

U. AYDIN, 2018

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NİĞDE ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



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

ANOT DESTEKLİ MİKROTÜP KATI OKSİT YAKIT PİLİ
ÜRETİMİ VE MİKROYAPISININ İNCELENMESİ

UĞUR AYDIN

Aralık 2018

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

ANOT DESTEKLİ MİKROTÜP KATI OKSİT YAKIT PİLİ
ÜRETİMİ VE MİKROYAPI KARAKTERİZASYONU

UĞUR AYDIN

Yüksek Lisans Tezi

Danışman

Prof. Dr. Yüksel KAPLAN

Aralık 2018

Uğur AYDIN tarafından Prof. Dr. Yüksel KAPLAN danışmanlığında hazırlanan “Anot Destekli Mikrotüp Katı Oksit Yakıt Pili Üretimi ve Mikroyapısının İncelenmesi” 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 : Prof. Dr. İlker YILMAZ, Erciyes Üniversitesi



Üye : Prof. Dr. Yüksel KAPLAN, Niğde Ö. Halisdemir Üniversitesi



Üye : Doç. Dr. Bora TİMURKUTLUK, Niğde Ö. 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

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.



Uğur Aydın

ÖZET

ANOT DESTEKLİ MİKROTÜP KATI OKSİT YAKIT PİLİ ÜRETİMİ VE MİKROYAPISININ İNCELENMESİ

AYDIN, Uğur

Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman

:Prof. Dr. Yüksel KAPLAN

Aralık 2018, 55 sayfa

Bu yüksek lisans çalışmasında, anot destekli mikro-tüp tipi katı oksit yakıt pili üretimi ve üretilen mikro-tüp katı oksit yakıt pilinin mikroyapı karakterizasyonu araştırılmıştır. En önemli parametre olan anot destek tabakasının üretiminde kullanılan parafin miktarı ağırlıkça %20, 25, 30, 35 ve 40 olarak denenmiştir. En uygun parafin miktarı, tayin edilen mikro-tüp katı oksit yakıt pillerinin farklı sinterleme sıcaklıklarındaki mikroyapıları incelenerek optimum gözeneklik ve mekanik dayanım baz alınarak belirlenmiştir. Üretilen anot destekler, hazırlanan elektrolit ve katot çözeltileri kullanılarak daldırma yöntemi ile kaplanmış ve sırasıyla 1300 ve 1100°C sıcaklıklarda sinterlenmiştir. Numunelerin mikroyapıları taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Elde edilen örnekler daha sonra akım toplayıcı olarak gümüş tel kullanılarak ve uygun sızdırmazlık malzemesi uygulanarak performans testine hazırlanmıştır. Sızdırmazlık malzemesi, kurumması için öncelikle oda sıcaklığında 1-4 saat arası bekletilmiş, kürleme işlemi ise sırasıyla 100 ve 250°C sıcaklıklarda ikişer saat süreyle gerçekleştirilmiştir. 5°C/dk hızıyla ısıtılan numune 650°C'de indirgenmeye başlanmış ve 800°C'de performans testlerine tabi tutulmuştur. Performans testleri sonucunda 150mL/dk saf hidrojen debisi ile 800°C'de 500mV voltaj altında, 1,84A akım çekilerek 920mW güç elde edilmiştir.

Anahtar Sözcükler: Katı oksit yakıt pili, mikrotüp, mikroyapı, gözenek yapısı.

SUMMARY

FABRICATION AND MICROSTRUCTURAL INVESTIGATION OF ANODE SUPPORTED MICROTUBULAR SOLID OXIDE FUEL CELL

AYDIN, Uğur

Niğde Ömer Halisdemir University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Mechanical Engineering

Supervisor : Professor Dr. Yüksel KAPLAN

December 2018, 55 pages

In this MSc thesis study, fabrication of anode supported microtubular solid oxide fuel cells and their microstructural characterization are investigated. The paraffin ratio added to the anode support layer as being the most important layer is varied between 20-40 wt. %. The optimum paraffin ratio is determined based on the porosity and mechanical strength by evaluating the microstructures of microtubular solid oxide fuel cells sintered at different sintering temperatures . Produced samples are coated by dip coating method with prepared electrolyte and cathode solutions, which are sintered at 1300 and 1100°C temperatures, respectively. The microstructures of sintered cells are investigated via scanning electron microscope. The samples then are prepared for performance tests using pure silver as a current collector and a sealing paste. For drying the sealing paste, samples are left to dry at room temperature for 1-4hours, then heated to 100°C and 250°C for 2 hours. Next, the samples are heated with 5°C/min. heating rate to 650°C for the reduction and the performance tests are performed at 800°C. As a result of the performance tests, at 500mV voltage and 1,84A current, 920mW power is obtained under 150mL/min hydrogen flow rate at 800°C.

Keywords: Solid oxide fuel cell, microtubular, microstructure, pore structure.

ÖN SÖZ

Katı oksit yakıt pilleri, hidrojen zengin gazdan elektrik üreten elektrokimyasal sistemler olup, düzlemsel ve tüp geometrisinde üretilebilmektedir. Mikrotüp katı oksit yakıt pilleri, düzlemsel katı oksit yakıt pillerine göre termal şok direnci, sızdırmazlığı kolay sağlama ve hızlı ısınma özelliklerine sahip olup, taşınabilir uygulamalarda elektrik ihtiyacını karşılayabilecek önemli adaylardan birisidir. Bu çalışmada farklı özelliklerde ve oranlarda parafin miktarına bağlı olarak mikrotüp katı oksit yakıt pili üretimi yapılmış, farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş, mikroyapı incelemeleri yapılmış ve performans testi yapılmıştır.

Yüksek lisans tez çalışmamın yürütülmesi esnasında, çalışmalarına yön veren, bilgi ve yardımlarını esirgemeyen ve bana her türlü imkanı sağlayan danışman hocam, Sayın Prof. Dr. Yüksel KAPLAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca yüksek lisans eğitimim için beni teşvik eden ve maddi manevi desteğini esirgemeyen Vestel Savunma San. A.Ş. Genel Müdür Yardımcısı Sayın İbrahim PAMUK'a da bu imkanı bana verdiği için teşekkürü bir borç bilirim.

Yüksek lisans tez çalışmam esnasında tecrübelerine başvurduğum Doç. Dr. Bora Timurkutluk'a, Makine Mühendisliği öğretim üyeleri Doç. Dr. Serkan TOROS'a ve Doç. Dr. Selahattin ÇELİK'e müteşekkir olduğumu ifade etmek isterim. Bu tezin hazırlanması esnasında bana en çok yardımcı olan kıymetli iş arkadaşlarım başta Çiğdem TİMURKUTLUK, Sevgi FETTAH, Sadig GULIYEV, Yalçın SEVEN, İlker COŞKUN, Sinan Murat DELİ ve Murat GÜNGÖRDÜ'ye, ayrıca Makine Mühendisliği doktora öğrencisi Yelda AKDENİZ'e teşekkür ederim.

Bu tezi, sadece bu çalışmam boyunca değil, tüm öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi koruyuculuğumu üstlenen babam Niyazi AYDIN'a ve annem Adeviye AYDIN'a, hayatıma girip bana yön veren yol arkadaşım Nur AYDIN'a, son olarak da dünyaya yeni gelen ve bütün hayatımı güzelleştiren sevgili kızım Zeynep Gülce AYDIN'a ithaf ediyorum.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	vi
SUMMARY	vii
ÖN SÖZ	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
FOTOĞRAFLAR DİZİNİ	xiii
SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
BÖLÜM I	1
GİRİŞ	1
1.1 Genel Bilgiler	1
1.2 Yakıt Pili Çeşitleri	3
1.2.1 Polimer elektrolit membran (PEM):	3
1.2.2 Alkali yakıt pilleri (AYP):	4
1.2.3 Doğrudan metanol yakıt pili (DMYP):	5
1.2.4 Fosforik asit yakıt pilleri (FAYP):	6
1.2.5 Eriyik karbonat yakıt pilleri (EKYP):	7
1.2.6 Katı oksit yakıt pilleri (KOYP):	7
1.3 KOYP Çeşitleri:	8
1.3.1 Düzlemsel KOYP:	8
1.3.2 Tüp KOYP:	9
1.3.3 Mikro-tüp KOYP:	10
1.4 Mikro-Tüp KOYP Bileşenleri	12
1.4.1 Elektrolit	14
1.4.2 Anot	15
1.4.3 Katot:	16

1.4.4 İnterkonektör:.....	17
BÖLÜM II	19
LİTERATÜR ÖZETİ.....	19
BÖLÜM III	26
3.1 Ön Bilgiler	26
3.1 Anot Destek Tabakasının İmalatı	29
3.1.1 Parafin türünün ekstrüzyon çamuruna etkisi.....	29
3.1.2 Parafin miktarının ekstrüzyon çamuruna etkisi.....	31
3.1.3 NiO:YSZ Toz oranlarının ekstrüzyon çamuruna etkisi	33
3.1.4 Sinterleme sıcaklığının mikroyapıya etkisi.....	34
3.2 Elektrolit Kaplama.....	36
3.3 Katot Kaplama	39
3.4 Performans Ölçümleri.....	41
BÖLÜM IV	44
4.1 Sonuçlar	44
4.2 Öneriler	47
KAYNAKLAR	49
ÖZGEÇMİŞ	55

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Yakıt pili bileşenlerinin sahip olması gereken özellikler (Li vd., 2014)	13
Çizelge 1.2. KOYP hammadde alternatifleri (Keegan vd., 2005).	18
Çizelge 3.1. Parafin miktarına bağlı olarak ekstrüzyon sonrası ve sinterleme sonrası karşılaşılan durumlar.....	32
Çizelge 4.1. Performans testinde elde edilen sonuçlar	45



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Yakıt pillerinin çalışma prensibi.....	2
Şekil 1.2. PEM yakıt pilinin şematik gösterimi	4
Şekil 1.3. AYP çalışma prensibi	5
Şekil 1.4. DMYP çalışma prensibi.....	6
Şekil 1.5. FAYP çalışma prensibi.....	6
Şekil 1.6. EKYP çalışma prensibi.....	7
Şekil 1.7. KOYP çalışma prensibi	8
Şekil 1.8. Düzlemsel KOYP tasarımı	9
Şekil 1.9. Tipik bir tüp KOYP şeması	10
Şekil 1.10. Sıkı paketlenmiş bir mikro-tüp KOYP yığınının hacimsel güç yoğunluğu / tüp çapı oranı (Kendall ve Singhal, 2003)	11
Şekil 1.11. 0,50mm kalınlığa sahip membranların, etan ve hava karışımı yakıt ile 500°C'deki performans karşılaştırması (Horizon, 2010).....	15
Şekil 1.12. NiO indirgenme prosesi (Howe, 2013).....	16
Şekil 2.1. Suzuki vd. ürettiği mikro-tüp KOYP SEM görüntüsü	19
Şekil 2.2. Suzuki vd. elde ettiği güç yoğunlukları (Suzuki vd., 2008)	20
Şekil 2.3. Suzuki vd. geliştirdiği mikro-tüp KOYP SEM görüntüsü Suzuki vd. (2008b)21	
Şekil 2.4. Suzuki vd. tarafından geliştirilen mikro-tüp KOYP yığını Suzuki vd. (2007)21	
Şekil 2.5. Mikro-tüp KOYP SEM görüntüsü Suzuki vd. (2008c)	22
Şekil 2.6. Mikro-tüp KOYP yığın görüntüsü Suzuki vd. (2009).....	23
Şekil 2.7. a: İndirgeme öncesi b: indirgeme sonrası SEM görüntüleri	25
Şekil 3.1. Ekstrüzyon kalıbı bileşenleri: ana gövde (a), dış çap belirleyici (b), iğne (c) ve tutucu parça (d)	27
Şekil 3.2. Farklı NiO:YSZ oranlarına göre 800°C'deki performans değerleri.....	34
Şekil 3.3. Test esnasında uygulanan sıcaklık rejimi	43
Şekil 4.1. Test sonucu elde edilen akım-voltaj ve akım-güç değerleri	44

FOTOĞRAFLAR DİZİNİ

Fotoğraf 3.1. Ekstrüzyon için kullanılan hidrolik pres	26
Fotoğraf 3.2. Yakıt pili test istasyonu.....	28
Fotoğraf 3.3. Düşük sıcaklık parafini ile yapılan denemenin ekstrüzyon çıkışı.....	29
Fotoğraf 3.4. Orta sıcaklık parafini ile yapılan denemenin ekstrüzyon çıkışı	30
Fotoğraf 3.5. Yüksek sıcaklık parafini ile yapılan denemenin ekstrüzyon çıkışı	31
Fotoğraf 3.6. Parafin miktarına bağlı olarak elde edilen anot destek yapılarının görüntüsü	33
Fotoğraf 3.7. (a) 1250°C, (b) 1300°C, (c) 1350°C, (d) 1400°C sıcaklıklarda sinterlenen anot destek tabakalarının SEM görüntüleri	35
Fotoğraf 3.8. Sinterlenmiş anot destek tabakasının teflon ile izole edilmesi	36
Fotoğraf 3.9. Daldırma ile kaplama	37
Fotoğraf 3. 10. 1300°C’de sinterlenen elektrolit tabakasının SEM görüntüleri	38
Fotoğraf 3.11. Katot kaplama	39
Fotoğraf 3.12. Sinterlenmiş katot tabakasının SEM görüntüleri	40
Fotoğraf 3.13. Üretimi tamamlanmış mikro-tüp KOYP görüntüleri	41
Fotoğraf 3.14. Numune tutucu, mikro-tüp KOYP ve seramik boruların bağlantı görüntüsü	41
Fotoğraf 3.15. Gümüş pastanın uygulanması	42
Fotoğraf 3.16. Test aparatının fırına yerleştirilmesi	42
Fotoğraf 4.1. Test esnasında mikro-tüp KOYP’un fırın içindeki görüntüsü	45
Fotoğraf 4.2. Test sonrası mikro-tüp KOYP ve test düzeneğinin görüntüsü.....	46
Fotoğraf 4.3. Test sonrası mikro-tüp KOYP’un anot kısmının görüntüsü	47

SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
A	Amper
S	Siemens
V	Voltaj
W	Watt
μ	Mikro

Kısaltmalar	Açıklama
AAT	Anot Akım Toplama
ADV	Açık Devre Voltajı
AYP	Alkali Yakıt Pili
CGO	Seryum Gadolinyum Oksit
DC	Doğru Akım
DMYP	Direk Metanol Yakıt Pili
EKYP	Erimiş Karbonat Yakıt Pili
EPD	Elektroforetik Depolama
EVD	Elektrokimyasal Buhar Biriktirme
FAYP	Fosforik Asit Yakıt Pili
GDC	Gadolinyum Doplanmış Seryum
KOYP	Katı Oksit Yakıt Pili
LSCF	Lantanyum Stronsiyum Kobalt Ferrit
LSGM	Lantanyum Stronsiyum Gallat Manganezit
NiO	Nikel Oksit
PEM	Polimer Elektrolit Membran
PMMA	Poli Metil Metakrilat
ScSZ	Skandiyum ile Stabilize Edilmiş Zirkonya
SDC	Samaryum Doplanmış Seryum
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
YSZ	İtriyum ile Stabilize Edilmiş Zirkonya

BÖLÜM I

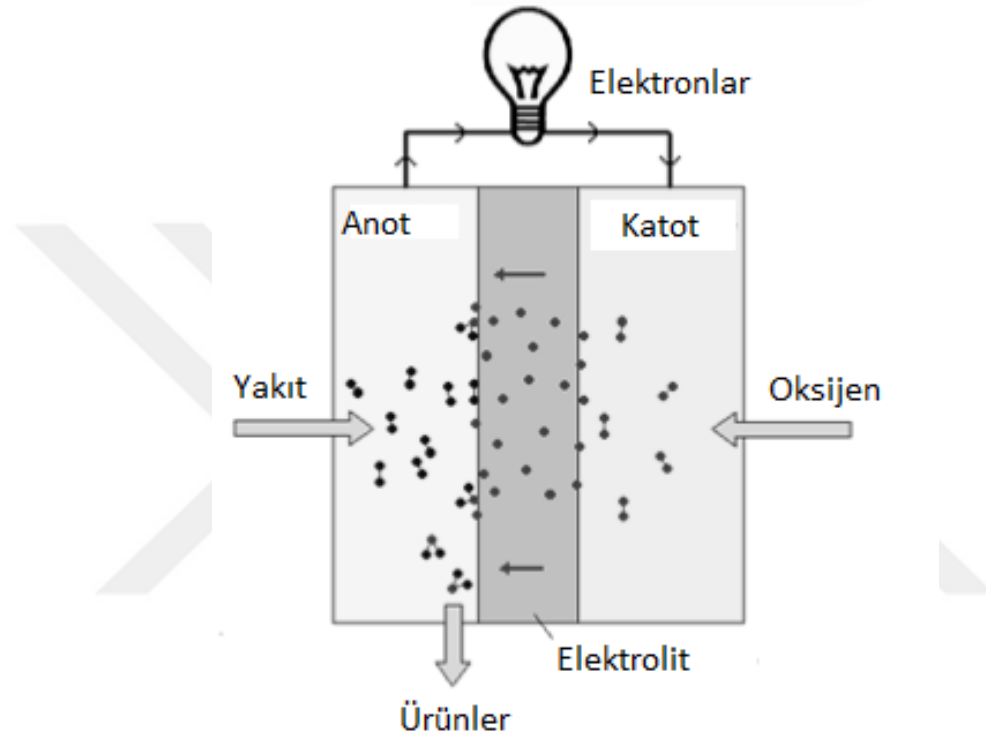
GİRİŞ

1.1 Genel Bilgiler

Yakıt pilleri hidrojen zengin yakıtlardan elektrokimyasal olarak elektrik üreten cihazlardır. Bu prensip ilk olarak Christian Friedrich Schönbein tarafından bulunmuş (Andújar ve Segura, 2009), ilk deneyleri William Grove tarafından 1839 yılında yapılmıştır (Kendall ve Singhal, 2003). O günden bu yana dizayn ve malzeme bakımından çok büyük gelişmeler elde edilmiştir ve yakıt pilleri bir çok kişi tarafından geleceğin enerji üretim teknolojisi olarak görülmektedir (Mulder vd., 2005, Lee vd., 2009, Kelly vd., 2008). Endüstrinin gelişmesiyle daha çok endişe yaratan çevre kirliliği, yakıt pillerinin gerekliliğini arttırmaktadır (Birnbaum vd., 2013). Fakat ömür, güvenilirlik ve maliyet, yakıt pillerinin ticarileşmesi için üzerinde çalışılması gereken konulardır (Hansen ve Christiansen, 2013).

Yakıt pilleri birçok yönden bataryalara benzemektedir ancak, bataryalar gibi depoladıkları enerji ile sınırlı değildirler. Dışarıdan yakıt ve oksitleyici beslendiği sürece güç üretmeye devam etmektedirler. Dışarıdan yakıt besleme sebebiyle gaz, yağ veya kömür ile çalışan jeneratörlerle karşılaştırılabilirler. Geleneksel jeneratörler yakıt yakmaktadır ve bu yüzden verimleri termodinamiğin ikinci kanununa göre Carnot çevrimi ile kısıtlanmaktadır. Yakıt pillerinde ise elektrokimyasal bir dönüşüm söz konusu olup verimleri bu kapsamda Carnot çevrimi ile kısıtlı değildir. Bu sebeple geleneksel jeneratörlerin elektrik dönüşüm verimleri %40'ın altında olmasına rağmen, yakıt pillerinin elektrik dönüşüm verimleri %50-60 seviyelerindedir (Stambouli ve Traversa, 2002). Yakıt pilleri modüler sistemler olup, gerekli güç ihtiyacını karşılamak için farklı sayıda hücreler stak adı verilen seri/paralel bağlı hücre grupları haline getirilmektedir. Daha yüksek güç değerlerine ulaşmak için hücrelerin boyutları da büyütülebilir ancak, ısıtma oranı ve akım toplama yolu uzadığı için bu durum verimliliği düşürmektedir. Bu adaptasyonla birlikte, temiz ve sessiz çalışıyor olmaları, yakıt pillerinin çok geniş kullanım alanına sahip etkin cihazlar olduğunu göstermektedir (Kendall ve Singhal, 2003, Williams, 2001).

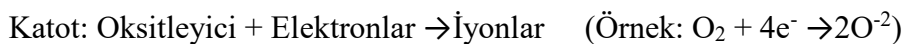
Yüksek sıcaklık yakıt pili türlerinden olan katı oksit yakıt pilinin hidrojen ve oksijen altındaki çalışma prensibi ve diğer yakıt pilleriyle ortak olan ana bileşenleri örnek olarak Şekil 1.1.'de gösterilmiştir. Yakıt pilinin çeşidine bağlı olarak ortaya çıkan farklı iyonlar/protonlar elektrolit içerisinde geçmektedir. Sızdırmazlık, akım bağlantıları, malzemeler ve katalizörler dünyada hala üzerinde çalışılan ve geliştirilmekte olan bileşenlerdir.



Şekil 1.1. Yakıt pillerinin çalışma prensibi

Yakıt pillerinde yakıtın saf hidrojen olması durumunda çevreye sadece su salınmaktadır. Bu da çevresel faktörler ele alındığında en önemli parametre olarak göze çarpmaktadır ancak öncelikle hidrojenin üretilmesi gerekmektedir. Bu üretim genellikle fosil yakıtların su ile reformlanması ile elde edilmektedir ve geleneksel metotlara göre bu tekniğin çok daha verimli olduğu bilinmektedir.

Elektrokimyasal reaksiyonlar elektrotların içerisinde meydana gelmektedir. Şekil 1.1'deki iyonların akış yönüne göre geliştirilmiş reaksiyonlar:



şeklinde gerçekleşmektedir.

İyon taşınımının ters yönde olması durumunda genelleştirilmiş reaksiyonlar ise:

Anot: Yakıt →Elektronlar (Örnek: $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$)

Katot: Oksitleyici + Elektronlar + İyonlar →Ürün (Örnek: $\frac{1}{2}O_2 + 2e^- + 2H^+ \rightarrow H_2O$)

Her durumda toplam reaksiyon aynı olmaktadır:

Yakıt + Oksitleyici → Ürün (Örnek: $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$)

Bu reaksiyonlar sırasında üretilen elektronların dış bir devre yardımı ile elektrotlara aktarılması sayesinde elektrik üretimi gerçekleşmektedir.

1.2 Yakıt Pili Çeşitleri

Yakıt pilleri, üretiminde kullanılan elektrolit malzemesinin çeşidine göre adlandırılmaktadır (Fabbri vd., 2010). Bunlar polimer elektrolit membranlı yakıt pilleri, alkali yakıt pilleri, fosforik asit yakıt pilleri, eriyik karbonat yakıt pilleri, direkt metanol yakıt pilleri ve katı oksit yakıt pilleridir.

1.2.1 Polimer elektrolit membran (PEM):

PEM yakıt pillerinde genellikle nasyon membran elektrolit olarak kullanılır ve bu membranın üzerine platin vb. gibi pahalı katalizörler kaplanmaktadır. PEM yakıt pillerinde protonlar (H^+) elektrolit üzerinden geçerek devreyi tamamlamaktadır (Şekil 1.2).

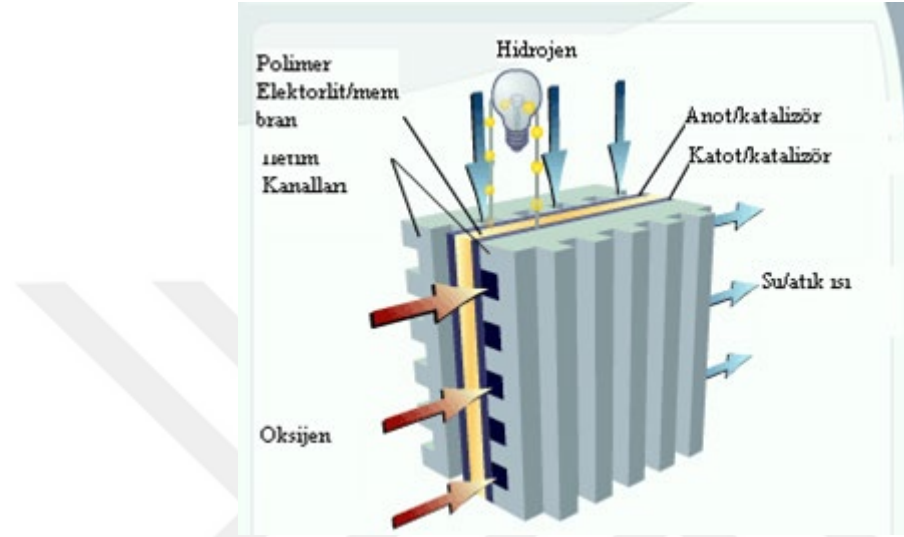
PEM yakıt pilleri en olgun yakıt pili teknolojisi olup, ticari olarak da en yaygın bulunabilen yakıt pili türüdür. Düşük sıcaklıkta çalışmaları taşınabilir sistemlerde önemli bir avantaj olmasına rağmen, pahalı katalizörler kullanması ve yüksek saflıkta hidrojene ihtiyaç duyması PEM yakıt pilinin önemli dezavantajlarıdır. PEM yakıt pilinde gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir:

Anot reaksiyonu: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$

Katot reaksiyonu: $\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ dur.

Toplam reaksiyon: $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$

PEM yakıt pilinin çalışma prensibi Şekil 1.2’de verilmiştir.



Şekil 1.2. PEM yakıt pilinin şematik gösterimi

1.2.2 Alkali yakıt pilleri (AYP):

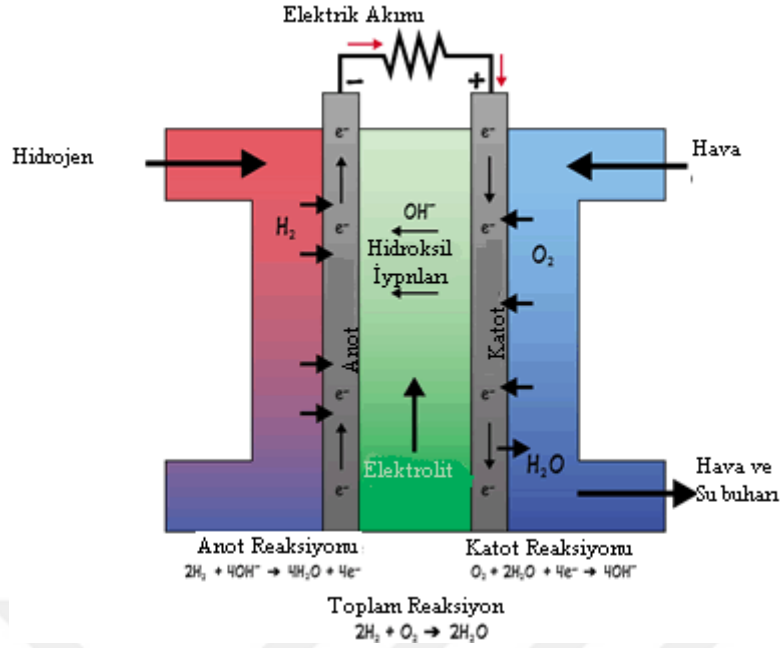
Alkali yakıt pillerinde elektrolit olarak bazik alkali kullanılmaktadır. En yaygın kullanılan bazik alkaliler sodyum hidroksit ve potasyum hidroksittir. 80° C civarında çalışan bu yakıt pillerinde OH⁻ iyonları transfer edilmektedir. AYP’lerde yakıt olarak CO ve H₂ kullanılabilmekte olup yüksek saflıkta yakıtı ihtiyaç duyarlar. AYP’de gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.:

Anot: $H_2 + 2 (OH)^-(aq) \rightarrow 2 H_2O + 2e^-$

Katot: $\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2 (OH)^-(aq)$

Toplam: $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$

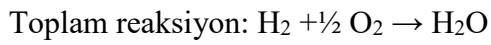
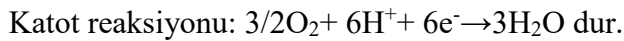
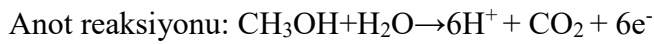
Şekil 1.3’de AYP çalışma prensibi gösterilmiştir.



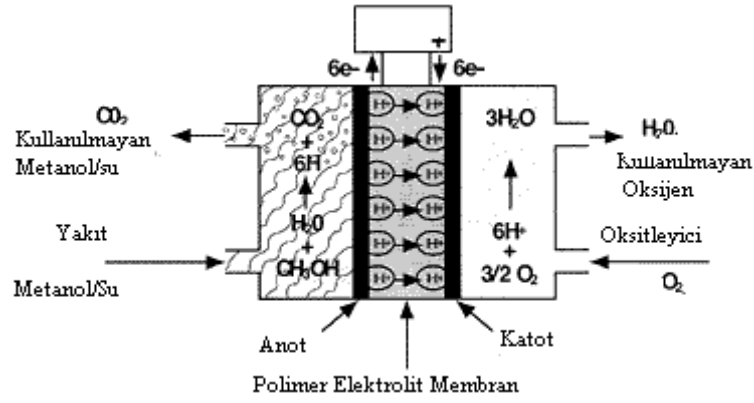
Şekil 1.3. AYP çalışma prensibi

1.2.3 Doğrudan metanol yakıt pili (DMYP):

PEM yakıt pili gibi polimer elektrolit kullanan ancak yakıt olarak metanol ve diğer alkollerin reformlanmasına ihtiyaç duymadan çalışan yakıt pili türü olarak dikkat çekmektedir ve taşınabilir uygulamalar için ideal bir çözüm olarak göze çarpmaktadır. DMYP'de gerçekleşen reaksiyonlar:



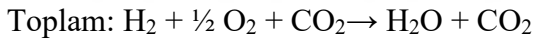
DMYP çalışma prensibi Şekil 1.4'de verilmiştir.



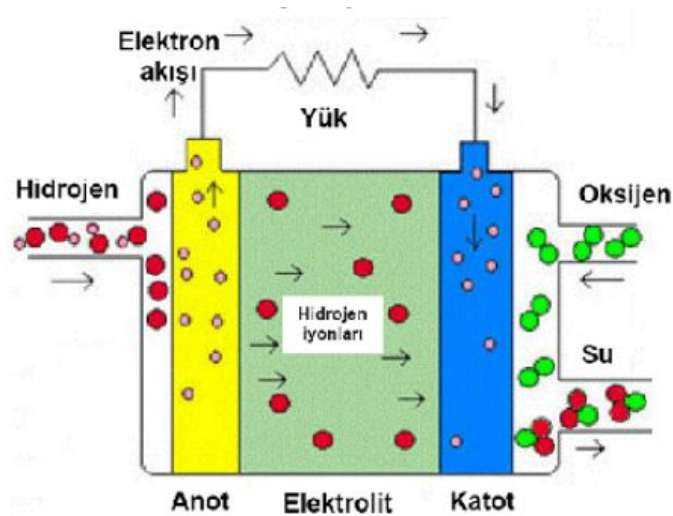
Şekil 1.4. DMYP çalışma prensibi

1.2.4 Fosforik asit yakıt pilleri (FAYP):

Elektrolit olarak sıvı fosforik asit kullanan FAYP'ler orta derece sıcaklıklarda çalışmaktadırlar (160-230°C). Verimleri yaklaşık olarak %40'tır. FAYP çalışma sırasında gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



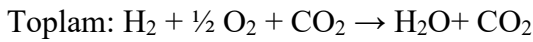
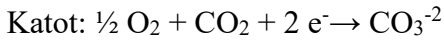
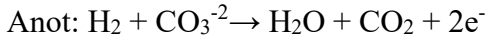
FAYP çalışma prensibi Şekil 1.5'de verilmiştir.



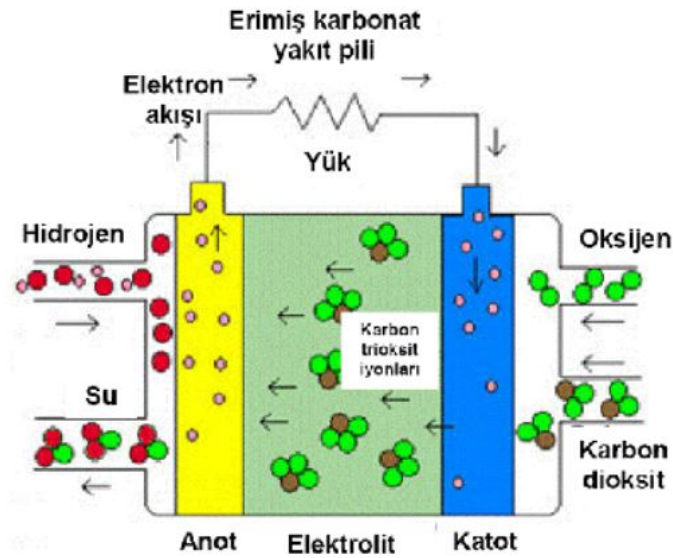
Şekil 1.5. FAYP çalışma prensibi

1.2.5 Eriyik karbonat yakıt pilleri (EKYP):

EKYP’de elektrolit malzemesi olarak lityum alüminyum oksit (LiAlO₂) ve seramik kalıp içinde tutulan erimiş alkali karbonatlar kullanılmaktadır. 600-700°C sıcaklıklarında çalıştığından pahalı katalizörlere ihtiyaç duyulmamaktadır. Anot kısmında Ni, katot kısmında ise NiO kullanılmaktadır. EKYP çalışma sırasında meydana gelen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



EKYP çalışma prensibi Şekil 1.6’da verilmiştir.

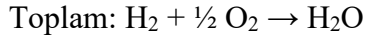
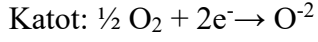
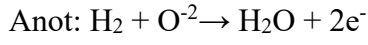


Şekil 1.6. EKYP çalışma prensibi

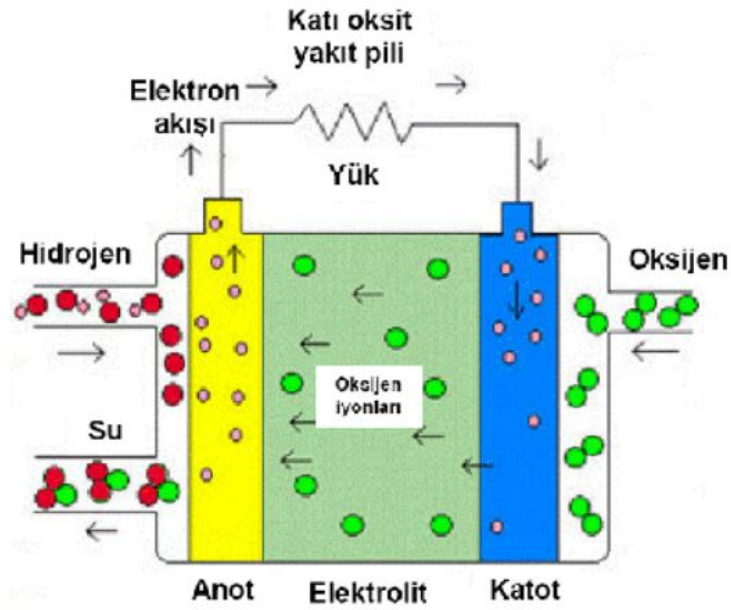
1.2.6 Katı oksit yakıt pilleri (KOYP):

Katı oksit yakıt pilleri genel olarak katı ve gözeneksiz bir seramik elektrolit üzerine kaplanmış gözenekli anot ve katot katalizörlerinden oluşmaktadır. Atmosfer basıncında ve 600-1000°C arasında çalışırlar. Yüksek sıcaklıkta çalışmaları sebebiyle pahalı katalizörlere ihtiyaç duymazlar ve diğer yakıt pili türlerine göre en yüksek elektrik verimine sahiptirler. Egzoz çıkışının yüksek sıcaklıkta olmasından dolayı kojenerasyon

uygulamalar için uygun olan KOYP'lerin yakın gelecekte kombilerin yerini alacağı öngörülmektedir. KOYP'de gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



Hidrojen yakıtlı bir KOYP çalışma prensibi Şekil 1.7'de verilmiştir.



Şekil 1.7. Hidrojen yakıtlı KOYP çalışma prensibi

1.3 KOYP Çeşitleri:

KOYP'ler düzlemsel, tüp ve mikro-tüp şeklinde olmak üzere üç farklı geometride üretilebilmektedir. Düzlemsel KOYP daha ağırlıklı olarak sabit uygulamalar için uygunken, tüp KOYP'ler yüksek hacim yoğunlukları ve hızlı ısınma soğumaya elverişli olmaları sebebiyle taşınabilir uygulamalar için daha uygun olmaktadır.

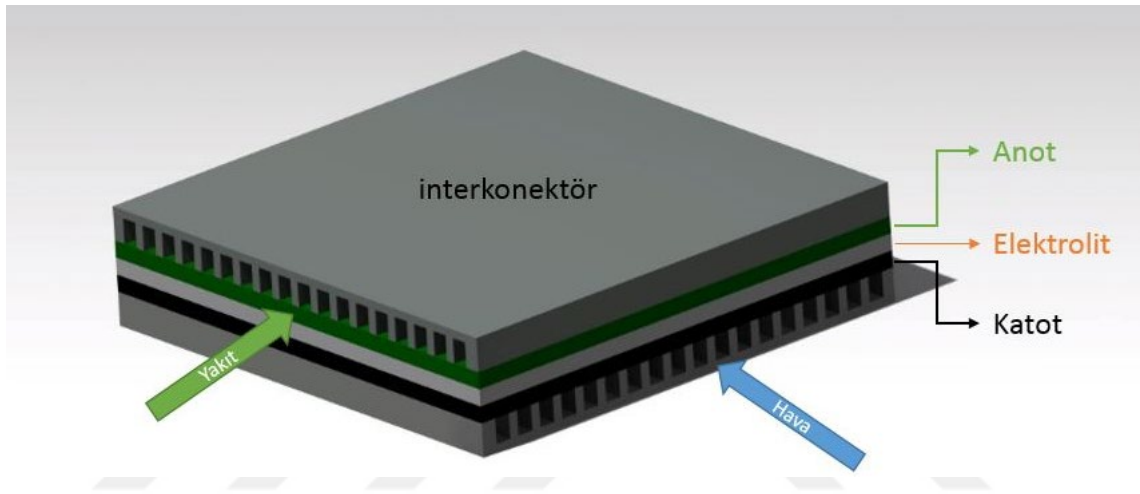
1.3.1 Düzlemsel KOYP:

Düzlemsel KOYP verimi tüp KOYP'lere göre daha yüksektir. 500-1000°C sıcaklık aralığında 2kWm⁻² güç yoğunluğuna ulaşabilmektedir (Kim vd., 1999, Hibino vd., 2002). Düzlemsel KOYP üretim maliyetini düşürmek için şerit döküm (Kendall ve

Singhal, 2003), yüzey boyama, plazma sprey kaplama (Lewis vd., 1997) gibi teknikler kullanılmaktadır. Son olarak düzlemsel KOYP dünyada üzerinde en çok araştırma yapılan ve sabit uygulamalar için en çok gelecek vaad eden yakıt pili çeşididir. Düzlemsel KOYP’de karşılaşılan en büyük sorunlar:

- Yüksek sıcaklıkta kullanılacak sızdırmazlık malzemeleri
- Hızlı ısınma ve soğumaya karşı dayanıksızlık
- Tek hücreden stack aşamasına geçerken karşılaşılan sorunlar.

Tipik bir tek hücre düzlemsel KOYP tasarımı Şekil 1.8’de verilmiştir.



Şekil 1.8. Düzlemsel KOYP tasarımı

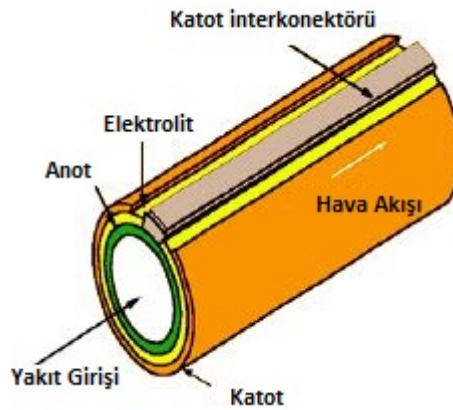
1.3.2 Tüp KOYP:

Farklı yakıt pilleri geometrileri Rolls Royce ve Toto Ltd. (Japonya) gibi firmalar tarafından araştırılmasına rağmen, tüp KOYP ilk olarak Siemens-Westinghouse tarafından umut vaad edici bir teknoloji olarak görülmüştür. Siemens, Westinghouse firmasından patent satın alarak (Minh, 1993), 0,25-0,30 kWm⁻² güç değerine sahip tüp yakıt pili geliştirmiştir. 22 mm çapa ve 1,8m uzunluğa sahip olan tüp KOYP ekstrüzyon tekniği ile üretilmiş, elektrokimyasal buhar biriktirme (EVD) tekniği ile yüzeyi kaplanmıştır. Siemens daha sonra bu tüpü kullanarak farklı güç değerlerine sahip uygulamalarda denemiştir. Daha sonra EVD tekniğinin yüksek maliyeti sebebiyle, plazma sprey ile kaplama tekniği üzerine yoğunlaşmış ancak kırk yıldır henüz tam olarak başarıya ulaşamamıştır.

Tüp sistemler düzlemsel sistemlerle kıyaslandığında daha yüksek mekanik ve termal dayanım, daha kolay sızdırmazlık sağlanabilmesi gibi bir çok avantaja sahiptir. Tüp sistemler sızdırmazlığa sadece manifold ile tüplerin birleştiği noktalarda ihtiyaç duyar ve bu alan sıcak bölgenin dışında bırakılabilir (Du ve Sammes, 2004). Ayrıca hızlı ısıtma ve soğutmaya karşı dirençleri de farklı bir avantaj olarak göze çarpmaktadır (Suzuki vd., 2006a). Ancak tüp KOYP'lerde akım yolları uzun olması sebebiyle ohmik kayıpların yüksek olması, büyük bir dezavantajdır (Changjiu vd., 2006). Ayrıca tüp KOYP üretiminde kullanılan EVD tekniğinin pahalı olması (Singhal, 2002), akım toplamaların uygulama zorluğu tüp KOYP'lerin pazarda yerini almasının önündeki en büyük engellerdir. Tüp KOYP'lerin ticarileşebilmesi için:

- Yüksek üretim maliyeti,
- Düşük performans ve akım yolu uzunluğu,
- Yüksek sıcaklığa dayanıklı malzemelerin kısıtlı olması (bütün KOYP tiplerinde aynı sorun vardır)

problemlerinin aşılması gerekmektedir. Tipik bir tüp KOYP dizaynı Şekil 1.9'da verilmiştir.



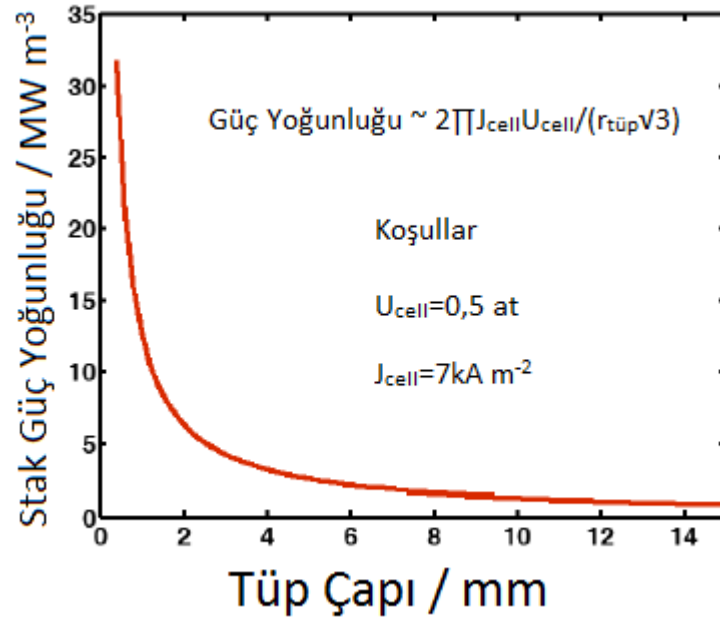
Şekil 1.9. Tipik bir tüp KOYP şeması

1.3.3 Mikro-tüp KOYP:

Çapı 5mm ve daha küçük olan tüp KOYP'ler, mikro-tüp KOYP olarak adlandırılmaktadır. Mikro-tüp KOYP yığınının hacimsel güç yoğunluğu, kullanılan mikro-tüplerin çaplarının azalmasıyla artmaktadır (Kendall ve Singhal, 2003). 1970 ve 1980 yıllarında mikro-tüp KOYP üretimi mümkün olamamıştır ancak teknolojinin gelişmesiyle üretimi mümkün ve basit olan bu KOYP tipi üzerine çalışmalar devam

etmektedir.

Mikro-tüp KOYP'lerin tüp ve düzlemsel KOYP'lere göre bir çok avantajı vardır. En önemli karakteristiklerinden birisi, diğer yakıt pili türlerine göre oldukça yüksek hacimsel güç yoğunluğuna sahip olmasıdır. Şekil 1.10'da hacimsel güç yoğunluğunun ile mikro-tüp çapına bağlı değişimi gösterilmiştir. Buradaki grafikten anlaşılacağı gibi, mikro-tüp çapının 4mm'den daha az olduğu durumlarda hacimsel güç yoğunluğu önemli ölçüde artmaktadır. Ayrıca mikro-tüp KOYP daha az yardımcı malzemelere ihtiyaç duymakta, bu da sistem ağırlığının diğer KOYP türlerinden daha az olduğu anlamına gelmektedir. Bu özelliğin bir diğer artısı da hızlı ısınma ve soğumalara karşı düzlemsel KOYP'lere göre çok daha dirençli olmasıdır. mikro-tüp KOYP'ler düzlemsel KOYP'lere göre 1000 kat daha fazla termal şok direncine sahiptir(Kendall ve Palin, 1998, Kendall, 2009). Bu termal şok direnci mikro-tüp KOYP'lerin devreye girme süresinin önemli olduğu taşınabilir uygulamalar için daha uygun bir çözüm olmasını sağlamaktadır (Yashiro vd., 2002).



Şekil 1.10. Sıkı paketlenmiş bir mikro-tüp KOYP yığınının hacimsel güç yoğunluğu / tüp çapı oranı (Kendall ve Singhal, 2003)

Mikro-tüp KOYP konusunda dünyada en önde gelen araştırma grupları Kendall ve ekibi (Birmingham Üniversitesi, İngiltere) ile Suzuki ve ekibidir (Gelişmiş Endüstriyel Bilim ve Teknoloji Enstitüsü, AIST, Japonya). Mikro-tüp KOYP teknolojisi tam olgunlaşmamış olmasına rağmen bir çok mikro-tüp KOYP yığını üretilmiş ve test

edilmiştir. Ayrıca Amerika’da Acumentrics ve Adaptive Materials, Japonya’da ise Toto Ltd. tarafından mikro-tüp KOYP geliştirmeleri devam etmektedir.

Mikro-tüp konusunda geliştirilmesi gerekenler aşağıda verilmiştir:

- Tüp KOYP’lere göre daha yüksek ancak düzlemsel KOYP’lere göre daha düşük performans,
- Tüp KOYP’lere göre daha düşük üretim maliyeti ancak hala yüksek olması,
- Boyut büyütme ve yığın oluşturma konusundaki darboğazlar,
- Akım toplama verimliliği konusunda mühendislik çalışmaları.

1.4 Mikro-Tüp KOYP Bileşenleri

Genel olarak yakıt pilleri, elektrolit tabakasının bir tarafına anot ve diğer tarafına katot tabakası uygulaması ile üretilmektedir. Tek bir hücre yaklaşık olarak 1V değere sahiptir ancak, hücrelerin seri ya da paralel bağlanması ile stak elde edilerek voltaj arttırılır. İnterkoneksiör olarak adlandırılan bir diğer bileşen ile bir hücrenin anotunu diğer hücrenin katotuna bağlantısı yapılarak stak dizilimi tamamlanmış olur.

Farklı kimyasal tabakaların kullanılması sebebiyle bir dizi gereksinimler de ortaya çıkmaktadır. Kimyasal ve morfolojik özellikleri sağlayabilmek amacıyla kullanılan malzemelerin ısıl genleşme katsayısının birbirine çok yakın olması kırılma ve delaminasyon problemlerini ortadan kaldırmak için gereklidir. Elektrotlar (anot ve katot) gaz geçirgenliğini sağlayabilmek için gözenekli bir yapıya sahip olmalıdır ancak gazların karışmasını engellemek için elektrolit yapısının tamamen gözeneksiz olması gerekmektedir. Ayrıca kullanılacak kimyasalların piyasada ticari olarak kolay bulunabilmesi ve fiyatlarının yüksek olmaması da ticarileşebilme için gerekli diğer faktörlerdir. Yakıt pilleri bileşenleri için gerekli özellikler Çizelge 1.1’de verilmiştir (Li vd., 2014) ve aşağıda ayrıntılarıyla anlatılmıştır.

Çizelge 1.1. Yakıt pili bileşenlerinin sahip olması gereken özellikler (Li vd., 2014)

Bileşen	Gereklilikler				
	İletkenlik	Kararlılık	Uyumluluk	Morfoloji	Termal Genleşme
Elektrolit	Yüksek iyonik iletkenlik, ihmal edilebilir elektrik iletkenliğine sahip olmalı	İndirgeme ve oksitlenme atmosferinde kimyasal, morfolojik, boyutsal ve faz kararlılığı göstermeli	Diğer yakıt pili bileşenleri ile zararlı kimyasal etkileşimde bulunmamalı	Tamamen yoğun olmalı	Diğer bileşenlerle termal genleşme katsayısı çok yakın olmalı
Anot	Yüksek elektrik iletkenliğine sahip olmalı	İndirgeme atmosferinde kimyasal, morfolojik, boyutsal ve faz kararlılığı göstermeli	Diğer yakıt pili bileşenleri ile zararlı kimyasal etkileşimde bulunmamalı	Poroz yapıda olmalı	Diğer bileşenlerle termal genleşme katsayısı çok yakın olmalı
Katot	Yüksek elektrik iletkenliğine sahip olmalı	Oksitleyici atmosferde kimyasal, morfolojik, boyutsal ve faz kararlılığı göstermeli	Diğer yakıt pili bileşenleri ile zararlı kimyasal etkileşimde bulunmamalı	Poroz yapıda olmalı	Diğer bileşenlerle termal genleşme katsayısı çok yakın olmalı
İnterkonnektör	Yüksek elektriksel iletkenlik, ihmal edilebilir iyonik iletkenliğine sahip olmalı	İndirgeme ve oksitlenme atmosferinde kimyasal, morfolojik, boyutsal ve faz kararlılığı göstermeli	Diğer yakıt pili bileşenleri ile zararlı kimyasal etkileşimde bulunmamalı	Tamamen yoğun olmalı	Diğer bileşenlerle termal genleşme katsayısı çok yakın olmalı

1.4.1 Elektrolit

KOYP elektrolit malzemesinden istenilen üç ana özellik vardır:

- Saf iyonik iletkenlik
- Kararlılık (yüksek sıcaklıkta indirgeme ve oksitleme ortamlarında)
- Gaz sızdırmazlığı.

Teorik olarak KOYP çalışmasında sadece oksijen iyonlarının elektrolit içerisinden geçmesi gerekmektedir. Elektronların veya hidrojen atomlarının elektrolit içerisinden geçmesi ise kısa devre veya yanmaya sebebiyet vermektedir. Buna bağlı olarak seçilen malzemenin yüksek sıcaklıklarda yüksek iyonik iletkenliğe ve düşük elektron iletimine sahip olması gerekmektedir. Bu sebeple, yukarıda ifade edilen diğer özellikler de göz önüne alındığında, elektrolit olarak kullanılacak malzemelerin sayısı oldukça kısıtlı olmaktadır.

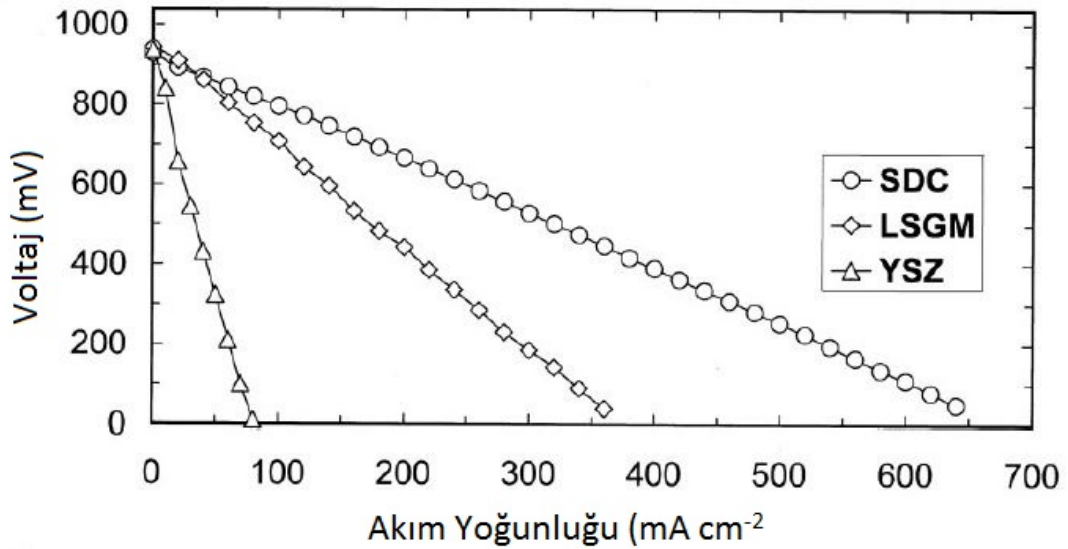
Günümüzde yapılan çalışmalar elektrolit malzemesi olarak itriyum ile stabilize edilmiş zirkonyumun (YSZ) kullanılabilceğini göstermiştir. YSZ malzemesi 1000°C sıcaklıkta 0,1S/m iyonik iletkenliğe sahiptir. Ancak 800°C sıcaklıkta iyonik iletkenliği 0,02 S/m değerine düşmektedir (Doshi vd., 1997; Steele, 1996). 1000°C'nin oldukça yüksek olması bu konudaki çalışmaların daha düşük çalışma sıcaklığına sahip elektrolit malzeleri üzerine yoğunlaşmasını gerektirmektedir.

Bi_2O_3 ve CeO_2 , YSZ'den daha yüksek iyonik iletkenliğe sahip olmasına rağmen, indirgenme ortamlarında termodinamik olarak kararsızdırlar. Düşük kısmi oksijen basınçlarında (anot kısmında) kararsızlık göstererek elektron iletkenliğine sahip olmaktadır (Williams, 2001). Düşük kısmi oksijen basınçlarında ve termal döngülerde kararlılık hücre performansı ve malzeme uyumu açısından çok önemlidir. Bazı araştırmalar seryumun düşük oksijen konsantrasyonlarında gadolinyum ile stabilize edilmesine yönelik olarak devam etmektedir.

Bu seryumun stabilize işlemi gadolinyum doplanmış seryum (GDC) elektrolit membranların kullanılmasını sağlamıştır (Carrasco, 2006). GDC membranların hem elektron hem de iyon iletkenliğe sahip olmasından dolayı elektron iletkenliğinin önlenmesi gerekmektedir. Bu da nispeten düşük sıcaklıklarda (500-600°C) elektron

iletkenliğinin artmasından dolayı sorun teşkil etmektedir (Larminie ve Dicks, 2003) . Bu sorunun üstesinden gelebilmek için çift katmanlı elektrolit geliştirilmiştir. İlk katman GDC, ikinci katmanda ise skandiyum ile stabilize edilmiş zirkonyum (ScSZ) kullanılarak birlikte sinterleme tekniği geliştirilmiştir (BloomEnergy, 2012).

YSZ membranların en önemli gereksinimi yüksek çalışma sıcaklığıdır (1000°C). Lantanyum stronsiyum gallat manganizit (LSGM) ve samaryum doplanmış seryum (SDC) gibi düşük çalışma sıcaklığına sahip membranlar geliştirilerek çalışma sıcaklığının düşürülmesi başarılmıştır. LSGM iyi bir iyonik iletkenidir ve YSZ'nin 1000°C'deki performansı ile 800°C sıcaklığında karşılaştırılabilir performansa sahiptir (Horizon, 2010). Şekil 1.11'de elektrolit malzemelerinin performans karşılaştırılmasına ait grafik verilmiştir.



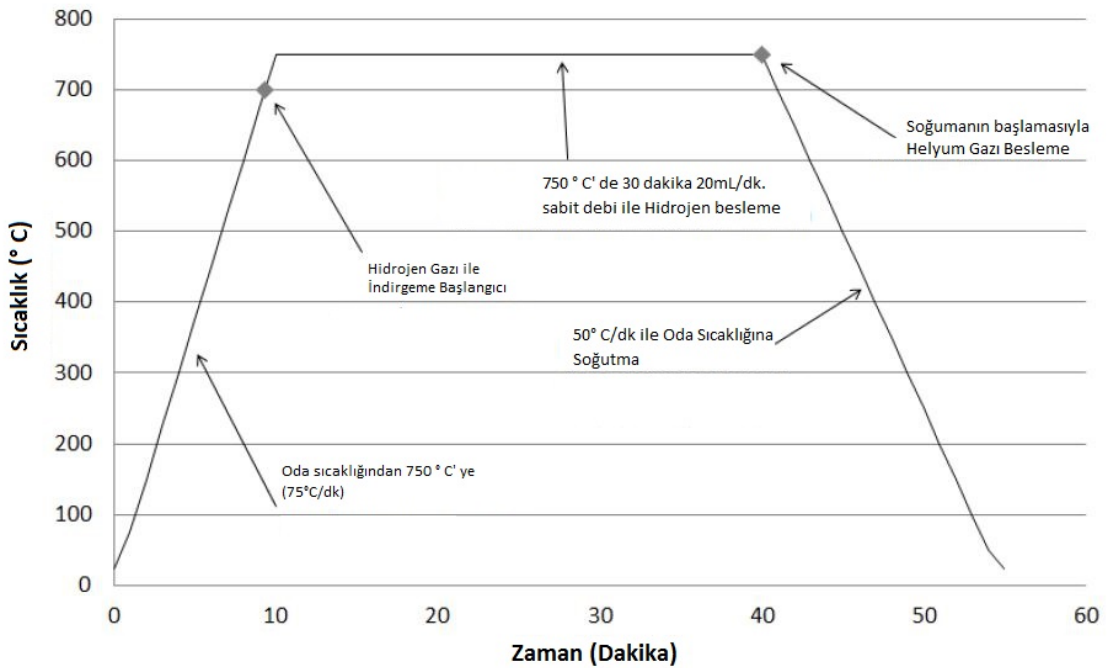
Şekil 1.11. 0,50mm kalınlığa sahip membranların, etan ve hava karışımı yakıt ile 500°C'deki performans karşılaştırması (Horizon, 2010)

1.4.2 Anot

Anot tabaka gaz fazındaki yakıtın elektrokimyasal oksidasyonunu sağlayan tabakadır. Bunu gerçekleştirebilmek için poroz yapıda ve gaz geçirgenliğe sahip olması gerekmektedir (Suzuki vd., 2006a). Diğer sahip olması gereken özellikler ise, sadece indirgenme ortamında değil, aynı zamanda oksidasyon ortamında da kimyasal ve morfolojik kararlılık, ohmik kayıpları minimize edebilmesi için iyi elektriksel iletkenlik,

yakıtların elektrokimyasal oksidasyonu için iyi katalitik aktiviteye sahip olarak reaksiyonun polarizasyonunu düşürmek olarak sıralanabilir. Bunların dışında, iyi termal ve kimyasal uyumluluk, iyi mekanik dayanım ve üretilebilirlik özelliklerine de sahip olması gerekmektedir (Li vd., 2014).

Günümüzde yapılan çalışmalarda anot malzemesi olarak, düşük fiyat, yakıtın oksidasyonu için yüksek katalitik aktivite ve yeterli elektrik iletkenliğine sahip olduğu için genellikle nikel kullanılmaktadır. Nikelin içine elektrolit tozları (örnek olarak itriyum ile stabilize edilmiş zirkonyum (YSZ)) eklenerek, termal genleşme katsayısını elektrolit ile yaklaştırmak hedeflenir (NiO ve YSZ ısı genleşme katsayısı sırasıyla 17×10^{-6} (Suzuki vd., 2006b) ve 11×10^{-6} (Li vd., 2014)). Ayrıca anot üretimi için kullanılan NiO tozları yüksek sıcaklıklarda hidrojen ile indirgendiğinde nikel metaline dönüşmektedir. Üretilen NiO anot malzemesinin indirgenmesi için gerekli proses Şekil 1.12’de verilmiştir. Bu dönüşüm, elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleşebilmesi için nikelin metalik fazda olması gerekliliği nedeniyle sağlanmaktadır.



Şekil 1.12. NiO indirgenme prosesi (Howe, 2013)

1.4.3 Katot:

KOYP katot malzemesinden beklenen özellikler;

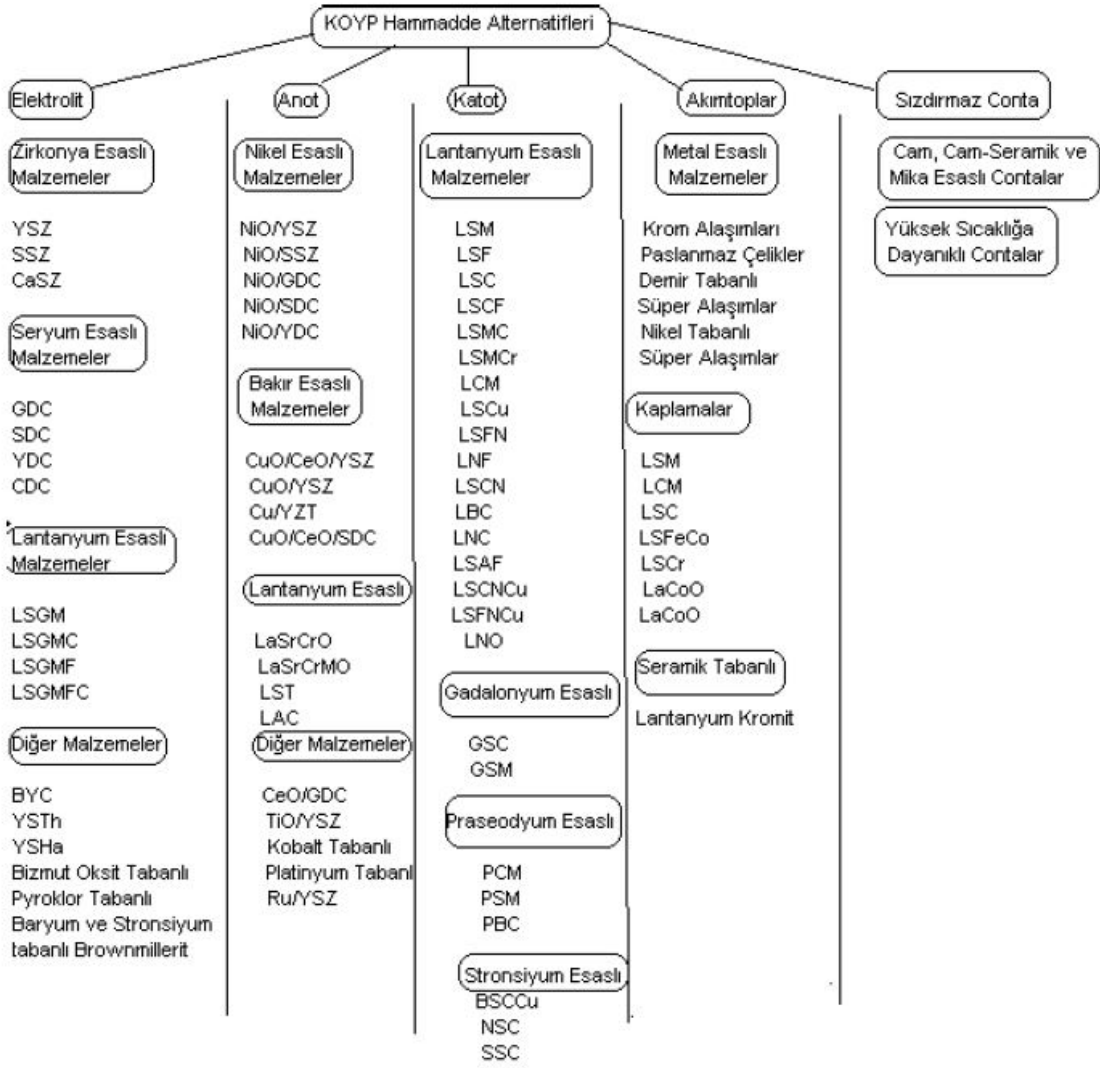
- İyi elektron iletkenliği
- Kimyasal ve boyutsal dayanım ve kararlılık
- Gözeneklilik
- Yakıt pilinin diğer bileşenleri ile termal genleşme katsayısı uyumu
- Oksijenin indirgenmesi için yüksek reaktivitedir.

Katot malzemesi olarak genellikle lantanyum stronsiyum manganat (LSM), lantanyum stronsiyum kromiyum ferrit (LSCF) kullanılmaktadır. Anota benzer şekilde bu malzemeler elektrolit tozlarıyla karıştırarak uygulanmaktadır.

1.4.4 İnterkonektör:

İnterkonektörler hücre veya staklarda akım toplamak için gerekli malzemelerdir. Bu sebeple hem indirgenme ortamına hem de oksitlenmeye karşı oldukça dirençli olması, yüksek elektrik iletkenliğine sahip olması, hidrojen ve oksijen geçişine izin vermeyecek kadar küçük boşluklar barındırması gerekmektedir. İnterkonektörler ve sızdırmazlık elemanlarının ısı genleşme katsayılarının uyumu yakıt pili stağının düzgün çalışabilmesi için en önemli parametrelerden biridir. Yüksek sıcaklık şartlarında çalışabilecek başlıca interkonektör malzemeleri Haynes, Crofer, lantanyum kromittir. Ayrıca son zamanlarda Plansee firması, CFY ismini verdikleri krom, demir ve itriyum içeren yeni bir interkonektör malzemesi geliştirmiş, Schott gibi dünyanın önde gelen cam-seramik firması da bu CFY malzemesi için özel bir sızdırmazlık malzemesi geliştirmiştir. KOYP sistemlerinde kullanılabilen malzemelerin alternatifleri Çizelge 1.2’de verilmiştir.

Çizelge 1.2. KOYP hammadde alternatifleri (Keegan vd., 2005)

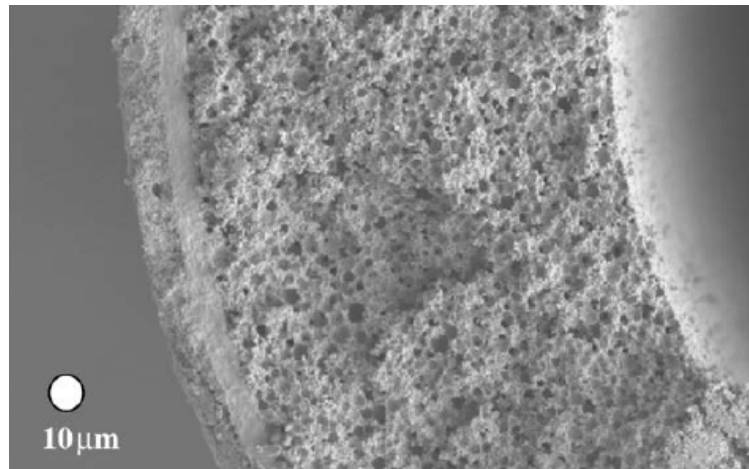


BÖLÜM II

LİTERATÜR ÖZETİ

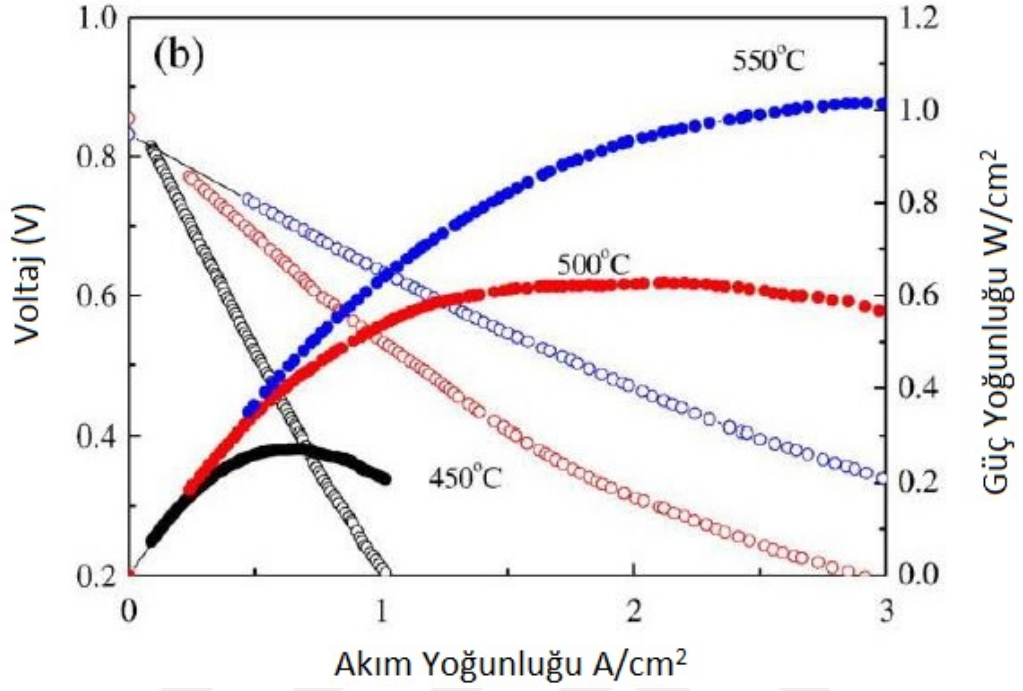
Mikro-tüp KOYP üretiminde kullanılan en yaygın teknik ekstrüzyondur. Bu teknikte ekstrüzyon ile üretilen destek tabakasının üzerine daldırma ile gerekli katmanlar kaplanarak sinterleme yapılır ve mikro-tüp KOYP üretimi tamamlanmış olur.

Suzuki vd. (2008a), NiO-%10 Gd doplanmış seryum (GDC) malzemesini anot destek tabakası olarak kullanmışlardır. Elektrolit malzemesi olarak GDC, katot malzemesi olarak ise (La, Sr)(Fe, Co)O₃ (LSCF) - GDC karışımını kullanmışlardır. Anot tüp için kullanılan malzemeler, ~5µm boyutunda NiO tozları, ~0,2µm boyutunda Gd_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-x} (GDC) olup, karışım oranı 70:30 olarak uygulanmıştır. Gözenek yapıcı olarak ~5µm boyutunda polimetil metakrilat (PMMA), bağlayıcı olarak da selüloz kullanmışlardır. Yeteri kadar su eklenip karıştırıldıktan sonra 15 saat yaşlandırma için bekletilmiş, metal bir ekstrüzyon kalıbı ile anot destek mikro-tüplerin üretimini tamamlamışlardır. Daha sonra elektrolit malzemesi olarak GDC tozları, çözücüler (metil etil keton ve etanol), bağlayıcı (poli vinil bütiral (PVB), dağıtıcı (amin bazlı sistem polimeri) ve plastikleştirici (dioktil phthalate) 24 saat boyunca karıştırılmış, hava ortamında kurutulan anot destekli mikro-tüpler daldırma tekniği ile 1-3mm/sn. hızıyla kaplanıp hava ortamında kurutulmuş ve 1450°C'de sinterlenmiştir. Katot içeriği de LSCF-GDC 70:30 oranında organiklerle karıştırılmış, kaplanmış ve 1050°C'de sinterlenmiştir. Elde edilen mikro-tüpün SEM görüntüleri Şekil 2.1'dedir.



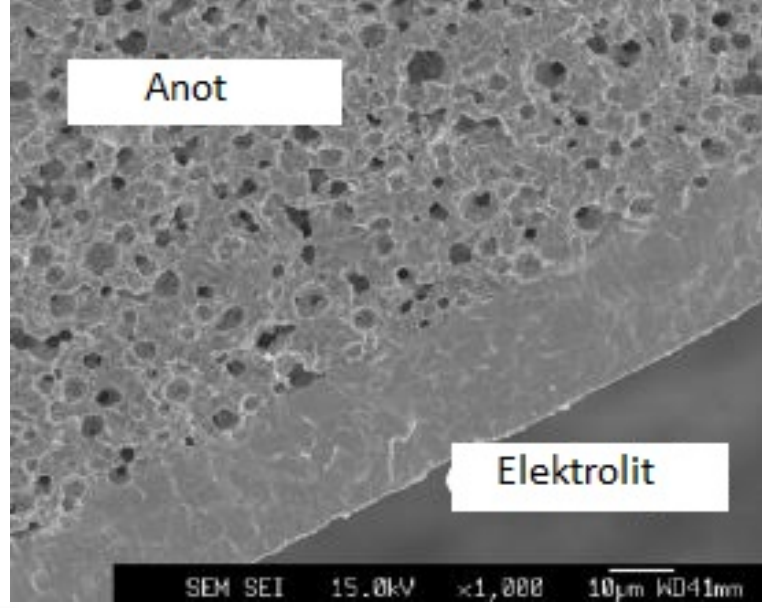
Şekil 2.1. Suzuki vd. (2008a) ürettiği mikro-tüp KOYP SEM görüntüsü

Üretimini tamamladıkları mikro-tüplerde akım toplamak için saf gümüş tel kullanarak elde ettikleri V/A eğrisi Şekil 2.2’de verilmiştir.



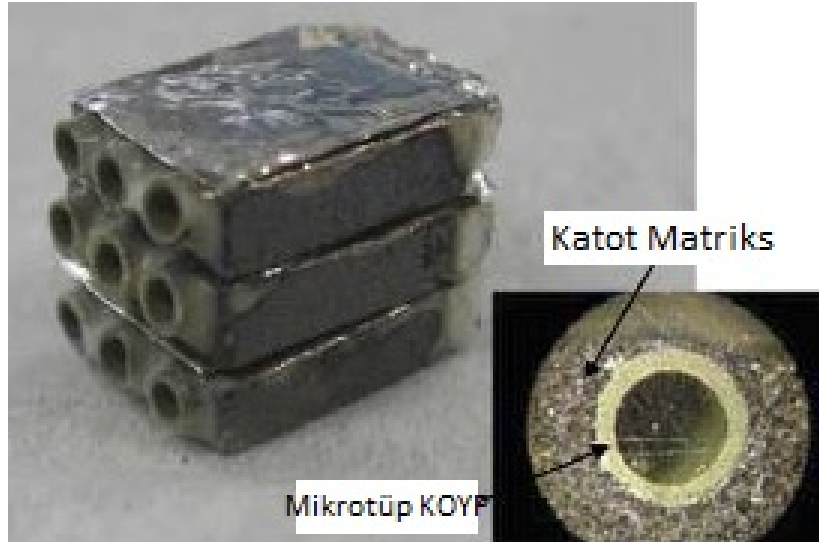
Şekil 2.2. Suzuki vd. elde ettiği güç yoğunlukları (Suzuki vd., 2008a)

Suzuki vd. (2008b), Gelişmiş Seramik Reaktör projesi kapsamında 1,6mm kalınlık ve 10mm uzunluğa sahip (katot uzunluğu 7mm) mikro-tüp KOYP geliştirmişlerdir. Anot destekli olarak üretilen mikro-tüplerin destek tabakası NiO-GDC bileşiminden, elektrolit kısmı GDC'den, katot tabakası ise LSCF-GDC bileşiminden oluşmaktadır. Üretilen mikro-tüplerden elde edilen güç yoğunlukları 500°C, 550°C ve 570°C'de sırasıyla 400, 857 ve 1000mW/cm² olarak ölçülmüştür. Ayrıca 25 hücreden oluşan bir yığın da geliştirmişlerdir. Şekil 2.3'de geliştirilen mikro-tüp KOYP'un mikroyapı görüntüsü verilmiştir.



Şekil 2.3. Suzuki vd. geliştirdiği mikro-tüp KOYP SEM görüntüsü Suzuki vd. (2008b)

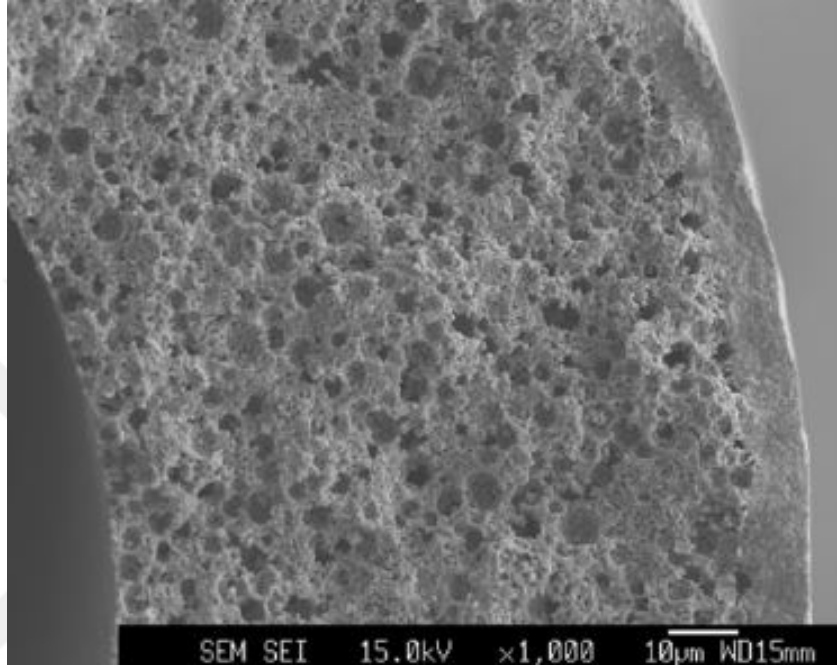
Bir başka araştırmada Suzuki vd. (2007), 2mm çapında dokuz hücreden oluşan (üçerli seri bağlı) bir stak geliştirmişlerdir. Anot destekli olarak üretilen mikro-tüplerin bileşimi NiO-GDC / GDC / LSCF-GDC'dir. Staktaki toplam aktif alan $5,65 \text{ cm}^2$ 'dir ve 484°C 'de 180mW/cm^2 güç yoğunluğuna ulaşmışlardır. Bu düşük güç yoğunluğunun sebebini yüzey dirençlerine ve düşük sızdırmazlık sağlanabilmesine bağlamışlardır. Geliştirilen mikro-tüp KOYP yığını fotoğrafı Şekil 2.4'de verilmiştir.



Şekil 2.4. Suzuki vd. tarafından geliştirilen mikro-tüp KOYP yığını Suzuki vd. (2007)

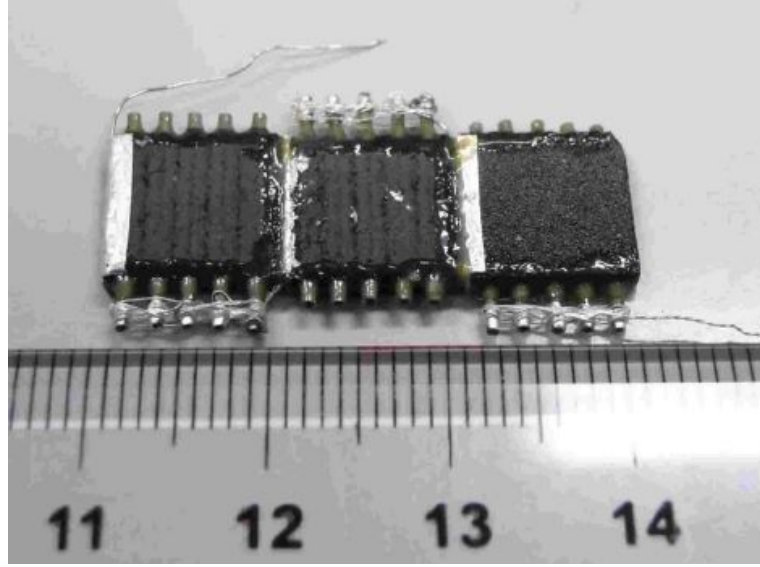
Yine Suzuki vd. (2008c), çapı çok küçük, iğne kalınlığında mikro-tüp KOYP ve yığın

geliştirme çalışmaları yapmışlardır. Bu çalışmada NiO-GDC / GDC / LSCF-GDC konfigürasyonu kullanılmış ve 0,4mm kalınlığında mikro-tüpler üretilmiştir. Katot aktif alanı $0,06\text{cm}^2$ olan mikro-tüplerden, nemlendirilmiş saf H_2 ile 450, 500 ve 550°C sıcaklıklarda sırasıyla 80, 160 ve $300\text{mW}/\text{cm}^2$ güç yoğunluğuna ulaşmışlardır. Üretilen mikro-tüplerin SEM görüntüsü Şekil 2.5’de verilmiştir.



Şekil 2.5. Mikro-tüp KOYP SEM görüntüsü Suzuki vd. (2008c)

Suzuki vd. (2009), 0,8mm kalınlığa sahip beş adet mikro-tüpün paralel bağlandığı yığınların üç tanesini seri bağlayarak geliştirdikleri sistemde hücreleri paralel bağlamak için, LSCF’den imal edilmiş gözenekli katot matrisi kullanmışlardır. mikro-tüp konfigürasyonu yine NiO-GDC / GDC / LSCF-GDC’dir. Toplam $3,77\text{cm}^2$ aktif alana sahip yığından elde edebildikleri en yüksek güç yoğunlukları 450, 500 ve 550°C’de sırasıyla 130, 240 ve $370\text{mW}/\text{cm}^2$ dir. Modülün hacmi $0,6\text{cm}^3$ olup, yığının hacimsel güç yoğunluğu 450, 500 ve 550°C’de sırasıyla 830, 1500 ve $2330\text{mW}/\text{cm}^3$ olarak rapor edilmiştir (Suzuki vd., 2009). Geliştirilen yığının görüntüsü Şekil 2.6’da verilmiştir.



Şekil 2.6. Mikro-tüp KOYP yığın görüntüsü Suzuki vd. (2009)

Funahashi vd. (2007), mikro-tüp KOYP yapısında gözenek miktarının hacimce %20'den %40'a çıkarıldığında performansın önemli derecede arttığını raporlamışlardır. 2mm çapında, 15mm uzunluğundaki tüplerin katot uzunluğu 6mm. olup, aktif alanı $0,38\text{cm}^2$ 'dir. Anot malzemesi olarak NiO-GDC bileşimi, elektrolit malzemesi GDC, katot malzemesi ise LSCF-GDC bileşimi kullanılmıştır. 550°C 'deki tek hücrenin güç yoğunluğunun, gözenek oranı değişimiyle $280\text{mW}/\text{cm}^2$ 'den $460\text{mW}/\text{cm}^2$ 'ye çıktığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca 36 adet mikro-tüpü $3 \times 3 \times 3\text{cm}$ boyutlarında gözenekli bir katota yerleştirerek yığın geliştirmeye çalışmışlardır.

Liu vd. (2007a), $10\mu\text{m}$ kalınlığında ScSZ elektrolit tabakasına, GDC ile güçlendirilmiş NiO/ScSZ anot destek tabakası ve GDC/LSCF katot tabakasına sahip mikro-tüp KOYP üretimi ve testleri yapmışlardır. Mikro-tüplerin iç çapı $1,8\text{mm}$, katot boyları ise 2cm 'dir. Üretilen mikro-tüplerin AgNO_3 çözeltisine batırılarak Ag emdirmek suretiyle güç değerlerinin 550 , 600 ve 650°C 'de sırasıyla 110 , 310 ve $540\text{mW}/\text{cm}^2$ değerlerinden, 490 , 980 , $1060\text{mW}/\text{cm}^2$ değerlerine çıktığını gözlemlemişlerdir (Liu vd., 2007a).

Liu vd., (2007b) bir başka çalışmalarında tüp uzunluğunun performansa etkisini araştırmışlardır. LSCF-GDC katot destekli üretilen mikro-tüplerin elektrolit tabakası GDC den oluşmaktadır. Daha sonra daldırma tekniği ile NiO-GDC bazlı anot

malzemesi kaplanarak sinterlenmiştir. Bu analizde 1,5 ve 2 cm uzunluğa sahip mikro-tüplerin güç yoğunlukları karşılaştırılmıştır. 1,5 cm uzunluğa sahip tüpün aktif alanı $0,07 \text{ cm}^2$, 2 cm uzunluğa sahip mikro-tüpün aktif alanı ise $0,22 \text{ cm}^2$ 'dir. Tüpün boyu uzadıkça performansının azaldığı gözlemlenmiştir. 1,5cm uzunluğa sahip örneklerde 500, 550 ve 600°C sıcaklıkta elde edilen güç değerleri sırasıyla 110, 130 ve 160 mW/cm^2 olarak rapor edilmiş, boyun 2cm'ye çıkarılması ile güç değerleri 30, 49, 90 mW/cm^2 'ye düşmüştür. Sonuçlarda, mikro-tüp uzunluğuna bağlı olarak katot yüzeyinde kullanılan akım toplayıcının etkisinin düştüğü açıkça anlaşılmıştır.

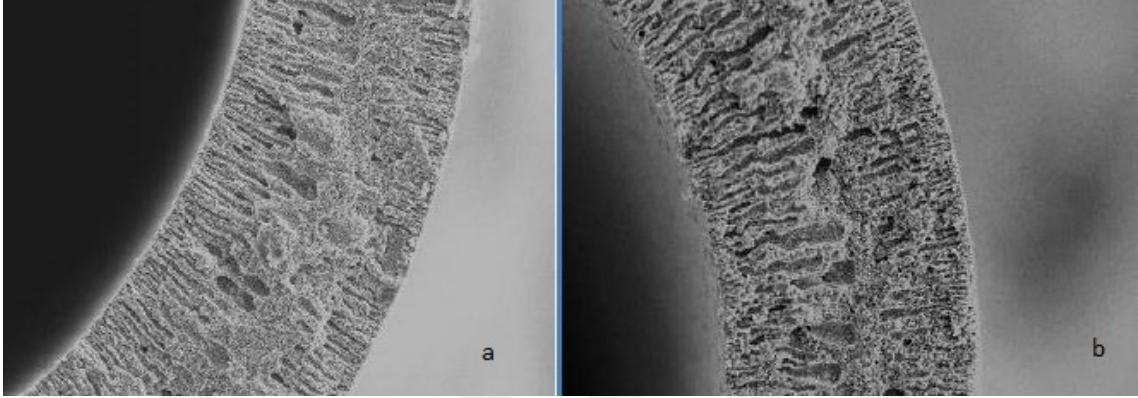
Yamaguchi vd. (2007), NiO-GDC / GDC / LSCF-GDC konfigürasyonuna sahip, 1,5mm çapında ve 15mm uzunluğunda, 6,3mm katot uzunluğuna ve $0,29 \text{ cm}^2$ aktif alana sahip mikro-tüplerle yaptıkları testlerde 450, 500 ve 550°C sıcaklıkta yaptıkları testlerde nemlendirilmiş hidrojen kullanarak sırasıyla 100, 200 ve 400 mW/cm^2 güç değerleri elde etmişlerdir.

Sin vd. (2010) ise benzer yapıdaki 1,6mm dış çapa sahip 12mm uzunluğunda mikro-tüpleri anot destekli olarak NiO-GDC / GDC / LSCF konfigürasyonunda, ekstrüzyon ve daldırma teknikleri kullanarak üretmiştir. 450, 500 ve 550°C sıcaklıkta gerçekleştirdikleri performans testlerinde 263, 518 ve 1310 mW/cm^2 güç değerleri elde etmişlerdir.

Çin Fen ve Teknoloji Üniversitesi'nde Yang vd. (2009) tarafından anot destekli olarak NiO-YSZ / YSZ / LSM konfigürasyonunda, 1,7mm kalınlığında ve 10cm uzunluğunda üretilen mikro-tüplerin katot uzunluğu 1,18cm, aktif alanı ise $0,63 \text{ cm}^2$ 'dir. YSZ elektrolit tabakasının kalınlığı yaklaşık $12 \mu\text{m}$ olup, yakıt olarak nemlendirilmiş hidrojen kullanarak 600, 700 ve 800°C sıcaklıkta sırasıyla 124, 284 ve 377 mW/cm^2 güç yoğunlukları elde edilmiştir.

Droushiotis vd. (2009) tarafından birlikte ekstrüzyon tekniği ile lifli yapıda anot tabakasına sahip mikro-tüp üretimi yapılmıştır. NiO-CGO / CGO çift tabakalı lifler birlikte ekstrüzyon ve ko-sinterleme teknikleri ile elde edilmiştir. LSCF-CGO bileşenlerinde katot tabakası daha sonra çözelti kaplama tekniği ile yüzeye kaplanmış, sinterlenerek mikro-tüp üretimi tamamlanmıştır. Tüm lifli yapının kalınlığı 1,4mm, anot kalınlığı $220 \mu\text{m}$, elektrolit kalınlığı ise $80 \mu\text{m}$ 'dir. 450 ve 550°C sıcaklıkta gerçekleştirilen testlerde elde edilen güç yoğunlukları sırasıyla 42 ve 80 mW/cm^2 'dir.

Yaptıkları deneylerde sonuçların daha yüksek güç yoğunluklarına ulaşabilmesi için daha iyi akım toplama tekniği geliştirmeleri gerektiği anlaşılmıştır. Şekil 2.7’de Droushiotis vd.’nin geliştirdiği mikro-tüp KOYP lif yapısı görünmektedir.



Şekil 2.7. a: İndirgeme öncesi **b:** indirgeme sonrası SEM görüntüleri

Yaklaşık 1 yıl sonra Droushiotis vd. (2010) tarafınran yapılan başka bir çalışmada, anot ve katot gözenekliliği üzerinde değişiklikler yapılarak performans testleri gerçekleştirilmiştir. Üretimde kullanılan malzemeler bir önceki araştırmalarında kullandıklarıyla aynıdır ancak, bu çalışmada kullandıkları katot malzemesinde LSCF-CGO olup kütlece 50:50 olarak ayarlanmıştır. Ek olarak katot yüzeyi sadece LSCF ile kaplanarak elektrik iletkenliğinin iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Katot boyları her iki çalışmada da 20mm olmasına rağmen, sadece 10mm’lik bir kısım akım toplama için kullanılmıştır. 450 ve 570°C sıcaklıkta gerçekleştirilen testlerde elde edilen güç yoğunlukları 118 ve 586 mW/cm² olarak ölçülmüştür.

Kanada’da bulunan Alberta Araştırma Konseyi’nde Sarkar vd. (2007) tarafından farklı bir üretim yöntemi olan elektroforetik depolama (EPD) ile mikro-tüp KOYP üretilmiştir. Anot malzemesi olarak büyük tane boyutlu NiO-YSZ partikülleri, anot işlevsel tabaka olarak ise düşük tane boyutlu NiO tozları kullanılmıştır. EPD ile üretilen son tabaka ise düşük tane boyutlu YSZ elektrolittir. 1400°C’de 4 saat birlikte sinterleme ile sinterlenen tüpler daha sonra YSZ-LSM 50:50 oranında ve LSM katot akım toplayıcı tabaka ile kaplanmıştır. 2mm’den daha düşük çapa sahip ve 2cm katot uzunluğu olan mikro-tüp KOYP’nin 800°C sıcaklıkta gösterdiği performans 530 mW/cm²’dir. Daha sonra mikro-tüpün katot tabakası Sm_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-δ} ile modifiye edilmiş ve güç değerinin 650°C’de 742 mW/cm² değere ulaştığı görülmüştür.

BÖLÜM III

DENEYSEL ÇALIŞMA

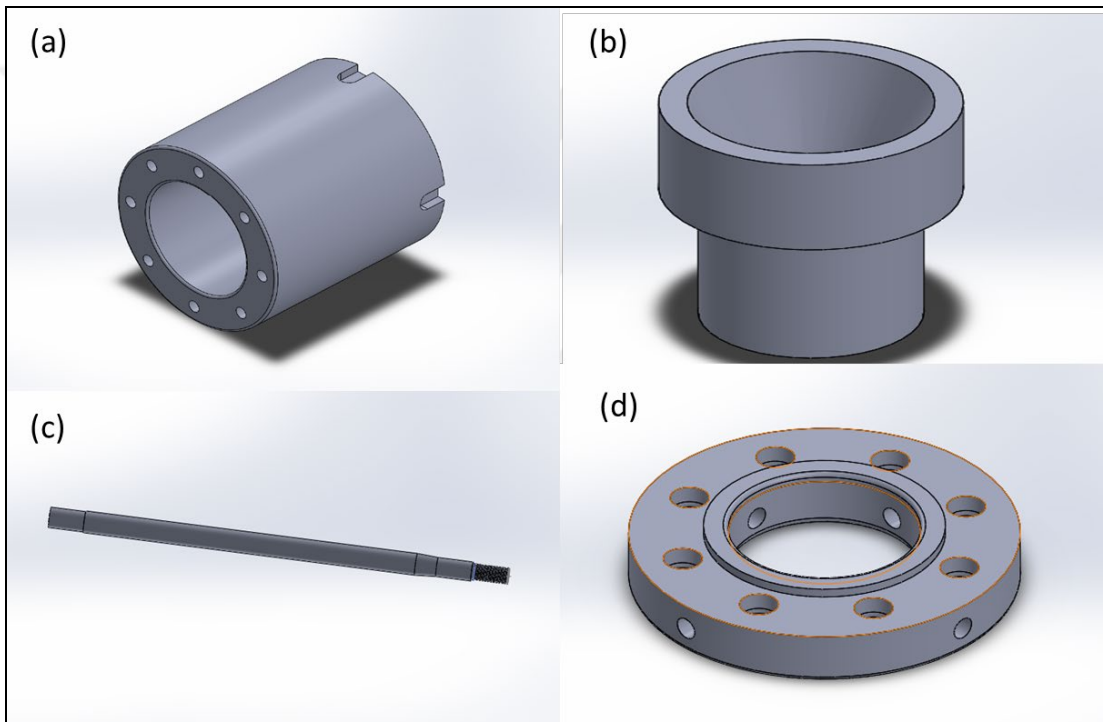
3.1 Ön Bilgiler

Tez kapsamında yapılan deneyler, Ömer Halisdemir Üniversitesi Prof. Dr. Turhan Nejat Veziroğlu Temiz Enerji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde yapılmıştır. Ekstrüzyon cihazında üretilen anot destekli mikro-tüp KOYP'lerin elektrolit ve katot tabakaları daldırma ile kaplanmış, sinterlenerek SEM görüntüleri elde edilmiştir. Ekstrüzyon için kullanılan laboratuvar ölçekli hidrolik pres Fotoğraf 3.1'de verilmiştir.



Fotoğraf 3.1. Ekstrüzyon için kullanılan hidrolik pres

Hidrolik presi ekstrüzyon olarak kullanabilmek için bir kalıp tasarlanmıştır. Ekstrüzyon cihazı ile üretim yapabilmek için istenilen iç-dış çap değerlerini sağlayacak kalıp tasarımı yapılmıştır. Kalıp farklı kısımlardan oluşmaktadır (Şekil 3.1). Ana gövde olarak nitelendirilen parça kalıbın prese sabitlenmesini sağlamıştır (Şekil 3.1a). Diğer bir kalıp aparatı ise dış çapın belirlendiği, ana gövde içerisine yerleştirilen, konik yapısı ile malzeme akışını daraltarak dış çap oluşumunu gerçekleştiren parçadır (Şekil 3.1b). İğne olarak isimlendirilen parça ise istenilen ölçülerde iç çap oluşumunu sağlamaktadır (Şekil 3.1c). Ayrıca ana gövde içerisindeki parçaların tutulması ve merkezlenmesi için tutucu bir parça kullanılmıştır (Şekil 3.1d).



Şekil 3.1. Ekstrüzyon kalıbı bileşenleri: ana gövde (a), dış çap belirleyici (b), iğne (c) ve tutucu parça (d)

Mikro-tüp KOYP üretimine etki eden en önemli proses parametrelerinden biri kalıp sıcaklığıdır. Bunun yanında anot solüsyonu içerisine katılan parafin ve stearik asit oranına göre sıcaklık optimize edilmiş, ekstrüzyon işlemi 35°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

Üretimi tamamlanan mikro-tüp KOYP'lerin elektriksel deneyleri, VESTEL Savunma San. A.Ş.'nin Yakıt Pilleri Araştırma ve Geliştirme Laboratuvarı'nda

gerçekleştirilmiştir. Testlerin gerçekleştirilebilmesi için FUELCON Evaluator-C 70353 model yakıt pili test istasyonunun fırını kullanılmıştır. Test istasyonu, mikro-tüp KOYP için gerekli olan düşük debileri sağlayamadığı için, sadece tüpleri çalışma sıcaklığına getirmede fırından faydalanılmıştır. Ayrıca DC yükünde meydana gelen arıza sebebiyle, güç ölçümleri dışardan gerçekleştirilmiştir. Test istasyonunun genel görüntüsü Fotoğraf 3.2’de sunulmuştur.



Fotoğraf 3.2. Yakıt pili test istasyonu

3.1 Anot Destek Tabakasının İmalatı

3.1.1 Parafin türünün ekstrüzyon çamuruna etkisi

Ni:YSZ karışımının ekstrüzyon çamuru hazırlanırken viskozitenin ayarlanması için parafin kullanılmıştır. Farklı sıcaklıklarda farklı davranışlar gösteren parafin çeşitleri kullanılarak optimum ekstrüzyon çamur viskozite ve karakteri araştırılmıştır. Kullanılan parafin çeşitleri düşük, orta ve yüksek sıcaklıkta eriyen parafinlerdir. Düşük sıcaklıkta eriyen parafin ile yapılan deneylerde Fotoğraf 3.3'de görüldüğü gibi ekstrüzyon çıkışında yığılmalar olmuş ve anot destek tabakası üretimi mümkün olamamıştır. Bunun sebebi çamur viskozitesinin ekstrüzyon ile uyumlu olmamasıdır.



Fotoğraf 3.3. Düşük sıcaklık parafini ile yapılan denemenin ekstrüzyon çıkışı

Çamur parametrelerini değiştirerek daha viskoz bir yapı elde etmek amacıyla orta sıcaklık parafini ile çalışmalara devam edilmiştir. Bu parafin türevi ile yapılan çalışmalarda elde edilen çamurun viskozitesinin ekstrüzyon ile uygun olması sonucunda

ekstrüzyondan çıkan anot destek tabakaları Fotoğraf 3.4’de görüldüğü gibi yeterince düzgün imal edilebilmiştir.



Fotoğraf 3.4. Orta sıcaklık parafini ile yapılan denemenin ekstrüzyon çıkışı

Yüksek sıcaklık parafini ile yapılan deneylerde ise, ekstrüzyonün ilk çıkışı normal olmakla birlikte, merkezdeki milde sürtünme mesafesi arttıkça üst kısımda çabuk soğuyan parafin sebebiyle yığılmalar meydana gelmiş ve Fotoğraf 3.5’deki yapı ile karşılaşmıştır.



Fotoğraf 3.5. Yüksek sıcaklık parafini ile yapılan denemenin ekstrüzyon çıkışı

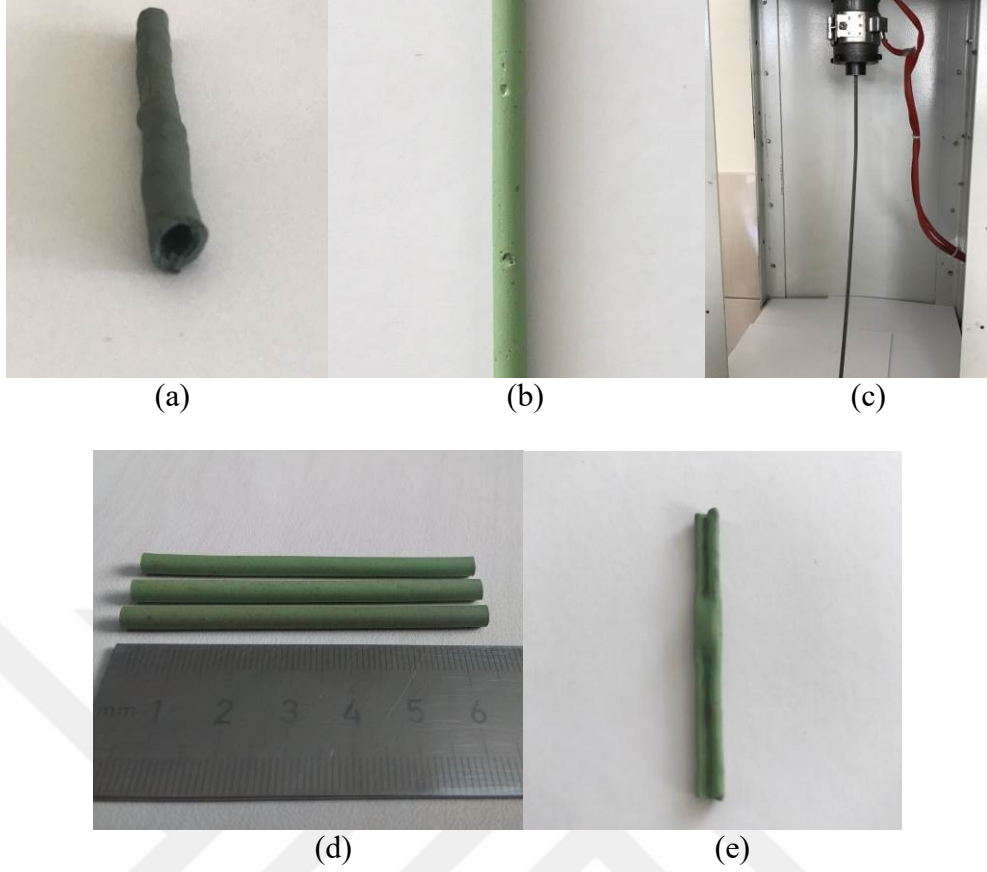
Bu deneyler sonucunda en düzgün anot destek tabakası üretimi orta sıcaklık parafini ile gerçekleştirilmiş olup, bir sonraki aşama olan parafin miktarının optimizasyonuna geçilmiştir.

3.1.2 Parafin miktarının ekstrüzyon çamuruna etkisi

Orta sıcaklık parafini ile devam edilen çalışmalar, parafin miktarı ağırlıkça %20, 25, 30, 35, 40 oranlarında denenmiştir. En düzgün anot destek yapısı ağırlıkça %35 parafin içeren çamurdan elde edilmiştir. Numunelere ait parafin miktarına bağlı ekstrüzyon sonrası ve sinterleme sonrası karşılaşılan bulgulara ait sonuçlar Çizelge 3.1’de özetlenmiştir.

Çizelge 3.1. Parafin miktarına bağlı olarak ekstrüzyon sonrası ve sinterleme sonrası karşılaşılan durumlar

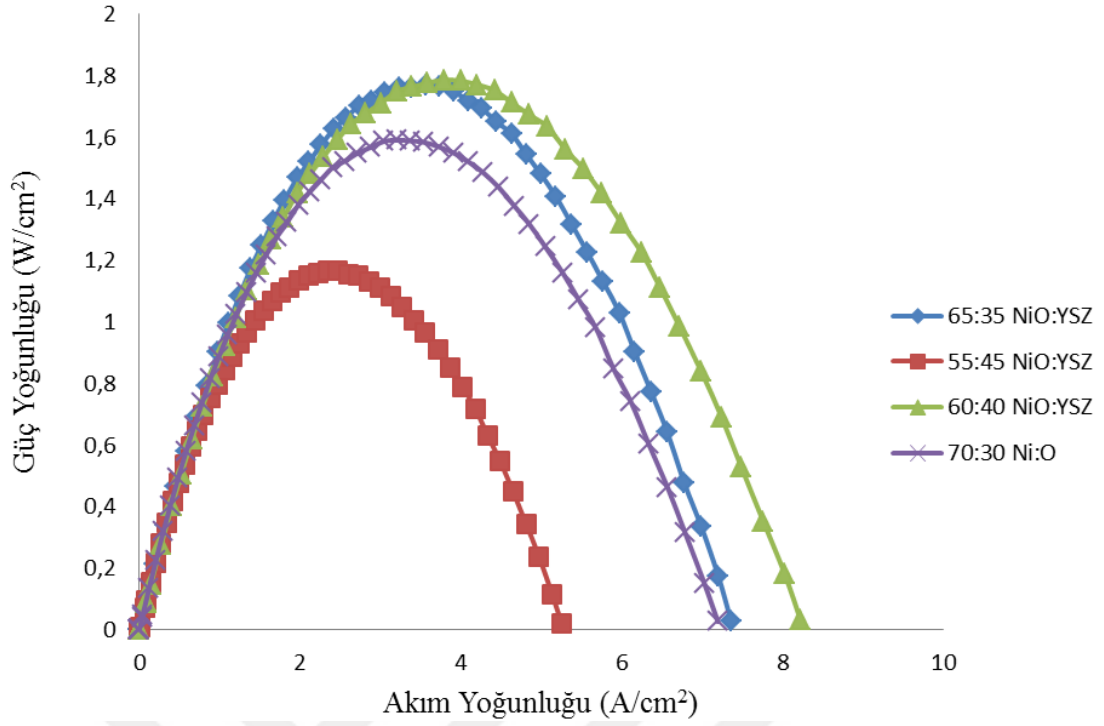
Parafin Miktarı (ağırlıkça %)	Ekstrüzyon Sonrası	Sinterleme Sonrası
20	Anot destek yapısı parafin miktarının az olması sebebiyle parçalandığından tek parça olarak elde edilemedi.	-
25	Çamur kalitesi daha iyi olmakla birlikte, anot destek kısmında şekil bozuklukları ortaya çıktı (Fotoğraf 3.6a).	Başarısız
30	Düzgün şekilli anot destek yapısı elde edildi ancak küçük hava kabarcıkları gözlemlendi.	Başarılı Hava kabarcıkları sebebiyle yüzeyde çukurlar ve delikler oluştu (Fotoğraf 3.6b).
35	Düzgün şekilli yoğun ve mukavim anot destek yapısı elde edildi (Fotoğraf 3.6 c).	Başarılı (Fotoğraf 3.6d).
40	Düzgün şekilli yumuşak anot destek yapısı elde edildi.	Başarısız Mikro-tüplerin üst duvarı çöktü (Fotoğraf 3.6 e).



Fotoğraf 3.6. Parafin miktarına bağlı olarak elde edilen anot destek yapılarının görüntüsü

3.1.3 NiO:YSZ Toz oranlarının ekstrüzyon çamuruna etkisi

Anot destek tabakasının asıl görevi gaz geçişine izin vererek akım toplanmasını sağlamaktır. Bu sebeple anot destek tabakasının yüksek gözenekli olması gaz geçişini kolaylaştırmaktadır. Anot destek tabakası mikro-tüp KOYP'nin ana destek tabakasını da oluşturduğundan mekanik dayanımının da yüksek olması gerekmektedir. Anot elektrokimyasal reaksiyonları da bu tabakada gerçekleştiğinden NiO ve YSZ tozları bir arada kullanılmaktadır. Başlangıç aşamasında NiO:YSZ oranına karar verirken, daha önce düzlemsel üretim yapılmış olan anot destekli KOYP karakteristiklerine göre seçim yapılmıştır. Bu kapsamda, bu çalışmada NiO:YSZ toz oranları ağırlıkça 55:45, 60:40, 65:35 ve 70:30 olarak denenmiş ve en yüksek güç yoğunluğunun 60:40 NiO:YSZ toz oranının sağlandığı gözlemlenmiştir. Elde edilen performans değerlerine ait grafik Şekil 3.2'de verilmiştir.



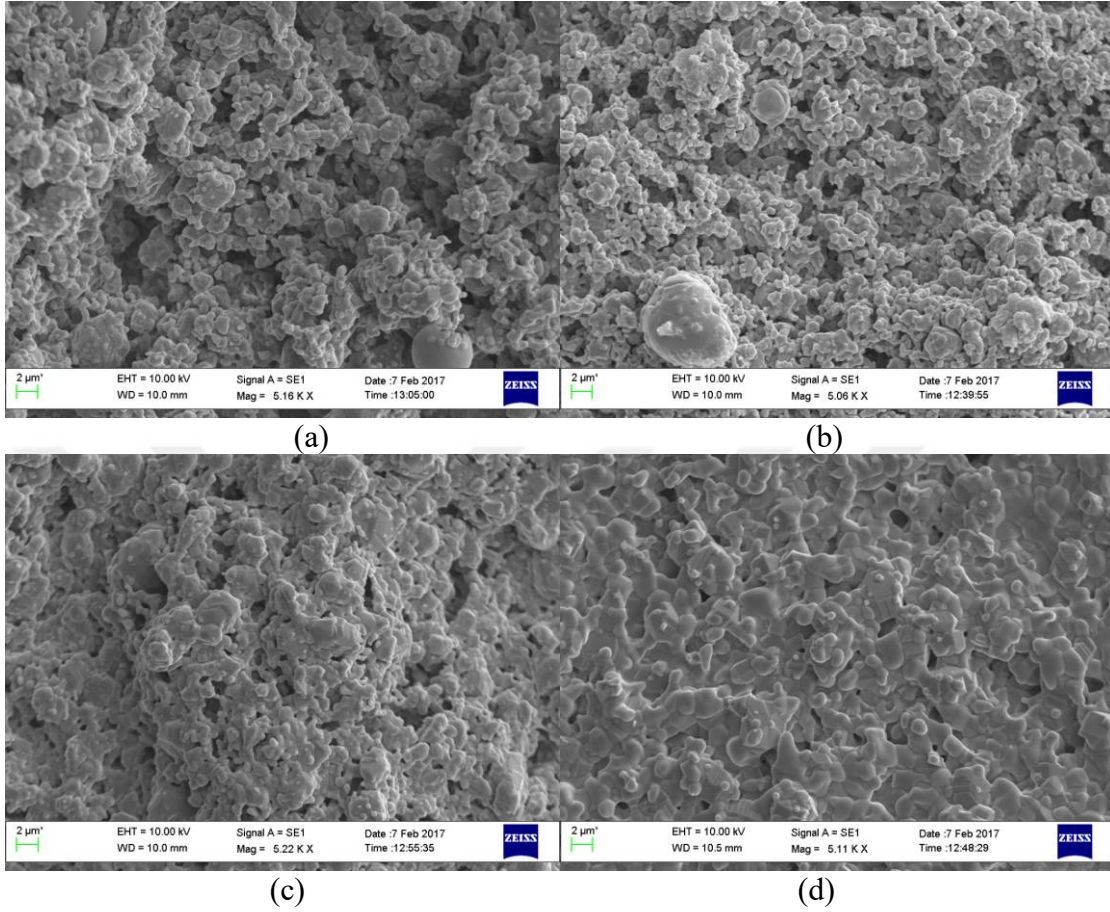
Şekil 3.2. Farklı NiO:YSZ oranlarına göre 800°C'deki performans değerleri

Ağırlıkça %55 NiO ve %45 YSZ içeren anot destekli KOYP membranları 800°C çalışma sıcaklığında 1,2W/cm² maksimum güç yoğunluğu sergilemiştir. Anot destek içeriğinin ağırlıkça 60:40'a çekilmesi ile küçük bir performans artışı sağlanmış ve 1,8W/cm² maksimum güç yoğunluğuna ulaşılmıştır. Bu durum artan NiO oranına bağlı olarak iyileşen anot destek elektronik iletkenliği ile açıklanmıştır. Daha yüksek NiO oranlarında ise performansın giderek düştüğü tespit edilmiştir. Artan NiO oranına bağlı olarak elektronik iletkenlikte bir artış beklense de, azalan YSZ miktarına bağlı olarak anot elektrokimyasal reaksiyonların meydana geldiği anot üçlü faz bölgelerinde azalma söz konusudur. Elektrokimyasal performansla doğrudan ilişkili olan bu bölgelerdeki azalmanın, performans kaybının sebebi olduğu düşünülmektedir.

3.1.4 Sinterleme sıcaklığının mikroyapıya etkisi

Parafin türü, parafin miktarı, NiO:YSZ toz oranları optimize edildikten sonra, anot destek tabakasının sinterleme sıcaklığı üzerine yoğunlaşmıştır. Ağırlıkça %35 orta sıcaklık parafini ile % 60:40 NiO:YSZ tozları kullanılarak elde edilen anot destek tabakaları 1250-1400°C arasındaki farklı sıcaklıklarda sinterlenmiştir. Isıtma hızı bütün

deneylerde 1°C/dk olup, örnekler 3,5 saat süreyle sinterlenmiştir. Dört farklı sıcaklıkta sinterlenen anot destek tabakalarının SEM fotoğrafları Fotoğraf 3.7’de görülmektedir.



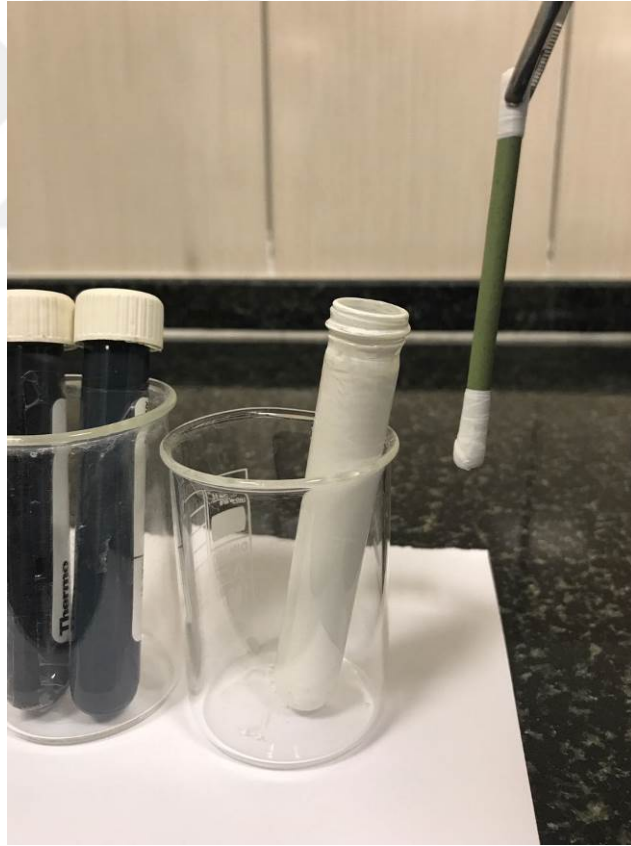
Fotoğraf 3.7. (a) 1250°C, (b) 1300°C, (c) 1350°C, (d) 1400°C sıcaklıklarda sinterlenen anot destek tabakalarının SEM görüntüleri

1250°C sıcaklıkta sinterlenen anot destek tabakasının (Fotoğraf 3.7(a)) çok gözenekli olması sebebiyle mukavemetinin çok düşük olduğu sonucuna ulaşılmıştır. 1350°C sıcaklıkta sinterlenen anot destek tabakalarında (Fotoğraf 3.7(c)) aglomerasyon izlenmiş, bu da gözenek sayısının homojen dağılımını, boyutunu ve miktarını olumsuz yönde etkilemiştir. 1400°C sıcaklıkta sinterlenen anot destek tabakalarında ise Fotoğraf 3.7(d) yüksek sinterleme sıcaklığına bağlı olarak gözenek sayısı ve boyutunun çok azaldığı görülmektedir. Sinterleme davranışlarına bağlı olarak yapılan deneylerde elde edilen en iyi sonuç 1300°C sıcaklıkta yapılan çalışmalarda görünmektedir (Fotoğraf 3.7(b)). Bu sıcaklıkta yapılan deneylerde gözenek yapılarının homojene yakın olduğu ve boyut dağılımının da iyi olduğu gözlemlenmiştir.

Ekstrüzyonla imal edilen anot destek tabakasının kesimi bir lazer kesim cihazı ile gerçekleştirilmektedir. 90mm uzunlukta kesilen mikro-tüp KOYP'lerin uzunluğu 1300°C'deki sinterleme sonrasında 68,75mm uzunluğa düştüğü belirlenmiştir. Bu da yaklaşık olarak %23,5 lik bir çekme olduğu anlamına gelmektedir.

3.2 Elektrolit Kaplama

Mikro-tüp KOYP üretiminde kullanılacak elektrolit tabakanın hazırlanması için uygun miktarlarda bağlayıcı, çözücü, alkol karışımı ve YSZ karıştırılmıştır. mikro-tüp KOYP'lerin uç kısımlarında kaplanmamış bir miktar anot tabaka kalması için (bu kısım daha sonra akım toplama amaçlı kullanılacaktır) gerekli uzunluktaki kısımlar teflon bant ile sarılmış (Fotoğraf 3.8) ve daha sonra manuel olarak daldırma ile kaplanmıştır (Fotoğraf 3.9).

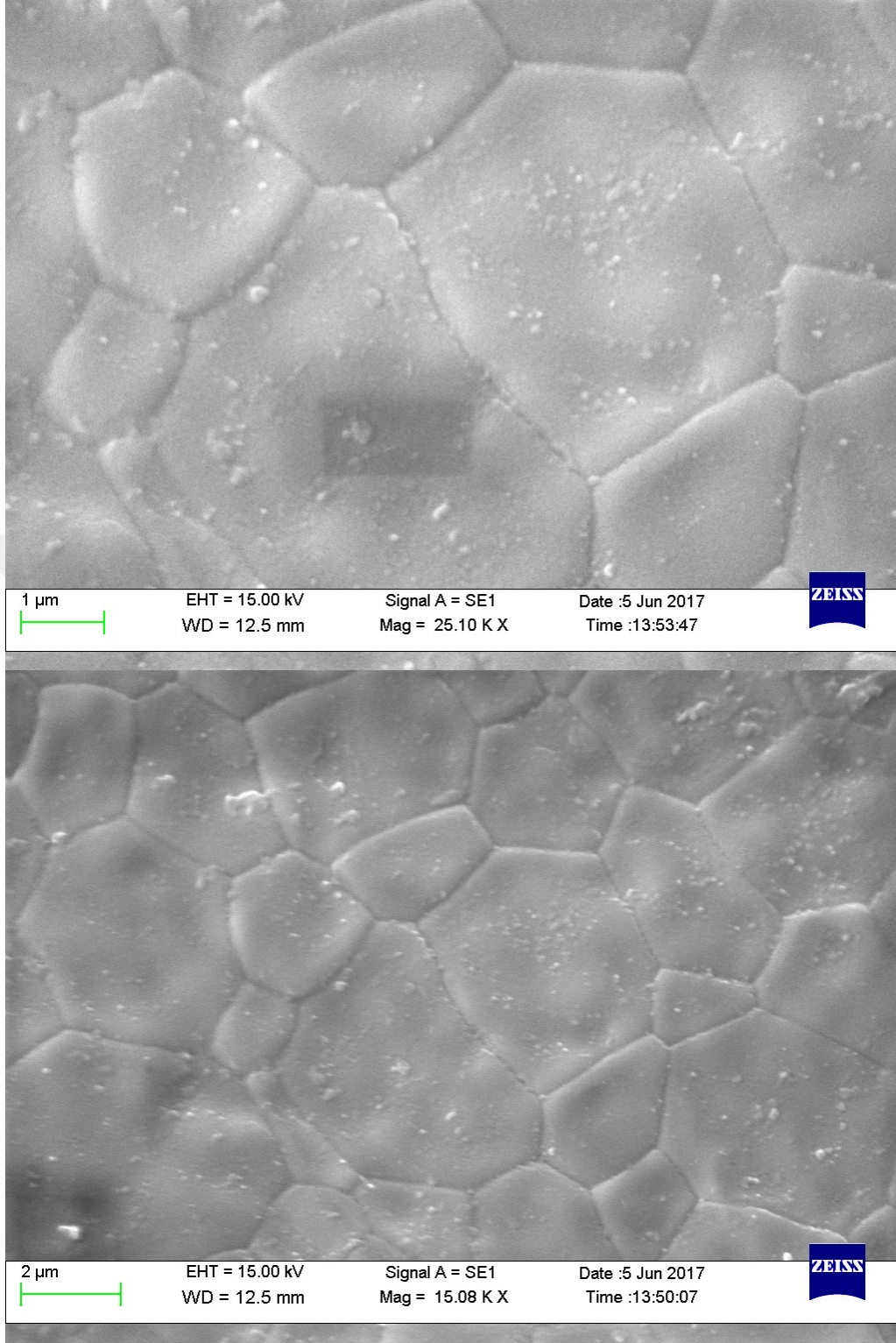


Fotoğraf 3.8. Sinterlenmiş anot destek tabakasının teflon ile izole edilmesi



Fotoğraf 3.9. Daldırma ile kaplama

Sinterleme işlemi $1^{\circ}\text{C}/\text{dk.}$ hızında, 1300°C 'de 3 saatte gerçekleştirilmiştir. Sinterleme sonrası elde edilen elektrolit SEM görüntüleri Fotoğraf 3. 10'da görünmektedir.



Fotoğraf 3. 10. 1300°C’de sinterlenen elektrolit tabakasının SEM görüntüleri

Elektrolit tane boyutlarının 0,5-2 μ m arasında olduğu ve beklenildiği gibi yoğun bir yapının elde edildiği görülmektedir. Herhangi bir çatlak veya boşluk gözlemlenmemiştir.

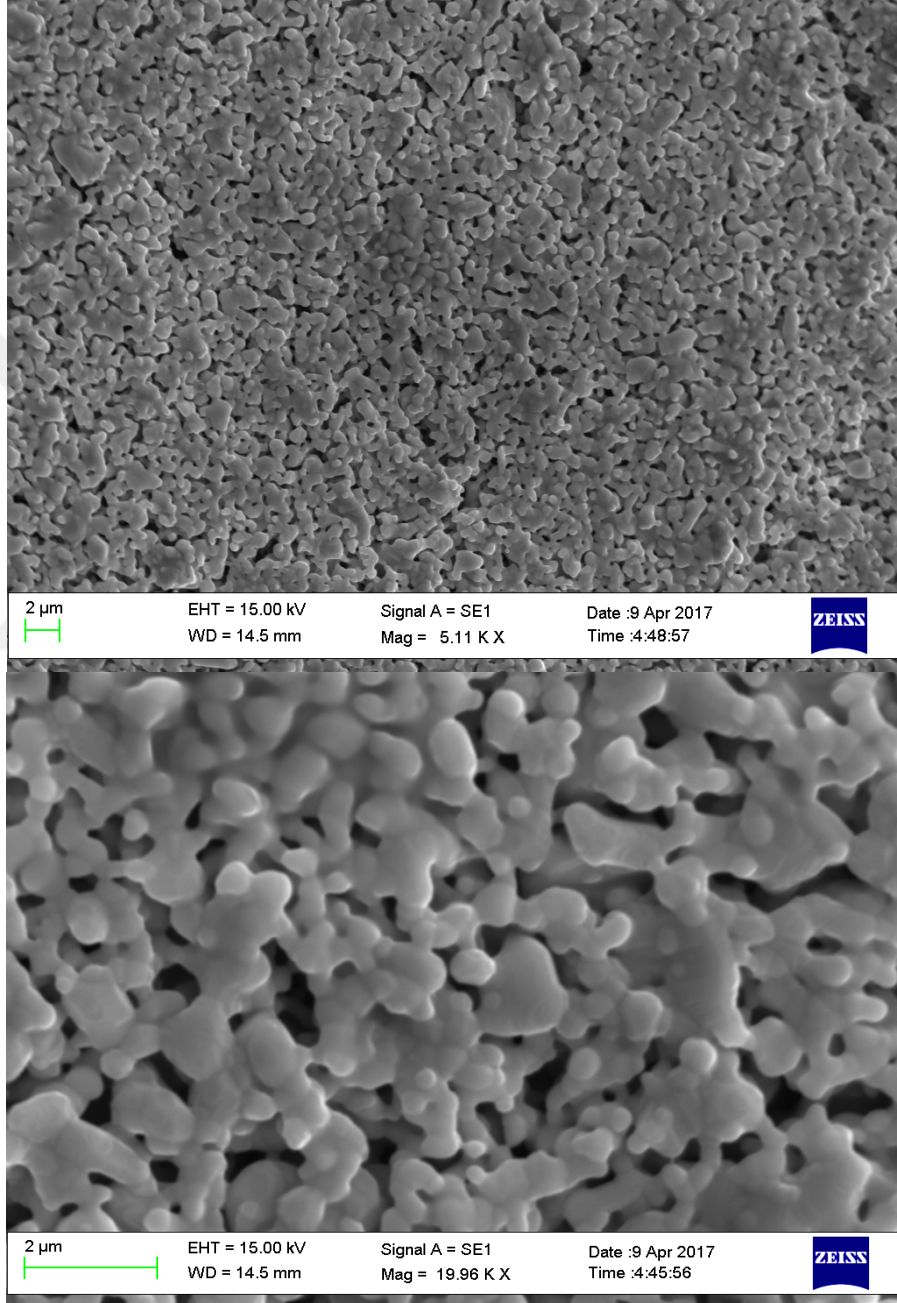
3.3 Katot Kaplama

Mikro-tp KOYP üretiminin son aşaması olan katot kaplama aşamasında katot malzemesi olan ktlce 50:50 LSM-YSZ, gerekli miktarda bağlayıcı, çözücü ve alkol karışımı ile karıştırılarak daldırma ile kaplama süspansiyonu hazırlanmıştır. Elektrolit kaplamada da olduğu gibi u kısımları katot malzemesiyle temas etmemesi için teflon bantlarla izole edilerek mikro-tp KOYP solüsyona daldırılmıştır (Fotoğraf 3.11).



Fotoğraf 3.11. Katot kaplama

Kaplama sonrasında teflon bantlar mikro-tüp KOYP üzerinden ayrılarak sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Katot sinterleme işlemi de yine 1°C/dk hızında, 1100°C’de 3 saatte tamamlanmıştır. Sinterleme sonrası elde edilen katot SEM görüntüleri Fotoğraf 3.12’de, üretimi tamamlanmış olan nihai mikro-tüp KOYP fotoğrafı ise Fotoğraf 3.13’de görünmektedir.



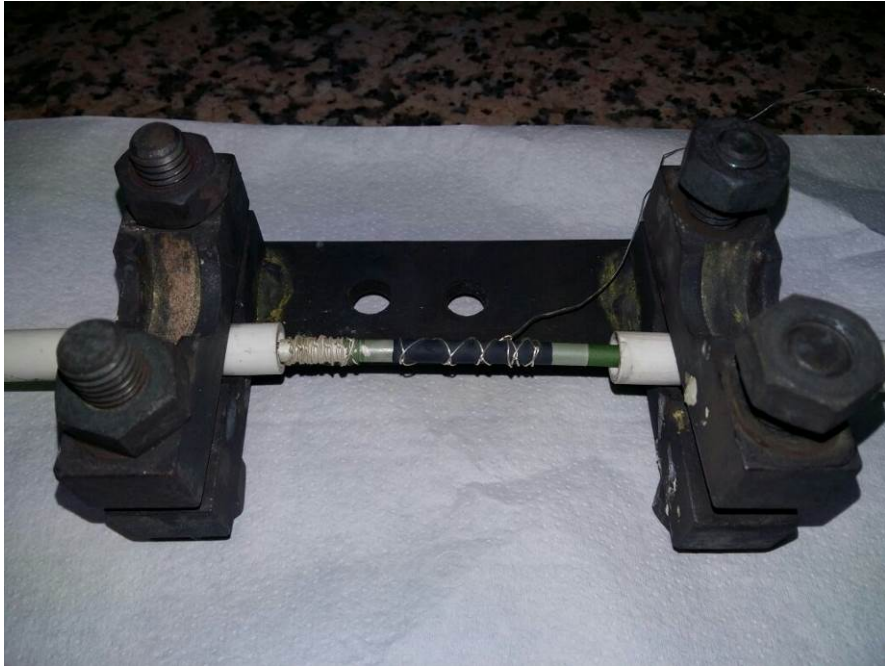
Fotoğraf 3.12. Sinterlenmiş katot tabakasının SEM görüntüleri



Fotoğraf 3.13. Üretimi tamamlanmış mikro-tüp KOYP görüntüleri

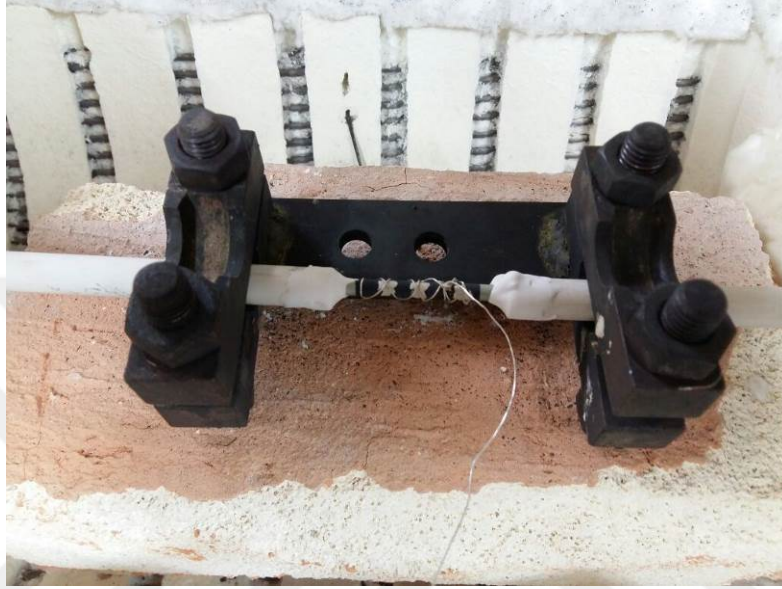
3.4 Performans Ölçümleri

Üretilen mikro-tüp KOYP'lerin performans ölçümleri sırasında 0,30mm kalınlığında saf gümüş tel, sızdırmazlık elemanı olarak Aremco Ceramabond 552 (Aremco, ABD) ve gaz besleme amacı için de seramik borular kullanılmıştır. Sızdırmazlık elemanının havada yeterince sertleşmemesi sebebiyle, Fotoğraf 3.14'de görüldüğü gibi uygulama kolaylığı sağlaması amacıyla numune tutucu imal edilmiştir. Bu tutucu sayesinde mikro-tüp KOYP'nin her tarafına sızdırmazlık malzemesi kolaylıkla uygulanabilmektedir.



Fotoğraf 3.14. Numune tutucu, mikro-tüp KOYP ve seramik boruların bağlantı görüntüsü

Anot kısmında akım toplamak için telin sarıldığı uca, iletkenliğin artması amacıyla gümüş pasta sürülmüştür. Katot tarafında ise, tellerin üst üste geldiği noktalardaki boşlukları doldurması ve iletkenliği arttırması için yine gümüş pasta sürülmüştür (Fotoğraf 3.15). Tutucu vidaları sıkılan test aparatı fırının içine yerleştirilmiştir (Fotoğraf 3.16).

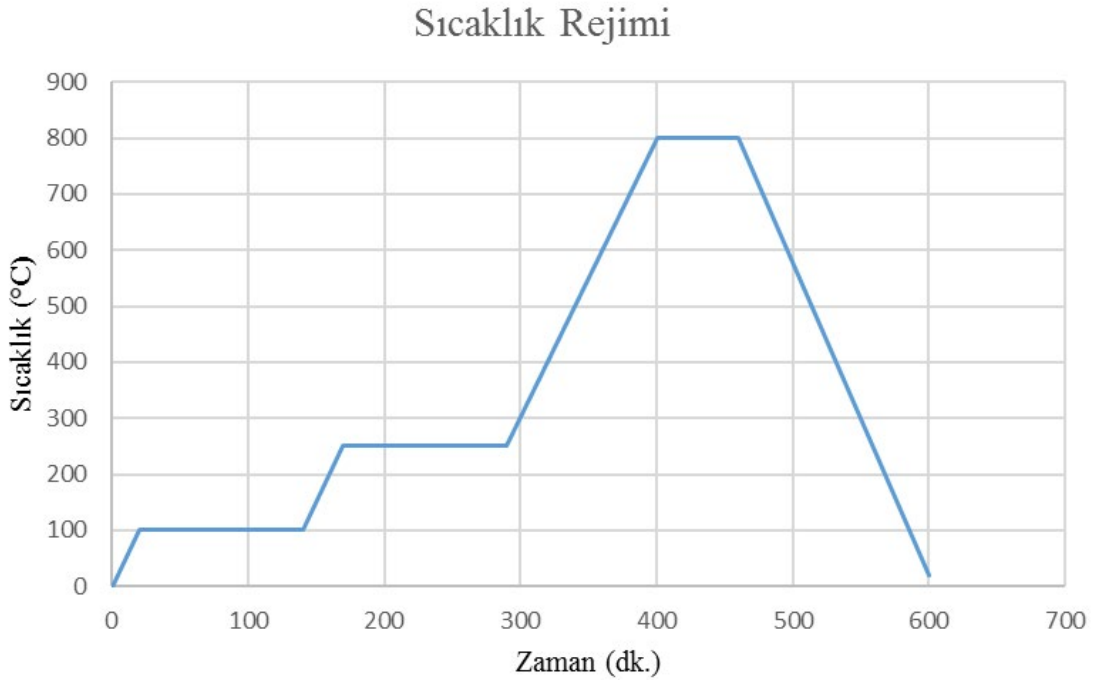


Fotoğraf 3.15. Gümüş pastanın uygulanması



Fotoğraf 3.16. Test aparatının fırına yerleştirilmesi

Kullanılan Aremco Ceramabond 552 sızdırmazlık malzemesinin kütleme işlemi, oda sıcaklığında 1-4 saat bekletildikten sonra 100°C ve 250°C'de ikişer saat tutularak gerçekleştirilmektedir. Daha sonra dakikada 5 derece hızla 800°C sıcaklığa çıkarken, 650°C'de 100mL/dk debiye sahip saf hidrojen beslenerek indirgeme işlemi başlatılmıştır. Sıcaklık 800°C'ye çıktığında ise hidrojen debisi 150mL/dk'ya ayarlanarak performans testine başlanmıştır. Testin yapılması esnasında uygulanan sıcaklık rejimi Şekil 3.3'de görülmektedir.



Şekil 3.3. Test esnasında uygulanan sıcaklık rejimi

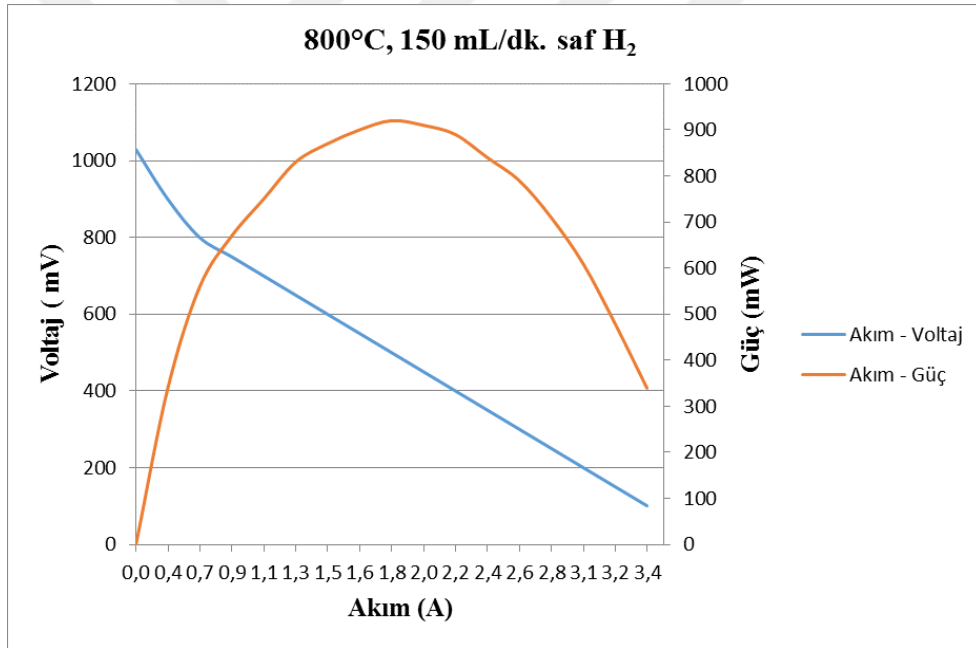
BÖLÜM IV

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

4.1 Sonuçlar

Tez çalışması sonucunda üretimi tamamlanan mikro-tüp KOYP'lerin aktif alanı 4,15 cm²'dir. Bütün mikro-tüp KOYP boyu 68,75 mm, çapı 4,2mm, katot uzunluğu ise 31,5mm dir.

Üretilen numuneye yapılan performans testi sonucunda elde edilen akım ve güç değerleri Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Test sonucu elde edilen akım-voltaj ve akım-güç değerleri

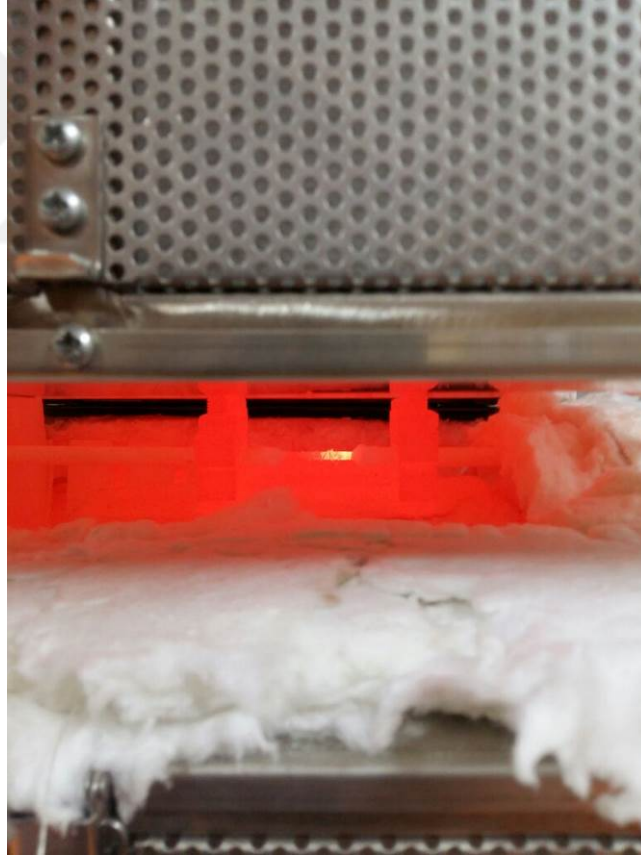
Mikro-tüp KOYP açık devre voltajı (ADV) 1030mV olarak ölçülmüştür. Teorik değere yakın olan bu değer SEM görüntülerinden de anlaşılabilceği gibi, elektrolitin yoğun ve boşluksuz bir yapıda olmasının yanı sıra, sızdırmazlığın da kabul edilebilir bir seviyede olduğuna işaret etmektedir. 800°C sıcaklıkta başlatılan performans testinde elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1'de farklı akım değerleri için özetlenmiştir.

Çizelge 4.1. Performans testinde elde edilen sonuçlar

T (°C)	Debi (ml/sn.)	ADV (mV)	Alman Güç Değerleri (mW)								
			800mV	750mV	700mV	650mV	600mV	550mV	500mV	450mV	400mV
800	150	1030	560	670	750	830	870	900	920	910	890

Test sonucunda elde edilen 920mW maksimum güç değeri, mikro-tüp KOYP'den 0,221 W/cm² maksimum güç yoğunluğu elde edildiğini göstermiştir.

Test esnasında herhangi bir sızmanın olup olmadığı açık devre voltajının yanı sıra fırın kapağı açılarak da kontrol edilmiş ve herhangi bir kaçağın olmadığı görülmüştür (Fotoğraf 4.1). Literatürde kullanıldığı belirtilen Aremco Ceramabond 552 sızdırmazlık malzemesinin sızdırmazlığı sağlayabildiği anlaşılmıştır.



Fotoğraf 4.1. Test esnasında mikro-tüp KOYP'un fırın içindeki görüntüsü

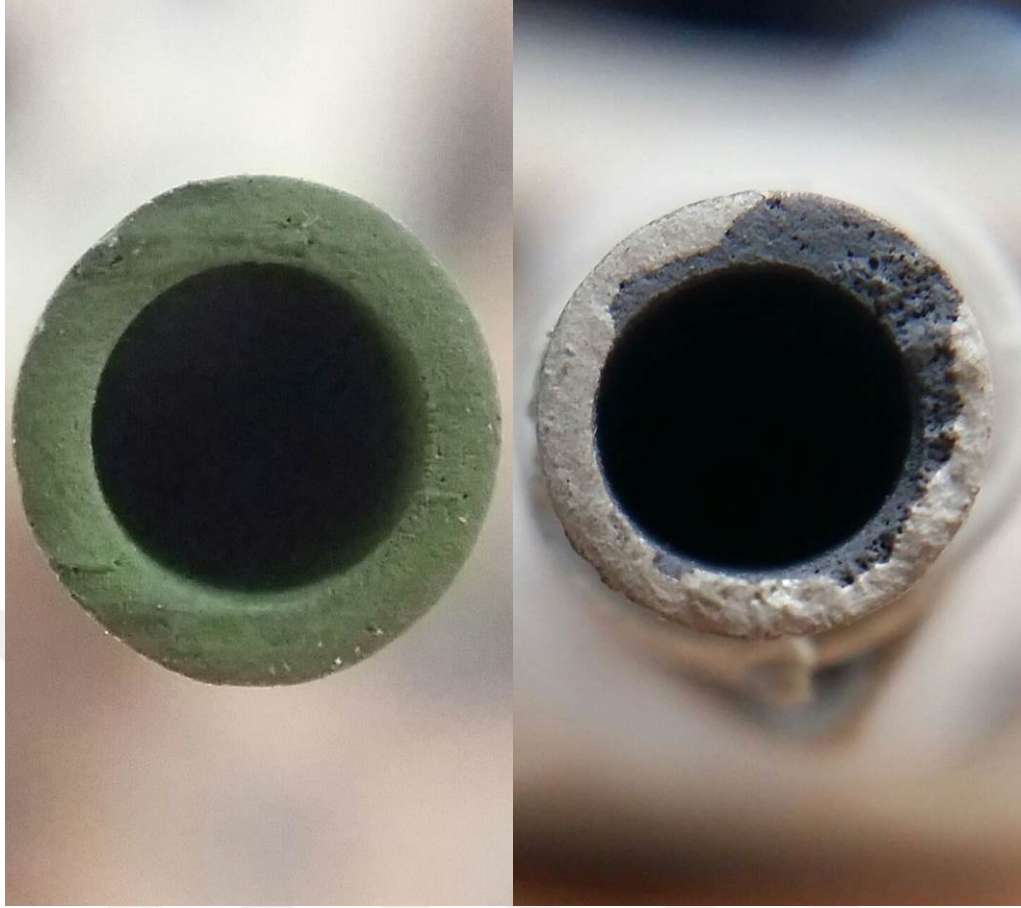
Testin tamamlanmasından sonra gözle yapılan muayenelerde karşılaşılan sonuçlar:

1. Akım toplama malzemesi olarak kullanılan gümüş telin gaz besleme tarafında lokal erimeler gözlemlenmiştir (Fotoğraf 4.2). Ayrıca sızdırmazlık malzemesi olarak kullanılan Aremco Ceramabond 552'nin kürleme işlemi esnasında içeriğindeki katkı malzemeleri tam olarak uzaklaştırılmamış, küçük baloncuklar şeklinde yapıda kalmıştır.



Fotoğraf 4.2. Test sonrası mikro-tüp KOYP ve test düzeneğinin görüntüsü

2. Mikro-tüp KOYP'un anot destek tabakasının test öncesi ve test sonrası görüntüleri Fotoğraf 4.3'de görülmektedir. NiO bazlı bu tabaka indirgenme öncesinde yeşil iken, indirgendikten sonra yapıdaki oksijenin uzaklaştırılması sonucunda metalik nikelin karakteristik rengi olan griye döndüğü görülmüştür. Aynı zamanda gözeneklerin büyümesi de oksijenin bünyeden uzaklaşmasına bağlıdır. Bu sonuç, elektrolit kısmında kaçak olmadığının ve indirgenmenin son derece başarılı olduğunun göstergesidir.



Fotoğraf 4.3. Test sonrası mikro-tüp KOYP'un anot kısmının görüntüsü

3. Tekli testler için imal edilen numune tutucu ünitenin başarılı olduğu anlaşılmıştır.

4.2 Öneriler

Test esnasında görülmesi beklenen açık devre voltajı 1 – 1,1V aralığındadır ve bu değere ulaşılabilmiştir. Ancak güç yoğunluğunun istenilen seviyede olmaması, akım toplama konusundaki çalışmaların devam etmesi gerektiğini göstermektedir. Ayrıca Fotoğraf 3. 10'da görülen SEM fotoğrafında yüzeyde beliren kontaminasyonların olması, sinterleme aşamasında farklı metodlar uygulanması gerektiğinin kanıtı niteliindedir. Bu kontaminasyonlara sinterleme aşamasında kullanılan tuğlalar sebebiyet vermektedir. Daha yüksek güç değerlerine ulaşabilmek için, akım toplama optimizasyonu yapılması, sinterleme aşamasında yüksek sıcaklıkta kararlı malzemeler

kullanarak kontaminasyonların engellenmesi ve gümüş pastanın optimizasyonu gerekmektedir.

Aremco Ceramabond 552 malzemesinin kürlenmesi firmanın verdiği bilgiler doğrultusunda yapılmaktadır ancak malzemenin uygulama kalınlığı dikkate alındığında, kürlenme esnasında yapıdaki katkı malzemelerinin tam olarak uzaklaştırılmadığı ve baloncuklar şeklinde bünyede kaldığı Fotoğraf 4.2’de görülmektedir. Kürlenme işleminin tam yapılamaması sebebiyle gözle görülemeyen hidrojen kaçakları meydana gelmiş, bu kaçaklar sonucunda Fotoğraf 4.2’de görüldüğü gibi gümüş telde erimeler gözlemlenmiştir. Gümüşün erime sıcaklığının 967°C olması sebebiyle herhangi bir hidrojen kaçağı lokal olarak sıcaklığı yükseltmekte ve gümüş telin erimesine sebep olmaktadır. Sonuç olarak her ne kadar açık devre potansiyeli kabul edilebilir seviyede görülse de, söz konusu küçük kaçakların sebep olduğu yapısal sorunlar pil ömrünü tehdit etmekte olup, sızdırmazlık malzemesinin kürlenme işleminin de optimize edilerek, kaçakların önüne geçilmesi gerekmektedir.

KAYNAKLAR

Andújar, J. and Segura F., Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. *Renewable and sustainable energy reviews*, 13(9), 2309-2322, 2009.

Birnbaum, K.U., Steinberger-Wilkens, R. and Zapp, P., “Solid Oxide Fuel Cells, Sustainability Aspects, in Fuel Cells”, *K.-D. Kreuer, Editor*, Springer New York.731-790, 2013.

BloomEnergy. New Fuel Cell Technology Generates Electricity on UCSB Campus.: <http://www.bloomenergy.com/newsroom/press-release-09-19-12/>, 2012.

Carrasco, J.M., “Power-Electronic Systems for the Grid Integration of Renewable Energy Sources”, A Survey. *Industrial Electronics, IEEE Transactions*, 53(4), 1002-1016, 2006.

Changjiu, L.I., Chenxin, L.I., Yazhe X., Yingxin, X. and Huiguo, L., “Influence of characteristics of stabilized zirconia electrolyte on performance of cermet supported tubular SOFCs” *Rare Metals*, 25:273, 2006.

Doshi, R, Richards V.L. and Krumpelt, M., “”Cathodes for ceria-based fuel cells, **Proceedings of the 5th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, USA**, 379-384, 1997.

Droushiotis, N., Othman, M.H.D., Doraswami, U., Wu, Z., Kelsall G. and Li, K., “Novel co-extruded electrolyte-anode hollow fibres for solid oxide fuel cells” *Electrochem. Commun.* 11(9), 1799-1802, 2009.

Droushiotis, N., Doraswami, U., Ivey, D., Othman, M.H.D. and Li K. and Kelsall, G., “Fabrication by co-extrusion and electrochemical characterization of micro-tubular hollow fibre solid oxide fuel cells” *Electrochem. Commun.* 12(6), 792-795, 2010.

Du, Y. and Sammes, N.M., "Fabrication and properties of anode-supported tubular solid oxide fuel cells" *Journal of Power Sources*, 136, 66-71, 2004.

Fabbri, E., Pergolesi D. and Traversa, E., "Electrode materials: a challenge for the exploitation of protonic solid oxide fuel cells" *Science and Technology of Advanced Materials*, 11, 44301-44309, 2010.

Funahashi, Y., Shimamori, T., Suzuki, T., Fujishiro, Y. and Awano, M., "Fabrication and characterization of components for cube shaped micro tubular SOFC bundle" *J. Power Sources*, 163(2), 731-736, 2007.

Hansen, J. and Christiansen N., Solid Oxide Fuel Cells, Marketing Issues, in Fuel Cells, *K.-D. Kreuer, Editor*, Springer New York, 687-730, 2013.

Howe K.S., Design Improvements of Micro-Tubular Solid Oxide Fuel Cells for Unmanned Aircraft Applications, Doktora Tezi, University of Birmingham, 2013.

Hibino, T., Hashimoto, A., Asano, K., Yano, M., Suzuki M. and Sano M., "An Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cell Providing Higher Performance with Hydrocarbons than with Hydrogen" *Electrochemical and solid state letters*, 5(11):A242- A244, 2002.

Horizon. "Horizon 's Fuel Cell Triples Flight Durable Capability of South Korea Close-Range UAV", <http://www.hes.sg/files/AEROPAKkari.pdf>, 2010.

Keegan C. Wincewicz and Joyce S. Cooper., "Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives" *Journal of Power Sources*, 140, 280–296, 2005.

Kelly, N.A., Gibson, T.L. and Ouwerkerk D.B., "A solar-powered, high-efficiency hydrogen fueling system using high-pressure electrolysis of water: Design and initial results" *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(11), 2747-2764, 2008.

Kendall K. and Palin, M., "A small solid oxide fuel cell demonstrator for microelectronic applications" *Journal of Power Sources*, 71, 268-270, 1998.

Kendall, K. and Singhal S.C., High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications, *Elsevier Ltd.*, İngiltere, 2003.

Kendall K., "Progress in microtubular solid oxide fuel cells" *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 7(1),1–9, 2009.

Kim, J.W. Virkar A., Fung, K.Z. Mehta K. and Singhal S.C., "Polarization Effects in Intermediate Temperature, Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells" *Journal of the Electrochemical Society*, 146: 69, 1999.

Larminie, J. and A. Dicks, Fuel Cell Systems Explained - Second Edition, 5-7, Wiley, 2003.

Lee, J.Y., et al., "Life cycle cost analysis to examine the economical feasibility of hydrogen as an alternative fuel" *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(10), 4243-4255, 2009.

Lewis J., Kuo H., Vora S.D. and Singhal S.C., "Plasma Spraying of Lanthanum Chromite Films for Solid Oxide Fuel Cell Interconnection Application" *Journal of the American Ceramic Society*, 80 (3), 589 – 93, 1997.

Li, T., Wu, Z. and Li, K., "Single-step fabrication and characterisations of triple-layer ceramic hollow fibres for micro-tubular solid oxide fuel cells (SOFCs)" *Journal of Membrane Science*, 449, 1-8, 2014.

Liu, Y., Mori, M., Funahashi, Y., Fujishiro, Y. and Hirano, A. "Development of micro-tubular SOFCs with an improved performance via nano-Ag impregnation for intermediate temperature operation" *Electrochem. Commun.* 9(8), 1918-1923, 2007a.

Liu, Y., Hashimoto, S.I., Nishino, H., Takei, K., Mori, M., Suzuki T. and Funahashi, Y., "Fabrication and characterization of micro-tubular cathode-supported SOFC for intermediate temperature operation" *Power Sources*, 174(1), 95-102, 2007b.

Minh, N. Q. "Ceramic Fuel Cells" *Journal of the American Ceramic Society*, 76(3), 563-588, 1993.

Mulder, G., Hetland, J. and Lenaers, G., Towards a sustainable hydrogen economy: Hydrogen pathways and infrastructure. in *2nd European Hydrogen Energy Conference*. Zaragoza, SPAIN, 2005.

Sarkar, P., Yamarte, L., Rho, H. and Johanson, L., "Anode-supported tubular micro-solid oxide fuel cell" *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 4(2), 103-108, 2007.

Sin, Y.W., Galloway, K., Roy, B., Sammes, N.M., Song, J.H., Suzuki T. and Awano, M., "The properties and performance of micro-tubular (less than 2.0mm O.D.) anode supported solid oxide fuel cell (SOFC)" *Int. J. Hydrogen Energy* 36(2), 1882-1889, 2010.

Singhal S.C., "Solid oxide fuel cells for stationary, mobile and military applications" *Solid State Ionics*, 405-410, 2002.

Stambouli, A.B. and Traversa, E., "Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy" *Renewable and sustainable energy reviews*, 6(5), 433-455, 2002.

Steele, B. C. H., "Ceramic oxygen ion conductors", **The Institute of Materials**, England, 1996.

Suzuki, T., Yamaguchi, T., Fujishiro, Y. and Awano, M., "Improvement of SOFC Performance Using a Microtubular, Anode-Supported SOFC" *Journal of the Electrochemical Society*, 153, A925, 2006a.

Suzuki, T., Yamaguchi, T., Fujishiro, Y. and Awano, M., "Fabrication and characterization of micro tubular SOFCs for operation in the intermediate temperature" *Journal of Power Sources*, 160, 73-77, 2006b.

Suzuki, T., Funahashi, Y., Yamaguchi, T., Fujishiro, Y. and Awano, M., “Development of cube-type SOFC stacks using anode-supported tubular cells” *J. Power Sources*, 175(1), 68-74, 2007.

Suzuki, T., Funahashi, Y., Yamaguchi, T., Fujishiro, Y. and Awano, M., “Effect of anode microstructure on the performance of micro tubular SOFCs” *Solid State Ionics*, 180, 546–549, 2008a.

Suzuki, T., Funahashi, Y., Yamaguchi, T., Fujishiro, Y. and Awano, M., “Fabrication and characterization of micro tubular SOFCs for advanced ceramic reactors” *J. Alloys Comp.* 451, 632-635, 2008b.

Suzuki, T., Funahashi, Y., Yamaguchi, T., Fujishiro, Y. and Awano, M. “Fabrication of needle-type micro SOFCs for micro power devices” *Electrochemistry Communications*, 10, 1563–1566, 2008c

Suzuki, T., Funahashi, Y., Yamaguchi, T., Fujishiro, Y. and Awano, M., “Performance of the micro-SOFC module using submillimeter tubular cells” *J. Electrochem. Soc.* 156(3), B318-21, 2009.

Williams, M.C. Status and market applications for the solid oxide fuel cell in the US - A new direction. in *7th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells*. Tsukuba, Japan, 2001.

Yamaguchi, T., Suzuki, T., Shimizu, S., Fujishiro, Y. and Awano, M., “Examination of wet coating and co-sintering technologies for micro-SOFCs fabrication” *J. Membrane Science*, 300 (1-2), 45-50, 2007.

Yang C., W. Li, S. Zhang, L. Bi, R. Peng, C. Chen and W. Liu, “Fabrication and characterization of an anode-supported hollow fiber SOFC” *J. Power Sources*, 187(1), 90-92, 2009.

Yashiro, K., Yamada, N., Kawada T., Hong J.O., Kaimai A., Nigara Y. and Mizusaki, J.
“Demonstration and Stack Concept of Quick Startup/shutdown SOFC (qSOFC)”
Electrochemistry, 70(12), 958-960, 2002.



ÖZGEÇMİŞ

Uğur Aydın 19.07.1984 tarihinde Ankara'da doğdu. İlk, orta ve lise öğretimini Ankara'da tamamladı. 2003 yılında girdiği Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nden 2010 yılında mezun oldu. Aynı yıl askerlik görevini yerine getiren Uğur Aydın, 2011 Haziran ayında Söğütsen Seramik A.Ş.'de üretim mühendisi olarak ilk görevine başladı ve 2012 yılında istifa etti. 2012-2013 yıllarında Ankara Seramik A.Ş. bünyesinde bulunan Şahin Grup Otomotiv Ltd. Şti.'de Dövmehane Şefi olarak görev aldı. 2013 yılında VESTEL Savunma San. A.Ş.'de Arge Mühendisi olarak göreve başladı ve 2015 yılında Ömer Halisdemir Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine başladı. Hala VESTEL Savunma San. A.Ş.'deki görevine Takım Lideri olarak devam etmektedir. Evli ve bir çocuk babasıdır.

