

T.C.  
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KATI OKSİT YAKIT PİLİ UYGULAMALARINDA KULLANILMAK ÜZERE  
KOMPOZİT ELEKTROLİT SENTEZİ ÜZERİNE ÇALIŞMALAR

Pınar DÜNDAR

Danışman: Prof.Dr. Bülent DEDE

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI  
ISPARTA - 2018



© 2018 [Pınar DÜNDAR]

## TEZ ONAYI

**Pınar DÜNDAR** tarafından hazırlanan "**Katı Oksit Yakıt Pili Uygulamalarında Kullanılmak Üzere Kompozit Elektrolit Sentezi Üzerine Çalışmalar**" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **KİMYA Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak başarı ile savunulmuştur.

**Danışman**

**Prof.Dr. Bülent DEDE**  
Süleyman Demirel Üniversitesi

**Jüri Üyesi**

**Prof.Dr. Esengül KIR**  
Süleyman Demirel Üniversitesi

**Jüri Üyesi**

**Dr.Öğr.Üyesi Hale SEÇİLMİŞ CANBAY**  
Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi

**Enstitü Müdürü**

**Prof. Dr. Yasin TUNCER** .....

## **TAAHHÜTNAME**

Bu tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

**Pınar DÜNDAR**

# İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET .....	iii
ABSTRACT .....	iv
TEŞEKKÜR .....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ .....	viii
1. GİRİŞ .....	1
2. YAKIT PİLLERİ .....	6
2.1. Yakıt Pillerinin Tarihçesi .....	6
2.2. Yakıt Pilinin Yapısı .....	10
2.2.1. Yakıt İşleme Ünitesi .....	11
2.3. Yakıt Pillerinin Özellikleri ve Önemi .....	12
2.4. Yakıt Pilinin Avantajları ve Dezavantajları .....	15
2.5. Yakıt Pilinin Uygulamalar .....	17
2.5.1. Uzay Çalışmaları ve Askeri Alanlar .....	18
2.5.2. Ulaşım ve Taşıma .....	19
2.5.3. Sabit Güç Santralleri .....	21
2.5.4. Taşınabilir Uygulamalar .....	22
2.6. Yakıt Pili Çeşitleri .....	23
2.6.1. Alkali Yakıt Pili (AFC) .....	26
2.6.1.1. Protonik Seramik Yakıt Pili (PCFC) .....	27
2.6.1.2. Doğrudan Borhidrür Yakıt Pili (DBFC) .....	27
2.6.2. Fosforik Asit Yakıt Pili (PAFC) .....	28
2.6.3. Proton Değişim Membranlı Yakıt Pili (PEMFC) .....	29
Elektrolit (Membran) .....	32
Elektrotlar .....	33
Bipolar Plaka .....	33
2.6.4. Doğrudan Formik Asit Yakıt Pili (DFAFC) .....	34
2.6.5. Doğrudan Etanol Yakıt Pili (DEFC) .....	34
2.6.6. Erimiş Karbonatlı Yakıt Pili (MCFC) .....	34
2.6.7. Doğrudan Metanol Yakıt Pili (DMFC) .....	36
2.6.8. Katı Oksit Yakıt Pili (SOFC) .....	37
2.6.8.1. SOFC Hücre Bileşenleri .....	39
2.6.8.1.1. Katı Oksit Yakıt Pili Anot, Katot, Elektrolit ve Ara Bağlantı Malzemeleri .....	39
2.6.8.1.1.a. Elektrolit .....	39
2.6.8.1.1.b. Anot .....	41
2.6.8.1.1.c. Katot .....	41
2.6.8.1.1.d. Ara Bağlantı Malzemeleri .....	41
2.6.8.2. Materyal Hazırlama Yöntemleri .....	42
2.6.8.2.1. Eş-Çökeltme Yöntemi .....	42
2.6.8.2.2. Hidrotermal Metot .....	43
2.6.8.2.3. Sol-Jel Yöntemi .....	43
3. KAYNAK ÖZETLERİ .....	44
3.1. Literatür Araştırması .....	44
3.2. Çalışmanın Amacı .....	46

4. MATERYAL VE YÖNTEM .....	49
4.1. Materyaller.....	49
4.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	49
4.1.2. Kullanılan Alet ve Cihazlar .....	50
4.2. Yöntem.....	50
4.2.1. Ce <sub>0,8</sub> Sm <sub>0,2</sub> O <sub>2-δ</sub> (SC) Elektrolitinin Hidrotermal Reaksiyon Yöntemiyle Sentezi .....	50
4.2.2. Ce <sub>0,8</sub> Gd <sub>0,1</sub> Sm <sub>0,1</sub> O <sub>2-δ</sub> (SGDC) Elektrolitinin Hidrotermal Reaksiyon Yöntemiyle Sentezi.....	51
4.2.3. Ce <sub>0,8</sub> Sm <sub>0,2</sub> O <sub>2-δ</sub> (SC)/Karbonat Kompozit Elektrolitinin Sentezi.....	51
4.2.4. Ce <sub>0,8</sub> Gd <sub>0,1</sub> Sm <sub>0,1</sub> O <sub>2-δ</sub> (SGDC)/Karbonat Kompozit Elektrolitlerinin Sentezi.....	51
4.2.5. Ce <sub>0,8</sub> Sm <sub>0,2</sub> O <sub>2-δ</sub> (SC)/Karbonat/KAIZn Yalıtkan Fazlı Kompozit Elektrolitinin Sentezi .....	52
4.2.6. Ce <sub>0,8</sub> Gd <sub>0,1</sub> Sm <sub>0,1</sub> O <sub>2-δ</sub> (SGDC)/Karbonat/KAIZn Yalıtkan Fazlı Kompozit Elektrolitin Sentezi.....	52
5. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	54
5.1. SEM Analizleri.....	54
5.2. Faz Yapısı.....	55
KAYNAKLAR.....	63

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### KATI OKSİT YAKIT PİLİ UYGULAMALARINDA KULLANILMAK ÜZERE KOMPOZİT ELEKTROLİT SENTEZİ ÜZERİNE ÇALIŞMALAR

Pınar DÜNDAR

Süleyman Demirel Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Bülent DEDE

Katı oksit yakıt pillerinin üretiminin gün geçtikçe artması ve bu pillerin maliyetinin düşürülmesi için düşük sıcaklıkta gerçekleşen yüksek performans içeren yeni pillerin üretilmesi gerekmektedir. Bunun gerçekleşebilmesi de elektrolit materyallerin yapılarının değiştirilmesine bağlıdır.

Bu tez çalışmasında, Katı Oksit Yakıt Pilleri'nde kullanılacak farklı yapılarda ve morfolojilerde kompozit elektrolitler hidrotermal yöntemle elde edilmiştir. Sentez işlemleri iki stratejinin birleştirilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Kompozitlerin iyonik iletkenliği artırıcı, yalıtkan katkının da karışık iletken oluşumunu engelleyici özelliklerini bir arada kullanarak elektrokimyasal olarak daha etkili yeni katı elektrolit malzemeler sentezlenmiştir. Bu amaçla, yalıtkan faz olarak KAlZn içeren (Ce-Gd-Sm)/karbonat/KAlZn ve (Ce-Gd)/karbonat/KAlZn kompozit elektrolitleri elde edilmiş ve yapısal olarak incelenmiştir. Gerçekleştirilen analizlerden, yalıtkan katkının kompozitlerin yapısına girdiği belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Katı oksit yakıt pilleri, kompozit elektrolit, hidrotermal sentez, yalıtkan faz

**2018, 70 sayfa**

## ABSTRACT

M.Sc. Thesis

### STUDIES ON COMPOSITE ELECTROLYTE SYNTHESIS USING SOLID OXIDE FUEL CELL APPLICATIONS

Pınar DÜNDAR

Süleyman Demirel University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Bülent DEDE

In order to increase the production of Solid Oxide Fuel Cells and reduce the cost of these cells, it is necessary to produce new cells with high performance which occur at low temperature. The realization of this depends on the modification of the structures of the electrolytic materials.

In this thesis, composite electrolytes were obtained by hydrothermal method in different structures and morphologies that could be used in Solid Oxide Fuel Cells. Synthesis was accomplished by combining the two strategies. By using both the ionic conductivity of the composites and the barrier properties of the insulator contribution to the formation of mixed conductors, new electrochemically more effective solid electrolyte materials were synthesized. For this purpose, (Ce-Gd-Sm)/carbonate/KAlZn and (Ce-Gd)/carbonate/KAlZn composite electrolytes containing KAlZn as the insulator phase were obtained and investigated structurally. From the analysis, it was determined that the insulator contribution participates in the structure of the composites.

**Keywords:** Solid oxide fuel cell, composite electrolyte, hydrothermal synthesis, insulator phase

**2018, 70 pages**



## TEŞEKKÜR

Bilgi, deneyim ve değerli görüŐlerini hiÇ bir zaman benden esirgemeyerek çalıŐmalarım süresince beni yönlendiren, tezimin tamamlanmasına destek olan çok değerli danışman hocam Prof.Dr. Bülent DEDE'ye değerli zamanını ve desteğini sağladığı için teşekkür ederim.

Hayatımın her anında bana maddi manevi destek veren aileme, arkadaşlarıma ve bu süre içerisinde yanımda olan her türlü sıkıntıyla ilgilenen ağabeyim Hakan DÜNDAR'a teşekkür ederim.

Pınar DÜNDAR  
ISPARTA, 2018

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Bir yakıt pilinin genel yapısı ve işleyişi .....	6
Şekil 2.2 1839 yılında Sir William Grove tarafından geliştirilen yakıt hücre .....	7
Şekil 2.3 Mond ve Langer'in tasarladığı yakıt pili .....	8
Şekil 2.4 Dr. Harry Karl Ihrig ve "Allis-Chalmers" isimli yakıt pilli traktör .....	8
Şekil 2.5 Gemini uzay aracında kullanılmak üzere üretilen proton değişim membranlı yakıt hücresi .....	9
Şekil 2.6 Yakıt Pili Sisteminin genel yapısı ve elemanları .....	10
Şekil 2.7 Yakıt pili yapısı ve gerçekleşen reaksiyonlar .....	14
Şekil 2.8 Yakıt hücresi bileşimi .....	15
Şekil 2.9 Yakıt pilinin kullanım alanları .....	18
Şekil 2.10 Bir araç içerisinde yakıt pili sisteminin gösterilmesi .....	20
Şekil 2.11 Yakıt Hücresi İle Çalışan Cep Telefonu .....	23
Şekil 2.12 Alkali Yakıt Pilinin yapısı (AFC) .....	26
Şekil 2.13 Fosforik asit yakıt pili genel işletim prensipleri (Aydın vd. 2007) .....	28
Şekil 2.14 Proton değişim membranı yakıt pilinin genel çalışma prensipleri .....	31
Şekil 2.15 PEM yakıt pili elemanlarının detaylı gösterimi ve çalışma prensipleri .....	32
Şekil 2.16 Erimiş karbonatlı yakıt pil yapısı .....	35
Şekil 2.17 Doğrudan Metanol Yakıt Pili genel işletim prensipleri .....	37
Şekil 2.18 Katı oksit yakıt pili genel işletim prensipleri .....	38
Şekil 4.1 Hidrotermal sentez akış şeması .....	53
Şekil 5.1 1350°C'te yoğunlaştırılmış SGDC yüzeyinin taramalı elektron mikroskopiği (SEM) ..	54
Şekil 5.2 SGDC/karbonatkompozit elektrolitinin SEM görüntüsü .....	55
Şekil 5.3 SGDC/karbonat kompozit elektrolitinin farklı tuz bileşimlerinin toz X-ışını kırınım desenleri: a) (0,5Na-0,5Li) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ; b) (0,5Na-0,5K) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ; c) (0,5Li-0,5K) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (Özsakarya Rabia, 2012) .....	55
Şekil 5.4 SC/Karbonat/KAlZn kompozit elektrolitinin fırınlanmamış saf XRD diyagramı .....	56
Şekil 5.5 SC/Karbonat/KAlZn kompozit elektrolitinin XRD diyagramı .....	57
Şekil 5.6 SGDC/Karbonat/KAlZn kompozit elektrolitinin XRD diyagramı .....	57
Şekil 5.7 SC/K-Li Karbonat Kompozit Elektrolitinin FT-IR Spektrumu .....	58
Şekil 5.8 SC/K-Li Karbonat/KAlZn Kompozit Elektrolitinin FT-IR Spektrumu .....	59
Şekil 5.9 SGDC'nin FT-IR Spektrumu .....	60
Şekil 5.10 SGDC/Na-Li Karbonat Kompozit Elektrolitinin FT-IR Spektrumu .....	60
Şekil 5.11 SGDC/K-Na Karbonat Kompozit Elektrolitinin FT-IR Spektrumu .....	61
Şekil 5.12 SGDC/Karbonat/KAlZn Kompozit Elektrolitinin FT-IR Spektrumu .....	61

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
Çizelge 2.1 Çalışma sıcaklığı ve elektrolite göre sınıflandırma.....	23
Çizelge 2.2 Elde edilen güce ve kullanım alanlarına göre sınıflandırma.....	24
Çizelge 2.3 Yakıt pillerinin karşılaştırılması.....	25
Çizelge 4.1 Kullanılan kimyasal maddeler.....	49



## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

CeO <sub>2</sub>	Seryum oksit
CO	Karbon Monoksit
CO <sub>2</sub>	Karbon Dioksit
H <sup>+</sup>	Hidrojen İyonu
H <sub>2</sub>	Hidrojen Gazı
KAlZn	Potasyum-Alüminyum-Çinko Yalıtkan Fazı
kW	Kilovat
La	Lantan
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cells (Erimiş Karbonat Yakıt Pilleri)
NASA	National Aeronautics Space Administration (Ulusal Havacılık Uzay Dairesi)
NO <sub>x</sub>	Azot Oksit Türevleri
O <sub>2</sub>	Oksijen Gazı
O <sup>2-</sup>	Oksit İyonu
OH <sup>-</sup>	Hidroksit İyonu
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cells (Fosforik Asitli Yakıt Pilleri )
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cells (Proton Değişim Zarlı Yakıt Pilleri)
SC	Ce <sub>0,8</sub> Gd <sub>0,2</sub> O <sub>2-δ</sub>
SEM	Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
SGDC	Ce <sub>0,8</sub> Gd <sub>0,1</sub> Sm <sub>0,1</sub> O <sub>2-δ</sub>
SOFC	Solid Oxide Fuel Cells (Katı Oksit YakıtPilleri)
TGA	Termal Gravimetrik Analiz
W	Vat
XRD	X-Ray Diffraction
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Yitriyum Oksit
YSZ	Yitriyum Stabilize Zirkonya
ZrO <sub>2</sub>	Zirkonyum Oksit

## 1. GİRİŞ

Petrolün bulunmasından sonra gelişen sanayi ile beraber, günümüzde kullandığımız teknolojik veya hayat standartlarındaki gelişmelerle birlikte insanların enerjiye olan ihtiyacı hızla artış göstermektedir. Bu yüzden enerji problemi, gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerin karşılaştığı en büyük sorunlardan birisidir. Enerji, ülkelerin ekonomik gelişmelerinin devam edebilmesi ve çağdaş yaşam standartlarının en üst seviyeye çıkarılabilmesi için vazgeçilmez bir kaynak olarak görülmektedir. Üretim faaliyetleri açısından enerji, önemli bir paya sahip olduğundan ülkelerin uluslararası rekabet gücünü belirleyen en önemli etkenlerden biridir. Bu yüzden enerji sektörü, ülkelerin kalkınma politikalarının içindeki en hayati önemi taşıyan bir alan niteliğindedir.

Dünya enerji tüketimi, nüfusun hızla artması, sanayileşme ve kentleşmenin yaygınlaşması, teknolojik gelişmelerin artması, küreselleşme sonucu zararlı gazların atmosfere salınmasıyla artmaktadır. Bunların yanı sıra petrol ve doğal gaz gibi enerji kaynaklarının rezervlerinin azalması, artan enerji fiyatları, iklim değişikliği ülkeler arasında tükenme eğilimine girmiş olan fosil yakıtlara bağlılığın gün geçtikçe artması, odun, kömür gibi fosil yakıtların kullanılması ile de meydana gelen çevre kirliliği enerji savaşlarının yaşanmasına neden olmaktadır. Bu gibi kaygılar insanoğlunun hem eldeki kaynakları daha tasarruflu kullanmaya ve hem de alternatif yenilenebilir enerji kaynakları bulmaya zorlamıştır.

İnsanoğlu sürekli olarak artış gösteren enerji ihtiyacını karşılamak amacı ile en çok verimli olan ile en ekonomik yollarını aramaktadır. Bu günkü çağın ve geleceğin enerji kaynağının hidrojen olacağına dair düşünceler her geçen gün artmaktadır. Araştırmalara göre mevcut koşullardaki hidrojenin diğer yakıtlara oranla üç kat daha pahalı olduğunu ve yaygın bir enerji kaynağı olarak kullanımının hidrojen üretiminde maliyet bakımından düşürücü etki olarak teknolojik gelişmelere göre bağlı olacağını göstermektedir (Acar, M. Şenol, R. Üçgül, İ. 2006).

Günümüzde rezervleri azalan, çevreyi kirleten fosil yakıtlara bağılılığın azaltılması için enerji kaynaklarının yerine daha çok doğa ile dost olan, yenilenebilir kaynaklardan yararlanılması gündeme gelmiştir. Bu kaynaklar; güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi, su gücü (hidrolik enerji), jeotermal enerji, dalga enerjisi, gelgit enerjisi, sıcaklık (gradyent enerjisi ve akıntı enerjisi), biyokütle ve hidrojen enerji kaynaklarıdır. Bu saydığımız yenilenebilir kaynakların çevre üzerindeki olumsuz etkileri olduğu gibi, fosil kaynaklara göre bu etkilerin çok az olmasına karşılık, aralıklı olarak kullanılabilmelerinden dolayı ve teknolojilerinin tam olarak gelişmemiş olmasından kaynaklanması ile enerji üretimi açısından bazı kısıtlamalara sahiptirler. Uzmanlara göre yenilenebilir enerji kaynaklarının kısıtlı yönlerinin olması, alternatif enerji kaynakları arasında en çok dikkat çeken hidrojen enerji sistemi kullanılarak oluşturulan yakıt pilleridir.

Hidrojen enerjisi, dünyada giderek artan enerji ihtiyacını çevreyi kirletmeden ve devamlı olarak enerji üretimini sağlayacak kaynaklardan en önemlilerinden bir tanesidir. Hidrojenin, enerji taşıyıcısı olarak üretilmiş olması enerjiyi bir yerden başka bir yere taşıyabilme olanağından dolayı hidrojenin alternatif yakıtlar içerisinde en verimli ve kullanışlı olmasını sağlamaktadır. Hidrojenin fosil yakıtlardan elde edildiği bilindiği gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından da elde edilebilmektedir. Hidrojen enerjisi güç üretme tesislerinde, ulaşırmada ve yakıt pillerinde kullanılabilir. Hidrojen enerjisi ile uyuşan teknolojilerden en önemlilerinden biri olan yakıt pilleri, geleceğin enerji ihtiyaçlarının karşılamasında en umut verici teknoloji olarak görülmektedir.

Yakıt pili, sisteme dışarıdan sağlanan yakıt (hidrojen, doğalgaz, propan, dizel vb.) ile oksitleyicinin (hava, oksijen) elektrokimyasal reaksiyonu sonucu gerçekleşen kimyasal enerjiyi hava kirliliğine sebep olmadan doğrudan elektrik ve ısı enerjisini kullanılabilir enerjiye çeviren güç üretim elemanıdır. Bu işlem sonucu atık olarak ortaya çıkan saf su buharı ile ısıdır. Basit bir batarya gibi düşünebilirler fakat batarya ile yakıt pili arasındaki fark ise, bataryayı sürekli olarak şarj etmek zorunluluğu

olmasına rağmen yakıt pillerinde şarj etme gibi zorunluluk bulunmamaktadır. Yakıt pillerinin boyutları küçük olması, yüksek verimle çalışması farklı kullanım alanlarının beklentilerine farklı özellikteki modelleri ile karşılık verebilmesinden ve Dünya’da en çok bulunan yakıt olan hidrojeni, çevreye atık oluşturmadan hatta atık ısılarının kullanılabilmesinden dolayı yaygınlaşmaktadır. Yakıt pilleri bir elektrokimyasal süreç sonunda elektrik enerjisi üretir ve %60'lara kadar varan bir çalışma verimine sahiptir (Akbulut, 2007).

Yirmi birinci yüzyılda da birçok alanda enerji üretimi için en önemli adaylardan biri ise yakıt olarak hidrojen kullanılabilen yakıt pilleridir. Yakıt pilleri diğer farklı enerji dönüşüm sistemlerine göre daha sessiz ve temiz çalışabildikleri gibi kısa sürede inşa edilebilmeleri de diğer güç sistemlerine olan üstünlüklerinden biridir. Yakıt pilleri içten yanmalı motorlara göre iki ya da üç kat daha verimli olmalarının yanında, düşük emüsyon olması, oynar parçalarının olmaması, modüler olması, kısa süreli bakım gerektirmemesi ve kullanıma göre tasarım olması olanaklarıyla birçok avantaja sahiptir. Yakıt pili sistemleri taşınabilir şekilde kullanılabilirdiği gibi diğer alanlarda da kullanımı için hızlı bir şekilde çalıştığı görülmektedir.

Günümüzde çeşitli yakıt pilleri farklı amaçlar için üretilmiştir. Çalışma sıcaklıkları veya kullanılan elektrolitlerin farklılığı yakıt pillerinin farklı olmasına neden olmuştur. Katı Oksit Yakıt Pilleri (Solid Oxide Fuel Cells, “SOFC”) hidrokarbon yakıtlarından elektrik üretimine en çok kullanılan yakıt pili çeşididir. Bunun en önemli nedeni yüksek operasyon sıcaklığına bağlı olarak yüksek verim sağlamasıdır. Ayrıca yapısı diğer yakıt pil çeşitlerine göre daha basittir ve safsızlıklara karşı daha çok kabul edilebilir bir yapıdadır. Ayrıca dışarıdan bir yakıt reform ünitesine ihtiyacı yoktur ve modülerdir (Minh, 1993).

Bir katı oksit yakıt pilinin ana bileşenleri anot, katot, elektrolit ve ara bağlantı materyalleridir. Katı elektrolit en temel parçası olarak görülmektedir. Bu yüzden katı elektrolit olarak kullanılacak malzemenin seçimi oldukça önemlidir. İtiryum ve

kararlı zirkonyum hala en gelişmiş elektrolit materyali olarak görülmektedir. Bu materyalin performansının yüksek olabilmesi için çalışma sıcaklığının da yüksek olması gerekmektedir. Fakat yüksek çalışma sıcaklığı hücre bileşenleri arasında istenmeyen reaksiyonlar oluşmasına, yüksek üretim maliyetine ve termal genleşme uyumsuzluğuna sebep olmaktadır. Bu da katı oksit yakıt pilinin ticari anlamda yeterli ölçüde gelişmemesine neden olmaktadır (Inaba ve Tagawa, 1996).

Son yıllardaki çalışmalar katı oksit yakıt pilinin sıcaklığını  $800^{\circ}\text{C}$ 'nin altına çekmeye yöneliktir. Bu problemin çözülmesi yönündeki en önemli çalışmalar  $\text{CeO}_2$  katkılı materyallerin geliştirilmesi yönündedir fakat saf  $\text{CeO}_2$  zayıf iyonik iletkenliğe sahiptir.  $\text{CeO}_2$  iletkenliğini arttırmak için yapılan eş doplama yöntemi günümüzde umut verici çalışmalardan bir tanesidir (Wanget vd., 2004).

Doplanmış seryum oksitler orta sıcaklıklarda iyi oksijen iyon iletkenleridirler. Fakat indirgen ortamda kararsızlık gösterirler. Bu ortamda  $\text{Ce}^{4+}$  iyonu  $\text{Ce}^{3+}$  e indirgenir. Bu indirgenme süreci doplanmış seryum oksidi bir miktar elektronik olarak iletken yapar (Benamira, 2011). Elektronik iletkenlik bir elektrolit için istenmeyen en önemli faktördür. Bu faktörün ortadan kaldırılması için son zamanlarda doplanmış seryum oksitlerin kompozit hale getirildiği materyaller SOFC (Solid OxideFuelCells) için elektrolit olarak araştırılmaktadır. Doplanmış seryum tuz kompozitlerinin elektronik iletkenliği indirgen ortamda engellediği ve saf doplanmış seryum oksit ile karşılaştırılınca çok daha iyi iyonik iletkenlik gösterdiği gözlenmiştir (Bodén, 2007).

Son zamanlarda üzerine çalışılan bir diğer konu da nano yapılı katı iyonik elektrolitlerdir. Çünkü nano yapıların sahip olduğu önemli fiziksel ve kimyasal özellikler bu yapıların oldukça geniş alanda uygulanmasına olanak sağlamaktadır. İleri enerji dönüşümleri, depolama uygulamaları ve katı oksit yakıt pilleri bu uygulamalar arasında yer almaktadır.

Ying Ma ve çalışma grubu yeni bir kimyasal yöntemle samaryum doplu seryum nanotel sentezlemişlerdir. Bu kimyasal yöntem bir sulu çözelti içerisindeki lantan

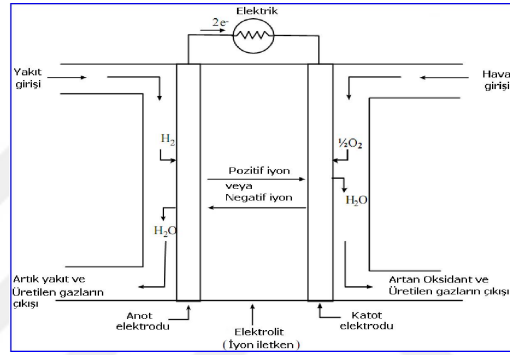


sitrat kompleksinin homojen bir şekilde çökmesi ve ardından kalsine(erime noktası altında kavurma işlemi) edilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Ayrıca elde edilen nanotellerin yüksek sıcaklıklarda kararlı olabilmesi için kompozit hale getirilmiştir. Bu yöntemin diğer yöntemlere göre üstün olmasının sebebi; sentez sırasında hiçbir kalıp ve sürfaktan kullanılmamasıdır. Ayrıca basit olması ve düşük maliyette fazla miktarda ürün elde edilebilir olması da diğer yöntemlerden ayıran en önemli yönlerindedir (Wang, 2010).

Bu tez çalışmasında Katı Oksit Yakıt Pilleri için elektrokimyasal özellikleri bakımından geliştirilmiş yeni seryum katkılı kompozit elektrolitler sentezlenmiştir. Ayrıca Katı Oksit Yakıt Pilleri uygulamalarında kullanılmak üzere ZnO ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkılı yeni katı kompozit elektrolit materyalleri sentezlenmesi amaçlanmıştır. Hazırlanan materyallerden farklı morfolojiler elde edilerek tek ve eş doplanmış seryum katkılı elektrolitlerin yapısal karakterizasyonları XRD, elektrokimyasal karakterizasyonları, SEM analizleri ile gerçekleştirilip katı oksit yakıt pili için uygunluğu araştırılmıştır.

## 2. YAKIT PİLLERİ

Günümüzde hidrojenin tüm dünyadaki gelişimi, yakıt olarak kullanıldığı yakıt pili teknolojisi yönündedir. Yakıt pili; uygun bir yakıtın ve oksitleyicinin elektrokimyasal bir tepkimesi sonucu elektrik enerjisi üreten bir sistemdir. Kısacası yakıt pili, yakıtın ve havanın elektrokimyasal tepkimesi yardımı ile yakıt kimyasal enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştürebilen bir üretilir.



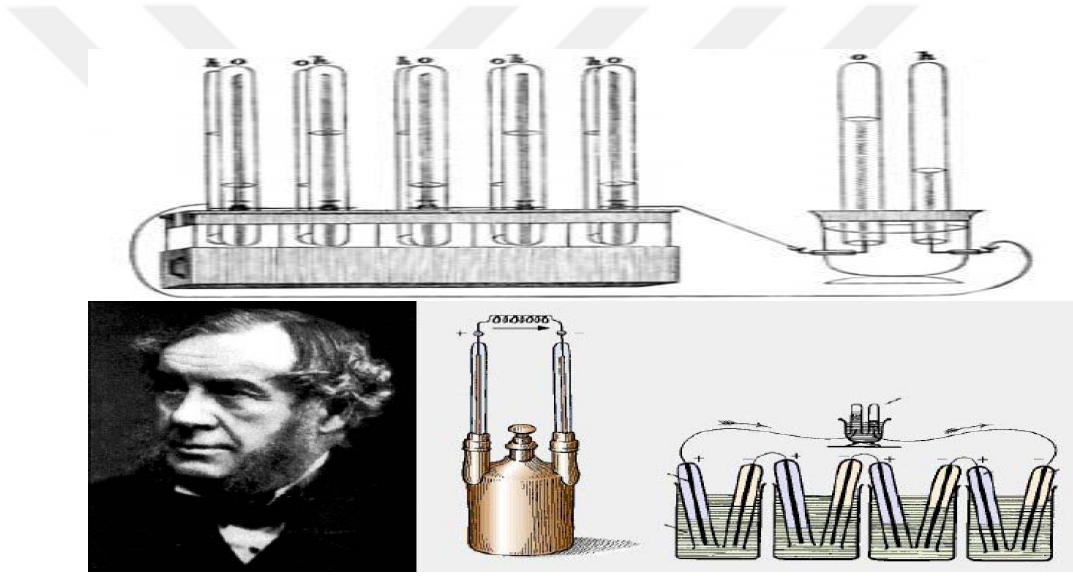
Şekil 2.1 Bir yakıt pilinin genel yapısı ve işleyişi

Yakıt pillerinin yüksek verimlilikleri dışında, hareketli parça içermemeleri, sessiz çalışmaları, modüler yapıda olmaları, kompakt yapılı, geniş yakıt yelpaze ile çalışabilme olanağına sahip olmalarından, düşük emisyon, yüksek güvenilirlik, kolay kurulum, hızlı enerji dönüşümü ve kojenerasyona uyumlu olmaları bu yakıt pillerinin büyük avantajlarıdır. Dezavantajları ise; yüksek maliyet gerektirmeleri, büyük hacim ya da ağırlıkta yakıt depolama gereksinimi duymaları (özellikle mobil uygulamalarda önem taşır), direkt olarak hidrojen kullanımı halinde yüksek yakıt fiyatlarının olması ve kullanım ömürlerinin tam olarak bilinmemeleridir.

### 2.1. Yakıt Pillerinin Tarihçesi

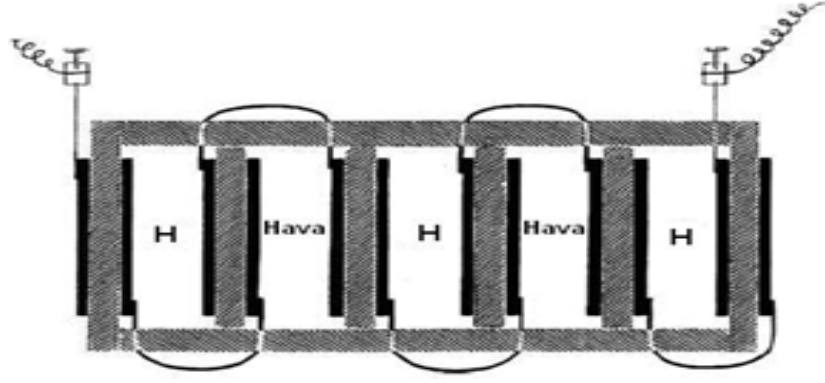
Yakıt pili teknolojisinin ilk olarak 19. yüzyılın sonlarında William Robert Grove tarafından keşfedildiği kabul edilmektedir (Larminie ve Dicks, 2003). Yakıt pili 1839

yılında ilk defa kendisi bir hakim olan, aynı zamanda amatör bir bilim adamı olan William Grove tarafından keşfedilmiştir. Grove seyreltik sülfürik asit çözeltisinin içine daldırılmış iki platin elektrottan oluşan bir sistemde hidrojen (katot) ve oksijen (anot) üretmeyi başarmıştır. Sabit bir akım olduğunu keşfetmiş ve kaplardaki akım artarken su miktarının da akımla doğru orantılı olarak arttığını fark etmiştir. Daha sonraki yıllarda ise Grove, önceki çalışmalarında kullandığı sistemlerden elli tanesini birleştirerek daha fazla bir elektrik akımı üretmeyi başarmış olup gaz batarya olarak adlandırdığı yakıt pillerini icat etmiştir(Şekil 2.2)(Andújar ve Segura, 2009).



Şekil 2.2 1839 yılında Sir William Grove tarafından geliştirilen yakıt hücre

Aynı uygulamayı 1802 yılında N.Gutherot tarafından da düşünülmüş ancak bu uygulama sonunda başarısız olmuştur. Yakıt pili ilk olarak "Fuel Cell" terimi ile 1889 yılında bu alanda çalışma yürüten L.Mond ve C.Longer tarafından adı verilmiştir. Mond ve Longer oksijen kaynağı olarak havayı, hidrojen kaynağı olarak da endüstriyel kömür gazını kullanarak 1,5 watt kadar güç üreten ve %50 çalışma verimine sahip olan bir yakıt hücresi geliştirmişlerdir (Şekil 2.3) (Stone ve Morrison, 2002).



Şekil 2.3 Mond ve Langer'in tasarladığı yakıt pili

1894'de Wilhelm Oswald kömür türevli olan yakıtlar ile çalışan bir elektrokimyasal hücre üretmiştir. 1932 yılında Francis T. Bacon ilk başarılı yakıt hücresini geliştirmiştir. 1952'de Bacon ve arkadaşları 5 kW'lık bir güç üreten yakıt hücresi yapmışlardır(Kirubakaran vd., 2009).

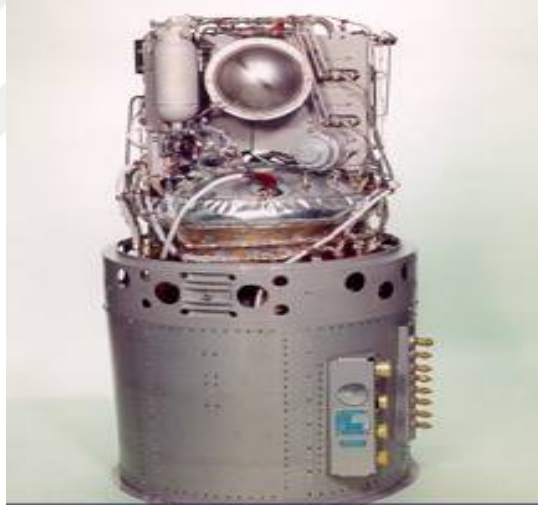
Aynı yılın sonlarında Harry Karl Ihring toplam verimi 15 kW olan, 1008 hücreye sahip bir yakıt hücresiyle çalışan traktör dizayn etmişlerdir. Bu buluş ise günümüzdeki modern yakıt hücresi ile çalışan makineler üretiminin başlangıcı olmuştur (Şekil 2.4) (Stone ve Morrison, 2002).



Şekil 2.4 Dr. Harry Karl Ihrig ve "Allis-Chalmers" isimli yakıt pilli traktör

1950 yılında Willard Grubb, ilk defa elektrolit olarak iyon değişim reğinesi ile birleştirilmiş bir yakıt pili yaparak US patenti almıştır. Bu alışma uzay araçları uygulamaları için önemli bir başlangıç olmuştur(Stone ve Morrison, 2002).

1960'lı yıllarda NASA yakıt hücresi teknolojisine çok fazla önem vermiş olup bu konuda yapılan birçok projeyi desteklemiştir. Yakıt hücreleri; yüksek verim, düşük gürültü ve titreme, yüksek enerji yoğunluğu, hafif olma ve yan ürün olarak sadece su oluşturma gibi avantajlarından dolayı uzay çalışmalarında varlığını göstermeye başlamıştır. Apollo uzay aracında alkali yakıt pili, Gemini uzay aracında ise proton değişim membran yakıt hücresi kullanılmıştır (şekil 2.5) (Yıldızbilir, 2006).



şekil 2.5 Gemini uzay aracında kullanılmak üzere üretilen proton değişim membranlı yakıt hücresi

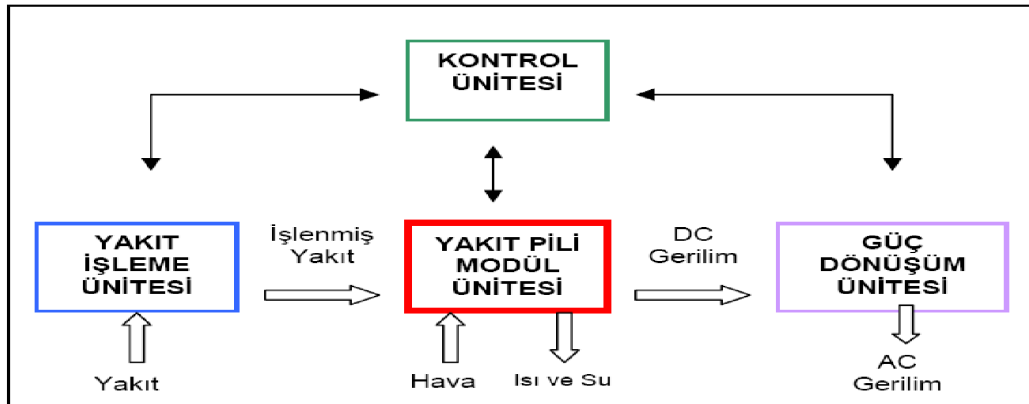
1970'li yıllarda General Motors "Elektrovan" isminde yakıt hücresi ile çalışan bir araç üretmiştir. Aynı yıllarda devlet destekli yakıt hücresi araştırmaları başlamış olup bu amaçla Los Alamos Ulusal ve Brookhaven Ulusal Laboratuvarları kurulmuştur(Yıldızbilir, 2006).

Eski ABD başkanı G.W.Bush 28 Ocak 2003 tarihinde yaptığı bir konuşmasında hidrojen enerjisinin özelliğine değinmiş ve bu alandaki çalışmaların desteklenmesi için bir miktar bütçe ve kaynağın ayrıldığını söylemiştir. Bu gelişmelerle birlikte yakıt hücresi iç pazarı genişlemiştir. ONSI Corp. adındaki bir Amerikan firması 200kW'a kadar enerji sağlayan fosforik asit türü yakıt pilinin üretilmesine başlamıştır.

Japonya'da Tokyo Electric Company tarafından 11 MW olan elektrik santrali kurulmuştur. Bu santralin amacı Rokko Adasının elektrik ve ısı ihtiyacını karşılamaktır. Sadece Tokyo şehrinin elektrik ihtiyacının 40.000 kW'lık gibi büyük bir bölümü hidrojen enerji sistemlerinden karşılanmaktadır(Çavuşoğlu, 2005).Günümüzde gelişmekte olan yakıt pili teknolojisi üzerinde yapılan çalışmalar çok büyük çapta devam etmekte olup bu çalışmaların uygulama alanları zamanla daha çok artmaktadır.

## 2.2. Yakıt Pili Yapısı

Bir yakıt pili sistemi, temel olarak 4 ünitelerden oluşmaktadır. Bu temel üniteler; yakıt işleme ünitesi, güç üretim ünitesi (yakıt pili grubu-modül), güç dönüşüm ünitesi ve kontrol ünitesi grubundan oluşmaktadır.



Şekil 2.6 Yakıt Pili Sisteminin genel yapısı ve elemanları

### **2.2.1. Yakıt İşleme Ünitesi**

Yakıtın yakıt piline gönderilmeden önce hazırlandığı, eğer doğrudan olarak hidrojen kullanılmıyorsa, kullanılan yakıttan hidrojenin pilden ayrıştırıldığı, saflaştırıldığı ve koşullandırıldığı bir ünedir. Yakıt beslemesinin olduğu, dolaylı beslemede on işlemin gerçekleştirildiği ünedir.

- **Güç Üretim Sistemi**

Bir veya birden fazla yakıt pilinin modülünden meydana gelebilmektedir. Sistemde güç üretiminin gerçekleştirildiği bir ünedir.

- **Güç Dönüştürücü Sistemi**

Hücrede üretilmiş olan doğru akımın ticari kullanım için alternatif akıma çeviren bir ünitesidir. Regüle edilir ya da dönüştürücüler (inverter) tarafından alternatif akıma çevrilir.

- **Kontrol Sistemi**

Sistemin tüm işleyişi bu sistem tarafından denetlenir ve kontrol edilir. Bu noktada en önemli kontrol ise; başta nemlendirme, yakıt pili sıcaklık kontrolü, yakıt-hava debi kontrolü, gerilim-akım çıktı kontrolü, atık ısı, atık su kontrolü, soğutucu akışkan kontrolü vb. gibi sıralanmaktadır.

Ayrıca birçok yakıt pili sisteminde yardımcı elemanlar olarak da adlandırılabilen bazı ekipmanlar söz konusudur. Bunların arasında; fan, kompresör, nem ünitesi, ısı değiştiriciler gibi ekipmanlar sayılabilir.

### 2.3. Yakıt Pillerinin Özellikleri ve Önemi

Bir yakıt pili, anot (negatif, hidrojen elektrot), katot (pozitif, oksijen elektrot) ve elektrolit çözeltilerinden oluşmaktadır. Hava akımı katot yüzeyi üzerinden geçerken, hidrojen veya hidrojen zengin olan gaz ise anot yüzeyinden geçmektedir. Elektronlar anottan katoda doğru bir dış devre yoluyla taşınırlarken, hidrojen iyonları da elektrolit yolunu izleyerek oksijen elektroda doğru göç ederler. Katot ise oksijen ve hidrojen iyonları ile elektronlarının reaksiyona girmesi sonucu su açığa çıkar. Elektronların dış devre yoluyla akışı sayesinde elektrik üretilmektedir. Yakıt kullanımındaki yüksek verim sebebiyle, oluşan elektrokimyasal işlemde çıkan yan ürünler su ve ısıdır. Yakıt pili sistemi bir yanma reaksiyonunu gerçekleştirmediği için çok fazla elektrik üretmektedir. Bu sistemi, pilden ayıran en büyük özellik ise, güç üretimi için şarja gereksinimin olmaması ve yakıt sağlandıkça güç üretiminin devam edecek olmasıdır.

Tüm yakıt pillerinde bulunan su, pil çalışma sıcaklığına göre sıvı veya buhar şeklinde ürün olarak açığa çıkmaktadır. Oksitleyici olarak da oksijen kullanılıyorsa su, hava kullanılıyorsa azot ve su, bileşimde karbon bulunan yakıt kullanılması durumunda ise karbon dioksit oluşmaktadır. Ürün olan su pili terk eder ve böylece pil kendini soğutmuş olur. Ancak çok yüksek sıcaklıkta çalışan pillerde ise soğutma ekipmanı kullanılması gerekmektedir.

Yakıt pili temel bileşenlerinin seçiminde kısıtlamalara neden olan en önemli nokta olması ile birlikte aynı zamanda seçilen malzemenin sisteme uyumluluğudur. Seçilmiş malzeme ise çok uzun süre kararlı kalacak şekilde olmalıdır. Performans belirleyici polarizasyon grafikleri yardımıyla yakıt pillerinde gerçekleşen enerji kaybının malzeme seçimiyle arasındaki ilişkisi belirlenir. Yapılan çalışmalar sonucunda, pratikte bir yakıt pilinin polarizasyonlardan kaynaklanan enerji kayıpları sonucunda ürettiği doğru akımın 0,5-0,9 V arasında olduğu belirlenmiştir.



Performans, pilin sıcaklığı ve maddelerin kısmi basınçlarının artırılmasıyla gerçekleştirilmektedir.

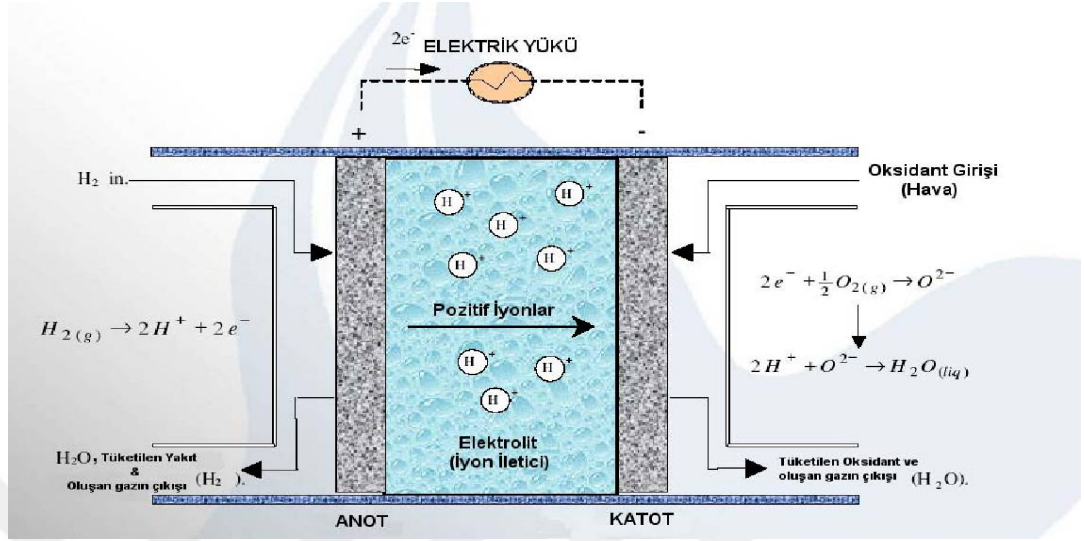
Yakıt pillerinde:

- Fosforik asitli
- Ergimiş karbonatlı
- Katı oksitli

Proton geçiren zarlı (PEM) elektrolitler de kullanılabilir. Elektrolitler pil çalışma sıcaklığına, basıncına, reaktanların cinsine ve safsızlıklarına göre seçilir. Yakıt pillerinde ise gözenekli, gözeneksiz ve hidrofob elektrotlar kullanılabilir. Önemli katalizörlerle aktifleştirilmiş karbon yapıları elektrotlar ekonomik olduğu gibi aynı zamanda az yer kaplarlar.

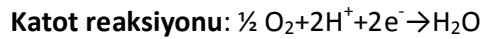
Bir tek hücrenin gerilimi 1 volttan daha az olduğu için gerekli elektrik enerjisini üretmek amacıyla birden fazla yakıt pilini seri ve paralel şekilde bağlayarak kullanmak gereklidir. Bütün bir yakıt pili güç üretim sistemi, bir yakıt kaynağı, bir hava kaynağı, bir soğutma ünitesi ve bir de kontrol ünitesi içeren otomobil motoruna benzetilebilir.

Yakıt pilleri, bir reaksiyonun kimyasal enerjisini doğrudan elektriğe dönüştüren ve yan ürün olarak da su ve ısı üreten temiz, sessiz ve verimli enerji dönüşüm cihazlarıdır. Yakıt pili bir elektrolit ve bu elektrolite her iki yandan temas eden elektrot tabakalarından oluşur.



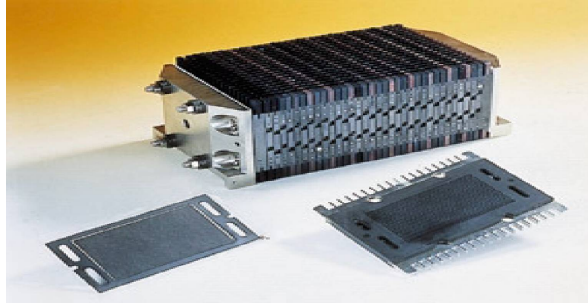
Şekil 2.7 Yakıt pili yapısı ve gerçekleşen reaksiyonlar

Hidrojen yakıt anot elektroda gönderilir, havadaki oksijen ise oksidan olarak katot elektroda gönderilir. Hidrojen yakıt anot elektrotta pozitif ve negatif iyonlara ayrışır. Elektrolit tabakası yalnızca pozitif iyonların anottan katot tarafına geçişine izin verir ve elektronlara karşı yalıtkan olarak davranır. Bu elektronlar elektrolitin diğer tarafında sistemin kararlı olması için birleşmek isterler. Serbest elektronlar harici bir dış devreden anot tarafından katot tarafına hareket ederler ve elektrik üretirler. Pozitif ve negatif iyonlar oksijen ile birlikte su oluşturmak üzere katotta birleşirler. Reaksiyon sonucu ayrıca ısı enerjisi de elde edilir. Elektrotlar genellikle geçirgen karbon karışımı olarak bilinen malzemeden yapılmaktadır. Katalizör reaksiyonunun iyi olması için ise katalizör parçalarının hem proton hem de elektron iletkenliği arasında iyi bir ilişki kurması gereklidir (Kirubakaran, 2009). Gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



Yakıt pilinde doğrudan birincil enerji kaynağı olarak, hidrojen kullanılabileceği gibi, dönüştürme yapıldığı üzere, doğalgaz, LPG, metanol, nafta veya benzin gibi hidrojen elementi içeren yakıtlar da kullanılabilir. Bazı yakıt pillerinde reaksiyonun hızını arttırmak için katalizör kullanımı da söz konusu olmaktadır. Yakıt pilinde gerçekleşmekte olan dönüşüm olayı pil ya da akümülatördeki dönüşüm ile birbirinin benzeridir. Yakıt pili ve bu olaylar arasında temel farklılıklar vardır. Bu farklılıklar ise yakıt pillerinde gerçekleşen enerji dönüşümünü yakıt ve oksitleyici sağlamasıdır. Diğer yakıt pillerinde ise gerçekleşen bu dönüşüm içlerinde depolanmış enerji ile sınırlı kalmaktadır(Eser, 2007).

Yakıt pilinde anot, katot ve elektrolitten oluşan birimlerin seri olarak bağlanmasıyla yüksek şiddette gerilim elde edilebilir (Şekil 2.7). Daha yüksek akımlara ulaşabilmek için reaksiyona giren molekül sayısını arttırmak gereklidir. Bu olay anot, katot ve elektrolitin yüzeylerinin artırılması ile sağlanmaktadır.



Şekil 2.8 Yakıt hücresi bileşimi

#### 2.4. Yakıt Piliin Avantajları ve Dezavantajları

Yakıt pilleri sahip olduğu yüksek potansiyel sayesinde diğer enerji sistemlerine göre birçok avantajlara sahiptir(Song, 2002; Yıldızbilir, 2006; Çavuşoğlu, 2005; Köşeler, 2009). Bunlar aşağıdaki gibi sıralanabilir;

**a) Yüksek Enerji Dönüşüm Verimi:** Yakıt pili diğer bir enerji sistemi olan termal enerji sistemlerine oranla çok daha yüksek verim ile çalışmaktadır. Termal sistemlerden olan elektrik üretiminde sistemin verimi "Carnot Çevrimi Kriterleri"nden etkilenirken, yakıt pili sistemlerinde ise bu tür bir etkileşim olmamaktadır. Termal sistemlerde gerçekleşen elektrik üretimindeki verim yaklaşık %35-40'ı geçemezken, yakıt pili sistemlerinde ise %70 gibi yüksek orandaki bir verimle çalışılmaktadır.

**b) Çok Düşük Seviyede Kirletici Emisyonu:** Yakıt pilinde meydana gelmiş olan emüsyon miktarı, diğer yakıtlar ile kıyaslanırsa ihmal edilecek kadar minimum seviyededir. Yan ürün olarak ise bir tek su oluşmaktadır. Yakıt pillerinde CO, NO<sub>x</sub> gibi yanmamış hidrokarbonlar veya kirletici olan diğer maddeler oluşmazken, oksitleyici olarak hava kullanımında ise ihmal edilecek kadar az miktarda da olsa azot oksitler oluşur ve hidrokarbonlar kullanıldığında ise çok düşük miktarda CO<sub>2</sub> meydana gelmektedir. Günümüzde de çevre kirliliği ve insan sağlığı için birçok yasal kısıtlamalar uygulanmakta iken, diğer teknolojilerinde maliyeti çok fazla arttırması bu sistemin diğerlerine oranla daha çok çevre dostu olmasından dolayı çok değerli bir alternatif yakıt kabul edilmesine neden olmuştur.

**c) Çok Düşük Ses veya Gürültü Kirliliği:** Yakıt pilleri hareketli herhangi bir parça içermediğinden dolayı çalışırken ses kirliliğine neden olmaz.

**d) Kimyasal Enerjinin Elektrik Enerjisine Dönüşüm Sürecinin Kolaylığı:** Yakıt pillerinde kimyasal enerji doğrudan olarak elektrik enerjisine dönüştürülür. Yakıt için herhangi bir dönüştürücüye ya da yakma ünitesine ihtiyaç yoktur.

**e) Yakıt Esnekliği:** Yakıt pillerinde yakıt olarak hidrojen, metanol ve doğal gaz gibi birden fazla yakıt kullanımı mümkündür.

**f) Modüler Olması:** Yakıt pilleri gerekli görülen her yerde yerleştirilebilecek ve kullanılabilir kapasitede üretilebilir ve isteğe bağlı olarak taşınabilir.

**g) Isı Kazanımı:** Yakıt pillerinde yan ürün olarak oluşan ısı geri kazanılabilir ve bu ısı buhar santrallerinde kullanılabilir.

**h) Boyut Esnekliği:** Yakıt pilleri istenilen büyüklükte ve kapasitede üretilebilir. Boyutları cep telefonlarında kullanılabilir kadar küçük olabildiği gibi yüksek kapasiteli güç santrallerinde kullanılabilir kadar büyük olabilir.

Yakıt pillerinin birçok avantajı olmasına rağmen bazı dezavantajlara da sahiptir. Bunları şu şekilde özetleyebiliriz.

**a) Maliyet:** Yakıt pillerin de katalizör olarak Pt, Ru gibi metallerin kullanılmasından dolayı diğer enerji dönüşüm sistemlerine göre daha pahalıdır. Ayrıca üretilmesi ileri teknoloji gerektiren membranların kullanımı ve bazı yakıt pillerinde yüksek sıcaklığa dayanıklı malzemelerin kullanılması şartı maliyeti arttıran diğer nedenlerdir.

**b) Yakıt:** Yakıt pillerinde yakıt olarak en iyi verim hidrojenden elde edilmektedir. Ancak hidrojen çok yaygın bir yakıt değildir ve depolanma şartları zordur.

**c) Sıcaklık:** Bazı yakıt pillerinde istenilen verim sadece yüksek sıcaklıklarda elde edilir. Fakat yüksek sıcaklıklar pil verimini düşüren bir takım problemlere neden olur.

## 2.5. Yakıt Pili Uygulamalar

Yakıt pilleri hem hareketli hem de sabit enerji uygulamaları için yüksek potansiyele sahiptir. Bu yüzden yakıt pilleri 21. yüzyılın enerji ihtiyacına karşılık en umut vaat edici teknoloji olarak görülmektedir. Yakıt pilleri üzerine yapılan araştırmalar her geçen gün artış göstermekte ve günlük hayatımızda daha fazla yer almaktadır. Yakıt

pili teknolojisi geliştikçe kullanım alanları da yayılmaktadır. Uygulama alanlarını dört ana başlık altında toplanabilir.

- Uzay Çalışmaları/Askeri Alanlar
- Ulaşım ve Taşıma
- Sabit Güç Üretim Sistemi/Yüksek Güç Üretim Sistemi Uygulamaları
- Taşınabilir Güç Kaynağı Uygulamaları



Şekil 2.9 Yakıt pilinin kullanım alanları

### 2.5.1. Uzay Çalışmaları ve Askeri Alanlar

Yakıt pili teknolojisinin en başarılı uygulamaları arasında ABD'nin uzay programı doğrultusunda gerçekleştirilen çalışmalardır. İlk olarak 1 kW polimer elektrolit yakıt pili sistemi (PEFC) Gemini uzay programında kullanılmıştır. Daha sonra 1kW alkalin yakıt pili (AFC) sistemi Apollo uzay programı için ve yine 12 kW alkalin yakıt pili uzay mekiklerinde elektrik üretmek amacıyla kullanılmıştır(Krumpelt vd., 2002).

Yakıt pillerinin denizaltılara uygulanması ile ilgili ilk çalışmalar 1980'de Howaltswerke-Deutsch Werft AG (HDW), Ingenieur kontrol Lubeck (IKL) ve Ferrostaal şirketler işbirliği ile gerçekleştirilmiştir. Bunlarla ilgili ilk çalışmalar polimer

elektrolitli olan yakıt pilleri olan pillerin uygulanması ile olmuştur. Bunu Siemens tarafından 16 modülden oluşan 6,2 kW'lık yakıt pilleri takip etmiştir. HDW tarafından üretilmiş olan ve 212 Tip olarak adlandırılan denizaltılarda ise yakıt pillerinin enerji çıktısı 300 kW'a kadar ulaşmaktadır(Bedir ve Alniak, 2004).

Stratejik bir öneme sahip olan enerji kaynakları, ülkelerin politikalarında önemli bir yere sahiptir. Yakıt çeşitliliği bunun yanında veriminden dolayı, askeri amaçla kullanılacak en iyi yakıtlardan biri olan yakıt pilidir. Gerek askeri araçlardaki kullanımıyla, gerek ısı ve elektrik ihtiyacı durumunda kolay kullanımıyla askeri yönünden de yakıt pilleri iyi bir alternatiftir.

### **2.5.2. Ulaşım ve Taşıma**

Yakıt pilleri havada ve karada her türlü taşıt için yakıt görevi yapabilecek özelliklere sahip olmaktadır. Yakıt pilinin en fazla uygulandığı alanlardan bir tanesi olan otomotiv sektöründe kullanılmaktadır. Yakıt pilli araçlar, yaklaşık olarak sıfır emisyonla sahiptir. Bu bakımdan benzin ve dizel ile çalışan araçlarla karşılaştırıldığında ise çok daha temiz ve enerji bakımından çok daha fazla verimli bir uygulamadır. Yakıt pilli araçların yapılan testlerde yaklaşık %40-50 enerji verimine sahip olduğu görülmüştür. Toyota firmasının yaptığı bir araştırmada benzinle çalışan bir aracın %16 verimle çalışırken, yakıt pille çalışan bir aracın %48 verimle çalıştığını açıklamıştır. Bu araştırmanın sonucuna göre yakıt pillerinin önemi açık bir şekilde ortaya konulmuştur(Çavuşoğlu, 2005).

Dünyada bir milyarın üzerinde çalışmakta olan içten yanmalı motor bulunmakla birlikte bu sayı ise her geçen gün daha çok artmaktadır. İçten yanmalı olan motorların emisyonlarında bulunan ve küresel ısınmaya da sebep olan CO<sub>2</sub> miktarı oldukça fazladır ve hava kirliliğine sebep olan diğer kaynaklara oranla %75'lik gibi büyük bir bölümünü oluşturduğu görülmektedir. Araçların 2006 yılında kilometre başına düşen 150 gram CO<sub>2</sub> attığı hesaplanmıştır. Üreticiler bu miktarın her geçen yıl daha da düşeceğini planlamaktadırlar. Toyota, Daimler Chrysler, GM, Honda, Nissan,

BMW, Opel gibi dev otomobil üreticileri uzun yıllardan beri yakıt pillerini araçlarda denemektedirler. Bu teknoloji ile araçlarda bildiğimiz piston, silindir ve krank mili gibi hareketli parçalar olmadığı gibi ayrıca aracın sessiz çalışması, düşük emüsyona sahip olması ve otto ya da dizel motora göre veriminin daha yüksek olması otomobillerde kullanılmasını kaçınılmaz kılmaktadır(Davis, Edelstein, Evenson, Cox, Brecher, 2003).



Şekil 2.10 Bir araç içerisinde yakıt pili sisteminin gösterilmesi

Yakıt pili ile çalışan ilk otomobil Ballard Daimler-Benz ortaklığı neticesinde 1994 yılında üretilmiştir. NECAR 1 (New Electric Car) adını alan bu otomobilde PEM yakıt pili kullanılmıştır. NECAR 1 iki kişi taşıyabilme gücünde olup bir depo hidrojen yakıtıyla 130 km yol alabilmektedir. İki yıl sonra NECAR 2 üretime girmiştir. NECAR 2 ise altı kişi taşıyabilme gücüne sahip olup bir depo yakıtla 250 km yol almaktadır. NECAR 1'den yüzde 20 daha hafif olduğu için bu otomobilin erişebildiği en yüksek hızda 90 km/saat'dir. 1997 başlarında kent içindeki ulaşımında geleneksel otobüsler gibi rahatlıkla kullanılabilirken ve 250 km menzili olan NEBUS adlı otobüs üretime girmiştir. NEBUS çatısında bulunan güneş panelleri sayesinde ek bir elektrik üretimi de gerçekleştirebilmektedir. Aynı yılın Eylül ayında NECAR 3 üretime geçmiştir. NECAR 3 ise önceki üç taşıttan özellikleri bakımından farklıdır. Bu araçta yakıt olarak hidrojen değil de metanol kullanılmıştır. NECAR 3 bir depo (40 litre)metanolla 400 km yol alabilmektedir. NECAR 3'te yakıt olarak metanolün kullanılması sayesinde de



yakıt deposunu çok küçültülmüştür. İki yıl sonra NECAR 4 üretilmiştir.1999 yılında Hamburg'da düzenlenen Uluslararası Yılın Motor Ödülleri yarışmasında en iyi motor düşüncesi dalındaki ödülünü NECAR 4 almıştır. Bu taşıttaki yakıt pili teknolojisinin arabalarda ise geleceğin yakıt sistemi olduğu düşünülmektedir. NECAR 4 Mercedes-Benz'in A serisi temel alınarak yapılmış olan ve yakıt olarak sıvı hidrojen kullanılmıştır. NECAR 4 sıfır emüsyona sahip olan ve bir tank yakıtla 450 km gidebilmektedir. Araç 145km/s hıza ulaşabilmekte olup aynı zamanda 5 kişi taşıyabilmektedir.

NECAR 5 2000 yılında üretilmiştir ve 75 kW'lık yakıt pili sistemine sahiptir. Yakıt olarak metanol kullanılmaktadır. Yakıt hücresi diğer NECAR'lar ile kıyaslandığında %50 daha güçlüdür ve %25 daha fazla verime sahiptir. Böylelikle kişisel ulaşımına uygun araç geliştirme amacına başarılı bir adım daha atılmış olup, bu konudaki çalışmalar devam etmektedir(Yıldızbilir, 2006).

Uçaklar yakıt pilinin diğer bir uygulama alanıdır. Geleneksel uçaklar elektrik gücünü ana motor tarafından çalıştırılan jeneratörler sayesinde sağlarlar. Yerdeyken ise motorlar çalışmadığı için yardımcı bir güç ünitesi kullanırlar. Yakıt pilleri jeneratörlerin ve yardımcı güç ünitelerinin yaptığı görevi tek başına yerine getirebilir. Çünkü motordan bağımsızdır ve uçak yerde iken de elektrik enerjisi sağlayabilir. Buna ilaveten bu teknolojinin diğer faydaları su ve inert gaz üretimi, gürültünün, emisyonun ve yakıt tüketiminin azalmasıdır(Vallet vd., 2012).

### **2.5.3. Sabit Güç Santralleri**

Şu anda dünyada yüzlerce sabit güç kaynağı olarak kurulmuş olan yakıt pili istasyonu olduğu bilinmektedir. Bu enerji üreteçleri ise; hastanelerde, otellerde, iş yerlerinde, okullarda, güç istasyonlarında, havaalanlarında gerek elektrik alanında gerekse ısıtma sistemlerinde kullanılmaktadır. Bu sistemleri kullanan şirketlerin enerji harcamalarında ise %20- 40 arasında bir düşüşün gerçekleştiği görülmektedir(Eser, 2007).

Binalarda elektrik ve ısı temini için yakıt pillerinin kullanılması oldukça umut verici bir çalışma alanı olmuştur. Bunun sebepleri yakıt pillerinin geleneksel teknolojiler ile kıyaslandığında daha yüksek yakıt verimine sahip olması, düşük ses seviyesi ve düşük emüsyon oranı olarak sıralanabilmektedir(Corbo, 2007).

#### **2.5.4. Taşınabilir Uygulamalar**

Telekomünikasyon alanında, bilgisayar dünyasında, görüntü teknolojisinde, alarm sistemlerinde olmak üzere yakıt pili, taşınabilir güç kaynağı uygulamalarında da kullanılabilirliği düşünülmüştür. Bu tip uygulamaların üzerinde de çalışmalar sürmeye halen devam etmektedir. Minyatür yakıt pillerinin pazara çıkmaları ile cep telefonu sahipleri kullandıkları cep telefonlarını bir ay gibi uzun bir süreçte şarj etmeden kullanabileceklerdir. Bu şekildeki yakıt pilleri metanol ile çalışabilen, çok küçük boyutta üretilen pillerdir. Klasik bataryalar ile kıyaslanacak olursa, yüksek enerji yoğunluğu, sürekli yüksek performans, zamanla deşarj olmama, şarj tekrarı ile kapasite kaybı olmaması, yer ve ağırlık tasarrufu nedeniyle taşınabilir uygulamalarda yakıt pillerinin tercih edilebilecektir.

2004 yılında CeBIT fuarında tanıtılan bir laptopmetanol-oksijen karışımı içeren yakıt kullanılması bir DMYP ile çalışmaktadır. PC'ye batarya olmadan doğrudan olarak enerji sağlayan yakıt pili sıradan bir Li-iyon pile oranla 5 kat daha fazla enerji yoğunluğuna sahip olduğu görülmektedir. Yine bu alanda Hitachi, Toshiba ve KDDI firmalarının 2005 yılında güçlerini birleştirmeye karar vermesiyle ortaya çıkan ve DMYP kullanılan bir telefon önceki bataryasına oranla 2,5 katı konuşma süresi sağlamaktadır(Erdör, 2007).

Günümüzde ayrıntılı bir şekilde bu konu üzerinde çalışmalar devam ettiği bilinmektedir. Amaç yakıt pili verimini arttırarak 3–5 kat daha fazla enerji sağlamak ve daha küçük boyutlu cihazlar üretmektir. Böylelikle şarj etme süresi bir aya kadar uzatılabilecek ve her alanda yakıt pili kullanılabilir (Yıldızbilir, 2006).



Şekil 2.11 Yakıt Hücresi İle Çalışan Cep Telefonu

## 2.6. Yakıt Pili Çeşitleri

Geliştirilmekte olan birçok yakıt pili türü vardır. Yakıt pilleri çalışma sıcaklığının aralığına göre; düşük sıcaklık ve yüksek sıcaklık yakıt pilleri olarak iki sınıfa ayrılabilir. Fakat günümüzde ise bu sınıflandırma yerine yakıt pillerinin elektrolit kısmını oluşturan malzemenin cinsine göre farklı tiplere ayrılır. Bu çeşitlilik temel çalışma prensibini etkilemez, fakat performanslarının çalışma koşulları ve uygulama alanlarının farklılaşmasına neden olur. Bunlar kullandığı yakıt ve oksitleyici türünün, yakıtın yakıt pilinin dışındaki (externalreforming) veya içindeki (internalreforming) işlenişi, elektrolit tipini, işletim sıcaklığını, yakıtın besleme biçimini vb. göre çok değişik şekilde sınıflandırmak mümkündür.

Çizelge 2.1 Çalışma sıcaklığı ve elektrolite göre sınıflandırma

Yakıt Pili Çeşidi	Elektrolit	Çalışma Sıcaklığı(°C)
Alkali Yakıt Pili (AFC)	KOH	50-90
Proton Değiştiren Membranlı Yakıt Pili (PEM)	Polimer	0-125
Doğrudan Metanol Kullanılan Yakıt Pili (DMFC)	Sülfürik Asit veya Polimer	50-120
Fosforik Asit Yakıt Pili (PAFC)	Orto Fosforik Asit	190-210
Erimiş Karbonat Yakıt Pili (MCFC)	Li/K Karbonat Karışımı	630-650
Katı Oksit Yakıt Pili (SOFC)	Stabilize Zirkonyum	900-1000

Çizelge 2.2 Elde edilen güce ve kullanım alanlarına göre sınıflandırma

<b>Düşük Güçlü</b>	-5Kw	Mikro Uygulama veya Konut	PEM, SOFC
	5-10 kW	Konut veya site	
<b>Orta Güçlü</b>	10-100 kW	Site	AFC, PEM
	50-300 kW	Ticari	SOFC, PAFC, MCFC
<b>Büyük Güçlü</b>	250 kW-10 MW	Güç Santralleri	PAFC, MCFC, SOFC

Yakıt pillerinde gerçekleşen en yaygın sınıflandırma hücrenin içinde kullanılan elektrolitin tipine göre yapılan sınıflandırmadır. Bu şekildeki sınıflandırmaya göre 6 tür yakıt pili bulunmaktadır. Bunlar;

1. Alkali Yakıt Pili (AFC)
2. Fosforik Asit Yakıt Pili (PAFC)
3. Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili (PEMFC)
4. Erimiş Karbonat Yakıt Pili (MCFC)
5. Doğrudan Metanol Yakıt Pili (DMFC)
6. Katı Oksitli Yakıt Pili (SOFC)

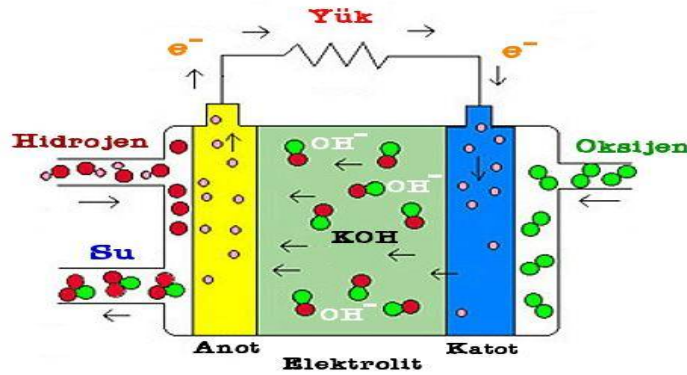
Çizelge 2.3 Yakıt pillerinin karşılaştırılması

	PEMYP	DMYP	FAYP	EKYP	KOYP	AYP
<b>Elektrolit</b>	İyon değişim membran	İyon değişim membran	Konsantre $H_3PO_4$ çözeltisi	Alkali karbonat karışımı	İtriyum kararlı zirkonyum	Konsantre KOH çözeltisi
<b>Çalışma sıcaklığı, °C</b>	70-100	80-90	200-220	600-650	650-1000	80-90
<b>İyon</b>	$H^+$	$H^+$	$H^+$	$CO_3^-$	$O^-$	$OH^-$
<b>Elektrolit yapısı</b>	Katı	Katı	İmmobilize sıvı	İmmobilize sıvı	Katı	Sıvı
<b>Pil donanımı</b>	Karbon ya da metal bazlı	Karbon ya da metal bazlı	Grafit bazlı	Paslanmaz çelik	Seramik	Karbon ya da metal bazlı
<b>Katalizör</b>	A:Pt, K:Pt	A:Pt-Rb, K:Pt	A:Pt, K:Pt	A:Ni/CrO, K:NiO	A:Ni/YSZK:SrLaMn	A:Ni/Pt K:Pt/NiO
<b>Kojenerasyon ısı</b>	Düşük kalite	Düşük kalite	Düşük kalite	Yüksek	Yüksek	-
<b>Elektrik verimi, %</b>	40-50	30-40	40-45	50-60	50-60	55-60
<b>Güç yoğunluğu, mW/cm<sup>2</sup></b>	380-1350	100-600	80-190	10-150	15-500	70-810
<b>Yakıt kaynağı</b>	Hidrojen ya da yakıt dönüştürücü	Metanol	Hidrojen ya da yakıt dönüştürücü	Seçilmiş bir yakıt ya da yakıt dönüştürücü	Bütün yakıtlar, direkt beslenme	Hidrojen
<b>Uygulama</b>	Küçük üniteler, ulaşım araçları	Taşınabilir cihazlar	Güç üretim tesisleri	Güç üretim tesisleri	Küçük ve büyük güç üretim tesisleri	Küçük üniteler, ulaşım araçları
<b>Avantajlar</b>	Düşük sıcaklık, ulaşım da hemen çalıştırma imkanı yüksek verim, kompleks ısı değiştirici gerekmemesi	Yakıt dönüştürücü gerekmez, daha az karmaşık, daha hafif, dönüştürücü maliyeti düşünülürse de daha ucuz	Düşük sıcaklıkta çalışma ve hemen çalıştırma imkanı	CO e duyarlı değil, en çok geliştirilen tür, gaz türbiniyle birlikte kullanım, üretilen enerji ile yakıt iyileştirme	Isı enerjisi kaynağı, yüksek verim, hakim ve düşük ağırlık, CO e duyarlı değil	Yüksek verim, anot ve katotta platine gerek yok
<b>Dezavantajlar</b>	Isı enerji kaynağı olarak kullanılmaz	Membrandan yakıt geçiş ve düşük performans	CO e duyarlı ve $H_2S$ ppm seviyesinde olmalı	Güç üretim tesisleri MW lar düzeyinde	Uzun sürede üretim, uzun sürede devreye alma ve çok ince seramik elektrolit üretimi	Sadece yakıt olarak saf hidrojen ve oksijen kullanımı

### 2.6.1. Alkali Yakıt Pili (AFC)

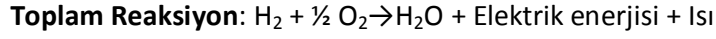
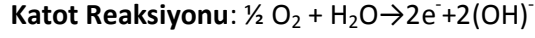
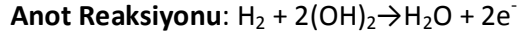
Alkali tip yakıt pilleri, NASA tarafından en çok üzerinde durulan bir yakıt pili çeşidindedir. Alkalın yakıt pili önceleri Bacon yakıt pili olarak adlandırılırdı. ZETEC isimli bir firma tarafından ticarileştirilmeye çalışılmaktadır. Bu pil çeşidinde elektrolit olarak potasyum hidroksit (KOH) anot olarak kullanılan çift gözenekli sinterlenmiş nikel metali ve katot olarak da lityumlanmış nikel oksit kullanılmıştır. Çalışma sıcaklığı PEM yakıt pilleri gibi ortalama olarak 75°C-100°C arasındadır. Uzay araçlarındaki kullanımında ise %60'a varan bir verim göstermektedir. Alkalın potasyum hidroksit (KOH) pahalı olduğundan dolayı geniş kullanım olanağı yoktur. Üretim ve kullanımlarında birtakım güçlükler bulunmaktadır. Bu güçlükler şunlardır:

- Anot olarak Nikel metali ve katot olarak Gümüş metali kullanılmakta olup, bu katalizörler ile güç üretimi oldukça düşüktür.
- KOH elektrolit sirkülasyonu ve CO<sub>2</sub> absorpsiyonu nedeniyle mobil uygulamalarda pratik değildir. Yani CO<sub>2</sub>'ye karşı çok hassastır bu da kabondioksinin (CO<sub>2</sub>) elektrolitteki alkalini tüketir ve kimyasal reaksiyon sırasında hidroksit iyon konsantrasyonunu düşürür. Havadaki CO<sub>2</sub>'i uzaklaştırmak için ayırıcı bir sisteme ihtiyaç duyar. Aşındırıcı bir elektrolitin kullanımı ayrıca bir dezavantajdır çünkü daha kısa bir yaşam ömrü vardır. Bu yüzden ticari uygulamalar için çok uygun olmadığından taşıma ve uzay araçlarında kullanılır.



Şekil 2.12 Alkali Yakıt Pilinin yapısı (AFC)

Alkali yakıt pillerinin anot ve katot kısmındaki gerçekleşen reaksiyonlar şu şekildedir:



Alkali yakıt pilleri iki grup halinde incelenebilir. Bunlar protonik seramik yakıt hücresi ve doğrudan borhidrür yakıt hücresidir.

### **2.6.1.1. Protonik Seramik Yakıt Pili (PCFC)**

Protonik seramik yakıt hücresi temelinde seramik elektrolit materyal içeren yeni bir yakıt pili tipidir. Yüksek sıcaklıklarda çalışabilir ve hidrokarbon yakıtın moleküllerini elektrokimyasal olarak ilave reformer olmadan oksitler. PCFC tarafından üretilen açık devre gerilimi teorik verilerle benzerdir. Fakat en büyük dezavantajı düşük akım yoğunluğuna sahip olmasıdır ve bu elektrolit kalınlığı azaldığında, iletkenlik arttığında ve uygun elektrot koşulları oluştuğunda yükselebilir.

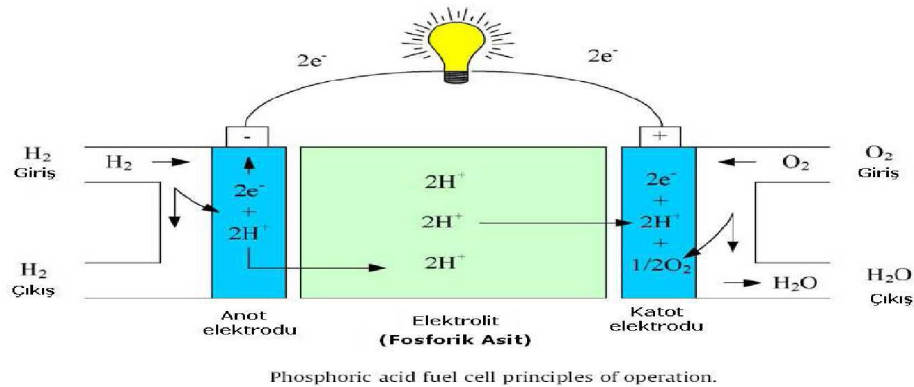
### **2.6.1.2. Doğrudan Borhidrür Yakıt Pili (DBFC)**

Sodyum borhidrürün su ile karışımı yakıt olarak kullanılır. Bu karışım  $NaBO_2$  ve  $4H_2$ 'e ayrışarak hidrojen oluşturur. Hidrojen açığa çıktıktan sonra  $NaBO_2$  veya boraks oluşturmak üzere katotta okside olur. DBFC  $70^\circ C$ 'nin altındaki sıcaklıklarda çalışır. En önemli avantajları yüksek güç yoğunluğu, platin katalizöre ihtiyaç duyulmaması ve yüksek açık devre pil gerilimidir. Fakat DBFC'nin verimi %35 civarlarındadır. Bu yüzden son zamanlarda yapılan çalışmalar pilin verimini arttırmaya yöneliktir. Platin yerine Au, Ni, Pd gibi metal bazlı kompleksler kullanılmasıyla borhidrür hidroliz reaksiyonlarının azaltılması ve böylelikle pilin yakıt hücresinin veriminin artırılması planlanmaktadır (Jamard, vd., 2009). Bu yakıt hücresinin diğer bir dezavantajı ise sodyum borhidrürün pahalı olmasıdır. Maliyeti düşürmek için çeşitli elektrokimyasal

reaksiyonlarla  $\text{NaBO}_2$ 'den sodyum borhidrür sentezleme çalışmaları yapılmaktadır(Kirubakaran vd., 2009).

### 2.6.2. Fosforik Asit Yakıt Pili(PAFC)

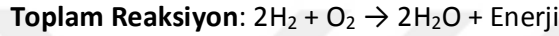
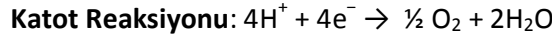
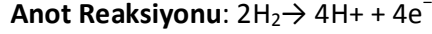
Fosforik asitli yakıt pillerinin bu ismi almasının sebebi elektrolit olarak fosforik asidin kullanılmasıdır. Elektrolit olarak sıvı fosforik asit çözeltisi kullanılırken, katalizör olarak ise genellikle platin kullanılmaktadır. Çoğunlukla stasyonery güç üretiminde kullanılırlar ve  $220\text{--}230^\circ\text{C}$  sıcaklığa kadar çalışabilmektedir. Anoda verilmiş olan yakıt, proton ve elektronlarına ayrılır ve pozitif yüklü hidrojen iyonları elektrolit üzerinden katoda geçer. Elektronlar ise bir dış elektrik devresinden devrelerini tamamlayarak elektrik enerjisini üretirler ve buradan katoda dönerler. Ayrıca yan ürün olarak oksijen, hidrojen iyonları ve elektronlar su oluşturur. Fosforik asitli yakıt pili karbondioksit ile herhangi bir tepkime vermediği için, kullanılan yakıtta karbondioksitin bulunması herhangi bir sorun oluşturmamaktadır. Katalizör olarak sadece platin kullanılabilir. Çünkü fosforik asit kararlı bir asittir ve metallerle çabuk reaksiyona girmektedir. PAFC'nin avantajları  $200^\circ\text{C}$ 'de karbon monoksit gazının etkisini azaltması ve fosforik asidin suyun kaynama noktası üzerinde de çalışabilmesidir. PAFC'lerin verimi %40-50 arasında olmakla birlikte atık ısı bir kombine ısı-güç sisteminde kullanılırsa verim %80'e kadar yükselebilir (Bıyıköğlü, 2003).



Şekil 2.113 Fosforik asit yakıt pili genel işletim prensipleri(Aydın vd. 2007)



1970'lerde Los Alamos National Laboratory mühendisleri ilk kez fosforik asitli yakıt pili ile çalışan bir golf arabası üretmişlerdir. Ayrıca 11 MW'lık bir yakıt pili sistemi Tokyo Elektrik Power tarafından geliştirilmiştir(Yıldızbilir, 2006). Fosforik asit yakıt hücreleri (PAFC) ticari kullanım bakımından (AFC'den sonra) ikinci sırada yer almaktadır. Bu yakıt pili için yarı hücre reaksiyonları aşağıdaki gibidir:



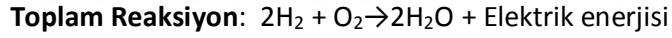
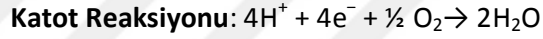
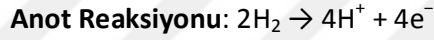
Fosforik asit yakıt hücrelerinde (PAFC) asit elektrolit Teflon bağlı silikon karbit matrislerinde tutulmakla birlikte porlu karbon elektrotlar ise platin katalizör içermektedir. Kimyasal reaksiyonlar şekilde gösterildiği gibi sağa doğru gerçekleşmektedir.

PAFC'ler, modern yakıt hücrelerinin ilk başlangıcı olarak kabul edilmektedir. Bu tip hücreler belirli sabit güç üretimi için kullanılmakta ve şehir otobüsleri gibi büyük araçlara güç üretmek için de uygulamaları bulunmaktadır. PEM yakıt hücrelerinde olduğu gibi PAFC'ler de maliyeti arttıran pahalı platin katalizörüne ihtiyaç duyulmaktadır.

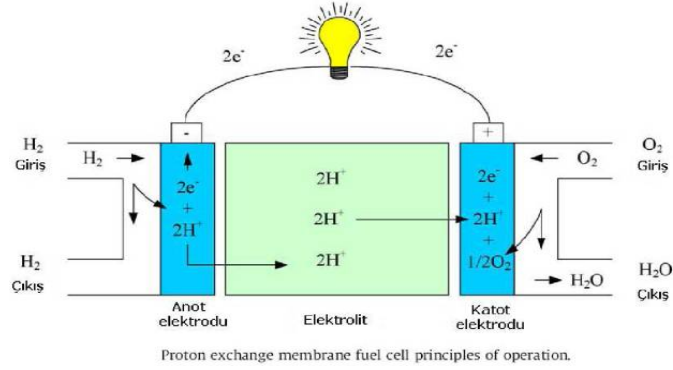
### 2.6.3. Proton Değişim Membranlı Yakıt Pili (PEMFC)

Proton değişim membranı yakıt pili (PEMFC), tasarım ve işletim özelliği bakımından en zarif yakıt hücresidir. PEMFC'ler 1960'ların başında General Electric tarafından NASA için icat edilmiştir. PEMFC yakıt pili gözenekli iki elektrot arasındaki iyon değişimi için katı bir polimer elektrolit kullanır. Bu elektrotlar protonlar için mükemmel iletken, elektronlar için ise yalıtıcıdır. Yakıt pilinde elektrolit görevli olarak ince polimer bir zar kullanılmaktadır. Mikro düzeyinde kalınlığa sahip olan membran, proton geçirgen bir yapıya sahiptir. Diğer yakıt pillerine oranla daha fazla güç yoğunluğuna sahip olması nedeni ile düşük hacim ve düşük ağırlıktadır. Bu

özelliği de PEMFC ulaşım alanındaki en büyük avantajı olmaktadır. PEMFC yakıt pilinin çalışma sıcaklığı 100°C'nin altında olup genellikle 60-80°C aralığındadır. Düşük alışma sıcaklığı bu teknolojiyi ulaşım ve ticari uygulamalarda kullanılabilir bir hale getirmiştir. PEM yakıt pilinin en büyük dezavantajları düşük çalışma verimi ve yüksek maliyetli olan soy metallerin katalizör olarak kullanımındır. Platin katalizörlerin karbonmonoksit'e karşı aşırı duyarlı oluşları da diğer önemli bir dezavantajdır. Yakıtta yer alabilecek karbondioksitin de ayrıştırılmasını gerektirmektedir. Bu ise ilave prosese ve maliyetin daha da artmasına neden olur. Bu probleme karşı, yapılmış olan bazı tasarımlarda karbonmonoksit duyarlılığının çok az olduğu platin/rutenyum katalizörleri kullanılmaktadır. PEM yakıt pili içeren güç kaynakları, yerleşim yerlerinin elektrik ve sıcak su ihtiyaçlarını karşılamak üzere geliştirilmektedir. PEM yakıt pilinde gerçekleşen reaksiyonlar şu şekildedir:



Çalışmanın gerçekleşmesi açısından adı geçen membran hidrojen iyonlarını (protonlar) iletmelidir, zira elektronları iletmesi halinde yakıt hücresinde "kısa devre" durumu doğmaktadır. Bu durumda membran herhangi bir gazın hücrenin diğer tarafına geçmesine izin vermemelidir. İlave olarak da söz konusu membran katotta meydana gelen indirgeyici ortamın yanı sıra anodun sert yükseltgeyici ortamda dirençli olması gerekmektedir.

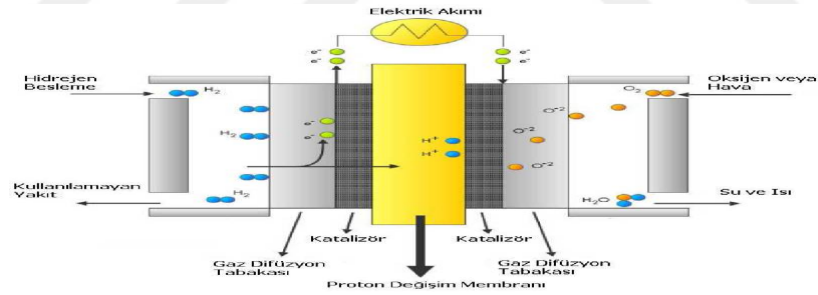


Şekil 2.14 Proton değişim membranı yakıt pilinin genel çalışma prensipleri

Anoda gönderilmiş olan hidrojen den elektronların ayrılması ile meydana gelen protonlar, proton geçirgen zardan katoda ulaşırken; elektronlar ise ayrı bir devre yardımı ile katoda ulaşır. Katoda gönderilmiş olan hava/oksijen, gelen proton ve elektronların arasında meydana gelen reaksiyon ile devre tamamlanır ve bu reaksiyon sonucunda bir miktar su açığa çıkar. Katı bir membrandan oluşan bu yakıt pillerinde membranın iyon geçirimsizliği yani dolayısı ile performansı membranda gerçekleşen nemlilik ile büyük bir ölçüde alakalıdır. Bu yüzden membran belirli bir nem seviyesinde tutulmalıdır. Bu amacı gerçekleştirmek için genellikle sisteme hidrojen ve hava, bir nem ünitesinden geçirilerek gönderilir. Bu nem seviyesinin denetlenmesi ile bu sistemin sağlanması için; sistemde genellikle su yönetimini sağlamak üzere bir üniteye yer verilmelidir. Bu nemin sisteme sağlanamaması durumunda performansta önemli ölçülerde düşüşlerin olacağı gibi, membran zarar görebilmektedir. Bu nedenle yakıt pilinde nemlendirmenin, performansa olan etkileri ile ilgili çok sayıda çalışma yapılmaktadır. Proton değişim membranı yakıt pili üç temel yapıdan oluştuğu görülmektedir ve bu yapılar ise sistemin çalıştırılmasında önemli görev almaktadırlar. Bu yapılar polimer olan yapıdan oluşan elektrolit, elektrolitin her iki tarafında da yer alan elektrotlar (anot ve katot) ve bipolar-plakadan oluşmaktadır. Bir proton değişim membranı yakıt pilinin elemanları ile çalışma sisteminin ayrıntılı görüntüsü (Şekil 2.14)'de verilmiştir. Bu üç temel yapı aşağıda ayrıntılı bir şekilde açıklanmaktadır.

## Elektrolit (Membran)

Membranın temel fonksiyonu olan anot ve katot arasındaki iyonik etkileşimi gerçekleştirmektir. Aynı zamanda bu membran, reaksiyona giren iki gazı (hidrojen ve hava) birbirinden ayırmaktadır. PEM yakıt pilinde kullanılmış olan membranın en önemli niteliği olan kuruması ile proton ya da hidrojen iyonundaki iletiminin azalmasıdır. Su miktarının çok fazla olması ise elektrotlarda su taşmasına ve membranda geri basınç oluşumuna neden olmaktadır. Bunların hepsi yakıt pilinin performansını önemli ölçüde etkiler. Bu yüzden membranda su yönetiminin iyi bir şekilde yapılması gerektirir. Yakıt pilinde meydana gelmiş olan elektrokimyasal reaksiyon sonucu açığa çıkmış olan ısının da sistemden uzaklaştırılması çok önemlidir. Yani yakıt pilindeki sıcaklığın sabit tutulma gerekliliğini özellikle de orta ve büyük ölçekli uygulamalarda uygun bir soğutma sisteminin ihtiyacını ortaya çıkartmaktadır.



Şekil 2.15 PEM yakıt pili elemanlarının detaylı gösterimi ve çalışma prensipleri

PEM yakıt pilinde en çok perflorokarbon esaslı iyon değiştirici olarak kullanılan membranlar bulunmaktadır. Günümüzde ise kullanılan standart elektrolit malzemesi Nafion'dur. 1960'lı yıllarda Dupont firması tarafından geliştirilmiş, teflon kökenli olan malzemedir. Günümüzde çeşitli serileri üretilmiş olup Nafion 115 ve Nafion 117 kullanımı daha yaygındır. Nafion membranları yüksek ısı ve kimyasal kararlılığa sahiptir. Günümüzde en çok kullanılan membran Nafion®, protonların diğer bir membrana aktarılması için membranın sıvı su nemlendirmesi prensibine

dayanmaktadır. Suyun olmadığı durumlarda ise membran kuruyacağı için bu kurumayı engellemek amacıyla sistemin işletilmesi 80-90°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda uygun olmamaktadır. Son zamanlarda ise ortaya çıkan membran tipleri polibenzimidazol (PBI) veya fosforik asit temelli olup herhangi bir su yönetimine ihtiyaç duymadan 220°C gibi yüksek sıcaklıklara kadar çıkabilmektedirler. Bu membranların çok büyük avantajları vardır. Bunlar arasındaki en önemlileri yüksek sıcaklığın daha iyi verim, güç yoğunluğu, kolay soğuma (büyük sıcaklık farklarından dolayı) sağlaması bunun yanında karbon monoksit zehirlenmesine karşı düşük duyarlılık ve daha iyi kontrol (membranda su yönetimi işleminin yokluğundan dolayı) bulunmaktadır. Fakat bu son tip membranlar günümüzde çok fazla yaygın değildir ve araştırma laboratuvarlarında hala Nafion daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Günümüzde membran performansları ve bunun yanında kararlılıkları memnuniyet verici seviyelerde olmasına rağmen maliyetlerinin yüksek oluşu önemli bir dezavantajdır.

### ***Elektrotlar***

Elektrotlar gaz difüzyon elemanları olmakla birlikte hidrojenin, proton ve elektronlarına da ayrılmasında önemli rol oynamaktadırlar. Elektrotlara preslenmiş şekilde 5-50 µm kalınlığında bulunan ve genellikle platin malzemesinden hazırlanmış katalizörler her iki elektrotta da en fazla kullanılan katalizörlerdir. Platin elementinin pahalı olması, platinin kullanım alanını azaltmaya yönelik çalışmaları arttırmaktadır. PEM yakıt pilinde kullanılmakta olan katalizör platin; CO, CO<sub>2</sub> ve hidrokarbondan olumsuz bir şekilde etkilenmektedir. Bu etkilenmede yakıt piline iletilen gazların saflığının arttırılması gerekliliği bu sebepten dolayı ise yüksek miktarda saflaştırma için kullanılan maliyetleri ortaya çıkarır.

### ***Bipolar Plaka***

Günümüzde birçok PEM yakıt pili uygulamasında akım toplaması, bu akımın dağıtımı ve ısı yönetimi amacı ile karbon/grafit plakalar kullanıldığı görülmektedir. Kalınlığı

genellikle  $\sim 350 \mu\text{m}$  seviyesindedir. Genellikle yakıt pili soğutmasında gerekli olan soğutucu yüzeyler bipolar plaka ile birbirine bağlı durumda olduğunu gösterir. Soğutucu akışkan olarak da kullanılan hava ya da su bu yüzeylerden sürekli olarak geçirilerek soğutma işlemi gerçekleşmektedir. Yakıt pilinin verimliliği için gerekli olan bipolar plakaların temas direncinin minimum seviyede, elektriksel iletkenliğinin ise maksimum seviyede olması istenir.

#### **2.6.4. Doğrudan Formik Asit Yakıt Pili (DFAFC)**

Yakıt olarak formik asit küçük organik moleküller içerir ve anot elektrotta doğrudan verilir. Formik asidin en büyük avantajı metanol ile kıyaslanınca daha yüksek verime sahip olmasıdır. DFAFC açık devre gerilimi oluşturur ve bu gerilim teorik olana göre oldukça düşüktür. Ancak bu teknolojide katalizör olarak platin kullanıldığı için yaygın bir şekilde kullanılmamaktadır.

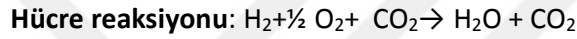
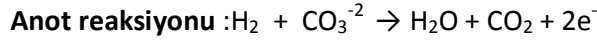
#### **2.6.5. Doğrudan Etanol Yakıt Pili (DEFC)**

Kimyasal reaksiyonlar PEM yakıt pilindeki gibidir fakat bu yakıt pilinde yakıt olarak hidrojen yerine etanol kullanılır. Etanol yakıt, şeker kamışı gibi bir yenilenebilir enerji kaynağından biyokütle fermantasyon prosesi ile kolaylıkla ekstrakte edilebilir. Anot elektrotta su ve etanol karışımı okside olur ve  $\text{CO}_2$ , hidrojen iyonları ve elektronlar üretilir. Katotta gerçekleşen reaksiyonda PEM yakıt pili ile aynıdır.

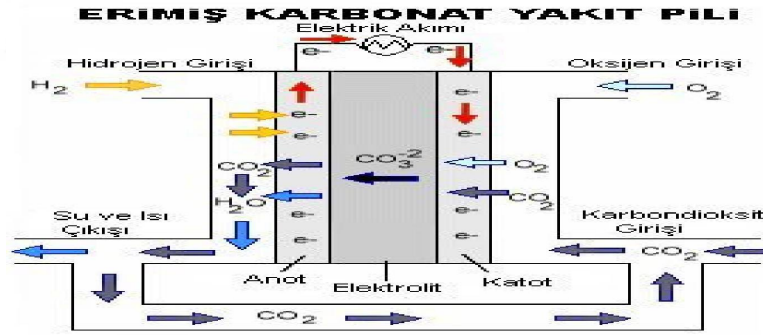
#### **2.6.6. Erimiş Karbonatlı Yakıt Pili(MCFC)**

Bu tip yakıt pillerinde olan elektrolitin; lityum, sodyum ve potasyum karbonatları birbiri ile kombinasyonundan meydana gelmektedir. Günümüzde daha çok yakıt olarak doğal gaz kullanılırken, özellikle enerji santrallerinde, endüstriyel ve askeri uygulamalarda Erimiş Karbonatlı Yakıt Pili (MCFC) tercih edilir. Erimiş karbonatlı yakıt pili  $600-700^\circ\text{C}$  arasındaki sıcaklıklarda çalışır. Yüksek çalışma sıcaklıklarından dolayı katalizör soy metallerine ihtiyaç duyulmaz. Bu yakıt pillerinin verimleri normal

koşullarda %60'lara ulaşmakta iken kojeneratif uygulamalar halinde ise bu verim %80'lere kadar çıkabilmektedir. Erimiş karbonatlı yakıt pilinin avantajları düşük sıcaklık yakıt pilleri ile kıyaslanınca daha yüksek verime sahip olması ve mevcut yakıtların kullanımında büyük esneklik sağlamasıdır. Dezavantajı ise yüksek çalışma sıcaklığının sistem dayanıklılığı ve bileşenlerin ömrü üzerine olan olumsuz etkisidir. Bu yakıt hücresinde meydana gelen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



Yukarıdaki denklemlerden de görüldüğü gibi EKYP'leri iki tür yakıt ile işletilebilmektedir.

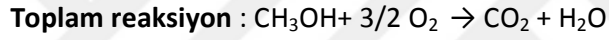
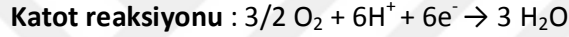


Şekil 2.16 Erimiş karbonatlı yakıt pil yapısı

Erimiş karbonat yakıt pilleri (MCFC) karbon monoksit ve karbon dioksit zehirlenmesine karşı oldukça dayanıklı olması ve hatta karbon oksitleri de yakıt olarak kullanabilmektedir. Bu sebepten dolayı söz konusu hücreler kömürden üretilen gaz yakıtlar için daha çekici hal almıştır.

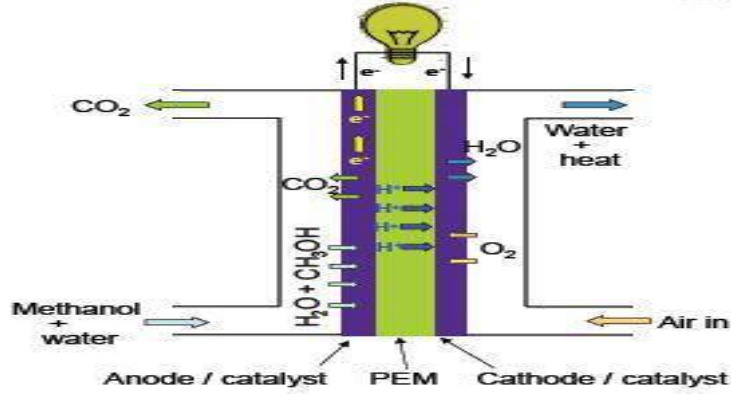
### 2.6.7. Doğrudan Metanol Yakıt Pili(DMFC)

Doğrudan metanol yakıt pili 50-120°C arası sıcaklıklarda çalışır. Özellikleri ve çalışma prensipleri açısından proton değişim zarlı yakıt pili ile benzerlik göstermektedir. Proton değişim zarlı yakıt pilinden ayrılan yönü ise yakıt olarak saf hidrojen yerine hidrojen elde edilebilen metanol kullanılmasıdır. Hidrojen doğrudan metanolden elde edildiği için ilaveten hidrojen elde etme ünitesine gerek kalmamaktadır. Elektrolit olarak polimer zar kullanılmaktadır. Çalışma esnasında hücrede meydana gelen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



Reaksiyonlarda görüldüğü gibi metanolün oksidasyonu sonucu karbondioksit oluşmaktadır.  $\text{CO}_2$ 'i elimine etmek için sülfürik asit kullanılmaktadır. Bu pillerin verimi %40 civarındadır. Sıvı yakıt kullanımına izin vermesi, reformlama ünitesi olmadan çalışabilmesi ve sistem boyutunun küçük; ağırlık ve sıcaklığının düşük olması bu yakıt pilinin avantajları arasında yer alırken, katalizör olarak platin kullanılması ve karbondioksit oluşumu yüzünden asit elektrolit kullanılması dezavantajları olarak gösterilebilir. Çünkü platin kullanılması yüksek maliyete, asit kullanılması ise korozyona sebep olmaktadır.

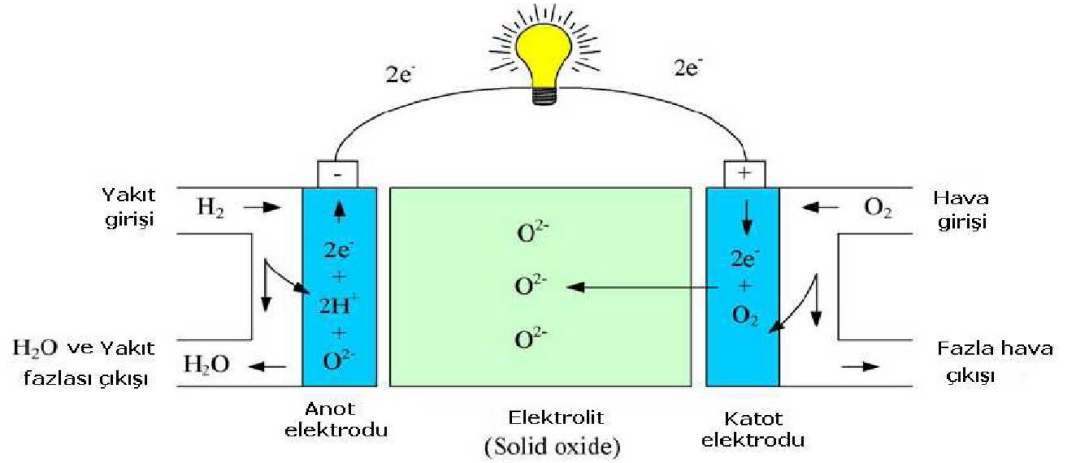




Şekil 2.17 Doğrudan Metanol Yakıt Pili genel işletim prensipleri

### 2.6.8. Katı Oksit Yakıt Pili (SOFC)

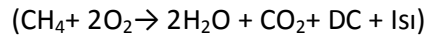
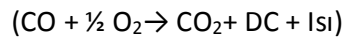
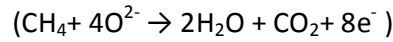
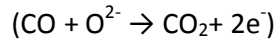
Katı oksit yakıt pilleri bir iyonik iletken olan oksit elektrolit varlığında yakıt ve oksidanın elektrokimyasal olarak reaksiyona girmesi sonucu elektrik üreten enerji dönüşüm cihazlarıdır. SOFC 1000°C ve altındaki çalışma sıcaklıklarında iyi iyonik iletken ve düşük elektronik iletken özelliklerine sahip yoğun bir elektrolit içerir. Katot ve anot elektrot yapıları gözeneklidir ve elektronik iletkenlik gösterir. Elektrolit olarak ZrO<sub>2</sub> kullanılmasıyla beraber buna %8-9 molar kadar Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> şeklinde tanımlanabilecek olan metal oksidin ilavesi ile yalıtkan halde bulunan zirkonyuma iletkenlik kazandırılmaktadır. Elektrolitteki iyonik iletkenlik, oksijen iyonları yardımı ile sağlanır. Genellikle günümüzde endüstriyel uygulamalarda kullanılmakla beraber verimleri %50-60 civarında seyretmektedir. Kojeneratif uygulamalar halinde ise bu verim %80-85 seviyelerine kadar ulaşılmaktadır. Çalışma sıcaklıkları yaklaşık 900-1000°C seviyesindedir. Bu yakıt pili yüksek sıcaklık seviyesinde çalışıyor olmasından dolayı soy metal katalizörü olarak kullanımındaki zorunluluğu ortadan kaldırır böylece de maliyetleri azaltır.



Solid oxide fuel cell principles of operation.

Şekil 2.18 Katı oksit yakıt pili genel işletim prensipleri

Anot yakıt ile beslenir ve burada oksidasyon reaksiyonu gerçekleşir. Reaksiyon sonucu meydana gelen elektronlar dış devreye iletilir. Katot oksidan ile beslenir, dış devreden gelen elektronları kabul eder ve indirgenme reaksiyonu gerçekleşir. Anottan katoda doğru gerçekleşen dış devre elektron akımı sonucu elektrik akımı oluşur. Bir SOFC sisteminde hücre ara bağlantı adı verilen bir bileşenle elektrik devrelerine bağlıdır. Burada hidrojen kaynağı doğrudan reform edilmiş doğal gaz ya da diğer hidrokarbonlardır. Katı oksit yakıt pilinde gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir.



SOFC sistemleri üzerine yapılan çalışmalar her geçen gün artış göstermektedir. Bunun sebepleri, yüksek enerji dönüşüm verimi, katalizör olarak soy metallere ihtiyaç duymaması, katı hal materyalleri kullanması ve hidrokarbon yakıtların birçoğu ile uyumlu olmasıdır.

### **2.6.8.1. SOFC Hücre Bileşenleri**

Bir katı oksit yakıt pili temel olarak anot, katot, elektrolit ve ara bağlantı malzemelerinden oluşmaktadır. Genel olarak bu bileşenlerde olması gereken özellikler şu şekilde sıralanabilir:

1. Kimyasal kararlılık, faz kararlılığı, morfolojik kararlılık ve boyutsal kararlılık,
2. İyi derecede iletkenlik,
3. Diğer bileşenlerle kimyasal kararlılık,
4. Benzer termal genişleme,
5. Gaz karışımını engelleyecek yoğun elektrolit,
6. Gaz taşınımı için gözenekli anot, katot,
7. Yüksek derecede sert ve güçlü olması,
8. Düşük maliyet.

#### **2.6.8.1.1. Katı Oksit Yakıt Pili Anot, Katot, Elektrolit ve Ara Bağlantı Malzemeleri**

##### **2.6.8.1.1.a. Elektrolit**

Genelde SOFC için elektrolit olarak kübik florit ya da tetragonal faz yapısındaki %8 itriyum kararl zirkonyum kullanılır. Bu malzemenin avantajları 1000°C'de oksijen iletkenliğine sahip olması ve indirgen ve yükseltgen ortamda kimyasal olarak kararlı olmasıdır. YSZ'ler yüksek iyon iletkenliğine sahiptirler. Zirkonyum'un florit kristal yapısı sayesinde oksijen iyonları iletilir. Bazı  $Zr^{4+}$  iyonları  $Y^{3+}$  iyonları ile yer değiştirir. Bu iyon değişimi meydana geldiğinde boşluklar oluşur. Çünkü üç oksijen iyonu ile

dört oksijen iyonu yer değiştirir. Oksit iyon transferi perovskit kafes yapısındaki tetrahedral konumda yer alan boşluklar arasında gerçekleşir.

YSZ' nin SOFC elektroliti olarak yaygın kullanılmasına rağmen yüksek sıcaklıkta aktif olmasının hücre performansı üzerine olumsuz etkileri vardır. Bunlar hücre bileşenleri arasındaki reaksiyonlar, termal genleşme uyumsuzluğu, yüksek üretim maliyeti olarak sıralanabilir. Bu yüzden son yıllardaki alışmalar SOFC'nin çalışma sıcaklığının dūřürölmesi ve hücre veriminin arttırılması yönünde devam etmektedir. Bu amaçla Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve CeO<sub>2</sub> katkılı materyaller geliştirilmiştir. Bu materyaller çalışma sıcaklığının dūřürölmesine yardımcı olmuş ve hücre verimini arttırmıştır. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yüksek iyonik iletkenliğe sahiptir, fakat sınırlı elektrolitik alanları onların elektrolit olarak kullanılmasını engellemektedir. Doplanmış seryum orta sıcaklık SOFC elektroliti olarak yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Ancak indirgen ortamda Ce<sup>4+</sup> Ce<sup>3+</sup>'e indirgenmektedir. Bu durumda elektronik iletkenlik ve örgü genişlemesi başlar. Bu hücre içerisinde kısa devreye sebep olur. Bu pil verimini dūřürür ve çeşitli mekanik problemlere neden olur. Doplanmış seryum ve çeşitli tuz içeren kompozit elektrolitlerin bu gibi sorunları ortadan kaldırdığı ve mükemmel hücre performansı sergilediği keşfedilmiştir(Gao, 2010).

Seryum karbonat kompozitleri orta sıcaklıkta yüksek iyonik iletkenlik( $10^{-2}$ - $1.0 \text{ S cm}^{-1}$ ) gösterirler. Oksit karbonatlara dayalı elektrolitler yakıt pilleri için iyi performansa sahiptirler. Samaryum doplu seryum karbonat kompozit elektrolitin güç yoğunluğu  $720 \text{ mW cm}^{-2}$  olarak bulunmuştur. Seryumun karbonatlı bileşimleri hem iyonik iletkenliğin önemli derecede artmasını sağlar hem de doplanmış seryumun elektronik iletkenliğini engeller(Zhang, 2010; ChunXia vd., 2009).

Seryum katkılı kompozit elektrolitler iki fazdan oluşurlar. Seryum katkılı elektrolit olarak genelde gadolinyum doplu seryum ya da samaryum doplu seryum temel fazı oluşturur. Alkali metal karbonatların karışımı ise ikinci fazı oluşturur. Genelde karbonat olarak da lityum, sodyum ve potasyum karbonat kullanılır(Lapa vd., 2010).

#### **2.6.8.1.1.b. Anot**

SOFC'ler için anot materyallerinin yüksek elektronik iletkenlik ve oksijen iyon iletkenliğine sahip olması gerekmektedir. Ayrıca yakıtın oksidasyon reaksiyonlarında yüksek aktiviteye sahip olması ve oksidasyon ortamında redoks kararlılığına sahip olması gerekir(Jiang, 2012). Anot materyalleri kimyasal olarak ve termal genişleme bakımından elektrolit ile uyumlu olmak zorundadır(Fergus, 2006). Anot çok gözenekli bir yapıya sahip olmakla birlikte bu gözenekli yapı reaktant ve ürün gazlarının geçişini kolaylaştırmaktadır. SOFC için anot malzemeler genellikle elektrolit materyalleri ile NiO'in toz karışımı şeklinde üretilir(Stambouli ve Traversa, 2002). Karışımdaki nikel elektronik iletkenliği ve katalitik aktiviteyi sağlar(Sun ve Stimming, 2007).

#### **2.6.8.1.1.c. Katot**

Katot olarak kullanılacak materyalin sahip olması gereken en önemli özellikler; yeterli gözeneklilik, yüksek iyonik ve elektronik iletkenlik, kimyasal ve boyutsal kararlılık, elektrolit, anot ve ara bağlantı malzemeleri ile iyi uyum ve reaksiyon göstermeme, iyi elektro katalitik aktivite ve elektrolit ile benzer termal genişleme gösterme olarak sıralanabilir(Lu vd., 2010; Singhal, 2000).Katot da anot gibi gözenekli bir yapıya sahiptir. Stronsiyum doplu lantanyum manganit katot olarak yaygın bir şekilde kullanılır(Larminie ve Dicks, 2003).

Son zamanlarda  $K_2NiF_4$  tipi oksitler üzerine olan ilgi büyük ölçüde artmıştır. Çünkü bu oksitler katot olarak kullanıldığında oksitlenme koşullarında elektronik ve iyonik iletkenlik özelliği göstermektedir(Pérez-Coll vd., 2009).

#### **2.6.8.1.1.d. Ara Bağlantı Malzemeleri**

Ara bağlantı SOFC için önemli bir bileşendir. Yakıt ve oksidanın direkt karışımın önlemek için anot ve katodu iki bölmeye ayırır. Ayrıca akım toplayıcı olarak görev

yapar. Ara bağlantılar hem son derece anodun indirgen ortamına hem de katodun yükseltgen ortamına maruz kalırlar. Bu yüzden yüksek kimyasal kararlılığa sahip olmak zorundadırlar. Ayrıca verimli şekilde akım toplanmasını sağlamak için hem indirgen hem de yükseltgen ortamda yeterince iletken olmak zorundadırlar. Bunların yanında elektrot ve elektrolit materyalleri ile benzer termal genişlemeye sahip olması ve reaksiyona girmemesi gerekmektedir(Shao vd., 2012; Singhal, 2000).Son zamanlarda paslanmaz çelik ekonomik ve üretim faydalarından dolayı alternatif bir ara bağlantı olarak düşünülmektedir(Shao vd., 2012).

### **2.6.8.2. Materyal Hazırlama Yöntemleri**

SOFC'lerde materyallerin hazırlanmasında genelde katı hal reaksiyon metodu kullanılır. Bu metot diğer yöntemlere göre hem daha kolay hem de daha az maliyetlidir. Fakat bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Bunlar yüksek kalsinasyon sıcaklığı, bileşimdeki homojenliğin düşük olması, partikül boyutunun kontrol edilemiyor olması ve düşük yüzey alanıdır. Bu sorunların üstesinden gelmek için birçok sentetik yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden en çok kullanılan eş-çökeltme yöntemi, hidrotermal yöntem ve sol-jel yöntemi aşağıda açıklanmıştır.

#### **2.6.8.2.1. Eş-Çökeltme Yöntemi**

Eş-çökeltme yöntemi basit ve umut verici bir yöntemdir. Bu yöntemde SDC'nin sentezi örnek olarak verilebilir.  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  ve  $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 'ın stokiometrik miktarları saf suda çözülür. Daha sonra  $NH_4OH$  çözeltisi eklenerek pH ayarlanır. Karışım uygun pH ya ulaşıncaya çökeltme gerçekleşir. Oluşan çökelekler vakum altında süzülür ve birkaç sefer su ve etanol ile yıkanır. Daha sonra  $125^\circ C$ 'de etüvde kurutulur. Eş çökeltmiş hidrat tozları  $600^\circ C$ 'de ısıtılarak polikristal okside ayrışır.  $Ce^{3+}$ 'ün  $Ce^{4+}$ 'e oksidasyonu bu aşamada gerçekleşir.

### 2.6.8.2.2. Hidrotermal Metot

Hidrotermal sentez özellikle seramik endüstrisinde nano boyutta parçacıklara sahip materyaller üretiminde kullanılan bir yöntemdir. “Hidrotermal” terimi yüksek sıcaklık ve yüksek buhar basıncının bir arada kullanımını ifade eder. Bu proseste reaksiyon “otoklav” adı verilen kapalı dikey reaksiyon kaplarında kabın tabanı ile tavanı arasında sıcaklık farkı oluşturarak gerçekleştirilmiştir. Bir örnekle açıklanacak olursa,  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  ve  $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ’ın stokiyometrik miktarları saf suda çözülür.  $NH_4OH$  ile pH 10’da eş çökelme gerçekleştirilir. Oluşan çökelekler otoklava konur ve  $260^\circ C$ ’de 10 saat kalmak koşulu ile etüve bırakılır.  $260^\circ C$ ’den direkt oda sıcaklığına alınır ve soğumaya bırakılır. Elde edilen kristal tozlar süzülür, saf su ile yıkanır ve oda sıcaklığında kurutulur.

### 2.6.8.2.3. Sol-Jel Yöntemi

Çeşitli seramik prosesleri arasında sol-jel yönteminin seramik film ve lif oluşumunda üstün avantajları vardır. Bu yöntem maliyeti yüksek malzemelerin kullanılmasını gerektirmez, daha düşük bir çalışma sıcaklığı sunar ve mikro yapı ve kimyasal bileşimin kontrol edilebilmesini sağlar (Kim vd., 2002). Bu yöntemin birçok avantajı vardır. Bunlardan bazıları yüksek faz saflığı, bileşimin iyi derecede homojen olması ve oluşan ürünün yüksek yüzey aktivitesinin olması olarak sıralanabilir. Bu yöntemle  $La_{9.33}Si_6O_{26}$  toz elektrolitinin sentezi örnek olarak verilebilir.

### 3. KAYNAK ÖZETLERİ

#### 3.1. Literatür Araştırması

Yakıt Pilleri yaygın bir yakıtın kimyasal enerjisini yanma olmadan doğrudan düşük voltajlı doğru akım elektrik enerjisine çeviren aletlerdir. Mevcut termomekanik elektrik üretim metotlarına oranla çok daha yüksek verimlilikle çalışmaktadırlar(Kordesch ve Oliveira, 2002).

Katı Oksit Yakıt Pilleri elektrolit olarak katı seramik materyal kullanan özel bir yakıt pili çeşididir. Katı elektrolit SOFC'in ana parçasıdır (Stambouli ve Traversa, 2002).

Hf<sup>4+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, Ce<sup>4+</sup>, Th<sup>4+</sup>, U<sup>4+</sup> içeren MO<sub>2</sub> florit yapısındaki alternatif elektrolitler üzerine çalışmalar yapılmış olup, hazırlanan bu materyallerin örgü parametreleri, iyon iletkenlikleri ve çözünürlük sınırları ölçülmüştür(Kim, 2005).

İtriyum stabilize zirkonyum hala en iyi katı elektrolit maddesi olarak kabul edilir(Larminie ve Dicks, 2002), fakat yukarıda belirtildiği gibi, bu elektrolitin performansının istenilen düzeyde olması ancak yüksek sıcaklıklarda mevcuttur (Karaca vd., 2010).

Yüksek sıcaklıklarda çalışmanın SOFC'nin maliyeti ve hücre bileşenlerinin kararlılığı üzerine birden fazla olumsuz yönü vardır(Huang, 2012). Bundan dolayı yapılan çalışmalar sıcaklığın azaltılması yönünde ilerler. Başka elementlerle doplanmış zirkonyum üzerine yapılmış olan çok sayıda araştırmalara rağmen sonucu çok değiştirmemiş ve düşük sıcaklıkta yüksek performans (yüksek iyonik iletkenlik) sağlayan doplanmış zirkonyum türevleri üretilenmemiştir(Badwal ve Ciacchi, 1998).

Toprak alkali ve nadir elementlerle doplanmış seryum üzerinde çok fazla araştırmalar yapılmış ve bu araştırmalar sonucunda önemli gelişmelere ulaşılmıştır



(Horita, 1996).  $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-y}$ ,  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-y}$  and  $Ce_{1-x}Y_xO_{2-y}$  gibi materyaller çok daha düşük sıcaklıklarda yüksek iyonik iletkenlik gösterirler, fakat ticarete yaygın olarak kullanılabilir durumda değildirler. Elektrolitleri daha optimize etmek için son yıllarda eş doplama yöntemi kullanılmış ve etkili sonuçlara ulaşılmıştır (Yamamura vd., 2000; Mori vd., 2002).

Saf ve doplanmış seryum oksidin fiziksel, kimyasal ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Bu inceleme sonucunda doplanmış seryum oksit saf seryum okside oranla çok fazla yüksek iyonik iletkenliğe sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır (Mogensen, Sammes ve Tompsett, 2000).

$Gd^{3+}$  ve  $Y^{3+}$  ile eş doplanmış seryum oksit elektrolitlerin sentezi ve elektrokimyasal karakterizasyonu incelenmiştir. Oksijen iyon iletkenliği ve elektrolit domeyn sınırı açısından tek doplu seryum oksit ile karşılaştırıldığında daha fazla gelişmişlik özellik gösterdiği tespit edilmiştir (Guan, Zhou, Wang ve Zhang, 2008). Doplanmış seryum, özellikle gadolinyum ve samaryum doplu seryum  $600^{\circ}C$ 'de  $10^{-2} S cm^{-1}$  değerinde bir iyonik iletkenliğe sahip bir elementtir (Brett vd., 2008). Son yıllarda seryum ile ilgili bazı kompozitler keşfedilmiş, bunların taşınım özellikleri ve pil performansları doplanmış seryum ile karşılaştırıldığında daha gelişmiş olduğu görülmüştür. Günümüzde ise birçok çalışma doplanmış seryumun  $(Li-Na)_2CO_3$  veya  $(Li-K)_2CO_3$  tuzları ile kompozitlerinin sentezlenmesinden dolayı daha çok yer almıştır (Brandon vd., 2003).

$Gd^{3+}$  ve  $Mg^{3+}$  eş doplu seryum elektrolitleri arasında oluşan sentez ve bu sentezler arasındaki elektrokimyasal karakterizasyonları sunulmuştur. Çalışmanın sonucunda eş doplanmış numunenin tek doplu numune ile karşılaştırılmasına göre eş doplanmış numunenin daha yüksek iyonik iletkenliğe sahip olduğu ileri sürülmüştür (Wang, Chen, Yu ve Cheng, 2004).

Gadolinium ile tek doplanmış seryum oksidin alkali karbonatların kompozit elektrolitleri sentezlenmiş termal, yapısal ve morfoloji analizleri yapılmıştır. Çalışmanın sonucuna göre alkali tuzların ötektik noktalarına yakın sıcaklıklarda ani bir şekilde iletkenlik artışı gözlemlendiği ve bunun da sıcaklıkta tuzların eriyerek seryum oksit içerisinde amorf bir tabaka oluşturduğu, oluşturulan bu tabakanın gözenekleri bu şekilde kapatması ile oldukça yüksek yoğunlukta gerçekleşen bir materyale dönüştüğü bunun sonucunda da oksijen iyon iletkenliğinin arttığı sonucuna ulaşılmıştır (Benamira, Ringuede, Albin, Vannier, Hildebrandt, Lagergren ve Cassir, 2011).

Samaryum ile tek doplanmış seryum oksidin  $(Li_2-Na_2)CO_3$  tuzlarının yakıt pili uygulamalarında tek ya da eş doplu elektrolitlere göre daha avantajlı bir kompozit elektrolit oldukları gözlemlenmiştir (Fan, Wang, Chen, Di, Zheng ve Zhu, 2011).

Gadolinium ile doplanmış seryum oksit elektrolitinin K elementi ile birlikte ZnO ve  $Al_2O_3$  gibi yalıtkan maddeler kullanılarak kompozitleri sentezlenmiş. Bu sentezlenen maddelerin elektrokimyasal karakterizasyonları incelenmiştir. Bu çalışma sonucunda ise elektrolitlerin en büyük sorunlarından biri olan  $Ce^{4+}$ 'ün  $Ce^{3+}$ 'e indirgenme durumu çok büyük ölçüde önlenildiği görülmüştür (Ma, Singh, Wang, Yang, Huang ve Zhu, 2014).

La, Nd, Sm, Gd, Dy, Y, Ho, Er ve Yb ile doplanmış seryum sentezi gerçekleştirilmiş ve bu sentez sonucunda hazırlanan numunelerin yapı ve yüzey karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir (Li, Ikegami, Mori ve Wada, 2001).

### **3.2. Çalışmanın Amacı**

Dünya sanayileşmesinin ileride de devam edebilmesi için farklı enerji kaynaklarına gereksinim duyulmaktadır. Bunun için yeni enerji kaynaklarından olan Katı Oksit Yakıt Pillerinin günümüzde üretim tekniklerinin geliştirilmesi ve üretiminin de

hızlandırılması gerekmektedir. Üretimin hızlandırılması için öncelik olarak maliyetinin düşürülmesi gerekmektedir. Maliyetin düşürülmesi, düşük sıcaklıklarda çok yüksek performans gösterebilen maddelerin sentezlenmesiyle gerçekleşebilir. Bu maddenin sentezlenebilmesi kullandığımız elektrolit materyalinin yapısına bağlıdır. Katı Oksit Yakıt Pilleri için düşünülen en uygun elektrolitin yüksek oksit iyon iletken olup elektrolit geçirmeyecek kadar da yoğun bir yapıya da sahip olması düşünülmektedir.

Günümüzde Katı Oksit Yakıt Pilleri yaklaşık olarak 1000°C gibi yüksek bir çalışma sıcaklığına sahiptirler. Bu sıcaklık pil materyalleri arasındaki istenmeyen tepkimelere neden olurken aynı zamanda da maliyeti artırmaktadır. Bunu engellemek için son yıllardaki yapılan çalışmalar Katı Oksit Yakıt pilinin sıcaklığını 800°C'nin altına çekmeye yönelik olmuştur.

Elektrolit olarak daha çok seryum katkılı materyaller kullanılmıştır. Ancak bu materyallerde bazı istenmeyen problemler ile karşılaşmıştır. Bu problemlerden en önemlisi olan elektrolit iletkenlik materyallerin kompozit olarak sentezlenmesiyle aşmaya çalışılmaktadır. Katı Oksit Yakıt Pillerinin geliştirilmesindeki en önemli hususun istenilen düşük sıcaklıkta istenilen özelliklere sahip, elektrolit iletkenliği yüksek malzemelerin sentezlenmesidir.

Bu tez çalışmasının amacı elektrokimyasal özelliklerinin iyileştirilmiş elektrolitlerin hidrotermal yöntemler ile sentezlenmesi ve sentezlenen elektrolitlerin kompozit hale getirilmesi ile elektrolitin kullanımını ve kalitesini yükseltmektir. Bu çalışmada Katı Oksit Yakıt Pili uygulamalarındaki iki stratejiyi birleştirerek kompozitlerin sahip olduğu iyonik iletkenliği arttırmak aynı zamanda da sentezlenen materyale eklenen yalıtkan katkının da karışık iletken oluşumunu engellemek planlanmıştır. Bu yöntem kullanılarak elektrokimyasal açıdan daha etkili yeni katı elektrolit malzemelerin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Bu bağlamda Katı Oksit Yakıt pillerinde istenilen

niteliklere uygun bir şekilde kullanılabilir düşük sıcaklık ve yüksek iletkenliğe sahip maddelerin sentezlenmesi de bu çalışmanın amaçları arasındadır.



## 4. MATERYAL VE YÖNTEM

### 4.1. Materyaller

#### 4.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Sentez işlemlerinde kullanılan tüm kimyasal maddeler ve saflık dereceleri Çizelge 4.1 'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal Adı	Firma Adı
Seryum(III) nitrat hekza hidrat (Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O, %99,99)	Aldrich
Gadolinyum(III) nitrat hekza hidrat (Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O), %99,9)	Aldrich
Amonyum hidroksit (NH <sub>4</sub> OH, %29)	Merck
Samaryum(III) nitrat hekza hidrat (Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O), %99,9)	Aldrich
Sitrik asit mono hidrat(C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> ·H <sub>2</sub> O)	Aldrich
Sodyum hidroksit (NaOH)	Aldrich
Etanol(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O)	Merck
Sodyum karbonat(Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	Aldrich
Lityum karbonat(Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	Merck
Potasyum karbonat(K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	Aldrich
Alüminyum oksit (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Aldrich
Çinko oksit (ZnO)	Aldrich

#### 4.1.2. Kullanılan Alet ve Cihazlar

Bu çalışmada gerçekleştirilen sentez ve analizlerde kullanılan alet ve cihazlar aşağıda verilmiştir.

Yüzey Analizleri: JEOL JSM-5400 taramalı elektron mikroskobu (SEM)  
Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi-KONYA

IR Spektrofotometresi: Shimadzu IRPrestige-21 FT-IRspektrofotometre  
Süleyman Demirel Üniversitesi Kimya Bölümü-İSPARTA

X-ışını kırınım: PXD (Powder X-Ray Diffraction), Rigaku D/Max- 2200/PC  
difraktometre  
İstanbul Üniversitesi İleri Analizler Laboratuvarı, İSTANBUL

Sentez Fırınları: Protherm Furnaces PLF 140/5 7920W fırın  
Süleyman Demirel Üniversitesi Kimya Bölümü-İSPARTA

Hidrotermal Sentez: Binder 300°C 08-38421 DIN 12880 etüv  
Süleyman Demirel Üniversitesi Kimya Bölümü-İSPARTA

#### 4.2. Yöntem

##### 4.2.1. $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{2-6}$ (SC) Elektrolitinin Hidrotermal Reaksiyon Yöntemiyle Sentezi

Genel formülü  $Ce_{0,8}Sm_{0,1}O_{2-6}$  (SC) olan katı çözelti hidrotermal metot kullanılarak sentezlenmiştir.  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , stokiyometrik oranlarda ayrı ayrı saf suda çözüldü ve bu çözeltiler karıştırılmıştır. Daha sonra karışımın pH'ı  $NH_3$  ile 10'a ayarlanmış ve böylelikle tek doplu çöktürme işlemi tamamlanmıştır. Çöken jeller, teflon reaksiyon kabı içeren çelik otoklavlara yerleştirilmiş ve 260°C'de 12 saat kalmak üzere hidrotermal olarak muamele edilmiştir. Otoklavlar 260°C'den oda

sıcaklığına hemen alınmış ve  $Ce_{0,8}Sm_{0,1}O_{2-\delta}$  katı çözelti kristallenmiş tozları saf su ile bir kaç defa yıkanmış ve oda sıcaklığında havada kurutulmuştur.

#### **4.2.2. $Ce_{0,8}Gd_{0,1}Sm_{0,1}O_{2-\delta}$ (SGDC) Elektrolitinin Hidrotermal Reaksiyon Yöntemiyle Sentezi**

Genel formülü  $Ce_{0,8}Gd_{0,1}Sm_{0,1}O_{2-\delta}$  olan eş doplu hidrotermal sentez de aynı tek doplu sentez prosedürüne benzer gerçekleştirilmiş.  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  ve  $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  stokiyometrik oranlarda ayrı ayrı saf suda çözülmüş ve karışımın pH'ı  $NH_3$  ile 10'a ayarlanmış ve böylelikle eş doplu çöktürme işlemi tamamlanmıştır. Çöken jeller teflon reaksiyon kabı içeren çelik otoklavlara yerleştirilmiş ve  $260^\circ C$ 'de 12 saat kalmak üzere hidrotermal olarak muamele edilmiştir. Otoklavlar  $260^\circ C$ 'den hemen oda sıcaklığına alınmış ve  $Ce_{0,8}Gd_{0,1}Sm_{0,1}O_{2-\delta}$  katı çözelti kristallenmiş tozları saf su ile bir kaç defa yıkanmış ve oda sıcaklığında havada kurutulmuştur.

#### **4.2.3. $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{2-\delta}$ (SC)/Karbonat Kompozit Elektrolitinin Sentezi**

İlk olarak  $K_2CO_3/Li_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3/K_2CO_3$  ve  $Na_2CO_3/Li_2CO_3$  tuzlarını %50-%50 (kütlece) oranında hazırlanmış her bir tuz karışımı 2-3 saat boyunca havanda öğütülmüştür. Daha sonra doğrudan SC tozları ve ikili alkali karbonatları  $(0.5Na-0.5Li)_2CO_3$ ,  $(0.5Na-0.5K)_2CO_3$ , ve  $(0.5Li-0.5K)_2CO_3$  ile ağırlıkça 1:4 oranda 4 saat öğütülüp karıştırılmıştır. Karışım  $680^\circ C$ 'deki fırında 40 dakika ısıtılmış ve soğuması için fırından dışarıya alınmıştır.

#### **4.2.4. $Ce_{0,8}Gd_{0,1}Sm_{0,1}O_{2-\delta}$ (SGDC)/Karbonat Kompozit Elektrolitlerinin Sentezi**

İlk olarak  $K_2CO_3/Li_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3/K_2CO_3$  ve  $Na_2CO_3/Li_2CO_3$  tuzlarını %50-%50 (kütlece) oranında hazırlanmış her bir tuz karışımı 2-3 saat boyunca havanda öğütülmüştür. Hazırladığımız SGDC tozları ve ikili alkali karbonatları  $(0.5Na-0.5Li)_2CO_3$ ,  $(0.5Na-0.5K)_2CO_3$ , ve  $(0.5Li-0.5K)_2CO_3$  ile ağırlıkça 1:4 oranda 4 saat öğütülüp karıştırılmıştır.

Karışım 680°C'deki fırında 40 dakika ısıtılmış ve soğuması için fırından dışarıya alınmıştır.

#### **4.2.5. Ce<sub>0,8</sub>Sm<sub>0,2</sub>O<sub>2-δ</sub> (SC)/Karbonat/KAlZn Yalıtkan Fazlı Kompozit Elektrolitin Sentezi**

0,05 mol K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 0,04 mol Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ve 0,03 mol Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>'dan alınmış ve 3-4 saat havanda öğütülmüştür. Bu karışıma 1:1 oranında Ce<sub>0,8</sub>Sm<sub>0,2</sub>O<sub>2-δ</sub> (SC)/Karbonat kompoziti ilave edilmiş ve karışım 680°C'deki fırında 40 dakika ısıtılmış ve soğuması için fırından dışarıya alınmıştır.

#### **4.2.6. Ce<sub>0,8</sub>Gd<sub>0,1</sub>Sm<sub>0,1</sub>O<sub>2-δ</sub> (SGDC)/Karbonat/KAlZn Yalıtkan Fazlı Kompozit Elektrolitin Sentezi**

0,05 mol K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 0,04 mol Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ve 0,03 mol Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>'dan alınmış ve 3-4 saat havanda öğütülmüştür. Bu karışıma 1:1 oranında Ce<sub>0,8</sub>Gd<sub>0,1</sub>Sm<sub>0,1</sub>O<sub>2-δ</sub> (SGDC)/Karbonat kompoziti ilave edilmiş ve karışım 680°C'deki fırında 40 dakika ısıtılmış ve soğuması için fırından dışarıya alınmıştır.

Hazırlanan numuneler ve kimyasal formülleri aşağıda verilmiştir.

Ce<sub>0,8</sub>Sm<sub>0,2</sub>O<sub>2-δ</sub> (Tek Doplu Hidrotermal Sentez)

Ce<sub>0,8</sub>Sm<sub>0,2</sub>O<sub>2-δ</sub>/Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Kompozit Sentezi)

Ce<sub>0,8</sub>Sm<sub>0,2</sub>O<sub>2-δ</sub>/Karbonat/KAlZn (Yalıtkan Fazın İlave Edilmesi)

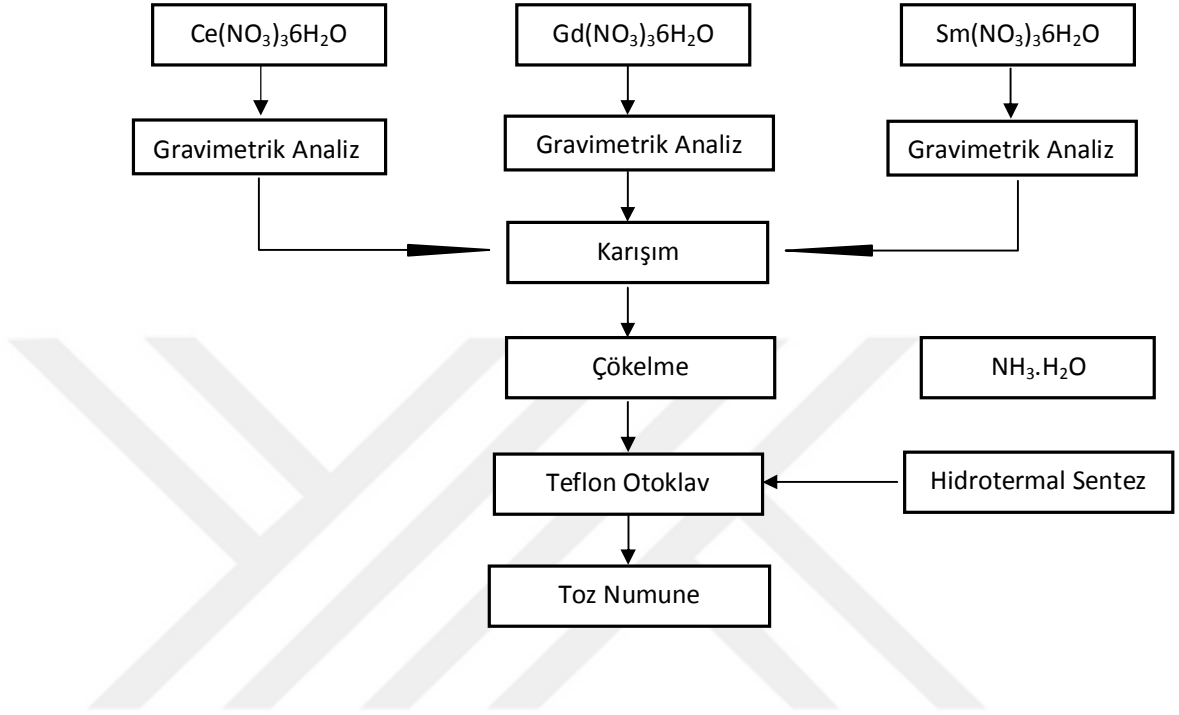
Ce<sub>0,8</sub>Gd<sub>0,1</sub>Sm<sub>0,1</sub>O<sub>2-δ</sub>(Eş Doplu Hidrotermal Sentez)

Ce<sub>0,8</sub>Gd<sub>0,1</sub>Sm<sub>0,1</sub>O<sub>2-δ</sub>/Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Kompozit Sentezi)

Ce<sub>0,8</sub>Gd<sub>0,1</sub>Sm<sub>0,1</sub>O<sub>2-δ</sub>/Karbonat/KAlZn (Yalıtkan Fazın İlave Edilmesi)



Deneysel akış şeması aşağıdaki gibidir.

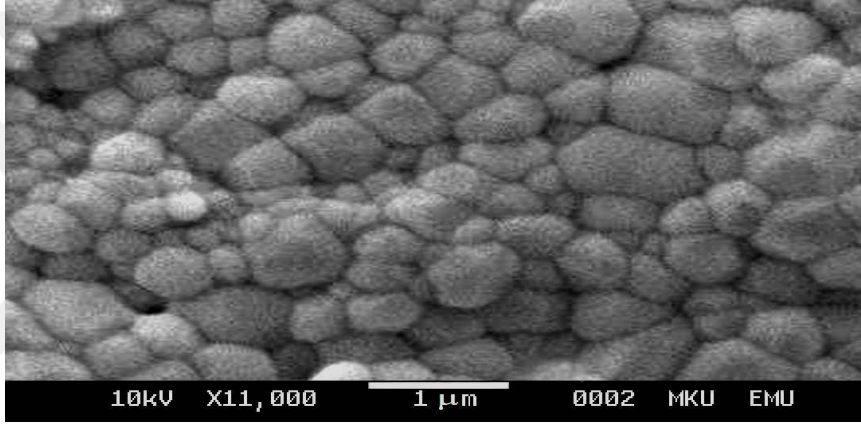


Şekil 4.1 Hidrotermal sentez akış şeması

## 5. TARTIŞMA ve SONUÇ

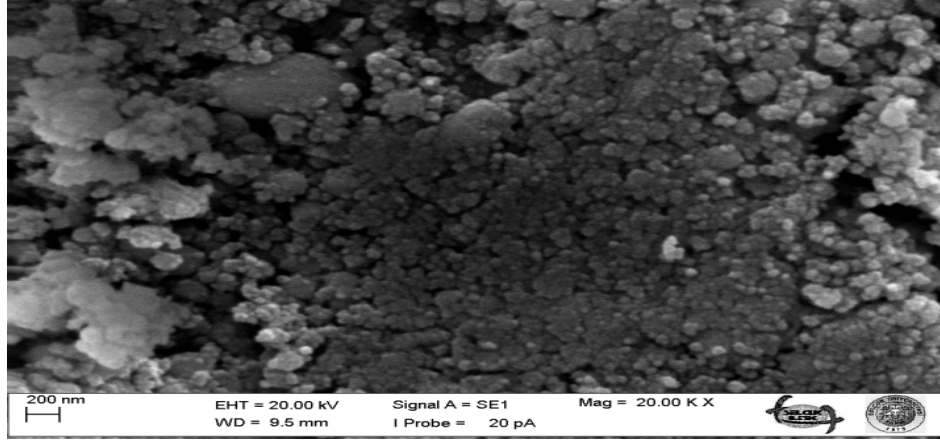
### 5.1. SEM Analizleri

Bu çalışmada elde edilen SGDC ve SGDC/karbonat yapılarının SEM ölçümleri alınmıştır. Görüntüler alınmadan önce ise yükleme etkilerini azaltmak için numuneler altın ile kaplanmıştır.



Şekil 5.1 1350°C'te yoğunlaştırılmış SGDC yüzeyinin taramalı elektron mikrosafığı (SEM)

1350°C'da yoğunlaştırılmış SGDC numunesine ait SEM görüntüsü Şekil 5.1'de verilmiştir. Şekilden, bu numunenin oldukça küçük ve uniform parçacık boyutlarına sahip olduğu anlaşılmaktadır.

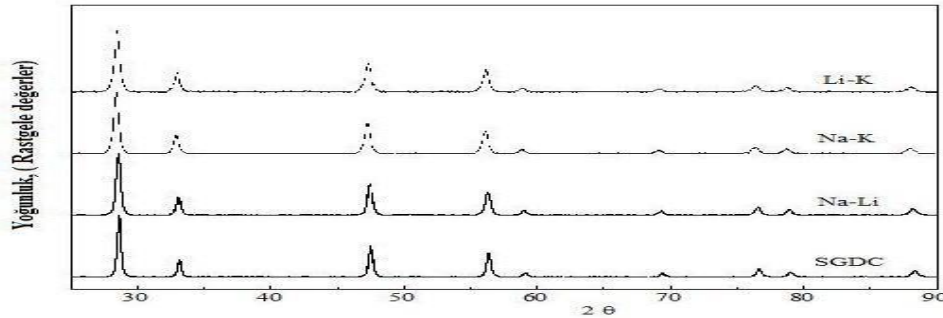


Şekil 5.2 SGDC/karbonatkompozit elektrolitinin SEM görüntüsü

Şekil 5.2'de ise SGDC/karbonat kompozitinin SEM mikrografı görülmektedir. Grafikten kompozit elektrolitin çoğunlukla homojen ve nanokristal yapıda olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca (Na, K, Li) Ce, Sm, Gd, C ve O elementlerinin yanında herhangi bir safsızlığın bulunmadığı belirlenmiştir. SGDC/karbonat elektrolitinin atomik oranları, deneysel stokiyometri ile uyum içindedir.

## 5.2. Faz Yapısı

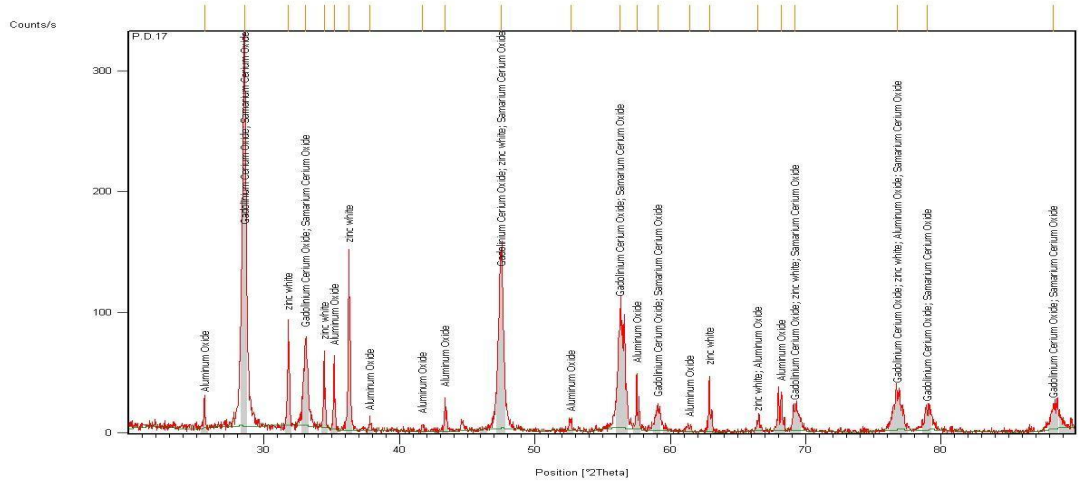
Sentezlenen maddelerin bazılarının saflıkları XRD analizi ile incelenmiştir.



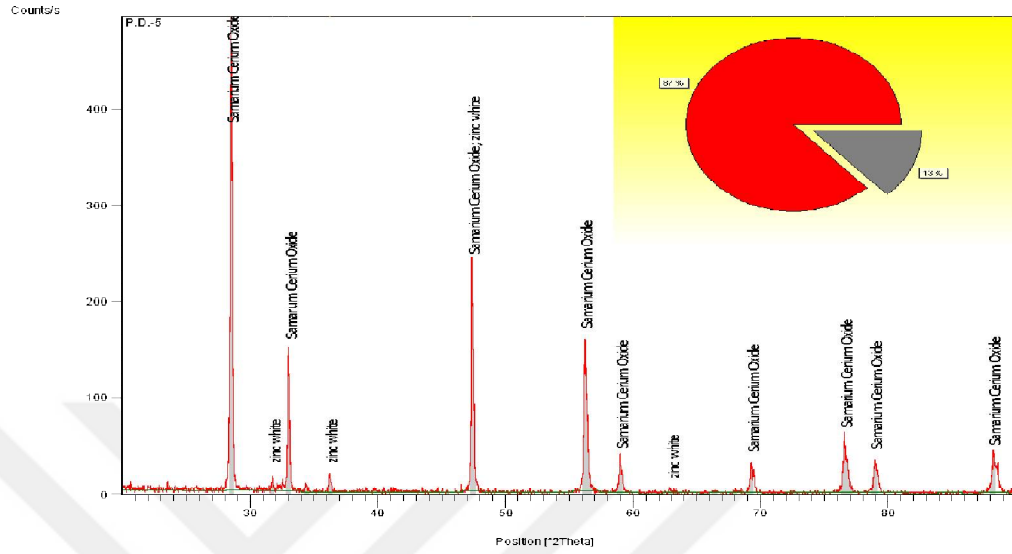
Şekil 5.3 SGDC/karbonat kompozit elektrolitinin farklı tuz bileşimlerinin toz X-ışını kırınım desenleri: a)  $(0,5\text{Na}-0,5\text{Li})_2\text{CO}_3$ ; b)  $(0,5\text{Na}-0,5\text{K})_2\text{CO}_3$ ; c)  $(0,5\text{Li}-0,5\text{K})_2\text{CO}_3$  (Özsakarya Rabia, 2012)

Şekil 5.3’de SGDC/karbonat kompozitinin  $(0,5\text{Na}-0,5\text{Li})_2\text{CO}_3$ ,  $(0,5\text{Na}-0,5\text{K})_2\text{CO}_3$  ve  $(0,5\text{Li}-0,5\text{K})_2\text{CO}_3$  tuz bileşimlerinin X-ışını difraksiyon desen grafiği verilmiştir. Grafikten tüm desenlerin sadece SGDC’ye ait karakteristik kübik florit fazını gösterdiği görülmektedir. SGDC’nin kompozit tuzlarıyla ilgili hiç bir pik gözlenmemiş olması, tuzların birbirleriyle iyi bir şekilde karıştığını ve ısı ile muamele edilmesi sonrasında karışım içerisinde düzensiz bir biçimde dağıldığını ifade etmektedir.

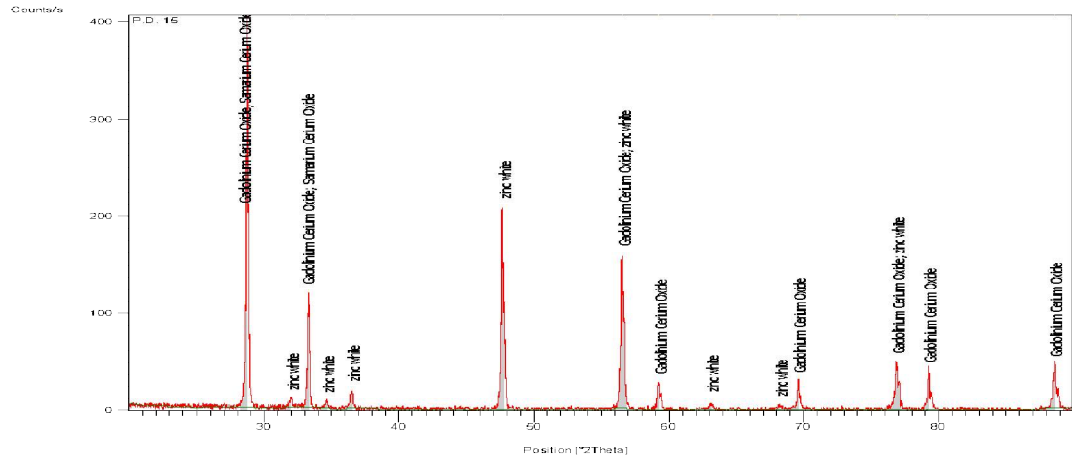
SC/karbonat ve SGDC/karbonat kompozit elektrolitleri daha sonra  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  ve  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  tuzlarının karıştırılmasıyla elde edilmiş karışıma eklenmiş ve bu karışımın XRD diyagramı Şekil 5.4 ’de verilmiştir. Bu karışım daha sonra  $680^\circ\text{C}$ ’de fırınlanmış ve yalıtkan fazın SC/karbonat ve SGDC/karbonat karışımıyla etkileşime girmesi sağlanmıştır. Bu sayede yalıtkan faz katkılı kompozit elektrolit elde edilmiştir. Yalıtkan faz ilave edilmiş SC/karbonat ve SGDC/karbonat kompozitlerinin karakterizasyonlarını gerçekleştirebilmek amacıyla XRD tekniğinden yararlanılmış ve elde edilen diyagramlar sırasıyla Şekil 5.5 ve Şekil 5.6’da verilmiştir.



Şekil 5.4 SC/Karbonat/KAlZn kompozit elektrolitinin fırınlanmamış saf XRD diyagramı



Şekil 5.5 SC/Karbonat/KAlZn kompozite elektrolitin XRD diyagramı

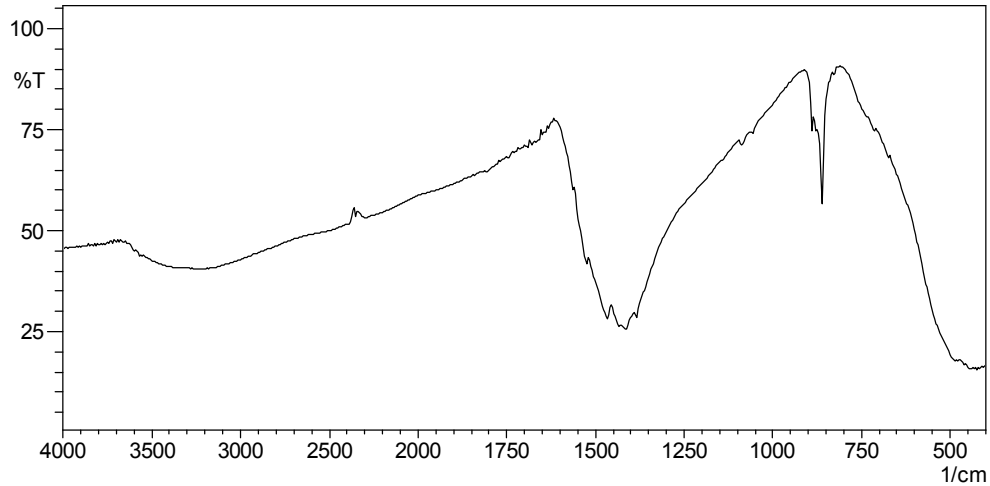


Şekil 5.6 SGDC/Karbonat/KAlZn kompozite elektrolitin XRD diyagramı

Şekil 5.5 ve Şekil 5.6'dan görüldüğü üzere SC, SGDC ve KAlZn'ye ait piklerin görülmesi, safsızlığa ait bir pikin ortaya çıkmaması SC, SGDC ve KAlZn'nun birbirine homojen bir şekilde karıştığını göstermektedir. Yalıtkan fazdan kaynaklanan pikler

değerlendirildiğinde alüminyumdan kaynaklanan pikin zayıf bir şekilde görülmesine rağmen çinkodan kaynaklanan pik elde edilen son kompozitlerde ortaya çıkmıştır. Yalıtkan fazlı kompozitlerin fırınlanmadan önceki ve sonraki XRD diyagramları incelendiğinde birbiri ile oldukça uyumlu oldukları görülmektedir. SC/karbonat ve SGDC/karbonat kompozitlerine yalıtkan fazın eklenmesi sonucu herhangi bir safsızlığın ortaya çıkmaması, kompozitlerin iletkenliğinin, karışık iletken oluşumunu engelleyici yalıtkan katkının ilave edilmemiş hallerine göre arttığını ifade etmektedir.

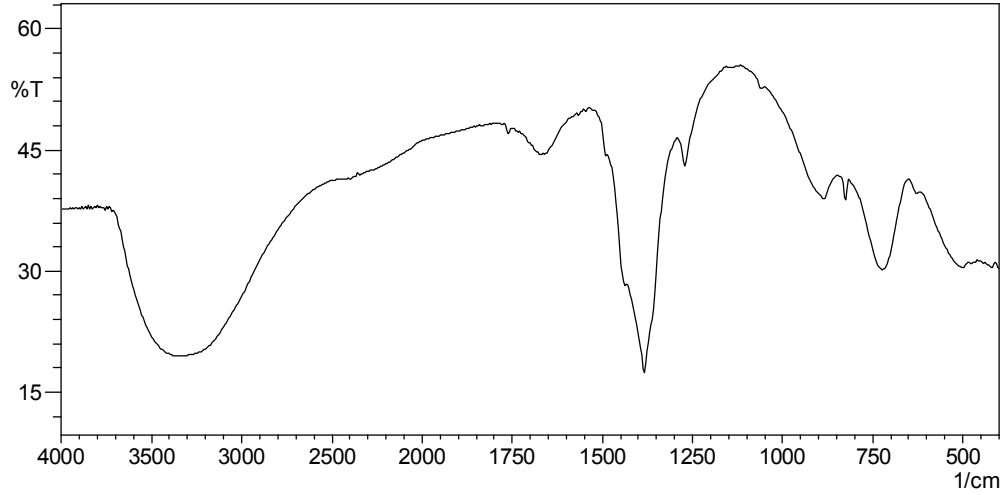
Bu çalışmada elde edilen kompozit elektrolitlerin karakterizasyonlarına katkı sağlamak amacıyla FT-IR spektrumları 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  aralığında alınmıştır. SC/karbonat kompozitinin FT-IR spektrumu incelendiğinde 1422  $\text{cm}^{-1}$ 'de şiddetli 864  $\text{cm}^{-1}$ 'de ise orta şiddette iki karakteristik band gözlenmiştir(Şekil 5.7). Bu bandlar sırasıyla karbonat grubuna ait asimetric gerilme ve simetric deformasyon titreşimlerine karşılık gelmektedir (Dorris ve Boggs, 1967; Gunasekaran vd., 2006).



Şekil 5.7 SC/K-Li Karbonat Kompozit Elektrolitinin FT-IR Spektrumu

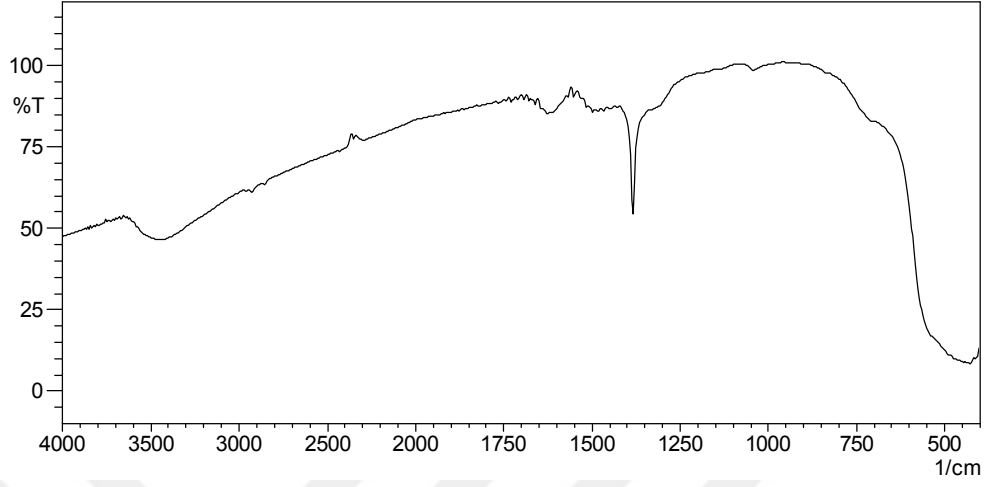
SC/karbonat kompozitine yalıtkan ilavesiyle elde edilen elektrolitin FT-IR spektrumu ise Şekil 5.8'de verilmiştir. Bu spektrumda 1666, 889 ve 721  $\text{cm}^{-1}$  olmak üzere üç yeni

band göze çarpmaktadır. Bu bandlardan ilki yapıya ilave edilen ZnO'in gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır (Hlaing vd., 2005; Kumar ve Rani 2013). Diğer iki band ise  $Al_2O_3$ 'e ait simetrik gerilme titreşimleridir (Saniger, 1995). SC/karbonat kompozitin FT-IR spektrumunda gözlenmeyip SC/karbonat/KAlZn kompozitin spektrumunda ortaya çıkan bu üç yeni band, yapıya yalıtkan katkının girdiğini ifade etmektedir.

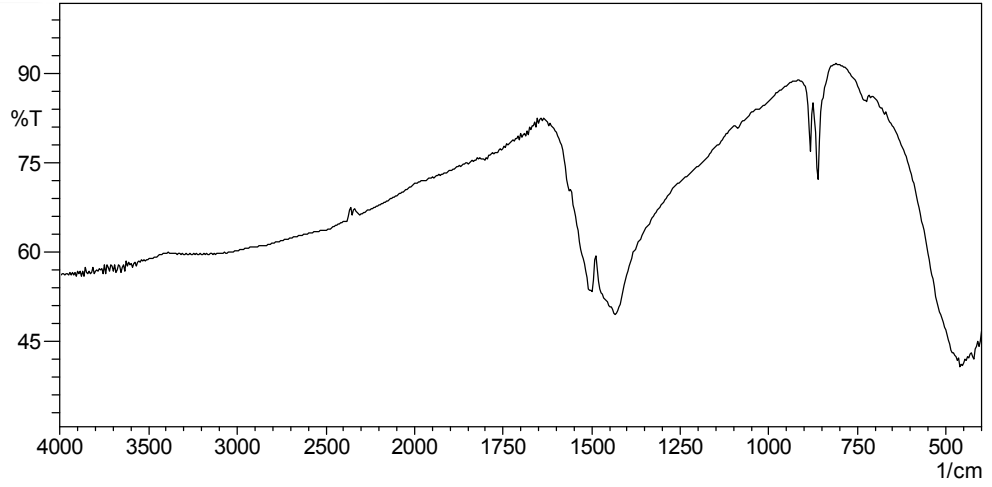


Şekil 5.8 SC/K-Li Karbonat/KAlZnKompozit Elektrolitinin FT-IR Spektrumu

Eş doplu SGDC'nin ve bu yapıya karbonat ve yalıtkan faz ilavesi sonucu elde edilen kompozitlerin FT-IR spektrumları ise Şekil 5-8, Şekil 5-9, Şekil 5-10, Şekil 5-11, Şekil 5-12 'de verilmiştir.



Şekil 5.9 SGDC'nin FT-IR Spektrumu

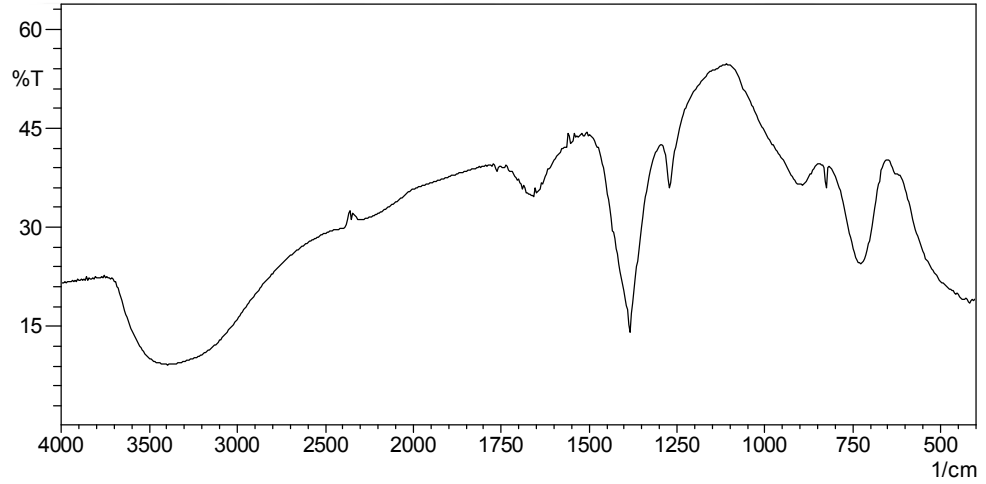


Şekil 5.10 SGDC/Na-Li Karbonat Kompozit Elektrolitinin FT-IR Spektrumu





Şekil 5.11 SGDC/K-Na Karbonat Kompozit Elektrolitinin FT-IR Spektrumu



Şekil 5.12 SGDC/Karbonat/KAlZnKompozit Elektrolitinin FT-IR Spektrumu

SGDC'nin FT-IR spektrumunda  $1386 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen orta şiddetteki bandın metal tuzların yapısında bulunan nitratdan kaynaklandığı düşünülmektedir (Nakamoto, 2008). SGDC yapısına metal karbonatların ilavesiyle  $1400 \text{ cm}^{-1}$  civarında bu gruba ait gerilme titreşimlerinden kaynaklanan şiddetli yeni bandlar gözlenmektedir (Dorris

ve Boggs, 1967; Gunasekaran vd., 2006). Hidrotermal yöntemle orijinal olarak sentezlenen SGDC/karbonat/KAlZn kompozit elektrolitinin FT-IR spektrumunda ise  $1663\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen band ZnO'den kaynaklanmaktadır (Hlaing, 2005; Kumar ve Rani 2013). Ayrıca bu kompozitin spektrumunda  $895$  ve  $723\text{ cm}^{-1}$ 'de,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 'in gerilme titreşiminden kaynaklanan iki yeni band ortaya çıkmıştır (Saniger, 1995). Çinko ve alüminyum oksitlerine ait gözlenen bu bandlar, SGDC/karbonat kompozitinin yapısına yalıtkan katkının ilave edildiğini göstermektedir.

Sonuç olarak Katı Oksit Yakıt Pillerinde kullanılacak farklı yapılarda ve morfolojilerde kompozit elektrolitler hidrotermal yöntemle sentezlenmiş ve bu kompozitler yapısal açıdan incelenmiştir. XRD analizleri ile yeni sentezlenen elektrolitler analiz edilmiş ve ürünlerin istenilen fazda oluştukları sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca XRD ve FT-IR analizlerinden, karışık iletken oluşumunu engelleyici yalıtkan katkının kompozitin yapısına girdiği ve böylece sentezlenen kompozitlerin iletkenlik potansiyellerinin artırıldığı düşünülmektedir.

## KAYNAKLAR

- Akbulut, B., 2007. Yakıt Pilli Hibrit Santraller, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 111 sayfa, Elazığ.
- Alniak, M. Oktay; Bedir, Fevzi, 2006. Modelling of Deformation and Microstructural Changes in P/M Rene 95 Under Isothermal Forging Conditions, Materials Science - Engineering, 429, 295-299.
- Andújar, J., Segura, F., 2009. Fuel Cells, History and Updating, A Walk Along Two Centuries, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 13, 2309–2322.
- Aydın, M., 2007. PEM Yakıt Pilinin İki Boyutlu Modellemesi. İ.T.Ü. Enerji Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 82 sayfa, İstanbul.
- Badwal, S. P. S., Ciacchi, F. T., Rajendran, S., & Drennan, J., 1998. An Investigation Of Conductivity, Microstructure And Stability Of Electrolyte Compositions In The System 9 Mol% (Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-ZrO<sub>2</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Solid State Ionics ,109, 167-186.
- Bedir, F. ve Alniak, M.O., 2004. Yakıt Hücre Sistemlerinin Çalışma Prensipleri ve Denizaltı Sistemlerdeki Tasarımı, Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi, 3, 31-37.
- Benamira, M., Ringuède, A., Albin, V., Vannier, R.-N., Hildebrandt, L., Lagergren, C., Cassir, M., 2011. Gadolinia-Doped Ceria Mixed With Alkali Carbonates for Solid Oxide Fuel Cell Applications, I. A Thermal, Structural and Morphological Insight, Journal of Power Sources, 196, 5546-5549.
- Benamira, M., Ringuède, A., Hildebrandt, L., Lagergren, C., Vannier, R. N., Cassir, M. 2012. Gadolinia-doped Ceria Mixed with Alkali Carbonates for SOFC

Applications: II–An Electrochemical Insight. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(24), 19371-19379.

Bernardo, M., Gonçalves, M., Lapa, N., & Mendes, B., 2010. Determination of Alkylphenols in Eluates from Pyrolysis Solid Residues Using Dispersive Liquid–Liquid Microextraction. *Chemosphere*, 79(11), 1026-1032.

Bıyıkoğlu, A., 2003. Yakıt Hücrelerinin Tarihsel Gelişimi, Çalışma Prensipleri ve Bugünkü Durumu. *G. Ü. Fen Bilimleri Dergisi*, 16(3), 523-542.

Bodén, A., Di, J., Lagergren, C., Lindbergh, G., Wang, C.Y. 2007. Conductivity of SDC and (Li/Na)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Composite Electrolytes in Reducing and Oxidising Atmospheres, *Journal of Power Sources*, 172(2), 520-529.

Boudghene Stambouli A., 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, 433-455.

Brett, D. J., Atkinson, A., Brandon, N. P., Skinner, S. J., 2008. Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *Chemical Society Reviews*, 37(8), 1568-1578.

Brett, D. J., Atkinson, A., Cumming, D., Ramírez-Cabrera, E., Rudkin, R., Brandon, N. P. 2005. Methanol as a Direct Fuel in Intermediate Temperature (500–600° C) Solid Oxide Fuel Cells with Copper Based Anodes. *Chemical Engineering Science*, 60(21), 5649-5662.

Corbo, P., Migliardini, F., Veneri, O., 2007. Experimental Analysis and Management Issues of a Hydrogen Fuel Cell System for Stationary and Mobile Application, *Energy Conversion and Management*, 48, 2365–2374.

Çavuşoğlu, A., 2005. Yakıt Pilleri ve Kullanım Alanları. U. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 123 sayfa, Bursa.

Dorris, K.L, Boggs, J.E., 1967. Infrared and Raman Spectra of Vinylene Carbonate, The Journal of Chemical Physics, 46, 1191-1193

Eser, D., 2007. Polimer Elektrot Membranlı Yakıt Pilleri İçin Katot Üretimi. İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 55 sayfa, İstanbul.

Gao, Z., Mao, Z., Wang, C., Liu, Z., 2010. Preparation and Characterization of Nanocrystalline  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$  for Low Temperature Solid Oxide Fuel Cells Based on Composite Electrolyte, International Journal of Hydrogen Energy, 35, 12905-12910.

Gunasekaran, S., Anbalagan, G., Pandi, S., 2006. Raman and Infrared Spectra of Carbonates of Calcite Structure, *J. Raman Spectrosc.* 37, 892–899

Hlaing Oo W. M., McCluskey, M. D., Lalonde, A. D. Norton, M. G., 2005. Infrared Spectroscopy of ZnO Nanoparticles Containing CO<sub>2</sub> Impurities, Applied Physics Letters, 86, 073111.

Huang J., Xie F., Wang, C., Mao, Z., 2012. Development of Solid Oxide Fuel Cell Materials for Intermediate-to-Low Temperature Operation, International Journal of Hydrogen Energy, 37, 877-883.

Inaba H. and Tagawa H. 1996. Ceria-Based Solid Electrolytes, Solid State Ionics, 83(1-2), 1-16.

- Evenson, J., Crews, P.C., 2003. Effects of Light and Heat Aging on Selected Quilting Products Containing Adhesives, *Journal of the American Institute for Conservation*, 44(1), 27-38.
- Fergus, J.W., 2006. Electrolytes for Solid Oxide Fuel Cells, *Journal of Power Sources*, 162, 30-40.
- Horita, T., Yamaji, K., Ishikawa, M., Sakai, N., Yokokawa, H., Kawada, T., & Kato, T. (1998). Active Sites Imaging for Oxygen Reduction at the  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_{3-x}$  Yttria-Stabilized Zirconia Interface by Secondary-Ion Mass Spectrometry, *Journal of The Electrochemical Society*, 145(9), 3196-3202.
- Jiang, W. ve Fahimi, B., 2010. Active Current Sharing and Source Management Fuel Cell– Battery Hybrid Power System, *IEEE Transactions on Industry Applications*, 57, 752-761.
- Karaca, T., Altınçekiç, T. G., Öksüzömer, M. F., (2010). Synthesis of Nanocrystalline Samarium-Doped  $\text{CeO}_2$  (SDC) Powders As a Solid Electrolyte by Using a Simple Solvothermal Rout, *Ceramics International*, 36, 1101–1107.
- Kim, H., Horwitz, J. S., Qadri, S. B., & Chrisey, D. B. (2002). Epitaxial Growth of Al-doped ZnO Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition. *Thin Solid Films*, 420, 107-111.
- Kirubakaran, A., Jain, S., Nema, S. K., 2009. A Review on Fuel Cell Technologies and Power Electronic Interface, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13, 2430–2440.
- Kordesch, K., Oliveira, J., Gruber, C. and Winkler, G., 1989. Water Removal Studies on High Power Hydrogen-oxygen Fuel Cells with Alkaline Electrolyte European, Space Power Conference, Madrid, 14, 915-925.

- Köseler E, Kızıltan G. 2013. Hepatorenal Sendrom ve Tıbbi Beslenme Tedavi Yaklaşımı. *Beslenme ve Diyet Dergisi*, 41(1), 65-73.
- Krumpelt, M., Krause, T. R., Carter, J.D., Kopasz, J.P., Ahmed, S., 2002. Fuel Processing for Fuel Cell Systems in Transportation and Portable Power Applications, *Catalysis Today*, 77, 3–16.
- Kumar, H, Rani, R., 2013. Structural and Optical Characterization of ZnO Nanoparticles Synthesized by Microemulsion Route, *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*, 14, 26-36.
- Larminie, J., Dicks, A., 2003. *Fuel Cell Systems Explained*, Wiley, New York
- Li, J. G., Ikegami, T., Mori, T., & Wada, T. 2001. Reactive  $Ce_{0.8}RE_{0.2}O_{1.9}$  (RE= La, Nd, Sm, Gd, Dy, Y, Ho, Er, and Yb) Powders via Carbonate Coprecipitation. 1. Synthesis and Characterization. *Chemistry of Materials*, 13(9), 2913-2920.
- Lu, L., Guo, Y., Zhang, H., Jin, J., 2010. Electrochemical Performance of  $La_2NiO_4La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$  Composite Cathodes for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells, *Materials Research Bulletin*, 45, 1135–1140.
- Masayuki Dokiya, (1996), Oxidation and Steam Reforming of  $CH_4$  on Ni and Fe Anodes under Low Humidity Conditions in Solid Oxide Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, 16, 961-973.
- Mogensen, M., Sammes, N.M., Tompsett, G.A., 2000. Physical, Chemical and Electrochemical Properties of Pure and Doped Ceria, *Solid State Ionics*, 129, 63-94.

Mori, M., Sammes, N. M., 2002. Sintering and Thermal Expansion Characterization of Al-doped and Co-doped Lanthanum Strontium Chromites Synthesized by the Pechini Method, *Solid State Ionics*, 146(3-4), 301-312.

Nakamoto, K. 2008. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc.

Özsakarya R., 2012. Yakıt Pillerinde Kullanılmak Üzere Farklı Morfolojilerde Kompozit Malzeme Sentezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 60 sayfa, Isparta.

Pérez-Coll, D., Aguadero, A., Escudero, M. J., Daza, L., 2009. Effect of DC Current Polarization on The Electrochemical Behaviour of  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  and  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$  Based Systems, *Journal of Power Sources*, 192, 2–13.

Saniger, J.M., 1995. Al-O Infrared Vibrational Frequencies of  $\gamma$ -Alumina, *Materials Letters* 22 109-113

Shao, Z., Zhou, W., Zhu, Z., 2012. Advanced Synthesis of Materials for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells, *Progress in Materials Science Progress in Materials Science*, 57, 804–874.

Singhal, S.C., 2000. Advances in Solid Oxide Fuel Cell Technology, *Solid State Ionics*, 135, 305–313.

Song, C., 2002. Fuel Processing for Low-Temperature and High-Temperature Fuel Cells Challenges and Opportunities for Sustainable Development in The 21st Century, *Catalysis Today*, 77, 17–49.



- Stambouli, A. B., Traversa E., 2002. Solid Oxide Fuel Cells (SOFC), A Review of An Environmentally Clean and Efficient Source of Energy Renewable and Sustainable Energy Reviews, 6, 433–455.
- Stone, C., Morrison, A.E., From Curiosity to Power to Change the World. Solid State Ionics, 152–153, 1–13.
- Sun, C., Stimming, U., 2007. Recent Anode Advances in Solid Oxide Fuel Cells. Journal of Power Sources, 171, 247–260.
- Şenol, R., Üçgöl, İ., Acar, M. 2006. Güneş Pillerinin Dünü, Bugünü ve Geleceğe Bakış, Mühendis ve Makina, 47(563),37-50
- Wang, F. Y., Chen, S., Wang, Q., Yu, S., & Cheng, S. 2004. Study on Gd and Mg co-doped ceria electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells. Catalysis Today, 97(2-3), 189-194.
- Yıldızbilir, F., 2006. Yakıt Pili ile Elektrik Enerjisi Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Yamamura, Y., Nakajima, N., Tsuji, T., 2000. Heat Capacity Anomaly Due To The A-To-B Structural Phase Transition in  $ZrW_2O_8$  Solid State Communications, 114(9), 453-455
- Zhang, J., Xu, J. J., Song, W., Pan, S., Chu, Z. X., Hu, Q. H., ... & Shang, H., 2018. HIV Incidence and Care Linkage among MSM First-Time-Testers in Shenyang, China 2012–2014. AIDS and Behavior, 22(3), 711-721.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Pınar DÜNDAR

Doğum Yeri ve Yılı : Çay, 1991

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : pinardundar91@gmail.com

### Eğitim Durumu

Lise : Çay İMKB Anadolu Lisesi, 2009

Lisans : SDÜ, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 2013

### Mesleki Deneyim

Afyonkarahisar Özel Üstek Koleji 2016-.....(Halen)

### Yayınları

Dündar, P., Dede, B., "Synthesis of a Novel Composite Electrolyte: An Alternative Material to Fossil Fuels", 1. Uluslararası Sağlık Bilimleri ve Yaşam Kongresi, 2-5 Mayıs 2018, Burdur.