

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Ni- BaZr_{0.2}Ce_{0.6}Y_{0.2}O_{3-δ} ANOT DESTEKLİ BORU TİPİ
PROTONİK SERAMİK YAKIT HÜCRESİ GELİŞTİRİLMESİ**

OSMAN YAĞIZ AKDUMAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2016

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Ni-BaZr_{0.2}Ce_{0.6}Y_{0.2}O_{3-δ} ANOT DESTEKLİ
BORU TİPİ PROTONİK SERAMİK YAKIT
HÜCRESİ GELİŞTİRİLMESİ**

OSMAN YAĞIZ AKDUMAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. ALİ ATA
II. DANIŞMAN
PROF. DR. ÖMER YILDIZ

GEBZE
2016

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

Ni-BaZr_{0.2}Ce_{0.6}Y_{0.2}O_{3-δ} ANODE
SUPPORTED TUBULAR PROTONIC
CERAMIC FUEL CELL DEVELOPMENT

OSMAN YAĞIZ AKDUMAN
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

THESIS SUPERVISORS
PROF. DR. ALİ ATA
II. THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. ÖMER YILDIZ

GEBZE
2016



YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 19/01/2016 tarih ve 2016/05 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 26/01/2016 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Osman Yağız Akduman'ın tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Ali ATA

ÜYE

: Prof. Dr. Ahmet Yavuz ORAL

ÜYE

: Yrd. Doç. Dr. Ayşe ASLAN

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

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

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu çalışmada, anot destekli Boru Tipi Katı Protonik Seramik Yakıt Hücreleri geliştirilmiştir ve farklı elektrolit malzemelerinin hücre performansına etkileri araştırılmıştır.

Birinci aşamada anot ve elektrolit tozları glisin – nitrat yöntemi (GNP) kullanılarak sentezlenmiştir. Bu yöntem ile homojen, düşük tane boyutuna sahip anot ve elektrolit seramik toz malzemeler ucuz başlangıç malzemeleri kullanılarak üretilmişlerdir.

Sentezlenen bu nano – mikro boyutlu metal oksit tozlar ikinci aşamada karakterize edilmiştir. Karakterizasyon için XRD (X-Ray Diffraction), SEM (Scanning Electron Microscopy), helyum piknometresi ve Nanosizer kullanılarak, tozların kristal yapısı, morfolojisi, yoğunluğu ve tane boyutu incelenmiştir.

Son aşamada ise üretilen tozlar kullanılarak hücreler üretilmiş ve elektriksel performansları incelenmiştir. Literatürdeki diğer sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Katı Oksit Yakıt Hücresi (KOYH), Boru tipi, Glisin – Nitrat Yöntemi, Katot, Toz Karakterizasyonu, Hücre Performansı.

SUMMARY

In this study, anode supported tubular Protonic Ceramic Fuel Cells were produced and the effect of different electrolytes on cell performance was investigated.

In the first step, anode and electrolyte materials were synthesized by Glycine – Nitrate Process (GNP). With this method, the anode and the electrolyte materials were produced homogeneous and in small particle size by using inexpensive precursor.

This synthesized nano – micro sized metal oxide powders were characterized in the second step. By using XRD (X-Ray Diffraction), SEM (Scanning Electron Microscopy) helium picnometer and Nanosizer; the crystalline structure, the morphology, densities and the particle sizes were investigated.

In the last step, the cells were produced using the synthesized powders and electrical performance of the cell was analyzed. Their effect on cell performance was compared with other results in literature. The results were examined in detail in this thesis.

Key Words: Tubular Solid Oxide Fuel Cell (T-SOFC), Glycine – Nitrate Process (GNP), Cathode, Powder Characterization, Cell Performance.

TEŞEKKÜR

Başta, yüksek lisans eğitimimde desteklerini ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyip bilgi ve tecrübelerini paylaşan danışmanlarım Sayın Prof. Dr. Ali ATA'ya ve Kocaeli Üniversitesi Öğretim Üyesi danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ömer Yıldız'a,

Bütün yüksek lisans eğitimim ve çalışmalarım boyunca yanımda olan, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan değerli abim Sayın Ali Murat SOYDAN'a,

GTÜ Nanoteknoloji Merkezi, Katı Oksit Yakıt Hücreleri Laboratuvarında birlikte çalıştığım değerli arkadaşlarım Sayın A. Latif DURĞUN ve Sayın Recep AKDENİZ'e göstermiş oldukları destek, sabır ve yardımları için,

GTÜ Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bünyesinde çalışan, tezimde emekleri ve yardımları olan tüm uzmanlara,

Maddi ve manevi desteklerinden dolayı Kale Kalıp A.Ş. ve başta değerli büyüğüm Sayın Mehmet Uğur TAŞKIRAN'a teşekkürler ederim.

Tez çalışmam süresince beni destekleyen Heinrich Böll Stiftung Derneği'ne ve tüm çalışanlarına,

Hayatımın her anında maddi ve manevi olarak hep yanımda olan değerli ailem ve varlıklarıyla motivasyon kaynağım olan sevgili dostlarıma minnetlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLolar DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
2. YAKIT HÜCRELERİ	3
2.1. Yakıt Hücrelerinin Tarihi	3
2.2. Yakıt Hücrelerinin Yapısı ve Çalışma Prensipleri	4
2.3. Yakıt Hücrelerinin Sınıflandırılması	6
2.3.1. Fosforik Asit Yakıt Hücreleri (FAYH)	7
2.3.2. Erimiş Karbonat Yakıt Hücreleri (EKYH)	8
2.3.3. Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Hücresi (PEMYH)	8
3. SERAMİK YAKIT HÜCRELERİ	11
3.1. Seramik Yakıt Hücrelerinin Sınıflandırılması	11
3.1.1. Düzlemsel (Plaka Tipi) Seramik Yakıt Hücreleri	12
3.1.2. Boru Tipi Seramik Yakıt Hücreleri	13
3.2. Katı Oksit Yakıt Hücreleri	16
3.3. Protonik Seramik Yakıt Hücreleri	17
3.3.1. Protonik İletkenlik	19
3.3.2. Elektrolit Malzemeleri	21
3.3.3. Elektrot Malzemeleri	28
4. YÖNTEM VE DENEYLER	30
4.1. Kullanılan Analiz Yöntemleri Ve Cihazları	31

4.1.1. X-Işını Kırınım (XRD) Analizi	31
4.1.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi	31
4.1.3. Yoğunluk Ölçümleri	31
4.1.4. Mekanik Mukavemet Ölçümleri	32
4.1.5. Hücre Performans Analizleri	32
4.2. Seramik Toz ve Hücre Üretimi	32
4.2.1. Elektrolit Tozları	32
4.2.2. Anot Tozları	35
4.2.3. Granüllerin Üretimi	35
4.2.4. Anot Boruların Üretimi	36
4.2.5. Elektrolit Kaplama	38
4.2.6. Katot Kaplama	39
4.2.7. Hücrelerin Performans Testlerine Hazırlanması	40
5. SONUÇLAR	41
5.1. Elektrolit Tozlarının Analiz Sonuçları	41
5.1.1. SEM Analiz Sonuçları	41
5.1.2. XRD Analiz Sonuçları	43
5.1.3. Yoğunluk Analizi Sonuçları	44
5.1.4. Tane Boyut Analiz Sonuçları	45
5.2. Anot Tozlarının Analiz Sonuçları	47
5.2.1. SEM Analiz Sonuçları	47
5.2.2. XRD Analiz Sonuçları	49
5.2.3. Tane Boyut Analiz Sonuçları	50
5.3. Hücre Üretimi	51
5.3.1. Borularının Yoğunluk ve Mekanik Dayanım Analizi Sonuçları	51
5.3.2. SEM Analiz Sonuçları	53
5.3.3. Hücre Performans Sonuçları	58

6. YORUMLAR	60
KAYNAKLAR	61
ÖZGEÇMİŞ	66

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kisaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
A	: Amper
cm	: Santimetre
cm ²	: Santimetre Kare
cm ³	: Santimetre Küp
dk	: Dakika
gr	: Gram
Kj	: Kilo Joule
ml	: Mililitre
mm	: Milimetre
mol	: Mol
Mpa	: Mega Pascal
MW	: Mega Watt
nm	: Nanometre
pm	: Pikometre
V	: Gerilim
W	: Watt
AYH	: Alkali Yakıt Hücresi
BZCY	: Yttria Doplanmış Baryum Serya Zirkonat
BZCY16	: BaZr _{0.1} Ce _{0.6} Y _{0.2} O _{3-δ}
BZCY17	: BaZr _{0.1} Ce _{0.7} Y _{0.2} O _{3-δ}
BZCY26	: BaZr _{0.2} Ce _{0.6} Y _{0.2} O _{3-δ}
BZCY35	: BaZr _{0.3} Ce _{0.5} Y _{0.2} O _{3-δ}
BZCY44	: BaZr _{0.4} Ce _{0.4} Y _{0.2} O _{3-δ}
BZCY53	: BaZr _{0.5} Ce _{0.3} Y _{0.2} O _{3-δ}
BZY	: Yttria Doplanmış Baryum Zirkonat
DBP	: Dibutil Ftalat
DMYH	: Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi
EDX	: Enerji Dispersiv X-Ray

EKYH	:	Erimiş Kabonat Yakıt Hücreleri
FAYH	:	Fosforik Asit Yakıt Hücreleri
GNP	:	Glisin Nitrat Prosesi
I	:	Akım
KOYH	:	Katı Oksit Yakıt Hücresi
LSFC	:	Lantanyum Stronsiyum Demir Kromat
MEK	:	Metil Etil Keton
NASA	:	National Aeronautics And Space Administration
OCV	:	Açık Devre Gerilimi
PEG	:	Polietilen Glikol
PEM	:	Polimer Değişim Membran
PEMYH	:	Polimer Değişim Membran Yakıt Hücreleri
PSYH	:	Protonik Seramik Yakıt Hücreleri
SSC	:	Samaryum Stronsiyum Kromat
SYH	:	Seramik Yakıt Hücreleri
XRD	:	X-Ray Diffraksiyon

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1:	Yakıt pillerinin tarihçesi. 4
2.2:	Yakıt hücresi çalışma şematığı. 5
2.3:	FAYH Şematik gösterimi. 7
2.4:	EKYH Şematik gösterimi. 8
2.5:	PEM Yakıt Hücresi Yapısı. 9
3.1:	Haber'in ürettiği ilk KOYH. 11
3.2:	Düzlemsel SYH gösterimi. Boru tipi SHY gösterimi. 12
3.3:	Boru tipi SHY gösterimi. 13
3.4:	Farklı hücre çapları için başlatma zamanları. 14
3.5:	KOYH şematik gösterimi. 16
3.6:	PSYH çalışma prensibi. 19
3.7:	Protonik iletim mekanizması. 21
3.8:	Bazı bileşiklerin proton iletkenlikleri. 22
4.1:	Üretim akış şeması. 30
4.2:	GNP metoduyla elde edilen elektrolit tozları. 34
4.3:	Elektrolit sinterlenme rejimleri. 34
4.4:	Compounder sistemi. 36
4.5:	Ko-ekstrüzyon cihazı. 37
4.6:	Anot sinterleme rejimleri. 38
5.1:	BZCY26 tozunun 20000X büyütmedeki görüntüsü. 41
5.2:	BZCY35 tozunun 20000X büyütmedeki görüntüsü. 42
5.3:	BZCY44 tozunun 20000X büyütmedeki görüntüsü. 42
5.4:	BZCY53 tozunun 20000X büyütmedeki görüntüsü. 43
5.5:	Elektrolit tozlarının XRD sonuçları. 44
5.6:	Sinterleme süresi ve yoğunluk ilişkisi. 45
5.7:	Ham BZCY26 tozlarının tane boyut dağılımı analizi. 45
5.8:	Ham BZCY35 tozlarının tane boyut dağılımı analizi. 46
5.9:	Ham BZCY44 tozlarının tane boyut dağılımı analizi. 46
5.10:	Ham BZCY53 tozlarının tane boyut dağılımı analizi. 47
5.11:	Kalsine edilmemiş anot tozunun 5000x büyütmedeki SEM 48

	görüntüsü.	
5.12:	Kalsine edilmemiş anot tozunun 10000x büyütmedeki SEM görüntüsü.	48
5.13:	Ham anot tozunun elemental haritalama görüntüsü.	49
5.14:	Ham ve 1000°C’de 2 saat kalsine edilmiş anot toz XRD sonuçları.	50
5.15:	1200°C’ de 3 saat sinterlenmiş anot malzemesi XRD sonucu.	50
5.16:	Tane boyut analiz sonucu.	51
5.17:	Yoğunluğa bağlı mekanik dayanım sonuçları.	52
5.18:	BZCY26 kaplı tam hücrenin 35X büyütmedeki görüntüsü.	53
5.19:	BZCY35 kaplı tam hücrenin 35X büyütmedeki görüntüsü.	54
5.20:	BZCY44 kaplı tam hücrenin 35X büyütmedeki görüntüsü.	54
5.21:	BZCY53 kaplı tam hücrenin 35X büyütmedeki görüntüsü.	55
5.22:	BZCY26 elektrolit kaplanmış hücrenin 500X büyütmedeki görüntüsü.	56
5.23:	BZCY35 elektrolit kaplanmış hücrenin 500X büyütmedeki görüntüsü.	56
5.24:	BZCY44 elektrolit kaplanmış hücrenin 500X büyütmedeki görüntüsü.	57
5.25:	BZCY53 elektrolit kaplanmış hücrenin 500X büyütmedeki görüntüsü.	57
5.26:	BZCY26 elektrolit kullanılan hücrenin 700°C’de 150 ml/dk hızla beslenen H ₂ ortamındaki performans analiz sonuçları.	58
5.27:	BZCY35 elektrolit kullanılan hücrenin 700°C’de 150 ml/dk hızla beslenen H ₂ ortamındaki performans analiz sonuçları.	59
5.28:	BZCY44 elektrolit kullanılan hücrenin 700°C’de 150 ml/dk hızla beslenen H ₂ ortamındaki performans analiz sonuçları.	59

TABLULAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Yakıt Pili Çeşitleri ve Özellikleri.	6
3.1: Boru Tipi ve Düzlemsel SYH'lerinin avantaj ve dezavantajları.	14
3.2: Farklı konfigürasyonlara sahip SYH'leri ve özellikleri.	15
3.3: 1 atm basınç ve 700°C sıcaklıkta çalışan yakıt hücrelerinin karşılaştırması	18
3.4: Bazı proton iletken malzemeler ve bazı özellikleri	28
3.5: Anot ve Katot malzemeler	29
4.1: Üretilen elektrolit toz formülasyonları	33
4.2: Kullanılan sentez reçetesi	33
4.3: Anot toz formülasyonu Ni-BZCY oranı (55:45)	35
4.4: Ekstrüzyon proses parametreleri	37
4.5: Kaplama parametreleri	38
4.6: Katot kaplama parametreleri	39

1. GİRİŞ

Artan çevre kirliliği ve birincil enerji kaynağı olarak kullanılan fosil yakıtların rezerv seviyelerindeki azalma, insanlığı alternatif sistemler geliştirmeye mecbur bırakmıştır. Nükleer santraller, güneş pilleri, rüzgar türbinleri ve yakıt hücreleri gibi alternatif enerji sistemleri bu ihtiyaçlar doğrultusunda geliştirilmiştir.

Özellikle son yıllarda nükleer santrallerin varlığı sorgulanmaya başlamışken, temiz, çevreci ve yenilenebilir enerji kaynakları ve bu kaynakların kullanıldığı enerji sistemleri üzerinde durulmakta ve bu teknolojilerin ticarileşme süreci her geçen gün hızlanmaktadır. Güneş pilleri ve rüzgar tribünleri hâlihazırda elektrik üretimi için yaygın olarak kullanılan sistemler olmuşken, yakıt hücreleri de çeşitli ticari uygulamalarda göz önüne çıkmaya başlamıştır. Yakıt hücrelerinin havacılık ve uzay uygulamaları haricinde de, günlük hayatta yaygınlaşması beklenmektedir.

Verimlilik açısından diğer sistemlere karşı büyük avantajları vardır, örneğin; katı oksit yakıt hücreleri (KOYH) tek başlarına % 60 verimle çalışabilmektedir [1], [2], ayrıca kojenerasyon sistemleri ile %90 üzeri verim artışı gözlenebilmektedir.

KOYH oksijen iyon iletken elektrolit kullanmaktadır. Hücrede gerçekleşen reaksiyonlar sonucunda su molekülü anot tarafında oluşarak yakıtın istemsiz olarak seyreltilmesine neden olmaktadır. Bu durum kullanılan yakıtın doğrudan hücre içine geri dönüşümüne olanak vermemekte ek ayırıştırıcı sistemler gerektirmektedir.

Ayrıca hidrokarbonların yakıt olarak kullanıldığı durumlarda oluşan su, karbon bileşikleri ile etkileşerek koklaşmaya neden olmakta ve yakıt hücresinin verimini düşürmektedir.

Bu olumsuzlukların elektrolitteki iyon iletkenliğinin protonik hale getirilmesi ile çözülmesi üzerine çalışmalar yapılmış ve farklı türde elektrolit malzemeler geliştirilmiştir. Yapılan çalışmalarda, genellikle düzlemsel tip hücreler üzerinde durulmuş, boru tipi hücreler ise çok ilgi görmemiştir.

Bu çalışmada 4 farklı elektrolit malzemesi ve bir çeşit de anot malzemesi Glisin nitrat prosesi (GNP) ile sentezlenmiştir. Anot destekli boru tipi hücreler, bu farklı elektrolit malzemeleri kullanılarak üretilmiş ve elektrolit kompozisyonunun hücre performansları üzerine etkisi incelenmiştir. Yapılan bu çalışma Dünya’da nispeten yeni bir konu olan protonik seramik hücreleri (PSYH) üzerine ülkemizde yapılan ilk

Çalışma olmak ile beraber, literatürdeki az sayıdaki boru tipi geometriye sahip PSYH denemeleri arasında yer bulacaktır.

2. YAKIT HÜCRELERİ

2.1. Yakıt Hücrelerinin Tarihi

Alessandro Volta'nın elektriksel yük taşınım prensiplerini açıklaması ve elektrokimya dalının kurucusu olarak kabul edilen J.W. Ritter'in elektrik üzerine çalışmaları, yakıt hücrelerinin gelişimi açısından yapı taşı olarak kabul görmektedir. Sir Humphrey Davy'nin 1802 yılında keşfettiği basit bir yakıt hücresi, bu alandaki ilk çalışmadır. 1839 yılında ise Sir William Grove, suyun elektroliz sürecini tersine çevirmeyi başarmış ve günümüzde kullanılan yakıt hücrelerine benzeyen bir cihaz geliştirmiştir.

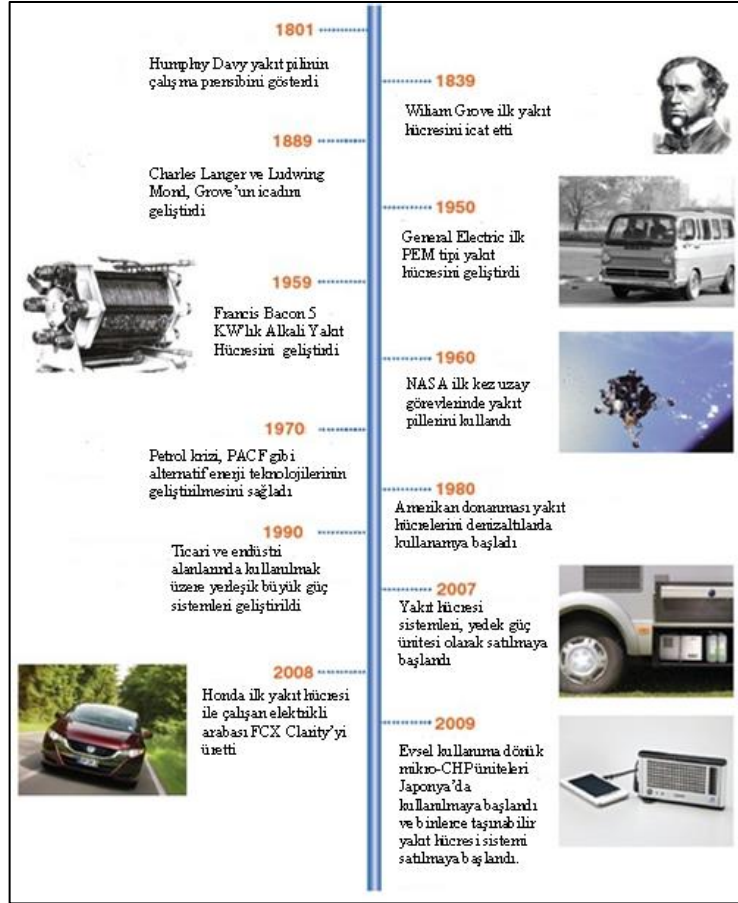
“Yakıt hücresi” teriminin ilk olarak 1889 yılında Mond ve Longer tarafından kullanıldığı görülmektedir [3]. NASA'nın bu başarısı 1960 yılından sonra araştırmacıların ilgisini yakıt hücrelerine çevirmesini sağlamıştır.

1899'da Nernst katıllarda iletkenlik mekanizmalarını inceleyerek seramik tabanlı yakıt hücrelerinin temellerini atmıştır ve bu tip yakıt hücreleri literatürde “katı oksit yakıt hücreleri” olarak anılmaktadır.

Yakıt hücreleri alanında çalışmalar sürse de yapılan araştırma sayısı oldukça düşüktür, NASA uzay ve havacılık uygulamalarında kullanmak üzere yakıt hücreleri üzerine çalışmalara başlayana kadar da çok ilgi görmemiştir. Apollo uzay programında kullanılmak üzere, elektrik ve su üretmeyi başaran bir yakıt hücresinin NASA tarafından geliştirilmesi ile özellikle 1960 yılından sonra popülerite kazanmıştır.

Yakıt hücrelerinin güç kaynağı olarak kullanılmasının bazı avantajları vardır [3]-[6]:

- İçten yanmalı motorlara göre veriminin daha iyi olması,
- Doğada bol bir şekilde bulunan hidrojenin yakıt olarak kullanılması,
- Tepkime sonucu saf su buharı ve ısı açığa çıkarması,
- Sessiz çalışması ve hareketli parçaların olmaması (piston, miller vs.).



Şekil 2.1: Yakıt pillerinin tarihçesi.

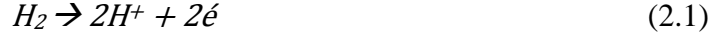
Tüm bu avantajlara rağmen, hidrojenin ikincil enerji kaynağı olması ve üretiminin nispeten pahalı olması yakıt hücrelerinin yaygınlaşması önündeki en büyük engel olarak karşımıza çıkmaktadır. Yeterli sayıda hidrojen ve yakıt hücresi üretim tesisinin olmaması ve yakıt hücresi ile çalışan cihazların seri üretim ile üretilmemesi nedeni ile üretim maliyetleri aşağı çekilememektedir.

Günümüzde yakıt hücreleri büyük ölçekli güç üretiminde, ev için güç üretiminde, taşınabilir güç üretiminde, taşımacılıkta ve uzay uçuşları gibi birçok alan için kullanılmaktadır [7] ve ticari olarak yaygınlaşma süreci bazı tip yakıt hücreleri için başlamıştır.

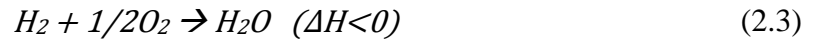
2.2. Yakıt Hücrelerinin Yapısı ve Çalışma Prensipleri

Yakıt hücrelerinin genel çalışma prensibi, tersinir su elektrolizi olarak adlandırılabilir. Elektrotlardaki H_2 gazı ve O_2 gazı kimyasal bir tepkime ile birleştirilerek tepkime sonunda su ve elektrik açığa çıkar [8].

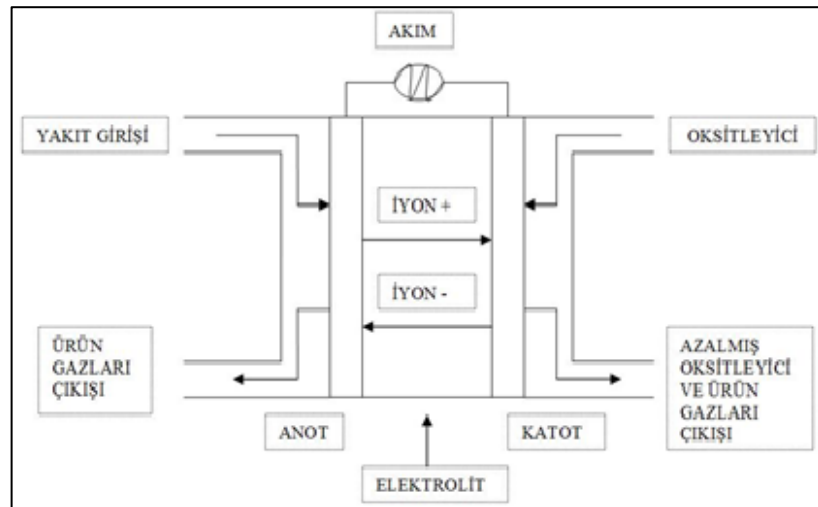
Anot kısmına beslenen hidrojen gazı katalizör üzerinde Denklem 2.1 de gösterildiği gibi proton ve elektronlarına ayrılır. Protonlar elektrolit içerisinde geçerek katot bölgesine hareket eder.



Ayrılan elektronlar, Şekil 2.2’de görüldüğü gibi, dış elektrik devresinden geçerek elektrik akımı oluşturur ve katot tabakası ile birleşir. Devresini tamamlayan elektronlar tekrar hidrojenin protonuna bağlanır ve oksijenle birleşerek Denklem 2.2’de gösterildiği gibi saf su buharı ve ısı meydana getirirler [9]. Tepkime, Denklem 2.3 de görüldüğü gibi ekzotermiktir.



Yakıt pillerinde hareketli parçaların olmaması ve yanma reaksiyonlarının eksik gerçekleşmemesi gibi nedenler ile içten yanmalı motorlara göre daha yüksek verime ulaşmaktadırlar. İçten yanmalı motorlardaki verim kaybının en büyük iki nedeni; tam verimde gerçekleşmeyen yanma reaksiyonları ve hareketli parçaların sürtünme kayıpları olarak gösterilebilir [10].



Şekil 2.2: Yakıt hücresi çalışma şematifi.

2.3. Yakıt Hücrelerinin Sınıflandırılması

Yakıt hücrelerinin, üretim zorlukları ve yüksek maliyetleri haricinde ikincil yakıt olarak tanımlanan hidrojeni kullanması ve yavaş reaksiyon hızlarına sahip olmaları dolayısı ile düşük güç yoğunluğuna sahip olmaları gibi ciddi problemleri vardır. Farklı türde yakıt hücreleri denemeleri ile bu zorluklar aşılmaya çalışılmış ve bu denemeler sonucunda 6 farklı yakıt hücresi geliştirilmiştir. Bu yakıt hücrelerini birbirinden ayıran en belirgin özellik ise kullanılan elektrolit malzemelerinin farklılığıdır. Tablo 2.1 de farklı türdeki yakıt hücreleri ve genel özellikleri verilmiştir.

Tablo 2.1: Yakıt Pili Çeşitleri ve Özellikleri.

	Fosforik Asit Yakıt Pili	Katı Oksit Yakıt Pili	Erimiş Karbonat Yakıt Pili	Polimer Elektrolit Yakıt Pili	Alkali Yakıt Pili
Elektrolit	Fosforik Asit	Yttria stabilize Zirkonya (YSZ)	Karbonat	Polimer İyon Değişim Filmi	Potasyum Hidroksit
Elektrolit teki Taşıyıcı	H ⁺	O ₂ ⁻²	CO ₃ ⁻²	H ⁺	OH ⁻
Hücre Materyali	Karbon	Seramik vb.	Nikel Paslanmaz Çelik, vb.	Karbon	Karbon
Güç Yoğunluğu (W/kg)	120 - 180	15 - 20	30 - 40	350 - 1500	35 - 105
Yakıt Türü	H ₂ , Hidrokarbonlar ar Fosil Yakıtlar	H ₂ , Hidrokarbonlar ar	H ₂ , Hidrokarbon Yakıtlar	H ₂ , Hidrokarbonlar ar	H ₂
Sıcaklık	200 °C	800 - 1000 °C	600-700 °C	80 °C	80 °C
Güç Üretim Verimi	% 37-42	% 60-80	%45-60	%60	% 42-73
Uygulama Alanları	Ticari Uyg. (Oteller, Hastaneler vs)	Ticari Uyg. Sanayi Uyg. Elektrik Santralleri	Elektrik Santralleri	Ulaşım Araçları, Askeri Sistemler	Uzay Çalışmalar 1

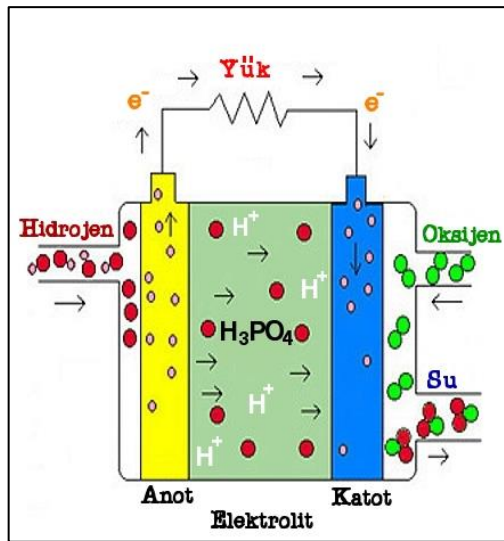
Kullanım alanları, verim ve operasyon sıcaklıkları bakımından büyük farklılık gösteren bu ayrı türler, elektrolit yapısı ve kullanılan yakıt türü göz önüne alınarak altı temel çeşide ayrılmıştır. Bu altı ana yakıt hücresi çeşidi[11], [12];

- Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Hücresi (PEMYH)
- Alkali Yakıt Hücreleri (AYH)
- Fosforik Asit Yakıt Hücreleri (FAYH)
- Erimiş Karbonat Yakıt Hücreleri (EKYH)
- Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi (DMYH)
- Seramik Yakıt Hücreleri (SYH)'dir.

2.3.1. Fosforik Asit Yakıt Hücreleri (FAYH)

Düşük uçuculuğa, termal, elektrokimyasal ve kimyasal kararlılığa sahip bir inorganik asit olan fosforik asidin kullanıldığı bu yakıt hücresi türü 170-210C arası sıcaklıkta çalışmaktadır. Kullanılan elektrolit derişimi çok yüksektir [13].

Verimleri %37-42 arasında değişir. Şekil 2.3 de görüleceği üzere yakıt yani hidrojen anot tarafından hücreye beslenir, tepkime sonucunda oluşan ürün ise katot tarafından dışarıya bırakılır. Düşük çalışma sıcaklıkları ve basit sistemleri nedeni ile hızlı gelişim göstermiş bir yakıt hücresi türüdür.



Şekil 2.3: FAYH Şematik gösterimi.

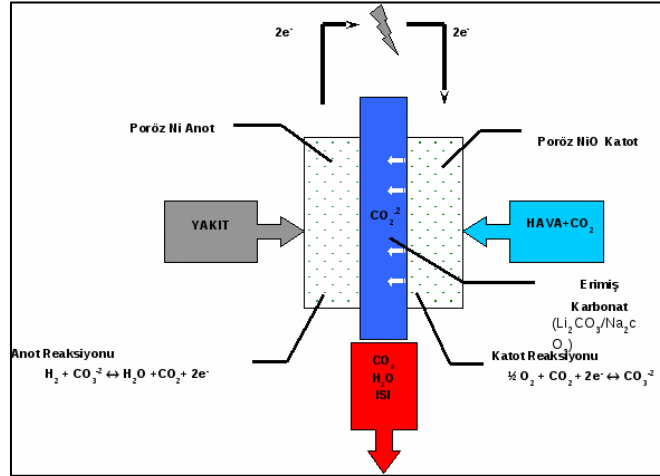
FAYH'lerinde elektrokimyasal reaksiyonlar, yüksek oranda dağılmış elektro katalizör parçacıklarıyla desteklenmiş karbon siyahı üzerinde oluşmaktadır.

2.3.2. Erimiş Karbonat Yakıt Hücreleri (EKYH)

Yüksek sıcaklıkta çalıştıkları için, doğal gaz ve diğer hidrokarbon yakıtların EKYH içinde dönüşümü mümkündür. Ayrıca yakıt dönüşüm ünitesi gerektirmezler

Verimlilikleri %50 civarında olan bu yakıt hücresi türü 680°C gibi yüksek çalışma sıcaklıklarına sahiptir. Üretim kolaylıkları ve nispeten daha düşük üretim maliyetleri ile göze çarpan EKYH, LiKCO₃ ve LiNaCO₃ gibi elektrolit malzemeleri ve poröz metal oksit elektrotlar kullanılarak üretilir. Şekil 2.4'de görülebileceği üzere CO₃⁻² iyonları elektrolit içindeki iletkenlik görevini üstlenir. Anot tarafında H₂ ile tepkimeye giren bu iyonlar, elektrik ve su açığa çıkarır. [14].

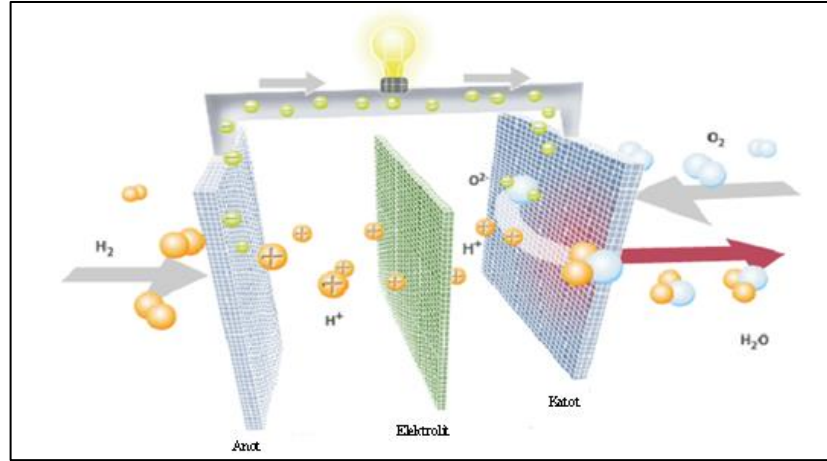
Ayrıca hidrokarbon yakıtları doğrudan kullanabilme yeteneğine sahiptirler. Yüksek sıcaklıkta çalışmalarının verdiği bir özellik olan dahili yakıt reformasyonu sayesinde, fazladan bir yakıt dönüştürücüye ihtiyaç duymazlar.



Şekil 2.4: EKYH Şematik gösterimi.

2.3.3. Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Hücresi (PEMYH)

PEM yakıt hücresi, hidrojen iletken bir elektrolit membran ve membranın her iki yanında bir katalizör tabakasına sahip bir çift gaz difüzyon katmanı ihtiva eder. Hidrojen anot kısmından beslenirken, katot tarafından hava ya da saf oksijen beslenebilir. [15].

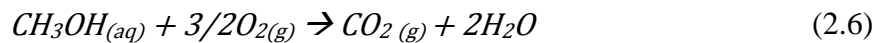
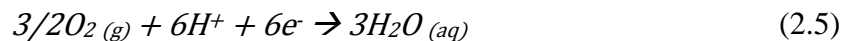
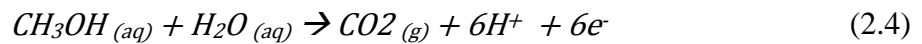


Şekil 2.5: PEM Yakıt Hücresi Yapısı.

PEM Yakıt hücrelerinde elektrot malzemeleri, uygulama alanına göre değişmekle beraber genellikle Pt ve Pd gibi soy metallerden üretilmektedir. Günümüzde Nafion malzemelerden üretilen membranlar yüksek performans göstermektedir.

Doğrudan metanol yakıt hücresi ise, adından da anlaşılacağı üzere metanolü doğrudan kullanabilen yakıt hücresi türüdür. Yapısı PEM tipi hücreler ile aynıdır, ancak çalışmak için saf hidrojene ve reformlama sistemine gerek duymaması ve metanolün hidrojenin aksine kolay depolanabilir olması nedeniyle bu tür hücrelere göre bazı avantajları vardır. Hacimse olarak eşit miktarda enerji verecek depolanan hidrojenin hacmi metanole göre çok daha fazla olacaktır. DMYH, PEM tipi gibi düşük sıcaklıklarda çalışmaktadır [13].

Metanol, anot tabakası içerisinde dahili bir reformlama işlemi ile CO₂ ve hidrojen iyonlarına dönüştürülür, bu iyonlar tıpkı PEM yakıt hücrelerinde olduğu gibi membran tarafından katoda taşınarak oksijen ile reaksiyona girer. Anotta, katotta gerçekleşen reaksiyonlar ve toplam reaksiyon aşağıdaki gibidir;



PEM tipi hücrelerden daha yüksek çalışma sıcaklığına sahip olan DMFYH'ler, 120°C gibi sıcaklıklarda çalışabilmektedirler. %40 civarı verimlere ulaşabilen DMFYH'nin en önemli dezavantajı metanol reformasyonu için PEM tipi hücrelere göre daha fazla katalizöre ihtiyaç duymasıdır. Bu nedenle maliyetleri PEM tipi hücrelere göre çok daha yüksektir. Ancak PEM tipi hücrelere göre daha basit ve güvenli yakıt depolama sistemleri kullanabilmeleri dolayısı ile bu dezavantajları göz ardı edilebilmektedir [16].

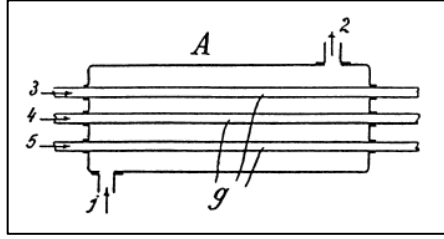
Elektrolit membran ise tıpkı PEM tipi hücrelerdeki gibidir, iyonik iletkenlik sağlarken aynı zamanda anot katot arasında metanol geçişini engellemesi ve elektriksel yalıtkanlık gibi özellikler göstermelidir [17].

3. SERAMİK YAKIT HÜCRELERİ

Protonik seramik yakıt hücreleri ve katı oksit yakıt hücreleri olmak üzere 2 farklı türü vardır. Temelde, bu türler anyonik ve katyonik olmak üzere 2 farklı iyonik iletkenlik göstermeleri nedeni ile ayrı ayrı tanımlanmışlardır. Katı oksit yakıt hücreleri oksijen iyonu iletirken protonik seramik yakıt hücreleri ise adından da anlaşılacağı üzere proton iletirler.

Tarihsel gelişimine bakıldığında, galvanik katı elektrolitli gaz hücrelerinin 1853 yılında keşfiyle ve Nernst lambası olarak bilinen ilk endüstriyel uygulamasının ortaya çıkmasından sonra, katı elektrolit malzemeler üzerine yapılan araştırmalar artmıştır. Haber, Shottky, Baur ve Wagner tarafından ayrı ayrı yapılan araştırmalar ile günümüz KOYH teknolojilerinin temelleri atılmıştır [18].

Haber 1905 yılında günümüz KOYH'ne benzer ilk katı oksit yakıt hücresi konseptini ortaya atmıştır [19].



Şekil 3.1: Haber'in ürettiği ilk KOYH.

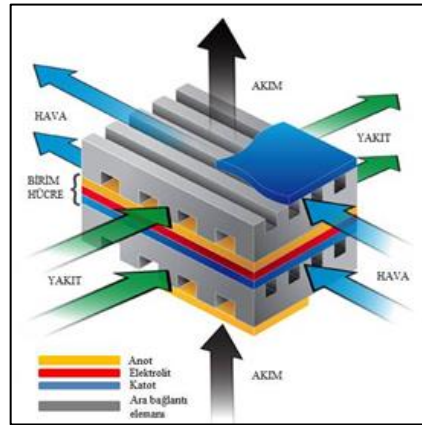
1950'li yıllarda Peters ve Möbius tarafından yapılan yoğun çalışmalar sonucu farklı oksit bileşiklerinin ve fazlarının karıştırılması ile katı elektrolitlerin performanslarının artırılacağı kanıtlanmıştır. Bu araştırmalar sonucu 60'lı ve 70'li yıllarda birçok bilim insanının KOYH üzerine eğilmesine neden olarak bugünkü KOYH'nin gelişmesinde en büyük rolü oynamışlardır.

3.1. Seramik Yakıt Hücrelerinin Sınıflandırılması

Farklı geometrik dizaynlar ve katman destekleri kullanılarak hücrelere bazı avantajlar kazandırılabilir. Sızdırmazlık, elektriksel direnç, boyut ve üretim kolaylığı ya da kompleksliği gibi etkenler göz önüne alınarak hücre tipi seçilebilir. Tekli bir KOYH spesifik yığın, dizaynında temelde iki şekilde biçimlenebilir.

3.1.1. Düzlemsel (Plaka Tipi) Seramik Yakıt Hücreleri

İlk yatırım maliyetlerinin az olması ve ucuz üretim yöntemleri ile kolayca elde edilebilmeleri nedeni ile en yaygın kullanılan geometrik tür haline gelmişlerdir. Anot, elektrolit, katot ve akım toplayıcı tabakaların birleştirilmesi ile oluşturulurlar (Şekil 3.1). Plaka tipi seramik yakıt hücreleri düzlemsel anot, katot ve elektrolit tabakalarının üst üste birleştirilmesiyle oluşur. Hücre tarafından üretilen akım bu tür geometride çok daha kısa bir yol izleyerek akım toplayıcıya ulaşır. Bu yüzden direnç kayıpları daha azdır ve bu durum diğer türlere göre daha yüksek verim elde edilmesini sağlamaktadır. Bu tip yakıt hücrelerinde çok yüksek güç yoğunluğu değerleri elde edildiği rapor edilmiştir [20], [21].



Şekil 3.2: Düzlemsel SYH gösterimi.

Bu tip yakıt hücrelerinde, conta malzemelerinin yetersizliğinden dolayı oluşan yakıt sızıntısı en büyük sorun olarak gösterilebilir. Tabakaların farklı termal genişlemelere sahip olmaları nedeni ile oluşan gerilmeler sızdırmazlık malzemelerinin bozulmasına ve işlevini yitirmesine neden olur [22].

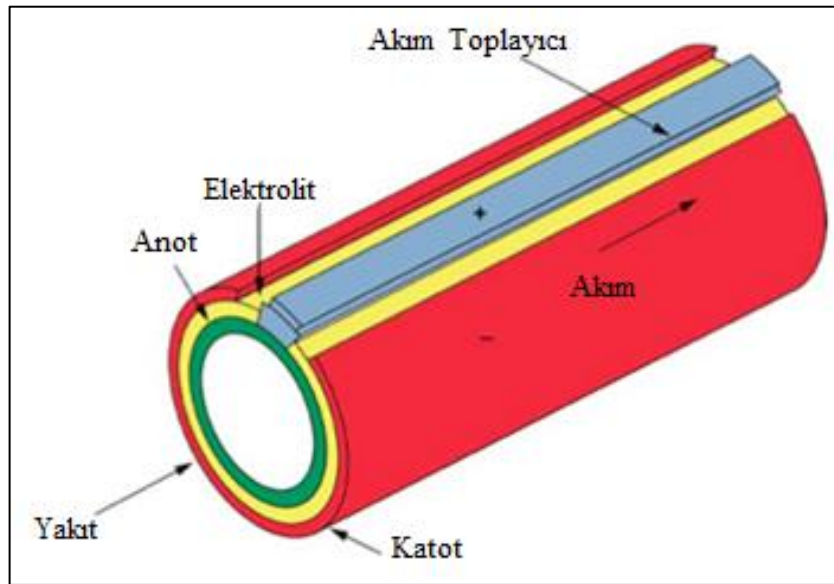
Plaka tipi yakıt hücrelerinin ticarileşmelerinin önündeki en önemli engeller [23];

- Hücrenin Mekanik Dayanıklılığı
- Fazla Isının Sistemden Uzaklaştırılmaması
- Yüksek Termal ve Mekanik Stres
- Sızdırmazlık sorununun çözümünün zor ve pahalı olması

Plaka tipi seramik yakıt hücreleri ilk yatırım maliyetlerinin düşük olduğu şerit döküm, çamur şeklinde sinterleme, ipek baskı ve plazma püskürtme gibi üretimin zor olmadığı yöntemler ile üretilmektedirler [23], [24].

3.1.2. Boru Tipi Seramik Yakıt Hücreleri

Genellikle anot ve ya katot tabakası destek katmanı olarak üretilen SYH tipidir. Yuvarlak boru tipi en yaygın kullanılan boru tipi olmak ile beraber eliptik, dikdörtgen, flat tüp gibi geometrilerde kullanılmaktadır. Boru tipi hücrelerin geliştirilmesindeki en büyük etken düzlemsel hücrelerin yakıt sızıntı sorunlarıdır[19]. Yakıtın boru içerisine doğrudan beslenebilmesi özellikle yakıt hücresi sistemlerinin üretimi için büyük kolaylık sağlamıştır. Ayrıca boru tipi yakıt hücrelerinin mekanik dayanımları daha yüksektir. Bu özelliklerinden dolayı hücre çapının azalması ile çalışmaya başlama süreleri çok kısalmıştır [25]. Seramik yakıt hücrelerinde açma kapama çevrim sayısı sorunu da yüksek mekanik dayanım göstermelerinden dolayı elimine edilmektedir. Tüm bu sorunlar SYH geometrilerinin boru tipine dönüştürülmesi ile büyük ölçüde giderilmiştir [3], [19].



Şekil 3.3 Boru tipi SHY gösterimi.

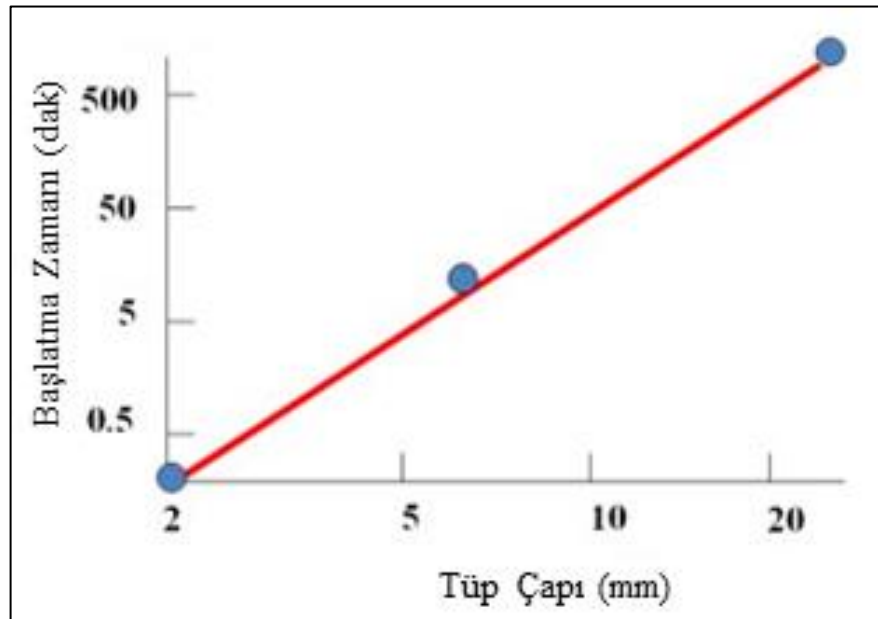
Şekil 3.3'te görüleceği gibi başlatma zamanı ile hücre boyutları arasındaki doğrusal bir ilişki vardır. Boyutların küçülmesi ile hem çok daha hızlı başlatma zamanları hem de daha çok çevrim sayısı elde edilmektedir [26], böylece hacimsel

güç yoğunlukları da artmış ve durağan uygulamalar haricinde; taşınabilir cihazlar, taşıtlar vb. hareketli sistemlerde de kullanılmasının önü açılmıştır [27].

Tablo 3.1: Boru Tipi ve Düzlemsel SYH'lerinin avantaj ve dezavantajları.

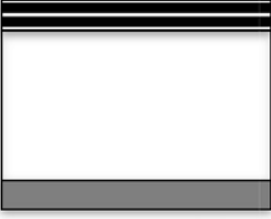

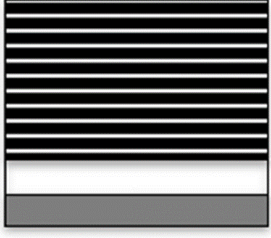
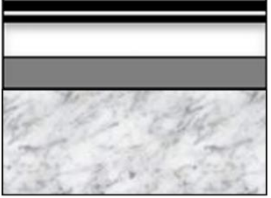

	Avantaj	Dezavantaj
Boru Tipi KOYH	- Üretim Kolaylığı - Sızdırmazlık Özelliği - Isıl Genleşme	- Düşük Güç Yoğunluğu - Malzeme Maliyeti
Düzlemsel KOYH	- Malzeme Maliyeti - Kolay Akış - Yüksek Güç Yoğunluğu	- Sızdırmazlık - Montaj Maliyeti

SYH'leri seramik ve metal tabakaların birleştirilmesi ile oluşturulduğundan sadece iyonik, sadece elektronik veya hem iyonik hem elektronik iletme sahipken ayrıca tüm mekanik yükü de taşıyabilecek şekilde dizayn edilebilirler [20]. KOYH'lerinin yapısal konfigürasyonları ve sahip oldukları özellikler da Tablo 3.2'te gösterilmiştir.



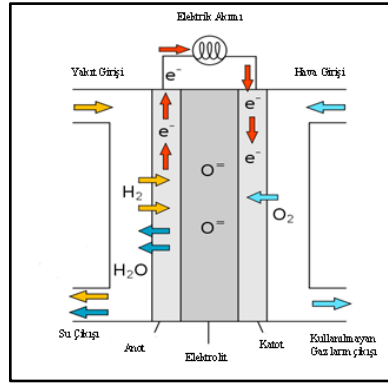
Şekil 3.4: Farklı hücre çapları için başlatma zamanları.

Tablo 3.2: Farklı konfigürasyonlara sahip SYH'leri ve özellikleri.

Hücre Konfigürasyonu	Şema	Avantaj	Dezavantaj
Elektrolit Destekli		Yoğun elektrolit tabaka sayesinde güçlü yapı, anotta ve katotta meydana gelen streslere karşı daha az duyarlılık	Düşük iyonik iletkenlikle beraber yüksek direnç, ohmik elektrolit kayıplarını azaltmak için yüksek çalışma sıcaklığı gerekliliği
Anot Destekli		Yüksek anot iletkenliği, düşük elektrolit kalınlığı sayesinde düşük çalışma sıcaklığı	Muhtemel anot reoksidasyonu, kalın anot sebebiyle kütle transferinde sınırlanmalar
Katot Destekli		İnce elektrolit kullanımı nedeniyle düşük çalışma sıcaklığı	Düşük iletkenlik, kalın katot nedeniyle kütle transferinde sınırlanmalar
Bağlantı Elemanı Destekli		Çalışma sıcaklığını düşürmek için ince hücre bileşenleri, metalik bağlantı elemanları ile daha güçlü bir yapı	Bağlantı elemanı oksidasyonu, akış tasarımında sınırlanmalar
Gözenekli Altık Destekli		İnce hücre bileşenleri sayesinde düşük çalışma sıcaklığı,	Yeni malzemelerin ilavesinin neden olduğu karmaşıklık

3.2. Katı Oksit Yakıt Hücreleri

Katı oksit yakıt hücreleri oksijen iyon iletkenliği gösteren elektrolitlerin kullanıldığı yakıt hücresi türüdür. Şekil 3.4'de gösterildiği gibi elektrolit tabakasının her iki tarafına yerleştirilmiş gözenekli anot ve katot tabakalarından oluşur. Yakıt anot kısmından beslenirken, katot tarafında hava ya da oksijen kullanılır.

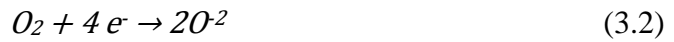


Şekil 3.5 KOYH şematik gösterimi.

Anot kısmında hidrojen, elektron ve protonlarına ayrılır (Denklem 3.1), elektronlar dış bir devre yardımı ile katot tarafında taşınır ve orada oksijen ile birleşerek iyonik hale geçiş sağlanır (Denklem 2.8)



Elektrolit katot yapısında oluşturulan bu iyonik haldeki bu atomların anot tarafına geçişine izin vermektedir ancak çok yoğun bir yapıda olduğu için gaz geçişini engeller. Anot bölgesinde ise hidrojen, elektrolitten geçiş yapan O^{2-} iyonu ile oksitlenmektedir.



Ayrıca KOYH'leri karbon monoksiti de yakıt olarak kullanabilir (Denklem 3.4). Aynı anda H_2 ve CO bileşiklerini kullanabilir.

Yukarıda belirtilen genel hücre reaksiyonuna göre üretilecek potansiyel hesaplanabilir (Denklem 3.5). Hücre potansiyeli; artan sıcaklık ve kısmi basınçla, reaktantların artan gaz yoğunluklarıyla ya da ürünlerin artan kısmi basınçlarıyla artmaktadır.



$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} \right) \quad (3.5)$$

Her ne kadar artan sıcaklık ile üretilen potansiyel artsa da çok yüksek sıcaklıklar tercih edilmemektedir. Genel olarak bakıldığında KOYH'lerinin çalışma sıcaklıkları 550°C ve 1000°C arasındadır. Bu tip hücrelerin ticarileşmesini engelleyen en büyük sorunlardan biri de bu yüksek çalışma sıcaklıklarıdır. Yüksek sıcaklıklarda çalışılması nedeniyle termal genişleme farkları daha etkin rol oynayarak hücre ve ya diğer bileşenlerde bozulmalara yol açar. Ayrıca, hücre bileşenleri yüksek çalışma sıcaklıkları kaynaklı olarak korozyona maruz kalmaktadır. Günümüzde bu çalışma sıcaklıklarını düşürmek için büyük bir çaba sarf edilmektedir. 550 - 800 °C sıcaklık aralığında çalışan KOYH'leri bulunmaktadır. Bu tip hücreler orta sıcaklıklarda çalışan yakıt hücreleri olarak adlandırılmaktadırlar.

Katı oksit yakıt hücrelerindeki genel reaksiyon ekzotermiktir. Hücre çalışmaya başladığı zaman, iyi termal izolasyon şartlarında, sıcaklığını yakıt beslediği sürece yüksek tutacaktır. Hücre bileşenlerinin oluşturulduğu malzemeler diğer yakıt hücreleri türlerine göre daha ucuzdur soy metaller gibi pahalı katalizörlere gerek duymadan çalıştırılabilirler. Ayrıca yüksek sıcaklıklarından dolayı, kullanılan katalizöre bağlı olarak verimleri değişmek ile birlikte harici bir yakıt işleyiciye gerek duymadan çalışmaktadırlar [22].

3.3. Protonik Seramik Yakıt Hücreleri

Protonik seramik yakıt hücreleri, temelde elektrolit olarak proton iletken malzemelerin kullanıldığı seramik yakıt hücreleri olarak tanımlanabilir. KOYH ile en temel farkı da budur. Protonik seramik yakıt hücreleri genel itibariyle tüm KOYH

avantajlarını ve dezavantajlarını bünyesinde barındırmaktadır. Oksijen iletken malzemelerin kullanıldığı yakıt hücrelerinin çalışma sıcaklıkları 800-1000°C arası iken proton iletken elektrolitlerde 600-800°C arasındadır.

Şekil 3.6’da PSYH’nin çalışma prensibi gösterilmektedir, su oluşumu farklı iyon iletim yönünden dolayı katot tarafında oluşmaktadır. Bu durum kullanılan yakıtın kirlenmesinin önüne geçer ve yakıtın daha yüksek verim ile kullanılmasını sağlar.



Fosil yakıtları elektro-kimyasal olarak anotta oksitleme yeteneğine sahiptir. Böylece ara kademe olarak hidrojen üretimi adımı ortadan kalkar. Hidrokarbon yakıtın gaz molekülleri anot yüzeyinde su buharı ile birlikte adsorblanır ve hidrojen atomları, etkin bir şekilde sıyrılarak elektrolite absorblanır.[13] Ayrıca amonyak yakıt olarak kullanılabilir. Tablo 3.3’de amonyağın ve hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı çalışmalar ve sonuçları görülebilir. Bu çalışmalarda saf hidrojen ile elde edilen performans değerlerine yakın sonuçların elde edilmiştir.

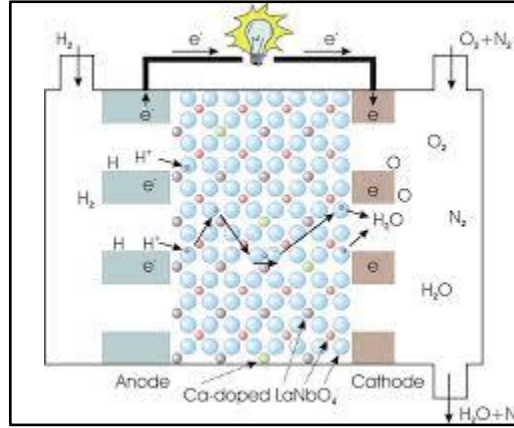
Tablo 3.3: 1 atm basınç ve 700°C sıcaklıkta çalışan yakıt hücrelerinin karşılaştırması.

Elektrolit	Güç Yoğunluğu (mW/cm ²)		Referans
	H ₂	NH ₃	
BaCe _{0.8} Gd _{0.15} Pr _{0.05} O _{3-δ}	70	60	[28]
BaCe _{0.8} Gd _{0.2} O _{3-δ}	370	350	[29]
BaCe _{0.7} Zr _{0.1} Y _{0.2} O _{3-δ}	330	300	[30]

Çalışma sıcaklığı KOYH 'ne göre daha düşük olduğundan korozyon hızı daha az olacaktır. Düşük sıcaklıkta çalışan PSYH' lar maliyeti ve ara bağlantı noktalarında yaşanan sorunlar büyük oranda giderilebilmektedir.[21]

Bu avantajlarının yanı sıra PSYH 'sinde sıcaklık azalması ile birlikte ohmik kayıplar artacağından voltajda bir azalma meydana gelecek, yakıt hücresinin verimini azaltacaktır. Elektrolitteki iyonik direnç, katot ile anottaki elektronik

dirençten daha fazladır. Bu yüzden kullanılan elektrolit mümkün olduğunca ince olmalıdır. Aynı şekilde elektrolit oluşturmak için seçilen malzemelerin iyonik iletkenliği yüksek seçilmeli. Bu iki parametre ile düşük sıcaklıkta çalışan PSYH için verim artırılmış olur. [22]



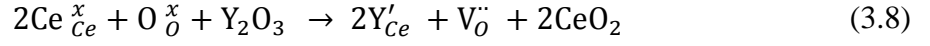
Şekil 3.6 PSYH çalışma prensibi.

Teoride protonik iletken elektrolit kullanılarak 600°C altı sıcaklıklarda çalışabilen yakıt hücrelerinin üretilmesi mümkündür. Bu doğrultuda çalışmalar sürmektedir. 2008’de Liu ve ekibi 300-600°C arasında çalışan PSYH üretmeyi başarmışlardır. Düşük çalışma sıcaklıkları, daha ucuz bağlantı elemanları ve diğer yakıt hücresi bileşenleri kullanımına olanak sağlaması açısından önemlidir.

3.3.1. Protonik İletkenlik

H₂ ve H⁺ iletimi için kristal yapı içinde hataların bulunması gerekmektedir. Proton iletim mekanizmasını basit haliyle Kröger – Vink notasyonu kullanılarak gösterilecektir. H₂ gazının proton ve elektronlara ayrılması ile başlar.

Perovskit seramiklerde, oksijen iyon boşluklarının varlığı nedeniyle gözlemlenen süreksiz su absorpsiyonu sayesinde malzemeler proton iletkenlik göstermektedir. Bu sebeple, BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{2.9} ve BaZrO₃ gibi ABO₃ Perovskit yapısına sahip seramikler iyi protonik iletkenlik gösterirler. B’deki Ce⁺⁴ iyonları Y⁺³ ile doplandığında, yapı yük nötrallitesini korumak için, Ce⁺⁴ iyonları, her iki Y⁺³ için bir tane O⁻² boşluğuna ihtiyaç duyar. Bu oluşum Kroger-Vink notasyonu ile şöyle gösterilebilir.



Valans değerleri dikkate alındığında, Y^{+3} iyonuna komşu olan bir oksijen atomu yapının nötralitesini korumak için bir tane proton bağlamakta zorluk yaşamaz. Eğer seramik malzemeye, hidrojen veya buhara maruz bırakılarak proton ekleniyorsa, yük dengesini sağlamak için proton başına bir O^{-2} iyonu gerekir. Bu durum gösterilmek gerekirse;



Oksijen boşlukları yapıya proton bağlandıkça azalır. Malzemenin bağlayabileceği proton oranı, bileşikteki dopant yani Yittria oranını geçemez. $BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{2.9}$ 'a örneğinden yola çıkarsak, Y'nin bileşikteki stokiyometrisi olan 0.2 değeri malzemenin bağlayabileceği en yüksek proton oranı olarak düşünülebilir.

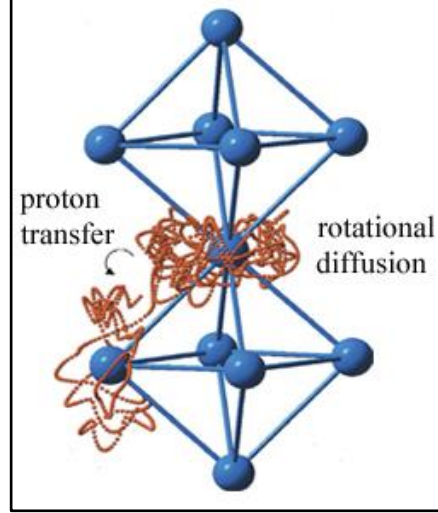
Yüksek sıcaklıklarda protonik defectlerin difüzyon kabiliyeti yüksektir. İyonik taşınım mekanizması, hidroksil iyonunun taşınımından çok prototik defectlerin rotasyonel (dönel) difüzyonu ve komşu oksijen iyonları arasındaki transferi ile gerçekleşir. Oksijen iyonları kristalografik pozisyonlarında a dururken, otolar uzun mesafe difüzyonu gerçekleştirir. Bu durum Kreuer tarafından deneysel olarak da ispatlanmıştır. Kreuer, BCO tabanlı bileşikler ile yaptığı çalışmalarda işaretli oksijenlerin difüzyon katsayısının, hidroksil iyon taşınımı ile protonik defect difüzyonunun gerçekleşmesi için gerekenden 3 kat daha az olduğunu ispatlamıştır.

Proton iletim mekanizmasını sınırlandıran adımın ne olduğu hala tam olarak bilinmemektedir. Rotasyonel difüzyonun düşük aktivasyon bariyerinden dolayı daha hızlı olması gerektiği savunulurken, H bağlarının kopması gerekliliği bu mekanizmanın daha yavaş olacağına işaret etmektedir.

Genellikle oksijen iyonları arasındaki mesafe perovskit bir bileşikte 290 pm'den uzundur ve kuvvetli hidrojen bağı yapmış bir kristaldeki H bağı ise 250 – 280 pm arasındadır.

Gerçekleştirilen quantum mekanik simülasyonlarında protonların lokal olarak latisi yumuşatabildiği gözlemlenmiştir. Yakın oksijen iyonlarının proton transferini

olumlu yönde etkilerken, uzak oksijen iyon ayrılması ise H bağlarının kopmasına izin vererek protonun hareketini sağlamaktadır. Bu zıplama mekanizması Grotthuss iletim mekanizması olarak adlandırılmıştır ve Şekil 3.6’te gösterilmiştir.



Şekil 3.7 Protonik iletim mekanizması.

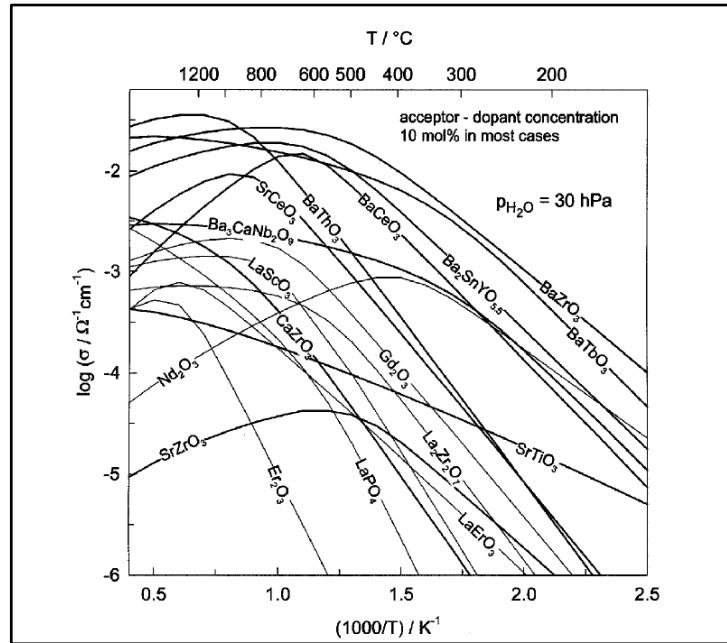
Teoride hidrojen iyon iletiminin oksijen iyon iletimine göre daha hızlı olması gerekmektedir, Aktivasyon enerjilerine bakıldığında bu durum açıkça görülmektedir. Çoğu perovskit için temel ve uyarılmış haller arasındaki enerji farkı 0,2 eV’den az olup proton iletkenlerinin gözlenen aktivasyon enerjisi, 0,4-0,7 eV değerlerinden çok daha küçüktür. Ancak komşu oksijen iyonlarının uyarılmış hale geçmesi için gerekli enerji değerinin, aktivasyon enerjisi ile aynı olduğu belirlenmiştir. Bu durum, temel ve uyarılmış haller arasında bir ara hal mevcut olduğunu göstermektedir. Bu gevşeme adımı, proton iletkenliğine ait aktivasyon enerjisine önemli bir katkıda bulunmaktadır [29].

3.3.2. Elektrolit Malzemeleri

Literatürde, perovskit oksitler, özellikle de (Ca, Sr, Ba) (Ce, Zr, Ti) O₃ gibi II-IV tipi oksitlerde özel olarak incelenmiştir. Diğer taraftan I-V tipi perovskitler (örneğin KTaO₃), II-III (III / V) (örneğin Sr₂ScNbO₆), II-III (II / V₂) (örneğin Ba₃CaNb₂O₉) ve III-III (LaYO₃) de ayrıca incelenmiştir. Roma rakamları elementin alındığı Periyodik Tablonun sütun belirtirken, indisler kimyasal formüllerin stokiyometrisini işaret etmektedir. Bu malzemeleri proton iletken hale getirmek için,

basit perovskitlerin (IV, II-IV, II-III) B-site atomları daha düşük valans değeri olan bir element ile birlikte, örneğin $BaCeO_3$ olduğu gibi, doplanmalıdır. (II2- (III / V) ve II3- (II / V2)) karmaşık perovskitlerindeki proton iletkenliği, örneğin $Ba_3Ca_{1.18}Nb_{1.82}O_{9-\delta}$ ya BCN18 gibi stokiyometri bozulmak sureti ile gerçekleştirilebilir. Ölçülen proton iletkenlikleri 0.01 - 10 mS/cm aralığındadır.

Protonların hareketliliği kafes (lattice) yumuşaklığına bağlıdır ve bu nedenle, örneğin Ba gibi perovskitlerin A-site'daki büyük ve temel atomlar tarafından tercih edilmektedir. Perovskit oksitler su buharı ile bir ekzotermik reaksiyona girerler, bu reaksiyonun entalpisi -50 ve -250 kJ / mol arasında yer alır. Bu durum, oksitlerin düşük sıcaklıkta proton taşınması ile domine edilmesini ve çoğu durumda 500 - 900 °C arasında proton kaybetmeye başlamasını işaret eder. Daha yüksek sıcaklıklarda, oksijen açıkları daha enerjik şekilde tercih edilir hale gelmekte böylece bu sıcaklıklarda oksijen geçirgenliği hakim olmaktadır. Nadir toprak seskioksitleri Ln_2O_3 ve fosfatlar $LnPO_4$ geçmişte incelenmiştir. Bunlar, daha kolay hidratlaştırılırlar ama sonrasında proton hareketliliğini kaybederler, bu sebeple perovskitlere göre iletkenlikleri daha düşüktür. Karmaşık perovskit BCN18'de, indirgeyici koşullarda, mekanik mukavemeti belirgin ölçüde azaltan yüksek tane sınırı yoğunluğu yaratılmıştır [31]. Şekil 3.8'de katkı perovskitler ve nadir toprak seskioksitlerin proton iletkenlikleri gösterilmektedir.



Şekil 3.8: Bazı bileşiklerin proton iletkenlikleri.

Perovskit veya florit-tipi yapıya sahip oksitlerin proton iletkenlikleri proton konsantrasyonu ve hareketlilik verilerinden hesaplanmaktadır [32].

En iyi incelenen perovskitler, $BaCeO_3$ ve $SrCeO_3$ seratlarıdır (cerates). Temel karakteri nedeniyle, H_2O , CO_2 , H_2S , SO_2 veya SO_3 içeren gaz atmosferlerinde kararsız durumdadırlar, $Ba(OH)_2$, $BaCO_3$, BaS veya $BaSO_4$ veya Sr'li eşdeğerlerini oluştururlar. Katkılama işlemi farklı katkı maddeleri ile (Y, Tm, Yb, Lu, In veya Sc gibi) gerçekleştirilmiştir. İyonik yarıçap genişledikçe veya benzer şekilde katkı maddesi daha temel düzeyde oldukça aynı katkı seviyesinde daha fazla iletkenlik sağlandığı bulunmuştur [33]. Zirkonatlar, kendilerine karşılık gelen seratlardan daha fazla kimyasal kararlılığa sahiptir, ancak iletkenlikleri bir kademe daha düşüktür ve eğer katı hal yoluyla hazırlandılar ise mekanik mukavemetleri çok da iyi değildir. Bu nedenle seratların kimyasal kararlılığını artırma çabaları, seratların zirkonlarla karıştırılmasını da içermektedir [34], [35], Y-katkılı $BaZrO_3$ 'e az miktarda $BaCeO_3$ eklenmesi $BaZrO_3$ 'ün mekanik kararlılığını artırmaktadır [32]. Y yerine, Zn [36] ya da Sc [37] ekleme, eklenmediği durumlara kıyasla daha iyi kimyasal kararlılık ve iletkenlik sağlamaktadır. Ayrıca, Zn ilavesi sinterleme sıcaklığını 200 °C seviyesine düşürür. Serat-zirkonat karışımını Pr ile birlikte ekleme, saf serat eklenmesinden daha yüksek düzeyde iletkenlik sağlamakta, diğer taraftan serat-zirkonat karışımının kimyasal istikrarını muhafaza etmesini sağlamaktadır[38].

Başka bir yöntem ise fonksiyonel tabaka üzerinde serat perovskit içeren koruyucu bir tabaka hazırlamaktır [34]. Son zamanlarda, $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}$ nanopartikülleri (5-50 nm) Taillades ve arkadaşları tarafından [39] üç ıslak teknik kullanılarak (GNP, kompleks metal akrilatların hidrolizi, ters misel sistemi) hazırlanmıştır. NiO / BCY10 üzerine çökeltiip ince bir film (60 mikron) oluşturduğunda, su boşaltımı sabit olur (ağırlıkça %0,08-0,12) ve oksijen açıklarının yarısından fazlasını hidrasyonuna tekabül eder. Karbonat oluşumuna dair hiçbir belirti bulunamamıştır.

Doğal olarak oksijen eksikliği olan ve bu nedenle katkı eklenmesine ihtiyaç olmayan malzemeler $Ba_2In_2O_5$ gibi Brownmillerite bileşiklerdir, bunların açıkları perovskitlerden daha farklıdır [40] ve karmaşık perovksit $Ba_{6-x}Ca_xNb_2O_{11}$ 'de $1,6 \leq x \leq 2.8$ arasındadır.

Bu malzemeler sırasıyla $Ba_2In_2O_5, H_2O$ ve $Ba_{6-x}Ca_xNb_2O_{10}(OH)_2$ 'ye hidratlanabilir. Proton iletkenlikleri orta seviyede kalmıştır, zira protonları düzenlemeden bu fazları tam olarak hidratlamak mümkün olmamıştır. Daha yakın

zamanda incelenen bir örnek, lantan oksoborat $\text{La}_{26}\text{O}_{27}(\text{BO}_3)_8$ için her formül birimi için bir oksijen açığı vardır[41].

Bu açık, lokal olarak düzensiz görünür ve $\text{La}_{26}\text{O}_{26}(\text{OH})_2(\text{BO}_3)_8$ elde etmek üzere hidratlanabilir. İkincisi, 700 °C sıcak atmosferlerde seviyesinde 1 mS / cm düzeyinde kararlı proton iletkenliğine sahiptir ve düşük simetri kristal yapısına sahip katkısız malzemenin ilk örneğidir. Düzensiz ve durum böyleyken yapısal açıklık gösteren bir madde örneği, mayenit $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ olup, bu bileşik 6 yapısal kafesinin herhangi birinde rastgele şekilde bulunan dengeleyici bir oksit iyonu ve yüklü bir çerçeveye sahiptir [42].

Son birkaç yıl içinde, perovksit'lerin octahedrası (sekiz yüzlü)'ndan ziyade oksit iyon tetrahedralı (dört yüzlü) yeni oksit sınıfları önem kazanmıştır. Yeni sınıflardan birisi de alıcı katkılı (acceptor-doped) nadir toprak orto-niobatlar LnNbO_4 ve orto-tantalatlar LnTaO_4 'tür [34], [43]-[47]. Bu malzemeler 900 °C'de 1 mS / cm'ye yaklaşan orta düzeyde proton iletkenliğine sahiptir. Katkılarının çözünürlüğü (1 mol % cinsinden) oldukça düşüktür. Ca-katkılı LaNbO_4 , 700 °C'de 1 mS / cm ile yaklaşık en yüksek proton iletkenliği göstermiştir. Bu maddeler Fergusonitler mineral ailesine aittir ve belirli bir sıcaklıkta hızlanan monoklinik (Fergusonit) ve tetragonal (Scheelite) faz dönüşümü göstermekteyken nadir toprak yarıçapı azalmakta, yarıçapı Nb (500 - 830 °C)'den Ta (1300 - 1450°C)'ya dönüşürken ise artmaktadır. Tetragonal (Dörtgen) faz monoklinik olandan daha yüksek proton iletkenliği göstermektedir. Malzeme, diğer taraftan sağlamdır ve faz dönüşümünün ardından bozulmadan varlığını sürdürmüştür [47]. Oksijen tetrahedralı diğer proton iletken bileşikler de son yıllarda ortaya çıkmıştır:

- gallatlar: $\text{Ln}_{1-x}\text{Ba}_{1+x}\text{GaO}_{4-x/2}$ ve $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{GaO}_{5-x/2}$, burada Ln lantanit'e karşılık gelmektedir [34],
- bir dizi nadir toprak meta- ve oksi-fosfatlar, boratlar veya silikatlar [48]-[50],
- eulit-yapılı fazlar: $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$ ve $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ [47].

Katkılı piroklor bileşiklerinin iletkenliğine gelince, $\text{La}_2\text{M}_2\text{O}_7$ 'de M dört değerlikli bir metaldir ve geniş protonik katkıya sahip La_3NbO_7 bileşiklerini incelenmiştir [51], [52]. Son bahsedilen bileşik, süper-iletken malzeme olarak araştırılan bir grubun parçasıdır ve epitaksiyel olarak Ni-W alt-tabaka üzerinde oluşturulmuştur.

Florit benzeri yapıya sahip tungstatlar, düşük sıcaklık uygulandığında ve karışık indüksiyonlarda gerçekten ilginç davranış sergilerler. Katı oksit yakıt hücresinde proton ileten bir elektrolit olan katkısız $\text{La}_6\text{WO}_{12}$, 400°C 'de 0.5 mS/cm düzeyinde bir proton iletkenliği sergiler. Eğer bu değeri benzer koşullar altında, %10 Y-katkılı BaZrO_3 (BZY) ile karşılaştırırsak, yüksek tane sınır direnci nedeniyle BZY iki kat daha düşük dc iletkenliği sergiler [35]. Diğer taraftan BZY'nin saf kütle (tane-içi) iletkenliğinin, tungstat'inkinin iki katı olması gerektiği söylenmektedir. $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ protonik ve elektronik iletim sergilemekte ve bu özelliği onu zar uygulamaları için de uygun hale getirmektedir. Tungstatların kimyasal kararlılığı belirsizdir [53]. C ihtiva eden türler ile tepkime tungstatlar için sorun olabilir, çünkü WC_x içeren bileşikler oldukça karardır. Özellikle sentez ve fabrikasyon esnasında WO_x türlerinin kararsızlıkları başka bir sorundur. Ancak bu maddelerin her iki açıdan da W'nin düşük aktivite seviyesinden yararlanması gerekir.

Öte yandan, La'nın yüksek aktivitesi kararlılık açısından su buharı ve CO_2 'ye karşı zararlı olabilir. Diğer taraftan, Shimura ve diğerleri, $\text{La}_{5.8}\text{WO}_{11.7}$ bileşiklerin iyi düzeydeki kararlılığından bahsetmektedir [52], bu bileşiklerin iletkenliği, Haugsrud tarafından ölçülen katkısız $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ bileşiğinkinden bir basamak daha fazladır. Buna ilaveten, onlar Haugsrud tarafından ele alınmayan Ca eklenmesi ile ilgili faz ayrımını dile getirmektedir.

SnP_2O_7 ve TiP_2O_7 pirofosfatları için $75\text{-}300^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında yüksek proton iletkenliği tespit edilmiştir [54]. Bu muhtemelen, oksijen veya $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ iyonlarının açığı nedeniyle değil fazla P_2O_5 'in hidrasyonu neticesinde meydana gelmiştir. TiP_2O_7 'de yüksek sıcaklıklarda ($400\text{-}1200^\circ\text{C}$) makul seviyede proton iletiminin mevcut olduğu görülmüştür [34]. Yine burada da, orijinal kaynak belgelerine ulaşamamıştır. Birçok metal oksit, genellikle orta düzey sıcaklıklarda, ardalama (intercalation) ile büyük miktarlarda proton veya hidrojen alır. Bunun örnekleri arasında yer alan NiOOH , MnO_2 , Nb_2O_5 ve WO_3 , hidroksitler, oksihidroksitler ve sözde bronzlar oluşturarak indirgenebilir. Bununla birlikte, bunların birçoğu yüksek sıcaklıklarda hidrojen içerisinde iken yüksek oksidasyon halleri nedeniyle kararlı kabul edilmez. Hidrojen bronzlar, örneğin 200°C üzerindeki sıcaklıklarda, su halinde hidrojen kaybederler [55]. Bu nedenle, bu materyaller burada dikkate alınmamıştır. Tablo 3.4, bazı proton iletkenlerin genel yapısını, tipik bir örneğin en önemli özellikleri ile birlikte göstermektedir.

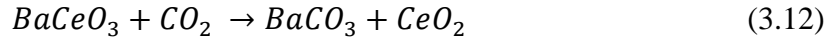
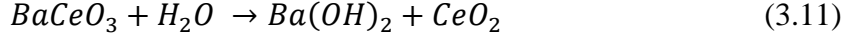
Örneğin, brownmillerite bileşiklerin proton iletkenlik özellikleri, proton iletkenliğini işaret eden su yakalamanın meydana geldiği (yaklaşık 400 °C, Ba₂In₂O₅ için) düzen-düzensizlik sıcaklıkları altında araştırılmamıştır. İletkenlik değerleri AC empedans spektroskopisi ile tespit edilmiştir, taşıma numaraları toplam iletkenlik verisi ile, üzerine H₂, H₂O ve O₂ konsantrasyon gradyanı uygulanmış olan konsantrasyon hücresinin OCV ölçüm değerlerinin bir araya getirilmesi neticesinde elde edilmiştir. Sadece birkaç grup [47] ilgili çeşitli yük türlerinin (H, O²⁻, elektronlar veya delikler) kısmi iletkenliklerini belirtmiştir.

Tablo 3.4: Bazı proton iletken malzemeler ve bazı özellikleri.

Yapı	Örnek	T(°C)	$\sigma_{ms/cm}$	$t_{iyon} (-)$	$t_{H^+} (-)$	P (mW/cm ²)	d	CO ₂	H ₂ O
Perovskit	BaCe _{0,6} Zr _{0,2} O _{3-&}	500-900	30	1	1	266	10	0/+	0/+
	BaCe _{0,3} Zr _{0,46} Y _{0,2} Pr _{0,04} O _{3-&}	500-800	40	1	1	300	30	/+	/+
	La _{0,9} Ba _{0,1} Ga _{0,8} Mg _{0,2} O _{3-&}	400-800	20	1	1			/+	/+
	BaCe _{0,8} Y _{0,2} O _{3-&}	600-700	2-3 ⁽⁶⁾	42431	1	400	10-15		
Brownmillerite	Ba ₂ InSnO _{5,5}	450-700	3	0,5	0,1			?	?
	Ba ₂ In _{1,26} Ce _{0,51} O _{4,91}	400-750	20	?	?	140 ⁽²⁾	350	?	?
Gallat	La _{0,9} Ba _{1,1} GaO _{3,95}	500-900	0,13	?	?			0	0
	La _{0,7} Pr _{0,2} Ba _{1,1} GaO _{3,95}	500-900	2,6	?	?			0	0
	Pr _{0,8} SR _{2,2} GaO _{4,9}	500-900	6,5	?	?			0	0
Monazit	Ln _{0,99} Sr _{0,01} PO ₄	500-925	0,03	1	1 ⁽³⁾			/+	/+
	Ln _{0,99} Sr _{0,01} P ₃ O ₉	300-700	0,25	1	1			/+	/+
Eulytit	Bi ₄ (SiO ₄) ₃	500-850	0,025	1	1 ^(3,4)			?	?
Fergusonit	La _{0,99} Ca _{0,01} NbO ₄	300-1100	6	0,9	0,95	1 ⁽⁵⁾	1100	/+?	/+?
	La _{0,99} Ca _{0,01} TaO ₄	300-1100	0,1					/+?	/+?
Florit	La _{2,6} Sr _{0,4} NbO _{7-&}	600-1000	1	1	1			/+	?
	La _{5,8} WO _{11,85}	600-1000	35	0,9	0,9			/+	/+
	La _{5,7} Ca _{0,3} WO _{11,85}	300-1050	0,7	0,9	0,7			?	?
	La _{1,95} Ca _{0,05} Zr ₂ O _{6,975}	377-1027	68	1	1 ⁽⁴⁾			/+	/+
	La ₂₆ O ₂₇ (BO ₃) ₈	300-750	1	1	1 ^(3,4)			?	?

- sıcaklık aralığı T proton ileten malzemenin uygulanabileceği sıcaklık aralığıdır,
- toplam iletkenlik σ_{tot} ve eğer varsa, aksi belirtilmediği sürece 700 ° C'de sırasıyla iyonik ve protonik taşıma numaraları t_{iyon} ve t_{H^+}
- maksimum güç yoğunluğu P 700 ° C'de, bir yakıt hücresi elektrolit olarak proton iletken kullanırken
- Yakıt hücresinin elektrolit kalınlığı, d , değerine P ve CO₂ ve H₂O'ye doğru kimyasal kararlılık bağlıdır.

Daha önce belirtildiği üzere, kimyasal kararlılık önemli bir ilgi konusudur, çünkü hidroksitler veya karbonatlar kolaylıkla bazı elektrolit bileşenlerinden oluşabilmektedir, örneğin $BaCeO_3$ için:



Buna rağmen, perovskit yapıları seratlar ve zirkonatlar haricinde kimyasal kararlılık nadir şekilde deneysel olarak incelenmiştir. Gallatlar, fosfatlar ve piroklor yapılarının CO_2 'ye karşı kararlılıkları iyidir. Fergusonitler H_2O ve CO_2 içeren atmosferlerde muhtemelen kararlıdır. Tablo 3.4'de kararlılık '+', '0' veya '-' işaretleri ile sıraya konulmuş olup bunlar sırasıyla, iyi orta ve kötü kararlılık anlamına gelmektedir. Açık bir şekilde, gerek duyulan kimyasal kararlılık, uygulamanın türüne bağlıdır.

Hidrokarbon reformasyonu için örneğin, bir H_2O ve CO_2 içeren bir atmosfer düzeneğinde kararlılığa ihtiyaç duyulmaktadır. Ancak elektroliz için, sadece su kararlılığı gereklidir. Sadece birkaç tür protonik iletken için, bir yakıt hücresi hazırlanmıştır. Aksi belirtilmediği sürece, yakıt hücresi atmosferik H_2 ve havayı sırasıyla yakıt ve oksidan olarak kullanır. Metanol, etanol, propanol, amonyak ve H_2S gibi diğer yakıtlar da incelenmiştir [28]. Yine aynı şekilde, karışık oksijen-proton iletken kompozitler en iyi performansı göstermektedir.

3.3.3. Elektrot Malzemeleri

Elektrot malzemeleri, gönderilen hidrojen gazını protonlara çevirerek katalizör görevini üstlenen ve yüzey alanı yüksek malzemelerden seçilmelidir. Elektriksel iletkenlik göstermeleri, istenen en önemli özellikleridir. Ayrıca hücre verimlerini yükseltmek için üçlü faz noktalarının sayısı artırılmalıdır. Bu yaklaşım hayata geçirilmesi için, elektriksel iletken malzemeye iyonik iletken malzemeler karıştırılması gerekir.

Üçlü faz noktaları, elektriksel iletken faz, iyonik iletken faz ve gaz atmosferinin birleştiği nokta olarak tanımlanır. Her iki elektrot kısmında da olması

beklenmektedir. Reaksiyon kinetiklerini hızlandırarak hücre verimine artı yönde etki ederler.

Üçlü faz noktalarının önemi göz önüne alınarak farklı anot ve katot malzemeleri geliştirilmiştir. PSYH için anot kısmında proton ve elektrik iletken fazlar beraber kullanılmış ve çeşitli elektrot malzemeleri geliştirilmiştir. Genel yaklaşım elektrolit malzemesi ile elektriksel iletken katalizör malzemesinin belirli oranlarda karıştırılması olarak tanımlanabilir. Bu yaklaşımın kullanılmasındaki en büyük etken elektrolit tabakası ve anot tabakası arasındaki termal genleşme farkını mümkün olduğunca azaltmaktır. Katot tabakası ise elektriksel iletken faz haricindeki iyonik iletken fazın iki ayrı iletkenlik tipi gösterecek şekilde oluşturulmasıdır. Elektrolit tabakasından geçen protonların katot tabakasında daha rahat ilerlemesi için katot malzemesi içerisine belirli oranda protonik iletkenlik gösteren katkıları yapılır. Yine termal genleşmeler göz önüne alınarak genellikle bu elektrolit olarak kullanılan malzeme ile aynı seçilir. Ayrıca oksijen iyon oluşumunu hızlandıran ve oksijen iyon iletken fazlar eklenerek reaksiyon kinetikleri hızlandırılabilir.

PSYH üretiminde kullanılan bazı anot ve katot kompozisyonları Tablo 3.5’de listelenmiştir [56].

Tablo 3.5: Anot ve Katot malzemeler.

Anot	Katot
NiO-BZCY(1:1)	Ba(Ce _{0,4} Pr _{0,4} Y _{0,2})O _{3-δ}
Ni-Ca(Zr, Y)O _{3-δ}	PrBaCuFeO _{5+δ}
Ni-Sr(Zr, Y)O _{3-δ}	Ba _{0,5} Sr _{0,5} Co _{0,5} Fe _{0,5} O _{3-δ}
Ni-Ba(Zr, Y)O _{3-δ}	BaCe _{0,5} Bi _{0,5} O _{3-δ}
Ni-Ba(Ce, Y)O _{3-δ}	GdBaCo ₂ O _{5+δ}
Ni-SrCe _{0,9} Yb _{0,1} O _{3-δ}	Sm _{0,5} Sr _{0,5} CoO _{3-δ}
Ni-Ba(Ce, Zr, Y, Yb)O _{3-δ}	SmBa _{0,5} Sr _{0,5} Co ₂ O _{5+δ}
Ni-Ba(Ce, Zr, Y)O _{3-δ}	PrBaCoO _{5+δ}

4. YÖNTEM VE DENEYLER

Anot ve elektrolit malzemeleri GNP yöntemi ile sentezlenerek hücre üretiminde kullanılmıştır. Üretilen tozların tane boyutları Malvern nanosizer ile incelenmiştir. Tozlar pellet haline getirilerek sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Sinterleme sıcaklığı ve süresine göre değişen malzeme yoğunlukları Helyum piknometresi ile ölçülmüş ve hücre üretiminde bu analizler sonucu belirlenen sıcaklık sinterleme sıcaklığı olarak kullanılmıştır. Ayrıca ham ve kalsine edilmiş tozların, Rigaku Dmax 2200 marka kırınım ölçer cihazı ile XRD analizi yapılmıştır.

Boru tipi yakıt hücrelerinin üretiminde ekstrüzyon ve dip coating prosesleri kullanılmıştır. Nanoteknoloji Araştırma Merkezi Katı Oksit Yakıt Hücresi Laboratuvarı'nda var olan Rondol marka Compounder ve ko-ekstrüder cihazları ile ekstrüzyon prosesi gerçekleştirilmiştir.

Anot ve elektrolit malzemeleri GNP yöntemi ile sentezlenerek hücre üretiminde kullanılmıştır. Şekillendirme süreci Şekil 4.1'deki akış şemasında genel hatları ile verilmiştir. Üretilen anot tozları çeşitli bağlayıcı, yağlayıcı ve plastikleştirici oranları kullanılarak compounderda çubuk halinde ekstrude edilip, daha sonra bu çubuklar bir kesici yardımı ile granül haline getirilmiştir. Ekstrüzyon cihazı ile anot granülleri boru şekline sokulmuştur.



Şekil 4.1: Üretim akış şeması.

Ekstrüzyon cihazından elde edilen borulara dip coating yöntemiyle elektrolit ve katot tabakaları kaplanarak üretilen ürünlerin mikro yapı analizleri Phillips XL 30 SFEG marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Ayrıca farklı elektrolit malzemelerinin kompozisyonlarına göre değişen performans analizleri

University of Birmingham Kimya Mühendisliği bölümündeki Solatron 1470E cihazı ile incelenmiştir.

4.1. Kullanılan Analiz Yöntemleri Ve Cihazları

4.1.1. X-Işını Kırınım (XRD) Analizi

GNP yöntemiyle elde edilen elde edilen sinterlenmemiş elektrolit tozları ile 1400 °C sıcaklıkta sinterlenen her numunenin (toz ve pellet) X ışını kırınım analizi uygulanmıştır. Söz konusu analizler ile kristal yapıların kalsinasyon sıcaklığına bağlı değişimi, kristal boyutları ve ikincil fazların (safsızlıkların) mevcudiyeti incelenmiştir. Analizler 1,54056 Å dalga boyunda Cu-K α ışınları üreten Rigaku marka difraktometre cihazında 2°/ dakika tarama hızında 10° ile 90° arasındaki 2θ değerlerinde yapılmıştır.

4.1.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Phillips XL 30 SFEG marka taramalı elektron mikroskobu (SEM), mikro yapısal analizler için kullanılmıştır. GNP prosesi sonucunda elde edilen sinterlenmemiş toz ile 1400 °C'de 5 saat kalsinasyon işlemine tabi tutulan anot ve elektrolit tozlarının yüzey görüntüsü ile üretilen yakıt hücresi tüplerinin kesit görüntülerinin incelenmesi için Phillips XL 30 SFEG marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. SEM cihazıyla her bir numunenin EDX analizleri yapılmıştır.

4.1.3. Yoğunluk Ölçümleri

Nova Quantachrome Ultrapiknometre 1200E model Helyum Piknometresi kullanılarak farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde sinterlenmiş ellet halindeki elektrolit malzemelerinin ulaştıkları yoğunluk değerleri incelenmiştir.

Aynı inceleme ekstrüzyon ile üretilen anot borular için de gerçekleştirilmiştir.

4.1.4. Mekanik Mukavemet Ölçümleri

Struer marka cihaz ile 3 nokta eğme testleri gerçekleştirilmiştir. Farklı sinterleme rejimleri kullanılarak hazırlanan anot boru numunelerinin mekanik dayanımı incelenmiştir.

4.1.5. Hücre Performans Analizleri

Solatron 1470E cihazı kullanılarak farklı elektrolit malzemelerin kullanıldığı boru tipi hücreler test edilmiştir. Hücreler ilk önce hidrojen azot karışımı bir atmosferde 10 dakika tutularak NiO-Ni dönüşümü sağlanmış, daha sonra 10 dakika 150 ml/dk hızla saf hidrojen beslenerek 650°C de güç üretimi kararlı bir hale geldikten sonra I-V ölçümleri alınmıştır.

4.2. Seramik Toz ve Hücre Üretimi

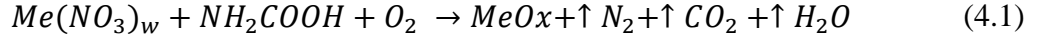
4.2.1. Elektrolit Tozları

Elektrolit tozlarının üretimi için Glisin Nitrat Prosesi (GNP) kullanılmıştır. GNP yönteminde, üretilecek tozun sitokiyometrik oranlarında göre metal nitratlar ile glisin eklenmiş solüsyon hazırlanmaktadır. $Ba(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $ZrO_2(NO_3)_2 \cdot xH_2O$, $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ tuzları ve Glisin (Alfa Aesar %99.99) başlangıç malzemeleri kullanılmıştır.

İlk olarak metal nitratlar hassas terazide tartılıp saf su içinde manyetik karıştırıcı yardımıyla çözüldürüldükten sonra glisin çözeltiye eklenmektedir. Glisin metal nitratların çözünmesini zorlaştırdığı için metal nitratlar çözüldükten sonra çözeltiye eklenmesi prosesin toplam süresinde azalmaya neden olmaktadır.

Tuzların homojen olarak çözünmesinden sonra glisin eklenerek manyetik karıştırıcının sıcaklığı 80°C ye getirilir, çözelti içerisindeki su buharlaştırılarak karışımın jelleşmesi gerekmektedir. Sıvı içerisindeki metal iyonları jelleşme ile hapsolarak sonraki aşamalar için stabilitesini korur ve hava ile teması olmadığı için oksitlenme eğilimi de göstermez. Elde edilen jel 200-300°C arası bir sıcaklıkta oksijen ya da hava ortamında yanma reaksiyonu gösterir ve hapsolmuş metal iyonları

oksitlenerek seramik tozlarına dönüşür. Örnek bir GNP tepkimesi Denklem 4.1’de verilmiştir.



Glisin tepkimede yakıt olarak kullanılmaktadır ve tepkime sıcaklığını arttıran bir etkidir. Solüsyon içerisindeki miktarı tane boyutu ve yan faz oluşumu gibi parametrelere doğrudan etki etmektedir.

Tablo 4.1: Üretilen elektrolit toz formülasyonları.

SIRA NO	FORMÜLASYON	KOD
1	BaCe _{0,2} Zr _{0,6} Y _{0,2} O	BZCY26
2	BaCe _{0,3} Zr _{0,5} Y _{0,2} O	BZCY35
3	BaCe _{0,4} Zr _{0,4} Y _{0,2} O	BZCY44
4	BaCe _{0,5} Zr _{0,3} Y _{0,2} O	BZCY53

Glisin miktarı arttıkça patlama şiddeti artar ve bunun sonucunda tozun boyutu küçülür, bunun tam tersi de geçerlidir, glisin miktarındaki azalma patlama şiddetini azaltır ve oluşan tozun tane boyutu daha büyüktür. Glycine/nitrate oranı artıkça spesifik yüzey alan da artmaktadır.

Çeşitli denemelerden sonra Tablo 4.1’de verilen elektrolit toz kompozisyonları için Tablo 4.2’de verilen oranlar kullanılarak toz sentezleri yapıldı.

Tablo 4.2: Kullanılan sentez reçetesi.

	BaNitrat	ZrNitrat	CeNitrat	Ynitrat	Glisin
BZCY26	2,185037	0,446897	2,178248	0,640437	1,506
BZCY35	2,215332	0,679639	1,840374	0,649317	1,495377
BZCY44	2,246479	0,918927	1,493	0,658446	1,516401
BZCY53	2,278515	1,165039	1,135718	0,667835	1,538026

Solüsyon yanma reaksiyonundan sonra sarı süngerimsi bir yapıya dönüştü. Yumuşak aglomerasyon gösteren bu tozlar (Şekil 4.2a) havan ile dağıldıktan sonra pelletleme ve kaplama işlemleri için numune kaplarına (Şekil 4.2b) alındı.

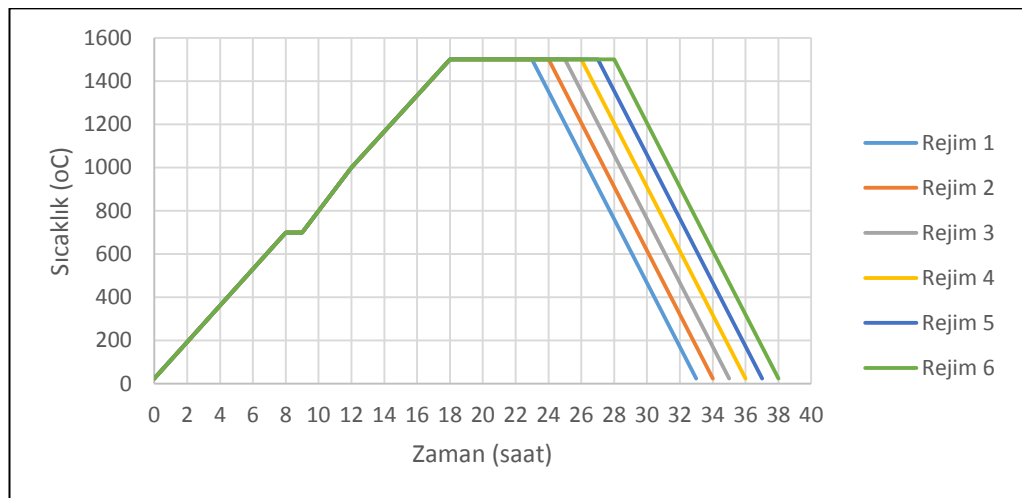
Elde edilen ham elektrolit tozunun tane boyutu, morfolojisi, kimyasal bileşimi, kristal yapıları için XRD, SEM analizleri yapıldı. Ayrıca farklı rejimlerde (sinterlenen pelletlerin, helyum piknometresi ile yoğunluk tayini yapılmıştır.



Şekil 4.2: GNP metoduyla elde edilen elektrolit tozları. a) Sentez sonrası aglomere hali ve b) topaklanmanın dağıtılmış hali.

Pelletlerin hazırlanması:

Toz numune öncelikle 70-80 MPa basınç altında preslenerek 2 cm'lik çapa sahip ilk pelet formunu almıştır. Pelletler farklı sinterleme rejimleri (Şekil 4.3) kullanılarak ısıl işlem görmüşlerdir. Pelletler 5 ve 10 saat arasındaki sürelerde sinterlenmiştir, 4 farklı kompozisyondaki pelletler dördü setler halinde her bir rejim için ayrı ayrı sinterlenmiştir.



Şekil 4.3: Elektrolit sinterlenme rejimleri.

4.2.2. Anot Tozları

Anot tozları tıpkı elektrolit tozları gibi GNP ile sentezlendi. Başlangıç malzemeleri $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzları ve Glisin (Alfa Aesar %99.99) kullanılmıştır. NiO-BCZY26 tozları tek adımda gerçekleşen bir tepkimeyle gerçekleştirilmiştir. NiO indirgenildiğinde karışımdaki Ni oranı ağırlıkça %55 olacak şekilde formülasyona (Tablo 4.3) gidilmiştir.

Tablo 4.3: Anot toz formülasyonu Ni-BZCY oranı (55:45).

	NiNitrat	BaNitrat	ZrNitrat	CeNitrat	Ynitrat	Nitrat	Glisin
Ni-BZCY26	gr	gr	gr	gr	gr	gr	gr
55-45	7,58	1,09	0,22	1,08	0,32	4,47	7,39

Ham tozların ve kalsine edilmiş tozların XRD analizleri yapılmıştır, morfolojileri SEM ile incelenmiştir.

4.2.3. Granüllerin Üretimi

Compounder cihazı (Şekil 4.4); toz karıştırma ve besleme ünitesi, ana ekstrüzyon bölmesi, granül kesme makinesi, kontrol ünitesi ve soğutma sistemi olmak üzere beş adet parçadan oluşmaktadır. Seramik çubukların şekillendirildiği, ana ekstrüder bölgesi tozların giriş kısmı ve çıkış kafası dahil beş ısıtıcının kullanıldığı, 5 farklı sıcaklık bölgesine bölünmüştür. Isıtma rejimi, ekstrüzyon giriş ve çıkışındaki kafa sıcaklıkları gibi proses değişkenleri kontrol paneli üzerinden ayarlanabilmektedir, ayrıca basınç, vida hızı ve tork değerleri de yine bu panel üzerinden izlenebilmektedir.

Cihazın üzerindeki devir ayar tuşu ile ekstrüzyon vidasının dönme hızı ayarlanabilmektedir. Kullanılan polimer ile katkı malzemelerine ve bunların farklı kompozisyonlarına göre farklı akış davranışları oluşmaktadır ve bu reolojik davranışlara göre ekstrüzyon ve toz besleme hızları kullanılmalıdır.



Şekil 4.4: Compounder sistemi.

Üretilen anot tozları polietilen, polietilen glikol ve toz grafit karıştırılarak toz besleme ünitesine konulmuştur. Polietilen, polietilen glikol ve toz grafit sırasıyla bağlayıcı, plastikleştirici ve yağlayıcı-por yapıcı olarak kullanılmıştır.

Compounderden çıkan çubuk şekline getirilmiş karışım granülatöre beslenmiş ve küçük parçalara bölünmüştür. Bu parçalar tekrar compoundera beslenmiş ve tekrar çubuk haline getirilmiş ve tekrardan kesme işlemi tekrarlanmıştır. Bu işlem 3 kez daha gerçekleştirilmiş ve homojen bir karışım sağlanmıştır. Son olarak granül haldeki seramik karışım anot boruların şekillendirilmesi için hazırdır.

4.2.4. Anot Boruların Üretimi

Şekil 4.5’de boru üretiminde kullanılan ko-ekstruder gösterilmektedir. Ekstrüzyon işlemi tek katmanlı yapılacağı için ekstruderlerden biri işlem sırasında kapalı durumda bırakılmıştır. Üretilen granüller Tablo 4.4’deki parametreler kullanılarak ekstrüde edilmiştir. Ekstrüderde toz besleme ünitesi bulunmadığından granül besleme manuel olarak yapılmaktadır. Dolayısı ile granül besleme hızı bilinmemektedir.



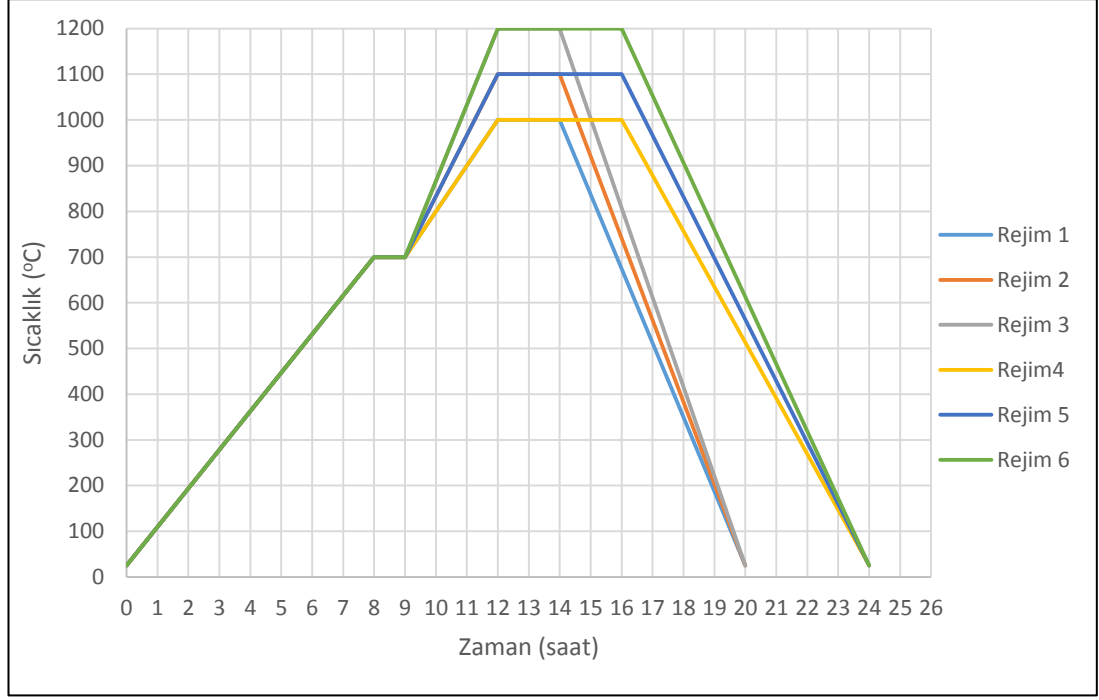
Şekil 4.5: Ko-ekstrüzyon cihazı.

Boru haline getirilmiş karışım için farklı sinterleme rejimleri kullanılmıştır. Sinterleme rejimleri Şekil 4.6'da verilmiştir. BZCY malzemesinin refrakter karakterisitiğinden dolayı sinterlenmesi zor bir malzemedir. Mümkün olduğunca kısa sürede elle tutulacak kadar dayanıma sahip pişmiş ürün elde edilmesi istenmektedir. Elektrolit tabakasının sinterlenme aşamasında, anot tabakasının çok fazla porozite kaybı yaşanmasının önüne geçmek için bu adımdaki sinterleme süresi kısa tutulmuştur.

Tablo 4.4: Ekstrüzyon proses parametreleri.

Sıcaklık (°C)			Vida Hızı
Zone 1	Zone 2	Zone 3	RPM
145	130	90	30

Sinterleme rejimine bağlı değişen yoğunluk ile ürünlerin 3 nokta eğme testleri sonucunda gösterdikleri dayanım ilişkisi incelenmiş ve bu sonuçlara bağlı olarak anot borularının sinterlenme sıcaklıkları seçilmiştir



Şekil 4.6: Anot sinterleme rejimleri.

4.2.5. Elektrolit Kaplama

Dip Coater cihazı kullanılarak elektrolit tozlarının kaplanması işlemi gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.5'deki oranlara göre 25 ml etanol/MEK karışımı (13 ml/12 ml) içinde kaplama solüsyonu hazırlanmıştır. Solüsyondaki seramik toz yükleme oranı 0,364 gr/ml olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.5: Kaplama parametreleri.

	Ağırlıkça %	Ağırlık (gr)
Seramik Toz	84,96	9,1
PVB	8,50	0,91
PEG	2,72	0,2912
DBP	1,70	0,182
Balık Yağı	2,12	0,2275
Toplam	100	10,7107

Karışım bir beherde hazırlandıktan sonra, Restch marka gezegensel değirmende 300 devir/dk hızla yarım saat karıştırılmıştır. Üretilen anot tüpleri bu

karışım kullanılarak kaplanmıştır. Dip coating işleminde daldırma hızı 25 mm/dak ve bekleme süresi 60 sn olacak şekilde kaplamalar yapılmıştır

Üretilen yarım hücreler sinterlenerek katot kaplama işlemi için hazır hale getirilir. Sinterleme rejimi daha önce pelletler üzerinde yapılan çalışmaya göre belirlenmiş prosedüre göre yapılmıştır.

4.2.6. Katot Kaplama

Katot tabakasının üretiminde iki farklı katot malzemesi kullanılmıştır bunlar ticari LSFC (arka yaz) ve SSC (marka yaz) tozlarıdır. Kaplama solüsyonu hazırlanırken Tablo 4.6'daki parametreler kullanılmıştır. 5 gr SSC ve 4,1 gr LSCF tozu 1 saat 250 devir/dakika karıştırılarak homojen bir karışım elde edilmiştir.

Katot kaplama solüsyonun hazırlanmasında, elektrolit kaplama solüsyonun tüm adımları bire bir olarak kopyalanmıştır. Ancak kaplama prosesindeki daldırma hızı ve bekleme süresi değiştirilmiştir. Katot tabakasının, elektrolite göre daha kalın ve poroz olması istendiğinden, daldırma süresi 90 mm/dk ve bekleme süresi 120 sn'ye çıkarılmıştır.

Tablo 4.6: Katot kaplama parametreleri.

	Ağırlıkça %	Ağırlık (gr)
Seramik Toz	82,51	9,1
PVB	9,90	1,092
PEG	3,30	0,364
DBP	2,23	0,2457
Balık Yağı	2,06	0,2275
Toplam	100	11,0292

Sinterleme işlemi 1000°C'de 2 saat beklenecek gerçekleştirilmiştir. Üretilen tam hücrelerin kaplama kalınlıkları ve mikro yapıları SEM ile incelenmiştir.

4.2.7. Hücreslerin Performans Testlerine Hazırlanması

Üretilen hücrelerin katot yüzeyi gümüş bir pasta ile boyanıp akım toplayıcı olarak kullanılan gümüş bir tel henüz kurumamış pastanın üzerine sarılır. Açıkta kalan anot uçlarından biri yine ince bir halka şeklinde gümüş pasta ile boyanarak, tel sarma işi tekrarlanır. Hazırlanan tüp ceramabond ve düşük sıcaklıkta eriyen bir cam karışımı olan sızdırmazlık malzemesi ile metal hücre tutuculara bağlanır.

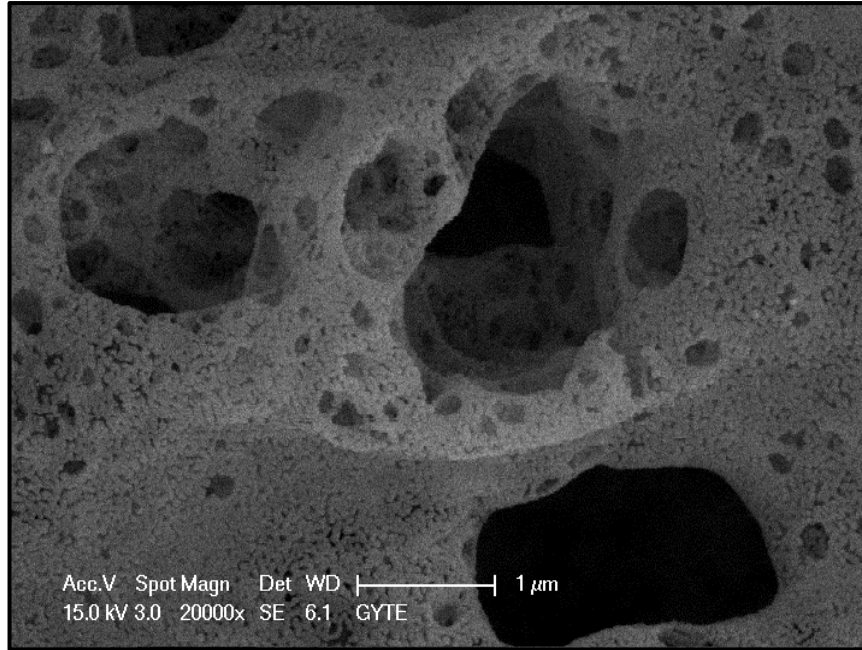
5. SONUÇLAR

5.1. Elektrolit Tozlarının Analiz Sonuçları

Üretilen elektrolit tozlarının tabi tutulduğu analizlerden elde edilen sonuçlar farklı başlıklar altında verilmiştir.

5.1.1. SEM Analiz Sonuçları

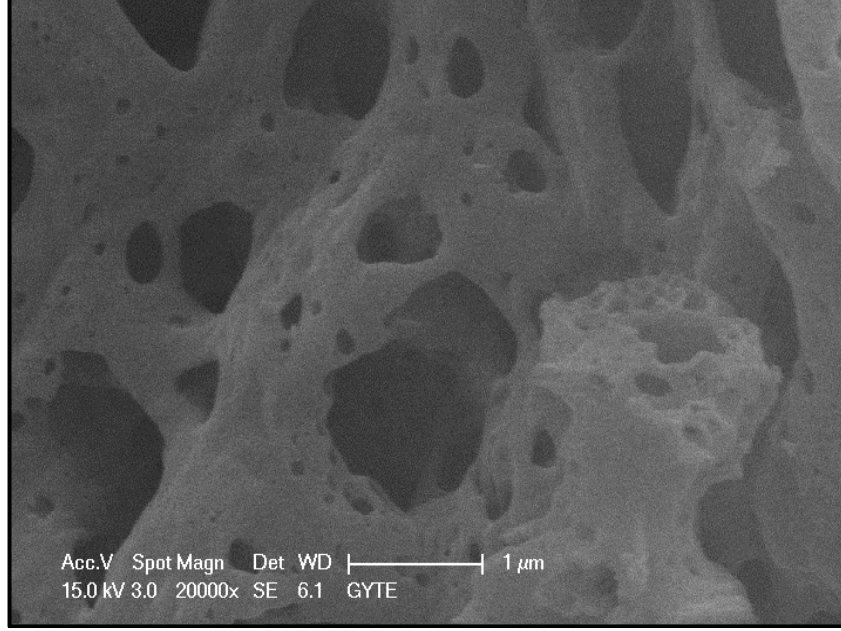
GNP tekrarlanabilirliğinin düşük olması ile ünlü bir yöntemdir. Özellikle kompozisyonlar değiştiğinde benzer mikro yapılar elde etmek oldukça zordur. Üretilen elektrolit tozlarının SEM görüntülerine bakıldığında özellikle BZCY35, BZCY44 ve BZCY53 tozlarının ağ yapılarının ve topaklanma düzenlerinin oldukça benzer olduğunu görmekteyiz. BZCY26 tozu da nispeten benzese de oluşan aglomerasyonun diğer tozlara göre daha zayıf olduğu ve tozlar arası mesafenin daha fazla olduğu görülmektedir. Çok küçük tane boyutlu tozların zayıf aglomerasyon gösterdiği açıkça gözlemlenebilir.



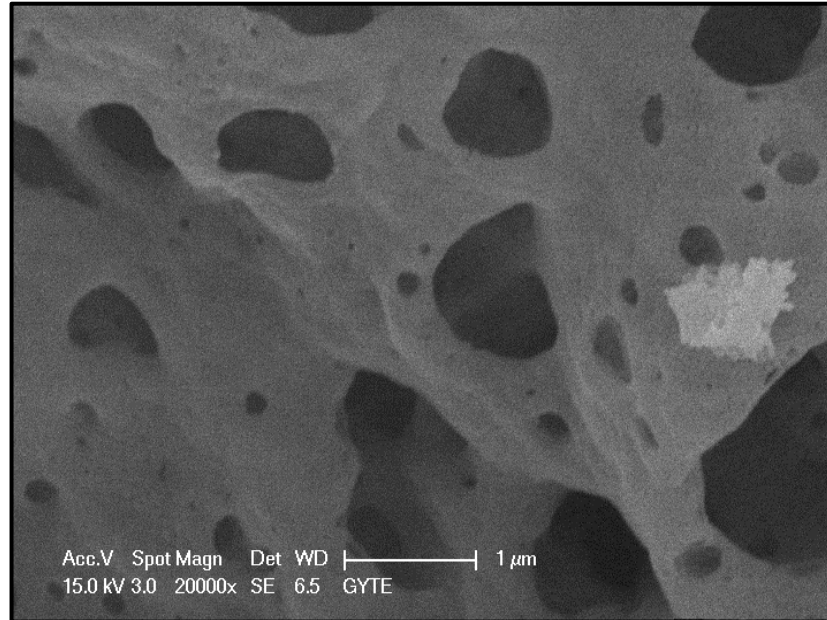
Şekil 5.1: BZCY26 tozunun 20000X büyütmedeki görüntüsü.

Tane boyutunun küçülmesi ile sinterlenme sıcaklığının doğrudan ilişkili olduğu bilinmektedir. Malzemelerin tane boyutunun azaltılması ile sinterlenme sıcaklığında

önemli düşüşler sağlanmaktadır. Elektrolit tozları sentezlenirken Glisin/Nitrat oranı 0,6 civarında tutulmuştur, bu oranlarda seryumlu bileşiklerin tepkime sonucunda nanometre seviyesinde elde edilebileceği düşünülmektedir.



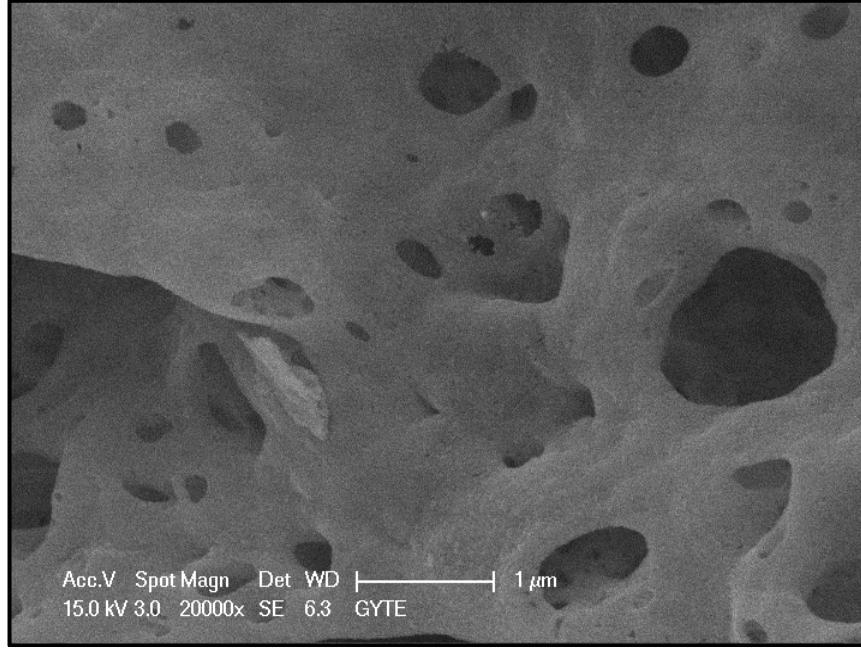
Şekil 5.2: BZCY35 tozunun 20000X büyütmedeki görüntüsü.



Şekil 5.3: BZCY44 tozunun 20000X büyütmedeki görüntüsü.

Metal oksit tozlarına eklenen Seryum ile tane boyutlarında artış gözleendiği başka bir çalışmada belirtilmiştir. Ancak tam tersine seryum oranının azalması ile sentezlenen

tozların tane boyutunda artış gözlemlenmiştir. Bu durum Tane boyut analiz sonuçları ile de desteklenmektedir.

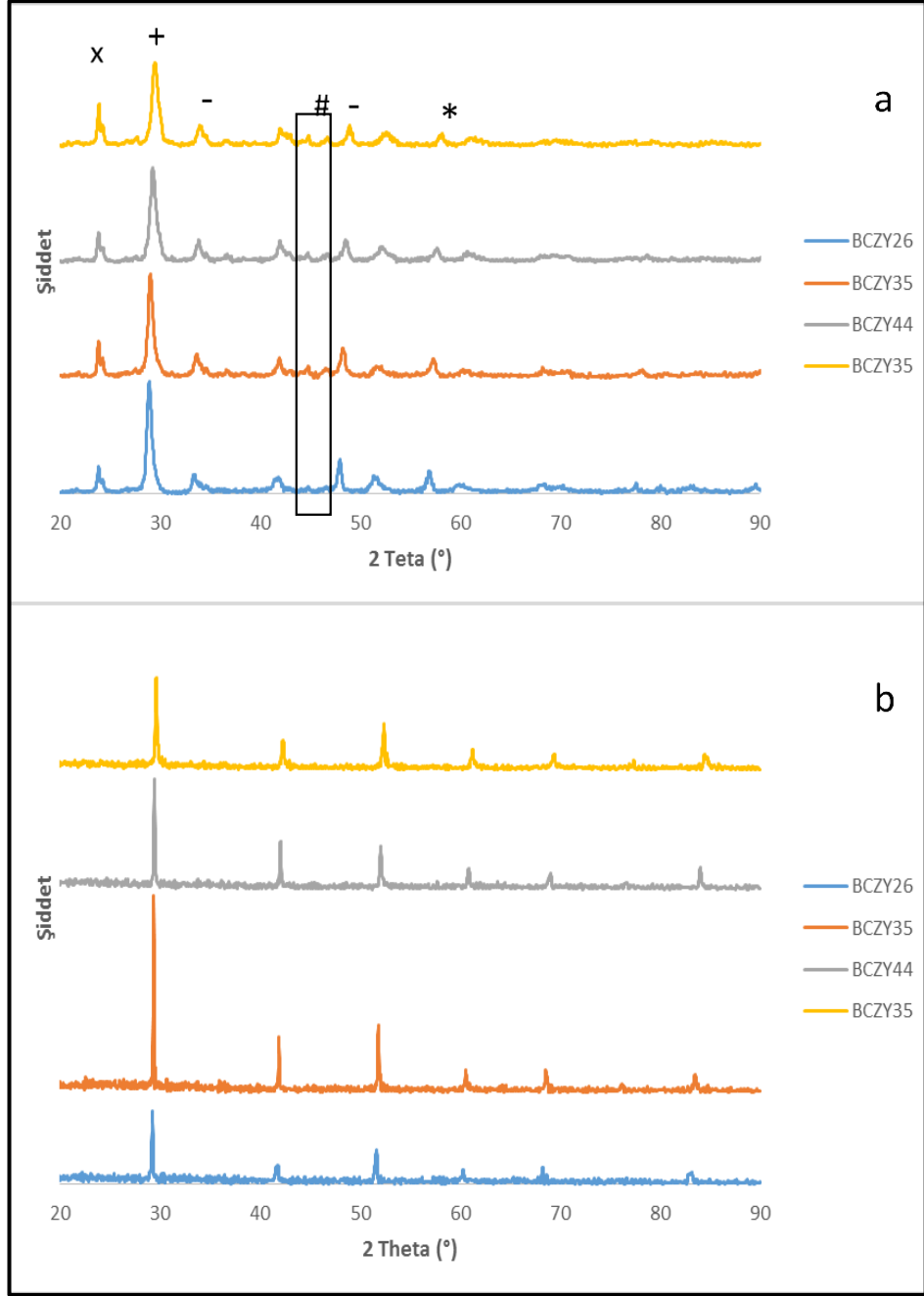


Şekil 5.4: BZCY53 tozunun 20000X büyütmedeki görüntüsü.

5.1.2. XRD Analiz Sonuçları

Sentezlenen tozlarda kalsinasyon öncesi farklı fazlar gözlemlenmiştir. Tüm kompozisyonlarda $BaCO_3$ oluşumu vardır. Baryum karbonat fazı kalsinasyon işleminden sonra tamamen ortadan kalkmıştır. Hücre üretiminde kullanılacak elektrolit malzemesinin tek fazlı olması büyük önem taşımaktadır. Elektrolit tabakasında var olan yabancı fazlar iyonik iletkenliği negatif yönde etkileyecektir.

Analiz sonuçlarında, ham tozlarda # ile işaretlenen ve çerçeve içine alınan aralıkta tanımlanamayan pikler gözlemlenmiştir. Bu piklerin tanımlanmamış bazı BZCY fazlarına ait olduğu düşünülmektedir. Bu tanımlanamayan pikler haricinde BZCY, Y_2O_3 , $BaCO_3$ ve CeO_2 yan fazları da bulunmaktadır. Bu yan fazlar, kalsinasyon sonrası giderilmiştir.



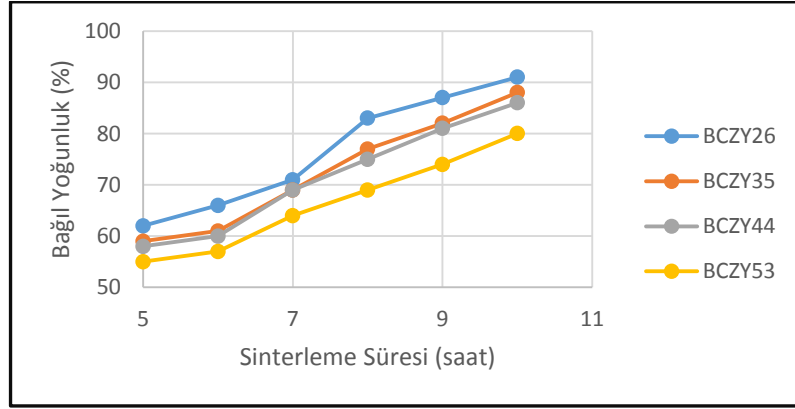
Şekil 5.5: Elektrolit tozlarının XRD sonuçları. a) Ham ve b) kalsine edilmiş. + BZCY, - Y_2O_3 , x $BaCO_3$, * CeO_2 , # Tanımlanamayan pikler.

5.1.3. Yoğunluk Analizi Sonuçları

BZCY26 elektroliti en yüksek yoğunluğa ulaşan malzeme olmuştur. Artan Ce oranı ile yoğunluğun arttığı gözlemlenmiştir. Etkin bir yoğunluk elde etmek için 10 saat ve üzeri sinterleme yapılması gerekmektedir.

Yoğunluk değerlerine göre yorum yapmak gerekirse üretilen yakıt hücrelerinde en iyi performans değerini BZCY26'nın vermesi beklenmektedir.

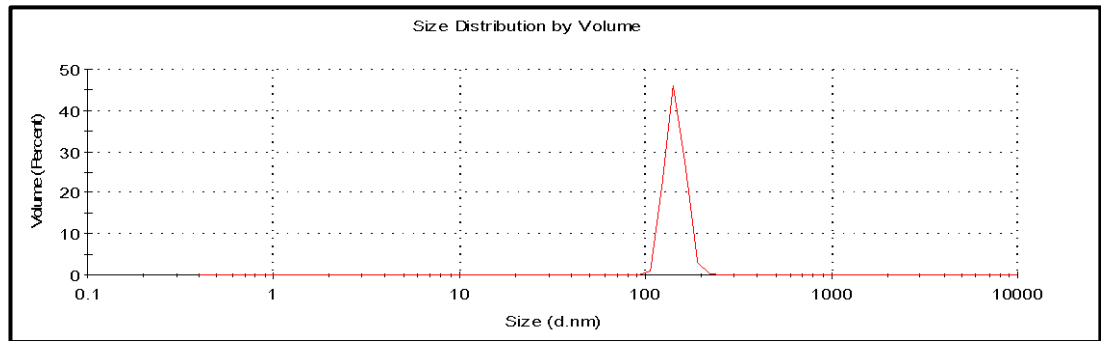
Elektrolit içerisindeki boşluk miktarının azlığı hücre performansını pozitif yönde etkileyecektir.



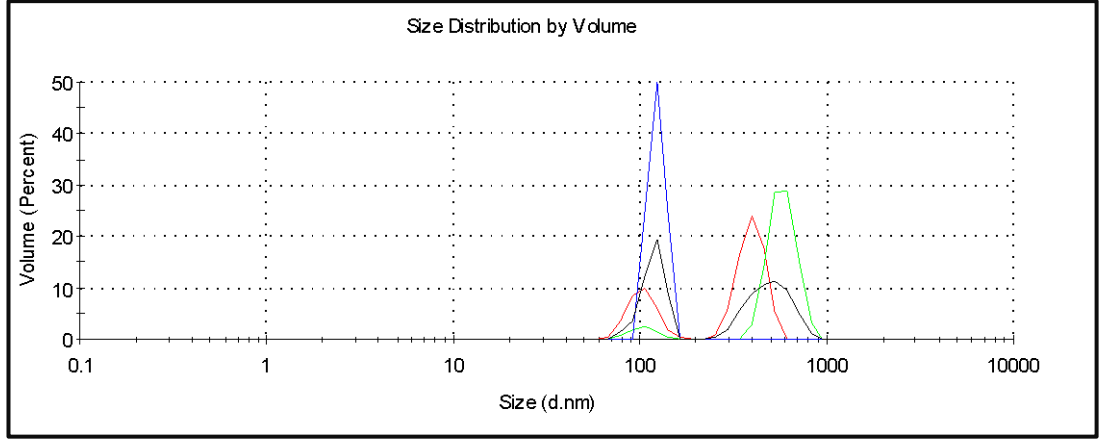
Şekil 5.6: Sinterleme süresi ve yoğunluk ilişkisi.

4.1.4. Tane Boyut Analiz Sonuçları

GNP yöntemi ile sentezlenen tozlarının tane boyutları mikron altı olarak elde edilebilmektedir. Boyut dağılımı çeşitlilik gösterebilir. Nanosizer ile yapılan tane boyut analizlerinde BZCY26 elektrolit tozunun üniform toz dağılımına sahip olduğu gözlenmiştir. Ortalama tane boyutu ise 150 nm'dir. Ham olarak analiz edilen tozlar, beher içerisinde metal bir kaşık yardımı ile topaklanmaları dağıtılarak analiz edilmiştir. Bu işlem basit bir karıştırmadan ibarettir, tozlara herhangi bir öğütme işlemi uygulanmamıştır.



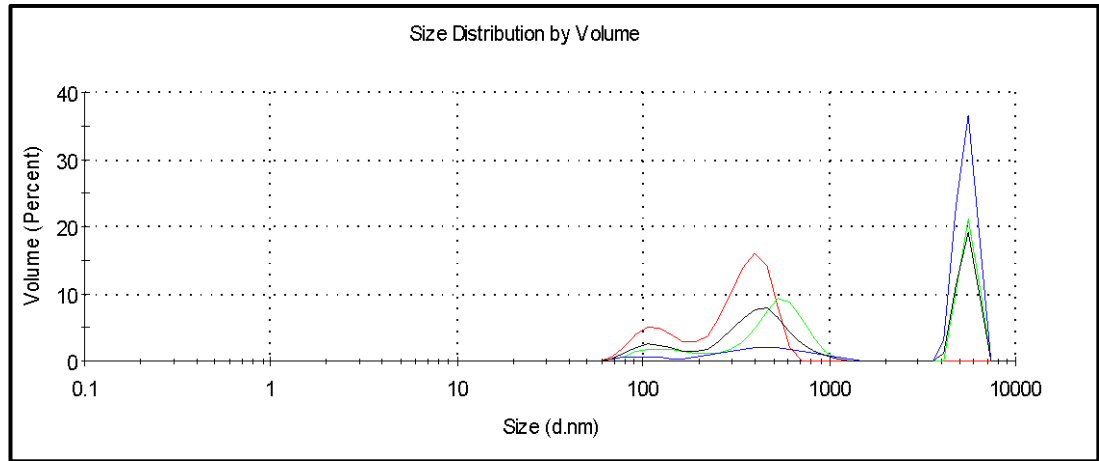
Şekil 5.7: Ham BZCY26 tozlarının tane boyut dağılımı analizi.



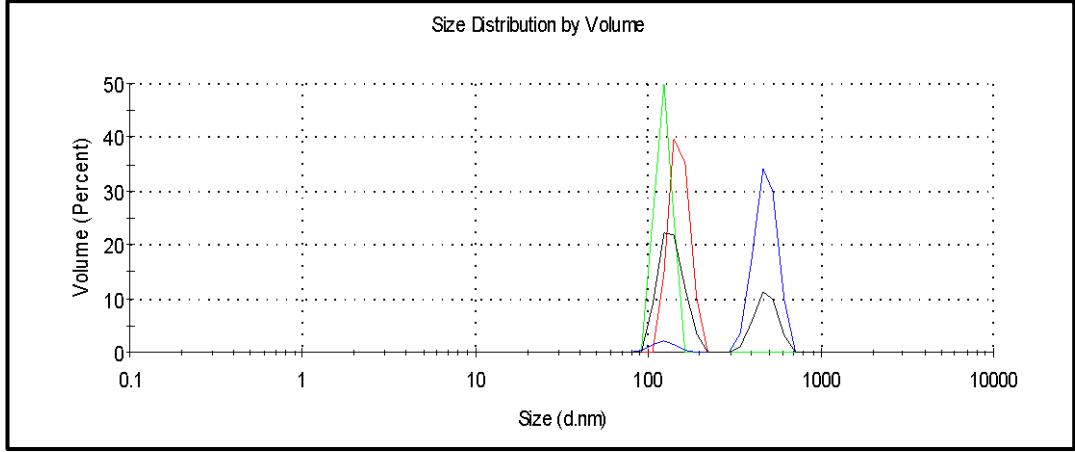
Şekil 5.8: Ham BZCY35 tozlarının tane boyut dağılımı analizi.

BZCY35 elektrolit tozu için yapılan analizde iki ayrı tane boyut aralığı gözlemlenmiştir. Kompozisyondaki tanelerin büyü çoğunluğu 150 nm ve 560 nm boyutlarındadır. İstenilen küçük tane boyutlu tozlar mikron altı olarak başarıyla sentezlenmiştir. Aynı durum BZCY35 için de söylenebilir.

BZCY35 tozları da mikron altı boyutlarda üretilebilmiştir. Ancak BZCY44 elektrolit tozlarının çok büyük tanelere sahip olduğu görülmektedir. Bir miktar nanotoz ihtiva etmek ile beraber tozların büyük çoğunluğunun mikron üstü hatta milimetrik olduğu görülebilir. Bu durumun sentezlenen tozların çok fazla aglomerasyon göstermesi kaynaklı olduğu düşünülmektedir.



Şekil 5.9: Ham BZCY44 tozlarının tane boyut dağılımı analizi.



Şekil 5.10: Ham BZCY53 tozlarının tane boyut dağılımı analizi.

Tane boyut analizi sonuçları SEM görüntüleri kullanılarak yapılan tahminler ile büyük ölçüde örtüşmektedir. Sadece BZCY44 tozları yapılan tahminleri kısmen karşılamıştır. Hacimce %20 oranında 300 nm'den küçük toz ihtiva etmektedir.

BZCY44 haricindeki tüm tozlar doğrudan kaplama prosesinde kullanılabilir haldeyken, BZCY44 tozunun kısa bir öğütme işleminden geçmesi gerekmektedir. Dip Coating sürecinde tane boyut dağılımının dar olması kaplama kalitesi açısından önemli rol oynamaktadır. Özellikle yakıt hücrelerindeki gibi dens bir tabaka isteniyorsa bu önem bir kat daha artmaktadır.

5.2. Anot Tozlarının Analiz Sonuçları

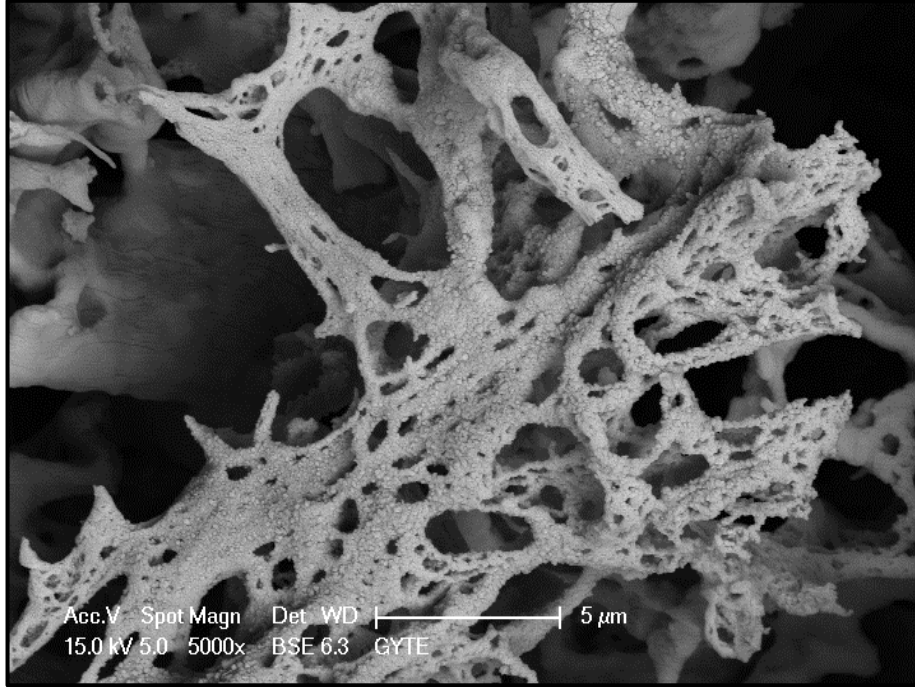
Üretilen anot tozlarının tabii tutulduğu analizlerden elde edilen sonuçlar farklı başlıklar altında verilmiştir.

5.2.1. SEM Analiz Sonuçları

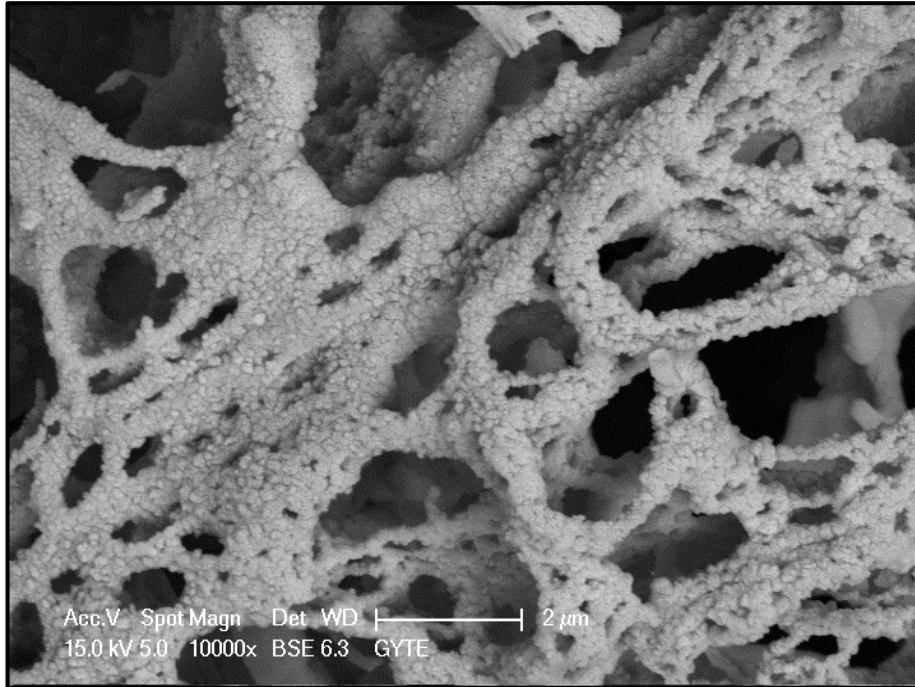
Ham anot tozlarının, ağsı yapıda yumuşak aglomerasyonlar şeklinde olduğu gözlemlenmiştir. SEM görüntülerinden de anlaşılacağı üzere yüzey alanları yüksektir. Bir yakıt hücresinde elektrot malzemelerinin yüzey alanlarının yüksek olması beklenmektedir. Üretilen anot tozlarının bu beklentiyi karşıladığı görülmektedir.

Şekil 5.11'de büyük ağsı yapıdaki aglomerasyonun daha küçük taneli tozlardan olduğu görülmektedir. Görüntüdeki tane 2 mikrondan oldukça büyük gözükmesine

rağmen, topaklanma elimine edildiğinde tane boyutu oldukça düşecektir. Bu söylem tane boyut analizi sonuçları ile de desteklenmiştir.

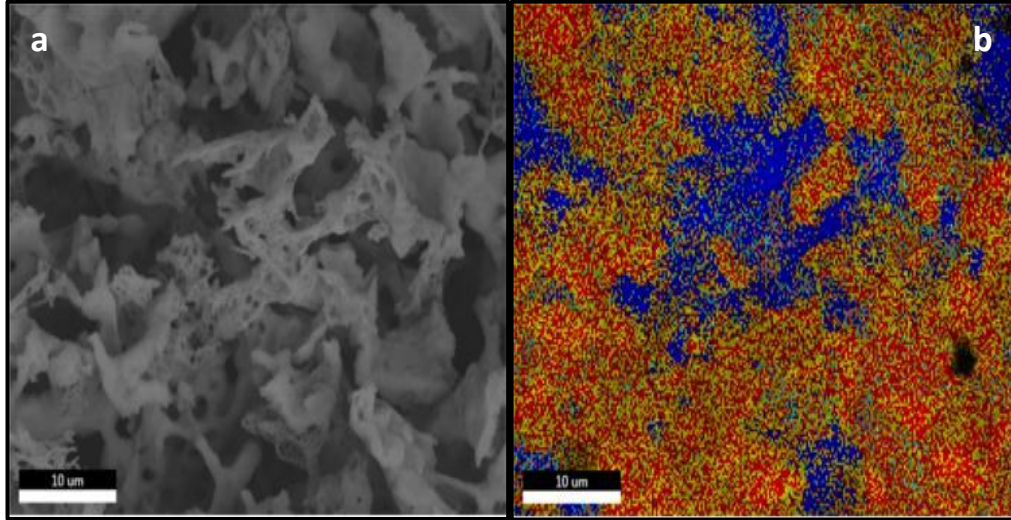


Şekil 5.11: Kalsine edilmemiş anot tozunun 5000x büyütmedeki SEM görüntüsü.



Şekil 5.12: Kalsine edilmemiş anot tozunun 10000x büyütmedeki SEM görüntüsü.

Şekil 5.13’de verilen elemental haritalama sonucunda kırmızı renk nikel atomunu, sarı seryumu, mavi baryumu, turkuaz yttriyayı ve turuncu zirkonyum atomunu temsil etmektedir. Nikel dağılımı yakıt hücresinde performansa etki eden diğer önemli parametrelerden biridir. Haritalama sonucuna göre nikel oranının % 36’dır. Nispeten iyi bir dağılım gösterse de özellikle baryumun etkin olduğu bölgelerde varlık gösterememiştir. Bunun başlıca nedeni kalsine edilmemiş olması ve topaklanmaların giderilmemiş olması gösterilebilir.

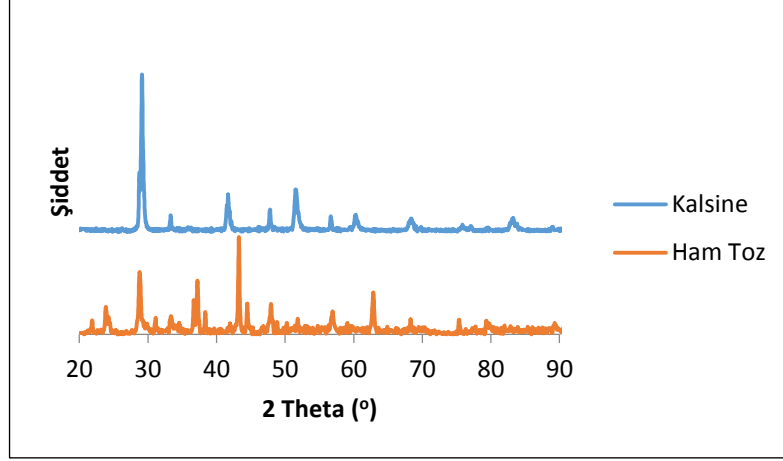


Şekil 5.13: Ham anot tozunun elemental haritalama görüntüsü. a) Normal görüntüleme, b) elemental haritalama.

Üretilen anot tozlarının Şekil 5.13’de görüldüğü gibi kısmi homojenizasyon sorunları vardır. Daha sonraki aşamalarda hücre performansında oluşacak negatif etkilerin önüne geçmek için, üretilen tozun öğütme ve karıştırma işlemlerine tabi tutulduktan sonra kalsine edilmesi gerekmektedir. Üretilen anot tozları doğrudan hücre üretiminde kullanmaya uygun görülmemiştir.

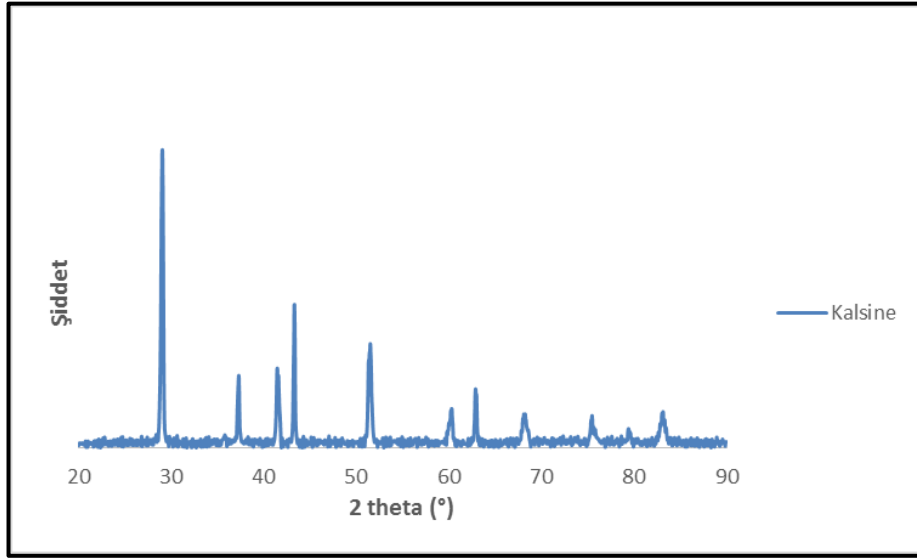
5.2.2. XRD Analiz Sonuçları

Sentezlenen ve kalsine edilmiş anot tozların analiz sonuçlarına bakıldığında birçok yan fazın yapılan doğru kalsinasyon işleminden sonra yok olduğu görülmektedir. Şekil 5.14’te ham ve 1000°C’de 2 saat kalsine edilmiş tozların sonuçları verilmiştir. Kalsinasyon sonucu Y_2O_3 , bazı BZO ve BCO yan fazları gözlemlenmiştir. Kullanılan kalsinasyon sıcaklığı ve sürenin yeterli olmadığı gözlemlenmiştir ve kalsinasyon rejimi değiştirilmiştir.



Şekil 5.14: Ham ve 1000°C’de 2 saat kalsine edilmiş anot toz XRD sonuçları.

1200°C’de 3 saat kalsine edilen tozlarda BZCY fazı ve NiO fazları belirgin olarak korunmuştur ve yan faz gözlenmemiştir. Şekil 5.15’deki 37.34, 43.36, 62.90, 75.47 ve 79.43’deki pikler NiO fazını gösterirken, geriye kalan diğer pikler BZCY26 fazına aittir.



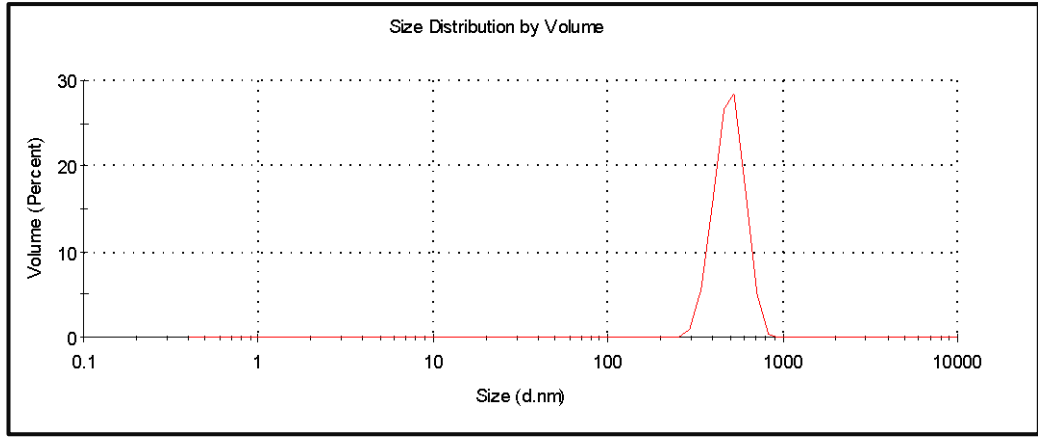
Şekil 5.15: 1200°C’ de 3 saat sinterlenmiş anot malzemesi XRD sonucu.

5.2.3. Tane Boyut Analiz Sonuçları

Zayıf aglomerasyonları kırılan anot tozları kalsinasyon işlemi uygulanmadan tane boyut analizi yapılmıştır. Ortalama tane boyutu 500 nm olarak belirlenmiştir. Tane boyut dağılımı 230 nm ile 900 nm arasında olduğu gözlemlenmiştir.

Ekstrüzyon işleminde çıkış basıncı, akma direnci gibi parametrelerinin düşürülmesi ve prosesin genel hatları ile kolaylaştırılması açısından kullanılacak anot malzemesinin tane boyutunun maksimum 500 – 600 nm arasında olması idealdir.

500 nm altı toz boyutlarında, ekstrüzyon işlemi genellikle daha rahat olmasına rağmen, ekstrüzyon karışımının hazırlanması nispeten daha zor hale gelmektedir. Bu belirlenen aralık tez dahilinde yapılan bir çalışma olmayıp, ekstrüzyon sistemi üzerinde yapılan daha önceki laboratuvar çalışmalarında belirlenmiş bir parametredir.



Şekil 5.16: Tane boyut analiz sonucu.

Üretilen anot tozları doğrudan hücre üretiminde kullanılabileceği gibi öğütme işlemine tabi tutularak kullanmasında yarar olduğu düşünülmektedir.

5.3. Hücre Üretimi

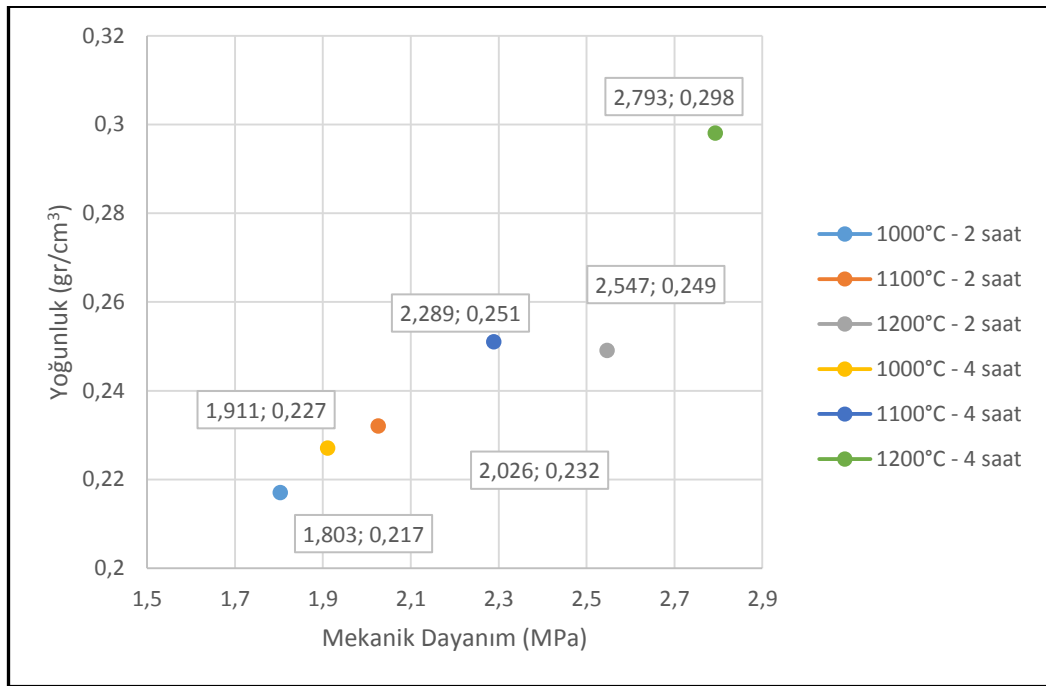
Üretilen hücrelerin ve anot destek tabakalarının tabi tutulduğu analizlerden elde edilen sonuçlar farklı başlıklar altında verilmiştir.

5.3.1. Borularının Yoğunluk ve Mekanik Dayanım Analizi Sonuçları

Elektrolit tabakasının sinterlenmesi sırasında, anot tabakasında gözenek kaybı oluşacağından dolayı, anot tabakasının sinterlenmesi mümkün olan en kısa sürede olmalıdır. Üretilen boruların fiziksel dayanımı kaplama işlemi sırasında deformasyona mahal vermeyecek seviyede olmalıdır.

Farklı sıcaklık rejimleri kullanılarak sinterlenmiş anot borularının 3 nokta eğme testleri ve yoğunluk analizleri yapılmıştır. Şekil 5.17’de görüleceği gibi sinterleme süresinin, yoğunluk ve mekanik dayanım üzerinde doğrudan etkisi vardır. Artan sıcaklık ve bekleme süresiyle orantılı olarak her iki parametrede de artış gözlenmiştir.

1200°C’de 4 saat sinterlenen örneğin dışında, diğer tüm örneklerdeki yoğunluk değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmüştür. 1200°C’de 4 saat sinterlenen örnek 2 saat sinterlenen örneğe göre 0,049 gr/cm³ daha yoğun olmakla birlikte, 0,256 MPa’lık bir dayanım farkına sahiptir.



Şekil 5.17: Yoğunluğa bağlı mekanik dayanım sonuçları.

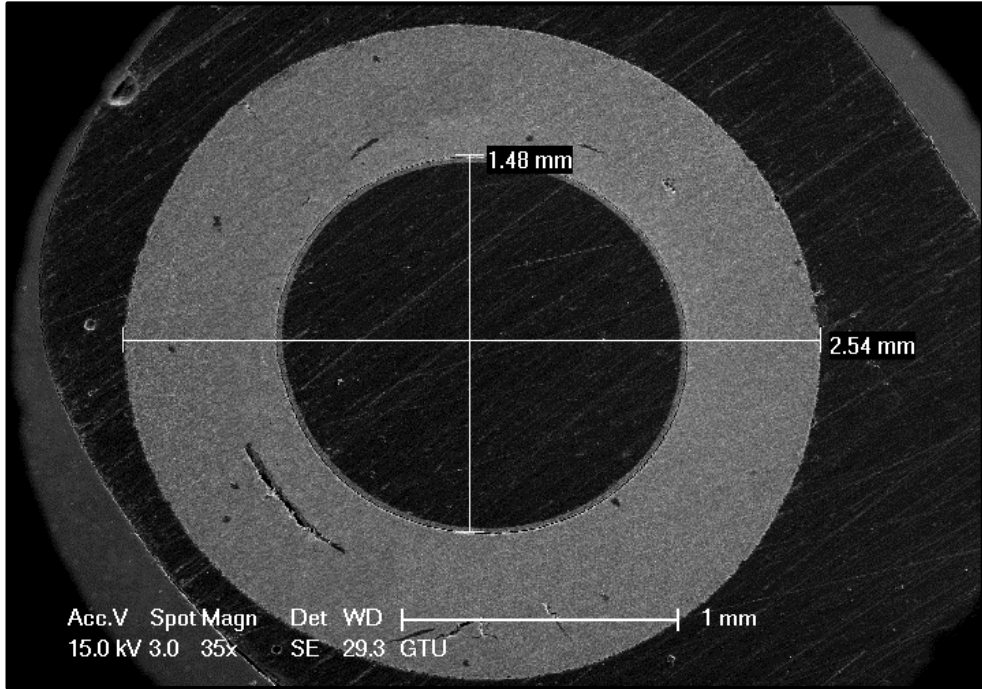
1100°C’de 4 saat sinterlenen örnek ile 1200°C’de 2 saat sinterlenen örneklerin sonuçları birbirine çok yakındır. Yoğunluk değerlerinde 1000’de 2’lik fark gözlenirken, daha kısa sinterleme süresine rağmen daha yüksek sıcaklıkta sinterlenen numunenin mekanik dayanımı 0,258 MPa daha fazla fazladır.

Süre ve üretim maliyetleri göz önüne alındığında, sinterleme rejimi olarak 1200°C de 2 saat olarak seçilmiştir.

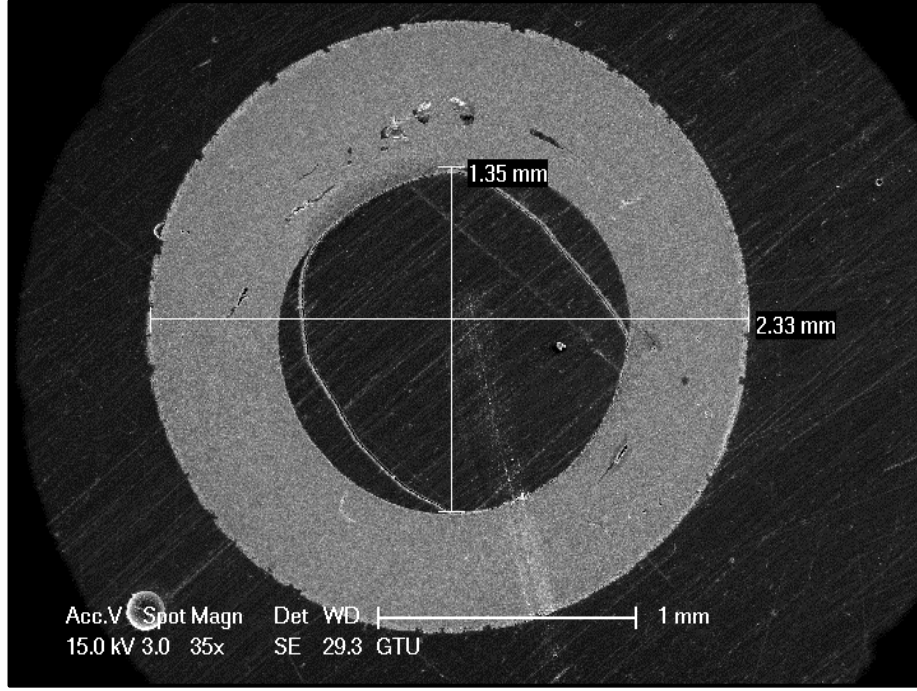
5.3.2. SEM Analiz Sonuçları

Numuneler taramalı elektron mikroskobu ile incelendiğinde farklı dış çap ve et kalınlıklarda boruların elde edildiği gözlenmiştir. İlk numunede iç çap / dış çap uzunlukları, 1.48 / 2.54 mm; ikinci numunede 1.35 / 2.33 mm; üçüncü numunede 1.36 / 2.42 mm ve dördüncü numunede ise, 1.26 / 2.22 mm'dir. Bu farklılıkların tozun ekstrüzyona manuel beslenmesi kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Karışım içerisindeki lokal polimer homojensizlikler kaynaklı olarak, ekstrüzyon sırasında boruların bazı bölgelerinde fazladan uzamalar oluşmakta ve bu durum özellikle dış çapın boyutunu azaltabilmektedir.

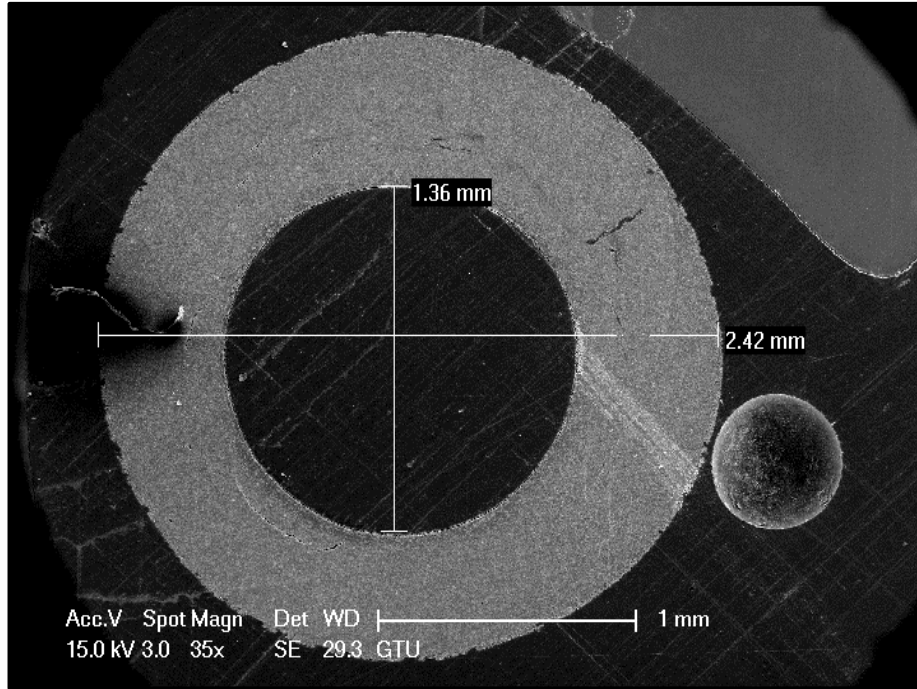
Anot destek katmanında tüm tüplerde belirli deformasyonlar gözlenmiştir. 2 tür deformasyon oluşmuştur, bunlar; yay şeklindeki uzun çatlaklar ve mikron üzeri büyüklükteki deliklerdir. Delik oluşumunun, ekstrüzyon sırasında ergimiş polimer içerisinde hapsolan hava kabarcıkları nedeniyle olduğu düşünülmektedir.



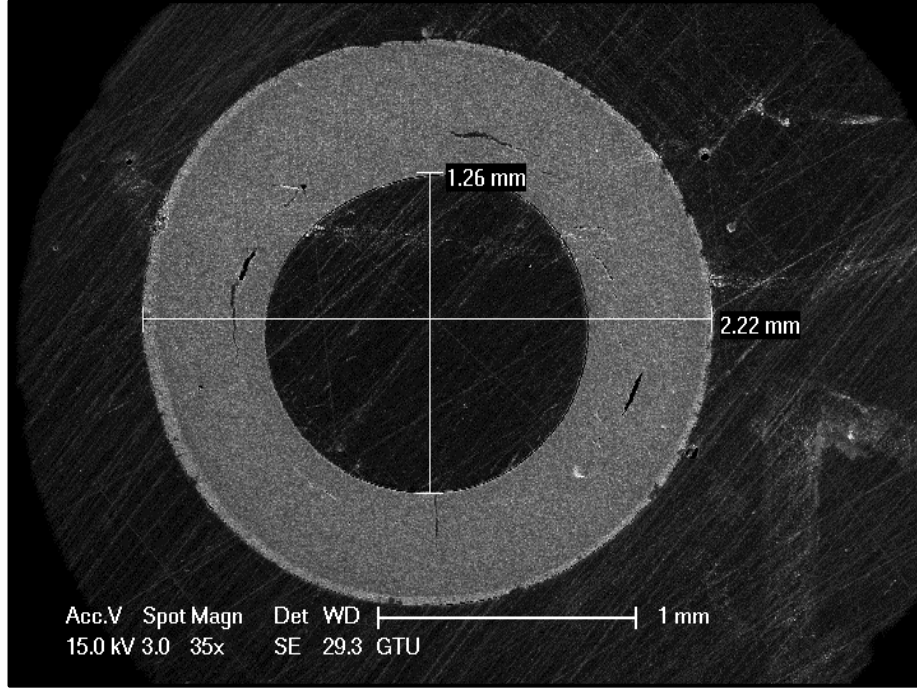
Şekil 5.18: BZCY26 kaplı tam hücrenin 35X büyütmedeki görüntüsü.



Şekil 5.19: BZCY35 kaplı tam hücrenin 35X büyütmedeki görüntüsü.



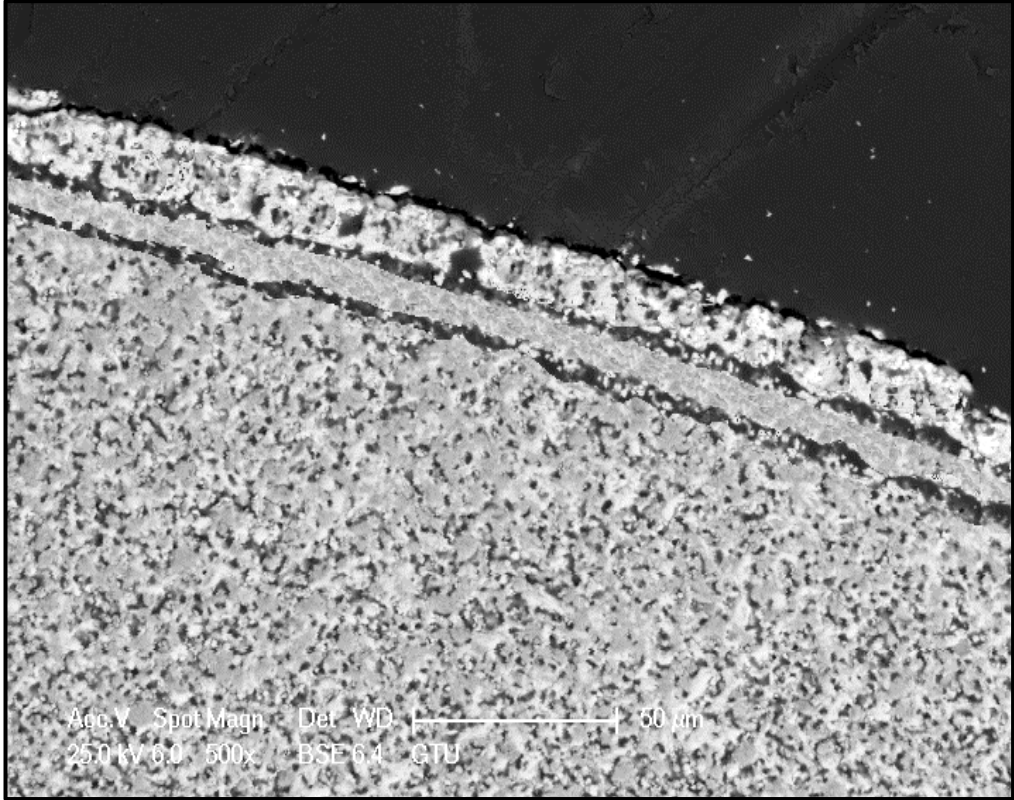
Şekil 5.20: BZCY44 kaplı tam hücrenin 35X büyütmedeki görüntüsü.



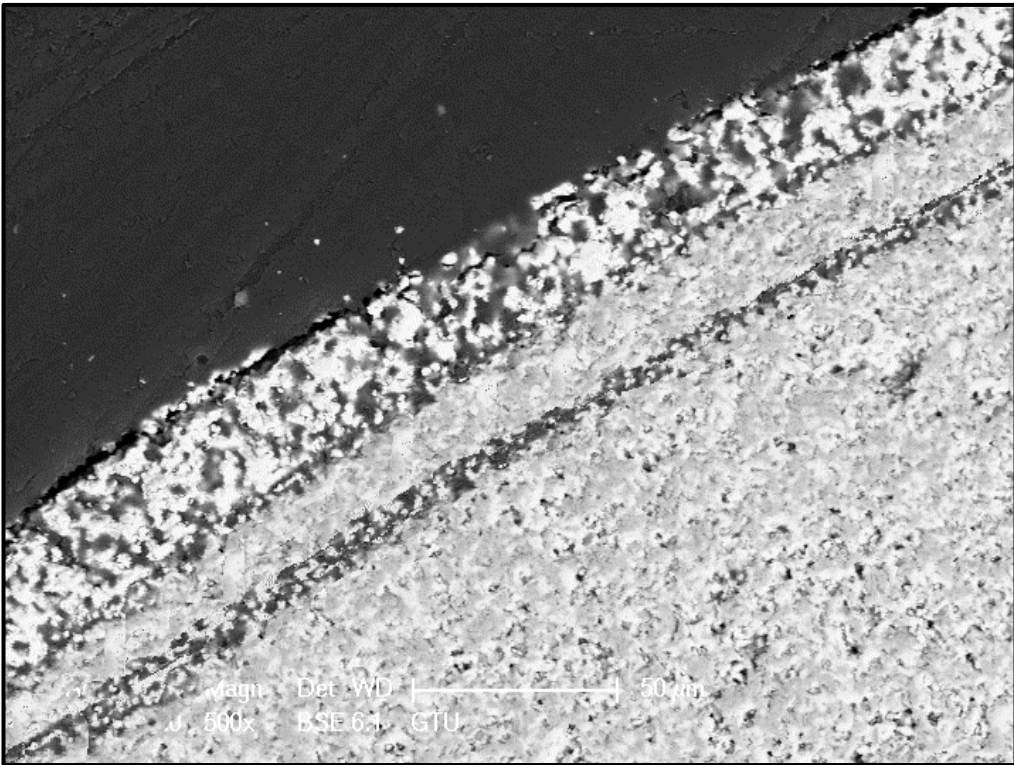
Şekil 5.21: BZCY53 kaplı tam hücrenin 35X büyütmedeki görüntüsü.

Uzun çatlakların oluşum sebebi ise yukarıda bahsedilen, ekstrüzyon sırasında meydana gelen uzamalar kaynaklı olduğu sanılmaktadır. Bu uzamalar oluşurken dış yüzey iç yüzeye göre daha fazla uzamaktadır. Dış yüzeydeki gerilimin daha fazla olması nedeniyle yüzeyde seramik taneleri birbirine nispeten daha uzaktır, pişirme esnasında genişmeyi tolere edebilmeleri için daha fazla hacme sahiptirler. Ancak iç kısımlarda bu durum tam tersidir. Taneler daha sıkışık olduklarında genişleme sırasında bünyede bozulmalara neden olma şansları daha yüksektir. Termal genişleme oranları lokal farklılık gösterdiğinden dolayı özellikle iç çapa yakın kısımlarda hacim artışı daha fazla olmaktadır. Bu durum içten dışa doğru bir baskı oluşturup çatlak oluşumuna sebebiyet vermiştir. Oluşan çatlakların yüzeye paralel olmaları da bu öneriyi destekler niteliktedir.

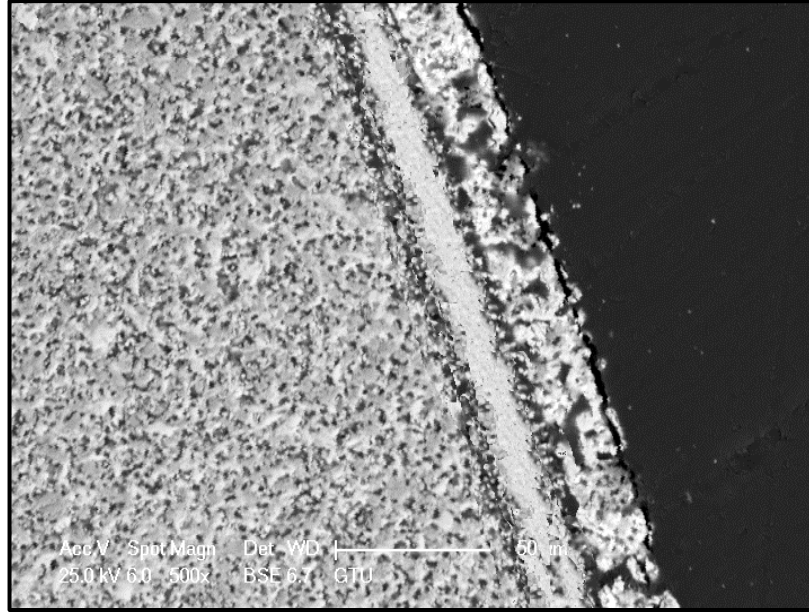
Yapılan elektrolit ve katot kaplama çalışmalarında SEM görüntülerinden de anlaşılacağı gibi, kaplama kalınlık kontrollü sağlanamamıştır. Hem elektrolit hem de katot tabakalı kendi aralarında farklılık göstermektedir. Tüm proses parametreleri aynı tutulmasına rağmen bu sorun aşılanamamıştır.



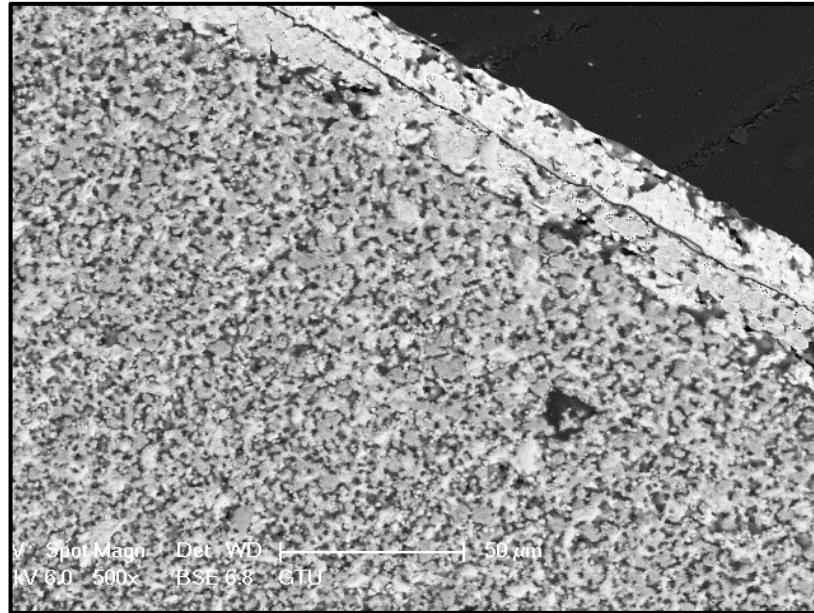
Şekil 5.22: BZCY26 elektrolit kaplanmış hücrenin 500X büyütmedeki görüntüsü.



Şekil 5.23: BZCY35 elektrolit kaplanmış hücrenin 500X büyütmedeki görüntüsü.



Şekil 5.24: BZCY44 elektrolit kaplanmış hücrenin 500X büyütmedeki görüntüsü.



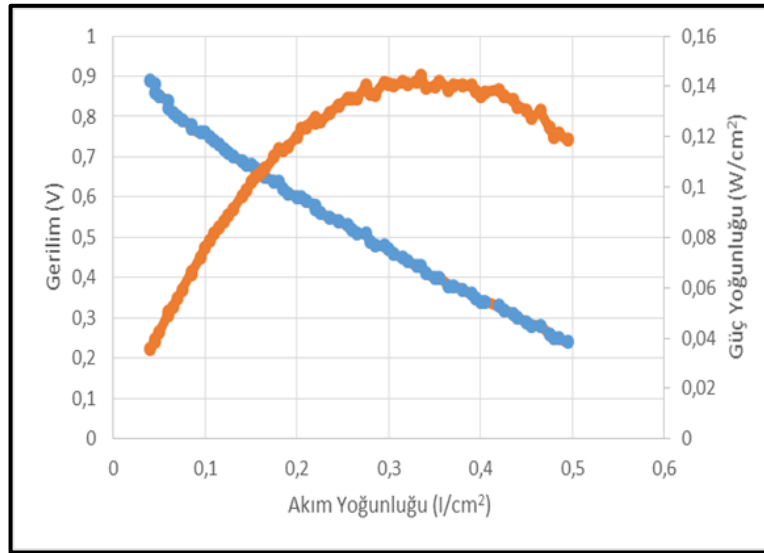
Şekil 5.25: BZCY53 elektrolit kaplanmış hücrenin 500X büyütmedeki görüntüsü.

BZCY26, BZCY35 ve BZCY44 elektrolitlerinin yoğunluklarının makul ölçüde olduğu görülmektedir, ancak BZCY53 için durum farklıdır. Çapı 10 mikron üzeri gözenekler elektrolit tabakası üzerinde görülmektedir. Elektrolit kalınlığının 20 mikron olduğu düşünüldüğünde, bu durumun hücre performansı üzerindeki etkisi çok büyük olacaktır. İstenilen dens yapı bu elektrolit için kullanılan sıcaklık rejimi ile sağlanamamıştır.

Ancak BZCY53 elektrolit katmanı üzerinde gözlemlenen porların zımpara işlemi sırasında oluşmuş olma olasılığı da vardır. BZY bileşiklerinin zayıf mekanik özellikleri ve sinterlenme işleminin yeteri kadar iyi olmaması tane sınırlarında daha kolay kopmalara neden olabilir. BZCY53 bileşiğinde BZY fazının diğerlerine göre yüksek olması nedeniyle bu ihtimal de göz önünde bulundurulmalıdır.

5.3.3. Hücre Performans Sonuçları

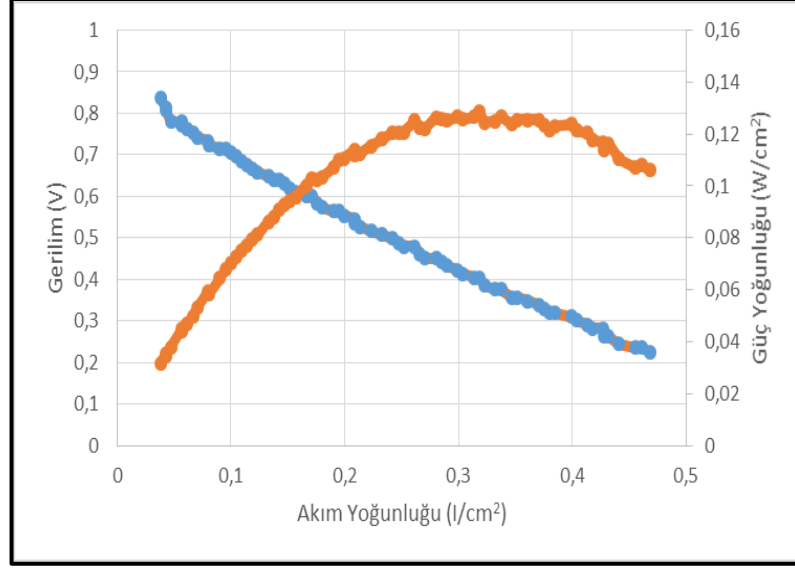
BZCY53 elektrolit kaplı hücre çalıştırılmamış, dolayısı ile performans analizi bu hücre için yapılamamıştır. Bunun nedeni olarak yüksek porozite ihtiva eden elektrolit tabakası neden olarak gösterilebilir. Yapılan denemelerde 0,2 V açık devre gerilimi elde edilmiş ancak hücreden akım çekilememiştir.



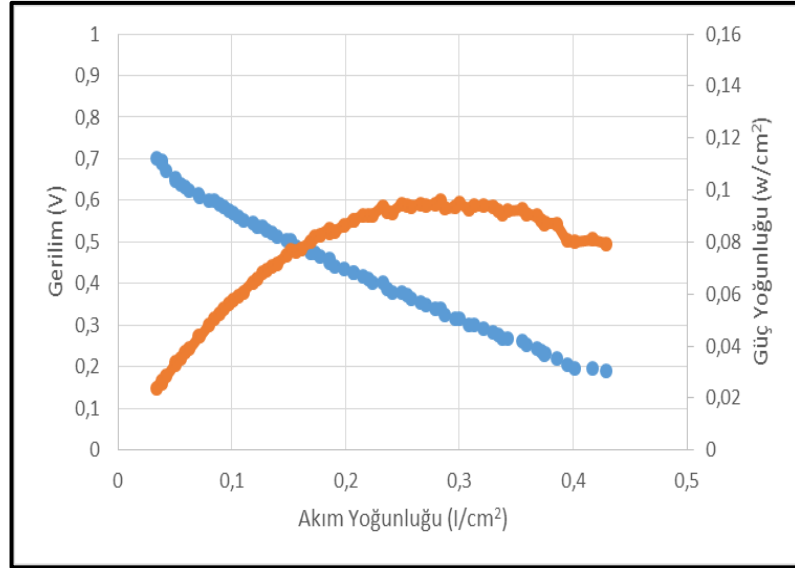
Şekil 5.26: BZCY26 elektrolit kullanılan hücrenin 700°C'de 150 ml/dk hızla beslenen H₂ ortamındaki performans analiz sonuçları.

Diğer elektrolitlerde ise performans testi başarı ile gerçekleştirilmiştir. Artan seriya miktarı ile hücre performansında ve OCV değerinde artış gözlenmiştir. Bunu neden elektrolit yoğunluğunun seriya oranındaki artış ile atmış olmasıdır. BZCY26, BZCY35 ve BZCY44 hücrelerinden sırasıyla 0.144 W/cm², 0.124 W/cm² ve 0.096 W/cm² güç değerleri çekilmiştir, yine hücrelerden sırasıyla 0,89 V, 081 V, ve 0,69 V açık devre gerilimi elde edilmiştir. Literatüre bakıldığında, 700°C de 0,65 W/cm² [57] ve 700°C'de 0,5 W/cm² güç değerlerine ulaşan BZCY17 elektrolitin kullanıldığı hücreler mevcuttur. Tez kapsamında üretilen hücreler performans değerleri olarak

örneklerinin gerisinde kalmıştır. Kaplama prosesinin tam olarak gerçekleştirilememesi ve katot kaplamalarının optimizasyonun yapılmaması, bunun temel nedeni olarak gösterilebilir.



Şekil 5.27: BZCY35 elektrolit kullanılan hücrenin 700°C'de 150 ml/dk hızla beslenen H₂ ortamındaki performans analiz sonuçları.



Şekil 5.28: BZCY44 elektrolit kullanılan hücrenin 700°C'de 150 ml/dk hızla beslenen H₂ ortamındaki performans analiz sonuçları.

6. YORUMLAR

Ni-BZCY26 kompozisyonlu anot tozu ve $BZ_{0.8-x}C_xY$ (X: 0.2-0.5) formunda 4 ayrı elektrolit tozu GNP yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Sentezlenen bu tozlar ve ticari katot tozları kullanılarak anot destekli PSYH yakıt hücreleri üretilmiş ve performans analizleri yapılmıştır.

Üretilen elektrolit tozları mikron altı boyutta ve genellikle 200 nm'den küçük şekilde sentezlenmiştir. Kalsinasyon sonrası oluşan yan fazlar giderilmiş ve tek faz BZCY bileşikler elde edilmiştir. Elektrolit tozlarının sentezi sırasında glisin / nitrat oranı kütlece 0,6 civarı tutulduğunda toz morfolojisi ve tane boyutu istenilen şekilde elde edilmiştir.

Üretilen tozların sinterleme rejimine bağlı yoğunluk ve mekanik dayanım özellikleri incelenmiştir. Bu sonuçlardan yola çıkılarak hücre üretiminde kullanılacak pişirme proses parametreleri belirlenmiştir. Elektrolit malzemeler için optimum sinterleme sıcaklığının 1500°C'de 10 saat olduğu görülmüştür.

Ekstrüzyon ile anot destek katmanı üretilmiştir. Dip Coater cihazı kullanılarak da elektrolit ve katot tabakaları kaplanmıştır. Ekstrüzyon ile tekrarlanabilir hücre geometrileri elde edilememiştir, bunun nedeni ise granül beslemesinin el ile yapılıyor olması nedeniyle sabit bir hızda beslemenin gerçekleştirilememesidir. Ayrıca bu nedenden dolayı oluşan gerilim farkları nedeni ile hücrelerde bazı deformasyonlar meydana gelmiştir.

Literatürdeki az sayıda olan boru tipi PSYH çalışmalarıyla yapılan karşılaştırmada hücre verimlerinin düşük olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum proses parametrelerinin tam kontrol edilememesinden kaynaklanmıştır. Anot katmanındaki deformasyonlar, katot tabaka kalınlığının ve porozitesinin optimize edilememesi gibi nedenler dolayısıyla düşük hücre verimleri gözlenmiştir. BZCY26, BZCY35 ve BZCY44 hücrelerinden sırasıyla 0.144 W/cm², 0.124 W/cm² ve 0.096 W/cm² güç üretilmiştir. BZCY53 elektrolitinin kullanıldığı hücre ise 0.2 V gerilim üretmesine rağmen akım üretememiştir.

Bu çalışma sonucunda katot haricindeki tüm hücre bileşenleri sentezlenip, bu tozlar kullanılarak tam hücre üretimi başarı ile sağlanmıştır. $BZ_{0.8-x}C_xY$ (X: 0.2-0.5) formülasyonundaki elektrolit malzemelerinin boru tipi hücre kullanımına uygun olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] Behling N. H., (2012), "Fuel cells: current technology challenges future research needs" 1st Edition, Newnes.
- [2] Nagel F.-P., (2008), "Electricity from wood through the combination of gasification solid oxide fuel cells", The Degree of Master of Science, Eidgenössische Technische Hochschule ETH Zürich.
- [3] Hoogers G., (2003), "Fuel Cell Technology Handbook", 1st Edition, CRC Press.
- [4] Revankar S.T., (2014), "Fuel Cells : Principles Design Analysis", 1st Edition, CRC Press.
- [5] Sørensen B., (2012), "Hydrogen fuel cells emerging technologies applications", 2nd Edition, Academic Press.
- [6] Viswanathan B., Scibioh M. A., (2007), "Fuel cells : principles applications", 1st Edition, CRC Press.
- [7] Stambouli A. B., Traversa E., (2002), "Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean efficient source of energy", Renewable Sustainable Energy Reviews, 6(5), 433-455.
- [8] Dincer I., Acar C., (2015), "Review evaluation of hydrogen production methods for better sustainability", International Journal of Hydrogen Energy, 40(34), 11094-11111.
- [9] Badwal S. P. S., Foger K., (1996), "Solid oxide electrolyte fuel cell review", Ceramics International, 22(3), 257-265.
- [10] Vielstich W., Lamm A., Gasteiger H. A., (2003), "Handbook of Fuel Cells: Fundamentals Technology Applications. Vol. 1" 1st Edition, Wiley.
- [11] Mekhilef S., Saidur R., Safari A., (2012), "Comparative study of different fuel cell technologies", Renewable Sustainable Energy Reviews, 16(1), 981-989.
- [12] Şenol R., Üçgül İ., Acar M., (2006), "Yakıt Pili Teknolojisindeki Gelişmeler ve Taşıtlara Uygulanabilirliğinin İncelenmesi", Mühendis ve Makina, 47(569), 36-50.
- [13] Larminie J., Dicks A., (2003), "Fuel cell systems explained", 1st Edition, John Wiley & Sons Ltd.

- [14] Gözütok B., (2007), “Poli (Vinil Alkol)(Pva) Bazlı Membranların Yakıt Hücrelerine Uygulanabilirliğinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi.
- [15] Takuichi A., (2004), “Proton Conducting Material, Proton Conducting Membrane Fuel Cell”, US Patent 2,004,040,180,251.
- [16] O'Hayre R. P., Cha S. -W., Colella W., Prinz F.B., (2006), “Fuel cell fundamentals” 1st Edition, John Wiley & Sons New York.
- [17] Şengül E., (2007), “In Partial Fulfilment of The Requirements”, Middle East Technical Universty, The Degree of Master of Science.
- [18] Möbius H. -H., (1997), “On the history of solid electrolyte fuel cells”, Journal of Solid State Electrochemistry, 1(1), 2-16.
- [19] Singhal S.C., Kendall K., (2003) “High-temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design applications”, 2nd Edition, Elsevier.
- [20] Minh N. Q., (2004), “Solid oxide fuel cell technology—features applications”, Solid State Ionics, 174(1-4), 271-277.
- [21] Singhal S. C., (2002), “Solid oxide fuel cells for stationary, mobile, military applications”, Solid State Ionics, 152, 405-410.
- [22] Çınar Y., (2011), “Katı Oksit Yakıt Pili Kojenerasyon Sistemlerinin Konutlarda Uygulanması”, Yüksek Lisans Tezi, Niğde Üniversitesi.
- [23] Lundberg W. L., Veyo S. E., (2001), “Conceptual design performance analysis of a 300 MWel LNG-fuelled pressurised SOFC/Gas turbine power plant”, Proceeding of the 7th International Symposium Solid Oxide Fuel Cell, 78-87, Tsukuba, Ibaraki, Japan, 03-08 June.
- [24] Simons G., Peterson T., (2001), “California renewable technology market benefits assessment”, Technical Report No: 1001193, Electric Power Research Institute (EPRI), California Energy Commission (CEC), USA.
- [25] Soydan A. M., (2009), “Katı Oksit Yakıt Hücreleri İçin Düşük ve Orta Sıcaklıklarda Çalışan Yeni Anot Malzemelerinin Geliştirilmesi ve Performans Analizleri”, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- [26] Kendall K., Meadowcroft A., (2013), “Improved ceramics leading to microtubular Solid Oxide Fuel Cells (mSOFCs)”, International Journal of Hydrogen Energy, 38(3), 1725-1730.
- [27] Suzuki T., Funahashi Y., Yamaguchi T., Fujishiro Y., Awano M., (2009), “Effect of anode microstructure on the performance of micro tubular SOFCs”, Solid State Ionics, 180(6-8), 546-549.

- [28] Maffei N., Pelletier L., Charl J., McFarlan A., (2007), "A direct ammonia fuel cell using barium cerate proton conducting electrolyte doped with gadolinium praseodymium", *Fuel Cells*, 7(4), 323-328.
- [29] Meng G., Ma G., Ma Q., Peng R., Liu X., (2007), "Ceramic membrane fuel cells based on solid proton electrolytes", *Solid State Ionics*, 178(7), 697-703.
- [30] Xie K., Yan R., Dong D., Wang S., Chen X., Jiang T., Lin B., Wei M., Liu X., Meng G., (2008), "A modified suspension spray combined with particle gradation method for preparation of protonic ceramic membrane fuel cells", *Journal of Power Sources*, 179(2), 576-583.
- [31] Schober T., Bohn H., Mono T., Schilling W., (1999), "The high temperature proton conductor Ba₃Ca_{1.18}Nb_{1.82}O_{9-δ}: Part II: electrochemical cell measurements", *Solid State Ionics*, 118(3), 173-178.
- [32] Kreuer K., (2003), "Proton-conducting oxides", *Annual Review of Materials Research*, 33(1), 333-359.
- [33] Matsumoto H., Kawasaki Y., Ito N., Enoki M., Ishihara T., (2007), "Relation between electrical conductivity chemical stability of BaCeO₃-based proton conductors with different trivalent dopants", *Electrochemical Solid-State Letters*, 10(4), B77-B80.
- [34] Reijers R. Haije W., (2008), "Literature review on high temperature proton conducting materials", Technical Report No: ECN-E--08-091, Energy research Centre of the Netherlands.
- [35] Haile S., Staneff G., Ryu K., (2001), "Non-stoichiometry, grain boundary transport chemical stability of proton conducting perovskites", *Journal of Materials Science*, 36(5), 1149-1160.
- [36] Liu B. Zhang Y., (2008), "Status prospects of intermediate temperature solid oxide fuel cells", *Journal of University of Science Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material*, 15(1), 84-90.
- [37] Azad A. Irvine J., (2007), "Synthesis, chemical stability proton conductivity of the perovskites Ba (Ce, Zr) $1-x$ Sc x O $3-\delta$ ", *Solid State Ionics*, 178(7), 635-640.
- [38] Melnik J., Luo J., Chuang K., Sanger A., (2008), "Stability electric conductivity of barium cerate perovskites co-doped with praseodymium", *The Open Fuels & Energy Science Journal*, 1(1).
- [39] Taillades G., Jacquin M., Khani Z., Jones D., Marrony M., Roziere J., (2007), "Development of proton conducting thin films from nanoparticulate precursors", *ECS Transactions*, 7(1), 2291-2298.

- [40] Rolle A., Vannier R., Giridharan N., Abraham F., (2005), "Structural electrochemical characterisation of new oxide ion conductors for oxygen generating systems fuel cells", *Solid State Ionics*, 176(25), 2095-2103.
- [41] Noirault S., Célérier S., Joubert O., Caldes M. T., Piffard Y., (2007), "Incorporation of Water Fast Proton Conduction in the Inherently Oxygen-Deficient Compound $\text{La}_2\text{6O}_{27}\square(\text{BO}_3)_8$ ", *Advanced Materials*, 19(6), 867-870.
- [42] Hayashi K., Hirano M., Hosono H., (2005), "Thermodynamics Kinetics of Hydroxide Ion Formation in $12\text{CaO}\square 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ", *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(24), 11900-11906.
- [43] Haugrud R., Norby T., (2006), "High-temperature proton conductivity in acceptor-doped LaNbO_4 ", *Solid State Ionics*, 177(13), 1129-1135.
- [44] Haugrud R., Norby T., (2006), "Mixed ionic-electronic conductivity of $\text{Nd}_6\text{WO}_{12}$ ", 9th International Conference on Inorganic Membranes, 566-569, Lillehammer, Norway, 25-29 August.
- [45] Mokkelbost T., Kaus I., Haugrud R., Norby T., Grande T., Einarsrud M. A., (2008), "High-Temperature Proton-Conducting Lanthanum Ortho-Niobate-Based Materials. Part II: Sintering Properties Solubility of Alkaline Earth Oxides", *Journal of the American Ceramic Society*, 91(3), 879-886.
- [46] Norby T., (2007), "Ceramic proton mixed proton-electron conductors in membranes for energy conversion applications", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 40(13), 1166-1171.
- [47] Kitamura N., Amezawa K., Tomii Y., Hanada T., Yamamoto N., (2005), "Electrical conduction in Sr-doped $(\text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})\text{PO}_4$ ", *Solid state ionics*, 176(39), 2875-2879.
- [48] Kitamura N., Amezawa K., Uchimoto Y., Tomii Y., Hanada T., Yamamoto N., (2006), "Electrical conduction properties of rare earth orthophosphates under reducing conditions", *Solid State Ionics*, 177(26), 2369-2373.
- [49] Omata T., Otsuka-Yao-Matsuo S., (2001), "Electrical properties of proton-conducting Ca^{2+} -doped $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ with a pyrochlore-type structure", *Journal of The Electrochemical Society*, 148(6), E252-E261.
- [50] Shimura T., Tokiwa Y., Iwahara H., (2002), "Protonic conduction in lanthanum strontium aluminate lanthanum niobate-based oxides at elevated temperatures", *Solid State Ionics*, 154, 653-658.
- [51] Haugrud R., (2007), "Defects transport properties in $\text{Ln}_6\text{WO}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Er}$)", *Solid State Ionics*, 178(7), 555-560.

- [52] Nagao M., Kamiya T., Heo P., Tomita A., Hibino T., Sano M., (2006), "Proton conduction in In³⁺-doped SnP₂O₇ at intermediate temperatures", *Journal of The Electrochemical Society*, 153(8), A1604-A1609.
- [53] Whittingham M. S., (2004), "Hydrogen motion in oxides: from insulators to bronzes", *Solid State Ionics*, 168(3), 255-263.
- [54] Fabbri E., Pergolesi D., Traversa E., (2010), "Materials challenges toward proton-conducting oxide fuel cells: a critical review", *Chemical Society Reviews*, 39(11), 4355-4369.
- [55] Liu M., Gao J., Liu X., Meng G., (2011), "High performance of anode supported BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-δ}(BZCY) electrolyte cell for IT-SOFC", *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(21), 13741-13745.

ÖZGEÇMİŞ

1988 yılında Aydın'da doğdu. 2012 yılında Dumlupınar Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Seramik Mühendisliği bölümünden mezun oldu ve aynı yıl Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı. Mayıs 2015 ve Aralık 2015 tarihleri arası İngiltere Birmingham Üniversitesi'nde ve Adelan LTD. şirketlerinde NewGenSOFC IAPP projesi kapsamında araştırmacı olarak çalıştı. Ocak 2016 tarihinden itibaren Cellenros firmasında yarı zamanlı proses mühendisi olarak çalışmaktadır.