

T.C.
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

KATI OKSİT YAKIT PİLİNDE ANOT MİKROYAPISININ
YAKIT PİLİ PERFORMANSINA ETKİSİ

AHMET BAKAL

Temmuz 2009

T.C.
NİĞDE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

KATI OKSİT YAKIT PİLİNDE ANOT MİKROYAPISININ
YAKIT PİLİ PERFORMANSINA ETKİSİ

AHMET BAKAL
Yüksek Lisans Tezi

Danışman
Prof. Dr. Mahmut D. MAT

Prof. Dr. Mahmut Dursun MAT'ın danışmanlığında **Ahmet BAKAL** tarafından hazırlanan

“Katı Oksit Yakıt Pili Anot Mikroyapısının Yakıt Pili Performansına Etkisi” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Makine Mühendisliği** Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Mahmut Dursun MAT, Niğde Üniversitesi

(Unvan, Adı ve Soyadı) (Üniversite)



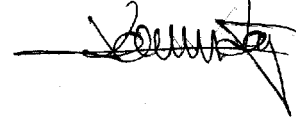
Üye : Yrd. Doç Dr. Yüksel KAPLAN, Niğde Üniversitesi

(Unvan, Adı ve Soyadı) (Üniversite)



Üye : Yrd. Doç Dr. Kemal ALDAŞ, AKSARAY Üniversitesi

(Unvan, Adı ve Soyadı) (Üniversite)



ONAY:

Bu tez, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca belirlenmiş olan yukarıdaki jüri üyeleri tarafından .../.../20... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu'nun .../.../20... tarih ve sayılı kararıyla kabul edilmiştir.

...../...../200..

Doç. Dr. Nurettin ACIR

Enstitü Müdürü

ÖZET

KATI OKSİT YAKIT PİLİNDE ANOT MİKROYAPISININ YAKIT PİLİ PERFORMANSINA ETKİSİ

BAKAL, Ahmet

Nigde Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman :Prof. Dr. Mahmut D. MAT

Temmuz 2009, 69 sayfa

Yakıt pilleri yüksek enerji dönüşümü verimleri ve düşük emisyonları nedeniyle büyük önem kazanmıştır. Katı oksit yakıt pilleri elektrik enerjisi üretiminin yanısıra yüksek sıcaklığından dolayı koojenerasyon sağlaması ile yeni nesil enerji üretici olarak çok cazip görülmektedir. Katı oksit yakıt pillerinin verimleri büyük ölçüde anot elektrodunun yapısına ve malzemesine bağlıdır. Bu çalışmada anot gözenekliliği, üretim metodları ve mikroyapının performans üzerinde etkileri araştırılmıştır. Sonuçlar yüksek performans için anodu iki tabakalı ve en az %25 gözenekli olarak imal edilmesi gerektiğini ortaya koymuştur.

Anahtar sözcükler: Katı oksit yakıt pili, KOYP, mikroyapı, üçlü faz bölgesi, polarizasyon

SUMMARY

EFFECT OF ANODE MICROSTRUCTURE TO FUEL CELL PERFORMANCE IN SOLID OXIDE FUEL CELLS

BAKAL, Ahmet

Nigde University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Mechanical Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Mahmut D. MAT

July 2009, 69 pages

Solid oxide fuel cells received many attentions in recent years due to their high energy conversion efficiencies and low emissions. High exhaust temperatures of SOFC's allow co-generation which further improves to efficiency of system. The efficiency of SOFC is influenced mainly the microstructure porosity and materials of anode electrode. Results revealed that the anode electrode must be produced in two-layers and minimum porosity should be 25% to have a high performance.

Keywords: solid oxide fuel cell, SOFC, microstructure, three phase boundary, polarization

ÖNSÖZ

Bu çalışma, değerli danışmanım Prof. Dr. Mahmut D. MAT ve HYTEM (Hydrogen Technologies and Advanced Manufacturing Research Center) araştırma grubunun katkılarıyla gerçekleştirilmiştir. Katı oksit yakıt pilinde elektrokimyasal reaksiyonların meydana geldiği üçlü faz bölgelerinin artırılması yakıt pili performansını artırmaktadır. Fakat bu alanda yapılan çalışmalarda yakıt pili imalat aşamalarının mikroyapıda nasıl değişimler meydana getirdiği konusu tam açıklığa kavuşmuş değildir. Bu çalışma ile yakıt pili imalatındaki bazı parametrelerin yakıt pili verimini nasıl etkilediği konusunda aydınlatıcı olacağını temenni ediyorum.

TESEKKÜR

Bu tez çalışması Niğde Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümünde 2008 –2009 eğitim öğretim yılı içinde hazırlanmıştır. Bu çalışmanın her aşamasında bana yol gösteren ve yardım eden değerli hocam Prof. Dr. Mahmut D. MAT'a, zor anlarımızda bize pozitif enerji veren Yrd.Doç. Yüksel KAPLAN hocama, Niğde Üniversitesinde görev yapan diğer değerli hocalarıma, laboratuarda büyük bir özveri, iş bölümü ve gayretle çalışan değerli çalışma arkadaşlarım Bora Timurkutluk, Çiğdem Timurkutluk, Fatma aydın, Ömer Faruk Selamet ve Selehattin Çelik'e minnettarım.

Tezin gerçekleşmesi için maddi katkılarından dolayı TÜBİTAK'a(proje no:105M095) ve Vestel Savunma Sanayii A.Ş.'ne özellikle Genel Müdür yardımcısı Sayın İbrahim Pamuk ve Prof. Dr. Beycan İbrahimoğlu'na teşekkürlerimi borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	v
SUMMARY.....	vi
ÖNSÖZ.....	vii
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiv
FOTOGRAFLAR v.b. MALZEMELER DİZİNİ.....	xvi
KISALTMA VE SİMGELER.....	xvii
BÖLÜM I GİRİŞ.....	1
1.1 Amaç ve Kapsam.....	1
1.2 Literatür Taraması.....	1
1.2.1 KOYP'ta elektriksel iletkenlik ile ilgili yapılan çalışmalar.....	3
1.2.2 Anot pasta karakterizasyonu hakkında yapılan çalışmalar.....	11
1.2.2.1 Pasta hazırlamada tanecik boyutu.....	11
1.2.2.2 Kimyasal bağlayıcı.....	12
1.2.2.3 İpek ve silgeç ayarlaması.....	14
1.2.2.4 Ortam sıcaklığı ve nem.....	14

1.2.3	Screenprint parametreleri hakkında yapılan çalışmalar.....	15
BÖLÜM II TEORİK ESASLAR.....		17
2.1	İdeal Tersinir Katı Oksit Yakıt Pili.....	18
2.2	Yakıt Pili Verimi.....	20
2.2.1	Elektrokimyasal verim.....	21
2.2.1.1	Termodinamik verim.....	21
2.2.1.2	Voltaj verimi.....	21
2.2.1.3	Akım verimi.....	21
2.2.2	Diğer verimler.....	22
2.2.2.1	Isıl değer verimi.....	22
2.2.2.2	Sistem verimi.....	23
2.3	Güç Üretimi.....	23
2.4	Ohmik Polarizasyon.....	27
2.5	Konsantrasyon Polarizasyon.....	27
2.6	Aktivasyon Polarizasyonu.....	30
2.6.1	Katot aktivasyon polarizasyonu.....	30
2.6.2	Anot aktivasyon polarizasyon.....	31
2.7	Potansiyel Farklar.....	32
2.8	Yakıt Pili Performans Eğrisi(I-V Eğrisi).....	33
2.9	Elektrokimyasal İmpedans Analiz.....	35

2.9.1 İmpedans grafiğini açıklayıcı bazı çalışmalar.....	37
2.10 Üçlü Faz Bölgesi Kavram.....	42
BÖLÜM III DENEYSEL ÇALIŞMA.....	43
3.1 Yakıt Pili İmalatı.....	43
3.1.1 Bilyalı değirmen.....	43
3.1.2 Manyetik karıştırıcı.....	44
3.1.3 Tape casting cihazı.....	44
3.1.4 İzostatik press.....	45
3.1.5 Screen print işlem.....	45
3.1.5.1 Screen print anotun hazırlanması.....	45
3.1.5.2 Screen print katotun hazırlanması.....	46
3.1.6 Sinterleme.....	46
3.1.6.1 Elektrolitin sinterlenmesi.....	46
3.1.6.2 Screenprint anot ve katotun sinterlenmesi.....	47
3.2 Katı Oksit Yakıt Pili Testinin Yapılışı.....	47
3.2.1 Analiz metodları.....	49
3.2.1.1 Güç analizi.....	49
3.2.1.2 İmpedans analizi.....	49
3.2.1.3 Sem analizi.....	49
BÖLÜM IV DENEYLER VE SONUÇLARI.....	50

4.1	Sinterleme Sıcaklığının Yakıt Pili Performansa Etkisi.....	50
4.2	Elektrot Kalınlığının Yakıt Pili Performansa Etkisi.....	54
4.3	Anot Bileşiminin Yakıt Pili Performansına Etkisi.....	56
4.4	Anot Pasta Vizkositesinin Yakıt Pili Performansına Etkisi.....	59
BÖLÜM V SONUÇ VE ÖNERİLER.....		63
KAYNAKLAR.....		64

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge I. Ferro Şirketinin Önerdiği Pasta-Screenprint İşlemi Özellikleri.....	13
--	----

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1	Katı oksit yakıt pilinde gerçekleşen reaksiyonlar ve genel görünüm....	18
Şekil 2.2	Yakıt pilinin termodinamik şeması	18
Şekil 2.3	Bir yakıt pilinde polarizasyon kayıpları.....	24
Şekil 2.4	Yakıt pilinden elde edilen akım-güç arasındaki ilişki ve kayıplar.....	25
Şekil 2.5	Katotta meydana gelen reaksiyonların şematik görünümü.....	30
Şekil 2.6	Anotta meydana gelen reaksiyonların şematik görünümü.....	32
Şekil 2.7	I-V performans grafiği.....	34
Şekil 2.8	I-V performans ölçüm mekanizmasının şeması.....	34
Şekil 2.9	EIS tekniği ve impedans spektrumunun diyagramını görünümü.....	36
Şekil 2.10	630 °C de 50 mA akımda Ni-CGO anotlu hücre.....	38
Şekil 2.11	800 °C de farklı gazlarla empedans eğrilerinin lokal gösterimi.....	38
Şekil 2.12	(a) NiO-YSZ kompozit(nano) tozları kullanılarak die-press yöntemi,(b) tapecast NiO-YSZ ve dip-coating yöntemiyle anot fonksiyonel, tabaka ve (c) tapecast anot imal edildi.....	39
Şekil 2.13	a. 12 mikron ce-pd-ysz anotun ag akım kolektörü kullanılarak (çember)650, (diamond)700, (üçgen)750 ve (kare)800 °c de empedans eğrileri, 4b. 12 mikron ce-pd-ysz anotun lst akım kolektörü kullanılarak (çember)650, (diamond)700, (üçgen)750 ve (kare)800 c de empedans eğrileri.....	40
Şekil 2.14	Farklı kalınlıklarda anot fonksiyonel tabakanın empedans eğrileri.....	41
Şekil 2.15	Üçlü faz bölgesi ve gerçekleşen reaksiyon.....	42
Şekil 3.1	Katı oksit yakıt pili test sisteminin şematik görünümü.....	48
Şekil 4.1	a) Farklı sıcaklıklarda sinterlenen anotların akım-güç eğrileri,b)akım-voltaj.....	52

Şekil 4.2	Farklı sıcaklıklarda sinterlenen anotların impedans eğrileri.....	53
Şekil 4.3	a) Farklı katlardaki anotların akım-güç eğrileri,b)akım-voltaj.....	55
Şekil 4.4	Farklı katlarda hazırlanan anotların impedans eğrileri.....	56
Şekil 4.5	a) Farklı NiO-ScSZ toz oranlarında test edilen anotların akım-güç eğrileri,b)akım-voltaj.....	58
Şekil 4.6	Farklı NiO-ScSZ oranlarda hazırlanan anotların impedans eğrileri....	59
Şekil 4.7	a) Farklı kıvamlardahazırlanan anotların akım-güç eğrileri,b)akım-voltaj.....	61
Şekil 4.8	Farklı kıvamlarda hazırlanan anotların impedans eğrileri.....	62

FOTOGRAF v.b. MALZEME DİZİNİ

Fotograf 4.1 Farklı sıcaklıklarda sinterlenen anotların 10000 kat büyütülmüş sem fotoğrafları.....	50
Fotograf 4.2 Farklı katlarda hazırlanmış anotların 10000 kat büyütülmüş sem fotoğrafları.....	53
Fotograf 4.3 Farklı NiO-ScSZ toz oranlarında hazırlanmış anotların 10000 kat büyütülmüş sem fotoğrafları.....	56
Fotograf 4.4 Farklı kıvamlarda hazırlanmış anotların 10000 kat büyütülmüş sem fotoğrafları.....	59

KISALTMA VE SİMGELER

$D_{k(eff)}$ katoda difüz eden gazlar(mol)

$D_{O_2-N_2}$ oksijen ve azot difüzyonu(mol)

df yakıt miktarının diferansiyel ifadesi

$D_{H_2-H_2O}$ Gazların ikili diüzonu(mol)

$D_{a(eff)}$ anoda difüz eden gaz(mol)

η_{FC} yakıt pili genel verimi

η_E yakıt pili elektrik verimi

η_H yakıt pili ısı verim

η_T yakıt pili sıcaklık verimi

η_V yakıt pili voltaj verimi

η_J yakıt pili akım verimi

E yük altında yakıt pili voltajı(V)

E_r açık çevrim voltajı(V)

$\eta_{S/H}$ yakıt pili sistemi verimi

f_p gözeneklilik

F faraday sabiti

ΔG^0 başlangıçtaki gibbs serbest enerjisi

ΔG toplam gibbs serbest enerji değişimi

$\Delta^f G$ Gibbs entalpisine

ΔH^0 yakıtın ürettiği ısı (kj)

$\Delta H_{\text{üret}}$ üretilen elektrik enerjisi (W)

$\Delta^{\circ}H$ yakıt oksidasyonunun reaksiyon entalpisi (kJ)

Hj toplam entalpi

I akım(A)

i_{as} anot akım yoğunluğu(A/cm²)

I_k katottan geçen elektrik akımı(A)

J_F teorik olarak yakıttan elde edilen akım(A)

j yakıttan elde edilen gerçek akım(A)

l_e elektrolit kalınlığı(mikron)

l_c katot kalınlığı(mikron)

l_a anot kalınlığı(mikron)

j_{H_2} hidrojenden kaynaklanan akım geçişi(A)

j_{H_2O} su buharını oluşturan akım geçişi(A)

i_{cs} katottaki akım yoğunluğu(A/cm²)

ρ_e elektrolit yoğunluğu(A/cm²)

ρ_c katot yoğunluğu(gr/mm³)

ρ_a anot yoğunluğu(gr/mm³)

σ_b Tam yoğun bir seramik-metal anotta iletkenlik(S/cm)

σ_e etkin iletkenlik(S/cm)

nj toplam mol miktarı

η_{FCrev} tersinir verim

$\eta(i)$ voltaj kaybı(V)

η_{kons}^a konsantrasyon polarizasyon verimi

η_{ohm} ohmik polarizasyon verimi

η_{kons}^a anot konsantrasyon verimi

η_{kons}^k katot konsantrasyon verimi

η_{akt}^a anot aktivasyon polarizasyonu

N_A avagadro sayısı

$P_{W(max)}$ maksimum güç(W)

$P(H_2O)$ su buharının kısmi basıncı(mPa)

$P(H_2)$ hidrojen molekülünün kısmi basıncı(mPa)

$P(O_2)$ oksijen molekülünün kısmi basıncı(mPa)

P_W üretilen güç(W)

$P_{H_2}^a$ anottaki hidrojen molekülünün kısmi basıncı(mPa)

$P_{H_2O}^a$ anottaki su buharının kısmi basıncı(mPa)

$P_{O_2}^k$ katottaki oksijen molekülünün kısmi basıncı(mPa)

R_t toplam polarizasyon kayıpları (Ω)

R ideal gaz sabiti

R_{kontak} kontak direnci (Ω)

$\Delta^T S$ reaksiyon sonucu oluşur ve ısının çevreye geçişini temsil eder

$t_{karakteristik}$ karakteristik zaman sabiti

T_{FC} yakıt pili sıcaklığı ($^{\circ}C$)

TPB üçlü faz bölgesi

Q_{FCrev} yakıt pilinden tersinir ısı(kj)

W_{tFCrev} yakıt pilinden tersinir iş(kj)

V voltaj(V)

V_r maksimum voltaj(V)

V^0 başlangıç voltaj değeri(V)

$V(i)$ gerçek voltaj (V)

V_k^{**} elektrolitin katot tarafındaki oksijen boşlukları(mm³)

Z'' empedans direncinin imaj kısmı(Ω)

Z' empedans direncinin reel kısmı(Ω)

BÖLÜM I

GİRİŞ

1.1 Amaç ve Kapsam

Yakıt pilleri yakıtın kimyasal enerjisini direk olarak elektrik enerjisine dönüştüren araçlardır. Katı oksit yakıt pilleri yüksek enerji dönüşüm verimleri, düşük maliyet ve birçok yakıtı kullanabilmeleri nedeniyle son yıllarda yoğun ilgi görmektedir.

Katı oksit yakıt pillerinde yüksek sıcaklıklarda (600-1000 °C) çalışması nedeniyle bir çok hidrokarbon temelli yakıt(doğal gaz, metanol, etanol, dizel, lpg vb.) direk veya çok az bir ayrıştırma ile kullanılabilir[1-5]. Katı oksit yakıt pilinin yüksek sıcaklıklarda çalışması reaksiyon hızını iyileştirip, verimi artırırken aynı zamanda yüksek egzoz sıcaklığı (700-800°C) kojenerasyona imkan vermektedir. Katı oksit yakıt pillerinde genel olarak yakıtın kimyasal enerjisinin %50'si elektrik enerjisine dönüşürken diğer %50'side ısı enerjisine dönüşmektedir. Ko-jenerasyonla beraber katı oksit yakıt pillerinde verim %85'i aşmaktadır.

Bütün yakıt pilleri gibi, katı oksit yakıt pilleride yakıtın iyon ve elektronlara ayrıldığı anot, oksijenin indirgendiği katot ve sadece oksijen iyonların geçmesine izin veren elektrolitten oluşmaktadır.

Anot mikroyapısı katı oksit yakıt pili performansını etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Bu çalışmada anot mikroyapısının performans üzerinde etkisi geniş bir parameter aralığında araştırılmıştır. Anot gözenek miktarı, sinterleme sıcaklığı, fonksiyonel tabaka etkisi, ön kalsinasyon etkisi incelenmiş ve en iyi performansı sağlayan koşullar belirlenmiştir.

1.2. Literatür Taraması

Bir katı oksit yakıt pili membran elektrot grubundan, kimyasal ve termal kararlılık, yüksek elektronik ve iyonik iletkenlik, gaz yakıtın oksidasyonu sırasında çok iyi katalitik aktivite, yakıt hücresinin diğer bileşenleri ile çok iyi termal genleşme uyumu, gerekli ve yeterli mekanik kararlılık ve esneklik gibi temel özellikler beklenmektedir.

Bu genel özelliklere ilaveten ayrıca elektrotların kalınlık, malzeme, mikroyapı vb. gibi özellikler ve hücre dizaynı da performans için büyük önem arz etmektedir. Örneğin, anodun elektronik iletkenliği elektrot yapısına bağılı olarak 1 ile 100 S/cm arasında değişebilmektedir[6]. Elektriksel iletkenlik anot içerisinde nikel dışında gözenek veya iyonik iletkenliğin olduğu elektrolit fazı nedeniyle düşmektedir. Örneğin saf nikelin elektriksel iletkenliği KOYP çalışma sıcaklığında(800°C) 2000 S/cm iken anot içindeki elektrolit fazı ve gözenek nedeniyle 100S/cm ye kadar düşebilmektedir. KOYP anodun gaz hareketinin sağlanması için %20-30 civarında gözenekli aynı zamanda reaksiyon bölgesinin daha geniş bir hacme yayılması için %25-35 civarında elektrolit malzemesinden oluşması gerekmektedir [7].

Anot malzemesi olarak katı oksit yakıt pillerinde grafit, platinyum, demir, kobalt ve nikel üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Nikel düşük maliyet, yüksek kimyasal kararlılık, hidrojen oksidasyonunda yüksek katalitik aktivite nedenleriyle en uygun anot malzemesi olarak yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Buna karşın, saf nikel ve elektrolit olarak kullanılan yitrium oksitle stabilize edilmiş zirkonyum oksit (YSZ)in ile ısıl genişleme oranları farklı olmasından dolayı birbirine temas sınırları azalmaktadır. Spacil[8] anot malzemesinin içine bir miktar elektrolit malzemesi ilave edilmesini önermiş ve nio-ysz karışımı hem üçlü faz bölgesi arttığı için yüksek performans gösterirken hem de elektrolit malzemesi ile uyumluluk problemini çözerek katı oksit yakıt pillerinde bir çığır açmıştır.

Gözenekli bir NiO-YSZ anotta NiO metal fazı gerekli elektronik iletkenlik ve katalitik aktiviteyi sağlamaktadır. Anot içindeki YSZ nin en önemli görevi üçlü faz sınırlarının artırılmasını ve reaksiyon bölgesinin genişlemesini sağlamaktır. Ayrıca NiO içine katılan YSZ ısıl genişleme oranını düşürerek elektrolit malzemesine yakın bir genişleme meydana gelmesine ve anodun genişmeden dolayı elektrolit yüzeyinde kırılması ve ayrılması ve ayrılmasını engellemektedir. YSZ ayrıca NiO fazının büyümesini önlemekte, oksijen iyonlarının iletilmesi için yollar oluşturmakta ve anot reaksiyon alanını gelişmesini sağlamaktadır[9,10]. YSZ fazının en önemli görevlerinden biri de nikel oksitin topaklanmasını engellemesidir.

Alternatif birçok anot malzemesi geliştirilmesine rağmen en fazla NiO-YSZ kullanılmaktadır. Metal-seramik anot düşüncesi ile nio-ysz sistemine alternatif olarak seryum emdirilmiş lantanyum galyum magnezyum oksit(LSGM) ve proton iletgen

elektrolit seryum veya zirkonyum emdirilmiş baryum(BaCeO-BaZrO) sistemleri geliştirilmiştir. Ayrıca karbon ve sülfür kirlenmesi engelleyebilecek dayanıklı yeni anot malzemeler araştırılmaktadır. Örneğin, bakır-seryum karışımı seramik-metal anotlar pişme esnasında oluşan sülfür kirlenmesine karşı dayanımlı olduğu tesbit edilmiştir[11].

NiO-YSZ anotun mikroyapısı, morfolojisi ve performansı önemli ölçüde ham malzemelerin tanecik boyutuna bağlıdır. YSZ tozların başlangıç tanecik boyutları 0.1-0.3 mikron arasında değişebilmektedir. Buna karşın nikelin tanecik boyutu 1 mikron civarında tutulmaktadır. NiO-YSZ oranı genellikle ağırlıkça %35:65 ile %55:45 arasında değişmektedir. Örneğin, literatürde %34:66 [12, 13], 40:60 [16], 43:57 [14], ve 55:45 [15] NiO-YSZ oranları kullanılmıştır. Tek katlı anot için elektrolit ile temastaki aktif tabaka %45-50 oranında nikel oksit içermektedir[17,18]. Sinterleme esnasında büzüşmeyi ayarlamak ve test esnasında gaz geçişine izin verecek yeterli gözenekli yapıya(>%30 hacim) ulaşmak için gözenek yapıcı (karbon, nişasta gibi) malzemeler eklenmektedir.

NiO-YSZ anotun elektriksel iletkenliği NiO-YSZ oranına, mikroyapı, sinterlenme ve indirgenme davranışlarına bağlı olarak değişmektedir. Gözenekli NiO-YSZ nin elektriksel iletkenliği genelde NiO oranına toz oranlarına bağlı olarak 0.1 den 1000 S/cm arasında değişmektedir. Anotun elektriksel iletkenliği ise NiO/YSZ oranına ve gözenek faz dağılımına, yüzey yapısına, tanecik boyutuna bağlı olarak değişmektedir. Yapılan bir çalışmada elektriksel iletkenlik ölçümü için yüzey alanı 3.5 m²/g ve ortalama tanecik boyutu 0.25 mikron olan NiO ve ilk tanecik boyutları 0.1 ve 0.3 mikron olan iki tip YSZ tanecikleri kullanılmıştır[19]. İndirgenen anotun elektriksel iletkenliği nikel içeriği hacim olarak %25den %30 a artarken elektriksel iletkenlik 0.1 den 100 s/cm ye kadar artmıştır. Benzer sonuçlar başka çalışmalarda da elde edilmiştir[20,22].

1.2.1 KOYP'ta elektriksel iletkenlik ile ilgili yapılan çalışmalar

Tanecik boyutu, faz dağılımlarını ve elektrik iletimini sınırını etkilemektedir. Genelde küçük tanecikler büyük taneler etrafında kümelenmeye ve birbirine bağlı iletkenlik yolları oluşturmaya meyilli olmaktadır. Böylece, eğer NiO tanecikleri YSZ den daha küçükse, yüksek elektriksel iletkenlik beklenebilir. Buna karşın, YSZ tanecikleri daha

küçükse, küçük YSZ tanecikleri NiO tanecikleri etrafında kümelenmekte ve böylece elektriksel izolasyon oluşturmakta ve elektriksel iletkenlik düşmektedir.

NiO-YSZ seramik-metal toz boyutu seçiminin, tanecik birikmelerinin göz önünde bulundurularak yapılması, daha iyi performans beklenen başlangıçtaki küçük toz boyutuna göre daha iyi sonuç vermektedir. Örneğin, (BET metoduna göre) nikel oksit tozlarının yüzey alanı $39 \text{ m}^2/\text{g}$ dan(tanecik boyutu olarak 0.02 mikron), $3.5 \text{ m}^2/\text{g}$ (tanecik boyutu 0.25 mikron)düşürüldüğünde beklentinin tersine NiO-YSZ nin elektrik iletkenliğinin arttığı görülmüştür. zaman arttığı görülmüştür. Bu durum büyük yüzey alanı ve küçük tanecikli yapının elektrik iletkenliğinin daha yüksek olacağı hipotezine zıt görülüyor. Bu durum BET yüzey alanının tanecik birikmesinin miktarını yansıtmamasından kaynaklanmaktadır. Birikme yapan küçük tanecikler hala büyük yüzey alanlarına sahip olmakla beraber diğer taneciklerle karıştığında büyük taneciklermiş gibi davranmaktadır. Boyutu 0.02 mikron olan çok küçük tanecikler normal karıştırma işlemleriyle homojenleştirilemeyecek kadar küçük olduğundan tanecik birikmesi meydana gelmesi normal karşılanmaktadır. Sonuç olarak, karıştırma işlemlerinde NiO taneciklerinin gerçek tanecik boyutlarının mikron altı veya daha büyük olması durumlarında da iyi sonuçlar verebilir. Bu duruma bir örnek Tietz ve arkadaşları tarafından yapılmıştır[23]. NiO-YSZ %39:61 oranlarında BET yüzey alanları 55.7 ve $47 \text{ m}^2/\text{g}$ ve tanecik boyutları lazer difraksiyon yöntemiyle ölçülerek 0.6 ve 14.7 mikron olarak bulunmuştur. Buna göre, daha küçük tanecik boyutuna sahip olan NiO, diğeri aralarında sadece %18 gibi bir yüzey alan farkı bulunmasına rağmen iletkenlik olarak küçük taneciklerde 3390 diğesinde ise 78 s/cm olarak ölçülmüştür[23]. Böylece, başlangıç tanecik boyutu ve taneciklerin dağılımı, hücre verimine etkisi bakımından yüzey alanının tesbitinden daha doğru sonuçlar vermektedir. Bu sebepten dolayı çok küçük tanecikler(0.02 mikron), özellikle de NiO için sinterleme sıcaklığını düşürmesine ve daha iyi yapısal kararlık sağlamasına rağmen, yüksek elektriksel iletkenliğin artmasına ve yakıt pili performansının artmasına öncülük etmemektedir. Farklı araştırma grupları en iyi yakıt pili performansını sağlamak için ($800 \text{ }^\circ\text{C}$ de 1 W/cm^2) J.T.Baker[12,13,14] BET-spesifik yüzey alanı $4 \text{ m}^2/\text{g}$, ortalama tanecik boyutunda 0.2 mikron civarında NiO tozları kullanılması gerektiğini ifade etmişlerdir[23].

Daha iyi elektriksel iletkenlik elde etmek için, araştırmacıların düşük mekanik dayanıma sahip büyük boyutlu YSZ(10 mikron) taneciklerin kullanılması gerektiğini

tesbit etmişlerdir[14,30,32]. Yu ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada[24], tanecik boyutları 8 mikron olan YSZ ve 0.8 mikron NiO olan anotun mekanik dayanımı 20 MPa iken 0.8 mikron YSZ ye sahip anotların mukavemetinin üçte bire düştüğünü tesbit etmişlerdir. Ek olarakta büyük YSZ tanecikleri ile birlikte çok daha küçük taneciklerin kullanılması, ısıl davranış özellikleri boyutsal olarak farklı etki oluşturduğunda dolayı imalat zorluğunu artırır[30,25]. NiO taneciklerinin büyümesini engelleme bakımından YSZ katılmasının oldukça faydalı olduğu görülmüştür.

Bazı araştırmacılar başlangıç toz boyutları olarak hem küçük(0.6 mikron) hemde büyük YSZ (27 mikron) aynı anda kullanmışlardır. Burada büyük YSZ tanecikleri anotun iskeletini oluşturmakta, genleşme ve fiziksel dayanıklılığı sağlamakta ve toplam hacmin değişmesini önlemektedir. Küçük YSZ tanecikler ise NiO ve gözeneklerin dayanımını artırmakta elektriksel iletkenlik ve mikroyapısal dayanıklılığı artırmaktadır[21]. Mevcut anotlar ile bu yapıdaki anotların dayanıklılığı, elektriksel iletkenliği ve elektrokimyasal etkinliğini henüz tam olarak karşılaştırılmamıştır.

KOYPlarda elektrik iletkenliği gözenek fazıyla karşılaştığı zaman düşmektedir. Tam yoğun bir seramik-metal σ_b , etkin iletkenlik, σ_e , ve gözeneklilik f_p bağlı olarak Bruggeman denklemi[19]

$$\sigma_e = \sigma_b (1 - f_p)^{3/2} \quad (1.1)$$

ile hesaplanmaktadır. Denklem 1.1 de verilen NiO-YSZ bileşimi ve gözeneklilikle değişen faz yapısında etkin iletkenlik gözenekliliğin azalmasıyla artmaktadır[22].

Ayrıca imal edilen anotların sinterleme sıcaklıklarında elektriksel iletkenliği doğrudan etkilemektedir. Bu durumun sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. İletkenlik üzerine yapılan çalışmaların çoğu gözenekli NiO-YSZ anot üzerinedir. Yoğun NiO-YSZ seramik-metal anotun iletkenliği henüz tam olarak açıklanmamıştır. Denklem 1.1 gözenekliliğin elektriksel iletkenliği nasıl değiştirdiğini ifade etmektedir. NiO-YSZ nin etkin iletkenliği 1200-1350 °C de sinterleme ve bu derecede bekleme süresi arttıkça artmaktadır[22].

Anot gözenekliliği sinterleme sıcaklığı ve bekleme süresi ile doğrudan ilişkilidir. Sinterleme sıcaklığı veya bekleme süresinin artması gözeneklerin azalmasına ve iletkenliğin artmasına sebep olmaktadır[22]. Fakat tam yoğun bir anotta elektriksel

iletkenlik sinterlenerek yoğunlaştırılan anot ile aynı etkiyi gösterip gösteremeyeceği açık değildir.

Elektriksel iletkenlik üzerinde önemli bir etkide anodun hidrojen atmosferinde indirgenmesidir. Özellikle indirgenme sıcaklığının elektriksel iletkenlik üzerinde etkin rol oynadığı tesbit edilmiştir. Aslında, birçok araştırmacının yapmış olduğu çalışmalar, anot indirgemesi sırasında, NiO/YSZ oranı %35/65 ten %70/30 ya değişirken elektrik iletim sınırı teorisine göre NiO iletken olmasına rağmen madde oranlarının değişmesiyle anot iletkenliğinin düştüğü belirlenmiştir. Grahl-madsen ve arkadaşları[27,28] anot indirgenme sıcaklığının anodun elektriksel iletkenliğine etkisini araştırmışlardır. Yapılan çalışmalar 1000 °C de indirgenen anodun elektriksel iletkenliği, 800 °C de indirgenen aynı sinterleme koşullarındaki anotlardan 2-4 kat daha fazla olduğunu göstermiştir. NiO-YSZ nin aynı sinterleme koşullarında oda sıcaklığındaki iletkenliği indirgeme sıcaklığı 1000 den 650 °C ye azalırken, 6000 den 1000 S/cm düştüğü tesbit edilmiştir. Grahl-madsen ve arkadaşları[28] farklı sıcaklıklarda indirgenen anodun zaman morfolojik yapısının çok farklı olduğunu göstermiştir. 800 °C de indirgendiğinde Ni ile YSZ arasında birçok çatlakların oluştuğu, buna karşın 1000 °C de indirgeme sonrası Ni ile ScSZ arasında çok iyi kontakların oluştuğunu belirtmiştir.

Eğer yakıt hücresi yüksek sıcaklıkta ısıtılıp(750 °C gibi), yine yüksek sıcaklıktaki hava veya N₂ atmosferindeki hücreye hidrojen gönderilmesi durumunda NiO-YSZ nin iletkenliğinin oldukça yükseldiği tesbit edilmiştir. Bu durumda dirençte 0.1-0.3 ohm dır. Bunun tersi olarak eğer hidrojen %50 az ve oda sıcaklığından başlanarak dakikada 3 °C artarak 750 °C ye ısıtılırsa indirgenmeye 300-400 °C de başlamaktadır ve bütün NiO indirgense bile NiO –YSZ oda sıcaklığında hemen hemen yalıtkan özellik göstermekte ve direnci 1000000 ohm olmaktadır. 750 °C de hidrojen ile indirgenen ikinci yöntemde iletkenlik 0.002 s/cm ve bu iletkenlik aynı şartlardaki YSZ iletkenliğiyle hemen hemen aynı olmakta ve aynı zamanda Ni parçacıklarının birbirine bağlı ağlar şeklinde olmadığı görülmüştür.

Bu iki metodla indirgenen anot destekli yakıt hücrelerinin empedans eğrileri karşılaştırılmıştır. Hücre ara direnci %97/3 hidrojen/su gönderildiğinde oda sıcaklığından 750 °C ye çıkarılan numunelerde yaklaşık 100 kat arttığı tesbit edilmiştir. 800 °C de hidrojen gönderilerek indirgenme durumunda NiO-YSZ nin taramalı elektron mikroskopu(sem) fotoğrafı gösterilmiştir. Ayrıca oda sıcaklığından yavaş ısıtma ile

300-400 °C de indirgenme durumun ile karşılaştırma yapılmıştır. 800 °C de indirgemede Ni fazı sürekli ağlar şeklinde iken diğer yavaş yavaş ısıtma işleminde Ni fazı izole parçacıklar halinde olduğu gözlemlenmiştir.

Bu durum Grahl-Madsen ve arkadaşları tarafından yapılan araştırmalarda da teyid edilmiştir. Grahl-Madsen ve arkadaşları indirgenme ısıtma işlemi 650 °C de başladıktan sonra 750°C de indirgenmenin bittiğini göstermişlerdir. Bundan dolayı da elektronik iletkenlik 1000 °C üzerinde nemli hidrojen göndermekle de değişmemiştir. Sonuç olarak oda sıcaklığındaki örneklerin iletkenliği 750 °C de indirgenen örneklerde de ve 900-1000 °C de indirgenenlere göre daha düşük bulunmuştur. Ayrıca anotların açık devre voltajlarının 200-300 °C de tamamen indirgenirse teorik voltajdan daha düşük olduğu bulunmuştur[29].

İndirgeme ile ilgili üçüncü problem, düşük indirgeme sıcaklıkları anotun dayanıklılığını önemli ölçüde düşündürmektedir. Wang ve arkadaşları[29] aynı özelliklerdeki iki bembren elektrot grubunun(MEG) birini oda sıcaklığından başlayarak hidrojen vererek 800 °C ye çıkarmış diğerini ise 800 °C ye kadar ısıtıldıktan sonra hidrojen verilmiştir. Sonuçta her iki MEG’da benzer gözenekliliğe sahip olmasına rağmen 800 °C de yakıt verilen MEG’nun dayanımı oda sıcaklığından itibaren yakıt verilen MEG’a göre %30 daha yüksek çıkmıştır.

Bu durumlar göz önünde bulundurulduğunda, eğer indirgeyici gaz ısıtma işlemi esnasında gönderilirse, anot indirgeme sıcaklığı iki faktörden daha etkilenmektedir; indirgeme gazının konsantrasyonu ve ısıtma işlemi. Anot indirgenme esnasında belirli aşamalarda belirli miktarda gaza ihtiyaç duymaktadır. Bundan dolayı, eğer indirgeyici gazın konsantrasyonu düşük ise, örneğin NiO indirgenmesi 300 °C de başlasa bile yüksek sıcaklığa(600-800 °C) ulaşana kadar indirgenme işlemi bitmeyecektir. Bu durumda NiO in önemli bir bölümü yüksek sıcaklıkta indirgenmekte ve sonuçta anodun iletkenliği aşırı düşmemektedir. Bazı araştırmacılar anodun indirgenmesi için bu metodu kullanmış(düşük konsantrasyonlu hidrojenin ısıtma işlemi sırasında gönderilmesi) ve yalıtılmış anot probleminin oluştuğunu gözlemlememişlerdir[15,30]. Fakat araştırmacılar bu yöntemle indirgenen anot yüzeyinde, anotun içerisinden daha yüksek bir dirence sahip olduğunu görmüşlerdir. Çünkü bu durum yüzeyin ilk olarak daha düşük sıcaklıklarda indirgenmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Benzer bir

şekilde, eğer ısıtma hızı yüksek ise, anodun önemli bir kısmı daha yüksek sıcaklıklarda indirgenmekte ve anot daha iletken olmaktadır.

Düşük sıcaklıklarda anodun indirgenmesi ve böylece iletkenliğin ve dayanıklılığın düşmesi konusunda literatürde oldukça az çalışma bulunmaktadır. Birçok araştırmacı “anot uygun bir şekilde indirgendi” tanımını kullanırken, Souza ve arkadaşları [12], Primdahl and Mogensen [31], Chung ve arkadaşları [32], ve Mai ve arkadaşları[33] gibi araştırmacılar anot için uygun olan indirgenme durumu için açıklama yapmışlardır. Bu çalışmalarda anot içerideki gazlarla birlikte 750-900 °C ye kadar ısıtılmış ve yüksek sıcaklığa çıkıldığında anot bölgesine hidrojen verilmiştir. Fakat bu yöntemin uygun olup olmadığı hala araştırmacılar tarafından tartışma konusudur.

Anotun düşük sıcaklıklarda indirgendiğinde iletkenlik ve dayanıklılık konusu literatürde çok az çalışılmıştır. Grahl-Madsen ve arkadaşları[28] nikel ağlarının oluşması esnasında düşük sıcaklıklarda yavaş indirgemenin nikelin yüksek sıcaklıklarda yüzey aktivitesini kaybetmesine neden olduğunu ifade etmiştir. Wang ve arkadaşları[29] NiO-YSZ anotun düşük dayanıklılık ve iletkenliğinin, nikelin YSZ kafesi üzerindeki olumsuz etkilerinden kaynaklandığını belirlemişlerdir. Nikeloksitin nikelde düşük sıcaklıklarda indirgenme esnasında nikelin YSZ den büyük ısıl genişleme katsayısından dolayı YSZ üzerinde mikroçatlakların oluştuğunu ileri sürmüşlerdir. Böyle bir hipotezin geçerliliğini ispatlamak için başka çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır.

Yüksek performanslı bir anot elde etmek için önemli gereksinimlerden birisi de anotun elektrokimyasal oksidasyonda çok iyi katalitik aktivite göstermesidir. Bu durumun tersi düşük anot polarizasyonu veya arayüzey direncidir. Bu alanda yoğun çalışmalar sürdürülmektedir. Mcevoy[10], Irvine ve Fagg[1], ve Meintosh ve Gorte[2] anot performansı üzerine etki eden test parametreleri ve diğer işlemlerin etkisi üzerine yoğun çalışmalar yapmış ve benzer sonuçlar elde etmişlerdir.

Elektriksel iletkenlik gibi, anotta NiO-YSZ oranında anot aktivasyonunu ve polarizasyonu etkilemektedir. En düşük arayüzey direnci genellikle NiO/YSZ hacimsel toz oranının %40/60 olduğu karışımlarda elde edilmiştir. Örneğin, Kavada ve arkadaşları[34] NiO/YSZ toz oranını %40/60 ta anot arayüzey direncinin en düşük olduğunu bulmuştur. Bu durum [17,38,35,36] tarafından yapılan impedans çalışmaları tarafından da desteklenmiştir. Örneğin, Koide [15] anot polarizasyon direncinin (300 mA/cm² sabit akımda) %40 nikel oranında en düşük olduğunu tesbit etmiştir.

Anot kompozisyonunda hücre/anot hacimsel direncinde bazı belirsizlikler olduğu görülmektedir. Kawada ve arkadaşları[34] na göre hücre hacimsel direnci %40 nikel oksit oranında en düşük seviyede olmaktadır. Koide ve arkadaşları[15] ise hücre hacimsel direnci nikel oksit içeriğinin artmasıyla düzenli olarak azaldığı ve maksimum güç yoğunluğunun arttığını söylemektedirler. Tek katlı anotlara ek olarak, çift katlı anotlar iki farklı şekilde gösterilmiştir. Elektrolit ile temastaki kat anot işlevsel katman(AFL) olarak adlandırılırken dışta kalan katman ise akım toplayıcı katman olarak adlandırılmaktadır. Örneğin, Koide ve arkadaşları[15] elektrolit destekli membranlar için iki tabakalı anot önermişlerdir. AFL tabakası nikelce zengin NiO-YSZ oranı hacim olarak 61/39, ikinci kat ise YSZ ce zengin 40/60 oranındadır. Bu çalışmada aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır. a) anot ohmik direnci temel olarak NiO-YSZ anotun hacminden değil kontak direncinden kaynaklanmaktadır, b) elektrokimyasal reaksiyon elektrolitten uzak belirli bir mesafede meydana gelmektedir. Bu yüzden de ara katmanda kullanılan nikelce zengin anot ohmik direncin azalmasını sağlamakta buna karşın YSZ ce zengin ikinci katmanda polarizasyon direncini düşürmektedir. Bu uygulama sonucunda hücre performansında %50 artış olduğu görülmüştür[15].

Elektrik iletim sınırı anotun tüm hacminin %33 civarında olmaktadır. Nikel oksit ve gözenek fazı, gerekli gaz yakıtın katalitik bölgelere rahat ulaşması ve elektrik akımının iletiminin sağlanması için önem arz etmektedir. Anotun yakıt oksidasyonunda en aktif olduğu yoğun elektrolit fazının arayüzeyi elektronların iletimi açısından en zayıf bölgedir. Sonuçlar nikel oksit için elektrik iletim sınırları NiO tanecik boyutlarının küçültülmesi ve YSZ taneciklerinin büyütülmesiyle azaldığını göstermiştir. Yapılan çalışmalarda NiO-YSZ anot için YSZ tozları başlangıç tanecik boyutları 0.1 ve 0.2 mikron olarak ve NiO için de üç farklı tanecik boyutunda anot hazırlanmıştır. İlk anot tanecik boyutu 1-20 mikron aralığında değişen ticari NiO-YSZ anotta sırasıyla %38:33 oranında karıştırılarak, ikinci anot radyal karıştırıcı ile 138 saat bekletilerek 1-5 mikron aralığında elde edilen tozlarla hazırlanmış ve son olarakta glisin nitrat yöntemiyle %23 oranında NiO katılarak 1 mikron civarında elde edilen tozlarla anot hazırlanmıştır. [37]. Bundan başka NiO-YSZ anodunda YSZ tanecik boyutları 0.6 dan 27 mikrona artırıldığı zaman iletkenliği 1 S/cm den 1000 S/cm ye yükseldiği yani elektrik iletim sınırının YSZ tanecik boyutuyla arttığı görülmüştür[21]. Tanecik boyutunun elektrik iletim sınırı ve faz dağılımı üzerine yaptığı bu etki tanecik boyutları arasında fark azaldığında önemini kaybetmektedir.

Elektrik iletim sınırına benzer olarak gözenekli NiO-YSZ seramik-metal anotun etkin iletkenliği de yüzey yapısı, tanecik boyutu, başlangıç tanecik yapısının dağılımı gibi parametrelere bağlıdır. Genelde etkin iletkenlik diğer parametreler sabit tutulduğunda NiO in tanecik boyutunun azalmasıyla artmaktadır. NiO tanecikleri 16 dan 1.8 mikrona azalırken, sermetin iletkenliği 10 dan 1000 S/cm ye artmaktadır. Bu çalışmada YSZ taneciklerinin başlangıç boyutu 0.3 mikrona tutulmuş ve NiO ile YSZ kütle oranlarında değiştirilmemiştir[30].

Benzer bir şekilde, başka bir çalışmada anotun etkin iletkenliği diğer parametreler sabit tutulduğunda YSZ taneciklerinin büyümesiyle arttığı tesbit edilmiştir. Bu durumun NiO in kümelenmesi ve elektrik iletim sınırlarının küçülmesinden kaynaklandığı ifade edilmiştir.

Çalışmalar anodun elektrokimyasal performansı NiO-YSZ nin tanecik boyutlarının azalmasıyla arttığını göstermiştir. Örneğin, Huebner ve arkadaşları[44] başlangıçtaki NiO tanecik boyutunun azalmasıyla aşırı potansiyelin önemli oranda düştüğü ve ayrıca anodun mukavemetinin arttığını tesbit etmişlerdir. Benzer sonuçları Jiang ve arkadaşları[40] da NiO ve %3 mol $Y_2O_3-ZrO_2(3YSZ)$ kullanarak elde etmişlerdir. Bu çalışmada anot ohmik direnç ve polarizasyon direncinin NiO tanecik boyutunun azalmasıyla azaldığı bulunmuştur. Diğer taraftan, Hikita ve arkadaşları[39] NiO-8YSZ nin elektrokimyasal performansı minimum potansiyel fazlalığına YSZ/NiO oranı 0.01 olduğunda ulaşılmıştır. Jiang ve arkadaşları[40] ayrıca anot aşırı potansiyelinin YSZ tanecik boyutunun 0.1 den 1.5 mikrona değişirken azaldığını bulmuşlardır.

Elektrolit destekli membranlar üzerine yapılan birçok araştırma NiO-YSZ tozlarının birlikte kalsine edilmesi anot performansını geliştirmede çok önemli olduğunu göstermiştir. Ayrıca Kavada ve arkadaşları[34] NiO-YSZ tozlarının 1200°C civarındaki kalsine edilmesi gerektiğini ifade etmişlerdir. Huebner ve arkadaşları[44] NiO-YSZ toz karışımının 1400°C de kalsinasyonunu daha uygun olduğunu söylemişlerdir. Başlangıç tozlarının kalsine edilmesinin anot performansı üzerine etkisi Jiang tarafından da incelenmiştir. Jiang %50/50 NiO/8YSZ oranında hazırladığı tozları 1300 °C de kalsine etmiş ve en iyi performansı sinterleme sıcaklığı olan 1400 °C de karışımla elde etmişlerdir[40]. Jiang ayrıca anot hacimsel direnci ve arayüzey direncinin sinterleme sıcaklığından daha düşük olmak şartıyla artan kalsinasyon sıcaklığı ile azaldığını tesbit etmişlerdir[40]. Kawada[26] ya göre, NiO-YSZ nin kalsinasyonunun diğer bir faydası

da Huebnere[44] göre tozların kalsinasyonu sinterleme sırasında daha az bozulmalar görülmesini sağlamaktadır.

Bu olumlu sonuçlara rağmen, araştırmacılar ortak kalsinasyonu elektrokimyasal performansı geliştiren mekanizma yeterince açıklanamaması ve NiO-YSZ tanelerinin büyümesine neden olduğundan dolayı tavsiye etmemektedirler[36,40]. Diğeri taraftan bazı araştırmacılar NiO-YSZ toz karışımının kalsine edilmeden de elektrolit destekli membranlarda benzer performansı elde etmişlerdir(Primdal-Mogensen[31] ve Koide ve arkadaşları[15]). Ayrıca NiO-YSZ tozlar yüksek sıcaklıklarda kalsine edildikten sonra, kullanılabilmesi için tekrar karıştırıcıda karıştırılıp toz haline getirilmesi gerekmektedir[40].

1.2.2 Anot pasta karakterizasyonu üzerinde yapılan çalışmalar

Katı oksit yakıt pilinde performansı etkileyen en önemli parametrelerden biri de elektrotların mikroyapısıdır. Screenprint pastası hazırlama yöntemi mikroyapıyı önemli ölçüde etkilemektedir.

Elektrot pastası, seramik tozların bazı organiklerle karıştırılması sonucu elde edilmektedir. Organiklerin seçimi print ve sinterleme esnasında önem kazanmaktadır. Yakıt pili performansı, elektrot kalınlığı ve elektrot tabakasının homojenliği, düzgün yayılımı ile doğrudan ilişkilidir. Film tabakasının önemi karışımın homojen ayrışması ve sinterleme özelliklerine bağlıdır. Mikron altı tozların homojen ayrıştırılabilmesi sıvı ayrıştırıcıların(alkol, etanol... gibi) özelliklerine bağlı olarak geliştirilmektedir.[41]

Elektrot pastanın hazırlanması birçok parametreden etkilenmektedir. Bunlar toz tanecik büyüklüğü, bağlayıcı miktarı, karışma süresi, sıcaklık, viskozite ve sürtünme gerilmesidir. Genel olarak yüksek yakıt pili performansı sağlamak için gerekli pasta özellikleri en uygun screen print özellikleriyle doğru orantılıdır. Bu nedenle screenprintişleminietkileyen parametreler detaylı bir şekilde incelenmiştir.

1.2.2.1 Pasta hazırlamada tanecik boyutu

Elektrot pastaların istenen kıvamda olabilmesi için tanecik boyutu çok önemlidir. Ayrıca tanecik boyutu katı oksit yakıt pili performansı ile doğrudan ilişkili olduğundan, pasta hazırlama esnasında referans kabul edilebilmektedir.

Arıca Gary ve ekibi[42] ortalama tanecik boyutuyla sinterlenen tabaka kalınlığı arasında aşağıdaki gibi lineer bir ilişki olduğunu belirtmişlerdir.

$$z = \frac{\text{ortalama tanecik boyutu}}{\text{sinterlenen tabaka kalınlığı}}$$

1.2.2.2 Kimyasal bağlayıcı

Kimyasal bağlayıcılar toz aneciklerinin istenen yüzeye istenen homojenlikte film tabaka olarak sürülebilmesi için önemli bir parametredir. Genel olarak piyasadaki ticari bağlayıcıların içerik formülleri açıklanmamaktadır. Fakat bir bağlayıcı için tipik özellikler vardır. Bunlar; viskozite ve buharlaşma özelliğidir. İstenen kıvamda bir pasta hazırlamak için bağlayıcıdan üç farklı etki beklenebilir. Bunlar bağlayıcı miktarı, viskozite ve kıvam oluşma süresi.

Peter Ried ve ekibinin yapmış olduğu çalışmalarda sürtünme gerilmesinin bir fonksiyonu olan bağlayıcı içeriğinin artmasıyla viskozitenin artmakta olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca başka bir çalışmada 100 S⁻¹ sürtünme gerilmesi oranında iken bağlayıcı içeriğinin bir fonksiyonu olduğu bulunmuştur[43].

Wayne Huebner ve ekibinin yaptıkları bir çalışmada ise Ferro-BX018-16 ticari solüsyonuyla katı ağırlığı %50-75 oranında NiO-YSZ ile karıştırılması gerektiğini ifade etmiştir.[44]

Aşağıdaki Tablo I de Ferro şirketinin pasta screenprint işlemi esnasında karşılaşılan sorunlar, bunların sebepleri ve çözüm için muhtemel yöntemler tavsiye edilmektedir.

Çizelge I. Ferro şirketinin önerdiği pasta-screenprint işlemleri özellikleri

Etki	Sebeup	çözüm
düşük pürüzlülük	1. İpek gözenekleri çok ince 2. Yetersiz ipek gerilimi 3. Aşırı ink inceliği 4. Plastic çok sert 5. Açık çok iyi 6. Yetersiz git-gel mesafesi	1. Screen ekipmanlarını ince 2. Viskoziteyi ince
film soyuluyor	1. Yetersiz film kurutması 2. İpeğin tıkanması 3. İnk az karışması 4. Aşırı nemlilik 5. Print yüzeye kontamine olması	1. Filmin kuruma özelliğini ince 2. İpeğin kuru ve temiz 3. Print atmosferini ince 4. mürekkep ve tinerin iyi 5. İmürekkepi print alanı
kabarcık oluşumu	1. İnk içerisinde hava kabarcığı var 2. İnk düzensiz sürme	1. Düşük sürtünme oranlarında 2. Print hızını azalt 3. Nem veya buğu varsa ince
mürekkep sızması	mürekkep viskozitesi çok düşük	Viskoziteyi ince
Film üzerinde çizikler	Plastiğin kusurlu olması	Keskin plastic ağız
İnce mürekkep birikmesi	1. Plastic çok sert 2. Yanlış plastic tutma 3. Yetersiz plastic basıncı	1. İpek ayarlamasını ince 2. Plastiği değiştir
Kalın mürekkep	1. Plastic çok yumuşak 2. İpek çok sıcak 3. Git-gel mesafesi çok büyük	1. İpeği ayarla 2. Plastiği değiştir 3. İpek-plastic sıcaklıklarını
Düzensiz emdirme	Git-gel mesafesi düzenli değil	1. Screen ayarlarını ince 2. Islak film kalınlığını ince
İpeğin dolması	1. Nem veya rutubet 2. İpek sıcaklığı çok düşük veya 3. Beherler çok sıcak	1. Print oda ortam sıcaklığını 2. Beherin sıcaklığını ince
Zayıf film	1. Mesh gözenekleri çok büyük 2. Meshe göre ink viskozitesi çok	1. İnce mesh kullan 2. Viskoziteyi ince
Filmde izlerin olması	1. Aşırı ele alma 2. Yetersiz kurutma	1. Dikkatli ol 2. Yeterince kurduğundan emin
mürekkep çökmesi	Kullanma ömrü geçti	Alt-üst yap
Yetersiz saydam	Sinterleme sıcaklığı çok düşük	Sıcaklığı artır veya yumuşatıcı
Gölge oluşması	1. Plastic çok yumuşak 2. İpek gergin değil	1. Plastiği değiştir 2. İpek ayarlaması yap
Zayıf print	1. Screen mekanik aksamın 2. Düşük ipek gerilimi 3. Yetersiz git-gel mesafesi 4. Aşırı plastic basıncı	1. Makine servisi 2. Print ayarlarını ince

Ferro şirketi gümüş pasta hazırlama esnasında pastanın katı içeriği %70 civarında olduğu zaman döküm kalınlığı 8 mikron, %50 civarında katı içerik bulunduğu ise aynı print sayısında döküm kalınlığının 3 mikrona düştüğü ifade edilmektedir[45]. Yüzey alanı 8 m²/g olan katot tozlarıyla hazırlanan pastanın print edilip sinterlenmesi sonucu kalınlığı 7-8 mikron iken yüzey alanı 6 m²/g olan tozlarla hazırlanan pastanın kalınlığı 18-19 mikron olduğu ölçülmüştür. [45]

Ayrıca ipek ve silgeçin ayarlanması, ortam sıcaklığı ve nem gibi parametreler kaplama kalınlığı ve kalitesini önemli ölçüde etkilemektedir. Her bir parametrenin etkisi aşağıda açıklanmıştır.

1.2.2.3 İpek ve silgeç ayarlaması

- Silgeç print yapılacak alanın tam merkezinde tutulmalı
- İpekle print edilecek yüzey arasında 3-4 mm lik bir boşluk bulunmalı
- Plastiğin basıncı düzgün print yapacak kadar minimum düzeyde tutulmalı
- Baskı basıncı kaplama alanının büyüklüğüne göre ayarlanmalı
- İpek baskı istenen akışkanlıkta print sağlamak için optimum açı ile tutulmalı

1.2.2.4 Ortam sıcaklığı ve nem

- Yüzey kuru tutulmalı. Yüzeyin nemli olması print edilen elektrodun kurutulması sırasında yüzeyden ayrılmasına neden olmaktadır
- Eğer ortam sıcaklığı 40 °C nin üzerinde olursa pasta yüzeye yakın kısımlar ile iç kısım arasında vizkozite farkı oluşmakta ve print homojen olmamaktadır
- Pastanın aşırı ısınması solventin buharlaşmasına neden olup viskozitenin değişmesine neden olmaktadır.[45]

Gary ve ekibi[42] nin yaptıkları bir çalışma da taneciklerin büyümesi ile aynı sayıda print sonucunda daha kalın tabaka elde edildiğini ve bağıl yoğunluğunda kalınlıkla azaldığını bulmuşlardır.

1.2.3 Screenprint parametreleri hakkında yapılan çalışmalar

Hazırlanan pastanın screenprint yöntemiyle elektrolit yüzeyine sürülmesi birçok parametreden etkilenmektedir. Bunlardan bazıları; screen gözenek büyüklüğü, seramik-metal oranı, toz tanecik boyutu, sıcaklık, screenin tabladan uzaklığı gibi daha birçok parametreden etkilenmektedir. Screen gözenek boyutu, seramik-metal oranı ve toz tanecik büyüklüğünün kaplama kalitesinde en etkin parametreler olduğu bilinmektedir..

Gary ve ekibi[42] YSZ elektrolit ile hazırladıkları screenprint pasta ile değişik ipek baskı gözeneklikleri ile hazırladıkları film tabakalarını birbirleriyle karşılaştırmış ve daha küçük screen gözenekleriyle elde ettikleri film tabakasında gazın difüzyonunun daha iyi olduğunu bulmuşlardır.

Yakıt pili kimyasal enerjiyi üçlü faz bölgesi olarak adlandırılan seramik-metal-gaz bölgelerinde elektrik enerjisine dönüştürmektedir. Bu üçlü faz bölgesini artırmanın bir yoluda uygun seramik-metal toz oranını sağlamaktır. Huebner ve ekibi[44] tanecik boyutları sırasıyla 0.25 ve 0.5 mikron YSZ ve NiO tozlarıyla hacim olarak değişik oranlarda seramik-metal karışımları hazırlamış ve en yüksek verimi %40 NiO içeriğiyle hazırlanan anotlarda elde etmişlerdir. Huang ve arkadaşları[55] tanecik boyutları sırasıyla 0.4 ve 2 mikron YSZ ve NiO tozlarıyla %40 tan 60 a değişen hacim oranlarında anot elektrot hazırlamış ve en iyi iletkenliği %40 NiO oranında elde etmiştir[46].

Reaksiyon bölgeleri oluşturmak amacıyla üçlü faz bölgeleri sağlamanın bir başka yolu da tanecik boyutlarını düşürüp daha fazla yüzey alanı oluşturarak elektrotta gazın ulaştığı noktaları artırmaktır. Fakat üçlü faz bölgesini oluşturmak ayrıca seramik ve metal toz taneciklerinin metal-metal ve seramik ağlar oluşturup iyonik ve elektronik iletkenliği sağlaması için çok büyük önem taşımaktadır. Cho ve Choi[47] ball milling ve yüksek enerjili ball milling yöntemleriyle hazırlamış oldukları NiO-YSZ elektrotlarla hazırladıkları yakıt pilinde elektrot tanecik boyutları sırasıyla 0.7 ve 0.27 mikrona kadar düşürülmüştür.

Cho ve Choi[47] yüksek enerjili ball milling yöntemiyle hazırlanan elektrotun daha küçük ve homojen bir yapıda olduğunu bulmuşlardır. Cho ve Choi[47] ayrıca daha küçük tanecikli, yani daha büyük reaksiyon yüzeyine sahip elektrotların performansı artırdığını tesbit etmişlerdir.

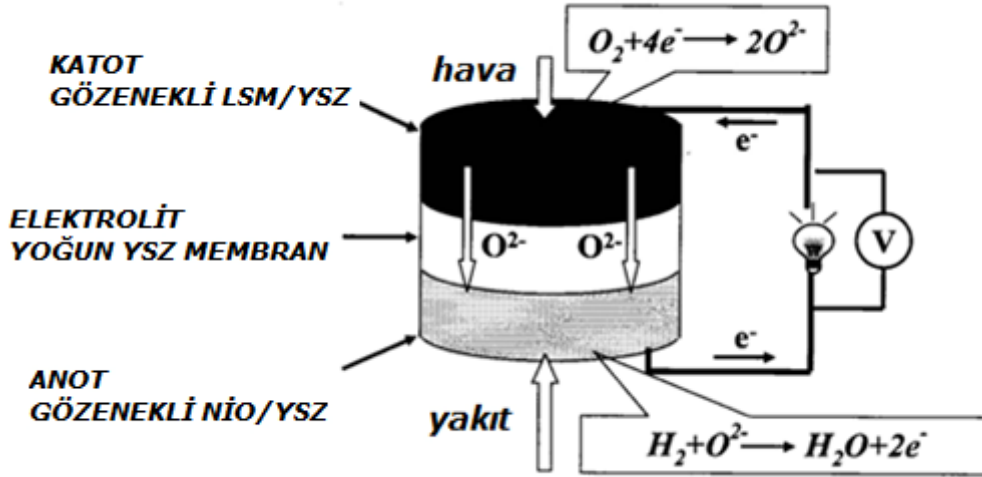
Guo ve Liu[48] ise 0.8 mikron YSZ taneciklerini %50:50 oranında tanecik boyutu A-1.6, B-1.3, C-5 ve D-2 mikron NiO toz karışımlarıyla elektrotlar hazırlamış ve hücre performanslarını elde etmişlerdir. Guo ve Liu[48] daha küçük tanecikli metal içeriğine sahip hücrelerin daha yüksek performans ürettiklerini tesbit etmişlerdir. Ayrıca metal-seramik tanecik boyutları, bu oranlar sabit tutularak daha yüksek performanslar elde edilebileceğini ifade etmişlerdir.

Yapılan araştırmalar katı oksit yakıt pili performansını artırmak için istenen mikroyapıyı elde etmede elektrot pastanın hazırlanması ve screenprint işleminin çok önemli olduğunu göstermiştir. Screenprint işleminde uygun print işlemini gerçekleştirebilmek için pastanın içeriğini bağlayıcı miktarıyla değiştirmek mümkündür. Gerekli mikroyapıyı sağlamak ve gaz geçişini sağlamak için daha küçük gözeneklere sahip elekler kullanılabilir. Ayrıca istenen mikroyapının elde edilmesinde tanecik boyutuda çok önemli bir parameter olmaktadır.

BÖLÜM II

TEORİK ESASLAR

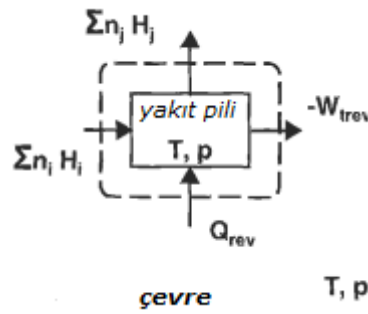
KOYP'un operasyon prensibi şematik olarak Şekil 2.1 de gösterilmiştir. KOYP de elektrolit olarak kullanılan malzeme yüksek iyonik iletkenlik gösterirken elektriksel olarak yalıtkan olması gerekmektedir. Elektrolit ayrıca oksijenin indirgeme ve oksidasyonuna karşı kararlı bir yapıya sahip olması gerekmektedir[1,2]. Ek olarakta elektrolit ince, yoğun ve gaza karşı sızdırmaz olmalıdır. KOYP için en çok kullanılan elektrolit membran yitriyum oksit ile kararlaştırılmış zirkonyum oksittir(YSZ). Dopant olarak kullanılan yitriyum oksit elektrolitte oksit boşluklarının artmasına sebep olmaktadır. KOYP de YSZ 973 K de 0.01S/cm lik bir iletkenlik göstermektedir[1,2]. KOYP ta iyonik iletken malzeme olarak denenilen birçok malzeme olmakla beraber fakat malzemelerin çoğu 1 atm den 10^{-20} atm ye kadar geniş oksijen kısmi basınçlarında elektriksel iletkenlikte göstermektedir. KOYP teknolojilerinde son gelişmeler daha düşük sıcaklıklarda (<1000 °C) çalışma üzerine yoğunlaşmıştır. Elektrolit kalınlığı ile beraber iyon iletimine karşı dirençte arttığı için KOYP çalışma sıcaklığını düşürmek için elektrolit kalınlığı mümkün olduğu kadar ince olmalıdır. Katiodit yakıt pilinde en çok kullanılan YSZ genel olarak 900-1000°C de istenilen(0.1S/cm) iyonik iletkenliği göstermektedir. Elektrolit kalınlığı 250-300 mikrondan 10 mikron seviyelerine düşürüldüğünde YSZ çalışma sıcaklığı 700°C seviyelerine düşürülebilmektedir[2].



Şekil 2.1 Katı oksit yakıt pilinde gerçekleşen reaksiyonlar ve genel görünüm

2.1 İdeal Tersinir Katı Oksit Yakıt Pili

Termodinamiğin 1 ve 2. Kanunları ideal tersinir yakıt pilini tanımlamak için uygundur. Yakıt ve hava farklı kanallardan farklı bölgelerden yakıt piline girmekte ve birbirine karışmadan yakıt pilinden ayrılmaktadır. Gazların toplam entalpisi yakıt pili için $\sum n_i H_i$ ve toplam olarak $\sum n_j H_j$ dir. Yakıt piline giren ısıyı Q_{FCrev} ile gösterirsek o zaman ısı Q_{FCrev} yakıt pilinden çıkarılmalı ve tamamen çevreye atılmalıdır. Bunun için yakıt pili ve çevre aynı termodinamik özelliklere sahip olmalıdır. Yakıt piline giriş pozitif ve iş W_{tFCrev} olarak gösterilirse bu modelin genel tanımı Şekil 2.2 deki gibi gösterilebilir,



Şekil 2.2 Yakıt pilinin termodinamik şeması

Termodinamiğin 1. Kanunu yakıt pili için yazılırsa

$$q_{FCrev} + w_{tFCrev} = \Delta^r H \quad (2.1)$$

Bu denklemde $\Delta^r H$ oksidasyonun reaksiyon entalpisi ifade etmektedir. Termodinamiğin 2. Kanunuda yakıt pili için

$$\oint dS = 0 \quad (2.2)$$

$$\Delta^r S - \frac{q_{FCrev}}{T_{FC}} = 0 \quad (2.3)$$

Denklem 2.3 te $\Delta^r S$ reaksiyon sonucu oluşur ve ısının çevreye geçişini temsil eder.

Denklem 2.1 ve 2.3 den tersinir iş. w_{tFCrev} için

$$w_{tFCrev} = \Delta^r H - T_{FC} * \Delta^r S \quad (2.4)$$

Bağıntısı yazılabilir.

Reaksiyonun tersinir işi w_{tFCrev} , serbest veya Gibbs entalpisine($\Delta^r G$) eşittir.

$$w_{tFCrev} = \Delta^r G = \Delta^r H - T_{FC} \Delta^r S \quad (2.5)$$

Dönüşebilir verim η_{FCrev} Gibbs entalpisi $\Delta^r G$ ve termodinamik olarak reaksiyon entalpisi $\Delta^r H$ arasındaki ilişki;

$$\eta_{FCrev} = \frac{\Delta^r G}{\Delta^r H} = \frac{\Delta^r H - T_{FC} \Delta^r S}{\Delta^r H} \quad (2.6)$$

olarak yazılabilir. Ayrıca katı oksit yakıt pili elektriksel bir araç olarak ta tanımlanmalıdır. Yani KOYP hidrojen oksidasyonu ile elektriksel ve termodinamik işlemler gerçekleştiren bir araç olarak düşünülebilir.

Hidrojenin oksidasyonu



Reaksiyonu ile gerçekleşmektedir. Bu işlem anot ve katottaki reaksiyonların sonucu olarak meydana gelmektedir. Anotta hidrojen katalitik ortam tarafından absorbe edilmekte, iyonlarına ayrılmakta ve elektronlar açığa çıkmaktadır. Oksijen ise katot tarafından absorbe edilmekte, elektron alarak negatif yüklü oksijen iyonuna dönüşmektedir. Oksijen iyonları elektrolit vasıtasıyla anot tarafına iletilmektedir[49].



Katot için kullanılan malzeme elektriksel olarak iletken olmalıdır. 600-800 °C sıcaklıklarında katot iyonik olarak iletkenliğe fayda sağlamaktadır. Genelde iyonik iletkenlik katotun iyonik ve elektriksel iletken malzemelerin karıştırılmasıyla oluşturulmaktadır[1,50]. Katotta iyonik iletkenliğin olması elektrokimyasal aktif alanın(üçlü faz bölgesi) artmasını sağlamaktadır[51,52].

Yakıt ve hava arasında oksijenin kimyasal potansiyeli tarafından oluşturulan oksijen iyonları anottaki hidrojen ile reaksiyon oluşturmak için elektrolitten anot tarafına geçmektedir. Denklem 2.9 anot tarafında meydana gelen reaksiyonu vermektedir.



Bu reaksiyonun meydana gelebilmesi için oksijen iyonları iyonik iletken membrane tarafından reaksiyon bölgesine taşınması gerekir. Bu anot bölgesi reaksiyonu tarafından üretilen elektronlar system dışına taşınır. Genelde KOYP anot metal ve seramik(YSZ) ten meydana gelir. Bu metal ve seramikten oluştuğundan dolayı sermet olarak adlandırılır. Bu çalışmada kullanılan anot ScSZ-NiO ve NiO tir. Buradaki ScSZ içerisinde iyonik iletkenlik ve elektrolitle termal kararlılık sağlar. NiO yüksek elektronik iletkenlik sağlamak için kullanılır.

2.2 Yakıt Pili Verimi

Katı oksit yakıt pili için elektrokimyasal verim, termal verim, voltaj verimi akım veya Faraday verimi tanımlanmaktadır. Yakıt pili genel verim ifadesi

$$\eta_{FC} = \eta_E \eta_H = \eta_T \eta_V \eta_J \eta_H \quad (2.10)$$

olarak ifade edilmektedir. Burada η_H ısı verimi, η_J yakıt pilinin akım elektrik akımı verimini, η_V yakıt pili voltaj verimini, η_T yakıt pili termodinamik verimi, η_E elektrik verimi ve η_{FC} akıt pili genel verimini ifade etmektedir. Bu verimler birbirinden bağımsız olarak aşağıdaki gibi açıklanmıştır.

2.2.1 Elektrokimyasal verim

Elektrokimyasal verim üç farklı verimi kapsamaktadır. Termodinamik verim, voltaj verimi ve akım verimi.

2.2.1.1 Termodinamik verim

Diğer yakıt pillerinde olduğu gibi KOYP te de yakıtın Gibbs serbest enerjisi tamamen elektrik enerjisine dönüştüğü varsayılırsa bir yakıt pilinin termodinamik verimi;

$$\eta_T = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \quad (2.11)$$

bağıntısı ile ifade edilebilir. ΔS ve ΔH negative olduğu düşünülürse KOYP verimi <1 olur. Teorik olarak hücre reaksiyonları için termodinamik verimin >1 olması ΔS in pozitif olması ile mümkün olmaktadır.

2.2.1.2 Voltaj verimi

KOYP lerinde hücre voltajı her zaman tersinir voltajdan düşüktür. Yakıttan akım elde edilmeye başladığı zaman farklı kayıplardan dolayı hücre voltajı düşmektedir. Yük altında hücre voltajının düşüşü akım yoğunluğu, sıcaklık, basınç, gaz debisi ve yakıt pili malzemesine bağlıdır. Voltaj verimi hücrenin yük altındaki voltajının(E) açık devre voltajına oranı(E_r) ile belirlenebilir.

$$\eta_V = \frac{E}{E_r} \quad (2.12)$$

2.2.1.3 Akım verimi

Bir KOYP verimi gaz debisinin reaksiyon hızına yetişememesi veya elektronların korozyon gibi bazı istenmeyen ek reaksiyonlarda kullanılması ile düşmektedir. Yakıtın

%100 ‘ünün reaksiyona girip akım üretiminde kullanılması ile üretilebilecek akım miktarı.

$$J_F = zF \frac{df}{dt} \quad (2.13)$$

bağıntısı ile hesaplanmaktadır. Burada f yakıt miktarını gösterir. Gerçek yakıt tüketiminin akıma oranıda;

$$J_F = zF \left(\frac{df}{dt} \right)_{tüketilen} \quad (2.14)$$

Akım verimi ise gerçek yakıt tüketiminin teorik yakıt tüketimine oranı olarak ifade edilebilir.

$$\eta_j = \frac{J}{J_F} \quad (2.15)$$

2.2.2 Diğer verimler

Elektrokiyasal verime ek olarak ta KOYP için ısı verim ve sistem veriminden tanımlanabilmektedir.

2.2.2.1 Isıl değer verimi

Isıl verim yakıtın içerdiği gazlar, saflığı ve yanma özelliğine bağlıdır. Isı motorlarında yakıt enerjisi tamamen ısı enerjisiye çevrilebilmekte fakat yakıt pillerinde yükseltilmişlik olmasına rağmen bu mümkün olamamaktadır. Isıl değer verimi kullanılan yakıtın ürettiği ısının üretilen elektrik enerjisine oranı olarak verilebilir. Burada yakıt olarak kullanılan gazlar verime dahil edilmektedir. Isıl verim ifadesi denklem 2.16 daki gibi yazılabilir.

$$\eta_H = \frac{\Delta H^0}{\Delta H_{tik}} \quad (2.16)$$

bu bağıntıda ΔH^0 yakıttan elde edilen ısı, $\Delta H_{tüik}$ üretilen elektrik enerjisini ifade etmektedir.

2.2.2.2 Sistem verimi

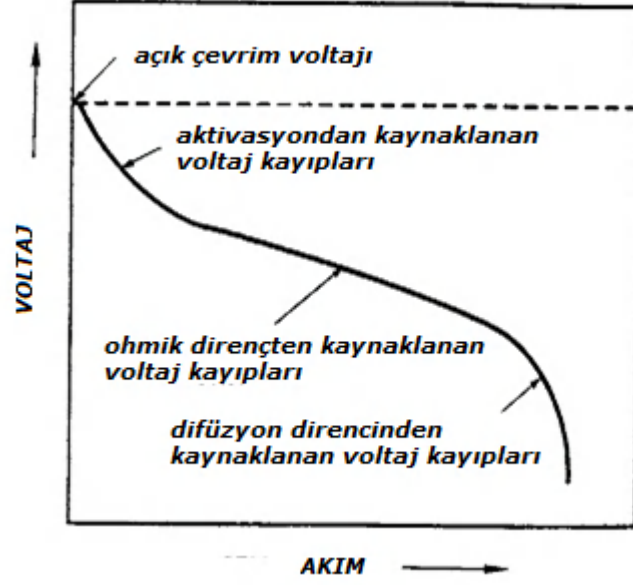
Yakıt pilinin genel verimi üretilen güç olarak düşünülebilir. Sistem verimi, yakıt kullanımı, üretilen güç ve üretilen ısıyıda içerecek şekilde

$$\eta_{S/H} = \frac{\text{yakıtpili}(AC) + \text{akımtoplama}(AC) + \text{kojenerasyon}(isi)}{\text{kullanilanyakitinkimyasalenerjisi}} \quad (2.17)$$

bağıntısı ile ifade edilebilir. Bu durumda üretilen elektrik gücüne ek olarakta yakıt pilinin ürettiği ısının bir gaz veya buhar türbininde kullanımı da verime eklenmektedir. Yakıt pilinin ürettiği ısı enerjisi koajenerasyon ile sıcak su sağlamada veya endüstriyel işlemler için su buharı sağlamada kullanılabilir.

2.3 Güç Üretimi

Katı oksit yakıt pilinde Şekil 2.3 genel akım-voltaj ilişkisini ortaya koymaktadır. Burada grafik farklı voltaj kayıplarının baskın olduğu akım miktarlarını göstermektedir. Şekilde de görüldüğü gibi düşük akım yoğunluklarında hücre voltaj kaybının önemli bir kısmı aktüvasyon esnasında oluşmaktadır. Akım artmaya başladığı zaman ohmik kayıplar etkisini göstermektedir. Akım miktarı arttıkçada kütle transferi miktarı voltaj düşüşünde etkin rol oynamaktadır. Polarizasyon kayıplarının olmadığı ideal durum akıma paralel yatay voltaj çizgisi şeklinde ifade edilebilmektedir.

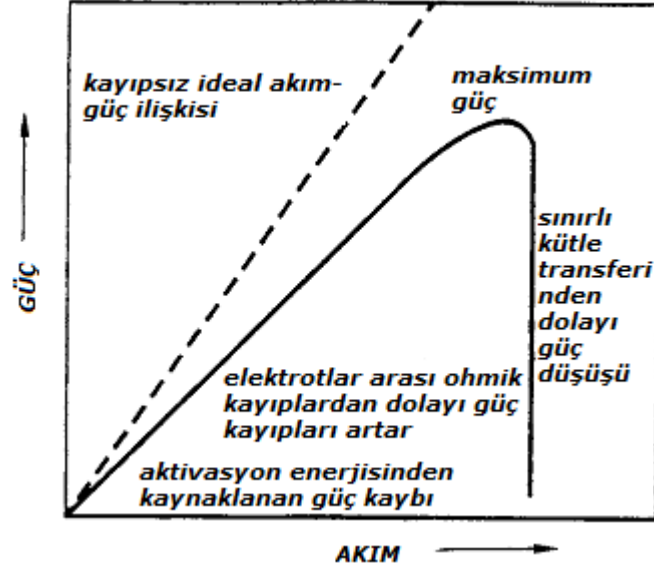


Şekil 2.3 Bir yakıt pilinde polarizasyon kayıpları

Üretilen güç akım ve voltajın fonksiyonu olarak;

$$P_w = VI \quad (2.18)$$

bağıntısı ile ifade edilebilmektedir. Bu bağıntıya göre akım 0'a giderken ve voltaj 0'a giderken güç üretimi 0'a yaklaşmaktadır. Eğer güç maksimum da ise akım bu iki değer arasında olmaktadır. Şekil 2.4 farazi bir yakıt pilinde oluşan akım –güç grafiğini gösterir. Buradaki kesikli çizgi yakıt pilinde hiçbir voltaj kaybının olmadığı durumu ifade eder. Fakat yakıt pilinde genelde gaz difüzyon elektrotların karmaşık mikroyapısı, sınırlı üçlü faz bölgesinden dolayı düşmektedir. Böyle bir durumda akım-güç eğrisi parabolic olmaktadır.



Şekil 2.4 Yakıt pilinden elde edilen akım-güç arasındaki ilişki ve kayıplar

Oluşan bu kayıplarda güç için genel bir ifade elde etmek zordur. Fakat bu bazı varsayımlar ile mümkün olabilmektedir. Eğer hücre voltajı akım ile lineer değiştiği düşünülürse voltaj;

$$V = V_r - R_t I \quad (2.19)$$

Şeklinde yazılabilir. Burada R_t toplam polarizasyon kayıplarını temsil etmektedir. Böylece güç;

$$P_w = I(V_r - R_t I) \quad (2.20)$$

haline gelmektedir. Bu eşitlik gücün parabolik ifadesini temsil eder. Maksimum güç durumu için akım ve voltaj ifadeleri;

$$I = \frac{V_r}{2R_t} \quad (2.21)$$

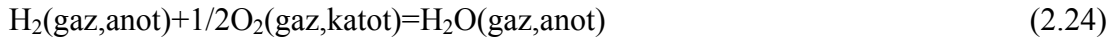
$$V = \frac{V_r}{2} \quad (2.22)$$

bağıntılarıyla ifade edilebilir. Bu durumlar sağlandığı zaman maksimum güç;

$$P_{w(\max)} = \frac{V_r^2}{4R_t} \quad (2.23)$$

olmaktadır. Böylece maksimum güç açık devre voltajının yarısında elde edilmektedir. Buradan da gücün maksimum olduğu noktada da voltaj veriminin %50 olduğu anlaşılmaktadır[53].

Katı oksit yakıt pillerinde hidrokarbonların yakıt olarak kullanılması mümkündür. Fakat bu çalışmada hesapları basitleştirmek için yakıt olarak hidrojen ve oksidant olarak ta hava kullanılacaktır. KOYP te temel reaksiyon aşağıda verilen H₂ nin H₂O ya dönüşüm reaksiyonudur.



Açık devre voltaj durumunda, oksit iyonlarının elektrokimyasal potansiyeli, elektrolitin iyonik iletkenliğine karşı denge durumuna ulaşır. Maksimum elektriksel enerji, E, Nernst potansiyeli anot ve katot arasında görülmektedir[1,2]. Bu durum Gibbs serbest enerji değişimiyle ΔG , ilişkilidir.

$$\Delta G = -nFV = -2FV \quad (2.25)$$

bu bağıntıda F Faraday sabiti($9,65 \cdot 10^4$ C/mol) ve n reaksiyondaki elektron sayısı. Nertst potansiyeli, V , genelde açık devre voltajına(OCV) eşittir.

$$V = -\frac{\Delta G}{2F} = -\frac{\Delta G^0}{2F} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{P(H_2O)}{P(H_2)P(O_2)^{1/2}} = V^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{P(O_2)P(H_2)^2}{P(H_2O)^2} \quad (2.26)$$

Katot bölgesinde oksijen kısmi basıncı bulunurken anot bölgesinde hidrojen ve su buharı kısmi basıncı vardır. Denklem 2.26 farklı gazların kısmi basıncının, yerel akım yoğunluğuna bakmaksızın açık devre voltajında etkin olduğunu göstermektedir. Buyüzden de Nertst potansiyeli V , akım yoğunluğunun değil yakıt bileşenlerinin fonksiyonu olmaktadır.

Sistemdeki dış devre bağlandığında üretilen akım sistemden çekilmekte ve yakıt pilinde üretilen potansiyel düşmektedir. KOYP un çalışma voltajı $V(i)$ ve V açık devre voltajı voltaj kaybı $\eta(i)$ ye bağlı olarak

$$V(i) = V - \eta(i) \quad (2.27)$$

bağıntısı ile hesaplanmaktadır.

$\eta(i)$ polarizasyon ve potansiyel fazlalığı olarak bilinmektedir. $\eta(i)$ ohmik polarizasyon, konsantrasyon polarizasyonu ve aktivasyon polarizasyonunu içermektedir[55].

2.4 Ohmik Polarizasyon

Tüm malzemeler elektrik iletimine karşı belirli dirençler göstermektedir. Bu direnç ohm kanunu ile tanımlanmaktadır. Bu direnç voltaj düşüşü ile lineer akım yoğunluğu ile ters orantılı olarak değişmektedir. KOYP lerinin birçoğunda elektrolit membran olarak YSZ kullanılmaktadır. Bu elektrolitin iyonik direnci anot ve katotun elektronik direncinden çok daha büyüktür. 800 °C de YSZ nin iyonik direnci 50Ωcm (0.02s/cm). LSM'in elektronik direnci 10⁻² Ωcm ve normal bir NiO-YSZ anodun elektronik direnci ise 10⁻⁴ Ωcm dır. Buyüzden de KOYP de ohmik direncin temel sebebi elektrolitten kaynaklanmaktadır[1,2]. Katı oksit yakıt pilinde ohmik direnç

$$\eta_{ohm} = (\rho_e l_e + \rho_c l_c + \rho_a l_a + R_{kontak})i \quad (2.28)$$

bağıntısı ile hesaplanmaktadır. Bu bağıntıda $\rho_e, \rho_c, \rho_a, l_e, l_c, l_a$ sırasıyla elektrolit, katot ve anodun yoğunluklarını ve kalınlıklarını R_{kontak} ise elektrolit, anot, katot kontak direncini ifade etmektedir.

2.5 Konsantrasyon Polarizasyonu

Katı oksit yakıt pilinde yakıt, oksitleyici olarak kullanılan hava ve yanma ürünleri gaz fazındadır. elektrotlar gözenekli yapıda olduğu için reaksiyon için gerekli olan yakıt, hava ve yanma ürünlerinin gözenekli ortamda hareket etmesi gerekmektedir. Yüksek akım yoğunluklarında reaksiyon için daha fazla yakıt ve hava gerekmekte ve sonuçta oluşan yanma ürün miktarları da artmaktadır. Gözenekli ortam yüksek akım yüksek akım yoğunluklarında gerekli olan yakıt ve havanın reaksiyon bölgelerine ulaşmasını engellemekte ve dolayısı ile yeterli yakıt ve hava olmadığı için voltaj düşmektedir[55].

KOYP'inde hidrojen katot tarafından gelen oksijen iyonları ile reaksiyona girerek su buharını oluşturmakta ve elektronlar anoda geçmektedir. H₂O anotun gözenekli yapısından dolayı yakıt pilinden uzaklaşmaktadır. H₂ ve H₂O nun bu geçişi ve yakıt

pilindeki net akım geçişini ortalama şarj-kütle dengesini göstermektedir. H₂ ve H₂O debisi

$$|j_{H_2}| = |j_{H_2O}| = 2|j_{O_2}| = \frac{iN_A}{2F} \quad (2.29)$$

bağıntısı ile hesaplanabilmektedir. Bu denklemde j_{H2} gözenekli anot-elektrolit yüzeyinden geçen hidrojen debisini, J_{H2O} gözenekli anottangeçen su buharı debisini, j_{O2} gözenekli katottan geçen oksijen debisini ve N_A avagadro sayısını ifade etmektedir.

Gazların geçişi mikroyapıya bağlı olduğundan ikili difüzyon DH₂-H₂O gerçekleşir. Eğer elektrolit mikroyapısı çok küçük gözeneklere sahipse o zaman Knudsen difüzyonu, adsorbsiyon-desorbsiyon ve yüzey difüzyonu önem kazanmaktadır. Sabit bir akım yoğunluğunda gaz geçişine karşı gösterilen fiziksel direnç konsantrasyon polarizasyonu olarak bilinmekte ve genel olarak aşağıdaki denklemde ifade edildiği gibi birçok parametreye bağlıdır.

$$\eta_{kons}^a = f(D_{H_2-H_2O}, mikroyapi, kismibasinc, akimyoğunluğu) \quad (2.30)$$

Bu denklemde D_{H2-H2O}, H₂ ve H₂O'nun ikili difüzyonudur ve Knudsen, adsorbsiyon-desorbsiyon ve yüzey difüzyonu ihmal edilmiştir. Konsantrasyon polarizasyonu akım yoğunluğunun artması ile artar fakat doğrusal değildir.

Anot konsantrasyon polarizasyonu için en önemli parametrelerden biri H₂ kısmi basıncına bağlı olan anot akım yoğunluğudur. Anot-elektrolit arayüzeyde H₂ gazı çok az olduğundan dolayı voltaj düşmektedir. Bu durumu ifade eden denklem aşağıdaki gibidir.

$$i_{as} = \frac{2FP_{H_2}^a D_{a(eff)}}{RTl_a} \quad (2.31)$$

bu denklemde D_{a(eff)} anota difüz eden gaz, l_a anot kalınlığını ifade etmektedir. Anot difüzyonu ikili difüzyon ve sürüklenme faktörü içerir. Çok küçük anot mikrotanecikleri var ise sürüklenme faktörü Knudsen difüzyonu, yüzey difüzyonu ve adsorbsiyon-desorbsiyona bağlı olarak çok önemli olmaktadır. O zaman anot konsantrasyon polarizasyonu;

$$\eta_{kons}^a = -\frac{RT}{2F} \ln\left(1 - \frac{i}{i_{as}}\right) + \frac{RT}{2F} \ln\left(1 + \frac{P_{H_2O}^a i}{P_{H_2O}^a i_{as}}\right) \quad (2.32)$$

olarak ifade edilebilir. Bu denklemde $P_{H_2O}^a$ anotta buhar kısmi basıncını, i_{as} anottan geçen elektrik akımını temsil etmektedir. Gözenekli elektrotlarda gaz geçiş işlemi kinetik olarak tanımlanamaz. Fakat anoda difüz eden gaz yakıt ile akım yoğunluğu arasında zaman sabiti belirleyebiliriz.

$$t_{karakteristik} \approx \frac{I_a^2}{D_{a(eff)}} \quad (2.33)$$

Bu denklemde I_a anottaki akım yoğunluğu, $D_{a(eff)}$ anotta reaksiyona giren gaz miktarını ifade etmektedir.

Anotta olduğu gibi katot konsantrasyon polarizasyonu da benzer parametrelere bağlıdır.

$$\eta_{kons}^k = f(D_{O_2-N_2}, mikroyapi, kismibasınç, akimmiktari) \quad (2.34)$$

Katot konsantrasyon polarizasyonu akım yoğunluğunun artması ile artmaktadır.

Anotta olduğu gibi yine katotta da gaz geçişini sadece kinetik etkiler ile tanımlayamayız. Katot zaman sabiti de anottakine benzer şekilde

$$t_{karakteristik} \approx \frac{I_k^2}{D_{k(eff)}} \quad (2.35)$$

olarak ifade edilebilir. Anotta olduğu gibi katot-elektrolit arayüzeyde yakıt azalmasından dolayı akım yoğunluğu düşer ve sınırlı katot akım yoğunluğu

$$i_{cs} = \frac{4FP_{O_2}^k D_{k(eff)}}{\left(\frac{P - P_{O_2}^k}{P}\right) RTl_c} \quad (2.36)$$

$D_{k(eff)}$ katot difüzyonu N_2 ve O_2 den dolayı çift difüz etki ve sürüklenme faktörü oluşmaktadır. Son olarak katodik konsantrasyon polarizasyonu aşağıdaki gibidir.

$$\eta_{kons}^k = -\frac{RT}{4F} \ln\left(1 - \frac{i}{i_{cs}}\right) \quad (2.37)$$

burada i_{cs} katottaki akım yoğunluğu, i yakıt pili akım yoğunluğunu ifade etmektedir.

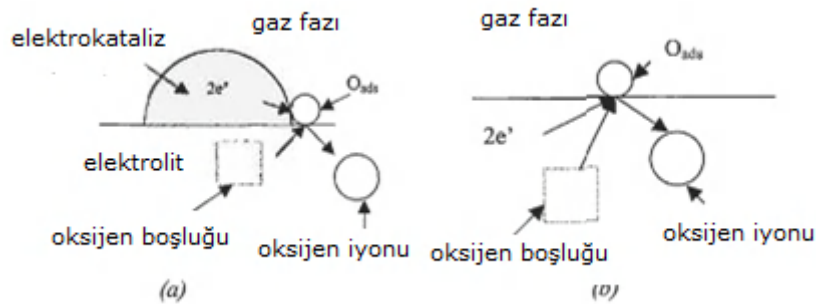
2.6 Aktivasyon Polarizasyonu

Katı oksit yakıt pilinin çalışabilmesi için, malzeme veya yakıt pili imalat şekline göre yüksek sıcaklıkta ortama ihtiyaç duymaktadır. Sıcaklığın artırılması ile belirli bir direnç aşılarak reaksiyona ortam oluşturulmaktadır. Reaksiyona karşı gösterilen bu direnç aktivasyon polarizasyonu olarak adlandırılmaktadır.

Aktivasyon polarizasyonu temel olarak şarj transferine karşı direnci ifade etmektedir. Şarj transferi reaksiyonu elektrotlarda meydana gelir. Örneğin, bu durum katotta oksijen atomlarının oksijen iyonlarına dönüşümü şeklinde gerçekleşmektedir. Bu durum oksijen moleküllerin yüzeylerden emilimi, emilen moleküllerin ayrışması, oksijen atomlarının yüzeye difüz etmesi ve oksijen iyonu haline gelmesi şeklinde gerçekleşir. Reaksiyon miktarı gazlara karşı yüzeylerin gösterdiği davranış ile ilişkilendirilebilir. Aktivasyon polarizasyonu kinetik bir işlemdir. Aktivasyon polarizasyonu ve akım yoğunluğu arasındaki ilişki genelde nonlineerdir[2,52,54].

2.6.1 Katot aktivasyon polarizasyonu

Katodik aktivasyon polarizasyonu temel olarak oksijen moleküllerinin iyonlaşıp anot tarafına geçmesini ile oluşmaktadır.

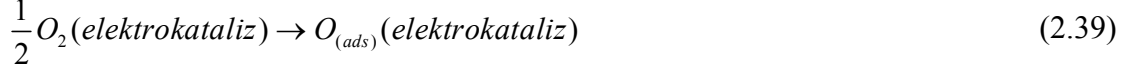


Şekil 2.5 Katotta meydana gelen reaksiyonların şematik görünümü

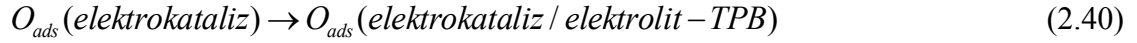
oksijen moleküllerinin elektrokatalitik olarak aktif katotta adsorpsiyonu



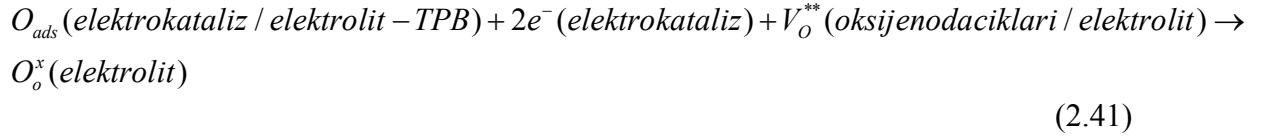
olarak ifade edilir. Adsorbe edilen oksijen moleküllerinin atomlarına ayrışması



oksijen atomlarının üçlü faz bölgelerinden difüzyonu



Elektron alan oksijen iyonlarının elektrolit içeisinden elektrolitteki oksijen boşluklarına taşınması



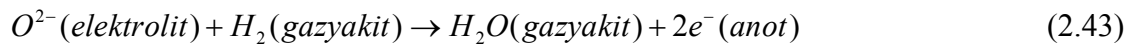
olacak şekilde farklı reaksiyonlar içermektedir.

Katot aktivasyon polarizasyonu bazı parametrelere bağlıdır. Bunlar denklem 2.42 deki gibi ifade edilebilir.

$$\eta_{akt}^k = f(malzeme, mikroyapi, sicaklik, atmosfer, akimiyogunlugu) \quad (2.42)$$

2.6.2 Anot aktivasyon polarizasyon

Anottaki reaksiyonun genel ifadesi aşağıdaki gibi ifade edilebilir.



Bu reaksiyonun aşamaları şu şekilde meydana gelmektedir.

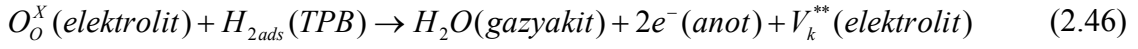
H₂ nin anot yüzeyinden adsorbsiyonu



Adsorbe edilen H₂ lerin üçlü faz bölgelerinden difüzyonu

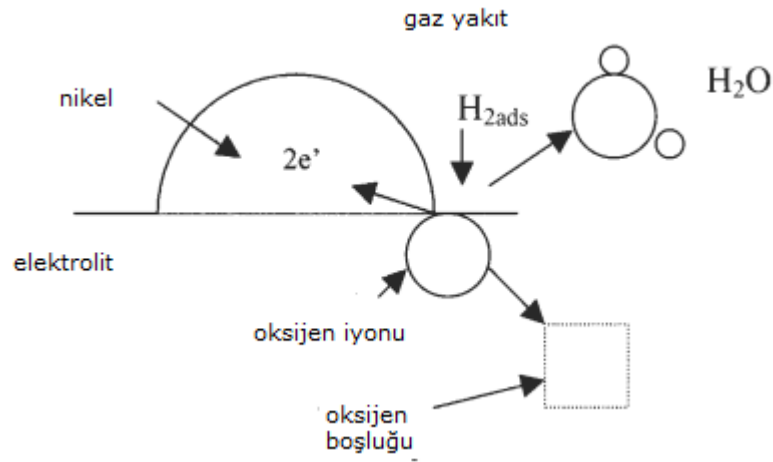


Anotta elektrokimyasal reaksiyon



Anodun aktivasyon polarizasyonu da katoda benzer parametrelere bağlıdır. Bu parametreler denklem 2.47 de verilmiştir.

$$\eta_{akt}^a = f(\text{malzeme, mikroyapi, sicaklik, atmosfer, akimyoğunlugu}) \quad (2.47)$$



Şekil 2.6 Anotta meydana gelen reaksiyonların şematik görünümü

Şekil 2.6 da görüldüğü gibi elektrolitte oksijen boşluklarından anota gelen oksijen iyonları 2 elektron bırakarak anot elektrot tarafından adsorbe edilen hidrojen iyonları ile birleşerek su buharı meydana getirmektedir.

2.7 Potansiyel Farklar

Yakıt pillerinde oksijen iyonlarının katottan anot bölgesine geçişini sağlayan üç farklı potansiyel etki mevcuttur. Bunlardan birincisi elektriksel potansiyel farktır ve mesafenin fonksiyonu olarak denklem 2.48 deki gibi ifade edilebilir.

$$\frac{dV}{dx} \quad (2.48)$$

Denklem 2.48 den de anlaşıldığı üzere voltaj elektrolit kalınlığının artasıyla değişmektedir.

Bir diğer potansiyel ise mekanik etki meydana getiren gaz basınçlarının oluşturduğu potansiyel etkidir. Denklem 2.49 daki gibi ifade edilmektedir.

$$\frac{dp}{dx} \quad (2.49)$$

Elektrolit kalınlığı gaz kütle transferinin oluşturduğu difüzyon etkisine karşı direnç oluşturmakta ve potansiyel fark oluşumuna sebep olmaktadır.

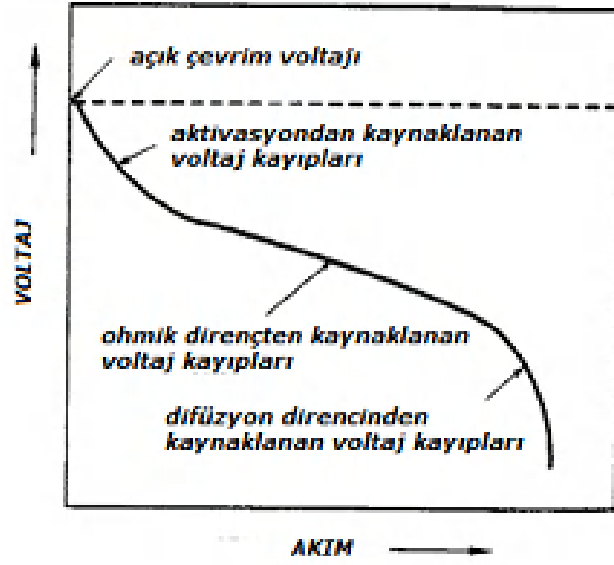
Son olarakta yakıt pili malzemelerinin özelliğine bağlı olarak değişen ve reaksiyonların meydana getirdiği kimyasal potansiyel etkidir. Denklem 2.50 de ifade edilmiştir.

$$\frac{dc}{dx} \quad (2.50)$$

Burada c reaksiyon konsantrasyonu miktarıdır. Katotta oksidasyon reaksiyonunun konsantrasyonu elektrolit kalınlığından dolayı dirence maruz kalmaktadır. Bu etkiden dolayı reaksiyon konsantrasyonu düşmektedir.

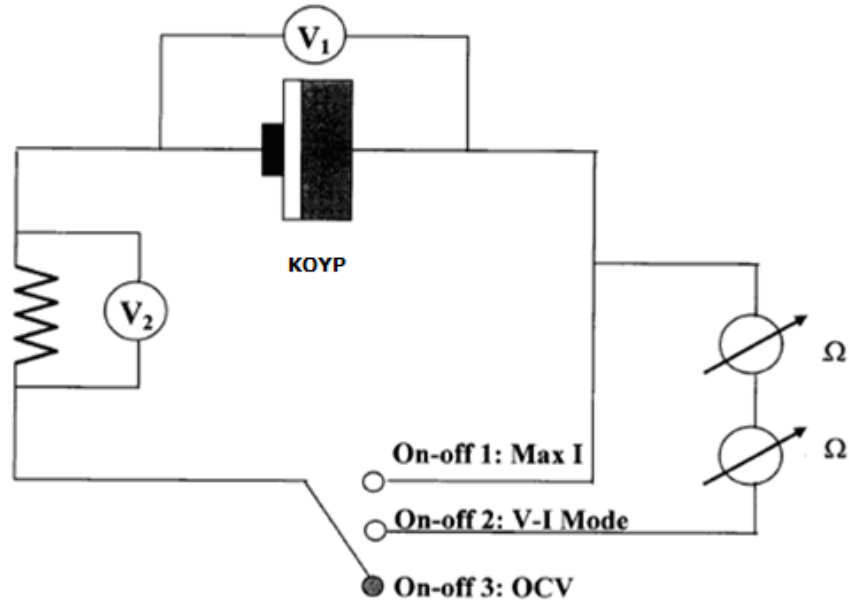
2.7 Yakıt Pili Performans Eğrisi(I-V Eğrisi)

Yakıt pili elektriksel performansı görebilmek için akım-voltaj grafiği kullanılmaktadır. Bu grafiklerden potansiyel kayıplarının hangi akım yoğunluklarında meydana geldiği tesbit edilerek aktivasyon, konsantrasyon ve ohmik kayıplar ile ilgili bilgi edinilebilir. şekil 2.7 de I-V eğrisinin şematik resmi ve kayıpların hangi akım yoğunluklarında meydana geldiği gösterilmiştir.



Şekil 2.7 I-V performans grafiği

Akım miktarı hücreden elektriksel yük kabloları ile bağlanarak 0.1Ω luk bir resistöre karşı ölçülürken, hücre potansiyeli direkt olarak hücrenin iki yüzeyinden ölçülebilmektedir. Ohm kanununun kullanılmasıyla hücrenin akımı resistöre karşı oluşan potansiyelden hesaplanabilir.



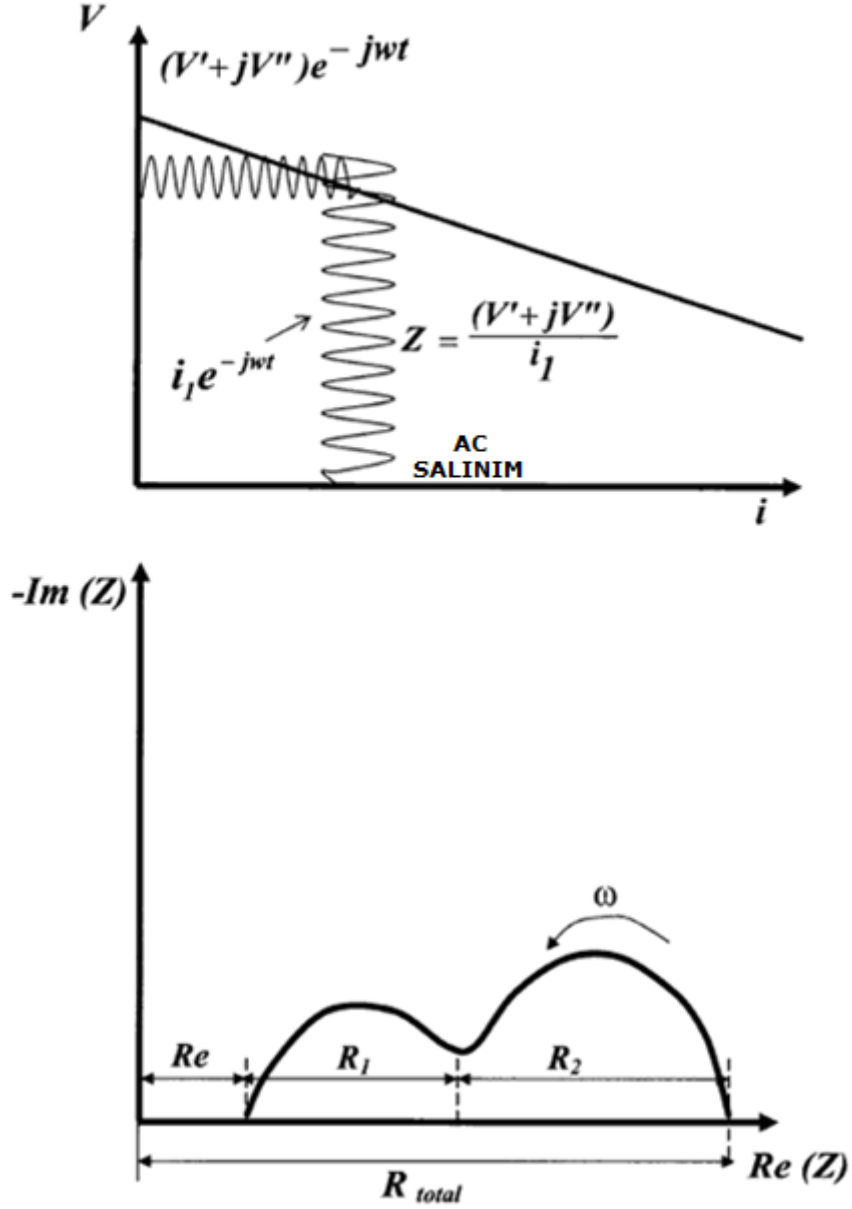
Şekil 2.8 I-V performans ölçüm mekanizmasının şeması

Üç adet açma-kapama swiçleri Şekil 2.8 deki gibi üç farklı test moduna ayarlanmakta. İlk pozisyonda hücreden maksimum akım geçişi kaydedilir. İkincisinde yakıt pili iki potansiyometre ile 0-100 Ω ve 0-10k Ω serilerinde hücre potansiyeli ve I-V eğrisi için akım ölçümleri sağlanmıştır. Üçüncü durumda hücre normal açık çevrim voltajının ölçümü yapılmıştır.

2.9 Elektrokimyasal İmpedans Analizi

Elektrokimyasal impedans analizi yakıt pillerinde malzeme, imalat yöntemi, gaz yakıt geçişi ve sıcaklık gibi parametrelerden kaynaklanan performans kayıplarını tesbit etmede çok önemli bir yöntemdir.

KOYP elektrokimyasal reaksiyonunda üç farklı işlem gerçekleşmektedir. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi(EIS) bu farklı işlemleri analiz etmek için çok kullanışlı bir yöntemdir. Temel olarak bu teknik frekansa bağlı sinusoidal çıktı ekranda oluşturulurken, çalışan KOYP üzerinde akımda oluşan sapmaların etkisi $I(\omega t)$, nin oluşmasını sağlar. Zaman bağımlı işlemler için zamana bağlı işlemler için bu basit bir direnç ile gösterilir. Burada potansiyel ve akımın oranı bir sabittir ve oluşan bu sapmaların fazı ve oluşum grafik aynıdır. Fakat kimyasal reaksiyon, gaz difüzyonu ve şarj difüzyonu olan işlemler zaman bağımlıdır ve zaman aralığında faz değişimleri gösterir. Akım salınımının frekansının değişimiyle(ω), frekans-bağımlı impedans ölçülebilir ve Nyquist diyagramı elde edilebilir. Şekil 2.9 EIS tekniği ve impedans spektrumunun diyagramını basitçe göstermektedir[55].



Şekil 2.9 EIS tekniği ve impedans spektrumunun diyagramını basitçe görünümü

İdealde impedans spektrumu yarı çevrim oluşturması gerekir. Eğrinin x eksenini kestiği nokta yüksek frekansta yakıt pili elektrolitinin sebep olduğu hücre ohmik direncini gösterir. Eğrinin x eksenini kestiği ikinci nokta ise toplam direnci gösterir. Bu iki nokta arası yakıt pilinde elektrotlardan kaynaklanan kayıpları gösterir. Oluşan yarım çevrimdeki frekans karakteristikleri ise hücre kinetikleri hakkında bilgi verir.

Elektrokimyasal impedans ölçümü KOYP performansını etkileyen parametrelerin belirlenmesinde büyük öneme sahiptir.

Elektrokimyasal impedans ölçümleri, ilk olarak KOYP bileşenlerinin(elektrolit ve elektrot malzemelerinin) iletkenliğinin belirlenmesinde kullanılmıştır. Verkerk ve Burggraaf [56], Valburn impedansı ve şarj transfer direncinin paralel kombinasyonunu içeren elektrolit-elektrot arayüzey çevrim tanımlaması, oksijen atomlarının elektrolit yüzeyine difüzyonuyla ilgili olduğu düşündü. Aynı eş çevrim Nikolasa ve ekibi[57] tarafından elektrolitin safsızlığının etkisini belirlemede kullanıldı. YSZ elektrolitlerinin verdiği düşük iletkenlik, yeni malzemeler araştırma ihtiyacını doğurmuştur. Bossel[58] tarafından yayınlanan ve Wanzenberg ve ekibi[59] tarafından dikkat çekildiği gibi elektrot kontak alanı empedans ölçümlerinde bazı etkilere sakhıptir. Bookman ve ekibi[60] KOYPta katot reaksiyonunda oksijen indirgeme kinetiğini göstermiştir.

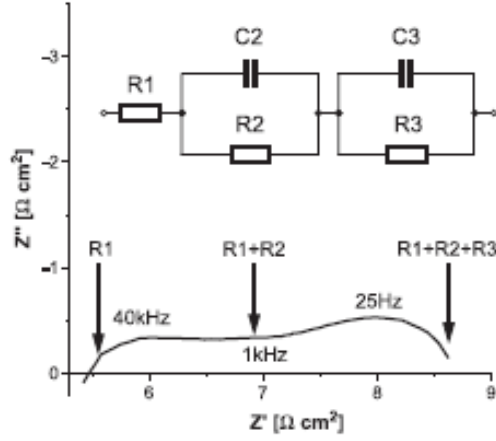
KOYPta ilk olarak farklı deney şartlarında ve akım yoğunluklarında empedans ölçümleri Van Heuveln[61] tarafından elektriksel kayıpları belirlemede kullanıldı. Diğer yandan Richter[62], Göhr[63] tarafından geliştirilen gözenekli elektrot modelini kullanarak gözenekli yapılarda impedans çalışması yapmıştır.

KOYPta empedans analizi Wagner ve ekibi[64] tarafından 1998 de yayımlandı. Onlar (30 mikron kalınlığında %30 Ni,Zro2) sermet anotları plazma spreyi kullanarak(bu metod Long ve ekibi tarafından 2002 de açıklanmıştır) kalın(640 mikron) YSZ elektrolit tabakaya emdirildi ve katot olarakta (La,Sr)mno3(40 mikron kalınlığında) üzerine film şeklinde screenprint işlemi ile sürüldü.

2.9.1 İmpedans grafiğini açıklayıcı bazı çalışmalar

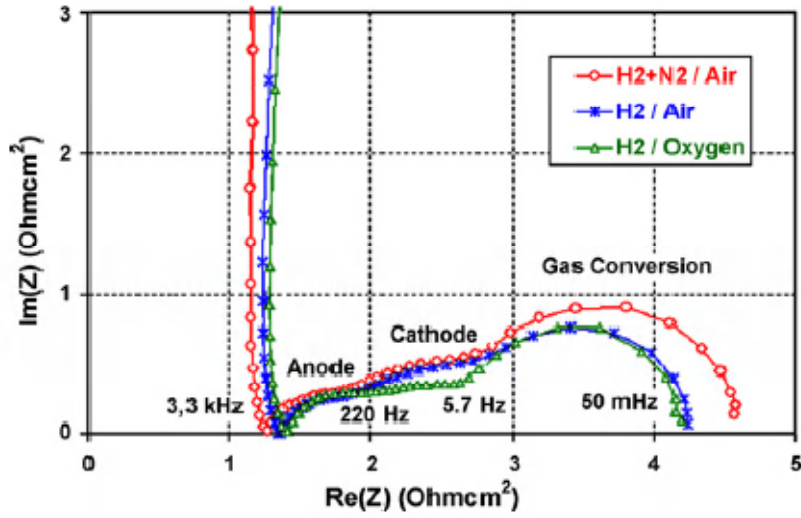
Jasinski ve ekibi[65] 70;30 oranında NiO-CGO karışımıyla elektrolit destekli membranlar hazırlamış ve 630 °C de 50 mA de empedans grafiğini elde ettiler.

Şekil 2.10 deki gibi impedans spektroskopisi iki basık çevrimden oluşmaktadır. Bu tipik gösterimde R1 elektrolitin direnci, R2 ve R3 ise elektrotların dirençleri olarak düşünüldü. Bu yaklaşıma göre R1 hücrede beklenenden daha büyük direnç gösteriyor. Fakat bu kısmi sistem R2 ve C2 deki yüksek frekans oranı, R1 direncinin belirlenmesinde etkili olan kablolar ve diğer eklentilerin direncini de kapsamaktadır. Bu yüzden de R1 direnci faklı olarak analiz edilemez. R1, R2 ile birlikte düşünölmelidir.



Şekil 2.10 630 °C de 50 ma akımda Ni-CGO anotlu hücre

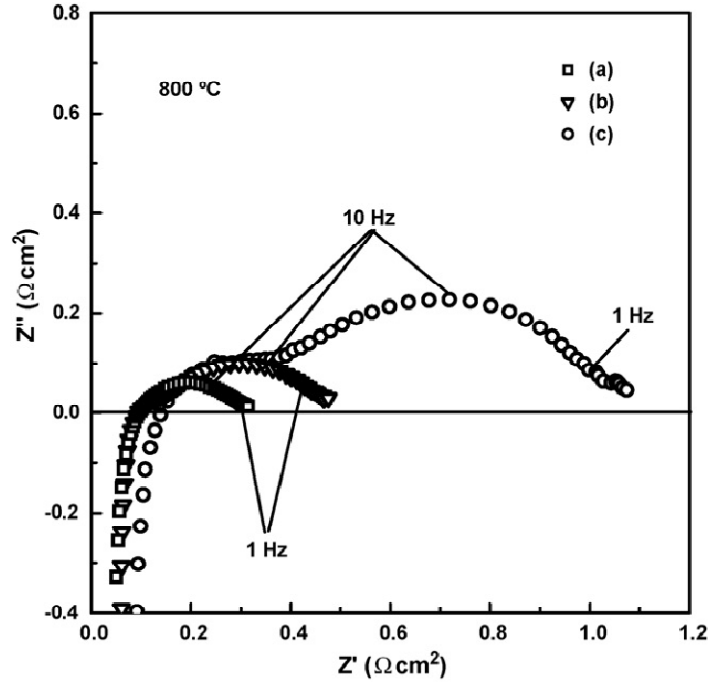
Lang ve ekibi[66] anot destekli KOYP hücrelerini farklı gaz basıncı, farklı sıcaklık ve farklı akımlar ile test edip empedans grafiklerini elde ettiler ve böylece doğal, ohmik ve polarizasyon kayıplarını tesbit ettiler.



Şekil 2.11 800 °C de farklı gazlarla empedans eğrilerinin lokal gösterimi

Şekil 2.11 de üç farklı frekansa bağlı işlemler tanımlandı. Anot, katot ve gaza bağlı olarak polarizasyon dirençleri tesbit edildi[67-69]. Gazların değiştirilmesi yöntemiyle farklı işlemler farklı frekanslarda denendi. Oksidantın değişimi temel olarak orta bölgeyi etkilediği görüldü. Bundan dolayı da katot empedans eğrisinin grafikte orta bölgede olduğu tespit edildi. Anodun polarizasyonu yüksek frekansta meydana geldiği görüldü. Ve son olarakta gaz değişiminin empedansın sağ tarafında yani düşük frekans bölgesini etkilediği görüldü[70].

Kim ve arkadaşları[71] anot destekli KOYP geliştirmek için ince film YSZ elektrolit ve NiO-YSZ anot fonksiyonel tabakaları kullanarak üç farklı metotla yakıt pili hücreleri ürettiler. Küçük tanecikli nikel oksit ve YSZ tozlarından die-pressing yöntemiyle, birinci tabaka dip-coating yöntemi, ikinci tabaka tape cast yöntemiyle ve üçüncü olarak ta tapecast yöntemiyle üç farklı anot yapıda hücreler hazırlandı ve 800° C de empedans analizini tanımlandı. Şekil 2.12 üç farklı metotla hazırlanan yakıt hücrelerinin empedans eğrilerini vermektedir.



Şekil 2.12 (a) NiO-YSZ kompozit(nano) tozları kullanılarak die-press yöntemi, (b) tapecast NiO-YSZ ve dip-coating yöntemiyle anot fonksiyonel tabaka ve (c) tapecast anot imal edildi.

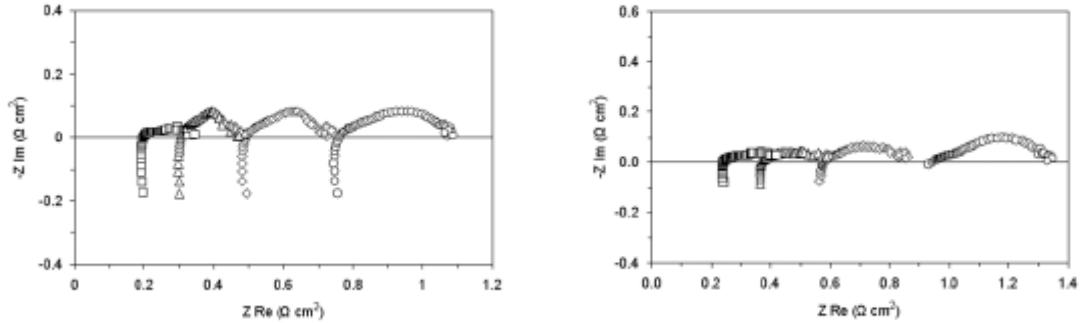
Burada anot mikroyapısının değişmesiyle asr(yüzey alanı direnci) deki değişme şeklindeki gibi bulunmuştur. Buradan da anlaşıldığı üzere die-pressing yöntemiyle üretilen anotların asr si oldukça düşüktür. 800 °C de 0.31 ohmcm². Bu durum mikroyapıdaki homojenlik ve üçlü faz bölgelerinin iyi olmasından kaynaklanmaktadır. Diğer taraftan sadece tapecast yöntemiyle üretilen anotlarda asr 1.07 ohmcm² civarındadır. Bunun kompozit(nano) tozlarla imal edilen anotlara göre elektrot direnci oldukça yüksektir. Bu durumda nano tozlar tapecast için çok iyi olabileceği düşünülebilir. Fakat NiO-YSZ kompozit tozları tapecast yöntemi için uygun değildir. Çünkü bu tozların sahip olduğu yüksek yüzey alanından dolayı(5-15 m²/g) tapecast yöntemiyle imalatını güçleştirmiştir. Yüksek yüzey alanına sahip tozlar(15-20m²/g) ile

tapecast için uygun slurry hazırlanamaz. Çünkü organik eklentilerin yüksek moleküler ağırlığı ve toz taneciklerini ayırmak için kullanıldığında jel kıvamı oluşmasını sağlar.

Hücre performansı büyük oranda anot mikroyapısı ve elektrolit kalınlığına bağlı olduğu görüldü. YSZ elektrolitinin kalınlığı anot destekli hücrelerde 10.5 ten 6.5 mikrona düşürüldüğünde 800 °C deki güç 0.74 ten 1.12 Wcm² ye arttığı görüldü. Burada anot fonksiyonel tabaka anot-elektrolit arası polarizasyon direncini düşürmüş ve performansı geliştirmiştir.

Gross ve ekibi[72] akım kolektör tabakasının elektrotların mikroyapısını en az etkilemesi için yeterince fakat ince olması gerektiğine dikkat çekmişlerdir. Gross akım kolektörünün performansa etkisini belirlemek için ag, 1st olmak üzere iki farklı akım kolektörünü denediler.

Bu çalışmada Gross ve ekibi çok ince(12 mikron) aktif katalitik tabaka kullanarak yüksek KOYP performansına ulaşmak için 700 °C de 12 mikron kalınlığında ağırlıkça %1;40 oranında YSZ içinde Pd ve seryum kullandılar.

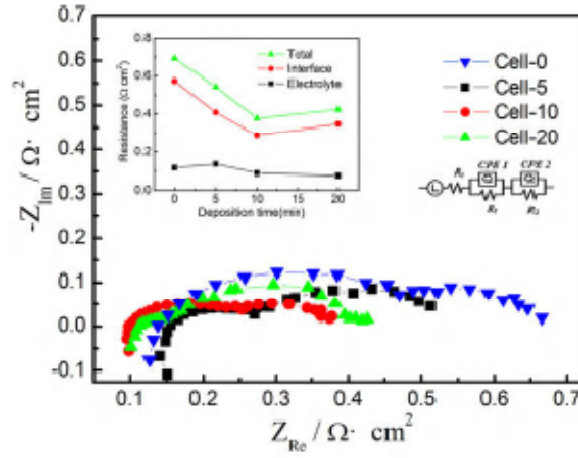


Şekil 2.13a. 12 mikron ce-pd-ysz anotun ag akım kolektörü kullanılarak (çember)650, (diamond)700, (üçgen)750 ve (kare)800 °c de empedans eğrileri, 4b. 12 mikron ce-pd-ysz anotun 1st akım kolektörü kullanılarak (çember)650, (diamond)700, (üçgen)750 ve (kare)800 c de empedans eğrileri

Gross ve ekibi 12 mikron yerine 50 mikron kalınlığında gözenekli YSZ tabakası kullandı. Sonuç olarak anot fonksiyonel tabakanın artmasıyla KOYP performansının düştüğü görülmüştür(şekil 2.13). Burada kullanılan anot tabakasının kalınlığının artması ohmik direnci artırdığı bulunmuştur. Örneğin 700°C de ohmik direnç 0.49 ohmcm² den

0.74 ohmcm² ye arttı ve buradaki anot tabakanın ohmik dirence katkısı 0.25 ohmcm² olarak bulundu[72].

Wang ve ekibi izostatik pres ile gözenekli NiO-YSZ anot tabakalar oluşturmuş ve farklı kalınlıklarda anotlar oluşturmak için 1,2,5,10 ve 20 dakika NiO-YSZ emdirilmiş ve numunelerin kalınlıkları sırasıyla 2.5, 4.5, 6.8, 9.8 ve 13.3 mikron olarak bulmuşlardır. Ayrıca emdirme süresiyle anotlardaki NiO içeriği %64 ten %50 ye, YSZ içeriği de %36 dan %50 ye arttığı tesbit edildi. Bu hücreler ince anottan kalına doğru cell-0, cell-5, cell-10 ve cell-20 olarak adlandırıldı.



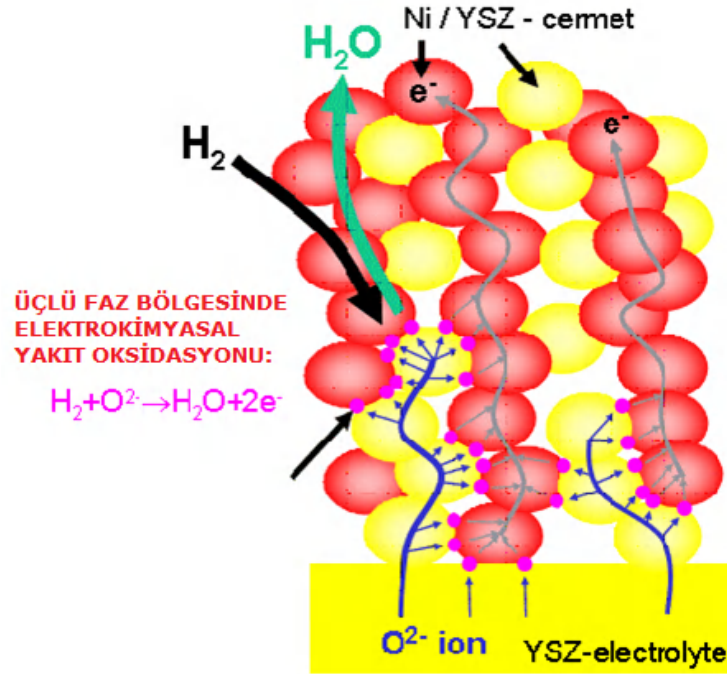
Şekil 2.14 Farklı kalınlıklarda anot fonksiyonel tabakanın empedans eğrileri

Şekil 2.14 te görüldüğü gibi hücre performansı 10 mikrona kadar etkili bir şekilde reaksiyon alanı oluşturan üçlü faz bölgelerinin artmasıyla geliştiği fakat 10 mikrondan sonra gaz yakıtın difüzyon hızı sınırlanmasıyla yakıtı karşılık gelen üçlü faz bölgelerinin artmasına rağmen yakıt ulaşımı yetersiz olduğundan performansta düşüş başlamıştır[73].

Katı oksit yakıt pili performans ölçümlerinde frekans genliğine bağlı olarak yapılan empedans ölçümleri, yakıt pilinde hangi etkilerin söz konusu olduğunu anlamamızda çok önemli olduğu görülmektedir. Empedans eğrilerinin yorumlanmasında her ne kadar tam olarak açıklayabileceğimiz lineer veriler olmasa da yapılan bu deneyler sonucu, yakıt pilinin üretimi esnasında bazı parametrelerin performansını nasıl etkileyeceğini açıkça görebilmekteyiz.

2.10 Üçlü Faz Bölgesi Kavramı

Anotta elektrokimyasal olarak aktif bölgelere üçlü faz bölgesi denir. Burada elektriksel iletken nikel oksit, iyonik iletken ScSZ ve gaz yakıtın ulaşmasını sağlayacak boşluklar bulunmaktadır. Üçlü faz bölgesinin şematik gösterimi şekilde verilmiştir. Normal şartlarda üçlü faz bölgesinin uzunluğu 10 mikronu geçmemeli, iyonik iletkenliği ve üçlü faz bölgesini artırmak için iyonik iletim kanalları sağlayan ScSZ nin varlığı önemlidir. Ayrıca anot için yüksek sinterleme sıcaklığı NiO in ScSZ ye tutunması ve iyonik iletken yollar sağlaması önemlidir. Tipik olarak ScSZ nin sinterleme sıcaklığı tanecik sınırlarındaki direnci kaldırmak için en 1400-1500 °C de olmalı[55].



Şekil 2.15 Üçlü faz bölgesi ve gerçekleşen reaksiyon

Şekil 2.15 te katı oksit yakıt pili için ideal mikroyapıya sahip anot aktif tabakanın resmi gösterilmiştir.

BÖLÜM III

DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1 Yakıt Pili İmalatı

KOYP tüp ve düzlemsel olmak üzere iki farklı şekilde üretilebilmektedir. temelde katı oksit yakıt pilleri seramik ve metal tozlarının kimyasal eklentiler ile istenen şekil ve mikroyapı sağlanarak yüksek sıcaklıklarda pişirilmesi ile meydana gelmektedir. Anot tabakasının üretim şekli hücre performansını önemli ölçüde etkilemektedir. Bu çalışmada üretilen ebran elektrot grubunun elektrolit tabakası şerit döküm(tapecasting) elektrot tabakaları ve serigrafi(screen printing) metodları ile üretilmiştir. Aşağıda üretim aşamasında kullanılan cihazlar tanıtılmıştır.

3.1.1 Bilyalı değirmen

Bilyalı değirmen seramik tozlarının şerit döküm metodu ile döküme hazır homojen, yüksek viskoziteli sıvı haline getirmek amacı ile kullanılmaktadır. Seramik tozları uygun bir organik kimyasal ile karıştırılarak birbirine yapışmayan izole parçacıklar haline getirilmekte daha sonra bağlayıcı ve plastikleştirici polimerler ilave edilerek kolayca şekil alabilecek seramik çamur(slurry) haline getirilmektedir. Bu işlemler bilyalı değirmende seramik tozları ve kimyasalların plastik bir şişe içine konularak malzemeye reaksiyona girmeyecek bilyalarla belli hızlarda karıştırılması ile gerçekleştirilmektedir.

Bunun için hazırlanan kimyasal karışıma ek olarak zirkonya toprak eklenir ve plastik şişelerin boyutuna göre zirkonya toprak üzerinde oluşum merkezkaç kuvveti top ağırlığından çok az olacak şekilde karıştırıcının hızı ayarlanabilir. Pratiklik açısından bu işlem dönen toprakların şişe içerisinde serbest düşme seslerini duyarak sağlanabilir.

3.1.2 Manyetik karıştırıcı

Manyetik karıştırıcılar bir tabla üzerinde manyetik etki oluşturularak mıknatıslı çubuğun tabla yüzeyine dik ekseninde dönmesini sağlayan cihazlardır. Oluşan bu döndürme kuvveti sayesinde tabla üzerine konan kap içerisindeki sıvı, mıknatıslı çubuk tarafından döndürülmektedir.

Radyal karıştırıcıdan alınan malzemeler çeker ocağın içerisinde istenen atmosfer oluşturularak, manyetik karıştırıcılarda beher içerisine manyetik balık eklenerek karıştırılır. Burada manyetik balığın tam aksinel dönmesi ve beher yüzeyine temas etmemesi önemlidir. Ayrıca beherdeki sıvı solüsyonun içerisine hava kabarcığı almaması için belirli hızda karıştırılmalıdır.

3.1.3 Tape casting cihazı

Tape casting cihazı belirli kimyasallarla hazırlanmış akışkan maddelerin doktor blade denilen belirli bıçak açıklığına sahip alet yardımıyla istenen kalınlıkta şerit şeklinde imal edilmesini sağlamaktadır.

Elektrolit destekli katı oksit yakıt pili elektrolit membran tapecasting(şerit döküm) yöntemiyle imal edilmektedir.

Elektrolit için kullanılan ScSZ tozlarına belirli oranlarda kimyasal bağlayıcılar ekleyerek plastik şişe içerisinde radyal karıştırıcıya konarak belirli bir süre karışması sağlanır.

Radial karıştırıcıdan alınan çamur behere konularak manyetik karıştırıcıda belirli hızda kendi atmosferinde istenen yoğun kıvamı gelinceye kadar karıştırılır.

İstenen yoğun kıvamı oluşturduktan sonra ScSZ çamurunu tapecast cihazında belirli bıçak açıklığına sahip doktor blade denilen belirli bıçak ağız açıklığına sahip araç ile belirli hızda döküldü.

3.1.4 İzostatik press

Normal presler numune üzerinde tek yönlü ve yüzeysel basınç oluşturduğundan dolayı numunenin her yerinde homojen olmayan gerilmeler meydana gelmektedir. İzostatik pres numunenin bir akışkan içerisine daldırılarak her yönden akışkan vasıtasıyla basıncın numuneye iletilmesini sağlar. Böylece numune üzerinde noktasal basınç etkisi oluşturularak numunenin her yerinde homojen bir gerilme meydana getirilmiş olur.

Tape cast cihazında kurutulan elektrolit membranlar kesilerek gerekli katlarda üst üste konuldu ve vakum makinesi ile havası alınmış plastik poşet içerisinde izostatik prese konuldu. Presin basıncı istenen değerlere ayarlandı ve belirli bir süre beklendi.

Presten çıkarılan numuneler istenen boyutlarda lazer kesme makinesi kullanılarak kesildi. Bu işlemler bittikten sonra numuneler sinterleme aşaması için hazır hale getirildi.

3.1.5 Screen-print işlemi

Screen-print yüksek viskoziteli akışkan maddelerin belirli gözenek büyüklüğüne sahip ipek baskı üzerinden plastik rakle vasıtasıyla alttaki yüzeye ince film tabakası şeklinde sürülmesi işlemidir.

Screen-print işlemi Aremko şirketinin ürettiği Aremko Accu-Coat 3240 screenprint cihazıyla yapılmaktadır.

3.1.5.1 Screenprint anotun hazırlanması

Bu işlemin amacı ScSZ elektrolit membrane üzerine ince elektrot film tabakasının birleştirilmesidir.

NiO ve ScSZ tozları belirli karışım oranlarında kimyasal bağlayıcı ve çözücüler ile plastik şişe içerisine konularak radyal karıştırıcıda belirli bir süre karıştırılır.

Radial karıştırıcıdan alınan elektrot çamuru bekere konularak radial karıştırıcı üzerinde hava akımı olan ortamda istenen yoğun kıvam sağlanana kadar döndürülür.

Kıvama geldiğini düşündüğümüz elektrot pasta üzerinde belirli gözeneğe sahip ipek baskı üzerinden plastic silgeç ile ScSZ elektrolit membrane üzerine film tabaka şeklinde sürülür.

3.1.5.2 Screenprint katotun hazırlanması

Anot elektrot imalatı biten hücrenin katodu LSF40 ve ScSZ tozlarının belirli oranlarda kimyasal bağlayıcı ve çözücüler ile plastik şişe içerisine konularak belirli bir süre karışması için radyal karıştırıcıya yerleştirilmektedir.

Radyal karıştırıcıdan alınan elektrot çamuru behere konularak radyal karıştırıcı üzerinde hava akımı olan ortamda istenen yoğun kıvam sağlanana kadar döndürülür.

Kıvama geldiğini düşündüğümüz elektrot pasta üzerinde belirli gözeneğe sahip ipek baskı üzerinden plastik rakle ile ScSZ elektrolit membran üzerine film tabaka şeklinde kaplanmaktadır.

3.1.6 Sinterleme

İmal edilen hücrenin bileşenlerinin her biri farklı programlarla sinterlenmektedir. bu işlem sırasıyla elektrolit, anot ve katot şeklinde yapılır. Sinterlenme sıralarının farklı olması malzemelerin istenen hücre performansını sağlaması için farklı pişme sıcaklıklarına ihtiyaç duymasından kaynaklanmaktadır.

3.1.6.1 Elektrolitin sinterlenmesi

Tapecast işlemiyle üretilen ham ScSZ elektrolitler buradan belirli ölçeklerde yüzeyden kesilerek belirli sıcaklık ve nem ortamında kuruması için bekletilir.

Kuruma aşaması biten ham elektrolit membranlar belirli kat sayısında üst üste konularak belirli basınç altında preste preslenerek daha kalın ve yoğun membran elde edilir.

Presten alınan ham ScSZ şeritler lazerli kesici cihazına yerleştirilerek belirli ölçeklerde kesilir.

Kesilen numuneler kademeli yüksek sıcaklık fırınlarına yüksek sıcaklığa dayanıklı düzgün plakalar arasında yerleştirilir. Ve içerisindeki kimyasalların özelliklerine ve malzemenin ısıl davranışına göre belirli sıcaklık artışı ile pişirilir.

3.1.6.2 Screenprint anot ve katotun sinterlenmesi

Screenprint işlemi biten yakıt pili içerisindeki kimyasalların özelliklerine göre belirli sıcaklık artışı ve bekleme sürelerinde pişirilmesi sağlanır.

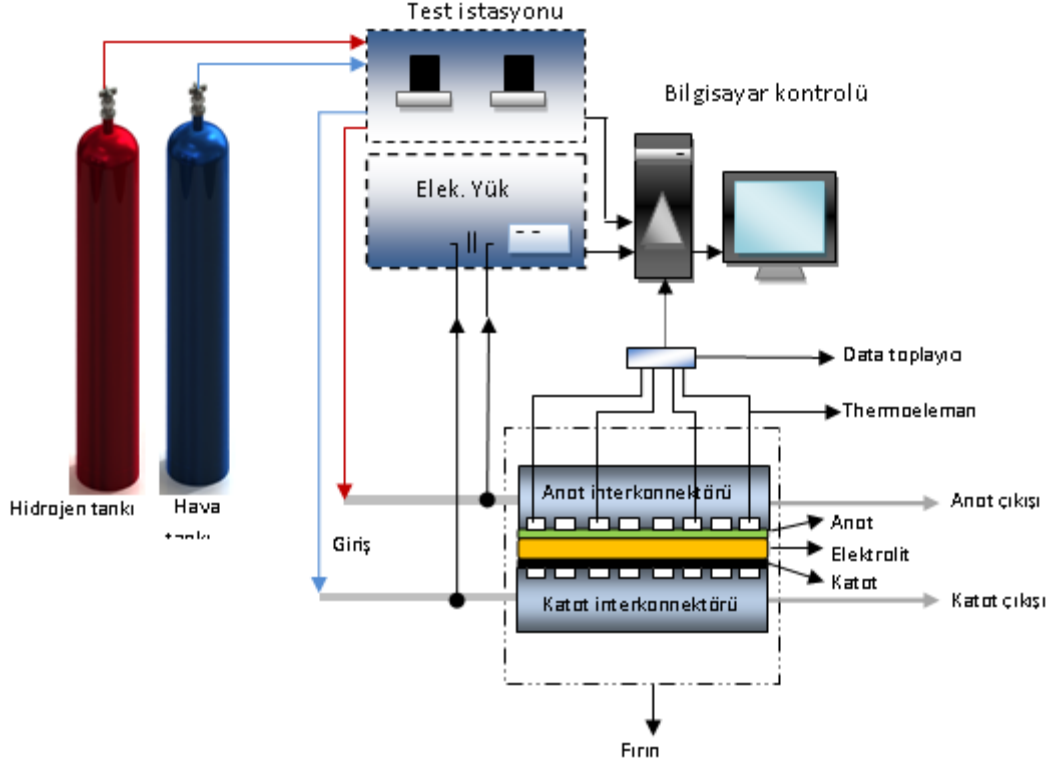
3.2 Katı Oksit Yakıt Pili Testinin Yapılışı

Tapcasting tekniğiyle hazırlanan 250 mikron kalınlığında 2cm çapındaki elektrolitlerin bir yönü yukarıda bahsedilen screenprint tekniğiyle üretilen ve sinterleme işlemi biten anotla, ardından diğer yüzleride katot boyanıp sinterlendikten sonra test istasyonu için hazır hale getirilmiştir.

Yakıt pili testi esnasında kullanılan araçlar aşağıda sıralanmıştır.

1. Interkonnektör
2. Yakıt pili test istasyonu
3. Yüksek sıcaklık fırını
4. Empedans analiz cihazı
5. Hidrojen tüpü

Şekil 3.1 te bir katı oksit yakıt pili test sisteminin şematik görünümü verilmiştir.



Şekil 3.1 Katı oksit yakıt pili test sisteminin şematik görünümü

İmalat aşaması biten yakıt pilleri akım toplama esnasında kontak direncini azaltmak için gümüş pasta ile anot ve katot bölgeleri fırça vasıtasıyla boyandı.

Yakıt pili demir-krom alaşımı, serpantin gaz akma kanallarına sahip, oksitlenmeye karşı dayanıklı olarak imal edilen interkonnektörler arasında test istasyonuna yerleştirildi. İnterkonnektörde anot gaz girişine hidrojen tüpü ve katot gaz girişine de hava sağlayıcı pompa yerleştirildi. Anot ve katottun her ikisinin gaz çıkışlarına egzoz gazlarının ortamdan uzaklaştırılması için gaz tahliye hortumları takıldı. Oluşan potansiyeli görüntülemek ve sistemden akım çekebilmek için anot ve katot interkonnektörlerine elektotlar monte edildi. Şekil 3.1 yakıt pili testinin yapıldığı sistemi şematik olarak göstermektedir.

3.2.1 Analiz metodları

3.2.1.1 Güç analizi

Hazırlama aşaması biten düzeneğe $1^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ hızında artışla 700°C ye kadar ısıtılmıştır. Bu esnada test istasyonunun bağlı olduğu bilgisayar ekranından sistem çalıştırılarak yakıt pilinde veya düzenekte bir problem olup-olmadığı takip edilmiştir. Sistem 700°C ye ulaştınca bilgisayar kontrollü olarak hidrojen ve hava sisteme sırasıyla 250 ml/dk ve 500 ml/dk hızla gönderildi. $10-15\text{ dk}$ beklendikten sonra debi sırasıyla 750 ml/dk ve 1500 ml/dk ya artırıldı. Ve sistem voltajı 0.4 V ta sabitlenerek akım çekilmeye başlandı. Belirli bir süre akımın sabitlenmesini bekledikten sonra hidrojen ve havanın debisi sırasıyla 1000 ve 2000 ml/dk ya artırıldı. Sistem sabit voltaja ulaştınca yakıt pili test istasyonu vasıtasıyla yakıt piline uygulanan direnç elektronik kontrollü olarak değiştirilerek voltaj açık devre voltajından başlatılarak 0 'a kadar indirilmiş ve her bir voltajda üretilen akım ölçülerek bilgisayara kaydedilmiştir.

3.2.1.2 İmpedans analizi

Sabit voltajda akım çekme işlemi bittikten sonra sistem yeniden açık çevrim durumuna ayarlandı ve bu sefer 0.15A sabit akıma ayarlandı. Ve empedans analizör cihazı anot ve katot interkonnektörlerine bağlandı cihaz çalıştırıldı. Empedans cihazı bilgisayar kontrollü olarak sistemin 0.15 akımda voltaj değerine ve frekans aralığı da $0.01-0.1\text{ Hz}$ e ayarlanarak grafik eğrileri elde edildi.

3.2.1.3 Sem analizi

İmal edilen yakıt pilinin mikroyapısını incelemek için Evo 40 taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır.

Mikroskop havası alınmış bir ortam oluşturularak elektron tabancası vasıtasıyla numune üzerine elektron göndermektedir. Numuneye çarpan elektronların bir kısmı karşı tarafa geçerken bir kısmında geri yansımaktadır. Ve böylece görüntü oluşumu sağlanmaktadır.

BÖLÜM IV

DENEYLER VE SONUÇLARI

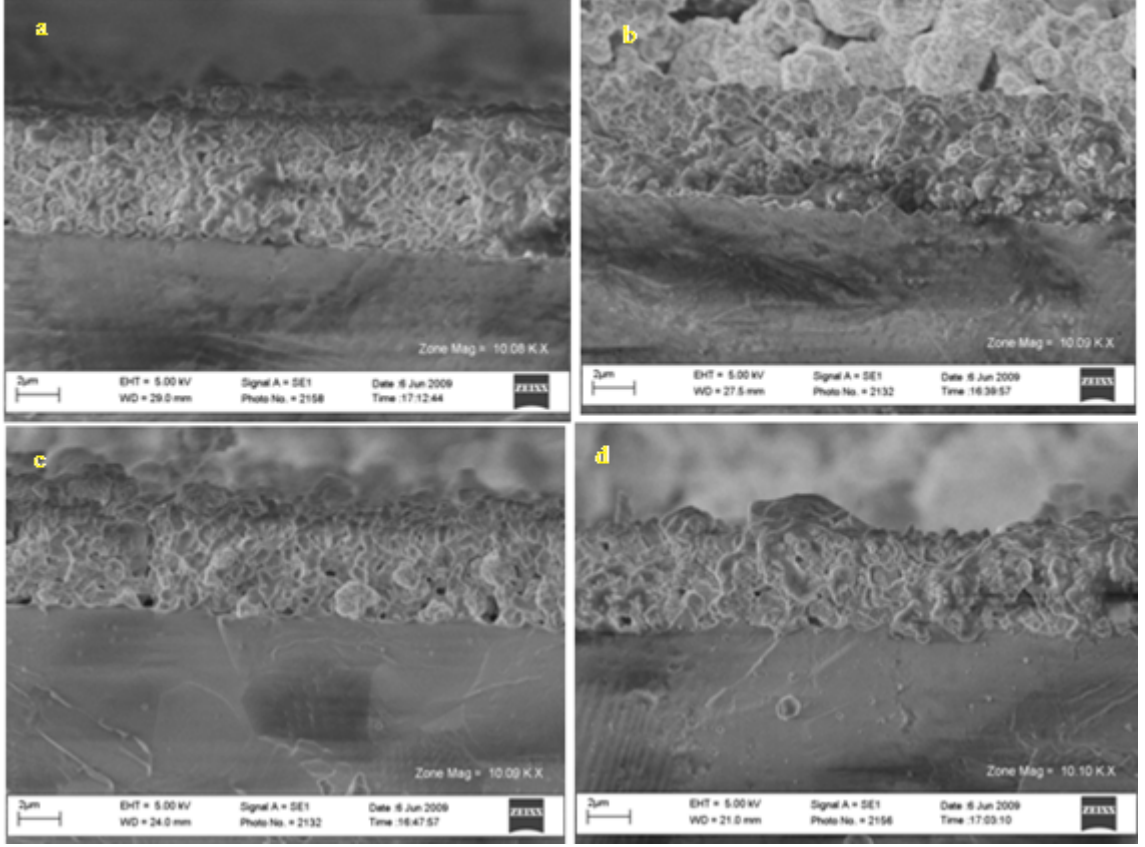
Deneilerin tümünde kullanılan NiO tozları 0.5-1.5 mikron tanecik boyutlarında yüzey alanını ise 3-7 g/cm² dir. ScSZ tozları ise 0.5-0.7 mikron tanecik boyutunda ve 8-11 g/cm² yüzey alanına sahiptir. Katotlar ise LSF40-ScSZ ve buradaki LSF40 katot malzemesinin tanecik boyutu 1 mikron ve yüzey alanı ise 6 g/cm² dir.

4.1 Sinterleme Sıcaklığının Yakıt Pili Performansa Etkisi

Anot sinterleme sıcaklığının hücre performansına etkisini görebilmek için serigrafi yöntemiyle hazırlanan anotlar 1250, 1300, 1350 ve 1400 °C olmak üzere dört farklı sıcaklıkta sinterlenmiştir.

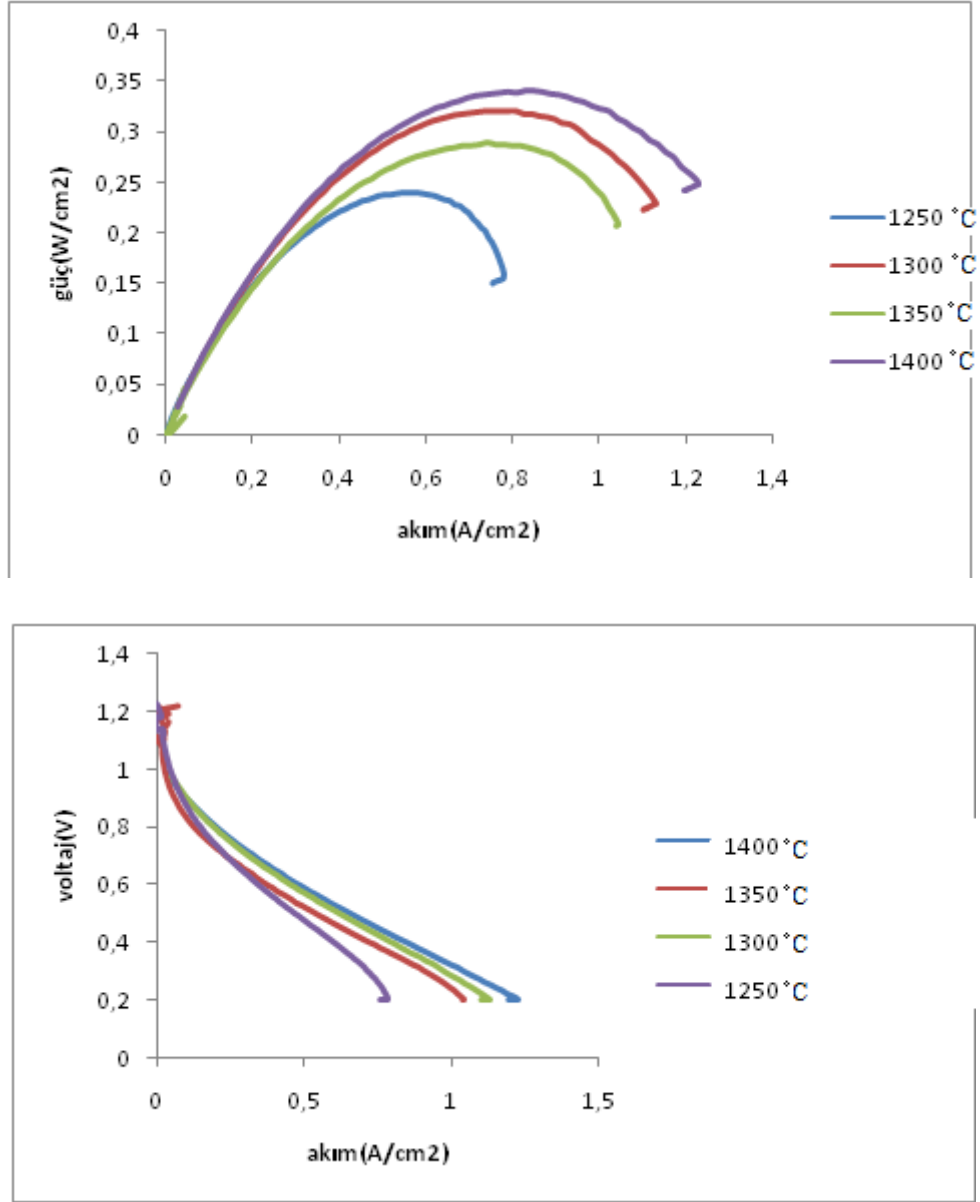
Sinterlenen anotlar Bölüm III te bahsedilen katot hazırlama aşamalarından geçirilerek teste hazır hale getirmiştir.

İmalat aşaması biten katı oksit yakıt pili test edilmek üzere anot tarafına nikel pasta sürülmüş ve nikel elek yerleştirilmiştir. Daha sonra hücre test istasyonu içerisine yerleştirilmiştir. Test istasyonunun sıcaklığı 1°C/sn artışla 700 °C ye artırılmıştır. Bu artış esnasında hücre 300 °C ye ulaşınca anot kısmına azot, katot kısmına ise hava gönderilmiştir. 700°C ye kadar sabit debide bu işleme devam edilmiştir. Hücre sıcaklığı 700 °C ye ulaşınca 250 debi 10dk 500 debi 1 dk 750 debi 10dk ve 1000 debi de hidrojen gazı gönderilmiş ve azot durdurulmuştur.



Fotograf 4.1 Farklı sıcaklıklarda sinterlenen anotların 10000 kat büyütülmüş sem fotoğrafları. a) 1250°C, b)1300 °C, c)1350°C, d)1400°C

Test edilen anotların üç farklı analiz metoduyla incelenmiştir. Geliştirilen anotların mikroyapısını anlamak için Evo 40 sem taramalı elektron mikroskopuyla anot-elektrolit kesit görünüşleri 10000 kat büyütülerek incelenmiştir. Fotograf 4.1 de sinterleme sıcaklığına bağlı olarak mikroyapılar verilmiştir. Anot bölgesinin sinterleme sıcaklığının artmasıyla anot bölgesinde taneciklerin birbirlerine daha sıkı teması sonucunda mekanik olarak kararlı bir yapı oluşturduğu görülmektedir.



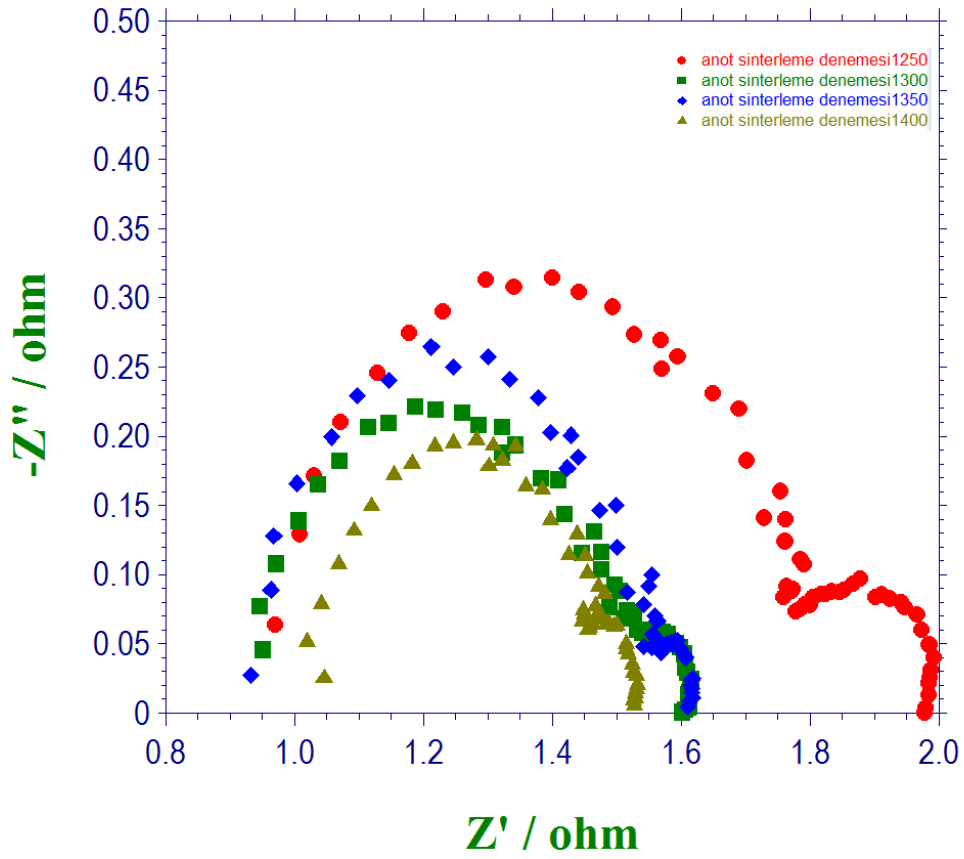
Şekil 4.1 Anot sinterleme sıcaklığının performansa etkisi a)P-I grafiği, b)I-V grafiği

Hücrelerin akım-güç grafiği Şekil 4.1a da görülmektedir. Burada açık bir şekilde anot sinterleme sıcaklığının performansı artırdığı görülmektedir. 1250°C sinterleme sıcaklığında maksimum güç yoğunluğu $0,2 \text{ W/cm}^2$ civarındadır. Şekil 4.1b te de ortalama aynı açık çevrim potansiyeline sahip olmalarına rağmen, 1400°C sinterleme sıcaklığında hücre ohmik, konsantrasyon ve aktivasyon kayıplarının toplamının en az olduğu anlaşılmaktadır.

Geliştirilen hücrelerin impedans analiz sonuçları Şekil 4.2 de verilmiştir. İmpedans grafikleri 0,1-100000 Hz, 0,01 V genliğinde ve 150 mA sabit akımda elde edilmiştir.

Şekil 4.2 de üçgen eğriler 1400°C de sinterlenen anotu göstermektedir. Açıkça görülmektedir ki grafikte şarj transferine karşı gösterilen direnç diğerlerinden düşüktür. Burada x-eksenini kesen soldaki çizgiler elektrolitten kaynaklanan ohmik dirençleri göstermektedir. 1300-1350°C sinterleme eğrilerinin kararsızlığı hücrenin morfolojik yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir.

İmpedans eğrilerinin sağ tarafındaki ikincil küçük yarım daireler gaz difüzyonunu göstermektedir. Buradanda anlaşıldığı gibi anottun yüksek sinterleme sıcaklıklarında tozların birbirine temaslarının artması üçlü faz bölgesini artırması nedeniyle direnç azalmıştır.



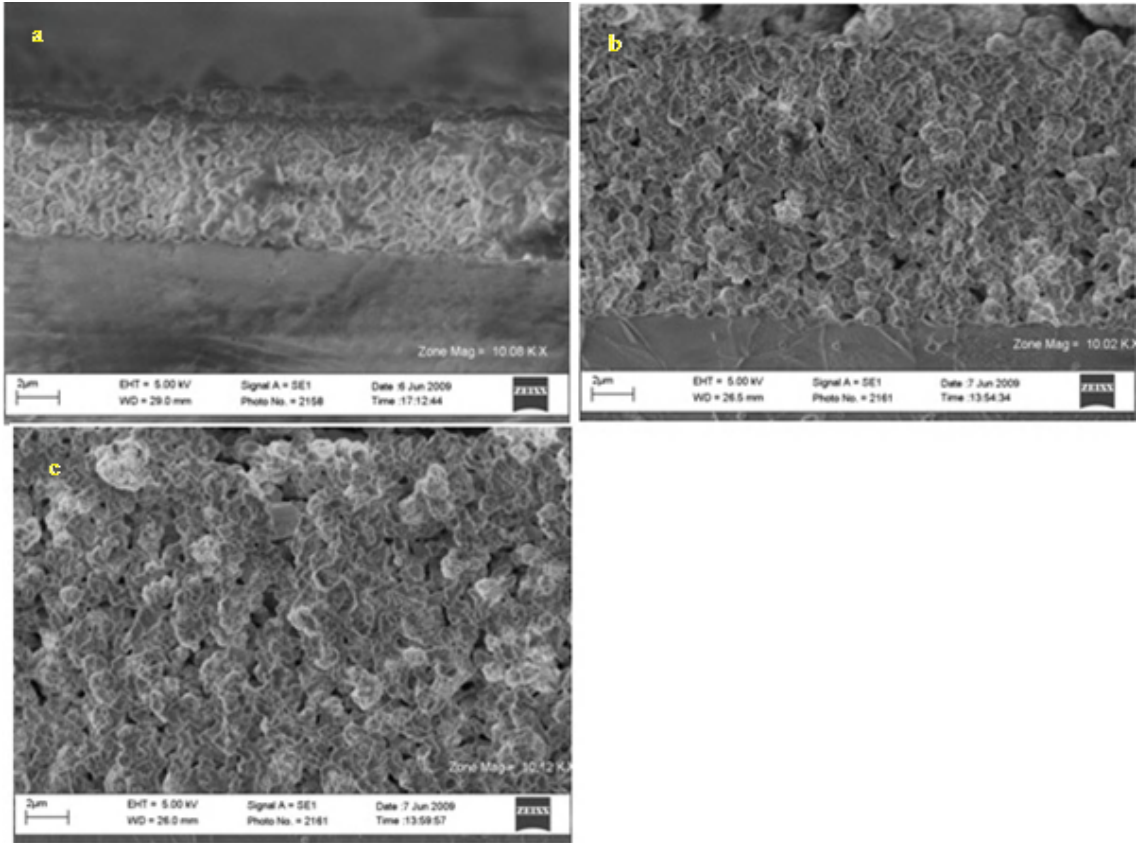
Şekil 4.2 Farklı sıcaklıklarda sinterlenen anotların impedans eğrileri

4.2 Elektrot Kalınlığının Yakıt Pili Performansa Etkisi

Elektrot kalınlığının etkisini anlamak için birinci katı print edilen anotlar tekrar kurularak ikinci ve üçüncü anot aktif tabakalar kaplanmıştır. Aktif tabaka üzerine ayrıca akım toplamak amacı ile sadece NiO'ten oluşan diğer bir tabaka daha kaplanmış ve membran elektrot grubu sinterlenmiştir.

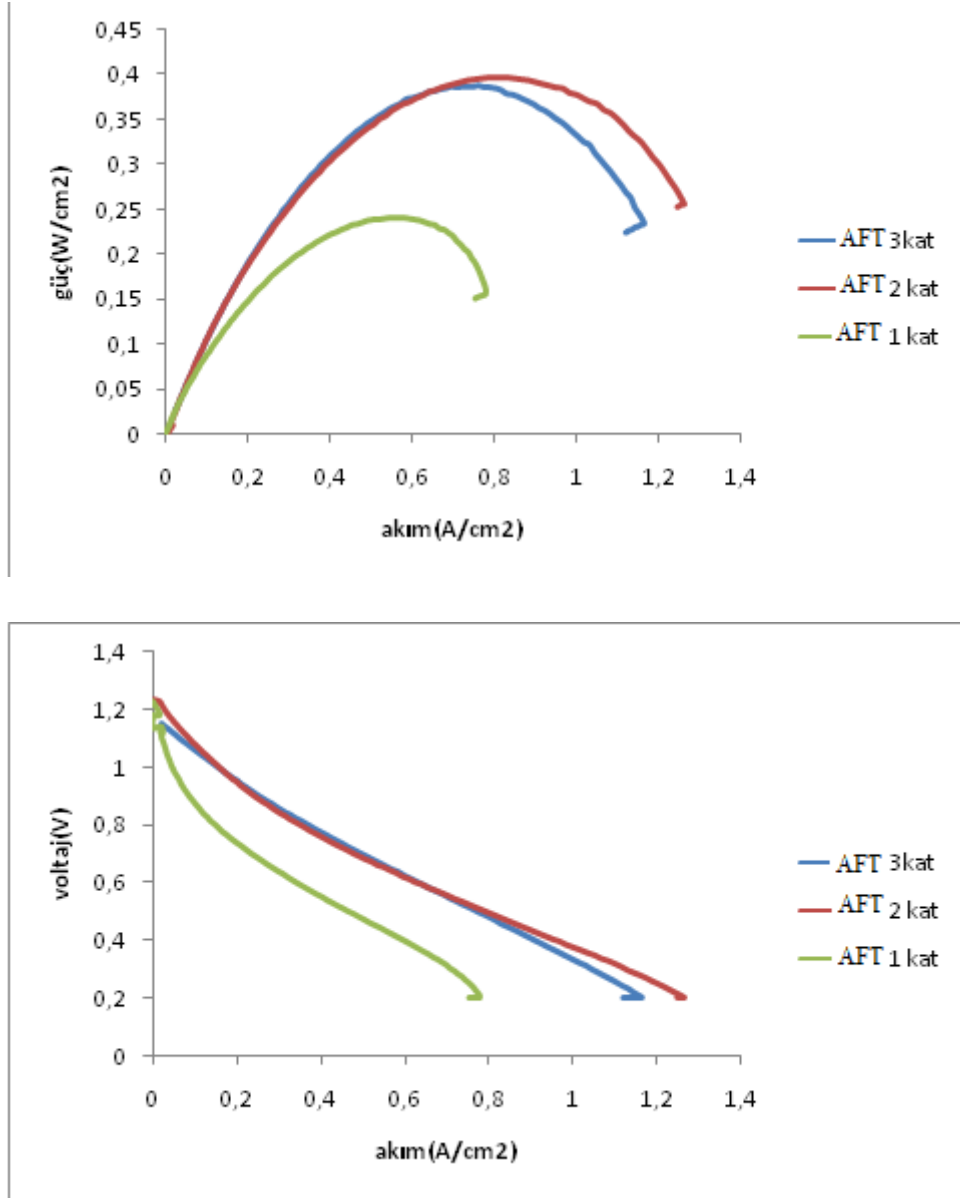
Fırın aşaması biten anot yukarıdaki katot hazırlama aşamalarından geçerek teste hazır hale getirmiştir.

Test edilen yakıt hücresinin sem analiz fotoğrafları Fotograf 4.2 de verilmiştir.



Fotograf 4.2 Farklı katlarda hazırlanmış anotların 10000 kat büyütülmüş sem fotoğrafları. a) tek kat, b)çift kat, c)üç kat

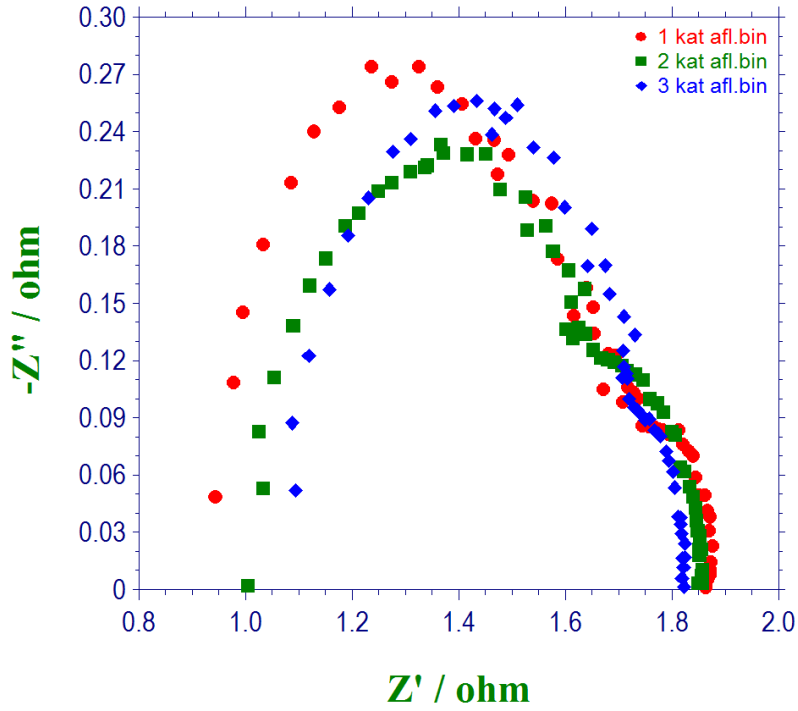
Anot katlarında 20,40 ve 60 kez kaplama işlemi tekrar edilmiştir. Bu tabakalar sırasıyla 1 kat, 2 kat ve 3 kat anot aktif tabaka(AFT) olarak adlandırıldı. Morfolojik yapıdaki benzerliklere karşın anot katmanları arasındaki fark belirgin bir şekilde görülmektedir.



Şekil 4.3 a) Farklı katlarda print edilen anotların akım-güç eğrileri,b)akım-voltaj

6-7 mikron kalınlığındaki tek kat anot tabaka performansı düşük 12-14 mikron çift kat anot tabaka performansı yüksek fakat 18-20 kat anot merformansının çift kata göre düşük olduğu Şekil 4.4a te güç-akım grafiğinden anlaşılmaktadır. Ayrıca Şekil 4.4b ortalama aynı açık çevrim potansiyeline sahip farklı kalınlıklardaki anotların toplam

polarizasyon kayıplarının en ince MEG’de diğerlerine göre çok düşük olduğu görülmektedir.



Şekil 4.4 Farklı katlarda hazırlanan anotların impedans eğrileri

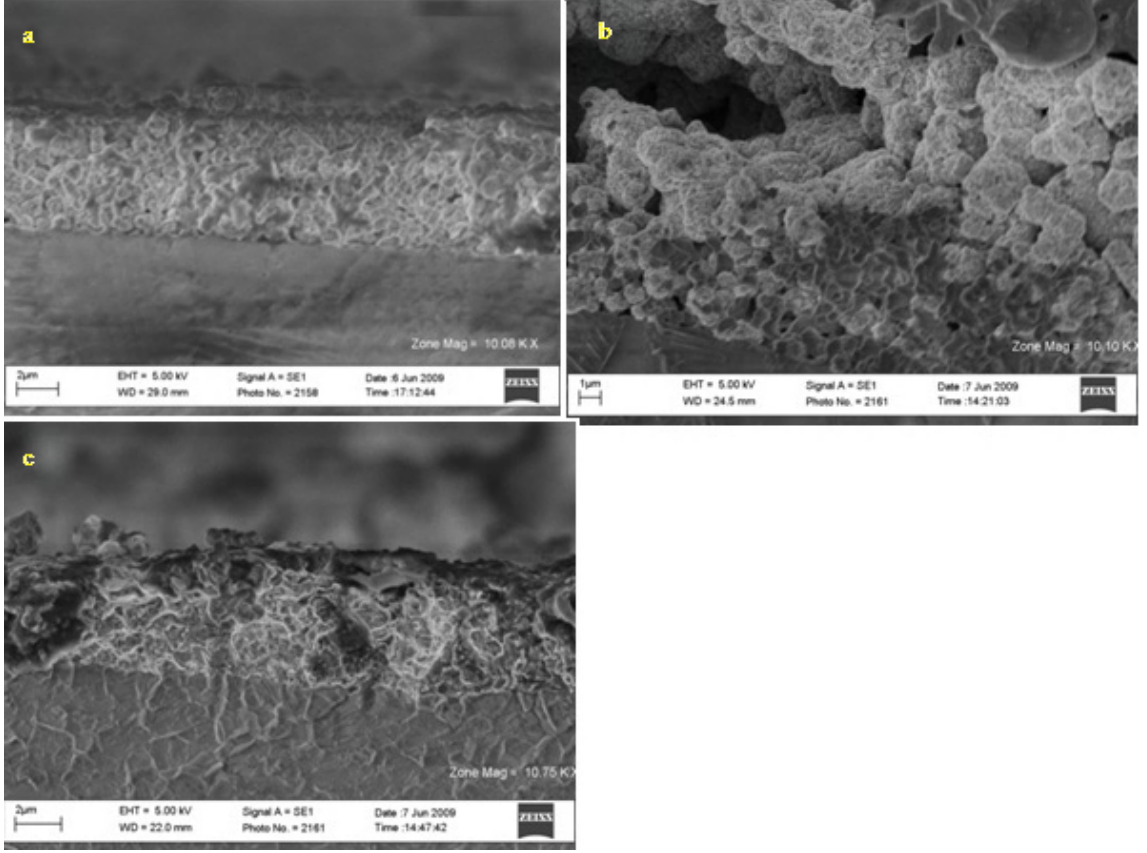
Farklı katlara sahip anotlarla yapılan impedans çalışmasında 0.1-100000 Hz frekans aralığı, 0.01 V genlik ve 150 mA sabit akım uygulanmıştır. Şekil 4.5 te farklı katlardaki anotların impedans eğrilerini görülmektedir. Burada da yine diğer analiz sonuçlarıyla uyumlu olarak şarj transfer direncinin çift kat(15 mikron) anotlarda düşük ve tek kat(7 mikron) anotlarda yüksek olduğu yapılan analiz sonucu görülmüştür.

Şekil 4.5 te eğrilerin sağ taraflarının yaklaşık üst üste olması kalınlıklarının farklı olmasına rağmen, mikroyapıların birbirine benzer ve homojen olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.3 Anot Bileşiminin Yakıt Pili Performansına Etkisi

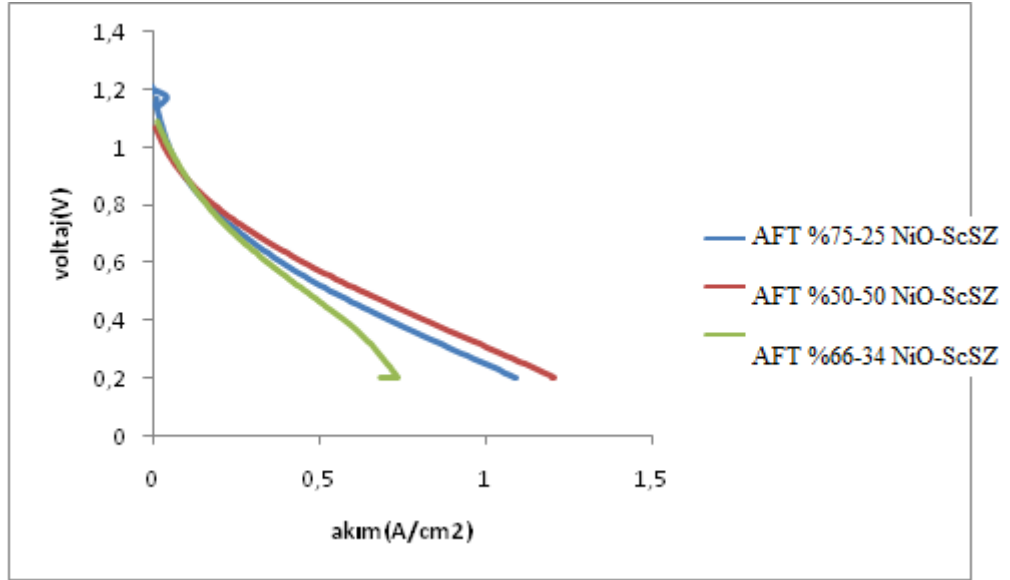
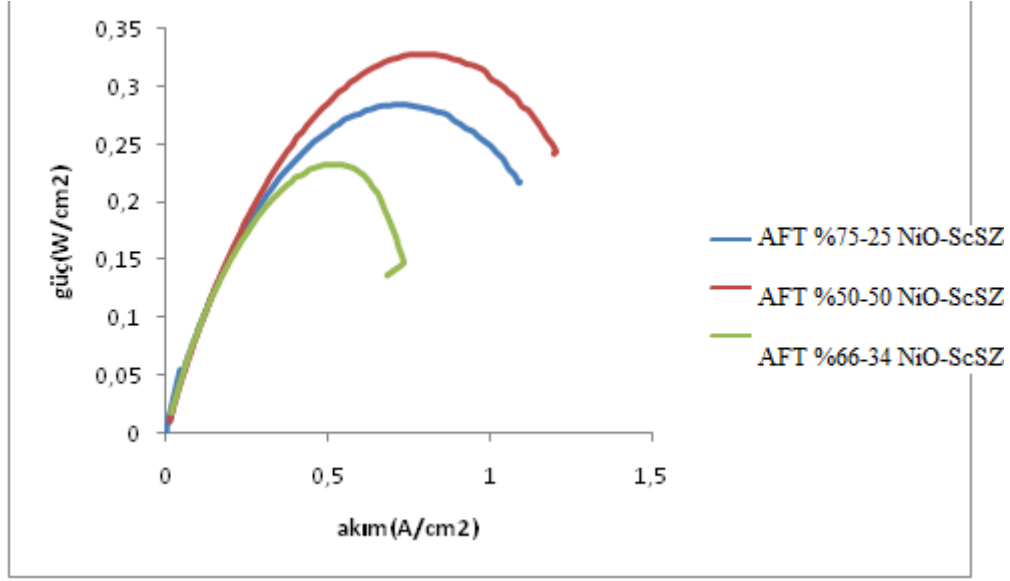
Katı oksit yakıt pili aktif anot tabakasında üçlü faz bölgesinin seramik-nikeloksit oranı ile doğrudan ilişkili olmasından dolayı ağırlıkça %75-25, 50-50 ve 66-34 oranlarında

NiO-ScSZ toz oranlarında yakıt hücresi hazırlanmıştır. Test sonrasında akım-güç, akım-voltaj ve sem analizleri yapılmıştır.



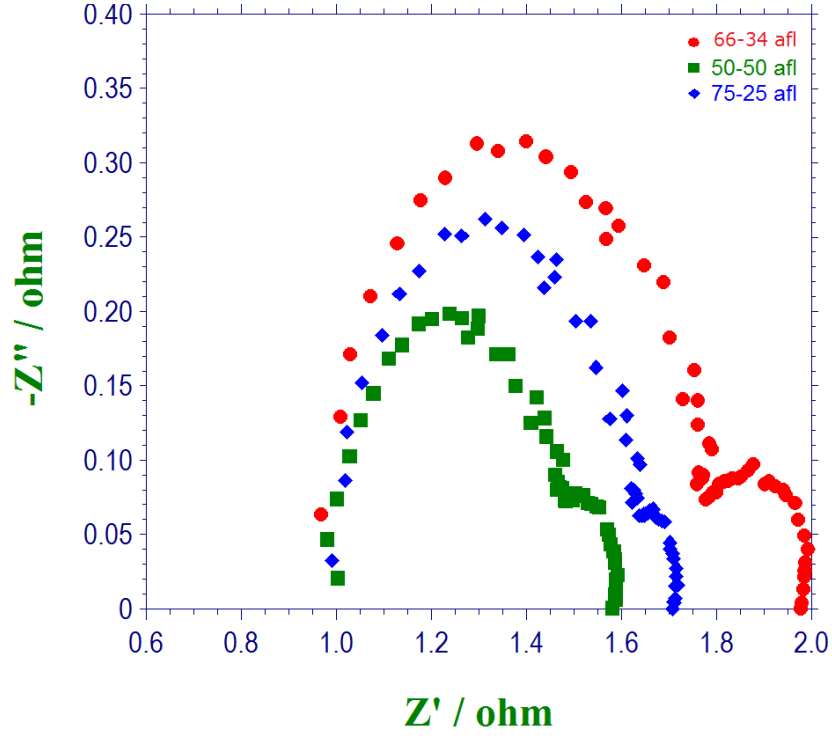
Fotograf 4.3 Farklı NiO-ScSZ toz oranlarında hazırlanmış anotların 10000 kat büyütülmüş SEM fotoğrafları. a) %66-34 NiO-ScSZ, b) %50-50 NiO-ScSZ, c) %75-25 NiO-ScSZ

Fotograf 4.3 de farklı kütle oranlarında NiO-ScSZ toz içeriklerinin kesit fotoğrafları görülmektedir. Burada iyi performansa sahip %50-50 NiO-ScSZ içerikli anotta ScSZ tozlarının fazla olmasından dolayı aşırı kalın olduğu, 75-25 NiO-ScSZ anotta ScSZ tozları neredeyse kaybolduğu ve %66-34 NiO-ScSZ anodun daha homojen bir yapıda olduğu görülmektedir.



Şekil 4.5 NiO-ScSZ oranının performansa etkisi a)P-I eğrisi, b)I-V eğrisi

Farklı NiO-ScSZ sahip anotların performans eğrileri Şekil 4.6a te görülmektedir. Şekilde de görüldüğü gibi en iyi sonuç NiO-ScSZ oranının %50-50 olması durumunda elde edilmiştir. NiO oranının artırılması üçlü faz bölgesini azaltırken ScSZ fazının artırılması da elektronik iletkenliği düşürmüş ve performansın düşmesine neden olmuştur. Ayrıca Şekil 4.6b te NiO içeriği fazla olan iki anotta açık çevrim potansiyeli birbirine yakın iken polarizasyon kayıplarının %50-50 anottan daha düşük olduğu görülmektedir. %50-50 anotta bu kayıpların düşüklüğü elektrolitten geçen iyonların aktivasyon ve konsantrasyon kayıplarını azaltmasıyla açıklanabilmektedir.

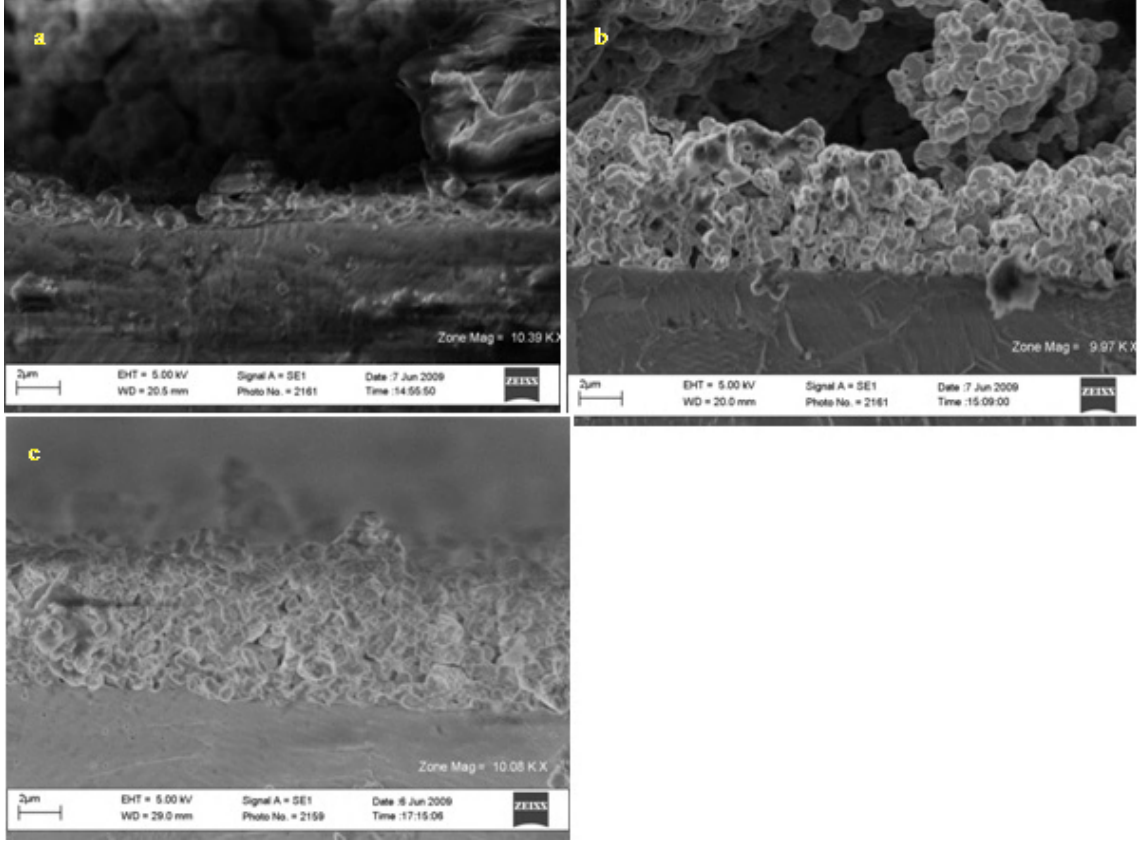


Şekil 4.6 Farklı NiO-ScSZ oranında hazırlanan anotların impedans eğrileri

NiO-ScSZ oranının etkisi için üretilen numuneler için 0.1-100000 Hz, 0.01 V genlik ve 0.15 A sabit akımda yapılan impedans analizinde elde edilen sonuçlar Şekil 4.7 de verilmiştir. Sonuçlar önceki performans verilerini doğrulamakta ve en az şarj transfer direncinin %50-50 anotta olduğu görülmektedir. Ayrıca %75-25 anodun gaz difüzyon direncinin diğerlerinden düşük olduğu grafiğin sağ kısmından anlaşılmaktadır.

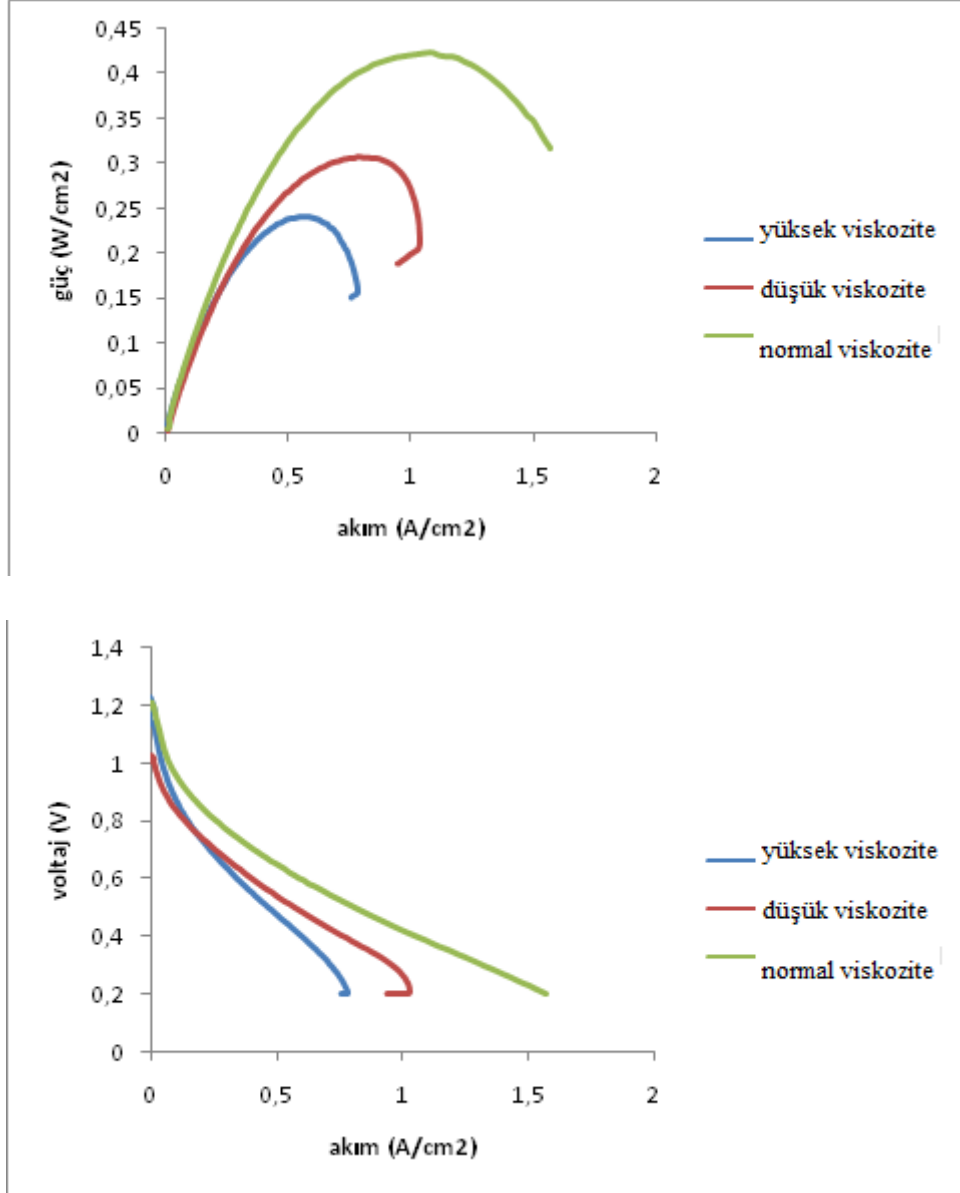
4.4 Anot Pasta Viskozitesinin Yakıt Pili Performansına Etkisi

Anot pasta viskozitesi mikroyapının oluşmasında ve performansı etkileyen çok önemli parametrelerden biridir. Anot viskozitesinin yakıt pili performansına etkisini araştırmak için manyetik karıştırıcılarla değişik kıvamlarda anot pastalar hazırlanmıştır. Pasta viskozitesi anot pastaların karışım saatleri ile doğru orantılıdır. Karışımlar 6, 12 ve 24 saat olarak hazırlanmıştır.



Fotograf 4.4 Farklı viskozitelerde hazırlanmış anotların 10000 kat büyütülmüş sem fotoğrafları. a) düşük viskoziteli, b) normal viskoziteli ve c) yüksek viskoziteli

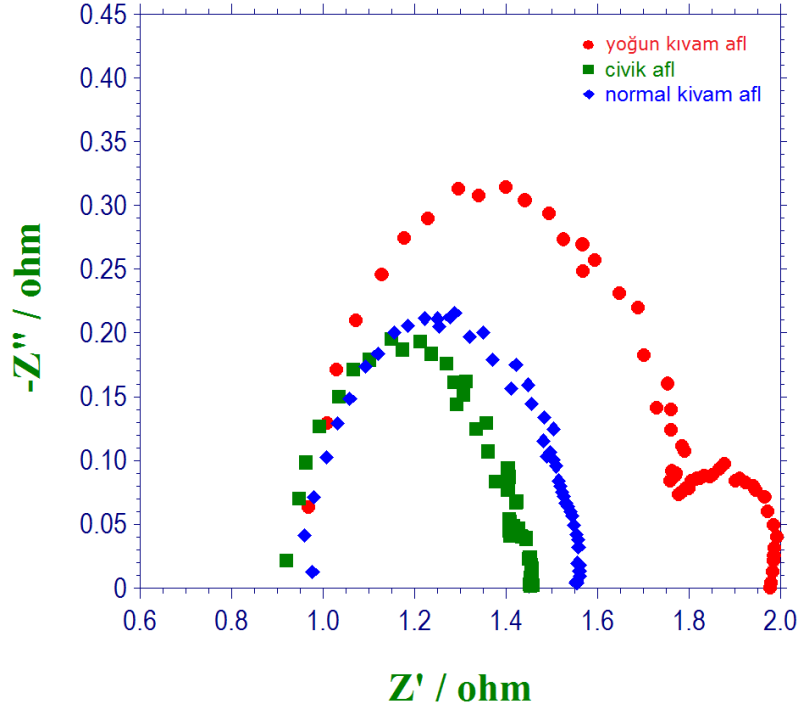
Fotograf 4.4 da farklı kıvamlarda hazırlanan anotların sem fotoğrafları görülmektedir. Düşük viskoziteli anodun kalınlığının çok ince olduğu 12 saat karıştırılan normal kıvam anotun mikroyapısının daha düzgün ve 6-7 mikron kalınlığa sahip olduğu ve 24 saat karışan yüksek viskoziteli anodun daha kalın ve daha kapalı gözenekler oluşturduğu görülmektedir.



Şekil 4.7 a) Farklı viskozitelere hazırlanan anotların akım-güç eğrileri,b)akım-voltaj

Değişik viskozitelere sahip anotların akım-güç eğrileri Şekil 4.8a de görülmektedir. Grafikte görüldüğü gibi performans viskozite çok azaldığında ve arttığında azalmaktadır. Burada yüksek viskoziteli anodun performans düşüklüğünün üçlü faz bölgesi için gerekli gözenegin yetersiz olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Akışkan anodun ince kesite sahip olmasına karşın, yeterli gaz yakıt ulaşmasından dolayı performansının yoğun kıvama göre yüksek olduğu görülmektedir. Normal kıvama sahip anotlarda reaksiyon için gerekli üçlü faz bölgesinin en iyi olduğu düşünülmektedir.

Şekil 4.8b de yoğun ve normal kıvam anotların açık çevrim potansiyellerinin ortalama aynı değerde olduğu ve doğal olarak düşük viskoziteli anotta düşük olduğu görülmektedir. Normal kıvamda polarizsyon kayıplarının en az seviyede olduğu görülmektedir.



Şekil 4.8 Farklı kıvamlarda hazırlanan anotların impedans eğrileri

0.1-100000 Hz, 0.01 V genlik ve 0.15 A sabit akımda yapılan impedans analizi sonucunda Şekil 4.9 de düşük viskoziteli pasta ile imal edilen anotta şarj transfer direncinin en düşük olduğu görülmektedir. Normal kıvamdan düşük performansa karşı şarj direncindeki bu azalma düşük viskozite nedeniyle akışkanlığın fazla olması ve bu nedenle de anot kalınlığının azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Empedans eğrilerinin sağ taraflarının farklı olması hücreler arasındaki üçlü faz bölgelerindeki farklılıktan kaynaklanmaktadır.

BÖLÜM V

SONUÇ VE ÖNERİLER

KOYP mikroyapısındaki çok küçük değişimler reaksiyonun meydana geldiği üçlü faz bölgelerini doğrudan etkilediğinden dolayı hücre performansında büyük değişimlere neden olmaktadır. Mikroyapıdaki üçlü faz bölgesinin optimum olması durumunda yüksek hücre performansı için akım toplama önem kazanmaktadır.

Anotun sinterleme sıcaklığının artırılması tanecikler arasındaki boşlukları azaltarak reaksiyon sağlayan üçlü faz bölgelerini artırmaktadır. Aynı zamanda nikelin elektronik iletkenliği sinterleme sıcaklığının artmasıyla artmaktadır. Buna karşın sinterleme sıcaklığının artması tanecik büyümelerinden dolayı anot tabakasında gözenekliliği azalmaktadır. Anodun 1400 °C den daha yüksek sıcaklıklarda imal edilmesi elektrolit membran ile ısıl genleşme özellikleri bakımından problemler oluşturacağından ve gözeneklerin azalması sonucu gaz difüzyonunu engelleyeceğinden dolayı denenmemiştir.

Anot aktif tabaka katot tarafından gelen oksijen iyonlarının hepsini karşılayabilecek üçlü faz bölgelerine sahip olması gerekmektedir. Bunu sağlamak için hücrenin sahip olduğu aktif yüzey alanına karşın üçlü faz bölgesini artırmak için aktif tabaka kalınlığı artırılabilir. Deneysel sonuçlar anot kalınlığının 12-14 mikrometre arasında olması durumunda en iyi performansın elde edilebildiğini göstermiştir. Kalınlığın daha da artırılması hücrenin konsantrasyon polarizasyonunda kararsızlık oluşturduğundan hücre performansını olumsuz etkilemektedir.

Üçlü faz bölgelerinin ve dolayısıyla performansın Ni-ScSZ oranından önemli ölçüde etkilendiği tesbit edilmiştir. ScSZ içeriğinin artırılması membrandan gelen oksijen iyonlarının anot içerisine daha az direnç ile geçmesi ve anot içerisinde oksijen iyon depoları oluşturmakta ve aktivasyon ve konsantrasyon polarizasyonunun düşüşünde önemli rol üstlenmektedir. Aynı deneyde %75 NiO içeriğinin ScSZ oranı daha fazla(%34) %66 NiO içeriğine karşı performansın yüksek olması bir önceki cümledeki hipoteze ters görülebilir. Fakat buradaki durum iyonik iletkenliğin artmasına karşın yetersiz akım toplama veya elektriksel iletkenliğinin artmasına karşın yeterince iyon iletkenliği sağlanamamasından kaynaklanmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Irvine J., Fagg D.P., Labrincha J. ve Marques F. M. B., *cat. Tod.*, 38,476, 1997.
- [2] Meintosh S. ve Gorte R. J., *Chem. Rev.*, 104, 4845, 2004.
- [3] Kim H., Park S., Vohs J. M. ve Gorte R.J., *J Electrochem.Soc.*,148,a693,2001.
- [4] Park S., Craciun R., Vohs J. ve Gorte R., *J.Electrochem.Soc.*,146, 3603, 1999.
- [5] Park S., Vohs J. ve Gorte R., *Nature*, 404, 265, 2000.
- [6] Atkinson A, Barnett S, Gorte R J, Irvine JTS, McEvoy AJ, Mogensen M, Singhal SC, and Vohs J. Advanced anodes for high-temperature fuel cells. *Nature Mater*; 3: 17–27, 2004.
- [7] Zhao F, Virkar AV. Dependence of polarization in anode-supported solid oxide fuel cells on various cell parameters. *J Power Sources*; 141: 79–95, 2005.
- [8] Spacil HS, U.S. Patent; 3,503,809, 1970.
- [9] Liu J and Barnett SA. Thin yttrium-stabilized zirconia electrolyte solid oxide fuel cells by centrifugal casting. *J Am Ceram Soc*; 85: 3096–3098, 2002.
- [10] McEvoy A. Anodes. In: Singhal SC, Kendall K, editors. *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design, and Applications*. Oxford, UK, Elsevier,; 140–171, 2003.
- [11] Minh NQ and Takahashi T. *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*. The Netherlands: Elsevier Science B. V., 1995.
- [12] de Souza S, Visco SJ ve De Jonghe LC. Thin-film solid oxide fuel cell with high performance at low temperature. *Solid State Ionics*; 98: 57–61, 1997.
- [13] Kim J-W, Virkar AV, Fung K-Z, Mahta K, and Singhal SC. Polarization effects in intermediate temperature, anode-supported solid oxide fuel cells. *J Electrochem Soc*; 146: 69–78, 1999.
- [14] Leng YJ, Chan SH, Khor KA, and Jiang SP. Performance evaluation of anodesupported solid oxide fuel cells with thin-film YSZ electrolyte. *Int J Hydrogen Energy*; 29: 1025–1033, 2004.
- [15] Koide H, Someya Y, Yoshida T, and Maruyama T. Properties of Ni/YSZ cermet as anode for SOFC. *Solid State Ionics*; 132: 253–260, 2000.
- [16] Simner SP, Stevenson JW, Meinhardt KD, and Canfield NL. Development of fabrication techniques and electrodes for solid oxide fuel cells. In: Yokokawa H, Singhal SC, editors. *Proceedings of the Seventh International Symposium on Solid*

Oxide Fuel cells (SOFC-VII), Pennington, NJ: The Electrochemical Society, 2001; (16): 1051–1060, 2001.

[17] Singhal SC. Progress in tubular solid oxide fuel cell technology. In: Singhal SC, Dokiya M, editors. Proceedings of the Sixth International Symposium on Solid Oxide Fuel cells (SOFC-VI), Pennington, NJ: The Electrochemical Society,; 99(19): 39–51, 1999.

[18] Huebner W, Anderson HU, Reed DM, Sehlin S, and Deng X. Microstructure-property relationships of Ni:ZrO anodes. In: Dokiya M, Yamamoto O, Tagawa H, Singhal SC, editors. Proceedings of the Fourth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-IV), Pennington, NJ: The Electrochemical Society,; 95(1): 696-705, 1995.

[19] Pratihari SK, Baus RN, Mazumder S, and Maiti HS. Electrical conductivity and microstructure of Ni-YSZ anode prepared by liquid dispersion method. In: Singhal SC, Dokiya M, editors. Proceedings of the Sixth International Symposium on Solid Oxide Fuel cells (SOFC-VI), Pennington, NJ: The Electrochemical Society,; 99(19): 513–521, 1999.

[20] Lee J-H, Moon H, Lee H-W, Kim J, Kim J-D, and Yoon K-H. Quantitative analysis of microstructure and its related electrical property of SOFC anode, Ni-YSZ cermet. *Solid State Ionics*; 148: 15–26, 2002.

[21] Lide DR. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 82nd edition, Boca Raton, FL: CRC Press,; 12–46, 2001.

[22] Grahl-Madsen L, Larsen PH, Bonanos N, Engell J, and Linderroth S. Mechanical strength and electrical conductivity of Ni-YSZ cermets fabricated by viscous processing. *J Mater Sci* 2006; 41: 1097-1107.

[23] Tietz F, Buchkremer H-P, and Stöver D. Components manufacturing for solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*; 152-153: 373–381, 2002.

[24] Corbin SF and Qiao X. Development of solid oxide fuel cell anodes using metalcoated pore-forming agents. *J Am Ceram Soc*; 86: 401–406, 2003.

[25] van Berkel FPF, van Heuveln FH, and Huijsmans JPP. Status of SOFC component development at ECN. In: Singhal SC, Iwahara H, editors. Proceedings of the Third International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-III), Pennington, NJ: The Electrochemical Society,; 93(4): 744–751, 1993.

- [26] Kawada T, Sakai N, Yokokawa H, Dokiya M, Mori M, and Iwata T. Characteristics of slurry-coated nickel zirconia cermet anodes for solid oxide fuel cells. *J Electrochem Soc*; 137: 3042–3047, 1990.
- [27] Grahl-Madsen L, Larsen PH, Bonanos N, Engell J, and Linderroth S. Manufacture and properties of Ni-YSZ anode supports and current collectors. In: Huijsmans J, editor. *Proceedings of the Fifth European SOFC Forum*. Lucerne, Switzerland: European Fuel Cell Forum,; 82, 2002.
- [28] Grahl-Madsen L, Larsen PH, Bonanos N, Engell J, and Linderroth S. Mechanical strength and electrical conductivity of Ni-YSZ cermets fabricated by viscous processing. *J Mater Sci*; 41: 1097-1107, 2006.
- [29] Jiang SP and Badwal SPS. An electrode kinetics study of H oxidation on Ni/Y₂O₂-ZrOcermet electrode of the solid oxide fuel cell. *Solid State Ionic*; 123: 209–2242, 1999.
- [30] Jiang SP, Callus PJ, and Badwal SPS. Fabrication and performance of Ni/3% mol% YO₂ZrOcermet anodes for solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*; 132: 1–14, 2000.
- [31] Primdahl S and Mogensen M. Oxidation of hydrogen on Ni/yttria-stabilized zirconia cermet anodes. *J Electrochem Soc*; 144: 3409–3419, 1997.
- [32] Chung BW, Pham A-Q, Haslam JJ, and Glass RS. Influence of electrode configuration on the performance of electrode-supported solid oxide fuel cells. *J Electrochem Soc*; 149: A325–A330, 2002.
- [33] Mai A, Haanappel VAC, Uhlenbruck S, Tietz F, and Stöver D. Ferrite-based perovskites as cathode materials for anode-supported solid oxide fuel cells, Part I. Variation of composition. *Solid State Ionics*; 176: 1341–1350, 2006.
- [34] Buchkremer HP, Diekmann U, de Haart LGJ, Kabs H, Stimming U, and Stöver D. Advances in the anode supported planar SOFC technology. In: Stimming U, Singhal SC, Tagawa H, Lehnert W, editors. *Proceedings of the Fifth International Symposium on Solid Oxide Fuel cells (SOFC-V)*, Pennington, NJ: The Electrochemical Society,; 97(40): 160–170, 1997.
- [35] Basu RN, Blaß G, Buchkremer HP, Stöver D, Tietz F, Wessel E, et al. Fabrication of simplified anode supported planar SOFCs—a recent attempt. In: Yokokawa H, Singhal SC, editors. *Proceedings of the Seventh International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-VII)*, Pennington, NJ: The Electrochemical Society, 2001; (16): 995–1001, 2001.

- [36] Simner SP, Anderson MD, Pederson LR, and Stevenson JW. Performance Variability of La(Sr)FeO₃/SOFC Cathode with Pt, Ag, and Au Current Collectors. *J Electrochem Soc*; 152: A1851–A1859.3, 2005.
- [37] Yu JH, Park GW, Lee S, and Woo SK. Microstructural effects on the electrical and mechanical properties of Ni-YSZ cermet for SOFC anode. *J Power Sources*; 163: 926–932, 2007.
- [38] Tietz F, Dias FJ, Simwonis D, and Stöver D. Evaluation of commercial nickel oxide powders for components in solid oxide fuel cells. *J Eur Ceram Soc*; 20: 1023–1034, 2000.
- [39] Hikita T. Research and development of planar solid oxide fuel cells at Tokyo Gas. In: Badwal SPS, Bannister MJ, Hannink RHJ, editors. *Science and Technology of Zirconia V.*, Lancaster, PA: Technical Publishing Company,; 674–681, 1993.
- [40] Jiang SP. A comparative study of fabrication and performance of Ni/3 mol % YOZrO₂ and Ni/8 mol % Y₂O-ZrO₃ cermet electrodes. *J Electrochem Soc*; 150: E548–E559, 2003.
- [41] Feingold A.H., P.Palanisamy, K. Takarabe, manufacture of lsm and gdc thick film pastes for sofcs in iso 9001 environment.
- [42] Gary J. Wright, Julie A. Yeomans, The influence of screen-printing parameters on the microstructure and gas permeance of a zirconia electrolyte
- [43] Peter Ried, Christiane Lorenz, Anke Brönstrup, Thomas Graule, Norbert H. Menzler, Werner Sitte, Peter Holtappels, Processing of YSZ screen printing pastes and the characterization of the electrolyte layers for anode supported SOFC.
- [44] Huebner W, Reed D M, and Anderson H U., solid oxide fuel cell studies: anode development.
- [45] www.ferro.com/Our+Products/Glass/Products+and+Markets/Conductive+Pastes
- [46] Hyun Seon Hong, Ui-Seok Chae, Soo-Tae Choo, The effect of ball milling parameters and Ni concentration on a YSZ-coated Ni composite for a high temperature electrolysis cathode.
- [47] Hyoup Je Cho, Gyeong Man Choi, Effect of milling methods on performance of Ni–Yanode for solid oxide fuel cell.
- [48] Weimin Guo, Jiang Liu, The effect of nickel oxide microstructure on the performance of Ni–YSZ anode-supported SOFCs
- [49] Singhal S. C. ve Kendall K., *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells*, Elsevier, 2002.

- [50] Yokokawa H., *Ann. Rev. Mater. Res.*, 33,581, 2003.
- [51] Herbstritt D., Weber A. ve E. Ivers-tiffée, *J. Eu. Ceram. Soc.*,21,1813, 2001.
- [52] Kim J. W., Virkar A. V., Fung K.Z., Mehta K. ve Singhal S.C., *J. Electrochem. Soc.*, 146(1),69, 1999.
- [53] Minh N.Q. ve Takahashi T., *Science and technology of ceramic fuel cels*, Elsevier, 1994.
- [54] Jiang Y. ve Virkar A.V., *J. Electrochem. Soc.*, 150(7), A942, 2003.
- [55] Huang Y, *novel cathodes for solid oxide fuel cells prepared by impregnation procedures*, Doktora Tezi, 2006.
- [56] Verkerk M. J. and Burggraaf A. J., *Oxygen Transfer on Substituted ZrO, BiO, and CeO, Electrolytes with Platinum Electrodes*, *J. Electrochem. Soc.* 130, 78–84, 1983.
- [57] Nicoloso, W. Kernler, B. Leibold, A. Löbert, and W. Weppner, *Electrical Response of Oxygen Sensing TiO Surfaces and Fractal Pt/YSZInterfaces*, *Solid State Ionics* 28–30, 1637–1643, 1988.
- [58] Bossel G., *Effects of Current Collection, Contacting and Wiring on PEN Characterization*, *Proceedings of Solid Oxide Workshop*, Chexbres, Switzerland, 59–61, 1993.
- [59] Wanzenberg, F. Tietz, D. Kek, P. Panjan, and D. Stöver, *Influence of Electrode Contacts on Conductivity Measurements of Thin YSZ Electrolyte Films and the Impact on Solid Oxide Fuel Cells*, *Solid State Ionics* 164, 121–129, 2003.
- [60] Boukamp, B. A. van Hassel, and A. J.Burggraaf, *The use of Impedance Spectroscopy and NLLS-Fit Data Analysis in the Study of Oxygen Electrode Kinetics*, *Proc.-Electrochem. Soc. (Proc. Symp. High Temp. Electrode Mater. Charact.)* 44–55, 1991.
- [61] van Heuveln H., *Some Remarks Considering the Determination of Electrical Losses in Fuel Cell Systems*, *Proceedings of Solid Oxide Workshop*, Chexbres, Switzerland, pp. 47–52, 1993.
- [62] Richter, *Impedance Measurements under High Current for Development and Quality Control of Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs)*, *Electrochemical Applications* 1, 3–7 (available from <http://www.zahner.de>), 1997.
- [63] Göhr, *Impedance Modelling of Porous Electrodes*, *Electrochemical Applications* 1, 2–3 (<http://www.zahner.de>), 1997.

- [64] Wagner N., Schnurnberger W., Müller B., and Lang M., Electrochemical Impedance Spectra of Solid-Oxide Fuel Cells and Polymer Membrane Fuel Cells, *Electrochim. Acta* 43, 3785–3793, 1998.
- [65] Jasinski P., Suzuki T., Anderson Doğan F., H.U., Impedance spectroscopy of single chamber SOFC, 35-38, 2004.
- [66] Lang M, Auer C, Eismann A, Szabo P, Wagner N., Investigation of solid oxide fuel cell short stacks for mobile applications by electrochemical impedance, 7509-7513, 2008.
- [67] Primdahl S., Mogensen M., *J. Electrochem. Soc.* 145, 2431, 1998.
- [68] Bessler W.G., *J. Electrochem. Soc.* 153(8), 1492, 2006.
- [69] Geyer J., Kohlmüller H., Landes H., Stübner R., Proceedings of the fifth international symposium on solid oxide fuel cells, Aachen, Germany, 585, 1997.
- [70] Lang M., *fortschritt-berichte vdi, reihe 6:energietechnik, nr.435, vdi-verlag gmbh, Duesseldorf, 2000.*
- [71] Kim H., Park S., Vohs J.M., and Gorte R. J., *Nature*, 404, 265, 2004.
- [72] Minh N.Q., *J. Am. Ceram. Soc.*, 76(3), 563, 1993.
- [73] Singhal S.C. ve Kendall K., *High temperature solid oxide fuel cells; fundamentals, design and applications, 1st ed, S.C. Singhal ve Kendall, Oxford, Elsevier advanced technology, 2003.*