

**POLİMER ELEKTROLİT MEMBRAN YAKIT HÜCRESİ  
PLATİN BUHARI PÜSKÜRTME YÖNTEMİYLE  
ÜRETİMİ VE EN İYİLEŞTİRİLMESİ**

Levent AKYALÇIN  
Doktora Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı  
Mart-2007

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri  
Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 030244**

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

**Levent Akyalçın**'ın “Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresindeki Membran Elektrolit Bileşkesinin Platin Buharı Püskürtme Yöntemiyle Üretimi ve En İyileştirilmesi” başlıklı **Kimya Mühendisliği** Anabilim Dalındaki Doktora Tezi 30.01.2007 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı) : <b>Doç. Dr. SÜLEYMAN KAYTAKOĞLU</b>	.....
Üye : <b>Prof. Dr. METE KOÇKAR</b>	.....
Üye : <b>Doç. Dr. SAVAŞ KOPARAL</b>	.....
Üye : <b>Prof. Dr. İNCİ EROĞLU</b>	.....
Üye : <b>Doç. Dr. GÜLSÜN GÖKAĞAÇ</b>	.....

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

**Enstitü Müdürü**

## ÖZET

### Doktora Tezi

# POLİMER ELEKTROLİT MEMBRAN YAKIT HÜCRESİNDEKİ MEMBRAN ELEKTROLİT BİLEŞKESİNİN PLATİN BUHARI PÜSKÜRTME YÖNTEMİYLE ÜRETİMİ VE EN İYİLEŞTİRİLMESİ

Levent AKYALÇIN

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Süleyman KAYTAKOĞLU

2007, 133 sayfa

Yakıt hücreleri kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine çeviren elektrokimyasal cihazlardır. Yakıt hücresi türlerinden birisi olan Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücreleri (PEMYH), yüksek güç yoğunluğu ve enerji dönüşüm verimi, az yer kaplaması, hafiflik ve düşük çalışma sıcaklığı nedeniyle özellikle taşıtlarda ve taşınabilir cihazlarda tercih edilmektedir. PEM yakıt hücrelerinde maliyeti etkileyen etmenlerden birisi de elektrotlarında katalizör olarak pahalı bir soy metal olan platinin kullanılmasıdır. Düşük katalizör içerikli Membran Elektrot Bileşkesi(MEB)'lerin üretilmesinde alternatif olarak sputter (buharlaştırılmalı püskürtme) yöntemi de kullanılmaktadır. Sputter yöntemiyle üretilen elektrotların performansı ince film yöntemiyle üretilenlere göre biraz daha azdır ancak katalizör yüklemesinde belirgin bir düşüş sağlanmaktadır.

Bu doktora tez çalışması kapsamında bir PEMYH deneme istasyonu kurulmuş, bir PEM yakıt hücresinin çalışma koşullarının en iyileştirilmesine yönelik olarak Taguchi deney tasarım yöntemi kullanılarak deneyler yürütülmüş, bir PEM yakıt hücresi MEB'i hem geleneksel hem de sputter yöntemi kullanılarak üretilmiş ve sputter yöntemiyle üretilen MEB'lerin Taguchi yöntemi kullanılarak optimize edilmesine yönelik araştırmalar yürütülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** PEM Yakıt Hücresi, Sputter Yöntemi, Optimizasyon, Taguchi.

**ABSTRACT****PhD Dissertation****PRODUCTION OF MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY  
FOR POLYMER ELECTROLYTE MEMBRAN FUEL CELLS  
USING SPUTTER METHOD AND ITS OPTIMIZATION****Levent AKYALÇIN****Anadolu University  
Graduate School of Sciences  
Chemical Engineering Program****Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Süleyman KAYTAKOĞLU****2007, 133 pages**

Fuel cells are electrochemical devices which convert chemical energy directly into electrical energy. Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells (PEMFC) are especially chosen for mobile devices and vehicles because of its high power density, high energy conversion efficiency, having a small size and weight, and low operation temperatures. Using expensive noble metal catalyst such as platinum on electrodes is one of the cost effective factors at PEM fuel cells. Sputter method is used as an alternative method for manufacturing low catalyst loading Membrane Electrode Assembly. Although the performance of electrodes produced by sputter method is somewhat less than that of electrodes produced by thin film method, there is a considerable decrease in catalyst loading on electrodes produced by sputter method.

In this study, PEMFC test station was set up, experiments was performed to optimize the operation conditions of PEM fuel cell by using Taguchi experimental design method and MEA's were produced by both conventional and sputter methods. Furthermore, optimization studies of MEA's produced by sputter technique were realized by Taguchi's Method.

**Keywords:** PEM Fuel Cell, Sputter Method, Optimization, Taguchi Method.

## TEŞEKKÜR

Akademik çalışmalarına başladığım 1995 yılından bugüne kadar bilgi ışığını üzerinden ayırmayan değerli hocam sayın Doç. Dr. Süleyman Kaytakoğlu'na,

Bu doktora çalışmasının gerçekleştirilebilmesine verdikleri proje destekleriyle olanak sağlayan başta sayın Rektörümüz Prof. Dr. Fevzi Sürmeli olmak üzere, Rektör Yardımcımız ve Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyon Başkanı sayın Prof. Dr. Nezih Varcan'a ve eski Rektörümüz sayın Prof. Dr. Engin Ataç'a,

Doktora çalışmam sırasında yol göstericiliklerini üzerimden esirgemeyen sayın Prof. Dr. Ö. Mete Koçkar'a ve Doç. Dr. A. Savaş Koparal'a,

Laboratuvar 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 Kalıphane çalışanlarına ve Anadolu Üniversitesi Torna Atölyesi çalışanlarına ve İbrahim Uğurlu ustaya,

Dürüstlük ve çalışmanın erdemini aklıma kazıyan ve tertemiz bir isim bırakarak aramızdan ayrılan Babama,

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

Sevgi ve desteklerini doğdukları günden beri benimle paylaşan kardeşlerime,

Tanıdığım ilk günden beri sevgi, destek, yardım, ilgi ve çok daha fazlasını benden esirgemeyen, iyi günde ve kötü günde hep yanımda olan, en yakın dostum, sevgili eşim ve iş arkadaşım sayın Araş. Gör. Sema Akyalçın'a,

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.

Levent Akyalçın

Mart 2007

## İÇİNDEKİLER

<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>viii</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>xi</b>
<b>SİMGELER DİZİNİ</b> .....	<b>xii</b>
<b>KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	<b>xiv</b>
<b>1. GİRİŞ VE AMAÇ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. BİR ELEKTROKİMYASAL HÜCRENİN BİLEŞENLERİ</b> .....	<b>10</b>
2.1.Elektrokimyasal Hücrelere Giriş.....	10
2.2. Kimyasal Reaksiyonlar ve Elektron Aktarımı .....	11
2.3. Elektrokimyasal Galvanik Hücreler .....	14
2.4. İyonik İletkenlik .....	17
2.4.1. Çözeltilerin iletkenliği.....	19
2.4.2. İyonomerik polimerlerin iletkenliği .....	19
<b>3. ELEKTROTLARIN VE HÜCRELERİN TERMODİNAMIĞI</b> .....	<b>21</b>
3.1. Elektriklenmiş Ara Yüzlerin Termodinamiği .....	21
3.2. Redox Elektrotları İçin Nerst Eşitliği.....	22
3.3. Gaz Elektrotlar İçin Nerst Eşitliği.....	24
3.4. Elektrot Potansiyellerinin ve Hücre Voltajlarının Ölçümü .....	26
3.5. Hücre Reaksiyonlarının İdeal ve Etkin Verimleri ve Carnot Döngüleriyle Karşılaştırılması.....	28
3.5.1. Bir kimyasal reaksiyondan elde edilebilecek maksimum iş .....	28
3.5.2. Yakıt hücresi reaksiyonları ve termodinamik verimleri .....	30
3.5.3. Yük altındaki verimler-kimyasal enerjinin ısı ve elektrik enerjisine dönüşümü.....	31

<b>4. ELEKTROKİMYASAL REAKSİYONLARIN KİNETİĞİ.....</b>	<b>32</b>
<b>5. MEB HAZIRLAMANIN TEMELLERİ.....</b>	<b>33</b>
5.1. PEMYH Elektrotlarının Üretiminin Temelleri .....	33
5.2. İdeal Elektrotun Gerekleri.....	33
5.3. Karbon Siyahları .....	36
5.4. Katalizörler.....	36
5.5. Membranlar .....	37
5.6. Gaz Difüzyon Tabakaları .....	38
5.7. Elektrot Mürekkebinin Formülasyonu .....	38
5.8. Sıcak Baskı/MEB'in Bir Araya Getirilmesi.....	40
5.9. Elektrot Yapısının Gözenekliliği ve Islatılabilirliği .....	40
5.10. MEB Tanılayıcıları.....	41
5.11.MEB Şartlandırılması ve Ön Deneme Tanılayıcıları .....	41
5.12. Bileşen Direnci.....	42
5.13.Geçirgenlik ve Kısa Devre .....	43
5.14. Elektrokimyasal Aktif Alan (EAA) .....	46
5.15. Performans Eğrilerinin Analizi .....	47
5.16. ORR(Oksijen İndirgeme Reaksiyonu) Kinetiği .....	48
5.17. Kütle Aktarımları ve Sınırlayıcı Akımlar .....	51
<b>6. SPUTTER YÖNTEMİ VE PEMYH UYGULAMALARI .....</b>	<b>53</b>
<b>7. TAGUCHİ YÖNTEMİ .....</b>	<b>57</b>
7.1. Taguchi Yönteminin Kısa Tarihi .....	57
7.2. Taguchi Yönteminin Dayandırıldığı Kuramsal Esaslar .....	57
7.2.1. Taguchi kayıp fonksiyonu.....	57
7.2.2. Performans değişkenliği.....	61
7.2.3. Değişkenlik ve Varyans Analizi .....	61
7.2.4. F testi ve katkı yüzdelerinin belirlenmesi .....	62
7.2.5. Tam faktöriyel diziler.....	63
7.2.6. Kesirli faktöriyel diziler .....	63
7.2.7. Ortogonal Diziler .....	64
7.2.8. İşaret/Gürültü oranı .....	66

7.3. Taguchi Yönteminin Diğer Klasik Deney Tasarım Yöntemleri ile Karşılaştırılması.....	67
7.4. Taguchi Yönteminin Uygulamasında Temel Basamaklar .....	68
7.4.1. Çalışma ekibinin kurulması .....	69
7.4.2. Amaçların belirlenmesi .....	69
7.4.3. Performans karakteristiklerinin ve ölçüm sistemlerinin belirlenmesi.	70
7.4.4. Performans karakteristiklerini etkileyen faktörlerin belirlenmesi ve sınıflandırılması .....	70
7.4.5. Kontrol faktörlerinin ve gürültü faktörlerinin düzeylerinin belirlenmesi .....	71
7.4.6. Potansiyel etkileşimlerin belirlenmesi .....	72
7.4.7. Uygun ortogonal dizilerin seçilerek atamaların yapılması .....	72
7.4.8. Taguchi kayıp fonksiyonu ve performans istatistiklerinin belirlenmesi .....	73
7.4.9. Deneyin hazırlanması.....	73
7.4.10. Deneylerin yapılması ve kontrol faktörlerinin en iyi değerlerinin bulunması.....	74
7.4.11. Doğrulama deneyinin yapılması .....	77
<b>8. GEREÇ VE YÖNTEM.....</b>	<b>79</b>
8.1. Deney Sistemi .....	79
8.2. MEB Üretimi.....	83
8.2.1. Gaz difüzyon tabakasının üretimi .....	83
8.2.2. Aktif tabakanın üretimi .....	86
8.2.3. Membranın hazırlanması.....	87
8.3. Yakıt Hücresi Çalışma Koşullarının Optimizasyonu .....	88
8.4. Sputter Yöntemiyle Üretilen MEB'lerin Optimizasyonu .....	90
<b>9. SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>93</b>
9.1. Konvansiyonel Yöntemle Üretilen MEB'ler .....	93
9.2. Sputter Yöntemiyle Üretilen MEB'ler .....	97
9.3. Bir PEMYH'nin Çalışma Koşullarının Optimizasyonu.....	103
9.4. Sputter Yöntemiyle Üretilen MEB'lerin Optimizasyonu .....	108



<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>114</b>
<b>EK-1 SPUTTER YÖNTEMİYLE ÜRETİLEN MEB'LERE AİT IMPEDANS VE CV ÇİZELGELERİ .....</b>	<b>118</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1. Tipik bir yakıt hücresi .....	3
1.2. Bir PEMYH ve bileşenleri .....	5
2.1. Sulu $\text{CuCl}_2$ çözeltisi için elektrokimyasal hücre .....	11
2.2. Hücre voltajı E'nin fonksiyonu olarak elektroliz akımı .....	13
2.3. $\text{H}_2/\text{Cl}_2$ reaksiyonunun gerçekleştiği galvanik hücre .....	14
2.4. i akımı yüküne karşı E hücre voltajı değişimi .....	16
2.5. Yakıt hücrelerindeki hücre potansiyeline göre akımın tipik değişimi .....	17
2.6. (a) Nafion (b) Dow perflorlanmış membranların moleküler yapıları .....	20
3.1. İki elektrottaki Galvani denge potansiyelleri farkı olarak galvanik hücrenin elektromotor kuvveti .....	27
5.1. PEMYH'daki idealleştirilmiş elektrot yapısı .....	34
5.2. Hidrojen geçiş akımlarını gösteren PEMYH'nin şematik gösterimi .....	44
5.3. Farklı kalınlıklara sahip iki membranın geçiş sınırlayıcı akımları .....	44
5.4. Yakıt hücresini temsil eden eşdeğer elektrik devresi .....	46
5.5. Bir PEMYH elektrodunun tipik siklik voltagramı .....	47
5.6. PEMYH hücresinin tipik performans eğrileri .....	48
5.7. $iR$ 'siz (direnç için düzeltilmiş hücre voltajı) akım yoğunluğuna karşı doğrusallaştırılmış performans eğrisi .....	49
5.8. Bir PEMYH'in $iR$ 'siz performans eğrileri .....	50
6.1. Sputter sistemi .....	53
7.1. Taguchi kayıp fonksiyonu .....	58
7.2. Daha büyük daha iyi karakteristiği için kayıp fonksiyonu .....	60
7.3. Daha küçük daha iyi karakteristiği için kayıp fonksiyonu .....	60
8.1. PEMYH deneme istasyonu .....	79
8.2. Yakıt hücresi gövdesinin dıştan ve içten görünüşleri .....	80
8.3. PEMYH deneme istasyonu .....	81
8.4. Veri Alma ve Anahtarlama Birimi, Elektronik Yük, Gaz Akış ve Basınç Kontrol sistemi ve Grafik Arayüz .....	82
8.5. Teflonlanmış karbon kumaş SEM görüntüleri ağırlıkça (a) %10 (b)%20 (c) %60 .....	83

8.6. Teflonlanmış karbon kumaş üzerine karbon süspansiyonun hava fırçasıyla püskürtülmesi .....	84
8.7. Karbon tozu kaplı iki ayrı karbon kumaşın optik mikroskop altındaki görüntüleri .....	85
8.8. Yeni yöntemle hazırlanan karbon tozu kaplı karbon kumaşın optik mikroskop görüntüsü.....	86
8.9. Agar Sputter Coater .....	87
8.10. Platin miktarı-sputter süresi kalibrasyon eğrisi.....	87
9.1. PEM001, PEM002 ve E-TEK MEB'lerin 1 barg basınç altındaki performansları .....	94
9.2. PEM001, PEM002 ve E-TEK MEB'lerin 2 barg basınç altındaki performansları .....	95
9.3. PEM001, PEM002 ve E-TEK MEB'lerin 3 barg basınç altındaki performansları .....	96
9.4. PEM001, PEM002 ve E-TEK MEB'lerin 4 barg basınç altındaki performansları .....	96
9.5. SP001, SP005, SP010, SP020 ve E-TEK MEB'lerin 1 barg basınç altındaki akım_yoğunluğu performansları .....	97
9.6. SP001, SP005, SP010, SP020 ve E-TEK MEB'lerin 1 barg basınç altındaki güç_yoğunluğu performansları .....	98
9.7. SP001, SP005, SP010, SP020 ve E-TEK MEB'lerin 2 barg basınç altındaki akım_yoğunluğu performansları .....	99
9.8. SP001, SP005, SP010, SP020 ve E-TEK MEB'lerin 2 barg basınç altındaki güç_yoğunluğu performansları .....	99
9.9. SP001, SP005, SP010, SP020 ve E-TEK MEB'lerin 3 barg basınç altındaki akım_yoğunluğu performansları .....	100
9.10. SP001, SP005, SP010, SP020 ve E-TEK MEB'lerin 3 barg basınç altındaki güç_yoğunluğu performansları .....	100
9.11. SP001, SP005, SP010, SP020 ve E-TEK MEB'lerin 4 barg basınç altındaki akım_yoğunluğu performansları .....	101
9.12. SP001, SP005, SP010, SP020 ve E-TEK MEB'lerin 4 barg basınç altındaki güç_yoğunluğu performansları .....	102

9.13. SP001, SP005, SP010, SP020 ve E-TEK MEB'lerin elektrotlarında kullanılacak 1 mg platin yüklemesi başına 4 barg basınç altındaki güç yoğunluğu performansları .....	103
9.14. E-TEK MEB'in L <sub>9</sub> ortogonal dizinindeki akım yoğunluğu performansları .....	104
9.15. E-TEK MEB'in L <sub>9</sub> ortogonal dizinindeki güç yoğunluğu performansları .....	104
9.16. Maksimum güç elde etmek için parametrelerin S/N oranı grafiği.....	106
9.17. Sputter yöntemiyle üretilen MEB'lerin L <sub>16</sub> ortogonal dizinindeki akım yoğunluğu performansları .....	108
9.18. Sputter yöntemiyle üretilen MEB'lerin L <sub>16</sub> ortogonal dizinindeki güç yoğunluğu performansları .....	109
9.19. Maksimum güç elde etmek için parametrelerin S/N oranı grafiği.....	110

## ÇİZELGELER DİZİNİ

1.1. Yakıt hücrelerinin sınıflandırılması ve özellikleri.....	4
8.1. $L_9 (3^4)$ ortogonal dizini.....	89
8.2. $L_9 (3^4)$ ortogonal dizininde faktör ve seviyelerinin yerleşimi.....	90
8.3. $L_9 (3^4)$ ortogonal dizininde rassallaştırılmış faktör ve seviyelerinin yerleşimi.....	90
8.4. $L_{16} (4^2 \times 2^2)$ ortogonal dizini.....	91
8.5. $L_{16} (4^2 \times 2^2)$ ortogonal dizininde faktör ve seviyelerinin yerleşimi.....	92
9.1. Rassallaştırılmış deney koşullarında 0,4 V’da elde edilen akım ve güç değişimleri .....	105
9.2. Maksimum güç eldesi için hesaplanan varyans analizi değerleri.....	105
9.3. E-TEK MEB’le $A_3, B_3, C_2$ ve $D_2$ koşullarında 0,4 V’da yapılan deney sonuçları .....	107
9.4. Sputter yöntemi kullanılarak hazırlanan MEB’lerden 0,4 V’da elde edilen akım ve güç değişimleri.....	109
9.5. Maksimum güç eldesi için hesaplanan varyans analizi değerleri.....	110
9.6. Sputter yöntemiyle üretilen MEB’lere ait impedans ve CV ölçümlerine ait veriler.....	111

## SİMGELER DİZİNİ

$\mu$	: Performans değerinin genel ortalaması
$\tilde{\mu}_i$	: Elektrokimyasal potansiyel
$\phi$	: İç potansiyel
$D$	: Difüzyon katsayısı
$d$	: Film kalınlığı
$E$	: Hücrenin ölçülen voltajı
$E_o$	: Bozunma voltajı
$E_r$	: Açık devre voltajı
$e_i$	: i. Deneydeki rassal hata
$F_R$	: Sürtünme Kuvveti
$I_L$	: Hücredeki yük ( $Acm^{-2}$ )
$J$	: Akım yoğunluğu
$l$	: Elektrotlar arasındaki mesafe
$n$	: Matris deneyindeki satır sayısı
$n_{A_i}, n_{B_i}, \dots$	: $A_i, B_i, \dots$ parametre seviyeleri için tekrar sayısı
$n_r$	: Doğrulama deneyinin tekrar sayısı
$P$	: Güç
$P^o$	: Standart basınç
$R$	: Direnç ( $\Omega cm^2$ )
$R_s$	: Kısa devre direnci ( $\Omega cm^2$ )
$r_a$	: İyon Yarıçapı
$S$	: Çözelti
$S_e$	: İki standart sapma güven aralığı
$u_a$	: İyon Hareketliliği
$W$	: Isı üretimi (Watt)
$X_i$	: i. deneyde kullanılan parametre seviye kombinasyonunun sabit etkisi
$Y_i$	: i. deneyin performansı
$z$	: Çözeltideki metal iyonunun boş elektronu
$\Delta G$	: Molar serbest enerji

$\Delta H_r$	: Reaksiyon entalpisi
$\Delta S_r$	: Reaksiyon entropisi
$\Delta V$	: Potansiyel farkı
$\zeta_{th}$	: İdeal verim
$\eta$	: Ortam viskozitesi
$\kappa_A$	: Birim alandaki iletkenlik ( $\Omega^{-1}m^{-2}$ )
$\tau$	: Rahatlama zamanı
$v$	: Hız
$v_{max}$	: Terminal hız

### Alt İndisler

AA	: Akış alanı
e	: Dış
E	: Elektrolit
Eff	: Etkin
i	: İç
m	: Metal
r	: Akım geçmediği durum

**KISALTMALAR DİZİNİ**

AT	: Aktif tabaka
AYH	: Alkali yakıt hücresi
BET	: Gaz fazı adsorpsiyonu
CV	: Siklik voltametre
DMYH	: Doğrudan metanol yakıt hücresi
EAA	: Elektrokimyasal aktif alan
EKYH	: Eriyik karbonat yakıt hücresi
EMF	: Elektromotor kuvveti
EIS	: Elektrokimyasal impedans spektroskopisi
FAYH	: Fosforik asit yakıt hücresi
GDT	: Gaz difüzyon tabakası
KKA	: Katalizör kaplı altlık
KKM	: Katalizör kaplı membran
KOYH	: Katı oksit yakıt hücresi
MEB	: Membran elektrot bileşkesi
OİR	: Oksijen indirgeme reaksiyonu
PEM	: Polimer elektrolit membran
PEMYH	: Polimer elektrolit membran yakıt hücresi
PFSI	: Perflorosülfonik asit iyonomer
PTFE	: Politetrafloretillen
SPE	: Katı polimer elektrolit
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu
XRD	: X-ışını difraksiyonu



## 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Elektrik enerjisi, günlük hayatımızda kimi zaman varlığını bile unuttuğumuz ancak yokluğunda büyük eksiklik hissettiğimiz hava ve su gibi önemli bir bileşendir. Ondokuzuncu yüzyılın başlarında odaları aydınlatan gazyağı ve havagazı yakan lambalar, Thomas Edison'un icadıyla birlikte yerini elektrik ampullerine bırakmıştır. Başlangıçta elektrik ışığına sadece varlıklı aileler kavuşabilmesine rağmen duyulan talebin artması ve üretim maliyetlerinin azalmasıyla birlikte daha fazla sayıda insan bu imkâna ulaşmıştır. Talebin artmasıyla birlikte düşük kapasiteli güç üretim tesisleri yerini içerisinde saatte tonlarca kömür yakan termik santrallerin de bulunduğu hidroelektrik ve nükleer santraller gibi büyük kapasiteli güç üretim tesislerine bırakmıştır [1].

Fosil yakıtların bol ve ucuz olması ve çevresel etkilerin dikkate alınmaması bu tür yakıt kaynaklarının uzun süre verimi düşük yakma sistemlerinde yakılmasına neden olmuştur. Ancak 1960'ların sonlarında özellikle endüstrileşmiş toplumların fosil yakıtların çevreye verdiği zararı fark etmesi ve 1970'lerde petrol krizlerinin patlak vermesi, dünyanın elektrik enerjisi üretimindeki yönünü aralarında hidro, güneş, rüzgâr, jeotermal ve biokütlenin de bulunduğu yenilenebilir ve temiz enerji kaynaklarına ve yakıt hücreleri gibi temiz ve yüksek verimlerde çalışan enerji dönüşüm sistemlerine çevirmesine neden olmuştur [2].

Günümüzde etkileri artık daha da hissedilir hale gelen ve özellikle elektrik enerjisi üretiminde ve taşıtların işletilmesinde kullanılan kömür ve petrol türevi fosil yakıtların yakılmasının bir sonucu olarak atmosfere salınan karbon dioksit gibi sera gazı emisyonlarının kontrol altına alınması yakıt hücreleri gibi ileri teknoloji sınıfında yer alan enerji dönüşüm sistemlerine duyulan ihtiyacı gündeme getirmektedir. ABD Enerji Bakanlığı tarafından yapılan bir araştırmaya göre ABD'deki araçların sadece %10'nun yakıt hücreleriyle çalışır hale getirilmesiyle günde 800 bin varil petrolün bu amaç için kullanılmayacağı ve bunun sonucu olarak da bir milyon ton zehirli bileşenin ve 60 milyon ton karbon dioksitin atmosfere atılmayacağı belirtilmektedir [3].

Yakıt hücreleri kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine çeviren elektrokimyasal cihazlardır. Bunlar yüksek verimlerde çalışmasının yanında sessiz, hafif ve çevre dostudurlar. Günümüzde yakıt hücrelerinin taşıtlar, taşınabilir cihazlar ve güç santrallerindeki uygulamaları yaygınlaşmaktadır [4].

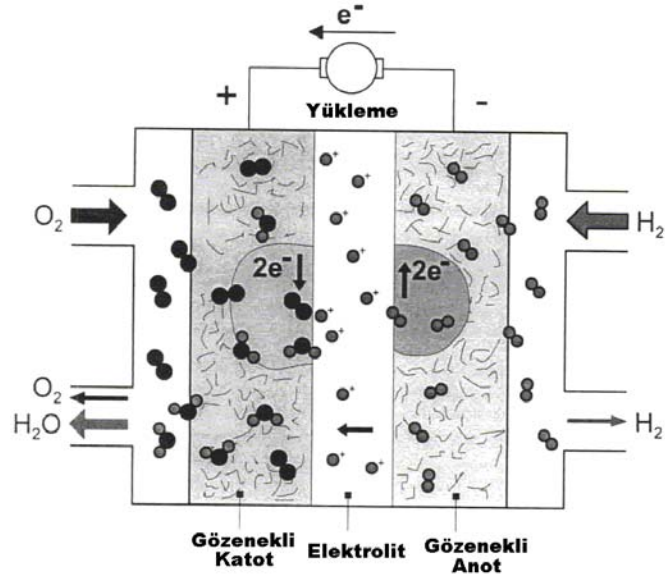
Her ne kadar ilk yakıt hücresinin 1839 yılında Sir William Robert Grove tarafından icat edildiği değişik kaynaklarda belirtilse de yakıt hücreleri hakkındaki ilk çalışma 1839 yılında Filozofi Dergisi'nin Ocak ayı sayısında Christian Friedrich Schoenbein tarafından yayınlanmıştır [5].

Schoenbein hidrojen ve oksijen dolu iki tüpü sülfürik asit dolu bir kaba daldırmış ve merkezine bir platin folyo yerleştirmiştir. Hazırladığı bu deney düzeneği başlangıçta bir Volta piline bağlanmış ancak pil sistemden çıkartıldıktan sonra bile folyodan bir potansiyel değeri okunmuştur [5].

Yakıt hücresi etkisi ilk defa Schoenbein tarafından yayınlanmış olsa bile *yakıt hücresi* terimi ilk kez 1802 yılında Sir Humphry Davy tarafından "Düşük Sıcaklıktaki Sulu Elektrolitli Karbonlu Yakıt Hücresi" başlıklı yayınında kullanılmıştır. Ancak bu terim 1889 yılında Mond ve Langer tarafından tekrar kullanılmaya başlayıncaya kadar bir daha kullanılmamıştır [5].

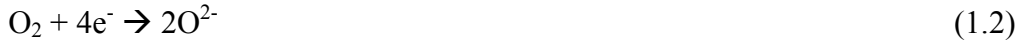
Günümüzdeki bilindiği biçimiyle ilk yakıt hücresi bir İngiliz bilim adamı Francis Thomas Bacon tarafından 1938 yılında yapılmıştır. Bu yakıt hücresi iki nikel elektrot arasındaki potasyum hidroksit emdirilmiş asbest membrandan oluşmaktaydı [5].

Temel yapıları aynı olan yakıt hücreleri, bir elektrolitle birbirinden ayrılan ve bir dış devreye bağlı iki elektrottan oluşmaktadır. Yakıt hücrelerinin, anoduna yakıt olarak beslenen hidrojen gazı elektronlarını vererek iyonlaşır ve oluşan protonlar elektrottan geçerek elektrolit boyunca katoda doğru aktarılır. Bu reaksiyonlar sırasında açığa çıkan elektronlar dış devreden akarak elektrik akımı oluştururlar (Bkz. Şekil 1) [4]



Şekil 1.1. Tipik bir yakıt hücresi [6]

Katoda yükseltgeyici olarak verilen oksijen gazı ise burada iyonlaşır ve elektroliti geçen protonlarla bir araya gelerek su oluşturur [7,8].



Yakıt hücrelerinin sınıflandırılması genellikle elektrolit türüne göre yapılır. Buna göre yakıt hücreleri alkali yakıt hücresi (AYH), polimer elektrolit membran yakıt hücresi (PEMYH), doğrudan metanol yakıt hücresi (DMYH), fosforik asit yakıt hücresi (FAYH), eriyik karbonat yakıt hücresi (EKYH) ve katı oksit yakıt hücresi (KOYH) olarak sınıflandırılabilir (Bkz. Çizelge 1.1) [6-9].

Çizelge 1.1. Yakıt hücrelerinin sınıflandırılması ve özellikleri

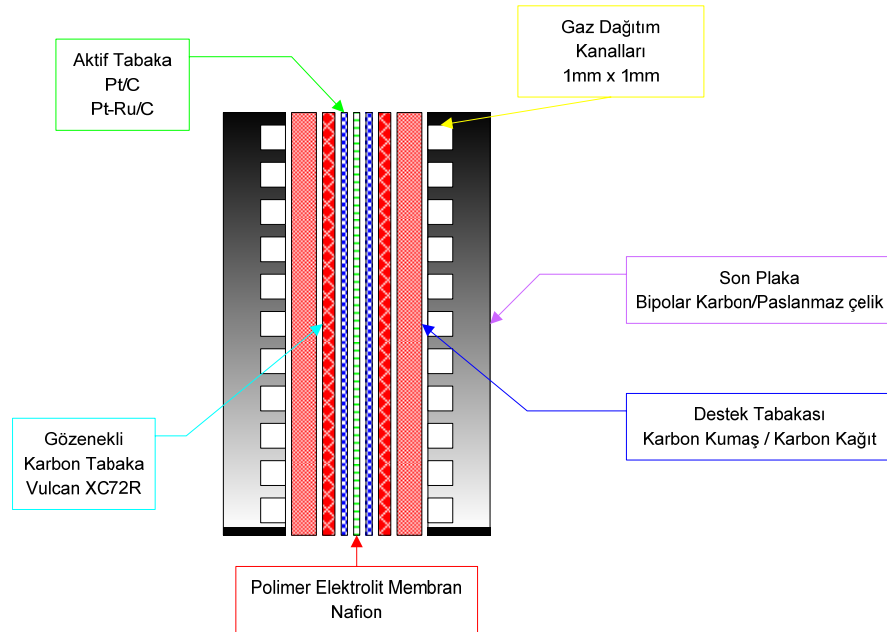
	AYH	PEMYH	DMYH	FAYH	EKYH	KOYH
<b>Çalışma sıcaklığı (°C)</b>	<100	60-120	60-120	160-220	600-800	800-1000
<b>Anot reaksiyonu</b>	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$
<b>Katot reaksiyonu</b>	$\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$	$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	$\frac{3}{2} O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O$	$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	$\frac{1}{2} O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$	$\frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$
<b>Uygulama alanları</b>	Taşımacılık Uzay Askeri Enerji depolama sistemleri		Merkezi olmayan yerleşik güç sistemleri için kombine ısı ve güç üretiminde	Merkezi olmayan yerleşik sistemler ve taşımacılık için kombine ısı ve güç üretiminde		
<b>Elde edilen güç</b>	Küçük tesisler 5-150 kW modüler	Küçük tesisler 5-250 kW modüler	Küçük tesisler 5 kW	Küçük – orta boy tesisler 50 kW – 11MW	Küçük güç üretim tesisleri 100 kW-2 MW	Küçük güç üretim tesisleri 100 - 250 kW
<b>Elektrolitteki yük taşıyıcı</b>	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup>
<b>Yakıt</b>	Hidrojen	Hidrojen	Metanol	Doğal gaz, Nafta, Metanol, Kömür gazı	Doğal gaz	Hidrojen, CO
<b>Oksitleyici</b>	Oksijen	Oksijen, hava	Hava	Hava	Hava	Hava
<b>Elektrolit</b>	KOH çözeltisi	Katı organik polimer membran	Katı organik polimer membran	Fosforik asit	Lityum, sodyum ve/veya potasyum karbonat çözeltisi	Yitrium ile stabilize edilmiş zirkonyum oksit

Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücreleri (PEMYH) yüksek güç yoğunluğu ve enerji dönüşüm verimi, az yer kaplaması, hafiflik ve düşük çalışma sıcaklığı nedeniyle özellikle taşıtlarda ve taşınabilir cihazlarda tercih edilmektedir. Saf hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı bu tip yakıt hücreleri platin katalizör bulunan iki elektrotun ortasındaki polimer elektrolit membrandan oluşmaktadır [10,11].

Polimer Elektrolit Membran (PEM) yakıt hücrelerinin ilk uygulaması 1960'lardaki Gemini uzay uçuşları sırasındaki destek güç kaynağı olarak kullanılmasıdır. Bunu izleyen dönemde bu teknolojiye gelişmeler, temel tasarımdaki belirgin yeni düzenlemelerin olduğu 1980'lerin sonuna kadar durmuştur. Günümüzde geleneksel olan yeni üretim yöntemleri 1990'ların başında uygulanmaya başlanmıştır [12]. PEM yakıt hücrelerinde üstesinden gelinmesi gereken en önemli engel katalizör olarak pahalı bir soy metal olan platinin fazla miktarda kullanılmasıdır. PEM yakıt hücrelerinin ilk örneklerinde

yüksek miktarlarda kullanılan Pt, yakıt hücrelerinin ticarileşmemesindeki önemli etkenlerdendir. Bu nedenle, PEM yakıt hücrelerinin yeniden düzenlenmesinde özellikle elektrotlardaki platin miktarının azaltılmasına odaklanılmıştır. Bu PEM yakıt hücresi elektrotlarında daha fazla araştırma yapmak için bir yürütücü kuvvet olmuştur [12].

Bir PEM yakıt hücresi Son plakalar, Bipolar plakalar, Gaz Difüzyon Tabakası (GDT), Aktif Tabaka (AT) ve membrandan oluşmaktadır (Bkz. Şekil 1.2). Son plakalar genellikle paslanmaz çelik veya alaşımlı alüminyumdan üretilmiş olup PEM yakıt hücresi yığını bir arada tutmaktadır. Bipolar plakalar ise genellikle grafit malzemeden üretilmekte olup reaktantların GDT'ye, ürünlerin ise GDT'den aktarımında ve elektronların dış devreye iletilmesinde görev alırlar. Bipolar plakalarda gazların aktığı gaz kanalları serpentin, tarak ve spiral akış özelliği gösterecek şekilde tasarlanmaktadır.



**Şekil 1.2.** Bir PEMYH ve bileşenleri

Destek tabakası olarak genellikle karbon kumaş veya karbon kâğıdın kullanıldığı GDT'nin yerine getirmesi gereken birçok görevi vardır. Öncelikle son plaka veya bipolar plaka ile katalizör tabakası arasındaki elektrik iletkenliği sağlar ve gözenekli yapısıyla reaktant ve ürünlerin homojen akışına izin verir. GDT'nin

bir diğerk önemli fonksiyonu da MEB'in içerisinde oluşan suyun gaz kanallarına iletilerek uzaklaştırılmasıdır. Eğer su, aktif tabakanın yakınında veya içerisinde birikirse katalizörün aktif yüzeyini kaplayacağından hücre verimi hızla ve büyük miktarlarda düşer. Suyun uzaklaştırılması için genellikle gaz difüzyon tabakasına hidrofobik tabaka oluşturmak üzere değişik yöntemlerle politetrafloretilen (PTFE) uygulanır. Ancak PTFE elektrik iletken değildir ve reaktant gazların aktarımını engelleyerek gözenekliliği azaltır. Bu nedenle PTFE uygun miktarlarda uygulanmalıdır [12]. Bu konudaki literatür incelendiğinde GDT'lerde kullanılan PTFE miktarının ağırlıkça % 5-50 arasında değiştiği görülmektedir. PTFE'nin karbon kumaş veya karbon kâğıt üzerine tutturulmasında PTFE süspansiyonuna daldırma tekniği kullanıldığı gibi karbon kumaş veya karbon kâğıdın bir yüzüne PTFE tutturulacağı zaman fırçayla sürme ve püskürtme teknikleri de kullanılmaktadır [13-15].

Aktif Tabaka (AT) olarak adlandırılan ve içerisinde Pt katalizör parçacıklarının bulunduğu katalizör tabakası, membran ve GDT ile doğrudan temas halindedir. PEM yakıt hücresinin hem anodundaki hem de katodundaki yarı hücre reaksiyonları bu tabakada gerçekleşmektedir. Aktif tabaka doğrudan membran veya GDT üzerine uygulanabilir. Her iki durumda da amaç platin veya platin alaşımlarından oluşan katalizörü olabildiğince membranın yakınına yerleştirmektedir. İlk nesil PEM yakıt hücrelerinde çok pahalı olmasına karşın iyi bir uzun dönem performansı sergileyen PTFE (politetrafloretilen) bağlı Pt siyahı elektrokatalizörler kullanılmaktaydı. Bu AT'lerde  $4 \text{ mg cm}^{-2}$  mertebesinde Pt yüklemeleri mevcuttur. Yapılan çok sayıdaki çalışmanın sonucunda konulan Pt'nin kullanımının artırılmasıyla bu miktar  $0,4 \text{ mg cm}^{-2}$  mertebesine kadar indirilmiş hatta sputter yönteminin kullanıldığı bir çalışmada  $0,014 \text{ mg Pt cm}^{-2}$  değerine ulaşılmıştır [12].

PEM yakıt hücrelerindeki elektrotların tasarımında hassas bir taşınım ortamı dengesi vardır. Gaz, elektronlar ve protonların teması, elektrokimyasal reaksiyonlara giriş ve çıkışlardaki aktarımı etkinleştirmek için en iyileştirilmelidir. Bunun gerçekleştirilebilmesi için her fazın gerekli iletim ortamının hacmi ve kendi iletim ağının dağılımı dikkatle ele alınmalıdır [4].

Yakıt hücresinin etkin olarak çalışabilmesi için elektrottaki gerekli aktarım işlemlerinin uygun şekilde dengelenmiş olması gereklidir. Gerekli olan üç aktarım işlemini şu şekilde sıralayabiliriz;

1. Anot tarafından gelen protonların membrandan geçerek katalizöre aktarımı,
2. Elektronların akım toplayıcıdan katalizöre doğru gaz difüzyon tabakasından aktarımı,
3. Tepken gazların katalizör tabakasına; ürün gazların katalizör tabakasından gaz kanallarına aktarımı.

Protonlar, elektronlar ve gazlar, sıklıkla katalizör yüzeyinde bulunan üçlü faz olarak adlandırılır. Elektrot tasarımındaki en iyileştirmede aktarım kayıplarını azaltmaya yönelik olarak üçlü fazın her bir aktarım ortamıyla katalizör yüzeyi arasındaki hacmin düzgün dağıtılmasına çalışılmaktadır. Ayrıca katalizör parçacıklarındaki taşınım işlemlerinin meydana geldiği yakın ara bölgeler PEM yakıt hücresinin verimli çalışması için önemlidir [3].

Polimer elektrolit membranlı yakıt hücrelerinde MEB'in en yaygın üretim yöntemlerini bir elektrolitin ve/veya karbon desteğin üzerinin katalizörlü karbon karışımıyla boyanması, katalizörlü karbon karışımının püskürtülmesi veya katalizörlü karbon karışımı baskısı olarak sıralayabiliriz. Katalizör, karbon ve elektrolitten oluşan üçlü faz, katalizör tabakasına veya katalizör tabakasından etkin bir gaz ve su yayınımına ve proton ve elektron aktarımına izin verir. Bu süreç üzerinde yapılan iyileştirmeler bu üçlü ara yüzeydeki Pt, C ve elektrolit miktarlarının en iyileştirilmesine yöneliktir. Burada aktif tabaka üzerindeki platinin parçacık boyutu katalizör aktifliği üzerindeki önemli sınırlayıcılardandır. Söz konusu bu yöntemler kullanılarak en az  $0,4 \text{ mg Pt/cm}^2$  platin yüklemesine inilebilmiş, bu miktarın altındaki değerlerde ise verim kayıplarıyla karşılaşmışır [5].

Aktarım kayıplarını azaltmak üzere genellikle iki tip elektrot kullanılmaktadır. Bunlar; PTFE bağlı ve ince film elektrotlardır. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda ince film elektrotlar hazırlanırken elektro biriktirme ve sputter yöntemi de kullanılmaya başlanmıştır.

PTFE bağlı katalizör tabakalarındaki katalizör parçacıkları genellikle hidrofobik PTFE yapısıyla gaz difüzyon tabakasına bağlanmıştır. Bu yöntemle elektrotlardaki Pt yüklemelerinde 10 kata kadar bir azalma sağlanmıştır. İyon aktarımını sağlamak için PTFE bağlı katalizör tabakasına Nafion emdirilmiştir. Ancak PTFE bağlı katalizör tabakasındaki platin kullanımı % 20 ile sınırlı kalmıştır [12].

PEM yakıt hücrelerindeki elektrotlar günümüzde ince film yöntemiyle üretilmektedir. Bu yöntemde katalizör tabakasını bağlamada kullanılan hidrofobik PTFE, hidrofobik Nafion'la yer değiştirmiştir. Böylelikle katalizör tabakasındaki bağlayıcı malzeme membranla aynı malzemedendir. Bu değişim sonucunda güç yoğunluğu PTFE bağlı katalizör tabakasına göre iki kat artmıştır. Aktif alan kullanımı % 45 mertebesine ulaşmıştır [16].

Düşük katalizör içerikli MEB'lerin üretilmesinde belirtilen yöntemlere alternatif olarak elektro biriktirme ve sputter yöntemleri de kullanılmaktadır. Sputter yöntemi genellikle bütünleşmiş devre üretiminde uygulanırken son zamanlarda daha verimli ve düşük katalizör yüklemeli yakıt hücresi elektrotlarının hazırlanmasına yönelik çalışmalarda da kullanılmaktadır [12].

Sputter yöntemiyle oluşturulan katalizör tabakasıyla az miktarda ve çok ince katalizör tabakası elde edilebilmektedir. Bu tabakanın temas mesafesinin kısa olması proton iletken ortama duyulan ihtiyacı ortadan kaldırarak üretimi basitleştirmektedir. Şu anda sputter yöntemiyle üretilen elektrotların performansı ince film yöntemiyle üretilenlere göre biraz daha azdır ancak katalizör yüklemesinde belirgin bir düşüş sağlanmaktadır [12].

Bu Doktora Tezinin amacı, ülkemiz koşullarında dünya standartlarında veri alabilecek kapasiteye sahip bir PEMYH deneme istasyonunun kurulup bir PEMYH'ın çalışma koşullarının Taguchi Deneysel Tasarım Yöntemiyle optimize edilmesi, daha sonra konvansiyonel yöntemle bir MEB üretilip bunun standart bir MEB'in performansı ile karşılaştırılarak know-how'un edinilmesi ve sputter yöntemiyle üretilen ve daha az platin yüklemesine sahip, yüksek güç yoğunlukları verebilen MEB'lerin üretilip, yine Taguchi yöntemi kullanılarak bileşenlerinin optimize edilmesidir.



Bu kapsamında amaca uygun bir PEMYH deneme istasyonu kurulmuş, bir PEM yakıt hücresinin çalışma koşullarının en iyileştirilmesine yönelik olarak Taguchi deney tasarım yöntemi kullanılarak deneyler yürütülmüş, bir PEM yakıt hücresi MEB'i hem geleneksel hem de sputter yöntemi kullanılarak üretilmiş ve sputter yöntemiyle üretilen MEB'lerin Taguchi Deney Tasarım Yöntemi kullanılarak optimize edilmesine yönelik araştırmalar yürütülmüştür.

## 2. BİR ELEKTROKİMYASAL HÜCRENİN BİLEŞENLERİ

### 2.1. Elektrokimyasal Hücelere Giriş

Elektrokimya, bir elektronik ve iyonik iletken arasındaki ara yüzde meydana gelen olaylarla, genellikle su veya daha nadiren sulu olmayan çözelti, polimer veya süper iyonik katıların olduğu hareketli iyonları olan iletkenlerin doğayısıyla, elektronik iletkenin iyonik iletkene daldırılmasıyla oluşan elektriklenmiş ara yüzün yapısı, bu ara yüzde meydana gelen elektron aktarımı ve bu işlemlerdeki hız sınırlamalarıyla ilgilenir.

Hareketli iyonların olduğu ortamlarda iyonik iletkenlerden söz edilebilir. Elektrolit çözeltilerde bu gibi iyonlar normalde iyonik bir katının çözünmesiyle ortaya çıkar, çözünmenin gerçekleştirilmesi ile iki ayrı iyonik bileşen olan anyon ve katyonlarına ayrılır ve bu elektrolit güçlü olarak nitelendirilir. Bunun tersine zayıf elektrolitler, organik karboksilik asitler gibi, çözelti de çözünmeden kalırlar. Bu durumda toplam iyonik derişim çözünenin normal derişiminden çok daha azdır.

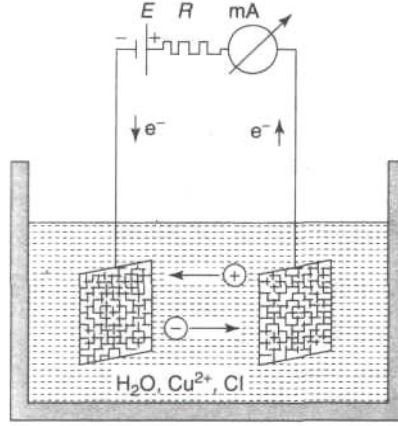
Eğer elektrolit içerisindeki iyonlar bir “E” elektrolit alanına maruz bırakılırsa aşağıdaki gibi bir F kuvvetine tabi olurlar:

$$F = z \cdot e_0 \cdot E \quad (2.1)$$

Bu durumda iyonun yükünün işaretine yani z'nin pozitif veya negatif olmasına bağlı olarak uygulanan alanın yönünde veya buna karşı bir hareket oluşur. Bu iyon hareketi bir yük aktarımına ve böylelikle elektrolit çözelti boyunca elektrik akımının akmasına neden olur. Elektrik alanı, iki elektronik iletkenin (metaller, karbon ve yarı iletken gibi serbest elektronları bulunan katı veya sıvılar) elektrolit çözelti boyunda doğrudan yerleştirilmesi ve sabit bir potansiyel uygulamalarıyla oluşturulabilir. Bu elektronik iletkenlere *elektrot* adı verilir.

Elektrotların gerçek düzenlenmesi Şekil 2.1'de gösterildiği gibidir. Elektrotların arasındaki elektrot devresi bir direnç, bir ampermetre ve bir

elektrottan diğerine dışarıdan kabloyla bağlı bir sabit potansiyel kaynağı ile tanımlanır [17].



**Şekil 2.1.** Sulu  $\text{CuCl}_2$  çözeltisi için elektrokimyasal hücre [17]

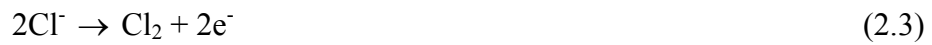
Şekil 2.1'deki elektrolit çözelti  $\text{CuCl}_2$ 'ün suda çözünmesiyle oluşmuştur ve her bir  $\text{Cu}^{+2}$  iyonuna karşı iki  $\text{Cl}^-$  iyonu bulunmaktadır. Elektrotlar, platin gibi uygun bir inert maddeden olabilir.

## 2.2. Kimyasal Reaksiyonlar ve Elektron Aktarımı

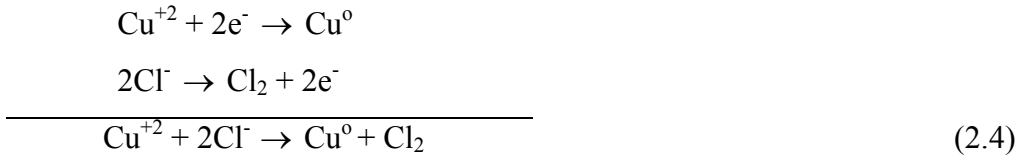
Hücrede akım aktığında negatif yüklü klor iyonları pozitif elektroda, pozitif yüklü iyonlar ise negatif yüklü elektroda geç eder. İyonik ve elektronik iletkenlerin arasındaki faz sınırına ulaşan iyonlar elektron alıp ve verirler. Negatif elektrotta  $\text{Cu}^{+2}$  iyonları elektron alarak bakır metaline dönüşürler.



Pozitif elektrotta ise klor iyonları klor gazı oluşturmak üzere elektron verirler.

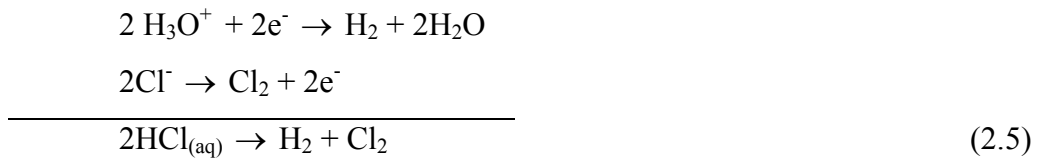


Elektrolit çözelti boyunca iyon göçüyle elektronik iletkenler boyunca elektron göçü arasındaki temel fark, birincisinde elektrolitte değişiklikler meydana gelir, diğerinde ise iletken temelde değişmeden kalır. Yukarıdaki durumda akımın geçmesi,  $\text{Cu}^{+2}$  iyonlarının sağdan sola ve klor iyonlarının da soldan sağa doğru hareket etmesine ve derişim farkına neden olur. Yukarıdaki iki elektrot reaksiyonlarının toplanması ile elde edilen toplam hücre reaksiyonu şu şekildedir:



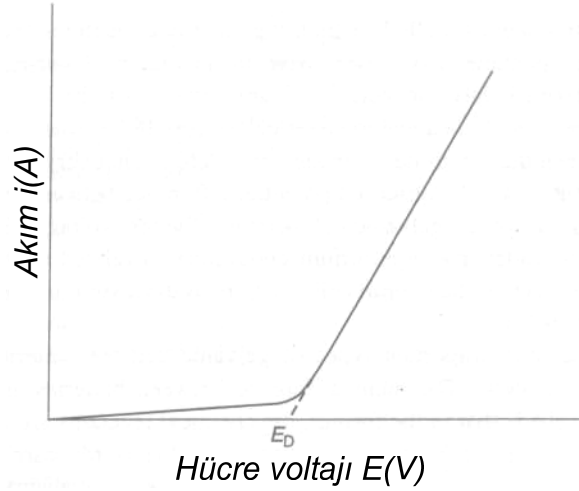
Bu noktada iyonik iletken boyunca sabit bir doğru akımın elektrot reaksiyonlarının sadece devrenin elektronik ve iyonik bileşenleri arasındaki faz sınırlarında gerçekleşmesi durumunda mümkün olabileceği vurgulanmalıdır. Bu reaksiyonlar iki faz arasındaki elektron değişimine izin vermelidir ve açıkça anlaşılabilceği gibi elektrot ve elektrolit arasındaki ara yüzey elektron aktarımı işlemi için kritiktir [17].

Eğer Şekil 2.1'deki elektrokimyasal hücrede,  $\text{CuCl}_2$  çözeltisi  $\text{HCl}$ 'in sulu çözeltisiyle yer değiştirilirse çözelti  $\text{H}_3\text{O}^+$  ve klor iyonlarına ayrışır ve doğru akım akışı pozitif elektrotta  $\text{Cl}^-$  kaybına neden olur. Negatif elektrotta ise  $\text{H}_3\text{O}^+$  iyonları hidrojene indirgenir. Böylelikle yük akımı  $\text{HCl}$ 'ün bileşenlerine elektrokimyasal bozunmasıyla birlikte gerçekleşir.



Bir maddeden elektrik akımı geçmesiyle oluşan elektrokimyasal bozunma *elektroliz* olarak adlandırılır ve elektrik enerjisinin kimyasal enerjiye dönüşümüne karşılık gelir [17].

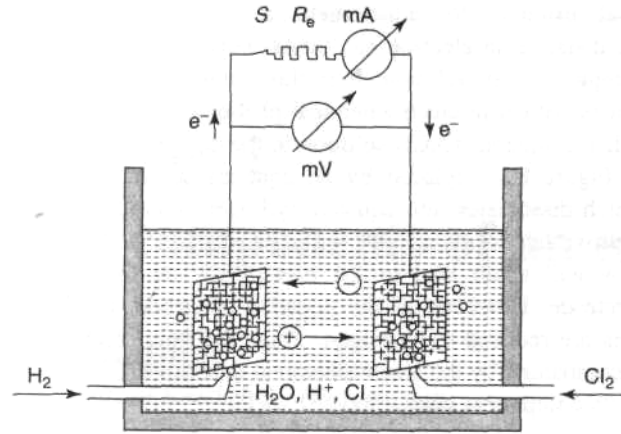
Elektroliz hücresi boyunca akımda belirgin bir artışın olabilmesi için elektrotlar arasındaki potansiyel farkının veya hücre voltajının,  $E$ , belirli bir değeri aşması gerekir. Şekil 2.2’de gösterilen bu değer  $E_D$  bozunma voltajıdır. Derişimi 1,2 M olan HCl için 25°C’deki bozunma voltajı 1,37 V’dur ve bu değer diğer elektrolitler için genellikle 1–4 V arasında değişmektedir.



**Şekil 2.2.** Hücre voltajı  $E$ 'nin fonksiyonu olarak elektroliz akımı [17]

Eğer elektroliz işlemi Şekil 2.1’deki dış devredeki potansiyel kaynağının uzaklaştırılmasıyla aniden kesilirse ve elektrotlar akımın akmasına izin vermeden voltmetreyle bağlanırsa yaklaşık 1 V’luk bir potansiyel değeri okunur. Eğer elektrotlar tekrar dirence ve akımölçere bağlanırsa akım aktığı gözlenebilir.

Bu akım (2.5)’deki iki elektrot reaksiyonunun tam tersindeki başlangıç değerine sahiptir. Dış devreden akan klor gazı klorür iyonlarına indirgenir. Aslında bu durumdaki akım hızlı bir şekilde azalır çünkü hidrojen ve klor gazları suda çok az çözünür ve büyük bir kısmı kabarcıklar halinde çözüldükten kaçır. Ancak, her iki gazda kabarcıklar halinde elektrotların üzerine sürekli olarak Şekil 2.3’deki gibi beslenirse böylelikle hücrede kimyasal enerjiden elektrik enerjisi elde edilir [17].



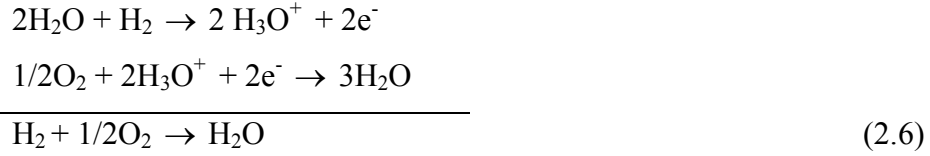
Şekil 2.3.  $H_2/Cl_2$  reaksiyonunun gerçekleştiği galvanik hücre [17]

### 2.3. Elektrokimyasal Galvanik Hücreler

Anlık elektrot reaksiyonlarının yer aldığı ve elektrik akımının çekildiği elektrokimyasal hücrelere *galvanik hücreler* denir ve bunlar kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine çevirirler. Eğer elektrotlar arasındaki direnç çok büyük olursa akım akışları çok küçük olur ve galvanik hücrenin elektrotları arasındaki gözlenen potansiyel farkı *açık devre voltajı*,  $E_r$ , olarak adlandırılır. Denge koşulları altında hücrede gerçekleşen toplam reaksiyon serbest enerjisi ile ilişkilidir.

Piller ve yakıt hücreleri en önemli galvanik hücre tipleri arasında yer almaktadır. Piller ve yakıt hücreleri arasındaki en önemli fark, pillerdeki kimyasal reaktantların cihazın bizzat içinde yer alması, bir başka deyişle, yakıtını içerisinde barındırması, yakıt hücrelerinde ise bunun bir dış kaynaktan beslenmesidir. Pillerin aksine yakıt hücreleri yakıt ve oksitleyici gaz beslendiği sürece elektrik üretmeye devam eder [17].

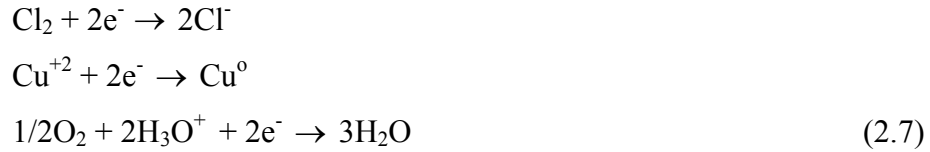
En yaygın yakıt hücrelerinde yakıt olarak hidrojen, oksitleyici gaz olarak da oksijen veya hava kullanılır. Bunun gibi bir hücre Şekil 2.3'deki klor gazı yerine katoda oksijen gazı gönderilmesi şeklinde dönüşebilir. Bu durumda hücre reaksiyonu,



şeklinde gerçekleşir.

Şekil 2.3’de gösterilen klor/hidrojen hücresinin aksine hidrojen/oksijen hücresindeki açık devre voltajı, en azından böyle bir sistemde, iyi bir şekilde tanımlanamaz. Bunun nedeni, platin katot ve oksijen molekülleri arasındaki elektrot aktarım hızının bozunma voltajının yakınındaki hücre voltajlarında farklı elektrokimyasal süreçlerle engellenebildiği için çok yavaş olmasıdır.

Hücrenin elektroliz veya galvanik modda çalıştığı dikkate alınmaksızın negatif yükün elektrolit çözeltiye girdiği elektroda *katot* denir. Benzer deyişle bu elektrot pozitif yükün çözülden ayrıldığı elektrottur. Bu nedenle tipik katot reaksiyonları şöyle gösterilebilir:

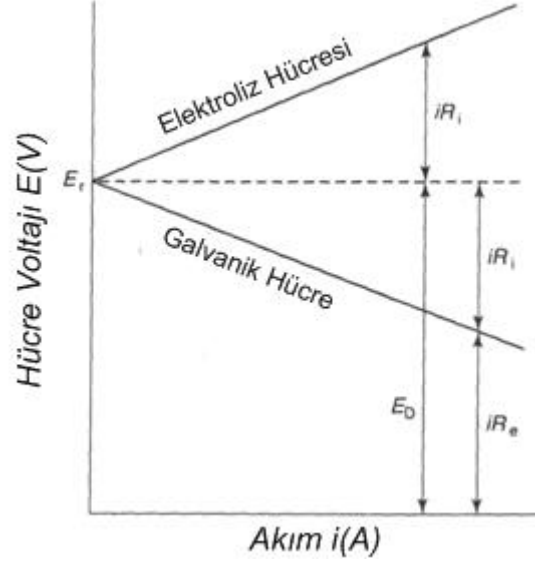


Bu durumlarda  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{O}_2$  veya  $\text{Cu}^{+2}$  gibi reaktantlar indirgenir. Aynı şekilde anotta negatif yükler elektrolit çözülden ayrılır ve pozitif yükler çözüliye girer. Bu nedenle tipik anot reaksiyonları şöyle gösterilebilir.



Bu durumlarda da reaktant yükseltgenir. Eğer galvanik hücre Şekil 2.3’de gösterildiği gibi düzenlenirse ve hem akım hem de potansiyel anlık olarak izlenirse akımın artmasıyla elektrotlar arasındaki dış potansiyelin Şekil 2.4’de gösterildiği gibi azaldığı görülecektir [17].

Aslında toplam hücre voltajı iç ( $R_i$ ) ve dış ( $R_e$ ) dirençler arasında paylaşılır ve galvanik hücre elektrotları arasında ölçülen dış potansiyel,



**Şekil 2.4.**  $i$  akımı yüküne karşı  $E$  hücre voltajı değişimi [17]

$$E = E_r - i \cdot R_i \quad (2.9)$$

şeklinde ifade edilir. Burada  $E$  hücrenin ölçülen voltajı,  $E_r$  ise daha önce belirtildiği gibi açık devre voltajı olarak tanımlanır.

Bu hücreden elde edilecek güç;

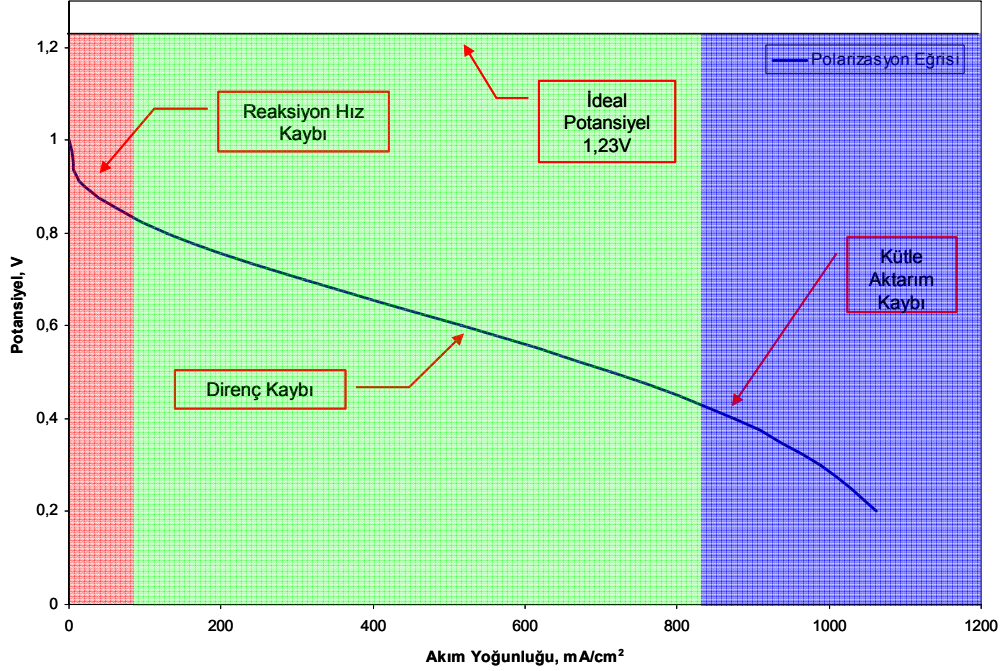
$$P = i \cdot E = i \cdot (E_r - i \cdot R_i) \quad (2.10)$$

şeklinde ifade edilir ve bu değer  $i = E_r / 2R_i$  ve  $E = E_r / 2$  için  $R_i$ 'nin akımdan bağımsız olduğu her iki elektrottaki elektron aktarım hızının bütün voltajlarda hızlı olduğu durumda geçerlidir ve maksimumdur.

Yakıt hücreleri için daha normal bir durum Şekil 2.5'de gösterilmiştir. Bu arada akım voltajla üstel olarak düşmekte ve bunu lineer bir azalma takip etmektedir. Başlangıçtaki düşüş açık devre voltajına çok yakın voltajlardaki zayıf elektrot kinetiklerinden kaynaklanmaktadır. Şekil 2.5'den de görülebileceği gibi elektron aktarım hızı açık devre voltajından uzaklaştıkça artmakta ve sonunda



sınırlayıcı faktörde durmaktadır. Çok yüksek akım yoğunluklarında özellikle gaz beslemeli elektrotlarda kimyasal maddelerin elektrot/elektrolit ara yüzeyine olan kütle aktarımının sınırlı olması nedeniyle hücre performansı aniden düşer [17].



Şekil 2.5. Yakıt hücrelerindeki hücre potansiyeline göre akımın tipik değişimi

## 2.4. İyonik İletkenlik

Daha önceden de belirtildiği gibi elektrik alanı varlığında iyonların maruz kaldığı kuvvet bunların hareketine neden olur.  $z_{\alpha}e_0$  yüklü iyonların olduğunu ve E kuvvetindeki elektrik alanla ivmelendiğini ancak  $v$  hızıyla artan  $F_R$  sürtünme kuvvetine maruz kaldığını düşünelim, bu durumdan Stokes bağıntısına göre  $r_{\alpha}$  yarıçapına sahip basit küresel iyonlar için  $F_R = 6\pi\eta r_{\alpha}v$  'dur. Burada  $\eta$  ortam viskozitesini ifade etmektedir. Kısa bir endüksiyon döneminden sonra hız  $v_{\max}$  sınır değerine ulaşır. Elektriksel ve sürtünme kuvvetleri arasındaki kesin dengeye göre,

$$z_{\alpha}e_0E = 6\pi\eta r_{\alpha}v_{\max} \quad (2.11)$$

ve terminal hızda

$$v_{\max} = \frac{z_{\alpha} e_0 E}{6\pi\eta r_{\alpha}} \equiv u_{\alpha} E \quad (2.12)$$

olur. Burada  $u_{\alpha}$ , iyon hareketliliğini göstermektedir. Verilen  $\eta$  ve  $E$  değeri için her tipteki iyonun aktarım hızı yüke ve çözülmüş iyonun yarıçapına bağlıdır ve göç ettiği iyon ise yükünün işaretine bağlıdır [17].

Hem anyon hem de katyon içeren elektrolit çözelti için katyonların terminal hızı  $v_{\max}^{+}$  ve birim hacim  $N^{+}$ 'daki yüklü iyon sayısı  $z^{+}e_0$  olduğunda  $A N^{+} v_{\max}^{+}$  birim zamanda  $A$  yüzeyinden akış doğrultusunda geçen pozitif iyon miktarını ifade etmektedir.  $A N^{-} v_{\max}^{-}$  benzer şekilde ifade edilmekte ve birim zamanda bu yüzeyden taşınan yük miktarı veya  $A$  alanından geçen akım,

$$\begin{aligned} I &= I^{+} + I^{-} = A e_0 (N^{+} z^{+} v_{\max}^{+} + N^{-} z^{-} v_{\max}^{-}) \\ &= A e_0 (N^{+} z^{+} u^{+} + N^{-} z^{-} u^{-}) \times |E| \end{aligned} \quad (2.13)$$

şeklinde ifade edilir. Burada  $u$  daha önceden de belirtildiği gibi hareketsizlik olarak tanımlanmıştır. Eğer elektrolitin maruz kaldığı potansiyel farkı  $\Delta V$  ise elektrotlar arasındaki mesafe  $l$  ise elektrik alan şiddeti  $|E| = \Delta V/l$  ile ifade edilmektedir.

$I = G \Delta V$  olduğundan burada  $G$  iletkenliktir.  $G$  şu şekilde ifade edilir:

$$G = \left(\frac{A}{l}\right) e_0 (N^{+} z^{+} u^{+} + N^{-} z^{-} u^{-}) \quad (2.14)$$

Eğer bu ifade geometrik faktöre  $\left(\frac{A}{l}\right)$  bölünürse buradan iletkenlik ifadesi türetilmiş olur.

$$\kappa = e_0 (N^{+} z^{+} u^{+} + N^{-} z^{-} u^{-}) \quad (2.15)$$

Burada uygulanan elektrik alanının, iyonların hızlarının denge dağılımlarını bozmayacak kadar küçük olduğu varsayımının yapıldığı unutulmamalıdır. Burada aynı zamanda rahatlama yaklaşımının da yapıldığı unutulmamalıdır ve rahatlama zamanı  $\tau$ , iyon derişiminden ve hızdan bağımsızdır. Bu varsayımlar yüksek iyon derişimlerinde geçerliliğini yitirir. Bunun birinci nedeni, iyon-iyon etkileşimlerinin hem  $\tau$ 'u hem de  $F_a$ 'i etkilediğidir. Ancak çok seyreltik çözeltilerde iyon saçılımı çözücü molekülleri tarafından bastırılacaktır ve bu sınırlayıcı bölgede (2.15) eşitliğindeki tanımlama için yeterli olacaktır.

İletkenlik bu iş için özel tasarlanmış hücrelerde yüksek hassasiyetlerde ölçülebilir. Uygulamada bu hücreler iletkenliği doğru bir şekilde bilinen bir standartla kalibre edilir ve daha sonra bilinmeyen numunelerle çalışılır. İletkenlikler, anot ve katotta elektrolizden kaynaklanacak bir karışıklığa da sebep olmamak için genellikle 1 kHz alternatif akımda ölçülür [17].

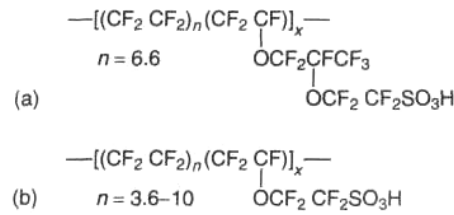
#### 2.4.1. Çözeltilerin iletkenliği

Denklem(2.15)'den de görüleceği üzere çözeltilerin iletkenliği hem iyon derişimine hem de hareketliliğine bağlıdır. Örneğin 1 M NaCl'ün 18 °C'de sudaki iletkenliği  $0,0744 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  olmuştur. Zayıf bir elektrolit olan asetik asidin iletkenliği ise sadece  $0,0013 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 'dir.

#### 2.4.2. İyonomerik polimerlerin iletkenliği

Sulu çözeltiler çok dikkatli incelenmekteyken son yıllarda katı polimer elektrolitlerde de gelişmeler gözlenmektedir. Bunlar çok büyük uygulanabilirlik, ince üretime izin verme, daha önceki uygulamalara göre daha yüksek iletkenlikler gibi avantajlarıyla klor-alkali hücrelerinde ve yakıt hücrelerinde uygulama alanları bulmuşlardır. Katı polimer elektrolitlerdeki en önemli sınıf polimerik perflorosülfonik asit türevleridir. Bunlar genellikle Nafion ticari ismiyle bilinirler ve hem ayırıcılarda hem de elektrolitlerde tek yüklü katyon iletkenler olarak ilk sırada yer almaktadırlar. Polivinil alkoller de kapsayan diğer polimerik katyonik iletkenler agresif (yıkıcı) kimyasallara karşı çok daha az dirençlidirler. Anyonik iletken polimerler çok az da olsa sensörlerin içinde de yer almaktadır.

Perflorosülfonik asit sistemlerindeki polimer zincirinin basit kimyasal şekli, bazı fonksiyonel grupların eklenebilmesi nedeniyle üreticiye göre değişir. Ancak Şekil 2.6’de gösterildiği gibi perfloro – CF<sub>2</sub> – CF<sub>2</sub> – omurgasına bağlı yan zincirler – SO<sub>3</sub><sup>-</sup> gruplarıyla son bulurlar. Bu malzemelerdeki yük aktarımı genellikle Na<sup>+</sup> veya H<sup>+</sup> iyonlarının bir sülfonik asit grubundan diğerine atlamasıyla olur. Bu iyonlar normalde çözünük ve membranlarda iyi bir şekilde ıslanmış durumdadır.



Şekil 2.6. (a) Nafion (b) Dow perfloranmış membranların moleküler yapıları

Bu katı polimer elektrolit (SPE) membranların en önemli avantajları çok yüksek iletkenlikleri ve ince gözeneksiz film olarak üretilebilmesine olanak sağlaması olarak sıralanabilir. Önemli bir parametre olduğu için birim alandaki iletkenlik,  $\kappa_A$ , değerlendirmede genellikle iletkenlik  $\sigma$ 'den daha fazla dikkate alınmaktadır. Aralarındaki ilişki şu şekilde verilebilir;

$$\kappa_A = \frac{\sigma}{d} \quad (2.16)$$

Burada  $d$  film kalınlığıdır ve  $\kappa_A$ 'nın birimi  $\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}$  veya  $\Omega^{-1}\text{m}^{-2}$ 'dir. Eğer akım yoğunluğu  $J \text{ A cm}^{-2}$  ise membran boyunca potansiyel düşüşü,

$$V = \frac{J}{\kappa_A} \quad (2.17)$$

olarak verilebilir [17].

### 3. ELEKTROTLARIN VE HÜCRELERİN TERMODİNAMIĞI

#### 3.1. Elektriklenmiş Ara Yüzlerin Termodinamiği

Bakır gibi bir metal bu metalin iyonlarını içeren sulu bakır sülfat gibi bir çözeltiliye temas ettirildiğinde, aşağıdaki şekilde bir yapı oluşturmak üzere dengeye gelir:



Burada m metali ifade etmektedir. Yukarıda belirtildiği gibi ara yüz boyunca bakırın içindekiyle elektrolitin içindeki Galvani potansiyeli arasında bir potansiyel farkı meydana gelecektir. Bu potansiyel farkının etkileri ara yüzü, maddelerin iyonu başına  $z_i e_0$  veya molü başına  $z_i F$  yükünün elektrokimyasal potansiyeli olarak tanımlayan normal termodinamik eşitliklerle birlikte ele alınmalıdır. Eğer bir mol yüksüz iyon uzaktaki bir yerden potansiyelin  $\phi$  olduğu çözeltilinin içine alınırsa yapılan iş  $zF\phi$  olacaktır. Bu iş terimi, yükün ve  $\phi$ 'nin işaretine göre mol başına serbest enerjiye eklenecek veya bundan çıkartılacaktır. i bileşenin denge koşulunda potansiyelleri  $\phi$  (I) ve  $\phi$  (II) diye iki faza ayrılmalıdır [18].

$$\mu_i(\text{I}) + z_i F \phi(\text{I}) = \mu_i(\text{II}) + z_i F \phi(\text{II}) \quad (3.2)$$

Burada  $\phi$  (I) ve  $\phi$  (II), (I) ve (II) fazlarının içerisindeki iç veya Galvani potansiyelleridir.  $\mu_i + z_i F \phi$  elektrokimyasal potansiyel  $\tilde{\mu}_i$ 'e karşılık gelmektedir.

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi = \mu_i^0 + RT \ln a_i + z_i F \phi \quad (3.3)$$

Bakır sistemi için elektrokimyasal denge koşulunda bunu yazacak olursak,

$$\tilde{\mu}_{\text{Cu}}(\text{M}) = \tilde{\mu}_{\text{Cu}^{2+}}(\text{S}) + 2\tilde{\mu}_{\text{e}^-}(\text{M}) \quad (3.4)$$

burada m metali, S ise çözeltiyi ifade etmektedir. Metaldeki bakır atomlarının nötral olduğunu varsayarsak  $\tilde{\mu}_{Cu^o} = \mu_{Cu^o}$  olarak alabiliriz. Böylece,

$$\begin{aligned} \mu_{Cu^o}^o(M) + RT \ln(a_{Cu}(M)) &= \mu_{Cu^{2+}}^o(S) + RT \ln(a_{Cu^{2+}}) + 2F\phi_S + \mu_{e^-}^o(M) \\ &+ 2RT \ln(a_{e^-}) - 2F\phi_M \end{aligned} \quad (3.5)$$

metaldeki bakır atomları ve elektronlarının derişimi sabit alınırsa her iki aktivite terimi de ihmal edilebilir ve eşitlik yeniden düzenirse,

$$\begin{aligned} \Delta\phi &\equiv \phi_M - \phi_S = \\ \frac{\mu_{Cu^{2+}}^o(S) + \mu_{e^-}^o(M) - \mu_{Cu^o}^o(M)}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln(a_{Cu^{2+}}) &\equiv \Delta\phi_o + \frac{RT}{2F} \ln(a_{Cu^{2+}}) \end{aligned} \quad (3.6)$$

elde edilir. Burada  $\Delta\phi_o$ ,  $a_{Cu^{2+}(aq)} = 1$  olduğu elektrot ve çözelti arasındaki dengede Galvani potansiyel farkı olarak adlandırılır ve *Standart Galvani Potansiyel* olarak nitelendirilir. Galvani potansiyel farkı 298 K'de genelde  $(RT/zF) \ln 10 = 0,059/zV$  olarak metal iyonunun aktivitelerindeki değişimin katı şiddetinde yer değiştirir. Burada z çözeltideki metal iyonunun boş elektronudur [18].

### 3.2. Redox Elektrotları İçin Nerst Eşitliği

Çözeltideki iyonlarıyla metalinin temasta olduğu duruma ek olarak iki faz arasında da Galvani potansiyel farkının olduğu durumlar olabilir. Bir durumda platin gibi, inert bir elektrot, elektrottan elektron kaybedildiği veya kazanıldığı indirgeme veya yükseltgemenin olduğu S maddesini içeren bir elektrolit çözeltiyeye daldırılınsın. En basit haliyle,



örneğin,



Burada fiziksel süreç elektrolizle elektrot arasından elektron(iyon değil) değişimi oluyor diye tanımlanabilir; bu noktada elektronun çözültide serbest olduğunu düşünelim. Redoks reaksiyonunun (3.7) denge özellikleri, temelde, yukarıdaki şekliyle düşünülebilir. Dengede, önce bir çift katman oluşur ve Galvani potansiyel farkı teşkil eder;

$$\tilde{\mu}_{S_{OX}} + \eta \tilde{\mu}_{e^-}^M = \mu_{S_{red}} \quad (3.9)$$

Eğer elektronötrallik varsayılıyorsa “ox” deki pozitif yük “red”den  $|ne^-|$  kadar fazla olmalıdır. Buna göre;

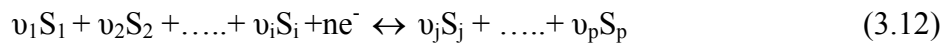
$$\mu_{S_{OX}}^o + RT \ln(a_{S_{OX}}) + nF \phi_S + n \mu_{e^-}^o - nF \phi_M = \mu_{S_{red}}^o + RT \ln(a_{S_{red}}) \quad (3.10)$$

buradan;

$$\Delta \phi \equiv \phi_M - \phi_S = \frac{\mu_{S_{OX}}^o + n \mu_{e^-}^o - \mu_{S_{red}}^o}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{a_{S_{OX}}}{a_{S_{red}}}\right) \equiv \Delta \phi^o + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{a_{S_{OX}}}{a_{S_{red}}}\right) \quad (3.11)$$

Bu eşitlikle standart Galvani potansiyel farkı,  $S_{ox}$  ve  $S_{red}$ 'in aktiviteleri cinsinden ifade edilmiştir. Eşitlik (3.11) çözültideki redoks çifti için uygun biçimdedir [18].

Bu eşitliği daha kapsamlı ifade etmek istersek şöyle bir reaksiyonun varlığını düşünelim;



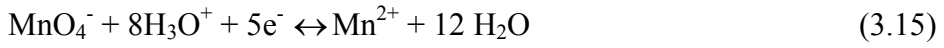
buna göre;



buradan da;

$$\Delta\phi = \Delta\phi^o + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{\prod_{ox} a_{ox}^{\nu_{ox}}}{\prod_{red} a_{red}^{\nu_{red}}}\right) \quad (3.14)$$

Bu ifadeyi somutlaştırmak için söyle bir reaksiyonu ele alalım.



Bu reaksiyon için;

$$\Delta\phi = \Delta\phi^o + \frac{RT}{5F} \ln\left(\frac{a_{\text{MnO}_4^-} a_{\text{H}_3\text{O}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}}\right) \quad (3.16)$$

burada suyun aktivitesi 1'dir [18].

### 3.3. Gaz Elektrotlar İçin Nerst Eşitliği

Yukarıda verilen Nerst eşitliği çözeltildeki maddelerin aktivitelerindeki redoks elektrotlarının denge potansiyeline bağlı olması elektrot-elektrolit arayüzündeki elektron değişim reaksiyonlarında yer alan gaz fazındaki yüksüz maddeler için de geçerlidir. Klorun indirgenmesindeki spesifik denge prosesini ele alırsak;



elektrodun içiyle elektrolitin içi arasındaki Galvani potansiyel farkı için Nerst eşitliği şöyle yazılabilir.



$$\Delta\phi = \Delta\phi^o + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{a_{Cl_2(aq)}}{a_{Cl^-}^2}\right) \quad (3.18)$$

$a_{Cl_2(aq)}$  klor gazının suda çözülmüş halinin aktivitesini ifade etmektedir. Eğer  $Cl_2$  çözeltisi  $P_{Cl_2}$  basınçta gaz fazındaki klorla dengede ise;

$$\mu_{Cl_2(gaz)} = \mu_{Cl_2(aq)} \quad (3.19)$$

olur. Buradan;

$$\mu_{Cl_2(gaz)} = \mu^o_{Cl_2(gaz)} + RT \ln\left(\frac{P_{Cl_2}}{P^o}\right) \quad (3.20)$$

ve  $\mu_{Cl_2(aq)} = \mu^o_{Cl_2(aq)} + RT \ln(a_{Cl_2(aq)})$  dir, burada  $P^o$  standart basınç 1 atm (101325 Pa)'dır. Buna göre;

$$a_{Cl_2(aq)} = \left(\frac{P_{Cl_2}}{P^o}\right) \exp\left(\frac{\mu^o_{Cl_2(gaz)} - \mu^o_{Cl_2(aq)}}{RT}\right) \quad (3.21)$$

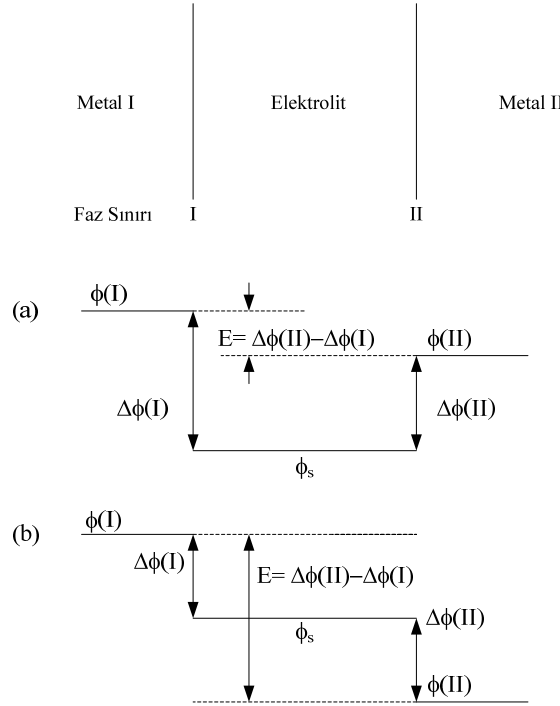
ve

$$\Delta\phi = \Delta\phi^{o'} + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{P_{Cl_2}}{P^o a_{Cl^-}^2}\right) \quad (3.22)$$

yazabiliriz.  $\Delta\phi^{o'}$ , standart koşullarda  $P_{Cl_2} = P^o$  ve  $a_{Cl^-} = 1$  durumundaki Galvani potansiyel farkıdır [18].

### 3.4. Elektrot Potansiyellerinin ve Hücre Voltajlarının Ölçümü

Yukarıda verilen sonuçlar metal elektrotla elektrolit çözelti arasındaki Galvani potansiyel farkı olarak verilmiş olsa da elektrot ve elektrolit arasındaki Galvani potansiyelini doğrudan ölçmek mümkün değildir çünkü ölçüm sırasında voltmetre veya benzer bir cihaz bilinmeyen yüzey potansiyellerini de bünyesinde barındıracaktır. Özellikle ölçüm grubunun çözelti fazıyla herhangi bir teması metal ile elektrolitin herhangi bir yerinde ikinci bir faz sınırı oluşturacak, bu sınır elektrokimyasal bir denge oluşturacak ve bununla ikinci denge Galvani potansiyel farkı oluşacaktır. Bu, cihazla ölçülen toplam potansiyel farkı olarak ölçülecektir. Başka deyişle, akım sıfırken galvanik hücrenin ölçülen elektromotor kuvveti(EMF) veya gerçek voltaj farkı iki ara yüzeydeki iki Galvanik potansiyel farkı arasındaki fark olacaktır. Şekil 1’de olabilecek iki olasılığı göstermektedir. Çözeltinin Galvani potansiyel  $\phi_s$ , metallerin Galvani potansiyelleri olan  $\phi(I)$  ve  $\phi(II)$  arasında yer almaktadır. Şekil 3.1 oldukça şematik bir gösterimdir. Gerçekte çözeltideki faz sınırına yakın potansiyel başlangıçta lineer elektrot yüzeyinden uzaklaştıkça eksponensiyel olarak değişir. Bir diğer nokta iki elektrot arasındaki bölgede  $\phi_s$ 'i sabit almamız sadece iki elektrodun da aynı çözeltiliye daldırılması ve akım geçmesi durumunda geçerli olacaktır [18].



**Şekil 3.1.** İki elektrottaki Galvani denge potansiyelleri farkı olarak galvanik hücrenin elektromotor kuvveti (a)  $\Delta\phi(I) > 0; \Delta\phi(II) > 0$  (b)  $\Delta\phi(I) > 0; \Delta\phi(II) < 0$  [18]

Şekil 3.1'den de görülebileceği gibi iki metal arasındaki EMF veya voltajı,  $E$  aşağıdaki eşitlikte verilmektedir;

$$E = \Delta\phi(II) - \Delta\phi(I) = \phi(II) - \phi(I) \quad (3.23)$$

Bu eşitlikten de anlaşılacağı gibi şeklin sağındaki elektrodun potansiyelinden solundaki elektrodun potansiyelinin çıkarılmasıyla elde edilecek Galvani potansiyeli her zaman EMF'e eşittir. Herhangi bir elektrodun Galvani potansiyeli farkı biliniyorsa prensip olarak diğer tüm elektrotların potansiyel farkının da bilinmesi muhtemeldir. Pratikte hiçbir tek elektrodun Galvani potansiyeli bilinmediği için, uygulanacak yöntem herhangi bir referans elektrodu seçmek ve onun Galvani potansiyel farkı değerini kullanmaktadır. Gerçekte yapılan seçim hidrojen elektrodudur. Burada hidrojen gazı birim  $H_3O^+$  çözeltilisine daldırılmış platinlenmiş platin üzerine 1 atmosfer basınçta kabarcıklar halinde verilmektedir. Kısa bir süre sonra bu elektrotun Galvani potansiyel farkı sabitlenecektir ve diğer

elektrottaki koşullar değiştiğinde tüm hücrenin ölçülen EMF'sindeki değişimler aslında o elektrolitteki Galvani potansiyel farkındaki değişimleri yansıtacaktır [18].

Anlamli sonuçlar elde etmek için hücrelerde bir referans elektrot olmasına gerek yoktur. Örneğin aynı iki metalden yapılmış iki elektrot aynı metal iyonunun  $M^{z+}$  bulunduğu farklı iyonik aktivitesi iki çözültide difüzyona izin veren frit camla birbirinden ayrılmış bir derişim hücresinde bulunursa bu hücrenin EMF'si

$$E = \Delta\phi(II) - \Delta\phi(I) = \frac{RT}{zF} \left( \frac{a_{M^{z+}}(II)}{a_{M^{z+}}(I)} \right) \quad (3.24)$$

olarak verilir [18].

### 3.5. Hücre Reaksiyonlarının İdeal ve Etkin Verimleri ve Carnot Döngüleriyle Karşılaştırılması

#### 3.5.1. Bir kimyasal reaksiyondan elde edilebilecek maksimum iş

Yakıt hücrelerindeki reaksiyon bir kimyasal sürece karşılık gelmektedir ve anot ve katottaki elektrokimyasal reaksiyonlar olarak ikiye ayrılır. Hidrojen/Oksijen hücresindeki kimyasal süreç sonucunda şu oluşur:



bunu iki ayrı elektrokimyasal reaksiyona bölersek;



Reaksiyonun tamamının dengelenmesi için her iki reaksiyonda da aynı sayıda n elektronun değişmesi gereklidir. Buna göre bir yük için yapılacak elektrik için nFE ile formüle edilebilir. Burada E, boşalma sırasındaki hücre

potansiyelidir. Çok yavaş basamaklarda  $i \rightarrow 0$ 'a giderken bir an için gerçek bir elektrokimyasal dengenin oluştuğunu varsayalım. O zaman elde edilecek maksimum iş  $nFE^0$  olacaktır ve burada  $E^0$  termodinamik hücre voltajıdır. Bir mol reaktantın dönüşümünden elde edilebilecek maksimum iş molar serbest enerji  $\Delta G$  kadardır. Elektrik işi pozitif, sistemin çevreye karşı bir iş yapması negatif olarak ifade edilir. Buna göre,

$$\Delta G = - nFE^0 \quad (3.28)$$

Eğer hücre reaksiyonunun reaktantları ve ürünleri standart hallerindeyse, yani  $25^\circ\text{C}$  ve 1 atm basınç altında gaz halindeyse, serbest enerji değişimi (sabit basınç  $P$ , sabit sıcaklık  $T$ ,  $\Delta G_{P,T} = G_f = G_i$ ,  $f=\text{son}$ ,  $i=\text{başlangıç}$ )  $\Delta G^0$  ile ifade edilir.

$$\Delta G^0 = - nFE^{00} \quad (3.29)$$

burada  $E^{00}$  standart koşullar altındaki hücre voltajıdır. Eğer hücre elektrik üretecek şekilde çalışıyorsa yani  $E < E^0$  ise;

$$\Delta G + nFE < 0 \quad (3.30)$$

Eğer akım ters yönde akıyorsa yani elektroliz oluyorsa;

$$\Delta G + nFE > 0 \quad (3.31)$$

olur.

Genel olarak ifade edersek  $\Delta G$  eğilimin bir ölçüsüdür ve kimyasal işlemin yönünü gösterir. Kullanılabilir enerjiden maksimum elde edilebilirlik izlenen reaksiyon yolundan bağımsızdır [19].

### 3.5.2. Yakıt hücresi reaksiyonları ve termodinamik verimleri

Termodinamik verimleri tartışmak için iki farklı termodinamik fonksiyonu vermemiz gerekir. Bunlar reaksiyon entalpisi;  $\Delta H_r = H_f - H_i$  ve reaksiyon entropisi;  $\Delta S_r = S_f - S_i$ , Gibbs- Helmholtz ilişkisi kullanılarak bu fonksiyonlar reaksiyonun serbest enerjisiyle ilişkilendirilebilir;

$$\Delta G_r (P,T \text{ sabit}) = \Delta H_r + T \frac{\Delta H_r + T}{\left\{ \partial / \partial T (\Delta G_r) \right\}} \quad (3.32)$$

$$= \Delta H_r + T \Delta S_r \quad (3.33)$$

Reaksiyon entalpisi kimyasal reaksiyonun verebileceği ısı, reaksiyon entropisi ise reaksiyon sırasında sistemin düzenindeki değişimin bir ölçüsüdür.  $\Delta H_r$  eksi işarete sahiptir çünkü ısı dışarı verilmektedir. Bu nedenle  $\Delta S_r < 0$  için  $\Delta G < \Delta H$ 'dir. Örnek olarak  $H_2/O_2$  yakıt hücresini verebiliriz. Elektrokimyasal enerji dönüşümü durumunda kimyasal enerjinin bir kısmı ısıya dönüşür ve bu ısı elektrokimyasal hücrenin içindeki dirençlerdeki potansiyel düşüşüyle oluşan ısıya ek bir ısıdır.

Enerji dönüşümünün termodinamik veya ideal verimi daima kimyasal prosesin reaksiyonun entalpisi ile alakalıdır.

$$\zeta_{th} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \quad (3.34)$$

$\Delta S < 0$  olursa verim azalır,  $\Delta S > 0$  olursa termodinamik verim % 100'ün üstüne çıkar. Bu durumda çevreden gelen ısı kullanılabilir işe dönüşür.

Eğer termal hücre voltajı  $E_H^o = - \Delta H/nF$  şeklinde tanımlanırsa ideal verim;

$$\zeta_{th} = \frac{E^o}{E_H^o} \quad (3.35)$$

şeklinde ifade edilir. Örneğin bir yakıt hücresi reaksiyonu  $H_2 + 1/2O_2 = H_2O$  olsun bu durumda standart koşullarda  $E^{o0}=1,23$  V ve  $E_H^o=1,48$  V olur ve  $\zeta = 0,83$  olarak bulunur [19].

### 3.5.3. Yük altındaki verimler-kimyasal enerjinin ısı ve elektrik enerjisine dönüşümü

Yük altındaki hücrenin verimi düşer. Elektrolitteki iç direnç  $i R_E$  kadar bir voltaj düşüşüne neden olur burada  $R_E$  elektrolit direncidir. Bunun yanında her iki elektrotta da yavaş yük aktarım ve difüzyona bağlı olarak voltaj kayıpları da olmaktadır. Yük verimi  $i$  akımındaki  $E(i)$  geçen hücre voltajına bağlı olarak,

$$\zeta_{th} = \frac{E(i)}{E_H^o} = \frac{1}{E_H^o \{E^o - iR_E - \sum |\eta(i)|\}} \quad (3.36)$$

şeklinde ifade edilir. Hidrojen/Oksijen yakıt hücresi için 0,8 V hücre voltajındaki verim bunun  $E_H^o = 1,48$  V'a bölünmesinden elde edilen % 54 değeridir. Birim zamandaki ısı üretimi için net denge şu şekilde yazılabilir:

$$W = i|T\Delta S|/nF + i \sum |\eta(i)| + i^2 R_E = i(E_H^o - E^o) + i \sum |\eta(i)| + i^2 R_E \quad (3.37)$$

W'nin birimi Watt'dır ve değeri daima pozitifdir. Bunun miktarı Mühendislik dizaynında çok önemlidir.

Etkin verimde ise,  $\zeta_{eff}$ , aktif kütle kayıpları yani yakıt hücresi çalışması sırasındaki hidrojen kayıpları dikkate alınır. Eğer yakıtın sadece % 95'i kullanılıyorsa  $\zeta_{eff} = 0,54*0,95 = \% 51,3$  olur. Bunun yanında etkin verime yakıtı pompalamak için gerekli enerji, ısıtma ve soğutma, gazların sıkıştırılması ve yardımcı ünitelerde kullanılan enerji de ilave edilmelidir [19].

#### 4. ELEKTROKİMYASAL REAKSİYONLARIN KİNETİĞİ

Şimdiye kadar ki bölümlerde çözelti ve elektrot/elektrolit ara yüzünde denge yapılarını anlamaya yönelik bilgiler verildi. Bu bölümde ise denge halinden uzaklaşarak hücreden elektrik akımının geçmesine izin verildiğindeki durumlar ele alınacaktır. Akımın geçmesi elektrolit boyunca sadece elektrolitin iç direncinden kaynaklanan bir potansiyel düşüşüne neden olmayacak aynı zamanda her elektrot karakteristik bir akım-voltaj karakteristiği sergileyip tüm hücre voltajı genel hatlarıyla bu etkileri yansıtacaktır [20].

Ara yüzden akım geçmesi halinde Galvani potansiyeli farkı daha önce belirtilmiş Nernst eşitliğinden beklenenden farklı olacaktır. Bu farkın şiddetine potansiyel kaybı denir ve

$$\eta = \Delta\phi - \Delta\phi_r = E - E_r \quad (4.1)$$

şeklinde ifade edilir. Buradaki  $r$  akım geçmediği durumdaki hale karşılık gelmektedir.

Düşük akımlarda elektrot potansiyelinin akımla değişim hızı iyonik iletken çözeltiyle elektronik iletken elektrot arasındaki faz sınırından ve elektron aktarımının sınırlayıcı hızıyla ilgilidir ve *elektron aktarım potansiyel kaybı* olarak adlandırılır. Verilen potansiyel kaybı için elektron aktarım hızı reaksiyonda paylaşılan maddelerin doğasına ve elektrolitle elektrotun bizzat özelliklerine bağlı olarak bulunmuştur.

Yüksek akım yoğunluklarında birincil elektron aktarım hızı daha fazla sınırlayıcı değildir; bunun yerine reaktantların çözülden elektrot yüzeyine doğru veya ürünlerin aksi yöndeki aktarımları yani difüzyon potansiyel kaybı veya elektron aktarım basamağında hızı sabit tutmak için çiftlenmiş kimyasal reaksiyonların yetersizliği yani reaksiyon potansiyel kaybı etkin olmaya başlar. Bu son durum reaksiyonda paylaşılan maddelerin adsorpsiyonun veya desorpsiyonun veya elektron aktarım basamağından önceki veya sonraki kimyasal reaksiyonların paylaşımını kapsamaktadır [20].



## 5. MEB HAZIRLAMANIN TEMELLERİ

### 5.1. PEMYH Elektrotlarının Üretiminin Temelleri

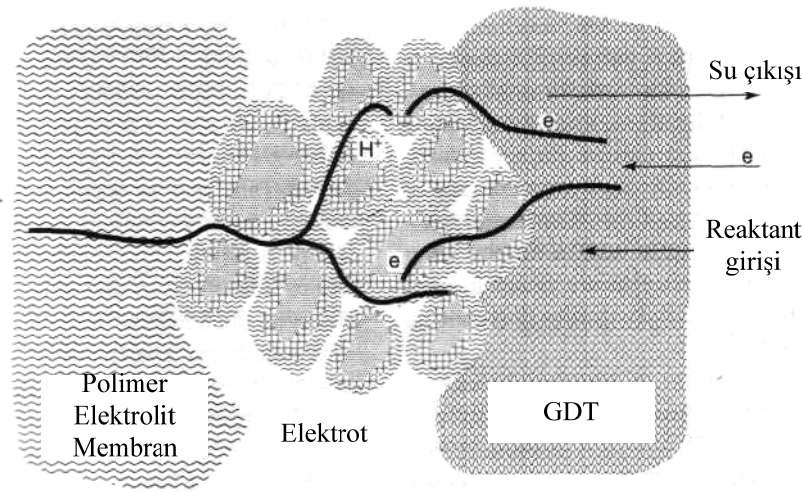
Bu bölümde ideal bir elektrot yapısının gerekleri ve fonksiyonları tartışılacak daha sonra da bir MEB yapabilmek için gerekli malzemelerin ve uygun yöntemlerin genel bir değerlendirmesi yapılacaktır. PEMYH'nin elektrotlarında yerini henüz daha ucuz bir metalin alamadığı Pt kullanılmakta ve yapılan çalışmaların birçoğunda Pt yüklemelerin miktarları azaltılmaya çalışılmaktadır. Bu nedenle tipik bir elektrot yapısında katalizör kullanımıyla ilgili detaylı bilgiler de verilecektir [21].

Katalizör bulunan mürekkep ve bulamaçlar tipik olarak formüle edilmiş ve gaz difüzyon tabakasına (GDT) veya doğrudan membranın üzerine uygulanmıştır. Bunun GDT üzerine uygulanması katalizör kaplı altlık (KKA) denilen iki katmanlı bir yapı oluşturur. Membranın her iki tarafına sürülmesi de katalizör kaplı membran (KKM) denilen üç katmanlı bir yapı oluşturur. İki KKA bir membranla veya bir KKM iki GDT ile bir araya gelerek beş katmanlı bir MEB oluşturur [21].

### 5.2. İdeal Elektrotun Gerekleri

İyi bir elektrot yapısı birim elektro katalizör kütleinde en fazla aktif yüzeyin olduğu ve birim elektrot alanında reaktant gazların katalizöre ulaşmasındaki engellerin en aza indirildiği ve gerçek çalışma koşullarında zamanla performansın değişmediği elektrot olarak tanımlanabilir. Değişmeyen performans, yani sabit akım yükündeki voltaj şüphesiz mekanik güvenilirliğe ve elektrotun boyutsal kararlılığına bağlıdır. İdeal bir elektrotun yüksek performans sergileyebilmesi için gerekli kavramsal özellikleri tanımlanabilir ancak bu performansı vermek için her bir bileşenin gerek duyduğu spesifik özellikleri öngörmek zordur. Elektrot yapısındaki katalizör desteğe gömülemeyebilir ancak katalizör parçacıkları proton aktarımına olanak verecek, O<sub>2</sub> geçişine düşük bir

engel teşkil edecek, proton aktarımına karşı az direnç gösterecek ve suyun difüzyonunu az engelleyecek bir iyonik yola sahip olmalıdır. Katalizör parçacıkları elektronik olarak bir dış devreye bağlanmalı, elektrot yapısı hidrofobik gaz geçişlerini düzenlemeli ve reaktantları katalizör parçacıklarına dağıtmalıdır. GDT mekanik bir destek ile elektriksel teması sağlamalı, reaktant gazları en uygun biçimde dağıtmalı ve gözenek yapıları sıvı veya buhar fazındaki suyu uzaklaştırmak için uygun olmalıdır. Şekil 5.1 idealleştirilmiş elektrot yapısını göstermektedir [21].



Şekil 5.1. PEMYH'daki idealleştirilmiş elektrot yapısı [21]

İyi bir PEM'den beklenen özellikler:

- yüksek proton iletimi,
- hareketsiz anyonlar,
- membranın suda çözünmemesi,
- suyun membranda çözünmesi,
- H<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub> geçirmemesi veya az geçirmesi,
- hızlı su aktarımı,
- tersinir hidrasyon,
- boyutsal kararlılık,
- çalışma sırasında kimyasal ve elektrokimyasal kararlılık,
- ısıl kararlılık,

- safsızlıklara karşı toleranstır.

Düşük protonik direnç hedef niteliği için yüksek iyon değişim kapasitesine ve ince bir membrana gereksinim vardır ancak bu nitelikler yüksek fiziksel kararlılık ve düşük geçirgenlik gibi iki zıt isteğin dengelenmesini zorunlu kılar.

Bilinmelidir ki, en uygun performansı gösterecek bir MEB beş tabakadaki her bir bileşenle uyumlu etkileşimlere izin verecek malzemelerle oluşturulmalıdır. Malzemelerin sahip olduğu bireysel özellikler yardımıyla birbirine zıt istekler arasında genellikle bir uzlaşma sağlanmaktadır. Örneğin, yakıt hücresi ortamı için oldukça iletken amorf bir iyonomer kararlı halde olmayabilirken, geniş yüzey alanı sağlayan küçük Pt parçacıkları külçeleşme ve zamanla büyüme eğilimi gösterir [21].

### 5.3. Karbon Siyahları

Yakıt hücresi katalizörlerinde karbon siyahı özellikle Pt kristallerine bir destek oluşturmak üzere kullanılır. Katalizör desteği olarak karbon siyahı; elektrik iletkenliği, ısı iletkenliği, düşük ısı genleşmesi ve gazların ve suyun aktarımı için gözenekli/geçirgen geniş yüzey alanına sahip bir ortam sağlar. PEMYH ortamında geniş bir voltaj aralığına (0–1), nemli indirgeyici ve yükseltgeyici gazlara, dondurucudan orta yüksek sıcaklıklara (– 40 ile 90°C) maruz kalmaktadır.

Karbon desteği seçiminde fiziksel, kimyasal ve elektrokimyasal özellikleri dikkatle değerlendirilmelidir. Karbon, yakıt hücresi çalışma rejiminin ( $> 0,4$  V) pek çoğunda oksidasyon için termodinamik olarak kararlı değildir ancak PEMYH’deki orta sıcaklık ve voltajlarda kinetiği yavaşlatır.

Karbon siyahı morfolojisinin karakterizasyonunda elektron mikroskobu, X-ışını difraksiyonu, gaz fazı adsorpsiyonu (BET), t-çizimi yöntemi (mezopor alanı), sıvı faz adsorpsiyonu ve dibütil ftelat yöntemleri kullanılmaktadır. PEMYH elektrotlarında kullanılacak karbon siyahının seçimi, performansı özel gereksinimlerine ve yığından beklenen ömre göre yapılmalıdır [21].

### 5.4. Katalizörler

Günümüzde PEMYH elektrotlarında karbon siyahı destek üzerinde bulunan Pt katalizörler tercih edilmektedir. Bu tip katalizörlerin hazırlanmasında emdirme, koloidal adsorpsiyon ve iyon değişim yöntemleri kullanılmaktadır. Karbon destek üzerindeki parçacık boyutu dağılımı oldukça karışık yöntemlerle sürekli olarak hesaplanmaktadır. Bu teknikler arasında X-ışını Difraksiyonu(XRD), Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM), v.b. sıralayabiliriz. Parçacık boyutunun bu yöntemlerle hesaplanan ortalama değerleriyle siklik voltametreden (CV) elde edilen yüzey alanı değerlerinin uyumlu olduğu görülmüştür.

İleri hazırlama tekniklerinin kullanımı ile birlikte parçacık boyutunun 2,5 – 4 nm gibi düşük seviyelerde kaldığı ancak Pt/C arasında ağırlıkça % 50’i aşan miktarlara ulaşıldığı bilinmelidir. Ağırlıkça yüksek Pt/C oranlarına ulaşması

düşük iyonik ve kütle aktarım dirençlerine olanak sağlayan ve yüksek güç yoğunluklarına ulaşabilen oldukça ince ( $0,4 \text{ mg Pt/cm}^2$  için  $\sim 10\mu$ ) katalizör tabakalarının üretimine olanak sağlamaktadır. Literatürde PEMYH katotlarında kullanılan Pt/Ni, Pt/Co ve Pt/Cr gibi ikili katalizör alaşımlarıyla üçlü katalizör alaşımlarının aktivite kazançları gösterdiği bildirilmiş ancak henüz yaygın olarak PEMYH yığınlarında kullanılmaya başlanmamıştır.

PEMYH anotlarında Pt/Ru, CO'e karşı Pt'den daha iyi performans gösterdiğinden ve yakıt olarak reformat gazının kullanıldığı sistemlerde yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır.

Günümüzde büyük katalizör üreticileri tarafından değişik parçacık boyutlarına sahip Pt ve Pt/Ru katalizörler, 70 ile  $1600 \text{ m}^2/\text{g}$  BET alanlarına sahip desteklere tutulmakta ve ağırlıkça % 10 – 60 mertebesinde değişen oranlarda üretilmektedir [21].

## 5.5. Membranlar

Günümüzde en iyi karakterize edilmiş membranlar Dupont tarafından üretilmekte olan Nafion 117 ( $183 \mu\text{m}$ ), 115 ( $127 \mu\text{m}$ ), 1135 ( $89 \mu\text{m}$ ) ve 112 ( $51 \mu\text{m}$ )'dir. Diğer iyi karakterize edilmiş membranlar ise; Asahi Cam Şirketi tarafından geliştirilen Flemion, Asahi Kimya Endüstrisi tarafından geliştirilen Aciplex, DOW membranları, Ballard tarafından geliştirilen BAM 3G ve kompozit membranlar olarak da Gore Select'dir.

Bu ticari membranlar genellikle  $\text{H}^+$  formundadır ve MEB üretiminde kuru olarak (alındığı gibi) kullanılabilir. Ancak laboratuarlarda genellikle % 3'lik  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'de kaynatılır ve distile suyla kaynatılıp çalkalanır. Daha sonra sülfürik asit çözeltilisinde kaynatılır ve kurulandıktan sonra deiyonize suda saklanır.

Piyasada bulunan sınırlı sayıdaki membranda seçim yaparken basınç, sıcaklık ve çalışma ömrü gibi yakıt hücresi yığınının spesifik çalışma koşulları dikkate alınmalıdır [21].

## 5.6. Gaz Difüzyon Tabakaları

Gaz difüzyon tabakasının görevleri arasında gaz dağıtımını, su yönetimini, akım toplamayı, mekanik desteği ve ısı iletimini sayabiliriz. Bu tabakalar karbon kağıt veya karbon kumaş halinde karbon fiberlerden oluşmaktadır. Bunlar genellikle bağımsız bir yakıt hücresi çalışmasında ve su yönetimi sistemlerinde çalışmak üzere hidrofobik/hidrofilik özellik kazandırmak üzere işlenirler. GDT'nin gözenekliliği, kontrollü hidrofobik veya hidrofilik mikro gözenekli karbon tabakası GDT'nin bükülerek akış kanallarını tıkamasını önleyecek miktarda sıkı olması gereklidir. Bu durum genellikle geniş akış kanallarının ve yüksek sıkıştırma basınçlarının söz konusu olduğu durumlarda geçerlidir [21].

## 5.7. Elektrot Mürekkebinin Formülasyonu

Laboratuar ölçeğindeki bir MEB'in üretimi için açık literatürde bildirilen pek çok sulu veya organik kökenli mürekkep formülasyonları ve uygulama yöntemleri ile kimyasal ve elektrokimyasal teknikler denenmiştir. Patent literatüründe formülasyon ve uygulama için pek çok reçete mevcuttur.

Başlangıçta PEYH elektrotları FAYH için geliştirilen PTFE bağlı elektrotlardan üretilmiş, yüksek bağlama basınçları ve sıcaklıkları kullanılarak membrana nüfuz ettirilmiş ve yüksek Pt yüklemeleri kullanılmıştır. Çözünebilir membranların geliştirilmesi elektrotlara iyonomerin sürülebilmesine olanak vermiş ve belirgin miktarda katalizör kullanımı artışına ve FAYH'leri ile kıyaslandığında katalizör yüklemesinde katları mertebesinde azalmaya neden olmuştur. Elektrot yapısındaki PTFE, açık gözenekleri hidrofobikleştirmiş, suyun taşmasını engellemiş ve reaktantların gaz fazı difüzyonunu arttırmıştır. Bununla birlikte, PTFE kaplanmış gözenekler kurduğunda katalizörün kullanımı az olduğu için voltaj düşüşlerine neden olmuştur. İlk mürekkep formülasyonlarında iyonomer, glkol ve Pt/C karışımını kullanılmış ve çıkartma (decal) tekniği kullanılarak doğrudan membran üzerine uygulanmıştır. Bunun sonucunda çok az katalizör yüklemeli; düşük kütle aktarım ve elektrot iyonik direnci olan yüksek performanslı MEB'ler elde edilmiştir. Bu MEB'de ağırlıkça % 5'lik Nafion

çözeltisi, % 20 Pt/C kullanılmış ve Pt – C/ iyonomer oranı üç alınarak bu karışıma su ve gliserol ilave edilmiştir. Bu karışım boş bir PTFE altlığa sürülmüş, 135 °C’de pişirilmiş ve aynı anda membranın üzerine çıkartılarak katalizör kaplı membran elde edilmiştir. Elde edilen katalizör kaplı membranda 0,15 – 0,2 mg cm<sup>-2</sup> gibi düşük katalizör yüklemesi yapılmıştır [21].

Uchida ve ark. katalizör içeren mürekkep yapımın kullanılacak çözücü seçeneklerini araştırmışlardır. Bu amaçla dielektrik sabitleri ester için ( $\epsilon \sim 3 - 8$ ), eterler için ( $\epsilon \sim 3 - 8$ ), aseton ve ketonlar için ( $\epsilon \sim 9 - 20$ ), aminler için ( $\epsilon \sim 5 - 7$ ), asitler için ( $\epsilon \sim 1 - 6$ ), alkoller için ( $\epsilon \sim 17 - 33$ ), gliseroller için ( $\epsilon \sim 5 - 43$ ) ve hidrokarbonlar için ( $\epsilon \sim 2 - 25$ ) olan organik çözücülerini araştırmışlardır. Dielektrik sabiti 3 ile 10 arasında olan çözücülere, tersinir misel yapısının çözünemeyen perflorosülfonik asit iyonomerin (PFSI) yan zincirlerinin bir sonucu olarak kolloid oluşturmak üzere PFSI çözeltisi eklenmiştir. Bu kolloide Pt/C eklenmiş ve dağılan PFSI yüzeyde adsorplanmış ve geriye temiz bir supernatant kalmıştır. PFSI’ler arasında çapraz bağlar oluşturmak üzere ultrasonik enerji kullanılmış elde edilen macun yüksek performanslı MEB’ler üretmek üzere membrana veya GDT’e sürülmüştür [22, 23].

Bazen organik kolloid ve çözeltiler yerine sulu mürekkepler tercih edilmiştir çünkü elektrottan buharlaşacak çevreye atılan toksik organiklerin yokluğu üretimi daha kolaylaştırmaktadır. Genelde Pt/C bir yüzey aktif maddeyle veya izopropil alkol gibi ıslatıcı ajanla suya eklenmiş ve dispersiyon oluşturmak üzere ultrasonik olarak karıştırılmış devamında iyonomer de eklenerek karıştırılmaya devam edilmiştir.

Mürekkebi membran veya GDT üzerine biriktirebilmek için çok çeşitli yöntemler vardır. Bunlar; boyama, atomize spreyle kaplama, perde kaplama, çerçeveli veya yuvarlamalı kaplama, sıvı düze kullanma, elek baskı, süzme, filtre-aktarım, k-bar tekniği v.d’dir. Biriktirme işlemi özellikle yüksek hacimlerde MEB’lerin üretildiği büyük kesikli üretimlerde mühendislik yönünden önemlidir. İçerisinde ısıtma basamakları da olan büyük ölçekli kaplama makineleri Coatema/Bolliger Şti. gibi şirketler tarafından yapılmaktadır [21].

Formülasyona ve üretim yöntemine bakılmaksızın bileşenleri (Pt, C, iyonomer, membran, hidrofobik ajan) seçtikten sonra önemli parametrelerden

birisi de iyonomer karbon oranıdır. Katalizör tabakasında iyonomerin optimum miktarı ve dağılımı, minimum elektrot direnci, Pt parçacıklarıyla iyonomerin maksimum teması ve gaz gözenekleri boyunca reaktant gazların maksimum geçişi arasında bir dengedir. Bu oran genellikle spesifik formülasyon/üretim yöntemine göre yeniden düzenlenir ve optimum iyonomer miktarı karbonun yüzey alanına bağlıdır. Bu nedenle  $I/(Pt + C)$  oranı yerine  $I/C$  oranını değiştirmek tercih edilmelidir. Orta mertebede yüzey alanına sahip Vulcan gibi karbon için elektrotta bulunacak optimum iyonomer miktarı ağırlıkça % 30 mertebesinde olmalıdır [21].

### 5.8. Sıcak Baskı/MEB'in Bir Araya Getirilmesi

Elektrotlar veya katalizör tabakaları genellikle decal(çıkartma) tekniği veya doğrudan sürme yöntemi ile membran veya GDT üzerine toplanarak ayrı ayrı üretilirler. Nafion'un akmaya başladığı cam sıcaklığı  $\sim 150^{\circ}\text{C}$ 'dir ve bu sıcaklık elektronların GDT veya membrana "sıcak baskı" sıcaklığı olarak değerlendirilir. Membranın cam geçiş sıcaklığından çok daha düşük sıcaklıklarda Nafion akamaz ve katalizörlerle kullanımın zayıfladığı iyi bir iyonomerik temas oluşturur. Ancak yüksek sıcaklıklarda film dökerken iyonomerin çözünürlüğü azalır ve gürbüzlüğü artar. Sıcaklığın  $150^{\circ}\text{C}$ 'den daha yüksek olması, Nafion'un su tutma özelliklerinde bazı kayıplara neden olabilir, iyonomerin asitle katalizlenmiş bozunması olur ve elektrodun membranda kısmi ayrışması meydana gelir. Bu nedenle sıcak baskı tercihen Nafion'un erimiş işlenebilir haline uygulanır. Sıcak baskıda basınç genellikle 5000 – 15000 kPa arasında değişirken sıcaklık 120 –  $160^{\circ}\text{C}$  arasında olur ve baskı süresi 1 – 5 dakika mertebesinde [21].

### 5.9. Elektrot Yapısının Gözenekliliği ve Islatılabilirliği

Elektrot yapısını tanımlayan parametrelerden birisi de onun gözenekliliğidir. Elektrodu gözenek karakteristiğini en iyi biçimde ortaya koyan yöntemler arasında civa porozimetresi, akış porozimetresi, standart porozimetre, kapiler yoğuşma sayılabilir. Bununla birlikte MEB'in yan kesitinin SEM ve



TEM'le incelenmesi de söz konusudur. Gaz fazı difüzyon kayıplarını en aza indirmek için yüksek gözeneklilik istenir ancak aşırı yüksek gözeneklilik elektrot direncinin artmasına da neden olabilir. PEMYH'nin MEB'lerinde gözlenen tipik gözeneklilik % 30 – 60 mertebesindedir. Gözeneklilikle birlikte PEM elektrot yapısında hidrofobiklik ve hidrofiliklik karmaşık ve kritik bir rol oynar ve bunlar karbonun seçimi, iyonomer karbon oranları, işleme ve üretim süreçleriyle kontrol edilebilir. İyonomerle yakın teması olan yakıt hücresi elektrotunun yüksek aktivitesi için ve GDT'nin mikroskobik gözenek yapısının ıslanabilirliği ile ilgili karmaşık bağlantılar vardır. Buna spesifik bir yakıt hücresi sisteminin ve çalışma koşullarının modellenmesi ve deneme yanılmayla birleştirilmesiyle ulaşılabilir [21].

#### **5.10. MEB Tanılayıcıları**

Bu bölümde performansın idealde sapmasının nedenlerini ortaya koyabilecek yerinde ölçüm yapan elektrokimyasal teknikler hakkında bilgiler verilecektir. Bu yerinde tanılama teknikleri PEMYH MEB'lerini tek bir hücrelerine uygulanabilmektedir. Tipik olarak performansının değerlendirilmesi için MEB gaz kanalları olan ve su besleme/uzaklaştırmasına olanak veren bir tek hücreye yerleştirilir [21].

#### **5.11. MEB Şartlandırılması ve Ön Deneme Tanılayıcıları**

Ön deneme tanıyıcıları, elektriksel kısa devre, contalardan reaktant gazların sızması veya membran boyunca geçişi ve uygun olmayan veya düzenli olmayan aksel yüklerin neden olduğu sorunları belirlemede kullanılır. Bunu yaparken sistematik basınç denemeleri, MEB'in ve bir araya getirilmiş hücrenin direnç ölçümleri yapılır.

MEB en yüksek performansına ulaşmadan önce şartlandırılmalıdır. Hücreyi şartlandırmanın en kolay yolu hücreyi  $H_2/O_2$  ve/veya  $H_2$ /hava altında çalıştırmak ve akım yoğunluğu sınır aralarına kadar döngüler halinde taramalar almak ve devamında yüksek akım yoğunluğunda tutmaktır. Çalışma koşulları

altında hücre voltaj üretir, ısı ve su üretir ve yavaş yavaş kendini şartlandırır. Katodun oksijen altında çalışması havadan daha yüksek akım yoğunlukları elde edilmesine olanak sağlar ve bu nedenle şartlandırmayı hızlandırır. Eğer şartlanma işlemi sırasında hücrenin yerinde iR ölçümleri (akım kesme veya yüksek frekans impedansı ile) yapılırsa zamanla sabit minimum bir değere düşmesi membranın tamamen nemlendiğini işaret etmektedir. Elektrot yapısındaki iyonomerin nemlenmesini O<sub>2</sub> kazancının en üst seviyede aktivitesini işaret eden sabit bir değere asimptotik yaklaşımıyla yapıldığı varsayılır [21].

### 5.12. Bileşen Direnci

Hücrenin sadece toplam direnç polarizasyonu hesaplamak yeterli değildir aynı zamanda her bir bileşeninde direncini hesaplamak gerekir. Bir hücrenin direnci, hücre gerçek koşullarda çalışırken ya akım kesme tekniği kullanılarak ya da her akımdaki tek frekans impedansı (~1 kHz) ölçülür. Bu yolla ölçülen direnç, membranın direnci (R<sub>M</sub>), iki GDT'nin direnci (2R<sub>GDT</sub>), akış alanı dirençleri (2R<sub>AA</sub>) ve ara yüzdeki temas dirençlerinin (R<sub>t</sub>) toplamıdır. Her bir bileşenin elektronik direnci iki plaka arasında sıkıştırılıp dört proplu doğru akım ölçümleri ile hücre dışında saptanabilir. Membranın iyonik direnci, R<sub>M</sub>, bilinen bir membranın iletkenliği ve kalınlığı temel alınarak veya dört elektrot doğru akım veya elektrokimyasal impedans spektroskopisi ölçümleriyle hesaplanabilir [21].

Katalizör tabakasının veya elektrotun direnci R<sub>el</sub>, elektronik (R<sub>elektronik</sub>) ve protonik direncin (R<sub>protonik</sub>) toplamıdır. R<sub>el</sub>, çift tabakalı kapasitansa (C<sub>dl</sub>) paralel olduğu için akım kesme ölçümlerine açıktır. Birkaç yolla hesaplanabilir: elektrotun iyonomer içeriği ve kalınlığı temel alınarak etkin iletkenliği hesaplanması, performans eğrilerinin uydurulması veya doğrusallaştırılması, iki membranın arasına ilave bir elektrot konulması ve EIS [21].

Yakıt hücresi çalışma şartları altındaki elektrot direnci aşağıda verilen denklikle Tafel rejimindeki performans eğimine uydurularak hesaplanabilir;

$$E = E^0 - b \cdot \log i - i \cdot R_{\text{toplam}} \quad (5.1)$$

$$E^0 = E_{\text{rev}} - b \cdot \log i_0 \quad (5.2)$$

Burada  $R_{\text{toplam}} = R_M + 2R_{\text{GDT}} + 2R_{\text{AA}} + R_C + R_{\text{el/eff}}$ ,  $E_{\text{rev}}$  değişim akım yoğunluğundaki tersinir potansiyel  $E^0$  mA/cm<sup>2</sup>'deki  $iR$ 'siz potansiyel  $i_0$  mA cm<sup>-2</sup> olarak değişim akım yoğunluğu,  $b = 2,303 RT/F$  Tafel eğimi,  $R_{\text{el/eff}}$  ise akım yoğunluğu ile değişen etkin elektrot (veya katalizör tabakası) direncidir.

Etkin elektrot direnci, H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> performans eğrilerinin doğrusallaştırılması ile de hesaplanabilir. Bu kütle aktarım kayıplarının ihmal edilebildiği durumlar için  $R_{\text{el/eff}}$ 'in sistematik olarak değiştirilmesi ve geçiş akımlarının düzeltilmesi ile gerçekleştirilir [21].

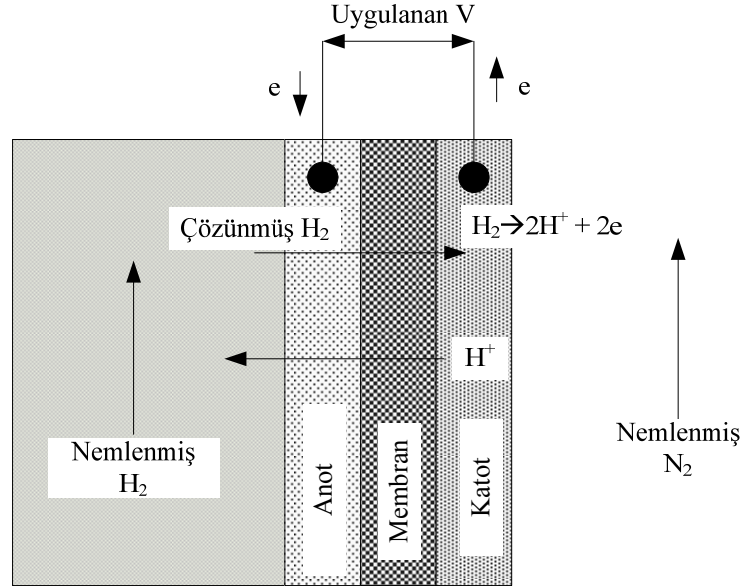
İki elektrot düzenlenmesinde anot referans ve zıt elektrot olarak, katot ise çalışan elektrot olarak çalışır. Elektrot yapısı karbon desteğin elektronik direncini, iyonomerik yolun iyonik direncini ve iyonomer/C-Pt ara yüzündeki düzenli dağılmış diferansiyel kapasitansını kapsayacak biçimde eşdeğer elektrik devresi olarak ifade edilebilir [21].

### 5.13.Geçirgenlik ve Kısa Devre

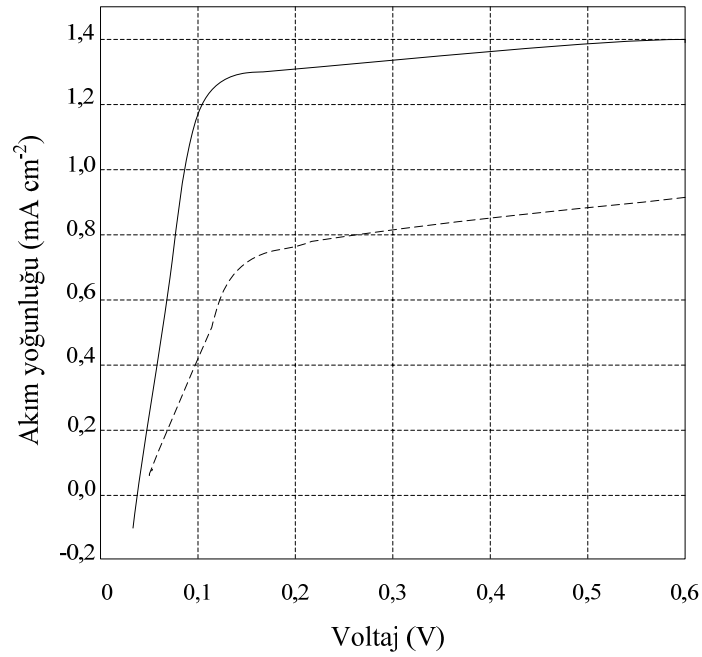
Proton değişim membranları, hata veya delik olduğu durumların dışında, reaksiyona girmemiş hidrojen gazının az bir kısmını anottan katoda doğru geçirir. H<sub>2</sub> gazı membran yüzeyinde suda çözünür ve membrandan katoda doğru difüzenir. Membranın hidrojen geçirgenliği elektrokimyasal olarak ölçülebilir ve eşdeğer geçiş akımı olarak nitelendirilir. Reaktantların geçişi hücrenin açık devre voltajını düşürür ve 100 mA cm<sup>-2</sup> altında hücre voltajını da etkiler. Geçiş akımının veya sızma hızının şiddeti hidrojenin kısmi basıncı ile doğrudan orantılıdır. Yakıt hücresine paralel olan, yakıt hücresinden sabit akım çeken akım elemanı olarak modellenebilir. Nafion'daki O<sub>2</sub> geçirgenliği hidrojenin yaklaşık olarak yarısı kadardır ve PEMYH'de elektrokimyasal olarak hesaplanabilir. H<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub> geçişleri hücrenin bir elektrotunda reaktant, diğerinde inert gazın akması ve inert gazın aktığı taraftaki reaktant gazın miktarının gaz kromatografisi ile ölçülmesiyle de ölçülebilir.

Şekil 5.2'de hidrojen geçişini ölçmek için elektrokimyasal bir deney düzeneği gösterilmektedir. Katoda geçen hidrojen, voltajın uygulanmasıyla

oksitlenmekte bu da akım düşüşüne neden olmaktadır. Şekil 5.3'de farklı kalınlıklara sahip iki membranın geçiş sınırlayıcı akımları verilmiştir [21].



Şekil 5.2. Hidrojen geçiş akımlarını gösteren PEMYH'nin şematik gösterimi [21]



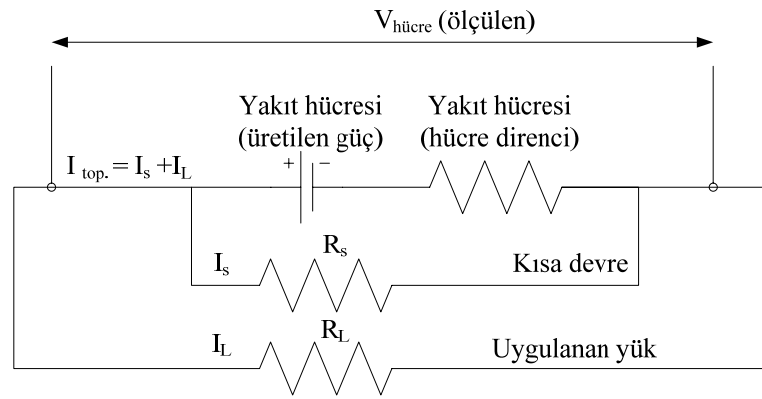
Şekil 5.3. Farklı kalınlıklara sahip iki membranın geçiş sınırlayıcı akımları; (-) ince membran, (- -) kalın membran [21]

Oksijen geçirgenliğinde oksijen tarafı referans zıt elektrot azot tarafı ise çalışan elektrot olarak alınarak bir elektrokimyasal hücre kullanılarak ölçülebilir. Hücrenin açık devre voltajı da kısa devre veya geçişin şiddetini kabaca tespit etmek için kullanılabilir ancak delik nedeniyle membranda belirgin bir geçiş olmadıkça ikisi arasında niteliksel olarak bir fark görülemez. Membranda delik olursa anot tarafına 10 – 30 kPa daha fazla basıncın uygulanması H<sub>2</sub>'nin katot tarafına doğru itilmesine ve açık devre voltajında ani bir düşüşe neden olur böylece kısa devre etmeni elenir. Hücrenin açık devre voltajı; reaktantların derişiminden, kirliliklerin olmasından, karbonun korozyon akımlarından ve hidrojen geçiş akımlarından etkilenen karışık bir potansiyeldir. Herhangi bir elektriksel kısa devrenin olmadığı iyi bir hücrede, termodinamik açık devre voltajı, özellikle geçiş akımları daha az olmak üzere de karbon korozyon akımları tarafından azaltılır.

Elektriksel kısa devre genellikle conta veya kenar kısımlarında bazen de MEB'in aktif alanında görülür, kısa devre, Şekil 5.4'de görüldüğü gibi çekilen yüke bağlı olarak değişken akımlar çeken yakıt hücresi yüküne paralel sabit bir direnç elemanı olarak modellenenebilir. Denklik (5.3)'le ifade edilir.

$$V_{\text{hücre}} = \frac{E^o - R_{\text{hücre}} I_L}{R_{\text{hücre}} / R_S + 1} \quad (5.3)$$

burada  $R_S$ , kısa devre direnci ( $\Omega\text{cm}^2$ ),  $R_{\text{hücre}}$ , birim hücrenin direnci ( $\Omega\text{cm}^2$ ),  $I_L$ , hücredeki yük ( $\text{Acm}^{-2}$ ),  $V_{\text{hücre}}$  ise ölçülen hücre voltajı (V)'dir. Denklem, elektriksel kısa devrenin etkisinin  $R_S < R_{\text{hücre}}$  koşulunda belirgin olduğunu göstermektedir. Tipik bir MEB için  $R_S$  değeri birkaç ohm'a yaklaşırsa hücre performansı etkilenir [21].



Şekil 5.4. Yakıt hücresini temsil eden eşdeğer elektrik devresi [21]

#### 5.14. Elektrokimyasal Aktif Alan (EAA)

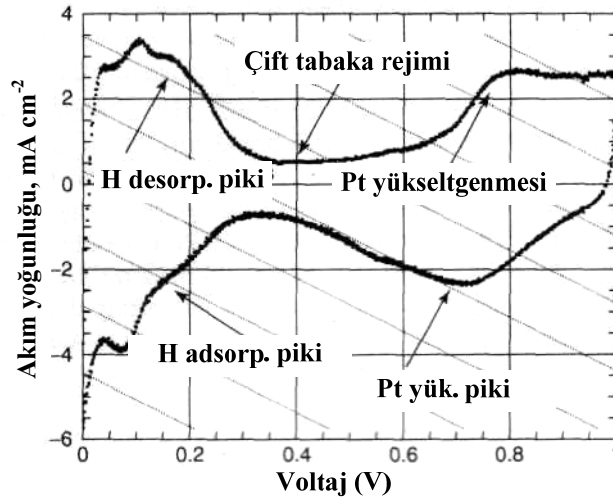
EAA'nın elektrot yapısındaki katalizörün tamamının iyonomerle temasta olması durumunda katalizör kullanımında bir tanı aracı olarak kullanabileceği önceki bölümlerde anlatılmıştı. Bir diğer yararlı bilgi de EAA ölçümlerinden, katalizörün zehirlenmesini, karbon yüzey alanını ve zamanla Pt ve karbon alanındaki değişimini öğrenebileceğimizdir. EAA ölçümleri içinde Şekil 5.2'de gösterilen düzenek kullanılabilir ancak  $H_2$  geçişini en aza indirmek için referans olarak oldukça seyreltik  $H_2$  kullanılırsa elde edilen voltagram voltaj ekseninin oldukça ortasında yer almaktadır. EAA'yı hesaplamak için ölçüm yapılacak elektrotun 0 – 1,2 V aralığında CV'si alınır. Voltagram üç temel süreci üst üste bindirir:

1. Çift tabaka yüklemesi,
2. 0 V civarında hidrojen değişimi ve 1,5 V'da oksijen değişimi,
3.  $\sim 0,05 - 0,3$  V'da Hidrojen atomlarının adsorpsiyonu/desorpsiyonu, ( $> 0,8$  V) oluşumunu ve (0,6 – 1,2 V) Pt oksitlerin indirgenmesini.

$H_2$  adsorpsiyonu pikleri altında kalan alan (Pt siyahı elektrotlarda ayrı üç pik, Pt/C elektrotlarda iyi ayrılmış iki pik) elektrokimyasal olarak kullanılacak Pt alanının niceliksel ölçüsünü verir [21].

EAA'ya elektrokimyasal veya gerçek alan/geometrik alan olarak ya da normalleştirilmiş ve bulunan kütle  $m^2 g^{-1}$  olarak verilir. Hesaplama atom başına bir

yükün aktarıldığı varsayımı Pt atomlarının yüzey yoğunluğu ( $Pt(100)=1,3*10^{15}$ ,  $Pt(110)=9,2*10^{14}$ ,  $Pt(111)=1,56*10^{15}$  atom  $cm^{-2}$  ortalama yük olarak  $210 \mu C cm^{-2}$   $eqq$ ) tarama hızı eğrileri çalışma parametreleri ve geometrik alanın fiziksel elektrot parametreleri ve katalizör yüklemesi temel alınarak yapılır. Şekil 5.5'deki voltagramda çeşitli piklerin tanımlandığı bir EAA verilmiştir. Tipik olmayan potansiyellerde piklerin bulunması zehirleyicilerin adsorplandığını gösteriyor olabilir.



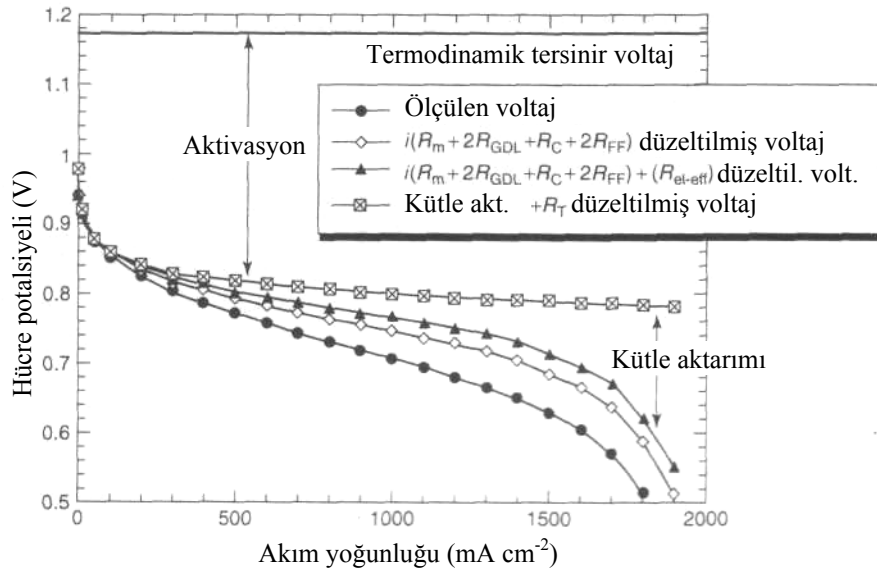
Şekil 5.5. Bir PEMYH elektrodunun tipik siklik voltagramı [21]

İyonomerle temasta olan karbonun alanı da Pt EAA ölçümlerinden elde edilen voltagramdaki çift tabaka yük akımlarından hesaplanabilir. Pt yükleme akımlarının katkısının çıkartılması ile (Pt siyahı MEB'lerin bağımsız ölçümlerinden  $\sim 80 \mu F cm^{-2}_{eqq}$  kullanarak) tek başına karbon desteğin yükleme akımı bulunabilir. Üstelik karbon çift tabaka kapasitansı  $\sim 20 \mu F cm^{-2}$  varsayılarak desteğin yüzey alanı da hesaplanabilir [21].

### 5.15. Performans Eğrilerinin Analizi

Hidrojen/hava yakıt hücresi performansının en iyi belirteci ve araştırmalardaki en güçlü aracı, polarizasyon eğrileri olarak da bilinen akım yoğunluğu/voltaj eğrileridir.

Şekil 5.6’da verilen performans eğrisi farklı akım yoğunluklarında termodinamik tersinirlik veya denge potansiyelinin neden olduğu kayıpları (potansiyel kaybı olarak adlandırılan  $\eta$ ) göstermektedir. Eğri, aktivasyon süreçlerinin, direnç veya kütle aktarımların baskın olduğu ve hız sınırlayıcı kısımlara ayrılmıştır. Değişik süreçlerle birlikte ele alınan paylaşım ve hesaba katışlar ve akım yoğunluğu verimleri MEB performansını anlamada önemli yer tutar. Elektrot yapısı hücre performansının hesaplanmasında en önemli rolü oynar. Katotta yükseltgeyici olarak havanın kullanılmasının yanında elektrottaki kütle aktarımının anlaşılmasında olduğu kadar temel kinetik parametrelerin çıkartılmasında da faydalı olan  $N_2$  veya He ile seyreltilmiş  $O_2$ ’nin kullanımı da söz konusudur [21].



Şekil 5.6. PEMYH hücresinin tipik performans eğrisi [21]

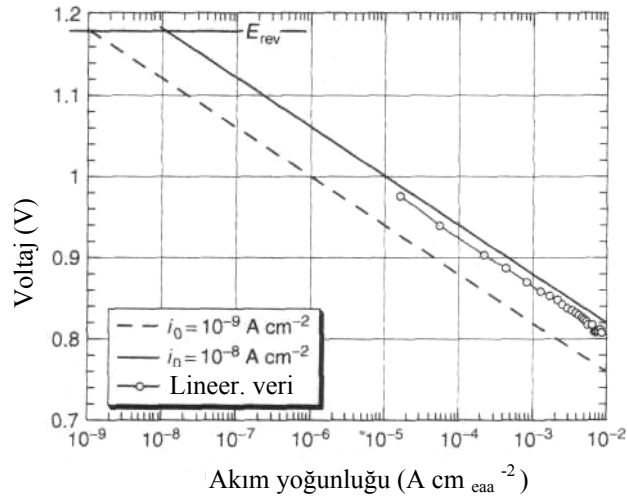
### 5.16. ORR(Oksijen İndirgeme Reaksiyonu) Kinetiği

Tafel eğimi, değişim akım yoğunluğu, Pt'nin spesifik aktivitesi ve Pt'nin kütle aktivitesi gibi kinetik parametreler kütle aktarım kayıplarına yer verilmeyen  $H_2/O_2$  performans eğrilerinden elde edilebilir. Şekil 5.7’de gösterilen  $iR$ 'siz (direnç için düzeltilmiş hücre voltajı) akım yoğunluğuna karşı doğrusallaştırılmış



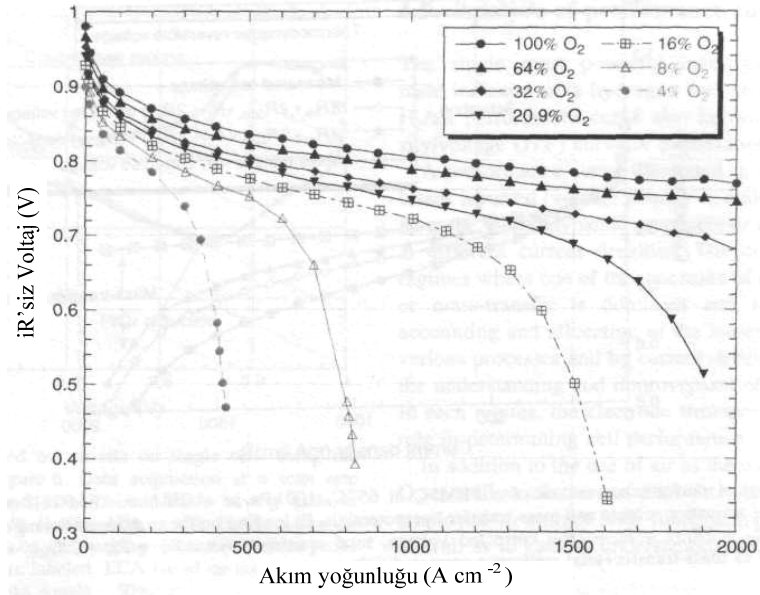
performans eğrisi EAA'a göre normalleştirilmiş ve H<sub>2</sub> geçiş akımları için düzeltilmiştir. Şekil 5.7'de verilen açık devre potansiyeli (E<sub>rev</sub>) O<sub>2</sub> altında, 65 °C ve 100 kPa da aşağıdaki eşitliğe göre 1,188 V olarak hesaplanmıştır [21].

$$E_{rev} = 1,23 - 0,9 \cdot 10^{-3} (T - 298) + 2,303 \frac{RT}{4F} (P_{H_2}^2 P_{O_2}) \quad (5.4)$$



**Şekil 5.7.** iR'siz (direnç için düzeltilmiş hücre voltajı) akım yoğunluğuna karşı doğrusallaştırılmış performans eğrisi [21]

Şekil 5.8'de toplam basıncı 100 kPa olan N<sub>2</sub> ile seyreltilmiş O<sub>2</sub> karışımları ile elde edilen sonuçlar gösterilmektedir. Bu gibi iR'siz performans eğrileri OİR'nin mertebesinin bulunmasında kullanılabilir. Aşağıdaki temel eşitliklerden başlayarak;



Şekil 5.8. Bir PEMYH'in iR'siz performans eğrileri [21]

$$i \propto P_{O_2}^m e^{-E/b} \quad (5.5)$$

$$E = E_{rev} + \eta \quad (5.6)$$

$P_{O_2}$  basınç,  $m$  reaksiyonun mertebesi,  $b=2,303RTF$  Tafel eğimidir. Her iki tarafında logaritmasını alıp  $\log P_{O_2}$  'e göre türevlerini alırsak;

1) Sabit voltajdan;

$$\left( \frac{\delta \log i}{\delta \log P_{O_2}} \right)_{E,T,P} = m \quad (5.7)$$

2) Sabit akımda;

$$\left( \frac{\delta E}{\delta \log P_{O_2}} \right)_{i,T,P} = mb \quad (5.8)$$

3) 0 potansiyel kaybında;

$$\left( \frac{\delta \log i_o}{\delta \log P_{O_2}} \right)_{\eta=0,T,P} = m - 1/4 \quad (5.9)$$

Hücre voltajı( $E$ ),  $\log P_{O_2}$  'e karşı grafiğe  $mb$ 'e eşit olan eğimi verir. Burada  $65^\circ\text{C}$ 'de  $b=67,5$  mV'dur.  $\log I$ 'a karşı  $\log P_{O_2}$  'nin çizilmesiyle elde edilen grafikteki eğim reaksiyonun mertebesine eşittir;  $i/V$  verileri katalizör tabaka direncini de içeren hücrenin toplam direnci için düzeltilmelidir. Son olarak  $\log i_0$ 'a karşı  $\log P_{O_2}$  'nin çizilmesi ile elde edilen grafikteki eğim  $m=-1/4$ 'dür. Çünkü  $i_0$ 'nin deneysel verilerden çok uzaktaki oldukça küçük değerlerine sadece ekstrapolasyonla ulaşılabilir.

Genellikle aynı toplam basınçtaki  $H_2/\text{hava}$  ve  $H_2/O_2$  performans eğrileri OİR'nin mertebesinin belirlenmesinde kullanılır. Bunların elde edilmesinde MEB'in şartlanmış olması gerekmekte, hidrojen geçişinin az olması içinde kütle aktarım sınırlamaları akım yoğunluğuyla ( $100 \text{ mAcm}^{-2}$ ) kontrol edilmelidir. Bu eğriler arasındaki hücre voltajları arasındaki fark "oksijen kazancı" olarak nitelendirilir;

$$\Delta E_{O_2/hava} = E_{O_2} - E_{hava} = 2,303m \frac{RT}{F} \log\left(\frac{P_{O_2}}{P_{hava}}\right) \quad (5.10)$$

Reaksiyon mertebesinin 1 olması durumunda  $65^\circ\text{C}$ 'de  $P_{O_2} / P_{hava} = 4,76$  ve  $RT/F=29,1$  mV olup, oksijen kazancı 45 mV'dur. Eşitlik 5.10'den hesaplanan teorik değerinden daha yüksek olan oksijen kazançları akım yoğunluğunun kinetik rejiminde meydana gelen zayıf elektrot yapısına bağlı olarak gelişen taşma gibi kütle aktarım kayıplarının niteliksel belirtecidir [21].

### 5.17. Kütle Aktarımları ve Sınırlayıcı Akımlar

Bir elektrotun niteliğini belirten önemli bir gösterge de onun sınırlayıcı akımını ( $i_L$ )'dir. Elektrokimyasal kaybın ( $\eta$ ) artması durumunda üretilen akımda bir artış meydana gelmez yani reaksiyon hızı, reaktantı reaksiyon bölgesine getiren hızdan daha fazladır ( $di/d\eta \rightarrow 0, I \rightarrow I_L$ ).

Mikroskobik elektrot gözenegi boyunca oksijenin difüzyonu üç süreçle gerçekleşir:

- yığın difüzyonu,
- Knudsen difüzyonu
- ince film difüzyonu.

Eğer gaz yoğunluğu düşük ve gözenek büyüklüğü küçükse gaz molekülleri gözenek duvarında birikir ve çoğunlukla bu olaya *Knudsen Difüzyonu* denir. Şartlar tersine döndürülürse yığın difüzyonu oluşur. Hem Knudsen difüzyonu hem de ince film difüzyonu süreçleri N<sub>2</sub> ve He gibi inert gazların derişiminden bağımsızdır. Geçiş bölgesi, Knudsen ve yığın akışın gerçekleştiği ara bölgedir. Knudsen difüzyonu  $\sqrt{T}$  ile, yığın difüzyonu ise T<sup>3/2</sup> ile değişmektedir.

Yakıt hücresinin N<sub>2</sub> içinde O<sub>2</sub> veya He içinde O<sub>2</sub>'nin seyreltik karışımlarında elde edilen performans eğrilerinde bulunan sınırlayıcı akım oranları ince film difüzyonun hız sınırlayıcı olmadığı durumda Knudsen ve yığın difüzyon proseslerinin bağıl katkılarının hesaplanılmasında kullanılabilir. PEMYH katodunda oksijen, azot ve su buharı olmak üzere üç gaz birbiriyle etkileşir. Etkin çoklu bileşen difüzyon sabiti, oksijenin azottaki (65°C, 100 kPa,  $D_{O_2N_2} = 0,25$ ) veya helyumdaki ( $D_{O_2He} = 0,01$ ) ve su buharındaki difüzyonu da  $D_{O_2Su} = 0,27$ ) ikili difüzyon katsayılarından hesaplanabilir.

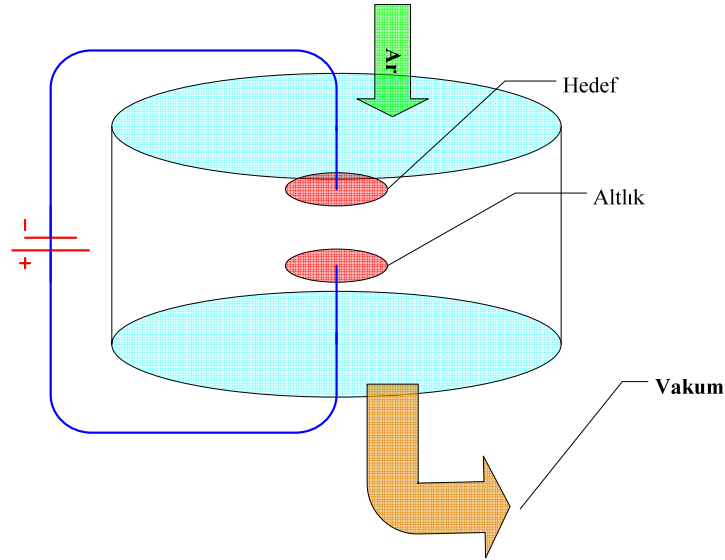
Diğer bütün değişkenler sabit olduğu için etkin difüzyon katsayılarının oranı sınırlayıcı akımlarının oranına eşittir. İdeal durum için ince iyonomer filminin hız sınırlayıcı olduğu gerçek sınırlayıcı akım;

$$i_L = \frac{nFDC_o}{\delta} \quad (5.11)$$

$D$ , O<sub>2</sub>'nin Nafion'daki difüzyon katsayısı,  $C_o$  O<sub>2</sub>'nin Nafion filminin yüzeyindeki derişimi ve  $\delta$  film kalınlığıdır [21].

## 6. SPUTTER YÖNTEMİ VE PEMYH UYGULAMALARI

Sputter, katı hedef malzemesindeki atomların yüksek enerjili iyon bombardımanı ile kopartılarak gaz fazına geçirilmesini sağlayan fiziksel bir süreçtir. Genellikle ince film üretiminde kullanılır. Sputter işlemi, çarpışma nedeniyle malzemedeki atom ve iyonlar arasındaki momentum değişimi tarafından yürütülür. Bu süreç bir bilardo topunun (iyon) bir bilardo topu kümesine (atom yığını) çarpması olarak düşünülebilir. İlk çarpışma atomları kümenin derinlerine itse de atomlar arasındaki sonraki çarpışmalar küme yüzeyine yakın bazı atomların kümeden ayrılmasına neden olur.



**Şekil 6.1.** Sputter sistemi

Yüzeiden ayrılan atom sayısının gelen iyonlara oranı sputter kazancı olarak adlandırılır ve sputter sürecinin veriminin ölçülmesinde önemlidir. Sputter için gerekli iyonlar sputter cihazı içerisinde indüklenen plazma tarafından sağlanır. Sputter sisteminde oluşturulan plazma, elektriksel olarak nötral olan ve rastgele doğrultularda birlikte hareket eden hemen hemen eşit yoğunluktaki pozitif ve negatif yüklü parçacıklar topluluğudur. Plazmayı kullanmaya iten sebeplerden biri birçok uygulamada düşük sıcaklık gereksiniminin olması ve reaksiyonların aktivasyonunun artırılmasıdır. Böylece filmlerin büyüme

kinetikleri, yapısı ve morfolojik görünüşü üzerinde değişiklikler sağlanabilir. Uygulamada plazma özelliklerini; özellikle iyon yoğunluğunu, optimum sputter koşullarını modifiye etmek için radyo frekansı alternatif akımı, manyetik alan kullanımı ve hedefe öngerilim voltajın uygulanması gibi çok çeşitli teknikler kullanılır. Sputter sistemleri altında, son yıllarda gelişen Ultra yüksek vakumlu RF- ve DC-Magnetron ve DC destekli RF-Magnetron Sputter ile depolama teknikleri fiziksel buhar depolama sistemleri içinde önemli metotlardandır. Bu metotlarda kullanılan katot; metal, metal alaşım, dielektrik veya yarı iletken olabilir. Bu depolama tekniğinin tipik özelliği, nano ölçekli poli-kristal ince film ve tanecikler üretebilmesidir. Film kalınlığının yanı sıra, filmi oluşturan nanoölçekli poli-kristallerin büyüklükleri depolama sırasında kontrol edilebilmekte ve bu özellik nanoaygıt ve sensorların manyetik, iletkenlik, manyetodirenç, Hall direnci, ferroelektrik ve dielektrik gibi özelliklerini geliştirilmesinde ve kontrol edilmesinde kullanılabilir [24].

Sputter yöntemi genellikle entegre devre üretiminde uygulanırken son zamanlarda daha verimli ve düşük katalizör yüklemeli yakıt hücresi elektrotlarının hazırlanmasına yönelik çalışmalarda da kullanılmaktadır.

Sputter yöntemi kullanılarak bir altlık üzerine platin yüklenmesi ilk kez Cahan ve Bockris tarafından ortaya konulmuştur. Cahan, ince film elektrotlarda platin kullanımının çok yüksek olabileceğini göstermiş olmasına rağmen yakıt hücrelerinde ticari olarak kullanılabilir bir yapı kurulamamıştır [25].

Asher ve Batzold platini hidrofobik bir nikel tabaka üzerine doğrudan biriktirmişler ancak yakıt hücresinde denediklerinde yeterince yüksek akım yoğunlukları elde edememişlerdir [25].

Weber ve ark. yaptıkları çalışmada karbon GDT üzerine  $0,15 \text{ mg cm}^{-2}$  Pt biriktirmişler ve bunu gövdesi tamamen teflondan yapılmış bir hücrede elektrolit olarak 6,7 M KOH'in kullanıldığı bir hücrede denemişlerdir [25].

Ticianelli ve ark. GDT'lerde daha ince elektrokatalitik tabakalar kullanmak ve aktivasyon, direnç ve kütle aktarım kayıplarını en aza indirmek için elektrotun membrana yakın yüzüne daha fazla Pt biriktirmişlerdir. Bunu başarabilmek için üç farklı yöntem kullanmışlardır. İlkinde geleneksel yöntemde ağırlıkça daha fazla Pt içeren (%20–40 Pt/C) katalizör kullanmışlar, ikincisinde

ağırlıkça daha az Pt içeren (%10 Pt/C) katalizör kullanıp üzerine sputter yöntemiyle 50 nm kalınlığında bir Pt filmi oluşturmuşlardır. Son olarak yüksek Pt/C'ye sahip aktif tabaka üzerine 50 nm kalınlığında Pt filmi oluşturmuşlardır. En yüksek performansı %20 Pt/C içeren ve üzeri 50 nm kalınlığında Pt filmiyle kaplanmış elektrot vermiştir [26].

Mukerjee v.d. tarafından yapılan bir çalışmada,  $0,4 \text{ mg cm}^{-2}$  platin yüklemesi olan bir gaz difüzyon tabakasının ön yüzü sputter yöntemi kullanarak 50 nm kalınlığında bir Pt filmiyle kaplanmış ve 0,9 V gerilimde Pt filmle kaplanmamış olan elektroda göre akım yoğunluğunda dört katlık bir artış gözlemlenmiştir [27].

Hirano v.d. yaptıkları bir çalışmada katalizörlenmemiş bir GDT'i sputter yöntemiyle  $0,1 \text{ mg cm}^{-2}$  mertebesinde platinle kaplayarak geleneksel yöntemlerle hazırlanmış  $0,4 \text{ mgPt/cm}^2$  platin içeriği olan bir elektrotun performansını yakalamışlardır [28].

Cha ve Lee, öncelikle membranın üzerinde sputter yöntemiyle 5 nm kalınlığında bir Pt tabakası oluşturmuş ve bu tabakanın üzerini elektrolit çözelti ve karbonla hazırladıkları mürekkeple boyamışlardır. Bu tabakanın üzerini de yine aynı yöntemle Pt kaplamış ve işlemi belirli sayıda tekrarlamışlardır. Her tabakada platin miktarını azaltarak çok düşük ( $0,043 \text{ mg cm}^{-2}$ ) bir Pt yüklemesiyle  $0,5 \text{ mg cm}^{-2}$  platin içeriği olan bir elektrotun performansına ulaşmışlardır [29].

O'Hayre v.d. çalışmalarında sputter yöntemi kullanılarak membran üzerinde biriktirilen Pt tabakasının kalınlığının performans üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Yaptıkları çalışmada 5 nm kalınlığındaki bir Pt tabakasında  $0,014 \text{ mg/cm}^2$  platin olduğunu tespit etmişlerdir. Sonuç olarak buharlaştırmalı püskürtme yöntemiyle üretilen 15 nm kalınlığında Pt tabakası olan elektrot, platin içeriği  $0,4 \text{ mg cm}^{-2}$  olan elektrotun gösterdiği performansın beşte üçü kadar bir performans göstermiş olmasına rağmen Pt harcamasının on kat azaltıldığına dikkat çekilmiştir [30].

Haug v.d. tarafından yapılan çalışmada ise platin, sputter yöntemi kullanılarak farklı altlıklara biriktirilmiştir. Bu altlıklar membran elektrolit bileşkesi olarak bir araya getirilmiş ve performansı mürekkep temelli yöntemlerle oluşturulan MEB'ler ve mürekkep temelli olup sputter yöntemi ile iyileştirilmiş

MEB'lerle karşılaştırılmıştır. Bu sonuçlar temel alınarak GDT ve membranlar üzerine odaklanılmış ve Cha ve Lee tarafından geliştirilen tabakalama tekniği kullanılarak Pt katalizör miktarını azaltıcı ve yakıt hücresi performansını arttırıcı çalışmalar yürütülmüştür. Bu çalışmalar sonucunda daha ince ve daha verimli elektrotlar üretilmiştir [31].

Brault ve ark. sputter yöntemi kullanarak yaptıkları çalışmada E-TEK'ten temin ettikleri  $0,35 \text{ mg cm}^{-2}$  Pt içeriği olan MEB'le kendilerin yaptıkları  $0,08 \text{ mg cm}^{-2}$  platin içeriği olan MEB'lerini kıyaslamışlar ve E-TEK MEB'in kullanılan  $1 \text{ mg Pt}$ 'den  $1,7 \text{ W}$  güç elde edebilirken, kendilerin ürettiklerinde bu rakam  $5 \text{ W}$ 'a ulaşmıştır [32].

Alvisi ve ark. yaptıkları çalışmada sputter yöntemi kullanılarak üretilen bir PEM yakıt hücresi elektrotunun morfolojisini ve Pt kümelerinin katodik elektrokatalizör davranışlarını SEM-FEG ve siklik voltametre kullanarak araştırmışlardır [33].

Gruber ve ark. gözenekli farklı karbon elektrotlar üzerine sputter yöntemiyle biriktirilen Pt'nin yanında krom veya paladyum filmler de oluşturmuşlar ve bu filmleri hücre performansını %8 arttığını rapor etmişlerdir [34].

Huang ve ark. çalışmalarında sputter koşullarının PEM yakıt hücresi performansını nasıl etkilediği sorusuna yanıt aramışlar ve en yüksek performansı, RF magnetron sputter yöntemini kullanarak,  $100 \text{ W}$  ve  $10^{-3} \text{ Torr}$  vakum basıncında üretilen elektrotlardan almışlardır [35].

Nakakubo ve ark. sputter cihazında Ar yerine hava kullanarak teflon altlıklar üzerinde gözenekli platin tabakaları üretmişler ve bunları sıcak baskıyla membranın üzerine aktarmışlardır. Aktarma işlemi öncesinde Pt filmin üzerine elektrolit çözeltisi sürülmüş ve bunun membran ve katalizör tabakası arasında iyonik bağlantıyı güçlendirdiği belirtilmiştir. Ayrıca Pt fil üzerine altın da yine aynı yöntemle biriktirilmiş, bunun da elektronik iletkenliği arttırdığı rapor edilmiştir [36].



## **7. TAGUCHİ YÖNTEMİ**

### **7.1. 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. Bu yöntem kullanılarak zamandan ve üretim faaliyetlerinden çok büyük tasarruflar sağlanmakta böylelikle kalite, verimlilik, güvenilirlik ve kâr artmaktadır.

Taguchi, 1949 yılında Japon Nippon Telefon ve Telgraf şirketinin iletişim laboratuvarında ulusal iletişim sistemini geliştirmek için bir projeyi üstlenmiştir. Mühendislik becerilerini ve gelişen yöntemleri deney tasarımında en verimli şekilde uygulaması nedeni ile Taguchi'ye bu laboratuvarın Araştırma ve Geliştirme bölümünde verimlilik konusunda sorumluluk verilmiştir. Böylece, Taguchi kalite mühendisliğinin temelleri burada atılmıştır. Süreç gelişiminin gerçekleştiği yaklaşık 45 yıllık zaman diliminde de Taguchi yöntemi tüm dünya endüstri topluluklarından ve akademik topluluklardan büyük övgü almış ve saygı görmüştür [37].

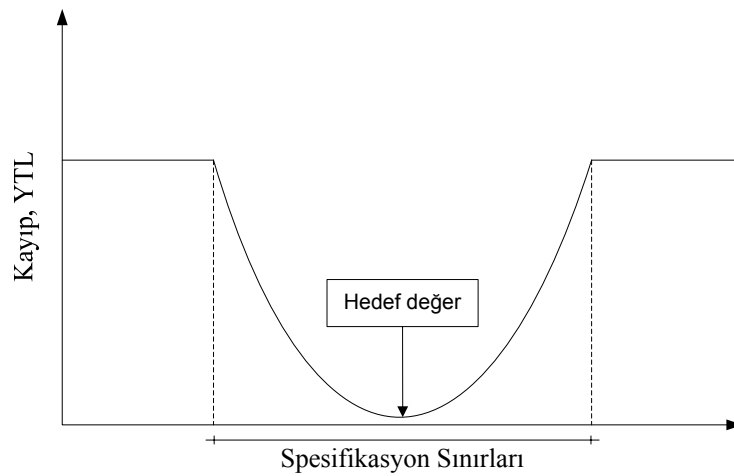
### **7.2. Taguchi Yönteminin Dayandırıldığı Kuramsal Esaslar**

#### **7.2.1. Taguchi kayıp fonksiyonu**

Taguchi felsefesinin kalbinde kalite kayıp fonksiyonu kavramı vardır. Bir şirketin, benzin istasyonlarına düşük kaliteli yeraltı benzin tankları ürettiğini düşünelim. Eğer bu ürünler kalite beklentilerini karşılayamazsa beklenmedik hatalarla karşılaşılabilir. Bu, sahibine tamir masrafları çıkardığı gibi tanktan sızan yakıt yeraltı su kaynaklarını da kirletebilir. Böyle bir kirlilik doğal yaşama zarar

verdiği gibi toplumun su kaynaklarını da olumsuz etkiler. Topluma verilen bu zarar nasıl karşılanabilir?

Taguchi kalitesizlikleri nedeniyle neden olunan parayı hesaplayabilmek için *kayıp fonksiyonu* olarak adlandırılan bir matematiksel ifade önermiştir. Kayıp fonksiyonu, bütünü oluşturan parçalar spesifikasyon sınırları içerisinde üretilse bile kayıpları hesaplar. Çünkü parçalar hedef spesifikasyonlardan saptığı sürece bir kayıp söz konusudur. Taguchi kayıp fonksiyonu Şekil 7.1’de gösterilmektedir [38].



Şekil 7.1. Taguchi kayıp fonksiyonu [38]

Taguchi kayıp fonksiyonu ikinci mertebeden ifade edilmektedir ve bu ifadenin ölçülebilir kalite karakteristiği  $y$ 'nin alt ve üst spesifikasyon limitleri ve hedef değeri bulunmaktadır. Kayıp fonksiyonunda tanımlanan hedef değerinde kayıp yoktur. Kayıp, bütün parçalar spesifikasyon limitlerinin dışındaysa reddetme maliyeti olarak da adlandırılan her bir parçanın üretim maliyetine eşittir. Hedef ve spesifikasyon limitleri arasındaki kayıp paraboliktir ve hedef civarında simetriktir [38].

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

$$L(Y) = L(m + Y - m) = L(m) + \frac{L'(m)}{1!} (Y-m) + \frac{L''(m)}{2!} (Y-m)^2 + \dots \quad (7.1)$$

Şeklindedir [37].

$L(m)$  kayıp fonksiyonunun 0 değerine eşit olduğu varsayıldığı ve  $L(Y)$ 'nin  $Y = m$  olduğu zaman minimum değerini aldığı bilindiği için  $L'(m)$ 'nin değeri 0 olur. Böylece kayıp yukarıdaki açılımda sadece üçüncü terimle yaklaşık olarak

$$L(Y) \cong k(Y-m)^2 \quad (7.2)$$

şeklini alır.

Bu açılımda  $k$  kayıp katsayısıdır ve istenilen tolerans limitleri aşıldığı zaman kayıplar hakkında parasal bilgi varsa kayıp katsayısı  $k$  belirlenebilir.

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

$$L(Y) = L(\infty) + \frac{L'(\infty)}{1!} * \frac{1}{Y} + \frac{L''(\infty)}{2!} * \frac{1}{Y^2} + \dots \quad (7.3)$$

şeklinde ifade edilebilir [39].

$L'(\infty)$ 'un sıfıra 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

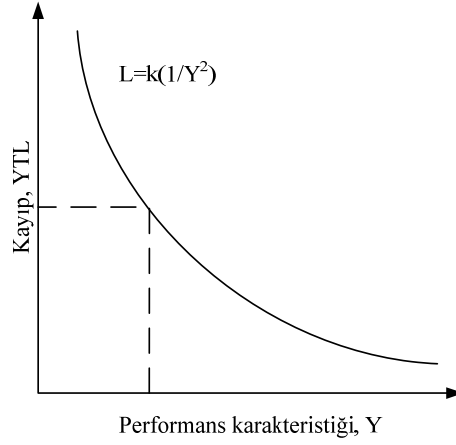
$$L(Y) \cong \frac{k}{Y^2} \quad (7.4)$$

şeklinde tanımlanabilir. Daha büyük daha iyi karakteristiği için kayıp fonksiyonunun grafiği Şekil 7.2'deki gibidir.

Daha küçük daha iyi durumunda da benzer olarak  $L(Y)$  kayıp fonksiyonu

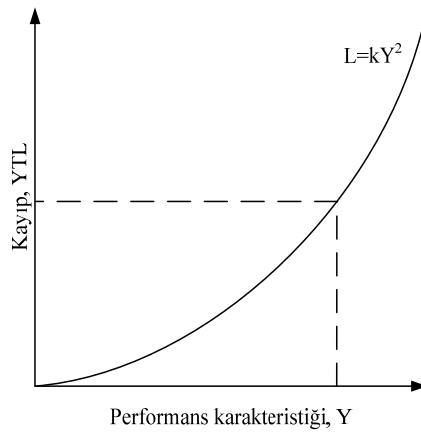
$$L(Y) \cong k * Y^2 \quad (7.5)$$

şeklinde formüle edilebilir [39].



Şekil 7.2. Daha büyük daha iyi karakteristiği için kayıp fonksiyonu [39]

En küçük en iyi karakteristiği için de kayıp fonksiyonunun grafiği Şekil 7.3'deki gibidir:



Şekil 7.3. Daha küçük daha iyi karakteristiği için kayıp fonksiyonu [37]

### 7.2.2. Performans değişkenliği

Tüm ürünlerin birçok performans karakteristikleri vardır, ancak bunların hepsinin geliştirilmesi yerine, önemli olanlarının geliştirilmesi büyük tasarruf ve kolaylık sağlar. İyi kaliteli bir ürün bütün hayatı boyunca değişik koşullarda hedef değere yakın performans gösterir. Değişik hava koşullarında net görüntü vermeyen bir televizyon için iyi kaliteli denilemez. Bir performans karakteristiğinin hedef değerinden sapmasına performans sapması ya da değişkenliği denir. Performans değişkenliği ne kadar az olursa, kalite o kadar yüksek olur [37].

### 7.2.3. Değişkenlik ve Varyans Analizi

Ürün ya da üretim süreci geliştirmenin amacı, müşteri gereksinim ve beklentilerine göre ürün ya da üretim süreci performans karakteristiklerini geliştirmektir. Deney yapmanın amacı da ürün ya da üretim süreci değişkenliğinin kontrol edilmesi ve azaltılmasıdır, daha sonra ürün ya da üretim süreci performansını hangi faktörlerin etkilediği kararı verilmelidir. Ürün karakteristiğinin ortalaması uygun olarak ayarlanarak ve değişkenlikler azaltılarak, ürün ya da üretim süreci kayıpları en aza indirilebilir [40].

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. Bu yöntem 1930'larda Sir Ronald Fisher tarafından tarımsal deneylerin sonuçlarını değerlendirmede kullanılmıştır. ANOVA, test edilen bir grup içindeki ortalama performans farklılıklarını saptamak için kullanılan istatistiksel bir karar aracıdır. ANOVA önemli ve önemsiz faktörlerin ayırt edilmesinde teknik personele yardımcı olur [37]. ANOVA için kurulan modellerde gruplar arasındaki farklılık bağımsız değişkenleri, grupların karşılaştırıldığı ölçüler de bağımlı değişkenleri temsil eder. Parametre tasarımında kullanılan ANOVA performansa katkısı olan etkili faktörlerin bulunarak doğru performans kestiriminin yapılmasına yardımcı olur.

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. Bu tanım deney tasarımı kapsamında ele alınırsa, daha iyi düzeyin belirlenmesi için faktör ya da etkileşim düzeyleri arasında yapılması gerekli karşılaştırma sayısına, dönüşür. Sekiz gözlem yapılıncaya, verilerdeki değişmeyi bulmak için yedi bağımsız karşılaştırma yapılabilir. Yani, toplam serbestlik derecesi toplam gözlem sayısının bir eksiğidir [37].

#### 7.2.4. 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 [37].

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

$$F = \frac{S^2_{y1}}{S^2_{y2}} \quad (7.6)$$

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

Varyans analizi tablosunda faktör ve etkileşimlerin toplam değişkenliğe etkilerinin bulunmasında F değeri yerine yüzde katkı değerlerinin dikkate alınması gereklidir. Bir deneyde çok düzeyli ve iki düzeyli faktörler karıştırıldığı zaman F değerine göre açıklamalara dikkat edilmelidir. F oranının miktarı etkinin miktarını göstermez. İstatistiksel olarak, F oranı faktör etkisinin varlığını gösterir.

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 [38].

### 7.2.5. Tam faktöriyel diziler

Performansın birden fazla faktöre bağlı olduğu ürün ve üretim süreci kalitesinin geliştirilmesinde Taguchi yöntemi uygulanabilir. Deney ve geliştirme stratejisinin hazırlanmasında en basit yol belirlenen düzeylerde faktörlerin olası tüm kombinasyonlarının denenmesidir. Belirli sayıdaki faktörler için tüm olası kombinasyonların belirlenmesine tam faktöriyel tasarım denir. Bu tasarımda kullanılan diziye de tam faktöriyel dizi denir. Endüstriyel deneylerin büyük bir bölümü çok sayıda faktörden oluştuğu için, tam faktöriyel tasarım çok sayıda deneyin yapılmasını gerektirir. Örneğin, iki düzeyli yedi faktörden oluşan bir deneyin olası toplam kombinasyon sayısı  $128 (2^7)$  'dir [38].

Genel olarak, p düzeyli k faktör ve q düzeyli m faktörden oluşan bir deneyde, tam faktöriyel tasarım için gerekli olan deney sayısı  $p^k q^m$  'dir [39].

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 kısıtlanır [40].

### 7.2.6. Kesirli faktöriyel diziler

Çok sayıda faktörün bulunduğu tasarımlarda tam faktöriyel deneylerin uygulama zorlukları kesirli faktöriyel deneylerin kullanımını arttırmıştır. Kesirli faktöriyel deneyler adından da anlaşılacağı gibi, deney sayısını azaltmak için olası tüm kombinasyonların içinden sadece küçük bir grubu seçer. Kesirli faktöriyel diziler çok kullanılmasına rağmen, bunların tam faktöriyel diziler içinden seçiminde izlenen genel bir yol yoktur. Kesirli faktöriyel deneyler ile faktörlerin

ve bazı etkileşimlerin etkisi belirlenmeye çalışılır. Kesirli faktöriyel diziler zaman ve maliyet kısıtlarının önemli etken olduğu durumlarda tercih edilmektedir. Taguchi yönteminde kesirli faktöriyel diziler olan ortogonal diziler kullanılmaktadır. Taguchi yönteminde kullanılan ortogonal diziler deneyde kullanılan faktörlerin sayısına ve düzeylerine göre belirlenmiştir. Uygulamada deney için uygun olan ortogonal dizi bu dizilerin içinden seçilmektedir [37].

### 7.2.7. Ortogonal Diziler

Ortogonal dizilerden söz etmeden önce ortogonallığın ne anlama geldiğini belirtmekte fayda vardır. Matematikte, aynı düzlemdeki A ve B vektörlerinin ortogonal olması, iki vektörün dik açı ile birleştiğini belirtir. Başka bir ifade ile, B vektörünün A vektörüne izdüşümü ya da tam tersi sıfıra eşittir. Bu durumda iki vektör birbirinden bağımsızdır [37].

DeneySEL matris kapsamında ortogonal, istatistiksel açıdan bağımsız olmak demektir. Tipik bir ortogonal dizide bütün kolonlardaki düzeyler eşit sayıda bulunur. İstatistiksel bağımsızlık ile ilişkili olarak bu denge fikri daha da ileri giderek basit olarak her kolonda düzeylerin eşit sayıda olması anlamına gelir.

Taguchi yöntemiyle yapılan deney tasarımında temel, ortogonal dizilerdir. Taguchi yönteminde tam faktöriyel ve kesirli faktöriyel gibi klasik tasarım çeşitleri kullanılabilmesine rağmen, ortogonal diziler Taguchi deney tekniği ile gelenekselleşerek birleşmiştir. Ortogonal diziler, elde edilen az miktardaki veri ile anlamlı ve onaylanabilir sonuçlara ulaşmada, çok verimlidir. Aynı zamanda, ortogonal dizilerin kullanıldığı deney tasarımları anlaşılır ve izlenecek yolları da kolaydır. Taguchi, ortogonal dizileri sadece bir faktörün çalışmadaki ortalama sonucu ne kadar etkilediğini hesaplamak için değil, aynı zamanda ortalama sonuçtaki değişkenliği ya da sapmayı hesaplamak için de kullanmıştır. Ayrıca, ana etkenler denilen kontrol faktörlerini ve onların etkileşimlerini çizimle göstermek için doğrusal grafiği geliştirmiştir. Bunun sonucunda kontrol faktörleri ve onların etkileşimleri ayrıştırılabilmektedir [37].

Ortogonallığın kolonlar arasında ayrılması deneysel sonuçların yeniden yaratılabilmesindedir. Çünkü her kolon birbirine ortogonaldır ve eğer belirli bir



faktörün bir düzeyindeki sonuçları ile diğer bir düzeyindeki sonuçları çok farklı ise bu durum, faktörün bir düzeyden diğerine değiştirilmesinin ölçülen performans karakteristiği üzerinde çok fazla etkisi olmasından dolayıdır. Etkili faktörün her bir düzeyi için diğer faktörlerin düzeyleri de eşit sayıda olduğu için, diğer faktörlerin etkisi yok edilmektedir. Böylece, belirli bir faktörün etkisi doğru tahmin edilebilmektedir, çünkü tahmin edilen etki diğer faktörlerin etkisini içermemektedir.

Ortogonal dizilerin diğer bir avantajı da maliyetleridir. Ortogonal dizilerin tasarımı bütün faktör kombinasyonlarının test edilmesine gerek bırakmaz. Onüç tane üç düzeyli faktörün olduğu tam faktöriyel bir çalışmada toplam 1594323 ( $3^{13}$ ) deney gerekmektedir. Daha fazla faktör ve düzey sayısı deney sayısını arttıracaktır. Halbuki 27 deneyli bir ortogonal dizi ile de aynı önemli bilgilere sahip olunabilir. Bu nedenle, maliyetten kazancın yanında zamandan da kazanç vardır [37].

Tam faktöriyel ile tüm etkileşimler üzerinde çalışılmasına rağmen bu durum ortogonal diziler için söz konusu değildir. Ortogonal dizilerde tüm etkileşimlerle çalışmak olası olmadığı için potansiyel olarak önemli olan etkileşimler planlama safhasında göz önüne alınarak, ortogonal dizilere katılır.

Genel olarak, ortogonal diziler faktörler arasında en az etkileşimin olduğu durumlarda daha iyi sonuç vermektedir [38]. Taguchi, deneylerin tasarlanmasında faktörlere önem verilmesini önermiştir. Geçmiş teknik tecrübelerden faydalanarak olası en az etkileşime neden olan faktörler kullanılmalıdır.  $L_{12}$ ,  $L_{18}$ ,  $L_{36}$  ve  $L_{54}$  ortogonal dizileri, tüm kolonlara az ya da çok etkileşimleri benzer şekilde dağıtan özel tasarlanmış bir grup diziye örnektir [39].

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 [37].

Ortogonal dizilerin hepsinde B sembolü tek olmayabilir. Örneğin,  $L_{54}$  ( $2^1 \cdot 3^{25}$ ) ortogonal dizisinde 54 deney yapıldığını, 26 ( $25+1$ ) faktör ve etkileşim olduğunu ve bu 26 faktörün 1 tanesinin 2 düzeyli, 25 tanesinin 3 düzeyli olduğunu göstermektedir. Kolonlardaki düzeyler, sayılarına bağlı olarak, 1, 2, 3... gibi gösterilebileceği gibi 0 ve X ya da + ve - ya da L, M, H gibi semboller de kullanılabilir.

### 7.2.8. İşaret/Gürültü oranı

İşaret gürültü oranı genel olarak  $S / N$  ya da  $Z ( \theta )$  ile gösterilmektedir. Gürültü faktörlerine karşı duyarsızlığı sağlamada ölçüm aracı olarak kullanılan işaret gürültü oranı parametre tasarımının temel taşlarından biridir. İşaret gürültü oranı analizi ile bütün sonuçlarda hem ortalama hem de değişkenlik hesaplamalara katılmaktadır. Böylece, bu analiz birçok analizin aksine iki boyutlu olmaktadır.

Sürekli, negatif olmayan ve sabit bir hedefi olan performans karakteristiği  $Y$  için, Taguchi, kayıp fonksiyonunun aşağıdaki üç durumuna göre üç işaret gürültü oranı tanımlamıştır: **daha küçük daha iyi, daha büyük daha iyi ve belirli bir hedef değer en iyi [37]**.

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,

**Daha küçük daha iyi için;**

$$S / N = -10 \log \left( \frac{1}{n} \sum y_i^2 \right) \quad (7.7)$$

**Daha büyük daha iyi için;**

$$S / N = -10 \log \left( \frac{1}{n} \sum \frac{1}{y_i^2} \right) \quad (7.8)$$

**Belirli bir hedef değer en iyi için;**

$$\bar{y} = \frac{1}{n} \sum y_i \quad (7.9)$$

ve

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum (y_i - \bar{y})^2 \quad (7.10)$$

olmak üzere

$$S / N = 10 \log \left( \frac{-2}{s^2} \right) \quad (7.11)$$

şeklinde tanımlanmaktadır

Performans karakteristiği için ikili ayırım geçerli ise; geçer-geçmez, iyi-kötü gibi, iyi ürünlerin oranı p olmak üzere

$$S / N = 10 \log ( p / ( 1- p ) ) \quad (7.12)$$

formülü kullanılmaktadır [37].

### **7.3. Taguchi Yönteminin Diğer Klasik Deney Tasarım Yöntemleri ile Karşılaştırılması**

Taguchi yönteminin uygulaması uygun istatistiksel tasarım ve analiz yöntemlerinin kullanılmasına dayanır. Diğer yöntemlerle anlaşmazlık en çok bu “uygun” kelimesinin anlamında çıkmaktadır. Bununla birlikte, Taguchi yöntemi bir çok yönden ne yeni ne de radikal bir yöntemdir. Diğer istatistiksel yöntemlerle Taguchi yöntemi arasında farklar olduğu gibi benzerlikler de vardır. Örneğin, Taguchi, bir çok kontrol faktörünün aynı anda etkisini araştırmanın duyarlı yolu

olarak çok değişkenli istatistiksel tasarım yönteminin kullanımını savunmuştur. Her defasında tek bir değişkenin değiştirilip diğerlerinin sabit tutulduğu deneyleri verimsiz bularak kabul etmemiştir. Bu durum diğer istatistikçiler tarafından da yıllardır savunulan bir konudur.

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. Ayrıca, Taguchi yönteminde gürültü faktör matrisi kullanılarak, diş etkenlerin kontrol edilmesi yerine, diş etkenlerden etkilenmeyen kontrol faktörlerinin değerleri bulunabilmektedir. Klasik yöntemde ise duyarlılık analizi, varyans parça analizi gibi yöntemler kullanılmaktadır.

Taguchi yöntemi diğer klasik deney tasarım yöntemlerine göre uygulama yönünden daha basit ve anlaşılırdır. İstatistik uzmanı ya da uzman olmayan kişiler için de Taguchi yönteminde izlenecek yollar açıktır. Taguchi yöntemi diğer bir avantajı da laboratuvar ortamında elde edilen en iyi kontrol faktörleri kombinasyonunun üretim ortamında da aynı başarılı sonucu vermesidir.

Son olarak, Taguchi yönteminin uygulamasında odak noktası müşteri'dir. Müşterinin istediği kalite aranan kalitedir ve bu kaliteden kaynaklanan değişkenlikler sadece müşteri için değil, esas işletme ve toplum için büyük kayıptır. Hedef değerdeki her bir birim değişkenliğin bir bedeli vardır. Bu nedenle deney tasarımında değişkenliğin en aza indirilmesi temel hedeflerden biridir. Buna ulaşırken maliyetlerde gözardı edilmemelidir [37].

#### **7.4. Taguchi Yönteminin Uygulamasında Temel Basamaklar**

Taguchi yöntemi bugün dünyada, kimyadan elektroniğe, biyolojiden bilişim teknolojisine kadar bir çok alanda kaliteyi geliştirmek ve maliyetleri azaltmak amacıyla uygulanmaktadır. Taguchi yöntemi, ucuz ürün parçaları kullanılmasına rağmen ürün karakteristikleri diş etkenlerden etkilenmeyen kontrol

faktör düzeylerinin belirlenmesinde, güçlü ve maliyet etkili bir yöntem olarak kullanılmaktadır.

Taguchi yönteminin uygulanmasında başarılı olmak için sistematik bir yaklaşım gereklidir. Yöntemin uygulanması esnasında, yapılacak işlerin sırasının değişmesi ya da hiç yapılmaması gibi hatalar uygulama sonuçlarını olumsuz yönde etkileyerek yanlış değerlendirmelerin yapılmasına neden olabilir. Hatalı uygulamaların engellenebilmesi için herkesin anlayarak izleyebileceği şekilde temel basamakların belirlenmesine gereksinim vardır. Taguchi yönteminin uygulanmasında temel basamaklar belirlenir ve belirlenen basamaklar izlenerek uygulama yapılırsa, hem kolaylık sağlanır hem de daha başarılı olunur. Kullanım alanı ister ürün, ister üretim süreci olsun izlenecek basamaklar aynıdır. Taguchi yönteminin uygulanmasında başarılı olmak için izlenmesi gereken temel basamaklar aşağıda sırasıyla ayrıntılı olarak incelenmiştir [37].

#### **7.4.1. Çalışma ekibinin kurulması**

Çalışmanın yapılacağı ürün (üretim süreci) belirlendikten sonra deneyi yürütecek ekip oluşturulur. Çalışmanın başarılı olmasındaki önemli koşullardan biri de deney ekibinin çalışmanın en başında kurulmasıdır. Deney yapılacak ürünün yeni bir ürün ya da varolan bir ürün olmasına göre çalışma ekibini oluşturanlarda değişiklikler yapılabilir [37].

#### **7.4.2. Amaçların belirlenmesi**

Çalışma ekibi tarafından amaçların belirlenmesinden önce ürün (üretim süreci) hakkında temel bilgiye sahip olmak etkili bir deney planlaması için esastır. Bu temel bilginin bir kısmı çalışma ekibinin toplantılarda bilgilerini diğer ekip elemanları ile paylaşmaları sonucunda elde edilebilir. Yeterli bilgi elde edildikten sonra çalışma amac(lar)ı tüm ekibin katılımı ile belirlenebilir. Amaç belirlenirken dikkat edilmesi gereken diğer bir noktada bir deney ile tüm problemlerin çözülmeye çalışılmamasıdır. Ulaşılabilecek bir hedef üzerinde odaklanarak, aşama

aşama amacın büyütülmesi, başarısızlığa engel olur. Böylece, çalışmanın başlamadan bitmesi ve hayal kırıklığı yaratması önlenir.

#### **7.4.3. Performans karakteristiklerinin ve ölçüm sistemlerinin belirlenmesi**

Çalışma ekibi tarafından amaç(lar)ın belirlenmesinden sonra başarının ölçülebilmesi için anlamlı performans karakteristik(ler)inin ve ölçüm sistemlerinin belirlenmesi gereklidir. Performans karakteristiklerinin belirlenmesi deney sonuçlarını etkileyebildiği için üzerinde önemle durulmalıdır. Uygun bir performans karakteristiği ve ölçüm sistemi seçilirken birçok konu göz önüne alınmalıdır. Bunlar içinde önemli olanları belirlenen performans karakteristiğinin açık ve ölçülebilir olması, maliyeti çok arttırmaması, ölçüm biriminin anlaşılır olması, ölçümlerin yapılacağı koşulların uygunluğu ve çevre koşulları ve ölçüm yapılacak alet ve araçların var olmasıdır.

#### **7.4.4. Performans karakteristiklerini etkileyen faktörlerin belirlenmesi ve sınıflandırılması**

Performans karakteristiklerini etkileyen faktörlerin belirlenmesinde en etkili yollardan biri çalışma ekibinin kendi arasında beyin fırtınası toplantıları yapmasıdır. Beyin fırtınası toplantıları ile performans karakteristiklerini etkileyebilecek faktörlerin listesi çıkarılır. Faktör listesi hazırlandıktan sonra önerilen tüm faktörler gözden geçirilerek, önemli olan faktörler çalışmaya dâhil edilir. 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 gürültü faktörü denir. Bu özelliklerine göre, faktörler iki gruba ayrılır; kontrol faktörü ve gürültü faktörü [37].

#### **7.4.5. Kontrol faktörlerinin ve gürültü faktörlerinin düzeylerinin belirlenmesi**

Kontrol faktörlerinin en uygun sayıda düzeylerinin belirlenmesinde deney amaçları ve faktörün tam olarak anlaşılması önem kazanmaktadır. Deneyin amacı bazı kontrol faktörlerinin en iyi değerini belirlemekten daha çok etkisini belirlemek amacıyla ise, bu faktörün alt ve üst uç noktadaki iki değerinin kullanılması yeterlidir. Kontrol faktörünün üç düzeyde değerinin belirlenmesi deneyin büyümesine ve maliyetlerin artmasına neden olmasına rağmen, elde edilen bilgi açısından önemlidir.

Her bir kontrol faktörü için düzey sayısının belirlenmesi kadar düzeylerin arasındaki uzaklıkta önemlidir. Düzeyler arasındaki fark performans karakteristiğinde fark yaratacak kadar geniş olmalıdır, aksi durumda performansı etkileyen bir kontrol faktörü önemsiz sayılarak tasarım dışında tutulabilir. Ayrıca, tasarım parametre düzeylerinin belirlenmesinde fiziksel sınırlamalara dikkat edilmelidir. Düzey değerinin biri çok düşük diğeri de çok yüksek tutulursa, ürünün kalitesiz olması kaçınılmazdır. Bu durumda, hammadde ve zaman boşa harcanırken çok az bilgi elde edilmiş olur.

Gürültü faktörü test değerlerinin belirlenmesinin amacı, gürültü faktörlerinin değişkenliğini taklit ederek, bu değişkenliklerde kontrol faktörlerinin duyarsızlığını sağlamaktır. Başka bir deyişle, performans karakteristiklerinde en az değişikliğin olduğu en geniş gürültü faktör değişkenlik aralığı bulunmak istenir. Bu nedenle, gürültü faktörünün alt ve üst sınır noktaları, kontrol faktörlerinin duyarsızlığını sağlamada, en fazla kullanılan aralıktır. Tüm potansiyel gürültü faktörlerini deneye dâhil etmek hem fiziksel hem de maliyet açısından olası olmadığı için en fazla etkili olduğuna inanılanlar kullanılarak en kötü koşullar sağlanır. Bu kötü koşullarda duyarsızlık sağlanırsa, diğer koşullarda daha kolay sağlanır [37].

#### **7.4.6. Potansiyel etkileşimlerin belirlenmesi**

İki ya da daha fazla kontrol faktörü biraraya getirildiğinde performans karakteristiği üzerindeki etkileri tek tek etkilerinden farklı olursa, bu kontrol faktörleri arasında etkileşimden söz edilir. Deneyin hazırlanmasında ve kontrol faktörlerinin seçiminde etkileşim çok önemlidir. Varolan güçlü bir etkileşimin yok sayılması deney sonuçlarının tamamen yanlış olmasına neden olur. Bu nedenle, etkileşimler deney planlanmasının temel parçalarından biridir.

Taguchi'ye göre, etkileşimli faktörlerin çok bulunduğu deney verileri analizi verimli değildir. Bu nedenle, deney tasarımı için etkileşimin olmadığı ya da ihmal edildiği kontrol faktörleri belirlenmeli ve bu verilerin performans karakteristiğini açıklama gücünü değerlendirmek için katkıları hesaplanmalı ve doğrulama deneyleri yapılmalıdır. Bütün etkileşimlerin deneye dahil edilmesi yerine, performans karakteristiğinin özenli tanımlanması harcanan zamanın ve maliyetin azalmasına neden olacaktır. Performans karakteristiğinin tanımlanmasında ya da etkileşimsiz kontrol faktörlerinin bulunmasında, yeterli tecrübe ve uzmanlık olmadığı zaman, potansiyel etkileşimlerin çalışmaya dahil edilmesinde fayda vardır. Aksi durumda, doğrulama deneyi, olması gereken bir etkileşimin eklenmemesinden dolayı, başarısızlıkla sonuçlanır ve çalışma yeniden yapılmak zorunda kalır [37].

#### **7.4.7. Uygun ortogonal dizilerin seçilerek atamaların yapılması**

Çalışmada kullanılacak faktörler, düzeyleri ve etkileşimleri belirlendikten sonra yapılması gerekli olan bu kontrol faktörlerinin ve gürültü faktörlerinin uygun ortogonal dizilere atanmasıdır. Uygun ortogonal dizinin seçiminde dikkat edilmesi gerekli iki konu vardır [40]:

1. Kontrol faktörlerinin ve etkileşimlerinin sayısı
2. Kontrol faktörlerinin düzey sayısı



Bu iki konu tüm deney için gerekli olan toplam serbestlik derecesinin hesaplanmasına yardımcı olur. Değişkenlik ve varyans analizi bölümünden anımsanacağı gibi bir kontrol faktörünün serbestlik derecesi düzey sayısının bir eksiğidir ve toplam serbestlik derecesi toplam test sayısının bir eksiğidir. Seçilen ortogonal dizideki serbestlik derecesi deney için gerekli serbestlik derecesine eşit ya da daha fazla olmalıdır. Kontrol faktörlerinin düzey sayısının eşit olmaması durumunda değişik düzeydeki faktörlerden ortogonal bir dizinin oluşturulması gereklidir.

#### **7.4.8. Taguchi kayıp fonksiyonu ve performans istatistiklerinin belirlenmesi**

Çalışmanın amacına göre performans karakteristiği ve bu performans karakteristiğine göre de Taguchi kayıp fonksiyonu ve performans istatistiği belirlenir. Performans karakteristiğinin özelliği (belirli bir hedef değer en iyi, daha büyük daha iyi, daha küçük daha iyi) Taguchi kayıp fonksiyonunun ve performans istatistiğinin seçimini yönlendirir. Performans karakteristiklerinin birden çok olması birbirinden farklı kayıp fonksiyonu ve işaret gürültü oranı seçimini gerektirebilir. Bu durumda, izlenen yolda herhangi bir değişiklik söz konusu değildir. Önemli olan performans istatistiklerinin doğru seçilmesidir. Aksi durumda, deney verileri yanlış olur. Buna bağlı olarak da, yanlış kontrol faktörleri seçilerek, çalışmanın başarısız olmasına yol açılır.

#### **7.4.9. Deneyin hazırlanması**

Deneyin planlanmasına ve tasarımına gösterilen özen deneyin yapılmasına da gösterilmelidir. Deneyin gerçekleştirilmesi için süreç ve deney donanımı, hammadde ve deneye katılan ekip yerinde deneyin başlamasında ve tamamlanmasında hazır olmalıdır. Deneyde uygun malzeme ve donanım kullanılmalıdır. Aksi takdirde, deneyin bütünlüğü tehlikeye girebilir. Deney yapılmasında son olarak uygun süreç, donanım ve ölçüm aletleri kurularak işe başlanması için program yapılır. İlgili programın tamamlanmasından sonra deney programlandığı şekilde yapılmaya hazırdır. Hazırlanan bu programa göre son

kontroller yapılır ve gözden kaçan eksikler varsa deney başlamadan önce tedarik edilir [37].

#### **7.4.10. Deneylerin yapılması ve kontrol faktörlerinin en iyi değerlerinin bulunması**

Parametre tasarım deneyleri iki şekilde yapılabilir: Fiziksel deneyler ve bilgisayar ile benzetim [37].

İster fiziksel deneyler, ister bilgisayar ile benzetim yolu seçilsin izlenen yol hemen hemen benzerdir. Seçilen kontrol faktörleri ve gürültü faktörleri kombinasyonları tek tek deneye alınarak değerlendirilir ve sonuçları kaydedilir. Etkileşimler kontrol faktörlerinin düzeylerine bağlı oldukları için deneyin yapılması sırasında kontrol edilemezler. Bu nedenle, her deneyin yapılmasında test stratejisini gösteren belgelerde sadece kontrol faktörleri bulunur.

Değişik düzeylerde kontrol faktörleri kombinasyonundan oluşan her bir test, deney sırasında değişerek sonuçları etkileyen ve daha önceden bilinmeyen ve kontrol edilemeyen faktörlere karşı korunabilmesi için, rassallaştırılır. Rassallaştırma birçok şekilde yapılabilmesine rağmen en çok şu üç yöntem kullanılmaktadır:

1. Tam rassallaştırma
2. Basit tekrarlar
3. Bloklar içinde tam rassallaştırma

Tüm seçeneklerin eşit seçilme hakkına sahip olmasına tam rassallaştırma denir. Deneylerin yapılma sırası rassal numara tablosu, rassal numara yaratıcısı ya da çekilişle belirlenir. Tam rassallaştırmada da çeşitli stratejiler uygulanabilir. Her deneyin birden çok tekrarı varsa, bütün deneyler bir defa yapıldıktan sonra ikinci tekrarlar rassal olarak seçilebilir, ya da tüm deneyler tekrar sıralarına dikkat edilmeden seçilebilir.

Basit tekrarlamada tüm deneyler eşit seçilme hakkına sahip, fakat seçildikten sonra bu deneyle ilgili tüm tekrarlar yapılmaktadır. Herbir deneyin kurulması ve değiştirilmesi zor ve çok maliyetli ise bu yöntem önerilir.

Herhangi bir kontrol faktörünün kurulması ve değiştirilmesi çok zor ya da maliyetli iken diğerlerinin ise, kolay ve ucuz ise bloklar içinde tam rassallaştırma yapılır. Kurulması ve değiştirilmesi zor kontrol faktörünün düzey sayısına göre deney bloklara ayrılır. Bu faktörün her bir düzeyine bağlı deneyler rassal olarak seçilir. Bu kontrol faktörünün ilk düzeyindeki deneyler tamamlandıktan sonra diğer düzeyindeki deneyler rassal olarak seçilir. Bu şekilde tüm deneyler bloklar halinde tamamlanır.

Pratik olarak, deneyin ortogonallığını korumak için her bir deneyin en az bir defa test edilmesi gerekir. Her deneyin birden fazla test edilmesi deneyin duyarlılığını artırarak ana kütle ortalamasındaki küçük değişkenliklerin belirlenmesine yardımcı olur. Yapılan deneyler çok maliyetli ve zor ise her bir deneyin tek testi yeterlidir, ancak deneyler kolay ve ucuz ise birden çok test yapılması deneyin güvenilirliğini artırması açısından önemlidir [37].

Deneyde kullanılan faktörlerin her bir kombinasyonu için elde edilen verilerin ortalaması, varyansı, performans istatistikleri bulunur. Değişkenlik ve varyans analizi bölümünde gösterildiği gibi hesaplamalar yapılarak her bir faktörün performans karakteristiği üzerindeki etkileri belirlenir. Ayrıca incelemeye değer kontrol faktörlerinin belirlenmesinde F testi ve katkı yüzdesi kullanılabilir.

Performans istatistiği ve faktör grafikleri en iyi faktör düzeylerinin bulunmasında temel araçlardır. Her bir faktörün düzeyleri için işaret gürültü oranı değerleri hesaplanır ve en yüksek değere sahip düzey seçilir [37]. Bu işlem tüm faktörler için tekrarlanarak en iyi faktör kombinasyonu oluşturulur. Grafikler, faktör etkilerinin ve varsa etkileşimlerinin etkisini görsel olarak belirlenmede kullanılabilir. Faktör düzeyleri arasındaki farkların ve etkileşimlerin belirlenmesinde daha kolay olması nedeni ile faktör grafikleri tercih edilir.

Performans istatistiğinin özelliğine (belirli bir hedef değer en iyi, daha büyük daha iyi, daha küçük daha iyi) göre kullanılan eniyileme sürecide farklı olur. Tüm süreçlerin ortak yönü, performans istatistiğini enbüyükleyen kontrol faktör düzeylerinin en iyi ürün ya da üretim süreci faktör düzeyleri olarak belirlenebilmesidir.

En iyi kontrol faktör düzeyleri farklı performans karakteristikleri için farklı sonuçlar vererek çelişkiye neden olabilir. Bu çelişkiyi azaltabilmek için kontrol faktörlerinin her düzeydeki değerleri, performans istatistikleri, performans karakteristikleri, maliyetler ve işlemin zorluğu gibi ölçüler göz önüne alınarak bir tablo oluşturulur. Bu tablodaki değerlere göre son genel bir değerlendirme yapılır ve faktörlerin en iyi değerleri seçilir.

Kontrol faktörlerinin en iyi değerleri bulunduktan sonra bu değerler ile tahmini ortalama performans değeri belirlenir. Böylece, gerçek deney yapılmadan önce performansın alabileceği ortalama değer hakkında bilgi elde edilebilir.

Performans karakteristiklerine bağlı olarak deney verilerinin yüzdellik olması durumunda, performans karakteristiklerinin özelliklerinden biri olan toplanabilirlik bozulmaktadır. Yüzde ile yapılan hesaplamalarda (özellikle sıfır ve yüze yakın yüzdelerde) toplanabilmenin zayıf olması, veri analizi sonuçlarının yanlış yorumlanmasına ya da mantıksız sonuçların çıkmasına neden olmaktadır. Buna engel olmak için Taguchi Omega dönüşümünü önermiştir [39]. Omega dönüşümü yüzdeleri daha iyi toplanabilme özelliğine sahip duruma dönüştürmektedir. Omega dönüşüm formülü de p kontrol faktörlerin ilgili yüzde değeri olmak üzere,

$$\Omega = -10 \log \left( \frac{1}{p} - 1 \right) \quad (7.13)$$

şeklindedir.

Var olduğu bilinen bir ürün ya da üretim süreci problemi üzerine yapılan deneylerde deneysel verinin değişkenliği daha önceden gözlenen değişkenliğin en az % 75 'ini kapsmalıdır. Aksi durum doğru kontrol faktörleri ve düzeylerinin belirlenmediğinin, ya da önemsiz görülerek deney dışı bırakılan bir kontrol faktörünün değişkenliğin kaynağı olduğunun göstergesidir. Bu kontrol faktörleri ile değişkenlik azaltılamayacağı için kontrol faktörleri ve düzeylerinin belirlenmesi ile ilgili basamağa geri dönülür. Ancak, her zaman değişkenlik aralığının %75 'den fazlasını kapsaması da tüm önemli kontrol faktörlerinin

deneye dahil edildiğini garanti etmez. Bu durum kontrol faktörlerinin ve düzeylerinin belirlenmesi bölümünün önemini bir kat daha arttırmaktadır.

#### **7.4.11. 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 kullanılır.

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 yapılır. Doğrulama deneyleri sonunda hesaplanan performans istatistikleri bir önceki bölümde hesaplanan performans istatistikleri ile karşılaştırılarak kontrol edilir.

Bir önceki bölümde tahmini yapılan ortalama performans nokta tahminidir. Doğrulama deneyleri ortalaması tahmini performans ortalaması ile karşılaştırılır. Bu karşılaştırmalarda doğrulama deneyleri ortalamasının belirli anlam düzeyinde belirli bir güven aralığına düşmesi beklenir.

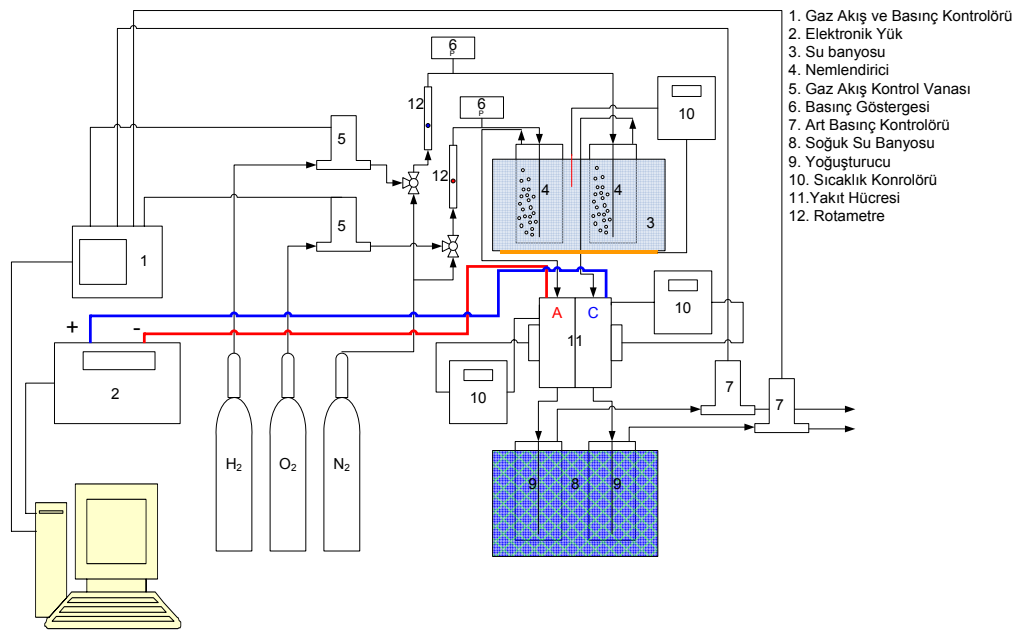
Doğrulama deneyleri sonuçları belirlenen performans ortalamaları güven aralığı sınırları içine düşerse, belirlenen kontrol faktörleri ve düzeyleri doğru seçildiği ve deneylerin başından itibaren yapılan tüm varsayımların doğru olduğu kararına varılır. Aksi durumda, nedenlerini araştırarak gerekli önlemleri almak için, performans karakteristiklerinin ve ölçüm sistemlerinin belirlenmesi ve performans karakteristiklerini etkileyen faktörlerin belirlenmesi ve sınıflandırılması bölümleri, yeniden gözden geçirilir. Bu durumun nedenleri arasında ölçüm ya da hesaplama hataları, önemli kontrol faktörlerinin deney dışında tutulması ya da yanlış performans karakteristikleri seçimi olabilir. Seçilen kontrol faktörleri arasında etkileşimin olmadığı varsayımı da yanlış olabilir. Kontrol faktörleri arasında etkileşimin varlığı yeniden araştırılmalıdır. Tüm bu

nedenlerin araştırılması sonucunda hata ya da hatalar bulunarak gerekli düzenlemeler yapılır [37].

## 8. GEREÇ VE YÖNTEM

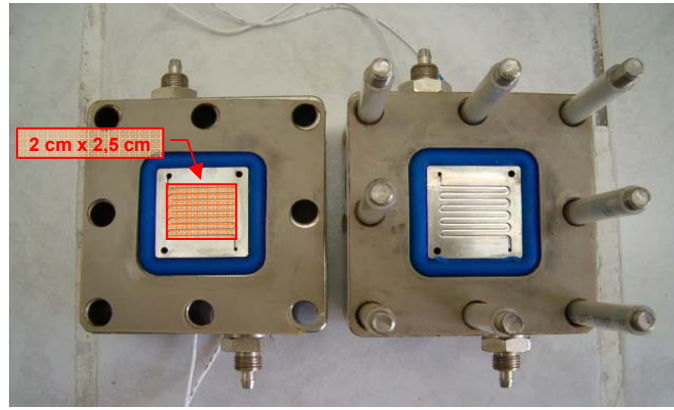
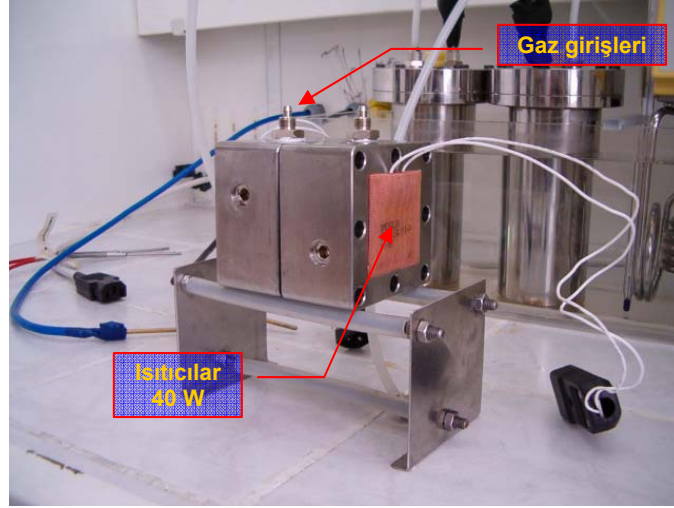
### 8.1. Deney Sistemi

Üretilen MEB'lerin denemesinde kullanılmak üzere Şekil 8.1'de gösterilen bir yakıt hücresi deneme istasyonu kurulmuş ve kurulumu sırasında aşağıda sıralanan çalışmalar yürütülmüştür.



Şekil 8.1. PEMYH deneme istasyonu

- Tasarımı tamamen kendimize ait olan ve dış yüzeylerden ısıtılan, serpentin akış özelliğine sahip  $5 \text{ cm}^2$  gaz akış alanı olan paslanmaz çelik gövdeli bir yakıt hücresi Arıkan A.Ş.'de, Eskişehir'de, yaptırılmış ve gerekli gaz bağlantıları yapılarak kullanıma hazır hale getirilmiştir (Bkz Şekil 8.2).

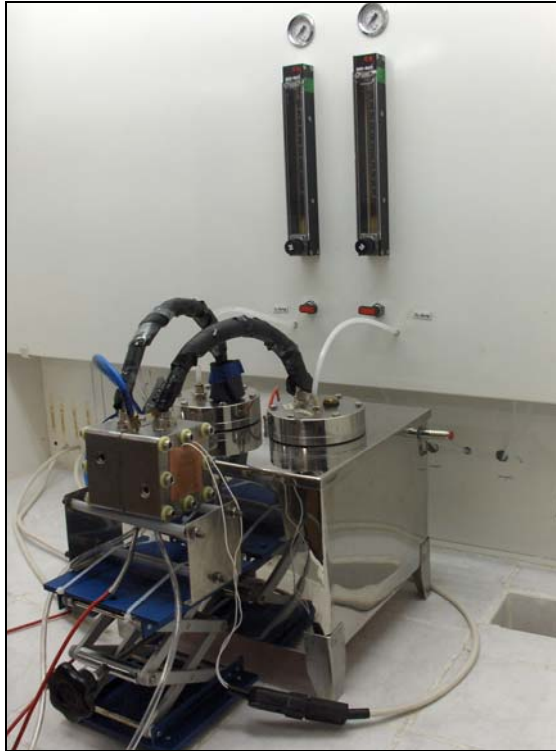


Şekil 8.2. Yakıt hücresi gövdesinin dıştan ve içten görünüşleri

- Yakıt hücresi gövdesinin dış yüzeyden ısıtılması ve ısıtmanın kontrolü için gerekli olan kontrol panosu, Pt100 termistörler ve 30 W gücündeki ısıtıcıların imalatı Reztaş Ltd. Şti tarafından yapılmıştır. Ancak ısıtıcılar tam verimli olarak çalışmamış ve denemeler sırasında kullanılamaz hale gelmiştir. Bu nedenle daha iyi kalitede ve kararlı ısıtıcılar aranmış ve Omega Engineering, İngiltere, firmasından her biri 40 W gücündeki kendinden yapışkanlı iki adet silikon ısıtıcı temin edilmiştir.
- Deneyler sırasında gazların nemlendirilerek yakıt hücresine girmesi ve yakıt hücresinden çıkan nemli gazlardaki nemin uzaklaştırılması için yüksek basınçlara dayanıklı, 2 L hacmindeki paslanmaz çelik dört adet nemlendirici ve yoğuşturucunun imalatı Anadolu Üniversitesi'nin Torna atölyesinde gerçekleştirilmiştir.

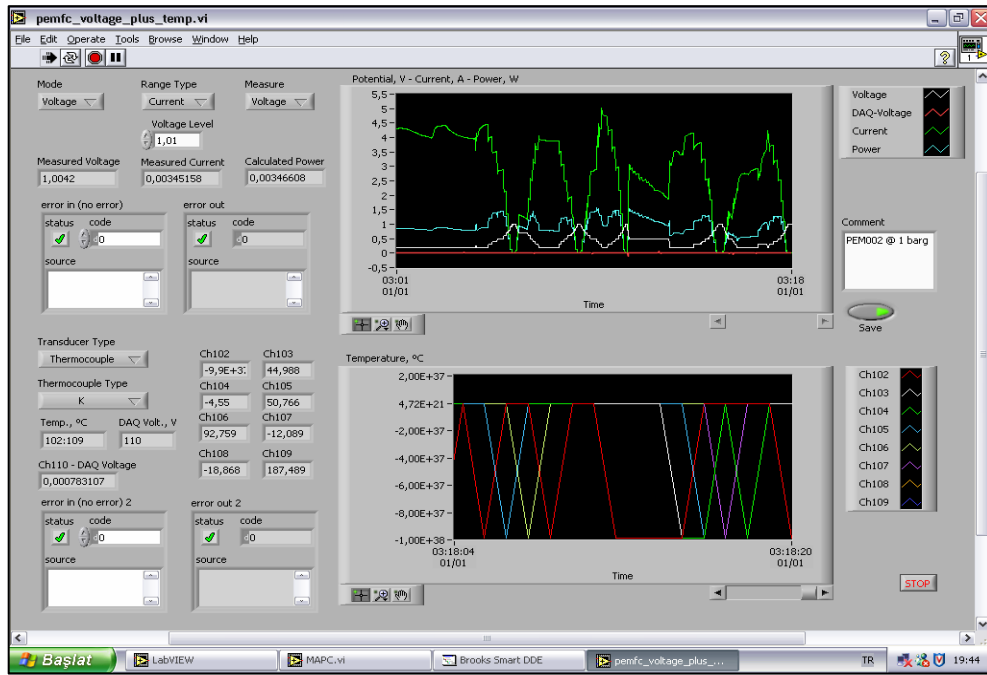


- Deneme istasyonuna gaz beslemede kullanılacak Brooks marka Kütlesel Gaz Akışı ve Basınç Kontrol sistemine ait gerekli bileşenler Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Fonu tarafından desteklenen projeler kapsamında satın alınmış ve uygun biçimde bir çeker ocak içerisine monte edilmiştir. LabView yazılımı kullanılarak hazırlanan grafik arayüz yardımıyla cihazlardan bilgisayara veri aktarımı, veri depolanması ve cihazların kontrolü sağlanmıştır. (Şekil 8.3).



Şekil 8.3. PEMYH deneme istasyonu

- Yine proje kapsamında satın alınan Agilent 34401 Veri Alma ve Anahtarlama birimi ile sistemden 300W'a kadar güç çekebilen Agilent N3304 Elektronik Yük bilgisayara PCI-GPIB kartı ile bağlanmış ve yine LabView yazılımı kullanılarak hazırlanan grafik arayüz yardımıyla cihazlardan bilgisayara veri aktarımı, veri depolanması ve cihazların kontrolü sağlanmıştır (Şekil 8.4).

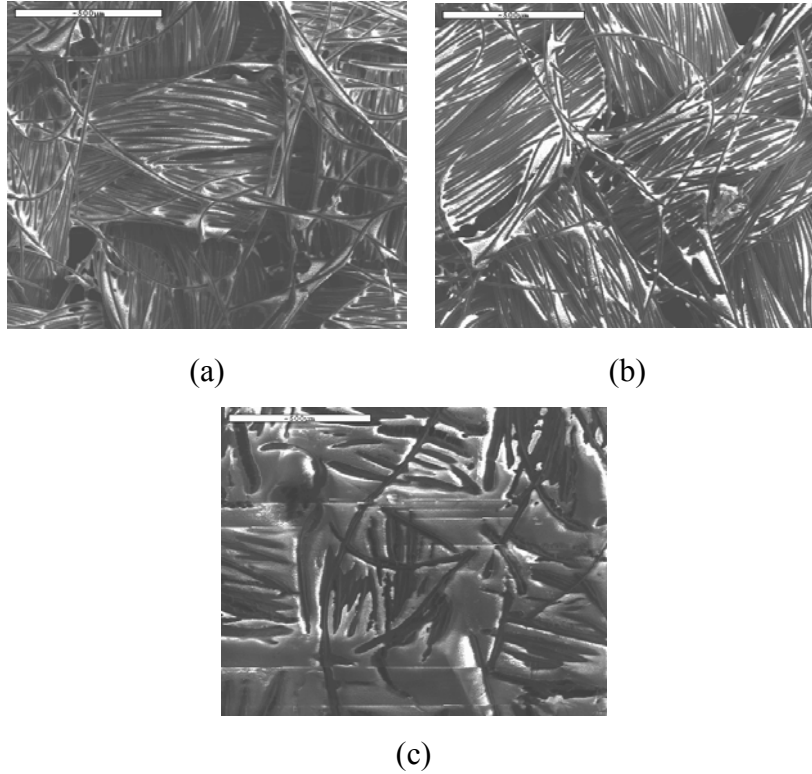


Şekil 8.4. Veri Alma ve Anahtarlama Birimi, Elektronik Yük, Gaz Akış ve Basınç Kontrol sistemi ve Grafik Arayüz

## 8.2. MEB Üretimi

### 8.2.1. Gaz difüzyon tabakasının üretimi

Literatür bilgilerinden ve laboratuvar imkânları ölçüsünde GDT üretmeye yönelik olarak yürütülen deneysel çalışmalar sırasında destek tabakası olarak karbon kumaş kullanılmıştır. Hidrofob tabakanın oluşturulması için karbon kumaşın PTFE ile kaplanması yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemle göre karbon kumaş istenilen ölçüde kesilmiş ve tartılmıştır. Kesilen karbon kumaş değişik derişimlerdeki PTFE süspansiyonuna her noktası temas edecek şekilde birkaç defa daldırılmıştır. Süspansiyonun fazlası karbon kumaş hafifçe silkelenerek uzaklaştırılmıştır. Hazırlanan kumaş 1 saat oda koşullarında, 1 saat 50°C etüvde kurutulmuş ve yarım saat süreyle 360 °C'de sinterlenmiştir. Sinterleme işleminden çıkan kumaş tartılmış ve aradaki farktan kumaş üzerinde ne kadar PTFE kaplandığı bulunmuştur (Bkz. Şekil 8.5).



Şekil 8.5. Teflonlanmış karbon kumaş SEM görüntüleri ağırlıkça (a) %10 (b)%20 (c) %60

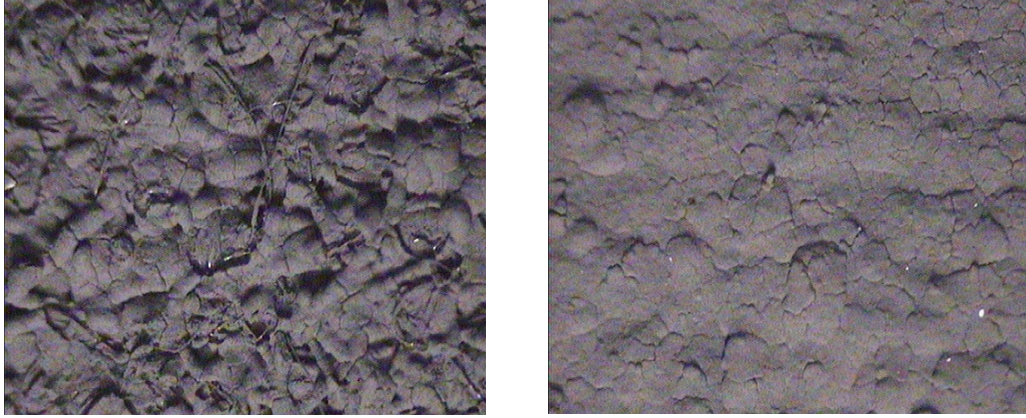
Hazırlanan karbon kumaşların dokunmasından kaynaklanan ağ yapıdaki boşlukların uygun bir maddeyle doldurulması ve gaz difüzyon tabakasının üzerine biriktirilecek katalizör içeren aktif tabakanın yüzeye düzgün bir biçimde dağıtılması gerekmektedir. Bu amaç için Merck karbon tozu kullanılmıştır. Karbon tozunun yüzeye uygun biçimde dağıtılabilmesi için de hava fırçası kullanılmıştır. Karbon tozunun püskürtülebilmesi için izopropil alkol, deiyonize su ve karbon tozundan oluşan süspansiyon önce ultrasonik banyoda daha sonra da manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Elde edilen süspansiyon hava fırçası yardımıyla kuru hava kullanılarak karbon kumaşın üzerine dikkatlice püskürtülmüştür. Püskürtme esnasında alüminyum folyo ile kaplanmış bir ısıtıcı yardımıyla karbon kumaş alttan yaklaşık 60 °C'e ısıtılmıştır (Bkz. Şekil 8.6). Her iki yüzeyi de düzgün olarak kaplanmaya çalışılan karbon kumaş 50 °C'de etüvde kurumaya bırakılmıştır.



**Şekil 8.6.** Teflonlanmış karbon kumaş üzerine karbon süspansiyonun hava fırçasıyla püskürtülmesi

Gaz difüzyon tabakası hazırlamaya yönelik çalışmalar sırasında özellikle karbon tozunun karbon kumaş üzerine tutturulması sırasında birçok zorluklarla karşılaşmıştır. Bunları püskürtme sırasında karbonun çökmesi ve karbon kumaştaki boşlukları doldurabilmek için fazla miktarda karbon kullanılması

olarak sıralayabiliriz. Bu olumsuzluklar nedeniyle düzgün ve homojen bir gaz difüzyon yüzeyi elde edilememiştir (Bkz. Şekil 8.7).



**Şekil 8.7.** Karbon tozu kaplı iki ayrı karbon kumaşın optik mikroskop altındaki görüntüleri

Karşılaşılan sorunların aşılabilmesi için yeni cihaz, malzeme ve kimyasallara ihtiyaç duyulmuştur. Bu kapsamda arasında yüksek devirlerde karıştırmaya olanak sağlayan mekanik homojenizatör ve ultrasonik homojenizatör ile karbon kumaş üzerine hazırlanan bulamacın düzgün bir şekilde sürülmesini sağlayacak ince film hazırlama cihazının da bulunduğu gerekli cihaz, malzeme ve kimyasal maddeler Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından desteklenen 050232 no’lu “250 Watt gücünde bir PEMYH üretimi ve karakterizasyonu” başlıklı Bölüm Altyapı Projesi kapsamında satın alınmıştır.

Söz konusu proje kapsamında satın alınan uygun cihazlar ve Vulcan XC72R karbon tozu, PTFE süspansiyonu, izopropil alkol ve deiyonize sudan oluşan karışım kullanılarak elde edilen GDT, daha önceden yürütülmüş çalışmalardan elde edilen GDT’lere göre çok daha düzgün ve çatlaksız olmuştur (Bkz. Şekil 8.8).





**Şekil 8.8.** Yeni yöntemle hazırlanan karbon tozu kaplı karbon kumaşın optik mikroskop görüntüsü

Gaz difüzyon tabakasının kullanıma hazır olduğuna kanaat getirildikten sonra çalışmanın ikinci aşaması olan Aktif Tabakanın hazırlanması aşamasına geçilmiştir.

### 8.2.2. Aktif tabakanın üretimi

Aktif tabakaların hazırlanmasında genellikle katalizörün GDT veya membran üzerine tutturulduğu iki farklı yöntemin kullanıldığı görülmektedir. İlk yöntemde katalizör yayma (spreading), püskürtme (spraying), boyama ve elektro biriktirme teknikleri kullanılırken ikincisinde kuru püskürtme, katalizör aktarımı (decal), boyama ve sputter teknikleri kullanılmaktadır [5].

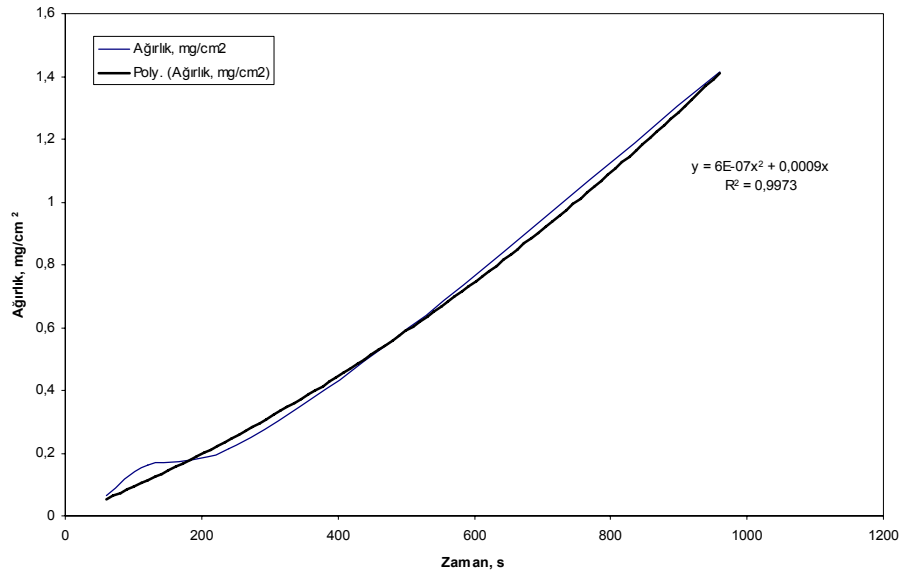
Çalışmada konvansiyonel yöntemin kullanıldığı bu kısımda %20Pt/C, deiyonize su, %5'lik Nafion çözeltisi ve izopropil alkolden oluşan karışım ultrasonik homojenizatörde karıştırılmış ve daha sonra 2 cm x 2,5 cm'lik bir çerçevenin taşıyıcı film üzerine maskeleye amaçlı yapıştırılmasıyla oluşan boşluğa, ince film hazırlama sistemi kullanılarak sürülmüştür. Kurutulan aktif tabaka 0,5 kN/cm<sup>2</sup> basınç ve 130°C sıcaklıkta polimer membran'la bir sandviç oluşturmak üzere teflon plakalar arasında preslenmiştir. Böylelikle yaklaşık olarak 0,5 mg Pt/cm<sup>2</sup> içerecek şekilde MEB elde edilmiştir.

Sputter yönteminde ise Pt, Agar Sputter Coater (Şekil 8.9) ve Pt disk kullanılarak GDT üzerine Argon gazı atmosferinde 15 s (0.01 mg Pt/cm<sup>2</sup>-SP001), 55 s (0.05 mg Pt/cm<sup>2</sup> -SP005), 105 s (0.10 mg Pt/cm<sup>2</sup> SP010) ve 200 s (0.20 mg

Pt/cm<sup>2</sup>-SP020) sürelerde biriktirilmiştir. Sputter yöntemiyle biriktirilen Pt miktarı silikon wafer'ların üzerine değişik sürelerde Pt biriktirilmesi ve daha sonra biriktirilen Pt'nin kalınlığının AFM (Atomic Forced Microscope) yardımıyla ölçülmesiyle kalibre edilmiştir (Şekil 8.10).



Şekil 8.9. Agar Sputter Coater



Şekil 8.10. Platin miktarı-sputter süresi kalibrasyon eğrisi

### 8.2.3. Membranın hazırlanması

Günümüzde PEMYH'nde genellikle DuPont® tarafından üretilen Nafion® membranlar kullanılmaktadır. Ayrıca Dow, Gore ve Asahi şirketleri tarafından üretilen çeşitli perflorosulfonik asit esaslı membranlar da aynı amaçla

kullanılmakta ve araştırılmaktadır. Çalışmalarımız sırasında Nafion 112, 1135, 115 ve 117 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.

### 8.3. Yakıt Hücresi Çalışma Koşullarının Optimizasyonu

Yakıt hücrelerinin uygun ve en iyi çalışma koşulları hakkında bilgi sahibi olmak yüksek güç ve verim alınmasında çok önemlidir. Bu amaçla yapılacak bir çalışma kolay değildir zira yakıt hücresinin sıcaklığı, gazların basıncı, hidrojen ve oksijenin nemlendirme sıcaklıkları ve gaz akış hızları gibi çok sayıdaki kontrol parametresiyle ayrı ayrı deneyler yürütülmelidir. Bütün bu parametrelerin yakıt hücresinin potansiyelinde önemli etkileri vardır ve bunların birbiri arasındaki lineer olmayan ilişkileri sistemin modellenmesini zorlaştırmaktadır.

Belirli bir yakıt hücresi sisteminin veya fiziksel bir modeldeki parametrelerin tanımlanması için çok sayıda deney yapılması gereklidir. Deney Tasarımı (DT) yöntemi bir yakıt hücresinin çalışmasındaki fiziksel kontrol parametrelerinin bağıl etkilerinin değerlendirilmesinde kullanılabilir. DT yönteminin geçmişi bu yüzyılın başına, Fisher’in (1925) ilk çalışmalarına kadar uzanmaktadır. Bu yöntemin ilk kullanıcıları tarım uzmanları olmuş ve birçok parametrenin çalışıldığı çok sayıdaki deney sayısını azaltmasıyla tarım uzmanlarının ilgisini çekmiştir.

DT’nin kullanılması 1960’ların başında birçoğu Genichi Taguchi tarafından yapılmış birçok çalışmanın yapılmasına da ön ayak olmuştur. 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. Bu yöntem kullanılarak zamandan ve üretim faaliyetlerinden çok büyük tasarruflar sağlanmakta böylelikle kalite, verimlilik, güvenilirlik ve kâr artmaktadır.

Çalışmanın bu safhasında bir PEMYH'nin performansını etkileyen dört faktörün yakıt hücresinin basıncı, yakıt hücresinin sıcaklığı, yakıt hücresine beslenen H<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub> gazlarının akış hızlarının birbirine oranı ve bu gazların nemlendirme sıcaklıkları olarak genel bilgiler ve literatür bilgileri ışığında belirlenmiştir.

Her bir faktör için üç seviye ele alınmış olup bunlara ait değerler yakıt hücresinin basıncı için 0 barg, 2 barg ve 4 barg, yakıt hücresinin sıcaklığı için 70°C, 75°C ve 80°C, yakıt hücresine beslenen H<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub> gazlarının akış hızlarının birbirine oranı için 1/1, 2/1 ve 1/2 ve bu gazların nemlendirme sıcaklıkları için de 70°C, 75°C ve 80°C şeklinde belirlenmiştir.

Bundan sonraki aşamada dizilimi Çizelge 8.1'de verilen L<sub>9</sub> (3<sup>4</sup>) ortogonal dizininin amaca hizmet edebilecek bir dizin olduğuna karar verilmiştir.

**Çizelge 8.1.** L<sub>9</sub> (3<sup>4</sup>) ortogonal dizini

1	1	1	1
1	2	2	2
1	3	3	3
2	1	2	3
2	2	3	1
2	3	1	2
3	1	3	2
3	2	1	3
3	3	2	1

Uygun ortogonal dizinin belirlenmesinden sonra her faktör ve seviyeleri bu dizindeki uygun yerlere Çizelge 8.2'de verildiği gibi atanmıştır.

**Çizelge 8.2.**  $L_9 (3^4)$  ortogonal dizininde faktör ve seviyelerinin yerleşimi

Deney Sırası	A	B	C	D
1	0	1/1	70	70
2	0	2/1	75	75
3	0	1/2	80	80
4	2	1/1	75	80
5	2	2/1	80	70
6	2	1/2	70	75
7	4	1/1	80	75
8	4	2/1	70	80
9	4	1/2	75	70

A: YH Basıncı, barg  
B: Gaz akış hızlarının oranı  
C: YH Sıcaklığı, °C  
D: Gazların nemlendirme sıcaklığı, °C

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 yöntemi kullanılarak rassallaştırılmıştır. Rassallaştırılmış deney sıraları ve kontrol faktörleri kombinasyonu Çizelge 8.3’de verilmektedir.

**Çizelge 8.3.**  $L_9 (3^4)$  ortogonal dizininde rassallaştırılmış faktör ve seviyelerinin yerleşimi

Rassallaştırılmış Deney Sırası	A	B	C	D
1	4	1/2	75	70
2	0	1/2	80	80
3	2	2/1	80	70
4	2	1/1	75	80
5	4	2/1	70	80
6	4	1/1	80	75
7	2	1/2	70	75
8	0	1/1	70	70
9	0	2/1	75	75

A: YH Basıncı, barg  
B: Gaz akış hızlarının oranı  
C: YH Sıcaklığı, °C  
D: Gazların nemlendirme sıcaklığı, °C

Çizelge 8.3’de verilen sırayla yürütülen deneyler sırasında özellikleri daha önceden verilen 5 cm<sup>2</sup>’lik aktif yüzey alanına sahip E-TEK<sup>®</sup> MEB kullanılmış olup, deneyler aynı koşullarda ardışık olarak beş kez tekrarlanmıştır.

#### 8.4. Sputter Yöntemiyle Üretilen MEB’lerin Optimizasyonu

PEM yakıt hücresinin MEB’ini oluşturan bileşenlerin birbiriyle uyumları ve en yüksek performansı sağlayacak kombinasyonları hakkında bilgi sahibi

olmak, üretilecek MEB'lerden elde edilebilecek güç ve verim için çok önemlidir. Bu amaçla yapılacak bir çalışmada MEB'i oluşturan GDT, AT'deki platin ve iyonomer miktarı ve membranın türü gibi kontrol parametreleriyle ayrı ayrı deneyler yürütülmelidir. Bütün bu parametrelerin yakıt hücresinin potansiyelinde ve üreteceği akımda önemli etkileri vardır ve bunların birbiri arasındaki lineer olmayan ilişkileri sistemin modellenmesini zorlaştırmaktadır.

Çalışmanın bu safhasında sputter yöntemiyle üretilen bir MEB'in performansını etkileyen dört faktör - membran türü, aktif tabakadaki platin miktarı, aktif tabakadaki iyonomer miktarı ve GDT'nin türü - genel bilgiler ve literatür bilgileri ışığında belirlenmiştir.

Membran türü ve Pt miktarı için dört seviye, iyonomer miktarı ve GDT türü için iki seviye ele alınmış olup bunlara ait değerler membran türü için Nafion 112, Nafion 1135, Nafion 115 ve Nafion 117, platin miktarı için 0,01 mgPt/cm<sup>2</sup>, 0,03 mgPt/cm<sup>2</sup>, 0,05 mgPt/cm<sup>2</sup> ve 0,10 mgPt/cm<sup>2</sup>, iyonomer miktarı için 0 mg/cm<sup>2</sup> ve 0,05 mg/cm<sup>2</sup>, son olarak GDT için de karbon kumaş destekli ve karbon kağıt destekli olmak üzere belirlenmiştir.

Bundan sonraki aşamada dizilimi Çizelge 8.1'de verilen L<sub>9</sub> (3<sup>4</sup>) ortogonal dizininin amaca hizmet edebilecek bir dizin olduğuna karar verilmiştir.

**Çizelge 8.4.** L<sub>16</sub> (4<sup>2</sup> x 2<sup>2</sup>) ortogonal dizini

1	1	1	1
1	2	1	1
1	3	2	2
1	4	2	2
2	1	1	2
2	2	1	2
2	3	2	1
2	4	2	1
3	1	2	1
3	2	2	1
3	3	1	2
3	4	1	2
4	1	2	2
4	2	2	2
4	3	1	1
4	4	1	1

Uygun ortogonal dizinin belirlenmesinden sonra her faktör ve seviyeleri bu dizindeki uygun yerlere Çizelge 8.5'de verildiği gibi atanmıştır.

**Çizelge 8.5.**  $L_{16}$  ( $4^2 \times 2^2$ ) ortogonal dizininde faktör ve seviyelerinin yerleşimi

Deney No.	A	B	C	D	
1	112	0,01	0	Karbon Kumaş	<b>A:</b> Membran türü <b>B:</b> Pt miktarı, mgPt/cm <sup>2</sup> <b>C:</b> İyonomer miktarı, mg/cm <sup>2</sup> <b>D:</b> GDT
2	112	0,03	0	Karbon Kumaş	
3	112	0,05	0,05	Karbon Kâğıt	
4	112	0,10	0,05	Karbon Kâğıt	
5	1135	0,01	0	Karbon Kâğıt	
6	1135	0,03	0	Karbon Kâğıt	
7	1135	0,05	0,05	Karbon Kumaş	
8	1135	0,10	0,05	Karbon Kumaş	
9	115	0,01	0,05	Karbon Kumaş	
10	115	0,03	0,05	Karbon Kumaş	
11	115	0,05	0	Karbon Kâğıt	
12	115	0,10	0	Karbon Kâğıt	
13	117	0,01	0,05	Karbon Kâğıt	
14	117	0,03	0,05	Karbon Kâğıt	
15	117	0,05	0	Karbon Kumaş	
16	117	0,10	0	Karbon Kumaş	

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 tekraralama yöntemi kullanılarak rassallaştırılmıştır.

Çizelge 8.5’de verilen deneyler rassallaştırıldıktan sonraki sırasında özellikleri daha önceden verilen PEMYH deneme istasyonunda 75°C yakıt hücresi, 75°C nemlendirici sıcaklığında, 4 barg basınç altında ve 60 sccm H<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub> gaz akış hızlarında iki kez tekrarlanmıştır. Her iki denemenin de birbiriyle çeliştiği durumlarda deney sayısı artırılarak kararlı sonuçlar alınana dek deneyler tekrar edilmiş ve yapılan hesaplamalarda birbirini destekleyen iki sonuç dikkate alınmıştır. Deneyler sırasında sabit potansiyeldeki akım değerleri için sistem kararlı hale geldikten sonra altı kez tarama yapılmış ve buradan elde edilen akım değerlerinin aritmetik ortalamaları hesaplamalarda kullanılmıştır.

## 9. SONUÇ VE ÖNERİLER

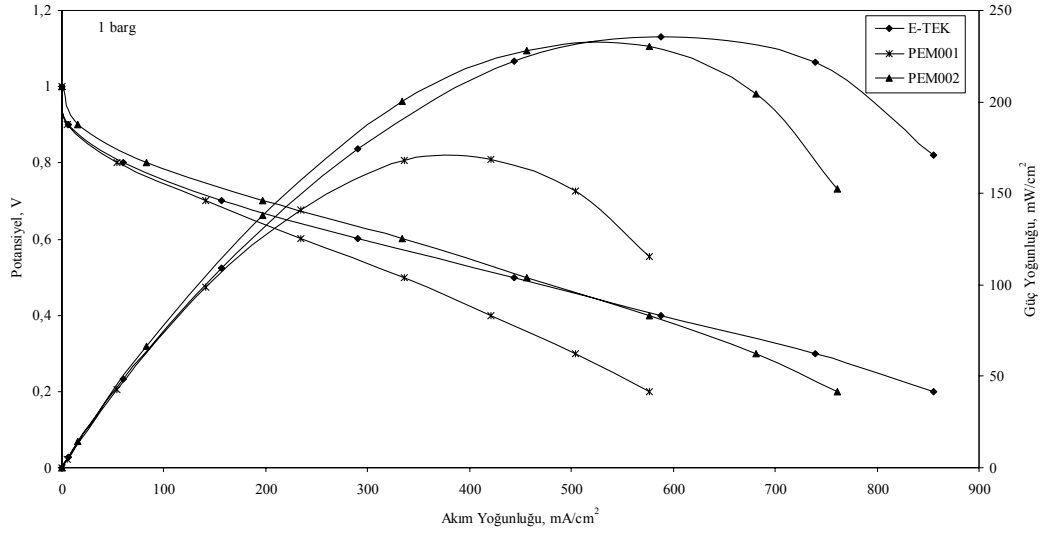
### 9.1. Konvansiyonel Yöntemle Üretilen MEB'ler

Konvansiyonel yöntemle üretilen MEB'ler yakıt hücresi deneme istasyonunda denenmiştir. Deneme çalışmaları sırasında hidrojen 100 sccm oksijen ise 200 sccm hızda akıtılmış, nemlendirici sıcaklığı ve yakıt hücresi sıcaklığı 75 °C'de sabit tutulmuş ve hücre basıncı 1, 2, 3 ve 4 barg aralığında değiştirilmiştir.

Denemeler sırasında hücre potansiyeli sabit tutulup akımdaki değişimler kaydedilmiştir. Yakıt hücresindeki nihai potansiyel taramalarına geçilmeden önce hücrenin yeterince şartlanması için en az iki saat süreyle potansiyel taramaları gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçların birbirine benzer olup, yakıt hücresinin şartlandığı görüldükten sonra nihai taramalara başlanmıştır. Şartlanmadaki süreçten sonra yapılan taramalar en az beş defa tekrar edilmiştir. Taramalar sırasında gaz kanallarının su damlacıklarıyla tıkanması gibi ani potansiyel düşüşlerine neden olan durumlar karşısında, tarama sayısı benzer sonuçlar alınana dek arttırılmıştır. Taramalarda potansiyel her değiştirildikten sonra sistematik olarak bir dakika süreyle beklenmiş ve ondan sonra elde edilen akım değeri kaydedilmiştir.

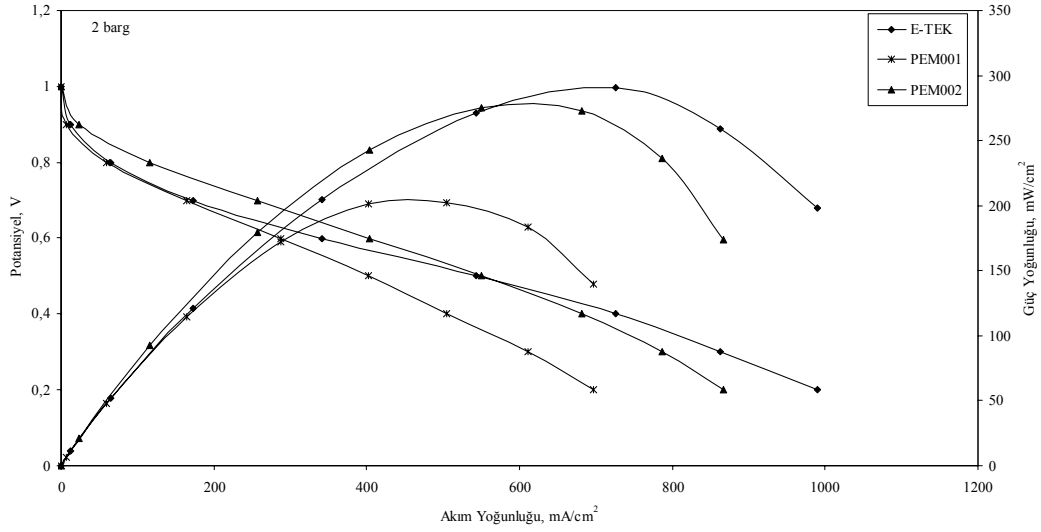
Elde edilen sonuçlar literatürde standart bir MEB olarak nitelendirilen ve anot ve katodunda katalizör olarak 0,5 mgPt cm<sup>-2</sup> olan ve membran olarak Nafion 115'in kullanıldığı E-TEK® firması tarafından üretilen MEB'in aynı sistemde ve koşullarda kullanılmasıyla elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

Karşılaştırmalar, şartlanma sonrasında yapılan taramalardan elde edilen akım değerlerinin aritmetik ortalamalarının alınması ve bu değerlerin elektrotun geometrik yüzey alanına bölünmesiyle elde edilen akım yoğunluğu değerlerinin potansiyel değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilmiştir. Güç yoğunluğu değerleri ise elde edilen akım yoğunluklarının, elde edildikleri potansiyel değeriyle çarpılmasıyla elde edilmiş ve akım yoğunluğu değerlerine karşı grafiğe geçirilmiştir. (Şekil 9.1-9.4).



**Şekil 9.1.** PEM001, PEM002 ve E-TEK MEB'lerin 1 barg basınç altındaki performansları

PEM001 koduyla hazırlanan ve ilk defa sonuç alınabilen MEB'in hem anodunda hem de katodunda  $\sim 0,5 \text{ mgPt cm}^{-2}$  platin yüklemesi yapılmış, membran olarak da Nafion 115 membran kullanılmıştır. Yapılan deneme sonucunda orta akım yoğunluğu bölgelerinde MEB'i oluşturan bileşenlerin direncine bağlı olarak potansiyel kayıpları olduğu gözlemlenmiştir. Yüksek akım yoğunluğu bölgesinde de kütle aktarım kayıplarının neden olduğu potansiyel düşüşleri gözlemlenmiştir. Orta akım yoğunluğu bölgesindeki potansiyel kayıplarına, aktif tabakanın hazırlanması sırasında Pt/C ve Nafion çözeltisinin birbiriyle iyi karışmadığı, bu nedenle de yeterli iyonik ve elektronik iletkenliğin sağlanamadığı düşünülmüştür. Ayrıca kullanılan karbon kumaşın kalınlığının da direnç oluşturan etmenlerden biri olduğu düşünülmektedir. Yüksek akım yoğunluğu bölgesindeki düşüşe ise AT'nin yeteri kadar karıştırılmamış olması nedeniyle GDT düzleminde homojen bir dağılımının olmadığı ve GDT tabakası gözenekliliğinin reaktant ve ürün gazların yeterli aktarımına izin vermediği düşünülmüştür.



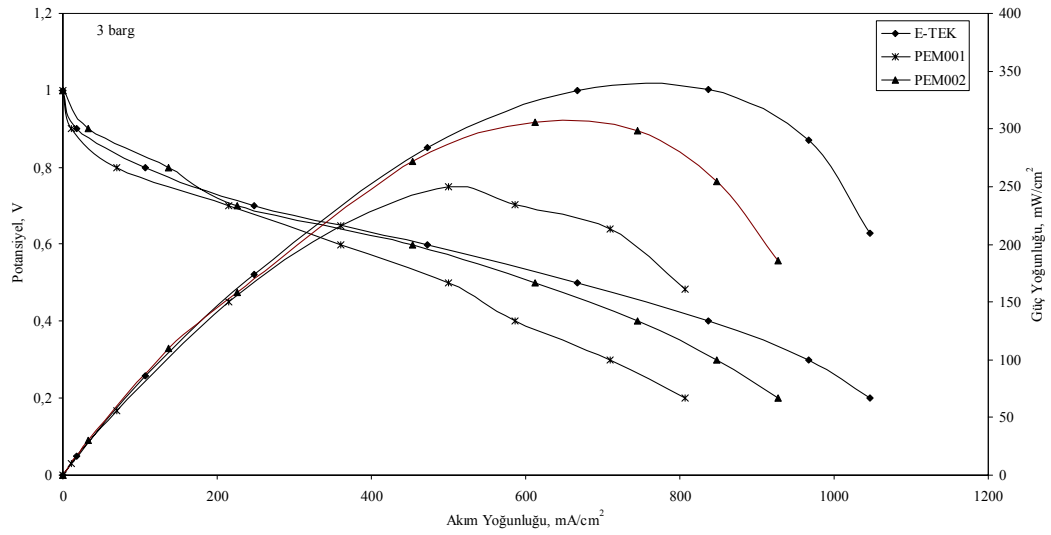
**Şekil 9.2.** PEM001, PEM002 ve E-TEK MEB'lerin 2 barg basınç altındaki performansları

PEM001'den elde edilen sonuçların iyileştirilmesine yönelik olarak PEM002 koduyla hazırlanan MEB'de de PEM001'de olduğu gibi hem anodunda hem de katodunda  $\sim 0,5 \text{ mgPt cm}^{-2}$  platin yüklemesi yapılmış, membran olarak da Nafion 115 membran kullanılmıştır. Ancak AT'nin hazırlanması sırasında Pt/C ve Nafion çözeltilerinin daha iyi karışabilmesi için hem karıştırma süresi uzatılmış hem de karışıma eklenen izopropil alkol miktarı arttırılmıştır. Bunu izleyen aşamadaki GDT üzerine film olarak AT'nin sürülümü, karıştırma işleminden hemen sonra ivedilikle gerçekleştirilmiş, böylelikle Pt'nin süspansiyon içerisinde çökmesine mümkün olduğunca fırsat verilmemiştir.

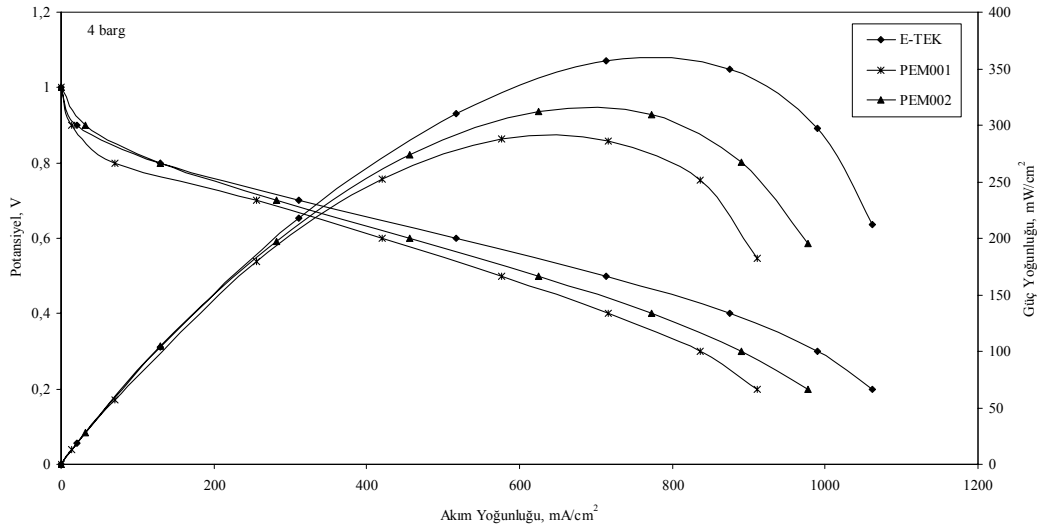
Yakıt hücresi deneme istasyonunda aynı koşullarda PEM002 kodlu MEB için yürütülen deneyler sonucunda özellikle düşük ve orta akım yoğunluğu bölgesinde belirgin performans artışlarının olduğu görülmüştür. Ancak PEM001'de kullanılan GDT'nin bir eşleniği bu çalışmada da kullanıldığı için yüksek akım yoğunluğu bölgesindeki potansiyel kayıpları PEM001'den daha az olmasına rağmen E-TEK MEB'e göre daha fazla gerçekleşmiştir.

Sistem basıncının artırılmasıyla birlikte hem PEM001 ve PEM002 kodlu MEB'lerde hem de E-TEK MEB'in performansında artış görülmüş ve daha düşük basınçlarda elde edilen sonuçlara göre eğriler birbirine yaklaşmıştır. Daha düşük basınçlardaki potansiyel kayıplarında daha etkili olan reaksiyon kinetiği ve

bileşen direnci, basıncın artmasıyla birlikte yerini kütle aktarımından kaynaklanan potansiyel kaybına bırakmıştır. Bütün bu gözlemlerden hareketle yüksek akım yoğunluğu bölgesindeki potansiyel farklılaşmasına kütle aktarım kayıplarının neden olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 9.3. PEM001, PEM002 ve E-TEK MEB'lerin 3 barg basınç altındaki performansları

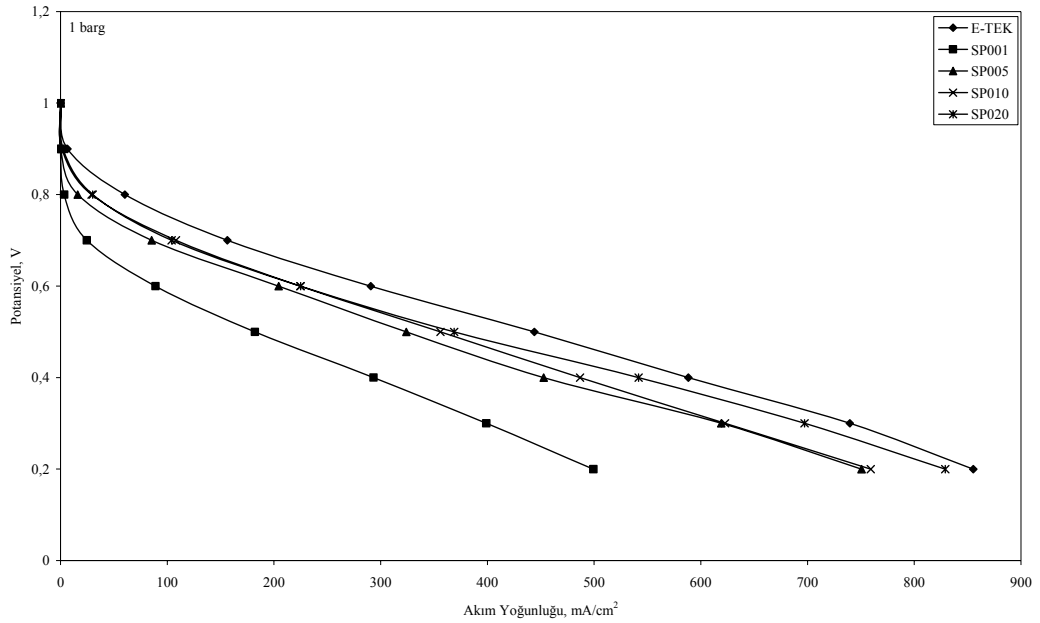


Şekil 9.4. PEM001, PEM002 ve E-TEK MEB'lerin 4 barg basınç altındaki performansları

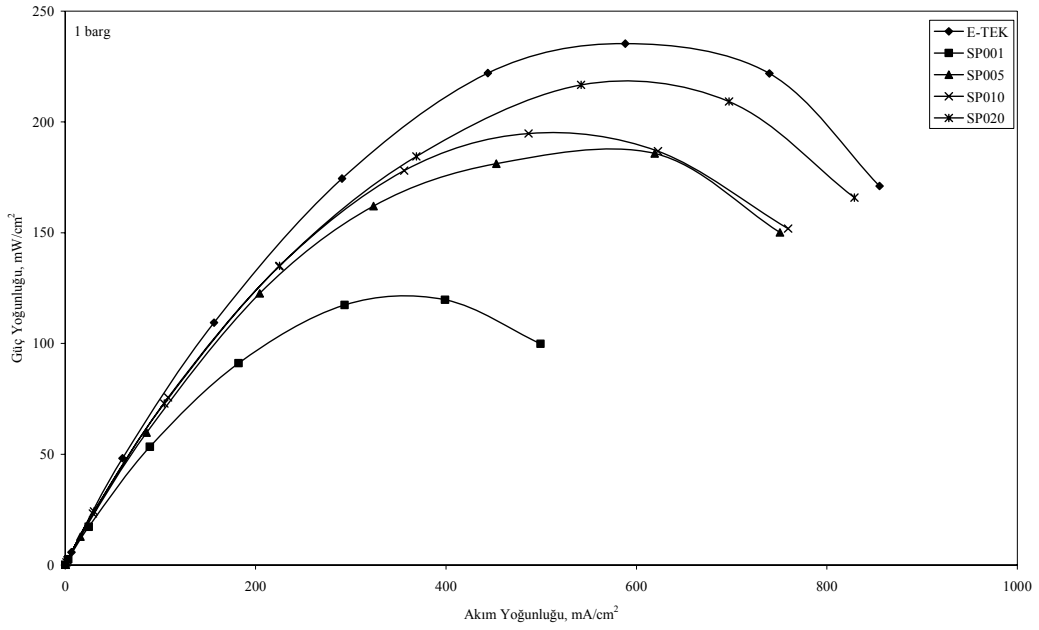


## 9.2. Sputter Yöntemiyle Üretilen MEB'ler

Sputter yöntemiyle üretilen SP001, SP005, SP010 ve SP020 kodlu ve AT'sinde iyonik iletken Nafion çözeltisi bulunmayan MEB'ler yakıt hücresi deneme istasyonunda denenmiştir. Deneme çalışmaları sırasında hidrojen 100 sccm oksijen ise 200 sccm hızda akıtılmış, nemlendirici sıcaklığı ve yakıt hücresi sıcaklığı 75 °C'de sabit tutulmuş ve hücre basıncı 1, 2, 3 ve 4 barg aralığında değiştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar literatürde standart bir MEB olarak nitelendirilen ve anot ve katodunda katalizör olarak 0,5 mgPt cm<sup>-2</sup> olan ve membran olarak Nafion 115'in kullanıldığı E-TEK<sup>®</sup> firması tarafından üretilen MEB'in aynı sistemde ve koşullarda kullanılmasıyla elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır (Şekil 9.5-9.12).

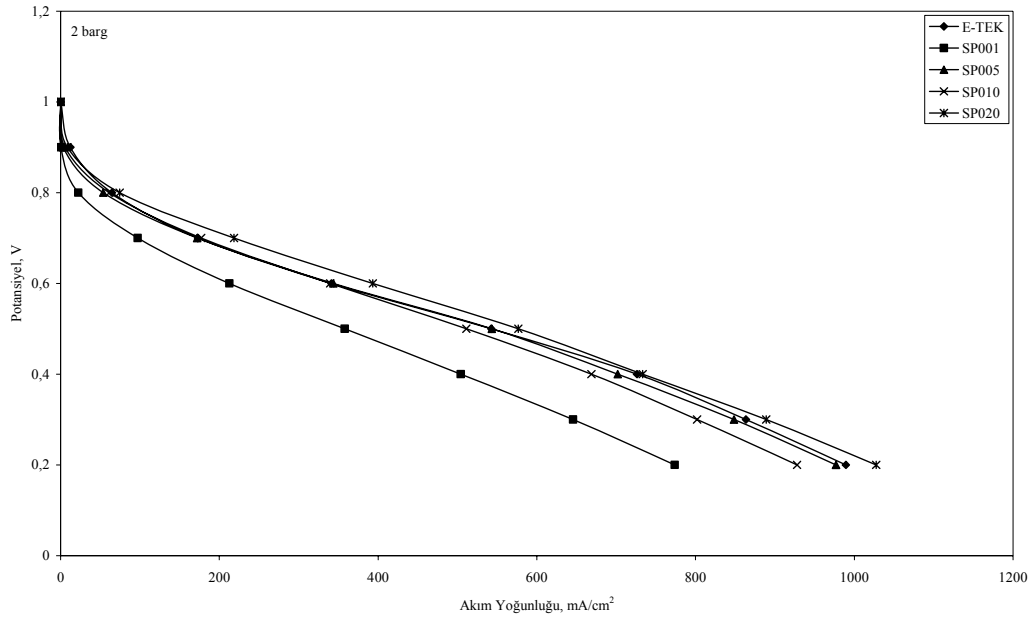


Şekil 9.5. SP001, SP005, SP010, SP020 ve E-TEK MEB'lerin 1 barg basınç altındaki akım yoğunluğu performansları

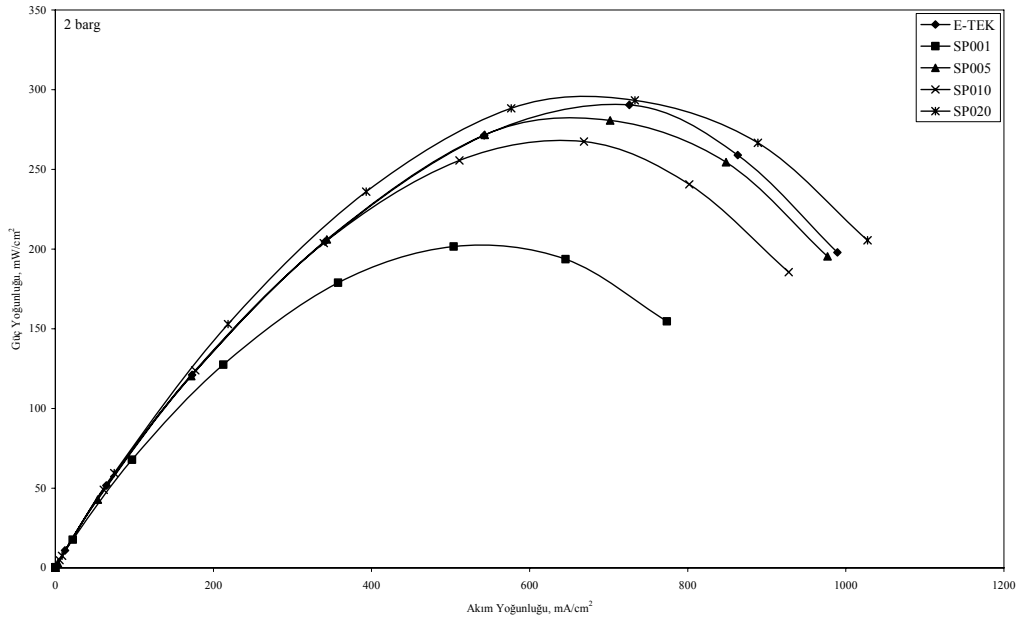


**Şekil 9.6.** SP001, SP005, SP010, SP020 ve E-TEK MEB'lerin 1 barg basınç altındaki güç yoğunluğu performansları

Şekil 9.5 ve 9.6'dan da görülebileceği gibi sputter yöntemiyle hazırlanan MEB'lerin gösterdiği performans 1 barg basınç koşulu için E-TEK MEB'e göre daha düşük olmuştur. Yüklenen platin miktarının artmasıyla özellikle kinetik reaksiyonların etkili olduğu düşük akım yoğunluğu bölgesinde iyileşmeler gözlenmiş olup, benzer iyileşmeler bileşenlerin dirençlerinin etkili olduğu orta akım yoğunluğu bölgesinde de gözlenmiştir. Özellikle kütle aktarımının etkili olduğu bölgede, E-TEK MEB'in gösterdiği performansa oldukça yaklaşmış ancak bunun ötesine geçilememiştir.



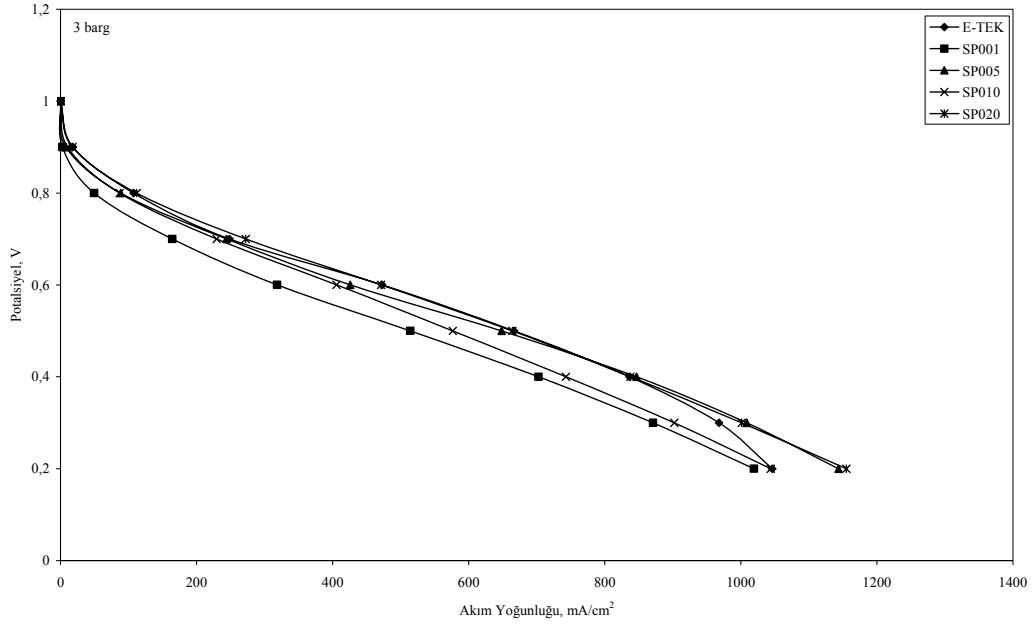
Şekil 9.7. SP001, SP005, SP010, SP020 ve E-TEK MEB'lerin 2 barg basınç altındaki akım yoğunluğu performansları



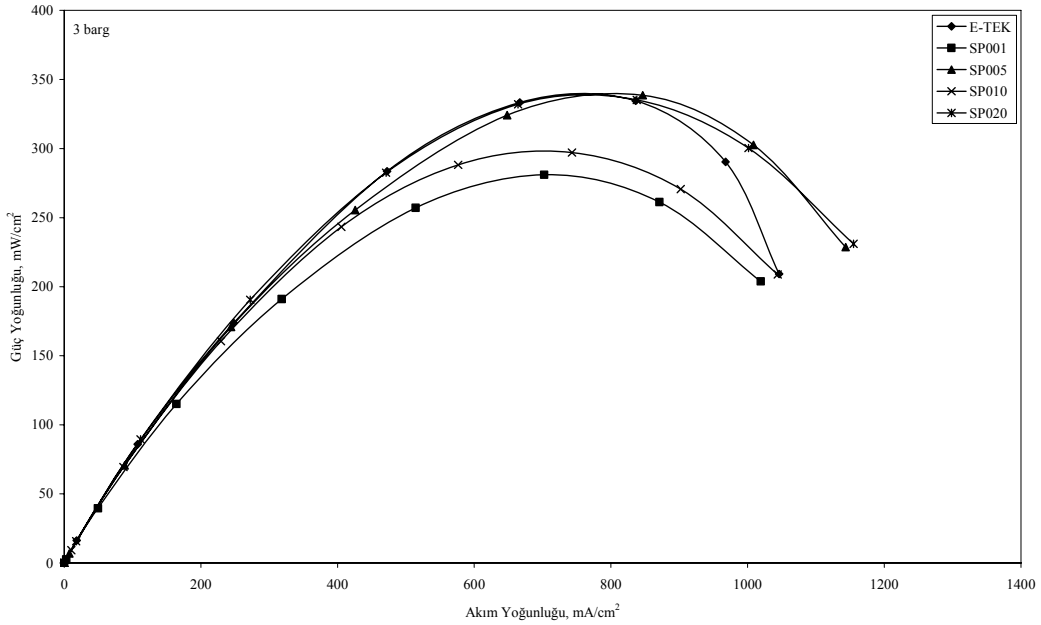
Şekil 9.8. SP001, SP005, SP010, SP020 ve E-TEK MEB'lerin 2 barg basınç altındaki güç yoğunluğu performansları

Basıncın 2 barg'a yükseltilmesiyle birlikte hem sputter yöntemiyle üretilmiş MEB'lerin hem de E-TEK MEB'in performansında artışlar gözlenmiştir. Artan basınçla birlikte SP005, SP010 ve SP020 kodlu MEB'lerin performansı

hem birbirlerine hem de E-TEK MEB'in performansına yaklaşmıştır. Hatta düşük ve orta akım yoğunluğu bölgelerinde SP005, SP010 ve SP020 kodlu MEB'lerin performansı hemen hemen aynı olmuştur.

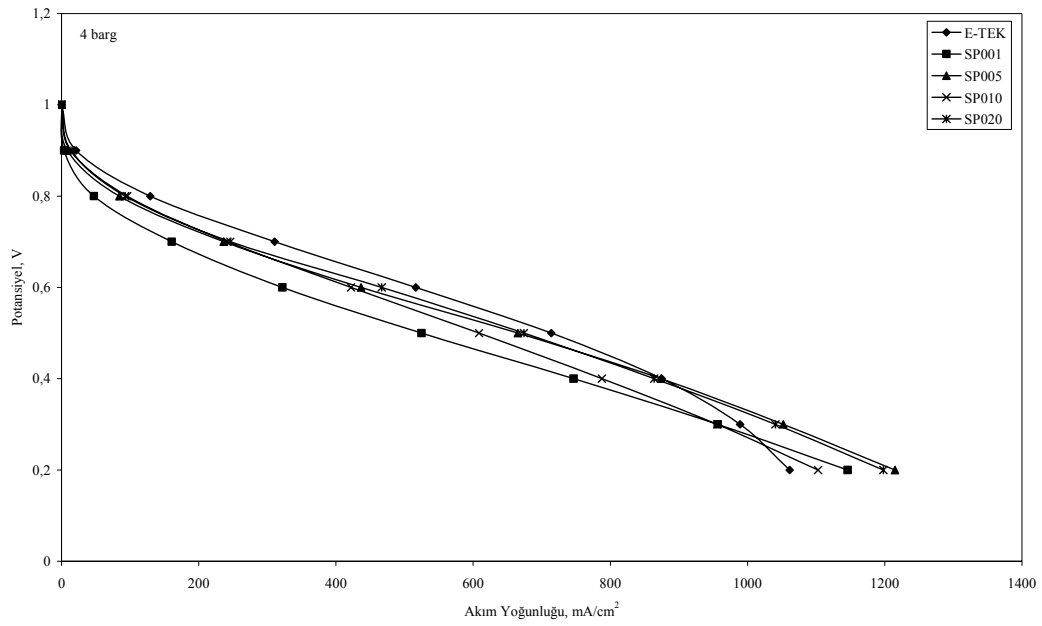


Şekil 9.9. SP001, SP005, SP010, SP020 ve E-TEK MEB'lerin 3 barg basınç altındaki akım yoğunluğu performansları

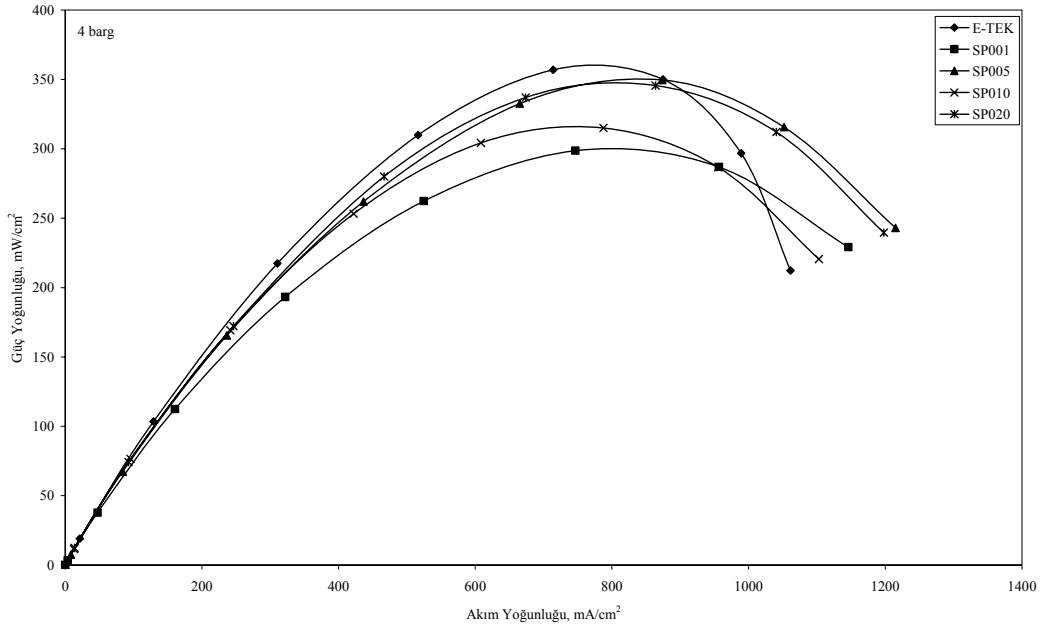


Şekil 9.10. SP001, SP005, SP010, SP020 ve E-TEK MEB'lerin 3 barg basınç altındaki güç yoğunluğu performansları

Şekil 9.9 ve 9.10’de verilen ve basıncın 3 barg’a yükseltildiği çalışma koşulunda sputter yöntemiyle üretilmiş tüm MEB’lerin performanslarında artışlar ve birbirine yakınlaşmalar gözlenmiş hatta düşük akım yoğunluğu bölgesinde SP020 kodlu MEB’in, yüksek akım yoğunluğu bölgesinde de hem SP005 hem de SP020 kodlu MEB’lerin E-TEK MEB’den daha yüksek performans sergilediği görülmüştür.



Şekil 9.11. SP001, SP005, SP010, SP020 ve E-TEK MEB’lerin 4 barg basınç altındaki akım yoğunluğu performansları

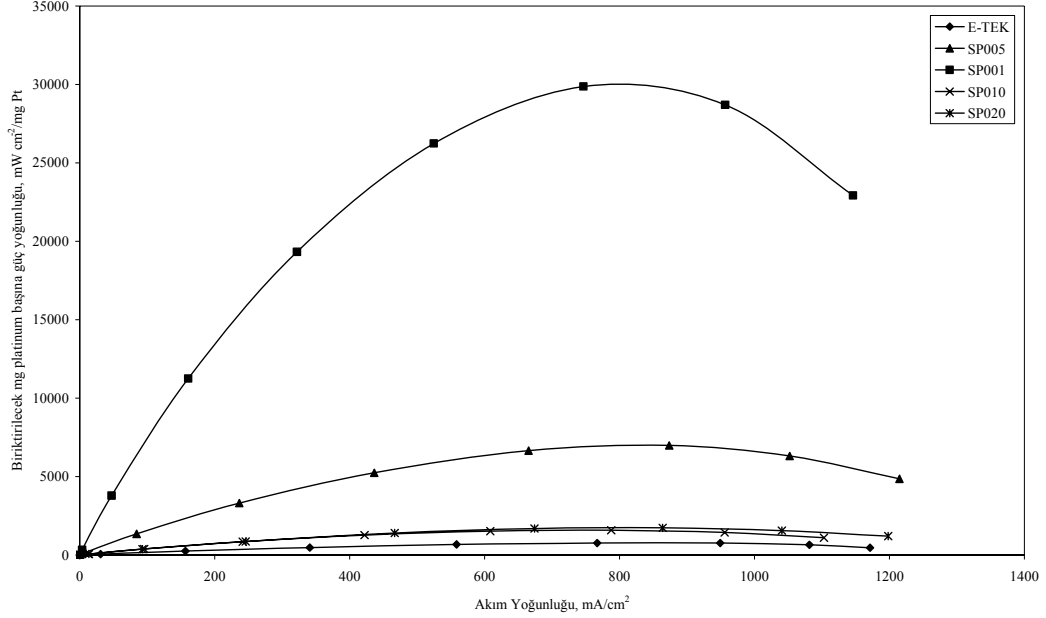


Şekil 9.12. SP001, SP005, SP010, SP020 ve E-TEK MEB'lerin 4 barg basınç altındaki güç yoğunluğu performansları

Basıncın 4 barg'a çıkarılmasıyla konvansiyonel olarak hazırlanan MEB'lerdeki gibi düşük ve orta akım yoğunluğu bölgelerinde reaksiyon kinetiği ve bileşenlerin direncinden kaynaklanan potansiyel kayıplarının etkinliği azalmış ve en iyi MEB performansını E-TEK MEB göstermiştir. Ancak yüksek akım yoğunluğu bölgesinde durum sputter yöntemiyle hazırlanan MEB'lerin lehine dönmüştür. Bu bölgede, E-TEK MEB'in elektrotundaki platin yüklemesinden 50 kat daha az platin içeren SP001 kodlu MEB bile E-TEK MEB'den daha iyi bir performans sergilemiştir. Düşük akım yoğunluğu bölgesindeki en iyi performansı, SP010 ve SP020 kodlu MEB'lere göre daha az platin yüklemesi içermesine rağmen daha küçük hacimli platin kümelerine dolayısıyla daha geniş aktif katalizör yüzeyine sahip olduğu SEM görüntüleriyle belirlenen SP005 kodlu MEB göstermiştir.

Bütün bu çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre Şekil 9.13'de verilen ve kullanılacak 1 mg platin başına elde edilebilecek güç yoğunluğu grafiğe geçirildiğinde en iyi sonucu SP001 kodlu MEB'in verdiği, platin yüklemesinin artmasıyla güç yoğunluklarının azaldığı, en kötü sonucu da E-TEK MEB'in verdiği görülmektedir. Ancak, yakıt hücresinin maliyetini kullanılan platin miktarı önemli derecede etkilese de bipolar plakalar, membran, v.b. bileşenlerin de

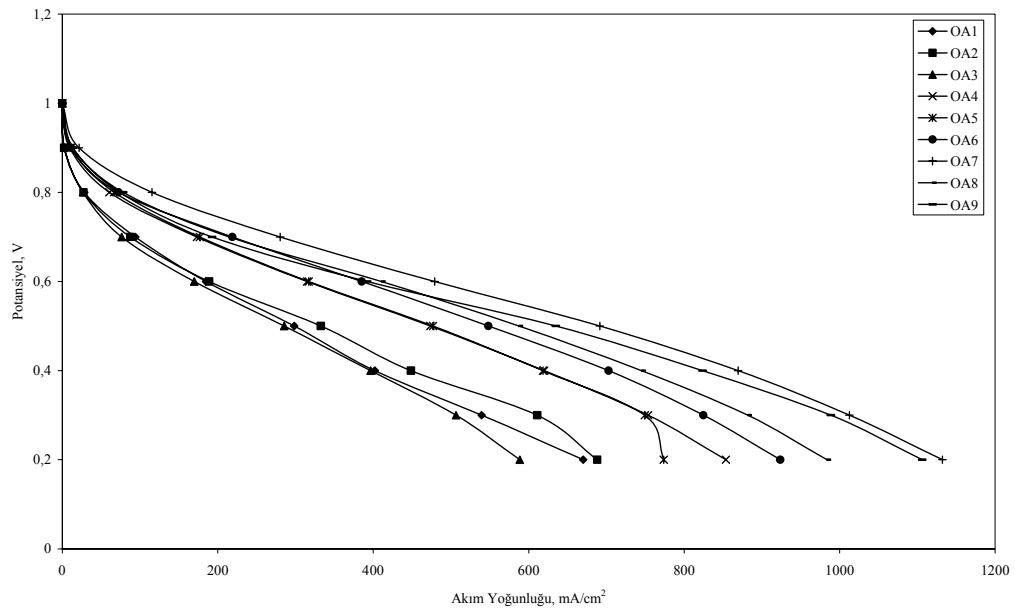
maliyete etki ettiği ve maliyet yönünde yapılacak optimizasyonlarda bunun dikkate alınması gerektiği unutulmamalıdır.



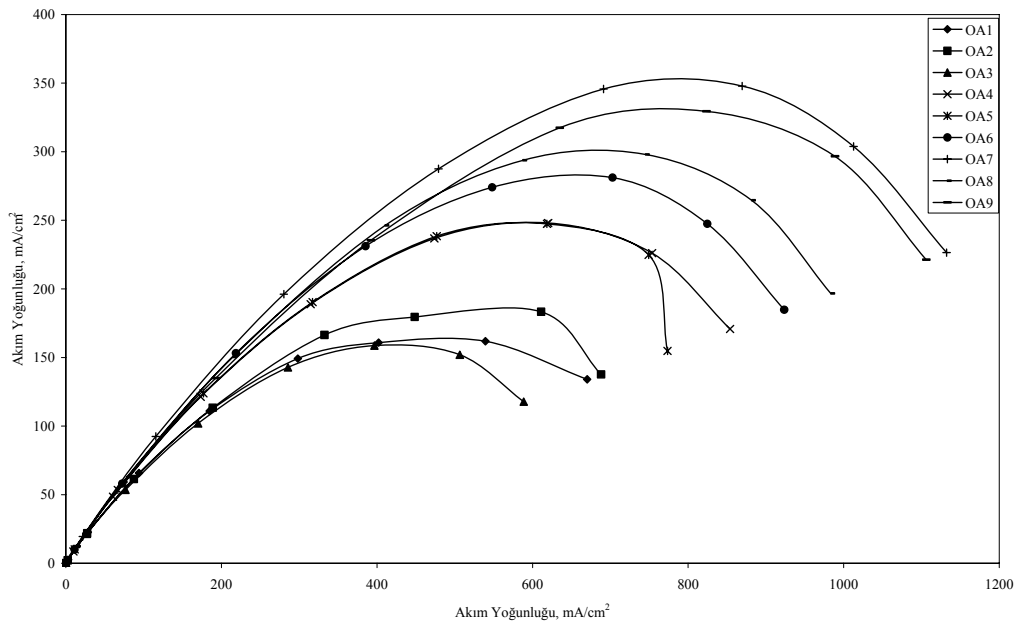
Şekil 9.13. SP001, SP005, SP010, SP020 ve E-TEK MEB'lerin elektrotlarında kullanılacak 1 mg platin yüklemesi başına 4 barg basınç altındaki güç yoğunluğu performansları

### 9.3. Bir PEMYH'nin Çalışma Koşullarının Optimizasyonu

Bölüm 8.3'de belirtilen koşullarda yürütülen deneyler sonucunda maksimum güç 0,4 V'da gözlemlenmiş ve elde edilen akım ve güç yoğunluğu grafikleri sırasıyla Şekil 9.14 ve Şekil 9.15'de ve akım ve güç yoğunluğu değerleri ise Çizelge 9.1'de verilmiştir.



Şekil 9.14. E-TEK MEB'in L<sub>9</sub> ortogonal dizinindeki akım yoğunluğu performansları



Şekil 9.15. E-TEK MEB'in L<sub>9</sub> ortogonal dizinindeki güç yoğunluğu performansları



**Çizelge 9.1.** Ortogonal dizindeki sıraya göre yapılan deney koşullarında 0,4 V’da elde edilen akım ve güç değişimleri

Deney	1	2	3	4	5	Güç, mW/cm <sup>2</sup>	Güç, mW/cm <sup>2</sup>	Güç, mW/cm <sup>2</sup>	Güç, mW/cm <sup>2</sup>	Güç, mW/cm <sup>2</sup>	Ortalama Güç, mW/cm <sup>2</sup>
	Akım, mA	Akım, mA	Akım, mA	Akım, mA	Akım, mA						
1	2188	2230	2134	1360	2140	175,04	178,4	170,72	108,8	171,2	160,83
2	2205	2380	2550	1580	2500	176,4	190,4	204	126,4	200	179,44
3	2240	1750	1840	1907	2177	179,2	140	147,2	152,56	174,16	158,62
4	3250	3259	2945	3084	2963	260	260,72	235,6	246,72	237,04	248,02
5	3300	3345	3245	2900	2670	264	267,6	259,6	232	213,6	247,36
6	3635	3314	3370	3740	3513	290,8	265,12	269,6	299,2	281,04	281,15
7	4200	4487	4340	4416	4295	336	358,96	347,2	353,28	343,6	347,81
8	3548	3660	3640	3950	3830	283,84	292,8	291,2	316	306,4	298,05
9	4034	4263	4102	4075	4118	322,72	341,04	328,16	326	329,44	329,47

Bu deneylerden elde edilen güç verileri MINITAB® istatistik programı kullanılarak istatistiksel olarak değerlendirilmiş ve elde edilen Varyans Analizi (ANOVA) sonuçları Çizelge 9.2.de verilmiştir.

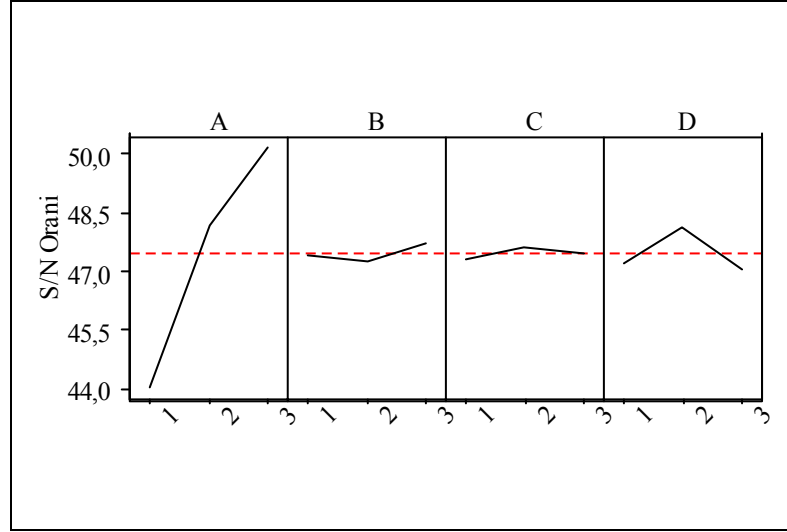
**Çizelge 9.2.** Maksimum güç eldesi için hesaplanan varyans analizi değerleri

	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F	p
<b>A</b>	2	190882	95441	257,44	0,000
<b>B</b>	2	1745	873	2,35	0,109
<b>C</b>	2	269	135	0,36	0,698
<b>D</b>	2	9360	4680	12,62	0,000
<b>Hata</b>	36	13346	371		
<b>Toplam</b>	44	215603			

Maksimum güç eldesi için hesaplanan varyans analizindeki F (Fisher İstatistiği) değerlerine bakıldığında A'nın (yakıt hücresinin basıncı) değerinin diğerlerinden çok daha büyük olması nedeniyle bu faktörün en etkin olduğu ve diğer en etkin faktörlerin de sırasıyla D (nemlendirici sıcaklığı), B (gaz akış hızlarının birbirine oranı) ve C (yakıt hücresinin sıcaklığı) olduğu görülmüştür.

En iyi faktör seviyelerinin belirlenmesinde kullanılan temel araçlardan biri de her parametre için elde edilen S/N (İşaret/Gürültü) 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 9.16).



Şekil 9.16. Maksimum güç elde etmek için parametrelerin S/N oranı grafiği

Varyans analizi ve S/N grafiği birlikte değerlendirmeye alındığı zaman güç eldesinin maksimize edilmesi için en iyi faktör seviyesi kombinasyonu A<sub>3</sub>, B<sub>3</sub>, C<sub>2</sub> ve D<sub>2</sub> şeklinde olduğu belirlenmiştir. Bunun anlamı yakıt hücresi basıncının 4 barg, gaz akış hızı oranınının 1/2, yakıt hücresi sıcaklığınının 75° C ve nemlendirme sıcaklığınının da 75°C olması durumunda elde edilecek güç maksimum olacaktır.

Taguchi yönteminde, optimum çalışma koşullarına karşılık gelen deney, rassallaştırılmış deney planında yer almayabilir. Bu durumda optimum koşullar için performans değerleri ortogonal dizinin dengelenmiş karakteristiği kullanılarak tahmin edilebilir. Bu amaç için destekleyici model kullanılabilir.

$$Y_i = \mu + X_i + e_i \quad (9.1)$$

Denklik (9.1)'de verilen ifade, destekleyici modelin yeterli olup olmadığını anlamak için deneysel veriler kullanılarak hesaplanan nokta yaklaşımı olduğundan tahmin hatası için güven aralığı belirlenmelidir. Tahmin hatası gözlemlenen  $Y_i$  ile tahmin edilen  $Y_i$  arasındaki farktır [41].

Tahmin hatası için güven aralığı  $S_e$

$$S_e = \mp 2 \sqrt{\left[ \frac{1}{n_0} \right] \sigma_e^2 + \left[ \frac{1}{n_r} \right] \sigma_e^2} \quad (9.2)$$

$$\sigma_e^2 = \frac{\text{Hatanın karesinin toplamı}}{\text{Hatanın serbestlik derecesi}} \quad (9.3)$$

$$\frac{1}{n_0} = \frac{1}{n} + \left[ \frac{1}{n_{A_i}} - \frac{1}{n} \right] + \left[ \frac{1}{n_{B_i}} - \frac{1}{n} \right] + \left[ \frac{1}{n_{C_i}} - \frac{1}{n} \right] \quad (9.4)$$

Eğer tahmin hatası güven aralığı sınırlarının dışındaysa, destekleyici modelin amaca yönelik olarak yeterli olmadığı düşünülmelidir. Eğer sınırlar arasındaysa model yeterlidir.

Parametrelerinin birbiri arasındaki etkileşimlerinin varlığının tespit edilmesinde doğrulama deneyi güçlü bir araçtır. Eğer, optimum koşullar için tahmin edilen değer gözlemlenen değerle örtüşmüyorsa etkileşimler önemlidir. Eğer tahmin edilen değer gözlemlenen değerle örtüşüyorsa etkileşimler muhtemelen önemsizdir ve destekleyici model iyi bir yaklaşımdır [41].

Bu model yardımıyla yapılan hesaplamalar sonucunda A3, B3, C2 ve D2 faktör seviyeleri kombinasyonu için  $Y_i$  değeri  $353,06 \text{ mW/cm}^2$  olarak, alt ve üst sınır aralığı değerleri ise sırasıyla  $295,02 \text{ mW/cm}^2$  ve  $411,1 \text{ mW/cm}^2$  olarak hesaplanmıştır.

En iyi faktör seviyesi kombinasyonu olan yakıt hücresi basıncının 4 barg, gaz akış hızı oranının 1/2, yakıt hücresi sıcaklığının  $75 \text{ }^\circ\text{C}$  ve nemlendirme sıcaklığının da  $75^\circ\text{C}$  olduğu koşullarda yine aynı MEB kullanılarak yapılan doğrulama deneylere ait sonuçlar Çizelge 9.3'de verilmiştir.

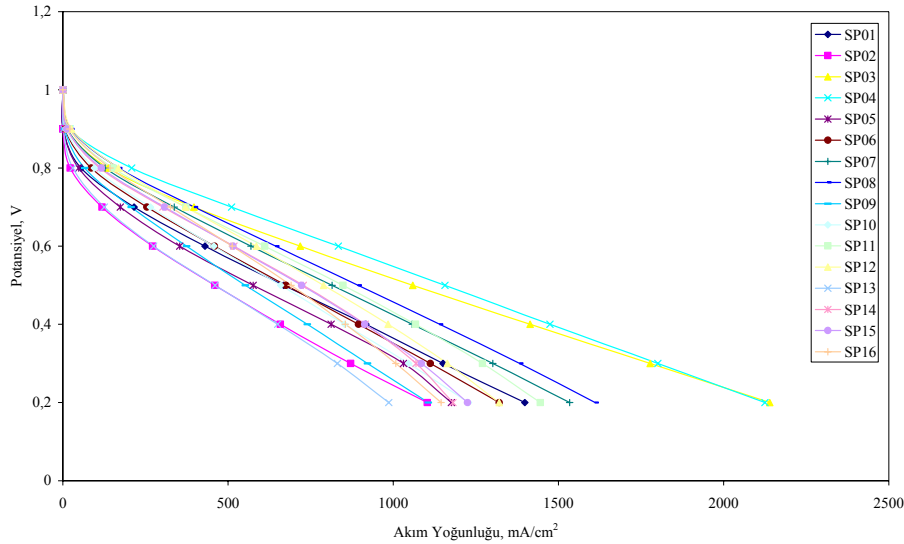
**Çizelge 9.3.** E-TEK MEB'le A<sub>3</sub>, B<sub>3</sub>, C<sub>2</sub> ve D<sub>2</sub> koşullarında 0,4 V'da yapılan deney sonuçları

Doğrulama Deneyi	1	2	3	4	5	Güç $\text{mW/cm}^2$	Güç $\text{mW/cm}^2$	Güç $\text{mW/cm}^2$	Güç $\text{mW/cm}^2$	Güç $\text{mW/cm}^2$
	Akım $\text{mA}$	Akım $\text{mA}$	Akım $\text{mA}$	Akım $\text{mA}$	Akım $\text{mA}$					
1	4874	4878	4755	4610	4610	389,92	390,24	380,4	368,8	368,8

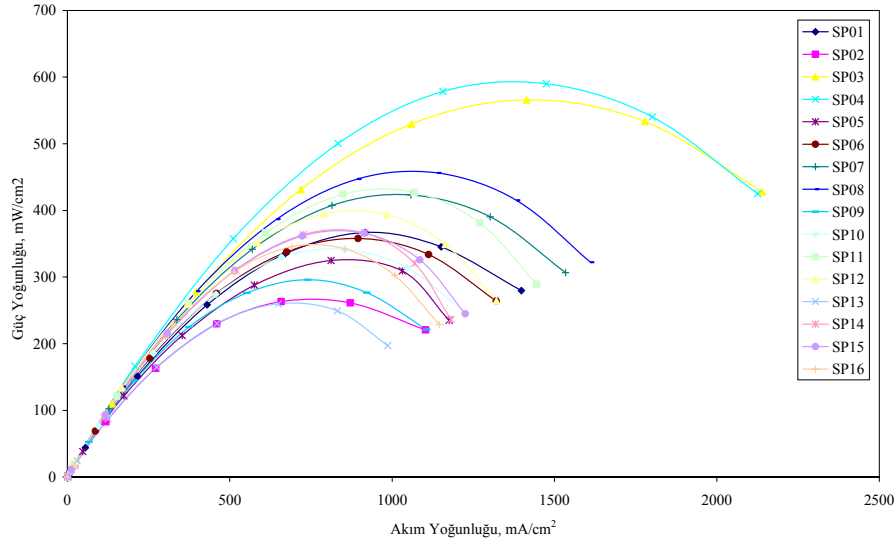
Çizelge 9.3’de gösterilen güç değerlerinin ortalaması  $379,63 \text{ mW/cm}^2$  olarak bulunmuştur. Deneyler sonucunda belirlenen faktör seviyelerine göre performans değerinin tahmin değerinin alt ve üst sınırları arasında olduğu görülmüştür. Buradan hareketle yapılan deneyler sonucunda belirlenen faktörlerin ve seviyelerinin doğru seçildiğine ayrıca parametreler arasında bir etkileşimin olmadığına karar verilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda elde edilen güç değerlerinin tek bir yakıt hücresi için geçerli olduğu ve bir yakıt hücresi yığını söz konusu olduğunda benzer denemelerin o sistem için de yapılması gerektiği unutulmamalıdır.

#### 9.4. Sputter Yöntemiyle Üretilen MEB’lerin Optimizasyonu

Bölüm 8.4’de belirtilen koşullarda yürütülen deneyler sonucunda maksimum güç  $0,4 \text{ V}$ ’da gözlemlenmiş ve elde edilen akım ve güç yoğunluğu grafikleri sırasıyla Şekil 9.17 ve Şekil 9.18’de ve akım ve güç yoğunluğu değerleri ise Çizelge 9.4’de verilmiştir.



Şekil 9.17. Sputter yöntemiyle üretilen MEB’lerin  $L_{16}$  ortogonal dizinindeki akım yoğunluğu performansları



**Şekil 9.18.** Sputter yöntemiyle üretilen MEB'lerin  $L_{16}$  ortogonal dizinindeki güç yoğunluğu performansları

**Çizelge 9.4.** Sputter yöntemi kullanılarak hazırlanan MEB'lerden 0,4 V'da elde edilen akım ve güç değişimleri

Deney	1	2	1	2	Ortalama Güç, $mW/cm^2$
	Akım, mA	Akım, mA	Güç, $mW/cm^2$	Güç, $mW/cm^2$	
1	4763	4400	381	352	367
2	3375	3200	270	256	263
3	7375	6775	590	542	566
4	7500	7250	600	580	590
5	4363	3763	349	301	325
6	4575	4375	366	350	358
7	5213	5350	417	428	423
8	5788	5600	463	448	456
9	3538	3863	283	309	296
10	4238	4275	339	342	341
11	5300	5363	424	429	427
12	5075	4763	406	381	394
13	3163	3325	253	266	260
14	4525	4625	362	370	366
15	4488	4650	359	372	366
16	4300	4250	344	340	342

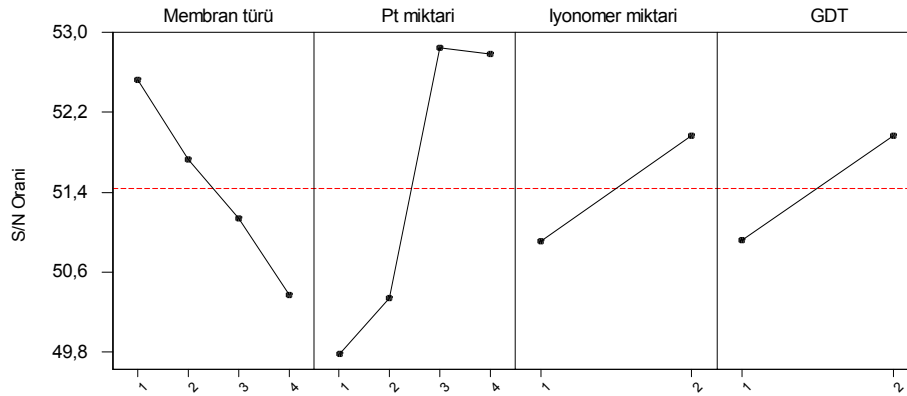
Bu deneylerden elde edilen güç verileri MINITAB® istatistik programı kullanılarak istatistiksel olarak değerlendirilmiş ve elde edilen Varyans Analizi (ANOVA) sonuçları Çizelge 9.5.de verilmiştir.

**Çizelge 9.5.** Maksimum güç eldesi için hesaplanan varyans analizi değerleri

	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F	p
<b>A</b>	3	55194	18398	11,25	0,000
<b>B</b>	3	123391	41130	25,14	0,000
<b>C</b>	1	25992	25992	15,89	0,001
<b>D</b>	1	23436	23436	14,33	0,001
<b>Hata</b>	23	37622	1636		
<b>Toplam</b>	31	265636			

Maksimum güç eldesi için hesaplanan varyans analizindeki F (Fisher İstatistiği) değerlerine bakıldığında B'nin (platin miktarı) değerinin diğerlerinden daha büyük olduğun için bu faktörün en etkin olduğu ve diğer en etkin faktörlerin de sırasıyla C (iyonomer miktarı), D (GDT) ve A (membran türü) olduğu görülmüştür.

En iyi faktör seviyelerinin belirlenmesinde kullanılan temel araçlardan biri de her parametre için elde edilen S/N (İşaret/Gürültü) 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 9.19).



**Şekil 9.19.** Maksimum güç elde etmek için parametrelerin S/N oranı grafiği

Varyans analizi ve S/N grafiği birlikte değerlendirmeye alındığında güç eldesinin maksimize edilmesi için en iyi faktör seviyesi kombinasyonu, deney planında da yer alan, A<sub>1</sub>, B<sub>3</sub>, C<sub>2</sub> ve D<sub>2</sub> şeklinde olduğu belirlenmiştir. Bunun anlamı MEB'de Nafion 112 membranın, 0,05 mgPt/cm<sup>2</sup> platinin, 0,05 mg/cm<sup>2</sup>

Nafion çözeltisinin ve GDT olarak karbon kâğıdın kullanılması halinde elde edilecek güç maksimum olacaktır. Teorik bilgileri Bölüm 9.3'de verilen destekleyici model yardımıyla bu koşullar için  $Y_i$  değeri  $563,75 \text{ mW/cm}^2$ , alt ve üst sınır aralığı değerleri ise sırasıyla  $438,27 \text{ mW/cm}^2$  ve  $689,24 \text{ mW/cm}^2$  olarak hesaplanmıştır.

Daha önce de belirtildiği gibi  $A_1$ ,  $B_3$ ,  $C_2$  ve  $D_2$  kombinasyonu deney planında da yer almış ve yapılan deneyler sonucunda bu kombinasyon için  $566 \text{ mW/cm}^2$  güç yoğunluğu değerine ulaşılmıştır. Deneyden elde edilen bu sonuç ve destekleyici model kullanılarak yapılan hesaplamalardan elde edilen sonuç bir biriyle örtüşmekte ve sınır aralığı içerisinde yer almaktadır. Bu nedenle seçilen parametre ve seviyelerinin uygun olduğu ayrıca parametreler arasında da bir etkileşimin sözkonusu olmadığı anlaşılmıştır. Yapılan ölçümlerden ve hesaplamalardan membran kalınlığının en az olduğu Nafion 112 membranla, en etkin yüzey alanına sahip düşünülen  $0,05 \text{ mgPt/cm}^2$  platinin, bünyesinde proton aktarımını artıracak iyonomer bulunan ve daha ince ve gözenekli bir yapısı olan karbon kâğıdın en yüksek performansı gösterdiği görülmüştür.

Polarizasyon deneyleriyle birlikte sputter yöntemiyle hazırlanan her bir MEB için impedans ve CV (cyclic voltammetry) ölçümleri de gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümlerden elde edilen sonuçlar Çizelge 9.6'da özetlenmiştir. Bu ölçümlere ait detaylı bilgiler Ek A'da verilmiştir.

**Çizelge 9.6.**Sputter yöntemiyle üretilen MEB'lere ait impedans ve CV ölçümlerine ait veriler

Deney	Ohmik Direnç, $\Omega \text{ cm}^{-2}$	Elektrokimyasal Direnç, $\Omega \text{ cm}^{-2}$	EAA $\text{m}^2\text{Pt/gPt}$
1	0,364	1,233	63,28
2	0,249	0,659	34,68
3	0,197	0,251	30,26
4	0,143	0,526	24,32
5	0,208	0,576	32,16
6	0,192	0,388	20,31
7	0,178	0,267	13,49
8	0,198	0,217	12,84
9	0,203	0,440	32,75
10	0,218	0,285	18,62
11	0,207	0,225	11,89
12	0,228	0,248	9,78
13	0,240	0,548	14,38
14	0,251	0,447	11,77
15	0,217	0,241	8,42
16	0,272	0,247	6,26

Yapılan bütün bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar özetlenirse; tez çalışması kapsamında PEM yakıt hücrelerinin dünya standartlarında üretilmesi ve bunların istenilen koşullarda denenebilmesi için bir Ar-Ge laboratuvar altyapısı oluşturulmuştur. Bu alt yapı ülkemiz için yeni bir teknoloji olan ve ileri teknoloji sınıfında değerlendirilen yakıt hücreleri teknolojisinin ülkemize kazandırılmasında ve geliştirilmesinde önemli bir eksiği gidermiştir. Bundan sonraki çalışmalarda bu ve benzeri laboratuvar alt yapılarının nicelik ve niteliğinin artırılmasına yönelik çabalar sürdürülmelidir.

Bu laboratuvar olanakları kullanılarak literatürde standart olarak kabul edilen E-TEK<sup>®</sup> GDT'lerle kıyaslanabilir ölçütlerde GDT üretimi gerçekleştirilmiştir. Bundan sonraki yıllarda GDT'lerin iskeletini oluşturan karbon kumaşın ve karbon kağıdın ülkemiz koşullarında üretimine ağırlık verilmelidir.

Hazırlanan GDT'ler kullanılarak hem geleneksel ve hem de sputter yöntemiyle MEB'lerin üretimi yapılmış ve yapılan ölçümler sonucunda üretilen MEB'lerin standart olarak kabul edilen E-TEK<sup>®</sup> MEB'lerle kıyaslanabilir ölçütlerde olduğu, hatta sputter yöntemiyle hazırlanan MEB'lerin E-TEK<sup>®</sup> MEB'lere göre pahalı bir soy metal olan platinden çok daha az miktarda kullanılmasına rağmen daha iyi performanslar sergilediği görülmüştür. Bundan sonraki çalışmalarda hem geleneksel hem de sputter yöntemiyle üretilen MEB'lerin yakıt hücresi yığnında kullanılması ve yüksek güç yoğunluğundaki davranışlarının izlenmesine yönelik çalışmalar yürütülmelidir.

Taguchi Yöntemi kullanılarak hem çalışma koşullarının hem de sputter yöntemiyle üretilen MEB'i oluşturan bileşenlerin optimizasyonları ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. Çalışma koşullarının optimizasyonuna yönelik olarak yürütülen çalışmalar sonucunda mevcut sistemde çalışacak bir PEMYH'in 4 barg basınç, 1/2 H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> akış oranı, yakıt hücresi ve nemlendiriciler için 75°C sıcaklık koşullarında en yüksek performansı vereceği görülmüştür. Değişik sistemler için de benzer çalışmaların yüksek güvenilirlikte ve kolaylıkla yapılabileceği dikkate alınmalıdır. Sputter yöntemiyle üretilen MEB'lerin optimizasyonuna yönelik olarak yürütülen çalışmalar sonucunda da sırasıyla Pt miktarının, membran türünün, GDT'deki iyonomer miktarının ve GDT türünün en etkin faktörler olduğu anlaşılmıştır. Bu konuyla ilgili olarak ileride yürütülecek çalışmalarda,



sputter yöntemiyle üretilen MEB'lerin performanslarının zaman içerisindeki devamlılıkları ve CO gibi platin katalizörü zehirleyen gazlara karşı dayanımları gibi konular üzerinde durularak, bu hususlarla ilgili literatürdeki boşluklar doldurulabilir.

Üretilen MEB'lerin polarizasyon ölçümlerinin yanı sıra Impedans ve CV ölçümleri de gerçekleştirilmiş ve bu ölçüm sonuçlarının polarizasyon ölçümlerini destekler nitelikte olduğu görülmüştür.

**KAYNAKLAR**

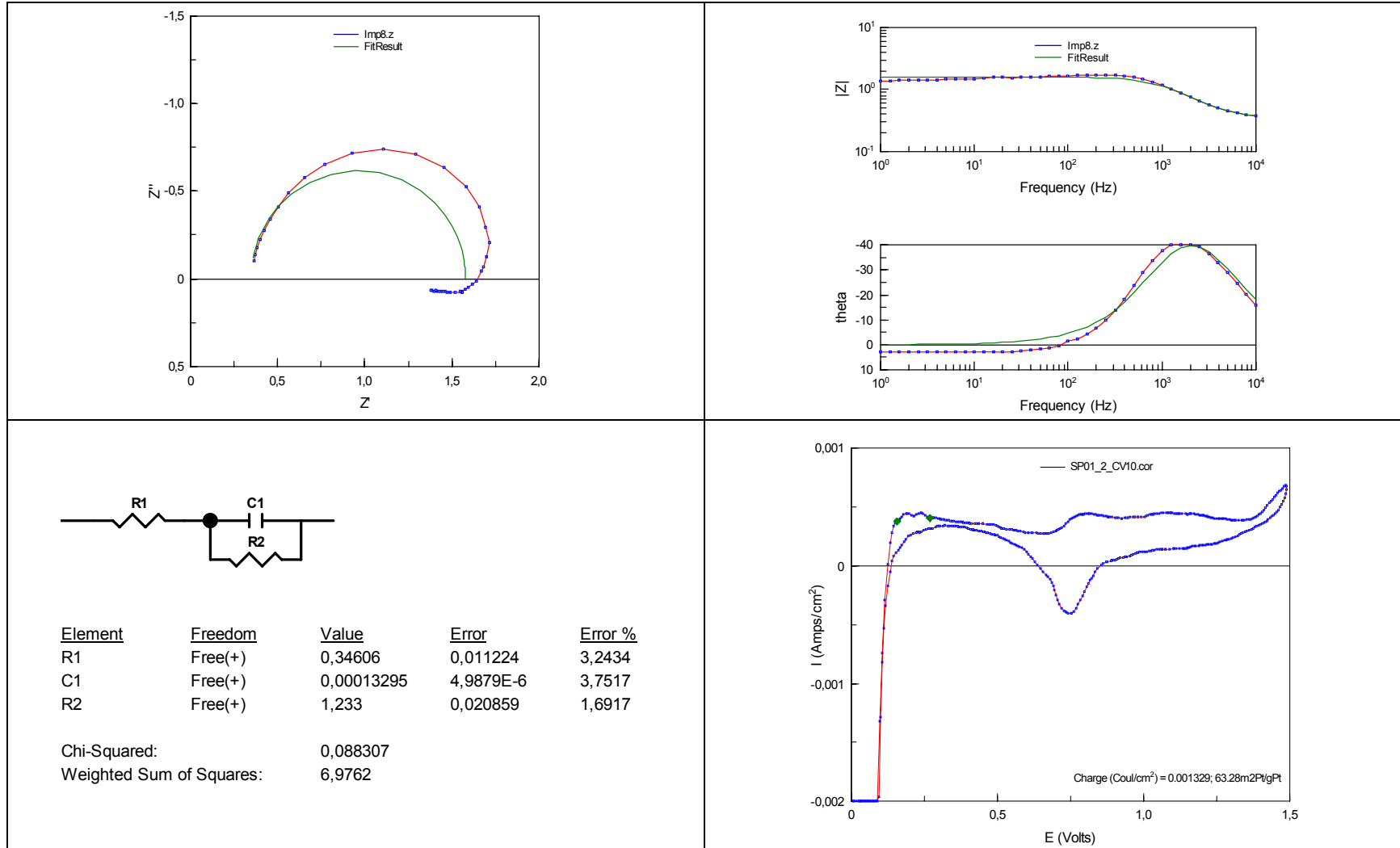
- [1] Akyalçın, L. ve Kaytakoğlu, S., “Yakıt Hücreleri ve Uygulama Alanları,” *Endüstri & Otomasyon*, s. 82-84, 2002.
- [2] Boyle, G., *Renewable Energy-Power for Sustainable Future*, The Open University, İngiltere, 1996.
- [3] Durgun, E., “Yakıt Hücreleri”, *Bilim ve Teknik Dergisi, Yeni Ufuklar*, TÜBİTAK, 8-11, Ekim 2006.
- [4] Larminie, J. ve Dicks, A., *Fuel Cell Systems Explained*, Wiley, A.B.D., 2002.
- [5] Sandstede, G., Cairns, E.J., Bagotsky, V. S. ve Wiesener, K., “History of low temperature fuel cells”, *Handbook of Fuel Cells* (Eds. Vielstich W., Lamm, A., Gasteiger, H. A.), **1**, 145-218, Wiley, A.B.D., 2003.
- [6] L. Carrette, K. A. Friedrich ve Stimming, U., “Fuel Cells - Fundamentals and Applications,” *Fuel Cells*, **1(1)**, 5-39, 2001.
- [7] Hirschenhofer, J.H., *Fuel Cell Handbook, Fourth Edition*, U.S. Department of Energy, A.B.D., 1998.
- [8] Thomas, S. ve Zalbowitz, M., *Fuel Cells: Green Power*, Los Alamos National Laboratory, A.B.D., 1999.
- [9] Liebhafsky, H.A. ve Cairns, E.J., *Fuel Cells and Fuel Batteries*, Wiley, A.B.D., 1971.
- [10] Oniciu, L., *Fuel Cells*, Abacus Press, A.B.D., 1976.
- [11] Akyalçın, L. ve Kaytakoğlu, S., “Yakıt Hücreleri,” *TMMOB Makine Mühendisleri Odası, II. Çevre ve Enerji Kongresi Bildiriler Kitabı*, s. 143-165, YTÜ, İstanbul, 2001.
- [12] Litster, S. ve G. McLean, “ PEM fuel cell electrodes,” *J Power Sources*, **130**, 61–76, 2004.

- [13] Paganin, V.A., Ticianelli, E.A. ve Gonzalez, E.R., “Development and electrochemical studies of gas diffusion electrodes for polymer electrolyte fuel cells,” *J. Appl. Electrochem.*, **26**, pp. 297–304, 1996.
- [14] Jordan, L.R., Shukla, A.K., Behrsing, T., Avery, N.R., Muddle, B.C. ve Forsyth, M., “Diffusion layer parameters influencing optimal fuel cell performance,” *J Power Sources*, **86**, pp. 250–254, 2000.
- [15] Park, G. G., Sohn Y. J., Yang T. H, Yoon Y. G, Lee W. Y ve Kim C. S., “Effect of PTFE contents in the gas diffusion media on the performance of PEMFC,” *Journal of Power Sources*, **131**, 182–187, 2004.
- [16] Sasikumar, G., Ihm J.W. ve Ryu H., “Optimum Nafion content in PEM fuel cell electrodes,” *Electrochimica Acta*, **50**, 601–605, 2004.”
- [17] Hamnett, A., “The components of an electrochemical cell”, *Handbook of Fuel Cells* (Eds. Vielstich W., Lamm, A., Gasteiger, H. A.), **1**, 3-12, Wiley, A.B.D., 2003.
- [18] Hamnett, A., “The electrode-electrolyte interface”, *Handbook of Fuel Cells* (Eds. Vielstich W., Lamm, A., Gasteiger, H. A.), **1**, 21-25, Wiley, A.B.D., 2003.
- [19] Vielstich, W., “Ideal and effective efficiencies of cell reactions and comparisons to carnot cycles,” *Handbook of Fuel Cells* (Eds. Vielstich W., Lamm, A., Gasteiger, H. A.), **1**, 26-30, Wiley, A.B.D., 2003.
- [20] Hamnett, A., “Kinetics of electrochemical reactions,” *Handbook of Fuel Cells* (Eds. Vielstich W., Lamm, A., Gasteiger, H. A.), **1**, 31-35, Wiley, A.B.D., 2003.
- [21] Kocha, S. S., “Principles of MEA preparation,” *Handbook of Fuel Cells* (Eds. Vielstich W., Lamm, A., Gasteiger, H. A.), **3**, 539-565, Wiley, A.B.D., 2003.
- [22] Uchida, M., Aoyama, Y., Eda, N., ve Ohta, A., “New Preparation Method for Polymer-Electrolyte Fuel Cells,” *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 463, 1995.

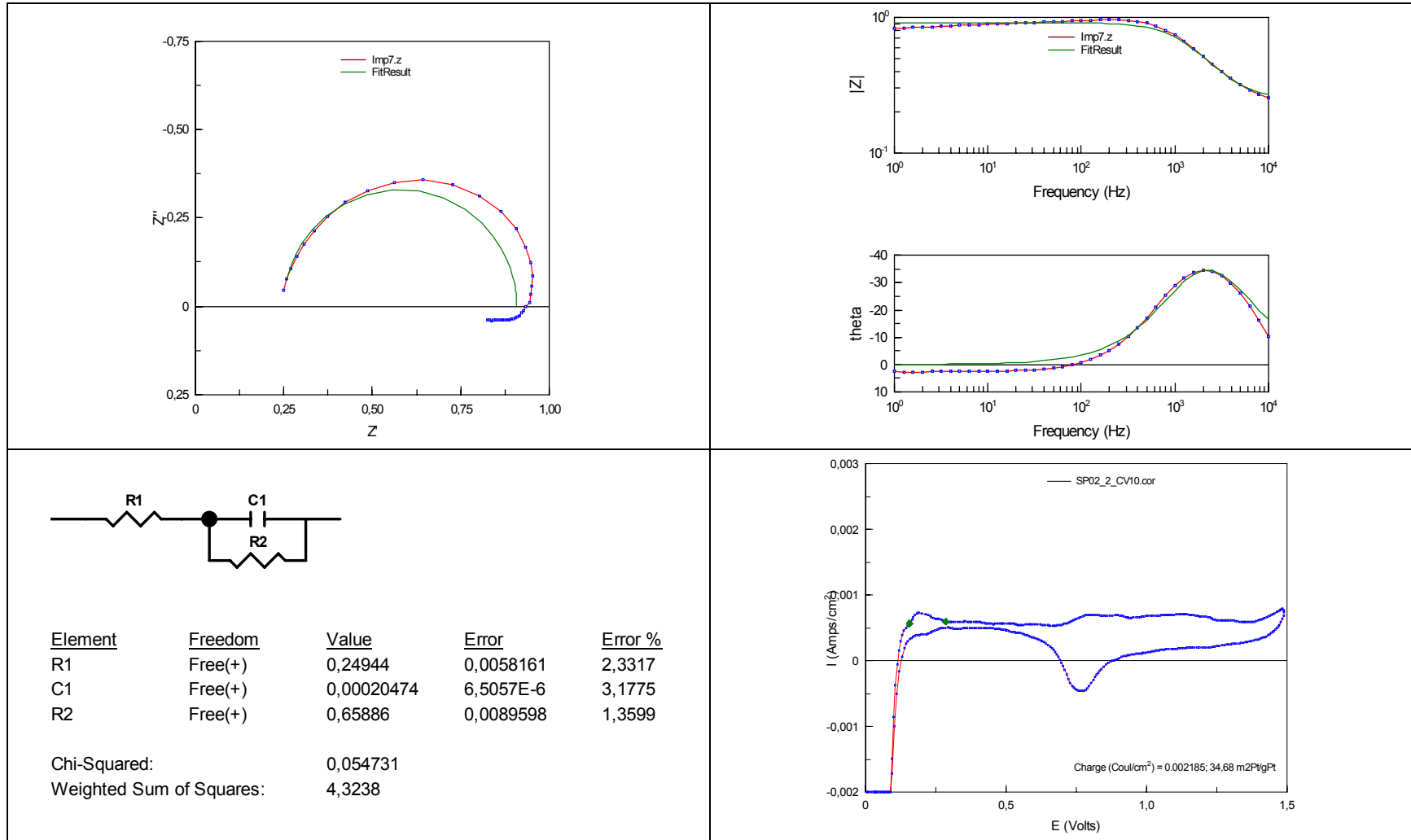
- [23] Uchida, M., Aoyama, Y., Eda, N. ve Ohta, A., "Investigation of the Microstructure in the Catalyst Layer and Effects of Both Perfluorosulfonate Ionomer and PTFE-Loaded Carbon on the Catalyst Layer of Polymer Electrolyte Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 463, 1995.
- [24] Öksüzoğlu, M., Anadolu Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, sözlü görüşme, Aralık 2006.
- [25] Weber, M. F., Mamiche-Afara, S., Dignam, M. J., Pataki, L., ve Venter, R. D., "Sputtered fuel cell electrodes," *J. Electrochem. Soc.*, 134(6), 1416-1419, 1987.
- [26] Ticianelli, E. A., Derouin, C. R., ve Srinivasan, S., "Localization of platinum in low catalyst loading electrodes to attain high power densities in SPE fuel cells," *J. Electroanal. Chem.*, **251**, 275-295, 1988.
- [27] Mukerjee, S., Srinivasan, S. ve Appleby, A., "Effect of sputtered film of platinum on low platinum loading electrodes on electrode kinetics of oxygen reduction in proton Exchange membrane fuel cells," *Electrochimica Acta*, **38(12)**, 1661-1669, 1993.
- [28] Hirano, S., Junbom, K. ve Srinivasan, S., "High performance proton Exchange membrane fuel cells with sputter-deposited Pt layer electrodes," *Electrochimica Acta*, **42(10)**, 1587-1593, 1997.
- [29] Cha, S.Y. ve Lee, W.W., "Performance of proton exchange membrane fuel cell electrodes prepared by direct deposition of ultrathin platinum on the membrane surface," *J. Electrochem. Soc.*, **146(11)**, 4055-4060, 1999.
- [30] O'Hayre, R., Lee, S., Cha, S. ve Prinz, F. B., "A sharp peak in the performance of sputtered platinum fuel cells at ultra-low platinum loading," *Journal of Power Sources*, **109**, 483-493, 2002.
- [31] Haug, A.T., White, R. E., Weidner, J. W., Huang, W., Shi, S., Stoner, T., ve Rana, N., "Increasing proton exchange membrane fuel cell catalyst effectiveness through sputter deposition," *Journal of Electrochemical Society*, **149**, A280-A287, 2002.

- [32] Brault, P., Caillard, A., Thomann, A. L., Mathias, J., Charles, C., Boswel, R. W., Escribano, S., Durand, J., ve Sauvage, T., “Plasma sputtering deposition of platinum into porous fuel cell electrodes,” *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **37**, 3419–3423, 2004.
- [33] Alvisi, M., Galtieri, G., Giorgi, L., Giorgi, R., Serra, E. ve Signore, M.A., “Sputter deposition of Pt nanoclusters and thin films on PEM fuel cell electrodes,” *Surface & Coatings Technology*, **200**, 1325-1329, 2005.
- [34] Gruber, D., Ponath, N., Müller, J. ve Lindstaedt, F., “Sputter-deposited ultra-low catalyst loadings for PEM fuel cells,” *Journal of Power Sources*, **150**, 67–72, 2005.
- [35] Huang, K., Lai, Y. ve Tsai, C., “Effects of sputtering parameters on the performance of electrodes fabricated for proton exchange membrane fuel cells,” *Journal of Power Sources*, **156**, 224–231, 2006.
- [36] Nakakubo, T., Shibata, M., ve Yasuda, K., “Membrane Electrode Assembly for Proton Exchange Membrane Fuel Cells Prepared by Sputter Deposition in Air and Transfer Method,” *Journal of The Electrochemical Society*, **152(12)**, A2316-A2322, 2005.
- [37] Kağnıcıoğlu, C. H., *Üretim öncesi kalite kontrolünde Taguchi yöntemi ve kükürdioksit giderici sitrat yöntemine uygulanması*, Doktora tezi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Anadolu Üniversitesi, 1998.
- [38] Roy, R. K., *Design of experiments using the Taguchi approach*, Wiley, A.B.D., 2001.
- [39] Logothetis, N. ve Wynn, H. P., *Quality Through Design*, Oxford: Clarendon Press, İngiltere, 1989.
- [40] Ross, J. P., *Taguchi techniques for quality engineering*, McGraw-Hill, A.B.D., 1988.
- [41] Phadke, M. S., *Quality engineering using robust design*, Prentice Hall, A.B.D., 1989.

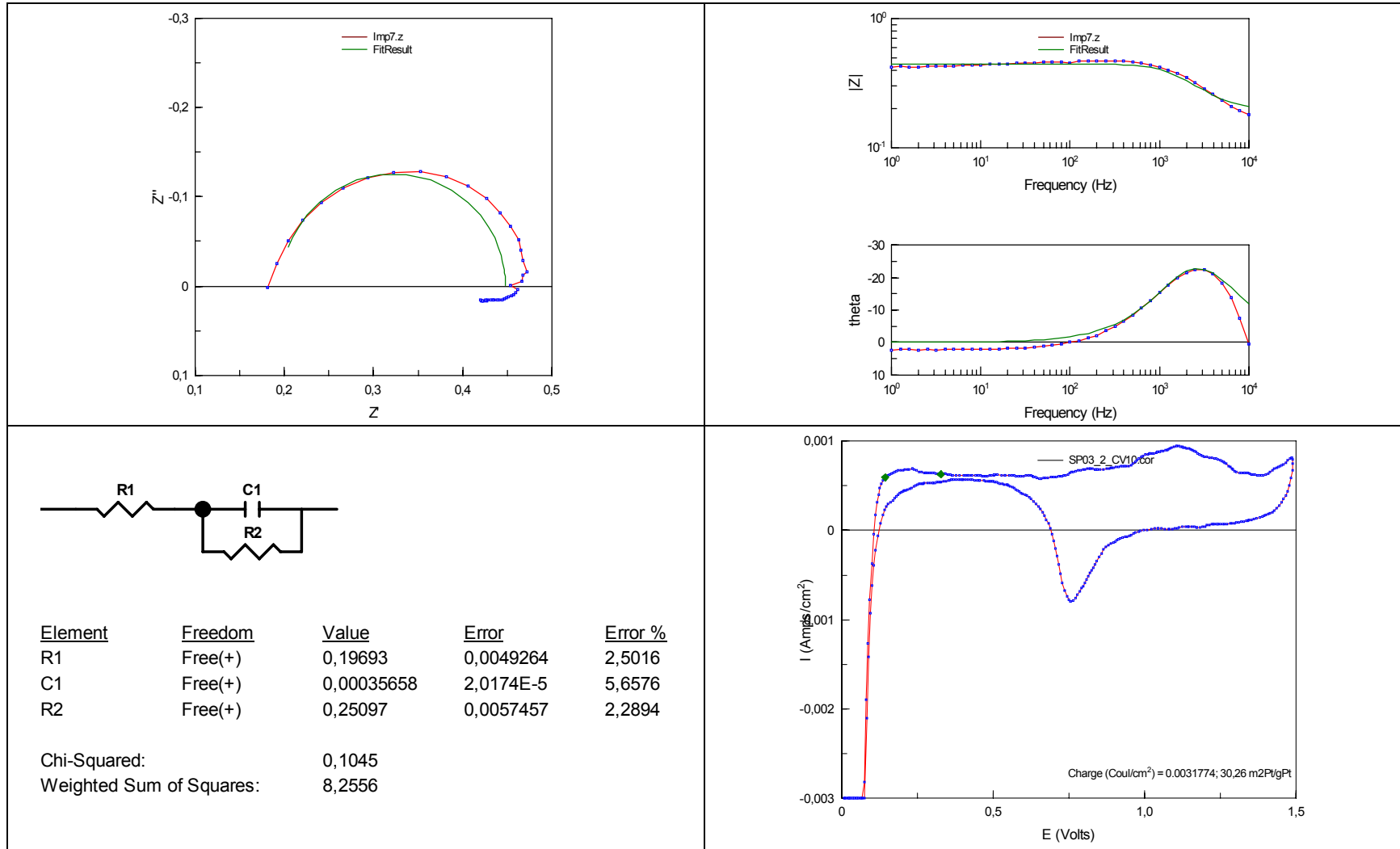
SP01



SP02

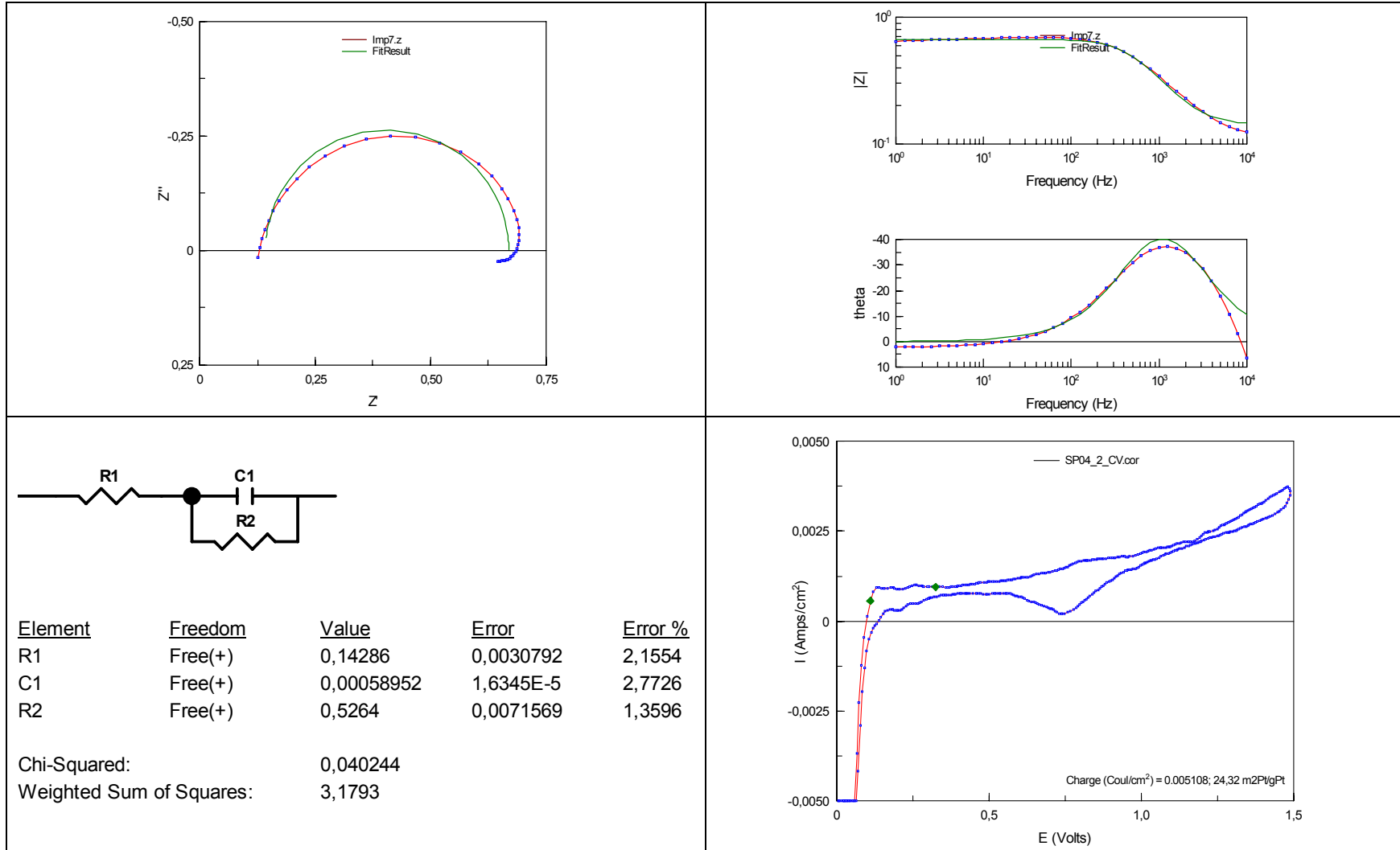


SP03

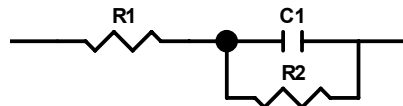
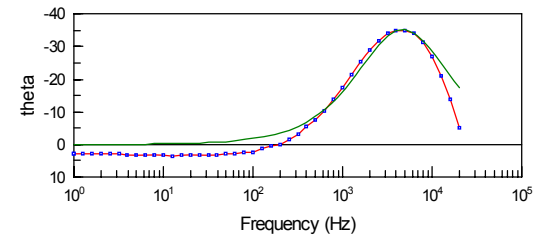
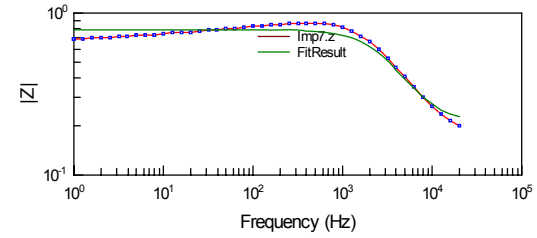
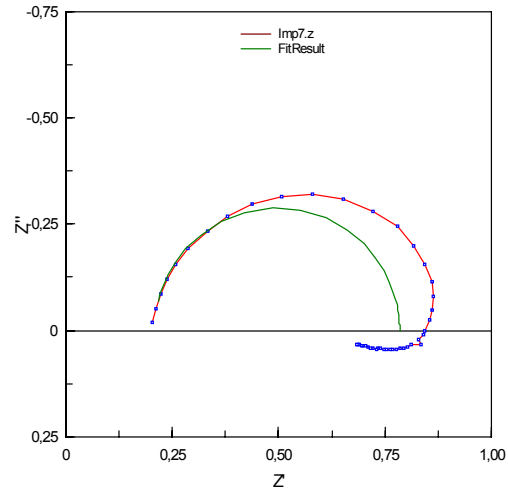




SP04

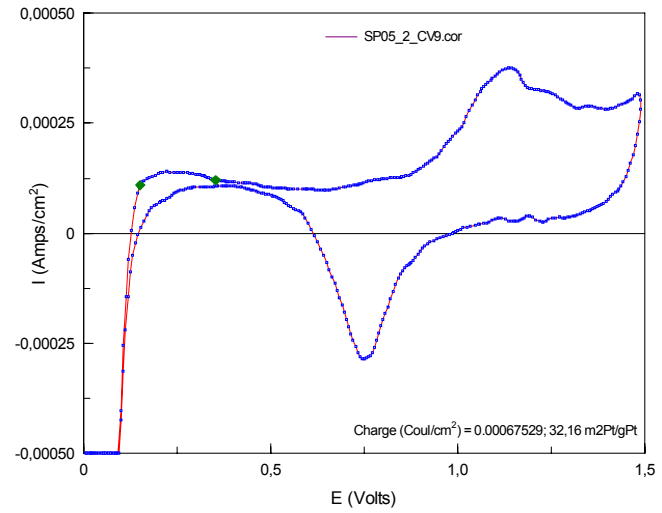


SP05

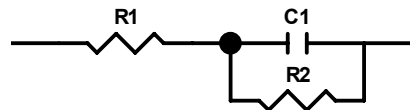
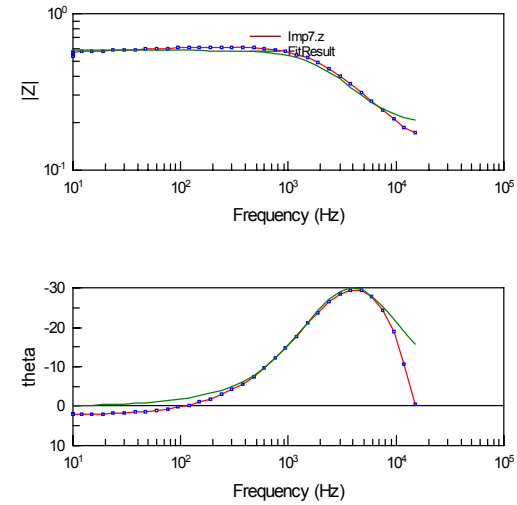
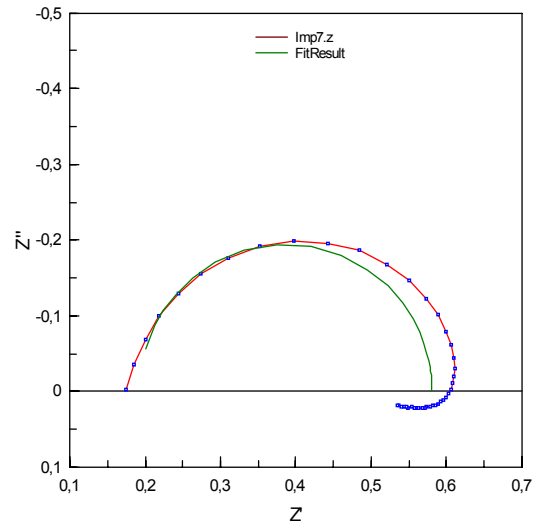


Element	Freedom	Value	Error	Error %
R1	Free(+)	0,20843	0,007702	3,6952
C1	Free(+)	0,00011384	5,4142E-6	4,756
R2	Free(+)	0,57621	0,011498	1,9955

Chi-Squared: 0,19992  
 Weighted Sum of Squares: 17,393

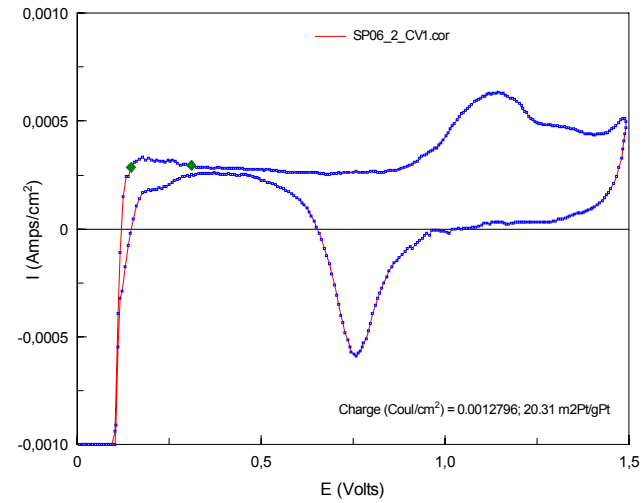


SP06

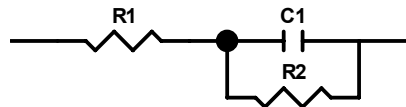
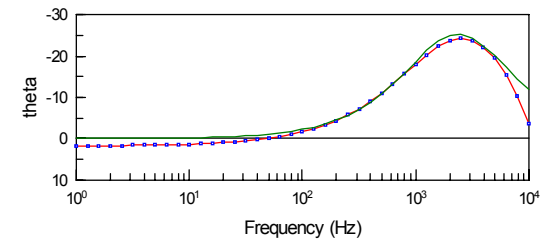
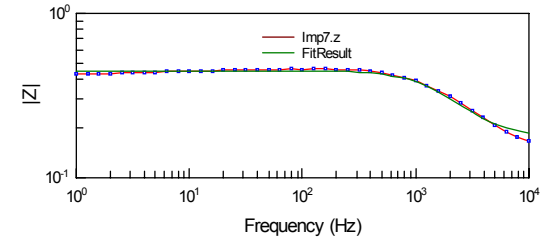
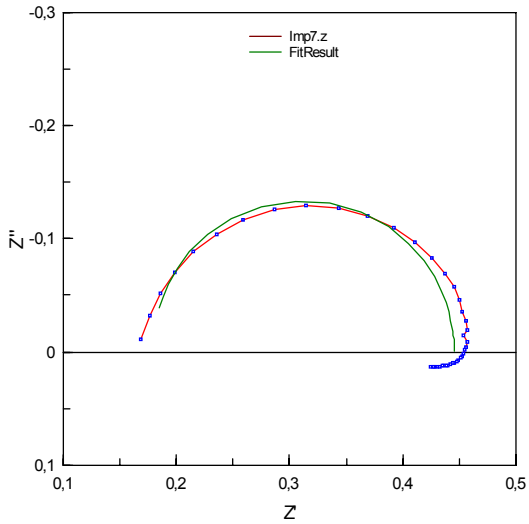


Element	Freedom	Value	Error	Error %
R1	Free(+)	0,19242	0,005577	2,8983
C1	Free(+)	0,0001831	8,2849E-6	4,5248
R2	Free(+)	0,38842	0,0072595	1,869

Chi-Squared: 0,1213  
 Weighted Sum of Squares: 10,068

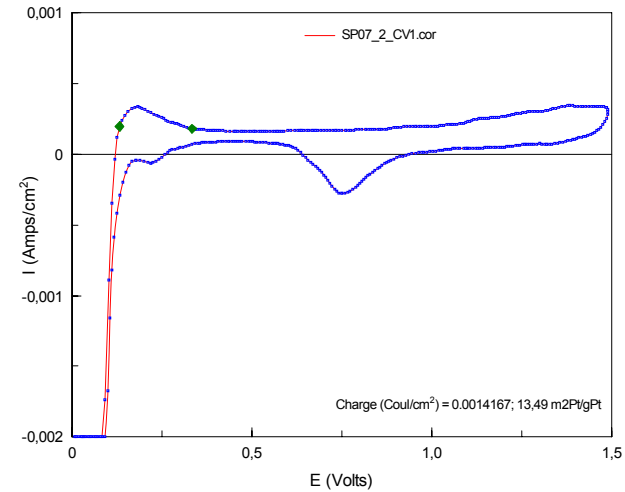


SP07

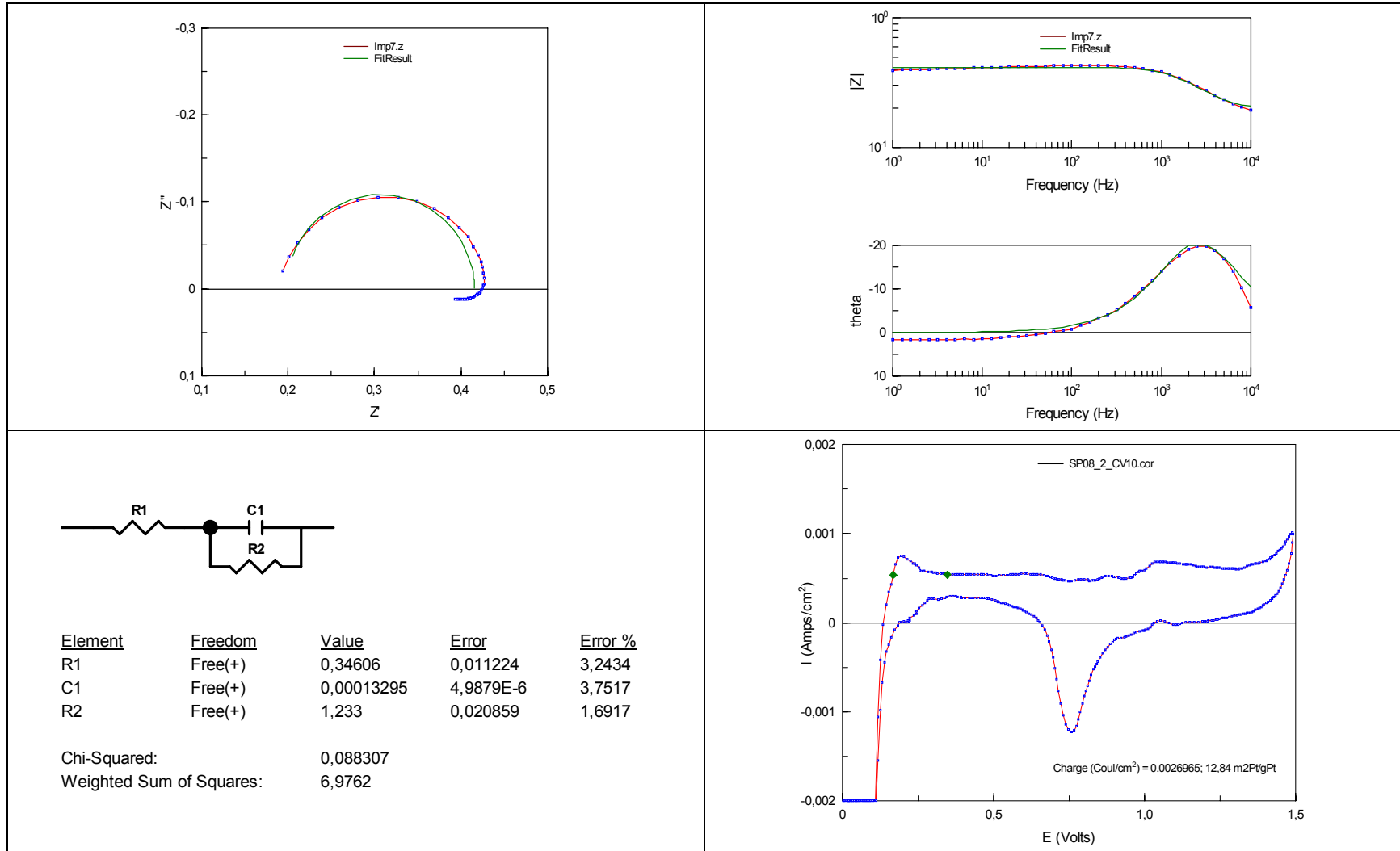


Element	Freedom	Value	Error	Error %
R1	Free(+)	0,17843	0,0028063	1,5728
C1	Free(+)	0,00039689	1,2776E-5	3,219
R2	Free(+)	0,2671	0,0034857	1,305

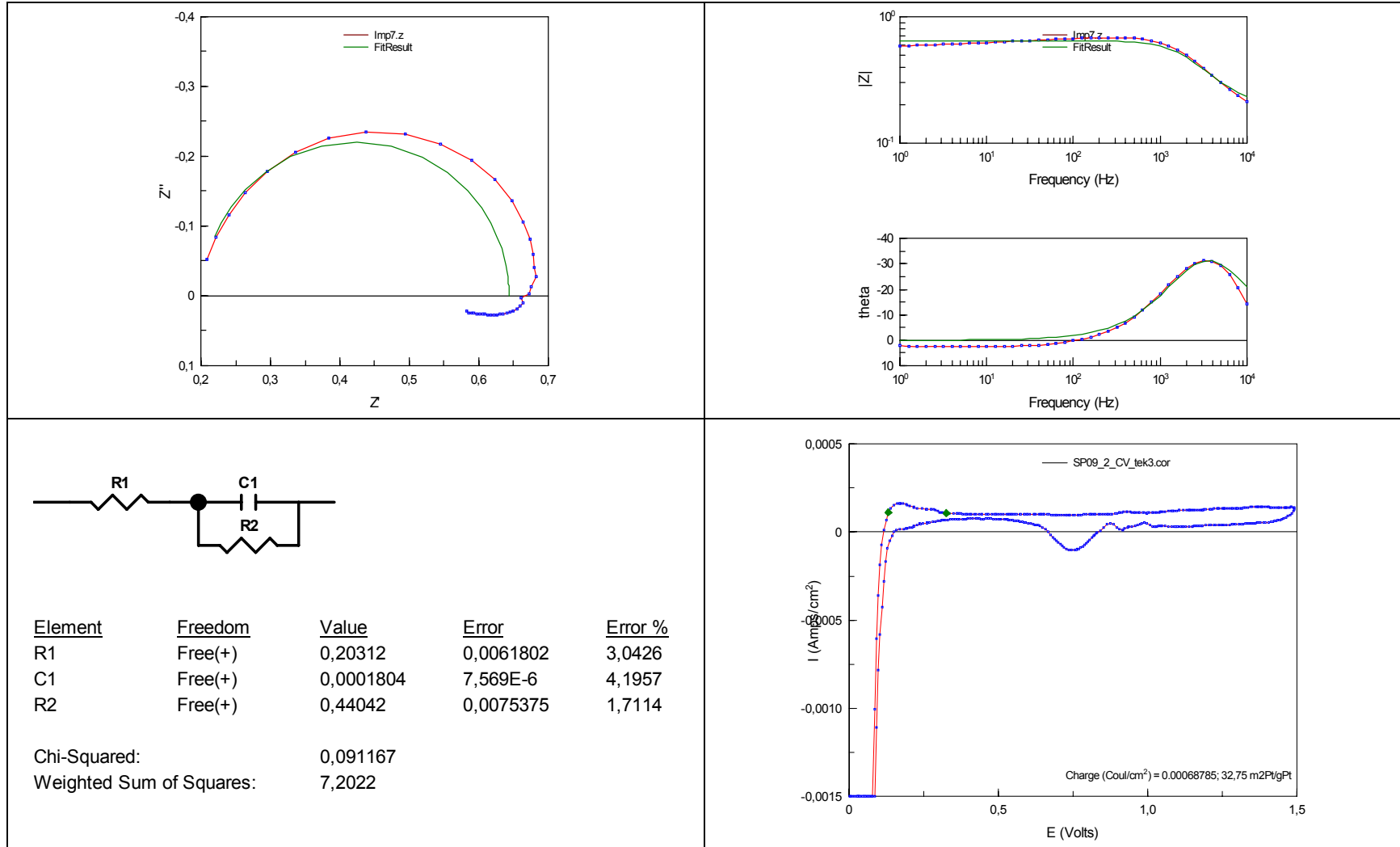
Chi-Squared: 0,037188  
 Weighted Sum of Squares: 2,9378



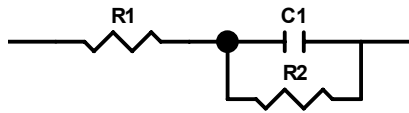
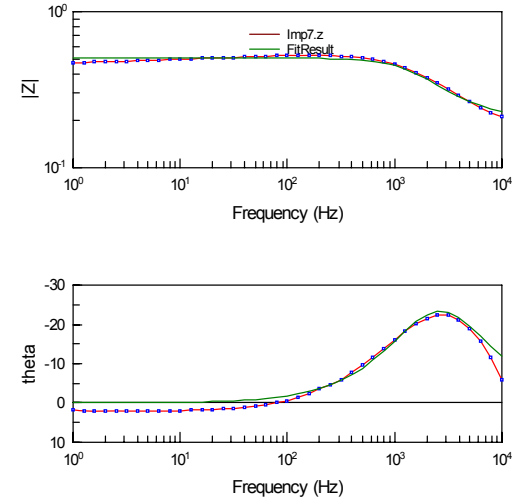
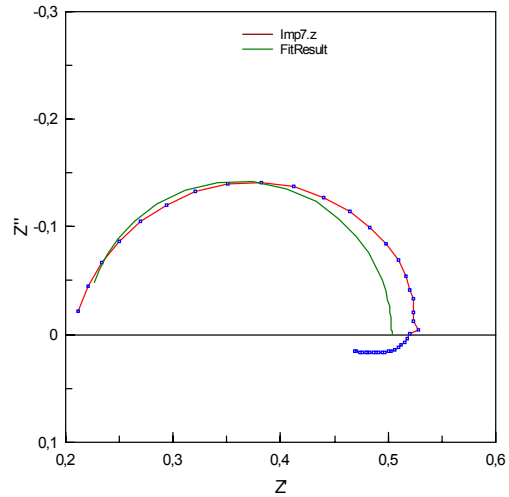
SP08



SP09

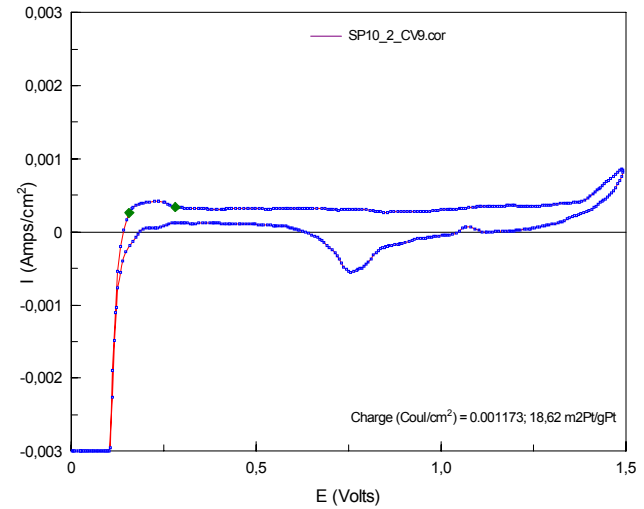


SP10

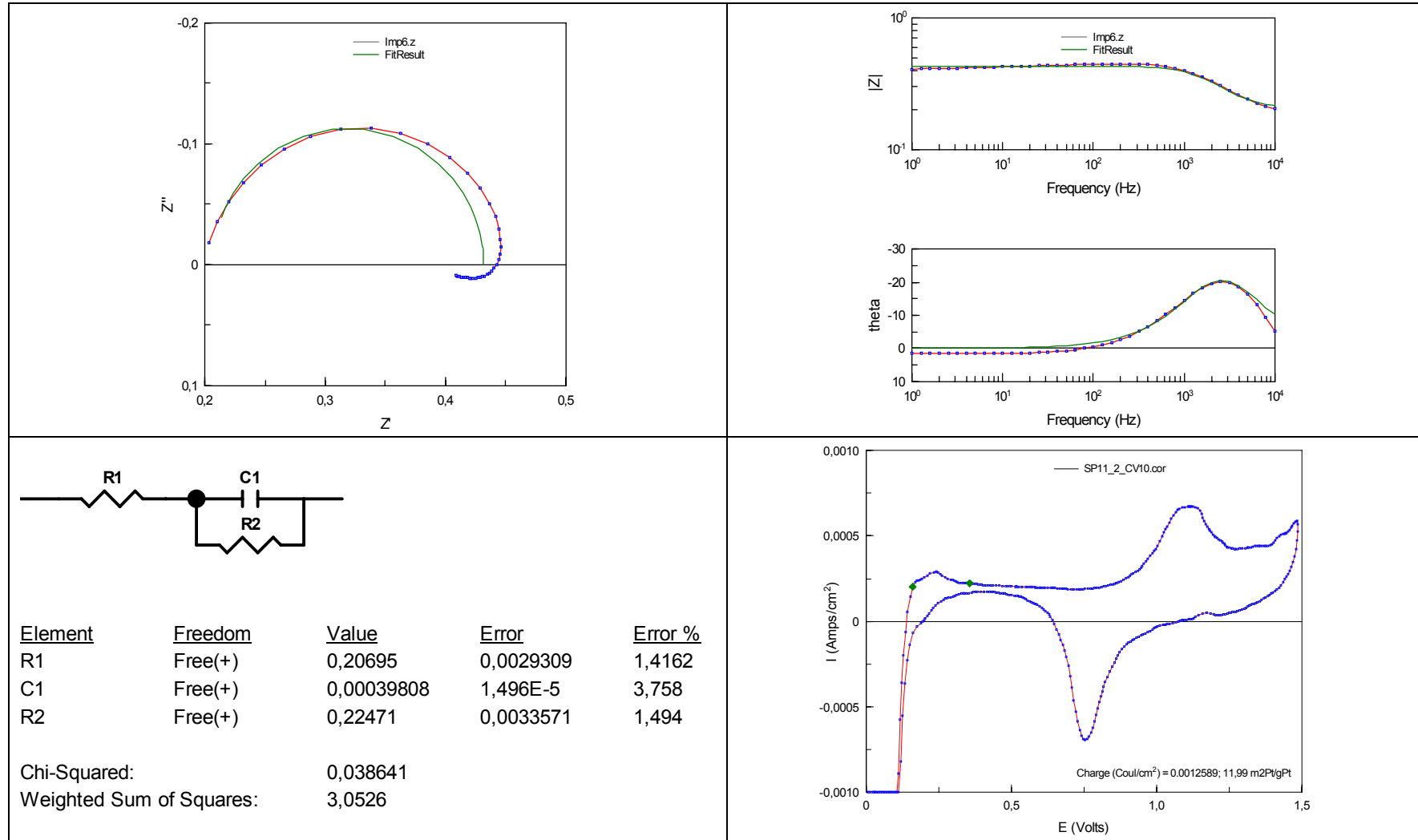


Element	Freedom	Value	Error	Error %
R1	Free(+)	0,21791	0,0039348	1,8057
C1	Free(+)	0,00031919	1,291E-5	4,0446
R2	Free(+)	0,28538	0,0046233	1,6201

Chi-Squared: 0,053288  
 Weighted Sum of Squares: 4,2097

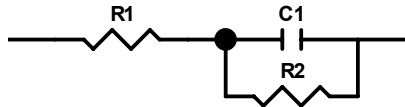
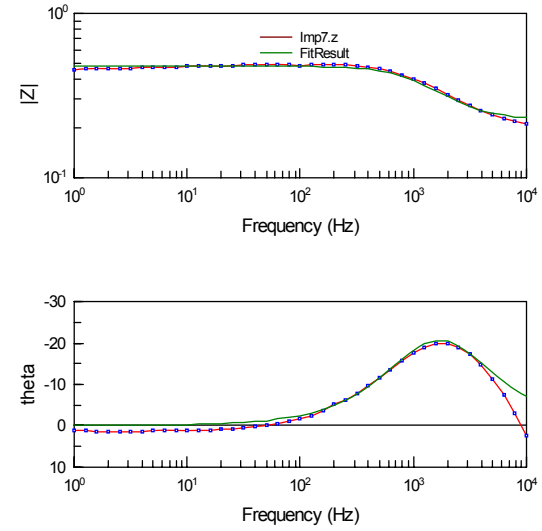
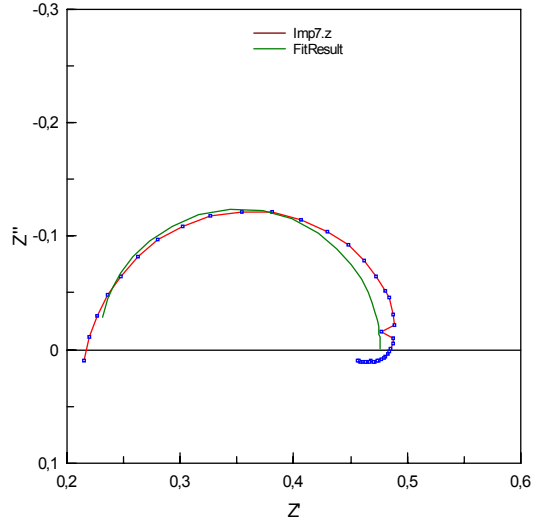


SP11



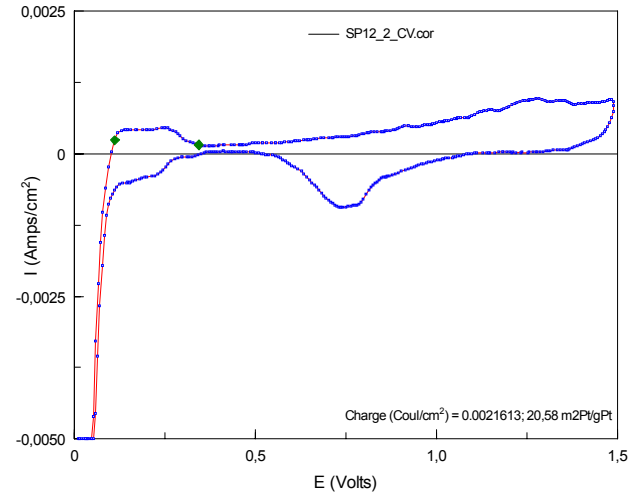


SP12

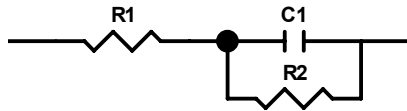
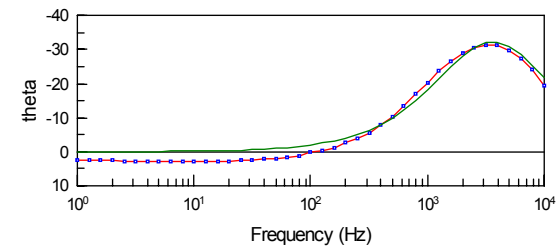
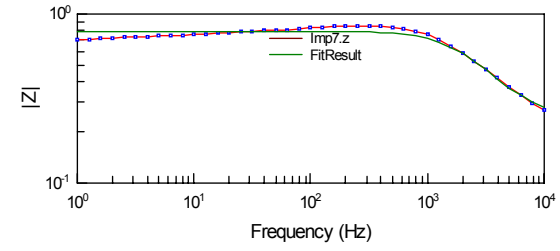
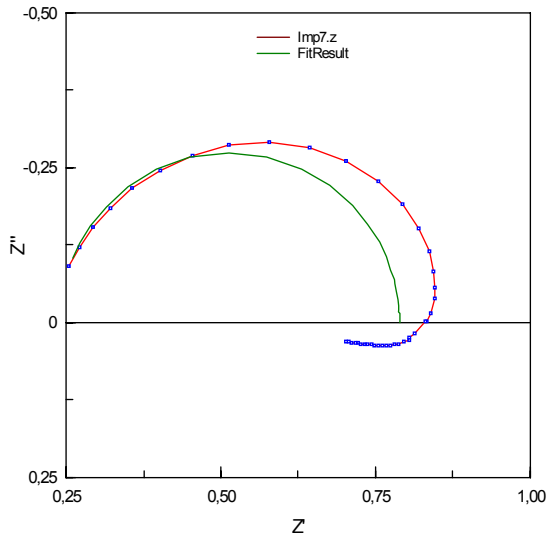


Element	Freedom	Value	Error	Error %
R1	Free(+)	0,22765	0,0031818	1,3977
C1	Free(+)	0,00054174	2,1616E-5	3,9901
R2	Free(+)	0,24843	0,0039607	1,5943

Chi-Squared: 0,040074  
 Weighted Sum of Squares: 3,1658

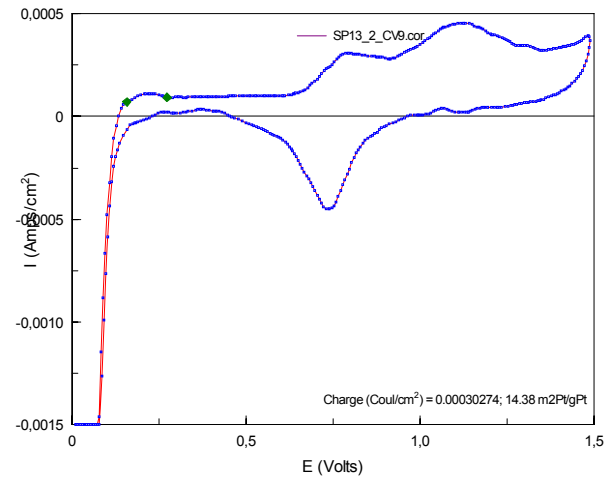


SP13

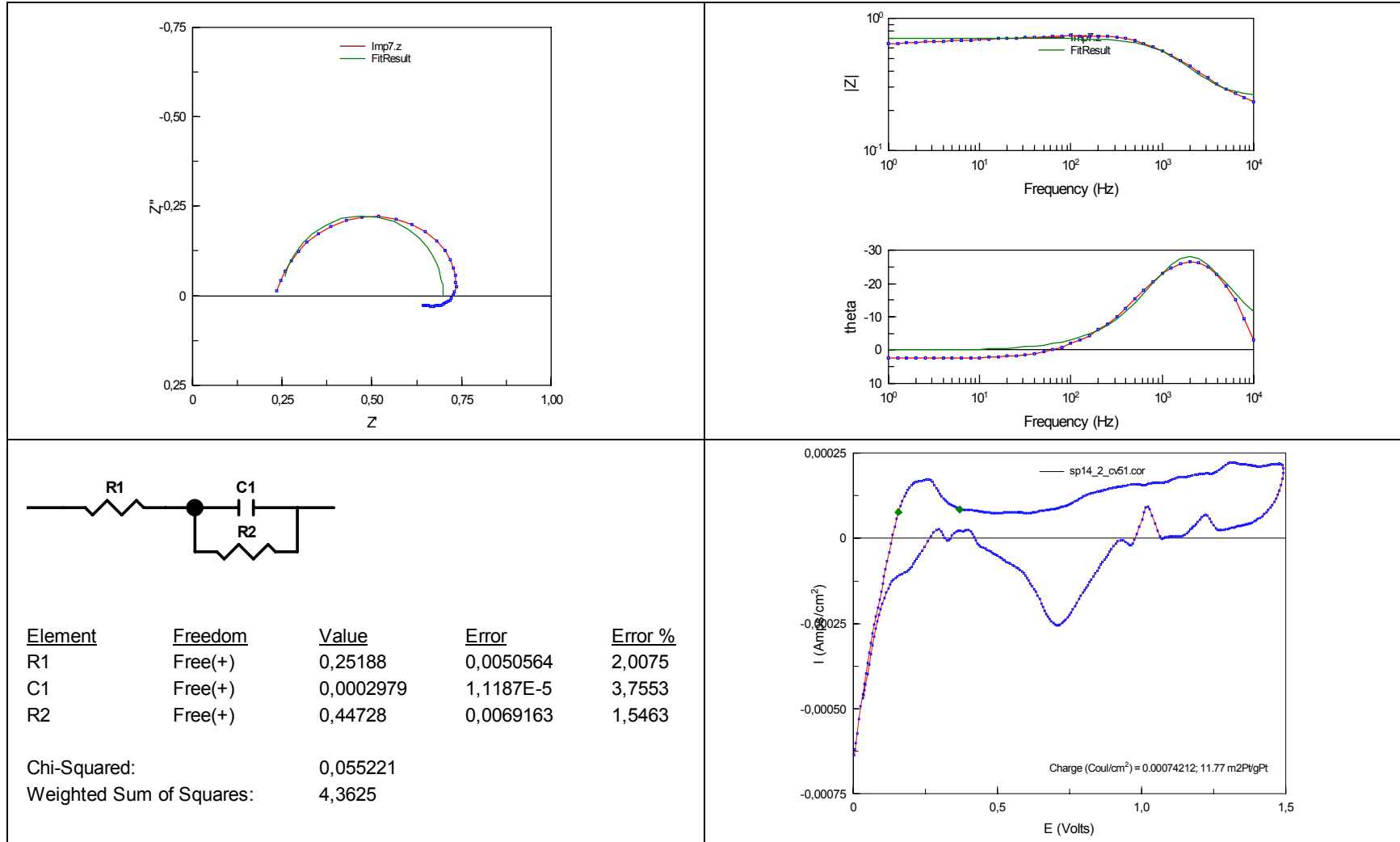


Element	Freedom	Value	Error	Error %
R1	Free(+)	0,24037	0,0077779	3,2358
C1	Free(+)	0,00014663	6,3144E-6	4,3063
R2	Free(+)	0,54825	0,0095784	1,7471

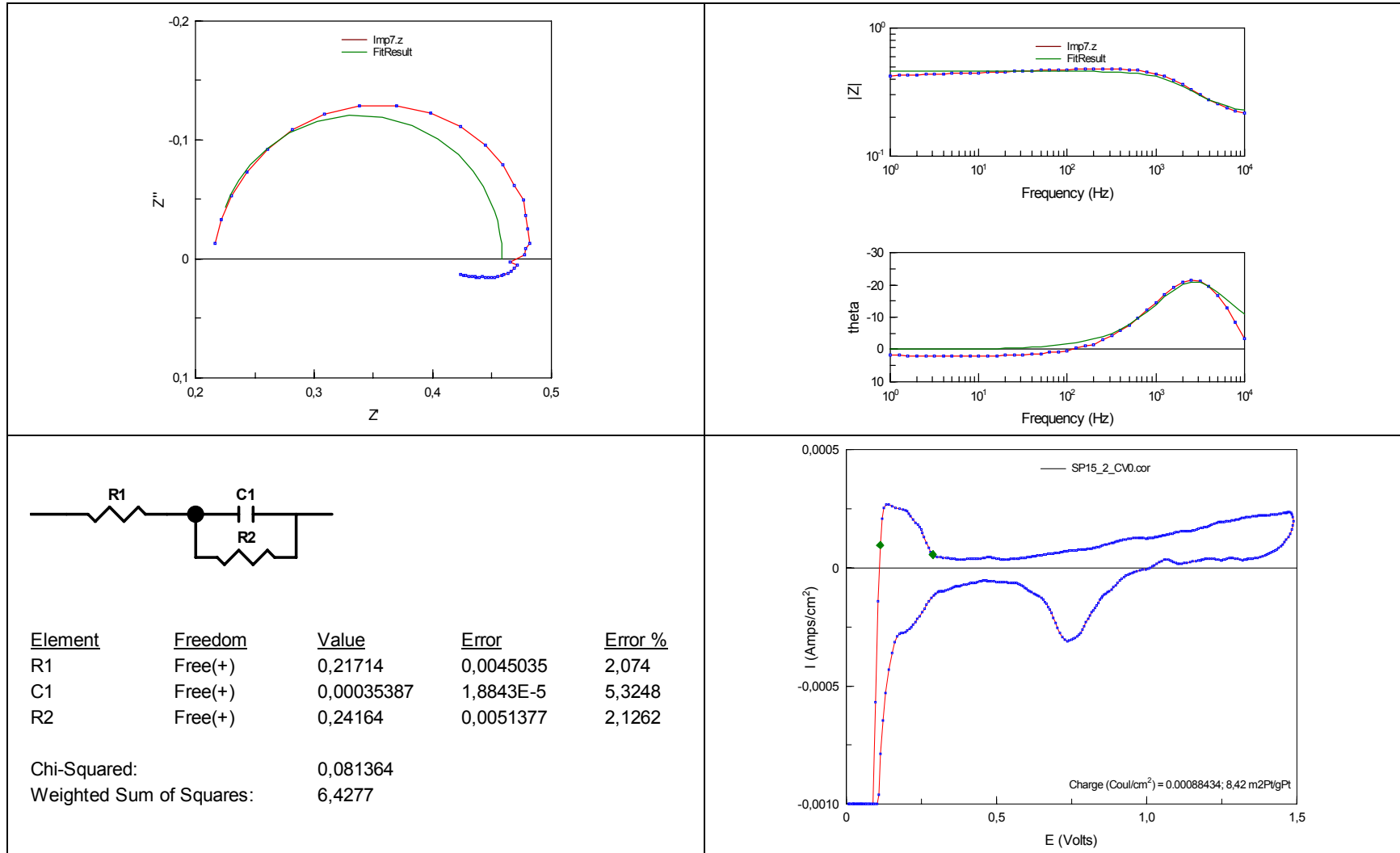
Chi-Squared: 0,097956  
 Weighted Sum of Squares: 7,7385



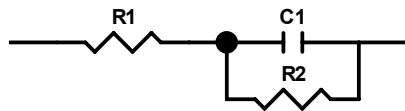
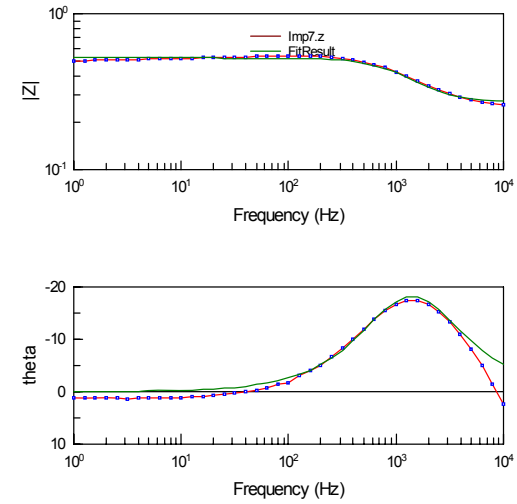
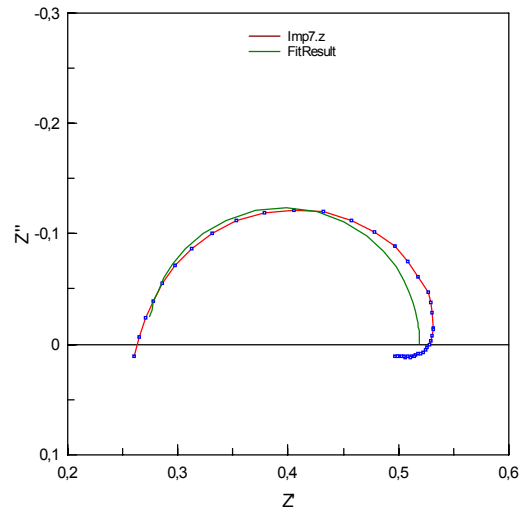
SP14



SP15



SP16



Element	Freedom	Value	Error	Error %
R1	Free(+)	0,27192	0,0030089	1,1065
C1	Free(+)	0,00063113	2,4245E-5	3,8415
R2	Free(+)	0,24726	0,0037476	1,5157

Chi-Squared: 0,029668  
 Weighted Sum of Squares: 2,3438

