



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

METAL DESTEKLİ KATI OKSİT YAKIT HÜCRESİ GELİŞTİRİLMESİ

MÜNİR TANER GÜLER

Temmuz 2017



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

METAL DESTEKLİ KATI OKSİT YAKIT HÜCRESİ GELİŞTİRİLMESİ

MÜNİR TANER GÜLER

Yüksek Lisans Tezi

Danışman

Doç. Dr. Selahattin ÇELİK

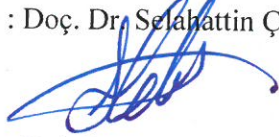
Temmuz 2017

Münir Taner Güler tarafından Doç. Dr. Selahattin ÇELİK danışmanlığında hazırlanan “Metal Destekli Katı Oksit Yakıt Hücresi Geliştirilmesi” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Yrd. Doç. Dr. Muhittin BİLGİLİ, Gazi Üniversitesi



Üye : Doç. Dr. Selahattin ÇELİK, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi



Üye : Yrd. Doç. Dr. Serkan TOROS, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi



**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.

...../...../20...

**Doç. Dr. Murat BARUT**  
**MÜDÜR V.**

## TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

  
Münir Taner GÜLER

## ÖZET

### METAL DESTEKLİ KATI OKSİT YAKIT HÜCRESİ GELİŞTİRİLMESİ

GÜLER, Münir Taner

Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Selahattin ÇELİK

Temmuz 2017, 47 sayfa

Katı Oksit Yakıt Hücreleri (KOYH) yakıtın kimyasal enerjisini elektrik enerjisine yüksek verimlilikte dönüştürme kapasitesine sahip olan sistemlerdir. KOYH'lerin ticari olarak yaygınlaşması için maliyetlerinin azaltılması, mekanik mukavemetlerinin artırılması ve uzun vadede performans düşüşü göstermeksizin çalışmaya devam etmelerinin sağlanması gerekmektedir. Metal Destekli Katı Oksit Yakıt Hücresi (MDKOYH) bu gereksinimleri karşılamak için diğer KOYH'lere göre avantajlıdır. Bu çalışmada, elektrolit ve anot destekli katı oksit yakıt hücrelerinde görülen sorunların giderilmesi için çalışılmıştır. Hücrenin mekanik direncinin artırılması için anot malzemesiyle uyumlu metal destek seçilmiştir. Seçilen metal desteklerin sinterleme sıcaklığı, oksidasyon direnci ve termal genleşme katsayısının uygunluğu gibi parametreler üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Üretim sırasında karşılaşılan metal desteğin oksitlenmesi sorunu düşük sıcaklıkta sinterlenebilen anot, elektrolit ve katot malzemeleri seçilerek giderilmeye çalışılmıştır. Bu bilgiler ışığında KOYH'nin problemlerini çözmek amacıyla literatürdeki yöntemler takip edilerek Metal Destekli Katı Oksit Yakıt Hücresi (MDKOYH) geliştirilmiştir.

*Anahtar Sözcükler:* Katı oksit yakıt hücresi, metal destek, membran elektrot grubu, performans testi

## SUMMARY

### DEVELOPMENT OF METAL SUPPORTED SOLID OXIDE FUEL CELL

GÜLER, Münir Taner

Niğde Ömer Halisdemir University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Mechanical Engineering

Supervisor : Assoc.Prof. Dr. Selahattin ÇELİK

July 2017, 47 pages

Solid Oxide Fuel Cells (SOFC) are the systems that have the capacity to convert the chemical energy of fuel directly to electric energy with a high efficiency. In order to commercialize SOFC, it is necessary to reduce their costs, increase the mechanical strength of MEA and increase durability. Metal Supported Solid Oxide Fuel Cells (MSSOFC) are advantageous compared to other SOFC to meet the requirements. In this study, it is investigated to solve the problems of electrolyte and anode supported solid oxide fuel cells. Metallic support compatible with anode material has been chosen to increase the mechanical strength of the cell. The parameters such as the operating temperature, oxidation resistance and suitability of the thermal expansion coefficient of the selected metal supports have been studied. The occurrence of the oxidation in the metal support encountered during MEA production, which has been tried to be solved by selecting anode, electrolyte and cathode materials by operating at low temperature. With the circumstances stated to solve the problems of SOFC, Metal Supported Solid Oxide Fuel Cell (MSSOFC) is developed in accordance with the literature methods.

*Keywords:* Solid oxide fuel cell, metal support, membrane electrode assembly, performance testing

## ÖNSÖZ

Fosil yakıtlar çevreyi kirletmekte insanların sağlığını tehdit etmekte ve gelecek nesillere yaşanılmayacak bir dünya bırakmaktadır. Yakıt hücrelerinin çevreye zararlı etkilerinin bulunmaması, modüler yapıda olmaları yani miliwattlardan megawatlara kadar enerji üretim yelpazesine ve yüksek verime sahip olmaları yakıt hücrelerinin cep telefonundan, bir fabrikanın veya büyük yerleşim alanlarına kadar çok geniş aralıktaki uygulamalar için enerji üretimini mümkün kılmaktadır.

Bu yüksek lisans çalışmasında yeni bir katı oksit yakıt hücresi olan metal destekli katı oksit yakıt hücresi üretilmesi üzerinde çalışılmıştır. Metal desteğin, anot, katot ve elektrolit malzemelerinin seçimi ve bunların arasındaki uyum gözlenmiştir. Farklı metal desteklerin ve elektrot/elektrolit malzemelerinin sinterleme etkileşimleri incelenmiştir. Birçok deneysel çalışma sonucunda metal destek üzerine sırasıyla anot, elektrolit ve katot kaplanmış, bu hücrelerin empedans ve performans testleri yapılmıştır.

Yüksek lisans tez çalışmamın yürütülmesi esnasında, çalışmalarına yön veren, bilgi ve yardımlarını esirgemeyen ve bana her türlü desteği sağlayan danışman hocam, Sayın Doç. Dr. Selahattin ÇELİK'e en içten teşekkürlerimi sunarım. Yüksek lisans tez çalışmam esnasında tecrübelerine başvurduğum Doç. Dr. Bora TİMURKUTLUK, Yrd. Doç. Dr. SerkanTOROS, Çiğdem TİMURKUTLUK, Doktora öğrencisi Yelda ÇİFTLİK AKDENİZ ve Murat GÜNGÖRDÜ'ye müteşekkir olduğumu ifade etmek isterim.

Bu tezi, sadece bu çalışmam boyunca değil, tüm öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi koruyuculuğumu üstlenen babam Mehmet Fevzi GÜLER'e, annem Sevda GÜLER'e, ithaf ediyorum.

Bu çalışmaya FEB2016/12 numaralı proje ile finansal destek sağlayan Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine ve Prof. Dr. T. Nejat Veziroğlu Temiz Enerji Uygulama ve Araştırma Merkezi çalışanlarına katkılarından dolayı teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER DİZİNİ

|   |      |
|---|------|
| ÖZET .....  | iv   |
| SUMMARY .....   | v    |
| ÖN SÖZ .....  | vi   |
| İÇİNDEKİLER DİZİNİ .....  | vii  |
| ÇİZELGELER DİZİNİ .....   | viii |
| ŞEKİLLER DİZİNİ .....   | ix   |
| FOTOĞRAFLAR DİZİNİ .....  | x    |
| SİMGE VE KISALTMALAR .....  | xii  |
| BÖLÜM I GİRİŞ .....   | 1    |
| 1.1 Giriş .....   | 1    |
| 1.2 Katı Oksit Yakıt Hücreleri (KOYH).....  | 2    |
| BÖLÜM II LİTERATÜR TARAMASI .....   | 6    |
| BÖLÜM III MATERYAL VE METOT.....  | 14   |
| 3.1 Metal Desteğin Oluşturulması ve Üzerine Anot ve Elektrolit Tabakanın<br>Kaplanması..... | 15   |
| 3.2 Anot Kaplanan Metal Desteğe Elektrolit ve Katot Kaplama.....                            | 31   |
| BÖLÜM IV DENEYSEL BULGULAR .....  | 36   |
| 4.1 Deney Düzeneginin Hazırlanması .....  | 36   |
| 4.2 Empedans ve Güç Değerleri .....   | 38   |
| BÖLÜM V SONUÇ VE ÖNERİLER .....   | 43   |
| KAYNAKLAR .....   | 45   |
| ÖZ GEÇMİŞ .....   | 47   |

## ÇİZELGELER DİZİNİ

|  |    |
|--|----|
| Çizelge 3.1. MDKOYH geliştirme deneyleri .....   | 14 |
| Çizelge 3.2. Metal desteklerin özellikleri ..... | 16 |



## ŞEKİLLER DİZİNİ

|   |    |
|---|----|
| Şekil 1.1. Katı oksit yakıt hücresi membran elektrot grubu .....  | 3  |
| Şekil 2.1. NiFe destekli MEG'lerin üretim basamağı.....   | 7  |
| Şekil 2.2. NiFe destekli KOYH kesit görüntüsü.....  | 8  |
| Şekil 2.3. Katodun ipek baskı yöntemi ile işlenmeden önceki yapının görüntüsü. Soldan sağa doğru yoğun tabaka elektrolit olmak üzere sermet tabakası ve metal destek.....   | 8  |
| Şekil 2.4. İnfiltrasyon yapılmadan önceki hücrenin elektrolit tarafı sol ve 430L destek tarafı sağda fotoğrafı (a), MDKOYH SEM (scanning electron microscope) kesit görüntüsü (b), Ni-SDC infiltrasyon edilmiş 430L anot(c) ve LSCF infiltrasyon edilmiş SSZ katot (d)..... | 10 |
| Şekil 2.5. Toplam MEG kalınlığı 80µm (paslanmaz çelik 50µm, Ni-YSZ anot 10µm ve YSZ elektrolit 20 µm) .....   | 11 |
| Şekil 2.6. 800°C ve 900°C' de güç yoğunluğu.....  | 12 |
| Şekil 3.1. Gözenekli nikel kullanılan metal destekli katı oksit yakıt hücresinin şematiği .....   | 17 |
| Şekil 3.2. Çift taraflı gözenekli nikel MEG şematiği .....  | 19 |
| Şekil 3.3. Crofer 22 APU elek kullanılarak hazırlanan MDKOYH .....  | 20 |
| Şekil 3.5. YSZ elektrolit tabaka eklenen MEG'in şematik gösterimi .....   | 31 |
| Şekil 3.7. Altın kaplı gözenekli Nikel/GDC-NiO anot/GDC elektrolit/LSCF-GDC katot malzemelerinden oluşan hücrenin şematik gösterimi .....   | 34 |
| Şekil 5.1. Numune 4'ün 400°C'deki empedans değerleri .....  | 39 |
| Şekil 5.2. Numune 4'ün 450°C'deki empedans değerleri .....  | 39 |
| Şekil 5.3. Numune 4'ün 500°C'deki empedans değerleri .....  | 39 |
| Şekil 5.4. 450°C, 500°C ve 600°C'de numune 9'un empedans değerleri .....  | 40 |
| Şekil 5.5. 700°C ve 800°C' de numune 9'un empedans değerleri .....  | 40 |
| Şekil 5.6. Elektrolit destekli MEG'in 500°C'deki empedans verisi.....   | 40 |
| Şekil 5.7. Numune 4'ün 450°C'deki güç değerleri.....  | 41 |
| Şekil 5.8. Numune 9'un 450°C'deki güç değerleri.....  | 42 |

## FOTOĞRAFLAR DİZİNİ

|  |    |
|--|----|
| Fotoğraf 3.1. Crofer 22 APU elek (a), gözenekli Nikel (b), Crofer 22 APU Tozu (c) ve 316L gözenekli paslanmaz çelik (d)..... | 15 |
| Fotoğraf 3.2. Mylar üzerine dökülmüş anot çamuru .....   | 17 |
| Fotoğraf 3.3. Metal desteğin oksitlenmesinden dolayı oluşan çatlaklar.....   | 18 |
| Fotoğraf 3.4. AAT kalınlığı arttırılan MEG'lerin sinterlendikten sonraki halleri .....                                       | 18 |
| Fotoğraf 3.5. 1100 °C' de sinterlenen MEG'in (a) ön ve arka (b) görüntüsü.....   | 19 |
| Fotoğraf 3.6. Çift taraflı gözenekli nikel MEG'in sinterlendikten sonraki görüntüsü ...                                      | 20 |
| Fotoğraf 3.7. Çift taraflı Crofer 22 APU elekli MEG'in sinterlendikten sonraki görüntüsü .....                               | 21 |
| Fotoğraf 3.8. Mylar üzerine döküm yapılmış Crofer 22 APU solüsyonu.....  | 21 |
| Fotoğraf 3.9. Preslenen Crofer 22 APU yapraklarının sinterlenmeden önceki hali .....   | 22 |
| Fotoğraf 3.10. Crofer 22 APU tozundan oluşturulan yapının sinterlendikten sonraki görüntüsünün ön (a) ve arka yüzü (b).....  | 22 |
| Fotoğraf 3.11. NiO Boyama .....  | 23 |
| Fotoğraf 3.12. Sinterleme sonucu numunenin arka (a) ve ön (b) yüzü .....   | 23 |
| Fotoğraf 3.13. Sinterlenmiş MEG'i GDC elektrolit çamuruna boyama.....  | 24 |
| Fotoğraf 3.14. Gözenekli Ni üzerine NiO-GDC anot tabaka ön (a) ve arka (b) yüzü ....   | 24 |
| Fotoğraf 3.15. 1250°C'de 3saat sinterlenen numunenin ön (a) ve arka yüzü (b).....  | 25 |
| Fotoğraf 3.16. Paslanmaz çelik destek üzerine NiO anot ön (a) ve arkayüzü (b) .....  | 25 |
| Fotoğraf 3.17. Sinterlenmiş paslanmış çelik 316L MEG'in ön (a) ve arka (b) yüzü .....  | 26 |
| Fotoğraf 3.18. GDC elektrolit kaplanmış paslanmaz çelik 316L destek .....  | 26 |
| Fotoğraf 3.19. NiO-Karbonat pasta boyanan gözenekli Ni malzemenin ön (a) ve arka yüzü (b).....                               | 27 |
| Fotoğraf 3.20. 1000 °C'de 3 saat sinterlenen numunenin ön (a) ve arka (b) yüzü .....   | 27 |
| Fotoğraf 3.21. Altın kaplanmış gözenekli Ni (a) ve altın kaplanmamış gözenekli Ni (b) .....                                  | 28 |
| Fotoğraf 3.22. GDC elektrolit kaplanmış altın kaplı gözenekli nikelin ön (a) ve arka (b) yüzü .....                          | 29 |

|  |    |
|--|----|
| Fotoğraf 3.23. Altın kaplanan gözenekli nikel numunenin GDC elektrolit ve anot tabaka (NiO-GDC) ile birlikte 1000 °C’de sinterlenmiş halinin ön (a) ve arka (b) yüzü ..... | 29 |
| Fotoğraf 3.24. Sinterlendikten sonra GDC elektrolit boyama .....   | 30 |
| Fotoğraf 3.25. Mekanik ve izostatik pres sonucu oluşan hücre (a) sinterleme sonucu çıkan numune (b) el ile GDC elektrolit boyanan numune (c) .....                         | 30 |
| Fotoğraf 3.25. Elektrolit kaplanan metal destekli katı oksit yakıt hücrelerinin görüntüsü .....  | 32 |
| Fotoğraf 3.26. Altın kaplı gözenekli Ni metal destek MEG .....   | 33 |
| Fotoğraf 3.27. LSCF-GDC katot kaplı MEG’in sinterlendikten sonraki görüntüsü .....   | 34 |
| Fotoğraf 3.28. İpek baskı yöntemi kullanılarak NiO anot GDC elektrolit ve Ni-Li katot boyanan numune.....  | 35 |
| Fotoğraf 4.1. Crofer 22 APU interkonnektör çifti (a) ve deney hazırlanma aşaması (b) 37  |    |
| Fotoğraf 4.2. İnterkonnektöre yerleştirilen numunenin yakından (a) ve uzaktan görüntüsü (b) .....  | 37 |
| Fotoğraf 4.3. Isıtma fırını (a) ve deney elemanları (b) .....  | 38 |

## SİMGE VE KISALTMALAR

### Simgeler

### Açıklama

|                 |                  |
|-----------------|------------------|
| °C              | Santigrat derece |
| cm              | Santimetre       |
| W               | Watt             |
| cm <sup>2</sup> | Santimetrekare   |
| g               | Gram             |
| sa              | Saat             |
| dk              | Dakika           |
| lt              | Litre            |
| K               | Kelvin           |

### Kısaltmalar

### Açıklama

|                  |   |
|------------------|---|
| A                | Alan                                    |
| AAT              | Anot Aktif Tabaka                       |
| AFT              | Anot Fonksiyonel Tabaka                 |
| ASR              | Alana Özgü Direnç                       |
| AYH              | Alkalin Yakıt Hücresi                   |
| APS              | Atmosferik Sprey Prosesi                |
| CGO              | Cerium Gadolinium Oxide                 |
| CO               | Karbonmonoksit                          |
| CO <sub>2</sub>  | Karbondioksit                           |
| CO <sub>3</sub>  | Karbonat                                |
| CrO <sub>3</sub> | Chromium Oxide                          |
| EB-PVD           | Elektron Işınli Fiziksek Buhar Çöktürme |
| EKYH             | Eriyik Karbonat Yakıt Hücresi           |
| Fe               | Demir                                   |
| FAYH             | Fosforik Asit Yakıt Hücresi             |

|                    |   |
|--------------------|---|
| GDC                | Gadolinium Doped Ceria                  |
| H <sub>2</sub>     | Hidrojen                                |
| H <sub>2</sub> O   | Su                                      |
| KOYH               | Katı Oksit Yakıt Hücresi                |
| Li                 | Lityum                                  |
| LSCF               | Lanthanum Strontium Kobalt Ferrit       |
| MEA                | Membrane Electrode Assembly             |
| MEG                | Membran Elektrot Grubu                  |
| MD                 | Metal Destek                            |
| MDKOYH             | Metal Destekli Katı Oksit Yakıt Hücresi |
| mW                 | Miliwatt                                |
| Ni                 | Nikel                                   |
| NiO                | Nikel Oksit                             |
| Nb                 | Niobyum                                 |
| O                  | Oksijen                                 |
| PEM                | Proton Exchange Membrane                |
| SO <sub>2</sub>    | Kükürtdioksit                           |
| SrTiO <sub>3</sub> | Strontium Titanat                       |
| TGK                | Termal Genleşme Katsayısı               |
| VPS                | Vakum Plazma Spreyi                     |
| YSZ                | Yitriya Stabilize Zirkonya              |

# BÖLÜM I

## GİRİŞ

### 1.1 Giriş

Dünya nüfusunun artışı, sanayileşme ve teknolojik gelişmeler enerji ihtiyacını artırmakta ve enerji üretimi ile tüketimi arasındaki fark giderek artmaktadır. Enerji ihtiyacını karşılamada kullanılan petrol, doğalgaz, kömür ve nükleer enerji gibi yenilenemeyen fosil yakıtlarda ise birçok sorunla karşılaşılmaktadır. Bu sorunlar, fosil yakıt rezervlerinin giderek azalması ve yakın gelecekte tükenme olasılığının olması ve bu yakıtların yakılması sonucu ortaya çıkan karbondioksit ( $CO_2$ ) miktarı ormanların azalmasıyla giderek artmakta, bu sebeple atmosferdeki diğer gazlarla birlikte güneş ışınlarının yansımaya engel olmaktadır. Bu durum, “sera etkisi” oluşturmakta ve iklim değişikliği gibi buna benzer birçok olumsuz çevresel etkilereneden olmaktadır. Ayrıca fosil yakıtların yanması sonucu ortaya çıkan gazlardan biri olan karbonmonoksit ( $CO$ ) vücuttaki oksijen oranını azaltarak ciddi sağlık sorunlarına yol açarken, kükürtdioksit ( $SO_2$ ) kansere neden olmaktadır. Bu nedenle enerji ihtiyacını karşılayacak temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelme zorunlu hale gelmiştir. Bu kaynaklar; güneş, rüzgâr, su gücü, biyokütle ve hidrojen enerji kaynaklarıdır.

Bir enerji taşıyıcısı olan hidrojen, sadece bir proton ve elektrondan oluşan en basit konfigürasyona sahip olması ve evrende bol miktarda bulunmasından dolayı gelecek yıllarda fosil yakıt kaynaklarının yerini alacak alternatif bir enerji kaynağı olarak dikkat çekmektedir. Yakıt olarak kullanıldığında atık ürün olarak sadece su veya su buharı oluşturmaktadır. Bilinen tüm yakıtlar arasında birim kütle başına en yüksek enerji yoğunluğuna da sahiptir (Çatık, 2016). Tüm bu özellikleri hidrojeni diğer yakıtlarla kıyaslandığında daha avantajlı hale getirmiş ve elektrik enerjisi üretmek için yakıt hücreleriyle kullanılan uygulamalara olan ilgiyi gün geçtikçe arttırmıştır.

Yakıt hücreleri; temiz, çevreye zarar vermeyen ve yüksek verime sahip dönüşüm teknolojileridir. Hidrojen ve oksijen arasındaki elektrokimyasal reaksiyon ile elektrik enerjisi elde edilen ve yüksek verimlere ulaşabilen yakıt hücreleri, elektrokimyasal hücreler olarak da bilinirler. Yakıt hücreleri, yakıtın kimyasal enerjisini elektrolit

sistemde devamlı olarak elektrik enerjisine çevirirler. Bir buhar kazanı veya türbin kullanılmadan, sadece kimyasal madde kullanılarak elektrik enerjisi üretilir. Atık olarak su ve ısı elde edilmesi ve özellikle minimum seviyedeki emisyonlar yakıt hücrelerini avantajlı duruma getirmiştir.

İlk yakıt hücresi çalışmalarının 1938 yılında Sir William Grove tarafından yapılan deneyde suyun elektrolizinin ters reaksiyonu sonucunda sabit akım ve gücün üretilmesinin bulunması ile keşfedilmiştir. Yakıt Hücreleri çok eski tarihlerde keşfedilmesine rağmen ilk kullanımı yirmi yıl sonra 1958 yılında NASA'nın uzay programında Apollo, Gemini ve Space Shuttle uzay gemilerinde enerji sağlamak için kullanılmıştır (Çelik, 2013).

Yakıt hücreleri sistemleri içten yanmalı motorlar gibi Carnot verimi ile sınırlı olmayıp enerji dönüşüm verimleri %50-80'e kadar çıkabilmektedir. Yakıt hücrelerinin otomotiv, büyük güç santrallerinden taşınabilir elektronik aygıtlara kadar her alanda uygulaması vardır. Yakıt hücrelerini birçok değişik kritere göre sınıflandırabiliriz, fakat yakıt hücrelerinin en yaygın olarak sınıflandırılması hücrenin içindeki elektrolit tipine göre yapılan sınıflandırmadır. Elektrolit yapılarıyla sınıflandırılmış 5 farklı yakıt hücresi türü vardır(Çelik, 2013) Bunlar;

1. Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Hücresi (PEMYH)
2. Katı Oksit Yakıt Hücresi (KOYH)
3. Alkali Yakıt Hücresi (AYH)
4. Fosforik Asit Yakıt Hücresi (FAYH)
5. Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi (EKYH)

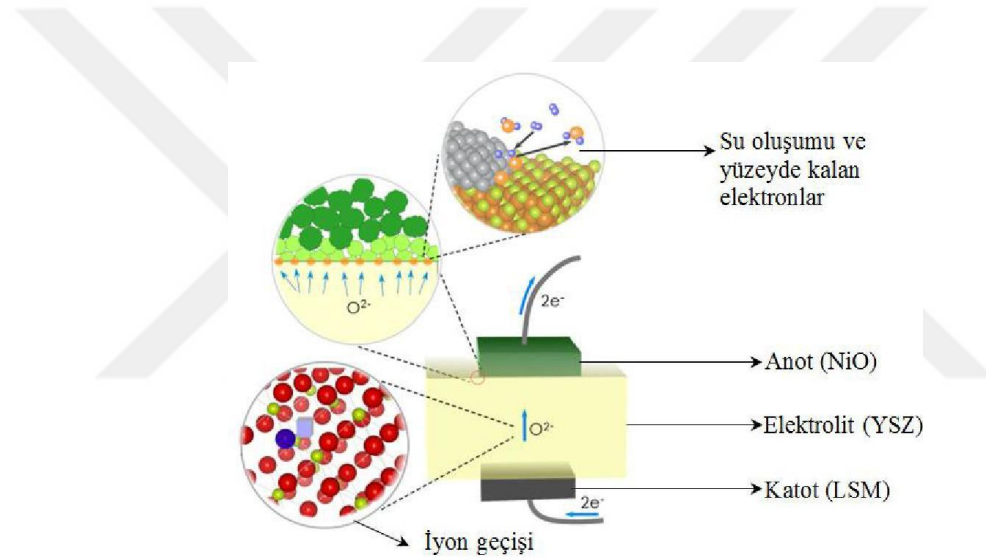
## **1.2 Katı Oksit Yakıt Hücreleri (KOYH)**

Katı oksit yakıt hücreleri, çalışma sıcaklığı yaklaşık 600-1000°C olan, yüksek verimle kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine doğrudan dönüştüren elektrokimyasal aygıtlardır. Yakıt hücreleri arasında yüksek çalışma sıcaklığına sahip olan KOYH, yüksek enerji dönüşüm verimi ile ön plana çıkmaktadır (Çatık, 2016).

Şekil 1' de KOYH'nin temel elemanları olan membran elektrot grubu (MEG) ve çalışma prensibi verilmiştir. Bir KOYH hücresi elektrolit membranla ayrılmış iki elektrottan oluşmaktadır. Katot bölgesinde havadan veya direk olarak sağlanan oksijen, oksijen iyonuna indirgenmektedir (Çelik, 2013).



Elektrolit bu iyonların iki elektrot arasında geçişine izin vermektedir. Anot bölgesinde ise hidrojen, katottan gelen  $O^{-2}$  iyonu ile oksitlenmektedir.



**Şekil 1.1.** Katı oksit yakıt hücresi membran elektrot grubu

Klasik KOYH'de hücre malzemelerinin yüksek maliyeti, güvenilir olmayan hücre sızdırmazlığı, çalışma sıcaklığı aralığının (700-1000°C) yüksek oluşu ve mekanik direncinin düşük olması KOYH'nin ticarileşmesini engellemektedir.

KOYH'ler hücre geometrisi ve destek türüne göre gruplara ayrılmaktadır. Hücre geometrisine göre düzlemsel ve borusal şekillerde olabilmektedir. Destek türüne göre anot, katot ve elektrolit destekli imal edilmektedir. Literatürde en çok ince elektrolit kalınlığı ile iyon direncinin düşmesini sağlayan anot destekli KOYH ön plana çıkmaktadır.

KOYH'lerin daha uzun ömürlü olması için çalışma sıcaklıklarının 400-500 °C aralığına indirilmesi gerekmektedir. Bu sıcaklıklarda ise iyon iletim direnci oldukça yüksek olduğu için KOYH'den elde edilen güç yeterli değildir. Performansın bu sıcaklık aralığında yüksek olması için elektrolit ve elektrotların inceltilmesi gerekmektedir.

Mevcut elektrot ve elektrolit desteklerinin seramik yapılarından dolayı belirli bir kalınlığın altına inilmesi durumunda kırılmalar gözlemlenmektedir. Laboratuvar ortamında elektrolit kalınlığı 150 mikron olacak kadar elektrolit destekli, 30 mikron olacak kadar anot destekli KOYH MEG imal edilebilmektedir. Elektrolit destekli KOYH MEG'in elektrotlarla beraber toplam kalınlığı 200 mikron, anot destekli ise 300 mikron kalınlığa ulaşmaktadır.

Elektrot ve elektroliti daha ince bir yapıda imal etmek için bunları iletken bir destek tabakası üzerinde oluşturmak gerekmektedir. Bunun için metal destekli, gözenekli plakalar kullanılmaktadır. Bu gözenekli plakalar ile yapılan KOYH'lerin toplam elektrot/ elektrolit kalınlığı 1 mikrona kadar düşmektedir.

Metal Destekli Katı Oksit Yakıt Hücreleri'nin (MDKOYH) metalin tokluğu ve yüksek termal iletkenliği, seramik hücrenin kırılma ve termal şok gibi kusurları aşmasına yardımcı olur. Böylelikle hücre bir darbeye ve hızlı termal döngülere karşı daha dirençli olur (Blennow vd., 2013). MDKOYH'nin elektrolit ve anot destekli KOYH'ye göre en önemli artısı metalik parçaların sistemde kullanılabilmesi sayesinde elde edilen avantajlar arasında şunlar gösterilebilir:

- Düşük çalışma sıcaklığı
- Malzeme maliyetinin diğer katı oksit yakıt hücrelerine nazaran düşük olması
- Yüksek termal ve elektriksel iletkenlik
- Hızlı termal döngü
- Şok titreşimlerine karşı yüksek tolerans
- Redoks toleransı
- Mekanik direnci ve sağlamlığı sayesinde en büyük avantajlarından birisi olan taşınabilir olması.

Metal destekli KOYH'nin bazı problemleri bulunmaktadır. Bunlardan biri metal desteğin ve anodun termal genleşme katsayılarının uyumsuzluğu halinde hücrenin metal destek ile anot tabaka ara yüzeyinde ayrışma ve çatlakların olmasıdır. Bu durum anodun termal genleşme katsayısına yakın metal malzemeler seçilmesi ve sinterleme süreçlerinin ayarlanması ile giderilmesi mümkündür.

Problemlerden bir diğeri ise elektrolit tabakasının yoğunluğunun artırılması için gerekli sinterleme sıcaklığının yüksek oluşunun metal destek üzerinde oksidasyona yol açmasıdır. Bu engelin de yüksek sıcaklıkta sinterleme sırasında atmosferik ortamın değiştirilmesiyle veya hücre üretilirken düşük sıcaklıkta sinterlenebilecek malzemelerin seçilmesi ile aşılabilmektedir. Tez çalışması kapsamında laboratuvarında vakumlu fırın olmadığı için düşük sıcaklıkta sinterlenen malzemeler kullanılmıştır.

## BÖLÜM II

### LİTERATÜR TARAMASI

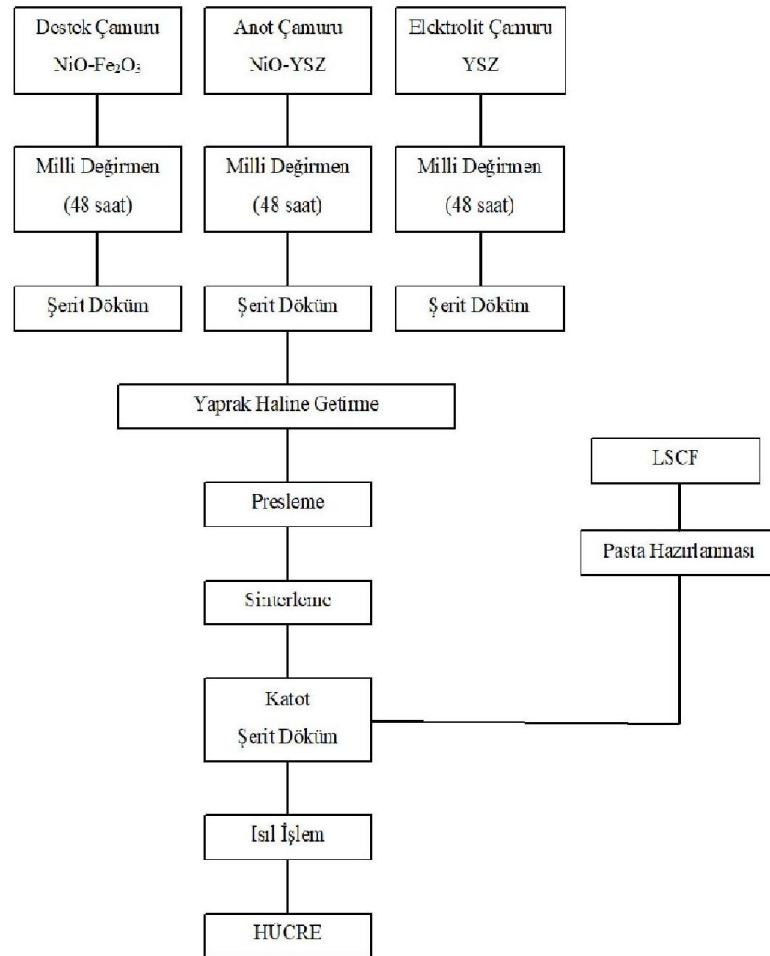
Literatürde KOYH ile ilgili son 10 yıl içerisinde oldukça yoğun çalışmalar yapılmış olup son yıllardaki araştırmaların çalışma sıcaklığını düşürme odaklı olduğu görülmüştür. Düzlemsel KOYH'deki çalışmaların birçoğunun elektrolit ve anot destekli hücreler üzerinde gerçekleştirildiği görülmektedir. Fakat bu çalışmalarda mekanik destek kırılabilir sermet veya seramik malzemeden oluşmakta ve pahalı malzemeler içermektedir. Metal destekli hücre tasarımı ise sadece elektrokimyasal fonksiyonlar için gerekli olacak kalınlıkla seramik tabakalar kullanılmaktadır. Mekanik destek ucuz, dayanıklı gözenekli metal ve metal desteğe doğrudan uygulanan elektrokimyasal olarak aktif tabakalardan meydana gelmektedir. Ayrıca MDKOH'yi termal iletkenlik ve hem termal şok direncini iyileştiren hem de daha düşük iç sıcaklık gradyanı sağlayan, daha hızlı başlama özelliği, redoks toleransını artırma ve mekanik alt yapının sünekliği gibi birçok avantaja da sahiptir.

Tüm bu avantajların yanında, yüksek sıcaklıkta sinterleme gerektiren ( $\sim 1200^{\circ}\text{C}$  YSZ temelli elektrolit için) elektrolitin yoğunlaşması problem teşkil etmektedir. Yüksek sıcaklıklar, metal alt yapının ciddi korozyona uğramasına neden olmaktadır. Literatür çalışmaları incelendiği zaman, iki farklı üretim yönteminin olduğu görülmektedir. İlki yüksek sıcaklıkta anot, katot ve elektrolitin birlikte yüksek sıcaklıkta sinterlenmesi yöntemidir. Ucuz ve basit bir yöntem olmasına karşın indirgenmiş havaya maruz kalan nikelde irileşme görülmektedir. Bunun sonucunda güç yoğunluğu düşmektedir. İkinci yöntem olan düşük sıcaklık prosesi ise ince film teknolojisidir (atmosferik sprey prosesi (APS), vakum plazma sprey (VPS), kaplama PLD). Bu yöntemler de çok pahalı olup MDKOH'nin ticarileşmesini maliyeti nedeniyle engellemektedir.

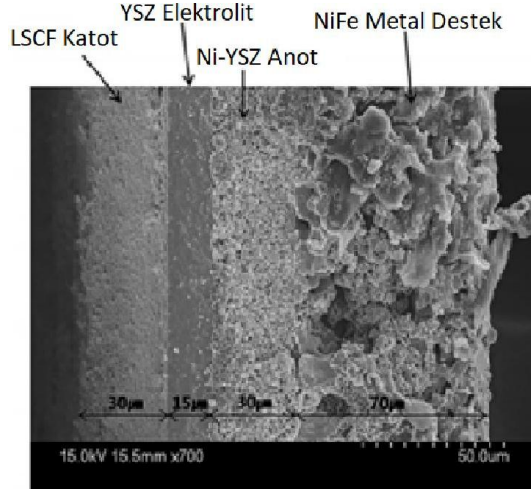
Kim vd. (2010) Ni-Fe destekli MDKOH üzerinde çalışmışlardır. Ni-Fe destekli KOYH ince metal destek ( $\sim 70\mu\text{m}$ ), anot işlevsel tabakası (Ni-YSZ,  $\sim 30\mu\text{m}$ ), elektrolit (YSZ,  $\sim 15\mu\text{m}$ ) ve katot (LSCF,  $\sim 30\mu\text{m}$ ) olacak şekilde şerit döküm yöntemi ile bir araya getirilerek birlikte fırınlama metodu ile üretmişlerdir. Yapılan çalışmaların ilk olarak, seramik anot destekli MEG'lerde kullanılan klasik YSZ ve nikel sermet içeren anotların kullanılması ile başladığı görülmektedir. Fakat nikelin yüksek sıcaklıklara

maruz kalması ile nikel partiküllerin önemli ölçüde irileşme göstermesi nedeni ile iletkenlik düşüşü ve üçlü faz bölgelerinin azalmasına neden olduğu da yapılan çalışmalarda belirtilmiştir. Farklı metal destekler üzerinde yapılan çalışmalarda ise nikel temelli anotların Fe/Cr temelli metal destekle doğrudan temas etmesi ile yüksek çalışma sıcaklığı ve sinterleme esnasında Ni ve Fe/Cr'un tepkimeye girmesinden (interdifüzyonundan) dolayı anotlar zarar görmektedir. Şekil 2.1 de NiFe destekli MEG'lerin üretim basamakları verilmiştir.

İnterdifüzyon MEG performans ve kararlılığına zarar verirken, destek yapısında termal genişleme katsayısı (TGK) ve oksidasyon direncinin düşmesine veya Ni-Cr-Fe alaşımlarının oluşumuna neden olurlar. Literatürde çeşitli üretim teknikleri ve malzemeler nikel temelli anot ve metal destek yapısı arasına difüzyonu engelleyici bariyer tabakası oluşturulması üzerine çalışmalar da yapılmıştır. Bu işlemler sonucunda elde edilen yapının SEM görüntüsü Şekil 2.2'de verilmiştir.



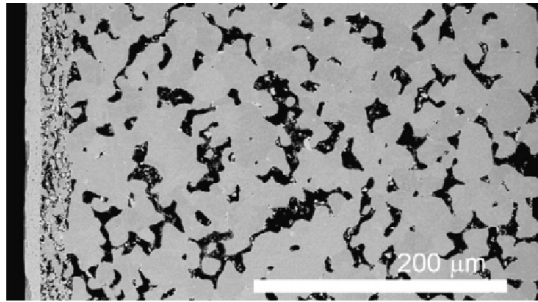
Şekil 2.1. NiFe destekli MEG'lerin üretim basamağı



**Şekil 2.2.** NiFe destekli KOYH kesit görüntüsü (Kim vd. 2010)

Kim vd. (2010) yaptıkları bu çalışmada bir MEG’de 1,05-1,1V açık devre voltajı ve 800°C’de 1,4 W/cm<sup>2</sup> maksimum güç yoğunluğu 700 ve 600°C çalışma sıcaklıklarında sırası ile 0,7 W/cm<sup>2</sup> ve 0,2 W/cm<sup>2</sup> güç yoğunluğu elde edilmiştir.

Blennow vd. (2011) 0,5 ve 16 cm<sup>2</sup> aktif alana sahip gözenekli metal destekli MEG üretimi ve karakterizasyonu üzerinde çalışmışlardır. Gözenekli metal destekli hücre tasarımının kararlılığa ve performansa olan etkisinin incelendiği çalışmada, bu yapıların elektrokimyasal performansları gelişmiş anot destekli hücrelerle kıyaslanarak tartışılmıştır. Fe-Cr tozu (%22 Cr-temelli paslanmaz çelik alaşımı) ile şerit döküm solüsyonu hazırlanarak yapı oluşturulmuş ve aktif anot bu yapıya infiltre edilmiştir. Daha sonra yoğun elektrolit ile sinterlenerek Şekil 2.3’de verilmiş olan yapı elde edilmiştir. LSCF (Lanthanum Strontium Kobalt Ferrit) ve CGO (gadolinium dop edilmiş seryum ) ile katot ipek baskı yöntemi kullanılarak yüzeye işlenmiştir.



**Şekil 2.3.** Katodun ipek baskı yöntemi ile işlenmeden önceki yapının görüntüsü. Soldan sağa doğru yoğun tabaka elektrolit olmak üzere sermet tabakası ve metal destek (Blennow vd. 2011)

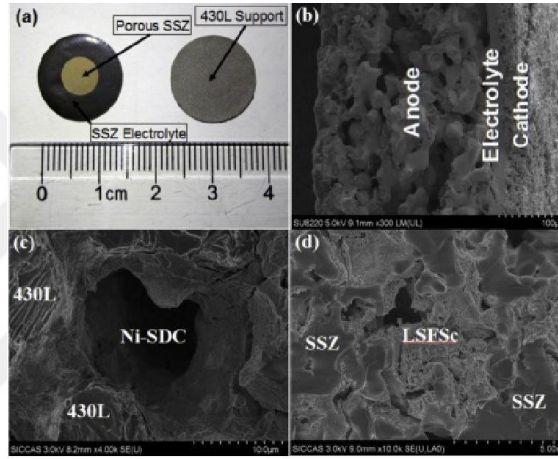
Blennow vd. (2011) 0,5 ve 16 cm<sup>2</sup> aktif alanlı MEG'lerin 650°C çalışma sıcaklığındaki güç akım grafikleri ve yine 650°C'de 16 cm<sup>2</sup> aktif alanlı MEG için 1000 saatlik ömür testi sonucunda her 1000 saatte voltajın ~%5 oranında azaldığını rapor etmişlerdir. Ayrıca empedans değerleri ve redoks döngüsünün de incelendiği bu çalışmada metal destekli yapının zararlı bozulmalar olmaksızın 100 redoks döngüsüne karşı koyabildiği de bildirilmiştir. Redoks toleransının bu denli iyi olması yakıt sağlamadaki kesilme ve özel korumaya ihtiyaç duyulmamasını sağladığı belirtilmiştir.

Cho vd. (2011) çalışmalarında iki basamaklı fırınlama prosesi ile üretilen MDKOYH'lerin güç yoğunluklarının artırılması üzerine çalışmışlardır. Bu yöntem ile atmosferik hava ile yüksek sıcaklıkta sinterleme ve düşük sıcaklıkta indirgeme yapılarak MEG'ler üretilmiştir. NiO,NiO-YSZ ve YSZ diğer birçok çalışmada olduğu gibi şerit olarak üretilmiş ve bu çok tabakalı yapı 1300°C'de birlikte sinterlenmiştir. Daha sonra ipek baskı ile LSCF katot elektrolit yüzeyine kaplanmıştır. Ayrıca NiO'nun nikel desteğe dönüştürülebilmesi için hidrojen ile 800°C'de indirgeme işlemi gerçekleştirilmiştir. Üretilen MEG'ler 800°C'de test edilmiş ve ~0,93 W/cm<sup>2</sup> güç yoğunluğu elde edilmiştir. Yapılan bu çalışmanın anot mikro yapısının MDKOYH'ler için çok önemli bir kriter olduğu ve MDKOYH'nin elektrokimyasal performans, mekanik dayanım, daha hafif ağırlık ve maliyet açısından umut verici olduğu da belirtilmiştir.

Elektro katalitik aktiviteye sahip malzemelerin anot yapısına infiltre edilmesi üzerine çalışan Blennow vd. (2013) yaptıkları bir başka çalışmada, alternatif KOYH tasarımını ferritik paslanmaz çelik destek ile oluşturmuşlardır. Anot yapısı Nb dop edilmiş SrTiO<sub>3</sub> ve FeCr paslanmaz çeliğinden meydana gelmiştir. Hücre üretimi Blennow vd. (2011) çalışması ile benzer şekilde gerçekleştirilmiştir. Performans analizleri 650°C'de 0,5 ve 16 cm<sup>2</sup> aktif alana sahip MEG'lerde gerçekleştirilmiştir. Güç değerleri sırasıyla 0,42 W/cm<sup>2</sup> ve 0,35 W/cm<sup>2</sup>'dir. Yüksek elektronik iletken ile SrTiO<sub>3</sub> anot yapısında FeCr fazı ile birleşerek FeCr partiküllerinde CrO<sub>3</sub> oluşumunu azaltması ile uzun ömür kararlılığının sağlanacağı belirtilmiştir. SrTiO<sub>3</sub> ve FeCr bileşeni arasındaki çeşitli kimyasal etkileşimlerin hem hücre üretiminden sonra hem de yakıt hücresi çalışmasından sonra gözlemlenmiştir. Fakat bu etkileşimlerin mikro boyutta olmaları nedeni ile kısa süreli elektrokimyasal performansta büyük ölçüde etkili olmadığı

belirtilmiştir. Gerçekleştirilen uzun ömür testlerinde ise bu etkilerin tam olarak anlaşılamadığı belirtilmiştir. Ni:CGO infiltre edilmiş  $\text{SrTiO}_3:\text{FeCr}$  anot yapısına sahip MEG'lerin elektrokimyasal testlerinin literatürdeki diğer MDKOYH tasarımları ile kıyaslandığı zaman (yaklaşık olarak 500 saat) umut verici ömür özellikleri ve kıyaslanabilecek oranda performans sergiledikleri bildirilmiştir.

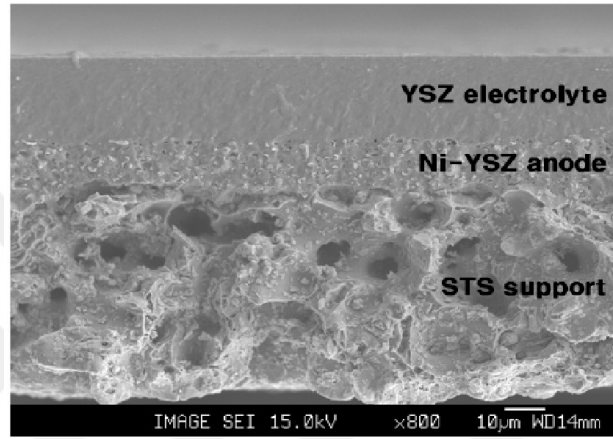
Zhou vd. (2015) yapmış oldukları çalışma ile infiltre edilmiş elektrotların MDKOYH'deki uzun süre kararlılıklarını incelemişlerdir. Bu çalışmada 430L anot malzemesini destek kısmı için kullanılmış ve Ni-SDC bu yapıya infiltre edilmiştir. Katot kısmı için ise LSCF infiltre edilerek MDKOYH oluşturulmuştur.



**Şekil 2.4.** İnfiltre yapılmadan önceki hücrenin elektrolit tarafı sol ve 430L destek tarafı sağda fotoğrafı (a), MDKOYH SEM (scanning electron microscope) kesit görüntüsü (b), Ni-SDC infiltre edilmiş 430L anot(c) ve LSCF infiltre edilmiş SSZ katot (d) (Zhou vd. 2015)

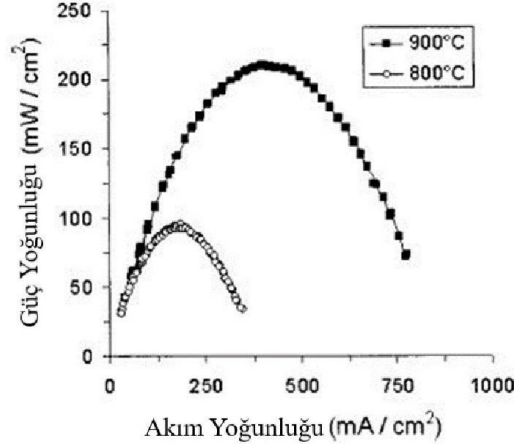
Zhou vd. (2015) yapmış olduğu çalışma sonucunda 600, 650, 700, 750 ve 800°C çalışma sıcaklıklarında elde edilen maksimum güç yoğunlukları sırası ile 0,30  $\text{W}/\text{cm}^2$ , 0,53  $\text{W}/\text{cm}^2$ , 0,78  $\text{W}/\text{cm}^2$ , 1  $\text{W}/\text{cm}^2$  ve 1,22  $\text{W}/\text{cm}^2$  olarak bildirilmiştir. Bozulma hızı sabit bir periyottaki voltaj düşüşü olarak tanımlanmış ve daha yüksek çalışma sıcaklıkları ve daha yüksek akım yoğunluklarında bozulma hızının daha fazla olduğu belirlenmiştir. 650°C'de 0,90  $\text{A}/\text{cm}^2$  akım yoğunluğunda bozulma hızı %2,61 iken 700°C'de 0,86  $\text{A}/\text{cm}^2$ 'de %9,3 olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca 700°C'de akım yoğunluğu 1,23  $\text{A}/\text{cm}^2$  akım yoğunluğunda bu oranın %15,57'ye yükseldiği de rapor edilmiştir. Ayrıca 1500 saatlik ömür testinde 650°C'de 0,9  $\text{A}/\text{cm}^2$  akım yoğunluğunda bozulma hızının %1,3 olduğu ve voltaj düşüşünün 500 saat sonrasında medya geldiği rapor edilmiştir.

Cho vd. (2009) yapmış oldukları çalışmalarda şerit döküm yöntemi kullanarak 100 µm ince MDKOH imal etmişlerdir. Metal destek, anot ve elektrolit 70°C’de 10dk lamine edilip 1300°C’de indirgeyici atmosferde birlikte sinterlenmiştir. Sinterleme işlemi sırasında deformasyonu engellemek amacıyla hücreye 20g’lık bir yük uygulanmıştır. Sonuç olarak sinterleme sonrasında paslanmaz çelik 50µm, Ni-YSZ anot 10µm ve YSZ elektrolit 20µm olarak toplam 80 µm MEG kalınlığı elde edilmiştir. Paslanmaz çelik makro yapıda, YSZ elektrolit oldukça yoğun yapıda ve görünür bir çatlak ve bileşenler arasında ayrışma görülmemiştir.



**Şekil 2.5.** Toplam MEG kalınlığı 80µm (paslanmaz çelik 50µm, Ni-YSZ anot 10µm ve YSZ elektrolit 20 µm) (Cho vd. 2009)

Villareal vd. (2003) çalışmalarda paslanmaz çelik metal destek, Ni-YSZ anot ve YSZ elektroliti 1350°C’de indirgeyici atmosferde birlikte sinterlemişlerdir. Çalışmalar sonucunda anot katmanında gözenekliliğin yaklaşık %10 olduğu, YSZ elektrolitin neredeyse tamamen yoğun olduğu gözlemlenmiştir. 800°C ve 900°C’de sırasıyla 100 mW/cm<sup>2</sup> ve 200 mW/cm<sup>2</sup> güç yoğunluğu elde edilmiştir (Şekil2.6). Testler ısıl çevrimin etkilerinin değerlendirilmesi için 200°C’den 800°C’ye %4 azot dakikada 50°C artırılarak 50 kez tekrarlanış ve hiç bir performans değişikliği gözlenmemiştir.



Şekil 2.6. 800°C ve 900°C' de güç yoğunluğu (Villareal vd. 2003)

CeresPower Ltd. ve Imperial College yapmış olduğu çalışmalarda seryum gadolinyum oksit (CGO) tabakası ( $\sim 20 \mu\text{m}$ ), elektronik iletimi engellemek için ince film YSZ katmanı ve bir CGO tampon katmanı olarak üç katmanlı elektrolit kullanmışlardır. CGO tabakasının daha iyi sinterlenmesinde sinterleme yardımcısı olarak kobalt oksit veya bakır oksit kullanılmıştır. Katot olarak LSCF/CGO ( $10\text{-}30 \mu\text{m}$ ), metal destek olarak Ti-Nb stabilize Cr alaşımı ( $\sim 100\mu\text{m}$ ) anot olarak Ni/CGO ( $20\text{-}30\mu\text{m}$ ) kullanmışlardır. Yeni bir çalışma olarak geliştirilmiş bir gözenekli metal alt katman kullanarak metal destekli bir MDKOYH geliştirmişlerdir. Metal, sınırda bir metal plakaya tutturulmuş gözenekli bir metal üzerine imal edilmiştir. Bu yeni tasarlanmış metal alt tabaka, yüksek sıcaklıklara maruz kalsa dahi metali korumada iyi performans gösterdiği gözlemlenmiştir. Ayrıca, yoğun bir elektrolit imal etmek için, YSZ / Gadolinyum katkılı seryum (GDC) püskürtme uygulanmıştır. 820°C'de yapılan deneylerde yaklaşık  $0,5 \text{ W/cm}^2$ 'lik bir güç yoğunluğu elde etmişlerdir (Tucker, 2010).

Alman Havacılık ve Uzay Merkezi (DLR) gözenekli bir metal destek üzerinde ince filmlili KOYH'ler üretmişlerdir. 800°C'de  $0,6 \text{ W/cm}^2$ 'lik bir MEG performansını bildirmişlerdir. Metal destek olarak gözenekli Nive Fe/Cr köpük, elektrolit olarak YSZ ( $\sim 25\mu\text{m}$ ), anot olarak Ni/YSZ ( $\sim 35\mu\text{m}$ ) ve katot olarak LSM ( $\sim 30\mu\text{m}$ ) kullanmışlardır. Elektrolitin metal desteğe yerleştirilmesi için vakum plazma spreysi (VPS), daldırma kaplama ve elektron ışınli fiziksel buhar çöktürme (EB-PVD) yöntemleri uygulanmıştır. Maksimum güç yoğunluğu 650°C'de yaklaşık  $0,4 \text{ W/cm}^2$  olarak ölçmüşlerdir (Bae, 2016).

Matusvd. (2005) çalışmalarında ince zirkonya elektrolit filminin ağırlıkça % 3 alüminyum titanat ( $Al_2TiO_5$ ) eklenerek ısıl genleşme katsayısı ayarlanmış gözenekli bir ferritik alaşım katmanı tarafından desteklenen KOYH hazırlamışlardır. İşlem sırasında çeşitli membran tabakalarının uyumluluğu gösterilmiştir. Sermetle desteklenen ince film KOYH'lerin, 475K ile 1075 K arasındaki hızlı termal döngülere, 50K/dak ısıtma hızına dayanabildikleri gösterilmiştir. Laboratuvar testlerinde geliştirilen MEG 1175 K'de  $3500 W/m^2$ 'lik ( $350 mW/cm^2$ ) maksimum güç yoğunluğu elde edilmiştir.

Baek vd. (2016) yapmış oldukları çalışmalarda  $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$  (LSM)/%8 molyttria-stabilizezirkonya(8YSZ) kompozit katot tabakası olan MDKOYH'nin mikro yapısal ve elektrokimyasal özelliklerini rapor etmişlerdir. Şerit döküm yöntemi kullanılarak oda sıcaklığında imal edilen kompozit katot ile elektrolit arasındaki arayüz mükemmel birleştirme özellikleri sergilemiştir. ADP-LSM / 8YSZ örneğinin alana özgü direnci(ASR)  $800^{\circ}C$ 'de yaklaşık  $1.50 \Omega/cm^2$  olduğu görülmüştür. Bu numune metal destek için yerinde işlem yöntemi ile imal edilen rapor edilmiş diğer çalışmalardan önemli ölçüde daha düşük ASR değerini göstermektedir. MDKOYH 'lerde ADP-LSM / 8YSZ katotla kaplanmış MEG'lerin güç yoğunluğu,  $800^{\circ}C$ 'de maksimum  $0,38mW/cm^2$  değerinde ölçülmüş ve termal dayanıklılık testinde kararlı performans göstermiştir.

## BÖLÜM III

### MATERYAL VE METOT

Tez çalışması kapsamında farklı malzemelerden oluşan metal destekler üzerine sırasıyla anot, elektrolit ve katot kaplanması çalışmaları ve bunlardan başarılı olanların performans ve empedans analizleri yapılmıştır. Tez çalışmasında yapılan deneysel çalışmalar Çizelge 3.1’de özetlenmiştir.

**Çizelge 3.1.** MDKOYH geliştirme deneyleri

|                                | <b>Denemeler</b>   | <b>Durum/Açıklama</b>  | <b>Empedans</b> | <b>Performans</b> |
|--------------------------------|--|--|-----------------|-------------------|
| Gözenekli Nikel                | 1) 2 kat AAT 2 kat AFT NiO Anot (Numune 1)   | Başarısız/Metal destekte oksitlenme  | Yapılmadı       | Yapılmadı         |
|                                | 2) 4 kat AAT 2 kat AFT NiO Anot (Numune 2)   | Başarısız/Metal destekte oksitlenme  | Yapılmadı       | Yapılmadı         |
|                                | 3) 6 kat AAT 2 kat AFT NiO Anot (Numune 3)   | Başarısız/Oksitlenme   | Yapılmadı       | Yapılmadı         |
|                                | 4) NiO İpek baskı boyama, ipek baskı GDC elektrolit ve ipek baskı Ni-Li Katot (Numune 4) | Başarılı   | Yapıldı         | Yapıldı           |
|                                | 5) 6 kat AAT 2 kat AFT NiO-GDC Anot (Numune 5)   | Başarısız/Oksitlenme   | Yapılmadı       | Yapılmadı         |
|                                | 6) NiO-Karbonat ipek baskı boyama (Numune 6)   | Başarısız/Anot malzemesinin metal destekle reaksiyona girmesi sonucu metal desteğin sinterleme sonucunda kırılması | Yapılmadı       | Yapılmadı         |
| Çift Kat Gözenekli Nikel       | <b>Denemeler</b>   | <b>Durum/Açıklama</b>  | <b>Empedans</b> | <b>Performans</b> |
|                                | 1) 4 kat AAT 2 kat AFT NiO Anot (Numune 7)   | Başarısız/Oksitlenme   | Yapılmadı       | Yapılmadı         |
|                                | 2) 6 kat AAT 2 kat AFT NiO Anot (Numune 8)   | Başarısız/Oksitlenme   | Yapılmadı       | Yapılmadı         |
| Altın Kaplı Gözenekli Nikel    | <b>Denemeler</b>   | <b>Durum/Açıklama</b>  |                 |                   |
|                                | 1) 4 kat AAT 2 kat AFT NiO-GDC Anot, 1 kat GDC elektrolit ve Ni-Li Katot (Numune 9)      | Başarılı   | Yapıldı         | Yapıldı           |
|                                | 2) 2 kat AAT 2 kat AFT NiO-GDC Anot, 2 kat GDC elektrolit ve LSCF-GDC Katot (Numune 10)  | Başarısız / Katot tabaka GDC elektrolit üzerine tutunmadı  | Yapılmadı       | Yapılmadı         |
| Gözenekli 316L Paslanmaz Çelik | <b>Denemeler</b>   | <b>Durum/Açıklama</b>  | <b>Empedans</b> | <b>Performans</b> |
|                                | 1) 4 kat AAT 2 kat AFT NiO Anot ve ipek baskı GDC elektrolit (Numune 11)                 | Başarısız / Metal desteğin korozyona uğraması ve anot tabakanın metal desteğe tutunmaması                          | Yapılmadı       | Yapılmadı         |

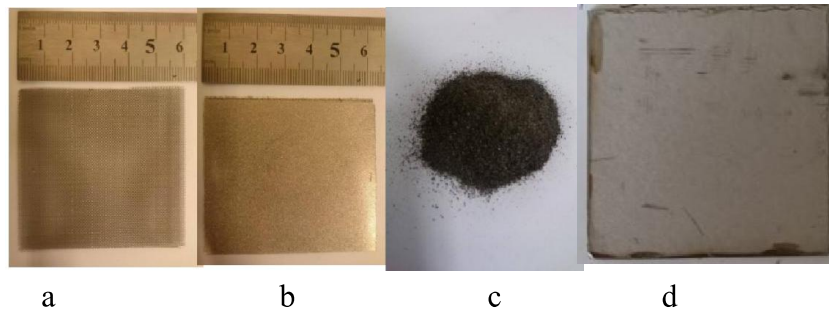
**Çizelge 3.1. (Devam) MDKOYH geliştirme deneyleri**

|                       | Denemeler   | Durum/Açıklama                                | Empedans  | Performans |
|-----------------------|---|---|-----------|------------|
| Crofer Elek           | 1) 2 kat AAT 2 kat AFT NiO Anot<br>(Numune 12)                          | Başarısız / Metal desteğin korozyona uğraması | Yapılmadı | Yapılmadı  |
|                       | 2) 4 kat AAT 2 kat AFT NiO Anot<br>(Numune 13)                          | Başarısız / Metal desteğin korozyona uğraması | Yapılmadı | Yapılmadı  |
| Gözenekli Crofer Tozu | Sinterleme sırasında korozyona uğramış ve çalışmaya devam edilmemiştir. | -----   | -----     | -----      |

### 3.1 Metal Desteğin Oluşturulması ve Üzerine Anot ve Elektrolit Tabakanın Kaplanması

MDKOYH'nin geliştirilmesinde en önemli nokta gözenekli metalin seçilmesi ve/veya oluşturulmasıdır. Tez kapsamında bazı gözenekli metaller hazır olarak temin edilmişken bazıları ticari olarak temin edilemediği için laboratuvar ortamında oluşturulmaya çalışılmıştır.

Fotoğraf 3,2'de Gözenekli Nikel, 316L Gözenekli Paslanmaz Çelik, Crofer 22 APU elek ve Crofer APU tozu bu çalışmada geliştirilen MDKOYH'de metal destek olarak kullanılmıştır. Bu metal alt tabakalardan gözenekli nikel ve crofer elek ticari olarak alınmış, crofer tozundan ise gözenekli metal oluşturulması laboratuvar ortamında denenmiştir. Çizelge 3,2'de metal destek olarak kullanılan malzemelerin özellikleri verilmiştir.



**Fotoğraf 3.1.** Crofer 22 APU elek (a), gözenekli Nikel (b), Crofer 22 APU Tozu (c) ve 316L gözenekli paslanmaz çelik (d)

NiO' den oluşan anot tabakanın Nikel ve Crofer malzemeleriyle arasındaki termal genleşme katsayısının birbirine oldukça yakın olmasından dolayı çalışmalarda gözenekli Nikel ve Crofer 22 APU elek kullanımının üzerinde daha fazla durulmuştur.

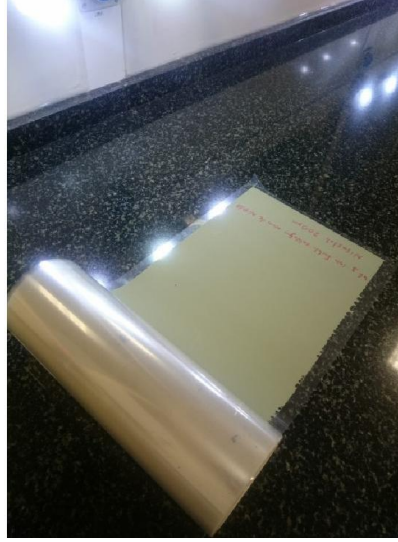
**Çizelge 3.2.** Metal desteklerin özellikleri

|   | <b>Gözeneklilik<br/>Yüzdesi</b> | <b>Kalınlık</b>  | <b>TGK<sup>1</sup> (10<sup>-6</sup>/K)</b> | <b>Korozyon<br/>Direnci<br/>(1000-1300 °C)</b> |
|---|---------------------------------|------------------|--|--|
| <b>Gözenekli Nikel</b>                    | %60-70                          | ~0,2-0,3 mm      | 16,0-17,0                                  | Kötü   |
| <b>316L Gözenekli<br/>Paslanmaz Çelik</b> | %40-45                          | 2 mm             | 9.7-10                                     | İyi  |
| <b>Crofer Elek</b>                        | %70-80                          | ~0,35-0,40<br>mm | 12,7-12,9                                  | Kötü   |

<sup>1</sup>1000-1250 °C dereceleri arasındaki termal genleşme katsayısı (TGK)

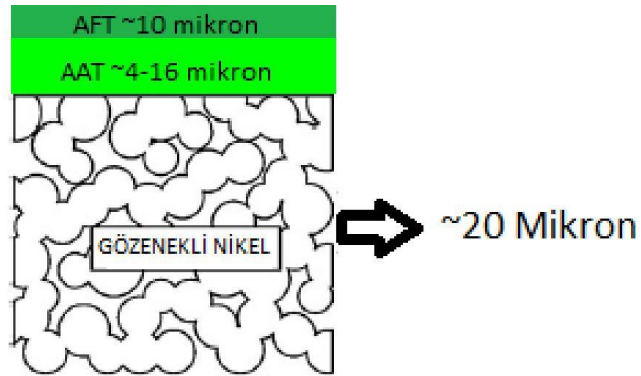
Not: Bazı elektrolit malzemelerin termal genleşme katsayısı  
(YSZ, GDC, LSCF= 10-12 x 10<sup>-6</sup>/K)

Anot tabakası Anot Aktif Tabaka (AAT) ve Anot Fonksiyonel Tabaka (AFT) olarak iki katmandan oluşmaktadır. Çalışılan üretim aşamasında metal destek üzerine anot kaplamak için şerit döküm yöntemi kullanılmıştır. Hazırlanan anot çamuru şerit döküm cihazındaki ince bir folyo (mylar) üzerine dökülmüştür. Mylar üzerine dökülen anot çamuru Fotoğraf 3.2'de gösterilmiştir. Kuruyan çamur mylar üzerinden spatula ile yapraklar halinde çıkarılarak 6x6 cm boyutlarında kesilerek hazırlanmış ve metal destek üzerine koyulmuştur.

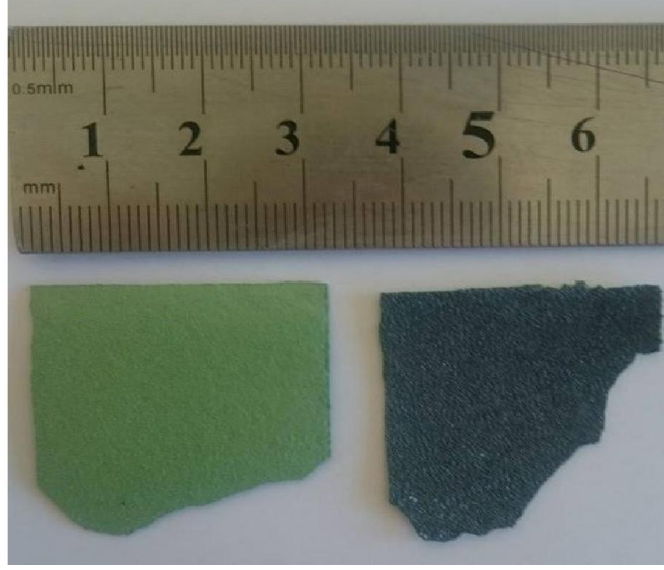


**Fotoğraf 3.2.** Mylar üzerine dökülmüş anot çamuru

Anot aktif tabaka (AAT) kalınlığı 2 kat olarak hazırlanan MEG ilk olarak mekanik preste daha sonra izostatik preste presleme işlemlerinden sonra sinterleme işlemine hazırlanmıştır. Şekil 3.1’de gösterildiği gibi ~20 mikron kalınlığındaki gözenekli nikel üzerine 2 kat AAT ve 2 kat AFT preslenmiştir. 1350°C’de 2,5 saat hava ortamında sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Sinterleme ortamının hava olmasından dolayı MEG’deki metal destek oksitlenmiş ve MEG’de sinterleme sırasında çatlaklar meydana getirmiştir.

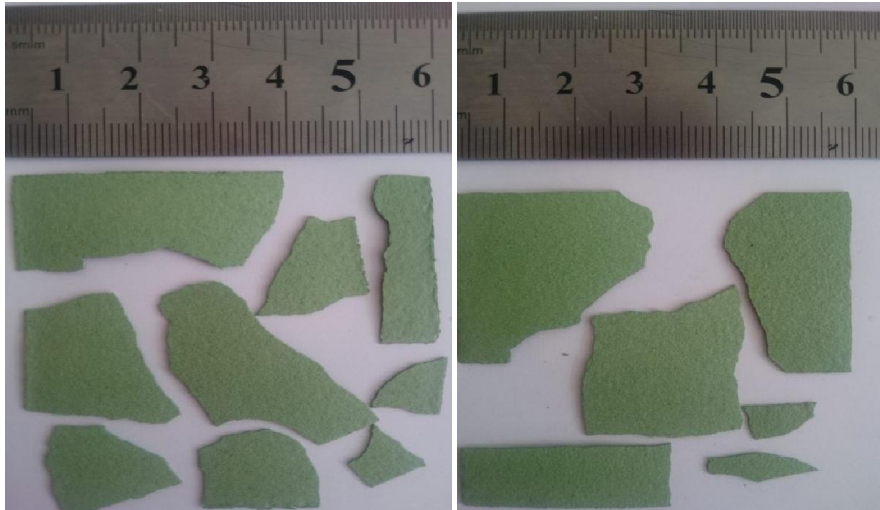


**Şekil 3.1.** Gözenekli nikel kullanılan metal destekli katı oksit yakıt hücresinin şematığı



**Fotoğraf 3.3.** Metal desteğin oksitlenmesinden dolayı oluşan çatlaklar

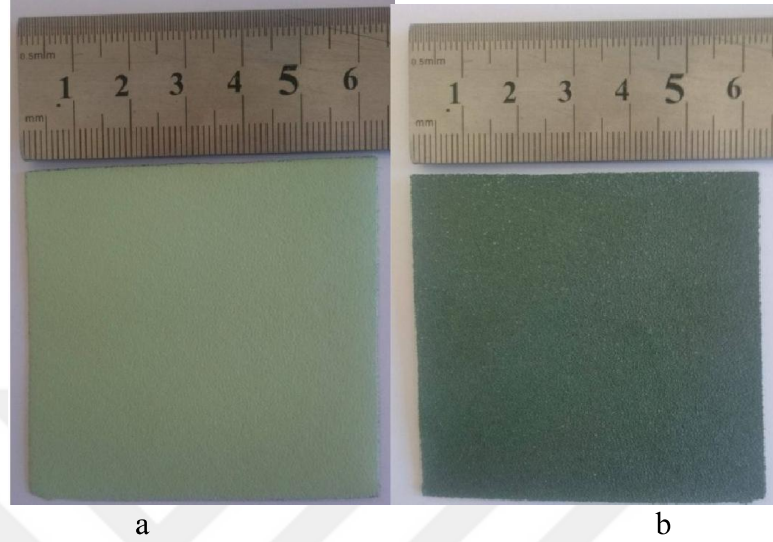
Fotoğraf 3.3’de gösterildiği gibi anot tabakalarının kalınlıkları termal genişmelere ve metal desteğin oksitlenmesine dayanamayarak kırılmıştır. Anot aktif tabakanın (AAT) kalınlığı üretilen hücrenin mekanik dayanımının artırılması ve sinterleme sırasında meydana gelen çatlakların giderilmesi için kalınlığı 4 ve 6 kat olarak arttırılmıştır. Yapılan MEG’ler tekrar 1350°C’de 2, 5 saat hava ortamında sinterlenmiştir. Sonuç olarak Fotoğraf 3.4’de gösterildiği gibi yine metal desteğin oksitlenmesine bağlı olarak MEG’lerde çatlaklar meydana gelmiştir.



**Fotoğraf 3.4.** AAT kalınlığı arttırılan MEG’lerin sinterlendikten sonraki halleri

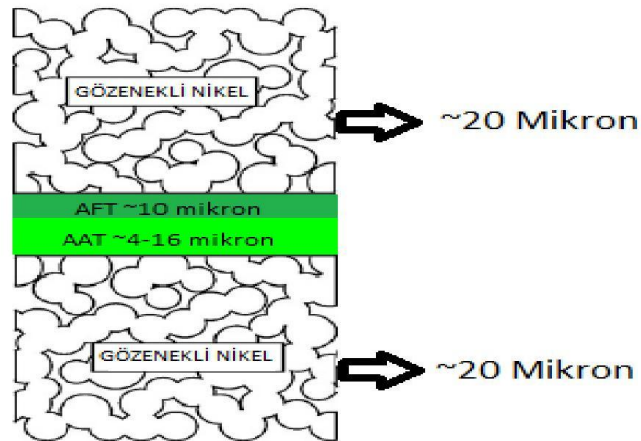
Sinterlenen MEG’lerin metal desteğinde oksitlenme görüldüğü için sinterleme sıcaklığı 1350°C’den 1100°C’ye indirilmiştir. Hücrenin anot aktif tabaka kalınlığı 4 kat olacak

şekilde hazırlanıp 1100°C’de 2,5 saat sinterlenmiştir. Sinterleme sonucunda MEG’de herhangi bir çatlak oluşmamıştır. Ancak metal destekte oksitlenme hala ciddi problem oluşturduğu belirlenmiştir (Fotoğraf 3.5).

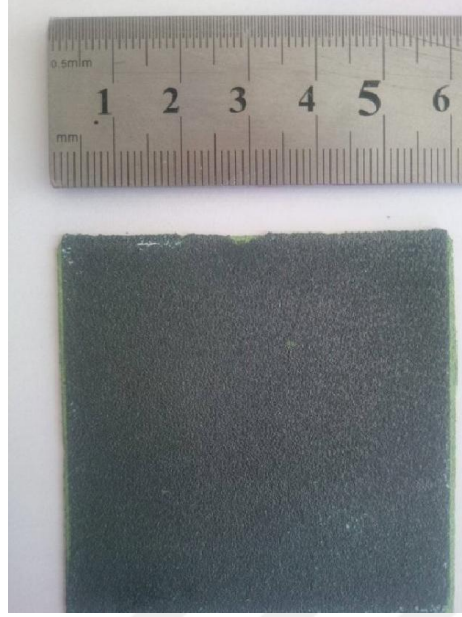


**Fotoğraf 3.5.** 1100 °C’ de sinterlenen MEG’in (a) ön ve arka (b) görüntüsü

Şekil 3.2’de gösterildiği gibi AAT kalınlığı 4 ve 6 kat, altı ve üstü gözenekli nikel olarak hazırlanan MEG’ler 1350 °C’de 2,5 saat sinterlenmiştir. Sonuç olarak MEG’lerde çatlak oluşumu görülmemiş fakat gözenekli nikel destekte yüksek oranda oksitlenmeye rastlanmıştır (Fotoğraf 3.6).



**Şekil 3.2.** Çift taraflı gözenekli nikel MEG şematığı

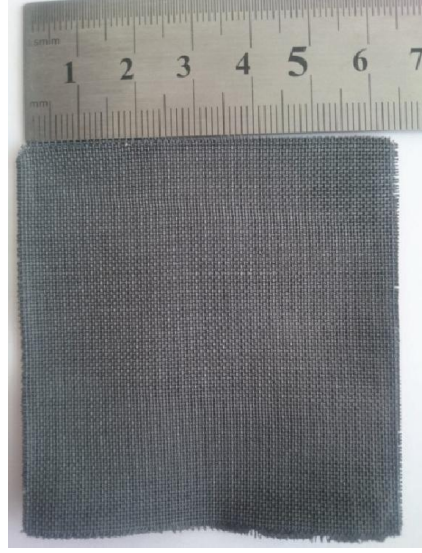


**Fotoğraf 3.6.** Çift taraflı gözenekli nikel MEG'in sinterlendikten sonraki görüntüsü

Farklı bir MEG üretim yöntemi Crofer 22 APU elek kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.3'de gösterildiği gibi anot aktif tabaka kalınlığı 2 ve 4 kat, alt ve üst Crofer elek olmak üzere hazırlanan numuneler 1350 °C'de 2,5 saat sinterlenmiştir. Sinterleme sonucu elde edilen MEG'lerde Crofer eleğin oksitlenmesinden dolayı istenilen mekanik dayanım sağlanamamıştır. Fotoğraf 3.7'de sinterleme sonucu crofer eleğinde meydana gelen korozyon gösterilmiştir.



**Şekil 3.3.** Crofer 22 APU elek kullanılarak hazırlanan MDKOH



**Fotoğraf 3.7.** Çift taraflı Crofer 22 APU elekli MEG'in sinterlendikten sonraki görüntüsü

Gözenekli anot elektrotlarının hazırlanma yöntemine benzer olarak hazırlanan Crofer 22 APU tozu şerit döküm cihazında mylar üzerine dökülerek kurutulmuştur (Fotoğraf 3.8). 6x6cm boyutunda kesilip üst üste koyulan çamura mekanik ve izostatik pres uygulanmıştır. Sinterleme işlemi 900 °C'de 2,5 saat yapılmıştır. Sinterleme sonucunda oluşturulan numunelerde eğrilikler ve oskitlenme gözlenmiştir. Fotoğraf 3.9'da Crofer dökümünün sinterleme öncesinin fotoğrafı gösterilmiştir. Fotoğraf 3.10'da ise sinterleme sonucundaki görüntüler gösterilmektedir.



**Fotoğraf 3.8.** Mylar üzerine döküm yapılmış Crofer 22 APU solüsyonu



**Fotoğraf 3.9.** Preslenen Crofer 22 APU yapraklarının sinterlenmeden önceki hali



a

b

**Fotoğraf 3.10.** Crofer 22 APU tozundan oluşturulan yapının sinterlendikten sonraki görüntüsünün ön (a) ve arka yüzü (b)

Diğer bir MDKOYH çalışması kapsamında (Numune 4) gözenekli Ni metal destek olarak kullanılmıştır. Gözenekli Ni destek üzerine ipek baskı yöntemiyle hazırlanan NiO pasta sürülmüştür. Hazırlanan numune Fotoğraf 3.11’de gösterilmiştir. Hazırlanan numune 1000 °C’de sinterlenmiştir. Sinterleme sonucunda metal destekte çatlak veya kırılma görülmemiş fakat hava ortamında sinterlenme işlemi gerçekleştirildiğinden

metal destek oksitlenerek NiO'e dönüşmüştür. Sinterleme sonucu oluşan numunenin ön ve arka yüzü Fotoğraf 3.12'de gösterilmiştir.



**Fotoğraf 3.11.** NiO Boyama



a

b

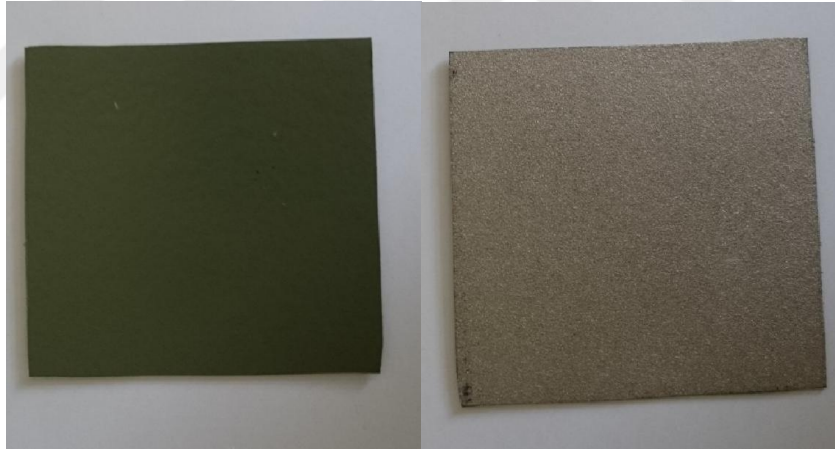
**Fotoğraf 3.12.** Sinterleme sonucu numunenin arka (a) ve ön (b) yüzü

1000 °C'de sinterlenen numunenin üzerine ipek baskı yöntemi kullanılarak GDC elektrolit çamuru boyanmıştır. Burada GDC elektrolit kullanılmasının sebebi GDC elektrolitin düşük sinterleme sıcaklığına (900-1000°C) sahip olmasıdır. Bu sıcaklıkta gözenekli Ni metal desteğin oksitlenmemesi amaçlanmıştır. Boyanan numune Fotoğraf 3.13'de gösterilmiştir. Daha sonra numuneye katot tabaka kaplanmıştır. Katot kaplama işlemi “*Anot Kaplanan Metal Desteğe Elektrolit ve Katot Kaplama*” başlığı altında daha detaylı incelenecektir.



**Fotoğraf 3.13.** Sinterlenmiş MEG’i GDC elektrolit çamuruna boyama

NiO-GDC anot tabakanın hava ortamı ve yüksek sinterleme sıcaklığında (1250°C - 1350°C) davranışını gözlemlemek amacıyla gözenekli Ni üzerine NiO-GDC anot tabaka ( AAT ve AFT ) yaprakları üst üste koyularak mekanik ve izostatik pres yapılmıştır. Oluşturulan numunenin sinterlenmeden önceki hali Fotoğraf 3.14’de gösterilmiştir.

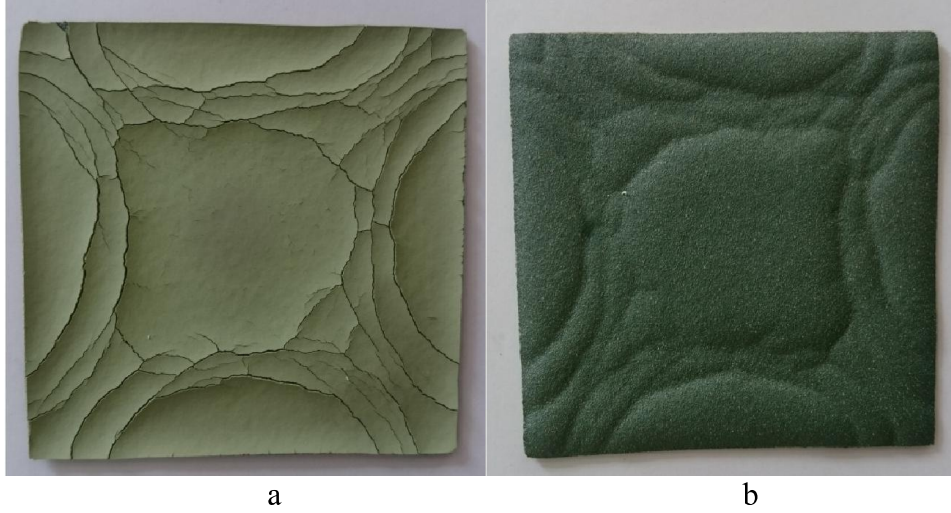


a

b

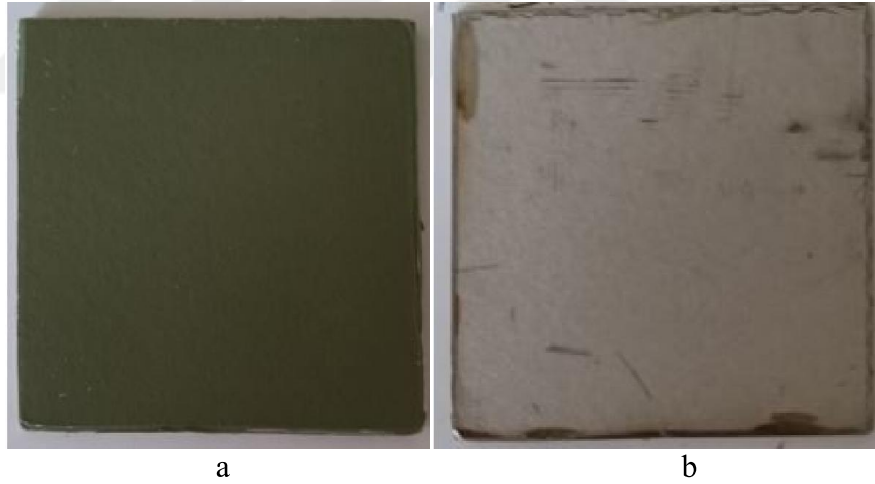
**Fotoğraf 3.14.** Gözenekli Ni üzerine NiO-GDC anot tabaka ön (a) ve arka (b) yüzü

Hazırlanan numune 1250°C’de 3 saat sinterlenmiştir. Sinterleme sonucunda metal destek kırılmasa da termal genişleme katsayısından dolayı anot ve metal yüzeyde bozulmalar gözlenmiştir. Sinterleme sonucu oluşan numune üzerindeki bozulmalar ve çatlaklar Fotoğraf 3.15’de gösterilmiştir.



**Fotoğraf 3.15.** 1250°C’de 3saat sinterlenen numunenin ön (a) ve arka yüzü (b)

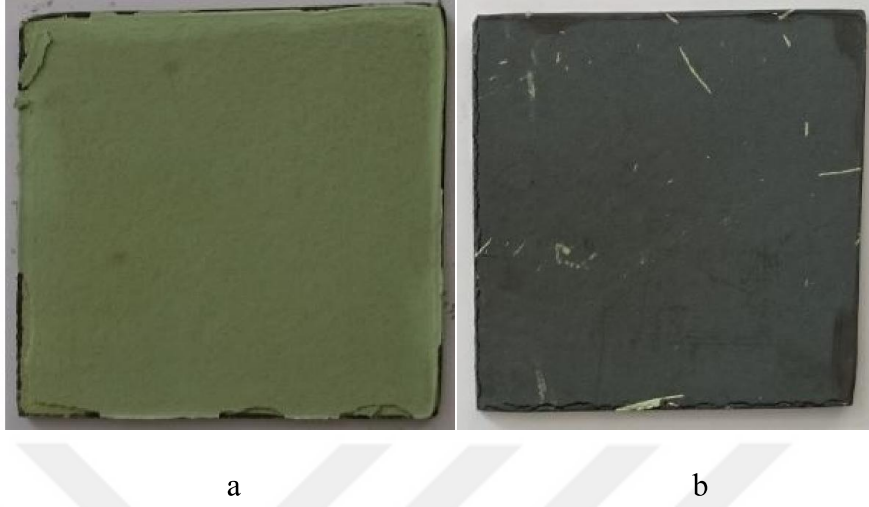
Ticari olarak satın alınan gözenekli paslanmaz çelik 316L 5x5 cm boyutlarında kesilerek metal destek olarak kullanılmıştır. Daha sonra üzerine NiO yapraklar koyularak anot tabakası oluşturulmuş ve mekanik pres yapılmıştır. Sinterleme işlemi için hazır olan numune Fotoğraf 3.16’da gösterilmiştir.



**Fotoğraf 3.16.** Paslanmaz çelik destek üzerine NiO anot ön (a) ve arkayüzü (b)

1000 °C’de 3 saat sinterlenen gözenekli paslanmaz çelik 316L’nin üzerinden anot tabakanın döküldüğü ve 316L’nin korozyona uğradığı görülmüştür. Buna rağmen metal destek bütünlüğünü korumuştur. Bundan dolayı metal destek üzerine elektrolit kaplanmasına karar verilmiş ve ipek baskı yöntemi kullanılarak metal destek üzerine GDC elektrolit kaplanmıştır. Burada GDC elektrolit kullanılmasının sebebi ise GDC elektrolitin düşük sinterleme sıcaklığına sahip olmasıdır.

Sinterlenmiş ve GDC elektrolit kaplanmış 316L metal desteğin görüntüsü sırasıyla Fotoğraf 3.17’de ve Fotoğraf 3.18’de verilmiştir.



**Fotoğraf 3.17.** Sinterlenmiş paslanmış çelik 316L MEG’in ön (a) ve arka (b) yüzü

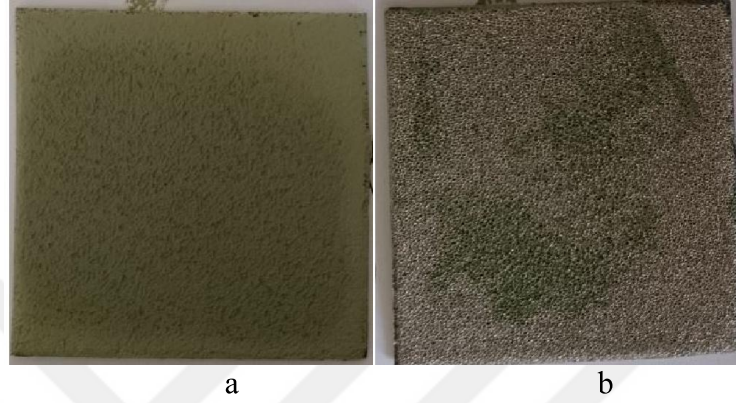


**Fotoğraf 3.18.** GDC elektrolit kaplanmış paslanmaz çelik 316L destek

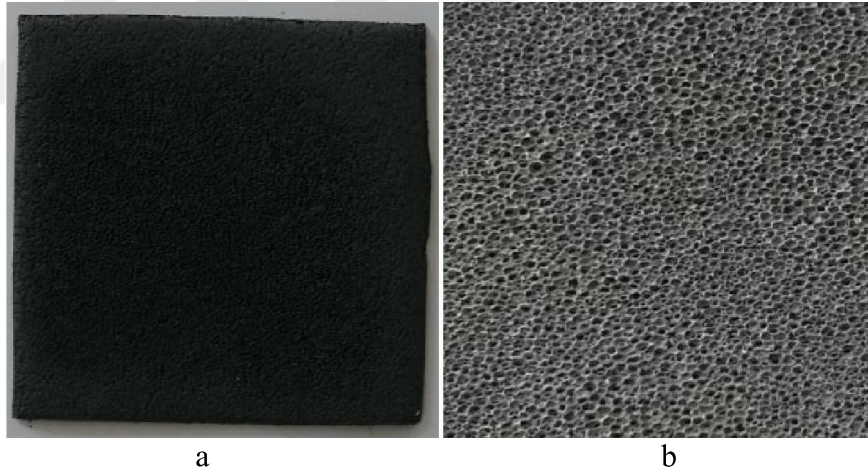
GDC elektrolit kaplanan gözenekli 316L paslanmaz çelik numunenin üzerinden anot tabakasının döküldüğü gözlenmiştir. Bu yüzden numune üzerine katot kaplaması yapılmamış ve deney aşamasına geçilmemiştir.

Diğer bir çalışmada gözenekli Ni üzerine NiO-Karbonat( $\text{CO}_3$ ) karışımli pasta elle sürülerek anot tabaka oluşturulmuştur. Burada karbonat kullanılması anot tabakanın sinterleme sıcaklığını düşürmektir. Anot tabakası elle boyanan numunenin görüntüsü Fotoğraf 3.19’da verilmiştir. Etüvde yarım saat kurutulan numune  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ’de 3 saat sinterlenmiştir. Sinterlenen numune Fotoğraf 3.20’de gösterilmiştir. Anot pastasının

içerisinde karbonat olduğundan dolayı sinterleme sonucunda numunenin mekanik dayanımı azalmıştır. Anot pastası içerisindeki karbonat sinterleme sırasında gözenekli Ni metal destek ile reaksiyona girerek gözenekli metal desteği gevrek hale getirmiş ve kırılmasına sebep olmuştur. Bundan dolayı numuneye katot kaplanmamış ve performanstesti aşamasına geçememiştir.



**Fotoğraf 3.19.** NiO-Karbonat pasta boyanan gözenekli Ni malzemenin ön (a) ve arka yüzü (b)



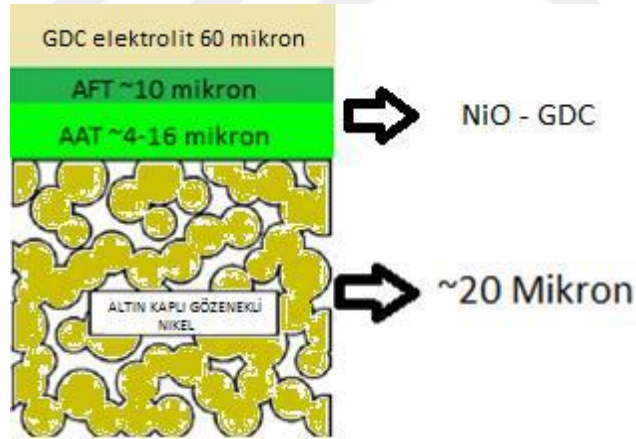
**Fotoğraf 3.20.** 1000 °C’de 3 saat sinterlenen numunenin ön (a) ve arka (b) yüzü

Yapılan çalışmalarda elektrolitin yüksek sinterleme sıcaklığından (1350 °C) dolayı kullanılan metal destek numunelerinin hepsi oksidasyona uğramıştır. Öncelikle metal desteğin oksidasyon direncini arttırmak için numune hazırlanmadan önce metal destek altın kaplanmıştır. Daha sonra düşük sinterleme sıcaklığına uygun anot elektrolit ve katot malzemeleri seçilmiştir. Altın kaplanan gözenekli Ni destek tabaka Fotoğraf 3.21’de gösterilmiştir.

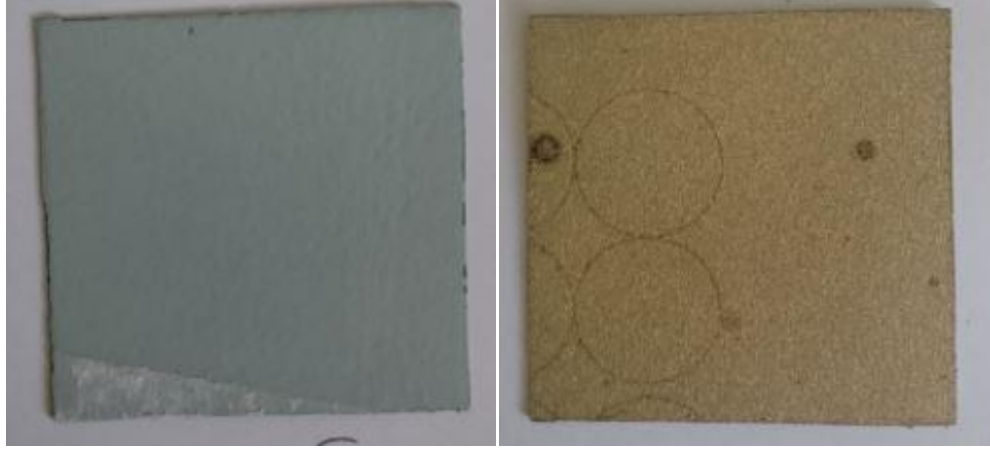


**Fotoğraf 3.21.** Altın kaplanmış gözenekli Ni (a) ve altın kaplanmamış gözenekli Ni (b)

Şekil 3.4’de gösterildiği gibi altın kaplanan metal desteklerin üzerine NiO-GDC (gadoliniumdopedceria) anot tabaka (AAT ve AFT) ve GDC elektrolit (60µm) yapraklar halinde üst üste koyularak önce mekanik sonra izostatik pres yapılmıştır. Hazırlanan numuneler Fotoğraf 3.22’de gösterilmiştir. Burada NiO-GDC anot ve GDC elektrolit kullanılmasının sebebi sinterleme sıcaklığını düşürerek gözenekli Ni metal desteğin oksitlenmesini engellemektir.



**Şekil 3.4.** Altın kaplanan gözenekli Ni metal desteğe NiO-GDC anot ve GDC elektrolit kaplanmasının şematik gösterimi

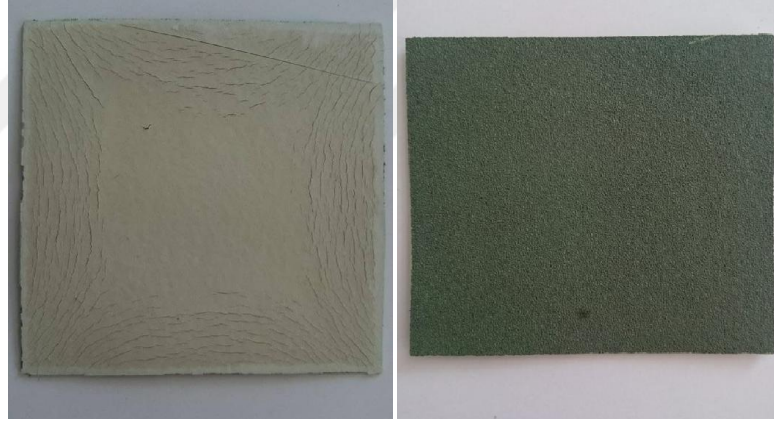


a

b

**Fotoğraf 3.22.** GDC elektrolit kaplanmış altın kaplı gözenekli nikelin ön (a) ve arka (b) yüzü

Hazırlanan numune 1000 °C'de 3 saat sinterlenmiştir. Çıkan numune Fotoğraf 3.23'de gösterilmiştir.



a

b

**Fotoğraf 3.23.** Altın kaplanan gözenekli nikel numunenin GDC elektrolit ve anot tabaka (NiO-GDC) ile birlikte 1000 °C'de sinterlenmiş halinin ön (a) ve arka (b) yüzü

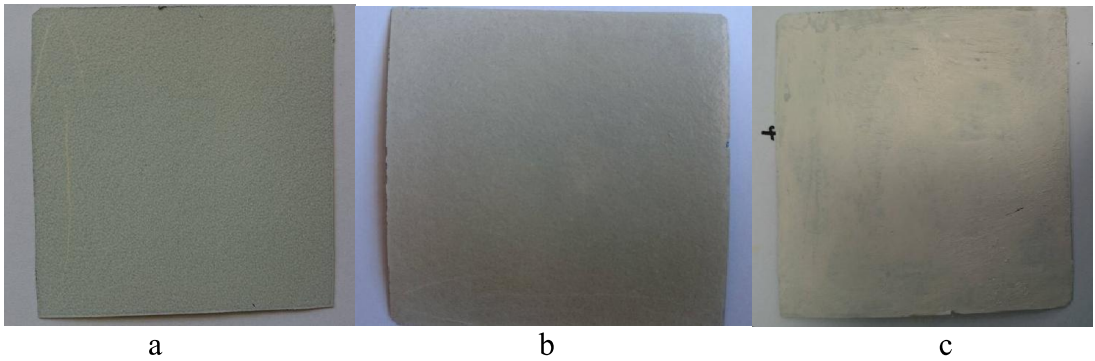
Sinterlendikten sonra elektrolit üzerinde görülen çatlakları kapatmak için ipek baskı yöntemiyle GDC elektrolit boyanmıştır. İpek baskı yöntemi kullanılarak GDC elektrolit boyanan numune Fotoğraf 3.24'de gösterilmiştir.



**Fotoğraf 3.24.** Sinterlendikten sonra GDC elektrolit boyama

Etüvde yarım saat kurutulmuş numune üzerine katot boyama yapılmıştır. Bu işlem “*Anot Kaplanan Metal Desteğe Elektrolit ve Katot Kaplama*” başlığı altında anlatılacaktır.

Gözenekli Ni metal destek üzerine koyulan NiO-GDC anotun kalınlığı değiştirilip sinterlenme sonucunu gözlemlemek için bir çalışma daha yapılmıştır. Altın kaplanan gözenekli Ni metal destek üzerine 2 kat AAT 2 kat AFT anot tabakaları ve 2 kat GDC elektrolit yerleştirilmiştir. MEG1000 °C’de 3 saat sinterlenmiş ve sinterlenme sonucunda MEG’de herhangi bir deformasyona rastlanmamıştır. Fakat elektrolit tabakada termal genleşme katsayısı uyumsuzluğuna bağlı olarak küçük çatlaklar görülmüş bu çatlaklar da GDC elektrolit çamuru ile dolgu kaplama yapılarak giderilmiştir. Mekanik ve izostatik pres sonrası oluşan hücre, sinterleme sonucu çıkan numune, el ile GDC elektrolit boyanan numune Fotoğraf 3.25’de gösterilmiştir.



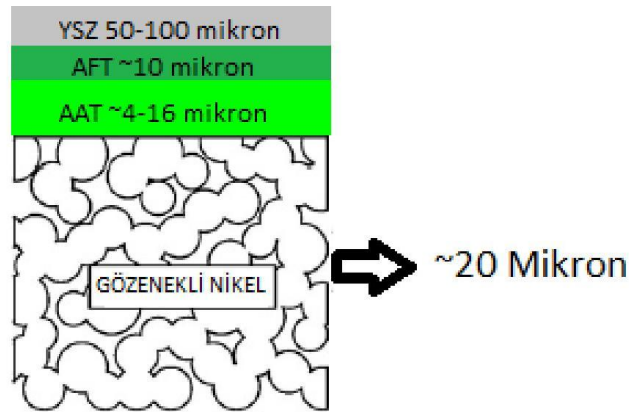
**Fotoğraf 3.25.** Mekanik ve izostatik pres sonucu oluşan hücre (a) sinterleme sonucu çıkan numune (b) el ile GDC elektrolit boyanan numune (c)

Bu numuneye katot kaplama işlemi “*Anot Kaplanan Metal Desteğe Elektrolit ve Katot Kaplama*” başlığı altında anlatılacaktır.

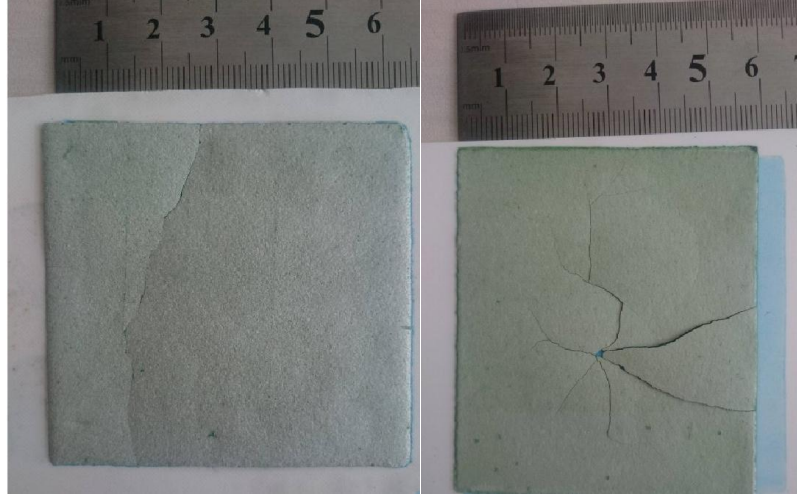
### 3.2 Anot Kaplanan Metal Desteğe Elektrolit ve Katot Kaplama

Metal destek üzerine anot tabakasının başarılı bir şekilde uygulanmasından sonraki aşamada elektrolit ve katot kaplama aşamalarının denemeleri gerçekleştirilmiştir. Elektrolit malzemesi olarak YSZ ve GDC uygulanmış, katot malzemesi olarak hücre düşük sıcaklıkta sinterlendiği için LSCF ve Ni-Li kullanılmıştır.

Şerit döküm yöntemi ile üretilen 50 ve 100 mikrometrelik YSZ elektrolit tabakalar mylar üzerinden çıkarılıp yapraklar halinde anot aktif tabaka kalınlığı 2, 4, 6 ve 8 kat olan hücreler üzerine koyularak mekanik pres ve izostatik pres yapılmıştır. Hazırlanan numunelerin şematik gösterimi Şekil 3.5’de verilmiştir. Presleme işlemi uygulanan numuneler 1350 °C’de 2,5 saat sinterlenmiştir. Sinterleme sonucu numuneler üzerine elektrolit sorunsuz bir şekilde kaplanmıştır. Fakat metal desteğin hava ortamında sinterlendiğinden dolayı oksitlenme gözlemlenmiş ve bu oksitlenme sonucunda MEG elemanlarının termal genleşme katsayılarının birbirlerine uyuşmamasına bağlı olarak MEG’de çatlaklar meydana gelmiştir. Sinterleme sonucu kırılan numuneler Fotoğraf 3.25’de gösterilmiştir.



Şekil 3.5. YSZ elektrolit tabaka eklenen MEG’in şematik gösterimi

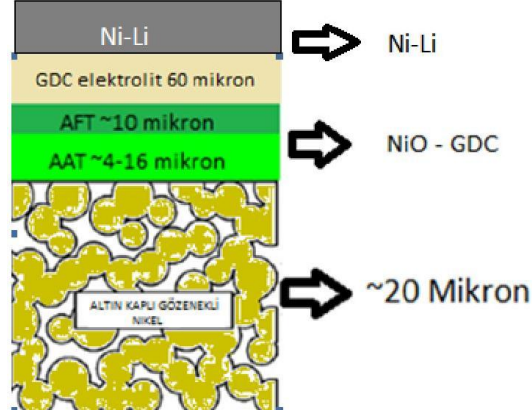


**Fotoğraf 3.25.** Elektrolit kaplanan metal destekli katı oksit yakıt hücrelerinin görüntüsü

Bu çalışmaların sonucunda hava ortamında sinterlenen metal desteklerin oksitlendiği görülmüştür. Oksitlenmeye bağlı olarak fotoğraflarda görüldüğü gibi hücrelerde çatlaklar meydana gelmiştir.

Gözenekli Ni destek üzerine ipek baskı yönteminde kullanılmak üzere hazırlanan NiO pasta boyanıp 3 saat 1000 °C'de sinterlenerek hazırlanan numune üzerine MEG'in düşük sıcaklıkta sinterlenip oksidasyona uğramaması için Ni-Li katot tabakası boyama ipeği kullanılarak el ile boyanmıştır. Boyandıktan sonra etüvde 100 °C'de yarım saat kurutulan numune deney verileri için hazır duruma gelmiştir.

Anot ve GDC elektrolit kaplanan altın kaplı gözenekli Ni üzerine düşük sıcaklıkta sinterlenebilen Ni-Li katot kaplama işlemi ipek baskı yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Hazırlanan numunenin şematik gösterimi Şekil 3.6'da verilmiştir. 100 °C'de yarım saat etüvde kurutulan MEG daha sonra 675 °C'de 3 saat sinterlenmiştir. Sinterleme sonucu, çıkan numune Fotoğraf 3.26'de gösterilmiştir. Oluşturulan numune performans ve empedans analizi için hazır duruma gelmiştir.



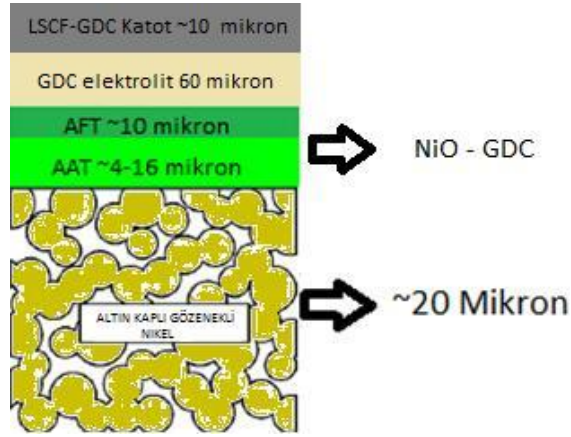
**Şekil 3.6.** Altın kaplı gözenekli Ni destek hücreye katot kaplama şematığı



**Fotoğraf 3.26.** Altın kaplı gözenekli Ni metal destek MEG

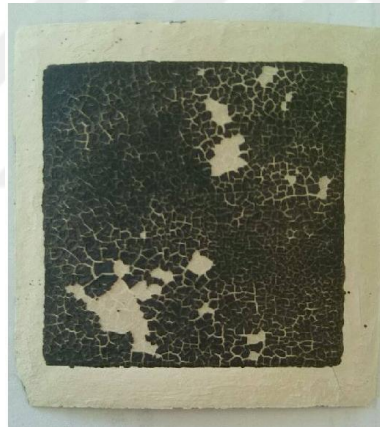
Sonuç olarak YSZ elektrolit kaplanan numunelerin elektrolit malzemesinin yüksek sinterleme sıcaklığına (1350 °C) ihtiyaç duyduğundan dolayı metal destek tabakalarında oksitlenme sonucu kırılmalar ve çatlaklar meydana gelmiştir. Bu numunelerin deneysel verileri kırılma ve çatlaklardan dolayı alınamamıştır. GDC elektrolit ve Ni-Li katot kullanılan altın kaplı gözenekli Ni metal desteğe sahip olan numune düşük sıcaklıkta (GDC elektrolit için 1000 °C, Ni-Li katot için 675 °C) sinterleme süreçleri sonucunda sorunsuz bir şekilde hazır hale getirilmiştir. Bu çalışmanın performans değerleri “*DeneyselBulgular*” başlığı altında tartışılacaktır.

Anot ve GDC kalınlığını denemek için hazırlanan altın kaplı gözenekli Ni hücre 1000°C’de sinterlendikten sonra katot kaplama işlemine geçilmiştir. Katot malzemesi olarak LSCF-GDC katot pasta hazırlanmıştır. Katot iki tabaka halinde İpek baskı kullanılarak el ile boyanmıştır. Etüvde 1 saat kurutulan numune 1075°C’de sinterlenmiştir. Hücrenin şematik hali Şekil 3.7’de gösterilmiştir.



**Şekil 3.7.** Altın kaplı gözenekli Nikel/GDC-NiO anot/GDC elektrolit/LSCF-GDC katot malzemelerinden oluşan hücrenin şematik gösterimi

Sinterleme işlemi sonucunda LSCF-GDC katot malzemesi GDC elektrolit üzerine tutmamış ve dökülmeler gözlenmiştir. Sinterleme sonucu çıkan numune Fotoğraf 3.27’de gösterilmiştir.



**Fotoğraf 3.27.** LSCF-GDC katot kaplı MEG’in sinterlendikten sonraki görüntüsü

Gözenekli Ni metal destek üzerine ipek baskı kullanılarak el ile NiO anot, GDC elektrolit ve Ni-Li katot tabaka boyanan numunede sinterlemeler sonucunda herhangi bir olumsuzluğa rastlanmamıştır (Fotoğraf 3.28). Numunenin deney verileri “*DeneyselBulgular*” başlığı altında tartışılacaktır.



**Fotoğraf 3.28.** İpek baskı yöntemi kullanılarak NiO anot GDC elektrolit ve Ni-Li katot boyanan numune

## BÖLÜM IV

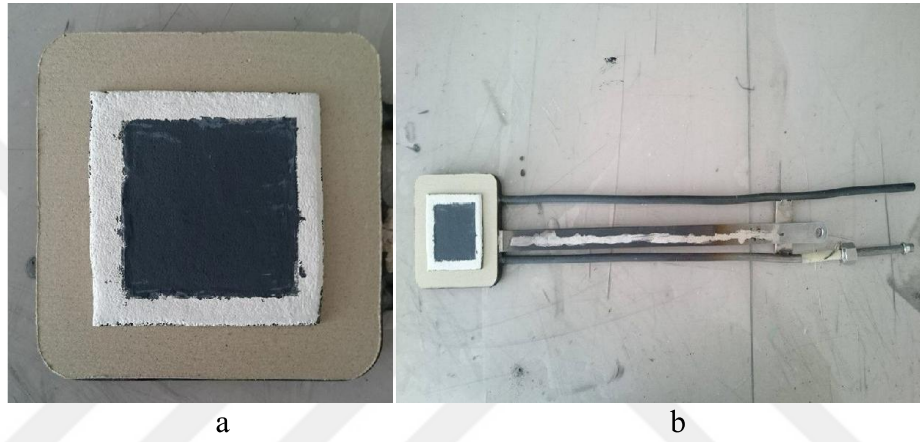
### DENEYSEL BULGULAR

#### 4.1 Deney Düzeneginin Hazirlanmasi

Metal destekli KOYH hazirlama calismalarinda anot-elektrolit-katot kaplanarak hazirlanan MEG'ler Crofer 22 APU malzemesinden yapilan yüksek sicakliga dayanikli akis ve akim toplama plakalari (interkonnektor) kullanilarak test edilmiştir. Crofer 22 APU interkonnektörler Fotoğraf4.1'de gösterilmiştir. Anot interkonnektörünün akim toplama yüzeyine hem yüzey alanini arttirmek hem de akim toplamayi kolaylastirmek amacıyla Prof. Dr. T. Nejat Veziroglu Temiz Enerji Uygulama ve Arastirma Merkezi laboratuvarinda geliştirilmiş olan NiO pasta sürülmüştür. Daha sonra uygun kalinliklarda ve boyutlarda kesilen mika sızdırmazlık malzemesi interkonnektor yüzeyine yapıştırılmıştır. Numune uygun şekilde interkonnektörün anot kısmına yerleştirilmiştir. Hücrenin anot yüzeyinin ve interkonnektörün NiO pasta boyanan akim toplama yüzeyinin birbirine temas etmesi sağlanmıştır. İnterkonnektörün anot kısmına yerleştirilen MEG Fotoğraf4.2'de gösterilmiştir. Katot kısmında ise akim toplama yüzeyi Prof. Dr. T. Nejat Veziroglu Temiz Enerji Uygulama ve Arastirma Merkezi laboratuvarında geliştirilmiş olan LSM pasta ile boyanmıştır. Sızdırmazlık malzemesi uygun şekilde kesilmiş ve yerleştirilmiştir. Daha iyi akim toplamak için interkonnektörle aynı malzemedan yapılmış olan Crofer 22 APU elek katot kısmının akim toplama yüzeyi üzerine yerleştirilmiştir. Crofer elek de LSM pasta ile boyandıktan sonra daha önce hazirlanan interkonnektörün anot kısmı ters çevrilerek katot kısmının üzerine dikkatlice yerleştirilmiştir. İşlemler sonucu MEG uygun deney sicaklığına getirmek için ısıtma fırınına yerleştirilmiştir. Isıtma fırını ve deney elemanları Fotoğraf 4.3'de verilmiştir.

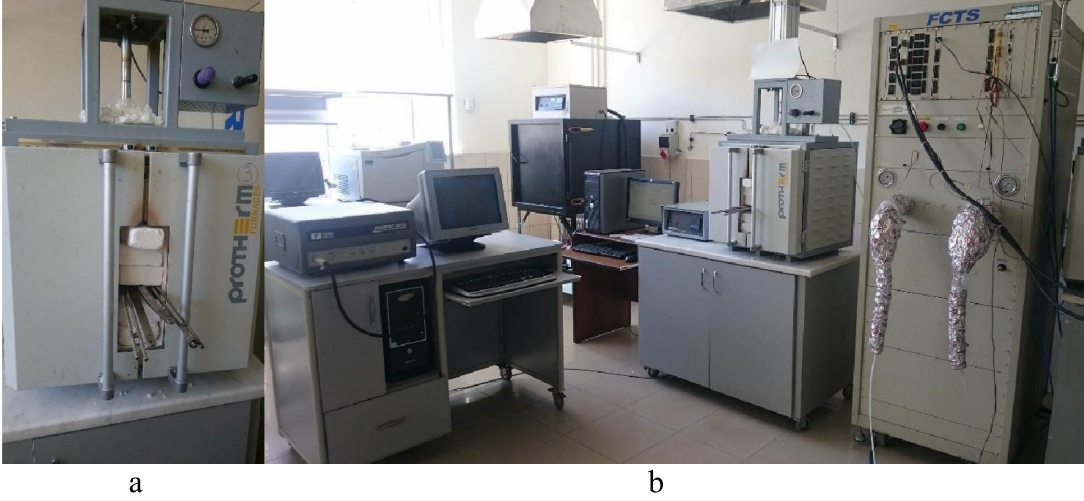


**Fotoğraf 4.1.** Crofer 22 APU interkonnektör çifti (a) ve deney hazırlanma aşaması (b)



**Fotoğraf 4.2.** İnterkonnektöre yerleştirilen numunenin yakından (a) ve uzaktan görüntüsü (b)

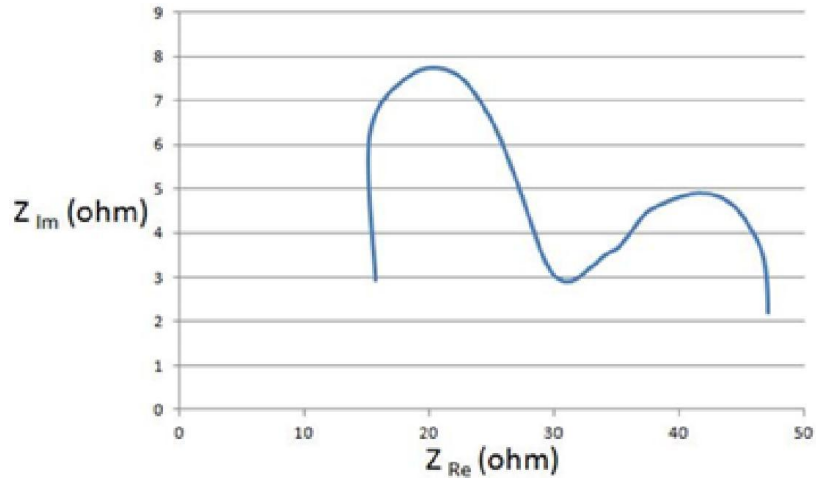
Deney verileri fırın 400 °C ye geldiğinde alınmaya başlanmıştır. Önce MEG'de indirgeme olması için 10 dk boyunca 0.5lt/dk H<sub>2</sub> ( Hidrojen ) gönderilmiştir. Daha sonra hidrojen debisi 1lt/dk ya çıkarılmıştır. Ardından katot kısmına 2lt/dk O<sub>2</sub> (Oksijen) gönderilerek deneye başlanmıştır. Deney verileri 400, 450, 500, 600, 700, 800 °C sıcaklıklarında Prof. Dr. T. Nejat Veziroğlu Temiz Enerji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan ARBİN FC 800 yakıt hücresi test istasyonu ve Parstat 2273 empedans cihazı kullanılarak ölçülmüştür.



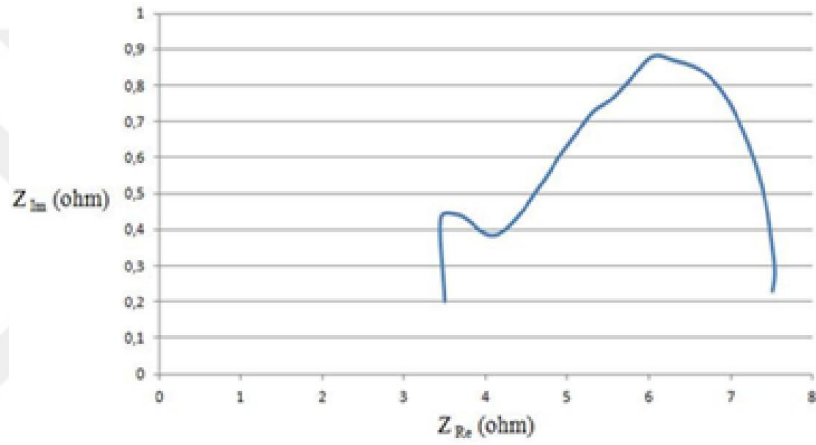
**Fotoğraf 4.3.** Isıtma fırını (a) ve deney elemanları (b)

## 4.2 Empedans ve Güç Değerleri

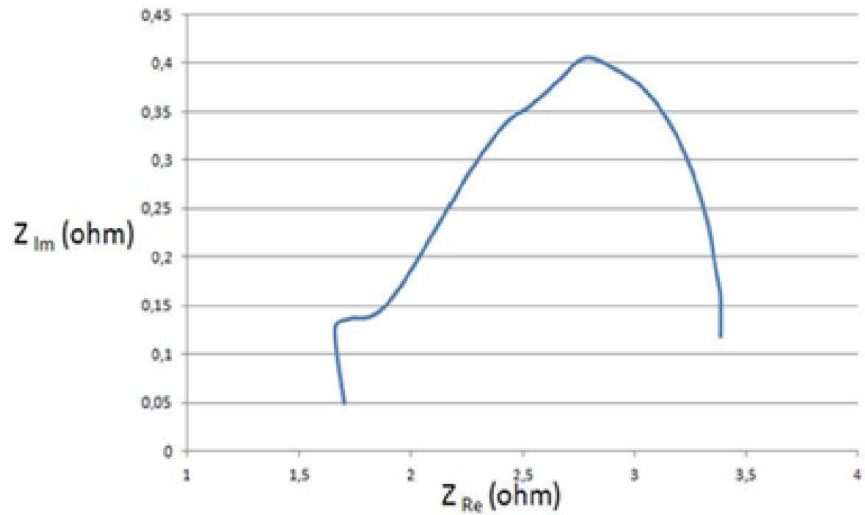
Hazırlanan deney düzeneğinden 400°C, 450°C ve 500°C 'de gözenekli Ni metal destek üzerine ipek baskı kullanılarak NiO anot, GDC elektrolit ve Ni-Li katot tabaka boyanan MEG'in (Çizelge 3.1'de belirtilen Numune 4) ve GDC elektrolit ve Ni-Li katot kullanılan altın kaplı gözenekli Ni metal desteğe sahip olan MEG'in (Çizelge 3.1'de belirtilen Numune 9) 450°C, 500°C, 600°C, 700°C ve 800°C' de empedans değerleri. 450°C'de ise Numune 9 ve Numune 4 için güç değerleri alınmıştır. Grafiklerde alınan empedans ve güç değerleri gösterilmektedir. Ayrıca empedans değerlerinin karşılaştırılması için Prof. Dr. T. Nejat Veziroğlu Temiz Enerji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde üretilen elektrolit destekli 45 Watt güç yoğunluğuna sahip MEG'in 500°C'deki empedans grafiği Şekil 5.6'da verilmiştir.



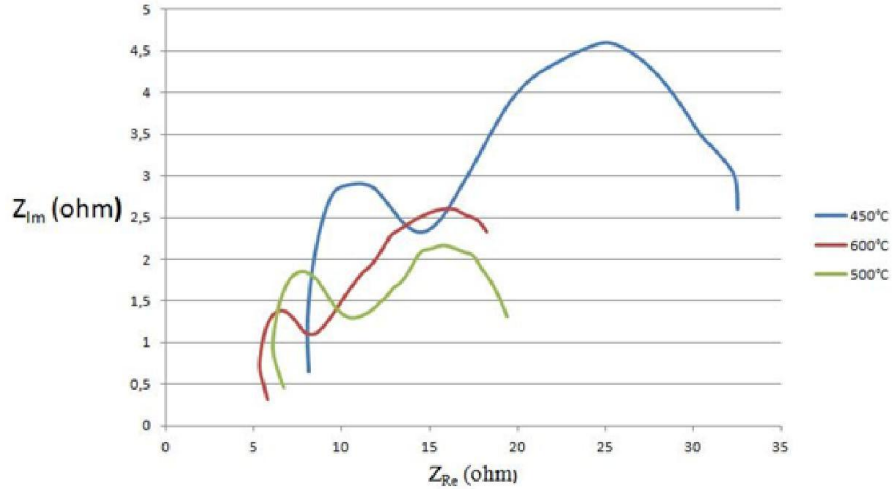
Şekil 5.1. Numune 4'ün 400°C'deki empedans değerleri



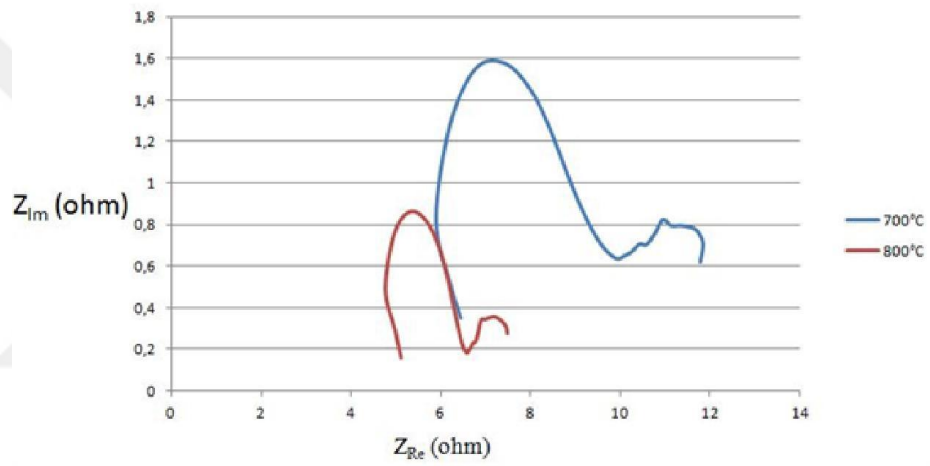
Şekil 5.2. Numune 4'ün 450°C'deki empedans değerleri



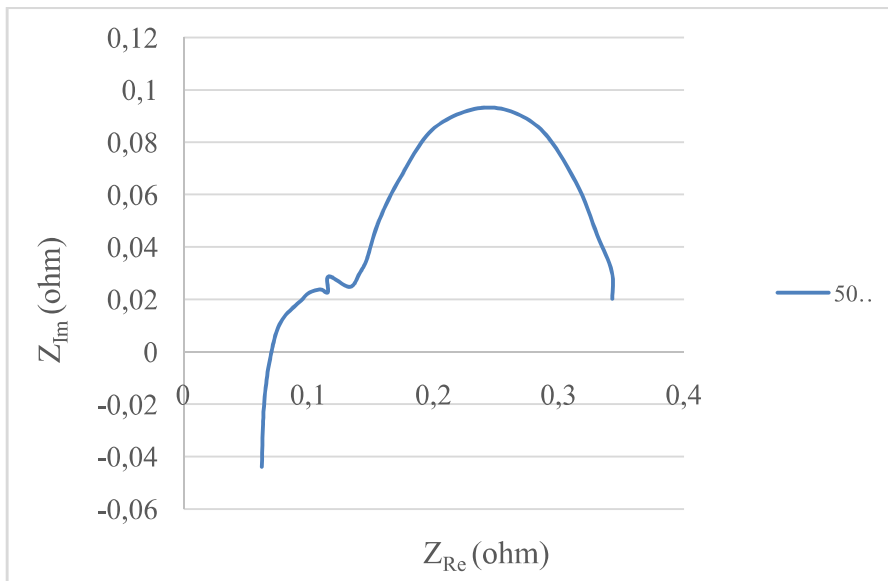
Şekil 5.3. Numune 4'ün 500°C'deki empedans değerleri



Şekil 5.4. 450°C, 500°C ve 600°C'de numune 9'un empedans değerleri



Şekil 5.5. 700°C ve 800°C' de numune 9'un empedans değerleri



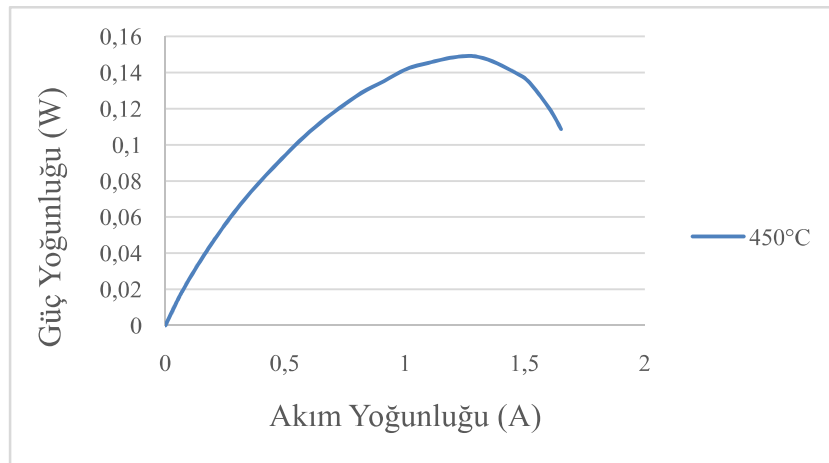
Şekil 5.6. Elektrolit destekli MEG'in 500°C'deki empedans verisi

400°C, 450°C ve 500°C’de gözenekli Ni metal destek üzerine ipek baskı kullanılarak el ile NiO anot, GDC elektrolit ve Ni-Li katot tabaka boyanan MEG’in 500°C’deki empedans(öz direnç) değeri kendi içerisinde en iyi değer olarak görülmektedir. 500°C’de ölçülen empedans değeri 1,65 ohm’dur. Bu veriler elektrolit destekli hücre ile karşılaştırıldığında metal destekli numunelerin empedans değerlerinin 10 kat daha yüksek olduğu görülmektedir.

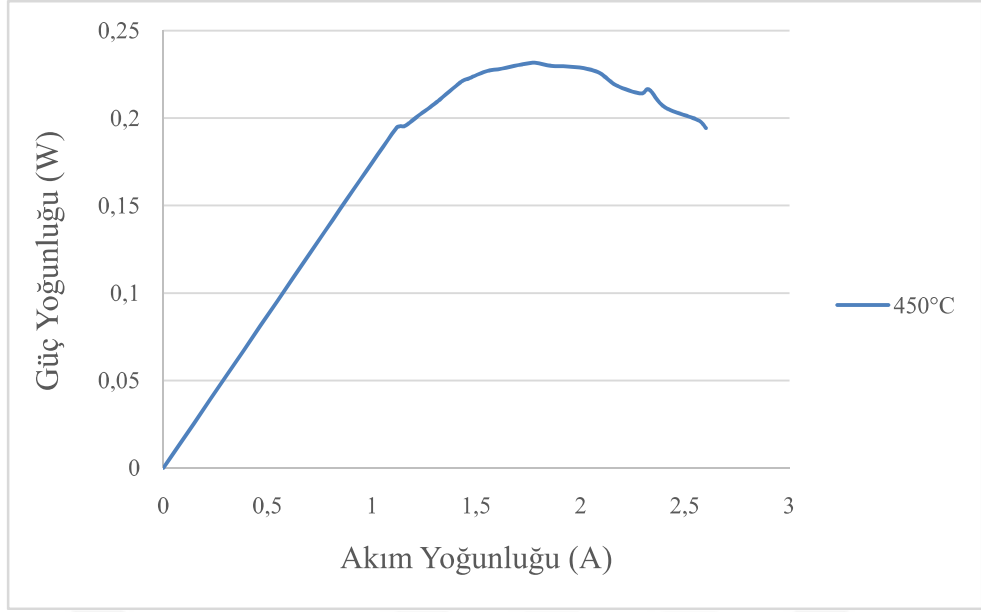
GDC elektrolit ve Ni-Li katot kullanılan altın kaplı gözenekli Ni metal desteğe sahip olan MEG’in 450°C, 500°C, 600°C, 700°C ve 800°C’de empedans değerlerine bakıldığında ise kendi içerisinde en iyi empedans değerinin 800°C’de 5 ohm olduğu görülmektedir.

Bu iki numunenin empedans değerleri 450°C ve 500°C’de karşılaştırıldığında gözenekli Ni metal destek üzerine ipek baskı ile anot tabakaları boyanan numune metal desteği altın kaplı olan numuneye göre daha az direnç değeri göstermiştir.

10 cm<sup>2</sup> aktif alana sahip Numune 4 ve numune 9 için 450°C’de güç değerleri alınmış bu veriler Şekil 5.7 ve Şekil 5.8’de gösterilmiştir. Burada altın kaplanan NiO-GDC anot, GDC elektrolit ve Ni-Likatota sahip olan gözenekli Ni (Numune 9), gözenekli Ni metal destek üzerine ipek baskı yöntemiyle anot, GDC elektrolit ve Ni-Li katot (Numune 4)’e göre daha yüksek güç değeri ortaya koymuştur. Numune 9 ve numune 4 ün maksimum güç değerleri sırasıyla 0,23 Watt ve 0,15 Watt’dır. Bu değerler gelecek çalışmalar için umut vermektedir.



Şekil 5.7. Numune 4’ün 450°C’deki güç değerleri



**Şekil 5.8.** Numune 9'un 450°C'deki güç değerleri

## BÖLÜM V

### SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez çalışması kapsamında yüksek sıcaklıkta çalışan KOYH'lerin çalışma sıcaklığını düşürmek için elektrot ve elektrolit tabakalar metal bir destek üzerinde üretilmeye çalışılmış ve MEG üretimi gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda NiO-GDC anot, GDC elektrolit ve Ni-Li katot kullanılan altın kaplı gözenekli Ni metal desteğe (Numune 9) ve gözenekli Ni metal destek, NiO anot, GDC elektrolit ve Ni-Li katot membran grubuna sahip olan metal destekli katı oksit yakıt hücresine (Numune 4) sahip MEG'ler sorunsuz bir şekilde geliştirilmiş empedans ve performans değerleri analiz edilmiştir.

NiO-GDC anot, GDC elektrolit ve Ni-Li katot kullanılan altın kaplı gözenekli Ni metal desteğe sahip olan numunede Ni metal desteğe altın kaplamanın sebebi Au elementinin sahip olmuş olduğu kararlı yapı bu elementin sudan ve havadan hiçbir şekilde etkilenmemesi ve Au 'nun iyi bir elektriksel iletken olmasıdır. Bu elementin sahip olduğu kararlı yapı metal desteğin paslanma riskini ortadan kaldırmış ve metal desteğe oksidasyon direnci sağlamıştır. Ni-Li katot tabakası ile katot sinterleme sıcaklığı düşürülmüştür. Bu hücrenin empedans değeri 800°C' de 5 ohm olarak gözlemlenmiştir.

Gözenekli Ni metal destek, NiO anot, GDC elektrolit ve Ni-Li katot membran elektrot grubuna sahip olan metal destekli katı oksit yakıt hücresinde düşük sıcaklıkta iyi elektriksel iletkenliğe sahip olduğu için GDC elektrolit kullanılmıştır. Yine Ni-Li katot tabakası kullanılarak sinterleme sıcaklığı düşürülmüştür. Empedans değeri 500°C 'de 1,65 ohm olduğu düşünülmektedir.

Ölçülen empedans değerleri, elektrolit ve anot destekli KOYH deney verilerinde elde edilen empedans değerlerine göre beklenenden yaklaşık 10 kat yüksek çıkmıştır. Bunun nedeni elektrolit tabakaların termal genleşmelerden dolayı ayrışmalara ve mikro çatlaklara sahip olmasıdır. Bu mikro çatlaklar elektrolitin, reaksiyonlar sonucu oluşan oksijen iyonuna daha çok direnç gösterdiği düşünülmektedir. Dolayısıyla elde edilen güç değerleri de literatüre göre 10 kat düşük çıkmıştır. YSZ elektrolit destekli bir

MEG'den laboratuvarlarımızda  $250 \text{ mW/cm}^2$  güç elde edilirken yeni geliştirmiş olduğumuz MDKOYH'den  $23 \text{ mW/cm}^2$  güç değeri elde edilmiştir.

Tez alışması kapsamında elde edilen bu sonuçlar MDKOYH'nin gelecekte dūřuk sıcaklıkta çalışan yakıt hūcreleri için umut vaat eden performans sonuçlarına sahip olduğu ve yeni çalışmalara ışık tutacağı öngörülmektedir.

Bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlara göre gelecek çalışmalara ışık tutması açısından aşağıdaki öneriler sunulmuştur:

- Metal destek malzemesinin MEG'in kırılmadan sinterlenmesini sağlaması için ısı genleşme katsayısının MEG malzemelerine yakın seçilmesi gerekmektedir.
- Daha yüksek mekanik dayanım ve yüksek oksidasyon derecesine sahip metal destek seçilmesi önemlidir.
- Sinterleme sıcaklıđının dūřrlmesi MEG'deki bazı olumsuzlukları giderecektir. Bunun için MEG malzeme seçimi ve bunların kaplama tekniklerinin geliřtirilmesi oldukça önemlidir. Böylece daha ince elektrolit ve elektrot kullanılarak iyon direnci dūřrlecek ve daha dūřuk sıcaklıklarda yüksek performans alınması sađlanacaktır.
- Sinterleme işlemleri vakum ortamında yapılarak metal desteğin oksidasyonunun engellenmesi önerilmektedir.

## KAYNAKLAR

Bae, J., “A novel metal supported SOFC fabrication method developed in KAIST: a sinter-joining method”, **Journal of the Korean Ceramic Society** 53(5), 478-482, 2016.

Baek, S.W., Jeong, J., Schlegel, H., Azad, K., Park, D., Baek, U. and Kim, H. J., “Metal supported SOFC with an aerosol deposited in-situ LSM and 8YSZ composite cathode”, **Ceramics International** 42, 2402–2409, 2016.

Blennow P., Hjelm J., Klemenso T., Ramousse S., Kromp A., Leonide A. and Weber A., “Manufacturing and characterization of metal-supported solid oxide fuel cells”, **Journal of Power Sources** 196, 7117-7125, 2011.

Blennow P., Sudireddy B. R., Persson A. H., Klemenso T., Nielsen J. and Thyden K., “Infiltrated SrTiO<sub>3</sub>:FeCr-based anodes for metal-supported SOFC” **Fuel Cells** 4, 494-505, 2013.

Cho, J. H., Park, M. Y. and Choi, G. M., “A flexible solid oxide fuel cell supported on a thin porous metal”, **ECS Transactions** 25 (2) 695-699, 2009.

Cho H. J., Park Y. M. and Choi G. M., “Enhanced power density of metal-supported solid oxide fuel cell with two-step firing process”, **Solid State Ionics** 192, 519-522, 2011.

Çatık, U., Katı oksit yakıt pilleri için ejektör tasarımı ve geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, **Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Niğde, s. 15-16, 2016.

Çelik, S., Katı oksit yakıt pillerinde elektrot/elektrolit arayüzey dinamiğinin incelenmesi, Doktora Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, s. 25-26, 2013.

Kim K., Park Y. M. and Kim H., “Fabrication and avaluation of the thin NiFe supported solid oxide fuel cell byco-firing method”, *Energy* 35, 5385-5390, 2010.

Matus, B,Y., Lutgard C,J., Jacobson, P,C. and Visco, S,J., “Metal supported solid oxide fuel cell membranes for rapid thermal cycling”, *Solid StateIonics* 176 443–449, 2005.

Villarreal, I., Jacobson, C., Leming, A., Matus,Y., Visco, S. and Jongleb, D, J., “Metal supported solid oxide fuel cells”, *Electrochemical and Solid-State Letters* 6 (9) A178-A179, 2003.

Zhou Y., Chen T., Li J., Yuan C., Xin X., Chen G., Miao G., Zhan E., Zhan Z. and Wang S., “Long termst ability of metal suppoerted solid oxide fuel cells employing in filtrated electrodes”*Journal of Power Sources* 295, 67-73, 2015.

## ÖZGEÇMİŞ

Münir Taner Güler 19.09.1989 tarihinde Niğde’de doğdu. İlk orta ve lise öğretimini Niğde’de tamamladı. 2008 yılında girdiği Çukurova Üniversitesi Fizik Bölümünden Haziran 2013’de mezun oldu. 2014 yılında Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Eğitim Fakültesinde formasyon eğitimini tamamladı. Yine aynı yıl içerisinde Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Makine Mühendisliği tezli yüksek lisans programına başladı. Nisan 2017’de C sınıfı iş sağlığı ve güvenliği uzmanı belgesi aldı. Bilim dalındaki ilgi alanı enerjidir.



