bulunduğu ortamdaki havanın özelliklerinin hücre performansı üzerine etkisini inceleyen çalışmalar yapılmıştır.

Spiegel ve ark. [29] iki hücreden oluşan yığına sahip hava solunmalı yakıt hücresi ile çalışmışlardır. Membran olarak Nafion 112, gaz difüzyon tabakası olarak karbon kumaş, katalizör yüklemesi olarak  $1 \text{ mgPt.cm}^{-2}$  ve elektrokimyasal aktif alanının boyutlarını  $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$  olarak bildirmişlerdir.  $0.2 \text{ V}$ 'de en yüksek güç yoğunluğunu  $65 \text{ W.cm}^{-2}$  ve en yüksek akım yoğunluğunu da  $170 \text{ mA.cm}^{-2}$  olarak bildirmişlerdir.

Giddey ve ark. [30]  $2 \text{ Watt}$  güç eldesine olanak veren hücrelerinde membran olarak Nafion 112 ve  $0.4 \text{ mgPt.cm}^{-2}$ 'den daha az Pt yüklemesi kullanmışlardır. Çalışmalarında kullandıkları grafit hücrelerden  $71 \text{ mW.cm}^{-2}$  güç yoğunluğu, metalik bağlantılı hücrelerden ise  $66 \text{ mW.cm}^{-2}$  güç yoğunluğu elde etmişlerdir.

Fabian ve ark. [31] dış boyutlarının  $7 \text{ cm} \times 7 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$  olduğu membran olarak Nafion 112, katalizör yüklemesi olarak  $1 \text{ mgPt.cm}^{-2}$  kullandıkları hava solunmalı yakıt hücresinde çalıştıklarını bildirmişlerdir. Bu çalışmada gaz difüzyon tabakasında sıvı damlalarının taşınımını anlamak için mikro yapılı akış alanı üzerine çalışmışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre hava solunmalı yakıt hücresinin katot tarafında oluşan suyun hücrenin voltajını azalttığını ve bu nedenle de verimin düştüğünü bildirmişlerdir.

Schmitz ve ark. [32]  $20 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$  aktif alanlı ve katalizör yüklemesi  $0.3 \text{ mgPt.cm}^{-2}$  olan hücrede, katotun açıklık büyüklerinin (%33, %50, %80) değişiminin ve farklı ıslanma özellikli GDT'lerin hücre performansı üzerine etkisini incelemişlerdir. Hücrelerinde en uygun katot açıklık oranının %80 daha iyi performans gösterdiğini belirtmişlerdir. Aynı potansiyelde, katot açıklık oranı büyüdükçe hücreden elde edilen akım yoğunluklarının da arttığını gözlemlemişlerdir. %33 açıklık oranlı hücre için  $0.155 \text{ A.cm}^{-2}$ , %50 açıklık oranlı

hücre için  $0.31 \text{ A.cm}^{-2}$  ve %80 açıklık oranlı hücre için  $0.4 \text{ A.cm}^{-2}$  akım yoğunluğu elde ettiklerini bildirmişlerdir.

Seong Uk Jeong ve ark. [33] hücre performansı üzerine katot açık alanının etkisini araştırmışlar. Katot açık alanını %52 ile %94 arasında değiştirdiklerinde, en iyi performansın %77 katot açık alanına sahip hücrenin gösterdiğini gözlemlemişlerdir. Kullandıkları hücrede katot yüklemesinin  $0.4 \text{ mgPt.cm}^{-2}$  olduğunu bildirmişlerdir.

Z. Williamson ve ark. [3] hava solunmalı hücrelerin performanslarının ortam sıcaklığıyla değişimini incelemişlerdir.  $5 \text{ cm}^2$ 'lik aktif alanlı hücrelerinin performansının  $40^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar arttığını ancak  $40^{\circ}\text{C}$ 'den sonra performansın azaldığını bildirmişlerdir. Oda sıcaklığı,  $30^{\circ}\text{C}$ ,  $40^{\circ}\text{C}$ ,  $50^{\circ}\text{C}$  sıcaklıklar için en yüksek güç yoğunlukları olarak sırasıyla 168, 218, 267, 262  $\text{mW.cm}^{-2}$  elde ettiklerini bildirmişlerdir.

## 9. TAGUCHI YÖNTEMİ

### 9.1. Taguchi Yönteminin Kısa Tarihi

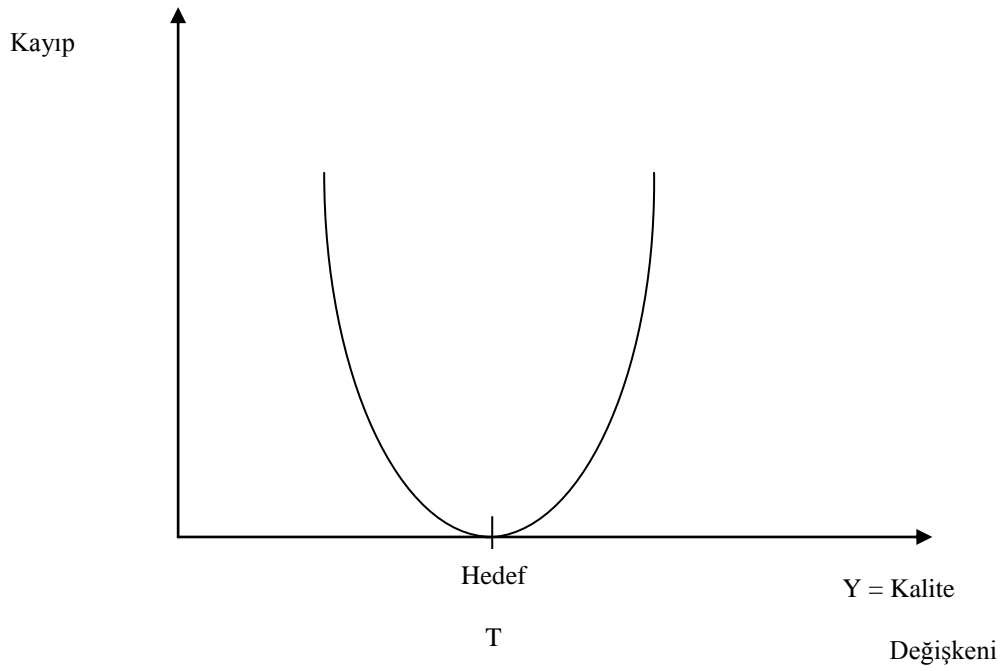
Bir Japon mühendis olan Genichi Taguchi tarafından geliştirilen ve kendi adı ile anılan Taguchi yöntemi, araştırma ve geliştirme faaliyetleri içerisinde, üretim/işletim öncesinde veya üretim/işletim süreci içerisindeki etkin parametrelerin tespit edilmesinde kullanılan istatistiksel bir yöntemdir [35]. Deney tasarımı 1930’larda Sir Ronald Fisher tarafından geliştirilmiş olmasına rağmen, deney tasarımını, varyasyonun azaltılması için ilk uygulayan Taguchi’dır. Taguchi, deney tasarımında analiz değişkeni ya da performans ölçütü olarak kullanılması amacıyla, adına “işaret/gürültü oranı” denilen, bir dizi ölçüt tanımlamıştır [36].

Klasik yöntemlerde performans karakteristiğinin sadece ortalaması ile ilgilenilir ve sadece ortalama, hedef değere getirilmeye çalışılır. Taguchi yönteminde ise işaret/gürültü oranı kullanılarak hem ortalama hem de değişkenlik en iyi değere getirilmektedir. Taguchi yönteminde ortogonal diziler kullanılarak diğer klasik yöntemlere göre (tam faktöriyel ya da kesirli faktöriyel diziler) çok daha az deney ile daha fazla bilgi elde edilebilmektedir. Klasik yöntemde ise duyarlılık analizi, varyans parça analizi gibi yöntemler kullanılmaktadır [35]. Taguchi yöntemini kullanmak tasarım parametrelerinin ayarlanması ile niceliksel karakteristikleri en uygun hale getirir ve tek bir karakteristiğin değişiminden kaynaklanan sistem performansının duyarlılığını azaltır [31]. Geleneksel deney tasarım yöntemleri üzerine Taguchi yönteminin avantajı, deneysel maliyeti en az seviyede tutmasına ilaveten, hedef üzerinde ortalama cevabı tutarken ürün cevabındaki değişimi en aza indirmesidir [37].

PEM yakıt hücresinin performansını etkileyen çalışma parametrelerinin en uygun hale getirilmesi ve ilgili verinin elde edilmesi çeşitli uygulamalarda ve özellikle yakıt hücresi üreticilerinin modellerini değerlendirmesinde ve geliştirmesinde çok önemlidir. Bu nedenle parametrelerin PEM yakıt hücresinin performansını nasıl etkilediğini anlamak ve onları en uygun seviyesine getirmek önemlidir [38].

## 9.2. Taguchi Yönteminde Kayıp Fonksiyonu

Geleneksel kalite kontrolde, parçalar, hedef değerden sapmalarına bakılmaksızın, spesifikasyon sınırları içinde olup olmadıklarına göre değerlendirilir. Parçanın değeri sınırların dışındaysa, parça yeniden işleme veya hurdaya sevk edilir; içindeyse, kabul edilir. Firma açısından, kayıp ya tamdır, ya sıfırdır. Taguchi, bu geleneksel görüşün gerçeği aksettirmediğini düşünerek karesel kayıp fonksiyonu denilen ve Şekil 9.1’de gösterilen kayıp fonksiyonunu geliştirmiştir [36].



Şekil 9.1 Taguchi'nin kayıp fonksiyonu [36]

Taguchi kayıp fonksiyonu hedef değer sonlu olduğu zaman şu şekilde oluşur: Belirli bir performans karakteristiğinin değeri  $Y$  ve sonlu hedef değer  $m$  olsun.  $Y$  performans karakteristiğinin  $m$  hedef değerinden sapmasından dolayı oluşan  $L(Y)$  Taguchi kayıp fonksiyonunun  $m$  hedef değeri civarındaki Taylor açılımı

$$L(Y) = L(m) + [L'(m)/1!][Y - m] + [L''(m)/2!][Y - m]^2 \quad (9.1)$$

şeklindedir [30].

Y performansı m hedef değerinde olduğu zaman, kalite kaybı sıfır olmalıdır. Böylece, ilk terim sıfırdır:  $L(m) = 0$ . İlk türev hedef değerde alındığı zaman, açılımdaki ikinci terim sıfır olur çünkü kayıp fonksiyonu  $Y = m$ :  $L'(m) = 0$ 'da minimumdur. Bu, açılımdaki terimin  $[L''(m)/2!][Y - m]^2$  şeklinde üçüncü terimi bırakmaktadır [39].

$$L(Y) = [L''(m)/2!][Y - m]^2 \quad (9.2)$$

Taguchi kayıp fonksiyonu hedef değer sonsuz olduğu zaman da şu şekilde oluşur: Belirli bir performans karakteristiğinin değeri Y ve hedef değer m sonsuza eşit ise (daha büyük daha iyi karakteristiği),  $L(Y)$  kayıp fonksiyonunun  $Y = \infty$  komşuluğundaki Laurent açılımı

$$L(Y) = L(\infty) + \frac{L'(\infty)}{1!} * \frac{1}{Y} + \frac{L''(\infty)}{2!} * \frac{1}{Y^2} + \dots \quad (9.3)$$

şeklinde ifade edilebilir.

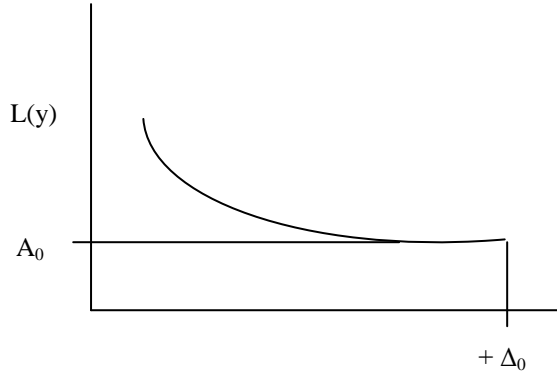
$L'(\infty)$ 'un sifıra eşit olduğu ve Y performans karakteristiği sonsuza eşit olursa kayıp fonksiyonu  $L(Y)$ 'nin minimum değeri aldığı varsayılırsa,  $L'(\infty) = 0$  olduğu ortaya çıkar. Bu durumda kayıp fonksiyonu  $L(Y)$  yaklaşık olarak

$$L(Y) = \frac{k}{Y^2} \quad (9.4)$$

şeklinde tanımlanabilir [40].

Ölçülen bazı cevaplar, asla negatif değerlere sahip değilken, Şekil 9.2'de gösterildiği gibi, cevapların değeri büyüdükçe daha iyi olur. İdeal olarak, daha büyük daha iyi durumlarında, performans değeri sonsuzluğa yaklaşırken kalite kaybı sifıra yaklaşır. Bu kayıp fonksiyonu basit olarak daha küçük daha iyi durumunun karşıtıdır:

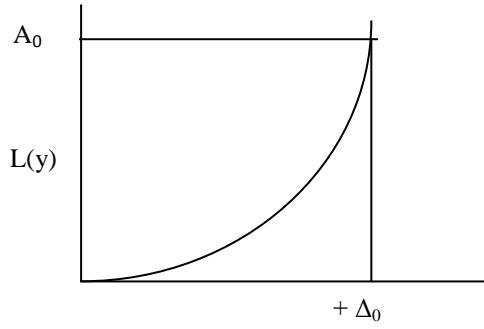
$$L(Y) = k[1/(Y)^2] \quad (9.5)$$



Şekil 9.2 Daha büyük daha iyi karakteristiği için kayıp fonksiyonu [39]

Bazı cevapların asla negatif bir değeri olmaz. Ayrıca onların hedeflenmiş cevabı ideal olarak sıfırdır. Bunlardan daha küçük daha iyi olarak bahsedilir. Çünkü  $m = 0$ ,  $L(Y) = k(Y - 0)^2$ . Böylece daha küçük daha iyi kalite kayıp fonksiyonu şu şekilde verilir [39]:

$$L(Y) = k(Y - 0)^2 \quad (9.6)$$



Şekil 9.3 Daha küçük daha iyi kayıp fonksiyonu [39]

Şekil 9.3'te daha küçük daha iyi kayıp fonksiyonu gösterilmektedir. Burada;  $A_0$ , toplam kayıp ve  $+ \Delta_0$ , müşteri toleransını ifade etmektedir.



### 9.3. Varyans Analizi

Varyans analizi, her bir kontrol faktörünün niceliksel olarak görece katkısını tahmin etmek ve bir yüzde olarak onu ifade ettirmeye olanak sağlayan hesaplamalı bir tekniktir [39].

Değişkenlik kalite ile ilgili tartışmaların büyük bir bölümünde yer aldığı için varyans analizi (analysis of variance) (ANOVA), deneysel verilerin değerlendirilmesinde ve gerekli kararların verilmesinde kullanılacak istatistiksel bir yöntemdir [35].

ANOVA'nın ana konusu, sonuçta gözlenen toplam değişkenliğe her bir faktörün göreceli nedenlerini sonuçlardan ne kadar çok değiştiğini elde etmektir. Her bir faktörün toplam miktara etkisini ifade etmek için, her bir faktörün neden olduğu etki toplam varyasyonun bir bölümü (%) olarak ifade edilir [41].

Standart sapma S, örneklem varyansı  $S^2$ 'nin kareköküdür. Varyans şöyle ifade edilir [36]:

$$S^2 = \frac{1}{n-1} \sum (Y - \bar{Y})^2 \quad (9.7)$$

Varyansın hesaplanabilmesi için önce ortalama,  $\bar{Y}$ , nin hesaplanması gerekir [36].

Varyans analizi hesaplamasında göz önüne alınması gerekli basamaklardan bir tanesi de serbestlik derecesidir. Serbestlik derecesi genel olarak, toplanan verilerden bir sonuç çıkarmak için gerekenden fazla olmadan yapılması gerekli karşılaştırma sayısıdır [35].

Serbestlik derecesi bir deneyin ne kadar büyük olması gerektiği ve deneyden ne kadar çok bilgi elde edilebileceğini tanımlamak için yararlıdır. Bir deney matrisinin serbestlik derecesinin sayısı deneydeki deney sayısından 1 azdır.

$$\text{Serbestlik derecesi} = \text{deney sayısı} - 1 \quad (9.8)$$

Bir faktör etkisini tanımlamak için ihtiyaç duyulan serbestlik derecesi o faktör için test edilen seviye sayısından 1 azdır [39].

$$\text{Serbestlik derecesi} = \text{seviye} - 1 \quad (9.10)$$

#### 9.4. F Testi ve Katkı Yüzdelerinin Belirlenmesi

F testi, istatistiksel olarak, yapılan tahminlerin belirli anlam düzeylerinde önemli bir farka sahip olup olmadığına karar vermede yardımcı olan bir araçtır. F testi basit olarak örnekleme varyanslarının oranıdır.

$S^2_{y1}$  birinci örneklemin ve  $S^2_{y2}$  ikinci örneklemin varyansı olmak üzere

$$F = \frac{S^2_{y1}}{S^2_{y2}} \quad (9.11)$$

şeklinindedir. Bu oran yeterince büyük olunca, belirli bir anlam düzeyinde iki örneklem varyansının eşit olmadığı kabul edilir [35].

Bir faktörün kareler toplamı, toplam kareler toplamının % 4'ünden az ise o faktör küçük kabul edilir ve küçük kabul edilen bu faktörün kareler toplamı hata kareler toplamı ile toplanarak birleştirilir. Seçilen bu faktörün katkısının göz ardı edilerek, diğer faktörlerin katkısının yeniden ayarlanması işlemine birleştirme (pooling) denir. Bu işlemde, aynı zamanda, serbestlik derecesi de hata serbestlik derecesine eklenir. Bir faktör istenilen anlam düzeyine göre yapılan F testinde hata terimine karşı önemsiz bulunursa, bu faktörün birleştirilmesi önerilir. Taguchi'ye göre küçük kabul edilen faktörlerin birleştirilmesi, hata serbestlik derecesi, toplam serbestlik derecesinin yaklaşık yarısı oluncaya kadar devam etmelidir [41].

#### 9.5. Tam Faktöriyel Diziler

Bir tam faktöriyel deney tüm faktör seviyelerinin tüm olası kombinasyonlarını araştırmaktadır. Çizelge 9.1 iki seviyeli yedi faktörün olası tüm kombinasyonlarının bir kısmını göstermektedir. Olası toplam kombinasyon sayısı aşağıda verilen denklemle hesaplanabilir:

$$\text{kombinasyon} = y^x \quad (9.12)$$

Denklem (9.12)'de x, y seviyesine sahip faktör sayısıdır. Yedi faktörlü ve her bir faktör için iki seviyesi olan basit örnek için bile 128 kombinasyon vardır ( $2^7$ ).

Tam faktöriyel deney tasarımları ancak, araştırılacak faktör sayısı ve bunların düzeyleri az sayıda ise uygulanabilirliği vardır. Aksi durumda, tam faktöriyel dizilerin büyüklüğü nedeni ile çok fazla zaman ve maliyet gerektirdiklerinden uygulanabilirliği kısıtlıdır [42].

**Çizelge 9.1.** Tam faktöriyel dizi için bir deney tasarımı [39]

Deney	A	B	C	D	E	F	G
1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	1	1	1	2
3	1	1	1	1	1	2	1
.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.
126	2	2	2	2	2	1	2
127	2	2	2	2	2	2	1
128	2	2	2	2	2	2	2

### 9.6. Ortogonal Diziler

Ortogonal dizi tam faktöriyel kombinasyonların sadece bir bölümünü gerektiren deneylerin düzenlenmesinin bir yöntemidir. Ele alınan kombinasyonlar ortalamaların analizleri kullanılarak faktör etkilerini belirlemek için yeterli bilgiyi sağlaması için seçilir. Ortogonal, faktörlerin çeşitli kombinasyonlarının dengesini

öyle bahsederki hiçbir faktör diğer faktörlerden deneyde daha fazla ya da daha az ağırlık verilmez [39].

Ortogonal kelimesi dizi teriminde, dizilerin kolonlarının dengelendiği anlamına gelir. Yine denge kelimesinin iki anlamı vardır. İlki, her kolon kendi içinde dengelenir. Bunun anlamı bir kolonda, eşit sayıda seviye vardır. İlaveten, kolondaki sayılar rastgele dağılmak yerine belli bir düzeni takip eder. Her bir kolonda bu dengelenmiş düzen her bir faktör seviyesinin, karar verilen kolonun önemi yoktur, sonuçları etkilemesi için eşit fırsatı vardır.

Denge kelimesinin ikinci anlamı dizilerdeki herhangi iki kolon aynı zamanda dengelenmiştir. Bu durumdaki denge göz önünde tutulan kolonlar arasındaki seviyelerin kombinasyonları aynı zamanda sayıca eşittir [41].

Ortogonal dizilerin anlaşılmasını kolaylaştırmak için, her bir ortogonal diziyi açıklayan standart sembollerin anlaşılması önemlidir.

A : Yapılan deney sayısını,

B : Her kolondaki faktörlerin düzey sayısını,

C : Ortogonal dizideki kolon sayısını başka bir ifade ile toplam faktör ve

etkileşim sayısını göstermek üzere her bir dizi  $L_A ( B^C )$  şeklinde gösterilebilir [35].

**Çizelge 9.2.** Fraksiyonel faktöriyel deney için ortogonal dizi tasarımı [39]

Deney	A	B	C	D	E	F	G
1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	2	2	2	2
3	1	2	2	1	1	2	2
4	1	2	2	2	2	1	1
5	2	1	2	1	2	1	2
6	2	1	2	2	1	2	1
7	2	2	1	1	2	2	1
8	2	2	1	2	1	1	2

### 9.7. İşaret/Gürültü Oranı

Taguchi, varyasyonu azaltmak amacıyla, deney tasarımında performans ölçütü olarak kullanılmak üzere, işaret/gürültü oranı olarak adlandırılan bir dizi istatistik geliştirmiştir. Taguchi, uygulamadaki problemleri, hedefin türüne göre üçe ayırmış ve herbiri için farklı bir işaret/gürültü oranı tanımlamıştır [36].

İşaret/gürültü oranı cevabın ortalama değerinden cevaptaki gürültü etkilerini ayırmak için tasarlanmıştır. Güvenilir tasarım işaret/gürültü oranını tanımlamak için ayarlanmış kalite kayıp fonksiyonu üzerine dayanan bir ölçümden faydalanır:

$$\text{İşaret/gürültü} = -10 \log(\text{MSD}_{IA}) \quad (9.13)$$

Denklem (9.13)'te  $\text{MSD}_{IA}$ , ayarlamadan bağımsız bir şekilde ifade edilmiş ortalama kare sapmadır.  $-10 \log$  işaret/gürültü oranını desibel (dB) olarak belirtir [39].

Sapmalar gibi, MSD'nin tüm üç kalite karakteristiğinde de daha küçük bir niceliğe sahip olması her zaman arzulandığından daha büyük kalite karakteristiği durumunda aşağıda gösterildiği gibi sapma karelerinin tersi kullanılır. Bu şekilde, orijinal sonuçların kalite karakteristiklerine bakılmaksızın MSD'nin istediği daha küçük daha iyi olarak alıkonulur [41].

$$\text{Nominal: MSD} = \frac{(Y_1 - Y_0)^2 + (Y_2 - Y_0)^2 + (Y_3 - Y_0)^2 + \dots}{n} \quad (9.14)$$

$$\text{Daha küçük: MSD} = \frac{Y_1^2 + Y_2^2 + Y_3^2 + \dots}{n} \quad (9.15)$$

$$\text{Daha büyük: MSD} = \frac{1/Y_1^2 + 1/Y_2^2 + 1/Y_3^2 + \dots}{n} \quad (9.16)$$

Performans karakteristiği Y'nin birden çok değerini  $y_1, y_2, \dots, y_n$ 'nin temsil ettiğini varsayarsak. Buna bağlı olarak Taguchi işaret gürültü oranları [35],

### 1. En Küçük – En İyi

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

$$\text{S/N Oranı} = -10 \cdot \log(\Sigma Y^2/n) \quad (9.17)$$

### 2. En Büyük – En İyi

Bu durumda Y'nin hedef değeri sonsuzdur ve sinyal/gürültü oranı aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$\text{S/N Oranı} = -10 \cdot \log[\Sigma(1/Y^2)/n] \quad (9.18)$$

### 3. Hedef Değer – En İyi

Bu tür problemlerde, Y için belli bir hedef değer (örneğin, ürün boyutları gibi) verilmiştir. Bu durumda,

$$\text{S/N Oranı} = -10 \cdot \log(\bar{Y}^2/S^2) \quad (9.19)$$

Her üç tip problemde de, amaç S/N oranını en büyükmektir [36].

Faktör listesindeki faktörlerden kontrol edilebilen ya da kontrol edilmesi istenilen faktörler kontrol faktörü olarak adlandırılır. Teknik nedenlerden ya da yüksek maliyetinden dolayı kontrol edilemeyen ya da edilmesi istenmeyen faktörlere de gürültü faktörü denir [35].

### **9.8. Doğrulama deneyinin yapılması**

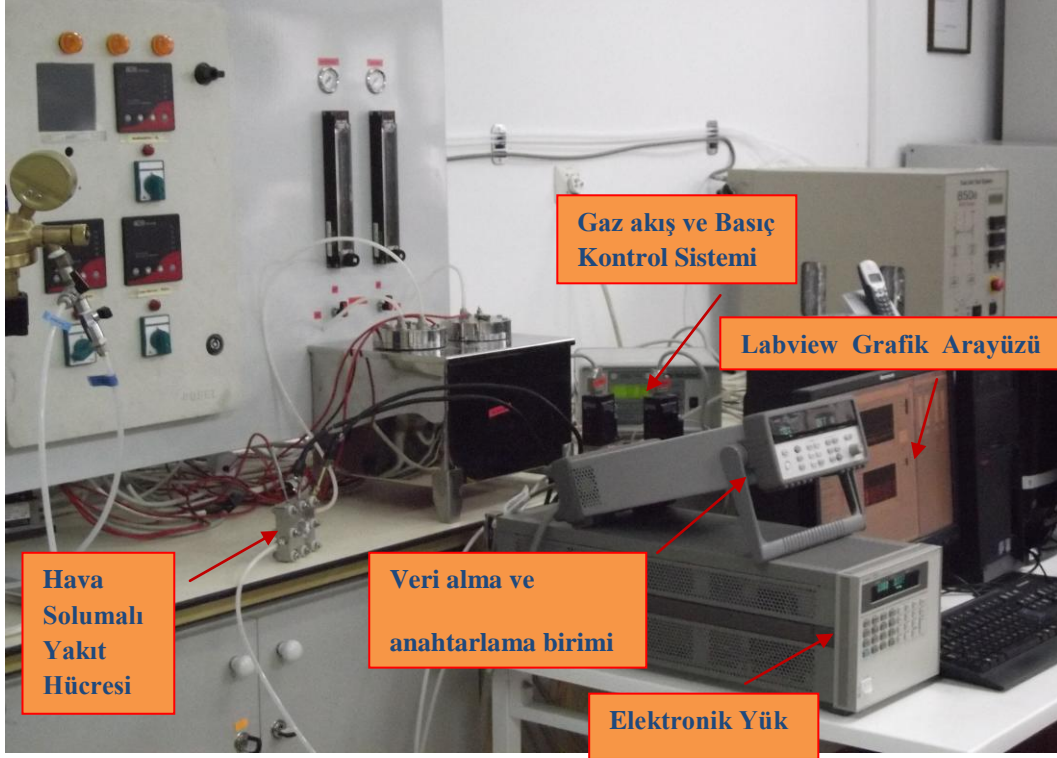
Doğrulama deneyi önceki deneylerin sonunda elde edilen sonuçların onaylanmasında son basamaktır. Deneyin tasarlanmasında ve yapılmasında kullanılan analizin ve varsayımların doğruluğunu göstermede doğrulama deneyi önemli bir araçtır. Bu deney, seçilen kontrol faktörleri ve düzeylerinde ürün ya da üretim sürecinin belirli bir şekilde hareket etmesini sağlayacağını onaylamak için kullanılmaktadır.

Deneylerin yapılmasında ortogonal dizilerin kullanılması nedeni ile en iyi kontrol faktör düzeylerini içeren deney, çalışma süresince hiç denenmemiş olabilir. Bu nedenle, belirlenen düzeylerin gerçekten en iyi değerler olup olmadığını kontrol etmek için doğrulama deneyleri yapılmaktadır. Doğrulama deneyleri sonunda hesaplanan performans istatistikleri bir önceki bölümde hesaplanan performans istatistikleri ile karşılaştırılarak kontrol edilmektedir [35].

## 10. GEREÇ VE YÖNTEM

### 10.1. Deney Sistemi

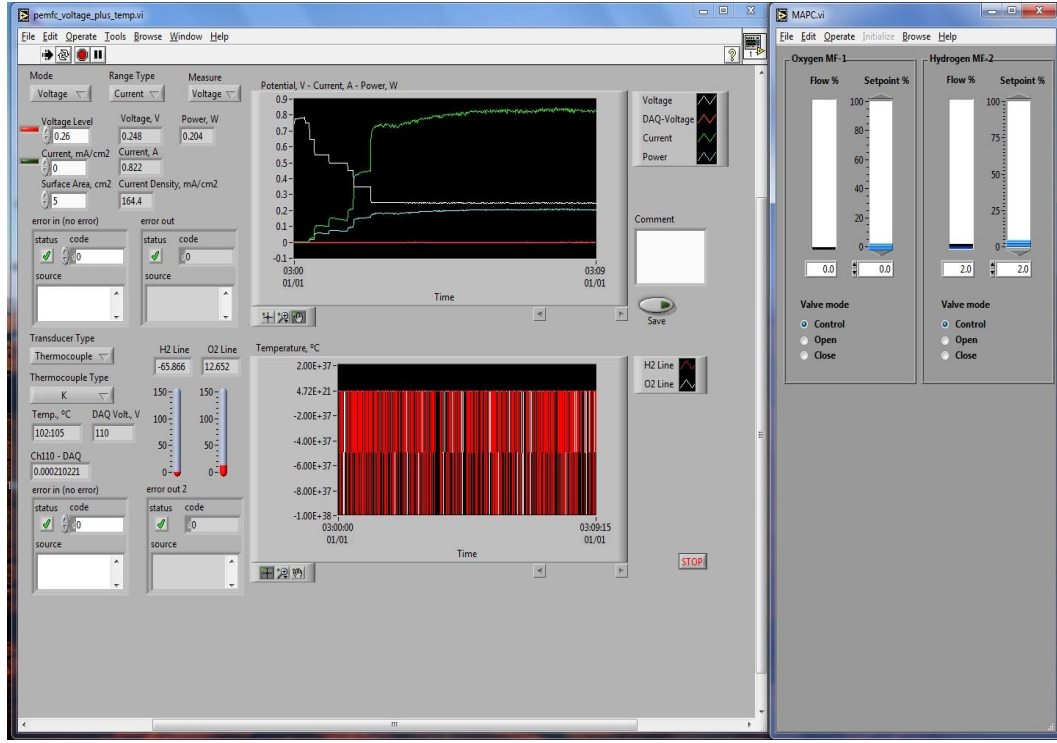
Hava solumalı PEM yakıt hücresi deneylerinde kullanılan deney sistemi Şekil 10.1’de verilmiştir.



Şekil 10.1. PEMYH deneme sistemi

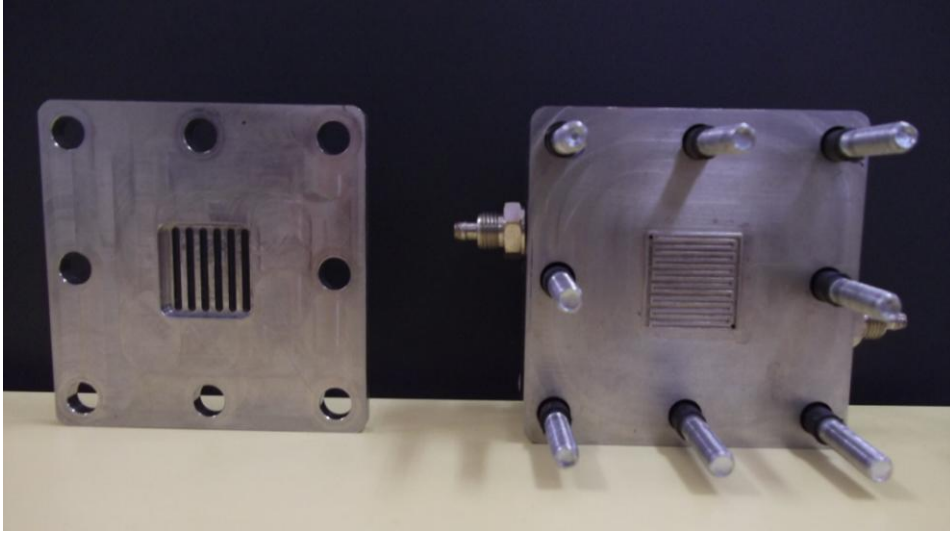
Hava solumalı PEM yakıt hücresine %99.999 saflıktaki hidrojen gazı basınçlı tüpten Brooks 5850S marka kütleli akış kontrolöründen faydalanılarak istenilen hızda beslenmiştir. Agilent 34401 Veri Alma ve Anahtarlama birimi ile Agilent N3304 Elektronik Yük bilgisayara PCI-GPIB kartı ile bağlanmış, Şekil 10.2’de gösterilen LabView yazılımı kullanılarak hazırlanan grafik arayüz yardımıyla cihazlardan bilgisayara veri aktarımı, veri depolanması ve cihazların kontrolü sağlanmıştır.





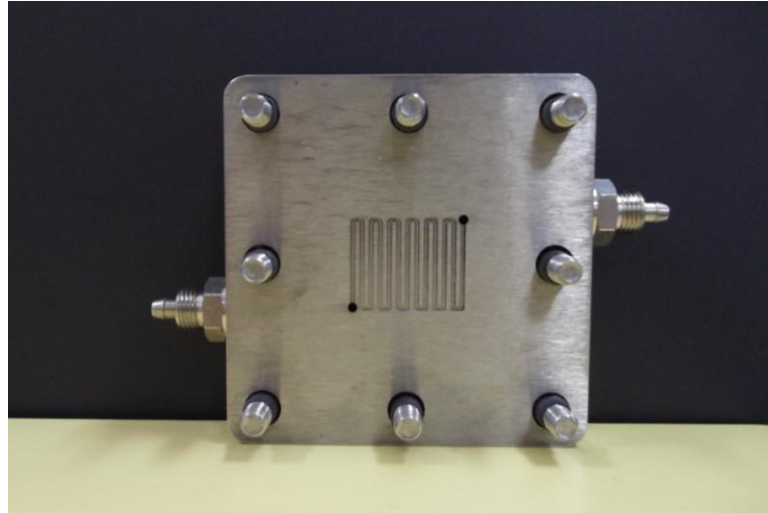
Şekil 10.2. Labview grafik arayüzü

Deneylerin ilk kısmında gaz difüzyon tabakası olarak 400 mikron kalınlığındaki SGL 10 BB karbon kağıt kullanılmıştır. Bu gaz difüzyon tabakası ile yapılan deneylerde kullanılan, paslanmaz çelikten imal edilmiş hücrenin anot ve katot tarafları Şekil 10.3'te gösterilmiştir. Hücrenin anot tarafı iç içe geçmiş tarak biçiminde akış alanına sahipken katot tarafı dikdörtgen geometride bir açıklığa sahiptir. Hücrenin aktif alanı  $5 \text{ cm}^2$ 'dir.

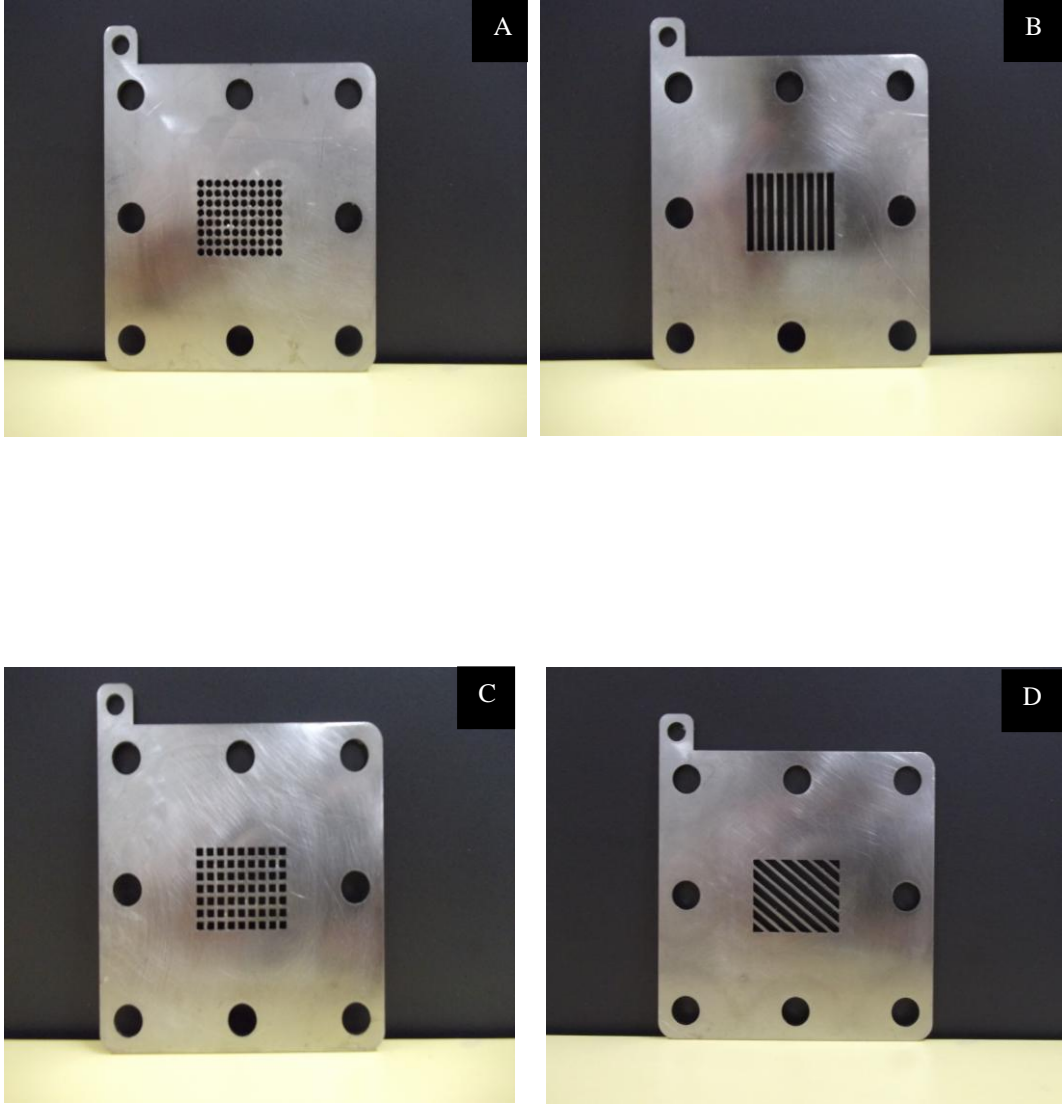


Şekil 10.3. SGL 10 BB GDT için kullanılan hücrenin katot (solda) ve anot (sağda) tarafları

Deneilerin ikinci kısmında gaz difüzyon tabakası olarak 235 mikron kalınlıklı SGL 25 BC karbon kağıdı kullanılmıştır. Ayrıca paslanmaz çelikten imal edilmiş dört farklı katot geometrisi de denenmiştir. Deneilerin ikinci kısmında kullanılan hücrenin anot ve katot tarafları Şekil 10.4 ve 10.5'te gösterilmektedir. Şekil 10.4'teki hücrenin anot tarafı serpentin akış şekline sahiptir. Aktif alanının ölçüleri ise; 2 cm x 2.5 cm'dir.



Şekil 10.4. SGL 25 BC GDT için kullanılan hücrenin anot tarafı



Şekil 10.5. SGL 25 BC için yapılan deneylerde kullanılan hücrenin dört farklı katot geometrisi:

(A) Daire, (B) Dikdörtgen, (C) Kare, (D) Çapraz.

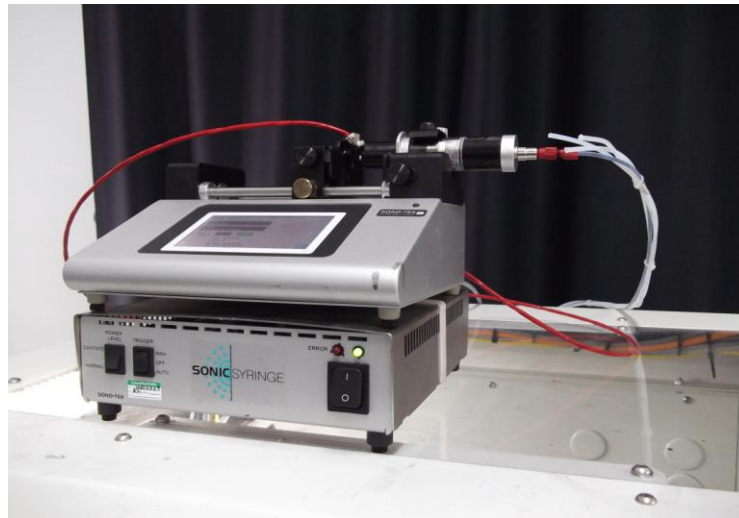
## 10.2. MEB Üretimi

### 10.2.1. Aktif tabakanın üretimi

Çalışmalarda kullanılan aktif tabakanın karışımı %60Pt/C, deiyonize su, %5'lik Nafion çözeltisi, 1-propanol ve izopropil alkolden oluşmaktadır. Hazırlanan karışımlar öncelikle bir saat boyunca Şekil 10.6'da gösterilen Elma Transsonic t420 marka ultrasonik banyoda bekletilmiş ve daha sonra SONO-TEK Exacta Coat marka ultrasonik yüzey kaplama cihazının şırınga pompasına Şekil 10.7'de gösterildiği gibi konulmuştur.

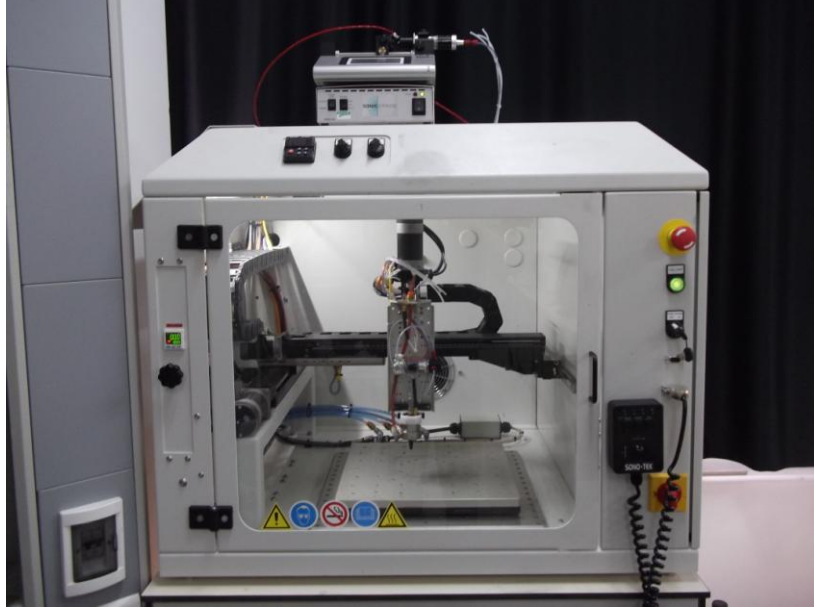


Şekil 10.6. Deneylerde kullanılan ultrasonik banyo

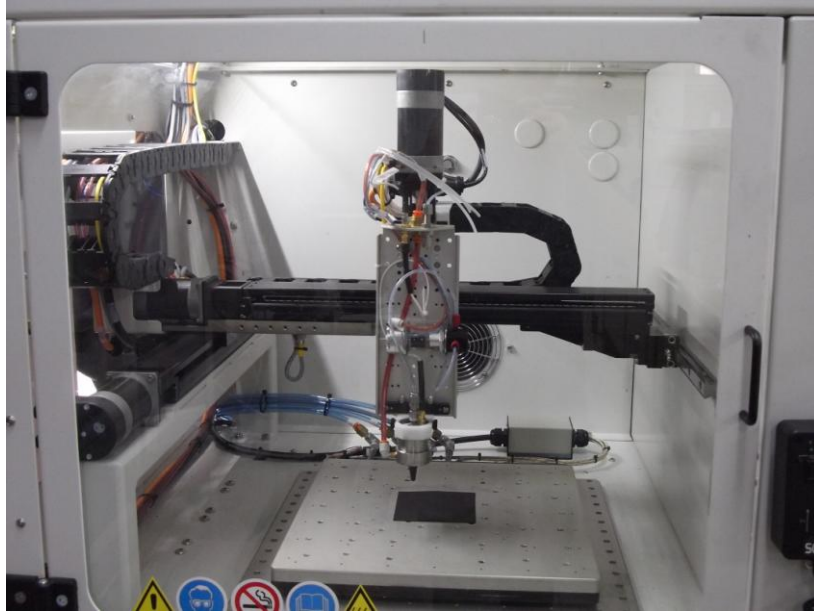


Şekil 10.7. Aktif tabaka karışımının şırınga pompasına enjekte edilmiş hali

Hazırlanan aktif tabaka karışımı şırınga pompasına konulduktan sonra Şekil 10.8’de görülmekte olan ultrasonik yüzey kaplama cihazı yardımıyla daha önceden 10 cm x 10 cm boyutlarında kesilmiş gaz difüzyon tabakalarına Şekil 10.9’da gösterildiği gibi püskürtülerek yüzey kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 10.8. Ultrasonik yüzey kaplama cihazının dıştan görünümü



Şekil 10.9. Ultrasonik yüzey kaplama cihazı kullanılarak aktif tabaka karışımının GDT üzerine kaplanması

### 10.2.2. Membranın hazırlanması

Çalışmalarımız sırasında Nafion 112 (50.8  $\mu\text{m}$ ), 1135 (89  $\mu\text{m}$ ) ve 115 (127  $\mu\text{m}$ ) membranlar kullanılmış olup, MEB oluşturmadan önce membrandaki organik ve inorganik safsızlıkları uzaklaştırmak için aşağıdaki basamaklar izlenmiştir.

1. Membran istenilen ölçüde kesilir.
2. Distile suda 90°C' de 15 dakika yıkanır.
3. 90°C' deki H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (%5)'de 60 dakika bekletilir.
4. 90°C' deki distile suda 15 dakika yıkanır.
5. 90°C' deki H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5 M)'de 30 dakika bekletilir.
6. Taze H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'le beşinci basamak tekrar edilir.
7. 90°C' deki distile suda 15 dakika yıkanır.
8. Yedinci basamak taze distile suyla üç defa tekrar edilir.

### 10.3. Hava Solunmalı PEM Yakıt Hücresi Çalışma Koşullarının Optimizasyonu

Hava solunmalı PEM yakıt hücresinin optimizasyonu için Taguchi deney tasarım yönteminden yararlanılmıştır. Deneysel parametreler olarak anot katalizör yüklemesi, katot katalizör yüklemesi ve membran kalınlığı seçilmiştir. Bu deneysel parametreler önce 400  $\mu\text{m}$  kalınlıklı gaz difüzyon tabakası için daha sonra 235  $\mu\text{m}$  kalınlıklı gaz difüzyon tabakası için denenmiştir. 235  $\mu\text{m}$  kalınlıklı gaz difüzyon tabakasıyla yapılan çalışmalarda da 4 farklı katot geometrisinin her biri için bu parametreler kullanılmıştır.

Deneysel çalışma için en uygun deney tasarımı L<sub>9</sub> ortogonal dizin olarak seçilmiştir. Gaz difüzyon tabakası olarak 400 ve 235  $\mu\text{m}$  kalınlığındaki karbon kağıt kullanılmıştır. Anot ve katot için %60'lık Pt/C katalizörü kullanılarak 0.5 mg.cm<sup>-2</sup>, 1 mg.cm<sup>-2</sup>, 1.5 mg.cm<sup>-2</sup> katalizör yüklemeleri; membran olarak N-112,

N-1135, N-115 seçilmiştir. Bu faktörler ve bunlara ait seviyeler MINITAB® istatistik programı kullanılarak Çizelge 10.1’de belirtilen şekilde atanmıştır.

Çizelge 10.1.  $L_9 (3^3)$  ortogonal dizini

<b>TG01</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>
<b>TG02</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>2</b>
<b>TG03</b>	<b>1</b>	<b>3</b>	<b>3</b>
<b>TG04</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>2</b>
<b>TG05</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
<b>TG06</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>1</b>
<b>TG07</b>	<b>3</b>	<b>1</b>	<b>3</b>
<b>TG08</b>	<b>3</b>	<b>2</b>	<b>1</b>
<b>TG09</b>	<b>3</b>	<b>3</b>	<b>2</b>

Uygun ortogonal dizinin belirlenmesinden sonra her faktör ve seviyeleri bu dizindeki uygun yerlere Çizelge 10.2’de verildiği gibi atanmıştır.



**Çizelge 10.2.** L<sub>9</sub> (3<sup>3</sup>) ortogonal dizininde faktör ve seviyelerinin yerleşimi

Deney Kodu	A	B	C	
TG01	0.5	0.5	N-112	
TG02	0.5	1.5	N-1135	
TG03	0.5	1.5	N-115	
TG04	1.0	0.5	N-1135	
TG05	1.0	1.0	N-115	
TG06	1.0	1.5	N-112	
TG07	1.5	0.5	N-115	
TG08	1.5	1.0	N-112	
TG09	1.5	1.5	N-1135	

**A** : Anot katalizör yüklemesi  
mgPt.cm<sup>-2</sup>  
**B** : Katot katalizör yüklemesi  
mgPt.cm<sup>-2</sup>  
**C** : Membran kalınlığı

Değişik seviyelerdeki faktörlerin kombinasyonundan oluşan her bir deney sırası, deney sırasında değişerek sonuçları olumsuz şekilde etkileyebilecek ve daha önceden bilinmeyen ve kontrol edilemeyen faktörlere karşı korunabilmesi için basit tekrarlar yönetimi kullanılarak rassallaştırılmıştır. Rassallaştırılmış deney sıraları ve kontrol faktörleri kombinasyonu Çizelge 10.3' te verilmektedir.



**Cizelge 10.3.**  $L_9 (3^3)$  ortogonal dizininde rassallaştırılmış deney sırası

<b>Deney Sırası</b>	<b>1. Set</b>	<b>2. Set</b>	<b>3. Set</b>
<b>1</b>	TG03	TG09	TG02
<b>2</b>	TG06	TG08	TG04
<b>3</b>	TG08	TG01	TG01
<b>4</b>	TG05	TG04	TG08
<b>5</b>	TG09	TG05	TG07
<b>6</b>	TG07	TG02	TG03
<b>7</b>	TG04	TG06	TG09
<b>8</b>	TG02	TG07	TG05
<b>9</b>	TG01	TG03	TG06

## 11. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLARI

Deneysel çalışmaların ilk kısmında gaz difüzyon tabakası olarak 400 mikrometre ( $\mu\text{m}$ ) kalınlıklı SGL 10 BB karbon kağıt daha sonraki kısımlarında ise 235  $\mu\text{m}$  kalınlıklı SGL 25 BC karbon kağıdın kullanıldığı deneyler için en yüksek güç yoğunluğunu veren MEB elde edilmeye çalışılmıştır. Bu amaçla Taguchi deney tasarımında  $L_9$  ortogonal dizisinde dokuz farklı deney için polarizasyon eğrileri grafiğe geçirilmiştir.

Deneysel çalışmalar sırasında hücredeki potansiyel değerleri sabit tutulup akım değerleri kaydedilmiştir. Her deney Çizelge 10.3'te belirtilen sırada üç set halinde yapılmıştır. Her sette hücreye yerleştirilen MEB'ler ilk önce 0.9 Volt'tan başlanarak birer dakika sonunda potansiyel değerleri 0.05 Volt azaltılarak 0.05 Volt'a kadar düşürülmüştür. 0.05 Volt değerinden tekrar birer dakika aralıklarla 0.05 Volt artırılarak 0.9 Volt'a kadar artırılarak veriler kaydedilmeden iki kez tarama yapılmıştır. Bu şekilde iki kez tarama yapıldıktan sonra hücre 0.5 Volt'ta 20 dakika bekletilmiştir. 20 dakika sonunda hücre açık devre potansiyeline getirilip açık devre potansiyeli kaydedildikten sonra hücre potansiyeli 0.9 Volt'tan 0.05 Volt'a ve daha sonra tekrar 0.9 Volt'a birer dakika aralıklarla 0.05 Volt artırılmıştır. Her bir deney için üç tarama yapılmıştır ve hesaplamalarda elde edilen verilerin ortalamaları kullanılmıştır.

Güç yoğunluğu değerleri elde edilen akım yoğunluklarının, elde edildikleri potansiyel değeriyle çarpılmasıyla elde edilmiş ve akım yoğunluğu değerlerine karşı grafiğe geçirilmiştir.

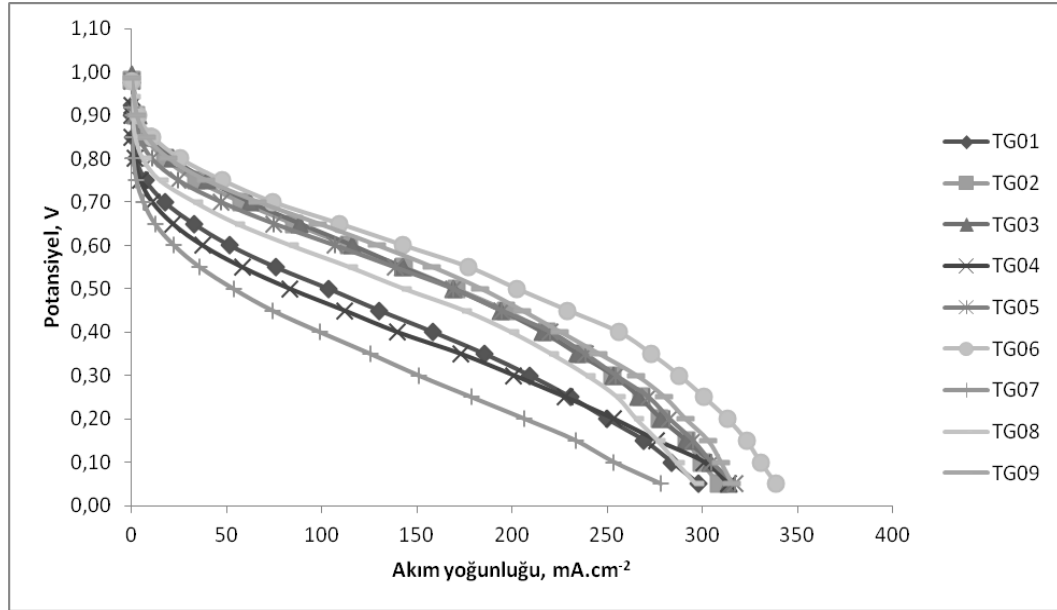
$$P = I \cdot V \quad (11.1)$$

Burada; P, güç yoğunluğu ( $\text{mW.cm}^{-2}$ ); I, akım yoğunluğu ( $\text{mA.cm}^{-2}$ ); V ise hücrenin potansiyel (Volt) değeridir.

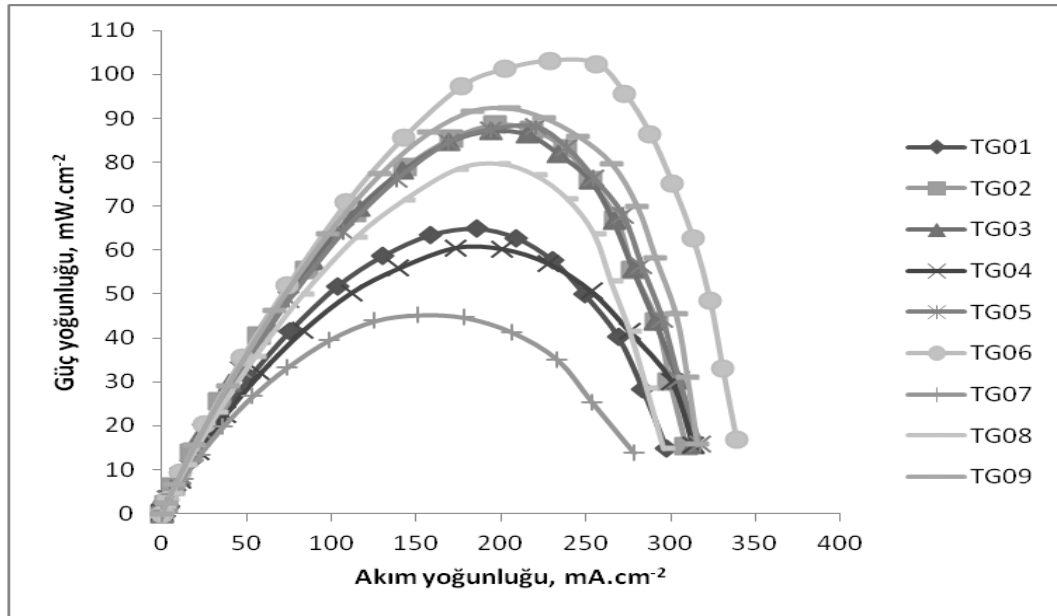
### 11.1. SGL 10 BB Gaz Difüzyon Tabakasının Kullanıldığı Çalışmalar

Kullanılan bu gaz difüzyon tabakasında karbon fiberlere ilaveten karbondan meydana gelen mikro gözenekli tabaka da bulunmaktadır. Tekrar edilen üç deneyden elde edilen ortalama akım yoğunluklarıyla oluşturulan

polarizasyon ve güç yoğunluğu grafikleri Şekil 11.1 ve 11.2’de ve 0.4 V’de elde edilen en yüksek güç yoğunluğu değerleri ise Çizelge 11.1’de verilmiştir.



Şekil 11.1. SGL 10 BB GDT'nin kullanıldığı deneyler için polarizasyon eğrileri



Şekil 11.2. SGL 10 BB GDT'nin kullanıldığı deneyler için güç yoğunluğu eğrileri

**Çizelge 11.1.** Ortogonal dizindeki sıraya göre yapılan deney koşullarında elde edilen 0.4 V'deki en yüksek güç yoğunlukları

	1. Set	2. Set	3. Set	
Deney kodu	Maksimum güç yoğunluğu, $\text{mW.cm}^{-2}$	Maksimum güç yoğunluğu, $\text{mW.cm}^{-2}$	Maksimum güç yoğunluğu, $\text{mW.cm}^{-2}$	Maksimum güç yoğunluğu ortalamaları $\text{mW.cm}^{-2}$
TG01	54.7	68.55	67.04	63.43
TG02	79.28	91.72	90.91	87.3
TG03	85.93	85.12	88	86.35
TG04	54.53	53.99	59.13	55.88
TG05	85.19	90.48	88.56	88.08
TG06	102.28	103.99	101.03	102.4
TG07	39.99	37.87	41.04	39.6
TG08	74.07	82.87	82.04	79.66
TG09	87.59	91.52	91.11	90.07

Bu deneylerden elde edilen güç verileri MINITAB® istatistik programı kullanılarak istatistiksel olarak değerlendirilmiş ve elde edilen Varyans Analizi (ANOVA) sonuçları Çizelge 11.2.de verilmiştir.

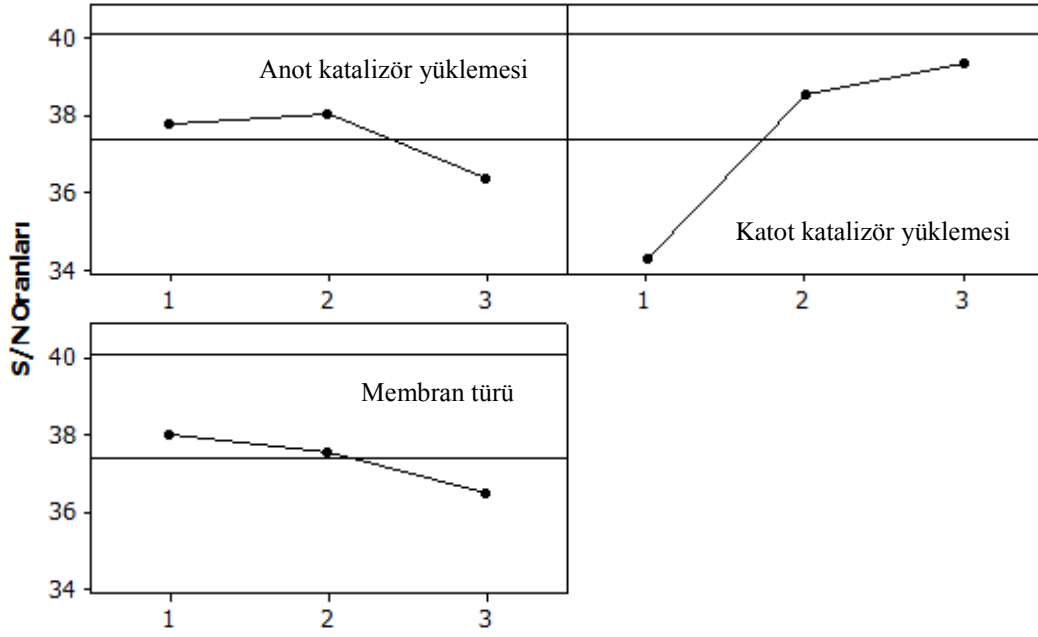
**Çizelge 11.2.** En yüksek güç yoğunluğu eldesi için hesaplanan varyans analizi değerleri

	<b>Serbestlik Derecesi</b>	<b>Kareler Toplamı</b>	<b>Kareler Ortalaması</b>	<b>F</b>
<b>A</b>	2	742.0	371.0	14.53
<b>B</b>	2	8059.9	4029.9	157.8
<b>C</b>	2	503.0	251.5	9.85
<b>Error</b>	20	510.8	25.5	
<b>Total</b>	26	9815.6		

0.4V'deki güç eldesi için hesaplanan varyans analizinde B'nin (katot katalizör yüklemesi) F değerinin diğerlerinden çok daha büyük olması nedeniyle bu faktörün en etkin olduğu ve diğer en etkin faktörlerin de sırasıyla A (anot katalizör yüklemesi) ve C (membran türü) olduğu görülmüştür.

En iyi faktör seviyelerinin belirlenmesinde kullanılan temel araçlardan biri de her parametre için elde edilen S/N oranı grafiğidir. Bu grafikte her bir parametrenin maksimum güç elde etmedeki etkisi görsel olarak ifade edilmektedir. Bu grafik yine MINITAB® istatistik programı kullanılarak elde edilmiştir (Bkz. Şekil 11.3).

Varyans analizi ve S/N oranlarına bakıldığında en yüksek güç yoğunluğunu veren faktör seviyesi kombinasyonu  $A_2$ ,  $B_3$  ve  $C_1$  olarak belirlenmiştir. Bu kombinasyonun TG06 kodlu deneyde var olduğu görülmektedir.



Şekil 11.3. En yüksek güç yoğunluğu elde etmek için parametrelerin S/N oranı grafiği

Çizelge 11.3.  $L_9$  ortogonal dizinine göre maksimum güç yoğunluğu veren faktör seviyesi kombinasyonu

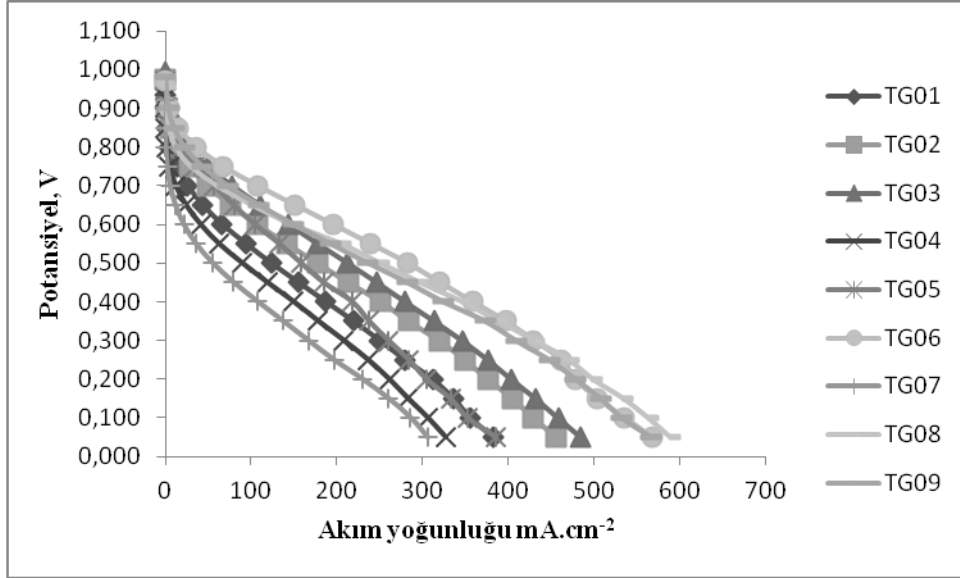
	1. Set	2. Set	3. Set	
Deney kodu	Maksimum güç yoğunluğu, $mW.cm^{-2}$	Maksimum güç yoğunluğu, $mW.cm^{-2}$	Maksimum güç yoğunluğu, $mW.cm^{-2}$	Maksimum güç yoğunluğu ortalamaları $mW.cm^{-2}$
TG06	102.28	103.99	101.03	102.4

TG06 deneyinin membran elektrot bileşkesi; anotta  $1 mgPt.cm^{-2}$ , katotta  $1.5 mgPt.cm^{-2}$  ve membran olarak ise N-112'dir. Bu kombinasyon sonucunda maksimum akım yoğunluğu  $338.72 mA.cm^{-2}$  ve maksimum güç yoğunluğu ise  $102.4 mW.cm^{-2}$  olarak elde edilmiştir. İstatistik programı kullanılarak tahmin edilen en yüksek güç yoğunluğu ise  $102.9 mW.cm^{-2}$  olarak hesaplanmıştır.

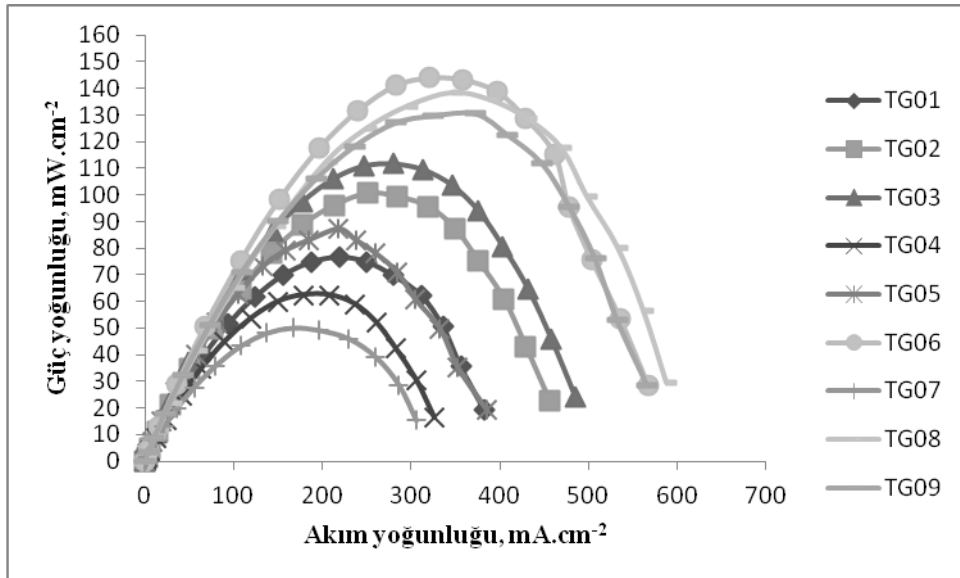
## 11.2. SGL 25 BC Gaz Difüzyon Tabakasının Kullanıldığı Çalışmalar

Deneyel çalışmaların ikinci kısmında ise; gaz difüzyon tabakası olarak  $235 \mu m$  kalınlığında olan SGL 25 BC karbon kağıt kullanılmıştır. Kullanılan bu gaz difüzyon tabakasında karbon fiberlere ilaveten karbondan meydana gelen

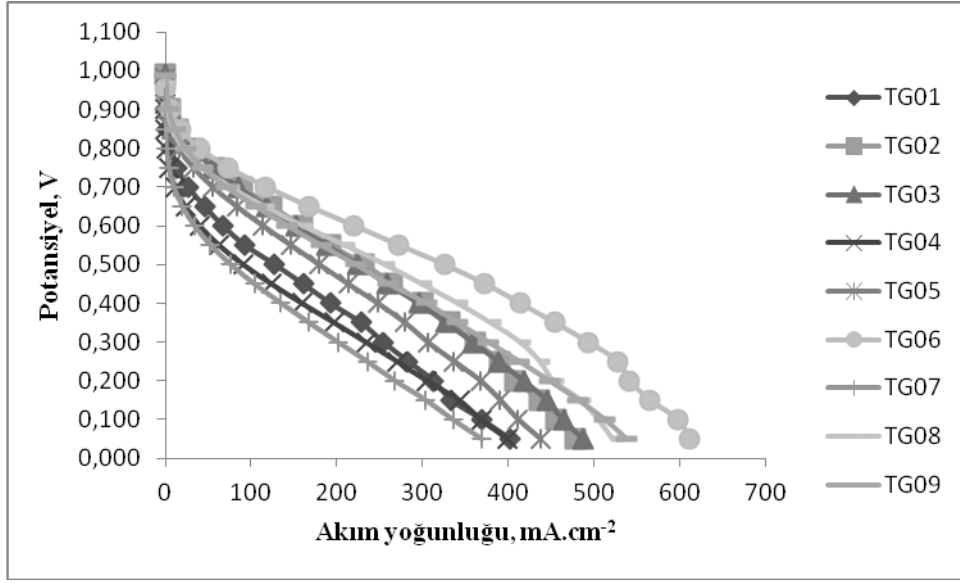
mikro gözenekli tabaka ve hidrofobik tabaka olarak ağırlıkça %5 PTFE bulunmaktadır. Dikdörtgen, kare, daire ve çapraz olmak üzere dört farklı katot geometrisi daha önce kullanılan L<sub>9</sub> ortogonal dizini kullanılmıştır. Elde edilen polarizasyon ve güç yoğunluğu grafikleri Şekil 11.4 – Şekil 11.11’de verilmiştir.



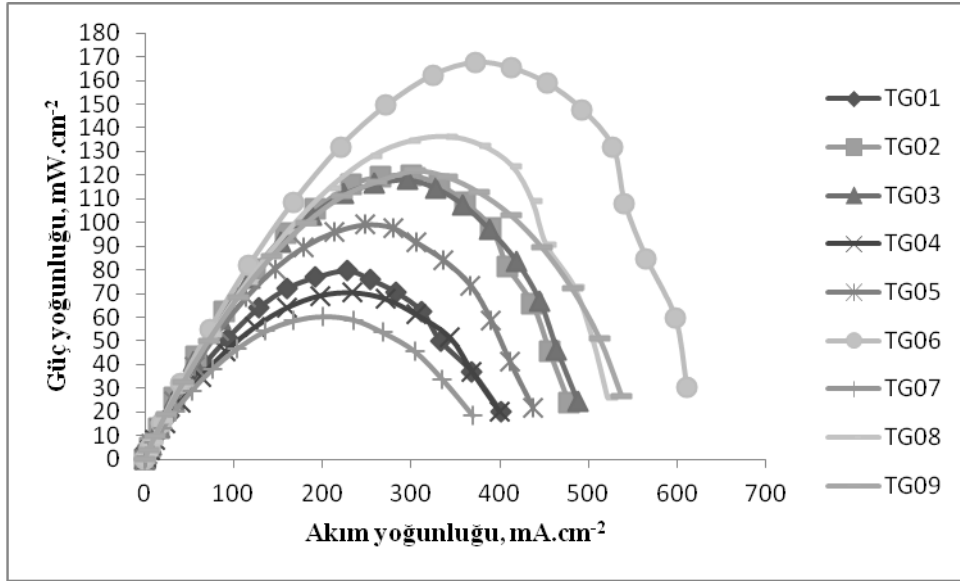
Şekil 11.4. SGL 25 BC GDT ve çapraz katot geometrisine sahip hücrenin kullanıldığı deneyler için polarizasyon eğrileri



Şekil 11.5. SGL 25 BC GDT ve çapraz katot geometrisine sahip hücrenin kullanıldığı deneyler için güç yoğunluğu eğrileri

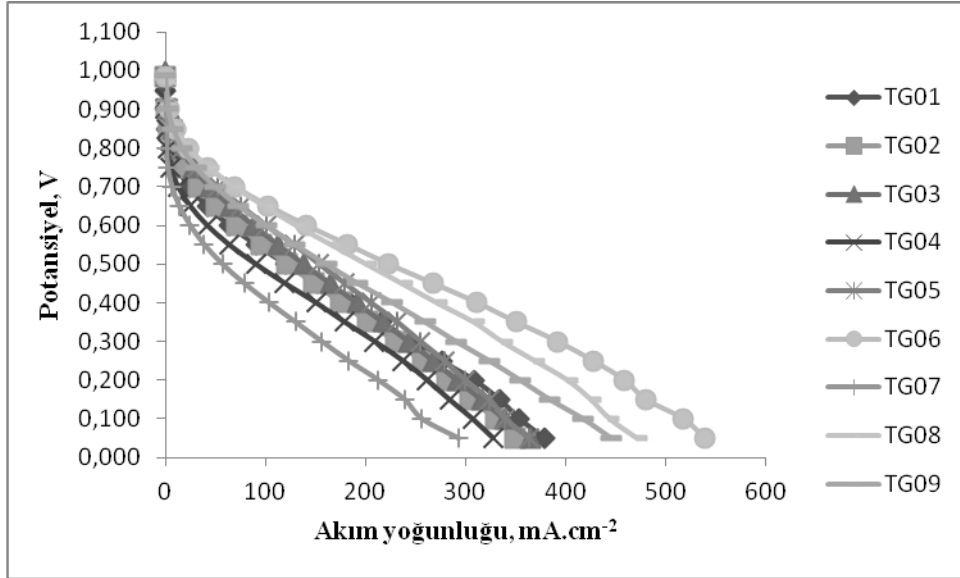


Şekil 11.6. SGL 25 BC GDT ve daire katot geometrisine sahip hücrenin kullanıldığı deneyler için polarizasyon eğrileri

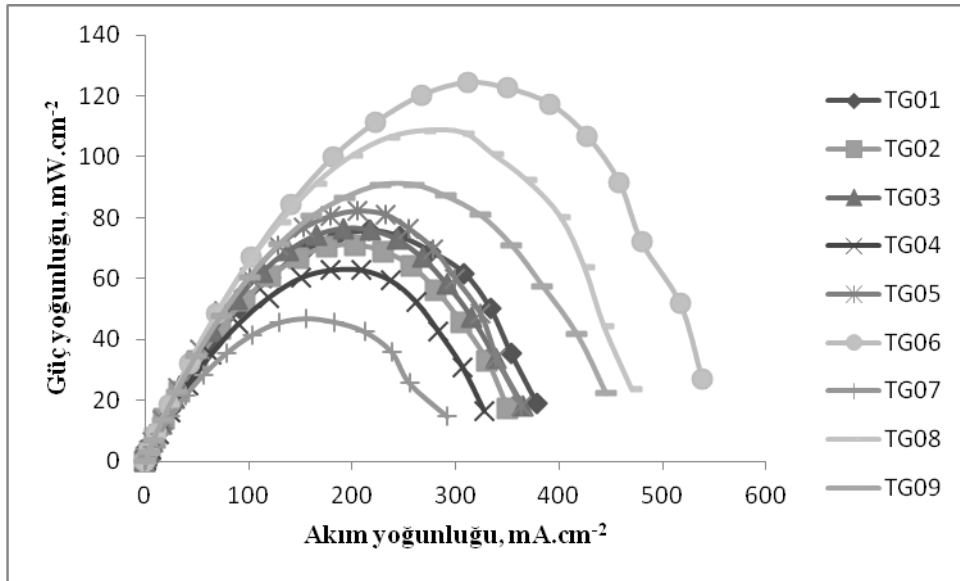


Şekil 11.7. SGL 25 BC GDT ve daire katot geometrisine sahip hücrenin kullanıldığı deneyler için güç yoğunluğu eğrileri

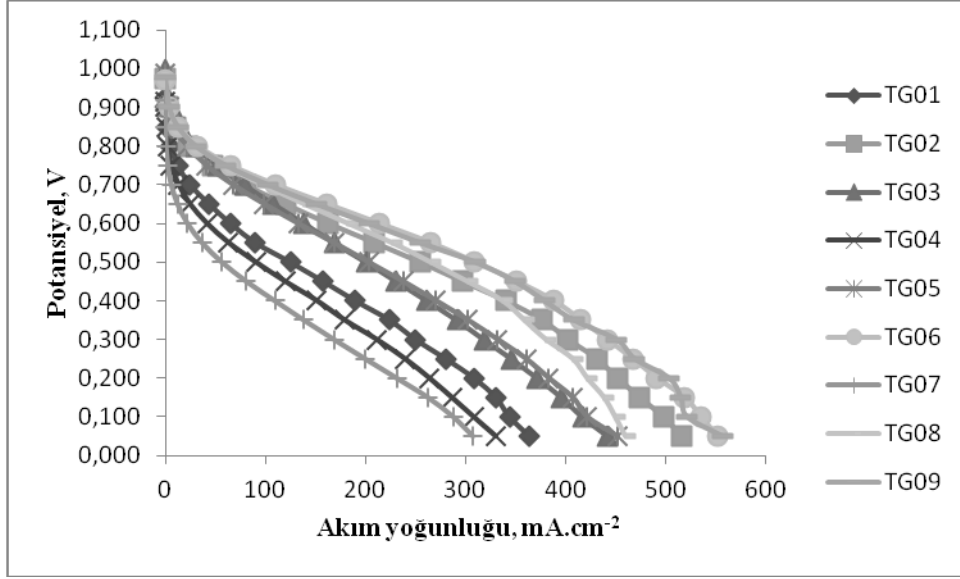




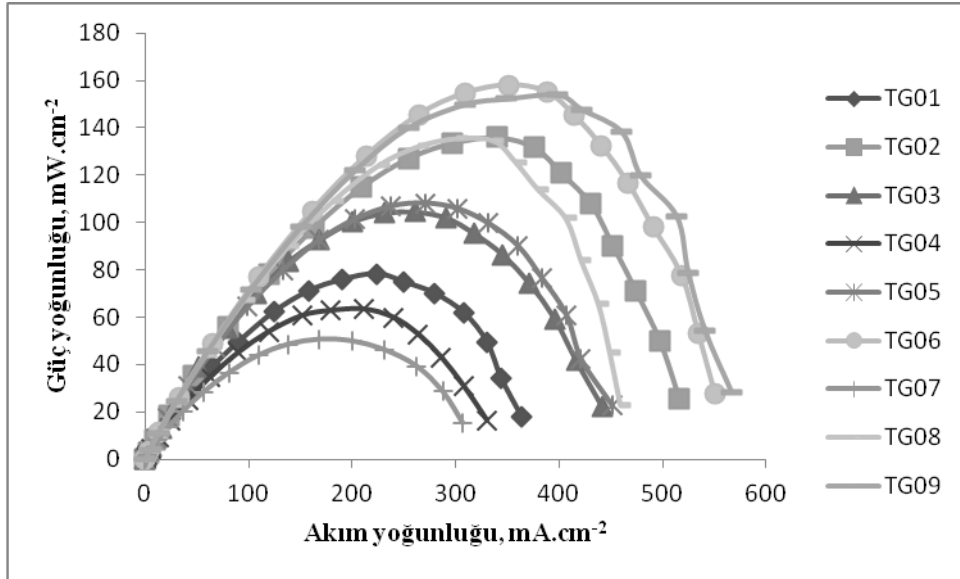
Şekil 11.8. SGL 25 BC GDT ve dikdörtgen katot geometrisine sahip hücrenin kullanıldığı deneyler için polarizasyon eğrileri



Şekil 11.9. SGL 25 BC GDT ve dikdörtgen katot geometrisine sahip hücrenin kullanıldığı deneyler için güç yoğunluğu eğrileri

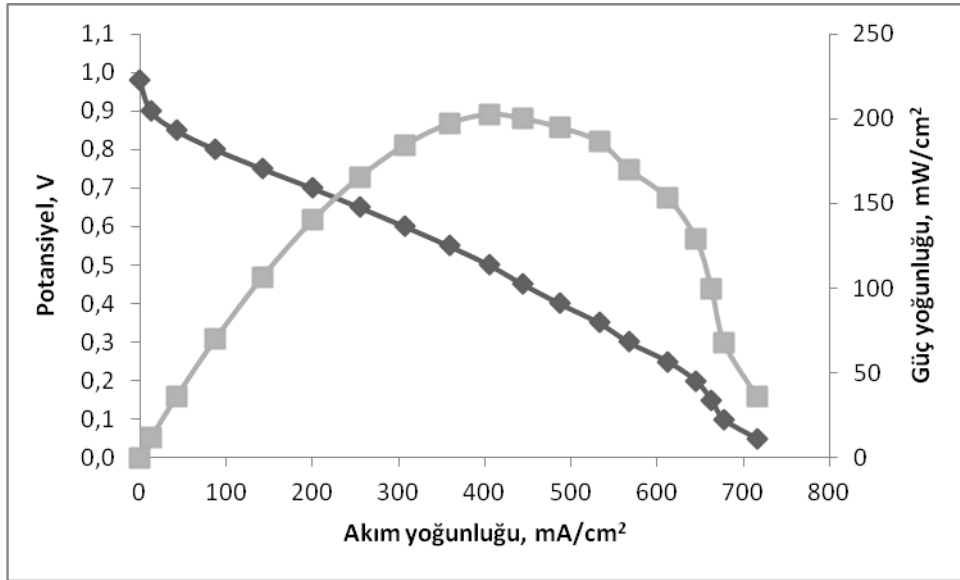


Şekil 11.10. SGL 25 BC GDT ve kare katot geometrisine sahip hücrenin kullanıldığı deneyler için polarizasyon eğrileri



Şekil 11.11. SGL 25 BC GDT ve kare katot geometrisine sahip hücrenin kullanıldığı deneyler için güç yoğunluğu eğrileri

Dört farklı katot geometrisine göre yapılan deneyler sonucunda elde edilen polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrilerine bakıldığında TG06 kodlu deneyin tüm katot geometrilerinde en yüksek güç yoğunluğunu verdiği görülmektedir. Güç yoğunluğunu daha da artırmak için TG06 kodlu deneyin parametrelerini oluşturan MEB'lere sıcak baskı (hot press) işlemi uygulanmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda 60 saniye boyunca  $130^{\circ}\text{C}$  sıcak baskı işlemi uygulandığında çapraz katot geometrisine sahip hücrede en yüksek güç yoğunluğu elde edilmiştir. Şekil 11.12'de bu çalışma sonucunda elde edilen polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri gösterilmektedir.



Şekil 11.12. Çapraz katot geometrisine sahip TG06 kodlu deneyin sıcak baskı işlemi sonrası hücrenin polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri

## 12. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında taşınabilir cihazlarda kullanılmak üzere bir hava solumalı PEM yakıt hücresinin, Taguchi deney tasarım yönteminden yararlanarak, optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Deney tasarım parametreleri anot katalizör yüklemesi, katot katalizör yüklemesi ve membran türü seçilmiştir.

Deneysel çalışmaların ilk kısmında 400 µm kalınlıklı karbon kağıt kullanılmıştır. Varyans analizi ve S/N oranlarına bakıldığında en uygun parametrelerin A<sub>2</sub>, B<sub>3</sub> ve C<sub>1</sub> olduğu görülmüştür. Bunun anlamı; anotta 1 mgPt.cm<sup>-2</sup> katalizör yüklemesi, katotta 1.5 mgPt.cm<sup>-2</sup> katalizör yüklemesi ve membran türü olarak N-112'nin kullanılmasının gerektiğini göstermektedir. Deney tasarımına bakıldığında TG06 kodlu deneyin bu kombinasyona sahip olduğu görülmektedir. Bu deney sonucu en yüksek güç yoğunluğu olarak 102.4 mW.cm<sup>-2</sup> elde edilmiştir. Anotta yakıt olarak kullanılan hidrojen gazının daha kolay yükseltgenmesi, katotta ise; oksidant olarak oksijen gazının indirgenmesinin yavaş reaksiyon kinetiklerine sahip olduğu düşünülünce; katottaki katalizör yüklemesinin anottaki katalizör yüklemesine göre daha fazla miktarda olmasını gerektirmektedir. Elde edilen sonuçlara bakıldığında bu varsayımı destekler niteliktedir. Hava solumalı yakıt hücrelerinde yakıt ve oksidantın yardımcı aletlere (pompa, fan vs.) gereksinim olmadan çalışması nedeniyle geleneksel yakıt hücrelerine göre daha düşük güç yoğunluğuna sahip olacaktır.

Deneysel çalışmaların ikinci kısmında ise; 235 µm kalınlıklı karbon kağıt ve katot tarafında dört farklı geometri kullanılmıştır. Deneysel çalışmaların ilk kısmında olduğu gibi dokuz farklı kombinasyonun her biri, dört farklı katot geometrisi için denenmiştir. Daha ince gaz difüzyon tabakasının kullanılmasının hücrenin güç yoğunluğunu daha da arttırdığı gözlemlenmiştir. Elde edilen güç yoğunluğu grafiklerine bakıldığında dikdörtgen katot geometrisine sahip hücre için en yüksek güç yoğunluğu 124.5 mW.cm<sup>-2</sup>, çapraz geometrili hücre için 144 mW.cm<sup>-2</sup>, kare geometrili hücre için 158 mW.cm<sup>-2</sup> ve daire geometrili hücre için 167.6 mW.cm<sup>-2</sup> elde edilmiştir.

Çalışmaların son kısmında elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleştiği yer olan katalizör membran arayüzünde daha iyi temas sağlanması amacıyla TG06 kodlu deneyin parametreleri kullanılarak MEB'lere 60 saniye boyunca 130°C'de

sıcak baskı işlemi uygulanmıştır. Dikdörtgen, kare ve daire katot geometrilerine sahip hücrelerin performansları bu işlem sonucu çok düştüğünden sonuçlar burada paylaşılmamıştır. Hücre performansının düşmesinin nedeni, hücre yüksek akım yoğunluğu bölgelerinde çalıştırıldığı zaman hücrenin katot tarafında çok fazla miktarda su birikmesi ve oluşan bu suyun, dikdörtgen, kare ve daire geometrisine sahip hücrelerdeki delikleri tıkamasına bağlı olarak hücrenin performansını düşürmesiyle açıklanabilir. Ancak çapraz geometrili katot tarafında oluşan su, hücrenin sahip olduğu geometri nedeniyle suyu beslemesinin sürekliliğiyle akmakta ve hücrenin katot tarafına oksijen beslemesinin sürekliliğini sağlamaktadır. Yapılan bu çalışma sonucu  $202.8 \text{ mW.cm}^{-2}$  maksimum güç yoğunluğu elde edilmiştir.

Bu tez kapsamında tek hücreli bir hava solunmalı yakıt hücresi üzerine çalışmalar yapılmıştır. Ancak tek hücreden elde edilebilen güç miktarı taşınabilir cihazlarda kullanılmak için yeterli değildir. Taşınabilir cihazları çalıştırmak için birden fazla sayıda hücrenin seri olarak bağlanması gerekmektedir. Bundan sonraki yapılacak çalışmalarda hava solunmalı yakıt hücresi yığın haline getirilip yığın düzeyinde çalışmalar yapılmalıdır.

## KAYNAKLAR

- [1] Wang, Y., Chen, K.S., Mishler, J., Cho, S.C., Adroher, X.C., “A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research,” *Applied Energy*, **88**, 981–1007, 2011.
- [2] Kirubakan, A., Jain, S., Nema, R.K., “A review on fuel cell technologies and power electronic interface,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **13**, 2430–2440, 2009.
- [3] Williamson, Z., Kim, D., Chun, D., Lee, T., Squibb, C., “Experimental evaluation of cell temperature effects on miniature, air-breathing PEM fuel cells,” *Applied Thermal Engineering*, **31**, 3761-3767, 2011.
- [4] Jeong, S.U., Cho, E.A., Kim, H., Lim, T., Oh, I., Kim, S.H., “A study on cathode structure and water transport in air-breathing PEM fuel cells,” *Journal of Power Sources*, **159**, 1089–1094, 2006.
- [5] Spiegel, C., *Designing and building fuel cells*, McGraw-Hill, New York, İngiltere, 2007.
- [6] Srinivasan, S., *Fuel cells: from fundamentals to applications*, Springer, New York, A.B.D., 2006.
- [7] Mench, M.M., *Fuel cell engines*, John Wiley & Sons, New Jersey, A.B.D., 2008.
- [8] O’Hayre, R.P., *Fuel cell fundamentals*, John Wiley, Hoboken, New Jersey, A.B.D., 2009.
- [9] Barbir, F., *PEM fuel cells: theory and practice*, Elsevier Academic Press, Amsterdam, Hollanda, 2005.
- [10] Colleen, S., *PEM fuel cell modeling and simulation using Matlab*, Academic Press/Elsevier, Amsterdam, Hollanda, 2008.
- [11] Williams, M.C., *Fuel Cell Handbook (Seventh Edition)*, U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy National energy Technology Laboratory, No: DE-AM21-94MC31166, West Virginia, A.B.D., 2004.
- [12] Mekhilefa, S., Saidurb, R., Safari, A., “Comparative study of different fuel cell Technologies,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **16**, 981–989, 2012.



- [13] Yeğen, G., *Doğrudan metanol yakıt pili membran elektrot bileşkesinin tasarım ve optimizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2009.
- [14] Erkan, H.E., *Hidrojen yakıt pili membran elektrot bileşkesinin tasarımı ve yığınlarının iyileştirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2009.
- [15] Kordesch, K., Simader, G., *Fuel cells and their applications*, Wiley-VCH, Weinheim, Almanya, 1996.
- [16] Basu, S., *Recent trends in fuel cell science and technology*, Springer, New York, 2007.
- [17] Hoogers, G., *Fuel cell technology handbook*, CRC Press, Boca Raton, Florida., A.B.D., 2003.
- [18] Larminie, J., Dicks, A., *Fuel cell systems explained*, John Wiley, Chicester, Birleşik Krallık, İngiltere, 2003.
- [19] Cooper, K.R., *Experimental methods and data analyses for polymer electrolyte fuel cells*, Scribner Associates, Southern Pines, North Carolina, A.B.D., 2005.
- [20] Zhang, J., *PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: fundamentals and applications*, Springer, Londra, İngiltere, 2008.
- [21] Chu, D., Jiang, R., “Performance of polymer electrolyte membrane fuel cell PEMFC/ stacks Part I. Evaluation and simulation of an air-breathing PEMFC stack,” *Journal of Power Sources*, **83**, 128–133, 1999.
- [22] Park, J., Li, X., “An experimental and numerical investigation on the cross flow through gas diffusion layer in a PEM fuel cell with a serpentine flow channel,” *Journal of Power Sources*, **163**, 853–863, 2007.
- [23] Yılmaz, B., *Polimer elektrolit membranlı yakıt pilleri için anot üretimi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2006.
- [24] Sasikumara, G., Ihma, J.W., Ryua, H., “Optimum Nafion content in PEM fuel cell electrodes,” *Electrochimica Acta*, **50**, 601–605, 2004.

- [25] Jeong, S.U., Cho, E.A., Kim, H., Lim, T., Oh, I., Kim, S.H., “Effects of cathode open area and relative humidity on the performance of air-breathing polymer electrolyte membrane fuel cells,” *Journal of Power Sources*, **158**, 348–353, 2006.
- [26] Baschuk, J.J., Li X., “Modeling of ion and water transport in the polymer electrolyte membrane of PEM fuel cells,” *International journal of hydrogen energy*, **35**, 5095–5103, 2010.
- [27] Chen, J., Matsuura, T., Hori, M., “Novel gas diffusion layer with water management function for PEMFC,” *Journal of Power Sources*, **131**, 155–161, 2004.
- [28] Eun, Y., Sauk, J., An, S., Roh, G., Chang, S., *End plate for fuel cell stack and air breathing fuel cell stack using the same*, A.B.D. Patent No: 0280183, 2008.
- [29] Spiegel, C.S., Agarwal, R., Bhansali, S., “Comparison of microchannel dimensions for air-breathing polymer Exchange membrane microfuel cells,” *Journal of Power Sources*, **182**, 603–608, 2008.
- [30] Giddey, S., Badwal, S.P.S., Ciacchi, F.T., Fini, D., Sexton, B.A., Glenn, F., Leech, P.W., “Investigations on fabrication and lifetime performance of self-air breathing direct hydrogen micro fuel cells,” *International journal of hydrogen energy*, **35**, 2506–2516, 2010.
- [31] Fabian, T., O’Hayre, R., Litster, S., Prinz, F.B., Santiago, J.G., “Passive water management at the cathode of a planar air-breathing proton exchange membrane fuel cell,” *Journal of Power Sources*, **195**, 3201–3206, 2010.
- [32] Schmitz, A., Tranitz, M., Eccarius, S., Weil, A., Hebling, C., “Influence of cathode opening size and wetting properties of diffusion layers on the performance of air-breathing PEMFCs,” *Journal of Power Sources*, **154**, 437–447 2006.
- [33] Jeong, S.U., Cho, E.A., Kim, H., Lim, T., Oh, I., Kim, S.H., “Effects of cathode open area and relative humidity on the performance of air breathing polymer electrolyte membrane fuel cells,” *Journal of Power Sources*, **158**, 348-353, 2006.



- [34] Hottinen, T., Mikkola, M., Lund, P., “Evaluation of planar free-breathing polymer electrolyte membrane fuel cell design,” *Journal of Power Sources*, **129**, 68–72, 2004.
- [35] AKYALÇIN, L., *Polimer elektrolit membran yakıt hücresi platin buharı püskürtme yöntemiyle üretimi ve en iyileştirilmesi*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2007.
- [36] Şirvancı, M., *Kalite için deney tasarımı “Taguchi Yaklaşımı”*, Literatür Yayınları, Mecidiyeköy, İstanbul, 1997.
- [37] Akyalçın, L., Kaytakoğlu, S., “Optimization of structural combinations on the performance of a PEMFC’s MEA,” *Journal of Power Sources*, **180**, 767–772, 2008.
- [38] Wu, H., Gu, H., “Analysis of operating parameters considering flow orientation for the performance of a proton exchange membrane fuel cell using the Taguchi method,” *Journal of Power Sources*, **195**, 3621–3630, 2010.
- [39] FOWLKES, W.Y., Creveling, C.M., *Engineering methods for robust product design using Taguchi methods in technology and product development*, Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts, A.B.D., 1995.
- [40] Logothetis, N., Wynn, H. P., *Quality Through Design*, Oxford: Clarendon Press, İngiltere, 1989.
- [41] ROY, R.K., *Design of experiments using the Taguchi approach 16 steps to product and process improvement*, John Wiley & Sons, Inc., New York, A.B.D., 2001.
- [42] Ross, J. P., *Taguchi techniques for quality engineering*, McGraw-Hill, A.B.D., 1988.