



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**METAN ESASLI KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİ İÇİN
ANOT KATALİZÖRLERİNİN HAZIRLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU**

**Kimya Müh. Vedat SARİBOĞA
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Proses ve Reaktör Tasarımı Programı**

**Danışman
Prof.Dr. M.Ali GÜRKAYNAK**

Haziran, 2010

İSTANBUL



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**METAN ESASLI KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİ İÇİN
ANOT KATALİZÖRLERİNİN HAZIRLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU**

**Kimya Müh. Vedat SARİBOĞA
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Proses ve Reaktör Tasarımı Programı**

**Danışman
Prof.Dr. M. Ali GÜRKAYNAK**

**II. Danışman
Yrd. Doç. Dr. M. A. Faruk ÖKSÜZÖMER**

Haziran, 2010

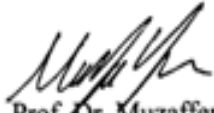
İSTANBUL

Bu çalışma 02/07/2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Proses ve Reaktör Tasarımı programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi


Prof. Dr. M. Ali GURKAYNAK (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi


Prof. Dr. Cemil İBIŞ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi


Prof. Dr. Muzaffer YAŞAR
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi


Prof. Dr. İsmail BOZ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi


Doç. Dr. S.Naci KOÇ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 4495 nolu projesi tarafından desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Lisans ve yüksek lisans öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarım boyunca gösterdiği her türlü destek ve yardımdan dolayı değerli hocam Prof.Dr. M.Ali GÜRKAYNAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans çalışmalarım sırasında maddi ve manevi her türlü desteği sağlayan çok kıymetli hocam Yrd. Doç. Dr. M.A.Faruk ÖKSÜZÖMER'e teşekkürü bir borç bilirim.

Yine çok değerli hocalarım Doç.Dr. S.Naci KOÇ, Doç. Dr. Hüseyin DELİGÖZ, Yrd.Doç.Dr. Tuba Gürkaynak ALTINÇEKİÇ ve Dr. Gülşen Albayrak ARI'ya çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında desteklerini esirgemeyen değerli çalışma arkadaşlarım Ezgi BAYRAKDAR, Hakan DAMYAN, Hasan ÖZDEMİR, Mesut Mert YILMAZOĞLU, Renin Seda KUĞUOĞLU, Serpil YILMAZTÜRK ve Tolga GÜMÜŞOĞLU'na en içten dileklerle teşekkür ederim.

Ayrıca aileme verdikleri maddi ve manevi destekten dolayı sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran , 2010

Vedat SARIBOĞA

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	İ
İÇİNDEKİLER	İİ
ŞEKİL LİSTESİ	V
TABLO LİSTESİ	Vİİ
ÖZET	Vİİİ
SUMMARY	İX
1.GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR	3
2.1. YAKIT HÜCRELERİ	3
2.1.1. YAKIT HÜCRELERİNİN TARİHÇESİ.....	4
2.1.2. YAKIT HÜCRESİ ÇEŞİTLERİ.....	5
2.2.KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİ.....	6
2.2.1 KATI OKSİT YAKIT HÜCRESİ DİZAYN VE OPERASYONU	6
2.2.3. KATI OKSİT YAKIT HÜCRESİ BİLEŞENLERİ	7
2.2.3.1 <i>Elektrolit</i>	8
2.2.3.2 <i>Katot</i>	10
2.2.3.3 <i>Anot</i>	12
2.2.3.4 <i>Bağlantı Elemanları</i>	12
2.2.4. KATI OKSİT YAKIT HÜCRESİ HÜCRE KONFIGÜRASYONLARI VE YIĞIN TASARIMLARI	12
2.1.5. KATI OKSİT YAKIT HÜCRESİ TERMODİNAMİĞİ	17
2.2.6. KATI OKSİT YAKIT HÜCRESİ AVANTAJ VE DEZAVANTAJLARI	18
2.3.DOĞRUDAN HİDROKARBON KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİ.....	19

2.3.1 Doğrudan Hidrokarbon Katı Oksit Yakıt Hücresi Termodinamiği ve Reaksiyon Mekanizması	21
2.3.2 Doğrudan Hidrokarbon Yakıt Hücreleri Anot Katalizörü Gereksinimleri ve Üç Faz Sınırı	26
2.3.3 Doğrudan Metan Katı Oksit Yakıt Hücreleri İçin Kullanılan Anot Katalizörleri ve Problemleri	28
2.3.3.1 Ni Bazlı Anotlar	29
2.3.3.2 Ni/RDC (Rare doped Ceria) Yapılar	30
2.3.3.3 Cu Bazlı Anotlar.....	30
2.3.3.4 Bimetalik Anotlar	31
2.3.3.5 Seramik Anotlar	32
2.3.SERAMİK İŞLEME TEKNİKLERİ	37
2.3.1 Şerit Döküm.....	38
2.3.2 Şerit Döküm Çamur Bileşenleri.....	39
2.3.1.1 Bağlayıcı	39
2.3.1.2 Çözücü.....	39
2.3.1.3 Dispersant	40
2.3.1.4 Plastikleştirici	40
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	41
3.1 KULLANILAN KİMYASALLAR	41
3.2 HÜCRELERİN HAZIRLANMASI.....	42
3.2.1 Şerit Döküm.....	43
3.2.2 Sinterleme	44
3.2.3 Katalizör Yükleme	47
3.2.4 Hücre Bileşkesinin Hazırlanması	49
3.2.5 Reaksiyon Test Düzenegi.....	50
3.3 HÜCRE KARAKTERİZASYONU VE KULLANILAN CİHAZLAR.....	52
3.3.1 SEM	52
3.3.3 ELEKTROKİMYASAL EMPEDANS SPEKTROSKOPİSİ	53
3.3.4 AKIM-VOLTAJ (I-V) ÖLÇÜMLERİ	55

4. BULGULAR	57
4.1 TARAMALI ELEKTRON MIKROSKOBU (SEM) GÖRÜNTÜLERİ	57
4.2 ELEKTROKİMYASAL ÖLÇÜMLER	61
4.2.1 Cu / YSZ Hüresine Ait Ölçümler	61
4.2.2 Ni / YSZ Hüresine Ait Ölçümler	63
4.2.3 Cu/CeO ₂ / YSZ Hüresine Ait Ölçümler.....	65
4.2.4 Ni//CeO ₂ / YSZ Hüresine Ait Ölçümler.....	67
4.2.5 Ni-Cu/CeO ₂ / YSZ Hüresine Ait Ölçümler	69
4.2.6 Pt- Cu/CeO ₂ / YSZ Hüresine Ait Ölçümler	71
4.2.7 Cu İçeren Hücrelerin Karşılaştırılması	73
4.2.8 Ni İçeren Hücrelerin Karşılaştırılması	73
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	77
5.1 MİKROYAPI İNCELEMESİ	78
5.2 ELEKTROKİMYASAL ÖLÇÜMLER	82
5.3 SONUÇ	89
KAYNAKLAR	90
ÖZGEÇMİŞ	98

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	: Temsili yakıt hücresi	3
Şekil 2.2	: Katı oksit yakıt hücresi şematik gösterimi	7
Şekil 2.3	: ZrO ₂ ve YSZ yapısında oksijen boşluğu oluşumu şematik gösterimi.....	8
Şekil 2.4	: Bazı elektrolit malzemelerinin iyonik iletkenliklerinin sıcaklık ile değişimi	9
Şekil 2.5	: Katı oksit yakıt hücrelerinde değişik hücre konfigürasyonları	13
Şekil 2.6	: Düzlemsel yapıli katı oksit yakıt hücresi tekrarlanan ünite ve hücre yığıını	14
Şekil 2.7	: Borusal yapıli katı oksit yakıt hücresi tekrarlanan ünite ve hücre yığıını .	14
Şekil 2.8	: Mikro-borusal yapıli tek hücreler	15
Şekil 2.9	: Monolit yapıli hücre tasarımı	16
Şekil 2.10	: Tek kompartıman yapıli hücre tasarımları şematik gösterimi.....	16
Şekil 2.11	: Harici reforming ile hücreye hidrokarbon beslemesi gösterimi	20
Şekil 2.12	: Dahili reforming ile hücreye hidrokarbon beslemesi gösterimi.....	21
Şekil 2.13	: Doğrudan metan beslemesi şematik gösterimi	21
Şekil 2.14	: Anot yapısında hidrokarbon oksidasyonu reaksiyon mekanizması	22
Şekil 2.15	: Değişik yakıtlar için sıcaklık-açık devre voltajı değerleri değişimi.....	25
Şekil 2.16	: Teorik açık devre voltajı-yakıt dönüşümü ilişkisi	26
Şekil 2.17	: Üç faz sınırı şematik gösterimi	27
Şekil 2.18	: Cu-CeO ₂ anot yapısı	31
Şekil 2.19	: Florit yapısı şematik gösterimi.....	32
Şekil 2.20	: Perovskit kristal yapısı şematik gösterimi.....	34
Şekil 2.21	: Şerit döküm şematik gösterimi.....	38
Şekil 3.1	: Hücre hazırlama prosedürü blok gösterimi	42
Şekil 3.2	: Bilyalı karıştırma değirmeni (a) ve şerit döküm cihazı (b)	43
Şekil 3.3	: Çift tabakalı şerit döküm tekniğı şematik gösterimi	43
Şekil 3.4	: Çift tabakalı şerit döküm tekniğı ile hazırlanmış filme ait alt ve üst tabaka görüntüleri.....	44
Şekil 3.5	: TG/DTA cihazı.....	45
Şekil 3.6	: Çift tabaka olarak çekilmiş filmde alınan numuneye ait TG/DTA grafiğı	45
Şekil 3.7	: Hazırlanan hücrelere ait oluşturulan sinterleme sıcaklık profili	46
Şekil 3.8	: Bağlayıcı yakma ve sinterleme işlemlerinin yapıldığı sıcaklık kontrollü sinterleme fırını	46
Şekil 3.9	: Gözenekli anot yapılarına emdirilen katalizör çözeltileri	47
Şekil 3.10	: İnfiltrasyon tekniğı ile hücre hazırlama prosedürü şematik gösterimi ..	48
Şekil 3.11	: Hazırlanan hücrelerin gelişim aşamaları	48
Şekil 3.12	: Hazırlanan hücre bileşkesinin şematik gösterimi.....	49
Şekil 3.13	: Hazırlanan hücrelere ait gerçek görünüm	50
Şekil 3.14	: Hazırlanan tek hücre ve kontrollü sıcaklık fırınına ait görünüm.....	50

Şekil 3.15	: Yakıt hücresi test düzeneği şematik gösterimi.....	51
Şekil 3.16	: Katı oksit yakıt hücresi ünitesi test düzeneği.....	52
Şekil 3.17	: Katı oksit yakıt hücresi ideal empedans spektrumu.....	53
Şekil 3.18	: Elektrokimyasal empedans ölçümlerinin gerçekleştirildiği EIS cihazı.....	54
Şekil 3.19	: Yakıt hücresi akım-voltaj grafiği.....	55
Şekil 3.20	: Akım-voltaj ölçümlerinin gerçekleştirildiği potansiyostat cihazı.....	56
Şekil 4.1	: Yoğun elektrolit-gözenekli anot iskeleti yapısında hücreye ait kesit SEM görüntüleri.....	57
Şekil 4.2	: Yoğun elektrolit yapısına ait (a) 100 (b) 10 µm göstergeli yüzey SEM görüntüleri.....	58
Şekil 4.3	: Yoğun elektrolit (a) - gözenekli anot iskeleti (b) yapısında hücreye ait yüzey SEM görüntüleri.....	59
Şekil 4.4	: Por yapıcı olarak yalnızca grafit içeren hücreye ait SEM görüntüsü.....	60
Şekil 4.5	: %36 Ni yüklenmiş hücreye ait SEM resmi ve EDX analiz sonuçları.....	60
Şekil 4.6	: Cu/YSZ hücresine ait açık devre voltajı-zaman grafiği.....	61
Şekil 4.7	: Cu /YSZ hücresine ait akım-voltaj-güç eğrileri.....	61
Şekil 4.8	: Cu/ /YSZ hücresine ait empedans spektrumları.....	62
Şekil 4.9	: Ni / YSZ hücresine ait açık devre voltajı-zaman grafiği.....	63
Şekil 4.10	: Ni/ YSZ hücresine ait akım-voltaj-güç eğrileri.....	63
Şekil 4.11	: Ni / YSZ hücresine ait empedans spektrumları.....	64
Şekil 4.12	: Cu/CeO ₂ / YSZ hücresine ait açık devre voltajı-zaman grafiği.....	65
Şekil 4.13	: Cu/CeO ₂ / YSZ hücresine ait akım-voltaj-güç eğrileri.....	65
Şekil 4.14	: Cu/CeO ₂ / YSZ hücresine ait empedans spektrumları.....	66
Şekil 4.15	: Ni/CeO ₂ / YSZ hücresine ait açık devre voltajı-zaman grafiği.....	67
Şekil 4.16	: Ni/CeO ₂ / YSZ hücresine ait akım-voltaj-güç eğrileri.....	67
Şekil 4.17	: Ni/CeO ₂ / YSZ hücresine ait empedans spektrumları.....	68
Şekil 4.18	: Ni-Cu/CeO ₂ / YSZ hücresine ait açık devre voltajı-zaman grafiği.....	69
Şekil 4.19	: Ni-Cu/CeO ₂ / YSZ hücresine ait akım-voltaj-güç eğrileri.....	69
Şekil 4.20	: Ni-Cu/CeO ₂ / YSZ hücresine ait empedans spektrumları.....	70
Şekil 4.21	: Pt-Cu/CeO ₂ /YSZ hücresine ait açık devre voltajı-zaman grafiği.....	71
Şekil 4.22	: Pt-Cu/CeO ₂ /YSZ hücresine ait akım-voltaj-güç eğrileri.....	71
Şekil 4.23	: Pt-Cu/CeO ₂ /YSZ hücresine ait empedans spektrumları.....	72
Şekil 4.24	: 800 °C sıcaklık için Cu içeren hücrelerin ait akım-voltaj-güç eğrilerinin karşılaştırılması.....	73
Şekil 4.25	: 800 °C sıcaklık için Cu içeren hücrelerin empedans spektrumlarının karşılaştırılması.....	73
Şekil 4.26	: 800 °C sıcaklık için Ni içeren hücrelerin ait akım-voltaj-güç eğrilerinin karşılaştırılması.....	74
Şekil 4.27	: 800 °C sıcaklık için Ni içeren hücrelerin empedans spektrumlarının karşılaştırılması.....	74
Şekil 4.28	: 800 °C sıcaklıkta kuru metan akışında Ni/YSZ, Cu/CeO ₂ /YSZ ve Ni-Cu/CeO ₂ /YSZ hücrelerinin açık devre voltajı değerlerinin zamanla değişimi.....	76
Şekil 5.1	: Ni/YSZ ve Cu/CeO ₂ /YSZ hücre yapıları için üç ve dört faz sınırı şematik gösterimi.....	87

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1	: Yakıt hücresi türlerinin karşılaştırması	5
Tablo 2.2	: Değişik hücre tasarımlarında avantaj ve dezavantajlar	13
Tablo 2.3	: Düzlemsel ve borusal yapılı yığın tasarımları karşılaştırması.....	15
Tablo 2.4	: Katı oksit yakıt hücresi literatür incelemesi	35
Tablo 3.1	: Şerit döküm çamuru bileşimleri	44
Tablo 3.2	: Hazırlanan hücrelerin % bileşimleri (kütlece).....	49
Tablo 4.1	: Cu/YSZ hücresine ait elektrokimyasal ölçümlerin özeti.....	62
Tablo 4.2	: Ni/YSZ hücresine ait elektrokimyasal ölçümlerin özeti	64
Tablo 4.3	: Cu/CeO ₂ /YSZ hücresine ait elektrokimyasal ölçümlerin özeti.....	66
Tablo 4.4	: Ni/CeO ₂ /YSZ hücresine ait elektrokimyasal ölçümlerin özeti.....	68
Tablo 4.5	: Ni-Cu/CeO ₂ / YSZ hücresine ait elektrokimyasal ölçümlerin özeti.....	70
Tablo 4.6	: Pt-Cu/CeO ₂ /YSZ hücresine ait elektrokimyasal ölçümlerin özeti	72
Tablo 4.7	: Hazırlanan hücrelere ait ohmik ve toplam dirençlerin karşılaştırılması	75
Tablo 4.8	: Hazırlanan hücrelere ait açık devre voltajı ve maksimum güç yoğunlukları karşılaştırılması.....	75

ÖZET

METAN ESASLI KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİ İÇİN ANOT KATALİZÖRLERİNİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Yakıt hücreleri kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine çeviren cihazlardır. Geleneksel güç üretim sistemleri ile karşılaştırıldığında yakıt hücreleri birçok avantaja sahiptirler. En dikkat çekici avantajı olarak kimyasal enerjinin doğrudan elektrik enerjisine çevrilmesi ile ilişkili olarak arttırılmış verim olarak gösterilebilir. Yakıt hücreleri NO_x , SO_x gibi partiküllü kirlilikler oluşturmadığından dolayı diğer sistemlere göre daha temiz sistemlerdir.

Katı oksit yakıt hücreleri(SOFC) sağladıkları yüksek enerji verimi ve nispeten yakıttaki safsızlıklara gösterdikleri düşük duyarlılık sebebi ile büyük ilgi çekmektedirler. Bu özelliklerin hepsi kullanılan sistem dizaynı ve kullanılan malzemelerden dolayı gerekli yüksek operasyon sıcaklığının sonucu olduğundan, katı oksit yakıt hücreleri 873 ile 1273 K aralığında çalıştırılırlar. Bu sıcaklık aralığında elektrot reaksiyonları daha hızlı olduğundan dolayı düşük sıcaklık polimer elektrolit membran (PEM) yakıt hücrelerine göre yüksek katot potansiyeli sağlanır. Ayrıca yüksek sıcaklıkta oluşan atık ısıdan faydalanılabilir. Safsızlıklar açısından bakınca, düşük sıcaklık yakıt hücreleri için zehirlenmelere sebep olan CO, SOFC için yakıt olarak kullanılabilir. SOFC' de yakıttaki kükürt içeriğine duyarlılık olmasına rağmen PEM tipi yakıt hücrelerine göre bu duyarlılık daha düşüktür.

Enerji kaynağı olarak hidrokarbon kullanıldığında, reforming sonucu oluşan CO ve H_2 karışımı ile katı oksit yakıt hücresinin sentez gazı ile çalıştırıldığı varsayılır. Bununla beraber, göreceli olarak yüksek operasyon sıcaklıklarında dış reforming olmaksızın hidrokarbonun anoda doğrudan beslenmesi uygun olabilmektedir. Hidrokarbonun doğrudan sağlanması yakıt hücresinin operasyonunu kolaylaştırır ve özellikle dış reforming kaynaklı kayıpların önüne geçeceğinden dolayı verim artışı sağlar.

Bu çalışmada tabakalı şerit döküm tekniği ile değişik anot yapılarında tek hücreler hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. Hücrelerin karakterize edilmesinde SEM, EIS ve i-v eğrilerinden faydalanılmıştır.

SUMMARY

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF ANODE CATALYST FOR METHANE BASED SOLID OXIDE FUEL CELL

Fuel cells are electrochemical devices that directly convert chemical energy into electrical energy. There are numerous advantages to using fuel cells over traditional power generation systems. The most attractive advantage is the increased efficiency associated with directly converting chemical energy into electrical energy. Fuel cells are cleaner than other systems, as they do not produce particulate pollutants, such as NO_x and SO_x.

Solid oxide fuel cells have received a great deal of attention because they offer the promise of very high efficiency with relatively low sensitivity to impurities in the fuel. Both of the properties result from the operating temperatures, which, depending on the system design and the materials used, range from roughly 873 to 1273K. In this temperature range, the electrode reactions are relatively fast, so that high cathode overpotentials found with low-temperature proton-exchange-membrane (PEM) fuel cells can be much lower. Furthermore, the waste heat in an SOFC is produced at a temperature the heat can be used. Regarding impurities, CO, a severe poison for low-temperature fuel cells, is a fuel for SOFC. While SOFC are sensitive to sulfur, they are much less sensitive than PEM fuel cells.

When using hydrocarbons as the energy source of energy, it is usually assumed that SOFC must operate on syngas, a mixture of CO and H₂ produced by reforming; however the relatively high operating temperatures of SOFC make it feasible to feed hydrocarbons directly to the anode without external reforming. Direct utilization of hydrocarbons could simplify the use of fuel cells operating on hydrocarbons and significantly improve efficiency by avoiding the losses associated with external reformer.

In this work; single cells with different anode structures were prepared by layered tape casting method and characterized. To characterize the cells, SEM, EIS and i-v curves were used.

1. GİRİŞ

Gelişen dünyada enerji gereksinimi sürekli olarak artmaktadır. Günümüz dünyasında enerji önemi yadsınamayacak seviyelerdedir. Dünyada enerji kaynaklarını elinde bulunduran ülkeler aynı zamanda dünya ekonomisine de yön veren ülkelerdir. Özellikle 1973-1980 tarihleri arasındaki küresel savaşlarından sonra petrol ihraç eden ülkeler topluluğunun (OPEC) karşı ülkelere uyguladığı petrol ambargosu sonucu dünyada tam anlamıyla bir enerji krizi baş göstermiştir. Bu artık enerji kaynaklarına sahip olmanın sadece bir ekonomik güç olmaktan çıktığını, enerjinin artık siyasi bir koz olarak da kullanılması anlamına gelmektedir.

Petrol krizlerinden sonra dünyada enerji bağımsızlığı üzerine bir çok çalışma yapılmıştır. Bu yeni enerji kaynakları aramak, yenilenebilir enerji kaynaklarının veriminin artırılması şeklinde olabileceği mevcut yakıtlardan elde edilebilen enerjinin daha verimli kullanılabilmesi şeklinde olabilmektedir.

Klasik içten yanmalı bir motor sistemi ile yakıtlardan elektrik üretim proseslerinde mevcut kimyasal enerjinin düşük bir miktarı elektrik enerjisine çevrilebilmektedir. Bir çok ekserji çalışması yürütülmüş olmasına rağmen içten yanmalı motorlar ile kimyasal enerji-elektrik enerjisi dönüşümü yeterli seviyelerde olmayıp %25-30 dolaylarındadır. Zira içten yanmalı motorlar ile yakıtlardan elektrik üretim sistemlerinde yakıtın kimyasal enerjisi önce mekanik enerjiye ardından elektrik enerjisine çevrilmektedir. Kimyasal enerjiden elektrik enerjisine dönüşümde aradaki mekanik enerji basamağının elimine edilmesi halinde dönüşüm veriminin arttırılabileceği fikri yakıt hücresi tanımını ifade etmektedir.

Yakıt hücreleri kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine çeviren elektrokimyasal cihazlardır. Herhangi bir hareketli parça içermeyen bu sistemler sayesinde kimyasal enerjinin %60-70 'inin elektrik enerjisine dönüşümü mümkündür. Yakıt hücreleri ayrıca

SO_x, NO_x gibi partiküllü kirliliklere sebep olmamaktadırlar. Yakıt hücreleri basitçe anot-elektrolit-katod şeklindeki hücre elemanlarından oluşurlar. Bir çok hücrenin istenen güç kapasitesine göre bir araya getirilmesi sonucu hücre yığınları oluşturulur.

Yakıt hücreleri temel olarak 5 sınıfa ayrılmakta ve isimlerini kullandıkları elektrolitten almaktadırlar. Ayrıca çalışma sıcaklıklarına göre de sınıflandırma yapılabilmektedir. Taşınabilir cihazlar ve ulaşım alanı için polimer elektrolit membran yakıt hücresi teknolojisi ön plana çıkarken büyük güç üretim tesislerinde kullanılmak üzere katı oksit yakıt hücresi teknolojisi geliştirilmeye çalışılmaktadır.

Katı oksit yakıt hücrelerinde kullanılan elektrolit yapıları oksit yapılı seramikler olup taşınan iyon O²⁻ dir. Yakıt hücrelerinde genel olarak hidrojen yakıt kullanılmaktadır. Bununla beraber hidrojen üretimi, taşınması, depolanması problemlili olan bir maddedir. Katı oksit yakıt hücreleri yüksek operasyon sıcaklıklarında işletildiklerinden dolayı doğrudan hidrokarbon yakıt ile de işletilebilmektedirler.

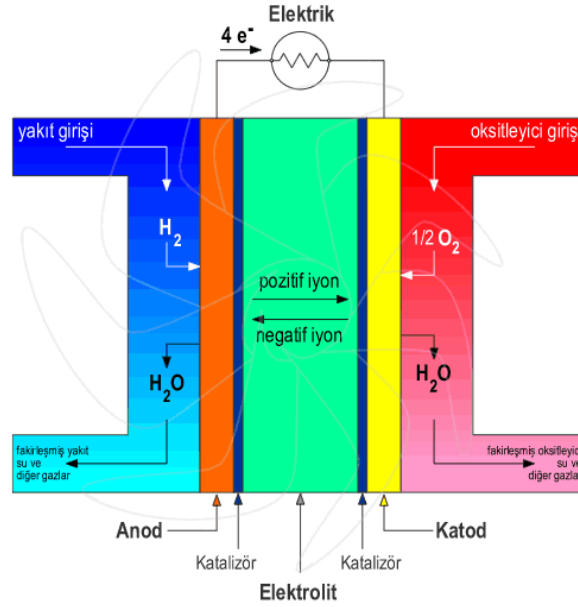
Doğrudan metan yakan katı oksit yakıt hücrelerinde yakıt ile karşılaşan bölüm olan anot katalizörü kritik rol oynamaktadır. Kullanılan anot yapısının elektrokimyasal oksidasyon reaksiyonu için aktif, O²⁻ iyonu iletken ve aynı zamanda oluşan akımın taşınabilmesi için elektronik iletken yapıda olması gerekmektedir.

Bu çalışmada çift tabakalı şerit döküm-infiltrasyon teknikleri kullanılarak Ni, Cu ve CeO₂ esaslı tek hücreler hazırlanmıştır. Hücrelerin mikroyapı karakterizasyonunda SEM-EDX ve elektrokimyasal performanslarının karakterizasyonunda elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve akım-voltaj eğrilerinden faydalanılmıştır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. YAKIT HÜCRELERİ

Yakıt hücreleri kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine çeviren cihazlardır. Anot tarafında yakıt elektrokimyasal olarak okside olurken elektronlarını serbest bırakır. Bu elektronlar bir dış devre yardımı ile katoda taşınır. Katot tarafında ise oksijen elektronların katılması ile indirgenir. Anottan katoda dış devre ile taşınan elektronlar elektriksel bir cihaza elektriksel güç sağlarlar.



Şekil 2.1 Temsili yakıt hücresi

Yakıt hücreleri gösterdikleri yüksek verim, uzun ömür, sessiz çalışma ve çevreye olan azaltılmış zararları gibi avantajlara sahiptirler[1].

Günümüzde yakıt hücreleri yaklaşık %30 verimle çalışan içten yanmalı motorlar ile karşılaştırılacak olursa, %70-80'e varan enerji verime sahiptirler. Yakıt hücrelerinin basit tasarımları üretim masraflarını oldukça düşürürken ayrıca uzun ömürlü olmalarına katkıda bulunurlar. Yakıt hücreleri kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine çevirdikleri için sadece elektron, su, ısı ve bazı durumlarda karbon dioksit üretirler.

Fakat bu sistemlerde oluşan emisyon standart güç üretim sistemleri ile karşılaştırıldığında oldukça düşüktür. Yakıt hücreleri ayrıca mekanik sistemlerde olduğu gibi enerji dönüştürmek için hareketli parçalar gerektirmedikleri için neredeyse hiç ses üretmezler. Tüm bu önemli avantajları sebebi ile yakıt hücreleri yakın gelecekte enerji üretimi için en umut verici seçenek olarak öne çıkmaktadırlar [2].

2.1.1. YAKIT HÜCRELERİNİN TARİHÇESİ

Günümüzdeki modern yüksek teknolojik durumunun yanı sıra yakıt hücreleri 160 yılı aşkın süredir üzerinde çalışılan bir konudur. Konu üzerinde daha eski çalışmaların da temel oluşturduğu yadsınamaz bir gerçektir. Özellikle Alessandro Volta'nın (1745-1827) elektrik alanındaki gözlemlerinin üzerine elektriği anlamaya devam eden, elektrokimyanın bulucusu olarak bilinen J.W. Ritter'in (1776-1810) katkısı çok büyüktür. Tam anlamı ile yakıt hücresi olarak adlandırılabilen ilk çalışmayı 1838 yılında Grove hücresi olarak bilinen bir sistemle Sir W. Grove (1811-1896) ortaya koymuştur. Grove'un ortaya koyduğu sistem suyun elektrolizinin tam tersi bir düzende işlemektedir [3]. Nernst 'in 1899 yılında oksijen iyonu iletken oksit seramik elektrolit yapıları keşfetmesi üzerine günümüz seramik yakıt hücrelerinin temeli atılmış olmuştur [4]. Yakıt hücrelerinin teorik çalışma prensibinin anlaşılmasında fizikokimyanın önemli isimlerinden Friedrich Wilhelm Ostwald'ın (1853–1932) büyük katkısı olmuştur. Francis Thomas Bacon (1904–1992) 1930'ların sonlarında alkali yakıt hücrelerini araştırmaya başlamış ve 1939 yılında ilk alkali yakıt hücresini ortaya koymuştur. 1945'den sonra 3 büyük ülke (ABD,Almanya, Rusya) konu üzerindeki araştırmalarını arttırmıştır. Bu çalışmalar ile Siemens ve Pratt & Wittney gibi günümüzde de yakıt hücresi alanında önde giden gruplar ortaya çıkmıştır. 1960'da Apollo'nun uzay programı için NASA Apollo'nun Ay yolculuğu için hidrojen yakıt hücresi elektrik güç sistemi için kullanılmıştır. 1980 ortalarından sonra Amerika, Kanada ve Japonya hükümetleri yakıt hücresi araştırma ve geliştirme çalışmalarına yüklü bütçeler ayırmıştır. Günümüzde yakıt hücrelerini uzay araştırmalarında, taşıma ve taşınabilir güç gerektiren araçlarda, evsel güç üretim sistemlerinde ve büyük güç üretim sistemlerinde kullanımını yaygınlaştırmak için çalışmalar sürmektedir [5].

2.1.2. YAKIT HÜCRESİ ÇEŞİTLERİ

Yakıt hücreleri aşağıdaki tabloda özetlendiği gibi genel olarak hücrede iyonik iletken olarak kullanılan elektrolitin kimyasal karakteristiğine göre isimlendirilirler.

Tablo 2.1 Yakıt hücresi türlerinin karşılaştırması

Yakıt Türü	Hücresi	Membran	Mobil İyon	Çalışma Sıcaklığı (°C)	Yakıt	Verim
Alkali Yakıt Hücresi (AFC)		Bazik çözeltiler (KOH, NaOH)	OH ⁻	100-250	H ₂	35-50%
Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi (PEMFC)		Nafion	H ⁺	60-80	H ₂	35-50%
Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi (DMFC)		Nafion	H ⁺	60-80	CH ₃ OH C ₂ H ₅ OH	25-40%
Fosforik Asit Yakıt Hücresi (PAFC)		Fosforik asit (H ₃ PO ₄)	H ⁺	150-220	H ₂	35-50%
Eriyik Karbonat Yakıt Hücresi (MCFC)		Eriyik alkali karbonatlar (Li ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃)	CO ₃ ²⁻	600-700	H ₂ , CO	45-60%
Katı Oksit Yakıt Hücresi (SOFC)		YSZ, GDC, SDC, LSGM (oksit seramikler)	O ²⁻	600-1000	H ₂ , CO, CH ₄	45-80%

Başka bir sınıflandırma da çalışma sıcaklığına göre yapılabilir. Buna göre tabloda verilen ilk üç tip yakıt hücresi düşük ve orta sıcaklık yakıt hücresi olarak sınıflandırılırken eriyik karbonat ve katı oksit yakıt hücreleri ise yüksek sıcaklık yakıt hücresi olarak bilinirler. Düşük sıcaklık yakıt hücrelerine saf hidrojen besleme zorunluluğu varken yüksek sıcaklık yakıt hücrelerinde ise yakıt esnekliği vardır. Kombine ısı ve güç sistemleri sayesinde atık ısıdan da faydalanma durumunda yüksek sıcaklık yakıt hücrelerinde %80-90'lara varan verimden bahsedilebilir [6].

Günümüz malzeme bilimi yakıt hücrelerini özel uygulamalar için bir realite olarak önümüze koymaktadır. Dünyada üzerinde en çok araştırma yapılan konuların başında düşük sıcaklık uygulamaları için polimer elektrolit membran yakıt hücreleri, büyük güç üretim tesisleri için ise katı oksit yakıt hücreleri gelmektedir. En gelişmiş yakıt hücresi

tipi olan PEM tipi yakıt hücreleri taşıma ve otomotiv alanı için çok uygundur. Katı oksit yakıt hücreleri büyük çaplı güç üretimi için en uygun yakıt hücresi tipidir. Çünkü;

- Katı oksit yakıt hücreleri en verimli elektrik üreten yakıt hücresi tipidirler.
- Katı oksit yakıt hücreleri yakıt esnekliğine sahiptirler. Örneğin PEM tipi yakıt hücresinde katalizör zehiri olan CO katı oksit yakıt hücresi durumunda bir yakıt olarak kullanılabilir.
- Katı oksit yakıt hücreleri modüler yapıdadır, katı hal dizayna sahiptirler, hareketli parçaları yoktur bu sebeple gürültü yapmazlar.
- Yüksek operasyon sıcaklığı sayesinde çıkış gazları kojenerasyon sistemlerinde kullanılarak atık ısıdan faydalanabilme sağlarlar.
- Yüksek operasyon sıcaklığı sayesinde yüksek maliyete sebep olan ve elde edilebilirliği düşük soy metallerin kullanım zorunluluğu yoktur.
- Katı oksit yakıt hücrelerinde elektrolit yönetim problemleri yoktur.
- Katı oksit yakıt hücrelerinde sera gazları emisyonu diğer elektrik üretim yöntemlerine göre oldukça düşüktür.
- Katı oksit yakıt hücreleri 40,000-80,000 saat gibi uzun işletim ömrüne sahiptirler [5].

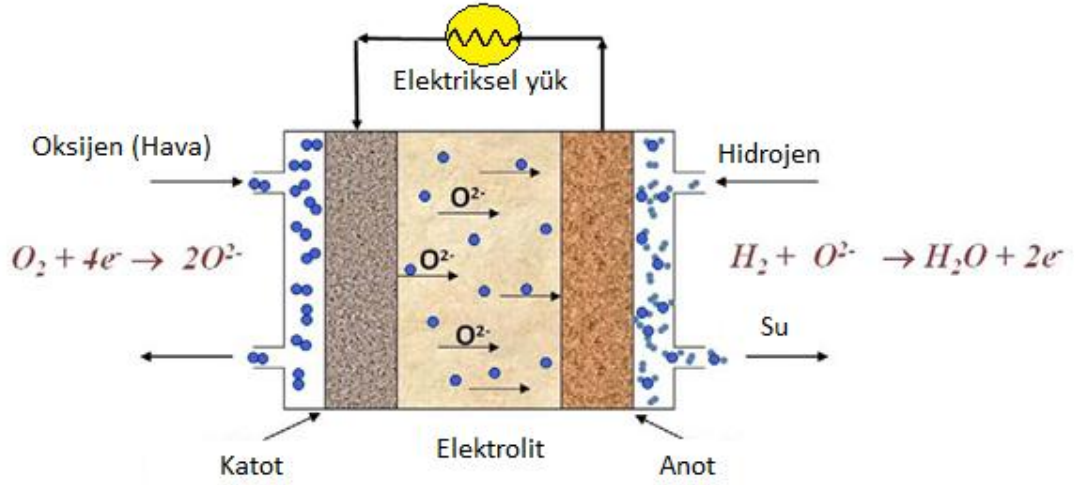
2.2.KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİ

Yakıt hücreleri isimlerini genellikle iyon iletken elektrolit malzemelerinden alırlar. Katı oksit yakıt hücrelerinde elektrolit yalnızca O^{2-} geçişine izin veren oksit yapılı seramik malzemelerdir. Katı oksit yakıt hücreleri özellikle yüksek sıcaklıkta çalıştırılmalarından kaynaklanan soy metal kullanım zorunluluğu olmaması, kojenerasyona uygun olmaları ve %70'lere varan enerji dönüşüm verimlilikleri sebebi ile dikkat çekmektedirler [5].

2.2.1 KATI OKSİT YAKIT HÜCRESİ DİZAYN VE OPERASYONU

Şekil 2.2'de basitçe katı oksit yakıt hücresinin çalışma prensibi gösterilmiştir. Buna göre elektrolit; anot ve katot elektrotları arasında ayırıcı bir zar görevindedir. Katot bölmesinde moleküler oksijen elektronlarla indirgenerek O^{2-} iyonunu oluşturur. Elektrolit boyunca taşınan oksijen iyonu anot bölmesinde yakıtla reaksiyona girerek su ve elektron oluştururlar. Akabinde oluşan elektronlar dış devre vasıtası ile elektriksel bir

cihazda güç üreterek katot üç faz sınırına ulaşarak O_2 'den O^{2-} oluşumunun sürekli olarak gerçekleşmesini sağlarlar.



Şekil 2.2 Katı oksit yakıt hücresi şematik gösterimi

Katı oksit yakıt hücreleri yüksek sıcaklıklarda işletilirler. Bunun sebebi elektrolitin iyon taşınımına yüksek sıcaklıklarda düşük direnç göstermesidir. Katot bölümünde indirgenen oksijenin elektrolit boyunca taşınımı iki bölme arasındaki oksijen kısmi basıncı kaynaklı kimyasal potansiyel farkıdır. Katı oksit yakıt hücrelerinin temel bileşenleri elektrolit, katot, anot ve bağlantı elemanlarıdır. Aşağıda bu bileşenlerden daha detaylı olarak bahsedilmiştir.

2.2.3. KATI OKSİT YAKIT HÜCRESİ BİLEŞENLERİ

Katı oksit yakıt hücresi bileşenleri özgün özelliklerinin yanında;

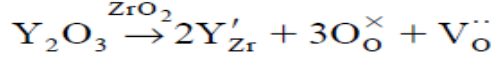
- Kimyasal stabilite
- Yeterli iletkenlik
- Diğer bileşenler ile kimyasal uyumluluk
- Hücre operasyonunda, çatlamaya sebep olmaması için termal genleşme katsayısı uyumluluğu
- Yüksek mekanik dayanımı
- İşlenebilirlik
- Düşük fiyat

gibi özelliklere sahip olmalıdır. Katı oksit yakıt hücrelerinde ihtiyaçları karşılayan ve uyumlu olan her türlü malzeme kullanılabilir. Bu sebeple araştırmacılar sürekli

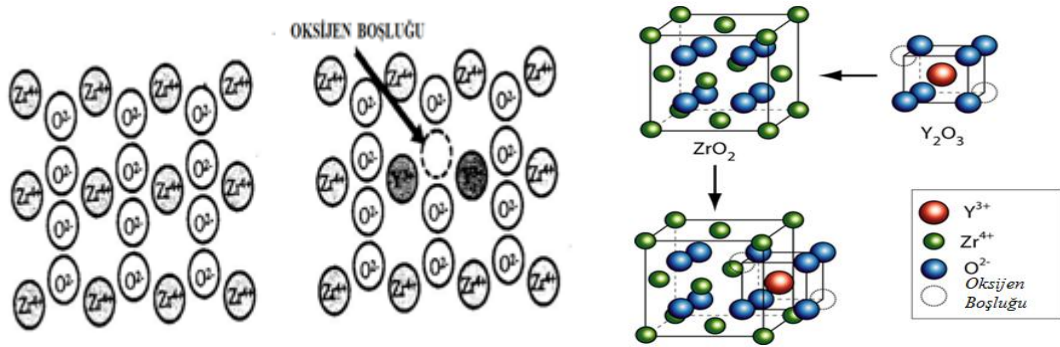
olarak mevcut olan malzemelere alternatif yeni yapılar geliştirmeye çalışmaktadırlar. Kısaca stabiliteleri Global Thermoelectric Company, Westinghouse Electric Corporation, Siemens Westinghouse Power Corporation ve Fuji Electric gibi büyük üreticiler tarafından kanıtlanmış olan bileşenlerden kısaca bahsedeceğiz.

2.2.3.1 Elektrolit

Katı oksit yakıt hücreleri , hava elektrodunda (katot) indirgenen oksijen iyonunun (O^{2-}) yakıt ile reaksiyona gireceği yakıt elektroduna elektriksel voltaj üretmek için göçü temeline dayanmaktadırlar [7]. YSZ gibi florit yapılı oksit malzemeler, katkılı serya ve bizmut oksit bileşikleri katı oksit yakıt hücresi bileşeni olarak üzerinde en çok çalışılan malzemelerdir [8,9]. Bu malzemeler içinde en çok kullanılanı yitrium ile stabilize edilmiş zirkonyum oksit (YSZ) yapısıdır. Zirkonyum oksit yapısında yitrium oksit iki önemli rol oynar. Bunlardan birincisi yüksek sıcaklıklarda zirkonyum oksidin kübik yapısını muhafaza etmesi, ikincisi ise aşağıda Kroger-Vink notasyonu ile ve şematik olarak da açıklamaya çalıştığımız üzere kafeste oksijen boşlukları oluşturarak kusurlu bir yapı elde edilmesini sağlarlar [10].



2.1

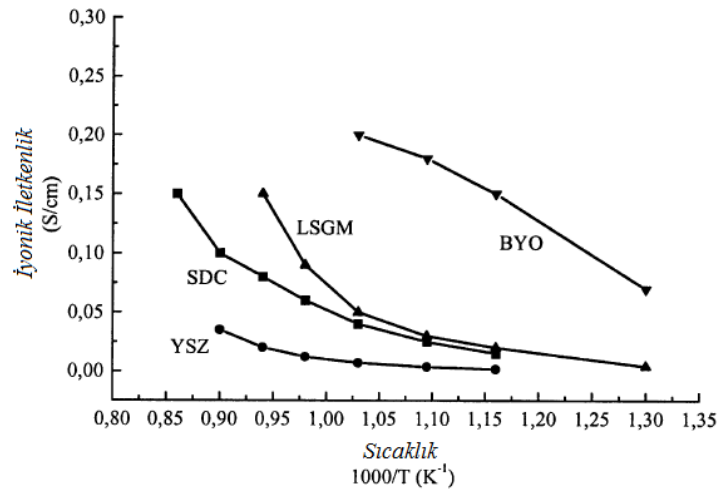


Şekil 2.3 ZrO_2 ve YSZ yapısında oksijen boşluğu oluşumu şematik gösterimi

Zirkonyum oksit yapısına yitrium oksit katkısı kristal yapıda boşluklar oluşmasına sebep olur. Zirkonyum +4 değerlilikte bir metal olup 2 oksijen atomunu bağlar. Yitrium ise +3 valens değerliliğinde olup 1,5 oksijen atomunu bağlar. Şebekede zirkonyum inmetalleri yerine geçen yitrium atomları yapıda daha az oksijen atomu bulunmasına sebep olarak oksijen boşlukları oluştururlar. Bu sayede katot tarafında

indirgenmiş olan O^{2-} iyonu anot tarafı ile katot tarafı arasındaki O^{2-} kimyasal potansiyel farkından dolayı boşluktan boşluğa atlayarak anot tarafına geç eder. Zirkonyum dışında katkılı olarak oksijen iyonu iletimi sağlayan bir başka önemli malzeme de CeO_2 dir. CeO_2 , nadir toprak elementleri ile katkılanması sonucu oksijen iyon iletkenliği kazanmaktadır. Ayrıca perovskit yapılı katkılı seramik yapıların da oksijen iyonu iletkenliği sağladığı bilinmektedir. Bu anlamda ayrıca bizmut ve baryum bileşikleri de iyi netice vermektedirler. Katı oksit yakıt hücrelerinde kullanılan elektrolit yapılarını kısaca sıralayacak olursak;

- Yitriyum stabilize zirkonyum oksit (YSZ)
- Skandiyum stabilize zirkonyum oksit(ScSZ)
- Seryum samaryum oksit (SDC)
- Seryum gadalonyum oksit (GDC)
- Seryum yitriyum oksit (YDC)
- Lantan stronsiyum magnezyum galyum oksit (LSGM)
- Bizmut yitriyum oksit (BYO)
- Baryum seryum neodyum oksit (BCN) şeklindedir.



Şekil 2.4 Bazı elektrolit malzemelerinin iyonik iletkenliklerinin sıcaklık ile değişimi [5]

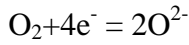
Yukarıdaki grafikten görüldüğü üzere YSZ alternatif malzemelere göre daha düşük iletkenlik göstermektedir. Bununla beraber fiyat, elde edilebilirlik ve özellikle diğer malzemelere göre sağladığı üstün mekanik mukavemet sebebi ile YSZ en çok kullanılan elektrolit materyalidir ve ticari ürünlerde de elektrolit olarak YSZ kullanılmaktadır. Son

olarak bir elektrolitten beklenen özelliklerden özet olarak bahsedecek olursak elektrolit yapısı;

- Yoğun olmalı ve anot-katod gazlarının sızmasına müsaade etmemelidir.
- Yüksek iyonik iletkenlik sağlamalıdır.
- İyonik direnç elektrolit kalınlığı ile orantılı olduğundan dolayı mümkün mertebe ince olmalıdır.
- Termal şoklara karşı dirençli olmalı, termal genleşme katsayısı diğer yakıt hücresi ekipmanları ile uyumlu olmalıdır.
- Ekonomik olarak işlenebilmesi ve mekanik olarak dirençli olmalıdır.
- Elektronik olarak yalıtkan olmalıdır [10].

2.2.3.2 Katot

Yakıt hücrelerinde katot hava elektrodu olarak da bilinir. Hava veya saf oksijenin indirgenme reaksiyonu katotta gerçekleşir.



2.2

Katod kompartımanında indirgenen oksijen, elektrolit boyunca taşınarak anot üç faz sınırında yakıt ile karşılaşarak elektrokimyasal oksidasyon reaksiyonunun gerçekleşmesini sağlarlar. Katı oksit yakıt hücreleri yüksek sıcaklarda işletildiklerinden dolayı genel olarak soy metaller ve elektronik iletken oksit yapılar katot olarak kullanılmaktadır. Bununla beraber yüksek maliyetleri sebebi soy metaller pratik uygulamada kullanılamamaktadır [11].

Katı oksit yakıt hücrelerinde (SOFC) en büyük problemlerin başında katot kaynaklı polarizasyon kayıpları gelmektedir. SOFC katodunda bulunması gereken özellikler aşağıda sıralanmıştır.

- Yüksek elektronik iletkenlik (>100S/cm)
- Oksijen molekülü disosiyasyonu ve indirgemesi için katalitik aktivite
- Elektrolit ve bağlantı elemanlarına karşı kimyasal stabilite
- Gaz fazındaki moleküler oksijenin katot-elektrolit sınırına taşınması için gözenekli yapıda
- Diğer elemanlarla uyumlu termal genleşme katsayısına sahip olmalıdır [7].

Bahsedilen özelliklerin bir kısmı ve ya tamamı perovskit yapılı (ABO_3) seramiklerde mevcuttur. Burada A nadir toprak elementi, B ise bir geçiş (Fe,Ni,Co,Mn) metalidir. $LaMnO_3$ bazlı sistemler üstün performansları sebebi ile üzerinde en çok çalışılan malzemelerdir. Bir çok durumda nadir toprak element yerine Ca, Sr gibi toprak alkali kationları kısmen yer değiştirilir [12].

Lantan manganat tipi malzemeler p-tipi perovskit oksit malzemelerdir ve reversibil indirgenme-yükseltgenme davranışı gösterirler. Bu malzemeler oksijen kısmi basıncı ve sıcaklığa göre kristal yapıda oksijen fazlası veya eksikliği söz konusudur. Ayrıca hava ortamında stabil davranış gösterirken yüksek sıcaklıklarda oksijeni disosiyasyon edebilirler. Ayrıca bu malzemelerde multivalens geçiş metalleri bulunduğu için dolaylı elektronik iletkenlik de gösterirler [7].

Bununla beraber LSM esaslı katotlarda oksijen indirgeme reaksiyonu yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir. Daha düşük sıcaklıklarda istenen performansı gösteren alternatif perovskit yapılı malzemeler de çalışılmıştır. Aşağıda bunlara örnekler verilmiştir.

- Lantan Stronsiyum Ferrit ($La_xSr_{1-x}FeO_3$,LSF)
- Lantan Stronsiyum Kobaltit ($La_xSr_{1-x}CoO_3$,LSC)
- Lantan Stronsiyum Kobalt Ferrit ($La_xSr_{1-x}Co_yFe_{1-y}O_3$,LSCF)
- Lantan Stronsiyum Mangan Ferrit (LSMF)
- Baryum Stronsiyum Ferrit (BSF)
- Baryum Stronsiyum Kobalt Ferrit (BSCF)
- Samaryum Stronsiyum Kobaltit (SSC)
- Praseodimiyum Stronsiyum Mangan Ferrit (PSMF)

Ayrıca elektrolit ile uyumu arttırmak için elektrolit (YSZ, SDC, GDC) ve katot malzemesi (LSM, LSCF, SSC) kompozit yapıları da kullanılabilir. Bu sayede ayrıca elektrokimyasal aktif site miktarını da arttırarak elektrot performansının gelişmesi de sağlanmış olur [5].

2.2.3.3 Anot

Katı oksit yakıt hücrelerinde yakıt ile temas eden bölge anottur. Katot tarafında indirgenen moleküler oksijen elektrolit boyunca taşınarak anot üç faz sınırına gelir ve burada elektrokimyasal oksidasyon reaksiyonunun gerçekleşmesini sağlar.



Oluşan elektronlar dış devreden taşınarak elektriksel güç üretirler. İlerleyen bölümlerde detaylı olarak da değineceğimiz üzere katı oksit yakıt hücrelerinde anot malzemesi temel olarak;

- Elektrokimyasal oksidasyon reaksiyonu için aktif
- Anot üç faz sınırına oksijen iyonu taşınımının sağlanması için oksijen iyonu iletken
- Oluşan elektronların dış devreye taşınabilmesi için elektronik iletken olmalıdır [13].

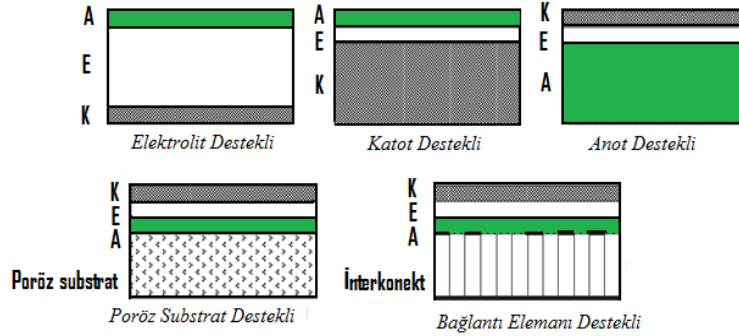
2.2.3.4 Bağlantı Elemanları

Katı oksit yakıt hücreleri 800°C-1000 °C gibi yüksek sıcaklıklarda çalıştırıldıklarından dolayı bu sıcaklıklarda yeterli elektronik iletkenliğe sahip seramik yapılı malzemeler bağlantı elemanı olarak kullanılmaktadırlar. LaCrO₃ gibi seramik malzemeler hem indirgenme hem de yükseltgenme ortamlarında stabil olduklarından, aynı zamanda iyi elektronik iletkenlik sağladıklarından dolayı tercih edilmektedirler. Bununla beraber katı oksit yakıt hücrelerinde daha düşük sıcaklıklara inerek, paslanmaz çelik gibi ucuz bağlantı elemanlarının da kullanılabilmesini sağlamak amaçlanmaktadır [14].

2.2.4. KATI OKSİT YAKIT HÜCRESİ HÜCRE KONFIGÜRASYONLARI VE YIĞIN TASARIMLARI

Katı oksit yakıt hücrelerinde tek hücreler değişik şekillerde olabilirler. Hücre yapısı tabakalı olabileceği gibi borusal yapıda ve ya koruge yapılı olabilir [15]. Farklı akış yolları, farklı gereksinimler değişik yapıların ortaya çıkmasına neden olmuştur. Hücre mekanik desteğini kendi bünyesinden sağlayabildiği gibi farklı harici bir destek de kullanılabilir. Dahili destek durumunda hücrenin destek olması istenen elemanı kalın, diğer elemanlar daha ince olmaktadır. Buna göre hücre şekil 2.5'te görüldüğü gibi elektrolit destekli, anot destekli ve ya katot destekli olabilir. Harici destek durumunda

ise gaz difüzyonuna problem çıkarmayacak poröz bir destek ve ya akım toplayıcı (ör., paslanmaz çelik) eleman destek olarak kullanılabilir.



Şekil 2.5 Katı oksit yakıt hücrelerinde değişik hücre konfigürasyonları [16]

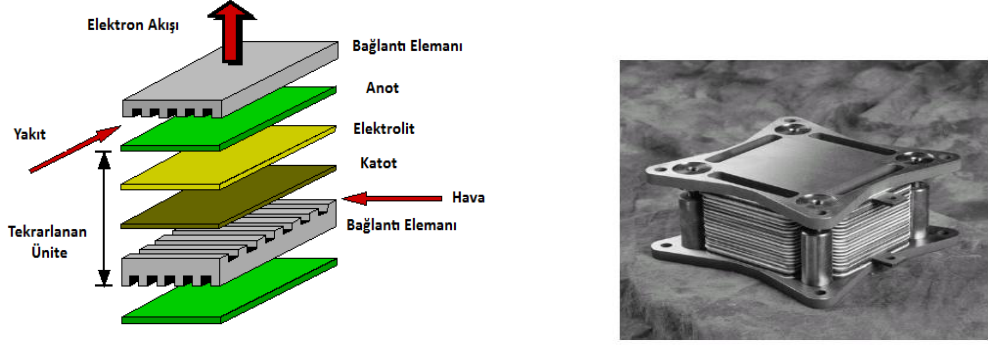
Yukarıda şematik olarak gösterdiğimiz hücre konfigürasyonlarını karşılaştıran tablo aşağıda verilmiştir.

Tablo 2.2 Değişik Hücre Tasarımlarında Avantaj ve Dezavantajlar [10]

Hücre Konfigürasyonu	Avantaj	Dezavantaj
Elektrolit Destekli	Yoğun elektrolit sayesinde güçlü yapı	Kalın elektrolit kaynaklı düşük iletkenlik Ohmik kayıpların önüne geçmek için yüksek operasyon sıcaklığı gerekliliği
Anot Destekli	Yüksek anodik iletkenlik İnce elektrolit sayesinde düşük sıcaklıkta çalışabilme	Muhtemel anot reoksidasyonu Kalın anot sebebi ile kütle transfer sınırlamaları
Katot Destekli	İnce elektrolit sayesinde düşük sıcaklıkta çalışabilme	Düşük iletkenlik Katot kaynaklı yüksek polarizasyon direnci Kalın katot sebebi ile kütle transfer sınırlamaları
Bağlantı Elemanı Destekli	Metal iskelet sayesinde güçlü yapı İnce hücre bileşenleri sayesinde düşük sıcaklık operasyonu	Bağlantı elemanı oksidasyonu Akış yönü tasarımı gerekliliği
Harici Destekli	İnce hücre bileşenleri sayesinde düşük sıcaklık operasyonu	Harici ekipman dolayısı ile sistem karmaşıklılığının artması

Yakıt hücrelerinde hücrelerin bir araya getirilmesi ile yığın yapılar oluşturulur. Yığın tasarımlarında bir çokdeğişik dizayn söz konusudur [16]. Bunlar düzlemsel, borsal, monolitik ve seri-segmentli olarak sıralanabilir [15].

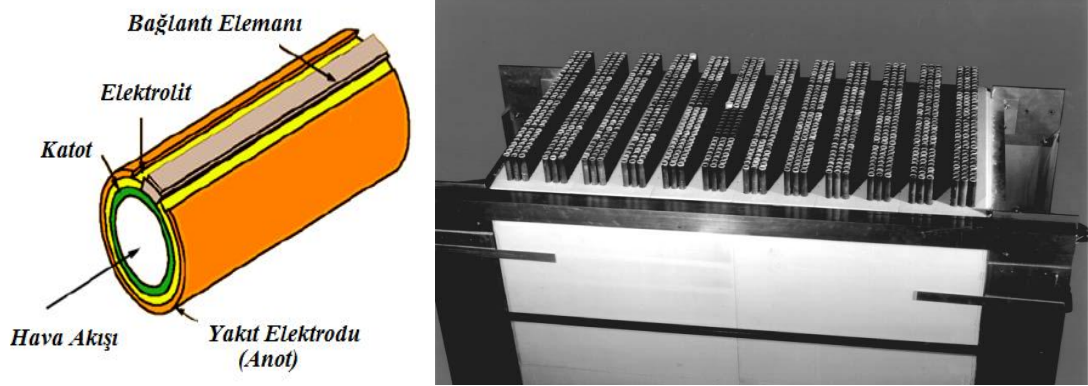
Düzelemsel tasarımda hücre elemanları sandviç şeklinde tabakalı olarak birbirlerine seri halde bağlanmıştır.



Şekil 2.6 Düzlemsel yapıdaki katı oksit yakıt hücresi tekrarlanan ünite ve hücre yığını

Bu hücre dizaynında en önemli sıkıntıların başında sızdırmazlık problemi gelmektedir. Yüksek sıcaklık operasyonu sebebi ile kullanılacak malzemeler oldukça sınırlıdır.

Sızdırmazlık problemlerinin önüne geçmek için geliştirilen bir başka tasarım ise borsal yapıdır .



Şekil 2.7 Borsal yapıdaki katı oksit yakıt hücresi ünite ve hücre yığını [17]

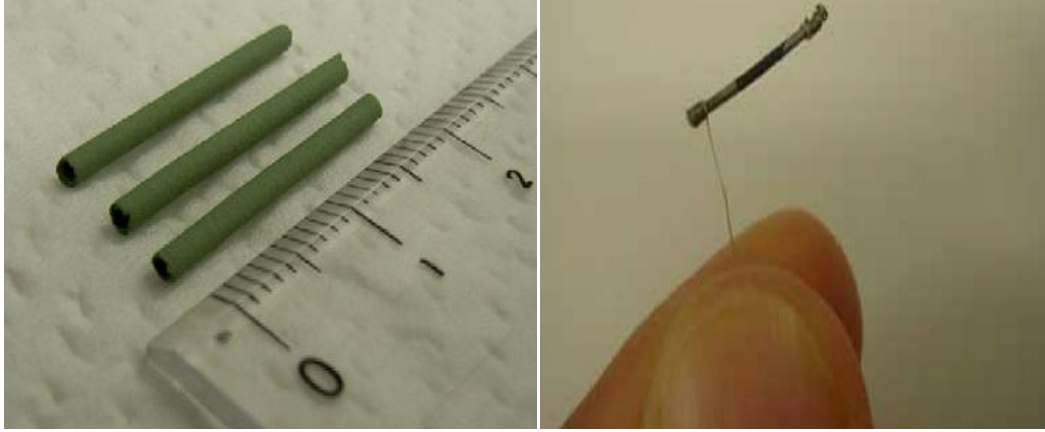
Bu dizaynda borsal yapıda ekstrude edilen desteğe (elektrolit ve ya anot) diğer hücre elemanları değişik kaplama yöntemleri ile eklenir. Yakıt anot elektrodu ile, oksidant ise katot elektrodu ile temas edecek şekilde gaz akışları gerçekleştirilir.

Bu iki genel hücre tasarımını karşılaştıran tablo aşağıdaki gibidir [8].

Tablo 2.3 Düzlemsel ve borusal yapıli yığın tasarımları karşılaştırması

	Düzlemsel	Borusal
Güç yoğunluğu	Düşük	Yüksek
Sızdırmazlık	Gerekli Değil	Gerekli
Bağlantı Elemanı	Uygulaması zor	Yüksek Maliyetli
Üretim Maliyeti	Pahalı	Ucuz

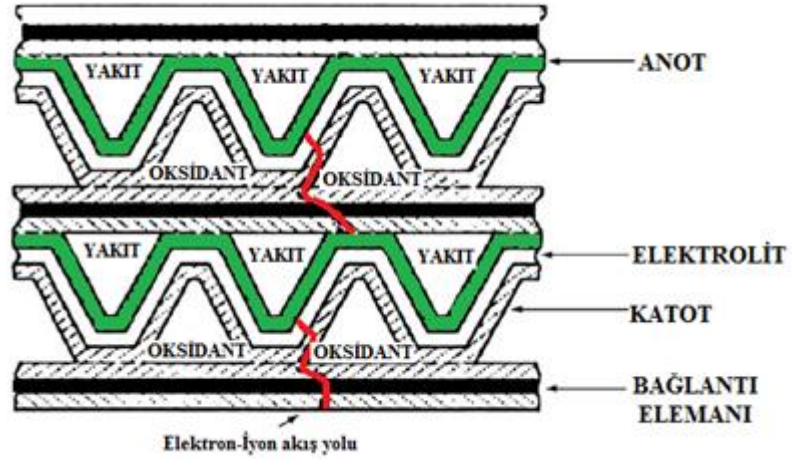
Borusal tasarımda günümüzde en çok çalışılan konuların başında mikro-borusal dizaynda katı oksit yakıt hücreleri gelmektedir.



Şekil 2.8 Mikro-borusal yapıli tek hücreler [18,19]

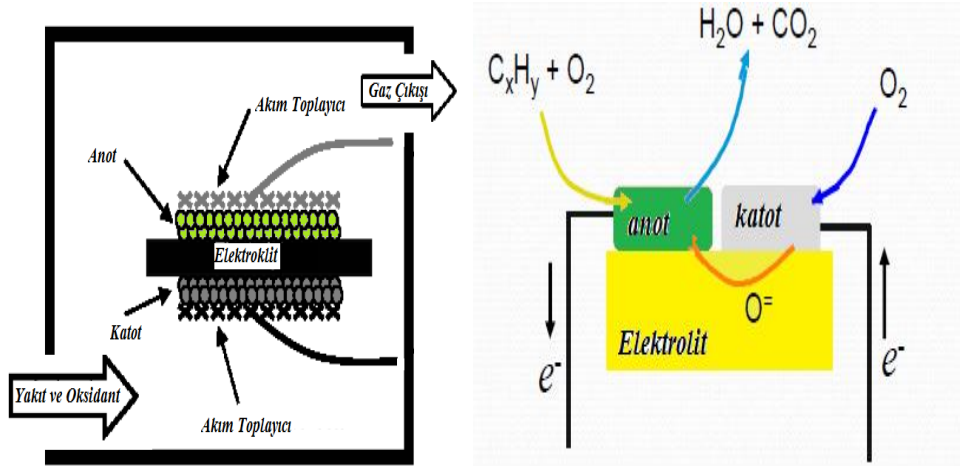
Bu şekilde çok küçük boyutlarda hücreler hazırlanarak küçük hacimlerde büyük yüzey alanları elde edilebilir. Büyük yüzey alanları sayesinde hacim başına hücreden elde edilmesi muhtemel güç oldukça arttırılabilir.

Bu genel tasarımların yanında ilk defa olarak Argonne National Laboratory tarafından denenmiş [20] olan monolitik hücre tasarımı da mümkündür. Bu dizayna göre; hücre komponentleri koruge yapıda olacak şekilde hazırlanmıştır. Bu tasarım sayesinde elektrod alanları genişletilmiş olur. Bu dizayn türünde hava ve yakıt akışı aynı yönlü olabileceği gibi ters yönde de olabilir.



Şekil 2.9 Monolit yapılı hücre tasarımı

Özellikle düzlemsel hücre tasarımında büyük problem olan sızdırmazlık probleminin önüne geçmek için farklı bir düşünce de single-chamber [21] adı verilen tek kompartıman şeklinde dizayndır.



Şekil 2.10 Tek kompartıman yapılı hücre tasarımları şematik gösterimi

Şematik olarak da ifade ettiğimiz üzere yakıt ve oksidan farklı bölgelerde değil, aynı reaksiyon ortamında bulunurlar. Bu tasarımda kritik nokta katot yalnızca oksijen redüksiyonu reaksiyonunu katalizlerken anot ise yalnızca yanma reaksiyonunu katalizler. Bir başka deyişle görevler ayrılığı prensibine dayalı olan bu hücre tasarımında anot malzemesi katodun, katot malzemesi ise anodun görevine müdahale etmemektedir.

Bu hücre tasarımlarının dışında küp şekilli [22] , bal peteği [23] gibi değişik hücre tasarımları da söz konusudur.

2.1.5. KATI OKSİT YAKIT HÜCRESİ TERMODİNAMİĞİ

Yakıt hücreleri genel olarak hidrojen yakıt ile işletilirler. Bu durum için toplam reaksiyon;



şeklindedir. Bu reaksiyona göre

$$\Delta H^\circ_{\text{hücre}} = \Delta H^\circ_{\text{ürünler}} - \Delta H^\circ_{\text{reaktanlar}} \quad 2.3$$

olarak verilir. Yakıt hücresinden elde edilebilecek maksimum elektrik enerjisi reaksiyona ait gibbs serbest enerjisi (ΔG^0) farkı ile belirlenir. Buna göre;

$$W_{\text{elk.}} = \Delta G^0_{\text{rxn}} \quad 2.4$$

şeklindedir. Reaksiyona ait gibbs serbest enerjisi

$$\Delta G^0 = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad 2.5$$

denklemleri ile belirlenir. Aynı şekilde gibbs serbest enerjisi hücrenin teorik voltajını belirler. Faraday denklemine göre;

$$\Delta G^0 = -n \cdot F \cdot E^0 \quad 2.6$$

şeklindedir. Ayrıca reaksiyona ait denge sabitini de gibbs serbest enerjisinin bir fonksiyonu olarak yazarsak;

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K \quad 2.7$$

Bu denklemlerin kombine edilmesi ile reaksiyon denge sabiti ile hücre potansiyeli arasındaki ilişki;

$$-R \cdot T \cdot \ln K = -n \cdot F \cdot E^0 \quad 2.8$$

$$E^0 = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln (K) \quad 2.9$$

olarak ifade edilir. Bu denklemde F; Faraday sabiti (96500 coluloumb), n ise molekül başına transfer olan elektron sayısı olarak verilir.

İlgili reaksiyona ait K denge sabiti;

$$K = \frac{\Pi \text{Cürünler}}{\Pi \text{Creaktanlar}} \quad 2.10$$

olarak ifade edilir. Neticede sistemden elde edilebilecek voltajın besleme konsantrasyonları ile ilişkisini veren Nernst eşitliği hidrojen yakıt için;

$$E = E^0 - \frac{R.T}{2.F} \ln \frac{p(\text{H}_2\text{O}_{\text{anot}})}{p(\text{H}_2_{\text{anot}}) \cdot p(\text{O}_2_{\text{katot}})} \quad 2.11$$

şeklinde verilir. Ayrıca sistemden elde edilebilecek akım da reaktan dönüşümünün ölçüsüdür. Her dönüşen molekül başına ortaya elektronlar akım oluşturacağından sistemin oluşturacağı akım;

$$i = \frac{dQ}{dt} \quad 2.12$$

için

$$i = n.F \frac{dN}{dt} \quad 2.13$$

olur. Neticede birim zamanda dönüşen maddenin mol sayısı ile oluşan akım arasındaki ilişki

$$i = \frac{n.F}{t} \Delta N \quad 2.14$$

olarak ifade edilir.

2.2.6. KATI OKSİT YAKIT HÜCRESİ AVANTAJ VE DEZAVANTAJLARI

Katı oksit yakıt hücreleri diğer tip hücreler ile karşılaştırıldığında özellikle yüksek sıcaklıkta çalıştırılmalarından dolayı ön plana çıkmaktadırlar. Bu sayede bazı avantajlar sağlamaktadırlar. Bu avantajları özetlersek;

- Platin, rutenyum gibi soy metal kullanım zorunluluğu yoktur.
- Yüksek sıcaklık operasyonu sayesinde endüstriyel kojenerasyon uygulamaları için kullanılabilir çıkış gazı sağlar.
- %50'lere varan elektrik verimi söz konusudur.
- Doğal gazın dahili reforming reaksiyonu için elverişli sıcaklığa sahiptir.

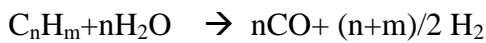
- Asit ve baz elektrolit kullanılmadığından elektrot korozyonu söz konusu değildir.
- Yakıttaki safsızlıklara karşı direnç daha fazladır.
- CO₂ emisyonu daha düşüktür.
- Uygun anot malzemesi kullanılarak elektro katalitik reaksiyonlarla değişik ürünler elde edilebilmesi mümkündür.
- Küçük modifikasyonlarla yüksek sıcaklık elektrolizeri olarak kullanılabilir [7].

Bunun yanısıra katı oksit yakıt hücreleri yüksek sıcaklıklarda işletildiklerinden dolayı hücre ömürleri kısa olmaktadır. Yüksek sıcaklık operasyonu kaynaklı spesifik materyaller kullandığından dolayı ekonomik olarak dezavantaj oluşturmaktadırlar. Yüksek sıcaklık operasyonları uzun devreye alma süresi gerektirir. Bu sebeplerden dolayı her ne kadar da yüksek sıcaklığın avantaj olduğu belirtildiyse, operasyon sıcaklığını nisbeten daha ucuz malzemelerin kullanılabilceği sıcaklıklara indirmek katı oksit yakıt hücrelerinde temel hedeflerdendir [5].

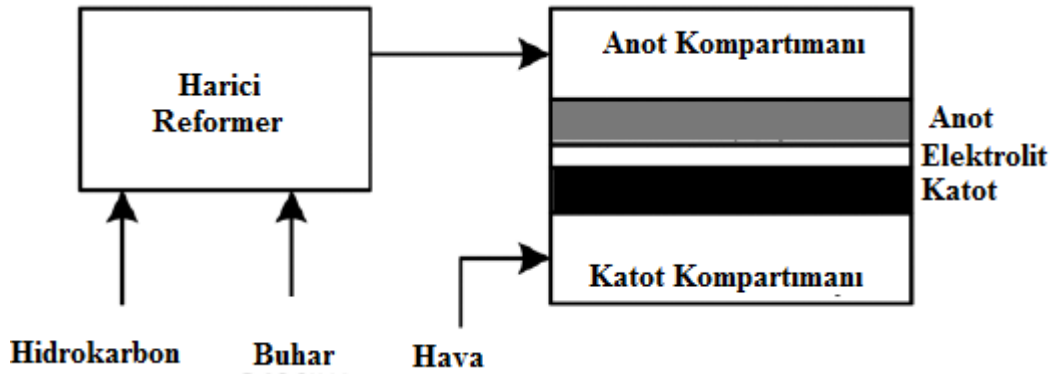
2.3.DOĞRUDAN HİDROKARBON KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİ

Geleceğin ideal enerji kaynağı olarak düşünülen hidrojen, yakıt hücreleri için kullanılması mümkün en temiz yakıttır. Bununla birlikte hidrojenin taşıma ve depolama sorunları, hidrokarbonlardan hidrojen üretimi sırasında enerji kayıpları meydana gelmesi sebebi ile hidrokarbonlar yakıt hücreleri için hidrojenden daha uygun, ekonomik ve uygulanabilir seçenek olarak öne çıkmaktadırlar. Diğer tip yakıt hücreleri içinde katı oksit yakıt hücrelerinin en büyük avantajı yakıt olarak direkt hidrokarbon kullanım kabiliyetidir [24-27].

Katı oksit yakıt hücrelerinde doğrudan hidrokarbon kullanımı üç şekilde mümkündür. Bunlardan birincisi; hidrokarbonların harici reforming reaksiyonu ile sentez gazı oluşumu ardından elektrik üretimi için bu maddelerin kullanılmasıdır.



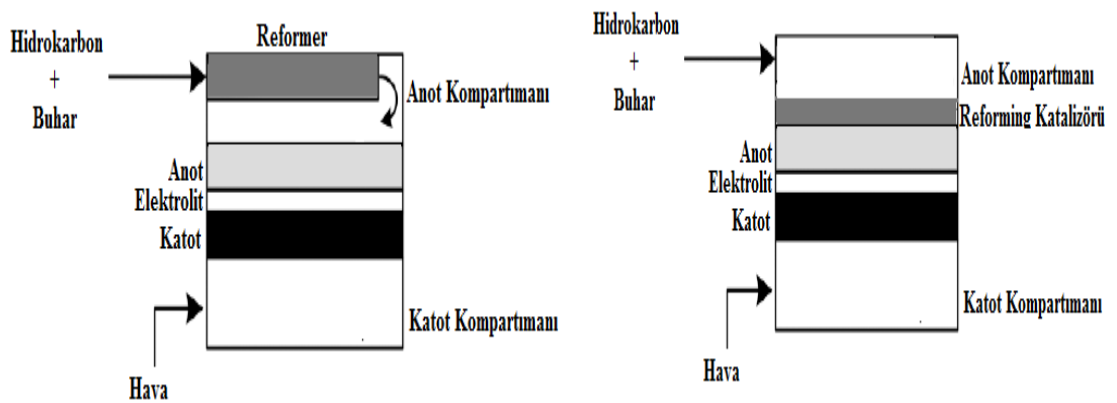
2.15



Şekil 2.11 Harici reforming ile hücreye hidrokarbon beslemesi gösterimi [28]

Bu yönteme göre hidrojen bir bakıma buhar reforming reaksiyonu ile online olarak üretilip hücre ortamına sentez gazı şeklinde gönderilmektedir. Bununla beraber buhar reforming reaksiyonu şiddetli endotermiktir. Bu yöntem, asıl amacı enerji elde etmek olan bir sistem için enerji harcamak anlamına geldiğinden tercih edilen bir yöntem değildir.

Katı oksit yakıt hücreleri yüksek sıcaklıklarda işletilmektedirler. Bu reforming reaksiyonunun hücre şartlarında da gerçekleşebileceği anlamına gelmektedir. Dahili reforming adı verilen bir başka teknik ile hücre ortamına anot üzerine tabaka olarak reforming reaksiyonu katalizörünün kaplanması veya bağlantısız olarak hücre ortamında reforming katalizör yatağının bulunması ile hücre ortamında sentez gazı oluşumu ve sentez gazının oksidasyonu şeklinde elektrik enerjisi üretimi söz konusudur.

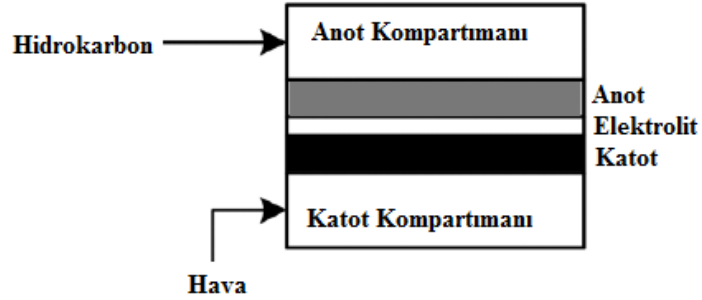
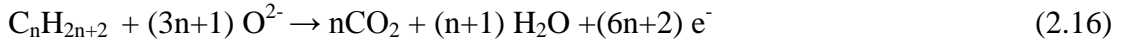


Şekil 2.12 Dahili reforming ile Hücreye hidrokarbon beslemesi gösterimi [28]

Hidrokarbonların dahili reforming olayı yakıt ile beraber büyük oranda buhar beslenmesini gerektirir. Bu durumun bazı dezavantajları vardır. Bunlar;

- Buhar reforming reaksiyonu büyük miktarda su gerektirir (buhar/hidrokarbon ~ 2) ve bu da yakıtın seyrelmesine yol açar. Yakıtın seyrelmesi ise hücreden çekilebilecek elektromotor kuvveti üzerinde negatif etki ederek elektrokimyasal etkinliğin azalmasına yol açar.
- Buhar reforming reaksiyonu şiddetli endotermik bir reaksiyondur. Enerji kayıpları ortaya çıkmasına yol açar. Ayrıca sıcaklık gradienti oluşmasına yol açarak hücrenin zarar görmesine neden olabilir.
- Sisteme buhar beslemek ve anot çıkış gazını yeniden hücreye yollamak için gerekli ısı değiştirici ve diğer ekipmanlar ekstra maliyete neden olmaktadır [27].

Üçüncü seçenek ise elektrik üretimi için hidrokarbonun CO₂ ve H₂O oluşturmak üzere doğrudan kullanımınıdır.

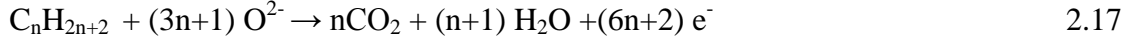


Şekil 2.13 Doğrudan metan beslemesi şematik gösterimi [28]

Bu durumda hidrokarbon anot katalizöründe direkt olarak okside olur. Bu şekilde katı oksit yakıt hücresine yakıtın direkt beslenmesi yakıt reformer ihtiyacını ortadan kaldırır, hücre sistemini basitleştirir ve yakıt ve sistem maliyetini düşürür [2].

2.3.1 Doğrudan Hidrokarbon Katı Oksit Yakıt Hücresi Termodinamiği ve Reaksiyon Mekanizması

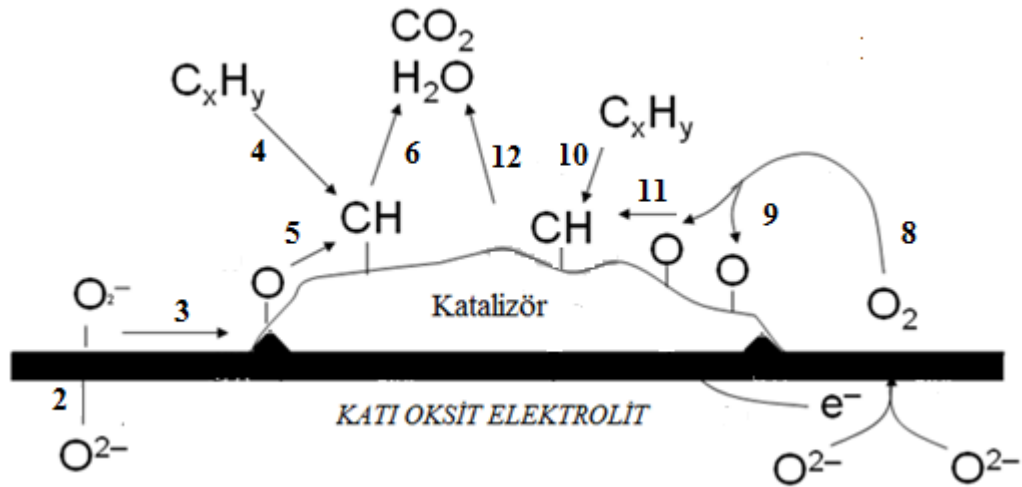
Katı oksit yakıt hücrelerinde direkt hidrokarbon kullanımı ifadesi ile hücreye girişte yakıt ile beraber buhar veya CO₂ gibi bir maddenin beslenmemesi anlaşılmaktadır. Doğrudan elektrokimyasal oksidasyon reaksiyonu teorik olarak basitçe;



şeklinde gösterilebilir. Bununla beraber bu reaksiyonun tek adımda gerçekleşmeyeceği düşünülmektedir. En basit hidrokarbon metan için reaksiyon adımlarının,



şeklinde olduğu düşünülmektedir. Bu öngörüye göre kullanılan katalizör yapısı ile aynı anda elektrik, ısı ve yararlı kimyasallar elde edebilmek mümkündür [27].



Şekil 2.14 Anot yapısında hidrokarbon oksidasyonu reaksiyon mekanizması [29]

Şekil 2.14' de verilen mekanizmayı sözel olarak açıklamaya çalışırsak oksidasyon reaksiyonu;

- Katot kompartımanında moleküler oksijenin elektronlarını vererek disosiyasyonu
- Oluşan O^{2-} iyonunun elektrolit boyunca taşınması
- Anot kompartımanına taşınan O^{2-} iyonunun kimyasal aktif site 3 faz sınırına ulaşması

- Hidrokarbonun katalizör yüzeyinde disosiyasyonu
- Yüzeyde disosiyeye hidrokarbon ve oksijenin etkileşmesi
- Oluşan ürün H₂O ve CO₂ nin yüzeyden desorpsiyonu şeklinde gerçekleşir [29].

Bununla beraber reaksiyonun gerçekleşmesinin muhtemel olduğu bir başka mekanizma ise şekil 2.14'de görüldüğü üzere 8-11 reaksiyon adımları üzerinden de gerçekleşebilir. Buna göre anot tarafına difüze olmuş oksijen iyonların, anot kompartımanında elektronlarını vererek gaz fazına geçmesi de söz konusudur. Bu olayın ardından gaz fazındaki O₂ nin katalizör yüzeyinde disosiyasyonu gerçekleşerek yeniden yüzeyde disosiyeye olmuş hidrokarbon ile etkileşebilir ve oksidasyon reaksiyonunu gerçekleştirebilir.

Ayrıca anot kısmında metan yakıtı göre gerçekleşmesi muhtemel bir çok reaksiyon söz konusudur. Reaksiyon şartlarında; metanın elektrokimyasal kısmi oksidasyonu gerçekleşebilir.



- Metanın elektrokimyasal tam oksidasyonu gerçekleşebilir.



- Tam yanma sonucu oluşan su ile metan elektrokimyasal olmayan buhar reforming reaksiyonu verebilir.



- Metanın katalitik kreaking reaksiyonu gerçekleşebilir.



- Oluşması muhtemel CO ve H₂O shift reaksiyonu verebilir.



- Kısmi oksidasyon, buhar reforming, shift ve kreaking reaksiyonları ile oluşması muhtemel H₂ elektrokimyasal olarak okside olabilir.



- Kıraking reaksiyonu ile oluşması muhtemel C türleri tam veya kısmen okside olabilir.



- Oluşması muhtemel CO okside olabilir.

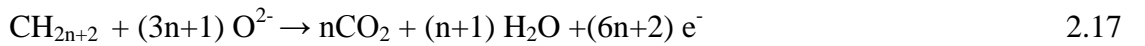


- Oluşması muhtemel CO disproporsiyonlaşarak C ve CO₂ oluşturabilir.



Neticede gerçekleşen tüm elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu oluşan elektronlar dış devre ile taşınarak akım oluşturmaktadırlar. Denklemlerden de görüldüğü üzere metanın tam yanması reaksiyonu gerçekleştiği takdirde metan molekülü başına 8 elektron açığa çıkmaktadır. İstenmeyen, elektrokimyasal olmayan reaksiyonlar sonucu ise sistemden elde edilebilecek akım miktarı azalmaktadır.

Daha önce hidrojen yakıt durumu için yakıt hücresi termodinamiği üzerinde durulmuştu. Bununla beraber yakıt olarak metan kullanma durumunda global reaksiyon;



şeklinde verildiğini belirtmiştik. Bu durum ile aynı karbon ve hidrojen içeriği durumunda metan ve sentez gazı için

CH₄ + 1/2O₂ = CO + 2H₂ şeklinde yazılırsa;

700 °C de;

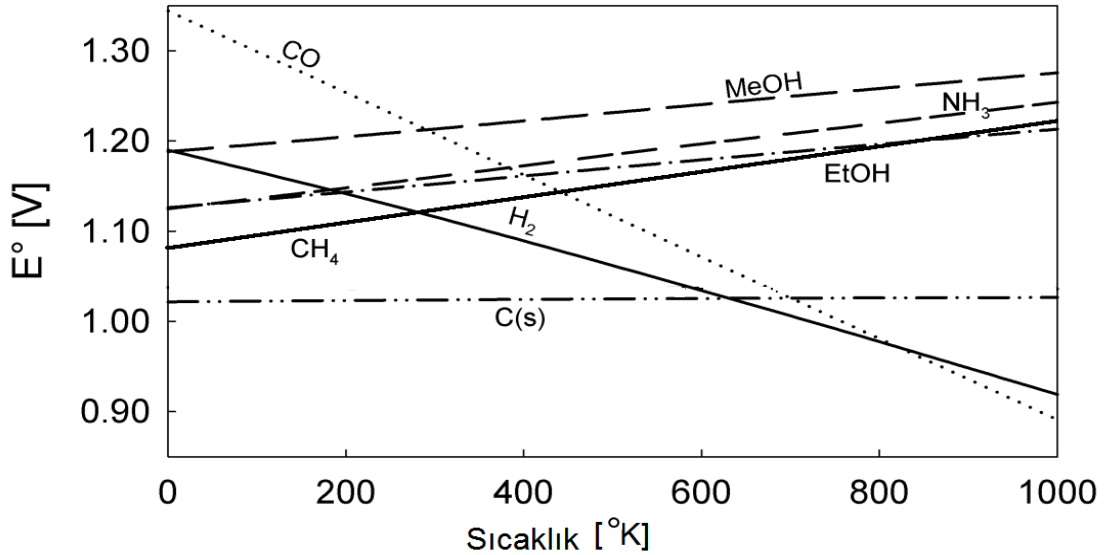
	ΔH (kj/mol)	ΔG (kj/mol)	taşınan elektron
CH ₄ + 2O ₂ = CO ₂ + 2H ₂ O	-994	- 942	8
CO + 2H ₂ + 1,5O ₂ = CO ₂ + 2H ₂ O	-885	- 695	6
	-% 11	-% 23	-% 25

şeklinde karşılaştırılabilir. Burada hidrokarbonun metan olması durumunda, taşınan elektron sayısındaki farkın oluşmasındaki sebep sentez gazı oluşumu reaksiyonunun elektrokimyasal olarak gerçekleşmemesi gösterilebilir. Bu da doğrudan tam elektrokimyasal yanma reaksiyonu gerçekleştiği takdirde elde edilebilecek akım miktarının daha fazla olacağı anlamına gelmektedir.

Nernst denklemini doğrudan hidrokarbon beslemesi için tekrar yazacak olursak;

$$E = E^o + \frac{R \cdot T}{(6n + 2) \cdot F} \ln \left(\frac{p(C_nH_{2n+2} \text{ anot}) \cdot p(O_{2\text{katot}})^{\frac{3n+1}{2}}}{p(H_2O_{\text{anot}})^{n+1} \cdot p(CO_2)^n} \right)$$

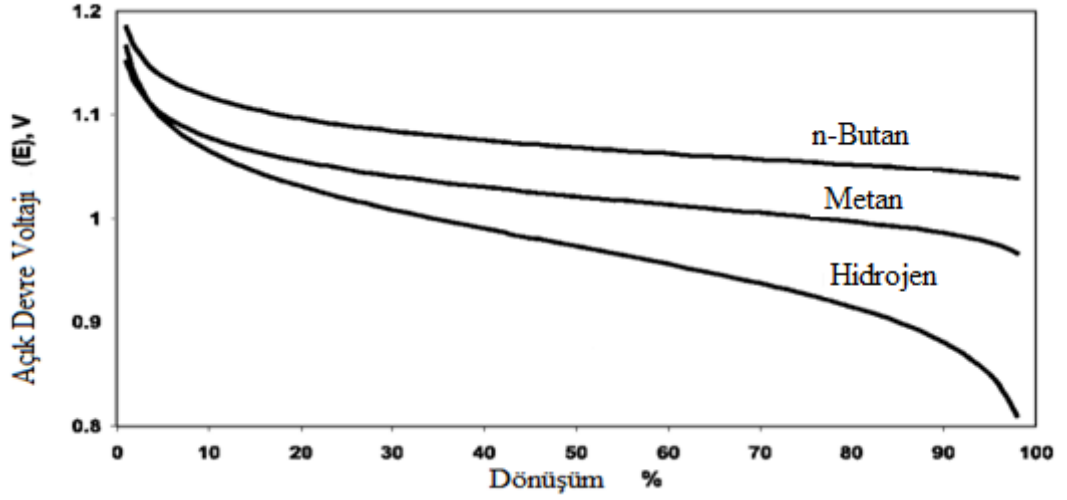
olarak düzenlenir. Teorik hücre potansiyelinin kullanılan yakıtın Gibbs serbest enerjisi değişimi ile ilişkili olduğunu söylemiştik ($\Delta G^0 = - n \cdot F \cdot E^0$). Bu teorik hücre potansiyelinin kullanılan yakıt ile de ilişkili olduğu anlamına gelmektedir. Yani teorik hücre potansiyeli E^0 kullanılan yakıtta, gerçekleşen reaksiyonlara bağlıdır. Aşağıdaki grafikte de görüldüğü üzere sentez gazı ile karşılaştırılacak olursa hidrojen ve karbon monoksitinin oksidasyonları ile elde edilmesi muhtemel hücre potansiyeli sıcaklıkla azalırken metan yakıt durumu için bu değer sıcaklıkla artmaktadır [28].



Şekil 2.15 Değişik yakıtlar için sıcaklık-açık devre voltajı değerleri değişimi[28]

Hücrede gerçekleşen elektrokimyasal oksidasyon hızı aynı zamanda güç yoğunluğunun fonksiyonudur. Yakıt akış hızı ve toplam elde edilen akım yakıttan faydalanmayı ortaya koyar ve anot çıkış gazı içeriğindeki H₂O ve CO₂ miktarı ile orantılıdır.

Hidrojen standart potansiyelinin sıcaklığa bağımlılığı hidrokarbonlardan daha fazla olduğu için hidrokarbon yakıtların termodinamik avantajları yüksek sıcaklıklarda ortaya çıkar. Bununla beraber hidrokarbonların Nernst potansiyellerinin yakıt dönüşümüne bağımlılığı hidrojen yakıt ile karşılaştırıldığında daha düşüktür.



Şekil 2.16 Teorik açık devre voltajı-yakıt dönüşümü ilişkisi [30]

Standart potansiyel denklemleri ile 973K için değişik dönüşümlerin hücre voltajı üzerindeki etkisini ifade eden grafikler çizildiğinde bütan için %1 voltaj kaybına sebep olan %10 ile 80 arasındaki dönüşüm durumunda hidrojen için %15 mertebelerinde voltaj kaybına neden olmaktadır [30]. Bu sonuçlar da yakıt hücrelerinde doğrudan hidrokarbon beslemesi durumunda termodinamik veriminin daha yüksek olduğunu ortaya koyar.

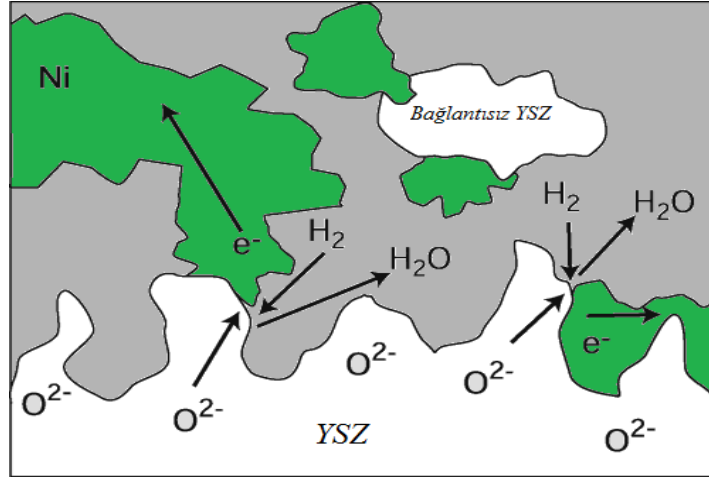
2.3.2 Doğrudan Hidrokarbon Katı Oksit Yakıt Hücreleri Anot Katalizörü Gereksinimleri ve Üç Faz Sınırı

Katı oksit yakıt hücrelerinde oksidasyon reaksiyonunun gerçekleştiği bölge anottur. Reaksiyon için elektrolit boyunca taşınan oksijen iyonlarına ihtiyaç vardır. Ayrıca oksidasyon reaksiyonu sonrası oluşan elektronların dış devreye taşınması gerekmektedir. Temel olarak bir anot malzemesinden beklenen özellikler sıralanırsa anot malzemesi;

- Oksidasyon reaksiyonu için katalitik aktiviteye sahip,

- Elektrolit boyunca taşınan O^{2-} iyonlarını katalitik aktif merkezlere taşınabilmesi için O^{2-} iyonu iletken
- Reaksiyon sonrası oluşan elektronların dış devreye taşınması için elektronik iletken olmalıdır [31].

Detaylı olarak anlatmak gerekirse; hidrojen veya hidrokarbonların oksidasyonu anot yüzeyinde kemisorpsiyon ve disosiyasyon ile başlar. Yakıt her ne olursa olsun anot bu olayları gerçekleştirmelidir.



Şekil 2.17 Üç faz sınırı şematik gösterimi [30]

Yüzeyde disosiyasyon olmuş yakıt molekülleri reaksiyon vermek için katot tarafında indirgenmiş O^{2-} iyonlarına ihtiyaç duyarlar. Metal bir katalizör kullanılması durumunda reaksiyon yakıt-metal katalizör-oksit elektrolit fazlarının bulunduğu üç faz sınırında gerçekleşir. Yani reaksiyon için anodun hem katalitik aktivite göstermesi hem de elektrolitten üç faz sınırına oksijen taşıma kabiliyeti olması gerekmektedir.

Elektrokimyasal reaksiyon gerçekleştikten sonra açığa çıkan elektronların akım toplayıcıya, oradan da dış devre vasıtası ile katoda ulaştırılabilmesi için anot malzemesinin oluşan elektronları taşıyabilmesi yani elektronik iletken olması gerekmektedir [31].

Bu üç özellik dışında kullanılan anot yapısı operasyon şartları açısından bir malzeme olarak değerlendirilmelidir. Bunlardan en önemli olanları aşağıdaki gibidir.

Katı oksit yakıt hücreleri yüksek sıcaklıklarda operasyon işletilirler. Bu nedenle kullanılacak malzemelerin ısıl genişleme katsayıları uyumlu olmalıdır. Aksi takdirde

genleşme farklılıklarından kaynaklı olarak oluşacak mekanik stresler hücrenin uzun ömürlü olmamasına sebep olacaktır.

Bir diğer önemli nokta ise hücre elemanlarının operasyon sıcaklıklarında birbirlerine karşı inert olmaları, reaksiyon şartlarında katı hal reaksiyonu vermemeleri gerekliliğidir. Ayrıca kullanılacak malzemelerin operasyon sıcaklıklarında sinterleşme sıkıntıları olmamalıdır.

Kullanılacak anot malzemesi oksijen kısmi basıncında da kararlı olmalıdır. Son olarak kullanılacak anot malzemesi gelen yakıtın üç faz sınırına ulaşması durumunda kütle transfer sınırlamalarına neden olmaması için gözenekli yapıda olmalıdır. Gözenekli yapı malzeme karakteristiğinden ziyade anodun fabrikasyonu ile alakalı bir konudur. Fakat anodun sahip olması gereken önemli bir özelliktir [32].

2.3.3 Doğrudan Metan Katı Oksit Yakıt Hücreleri İçin Kullanılan Anot Katalizörleri ve Problemleri

Katı oksit yakıt hücrelerinde kullanılan anot malzemelerinin sahip olması gereken özellikler katalitik aktivite, oksijen iyonu iletkenliği, elektronik iletkenlik, indirgenme-yükseltgenme ortamlarında kararlılık ve diğer hücre elemanları ile uyumlu olmak olarak sıralanabilir.

Anot indirgenme ortamında işletileceğinden dolayı anot katalizörü olarak metaller uygun olarak düşünülebilir. Mn,Fe,Co,Ni,Ru ve Pt arasında Ni gösterdiği en yüksek elektrokimyasal reaksiyon aktivitesi sebebi ile öne çıkmaktadır [33]. Saf nikel 1453°C erime noktasına sahip olup termal genleşme katsayısı $13,3 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 'dir. Bu değer YSZ elektrolit için $10,5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 'dir. Bu nedenle anot olarak saf Ni yerine NiO/YSZ seramik-metal (sermet) kompozit yapısı kullanılarak oluşması muhtemel sıkıntıların önüne geçilebilir. Bu şekilde sermet yapısı oluşturmanın avantajları aşağıdaki gibi özetlenebilir [34];

- Anot materyalinin YSZ elektrolit ile daha uyumlu hale gelmesi sağlanır.
- Elektrolit boyunca taşınan O^{2-} iyonlarının üç faz sınırına taşınması için gerekli oksijen iyon iletkenliği yapıya YSZ katkısı ile sağlanır.

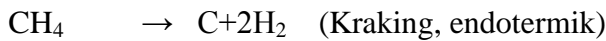
- Yakıt atmosferinde NiO indirgenmesi metalik Ni ile gözenekli YSZ yapısı oluşmasını sağlar. Uygun üretim tekniği kullanılarak Ni partiküllerinin üç boyutta etrafı sarılarak katalitik reaksiyonun gerçekleştiği ve elektronik iletkenliğin sağlandığı üç faz sınırının uzunluğu kontrol edilebilir.
- Ni ve YSZ birbirlerinde çözünmediği ve oldukça geniş bir sıcaklık aralığında birbirlerine karşı reaktif olmadıklarından dolayı Ni/YSZ yapısı sentezi oldukça kolaydır.

Katı oksit yakıt hücrelerinde klasik olarak Ni/YSZ yapısı kullanılmakla beraber gerekli özellikleri sağlayan alternatif metal ve seramik bazlı sistemler de kullanılabilir.

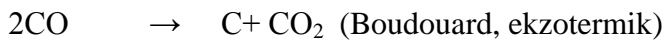
2.3.3.1 Ni Bazlı Anotlar

Günümüzde üzerinde en çok gelişim sağlanmış anot yapısı olarak Ni/YSZ kompoziti gösterilebilir. Nikel sermet yapıya elektronik iletkenlik ve direkt oksidasyon ve buhar reforming reaksiyonları için katalitik aktivite özelliği kazandırır. YSZ ise üç faz sınırına O^{2-} iyonu taşınımı sağlarken bunun yanında Ni sinterleşmesini önleyici destek görevi görür. Bazı durumlarda iyonik iletkenliği arttırmak için katkı seryum oksit yapıları ile YSZ yer değiştirilir [35]. Bununla beraber Ni/YSZ yapısı ile daha çok yakıt olarak H_2 kullanılmaktadır. Barnett ve çalışma arkadaşları [36,37]; yaptıkları çalışmada Ni bazlı anotların hidrokarbonların doğrudan oksidasyonu için kullanılabileceğini öne belirtmişlerdir. Öncelikle metan durumunda dar bir sıcaklık aralığında (~550-650), karbonun stabil olmadığını görmüşlerdir. Bu sıcaklık aralığı dışında metanın kok oluşumu yönünde meyilli olduğunu ileri sürmüşlerdir.

Buna sebep $650^\circ C$ altında metanın H ve C'ye disosiyasyonu denge sabiti düşmektedir ve kreaking reaksiyonu engellenmiş olur.



$550^\circ C$ üstünde ise reaksiyon ortamındaki karbon monoksidin disproporsiyonlaşması Boudouard reaksiyonu reaksiyonu CO yönünde etkin olup karbon depozisyonu gerçekleşmez.



Böylece reaksiyon için stabil bir operasyon gerçekleştirilebilmesi, bu dar sıcaklık aralığında sağlanabilmektedir. Bu sıcaklık aralığı dışında ise karbon depozisyonu gerçekleşir. Ni katalizörün yüzeyinde karbon birikmesi gerçekleşerek yakıtın katalitik aktif merkezlere taşınması engellenmiş olup yapılan çalışmalara göre yüzeyde karbon birikmesi gerçekleşse de elektrolitten taşınan O^{2-} iyon miktarının yeterli olması durumunda yüzeyde birikmiş karbonun anında okside olacağı ve koklaşma sıkıntısının ortadan kalkacağı ileri sürülmektedir [36-38].

Bununla beraber yapılan bir çalışmada [39] bu öngörünün laboratuvar ortamı için mümkün fakat pratik uygulama için uygun olmadığı ifade edilmektedir. Yani karbon depozisyonunu önlemenin yüksek O^{2-} akışı ile mümkün olmayacağını öne sürmüşlerdir. Çünkü bu şekilde oksijen iyonu taşınması ile sadece elektrolit yüzeyinden yaklaşık 10 mikron uzaklıktaki karbon birikmesinin önüne geçilebileceği belirtilmiştir. Çünkü karbon fiber oluşumunun önüne geçmenin Ni gibi kreaking reaksiyonu için muazzam aktif katalizörlerle mümkün olmadığını ifade etmektedirler. Bu çalışmaya göre Ni/YSZ anot için 1073K'de yürütülen operasyonda 1,5 saatte sermet yapının ağırlıkça birkaç katı karbon oluştuğu ve sermet yapının tamamen tahrip olduğunu görmüşlerdir.

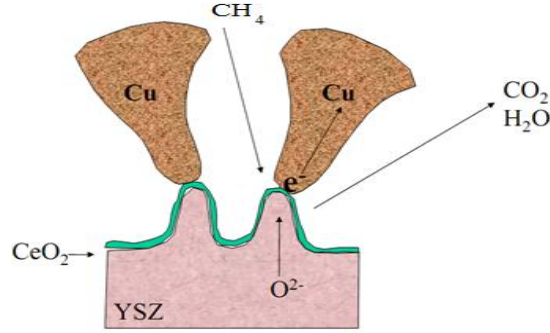
2.3.3.2 Ni/RDC (Rare doped Ceria) Yapılar

Seryum oksit (CeO_2) yapısına nadir toprak elementi katkısı ile tıpkı YSZ'de olduğu gibi oksijen boşlukları oluşmakta ve bu oksit yapılar oksit iyon-elektronik karışık iletken hale gelmektedirler [40]. Ayrıca seryumun Ce^{3+}/Ce^{4+} şeklinde redoks kabiliyeti olması oksidasyon reaksiyonları için katalitik aktif olmasını sağlar [41-43]. Bu sayede Ni/RDC yapıları anot katalizörü olarak kullanılabilir. Ni/GDC($Ce_{0,6}Gd_{0,4}O_{1,8}$) sermet yapısı kullanılarak kok oluşumunun engellendiği [44] ve bu yapının metan oksidasyon reaksiyonu için yüksek aktivite gösterdiği görülmüştür [35]. Ayrıca Ni/RDC yapılarının performansı düşük sıcaklıklarda, eser miktarda soy metal katkısı ile dispersiyon artışı sağlanarak geliştirilebilir [45].

2.3.3.3 Cu Bazlı Anotlar

Ni katalizör durumda meydana gelen koklaşma sorununun önüne geçmek için öne sürülen fikirlerden birisi de anot gereksinimlerinin görev paylaşımı ile çözülmeye çalışılmasıdır. Buna göre Ni'de olduğu gibi karbon oluşumu reaksiyonunu katalizlemeyen metallerin kullanılması düşünülmüştür. Fe, Co ve Ru [46] gibi metaller de karbon oluşumunu katalizlemektedir. Kok depozisyonuna sebep olmayan Cu, Ag, Au

gibi metaller bu durum için uygundur. Bunlar içerisinde ekonomik yönden en uygun olanı Cu dikkat çekmektedir.



Şekil 2.18 Cu-CeO₂ Anot Yapısı

Bakır kriting reaksiyonu için aktif olmamakla beraber oksidasyon reaksiyonu için de aktif değildir. Bu durumun önüne ise yapıya oksidasyon kabiliyeti olan maddeler katarak çözülmeye çalışılmıştır. Gorte ve arkadaşları Cu-CeO₂ sistemini anot katalizörü olarak öne sürmüşlerdir [30, 47]. Buna göre bakır nikel gibi karbon fiber oluşumunu katalizlemez. Ayrıca iyi bir oksidasyon katalizörü de değildir. Bakır bazlı anotlarda bakır elektrik iletkenliği sağlarken seryum oksitin karışık iletken/katalitik aktivite özellikleri vardır. Yakıtta S bulunması durumunda da Cu-CeO₂ da stabildir. Çünkü S bulunması durumunda oluşan CuS türleri stabil değildir. Ayrıca Cu katalitik olarak rol almadığı için CuS türlerinin oluşumu çok da önemli değildir [48].

Bununla beraber bakır 1085°C gibi oldukça düşük erime sıcaklığına sahiptir ve reaksiyon şartlarında sinterleşme en büyük problemdir. Sinterleşme ile anot iletkenliği azalarak deaktivasyon meydana gelmektedir.

2.3.3.4 Bimetalik Anotlar

Cu bazlı anot yapıları yüksek sıcaklıklarda stabil değildirler. Ni ile karşılaştırıldığında Cu daha düşük erime sıcaklığına sahiptir ve operasyon sıcaklığında sinterleşme problemi yaşamaktadır. Cu'ya termal stabilite kazandırmak için Ni-Cu bimetalik katalizörleri hazırlaması fikri ortaya atılmıştır [49]. Cu ve Ni birbirlerinde çözündükleri için alaşım oluşturabilmektedirler. Ni:Cu oranı üzerinde oynama yapılarak geliştirilen anotlar incelenmiş ve Cu:Ni alaşımının Cu olmayan duruma göre daha iyi koklaşma direnci göstermesine rağmen %20Ni - %80Cu'ya kadar metan yakıt durumunda kok depozisyonunun yine de ciddi bir problem olduğu görülmüştür. Ayrıca Cu-Ni

alaşımının erime noktası Ni içeriği ile artmaktadır. Bu nedenle düşük Ni içeriğinde istenilen termal stabilite sağlanamadığı görülmüştür.

Ayrıca Cu-Co [47] ve Cu-Cr [50] denenmiş ve Cu-Co nun alaşım oluşturmadığı Cu'nun Co yüzeyinde film oluşturduğu görülmüştür. Bu sayede gelen yakıtın öncelikle Cu ile karşılaşması sebebi ile koklaşmanın nispeten engellendiği görülmüştür. Cu-Cr çalışmasında ise Cr'nin Cu'nun termal stabilitesini arttırdığı görülmüştür.

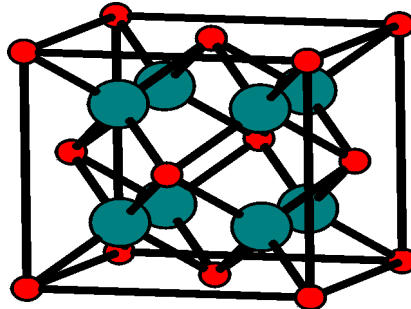
Yapılan incelemelerde Ni-M (M=Co,Fe,Cu) çalışmaları yapılmış [51] ve %50-50 Co-Ni durumunda mikroyapısında meydana gelen değişiklikler sebebi ile performans artışı görülmüştür. Ni/Sn alaşımı [52] çalışılmış ve monometalik Ni'ye göre daha yüksek hidrokarbon direnci sağlanmıştır.

Ayrıca Pt, Pd gibi soy metal katkılarının da performans arttırmada olumlu netice verdiği bilinmektedir [53,54].

2.3.3.5 Seramik Anotlar

Yakıt hücrelerinde anot çalışmalarında seramik yapıların kullanılması fikri yıllardır birçok araştırmacının üzerinde çalıştığı bir konudur. Bunun sebebi anot yapısındaki metal yapıların hidrokarbon ve sülfür toleranslarının düşük oluşu, ayrıca yakıt hücreleri yüksek operasyon sıcaklıklarında işletildikleri için sinterleşme gibi birçok sorun yaşamalarıdır. Bu sorunlar karışık iletken ve katalitik aktif seramik yapılar sayesinde ortadan kaldırılabılır. İdeal olarak karışık elektronik-oksit iyon iletken seramik yapıda iyonik iletkenlik etkin üç faz sınırını arttırmaktadır. Tek fazlı oksit yapıları florit, perovskit, piroklor, tunsten bronz gibi seramik yapılar anot malzemesi olarak denenmişlerdir [55].

Florit yapıda katyonlar için koordinasyon sayısı 8, anyonlar için 4 tür. Serya ve bazı katkılı zirkonya bileşikler kübik florit yapı gösterirler.



Şekil 2.19 Florit yapısı şematik gösterimi

Düşük valens elektronuna sahip katyonların kafes yapısına sokulması ile yapıda yüksek sıcaklıklarda hareketli olan oksijen boşlukları oluşur. Bu boşluklar sayesinde yapı oksijen iyon iletkenliği kazanır. Geçiş metalleri gibi multivalent katyonların katılması ile yapı karışık iletken hale gelerek potansiyel anot malzemesi olarak kullanılma durumu ortaya çıkar. Diğer taraftan serya düşük O_2 kısmi basınçlarında Ce^{+4} 'dan Ce^{3+} 'ya indirgenir. Bu sayede yüksek sıcaklıklarda ve düşük oksijen kısmi basınçlarında katkılı ve katkısız serya karışık iletkenlik gösterir. Bu sayede seryum veya katkı ile elektronik iletkenlik sağlanır. Fakat bir başka kübik florit yapıdaki zirkonya açısından bakılırsa Zr^{4+} 'nın Zr^{3+} 'ya indirgenmesi zordur.

Gösterdiği üstün iyonik iletkenlik ve mekanik dayanım sebebi ile YSZ geleneksel olarak en çok kullanılan elektrolit malzemesidir. Bu nedenle kullanılacak olan anot malzemesinin elektrolit ile kimyasal ve termal genleşme uyumu göstermesi gerekmektedir. Bu nedenle katkılı zirkonya bazlı anot malzemeleri dikkat çekmektedir. Fakat anot malzemesi olarak düşünülebilecek bir yapının anot ohmik kayıpları minimize etmek için 1S/cm den daha üstün elektronik iletkenlik göstermesi gerekmektedir. Elektronik iletkenlik, yapıya metal katyonu katkısı ile kazandırılmaya çalışılmıştır. Bununla beraber düşük katkılamalar ile istenen elektronik iletkenlik sağlanamamaktadır. Yüksek katkılama çalışmaları ile ise çözünürlük sınırlamaları sebebi ile zirkonya kafesine sokulmaya çalışılan yapılar metastabil karakter göstermektedirler. Bu sebeple zirkonya bazlı karışık iletken yapılar istenen performansı sergileyememektedir.

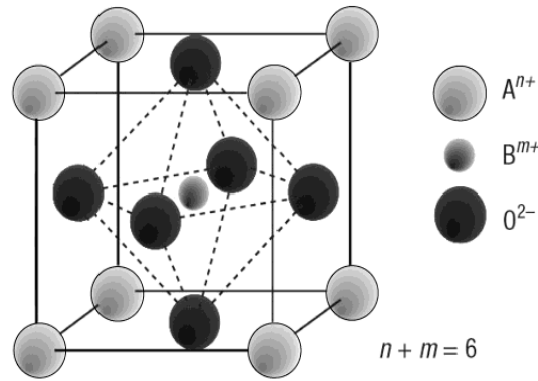
Florit yapıları karışık iletkenler içinde nadir toprak elementi katkılı serya yapıları iyi iyonik ve elektronik iletkenlik gösterse de elektronik iletkenlik değeri anot malzemesi olarak kullanılması için yetersizdir. Yapılan çalışmalardan birinde %70 e kadar Nb_2O_5 serya kafesinde çözünerek katı çözelti oluşturmuş ve bu yapı $905^{\circ}C$ 'de 2,7 S/cm gibi kaliteli bir iletkenlik değeri göstermiştir. Bununla beraber hazırlanan bu yapının indirgenme ortamında YSZ ile termal genleşme uyumsuzluğu göstermektedir [56]. Yapılan değişik katkılama çalışmaları ile de seryanın elektronik iletkenliği arttırılabilse de yine de istenen seviyede değildir. Bununla beraber elektrolit ve anot malzemesi arasındaki serya tabakası anot performansını arttırmaktadır. Ayrıca her ne kadar serya

tek başına anot malzemesi olarak yetersiz olsa da Cu ve ya Ni-Cu gibi metallere oluşturduğu sermet yapılar hidrojen ve hidrokarbon yakıt durumları için iyi performans göstermişlerdir [55].

Seramik esaslı anot yapılarında özellikle perovskit yapılı anot materyalleri önemli yer tutmaktadır. Perovskit oksit yapı A koordinasyon sayısı 12 olan büyük katyon, B ise koordinasyon sayısı 6 olan ABO_3 formülüne sahip seramik malzemelerdir.

Bu malzemeler büyük miktarda oksijen boşlukları içerdiklerinden bazı perovskit yapılı bileşikler iyi oksijen iletkenliği gösterirler. Kafeste küçük katyon olan B sitesinde geçiş metali yer almaktadır. Bu element çoklu valens elektron sayısına sahip olduğu için yapıda yüksek elektronik iletkenliği oluşmasını sağlar. Bu sayede bir çok perovskit karışık iletken karakter gösterirler.

Sr ve Mg katkılı $LaGaO_3$ sahip olduğu mükemmel iyonik iletkenlik sebebi ile elektrolit olarak düşünülmektedir. B sitesinde geçiş metali bulunması durumunda ise popüler olarak bilinen $La(Sr)MnO_3$ ve $La(Sr)CoO_3$ gibi karışık iletken yapılar ise katot malzemesi olarak kullanılmaktadırlar. Ayrıca $La_xM_{1-x}CrO_3$ ($M=Sr,Ca$) ise mükemmel elektronik iletkenliği sebebi ile yakıt hücrelerinde akım toplayıcı bağlantı elemanı olarak kullanılmaktadır.



Şekil 2.20 Perovskit kristal yapısı şematik gösterimi

Bu malzemeler ile alakalı yapılan çalışmalarda en çok gelişme LSCF ($La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,5}Fe_{0,5}O_3$) [57], LSCM ($La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_3$) [58], $La_{0,33}Sr_{0,66}Cr_{0,33}Fe_{0,66}O_3$ [59], LSTM ($La_{0,4}Sr_{0,6}Ti_xMn_{1-x}O_3$) [60,61] yapıları ile sağlanmıştır. Cr içeren yapıların temel noktasında $LaCrO_3$ perovskit yapısında A ve B sitelerindeki katyonların yerlerine farklı katkılar yaparak bu maddelerin istenilen karışık iletken ve katalitik aktif hale gelmesi

sağlanmaya çalışılmasıdır. Genel olarak katı oksit yakıt hücrelerinde indirgenme ve yükseltgenme ortamlarında stabil olduğu ve iyi elektriksel iletken olduğu için ara bağlantı elemanı olarak kullanılan LaCrO_3 yapısında La sitelerine Sr, Mg, Ca gibi toprak alkali metallerin katkısı ile yapıya iyon iletkenliği kazanır. Cr sitesine Cu, Mn, Fe, Ti, Ni, V gibi multivalens geçiş metalleri katılması ile ise oksidasyon reaksiyonu için katalitik aktivite kazandırılabilir [62].

Goodenough ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarda çifte perovskit yapılı olarak $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{MgMoO}_{6-\delta}$ [63] ve $\text{Sr}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{MoO}_{6-\delta}$ [64] karışık iletken yapılarını aktif anot komponenti olarak denemişler ve bu yapıların yüksek miktarda oksijen boşluklarına sahip olduğunu ve karışık valens elektron sayısına sahip katyonlar sayesinde iyi bir n-tipi elektronik iletken olduğunu ortaya koymuşlardır.

Katı oksit yakıt hücreleri üzerinde yapılan çalışmaları aşağıdaki tablo ile özetleyebiliriz.

Tablo 2.4 Katı oksit yakıt hücresi literatür incelemesi

Anot	Elektrolit	Katot	Yakıt	Maksimum Güç yoğunluğu	Referans
Ni/YSZ	YSZ	LSCF/YSZ	CH_4	500 mW/cm ² (700 °C)	25
Ni/YSZ	YSZ	LSCF/YSZ	CH_4	1270mW/cm ² (800 °C)	25
Ni/YSZ	GDC	SSC/GDC	CH_4	570 mW/cm ² (650 °C)	65
Ni/YSZ	YSZ	LSM	CH_4	120 mW/cm ² (550 °C)	37
Ni/YSZ	YSZ	LSM/YSZ	H_2	1400mW/cm ² (800 °C)	25
Ni/YSZ	YSZ	LSM/YSZ	$\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$	650 W/cm ² (750 °C)	36
Ni/ScSZ	ScSZ	PrCaMnO_3	CH_4	586 mW/cm ² (850 °C)	66
Ni/GDC	GDC	SSC/GDC	$\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$	519 mW/cm ² (600 °C)	65
Ni/ Fe_2O_3 /SDC	LSGM	SSC	H_2	3270mW/cm ² (700°C)	67
Ni/ CeO_2	YSZ	LSM/YSZ	H_2	150 mW/cm ² (800 °C)	68

Ni/SDC	SDC	BSCF/SDC	C ₃ H ₈	182 mW/cm ² (550 °C)	69
Ni/GDC	GDC	SSC	CH ₄	410 mW/cm ² (600 °C)	28
Ni-Cu/GDC	GDC	LSCF	CH ₄	310 mW/cm ² (750 °C)	70
Ni/SDC	LSGM	SSC	H ₂	850 mW/cm ² (800 °C)	67
Cu/CeO ₂ /YSZ	YSZ	LSM/YSZ	C ₄ H ₁₀	350 mW/cm ² (800 °C)	47
Cu/CeO ₂ /YSZ	YSZ	LSM/YSZ	CH ₄	100 mW/cm ² (700 °C)	71
Cu/CeO ₂ /YSZ	YSZ	LSM/YSZ	CH ₄	100 mW/cm ² (800 °C)	68
Cu/CeO ₂ /YSZ	YSZ	LSM/YSZ	CH ₄	205 mW/cm ² (750 °C)	2
Cu/CeO ₂ /YSZ	YSZ	LSM/YSZ	C ₁₀ H ₂₂	170 mW/cm ² (700 °C)	71
Cu/CeO ₂ /YSZ	YSZ	LSM/YSZ	H ₂	400 mW/cm ² (800 °C)	47
Cu-Co/CeO ₂ /YSZ	YSZ	LSM/YSZ	CH ₄	250 mW/cm ² (800 °C)	73
Cu/CeO ₂ /SDC	YSZ	LSCF/SDC	H ₂	120 mW/cm ² (650 °C)	74
Cu/GDC	GDC	SSC/GDC	CH ₄ /H ₂ O	200 mW/cm ² (600 °C)	65
Ba/Ni-Cu/GDC	GDC	LSCF	CH ₄	284 mW/cm ² (750 °C)	70
SMMO	LSGM	SFC	CH ₄	400 mW/cm ² (800 °C)	64
SMMO	LSGM	SCF	H ₂	800 mW/cm ² (800 °C)	64
SDC	YSZ	SDC	CH ₄	3 mW/cm ² (800 °C)	75
Rh/SDC	YSZ	SDC	CH ₄	6 mW/cm ² (800 °C)	75
SrLaMgMoO ₆	LSGM	SCF	CH ₄ /H ₂ O	550 mW/cm ² (800 °C)	63

LSCM/YSZ	YSZ	Pt	CH ₄	25 mW/cm ² (800 °C)	76
Pd/LSCM/YSZ	YSZ	Pt	CH ₄	46 mW/cm ² (800 °C)	76
LSCF	YSZ	LSM	CH ₄	175 mW/cm ² (900 °C)	77
Cu/LSCM	LSGM	SCF	CH ₄	480 mW/cm ² (850 °C)	78
Cu-Pd/LSCM	LSGM	SCF	CH ₄	600 mW/cm ² (850 °C)	78
Ru-Ni/GDC	GDC	SSC	CH ₄	750 mW/cm ² (600°C)	79
Ru-Ni/GDC	GDC	SSC	H ₂	769 mW/cm ² (600°C)	79
Ru-Ni/GDC	GDC	SSC	C ₂ H ₆	716 mW/cm ² (600°C)	79
Ru-Ni/GDC	GDC	SSC	C ₃ H ₈	648 mW/cm ² (600°C)	79
Cu/CeO ₂	YSZ	LSM	C ₂ H ₅ OH	75 mW/cm ² (800 °C)	80
Cu/ZDC	YSZ	LSM	C ₂ H ₅ OH	400mW/cm ² (800 °C)	80
Cu-Ru/ZDC	YSZ	LSM	C ₂ H ₅ OH	520 mW/cm ² (800 °C)	80
Ni-SDC/SDC	LSGM	SSC	DME	830 mW/cm ² (800 °C)	67
Ni-SDC/SDC	LSGM	SSC	DME	750 mW/cm ² (800 °C)	67
Ni/SDC	LSGM	SSC	DME	500 mW/cm ² (800 °C)	67

2.3.SERAMİK İŞLEME TEKNİKLERİ

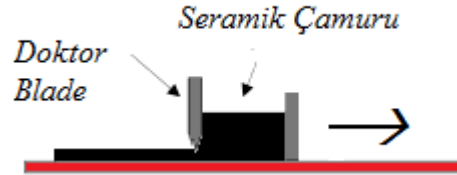
Katı oksit yakıt hücrelerinde kullanılan malzemeler oksit yapılı seramiklerdir. Hücre hazırlanmasında kullanılan teknikler şerit döküm, şerit kalenderleme gibi film yapısında elektroliti de içeren yöntemler olabileceği gibi bir destek üzerine hücre komponentlerinin sırayla kaplanması şeklinde de olabilirler. Presleme gibi bir teknikle hazırlanacak destek yapısına (anot veya elektrolit) diğer tabakaların döndürerek

kaplama [25], elek baskı [81] , püskürtme [37], elektroforetik depozisyon [32] gibi teknikler ile kaplanmasıyla hücre hazırlanması mümkündür. Bununla beraber çalışmalarda en sık kullanılan teknik şerit döküm tekniğidir [16]. Bu nedenle bu bölümde, bu çalışmada kullanacağımız şerit döküm tekniği üzerinde duracağız.

2.3.1 Şerit Döküm

Yakıt hücrelerinin ticarileşebilmesi için anahtar nokta maliyetlerinin düşürülebilmesidir. Bu amaçla maliyet azaltılması için değişik yöntemler üzerinde çalışılmaktadır. Maliyetin azaltılması, değişik malzemelerle çalışarak, değişik toz hazırlama veya seramik işleme teknikleri kullanılarak gerçekleştirilebilir [82]. Şerit döküm, elek baskı, döndürerek kaplama, daldırma, spreyle kaplama benzeri birçok teknik ile hücre hazırlanması mümkündür. Diğer teknikler ile karşılaştırılacak olursa, şerit döküm tekniği [83] oldukça ucuz bir teknik oluşu yanında parametrelerinin iyice anlaşılması sebebi ile elektroseramik endüstrisinde çok sık uygulama alanı bulmaktadır.

Prensip olarak şerit döküm tekniği, seramik tozlarının film oluşturabilecek bir polimer matrisinde dağıtılması ve şerit halinde çekilmesi adımlarını içerir.



Şekil 2.21 Şerit döküm şematik gösterimi

Belli bir çözücü içinde dağıtılmış olan seramik tozlarının, bir polimer matris içinde tutulmasıyla hazırlanmış seramik çamurunun, zemin ile arasında istenen kalınlıkta mesafe bulunan, doktor blade denilen bir aplikatör vasıtasına doldurulması, seramik çamurunun taşıyıcı zemin üzerinde çekilmesi, ardından çözücünün uzaklaştırılması, polimer matrisinin kuruması sonrası filmin yüzeyden kaldırılması adımlarını içerir. Hazırlanan seramik içerikli filmin özelliklerini özellikle şerit olarak çekilen seramik çamur içeriğinin önemi çok büyüktür.

2.3.2 Şerit Döküm Çamur Bileşenleri

Şerit döküm tekniğinde hazırlanan seramik çamuru, kritik bir rol oynamaktadır. Hazırlanan seramik çamuru, seramik tozlarının yanı sıra bağlayıcı, çözücü, dispersant ve plastikleştirici madde içerir.

2.3.1.1 Bağlayıcı

Bağlayıcı çığ seramik filmi elde etmek için en önemli katkıdır. Bağlayıcı sayesinde hazırlanmak istenen seramik tozları istenen şekilde bir arada tutulurlar. Bir başka ifade ile çığ seramik filmi büyük miktarda seramik tozunun emdirildiği bir polimer matris olarak düşünülebilir.

Bağlayıcı seçiminde etkili olan parametreler şunlardır [84];

- Yanma karakteristiği
- Molekül ağırlığı
- Camsı geçiş sıcaklığı
- Dispersant ile uyumu
- Solventteki çözünürlüğü
- Solventte meydana getirdiği viskozite artışı
- Fiyat

Birçok polimer yapısı, bağlayıcı olarak kullanılabilirken özellikle vinil ve akrilik polimerleri bu alanda ön plana çıkmaktadır. Bu iki polimer yapısını diğerlerinden ayıran en temel özellikleri, filmden uzaklaşma karakteristikleridir. Vinil polimerleri hava veya oksijen atmosferinde yanarken akrilik polimerleri bozunurlar.

Şerit döküm tekniğinde en çok çalışılan polimer vinil polimerleridir. Su bazlı sistemler için PVA [85], solvent bazlı sistemler için ise PVB esaslı bağlayıcılar en sık kullanılanlardır [86].

2.3.1.2 Çözücü

Şerit döküm çamurunda çamur karakteristiğini etkileyen en önemli parametrelerden birisi de kullanılan çözücü sistemidir. Sistemde çözücü, ortam viskozitesini ayarlarken aynı zamanda bağlayıcı, plastikleştirici ve dispersantın homojen olarak dağılmasını yani homojen çamur elde edilmesini sağlamalıdır. Aynı zamanda solvent, film çekildikten sonra ortamdaki uzaklaştırılacağı için kurutma sırasında filmde kabarcık, çatlak vs. oluşturmamalıdır. Çözücü olarak etanol, metil-etil keton, aseton, toluen gibi çözücüler

tek başlarına kullanılabilceği gibi genel olarak azeotropik karışımlar halinde kullanılırlar [87] .

2.3.1.3 Dispersant

Şerit çekim için hazırlanacak çamurda seramik tozları mükemmel şekilde disperse edilmiş olmalıdır. Dispersant kullanılmasının amacı tozların homojen olarak dağıtılmasıdır. Hazırlanacak çamurda dispersantın rolünü özetleyecek olursak;

- Seramik partiküllerinin birbirlerinden mümkün mertebe uzaklaştırarak toz partiküllerin etrafının bağlayıcı ile kaplanmasını sağlamak.
- Çamur içerisinde aglomeratlar oluşmasını engellemek, deflokülasyon sağlamak.
- Çamurdaki solvent oranını maliyet ve kurutma işlemi dezavantajları sebebi ile azaltmak

Dispersantın dispersiyon sağlaması genelde sterik engelleme ve iyonik itme kuvvetleri ile sağlanır. Değişik birçok dispersant mümkün olmasına rağmen şerit döküm tekniğinde en sık kullanılan dispersantlar olarak değişik yağlar, yağ asitleri ve fosfat esterleri ön plana çıkmaktadırlar [88] .

2.3.1.4 Plastikleştirici

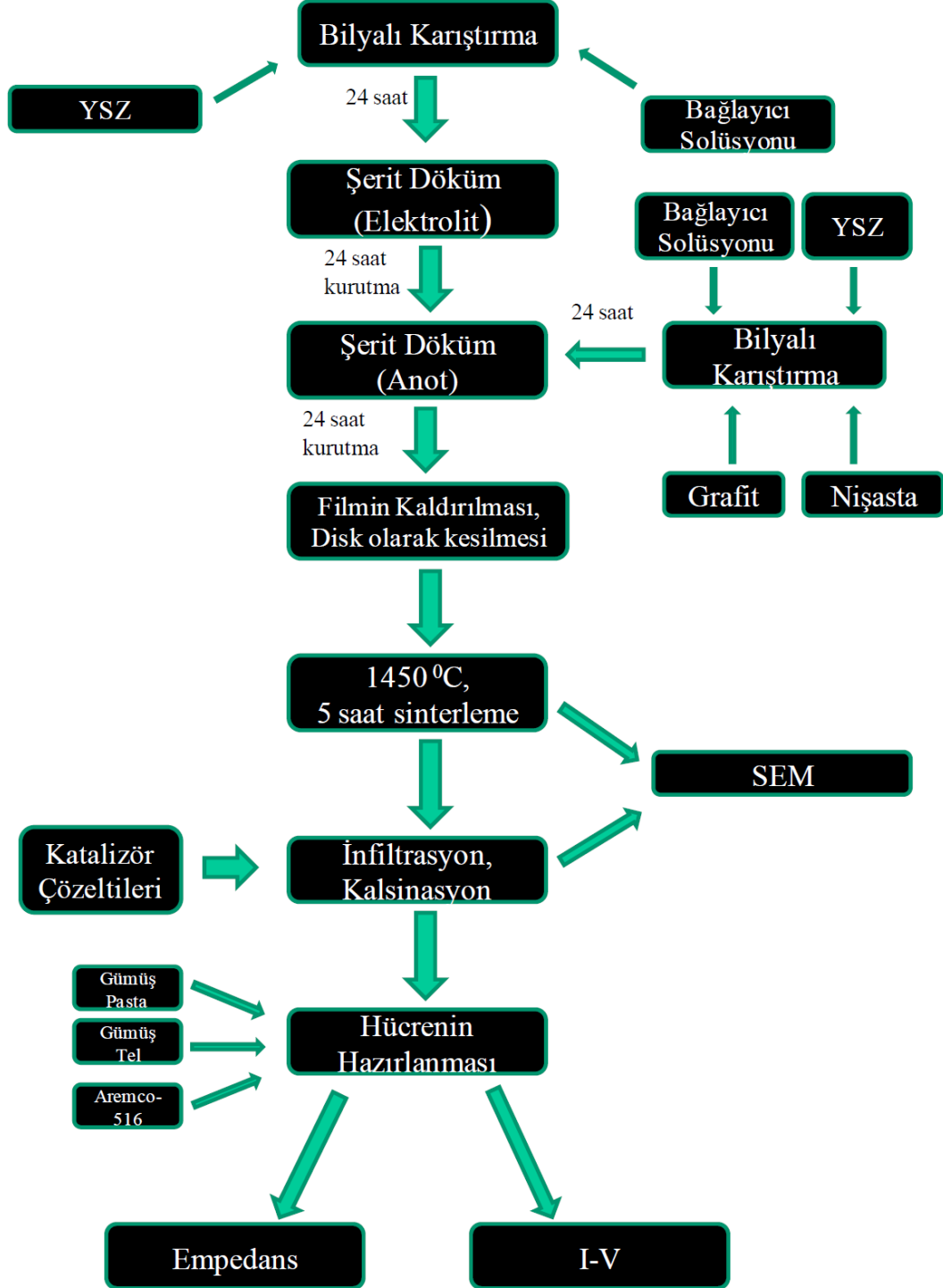
Şerit döküm tekniğinde hazırlanan filmlerin dayanıklı ve aynı zamanda bir o kadar da esnek olması gerekmektedir. Bununla beraber sadece bağlayıcı kullanma durumunda istenen bu iki özelliği bir araya getirmek pek de mümkün değildir. Birçok bağlayıcı sert ve kırılğan film oluşmasına yol açar. Bununla beraber hazırlan şeridin istenen şekilde kesilmesi, sarılması veya lamine edilmesi gerekebilir. Bu durumun önüne geçmek için seramik çamuruna katkı malzemesi olarak plastikleştiriciler katılır [89]. Plastikleştiriciler bağlayıcılara göre daha düşük molekül ağırlıklı organik polimerlerdir. Plastikleştiriciler ile polimer-seramik matrisinde polimer zincirlerinin kırılmaksızın hareketi sağlanarak esnek ve işlenebilir şeritler elde edilmesini mümkün kılarlar. Şerit döküm tekniğinde özellikle ftalat ve glikol bileşikleri sıklıkla kullanılmaktadır [88].

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1 KULLANILAN KİMYASALLAR

YSZ	Inframat
Bağlayıcı Karışımı	MSE Teknoloji
Grafit	Fluka
Nişasta	Merck
Nikel Nitrat hekza hidrat	Merck
Seryum Nitrat hekza hidrat	Aldrich
Bakır Nitrat monohidrat	Aldrich
Hekzakloroplatinik asit	Aldrich
Gümüş pasta	Elecolit
Seramik Yapıştırıcısı	Aremco-516
Metan (%99,50)	Linde
Oksijen (%99,99)	Linde
Azot (%99,99)	Linde
Argon (%99,99)	Linde

3.2 HÜCRELERİN HAZIRLANMASI



Şekil 3.1 Hücre hazırlama prosedürü blok gösterimi

3.2.1 Şerit Döküm

Bu çalışmada hücrelerin hazırlanmasında ticari YSZ tozu ve ticari bağlayıcı solüsyonu kullanılarak çift tabakalı şerit döküm tekniği ile tek hücreler hazırlanmıştır. Şerit döküm için hazırlanacak çamurun homojenlikte olması gerekir. Bu amaçla YSZ tozu ve bağlayıcı solüsyonuna bilyalı karıştırmaya işlemi uygulanır. Bilyalı karıştırma ile; partiküllerin topaklanmasının (aglomerasyon) önüne geçilirken aynı zamanda seramik toz partiküllerinin etrafının polimer malzeme ile kaplanması sağlanır [2] .



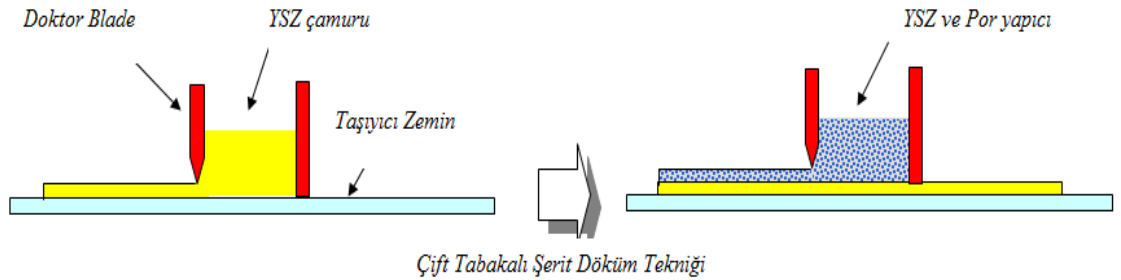
(a)



(b)

Şekil 3.2 Bilyalı karıştırma değirmeni (a) ve şerit döküm cihazı (b)

Bu çalışmada çift tabakalı şerit döküm tekniği kullanılmıştır. Buna göre elektrolit olması istenen alt tabaka sadece YSZ toz ve bağlayıcı solüsyonu ile 24 saat karıştırmaya bırakılmıştır. Tamamen homojenleşmiş elektrolit çamuru, filmde daha sonra hava kabarcığı giderilmesi amacı ile vakumda tutulmuştur. Ardından istenen kalınlıkta film, doktor blade denilen aplikatör ile çekilmiştir.



Şekil 3.3 Çift tabakalı şerit döküm tekniği şematik gösterimi

Kuruyan filmin üzerine daha sonra anot iskeleti olması istenen ve gözenek yapıcı olarak nişasta ve grafit de içeren 2. tabaka film çekilmiştir. Çekilen filmlere ait çamur bileşimleri ve film çekme şartları tablo 3.1’de verilmiştir

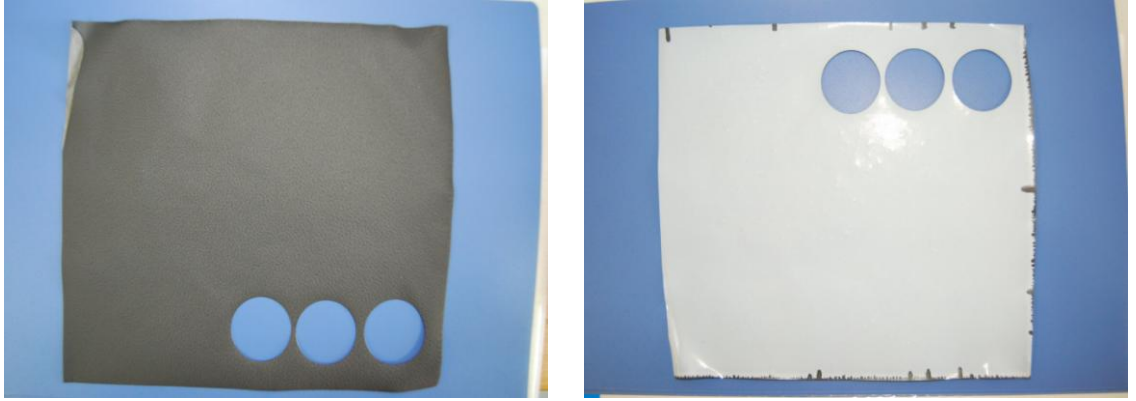
Tablo 3.1 Şerit döküm çamuru bileşimleri

Elektrolit çamuru bileşimi	Anot çamuru bileşimi
10 g YSZ	10 g YSZ
30 g Bağlayıcı solüsyonu	1 g Nişasta
	9 g Grafit
	60 g Bağlayıcı solüsyonu

Çekim Hızı : 7 m/dk

Kurutma Süresi: 24 saat

İkinci tabakanın şerit olarak çekilmesinden sonra 24 saat iki tabaka birlikte kurutulmuştur. Kuruyan filmler daha sonra yüzeyden kaldırılarak, halka şeklinde kesilmiştir.



Şekil 3.4 Çift tabakalı şerit döküm tekniği ile hazırlanmış filme ait alt ve üst tabaka görüntüleri. Halka şeklinde kesilen filmlerden bağlayıcının yakılarak (binder-burnout) uzaklaştırılması ile yoğun elektrolit - gözenekli anot iskeletli seramik yapı elde edilir.

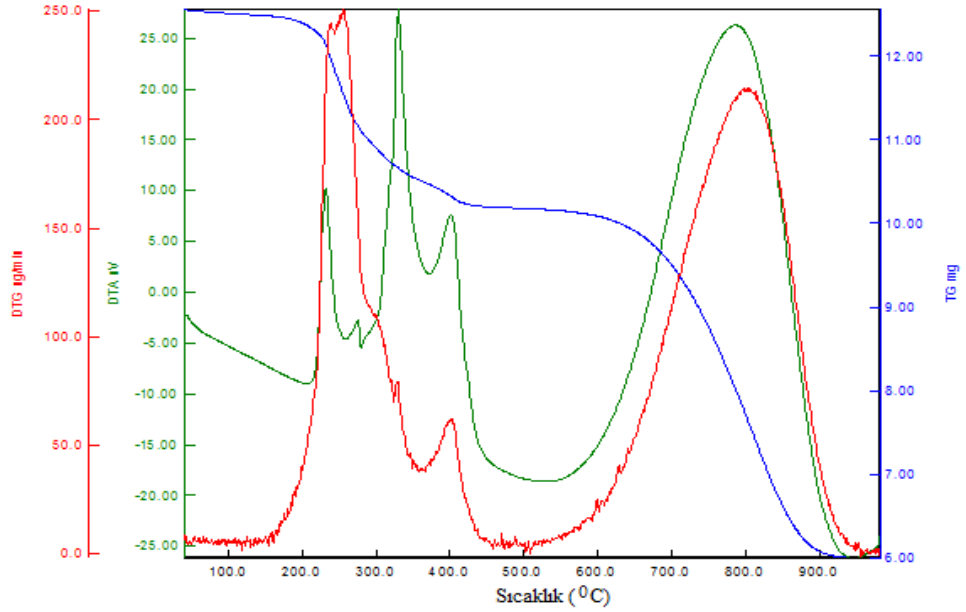
3.2.2 Sinterleme

Yoğun elektrolit - gözenekli anot yapılı hücrenin elde edilebilmesi için; tabakalı şerit dökümü ile hazırlanmış çığ filmlere ısıl işlem uygulanması gerekmektedir. Bu amaçla çekilmiş bir filme ait TG/DTA grafiğinden faydalanılarak ısıl işlem profili ortaya konmuştur.



Şekil 3.5 TG/DTA cihazı

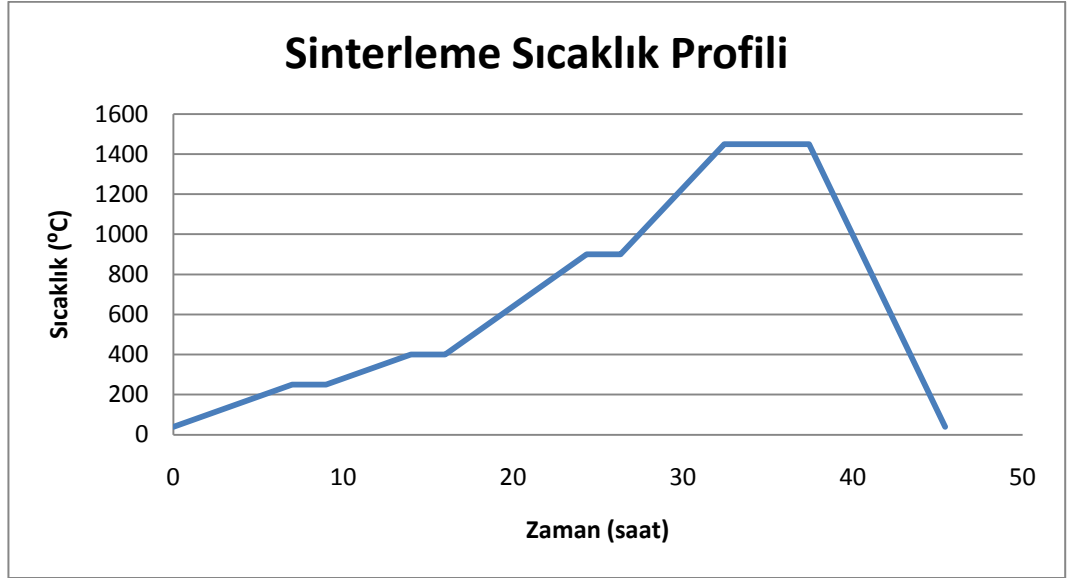
TG/DTA grafiğinden görüldüğü üzere 400 °C'ye kadar olan pikler organik maddelerin dekompozisyonuna, 600-900 °C aralığındaki pik ise gözenek yapması amacı ile katılmış grafitin uzaklaşmasına aittir.



Şekil 3.6 Çift tabaka olarak çekilmiş filminden alınan numuneye ait TG/DTA grafiği

Yapılan çalışmalar ortaya koymuştur ki; bağlayıcının polimerli yapıdan bağlayıcının uzaklaşması aşaması kritik önem arz etmektedir [90]. Bağlayıcının uzaklaştırılması sırasındaki ısıtma hızı mümkün mertebe düşük ve kontrollü olmalıdır. Bu amaçla

400°C’de bağlayıcının uzaklaşması tamamlanana kadar 0,5 °C/dk hızla ısıtma işlemi uygulanmış ayrıca bozunmaların gerçekleştiği sıcaklıklarda 2’şer saat beklenmiştir. Bağlayıcı uzaklaştırılması tamamlandıktan sonra grafitin tamamen uzaklaştığı sıcaklık olan 900°C ye kadar 1 °C hızla ısıtma uygulanmış ve bu sıcaklıkta da 2 saat bekleme yapılmıştır.



Şekil 3.7 Hazırlanan hücrelere ait oluşturulan sinterleme sıcaklık profili

Bu andan sonra yapıda uzaklaşabilecek bir madde bulunmamaktadır ve artık yoğun elektrolit elde edilmesi için gerekli bir sıcaklığa kadar ısıtılıp bu sıcaklıkta sinterleme yapılmalıdır. Literatürde YSZ nin %99 üstü yoğunluğa ulaştığı sıcaklık olarak 1700 °C’ler görülmektedir [91].



Şekil 3.8 Bağlayıcı yakma ve sinterleme işlemlerinin yapıldığı sıcaklık kontrollü sinterleme fırını

Bununla beraber, anot ise gözenekli yapıda olmalıdır. Bu nedenle seçilecek sinterleme sıcaklığı hem elektrolitin istenen yoğun yapıya ulaşması için yeterli hem de anot yapısının gözenekli kalmasını sağlayacak kadar düşük olmalıdır. Literatürde bu şekilde hazırlanmış yapılar 1400-1600 °C aralığında sinterlenmiş [73,74] olup yaptığımız ön denemelerde hazırladığımız yapılarda 1450 °C sıcaklıkta 5 saat sinterleme uygulamasının yeterli olduğu görülmüştür.

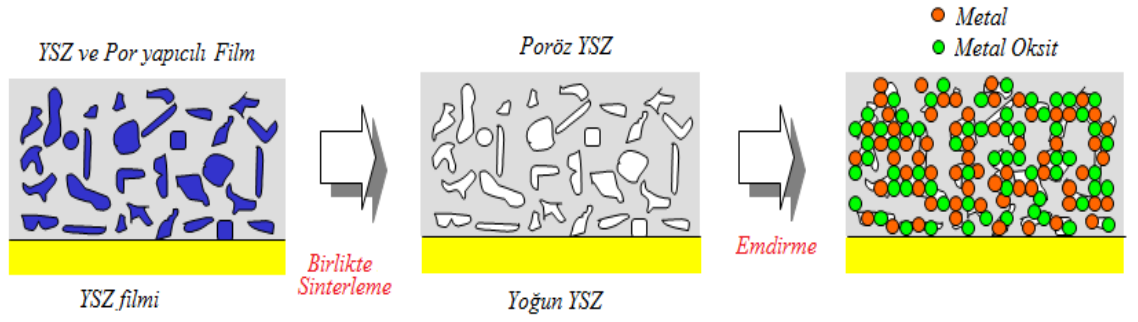
3.2.3 Katalizör Yükleme

Klasik hidrojen yakıtlı katı oksit yakıt hücrelerinde, tabakalı şerit döküm tekniği ile hazırlanmış hücrelerde katalizör olarak NiO kullanılmaktadır. Bu tür hücrelerde katalizör yüklemesi doğrudan anot çamuruna ekleme şeklinde yapılmaktadır. Yani alt tabaka olarak elektrolit çekildikten sonra üzerine çekilecek olan anot tabakası için hazırlanan çamura NiO doğrudan katılarak bilyalı karıştırma işlemi uygulanır. Ardından şerit döküm tekniği ile NiO içeren filmde yapı birlikte sinterlenerek anot-elektrolit yapısı elde edilmektedir. Fakat özellikle düşük sıcaklıkta eriyen (ör. CuO) veya sinterleşen katalizör yapılarının sistemde denenmesi yüksek sıcaklıkta birlikte sinterleme ile mümkün olmamaktadır. Bu problemlerin giderilmesi amacı ile Gorte ve arkadaşları [92] ; infiltrasyon denilen yeni bir teknik geliştirmişlerdir. Bu tekniğe göre çözeltiye alınan aktif metal tuzları gözenekli anot yapısına sızdırılarak emdirme işlemi gerçekleştirilir.



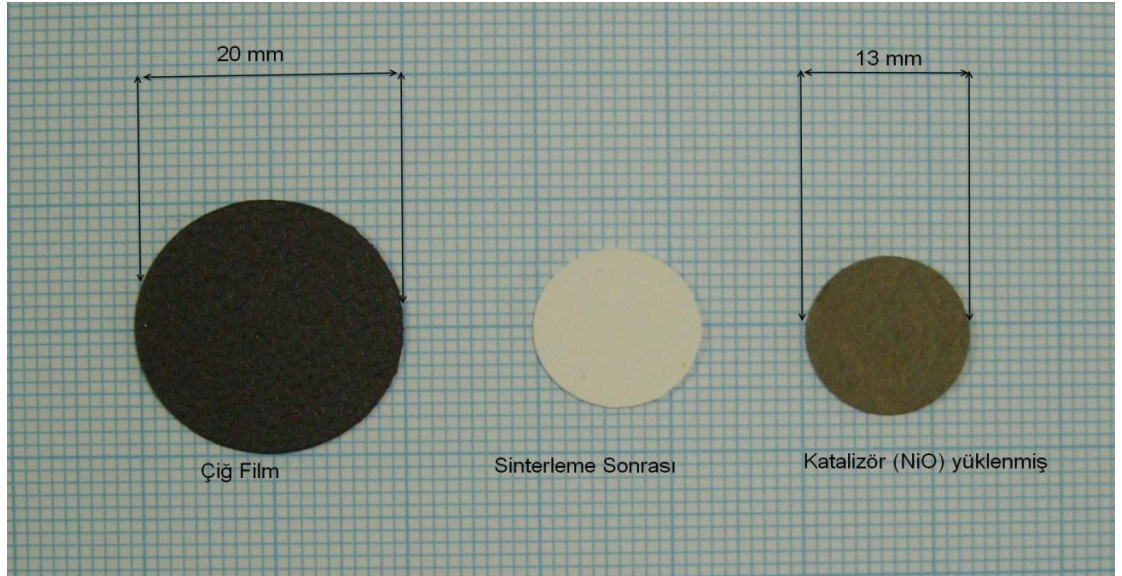
Şekil 3.9 Gözenekli anot yapılarına emdirilen katalizör çözeltileri

Gözenekli anot yapısına katalizör çözeltileri emdirildikten sonra çözücü buharlaştırılır ve ardından kalsinasyon işlemi uygulanarak ilgili katalizörün oksit formu oluşturulur.



Şekil 3.10 İnfiltasyon tekniği ile hücre hazırlama prosedürü şematik gösterimi

Hücre operasyonu sırasında hidrojen ile indirgeme yapılarak katalizörün metalik forma dönmesi sağlanır. Bu amaçla sulu çözeltileri hazırlanmış seryum nitrat, nikel nitrat, bakır nitrat ve heksakloro platinik asit çözeltileri, sinterleme sonrası hazırlanmış olan disklere emdirmek suretiyle yüklenmiştir.



Şekil 3.11 Hazırlanan hücrelerin gelişim aşamaları

Katalizör çözeltisi emdirilmiş diskler 120°C de kurutulduktan sonra 700°C 'de nitrat tuzlarının dekompoze olması için kalsine edilmiştir. Bu işlemler istenen katalizör yüklemeleri gerçekleştirilene kadar tekrarlanmalıdır. Katalizör yüklemeleri emdirme sonrası meydana gelen kütle artışından takip edilerek hesaplanmıştır. Tablo 3.2' de hazırlanan yapılara ait hücre bileşimleri verilmiştir.

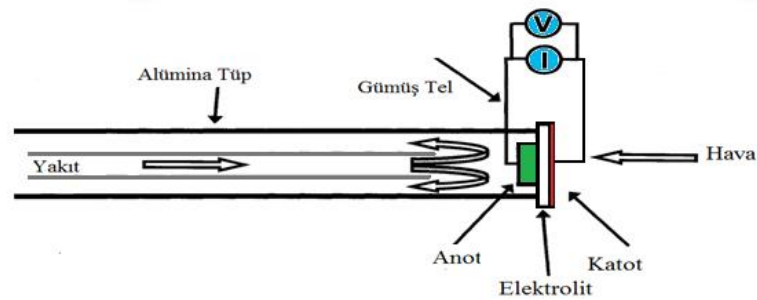
Tablo 3.2 Hazırlanan hücrelerin % bileşimleri (kütlece)

	NiO	CuO	CeO ₂	Pt	YSZ
Ni/YSZ	36	-	-	-	64
Cu/YSZ	-	29	-	-	71
Ni/ CeO ₂ /YSZ	16	-	13	-	71
Cu/ CeO ₂ /YSZ	-	15	16	-	69
Ni-Cu/ CeO ₂ /YSZ	6	12	14	-	68
Pt-Cu/ CeO ₂ /YSZ	-	15	17	1	67

Hücelere katalizör yüklemesi yapılırken CeO₂ , Pt , NiO ve CuO sırası ile emdirme işlemleri gerçekleştirilmiştir.

3.2.4 Hücre Bileşkesinin Hazırlanması

Anot yapısına katalizör yüklemesi yapıldıktan sonra yarı hücre elde edilmiş olur. Tek hücre için yapıya katot ve akım toplayıcı bağlantı elemanları eklenmelidir. Katot olarak oksijen indirgeme reaksiyonu için aktif bir materyal olan gümüş pasta, bağlantı elemanı olarak da gümüş tel kullanılmıştır. Gümüş teller anot ve katot yüzeyine gümüş pasta ile tutturulmuştur. Ardından gümüş pastanın kuruması için ısı işlem uygulanmıştır.



Şekil 3.12 Hazırlanan hücre bileşkesinin şematik gösterimi

Şekil 3.11’de görülen sistemde bu yapı, sistemde destek görevi görmesi amacı ile 1 cm iç çapındaki alümina borunun ucuna Aremco-516 seramik yapıştırıcısı ile hazırlan tek hücre tutturulmuştur..



Şekil 3.13 Hazırlanan hürelere ait gerçek görünüm

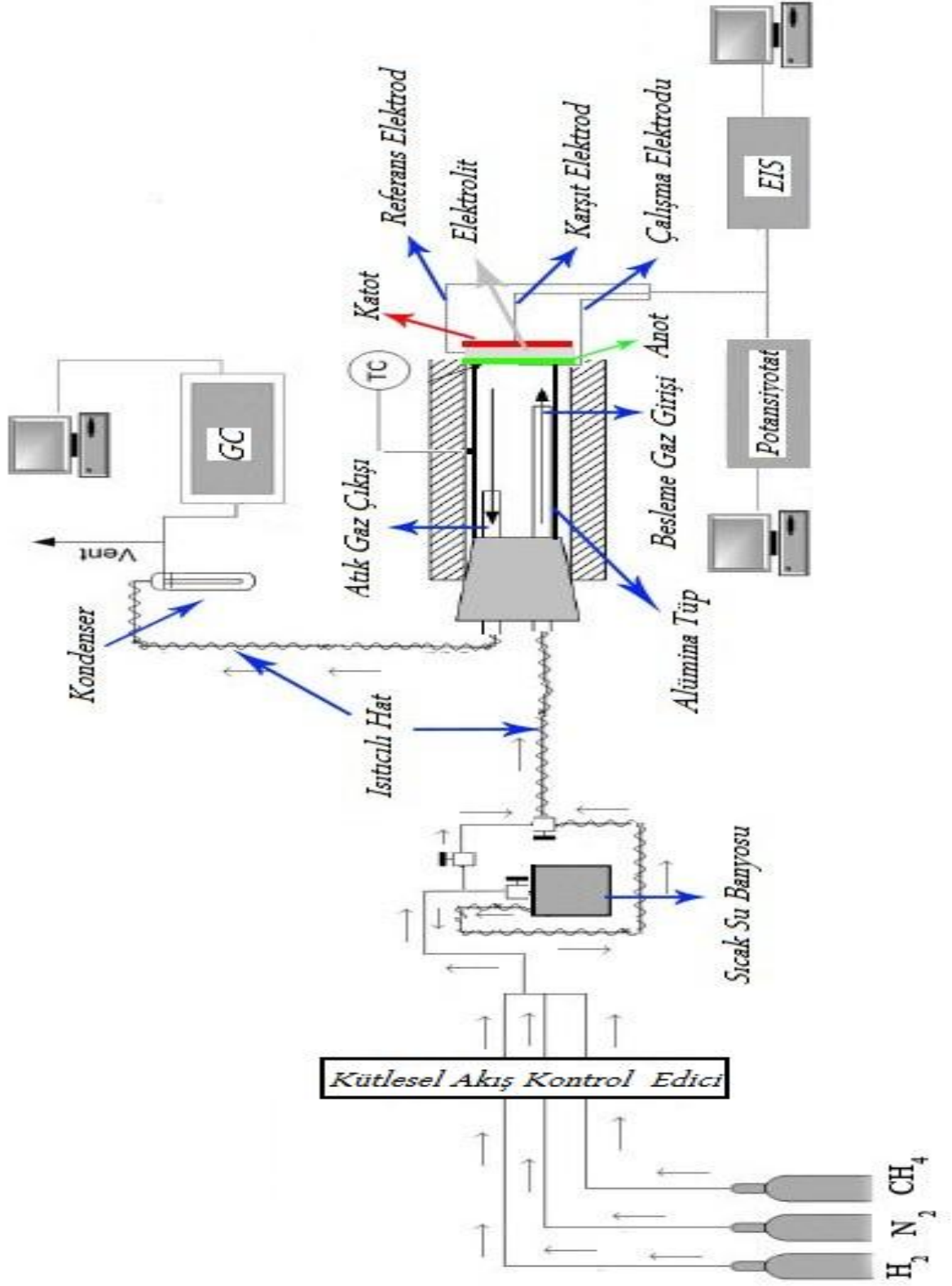
Alümina boruya seramik yapıştırıcısı ile tutturulmuş hücre aktivite testleri esnasında herhangi bir çatlama ve kırılma olmaması amacı ile ısıtılma tabii tutulmuştur.



Şekil 3.14 Hazırlanan tek hücre ve kontrollü sıcaklık fırınına ait görünüm

3.2.5 Reaksiyon Test Düzenegi

Yukarıda hazırlama prensibi açıklanan tek hücrelerin performansları kurulan reaksiyon test sisteminde incelenmiştir. Sistemde indirgeme gazı olarak hidrojen, inert gaz olarak azot ve yakıt olarak metan kullanılmıştır. Bir ucuna hücre tutturulmuş olan alümina tüpe, şekilde görüldüğü gibi diğer ucundan gaz giriş ve çıkışı için çelik borular geçirilmiştir. Beslenen yakıt isteğe bağlı olarak bir sıcak su banyosundan geçirilerek yakıtın nemlendirilmesi sağlanabilmektedir. Bununla beraber çalışmamızda yakıt olarak kuru metan için ölçümler alınmıştır. Yakıt hücreye kütle akış kontrol ediciler ile beslenirken, oksitleyici olarak statik hava kullanılmıştır.



Şekil 3.15 Yakıt hücresi test düzeneği şematik gösterimi



Şekil 3.16 Katı oksit yakıt hücresi ünitesi test düzeneği

Katot tarafında indirgenen oksijen elektrolit boyunca taşınarak anot tarafında yakıt ile reaksiyona girerek elektron, su ve karbon monoksit ve karbon dioksit oluşturur. Gaz ürünler çıkış borusu ile taşınırken, elektronlar sistemdeki akım toplayıcı gümüş tel ile taşınır.

Hazırlanan hücreler $2^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ile 700°C 'ye ısıtılmış ve kalsinasyon sonrası oksit formda bulunan CuO ve NiO yapıları saf H_2 ile indirgendikten sonra $600\text{-}800^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında, yakıt olarak metan kullanılması durumunda performans testlerine tabi tutulmuştur.

3.3 HÜCRE KARAKTERİZASYONU VE KULLANILAN CİHAZLAR

3.3.1 SEM

Hazırlanan hücrelerin mikroyapıları SEM analizi ile karakterize edilmiştir. SEM analizleri JEOL-JSM 6335F cihazı ile yapılmıştır. Hazırlanan hücrelerin kesit ve yüzey görüntüleri belirlenmiştir. Ayrıca yapılan EDX analizi ile hazırlanan Ni/YSZ hücresine ait bileşim tayin edilmiştir.

3.3.3 ELEKTROKİMYASAL EMPEDANS SPEKTROSKOPİSİ

Yakıt hücrelerinde anodik polarizasyon, katodik polarizasyon ve ohmik polarizasyon olarak nitelendirilen 3 farklı direnç söz konusudur. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi bu üç direnci birbirinden ayırmak için en sık kullanılan tekniktir. Klasik direnç ile karşılaştırılacak olursa, empedans da direnç gibi sistemin elektron akışına karşı gösterdiği direnç olup, klasik rezistörden farkı zaman veya frekans kavramını da içermesidir [2]. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi tekniğinde cihaz hücreye küçük, sinüsoidal bir voltaj uyarısı gerçekleştirilerek ve hücrenin bu uyarıya verdiği verdiği cevabı ölçmektedir. Neticede;

$$E_t = E_o \cdot \exp(j\omega t) \quad 3.1$$

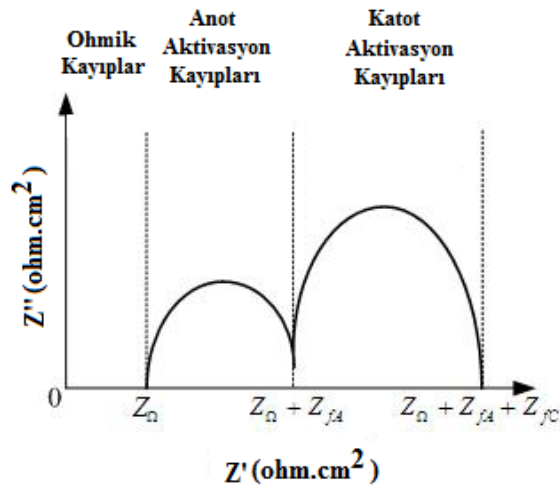
uygulanan voltaj, ve sistemde oluşan akım

$$I_t = I_o \cdot \exp(j\omega t - \phi) \quad 3.2$$

olarak ifade edilir.

$$Z = E/I = Z_o \cdot \exp(j\phi) = Z_o(\cos \phi + j \cdot \sin \phi) \quad 3.3$$

olarak ifade edilir. Görüldüğü üzere empedans değeri reel ($Z_o \cdot \cos \phi$) ve imajiner ($Z_o \cdot j \sin \phi$) kısımlar içerir. X-ekseninde Z-reel, y-ekseninde ise Z-imajiner değerleri kullanılarak çizilen grafik Nyquist eğrisi olarak tanımlanır [94].



Şekil 3.17 Katı oksit yakıt hücresi ideal empedans spektrumu

Şekil 3.16’da katı oksit yakıt hücresi için kuramsal bir Nyquist eğrisi görülmektedir. Bu grafikte eğrinin x-eksenini ilk kestiği noktaya karşılık gelen Z_{reel} değeri hücrede meydana gelen ohmik dirençleri karşılamaktadır. Ohmik direnç tanımı, elektrolit kaynaklı olarak sistemde iyonik iletkenliğe karşı olan direnç ve sistemde bulunan tüm elektriksel dirençler toplamını ifade etmektedir. Grafikte ardı sıra yarım daireler zaman sabiti karakteristiği olup farklı sistemler için farklı anlamlar taşımaktadırlar. Katı oksit yakıt hücrelerinde yüksek frekans bölgesinde oluşan yarım dairenin anot kaynaklı, düşük frekans bölgesinde meydana gelen yarım dairenin ise katot kaynaklı olduğu düşünülmektedir [25]. Bununla beraber empedans spektrumları genellikle şekil 3.16’da verilen grafik gibi olamamaktadır. Gerçek ölçümlerde; bir çok durumda bu iki yarım daire girişim gösterebilmektedirler. Katı oksit yakıt hücrelerinde polarizasyonun çok büyük bir bölümü katot kaynaklı olduğundan anodik polarizasyon kaynaklı yarım daire, katot kaynaklı yarım dairenin yanında küçük bir omuz gibi yer almakta, bir çok durumda tek bir yarım daire görülmektedir. Bu nedenle EIS spektrumlarının analizi çok karmaşıktır ve çözümlenmesi büyük tecrübe ve bilgi birikimi ister [94]. Bu çalışmada hazırlanan hücrelere anot bölmesinde metan yakıt, katot bölmesinde statik oksijen durumu için açık devre şartlarında empedans ölçümleri yapılmıştır.



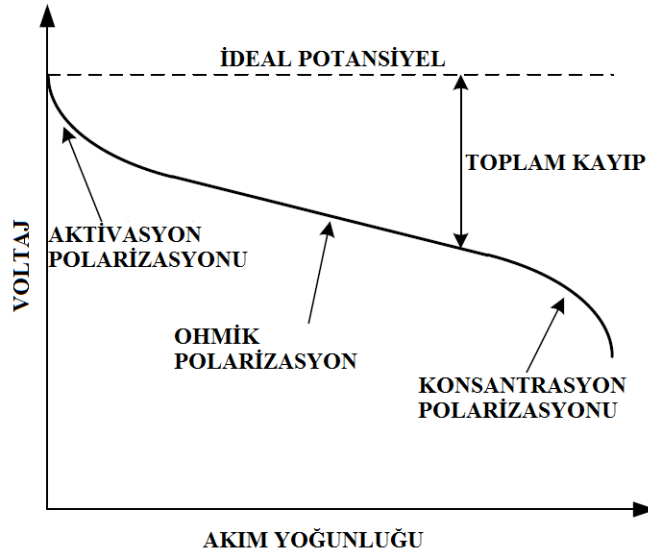
Şekil 3.18 Elektrokimyasal empedans ölçümlerinin gerçekleştirildiği EIS cihazı

Çalışmamızda SOLARTRON 1296 marka EIS cihazı kullanılarak hazırladığımız hücrelerin empedans değerleri açık devre şartlarında, 30MHz-10 mHz frekans aralığında, 10mV’luk sinyaller yollanarak gerçekleştirilmiş ve Nyquist eğrileri

çizilmiştir. Elde edilen spektrumlardan x-ksenini kestiği ilk nokta ohmik direnç (R_{Ω}), ve x-ksenini son kestiği değer ise toplam direnç olarak (R_T) olarak tayin edilmiştir.

3.3.4 AKIM-VOLTAJ (I-V) ÖLÇÜMLERİ

Yakıt hücrelerinin en kapsamlı ve son performans karakterizasyonu akım-voltaj eğrileri ile gerçekleştirilir. Açık devre durumundaki sistemden akım çekilmeye başlandığı taktirde hücre voltajında bazı kayıplar ortaya çıkmaktadır. Bu kayıplar aktivasyon kayıpları, ohmik kayıplar ve konsantrasyon kayıplarıdır [95].



Şekil 3.19 Yakıt hücresi akım-voltaj grafiği

Aktivasyon polarizasyonu gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonunu kinetiği ile alakalıdır. Ohmik polarizasyon sistemde meydana gelen iyonik ve elektronik iletkenlikleri ortaya koyarken konsantrasyon kayıpları hücre yapısında meydana gelen kütle transfer sınırlamalarından kaynaklanmaktadır.

$$E = E_{ocv} - \eta_{aktivasyon} - \eta_{ohmik} - \eta_{konsantrasyon} \quad 3.4$$

Elektrokimyasal reaksiyon gerçekleştikçe, sistemden akım çekildikçe hücre voltajı açık devre voltajı değerinden aşağıya aşağı düşmeye başlar ve son noktada 0 olur. Akım voltaj eğrileri çizildikten sonra her bir değer için

$$P = E.I \quad 3.5$$

denkleminde göre güç değerleri hesaplanır ve I-P eğrileri çizilir. Yakıt hücrelerinin net performans ölçümü çizilen I-P eğrileri ile belirlenir. I-P eğrisi parabolik bir eğridir ve

güç değerinde belli bir maksimum verir, bu değer yakıt hücresinin oluşturabileceği en yüksek güç değeridir.



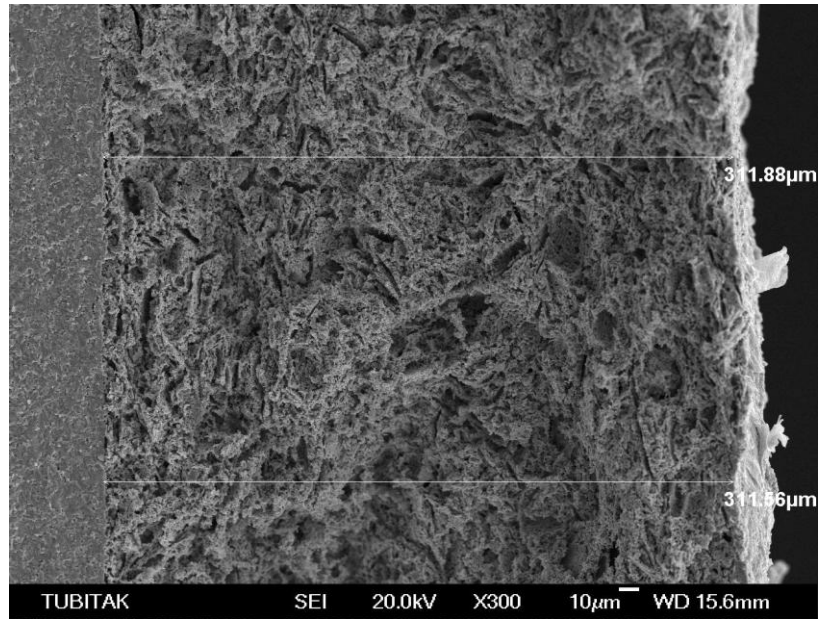
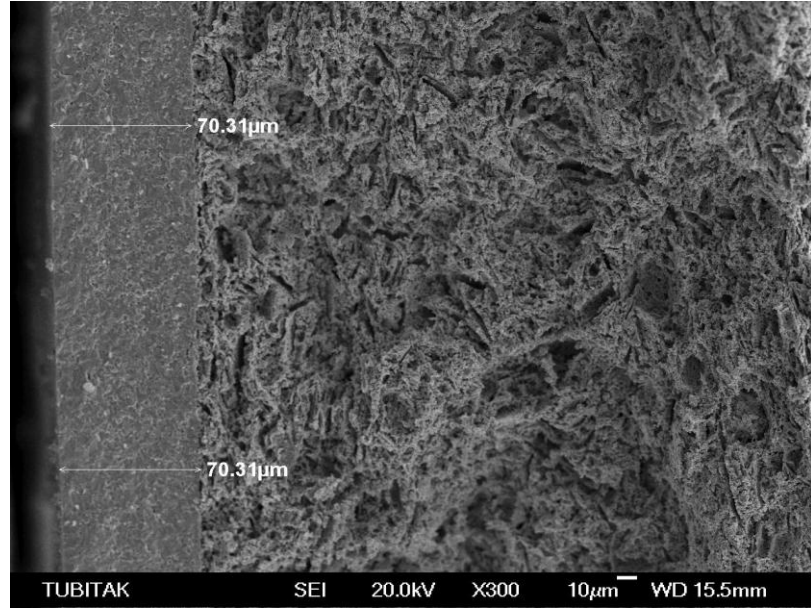
Şekil 3.20 Akım-Voltaj ölçümlerinin gerçekleştirildiği potansiyostat cihazı

Bu çalışmada akım-voltaj ölçümleri GAMRY marka potansiyostat cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan hücreler 700 °C'de 2 saat saf hidrojen ile indirgendiikten sonra metan yakıtı dönülmüş ve hücre dengeye geldikten sonra 30 dakika boyunca açık devre voltajı değerleri ölçülmüştür. Ardından açık devre voltajı değerinden başlanarak çalışma elektroduna göre 0 volt değerine kadar 5 mV/sn hızla voltaj değerleri düşürülmüş ve bu değerlere karşılık gelen akım değerleri ölçülmüştür. Akım-voltaj değerleri alındıktan sonra güç değerleri hesaplanmış ve 600, 700 ve 800°C sıcaklıklar için akım-voltaj-güç eğrileri çizilmiştir.

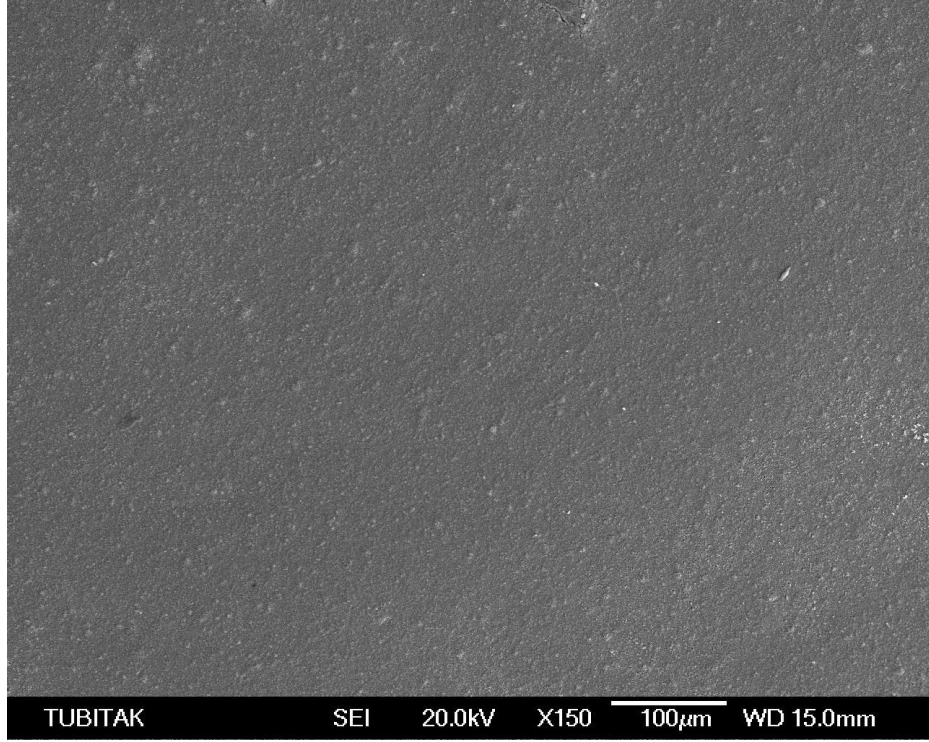
Üç sıcaklık için akım-voltaj ve empedans ölçümleri gerçekleştirildikten sonra Ni/YSZ, Ni/CeO₂/YSZ ve Cu/CeO₂/YSZ hücreleri kraking reaksiyonunun aktif olduğu 800 °C' de saf metan akışına bırakılmış 12 saat boyunca açık devre voltajı değerleri takip edilmiştir.

4. BULGULAR

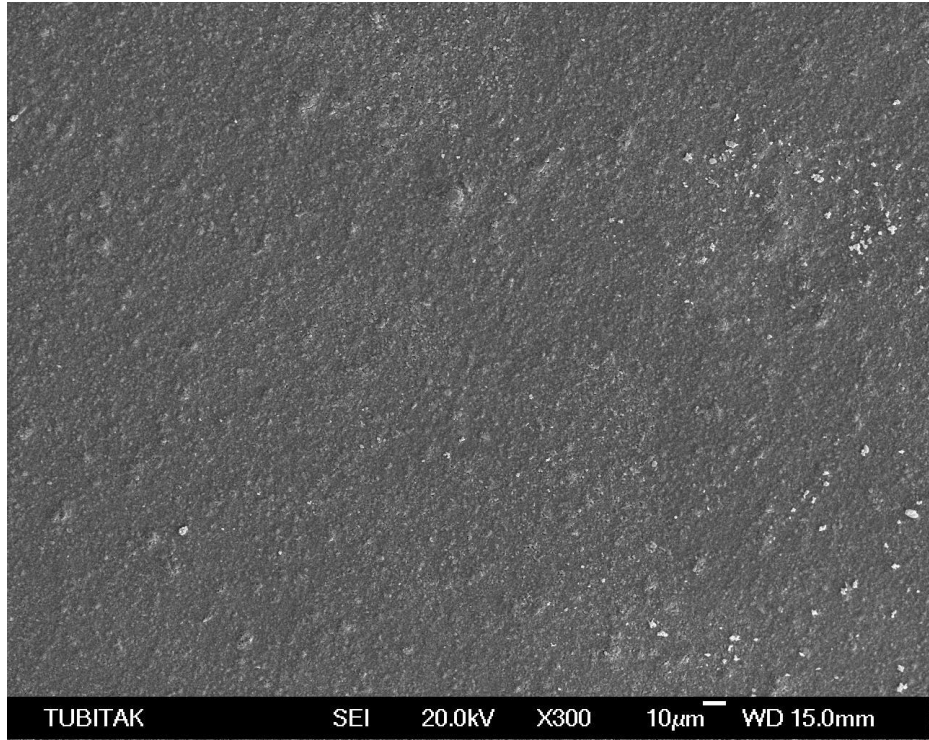
4.1 TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU (SEM) GÖRÜNTÜLERİ



Şekil 4.1 Yoğun elektrolit-gözenekli anot iskeleti yapısında hücreye ait kesit SEM görüntüleri

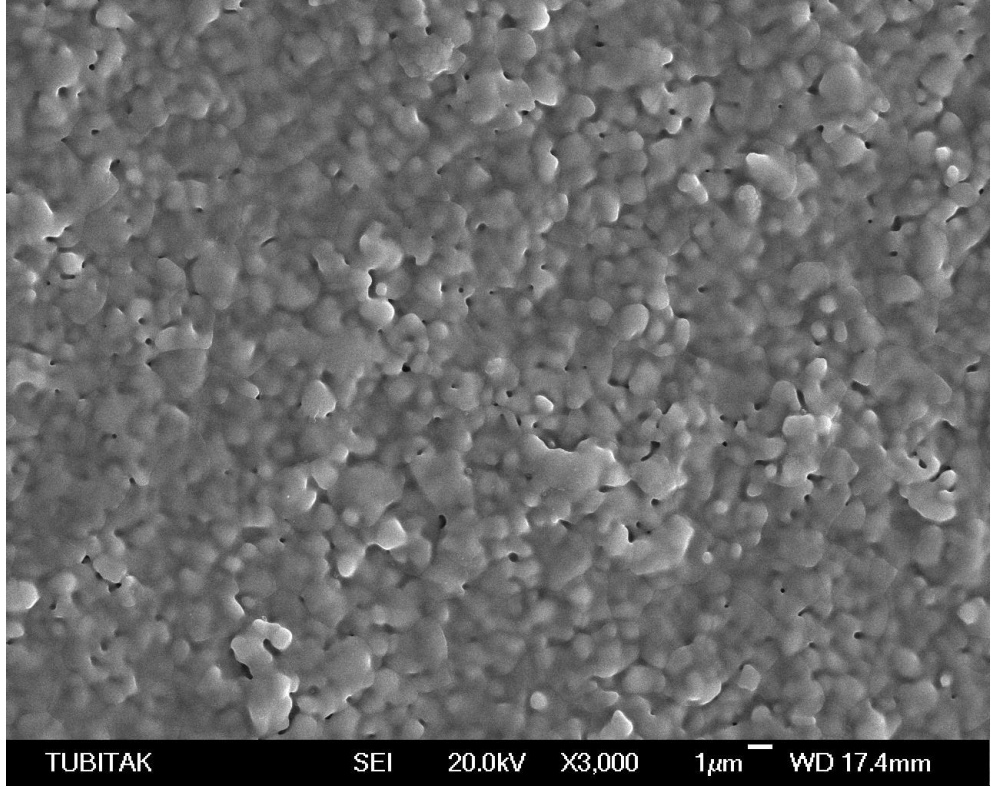


(a)

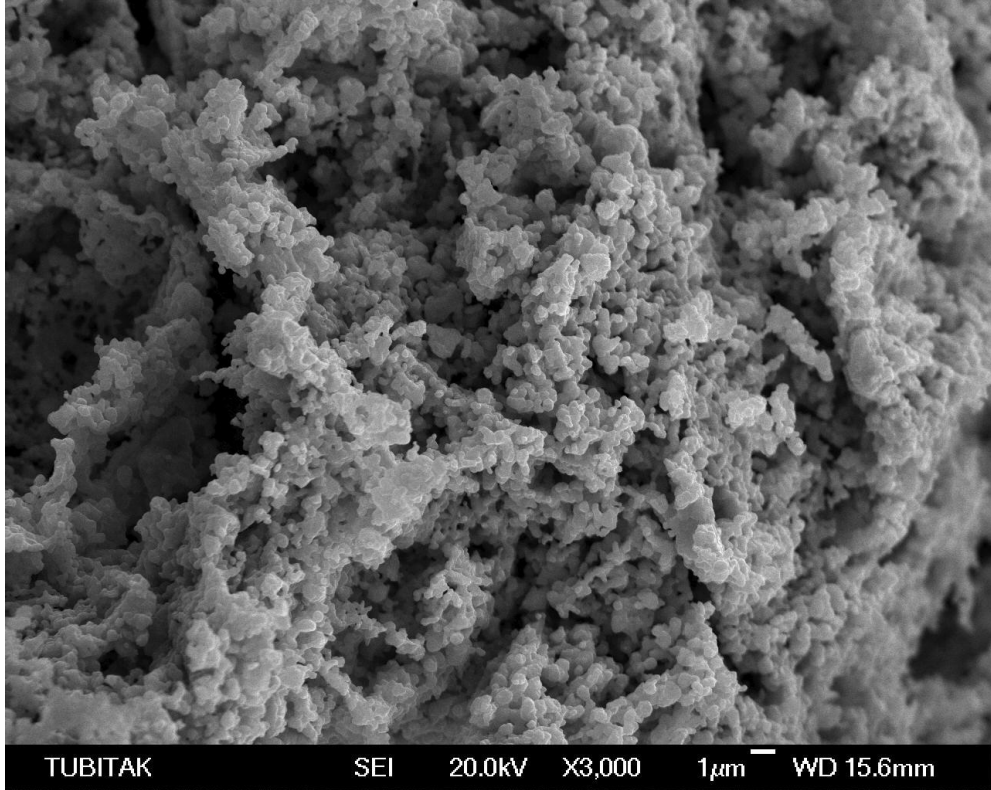


(b)

Şekil 4.2 Yoğun elektrolit yapısına ait (a) 100 (b) 10 μm göstergeli yüzey SEM görüntüleri

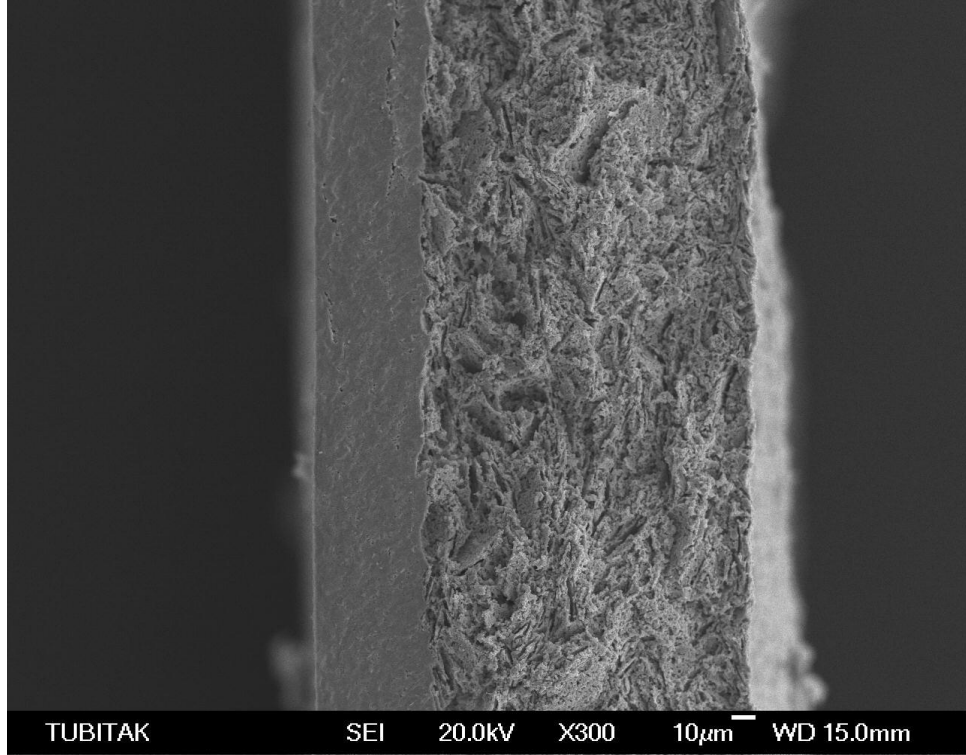


(a)

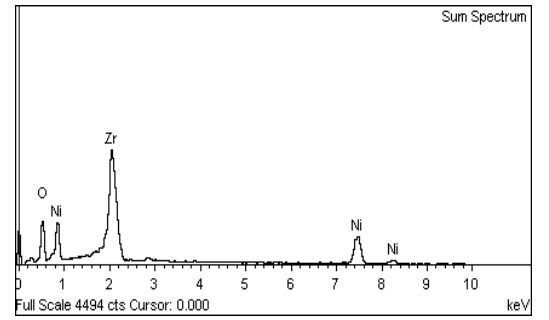
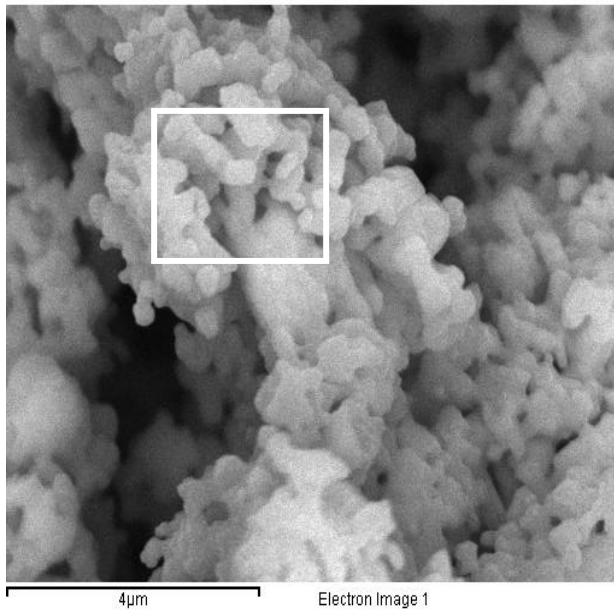


(b)

Şekil 4.3 Yoğun elektrolit (a) - gözenekli anot iskeleti (b) yapısında hücreye ait yüzey SEM görüntüleri



Şekil 4.4 Por yapıcı olarak yalnızca grafit içeren hücreye ait SEM görüntüsü

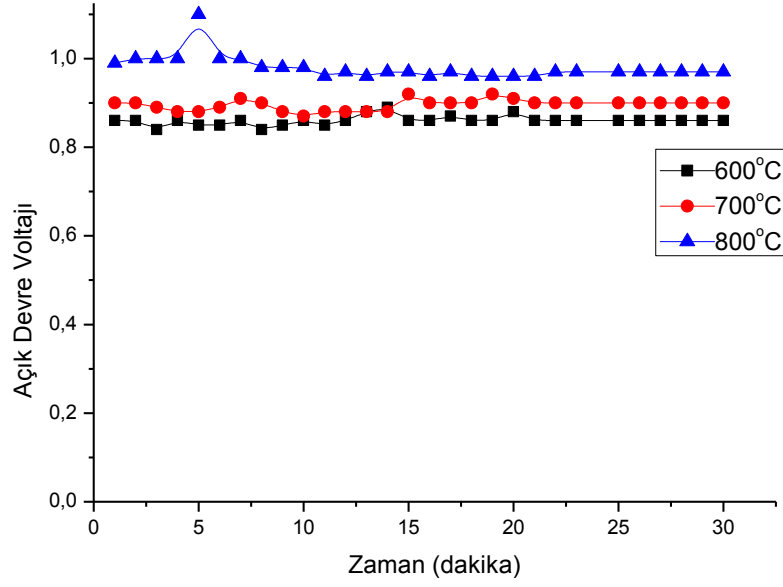


Element	Kütlece%	Atomca%
O K	30.93	67.49
Ni K	26.67	17.04
Zr L	40.42	15.47

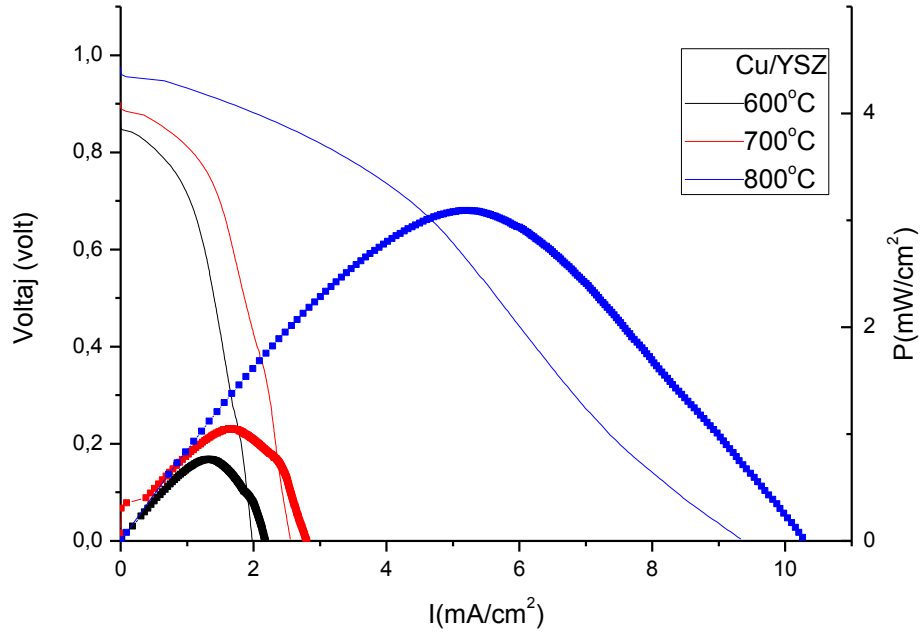
Şekil 4.5 %36 Ni yüklenmiş hücreye ait SEM resmi ve EDX analiz sonuçları

4.2 ELEKTROKİMYASAL ÖLÇÜMLER

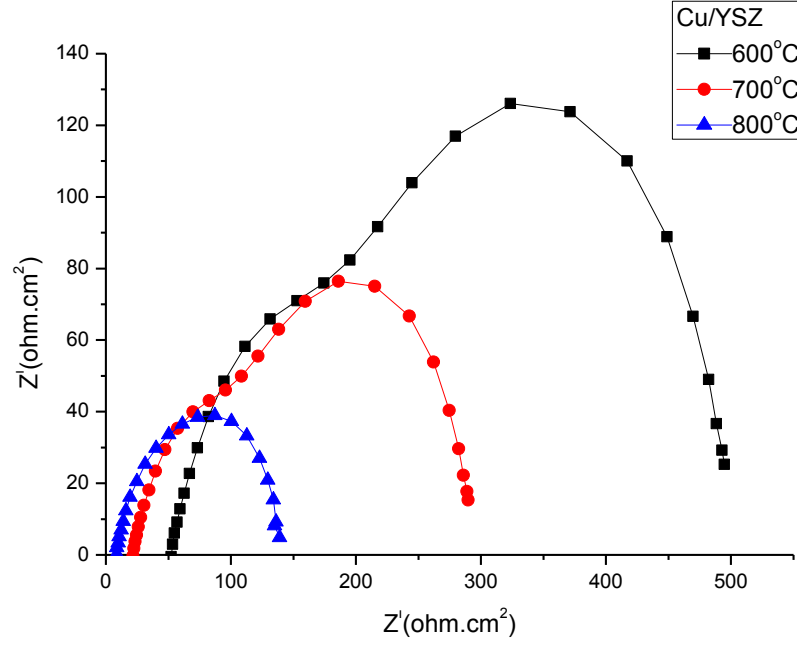
4.2.1 Cu / YSZ Hücresine Ait Ölçümler



Şekil 4. 6 Cu/YSZ hücresine ait açık devre voltajı-zaman grafiği



Şekil 4.7 Cu /YSZ hücresine ait akım-voltaj-güç eğrileri

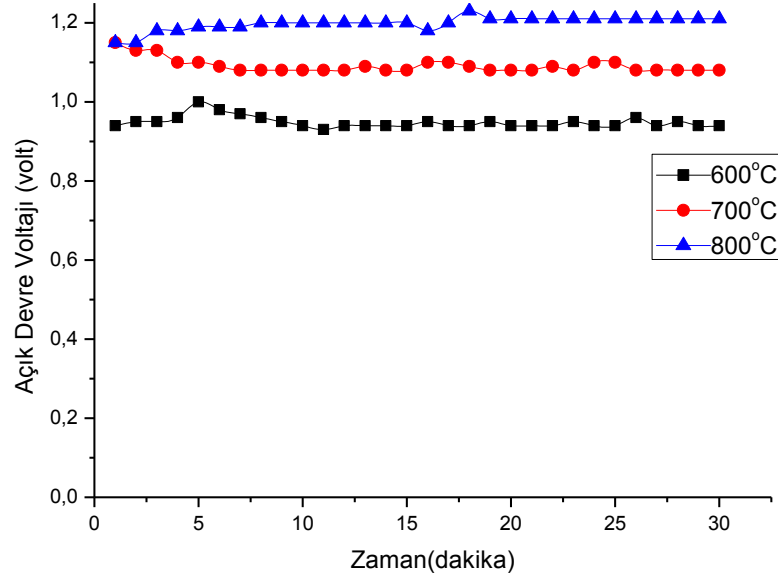


Şekil 4.8 Cu/ YSZ hücresine ait empedans spektrumları

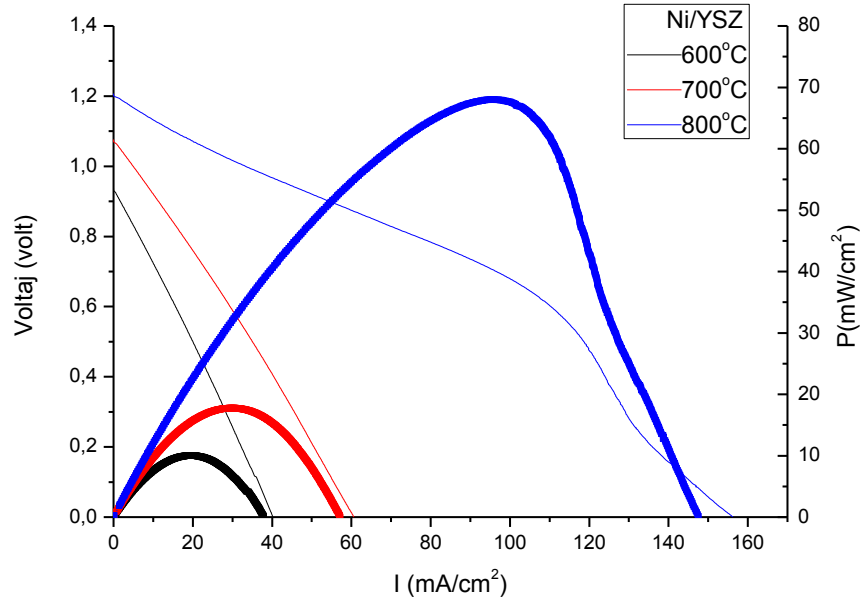
Şekil 4.1 Cu / YSZ hücresine ait elektrokimyasal ölçümlerin özeti

Sıcaklık (°C)	Açık Devre Voltajı (volt)	Maksimum Güç Yoğunluğu (mW/cm ²)	R _Ω (ohm.cm ²)	R _T (ohm.cm ²)
600	0,86	0,76 (0,64V)	53,45	494,79
700	0,90	1,05 (0,70V)	21,92	289,87
800	0,97	3,1 (0,65V)	8,13	139,15

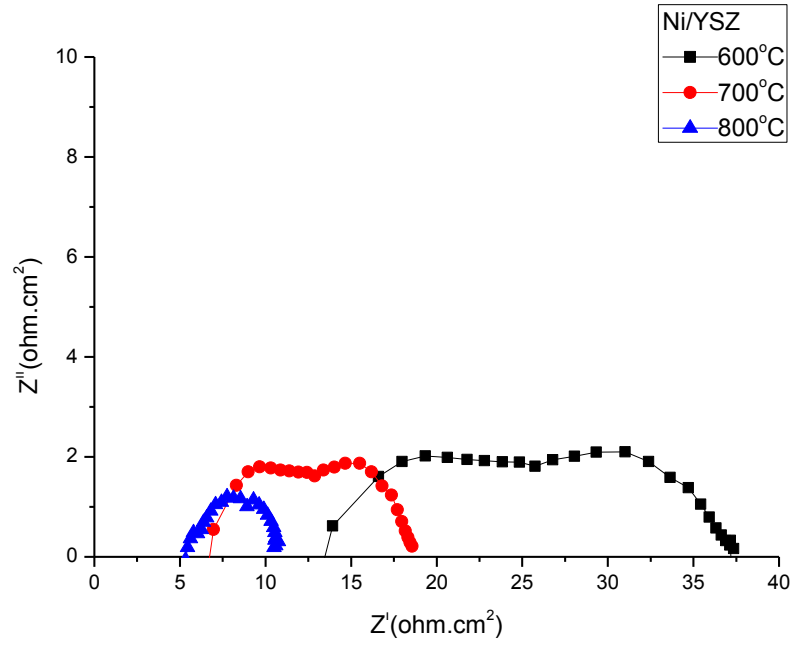
4.2.2 Ni / YSZ Hücresine Ait Ölçümler



Şekil 4.9 Ni / YSZ hücresine ait açık devre voltajı-zaman grafiği



Şekil 4.10 Ni/ YSZ hücresine ait akım-voltaj-güç eğrileri

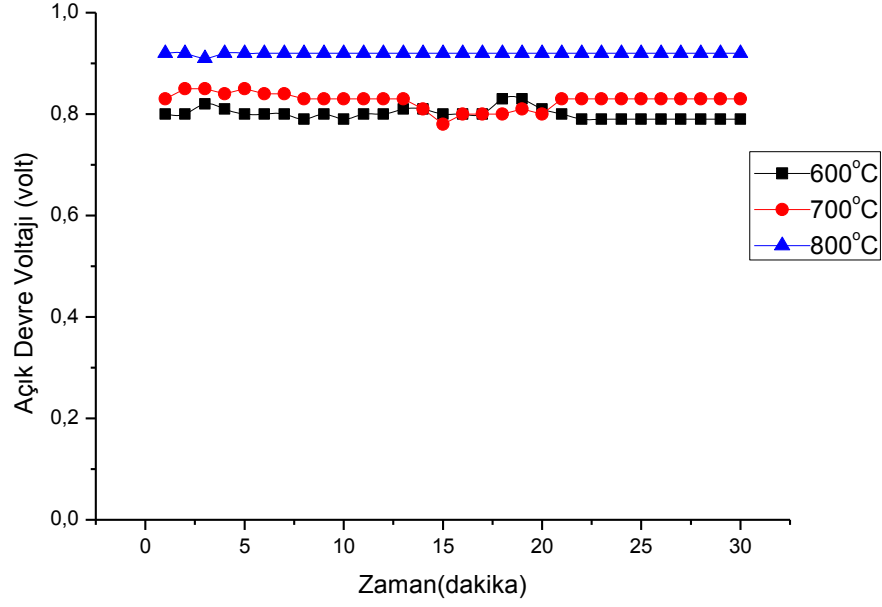


Şekil 4.11 Ni / YSZ hücresine ait empedans spektrumları

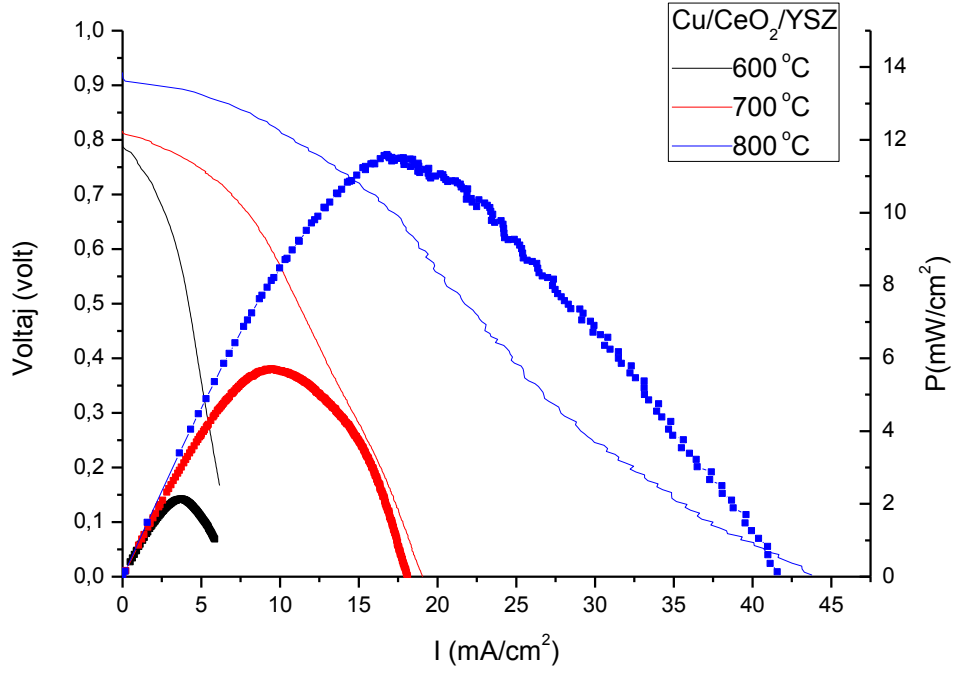
Tablo 4.2 Ni / YSZ hücresine ait elektrokimyasal ölçümlerin özeti

Sıcaklık (°C)	Açık Devre Voltajı (volt)	Maksimum Güç Yoğunluğu (mW/cm ²)	R _Ω (ohm.cm ²)	R _T (ohm.cm ²)
600	0,94	10,00 (0,49V)	13,42	37,17
700	1,08	17,75 (0,56V)	6,71	18,58
800	1,20	68,00 (0,67V)	5,4	10,50

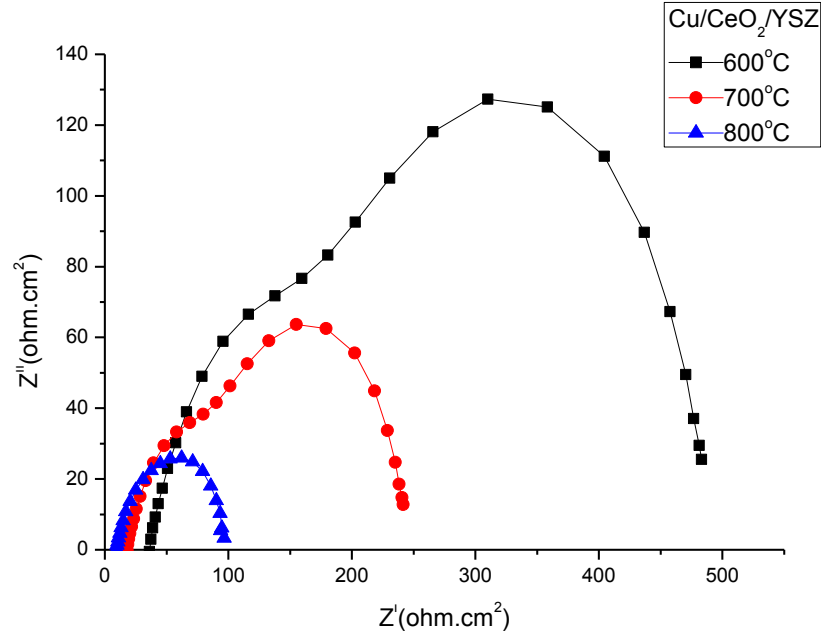
4.2.3 Cu/CeO₂/ YSZ Hücresine Ait Ölçümler



Şekil 4.12 Cu/CeO₂/ YSZ hücresine ait açık devre voltajı-zaman grafiği



Şekil 4.13 Cu/CeO₂/ YSZ hücresine ait akım-voltaj-güç eğrileri

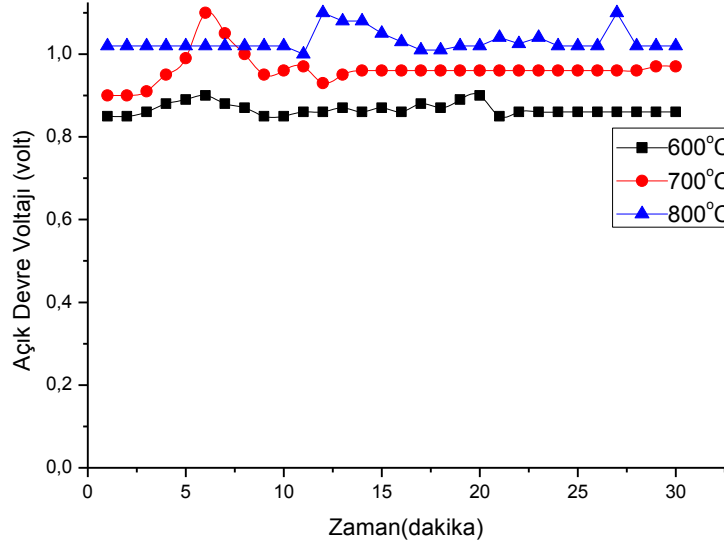


Şekil 4.14 Cu/CeO₂/ YSZ hücresine ait empedans spektrumları

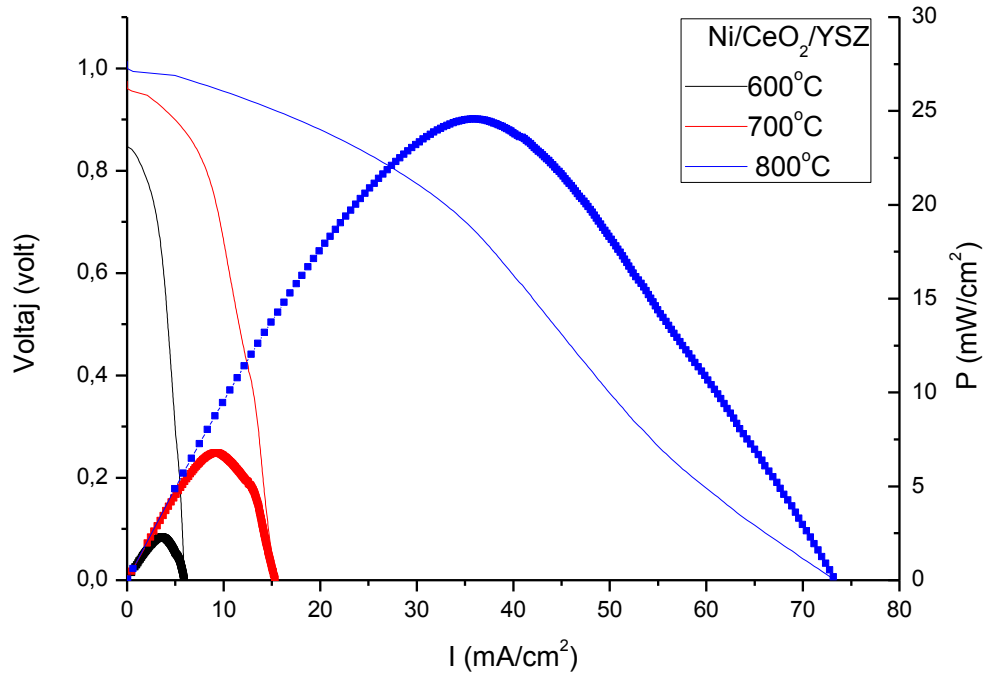
Tablo 4. 3 Cu/CeO₂/ YSZ hücresine ait elektrokimyasal ölçümlerin özeti

Sıcaklık (°C)	Açık Devre Voltajı (volt)	Maksimum Güç Yoğunluğu (mW/cm ²)	R _Ω (ohm.cm ²)	R _T (ohm.cm ²)
600	0,80	2,13 (0,55V)	36,4	483,12
700	0,82	5,70 (0,57V)	18,2	241,56
800	0,92	11,51 (0,64V)	9,5	96,68

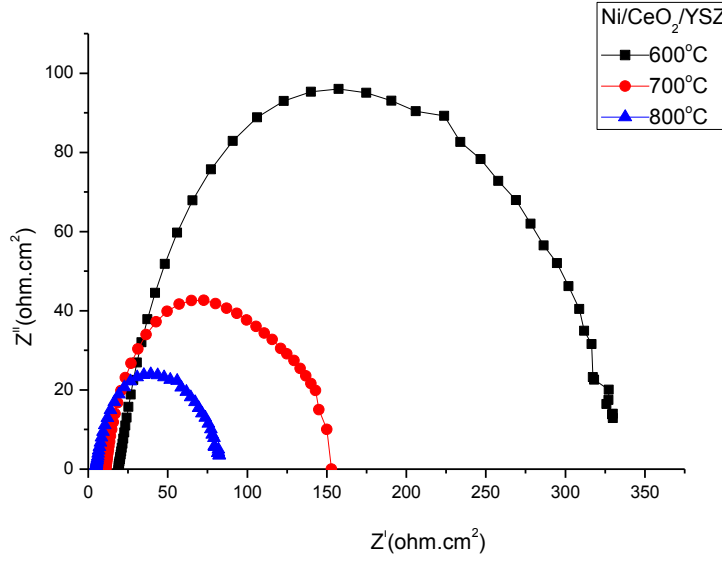
4.2.4 Ni//CeO₂/ YSZ Hücresine Ait Ölçümler



Şekil 4.15 Ni/CeO₂/ YSZ hücresine ait açık devre voltajı-zaman grafiği



Şekil 4.16 Ni/CeO₂/ YSZ hücresine ait akım-voltaj-güç eğrileri

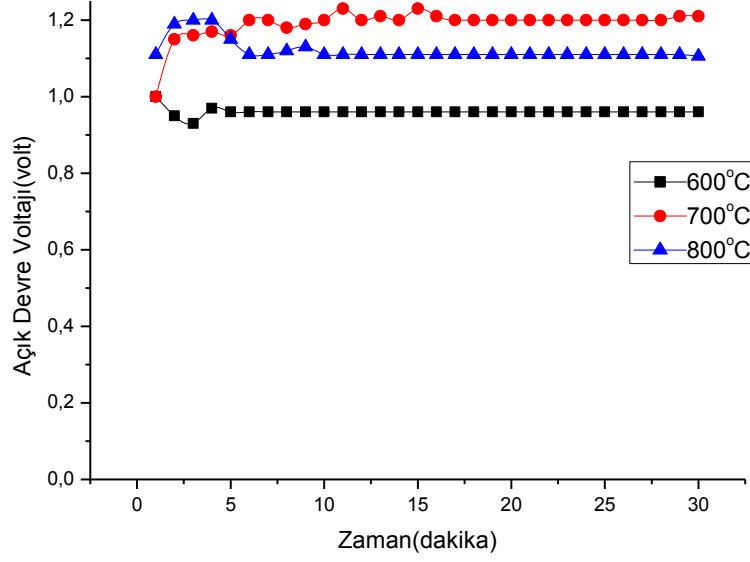


Şekil 4.17 Ni/CeO₂/ YSZ hücresine ait empedans spektrumları

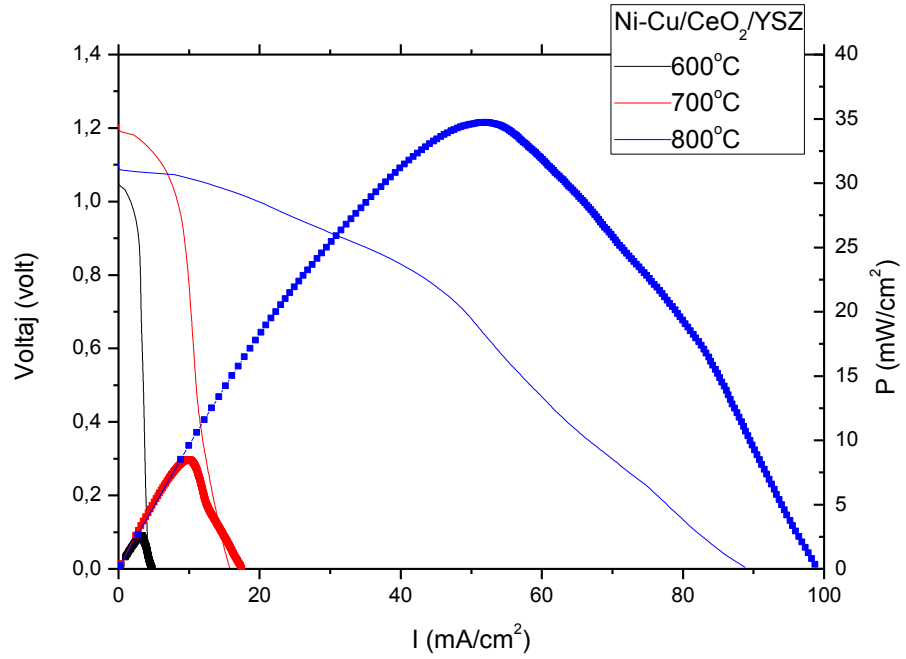
Tablo 4.4 Ni/CeO₂/ YSZ hücresine ait elektrokimyasal ölçümlerin özeti

Sıcaklık (°C)	Açık Devre Voltajı (volt)	Maksimum Güç Yoğunluğu (mW/cm ²)	R _Ω (ohm.cm ²)	R _T (ohm.cm ²)
600	0,86	2,29 (0,63V)	19,06	329,80
700	0,97	6,78 (0,73V)	12,10	153,12
800	1,11	24,56 (0,68V)	4,76	82,37

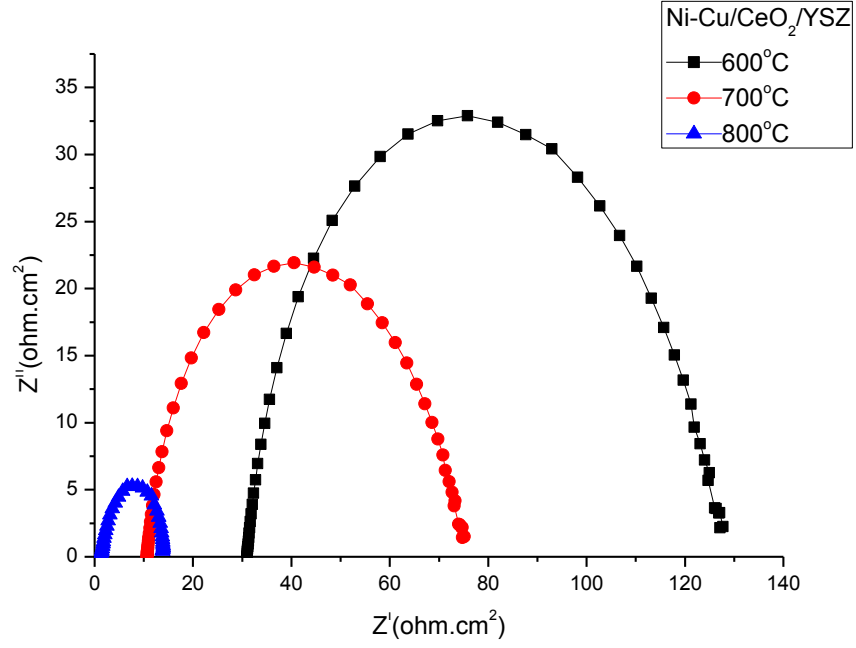
4.2.5 Ni-Cu/CeO₂/ YSZ Hücresine Ait Ölçümler



Şekil 4.18 Ni-Cu/CeO₂/ YSZ hücresine ait açık devre voltajı-zaman grafiği



Şekil 4.29 Ni-Cu/CeO₂/ YSZ hücresine ait akım-voltaj-güç eğrileri

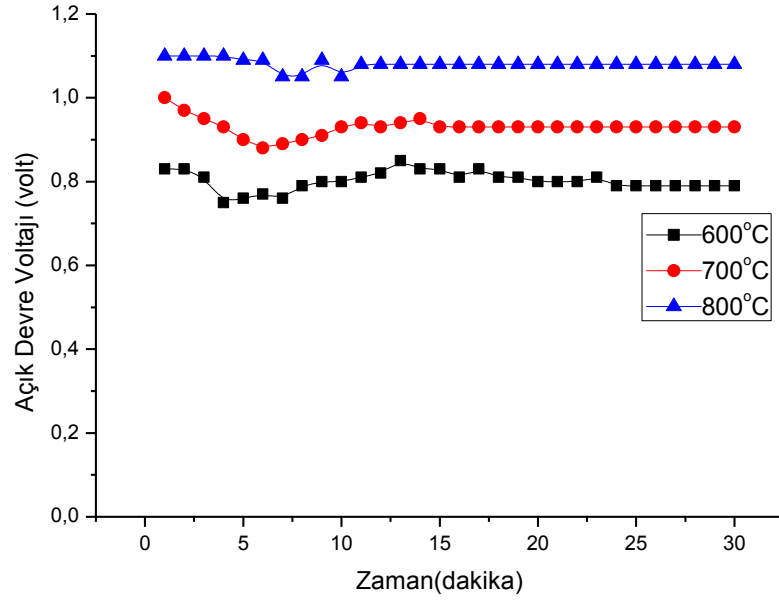


Şekil 4.20 Ni-Cu/CeO₂/ YSZ hücresine ait empedans spektrumları

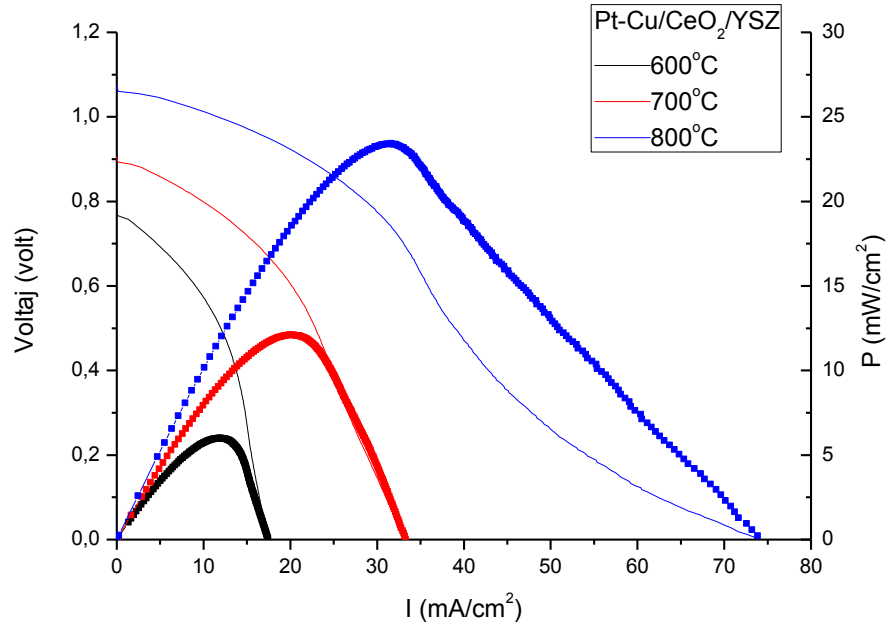
Tablo 4.5 Ni-Cu/CeO₂/ YSZ hücresine ait elektrokimyasal ölçümlerin özeti

Sıcaklık (°C)	Açık Devre Voltajı (volt)	Maksimum Güç Yoğunluğu (mW/cm ²)	R _Ω (ohm.cm ²)	R _T (ohm.cm ²)
600	1,06	2,59 (0,88V)	30,98	127,15
700	1,21	8,5 (0,95V)	10,65	74,77
800	1,11	34,71 (0,75V)	1,30	13,91

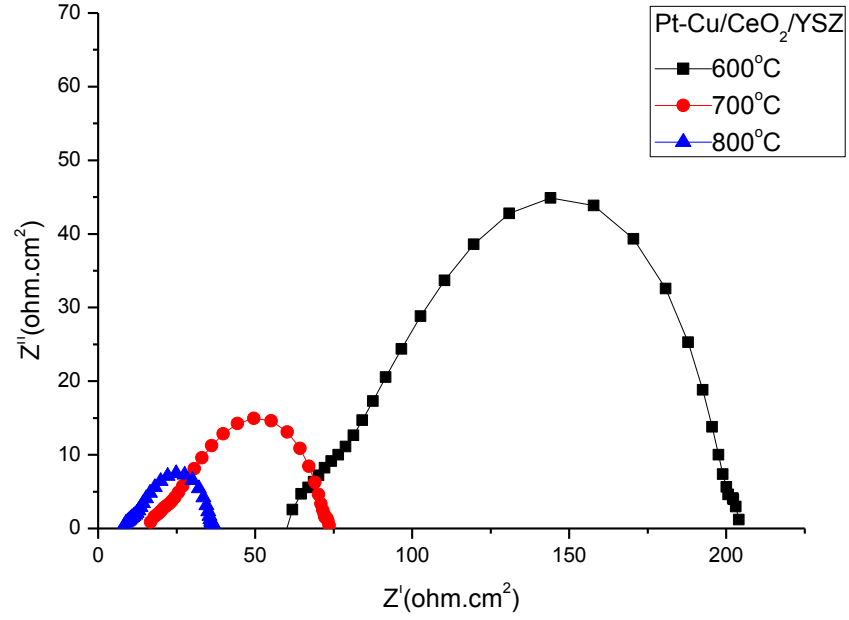
4.2.6 Pt- Cu/CeO₂/ YSZ Hücresine Ait Ölçümler



Şekil 4.21 Pt-Cu/CeO₂/YSZ hücresine ait açık devre voltajı-zaman grafiği



Şekil 4.22 Pt-Cu/CeO₂/YSZ hücresine ait akım-voltaj-güç eğrileri

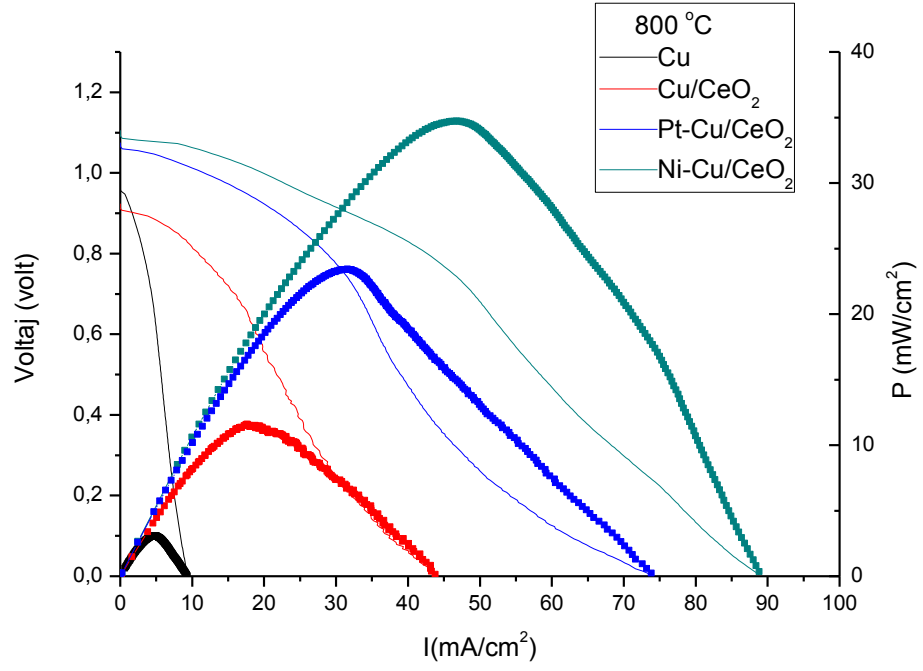


Şekil 4.23 Pt-Cu/CeO₂/YSZ hücresine ait empedans spektrumları

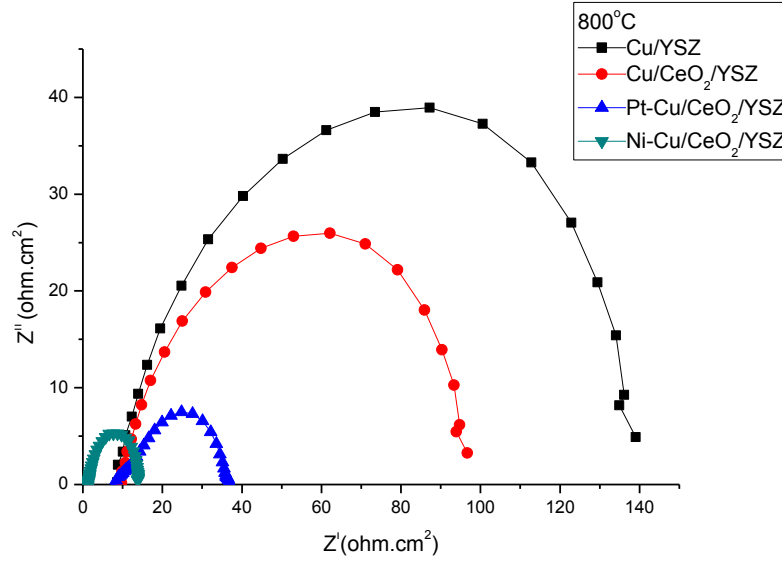
Şekil 4.6 Pt-Cu/CeO₂/YSZ hücresine ait elektrokimyasal ölçümlerin özeti

Sıcaklık (°C)	Açık Devre Voltajı (volt)	Maksimum Güç Yoğunluğu (mW/cm ²)	R _Ω (Ω.cm ²)	R _T (Ω.cm ²)
600	0,78	5,99 (0,52V)	61,21	204,03
700	0,91	12,10 (0,60V)	15,34	73,61
800	1,08	23,44 (0,74V)	8,10	36,80

4.2.7 Cu İçeren Hücrelerin Karşılaştırılması

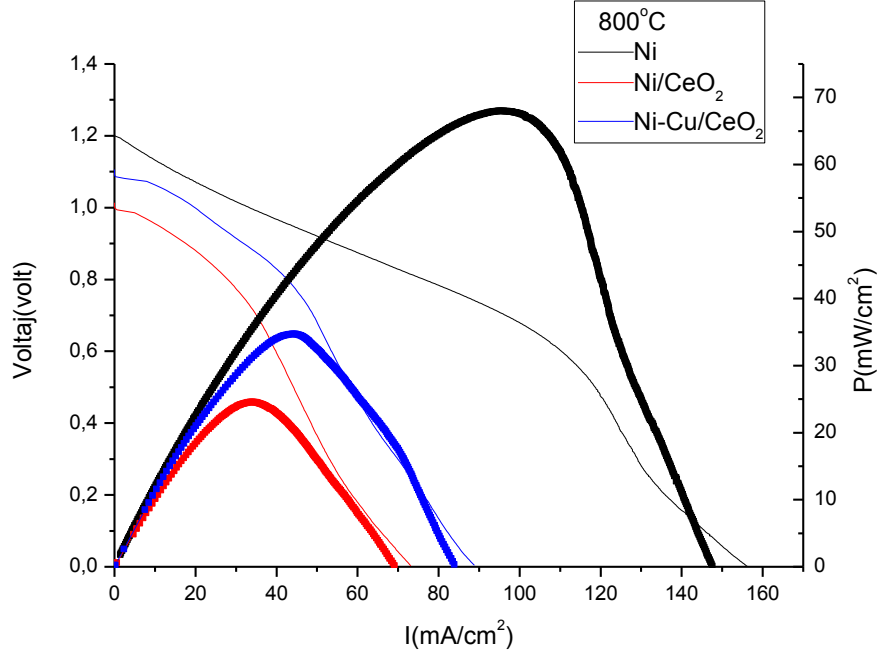


Şekil 4.24 800 °C sıcaklık için Cu içeren hücelere ait akım-voltaj-güç eğrilerinin karşılaştırılması

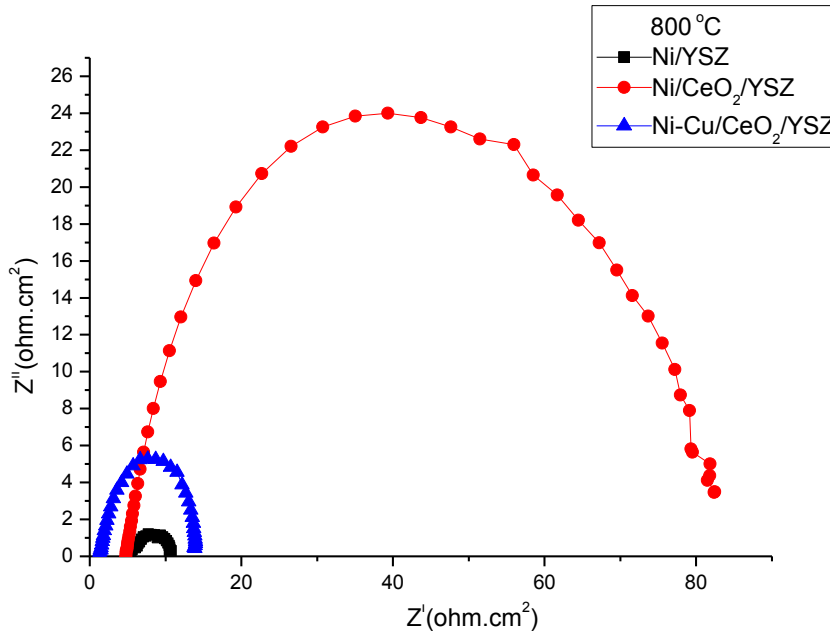


Şekil 4.25 800 °C sıcaklık için Cu içeren hücelerin empedans spektrumlarının karşılaştırılması

4.2.8 Ni İçeren Hücrelerin Karşılaştırılması



Şekil 4.26 800 °C sıcaklık için Ni içeren hücrelerin ait akım-voltaj-güç eğrilerinin karşılaştırılması



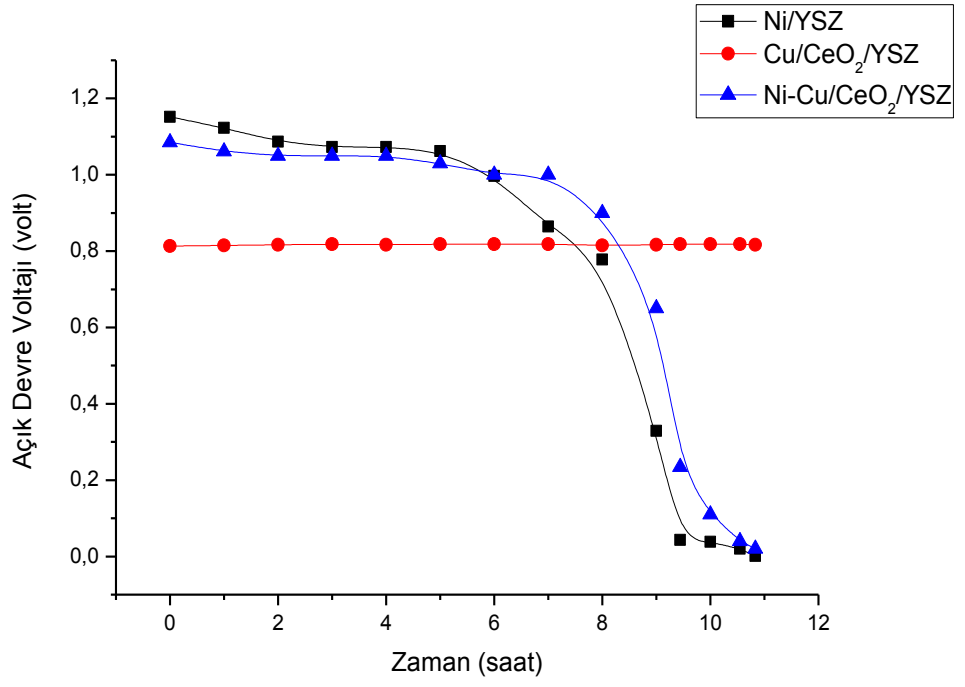
Şekil 4.27 800 °C sıcaklık için Ni içeren hücrelerin empedans spektrumlarının karşılaştırılması

Tablo 4.7 Hazırlanan hücelere ait ohmik ve toplam dirençlerin karşılaştırılması

Hücre	R_{Ω} (ohm.cm ²)	R_T (ohm.cm ²)
Cu/YSZ	8,1	139,1
Ni/YSZ	5,4	10,5
Cu/CeO ₂ /YSZ	9,6	96,7
Ni/CeO ₂ /YSZ	4,8	82,4
Ni-Cu/CeO ₂ /YSZ	1,3	13,9
Pt-Cu/CeO ₂ /YSZ	8,1	36,8

Tablo 4.8 Hazırlanan hücelere ait açık devre voltajı ve maksimum güç yoğunlukları karşılaştırılması

Hücre	Açık Devre Voltajı (volt)	Maksimum Güç Yoğunluğu (mW/cm ²)
Cu/YSZ	0,97	3,1
Ni/YSZ	1,21	68,0
Cu/CeO ₂ /YSZ	0,92	11,6
Ni/CeO ₂ /YSZ	1,11	24,6
Ni-Cu/CeO ₂ /YSZ	1,14	34,7
Pt-Cu/CeO ₂ /YSZ	1,02	23,4



Şekil 4.28 800 °C sıcaklıkta kuru metan akışında Ni/YSZ, Cu/CeO₂/YSZ ve Ni-Cu/CeO₂/YSZ hücrelerinin açık devre voltajı değerlerinin zamanla değişimi

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Gelişen dünyada enerji gereksinimi sürekli olarak artmaktadır. Günümüz dünyasında enerji önemi yadsınamayacak seviyelerdedir. Klasik içten yanmalı bir motor sistemi ile yakıtlardan elektrik üretim proseslerinde mevcut kimyasal enerjinin düşük bir miktarı elektrik enerjisine çevrilebilmektedir. Yakıt hücresi sistemleri ile mevcut yakıttan faydalanabilme oranı arttırılabilmektedir. Yakıt hücreleri kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine çeviren elektrokimyasal cihazlardır. Herhangi bir hareketli parça içermeyen bu sistemler sayesinde kimyasal enerjinin %60-70 'inin elektrik enerjisine dönüşümü mümkündür. Yakıt hücresi türleri içerisinde özellikle yüksek sıcaklık operasyonu kaynaklı avantajlarından dolayı katı oksit yakıt hücreleri büyük güç üretim prosesleri açısından ön plana çıkmaktadırlar. Geleneksel olarak yakıt hücreleri hidrojen ile çalıştırılmalarına rağmen iyon iletken elektrolit malzemedan taşınan iyon O^{2-} olduğundan dolayı katı oksit yakıt hücreleri hidrojenin yanı sıra hidrokarbon yakıt ile de çalıştırılabilmektedirler. Doğrudan hidrokarbon katı oksit yakıt hücrelerinde yakıt ile karşılanan anot katalizörü kritik rol oynamaktadır.

Bu çalışmada çift tabakalı şerit döküm tekniği ile yoğun elektrolit-gözenekli anot iskeleti yapıları hazırlanmıştır. Sinterleme sonrası anot iskeletine Ni, Cu, Pt ve CeO_2 katalizörlerinin değişik kombinasyonları infiltrasyon tekniği ile yüklenmiştir.

Hazırlanan hücrelerin mikro yapıları SEM ve hücre bileşimleri EDX analizi ile karakterize edilmiştir.

Gerekli bağlantı ve sızdırmazlık elemanları da eklenerek hazırlanmış tek hücreler, kurulan test sisteminde doğrudan metan yakıt durumunda akım-voltaj-güç eğrileri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi teknikleri ile karakterize edilmişlerdir.

5.1 MİKROYAPI İNCELEMESİ

Katı oksit yakıt hücrelerinde hazırlanan hücrelerin mikro yapıları büyük önem taşımaktadırlar. Hazırlanan hücrelerde elektrolitin yoğun yapıda ve mümkün mertebe ince olması istenir [5,7-9]. Buna karşılık anot ve katot ise gözenekli yapıda olmalıdır. Hücrede elektrolit, anot ve katot bölümlerini birbirinden ayıran iyon seçici bir tabaka görevindedir. Elektrolit; anot tarafındaki yakıtın katot bölmesine, katot tarafındaki moleküler gaz oksijenin anot tarafına geçişini engellemelidir. Katot tarafındaki moleküler oksijenin anot tarafına geçmesi durumunda moleküler oksijenin metal katalizörü okside etmesi ve elektronik iletkenliğini kaybetmesine yol açabilir [96]. Ayrıca anot tarafına geçen moleküler oksijen Nernts denkleminde göre de

$$E = E^{\circ}_{\text{teorik}} - \ln(pO_{2 \text{ katot}}/pO_{2 \text{ anot}}) \quad 5.1$$

şeklinde hücre potansiyelinin düşmesine neden olabilir [95].

Hazırlanan hücrelerde kullanılan elektrolitin aynı zamanda mümkün mertebe ince olması istenir. Katot bölmesinde indirgenen oksijenler iyonik iletken elektrolit boyunca anot üç faz sınırında taşınmalıdırlar. Elektrolit malzemesinin kalın olması taşınacak oksijen iyonunun daha uzun bir mesafe boyunca difüze olması anlamına gelecek, sistemde daha fazla direnç oluşmasına neden olacaktır.

Bunun yanında elektrolitin seramik bir malzeme oluşu sebebi ile kırılgen yapıda olması, aşırı ince elektrolit yapısı hücre hazırlamasında, operasyon sırasında meydana gelen sıcaklık değişiklikleri durumunda çatlayarak hücrenin aktivitesini kaybetmesine neden olmaktadır. Yapılan çalışmalarda elektrolit kalınlığının 10-100 mikron aralığında olmasının verimli bir hücre hazırlanması açısından uygun olacağı belirtilmiştir [7].

Katı oksit yakıt hücrelerinde elektrokimyasal oksidasyon reaksiyonunun gerçekleştiği aktif siteler üç fazı sınırında yer almaktadırlar [30]. Üç faz sınırı; yakıt, reaksiyon için reaktan olan oksijen iyonunu taşıyan iyonik iletken malzeme ve reaksiyon sonunda oluşan elektronları dış devreye taşıyacak elektronik iletken malzemenin bir araya geldiği yer olarak tanımlanabilir. Akım- voltaj (I-V) grafiklerinde son bölgede meydana gelen konsantrasyon polarizasyonu kütle transfer sınırlamalarından kaynaklanmaktadır.

Bu nedenle hazırlanan hücrelerde anot yapıları reaktan gazın elektrokimyasal aktif bölgelere difüzyonuna izin verecek gözeneklilikte olmalıdır [97,98].

Bu çalışmada detayları önceden verildiği üzere çift tabakalı şerit döküm tekniği (tape-casting) kullanarak yoğun elektrolit-gözenekli anot yapıları hazırlanmıştır. İstenen şekilde kesilen seramik-polimer matrisi yapılı filmler, seramik hücre yapısı olması amacı ile sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Bununla beraber yapıda polimer malzeme bulunduğu için ve ayrıca yüksek sıcaklıklarda seramik yapı sinterleşmeye çalışacağından dolayı diskte bükülme, büzülme, çatlama ve kırılma hareketleri olmaktadır [90]. Isıtma hızını azaltarak bu bükülmeler engellenmeye çalışıldıysa da $0,2^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ 'ya varan çok düşük ısıtma hızları ile bile bu bükülmenin önüne geçilememiştir. Bükülme hareketini engellemek için disk şekilli seramik-polimer matrisi yapısı YSZ'ye karşı inert olan gözenekli alümina plakalar arasında çığ yapının büzülmesini engelleyecek kadar mesafe oluşturarak sinterleme işlemine maruz bırakılmıştır.

Neticede şekil 4,1'de verilen SEM görüldüğü üzere yoğun elektrolit- gözenekli anot yapısı elde edilmiştir. SEM analizi sırasında yapılan ölçüm ile elektrolit yapısının kalınlığının $\sim 70\mu\text{m}$, anot iskeleti yapısının ise $\sim 310\mu\text{m}$ olduğu seramik disk yapılar elde edilmiştir. Ayrıca şekil 4,2 ve 4,3'de verilen 100, 10 ve 1 μm skalalı SEM fotoğraflarından görüldüğü gibi yoğun ve çatlaksız elektrolit yapıları elde edilmiştir.

İnfiltrasyon tekniğinde anot yapısının gözenekliliği büyük önem arz etmektedir. Literatürde yapılan çalışmalarda en sık rastlanan gözenek yapıcı malzeme grafit olup PMMA, PE gibi polimer malzemelerin yanı sıra nişasta, un gibi organik yapılar da gözenek yapıcı olarak kullanılmaktadır [99]. Yapılan infiltrasyon çalışmaları incelendiğinde, grafit yanında ikinci bir gözenek yapıcı malzeme ile birlikte kullanılmaktadır [47-50]. Bunun nedeni anot yapısındaki gözenekliliği arttırmaktır. Bu açıdan kullanılan gözenek yapıcı malzeme anot gözenekliliğinde oldukça önemlidir. Çünkü katalitik aktif malzeme hücre yapısına en son, emdirme yöntemi ile eklenmektedir. Yaptığımız deneysel çalışmalarda gözenek yapıcı olarak yalnızca grafit kullanarak hazırladığımız hücrelerde yeterli gözenekliliğe ulaşamamıştır ve dolayısı ile istenen katalizör yüklemeleri de gerçekleştirilememiştir (katalizör yüklemesi maks. %25). Daha sonra devam eden çalışmalarımızda toplam gözenek yapıcı oranı

değiştirilmeksizin, grafit gözenek yapıcı yerinde belli oranda nişasta kullanarak hazırladığımız hücrelerde ise daha yüksek gözenekliliğe ulaşılmıştır. Şekil 4.1 ve 4.3’de grafit+nişasta, şekil 4.4’ de ise sadece grafit kullanılarak hazırlanmış hücrelere ait SEM resimleri görülmektedir.

Anot porozitesini SEM resimlerine bakarak sadece görsel olarak algılamanın yanında bu özelliği kantitatif olarak ölçmek de mümkündür. Klasik toz katalizörlerinin gözenek hacimlerinin tayininde kullanılan cıvalı porozimetre tekniği disk halinde hazırlanmış hücre yapısındaki gözenekliliği ölçmek için zor bir tekniktir. Boaro ve diğ.[100]; su porozimetresi de denilen bir teknikle hücrelerin % gözenekliliğinin çok basit bir şekilde tayin edilebileceğini belirtmişlerdir. Bu tekniğe göre hazırlanan disk 120 °C de kurutulur ve ardından tartımı alınır. Daha sonra kaynar suya daldırılır ve daldırıldığı suyun sıcaklığı oda sıcaklığına gelene kadar bekletilir. Ardından sudan alınan hücre tekrar tartılır. Bu teknik sayesinde yüksek tekrarlanabilirlik ile anot yapısındaki por hacminin basit bir şekilde hesaplanabileceğini ve bu değer cıvalı porozimetre ile ölçülenden yaklaşık %10 daha düşük olduğunu belirtmişlerdir.

Hazırladığımız hücrelere ait gözenek hacmi hesaplamalarını

$$\text{Gözenek Hacmi Yüzdesi} = \frac{\text{Emilen Su hacmi}}{\text{Anot hacmi}} \times 100 \quad 5.2$$

denklemine göre yaptığımız (kalınlık 310 µm, çap 65 mm disk) taktirde, sadece grafitli hücrelerde ~%50, nişasta ve grafit içeren hücrelerde ise ~%65 olarak ölçülmüştür.

Klasik hidrojen yakan katı oksit yakıt hücrelerinde anot NiO/YSZ sermet yapısıdır. Şerit döküm tekniği ile NiO/YSZ yapısının hazırlanması için katalizör NiO; anot tabakası olarak çekilecek YSZ içeren çamura en başından eklenir. NiO materyalinin erime noktası (1984 °C) elektrolitin sinterleşmesi için gerekli yüksek sıcaklıkların üzerinde olduğundan dolayı (1450°C) birlikte sinterlemenin bir zararı yoktur. Bu şekilde anot yapısı tamamen istenen bileşimde hazırlanabilir. Fakat bu klasik hazırlama yönteminde elektrolitin sinterleşmesi için gerekli yüksek sıcaklıklarda sinterleme sıcaklıklarında Cu gibi eriyen, CeO₂ gibi YSZ ile reaksiyon vermesi muhtemel malzemelerin anot yapısına eklenmesi mümkün olmamaktadır. Bu dezavantajların önüne geçmek için Gorte ve çalışma gurubu tarafından [92] hücre hazırlaması için

infiltrasyon tekniği uygulanmıştır. Bu teknikte yoğun elektrolit üzerine gözenek yapıcı içeren YSZ film çekildikten sonra iki tabaka birlikte sinterlenir. Ve daha sonra istenen katalizörler emdirme yöntemi ile hücrede gözenekli kısıma yüklenir. NiO/YSZ hücresinin elektrokimyasal aktivite gösterebilmesi için ağırlıkça minimum %30 olması gerekmektedir. Bu oran hücreye NiO nun emdirilmesi ile sağlanmaya çalışılmıştır. Boş diske ilk emdirme-kalsinasyon işlemi gerçekleştirildikten sonra anot yapısının kütlece %10-15 civarı katalizör yüklemesi gerçekleşmektedir. Bununla beraber birlikte klasik NiO katalizörünün çamura eklendiği hücrelerde anot yapısı %50NiO-%50YSZ gibi yüksek oranlardadır. İlk seferde %10-15 gerçekleştirilen yüklemeden sonra anot yapısına gerçekleştirilen 2. yüklemede %5-10, 3. yüklemede %3-5 şeklinde her yüklemede azalarak madde birikimi gerçekleştirilebilmektedir. Gerçekleştirilen madde yüklemesi sonrası huce bileşimi kimyasal analizlerden ziyade basit tartım işlemi ile gerçekleştirilir. Boş, yükleme yapılmadan önce tartımı alınan boş hücrenin ağırlığı her emdirme-kalsinasyon işleminden sonra takip edilmiştir.

$$\text{Anot Bileşimi} = \frac{(\text{Son Kütle} - \text{İlk Kütle})}{\text{Son Kütle}} \times 100$$

Tartımlardan sonra anot bileşimi yukarıda verilen formül ile hesaplanmıştır. Bu formül ile basitçe hesaplanan anot yapısının doğruluğunun test edilmesi amacı ile yalnızca NiO yüklemesi gerçekleştirilen hücreye ait gerçekleştirilen SEM-EDX analizi sonucu şekil 4.5’de verilmiştir. Tartımlarla %36 NiO yüklemesi gerçekleştirildiği hesaplanan hücreye ait analiz sonucunda %33 NiO yüklemesi gerçekleştiği görülmüş ve basit kütle artışı takip edilerek gerçek değerine oldukça yakın bileşim tayini gerçekleştirilmiştir.

İnfiltrasyon tekniği ile istenen bileşimde huce hazırlanması kolay bir işlem değildir. Literatürde bu işlem ile gerçekleştirilen çalışmalarda Cu/CeO₂ yapısı için %15-11, %21-%8 gibi belirli, spesifik olmayan oranlarda gerçekleştirilmektedir. Bu durumun nedeni her yükleme sonrası meydana gelen gözenek azalması ve ardı sıra yapılacak emdirme işlemi sırasında meydana gelen kapiler etki sebebi ile ozeltinin gözeneklere sızmayıp yüzeyde birikmesidir. Ardı ardına yapılan yükleme ile %30 gibi yüksek oranlarda katalizör yüklemesi, başarılı 10-12 emdirme işlemi gerektirmektedir[101]. Her yükleme sonrası duşuk sıcaklıkta kurutma sonrası hücrede elektrolitin zarar görmemesi için sıcaklık kontrollü olarak ısıtma-soğutma ile emdirme işlemleri gerçekleştirilir. İnfiltrasyon tekniği ile hazırlanan hucrerler gözenekliliğini tamamen

kaybetmemektedir. Ayrıca hücre operasyonunda kullanılan reaktanlar gaz fazında olduklarından dolayı bir sıkıntı yaşanmamaktadır.

Aynı zamanda NiO katalizör durumu için, hücre operasyonu öncesi hidrojen ile yapılan indirgeme neticesinde;

$$\Delta V_{redüksiyon} = \frac{V_{Ni} - V_{NiO}}{V_{NiO}} \quad 5.3$$

oksit formundan metalik forma inen nikel partikülü %41,6 hacim daralması meydana getirmektedir[102]. Bu şekilde istenen gözenekli anot yapısının kaybolması söz konusu olmamaktadır.

5.2 ELEKTROKİMYASAL ÖLÇÜMLER

Katı oksit yakıt hücresi anot yapısında elektrokatalitik bir oksidasyon reaksiyonu gerçekleşir. Anot yapısında gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonu etkileyen bir çok parametre vardır. Hücreye ait anot, elektrolit, katot, bağlantı elemanlarının yanı sıra sıcaklık, yakıt türü ve bileşimi gibi bir çok değişken hücre performansını etkilemektedir.

Katı oksit yakıt hücrelerinde kullanılan anot malzemelerinin sahip olması gereken özellikler olara katalitik aktivite, oksijen iyonu iletkenliği ve elektronik iletkenlik olarak sıralanabilir.

Anot indirgenme ortamında işletileceğinden dolayı anot katalizörü olarak metaller uygun olarak düşünülebilir. Mn,Fe,Co,Ni,Ru ve Pt arasında Ni gösterdiği en yüksek elektrokimyasal reaksiyon aktivitesi sebebi ile öne çıkmaktadır [33]. Ayrıca nikelin ucuz bir malzeme oluşu da katı oksit yakıt hücrelerinin ticarileşmesi halinde önem kazanacağından Ni esaslı hücreler üzerine bir çok çalışma yapılmıştır [65-70].

Oksidasyon reaksiyonu için oksit yapılı katalizör de kullanılabilir. Oksit katalizörler içerisinde serya, hidrokarbon oksidasyonunda kolaylıkla Ce⁴⁺ 'dan Ce³⁺'ya kolaylıkla gidebildiği ve yüksek sıcaklıklarda kendini modifiye ederek oksijen depolama kabiliyeti kazanması sebebi ile oldukça aktif bir malzemedir ve özellikle otomotiv uygulamalarında kendine sıklıkla yer bulur [103].

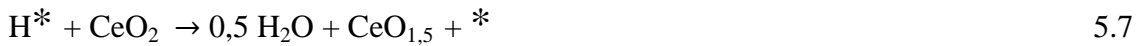
Seryanın katı oksit yakıt hücrelerinde kullanılması fikri ilk defa Steele tarafından 1990 ortaya atılmış ve bu konuda Gorte'nin çalışma gurubu oldukça yol almıştır. Seryanın SOFC uygulamalarında ilk dönemlerde metan oksidasyonu için uygun olmadığı iddia edilmiş, serya ile beraber iyi bir kraking katalizörünün de sistemde bulunması gerektiği belirtilmiştir [103].

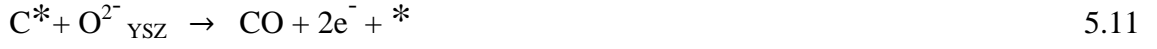
Serya hücre ortamında birçok rol oynamaktadır. En temel görevi oksidasyon katalizörlüğü olan seryanın üç faz sınırında yük transferine yardımcı olduğu ileri sürülmektedir [104].

Bu nedenlerden dolayı bu çalışmada anot malzemesi olarak metalik bir malzeme olan Ni ve oksit bir katalizör olan CeO₂ kullanılmıştır.

Katı oksit yakıt hücrelerinde yakıt anot bölmesinde, elektrolit boyunca taşınan oksijen iyonu ile üç faz sınırında elektrokimyasal olarak okside olurken öngörülen muhtemel reaksiyon mekanizması şu şekildedir:

Genellikle metan oksidasyonu C-H bağının kırılması ve aktif (CH_x) türlerinin oluşumu ile başlar [105]. Reaksiyonda aktif katalizör her ne olursa olsun bu adım gerçekleşmelidir.





Metanın Ni veya CeO₂ yüzeylerine adsorplanması sonrası C-H bağının heterolitik ayrılması için asit-baz siteleri gerekliliği düşünülür. Buna göre metil radikalleri güçlü asit sitelerine (ör; Ce katyonuna), H ise bazik sitelere (ör; CeO₂ de kafes oksijeni) adsorplanırlar [106]. Metil radikali kademeli olarak hidrojenlerini bırakarak CeO₂ veya Ni yüzeyinde adsorplanmış C ve H oluşturur. Ni katalizör durumunda yüzeyde bulunan H ve C, elektrolit boyunca taşınan oksijen iyonu ile 5.8, 5.11 ve 5.12’de görüldüğü üzere okside olarak H₂O ve CO_x türleri oluşturur. CeO₂ katalizör kullanıldığında ise durum biraz farklıdır. Aynı şekilde elektrolit boyunca taşınan iyonlar ile oksidasyon reaksiyonları gerçekleşebilir. Bunun yanında adsorbe türler CeO₂’nin kafes oksijeni ile de okside olarak Ce⁴⁺ ‘nın Ce³⁺ (Ce₂O₃)’ya indirgenmesine neden olabilirler. Elektrokimyasal reaksiyon neticesinde tüketilen kafes oksijeni elektrolit boyunca taşınan oksijen iyonu ile yeniden okside olarak (5.12) CeO₂ oluşmasını sağlar. Bu redoks reaksiyonu sürekli olarak gerçekleşir. Elektrolit boyunca taşınan oksijen iyonu ile gerçekleşen reaksiyonlar oluşan elektronların dış devreye taşınmasını gerektirirken CeO₂ kafes oksijeni ile gerçekleşen reaksiyonlarda böyle bir zorunluluk yoktur. Ayrıca yüzeyde oluşan türlerden H oksidasyonu C türlerine göre çok daha hızlı gerçekleşmektedir. Aynı şekilde C’nin CO₂ ve CO’ya oksidasyonu paralel olarak gerçekleşir ve CO₂ oluşan reaksiyon hızı daha yüksektir.

Bu çalışmada hazırlanan CeO₂, Ni, Cu esaslı hücreler hazırlanmış ve hücrelerin karakterize edilmesinde elektrokimyasal empedans spektroskopisi tekniği ile hücrelerde meydana gelen dirençler ölçülmüş, açık devre voltajları incelenmiş ve akım-voltaj-güç eğrileri çizilmiştir.

Bir yakıt hücresine ait açık devre voltajı hücre şartlarında meydana gelen reaksiyonun termodinamiği ile alakalıdır. İlgili sıcaklıkta tam yanma reaksiyonuna ait gibbs serbest enerjisi değerinin n.F değerine bölünmesi ile elde edilir. Gibbs serbest enerjisi kullanılan yakıt ve sıcaklığa bağlıdır. Barnett ve arkadaşlarının [25] yaptığı çalışmada

teorik ve deneysel açık devre voltajı değerleri farklı sıcaklıklar için incelenmiş ve hidrojen yakıt için hücrenin açık devre voltajının sıcaklık artışı ile azalırken metan yakıt için bu değerin arttığını ifade etmişlerdir.

Açık devre voltajı akım geçmeyen bir devrede voltmetrede okunan değerdir. Yakıt hücreleri için açık devre voltajı reversibil hücre potansiyeli olarak tanımlanır. Ve hücrenin oluşturabileceği maksimum voltaj olarak ifade edilir.

Hazırladığımız hücrelere ait 800°C sıcaklık için açık devre voltajı değerleri tablo 4.8’de verilmiştir. Buna göre açık devre voltajı değerleri 0,92 volt ile 1,21 volt aralığında değişmektedir. En yüksek açık devre voltajını 1,20 volt ile Ni/YSZ hücresi gösterirken en düşük değerini 0,92 volt ile Cu/CeO₂/YSZ hücresi göstermiştir.

Açık devre voltajı değeri denklem 5.1’de görüldüğü hazırlanan hücrede elektrolit veya sızdırmazlık elemanı kaynaklı herhangi bir gaz sızıntısının olmadığını, hücrede ilgili reaksiyonun gerçekleşme potansiyeli olduğunu ortaya koyar. Hazırladığımız Ni/YSZ hücrede açık devre voltajının termodinamik değere bu kadar yakın olması hücrenin güzel hazırlanmasına, herhangi bir gaz sızıntısı olmamasına bağlanabilir.

Yakıt hücrelerinin performansları en kapsamlı şekilde akım-voltaj-güç eğrileri ile ifade edilir. Yapılan denemeler sonucunda 800 °C ‘de bakır içeren hücrelerin akım-voltaj güç eğrileri incelenmiş ve en yüksek güç yoğunluğu değerini 35mW/cm² ile Ni-Cu/CeO₂ hücresi göstermiştir. En düşük güç yoğunluğu değerini ise 3,1mW/cm² ile Cu/YSZ hücresi göstermiştir. Bunu nedeni bakırın yalnızca elektronik iletkenliğe sahip olması ve bu reaksiyon için herhangi bir katalitik etkiye sahip olmaması gösterilebilir [48].

Bakırın hücre ortamında katalitik rolünün olmaması, yalnızca akım toplayıcı rol oynaması fikrini destekleyen bir başka çalışmada Cu/CeO₂ yerine Au/CeO₂ hücre yapısı denenmiş ve performansta bir değişiklik yapmadığı görülmüştür [74].

Ni-Cu/CeO₂ hücrenin Pt-Cu/CeO₂ ve Cu/CeO₂ hücreye göre daha yüksek maksimum güç yoğunluğu göstermesinin nedenlerini şöyle sıralayabiliriz:

Ni-Cu/CeO₂ ile Cu/CeO₂ hücrenin karşılaştırılmasında nikel içeren hücrenin Cu/CeO₂ hücreye göre daha iyi performans göstermesinin nedeni, hücrede sadece CeO₂ 'nin değil aynı zamanda Ni'nin de katalitik olarak rol aldığını ortaya koyar.

Ni-Cu/CeO₂ ile Pt-Cu/CeO₂ hücre karşılaştırılacak olursa; daha önce de belirtildiği üzere Ni bu reaksiyon için Pt'den daha aktif bir katalizördür. Pt her ne kadar mükemmel bir elektronik iletken olsa da %1 gibi çok düşük oranda katkısının güç yoğunluğu açısından Ni-Cu/CeO₂ hücre ile karşılaştırılınca bir katkı sağlamadığı görülmüştür.

Platin katalizörün katı oksit yakıt hücrelerinde uygulamaları üzerine çok ilginç bir yorum da Steele tarafından yapılmıştır [107]. Buna göre hazırlanan elektrolit diskin anot ve katot taraflarına Pt pasta uygulanmış ve çok yüksek anodik aktivasyon direnci ile karşılaştığını belirtmiştir. Bu denli dirençle karşılaşması sonucuna getirdiği yorum ise: Pt'nin mükemmel bir kinking katalizörü olduğu bilinmesine rağmen; tek başına anot bölmesinde gerçekleşen elektrokimyasal oksidasyon reaksiyonu için neredeyse inert olmasıdır.

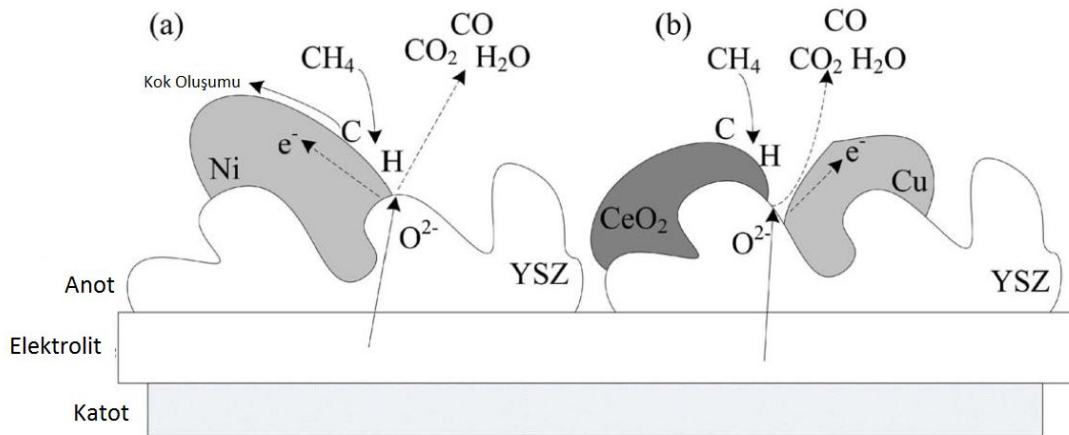
Cu temelli hücrelere ait EIS sonuçları incelenecek olursa, hücrelerde oluşan direnç değerleri tablo 4.7'de verilmiştir. En düşük ohmik ve toplam dirence sırası ile 1,3 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ve 13,9 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ dirence sahip olan Ni-Cu/CeO₂ esaslı hücredir. Bu sonuç akım-voltaj grafiğinden en yüksek performans alınan hücrenin Ni-Cu/CeO₂ olmasını doğrulamaktadır. Cu/YSZ hücrede ohmik direnç 8,1 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, Pt-Cu/CeO₂ hücrede ise 8,2 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ gibi yakın direnç değerleri okunmuştur. Toplam dirençler karşılaştırıldığında Cu/YSZ'nin toplam direnci 139,1 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, Pt-Cu/CeO₂ de ise 36,8 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 'dir. Burada Cu/YSZ hücrede toplam direncin yüksek olmasının nedeni anot yapısında meydana gelen aktivasyon direncidir. Bunun nedeni literatürden de bilindiği üzere Cu hidrokarbonların kinkingi için zayıf bir katalizördür. Dolayısı ile bakır esaslı anot yapılarında reaksiyonu katalizlemek için ikinci bir oksidasyon katalizörü gerekir. Bu da gösterir ki bakırın reaksiyon şartlarındaki tek görevi elektronik iletkenliktir [48].

Ni esaslı hücrelere göz atacak olursak; en yüksek maksimum güç yoğunluğu 68 mW/cm² olarak Ni/YSZ hücrede elde edilmiştir. Bu değer Ni/CeO₂ için 24,6 mW/cm² Ni-Cu/CeO₂ hücre için 34,7 mW/cm² olarak elde edilmiştir. Gorte ve arkadaşları

Ni/YSZ ve Ni/CeO₂/YSZ hücreyi incelemiş ve CeO₂ içeren hücrenin eşit Ni içeriği sağlanması halinde daha iyi performans gösterdiğini ifade etmişlerdir [48].

Ni esaslı hücrelerin empedans sonuçlarına incelendiğinde, en düşük ohmik direnç Ni-Cu/CeO₂ hücresinde ölçülmüştür. Elektronik ve iyonik iletkenliği yüksek olan malzemelerin ohmik dirençleri düşüktür. Ni-Cu/CeO₂ hücrede elektronik iletkenliği sağlayan bakırın varlığı düşük ohmik direnç ölçülmesinde etkili olmuştur. Bunun yanısıra üç hücrenin toplam dirençleri incelendiğinde en düşük değer 10,5 Ω.cm² değeri ile Ni/YSZ'ye aittir. Ni-CeO₂'nin ve Ni-Cu/CeO₂/YSZ'nin değeri ise 82,4 Ω.cm² ve 13,9 Ω.cm²'dir. Bilindiği üzere toplam direnç ve ohmik direnç arasındaki fark anot ve katot aktivasyon polarizasyonlarını ifade etmektedir. Ni/YSZ hücrenin en yüksek performans göstermesinin nedeni bu hücre yapısında Ni oranının %36 gibi yüksek oranda gerçekleştirilmesidir. Bu sayede üç faz sınırındaki elektrokimyasal aktif nikel miktarı artırılmış ve aynı zamanda üç faz sınırı ile akım toplayıcı arasında iletkenlik hattının kurulmasının sağlandığı düşünülmektedir.

Yapılan hücre testlerinin sonunda doğrudan metan yakıt durumu için en iyi performans gösteren hücre Ni/YSZ anot yapısına sahip hücre olmuştur. Hidrojen yakan katı okist yakıt hücrelerinde ticarileşme aşamasında olan Ni/YSZ hücre yapısı doğrudan metan durumu için de en iyi sonucu göstermiştir. Bu durum şekil 5.1 de görsel olarak açıklanmıştır.



Şekil 5.1 Ni/YSZ ve Cu/CeO₂/YSZ hücre yapıları için üç ve dört faz sınırı şematik gösterimi

anot bölmesinde meydana gelen elektrokatalitik reaksiyon ile birlikte göz önüne alacak olursa;



şeklindedir. Şekil 5.1 görüldüğü üzere reaksiyonun gerçekleşmesi için yakıt ve bir diğer reaktan olan oksijen iyonları bir araya gelmek zorundadır. Ve aynı zamanda reaksiyonla oluşan elektronların akım toplayıcıya iletilmesi gerekmektedir. Ni esaslı hücrede; nikel hem katalitik aktif özellik göstermekte hem de reaksiyonla oluşan elektronların taşınmasını sağlamaktadır. Hücredeki elektrokimyasal reaksiyon yakıt, oksijen iyonu iletken malzeme YSZ ve elektronik iletken-katalitik aktif Ni'nin temas yüzeyinin oluşturduğu üç faz sınırında gerçekleşir. Bununla beraber Cu/CeO₂/YSZ hücresinde; anot malzemesini oluşturan materyaller için bir görev paylaşımı söz konusudur. CeO₂ yalnızca katalitik aktif madde, bakır yalnızca elektronik iletken malzeme ve de YSZ yalnızca iyonik iletkenlik özelliği gösterirler. Ni/YSZ hücre hazırlanmasında en önemli parametre etkin üç faz sınırını arttırmaktır. Cu/CeO₂/YSZ hücre durumunda ise faz sınırı sayısı 3'ten 4'e çıkmaktadır. Dolayısı ile elektrokimyasal aktif site sayısı oluşma ihtimali azalmaktadır. Bu nedenle literatürde de örnekleri olduğu gibi Ni/YSZ hücre yapısı Cu/CeO₂/YSZ hücre yapısından daha iyi performans sergilemektedir [47-50].

Bununla beraber nikel reaksiyon ortamında yalnızca oksidasyon reaksiyonunu katalizlememektedir. Özellikle 700°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kriting reaksiyonu etkin olmaya başlamaktadır. Kriting reaksiyonu sonucu oluşan karbon katalizör yüzeyini örtmekte ve üç faz sınırına yakıt taşınımını engelleyerek hücre potansiyelinde düşüşe neden olmaktadır. Hazırladığımız Ni/YSZ, Ni-Cu/CeO₂/YSZ ve Cu/CeO₂/YSZ hücrelerine ait 800 °C sıcaklık için açık devre potansiyellerinin kuru metan akışında zamanla değişimi incelenmiş ve sonuç şekil 4.28'de verilmiştir. Buna göre Ni/YSZ yapısı 6 saat gibi kısa bir zamanda degrade olmaya başlamış ve 10 saat sonunda hücre potansiyeli 0 volt değerine düşmüştür. Ni-Cu/CeO₂/YSZ hücre yapısında ise Ni/YSZ hücresine göre nisbeten gecikmiş bir degradasyon görülse de, 10 saat sonunda bu hücre de tamamen tahrip olmuştur. Bununla beraber Cu/CeO₂/YSZ hücresinde ise zamanla bir potansiyel kaybı görülmemiş, stabil bir operasyon sağlanmıştır.

5.3 SONUÇ

Hazırlanan bütün hücrelerde yoğun elektrolit-gözenekli anot yapıları elde edilmiştir. İstenilen yapının elde edilmesi için gerek hücre hazırlama koşulları gerekse sinterleme şartları incelenmiştir. Hazırlanan hücrelerde çatlaksız, yoğun ve ortalama 70 µm kalınlıkta elektrolit, 300 µm kalınlıkta ve %65 gözeneklilikte anot iskeleti yapısı elde edilmiştir.

Hazırlanan hücrelerin yakıt olarak metan kullanılması durumunda performanslarının ölçülmesi için bir test düzeneği kurulmuştur ve bu düzende akım-voltaj ölçümleri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Yapılan hücre testlerinin sonucunda bakır içeren anot yapıları için en yüksek güç yoğunluğu değerini yaklaşık 35 mW/cm² ile Ni-Cu/CeO₂ hücresi göstermiştir. Bakır içermeyen hücre yapılarından ise en iyi performans Ni/YSZ yapısında 68 mW/cm² ölçülmüştür. Bununla beraber nikel kraking reaksiyonu için çok aktif bir katalizör olduğundan dolayı uzun vadeli hücre operasyonu için uygun değildir. Cu/CeO₂/YSZ hücresi Ni/YSZ hücresinin beşte biri mertebelerinde güç yoğunluğu sağlasa da bakırın yalnızca elektronik iletken olarak rol alması ve kraking reaksiyonunu katalizlememesi sebebi ile stabil bir operasyon sağlanmıştır.

Devam eden çalışmalarımızda hücre performansını arttırmak amacı ile

- Tekrarlanabilir anot performanslarının elde edilmesi
- Faz sınırı sayısının azaltılması için değişik anot yapılarının incelenmesi (karışık iletken seramik)
- Değişik hücre hazırlama teknikleri (döndürerek kaplama, elek baskı...) kullanılarak hücre performansının artırılması
- Kurulan reaksiyon sisteminde, hücre ortamında katalitik performans ölçümlerinin yapılması çalışmaları yapılacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] BOER, BAUKJE de, 1998, *SOFC Anode: Hydrogen oxidation at porous nickel and nickel/yttria stabilised zirconia cermet electrodes*, Thesis (PhD), Universiteit Twente
- [2] YU, ZHIQIANG, 2007, *Transient Studies of Ni-,Cu Based Electrocatalysis in CH₄ Solid Oxide Fuel Cell*, L, Thesis (PhD),The University of Akron
- [3] GROVE, W.R., 1839, *Philos Mag.*; 14:127–30
- [4] NERNST W. Z., 1899, *Electrochem.* 6:41–3
- [5] STAMBOULI A.B., TRAVERSA, E., 2002, Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* ,6 (2002) 433–455
- [6] Data from The International Fuel Cells, a United Technology Company, 2000, *Fuel Cells Review*.
- [7] SINGHAL S.C., 2000, Advances in solid oxide fuel cell technology, *Solid State Ionics* 135 305–313
- [8] KILNER, J.A., STEELE, B.C.H., 1981, *Non-stoichiometric Oxides*, Academic Press, New York, 1981, p., 233.
- [9] DELL, R.M., HOOPER, A., 1978, *Solid Electrolytes*, Academic Press, New York, p. 291.
- [10] SINGHAL, S.C., KENDALL, K., 2003, *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells*, Elsevier, 1856173879
- [11] ADLER, S.B., 2004, Factors Governing Oxygen Reduction in Solid Oxide Fuel Cell Cathodes, *Chem. Rev.* 104, 4791-4843
- [12] GELLINGS, P.J., BOUWMEESTER, H.J.M., 1997, *The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry*, CRC Press,0-8493-8956-9
- [13] GORTE R.J. , 2005, Recent Developments Towards Commercialization of Solid Oxide Fuel Cells, *AIChE Journal*, Vol. 51, No. 9
- [14] BOVE, R., 1999, *Solid Oxide Fuel Cells: Principles, Designs and State-of-the-Art in Industries*, *Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology*, Anamaya Publishers, 267-285

- [15] MINH, N.Q. , TAKAHASHI, T. ,1995, *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*, Elsevier
- [16] MINH N. Q.,2004, Solid oxide fuel cell technology—features and applications, *Solid State Ionics*, 174, 271–277
- [17] <http://www.energy.siemens.com>
- [18] SUZUKI,T., YAMAGUCHI,T. FUJISHIRO, Y. AWANO, M., 2006,Fabrication and characterization of micro tubular SOFCs for operation in the intermediate temperature, *Journal of Power Sources*, 160, 73–77
- [19] FUNAHASHI, Y. SHIMAMORI, T. SUZUKI, T. FUJISHIRO, Y. AWANO, M., New Fabrication Technique for Series-Connected Stack With Micro Tubular SOFCs, 2009, *FUEL CELLS*, ww.fuelcells.wiley-vch.de, No. 0, 1–6
- [20] FEE,D.C.,STEUNEGER, R.K., CLAAR,T.D., POEPEL R.B., ACKERMAN,1983, J.P., *Fuel Cell Seminar, Courtesy Associates*,74-78
- [21] HIBINO, T., HASHIMOTO, A., INOUE, T., YOSHIDA, J., SANO, M., 2000,A Low-Operating-Temperature Solid Oxide Fuel Cell in Hydrocarbon-Air Mixtures, *Science* 288, 2031
- [22] SUZUKI, T., FUNAHASHI, Y., YAMAGUCHI, T., FUJISHIRO, Y. AWANO M.,2008, Development of cube-type SOFC stacks using anode-supported tubular cells, *Journal of Power Sources* ,175, 68–74
- [23] YAMAGUCHI, T. SHIMIZU, S. , SUZUKI, T., FUJISHIRO, Y. , AWANO ,M. , 2009, Design and Fabrication of a Novel Electrode-Supported Honeycomb SOFC, *J. Am. Ceram. Soc.*, 92 ,107–111
- [24] STEELE, B. C. H., 1999, Running on natural gas, *Nature*, Vol. 400,620-621
- [25] LIN, Y., ZHAN, Z., LIU, J., BARNETT, S. A., 2005, Direct operation of solid oxide fuel cells with methane fuel, *Solid State Ionics*,176,1827 – 1835
- [26] PARK, S. GORTE, R. J, VOHS J. M., 2000, Applications of heterogeneous catalysis in the direct oxidation of hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell, *Applied Catalysis A: General* ,200, 55–61
- [27] MOGENSEN, M., KAMMER, K., 2003, Conversion of Hydrocarbon in Solid Oxide Fuel Cells, *Annual Review of Materials Research*, 33: p. 321-331.
- [28] CIMENTI, M., HILL J. M. , 2009, Direct Utilization of Liquid Fuels in SOFC for Portable Applications: Challenges for the Selection of Alternative Anodes, *Energies* , 2, 377-410
- [29] MEDVEDEV,V. K., ROEN, L. M., ADLER,S. B. , STUVE,E. M., 2005, Direct Oxidation of Hydrocarbon Fuels for Solid Oxide Fuel Cells, *AIChE Annual Meeting*

- [30] McINTOSH, S. , GORTE, R.J., 2004, Direct Hydrocarbon Solid Oxide Fuel Cells, *Chem. Rev.*, 104, 4845-4865
- [31] GOODENOUGH J. B., HUANG Y., 2007, Alternative anode materials for solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*,1-10,173
- [32] GROSS, M.D.,2007, *Development of direct hydrocarbon solid oxide fuel cells with enhanced stability and performance*, Thesis (PhD), University of Pennsylvania
- [33] SETOGUCHI,T., OKAMOTO,K., EGUCHI,K.,ARAI,H., 1992, Effect of anode materials and fuel on anodic reaction of solid oxide fuel cells, *Journal of Electrochemical Society*, 139, 2875-2880
- [34] SPACIL H.S., *U.S. Patent 3,558,360*, filed October 30, 1964, modified November 2, 1967, granted March 31, 1970
- [35] LIVERMORE, S.J.A., COTTON, J.W., ORMEROD,R.M., 1999, Fuel reforming and electrical performance studies in intermediate temperature ceria–gadolinia-based SOFCs, *J. Power Sources* 86 ,411-416
- [36] LIU J., BARNETT S. A., 2003, Operation of anode-supported solid oxide fuel cells on methane and natural gas, *Solid State Ionics*, 158, 11.
- [37] MURRAY, E. P., TSAI, T., BARNETT S. A., 1999, A direct-methane fuel cell with a ceria-based anode, *Nature*, 400, 649.
- [38] LIU, J.; MADSEN, B. D.; JI, Z.; BARNETT, S. A , 2002, A Fuel-Flexible Ceramic-Based Anode for Solid Oxide Fuel Cells, *J. Electrochem. Solid State Lett.* 5, A122.
- [39] KIM H., PARK S.,VOHS J. M., GORTE R. J., 2001, Direct Oxidation of Liquid Fuels in a Solid Oxide Fuel Cell, *J. Electrochem. Soc.*,148, A693)
- [40] UCHIDA H., M. SUGIMOTO, M.WATANABE, 2001, IN: H. YOKOKAWA, S.C. SINGHA, *Proceedings of the Seventh International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC VII)*, Tsukuba, Ibaraki, Japan, p. 653.
- [41] BIEBERLE A., L.J. GAUCKLER, 2001,*Z. Metallkd.* 92, 796.
- [42] HUI S., A. PETRIC, 2002,*J. Eur. Ceram. Soc.* 22, 1673.
- [43] JIANG S.P., DUAN, Y.Y., LOVE, J.G., 2002, Fabrication of High-Performance Ni/Y₂O₃-ZrO₂ Cermet Anodes of Solid Oxide Fuel Cells by Ion Impregnation, *J. Electrochem. Soc.*, 149 A1175
- [44] MARINA O.A., C. BAGGER, S. PRIMDAHL, M. MOGENSEN, 1999, A solid oxide fuel cell with a gadolinia-doped ceria anode: preparation and performance, *Solid State Ionics* ,123 199.

- [45] HIBINO T. , A. HASHIMOTO, M. YANO, M. SUZUKI, S. YOSHIDA, M. SANO , 2002, High Performance Anodes for SOFCs Operating in Methane-Air Mixture at Reduced Temperatures, *J. Electrochem. Soc.* ,149, A133
- [46] BAKER R.T.K., CHLUDZINSKI, J.J., 1986, In-situ electron microscopy studies of the behavior of supported ruthenium particles. 2. Carbon deposition from catalyzed decomposition of acetylene, *J.Phys. Chem.*, 90, 4730
- [47] LEE S.I., J.M.VOHS, R.J.GORTE, 2004, A Study of SOFC Anodes Based on Cu-Ni and Cu-Co Bimetallics in CeO₂-YSZ, *J.Electrochem. Soc.* 151A1319
- [48] GORTE, R.J., KIM, H., VOHS, J.M., 2002, Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbon, *Journal of Power Sources* ,106 , 10–15
- [49] KIM, H., LU, C., WORRELL, W. L., VOHS, J. M. , GORTE, R. J., 2002, Cu-Ni Cermet Anodes for Direct Oxidation of Methane in Solid-Oxide Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.*, 149 A247
- [50] GROSS, M.D., VOHS, J.M., GORTE, R.J., 2006, Enhanced Thermal Stability of Cu-Based SOFC Anodes by Electrodeposition of Cr, *J. Electrochem. Soc.*, 153, A1386
- [51] RINGUEDE, A., FAGG, D.P., FRADE J.R., 2004,Electrochemical behavior and degradation of (Ni, M)/YSZ cermet electrodes (M=Co, Cu, Fe) for high temperature applications of solid electrolytes, *Journal of the European Ceramic Society* ,24, 1355–1358
- [52] NIKOLLA, E., SCHWANK, J. W. , LINIC S., 2008, Hydrocarbon steam reforming on Ni alloys at solid oxide fuel cell operating conditions, *Catalysis Today*, 136 ,243–248
- [53] SADYKOV, V. A., MEZENTSEVA, N. V., BUNINA ,R. V., ALIKINA, G. M., LUKASHEVICH, A. I. , ZAIKOVSKII, V. I, 2010,Design of Anode Materials for IT SOFC: Effect of Complex Oxide Promoters and Pt Group Metals on Activity and Stability in Methane Steam Reforming of Ni/YSZ „ScSZ Cermets, *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, Vol. 7 / 011005,1-6
- [54] CRACIUN, R., DANIELL, W., KNÖZINGER H.,2002, The effect of CeO₂ structure on the activity of supported Pd catalysts used for methane steam reforming, *Applied Catalysis A: General* ,230 ,153–168
- [55] TAO S. ,J. T.S. IRVINE, 2004,Discovery and Characterization of Novel Oxide Anodes for Solid Oxide Fuel Cells , *The Chemical Record*, Vol. 4, 83–95
- [56] NAIK, I. K. , TIEN ,T. Y. ,1979,Electrical Conduction in Nb₂O₅-Doped Cerium Dioxide , *J Electrochem Soc* , 126, 562.
- [57] TAO S. , J. T.S. IRVINE, 2004,Catalytic Properties of the Perovskite Oxide La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-δ} in Relation to Its Potential as a Solid Oxide Fuel Cell Anode Material, *Chem. Mater*, 16,4116–21

- [58] TAO S. , J. T.S. IRVINE, PLINT ,S. M.,2006, Methane Oxidation at Redox Stable Fuel Cell Electrode $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, *Phys. Chem. B*, 110 (43), pp 21771–21776
- [59] HAAG J.M, MADSEN BD, BARNETT SA, POEPELMEIER KR., 2008, Application of $\text{LaSr}_2\text{Fe}_2\text{CrO}_{9-\delta}$ in Solid Oxide Fuel Cell Anodes, *J. Electrochem. Solid-State Lett*; 11:B51–3.
- [60] Q. X. FU, F. TIETZ, D. STÖVER, 2006, $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ Perovskites as Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells , *J Electrochem. Soc.*, 153:D74–83
- [61] OVALLE A, RUIZ-MORALES JC, CANALES-VAZQUEZ J, MARRERO-LOPEZ D, IRVINE JTS. ,2006, Mn-substituted titanates as efficient anodes for direct methane SOFCs, *Solid State Ionics*, 177:1997–2003.
- [62] MADSEN, B. D., BARNETT, S. A., 2005, Effect of fuel composition on the performance of ceramic-based solid oxide fuel cell anodes, *Solid State Ionics* ,176, 2545-2553
- [63] GOODENOUGH J. B., HUANG Y., 2007, Electrochemical performance of La-doped $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$ in natural gas, *Journal of Power Sources*,1-10,173
- [64] HUANG, Y. , DASS, R. I., XING, Z. GOODENOUGH,J. B., 2006, Double Perovskites as Anode Materials for Solid-Oxide Fuel Cells, *Science*, 312, 254
- [65] ZHA ,S., MOORE, A. ,ABERNATHY, H.,LIU , M. ,2004,GDC-Based Low-Temperature SOFCs Powered by Hydrocarbon Fuels. *Journal of the Electrochemical Society*, 151(8): p. A1128-A1133.
- [66] HUANG, B., YE ,X.F., WANG, S.R. , NIE, H.W. , SHI, J., HU, Q. , QIAN, J.Q. SUN, X.F. , WEN T.L.,2006 Performance of Ni/ScSZ cermet anode modified by coating with $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_2$ for an SOFC running on methane fuel, *Journal of Power Sources* ,162 (2006) 1172–1181
- [67] YAN, J., MATSUMOTO, Z. H., ENOKI, M. , ISHIHARA T. ,2005, High-Power SOFC Using $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-d}/\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-d}$ Composite Film, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8 (8)A389-A391
- [68] PARK ,S. , CRACIUN ,R. , VOHS ,J. M. , GORTE ,R. J. , 1999, Direct oxidation of hydrocarbons in a solid oxide fuel cell I. Methane oxidation. *Journal of the Electrochemical Society*, 146(10): p.3603-3605.
- [69] SHAO, Z., HAILE, S. M. , AHN ,J., RONNEY, P. D. , ZHAN , Z. , BARNETT S. A.,2005, A thermally self-sustained micro solid-oxide fuel-cell stack with high power density, *NATURE*, Vol 435,9 ,795-798
- [70] ROSA, D. L. , SIN, A. , FARO, M. L., MONFORTE, G., ANTONUCCI, V., A.S. ARICCO,2009, Mitigation of carbon deposits formation in intermediate temperature

solid oxide fuel cells fed with dry methane by anode doping with barium, *Journal of Power Sources*, 193, 160–164

[71] GORTE, R.J., 2000, Anodes for direct oxidation of dry hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell, *Advanced Materials*, 12(19): p.1465-1469.

[72] KIM T., LIU, G., BOARO, M., LEE, S.I., VOHS, J.M., GORTE, R.J., AL-MADHI, O.H., DABBOUSI, B.O., 2006, A study of carbon formation and prevention in hydrocarbon-fueled SOFC, *Journal of Power Sources*, 155, 231–238

[73] LEE S.I., J.M.VOHS, R.J.GORTE, 2005 AHN K., Cu-Co Bimetallic Anodes for Direct Utilization of Methane in SOFCs, *J.Electrochemical and Solid-State Letters*, 8 (1) A48-A51

[74] LU, C. et al, 2003, A Comparison of Cu-Ceria-SDC and Au-Ceria-SDC Composites for SOFC Anodes, *Journal of the Electrochemical Society*, 150(10): p. A1357-A1359.

[75] PUTNA, E., S. STUBENRAUCH, J., VOHS, J. M., GORTE R. J., 1995, Ceria-Based Anodes for the Direct Oxidation of Methane in Solid Oxide Fuel Cells, *Langmuir*, 11, 4832-4837

[76] JIANG S. P., Y. YE, HE, T., HO, S. B., 2008, Nanostructured palladium– $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3\text{–ZrO}_2$ composite anodes for direct methane and ethanol solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 185 179–182

[77] FISHER J. C., CHUANG S.S.C., 2009, Investigating the CH_4 reaction pathway on a novel LSCF anode catalyst in the SOFC, *Catalysis Communications*, 10, 772–776

[78] LU, X.C., ZHU J.H., 2007, Cu (Pd)-impregnated $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ anodes for direct utilization of methane in SOFC, *Solid State Ionics*, 178, 1467–1475

[79] HIBINO T., HASHIMOTO, A., YANO, M., SUZUKI, M., SANO, M., 2003, Ru-catalyzed anode materials for direct hydrocarbon SOFCs, *Electrochimica Acta*, 48, 2531-2537

[80] CIMENTI M., HILL J. M., Direct utilization of ethanol on ceria-based anodes for solid oxide fuel cells, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.*, 4, 45–54

[81] GE, X., HUANG X., ZHANG Y., 2006, Screen-printed thin YSZ films used as electrolytes for solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 159, 1048–1050

[82] SUN, C., STIMMING, U., 2007, Recent anode advances in solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 171, 247–260

[83] TIETZ F., H.P. BUCHKREMER, D. STOVER, 2002, *Solid State Ionics*, 152/153, 373–381

[84] RAHAMAN, M.N., *Ceramic Processing*, 2007, CRC press, p: 287

- [85] BITTERLICH, B., LUTZ, C., ROOSEN, A., 2002, Rheological characterization of water-based slurries for the tape casting process, *Ceramics International*, 28, 675–683
- [86] WANG Z., QIAN, J., CAO J., WANG, S. WEN, T. ,2007,A study of multilayer tape casting method for anode-supported planar type solid oxide fuel cells (SOFCs), *Journal of Alloys and Compounds* ,437 ,264–268
- [87] JINGXIAN, Z., DONGLIANG, J., WEISENSEL, L., GREIL P., 2004, Binary solvent mixture for tape casting of TiO₂ sheets, *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 147–155
- [88] MISTLER R. E., TWINNAME,E. R. ,2000, *Tape Casting-Theory and Practice*, The ACS publication, 1-57498-029-7
- [89] KIM, D., LIM, K., PAIK, U., JUNG ,Y., 2004, Effects of chemical structure and molecular weight of plasticizer on physical properties of green tape in BaTiO₃/PVB system, *Journal of the European Ceramic Society* , 24 , 733–738
- [90] CAPDEVILA, X.G., FOLCH, J., CALLEJA, A., LLORENS, J. SEGARRA, M. ESPIELL, F., J.R. MORANTE, 2009, High-density YSZ tapes fabricated via the multi-folding lamination process, *Ceramics International*, 35, 1219–1226
- [91] HAN, M., TANG X., 2006, Research on sintering process of YSZ electrolyte, *Rare Metals*, Volume 25, Issue 6, Supplement 2
- [92] GORTE R.J., VOHS J.M., 2003, Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbons, *Journal of Catalysis*, 216 , 477–486
- [93] Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy, 2007, *Application Note*, Rev:5 Gamry Instruments
- [94] O'HAYRE, R., CHA, S., COLELLA W., PRINZ F.B., 2006, *Fuel Cell Fundamentals*, Wiley and Sons Inc. , 13978-0-471-741485.
- [95] OLDHAM, K.B., MYLAND, J.C., 1994, *Fundamentals of Electrochemical Science*, ACADEMIC Pres Inc,0-12525545-4
- [96] FAES A., NAKAJO A., WYSER, A. , DUBOIS, BRISSE, D. ,MODENA, A. S., HERLE J. V.,2009, RedOx study of anode-supported solid oxide fuel cell, *Journal of Power Sources* ,193, 55–64
- [97] DIVISEK, J. ,WILKENHÖNER, R, VOLFKOVICH, Y., 1999,Structure investigations of SOFC anode cermets Part I: Porosity investigations, *ournal of applied chemistry* , 29: 153-163
- [98] AN ,C.M. , J.-H., SONG., KANG, I , SAMMES, N., 2010,The effect of porosity gradient in a Nickel/Yttria Stabilized Zirconia anode for an anode-supported planar solid oxide fuel cell, *Journal of Power Sources* 195, 821–824

- [99] HU, J., LU, Z., CHEN K., 2008, Effect of composite pore-former on the fabrication and performance of anode-supported membranes for SOFCs, *Journal of Membrane Science*, 318, 445–451
- [100] BOARO, M., VOHS, J. M., GORTE R. J., 2003, Synthesis of Highly Porous Yttria-Stabilized Zirconia by Tape-Casting Methods, *J. Am. Ceram. Soc.*, 86 [3] 395–400
- [101] JUNG, S., LU, C., HE, H. AHN, K., GORTE, R. J., VOHS J. M., 2006, Influence of Composition and Cu Impregnation Method on the Performance of Cu/CeO₂/YSZ SOFC Anodes, *Journal of Power Resources*, Volume 154, Issue 1, pages 42-50
- [102] WEAST, R.C. (Ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 53rd ed., CRC Press, Cleveland, 1973, B-114 pp.
- [103] PRIMET, M., GARBOWSKI, E., IN: A. TROVARELLI (Ed.), *Catalysis by Ceria and Related Materials*, Imperial College Press, London, 2002, p. 407-429.
- [104] TSAI, T. PERRY, S. E. BARNETT, 1997, *J. Electrochem. Soc.* 144 L130.
- [105] BRADFORD, M.C.J., VANNICE, M.A., RUCKENSTEIN, E., 1999, CO₂ reforming of CH₄, *Catalysis Reviews, Science and Engineering*, 41(1): p. 1-42.
- [106] CHOUDHARY, V.R., RANE V.H., 1991, Acidity/basicity of rare-earth oxides and their catalytic activity in oxidative coupling of methane to C₂-hydrocarbons, *Journal of Catalysis*, 130(2): p. 411-22.
- [107] STEELE, B.C.H., KELLY, I., MIDDLETON, H., RUDKIN, R., 1988, Oxidation of methane in solid state electrochemical reactors, *Solid State Ionics*, 28-30, 1547.

ÖZGEÇMİŞ

1985 yılı Fatih/İstanbul doğumluyum. İlk öğrenimimi Mareşal Fevzi Çakmak İ.Ö.O, İsmetpaşa İ.Ö.O ve Birlik İ.Ö.O'da, orta öğrenimimi 2003 yılında Atışalanı Lisesi'nde tamamladım. Aynı yıl İ.Ü. Kimya Mühendisliği Bölümü'ne yerleştim ve bir yıl İngilizce hazırlık sınıfına devam ettim, 2008 yılında bölümümden mezun oldum. Aynı yıl İ.Ü. FBE Kimya Mühendisliği ABD Proses ve Reaktör Tasarımı Programında yüksek lisansa başladım, eğitimime devam etmekteyim.