

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

**ANOT DESTEKLİ MİKRO BORU TİPİ KATI OKSİT YAKIT
HÜCRELERİNE DALDIRARAK KAPLAMA YÖNTEMİYLE
ELEKTROLİT VE KATOT KAPLANMASI**

**RECEP AKDENİZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GEBZE
2016**

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ANOT DESTEKLİ MİKRO BORU TİPİ KATI
OKSİT YAKIT HÜCRELERİNE
DALDIRARAK KAPLAMA YÖNTEMİYLE
ELEKTROLİT VE KATOT KAPLANMASI

RECEP AKDENİZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
YRD. DOÇ. DR. ALİ MURAT SOYDAN

GEBZE

2016

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

ELECTROLYTE AND CATHODE COATING
ON ANODE SUPPORTED MICRO
TUBULAR SOLID OXIDE FUEL CELLS VIA
DIP COATING METHOD

RECEP AKDENİZ

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

THESIS SUPERVISOR
ASSIST. PROF. DR. ALİ MURAT SOYDAN

GEBZE

2016



GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 27/06/2016 tarih ve 2016/43 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 31/08/2016 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Recep AKDENİZ'in tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Yrd. Doç. Dr. Ali Murat SOYDAN

ÜYE

: Yrd. Doç. Dr. Aligül BÜYÜKAKSOY

ÜYE

: Doç. Dr. Bahadır TUNABOYLU

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

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

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu çalışmada, elektrolit ve katot tabakalarının oluşturulmasında daldırarak kaplama prosesinin anot destekli mikro boru tipi katı oksit yakıt hücrelerinin performansları üzerine etkisi incelenmiştir.

Öncelikle, üç farklı elektrolit çözeltisi hazırlanarak anot hücreleri kaplanmıştır. Bu kaplama işlemi sırasında dört farklı çekme hızı ve 1, 5, 10 kat olmak üzere üç farklı kaplama sayısı denenmiştir. Elektrolit tozu olarak YSZ (İttriya Stabilize Zirkonya), GDC (Gadolonyum Katkılanmış Serya), SDC (Skandiyum Katkılanmış Serya) tozları kullanılmıştır. Elektrolit tozlarının daldırarak kaplama yöntemiyle kaplanıp sinterlenmesinin ardından hazırlanan farklı katot çözeltilerinin, farklı çekme hızları ve kaplama sayılarında kaplamaları yapılmıştır. Kaplama işlemlerinin ardından hücrelerin performans değerleri ölçülmüş ve hücrelerin performans değerleri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Anot, Elektrolit, Katot, Daldırarak Kaplama, Boru Tipi, Katı Oksit Yakıt Hücreleri (KOYH).

SUMMARY

In this study, the effect of dip coating process of electrolyte and cathode layers on the performance of the anode supported micro tubular solid oxide fuel cells, was investigated.

Firstly, three different electrolyte solution were prepared and coated on the porous anode supports. During the coating process, four different dipping speed were used and the coating was repeated for 1, 5 and 10 times for each solution. YSZ (Yttrium Stabilized Zirconia), GDC (Gadolinium Doped Ceria), SDC (Scandium Doped Ceria) powders was used as the electrolyte. After the sintering of the electrolytes, various cathode solutions were coated with different speeds and various times. Later, the prepared cells were tested and the performance results of the different cells were investigated.

Key Words: Anode, Electrolyte, Cathode, Dip Coating, Micro Tubular, Solid Oxide Fuel Cells (SOFC).

TEŞEKKÜR

Başta, yüksek lisans eğitimimde ve akademik hayatımda desteğini ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyip bilgisi ile bu çalışmanın oluşmasının yolunu açan danışmanım Yrd. Doç. Dr. Ali Murat SOYDAN'a,

Gebze Teknik Üniversitesinde akademik kariyer yapmama vesile olan ve birlikte çalıştığımız değerli hocam Prof. Dr. Ali ATA'ya,

Tübitak ve Avrupa Birliği projelerinde birlikte çalıştığımız değerli abim Mehmet Uğur TAŞKIRAN ve Prof. Dr. Ömer YILDIZ'a

Laboratuvarlarını kullanmama olanak sağlayan Ahmet Yavuz ORAL ve Rezan Demir ÇAKAN'a

Çalışmalarına desteği olan Yrd. Doç. Dr. Aligül BÜYÜKAKSOY'a

Bütün çalışmam boyunca yanımda olan Osman Yağız AKDUMAN, Abdullatif DURĞUN ve Elif YAZGAN başta olmak üzere çalışmalarına sürekli destek veren GTÜ Nanoteknoloji Araştırma Merkezi ve Malzeme Bilimi Mühendisliğindeki bütün değerli arkadaşlarıma

Karakterizasyon testlerinde yardımını hiçbir zaman esirgemeyen Uzman Ahmet NAZIM ve Adem ŞEN'e

Tez çalışmamda TÜBİTAK 2210-C öncelikli alanlar burs desteği almama olanak sağlayan TÜBİTAK'a

Her zaman yanımda olan ve göstermiş olduğu destekleri hiç esirgemeyen rahmetli babam Yaşar AKDENİZ ve annem Ayşe AKDENİZ başta olmak üzere bütün kardeşlerime ve arkadaşlarıma en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	2
2. KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİ	4
2.1. HÜCRE BİLEŞENLERİ	7
2.1.1. Elektrolit Malzemeleri	8
2.1.2. Anot Malzemeleri	10
2.1.3. Katot Malzemeleri	12
2.1.4. Akım-Toplar	15
2.1.5. Sızdırmazlık Elemanları	17
2.2. Katı Oksit Yakıt Hücrelerinin Üretimi	18
2.2.1. Enjeksiyon Yöntemi	19
2.2.2. Geleneksel Ekstrüzyon Tekniği	19
2.2.3. Daldırarak Kaplama Yöntemi	20
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	21
3.1. Ekstrüzyon Cihazıyla Boru Tipi Anot Hücrelerinin Üretimi	21
3.2. Daldırılarak Kaplama Yöntemiyle Elektrolit ve Katot Kaplanması	27
3.2.1. Daldırılarak Kaplama Yöntemiyle Elektrolit Kaplanması	28
3.2.2. Daldırılarak Kaplama Yöntemiyle Katot Kaplanması	32
3.3. Yakıt Hücreleri için Elektriksel Testler	36
3.3.1. Yakıt Hücrelerinin Elektriksel Testler için Hazırlanması	36
4. SONUÇLAR VE YORUMLAR	41
4.1. Tane Boyut Analizi	41

4.1.1. Elektrolit Tozlarının Tane Boyut Analiz Sonuçları ve Yorumları	42
4.1.2. Katot Tozlarının Tane Boyut Analiz Sonuçları ve Yorumları	46
4.2. Daldırılarak Kaplama Yöntemiyle Kaplanan Hücrelerin Görüntüleri	48
4.2.1. Elektrolit Kaplanan Hücrelerin Görüntüleri	49
4.2.2. Katot Kaplanan Hücrelerin Görüntüleri	51
4.3. XRD Sonuçları	53
4.3.1. Anot Tozlarının XRD Analiz Sonuçları	53
4.3.2. Elektrolit Tozlarının XRD Analiz Sonuçları	54
4.3.3. Katot Tozlarının XRD Analiz Sonuçları	56
4.4. Daldırılarak Kaplama Yöntemiyle Kaplanan Hücrelerin SEM Görüntüleri ve EDAX Analiz Sonuçları	57
4.4.1. Elektrolit Kaplanan Hücrelerin SEM Görüntüleri	58
4.4.2. Katot Kaplanan Hücrelerin SEM Görüntüleri	60
4.4.3. EDAX Analiz Sonuçları	61
4.5. Elektriksel Test Sonuçları	64
4.5.1. Empedans Test Sonuçları	65
4.5.2. Performans Test Sonuçları	67
5. GENEL SONUÇLAR VE YORUM	70
KAYNAKLAR	71
ÖZGEÇMİŞ	80

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Açıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
Ω	: Omega
θ	: X-ışını geliş açısı
$^{\circ}\text{C}$: Santigrat derece
μm	: Mikrometre
σ_i	: İletkenlik
cm	: Santimetre
D	: Difüzyon Katsayısı
Kg	: Kilogram
mA	: Miliamper
mm	: Milimetre
mV	: Milivolt
MW	: Megavat
nm	: Nanometre
R_{elect}	: Elektrolit Direnci
S	: Siemens
S/cm	: İletkenlik Birimi
ASR	: Alan Spesifik Direnci
BTU	: İngiliz Termal Birimleri
CGO	: Gadolonyum Katkılanmış Serya
CHP	: Birleştirilmiş Isı Güç
CrO_3	: Seryum oksit
GTU	: Gebze Teknik Üniversitesi
Cu-GDC	: Türkiye Cumhuriyet Merkez Bankası
DBP	: Zaman Uzayı Sonlu Farklar
DC	: Doğru Akım
EDAX	: Enerji Dağıtıcı X-Ray Analizi
GDC	: Gadolonyum Katkılanmış Serya
ITSOFC	: Orta Sıcaklı Katı Oksit Yakıt Hücreleri
KOYH	: Katı Oksit Yakıt Hücreleri

LSCF	:	Lantanyum Stronsiyum Kobalt Ferrit
LSGM	:	Stronsiyum ve Magnezyum Katkılanmış Lantanyum Galat
LSM	:	Lantanyum Stronsiyum Manganat
LSM-YSZ	:	Lantanyum Stronsiyum Manganat – İtiryum Stabilize edilmiş Zirkonyum
Ni-GDC	:	Nikel-Gadolonyum Katkılanmış Serya
Ni-SDC	:	Nikel- Skandiyum Katkılanmış Serya
NiOYSZ	:	Nikel- İtiryum Satbilize Edilmiş Zirkonyum
OCV	:	Açık Hat Gerilimi
OECD	:	Ekonomik İşbirliği ve Gelişimi
PE	:	Poli Etilen
PMMA	:	Poli Metil Metakrilit Asit
ppb	:	Milyarda Bir
ppm	:	Milyonda Bir
PVA	:	Poli Vinil Alkol
PVB	:	Poli Vinil Bütiral
SDC	:	Skandiyum Katkılanmış Serya
SEM	:	Elektron Mikroskobu
SOFC	:	Katı Oksit Yakıt Hücreleri
T	:	Sıcaklık
T _g	:	Camsı Geçiş Sıcaklığı
V	:	Volt
W	:	Vat
XRD	:	X-ışınları kırınımı
YSZ	:	İtiryum Stabilize Edilmiş Zirkonyum

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
1.1: Enerji kaynaklarına göre dünya enerji tüketimi.	1
2.1: KOYH'lerinin düzlemsel ve boru tipi çeşitleri.	4
2.2: Mikro boru tipi KOYH'leri üzerine yıllara göre yayınlanan makale sayısı ve ülkelere göre yayınlanan makale sayıları.	5
2.3: KOYH'siyle çalışan taşınabilir şarj cihazı.	7
2.4: Sıcaklığa bağlı elektrolit iletkenlikleri.	10
2.5: KOYH sızdırmazlık malzemeleri için termal genleşme katsayılarının ve camsı geçiş sıcaklığına göre değişimi.	18
3.1: GTÜ Nanoteknoloji Enstitüsü'nde kurulan mini ko-ekstrüder cihazı.	22
3.2: Mini ekstrüder cihazının kontrol paneli.	23
3.3: Granülleme cihazı.	23
3.4: Ekstrüzyon cihazı.	24
3.5: Anot hücre sinterleme rejimi.	25
3.6: Ekstrüzyon yöntemiyle üretilen boru tipi anot (NiO-YSZ) hücrelerinin 1200 °C sıcaklıkta sinterlenme öncesi hali.	25
3.7: Ekstrüzyon yöntemiyle üretilen boru tipi anot (NiO-YSZ) hücrelerinin 1200 °C sıcaklıkta sinterlenme sonrası hali.	26
3.8: Gezegenel değirmen cihazı.	27
3.9: Kaplamanın yapıldığı dip coating cihazı ve program ekran görüntüsü.	28
3.10: Farklı çekme hızlarıyla yapılan elektrolit kaplamalar.	30
3.11: Farklı katı yüklemelerindeki elektrolit çözeltileri.	30
3.12: Farklı dağıtıcı oranlarıyla elektrolit kaplanan hücreler.	31
3.13: Farklı sayıda elektrolit kaplanan hücreler.	32
3.14: 5 numaralı katot çözeltisi.	34
3.15: Farklı çekme hızlarında katot kaplanan yakıt hücreleri.	34
3.16: Farklı katı yükleme oranlarındaki katot çözeltileri.	35
3.17: Farklı sayıda katot kaplanan hücreler.	35
3.18: Üç katmanlı yakıt hücresi ve gümüş pasta.	37

3.19:	Hücreye gümüş pasta sürülmesi ve gümüş telin sarılması.	37
3.20:	Gaz kaçaqları için kullanılan yapıştırıcı ve sıvı conta.	38
3.21:	Yüksek saflıktaki hidrojen tüpü.	38
3.22:	Empedans testi için kullanılan fırın.	39
3.23:	Biologic Empedans test cihazı.	39
4.1:	Tane boyut analiz cihazı.	41
4.2:	YSZ tozlarının tane boyut analiz sonuçları.	42
4.3:	GDC tozlarının tane boyut analiz sonuçları.	42
4.4:	SDC tozlarının tane boyut analiz sonuçları.	43
4.5:	%60 Katı yükleme oranında hazırlanan YSZ elektrolit çözeltisinin tane boyut analizi.	44
4.6:	LSM ticari katot tozunun tane boyut analizi.	46
4.7:	LSM-YSZ kompozit katot tozunun tane boyut analiz sonucu.	47
4.8:	Farklı çekme hızlarıyla kaplanan hücrelerin sinterlenme öncesi görüntüleri.	49
4.9:	Farklı sayıda kaplanan hücrelerin sinterlenme öncesi görüntüleri.	50
4.10:	Farklı katı yükleme oranıyla kaplanan hücrelerin Sinterlenme öncesi ve Sinterlenme sonrası görüntüleri.	50
4.11:	Farklı çekme hızlarıyla kaplanan hücrelerin sinterlenme sonrası görüntüleri.	51
4.12:	Farklı sayıda kaplanan hücrelerin sinterlenme sonrası görüntüleri.	52
4.13:	Farklı katı yükleme oranıyla kaplanan hücrelerin sinterlenme sonrası görüntüleri.	52
4.14:	Ticari anot NiYSZ tozunun XRD analizi.	53
4.15:	NiYSZ anot hücrelerinin sinterleme işlemi sonrası XRD analizi.	54
4.16:	Elektrolit YSZ tozunun XRD analizi.	54
4.17:	Elektrolit GDC tozunun XRD analizi.	55
4.18:	SDC elektrolit tozlarının XRD analizi.	55
4.19:	Ticari katot LSM tozunun XRD analizi.	56
4.20:	Ticari katot LSFC tozunun XRD analizi.	56
4.21:	Taramalı elektron mikroskobu cihazı.	57
4.22:	Elektrolit kaplanan ve Elektrolit+Katot kaplanan hücrelerin SEM Görüntüleri.	58

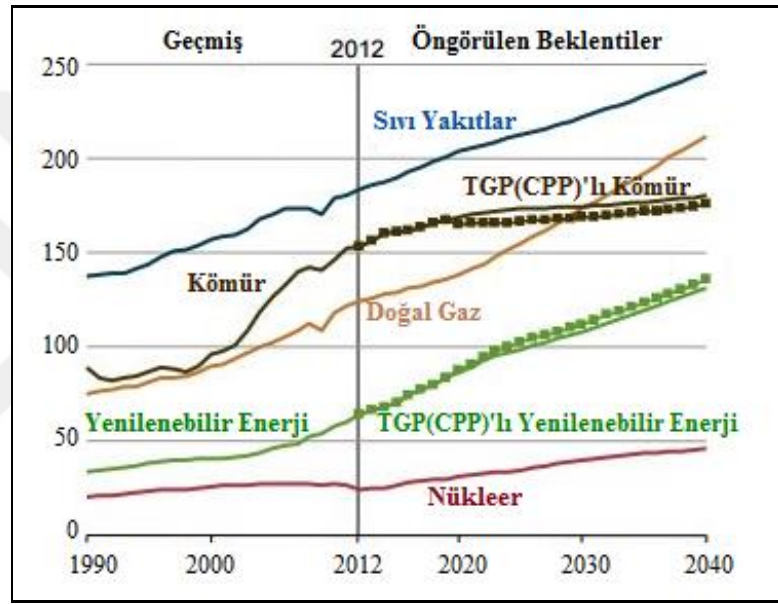
4.23:	SDC elektrolit tozu ile 50 mm/sn çekme hızıyla kaplanan hücrenin SEM görüntüsü.	59
4.24:	SDC elektrolit tozu ile 100 mm/sn çekme hızıyla kaplanan hücrenin SEM görüntüsü.	59
4.25:	SDC elektrolit tozu ile 200 mm/sn çekme hızıyla kaplanan hücrenin SEM görüntüsü.	60
4.26:	SDC elektrolit tozu ile 400 mm/sn çekme hızıyla kaplanan hücrenin SEM görüntüsü.	60
4.27:	50 mm/sn çekme hızıyla katot kaplanan hücrenin SEM görüntüsü.	61
4.28:	EDAX Analizi için hazırlanan hücre.	62
4.29:	EDAX Analizi için seçilmiş bölgeleri gösteren SEM görüntüsü.	62
4.30:	Hücrenin 1.bölgeye ait elementel analizi.	63
4.31:	Hücrenin 2.bölgeye ait elementel analizi.	63
4.32:	Hücrenin 3.bölgeye ait elementel analizi.	64
4.33:	500 °C sıcaklıkta yapılan empedans testi.	65
4.34:	525 °C sıcaklıkta yapılan empedans testi.	65
4.35:	550 °C sıcaklıkta yapılan empedans testi.	66
4.36:	450 °C sıcaklıkta YSZ1K hücresinin yapılan empedans testi.	66
4.37:	450 °C sıcaklıktaki ticari yakıt hücresinin yapılan empedans testi.	67
4.38:	YSZ5K isimli hücrenin 500 °C sıcaklıktaki IVC grafiği.	67
4.39:	YSZ5K isimli hücrenin 525 °C sıcaklıktaki IVC grafiği.	68
4.40:	YSZ5K isimli hücrenin 550 °C sıcaklıktaki IVC grafiği.	68
4.41:	YSZ5K isimli hücrenin 575 °C sıcaklıktaki IVC grafiği.	69

TABLolar DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Farklı şirketlerin ürettiği mikro boru tipi KOYH tabanlı ürünler.	6
2.2: Anot malzemelerinin 800 °C sıcaklıktaki DC iletkenlik değerleri.	12
2.3: Perovskit yapılı katot malzemelerinin sıcaklığa bağlı özellikleri.	14
3.1: Ekstrüzyon cihazında şekillendirme denemeleri yapılan yakıt hücresi anot tozlarının kompozisyonları.	26
3.2: Hazırlanan elektrolit çözeltileri.	29
3.3: Farklı tozlarla hazırlanan katot çözeltileri.	33
4.1: Farklı elektrolit çözeltilerinin kompozisyonları ve tane boyut analiz sonuçları.	44
4.2: Farklı katı yükleme oranlarının tane boyutuna etkileri.	45
4.3: Farklı katot çözeltilerinin kompozisyonları ve tane boyut analiz sonuçları.	47
4.4: Farklı katı yükleme oranlarının tane boyutuna etkileri.	48
4.5: Hücrenin 1.bölgeye ait elementel analizi sonucu.	63
4.6: Hücrenin 2.bölgeye ait elementel analizi sonucu.	64
4.7: Hücrenin 3.bölgeye ait elementel analizi sonucu.	64

1. GİRİŞ

Dünya üzerindeki nüfusun hızla büyümesi ve buna bağlı enerji ihtiyacının da her geçen gün büyük bir hızla artması nedeniyle petrol, kömür ve doğalgaz gibi fosil yakıt kaynaklı enerji başta olmak üzere enerjiye olan talep günümüzde en üst seviyeye çıkmıştır. Enerji kaynaklarına göre dünya enerji tüketimine ait 1990 ile 2040 yılları arasındaki katrilyon BTU biriminden yıllara göre enerji tüketimi Şekil 1.1’de gösterilmiştir [1].



Şekil 1.1: Enerji kaynaklarına göre dünya enerji tüketimi.

Dünya enerji ilişkili CO₂ salınımı 2012 yılında 32.2 milyar metrik ton iken, 2020 yılında 35.6 milyar metrik ton, 2040 yılında ise 43.2 milyar metrik ton yani yaklaşık % 34'lük bir artış beklenmektedir. Bu artışın yarısından fazlası OECD üyesi olmayan Çin, Hindistan gibi Asya ülkelerinden kaynaklanmaktadır. 2040 yılına gelindiğinde sadece bu ülkelerden kaynaklanan CO₂ salınımı 2012 yılına göre %51'lik bir artışla 29.4 milyar metrik ton değerine ulaşacağı öngörülmektedir [1]. Bu yüzden, bugün enerji sistemlerinin üretilmesini belirleyen iki önemli parametre vardır. Birincisi; yüksek güç yoğunluğuna sahip olması, diğeri ise; çevre ile uyumlu ve düşük salınım değerlerine sahip enerjinin en düşük maliyetle üretilebilmesidir. Bu gereçler elektrik üretiminde Katı Oksit Yakıt Hücreleri gibi yüksek verimliliğe sahip teknolojilerin kullanımını zorunlu kılmaktadır.

Katı Oksit Yakıt Hücreleri, kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine çeviren yüksek verimli sistemlerdir. Bu sistemlerin en büyük avantajları; yüksek saflık da yakıtı ihtiyaç duymamaları ve farklı türden (Hidrojen, Hidrokarbon ve türevleri) yakıtları kullanılabilmesidir. Bu hücrelerin diğer yakıt hücresi çeşitlerine nazaran yüksek verimliliği (Enerji üretimi sırasında açığa çıkan ısının değerlendirilmesiyle birlikte %93'e varan bir oran), kolay sistem tasarımı, çevre dostu oluşu (özellikle çok düşük salınım değerlerine sahip olması ve çok sessiz çalışması), kullanılabilen yakıtların çeşitliliği, düşük toleranslı olması, platin gibi pahalı katalizörlere ihtiyaç duyulmaması ve birleşik ısı-güç uygulamalarında kolaylıkla kullanılabilmeleri gibi çok önemli avantajları vardır. KOYH yüksek sıcaklıkta çalıştıkları için amonyaktan hidrojen sülfüre, hidrokarbonlardan alkollere kadar geniş bir yakıt yelpazesine sahiptirler [2, 3]. Bu önemli avantajlarından dolayı KOYH'lerinin 2018 de 3.32 milyar dolarlık büyük bir pazara sahip olacağı öngörülmektedir [4].

KOYH sistemleri genel olarak düzlemsel ve boru tipi olarak iki ana dizayn tipine ayrılmaktadır. Boru tipi yakıt hücreleri ticarileşmeye en uygun dizayn şeklidir. Boru tipi KOYH'sinde sistem elektrotlar ve elektrolitin içten dışa doğru istiflenmesi (Anot-Elektrolit-Katot) ile oluşup sisteme beslenen yakıt, hücrenin içerisinden geçerken dış yüzeyde dolanan hava sayesinde elektrik üretilmektedir. Boru tipi KOYH sistemlerinin düzlemsel KOYH'lerine göre en sıra dışı önemli özelliklerinden birkaçı sızdırmazlık elemanlarına ihtiyaç duymamaları, farklı/uygun geometrileri sayesinde dakikalar ile ifade edilebilen kısa sürelerde çalışmaya başlayabilmeleri, kolay monte edilebilmeleridir. Bu gibi özellikleri ile borusal sistemler diğer KOYH dizaynlarından çok daha fazla avantajı beraberlerinde getirmektedirler.

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Bu tez çalışması kapsamında yüksek ticarileşme potansiyeline sahip ekstrüzyon ile üretilmiş anot destekli mikro boru tipi KOYH'leri üretmek için ekstrüzyon ile tek katmanlı olarak çekilen anot hücreler üzerine sırasıyla elektrolit ve katot tabakalarının kaplanması gerçekleştirilmiştir. Kaplama yöntemi olarak en iyi bilinen ve seri üretim için en uygun yöntem olan daldırarak kaplama (dip coating) yöntemi seçilmiştir. Bu yöntemle yapılan kaplamalar hem eşit kalınlıkta yapılmış hem de daha ucuza mal edilmiştir. Daldırarak kaplama yöntemiyle kaplaması yapılacak olan elektrolit ve katot

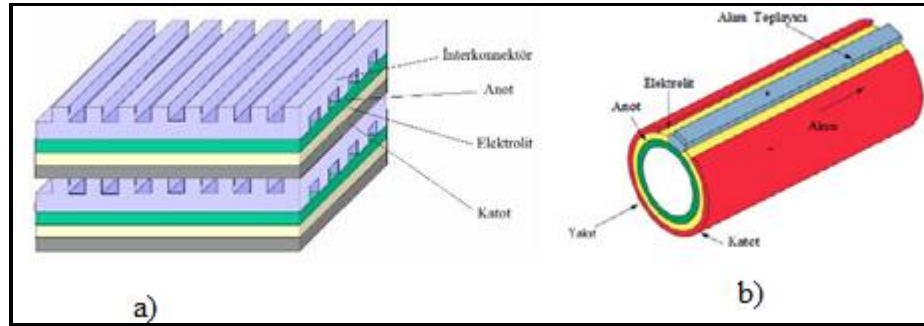
tozları ise literatürde yüksek performans ve yüksek kararlılığa sahip olduğu kabul edilmiş olan başlıca YSZ, GDC, SDC (Elektrolit) ve LSM, LSCF, LSM - YSZ (Katot) ticari tozlarıdır. Bağlayıcı olarak PVA, PVB ve plastikleştirici olarak PEG400, dağıtıcı olarak ise DBP, balık yağı, çözücü olarak ise tolüen, etanol ve sikloheksanon başta olmak üzere bu polimer ve çözücüler kullanılmıştır. Farklı sayıda ve farklı çözeltiler ile yapılan kaplamaların hücre üretimine ve performansına etkileri incelenmiştir.



2. KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİ

Katı Oksit Yakıt Hücreleri hidrokarbonlu yakıtlardan kimyasal enerjiyi, elektrik ve ısı enerjisine elektrokimyasal reaksiyonlarla direkt olarak çeviren en verimli sistemlerdir. Bu yakıt hücreleri yakıt çeşitliliğine uygunluğu, iyi elektrik üretme verimliliği ve toplam güç için yüksek verimliliğine sahip olmasından dolayı enerji dönüşüm araçlarının gelişiminde önemli bir rol oynamaktadır [5].

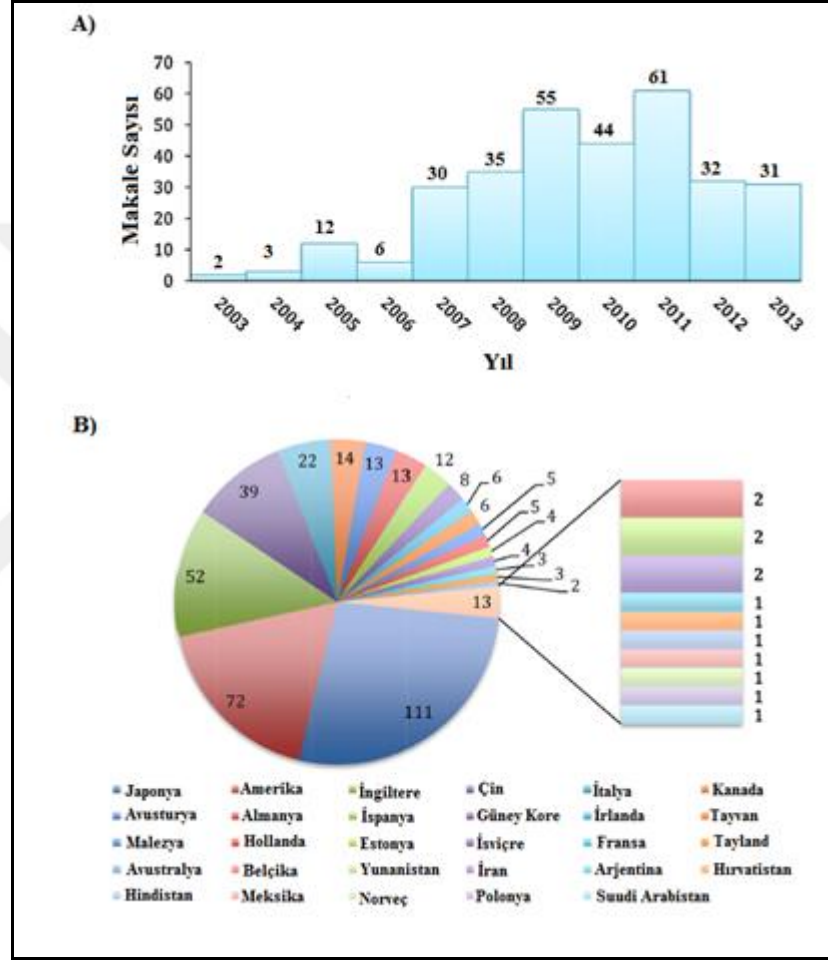
1960'lı yıllardan beri katı oksit yakıt hücrelerinin dizaynı ve hücre performansının artırılmasına yönelik pek çok çalışma yürütülmüştür [6]. Bu çalışmaların çoğu düzlemsel (planar) ve boru tipi (tubular) dizaynlar üzerine olmuştur [6, 7]. Düzlemsel ve boru tipi KOYH'leri şekil 2.1'de gösterilmiştir [8]. Genel olarak Şerit döküm ve ipek baskı gibi basit üretim metotlarından dolayı düzlemsel KOYH'lerinin üretimi daha ucuzdur. Ayrıca, anot ve katot arasındaki mesafenin kısa olması elektronların geçtiği yolu kısalttığı için performansları daha iyidir; ancak bu hücre dizaynının bazı sıkıntıları da vardır. Bunlar; düşük termal kararlılık ve yüksek sıcaklığa hücrenin dayanması için daha fazla alanın sızdırmazlığının yapılmasıdır. Başka bir ifadeyle boru tipi KOYH'leri, dizayn ve üretim açısından göreceli olarak düzlemsel tipteki hücrelerden daha iyidir. Çünkü boru tipi hücrelerin termo çevrim davranışı daha iyi ve tüpün çevresinin sızdırmazlığının yapılması daha kolaydır [9].



Şekil 2.1: KOYH'lerinin a) düzlemsel ve b) boru tipi çeşitleri.

1990'lı yılların başında Kevin KENDALL mikro boru tipi katı oksit yakıt hücrelerini (micro-tubular SOFCs) icat etti [11]. Bu icat ile hücre boyutlarının mikron seviyesine inmesiyle boru tipi hücrelerin performansı geliştirilmiştir. Hücrelerin çapının ve et kalınlığının daha küçük olmasının çeşitli potansiyel faydaları vardır. Mikro boru tipi yakıt hücreleri, ticari düzlemsel ve boru tipi hücreleriyle

karşılaştırıldığında daha fazla termal çevrime, daha hızlı başlayabilme kapasitesine, daha yüksek hacimsel güç çıkışına ve daha fazla taşınabilir karakteristiğe sahip olması başlıca potansiyel faydalardan sadece bir kaçıdır. Tüm bu özelliklerinden dolayı da son yıllarda bu konu üzerine çalışan araştırmacı sayısı dünya genelinde artmıştır. Scopus dergisinden alınan verilere göre bu konu üzerine yıllara göre yayınlanmış makale sayıları ve ülkelere göre dağılımları Şekil 2.2’de gösterilmiştir [6].



Şekil 2.2: Mikro Boru Tipi KOYH’leri üzerine a) yıllara göre yayınlanan makale sayısı ve b) ülkelere göre yayınlanan makale sayıları.

Günümüzde, Katı Oksit Yakıt Hücreleri üzerine olan araştırmalar yüksek çalışma sıcaklıklarıyla ilgili sıkıntılardan kaçınmak için KOYH’lerinin çalışma sıcaklıklarını 500 – 750 °C (orta sıcaklıklı KOYH’leri (ITSOFC)) aralığına düşürmeği hedefliyorlar. Bu sıkıntılarla alakalı parametre elektrolit elektriksel direnci R_{elect} veya alan spesifik direncidir (ASR) ($\approx 0.1 \Omega \text{ cm}^2$). R_{elect} değeri malzeme iyonik iletkenliği σ_i ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ve elektrolit kalınlığına bağlıdır [5]. Direncin düşük olması için elektrolit

kalınlığının düşük olması ve yüksek güç yoğunluğu elde edebilmek için daha iyi iyonik iletkenliğe sahip malzemelerin kullanılması gerekmektedir. Yüksek performansa sahip YSZ (İttria Stabilize edilmiş Zirkonya), GDC (Gadolanyum Doplanmış Serya), SDC (Samaryum Doplanmış Serya) iyi iyonik iletkenliğe sahip başlıca elektrolit tozlarıdır [11].

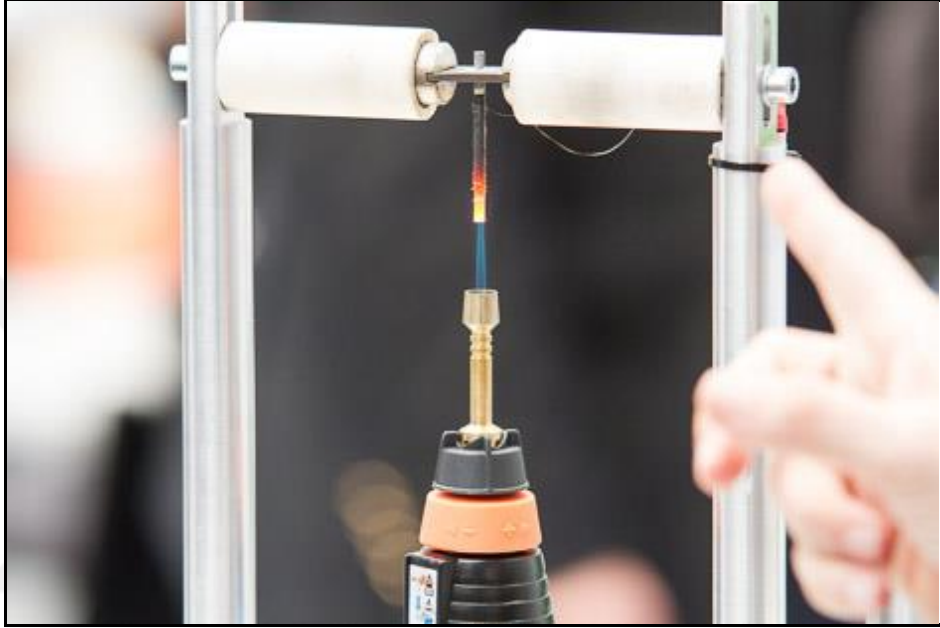
Mikro boru tipi KOYH'lerinin icadıyla, hücre performansını olumsuz yönde etkileyen elektrolit destekli hücreler yerine daha düşük sıcaklıkta çalışabilen elektrot destekli hücreler üzerine çalışmalar başlamıştır [12]. Bu hücrelerde hücre çapının ve kalınlığının önemli ölçüde düşmesinden dolayı 2.5 W cm^{-3} 'lük yüksek hacimsel güç yoğunluğu değerine ulaşılmıştır [13]. Bu elde edilen güç değeri düzlemsel ve boru tipi hücrelerden elde edilen güç değerinden daha yüksektir. Bu hücrelerin düzlemsel hücrelere ve boru tipi hücrelere karşı diğer önemli yönleri ise düşük mekaniksel sınırlamaların yanı sıra daha hızlı başlama ve kapanma sürelerinin olmasıdır. Farklı şirketler tarafından üretilen ticari mikro boru tipi KOYH tabanlı ürünlerin özellikleri Tablo 2.1'de gösterilmiştir [5].

Tablo 2.1: Farklı şirketlerin ürettiği mikro boru tipi KOYH tabanlı ürünler.

Şirket	Ürün	Güç (W)	Voltaj (V) (DC)	Yakıt	Ağırlık (Kg)
Ultra Electronics AMI (USA)	ROAMIO D245XR	245	28	Propan	2.6
Ultra Electronics AMI (USA)	ROAMIO D300	300	28-32	Propan	10.9
Acumentrics (USA)	RP500	500	10-60	Doğalgaz / Propan	136
Acumentrics (USA)	RP1500	1500	10-60	Doğalgaz / Propan	160
AIST (Japonya)	Handy FC system	50-200	5-36	LPG (Sıvı Petrol Gaz)	-
eZelleron (Almanya)	GO:BATT 125	25 (125W Maksimu m Güç)	5	LPG (Propan/B ütan)	0.8
eZelleron (Almanya)	GO:BATT 375	75 (375W Maksimu m Güç)	5	LPG (Propan/B ütan)	1

Mikro boru tipi KOYH'lerinin kullanıldığı güç sistemleri taşınabilir ve sabit uygulama alanları başta olmak üzere pek çok alanda kullanılmaktadır. Şekil 2.3'de

mikro boru tipi KOYH'siyle çalışan eZelleron firmasına ait bir taşınabilir şarj cihaz aleti gösterilmiştir [14]. Genellikle, taşınabilir sistemler askeri amaçlı veya kişisel kullanımlar için kullanılmaktayken, atık ısının sisteme entegre edildiği ve yüksek verimin elde edildiği Birleştirilmiş Isı Güç (CHP) ünite sistemleri ise sabit uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Bu sistemlerden elde edilen güç değeri MW seviyelerine kadar çıkmaktadır.



Şekil 2.3: KOYH'siyle çalışan taşınabilir şarj cihazı.

2.1. Hücre Bileşenleri

Genel olarak Katı Oksit Yakıt Hücrelerinin ana bileşenleri anot, elektrolit ve katottan oluşmaktadır. Yakıt hücrelerinin seri veya paralel olarak bir araya getirilmesiyle oluşan yığımlarda, hücreler arasındaki bağlantıyı sağlamak için ara bağlantılara ihtiyaç vardır. Elektrolit tabakası, oksijen iyonunu ileten YSZ (İttriya Stabilize edilmiş Zirkonya) ve türevlerinden oluşan bir seramik malzemedir. Gözenekli katot yüzeyinde elektronlar vasıtasıyla oksijen atomları, oksijen iyonlarına dönüşmektedir. Oksijen iyonları yoğun elektrolit tabakasından geçerek anot hücresinde yakıtla reaksiyona girmekte ve bu reaksiyon sonucunda da elektron açığa çıkmaktadır. Gümüş tel gibi ara bağlantı elemanları ise dış akım boyunca elektronların iletilmesini sağlamaktadır.

Günümüze kadar en çok çalışılan elektrot ve elektrolit tozları, ticari yakıt hücrelerinin anot kısmı için gözenekli Nikel Oksit İttriya Stabilize edilmiş Zirkonya (NiOYSZ) sermetinden [15], elektrolit kısmı için yoğun İttriya Stabilize edilmiş Zirkonya (YSZ) [16], katot kısmı için ise Lantanyum Sitronsuyum Manganat ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, LSM) [17] tozlarından oluşmaktadır.

2.1.1. Elektrolit Malzemeleri

Yakıt hücrelerinin isimlendirilmeleri genel olarak elektrolit çeşidine göre yapılmaktadır. Katı Oksit Yakıt Hücrelerinin ismi de elektrolit olarak kullanılan katı oksit seramiklerden gelmektedir. Ayrıca bu hücrelerin çalışma sıcaklığını da belirleyen en önemli hücre parametresi elektrolit tabakasıdır. Elektrolit yapılarından beklenen özellikler [18-20];

- İyi iyoniksel iletkenlik
- Elektroniksel yalıtkanlık
- Anot ve katot yapılarıyla termal genleşme katsayılarının uyumluluğu
- Yüksek sıcaklıklarda kimyasal kararlılık
- Yoğun bir yapı olmasıdır.

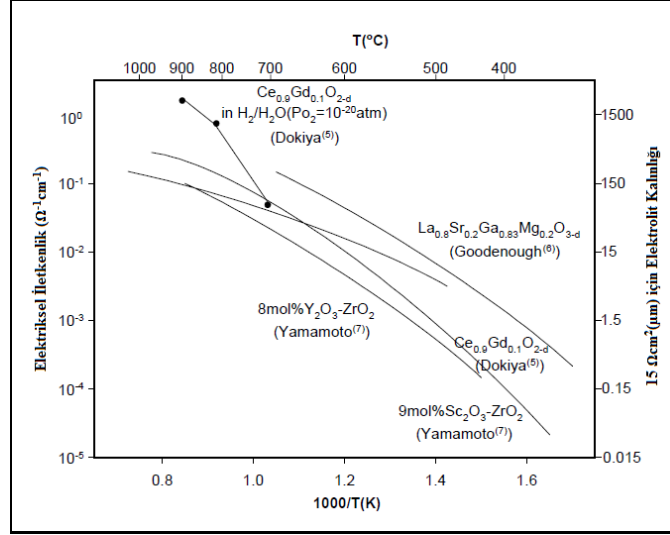
19. yüzyılın sonlarına doğru Nerst, belli sıcaklık bölgelerinde perovskit yapıların ve stabilize zirkonyaların iyon iletkenliğini fark etmiş [21]. 1937 yılında ilk Katı Oksit Yakıt Hücrelerini üreten Baur ve Preis isimli bilim adamları da Nerst'ün ilk çalışmalarında fark ettiği bu % 9 Y_2O_3 katkılı Zr_2O yapıların yakıt hücrelerinde oksijen iyon iletimi için kullanılabileceğini göstermiştir [22]. Günümüzde, % 3, %8 ya da %10 İttriya katkılı YSZ elektrolit tozları KOYH'leri için kullanılan en yaygın elektrolit tozlarıdır. YSZ 800 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kararlı bir yapı ve ihmal edilir elektronik iletkenliği gösterirken aynı sıcaklıkta 0.02 S/cm'lik yüksek iyonik iletkenlik sağlamaktadır [23]. 200 μm kalınlıkta bir elektrolit tabakasına sahip 1000 °C'de 250 mA/cm^2 'lik bir akım yoğunluğunda çalışan bir yakıt hücresinin elektrolit direnç kaybı 50 mV'tur. Bu avantajlarına rağmen bu hücrelerin yüksek sıcaklığa dayanan ara bağlantı elemanlarının mekaniksel sorunlarından dolayı KOYH'lerinin daha düşük sıcaklıkta çalışması tercih ediliyor. Bu çalışma sıcaklığını düşürmek için elektrolit

kalınlığının düşürülmesi veya daha yüksek iyonik iletkenliğe sahip malzemelerin kullanılması gerekmektedir [11].

Gözenekli elektrotlar üzerine ince film (yaklaşık 10 µm) olarak YSZ elektrolit tabakasının kaplanmasıyla kolloidal şekillendirme ve birlikte pişirme (kosinterleme) süreçleri ortaya çıkmıştır [23]. Hücrelerin, küçük kaplama kalınlığına sahip olması performanslarını artırmış ve aynı zamanda da hücrenin çalışma sıcaklığının başarılı bir şekilde düşmesine yardımcı olmuştur. Başarılı bir kolloid çözeltisi elde etmek için daha küçük YSZ tozlarına ihtiyaç vardır. Kullanılacak tozlar nano boyutta ve yüksek yüzey alanına sahip olmalıdır [24].

YSZ elektrolit tozunun yanı sıra başka elektrolit malzemeleri de düşünülmüş ve geliştirilmiştir. Yakıt hücrelerinin çalışma sıcaklığını 1000 °C'nin altına düşürmek, daha az maliyet ve uzun hücre ömrü için diğer elektrolit tozları üzerine çalışmalar yürütülmüştür. Sikandiyum katkılanmış Zirkonya (SDZ) elektroliti, Zirkonya doplanmış yapılardan olan YSZ'den daha iyi iyonik iletkenliğinden dolayı hücrenin çalışma sıcaklığını 50 ile 100 °C arasında düşürmüştür [23]. Bu zirkonya tabanlı elektrolitlerin yanı sıra hücre çalışma sıcaklığını daha da düşürmek, hava ve hidrojen atmosferinde daha kararlı yapılar elde etmek için çalışmalar yürütülmüş ve Goodenough tarafından bu özelliklere sahip malzeme ve yapılar keşfedilmiştir [25].

Hücre çalışma sıcaklığını daha da düşürmek için farklı kristal yapılara sahip katkılanmış Serya ve katkılanmış Lantanyum Gallat yapılı iki ana malzeme sistemi üzerinde yoğunlaşmıştır. Katkılanmış Serya yapılar, katkılanmış Zirkonya yapılarla aynı kristal yapıya sahiptir [26-30]. Lantanyum Gallat yapılar ise daha çok karmaşık perovskit yapılara benzemektedir [29-31]. Araştırmacılar, bu tozların iyonik iletkenliğini kıyaslamak için YSZ elektrolitinin 1000 °C'deki 0.1 S/cm'lik iyonik iletkenlik değerini temel almışlardır. Bu malzeme ve yapılarla da 700 °C'nin altında bu değerlere ulaşılmıştır fakat 600 °C'nin üzerinde hidrojenle kısmi indirgenen GDC, SDC ve CGO gibi yapılarda Ce^{+3} iyonları elektriksel iletkenliği sağlayan elektron hollerini oluşturmaktadır bu da hücrenin kısa devre olmasına neden olmaktadır. Örneğin, A kenarı sitronsuyum doplanmış Lantanyum Galattan ve B kenarı da magnezyumdan oluşan LSGM perovskit yapılar 600 °C'nin altındaki sıcaklıklarda çalışabilmektedir. Bu avantajlarına rağmen bu yapıların bazı dezavantajları da vardır. Bu yapıların en büyük zorluğu ise termal genleşme katsayılarının uyumsuzluğu problemi ayrıca mekaniksel mukavemet ve kimyasal uyumluluğun daha da iyileştirilmesi gerekmektedir [32].



Şekil 2.4: Sıcaklığa bağlı elektrolit iletkenlikleri.

Bahsi geçen bazı elektrolitlerin farklı sıcaklık değerlerindeki iletkenlik değerleri ve elektrolit kalınlığına bağlı olarak değişimi Şekil 2.4'de gösterilmiştir[33-35].

2.1.2. Anot Malzemeleri

Yüksek elektronik iletkenliğe sahip ve elektrolit ile birlikte pişirilmeye uygun olmasından dolayı anot destekli tasarımlar mikro boru tipi KOYH'leri için en çok çalışılan konulardır [36-39]. Günümüzde, KOYH'lerinin anot kısmı için çok sayıda anot malzemesi olmasına rağmen en çok kullanılan anot tozu Nikel ve YSZ tozlarının 1:1 karışım oranıyla elde edilen toz karışımıdır. Bu karışımın sahip olduğu yüksek elektronik iletkenlik, iyi mekaniksel dayanım, kimyasal kararlılık, termal genleşme katsayısının YSZ elektrolit tabakasıyla benzer olması ve düşük maliyetli olması bu karışımın ticari olarak da kullanılmasına olanak sağlamaktadır [32]. Yakıt hücrelerinin ilk çıkmağa başladığı zamanlarda genel olarak platin ve altın gibi değerli metaller kullanılmaktayken üretim maliyetlerini artması gibi sebeplerden dolayı düşük maliyetli, yüksek iletkenlik ve elektrokimyasal reaksiyonlar için yüksek aktiviteye sahip alternatif anot malzemelerinin araştırma çalışmaları yapılmıştır [40]. Yirminci yüzyılın ikinci yarısından sonra Spacil isimli bilim adamı, nikel ve YSZ parçacıklarının bir kompozitinin daha yüksek kararlılık ve aktiflik sağladığını fark etmiştir [41]. Yüksek aktivite elde etmek için nikel ve YSZ'nin anot kompozisyon oranları, tozların parçacık boyutu, üretim metodu ve gözenek miktarı en önemli

parametrelerdir. İyi bir performans değeri için anot hücrelerinde gözenek miktarı yaklaşık olarak %30 civarında olmalıdır. Poroz elektrot elde etmek için çok sayıda polimer kullanılabilir fakat her bir polimerin morfolojisi, termal bozunma/oksidlenmesi farklı olduğu için elde edilen gözenek miktarı da bu parametrelere göre değişmektedir [42, 43]. Geometrisi ve saflığından dolayı optimum mikroyapıyı elde etmek için PMMA en iyi seçenektir [44-46]. Ayrıca hücrenin inert ortamda indirgenmesi sırasında oluşan boşluklarda hücrenin gözenekliğine katkı sağlamaktadır.

KOYH'lerinin anot tabakalarının sahip olması gereken özellikler [19, 47-50];

- Yüksek elektro katalitik aktivite
- Elektriksel iletkenlik
- Büyük üçlü faz sınırları
- İndirgeyici ortamlarda kararlılık
- Termal genişleme katsayısının diğer hücre bileşenleriyle uyumu
- Küçük tane boyutu
- Kimyasal kararlılık
- Düşük sülfür toleransıdır.

Nikel – YSZ anot tozlarının yüksek performansına rağmen bazı sıkıntıları da vardır. Anot hücresinin termal genişleme katsayısının elektrolit ve katottan fazla olması özellikle termal çevrim sırasında bazı mekaniksel ve boyutsal problemlere yol açmaktadır. İntert ortamda nikel oksitten nikel dönüşen anot hücre, atmosfer ortamında tekrardan oksitlenebilmektedir. Hücrenin oksitlenmesi performansı olumsuz yönde etkilemektedir. Ni-YSZ anot hücrelerinin en büyük dezavantajlarından biri de sülfüre olan toleransının düşük olmasıdır. Bu değer 1000 °C çalışma sıcaklığında 5-10 ppm H₂S iken 800 °C sıcaklık değerlerinin altında 50 ppb değerinden az olmalıdır [51-52]. Bu sıkıntılardan dolayı bazı araştırmacılar sistem tasarımlarını değiştiriyorlar bazıları da hızlı oksitlenmeye toleranslı oksit tabanlı yeni anot malzemeler üzerine çalışıyorlar. Tablo 2.2'de bu yeni anot malzemelerinin 800 °C sıcaklıktaki DC iletkenlik değerleri ve avantaj/dezavantajları karşılaştırılmıştır [53-63].

Tablo 2.2: Anot malzemelerinin 800 °C sıcaklıktaki DC iletkenlik değerleri.

Malzemeler	DC İletkenlik (S cm ⁻¹)	Avantaj/Dezavantaj
Sc _{0.1} Y _{0.1} Zr _{0.6} Ti _{0.2} O _{1.9}	0.14	Yüksek Sıcaklıkta Çalışma
La _{0.8} Sr _{0.2} Fe _{0.8} Cr _{0.2} O ₃	0.5	Düşük İletkenlik
La _{0.8} Sr _{0.2} Cr _{0.95} Ru _{0.05} O ₃	0.6	Pahalı
(La _{0.7} Sr _{0.3}) _{1-x} Ce _x -Cr _{1-x} Ni _x O ₃	5.03	Karbon Birikmesi
Sr _{0.88} Y _{0.08} TiO ₃	64	Yüksek Sıcaklıkta Çalışma
CrTi ₂ O ₅	177	Pahalı
Ni-YSZ	250	Yüksek Sıcaklıkta Çalışma
Ti _{0.34} Nb _{0.66} O ₂	340	Çok Pahalı
LaSrTiO ₂	360	Uyumluluk Yok
Ni-SDC	573	Kok Oluşumu
Ni-GDC	1070	Kok Oluşumu
		Elektronik Performans Kayıpları
Cu-CeO ₂	5200	Gelişmiş Elektronik İletkenlik
Cu-GDC	8500	İyi Termal Genleşme ve İyi Elektronik Performans

2.1.3. Katot Malzemeleri

KOYH'lerinde elektrokimyasal reaksiyonları takip ederek saf oksijenin veya havadaki oksijenin, oksijen iyonlarına indirgenmesinin gerçekleştiği yere katot denir [64]. KOYH'lerinin dış tabakasını oluşturan katot, yüksek elektriksel iletkenlik, oksijenin indirgenebilmesi için yüksek katalitik aktivite ve diğer hücre bileşenleriyle uyum gibi önemli özellikleri içermelidir. KOYH'lerin ilk çıktığı zamanda anot hücreleri için nikel yerine platin kullanıldığı gibi katot kısmında da diğer uygun katot malzemeleri o zamanlarda olmadığı için platin tercih edilmiştir fakat çok pahalı olması ve nadir bir metal olmasından dolayı güç üreten ticari KOYH sistemleri için uygun değildir. Platin metalindeki bu sıkıntılardan dolayı biraz daha az pahalı olan Lantanyumlu perovskit yapılar katot olarak kullanılmaya başlanmıştır. 1960'lı yılların sonunda Tedmon ve arkadaşları, LaCoO₃ malzemesini katot olarak denenmiş ve iyi sonuçlar elde edilmiştir fakat zamanla katotun elektrolit ile reaksiyona girerek bozunması olayı da gerçekleşmiştir [65]. Daha sonra Lantanyum Manganit (LaMnO₃)

tabanlı malzemeler, katot olarak denenmiştir. LaCoO_3 kadar olmasa da aynı sıkıntılar özellikle yüksek sıcaklıkta çalışan KOYH'lerinde LaMnO_3 tabanlı malzemelerde de yaşanmıştır. Bu sıkıntılardan kaçınmak için buhar biriktirme metodu kullanılmıştır. Bu metot herhangi bir kimyasal bağ olmadan LaMnO_3 katot malzemesinin, elektrolit tabakasının üzerine kaplanabilmesine ve YSZ ile hücrenin çalışması boyunca reaksiyona girmesine azaltmaya katkı sağlamıştır. Lantanyum Manganat katot malzemelerinin bozunmasında çok ciddi problemler yaşanmasa da yüksek sıcaklıklar da YSZ ile bazı potansiyel reaksiyonlar saptanmıştır [66].

KOYH'lerinin 1000 °C gibi yüksek çalışma sıcaklıklarını 600 – 800 °C gibi orta çalışma sıcaklıklarına düşürmek önemli bir çalışmadır. Yüksek çalışma sıcaklıkları hücrenin uzun süreli çalışması sırasında performans kayıplarına ve bu sıcaklığa dayanabilen yüksek maliyetli metal alaşımlı ara bağlantı elemanlarına sebep olmaktadır [67]. KOYH'lerinin yüksek çalışma sıcaklığında çalışması elektrolitin, elektrotların direncini ve hücre kayıplarını azaltıyor fakat yukarıdaki sıkıntılar hücre çalışma sıcaklıklarının düşmesi gerektiğini göstermektedir. Düşük sıcaklıkta artan bu kayıpları giderebilmek için iki önemli parametre vardır. Bu parametrelerden birincisi elektrolit için kalınlığı yaklaşık olarak 10 µm olması veya daha yüksek iyonik iletkenliğe sahip malzemelerin kullanılmasıdır. Diğer en önemli parametre ise toplam hücre voltaj kayıplarının yaklaşık % 60 – 65'ini oluşturan katot polarizasyon kayıplarının azaltılmasıdır [68]. Bu sebeplerden dolayı orta sıcaklıkta çalışan KOYH'leri için daha yüksek performansa ve kararlılığa sahip malzemelerin geliştirilmesine ihtiyaç vardır. Katot malzemelerin geliştirilmesi konusunda genel olarak elektro katalitik aktivite, yapıların kararlılığı, malzemelerin iletkenliği ve termal genişleme katsayıları çalışılmıştır. Tablo 2.3'de doplanmış ve doplanmamış LaMnO_3 'lerin oksijen difüzyon kat sayıları, oksijen yüzey kat sayıları ve oksijen iyonik iletkenlik değerleri verilmiştir [69-74].

Tablo 2.3: Perovskit Yapılı Katot Malzemelerinin Sıcaklığa Bağlı Özellikleri.

Kompozisyon	Sıcaklık (°C)	$D^*(\text{cm}^2 \text{s}^{-1})$	$K(\text{cm s}^{-1})$	$\sigma_i(\text{s cm}^{-1})$
LaMnO ₃	897	2×10^{-13}	7.7×10^{-8}	
La _{0.92} MnO ₃	1000	2.45×10^{-13}	7.45×10^{-8}	
La _{0.65} Sr _{0.35} MnO ₃	900	4×10^{-14}	5×10^{-8}	
La _{0.5} Sr _{0.5} MnO	900	3×10^{-12}	9×10^{-8}	
	800	8×10^{-14}	1×10^{-7}	
	700	2×10^{-15}	1×10^{-8}	
La _{0.95} Sr _{0.05} MnO ₃	900	2.44×10^{-13}		1.10×10^{-7}
La _{0.90} Sr _{0.10} MnO ₃	1000	4.78×10^{-12}		2.09×10^{-6}
La _{0.80} Sr _{0.20} MnO ₃	1000	1.33×10^{-11}		5.76×10^{-6}
	900	1.27×10^{-12}		5.93×10^{-7}
La _{0.80} Sr _{0.20} MnO ₃	1000	6.6×10^{-13}	5.62×10^{-8}	
	900	1.6×10^{-13}	1.78×10^{-8}	
	800	4×10^{-15}	5.62×10^{-9}	
	700	3.1×10^{-16}	1.01×10^{-9}	
YSZ-40 Ağ.%LSM	900	6×10^{-9}	1×10^{-7}	3×10^{-3}
	800	1×10^{-9}	7×10^{-7}	

Bu katot malzemeleri arasında daha çok LSM ve YSZ elektrolitinin reaktivitesi üzerine teoriksel ve deneysel birçok çalışma yürütülmüştür. Örneğin, Yokokawa ve arkadaşları [75, 76] Zirkonya varlığında çeşitli perovskit fazların termodinamiksel kararlılığı ve kimyasal uyumluluğu incelemiştir. Bunun için elektrolit ve katot ara yüzeyindeki La₂Zr₂O₇ formasyonunun Sr/La oranına göre değişimleri incelenmiştir. Sr/La oranı 0.43 değerinden büyük olduğunda A kenarındaki La, Sr'nin Latisden uzaklaşmasına ve SrZrO₃ yapısının da bozulmasına sebep olduğu görülmüştür [77-79]. Ayrıca LSCF elektrotunun YSZ elektroliti ile reaksiyonu 1000 °C ve 800 °C gibi sıcaklıklarda ısıl işlemlerle yapılan çalışmalar XRD yardımıyla incelenmiştir.

2.1.4. Akım-Toplar (interconnect)

Katı Oksit Yakıt Hücrelerinin gelişmesinin önündeki en büyük engel uygun akım-toplar malzemelerinin geliştirilememesidir [80, 81]. KOYH'leri için akım-toplar malzemeler genellikle iki kategoriye ayrılır. Bunlar: yüksek sıcaklıkta çalışan katı oksit yakıt yücresi için perovskit yapılı seramik malzemeler ve daha düşük sıcaklıklarda çalışan KOYH'leri için de metal malzemelerdir. Akım-toplar malzemelerden beklenen özellikler [40, 81, 82];

- İyi elektriksel iletkenlik ve düşük iyonik iletkenlik,
- Yakıt ve hava ortamında kimyasal kararlılık,
- Gaz geçirimsizliği,
- Yüksek termal iletkenlik,
- Diğer hücre elemanlarıyla kimyasal uyumluluk,
- Diğer hücre bileşenleriyle termal genişleme uyumu ve
- Kabul edilebilir bir maliyette olmasıdır.

Akım-toplar malzemelerinin diğer hücre bileşenleriyle uyumlu olması, indirgeyici ve yükseltgeyici gazlara karşı kararlı olması ve diğer hücre bileşenleriyle termal genişleme katsayılarının uyumlu olması akım-toplar malzemelerde olması gereken en temel özelliklerdir. Örneğin; akım-toplar olarak kullanılan malzemenin oksitlenmesi iletkenliğini azaltarak performans ve verim kaybına neden olmakta ve sürekli olarak indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının gerçekleşmesi ise çatlama neden olup sızıntıya neden olabilmektedir. [83,84].

Katı Oksit Yakıt Hücreleri için seramik ve metal olmak üzere iki ana tip akım-toplar malzeme vardır. Seramik akım-toplar malzemeler yüksek sıcaklık KOYH'leri için kullanılırken, metal akım-toplar malzemeler ise daha çok düşük sıcaklıklı KOYH'leri için kullanılmaktadır [85, 86]. Metal akım-toplar malzemeler iyi iletkenliğe sahiptirler fakat özellikle katotta indirgeyici atmosfer ortamında bu malzemeler kararlı değildir. Seramik akım-toplar malzemeler ise oksitli yapıya sahip olduklarından dolayı indirgeyici atmosfer ortamında yapılarında herhangi bir değişiklik olmamakta veya çok az bir indirgenme söz konusudur fakat metallerle kıyaslandığında daha düşük iletkenliğe sahiptirler.

Seramik akım-toplar malzemeleri çok çeşitli olmakla beraber hücre sıcaklıklarının aşağılara çekilmesiyle yavaş yavaş kullanımları azalmıştır. En yaygın kullanılan seramik akım toplayıcılar katkılı lantan (La, Sr, Ca)(Cr, Mg)O₃ ve itriyum kromit (Y, Ca)CrO₃ seramik malzemeleridir. Lantanyum Kromit en yaygın kullanılan seramik akım-toplar malzemedir [80]. Lantanyum Kromit, oksitleyici ortamlarda bir p-tipi elektronik iletkenidir bu yüzden azalan oksijen kısmi basınçlarında oksijen boşlukları meydana gelmektedir ve 1000 °C sıcaklıkta oksijen kısmi basıncı 10⁻²¹ atmosferdir [87, 88]. Bu malzemelerin artan sıcaklıkla elektrik iletkenliklerinin artması en önemli özellikleridir ve bu yüzden yüksek sıcaklık uygulamalarında tercih edilmektedirler. İstenilen termomekanik özellikleri ve kimyasal kararlılığı sağlamak için bu malzemelere doplama işlemi uygulanır. Akım-toplar malzeme olarak kullanılan seramik malzemelerin en büyük dezavantajı ise yüksek maliyet ve kırılgenlikleridir. Kırılgen olan bu malzemeler dolayısıyla her hücre tipi için kullanılamamaktadır.

Katı oksit yakıt hücrelerinin çalışma sıcaklığının 600 – 800 °C sıcaklık değerlerine düşürülmesiyle seramik akım-toplar malzemeler yerine metal akım-toplar malzemeler kullanılmaya başlanmıştır [89, 90]. Düşük işlem sıcaklıklarında çok geniş yelpazeye sahip metalik malzemelerin kullanımı daha uygundur. Çünkü metal alaşımları daha ucuz ve esnekliklerinden dolayı akım-toplar malzeme olarak uygulanmaları seramiklere göre çok daha kolaydır. Hücrenin zamanla bozulmasına sebep olan krom migrasyonuna duyarlı ferritik paslanmaz çelikler en çok tercih edilen metalik akım-toplar malzemelerdir [86, 91, 94]. Ferritik paslanmaz çelik akım-toplar malzemelerinin YSZ ile termal genleşme sayılarının büyük ölçüde benzer olması da bu malzemelerin tercih edilmesini sağlamaktadır. Yüksek işlem sıcaklıklarında oluşacak korozyonun önüne geçmek için akım-toplar malzemeler üzerine kaplamalar yapılmaktadır ve bu kaplamalar genellikle alümina veya kromiyadır [86]. Fakat yüksek sıcaklıklarda kromun buharlaşması söz konusudur. Dolayısıyla elektrot zehirlenmesi görülür. Bu da lantan stronsiyum katkılı mangan veya kobalt gibi perovskit ile akım-toplar malzemesinin kaplanmasıyla önenebilir [95].

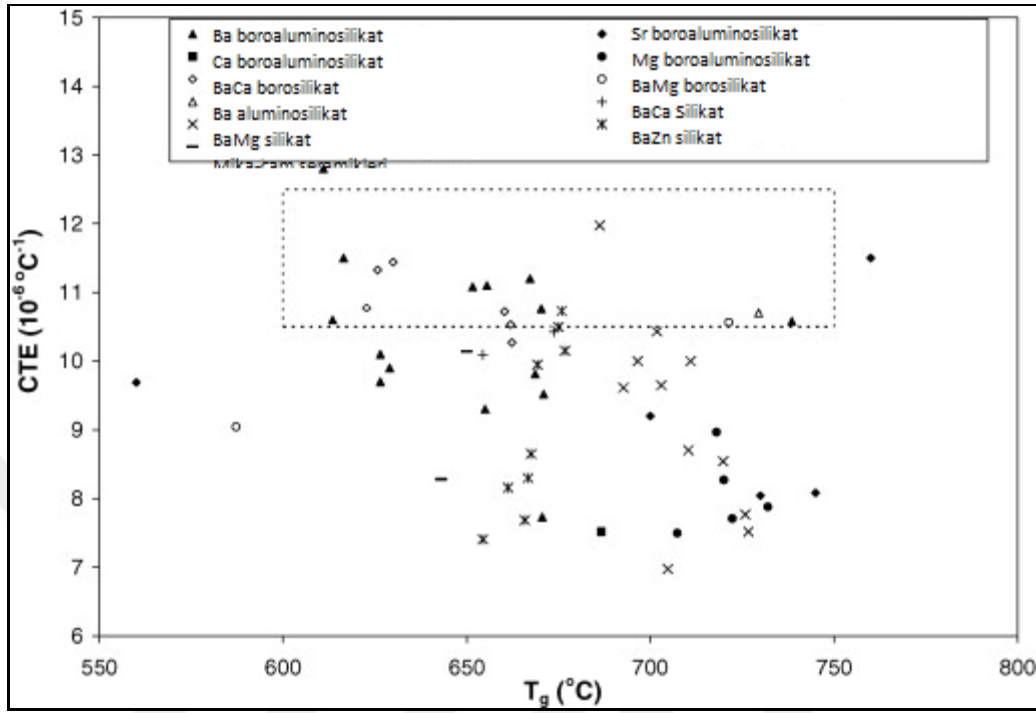
2.1.5. Sızdırmazlık Elemanları

Yüksek sıcaklık, uzun süreli kullanım, ısıtma-soğutma tekrar sayısı, malzemelerin etkileşimi ve korozyon KOYH'lerinde kullanılan sızdırmazlık malzemelerinin bozunmasına sebep olmaktadır. Bu sıkıntılar özellikle düzlemsel KOYH'lerinde görülmektedir. Boru tipi KOYH'lerinden daha yüksek verime sahip olan düzlemsel KOYH'leri için araştırmacılar yakıt sızıntısı kaynaklı performans düşüşlerinin engellenmesi için uygun sızdırmazlık elemanlarının kullanımı büyük önem arz etmektedir [94, 94-98]. Bu malzemeler için diğer en önemli madde ise YSZ elektrolit malzemesiyle kullanılan sızdırmazlık malzemelerinin termal genleşme katsayılarının birbirine yakın olmasıdır [99]. Sızdırmazlık elemanları, metal-metal, seramik-seramik ve metal-seramik contalar olmak üzere üç ana gruba ayrılabilirler. Sızdırmazlık malzemesinde olması gereken başlıca özellikler [100-102];

- Termal genleşme katsayısının diğer hücre bileşenleriyle benzer olması,
- Kısa devrenin engellenmesi için yalıtkan olması,
- Oksitleyici ve indirgeyici atmosferde kimyasal ve şekilsel dayanımını sürdürebilmesi,
- Yüksek sıcaklıklara ulaşan hücre çalışma sıcaklıklarında diğer anot ve katot malzemeleri ile kimyasal tepkime vermemesidir.

Cam ve cam-seramik sızdırmazlık malzemeleri, alkali silikat, alkalin toprak silikat, borosilikat, aluminoborosilikatlar başta olmak üzere çok sayıda sızdırmazlık malzemelerine sahiptirler. Cam tabanlı sızdırmazlık malzemeleri göreceli olarak KOYH yığınları için yüksek verimlilik sağlamasına rağmen doğaları gereği camı geçiş sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda kırılğan oluyorlar. Termal genleşme katsayılarının diğer hücre elemanlarıyla da uyuşmaması sızdırmazlık elemanlarının karşılaştığı en önemli problemlerdendir. Sonuç olarak termal genleşme katsayısı diğer hücre bileşenleriyle uyumlu olmalıdır. En iyi sonuçların silika tabanlı sızdırmazlık malzemelerinde elde edilmiştir. Alkalin-toprak aluminosilikat camlar iyi sonuç vermesine rağmen alkali silikatlar reaktif olduğu için diğer hücre bileşenleriyle reaksiyona girebilmektedir. Şekil 2.5'de, kullanılan çeşitli sızdırmazlık

malzemelerinin camsı geçiş sıcaklığına göre termal genişleme katsayılarının değişimi gösterilmiştir [67].



Şekil 2.5: KOYH sızdırmazlık malzemeleri için termal genişleme katsayılarının ve camsı geçiş sıcaklığına göre değişimi.

Düzlemsel KOYH'lerinin hücre bileşenlerinin bağlantısı için kullanılan bu sızdırmazlık malzemelerinin tasarımları gereği boru tipi KOYH'leri için kullanılmasına gerek yoktur [40].

2.2. Katı Oksit Yakıt Hücrelerinin Üretimi

Boru tipi katı oksit yakıt hücrelerinin icadından sonra bu hücreleri daha verimli sistemler haline getirmek için pek çok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmaların ilki hücre çapının mikron boyutuna indirilmesi olmuştur. Mikro boru tipi yakıt hücrelerinin başarılı bir şekilde elde edilmesi için pek çok çalışma yapılmıştır. Bu hücrelerin üretiminde sadece hücrelerin başarılı bir şekilde üretimi değil ayrıca üretim metodunun da seri üretime uygun olması en önemli parametrelerden biridir.

2.2.1. Enjeksiyon Yöntemi

Boru tipi KOYH'lerinin üretiminde kullanılan enjeksiyon yöntemi istenilen şekilde hücre üretimine olanak sağlamaktadır. Bu sistemin en büyük avantajlarından biri de az miktarda tozla çalışmaya olanak sağlamasıdır. Enjeksiyon yöntemi ile elde edilen hücreler sinterleme sonrasında da genellikle şeklini korumaktadır. Bütün bu avantajlarına rağmen bu sistemin KOYH'leri için ve özellikle boru tipi KOYH'leri için pek fazla tercih edilmemesinin sebebi seri üretime uygun olmamasıdır. Laboratuvar çalışmaları için bu yöntem tercih edilse bile ticari anlamda bu yöntemin tercih edilmesi zor görünmektedir. Ayrıca homojen bir yapıyı elde etmek için yine karıştırma cihazlarına ihtiyaç duyması da bu sistemin diğer bir dezavantajıdır.

2.2.2. Geleneksel Ekstrüzyon Tekniği

Mikro boru tipi katı oksit yakıt hücrelerinin üretimi için en çok tercih edilen yöntem ekstrüzyon yöntemidir [103]. Homojen bir yapı elde etmeye olanak vermesi ve seri üretime uygun olması bu yöntemin en büyük avantajlarıdır. Bu üretim metodunda da tekil ekstrüzyon ve ko-ekstrüzyon olmak üzere iki farklı çeşidi vardır. Ko-ekstrüzyon yöntemiyle anot+elektrolit olacak şekilde çift katlı üretilen bu hücreler de birlikte pişirmekten dolayı elektrolit tabakasında istenilen yoğunluğa ulaşabilmektedir fakat anot hücresinde gözenek kaybı gözlemlenmektedir. Anot tabakasında ortaya çıkan bu gözenek kaybı ise hücre performansında çok büyük düşümlere neden olmaktadır [104]. Tekil ekstrüzyon yöntemiyle üretilen hücrelerde ise birlikte pişirme söz konusu olmadığı için anot tabakasında ilk pişirmede elde edilen yüksek gözeneklilik miktarı daha sonraki sinterleme işlemi sırasında çok fazla gözeneklilik kaybına sebep olmamaktadır. Ayrıca elektrolit tabakasının da kaplama yöntemiyle kaplanmasıyla ince elektrolit tabakası elde etme olanağına kavuşulmuştur. Bu tez kapsamında da tekil olarak üretilen anot hücrelerden nihai hücreyi elde etmek için seri üretime en uygun kaplama yöntemi olan daldırarak kaplama metodu seçilmiştir. Bu yöntemle elde edilecek olan hücrenin hem istenilen özelliklerinin kontrol ediliyor olması hem de tekrar üretime uygun olması ve ayrıca bu yöntemin ucuz olması bu yöntemin en büyük avantajlarıdır [105]. Tüm bu avantajlardan dolayı mikro boru tipi KOYH'lerinin üretiminde çoğunlukla anot destekli hücrelerin üretimi

tercih edilmektedir [106]. Bu tez çalışmasında da bu sebeplerden dolayı ekstrüzyon yöntemiyle anot hücrelerinin üretimi gerçekleştirilmiştir. Elektrolit ve katot kısmı ise daldırarak kaplama yöntemiyle anot hücrelerinin üzerine kaplanmıştır.

2.2.3. Daldırarak Kaplama Yöntemi

Karbon çubuklar kullanılarak hücre üretimine de izin veren bu kaplama yöntemi, ucuz olması, hızlı olması gibi özelliklerinden dolayı boru tipi KOYH'lerinin seri üretimi için en uygun yöntemdir. Bu sebepten dolayı elektrolit ve katot kısmının kaplanması için daha çok bu yöntem tercih edilmekte ve yapılan akademik çalışmalar bu konu üzerinde yoğunlaşmaktadır [107]. Öncelikle anot destekli hücreler 1200 °C sıcaklıkta sinterlenmekte daha sonra da elektrolit tabakasının kaplanmasıyla 1400 °C sıcaklıkta hücreler ikinci pişirme işlemine tabi tutulmaktadır. Yakıt hücresinin son tabakası olan katot kısmının da kaplanıp, sinterlenmesiyle nihai hücre başarılı bir şekilde elde edilmektedir [108]. Elektrolit ve katot çözeltileri için literatürdeki çok sayıda var olan optimum çözeltiler ve yeni hazırlanan çözeltiler seçilmiştir [109-111].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Daldırarak kaplama yöntemiyle elektrolit ve katot tabakalarının kaplanmasına geçmeden önce anot hücrelerinin üretimi gerçekleştirilmiştir. Anot hücrelerinin üretimi için hazır NiOYSZ tozu kullanılmıştır. Anot karışımını yapmak için öncelikli anot tozları bağlayıcı, gözenek yapıcı polimerlerle çözücü ortamında karıştırılmıştır. Sırasıyla poli etilen, poli metil metakrilit asit ve sikloheksanon kullanılmıştır. Manyetik karıştırıcı üzerinde önce polimerlerin 60 °C sıcaklıkta çözücü içerisinde çözünmesi sağlanmıştır. Homojen karışım elde edildikten sonra anot tozları eklenerek sıvı çözelti buharlaşana kadar karıştırma işlemine devam edilmiştir. Daha sonra elde edilen karışım hafif bir öğütme işlemine tabi tutulduktan sonra mini ekstrüder cihazında homojenleştirme işlemine devam edilmiştir. Homojenleştirme işleminin ardından ekstrüzyon cihazıyla boru tipi anot hücrelerinin üretimine geçilmiştir.

3.1. Ekstrüzyon Cihazıyla Boru Tipi Anot Hücrelerinin Üretimi

Katı Oksit Yakıt Hücreleri, seramik tozların şekillendirilmesiyle elde edilmektedir. Seramik şekillendirmede ise pek çok yöntem bulunmaktadır. Boru tipi KOYH üretiminde en yaygın olarak kullanılan seramik şekillendirme yöntemleri: Enjeksiyon, Asıltı Döküm ve Ekstrüzyon yöntemleridir. Bu yöntemlerin kullanım alanlarına göre avantaj ve dezavantajları önemli ölçüde değişmektedir. Mikro Boru Tipi KOYH'lerinin üretimi için bu yöntemler karşılaştırıldığında en avantajlısı seri üretime uygun olan ekstrüzyon yöntemidir. Bunun nedeni ise bu yöntemin mikron seviyelerinde boru üretimine olanak sağlayabilmesi, sürekli üretime uygunluğu, düzgün yüzeyin elde edilebilmesi, düşük işletme maliyeti, homojen karıştırmaya olanak sağlamasıdır. Ekstrüzyon prosesi genel olarak Pistonlu ve Vidalı olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Vidalı ekstrüzyon, homojen karıştırma, öğütme, yüksek kapasitede üretim ve süreklilik gibi artı özelliklerinden dolayı boru tipi yakıt hücrelerinin üretimin de yaygın olarak tercih edilmektedir. Vidalı ekstrüderlerde yaşanan en büyük problem ise seramik tozlarının zamanla kovan ve vidayı aşındırmasıdır.

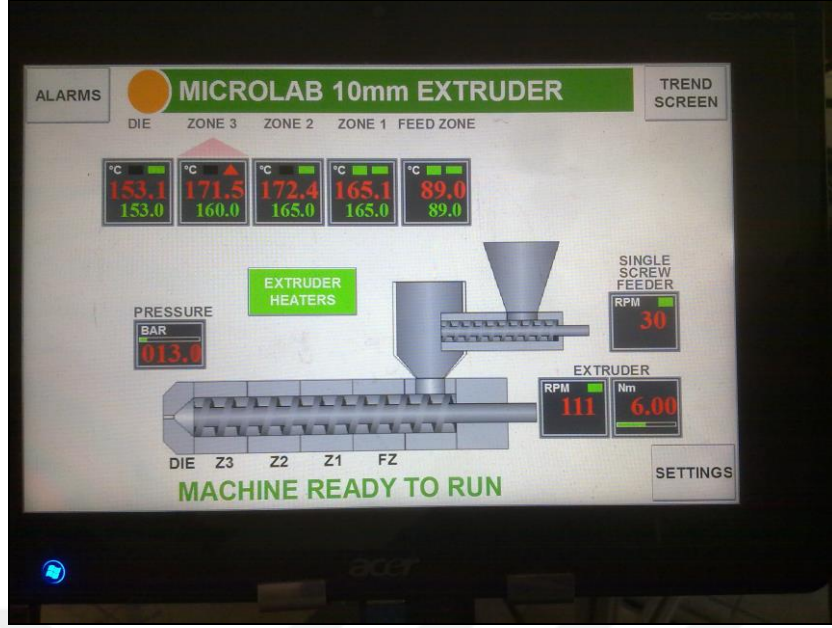
Boru tipi anot hücrelerinin üretimine geçmeden önce % 95 seramik içeren bünyeleri bile karıştırabilen mini ekstrüder cihazıyla homojenleştirme işlemi

gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.1’de karıştırma işleminde kullanılan mini ekstrüder cihazı gösterilmiştir. İyi bir homojen yapı elde etmek için anot karışımı toplam beş sefer mini ekstrüder cihazından geçirilmiş ve granülleme cihazı yardımıyla da anot çubuklar granül haline getirilmiştir.



Şekil 3.1: GTÜ Nanoteknoloji Enstitüsü’nde kurulan mini ko-ekstrüder cihazı.

Mini ekstrüder ile yapılan ekstrüzyona numune hazırlama işlemi sırasında kullanılan sıcaklık değerlerinin optimizasyonu önceki çalışmalarda yapılan değerlerdir. Mini ekstrüder cihazı; ekstrüder gövdesi, karıştırma bölmesi, kesme makinesi, kontrol ünitesi ve soğutma sistemi olmak üzere beş adet parçadan oluşmaktadır. Beş bölgeden oluşan ekstrüder cihazının, her bölmesinin sıcaklığı farklı olarak girebilmektedir. Şekil 3.2’de akıllı tablet üzerinde optimizasyonu yapılmış ekstrüder çalışma sıcaklıkları gözükmemektedir. İstenilen sıcaklık değerleri, istenilen bölgenin üzerine gelip, tıklanılarak ayarlanabilmektedir. Kullanılan malzemenin reolojisine göre de vidaların hızı ayarlanarak cihazın en iyi verimle çalışması sağlanmaktadır. Çıkış kafasındaki basınç sensörü yardımıyla da proses süreci boyunca basınç değerleri takip edilebilmektedir. Yüksek tork ve basınç gibi benzeri durumlarda cihazın kapanma özelliği devreye girmektedir.



Şekil 3.2: Mini ekstrüder cihazının kontrol paneli.

Mini ekstrüder cihazından başarılı bir şekilde elde edilen anot çubuklar Şekil 3.2’de gösterilen granülleme cihazında granül haline getirilmiştir.



Şekil 3.3: Granülleme cihazı.

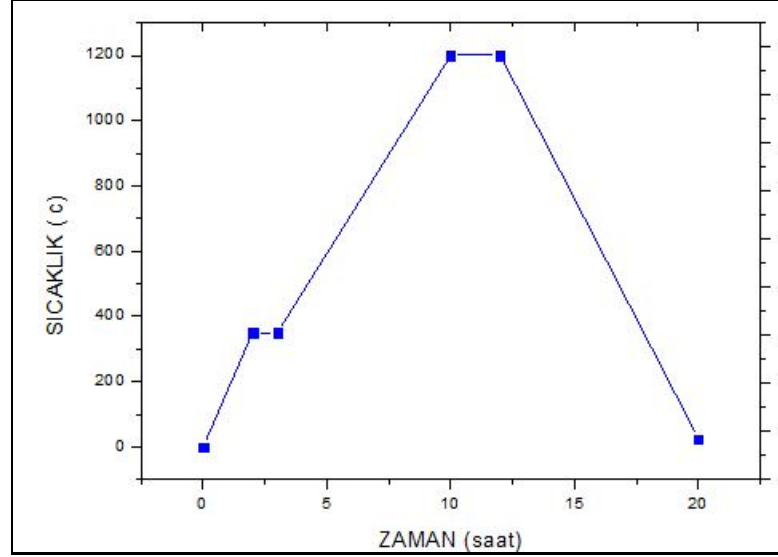
Anot çubuklarının granüllemesi işleminin ardından KOYH’lerinin anot tabakasını elde etmek için ekstrüzyon işlemine geçilmiştir. Şekil 3.4’de boru şeklindeki anot hücreleri elde etmek için kullanılan Rondoll marka ekstrüzyon cihazı

gösterilmiştir. Ekstrüder cihazında olduğu gibi burada da her bölümün sıcaklık değerleri farklıdır. Bu değerler önceki çalışmalarda optimizasyon değerleri yapılan değerler kullanılarak girilmiştir. Şekil 3.4’de görüldüğü gibi ekstrüzyon cihazından çıkan anot hücrenin şeklinin bozulmasını engellemek için taşıyıcı bant kullanılmıştır. Bu bant sayesinde şekil bozukluklarının ve eşit olmayan hücre çaplarının önüne geçilmiştir.



Şekil 3.4: Ekstrüzyon cihazı.

Ekstrüzyon cihazından başarılı bir şekilde elde edilen boru tipi anot hücreler bünyedeki polimerlerin bünyeden uzaklaştırılması ve hücrenin dağılmasını engellemek için belli bir mekanik mukavemeti elde etmek amacıyla yüksek sıcaklık fırının da sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Anot hücrelerinin iyi bir şekilde sinterlenmesi için pek çok sinterleme rejimi kullanılmıştır. İdeal anot hücre sinterleme rejimi Şekil 3.5’de gösterilmiştir.

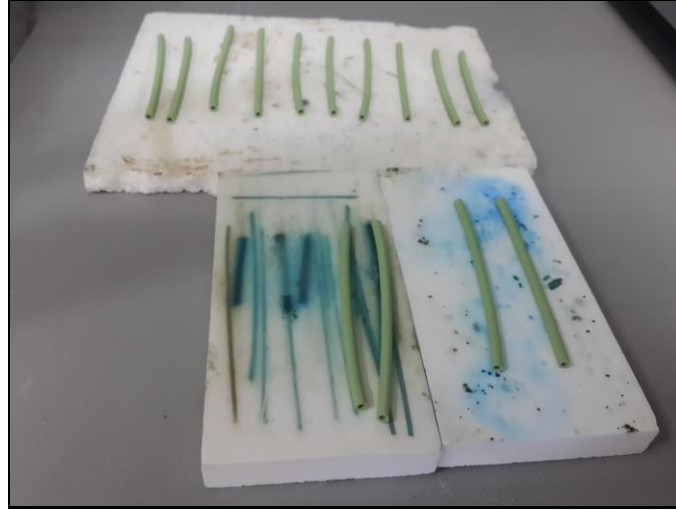


Şekil 3.5: Anot hücre sinterleme rejimi.

Ekstrüzyon cihazıyla elde edilen boru tipi anot hücrelerinin sinterleme öncesi ve sinterleme sonrası halleri sırasıyla Şekil 3.6 ve Şekil 3.7’de gösterilmiştir.



Şekil 3.6: Ekstrüzyon yöntemiyle üretilen boru tipi anot (NiO-YSZ) hücrelerinin 1200 °C sıcaklıkta sinterlenme öncesi hali.



Şekil 3.7: Ekstrüzyon yöntemiyle üretilen boru tipi anot (NiO-YSZ) hücrelerinin 1200 °C sıcaklıkta sinterlenme sonrası hali.

Elektrolit ve katot kaplamalarının hücre performansına etkilerini inceleyebilmek için anot kompozisyonu sabit tutulmuştur. Daha önceden denenmiş anot kompozisyonları aşağıda Tablo 3.1’de gösterilmiştir. Anot hücrelerinin üretimi için 10 numaralı anot kompozisyonu tercih edilmiştir.

Tablo 3.1: Ekstrüzyon cihazında şekillendirme denemeleri yapılan yakıt hücresi anot tozlarının kompozisyonları.

Deneme No	Kimyasal İçerik ve Yüzdeleri
1	% 70 NiGDC - % 24 PE - % 5 PMMA - % 1 Stearik Asit
2	% 75 NiGDC - % 19 PE - % 5 PMMA - % 1 Stearik Asit
3	% 80 NiGDC - % 14 PE - % 5 PMMA - % 1 Stearik Asit
4	% 85 NiGDC - % 9 PE - % 5 PMMA - % 1 Stearik Asit
5	% 90 NiGDC - % 4 PE - % 5 PMMA - % 1 Stearik Asit
6	% 95 NiGDC - % 4 PE - % 1 Stearik Asit
7	% 70 NiYSZ - % 24 PE - % 5 PMMA - % 1 Stearik Asit
8	% 75 NiYSZ - % 19 PE - % 5 PMMA - % 1 Stearik Asit
9	% 80 NiYSZ - % 14 PE - % 5 PMMA - % 1 Stearik Asit
10	% 85 NiYSZ - % 9 PE - % 5 PMMA - % 1 Stearik Asit
11	% 90 NiYSZ - % 4 PE - % 5 PMMA - % 1 Stearik Asit
12	% 95 NiYSZ - % 4 PE - % 1 Stearik Asit

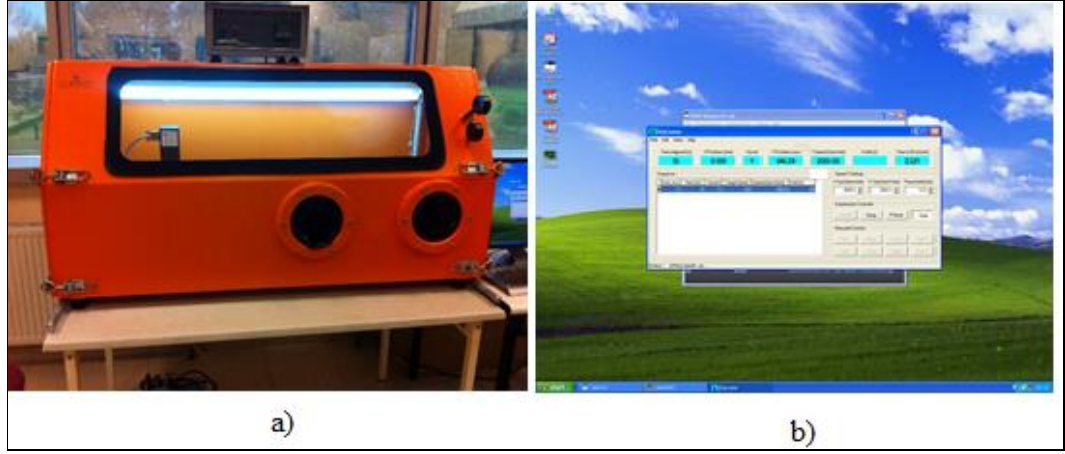
Anot hücrelerinin başarılı bir şekilde sinterleme işleminden sonra elektrolit ve katot tabakalarının kaplaması işlemine geçilmiştir. Kaplama için ayrı ayrı hazırlanan her çözelti homojen ve iyi bir kaplama elde etmek için gezegensel değirmen ile öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Gezegensel değirmene ait fotoğraf Şekil 3.8’de gösterilmiştir. Öğütme işleminin başarılı olabilmesi için ≥ 1200 Hv sertlik değerinin üzerindeki zirkonyum oksit bilyalar kullanılmıştır.



Şekil 3.8: Gezegensel Değirmen Cihazı.

3.2. Daldırarak Kaplama Yöntemiyle Elektrolit ve Katot Kaplanması

Ekstrüzyon cihazı yardımıyla boru tipi anot hücrenin elde edilip sinterlenmesinin ardından daldırarak kaplama işlemine geçilmiştir. Şekil 3.9’da daldırarak kaplama cihazının ve cihaz bilgisayar programının ekran görüntüleri gösterilmiştir. Anot hücrelerinin üzerine ilk olarak elektrolit tabakasının kaplanıp 1400 °C sıcaklıkta sinterlenmesi daha sonra da katot tabakasının kaplanıp 1200 °C sıcaklıkta sinterlenmesi gerçekleştirilmiştir. Bu şekilde yüksek performans ve uzun kullanım ömrüne sahip nihai boru tipi KOYH’leri elde edilmiştir.



Şekil 3.9: Kaplamanın yapıldığı a) dip coating cihazı ve b) program ekran görüntüsü.

3.2.1. Daldırarak Kaplama Yöntemiyle Elektrolit Kaplanması

Boru tipi anot hücrelerinin ekstrüzyon ve ardından da sinterleme işleminden sonra KOYH'lerini oluşturan diğer tabakaların üretimine geçilmiştir. İlk olarak yüksek iyoniksel iletkenlik özelliği gösteren elektrolit tozlarının kaplanması gerçekleştirilmiştir. Elektrolit tozlarının kaplanması için öncelikle hazırlanan elektrolit tozları gezegensel değirmen cihazında 20 dakika çalışıp 10 dakika bekleme suretinde öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Öğütme işleminin ardından kaplama işlemine geçilmiştir.

Elektrolit tabakasının kaplanması için hazırlanan elektrolit çözeltileri Tablo y'de gösterilmiştir. Burada Poli Vinil Bütral (PVB) bağlayıcı olarak, Dibütil fetilat dağıtıcı olarak, ethanol ve tolüen ise çözücü olarak kullanılmıştır. Elektrolit kaplanması için YSZ, GDC ve SDC elektrolit tozları kullanılmıştır. Bağlayıcı olarak PVA, PVB ve plastikleştirici olarak PEG400, dağıtıcı olarak ise DBP, balık yağı, çözücü olarak ise tolüen, etanol ve siklohegzanon başta olmak üzere bu polimer ve çözücüler kullanılmıştır.

Tablo 3.2: Hazırlanan Elektrolit Çözeltileri.

Numara	Elektrolit Tozu	Bağlayıcı	Dağıtıcı	Plastikleştirici	Çözücü
1	YSZ	PVB	DoP	-	Etanol+Toluen
2	YSZ	PVA	DoP	-	Etanol+Toluen
3	YSZ	PVB	DoP	PEG	Etanol+Toluen
4	YSZ	PVA	DoP	PEG	Etanol+Toluen
5	YSZ	PVB	DoP+Balık Yağı	-	Etanol+Toluen
6	GDC	PVB	DoP	-	Etanol+Toluen
7	GDC	PVA	DoP	-	Etanol+Toluen
8	GDC	PVB	DoP	PEG	Etanol+Toluen
9	GDC	PVA	DoP	PEG	Etanol+Toluen
10	GDC	PVB	DoP+Balık Yağı	-	Etanol+Toluen
11	SDC	PVB	DoP	-	Etanol+Toluen
12	SDC	PVA	DoP	-	Etanol+Toluen
13	SDC	PVB	DoP	PEG	Etanol+Toluen
14	SDC	PVA	DoP	PEG	Etanol+Toluen
15	SDC	PVB	DoP+Balık Yağı	-	Etanol+Toluen

Bu çözeltilerle hazırlanan karışımların kaplama kalınlığına olan etkileri incelenmiştir. Öncelikle çekme hızının kaplama kalınlığı üzerindeki etkilerini incelemek için 50 mm/dak, 100 mm/dak, 200 mm/dak ve 400 mm/dak olmak üzere dört farklı çekme hızı uygulanmıştır. Farklı çekme hızlarında YSZ elektrolit tozlarıyla kaplanan hücrelerin görüntüleri Şekil 3.10'da gösterilmiştir.



Şekil 3.10: Farklı çekme hızlarıyla yapılan elektrolit kaplamalar.

Farklı çekme hızlarının kaplamaya etkilerinin incelenmesinden sonra katı yüklemenin yani çözelti içerisindeki katı miktarının kaplama kalınlığına etkileri incelenmiştir. Katı yükleme miktarları % 50, 60 ve 70 olacak şekilde ayarlanmıştır. Katı yükleme miktarı arttıkça viskozite de arttığı için % 70 yükleme miktarı maksimum değer olarak kabul edilmiştir. Şekil 3.11’de farklı katı yüklemeleriyle hazırlanan elektrolit çözeltileri gösterilmiştir.



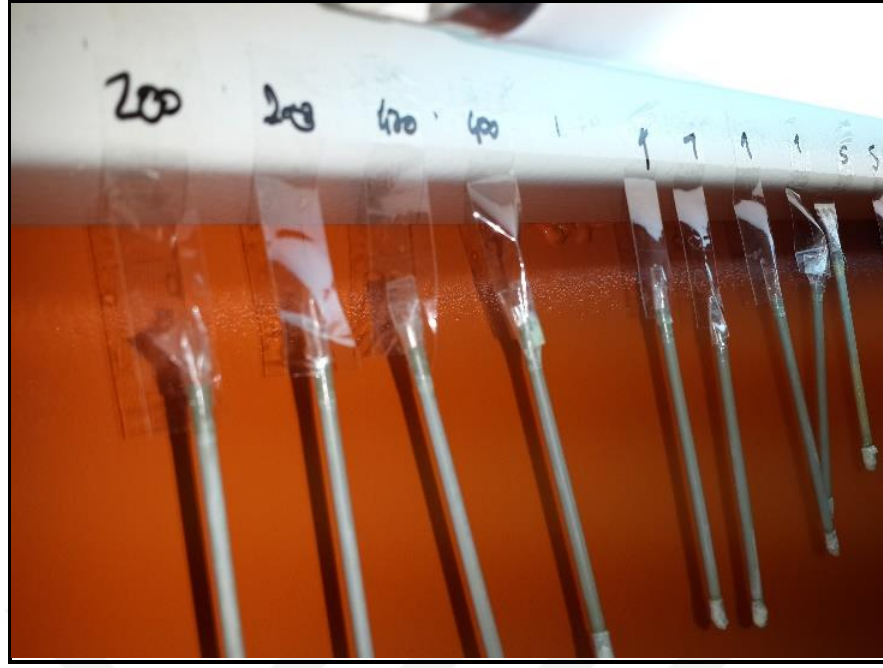
Şekil 3.11: Farklı katı yüklemelerindeki elektrolit çözeltileri.

Dağıtıcı (dispersant) miktarının kaplama kalınlığı üzerindeki etkileri ayrıca incelenmiştir. Dağıtıcı olarak kullanılan Dibütil fetilat polimerinin % 0.5, 1, 2 ve 4 ağırlıkça miktarlarında yapılan çözeltilerin topaklanmaya izin verip, vermediği ve kaplama kalınlığına nasıl etki ettiği incelenmiştir. Şekil 3.12’de farklı dağıtıcı yüklemelerinde elektrolit kaplanan hücreler gösterilmiştir.



Şekil 3.12: Farklı dağıtıcı oranlarıyla elektrolit kaplanan hücreler.

Son olarak farklı sayıda yapılan kaplamaların, kaplama kalınlığına ve elektrolitin sinterlenmesine etkileri incelenmiştir. Kaplama sayıları 1, 5 ve 10 olarak alınmıştır. Elektrolit tabakasının çok kalın olması hücre performansına olumsuz etki ettiği için kaplama sayısı maksimum 10 olacak şekilde ayarlanmıştır. Kaplama sayılarının etkileri incelenirken kullanılan çekme hızı değeri 50 mm/dak çekme hızıdır. Farklı sayıda elektrolit kaplanan hücrelerin görüntüleri Şekil 3.13’de gösterilmiştir.



Şekil 3.13: Farklı sayıda elektrolit kaplanan hücreler.

3.2.2. Daldırarak Kaplama Yöntemiyle Katot Kaplanması

Elektrolit kaplı hücrelerin performansını arttırmak ve çalışma sıcaklıklarını düşürmek için gözenekli ve yüksek katalitik aktiviteye sahip LSM, LSM-YSZ ve LSCF gibi katot malzemeleri farklı çözücü ve bağlayıcı gibi polimerlerle farklı kompozisyon oranlarında kullanılmıştır. Tablo 3.3’de kullanılan katot tozu, polimerler ve çözücülerin kompozisyonları gösterilmiştir. İyi bir kaplama yapabilmek için hazırlanan katot çözeltileri de elektrolit çözeltileri gibi gezegensel değirmen cihazında öğütme işlemine tabi tutulmuştur.

Tablo 3.3: Farklı tozlarla hazırlanan katot çözeltileri.

Numara	Elektrolit Tozu	Bağlayıcı	Dağıtıcı	Plastikleştirici	Çözücü
1	LSM	PVB	DoP	-	Etanol+Toluen
2	LSM	PVA	DoP	-	Etanol+Toluen
3	LSM	PVB	DoP	PEG	Etanol+Toluen
4	LSM	PVA	DoP	PEG	Etanol+Toluen
5	LSM	PVB	DoP+Balık Yağı	-	Etanol+Toluen
6	LSCF	PVB	DoP	-	Etanol+Toluen
7	LSCF	PVA	DoP	-	Etanol+Toluen
8	LSCF	PVB	DoP	PEG	Etanol+Toluen
9	LSCF	PVA	DoP	PEG	Etanol+Toluen
10	LSCF	PVB	DoP+Balık Yağı	-	Etanol+Toluen
11	LSM-YSZ	PVB	DoP	-	Etanol+Toluen
12	LSM-YSZ	PVA	DoP	-	Etanol+Toluen
13	LSM-YSZ	PVB	DoP	PEG	Etanol+Toluen
14	LSM-YSZ	PVA	DoP	PEG	Etanol+Toluen
15	LSM-YSZ	PVB	DoP+Balık Yağı	-	Etanol+Toluen

Tablo 3.3’de belirtilen 5 numaralı kompozisyona ait kaplama işlemine hazır katot çözeltisi Şekil 3.14’de gösterilmiştir.



Şekil 3.14: 5 Numaralı katot çözeltisi.

Çekme hızı, katı yükleme miktarı gibi elektrolit kaplama kalınlığına etki eden faktörler katot tabakası için de geçerli olduğu için aynı parametreler buradaki katot çözeltileri için de uygulanmıştır. İlk olarak çekme hızının etkileri incelenmiştir. Aynı elektrolit kalınlığına sahip farklı çekme hızlarında kaplanan katot kaplamalar şekil 3.15’de gösterilmiştir.



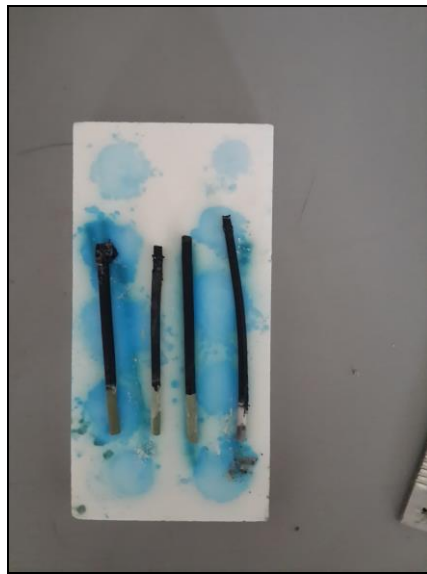
Şekil 3.15: Farklı çekme hızlarında katot kaplanan yakıt hücreleri.

Farklı katı yükleme oranlarında katot tozlarıyla hazırlanan çözeltiler Şekil 3.16’da gösterilmiştir. Katı yükleme oranı olarak % 40, 50, 60 ve 70 oranları seçilmiştir. Katot tabakasının kalın olması ise elektrolit tabakasındaki gibi hücre performansını olumsuz yönde etkilememektedir. Literatürdeki katot kaplama kalınlığı 100 mikrona kadar ulaşabilmektedir.



Şekil 3.16: Farklı katı yükleme oranlarındaki katot çözeltileri.

Katot çözeltilerine kaplama sayılarının etkisini incelemek için 1, 5 ve 10 kat kaplama değerleri seçilmiştir. Hücre performansına etkilerini inceleyebilmek için elektrolit kalınlıkları sabit tutulmuştur. Farklı sayıda katot kaplanan hücreler Şekil 3.17'de gösterilmiştir. Kaplama işlemi sırasında anot ve elektrolitin kaplanmaması için hücrelerin alt kısmı parafilm ile üst kısmı da bant ile kapatılmıştır.



Şekil 3.17: Farklı sayıda katot kaplanan hücreler.

Katot tabakasının da kaplanmasıyla nihai hücre elde edilmiş olup empedans ve performans testleri için hücrelerin hazırlanması işlemine geçilmiştir. Hücrelere gümüş pasta ve gümüş telin sürülüp ve bağlanmasından sonra hücreler empedans ve test istasyon cihazlarına bağlanmıştır.

3.3. Yakıt Hücreleri İçin Elektriksel Testler

Farklı çekme hızı gibi farklı kalınlığa sebep olan çok sayıda elektrolit ve katot numuneleri hazırlanmıştır. Bu hücrelere bu kaplama kalınlıklarının nasıl etki ettiğini incelemek için empedans ve performans testleri yapılmıştır. Bu sayede yapılan kaplama çeşitlerinin ve farklı kaplama kalınlıklarının hücrenin performansına nasıl etki ettiği incelenmiştir.

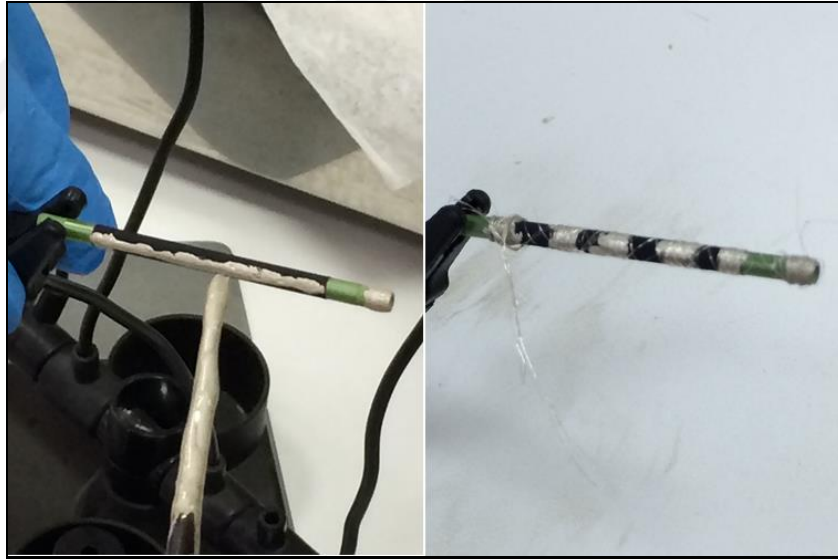
3.3.1. Yakıt Hücrelerinin Elektriksel Testler İçin Hazırlanması

Katod tabakasının kaplanıp, başarılı bir sinterleme işleminin sağlanmasının ardından hücrelerin performanslarının karşılaştırılması işlemine geçilmiştir. Bu aşamada ilk olarak yakıt hücreleri testlere hazır hale getirilmiştir. Anot, elektrolit ve katot olmak üzere toplam üç katmandan oluşan yakıt hücrelerinin anot kısmına ilk olarak gümüş pasta sürülmüş ve ardından 0.05 mm çapındaki gümüş tel ile hücre sarılmıştır. Daha sonra da hücrenin katot kısmına önce gümüş pasta sürülmüş ardından da gümüş tel sarılmıştır. Şekil 3.18’de üretilen nihai yakıt hücresi ve test için kullanılan gümüş pasta gösterilmiştir.



Şekil 3.18: Üç Katmanlı Yakıt Hücresi (Solda) ve Gümüş Pasta (Sağda).

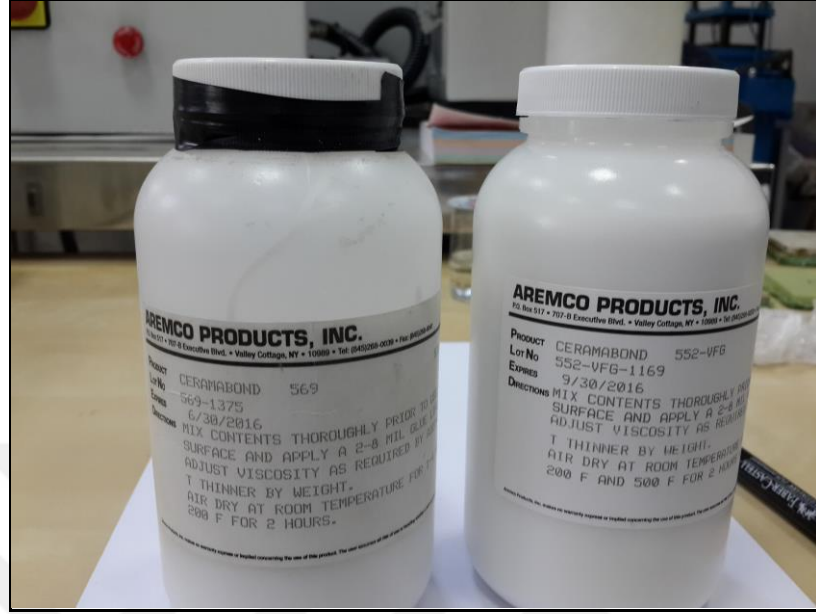
Şekil 3.19’da nihai hücrenin anot ve katot kısmına gümüş pastanın sürülmüş ve gümüş telin sarılmış hali gösterilmiştir.



Şekil 3.19: Hücreye Gümüş Pasta Sürülmesi (Solda) ve Gümüş Telin Sarılması (Sağda).

Yakıt hücrelerine akım toplayıcılarının bağlanmasının ardından hücrenin test işlemleri sırasında herhangi bir yerle kontağa geçmemesi için iki alumina seramik boru arasına yerleştirme işlemi gerçekleştirilmiştir. KOYH’leri yüksek sıcaklıkta ve hidrojen gazı ortamında çalıştığı için hücreler seramik borulara çok iyi yerleştirilmeli ve çok iyi sızdırmazlık yalıtımı yapılmalıdır. Bunun için Ceramabond marka

yapıştırıcı ve sıvı conta (sealing glass) kullanılmıştır. Şekil 3.20’de kullanılan yapıştırıcı ve sıvı conta gösterilmiştir.



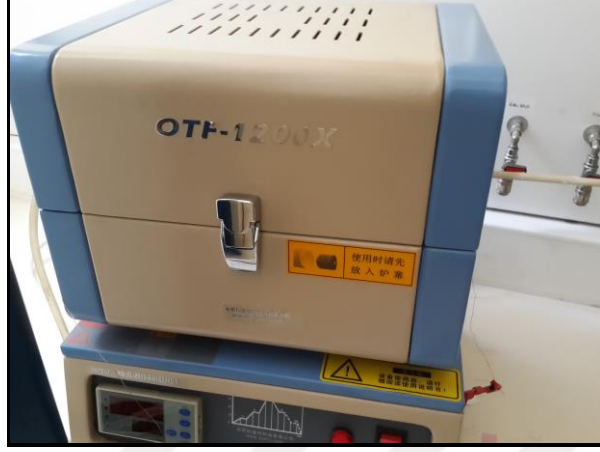
Şekil 3.20: Gaz kaçaqları için kullanılan yapıştırıcı ve sıvı conta.

Yakıt hücrelerinin hazırlanmasından sonra test sisteminin hazırlanması işlemine geçilmiştir. Öncelikle küçük boyutta, rahat hareket ettirilebilen yüksek saflıktaki hidrojen gazına ihtiyaç duyulmuştur. Şekil 3.21’de test sistemi için kullanılan hidrojen tüpü gösterilmiştir.



Şekil 3.21: Yüksek saflıktaki hidrojen tüpü.

Yakıt hücrelerinin hazırlanmasının ardından fırın sisteminin hazırlanması işlemine geçilmiştir. Şekil 3.22’de test için kullanılan fırın gösterilmiştir. Hücrelerin çalışması sırasında 500, 600, 700 °C gibi farklı sıcaklıklar uygulanmıştır.



Şekil 3.22: Empedans testi için kullanılan fırın.

Empedans testi için Biologic marka empedans cihazı kullanılmıştır. Empedans cihazı Şekil 3.23’de gösterilmiştir. Empedans testinden öncelikle hücrelerden açık akım voltajı (OCV) alınmaya çalışılmıştır. Kaplaması yapılan hücrelerin karşılaştırılabilmesi için öncelikle anot boru hücresi üzerine sadece elektrolit kaplanan hücrelerin çekme hızı, katı yükleme oranları gibi farklı parametrelere göre karşılaştırılması yapılmıştır. Daha sonra da katot tabakası kaplanan nihai hücrelerin karşılaştırılmaları yapılmıştır.



Şekil 3.23: Biologic Empedans Test Cihazı.

Hücrelerin empedans testlerinin başarılı bir şekilde gerçekleştirilmesinin ardından hücrelerin performans testlerine geçilmiştir yani hücrelerin akım – voltaj grafikleri (I-V Curve)’lerini elde etme amaçlı çalışmalar yürütülmüştür. Empedans testlerinde olduğu gibi önce sadece elektrolit kaplanan hücrelerin testi gerçekleştirilmiş daha sonra ise katot kısmı da kaplanan hücrelerin testleri gerçekleştirilmiştir.



4. SONUÇLAR ve YORUMLAR

Bu tez çalışması kapsamında nano boyutta kullanılan seramik tozlarla çözelti hazırlamadan daldırarak kaplama yöntemiyle nihai hücre üretimine ve hücre performans testlerine kadar pek çok çalışma yürütülmüştür. Bu çalışmalara ait sonuçların hepsi ayrıntılı bir şekilde yorumlanarak hücre performansına etkileri incelenmiştir.

4.1. Tane Boyut Analizi

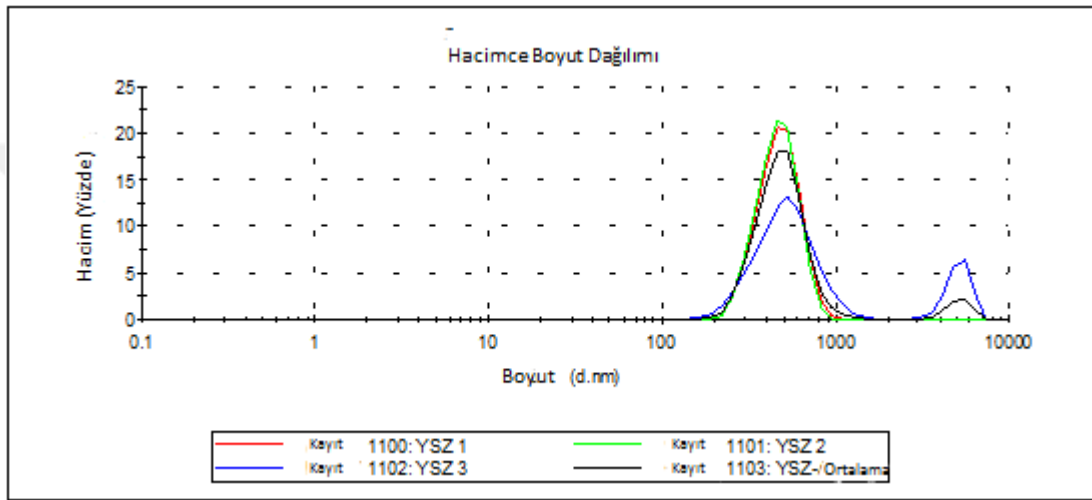
Boru tipi anot hücrelerin kaplanması için hazırlanan elektrolit ve katot çözeltilerin kaplama aşamasına geçmeden önce tane boyut analizleri yapılmıştır. Özellikle elektrolit yapısının iyi iyonik iletkenliği için yüksek yoğunlukta bir yapı olması gerektiği düşünüldüğünde kullanılan tozların ve çözelti içindeki tozların tane boyutu büyük önem arz etmektedir. Bu kapsamda hazır alınan yakıt hücresi tozlarının tane boyutları, kaplama için hazırlanan çözeltilerdeki tozların tane boyutlarıyla karşılaştırılmıştır. Tane boyut analizi için Gebze Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği binasındaki NanoSizer marka tane boyut analiz cihazı kullanılmıştır. Bu cihaz ve sistem ekipmanları Şekil 4.1’de gösterilmiştir.



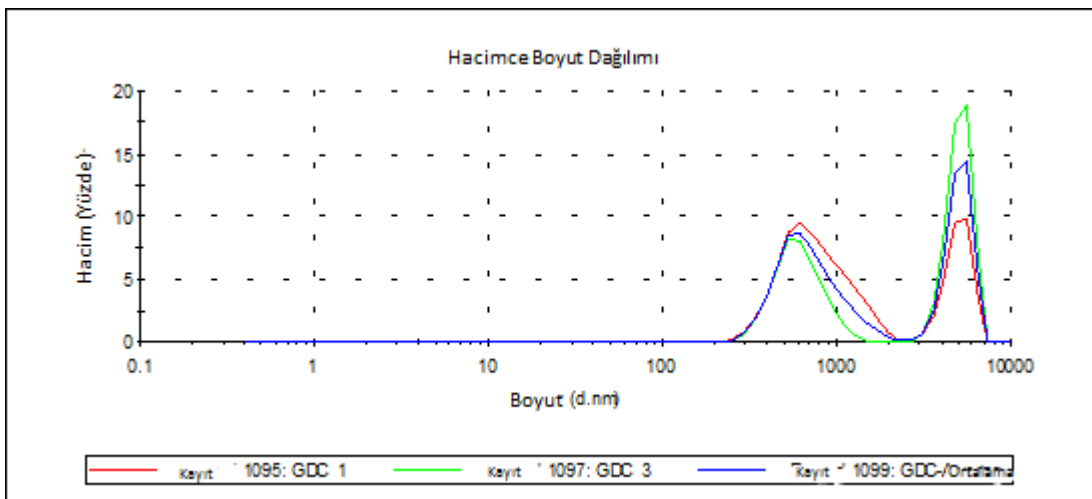
Şekil 4.1: Tane Boyut Analiz Cihazı.

4.1.1. Elektrolit Tozlarının Tane Boyut Analiz Sonuçları ve Yorumları

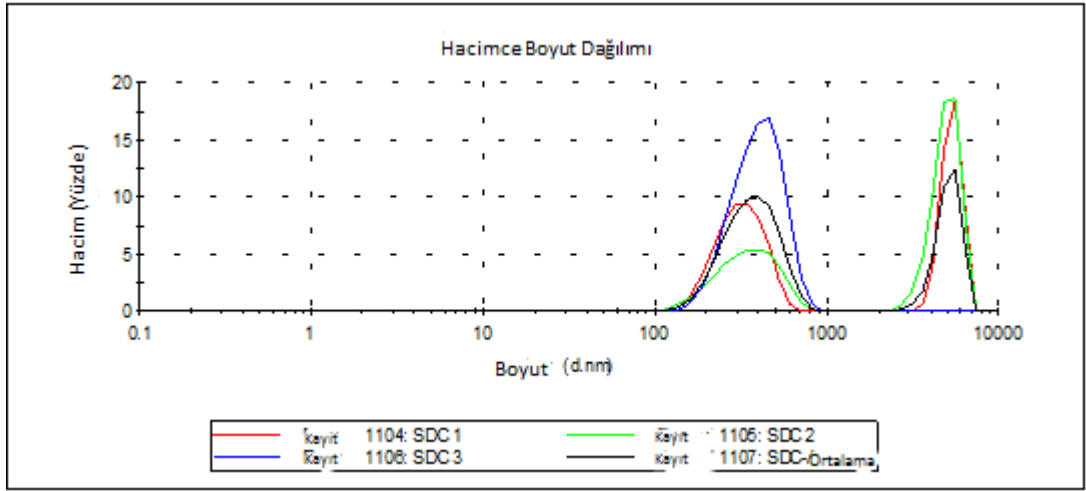
Yakıt hücrelerinin kaplanması için üç elektrolit tozu kullanılmıştır. Kullanılan elektrolit tozları YSZ, GDC ve SDC tozlarıdır. Fuel Cell Materials'dan alınan bu hazır tozların tane boyut dağılımları aşağıdaki grafiklerde gösterilmiştir. Şekil 4.2'de YSZ tozlarının tane boyut analizi, Şekil 4.3'de GDC tozlarının tane boyut analizi, Şekil 4.4'de ise SDC tozlarının tane boyut analizleri gösterilmiştir.



Şekil 4.2: YSZ tozlarının tane boyut analiz sonuçları.



Şekil 4.3: GDC tozlarının tane boyut analiz sonuçları.



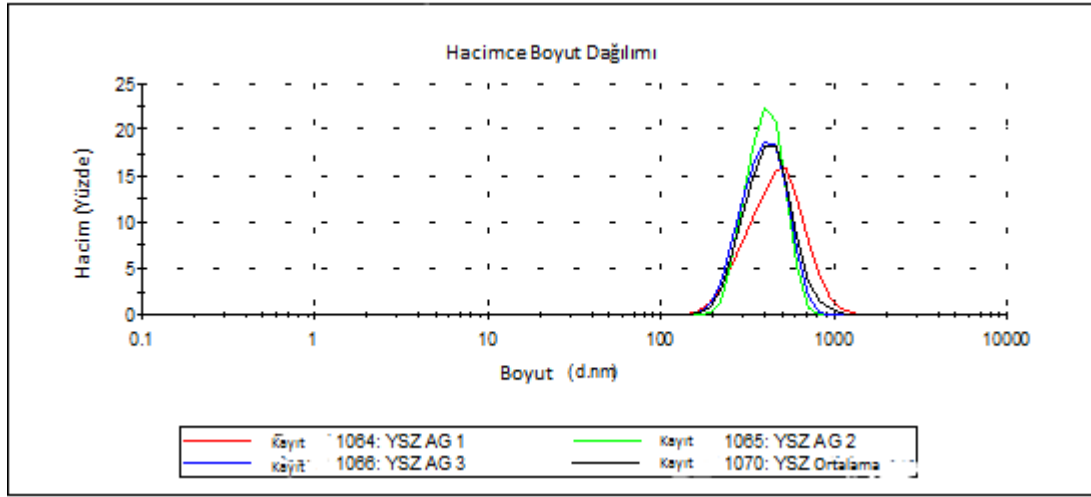
Şekil 4.4: SDC tozlarının tane boyut analiz sonuçları.

Tane boyut analiz sonuçlarından da anlaşılacağı üzere kullanılan tozlar nano boyutta olan tozlar. Çözelti ve polimerlerle karıştırılan bu tozlar karışma işleminin ardından gezegensel değirmende öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Öğütme işlemi her karışım için toplam 6 saat olacak şekilde, 20 dakika çalışıp, 10 dakika durma suretinde gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan her bir karışım için tane boyut analizi yapılmıştır. Tane boyut analiz sonuçlarına bakarak kaplamalar hakkında yaklaşık bir öngöründe bulunma imkanına kavuşulmuştur. Tablo 4.1’de hazırlanan farklı elektrolit çözeltilerinin kompozisyonları ve tane boyut analiz sonuçları verilmiştir.

Tablo 4.1: Farklı elektrolit çözeltilerinin kompozisyonları ve tane boyut analiz sonuçları.

No	Elektrolit Tozu	Bağlayıcı	Dağıtıcı	Plastikleştirici	Çözücü	Parçacık Boyutu
1	YSZ	PVB	DoP	-	Etanol+ Toluen	270 nm
2	YSZ	PVA	DoP	-	Etanol+ Toluen	295 nm
3	YSZ	PVB	DoP	PEG	Etanol+ Toluen	300 nm
4	YSZ	PVA	DoP	PEG	Etanol+ Toluen	380 nm
5	YSZ	PVB	DoP+Balık Yağı	-	Etanol+ Toluen	245 nm
6	GDC	PVB	DoP	-	Etanol+ Toluen	360 nm
7	GDC	PVA	DoP	-	Etanol+ Toluen	370 nm
8	GDC	PVB	DoP	PEG	Etanol+ Toluen	390 nm
9	GDC	PVA	DoP	PEG	Etanol+ Toluen	405 nm
10	GDC	PVB	DoP+Balık Yağı	-	Etanol+ Toluen	307 nm
11	SDC	PVB	DoP	-	Etanol+ Toluen	150 nm
12	SDC	PVA	DoP	-	Etanol+ Toluen	178 nm
13	SDC	PVB	DoP	PEG	Etanol+ Toluen	204 nm
14	SDC	PVA	DoP	PEG	Etanol+ Toluen	237 nm
15	SDC	PVB	DoP+Balık Yağı	-	Etanol+ Toluen	128 nm

Şekil 4.5’de %60 katı yükleme oranına sahip YSZ elektrolit çözeltisinin tane boyut analizi grafiği gösterilmiştir.



Şekil 4.5: %60 Katı Yükleme Oranında Hazırlanan YSZ Elektrolit Çözeltisinin Tane Boyut Analizi.

%60 katı yükleme oranına sahip YSZ elektrolit çözeltisinin tane boyut analiz sonuçları Şekil 4.5’de gösterilmiştir. Şekil 4.5’den de anlaşılacağı üzere ortalama tane parçacık boyutu 320 nm olarak hesaplanmıştır. Farklı katı yükleme oranlarının tane boyutuna etkileri tablo 4.2’de gösterilmiştir.

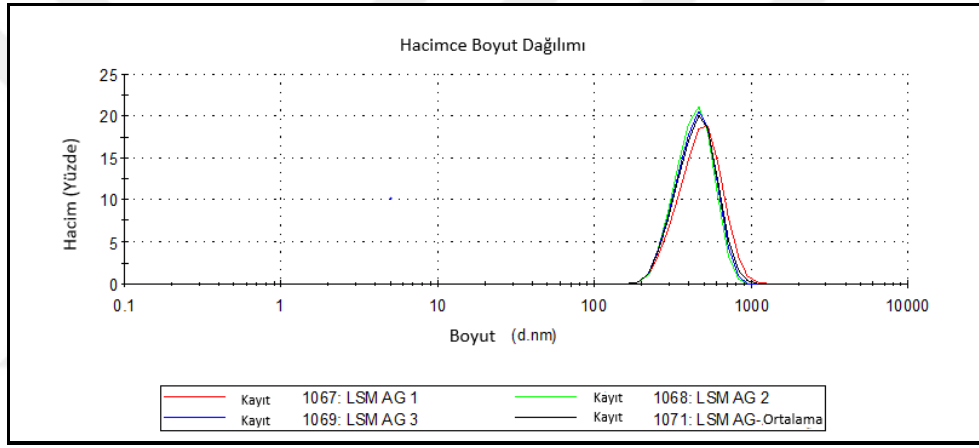
Tablo 4.2: Farklı katı yükleme oranlarının tane boyutuna etkileri.

	Katı Yükleme Oranları			
Elektrolit Tozları	% 40	% 50	% 60	% 70
YSZ	245 nm	283 nm	320 nm	350 nm
SDC	128 nm	137 nm	163 nm	192 nm
GDC	307 nm	338 nm	395 nm	440 nm

Üç farklı elektrolit çözeltisiyle hazırlanan bu karışımlarda katı yükleme miktarı oranı arttıkça topaklanma ve bunun sonucunda da tane boyutunun arttığı gözlemlenmiştir. En küçük tane boyutları SDC elektrolit çözeltilerinde elde edilmiştir.

4.1.2. Katot Tozlarının Tane Boyut Analiz Sonuçları ve Yorumları

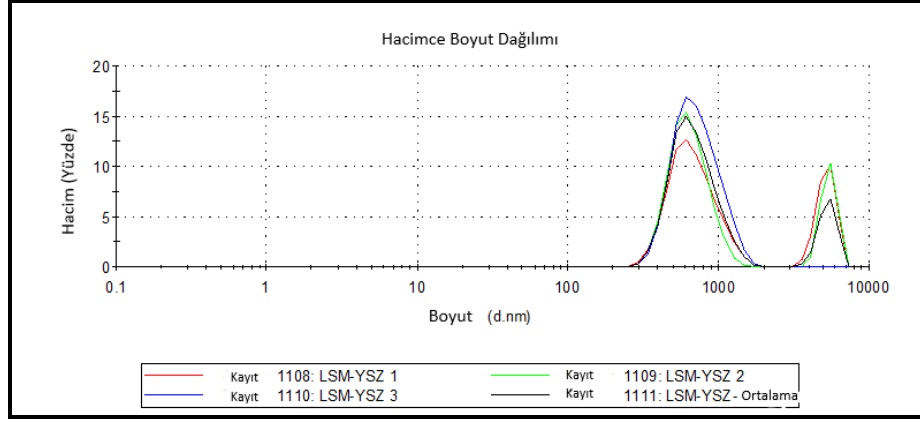
Elektrolit tabakasının boru tipi anot hücrelerin üzerine daldırarak kaplama yöntemiyle başarılı bir şekilde kaplanmasının ardından katot tabakasının kaplanması işlemine geçilmiştir. Nano boyuttaki katot tozlarıyla hazırlanan çözeltilerin iyi bir sonuç vermesi için katot çözeltileri de elektrolit çözeltileri gibi gezegensel değirmen de öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Öncelikle hazır ticari tozların NanoSizer marka tane boyut analiz cihazıyla tane boyut analizi yapılmıştır. Ticari tozların tane boyut analiz işlemlerinden sonra da hazırlanan farklı katot çözeltilerinin tane boyut analizleri yapılmıştır.



Şekil 4.6: LSM ticari katot tozunun tane boyut analizi.

%40 katı yükleme oranında hazırlanan LSM katot çözeltilerinin öğütme işleminden sonraki tane boyut analizi gerçekleştirilmiştir. Tane boyut analiz sonucu Şekil 4.6'da gösterilen resimden yaklaşık olarak anlaşılabilir. Bu katı yükleme oranında yapılan LSM çözeltilerindeki LSM katot tozlarının ortalama tane boyutu 357 nm çıkmıştır.

LSM katot tozlarından sonra LSM-YSZ kompozit katot tozunun tane boyut analizi yapılmıştır. LSM-YSZ kompozit katot tozuyla hazırlanan %70 katı yükleme oranına sahip çözeltilerin tane boyut analizi Şekil 4.7'de gösterilmiştir.



Şekil 4.7: LSM-YSZ kompozit katot tozunun tane boyut analiz sonucu.

Şekil 4.7’de gösterilen tane boyut analiz sonucunda ulaşılan tane boyut değeri ortalama 515 nm’dir. Tablo 4.3’de hazırlanan farklı katot çözeltilerinin kompozisyonları ve tane boyut analiz sonuçları verilmiştir.

Tablo 4.3: Farklı katot çözeltilerinin kompozisyonları ve tane boyut analiz sonuçları.

No	Katot Tozu	Bağlayıcı	Dağıtıcı	Plastikleştirici	Çözücü	Parçacık Boyutu
1	LSM	PVB	DoP	-	Etanol+Toluen	265 nm
2	LSM	PVA	DoP	-	Etanol+Toluen	357 nm
3	LSM	PVB	DoP	PEG	Etanol+Toluen	280 nm
4	LSM	PVA	DoP	PEG	Etanol+Toluen	370 nm
5	LSM	PVB	DoP+Balık Yağı	-	Etanol+Toluen	215 nm
6	LSCF	PVB	DoP	-	Etanol+Toluen	160 nm
7	LSCF	PVA	DoP	-	Etanol+Toluen	185 nm
8	LSCF	PVB	DoP	PEG	Etanol+Toluen	235 nm
9	LSCF	PVA	DoP	PEG	Etanol+Toluen	254 nm
10	LSCF	PVB	DoP+Balık Yağı	-	Etanol+Toluen	130 nm
11	LSM-YSZ	PVB	DoP	-	Etanol+Toluen	280 nm
12	LSM-YSZ	PVA	DoP	-	Etanol+Toluen	298 nm
13	LSM-YSZ	PVB	DoP	PEG	Etanol+Toluen	312 nm
14	LSM-YSZ	PVA	DoP	PEG	Etanol+Toluen	323 nm
15	LSM-YSZ	PVB	DoP+Balık Yağı	-	Etanol+Toluen	252 nm

En iyi sonuç 10 numaralı LSCF katot çözeltisinde elde edilmiştir. Farklı çözeltilerin tane boyutuna etkilerinin incelenmesinin ardından farklı katı yükleme oranlarının tane boyut analizlerine geçilmiştir. Farklı katı yükleme oranlarının tane boyutuna etkileri tablo 4.4’de gösterilmiştir.

Tablo 4.4: Farklı katı yükleme oranlarının tane boyutuna etkileri.

	Katı Yükleme Oranları			
Katot Tozları	% 40	% 50	% 60	% 70
LSM	215 nm	268 nm	284 nm	290 nm
LSCF	130 nm	128 nm	145 nm	181 nm
LSM-YSZ	252 nm	275 nm	305 nm	335 nm

Üç farklı katot çözeltisiyle hazırlanan bu karışımlarda elektrolit çözeltilerinde olduğu gibi katı yükleme miktarı arttıkça topaklanma ve bunun sonucunda da tane boyutunun arttığı gözlemlenmiştir. En küçük tane boyutları LSCF katot çözeltilerinde elde edilmiştir.

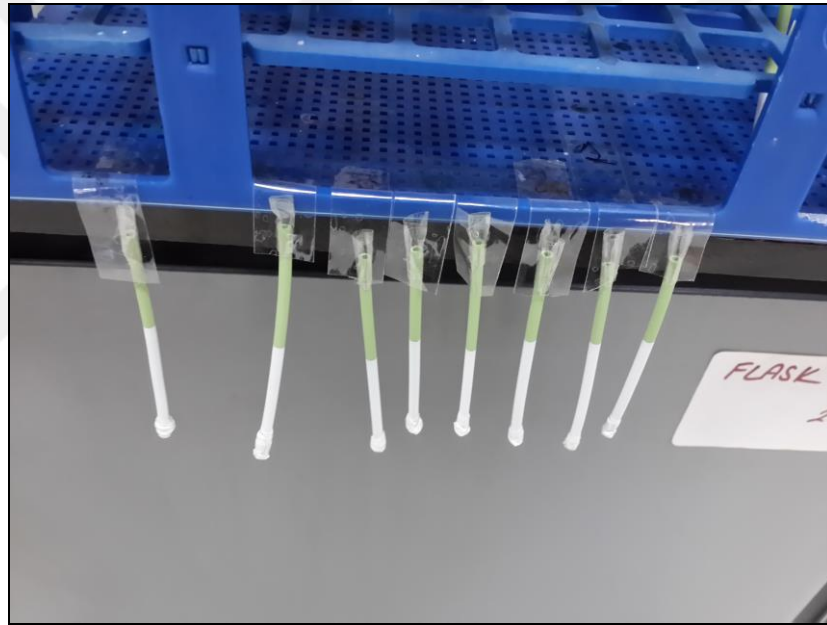
4.2. Daldırarak Kaplama Yöntemiyle Kaplanan Hücrelerin Görüntüleri

Çok sayıda hazırlanan farklı elektrolit ve katot çözeltilerinin, boru tipi anot hücreler üzerine kaplama işlemi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Kaplanan hücrelerin sinterleme öncesi ve sinterleme sonrası görüntüleri çekilerek hücrelerde meydana gelen görsel ve hacimsel değişiklikler gözlemlenmiştir. Farklı sayıda yapılan kaplamadan, farklı çözeltiyle yapılan kaplamaya kadar pek çok sayıda yapılan kaplamaların hepsinin sinterleme öncesi ve sinterleme sonrası görüntüleri çekilmiştir. Bu görüntülerden her farklı parametre için sadece iki görüntü olacak şekilde bu tez çalışmasına koyulmuştur.

4.2.1. Elektrolit kaplanan Hücrelerin Görüntüleri

Anot hücrelere elektrolit tabakasının kaplanmasından sonra elektrolit tabakasının anot üzerinde oluşması için sinterleme işlemine geçilmiştir. Yapılan elektrolit kaplamalarının yüksek sıcaklık fırınında sinterlenmesinden önce ve sonra olacak şekilde görüntüleri çekilmiştir.

İlk olarak YSZ elektrolit tozu ile hazırlanan çözeltilerle yapılan kaplamaların görüntüleri çekilmiştir. Daha sonra diğer tozlarla yapılan kaplamalara geçilmiştir. 2 Numaralı YSZ elektrolit çözeltisiyle farklı parametrelerle kaplanan hücrelerin sinterleme öncesi görüntüleri Şekil 4.8, Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da gösterilmiştir.



Şekil 4.8: Farklı çekme hızlarıyla kaplanan hücrelerin sinterleme öncesi görüntüleri.



Şekil 4.9: Farklı sayıda kaplanan hücrelerin sinterlenme öncesi görüntüleri.

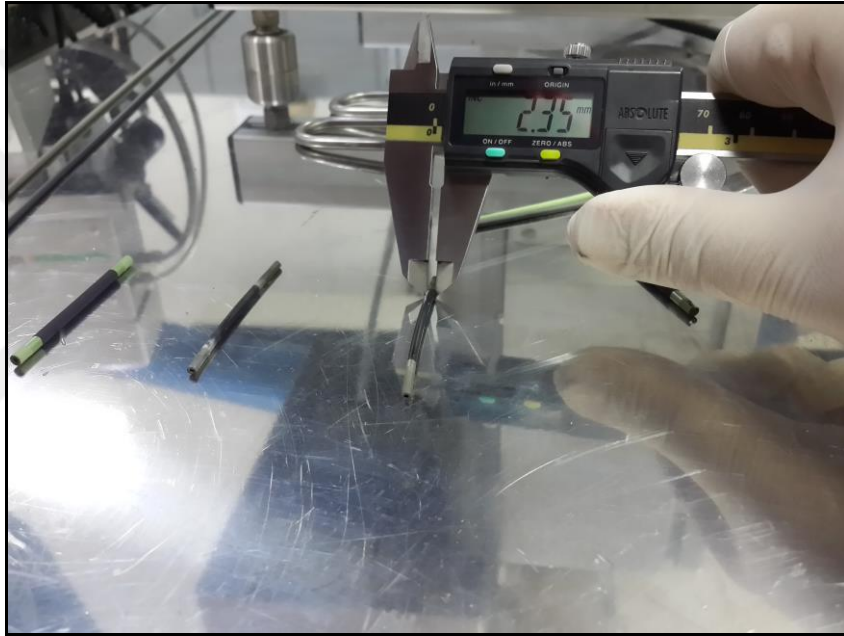


Şekil 4.10: Farklı katı yükleme oranıyla kaplanan hücrelerin a) sinterlenme öncesi ve b) sinterlenme sonrası görüntüleri.

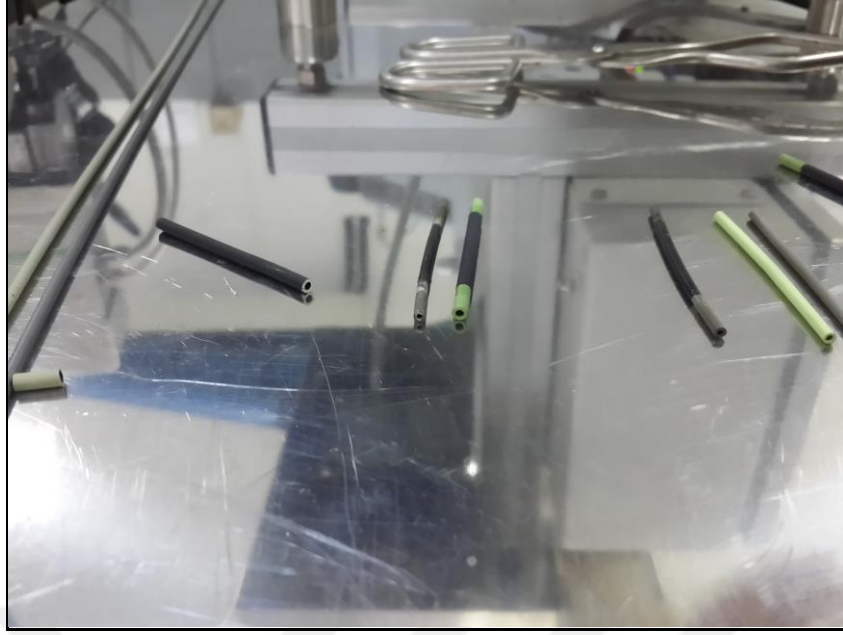
Hücrelerin kaplanması sırasında, kaplama sayısı arttıkça sinterleme öncesi görüntülerinden de anlaşılacağı üzere homojen kaplamayı elde etme olasılığı azalıyor ve sinterleme sonrasında da hücrelerdeki kaplama çatlayabilmektedir.

4.2.2. Katot Kaplanan Hücrelerin Görüntüleri

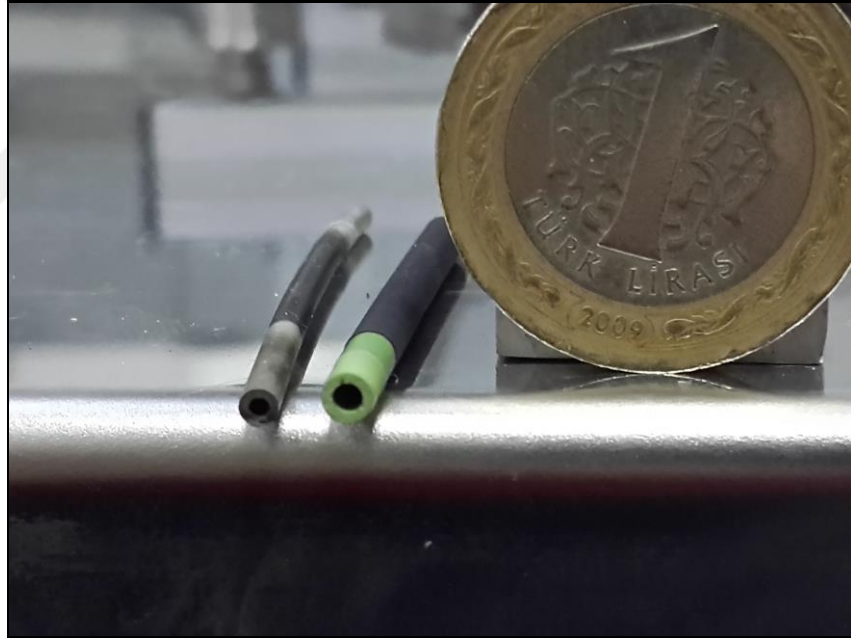
Elektrolit tozlarıyla hazırlanan çok sayıdaki elektrolit çözeltisinin başarılı bir şekilde anot hücrelerinin üzerine kaplanıp, sinterlenmesinin ardından LSM, LSCF ve LSM – YSZ kompozit katot tozlarının elektrolit hücresi üzerine kaplanması işlemi gerçekleştirilmiştir. İlk olarak LSM tozlarının YSZ tozlarıyla kaplanmış hücre üzerine kaplanması işlemi gerçekleştirilmiştir. LSM tozlarıyla hazırlanan 3 numaralı katot çözeltisiyle kaplanan hücrelerin sinterlenme sonrası görüntüleri Şekil 4.11, Şekil 4.12 ve Şekil 4.13’de gösterilmiştir.



Şekil 4.11: Farklı çekme hızlarıyla kaplanan hücrelerin sinterlenme sonrası görüntüleri.



Şekil 4.12: Farklı sayıda kaplanan hücrelerin sinterlenme sonrası görüntüleri.



Şekil 4.13: Farklı katı yükleme oranıyla kaplanan hücrelerin sinterlenme sonrası görüntüleri.

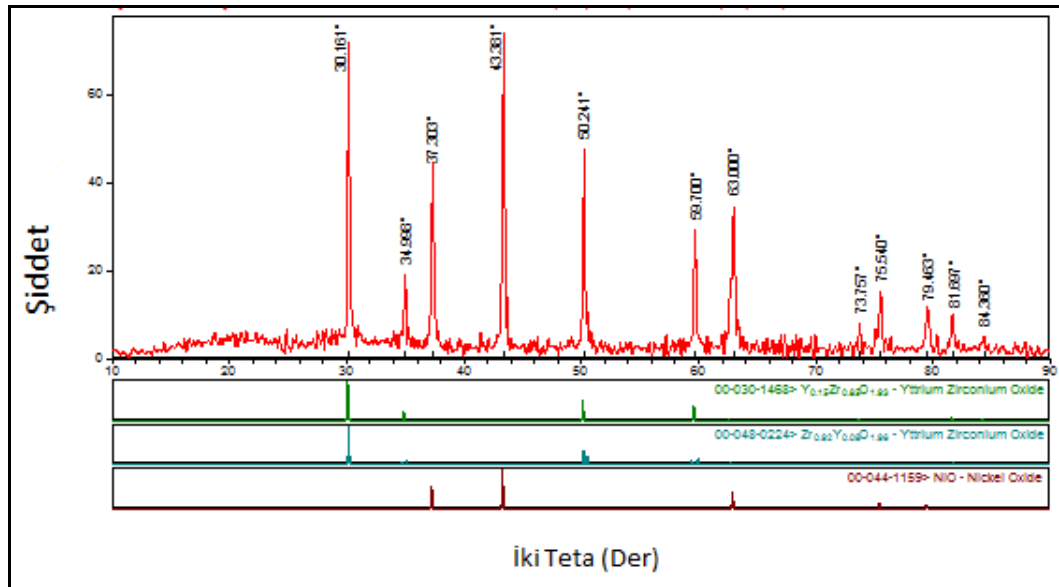
Katot çözeltileriyle yapılan kaplamalarda da kaplama sayısı veya çekme hızı arttığında sinterleme sonrasında bazı hücrelerde katot tabakasının çatladığı gözlemlenmiştir.

4.3. XRD Sonuçları

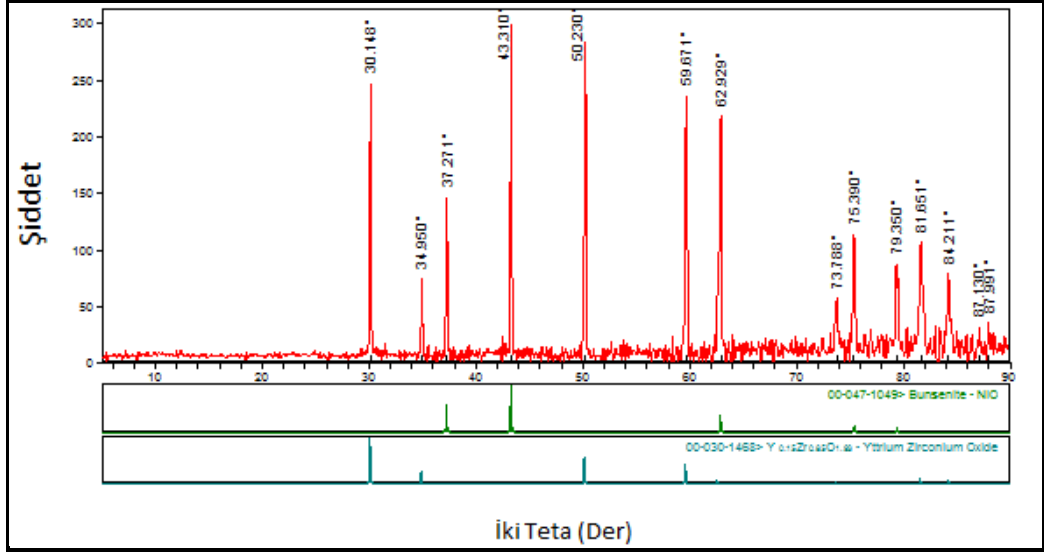
Yakıt hücrelerinde kullanılacak olan bütün tozların içeriği büyük önem arz etmektedir. Bundan dolayı da kullanılan yakıt hücresi tozlarının bünyede imprüte bulundurup bulundurmadığı büyük önem arz etmektedir. Kullanılan ticari tozlar güvenilirliği dünya çapında kabul edilen Fuelcell Materials'a ait olup yüksek kalitedeki tozlardır. Bu tozların kullanılmadan önce XRD analizleri yapılmıştır. Bu tozların XRD sonuçları üretilen hücrenin sinterlenme sonrasındaki XRD sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır.

4.3.1. Anot Tozlarının XRD Analiz Sonuçları

Üretilen boru tipi yakıt hücrelerinin ilk kısmı olan anot hücrelerinin üretimi için kullanılan NiOYSZ ticari anot tozunun kullanılmadan önceki ve kullandıktan sonraki yani boru tipi hücrenin şekillendirilip sinterlenmesinin ardından yapılan XRD analiz sonuçları karşılaştırılmıştır. Şekil 4.14'de NiOYSZ anot tozlarının XRD grafikleri gösterilmiştir. Şekil 4.15'de ise NiOYSZ anot tozlarıyla üretilmiş anot hücrenin 1200 °C sıcaklıkta sinterlenmesiyle elde edilen hücrenin XRD analiz grafiği gösterilmiştir.



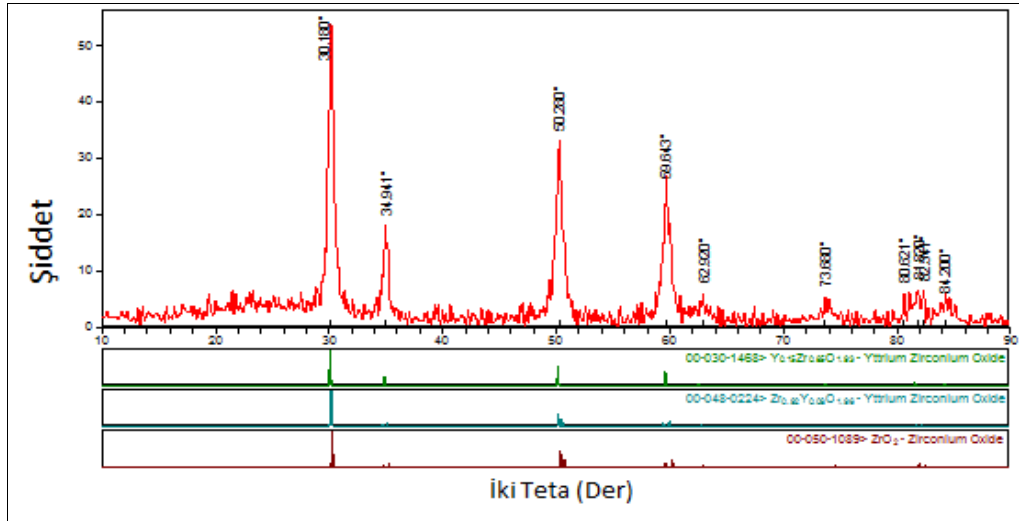
Şekil 4.14: Ticari anot NiYSZ tozunun XRD analizi.



Şekil 4.15: NiYSZ anot hücresinin sinterleme işlemi sonrası XRD analizi.

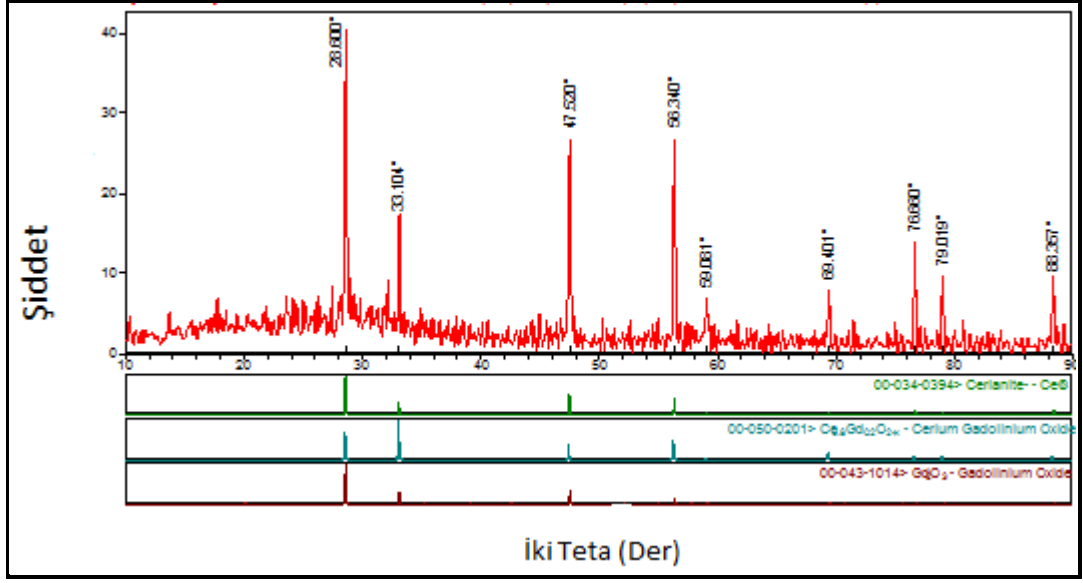
4.3.2. Elektrolit Tozlarının XRD Analiz Sonuçları

Anot hücrelerinin kaplanması için kullanılan YSZ, GDC ve SDC elektrolit tozları da kaplama öncesi ve sinterlenme işlemi sonrası XRD analizine tabi tutulmuştur. Bu tozlara ait XRD analiz sonuçları bu bölümde karşılaştırılmıştır.



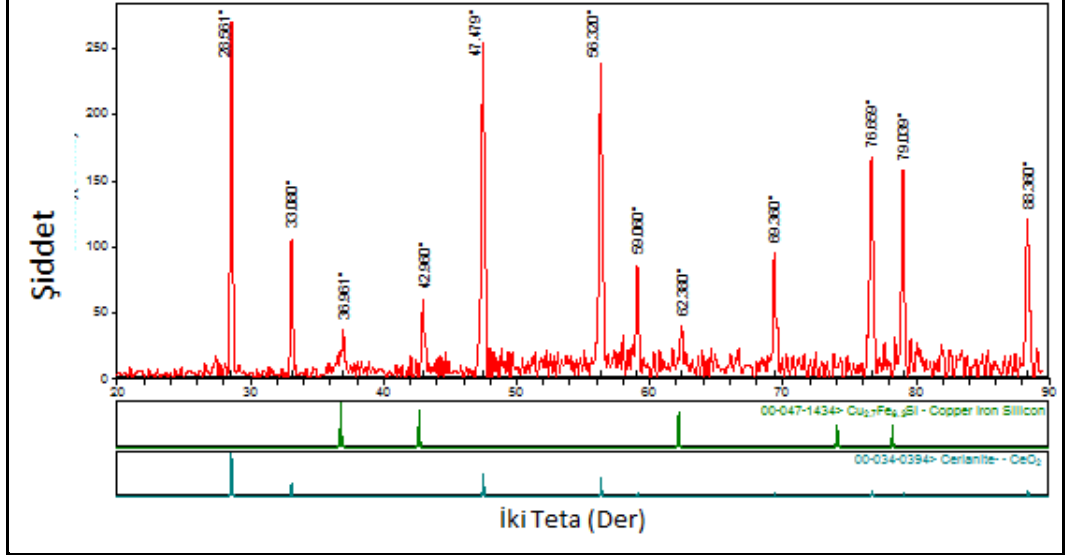
Şekil 4.16: Elektrolit YSZ tozunun XRD analizi.

YSZ elektrolit tozlarının sinterleme öncesi ve sonrası XRD analiz sonuçları karşılaştırıldığında arada pek bir fark görülmemektedir. Yalnızca sinterleme sonrasında XRD piklerinin şiddetinin arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.17: Elektrolit GDC tozunun XRD analizi.

YSZ ve GDC elektrolit tozlarının XRD analizlerinin gerçekleştirilmesinin ardından SDC elektrolit tozlarının XRD analizlerinin karşılaştırılmasına geçilmiştir. SDC elektrolit tozlarına ait XRD analiz grafikleri Şekil 4.18’de gösterilmiştir.

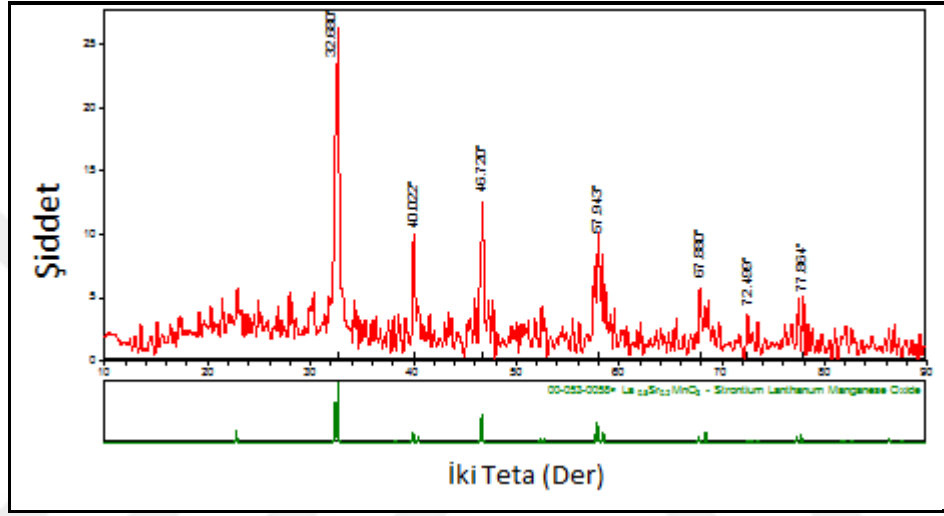


Şekil 4.18: SDC elektrolit tozlarının XRD analizi.

SDC elektrolit tozlarının xrd analizinde Sc elementi yerine bakır, demir gibi safsızlıklara rastlanmıştır. Elektrolit tozlarının XRD analizlerinin başarılı bir şekilde gerçekleştirilmesinin ardından katot tozlarına geçilmiştir.

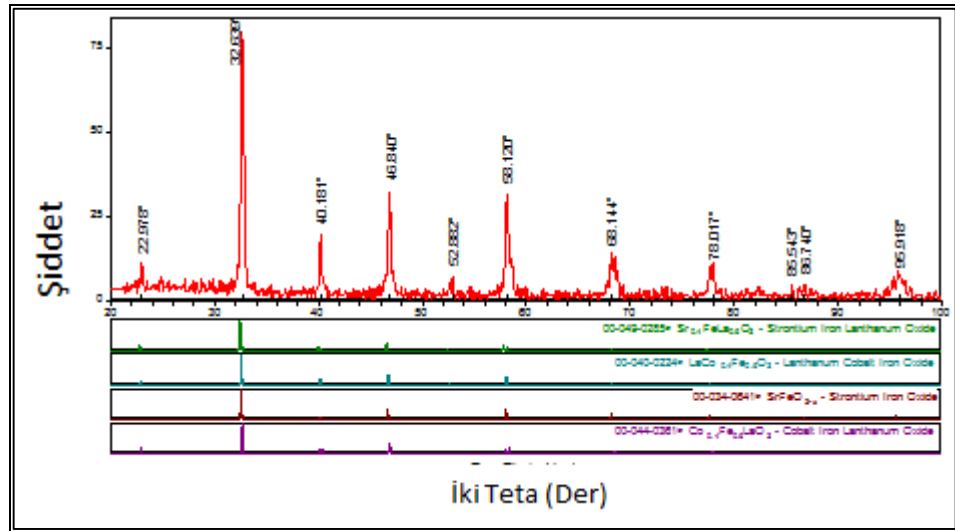
4.3.3. Katot Tozlarının XRD Analiz Sonuçları

Elektrolit tabakası üzerine başarılı bir şekilde kaplanan LSM, LSCF ve LSM – YSZ kompozit katot tozlarının da kaplama öncesi ve sinterleme sonrasına ait XRD analiz sonuçları karşılaştırılmıştır. İlk olarak LSM ticari katot tozlarının XRD analizi yapılmıştır. LSM katot tozuna ait bu analiz sonuçlarına gösteren grafikler Şekil 4.19’da gösterilmiştir.



Şekil 4.19: Ticari katot LSM tozunun XRD analizi.

LSM katot tozlarının ardından LSCF katot tozlarına geçilmiştir. LSCF katot tozlarına ait XRD analiz sonuçları Şekil 4.20’de gösterilmiştir.

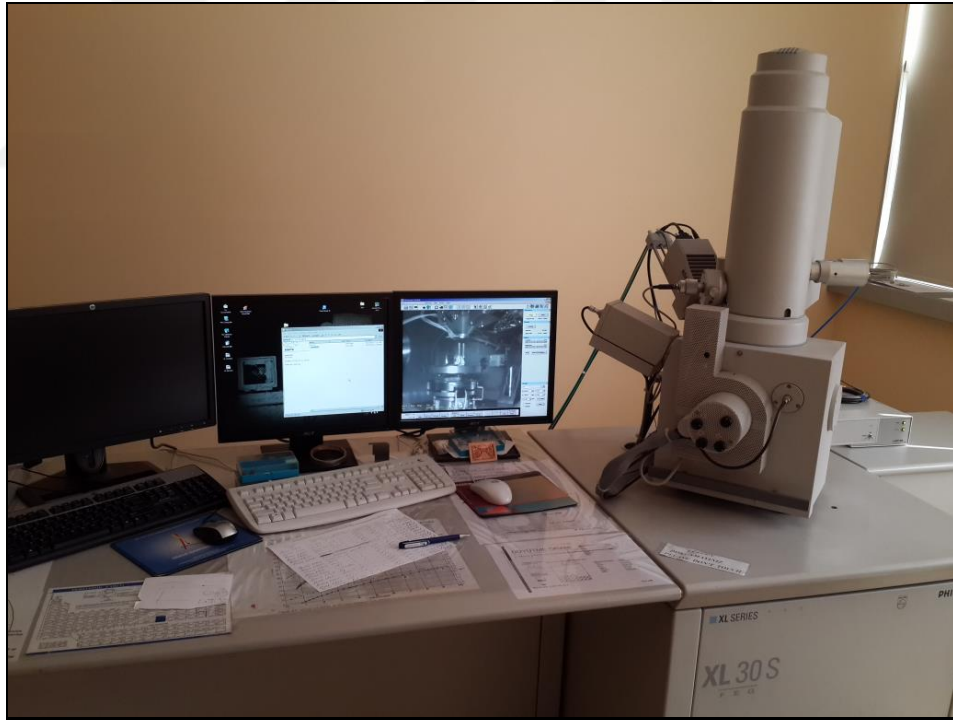


Şekil 4.20: Ticari katot LSCF tozunun XRD analizi.

LSM ve LSCF katot tozlarının ardından da LSM – YSZ kompozit tozunun XRD analizine geçilmiştir. LSM ve YSZ tozlarının hacimsel olarak karışımından oluşan bu kompozit tozun sadece kaplama sonrasındaki XRD analizine bakılmıştır.

4.4. Daldırarak Kaplama Yöntemiyle Kaplanan Hücrelerin SEM Görüntüleri ve EDAX Analiz Sonuçları

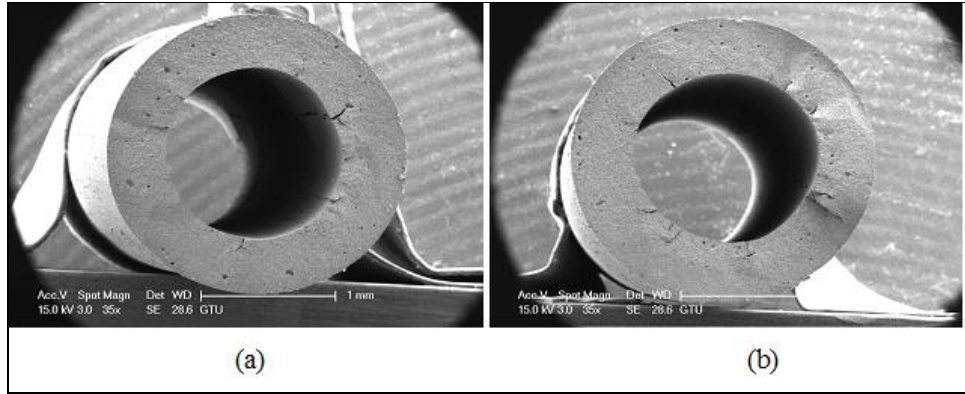
Boru tipi anot hücrelerin üzerine elektrolit ve katot çözeltilerinin başarılı bir şekilde kaplanmasıyla elde edilen nihai hücrelerin sinterleme işlemi sonrasında SEM görüntüleri çekilmiştir. Bunun için Malzeme Bilimi ve Mühendisliği binasındaki FEI marka SEM cihazı kullanılmıştır. Kullanılan SEM cihazı şekil 4.21’de gösterilmiştir. SEM cihazıyla görüntü almadan önce numunelerin görüntü alınabilmesi için gümüş ve altınla kaplanması gerekmektedir. Gümüş pasta ise numuneye fırça yardımıyla sürülmüştür.



Şekil 4.21: Taramalı Elektron Mikroskobu Cihazı.

Numunelerin görüntü alınabilmesi için hazırlanması işleminden sonra SEM cihazıyla numunelerin görüntülerinin alınması işlemine geçilmiştir. Bazı numunelerin anot+elektrolit tabakaları olacak şekilde görüntüleri alınmıştır. Diğer numunelerin ise anot+elektrolit+katot olacak şekilde SEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 4.22’de

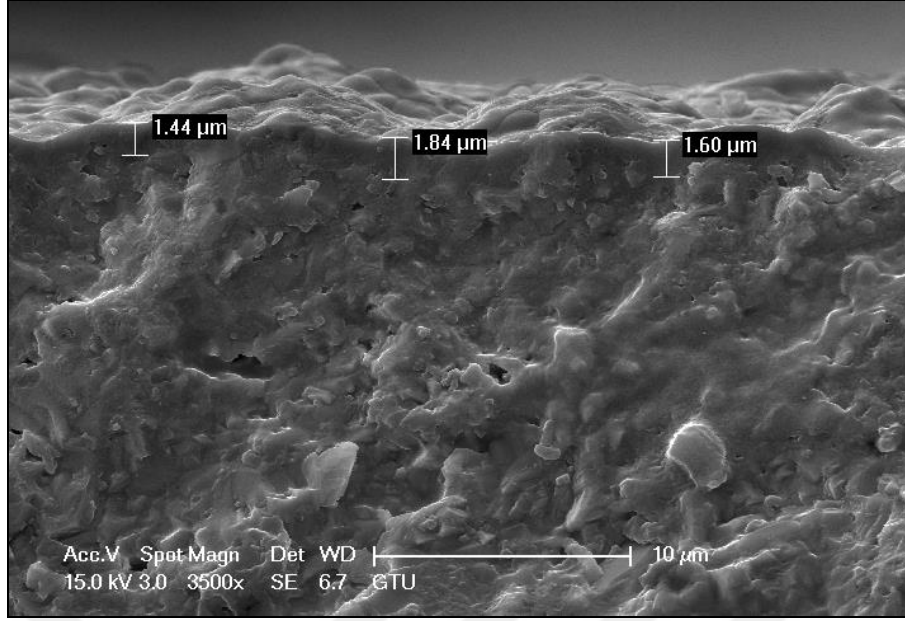
anot+elektrolit ve anot+elektrolit+katot boru tipi yakıt hücrelerinin hücre çerperlerinin çapını ve et kalınlığını gösteren SEM görüntüleri gösterilmiştir.



Şekil 4.22: Elektrolit kaplanan a) ve Elektrolit+Katot kaplanan b) hücrelerin SEM görüntüleri.

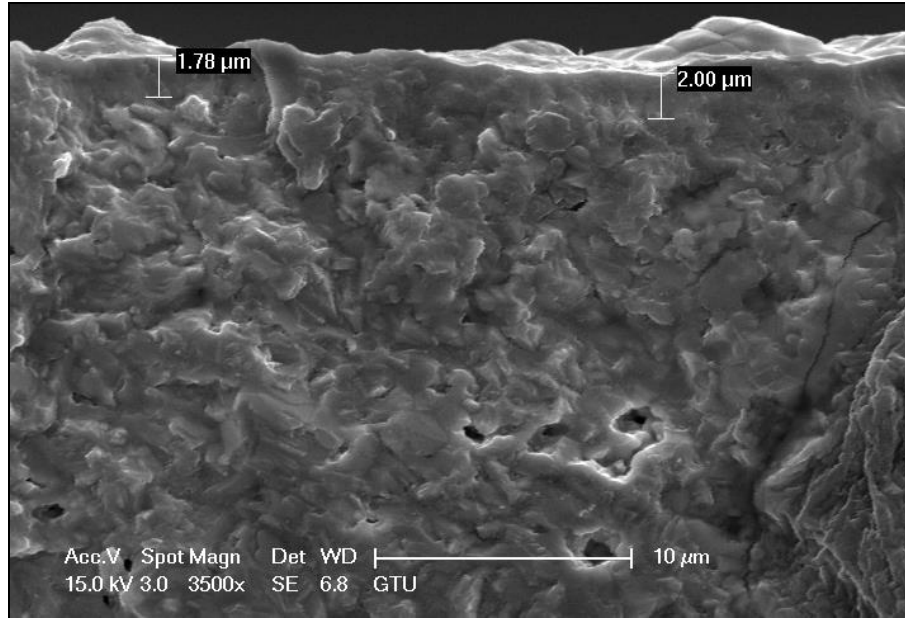
4.4.1. Elektrolit Kaplanan Hücrelerin SEM Görüntüleri

Kaplanan hücrelerin, hücre çerperlerinin SEM görüntülerinin alınmasından sonra daldırarak kaplama yöntemiyle yapılan kaplamaların kalınlığının tespitine geçilmiştir. İlk olarak farklı çözeltilerle farklı parametrelerle kaplanan hücrelerin SEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 4.23’de 50 mm/sn çekme hızıyla tek seferde kaplanan 7 numaralı SDC elektrolit çözeltisiyle kaplanan hücrenin SEM görüntüsü verilmiştir. Şekil 4.23’den de anlaşılacağı gibi yapılan kaplamanın kalınlığı ortalama olarak 1,60 mikron civarındadır.

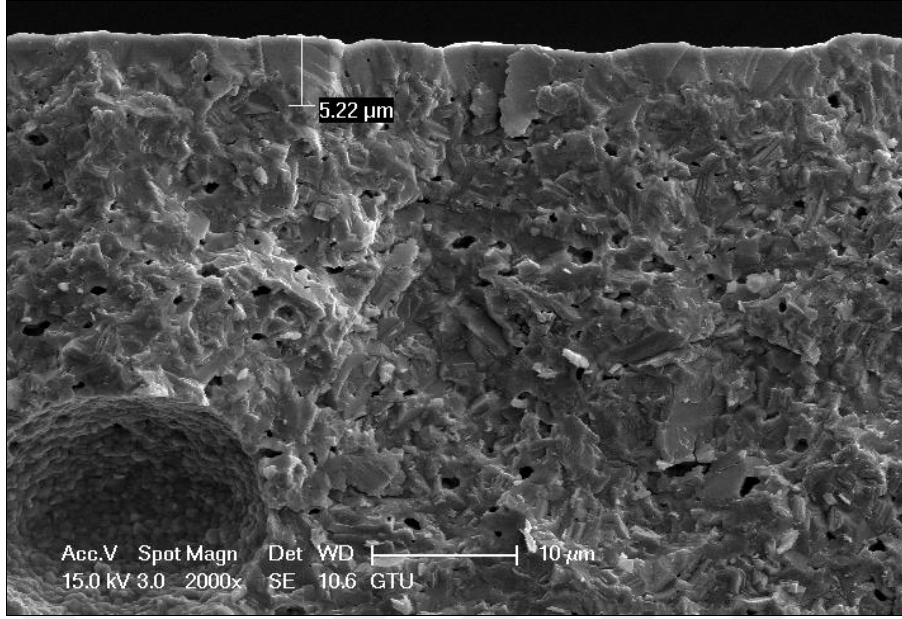


Şekil 4.23: SDC elektrolit tozu ile 50 mm/sn çekme hızıyla kaplanan hücrenin SEM görüntüsü.

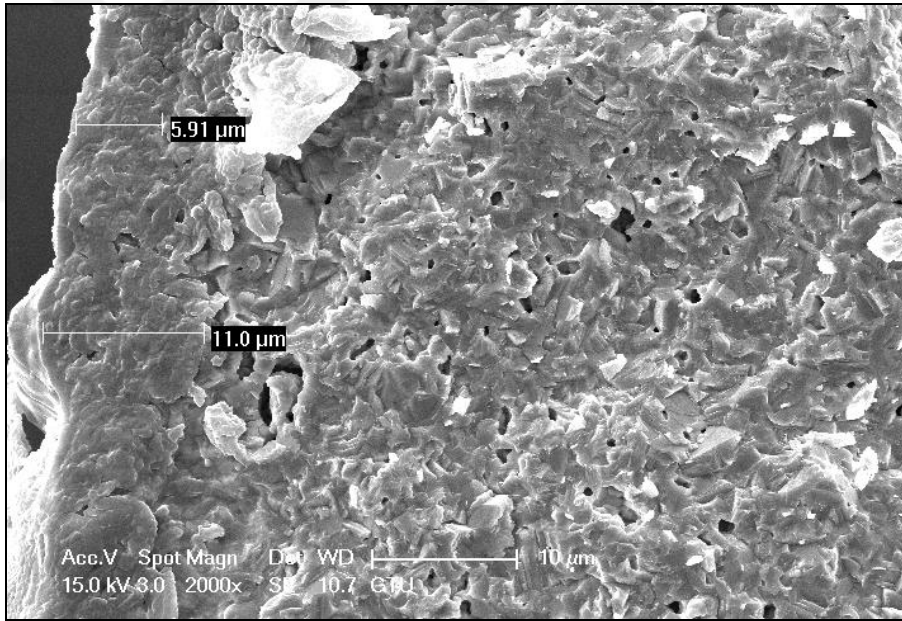
Aynı çözeltiyle farklı çekme hızlarında kaplanan diğer hücrelerin görüntüleri de sırasıyla Şekil 4.24, Şekil 4.25 ve Şekil 4.26’da verilmiştir. Dört farklı çekme hızında kaplanan hücrelerin SEM görüntüleri karşılaştırıldığında çekme hızı arttıkça kaplama kalınlığının arttığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.24: SDC elektrolit tozu ile 100 mm/sn çekme hızıyla kaplanan hücrenin SEM görüntüsü.



Şekil 4.25: SDC elektrolit tozu ile 200 mm/sn çekme hızıyla kaplanan hücrenin SEM görüntüsü.

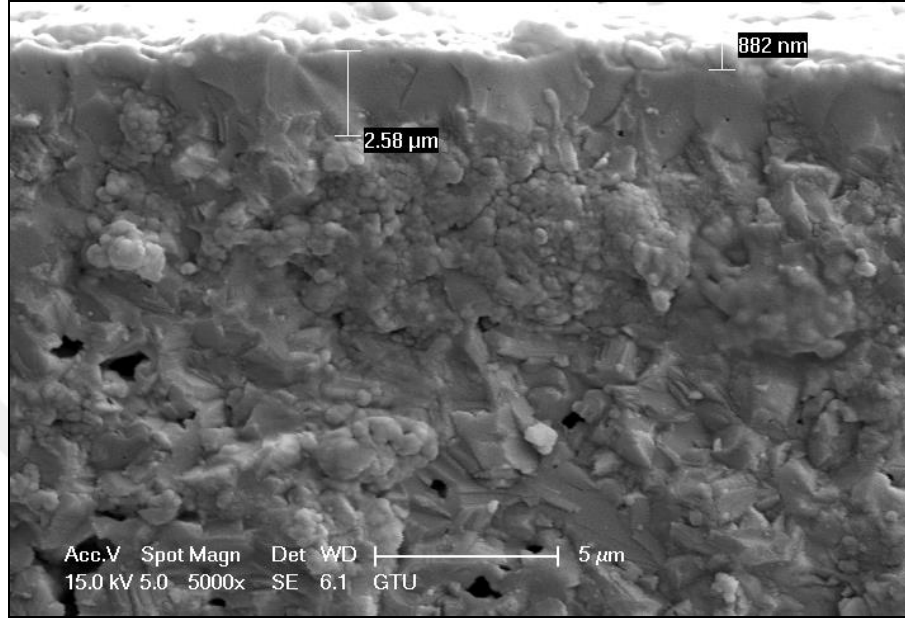


Şekil 4.26: SDC elektrolit tozu ile 400 mm/sn çekme hızıyla kaplanan hücrenin SEM görüntüsü.

4.4.2. Katot Kaplanan Hücrelerin SEM Görüntüleri

Elektrolit çözeltilerinin kaplanıp sinterlenmesinin ardından katot çözeltileriyle kaplama işlemine devam edilmiştir. Elektrolit kaplamalarında olduğu gibi katot kaplamalarında da farklı çekme hızı, farklı kaplama sayısı gibi parametrelerin kaplama

kalınlığına etkileri SEM görüntüleriyle incelenmiş ve karşılaştırılmıştır. Şekil 4.27’de %30 katı yükleme oranıyla kaplanan LSM-YSZ katot çözeltisinin SEM görüntüsü gösterilmiştir. Bu kaplama çözeltisiyle 50 mm/sn çekme hızında elde edilen katot kalınlığı yaklaşık 900 nm civarındadır.

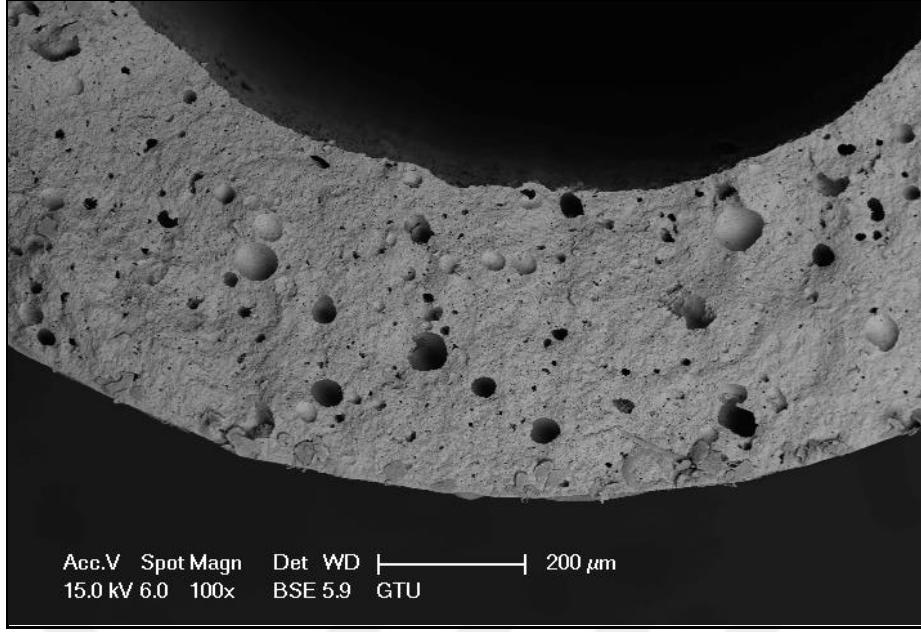


Şekil 4.27: 50 mm/sn Çekme Hızıyla Katot Kaplanan Hücrenin SEM Görüntüsü.

Katı yükleme oranı küçük olduğunda elde edilen kaplama değeri çok düşük çıkmıştır. Aynı yükleme oranında çekme hızı arttırıldığında elde edilen kaplama kalınlık değeri de artmıştır. 100, 200 ve 400 mm/sn çekme hızlarında yapılan kaplamalara ait SEM görüntüleri ayrıca incelenmiştir.

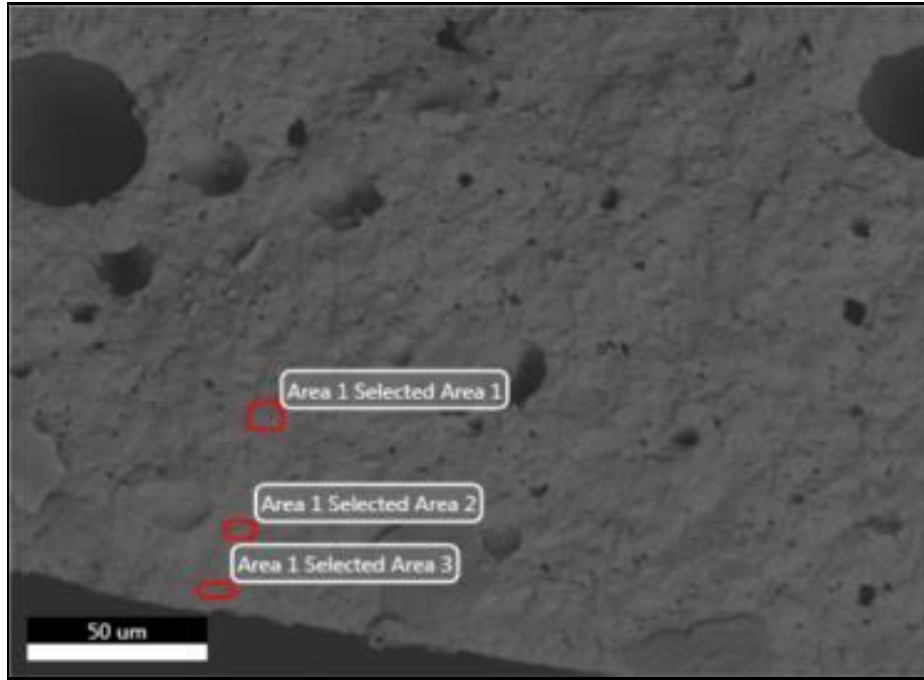
4.4.3. EDAX Analiz Sonuçları

SEM görüntüleri alınan bazı hücrelerin kaplamaları maalesef SEM görüntülerinde gözükmemektedir. Özellikle elektrolit tabakasında bu sıkıntılara rastlanmıştır. Hücrenin normal görüntüsüne bakıldığında şeffaf yani yoğun elektrolit tabakasının oluştuğu gözlemlenmekte fakat SEM analizlerinde bu ispat edilememektedir. Bunun sebebi hücreyi SEM görüntüsü almak için hazırladığı sırada oluştuğu düşünülmektedir. Bu sebeplerden dolayı anot hücrenin üzerinde oluşan elektrolit tabakasının tespiti için EDAX analizi yapılmıştır. Şekil 4.28’de EDAX analizi için hazırlanan numunenin SEM görüntüsü gösterilmiştir.



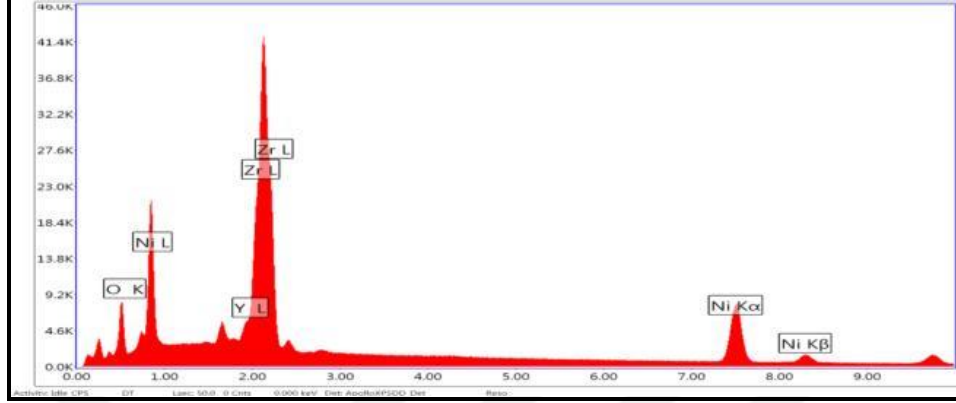
Şekil 4.28: EDAX Analizi için hazırlanan hücre.

Şekil 4.28'e bakıldığında elektrolit tabakası tam olarak tespit edilememektedir fakat hücrenin EDAX analizi yapıldığında elektrolit tabakası ve geçiş bölgesi tespit edilebilmektedir. Şekil 4.29'da üç farklı bölgeden analizi yapılan hücrenin SEM görüntüsü gösterilmiştir.



Şekil 4.29: EDAX Analizi için seçilmiş bölgeleri gösteren SEM görüntüsü.

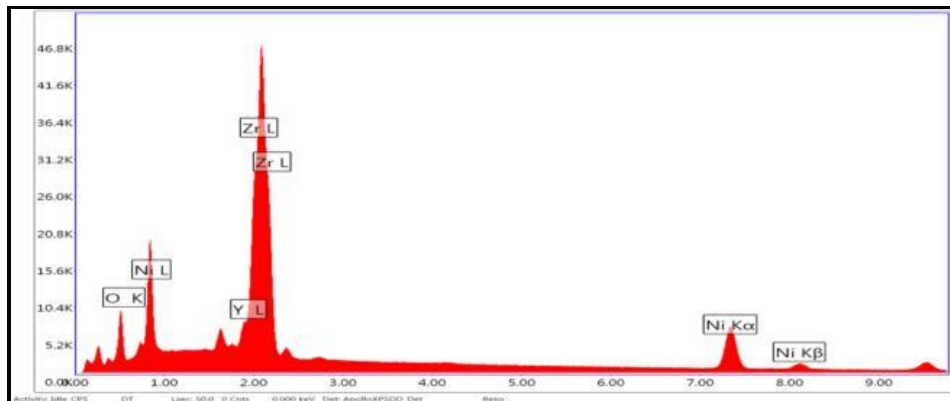
Üç farklı bölgeden elementel analizi yapılan hücrenin elementel analiz sonuçları sırasıyla Şekil 4.30, Şekil 4.31, Şekil 4.32 ve Tablo 4.5, Tablo 4.6 ve Tablo 4.7’de gösterilmiştir.



Şekil 4.30: Hücrenin 1.bölgeye ait elementel analizi.

Tablo 4.5: Hücrenin 1.bölgeye ait elementel analizi sonucu.

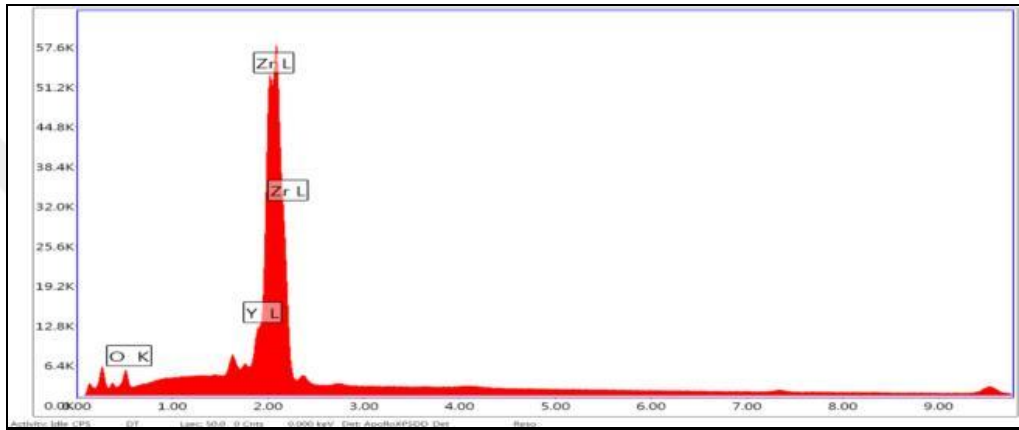
Element	Ağırlık %	Atomik %	Net	Şid.
O K	14.16	40.91	1266.8	0
Y L	3.71	1.93	462.33	0.02
ZrL	26.76	13.56	3401.2	0
NiK	55.37	43.6	2232.6	0.01



Şekil 4.31: Hücrenin 2.bölgeye ait elementel analizi.

Tablo 4.6: Hücrenin 2.bölgeye ait elementel analizi sonucu.

Element	Ağırlık %	Atomik %	Net	Şid.
O K	16.69	46.85	1363.4	0
Y L	4.87	2.46	644.96	0.01
ZrL	34.25	16.87	4577.0	0
NiK	44.19	33.82	1816.2	0.01



Şekil 4.32: Hücrenin 2.bölgeye ait elementel analizi.

Tablo 4.7: Hücrenin 3.bölgeye ait elementel analizi sonucu.

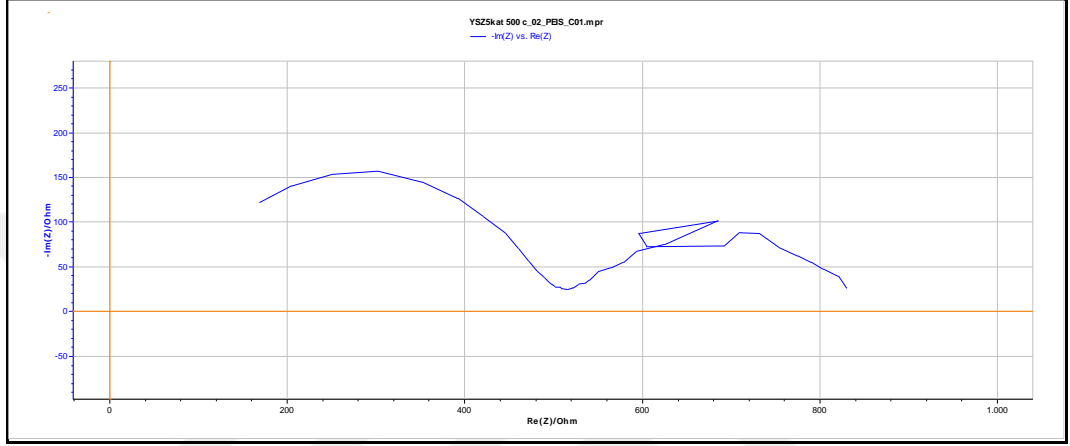
Element	Ağırlık %	Atomik %	Net	Şid.
O K	18.24	55.92	697.44	0.01
Y L	9.08	5.01	1088.2	0.01
ZrL	72.68	39.07	8398.5	0

4.5. Elektriksel Test Sonuçları

Mikro boru tipi katı oksit yakıt hücrelerinin başarılı bir şekilde kaplanmasının ardından gerçekleştirilen elektriksel testlerle yakıt hücrelerinin farklı sıcaklıktaki performans değerleri ölçülmüştür.

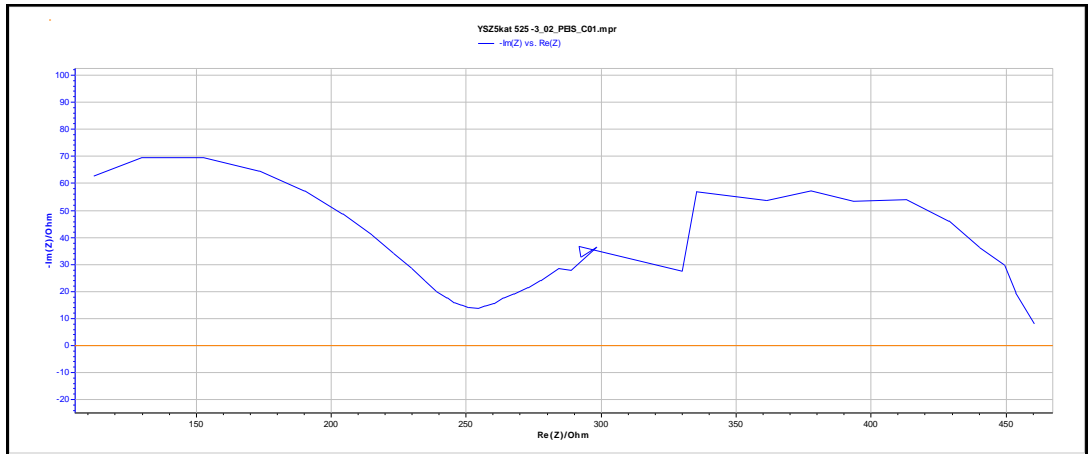
4.5.1. Empedans Test Sonuçları

Yakıt hücrelerinin test sistemine hazırlanmasının ardından test işlemlerine başlanmıştır. Yakıt hücrelerinden ilk olarak Açık Hat Gerilimi (Open Circuit Voltage) alınmaya çalışılmıştır. Şekil 4.28’de, 500 °C sıcaklıkta YSZ5K isimli hücrenin yapılan empedans test sonuçları gösterilmiştir.



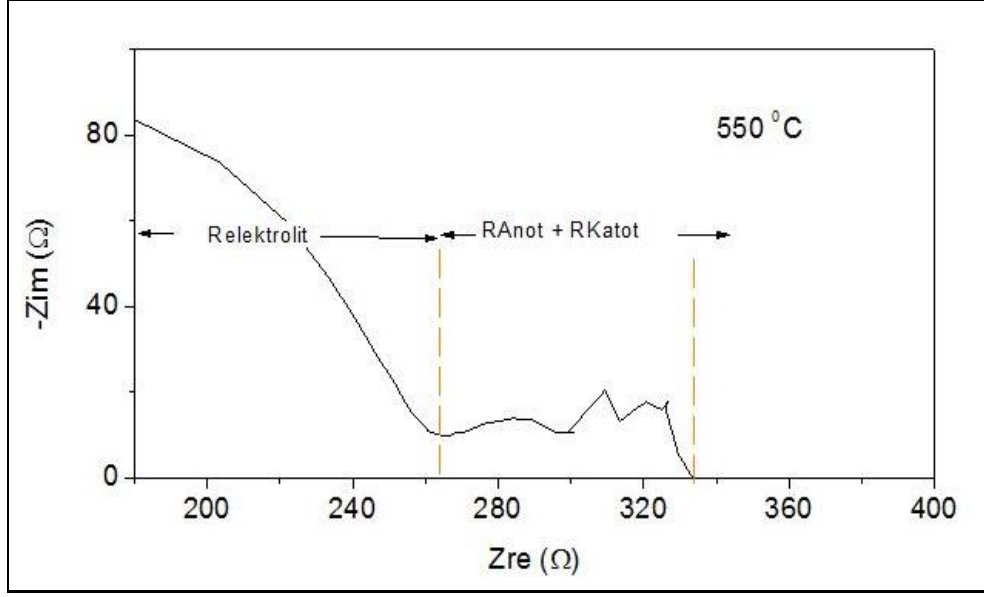
Şekil 4.33: 500 °C sıcaklıkta yapılan empedans testi.

500 °C sıcaklıkta empedans testlerinin yapılmasının ardından diğer sıcaklıklarda test işlemine geçilmiştir. Şekil 4.29’da, 525 °C sıcaklıkta yapılan empedans testi sonuçları gösterilmiştir.



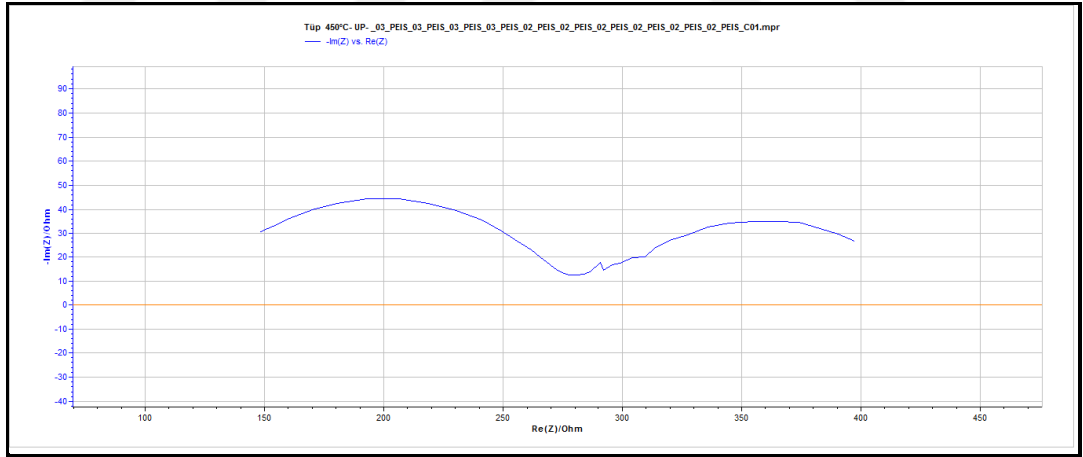
Şekil 4.34: 525 °C sıcaklıkta yapılan empedans testi.

Sıcaklığın artırılmasıyla beklendiği gibi hücrenin direnci azalmış, elektrolit ve elektrotların 550 °C sıcaklıkta dirençleri ölçülmüştür (Şekil 4.30).



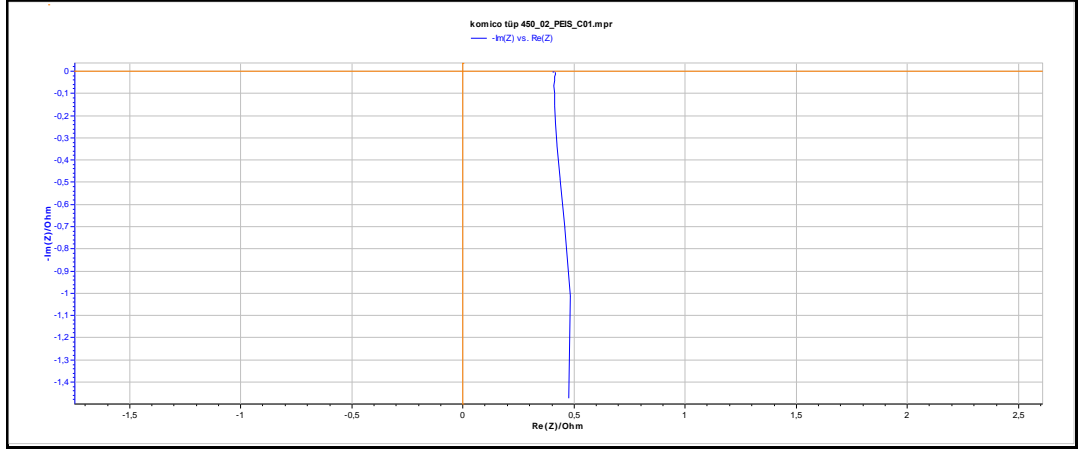
Şekil 4.35: 550 °C sıcaklıkta yapılan empedans testi.

Şekil 4.30'dan da anlaşılacağı üzere hücrenin elektrolit direnci 250 Ohm, anot ve katot direnci ise 70 Ohm olarak ölçülmüştür. Bu hücreden sonra YSZ1K isimli hücrenin de 450 °C sıcaklıktaki empedans analizi Şekil 4.31'de gösterilmiştir.



Şekil 4.36: 450 °C sıcaklıkta YSZ1K hücrenin yapılan empedans testi.

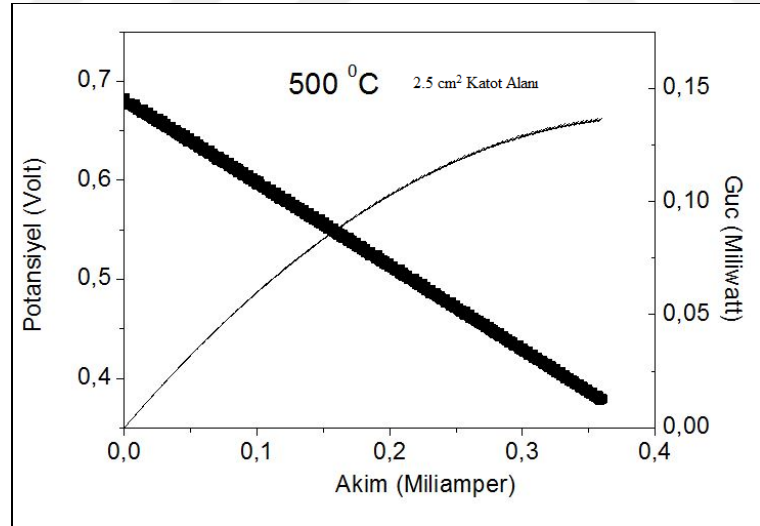
Kaplanan hücrelerin testi yapıldıktan sonra Komico isimli ticari hücrenin empedans testine geçilmiştir. Bu ticari hücrelerin empedansında ve dolayısıyla performans testlerinde kısa devre gözükümüştür (Şekil 4.32).



Şekil 4.37: 450 °C sıcaklıktaki ticari yakıt hücresinin yapılan empedans testi.

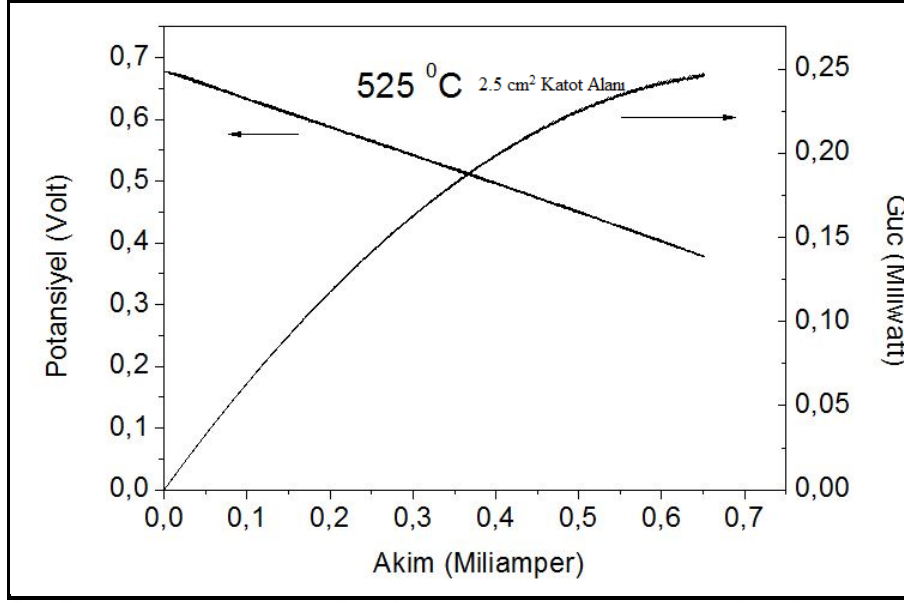
4.5.2. Performans Test Sonuçları

Yakıt hücrelerinin empedans testinin ardından hücrelerin performans testlerine geçilmiştir. Farklı sıcaklıklar da yapılan bu performans testleri farklı hücelere uygulanmıştır. YSZ5K isimli hücrenin 500 °C sıcaklıktaki Akım-Voltaj-Eğri grafiği Şekil 4.33’de gösterilmiştir. 2.5 cm² Katot Alanı



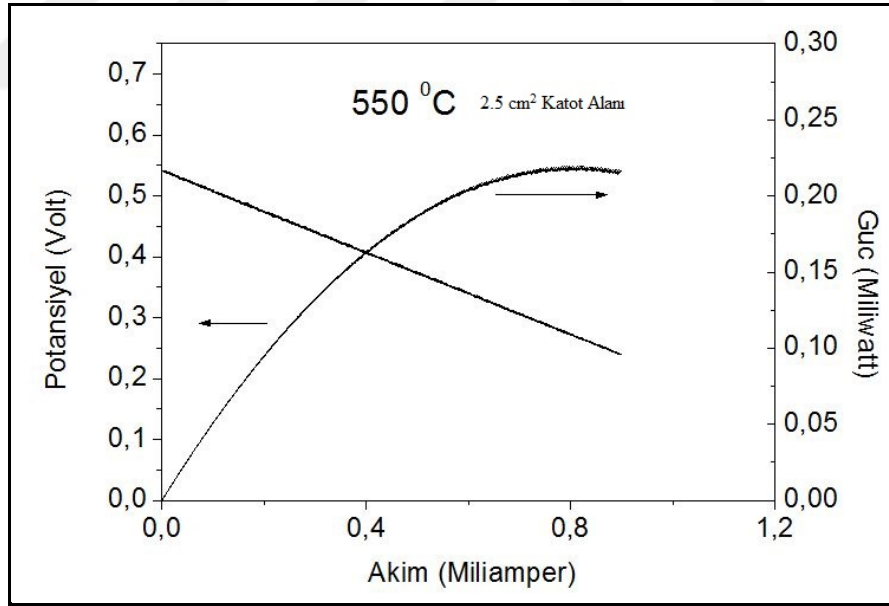
Şekil 4.38: YSZ5K isimli hücrenin 500 °C sıcaklıktaki IVC grafiği.

YSZ5K isimli hücrenin 525 °C sıcaklıktaki Akım-Voltaj-Eğri grafiği Şekil 4.34’de gösterilmiştir.



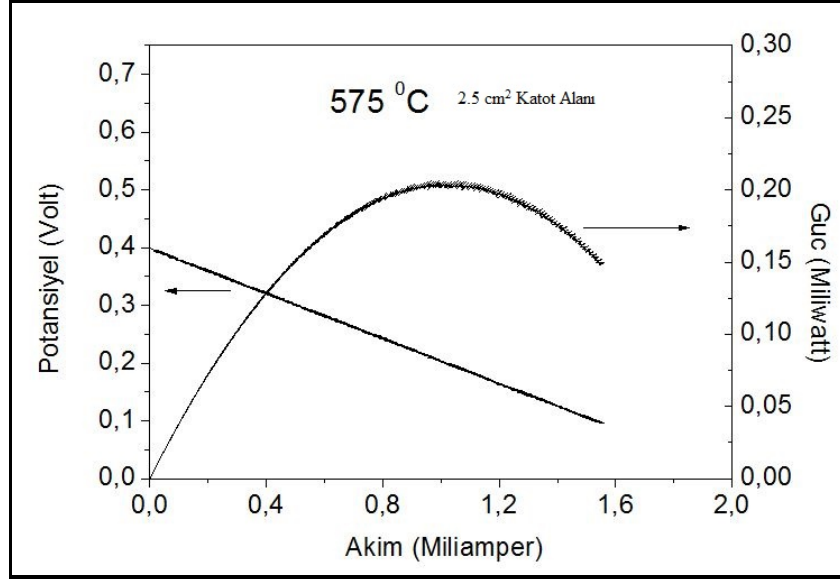
Şekil 4.39: YSZ5K isimli hücrenin 525 °C sıcaklıktaki IVC grafiği.

YSZ5K isimli hücrenin 550 °C sıcaklıktaki Akım-Voltaj-Eğri grafiği Şekil 4.35'de gösterilmiştir.



Şekil 4.40: YSZ5K isimli hücrenin 550 °C sıcaklıktaki IVC grafiği.

550 °C sıcaklıkta voltaj düşmesine paralel olarak çekilen güç değerinin düştüğü Şekil 4.35'de gözükmemektedir.



Şekil 4.41: YSZ5K isimli hücrenin 575 °C sıcaklıktaki IVC grafiği.

550 °C sıcaklıkta düşmeye başlayan voltajın düşüşü 575 °C sıcaklıkta da devam etmiştir. Bu hücrelerden sonra ticari Komico hücrelerin testine geçilmiştir fakat empedans testi sırasında görülen kısa devreden dolayı hücrenin performansı testi ölçülememiştir.

Performans testleri için İngiltere'ye YSZ5K isimli numune başta olmak üzere bazı numuneler gönderilmiştir. Oradan gelen sonuçlar hücrelerin çalıştığını, 0,9 volt açık hat gerilimi gösterdiğini ve ticari hücrelerin elde ettiği 0,45 watt değerine yakın 0,38 watt güç üretebildiğini ispat etmiştir.

5. GENEL SONUÇLAR VE YORUM

En iyi elektriksel test sonuçları ve SEM görüntüleri YSZ elektrolit çözeltileriyle kaplanan hücrelerde elde edilmiştir. Aynı çözelti için 100 mm/sn çekme hızı en ideal çekme hızı olarak; 5, 10 ve 15 numaralı çözeltilerde en ideal çözeltiler olarak; elektrolit tabakası için 5 kat kaplama, katot tabakası içinde 10 kat kaplama en ideal kaplama sayısı olarak belirlenmiştir.

Elektriksel testler için laboratuvarlarımızdaki empedans ve performans test cihazlarının ölçüm aralıklarından dolayı tam çalışmadığı bu yüzden elde edilen ölçüm değerlerinin düşük çıktığı İngiltere'den gelen sonuçlarla doğrulanmıştır.

Çekme hızının çok fazla olması hücre üzerinde homojen olmayan kaplamalara hatta hücrenin çatlamasına sebep olmaktadır dolayısıyla bazı çalışmalarda özellikle katot tabakası için ifade edilen yüksek çekme hızlarının çokta faydalı olmadığı ve hücrenin sinterlenme sırasında çatlamasına sebep olduğu tespit edilmiştir.

Dağıtıcı olarak DoP ile birlikte balık yağının kullanılması hücrenin homojen bir şekilde kaplanmasına yardımcı olduğu tespit edilmiştir. Bundan sonra ki yapılacak diğer çalışmalarda bu parametreler doğrultusunda çözeltiler hazırlanmasına karar verilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Web 1, (2016), [http://www.eia.gov/forecasts/ieo/pdf/0484\(2016\).pdf](http://www.eia.gov/forecasts/ieo/pdf/0484(2016).pdf), (Eriřim Tarihi:01/08/2016).
- [2] Linderoth S., Smith A., (2008), “Worldwide SOFC Overview from A Scandinavian and A European Perspective”, Ceramic Engineering and Science Proceedings, 28, 3-13.
- [3] Miller R. M., Reitz T. L., (2010), “Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) Based Power Systems for Mobile Applications”, Ceramic Engineering and Science Proceedings, 31, 1-14.
- [4] Web 2, (2016), <http://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/solid-oxide-fuel-cell-market-39365796.html>, (Eriřim Tarihi:12/06/2016).
- [5] Orera V. M., Laguna-Bercero M. A., Larrea A., (2014), “Fabrication Methods and Performance in Fuel Cell and Steam Electrolysis Operation Modes of Small Tubular Solid Oxide Fuel Cells: A Review”, Frontiers in Energy Research, 2, 1-12.
- [6] Jamil S. M., Othman M. H. D., Rahman M. A., Jaafar J., Ismail A. F., Li K., (2015), “Recent Fabrication Techniques for Micro-Tubular Solid Oxide Fuel Cell Support: A Review”, Journal of the European Ceramic Society, 35, 1-22.
- [7] Williams M. C., Strakey J. P., Singhal S. C., (2004), “U.S. Distributed Generation Fuel Cell Program”, Journal of Power Sources, 131, 79-85.
- [8] Mat A., “Katı Oksit Yakıt Pilleri İçin İletken Pasta Geliştirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Niğde Üniversitesi.
- [9] Sin Y.-W., Galloway K., Roy B., Sammes N. M., Song J.-H., Suzuki T., Awano M., (2011), “The Properties and Performance of Micro-tubular (less than 2.0mm O.D.) Anode Suported Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)”, International Journal of Hydrogen Energy, 36, 1882-1889.
- [10] Howe K. S., Thompson G. J., Kendall K., (2011), “Micro-tubular Solid Oxide Fuel Cells and Stacks”, Journal of Power Sources, 196, 1677-1686.
- [11] Wincewicz K. C., Cooper J. S., (2005), “Taxonomies of SOFC Material and Manufacturing Alternatives”, Journal of Power Sources, 140, 280-296.
- [12] Tan X. Y., Yin W. N., Meng B., Meng X. X., Yang N. T., Ma Z. F., (2008), “Preparation of Electrolyte Membranes for Micro Tubular Solid Oxide Fuel Cells”, Science in China Series B Chemistry, 51, 808-812.

- [13] Osinkin D. A., Bogdanovich N. M., Beresnev S. M., Zhuravlev V. D., (2015), "High-performance Anode-supported Solid Oxide Fuel Cell with Impregnated Electrodes", *Journal of Power Sources*, 288, 20-25.
- [14] Web 3, (2016), http://energy.gov/sites/prod/files/2015/10/f27/fcto_2014.pdf, (Eriřim Tarihi:05/06/2016).
- [15] Jiang S. P., Chan S. H., (2004), "A Review of Anode Materials Development in Solid Oxide Fuel Cells", *Journal of Materials Science*, 39, 4405-4439.
- [16] Fernández-González R., Molina T., Savvin S., Moreno R., Makradi A., Núñez P., (2014), "Fabrication and Electrical Characterization of Several YSZ Tapes for SOFC Applications", *Ceramics International* 40, 14253-14259.
- [17] Jiang S. P., (2008), "Development of Lanthanum Strontium Manganite Perovskite Cathode Materials of Solid Oxide Fuel Cells: A Review", *Journal of Materials Science*, 43, 6799-6833.
- [18] Web 4, (2016), http://faculty.washington.edu/stuve/index.htm#fc_symbol, (Eriřim Tarihi:07/04/2016).
- [19] Steele B. C. H., (1996), "Ceramic Ion Conducting Membranes", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 1, 684-691.
- [20] Sahibzada M., Steele B. C. H., Barth D., Rudkin R. A., Metcalfe I. S., (1999), "Operation of Solid Oxide Fuel Cells at Reduced Temperatures", *Fuel*, 78, 639-643.
- [21] Nernst W., 08.06.1899, Verfahren zur Erzeugung von Elektrischen Glühlicht, Elektrische Apparate und Maschinen, DRP 104 872.
- [22] Kendall K., Kendall M., (2016), "High Temperature Solid Oxide Fuel Cells for the 21st Century: Fundamentals, Design and Applications" 1st. Edition, Elsevier Publishing.
- [23] William M. C., (2004), "Fuel Cell Handbook" 7th. Edition, U.S. Department of Energy, National Energy Technology Laboratory Publishing.
- [24] Web 5, (2016), <http://www.fuelcellmaterials.com>, (Eriřim Tarihi:01/03/2016).
- [25] Web 6, (2016), <http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/97/97fc/FC5-5.pdf>, (Eriřim Tarihi:03/06/2016).
- [26] Steel B. C. H., (2000), "Appraisal of Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2} Electrolytes for IT-SOFC Operation at 500oC", *Solid State Ionics*, 129, 95-110.
- [27] Kharton V. V., Figueiredo F. M., Navarro L., Naumovich E. N., Kovalevsky A. V., Yaremchenko A. A., Viskup A. P., Carneiro A., Marques F. M. B., Frade J. R., (2001), "Ceria-based Materials for Solid Oxide Fuel Cells", *Journal of Materials Science*, 36, 1105-1117.

- [28] Ralph J. M., Schoeler A. C., Krumpelt M., (2001), "Materials for Lower Temperature Solid Oxide Fuel Cells", *Journal of Materials Science*, 36, 1161-1172.
- [29] Huang P., Petric A., (1996), "Superior Oxygen Ion Conductivity of Lanthanum Gallate Doped with Strontium and Magnesium", *Journal of the Electrochemical Society*, 143, 1644-1648.
- [30] Ishihara T., Shibayama T., Nishiguchi H., Takita Y., (2001), "Oxide Ion Conductivity in $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ Perovskite Oxide and Application for the Electrolyte of Solid Oxide Fuel Cells", *Journal of Materials Science*, 36, 1125-1131.
- [31] Bonanos N., Knight K. S., Ellis B., (1995), "Perovskite Solid Electrolyte: Structure, Transport Properties and Fuel Cell Applications", *Solid State Ionics*, 79, 161-170.
- [32] Timurkutluk B., Celik S., Timurkutluk C., Mat M. D., Kaplan Y., (2012), "Novel Electrolytes for Solid Oxide Fuel Cells with Improved Mechanical Properties", *International Journal of Hydrogen Energy* 37, 13499-13509.
- [33] Wang S., Kobayashi T., Dokiya M., Hashimoto T., (2000), "Electrical and Ionic Conductivity of Gd-Doped Ceria", *Journal of Electrochemical Society*, 147, 3606-3609.
- [34] Huang K., Tichy R. S., Goodenough J. B., (1998), "Superior Perovskite Oxide-Ion Conductor; Strontium- and Magnesium-Doped LaGaO_3 : I, Phase Relationships and Electrical Properties", *Journal of American Ceramics Society*, 81, 2565-2575.
- [35] Arachi Y., Sakai H., Yamamoto O., Takeda Y., Imanishi N., (1999), "Oxygen-deficient Perovskite Compounds with Oxide Ion Conduction", *Solid State Ionics*, 135, 757-760.
- [36] Compana R., Merino R. I., Larrea A., Villarreal I., Orera V. M., (2009), "Fabrication, Electrochemical Characterization and Thermal Cycling of Anode Supported Microtubular Solid Oxide Fuel Cells", *Journal of Power Sources*, 192, 120-125.
- [37] Shikazono N., Sakamoto Y., Yamaguchi Y., Kasagi N., (2009), "Microstructure and Polarization Characteristics of Anode Supported Tubular Solid Oxide Fuel Cell with Co-precipitated and Mechanically Mixed Ni-YSZ Anodes", *Journal of Power Sources*, 193, 530-540.
- [38] Suzuki T., Hasan Z., Funahashi Y., Yamaguchi T., Fujishiro Y., Awano M., (2009), "Impact of Anode Microstructure on Solid Oxide Fuel Cells", *Science*, 325, 852-855.

- [39] Calise F., Restuccia G., Sammes N., (2010), “Experimental Analysis of Micro-Tubular Solid Oxide Fuel Cell Fed by Hydrogen”, *Journal of Power Sources*, 195, 1163-1170.
- [40] Singhal S. C., Kendall K., (2003), “High Temperature Solid Oxide Fuel Cells Fundamentals, Design and Applications” 1st. Edition, Elsevier Publishing.
- [41] Spacil H.S., 1970, “Electrical Device Including Nickel-Containing Stabilized Zirconia Electrode”, U.S. Patent, 3,558,360.
- [42] Horri B. A., Selomulya C., Wang H.,(2012), “Characteristics of Ni/YSZ Ceramic Anode Prepared Using Carbon Microspheres as a Pore Former”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37,15311-15319.
- [43] Sarikaya A., Dogan F., (2013), “Effect of Various Pore Formers on the Microstructural Development of Tape-cast Porous Ceramics”, *Ceramics International*, 39, 403-413.
- [44] Liang B., Suzuki T., Hamamoto K., Yamaguchi T., Sumi H., Fujishiro Y., Ingram, B. J., Carter, J. D., (2012), “A Reduced Temperature Solid Oxide Fuel Cell with Three-dimensionally Ordered Macroporous Cathode”, *Journal of Power Sources*, 212, 86-92.
- [45] Mingyi L., Bo Y., Jingming X., Jing C., (2010), “Influence of Pore Formers on Physical Properties and Microstructures of Supporting Cathodes of Solid Oxide Electrolysis Cells”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 2670-2674.
- [46] Skovgaard M., Andersen K. B., Hansen K. K., (2012), “Pore Former Induced Porosity in LSM/CGO Cathodes for Electrochemical Cells for Flue Gas Purification”, *Ceramics International*, 38, 1751-1754.
- [47] Badwal S. P. S., Foger K., (1997), “Materials for Solid Oxide Fuel Cells”, *Materials Forum*, 21,187-224.
- [48] Singhal S. C.,(2000), “Advances in Solid Oxide Fuel Cell Technology”, *SolidState Ionics*, 135, 305-313.
- [49] Zhang X., Ohara S., Maric R., Mukai K., Fukui T., Yoshida H., Nishimura M., Inagaki T., Miura K., (1999), “Ni-SDC Cermet Anode for Medium-temperature Solid Oxide Fuel Cell with Lanthanum Gallate Electrode”, *Journal of Power Sources*, 83,170-177.
- [50] Morse J. D., Graff R. T., Hayes, J.P., Jankowski A. F., (2000), “Porous Thin-film Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells”, *Materials Research Society Proceedings*, 575, 321-324.
- [51] Matsuzaki Y., Yasuda I., (2000), “The Poisoning Effect of Sulfur-containing Impurity Gas on a SOFC Anode: I. Dependence on Temperature, Time, and Impurity Concentration”, *Solid State Ionics*, 132, 261-269.

- [52] Zha S., Cheng Z., Liu M., (2007), "Sulfur Poisoning and Regeneration of Ni-based Anodes in Solid Oxide Fuel Cells", *Journal of Electrochemical Society*, 154, B201-B206.
- [53] Liu W, Flytzanistephanopoulos M.,(1995), "Total Oxidation of Carbon Monoxide and Methane Over Transition Metal Fluorite Oxide Composite Catalysts: I. Catalyst Composition and Activity", *Journal of Catalysis*, 153, 304-316.
- [54] Yano M., Tomita A., Sano M., Hibino T.,(2007), "Recent Advances in Single-chamber Solid Oxide Fuel Cells: A Review", *Solid State Ionics*, 177, 3351-3359.
- [55] Yoo Y., Koutcheiko S., Petric A.,(2002), "Strontium Titanate Doped with Lanthanides (Ln– Nd, Eu, Sm) for SOFC Anode Materials, European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Oberrohfdorf (Switzerland); 507-514.
- [56] Yoo K. B., Choi G. M., (2009),"Performance of La-doped Strontium Titanate (LST) Anode on LaGaO₃-based SOFC", *Solid State Ionics*, 180, 867-871.
- [57] Sfeir J.,(2003), "LaCrO₃-based Anodes: Stability Considerations", *Journal of Power Sources*, 118, 276-285.
- [58] Uchida H., Arisaka S., Watanabe M.,(2002), "High Performance Electrode for Mediumtemperature Solid Oxide Fuel Cells: Control of Microstructure of La (Sr) CoO₃ Cathodes with Highly Dispersed Pt electrocatalysts", *Journal of Electrochemical Society*,149, A13-A18.
- [59] Gil V., Moure C., Tartaj J.,(2007), "Sinterability Microstructures and Electrical Properties of Ni/Gd-doped Ceria Cermets Used as Anode Materials for SOFCs",*Journal of the European Ceramic Society*, 27, 4205-4209.
- [60] Pudmich G., Boukamp B., Gonzalez-Cuenca M., Jungen W., Zipprich W., Tietz F., (2000), "Chromite/titanate Based Perovskites for Application as Anodes in Solid Oxide Fuel Cells", *Solid State Ionics*, 135, 433-438.
- [61] Fuerte A., Hornes A., Bera P., Martínez-Arias A., Escudero M. J., Daza L., (2009), "Study of CuFe–Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-δ} as IT-SOFC Anode: Catalytic Activity, Thermal Expansion, Morphology, Electrical Conductivity and Chemical Compatibility", *Advancing Solid State and Electrochemical Science and Technology*, 25, 2183-2192.
- [62] Shaikh S., Bhoga S.,(2010), "Structural and Electrical Characterization of Ce_{1-x}Cu_xO_{2-δ}(x=0.05–0.5) Prepared by Combustion Technique", *Integrated Ferroelectrics*, 119, 66-73.
- [63] Shaikh S., Moharil S., Nagrare B.,(2012), "A Comparative Study of Copper–cermet Anode Material Synthesized by Different Technique",*International Journal of Hydrogen Energy*, 2012;37, 6853-6861.

- [64] Adler S.B., (2004), “ Factors Governing Oxygen Reduction in Solid Oxide Fuel Cell Cathodes”, *Chemical Reviews*, 104, 4791-4843.
- [65] Tedmon Jr. C. S., Spacil H. S., Mitoff S. P., (1969), “Cathode Materials and Performance in High-Temperature Zirconia Electrolyte Fuel Cells”, *Journal of Electrochemical Society*, 116, 1170- 1175.
- [66] Lau S. K., Singhal S. C., (1985), “Potential Electrode/Electrolyte Interactions in Solid Oxide Fuel Cells”, *Corrosion*, 85, 1-9.
- [67] Fergus J.W., (2005), “Sealants for Solid Oxide Fuel Cells”, *Journal of Power Sources*, 147, 46-57.
- [68] Koyama M., Wen C. J., Yamada K., (2000), “La_{0.6}Ba_{0.4}CoO₃ as a Cathode Material for Solid Oxide Fuel Cells Using a BaCeO₃ Electrolyte”, *Journal of Electrochemical Society*, 147, 87-91.
- [69] Berenov A.V., MacManus-Driscoll J. L., Kilner J. A., (1999), “ Oxygen Tracer Diffusion in Undoped Lanthanum Manganites”, *Solid State Ionics*, 122, 41-49.
- [70] Horita T., Tsunoda T., Yamaji K., Sakai N., Kato T., Yokokawa H., (2002), “Microstructures and Oxygen Diffusion at the LaMnO₃ Film/Yttria-Stabilized Zirconia Interface”, *Solid State Ionics*, 152-153, 439-446.
- [71] Carter S., Seluk A., Chater R. J., Kaida J., Kilner J. A., Steele B. C. H., (1992), “Oxygen Transport in Selected Nonstoichiometric Perovskite-Structure Oxides”, *Solid State Ionics*, 53-56, 597-605.
- [72] Yasuda I., Ogasawa K., Hishinuma M., Kawada T., Dokiya M., (1996), “Oxygen Tracer Diffusion Coefficient of (La, Sr)MnO₃ ± δ”, *Solid State Ionics*, 86-88, 1197-1201.
- [73] De Souza R. A., Kilner J. A., Walker J. F.,(2000), “A SIMS Study of Oxygen Tracer Diffusion and Surface Exchange in La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃+δ”, *Materials Letters*, 43, 43-52.
- [74] Ji Y., Kilner J. A., Carolan M. F., (2005), “Electrical Properties and Oxygen Diffusion in Yttria-Stabilised Zirconia (YSZ)–La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃±δ (LSM) Composites”, *Solid State Ionics*, 176, 937-943.
- [75] Yokokawa H., Sakai N., Kawada T., Dokiya M., (1991), “ Thermodynamic Analysis of Reaction Profiles Between LaMO₃ (M = Ni, Co, Mn) and ZrO₂”, *Journal of Electrochemical Society*, 138, 2719-2727.
- [76] Yokokawa H., Horita T., Sakai N., Dokiya M., Kawada T., (1996), “Thermodynamic Representation of Nonstoichiometric Lanthanum Manganite”, *Solid State Ionics*, 86-88, 1161-1165.
- [77] Tsai T., Barnett S. A., (1997), “Effect of LSM-YSZ Cathode on Thin-Electrolyte Solid Oxide Fuel Cell Performance”, *Solid State Ionics*, 93, 207-217.

- [78] Mitterdorfer A., Gauckler L. J., (1998), "La₂Zr₂O₇ Formation and Oxygen Reduction Kinetics of The La_{0.85}Sr_{0.15}MnyO₃, O₂(g)|YSZ System", Solid State Ionics, 111, 185-218.
- [79] Stochniol G., Syskakis E., Naoumidis A., (1995), "Chemical Compatibility between Strontium-Doped Lanthanum Manganite and Ytria-Stabilized Zirconia", Journal of the American Ceramic Society, 78, 929-932.
- [80] Zhu W. Z., Deevi S. C., (2002), "Development of Interconnect Materials for Solid Oxide Fuel Cells", Materials Science and Engineering, A348, 227-243.
- [81] Minh N. Q., Takahashi T., (1995), "Science and Technology of Ceramic Fuel Cells", 1st. Edition, Elsevier Publishing.
- [82] Winkler W., Koeppen J., (1996), "Design and Operation of Interconnectors for Solid Oxide Fuel Cell Stacks", Journal of Power Sources, 61, 201-204.
- [83] Minh, N.Q., (2004), "Solid Oxide Fuel Cell Technology-Features and Applications", Solid State Ionics, 174, 271-277.
- [84] Will, J., Mitterdorfer, A., Kleinogel, C., Perednis, D., Gauckler, L.J., (2000), "Fabrication of Thin Electrolytes for Second-generation Solid Oxide Fuel Cells", Solid State Ionics, 131, 79-96.
- [85] Sakai N., Yokokawa H., Horita T., Yamaji K., (2004), "Lanthanum Chromite-based Interconnects as Key Materials for SOFC Stack Development", International Journal of Applied Ceramic Technologies, 1, 23-30.
- [86] Yang Z., Weil K. S., Paxton D. M., Stevenson J. W., (2003), "Selection and Evaluation of Heat-resistant Alloys for SOFC Interconnect Applications", Journal of Electrochemical Society, 150, A1188-A1201.
- [87] Akashi T., Maruyama T., Goto T., (2003), "Transport of Lanthanum Ion and Hole in LaCrO₃ Determined by Electrical Conductivity Measurements", Solid State Ionics, 64, 177-183.
- [88] Nakamura T., Petzow G., Gauckler L. J., (1979), "Stability of the Perovskite Phase LaBO₃ (B=V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) in Reducing Atmosphere: I. Experimental Results", Materials Research Bulletin, 14, 649-659.
- [89] Evans A., Bieberle-Hütter A., Galinski H., Rupp J. L. M., Ryll T., Scherrer B., Tolke R., Gauckler, L., (2009), "Micro-solid Oxide Fuel Cells: Status, Challenges, and Chances", Monatshefte Fur Chemie, 140, 975-983.
- [90] Tietz F., (2002), "Components Manufacturing for Solid Oxide Fuel Cells", Solid State Ionics, 152, 373-381.
- [91] Geng S., Zhu J., Brady M. P., Anderson H. U., Zhou X. D., Yang Z., (2007), "A low-Cr Metallic Interconnect for Intermediate-temperature Solid Oxide Fuel Cells", Journal of Power Sources, 172, 775-781.

- [92] Chen X., Jin C., Zhao L., Zhang L., Guan C., Wang L., Song, Y. F., Wang, C. C., Wang, J. Q., Jiang, S. P., (2014), “Study on the Cr Deposition and Poisoning Phenomenon at $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3-\delta}$ Electrode of Solid Oxide Fuel Cells by Transmission X-ray Microscopy”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39,15728-15734.
- [93] Zhang W., Yan D., Yang J., Chen J., Chi B., Pu J., Li, J., (2014), “A Novel Low Cr-containing Fe–Cr–Co Alloy for Metallic Interconnects in Planar Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells”, *Journal of Power Sources*, 271, 25-31.
- [94] Shaigan N., Qu W., Ivey D. G., Chen W., (2010), “A Review of Recent Progress in Coatings, Surface Modifications and Alloy Developments for Solid Oxide Fuel Cell Ferritic Stainless Steel Interconnects”, *Journal of Power Sources*, 195, 1529-1542.
- [95] Miguel-Pérez V., Martínez-Amesti, A., No, M. L., Larranaga, A., Arriortua, M. I., (2013), “The Effect of Doping $(\text{Mn,B})_3\text{O}_4$ Materials as Protective Layers in Different Metallic Interconnects for Solid Oxide Fuel Cells”, *Journal of Power Sources*, 243, 419-430.
- [96] LessingP. A., (2007), “A Review of Sealing Technologies Applicable to Solid Oxide Electrolysis Cells”, *Journal of Material Science*, 42,3465-3476.
- [97] Jung G. B., Fang L. H., Chiou M. J., Nguyen X. V., Su A., Lee W. T., Chang, S. W., Kao, I. C., Yu, J. W., (2014), “Effects of Pretreatment Methods on Electrodes and SOFC Performance”, *Energies*, 7, 3922-3933.
- [98] Jung G. B., Fang L. H., Lin C. Y., Nguyen X. -V., Yeh C. C., Lee C. Y., (2015), “Electrochemical Performance and Long-term Durability of a Reversible Solid Oxide Fuel Cell”, *International Journal of Electrochemical Science*, 10, 9089-9104.
- [99] Mahapatra M. K., Lu K., (2010), “Seal Glass for Solid Oxide Fuel Cell”, *Journal of Power Sources*, 195, 7129-7139.
- [100] Sammes N.,(2006), “Fuel Cell Technology: Reaching Towards Commercialization”, 1st. Edition, Springer Publishing.
- [101] ChangH.-T., LinC.-K., LiuC.-K., WuS.-H., (2011), “High-Temperature Mechanical Properties of A Solid Oxide Fuel Cell Glass Sealant in Sintered Forms”, *Journal of Power Sources*, 196, 3583-3591.
- [102] Stambouli A.B., TraversaE., (2002),“Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs): A Review of an Environmentally Clean and Efficient Source of Energy”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6, 433-455.
- [103] Du Y., Sammes N.M., Tompsett G.A., (2000),“Optimization Parameters for the Extrusion of Thin YSZ Tubes for SOFC Electrolytes”, *Journal of the European Ceramic Society*, 20, 959-965.

- [104] Fujishiro Y., Suzuki T., Yamaguchi T., Hamamoto K., Awano M.,(2011), “Challenge for the Development of Micro SOFC”, *Manufacturing Technology Synthesiology*, 4, 36-45.
- [105] Suzuki T., Yamaguchi T., Fujishiro Y., Awano M.,(2006), “Fabrication and Characterization of Micro Tubular SOFCs for Operation in the Intermediate Temperature”, *Journal of Power Sources*, 160, 73-77.
- [106] Du Y. H., Finnerty C., Jiang J., (2008), “Thermal Stability of Portable Microtubular SOFCs and Stacks Fuel Cells and Energy Conversion”, *Journal of the Electrochemical Society*, 155, B972-B977.
- [107] Funahashi Y., Shimamori T., Suzuki T., Fujishiro Y., Awano M., (2007), “Fabrication and Characterization of Components for Cube Shaped Micro Tubular SOFC Bundle”,*Journal of Power Sources*, 163, 731-736.
- [108] Suzuki T., Funahashi Y., Hasan Z., Yamaguchi T., Fujishiro Y., Awano M., (2008), “Fabrication of Needle-Type Micro SOFCs for Micro Power Devices”, *Electrochemistry Communications*, 10,1563-1566.
- [109] Kim S. D., Hyun S. H., Moon J., Kim J. H., Song R. H., (2005), “Fabrication and Characterization of Anode-Supported Electrolyte Thin Films for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells”, *Journal of Power Sources*, 139,67-72.
- [110] Lee S. B., Lim T. H., Song R. H., Shin D. R., Dong S. K., (2008), “Development of A 700W Anode-supported Micro-tubular SOFC Stack for APU Applications”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 2330-2336.
- [111] Ren C., Liu T., Maturavongsadit P., Luckanagul J. A., (2011), “Effect of PEG Additive on Anode Microstructure and Cell Performance of Anode-supported MT-SOFCs Fabricated by Phase Inversion Method”, *Journal of Power Sources*, 219, 774-780.

ÖZGEÇMİŞ

Recep AKDENİZ 1990 yılında Gebze’de doğdu. 2008 yılında başladığı Gebze Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümünü 2013 yılında başarıyla tamamlayarak aynı yıl yüksek lisans eğitimine Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında başladı. 2013 yılından 2015 yılına kadar proje asistanı olarak akademik hayatını sürdürdü. 2015 yılından itibaren de Gebze Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünde de Araştırma Görevlisi olarak eğitim ve akademik hayatını sürdürmektedir.

