

**T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ANOT DESTEKLİ KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİNDE
ANOT FONKSİYONEL TABAKASININ HÜCRE
PERFORMANSINA ETKİSİ VE HÜCRE PERFORMANSINI
GELİŞTİRMESİ**

**ELİF YAZGAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GEBZE
2020**

**T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ANOT DESTEKLİ KATI OKSİT YAKIT
HÜCRELERİNDE ANOT FONKSİYONEL
TABAKASININ HÜCRE PERFORMANSINA
ETKİSİ VE HÜCRE PERFORMANSINI
GELİŞTİRMESİ**

**ELİF YAZGAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMANI
PROF. DR. ALİ ATA**

**GEBZE
2020**

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**EFFECTS OF THE ANODE FUNCTIONAL LAYER
ON THE CELL PERFORMANCE AND THE CELL
PERFORMANCE DEVELOPMENT IN THE ANODE
SUPPORTED SOLID OXIDE FUEL CELLS**

ELİF YAZGAN

**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF MASTER
OF SCIENCE**

DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. ALİ ATA

GEBZE

2020

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 23/01/2020 tarih ve 2020/05 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 07/02/2020 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Elif YAZGAN'ın tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : PROF. DR. ALİ ATA

ÜYE

: PROF.DR. BAHADIR TUNABOYLU

ÜYE

: DR. ÖĞR. ÜYESİ AYŞE A. CANPOLAT

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

ÖZET

Gün geçtikçe artan enerji talebi insanlığı yeni kaynaklar aramaya yöneltmiştir. Araştırmacılar, Katı Oksit Yakıt Hücreler (KOYH) gibi yüksek verimli cihazlara çalışmaya başlamıştır. Katı oksit yakıt hücresi, hidrojen ve hidrokarbonlar gibi bir yakıtın oksidasyonu yoluyla elektrik üreten bir elektrokimyasal cihazdır. Katı oksit yakıt hücreleri genel olarak düzlemsel ve boru tipi olarak üretilirler. Bu hücreler kendi aralarında da farklılık göstermektedirler. Sızdırmazlık sorunlarının minimum indirilmesi, daha hızlı başlama süresine sahip olması ve mekanik dayanıklılıklarının daha iyi olması nedeniyle Boru Tipi Katı Oksit Yakıt Hücreleri, Düzlemsel Katı Oksit Yakıt Hücrelerine göre daha çok tercih edilir. Boru tipi yakıt hücresinin iç kısmı anottan oluşur. Bu anot tabakanın üzerine elektrolit, daha sonra dış kısmına katot kaplanır. Ve böylelikle boru tipi katı yakıt hücresi üç katmandan oluşacak şekilde üretilir. Anot Fonksiyonel tabaka (AFT) ise Anot ile Elektrolit tabakaları arasında daldırarak kaplama yöntemiyle kaplanarak elde edilir. Literatüre göre, Anot fonksiyonel tabaka, hücre iletkenliğini artırır ayrıca anot ve elektrolit arasındaki termal genleşme uyumsuzluklarını azalttığı gözlemlenecektir. Bu çalışma da anot fonksiyonel tabakanın, hücre performansına etkisi ve hücre performansını geliştirmesi incelenecektir. Daldırarak kaplama parametrelerine bağlı olarak, AFT kalınlıklarının ve mikro yapılarının hücrelerin elektriksel performansına etkileri incelenecektir.

Anahtar Kelimeler: Boru Tipi Katı Oksit Yakıt Hücresi, KOYH, Anot Fonksiyonel Tabaka, AFT, Hücre Performansı.

SUMMARY

Energy demand that increases with each passing day has made humanity prompt to search new resources. Researchers have been started to study on high efficiency devices such as Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) in order to supply with this increased energy demand. The SOFC is an electrochemical device which produces electricity by oxidation of the hydrogen and hydrocarbons. SOFCs are generally produced as the shape of planar and tubular. These cells have their own characteristics thus they differ among themselves. Tubular Solid Oxide Fuel Cells are more preferable over Planar Solid Oxide Fuel Cells due to their minimum sealing problems, their more rapid start-up and their better mechanical strength. The inner part of the tubular fuel cell consists of anode. The electrolyte is coated over the anode and then the cathode is coated on the outer layer. Thus, the tubular fuel cells are produced to consist of three layers. On the other side, Anode Functional Layer (AFL) is produced by dip coating between the anode and the electrolyte layers. In the literature, AFL increases the cell conductivity, also AFL reduces thermal expansion mismatches between the anode and the electrolyte. In this study, the effect of AFL on the cell performance and the development of cell performance will be examined. The effects of Anode Functional Layer's thickness and its microstructure on the electrical performance of the cells will be investigated by depending on dip coating parameters.

Key words : Tubular Solid Oxide Fuel Cell, SOFC, Anode Functional Layer, AFL, Cell Performance.

TEŞEKKÜR

BaŐta, yüksek lisans eğitimimde ve akademik hayatımda yardımlarını ve desteğini esirgemeyip danıŐmanım Sayın Prof. Dr. Ali ATA'ya ve çalıŐmalarım boyunca bilgi ve birikimini esirgemeyen maddi ve manevi desteklerinden dolayı Sayın Doç. Dr. Ali Murat SOYDAN'a,

Yüksek lisans çalıŐmalarım boyunca tez çalıŐmamda verdiği emek ve yardımlarından dolayı Aligl BÜYÜKAKSOY'a,

GT Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bünyesinde çalışan, emekleri ve yardımları olan tüm uzmanlara,

Yüksek lisans çalıŐmam da yardımlarını esirgemeyen GT Malzeme Bilimi ve Mühendisliği İnce Film Laboratuvarı alıŐanlarına,

GT Katı Oksit Yakıt Hücreleri Laboratuvarındaki çalıŐmalarım boyunca göstermiŐ oldukları destek ve yardımları için değerli laboratuvar arkadaŐlarım Recep AKDENİZ, Abdullatif DURĐUN ve Osman Yağız AKDUMAN'a,

Hayatımın her alanında maddi ve manevi olarak hep yanımda olan babam Mümin YAZGAN, annem Melek YAZGAN ve her daim örnek olmak istediğim kardeŐlerim M. Murat YAZGAN ve BüŐra YAZGAN'a gösterdikleri destekten dolayı ayrıca teşekkür etmek istiyorum.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTILMIŞ DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
2. YAKIT HÜCRESİ	3
2.1. Yakıt Hücresinin Tarihçesi	3
2.2. Yakıt Hücresi Çalışma Prensibi	4
3. KATI OKSİT YAKIT HÜCRESİ	6
3.1. Katı Oksit Yakıt Hücresi Çalışma Prensibi	7
3.2. Katı Oksit Yakıt Hücresi Bileşenleri	7
3.2.1. Elektrolit	8
3.2.2. Anot	9
3.2.3. Anot Fonksiyonel Tabaka	11
3.2.4. Katot	13
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	15
4.1. Giriş	15
4.2. Malzemeler	15
4.3. Hücre Üretimi	15
4.3.1. Anot Destek Tabakası Üretimi	15
4.3.2. Anot Fonksiyonel Tabakası Üretimi	17
4.3.3. Elektrolit Solüsyonun Hazırlanması	20
4.3.4. Katot Tabakası Hazırlanması	22
4.4. Elektrokimyasal Testler için Hücrelerin Hazırlanması	24
5. SONUÇLAR	27
5.1. Anot Destek Tabakasının Sinterleme Rejimi	27

5.2.	Anot Destek Tabakasının SEM Görüntüleri	28
5.3.	Anot Fonksiyonel Tabakasının Üretimi ve Sinterleme Rejimi	30
5.4.	Anot Fonksiyonel Tabakasının Tane boyutu analizi	31
5.5.	Anot Fonksiyonel Tabakası SEM Görüntüleri	32
5.6.	Elektrolit Tabakasının Sinterleme Rejimi	36
5.7.	Elektrolit Tabakasının Tane Boyutu Analizi	37
5.8.	Elektrolit Tabakasının SEM Görüntüleri	38
5.9.	Katot Tabakasının Sinterleme Rejimi	39
5.10.	Katot Tabakası Tane Boyutu Analizi	40
5.11.	Katot Tabakası SEM Görüntüsü	40
5.12.	Elektrokimyasal Test Sonuçları	41
6.	GENEL SONUÇLAR	44
	KAYNAKLAR	46
	ÖZGEÇMİŞ	48
	EKLER	49

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Açıklamalar

Kısaltmalar

°C/dak	: Derece Santigrat/dak.
°C	: Derece Santigrat
α	: Termal Genleşme
T	: Sıcaklık
μm	: Mikrometre
t	: Zaman
g	: Gram
sn	: Saniye
kW	: Kilowatt
MW	: Megawatt
V	: Volt
W	: Watt
A	: Amper
Ω	: Ohm
H ₂	: Hidrojen
e ⁻	: Elektron
cm	: Santimetre
S	: Siemens
mm	: Milimetre
NASA	: Amerikan Havacılık ve Uzay İdaresi
ABD	: Amerikan Birleşik Devletleri
AYH	: Alkali Yakıt Hücresi
AFL	: Anode Functional Layer
AFT	: Anot Fonksiyonel Tabaka
DPB	: Dibutil ftalat
DMYH	: Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi
EKYH	: Ergimiş Karbonat Yakıt Hücresi
FAYH	: Fosforik Asit Yakıt Hücresi
GDC	: Gadolinyum Katkılı Seryum

YSZ	: İtiryum Stabilize Zirkonya
Y ₂ O ₃	: İtiryum (III) Oksit
KOYH	: Katı Oksit Yakıt Hücresi
CO ₂	: Karbondioksit
KaTiO ₃	: Kalsiyum Titanat
LSM	: Lantanyum Stronsiyum Mangan Oksit
LSF	: Lantanyum Stronsiyum Demir Oksit
M.E.K	: Metil Etil Keton
MgO	: Magnezyum Oksit
NiO	: Nikel Oksit
ORR	: Oksijen İndirgeme Reaksiyonu
PEM	: Polimer Elektrolit Membran
PMMA	: Poli Metil Metakrilat
PE	: Polietilen
PVB	: Poli vinil bütrol
Pt	: Platin
Pd	: Paladyum
SOFC	: Solid Oxide Fuel Cell
H ₂ O	: Su
ScSZ	: Scandia Stabilize Zirkonya
Sc ₂ O ₃	: Skandiyum Oksit
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskop
TPB	: Üçlü Faz Sınır
8YSZ	: %8 mol İtiryum Katkılanmış Zirkonya
XRD	: X- Işınımı Kırınımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
3.1:	Katı Oksit Yakıt Hücresi'nin şematik gösterimi. 6
3.2:	KOYH'de elektrolit olarak kullanılan malzemelerin oksijen iyon iletkenliklerinin sıcaklıkla ilişkisi. 9
3.3:	Anotta üçlü faz sınırının 3 boyutlu görseli. 10
3.4:	Boru Tipi Katı Oksit Yakıt Hücresinde Anot Fonksiyonel Tabakasının Şematik Gösterimi. 12
3.5:	(a) Saf elektronik iletkenler (PEC), (b) İyonik ve Elektronik iletkenler (MIEC), (c) Protonik ve Elektronik iletkenler (MPEC) ve (d) Üçlü $H^+/O_2^-/e^-$ (THOEC). 14
4.1:	a) Kompozisyonda ki tozların karıştırılması b) Kurutulmuş NiO-YSZ anot destek tabakası tozu. 16
4.2:	a) ve b) NiO-YSZ tozlarının granül hale getirilmesi. 17
4.3:	a) ve b) 'de boru tipi anot destek tabakası üretimi. 17
4.4:	a) AFT Solisyonunda ki malzemelerin karıştırılması b) Karıştırılan solüsyon ince tane boyutu elde etmek için gezegensel değirmen kullanımı. 19
4.5:	a) Daldırma yöntemiyle boru tipi hücreler kaplanması b) Askıda bırakılarak oda sıcaklığında kurutulması. 19
4.6:	Daldırma yöntemiyle kaplama yapılan hücreler. 20
4.7:	a) Elektrolit solisyonunda ki malzemelerin karıştırılması b) Karıştırılan solüsyon ince tane boyutu elde etmek için gezegensel değirmen kullanımı. 21
4.8:	a) Daldırma yöntemiyle AFT kaplanmış hücrelerin kaplanması b) Askıda bırakılarak oda sıcaklığında kurutulması. 21
4.9:	Elektrolit kaplanmış numuneler. 22
4.10:	a) Katot solüsyonun kompozisyonundaki malzemelerin karıştırılması b) Karıştırılan solüsyon ince tane boyutu elde etmek için gezegensel değirmen kullanımı 23

4.11:	Daldırma yöntemiyle AFT ve Elektrolit kaplanmış hücrelerin katot kaplanması.	23
4.12:	Katot kaplanmış tam hücre.	24
4.13:	Sigma Aldrich marka gümüş pasta ve gümüş tel.	25
4.14:	Gümüş pasta uygulanmış ve gümüş tel ile sarılan hücrelerin görüntüleri.	25
4.15:	Alümina borular ile hücre arasında sızdırmazlık elemanlarının uygulanması.	25
4.16:	Gümüş tellere ısı yalıtım malzemesi bağlanması.	26
4.17:	Performans testlerinin yapıldığı cihaz.	26
5.1:	Anot Destek Tabakasının Sinterleme rejimi.	27
5.2:	Sinterleme öncesi(Sağ) ve sonrası(Sol) anot destek tabakası.	28
5.3:	Anot Destek Tabakasının a) 100x büyütme b) 1000x büyütmede SEM görüntüleri.	29
5.4:	2000x büyütme de Anot Destek Tabakasının SEM görüntüleri.	30
5.5:	Anot Fonksiyonel Tabakasının sinterleme rejimi.	31
5.6:	AFT solüsyonun tane boyutu analizi.	31
5.7:	Anot Destek Tabakası ön sinterlenmiş 30 mm/dk daldırma ve çekme hızıyla kaplanmış AFT.	32
5.8:	Anot Destek Tabakası ön sinterlenmiş 40 mm/dk daldırma ve çekme hızıyla kaplanmış AFT.	33
5.9:	Anot Destek Tabakası ön sinterlenmiş 50 mm/dk daldırma ve çekme hızıyla kaplanmış AFT.	33
5.10:	İndirgeme işlemi yapılan tüp fırın.	34
5.11:	Anot Destek Tabakası ön sinterlenmiş 30 mm dk daldırma ve çekme hızı ile AFT kaplanmış numunelerin indirgendikten sonra SEM görüntüsü.	35
5.12:	Anot Destek Tabakası ön sinterlenmiş 40 mm dk daldırma ve çekme hızı ile AFT kaplanmış numunelerin indirgendikten sonra SEM görüntüsü.	35
5.13:	Anot Destek Tabakası ön sinterlenmiş 50 mm dk daldırma ve çekme hızı ile AFT kaplanmış numunelerin indirgendikten sonra SEM görüntüsü.	36

5.14:	Elektrolit Sinterleme Rejimi.	36
5.15:	Sinterleme sonrası Elektrolit kaplanmış yarım hücreler.	37
5.16:	Elektrolit Solüsyonun Tane Boyutu Analizi.	38
5.17:	Elektrolit tabakasının SEM görüntüsü	38
5.18:	Katot Tabakası Sinterleme Rejimi.	39
5.19:	Sinterlenmiş Tam Hücre.	39
5.20:	Katot Solüsyonun Tane Boyutu Analizi.	40
5.21:	Ön sinterlenmiş AFT kaplı Tam Hücre.	41
5.22:	3 cm katot uzunluğu 6 mm dış çapa sahip tam hücrenin Akım-Voltaj-Güç performans değerleri.	41
5.23:	2 cm katot uzunluğu 6 mm dış çapa sahip 30 mm/dk hızlarında AFT kaplanmış tam hücrenin Akım-Voltaj-Güç performans değerleri.	42
5.24:	3 cm katot uzunluğu 6 mm dış çapa sahip 40 mm/dk hızlarında AFT kaplanmış tam hücrenin Akım-Voltaj-Güç performans değerleri.	42
5.25:	2 cm katot uzunluğu 6 mm dış çapa sahip 50 mm/dk hızlarında AFT kaplanmış tam hücrenin Akım-Voltaj-Güç performans değerleri.	43

TABLolar DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Yakıt Pili Çeşitleri ve Özellikleri.	5
3.1: Anot bileşeni için kullanılan malzemeler ve özellikleri.	11
3.2: Katot bileşeni için kullanılan malzemeler ve özellikleri.	14
4.1: Anot Destek Tabakası kimyasal kompozisyonu.	16
4.2: Anot Fonksiyonel Tabakasının kimyasal kompozisyonu.	18
4.3: Elektrolit bileşenin kimyasal kompozisyonu.	20
4.4: Katot bileşenin kimyasal kompozisyonu.	22

1. GİRİŞ

Dünya enerji talebi yılda %1,8 oranında büyümektedir. Tükenmekte olan fosil kaynaklar ve dünya ülkelerinin oluşturduğu çevresel politikalar neticesinde ekolojik bilincin giderek artması insanlığı yenilenebilir enerji kaynaklarını araştırmaya yönlendirmiştir. Yakıt hücresi teknolojilerinden oluşan hidrojen teknolojileri, diğer yenilenebilir enerji teknolojilerine kıyasla birçok avantaja sahiptir. Öncelikle, hidrojen temiz yöntemlerle üretilirse üretilen enerji daha çevre dostudur. İkincisi, yakıt olarak kullanılan hidrojen daha güvenilirdir. Son olarak, üretilen enerji verimi yüksektir. Yakıt hücrelerinin önemli avantajlarından biri de mobil uygulamalar durumunda cihaz hafifliği ve yüksek teorik verimliliğe (25°C'de % 83) sahiptir. Katı oksit yakıt hücreleri (KOYH), oksijen iyonunu (O^{2-}) geçiren seramik temelli elektrolitin kullanıldığı hücelere denir. KOYH'in genel olarak 2 tip üretimi mevcuttur. Düzlemsel KOYH ve Boru Tipi KOYH'dir. KOYH çalışma sıcaklıkları 500°C- 1000°C arasındadır. Çalışma sıcaklıklarına göre KOYH'lar düşük, orta ve yüksek çalışma sıcaklıkları olarak üçe ayrılmaktadır. Bu çalışma sıcaklığı düşük maliyetli Ni, Co gibi katalizörlerin kullanımının önünü açmıştır [1]. Tez kapsamında arasında çalışılmış olup Gebze Teknik Üniversitesi Katı Oksit Yakıt Hücresi Laboratuvarında Prof. Dr. Ali ATA ve Doç. Dr. Ali Murat Soydan'ın grubunun 700°C 750°C ve 800°C sıcaklıklarında optimize edilen KOYH bileşenlerinden (elektrolit, katot ve anot destek tabakası) elde edilen maksimum güç yoğunluğu sırasıyla 0.19 W/cm², 0.22 W/cm² ve 0.251 W/cm²'dir. Bu çalışmalara ilaveten farklı kalınlıklarda Anot Fonksiyonel Tabaka uygulanarak hücre performansına etkisi görülmüştür [2,3]. Anot Destek Tabakası ve Anot Fonksiyonel Tabaka'da NiO-YSZ kullanılmıştır. Literatüre göre Anot da Ni oranı arttıkça direnç düşer fakat istenilen gözeneklilik sağlanamamaktadır. Anot'da NiO-YSZ, hacimce %40-%60 kullanılarak elektron iletim yolu oluşturarak akım toplamak için %40 NiO yeterli gelmemektedir. %60 YSZ, oksijen iyon iletim yolunun sağlanmasının yanı sıra Ni parçacıklarının dağılımını ve elektrottaki gözenekliliği korumak için sert bir yapısal destek sunar. Reaksiyon gerçekleşen bölge sayısını arttırmak için üçlü faz sınırını arttırmak gerekmektedir. Bu nedenle YSZ, üçlü faz sınırını artırır. Yeterli akım toplamak için NiO oranını arttırmak gözenekliliği de değiştirmemek için Anot Fonksiyonel Tabaka geliştirilmiştir. Hacimce %50 NiO-%50 YSZ kompozisyonu kullanılarak akım toplamayı kolaylaştırmaktadır ve üçlü faz sınırlarını da arttırmaktadır. Ek olarak AFT, Ohmik rezistansı azaltıyor. Buda elektrolit ile AFT arasında iyi bir

elektriksel bağlantı sağlar. Elektrolit ile Anot elektrodu arasındaki termal uyumsuzluğu da azalttığı gözlemlenmiştir. Tez kapsamında AFT kalınlıklarına bağlı olarak hücre performansına etkisi araştırılmıştır. AFT kalınlığının hücre performansını arttırdığı fakat optimal bir kalınlıkta daha iyi bir sonuç elde edilmiştir.



2. YAKIT HÜCRESİ

Yakıt hücreleri, yakıttaki kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren, yüksek verimlilik ve düşük çevresel etki ile enerji üretimi sağlayan elektrokimyasal cihazlardır.

2.1. Yakıt Hücresinin Tarihçesi

1839'da, Yargıç, mucit ve fizikçi olan Sir William Robert Grove tarafından ilk yakıt hücresi tasarlandı. Hidrojen ve oksijeni bir elektrolit yardımıyla karıştırarak elektrik ve su üretti. Ancak yeterli elektrik üretmedi. 1889'da "yakıt hücresi" terimi ilk Ludwig Mond ve Charles Langer tarafından icat edildi. Bu icatlarında hava ve endüstriyel kömür gazı kullanarak çalışan bir yakıt hücresi inşa etmeye çalıştı. Başka bir kaynak, ilk olarak "yakıt hücresi" terimini icat eden William White Jaques olduğunu ve elektrolit banyosunda fosforik asit kullanan ilk araştırmacı olduğunu belirtmektedir. 20. yüzyılın başlarında Almanya yapılan yakıt hücresi araştırması, günümüzün katı oksit yakıt hücresi çalışmalarına temel hazırlamıştır. 1932 yılında, Francis T Bacon yakıt hücreleri konusunda önemli gelişmeler elde etmiştir. Elektrolit banyosu olarak pahalı gözenekli platin elektrotlar ve aşındırıcı sülfürik asit kullanılmaktaydı ama Bacon, diğer yakıt hücresi tasarımcılardan farklı olarak daha az aşındırıcı alkalın elektrolit ve ucuz nikel elektrotlar kullandı. 1955 yılında General Electric tarafından Proton Değişim Membran yakıt hücresi üretildikten sonra platin uygulanarak Grubb-Niedrach yakıt hücresi yapılmıştır. Bu keşif GEMINI uzay projelerinde kullanılmıştır [4].

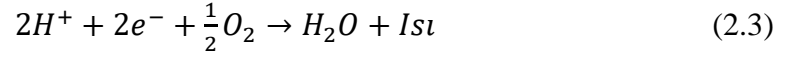
1959 yılına kadar yakıt hücresi tasarımlarını iyileştirerek kaynak makinesine güç verilebilecek şekilde 5 kW'lık yakıt hücresi oluşturarak Bacon hücresi adını aldı. Yakıt hücresi çeşitliliği sebebiyle geniş uygulama alanlarına sahiptir. Tarihsel olarak ilk yakıt hücreleri alanında ilk akademik araştırma NASA'nın uzay araçları için yapılmıştır. Mart 1962'de Pratt & Whitney Aircraft, Apollo Komuta ve Servis modülü için yakıt hücresi tesisini geliştirmeye başladı.

Petrol krizi sebebiyle araştırmalar yeni kaynaklar üzerinde yoğunlaşarak 1970'li yıllarda Fosforik Asit Yakıt Hücreleri (FAYH) geliştirilmiştir.

Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Hücre tipi hidrojen gazıyla beslenen yakıt hücresi, 1990'lı yıllarda Kanadalı Ballard firması tarafından üretilen otobüslerde kullanılmak üzere üretilmeye başlanmıştır [5].

2.2. Yakıt Hücresi Çalışma Prensibi

Yakıt hücresi anot, elektrolit ve katot olarak üç ana bileşenden oluşur. Hücrede gerçekleşen reaksiyonlar sonucu elektrik ve ısı enerjisi elde edilir. Anottan hidrojen ve katottan oksijen geçirerek çalışır, Anot tabakasında hidrojen molekülleri denklem (2.1)'de görüldüğü gibi elektronlara ve hidrojen protonuna ayrılır. Oluşan elektronlar bir elektrik devresinden geçerek elektrik akımı oluştururlar. Hidrojen protonları, elektrolit vasıtasıyla katoda doğru hareket etmektedir. Katot tabakasında, denklem (2.2)' de görüldüğü gibi oksijen ve hidrojen protonu birleşerek su ve ısı açığa çıkar. Genel reaksiyon denklem (2.3)'de yer almaktadır [5].



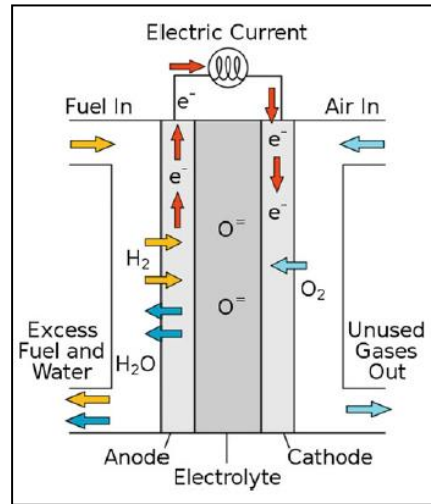
Yakıt hücresi çeşitleri ve özellikleri tablo Tablo 2.1'de gösterilmiştir.

Tablo 2.1 : Yakıt Hücresi Çeşitleri ve Özellikleri.

Yakıt Hücresi Tipi	Elektrolit	Çalışma Sıcaklığı	Typical Stack Size	Verim	Uygulamalar	Avantajları	Dezavantajları
Polimer Elektrolit Membrane (PEM)	Perfluorosülfonik Asit	<120°C	<1 kW–100 kW	40%	Yedek Güç	Katı elektrolit, korozyon ve elektrolit yönetimi sorunlarını azaltır.	Pahalı Katalizör
					Taşınabilir Güç	Düşük Sıcaklık	Yakıt kirliliklerine duyarlı
					Ulaştırma	Hızlı Başlatma	
					Özel Araçlar		
Alkali(AFC)	Gözenekli bir matriste veya alkanin polimer membrana batırılmış sulu potasyum hidroksit	<100°C	1–100 kW	60% ^c	Askeri	Geniş malzeme yelpazesi daha düşük maliyetli malzemelere izin verir.	Yakıt ve havadaki CO2 'ye duyarlıdır.
					Uzay	Düşük Sıcaklık	Elektrolit Yönetimi(Suda)
					Yedek Güç	Hızlı Başlatma	Elektrolit İletkenlik (polimer)
					Ulaştırma		
Fosforik Asit(PAFC)	Fosforik asit, gözenekli bir matriste batırılmış veya bir polimer membrana batırılmış	150°–200°C	5–400 kW, 100 kW (sıvı PAFC)	40% ^d	Dağıtılmış / Dağıtık üretim	Kojenerasyon sabit	Pahalı Katalizör
			<10 kW (Polimer Membran)			Yakıt kirliliklerine karşı toleransı artar.	Başlatma süresi uzun
Erimiş Karbonat (MCFC)	Erimiş lityum, sodyum ve / veya potasyum karbonatlar, gözenekli bir matriste batırılmış.	600°–700°C	300 kW–3 MW,	50% ^e	Elektrik Şirketleri	Yüksek verim	Yüksek sıcaklık korozyonu ve hücre bileşenlerinin bozulması
			300 kW		Yakıt Esnekliği	Uzun başlama süresi	
					Kojenerasyon sabit	Düşük Güç Yoğunluğu	
Katı Oksit (SOFC)	Yitriya Stabilize Zirkonya	500°–1,000°C	1 kW–2 MW	60% ^f	Yedek Güç	Yüksek verim	Yüksek sıcaklık korozyonu ve hücre bileşenlerinin bozulması
					Elektrik Şirketleri	Yakıt Esnekliği	Uzun başlama süresi
						Katı Elektrolit	Limited number of shutdown
						Kojenerasyon sabit	
					Hybrid/gas turbine cycle		

3. KATI OKSİT YAKIT HÜCRESİ

Katı oksit yakıt hücresi, ilk olarak 1899'da Nernst katı oksit elektroliti keşfettiğinde algılanmıştır. Saf metal oksitlerin ısı iletkenliğinin sıcaklık artışı ile yavaşça arttığını; bununla birlikte, karışık metal oksitler yüksek sıcaklıklarda daha fazla iletkenlik göstermiştir. Katı oksit seramik yakıt hücresi olarak da bilinen yakıt hücreleri %80 verimliliğe sahip, yakıt esnek, güvenilir, gürültü kirliliği içermez ve uzun ömürlüdür. Daha yüksek dönüşüm verimliliğine sahiptirler çünkü kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştürürler, bu nedenle umut verici alternatif enerji kaynağı gibi görünmektedir [4,5]. KOYH çalışma sıcaklıklarına göre 3 tip KOYH vardır. 900°C ila 1000°C aralığındaki yüksek sıcaklıklarda çalıştırılan ve yüksek sıcaklık KOYH olarak adlandırılan yüksek sıcaklık KOYH'lerinin verimlilikleri daha yüksektir, yüksek modülerlik, güvenilirlik ve yakıt adaptasyonuna sahiptir. Benzer şekilde, yüksek çalışma sıcaklığı (yaklaşık 1000°C) nedeniyle, yakıt olarak kullanılan doğal gaz yenilenebilir. Yüksek sıcaklık KOYH'ları için malzeme uyumluluğu için maliyet ve zorluklar, sıcaklık ve ara sıcaklığı azaltmak için çok çaba harcanmıştır. Ara sıcaklık KOYH'ları 800°C sıcaklık aralığında çalıştırılır. Düşük sıcaklık KOYH'larının 650°C'ye kadar sıcaklık aralığı vardır, kullanımı kolaydır ve daha fazla dayanıklılığa sahiptir. Bu nedenle, yüksek verimliliğe sahip düşük sıcaklık KOYH'ları çağın ihtiyacıdır ve günümüzde ortaya çıkan araştırma alanları arasındadır [5].

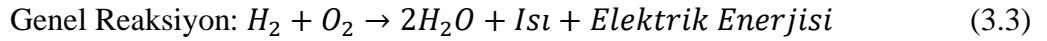


Şekil 3.1 : Katı Oksit Yakıt Hücresi'nin şematik gösterimi.

3.1. Katı Oksit Yakıt Hücresi Çalışma Prensibi

Katı oksit yakıt hücresi (KOYH), hidrojen ve hidrokarbonlar gibi bir yakıtın oksidasyonu yoluyla elektrik üreten bir elektrokimyasal cihazdır. KOYH'ler 800°C gibi yüksek sıcaklıkta çalışır. Basitleştirilmiş KOYH yapısının bir şeması Şekil 3.1.'de gösterilmiştir. Yüksek çalışma sıcaklığı nedeniyle, yüksek sıcaklıkta bile kararlı olan çoğunlukla seramik malzemelerden oluşur. Katot tabakasında oksijen molekülleri elektronlar ile tepkimeye girerek O^{2-} iyonlarına dönüşür. PEMYH'lerin aksine, iyonlar katottan anoda doğru hareket eder ve burada hidrojen su üretmek için O_2 iyonları ile reaksiyona girer. Bu sırada elektronlar, anottan katoda dış bir devre yardımıyla hareket ederek elektrik üretimi meydana gelir. Bu reaksiyonlardan meydana gelen kimyasal enerji, elektrik enerjisine dönüşür [4].

Gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdadır;



3.2. Katı Oksit Yakıt Hücresi Bileşenleri

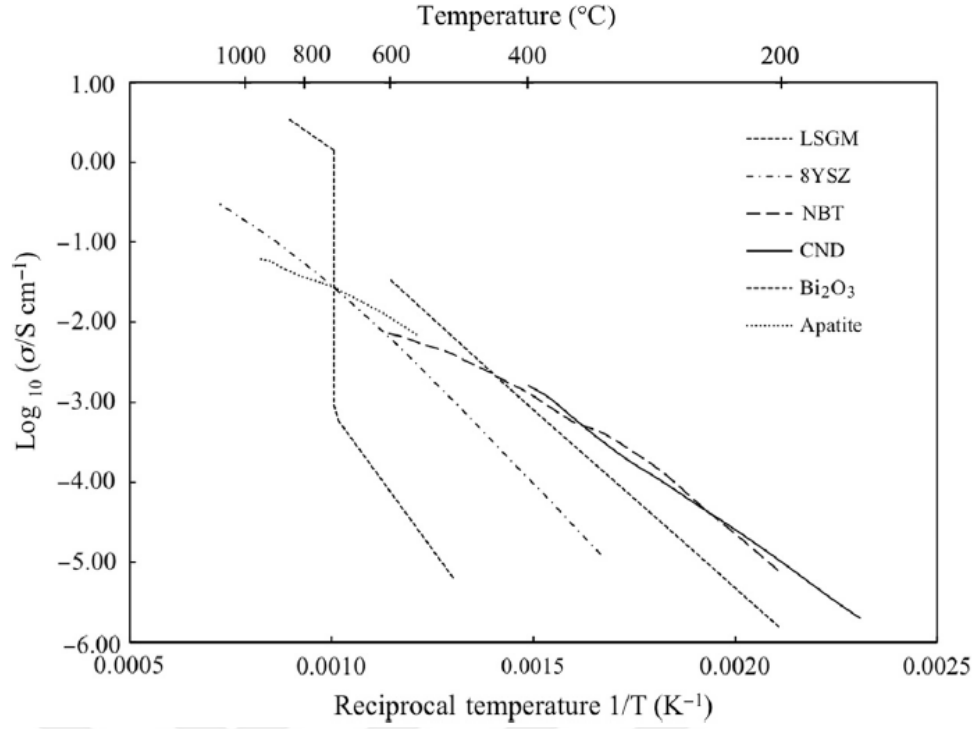
Ticari olarak uygulanabilir ve verimli bir KOYH geliştirme sürecinde doğru malzemeyi seçmek, en önemli adımlardan biridir. KOYH'lerin tüm bileşenlerinde kullanılan malzemeler nadir toprak veya nadir elementler içerir. Bu durum KOYH'lerin ticari olarak uygulanmasını engeller. Nadir toprak elementlerinin maliyeti sadece bileşiklerinin üretim maliyetine bağlı değildir, aynı zamanda nadir topraklar askeri amaçlar da kullanıldığı için sıkı endüstriyel politikalardan da etkilenir. Günümüzde araştırmacılar yüksek verimlilik elde etmek için kullanılacak alternatif uygun ve daha bol malzemeler geliştirmeye çalışmışlardır [5].

3.2.1. Elektrolit

Katı oksit yakıt hücrelerinde iyon iletkenliği ve elektrotlar arasında yalıtkan bir tabaka olma görevini elektrolit bileşeni üstlenmektedir. Gaz sızdırmazlığı, yalıtkan, geniş bir oksijen kısmi basıncı ($1-10^{-21}$ atm) ve sıcaklık aralığı gibi birçok parametre barındırdığından elektrolit bileşenin malzeme seçimi zordur [6,7]. Katı oksit yakıt hücrelerinin yüksek çalışma sıcaklıkları, oksijen iyonu taşınımının kinetiğinin iyi performans için yeterli olmasını sağlar [8].

KOYH'de elektrolit olarak yaygın olarak zirkonya ve seryum bazlı malzemeler kullanılır. İtiryum stabilize zirkonya (genellikle %8 mol YSZ) (YSZ), scandia stabilize zirkonya (ScSZ) ve gadolinyum katkılı seryum (GDC) elektrolit malzemesi olarak kullanılır [9].

Kalsiyum (CaO), magnezyum (MgO), Skandiyum (Sc_2O_3) ve İtria (Y_2O_3) oksitler Zirkonya'ya katkı için kullanılan en uygun oksitlerdir. Zirkonya, iki ve üç değerlikli katyonların eklenmesiyle oda sıcaklığında kübik yapısına stabilize edilir. Stabilize zirkonya geniş sıcaklık aralığında stabildir. Oda sıcaklığında florit yapısını gösteren ve iyonik iletkenlik beklenen iki değerlikli ve üç değerlikli bir çok katyon ile seryum katı çözelti meydana getirir. Bizmut oksit bazlı malzemeler, seryum bazlı malzemeler ve stronsiyum katkılı lantan oksit itriya stabilize zirkonya ya göre daha iyi iyonik iletkenlik gösterir. Şekil 3.2'de elektrolit olarak kullanılan malzemelerin oksijen iyon iletkenliklerinin sıcaklıkla ilişkisi gösterilmiştir [8].



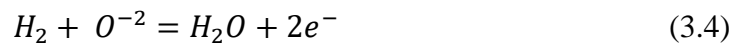
Şekil 3.2 : KOYH’de elektrolit olarak kullanılan malzemelerin oksijen iyon iletkenliklerinin sıcaklıkla ilişkisi.

KOYH için katı elektrolit malzemeleri olarak katkılı perovskit (ABO_3) malzemelerinden Al veya Mg katkılı Kalsiyum Titanat ($KaTiO_3$) en yüksek oksit iyon iletkenliği sergiler [9].

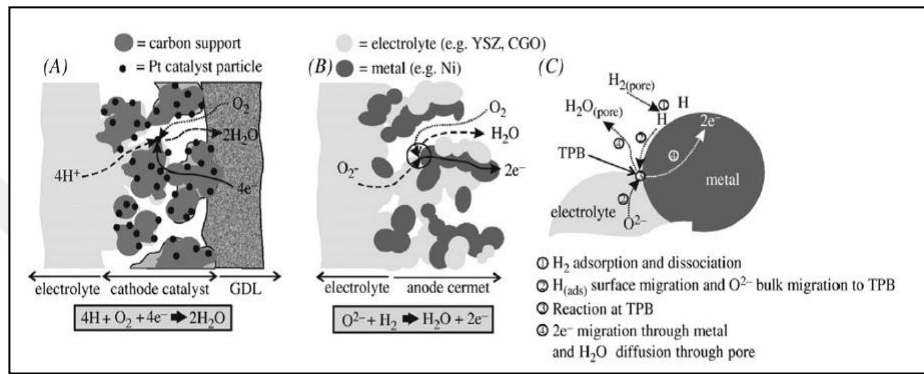
İndirgeyici atmosfer de $CaTi_{0.95}Mg_{0.05}O_3$ ve Ca katkılı Al_2O_3 çok yüksek taşınım sayısı (0.9) gösterir. Ayrıca YSZ ‘den daha düşük oksit iyon iletkenliği sebebiyle KOYH’de katı elektrolit olarak kullanılması uygun görülmemiştir. Düşük iletkenlik sebebi, katkı yapılmış oksitlerdeki sınırlı katı çözünürlüğünden, florit yapılı YSZ’den daha az açık kristal yapısından kaynaklanır.

3.2.2. Anot

Bir KOYH de anot, yakıtın elektrokimyasal oksidasyonunun gerçekleştiği bileşendir. Oksidasyon reaksiyonu denklem (3.4)’de gösterilmiştir.



Anot bileşenden istenen özelliklerden başlıca olanları elektrik ve iyonik iletkenliği, yüksek gözeneklilik oranı, katalitik ve yoğun üçlü faz sınırlarına sahip olmalıdır. Elektron, gaz ve iyon taşıyıcı fazların kesiştiği bölgeye üçlü faz sınırı (TPB) denilmektedir. H₂ gaz fazın, O₂ iyonlarının ve elektronların devreye taşınması üçlü faz sınırları ile gerçekleşir. Üçlü faz sınırları arttırıldığında hücre performansını olumlu yönde etkilediği öğrenilmiştir. Anot bileşeninden elektronik iletkenlik en az 100 S.cm⁻¹, iyonik iletkenlik en az 10 mS cm⁻¹ ve elektronik toplam direnci en fazla 0.15 Ω cm⁻² olması beklenmektedir [4].



Şekil 3.3 : Anotta üçlü faz sınırının 3 boyutlu görseli.

Katı oksit yakıt hücreleri yüksek sıcaklıklarda çalıştığı için üretim maliyeti açısından pahalı Pt veya Pd yerine ucuz Ni gibi katalizörler de çalışılmaya başlanmıştır. Anot bileşeni olarak araştırmacılar NiO-YSZ sermeti üzerinde çalışmışlardır. NiO-YSZ yüksek elektronik iletimi, iyi elektrokimyasal performansı ve reform reaksiyonlarında yüksek katalitik aktivite ve düşük nikel maliyeti nedeniyle kullanılmıştır. Spacil tarafından keşfedilen metal parçacık desteği işlevi için YSZ'nin ilave edilmesi ile elektrolit ve anot tabakası arasındaki temas bölgenin arttığı gözlemlenmesi önemli bir gelişme olarak kabul edilmiştir. Keşfedilen sermet'in oksijen iyonlarını (O₂), üçlü faz sınırından (TPB) elektrolite daha verimli geçiş sağlamakta olduğu gözlenmiştir. Ayrıca daha homojen bir yapı elde edilmiş olup Ni aglomerasyonunu önler. Anot bileşeninde NiO-YSZ kullanılması ile elektrolit tabakası arasında termal genleşme uyumluluğu yaratır [10]. Böylece hücre üretimi ve hücrenin çalışması sırasında çatlamayı önler. Çalışmalar göstermiştir ki elektriksel iletkenliği kompozisyon içerisinde ki Nikel oranına ve anot mikro yapısına bağlıdır [11]. Nikel ve YSZ nin tane boyutu, aglomerasyon oranı ve YSZ içinde Nikel tane dağılımı anot mikro yapısı ile ilgili faktörlerdir. Katı oksit yakıt hücrelerinde tercih edilen Gd⁺³,

Sm^{+3} , Y^{+3} vb. gibi katyonlarla katkılanarak Seryum, Zirkonya gibi malzemelerin iletkenlik, kimyasal direnç ve yapısal kararlılık gibi özellikleri geliştirmek için özellikleri geliştirilmiş anot malzemeleri üretilebilmektedir. Tablo 3.1’de anot bileşeni için kullanılan malzemeler gösterilmiştir.

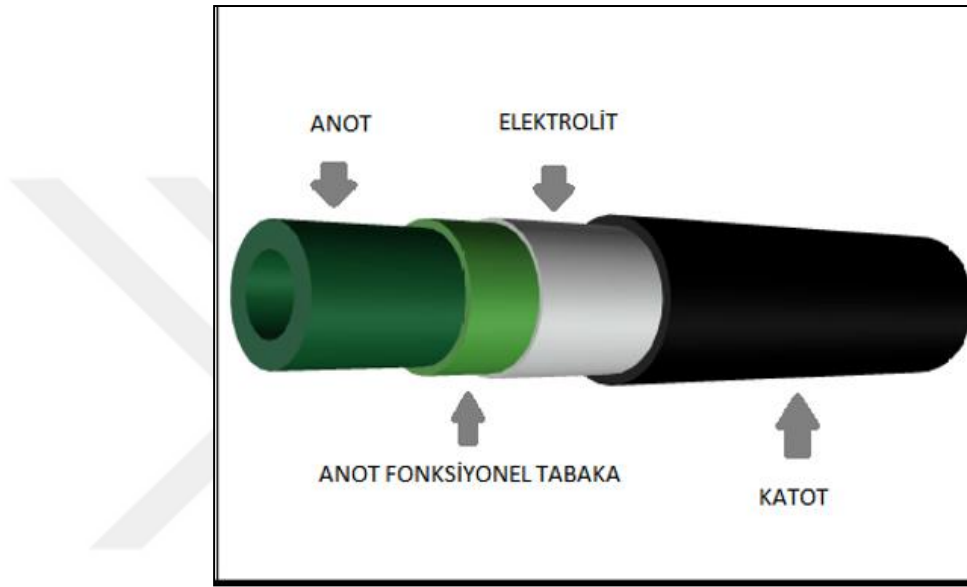
Tablo 3.1 : Anot bileşeni için kullanılan malzemeler ve özellikleri.

ANOT	Anot Performans/İletkenlik (S cm^{-1})	Hücre Performans (mW/cm^2)
Ni-YSZ	10^2-10^3	1900 (800C)
Ni-SDC (40–70% Ni)	1260–4000	980
Ni-Sm _{0.2} Ce _{0.8} O _{1.9}	837	545
Ni-Sm ₂ O ₃	1480	492
	1320	1100 (650C)
Ni-CeO ₂	5.03	520 (800C)
Ag-Ce _{0.8} Gd _{0.2} O _{1.9}	1260	439
Fe _{0.1} Ni _{0.9} /YSZ	417–633	960
7wt% SDC-Ru/NiO-SDC	633	850
Cu-CeO ₂	417	320 ve 350
La _{0.4} Sr _{0.6} TiO _{3-d} (LST)	220	200

3.2.3. Anot Fonksiyonel Tabaka

Anot destekli katı oksit yakıt hücrelerinde gözenekli yapı, gaz difüzyonu verimliliği açısından son derece önemlidir. Gözenekli yapının homojen olmaması durumunda dolaşık birbirine bağlı kanallar oluşur ve gaz taşınmasında bu kanallar büyük bir direnç oluşturur. Gözenekli anot, anottaki gaz difüzyonunu kolaylaştırabilir ve hücrenin konsantrasyon polarizasyon direncini azaltır [12]. Fakat, önemli ölçüde yüksek porozite anodun elektrokimyasal reaksiyonu için yetersiz üçlü faz sınırları oluşturmasına sebep olur ve aktivasyon polarizasyon direncinin artmasına neden olur[16]. Anot fonksiyonel tabaka (AFT), elektrokimyasal reaksiyonlar için aktif üçlü faz sınırlarını arttırmak dolayısıyla aktivasyon polarizasyon direncini düşürmek ve hücre performansını daha da arttırmak için anot tabakası ve elektrolit arasında ki ara yüze uygulanmaktadır [13,14]. Ayrıca AFT, anot ve elektrolit arasındaki termal

genleşme katsayısı ve ara yüz direnci gibi özelliklerde değişiklikler sağlar, elektrolit ve anot destek tabakası arasında daha iyi kontakt tabakası oluşturarak hücrenin kalitesini artırır[15]. AFT, anot ve elektrolit arasındaki fiziksel ve kimyasal özelliklerin uyumsuzluğunu azaltır ve ohmik direncin bir parçası olan temas direncini etkili bir şekilde azaltabilir. Bu nedenle, hücre performansını etkili bir şekilde arttırmak için ince bir AFT önerilir [16,17]. Şekil 3.4’de AFT’nin şematik gösterimi mevcuttur.



Şekil 3.4 : Boru Tipi Katı Oksit Yakıt Hücresinde Anot Fonksiyonel Tabakasının Şematik Gösterimi.

Literatüre göre AFT ve daha ince bir elektrolit tabakası ile hücre performansının arttığı gözlemlenmiştir. Anot fonksiyonel katmanları, bir elektrolitinkine yakındır. İnce tane boyutuna, yeterli poroziteye ve nikel fazının, YSZ seramik fazının ve prozitenin eşit dağılımına sahip olmalıdır. AFT, anot destek tabakasıyla yakın bileşimlere sahipse net bir şekilde gözlemlenemez[18]. Birçok araştırmacı, tane boyutu $1\mu\text{m}$ ‘den küçük ince parçacıklar kullanarak $10\mu\text{m}$ ’den ince AFT üçlü faz sınır artırarak (TPB) ohmik direnci düşüreceğini ve mekanik özellikleri güçlendireceğini belirtmişlerdir [19]. NiO-YSZ malzemesi kullanılarak uygulanan Anot Fonksiyonel Tabakası ve anot destek tabakası indirgendikten sonra incelenmiş olan porozite oranı yaklaşık olarak sırasıyla %25 ve %55’dir.AFT olan hücrelerin maksimum güç yoğunluğu, AFT kaplanmamış hücrelere göre %15 artış gözlemlenmiştir. AFT kalınlığının optimal olduğu aralık $5-10\mu\text{m}$ olduğu gözlemlenmiş olup AFT kalınlığının $5\mu\text{m}$ olduğunda 800°C ’de 2.63 Wcm^{-2} olduğu belirtilmiştir [20]. Diğer

bir çalışmada ise 650°C ve 700°C’de AFT uygulanmamış hücrelerin maksimum güç yoğunluğu 0.27 Wcm⁻² ve 0.35 Wcm⁻² iken AFT kalınlığı 4 µm olduğunda sırasıyla maksimum güç yoğunluğu 0.45 Wcm⁻² ve 0.52 Wcm⁻²’dir[21]. Genel olarak çalışmalarda maksimum güç yoğunluğu 0.4 - 1 Wcm⁻²’dir[18].

3.2.4. Katot

Katı Oksit Yakıt Hücrelerinde katot bileşeninden beklenen özellikler aşağıda yer almaktadır [22,23].

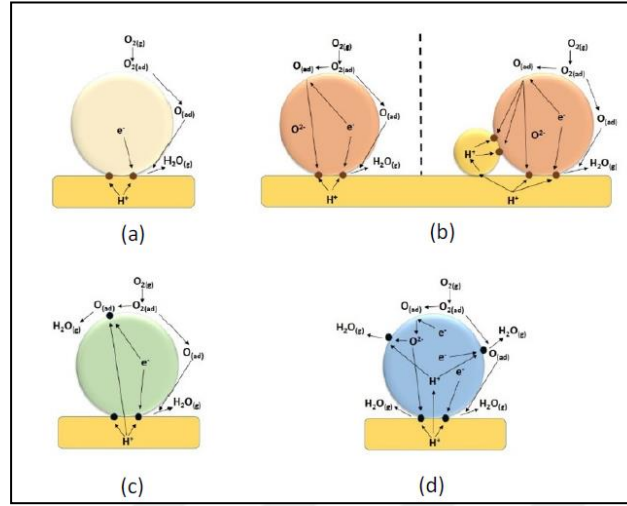
- Yüksek elektrik iletkenliği ~100 S/cm
- Katot ile Elektrolit arasında termal genleşme uyumluluğu
- Kimyasal stabilite
- Yeterli porozite (% 20- 40)
- Oksit iyonu iletkenliği
- Yüksek katalitik aktivite
- Düşük maliyet

Yukarıda katot malzemelerinden beklenen özellikleri sebebiyle optimizasyonu zordur. Anot bileşeninde olduğu gibi katot bileşeni, gaz difüzyonunu kolaylaştırmak ve redoks reaksiyonlarını desteklemek için poroz bir yapıya sahip olmalıdır. Homojen gözeneklere sahip yapının daha iyi performans elde ettiği gözlemlenmiştir.[9] Gaz difüzyonunu arttırmak ve reaktif yüzey alanını mikroyapı ile küçük parçacık boyutu arasındaki ilişki, gaz difüzyonunu ve reaktif yüzey alanını arttırmak dolayısıyla katalitik özellikleri arttırmak için gözenekli mikroyapı ve küçük tane boyutu önemlidir. Oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR) gerçekleşmesi için iki muhtemel yol vardır:

- Üçlü Faz Sınırı (TPB) boyunca
- Oksit iyonlarının toplu taşınması yoluyla

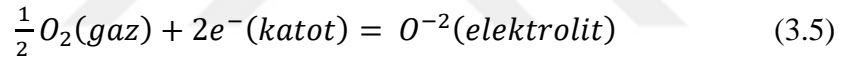
Oksijen indirgeme reaksiyonunda kaplama kalınlığı ve gözeneklik önemli bir rol oynamaktadır, Yoğun ince film yapısına sahip katot, TPB boyunca gelişmiş bir oksijen

indirgenme reaksiyonu (ORR) göstermektedir[10]. Şekil 3.5’de Oksijen indirgeme reaksiyonu gösterilmiştir [22].



Şekil 3.5 : (a) Saf elektronik iletkenler (PEC), (b) İyonik ve Elektronik iletkenler (MIEC), (c) Protonik ve Elektronik iletkenler (MPEC) ve (d) Üçlü H⁺/O₂⁻/e⁻ (THOEC)

Katot yüzeyinde gerçekleşen oksijen reaksiyonu;



KOYH’de kullanılan geleneksel saf iletken katot malzemesi La_{1-x}Sr_xMnO₃ (LSM) ve İttriya Stabilize Zirkonya YSZ kompozitidir.

Tablo 3.2 : Katot bileşeni için kullanılan malzemeler ve özellikleri.

KATOT	GÜÇ (W cm ⁻²)
(La _{0.8} Sr _{0.2}) _{0.95} MnO ₃ (LSM)	0.479 (800 °C) 0.625 (850 °C)
La _x Sr _{1-x} Co _y Fe _{1-y} O _{3-d} (LSCF)	1.075 (800 °C)
YBaCo _{3.2} Ga _{0.8} O ₇	0.395 (800 °C)
SmBaCo _{2-x} Ni _x O _{5+d}	0.536 (800 °C)
Sm _{0.5} Sr _{0.5} CoO _{3+d} (SSC)	1.09 (700 °C)
LSM-SDC	0.58 850 °C)

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Giriş

Bu çalışmada, çeşitli kalınlıklarda bir anot fonksiyonel tabakasının (AFT) anodun fiziksel özellikleri ve anot destekli katı oksit yakıt hücrelerinin (KOYH) elektrokimyasal performansı üzerindeki etkileri sistematik olarak incelenmiştir. Dip coating hızı ile kontrollü kalınlıklara sahip AFT'li hücre termo plastik ekstrüzyon yöntemiyle boru tipi Anot Destek Tabakası üretilmiş ve AFT, Elektrolit Tabakası ve Katot Tabakası dipcoating yöntemi ile kaplanarak imal edilmiştir.

4.2. Malzemeler

Anot Destek Tabakası için NiO (Nikel oksit), 8YSZ (%8 mol Ytria ile katkılanmış Zirkonya) seramik tabanlı tozların yanı sıra bağlayıcı özelliği olan PE(Polietilen) ve por yapıcı özelliği olan PMMA (Poli Metil Metakrilat) kullanılmıştır. Anot Fonksiyonel Tabakası için NiO ve 8YSZ kullanılmıştır. 300 nm tane boyutuna sahip YSZ8-SD (%8mol yitria ile katkılanmış Zirkonya) elektrolit tozları elektrolit tabakası için kullanılmıştır. Yaygın olarak Katot tabakası için kullanılan KaLSM20-HP (Lanthanum Strontium Manganite) tozu kullanılmıştır. AFT, Elektrolit ve Katot Tabakası solüsyonlarında Etanol ve Metil Etil Keton (M.E.K)'un çözücü özelliğinden faydalanılmıştır. Kullanılan diğer metaryaller, Poli vinil bütral (PVB), Dibutil ftalat (DBP) malzemeleridir.

4.3. Hücre Üretimi

4.3.1. Anot Destek Tabakası Üretimi

Anot Destek Tabakası için NiO (Nikel oksit), 8YSZ (%8 mol Ytria ile katkılanmış Zirkonya) seramik tabanlı tozların yanı sıra bağlayıcı özelliği olan PE(Polietilen) ve por yapıcı özelliği olan PMMA (Poli Metil Metakrilat)

kullanılmıştır. Tablo 4.1’de Anot Destek Tabakası için kullanılan reçete yer almaktadır.

Tablo 4.1 : Anot Destek Tabakası kimyasal kompozisyonu.

Kompozisyon (%Hacimce)	%Ağırlıkça			
	YSZ	NiO	PE	PMMA
40NiO-60YSZ	68,6 gr	50 gr	7,116 gr	5,93 gr

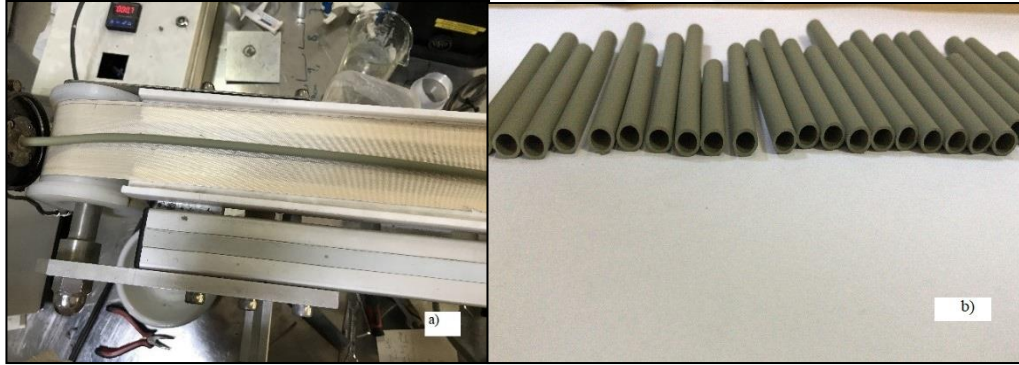
Tüm tozlar ve çözücü olarak kullanılan Saf Su beher de karıştırıldı. Beher içindeki karışım manyetik karıştırıcı yardımıyla 90°C Saf Suyun buharlaşarak yapıdan uzaklaşması sağlanmıştır. Geriye kalan tozlar granül hale getirmek için ekstrüzyon cihazı kullanılmıştır. Sıcaklık ve bağlayıcının yardımıyla tozlar kompakt hale geldikten sonra havan kullanılarak granül hale gelmiştir. Kullanılan ekstrüzyon cihazı 3 bölme ve şekillendirme işleminin meydana geldiği ekstrüzyon başlığından oluşmaktadır. Her bir bölmenin sıcaklık kontrolünün yapıldığı kontrol paneli mevcuttur. Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de Anot Destek tabakasının üretim aşamaları gösterilmiştir.



Şekil 4.1 : a) Kompozisyonda ki tozların karıştırılması b) Kurutulmuş NiO-YSZ anot destek tabakası tozu



Şekil 4.2 : a) ve b) NiO-YSZ tozlarının granül hale getirilmesi.



Şekil 4.3 : a) ve b)'de boru tipi Anot Destek Tabakası üretimi.

Şekil 4.3'de görüldüğü üzere granül hale gelen tozun dış çap 6 mm et kalınlığı 0.8 mm olacak şekilde boru tipi anot destek tabakası üretilmiştir.

4.3.2. Anot Fonksiyonel Tabakası Üretimi

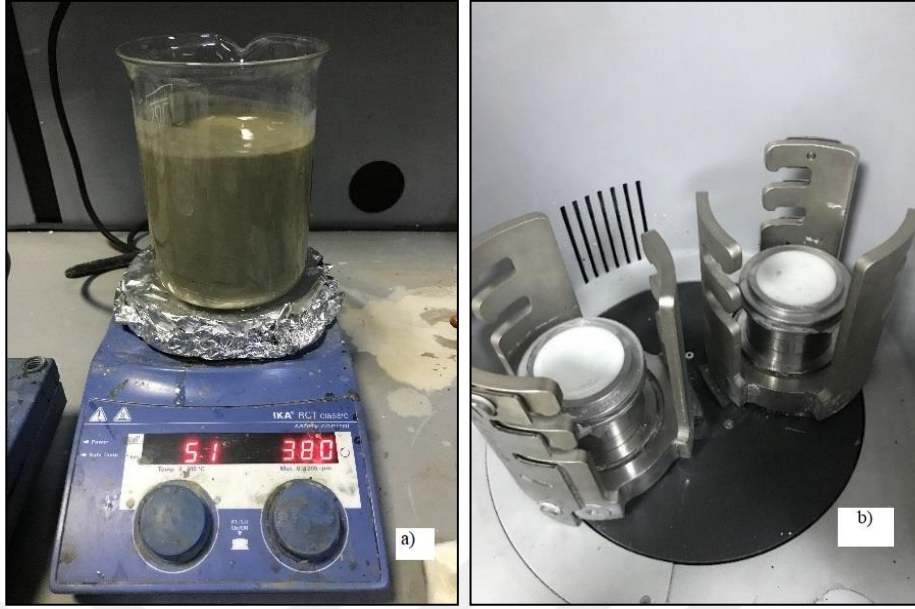
Ekstrüzyon sonrası anot destek tabakası, ön sinterlenmiş anot fonksiyonel tabakasını farklı dip coating hızlarında kaplatılmak üzere hazırlanmıştır. Hacimce %50NiO-%50 8YSZ kullanılmıştır. 50 mililitrelik vial içerisinde NiO, 8YSZ, çözücü olarak Etanol ve Metil EtilKeton (M.E.K), bağlayıcı olarak Poli Vinil Bütral (PVB) ve

hem dağıtıcı hem de plastikleştirici özelliği olan Dibutil Ftalat (DBP) manyetik karıştırıcı yardımıyla 30 dk boyunca bağlayıcının homojen çözünmesi sağlanmıştır. Tane boyutu dağılımını homojen hale getirmek için 15 saat 350 rpm’de gezegensel bilyalı değirmende öğütülmüştür. Anot Fonksiyonel Tabakası için hazırlanan reçete tablo 4.2’ de gösterilmiştir.

Tablo 4.2 : Anot Fonksiyonel Tabakasının kimyasal kompozisyonu.

Bileşenler (% Ağırlıkça)	Reçete
NiO	5 gr
YSZ	5 gr
Etanol	20 ml
M.E.K	20 ml
DBP	1.5 ml
PVB	1.25 gr

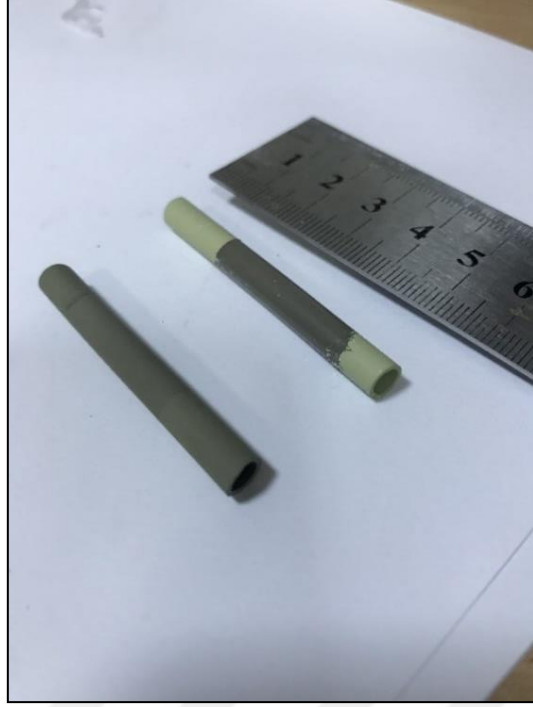
15 saat sonunda AFT solüsyonu 25 ml cam vial içerisine konulmuştur. Kaplama öncesi 10 dk ultrasonik banyoda bekletildikten sonra kaplama işlemine geçilmiştir. Dip coating hızları 30 mm/dk, 40 mm/dk ve 50 mm/ dk olacak şekilde ön sinterlenmiş olan her iki ucuna parafilm sarılmış anot destek tabakası AFT ile kaplanmıştır. AFT kaplama işleminden sonra oda sıcaklığında kurutulmak üzere 3 saat bekletilmiştir. Dikkatlice tüplerin iki ucundaki parafilm kaldırıldıktan sonra belirlenmiş olan sinterleme rejimine göre sinterlenmiştir. Üretim aşamaları şekil 4.4, şekil 4.5 ve şekil 4.6’da gösterilmiştir.



Şekil 4.4 : a) AFT Solisyonunda ki malzemelerin karıştırılması b) Karıştırılan solüsyon ince tane boyutu elde etmek için gezegensel değirmen kullanımı.



Şekil 4.5 : a) Daldırma yöntemiyle boru tipi hücreler kaplanması b) Askıda bırakılarak oda sıcaklığında kurutulması.



Şekil 4.6 : Daldırma yöntemiyle kaplama yapılan hücreler.

4.3.3. Elektrolit Solüsyonun Hazırlanması

GTÜ KOYH Laboratuvarı bünyesinde yapılan çalışmalarda optimize edilmiş elektrolit solüsyonun reçetesi kullanılmıştır [2,3]. Elektrolit solüsyonu 50 mililitrelik vial içerisinde manyetik karıştırıcı yardımıyla 8YSZ, M.E.K. , Etanol, PVB ve DBP 30 dk boyunca karıştırıldı. Tane boyutu dağılımını homojen hale getirmek için 20 saat 350 rpm 'de gezegensel bilyalı değirmende öğütülmüştür. Tablo 4.3'de Elektrolit Solüsyonun kompozisyonu yer almaktadır.

Tablo 4.3 : Elektrolit bileşenin kimyasal kompozisyonu.

Bileşenler (% Ağırlıkça)	Reçete
YSZ	10 gr
Etanol	20 ml
M.E.K	20 ml
DBP	1.5 ml
PVB	1.25 gr

20 saat sonunda solüsyon 25 ml cam vial içerisine konuldu. Homojen tane dağılımının korunması istendiğinden her bir hücrenin kaplama öncesi homojenizatör’ de karıştırıldı. Anot destek tabakası ve AFT kaplanan hücreler sinterlendikten sonra iki ucu parafilm ile kapatılıp elektrolit solisyonuyla daldırma-çekme hızı 40 mm /dk ile kaplanır. Sinterlenme öncesi kaplamaya alümina tozlarının yapışmaması için oda sıcaklığında kuruması için 3 saat bekletilmiştir. Üretim aşamaları şekil 4.7 ve şekil 4.8’de gösterilmiştir.



Şekil 4.7 : a) Elektrolit solisyonunda ki malzemelerin karıştırılması b) Karıştırılan solüsyon ince tane boyutu elde etmek için gezegensel değirmen kullanımı.



Şekil 4.8 : a) Daldırma yöntemiyle AFT kaplanmış hücrelerin kaplanması b) Askıda bırakılarak oda sıcaklığında kurutulması.



Şekil 4.9 : Elektrolit kaplanmış numuneler.

4.3.4. Katot Tabakası Hazırlanması

Katot tabakası için hazırlanan solüsyon için 50 mililitrelik vial içerisinde manyetik karıştırıcı yardımıyla LSM , 8YSZ , M.E.K. , Etanol, PVB ve DBP 30 dk boyunca karıştırıldı. Tane boyutu dağılımını homojen hale getirmek için 15 saat 350 rpm’de gezegensel bilyalı değirmende öğütülmüştür. Katot Tabakası Solüsyonun kompozisyonu tablo 4.4’da yer almaktadır.

Tablo 4.4 : Katot bileşenin kimyasal kompozisyonu.

Bileşenler (% Ağırlıkça)	Reçete
LSM	5 gr
YSZ	5 gr
Etanol	20 ml
M.E.K	20 ml
DBP	1.5 ml
PVB	1.25 gr

15 saat sonunda solüsyon 25 ml cam vial içerisine konuldu. Homojen tane dağılımının korunması istendiğinden her bir hücrenin kaplama öncesi ultrasonik banyo da karıştırıldı. Elektrolit kaplanan hücreler sonra iki ucu parafilm ile kapatılıp elektrolit solüsyonuyla daldırma-çekme hızı 40 mm/dk ile kaplanır. Sinterlenme öncesi kaplanan hücreler 3 saat oda sıcaklığında kurutulmuştur. Şekil katot bileşenin üretim aşamaları gösterilmiştir.



Şekil 4.10 : a) Katot solüsyonun kompozisyonundaki malzemelerin karıştırılması b) Karıştırılan solüsyon ince tane boyutu elde etmek için gezegensel değirmen kullanımı.



Şekil 4.11 : Daldırma yöntemiyle AFT ve Elektrolit kaplanmış hücrelerin katot kaplanması.



Şekil 4.12 : Katot kaplanmış tam hücre.

4.4. Elektrokimyasal Testler için Hücrelerin Hazırlanması

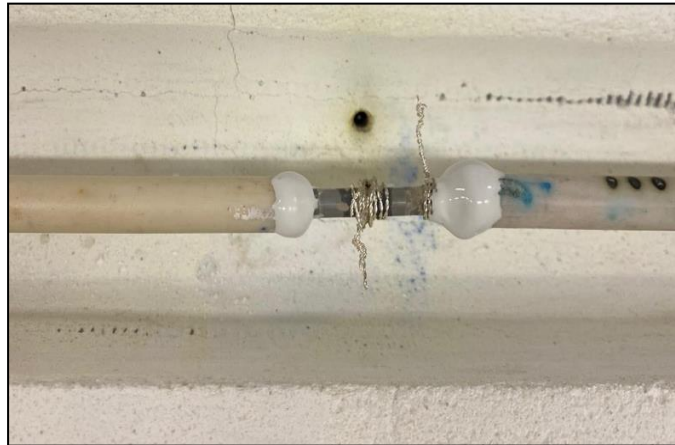
Üretilmiş tam hücrelerin anot akım toplama kısmı, hücrenin uç kısımları olacak şekildedir. Hücrelerin katot yüzeyi ve anot akım toplama noktaları, gümüş ile kaplanmıştır. Akım toplama noktalarına sürülmüş olan gümüş oda sıcaklığında 24 saat beklenerek kurutulmuştur. Katot ve anot akım toplama noktalarına gümüş sürüldükten sonra, anot ve katot tabakalarından akım toplamak için 0.375 mm kalınlığında gümüş tel kullanılmıştır. Anot ve katot yüzeylerine sarılmış olan gümüş tel ile elektrotlara sürülen gümüş pasta yüzeyinin iyi bir kontak oluşturmak için gümüş telin yüzeye temas edilen kısımlara Sigma Aldrich marka gümüş pasta sürülmüştür. Sigma Aldrich gümüş pastası sürüldükten sonra 12 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir. Bu işlemler sonrasında test edilecek fırın içerisine gaz girişi ve çıkışı sağlamak için alümina borulara bağlanmıştır. Yakıt hücresi ile alümina boruları arasındaki bağlantı noktalarında sızıntının önlenmesi için Ceramabond-569 ile Ceramabond 552-VFG isimli seramik tabanlı sızdırmazlık elemanları gerekli mukavemet ve yalıtım için kullanılmıştır. Şekil 4.16'da görüldüğü üzere gümüş telleri yüksek sıcaklıktan korumak için cam elyaflar sarılmıştır. Hücreler performans testlerinin yapıldığı fırına yerleştirilmiştir. Anot ve katot akım toplama telleri test cihazına bağlanmıştır.



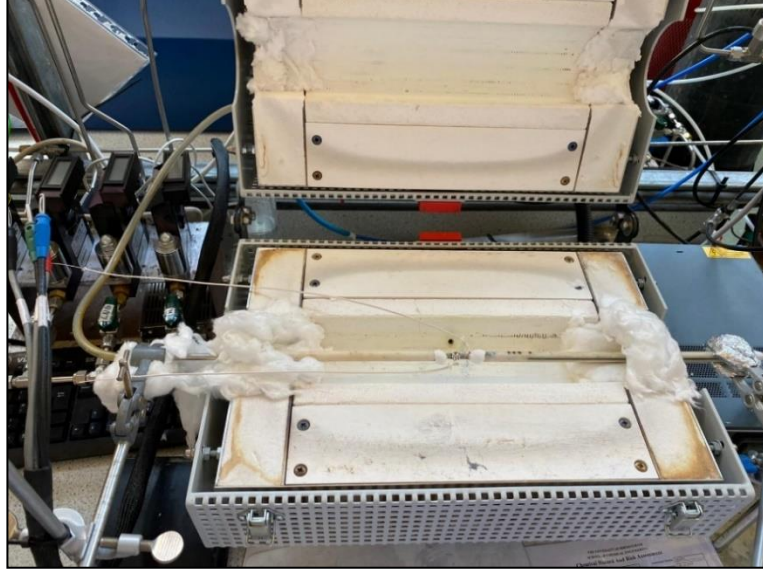
Şekil 4.13 : Sigma Aldrich marka gümüş pasta ve gümüş tel.



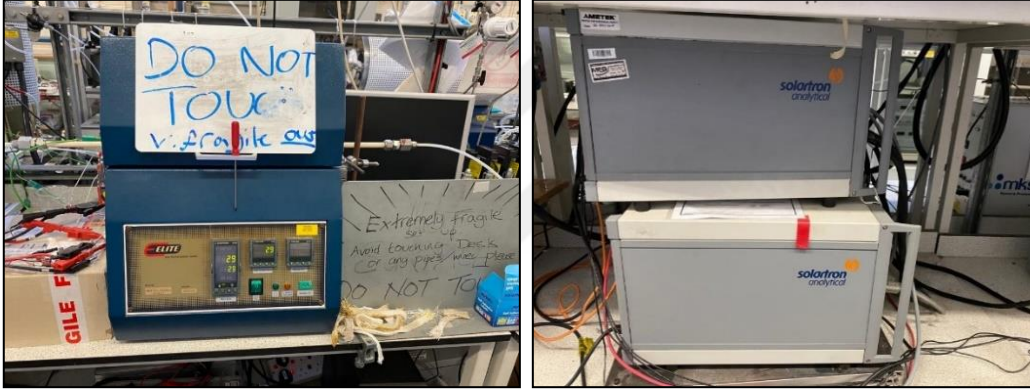
Şekil 4.14 : Gümüş pasta uygulanmış ve gümüş tel ile sarılan hücrelerin görüntüleri.



Şekil 4.15 : Alümina borular ile hücre arasında sızdırmazlık elemanlarının uygulanması.



Şekil 4.16 : Gümüş tellere ısı yalıtım malzemesi bağlanması.

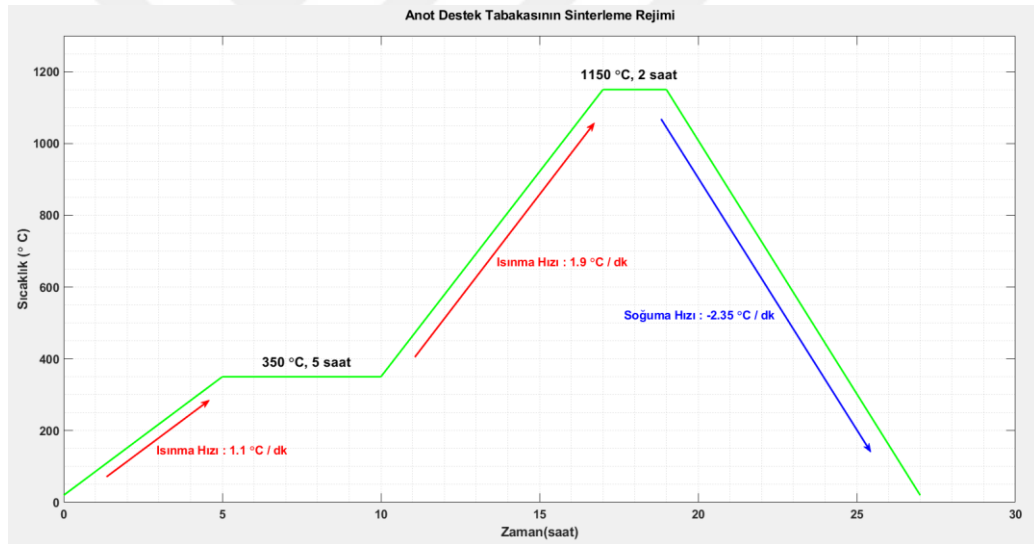


Şekil 4.17 : Performans testlerinin yapıldığı cihaz.

5. SONUÇLAR

5.1. Anot Destek Tabakasının Sinterleme Rejimi

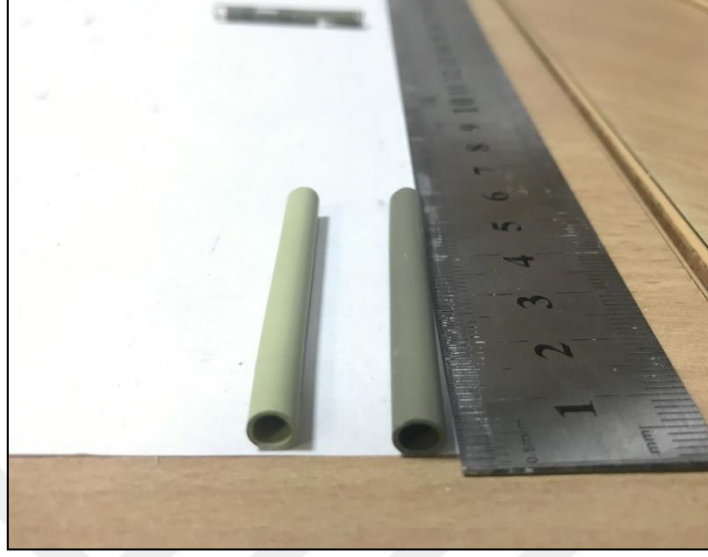
Anot destek tabakası, %40 NiO-%60 YSZ içermektedir. Anot destek tabasında ekstrüzyon işlemi sonrası sinterleme işlemi yapılmıştır. Ekstrüzyonda işleminde üretilen tüpler, sinterlenme sonrası herhangi bir çatlak oluşumu gözlemlenmemesi için yapıdaki polimerlerin doğru sıcaklık ve zamanda uzaklaştırılması önemlidir. TGA sonuçları doğrultusunda bir rejim elde edilmiştir. Hazırlanan anot destek tabakaları sinterleme işlemi 1100°C sıcaklığında gerçekleşmiştir. Şekil 5.1'de anot destek tabakasının sinterleme rejimi grafiği gösterilmiştir. Sinterleme rejimi, GTÜ KOYH laboratuvarı optimizasyon çalışmalarına göre yapılmıştır.



Şekil 5.1 : Anot Destek Tabakasının Sinterleme rejimi.

Daha önceki çalışmalarda ekstrüzyon yöntemi ile üretilen hücrelerin TGA analizi sonucunda içeriğindeki bağlayıcı özellikteki polietilenin 200°C ve gözenek yapıcı özelliklerdeki polimerlerin PMMA ise 350°C'de yapıdan uzaklaşmaya başladığı görülmüştür. Bu analiz sonucunda sinterleme rejimi belirlenmiştir. Anot destek tabakasının sinterleme işlemi sonrası herhangi bir çatlak ve kabalaşma gözlemlenmemiştir. Şekil 5.2'de görüldüğü gibi boru tipi anot destek tabakasında eğrileşme de olmamıştır. Sinterleme sonrası göz ile muayene edildiğinde anot

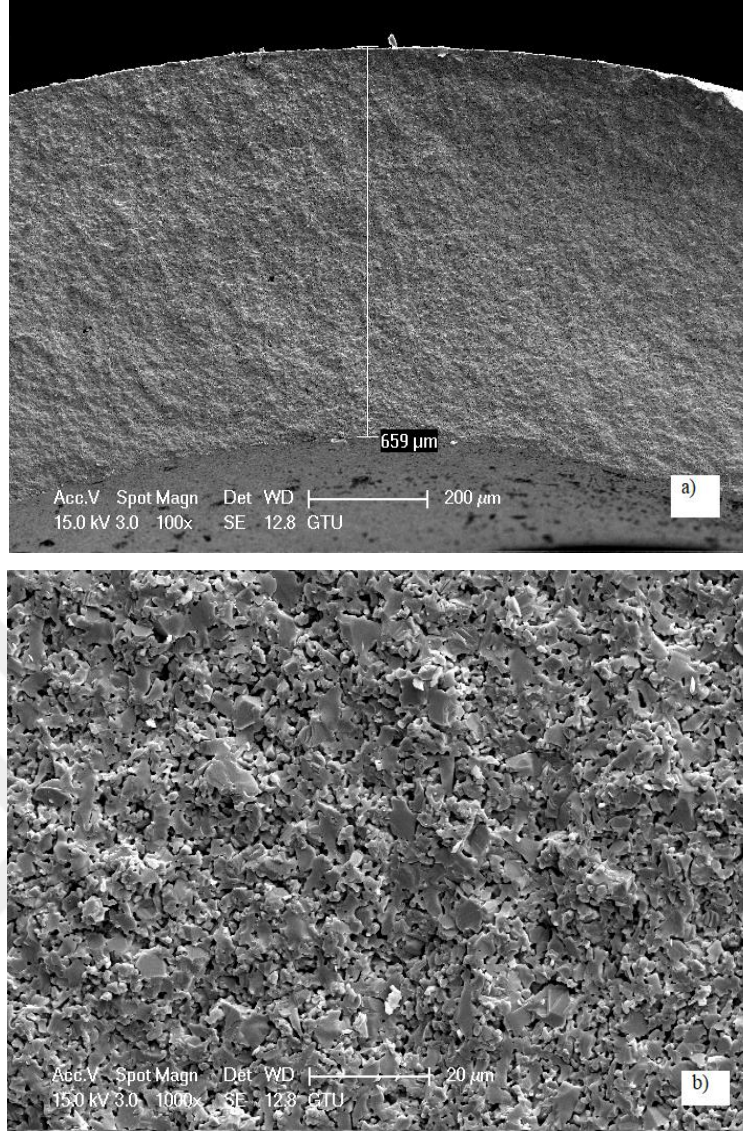
borularının dış yüzeyinde herhangi bir çatlğa rastlanmadığı ve iç yüzeyinde de çatlak veya kabarcıkların oluşmadığı gözlemlenmiştir.



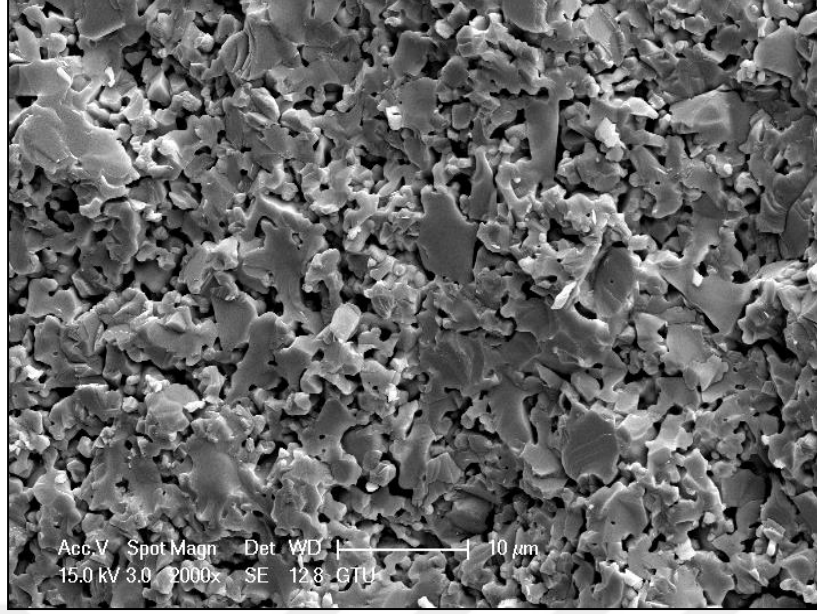
Şekil 5.2 : Sinterleme öncesi (sağ) ve sonrası (sol) Anot Destek Tabakası.

5.2. Anot Destek Tabakasının SEM Görüntüleri

Dış çapı 6 mm olan anot destek tabakaları kırılarak SEM görüntüleri alınmıştır. SEM görüntülerinde anot destek tabakalarının PMMA'nın oluşturduğu porlar yeterli ve homojen sahip olduğu görülmüştür. Anot destek tabakasının porozite analizi, Arşimet prensibi ile gerçekleştirilmiştir. PMMA oranı %7 olan anot destek tabakasının indirgenmiş ve indirgenmemiş porozite oranı sırasıyla %50 ve %42'dir. Literatürle uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. Sinterleme sonrası anot destek tabasının boyunda ki boyutsal değişim de %12 olarak hesaplanmıştır.



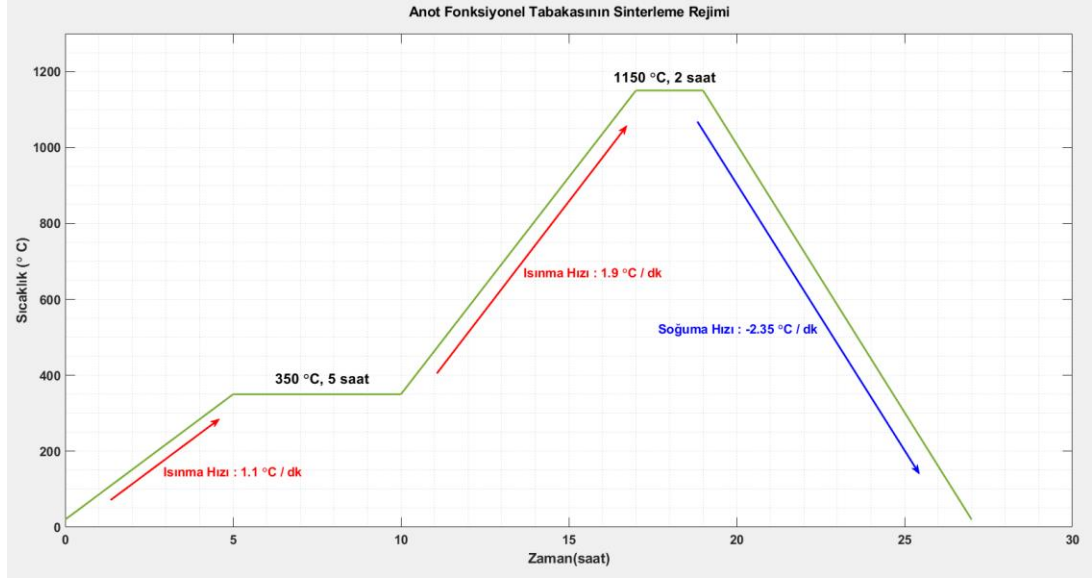
Şekil 5.3 : Anot Destek Tabakasının a) 100x büyütme b) 1000x büyütmede SEM görüntüleri.



Şekil 5.4 : 2000x büyütme de Anot Destek Tabakasının SEM görüntüleri.

5.3. Anot Fonksiyonel Tabakasının Üretimi ve Sinterleme Rejimi

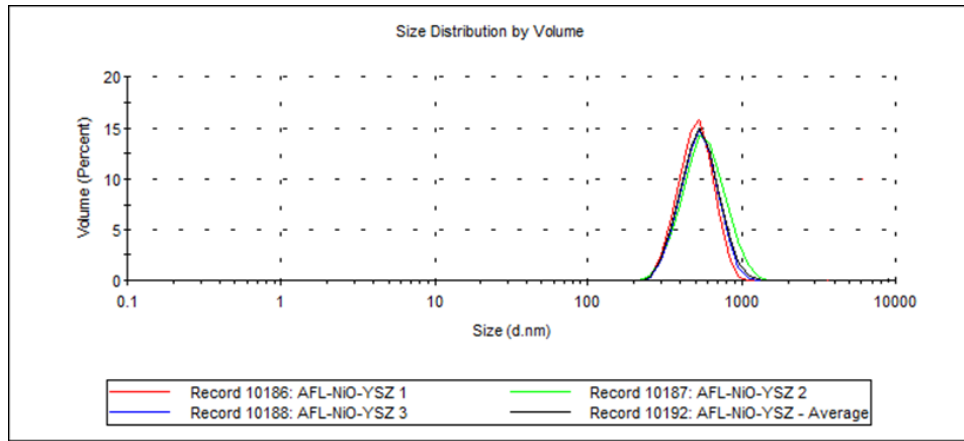
Anot destek tabakası üretimi sonrası ön sinterlemeye tabi tutulan hücreler üzerine anot fonksiyonel tabaka, daldırma hızları 30 mm/dk 40 mm/dk ve 50 mm/ dk olacak şekilde kaplamaları gerçekleştirilmiştir. Daldırma ve çekme hızları arttıkça taneler birbiri üzerinde kayarak yapıya tutunmakta zorlanırlar bu nedenle daha ince bir tabaka oluşturur. AFT kalınlığı arttıkça daha çok üçlü faz sınırı meydana gelir fakat bu kalınlığın O^{2-} iyonlarının geçmesini zorlaştıracak kadar kalın olmamalıdır. Optimal bir kalınlık elde edilmeye çalışılmıştır. Anot da uygulanan kompozisyonda gaz geçirgenliği ve istenilen porozite sağlanırken yeterli iletkenlik sağlanamamıştır. Bu nedenle, Anot fonksiyonel tabakasının %50 NiO -%50 YSZ çalışılmak istenmiştir. NiO oranını %10 arttırarak anodun elektrolit direncinin düşmesi ve anottan daha kolay akım toplamaya olanak sağlamaktadır. Dolayısıyla iletkenliğin artması beklenmektedir. Şekil 5.5’de Anot Fonksiyonel Tabaka için sinterleme rejimi gösterilmiştir.



Şekil 5.5 : Anot Fonksiyonel Tabakasının sinterleme rejimi.

5.4. Anot Fonksiyonel Tabakasının Tane boyutu analizi

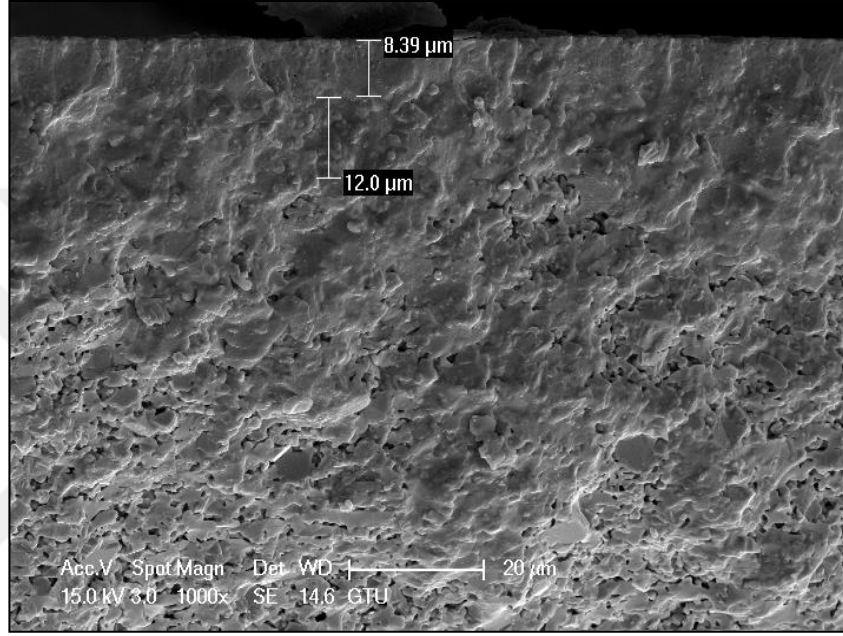
AFT kaplama öncesi solüsyonun tane boyutu analizi yapılmıştır. AFT'nin ince taneli olması kaplama kalınlığı açısından önemlidir. NiO-YSZ8 SD kullanılarak hazırlanan solüsyon ilk önce gezegensel değirmende 17 saat karıştırılmıştır daha sonrasında etanol içerisinde karıştırılarak NanoSizer cihazında tane boyutu analizine bakılmıştır. Ortalama tane boyutu $d(0.5)$ 431 nm olduğu görülmüştür. Şekil 5.6.'de AFT 'nin tane boyutu analizi gösterilmiştir.



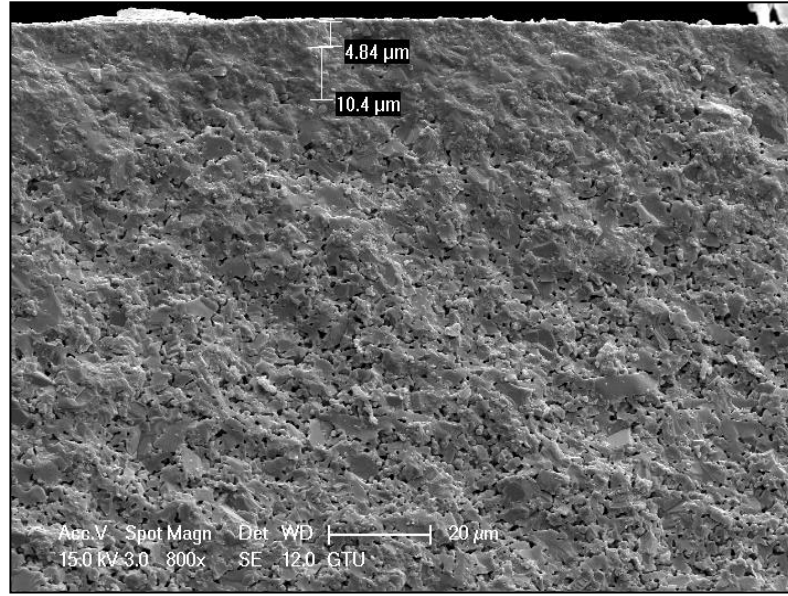
Şekil 5.6 : AFT solüsyonun tane boyutu analizi.

5.5. Anot Fonksiyonel Tabakası SEM Görüntüleri

Anot fonksiyonel tabaka kaplanıp sinterlendikten sonra elektrolit kaplanarak SEM görüntülerine bakılmıştır. Görüntülerde görüldüğü üzere AFT ile Anot Destek Tabakası gözle görülür bir ayrım vardır. AFT, Anoda göre daha yoğun fakat gözenekli olduğu gözlenmiştir. Şekil 5.7’de daldırma ve çekme hızı 30 mm / dk ön sinterlenmiş numune de AFT kalınlığı 12 μm olduğu görülmüştür.

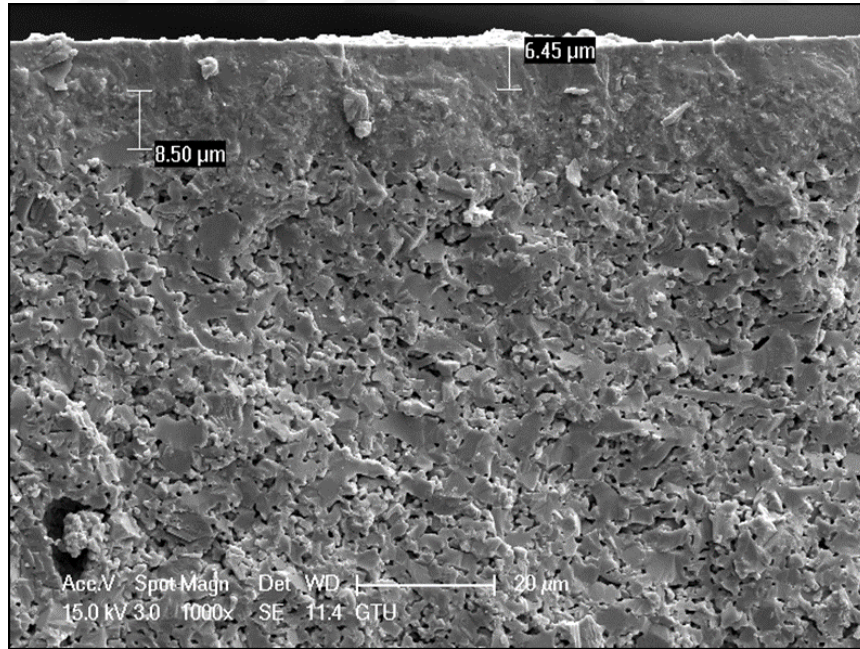


Şekil 5.7 : Anot Destek Tabakası ön sinterlenmiş 30 mm/dk daldırma ve çekme hızıyla kaplanmış AFT.



Şekil 5.8 : Anot Destek Tabakası ön sinterlenmiş 40 mm/dk daldırma ve çekme hızıyla kaplanmış AFT.

Şekil 5.8’de daldırma ve çekme hızı 40 mm/ dk olan AFT beklenenden yoğun olduğu gözlemlenmiştir H₂ indirgendikten sonra daha belirgin bir AFT gözlemlenmesi beklenmektedir. AFT kalınlığı 10.4 μm olduğu görülmüştür.



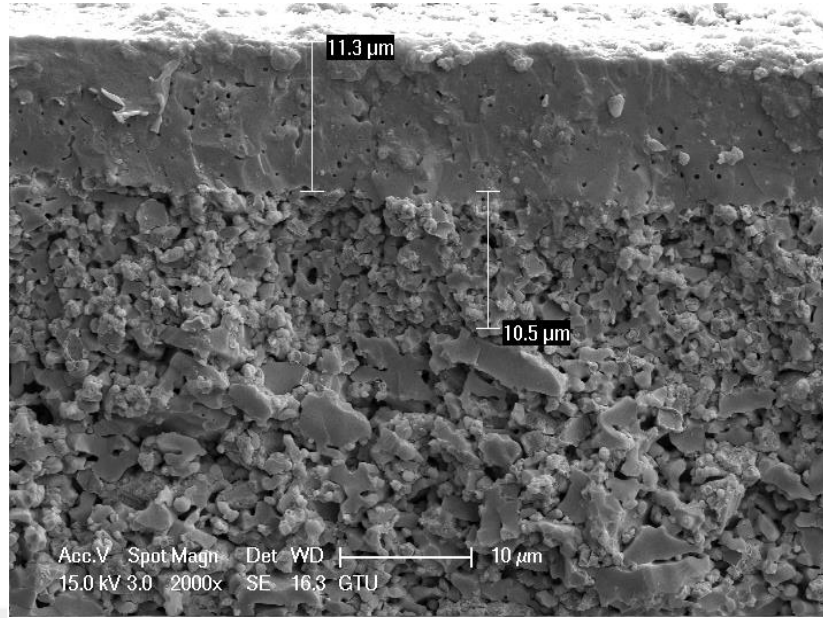
Şekil 5.9 : Anot Destek Tabakası ön sinterlenmiş 50 mm/dk daldırma ve çekme hızıyla kaplanmış AFT.

Şekil 5.9’da görüldüğü üzere çekme ve daldırma hızı 50 mm /dk olan ön sinterlenmiş AFT kaplı numunler de AFT kalınlığı 8.5 μm ’dir.



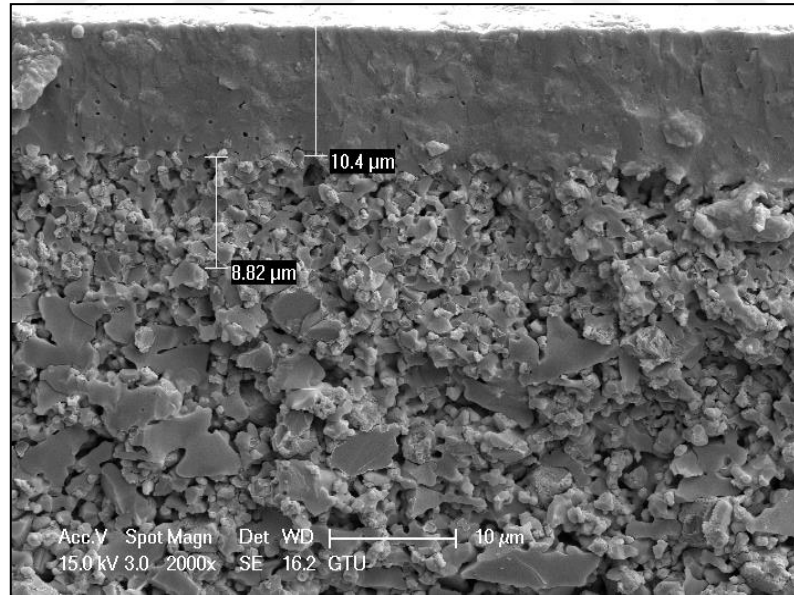
Şekil 5.10 : İndirgeme işlemi yapılan tüp fırın.

Şekil 5.10’de gösterilen tüp fırınına indirgenecek numuneler koyuldu. Numunelerde ani sıcaklık yükselmesinden kaynaklı çatlak oluşmaması için bir rejim uygulanmıştır. 1 saatte oda sıcaklığında 350°C’ye çıkıp 20 dk bekletilip 0.8 Nl/dk akış hızıyla H₂ gazı verilmeye başlanmıştır. Daha sonra aynı akış hızıyla 2 saatte 800°C’ye çıkılmış ve 2 saat bu sıcaklıkta beklenmiştir. 3 saatte oda sıcaklığına soğutulmuştur. İşlem sonucu NiO, metalik Ni’e indirgenmiştir. İşlem sonunda numuneler kırılarak SEM görüntülerine bakılmıştır.



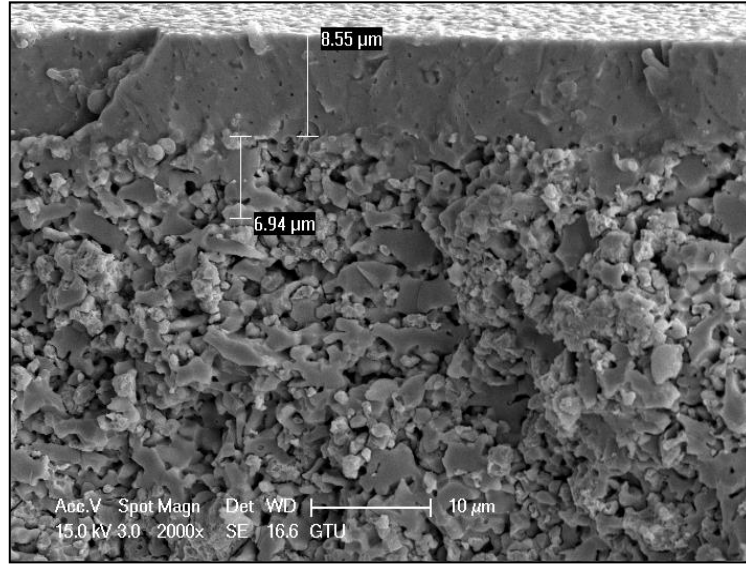
Şekil 5.11 : Anot Destek Tabakası ön sinterlenmiş 30 mm dk daldırma ve çekme hızı ile AFT kaplanmış numunelerin indirgendikten sonra SEM görüntüsü.

Şekil 5.11’de görüldüğü üzere indirgenmiş numunelerde AFT tabakası daha görünür ve poroz bir yapı oluştuğu gözlemlenmiştir. 30 mm/ dk daldırma ve çekme hızı ile kaplanan AFT kalınlığı 10.5 µm’dir.



Şekil 5.12 : Anot Destek Tabakası ön sinterlenmiş 40 mm dk daldırma ve çekme hızı ile kaplanan AFT kaplanmış numunelerin indirgendikten sonra SEM görüntüsü.

Şekil 5.12’de 40 mm/ dk daldırma ve çekme hızı ile AFT kalınlık 8.82 µm’dir.

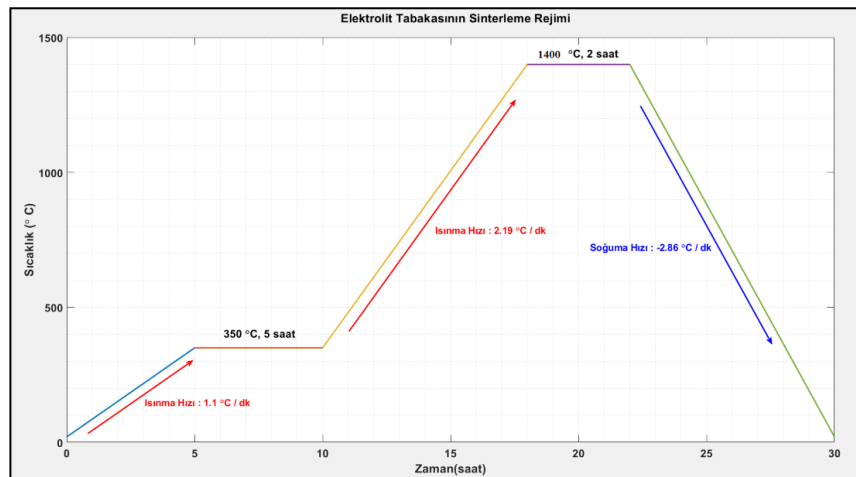


Şekil 5.13 : Anot Destek Tabakası ön sinterlenmiş 50 mm/dk daldırma ve çekme hızı ile AFT kaplanmış numunelerin indirgendikten sonra SEM görüntüsü.

Şekil 5.13’de 50 mm/dk daldırma ve çekme hızı ile kaplanan AFT kalınlığı 6.94 µm’dir.

5.6. Elektrolit Tabakasının Sinterleme Rejimi

Tablo 4.3’de gösterilen kompozisyona göre hazırlanan solüsyon 40 mm/dk daldırma ve çekme hızlarıyla kaplanmıştır. Daha sonrası 1400°C’de sinterlenmiştir. Sinterleme rejimi şekil 5.14’de gösterilmiştir. Sinterleme rejimi, GTÜ KOYH laboratuvarı optimizasyon çalışmalarına göre yapılmıştır.



Şekil 5.14 : Elektrolit Sinterleme Rejimi.



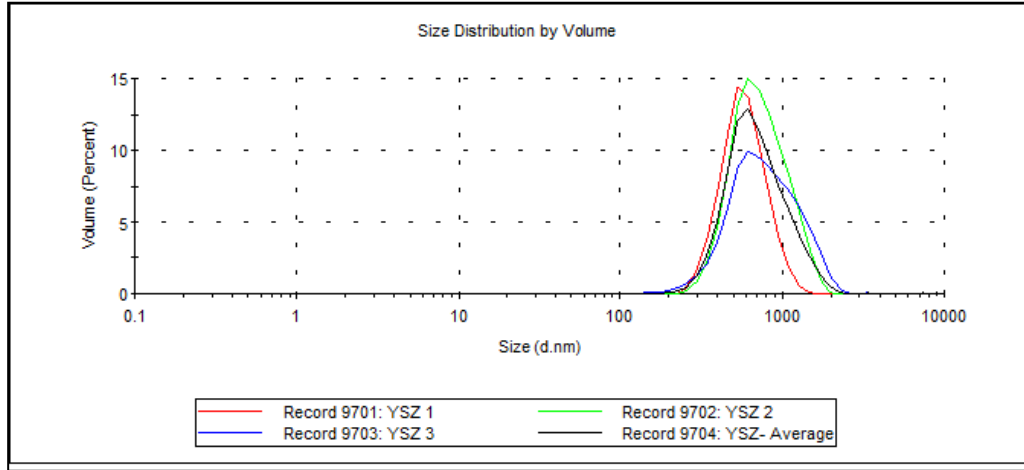
Şekil 5.15 : Sinterleme sonrası Elektrolit kaplanmış yarım hücreler.

Sinterleme işlemi sonrası Elektrolit kaplı numuneler şekil. 5.15’de gösterilmiştir. Elektrolit kaplı yarı hücreler, şekil 5.15’de gösterildiği gibi saydam ve parlak olduğu gözlemlenmiştir. Yoğunluğunu kontrol etmek için etanol damlatılarak absorbe edip etmesine bakılmıştır. Elektrolit sinterlenmesinden sonra saydam ve parlak bir tabaka gözükmesi, elektrolitin gözenekli ve mikro çatlaklarının olmadığını göstermektedir. Gaz sızıntısı olmaması için elektrolit tabakasının saydam ve parlak olması istenmektedir.

5.7. Elektrolit Tabakasının Tane Boyutu Analizi

Tablo 4.3’de ki kompozisyona göre hazırlanan elektrolit solisyonu 20 saat gezegensel değirmende öğütüldükten sonra etanol içerisinde homojenatör de karıştırıldıktan sonra NanoSizer’da tane boyutu analizi yapılmıştır. Öğütme süresi, tane boyutunun azalması ve tanenin yüzey alanının artması açısından önemli bir parametredir 1400°C’de sinterleme sonrası saydam ve parlak görüntünün sebebi

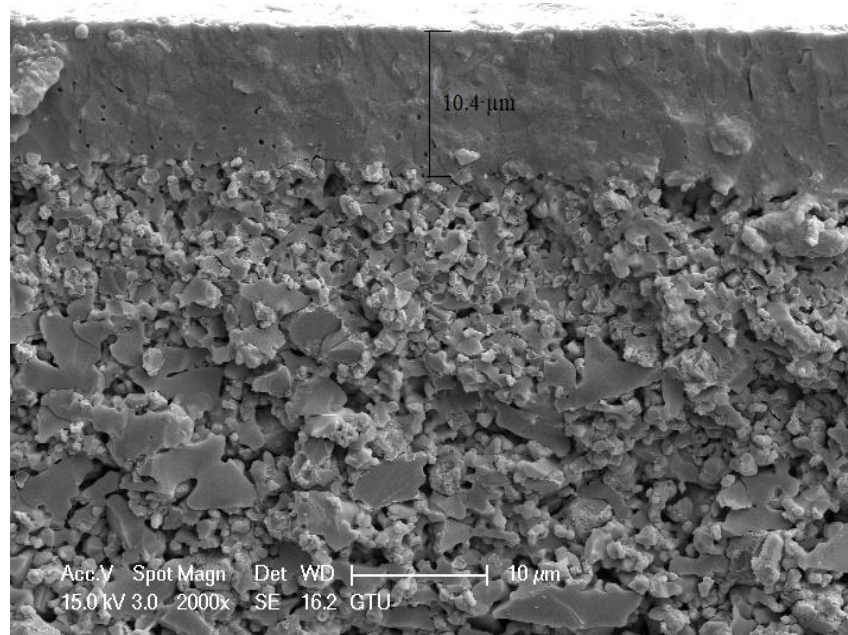
solüsyonun tane boyutu dağılımının unimodal olmasıdır. Şekil 5.16'da görüldüğü üzere D (0.5) tane boyutu 447 nm'dir.



Şekil 5.16 : Elektrolit Solüsyonun Tane Boyutu Analizi.

5.8. Elektrolit Tabakasının SEM Görüntüleri

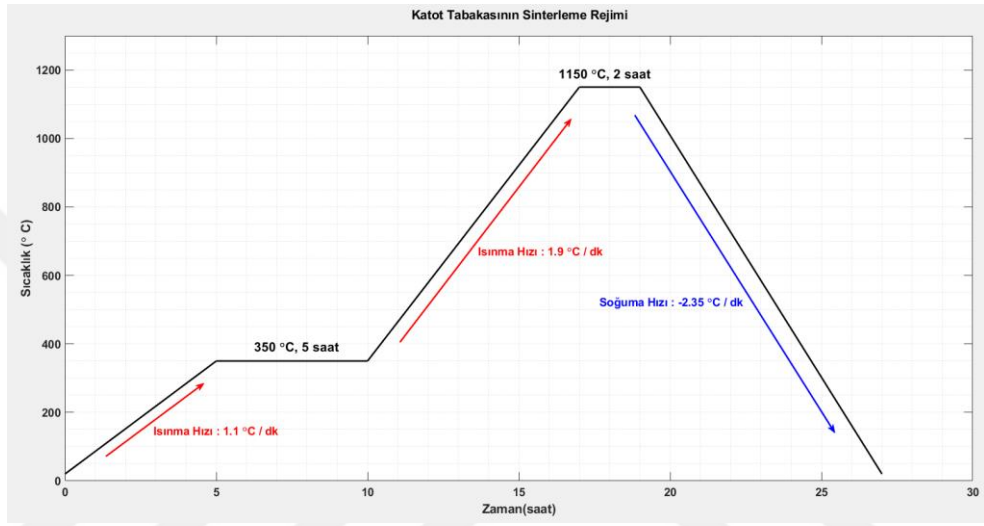
Elektrolit tabakasının yoğunluğu ve kalınlığı için SEM görüntülerine bakılmıştır. Şekil 5.17'de görüldüğü üzere 40 mm/ dk daldırma ve çekme hızına elektrolit tabaka kalınlığı 10.4 μm 'dir. İstenilen yoğunluğa sahip bir elektrolit tabakası elde edilmiş olup birbiriyle bağlantılı gözenek ve çatlak gözlemlenmemiştir.



Şekil 5.17 : Elektrolit tabakasının SEM görüntüsü.

5.9. Katot Tabakasının Sinterleme Rejimi

Tablo 4.4’de gösterilen kompozisyona göre hazırlanan solüsyon 40 mm/dk daldırma ve çekme hızlarıyla kaplanmıştır. Daha sonra 1100°C’de sinterlenmiştir. Sinterleme rejimi şekil 5.18’de gösterilmiştir. Sinterleme rejimi, GTÜ KOYH laboratuvarı optimizasyon çalışmalarına göre yapılmıştır. Sinterlenmiş tam hücre şekil 5.19’da gösterilmiştir.



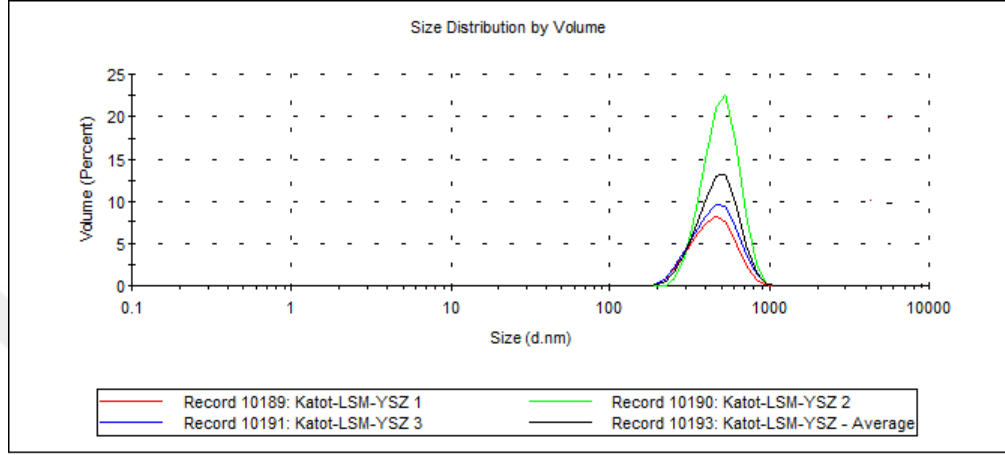
Şekil 5.18 : Katod Tabakası Sinterleme Rejimi.



Şekil 5.19 : Sinterlenmiş Tam Hücre.

5.10. Katot Tabakası Tane Boyutu Analizi

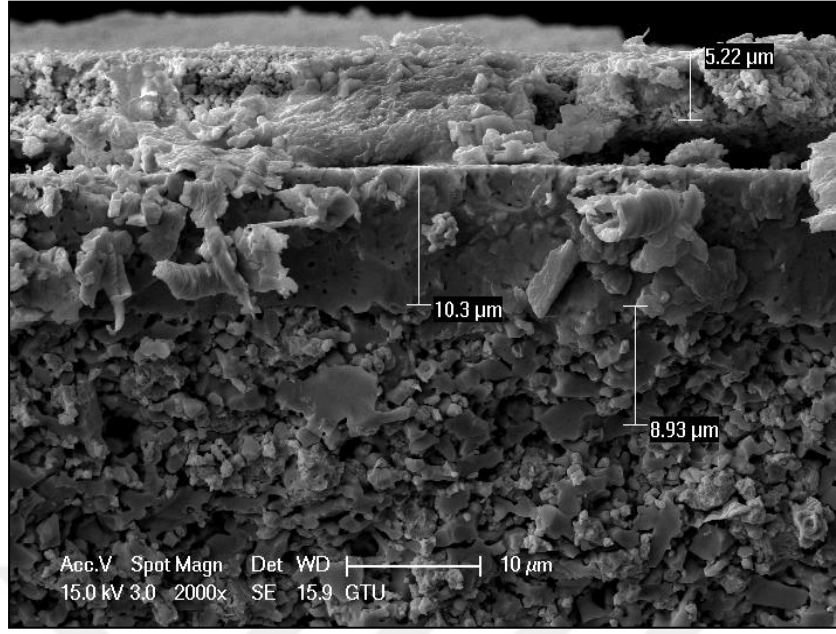
Tablo 4.4’de LSM-YSZ karışım içeren solüsyon gezegensel değirmende öğütme işlemi gerçekleştirildikten sonra etanol içerisinde homojenitör yardımıyla karıştırılarak NanoSizer ‘da tane boyutu analizine bakılmıştır. D (0.5) tane boyutu 367 nm’dir.



Şekil 5.20 : Katot Solüsyonun Tane Boyutu Analizi.

5.11. Katot Tabakası SEM Görüntüsü

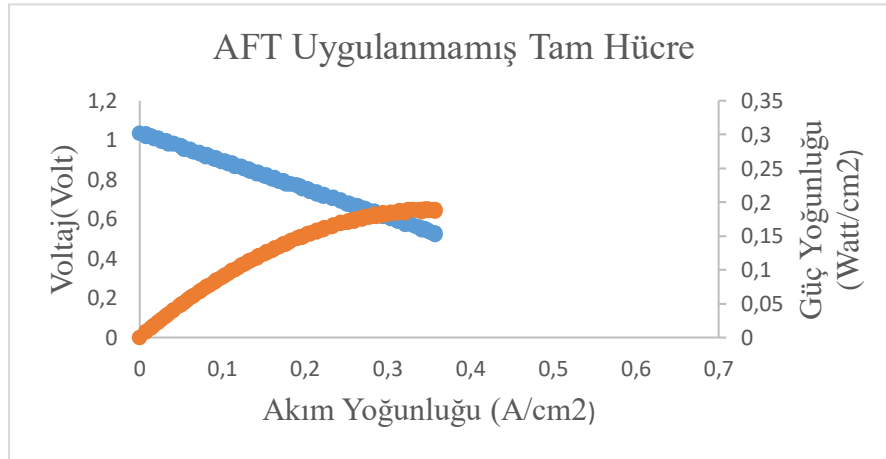
LSM-YSZ kullanılarak kaplanan katot, 1150°C’de sinterlendikten sonra kırılarak SEM görüntülere bakılmıştır. Şekil 5.21’de katot kalınlığı 5.22 µm olduğu gözlemlenmiştir. SEM görüntüsüne bakıldığında katot ile dense elektrolit arasında çatlaklar meydana gelmiştir. Elektrolit ve Katot arasında termal uyumsuzluktan kaynaklı çatlama olmadığı şekil 5.21’de gösterilmiş, böyle bir yapının kırılmadan kaynaklı meydana gelmiş olduğu düşünülmektedir.



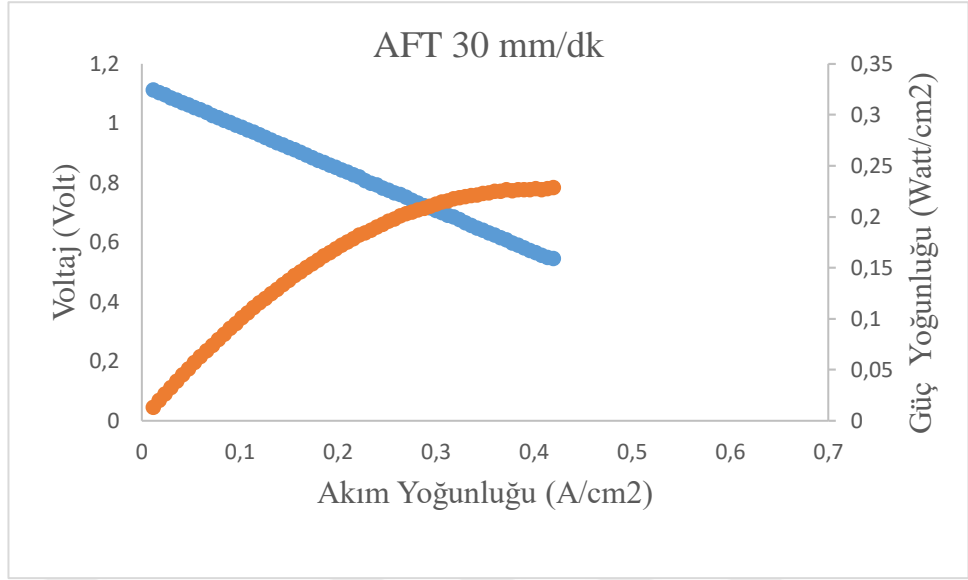
Şekil 5.21 : Ön sinterlenmiş AFT kaplı Tam Hücre.

5.12. Elektrokimyasal Test Sonuçları

Hücre performans testleri, H₂ akış hızı 40 mm/dk olacak şekilde 750°C sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. H₂ gazı altında yakıt hücrelerinin indirgeme-yükseltgenme ve hücrenin çalışmaya başlama süreleri test edilmiştir. Şekil 5.22’de AFT kaplanmamış tam hücrenin açık devre gerilimi (OCV) 1.03 V ölçülmüş olup, 0.35 A/cm² akım yoğunluğunda maksimum güç yoğunluğu 0.18 W/cm²’dir.

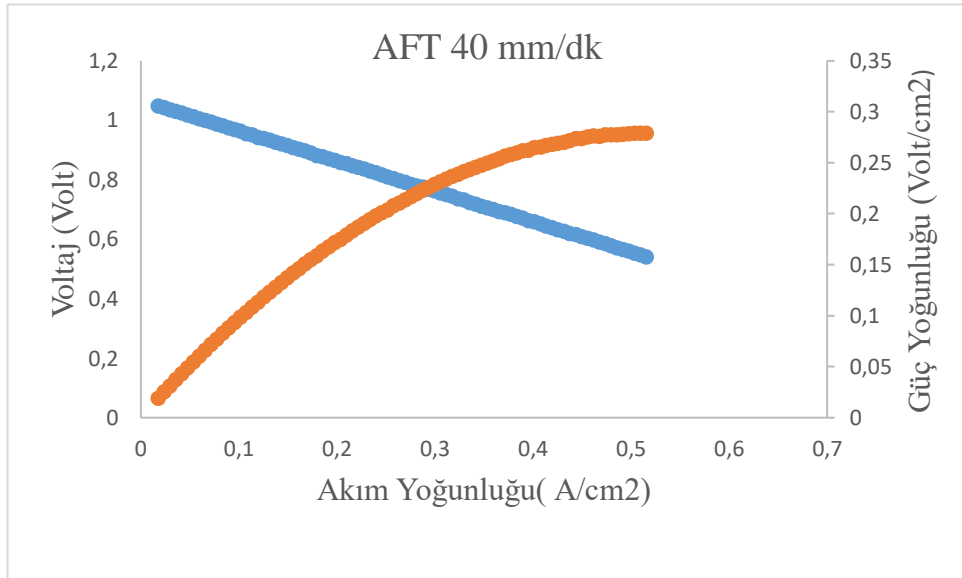


Şekil 5.22 : 3 cm katot uzunluğu 6 mm dış çapa sahip tam hücrenin Akım-Voltaj-Güç performans değerleri.



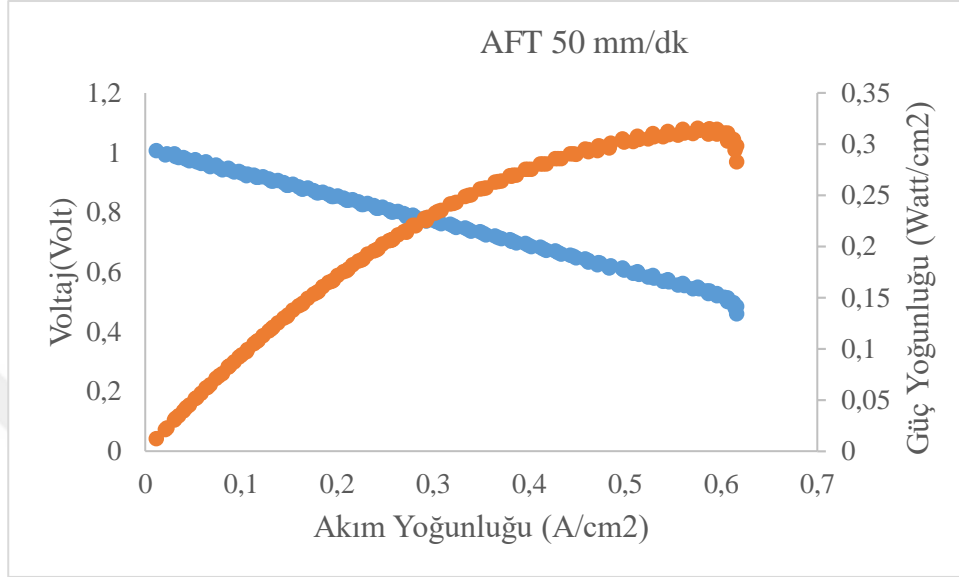
Şekil 5.23: 2 cm katot uzunluğu 6 mm dış çapa sahip 30 mm/dk hızlarında AFT kaplanmış tam hücrenin Akım-Voltaj-Güç performans değerleri.

Şekil 5.23’de görüldüğü üzere 750°’de açık devre gerilimi (OCV) 1.11 V olarak ölçülmüş olup 0.42 A/cm² akım yoğunluğunda maksimum güç yoğunluğu 0.23 W/cm² elde edilmiştir.



Şekil 5.24 : 3 cm katot uzunluğu 6 mm dış çapa sahip 40 mm/dk hızlarında AFT kaplanmış tam hücrenin Akım-Voltaj-Güç performans değerleri.

Şekil 5.24'de görüldüğü üzere 750°C'de açık devre gerilimi (OCV) 1.04 V olarak ölçülmüş olup 0.51 A/cm² akım yoğunluğunda maksimum güç yoğunluğu 0.28 W/cm² elde edilmiştir.



Şekil 5.25 : 2 cm katot uzunluğunda 6 mm dış çapa sahip 50 mm/dk hızlarında AFT kaplanmış tam hücrenin Akım-Voltaj-Güç performans değerleri.

Şekil 5.25.'de görüldüğü üzere 750°C'de açık devre gerilimi (OCV) 1.006 V olarak ölçülmüş olup 0.62 A/cm² akım yoğunluğunda maksimum güç yoğunluğu 0.33 W/cm² elde edilmiştir.

6. GENEL SONUÇLAR

Çalışmanın amacı, Daldırma hızlarının AFT kalınlığına etkisi ve AFT'nin hücre performansına etkisidir. 30 mm /dk, 40 mm/dk ve 50 mm /dk daldırma hızlarında kaplanan AFT üçlü faz sınırlarını arttırdığı SEM incelemelerinde görülmüştür. AFT kalınlıklarının 30 mm/dk, 40 mm/dk ve 50 mm/dk daldırma hızlarında sırasıyla 12 µm, 10.4 µm ve 8.5 µm olduğu belirlenmiştir. Anot ile elektrolit arasında termal uyumsuzluklardan kaynaklı çatlakları AFT ile önüne geçildiği görülmüştür. AFT kaplanmış numuneler incelendiğinde, SEM görüntülerinde ayırt edici AFT tabakası gözlemlenmiştir. Bu tabakanın kalınlığının optimal olduğu e AFT kaplanmış hücreye göre hücre performansını arttırdığı güç çıkışının arttığı gözlemlenmiştir. GTÜ KOYH Laboratuvarında yapılan çalışmalar ile kıyaslandığında Laboratuvar da yapılan AFT uygulanmamış tam hücrelerden 700°C 750°C ve 800°C elde edilen maksimum güç yoğunluğu sırasıyla 0.19 W/cm², 0.22 W/cm² ve 0.251 W/cm²'dir. Bu tez çalışmasında 750°C de yapılan AFT kaplanmamış standart tam hücre de 0.18 W/cm² maksimum güç yoğunluğu elde edilmiştir. Çalışmalar kıyaslandığında AFT uygulanmamış tam hücrelerde maksimum güç yoğunluğunda oluşan farkın sebebi performans testlerinde farklı cihazlar ve elektrot telleri kullanıldığı düşünülmektedir. Por çaplarına bakıldığında önceki çalışmalarla kıyaslama yapılamamaktadır. Bunun sebebi de önceki GTÜ KOYH Laboratuvarında yapılmış olan çalışmalarda da hücrenin parlatılmış kesit görüntüsü SEM'de incelenmediğindendir. Por boyutu ve tane boyutu analizi minimum hata payı ile ölçülmesi için parlatılmış pürüzsüz yüzeye sahip tek düzlem üzerinden SEM görüntüsü alınmalıdır. Kırık yüzeylerden alınan SEM görüntülerinde por ve tane boyutu analizleri yanıltıcı olabilmekte olup doğru bir sonuç elde edilmemektedir. Bu çalışmada olduğu gibi önceki çalışmalarda SEM görüntüleri kırık yüzeyler üzerinden alındığı için por ve tane boyutu analizi yapmak mümkün olmamaktadır. Por ve tane boyutu parametlerinin karşılaştırılması açısından elde edilen veriler ve daha önceki yapılan çalışmalar bu nedenle uygun değildir. Literatürde ki çalışmalara bakıldığında NiO-YSZ kullanılarak yapılan AFT'de ki kesit SEM görüntülerine bakılarak elde edilen porozite oranı %25 olduğu belirtilmiş olup bu çalışmada farklı üretim methodları kullanıldığı da göz önünde bulundurularak porozite oranının daha az olması beklenmektedir. Önümüzde ki çalışmalarda AFT'de ki porozitenin optimizasyonu ve porozite miktarının performansa etkisi optimizasyonu

üzerine yönlenecektir. 30 mm/dk, 40 mm/dk ve 50 mm/dk hızlarında AFT kaplanmış hücrelerin maksimum güç yoğunlukları sırasıyla 0.23 W/cm², 0.28 W/cm² ve 0.33 W/cm² olduğu gözlemlenmiştir. Literatürle kıyaslandığında AFT'nin hücrenin performansını arttırdığı kanıtlanmış olup beklenen değerlerden daha az bir artış meydana gelmiştir. Bu duruma sızdırmazlığın yeterince sağlanamaması ve Anot Fonksiyonel tabakasının SEM analizinde görülmekte olan tane büyümesinin neden olduğu düşünülmektedir. Literatürde ki AFT çalışmalarında ki SEM analizlerine göre kıyaslama yapılacak olursa bu tez çalışmasında AFT'de ki tanelerin daha büyük olduğu gözlemlenmiştir. Bu nedenle literatüre kıyasla daha düşük güç elde edilmesi düşük yüzey alanına sahip olmasıyla açıklanabilmektedir. AFT'de daha küçük tane boyutlarında olan tozlar tercih edilerek ya da AFT sinterleme rejimi optimizasyonu yapılarak daha düşük sıcaklıklarda sinterlenerek tane büyümesinin önüne geçilebileceği ön görülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] Kendall K., Kendall M., (2015), “High-temperature Solid Oxide Fuel Cells for the 21st Century: Fundamentals, Design and Applications” 1 st Edition, Elsevier.
- [2] Soydan A.M., Akduman O.Y., Durgun A., Akdeniz R., (2017), “Evaluation of the sintering regime on the mechanical and physical properties of the NiO–YSZ anode support tube”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (43), 26933-42.
- [3] Soydan A.M., Yıldız Ö., Durgun A., Akduman O.Y., Ata A., (2019), “Production, performance and cost analysis of anode-supported NiO-YSZ micro-tubular SOFCs”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 57, 15, 30339-30347
- [4] Rafique M, Nawaz H., Rafique M.S., Tahir M.B., Nabi G., Khalid N.R., (2018), “Material and method selection for efficient solid oxide fuel cell anode: Recent advancements and reviews”, *Int J Energy Res.*,1–24.
- [5] Agarwal B., Goyal P., Singh S.A., (2019), “Recent advances in material and performance aspects of solid oxide fuel cells”, *Journal of Electroanalytical Chemistry* , 848, 113315.
- [6] Wincewicz K.C., Cooper J.S., (2005), “Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives”, *Journal of Power Sources*, 140 (2), 280-96.
- [7] Haile S.M. , (2003), “Fuel cell materials and components” *Acta Mater.*, 51 ,p. 5981.
- [8] Singhal S.C., Kendall K., (2003), “High-temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design and applications”, 1st Edition, Elsevier.
- [9] Biswas M., (2013), “Electrolyte Materials for Solid Oxide Fuel Cell”, *J Powder Metall Min*, 2: 117.
- [10] Badwal S.P.S., (2001), “Stability of solid oxide fuel cell components”, *Solid State Ionics*, 143 (1), 39-46.
- [11] Takahashi T, Iwahara H., (1971), “Ionic conduction in perovskite-type oxide solid solution and its application to the solid electrolyte fuel cell”, *Energy Conversion*, 11: 105-111.
- [12] Cai W., Fu T. , Chen H. , Zhao L., Ou X., Feng P., Ling Y., (2017), “An active functional layer for carbon-tolerant anode of intermediate temperature solid oxide fuel cells”, *Materials Letters*, 208, 54-57.
- [13] Tietz F., Fu Q.X., (2008), “Ceramic-based Anode Materials for Improved Redox Cycling of Solid Oxide Fuel Cells”, *Volume8, Issue5, Special Issue: New Ceramic Materials for Fuel Cells* , 283-293

- [14] Wang Z., Zhang N., Qiao J., Sun K., Xu P. , (2009) , “Improved SOFC performance with continuously graded anode functional layer”, *Electrochemistry Communications* 11,1120–1123.
- [15] Chen S., Gu D., Zheng Y., Chen H., Guo L., (2020) , “Enhanced performance of NiO–3YSZ planar anodesupported SOFC with an anode functional layer”, *J Mater Sci* 55:88–98.
- [16] Molin S., Chrzan A., Karczewski, J. , Szymczewska, D. , Jasinski P. , (2016), “The role of thin functional layers in solid oxide fuel cells”, *Electrochim. Acta*, 204 , 136.
- [17] Chen X., Lin J., Sun L., Liu T. , Wu J. , Sheng Z., Wang Y., (2019), “Improvement of output performance of solid oxide fuel cell by optimizing the active anode functional layer”, 298, 112-120.
- [18] Kong J., Sun K. ,Zhou D., Zhang N., Mu J., Qiao J., (2007), “Ni–YSZ gradient anodes for anode-supported SOFCs” , *Journal of Power Sources* 166 337–342.
- [19] Lee K., Vito N. J., Yoon H.S., Wachsman E.D., (2012), “Effect of Ni-Gd0.1 Ce0.9O1.95 Anode Functional Layer Composition on Performance of Lower Temperature SOFCs”, *Journal of The Electrochemical Society*, 159 (7) F187-F193.
- [20] Chen K. , Chen X. , Lü Z. , Ai N. , Huang X. , Su W. , (2008), “Performance of an anode-supported SOFC with anode functional layers” , *Electrochimica Acta* 53, 7825–7830.
- [21] Suzuki T., Sugihara S., Yamaguchi T., Sumi H., Hamamoto K., Fujishiro Y., (2011), “Effect of anode functional layer on energy efficiency of solid oxide fuel cells”, *Electrochemistry Communications*, 13, 9, 959-962.
- [22] Yusoff, W. N. A. W., Norman, N. W., Samat, A. A., Somalu, M. R., Muchtar, A., Baharuddin, N. A., (2018) , “Fabrication process of cathode materials for solid oxide fuel cells.”, *Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences*, 50(2), 153-160.
- [23] Mahato N., Banerjee A.,Gupta A., Omar S., Balani K., (2015), "Progress in material selectionfor solid oxide fuel cell technology: A review." ,*Progress in Materials Science* 72 ,p 141-337.

ÖZGEÇMİŞ

1992 yılında Elif YAZGAN İstanbul'da doğdu. Gebze Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünü 2011'de başlayıp 2016'da başarıyla bitirdi. 2017 yılı yüksek lisans eğitimine Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği A.B.D.'da başladı. Ankara'da Mayıs 2018 ile Eylül 2019 tarihleri arasında FZK Mühendislik ve Sınai Yatırımlar A.Ş. 'de Malzeme Geliştirme Uzmanı olarak çalıştı. Eylül 2019'dan itibaren ENDERUS Teknoloji Sanayi ve Ticaret A.Ş. 'de Malzeme Geliştirme Mühendisi olarak çalışmaktadır.



EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

[1] Yazgan E., Soydan A.M., Ata A. , (2018) “Katı Oksit Yakıt Hücreleri İçin Anot Fonksiyonel Tabakasının Hücre Performansına Etkisi”, Poster Sunum, Gebze Teknik Üniversitesi Lisansüstü Araştırmalar Sempozyumu ve Tanıtım Günleri, Kocaeli/Türkiye.

