

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

**BORU TİPİ KOYH KATOT MALZEMESİ ÜRETİMİ,**  
**KARAKTERİZASYONU VE HÜCRE PERFORMANSINA ETKİSİNİN**  
**ARAŞTIRILMASI**

**ERDEM FETTAH İPÇİZADE**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GEBZE**  
**2015**

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

**BORU TİPİ KOYH KATOT MALZEMESİ**  
**ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE**  
**HÜCRE PERFORMANSINA ETKİSİNİN**  
**ARAŞTIRILMASI**

**ERDEM FETTAH İPÇİZADE**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

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

**GEBZE**

**2015**

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

**PRODUCTION AND CHARACTERIZATION  
OF TUBULAR SOFC CATHODE  
MATERIALS AND INVESTIGATION OF  
THEIR EFFECT ON CELL PERFORMANCE**

**ERDEM FETTAH İPÇİZADE**  
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF  
MASTER OF SCIENCE**  
**DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING**

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

**GEBZE**  
**2015**



## YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 14/01/2015 tarih ve 2015/03 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 15/04/2015 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Erdem Fettah İPÇİZADE'nin tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

### JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Ali ATA

ÜYE

: Prof. Dr. Ahmet Yavuz ORAL

ÜYE

: Prof. Dr. Muhammed Hasan ASLAN

### ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun  
...../...../..... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

## ÖZET

Bu çalışmada, anot destekli Boru Tipi Katı Oksit Yakıt Hücreleri (Boru tipi-KOYH) için katot malzemeleri geliştirilmiştir ve hücre performansına etkileri araştırılmıştır.

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

Sentezlenen bu nano – mikro boyutlu metal oksit tozlar ikinci aşamada karakterize edilmiştir. Karakterizasyon için XRD (X-Ray Diffraction), SEM (Scanning Electron Microscopy), DSC (Differential Scanning Calorimetry), TGA (Thermo Gravimetric Analysis), ve Nanosizer kullanılarak, tozların kristal yapısı, morfolojisi, tane boyutu incelenmiştir.

Son aşamada ise üretilen katot malzemeleri elektrik performansına göre incelenmiştir. Literatürde verilen değerler ışığında, sentezlenen tozların yapısal ve elektriksel karşılaştırmaları yapılmıştır. Sonuçlar detaylı bir şekilde bu çalışmada sunulmuştur.

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

## SUMMARY

In this study, cathode materials for anode supported tubular Solid Oxide Fuel Cell (T-SOFC) were produced and their effect on cell performance was investigated.

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

This synthesized nano – micro sized metal oxide powders were characterized in the second step. By using XRD (X-Ray Diffraction), SEM (Scanning Electron Microscopy), DSC (Differential Scanning Calorimetry), TGA (Thermo Gravimetric Analysis), and Nanosizer; the crystalline structure, the morphology, and the particle size were investigated.

In the last step, produced cathode materials' electrical performance was analyzed. Their effect on cell performance was compared with cathode materials in literature. The results were examined in detail in this thesis.

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

## TEŞEKKÜR

Başta, yüksek lisans eğitimimde ve akademik hayatımda desteğini ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyip bilgisi ile bu çalışmanın oluşmasının yolunu açan danışmanım Sayın Prof. Dr. Ali ATA'ya,

Deneysel çalışmalarımda bilgi ve tecrübelerini, yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen Kocaeli Üniversitesi Öğretim Üyesi danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ömer Yıldız'a

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

GTÜ Nanoteknoloji Merkezi, Katı Oksit Yakıt Hücreleri Laboratuvarında birlikte çalıştığım değerli arkadaşlarım Sayın Osman Yağız AKDUMAN ve Sayın Recep AKDENİZ'e göstermiş oldukları destek, sabır ve yardımları için,

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

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

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

# İÇİNDEKİLER

	<b><u>Sayfa</u></b>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	1
2. YAKIT HÜCRELERİ	3
2.1. Yakıt Hücrelerinin Tarihi	3
2.2. Hidrojen Enerjisi	7
2.3. Yakıt Hücresi Çalışma Prensipleri	8
2.4. Yakıt Hücrelerinin Sınıflandırılması	9
2.4.1. PEM Yakıt Hücresi	11
2.4.2. Alkali Yakıt Hücresi	12
2.4.3. Fosforik Asit Yakıt Hücreleri	13
2.4.4. Erimiş Karbonat Yakıt Hücreleri	13
2.4.5. Doğrudan Methanol Yakıt Hücreleri	14
2.4.6. Katı Oksit Yakıt Hücreleri	15
2.5. Katı Oksit Yakıt Hücresinin Yapısı ve Çalışma Şekli	16
2.6. Katı Oksit Yakıt Hücrelerinin Sınıflandırılması	19
2.6.1. Düzlemsel (Plaka Tipi) Katı Oksit Yakıt Hücreleri	19
2.6.2. Boru Tipi Katı Oksit Yakıt Hücreleri	20
2.7. Mikro Boru Tipi Katı Oksit Yakıt Hücresi	23
2.8. KOYH’inde Elektronik ve İyonik İletkenlik	24
2.8.1. Florit Yapılı Oksitler	25
2.9. KOYH Bileşenleri	26
2.9.1. Elektrolit	27



2.9.2. Katot	28
2.9.3. Anot	31
2.9.4. Akım Toplar	33
2.9.5. Sızdırmazlık Elemanları	34
2.9.6. Yığın Oluşturma	35
2.9.7. Yakıt Hücresi Sistemleri	35
2.10. Anot, Katot ve Elektrolit Üretiminde Kullanılan Nano Kompozit Tozların Üretim Yöntemleri	36
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	39
3.1. GNP Yöntemi ile Tozların Üretimi	39
3.2. Katot Tozlarının Üretimi	41
3.2.1. Genel Olarak Kullanılan Katot Malzemeleri ve Özellikleri	41
3.2.2. Üretilen Tozların Kompozisyonları	45
3.2.3. $Nd_{1,95}NiO_{4+\delta}$	46
3.2.4. $LnBaCo_{2-x}Cu_xO_{5-\delta}$ (Ln: Nd, Gd)	49
3.2.5. $La_xSr_{1-x}MnO$	53
4. SONUÇ VE YORUMLAR	56
KAYNAKLAR	57
ÖZGEÇMİŞ	62

# SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<b><u>Simgeler ve</u></b>	<b><u>Açıklamalar</u></b>
<b><u>Kısaltmalar</u></b>	
A°	: Angstrom
°C/dak	: Derece Santigrat/dak
°C	: Derece Santigrat
$\alpha$	: Termal Genleşme
T	: Sıcaklık
$\mu\text{m}$	: Mikrometre
t	: Zaman
g	: Gram
sn	: Saniye
kW	: Kilowatt
MW	: Megawatt
V	: Volt
W	: Watt
A	: Amper
ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
AYH	: Alkali Yakıt Hücresi
Cm	: Santimetre
CBO	: Seryum Bizmut Oksit
CH <sub>4</sub>	: Metan
CO <sub>2</sub>	: Korbondiyoksit
CoO	: Kobalt Oksit
DMYH	: Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi
EKYH	: Ergimiş Karbonat Yakıt Hücresi
FAYH	: Fosforik Asit Yakıt Hücresi
GNP	: Glisin Nitrat Yöntemi
H <sub>2</sub> O	: Su
KOYH	: Katı Oksit Yakıt Hücresi
GDC	: Gadalyonyum Katkılı Seryum
LSM	: Lantanyum Stronsiyum Mangan Oksit

LSF	:	Lantanyum Stronsiyum Demir Oksit
NASA	:	Amerikan Havacılık ve Uzay İdaresi
MnO <sub>2</sub>	:	Mangan Oksit
PEMYH	:	Polimer Elektronik Membranlı Yakıt Hücresi
SEM	:	Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	:	X-Işını Kırınımı
TGA	:	Termal Gravimetrik Analiz
SOFC	:	Solid Oxide Fuel Cell
YSZ	:	Yitrium Stabilize Zirkonya

# ŞEKİLLER DİZİNİ

<b><u>Şekil No:</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
1.1: Yakıt pili yerleşik güç sistemi uygulamalarının yıllara göre piyasa büyüme oranları.	2
2.1: Christian Friedrich Schönbein.	4
2.2: Yakıt pillerinin tarihçesi.	5
2.3: NASA'nın Apollo programında kullanılan yakıt hücresi sistemi.	6
2.4: Ballard firmasının 1993 senesinde ürettiği ilk prototip otobüsü.	6
2.5: Yakıt hücresi çalışma şematığı.	9
2.6: Yakıt Hücresi Çeşitleri.	11
2.7: PEM Yakıt Hücresi Yapısı.	11
2.8: AYH Şematik gösterimi.	12
2.9: FAYH Şematik gösterimi.	13
2.10: EKYH Şematik gösterimi.	14
2.11: KOYH şematik gösterimi.	16
2.12: Katı oksit yakıt pilinin genel yapısı.	17
2.13: Düzlemsel KOYH gösterimi.	20
2.14: Boru tipi KOYH gösterimi.	21
2.15: Farklı hücre çapları için başlatma zamanları.	22
2.16: KOYH'lerinin farklı konfigürasyonlara göre dizaynı.	22
2.17: Scopus'a ait yıllara göre Mikro Boru Tipi KOYH yayın sayısı.	24
2.18: Florit kristal yapısı.	26
2.19: KOYH yığın yapıları.	35
2.20: Kombine Isı Güç Sisteminin (CHP) yapısı.	36
3.1: Toz sentezinde kullanılan özel üretim çelik reaktör.	40
3.2: 100 °C'de ısıtılıp içerisindeki suyu buharlaştırılan katot malzemesi.	41
3.3: GNP yöntemi ile üretilen katot tozları	41
3.4: Perovskit kübik yapılar.	42
3.5: Perovskit yapıdaki farklı malzemelere ait toplam iletkenlik değerlerinin karşılaştırılması.	43
3.6: Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak $La_{1-x}Sr_xMO_{3-\delta}$ 'e ait (M: Mn, Cr, Co,	44

	Fe) elektronik iletkenlik değerleri.	
3.7:	Nd <sub>1,95</sub> NiO <sub>4+δ</sub> yapısına ait XRD sonuçları.	47
3.8:	Nd <sub>1,95</sub> NiO <sub>4+δ</sub> numunesine ait tane boyutu analizi sonuçları.	48
3.9:	Nd <sub>1,95</sub> NiO <sub>4+δ</sub> numunesine ait SEM görüntüleri.	48
3.10:	NdBaCo <sub>2-x</sub> Cu <sub>x</sub> O <sub>5-δ</sub> bileşimine ait farklı x değerleri için XRD dataları (0 ≤ x ≤ 1).	50
3.11:	GdBaCo <sub>2-x</sub> Cu <sub>x</sub> O <sub>5-δ</sub> bileşimine ait farklı x değerleri için XRD dataları (0 ≤ x ≤ 1).	50
3.12:	NdBaCo <sub>1,5</sub> Cu <sub>0,5</sub> O <sub>5-δ</sub> (x=0.5) ve GdBaCo <sub>1,5</sub> Cu <sub>0,5</sub> O <sub>5-δ</sub> (x=0.5) numunelerine ait SEM görüntüleri.	51
3.13:	80°C - 900°C aralığında termal genleşme analizi.	51
3.14:	NdBaCo <sub>2-x</sub> Cu <sub>x</sub> O <sub>5-δ</sub> 'nin x değerlerine bağlı, sıcaklık (°C) – iletkenlik (S/cm) grafiği.	52
3.15:	GdBaCo <sub>2-x</sub> Cu <sub>x</sub> O <sub>5-δ</sub> 'nin x değerlerine bağlı, sıcaklık (°C) – iletkenlik (S/cm) grafiği.	52
3.16:	LnBaCo <sub>2-x</sub> Cu <sub>x</sub> O <sub>5-δ</sub> (Ln: Nd ve Gd) numunelerinin farklı Cu içeriğine bağlı 700°C, 750°C ve 800°C'de maksimum güç yoğunluğu (mW/cm <sup>2</sup> ) değişim grafiği.	53
3.17:	Sentezlenen farklı Sr içerikli LSM tozlarına ait TGA grafiği	54
3.18:	LSM katot malzemelerinin XRD grafiği.	55

## TABLolar DİZİNİ

<b><u>Tablo No:</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
2.1: Yakıt Pili Çeşitleri ve Özellikleri.	10
2.2 Boru Tipi ve Düzlemsel KOYH'lerinin avantaj ve dezavantajları.	21
2.3 KOYH sızdırmazlığı için çeşitli malzemelerinin Termal Genleşme Katsayısı değerleri.	23
2.4: Bazı katot malzemeleri ve bunlara ait elektriksel değerler.	30
2.5: Farklı anot malzemeleri için yakıt çeşitleri, çalışma sıcaklığı ve akım yoğunluğu değerleri.	33
3.1: KOYH Katot malzemeleri için optimal özellikler.	45
3.2: Üretilen elektrolit tozlarının kimyasal kompozisyonu.	46

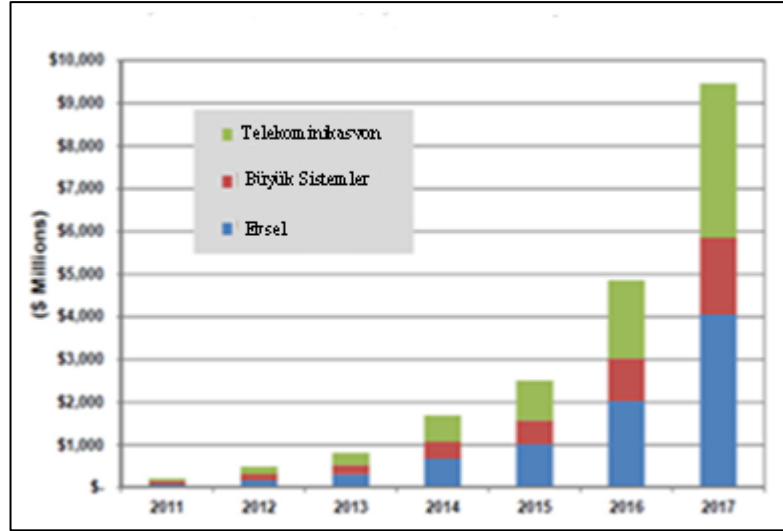
# 1. GİRİŞ

Dünya nüfusundaki artış ve sanayileşme beraberinde, endüstride, taşımada ve konut ısınmasında kullanılan yakıtın tüketimini çok hızlı bir şekilde arttırmıştır. Bu artış temel enerji ihtiyacının karşılandığı fosil yakıt üretimini arttırmakla beraber bu yakıtların da hızlı bir şekilde tükenmesine neden olmaktadır. 2014 senesinde BP tarafından açıklanan istatistik raporuna göre 2013 senesine göre tüm dünyada enerji ihtiyacı %2,3 artmıştır. Bunun bir sonucu olarak bilimsel kanıtlar küresel ısınmanın en büyük nedeni olarak fosil yakıtların kullanımına dayalı sera gazlarının salınımını göstermektedir [1]. Tüm bu olumsuzluklar, bilim insanlarını alternatif, temiz, çevreci ve yenilenebilir enerji teknolojileri üzerinde çalışmaya sevk etmiştir. Rüzgar santralleri, fotovoltaik sistemler ve yakıt hücresi gibi küçük ve büyük ölçekli temiz enerji teknolojileri günlük hayatımızın bir parçası haline gelmiştir.

## 1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Yenilenebilir ve temiz enerji kaynaklarına bağlı fotovoltaik ve rüzgar enerjisi teknolojileri günlük yaşantımıza girmiştir ve bu konu ile ilgili bilimsel çalışmalar büyük bir hızla devam etmektedir. Bu sistemlerden elde edilen verim tüm bilimsel ve ar-ge çalışmalarına rağmen günümüzde istenilen seviyeye ulaşamamıştır.

Yakıt pili teknolojileri alternatif enerji kaynakları olarak yüksek verimlilikleri sayesinde araştırma konularının en başında gelmektedir. Katı Oksit Yakıt Hücreleri (KOYH) açığa çıkan ısının geri kazanımı sayesinde teorik olarak %90, uygulamalarda %80 verimliliklere ulaşmaktadır. Bu verimlilik değerleri günümüzde kayıt pillerine yapılan araştırma yatırımlarını arttırmakta ve yakıt pili pazarını büyütmektedir. Şekil 1.1'de 2011 senesinden başlayarak 2017 senesine kadar beklenen yerleşik yakıt pili sistemlerinin piyasa değerleri gösterilmektedir.



Şekil 1.1: Yakıt pili yerleşik güç sistemi uygulamalarının yıllara göre piyasa büyüme oranları.

Yapılan ekonomik değerlendirmeler ve her geçen yıl yakıt pilleri üzerine yapılan makalelerin sayısının artması, yakıt pili teknolojilerinin ilerideki zamanlarda daha da önem kazanacağını ve günlük hayatımızın bir parçası olacağını göstermektedir.

Yakıt pili teknolojilerinin ülkemizde de öncelikli alanlar içerisinde gösterilmesi, kamu kuruluşları tarafından yüksek proje ödenekleri verilmesi, özel sektör yatırımlarının başlamış olması da bu teknoloji alanının ülkemiz açısından önemini göstermektedir. Sınırlarımız içerisinde fosil yakıt kaynaklarının yeterli miktarda olmaması ve enerji ihtiyacımızın yurt dışından temin edilmesi de kullandığımız yakıtın daha verimli bir şekilde kullanılmasını gerektirmektedir. Bu bağlamda KOYH'leri elektrik üretiminde %60, elektrik ve ısı üretimiyle %80 verimlilik değerleri ile milli kaynaklarımızın da daha verimli bir şekilde kullanılmasını sağlayacaktır.

KOYH'leri yüksek sıcaklıkta (800-1000°C) çalışan, hidrojen ve oksijenin reaksiyona girmesi sonucu su buharı ve serbest elektron oluşturan dolayısıyla hidrojen enerjisinden elektrik üretimi gerçekleştiren elektrokimyasal sistemlerdir. Bu yüksek sıcaklıklar bazı problemlere neden olmaktadır; başlıcası KOYH'ni meydana getiren parçaların kimyasal ve mekanik dayanımının azalması ve zamanla bozulmasıdır. Bu nedenle yüksek çalışma sıcaklıklarının düşürülmesi gerekmektedir. Bir diğer taraftan sistem çalışma sıcaklığının düşürülmesi de elektriksel performansı etkilemektedir; iyonik iletkenliğin azalmasına elektrot iletkenliğinin (elektronik iletkenliğin)



artmasına sebep olmaktadır. KOYH ile yapılan yeni çalışmaların başlıca amacı yüksek çalışma sıcaklıkları düşürülürken elektronik performansın artırılmasıdır ve bu anlamda elektrolit malzemesiyle uyumlu yeni seramik malzemelerin geliştirilmesidir.

Bu çalışma ile KOYH için daha düşük sıcaklıklarda daha yüksek verimlilik değerlerinde elektrik üretimine olanak veren oksijeni daha iyi redükleyecek katot malzemeleri sentezlenmesi hedeflenmiştir ve ticari katot malzemeleri ile karşılaştırılmıştır.

## 2. YAKIT HÜCRELERİ

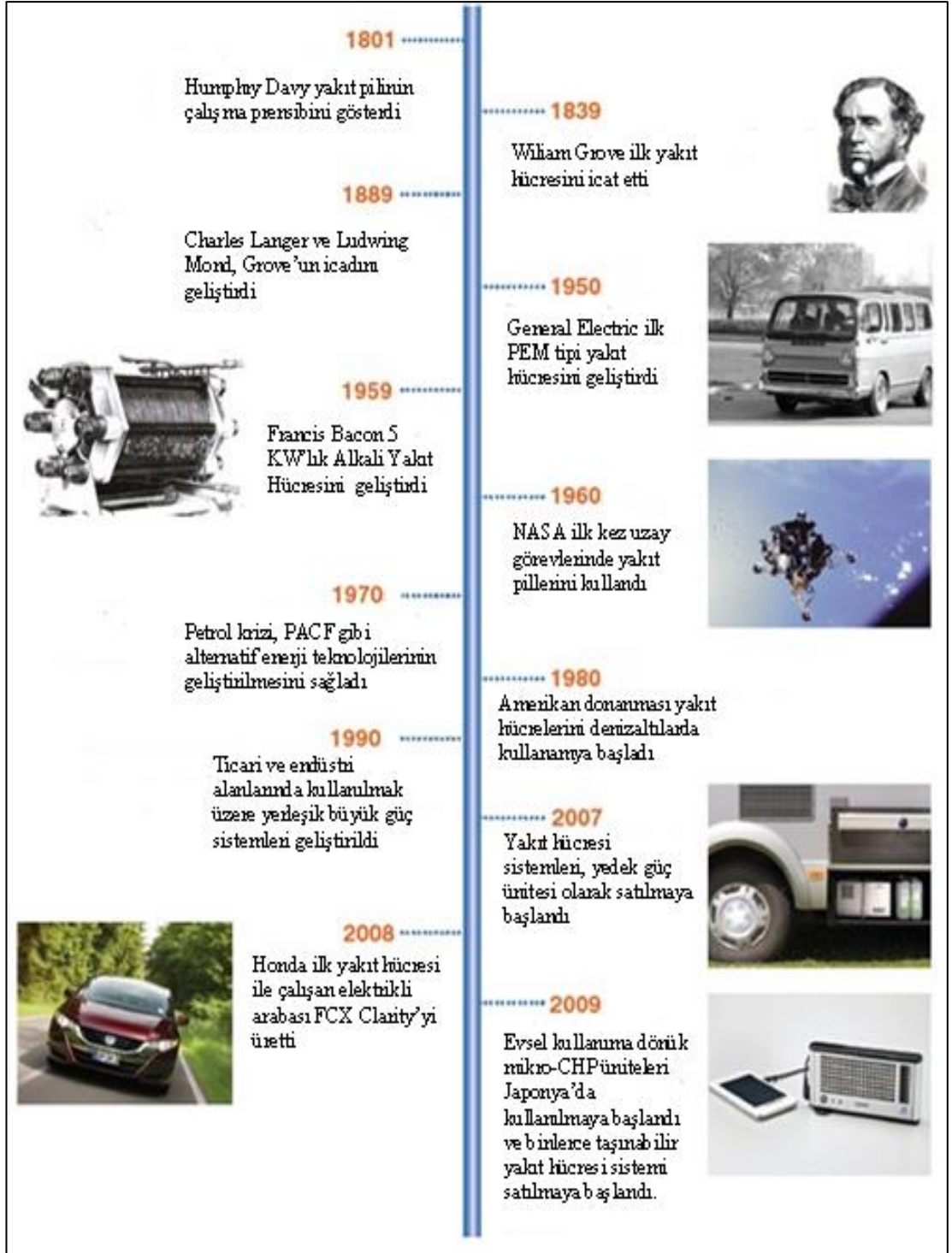
### 2.1. Yakıt Hücrelerinin Tarihi

Yakıt hücreleri teknolojileri, 18.yy'dan beri bilinmekte ve üzerinde çalışmalar gün geçtikçe artmaktadır. İlk olarak Alessandro Volta (1745-1827) elektriksel yük taşınımını bilimsel bir temel üzerine kurmuştur. Elektrokimya'nın kurucusu olarak bilinen J.W. Ritter (1776-1810) ise kimyasal reaksiyonlar sonucu ortaya çıkan elektrik enerjisini kavramsal olarak açıklayan ilk bilim insanıdır. 1802 yılında Sir Humphrey Davy, bir bileşiğe (  $C/H_2O$ ,  $NH_3/O_2/C$  ) dayanan zayıf bir elektrik şoku veren basit bir yakıt hücresi keşfetmiştir. Yakıt hücresinin çalışma prensibi ise, Christian Friedrich Schönbein tarafından bulunmuştur. Bir İngiliz avukatı ve fizikçisi olan Sir William Grove, 1839 yılında suyun ters elektrolizine dayalı ilk hücre tipini icat etmiştir.

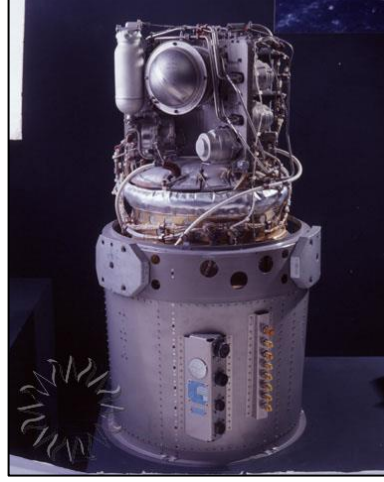


Şekil 2.1: Christian Friedrich Schönbein.

Seramik bazlı Katı Oksit yakıt hücreleri ise Nernst'in çalışmalarıyla (1899) bulunmuştur. 1945 yılı itibari ile üç araştırma grubu (ABD, Almanya ve eski USSR) endüstride gelişim amaçlı başlıca tip jeneratörleri için teknolojilerini geliştirmek üzerine çalışmışlardır. Bu çalışmalar gerçek kavramlarıyla Siemens ve Pratt & Whitney'de yapılmıştır.



Şekil 2.2: Yakıt pillerinin tarihçesi.



Şekil 2.3: NASA'nın Apollo programında kullanılan yakıt hücresi sistemi.

NASA 1960 yılında bir uzay programı olan Apollo için 10 milyar dolarlık bir hidrojen ile çalışan bir yakıt hücresi sistemi projesi başlatmıştır. 1980'li yılların ortalarından başlayarak, özellikle ABD, Japonya ve Kanada da devlet kurumları yakıt hücresi Ar-Ge çalışmaları için finansmanlarını önemli ölçüde arttırmışlardır. Düzlemsel KOYH ve PEM tipi yakıt hücresi üzeriminde önder olan Kanadalı Ballard firması 1990'lı yılların başlarından itibaren, sıkıştırılmış hidrojen beslenen yakıt hücreleri diziniyle çalışan prototip otobüsler üretmeye başlamıştır.



Şekil 2.4: Ballard firmasının 1993 senesinde ürettiği ilk prototip otobüsü.

1990'ların sonuna doğru, Ballard tarafından yapılan altı adet transit otobüs Chicago ve Vancouver caddelerinde kullanıma sunulmuştur. Günümüzde yakıt hücreleri büyük ölçekli güç üretiminde, ev için güç üretiminde, taşınabilir güç üretiminde, taşımacılıkta ve uzay uçuşları gibi birçok alan için kullanılmaktadır [2].

## 2.2. Hidrojen Enerjisi

Hidrojen evrende en yaygın olarak bulunan elementtir ve evrendeki toplam kütlenin büyük bir çoğunluğunu oluşturmaktadır. Bir proton ve bir elektrondan oluşan hidrojen, oda sıcaklığında iki atomlu bir bileşik ( $H_2$ ) halinde gaz fazında bulunur [3].

Hidrojen gazı renksiz ve kokusuzdur. Standart sıcaklık ve basınçta  $83,76 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$  yoğunluktadır ve bilinen en hafif elementtir. 1 atm basınçta sıvı halde bulunması için gerekli sıcaklık  $-252,85^\circ\text{C}$  dir.  $141,9 \text{ MJ/kg}$  ile birim kütle başına çok yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir [4].

Dünya üzerinde bolca bulunmasına rağmen, saf halde bulunmamaktadır. Karbon, oksijen gibi elementlerle birleşik oluşturarak karşımıza çıkar [5]. Hidrojenin saf halde bulunmaması ve eldesi için enerji harcanması gerektiğinden dolayı ikincil enerji kaynağı ya da enerji taşıyıcısı olarak tanımlanmıştır. Konutlarda, taşıtlar ve sanayide bir çok kullanım alanına rahatlıkla uyum sağlayabilecek potansiyele sahiptir. Isı, elektrik ve mekanik enerjiye dönüştürülmesine müsait olması ve temiz bir enerji kaynağı olması nedeni ile geleceğin enerji kaynağı olarak görülmektedir [6].

Geleceğin enerji kaynağı olarak görülen hidrojenin kullanımına dönük avantajları aşağıda sıralanmıştır [5 ], [6].

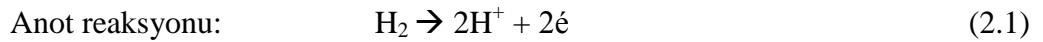
- Herhangi bir enerji kaynağı kullanılarak üretilebilmektedir,
- Hidrojen gaz şeklinde, sıvı şeklinde veya katı halde depolanabilmektedir,
- Hidrojen boru hatları veya tankerler ile uzak mesafelere taşınabilmektedir,
- Değişik enerji formlarına özellikle de de elektriğe yüksek verimle çevrilebilmektedir, diğer yakıtlara oranla daha yüksek verimle çevrilebilmektedir,
- Hidrojenin üretilirken, taşınırken, depolanırken veya son kullanımda çevreye zararlı herhangi bir etkisi oluşmamaktadır,
- Hidrojenin yanması veya yakıt pilinde tüketilmesi sonucu son ürün olarak sadece su üretilmektedir. Yanma yüksek sıcaklıkta olursa havadaki azot ve oksijenden,  $NO_x$  oluşabilir. Ancak bu sorun diğer yakıtlarla aynıdır ve kontrol edilebilmektedir.

Hidrojen, suyun elektrolizi başta olmak üzere, fosil yakıtlar ve biyo-atıklar gibi farklı kaynaklar kullanılarak, steam reforming, termokimyasal ve radyoliz gibi çeşitli yöntemlerle üretilmektedir [7], [9].

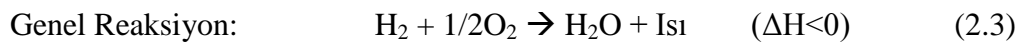
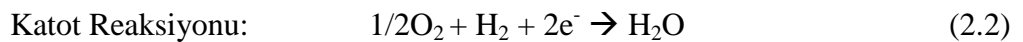
Hidrojen üretimindeki en temiz kaynak sudur, parçalanması sonucu açığa CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> gibi gazlar açığa çıkmaz, hidrokarbon içerikli bütün kaynakların kullanımında karbon salınımı söz konusudur ve çevreye negatif etki kaçınılmazdır [10].

### 2.3. Yakıt Hücrelerinin Yapısı ve Çalışma Prensipleri

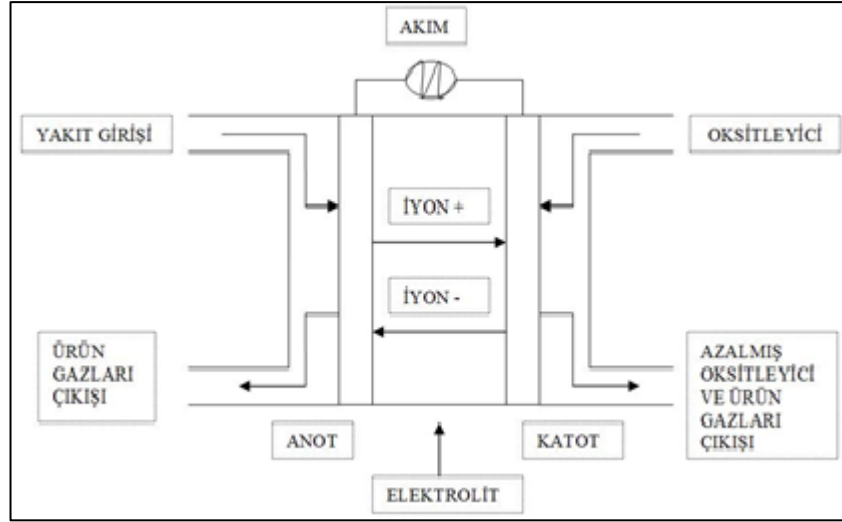
Elektroliz, saf su içinde çözülmüş hidrojenin ve oksijenin elektrota uygulanan doğru akım sonucu ayrışması işlemidir. Yakıt pilinde ise elektrolizin tam tersi bir reaksiyon söz konusudur. Yakıt pili genellikle katı metallere olmak üzere anot ve katot olan iki elektrottan oluşur. Yakıt pilinin anot kısmına hidrojen, katot kısmına ise oksijen girer. Hidrojen atomlarının proton ve elektronlarına ayrışması katalizör ile sağlanmaktadır [7].



Ayrılan elektronlar bir elektrik devresinin içerisinde geçerek elektrik akımı oluşturmaktadır. Protonlar ise, elektrolit arasından katoda doğru hareket etmektedirler. Devresini tamamlayan elektronlar tekrar hidrojenin protonuna bağlanır ve oksijenle birleşerek saf su buharı ve ısı meydana getirirler [11].



Otto ve dizel motor verimleri ile yakıt pili verimi karşılaştırıldığında, yakıt pili, Otto motora göre ve dizel motora göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun başlıca nedenleri arasında içten yanmalı motorlarda hareketli parçaların olmasından dolayı elde edilen gücün bir kısmı hareketli parçaların sürtünmesine harcanmaktadır. İçten yanmalı motorlarda verim düşüklüğünün diğer bir sebebi de yakıt içerisindeki hidrokarbonların tam olarak yanmamasıdır. Yakıt pillerinde ise hareketli parçalar olmayıp eksik yanma gibi bir durum söz konusu değildir [12].



Şekil 2.5: Yakıt hücresi çalışma şematığı.

## 2.4. Yakıt Hücrelerinin Sınıflandırılması

Üretim ve malzeme maliyetleri gibi pratik sorunları bir kenara bırakırsak yakıt hücrelerinde bulunan iki temel teknik problem şu şekildedir:

- Düşük akım ve güç çıkışına yol açan yavaş reaksiyon oranları,
- Hidrojenin kolayca kullanılabilir bir yakıt olmaması.

Bu problemleri çözmek için birçok farklı yakıt hücresi çeşidi denenmektedir. Yakıt hücreleri genellikle kullanılan elektrolite göre ayırt edilmektedir. Elektrolit farklılığının yanı sıra bu hücrelerin daha farklı önemli özellikleri de bulunmaktadır. Şuan ki durumda günümüzde kullanılan en yaygın sınıflandırma şeklinde hücreler altı ana gruba ayrılmaktadırlar. Bu altı farklı yakıt hücresi sistemi için temel bilgiler Tablo 2.1’de gösterilmektedir.

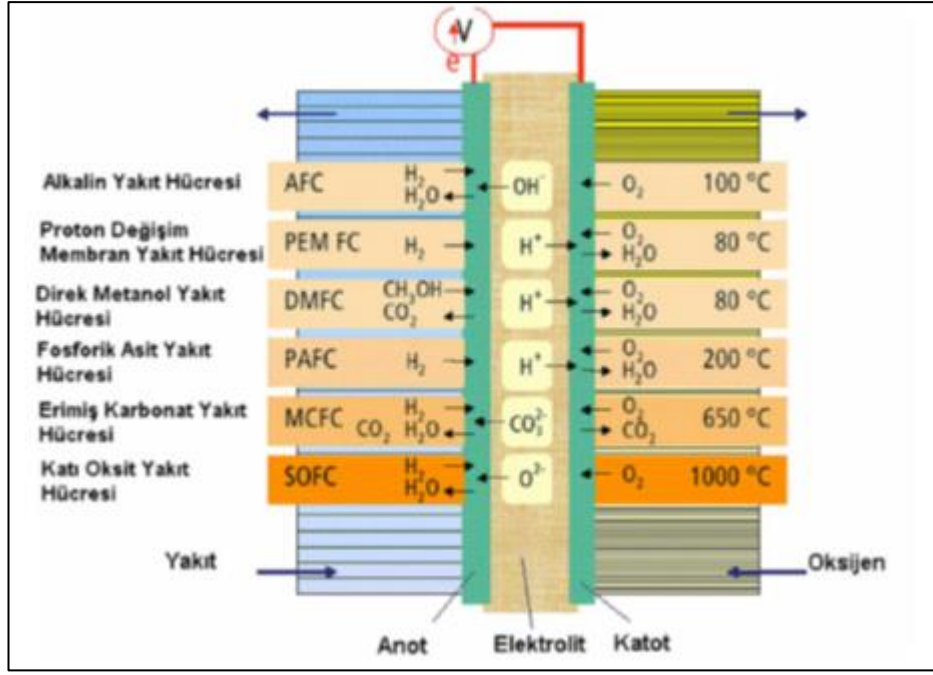
Tablo 2.1: Yakıt Pili Çeşitleri ve Özellikleri.

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

Yakıt Hücreleri; çalışma sıcaklıkları, kullanım alanları, verimlilikleri ve üretim maliyetleri açısından çok farklılık göstermektedirler. Genel ve yaygın olarak kullanılan sınıflandırma çeşidi, yakıt ve elektrolit yapısı temel alınarak altı ana gruba ayrılmaktadırlar [13], [14].

- Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Hücresi (PEMYH)
- Alkali Yakıt Hücreleri (AYH)
- Fosforik Asit Yakıt Hücreleri (FAYH)
- Erimiş Karbonat Yakıt Hücreleri (EKYH)
- Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi (DMYH)
- Katı Oksit Yakıt Hücreleri (KOYH)

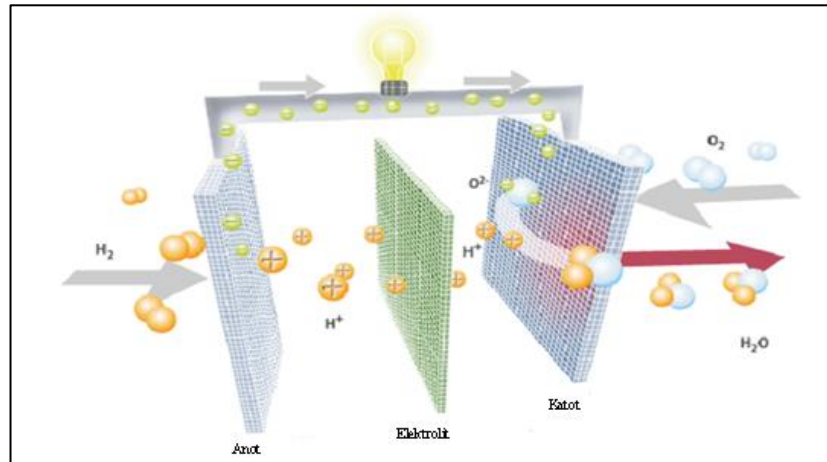




Şekil 2.6: Yakıt Hücresi Çeşitleri.

### 2.4.1. Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Hücresi (PEMYH)

PEM yakıt hücresinin temel yapısı bir elektrolit membran ve membranın her iki yanında çiftleşmiş bir katalist tabakasına sahip bir çift gaz difüzyon elektrotunu ihtiva eder. Gaz difüzyon elektrotlarından biri (anot) hidrojen veya metanol formundaki yakıtla beslenir. Diğer gaz difüzyon elektrotu (katot) oksijen ya da hava formundaki bir oksidantla beslenir [15].

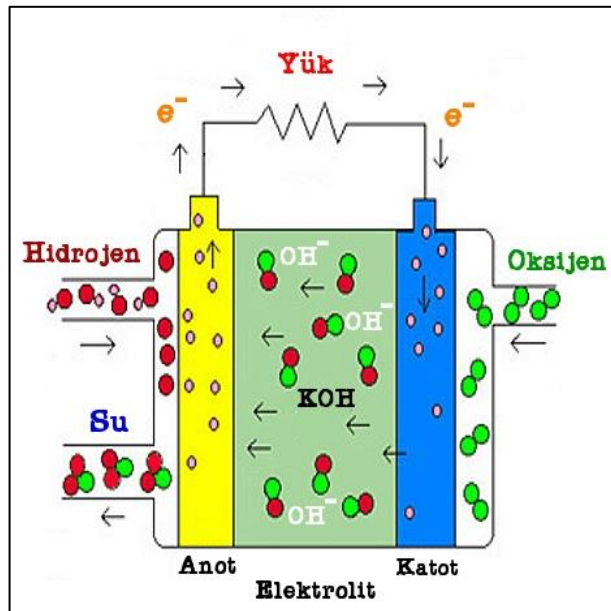


Şekil 2.7: PEM Yakıt Hücresi Yapısı.

Polimer elektrolit membran yakıt hücrelerinde, membranın görevi anot ile katot arasında bir gaz bariyeri oluşturmak ve anottan katoda doğru hidrojen iyonlarının taşınmasını sağlamaktır. Polimer elektrolit membran yakıt hücrelerinin en önemli elamanı proton iletim özelliğine sahip polimer zarıdır. Yakıt hücreleriyle ilgili yapılan çalışmaların başında polimer zarların geliştirilmesi yer almaktadır. Polimer zarların yüksek verimlilikte çalışabilmesi için su ile tamamen doyurulmuş olmaları gerekmektedir. Yapılan çalışmalarda zarın tam doygun olması durumunda yüksek iyonik iletkenliğe sahip olduğu görülmüştür. PEM yakıt pillerinde kullanılan zar yaklaşık 50 µm kalınlığındadır.

#### 2.4.2. Alkali Yakıt Hücreleri (AYH)

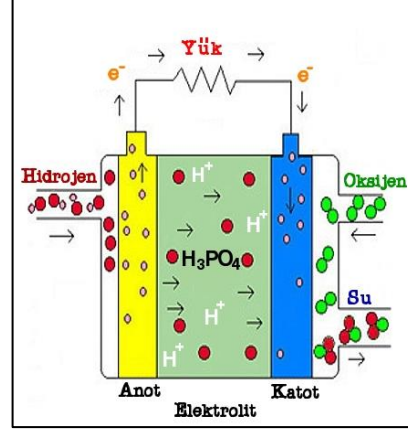
Elektrolit olarak potasyum hidroksit (KOH) kullanıldığı alkali yakıt hücresinin yakıt elektrotunda, hidrojen molekülleri elektron vererek hidrojen iyonları formuna dönüşür. Açığa çıkan elektronlar bir dış devre ile taşınırken, potasyum hidroksit elektrolitinden geçerek yakıt elektrotuna ulaşan hidrojen iyonları, oksijen molekülleri ile birleşerek suyu oluşturur. Şekil 2.8’de hücrenin çalışma şekli görülmektedir. AFC’lerin işletim sıcaklığı 80 °C civarındadır. Güç üretim verimlilikleri % 42-73 arasındadır [16].



Şekil 2.8: AYH Şematik gösterimi.

### 2.4.3. Fosforik Asit Yakıt Hücreleri (FAYH)

Elektrolit olarak bir inorganik asit olan derişik fosforik asit (%100) kullanan, 170°C ile 210°C arası sıcaklıkta ve 1-10 bar basınç aralığında çalışan bir hücre tipidir. Fosforik asit yeterli termal, kimyasal ve elektrokimyasal kararlılığa ve düşük uçuculuğa sahip olan en yaygın inorganik asittir [17].



Şekil 2.9: FAYH Şematik gösterimi.

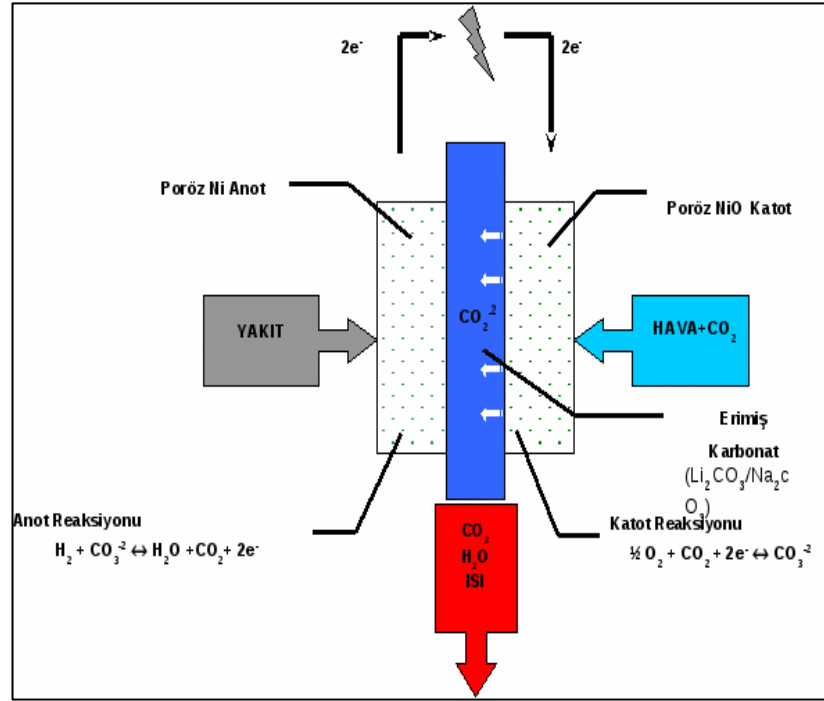
Basit dönüşüm sağladıkları ve düşük sıcaklıklarda çalıştıkları için en fazla gelişim gösteren yakıt hücreleridir. Diğer yakıt hücresi türlerine göre daha az verimlidirler (% 37-42) ve düşük sıcaklıkta çalışmaları nedeniyle atık ısıların kullanımını sınırlıdır. Şekil 2.9'da pilin çalışma şekli şematik olarak görülmektedir.

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

### 2.4.4. Erimiş Karbonat Yakıt Hücreleri (EKYH)

Şekil 2.10'da gösterilmekte olan erimiş karbonat yakıt hücreleri yüksek verimlilikleri, kW başına daha düşük ilk yatırım maliyeti ve daha küçük tesis alanı gerektirmeleri, hızla inşa edilebilmeleri ve atık gazlardan ısının geri kazanılmasına uygun çalışma sıcaklığına (680°C) sahip olmaları nedeniyle, elektrik üretimi için oldukça uygundur. Güç üretim verimlilikleri % 50 civarındadır. LiKCO<sub>3</sub> ve LiNaCO<sub>3</sub> gibi karbonatlar, eridikleri zaman iyonik iletim gösterdiklerinden, bu tür yakıt hücrelerinde elektrolit olarak kullanılırlar. Yüksek sıcaklıkta çalıştıkları için,

doğal gaz ve diğer hidrokarbon yakıtların EKYH içinde dönüşümü mümkündür. Ayrıca yakıt dönüşüm ünitesi gerektirmezler [18].

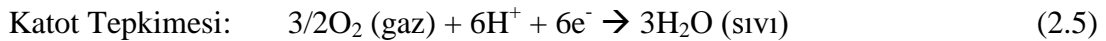
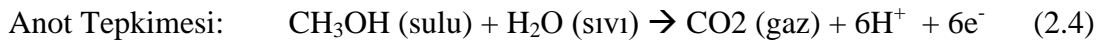


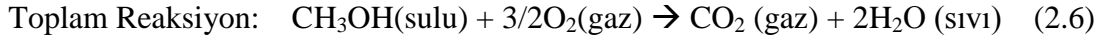
Şekil 2.10: EKYH Şematik gösterimi.

#### 2.4.5. Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi (DMYH)

Doğrudan metanol kullanılan yakıt hücresi (DMYH), PEM yakıt hücrelerinin bir çeşididir. Proton değiştiren membran kullanan DMYH bir ön reformlamaya ve PEMYH' lerinde olduğu gibi yüksek hacimde hidrojen depolama sistemine ihtiyaç duyulmadan, metanolün doğrudan kullanımına imkân tanıyan bir yapıya sahiptir. Bu hücreler düşük sıcaklıklarda çalıştırılabilir [17].

Metanol, anotta CO<sub>2</sub> ve hidrojen iyonlarına dönüştürülür. Bu aşamadan sonra hidrojen iyonları standart PEM yakıt hücrelerinde izledikleri yoldan oksijen ile reaksiyona girer. DMYH tipi yakıt hücrelerinde anot ve katotta gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir;



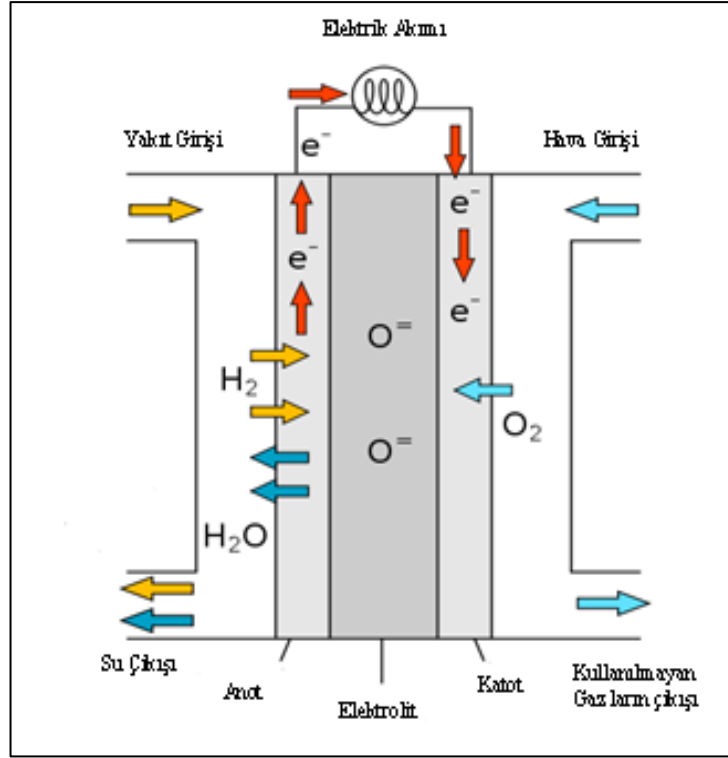


Bu hücreler, PEM yakıt hücrelerinden daha yüksek bir çalışma sıcaklığına sahip olup, 120°C civarında çalışabilmektedirler. Verimleri ise % 40 civarındadır. Metanolün düşük sıcaklıkta karbondioksit ve hidrojene dönüşümü, PEM yakıt hücrelerinden farklı olarak, daha yüksek miktarda platin katalizörüne ihtiyaç duyulmasına neden olmaktadır. Platin katalizörün miktarındaki artış, fiyatta artışa neden olmakta ve bu özellik DMFC için önemli bir dezavantaj oluşturmaktadır. Sıvı yakıt kullanımına imkân sağlaması ve reformlama ünitesi olmadan çalışabilir olması ise önemli avantajlarıdır [16].

Nafyon gibi perflorosülfon iyonomer membranlar, günümüzde PEMYH uygulamalarında en çok kullanılan membran tipidir. Fakat bu membranların geniş alanlardaki uygulamaları yüksek maliyet ve istenmeyen metanol geçirgenliği nedeniyle sınırlanmaktadır. DMFC'lerdeki proton değiştiren membranın başlıca fonksiyonları; proton iletken olmaları, metanol bariyeri olmaları ve anot ve katot arasında mekanik ayırıcı özelliğe sahip olmalarıdır [19].

#### **2.4.6. Katı Oksit Yakıt Hücreleri (KOYH)**

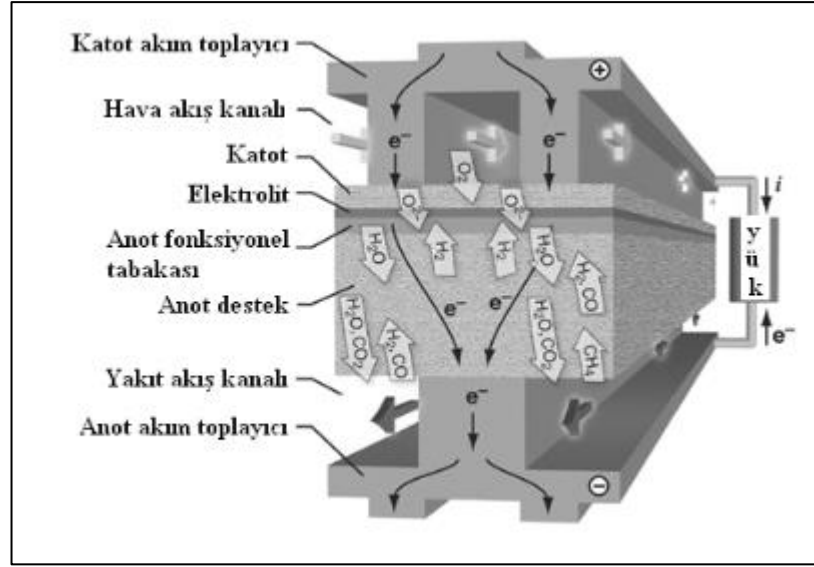
Katı Oksit Yakıt Hücreleri (KOYH) bu tez çalışmasında detaylı bir şekilde ele alınmıştır. Yapılan kapsamlı literatür araştırmasına göre yakıt hücreleri üzerinde yapılan araştırmalar genellikle PEM ve düşük sıcaklıklarda çalışan KOYH üzerinde yoğunlaşmaktadır. KOYH sanayi ve evlerde kullanılmak amacıyla yaygın ve önemli bir yere sahiptir ve her geçen gün geliştirilmektedir. Çalışma sıcaklıklarının azaltılması KOYH'lerinin sadece durağan güç sistemleri içerisinde değil, mobil uygulamalarda da rahatlıkla kullanılmasını sağlayacaktır. Diğer yakıt pillerine göre daha yüksek verime sahip olmalarına rağmen yüksek sıcaklıkta çalışıyor olmaları kullanımını kısıtlamaktadır.



Şekil 2.11: KOYH şematik gösterimi.

## 2.5. Katı Oksit Yakıt Hücresinin Yapısı ve Çalışma Şekli

Katı oksit yakıt hücresi (KOYH) iyonik iletken elektrolitin oksitleyici iyonları ( $O^{2-}$ ) katottan, yakıtın olduğu anot elektrotuna iletilmesiyle ortaya çıkan kimyasal reaksiyonun elektrik üretilmesi temeline dayanan bir enerji dönüştürücü aygıttır. Şekil 2.12’de görüldüğü gibi yoğun yapıdaki elektrolit tabakası, poroz yapıdaki anot ve katot elektrotlarının arasına yerleştirilerek sandviç yapı oluşturulmaktadır. Bu tekli sandviç yapı hücreyi meydana getirmektedir. Yakıt beslenen anot elektrotunda oksidasyon reaksiyonu gerçekleşir ve dış devreye serbest elektron bırakır.



Şekil 2.12: Katı oksit yakıt pilinin genel yapısı.

Katod bölgesinde havadan veya direkt olarak sağlanan oksijen, denklem (2.7)'deki reaksiyonu gerçekleştirerek oksijen iyonuna indirgenmektedir.



Elektrolit katod yapısında oluşturulan bu iyonların anot tarafına geçişine izin vermektedir. Elektrolit mikro yapısı için en önemli hususlardan birisi gaz sızdırmazlık özelliğidir. Anot bölgesinde ise hidrojen ve karbon monoksit, katottan gelen  $\text{O}^{2-}$  iyonu ile oksitlenmektedir.



Görüldüğü gibi hücrede karbon monoksitin oksitlenmesi sırasında da iki elektron açığa çıkmaktadır.

KOYH'lerinin çalışma sıcaklıkları genellikle 550 °C ve 1000 °C arasındadır. Bu tip hücrelerin ticarileşmesini engelleyen en büyük sorunlardan biri de bu yüksek çalışma sıcaklıklarıdır. Yüksek sıcaklıklarda çalışılması durumunda hücre yapısında termo mekanik uyumsuzlukların ortaya çıkması ve hücre bileşenlerinin korozyona uğramasına neden olmaktadır. Günümüzde bu çalışma sıcaklıklarını düşürmek için büyük bir çaba sarf edilmektedir. 550 - 800 °C sıcaklık aralığında çalışan KOYH'leri

bulunmaktadır. Bu tip hücreler orta sıcaklıklarda çalışan yakıt hücreleri olarak adlandırılmaktadırlar.

KOYH'lerinin çalışması ve performanslarının yüksek olmasında etken rol oynayan en önemli hususlardan biri, oksijen indirgenmesi ve hidrojen oksidasyonunun (redoks) yer aldığı üçlü faz bölgeleridir. Özellikle bu alanlar taşınmış elektron elektrolit vasıtasıyla hidrojen iyonu ile buluştuğu anot kısmındaki boşluklardır. Bu noktalarda dış bir devreye bağlanan nikel iletim bandı olmalıdır. Böylece anot kısmında su oluşturarak oksidasyon meydana gelir ve dış devrede kullanılmak üzere serbest elektronlar oluşur. Daha sonra bu elektronlar oksijen indirgenmesini kolaylaştırmak için katot kısmına geri akarlar.

Bu elektronlar, pozitif ve negatif elektrotlar arasında oluşan voltajla hareket etmektedirler. Bu gerilim Nernst denkleminin bir fonksiyonudur. Bu fonksiyon reaktant ve ürünlerin kısmi basınçlardaki hücre reaksiyonları için ideal standart potansiyelleri ve ideal denge potansiyelleri arasındaki bağlantıyı sağlar ve denklem 2.10'da gösterilmiştir.

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} \right) \quad (2.10)$$

Genel olarak hücre reaksiyonu, hücre potansiyeli artan kısmi basınçla, reaktantların artan gaz yoğunluklarıyla ya da ürünlerin artan kısmi basınçlarıyla artmaktadır.

KOYH'nin diğer yakıt hücresi tiplerine göre üç adet temel avantajı bulunmaktadır. İlk olarak, hücrede ısı ile ilgili kayıpları KOYH'nin ısı dönüşüm sistemine atfedilebilir ve hücreler eğer çalışıyorsa (işlem görüyorsa) ısısal bakımdan kendi kendini besleyebilir. Yani en azından çok daha verimli hale gelmektedirler. KOYH'nin ikinci avantajı ise; yüksek sıcaklıklarda anottaki Ni üzerinde yakıtın doğrudan reforme edilmesidir. KOYH'nin bu dahili reformasyon özelliği hidrokarbonlar gibi çok çeşitli yakıtların harici reformasyon sistemlerine gerek olmadan kullanılabilmesine olanak sağlar. Üçüncü avantajları ise iyi kalitede hücreler yapmak için kullanılan malzemeler diğer hücre çeşitlerinde olduğu kadar pahalı değildir [20].



## 2.6. Katı Oksit Yakıt Hücrelerinin Sınıflandırılması

Katı haldeki yapıları ve yüksek çalışma sıcaklıkları KOYH'lerinin temel özellikleridir. Bu özelliklerin kombinasyonu bir takım kendine has özelliklere yol açar ve üretim prosesleri, hücre-yığın dizaynlarındaki esnekliği içeren birçok avantaja sahiptir.

Ticarileşmiş ürün olarak iki temel dizayn vardır: Düzlemsel (plaka tipi) ve boru tipi.

### 2.6.1. Düzlemsel (Plaka Tipi) Katı Oksit Yakıt Hücreleri

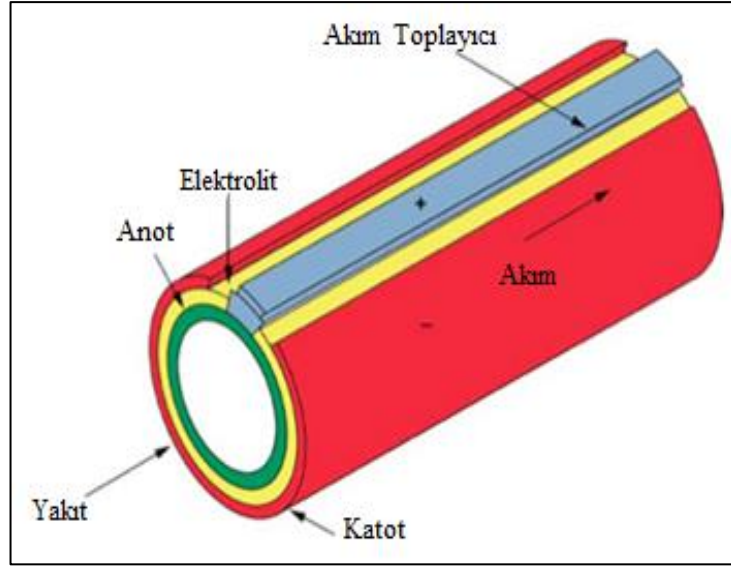
Yakıt hücrelerinde en çok kullanılan geometrik şekil plaka tipi yakıt hücreleridir. Anot, elektrolit, katot ve akım toplayıcı tabakaların üst üste dizilmesiyle oluşturulur. Plaka tipi katı oksit yakıt hücreleri düzlemsel plakalardan oluşur. Bu geometrik şeklin avantajı hücreler arasındaki elektrik bağlantıları çok basittir ve boru tipi katı oksit yakıt hücrelerinde bulunan dışarıdan akım toplayıcılar bu geometride gerekli değildir. Dik plaka tipi yakıt hücresinde oluşan elektriksel direnç boru tipi yakıt hücrelerinde akım toplanırken oluşan elektriksel dirençten daha azdır ve böylece daha yüksek performans elde edilir. Bu tip katı oksit yakıt hücrelerinden  $2 \text{ W/cm}^2$  gibi çok yüksek güç yoğunluğu değerleri elde edildiği rapor edilmiştir. [21], [22].

Bu tip yakıt hücrelerinde gaz sızıntısı en büyük sıkıntıdır. Conta malzemesi olarak kullanılabilen malzemeler sınırlıdır ve şu an kullanılmakta olan izolasyon malzemelerinin büyük çoğunluğunda sızıntı problemi yaşanmaktadır [20]. Bir diğer önemli sorun ise; farklı malzemelerin temas noktalarında yaşanan ısıl streslerdir.

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

- Hücrenin Mekanik Dayanıklılığı
- Fazla Isının Sistemden Uzaklaştırılmaması
- Yüksek Termal ve Mekanik Stres
- Sızdırmazlık Sorununun Çözümünün zor olması



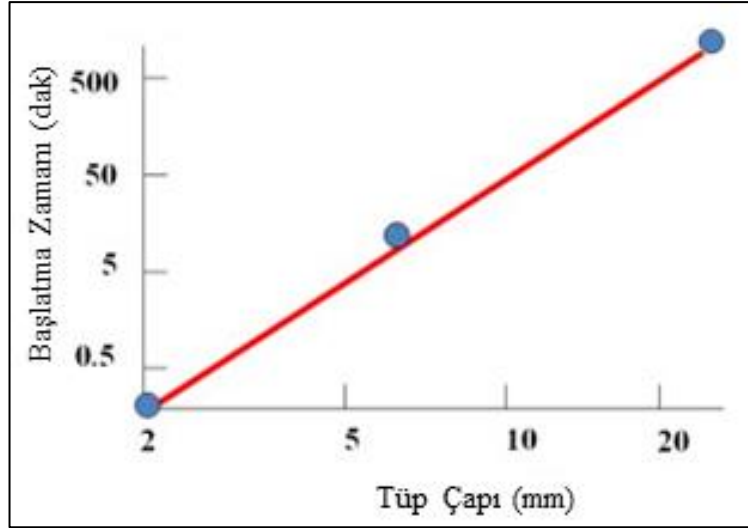


Şekil 2.14: Boru tipi KOYH gösterimi.

Tablo 2.2: Boru Tipi ve Düzlemsel KOYH'lerinin avantaj ve dezavantajları.

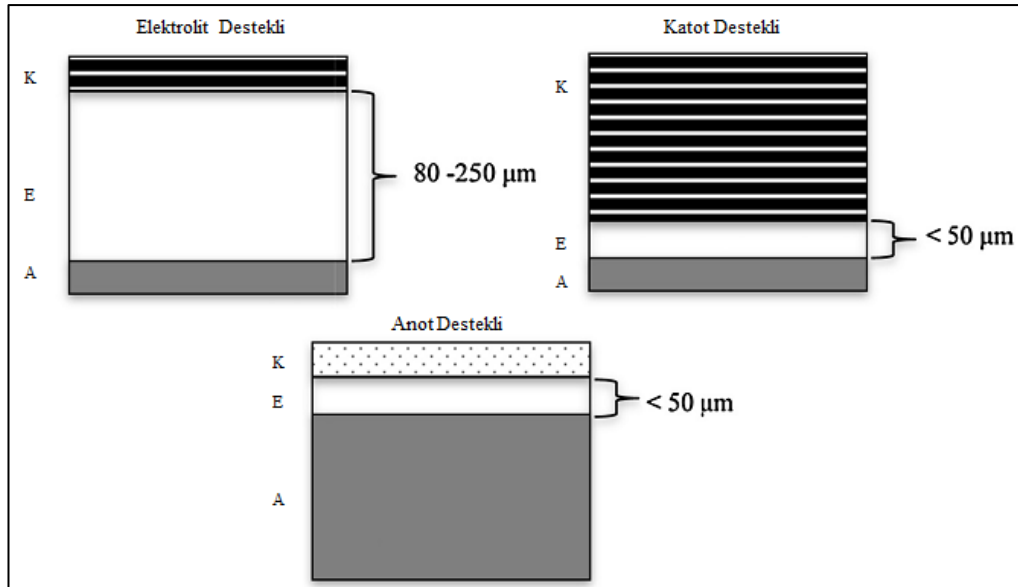
	Avantaj	Dezavantaj
Boru Tipi KOYH	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Üretim Kolaylığı</li> <li>- Sızdırmazlık Özelliği</li> <li>- Isıl Genleşme</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Düşük Güç Yoğunluğu</li> <li>- Malzeme Maliyeti</li> </ul>
Düzlemsel KOYH	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Malzeme Maliyeti</li> <li>- Kolay Akış</li> <li>- Yüksek Güç Yoğunluğu</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Sızdırmazlık</li> <li>- Montaj Maliyeti</li> </ul>

Şekil 2.15'te görüleceği gibi başlatma zamanı ile hücre boyutları arasındaki doğrusal bir ilişki vardır. Boyutların küçülmesi ile hem çok daha hızlı başlatma zamanları hem de daha çok çevrim sayısı elde edilmektedir [27]. Böylece hacimsel güç yoğunlukları da artmış ve durağan uygulamalar haricinde; taşınabilir cihazlar, taşıtlar vb. hareketli sistemlerde de kullanılmasının önü açılmıştır [28].



Şekil 2.15: Farklı hücre çapları için başlatma zamanları.

KOYH'leri seramik ve metal tabakaların birleştirilmesi ile oluşturulduğundan sadece iyonik, sadece elektronik veya hem iyonik hem elektronik iletme sahipken ayrıca tüm mekanik yükü de taşıyabilecek şekilde dizayn edilebilirler [11], [21]. KOYH'lerinin yapısal konfigürasyonları Şekil 2.16'da ve sahip oldukları avantaj ve dezavantajlar da Tablo 2.3'te gösterilmiştir.



Şekil 2.16: KOYH'lerinin farklı konfigürasyonlara göre dizaynı.

Tablo 2.3: Farklı konfigürasyonlara sahip KOYH'leri ve özellikleri.

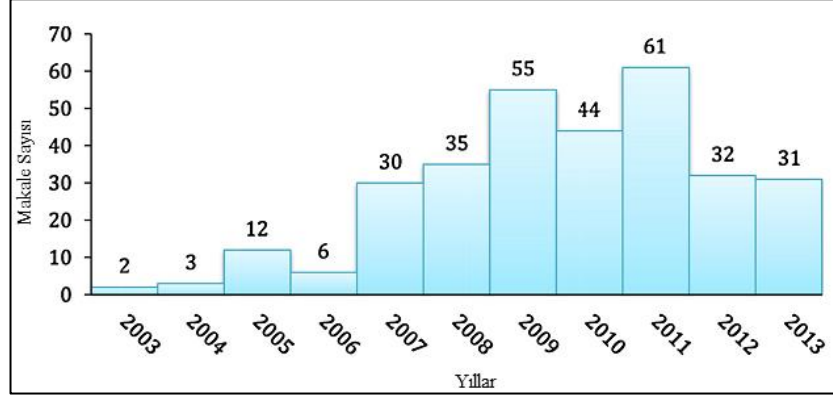
Hücre Konfigürasyonu	Avantaj	Dezavantaj
Elektrolit Destekli	Yoğun elektrolit tabaka sayesinde güçlü yapı, anotta ve katotta meydana gelen streslere karşı daha az duyarlılık	Düşük iyonik iletkenlikle beraber yüksek direnç, ohmik elektrolit kayıplarını azaltmak için yüksek çalışma sıcaklığı gerekliliği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

## 2.7. Mikro Boru Tipi Katı Oksit Yakıt Hücresi

Mikro boru tipi KOYH'leri 1990'lı yılların başlarında K. Kendall ve Singhal tarafından bulunmuştur. Bu tip KOYH'lerinde elektrolit olarak kullanılabilen, çeper kalınlıkları 100 ve 200 mikrometre arasında değişen ince YSZ seramik tüpler üretilmiş ve kullanılmıştır. Kendall ve grubu bu başarının hemen ardından ilk 20 hücreli, 200 hücreli ve 1000 hücreli kullanıma hazır reaktörleri ortaya çıkartmışlardır. Reaktöre sıcak havanın tek başına beslenmesinin hücrelerin çalışma sıcaklıklarına kadar ısıtılmasında yeterli olduğu görülmüş ve bu hücrelerin 200 °C/dk. Sıcaklık artışlarında dayanım gösterdikleri raporlanmıştır. Bu reaktör sadece 82 mWcm<sup>-2</sup> güç üretebilmiş ama bu başarı MT-KOYH sisteminin uygulanabilir olduğunu kanıtlamıştır.

Günümüzde, mikro-boru tipi yakıt hücreleri için en yaygın yapı, anot destekli MT-KOYH olarak adlandırılan, orijinal elektrolit destekli yapının değişiminden oluşan hücre çeşididir. Ohmik kayıpları ve iyonik iletme karşı direnci azaltmak için ince bir elektrolit tabakası anot tabakasının üstüne kaplanmıştır. Bu durumda anot elektrolite göre çok daha kalındır; elektrolit ve katot yapısını destekler. Hücrenin bu

formu da Kendall ve grubu tarafından bulunmuştur. Boru tipi KOYH'lerinde en çok çalışılan konuların başında mikro boru tipi KOYH'leri gelmektedir. Şekil 2.17'da Scopus'un Şubat 2014 senesinde yayınladığı yıl başına yapılan mikro boru tipi hücrelere ait yayın sayısı gösterilmiştir. Mikro boru tipi yakıt hücrelerinin en büyük dezavantajı üretim proseslerinin maliyetli olmasıdır. Boru üretiminde kullanılan en yaygın yöntem ekstrüzyon yöntemidir.



Şekil 2.17: Scopus'a ait yıllara göre Mikro Boru Tipi KOYH yayın sayısı.

## 2.8. KOYH 'inde Elektronik ve İyonik İletkenlik

KOYH membranında akım oksijen iyonlarının kristal yapı ile hareketi ile oluşmaktadır. Bu hareket elektrik akımı etkisi altında ısı etkisi ile aktif hale gelmiş oksijen iyonlarının kristal yapıda bir köşeden diğer bir köşeye sürüklenmesi ile gerçekleşir. İyonik iletkenlik büyük oranda sıcaklığın sonucu ortaya çıkmaktadır.

Sıcaklık altında katıların bu özelliği nasıl gösterdiğini anlamak için bazı temel özellikler gerekir. İlk olarak kristal yapıda oksijen iyonları tarafından işgal edilmiş alanlara karşılık boşlukların (vacancy) bulunması gerekmektedir. İkinci olarak, bir iyonun bir yerden boşluk bölgesine gidebilmesi için gerekli enerjinin 1 V'tan daha küçük olması gerekmektedir.

Bir oksijen iyon iletkenliği için, bu küçük engel aşılması zor olarak görülmektedir. Oksijen iyonları 1,4 Å çapları ile kafes yapının en büyük elemanlarıdır.

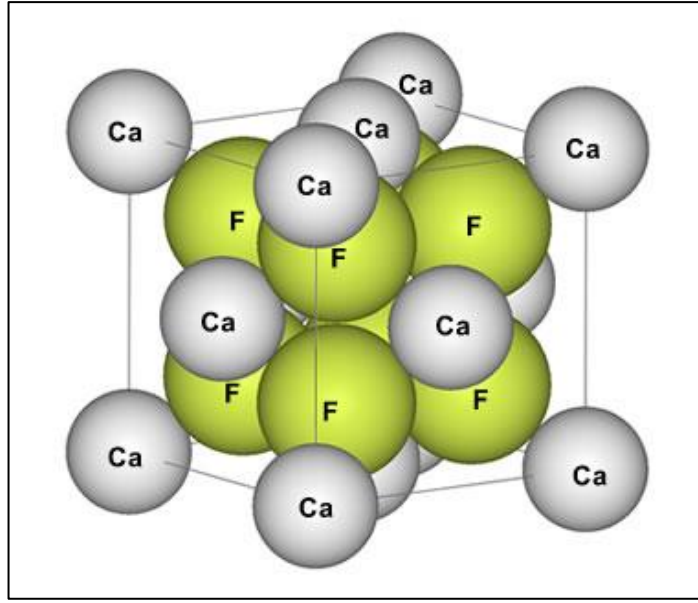
Bu durumda kafesin içinde bulunan daha küçük metal iyonlarının daha mobil olmaları beklenebilir. Fakat açık kristal yapıda elektrik alan altında sadece oksijen iyonları hareketli olmaktadır. Bu bilgilerden de anlaşıldığı gibi malzemenin oksijen

iyon iletkenliği gösterebilmesi için yapısında kısmi olarak oksijen molekülü bulunan bir kristal yapıya sahip olması gerekmektedir.

Bir malzemenin saf oksijen iyon iletkeni olabilmesi için elektronik iletkenliğin toplam elektriksel iletkenliğe katkısının ihmal edilebilecek düzeyde olması gerekmektedir. Fakat bu özelliğin genellikle elde edilmesi zordur. Çok küçük elektronik taşıyıcı konsantrasyonu bile elektronik iletkenliğin çok önemli bir şekilde artmasına neden olabilmektedir. Bu nedenle çok azı hariç birçok oksijen iletkeni bileşik iletkenlerdir (iyonik ve elektronik). Ancak KOYH'nde her iki iletkenlik de önemlidir.

### **2.8.1. Florit Yapılı Oksitler**

Florit kristal yapısına sahip oksitler klasik oksijen iyonu iletkenleridir ve bu oksitlerin özellikleri 1900'lü yıllardan beri bilinmektedir. Kristal yapı; koordineli bir şekilde merkezde oksijen atomlarının oluşturduğu basit kübik yapı ve oksijen atomlarını çevreleyen katyonların köşe ve yüzey merkezlerinde yer aldığı yüzey merkezli kübik birim hücreden oluşmaktadır (Şekil 2.18). Resimde görülen Küçük atomlar katyon ve büyük atomlar anyondur. Florit kristal yapılı oksitlerin genel formülleri A büyük tetravalent katyon olmak üzere  $AO_2$  şeklindedir. Yarı iletken terminolojiye benzer olarak iyon değiştirme işlemine doping denilmektedir. Dop kafese daha düşük valans katyonların ilavesi ve oksijen boşluklarının oluşturulması işlemidir. Bu oksijen boşlukları oksijen iyonlarının hareketi için denk bölgeler oluşturmaktadır. Böylece toplam şarj nötrlüğu korunmuş olmaktadır. Florit yapının diğer önemli bir özelliği de büyük miktarda dopinge izin vermesi ve bu sayede oldukça düzensiz olan yapıyı tolere edebilmesidir.



Şekil 2.18: Florit kristal yapısı.

Florit oksitlerin dop işlemi genellikle yapıda bulunan katyonların bir nadir toprak veya alkali toprak elementi ile yer değiştirmesi ile gerçekleştirilmektedir. Dop edilmiş zirkonyuma örnek genel formülü  $Zr_{1-x}Y_xO_{2-\delta}$  olan yitrium stabilize edilmiş zirkonyumdur (YSZ). % 10 civarında yitrium ilave edilmiş kompozisyon 800 °C ve üzerinde çok büyük iyonik iletkenlik göstermektedir.

## 2.9. KOYH Bileşenleri

Elektrolit, anot ve katot KOYP hücresinin birim elemanlarını oluşturmaktadır. Birim hücreleri birbirine bağlamak için akım toplar (interkonnektör) kullanılır ve paralel veya seri bağlı birim hücreler (stack) yakıt pili sistemlerini oluşturur [11], [29]. Elektrolit iyonik iletken seramiklerden yapılır ve temel görevi hücrede oksijen iyonlarının katottan anoda iletilmesini sağlamaktır. Gözenekli yapıdaki anot ve katotlar genel itibariyle seramik-metal (sermet) kompozit sayılabilecek yapıya sahiptir. İyonlaşma sonucunda elektrotlarda açığa çıkan elektronları ileten metalik yapı, seramik iskelet ile elektrolite bağlıdır. İnterkonnektörler elektrotlardan topladığı elektronları (elektrik akımı) dış akım devresine ileten seramik ve metalik yapıda elektriksel iletkenliği olan malzemelerdir [25], [30].



### 2.9.1. Elektrolit

Katı oksit yakıt hücrelerinde elektrolitin görevi, katottan gelen oksijen iyonlarının anot kısmına iletilmesi ve aynı zamanda sistemin kısa devre olmaması için elektron geçişinin engellenmesidir. Bu bağlamda elektrolit katmanının temel özellikleri aşağıdaki gibidir:

- İyi iyon iletkenliği ( $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  'de  $10^{-2}\text{ S.cm}^{-1}$ )
- İhmal edilecek kadar düşük elektriksel iletkenlik
- Yükseltgeyici ve indirgeyici koşullarda kararlılık
- Hücrenin çalışması sırasında geçirmezliktir [31].
- Diğer yakıt hücresi bileşenleri ile kimyasal ve mekanik (termal genleşme) olarak uyumlu olmalıdır.

Bu uyumluluk unsuru, bazı proseslerin mevcut çoklu bileşenlerle gerçekleştirilmesine ihtiyaç duymasından dolayı üretim proseslerini de etkilemektedir ki, bu durum parametrelerin (Örn. sıcaklık veya basınç) tüm bileşenler için uygun değerlere sınırlanmasına yol açmaktadır.

Yeni elektrolit malzemelerin geliştirilmesinde önemli bir konu da orta sıcaklık katı oksit yakıt hücreleri (IT-SOFC) için çalışma sıcaklığının  $500^{\circ}\text{C} - 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye düşürülmesidir.

Bahsi geçen çalışma sıcaklıkları yüksek sıcaklıkta işleme ait gereklilikleri azaltacağı gibi yakıt kullanım esnekliğini de yeterince sağlayacaktır. Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda florit yapısını taşıyan stabilize zirkonyum, özellikle yitrium stabilize zirkonyum KOYH'leri için en çok tercih edilen elektrolit olmuştur. Doplanmış seryum gibi diğer florit yapıları oksit iyon iletkenleri de düşük sıcaklıkta ( $600\text{ }^{\circ}\text{C} - 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) çalışan KOYH'leri için düşünülmüştür. Son zamanlarda perovskitler, kahverengi mileritler ve hekzagonal yapıları oksitler de iyi iyonik iletkenliğe sahip olduğu görülmüştür.

Bizmut oksit kompozisyonlarının  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  'nin altında iletkenlikleri YSZ'ye göre daha iyidir. Bununla birlikte diğer oksitler elektron iletkenliği, yüksek maliyet ve üretim zorluklarından dolayı dezavantajlara sahiptirler Elektrolit olarak kullanılabilir bir başka malzeme lantan gallat ( $\text{LaGaO}_3$ ) gibi perovskit yapılarıdır [26].

Sr ve Mg katkılı LaGaO<sub>3</sub>'ün oksijen iyonu iletkenlikleri YSZ veya seryum temelli elektrolit malzemelere göre daha yüksek iken Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> temelli oksitlere göre daha düşüktür. Bununla birlikte Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> temelli elektrolitlerde elektron iletkenliği ve termal sıcaklıklara karşı dayanıksız olması problem teşkil etmektedir. Çift doplanmış LaGaO<sub>3</sub> iyonik iletkenlik açısından katı oksit yakıt pillerinde elektrolit malzemesi olarak umut vericidir [26], [ 32].

LSGM katkı ilavesiyle çok çeşitli yöntemlerle geliştirilebilir. Sr ve Mg yerine Ba ve Mg ilave edildiğinde benzer iletkenlik değerleri görülür. İletkenlik Ca, Ni ve Fe ilavesi ile artmış, Cu ve Mn ilavesiyle azalmıştır. N tipi iletkenlik büyük oranda Mn ve Ni ilavesiyle artmış, p tipi iletkenlik ise Cu ilavesiyle artmıştır [26], [ 32].

Bilinen en hızlı iyon iletkenleri ya kübik yapıda ya da yalancı kübik yapıya sahiptir. Bu yüzden yüksek iyon iletimi için gerekli olan en temel esas kafeste simetri olması gerekir .Birkaç istisna dışında oksijen iyonu iletkeni olarak hekzagonal mineraller ilgi çekicidir, Nd<sub>10</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>27</sub> bileşikleri bu yapıdadırlar [33].

600 °C 'nin altında La<sub>10</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>27</sub>'in iletkenliği klasik oksijen iyonu iletkenlerine göre daha yüksektir. La<sub>10</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>27</sub>'de oksijen kanalları şeklinde yapılar mevcuttur. Bu kanallar ile yüksek oksijen iyonu iletimi sağlanabilir. Bunun yanında oksijen kısmi basıncı sınırlayıcı bir rol oynamaktadır. La<sub>2</sub>GeO<sub>5</sub>'de daha geniş kısmi oksijen basıncı aralığında yüksek oksijen iyonu iletkenliği sağlamaktadır. La<sub>2</sub>GeO<sub>5</sub> monoklinik kristal yapıdadır. Bu iki tip oksijen içerir. Birincisi Ge ile kovalent bağ yaparak tetragonal yapıdaki GeO<sub>4</sub>'leri oluşturur. Diğer La ile GeO<sub>4</sub> arasında köprü oluşturur. Bu bağları düşündüğümüzde hareket eden oksijen atomu köprü oluşturan oksijen atomu olduğu görülür [25].

## 2.9.2. Katot

Katı oksit yakıt hücreleri için kullanılan katot malzemelerinin yüksek elektriksel iletkenliğe, oksijen indirgenmesi için yüksek katalitik aktiviteye ve diğer hücre bileşenleri ile termal uyumluluk gibi bir takım özellikleri sağlamaları beklenmektedir. KOYH çalışmalarının ilk zamanlarında platin kullanılmıştır. Ancak Pt oldukça pahalı bir malzemedir. Daha ucuz olan perovskitler de yüksek sıcaklıklarda iyi iletkenlik özelliklerine sahip olduğundan en fazla araştırılan ve kullanılan malzemelerin başında gelmektedir.

KOYH katot bileşeni olarak bir malzemenin birçok şartı sağlaması gerekmektedir. KOYH'lerindeki yüksek çalışma sıcaklıkları ve karışık yükseltgenme - indirgenme ortamları birçok malzemeye sınırlamalar getirmiştir. Katot malzeme seçiminde aşağıda sunulan kriterler göz önünde bulundurulmaktadır:

- Verimli oksijen aktarımı için gözenekli yapı
- Oksijen indirgenmesi için yüksek elektro katalitik aktivite
- Yüksek elektronik iletkenlik ( $>10 \text{ S.cm}^{-1}$ )
- Yükseltgeyici atmosferde ve yüksek sıcaklıkta kimyasal kararlılık
- Elektrolit ve akım toplayıcılar gibi hücre bileşenleri ile uyumlu termal genleşme.

İlk jenerasyon KOYH'lerinde platin katot olarak kullanılmıştır. Ancak, platin pahalı ve maliyet/etkin ticari KOYH ile enerji üretimi için kullanımı pratik değildir. Daha az pahalı ve aynı zamanda gerekli özelliklere sahip perovskit malzemeler bu nedenle çok ilgi çekmiştir.

$\text{LaCoO}_3$  1969'ta Tedmon ve arkadaşları tarafından denenmiş ve bu malzemenin başlangıç performansının iyi olduğu görülmüştür. Fakat yitrium stabilize zirkonyum (YSZ) elektrolit ile meydana gelen reaksiyonlardan dolayı artan işletim süreleri ile birlikte şiddetli bozulma problemleri yaşamıştır. Katotlarla ilgili araştırmalar daha sonra lantan manganit ( $\text{LaMnO}_3$ ) bazlı malzemelere dönmüştür.  $\text{LaMnO}_3$  gibi  $\text{ABO}_3$  perovskit yapısına sahip materyallerin katot malzeme olarak kullanılmasının uygun olduğu düşünülmektedir. Lantan manganit tersinir oksidasyon-redüksiyon davranışı gösteren bir p-tipi perovskit oksit olduğu görülmüştür, hava ve oksitleyici ortamda kararlı olmasına rağmen  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  'de  $<10\text{-}14 \text{ atm}$  oksijen basıncında ayrışır. Lantan oksitin elektronik iletkenliği  $\text{Mn}^{+3}$  ve  $+4$  değerlikli bölgeleri arasındaki elektron boşluklarının geçişinden kaynaklanır ve Mn elementinin sahip olduğu 3d elektronları ile de elektronik iletkenlik daha da artmaktadır. Bu iletkenlik kalsiyum ve stronsiyum gibi iki değerlikli katkıları ile artırılabilirdiği gözlenmiş [5], [33] ve günümüzde de yaygın olarak kullanılan  $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$  (LSM) geliştirmiştir, oksijen iyon iletkenliğine sahip olmayan bu katot malzemesi oksijen gazının elektrolite ulaşmasını sağlamak amacıyla poroz yapıda kullanılmaktadır [21]. Diğer birçok oksite kıyasla LSM, Sr doplanma yüzdesinin istenilen özelliklere göre ayarlanabilmesi yapıya

alışılmadık bir tek faz bölgesi sağlar ve bu durum SOFC'ler de katot için gerekli şartların büyük ölçüde karşılanmasına yardımcı olur.

Hücre performansını arttırmak ve çalışma sıcaklıklarını azaltmak için katot malzemesine iyonik iletkenlik de kazandırılması gerektiği ortaya atılmıştır [34], bu doğrultuda Ce doplanmış  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$  gibi malzemeler üzerine çalışmıştır [35]. Tablo 2.4'te literatürdeki bazı katot malzemeleri ve bunların bazı özellikleri verilmiştir.

Tablo 2.4: Bazı katot malzemeleri ve bunlara ait elektriksel değerler.

Malzemeler	TGK	T (°C)	( $\sigma_e$ )	( $\sigma_i$ )
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$	11,8	900	300	$5,93 \times 10^{-7}$
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	11,7	800	240	–
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$	13	800	130	–
$\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$	12	950	220	–
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$	19,1	800	1,22	–
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$	20,5	800	1,6	0,22
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$	12,2	750	155	–
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$	16,3	800	129	$5,6 \times 10^{-3}$
$\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$	13,2	550	300	–
$\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$	12,1	800	78	–
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$	13,7	750	290	–
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$	20,1	600	1,05	–
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$	15,4	600	125	–
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$	18,1	500	1,4	–
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$	21,4	800	269	0,058
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$	15,3	600	330	$8 \times 10^{-3}$
$\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$	16,8	600	–	–
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$	14,8	800	87	$2,2 \times 10^{-3}$
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$	19,3	800	1	$4 \times 10^{-2}$
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$	19,2	700	1,4	–
$\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$	12,8	800	76	$1,5 \times 10^{-3}$
$\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_3$	11,1	800	200	$4,4 \times 10^{-5}$
$\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$	19,69	550	950	–
$\text{Pr}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$	21,33	550	600	–
$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$	20	500	30	–
$\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$	20,5	700~900	>1000	–
$\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$	11,4	800	580	–
$\text{Sr}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$	18,9	800	87	0,04

### 2.9.3. Anot

Anot'ta katot gibi oksitleyici bir ortamda çalışmaktadır; bu yüzden katot tarafından sağlanan tüm koşulların anot tarafından da sağlanması gerekmektedir. Anot, yakıt elektrotu olarak da adlandırılır ve elektrolitten geçen iyon bu kısma gelerek yakıt olarak her ne kullanılıyor ise (hidrojen, bütan, metan vs.) o yakıtı oksitler. Gerçekleşen reaksiyon dışında anotun da katot ile benzer özellikler taşıması beklenir.

Katı oksit yakıt hücrelerinde anot malzemesi olarak çeşitli katalizörler kullanılmaktadır. Günümüzde en yaygın olarak kullanılan anot malzemesi Ni/YSZ Sermet'tir. Bunun dışında nadir toprak metal elementlerle desteklenmiş Serya'da ( $\text{CeO}_2$ ) bir başka yaygın kullanılan anot malzemesidir. Çalışmalar bu iki temel malzemenin üzerine desteklenen malzemenin miktarını değiştirilerek bu anot malzemelerinin optimizasyonları üzerine yoğunlaşmaktadır. Ayrıca bu iki yaygın kullanılan malzemenin dışında da birçok malzeme denenmektedir.

Ni/YSZ ( $\text{Ni-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ ) Sermetler ucuz olmalarından dolayı en çok kullanılan anot malzemeleridir. Yüksek sıcaklıklarda indirgeme ortamlarında kimyasal olarak dayanıklı olması bu anot malzemesinin başka bir önemli artısıdır. Bu anot malzemesi daha çok YSZ tipi elektrolitle beraber kullanılmaktadır, bu malzemelerin ısıl genişleme katsayılarının birbirlerine yakın olması bu tercihe yol açmaktadır. Nikelin saf değil de YSZ ile beraber kullanılma sebeplerinden biri de budur. Bu malzemenin elektrokatalitik aktivitesi ile ilişkili olan yük taşımaya karşı olan iç direnç düşüktür. Nikel ve YSZ çok geniş bir sıcaklık aralığında birbiriyle karışmayan ve reaksiyona girmeyen malzemelerdir.

Nikel hidrojenin elektrokimyasal oksitlenmesi için mükemmel bir katalizör görevi görmektedir. Bir taraftan da anodun elektron iletkenliğini de nikel sağlamaktadır. YSZ ise nikel taneciklerinin homojen bir şekilde dağılmasını sağlamak amacıyla kullanılan bir destektir. YSZ aynı zamanda nikel taneciklerinin yakıt hücresi birleştirilirken ve daha sonra çalıştırılırken korozyona uğramasını önlemektedir. Genel iletkenliğe de iyonik açıdan yardımda bulunur ve 3 faz sınırlarının (Ni-YSZ-Yakıt arasındaki) genişlemesini sağlar.

Anot yüksek poroziteye (%20 - 40) sahiptir [25], [36]. Bu yüzden girenlerle ürünlerin kütle transferi önlenemez. Burada anot ve elektrolit yüzeylerinde bir miktar ohmik kutuplaşma kayıpları vardır. Bunu azaltmak için anodun iki yüzeyinde bazı

geliştiriciler kullanılır. Çok az miktarda anot sermetine seryum ilave edilir. Bu anot sıcaklık çevrimi ve redoks toleranslarını geliştirir. YSZ'nin tane boyutu kontrol edilerek redükleyici atmosfer şartları altındaki anodun kararlılığı geliştirilebilir.

Daha önce yapılan çalışmalar incelendiğinde Serya'nın metan gazının oksitlenmesi üzerinde çok iyi etkiler yarattığını göstermiştir [37]-[39]. Anot malzemesinde serya tercih edilmesinin asıl amacı doğrudan metan gazı kullanımına imkan sağlamasıdır. Son zamanlarda metanın doğrudan oksidasyonunu artıran yeni seramik anotlar dikkatleri çekmiştir. Örnek olarak Zr ve Y ile karıştırılarak elde edilen Gd katkılı seryum ve çeşitli TiO<sub>2</sub> temelli sistemler verilebilir [17], [26].

Hem desteklenmiş hem de desteklenmemiş Serya, oksijen kısmi basıncının düşük olduğu durumlarda çok iyi iyonik ve elektronik iletkenlik özelliği göstermektedir. Bunun yanı sıra Serya malzemesinin en kötü özelliği oksijen kısmi basıncının düşük olduğu ortamlarda kafes yapısındaki genişlemeden dolayı Ce<sup>+4</sup> iyonunun Ce<sup>+3</sup> iyonuna dönüşmesidir. Bu durum, özellikle elektrolit olarak YSZ kullanılıyorsa, çatlaklar oluşmasına ve böylece anot tabakasının elektrolitten ayrılmasına neden olmaktadır [40]. Bunu engellemek için Serya nadir toprak metaller ile desteklenir. Sıkça kullanılan nadir toprak metal katyonları, Gd<sup>+3</sup>, Sm<sup>+3</sup>, Y<sup>+3</sup> tür.

Alternatif olarak araştırılan anot malzemeleri için kükürt ve karbon kirlenmesine dayanıklı, perovskit yapıya sahip oksitler üzerinde durulmaktadır. Isıl ve kimyasal dayanıklılığından dolayı lantanyum kromat üzerinde bir takım çalışmalar yapılmıştır. Bu seramik kötü mekanik özellikleri ve kafes genişlemesi nedeniyle kullanılamamaktadır. Bu seramikten yola çıkılarak La yerine Sr ve Cr yerine Ti kullanılarak SrTiO<sub>3</sub> tipi malzemeler denenmiştir. Böylece iletkenlikte bir artış ve kafes genişlemesinde bir azalma görülmüştür [41]. Bunun gibi anotlarda elektron ve oksijen iyonunun her ikisinin de iletkenliği karışır. Anotlarda karma iletkenlik kullanılmasının avantajı reaksiyona giren anot elektrolit arasındaki üçlü faz sınırını uzatması verilebilir.

Farklı anot malzemeleri ve farklı çalışma ortamları için çalışma sıcaklığı ve akım yoğunluk değerleri Tablo 2.5'te gösterilmiştir.

Tablo 2.5: Farklı anot malzemeleri için yakıt çeşitleri, çalışma sıcaklığı ve akım yoğunluğu değerleri.

Anot Türü	Kullanılan Gaz Türü	Çalışma Sıcaklığı (°C)	Akım Yoğunluğu (mA.cm <sup>-2</sup> )
Ni/GDC	Sentez gazı	850	130
Ni/GDC	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O/N <sub>2</sub>	850	105
Ni/YSZ, Ni/GDC	H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O/N <sub>2</sub>	765	0–350
Ni/YSZ	Sentez gazı	800	0–200
Ni/GDC	Sentez gazı	700–900	0–300
Ni/ScSZ	H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O/N <sub>2</sub>	800	500
Ni/GDC	H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O/N <sub>2</sub>	800–900	0–200

Nispeten pahalı olan bu anot malzemeler yerine, kolay bulunabilen ve ucuz olan Fe, Co ve Cu katkılı yeni nesil anot malzemeleri üzerine çalışmalar yapılmıştır. Ce(Co<sub>x</sub>, Ni<sub>y</sub>, Cu<sub>z</sub>, V<sub>w</sub>, Fe<sub>q</sub>)O<sub>3</sub> gibi malzemeler denenmiş, anot malzemesi olarak kullanımı araştırılmıştır [42]. Diğer alternatifler; niobat ve titanat perovskitleri ile (Ba/Sr/Ca/La)<sub>0,6</sub>M<sub>x</sub>Nb<sub>1-x</sub>O<sub>3-δ</sub> (M: Mg, Ni, Mn, Cr, Fe, In, Sn)'tur. Bunlar da ihtimal içersinde olup, şu an için bir takım sorunları vardır [25].

#### 2.9.4. Akım Toplar

Adından da anlaşılacağı üzere hücre tarafından üretilen elektrik akımını toplayan bileşendir. Akımtoplar malzemelerinin diğer hücre bileşenleriyle uyumlu olması ve indirgeyici ve yükseltgeyici gazlara karşı kararlı olması büyük önem taşır. Bunun başlıca nedeni hücreler arası iletkenliği sağlamak ve hücre yığınları içerisinde gaz ayrımını aksatmadan gerçekleşmesini sağlamasıdır. Malzemenin oksitlenmesi iletkenliğini azaltarak performans ve verim kaybına neden olacaktır, sürekli olarak indirgenip yükseltgenmesi ise çatlama ya da sızıntıya neden olabilir [21], [26], [35].

Genellikle yüksek sıcaklıklarda seramik akımtoplar kullanılırken, orta ve düşük sıcaklıklarda metal akımtoplar kullanılmaktadır. Seramik akımtoplar malzemelerinin maliyetleri çok yüksek olduğundan sistem tasarımında düşük sıcaklıklar seçilerek metal akımtoplar tercih edilmektedir.

Akım toplar malzemelerin sahip olması gereken başlıca özellikler;

- iyi elektriksel iletkenlik,
- gaz geçirimsizliği,
- diğer hücre elemanlarıyla kimyasal uyumluluk,
- reaksiyon gazlarına karşı yüksek korozyon dayanımı,
- diğer hücre elemanlarıyla termal genişleme uyumu ve
- kabul edilebilir maliyet olarak gösterilebilir.

### **2.9.5. Sızdırmazlık Elemanları**

Hücre performans düşüşlerindeki en büyük etken yakıt sızıntısıdır, bu nedenle sızdırmazlık malzemeleri kullanmak sistem ve hücre bazında kayıpları engellemek için büyük önem taşır. İndirgeyici ve yükseltgeyici atmosferlerde dayanıklı olmaları, yakıt hücresi çalışma ortamında şekillerini korumaları, termal genişlemelerinin hücrenin diğer bileşenleri ile uyumluluk göstermesi ve bu bileşenlerle tepkimeye girmemeleri, sızdırmazlık malzemelerinden beklenen başlıca özelliklerdir.

Sızdırmazlık malzemeleri ağırlıklı olarak düzlemsel tür KOYH'lerinde kullanılmaktadır, boru tipi hücrelerde kullanılmasına gerek yoktur.

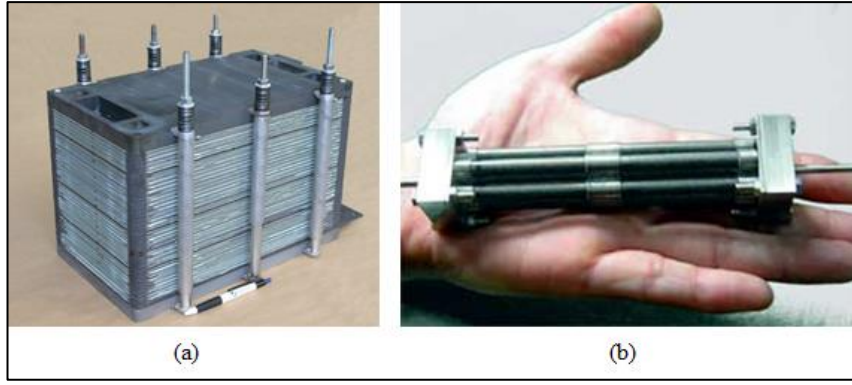
Farklı grup ana sızdırmazlık malzemeleri vardır. Bunlar aşağıda belirtilmiştir:

- Camlar,
- Seramikler,
- Metal lehimler,
- Metal-seramik,
- Seramik-seramik,
- Metal-metal

### **2.9.6. Yığın Oluşturma**

İstenilen güç değerlerini elde etmek için hücreler seri ve paralel bağlanır, oluşturulan bu yapıya yığın denir. Şekil 2.19'da düzlemsel ve boru tipi hücrelerden oluşan yığınlar gösterilmektedir.





Şekil 2.19: KOYH yığın yapıları. a) Düzlemsel ve b) Boru tipi KOYH yığın yapıları.

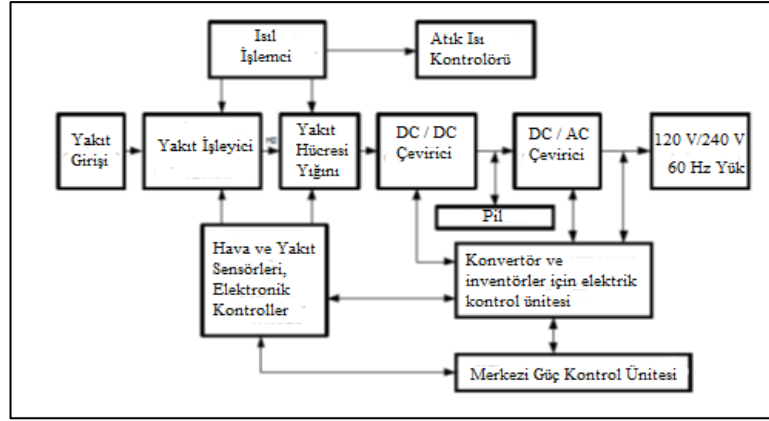
Düzlemsel yakıt hücrelerinden oluşturulmuş yığınlar sızdırmazlık açısından sorunludur. Siemens-Westinghouse bu sorunun önüne geçmek için boru tipi yakıt hücrelerini tasarlamıştır ve bu hücreleri kullanarak yığınlar üretmiştir.

Düzlemsel ve boru tipi hücrelerin yanında farklı tasarımlar da vardır; balpeteği ya da monolitik tasarımlar bunlara örnektir. Kevin Kendall boru tipinde KOYH'lerini küçük boyutlarda üretmek bunları mikro boru tipi katı oksit yakıt hücresi (M-KOYH) olarak adlandırmıştır. Ürettiği bu hücrelerden farklı sayılarda hücre içeren yığınlar oluşturmuştur. Kendall, 200 µm kalılığa sahip elektrolit tabakalarının kullanıldığı hücreleri 200°C/dk hızla ısıtılarak, hızlıca çalışma sıcaklıklarına çıkarılabildiğini göstermiştir. Bu çalışmayla hücrelerin ticarileşmesi için büyük bir fırsat yaratılmıştır.

### 2.9.7. Yakıt Hücresi Sistemleri

Yakıt hücrelerinden elde edilen elektrik doğrudan günlük cihazlar tarafından kullanılamaz. Üretilen elektriğin dengeli ve kararlı şekilde akması sağlanmalıdır, bunun için güç kontrol üniteleri kullanılır. Güç kontrol üniteleri, üretilen akımı karalı hale getirmek için DC-DC çeviriciler ve alternatif akımla çalışan aletlerde kullanılmak amacı ile DC-AC invertörler içermektedirler.

Yakıt hücresi sistemleri sadece elektrik üreten sistemler olabileceği gibi atık ısının geri dönüşümünün sağlandığı sistemler de olabilir, kombine ısı güç (CHP) sistemleri bunlara verilebilecek en iyi örnektir. Şekil 2.20'de görüleceği üzere karmaşık yapıda olabilen bu sistemler geri dönüştürülen ısı enerjisi ile % 80'nin üzeri verimlere ulaşabilmektedir.



Şekil 2.20: Kombine Isı Güç Sisteminin (CHP) yapısı.

Bir CHP sistemi; yakıt hücresi yığını, ön ısıtıcı, sülfür ayrıştırıcı, yakıt reformer, eşanjör (heat exchanger), afterburner, hava pompaları, karbon filtesi ve güç kontrol ünitesi (DC-DC dönüştürücü, invertör) gibi parçalardan oluşmaktadır.

Panasonic, Kyocera, Toshiba, Aisin Seiki gibi firmalar kombine ısı güç üretimi yapan KOYH kullanılan ticari ürünlerini piyasa 2010 sonrasında piyasaya sürmüşlerdir. Önümüzdeki yıllarda daha fazla firmanın bu alanda ürünler ile pazarda yer alması beklenmektedir.

## 2.10. Anot, Katot ve Elektrolit Üretiminde Kullanılan Nano Kompozit Tozların Üretim Yöntemleri

Nanomalzemeler; 1-100 nm tane boyutlarında olan, kimyasal, fiziksel, optik ve mekanik özellikleri nedeniyle sensör, yüzey kaplama ve mikro boyutlu malzemeler gibi birçok önemli alanda kullanılmaktadırlar.

Daha Yüksek mukavemet, sertlik ve tokluk, düşük yoğunluk, yüksek elektrik direnci, süper iletkenlik, özel spesifik ısı kapasitesi ve yüksek manyetik alan gibi özellikler ön plana çıkmaktadır. Nano Toz malzeme üretimi için geliştirilen önemli prosesler aşağıdaki şekilde sıralanabilir;

- Lazerle Aşındırma/Parçalama Yöntemi,
- Plazma Sentezi,
- Kimyasal Buhar Ayrıştırma Yöntemi,
- Sol-Jel Yöntemi,
- Mekanik Alaşımlandırma Yöntemleri' dir.

Seramik tozlarını hazırlamak için geleneksel yöntem, oksitlerin ve karbonatların katı hal reaksiyonunu gerçekleştirmeleridir. Bu başlangıç malzemeleri, belirli bir bileşim oranında karıştırılırlar ve daha sonra uzun bir süre boyunca yüksek bir sıcaklıkta hava veya oksijen atmosferi altında kalsine edilirler. Saf safda ve homojen tozlar elde edebilmek için aralıklı olarak öğütme gereklidir. Geleneksel katı hal reaksiyonunun kullanımı nispeten daha basit olmasına rağmen oldukça zaman alan ve enerji tüketen bir yöntemdir.

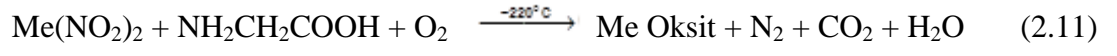
Son zamanlarda yaş kimyasal yöntemlerin oldukça ince ve homojen nano seramik toz üretiminde oldukça etkili olduğu bildirilmiştir [43],[44]. Ancak, karmaşık listeleri ve düşük üretim oranları bu kimyasal metodun ortak sorunlarıdır.

Patlama ile sentez yöntemiyle yukarıda bahsedilen yöntemlerin sakıncaları kısmen elimine edilebilmektedir. Patlatma yöntemi kullanılarak seramik, intermetalik ve kompozit olmak üzere çeşitli yüksek performans malzemeleri sentezi yapılabilmektedir [45], [46].

Bu yöntemlerin birçoğu çeşitli pahalı kimyasallara ve ekipmanlara ihtiyaç duyması bunların yanında veya bazı dezavantajlara sahip olması nedeniyle; nano boyutlu toz malzeme üretiminde düşük sıcaklıkta (200-300 °C) kendiliğinden yanma sonucu reaksiyon oluşumuna imkan sağlayan Glisin Nitrat Yöntemi (GNP) yaygın şekilde kullanılmaktadır [42].

Bu yöntemin sıklıkla tercih edilmesini sağlayan bazı avantajları vardır; çok ince kristalin toz üretimi, tane boyutunun nanometre ölçeğinde olması (2-100 nm), kimyasal homojenliğin yüksek olması, toz sentezinden sonra kırma öğütme gibi ikincil işlemlere ihtiyaç duyulmaması ve buna bağlı olarak öğütme işleminden kaynaklanan safsızlık oluşmaması, toz boyut dağılımının çok dar aralıkta olması (Gözenekli bir yapının elde edilebilmesi açısından çok önemli), ucuz ve işçiliği az olan basit bir yöntem olması, toz sentezinin pahalı olmaması, çok sayıda araç ve gerece ihtiyaç duyulmaması ve toz üretiminin çok kısa sürede gerçekleşmesi bu yöntemin kullanımında önemli tercihler olarak görülmektedir. Üretilen tozun fiziksel özellikleri, kullanılan bileşenlerin miktarları ile çok yakından ilişkilidir. Kullanılan Glisin miktarı arttıkça toz boyutu küçülmektedir. Glisin/Nitrat oranı arttıkça spesifik yüzey alanı artmaktadır. Toz sentezinin başlangıcından itibaren devreye giren bu gibi etkenler yapacağımız yakıt hücresinin performansını önemli ölçüde etkilemektedir. Bu yöntemde üretilecek tozlar bir patlatma kabı sisteminde (reaktör) karıştırılır. Çözelti içerisindeki sıvının uçurulması sonrası aşağıdaki formülde (2.11) verilen

reaksiyonda olduğu gibi sistemde patlama meydana gelir ve yumuşak topraklara sahip homojen bir toz yapısı elde edilir [2].



Çözelti patlatma proseslerinde glisin ve üre en sık kullanılan yakıtlardır. Glisin ve üre çözünürlüğü arttır ve yapıdaki suyun buharlaştırılması esnasında metal iyonlarının seçici çökmesini sağlar.

### **3.DENEYSEL ÇALIŞMALAR**

“Boru tipi koyh katot malzemesi üretimi, karakterizasyonu ve hücre performansına etkisinin araştırılması” başlıklı tez çalışmasında, orta sıcaklıklarda çalışan KOYH’lerinde kullanabilmek amacıyla, diğer bileşenlerle uyumlu katot tozları üretilmiştir. Bu tozların çeşitli fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelendiği yapısal ve morfolojik karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

Bu hedefler doğrultusunda ilk olarak orta sıcaklık KOYH’lerinde kullanılan katot malzemelerinin üretimi amacıyla geniş bir literatür taraması yapılmıştır. Elde edilen veriler doğrultusunda sentezlenecek kompozisyonlar belirlenmiştir. Ardından yapılan araştırmalar sonucunda sentezlenmesi amaçlanan nano- kompozit tozların “ Glisin Nitrat Yanma Yöntemi” ile üretimine karar verilmiştir. GNP yöntemi tezin ilk bölümlerinde de bahsedildiği gibi hızlı ve kolay üretim koşullarına sahip olması ve istenilen nihai ürünün morfolojik ve yapısal özelliklerini sağlayabilmesi gibi çeşitli nedenlerden dolayı tercih edilmiştir. Toz üretim aşamasında çeşitli parametreler değiştirilerek elde edilen tozların karakteristiği üzerine olan etkileri incelenmiştir.

Üretilen tozların kristallliği ve kristal yapısının analizi için 1.54060 Å dalga boyuna sahip Cu-K<sub>α</sub> radyasyonu kullanılan Rigaku Dmax 2200 marka kırınım ölçer cihazı ile XRD analizi yapılmıştır. Termal davranışları DSC analizi ile incelenmiştir. Partikül şekli, boyutu ve morfolojisi gibi mikroyapısal özellikleri SEM cihazı ile analiz edilmiştir. Partikül boyut ve dağılımı ise Malvern marka nano sizer cihazı ile ölçülmüştür.

#### **3.1. GNP Yöntemi ile Tozların Üretimi**

GNP yöntemiyle tozların güvenli bir şekilde üretilebilmesi için ilk olarak deneysel çalışmalar çeker ocak içerisinde, özel olarak imal edilmiş Şekil 3.1’de gösterilen reaktör içerisinde, kullanılan malzemelerin toplam ağırlığı yaklaşık 10 gr olacak şekilde düşük miktarlarda malzemeler kullanılarak çalışılmıştır.

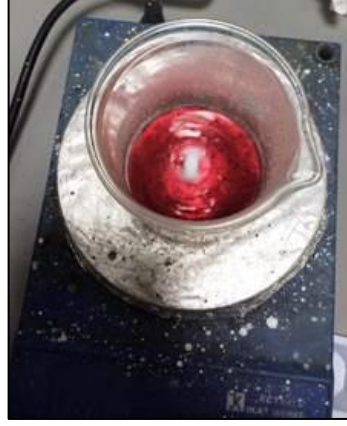


Şekil 3.1: Toz sentezinde kullanılan özel üretim çelik reaktör.

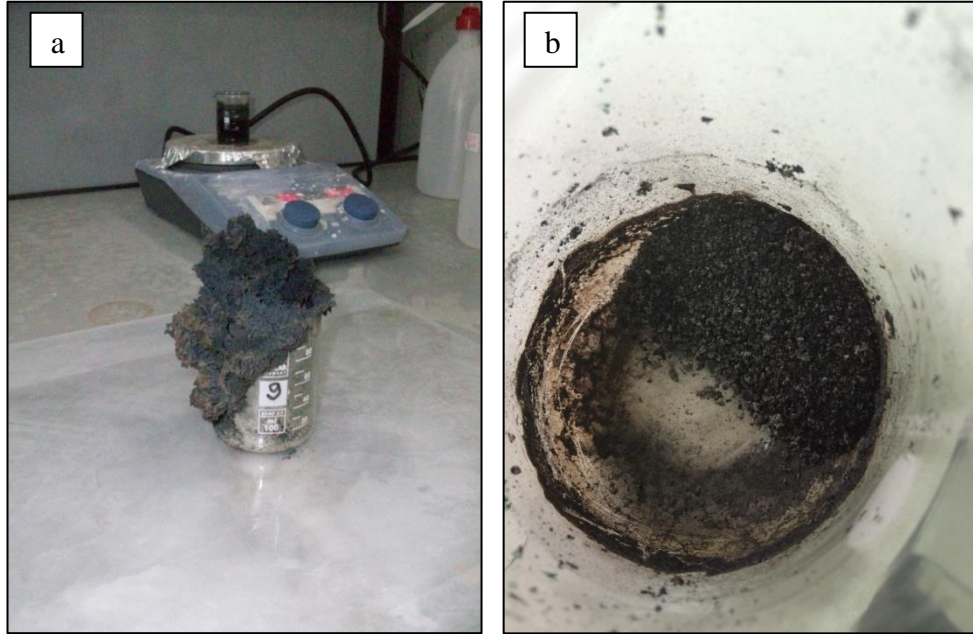
Glisin-nitrat yönteminde, ilk olarak önceden belirlenen nihai ürün (anot, katot, elektrolit) kompozisyonlarına göre uygun oranlarda metal nitrat ve mol oranına göre glisin miktarları belirlenmiştir. Glisin/Nitrat molar oranları 1/1 ya da 0,8/1 gibi değişik oranlarla hazırlanmıştır.

Glisin miktarına bağlı olarak reaksiyonda ulaşılan sıcaklık değişmiştir. Glisin miktarı arttıkça reaksiyon sıcaklığı yükselmekte ve üretilen tozlar topaklanma eğilimi göstermiştir. Glisin ve metal nitratlar yapılarından dolayı bünyelerine kolayca ve çok hızlı bir şekilde rutubet aldığı için glisin/nitrat ölçümlerinde çok hassas davranılmıştır. Bu yüzden deneylerde nitrati ayrı glisini ayrı ayrı çözererek çözeltiler hazırlandıktan ve kimyasal bileşimi belirlendikten sonra reaksiyon kabına katılmıştır. Ancak bu şekilde deneylerde reaksiyona giren malzeme miktarından emin olunmuştur.

Çözelti hazırlanırken ilk aşamada, belirlenen miktarlardaki metal nitratlar tartılarak saf su içerisinde çözülmesi sağlanmıştır. Daha sonra 0,8/1 oranında belirlenen glisin ayrı bir beher içerisinde saf suda çözdürülmüştür. Tüm başlangıç malzemelerinin iyice çözülmesi beklendikten sonra (~30 dak.) glisin çözeltisi diğer beherin içine aktarılarak birleştirilmiştir. Çözelti yaklaşık 100 °C' lerde ısıtılarak ve karıştırılarak içinde ki suyun buharlaştırılması sağlanmıştır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2: 100 °C’de ısıtılıp içerisindeki suyu buharlaştırılan katot malzemesi.



Şekil 3.3: GNP yöntemi ile üretilen katot tozları. a) Sentez sonrası katot tozları, b) Öğütüldükten sonra katot tozları.

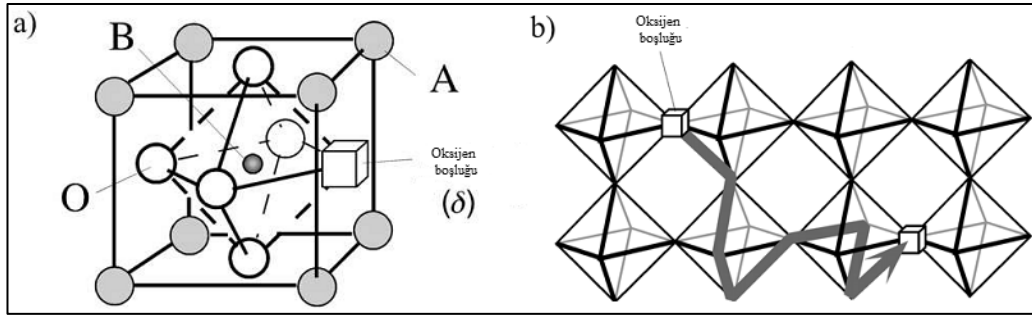
## 3.2. Katot Tozları Üretimi

### 3.2.1. Genel Olarak Kullanılan Katot Malzemeleri ve Özellikleri

Literatür araştırıldığında, katot ile yapılan ilk çalışmalarda altın ve platin gibi değerli metallerin kullanıldığı görülmüştür. Bu malzemelerin değerli ve pahalı olması 1960’ların ortalarında araştırmacıları yeni malzemelerin geliştirilmesine yöneltmiştir. Bu geliştirilen malzemeler 700°C’de iyi elektronik iletkenlik göstermelerinin yanında, oksijenin redüklenme reaksiyonuna bağlı iyi bir katalitik

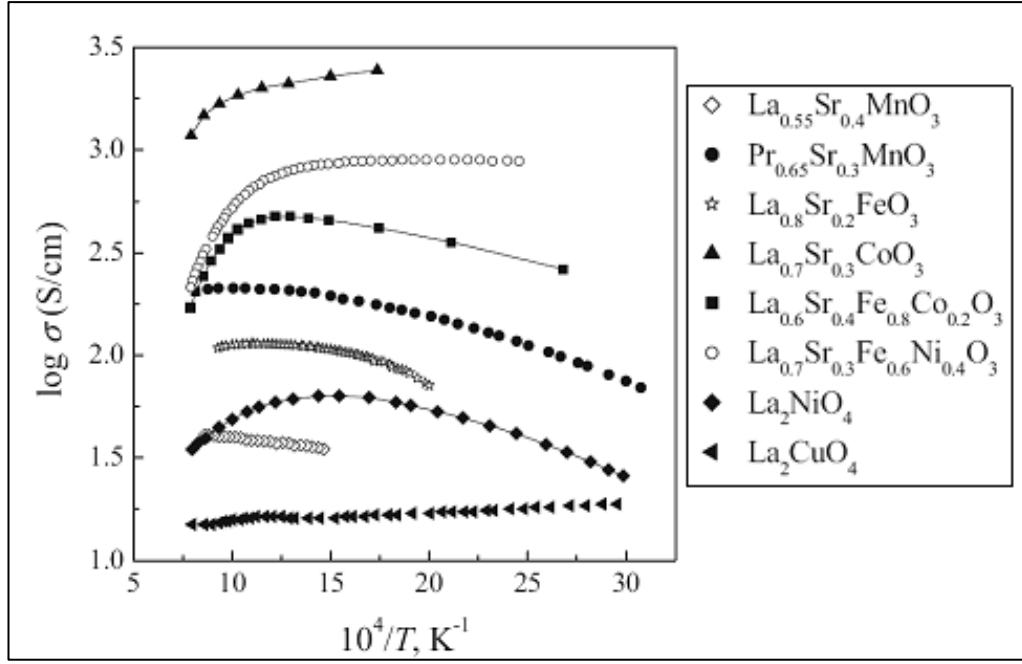
aktivite göstermiştir. Bu bağlamda  $\text{LaMO}_3$  ve  $\text{SmMO}_3$  gibi üretilen bileşikler hala çok çalışılan ve umut verici malzemeler arasındadır [47]. Fakat bu malzemeler iyi birer elektronik iletken olmalarına rağmen, iyonik iletkenlikleri beklenen seviyelerde değildir. Fe, Mn, Co gibi metaller katkılanarak, oksijen boşlukları ve kendinden iyonik iletkenlik özellikleri artırılır. Malzeme çeşitliliği artırılarak elektrolit – katot ara bağlantısının iyileştirilmesi hedeflenmektedir.

Perovskit kübik yapı ( $\text{ABO}_3$ ), katot malzemeler için en yaygın kullanılan kristal yapıdır. Yapının B kısmı demir, nikel, mangan, kobalt, bakır vb gibi metallere oluşurken, A kısmı ise değerli toprak metalleri veya alkalin metaller gibi büyük katyonlar tarafından doldurulur. A ve B kısımlarında yapılan değişiklikler, yapıda katyonik veya büyük oksijen boşlukları yaratırken, aynı zaman yapıda iyonik iletkenliği oluşturur [48]. Şekil 3.4'te perovskit yapı ve köşe paylaşımli  $\text{BO}_6$  yapısı içerisinde oksijen boşluğu ve hareketi gösterilmiştir. Şekil 3.5'te de perovskit yapıdaki farklı malzemelerin iletkenlik değerleri verilmiştir.



Şekil 3.4: c a)  $\text{ABO}_3$  Perovskit yapısı içerisindeki iyonların pozisyonu, b) Köşe paylaşımli  $\text{BO}_6$  yapısı içerisinde oksijen boşluklarının hareketi.



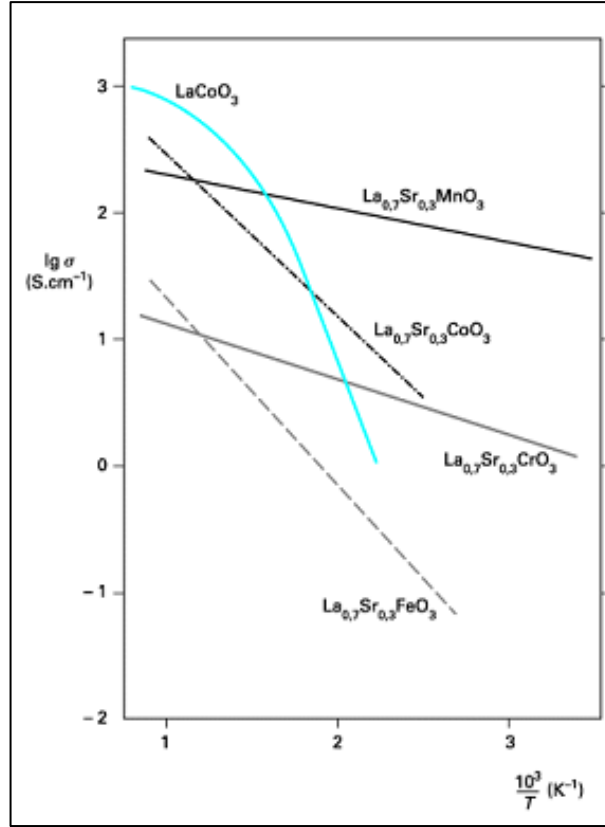


Şekil 3.5: Perovskit yapıdaki farklı malzemelere ait toplam iletkenlik değerlerinin karşılaştırılması.

LSM ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ) en çok kullanılan katot malzemelerinin başında gelmektedir. X'in aldığı farklı değerlere göre yapı farklılıkları göstermektedir, örneğin;  $x \leq 0,175$  için LSM, ortorombik yapıdayken,  $0,175 \leq x \leq 0,4$  için romboedrik,  $x \approx 0,5$  için kübik yapıdadır [49-53]. LSM'deki manganın oksidasyon derecesi dolayısıyla yapıdaki oksijen boşluklarının oranı yapıdaki farklılıklar ve değişikliklere bağlıdır.  $\text{La}^{3+}$  ve  $\text{Sr}^{2+}$  'nin yer değiştirme oranlarıyla birlikte elektronik iletkenlik ve elektrokimyasal performanslarda iyileşme olmaktadır [49].

LSC tipi kobaltitler de LSM bileşikler kadar üstün katodik özellikler göstermektedir ve başlıca çalışılan katot malzemeleri arasındadır.  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{MyO}_{3-\delta}$  (LSC) ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Pr}, \text{Gd}$  ve  $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Ga}$ ) bileşiği ortorombik yapıdadır. Çok yüksek iyonik iletkenliğinin yanında,  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  tipi kobaltitler LSM'den daha iyi elektronik iletkenlik göstermektedirler [54].

Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_{3-\delta}$  'e ait ( $\text{M}: \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Fe}$ ) elektronik iletkenlik değerlerini gösteren grafik Şekil 3.6'te gösterilmiştir.



Şekil 3.6: Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_{3-\delta}$  'e ait (M: Mn, Cr, Co, Fe) elektronik iletkenlik değerleri

800°C'de ölçülmüş en yüksek performans değeri  $\text{La}_{0,84}\text{Sr}_{0,16}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  için  $\sigma = 643 \text{ S.cm}^{-1}$  olarak ölçülmüştür [56].

Genel olarak LSF birleşikleri de katodik ortamda dayanıklılık ve iyi iyonik/elektronik iletkenlik değerleri göstermektedirler.  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  yapısı için en yüksek performans değeri  $x \approx 0,5$  durumunda gözlenmektedir.

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$  (M = Fe, Co) bileşik (bakır içeren perovskit) yapıları, A ve B konumlarına gelen dopant elementleri ile kararlı hale gelirler.  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-\delta}$  tipi bileşiklerde  $x \leq 0,15$  değeri için yapı ortorombik iken  $0,15 \leq x \leq 0,30$  değeri için yapı kübiktir. Her iki yapıda da elektronik ve iyonik iletkenlik gözlemlenmektedir. Yapıdaki stronyum oranı arttıkça, iyonik iletkenlik de artmaktadır. Örneğin, 800°C'de bu oran %20'den %30'a çıktığı zaman, YSZ üzerinde biriken katot malzemesinin polarizasyon direnci  $0,85 \text{ } \Omega.\text{cm}^2$ 'den  $0,25 \text{ } \Omega.\text{cm}^2$ 'ye düşmektedir. En iyi katot performansına  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CuO}_{3-\delta}$  bileşiğiyle erişilmiştir [57].

Sonuç olarak, perovskit kübik yapılar katot malzemesi olarak en fazla üzerinde araştırma yapılan malzemelerdir. Bu malzemelerle yaşanan en büyük problem

kimyasal olarak aktif olmaları ve beraber kullanıldıkları elektrolit yapıyla uyumlu temel genleşme katsayılarına sahip olmamaları gösterilebilir. Termal genleşme katsayılarından kaynaklanan problemler büyük ölçüde elektrolit/elektrot ara tabakası kullanılarak çözülmektedir. Hücre performansını arttırmak için mikro yapı optimizasyonu ile ilgili çalışmalar devam etmektedir. Bu araştırmalar farklı sentez metotları (katı hal sinterleme, sol-jel, GNP vb.) ya da kaplama yöntemleri (boyama, püskürtme, serigrafî vb.) kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Diğer taraftan çalışma sıcaklıklarının düşürülmesi gerekliliği araştırmacıları perovskit kristal yapısındaki yeni malzemeler araştırmaya yöneltmiştir.

Yapılan literatür araştırmaları sonucu KOYH katot malzemesi için optimal değerler belirlenmiş olup, bu tez çalışmasında bu değerlere sahip katot malzemelerinin üretilmesi hedef alınmıştır. Bu optimal değerler Tablo 3.1’de gösterilmiştir.

Tablo 3.1: KOYH Katot malzemeleri için optimal özellikler.

İyonik İletkenlik	Elektronik İletkenlik	Gaz Atmosferi Altında Kararlılık	Mikro yapı
$\geq 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$	$100 \text{ S.cm}^{-1}$	0,21 atm	Poroz

### 3.2.2. Üretilen Tozların Kompozisyonları

Tez çalışmasında sentezlenen katot malzemelerinin kimyasal kompozisyonu Tablo 3.2’de belirtildiği gibi üç ana grupta farklı stokiometrik oranlarda on altı farklı katot malzemesi GNP yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Sentezlenen üç ana gruptan ilki  $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$ , ikincisi  $\text{LnBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$  (Ln: Nd,Gd) için  $0 \leq x \leq 1$  ve üçüncüsü de  $\text{La}_x\text{Sr}_{x-1}\text{MnO}_3$  olup  $0,15 \leq x \leq 0,3$ ’tür.

Tablo 3.2: Üretilen katot malzemelerinin kimyasal kompozisyonu.

No	Kompozisyon
1	$\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$
2	$\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$
3	$\text{NdBaCo}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{5+\delta}$
4	$\text{NdBaCo}_{1,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{5+\delta}$
5	$\text{NdBaCo}_{1,4}\text{Cu}_{0,6}\text{O}_{5+\delta}$
6	$\text{NdBaCo}_{1,2}\text{Cu}_{0,8}\text{O}_{5+\delta}$
7	$\text{NdBaCoCuO}_{5+\delta}$
8	$\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$
9	$\text{GdBaCo}_{1,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{5+\delta}$
10	$\text{GdBaCo}_{1,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{5+\delta}$
11	$\text{GdBaCo}_{1,4}\text{Cu}_{0,6}\text{O}_{5+\delta}$
12	$\text{GdBaCo}_{1,2}\text{Cu}_{0,8}\text{O}_{5+\delta}$
13	$\text{GdBaCoCuO}_{5+\delta}$
14	$\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$
15	$\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,22}\text{MnO}_3$
16	$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$

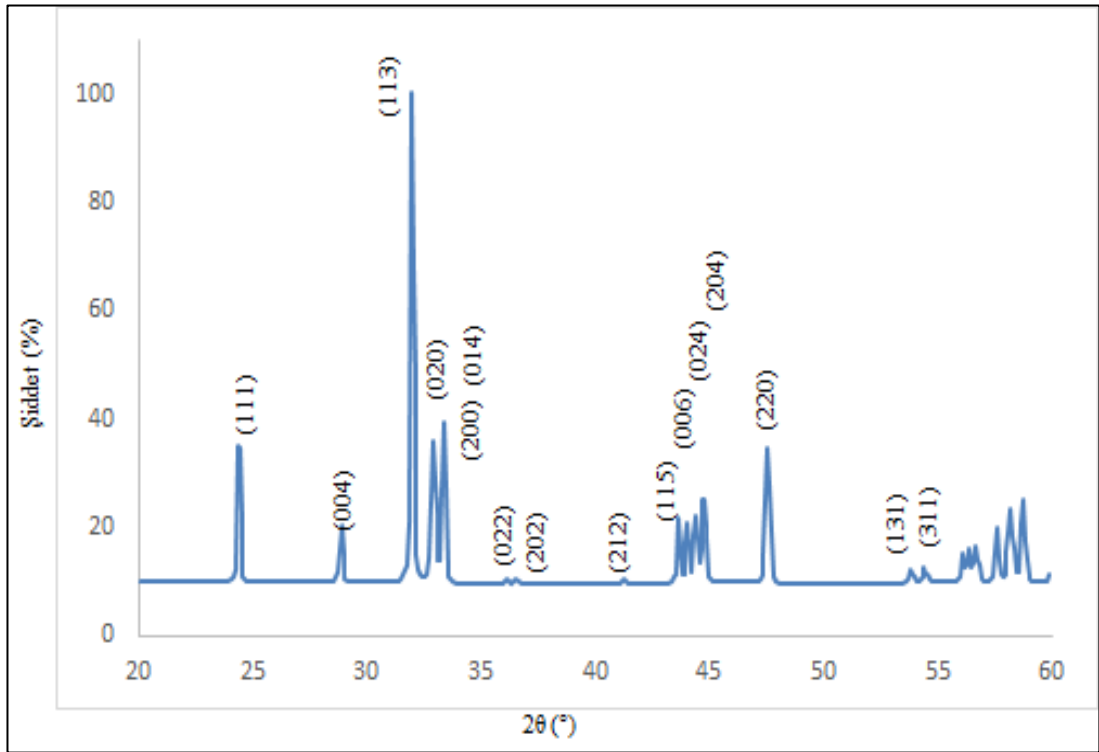
Bu sentezlerin gerçekleştirilmesinde başlangıç malzemeleri olarak; Neodimyum(III) Nitrat Hegzahidrat –  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich), Nickel(II) Nitrat Hegzahidrat –  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich), Baryum Nitrat –  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (Sigma-Aldrich), Kobalt(II) Nitrat Hegzahidrat –  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich), Bakır(II) Nitrat Hidrat –  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich), Gadolinyum(III) Nitrat Hegzahidrat –  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich), Stronsiyum Nitrat –  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (Sigma-Aldrich), Mangan(II) Nitrat –  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  (Sigma-Aldrich), Lantanyum(III) Nitrat Hegzahidrat –  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich) ve Glisin (aminoasetik asit) -  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  (Sigma-Aldrich) kullanılmıştır.

### 3.2.3. $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$

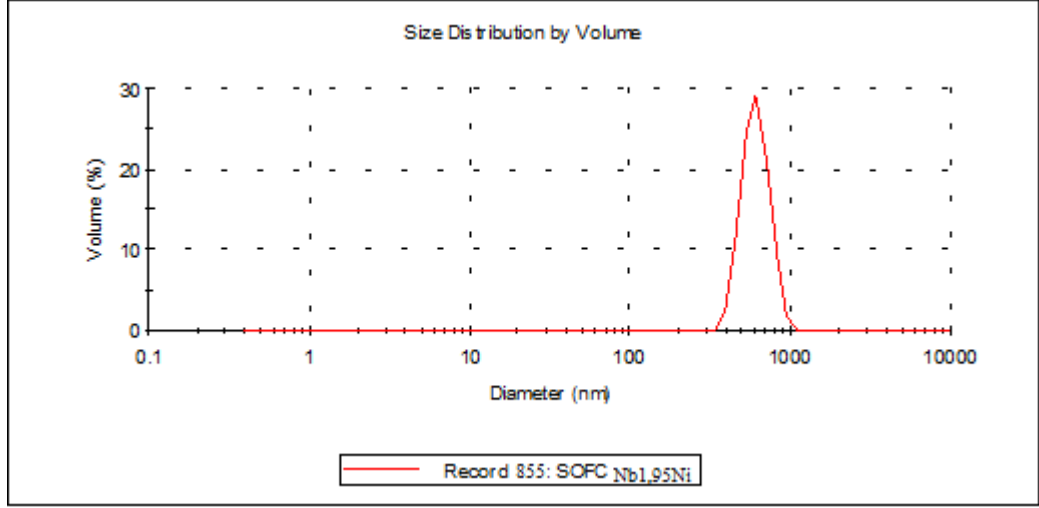
Öncelikle  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  tozları saf su içerisinde çözülmesi için manyetik karıştırıcı üzerinde ısıtılmıştır. Metal nitrat tozları tamamen

çözündükten sonra, başka bir kapta tamamen çözülmüş olan glisin ile karıştırılıp, önceki bölümde anlatıldığı şekliyle GNP prosesi uygulanmıştır. Sentezlenen tozlar öncelikle agat havanda öğütülmüş ve ardından 850°C’de 6 saat boyunca hava atmosferinde kalsine edilerek içeriğindeki organikler uzaklaştırılmıştır. Daha sonra tozlar pellet haline getirilerek, pellet 24 saat süre ile 1100°C’de hava atmosferinde sinterlenmiştir. Sinterlenen pellet dakikada 2°C ile oda sıcaklığına soğutulmuştur.

Kalsinasyon sonrası üretilen toz XRD analizi uygulanmıştır.  $Nd_{1,95}NiO_{4+\delta}$  ortorombik simetriye sahip olup, Scherrer denkleminde kristal parametreleri hesaplanmıştır. Bu kristal parametreleri aşağıda gösterildiği gibidir:  $a = 5,366 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,458 \text{ \AA}$  ve  $c = 12,373 \text{ \AA}$ .



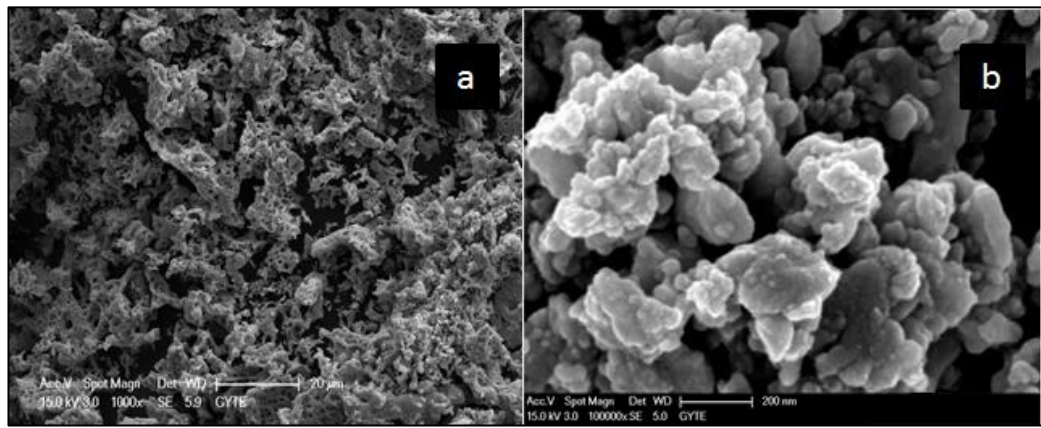
Şekil 3.7:  $Nd_{1,95}NiO_{4+\delta}$  yapısına ait XRD sonuçları.



Şekil 3.8:  $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$  numunesine ait tane boyutu analizi sonuçları.

Katot malzemenin homojen dağılımlı ve küçük boyutlu porozitelerden oluşan bir yapıya sahip olabilmesi için tozların nano boyutta olması büyük önem taşımaktadır. Nanosizer cihazında yapılan tane boyu analizlerinde öğütme ve kalsinasyon sonrasında sentezlenen tozların tane boyutlarının 1000 nm'nin altında olduğu görülmüştür (Şekil 3.8). Tozların akışkan ortam içerisinde pH ve Zetapotansiyel yük değerlerinden dolayı disperse olmamaları ve topaklanma oluşturmaları nedeniyle böyle bir sonuç elde edilmiştir.

Yapılan SEM analizi sonucu 100000x büyütme altında; tozların topaklandığı, ve tane boyutunun 200 nm'den küçük olduğu Şekil 3.9'da gösterilmiştir.



Şekil 3.9:  $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$  numunesine ait SEM görüntüleri. a) 1000X büyütmede SEM görüntüsü ve, b) 100000X büyütme SEM görüntüsü.

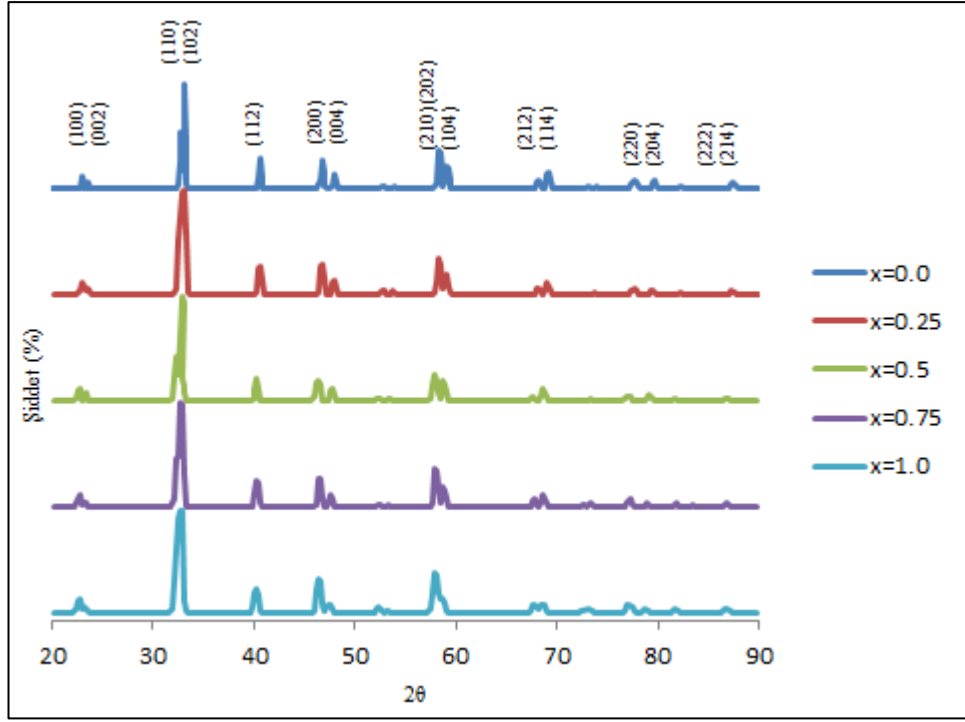
### 3.2.4. LnBaCo<sub>2-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>5-δ</sub> (Ln: Nd, Gd)

LnBaCo<sub>2-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>5-δ</sub> kafes yapısı, Ln<sup>3+</sup> iyonlarına bağlı olarak (Ln: Lantanit), geniş oksijen boşluklarına ve dolayısıyla yüksek oksijen iyon taşınımına olanak vermektedirler. Bu çalışmada lantanit başlangıç malzemesi olarak Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O ve Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O kullanılmıştır.

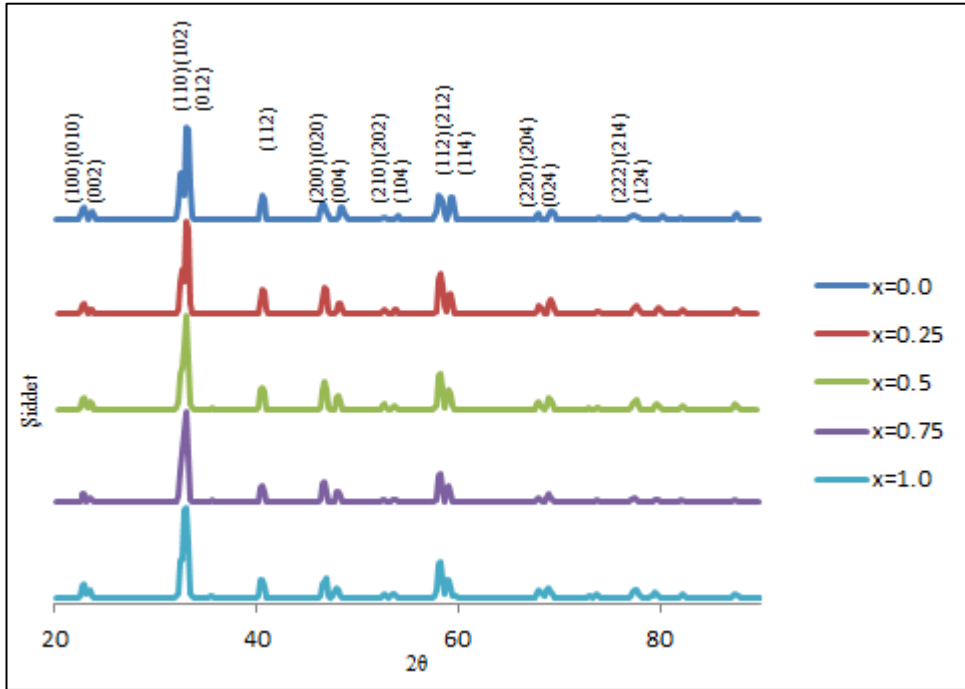
Öncelikle üst bölümde belirtildiği üzere, metal nitratlar saf su içerisinde çözülmüş ve glisinle karıştırılarak ısıtılmıştır. Sıcaklık etkisiyle gelişen reaksiyon sonucu nano boyutta katot malzemeleri üretilmiştir. Bu üretilen tozların stokiometrisi  $0 \leq x \leq 1,0$  oranına göre belirlenmiştir. İçerikteki bakırın oksijen içeriğini, kristal yapıyı, elektriksel iletkenliği, elektrolit ile uyumlu termal genleşme katsayısını ve katalitik aktiviteyi iyileştireceği düşünülmüştür.

Tozlar GNP yöntemi ile sentezlendikten sonra agat havanda öğütülmüş olup 850°C'de hava atmosferinde 6 saat süre ile kalsine edilmiştir. Kalsinasyon sonrası 24 saat süre ile 1100°C'de sinterlenmişlerdir ve 2°C/dak ile oda sıcaklığına soğutulmuşlardır.

Şekil 3.10 ve 3.11'de NdBaCo<sub>2-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>5-δ</sub> ve GdBaCo<sub>2-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>5-δ</sub> katot numunelerine ait farklı x değerleri için XRD sonuçları gösterilmiştir. NdBaCo<sub>2-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>5-δ</sub>, içeriğindeki Cu miktarından bağımsız *P4/mmm* uzay kümesi ve tetragonal yapıya sahipken, GdBaCo<sub>2-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>5-δ</sub> malzemesi içeriğindeki bakır miktarının artması ile birlikte ortorombik yapıdan (uzay kümesi: *Pmmm* ve x = 0 için), tetragonal yapıya dönüşmüştür. x < 1.0 durumunda bakırın çökelti oluşturduğu gözlemlenmiştir.



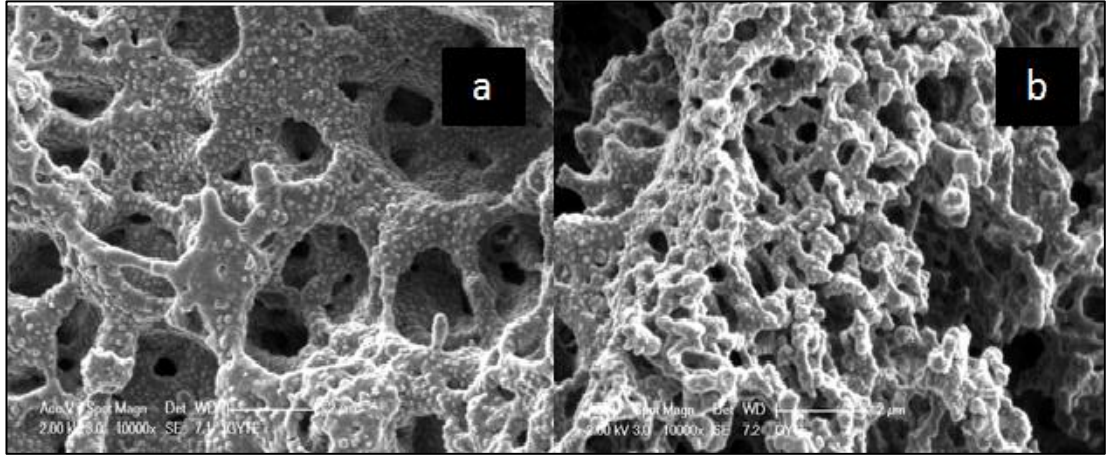
Şekil 3.10:  $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5-\delta}$  bileşiğine ait farklı  $x$  değerleri için XRD dataları ( $0 \leq x \leq 1$ ).



Şekil 3.11:  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5-\delta}$  bileşiğine ait farklı  $x$  değerleri için XRD dataları ( $0 \leq x \leq 1$ ).



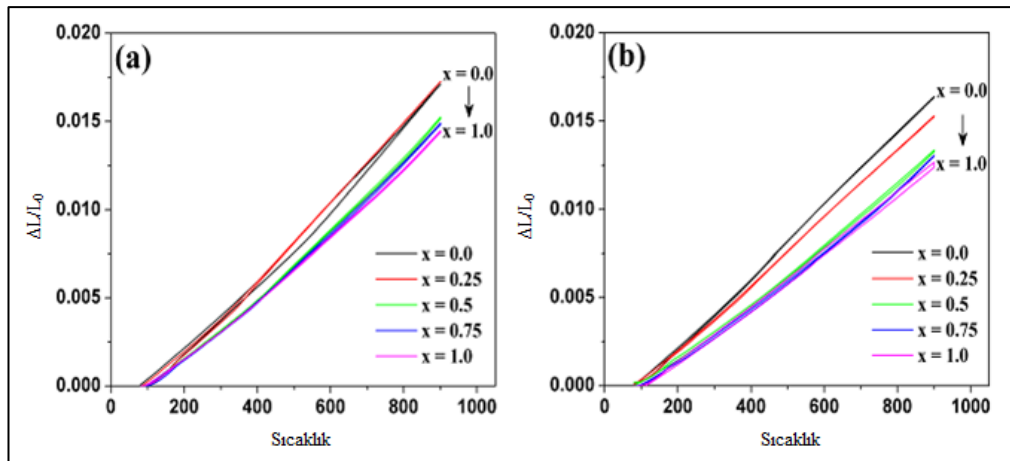
Şekil 3.12’de  $\text{NdBaCo}_{1,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5-\delta}$  ( $x=0.5$ ) ve  $\text{GdBaCo}_{1,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5-\delta}$  ( $x=0.5$ ) numunelerine ait SEM analizi gösterilmektedir.



Şekil 3.12:  $\text{NdBaCo}_{1,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5-\delta}$  ( $x=0.5$ ) ve  $\text{GdBaCo}_{1,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5-\delta}$  ( $x=0.5$ ) numunelerine ait SEM görüntüleri. a)  $\text{NdBaCo}_{1,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5-\delta}$  ( $x=0.5$ ) numunesi için, b)  $\text{GdBaCo}_{1,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5-\delta}$  ( $x=0.5$ ) numunesi için, 10000X büyütmede SEM görüntüleri.

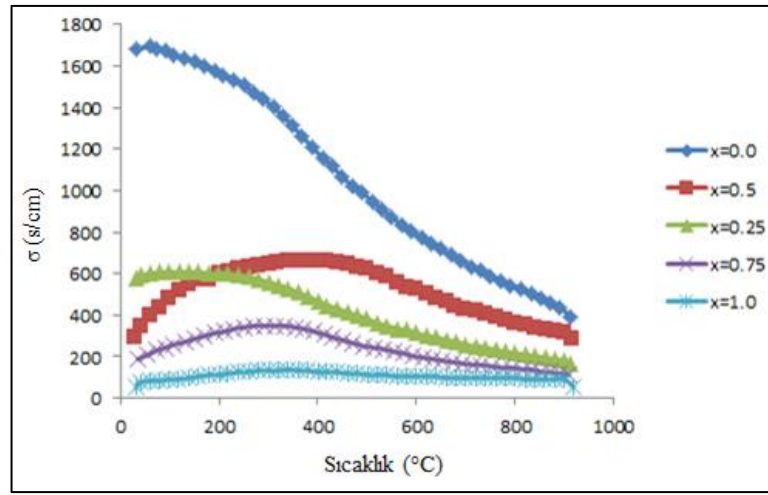
$\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5-\delta}$  ve  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5-\delta}$  numunelerine ait TGA analizlerine bakıldığında  $\text{LnBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5-\delta}$  numuneleri için  $T < 200^\circ\text{C}$ 'de oksijen kaybı başlamıştır ve yapıdaki Cu miktarı arttıkça oksijen kayıplarının azaldığı görülmüştür.

Şekil 3.13’te gösterildiği gibi,  $80^\circ\text{C} - 900^\circ\text{C}$  aralığında hava atmosferinde gerçekleştirilen termal genleşme analizine bakıldığında ise, Cu miktarının artmasıyla beraber termal genleşmenin ( $\Delta L/L_0$ ) azaldığı gözlemlenmiştir.

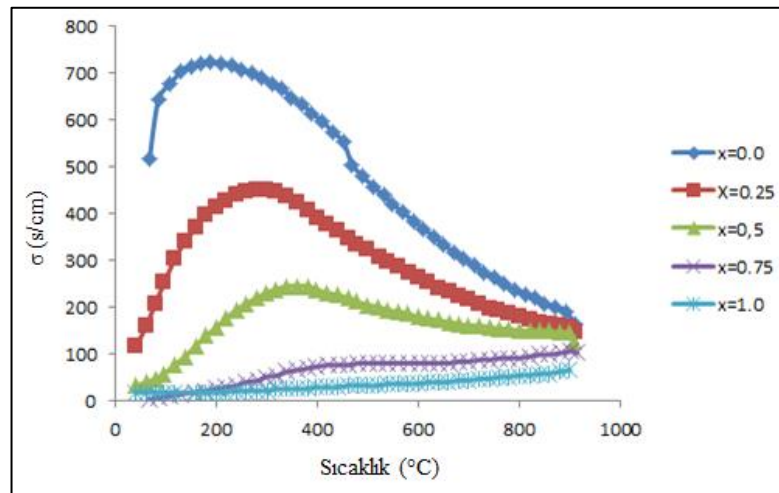


Şekil 3.13:  $80^\circ\text{C} - 900^\circ\text{C}$  aralığında termal genleşme analizi. a)  $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5-\delta}$ 'nin x değerlerine bağlı termal genleşme ( $\Delta L/L_0$ ), b)  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5-\delta}$ 'nin x değerlerine bağlı termal genleşme ( $\Delta L/L_0$ ) grafikleri.

$\text{LnBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5-\delta}$  (Ln: Nd ve Gd) numunelerine ait sıcaklık – elektriksel iletkenlik değişimi Őekil 3.14 ve 3.15’te gsterilmiştir.  $\text{GdBaCoO}_{5-\delta}$  için  $T < 200^\circ\text{C}$ ’de metal-yalıtkan geçişinden kaynaklı ani bir iletkenlik dūřuřu gsterilmiştir. Bütün numunelerde sıcaklık artışının ( $T > 200^\circ\text{C}$ ) neden olduğu oksijen boşluğu konsantrasyonunu artışı, elektriksel iletkenliğin dūřmesine neden olmuştur. Olum yapılan sıcaklık değerlerinde, Cu içeriğinin artmasına rağmen  $\text{Co}^{3+/4+}$  içeriğinin azalması elektriksel iletkenliği dūřurmūřtur. Bakır içeren malzemelerin elektriksel iletkenliği yarı iletken davranış gsterdiğinden 200 - 500°C aralığında maksimum seviyelere çıkmıştır.

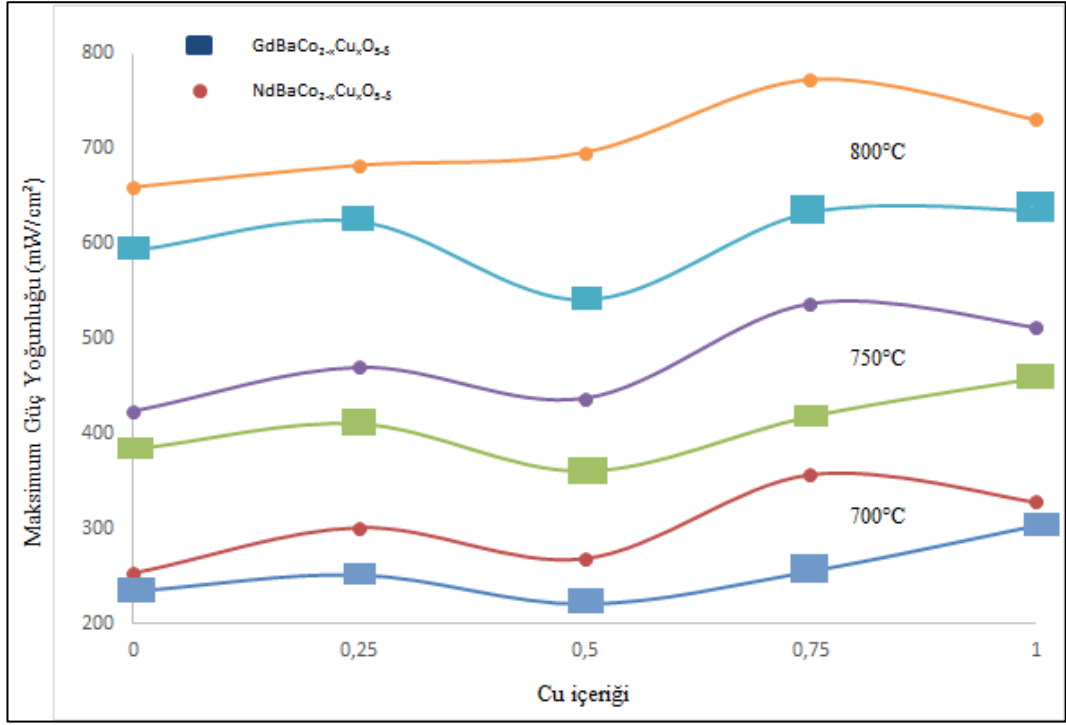


Şekil 3.14:  $\text{NdBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5-\delta}$ ’nin x değerlerine bağlı, sıcaklık ( $^\circ\text{C}$ ) – iletkenlik (S/cm) grafiği.



Şekil 3.15:  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5-\delta}$ ’nin x değerlerine bağlı, sıcaklık ( $^\circ\text{C}$ ) – iletkenlik (S/cm) grafiği.

$\text{LnBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5-\delta}$  (Ln:Nd veGd) numunelerinin maksimum güç yoğunluğu (MGY) ( $\text{mW}/\text{cm}^2$ ) değerleri, içeriğindeki Cu içeriğine göre değişiklik göstermiştir. Bununla ilgili deneysel çalışma  $700^\circ\text{C}$ ,  $750^\circ\text{C}$  ve  $800^\circ\text{C}$ 'de gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.16'da verilen sıcaklığa bağlı Cu içeriği – MGY grafiğine göre en yüksek değerler  $\text{NdBaCo}_{1,25}\text{Cu}_{0,75}\text{O}_{5-\delta}$  ( $x=0,75$ ) ve  $\text{GdBaCo}_{1,0}\text{Cu}_{1,0}\text{O}_{5-\delta}$  ( $x=1$ ) numunelerinde ölçülmüştür.

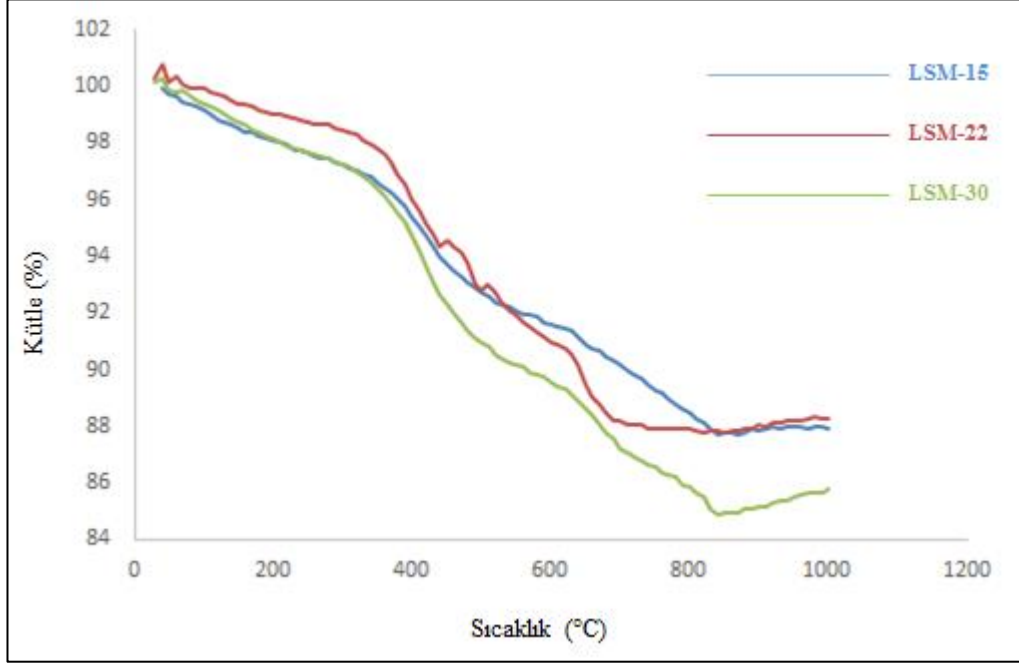


Şekil 3.16:  $\text{LnBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5-\delta}$  (Ln: Nd ve Gd) numunelerinin farklı Cu içeriğine bağlı  $700^\circ\text{C}$ ,  $750^\circ\text{C}$  ve  $800^\circ\text{C}$ 'de maksimum güç yoğunluğu ( $\text{mW}/\text{cm}^2$ ) değişim grafiği.

### 3.2.5. $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}$

Stronsiyum katkılı lantanyum mangan oksit birleşikleri sitokiyometrik olarak, Sr'un molce %15, %22 ve %30 ( $x = 0,15, 0,22$  ve  $0,30$ ) değerleri için GNP yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Başlangıç malzemesi olarak  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ve glisin kullanılmıştır. Sentezlenen malzemeler agat havanda öğütüldükten sonra  $850^\circ\text{C}$ 'de hava atmosferinde 6 saat süre ile kalsine edilmiştir. Kalsinasyon sonrası 24 saat süre ile  $1100^\circ\text{C}$ 'de sinterlenmişlerdir ve  $2^\circ\text{C}/\text{dak}$  ile oda sıcaklığına soğutulmuşlardır.

LSM tozlarının TGA sonuçları Şekil 3.18’de verilmiştir. LSM-15 için 30<sup>0</sup>C – 200<sup>0</sup>C arasında su moleküllerinin uzaklaşması kaynaklı ilk termal kayıplar gözlenmiştir. 300<sup>0</sup>C – 500<sup>0</sup>C arasında glisin ve organik kalıntıların bozuması gerçekleşmiştir. 600<sup>0</sup>C’den sonra ise kalan karbon kalıntılarının uzaklaştığı görülmektedir. 830<sup>0</sup>C ise oksidasyonun başladığı sıcaklıktır.

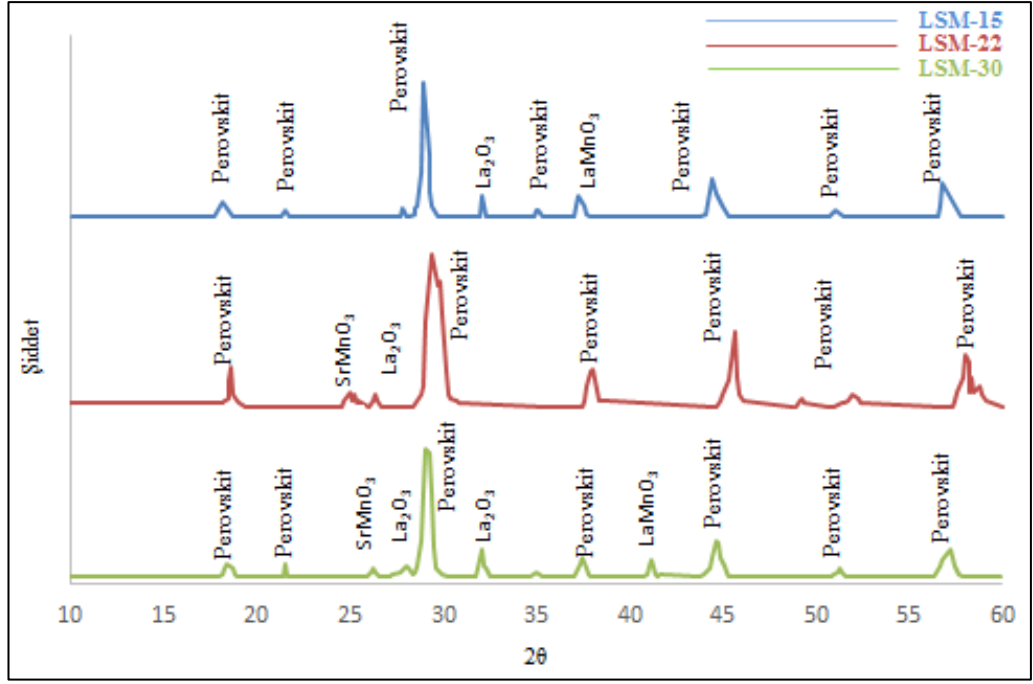


Şekil 3.17: Sentezlenen farklı Sr içerikli LSM tozlarına ait TGA grafiği.

LSM-22 için 30<sup>0</sup>C – 200<sup>0</sup>C arasında kütle kaybı su buharının malzemeyi terketmesi nedeniyle gerçekleşmiştir. 400<sup>0</sup>C’de glisin bozunmaya başlamış ve 500<sup>0</sup>C’den sonra ve 600<sup>0</sup>C ile 760<sup>0</sup>C arasında 2 kademedeki karbon uzaklaşması gerçekleşmiştir. 880<sup>0</sup>C’de malzemenin oksidasyona başladığı görülmektedir.

LSM-30 da diğer kompozisyonlara benzer davranışlar göstermiştir. Su uzaklaşması aynı sıcaklık aralığında gerçekleşmiş, glisin bozunması da 300<sup>0</sup>C’de başlamış ve 570<sup>0</sup>C’de sona ermiştir. 600<sup>0</sup>C sonrasında karbon uzaklaşması başlamış, 820<sup>0</sup>C sonrasında oksidasyonun başladığı gözlemlenmiştir.

Tüm kompozisyonların perovskit yapıda olduğu Şekil 3.19’daki XRD grafiğinde görülmektedir. Tüm kompozisyonlarda La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve LaMnO<sub>3</sub> fazları gözlenmektedir. Ayrıca Sr’un katkı oranı arttıkça SrMnO<sub>3</sub> oluşumu gözlenmiştir.



Şekil 3.18: LSM katot malzemelerinin XRD grafiği.

LSM-15, LSM-22, LSM-30 için kristalit boyutları sırasıyla 31,2 nm, 23,4 nm ve 34,8 nm olarak hesaplanmıştır. LSM-22'nin kristalit boyutunun 23,4 nm ile en küçük olan olduğu görülmektedir. Bunun sebebi olarak %22'lik Sr oranının kristal yapıyı ortorombikten rombohedral dönüşümü gösterilebilir. Yine bu nedenle alınan piklerde sağa kayma gözlenmiştir.

## 4. SONUÇ VE YORUMLAR

Bu tez çalışmasında katı oksit yakıt hücreleri için yeni nesil katot malzemeleri GNP kullanarak sentezlenmiş ve çeşitli karakterizasyon teknikleri kullanılarak malzemeler analiz edilmiştir. GNP yöntemi ile elde hemen dağılabilen, toplanmış, tuf görünümünde nano boyutlu seramik tozları, özel yapım reaktör içerisinde üretilmiştir.

Reaktörün ağır oluşu; buna bağlı olarak pratik olarak kullanılamaması, reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli olan oksijen ortamının kap içerisinde yeterli olmayışı ve reaksiyon öncesinde kullanılan malzemelerin sıvı halde olması, üretilen tozun nemli kalmasına neden olmaktadır. Daha işlevsel bir kap ile daha iyi verim ile daha homojen ve daha kuru tozların sentezleneceği öngörülmektedir.

Üretilen tozların morfolojik ve elektriksel özelliklerinin literatürle paralellik gösterdiği saptanmıştır.  $\text{LnBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5-\delta}$  içeriğindeki Cu sayesinde; bakır içerikli katot malzemelerinin YSZ elektrolit yapısıyla hem elektriksel hem de termal genişleme katsayıları açısından düşük sıcaklıklarda uyumlu olduğu saptanmıştır. Yapılan bu çalışma ile LSM malzemesi için %22'lik Sr katkısının kristal boyutunu düşürdüğü ve daha yüksek yüzey alanına sahip olduğu görülmüştür. Hücrelerin elektriksel değerlerini tam olarak ölçecek bir test düzeneği ya da cihazının olmaması, tez başlangıcındaki hedeflere tam olarak ulaşamadığımızı göstermektedir. Buna rağmen katalitik aktivitesi yüksek, iletkenlik değerleri literatür ile benzeşen katot tozlarının üretimi başarıyla gerçekleşmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda elektrolit-katot testleri birlikte yapılarak, hem yapı hem de iletken değerlerin daha sağlıklı olarak bulunabileceği gözlemlenmiştir.

## KAYNAKLAR

- [1] Nordhaus W. D., (2007), "A review of the Stern review on the economics of climate change", *Journal of economic literature*, 45(3), 686-702.
- [2] Stambouli A. B., Traversa E., (2002), "Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6(5), 433-455.
- [3] Noyan Ö. F., (2003), "Hidrojenin Özellikleri", II.Ulusal Hidrojen Kongresi, 41-55, Ankara, Türkiye, 9 Temmuz.
- [4] Veziroglu T. N., Barbir F., (1998), "Hydrogen Energy Technologies", UNIDO - Emerging Technologies Series, United Nations Industrial Development Organisation, Vienna, Austria.
- [5] Penner S., (2006), "Steps toward the hydrogen economy", *Energy*, 31(1), 33-43.
- [6] Sherif, S. A., Barbir, F., Veziroglu, T. N., (2005), "Towards a hydrogen economy", *The Electricity Journal*, 18(6), 62-76.
- [7] Dincer I., Acar C., (2015), "Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability", Online Press, *International Journal of Hydrogen Energy*.
- [8] Dincer I., (2012), "Green methods for hydrogen production", *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(2), 1954-1971.
- [9] Balta M. T., Dincer I., Hepbasli A., (2009), "Thermodynamic assessment of geothermal energy use in hydrogen production", *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(7), 2925-2939.
- [10] Dodds P. E., Staffell I., Hawkes A. D., Li F., Grünewald P., McDowall W., Ekins P., (2015), "Hydrogen and fuel cell technologies for heating: A review", *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(5), 2065-2083.
- [11] Hoogers G., (2002), "Fuel Cell Technology Handbook", 1 st Edition, CRC Press.
- [12] Vielstich W., Lamm A., Gasteiger H. A., (2003), "Handbook of Fuel Cells: Fundamentals Technology and Applications". Vol. 1, Fundamentals and Survey of Systems, 1 st Edition, Wiley.

- [13] Mekhilef S., Saidur R., Safari A., (2012), “Comparative study of different fuel cell technologies, Renewable and Sustainable Energy Reviews”, 16(1), 981-989.
- [14] Şenol R., Üçgül İ., Acar M., (2006), “Yakıt Pili Teknolojisindeki Gelişmeler ve Taşıtlara Uygulanabilirliğinin İncelenmesi”, Mühendis ve Makina, 47(569), 36-50.
- [15] Takuichi A., (2004), “Proton Conducting Material, Proton Conducting Membrane and Fuel Cell”, US Patent 2,004,040,180,251.
- [16] O'Hayre R. P., Cha S.-W., Colella W., Prinz F. B., (2006), “Fuel cell fundamentals”, 2 nd Edition, New York: John Wiley & Sons.
- [17] Larminie J., Dicks A., (2003), “Fuel cell systems explained”, 2 nd Edition, England: John Wiley & Sons Ltd.
- [18] Gözütok B., (2007), “Poli(Vinil Alkol) (PVA) Bazlı Membranların Yakıt Hücrelerine Uygulanabilirliğinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi.
- [19] Şengül E., (2007), “In Partial Fulfilment of The Requirements”, The Degree of Master of Science, Middle East Technical Universty.
- [20] Çınar Y., (2011), “Katı oksit yakıt pili kojenerasyon sistemlerinin konutlarda uygulanması”, Yüksek Lisans Tezi, Nigde Üniversitesi
- [21] Minh N. Q., (2004), “Solid oxide fuel cell technology—features and applications”, Solid State Ionics, 174(1), 271-277.
- [22] Singhal S. C., (2002), “Solid oxide fuel cells for stationary, mobile, and military applications”, Solid State Ionics, 152, 405-410.
- [23] Lundberg W. L., Veyo S. E., (2001), “Conceptual design and performance analysis of a 300 MWel LNG-fuelled pressurised SOFC/Gas turbine power plant”, Proc. Proceeding of the 7th International Symposium Solid Oxide Fuel Cells, 78-87, Pennington, USA, 3-8 June.
- [24] Simons G., Peterson T., (2001), “California renewable technology market and benefits assessment”, 10011393, Electric Power Research Institute (EPRI) and California Energy Commission (CEC), Palo Alto, Sacramento, California, USA.



- [25] Soydan A. M., (2009), “Katı Oksit Yakıt Hücreleri İçin Düşük ve Orta Sıcaklıklarda Çalışan Yeni Anot Malzemelerinin Geliştirilmesi ve Performans Analizleri”, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- [26] Singhal S. C., Kendall K., (2003), “High-temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design and applications”, 1 st Edition, Oxford, Elsevier.
- [27] Kendall, K., Meadowcroft, A., (2013), “Improved ceramics leading to microtubular solid oxide fuel cells (mSOFCs)”, International Journal of Hydrogen Energy, 38(3), 1725-1730.
- [28] Suzuki T., Funahashi Y., Yamaguchi T., Fujishiro Y., Awano M., (2009), “Effect of anode microstructure on the performance of micro tubular SOFCs”, Solid State Ionics, 180(6), 546-549.
- [29] Frenzel I., Loukou A., Trimis D., Schroeter F., Mir L., Marin R., Egilegor B., Manzanedo J., Raju G., de Bruijne M., (2012), “Development of an SOFC based Micro-CHP System in the Framework of the European Project FC-DISTRICT”, Energy Procedia, 28, 170-181.
- [30] Singhal S., (2000), “Advances in solid oxide fuel cell technology”, Solid state ionics, 135(1), 305-313.
- [31] Gong W., Gopalan S., Pal U. B., (2006), “Performance of intermediate temperature (600–800°C) solid oxide fuel cell based on Sr and Mg doped lanthanum-gallate electrolyte”, Journal of power sources, 160(1), 305-315.
- [32] Hong J.-E., Inagaki T., Ida S., Ishihara T., (2012), “Improved sintering and electrical properties of La-doped CeO<sub>2</sub> buffer layer for intermediate temperature solid oxide fuel cells using doped LaGaO<sub>3</sub> film prepared by screen printing process”, Journal of Solid State Electrochemistry, 16(4), 1493-1502.
- [33] Barbir F., (2012), “PEM fuel cells: theory and practice”, 2 nd Edition, Academic Press.
- [34] Kim J. H., Kim H., (2012), “Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> supported La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub> cathodes for solid oxide fuel cells”, Ceramics International, 38(6), 4669-4675.
- [35] Yıldız Ö., Soydan A. M., Ata A., Ipçizade E. F., Akin D., Uçak Ö., (2014), “Structural analysis of Ce doped La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Co<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub> nanopowders synthesized by glycine-nitrate gel combustion”, Acta Physica Polonica A, 125(2), 669-672.

- [36] Suddhasatwa B., (2007), "Recent trends in fuel cell science and technology", , Springer Press, 13(10), 1623-1624.
- [37] Ringuede A., Labrincha J., Frade J., (2001), "A combustion synthesis method to obtain alternative cermet materials for SOFC anodes", *Solid State Ionics*, 141, 549-557.
- [38] Maček J., Novosel B., Marinšek M., (2007), "Ni-YSZ SOFC anodes—minimization of carbon deposition", *Journal of the European Ceramic Society*, 27(2), 487-491.
- [39] Dongare M. K., Dongare A. M., Tare V., Kemnitz E., (2002), "Synthesis and characterization of copper-stabilized zirconia as an anode material for SOFC", *Solid State Ionics*, 152, 455-462.
- [40] Priyatham T., Bauri R., (2010), "Synthesis and characterization of nanocrystalline Ni-YSZ cermet anode for SOFC", *Materials Characterization*, 61(1), 54-58.
- [41] Rossmeisl J., Bessler W. G., (2008), "Trends in catalytic activity for SOFC anode materials", *Solid State Ionics*, 178(31), 1694-1700.
- [42] Yildiz O., Soydan A. M., Ata A., Tunaboyle B., Akin D., Ipcizade E. F., (2013), "Properties of ceria based novel anode nanopowders synthesized by glycine-nitrate process", *Acta Physica Polonica A*, 123(2), 432-435.
- [43] Pankov V., Pernet M., Germi P., Mollard P., (1993), "Fine hexaferrite particles for perpendicular recording prepared by the coprecipitation method in the presence of an inert component", *Journal of magnetism and magnetic materials*, 120(1), 69-72.
- [44] Dias A., Moreira, R. L., Mohallem N. D. S., Persiano A. C., (1997), "Microstructural dependence of the magnetic properties of sintered NiZn ferrites from hydrothermal powders", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 172(1-2), L9-L14.
- [45] Avakyan P., Nersesyan M., Merzhanov A., (1996), "New materials for electronic engineering", *American Ceramic Society Bulletin*, 75(2), 50-55.
- [46] Munir Z. A., Anselmi-Tamburini U., (1989), "Self-propagating exothermic reactions: the synthesis of high-temperature materials by combustion", *Materials Science Reports*, 3(7), 277-365.
- [47] Matsuzaki Y., Yasuda I., (1999), "Relationship between the steady-state polarization of the SOFC air electrode, La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>MnO<sub>3+δ</sub>/YSZ, and its

- complex impedance measured at the equilibrium potential”, *Solid State Ionics*, 126(3), 307-313.
- [48] Skinner S. J., (2001), “Recent advances in Perovskite-type materials for solid oxide fuel cell cathodes”, *International Journal of Inorganic Materials*, 3(2), 113-121.
- [49] Kharton V., Nikolaev A., Naumovich E., Vecher A., (1995), “Oxygen ion transport and electrode properties of  $\text{La}(\text{Sr})\text{MnO}_3$ ”, *Solid State Ionics*, 81(3), 201-209.
- [50] Belous A., V'yunov O., Pashkova E., Yanchevskii O., Tovstolytkin A., Pogorelyi A., (2003), “Effects of Chemical Composition and Sintering Temperature on the Structure of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\gamma}$  Solid Solutions”, *Inorganic materials*, 39(2), 161-170.
- [51] Urushibara A., Moritomo Y., Arima T., Asamitsu A., Kido G., Tokura Y., (1995), “Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ”, *Physical Review B*, 51(20), 14103.
- [52] Yamada Y., Hino O., Nohdo S., Kanao R., Inami T., Katano S., (1996), “Polaron ordering in low-doping  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ”, *Physical review letters*, 77(5), 904.
- [53] Paiva-Santos C., Marques R., Jafelicci M., Varanda L., (2002), “X-ray powder data and bond valence of  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$  after Rietveld refinement”, *Powder Diffraction*, 17(02), 149-152.
- [54] Chiba R., Yoshimura F., Sakurai Y., (1999), “An investigation of  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  as a cathode material for solid oxide fuel cells”, *Solid State Ionics*, 124(3), 281-288.
- [55] Stevens P., Novel-Cattin F., Hammou A., Lamy C., Cassir M., (2000), “Piles à combustible”, *Les Techniques de l'Ingénieur*, D, 5, 3340.
- [56] Maguire E., Gharbage B., Marques F., Labrincha J., (2000), “Cathode materials for intermediate temperature SOFCs”, *Solid State Ionics*, 127(3), 329-335.
- [57] Yu H.-C., Fung K.-Z., (2004), “Electrode properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{2.5-\delta}$  as new cathode materials for intermediate-temperature SOFCs”, *Journal of Power sources*, 133(2), 162-168.

## ÖZGEÇMİŞ

Erdem Fettah İpçizade 1986 yılında İstanbul'da doğdu. 2006 yılında Saint Benoit Fransız Lisesinden mezun olduktan sonra başladığı Gebze Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümünü 2011 yılında bitirdikten sonra, 2012 yılında da ÇAP programına kayıtlı olduğu Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümünden mezun oldu. Aynı yıl Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı. 2013 senesinden beri Gebze Teknik Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma Merkezi Katı Oksit Yakıt Hücreleri Laboratuvarı'nda, Araştırma Görevlisi olarak Prof. Dr. Ali ATA danışmanlığında çalışmalarına devam etmektedir.