



T.C.
NİĞDE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

YÜZEY KAPLAMASININ UZUN SÜRELİ İTERKONNEKTÖR
PERFORMANSINA ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

FATMA AYDIN ÜNAL

Nisan 2016

T.C.
NİĞDE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

YÜZEY KAPLAMASININ UZUN SÜRELİ İTERKONNEKTÖR
PERFORMANSINA ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

FATMA AYDIN ÜNAL

Doktora Tezi

Danışman

Doç. Dr. İbrahim DEMİR

Nisan 2016

Fatma AYDIN ÜNAL tarafından **Doç. Dr. İbrahim DEMİR** danışmanlığında hazırlanan “**Yüzey Kaplamasının Uzun Süreli İnterkonnektör Performansına Etkilerinin İncelenmesi**” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya** Ana Bilim Dalı’nda Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Mahmut D. MAT, Melikşah Üniversitesi |

Üye : Prof. Dr. Bilge DEMİR, Karabük Üniversitesi |

Üye : (Danışman) Doç. Dr. İbrahim DEMİR, Niğde Üniversitesi

Üye : Doç. Dr. Serhan URUŞ, Sütçü İmam Üniversitesi |

Üye : Yrd. Doç. Dr. Selma Y. UÇAN, Niğde 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.

Fatma AYDIN ÜNAL



ÖZET

YÜZEY KAPLAMASININ UZUN SÜRELİ İTERKONNEKTÖR PERFORMANSINA ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

AYDIN ÜNAL, Fatma

Niğde Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya AnaBilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. İbrahim DEMİR

Nisan 2016, 123 sayfa

Katı oksit yakıt pillerinin yüksek sıcaklıklarda çalışması ve nemli ortam nedeniyle metalik interkonnektörlerin üzerinde oluşan oksit tabakası elektriksel direncin yükselmesine ve yakıt pilinin performansının düşmesine neden olmaktadır. Bu çalışmada metalik interkonnektör (Crofer 22 APU) yüzeyi ipek baskı ve manyetik alanda sıçratma yöntemleri ile farklı malzemelerle farklı kalınlıklarda kaplanmış ve kaplama metodunun, kaplama malzemesinin ve kaplama kalınlıklarının uzun süreli yakıt pili performansına ve interkonnektörün elektriksel direncine olan etkileri incelenmiştir. Yakıt pilinin kaplanmamış interkonnektörle çalıştırılması durumunda ilk 100 saatte performansın önemli ölçüde düştüğü tespit edilmiştir. Yüzeyin ipek baskı metodu kaplanması durumunda performansta düşüşün azaldığı gösterilmiştir. İterkonnektör yüzeyinin manyetik sıçratma metodu ile kaplandığında elektriksel direncin ölçüm yapılan 1400 saat boyunca değişmediği gösterilmiştir. En düşük direnç değeri 300 nm kalınlığına sahip LSM malzemesi ile elde edilmiştir. EDS sonuçları 300 nm kaplamanın yakıt pili performansına negatif etkisi olan interkonnektörden krom buharlaşmasını önemli ölçüde azalttığını göstermiştir.

Anahtar Sözcükler: katı oksit yakıt pili, metalik interkonnektör, ipek baskı yöntemi, elektriksel direnç, manyetik sıçratma metodu, krom buharlaşması

SUMMARY

EFFECTS OF SURFACE COATING ON LONG TERM PERFORMANCE OF INTERCONNECTORS

AYDIN UNAL, Fatma

Nigde University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor : Associate Professor Dr. İbrahim DEMİR

April 2016, 123 pages

Oxide layers develop on the metallic interconnectors because of the high operating temperature and humid working environment of solid oxide fuel cells seriously increase electrical resistance and adversely affects performance. In this study, interconnector surface is coated with screen printing and magnetron sputtering methods with different materials at various thickness. Effects of the coating methods, coating materials and coating thickness are investigated on the long term performance of fuel cell, and electrical resistance of metallic interconnectors. Measurements showed that with uncoated interconnectors, the solid oxide performance seriously decreases after first 100 hours. It is shown that performance decreases is significantly reduced with coating of the interconnector surface with the screen printing method. The study also showed that electrical resistance does not change even after 1400 hours operation after coating the interconnector surface with the magnetron sputtering method. The low electrical resistance is obtained with LSM coating (300 nm thickness). EDS results indicate that 300 nm coating also significantly reduces chromium evaporation from the interconnectors which has negative effects on the solid oxide fuel cell performance.

Keywords: solid oxide fuel cells, metallic interconnectors, screen printing method, electrical resistance, magnetron sputtering method, chromium evaporation

ÖN SÖZ

Bu çalışmada metalik interkonnektör (Crofer 22 APU) yüzeyi ipek baskı ve manyetik alanda sıçratma yöntemleri ile farklı malzemelerle farklı kalınlıklarda kaplanmıştır. Aynı zamanda kaplama metodunun, kaplama malzemesinin ve kaplama kalınlıklarının uzun süreli yakıt pili performansına ve interkonnektörün elektriksel direncine olan etkileri incelenmiştir. Yakıt pilinin kaplanmamış interkonnektörle çalıştırılması durumunda ilk 100 saatte performansın önemli ölçüde düştüğü tespit edilmiştir. Yüzeyin ipek baskı metodu kaplanması durumunda performansta düşüşün azaldığı gösterilmiştir. İnterkonnektör yüzeyinin manyetik sıçratma metodu ile kaplandığında elektriksel direncin ölçüm yapılan 1400 saat boyunca değişmediği en düşük direnç değerinin ise 300 nm LSM malzemesi ile elde edildiği gösterilmiştir. EDS sonuçları 200 nm üzerindeki kaplamanın yakıt pili performansına negatif etkisi olan interkonnektörden krom buharlaşmasını önemli ölçüde azalttığını göstermiştir.

Doktora tez çalışmamın yürütülmesi esnasında destek veren ve yol gösteren danışman hocam Doç. Dr. İbrahim DEMİR'e en içten teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarına her zaman yön veren, bilgi ve yardımlarını esirgemeyen, bu tezin oluşmasında her türlü destek ve imkanları sağlayan değerli hocam Prof. Dr. Mahmut D. MAT' a şükran duygularımı belirtmek isterim. Çalışmam esnasında tecrübelerine başvurduğum ve tezimin oluşmasına büyük emek harcayan Yrd. Doç. Dr. Esad Özmetin'e teşekkürlerimi sunarım. Bu tezin hazırlanmasında yardımlarına başvurduğum çalışma arkadaşlarım Adem Çiçek, Mehmet KURU ve Abdullah MAT'a teşekkür ederim. Verdikleri desteklerden dolayı Bilim Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı, Vestel Savunma A.Ş. ve Hidronerji Şirketine teşekkür ederim. Bu çalışmaya FEB 2013/45 numaralı proje ile finansal destek sağlayan Niğde Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine ve çalışanlarına katkılarından dolayı teşekkür ederim. Doktora tez çalışma aşamalarında burs desteği veren 2211-C Öncelikli Alanlara Yönelik Doktora Programı olan TÜBİTAK'a teşekkürlerimi sunarım. Bu tezi, sadece bu çalışmam boyunca değil, tüm öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi her türlü destekleriyle yanımda olan babam Hasan AYDIN'a, annem Fazilet AYDIN'a, kardeşlerime; desteklerinden dolayı eşim Murat ÜNAL ve canım oğlum Eymen ÜNAL'a ithaf ediyorum.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	iv
SUMMARY.....	v
ÖN SÖZ.....	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
FOTOĞRAFLAR DİZİNİ.....	xv
SİMGE VE KISALTMALAR.....	xvi
BÖLÜM I GİRİŞ.....	1
1.1 Katı Oksit Yakıt Pillerine (KOYP) Giriş	1
1.2 Önceki Çalışmalar.....	4
BÖLÜM II GENEL BİLGİLER.....	15
2.1 Katı Oksit Yakıt Pili (KOYP) İnterkonnektör Alaşım Koşulları.....	15
2.2 Tipik KOYP İnterkonnektör Alaşımları.....	17
2.2.1 Ferritik paslanmaz çelikler.....	17
2.2.1.1 Isıl genleşme katsayısı (IGK).....	18
2.2.1.2 Oksidasyon direnci ve iletkenliği.....	18
2.2.1.3 Kimyasal kararlılık.....	20
2.2.1.4 Mekanik özellikleri.....	21
2.2.1.5 Oksidasyon kinetikleri.....	21
2.2.1.6 Krom zehirlenmesi.....	22
2.3 KOYP İnterkonnektörleri için Kaplamalar.....	24
2.3.1 KOYP interkonnektör için kaplama türleri.....	25
2.3.1.1 Spinel kaplamalar.....	26
2.3.1.2 Perovskit kaplamaları.....	27
2.3.1.3 Reaktif element oksit kaplamaları.....	27
2.4 Kaplama Uygulamasının Metotları.....	28
2.4.1 Manyetik alanda sıçratma.....	28
2.4.2 Elektrolizle kaplama.....	29
2.4.3 Metal-organik kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle kaplama.....	30
2.4.4 Çamur kaplama.....	30
BÖLÜM III MATERYAL VE METOD.....	31

3.1 Materyal.....	31
3.1.1 Çalışmada kullanılan cihazlar.....	31
3.1.2 Kullanılan kimyasal maddeler.....	33
3.2 Metot.....	33
3.2.1 İpek baskı yöntemiyle kaplama.....	34
3.2.1.1 İnterkonnektör yüzeyinin temizlenmesi.....	34
3.2.1.2 Kaplama malzemesinin hazırlanması.....	35
3.2.1.3 İpek baskı yöntemiyle kaplama ve oksidasyonu.....	35
3.2.1.4 KOYP performans ölçümleri.....	37
3.2.2 Manyetik alanda sıçratma yöntemiyle kaplama.....	38
3.2.2.1 Kaplanmamış Crofer 22 APU kuponlarının hazırlanması.....	39
3.2.2.2 Ticari LSF, LSM, LSCF ve (Mn,Co) ₃ O ₄ tozlarından hedef malzemelerin hazırlanması.....	39
3.2.2.3 Manyetik alanda sıçratma yöntemiyle kaplama işlemi.....	41
3.2.2.3.1 Filmlerin üretimi.....	42
3.2.2.3.2 Kaplamaların sinterleme işlemiyle oksitlenmesi.....	43
3.2.2.3.3 Dört prob tekniği ile direnç ölçümleri.....	44
BÖLÜM IV BULGULAR VE TARTIŞMA.....	47
4.1 İpek Baskı Yöntemiyle Kaplama.....	48
4.1.2 Yakıt pili test ölçümü.....	49
4.2 Manyetik Alanda Sıçratma Yöntemiyle Kaplama.....	51
4.2.1 Profilometre ölçümleri	51
4.2.2 X-ışınları difraksiyonu (XRD) analizleri.....	53
4.2.3 Dört prob tekniğine göre direnç ölçümleri.....	56
4.2.3.1 Kaplanmamış Crofer 22 APU'nun direnç ölçümü.....	56
4.2.3.2. 100 nm, 200 nm, 300 nm ile kaplanmış LSM kaplı Crofer 22 APU'nun direnç ölçümleri.....	57
4.2.3.3.100 nm, 200 nm, 300 nm ile kaplanmış LSCF kaplı Crofer 22 APU'nun direnç ölçümleri.....	59
4.2.3.4.100 nm, 200 nm, 300 nm ile kaplanmış LSF kaplı Crofer 22 APU'nun direnç ölçümleri.....	60
4.2.3.5. 100 nm, 200 nm, 300 nm ile kaplanmış (Mn,Co) ₃ O ₄ kaplı Crofer 22 APU'nun direnç ölçümleri.....	62
4.2.4 Taramalı elektron mikroskobu / enerji dağılımlı spektrometresi (SEM/EDS)	

analizleri.....	63
4.2.4.1 Kaplanmamış Crofer 22 APU'nun test öncesi ve test sonrası SEM/EDS analizleri.....	63
4.2.4.2 LSM kaplamanın test öncesi ve test sonrası SEM/EDS analizleri.....	67
4.2.4.3 LSF kaplamanın test öncesi ve test sonrası SEM/EDS analizleri.....	77
4.2.4.4 LSCF kaplamanın test öncesi ve test sonrası SEM/EDS analizleri.....	83
4.2.4.5 (Mn,Co) ₃ O ₄ kaplamanın test öncesi ve test sonrası SEM/EDS analizleri.....	89
BÖLÜM V SONUÇLAR.....	101
KAYNAKLAR.....	103
EKLER.....	112
ÖZ GEÇMİŞ.....	122
TEZ ÇALIŞMASINDAN ÜRETİLEN ESERLER (MAKALE, BİLDİRİ, POSTER VB.).....	123

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Crofer 22 APU'nun ağırlıkça % bileşimi.....	3
Çizelge 2.1. KOYP interkonnektör alaşımları üzerinde oluşan bazı tipik oksitler için IGK ve iletkenlik değerleri.....	18
Çizelge 3.1. Sıçratma parametreleri.....	43
Çizelge 5.1. Hedef malzemelerin farklı kalınlıklardaki direnç yoğunlukları.....	102



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Katı oksit yakıt pili çalışma prensibi.....	2
Şekil 1.2. Farklı yönlerdeki yakıt ve hava akışındaki “kesit akışı” gösteren düzlemsel katı oksit yakıt pilinin şematik diyagramı.....	2
Şekil 2.1. KOYP interkonnektör oksit tabaka ve kaplama ile geçiş prosesinin şematik diyagramı.....	22
Şekil 2.2. Sistemdeki Cr zehirlemesinin şematik diyagramı (LSF40/SDC/YSZ).....	22
Şekil 2.3. Katot ve elektrolit arayüzündeki $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ ve Cr_2O_3 oluşumunun şematik diyagramı.....	23
Şekil 2.4. Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak farklı uçucu krom türlerinin buhar basınçları.....	23
Şekil 2.5. Oksijen kısmi basıncın bir fonksiyonu olarak 3 kPa suyun buhar basıncıyla 800°C’deki krom-oksijen-hidrojen gaz türlerinin denge buhar basınçları.....	24
Şekil 2.6. AB_2O_4 spinel kristal yapısının şematik diyagramı.....	26
Şekil 2.7. ABO_3 perovskit kristal yapının şematik diyagramı.....	27
Şekil 2.8. Manyetik sıçratma prosesinin şematik bir diyagramı.....	28
Şekil 3.1. KOYP deney düzeneği.....	38
Şekil 3.2. Hedef malzemenin üretim aşamaları.....	40
Şekil 3.3. Dört prob tekniğinin şeması.....	46
Şekil 4.1. Herhangi bir işlem yapılmayan kaplanmamış Crofer 22 APU yüzeyinin SEM görüntüsü.....	48
Şekil 4.2. 1000°C’de 2 saat oksidize edilmiş kaplanmamış Crofer 22 APU yüzeyinin SEM görüntüsü.....	48
Şekil 4.3. 1000°C’de oksidize olmuş ve $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ ile kaplanmış Crofer 22 APU yüzeyinin SEM görüntüsü.....	49
Şekil 4.4. İnterkonnektör kaplama metodunun performansa etkisi.....	50
Şekil 4.5. LSM ile 100 nm kalınlığındaki kaplamanın profilometre analizi.....	52
Şekil 4.6. Test öncesi ve test sonrası kaplanmamış Crofer 22 APU’nun XRD analizi....	53
Şekil 4.7. Hedef malzemesi LSM ve Crofer 22 APU yüzeyine 100 nm, 200 nm ve 300 nm kalınlıklarında kaplanmış test öncesi (t.ö.) kuponların test öncesi kaplanmamış Crofer 22 APU ile XRD analizi.....	54
Şekil 4.8. Test sonrası (T.S.) kaplanmamış Crofer 22 APU ile 100 nm, 200 nm ve 300 nm kalınlıklarında LSM ile kaplanmış Crofer 22 APU’nun XRD analizi.....	55

Şekil 4.9. Kaplanmamış Crofer 22 APU'nun zamana karşı direnç yoğunluğu.....	56
Şekil 4.10. Kaplanmamış Crofer 22 APU ve LSM ile farklı kalınlıklarda kaplı Crofer 22 APU'nun zamana karşı direnç yoğunlukları.....	57
Şekil 4.11. Kaplanmamış ve LSM ile kaplanmış Crofer 22 APU numunelerinin normalize edilmiş direnç değerleri.....	58
Şekil 4.12. Kaplanmamış Crofer 22 APU ve LSCF ile farklı kalınlıklarda kaplı Crofer 22 APU'nun zamana karşı direnç yoğunlukları.....	59
Şekil 4.13. Kaplanmamış ve LSCF ile kaplanmış Crofer 22 APU numunelerinin normalize edilmiş direnç değerleri.....	59
Şekil 4.14. Kaplanmamış Crofer 22 APU ve LSF ile farklı kalınlıklarda kaplı Crofer 22 APU'nun zamana karşı direnç yoğunlukları.....	60
Şekil 4.15. Kaplanmamış ve LSF ile kaplanmış Crofer 22 APU numunelerinin normalize edilmiş direnç değerleri.....	61
Şekil 4.16. Kaplanmamış Crofer 22 APU ve (Mn,Co) ₃ O ₄ ile farklı kalınlıklarda kaplı Crofer 22 APU'nun zamana karşı direnç yoğunlukları.....	62
Şekil 4.17. Kaplanmamış ve (Mn,Co) ₃ O ₄ ile kaplanmış Crofer 22 APU numunelerinin normalize edilmiş direnç değerleri.....	62
Şekil 4.18. Kaplanmamış Crofer 22 APU'nun test öncesi SEM/EDS görüntüleri.....	64
Şekil 4.19. Kaplanmamış Crofer 22 APU kuponunun test sonrası (a) yüzey ve (b) kesit SEM, (c) yüzey EDS ve (d) kesit EDS analizleri.....	66
Şekil 4.20. Test öncesi ve test sonrası kaplanmamış Crofer 22 APU'nun (a) % Fe, (b) % Cr, (c) % O ve (d) % Mn oranları.....	67
Şekil 4.21. Test öncesi 100 nm LSM kaplı Crofer 22 APU'nun (a) yüzey, (b) kesit SEM görüntüleri, (c) yüzey EDS ve (d) kesit EDS analizi.....	69
Şekil 4.22. Test öncesi 200 nm LSM kaplı Crofer 22 APU'nun (a) yüzey, (b) kesit SEM görüntüleri, (c) yüzey EDS ve (d) kesit EDS analizi.....	70
Şekil 4.23. Test öncesi 300 nm LSM kaplı Crofer 22 APU'nun (a) yüzey, (b) kesit SEM görüntüleri, (c) yüzey EDS ve (d) kesit EDS analizi	72
Şekil 4.24. Test sonrası 100 nm LSM kaplı Crofer 22 APU'nun (a) yüzey, (b) kesit SEM görüntüleri, (c) yüzey EDS ve (d) kesit EDS analiz,.....	73
Şekil 4.25. Test sonrası 200 nm LSM kaplı Crofer 22 APU'nun (a) yüzey, (b) kesit SEM görüntüleri, (c) yüzey EDS ve (d) kesit EDS analizi.....	75
Şekil 4.26. Test sonrası 300 nm LSM kaplı Crofer 22 APU'nun (a) yüzey, (b) kesit SEM görüntüleri, (c) yüzey EDS ve (d) kesit EDS analizi.....	76

Şekil 4.27. Test öncesi 100 nm LSF kaplı Crofer 22 APU'nun (a) yüzey SEM, (b) kesit SEM görüntüleri ve (c) yüzey EDS analizi.....	77
Şekil 4.28. Test öncesi 200 nm LSF kaplı Crofer 22 APU'nun (a) yüzey SEM, (b) kesit SEM görüntüleri ve (c) yüzey EDS analizi.....	78
Şekil 4.29. Test öncesi 300 nm LSF kaplı Crofer 22 APU'nun (a) yüzey SEM (b) kesit SEM görüntüleri ve yüzey EDS analizi.....	79
Şekil 4.30. Test sonrası 200 nm LSF kaplı Crofer 22 APU (a) yüzey SEM, (b) kesit SEM görüntüleri ve (c) yüzey EDS analizi.....	80
Şekil 4.31. Test sonrası 200 nm LSF kaplı Crofer 22 APU (a) yüzey SEM, (b) kesit SEM görüntüleri ve (c) yüzey EDS analizi.....	81
Şekil 4.32. Test sonrası 300 nm LSF kaplı Crofer 22 APU'nun (a) yüzey SEM, (b) kesit SEM görüntüleri ve (c) yüzey EDS analizi.....	82
Şekil 4.33. Test öncesi 100 nm LSCF kaplı Crofer 22 APU'nun (a) yüzey SEM, (b) kesit SEM görüntüleri ve (c) yüzey EDS analizi.....	83
Şekil 4.34. Test öncesi 200 nm LSCF kaplı Crofer 22 APU'nun (a) yüzey SEM, (b) kesit SEM görüntüleri ve (c) yüzey EDS analizi.....	84
Şekil 4.35. Test öncesi 300 nm LSCF kaplı Crofer 22 APU'nun (a) yüzey SEM, (b) kesit SEM görüntüleri ve (c) yüzey EDS analizi.....	85
Şekil 4.36. Test sonrası 100 nm LSCF kaplı Crofer 22 APU'nun (a) yüzey SEM, (b) kesit SEM görüntüleri ve (c) yüzey EDS analizi.....	86
Şekil 4.37. Test sonrası 200 nm LSCF kaplı Crofer 22 APU'nun (a) yüzey SEM, (b) kesit SEM görüntüleri ve (c) yüzey EDS analizi.....	87
Şekil 4.38. Test sonrası 300 nm LSCF kaplı Crofer 22 APU'nun (a) yüzey SEM, (b) kesit SEM görüntüleri ve (c) yüzey EDS analizi.....	88
Şekil 4.39. Test öncesi 100 nm (Mn,Co) ₃ O ₄ kaplı Crofer 22 APU'nun (a) yüzey SEM, (b) kesit SEM görüntüleri ve (c) yüzey EDS analizi.....	89
Şekil 4.40. Test öncesi 200 nm (Mn,Co) ₃ O ₄ kaplı Crofer 22 APU'nun (a) yüzey SEM, (b) kesit SEM görüntüleri ve (c) yüzey EDS analizi.....	90
Şekil 4.41. Test öncesi 300 nm (Mn,Co) ₃ O ₄ kaplı Crofer 22 APU'nun (a) yüzey SEM, (b) kesit SEM görüntüleri ve (c) yüzey EDS analizi.....	91
Şekil 4.42. Test sonrası 100 nm (Mn,Co) ₃ O ₄ kaplı Crofer 22 APU'nun (a) yüzey SEM, (b) kesit SEM görüntüleri ve (c) yüzey EDS analizi.....	92
Şekil 4.43. Test sonrası 200 nm (Mn,Co) ₃ O ₄ kaplı Crofer 22 APU'nun (a) yüzey SEM, (b) kesit SEM görüntüleri ve (c) yüzey EDS analizi.....	93

Şekil 4.44. Test sonrası 300 nm (Mn,Co) ₃ O ₄ kaplı Crofer 22 APU'nun (a) yüzey SEM, (b) kesit SEM görüntüleri ve (c) yüzey EDS analizi.....	94
Şekil 4.45. Test öncesi kaplama malzemesi ve kalınlığının Fe dağılımına etkisi.....	95
Şekil 4.46. Test sonrası kaplama malzemesi ve kalınlığının Fe dağılımına etkisi.....	95
Şekil 4.47. Kplama malzemesi ve kalınlığının Fe dağılımına etkisi.....	96
Şekil 4.48. Kplama malzemesi ve kalınlığının Cr dağılımına etkisi.....	97
Şekil 4.49. Test öncesi kaplama malzemesi ve kalınlığının Mn dağılımına etkisi.....	98
Şekil 4.50. Test sonrası kaplama malzemesi ve kalınlığının Mn dağılımına etkisi.....	99
Şekil 4.51. Kplama malzemesi ve kalınlığının Mn dağılımına etkisi.....	99
Şekil A1. Hedef malzemesi LSCF ve Crofer 22 APU yüzeyine 100 nm, 200 nm ve 300 nm kalınlıklarında kaplanmış test öncesi kuponların test öncesi kaplanmamış Crofer 22 APU ile XRD analizi.....	112
Şekil A2. Hedef malzemesi LSF ve Crofer22APU yüzeyine 100 nm, 200 nm ve 300 nm kalınlıklarında kaplanmış test öncesi kuponların test öncesi kaplanmamış Crofer 22 APU ile XRD analizi.....	113
Şekil A3. Hedef malzemesi (Mn,Co) ₃ O ₄ ve Crofer 22 APU yüzeyine 100 nm, 200 nm ve 300 nm kalınlıklarında kaplanmış test öncesi kuponların test öncesi kaplanmamış Crofer 22 APU ile XRD analizi.....	114
Şekil A4. Test sonrası (T.S.) kaplanmamış Crofer 22 APU ile 100 nm, 200 nm ve 300 nm kalınlıklarında LSCF ile kaplanmış Crofer 22 APU'nun XRD analizi.....	115
Şekil A5. Test sonrası (T.S.) kaplanmamış Crofer 22 APU ile 100 nm, 200 nm ve 300 nm kalınlıklarında LSF ile kaplanmış Crofer22APU ile XRD analizi.....	116
Şekil A6. Test sonrası (T.S.) kaplanmamış Crofer 22 APU ile 100 nm, 200 nm ve 300 nm kalınlıklarında (Mn,Co) ₃ O ₄ ile kaplanmış Crofer 22 APU ile XRD analizi.....	117
Şekil B1. LSM membran (a) yüzey SEM, (b) yüzey EDS görüntüsü.....	118
Şekil B2. LSCF membran (a) yüzey SEM (b) yüzey EDS görüntüsü.....	119
Şekil B3. LSF membran (a) yüzey SEM, (b) yüzey EDX görüntüsü.....	120
Şekil B4. (Mn,Co) ₃ O ₄ membran (a) yüzey SEM, (b) yüzey EDX görüntüsü.....	121

FOTOĞRAFLAR DİZİNİ

Fotoğraf 3.1. Katı oksit yakıt pilinde kullanılan akış kanallarını gösteren interkonnektör.....	34
Fotoğraf 3.2. İpek baskı (screen printing) cihazı.....	35
Fotoğraf 3.3. Yakıt pili test istasyonu (Scibner 855).....	37
Fotoğraf 3.4. Crofer 22 APU interkonnektörünün (a) test öncesi, (b) test sonrası yüzeyi.....	38
Fotoğraf 3.5. (a) Malzemelerin karışmasını sağlayan değirmen, (b) film üretiminde kullanılan şerit döküm cihazı, (c) üretim aşamasında kullanılan hidrolik pres, (d) izostatik pres, (e) lazer kesici.....	40
Fotoğraf 3.6. Üretilen hedef malzemelerin (target) fotoğrafları.....	41
Fotoğraf 3.7. PVD kaplama cihazının fotoğrafları.....	42
Fotoğraf 3.8. Dört nokta tekniği için numunelerin (a) hazırlanma aşaması, (b) numuneler, (c) numunelerin hazneye yerleşmesi, (d) numunelerin fırına yerleştirme aşaması, (e) testin başlatılması.....	44
Fotoğraf 3.9. Teste hazırlık aşamaları.....	45
Fotoğraf 3.10. Dört prob tekniğinde kullanılan; (a) datalogger (datakaydedici), (b) güç kaynağının görüntüsü.....	45
Fotoğraf 3.11. Dört prob tekniğinin deneysel kurulumu.....	46
Fotoğraf 4.1. (a) test öncesi sadece yüzeyi temizlenen kaplanmamış interkonnektör yüzeyi, (b) test sonrası kaplanmamış interkonnektör yüzeyi, (c) test öncesi $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$ ile kaplı interkonnektör yüzeyi, (d) test sonrası $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$ ile kaplı interkonnektör yüzeyi.....	47

SİMGE VE KISALTMALAR

Simgeler

Açıklama

Ω	Ohm
Å	Angstrom
μ	Mikron
nm	Nanometre
mm	Milimetre
cm	Santimetre
cm ²	Santimetrekare
Fe	Demir
Cr	Krom
Mn	Mangan
Co	Kobalt
Ar	Argon
H	Hidrojen
A	Amper
S	Siemens
K	Sıcaklık (Kelvin)
°C	Sıcaklık (santigrat derece)
kW	Kilowatt
W	Watt
σ	İletkenlik (<i>ohm.m</i>)
\$	Dolar

Kısaltmalar

Açıklama

Crofer 22 (APU)	(APU = Auxiliary Power Unit)
IGK	Isıl Genleşme Katsayısı
LSM	Lantanyum Stronsiyum Manganit(La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃)
LSF	Lantanyum Stronsiyum Ferrit (La _{0.8} Sr _{0.2}) _{0.99} FeO ₃

LSCF	Lantanyum Stronsiyum Kobalt Ferrit ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$)
$(\text{Mn},\text{Co})_3\text{O}_4$	Mangan Kobalt Oksit ($\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$)
ASR	Area Spesific Resistance (Alana Özgü Direnç)
SEM	Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskobu)
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy (Enerji Dağılımlı Spektrometresi)
XRD	X-Ray Diffraction (X-ışını Difraksiyonu)
KOYP	Katı Oksit Yakıt Pili
XPS	X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi
YSZ	İtriyum Oksit Dop Edilmiş Zirkonyum Oksit
PVD	Physical Vapor Deposition (Fiziksel Buhar Biriktirme)
PEG	PoliEtilenGlikol
PVB	PoliVinilBütral
datalogger	Data kaydedici
t.ö.	Test Öncesi
t.s.	Test Sonrası
dk.	Dakika
sa.	Saat
L	Litre
DC	Direct Current (Doğru Akım)
RF	Radyo Frekansı
T.S.	Tane Sınırı

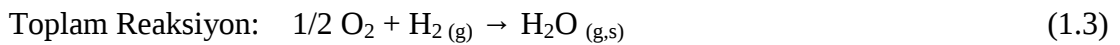
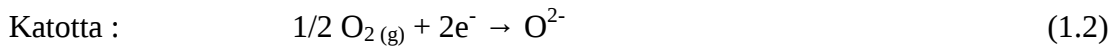
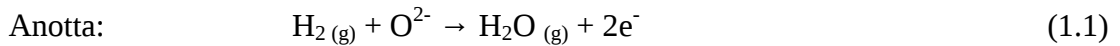
BÖLÜM I

GİRİŞ

1.1 Katı Oksit Yakıt Pillerine (KOYP) Giriş

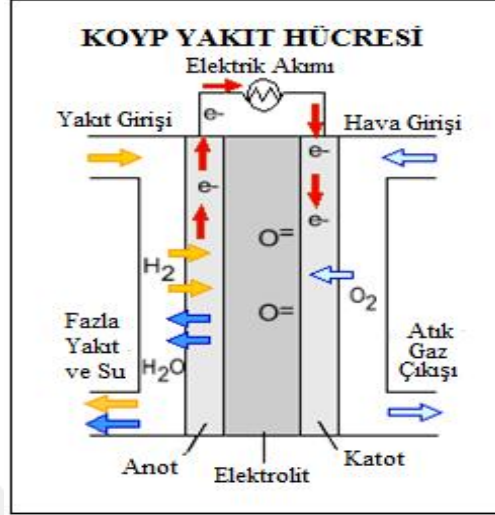
Katı Oksit Yakıt Pilleri (KOYP) yakıtın kimyasal enerjisini elektrokimyasal metotlarla doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren cihazlardır (Moran-Ruiz v.d., 2015a). Yakıt olarak direk hidrojen ve/veya karbondioksit kullanabildiği gibi, hidrojen ve karbon içeren tüm yakıtları (doğal gaz, dizel vb.) kullanılabilir (Miguel-Perez vd., 2014). Katı oksit yakıt pillerinin verimleri Carnot çevrimi ile sınırlı olmadığı için içten yanmalı motorlara göre çok yüksek olabilmektedir. Ayrıca yakıt hücrelerinin hiçbir hareketli parçasının olmaması gürültüsüz ve titreşimsiz elektrik verimini mümkün kılmaktadır. Katı oksit yakıt pilleri yüksek sıcaklıkta (800-1000°C) çalışmaktadır. Bu durum çıkan egzoz gazlarının enerjisinden faydalanmayı ve verimi daha da yükseltmeye imkan vermektedir.

Şekil 1.1’de katı oksit yakıt pilinin çalışma şeması verilmiştir. KOYP temel olarak anot (Ni-YSZ), katot (La-Sr-Co-Fe-Mn içeren oksitler) ve elektrolit (YSZ) tabakalarından oluşmaktadır. Hücrenin katot tarafında oksijen indirgenerek O^{2-} iyonu haline gelmektedir. Üretilen iyonlar sadece O^{2-} iyonu ileten elektrolit üzerinden anot bölgesine hareket etmektedirler. Elektrolitten gelen O^{2-} iyonları elektrot üzerinde ve elektrolit/elektrot ara yüzeyinde hidrojenle birleşerek su buharı oluşturmaktadır. Buarada elektron ve ısı enerjisi açığa çıkmaktadır. Elektronlar dış devre ile alınarak elektrik akımı olarak faydalı işe dönüştürülmektedir. Açığa çıkan ısı enerjisi de ko-jenerasyon şeklinde faydalı enerjiye dönüştürülebilmektedir. KOYP reaksiyonları aşağıda verilmiştir: (Lee, 2014).



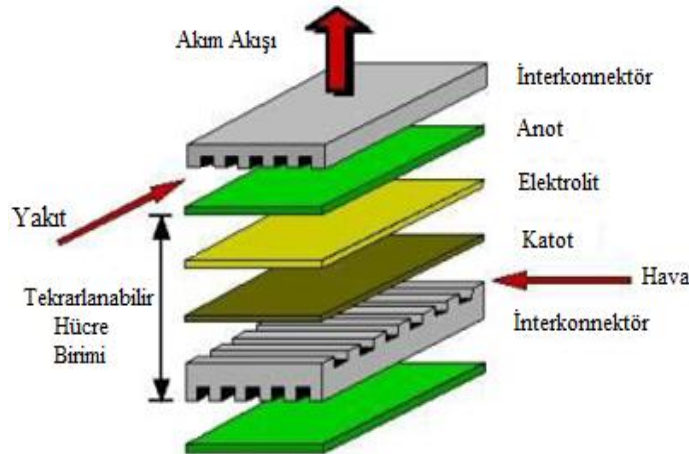
Diğer yakıt pillerinden farklı olarak KOYP hidrojen yerine CO de yakıt olarak kullanabilmekte ve elektrik enerjisi üretilmektedir. Tek bir KOYP’de üretilen voltaj 1.2

V'ü geçememektedir. Ayrıca üretilen güç yüzey alanı ile sınırlıdır. Güç ve voltajı artırmak için hücreler genel olarak seri ve/veya paralel olarak bağlanmaktadır. Seri bağlı yakıt hücreleri topluluğu "stak" olarak adlandırılmaktadır.



Şekil 1.1. Katı oksit yakıt pili çalışma prensibi (Yeh vd., 2015)

Tipik bir yakıt hücre stağı birçok bölümlerden oluşmaktadır. Bunlardan biri yukarıda bahsedilen hücredir, diğer önemli bölümler ise interkonnektör ve sızdırmazlık elemanlarıdır (Smeacetto vd., 2015, Xin vd., 2012). İnter-konnektörler yakıttan havayı ayırarak bir sonraki hücreyle bağlantı sağlayan iletken malzemelerdir (Puranen vd., 2015). İnter-konnektör üzerinde bulundurduğu kanallarla yakıt ve havanın elektrot yüzeylerine homojen bir şekilde dağılmasını, aynı zamanda açığa çıkan reaksiyon ürünlerinin de uzaklaştırılmasını sağlamaktadır. Şekil 1.2 düzlemsel KOYP'nin tipik tasarımına bir örnektir.



Şekil 1.2. Farklı yönlerdeki yakıt ve hava akışındaki "kesit akışı" gösteren düzlemsel katı oksit yakıt pilinin şematik diyagramı (Wu and Liu, 2010)

İnterkonnektörlerin kolay işlenebilmesi, yüksek sıcaklık ve korozif ortamda yüksek elektrik iletkenliği gösterebilmesi, yüksek kimyasal dirence sahip olması ve yüksek mukavemet gereksinimi nedenleri ile metalik olması istenmektedir. KOYP çalışma sıcaklığının çok yüksek (700-1000°C) olmasından dolayı ancak çok özel metal alaşımları interkonnektör olarak kullanılabilir. Birçok metal alaşımı interkonnektör malzemesi olarak test edilmiş ayrıca bu amaç için birçok yeni metal alaşımı geliştirilmiştir. Test edilen malzemeler arasında krom bazlı alaşımlar KOYP çalışma şartlarında interkonnektörlerden beklenen koşulları sağlayan en iyi aday olarak belirlenmiştir (Gavrilov vd., 2011). Son yıllarda KOYP’de kullanılmak üzere birçok krom alaşımı geliştirilmiştir. Bu alaşımlardan bir Avrupa Birliği Projesi kapsamında geliştirilen Crofer 22 APU (Molin vd., 2014) KOYP çalışma sırasında yüzeyinde oluşan iletken mangan oksit tabası nedeniyle en fazla ilgiyi görmüştür. Aşağıdaki Çizelge 1.1’de KOYP’de interkonnektör malzemesi olarak kullanılan Crofer 22 APU’nun ağırlıkça % bileşimi verilmektedir.

Çizelge 1.1. Crofer 22 APU’nun (Thyssen Krupp VDM GmbH, Germany) ağırlıkça % bileşimi (Ebrahimifar vd., 2015).

	Cr	C	Mn	Ti	Si	Cu	Al	P	S	La	Fe
Maksimum	20		0.3	0.03						0.04	Kalan
Minimum	24	0.03	0.8	0.2	0.5	0.5	0.5	0.05	0.002	0.20	Kalan

Mikro alaşım elementleri olarak nadir toprak elementleri, Al, Mn ve Ti gibi elementleri içeren özel ticari ferritik paslanmaz çelikler katı oksit yakıt pilinde kullanılmaktadır (Piccardo vd., 2007). Ferritik paslanmaz çeliklerin (Crofer 22 APU vb.) mekanik dayanıklılığının yüksek olması, yüzeyde oluşan oksit tabakanın büyüme hızının düşük olması (interkonnektör dayanıklılığı 40,000 saat), diğer ortamdaki türlerle reaksiyona girmemesi nedenleriyle kimyasal direncinin yüksek olması (Cr tüketimi ve elektrot zehirlenmesini önlemek için) özelliklerinden dolayı interkonnektör malzemesinin yüksek sıcaklıklarda direncini koruması nedenleri ile ilgi çekmektedir.

Katı oksit yakıt pilinin uzun süreli çalışması esnasında karşılaşılan en önemli sorunlardan biri de krom difüzyonudur. KOYP’nin yüksek çalışma sıcaklığından dolayı uzun süre çalışması esnasında interkonnektör yüzeyinden krom buharlaşarak katoda doğru difüz olmaktadır. Buradan da üçlü faz sınırının (elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleştiği iyon, gaz ve elektronun aynı anda bulunduğu bölgedir) olduğu

elektrot/elektrolit arayüzeyinde birikerek hücreyi zehirlemekte ve buna bağlı olarak elektrokimyasal reaksiyonun yavaşlamasına neden olmaktadır. Dolayısıyla hücre performansında düşüslere sebep olmaktadır. KOYP çalışması esnasında karşılaşılan bir diğer önemli sorun da interkonnektörün yüzeyinde oluşan oksit tabakalardır. Bu oksit tabakaların zamanla büyümesiyle interkonnektör ve hücre arasında elektriksel iletkenlik düşmekte dolayısıyla hücre direnci artmaktadır. KOYP çalışma sıcaklığında her ne kadar krom buharlaşması önemli bir problem olarak görülse de mangan ve demir'in de yüksek difüzyon katsayısından dolayı ($D_{Mn} > D_{Fe} > D_{Cr}$) mangan ve demir iyonlarının buharlaşması da önemli bir sorun olarak düşünülmektedir (Zhang vd., 2013).

Ticari ve özel ferritik paslanmaz çeliklerin uzun süreli performansı bu durumlar için yetersiz kalmaktadır. Bu yüzden interkonnektör yüzeylerinin ayrıca kaplanması gerekmektedir (Liu vd., 2010).

1.2 Önceki Çalışmalar

Ferritik paslanmaz çelikler katı oksit yakıt pilleri (KOYP) interkonnektörü olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Przybylski vd., 2014). KOYP'de kullanılan interkonnektörler stakta hücrelerin birbirine seri ve/veya paralel bağlanmasında, ayrıca hava ve yakıtın birbirine karışmadan ayrılmasında görevlerini yapmaktadır. Ayrıca oluşan "ikili atmosfer", nedeniyle interkonnektörün her iki yüzü farklı atmosferlere maruz kalmaktadır. Anot tarafında yakıt, katot tarafında hava aynı anda bulunmaktadır. Yapılan bir çalışmada, CoMn kaplı Crofer 22 APU numunelerinin (800°C'de 100 saat ön oksitlenme ve ön oksitlenmesiz) yüzey morfolojisi ve kimyası 800°C'de 200 saat tek atmosfer (nemli hava) ve ikili atmosfer (nemli hava/nemli hidrojen) ortamlarında analiz edilmiştir. İnce film (~2 µm) CoMn tabakası ön oksitlenmiş numuneler üzerinde manyetik sıçratma metoduyla kaplanmıştır. Ön oksidasyon, çeliğin içinden yine çeliğin yüzeyine kadar demirin difüzyonunu önemli bir şekilde engellemiş, hem kaplanmamış numune için hem de CoMn kaplı numuneler için yüzeyin oksit tabaka kalınlığını azaltmıştır. Deneysel sonuçlar; tek atmosfere maruz kalan kaplanmamış numunelerde Cr₂O₃ bazlı oksit tabaka oluştuğunu gösterirken, ikili atmosfer numuneleri metalik substrat ile arayüz oksit tabakasındaki Fe miktarının arttığını göstermiştir. İkili atmosfer numunelerinde kaplanmamış numunelere göre yüzey oksit tabakalarında çok daha az Fe

görülmüştür. İnterkonnektör üzerindeki CoMn kaplaması Cr buharlaşmasında bariyer olarak görev yapmıştır (Amendola vd., 2012).

KOYP paslanmaz çelik interkonnektör kaplamaları için mangan kobalt oksidin $(\text{Mn,Co})_3\text{O}_4$ spinel yapısı en umut verici malzemelerden biridir. Stokiyometrik $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ hem ısı genleşme katsayısının metalik interkonnektör alaşımları ile uyumu hem de yüksek sıcaklıklarda yüksek elektriksel iletkenliği nedeniyle tercih edilmektedir. Fakat substrattan gelen Mn'nin difüzyonundan dolayı, çalışması esnasındaki Mn/Co oranında değişiklikler görülmektedir.

Zhang vd. (2013), farklı kaplama içeriklerinin ve kalınlıklarının yakıt pili çalışma ortamında etkisini incelemişlerdir. Bu amaçla metalik interkonnektör numuneleri üç farklı kompozisyonda (saf Co, $\text{Mn}_{20}\text{Co}_{80}$, $\text{Mn}_{40}\text{Co}_{60}$) ve üç farklı kalınlıklarda manyetik sıçratma metoduyla kaplanmıştır. $(\text{Mn,Co})_3\text{O}_4$ spinel faz kaplamaları farklı bileşikler kullanarak (saf Co, $\text{Mn}_{20}\text{Co}_{80}$, $\text{Mn}_{40}\text{Co}_{60}$), farklı kalınlıklarda (800 nm, 1500 nm, 3000 nm) ve 800°C'de farklı izotermal bekleme süreleri (2, 10, 50, 250 ve 1000 saat) kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen kaplamalar ince bir tane yapısı göstermiş ve bekleme süresi arttıkça tanelerin irileşmeye başladığı tespit edilmiştir. Kaplama kalınlığının azalmasıyla daha büyük bir kristal boyutu elde edilmiştir. Ayrıca tavlama işlemi kaplamada gözenek oluşumuna neden olmuştur. Bu işlemten sonra yapılan üç farklı kaplamada da Mn/Co oranlarının arttığı tespit edilmiştir. Bu üç kaplama içerisinde en kararlı ve en iyi kaplama malzemesi $\text{Mn}_{40}\text{Co}_{60}$ olarak elde edilmiştir.

Yapılan bir başka çalışmada, paslanmaz çelik 441 HP numuneleri kaplamadan önce ön oksidasyona (800°C'de 0, 3, 10 ve 100 saat) maruz kalmıştır. Numuneler manyetik sıçratma tekniği kullanılarak 2 μm CoMn alaşımıyla kaplanmıştır. Daha sonra 800°C'de 0, 10, 100 ve 1650 saat bekletilmiştir. Ön oksidasyon, çelikten gelen Fe ve Cr difüzyonunu engellemiştir. Aynı zamanda ön oksitlenmiş numunelerde oksidasyon sonrasında ince bir yüzey tabakası elde edildiği için hem hava hem de ikili atmosfer çalışma koşullarında Cr difüzyonu önlenmiştir. Ancak, oksitlenmemiş numunelerde bu difüzyon önlenememiştir (Hoyt vd., 2012).

Krom zehirlemesini ve yüzey oksidasyonunu engellemek için metalik interkonnektör üzerine koruyucu tabaka olarak kullanılan diğer bir malzeme de $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$

(LSM)'dir. Ancak, yüksek sıcaklıklarda hacim çekmesi LSM kaplamalarının çatlamasına ve krom difüzyonuna neden olmaktadır. Bu nedenle çalışmada $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LSM) ile kaplanmış ferritik paslanmaz çeliklerin (LSM kaplı Crofer 22 APU, Crofer22H, ss441 ve ZMG232L) mikroyapı ve elektriksel özellikleri üzerine ön oksidasyonun etkileri incelenmiştir. Bunun için dört ferritik paslanmaz çelik Crofer 22 APU, Crofer22H, ss441 ve ZMG232L interkonnektör olarak kullanılmak üzere seçilmiştir. Malzemeler sırasıyla 25 ve 50 saat 800°C 'de ön oksitlenmiştir. Ön oksitlenme sonrasında, 3-4 μm kalınlığındaki yoğun ve homojen LSM filmleri titreşimli DC manyetik sıçratma yöntemi kullanılarak numunelerin yüzeyine başarılı bir şekilde kaplanmıştır. $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$, ön oksitlenen tabaka numunelerin yüzeyine krom difüzyonunu önemli ölçüde engellemiştir. LSM kaplamalardaki çatlaklar yüksek sıcaklıklarda bekleme esnasında faz dönüşümünden kaynaklanan hacim çekmesiyle kolaylıkla oluşmasına rağmen, ön oksitleme işlemi numunelerin yüzeyine içerden gelen krom difüzyonunu önemli bir şekilde engellemiştir. 850°C 'de 25 saat ön oksitlenmiş LSM kaplı Crofer 22 APU, Crofer22H, ss441 ve ZMG232L numuneleri için başlangıç direnç değerleri sırasıyla 1.77, 5.31, 1.56 ve $3.17 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ olarak elde edilmiştir. 800°C 'de 500 saat bekleme sonrasında ise sırasıyla 2.24, 12.21, 2.30 ve $6.77 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ olarak elde edilmiştir. Çalışma, ön oksitlenme işlemiyle LSM kaplı numunenin, ön oksitlenme işlemi olmayan LSM kaplı numuneden daha iyi bir Cr difüzyon direncine sahip olduğunu göstermiştir (Yang vd., 2012).

KOYP paslanmaz çelik interkonnektörlerinin yüksek sıcaklık yüzey oksidasyonunu önleyen diğer malzemelerden biri de kobalt kaplamadır. Çalışmada kobalt kaplı paslanmaz çelik 441'in oksidasyon davranışının etkileri incelenmiştir. Metalik kobalt 800°C 'de 0, 10 ve 100 saat ön oksitlenmiş paslanmaz çelik üzerine DC manyetik sıçratma yöntemiyle kaplanmıştır. Oksidasyon davranışlarında önemli farklılıklar gözlenmiştir. Ön oksitlenmemiş numunelerle kıyaslandığında, ön oksitlenmiş numuneler çok daha az Fe içeren kaplama/oksit tabakası oluşturmuştur. Krom oksit tabakanın (ön oksidasyondan gelen) varlığı substrattan gelen demir difüzyonunu önlemiş ve böylece oksit tabakanın kalınlığını azaltmıştır. Numunelerin tümünde difüzyondan gelen Cr etkin bir şekilde engellenmiştir. Ancak ön oksitlenmiş numuneler ön oksitlenmemiş numunelerle kıyaslandığında daha ince (% 60) oksit tabakalar elde edilmiştir. SEM/EDS, XRD ve XPS analizleri, ön oksitlenmiş numunelerin kaplama/oksit tabakaya doğru substrattan gelen Fe'nin difüzyonunu engellediğini

göstermiştir. Ön oksitlenmiş numunelerin substrat/kaplama arayüzündeki Cr_2O_3 tabakasının oluşumu kaplama içine Fe difüzyonunu önlemiştir. Böylece CoFe_2O_4 oluşumunu engellemiştir (Macauley vd., 2011).

Bir diğer çalışmada, AISI441 ferritik paslanmaz çelik interkonnektörü üzerine (Mn,Co) spinel iletken kaplaması yapılmıştır. LSM/YSZ katodu ile interkonnektör yüzeyine kaplanan (Mn,Co) spinel kaplama YSZ hücresi ile test edilmiştir. Hücre 1721 saat 800°C 'de yakıtın % 3 ve % 30 nemliliği ile test edilmiştir. Elektrokimyasal performans (sabit akım voltajında ve % 3 H_2O) ilk 500-600 saatte düşüş göstermiştir. İkinci aşamada ise (sabit akım ve % 30 H_2O) düşüş görülmemiştir. 800°C 'de 1720 saat sonra katotta Cr görülmemiştir. Metalik interkonnektör yüzeyine uygulanan (Mn,Co) spinel kaplama Cr'un difüzyonlaşmasını engellemiştir. Ayrıca (Mn,Co) spinel kaplama kontak malzemeleri ile de oldukça yüksek kararlılık göstermiştir (Chou vd., 2013).

Diğer bir çalışmada ise, mangan kobalt oksit (MCO) toz süspansiyonları aerosol sprey biriktirme ile AL 441-HP üzerine 10 μm kalınlığında kaplanmıştır. Kaplamanın oksidasyon direnci $800\text{-}1000^\circ\text{C}$ sıcaklık aralıklarında 1000 saate kadar izotermal dönüşümlü oksidasyon ile çalıştırılmıştır. MCO/AL 441-HP kaplı numunelerin performansı elektrokimyasal kararlılık testi boyunca değerlendirilmiştir. Alana özgü direnci (ASR) dört prob tekniği kullanılarak ölçülmüştür. Hem 800°C hem de 900°C 'deki akım yoğunluğu 0.5 A/cm^2 olarak elde edilmiştir (Kidner vd., 2011).

Choi vd. (2011b), tarafından yapılan çalışmada $(\text{Mn,Co})_3\text{O}_4$ ile birlikte alüminizeli yeni bir proses geliştirilmiştir. Bu yeni alüminizeli proses, metalik stak ve diğer bileşenleriyle birlikte, bu bileşenlerin sızdırmazlık bölgelerin kararlılığını artırması için geliştirilmiştir. İletken mangan kobalt kaplamaları, tabakadan gelen uçucu Cr içeren türlerin hücrelerdeki katot malzemesini zehirlemesini ve gücün düşmesini engellemesi için yapılmıştır. Çalışmada, $(\text{Mn,Co})_3\text{O}_4$ spinel kaplamalar paslanmaz çelik interkonnektörün katot tarafında iletken tabaka olarak iyi bir performans sergilemiştir. Alüminizeli tabakalar interkonnektörlerle cam bazlı sızdırmazlığın kararlılığını artırmıştır. Stak hücre testinde 200 saate kadar hızlı düşüş görülürken, spesifik güç 2325 saat boyunca sabit kalmıştır.

Liu vd. (2011), KOYP interkonnektör malzemeleri ve krom oksit arasındaki etkileşimleriyle kaplama performansı üzerine dopantların etkisini incelemişlerdir. Demir ve titanyumun ilave edilmesiyle, spinel kaplama ve krom oksit tabaka arasındaki reaksiyon hızı önemli bir şekilde azalmıştır. Aynı zamanda, tabakanın parçalanma riskinin azalmasıyla interkonnektör dolayısıyla yakıt pili ömründe artış olmuştur. Çalışılan malzemelerden demir katkılı kompozisyon $\text{MnCo}_{1.66}\text{Fe}_{0.34}\text{O}_4$ en düşük reaksiyon hızı ve en yüksek iletkenlik göstermiştir.

Xu vd. (2011), tarafından KOYP interkonnektör uygulamaları için ferritik paslanmaz çelik üzerine Cu katkılı Mn-Co spinel kaplama çalışılmıştır. Cu-Mn-Co spinel tozu sitrik asit-nitrat metodu ile elde edilmiştir. Cu'nun farklı miktarı sitrik asit nitrat metoduyla Mn-Co-O spinel içine katkılандırılmıştır. Kaplama ferritik paslanmaz çeliğin yüzeyine daldırıp batırma yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Mn-Co spinel malzemesine Cu ilavesi, Mn-Co spinel malzemelerinin ısı genleşme davranışının hangi metalik substrat ile daha uyumlu olduğunu anlamak için değiştirilmiştir. Sinterleme sıcaklığının hangi daldırma-kaplama ve sinterleme proseslerinde uygun olduğunu anlamak için ise Cu katkısı azaltılmıştır. Cu-Mn-Co spinel koruyucu kaplaması mükemmel anti-oksidasyon performansı ve Cr'un dışarı doğru difüzyonunu engellemek için etkili bir yöntem olduğunu göstermiştir. Cu ilavesiyle sinterleme sıcaklığı azalmıştır ve IGK artmıştır. $\text{Cu}_{0.3}\text{Mn}_{1.35}\text{Co}_{1.35}\text{O}_4$ Crofer 22 APU substratınıkiyle uyumlu ısı genleşme davranışına sahip olduğu ve böylece kaplanan malzeme için uygun olarak seçildiği gözlenmiştir.

$\text{Mn}_{50}\text{Co}_{50}$, manyetik sıçratma yöntemini kullanarak kaplanmamış ve 100 saat ön oksitlenmiş ZMG232L paslanmaz çelikler üzerine 0,3 μm ve 1 μm kalınlıklarında kaplanmışlardır. Kaplanmamış çelikler üzerine kaplamalar hava ortamında 800°C'de 101 saate kadar farklı sürelerde oksidize edilerek yapılmıştır. 1 saat ısı işlem sonrasında, metalik filmler spinel bir yapıyla $(\text{Mn,Co})_3\text{O}_4$ 'e dönüşmüştür. Oksidasyon zamanının giderek artmasıyla, Mn_2O_3 fazının kaplamanın kalınlığından bağımsız olduğu görülmüştür. Kaplanmamış çelik numuneleri yüzeylerinde $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$ oksit tabaka oluşturmak ve uygun oksidasyon zamanını belirlemek için farklı sürelerde ön oksidize edilmişlerdir. Bu şekilde Mn_2O_3 fazı görülmüştür ve Cr difüzyonu daha kalın kaplamalarda görülmemiştir. $\text{Mn}_{50}\text{Co}_{50}$ ile kaplanan ve 100 saat ön oksidize edilen çelik numunelerinin 500 saat zamana bağlı alana özgü direnç (ASR) ölçümleri

yapılmıştır. Elde edilen direnç değerleri 0,3 μm ve 1 μm $\text{Mn}_{50}\text{Co}_{50}$ ile kaplanan çelik için sırasıyla 15 ve 17 $\text{m}\Omega\text{ cm}^2$ olarak elde edilmiştir (Mardare vd., 2009b).

Liu vd. (2009), KOYP için kaplanmış ve kaplanmamış metalik interkonnektörün tahmini ömrü üzerine çalışmıştır. Çalışmada interkonnektör malzemesi olarak Crofer 22 APU kullanılmıştır. İzotermal soğutma altında kaplanan ve kaplanmayan Crofer 22 APU'nun ömrü iç yüzey dayanıklılığı ile kıyaslanmıştır. Oksit tabaka ve Crofer 22 APU substratı arasındaki yüzeyler arası kuvvet oksit tabakanın büyümesiyle azalmıştır. Oksit tabaka/spinel kaplama arayüzündeki arayüzey kuvveti oksit tabaka/Crofer 22 APU substrat arayüzünden çok daha fazla olmuştur. Beklendiği gibi, kaplanan Crofer 22 APU'nun tahmini ömrü, kaplanmamış Crofer 22 APU'nunkinden oldukça fazladır. Elde edilen deneysel sonuçlar, mangan kobalt spinel kaplama tabakasının KOYP'de kullanılan metalik interkonnektörün ömrünü uzattığını göstermiştir. Ayrıca kaplanmış Crofer 22 APU'nun tahmini ömrü yaklaşık 15,500, saat kaplanmamış Crofer 22 APU'nunki ise aynı şartlarda 4747 saat olarak belirlenmiştir.

Chu vd. (2009b), Crofer 22 APU ve ZMG232'nin korozyon direnci ve elektriksel dayanımı üzerine LSM'in etkisini belirlemek için ipek boyama (screen painting) ve plazma sıçratma (plasma sputtering) olmak üzere iki metot kullanarak La-Sr-Mn (LSM) filmleriyle kaplama yapmışlardır. Bu kaplamalar 800°C'de 200 saat oksidasyon atmosferine maruz bırakılmıştır. Analitik sonuçlar LSM filminin Crofer 22 APU ve ZMG232 baz alaşımlarının oksidasyonunu değiştirdiğini göstermiştir. Aynı zamanda plazma sıçratma (sputtering) ve ipek boyama (screen painting) ile biriktirilen LSM filminin KOYP interkonnektörleri üzerine koruyucu bir tabaka olarak görev yaptığı görülmüştür.

Choi vd. (2009), 3 μm kalınlığındaki ve MnCo_2O_4 spinel yapısıyla iletken seramik tabakalar aerosol biriktirme ile ferritik paslanmaz çelik üzerine uygulanmıştır. MnCo_2O_4 ve paslanmaz çelik arasındaki arayüzeyde mikroyapıdaki değişiklikler analiz edilmiştir. 800°C KOYP çalışma sıcaklığında elektriksel iletkenlikte değişiklikler görülmüştür. Kaplanmış spinel tabakalar yoğun, gözeneksiz ve çatlaksız olarak elde edilmiştir. Ayrıca 800°C'de 1000 saat oksidasyon sonrasında bile iyi bir yapışma elde edilmiştir. Paslanmaz çelik substratı ve kaplanmış spinel oksit arasındaki arayüzeye yakın bölgelerde 1 μm kalınlığında kromca zengin tabaka oluşmuştur. Ancak

MnCrCoO_4 veya MnCr_2O_4 spinel faza rastlanmamıştır. MnCo_2O_4 kaplı alaşımın alana özgül direnci (ASR) 800°C 'de 1000 saat ısıtım sonrasında $13.4 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ olarak elde edilmiştir. Kaplanmamış paslanmaz çeliğinki ise aynı şartlarda sadece 100 saat sonrasında $87 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ olarak elde edilmiştir.

Zhai vd. (2008), çalışmalarında plazma spreyleme ve çamur spreyleme metotlarını kullanarak sırasıyla SUS430 ve Crofer 22 APU çeliklerini LSM ile kaplamışlardır. LSM ile kaplanmayan malzemelerin 550°C – 850°C sıcaklık aralıklarında YSZ elektroliti ile aynı IGK değeri elde edilmiştir. LSM ile kaplandığı zaman, çeliklerin oksidasyon hızı plazma spreyleme kullanarak % 10-30 ve çamur spreyleme kullanarak % 30-40'a kadar azaltılmıştır. LSM kaplama yüksek sıcaklık iletkenliğinin artışı üzerine sınırlı etkiye sahipken, çeliklerin oksidasyonunu etkin bir şekilde azaltmıştır. Oksit tabaka Cr_2O_3 ve $\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$ 'dan oluşan iki çelik üzerinde görülmüştür. Uzun süreli oksidasyon testi, LSM kaplama ile çeliklerin oksidasyon hızının kaplanmayan çeliğinkinden daha düşük olduğunu göstermiştir. LSM kaplı çeliklerinkinin direnci kıyaslandığında, plazma spreyleme ile LSM kaplı çeliklerin direncinin KOYP interkonnektörleri için daha uygun olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Choi vd. (2007), çalışmada KOYP interkonnektörlerinin yüzeyleri aerosol biriktirme metodu kullanılarak $\sim 10 \text{ }\mu\text{m}$ kalınlıkla iletken $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LSM) ve $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ (LSCF) ile kaplanmış ve oksidasyon dirençleri incelenmiştir. Kaplanan tabakalar gözenek ve çatlak olmaksızın oldukça yoğun elde edilmiştir. 800°C 'de 100 saat oksidasyon sonrasında bile iyi yapışma sağlamıştır. 800°C 'de 100 saat tavlandıktan sonra kaplanmamış paslanmaz çeliğin yüzeyinde Cr_2O_3 ve Fe_3O_4 oluşması nedeniyle elektriksel iletkenliği önemli bir şekilde azalmıştır. Ancak, LSM ve LSCF kaplı paslanmaz çeliklerin yüzey mikroyapısında hemen hemen hiç oksidasyon görülmemiştir ve 800°C 'de 100 saat tavlandıktan sonra iyi elektriksel iletkenlik göstermiştir. 800°C 'de 100 saat oksidasyon sonrası LSM ve LSCF kaplı alaşımların alana özgül direnci (ASR) sırasıyla 20,6 ve $11.7 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$ elde edilmiştir.

Yang vd. (2007), kaplamaları $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ tozu kullanılarak hazırlamışlardır. Kaplama prosesleri boyama (painting), ipek baskı (screen printing), daldırma-kaplama (dip coating) ve spreyleme (spraying) gibi uygulama metodu için uygun viskozitede bir çamur hazırlanmasıyla yapılmıştır. İpek baskı (screen printing) düz yüzeylerin

kaplanması için uygunken, diğer metotlar şekilli yüzeylerin kaplanması için daha uygun olduğu gözlenmiştir. Çalışmada, indirgenme ve oksidasyon prosedürleri uygulanmıştır. KOYP interkonnektörünün katot tarafına kaplanan $(\text{Mn},\text{Co})_3\text{O}_4$ spinel koruyucu tabakanın performansı arttığı ve interkonnektör ömrünü uzattığı gözlenmiştir.

Piccardo vd. (2007), KOYP interkonnektörleri olarak ferritik paslanmaz çelik üzerine farklı kaplama türleri ile direnci ölçümü üzerine çalışmışlardır. Çalışmada umut verici iki kaplama türü ele alınmıştır. İlki metal-organik kimyasal buhar biriktirme ile üretilen reaktif element nano tabakalardır. İkincisi ise CrAlYO alt segment için filtreli ark biriktirme ve CoMnO üst segment için filtreli ark destekli elektron ışını fiziksel buhar biriktirme olarak (CrAlYO + CoMnO) ikili kaplamalardır. Kaplamalar Crofer 22 APU üzerine uygulanmıştır ve KOYP interkonnektörünün simülasyon ortamında test edilmiştir. Kaplamalar $\sim 1 \mu\text{m}$ ($0,3 \mu\text{m}$ CrAlYO ve $0,7 \mu\text{m}$ CoMnO) kalınlığında elde edilmiştir. Direnç ölçümleri 800°C 'de 24 saat hava ortamında ön oksidize edildikten sonra kaplanmış ve kaplanmamış numuneler üzerinde yapılmıştır. Beklendiği gibi, kaplanmamış Crofer 22 APU kabul edilebilir düşüklükte dirence ($0,05 \Omega.\text{cm}^2$) sahip olmuştur. Ancak uzun dönem oksit tabaka büyümesi direnci artırmış ve tabaka parçalanmasına neden olmuştur. CrAlYO/CoMnO kaplı numune başlangıçta yüksek dirence sahipken, zamanla direncinde azalmalar görülmüştür.

Simner vd. (2005) katot akım toplayıcı olarak Mn içeren ferritik paslanmaz çelik (Crofer 22 APU) kullanılarak anot destekli KOYP performansını incelemişlerdir. Çalışmada $(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{0,99}\text{MnO}_3$, $(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{0,99}\text{FeO}_3$ ve $(\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4})_{0,98}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$ katotları kullanılmıştır. Fe-Cr alaşım içeriği tüm numunelerde hızlı düşüşe neden olmuştur. Kaplanmamış Crofer 22 APU'nun koruyucu $(\text{Mn},\text{Cr})_3\text{O}_4$ spinel tabakası oluşturması için 800°C 'de 500 saat ön oksidasyonu yapılmıştır. Deneysel sonuç hücrenin düşüş hızını azalttığını göstermiştir.

Yang vd. (2007), $\text{Mn}(\text{NO}_3)_3$ ve $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$ kullanarak glisin nitrat yöntemiyle $(\text{Mn},\text{Co})_3\text{O}_4$ sentezlemişlerdir. Paslanmaz çelik yüzeylerine uygulamak üzere $\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ 'in bir kaplama çamuru (bağlayıcı olarak Ferro BV-111-2) hazırlanıp E-brite (% 27 Cr), Crofer 22 APU (% 23 Cr) ve AISI430 (% 17 Cr) ferritik paslanmaz çeliklere uygulanmıştır. Kaplanan $\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_4$ hem LSF katot ve paslanmaz çelik interkonnektör yüzeyi arasındaki kontak direncini azaltmış hem de kaplama ile Cr

buharlaşmasını engelleyip paslanmaz çelik yüzeyindeki tabaka büyümesini önlemek için koruyucu olarak görev yapmıştır. Çalışmada kullanılan E-brite ve Crofer 22 APU için, yüksek Cr konsantrasyonunda (sırasıyla % 27 ve % 23) direnç ve tabaka büyümesinin azaldığı görülmüştür.

Kidner vd. (2011), interkonnektörler için oksit koruyucu kaplamaların uzun süreli çalıştırılmasını incelemişlerdir. MCO toz süspansiyonları aerosol sprey biriktirme (ASD) ile AL 441-HP üzerine 10 µm kalınlığında kaplanmıştır. Mangan kobalt (Mn,Co)₃O₄ spinel (MCO) kaplı AL 441-HP bileşenlerin oksidasyon kinetikleri 800-1000°C sıcaklık aralıklarında izotermal dönüşümlü oksidasyon denemeleri ile belirlenmiştir. Kaplamanın oksidasyon direnci 800-1000°C sıcaklık aralıklarında 1000 saate kadar izotermal dönüşümlü oksidasyon ile çalıştırılmıştır. 750°C’de etkin ömrü > 40000 saat AL 441-HP üzerine mangan kobalt oksit kaplama için tahmin edilmiştir. Oksidasyon kinetiklerinin denemeleri için numunelerde uzun süreli elektriksel kararlılık testi yapılmıştır. Örneğin, sıcaklığı 900°C’ye artmadan önce ilk 1600 saat için 800°C’de test edilmiştir. Numune 900°C’de 1300 saat kararlı direnç performansı göstermiştir.

Chou vd. (2012), katı oksit yakıt hücresi La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃ katodunun performansına La_{0.1}Sr_{0.9}Co_{0.5}Mn_{0.5}O₃ koruyucu kaplama tabakasının etkisi incelenmişlerdir. Bu çalışmada La_{0.1}Sr_{0.9}Co_{0.5}Mn_{0.5}O₃ (LSCM) koruyucu kaplama tabakası ve Crofer22H interkonnektörleri arasındaki reaktiviteleri incelenmiştir. 800°C’de 100 saat ısıtım sonrasında, LSCM/Crofer22H örneği iyi bir iletken olan SrO₃ içermiştir. LSCM/Crofer22H interkonnektörü için direnç 17-40 mΩcm² olarak elde edilmiştir. LSCF/LSCM/Crofer22H’deki (Mn_{0.98}Fe_{0.02})(Mn_{0.02}Fe_{0.48}Cr_{1.5})O₄ ve (Fe,Cr)₂O₃ oksitlerinin miktarlarının LSCF/Crofer22H’ninkinden çok daha az olduğu görülmüştür. 800°C’de 1000 saat sonra LSCF kontak halindeki LSCM/Crofer22H’nin iletkenliği 601-907 S/cm⁻¹ olarak ölçülmüştür. Bu değer LSCF temasındaki Crofer22H için olandan çok daha yüksek elde edilmiştir. LSCM koruyucu kaplama Crofer22H interkonnektöründen buharlaşan Cr ile LSCF katot zehirlenmesini önlemiştir. Bu çalışma ile LSCM tabakasının Cr difüzyonunu engellemede etkili olduğu görülmüştür.

Yüksek sıcaklıkta çalışan KOYP’de en yaygın kullanılan kaplama malzemeleri LSF (La_{0.8}Sr_{0.2}FeO₃) ve Mn_{1.5}Co_{1.5}O₄’tir. Mn_{1.5}Co_{1.5}O₄ kompozisyonu ile (Mn,Co)₃O₄ spinel mükemmel bir elektriksel iletkenlik, uygun termal ve yapısal kararlılık, aynı zamanda da

ferritik paslanmaz çelik interkonnektörleriyle eşleşen iyi bir termal genleşme göstermektedir. Termal olarak büyüyen $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$ tabakaları sadece LSF katot ve paslanmaz çelik interkonnektörleri arasındaki temas direncini azaltmamakta aynı zamanda da kaplama sayesinde interkonnektör yüzeyinden dışarı doğru Cr göçünü engelleyip yüzeydeki büyümesini durdurmada koruyucu olarak görev yapmaktadır (Gannon, 2007).

Dünyada katı oksit yakıt pillerinin uzun süreli çalışabilmesi üzerine yıllardır çalışmalar devam etmesine rağmen, KOYP'nin yüksek çalışma sıcaklığı esnasında karşılaşılan problemleri hala çözülememiştir. KOYP çalışması esnasında özellikle hücrenin katot tarafında birçok sorunlar ortaya çıkmaktadır. Çalışma sıcaklığının yüksek olması ($800^{\circ}C$), aynı zamanda katot tarafına havanın gönderilmesi, her ne kadar KOYP için özel olarak geliştirilmiş alaşımlar kullanılsa da, interkonnektör olarak kullanılan Crofer 22 APU'nun bu korozif ortamdan etkilenmesi sonucu birçok problemle karşılaşılmaktadır. Bu yüksek sıcaklık ve korozif ortamdan (nem) dolayı interkonnektör malzemesi zamanla korozyona uğramakta, interkonnektör yüzeyinde oluşan oksit tabakaların giderek büyümesiyle (oksidasyon esnasında (Mn,Cr) spinelleri, Fe_2O_3 ve Cr_2O_3 oluşmaktadır) hücre/interkonnektörün iletkenliğinde azalmalar görülmektedir. Alaşımdaki Cr içeriği Cr_2O_3 koruyucu tabaka oluşturmak için yeterli değildir, çelikten Fe_2O_3 yapısı Fe'n dışarıya difüzyonuna neden olmaktadır. Dolayısıyla hücre direncinde artışlar ortaya çıkmaktadır. Bununla beraber KOYP çalışması esnasında Crofer 22 APU bileşiminde bulunan kromun yüksek sıcaklığın etkisiyle buharlaşarak katoda, oradan da elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleştiği üçlü faz sınırının olduğu elektrot/elektrolit arayüzeyine doğru difüz olmaktadır. Bu şekilde biriken kirlilik hücrenin katot tarafının zehirlenmesine neden olmaktadır. Aynı zamanda elektrokimyasal reaksiyonun yavaşlamasına, dolayısıyla KOYP'nin uzun süreli çalışmasıyla hücrenin performansında düşüslere neden olmaktadır.

Bütün bu sorunlar hücrenin performansını zamanla azaltmaktadır. Bu yüzden, KOYP'nin yüksek sıcaklıkta çalışması esnasında krom buharlaşması, katot tarafında interkonnektörün korozyona uğraması, interkonnektör yüzeyinden krom buharlaşması, oluşan oksit tabakanın iletkenliği azaltması ve hücre direncinin artması gibi problemlerden dolayı interkonnektör yüzeylerinin koruyucu iletken kaplama tabakasına ihtiyacı vardır.

Bu tez çalışmasında katı oksit yakıt pili çalışma koşulları sırasında meydana gelen problemleri çözmek için iki kaplama metodu ve dört farklı kaplama malzemesi kullanarak interkonnektör yüzeyi kaplanmıştır. Bunu için, KOYP’de interkonnektör malzemesi olarak özel olarak geliştirilmiş Crofer APU 22 kullanılmıştır. Kaplama teknikleri olarak ipek baskı (screen printing) ve manyetik alanda sıçratma (magnetron sputtering) kullanılmıştır.

İpek baskı yöntemiyle yapılan kaplamalarda dört farklı çalışma yapılmıştır. İlk olarak $(\text{Mn,Co})_3\text{O}_4$ ile kaplanan numune 1000°C ’de oksidize edilmiştir. İkinci olarak $(\text{Mn,Co})_3\text{O}_4$ ile kaplanan numune 1000°C ’de 2 saat oksidize edilmiştir. Üçüncü olarak $(\text{Mn,Co})_3\text{O}_4$ ile kaplanan numune ilk olarak H_2 ortamına maruz bırakılmıştır, daha sonra O_2 ortamında oksidize edilmiştir. Son olarak ise $(\text{Mn,Co})_3\text{O}_4$ ve LSF ile kaplanan numune 1000°C ’de oksidize edilmiştir. Daha sonra hiç bir ısı işlem ve kaplamanın yapılmadığı kaplanmamış Crofer 22 APU 16 cm^2 aktif alana sahip yakıt hücresiyle 100 saat test edilmiştir. Diğer hazırlanan numuneler için de aynı prosedür uygulanmıştır.

Manyetik alanda sıçratma metoduyla yapılan kaplamalarda ise, kaplama malzemeleri olarak ise spinel $(\text{Mn,Co})_3\text{O}_4$ ($\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$) ile perovskit LSF ($\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.40}\text{FeO}_3$), LSCF ($\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.40}\text{Co}_{0.20}\text{Fe}_{0.80}\text{O}_3$) ve LSM ($\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$) mükemmel elektriksel iletkenlik, yüksek kimyasal kararlılık, interkonnektör ile uyumlu ısıl genleşme sağlaması amacıyla koruyucu kaplama malzemeleri olarak kullanılmıştır. Kaplamalar 100 nm, 200 nm ve 300 nm kalınlıklarında yapılmıştır. Çalışmada 20 mm x 20 mm x 4 mm ebatlarında Crofer 22 APU kuponları kullanılmıştır. Bu kuponlar üzerine yapılan kaplamaların dirençleri de dört prob tekniği kullanılarak ortalama 1400 saat ölçülmüştür.

Elde edilen bu kaplamaların test öncesi ve test sonrası yapıları XRD ve SEM/EDS analizleri ile karakterize edilmiştir.

BÖLÜM II

GENEL BİLGİLER

2.1 Katı Oksit Yakıt Pili (KOYP) İnterkonnektör Alaşım Koşulları

Son yıllara kadar, KOYP 1000°C civarındaki sıcaklıklarda çalıştırılıyordu. Yüksek çalışma sıcaklığı nedeniyle yakıt pilinin tüm bileşenlerinin seramik malzemelerden yapılma zorunluluğu vardı. Bu malzemelerden interkonnektör; birbirine komşu hücrede tekrarlanabilir birimin anot tarafında hidrojen (yakıt) ve katot tarafındaki hava arasında ayırıcı olarak görev yapmaktadır. Elektrolit malzemelerinde gelişme, elektrolitlerin inceltirilerek 700-800°C’lerde istenilen yakıt pili performansının sağlanabildiğini göstermiştir. Böylece, 1000°C’de kullanılabilen geleneksel LaCrO₃ interkonnektör malzemeleri günümüzde metalik interkonnektörlerle yer değiştirmiştir (Orlovskaya vd., 2004). KOYP interkonnektörlerin başarılı ve dayanıklı olabilmesi için pek çok koşul gerekmektedir. Bunlar;

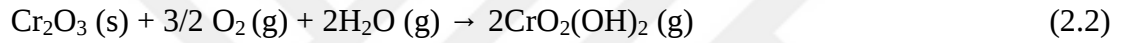
- 1) Yakıt ve havanın karışmasını engellemek için gaz sızdırmazlığı,
- 2) Oksidasyon ve korozyon direnci, hava, yakıt, su buharı ve karbon içeren ortamlardaki yüksek kimyasal kararlılık,
- 3) Çalışması esnasında oluşan hem alaşım hem de oksidasyon ürünlerinin yüksek elektriksel iletkenliği,
- 4) Diğer yakıt pili bileşenleriyle uyumlu ısıl genleşme katsayısı, genellikle $10-13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (Waluyo vd., 2014),
- 5) Homojen stak sıcaklığı sağlamak için yüksek termal iletkenlik,
- 6) Çalışma sıcaklıklarında mekanik mukavemet ve dayanıklılık (Pyo vd., 2011),
- 7) $400 \text{ } \$ \text{ kW}^{-1}\text{s}^{-1}$ gereksinimlerini karşılamak için düşük maliyet (Magdefrau, 2013),
- 8) Diğer hücre bileşenleriyle (interkonnektör bileşenleri zehirlenemez veya hücre bozunamaz) kimyasal uyumluluk şeklindedir (Park vd., 2012).

Bugüne kadar, bu taleplerin tümünü başarılı bir şekilde karşılayabilecek herhangi bir malzeme bulunamamıştır. Örneğin, bazı Ni bazlı süper alaşımlar mekanik güç ve oksidasyon direnç gereksinimlerini karşılamaktadır. Ancak bunların genellikle gerekenden daha yüksek ısıl genleşme katsayısına sahip olmaları diğer stak elemanları

ile beraber çalışmasını güçleştirmiştir. KOYP interkonnektörleri için şuanda en popüler seçim olan birçok ferritik paslanmaz çelikler, oksidasyon direnç gereksinimlerini (koruyucu kaplamalarla) karşılamaktadırlar. Fakat 40,000 saate kadar bekletilen yüksek sıcaklıklarda mekanik dayanıma sahip değildir. Metalik interkonnektörlerle ilgili en büyük eksiklik alaşımlarının krom oksit oluşturmalarıdır (Waluyo vd., 2014). Krom oksitin KOYP çalışma sıcaklığında uçucu olduğu görülmektedir (Wongpromrat vd., 2013). Düşük nemlilikte iletken olmayan oksitler oluşabilmekte ve aşağıdaki reaksiyonla katot veya elektrolit üzerinde birikebilmektedir:



Daha yüksek nemlilikte krom hidroksitler aşağıdaki gibi oluşur;



Gaz halinde krom içeren türler katot veya katot-elektrolit arayüzeyinde tekrar birikme göstermekte ve hücre voltajında bozunmaya neden olmaktadır. Bu bozunmanın üçlü faz sınırının aktif sitelerinde krom içeren fazlardan ve oksijen azaltmasından dolayı olduğu düşünülmektedir. Oksijen moleküllerinin sayısının giderek azalmasıyla, elektrokimyasal reaksiyon yavaşlamakta ve daha az voltaj üretilmektedir. Krom oksit sadece çalışma sıcaklıklarında yarı iletken olan sürekli bir oksit tabaka oluşturmaktadır (Magdefrau vd. 2014; Paknahad vd., 2015).

Kaplanmamış Crofer 22 APU yüzeyinde oksidasyon esnasında meydana gelen reaksiyonlar;



İlk olarak bir krom oksit tabakası oluşmakta ve daha sonra MnCr_2O_4 tabakası ara basamak olarak MnO ile oluşmaktadır. 800°C'deki bu reaksiyonlar için serbest enerji oluşumları sırasıyla -550 kJ/mol, -600 kJ/mol ve -40 kJ/mol'dür. Kristal alan teorisi

hesaplamaları Mn^{2+} 'nin krom oksitteki Fe^{2+} ve Cr^{3+} 'den daha yüksek hareketliliğe sahip olduğunu göstermiştir (Gambino, 2015).

2.2 Tipik KOYP İnterkonnektör Alaşımları

Bu alaşımlar Ni ve demir bazlı süper alaşımlar, krom bazlı alaşımlar, paslanmaz çelikler, ferritik paslanmaz çeliklerdir (Liu, 2012).

2.2.1 Ferritik paslanmaz çelikler

Ferritik çelikler α -Fe veya ferrit fazından (cisim merkezli kübik kristal yapısı) oluşmaktadır. Krom yüksek sıcaklıkta ferrit stabilizeridir. Bu yüzden ferritik yapının kararlılığı krom içeriğiyle artmaktadır. Yüksek sıcaklık uygulaması için ferritik çeliklerde, krom içeriği % 13-28 arasında değişmektedir. Düşük Cr çeliklerinde (< % 5 Cr), yüksek sıcaklığa maruz kalması durumunda krom oksit ve/veya karışık oksit $FeCr_2O_4$ oluşmaktadır. Cr içeriğinin artmasıyla, spinel ve krom oksit tabakalarında artış görülmektedir. Koruyuculuğun sağlanması için tek fazlı krom oksit tabakası % 17-20 krom içeriği gerektirmektedir. Bu durum gaz kompozisyonuna, sıcaklığa, maruz kalma süresine, örneğin yüzey işlemine, alaşım katkılarına ve safsızlığına bağlı olarak değişmektedir. Fe-Cr bazlı alaşımlarda, küçük alaşım katkıları oksidasyon davranışlarını önemli bir şekilde etkilemektedir. İnterkonnektörler için kullanılan ferritik çeliklerde küçük alaşım elementleri Mn, Si, Al, Ti ve Hf, Y, La Ce gibi reaktif elementleri bulunmaktadır (Jimenez, 2013).

Genellikle KOYP interkonnektör malzemeleri olarak ferritik paslanmaz çelikler tercih edilmektedir. Bunlar arasında en popülerleri Julich Institute of Energy (Germany) ve ThyssenKrupp tarafından geliştirilmiş Crofer 22 APU'dur. Diğer özel alaşımlar ise paslanmaz çelik 441, IT-11, IT-14 (Plansee, toz metalürjisi), Ebrite ve ZMG232 (Hitachi Metals Ltd.)'dir (Ardigo vd., 2014). Crofer 22 APU, ağırlıkça % 0.5 Mn içermektedir. Ayrıca, oksidasyon sonrasında $(Mn,Cr)_3O_4$ spinel üst tabaka ve krom oksit alt tabaka olmak üzere iki tabaka oluşturmaktadır. $(Mn,Cr)_3O_4$ tabakasının Cr_2O_3 tabakasından çok daha yüksek elektriksel iletkenliğinden dolayı Crofer 22 APU dikkat çekmektedir.

2.2.1.1 Isıl genleşme katsayısı (IGK)

Ferritik paslanmaz çelikler cisim merkezli kübik mikroyapıya sahiptir ve ısı genleşme katsayısı (IGK) değerleri $11.5-14 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ arasında olmaktadır. Bu değer seramik stak malzemelerinin (YSZ gibi) ısı genleşme katsayısı değerlerine çok yakındır. Cr cisim merkezli kübik stabilizeridir ve Cr konsantrasyonunun genel bir kuralı olarak ağırlıkça % 18'i koruyabilmektedir (Gavrilov vd., 2011). Ferritik paslanmaz çeliklerin IGK Cr ve Al içeriğiyle azalmaktadır (Choi vd., 2009). IGK'yı değiştirmek için Cr ve Al konsantrasyonları değiştirilmektedir. Pratikte bu konsantrasyonlar oksidize direncini artırmak için kullanılmaktadır. Ancak Nb, Mo ve W gibi diğer alaşım elementlerinin ilavesi IGK'da azalma olduğunu göstermiştir. İnterkonnektör alaşımının IGK'sı önemli olmakla birlikte, oluşan oksidasyon ürünleri tek IGK değerlerine sahiptir. Çizelge 2.1, KOYP alaşımı üzerine oluşan oksidasyon tabakalarının IGK ve iletkenliklerini göstermektedir. İdeal olarak, oksidize edilen interkonnektör malzemesinin IGK'sı katot ve anot malzemesinden daha yüksektir. Böylece interkonnektörler seramik stak üzerine sıkıştırma stresi uygulamaktadır (Chou vd., 2013).

Çizelge 2.1. KOYP interkonnektör alaşımları üzerinde oluşan bazı tipik oksitler için IGK ve iletkenlik değerleri (Yang vd., 2007)

Oksit	IGK (25-1000°C) x $10^{-6} (\text{°C}^{-1})$	Elektriksel iletkenlik (S/cm) (800°C)
Cr_2O_3	9.6	0,02
$\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$	7.5	60
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$	12.3	110
$(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$	7.2	0,02
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_3$	19	724
$\text{L}_{0.8}\text{S}_{0.2}\text{MnO}_3$	12	240
Crofer22APU	11.9	8.69×10^3

2.2.1.2 Oksidasyon direnci ve iletkenliği

Ferritik paslanmaz çelikler oksidasyon ürünü olarak Cr_2O_3 yapısında düşünülmektedir. Genel bir kural olarak, ferritik paslanmaz çelikler oksit tabaka oluşturmak için ağırlıkça

% 18 Cr içermektedir. Eğer Cr konsantrasyonları çok yüksek olursa, sigma fazı tane sınırlarında şekillenebilmektedir. Mo gibi ek alaşım elementleri sigma faz oluşumunu kolaylaştırır ve bu yüzden kaçınılmalıdır. Sigma faz kırılabilirliği Cr tüketiminden dolayı oksidasyon direncinde azalma göstermektedir. Diğer küçük alaşım elementleri oluşan oksit tabakanın hem oksidasyon direnci hem de iletkenliği üzerinde önemli bir etkiye sahip olmaktadır (Jimenez, 2013; Chan ve Tjong, 2014).

Cr konsantrasyonu ferritik paslanmaz çeliklerin oksidasyon direnci için son derece önemli olmaktadır. Aynı zamanda diğer küçük alaşım elementleri de önem arz etmektedir. Örneğin, küçük Al ve Si katkıları (< % 1) oksidasyon hızını yavaşlatabilmekte, fakat daha yüksek oksit tabaka direnci maliyeti artırabilmektedir. Ağırlıkça % 3'den daha büyük Al konsantrasyonları istenmeyen Al_2O_3 yalıtkan tabaka oluşturmaktadır. Si ferritik paslanmaz çeliklerde tipik bir elementtir ve çoğu durumda istenmemektedir. Bu nedenle, çoğu üreticiler bu tür kontaminasyonu ortadan kaldırmak için vakum eritme yöntemini kullanmak zorunda kalmıştır. Vakum eritme aynı zamanda, % 0.015'den daha az C ve N konsantrasyonlarını minimize eden çeliği karbonsuzlaştırmaktadır. Bu elementler östenit stabilizer olduğu için zararlı olabilmektedirler.

Yüksek saflık alaşımları oksidasyon direncini azaltmaktadır. Örneğin, ITM1 (Plansee) alaşımları yüksek saflıklarından dolayı çok iyi oksidasyon direnci göstermektedir. Ti ve Mn'ın küçük katkıları bu alaşımın oksitlenme hızını artırdığı için, Al ve Si'a göre ters bir etkiye sahipken, oksit tabaka direncini azalttığı görülmektedir. Ti ilavesiyle daha hızlı Cr difüzyonuna neden olan Cr_2O_3 'deki katyonik boşlukların oluşumundan dolayı oksidasyon hızında artış görülmektedir (Fontana vd., 2012). Oksidasyon hızına (Nb) ve oksit tabaka iletkenliğine (Si) genellikle zarar veren Nb ve Si ferritikler üzerinde son yapılan çalışmalar aynı alaşım olduğu zaman, sinerjik bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Ağırlıkça % 0.5 Nb ilavesi Fe_2Nb fazlarının çökmesine neden olabilmektedir. Si KOYP çalışma sıcaklıklarındaki Fe_2Nb yıkama fazlarıyla alınmaktadır. Böylece, daha yüksek maliyetli vakum eritme prosesinden kaçınılabilmekte ve SiO_2 yalıtım tabaka oluşturan tehdit önemli ölçüde azaltılabilmektedir (Magdefrau, 2013). Oksidasyon hızı ve oksit tabaka yapışması aynı zamanda Y, La, Ce, Nd ve Zr gibi oksijen reaktif elementlerinin küçük katkılarıyla da değişebilmektedir. Bu elementler tabaka yapışmasını artırmaktadır. Aynı zamanda da

daha düşük Cr konsantrasyonuna (<% 18) sahip alaşımlardaki seçici Cr'un oksidasyonu artırdığı görülmüştür. Örneğin, ağırlıkça % 22 Cr içeren bir alaşıma Ce'un küçük bir miktarının ilavesiyle % 50 oranında oksidasyon kütle kazancını azalttığını göstermiştir. Aslında, KOYP için en umut verici ferritik alaşımlar La (Crofer 22, JS-3) ya da Y (IT-10, IT-11, IT-14) içermektedir (Stanislawski vd., 2007). Ferritik paslanmaz çelikler oldukça küçük ek alaşımlara bağlı oksidasyonun farklı türlerini oluşturmaya eğilim göstermektedir. Örneğin; Crofer 22 ve ZMG-232 yapısı içte Cr_2O_3 tabakası ve dışta $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$ spinel fazıyla iki oksit tabaka oluşturmaktadır. Küçük miktardaki TiO_2 ilavesi oksit tabakada gözlenmektedir. Fakat bu faz Cr_2O_3 ve spinel faz ile sürekli bir tabaka oluşturmamaktadır (Mardare, 2009a).

Oksidasyon hızı KOYP interkonnektör alaşım seçiminde önemli bir faktör olurken, tabaka iletkenliği çok daha önem arz etmektedir. İnterkonnektör 40,000 saatin üzerinde çalışmasıyla $25\text{-}50 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ alana özgül bir dirence (ASR) sahip olduğunda, çok iyi oksidasyon direnciyle sadece bir alaşım kullanabilmektedir. Oksidasyon direnciyle alana özgül direnç (ASR) doğrudan ilgilidir. Genellikle oksidize olmayan baz alaşımları çok düşük dirence ($60\text{-}130 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}$) sahip olurken, oksit tabaka alana özgül direnç ölçümleri domine etmektedir. Ancak, oksidasyon ürünlerinin iletkenlikleri her zaman göz önüne alınmalıdır. Örneğin, $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$ spinel yapısını oluşturan bir alaşım, saf Cr_2O_3 tabaka oluşturan bir alaşımdan daha yüksek ağırlık kazancına sahip olmuştur. Fakat, krom oksit ile kıyaslandığından spinelin daha yüksek iletkenliğinden dolayı daha düşük alana özgül direncine sahip olduğu görülmüştür (Magdefrau, 2013).

2.2.1.3 Kimyasal kararlılık

Ferritik paslanmaz çelikler yakıt hücresinin katot kısmında kimyasal zehirlenme etkisi göstermektedir. Yakıt hücrelerindeki kaplanmamış ferritik paslanmaz çeliklerin başlangıçtaki testi 1000 saatte % 25'den daha yüksek bozunma hızı göstermektedir. Bu 1000 saatte % 0,1 hedefinin üzerinde elde edilmiştir. Şimdiye kadar, Julich Cr buharlaşması üzerine çok önemli çalışmalar gerçekleştirmiştir. Elde edilen sonuçlardan biri de dış tabakadaki $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$ spineli oluşturan alaşımların, saf Cr_2O_3 oluşturan alaşımlarla kıyaslandığında Cr buharlaşması % 60-75 düşük elde edilmiştir. Crofer 22 ve 441 alaşımları saf Cr_2O_3 yapısındayken bu kategoride yer almaktadır. Dıştaki

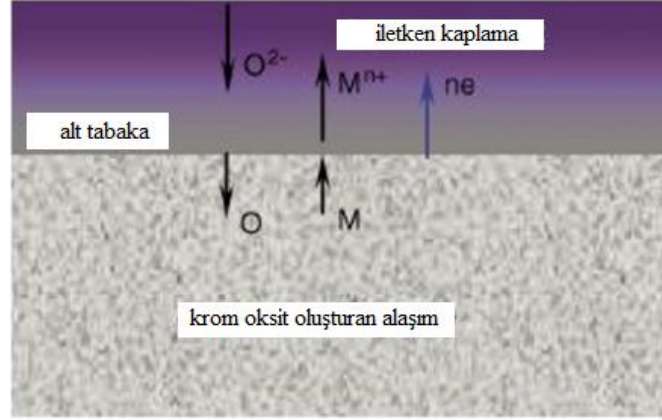
(Mn,Cr)₃O₄ spinel tabakaları Cr buharlaşmasını yavaşça azaltmasına rağmen, tam olarak gidermemiştir (Glazoff vd., 2014; Thomann vd., 2013).

2.2.1.4 Mekanik özellikleri

Ferritik paslanmaz çeliklerin en büyük sorunlarından biri de yüksek sıcaklıktaki dayanıklılığının ve sürtünme direncinin kötü olmasıdır. Ferritik paslanmaz çelikler KOYP interkonnektör uygulamalarında hem avantaj hem de dezavantaja sahiptir. Üst kaplamaların (genellikle oksitler) uygulaması KOYP'deki metalik interkonnektörlerin kullanım olasılığını artırmaktadır. Kısa dönem testleri umut veren sonuçlar göstermiştir (Przybylski vd., 2014).

2.2.1.5 Oksidasyon kinetikleri

Cr₂O₃ katı halde var olduğu bilinen termodinamik olarak kararlı tek krom oksit fazı olarak bilinmektedir. Oksijen anyonları sıkı paketlenmiş hegzaganol yapıda bulunmaktadır. Cr katyonu da oktahedral sitelerin 2/3'ünde bulunmaktadır. Metalik Cr türlerinin oksidasyonu termodinamik olarak prosesi devam ettirmektedir. Türlerin iyonik geçişleri tabaka/gaz arayüz ve tabaka/alaşım arayüz arasındaki oksijen potansiyel farklılığından dolayı olmaktadır (Şekil 2.1). Birçok çalışmalar saf krom oksit ve/veya krom oksit oluşturan alaşımlar üzerinde yapılmıştır. Ancak Cr₂O₃ tabakası içindeki O²⁻ ve Cr³⁺'nın difüzyonu son derece yavaş olmaktadır. Oksit tabakadaki kusurlar tabaka boyunca belirlenen geçişlerde önemli bir rol oynamaktadır. Temel çalışmalar krom oksitteki tane sınırı (T.S.) difüzyonunun kafes difüzyonu üzerinde hakim olduğunu göstermektedir (Liu, 2012). Tane sınırları boyunca, difüzyon kafes difüzyonuyla kıyaslandığında T.S. difüzyonunun düşük aktivasyon enerjisinden dolayı daha düşük sıcaklıklarda çok önemli olduğu görülmektedir. Bu durumun Cr₂O₃'deki Cr ve O 'in çok düşük kendi difüzyon katsayısından dolayı olduğu düşünülmektedir. Cr₂O₃'ün tek kristalindeki Cr ve O 'in kafes kendi difüzyon katsayıları yükseltilmiş sıcaklıklarda (1100-1300°C) $\approx 10^{-17}$ cm²/s olarak ölçülmüştür.

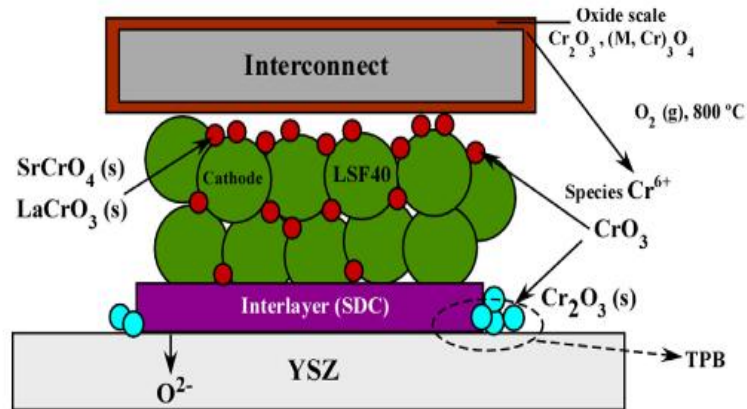


Şekil 2.1. KOYP interkonnektör oksit tabaka ve kaplama ile geçiş prosesinin şematik diyagramı (Magdefrau, 2013).

Termal olarak büyüyen Cr_2O_3 tabakası tüm krom oluşturan alaşımlar için oksidasyon esnasında kaçınılmazdır. Fe-Cr-Mn paslanmaz çelikleri için, oksidasyon tabakası $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$ spinel içermektedir. Hem Cr_2O_3 hem de $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$ elektriksel iletkenliği alaşımdan çok daha düşük olmaktadır.

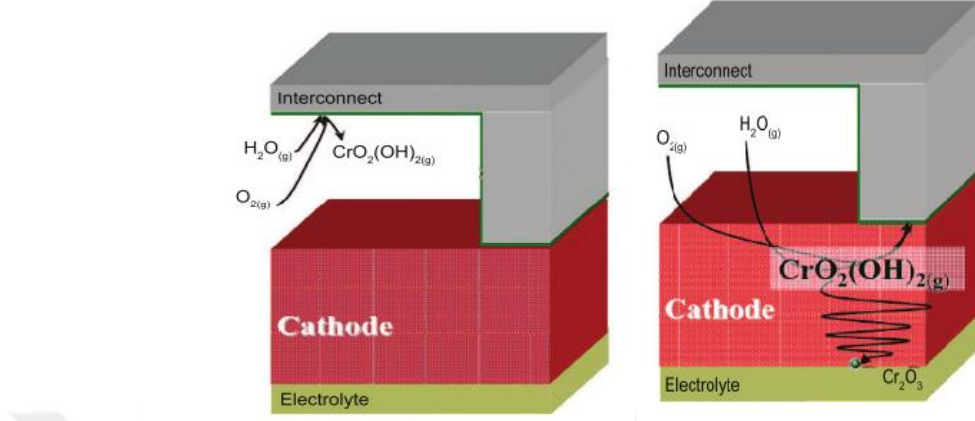
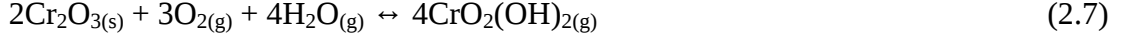
2.2.1.6 Krom zehirlenmesi

Krom oluşturan alaşımlardaki önemli sorunlardan biri de elektrotlardaki Cr zehirlenmesidir. Bu durum KOYP elektrokimyasal performansında önemli düşüşlere neden olmaktadır.



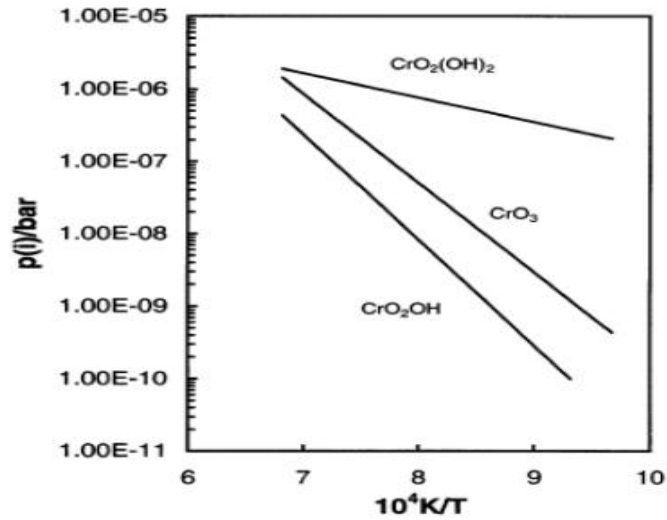
Şekil 2.2. Sistemdeki Cr zehirlenmesinin şematik diyagramı (LSF40/SDC/YSZ) (Miguel-Perez vd., 2015).

Katot tarafında, metalik alaşımların yüzeyindeki Cr_2O_3 tabakası su ve oksijen molekülleriyle reaksiyona girmekte ve +6 oksidasyon halindeki Cr ile uçucu $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ ve/veya CrO_3 oluşturmaktadır (Şekil 2.2). Reaksiyonlar şu denklemde ifade edilmiştir:

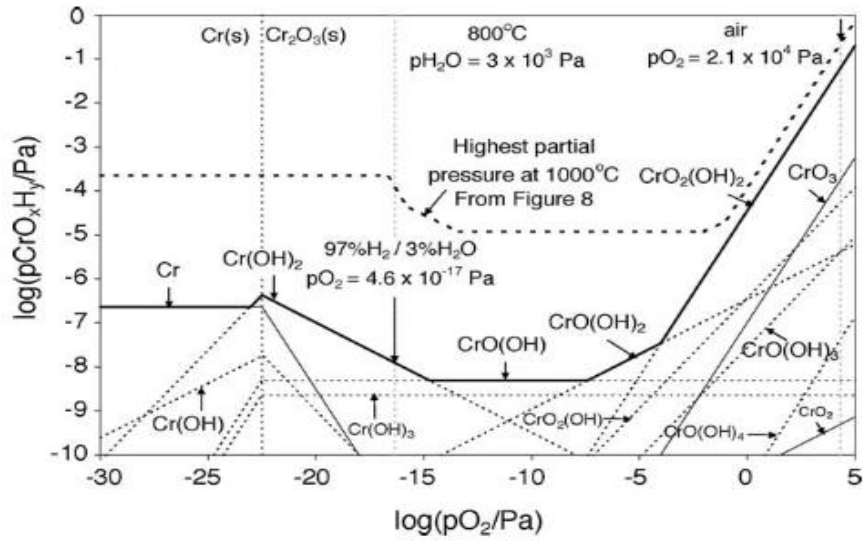


Şekil 2.3. Katot ve elektrolit arayüzündeki $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ ve Cr_2O_3 oluşumunun şematik diyagramı (Wu and Liu, 2010)

Uçucu Cr türleri katoda doğru göç etmekte ve Cr_2O_3 olarak üçlü faz sınırında (katot, elektrolit ve oksijen) ayrılmaktadır. $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ 'nin Cr_2O_3 'e indirgenmesi katot elektrokimyasal aktivitesini önemli bir şekilde kötüleştirmektedir (Şekil 2.3). Bu durum şu ise denklemlerle ifade edilmiştir:



Şekil 2.4. Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak farklı uçucu krom türlerinin buhar basınçları (Wu ve Liu, 2010)



Şekil 2.5. Oksijen kısmi basıncın bir fonksiyonu olarak 3 kPa suyun buhar basıncıyla 800°C'deki krom-oksijen-hidrojen gaz türlerinin denge buhar basınçları (Jimenez, 2013)

Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak farklı uçucu krom türlerinin buhar basınçları Şekil 2.4'de gösterilmiştir. Tüm Cr türleri arasında 600-800°C'deki KOYP çalışma sıcaklık aralığında $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ en yüksek buhar basıncına sahiptir. Şekil 2.5'de oksijen kısmi basıncın bir fonksiyonu olarak 3 kPa suyun buhar basıncıyla 800°C'deki Cr-O-H türleri için denge buhar basınçlarını görülmektedir. Denge buhar basınçları oksijenin kısmi basıncıyla artmaktadır. Dolayısıyla krom zehirlenmesi katot tarafında olmaktadır. Bu yüzden krom zehirlenmesine karşı daha yüksek katalitik aktivitesiyle katot malzemeleri kullanılmaktadır.

Krom oluşturan alaşımın doğrudan herhangi bir yüzey modifikasyonu kullanılmadığı zaman uygun performansı elde etmesi zor olmaktadır. Bu nedenle Cr_2O_3 tabaka büyümesini ve katoda krom buharlaşmasını önlemek için alaşım yüzeyine koruyucu iletken seramik kaplamaları yapmak en etkili metot olarak görülmektedir.

2.3 KOYP İnterkoneksi için Kaplamalar

KOYP katotları özellikle uçucu Cr(VI) bileşenlerine duyarlılık göstermektedir. Hava, elektrolit ve katot malzemeleri arasındaki aktif üçlü faz sınırının hızlı zehirlenmesi Cr_2O_3 ve $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ varlığında meydana gelmektedir. Hesaplamalar; anot çalışma

şartlarında $\text{Cr}_2(\text{OH})_2$ kısmi basıncının katodunkinden 7 kat daha düşük olduğunu göstermiştir. Bu yüzden Cr zehirlenmesi anot için bir sorun olarak düşünülmemektedir. Kaplanmamış Crofer 22 üzerinde Julich Araştırma Merkezinde (Almanya) yapılan test 1000 saatte % 21 oranında bozunma hızı göstermiştir. KOYP'nin diğer teknolojilerle rekabeti için, bozunma hızları kısa dönem mobil uygulamaları için 1000 saatte % 2 ve daha uzun süreli sabit uygulamaları için 1000 saatte % 0.1'in altına düşürülmesi gerektiği ortaya çıkmıştır. Dışta koruyucu $(\text{Mn,Cr})\text{O}_4$ yapısına sahip Crofer 22 gibi özel KOYP interkonnektör alaşımları 850°C 'de Cr_2O_3 ile kıyaslandığında 2-3 kat kadar Cr uçuculuğunu azalttığı gözlenmiştir (Xu vd., 2011). Ayrıca Cr buharlaşmasını ve Cr difüzyonunu sınırlandırmak için, kaplamalar aynı zamanda oksidasyonu yavaşlatmaktadır. Bu yüzden indirgenen alana özgül direnç (ASR) kaplanmamış alaşımlarla kıyaslanmaktadır. Alana özgül direnç, Cr katyonlarının dışarı ve O anyonlarının içeri difüzyonuyla tabakaların oluştuğunu göstermiştir. Böylece, iyi KOYP interkonnektör kaplamaları O iyonu iletkenliği kabul edilebilir bir şekilde düşerken, Cr için bir difüzyon bariyeri olarak görev yapmaktadır (Puranen vd., 2015). Kaplamalar aynı zamanda gerekli elektriksel iletkenliği sağlamalıdır. Ayrıca, interkonnektörün gözeneksiz olması çok önemlidir. Gözenekliliğin olmaması interkonnektöre oksijen difüzyonu için kısa devre yolları olmadığı anlamına gelmektedir. Kaplanmış interkonnektörlerin tahmin edilen yaşam ömrü bugüne kadarki en zor görevlerden biri olmuştur. Sistemler minimum 40,000 saat sürmektedir. Bazı gruplar yüksek sıcaklıklarda (900°C gibi) çalıştırarak hızlandırılmış test yapmışlardır. Fakat, kinetik ve mekanizmaların sık sık değiştiğini rapor etmişlerdir (Acchar vd., 2012; Wu ve Liu, 2010).

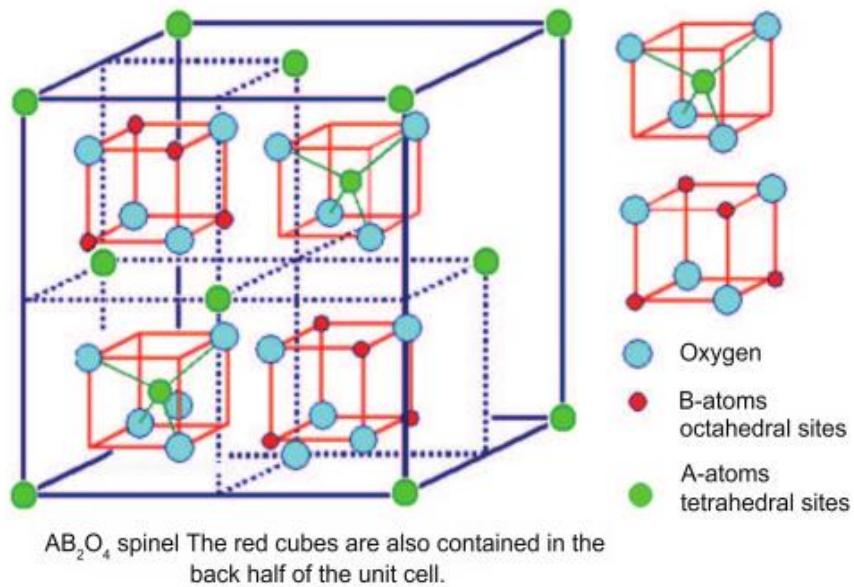
2.3.1 KOYP interkonnektör için kaplama türleri

Ferritik paslanmaz çeliklerin korozyon ve krom buharlaşma dayanımını artırmak için kaplamalar üzerine birçok çalışmalar yapılmaktadır. Bunlar çamur kaplamaları, partikül malzemelerin veya alaşımların anodik elektro-biriktirme ve katodik elektro-biriktirme gibi çalışmaları içermektedir. Ayrıca çalışma esnasında, ferritik paslanmaz çelik interkonnektörlerinin yüzey korozyonu, artan elektrik direnci ve diğer kötüleşen malzeme etkileşimlerin oluşmasıyla stak çalışması bozunmaktadır. Bu etkileri azaltmak için, organik kimyasal buhar birikimi ve büyük alan filtreli ark biriktirme, yanı sıra sol-jel yöntemleri, kimyasal ve fiziksel buhar birikimi teknikleri, plazma, termal sprej ile

perovskit gibi farklı yüzey modifikasyonları ve kaplama metotları kullanılmaktadır (Irankehah vd., 2014, Jan vd., 2008). Bugüne kadar KOYP interkonnektör kaplamaları üç ana kategoriye düşürülmüştür: spinel oksit kaplamalar, perovskit kaplamaları ve reaktif element oksit kaplamaları şeklindedir (Chen vd., 2015). Şimdiye kadar kaplama/alaşım kombinasyonlarının hiç biri 40,000 saat yaşam ömrü karşılama eğilimi göstermemiştir (Park ve Baik, 2014).

2.3.1.1 Spinel kaplamalar

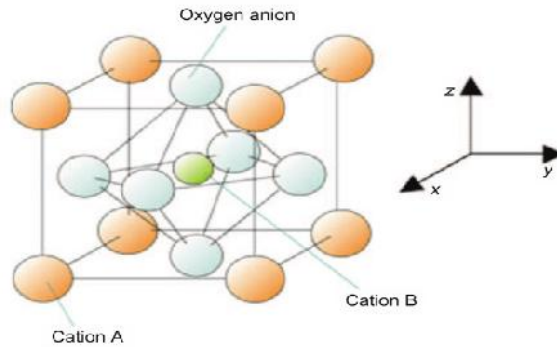
Spineller AB_2O_4 kimyasal formülü ile kübik kristal yapısına sahip bir mineral sınıfındadır. Spinel bir model yapısında A-siteleri iki değerlikli ($2+$) ve B-siteleri üç değerlikli ($3+$)'dir. Ancak iki değerlikli, üç değerlikli ve dört değerlikli katyonları ya A ya da B sitelerinde meydana gelebilmektedir. Tipik bir spinel yapısı tetrahedral sitelerin $1/8$ 'ini işgal eden iki değerlikli katyonlarıyla ve oktahedral sitelerin yarısına kadar işgal eden üç değerlikli katyonlarıyla oksijen anyonlarının yüzey merkezli kübik paketlenmesinden oluşmaktadır. Spinel, kararlı bir spinel faza oksidize olan oksit ya da metalik tabaka olarak kaplanmaktadır. En popüler spineller Mn ve Co içerir. $Mn_{1+\delta}Co_{2-\delta}O_4$ (MCO) spinelleri en yaygın şekilde kullanılmaktadır. $0.3 < \delta < 0.9$ için MCO spinellerinin karışık kübik ve tetragonal kristal yapısına sahip olduğu rapor edilmiştir. $\delta < 0.3$ için kararlı kristal yapısının kübik ve $\delta < 0.9$ için tetragonal kristal yapısının kararlı olduğu görülmüştür (Paknahad vd., 2015).



Şekil 2.6. AB₂O₄ spinel kristal yapısının şematik diyagramı (Wu ve Liu, 2010)

2.3.1.2 Perovskit kaplamaları

Perovskitler ABO_3 kimyasal formülü ile sınıflandırılmaktadır. Düzenli perovskit yapısı kübiktir. Birim hücreyle A katyonları küpün köşelerini işgal eder, B katyonları cisim merkezli pozisyonu işgal eder, oksijen anyonları ise yüzey merkezlerde yer alır. Perovskit yapıları kübik, ortorombik, tetragonal ya da trigonal olabilmektedir. Bu oksit kaplamaların çoğu elektriksel olarak iletkenidir, diğer hücre bileşenleriyle iyi bir IGK eşleşmesine sahiptir ve sistemlerine birleşmiş reaktif elementleri kullanabilmektedirler. Bir grup; $La_{0.65}Sr_{0.3}MnO_3$ (LSM) ve $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ (LSCF) kaplamaları 40 kata kadar Cr uçuculuğunu azalttığını gösterirken, diğer grup ise bu kaplamaları, kaplamalar boyunca Cr'un hızlı difüzyonundan dolayı Cr bariyer kaplamaları olarak göstermemiştir (Moran-Ruiz vd., 2015a). Diğer çalışılan yaygın kompozitler $La_{0.8}Sr_{0.2}CrO_3$ (LSC), $LaCrO_3$ (LC) ve Ti katkılı $LaMnO_3$ içermektedir. Bu malzemeler karışık iyonik ve elektronik iletkenliklerinden dolayı KOYP katot malzemeleri olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Dayaghi vd., 2013; Lee, 2014;).



Şekil 2.7. ABO_3 perovskit kristal yapının şematik diyagramı (Wu ve Liu, 2010)

2.3.1.3 Reaktif element oksit kaplamaları

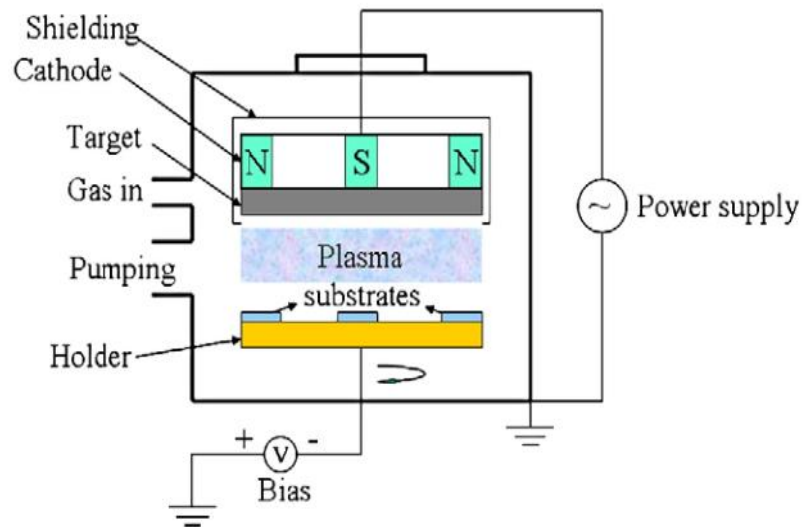
Reaktif element oksit kaplamaları genellikle ince ($<1 \mu m$) elde edilmekte, dışarı doğru Cr difüzyonunun yavaşlamasını sağlamak ve krom oksit tabaka yapışmasını artırmaktadır. En yaygın çalışma Crofer 22, AL 453 ve Haynes 230 üzerindeki La_2O_3 , Nd_2O_3 ve Y_2O_3 kaplamaları olmuştur. Bu üç kaplamanın dışında sadece La_2O_3 , H230'un oksidasyon hızını azaltmıştır. Bu Nd_2O_3 ve Y_2O_3 kaplamalarını göstermektedir. Reaktif element oksitler KOYP kaplamalarında önemli bir rol oynarken, tabaka yapışmasını artırmak için mangan kobalt oksit spinellerinde kullanılan küçük bir element olarak görülebilmektedir.

2.4 Kaplama Uygulamasının Metotları

Şimdiye kadar pek çok teknik kullanılmıştır. Fakat en sık kullanılan dört özel kaplama tekniği: manyetik sıçratma, elektrokaplama, metal organik kimyasal buhar biriktirme ve çamur prosesidir. Ayrıca ek kaplama teknikleri büyük alan filtreli ark biriktirme, plazma spreyleme, paket sementasyonu ve titreşimli lazer biriktirme olarak literatürde yer almaktadır (Thomann vd., 2013).

2.4.1 Manyetik alanda sıçratma

Manyetik alanda sıçratma fiziksel buhar biriktirmenin (PVD) bir şeklidir. Bu teknik Şekil 2.8’de görüldüğü gibi, bir vakum odasına kaplanacak numunenin yerleştirilmesiyle yapılmaktadır. Bu istenen kaplanan malzeme hedef (target) olarak cihaz içine yerleştirilmekte, mıknatıs ise plazmadan istenmeyen elektronları toplamak için hedefin arkasına yerleştirilmektedir. Bu kullanılan manyetik alanlar gaussun yüzlerce siparişi üzerine gönderilmektedir. Böylece plazmadaki elektronlar etkilenebilmektedir. Ancak iyonlar etkilenmemektedir. Argon gazı odaya püskürtülmekte ve plazma bir elektrik alanın uygulanmasıyla elde edilmektedir. Argon iyonları hedef malzemeye çarpmakta ve hedef yüzeyden iyonlar ve moleküller enerjik olarak azalmaktadır. Genellikle negatif olarak yüklenen sapma hedef yüzeyin sıçratmasını artırmak için hedefe uygulanmaktadır. Oluşan buhar daha sonra bir kaplama oluşturmak için substrat üzerine biriktirmektedir (Fu vd., 2012).



Şekil 2.8. Manyetik sıçratma prosesinin şematik bir diyagramı (Chu vd., 2009a)

Radyo frekansı manyetik sıçratmaya benzer bir kurulumdur ve iletken olmayan hedef malzemeleri saçmak için kullanılmaktadır. KOYP interkonnektör kaplamaları perovskit ve spinel kaplamaları üretmek için DC ve rf manyetik sıçratma kullanılarak uygulanmaktadır. Tipik olarak oluşan kaplamalar ince (0.3-1 μm) elde edilmektedir. Fakat eğer birikme süreleri daha uzun kullanılırsa daha kalın olabilmektedir. $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{O}_3$ (LSM) kaplamaları DC manyetik sıçratma ile hazırlanmaktadır. Başarılı şekilde bu teknik kullanılarak ince filmler birikmektedir. Ancak biriktirme kaplamaları amorf olmaktadır. Kaplamayı kristalize etmek için ısıtma üzerinde, kaplama çamur çatlakları oluşturmakta ve bazı durumlarda substrat yüzeyinden ayrılabilir. Bazı gruplar kaplama ve substrat arasındaki ısıl genleşmedeki bu farklılıklara katkıda bulunurken, diğerleri esaslar kristalizasyon prosesi esnasında meydana gelen hacim değişikliklerine neden olabilmektedir. Başka gruplar ise manyetik sıçratma tarafından biriken LaCrO_3 kaplamalarını çalışmıştır. Birkez daha biriken kaplamaları amorf ve bir kristal yapısı oluşturmak için ısıl işleme ihtiyaç duymaktadır. Manyetik saçılan metalik $\text{Mn}_{50}\text{Co}_{50}$ kaplamaları bir MCO spinel fazı oluşturması için bir ön madde olarak kullanılmıştır. Saf metaller avantajlar sunmuştur. Çünkü onların oksitlerinden daha yüksek sıçratma verimine sahiptirler. Ancak yazarlar 1 μm kalın metalik kaplamanın sürekli birikme için 1.5 saatin üzerinde zaman aldığını rapor etmişlerdir. Yavaş biriktirme hızı, ekipmanın yüksek maliyeti ve tabakalanmasında zorluk, ucuz üretim için kaplamanın bir yaklaşımı olarak bunu acı bir şekilde sınırlamıştır (Mardare vd., 2009b).

2.4.2 Elektrolizle kaplama

Elektrokaplama bir elektrolit çözeltisiyle bağlantılı elektrokimyasal bir hücredeki basit bir prosestir. Elektrolit genellikle kaplama olabilecek metal türlerinin tuzlarını içermektedir. Anot ya elektrolitteki metal gibi aynı saf metal ya da platin gibi bir soy metal olabilmektedir. Kaplanmış olan kısım katottur. DC akımı uygulandığı zaman, anottaki metal oksidize olmakta ve çözeltiye geçmektedir. Uygulanan akım negatif olarak yüklü katoda pozitif metal iyonlarını göndermektedir. Bu kaplama yaklaşımı KOYP kaplamalarını biriktirmek için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Elektrokaplama, metaller en yaygın bir şekilde kaplanmış malzemeleri gibi iletken malzemeyi sınırlandırmaktadır. Pek çok geçiş metalleri bir oksidasyon ürünü olarak spinel yapısında bulunmaktadır (Magdefrau, 2013).

2.4.3 Metal-organik kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle kaplama

Metal organik kimyasal buhar biriktirme elektronik endüstrisinde ince bileşik yarı iletkenleri üretmek için yaygın bir şekilde kullanılan kaplama prosesidir. Bu proses buhar fazına ısıtılan bir metal alkil veya metal hidrür ön maddelerinin kullanımını içermektedir. Saflığı bozuk bir gaz-anahtarı ile birçok soğuk duvar bir reaktöre buharları girdirmek için kullanılmaktadır. Pek çok durumlarda hidrojen taşıyıcı bir gaz olarak kullanılmaktadır. Bugüne kadar bu kaplama tekniği La_2O_3 , Nd_2O_3 ve Y_2O_3 gibi reaktif element oksitlerin biriken ince kaplamaları için Fontana ve arkadaşları tarafından literatürde rapor edilmiştir. Metal-organik kimyasal biriktirme yöntemi Crofer 22, Haynes 230 ve AL 453 içeren sayısız alaşımlar üzerinde 100-200 nm kalın kaplamaları biriktirmek için kullanılmıştır (Fontana vd., 2012).

2.4.4 Çamur kaplama

Çamur prosesleri KOYP interkonnektör kaplamaları biriktiren düşük maliyetli, kolay üretilabilir bir metot olarak görülmektedir. Aynı zamanda ipek baskı, baskı spreyleme veya daldırıp batırarak kaplama prosesleri kullanılarak birikmesinden dolayı oldukça çekicilik göstermektedir. Çamur kaplama çok aşamalı bir prosestir ve genellikle ince, kimyasal olarak homojen seramik tozun üretimiyle başlamaktadır. Glisin-nitrat prosesinde glisinle karıştırılan ve yanıcaya kadar ısıtılan nitrat ön madde çözeltileri ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_3$ ve $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$ gibi) kullanılmaktadır. Reaksiyon ürünü daha sonra havada kalsine edilmektedir. Bir çamur süspansiyonu bağlayıcı ilavesiyle elde edilmektedir. Çamur daha sonra tipik olarak boyama, spreyleme, daldırıp batırma veya ipek baskı ile interkonnektör yüzeyine uygulanan son çamur yapısını elde etmek için değirmende karıştırılmaktadır.

BÖLÜM III

MATERYAL VE METOD

3.1 Materyal

3.1.1 Çalışmada kullanılan cihazlar

XRD (X-ışınları difraksiyonu): Niğde Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı, Niğde.

SEM (Taramalı elektron mikroskobu) / EDS (enerji dağılımlı spektrometresi): Erciyes Üniversitesi, ERNAM, Kayseri.

Yakıt pili test istasyonu: Niğde Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Niğde.

Şerit döküm (Tape Casting): Niğde Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Niğde.

Pres (Hidrolik ve izostatik): Niğde Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Niğde.

Bilyalı Değirmen: Niğde Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Niğde.

Üç milli değirmen (Three roll milling, EXACT 35): Niğde Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Niğde.

Öğütücü (Retsch PM 100): Niğde Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Niğde.

Lazer: Niğde Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü, Niğde.

Yüksek sıcaklık fırını (Protherm): Niğde Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Niğde.

Etüv: Niğde Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Niğde.

İpek baskı (screen printing): Niğde Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Niğde.

De-iyonize su üretici: Niğde Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Niğde.

Hava pompası: Niğde Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Niğde.

Analitik terazi: Niğde Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Niğde.

Manyetik karıştırıcı: Niğde Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Niğde.

PVD Kaplama Cihazı: Melikşah Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Kayseri.

Zımparalama-Parlatma Cihazı (metkon forcipol 2V (grinder-polisher): Melikşah Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Kayseri.

Ultrasonik banyo: Melikşah Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Kayseri.

Datalogger (datakaydedici): Melikşah Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Kayseri.

Güç kaynağı: Niğde Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Kayseri.

3.1.2 Kullanılan kimyasal maddeler

LSM (Nextech Materials, Columbus, OH, USA), LSF (Nextech Materials, Columbus, OH, USA), LSCF (Nextech Materials, Columbus, OH, USA), $(\text{Mn,Co})_3\text{O}_4$ (Nextech Materials, Columbus, OH, USA), PEG (Sigma-Aldrich), PVB (Sigma-Aldrich), balık yağı (Sigma-Aldrich), α -terpineol (sigma-Aldrich), etil selüloz (sigma-Aldrich), aseton (Merck), etil alkol (Merck).

3.2 Metot

Literatürde de yaygın bir şekilde kullanılan Crofer 22 APU bu tezde KOYP’de interkonnektör malzemesi olarak seçilmiştir. Çalışmada iki türlü kaplama tekniği kullanılmıştır: Bunlar; İpek Baskı (Screen Printing) ve Manyetik Alanda Sıçratma (Magnetron Sputtering)’dir.

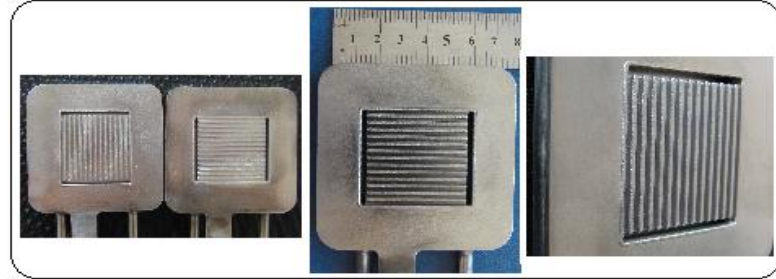
KOYP’nin yüksek çalışma sıcaklığından (800°C - 900°C) dolayı sınırlı sayıda alaşım akım toplama amacıyla kullanılmaktadır. Bu alaşımların elektriksel iletkenliği genellikle KOYP’nin çalışması esnasında düşmektedir. Nedeni ise oldukça korozif olan katot ortamından (hava tarafı) kaynaklanmaktadır. Bu tür alaşımlardan Cr buharlaşması da performansın bozunmasında önemli bir sorun teşkil etmektedir. Bu problemlere çözüm için ipek baskı ve manyetik alanda sıçratma olmak üzere iki türlü kaplama yöntemi kullanılmıştır.

İpek baskı yöntemiyle kaplamalarda spinel $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ ve perovskit $\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.40}\text{FeO}_3$ karışımı korozyon için Crofer 22 APU alaşımı üzerine kaplanarak kısa stak performansları incelenmiştir. Bunun için ilk olarak kaplanmamış Crofer 22 APU interkonnektör malzemesi $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ ile kaplanmıştır. Bu kaplama 1000°C ’de hava atmosferinde oksidize edilmiştir. İkinci bir çalışma olarak yine interkonnektör üzerine $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ kaplanarak 1000°C ’de 2 saat oksidize edilmiştir. Üçüncü olarak $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ ile kaplama yapılmıştır. Bu kaplama önce H_2 atmosferine maruz bırakılmıştır, daha sonra O_2 atmosferinde oksidize edilmiştir. Son olarak $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4 + \text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.40}\text{FeO}_3$ seramik toz kompozitleri kaplama malzemesi olarak kullanılmıştır. Bu karışım kaplaması da önce H_2 daha sonra O_2 atmosferine maruz bırakılmıştır. İnter-konnektörler üzerine kaplaması yapılan tüm numuneler kaplanmamış

interkonnektörlerle performansları karşılaştırılmıştır. Bunun için her bir deney 100 saat çalıştırılarak KOYP test istasyonunda test edilmiştir. Sonuçlar kaplanmamış interkonnektörün 4.5 W'tan 3.8 W'a (% 15,6) düşerek performansta önemli bir kayba neden olmuştur. Diğer yandan, $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$ ve $La_{0.60}Sr_{0.40}FeO_3$ karışımının ipek baskı yöntemiyle kaplı hücreleri kısa dönem performans testlerinde 5.78 W 'tan 5.42 W 'a (% 6,3) düşüş göstermiştir. Bu çalışmada yapılan kaplamalar her ne kadar kaplanmamış olan interkonnektöre göre KOYP'nin çalışma performansını artırsa da ikinci bir alternatif çözüme ihtiyaç duyulmuştur. Bu nedenle diğer bir çalışma da rf (radyo frekansı) manyetik sıçratma (magnetron sputtering) yöntemiyle yapılan kaplama olmuştur. İnterkonnektör kuponları perovskit LSM, LSF, LSCF ve spinel $(Mn,Co)_3O_4$ malzemeleri ile 100 nm, 200 nm ve 300 nm kalınlıklarında kaplanmıştır. Kaplanan bu numunelerin dirençleri dört prob tekniğiyle 800°C'de uzun süreli çalıştırılmasıyla ölçülmüş ve kaplanmamış numuneyle karşılaştırılmıştır.

3.2.1 İpek baskı yöntemiyle kaplama

Bu çalışmada, Crofer 22 APU interkonnektörleri 1 cm kalınlığında 6 cm x 6 cm olarak lazerle kesilmiştir ve her bir numune paralel akış alanında işlenmiştir (Fotoğraf 3.1).



Fotoğraf 3.1. Katı oksit yakıt pilinde kullanılan akış kanallarını gösteren interkonnektör

3.2.1.1 İnterkonnektör yüzeyinin temizlenmesi

Kaplama işlemi yapılmadan önce her bir metalik interkonnektör (Crofer 22 APU) yüzeyi SiC giritli (230, 600 ve 1200) aşındırıcı kağıt ile zımparalanarak temizlenmiştir. Arkasından 2 µm elmas pasta ile iyice parlatılmıştır. Daha sonra Crofer 22 APU kuponları kaplanmadan önce yüzeyinde herhangi bir kalıntı olmaması için aseton ile ultrasonik olarak yıkanmış arkasından da 10 dakika boyunca saf su ile temizlenmiştir. Aynı şekilde etanolde ultrasonik olarak yıkanmıştır ve 2 dakika saf su ile

temizlenmiştir. Böylece, temizleme prosesi sonlanmıştır. Son olarak numuneler 80°C'de etüvde kurutulmuştur (Zhang vd., 2011).

3.2.1.2 Kaplama malzemesinin hazırlanması

Spinel $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$ ve perovskit $La_{0.60}Sr_{0.40}FeO_3$ kompozit malzemeleri ticari tozlardan (Nextech Materials, Columbus, OH, USA) hazırlanmıştır. Tozlar polimer reçine ve dispers ilavesinin ardından organik çözücü karışımlarıyla üç milli değirmende (EXACT 35) iyice karıştırılarak numunelerin ipek baskı yöntemiyle kaplanması için pasta haline getirilmiştir. Hazırlanan pastada bağlayıcı (PVB), dispersant (menhaden fish oil) ve çözücü (etil alkol + etil metil keton karışımı) koruyucu etken olarak kullanılırken, etil selüloz ve α -terpinol ise iletkenliği sağlaması için kullanılmıştır (Moran-Ruiz vd., 2015b).

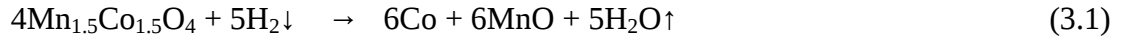
3.2.1.3 İpek baskı yöntemiyle kaplama ve oksidasyonu



Fotoğraf 3.2. İpek baskı (screen printing) cihazı

Hazırlanan her bir pasta metalik interkonnektör (Crofer 22 APU) yüzeyine ipek baskı yöntemiyle başarılı bir şekilde uygulanmıştır (Fotoğraf 3.2). Katot tarafına (hava tarafı) beş farklı interkonnektör kısa dönem (100 saat) KOYP testi için hazırlanmıştır. İlk deneme, yüzeyi iyice temizlenmiş ve herhangi bir kaplama yapılmayan kaplanmamış Crofer 22 APU uygulanmıştır. Bu numune karşılaştırma için hazırlanmıştır. İkinci denemede $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$ ipek baskı yöntemiyle kaplanarak 1000°C'de oksidize edilmiştir. Üçüncü deneme ise $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$ pastası kullanılarak ipek baskı yöntemiyle kaplanmış ve daha sonra numuneler oksijen atmosferinde (2 L / dk) 1000°C'de 2 saat oksidize edilmiştir. $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$ spinel kaplama aynı zamanda dördüncü grup

numuneleri için de kullanılmıştır. Kaplanan bu interkonnektör etüvde kurutulmuştur. 850°C’de 4 saat hidrojen fırınında (saf H₂ atmosferi) ısıtılmıştır ve daha sonra 760-800°C’de hava ortamında oksidize edilmiştir. Son deneme ise Mn_{1.5}Co_{1.5}O₄ ve La_{0.60}Sr_{0.40}FeO₃ karışımıyla hazırlanan pasta ile elde edilmiştir. Düşük sinterleme sıcaklığında uygun kaplama yoğunluğu elde etmek için, kaplama başlangıçta indirgenen bir atmosferde ısıtılmalıdır. Bu ısıtılma işlemi esnasında, spinel toz aşağıda görüldüğü gibi çoklu faza ayrışmaktadır:



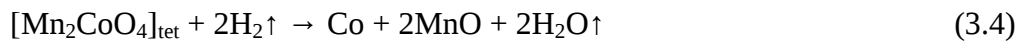
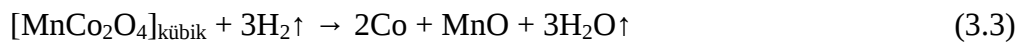
Bu ısıtılma işlemi sonrasında, kaplama ince MnO ve Co tanelerinin gözenekli bir karışımını oluşturur. Havadaki ısıtılma işlemi esnasında, reaksiyon sinterleme prosesi kaplamanın daha yoğun ve daha yüksek iletkenliği ile sonuçlanır. Aşağıdaki oksidasyon mekanizması gerçekleşmektedir.



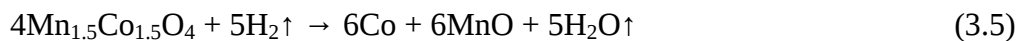
İkinci aşama prosesi hava gibi oksidasyon atmosferinde ısıtılma işlemi gerektirir. Bu ısıtılma işleminin asıl amacı oksidasyon ve difüzyon prosesini kontrol etmektir (Choi vd., 2011a).

Ferritik paslanmaz çelik üzerine Mn_{1.5}Co_{1.5}O₄’ün termal büyümesi daha detaylı bir şekilde verilmiştir:

İndirgenme: 800°C’de 24 saat H₂/Ar + % 3 H₂O ortamındaki Mn_{1.5}Co_{1.5}O₄ indirgenme reaksiyonu;



↓



Oksidasyon: 800°C’de 100 saat Hava + % 3 H₂O ortamındaki Mn_{1.5}Co_{1.5}O₄ oksidasyon reaksiyonu;



↓

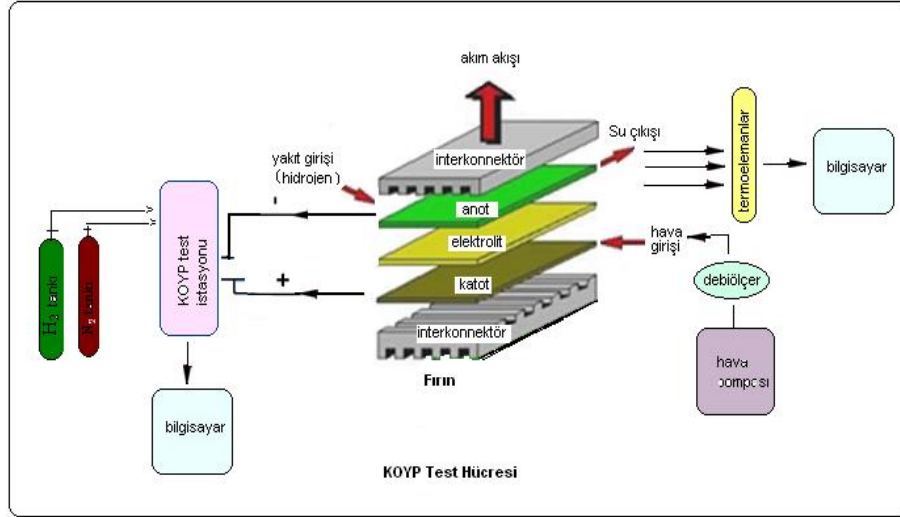


3.2.1.4 KOYP performans ölçümleri

Hücrelerin performans ölçümleri yakıt pili test istasyonunda ilk olarak kaplanmamış interkonnektör için yapılmıştır (Fotoğraf 3.3). İnterkonnektörler çeşitli kaplama malzemeleriyle ve farklı kaplama prosesleriyle hazırlanmıştır. Metalik interkonnektör yüzeyi oksidize edildikten sonra aynı ölçüm prosedürleri YSZ (Y_2O_3)_{0.08}(ZrO_2)_{0.92} elektrolit destekli KOYP'ye uygulanmıştır. Şekil 3.1'de KOYP deney düzeneği görülmektedir. Çalışmada 16 cm² aktif alana sahip hücreler kullanılmıştır. Kısa stackler ilk olarak 800°C'ye ısıtılmıştır. Hücre performansı yakıt (1 L / dk) olarak hidrojenle (% 3 nemlilikte) ve oksidant (2 L / dk) olarak havada 800°C'de test edilmiştir. Kaplanmış interkonnektörlerin ölçülen hücre performans değerleri kaplanmamış interkonnektörle karşılaştırılmıştır. Kaplanmış ve kaplanmamış numunelerin yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM, Carl Zeiss Evo 40) ile analiz edilmiştir.

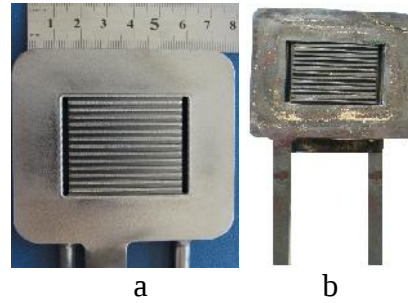


Fotoğraf 3.3. Yakıt pili test istasyonu (Scibner 855)



Şekil 3.1. KOYP deney düzeneği

Fotoğraf 3.4(a)'da görüldüğü gibi, yüzeyi iyice temizlenen ve hiç bir kaplamanın yapılmadığı interkonnektör yüzeyinin test öncesinde oldukça parlak ve pürüzsüz olduğu görülmektedir. (b)'de ise test sonrasında bakıldığında hava tarafındaki interkonnektör yüzeyinin korozyona uğrayarak paslandığı görülmektedir. Bu durum ise yakıt pilini olumsuz yönde etkileyerek performansında ve çalışma ömründe düşüşe neden olmaktadır.



Fotoğraf 3.4. Crofer 22 APU interkonnektörünün (a) test öncesi, (b) test sonrası yüzeyi

3.2.2 Manyetik alanda sıçratma yöntemiyle kaplama

Bu çalışmada, Crofer 22 APU interkonnektörleri lazerle 4 mm kalınlığında 20 mm x 20 mm boyutlarında kuponlar halinde kesilmiştir. Tezin bu aşamasında ticari olarak satın alınan tozlar kompozit malzeme olarak hazırlanmıştır. Bu elde edilen kompozit malzemelerden PVD için hedef malzeme (target) hazırlanmıştır. Kaplanmamış Crofer 22 APU yüzeylerinin manyetik sıçratma yöntemiyle kaplaması yapılmıştır. Crofer 22 APU kuponlar için farklı hedef malzemeler perovskit LSM ($\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$), LSF ($\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.40}\text{FeO}_3$), LSCF ($\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.40}\text{Co}_{0.20}\text{Fe}_{0.80}\text{O}_3$) ve spinel $(\text{MnCo})_3\text{O}_4$

($Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$) ve farklı kalınlıklar (100 nm, 200 nm ve 300 nm) Rf manyetik sıçratma yöntemiyle 20 mm x 20 mm şeklindeki Crofer 22 APU yüzeylerine uygulanarak hazırlanmıştır. Kupon numunelerinin dirençleri dört prob tekniği kullanılarak ölçülmüştür. Kaplanmış ve kaplanmamış Crofer 22 APU kuponlarının mikroyapıları taramalı elektron mikroskobu (SEM) (ZEISS EVO LS10) ve Enerji Dağılımlı Spektrometre (EDS) ile incelenmiştir, X-ışını difraksiyonu (XRD) yöntemiyle karakterize edilmiştir.

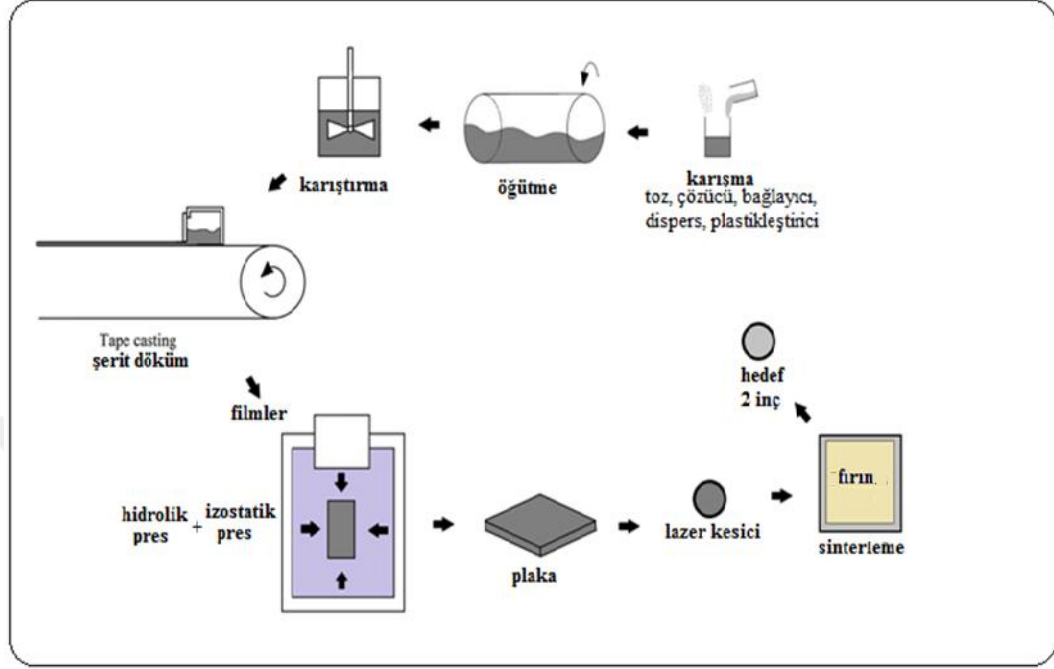
3.2.2.1 Kaplanmamış Crofer 22 APU kuponlarının hazırlanması

Test edilecek Crofer 22 APU yüzeyleri daha pürüzsüz ve temiz olması için metkon forcipol 2V (grinder-polisher) cihazında zımparalama ve parlatma işlemi yapılmıştır. Zımpara olarak sırasıyla 240, 400, 600, 800, 1000, 1200 ve 2000 gritli SiC diskleri kullanılmıştır. Zımparalama işlemleri ayna görüntüsü elde edilinceye kadar aşama aşama yapılmıştır. Zımparalama işlemi su ile yapılırken, parlatma işleminde metkon diamond suspension monocrystalline solüsyonu (1 μm) kullanılarak yapılmıştır. Kuponları kaplamadan önce herhangi bir kalıntı kaldıysa asetonla arkasından da izopropanolle ultrasonik olarak temizlenmiştir ve sonra da 80°C'de kurutulmuştur (Yang vd., 2015). 20 mm x 20 mm x 4 mm'lik Crofer 22 APU kuponları bu şekilde kaplama için hazır duruma getirilmiştir.

3.2.2.2 Ticari LSF, LSM, LSCF ve (Mn,Co)₃O₄ tozlarından hedef malzemelerin hazırlanması

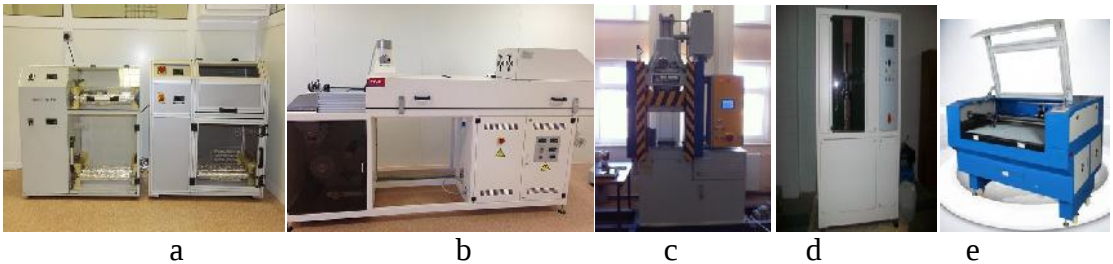
Ticari spinel $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$ ($(MnCo)_3O_4$) [Fuelcellmaterials.com] ve perovskit LSF ($La_{0.60}Sr_{0.40}FeO_3$), LSM ($La_{0.80}Sr_{0.20}MnO_3$) ve LSCF ($La_{0.60}Sr_{0.40}Co_{0.20}Fe_{0.80}O_3$) [Nextech Materials] tozlarının kompozit malzemeleri organik karışımlar kullanılarak hazırlanmıştır (Şekil 3.2). Tozlar önce içerisinde zirkonyum toprakları bulunan polietilen şişelere konulmuştur. Üzerine bağlayıcı olarak polivinilbütrol (PVB), dağıtıcı olarak balık yağı (menhaden fish oil), plastikleştirici olarak polietilen glikol (PEG-200) ve çözücü olarak alkol karışımı (etil alkol + etil metil keton) ilave edilmiştir. Daha sonra bu karışım 18 saat boyunca değirmende zirkonyum toprakları ile öğütülmüştür (Fotoğraf 3.5a). Karışımın istenen kıvama gelmesi için manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Elde

edilen bu karışım şerit döküm (tape casting) cihazında ince filmler haline getirilmiştir (Fotoğraf 3.5b).



Şekil 3.2. Hedef malzemenin üretim aşamaları (Bakal vd., 2014)

Bunun için mylar şerit üzerine 190 μm doktor blade aralığında dökülen katot tabakalarının atmosferik ortamda 30 dakikalık kurutma sonrasındaki kalınlığı 55 μm olarak ölçülmüştür. Bu şeritler istenen kalınlığı sağlaması için üst üste konulmuştur. Önce 20 MPa basınç altında 8 dakika bekletilerek hidrolik preste ön laminasyon işlemine tabi tutulmuştur (Fotoğraf 3.5c). Son laminasyon işlemi için ise 70°C sıcaklık ve 40 MPa basınç altında 4 dakikalık bekletme süresinin ardından izostatik pres yardımıyla laminasyon tamamlanmıştır (Fotoğraf 3.5d). Presleme işleminden sonra lazer kesici yardımıyla bu elde edilen membranlar istenen boyutta kesilmiştir (Fotoğraf 3.5e).



Fotoğraf 3.5. (a) Malzemelerin karışmasını sağlayan değirmen, (b) film üretiminde kullanılan şerit döküm cihazı, (c) üretim aşamasında kullanılan hidrolik pres, (d) izostatik pres, (e) lazer kesici

Kesilen bu membran fırında önce bağlayıcı giderme aşamasına (1000°C) tabi tutulmuştur. Daha sonra ikinci aşama olan sinterleme aşamasında tozların iyice birbirine yapışması sağlanmıştır. Bu şekilde 50 mm'lik manyetik sıçratma için hedef malzemeler elde edilmiştir. Elde edilen bu malzemeler daha sonra PVD cihazında bulunan tabanca (gun) ile hedef malzeme arasındaki termal stresi azaltması için bakır ile bağlanarak desteklenmesi sağlanmıştır. İndiyumun kolay erimesi ve yapışma özelliğinin yüksek olmasından dolayı indiyum bakır ile hedef malzemeyi yapıştırmak için kullanılmıştır. 200-300°C civarındaki ısıtıcı tabla üzerine indiyum lehim ile bağlanmıştır (Fotoğraf 3.6). Bu hazırlanan hedef malzeme soğutulduktan sonra manyetik alanda sıçratma için cihaza yerleştirilmiştir.



Fotoğraf 3.6. Üretilen hedef malzemelerin (target) fotoğrafları

3.2.2.3 Manyetik alanda sıçratma yöntemiyle kaplama işlemi

Manyetik alanda sıçratma yöntemine göre hazırlanıp kaplanan numuneler kaplama sonrası 850°C'de 4 saat hidrojen atmosferinde sinterlenip, daha sonra da sıcaklık 760°C'ye düşürülerek bu sıcaklıkta oksijen atmosferli bir fırında 12 saat bekletilmiştir. Bu işlemler sonunda numuneler dört prob tekniğinde test için hazır hale getirilmiştir. Dört prob tekniğini uygulamak üzere test için numuneler fırına yerleştirilmiştir. Bunun için aynı Crofer 22 APU kuponlardan iki adet daha hazırlanarak numunenin her iki tarafında da elektrot olarak kullanılmıştır. Hangi malzeme ile kaplama yapılmışsa o malzemenin pastasından bu elektrotlara hem kontakt hem de iletkenliği sağlaması için sürülmüştür. Datakaydedicide (Datalogger) ortalama 1250 saat boyunca hava atmosferinde değişen akım ve voltaj değerleri kaydedilmiştir. $V=IR$ ile direnç hesaplamaları yapılmıştır. Kaplamalar daha sonra PVD manyetik alanda sıçratma cihazında kaplanmıştır (Fotoğraf 3.7).



Fotoğraf 3.7. PVD kaplama cihazının fotoğrafı

3.2.2.3.1 Filmlerin üretimi

Bu çalışma kapsamında dört farklı manyetik film üretilmiştir. Filmlerin tamamı Crofer 22 APU kupon altlıkların üzerine üretilmiştir. Kupon altlıklar depolama öncesinde sıçratma cihazında 40 saniyelik(s) ön-temizlik işlemine tabi tutulmuştur. Sıçratma sisteminde hedef malzeme olarak LSF, LSM, LSCF ve $(\text{Mn,Co})_3\text{O}_4$ kullanılmıştır. Üretilen filmlerin üretim yöntemi her film için detaylı bir şekilde açıklanmıştır.

100 nm LSF filminin üretimi: Öncelikle kupon altlığa 40 s süreyle 40 W güçte sıçratma cihazında ön-temizlik işlemine tabi tutulmuştur. Altlığın temizlenmesinin ardından sıçratma cihazına hedef olarak LSF yerleştirilmiştir. Sıçratma 56 W güç ve 18 mTorr Ar gazı basıncında gerçekleştirilmiştir. Sıçratma sisteminde LSF hedefin verilen basınç ve güç parametrelerinde ortalama 0,5 $\text{Å}/\text{s}$ ile altlığa depolama yaptığından, 100 nm LSF tabakası için sistem 202 dk. çalıştırılarak LSF film üretilmiştir.

100 nm LSCF filminin üretimi: Öncelikle kupon altlığa 40 s süreyle 40 W güçte sıçratma cihazında ön-temizlik işlemine tabi tutulmuştur. Altlığın temizlenmesinin ardından sıçratma cihazına hedef olarak LSCF yerleştirilmiştir. Sıçratma 84 W güç ve 19 mTorr Ar gazı basıncında gerçekleştirilmiştir. Sıçratma sisteminde LSCF hedefin verilen basınç ve güç parametrelerinde ortalama 0,6 $\text{Å}/\text{s}$ ile altlığa depolama yaptığından, 100 nm LSCF tabakası için sistem 195 dk. çalıştırılarak LSCF film üretilmiştir.

100 nm LSM filminin üretimi: Öncelikle kupon altlığı 40 s süreyle 40 W güçte sıçratma cihazında ön-temizlik işlemine tabi tutulmuştur. Altlığın temizlenmesinin ardından sıçratma cihazına hedef olarak LSM yerleştirilmiştir. Sıçratma 85 W güç ve 18 mTorr Ar gazı basıncında gerçekleştirilmiştir. Sıçratma sisteminde LSM hedefin verilen basınç ve güç parametrelerinde ortalama 0,8 A₀/s ile altlığa depolama yaptığından, 100 nm LSM tabakası için sistem 132 dk. çalıştırılarak LSM film üretilmiştir.

100 nm (Mn,Co)₃O₄ filminin üretimi: Öncelikle kupon altlığı 40 s süreyle 40 W güçte sıçratma cihazında ön-temizlik işlemine tabi tutulmuştur. Altlığın temizlenmesinin ardından sıçratma cihazına hedef olarak (Mn,Co)₃O₄ yerleştirilmiştir. Sıçratma 54 W güç ve 16 mTorr Ar gazı basıncında gerçekleştirilmiştir. Sıçratma sisteminde (Mn,Co)₃O₄ hedefin verilen basınç ve güç parametrelerinde ortalama 0,4 A₀/s ile altlığa depolama yaptığından, 100 nm LSF tabakası için sistem 325 dk. çalıştırılarak (Mn,Co)₃O₄ film üretilmiştir.

Filmlerde kullanılan hedeflerin sıçratma cihazındaki ortalama depolama parametreleri Çizelge 3.1’de verilmiştir. 200 nm ve 300 nm kaplamalar için de aynı parametreler tekrar edilmiştir.

Çizelge 3.1. Sıçratma parametreleri

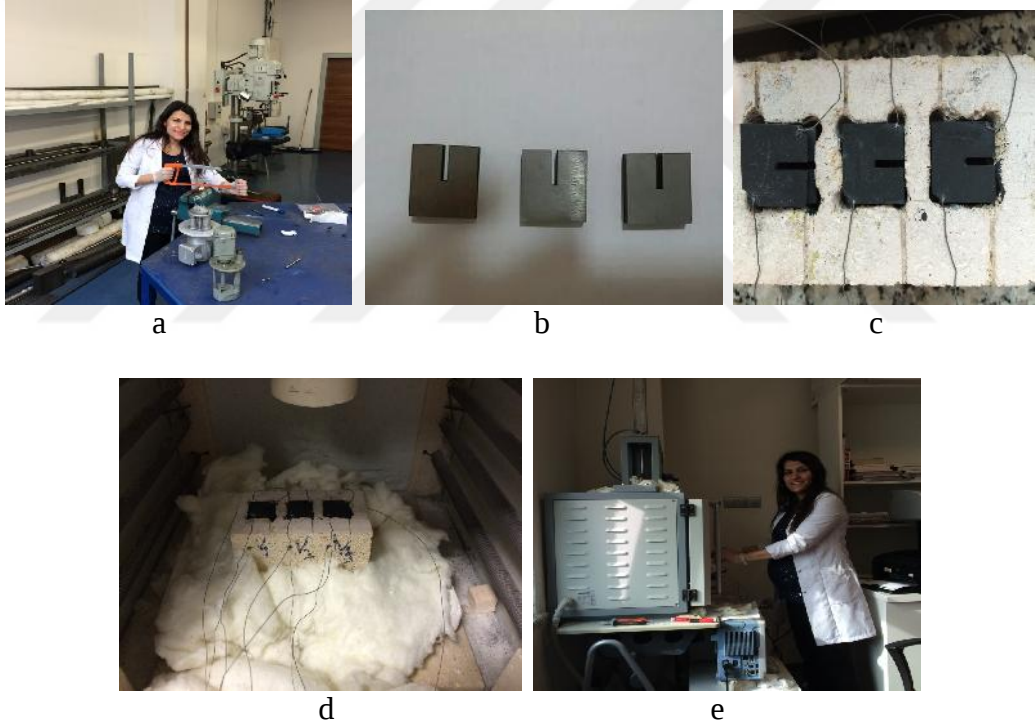
Adı	Süre	Ar basıncı	Sıçratma gücü	Kaplama hızı
100 nm (Mn,Co) ₃ O ₄	325 dk.	16 mTorr	54 W	0,4 A ₀ /s
100 nm LSF	202 dk.	18 mTorr	56 W	0,5 A ₀ /s
100 nm LSM	132 dk.	18 mTorr	85 W	0,8 A ₀ /s
100 nm LSCF	195 dk.	19 mTorr	84 W	0,6 A ₀ /s

3.2.2.3.2 Kaplamaların sinterleme işlemiyle oksitlenmesi

Bir reaktif sinterleme prosesi (MnCo)₃O₄, LSF, LSCF ve LSM kaplamalarının yoğunlaşmasını sağlamak için iki aşamada yapılmıştır. 1) 850°C’deki bir fırında Ar / % 3 H₂O / % 2.75 H₂ atmosferinde 4 saat ısıl işleme tabi tutulmuştur. Başlangıçta oluşan gaz karışımı oda sıcaklığında bir su girişi borusu içerisinden gaz akışıyla nemlendirilmiştir. 2) LSF, LSM, LSCF ve (MnCo)₃O₄ kaplamalarının oksidasyonu 760°C’de 12 saat hava ortamında ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir.

3.2.2.3.3 Dört prob tekniği ile direnç ölçümleri

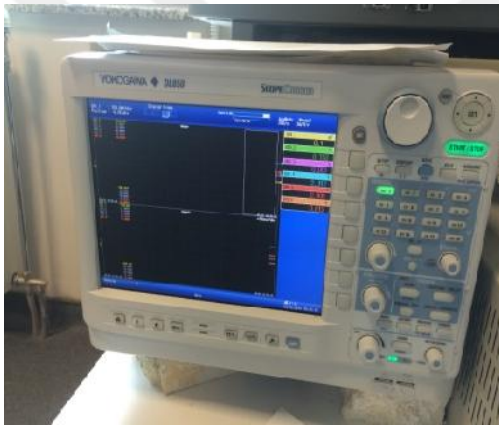
Dört prob tekniği ile direnç ölçümü için kuponlar Fotoğraf 3.8’de görüldüğü gibi hazırlanmıştır. Kuponlara kontakt sağlaması için kaplanan malzemenin pastasından sürülmüştür. Deneyde yüksek sıcaklığa dayanıklı iletken Ni-Cr telleri akım ve voltaj ölçümü için tercih edilmiştir. Direnç testi için hazırlanan kuponlarda, teller birbirine değmeyecek şekilde yüksek sıcaklık fırınına yerleştirilmiştir (Fotoğraf 3.9). Numuneler fırına yerleştirildikten sonra fırın 800°C’ye aşamalı olarak ayarlanmıştır. Fırın içerisinde homojen bir ısı dağılımı olması için bu sıcaklıkta uzun süre bekletilmiştir. Daha sonra güç kaynağı yardımıyla akım ve voltaj değerleri ayarlanarak verikaydedicide (datalogger) elde edilen veriler uzun süreli olarak kaydedilmiştir (Fotoğraf 3.10).



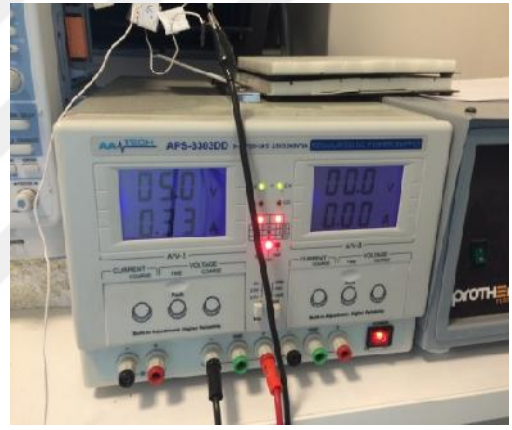
Fotoğraf 3.8. Dört prob tekniği için numunelerin (a) hazırlanma aşaması, (b) numuneler, (c) numunelerin hazneye yerleşmesi, (d) numunelerin fırına yerleştirme aşaması, (e) testin başlatılması



Fotoğraf 3.9. Teste hazırlık aşamaları



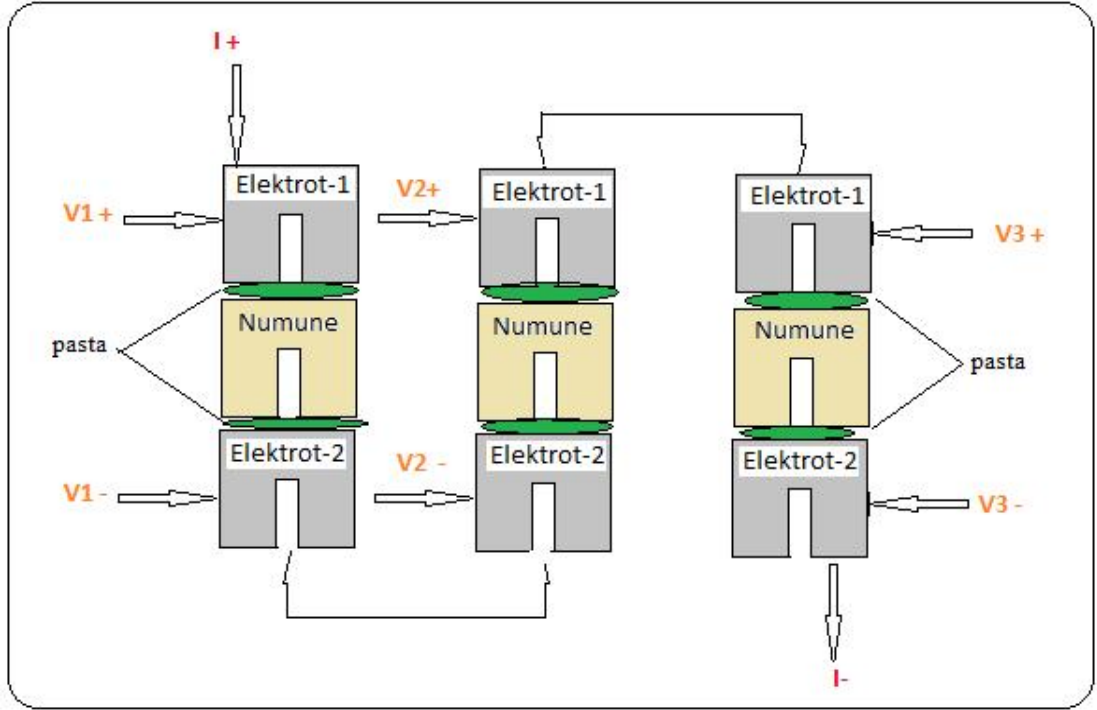
a



b

Fotoğraf 3.10. Dört prob tekniğinde kullanılan; (a) datalogger (datakaydedici), (b) güç kaynağının görüntüsü

Çalışmadaki ölçümler DC dört prob metodu (direnç değeri voltaj değerinden hesaplanır) ile yapılmıştır (Şekil 3.3). Fotoğraf 3.11’de dört prob tekniğinin deneysel kurulumu görülmektedir.



Şekil 3.3. Dört prob tekniğinin şeması



Fotoğraf 3.11. Dört prob tekniğinin deneysel kurulumu

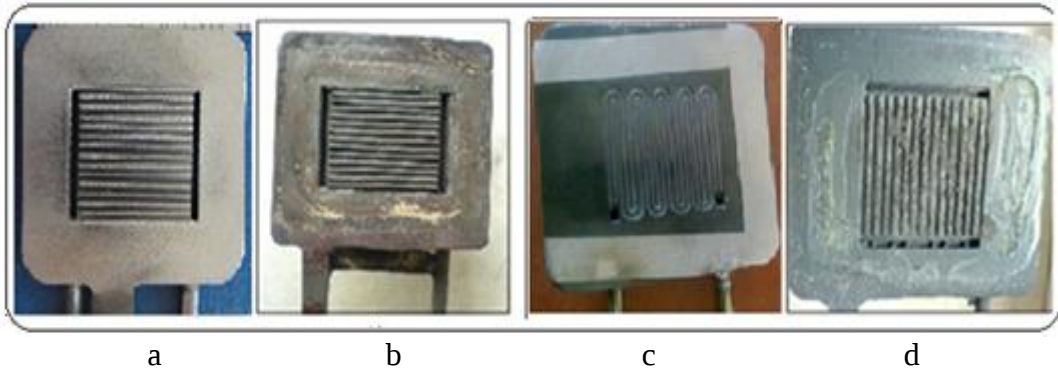
Her bir test öncesi ve sonrası kuponların mikroyapısal analizleri yapılmıştır. X-ışını difraksiyon cihazı (XRD) 0-90° aralığında 2θ açısıyla yapılmıştır. Numunelerin taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüleri ve enerji dağılımlı spektrometresi (EDS) ile elde edilen oksit tabakalarının analizleri elde edilmiştir.

BÖLÜM IV

BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında KOYP’de interkonnektör malzemesi olarak kullanılan Crofer 22 APU kuponu üzerine ipek baskı (screen printing) ve manyetik alanda sıçratma (magnetron sputtering) olmak üzere iki farklı kaplama tekniği uygulanmıştır.

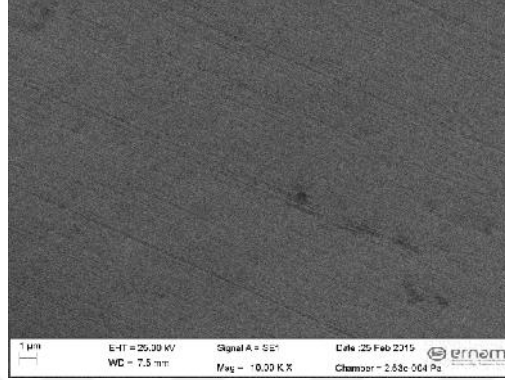
Fotoğraf 4.1’de interkonnektör yüzeyinin (katot tarafına ait) kaplanmamış Crofer 22 APU ve manyetik sıçratma yöntemiyle $(\text{Mn},\text{Co})_3\text{O}_4$ ile kaplanmış Crofer 22 APU interkonnektörlerinin test öncesi ve kaplanmamış Crofer 22 APU ve ipek baskı yöntemiyle $(\text{Mn},\text{Co})_3\text{O}_4$ kaplanan Crofer 22 APU interkonnektörlerinin test sonrası fotoğrafları görülmektedir. Test öncesinde görüldüğü gibi kaplanmamış interkonnektör yüzeyi pürüzsüzdür, parlak ve oksidasyondan uzaktır (Fotoğraf 4.1a). Fotoğraf 4.1b 800°C’de kısa dönem test sonrası kaplanmamış interkonnektör yüzeyini göstermektedir. Oksit tabaka interkonnektör yüzeyinde belirgin bir şekilde görülmektedir. Yüzeyin paslanarak korozyona uğradığı görülmektedir. Test öncesi manyetik sıçratma metodu kullanılarak $(\text{Mn},\text{Co})_3\text{O}_4$ ile kaplanan interkonnektör yüzeyi Fotoğraf 4.1c’de görülmektedir. Kaplamanın oldukça pürüzsüz ve homojen olduğu görülmektedir. Test sonrası ipek baskı metodu kullanılarak $(\text{Mn},\text{Co})_3\text{O}_4$ ile kaplanan interkonnektör yüzeyi Fotoğraf 4.1 d’de verilmiştir. Görüldüğü gibi, interkonnektör yüzeyi test sırasında yine korozyona uğramıştır. Ancak kaplanan interkonnektörün kaplanmamış interkonnektöre göre korozyonu azalttığı görülmektedir.



Fotoğraf 4.1. (a) test öncesi sadece yüzeyi temizlenen kaplanmamış interkonnektör yüzeyi, (b) test sonrası kaplanmamış interkonnektör yüzeyi, (c) test öncesi $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ ile kaplı interkonnektör yüzeyi, (d) test sonrası $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ ile kaplı interkonnektör yüzeyi

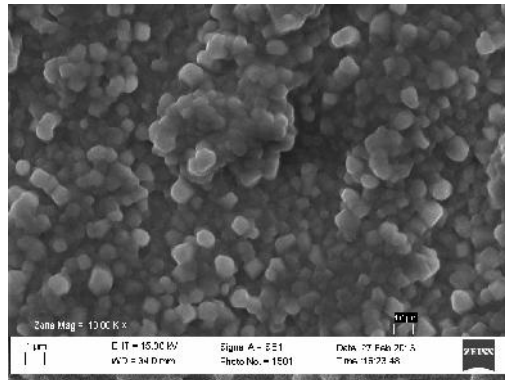
4.1 İpek Baskı Yöntemiyle Kaplama

Şekil 4.1’de, herhangi bir ısıt işlem ve kaplamanın yapılmadığı test öncesi sadece yüzeyi temizlenen Crofer 22 APU interkonnektör yüzeyinin SEM görüntüsü verilmiştir. Görüldüğü gibi yüzey oldukça homojen ve gözeneksizdir.



Şekil 4.1. Herhangi bir işlem yapılmayan kaplanmamış Crofer 22 APU yüzeyinin SEM görüntüsü

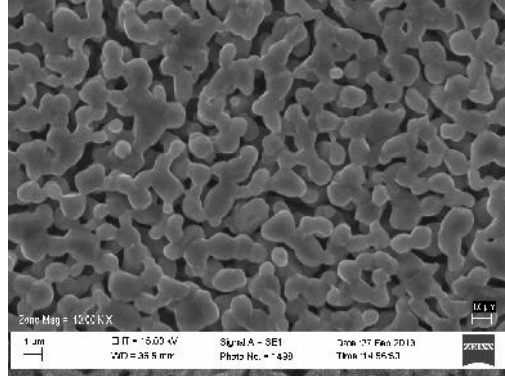
Şekil 4.2, yüzeyi temizlenen Crofer 22 APU interkonnektörünün herhangi bir kaplama yapılmaksızın 1000°C’de 2 saat oksidize edilmiş yüzeyinin SEM görüntüsünü göstermektedir. Görüldüğü gibi tanecikler büyümüş ve tane sınırları belirginleşmiştir. Test hava ortamında yapıldığı için, yüzeyde ayrıca oksitlenme olduğu görülmektedir. Bu oksidin bir kısmının Crofer 22 APU’nun yapısında yer alan mangandan kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.2. 1000°C’de 2 saat oksidize edilmiş kaplanmamış Crofer 22 APU yüzeyinin SEM görüntüsü

Şekil 4.3’de yüzeyi temizlenen daha sonra $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$ ’ün ipek baskı yöntemiyle kaplanmış olan ve arkasından da 1000°C’de oksidize olan Crofer 22 APU

interkonnektörünün SEM görüntüsünü göstermektedir. Taneler daha da büyüyerek ve gözenekliliğinin arttığı görülmektedir.

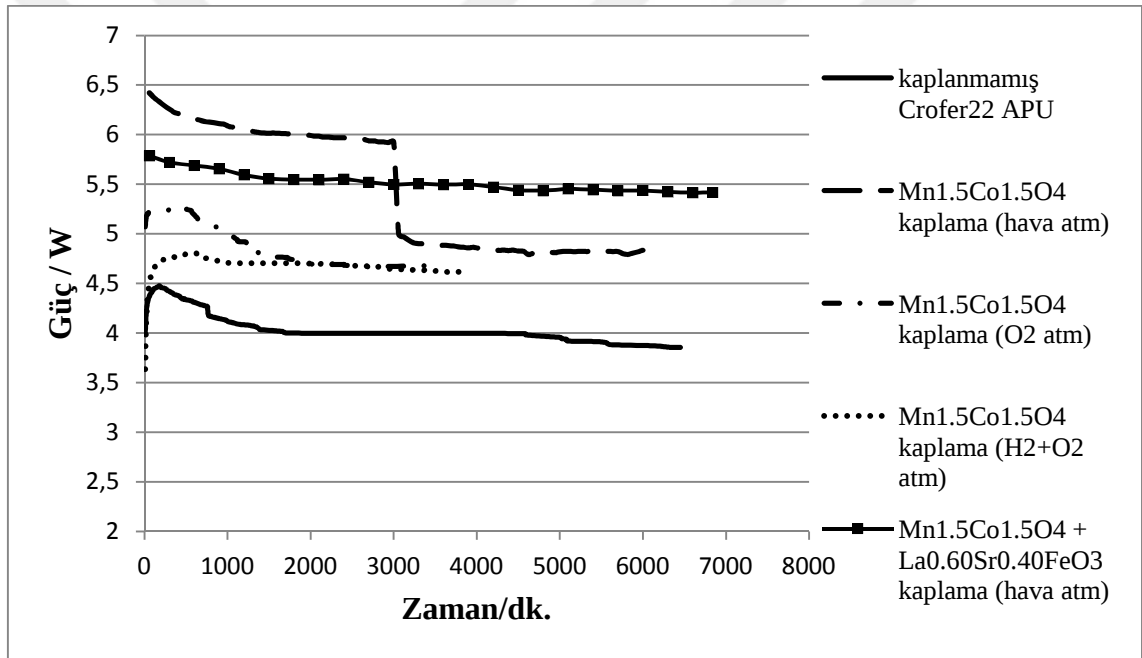


Şekil 4.3. 1000°C’de oksidize olmuş ve $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$ ile kaplanmış Crofer 22 APU yüzeyinin SEM görüntüsü

4.1.2 Yakıt pili test ölçümü

Şekil 4.4’de, farklı metotlarla $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$ kaplanan interkonnektörlerle ölçülen yakıt pili test performansı kaplanmamış Crofer 22 APU kullanan kısa stak performansı ile karşılaştırılmıştır. Kaplanmamış interkonnektörle hücrenin kısa dönem performans testleri düz çizgi (-) olarak gösterilmiştir. Görüldüğü gibi kısa stağın performansı 100 saat sonucunda 4.5 W’tan 3.8 W’a (% 15,6) düşmüştür. Bu performans kaybının interkonnektör yüzeyinin özellikle katot tarafında oksijen atmosferindeki korozyondan kaynaklandığı düşünülmektedir. Krom buharlaşmasıyla oluşan oksit tabakalar ve katot katalizör tabakasının zehirlenmesi bazı araştırmacılar tarafından belirtildiği gibi, performans düşüşünün nedenidir (Chatterjee ve Biswas, 2011). $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$ ile kaplanmış ve sadece hava ortamında ısıtılma tabi tutulan interkonnektör kullanan kısa stağın performansı Şekilde kesik çizgi (--) ile gösterilmiştir. Kısa stağın performansı 100 saat çalıştıktan sonra 6.4 W’tan 5 W’a (% 22) düşmüştür. 3000 dakika civarında bu performanstaki ani düşüş test istasyonundaki ölçüm esnasındaki elektrik kesintisinden kaynaklanmaktadır. İnterkonnektör kaplamasının oksitleyici atmosferdeki etkisi kesik nokta kesik çizgi (-.-) olarak görülmektedir. $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$ oksidasyonu oksijen atmosferinde gerçekleşmiştir. Kısa stağın başlangıç performansı düşük olmasına rağmen, oksijen atmosferinde oksidize olan interkonnektör stağın kararlı bir güç ürettiği görülmektedir. Performansı 100 saat çalışma sonrasında 5 W’tan 4.8 W’a (% 4) düşmüştür. $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$ ile kaplı interkonnektör hem hidrojen hem de oksijen

atmosferine maruz kalmıştır. İnterkonektör başlangıçta hidrojen atmosferinde indirgenmiş daha sonra oksijen atmosferinde oksidize olmuştur. İkili atmosfere maruz kalmanın sonucu grafikte nokta (...) ile gösterilmiştir. Kısa stak performansında bu durum düşünülenin aksine başlangıçta artmış ve çalışmanın ilk 100 dakika sonrasında sabit kalmıştır. Grafikten stağın 100 dakika çalışma sonrasında bile performansında neredeyse hiç bir değişim göstermediği anlaşılmaktadır. $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$ ve $La_{0.6}Sr_{0.4}FeO_3$ karışımıyla kaplı interkonektörün kısa stak performansı grafikte çizgi üstü kare (■) ile gösterilmiştir. İnterkonektör oksijen atmosferinde oksidize olmuştur. Kısa stak başlangıçta 6 W civarında performans gösterirken, 5000 dakika sonrasında yavaşça 5.5 W'a (% 8,5) düşmüştür.



Şekil 4.4. İnterkonektör kaplama metodunun performansa etkisi

Grafik, interkonektör kaplamasının tüm durumlarda performansı artırdığını göstermiştir. Performans düşüşü tüm durumlar için belirgin bir şekilde görülmektedir. Ancak, $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$ ve $La_{0.6}Sr_{0.4}FeO_3$ karışımı hem interkonektör iletkenliğini ve kısa dönem kararlılığı artırarak performansı artırmış, hem de elektriksel iletkenliği artırarak olası Cr buharlaşmasını en aza indirmiştir.

Yapılan çalışmada her ne kadar kaplanmamış numuneye göre kaplaması yapılan numuneler daha iyi sonuçlar vermiş olsa da, ipek baskı yöntemiyle yapılan

kaplamalarda KOYP'nin uzun süreli ve stabil çalışması için yeterli performanslar elde edilememiştir. Bu yüzden ikinci bir kaplama yöntemine (manyetik sıçratma) ihtiyaç duyulmuştur.

4.2 Manyetik Alanda Sıçratma Yöntemiyle Kaplama

4.2.1 Profilometre ölçümleri

DektakXT sisteminde tarama uzunluğu, hızı ve iğne gücü kullanıcı tarafından programlanmaktadır. Numune yüzeyinde elmas uçlu iğnenin hareket etmesiyle elektromekanik olarak ölçümler yapılmaktadır. İğne, numunenin yüzey değişkenlerine karşılık gelen elektrik sinyallerini başlatmaktadır. Elde edilen sinyaller doğrusal değişken diferansiyel dönüştürücüye bağlanmaktadır. Dijital formata dönüştürüldükten sonra, bu yüzey değişkenleri görüntüleme ve analiz için kaydedilmektedir. Vision64 uygulaması bu şekilde hesaplama yapmakta ve görüntülemektedir.

Çalışmada kaplama kalınlığını ölçmek için Bruker marka Dektak XT model cihaz kullanılmıştır. Numuneye temas eden iğnenin kalınlığı 12.5 mikrondur.

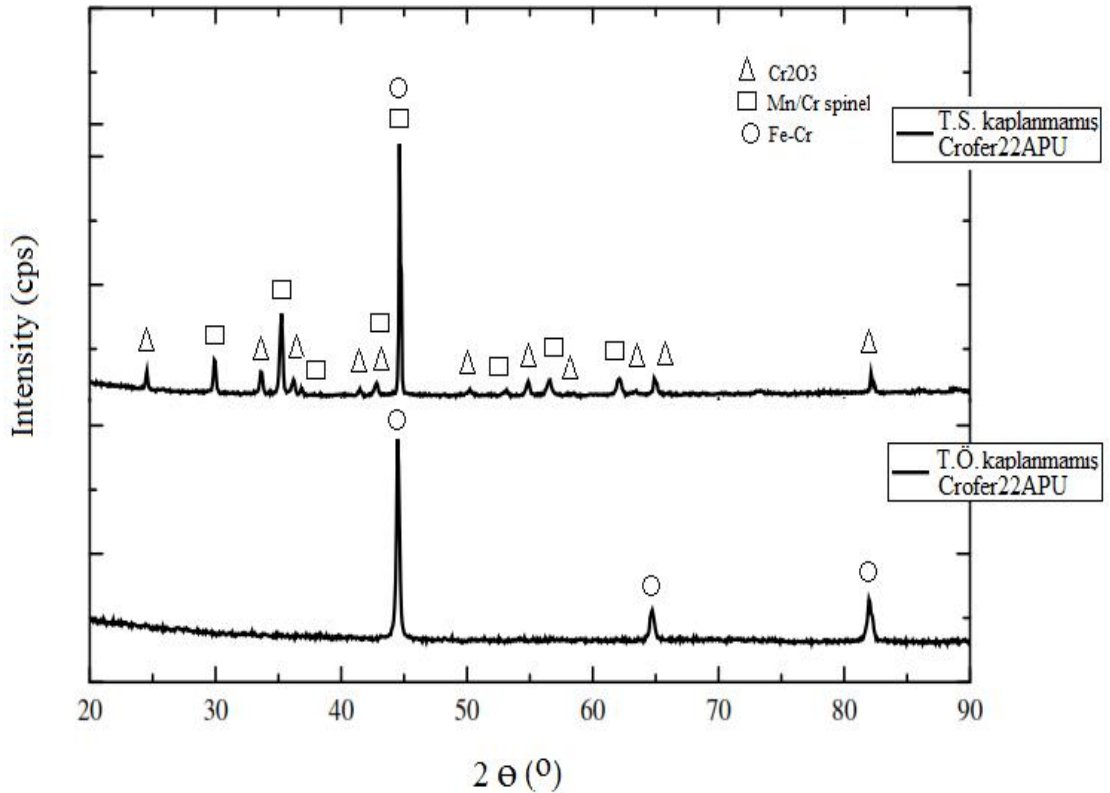
Veri analiz görüntüsünde bulunan kırmızı referans (R) imleç ve yeşil ölçümü (M) imleç profil iz oranını tanımlamaktadır. Bu profil izi ölçüm sonuçları üzerindeki analitik işlevleri hesaplamaktadır. İmleçlerin bant genişliğindeki ortalama veri noktaları her bir imleçte ayarlanmaktadır.

LSM'in 100 nm kaplama kalınlığı için yapılan profilometre ölçümleri Şekil 4.5'te görülmektedir. Bu profilometre ölçümleri 100 nm, 200 nm ve 300 nm ile kaplanan diğer numuneler (LSM, LSCF, (Mn,Co)₃O₄) için de yapılmıştır.

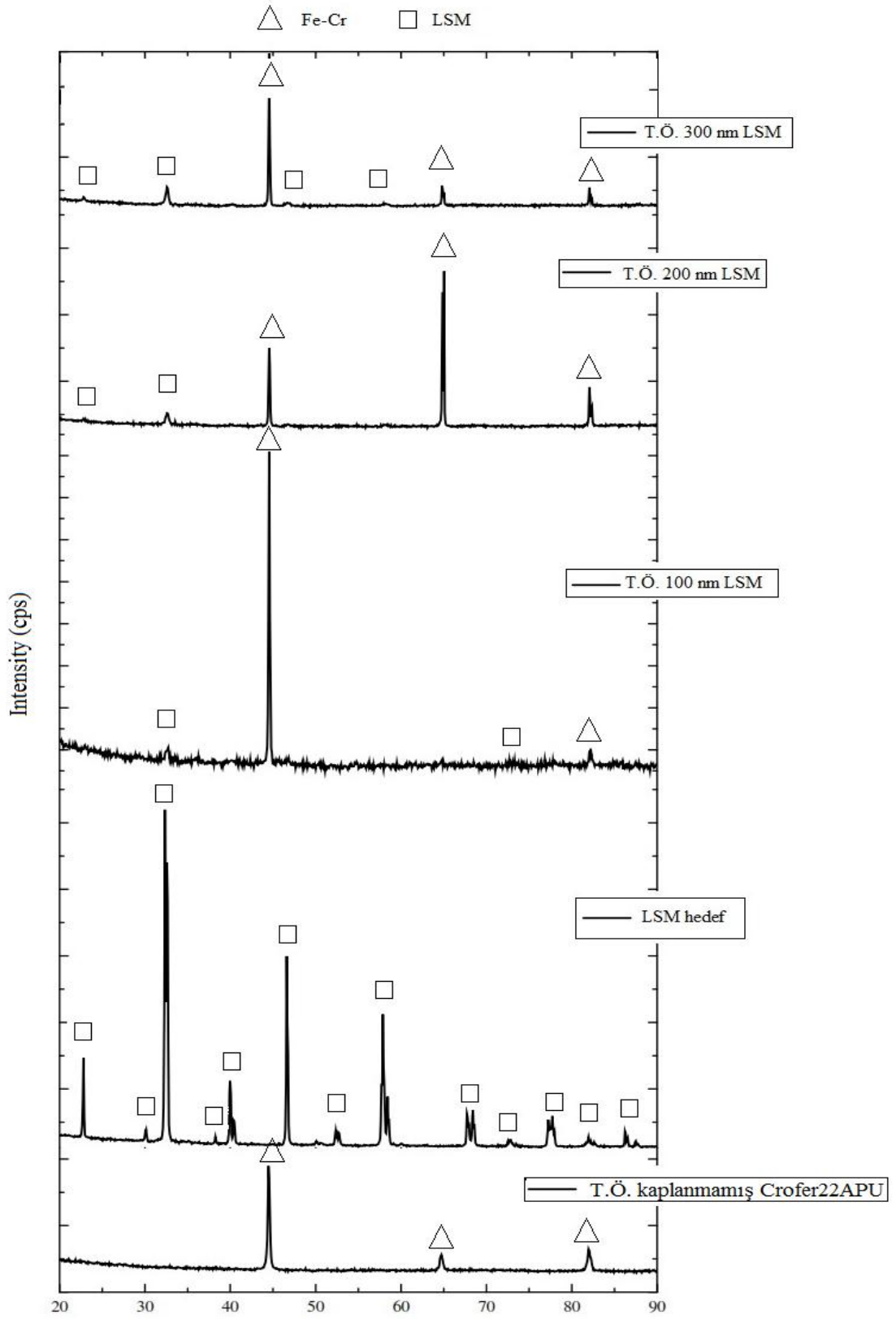
4.2.2 X- ışınları difraksiyonu (XRD) analizleri

X-ışını difraksiyonu kristal yapı tayininde kullanılan tekniklerden biridir. X-ışınlarının yardımıyla numuneye zarar vermeden kristal örgü noktaları ve kristal düzlemleri arasındaki mesafeler bulunarak maddenin kristal yapısı hakkında bilgi sahibi olunmaktadır. Madde üzerine X-ışını gönderildiğinde örgü noktasındaki atomlar tarafından bu ışınlar sıçratmaya uğramaktadır. Sıçratma sırasında bazı X-ışınları yıkıcı girişim yaparak birbirini yok ederken bazı X-ışınları yapıcı girişim yaparak birbirini kuvvetlendirmektedir. Bir numunenin X-ışını analiz sonuçları bu yapıcı girişimin sonuçlarıyla belirlenmektedir.

Şekil 4.6, test öncesi hiç bir ısıt işlem ve kaplamanın yapılmadığı interkonnektöre ait XRD analizinde 45, 64 ve 82’de Fe-Cr pikleri görülmektedir. Hiç bir kaplamanın yapılmadığı test sonrası interkonnektöre ait XRD analizinde ise, Fe-Cr pikleriyle birlikte oksitlere ait pikler de ortaya çıkmıştır. 800°C’de ortalama 1000 saat çalıştırılan kaplanmamış Crofer 22 APU kuponu test sonrasında Cr_2O_3 , $(\text{Mn,Cr,Fe})_3\text{O}_4$, $\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$ gibi oksit pikleri vermiştir.



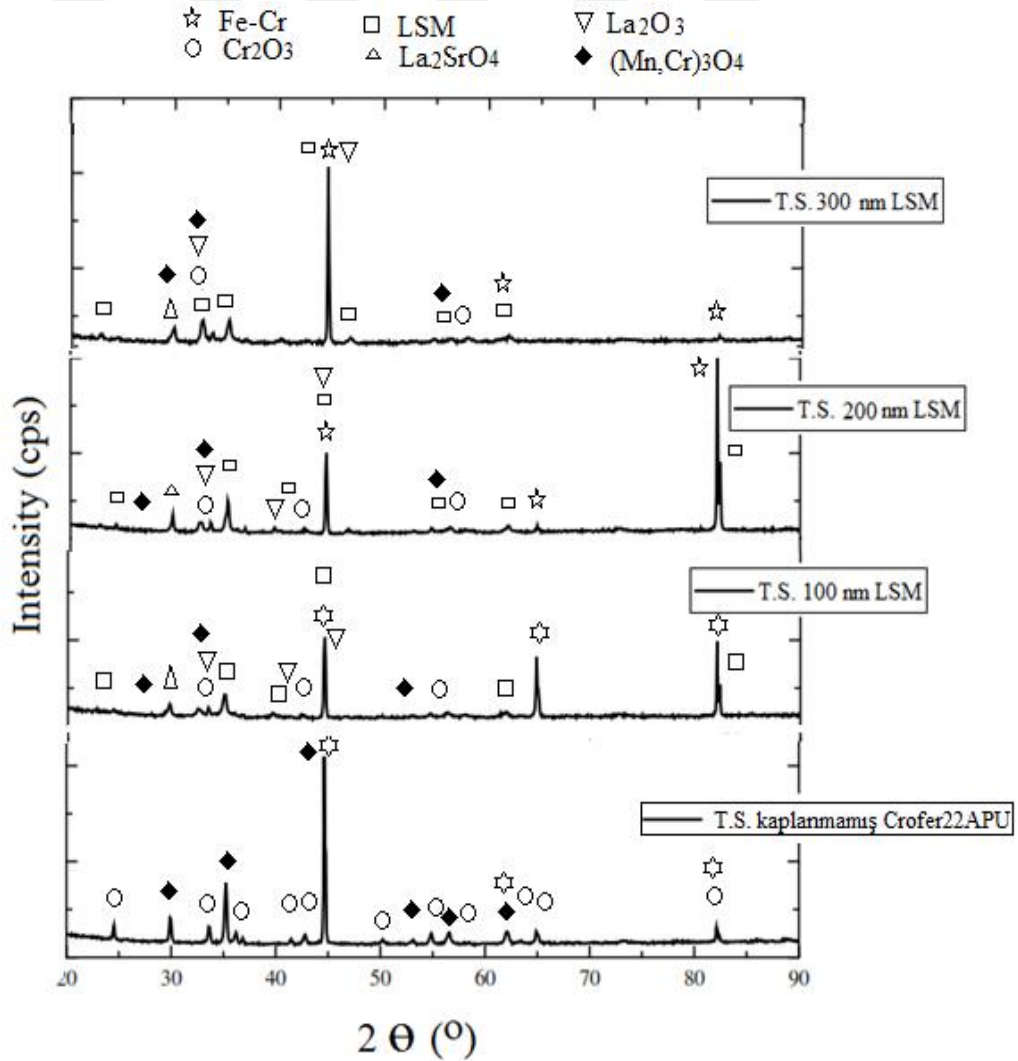
Şekil 4.6. Test öncesi ve test sonrası kaplanmamış Crofer 22 APU’nun XRD analizi



Şekil 4.7. Hedef malzemesi LSM ve Crofer 22 APU yüzeyine 100 nm, 200 nm ve 300 nm kalınlıklarında kaplanmış test öncesi (t.ö.) kuponların test öncesi kaplanmamış Crofer 22 APU ile XRD analizi

Şekil 4.7, hedef malzemesi LSM ve Crofer 22 APU yüzeyine 100 nm, 200 nm ve 300 nm kalınlıklarında kaplanmış numunelere ait XRD analizini göstermektedir. 200 nm ve 300 nm LSM ile kaplanmış numunelerin LSM hedef malzemesinden manyetik alanda sıçratma tekniği ile daha iyi kaplandığı görülmektedir. Kaplamaları yapılan numune Crofer 22 APU kuponları kaplanmamış Crofer 22 APU kuponu ile karşılaştırıldığında, 100 nm LSM ile kaplanan Crofer 22 APU kupon örneği kaplanmamış Crofer 22 APU kupon ile aynı davranışı göstermiş olup, yeterli kaplamanın olmadığı anlaşılmaktadır.

Diğer kaplama malzemeleri olan LSF, LSCF ve (Mn,Co)3O4 hedef malzemelerin Crofer 22 APU üzerine yapılan kaplamalarının XRD analizleri test öncesi ve test sonrasında da alınmış olup eklerde verilmiştir. XRD analizlerinden de görüleceği üzere hedef malzemelerinin Crofer 22 APU kuponları üzerine çok iyi kaplandığı görülmüştür.

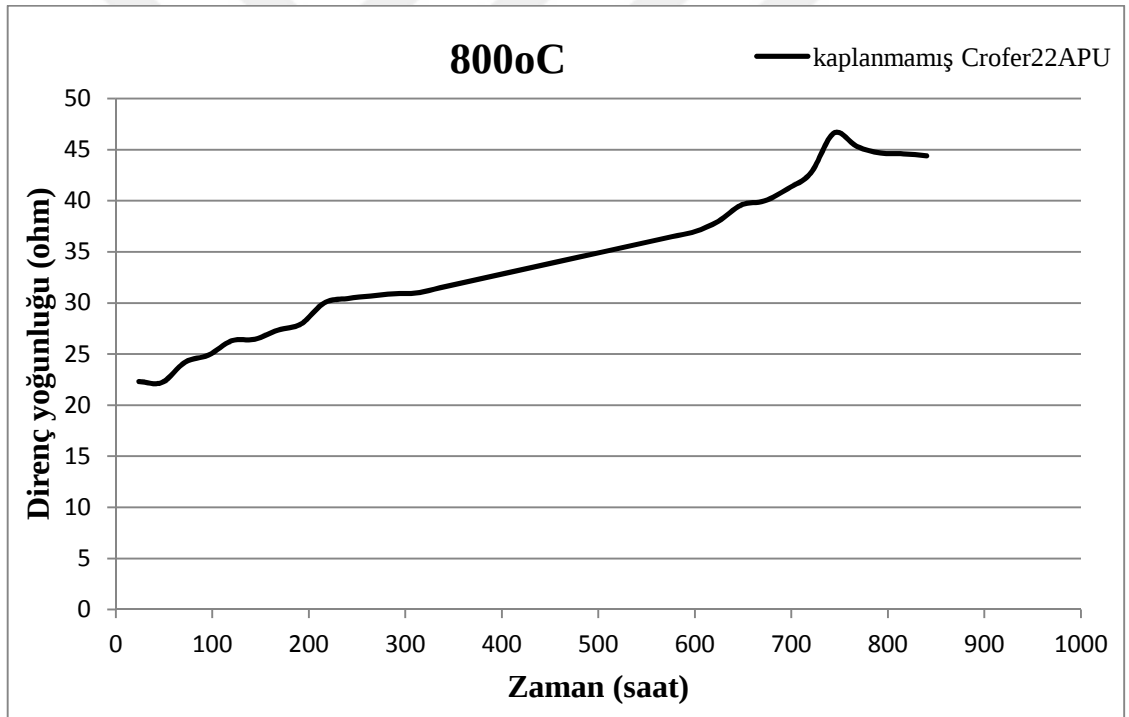


Şekil 4.8. Test sonrası (T.S.) kaplanmamış Crofer 22 APU ile 100 nm, 200 nm ve 300 nm kalınlıklarında LSM ile kaplanmış Crofer 22 APU'nun XRD analizi

Şekil 4.8, test sonrası (T.S.) kaplanmamış Crofer 22 APU ile 100 nm, 200 nm ve 300 nm kalınlıklarında LSM ile manyetik alanda sıçratma yöntemine göre kaplanmış Crofer 22 APU'nun XRD analizini göstermektedir. Yapılan XRD analizleri incelendiğinde, özellikle krom oksit piklerinin 100 nm, 200 nm ve 300 nm kalınlıklarda olan kaplamalarda giderek azaldığı görülmektedir. Bu ise kaplama kalınlığının artmasıyla birlikte yüzeyde oluşacak krom oksit tabaka oluşumunun engellendiğini göstermektedir. Bu durum performans analiz sonuçlarıyla da uyum içerisindedir.

4.2.3 Dört prob tekniğine göre direnç ölçümleri

4.2.3.1 Kaplanmamış Crofer 22 APU'nun direnç ölçümü

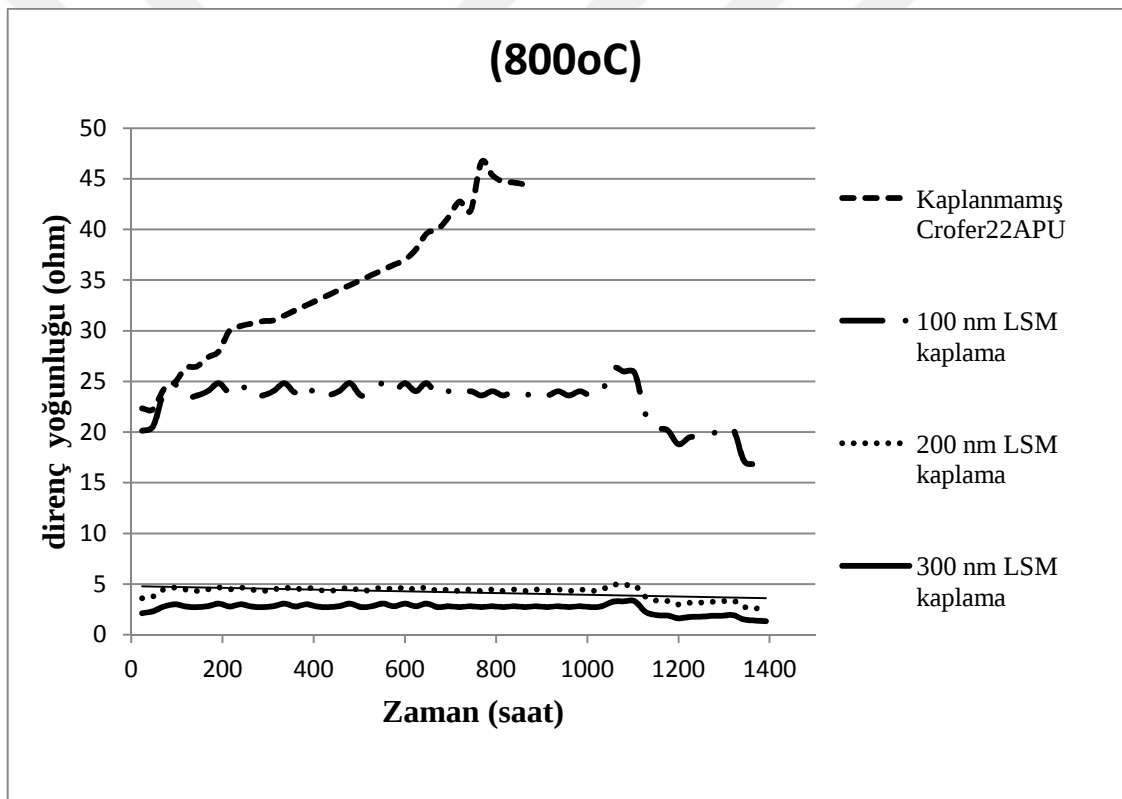


Şekil 4.9. Kaplanmamış Crofer 22 APU'nun zamana karşı direnç yoğunluğu

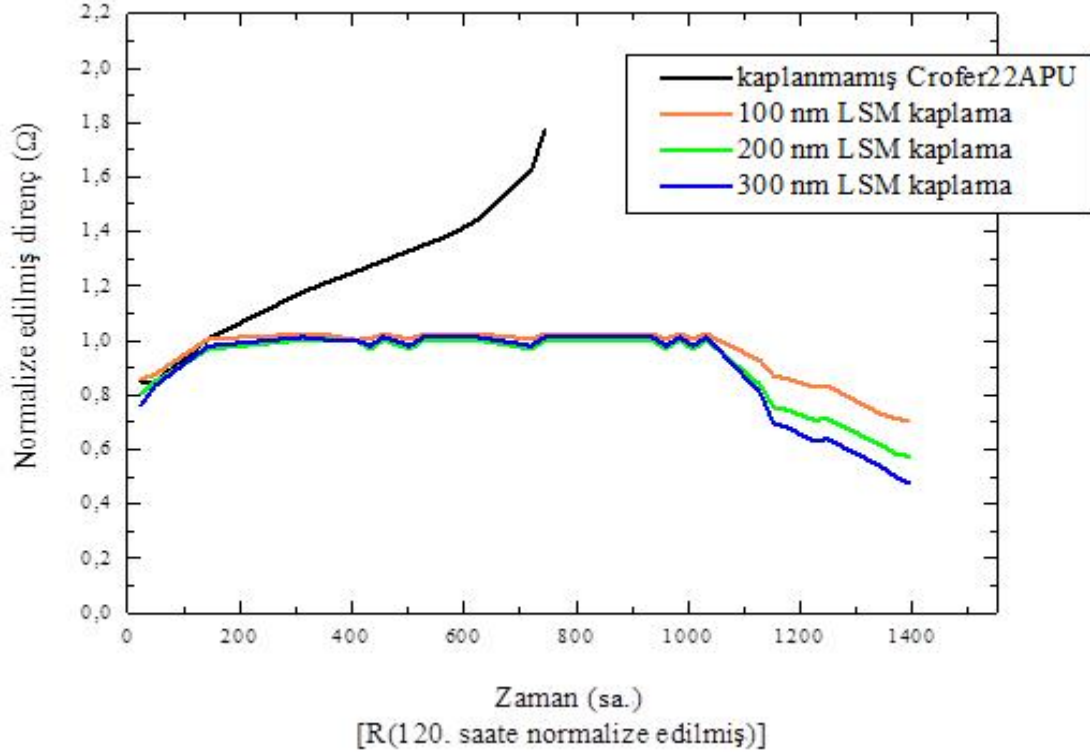
Şekil 4.15'de hiç bir ısıtma işlemi ve kaplamanın yapılmadığı Crofer 22 APU kuponuna ait dört prob tekniğine göre zamana karşı direnç yoğunluğu görülmektedir. Ölçümler 800°C'de yakıt pili test fırınında hava atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Veriler "datalogger" ile yaklaşık 1000 saat boyunca kaydedilmiştir. Grafikte de görüldüğü gibi, başlangıçta 22 ohm civarında olan direnç değeri; ilk 200 saat çalışma esnasında 30 ohm, 200-700 arasında direnç değeri 30 ohm'dan 40 ohm'a çıktığı, 700-800 saat arasında da

maksimum direnç noktası olan 46 ohm'a çıkıp sabitlendiği görülmektedir. Grafikten anlaşılacağı üzere, interkonnektör olarak kullanılan Crofer 22 APU malzemesi ilk 200 saat içerisinde iletkenliğinin % 50'sini kaybetmektedir. Diğer kalan % 50'si ise 900 saat süreyle kademeli olarak düşmektedir. Bu direnç yükselmesinin nedeni, interkonnektör yüzeyinde herhangi bir koruyucu kaplama olmadığı için interkonnektör yüzeyinde metal oksitler meydana gelmektedir. Bu nedenle bu olumsuzluğu önlemek için interkonnektör yüzeyinin koruyucu ve iletken bir malzemeyle kaplanması gerekmektedir.

4.2.3.2. 100 nm, 200 nm, 300 nm ile kaplanmış LSM kaplı Crofer 22 APU'nun direnç ölçümleri



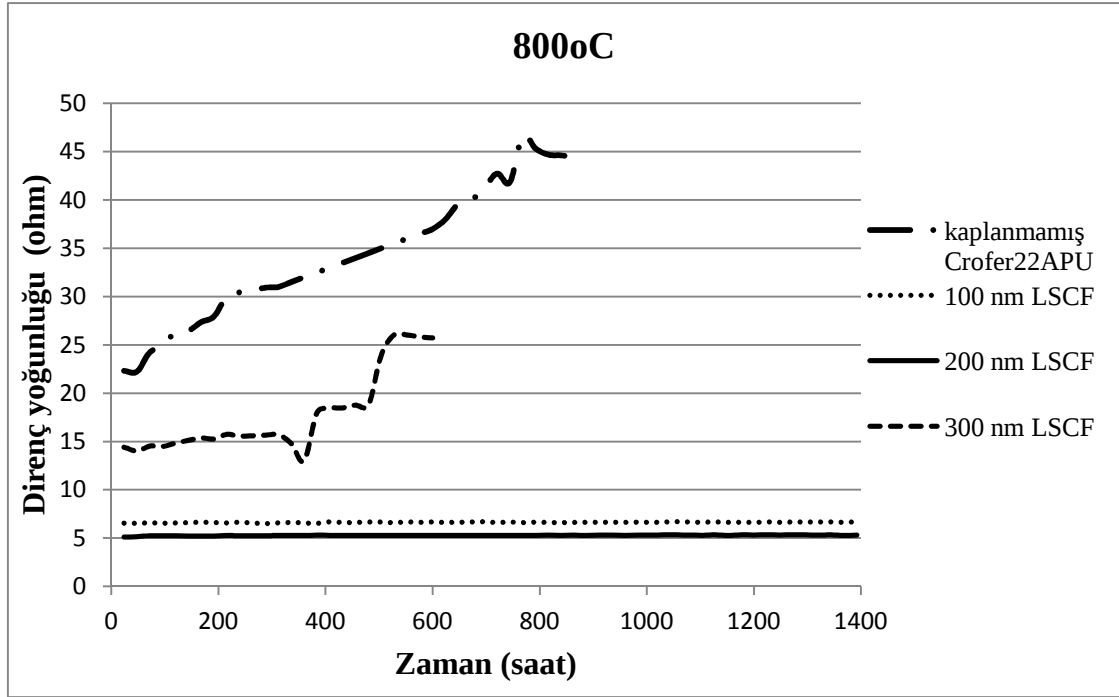
Şekil 4.10. Kaplanmamış Crofer 22 APU ve LSM ile farklı kalınlıklarda kaplı Crofer 22 APU'nin zamana karşı direnç yoğunlukları



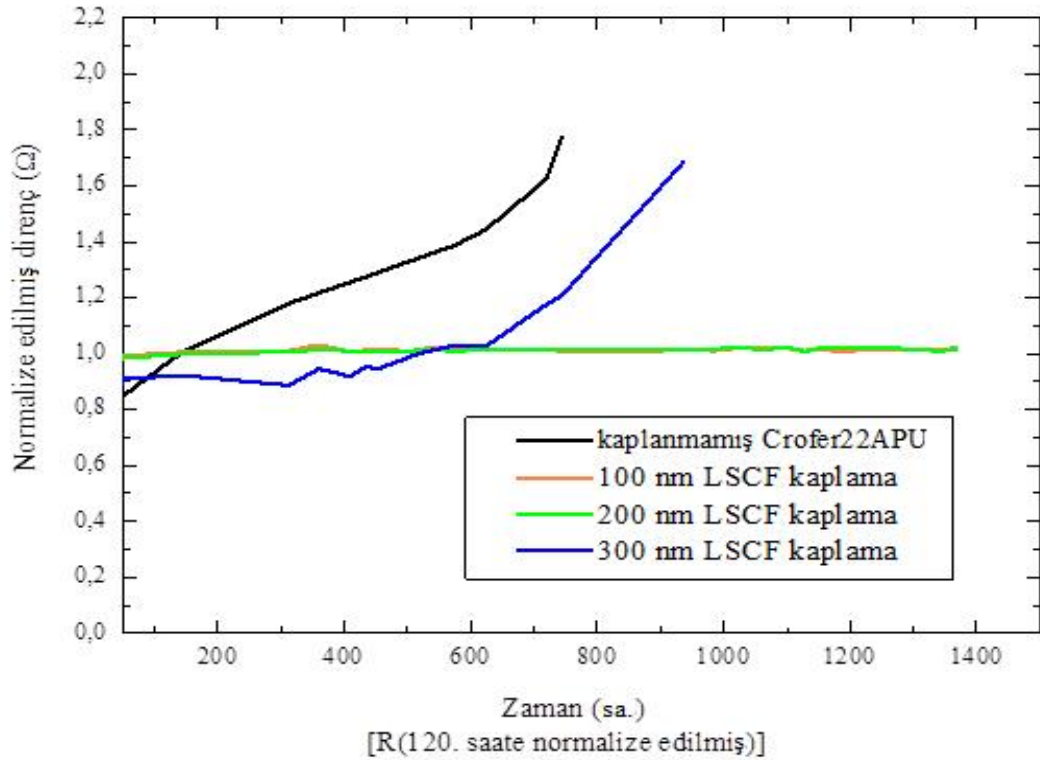
Şekil 4.11. Kaplanmamış ve LSM ile kaplanmış Crofer 22 APU numunelerinin normalize edilmiş direnç değerleri

Şekil 4.10 ve Şekil 4.11’de kaplanmamış Crofer 22 APU ile manyetik sıçratma yöntemine göre 100, 200 ve 300 nm kalınlıklarında LSM ile kaplanmış numunelerin dört prob tekniğine göre zamana karşı direnç yoğunlukları ve normalize edilmiş direnç değerleri görülmektedir. Ölçümler 800°C’de yakıt pili test fırınında dört prob tekniği ile hava atmosferinde gerçekleşmiştir. Veriler "datalogger" ile 1400 saat boyunca kaydedilmiştir. Şekil 4.10’da görüldüğü gibi, kaplanmamış Crofer 22 APU 22 ohm’dan 45 ohm’a kadar bir direnç yükselişi gösterirken, 100 nm LSM kaplı Crofer 22 APU de 20 ohm’dan 28 ohm’a kadar bir artış göstermiştir. Bu durum 100 nm kalınlığında LSM ile yapılan kaplamanın kaplanmamış Crofer 22 APU ile karşılaştırıldığında neredeyse yapılan kaplamanın direnç değerinin kaplanmamış Crofer 22 APU’nun direnç değerini düşürdüğü görülmektedir. Ancak 200 nm ile 300 nm LSM kaplı interkonnektör ile karşılaştırıldığında 100 nm LSM kaplamanın yeterli olmadığı görülmektedir. 200 nm LSM kaplı Crofer 22 APU’nun maksimum direnci 4,8 ohm, 300 nm LSM kaplı Crofer 22 APU’nun maksimum direnci ise 3,3 ohm olarak ölçülmüştür. Yapılacak olan çalışma eğer LSM kaplanarak yapılması gerekiyorsa 300 nm LSM kaplamayla en az dirence sahip interkonnektör elde edilebileceği görülmektedir.

4.2.3.3. 100 nm, 200 nm, 300 nm ile kaplanmış LSCF kaplı Crofer 22 APU'nun direnç ölçümleri



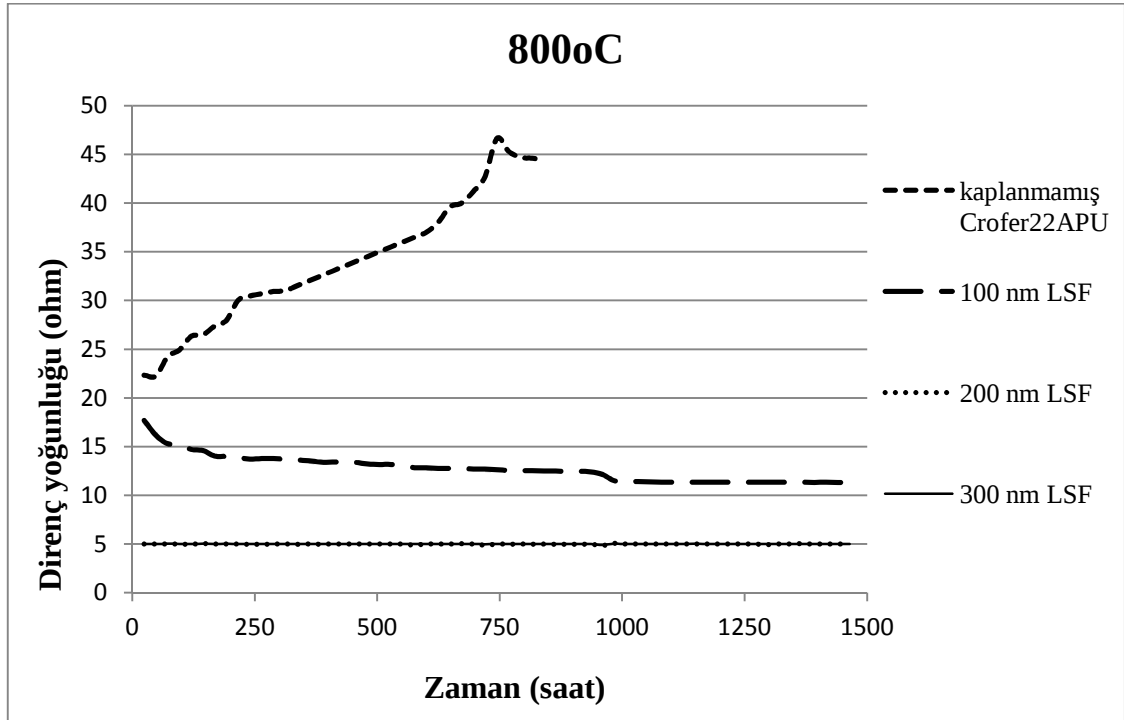
Şekil 4.12. Kaplanmamış Crofer 22 APU ve LSCF ile farklı kalınlıklarda kaplı Crofer 22 APU'nun zamana karşı direnç yoğunlukları



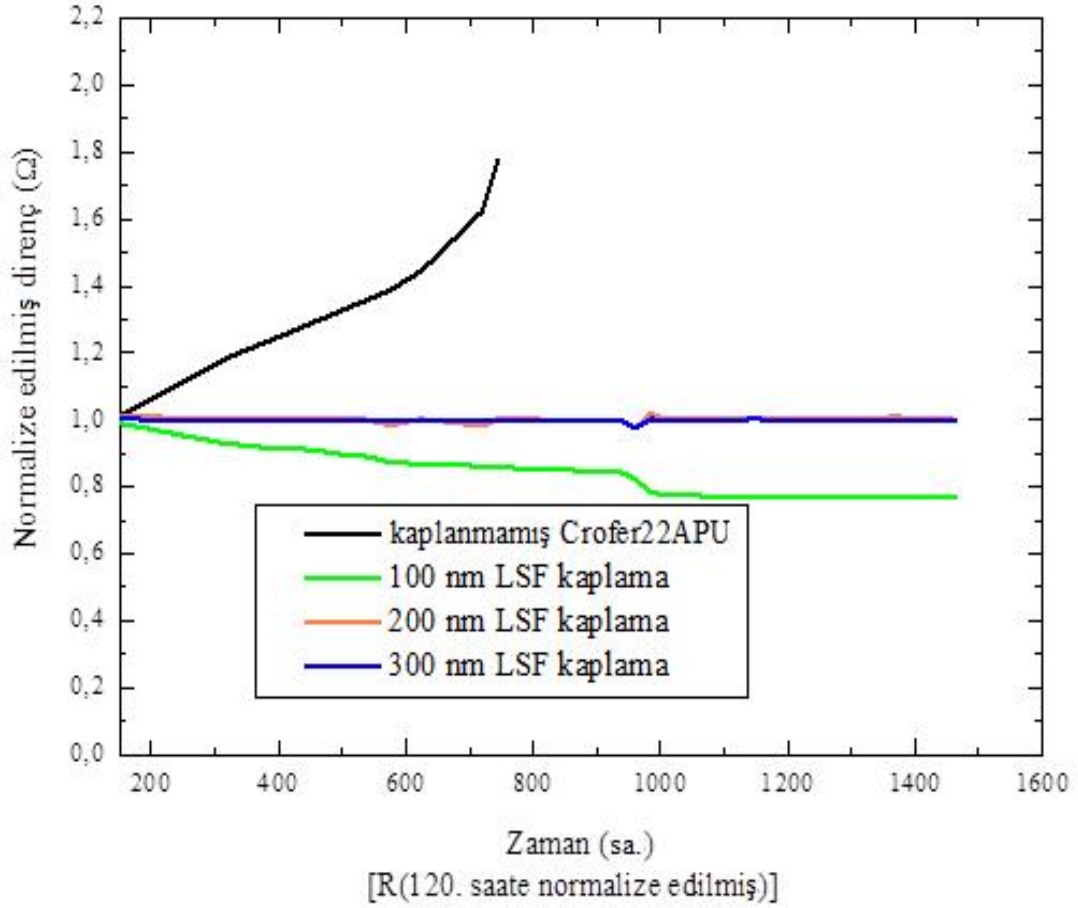
Şekil 4.13. Kaplanmamış ve LSCF ile kaplanmış Crofer 22 APU numunelerinin normalize edilmiş direnç değerleri

Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'de, kaplanmamış Crofer 22 APU ve manyetik sıçratma yöntemine göre 100 nm, 200 nm ve 300 nm kalınlıklarından LSCF kaplı Crofer 22 APU kuponunun zamana bağlı direnç yoğunlukları ve normalize edilmiş direnç değerleri görülmektedir. Ölçümler 800°C'de yakıt pili test fırınında dört prob tekniğine göre hava atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Veriler "datalogger" ile 1400 saat boyunca kaydedilmiştir. Kaplanmamış Crofer 22 APU 22 ohm'dan 45 ohm'a kadar bir direnç yükselişi göstermiştir. Şekil 4.12'de görüldüğü gibi, 100 ve 200 nm LSCF ile kaplanmış Crofer 22 APU kuponları hemen hemen birbirine yakın ve istikrarlı değerler gösterirken, 300 nm ile kaplanmış Crofer 22 APU (14,4 ohm'dan 26 ohm'a) oldukça artan bir direnç göstermiştir. 200 nm (5,29 ohm) ile kaplanan Crofer 22 APU'nun 100 nm (6,6 ohm) ile kaplanan Crofer 22 APU'ya göre daha iyi kaplanmış olduğu görülmektedir. Bu yüzden direnci en az olan numune 200 nm ile kaplanmış Crofer 22 APU'ya aittir. 200 nm LSCF ile kaplanan Crofer 22 APU 100 nm LSCF ile kaplanan örneğe göre daha az direnç değeri göstermiştir. Eğer kaplama malzemesi olarak LSCF seçilecekse en uygun kaplama kalınlığının 200 nm kalınlıkta yeterli olacağı görülmektedir.

4.2.3.4. 100 nm, 200 nm, 300 nm ile kaplanmış LSF kaplı Crofer 22 APU'nun direnç ölçümleri



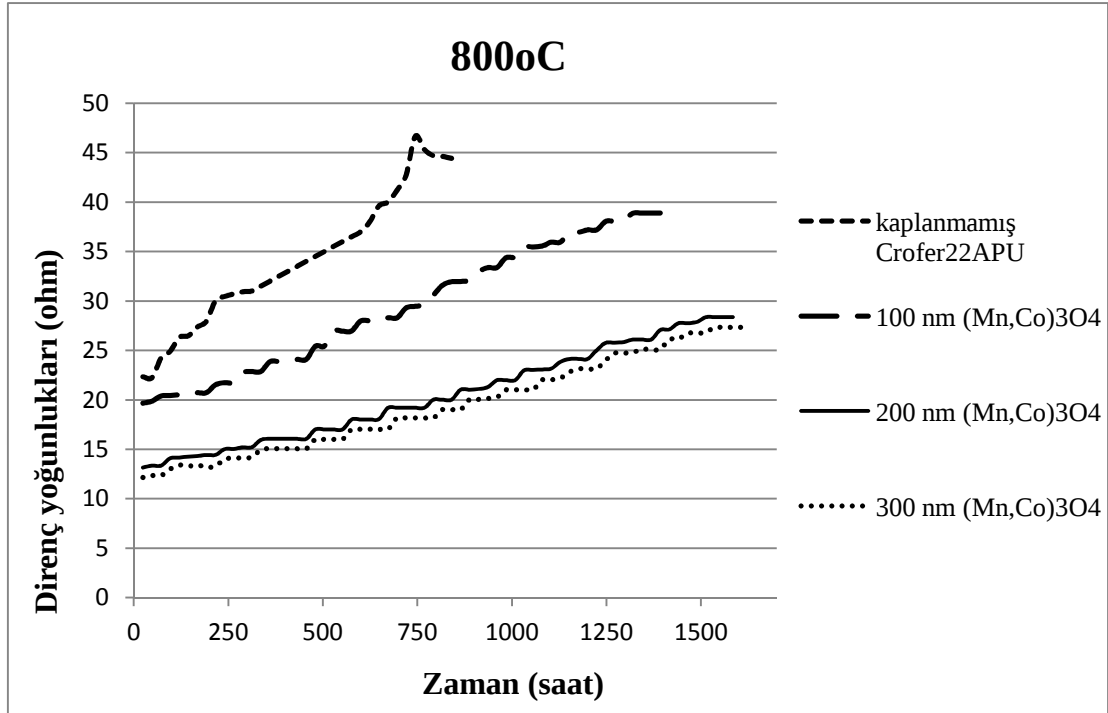
Şekil 4.14. Kaplanmamış Crofer 22 APU ve LSF ile farklı kalınlıklarda kaplı Crofer 22 APU'nun zamana karşı direnç yoğunlukları



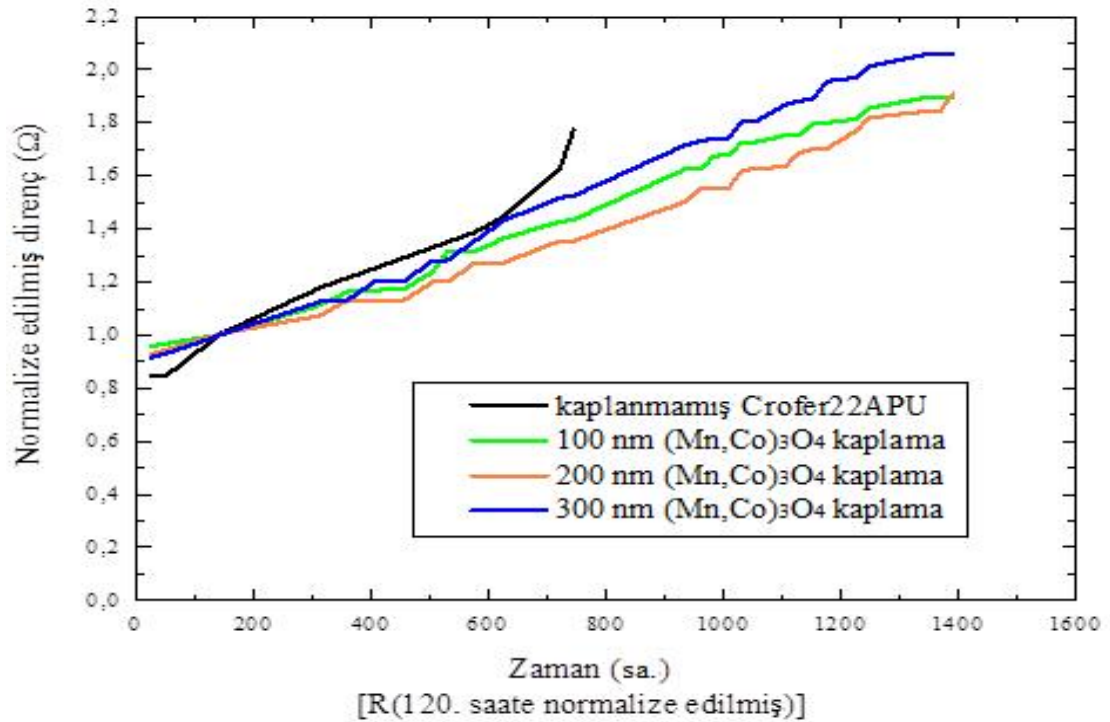
Şekil 4.15. Kaplanmamış ve LSF ile kaplanmış Crofer 22 APU numunelerinin normalize edilmiş direnç değerleri

Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'te manyetik sıratma yöntemine göre 100, 200 ve 300 nm kalınlıklarında LSF ile kaplanmış numunelerin dört prob tekniğine göre zamana karşı direnç yoğunlukları ve normalize edilmiş direnç değerleri görülmektedir. Ölçümler 800°C'de yakıt pili test fırınında dört prob tekniğine göre hava atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Veriler "datalogger" ile 1450 saat boyunca kaydedilmiştir. Şekil 4.14'te, kaplanmamış Crofer 22 APU 22 ohm'dan 46 ohm'a kadar bir direnç yükselişi göstermiştir. 200 ve 300 nm ile kaplanmış Crofer 22 APU kuponları hemen hemen birbirine yakın ve istikrarlı değerler gösterirken, 100 nm ile kaplanmış Crofer 22 APU (17,7 ohm'dan 11,3 ohm'a) giderek azalan bir direnç göstermiştir. Değerler birbirine yakın olsa da 200 nm ile kaplanan Crofer 22 APU'nun 300 nm ile kaplanan Crofer 22 APU'ya göre daha az direnç değeri vermiştir. Eğer kaplama malzemesi olarak LSF kullanılacak ise kaplama kalınlığının 200 nm olarak yapılmasının daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

4.2.3.5. 100 nm, 200 nm, 300 nm ile kaplanmış $(\text{Mn},\text{Co})_3\text{O}_4$ kaplı Crofer 22 APU'nun direnç ölçümleri



Şekil 4.16. Kaplanmamış Crofer 22 APU ve $(\text{Mn},\text{Co})_3\text{O}_4$ ile farklı kalınlıklarda kaplı Crofer 22 APU'nun zamana karşı direnç yoğunlukları

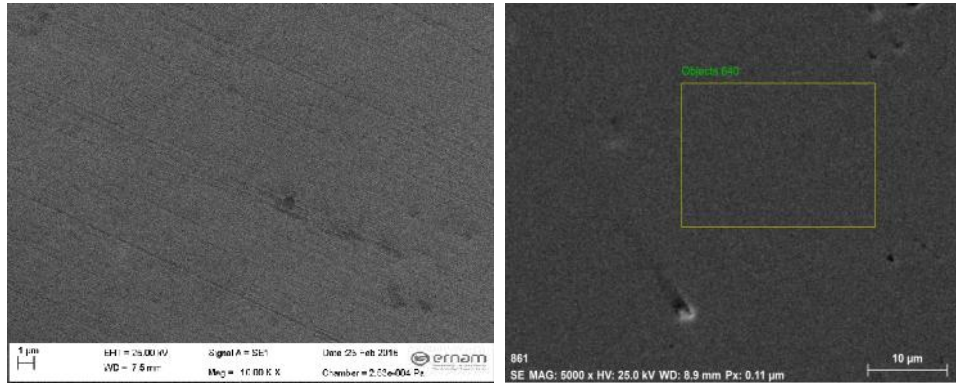


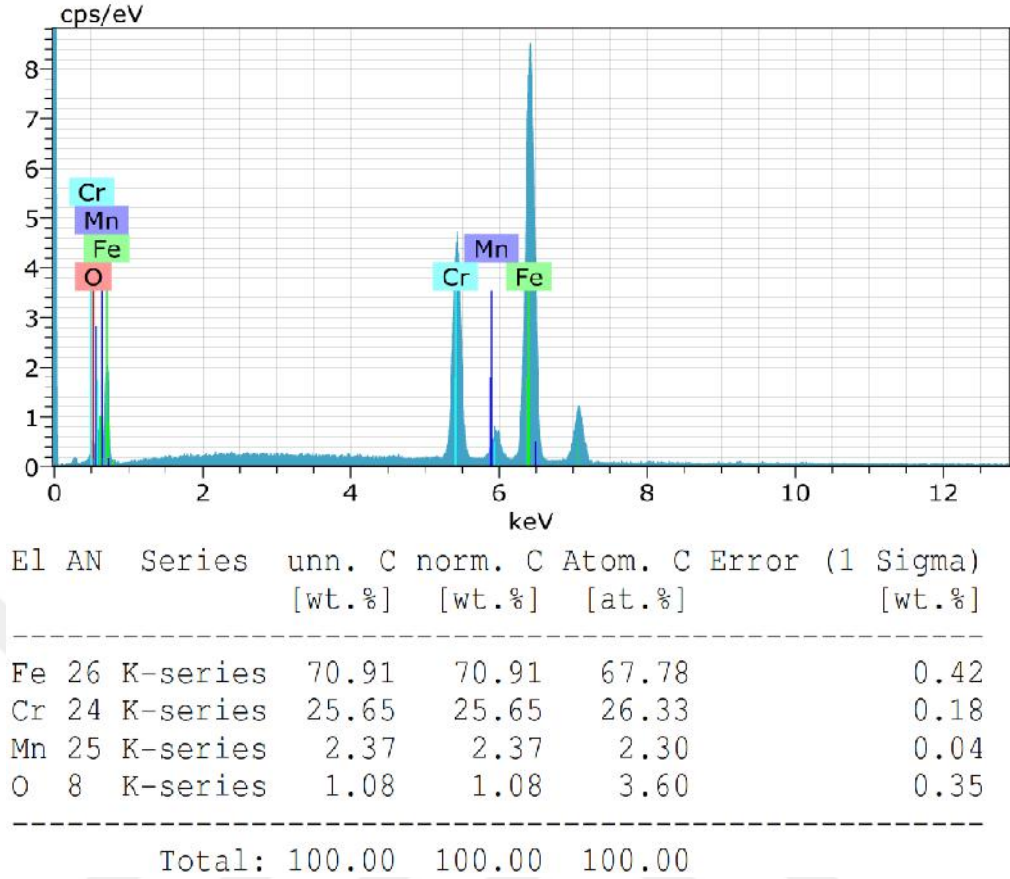
Şekil 4.17. Kaplanmamış ve $(\text{Mn},\text{Co})_3\text{O}_4$ ile kaplanmış Crofer 22 APU numunelerinin normalize edilmiş direnç değerleri

Şekil 4.16 ve Şekil 4.17’de manyetik sıçratma yöntemine göre 100 nm, 200 nm ve 300 nm kalınlıklarında $(\text{Mn,Co})_3\text{O}_4$ ile kaplanmış numunelerin dört prob tekniğine göre zamana karşı direnç yoğunlukları ve normalize edilmiş direnç değerleri görülmektedir. Ölçümler 800°C ’de yakıt pili test fırınında dört prob tekniğine göre hava atmosferinde gerçekleşmiştir. Veriler "datalogger" ile 1500 saat boyunca kaydedilmiştir. Şekil 4.16’da, kaplanmamış Crofer 22 APU 20 ohm’dan 46 ohm’a kadar bir direnç yükselişi göstermiştir. 200 ve 300 nm ile kaplanmış Crofer 22 APU kuponları hemen hemen birbirine yakın değerler gösterirken, 100 nm ile kaplanmış Crofer 22 APU (20 ohm’dan 40 ohm’a) artan bir direnç göstermiştir. Bu nedenle 100 nm $(\text{Mn,Co})_3\text{O}_4$ ile kaplanan interkonnektör için bu kalınlığın yeterli olmadığı sonucuna varılmıştır. 200 ile 300 nm ile kaplanan Crofer 22 APU karşılaştırıldığında, 300 nm ile kaplı olan interkonnektör daha az direnç değerine sahip olması nedeniyle, kaplamada $(\text{Mn,Co})_3\text{O}_4$ kullanılacaksa kaplama kalınlığının 300 nm olarak yapılması yeterli olacaktır.

4.2.4 Taramalı elektron mikroskobu / enerji dağılımlı spektrometresi (SEM/EDS) analizleri

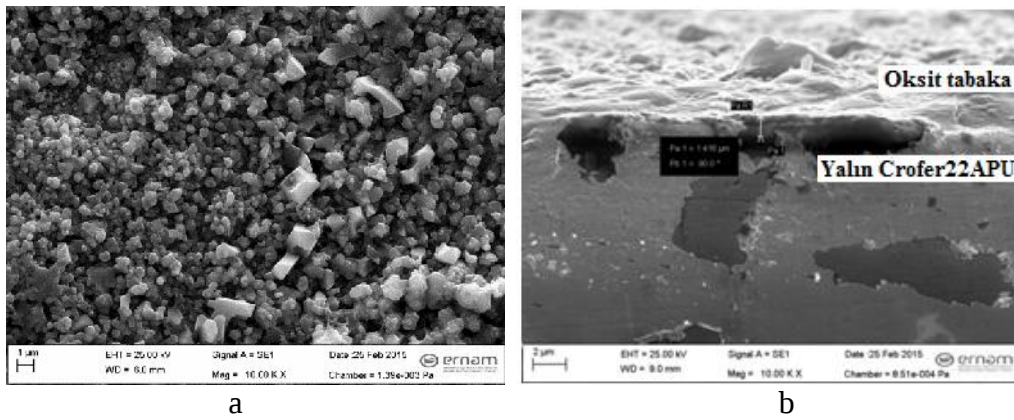
4.2.4.1 Kaplanmamış Crofer 22 APU’nun test öncesi ve test sonrası SEM/EDS analizleri

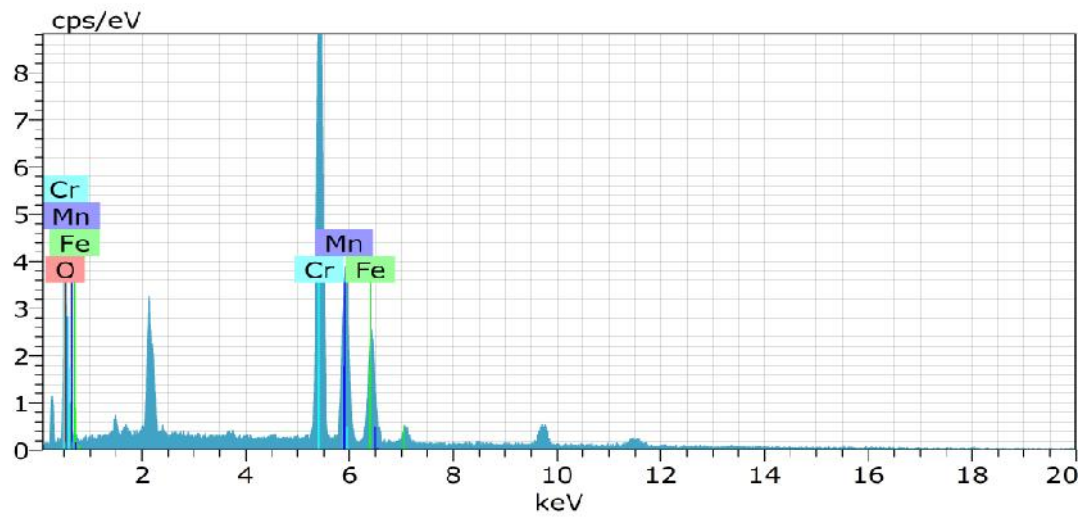
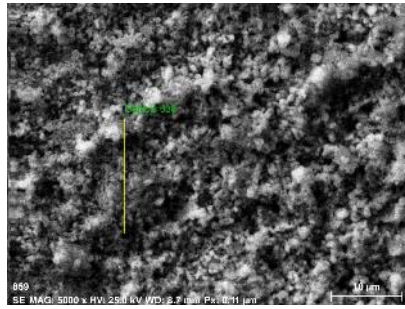




Şekil 4.18. Kaplanmamış Crofer 22 APU'nun test öncesi SEM/EDS görüntüleri

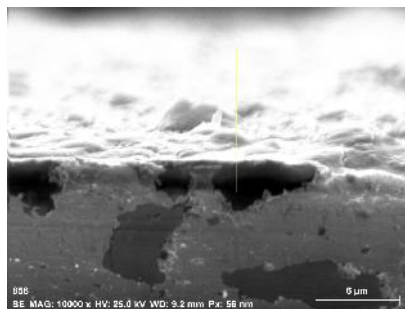
Şekil 4.18'de kaplanmamış kaplanmamış Crofer 22 APU yüzeyinin test öncesi SEM/EDS görüntüleri yer almaktadır. SEM görüntüsünde kaplanmamış Crofer 22 APU yüzeyinin oldukça gözeneksiz ve homojen olduğu görülmektedir. EDS görüntüsünde ise Fe'nin % 70, Cr'nin % 25, Mn'nin % 2,3 ve O'nun % 1 oranında olduğu görülmektedir.

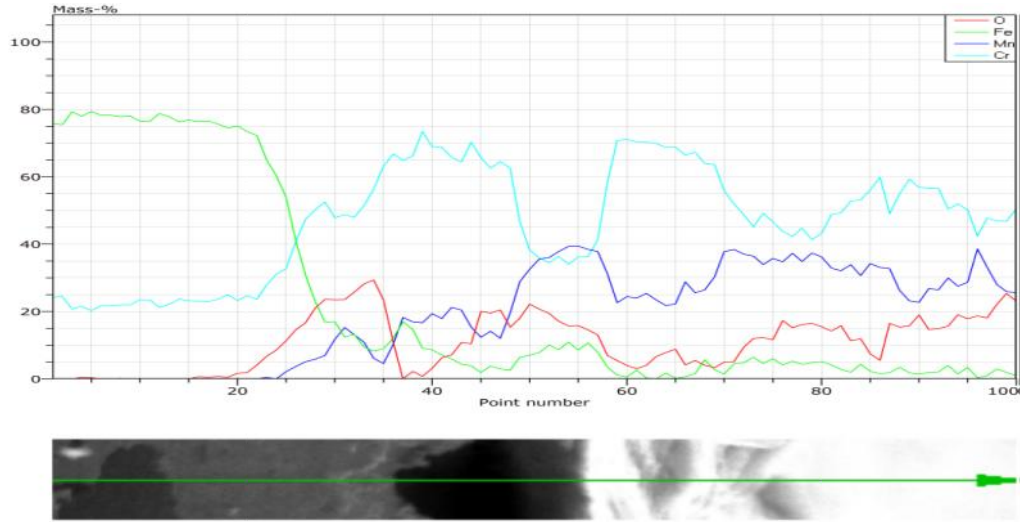




El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Cr	24	K-series	48.18	48.18	35.61	0.32
Fe	26	K-series	18.55	18.55	12.76	0.13
O	8	K-series	16.66	16.66	40.01	2.75
Mn	25	K-series	16.61	16.61	11.62	0.12
Total:			100.00	100.00	100.00	

C

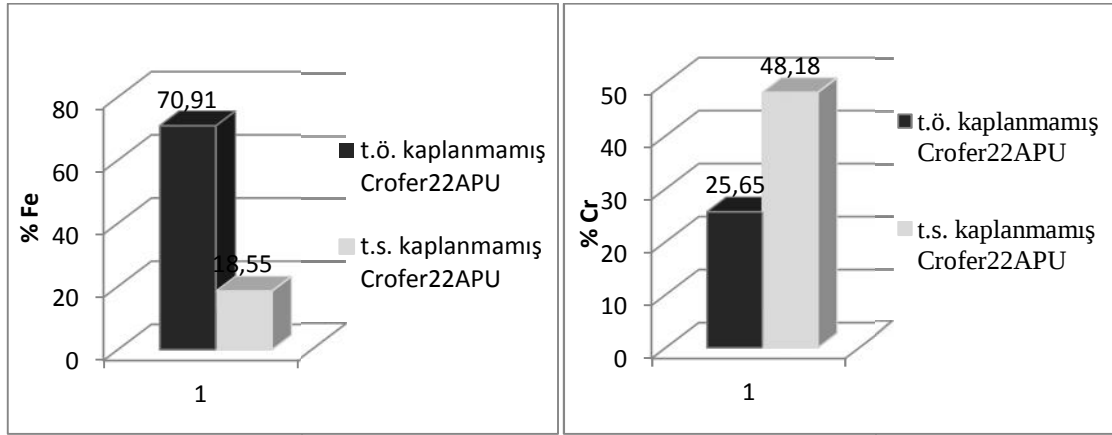




d

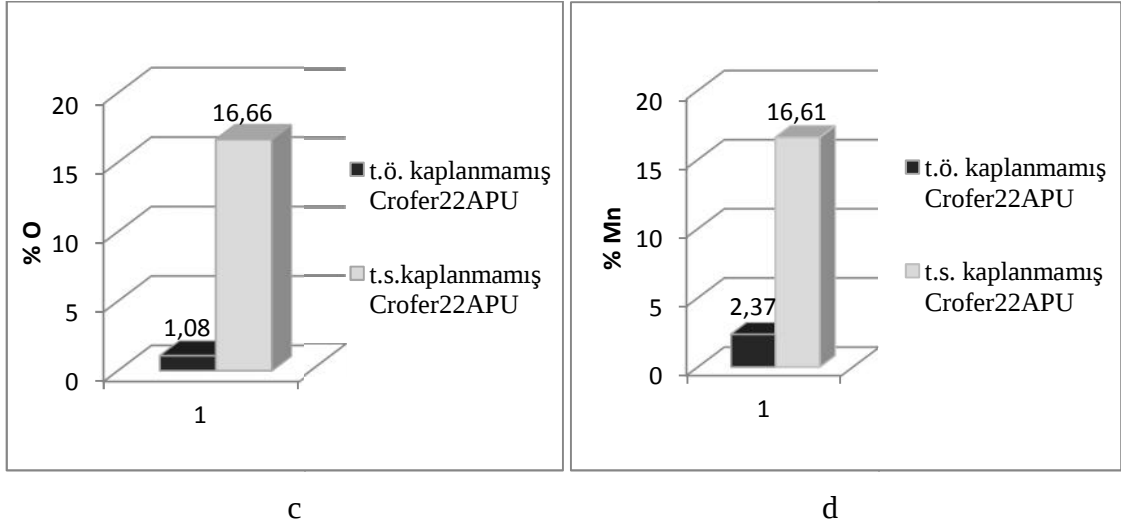
Şekil 4.19. Kaplanmamış Crofer 22 APU kuponunun test sonrası (a) yüzey ve (b) kesit SEM, (c) yüzey EDS ve (d) kesit EDS analizleri

Şekil 4.19'da kaplanmamış Crofer 22 APU yüzeyinin ve kesitinin test sonrası SEM/EDS görüntüleri yer almaktadır. Yüzey SEM görüntüsünde Crofer 22 APU yüzeyindeki oksitlenmeden dolayı tanelerin büyüdüğü ve gözenekliliğinin arttığı görülmektedir. Kesit SEM görüntüsünde ise oksit tabakaların oluştuğu görülmektedir. Yüzey EDS görüntüsünde Cr ve O miktarının arttığı görülmektedir.



a

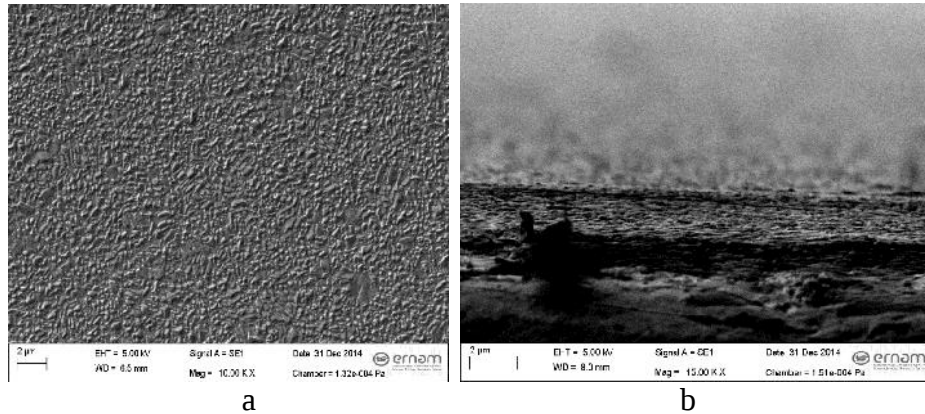
b

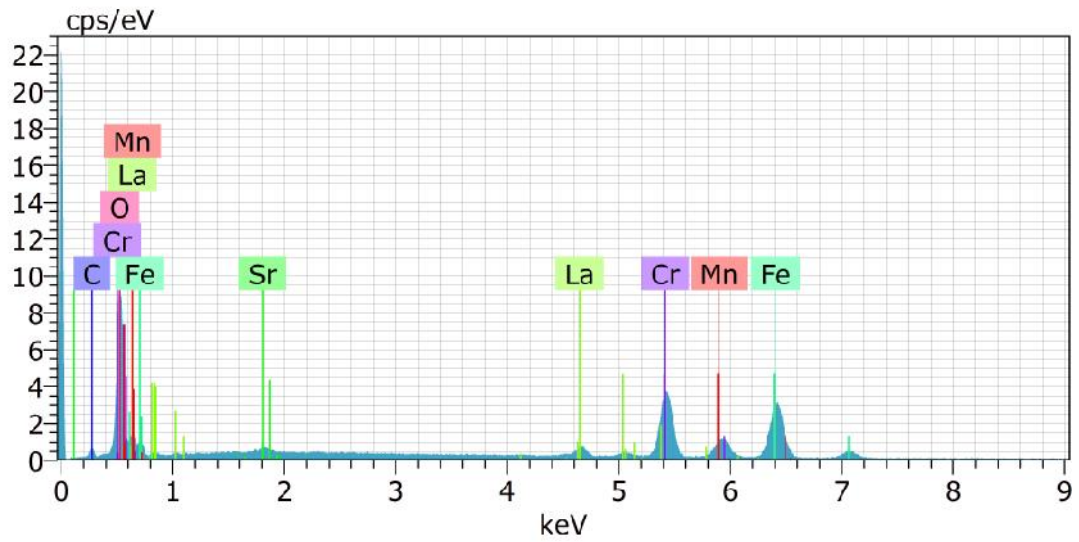
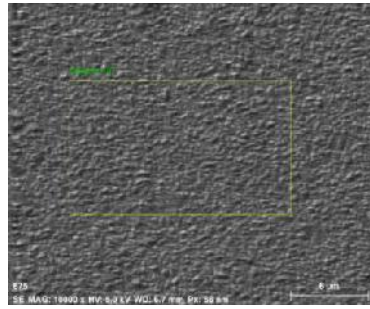


Şekil 4.20. Test öncesi ve test sonrası kaplanmamış Crofer 22APU'nun (a) % Fe, (b) % Cr, (c) % O ve (d) % Mn oranları

Test öncesi ve test sonrası SEM analiz sonuçlarına bakıldığında, test öncesi Fe miktarı % 70,91 test sonrası Fe miktarı % 18,55; test öncesi Cr miktarı % 25,65 test sonrası Cr miktarı % 48,18; test öncesi oksijen miktarları % 1,08 ve test sonrası oksijen miktarı % 16,66; test öncesi Mn miktarı % 2,37 test sonrası Mn miktarı % 16,61 değerlerinin ölçülmesi Crofer 22 APU yüzeyinde metal oksit miktarının (Cr_2O_3 , $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$ vs.) arttığı görülmektedir. Bu durum kaplanmamış Crofer 22 APU'nun 800°C 'deki direncinin arttığı bir göstergesidir.

4.2.4.2 LSM kaplamanın test öncesi ve test sonrası SEM/EDS analizleri

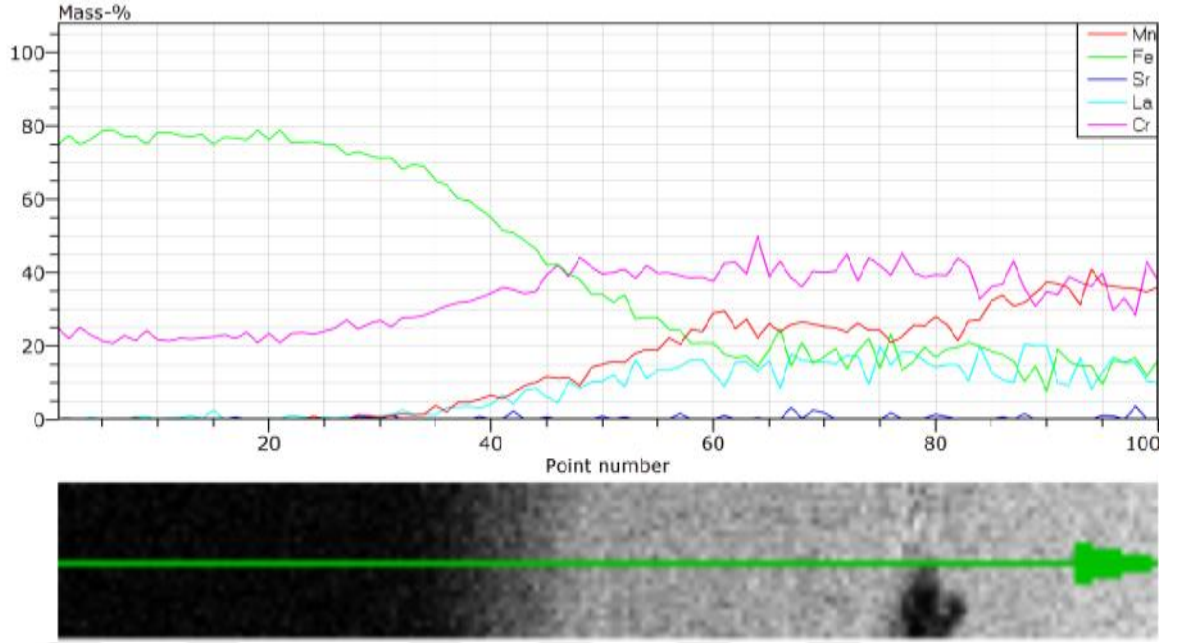




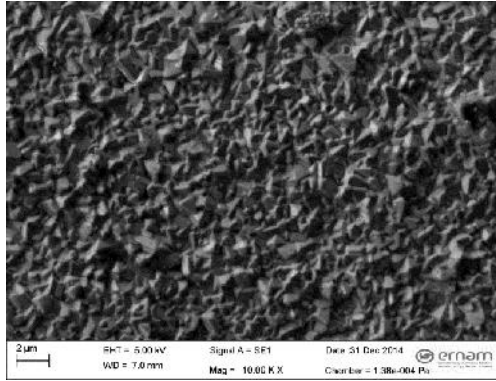
El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Fe	26	K-series	35.26	35.26	23.56	0.35
Cr	24	K-series	24.99	24.99	17.93	0.24
O	8	K-series	17.48	17.48	40.77	2.20
La	57	L-series	8.60	8.60	2.31	0.10
Mn	25	K-series	7.67	7.67	5.21	0.09
Sr	38	L-series	3.14	3.14	1.34	0.09
C	6	K-series	2.86	2.86	8.88	0.59
Total:			100.00	100.00	100.00	

C

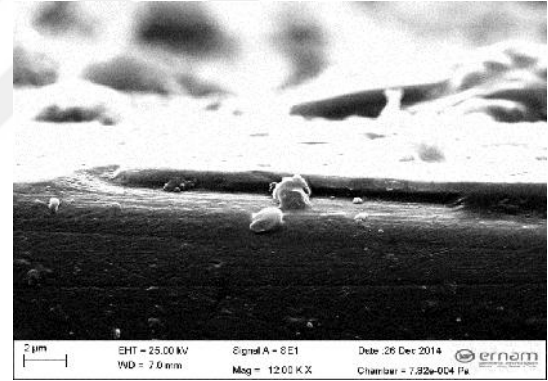




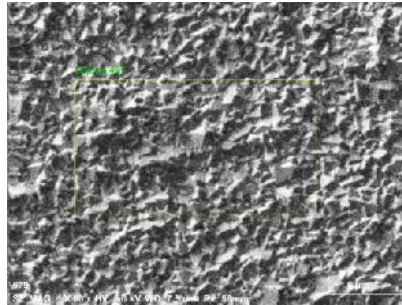
Şekil 4.21. Test öncesi 100 nm LSM kaplı Crofer 22 APU'nun (a) yüzey, (b) kesit SEM görüntüleri, (c) yüzey EDS ve (d) kesit EDS analizi

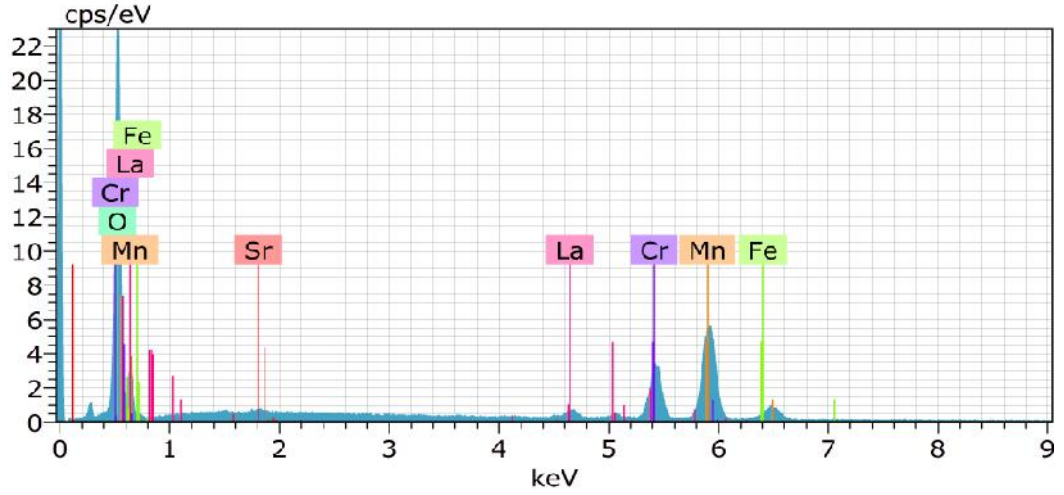


a

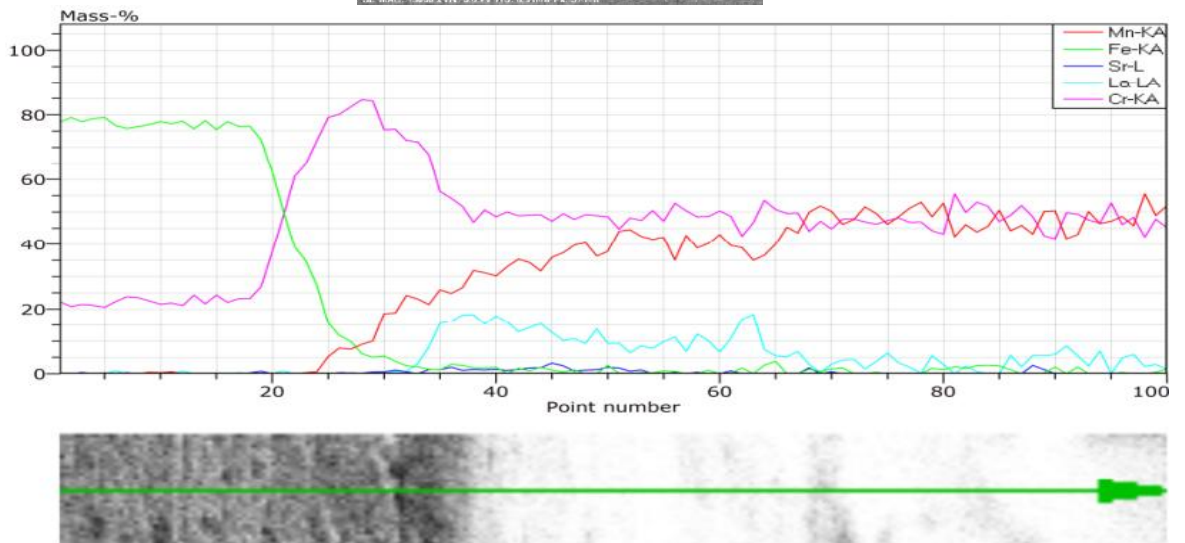
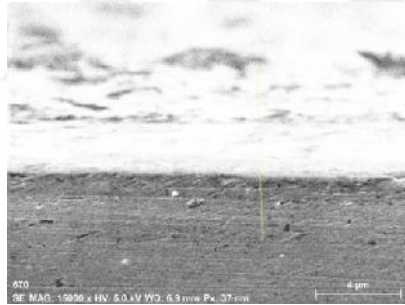


b



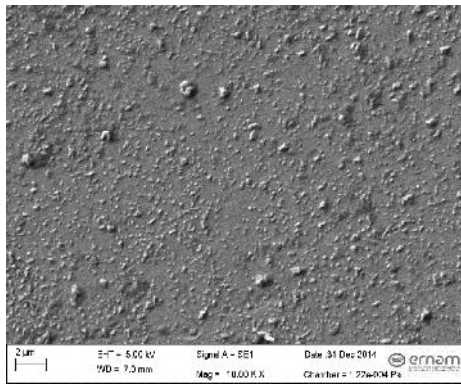


El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Mn	25	K-series	37.96	37.96	22.20	0.36
O	8	K-series	30.96	30.96	62.18	3.67
Cr	24	K-series	17.84	17.84	11.03	0.18
La	57	L-series	7.10	7.10	1.64	0.09
Fe	26	K-series	3.38	3.38	1.95	0.06
Sr	38	L-series	2.75	2.75	1.01	0.08
Total:			100.00	100.00	100.00	

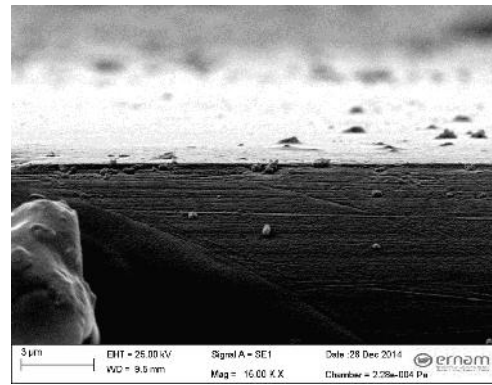


d

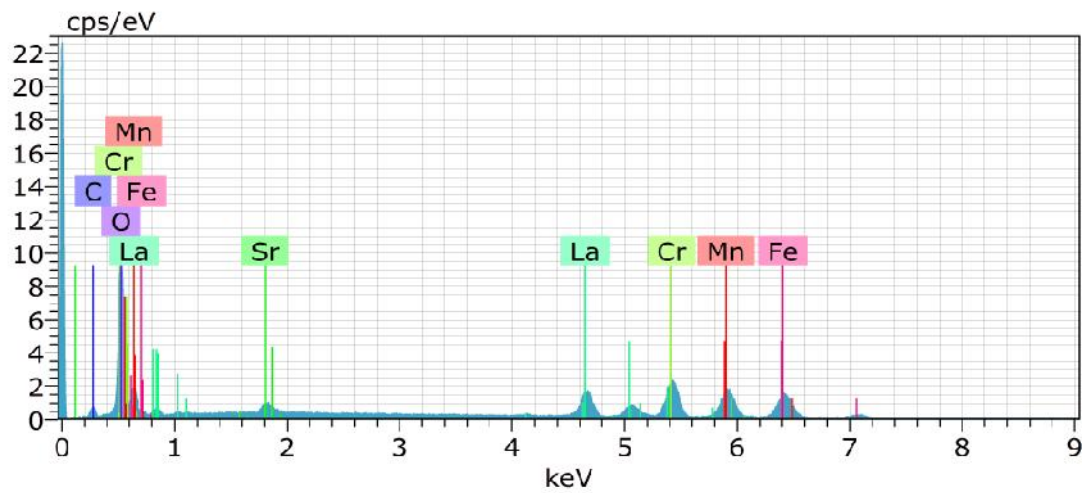
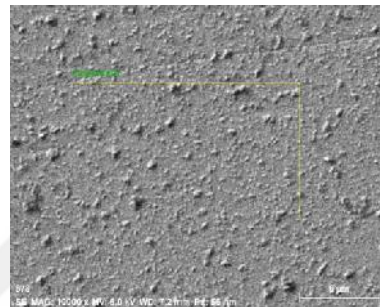
Şekil 4.22. Test öncesi 200 nm LSM kaplı Crofer 22 APU'nun (a) yüzey, (b) kesit SEM görüntüleri, (c) yüzey EDS ve (d) kesit EDS analizi



a

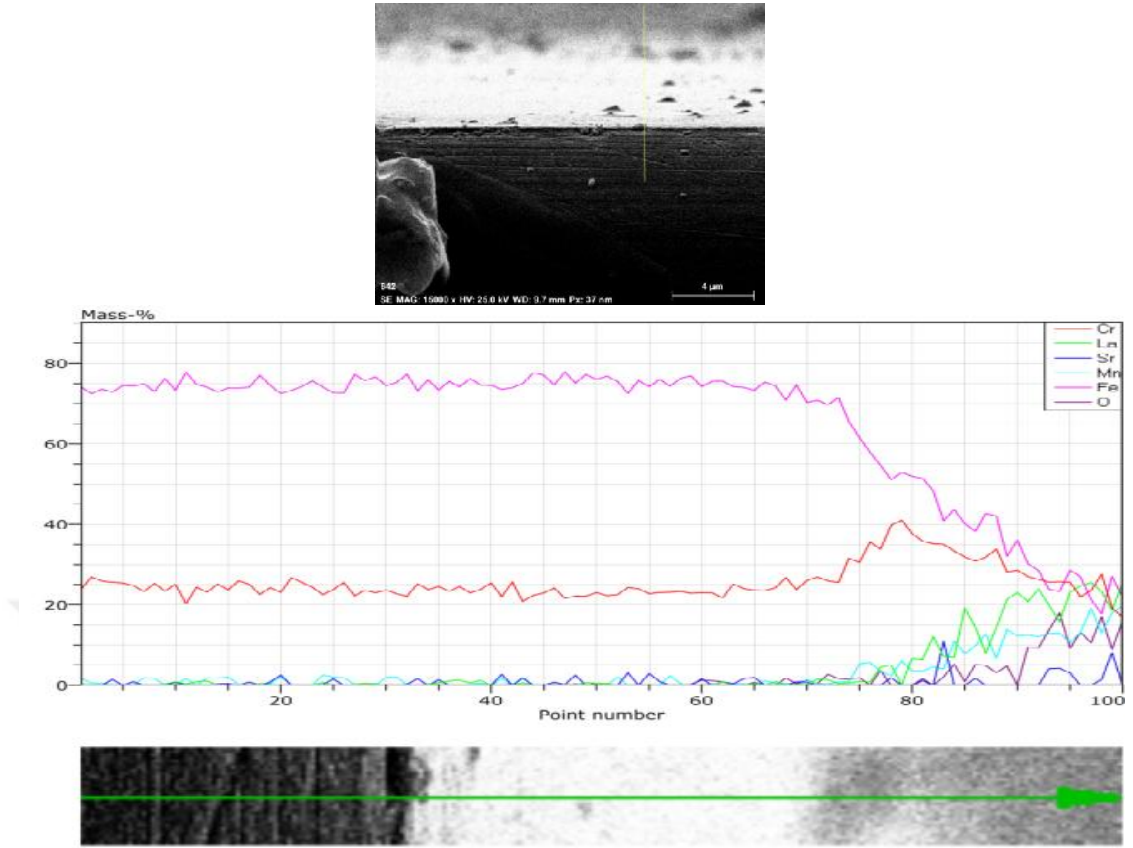


b

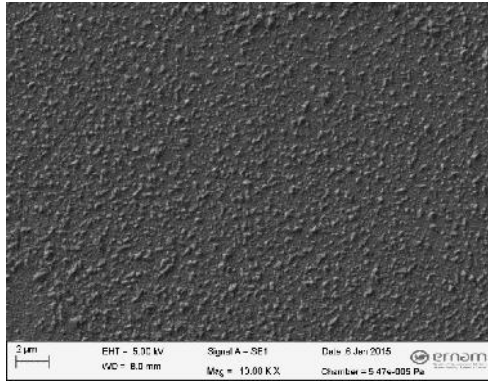


El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
La	57	L-series	20.62	20.62	5.51	0.20
O	8	K-series	20.20	20.20	46.83	2.52
Fe	26	K-series	19.30	19.30	12.82	0.20
Cr	24	K-series	16.10	16.10	11.48	0.16
Mn	25	K-series	15.53	15.53	10.49	0.16
Sr	38	L-series	4.73	4.73	2.00	0.12
C	6	K-series	3.52	3.52	10.88	0.68
Total:			100.00	100.00	100.00	

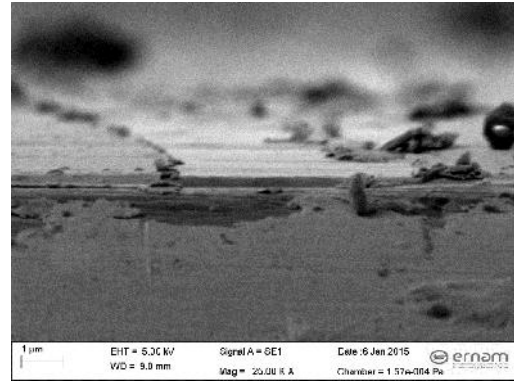
c



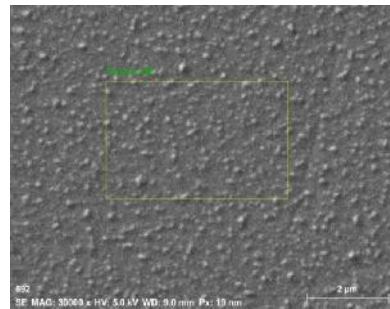
Şekil 4.23. Test öncesi 300 nm LSM kaplı Crofer 22 APU'nun (a) yüzey, (b) kesit SEM görüntüleri, (c) yüzey EDS ve (d) kesit EDS analizi

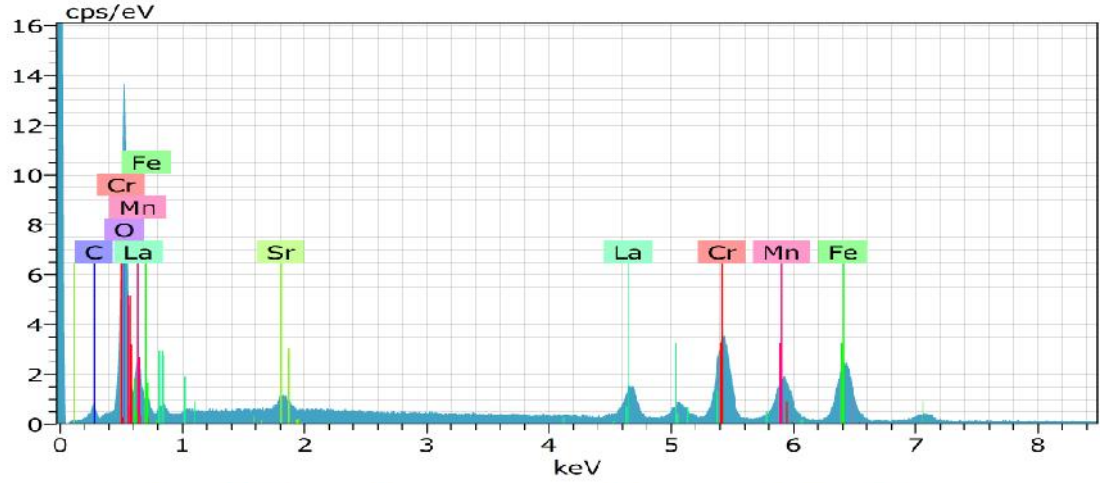


a



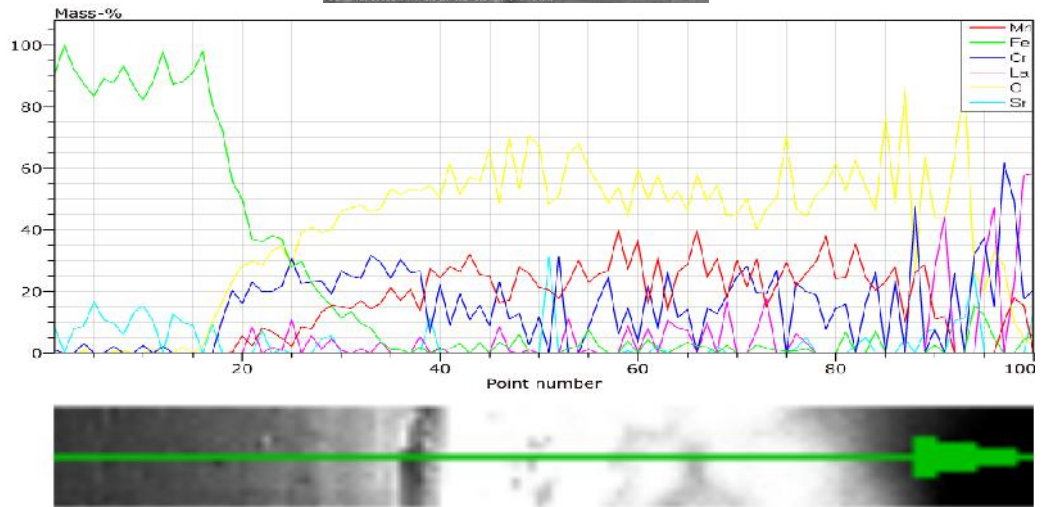
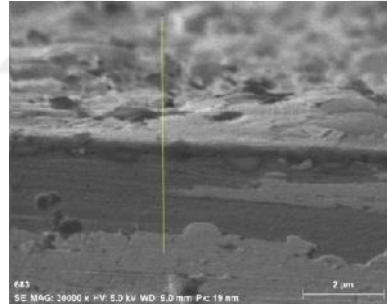
b





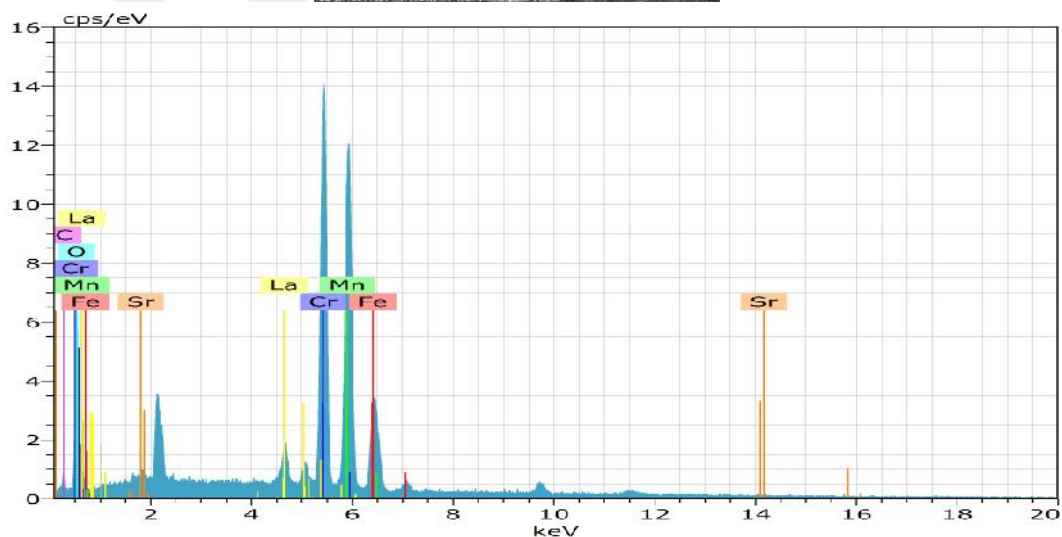
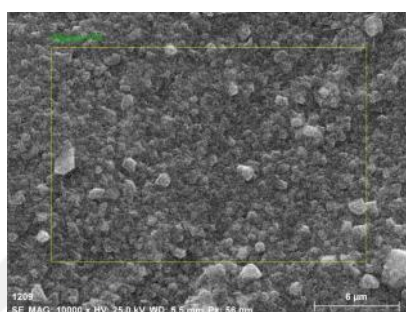
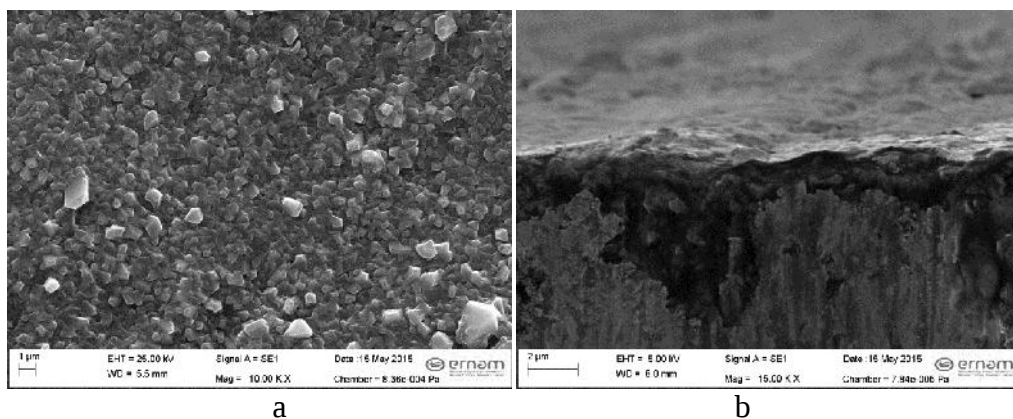
El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
La	57	M-series	40.51	30.17	8.18	6.62
O	8	K-series	36.15	26.93	63.38	4.47
Mn	25	L-series	17.11	12.75	8.74	2.68
Sr	38	L-series	16.52	12.31	5.29	0.85
Cr	24	L-series	15.08	11.23	8.14	2.47
Fe	26	L-series	7.88	5.87	3.96	1.40
C	6	K-series	0.99	0.74	2.32	0.27
Total:			134.25	100.00	100.00	

C



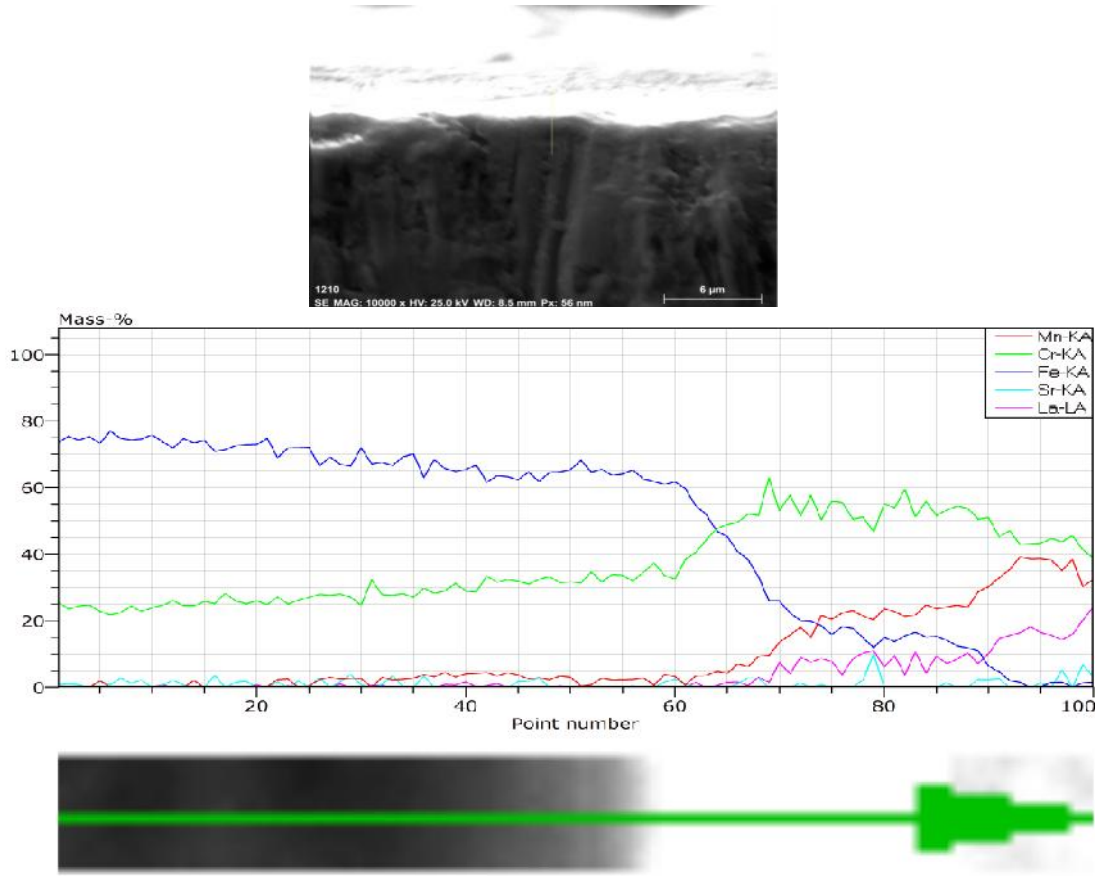
d

Şekil 4.24. Test sonrası 100 nm LSM kaplı Crofer 22 APU'nun (a) yüzey, (b) kesit SEM görüntüleri, (c) yüzey EDS ve (d) kesit EDS analizi

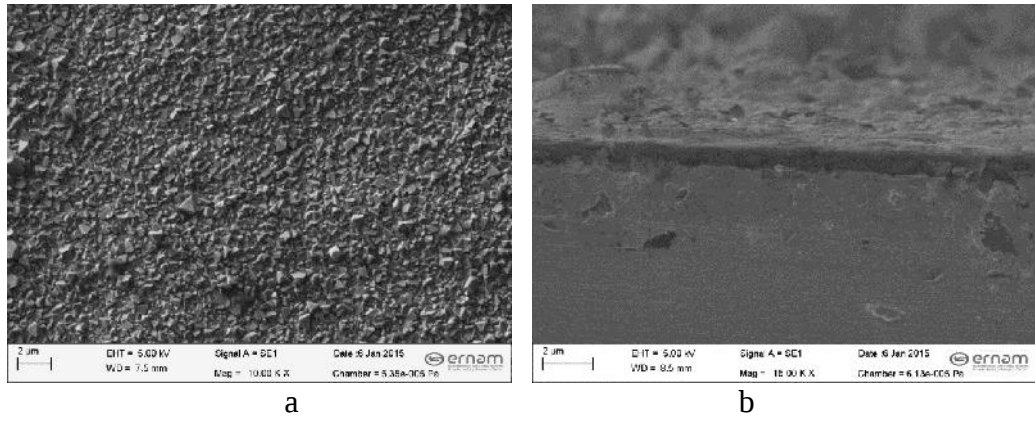


El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Cr	24	K-series	27.18	27.18	18.62	0.19
Mn	25	K-series	24.77	24.77	16.06	0.17
O	8	K-series	16.18	16.18	36.02	2.38
Sr	38	K-series	11.32	11.32	4.60	0.11
Fe	26	K-series	8.13	8.13	5.19	0.07
La	57	L-series	6.39	6.39	1.64	0.07
C	6	K-series	6.02	6.02	17.87	1.37
Total:			100.00	100.00	100.00	

c

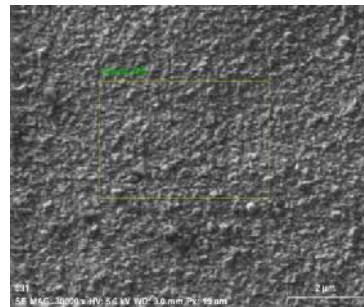


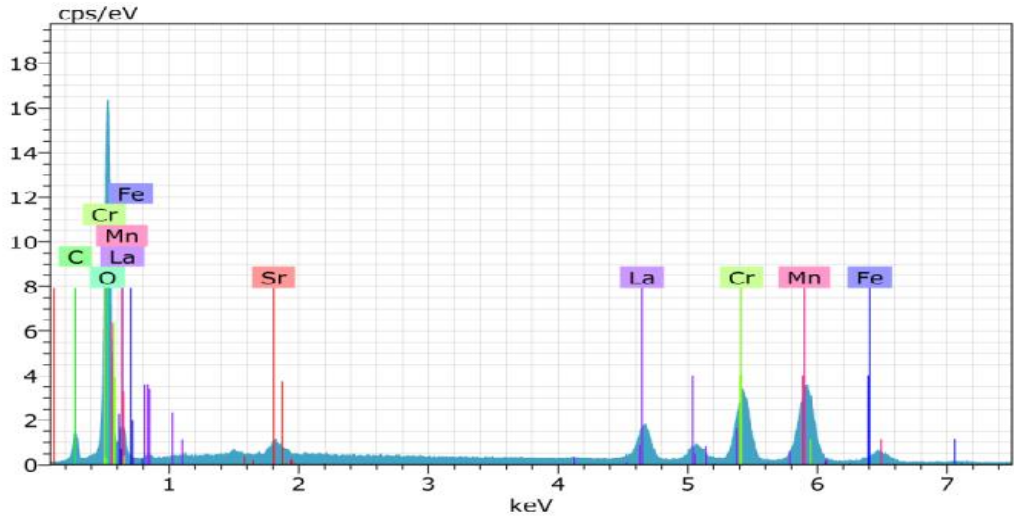
Şekil 4.25. Test sonrası 200 nm LSM kaplı Crofer 22 APU'nun (a) yüzey, (b) kesit SEM görüntüleri, (c) yüzey EDS ve (d) kesit EDS analizi



a

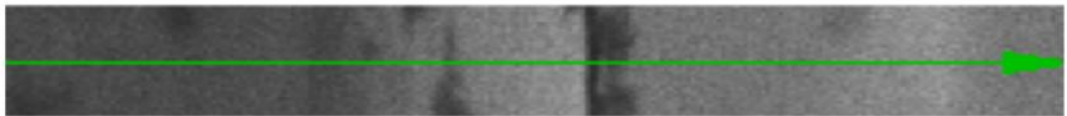
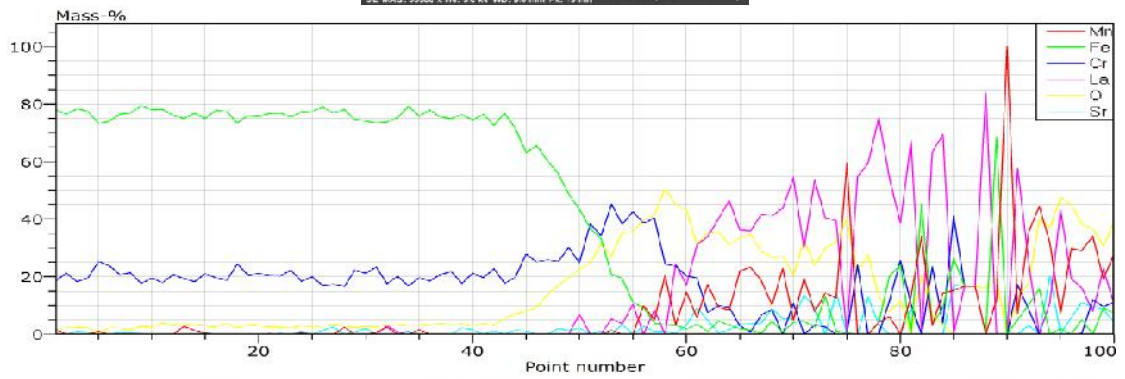
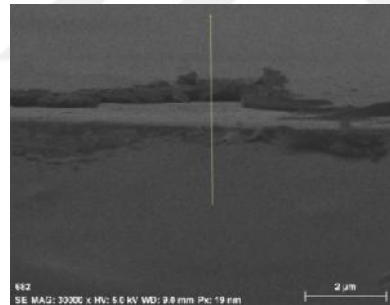
b





El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
O	8	K-series	38.71	38.71	70.42	4.67
La	57	M-series	19.41	19.41	4.07	3.61
Mn	25	L-series	16.33	16.33	8.65	2.52
Cr	24	L-series	12.46	12.46	6.97	2.06
Sr	38	L-series	9.77	9.77	3.24	0.53
C	6	K-series	2.58	2.58	6.24	0.49
Fe	26	L-series	0.76	0.76	0.40	0.27
Total:			100.00	100.00	100.00	

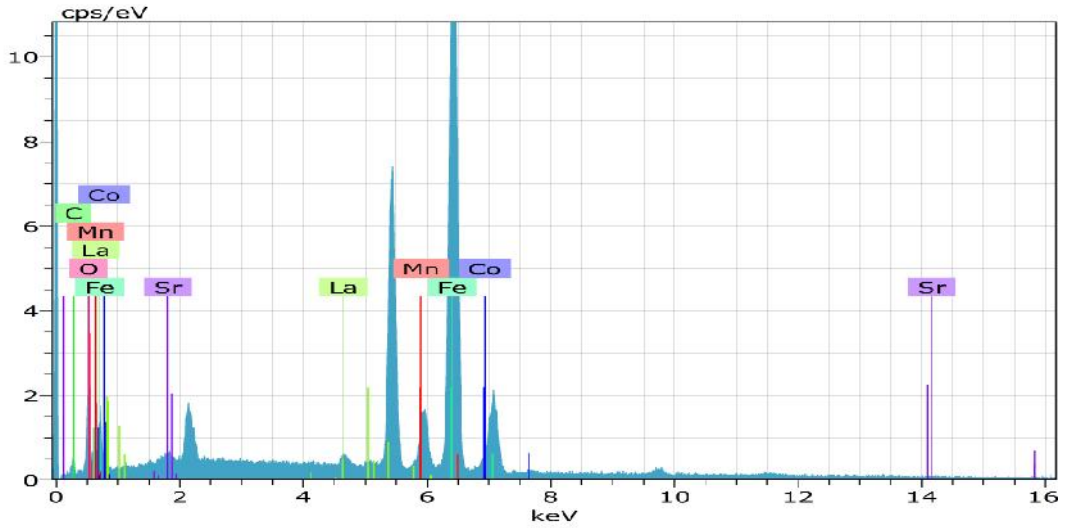
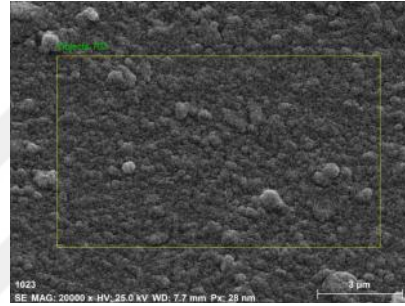
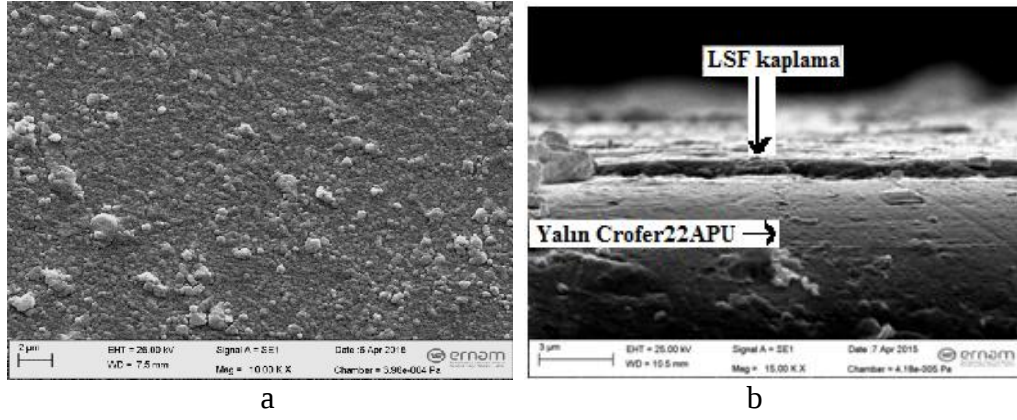
c



d

Şekil 4.26. Test sonrası 300 nm LSM kaplı Crofer 22 APU'nun (a) yüzey, (b) kesit SEM görüntüleri, (c) yüzey EDS ve (d) kesit EDS analizi

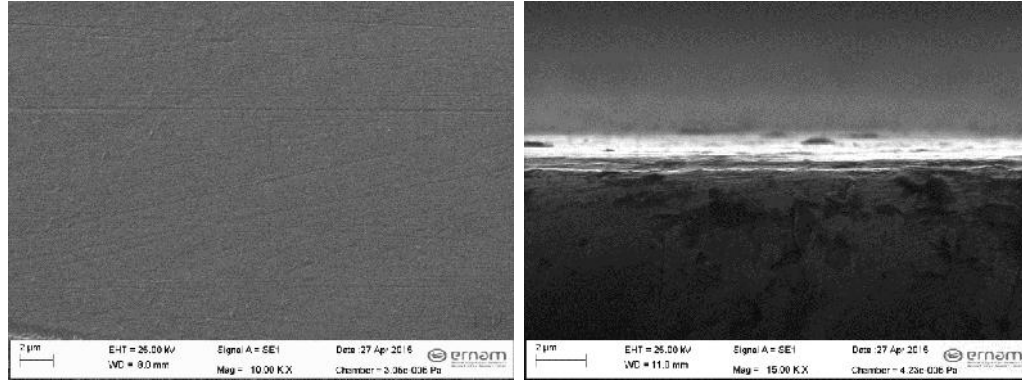
4.2.4.3 LSF kaplamanın test öncesi ve test sonrası SEM/EDS analizleri



El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Fe	26	K-series	56.88	56.88	41.31	0.34
Sr	38	K-series	10.04	10.04	4.65	0.10
O	8	K-series	9.56	9.56	24.25	1.59
La	57	L-series	7.99	7.99	2.33	0.08
Mn	25	K-series	6.77	6.77	5.00	0.06
C	6	K-series	6.11	6.11	20.64	1.44
Co	27	K-series	2.64	2.64	1.82	0.04
Total:			100.00	100.00	100.00	

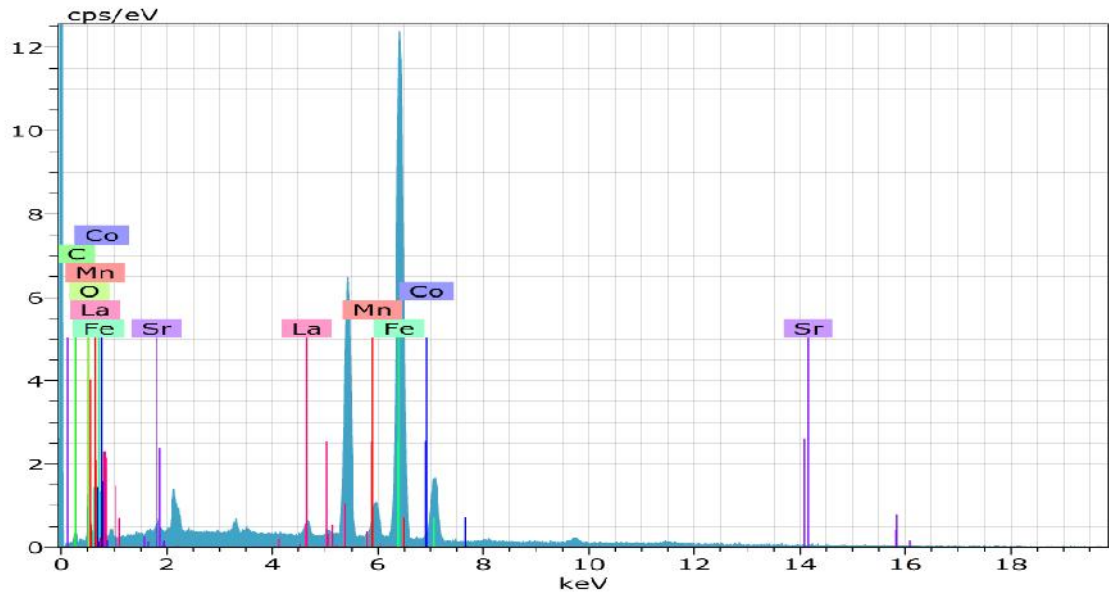
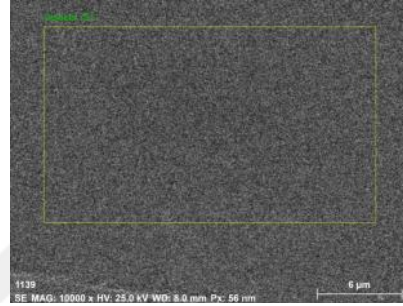
c

Şekil 4.27. Test öncesi 100 nm LSF kaplı Crofer 22 APU'nun (a) yüzey SEM, (b) kesit SEM görüntüleri ve (c) yüzey EDS analizi



a

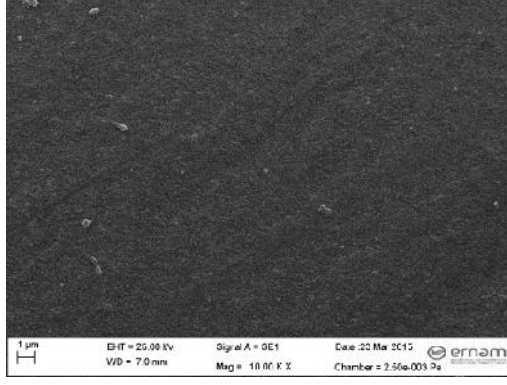
b



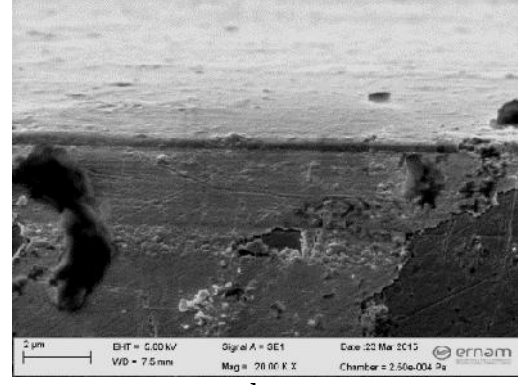
El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Fe	26	K-series	61.48	61.48	48.27	0.36
Sr	38	K-series	10.67	10.67	5.34	0.11
La	57	L-series	9.04	9.04	2.85	0.09
O	8	K-series	7.42	7.42	20.32	1.31
Mn	25	K-series	5.48	5.48	4.38	0.06
C	6	K-series	4.97	4.97	18.15	1.26
Co	27	K-series	0.94	0.94	0.70	0.03
Total:			100.00	100.00	100.00	

c

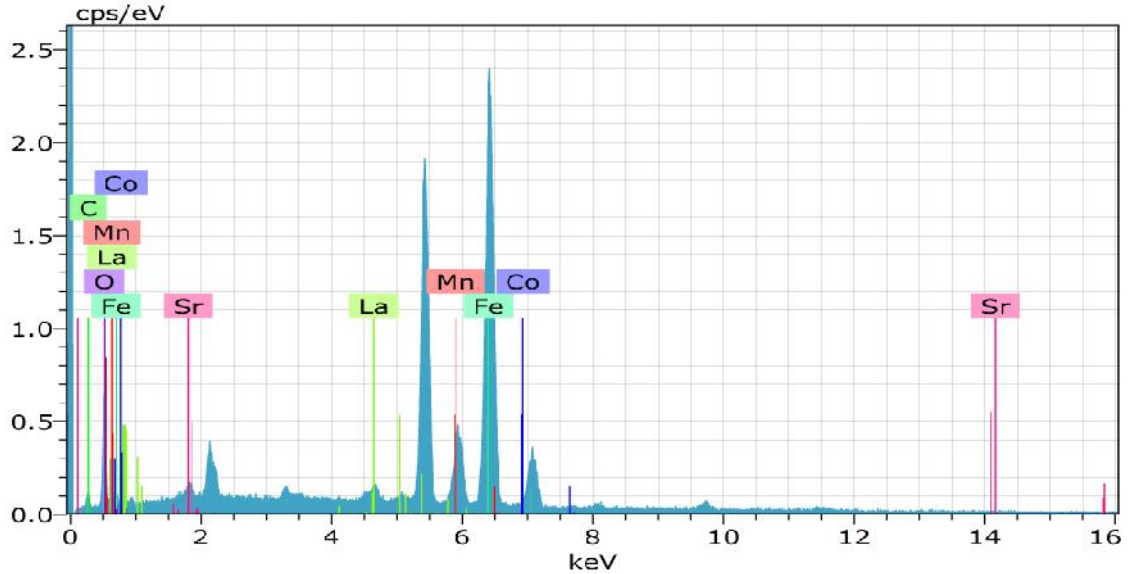
Şekil 4.28. Test öncesi 200 nm LSF kaplı Crofer 22 APU'nun (a) yüzey SEM, (b) kesit SEM görüntüleri ve (c) yüzey EDS analizi



a



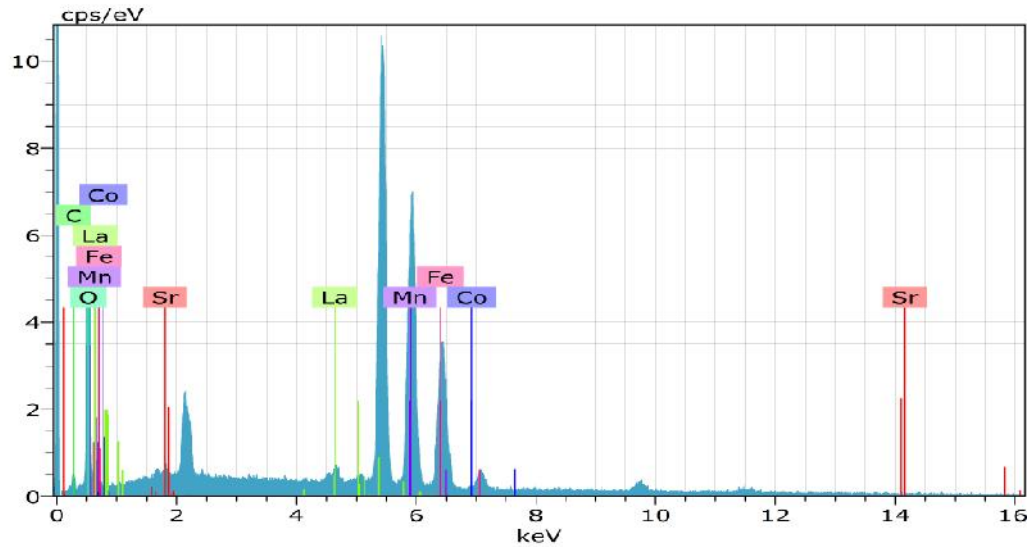
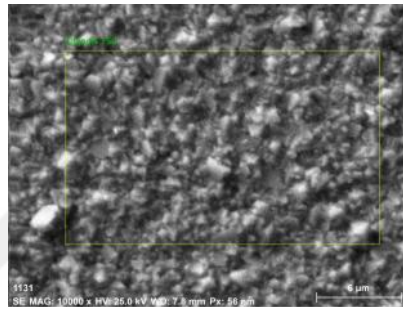
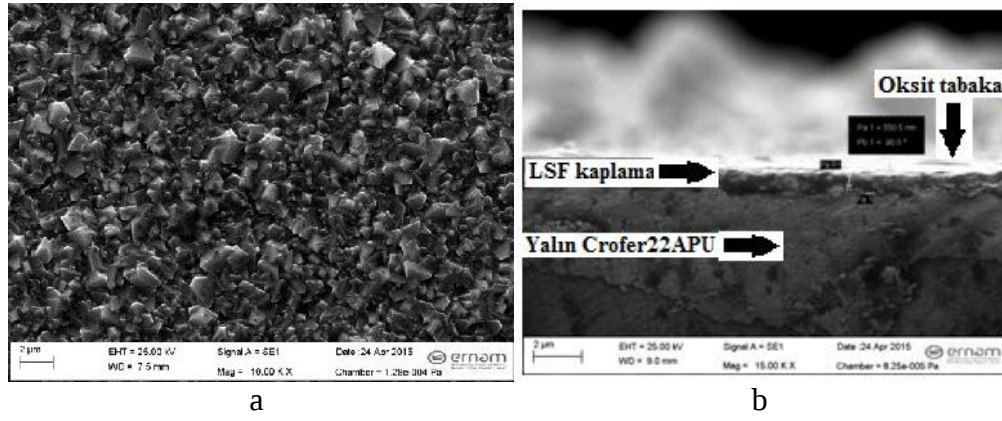
b



El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Fe	26	K-series	48.42	48.42	32.70	0.29
O	8	K-series	14.72	14.72	34.69	2.31
Sr	38	K-series	10.87	10.87	4.68	0.11
La	57	L-series	10.28	10.28	2.79	0.09
Mn	25	K-series	8.56	8.56	5.88	0.07
C	6	K-series	5.87	5.87	18.44	1.46
Co	27	K-series	1.28	1.28	0.82	0.03
Total:			100.00	100.00	100.00	

c

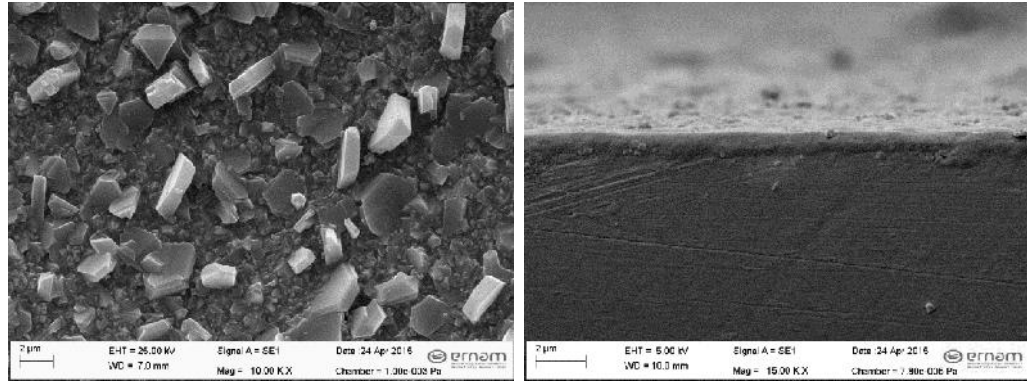
Şekil 4.29. Test öncesi 300 nm LSF kaplı Crofer 22 APU'nun (a) yüzey SEM (b) kesit SEM görüntüleri ve yüzey EDS analizi



El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
O	8	K-series	29.06	29.06	55.15	3.96
Mn	25	K-series	27.74	27.74	15.33	0.19
Fe	26	K-series	14.86	14.86	8.08	0.11
La	57	L-series	11.10	11.10	2.43	0.10
Sr	38	K-series	9.99	9.99	3.46	0.10
C	6	K-series	5.87	5.87	14.83	1.37
Co	27	K-series	1.39	1.39	0.72	0.03
Total:			100.00	100.00	100.00	

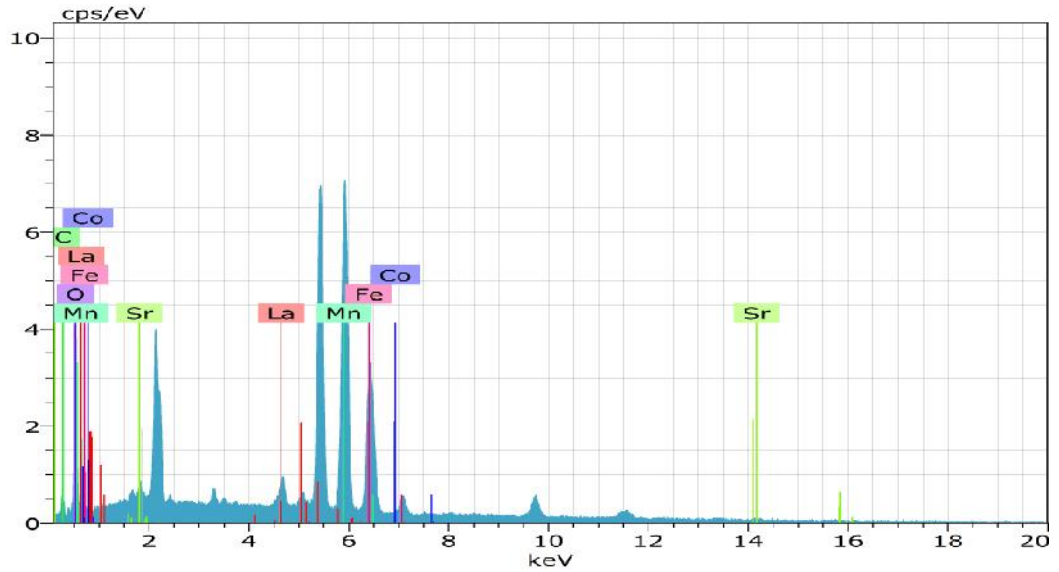
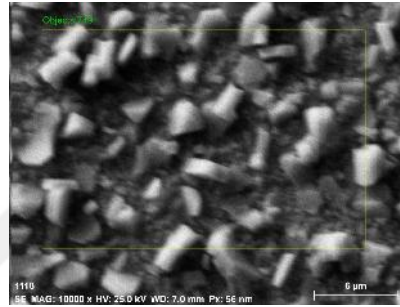
c

Şekil 4.30. Test sonrası 200 nm LSF kaplı Crofer 22 APU (a) yüzey SEM, (b) kesit SEM görüntüleri ve (c) yüzey EDS analizi



a

b



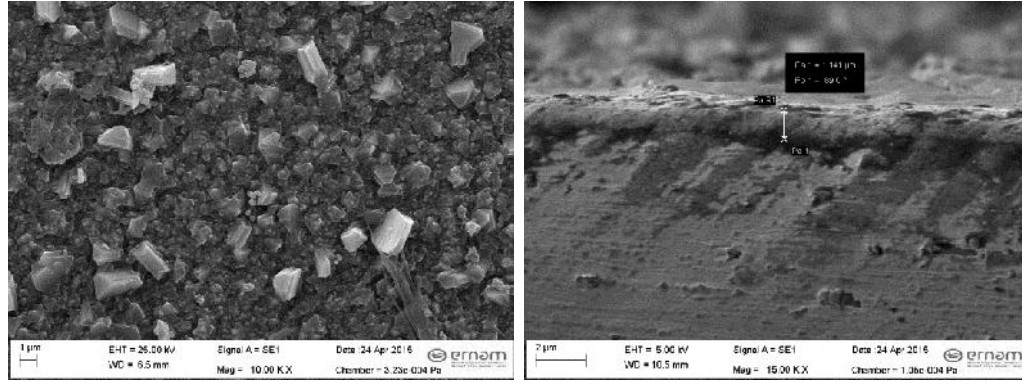
El AN Series un. C norm. C Atom. C Error (1 Sigma)
[wt.%) [wt.%) [at.%) [wt.%)

Mn	25	K-series	30.17	30.17	18.37	0.20
O	8	K-series	21.45	21.45	44.87	3.14
Fe	26	K-series	14.69	14.69	8.80	0.11
Sr	38	K-series	13.89	13.89	5.31	0.13
La	57	L-series	11.27	11.27	2.72	0.10
C	6	K-series	6.81	6.81	18.96	1.58
Co	27	K-series	1.72	1.72	0.98	0.03

Total: 100.00 100.00 100.00

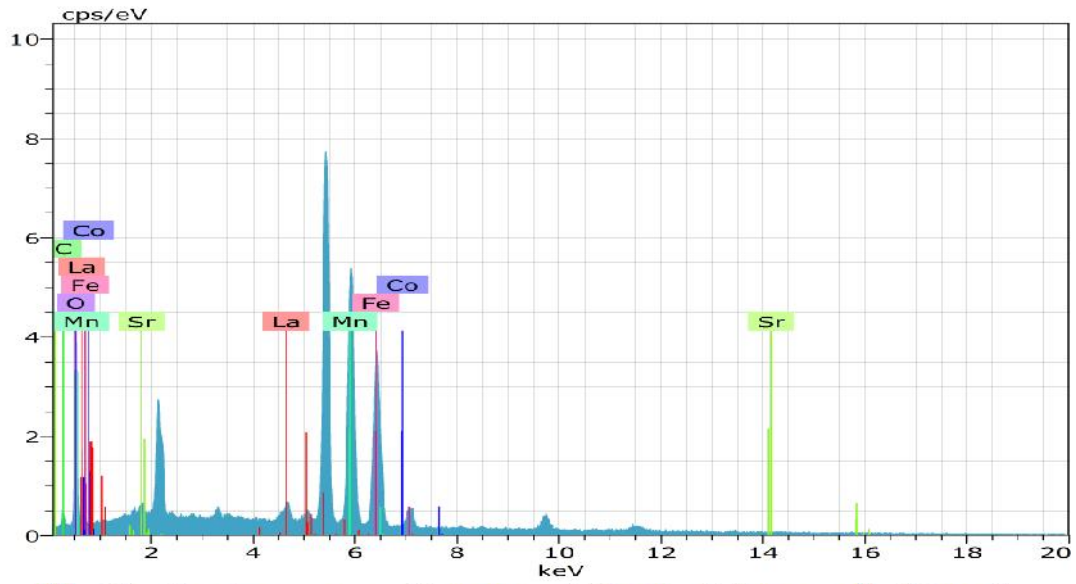
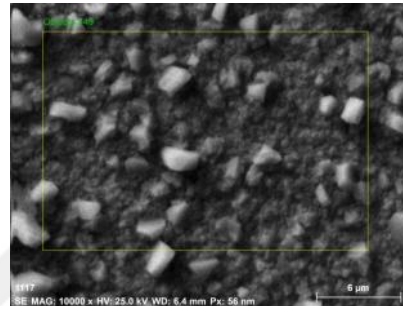
c

Şekil 4.31. Test sonrası 200 nm LSF kaplı Crofer 22 APU (a) yüzey SEM, (b) kesit SEM görüntüleri ve (c) yüzey EDS analizi



a

b



El	AN	Series	unn. C norm. C Atom. C Error (1 Sigma)
			[wt.%, [wt.%, [at.%, [wt.%,
Mn	25	K-series	25.66 25.66 15.36 0.17
O	8	K-series	22.55 22.55 46.37 3.26
Fe	26	K-series	19.26 19.26 11.34 0.13
Sr	38	K-series	12.60 12.60 4.73 0.12
La	57	L-series	11.48 11.48 2.72 0.10
C	6	K-series	6.77 6.77 18.54 1.57
Co	27	K-series	1.69 1.69 0.94 0.03
Total: 100.00 100.00 100.00			

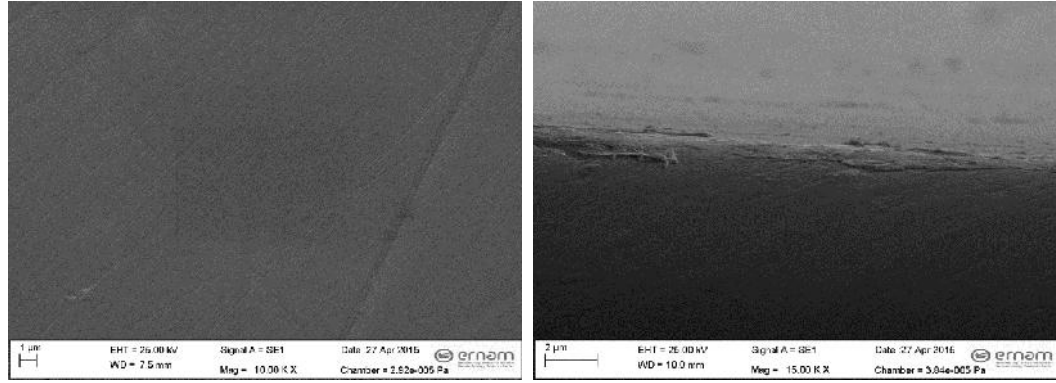
El	AN	Series	unn. C norm. C Atom. C Error (1 Sigma)
			[wt.%] [wt.%] [at.%] [wt.%]
Mn	25	K-series	25.66 25.66 15.36 0.17
O	8	K-series	22.55 22.55 46.37 3.26
Fe	26	K-series	19.26 19.26 11.34 0.13
Sr	38	K-series	12.60 12.60 4.73 0.12
La	57	L-series	11.48 11.48 2.72 0.10
C	6	K-series	6.77 6.77 18.54 1.57
Co	27	K-series	1.69 1.69 0.94 0.03

Total: 100.00 100.00 100.00

c

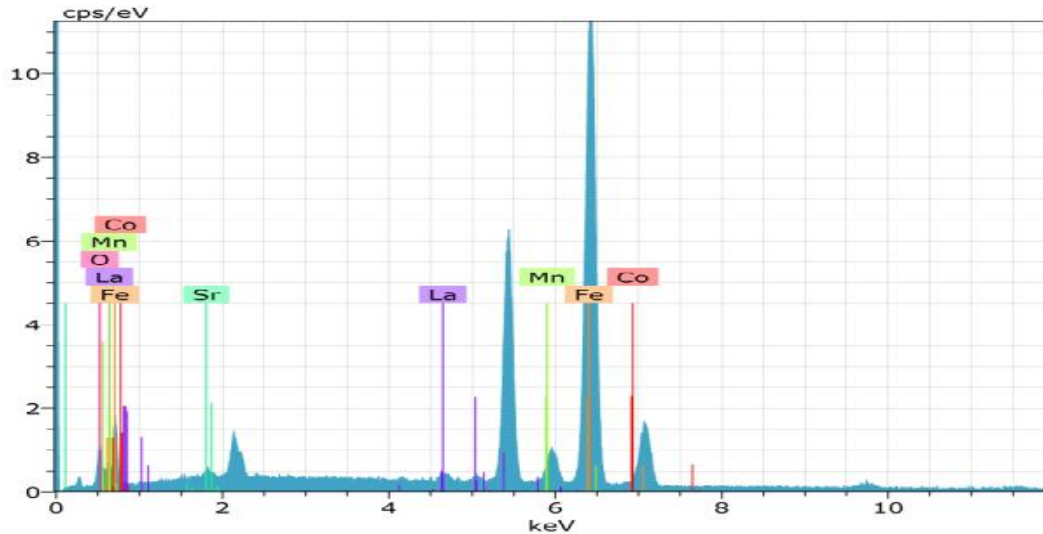
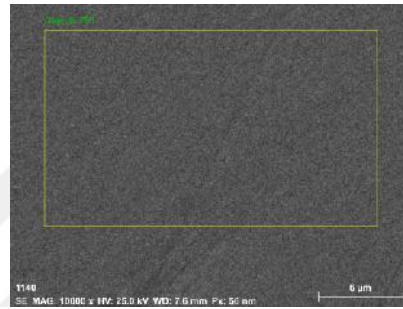
Şekil 4.32. Test sonrası 300 nm LSF kaplı Crofer 22 APU'nun (a) yüzey SEM, (b) kesit SEM görüntüleri ve (c) yüzey EDS analizi

4.2.4.4 LSCF kaplamanın test öncesi ve test sonrası SEM/EDS analizleri



a

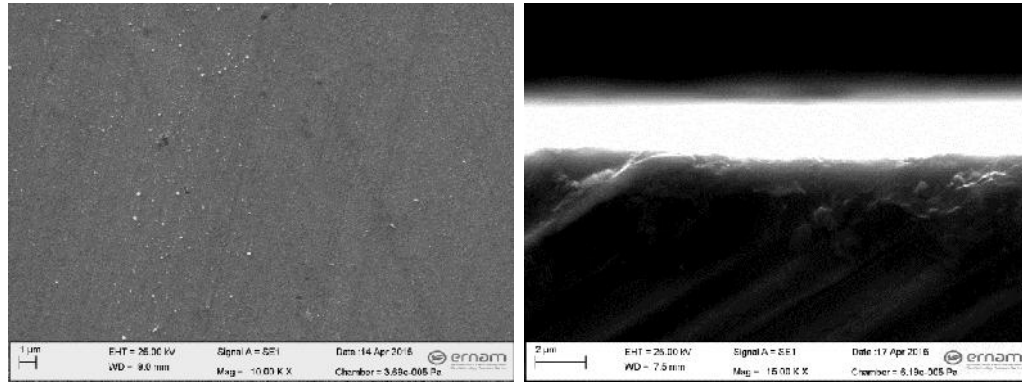
b



El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Fe	26	K-series	67.18	67.18	63.29	0.40
Sr	38	K-series	10.43	10.43	6.26	0.10
La	57	L-series	9.06	9.06	3.43	0.09
O	8	K-series	6.15	6.15	20.23	1.13
Mn	25	K-series	5.88	5.88	5.63	0.06
Co	27	K-series	1.30	1.30	1.16	0.03
Total:			100.00	100.00	100.00	

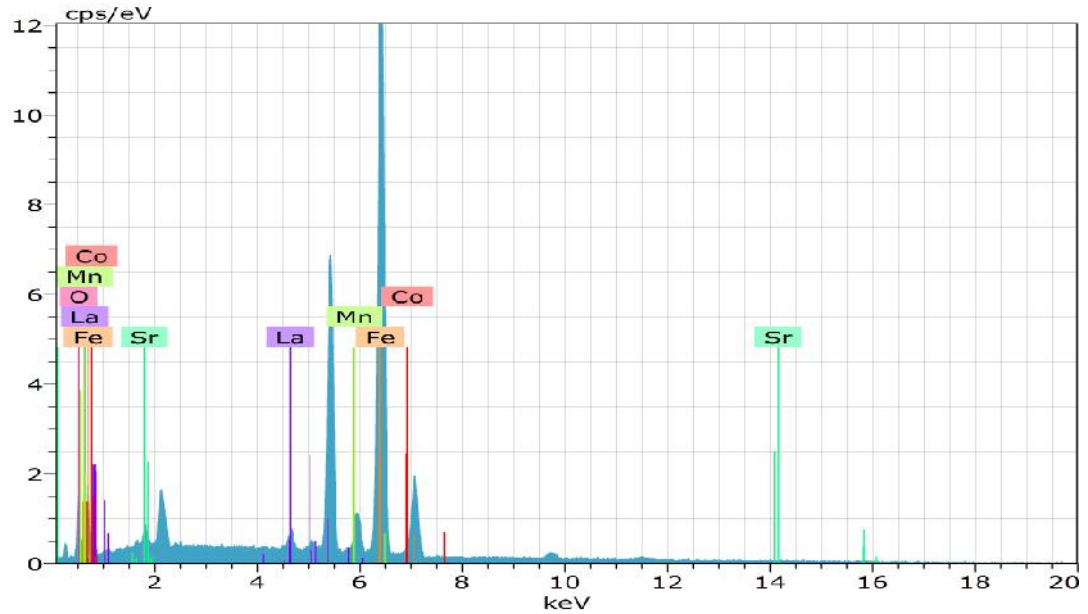
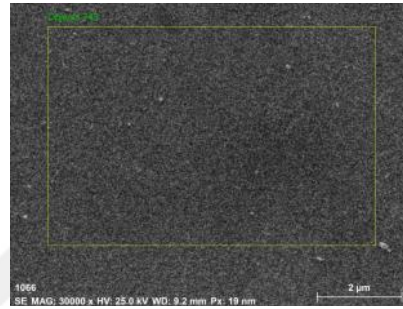
c

Şekil 4.33. Test öncesi 100 nm LSCF kaplı Crofer 22 APU'nun (a) yüzey SEM, (b) kesit SEM görüntüleri ve (c) yüzey EDS analizi



a

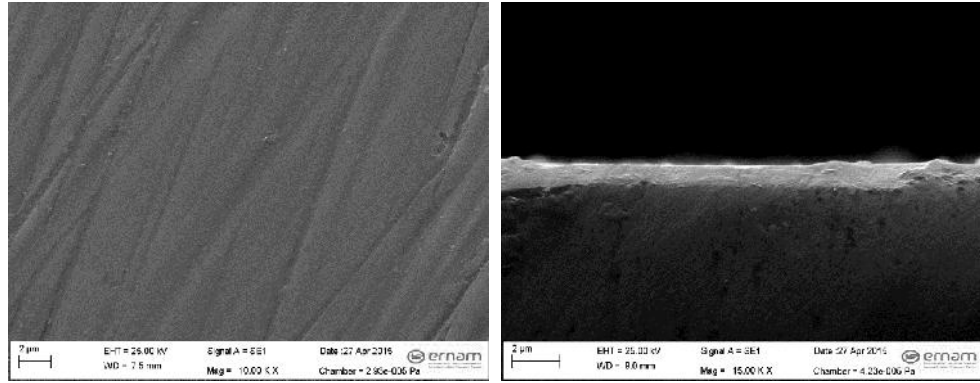
b



El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Fe	26	K-series	64.19	64.19	58.74	0.38
Sr	38	K-series	11.12	11.12	6.48	0.11
La	57	L-series	9.97	9.97	3.67	0.09
O	8	K-series	7.73	7.73	24.69	1.34
Mn	25	K-series	5.61	5.61	5.22	0.06
Co	27	K-series	1.38	1.38	1.20	0.03
Total:			100.00	100.00	100.00	

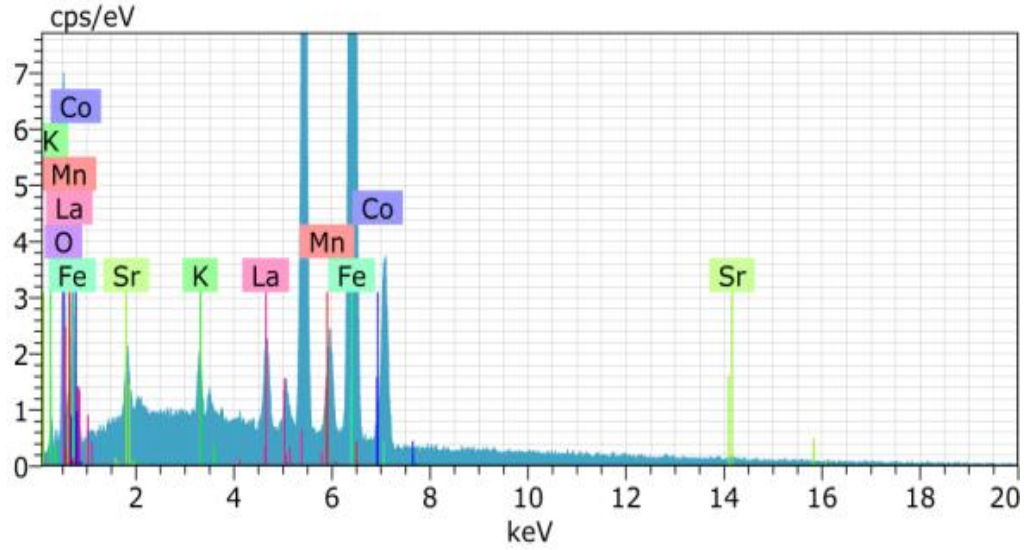
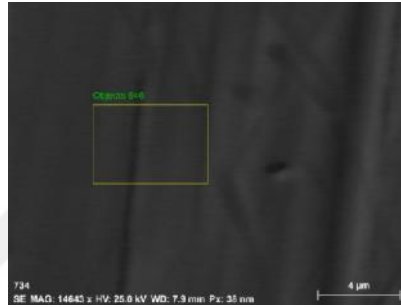
c

Şekil 4.34. Test öncesi 200 nm LSCF kaplı Crofer 22 APU'nun (a) yüzey SEM, (b) kesit SEM görüntüleri ve (c) yüzey EDS analizi



a

b

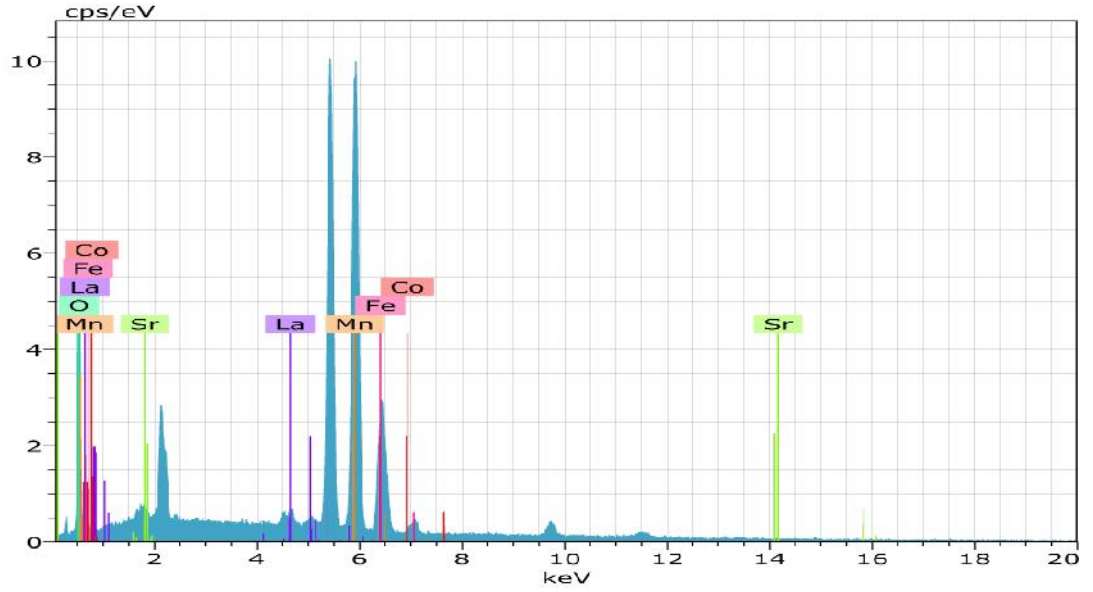
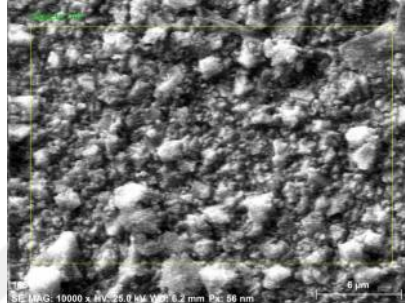
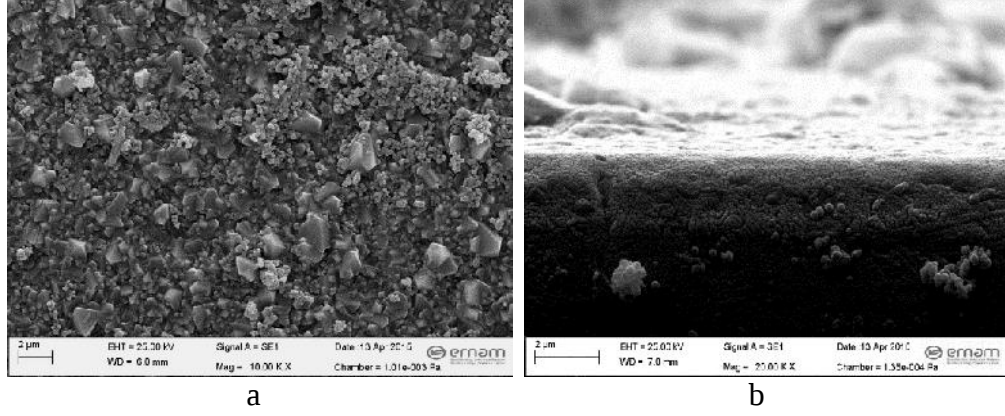


El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Fe	26	K-series	56.47	56.47	44.71	0.34
O	8	K-series	14.23	14.23	39.33	2.16
La	57	L-series	10.76	10.76	3.42	0.10
Sr	38	K-series	9.99	9.99	5.04	0.10
Mn	25	K-series	5.01	5.01	4.03	0.05
K	19	K-series	2.13	2.13	2.41	0.05
Co	27	K-series	1.41	1.41	1.05	0.03

Total: 100.00 100.00 100.00

c

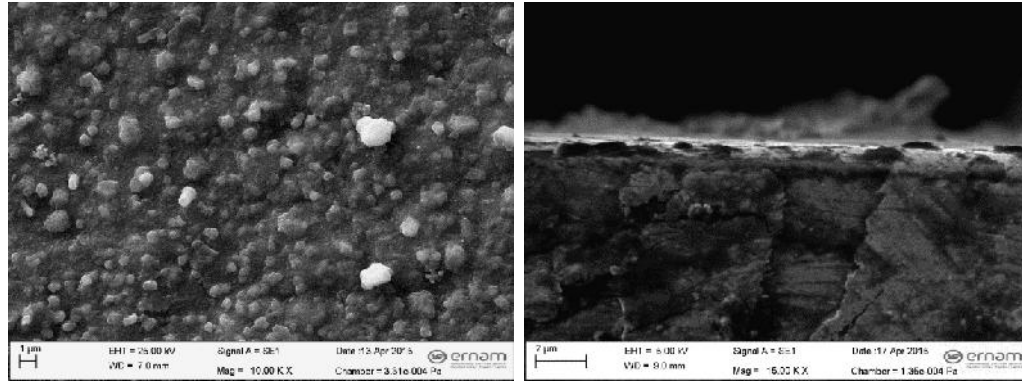
Şekil 4.35. Test öncesi 300 nm LSCF kaplı Crofer 22 APU'nun (a) yüzey SEM, (b) kesit SEM görüntüleri ve (c) yüzey EDS analizi



El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Mn	25	K-series	40.88	40.88	27.98	0.26
O	8	K-series	23.60	23.60	55.45	3.32
La	57	L-series	11.46	11.46	3.10	0.10
Fe	26	K-series	11.35	11.35	7.64	0.09
Sr	38	K-series	10.92	10.92	4.69	0.11
Co	27	K-series	1.79	1.79	1.14	0.03
Total:			100.00	100.00	100.00	

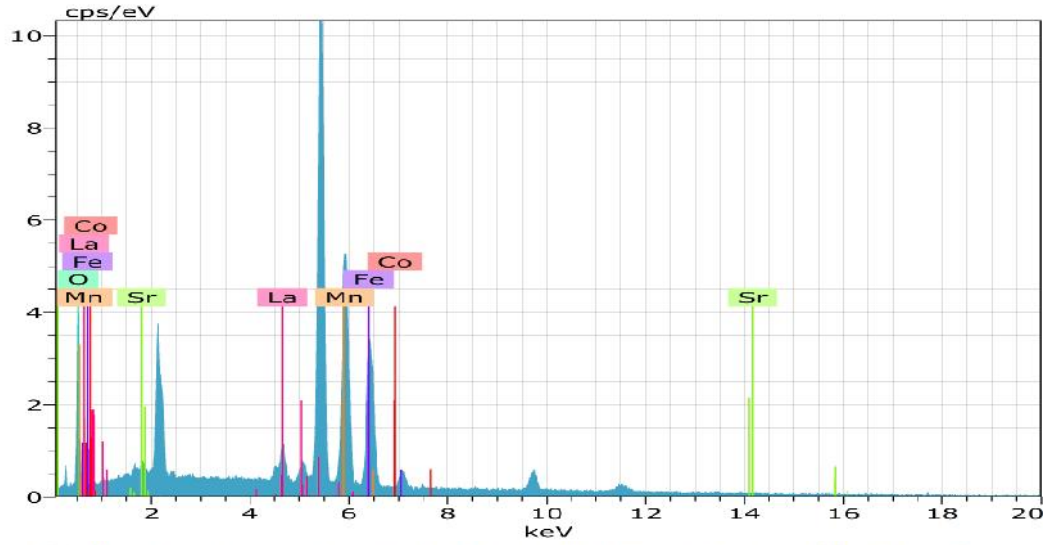
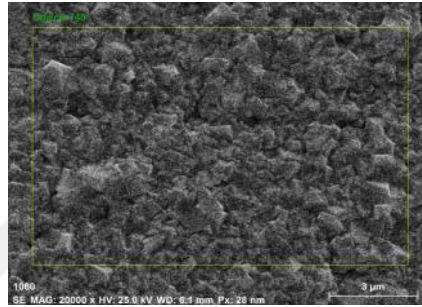
c

Şekil 4.36. Test sonrası 100 nm LSCF kaplı Crofer 22 APU'nun (a) yüzey SEM, (b) kesit SEM görüntüleri ve (c) yüzey EDS analizi



a

b



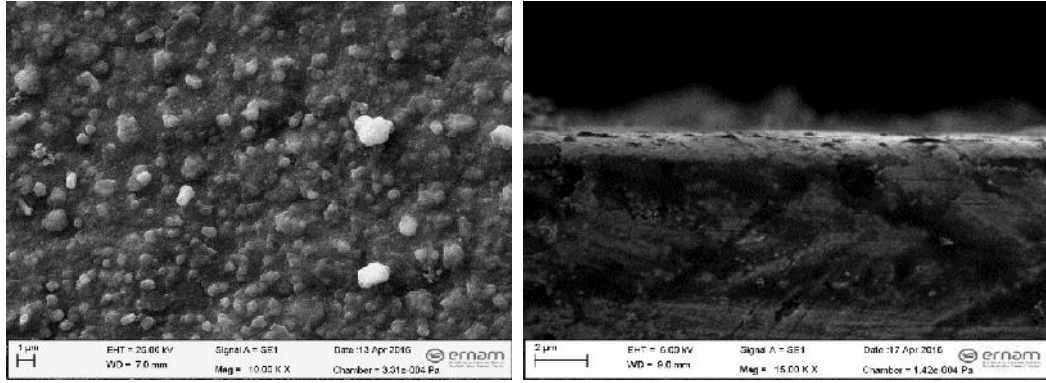
El AN Series un. C norm. C Atom. C Error (1 Sigma)
[wt. %] [wt. %] [at. %] [wt. %]

Mn	25	K-series	25.73	25.73	18.48	0.17
O	8	K-series	22.87	22.87	56.39	3.34
Fe	26	K-series	17.41	17.41	12.30	0.12
La	57	L-series	17.30	17.30	4.91	0.14
Sr	38	K-series	14.78	14.78	6.66	0.14
Co	27	K-series	1.90	1.90	1.27	0.04

Total: 100.00 100.00 100.00

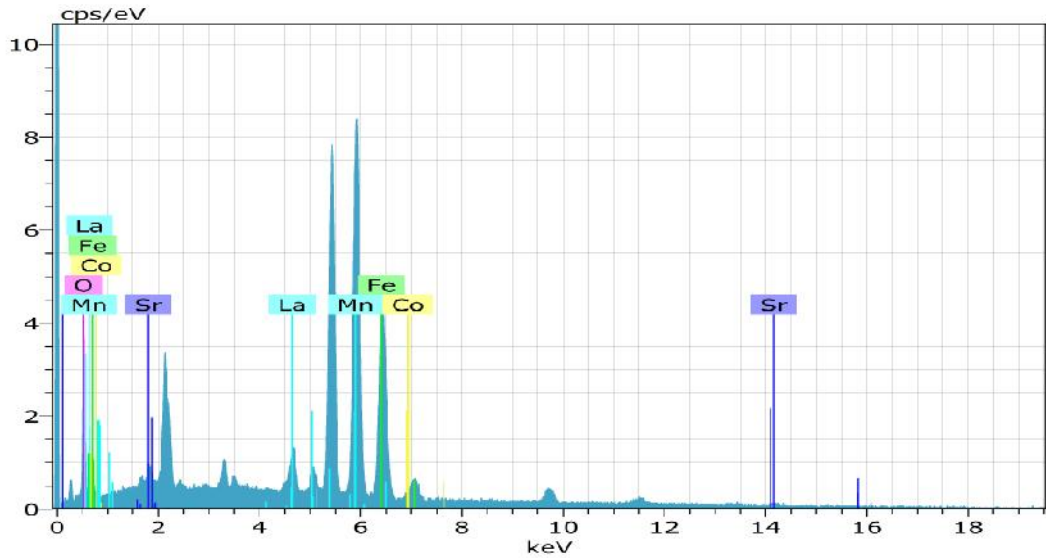
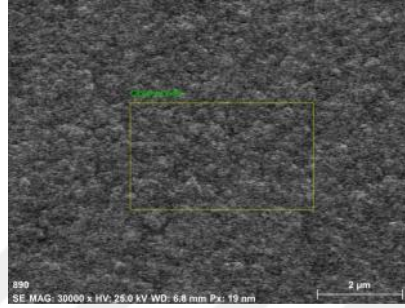
c

Şekil 4.37. Test sonrası 200 nm LSCF kaplı Crofer 22 APU'nun (a) yüzey SEM, (b) kesit SEM görüntüleri ve (c) yüzey EDS analizi



a

b

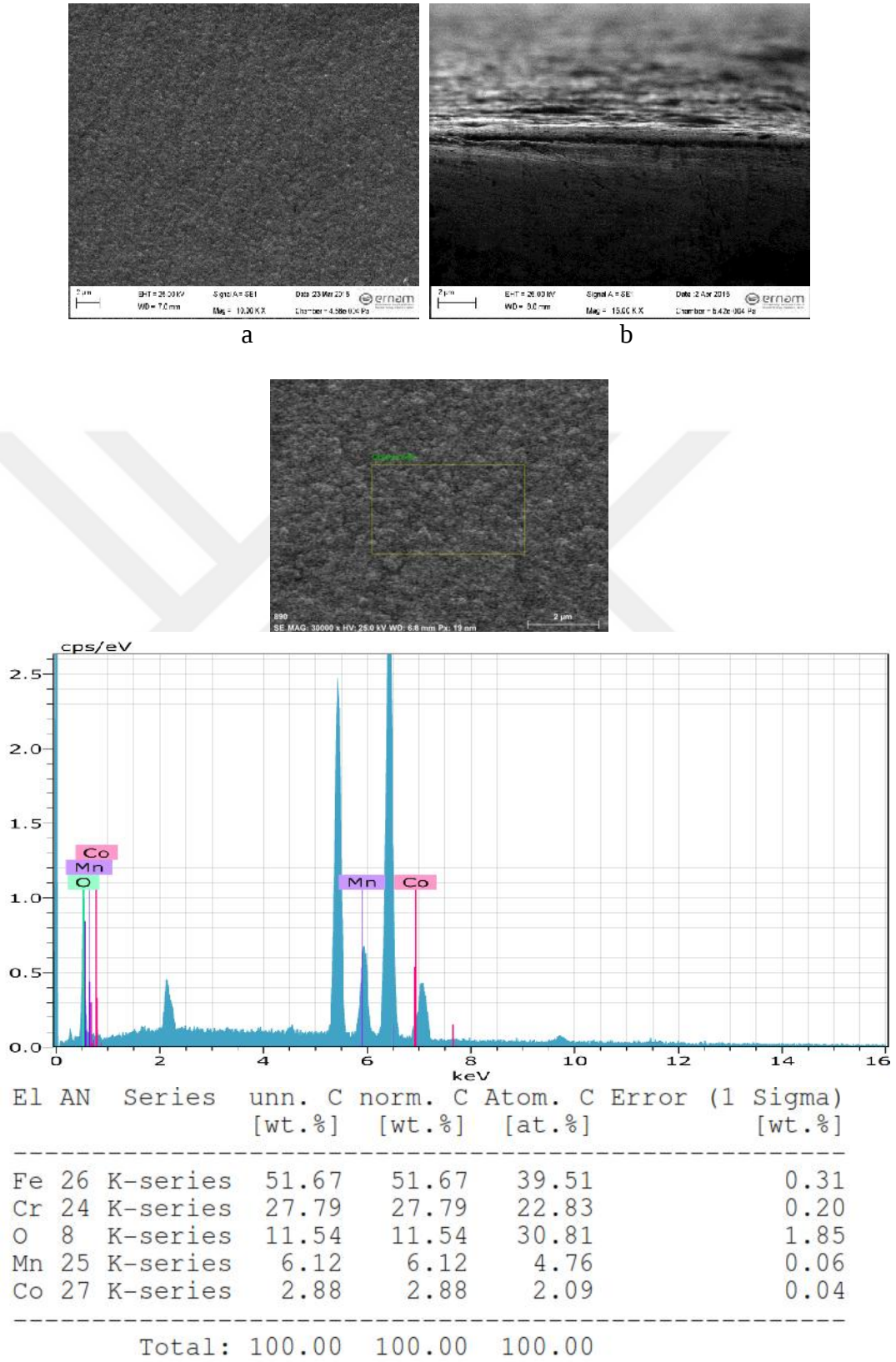


El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Mn	25	K-series	33.83	33.83	27.04	0.22
Fe	26	K-series	18.70	18.70	14.70	0.13
O	8	K-series	16.21	16.21	44.48	2.48
Sr	38	K-series	15.54	15.54	7.79	0.14
La	57	L-series	13.33	13.33	4.21	0.11
Co	27	K-series	2.38	2.38	1.77	0.04
Total:			100.00	100.00	100.00	

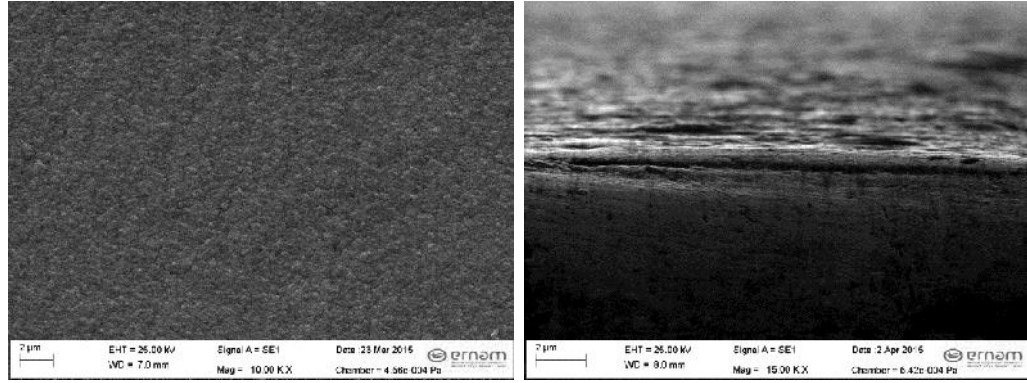
c

Şekil 4.38. Test sonrası 300 nm LSCF kaplı Crofer 22 APU'nun (a) yüzey SEM, (b) kesit SEM görüntüleri ve (c) yüzey EDS analizi

4.2.3.5 (Mn,Co)₃O₄ kaplamanın test öncesi ve test sonrası SEM/EDS analizleri

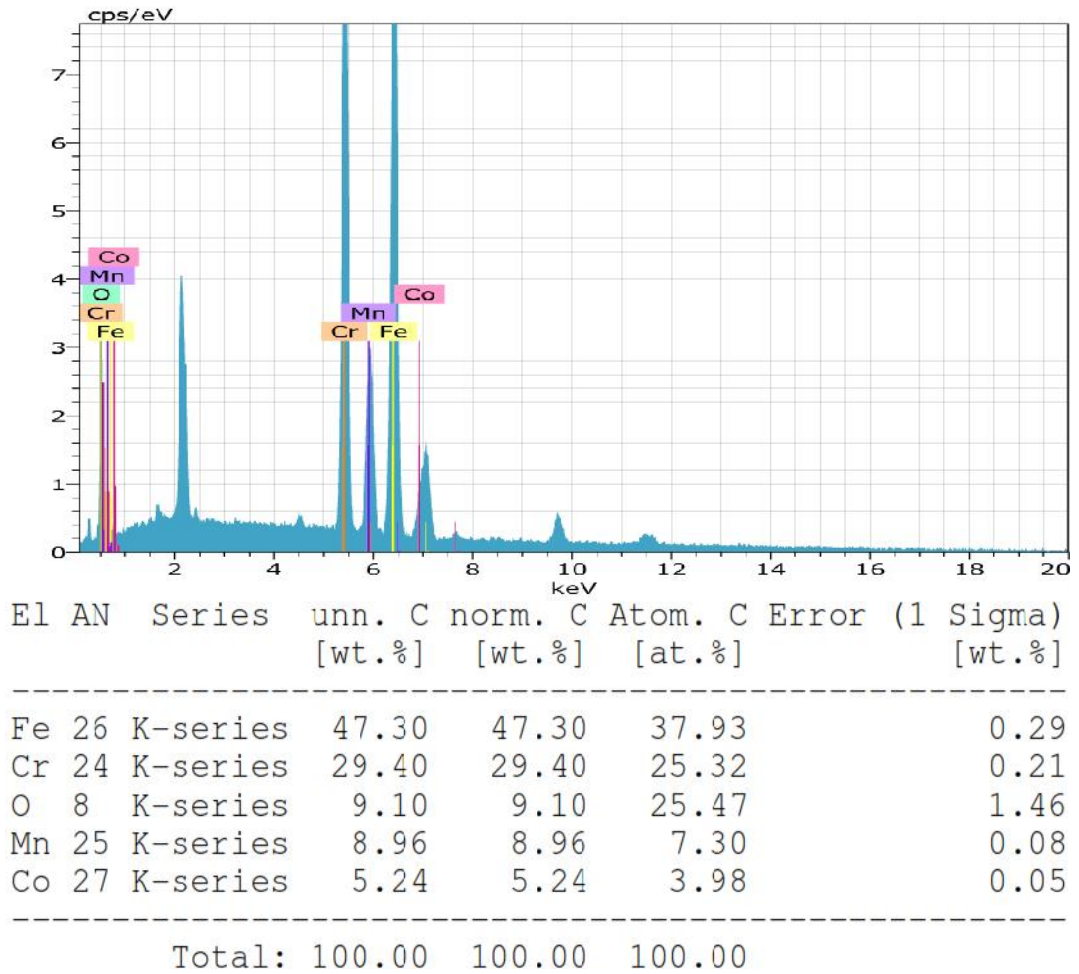
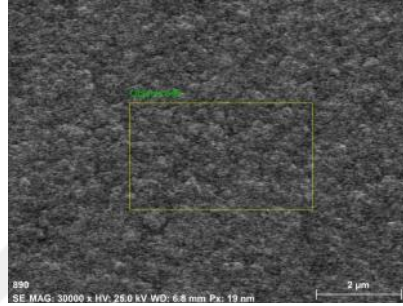


Şekil 4.39. Test öncesi 100 nm (Mn,Co)₃O₄ kaplı Crofer 22 APU'nun (a) yüzey SEM, (b) kesit SEM görüntüleri ve (c) yüzey EDS analizi



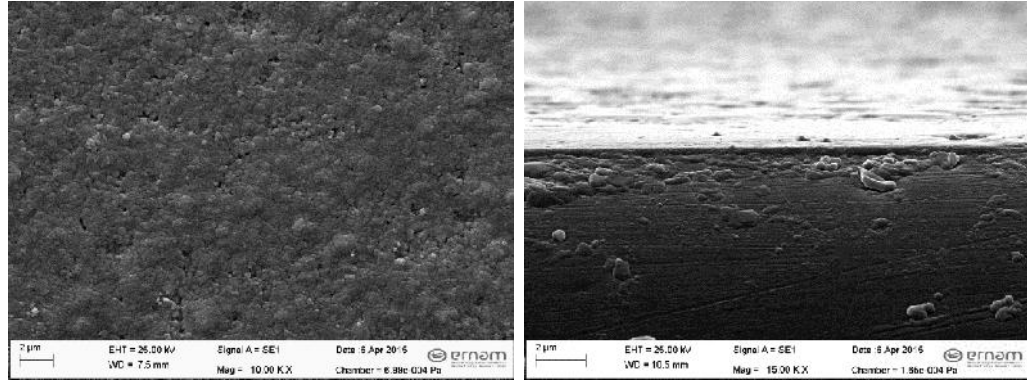
a

b



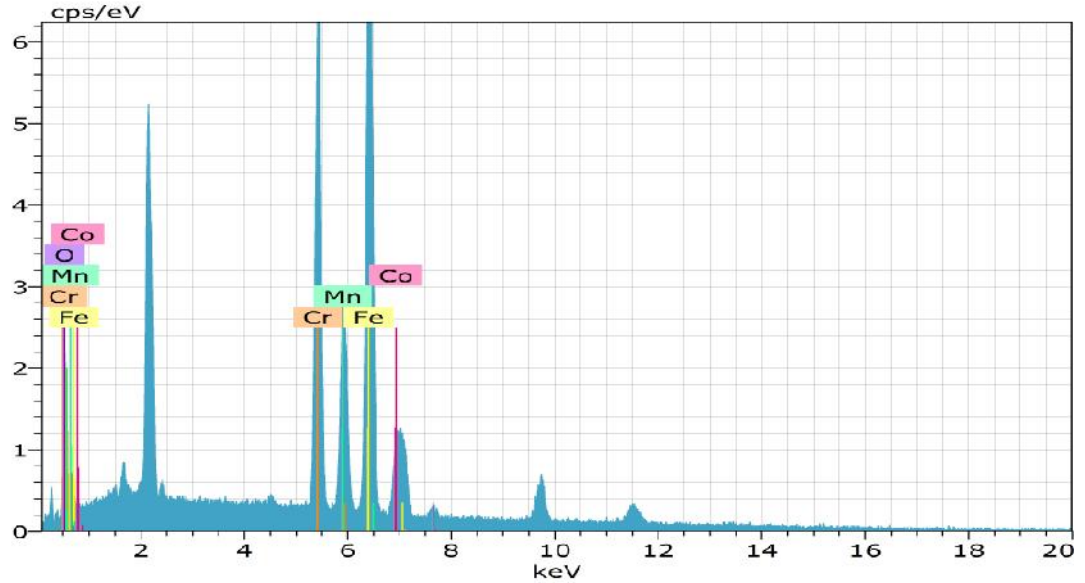
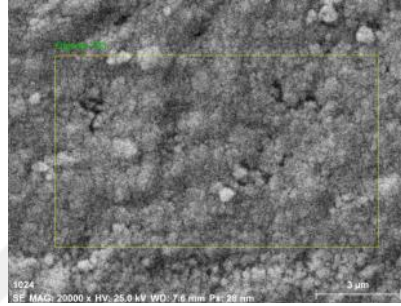
c

Şekil 4.40. Test öncesi 200 nm (Mn,Co)₃O₄ kaplı Crofer 22 APU'nun (a) yüzey SEM, (b) kesit SEM görüntüleri ve (c) yüzey EDS analizi



a

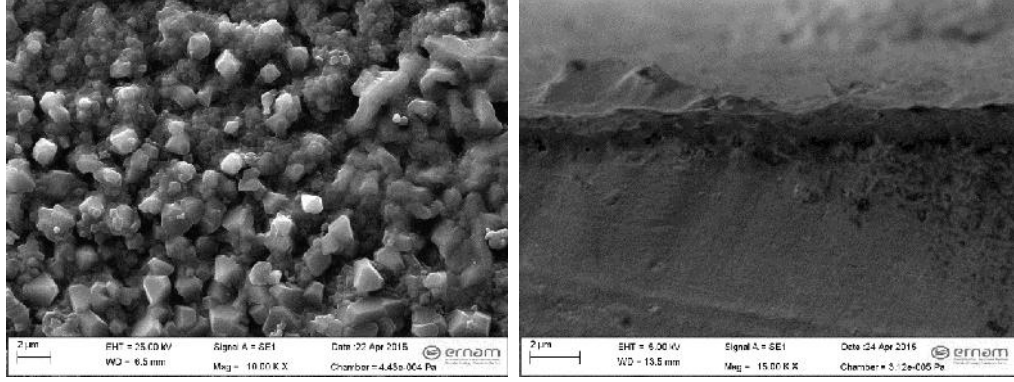
b



El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Fe	26	K-series	45.21	45.21	36.97	0.27
Cr	24	K-series	26.13	26.13	22.95	0.19
Mn	25	K-series	12.17	12.17	10.12	0.10
O	8	K-series	8.26	8.26	23.59	1.39
Co	27	K-series	8.23	8.23	6.37	0.07
Total:			100.00	100.00	100.00	

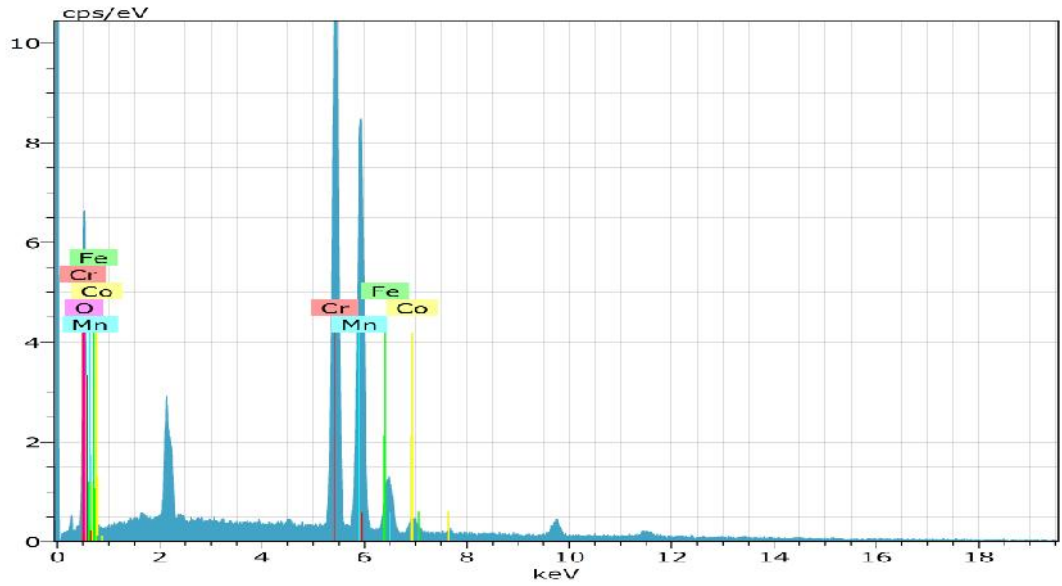
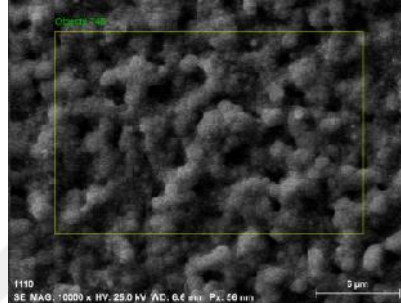
c

Şekil 4.41. Test öncesi 300 nm (Mn,Co)₃O₄ kaplı Crofer 22 APU'nun (a) yüzey SEM, (b) kesit SEM görüntüleri ve (c) yüzey EDS analizi



a

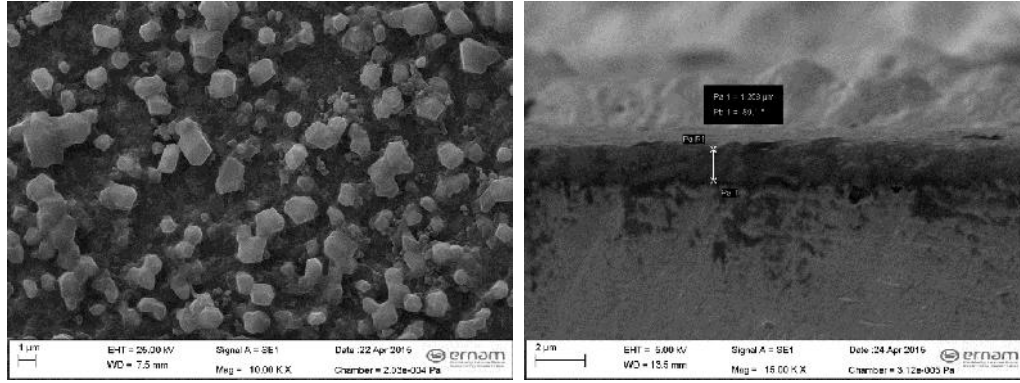
b



El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Cr	24	K-series	42.79	42.79	30.59	0.29
Mn	25	K-series	30.45	30.45	20.61	0.20
O	8	K-series	18.78	18.78	43.63	2.61
Fe	26	K-series	4.14	4.14	2.75	0.05
Co	27	K-series	3.84	3.84	2.43	0.05
Total:			100.00	100.00	100.00	

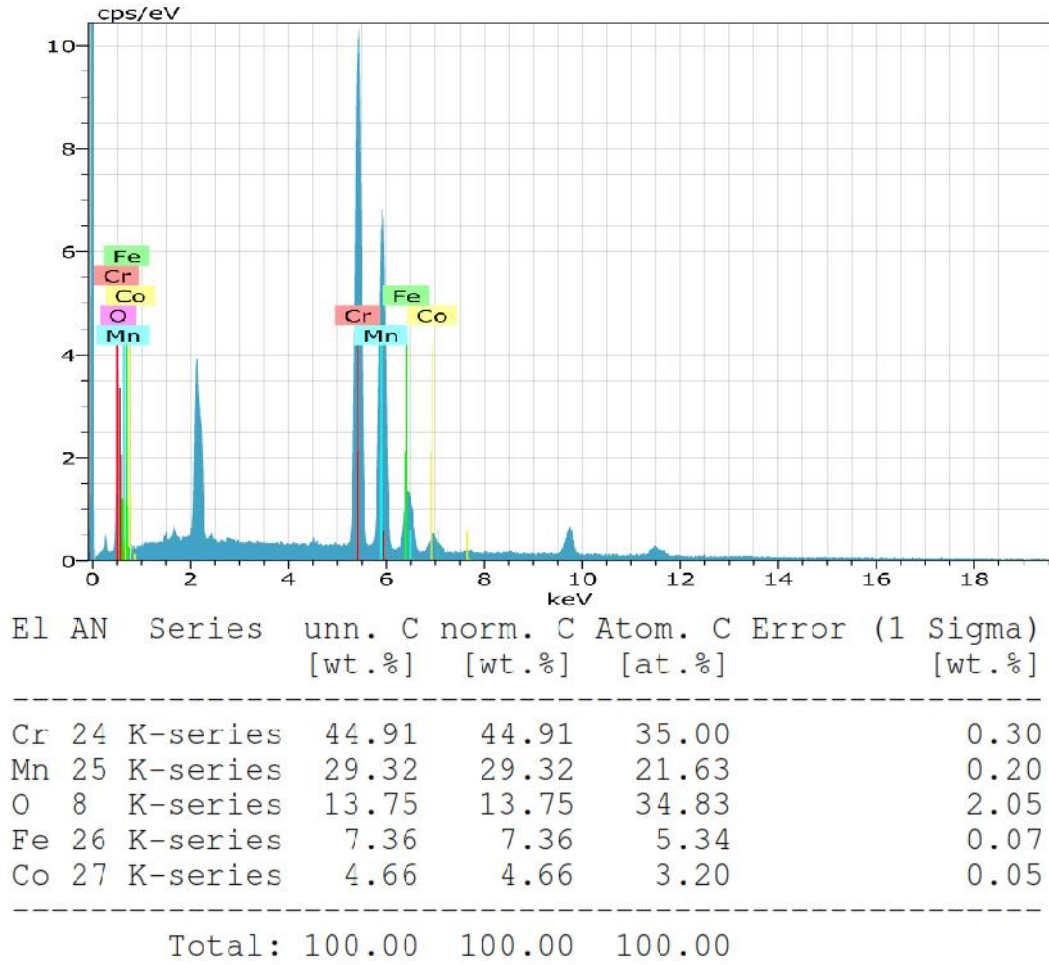
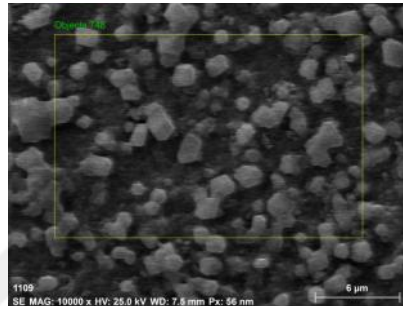
c

Şekil 4.42. Test sonrası 100 nm (Mn,Co)₃O₄ kaplı Crofer 22 APU'nun (a) yüzey SEM, (b) kesit SEM görüntüleri ve (c) yüzey EDS analizi



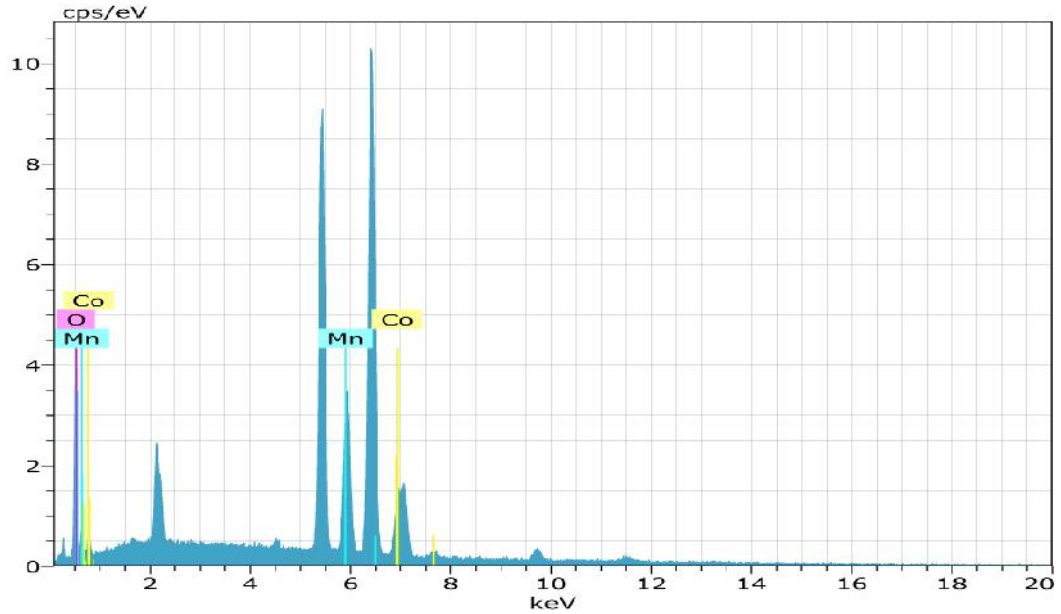
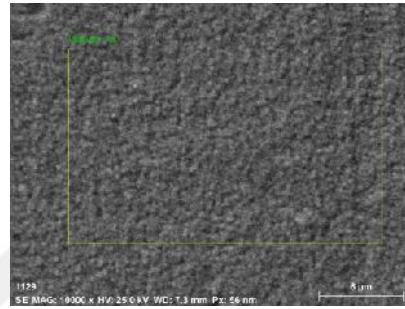
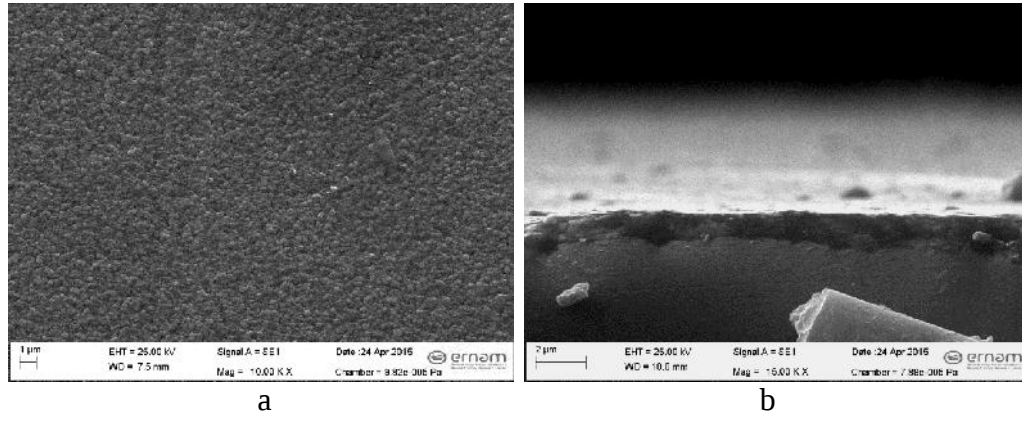
a

b



c

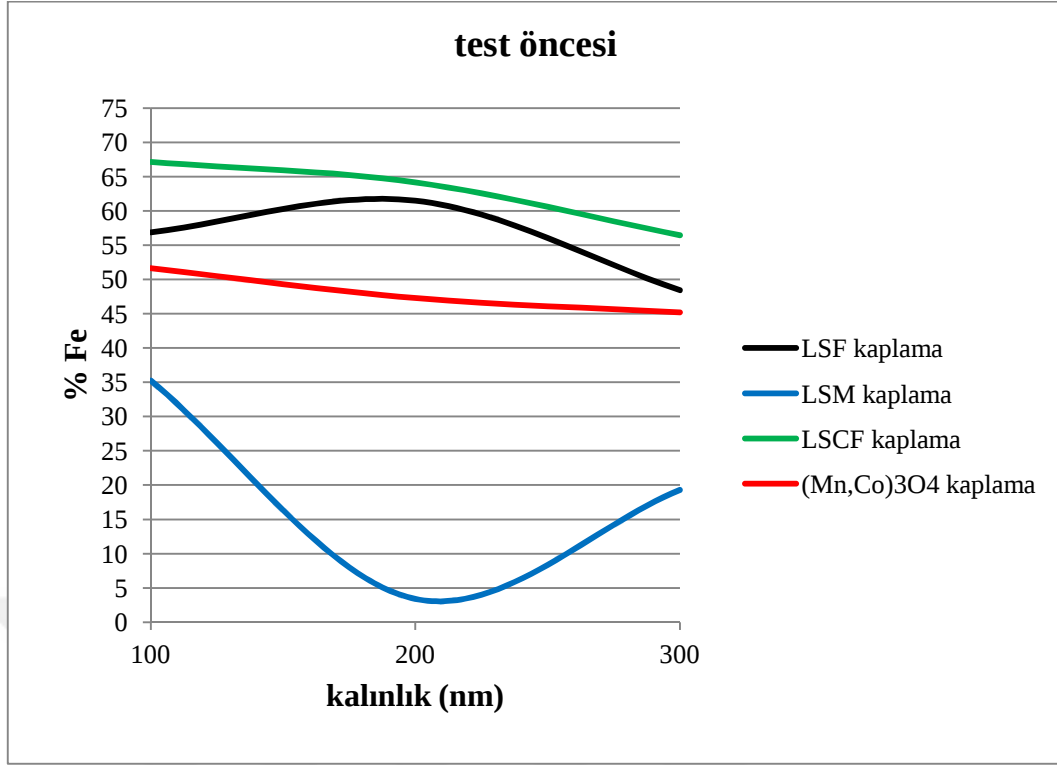
Şekil 4.43. Test sonrası 200 nm (Mn,Co)₃O₄ kaplı Crofer 22 APU'nun (a) yüzey SEM, (b) kesit SEM görüntüleri ve (c) yüzey EDS analizi



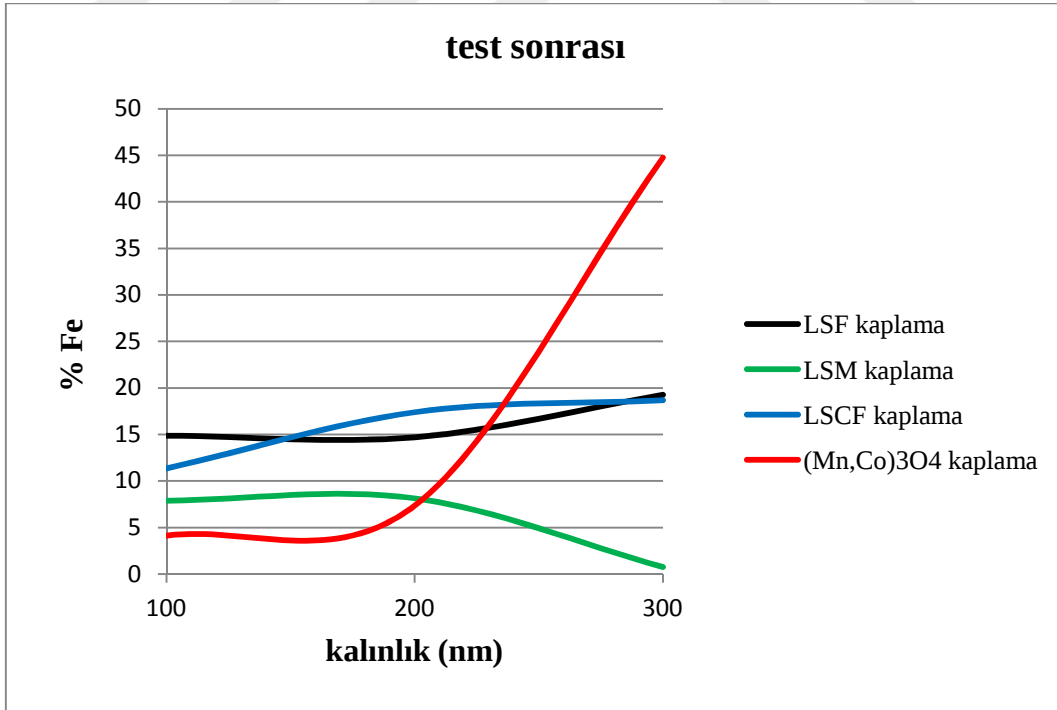
El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Fe	26	K-series	44.77	44.77	34.04	0.27
Cr	24	K-series	26.80	26.80	21.89	0.19
O	8	K-series	11.94	11.94	31.69	1.79
Mn	25	K-series	9.57	9.57	7.40	0.08
Co	27	K-series	6.91	6.91	4.98	0.06
Total:			100.00	100.00	100.00	

c

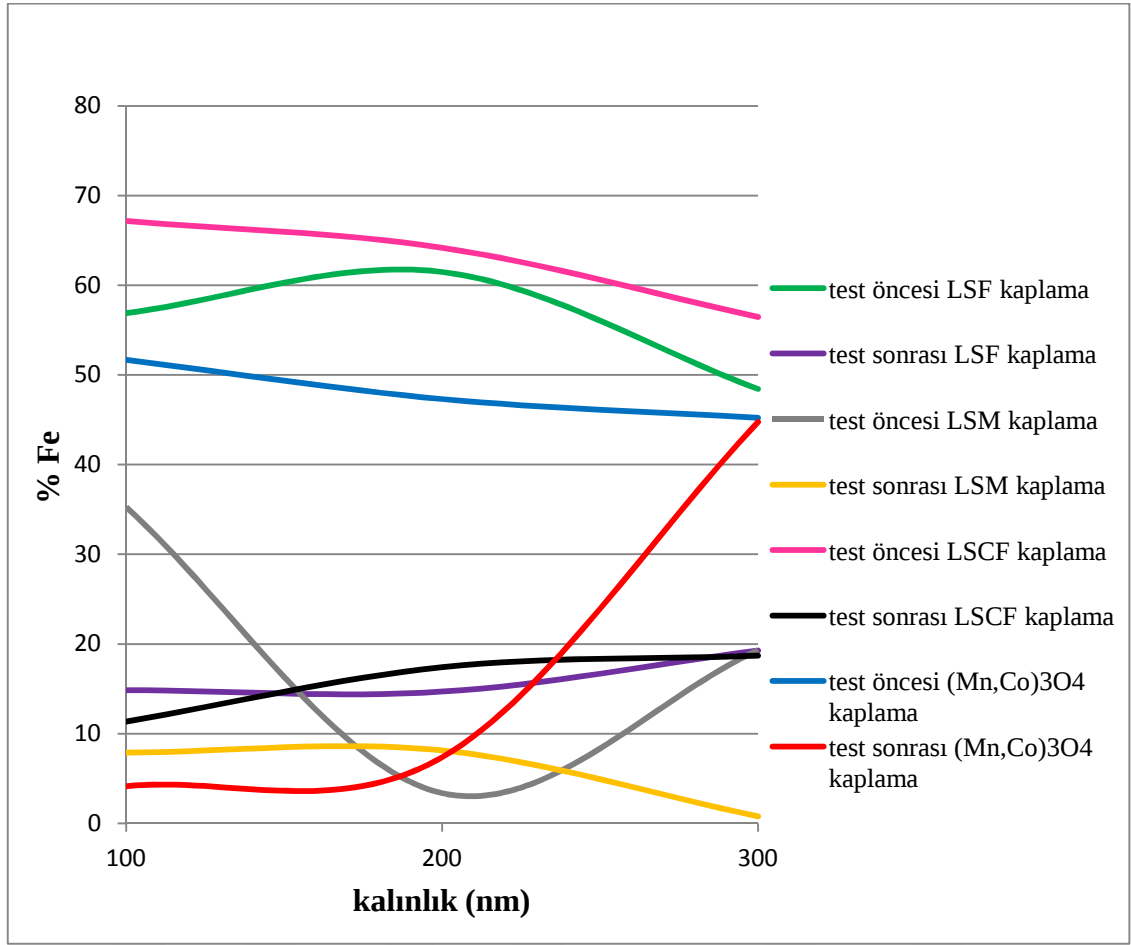
Şekil 4.44. Test sonrası 300 nm (Mn,Co)₃O₄ kaplı Crofer 22 APU'nun (a) yüzey SEM, (b) kesit SEM görüntüleri ve (c) yüzey EDS analizi



Şekil 4.45. Test öncesi kaplama malzemesi ve kalınlığının Fe dağılımına etkisi



Şekil 4.46. Test sonrası kaplama malzemesi ve kalınlığının Fe dağılımına etkisi



Şekil 4.47. Kaplama malzemesi ve kalınlığının Fe dağılımına etkisi

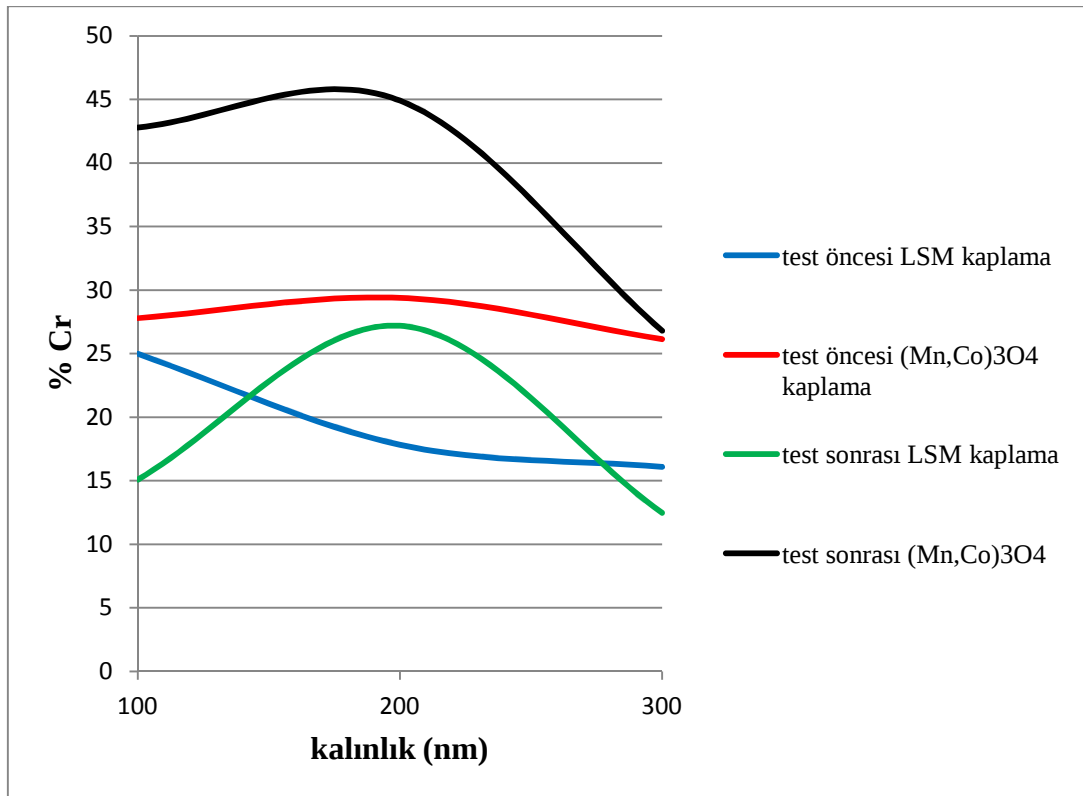
Şekil 4.21-4.26'da LSM kaplamalarının test öncesi ve test sonrası SEM/EDS analizleri görülmektedir. Şekil 4.26-4.32'de LSF kaplamalarının test öncesi ve test sonrası SEM/EDS analizleri verilmiştir. Şekil 4.33-4.38'de LSCF kaplamalarının test öncesi ve test sonrası SEM/EDS analizleri görülmektedir. Şekil 4.39-4.44'de (Mn,Co)₃O₄ kaplamalarının test öncesi ve test sonrası SEM/EDS analizleri verilmiştir. Şekil 4.44'de test öncesi, Şekil 4.45'te test sonrası ve Şekil 4.46'da test öncesi ve test sonrası kaplama malzemesi ve kalınlığının Fe dağılımına etkisi verilmiştir. Test öncesinde yapılan tüm kaplamalarda Fe miktarının azaldığı görülmektedir. Ancak test sonrasında, bütün kalınlıklarda Fe yüzdesinde artışlar olduğu görülmektedir. Bu durum 800°C çalışma sıcaklığında Crofer 22 APU'nun Fe difüzyonu olduğunun bir kanıtıdır. Burada Fe difüzyonunun en fazla olduğu kaplama 100 nm ve 200 nm kaplı (Mn,Co)₃O₄ malzemelerinde görülmüştür. (% 51,67'den % 7,36'ya). Fakat 300 nm (Mn,Co)₃O₄ kaplı malzemede Fe içeriği neredeyse hiç değişmemiştir (% 44,77). Bu durum ise kaplama kalınlığının artmasıyla Fe difüzyonunun azaldığını göstermektedir.

LSM kaplı numuneler incelendiğinde test sonrasında 100 nm ve 200 nm malzemelerde Fe içeriğinin sabit kaldığı görülmektedir (% 8,13). Ancak, en düşük Fe içeriği % 0,76 değerle 300 nm kaplı LSM malzemede elde edilmiştir.

LSF kaplı malzeme incelendiğinde bütün kalınlıklarda Fe içeriği test öncesine göre daha düşüktür. Ancak, test sonrasında kaplama kalınlığı ile birlikte Fe içeriğinin arttığı görülmektedir. (% 14,69'dan %19,26'ya) Bu artış kaplama malzemesinde bulunan (LSF) Fe'den kaynaklanmaktadır.

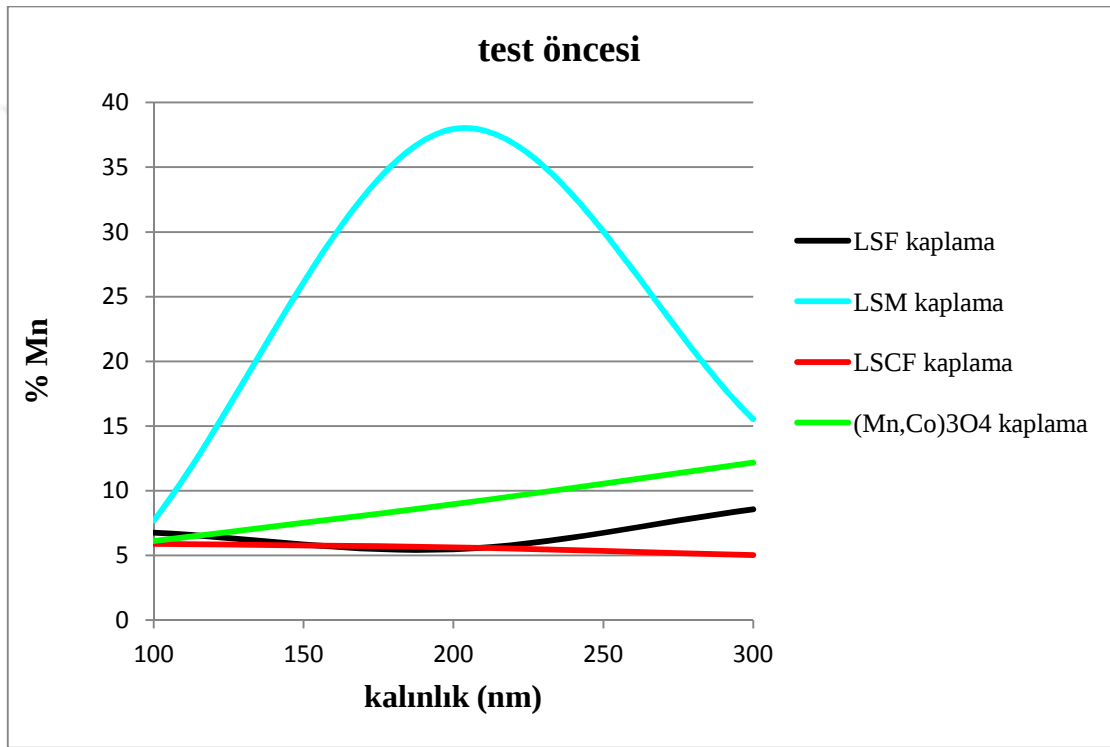
LSCF ile yapılan kaplama malzemesi incelendiğinde ise, bütün kalınlıklarda Fe içeriğinin test öncesine göre daha düşük olduğu görülmektedir. Ancak test sonrasında kaplama kalınlığı ile birlikte Fe içeriğinin de arttığı görülmektedir (% 17,41'den % 19,3'e). Buradaki artış da kaplama malzemesindeki (LSCF) Fe'den kaynaklanmaktadır.

Bütün bu değerlere bakıldığında 800°C'de KOYP çalışma koşullarında Crofer 22 APU interkonnektöründe 100 nm, 200 nm ve 300 nm kalınlıklarında yapılan kaplamalarda Fe difüzyonu olduğu tespit edilmiştir.

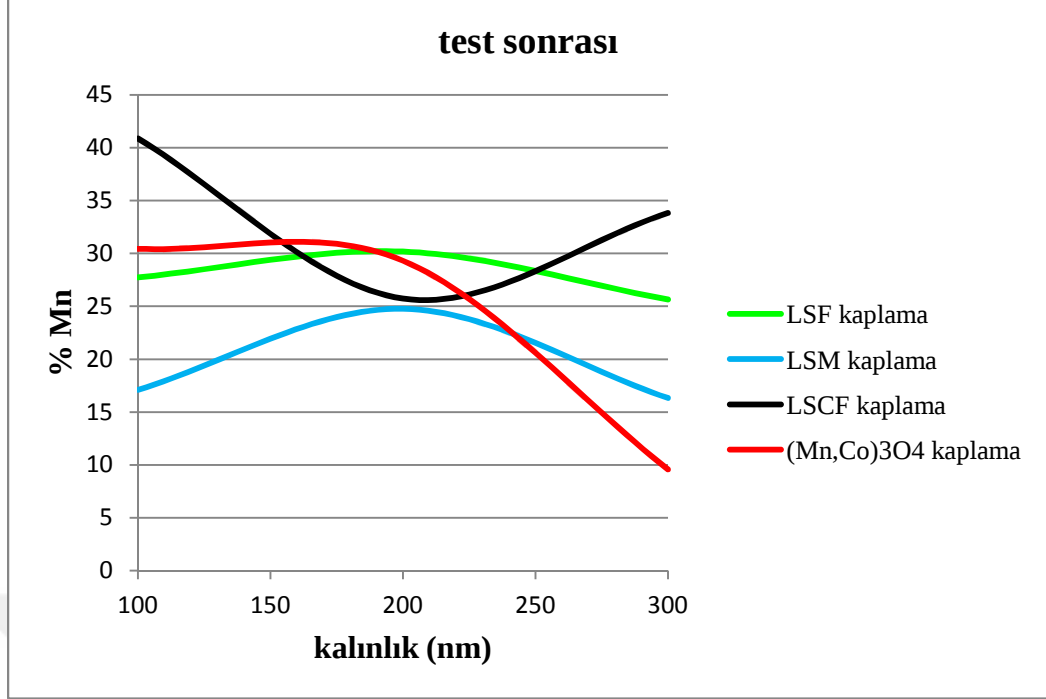


Şekil 4.48. Kaplama malzemesi ve kalınlığının Cr dağılımına etkisi

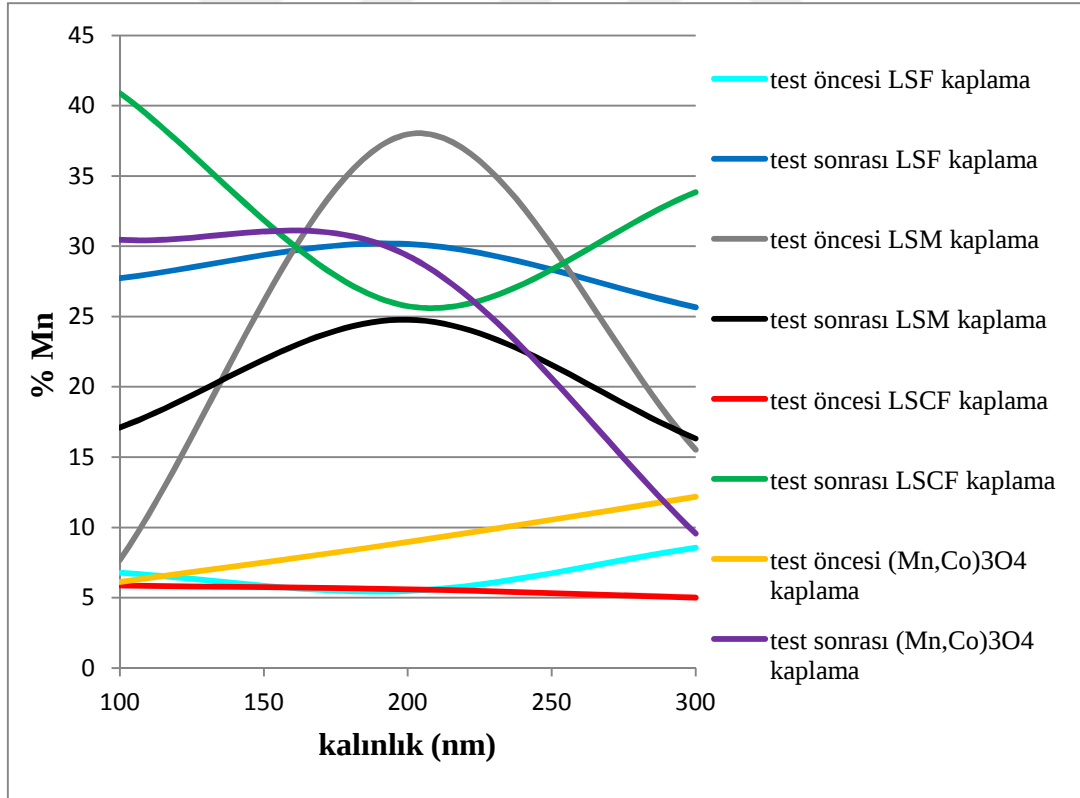
Şekil 4.47’de test öncesi ve test sonrası kaplama malzemesi ve kalınlığının Cr dağılımına etkisi verilmiştir. 1500 saatlik çalışma sonrası $(\text{Mn},\text{Co})_3\text{O}_4$ malzemesi incelendiğinde, 100 nm ve 200 nm kalınlığındaki kaplamalarda Cr miktarında artışlar gözlenmiştir (% 42,79’dan % 44,91’e). Ancak, 300 nm kalınlığında kaplamanın olduğu numunede Cr miktarı azalmıştır (% 26,80). Benzer şekilde 1400 saatlik çalışma sonrasında LSM kaplı numuneler incelendiğinde 100 nm ve 200 nm kalınlığında Cr miktarında artışlar olmuştur (% 15,08’den % 27,18’e). 300 nm kalınlığında kaplanmış numunede Cr miktarı önemli derecede düşmüştür (% 12,46).



Şekil 4.49. Test öncesi kaplama malzemesi ve kalınlığının Mn dağılımına etkisi



Şekil 4.50. Test sonrası kaplama malzemesi ve kalınlığının Mn dağılımına etkisi



Şekil 4.51. Kaplama malzemesi ve kalınlığının Mn dağılımına etkisi

Şekil 4.50'de test öncesi ve test sonrası kaplama malzemeleri ve kalınlıklarının Mn dağılımına etkisi verilmiştir. 1500 saatlik çalışma sonrası (Mn,Co)₃O₄ malzemesi incelendiğinde, 100 nm ve 200 nm kalınlığındaki kaplamalarda Mn miktarında pek bir

değişiklik gözlenmemiştir. (% 30,45'den % 29,32'ye). Ancak, 300 nm kalınlığında kaplamanın olduğu numunede Mn miktarı azalmıştır (% 9,57). Bu durum ise yüzey kaplamasında bulunan Mn miktarının difüzyonunun bir göstergesidir. 1400 saatlik çalışma sonrasında LSM kaplı numuneler incelendiğinde 200 nm kalınlığında Mn miktarında artışlar olmuştur (% 17,11'den % 24,77'ye). 300 nm kalınlığında kaplanmış numunede Mn miktarı 100 nm ve 200 nm kalınlıklarına göre düşse de, test öncesi Mn miktarıyla neredeyse aynı seviyededir (% 16,33). Bu durum Crofer 22 APU'dan gelen Mn ve Cr difüzyonunun yüzeyde Mn,Cr spinelleri oluşturmamasından dolayı direncin artmasına yol açmıştır. Ancak sonucunda en düşük % Mn miktarı 300 nm kaplı numunede olduğu için yüzeyde oluşacak Mn,Cr spinelleri 100 nm ve 200 nm kalınlığındaki kaplamalara göre daha az olmaktadır. Bunun sonucunda 300 nm kaplamanın daha düşük dirence sahip olması beklenir. Yapılan direnç ölçümlerinde ise en az dirence sahip 300 nm LSM kaplı numunenin olması bu durumu doğrulamaktadır. Test sonrası LSCF kaplı numunede kaplama kalınlığı arttıkça (100 nm 'den 200 nm'ye) Mn miktarında azalmalar görülmüştür (% 40,88'den % 25,73'e). Ancak kaplama kalınlığı daha da arttıkça 300 nm ise Mn yüzdesinde artış görülmüştür (% 33,83). Test sonrası LSF ile yapılan kaplamalardan 100 nm'den 200 nm'ye kaplama kalınlığına ulaştıkça Mn yüzdesinde azalmalar görülmüştür (% 30,17'den % 29'a). Ancak 300 nm kaplama kalınlığında ise Mn yüzdesinde artış görülmektedir (% 25,66).

BÖLÜM V

SONUÇLAR

Bu tezde ön çalışma olarak, katı oksit yakıt pilinde interkonnektör malzemesi olarak kullanılan ferritik paslanmaz çelik (Crofer 22 APU) için çalışma ortamındaki katot tarafının kısa dönem davranışları incelenmiştir. Bunun için tüm numuneler 16 cm^2 aktif alana sahip katı oksit yakıt hücresi kullanılarak test edilmiştir. İlk olarak, interkonnektör malzemesi olan Crofer 22 APU ile kısa stağın performansı herhangi bir kaplama yapılmaksızın 100 saate kadar ölçülmüştür. İkinci olarak, ipek baskı yöntemi kullanılarak kaplanmamış Crofer 22 APU koruyucu $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ tabakasıyla kaplanmıştır. Son olarak $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4 + \text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.40}\text{FeO}_3$ karışımı ayrı ayrı kaplanmıştır. Daha sonra, $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ ve $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4 + \text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.40}\text{FeO}_3$ karışımıyla kaplanmış ve hem oksijen hem de hidrojen atmosferine maruz kalmış interkonnektörlerin kısa staklarının performansı kaplanmamış olan kaplanmamış interkonnektörle karşılaştırılmıştır. Deneysel sonuçlara bakıldığında yakıt pilinin kaplanmamış interkonnektörle çalıştırılması durumunda ilk 100 saatte performansın (4.5 W - 3.8 W) önemli ölçüde düştüğü (% 18) tespit edilmiştir. Yüzeyin ipek baskı yöntemiyle $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4 + \text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.40}\text{FeO}_3$ karışımı kullanılarak kaplanması durumunda katı oksit yakıt pili stağının kısa dönem performansını artırmak için daha iyi bir çözüm olduğu görülmüştür (5,8 W). Çalışmada $(\text{MnCoO})_3\text{O}_4$ krom buharlaşması için koruyucu tabaka sağlarken, $\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.40}\text{FeO}_3$ koruyucu tabakanın iletkenliğini artırmıştır. Bu sebeple bu kompozit malzeme karışımı krom buharlaşmasını engellemek için koruyucu bir kaplama tabakası olarak elde edilmiştir.

Tezde yapılan diğer bir çalışma ise, manyetik sıçratma yöntemine göre yapılan kaplamalardır. Kaplamalar tüm numuneler için 20 mm x 20 mm boyutlarındaki Crofer 22 APU kuponları üzerine yapılmıştır. Hedef olarak elde edilen malzemelerden LSM (100 nm, 200 nm ve 300 nm), LSF (100 nm, 200 nm ve 300 nm), LSCF (100 nm, 200 nm ve 300 nm) ve $(\text{Mn,Co})_3\text{O}_4$ (100 nm, 200 nm ve 300 nm) farklı kalınlıklarda kaplanmıştır. Farklı kalınlıklarda yapılan bütün Crofer 22 APU kuponlarının test öncesi ve test sonrası XRD analizleri yapılarak kaplanmamış Crofer 22 APU'nun test öncesi ve test sonrası XRD analizleriyle karşılaştırılmıştır. Aynı şekilde, kaplaması yapılan tüm kuponların test öncesi ve test sonrası SEM /EDS analizleri yapıp, karşılaştırılmıştır.

Kaplamaların zamanla direnç değişimini test etmek için dört prob tekniğine göre datalogger’da ölçümler kaydedilmiştir. Elde edilen test sonuçları Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Hedef malzemelerin farklı kalınlıklardaki direnç yoğunlukları

	100 nm	200 nm	300 nm
LSM (Ω)	20,56-25,9	4,3	2,7
LSF (Ω)	17,7-11,3	5,08	5,04
LSCF (Ω)	6,3	5,1	14,1-25,7
(Mn,Co)₃O₄ (Ω)	19,7-39,6	12,3-28,3	12,1-26,7

Çizelge 5.1’e bakıldığında, hiç bir kaplama yapılmadan test edilen kaplanmamış Crofer 22 APU’nun direncinde zamanla önemli artışlar (22’den 46 ohm’a) görülmüştür. Dört farklı malzeme içerisinde 100 nm kaplama kalınlığı dikkate alındığında en az direnci LSCF malzemesiyle kaplanmış numune göstermiştir. 200 nm kalınlıklar karşılaştırıldığında en az iletkenlik direnci LSM kaplı (4,3 ohm) numunede görülürken, LSF (5,08 ohm) ve LSCF (5,1 ohm) ile yapılan kaplamalarda birbirine yakın değerler göstermiştir. 300 nm kaplama kalınlığı karşılaştırıldığında ise yine en az iletkenlik direnci LSM (2,7 ohm) daha sonra LSF (5,04 ohm) olarak ölçülmüştür. Kaplamaları yapılan bütün kalınlıklarda (Mn,Co)₃O₄ kaplanmamış Crofer 22 APU ile karşılaştırıldığında her ne kadar test öncesi ve test sonrası dirençleri daha düşük olsa da bu dört kaplama malzemesi içerisinde en kötü performansı veren malzeme (Mn,Co)₃O₄ olmuştur.

İnterkonnektör yüzeyinin manyetik sıçratma metodu ile kaplandığında elektriksel direncin ölçüm yapılan 1400 saat boyunca değişmediği gösterilmiştir. Çalışmada Fe, Mn ve Cr difüzyonu görülmüştür. Yapılan kaplamalar kaplanmayan numuneye göre bu difüzyonu minimuma indirmiştir. LSM ile 300 nm kalınlığında kaplanan numunede ise Fe, Mn ve Cr difüzyonu azaltılarak en düşük dirence sahip interkonnektör elde edilmiştir. DeneySEL sonuçlar; KOYP’de 800°C çalışma sıcaklığında interkonnektör yüzeyi için yapılacak olan kaplamanın 300 nm LSM ile yapılan kaplanmanın en düşük elektriksel dirence sahip olduğunu göstermiştir. Aynı zamanda EDS sonuçlarında yakıt pili performansına negatif etkisi olan interkonnektörden Fe, Cr ve Mn buharlaşmasını önemli ölçüde azalttığı görülmüştür. Bu çalışma KOYP çalışma şartlarında bu dört kaplama malzemesi içerisinde LSM’in kullanılması gerektiğini ortaya koymuştur.

KAYNAKLAR

Acchar, W., Barreto, L.S., Junior, H.R.P., Cruz, C.R., Feistauer, E.E., "LaCrO₃ Composite Coatings for AISI 444 Stainless Steel Solid Oxide Fuel Cell Interconnects", **Materials Research** 15(6): 1064-1069, 2012.

Amendola, R., Gannon, P., Ellingwood, B., Hoyt, K., Piccardo, P. and Genocchio, P., "Oxidation behavior of coated and preoxidized ferritic steel in single and dual atmosphere exposures at 800°C", **Surface & Coatings Technology** 206, 2173–2180, 2012.

Ardigo, M.R., Popa, I., Chevalier, S., Girardon, P., Perry, F., Laucournet, R., Brevet, A. and Desgranges, C., "Effect of coatings on long term behaviour of a commercial stainless steel for solid oxide electrolyser cell interconnect application in H₂/H₂O atmosphere", **international journal of hydrogen energy** 39, 21673-21677, 2014.

Chan, K.W. and Tjong, S.C., "Effect of Secondary Phase Precipitation on the Corrosion Behavior of Duplex Stainless Steels", **Materials** 7, 5268-5304, 2014.

Chatterjee, D. and Biswas, S., "Development of chromium barrier coatings for solid oxide fuel cells", **international journal of hydrogen energy** 36, 4530-4539, 2011.

Chen, G., Xin, X., Luo, T., Liu, L., Zhou, Y., Yuan, C., Lin, C., Zhan, Z. and Wang, S., "Mn_{1.4}Co_{1.4}Cu_{0.2}O₄ spinel protective coating on ferritic stainless steels for solid oxide fuel cell interconnect applications", **Journal of Power Sources** 278, 230-234, 2015.

Choi, J.J., Lee, J.H., Park, D.S., Hahn, B.D. and Yoon, W.H., "Oxidation Resistance Coating of LSM and LSCF on SOFC Metallic Interconnects by the Aerosol Deposition Process", **J. Am. Ceram. Soc.**, 90 [6] 1926 – 1929, 2007.

Choi, J.J., Ryu, J., Hahn, B.D., Yoon, W.H., Lee, B.K. and Park, D.D., "Dense Spinel MnCo₂O₄ Film Coating by Aerosol Deposition on Ferritic Steel Alloy for Protection of

Chromic Evaporation and Low-conductivity Scale Formation", **J Mater Sci** 44:843–848, 2009.

Choi, J.P., Weil, K.S. Chou, Y.M., Stevenson, J.W. and Yang, Z.G., "Development of MnCoO Coating with New Aluminizing Process for Planar SOFC Stacks", **international journal of hydrogen energy** 36, 4549-4556, 2011. (a)

Choi, J.P., Chou, Y.S. and Stevenson, J.W., "Reactive Air Aluminization", **Pacific Northwest National Laboratory**, U.S. Department of Engineering, Richland, WA, PNNL-20859, 2011. (b)

Chou, P.Y., Ciou, C.J., Lee, Y.J. Hung and I.M., "Effect of $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\alpha}$ protective coating layer on the performance of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ solid oxide fuel cell cathode", **Journal of Power Sources** 197, 12– 19, 2012.

Chou, Y.S., Stevenson, J.W. and Choi, J.P., "Evaluation of a Single Cell and Candidate Materials with High Water Content Hydrogen in a Generic Solid Oxide Fuel Cell Stack Test Fixture, Part II: Materials and Interface Characterization", **Int. J. Appl. Ceram. Technol.**, 10 [1] 97–106, 2013.

Chu, H.L., Lee, J., Leea, T.H. and Cheng, Y.N., "Oxidation Behavior of Metallic Interconnect Coated with La–Sr–Mn Film by Screen Painting and Plasma Sputtering", **International Journal of Hydrogen Energy** 34, 422–434, 2009. (a)

Chu, C. L., Lee, S., Lee J. and Lee T.-H., "Performance evaluation of LSM-metallic interconnect composite films prepared by plasma sputtering method" **Materials Science and Technology** VOL 25 NO 5, 2009. (b)

Dayaghi, A.M., Askari, M., Rashtchi, H. and Gannon, P., "Fabrication and high-temperature corrosion of sol–gel Mn/Co oxide spinel coating on AISI 430", **Surface & Coatings Technology** 223, 110–114, 2013.

Ebrahimifar, H. and Zandrahimi, M., "Oxidation and Electrical Behavior of Mn-Co-Coated Crofer 22 APU Steel Produced by a Pack Cementation Method for SOFC Interconnect Applications", ***Oxid Met*** 84:129–149, 2015.

Fontana, S., Chevalier, S. and Caboche, G., "Metallic Interconnects for Solid Oxide Fuel Cell: Performance of Reactive Element Oxide Coating During 10, 20 and 30 Months Exposure", ***Oxid Met*** 78:307–328, 2012.

Fu, Q., Tietz, F., Sebold, D., Wessel, E. and Buchkremer, H.P., "Magnetron-sputtered cobalt-based protective coatings on ferritic steels for solid oxide fuel cell interconnect applications", ***Corrosion Science*** 54, 68–76, 2012.

Gambino, L.V., "Evaluation of Solid Oxide Fuel Cell Interconnect Coatings: Mechanisms Behind Structure and Property Change During Reaction Layer Formation", PhD Thesis, ***University of Connecticut Graduate School***, s.21-22, 2015.

Gavrilov, N.V., Ivanov, V.V., Kamenetskikh, A.S. and Nikonov, A.V., "Investigations of Mn–Co–O and Mn–Co–Y–O Coatings Deposited by The Magnetron Sputtering on Ferritic Stainless Steels", ***Surface & Coatings Technology*** 206, 1252–1258, 2011.

Glazoff, M.V., Rashkeev, S.N. and Herring, J.S., "Controlling chromium vaporization from interconnects with nickel coatings in solid oxide devices", ***international journal of hydrogen energy*** 39, 15031-15038, 2014.

Hoyt, K.O., Gannon, P.E., White, P., Tortop, R., Ellingwood, B.J. and Khoshuei, H., "Oxidation behavior of (Co,Mn)₃O₄ coatings on preoxidized stainless steel for solid oxide fuel cell interconnects", ***international journal of hydrogen energy*** 37, 518-529, 2012.

Irankhah, R., Raissi, B., Maghsoudipour, A. and Irankhah, A., "Co₃O₄ spinel protection coating for solid oxide fuel cell interconnect application", ***Iranian Journal of Hydrogen & Fuel Cell*** 2, 121-131, 2014.

Jan, D.J., Lin, C.T. and Ai, C.F., "Structural characterization of $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ protective coatings for solid oxide fuel cell interconnect deposited by pulsed magnetron sputtering", ***Thin Solid Films*** 516, 6300–6304, 2008.

Jimenez, C.A., "Effect of Composition, Microstructure and Component Thickness on the Oxidation Behaviour of Laves Phase Strengthened Interconnect Steel for Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)", PhD Thesis, ***Werkstoffstruktur und eigenschaften***, Deutschland, 2013.

Kidner, N., Seabaugh, M., Ibanez, S., Chenault, K., Day, M. and Thrun, L., "Lifetime Predictions of Oxide Protective Coatings for Solid Oxide Fuel Cell Interconnects", ***NexTech Materials***, Ltd. Lewis Center, Ohio USA 430, 2011.

Lee, S.N., "Chromium Poisoning of Cathodes in the SOFC", ***Materials Department Imperial College*** London, PhD thesis, 2014.

Liu, W.N., Sun, X., Stephens, E. and Khaleel M.A., "Life Prediction of Coated and Uncoated Metallic Interconnect for Solid Oxide Fuel Cell Applications", ***Journal of Power Sources*** 189, 1044–1050, 2009.

Liu, W.N., Sun, X. and Khaleel, M.A., "Effect of Creep of Ferritic Interconnect on Long-Term Performance of Solid Oxide Fuel Cell Stacks", ***Fuel Cells*** 10, No. 4, 703–717, 2010.

Liu, Y., Wang, K. and Fergus, J.W., "Effect of Chromium Doping on the Crystal Structure, Electrical Conductivity and Thermal Expansion of Manganese Cobalt Spinel Oxides", ***Ceramic Engineering and Science Proceedings***, 32(4):125-129, 2011.

Liu, Y., "Interactions between SOFC Interconnect Spinel Coating Materials and Chromia", PhD Thesis, ***Materials engineering***, Auburn, Alabama, s. 13-15, 2012.

Macauley, C., Gannon, P., Deibert, M. and White, P., "The influence of pre-treatment on the oxidation behavior of Co coated SOFC interconnects", ***international journal of***

hydrogen energy 36, 4540-4548, 2011.

Magdefrau, N. J., "Evaluation of Solid Oxide Fuel Cell Interconnect Coatings: Reaction Layer Microstructure", **Chemistry and Formation Mechanisms, University of Connecticut Graduate School**, s. 1-12, 2013.

Magdefrau, N.J., Chen, L., Sun, E.Y. and Aindow, M., "The effect of $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ coatings on the development of near surface microstructure for Haynes 230 oxidized at 800 °C in air", **Surface & Coatings Technology** 242, 109–117, 2014.

Mardare, C.C., "Preparation of spinel oxide layers for high temperature fuel cell applications", PhD Thesis, **The Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH (MPIE)**, aus Constanta, Romania, s. 27-30, 2009. (a)

Mardare, C.C., Spiegel, M., Savan, A. and Ludwig, A., "Thermally Oxidized Mn–Co Thin Films as Protective Coatings for SOFC Interconnects", **Journal of The Electrochemical Society**, 156 (12) B1431-B1439, 2009. (b)

Miguel-Perez, V., Martinez-Amesti, A., No, M.L., Calvo-Angos, J. and Arriortua, M.I., "EB-PVD deposition of spinel coatings on metallic materials and silicon wafers", **international journal of hydrogen energy** 39, 15735-15745, 2014.

Miguel-Perez, V., Martínez-Amesti, A. and Arriortua, M.I., "Compatibility between strontium-doped ferrite cathode and metallic interconnects in solid oxide fuel cells", **Journal of Power Sources** 280, 505-515, 2015.

Molin, S., Chen, M. and Hendriksen, P. V., "Oxidation study of coated Crofer 22 APU steel in dry oxygen", **Journal of Power Sources**, 251, 488-495, 2014.

Moran-Ruiz, A., Vidal, K., Larranaga, A., Porras-Vazquez, J. M., Slater, P.R. and Arriortua, M.I., "Laser machining of $\text{LaNi}_{0.6}\text{M}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ (M: Co, Fe) dip-coated on a Fe-22Cr mesh material to obtain a new contact coating for SOFC: Interaction between Crofer22APU interconnect and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$ cathode", **international journal of hydrogen energy** 40, 8407-8418, 2015. (a)

Moran-Ruiz, A., Vidal, K., Larranaga, A., Porras-Vazquez, J.M. and Slater, P.R., Arriortua, M. I., "Evaluation of using protective/conductive coating on Fe-22Cr mesh as a composite cathode contact material for intermediate solid oxide fuel cells", **international journal of hydrogen energy** 40, 4804-4818, 2015. (b)

Orlovskaya, N., Coratolo, A., Johnson, C. and Gemmen, R., "Structural Characterization of Lanthanum Chromite Perovskite Coating Deposited by Magnetron Sputtering on an Iron-Based Chromium-Containing Alloy as a Promising Interconnect Material for SOFCs", **J. Am. Ceram. Soc.** 87 [10] 1981-1087, 2004.

Paknahad, P., Askari, M. and Ghorbanzadeh, "Characterization of nanocrystalline CuCo_2O_4 spinel prepared by sol-gel technique applicable to the SOFC interconnect coating", **Appl. Phys.** 119:727–734, A 2015.

Park, B.K., Lee, J.W., Lee, S.B., Lim, T.H., Park, S.J., Song, R.H., Im, W.B. and Shin, D.R., "La-doped SrTiO_3 interconnect materials for anode-supported flat-tubular solid oxide fuel cells", **international journal of hydrogen energy** 37, 4319-4327, 2012.

Park C.H. and Baik, K.H., "Improvements in Oxidation Resistance and Conductivity of Fe-Cr Metallic Interconnector by $(\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})(\text{Cr}_{0.9}\text{Co}_{0.1})\text{O}_3$ Coating", **Met. Mater. Int.**, Vol. 20, No. 1, pp. 63~67, 2014.

Piccardo, P., Gannon, P., Chevalier, S., Viviani, M., Barbucci, A., Caboche, G., Amendola, R. and Fontana, S., "ASR Evaluation of Different kinds of Coatings on a Ferritic Stainless Steel as SOFC Interconnects", **Surface & Coatings Technology** 202,1221–1225, 2007.

Przybylski, K., Brylewski, T., Durda, E., Gawel, R. and Kruk, A. "Oxidation properties of the Crofer 22 APU steel coated with $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ for IT-SOFC interconnect applications", **J Therm Anal Calorim** 116:825–834, 2014.

Puranen, J., Laakso, J., Honkanen, M., Heinonen, S., Kylmalahti, M., Lugowski, S., Coyle, T. W., Kesler, O. and Vuoristo, P., "High temperature oxidation tests for the high

velocity solution precursor flame sprayed manganese-cobalt oxide spinel protective coatings on SOFC interconnector steel", *international journal of hydrogen energy* 40, 6216-6227, 2015.

Pyo, S.S., Lee, S.B., Lim, T.H., Song, R.H., Shin, D.R., Hyun, S.H. and Yoo, Y.S., "Characteristic of $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.98}\text{MnO}_3$ coating on Crofer 22 APU used as metallic interconnects for solid oxide fuel cell", *international journal of hydrogen energy* 36, 1868–1881, 2011.

Simner, S.P., Anderson, M.D., Xia, G.G., Yang, Z., Pederson, L.R. and Stevenson, J.W., "SOFC Performance with Fe-Cr-Mn Alloy Interconnect", *Journal of The Electrochemical Society* 152 (4) A740-A745, 2005.

Smeacetto F., Miranda, A.D., Polo, S.C., Molin, S., Boccaccini, D., Salvo, M. and Boccaccini, A. R., "Electrophoretic deposition of $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ on metallic interconnect and interaction with glass-ceramic sealant for solid oxide fuel cells application", *Journal of Power Sources* 280, 379-386, 2015.

Stanislawski, M., Wessel, E., Hilpert, K., Markus, T. and Singheiser, L., "Chromium Vaporization from High-Temperature Alloys I. Chromia-Forming Steels and the Influence of Outer Oxide Layers", *Journal of The Electrochemical Society*, 154 (4) A295-A306, 2007.

Thomann, O., Pihlatie, M., Rautanen, M., Himanen, O., Lagerbom, J., Makinen, M., Varis, T., Suhonen, T. and Kiviaho, J., "Development and Application of HVOF Sprayed Spinel Protective Coating for SOFC Interconnects", *Journal of Thermal Spray Technology* Volume 22(5) 631–639, 2013.

Yang, Z., Xia, G.G., Li, X.H. and Stevenson, J.W., " $(\text{Mn},\text{Co})_3\text{O}_4$ Spinel Coatings on Ferritic Stainless Steels for SOFC Interconnect Applications", *International Journal of Hydrogen Energy* 32, 3648 – 3654, 2007.

Yang, P., Liu, C.K., Wu, J.Y., Shong, W.J., Lee, R.Y. and Sung, C.C., "Effects of pre-

oxidation on the microstructural and electrical properties of $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_{3-\alpha}$ coated ferritic stainless steels", **Journal of Power Sources**, 213, 63-68, 2012.

Yang, X., Tu, H. and Yu, Q., "Fabrication of Co_3O and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\alpha} - \text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\alpha}$ dual layer coatings on SUS430 steel by in-situ phase formation for solid oxide fuel cell interconnects", **international journal of hydrogen energy** 40, 607-614, 2015.

Yeh, A.C., Chen, Y.M., Liu, C.K. and Shong, W.J., " Development of an advanced bond coat for solid oxide fuel cell interconnector applications", **Journal of Power Sources** 426-432, 296, 2015.

Xin, X., Wang, S., Qian, J., Lin, C., Zhan, Z. and Wen, T., "Development of the spinel powder reduction technique for solid oxide fuel cell interconnect coating", **international journal of hydrogen energy** 37, 471-476, 2012.

Xu, Y., Wen, Z., Wang, S. and Wen, T., "Cu doped Mn–Co spinel protective coating on ferritic stainless steels for SOFC interconnect applications", **Solid State Ionics** 192, 561–564, 2011.

Waluyo, N.S., Park, B.K., Lee, S.B., Lim, T.H., Park, S.J., Song, R.H. and Lee, J.W., "(Mn,Cu) $_3\text{O}_4$ -based conductive coatings as effective barriers to high-temperature oxidation of metallic interconnects for solid oxide fuel cells", **J Solid State Electrochem** 18:445–452, 2014.

Wongpromrat, W., Chandra-ambhorn, W., Chandra-ambhorn, S. and Thaikarn, H., "Chromium Vaporisation from AISI 441 Stainless Steel Oxidised in Humidified Oxygen", **Oxid Met** 79:529–540, 2013.

Wu, J. and Liu, X., "Recent Development of SOFC Metallic Interconnect", **J. Mater. Sci. Technol.**, 26(4), 293-305, 2010.

Zhai, H., Guan, W., Li, Z., Xu, C. and Wang, W., "Research on Performance of LSM Coating on Interconnect Materials for SOFCs", **Journal of the Korean Ceramic Society**, Vol. 45, No. 12, pp. 777~781, 2008.

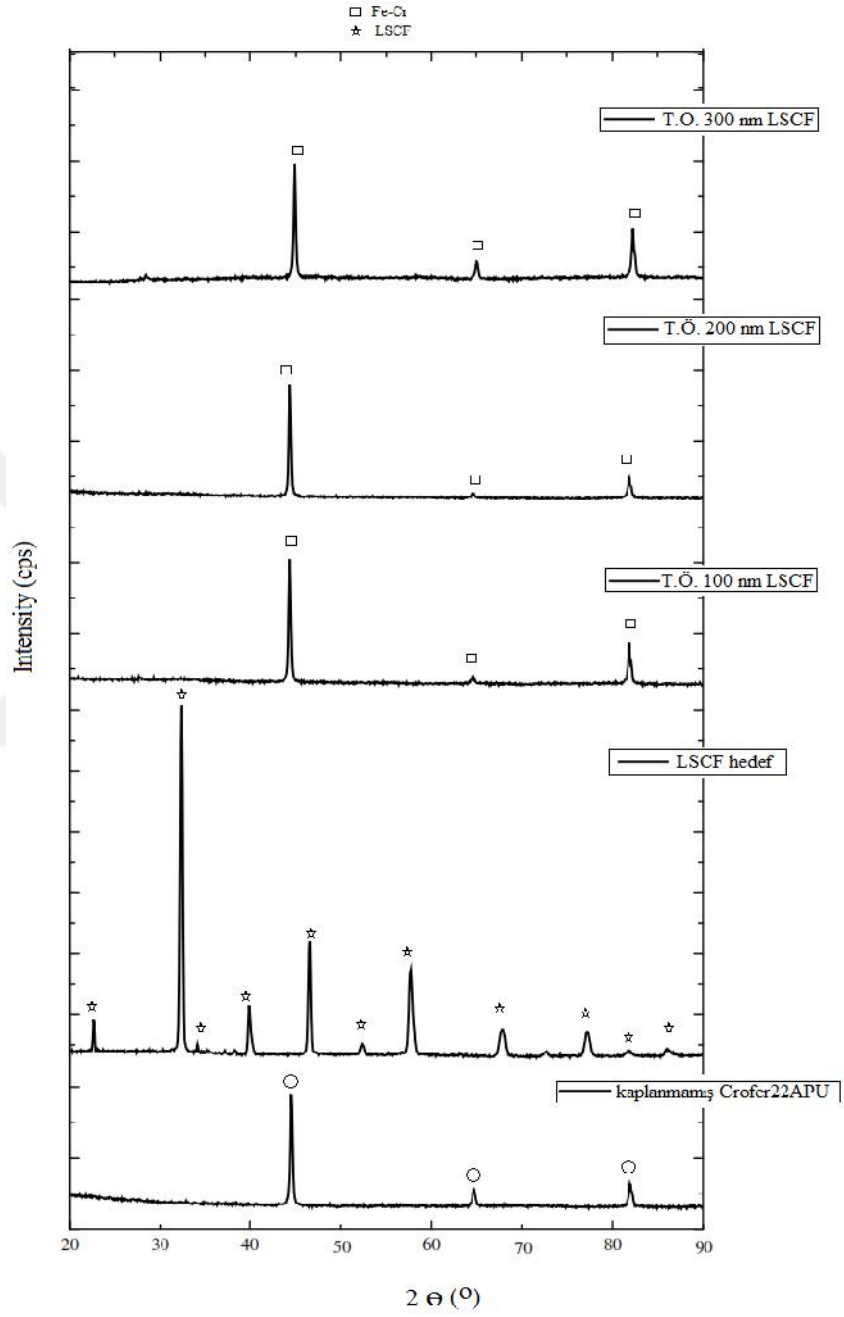
Zhang, H., Zhan, Z. and Liu, X., "Electrophoretic deposition of $(\text{Mn,Co})_3\text{O}_4$ spinel coating for solid oxide fuel cell interconnects", ***Journal of Power Sources*** 196, 8041–8047, 2011.

Zhang, H., Wu, J., Liu, X. and Baker, A., "Studies on elements diffusion of Mn/Co coated ferritic stainless steel for solid oxide fuel cell interconnects application", ***international journal of hydrogen energy*** 38, 5075 -5083, 2013.



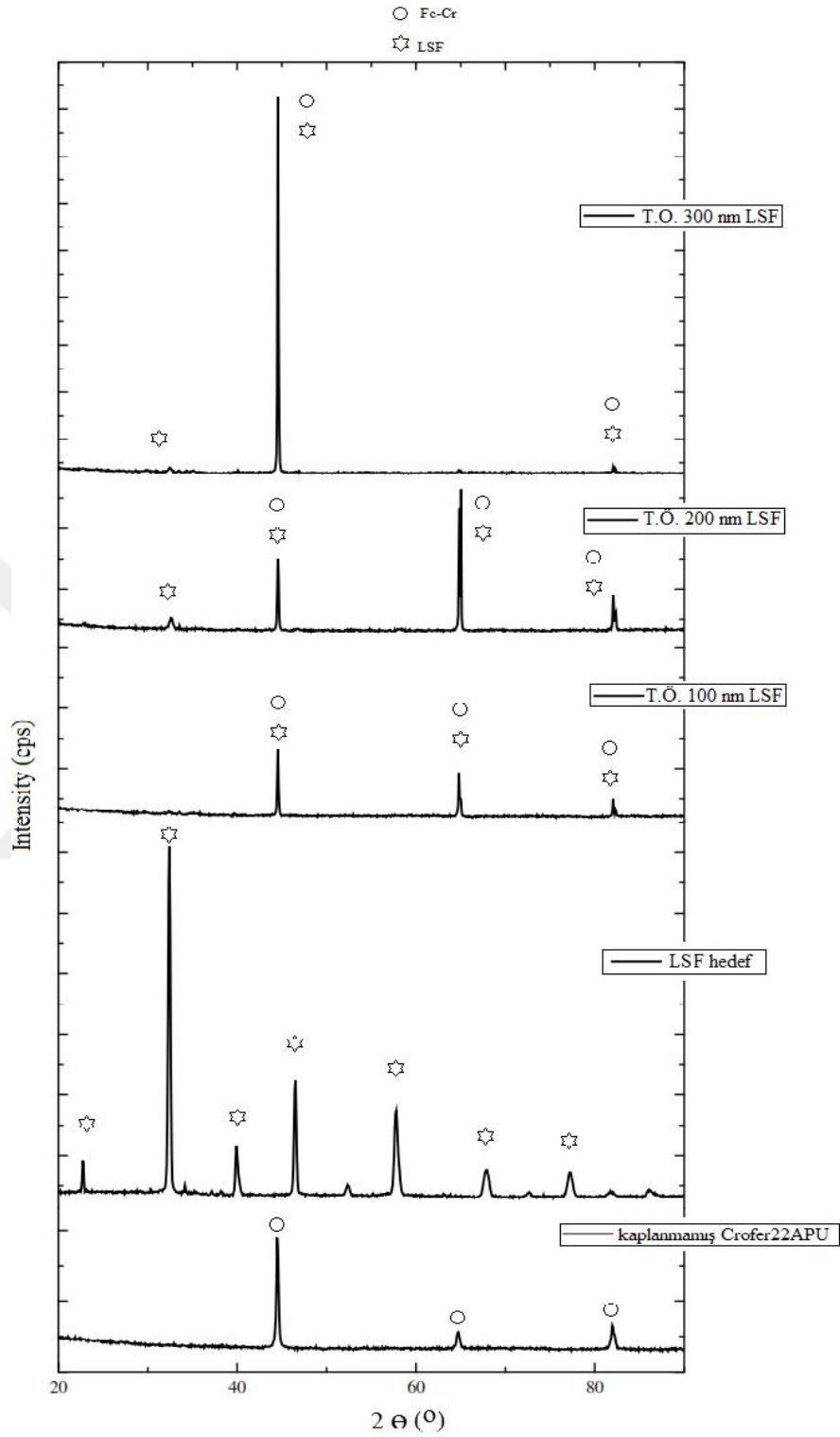
EKLER

Ek-A : XRD Analiz Sonuçları



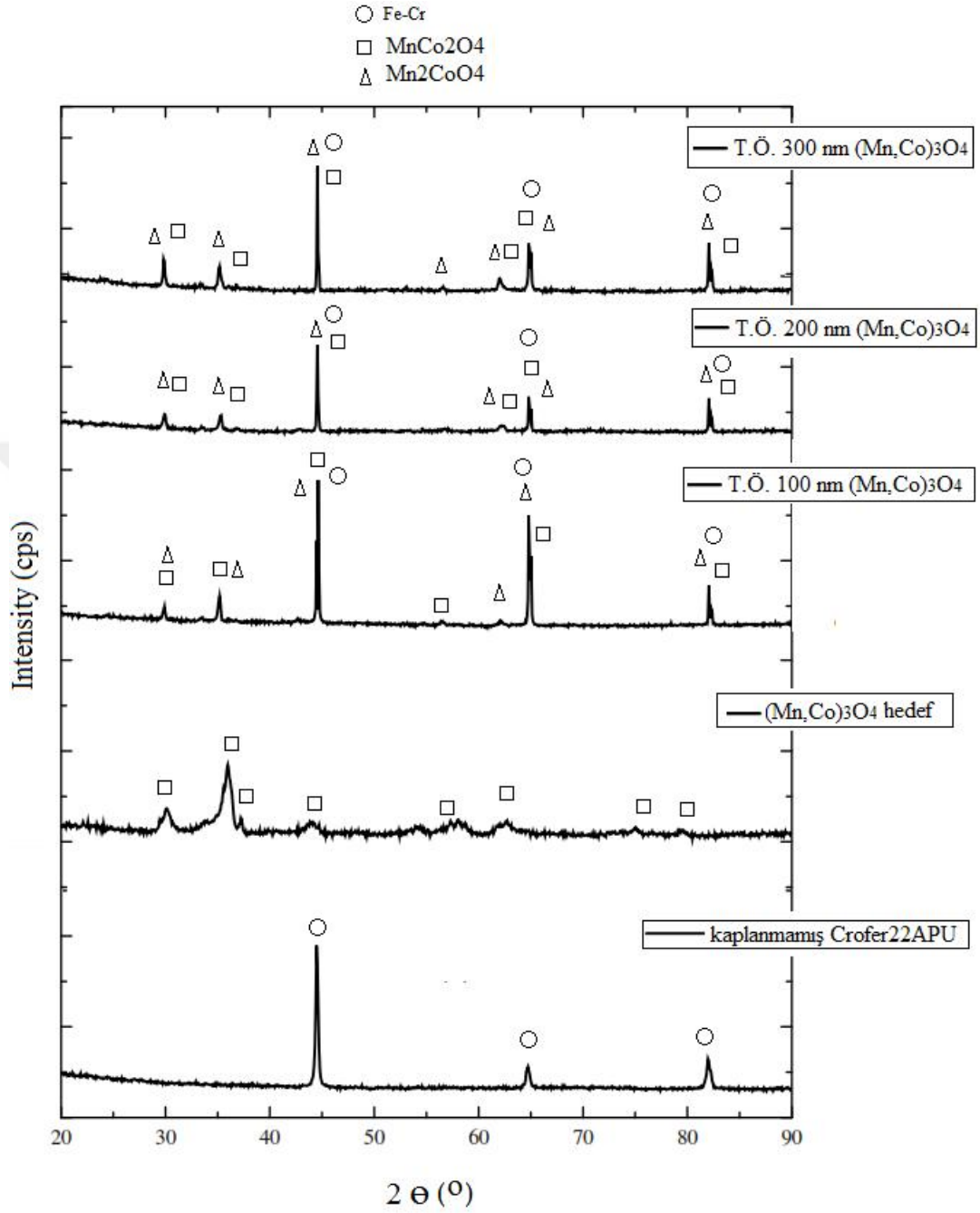
Şekil A1. Hedef malzemesi LSCF ve Crofer 22 APU yüzeyine 100 nm, 200 nm ve 300 nm kalınlıklarında kaplanmış test öncesi kuponların test öncesi kaplanmamış Crofer 22 APU ile XRD analizi

Ek-A (devam) : XRD Analiz Sonuçları



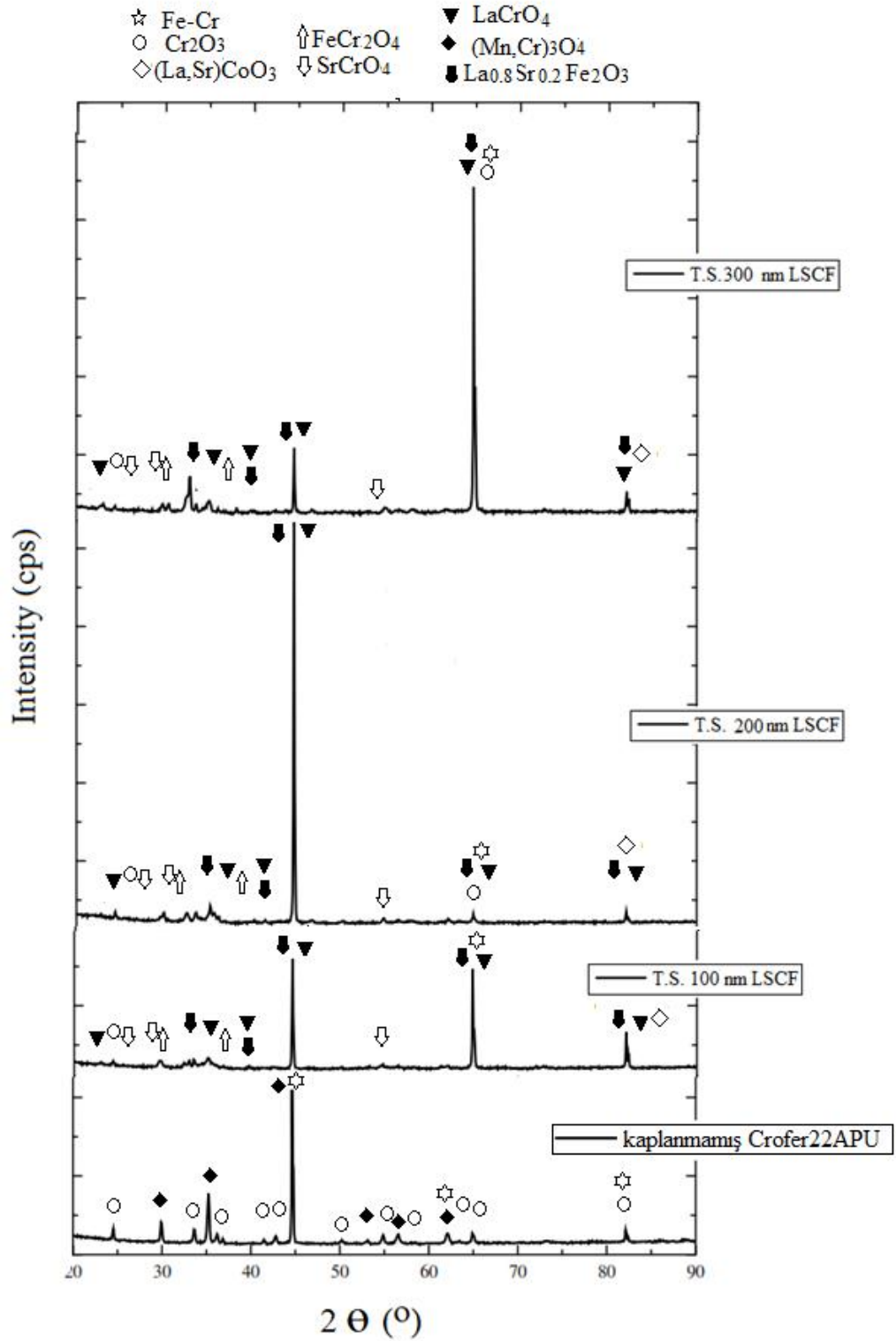
Şekil A2. Hedef malzemesi LSF ve Crofer22APU yüzeyine 100 nm, 200 nm ve 300 nm kalınlıklarında kaplanmış test öncesi kuponların test öncesi kaplanmamış Crofer 22 APU ile XRD analizi

Ek-A (devam) : XRD Analiz Sonuçları



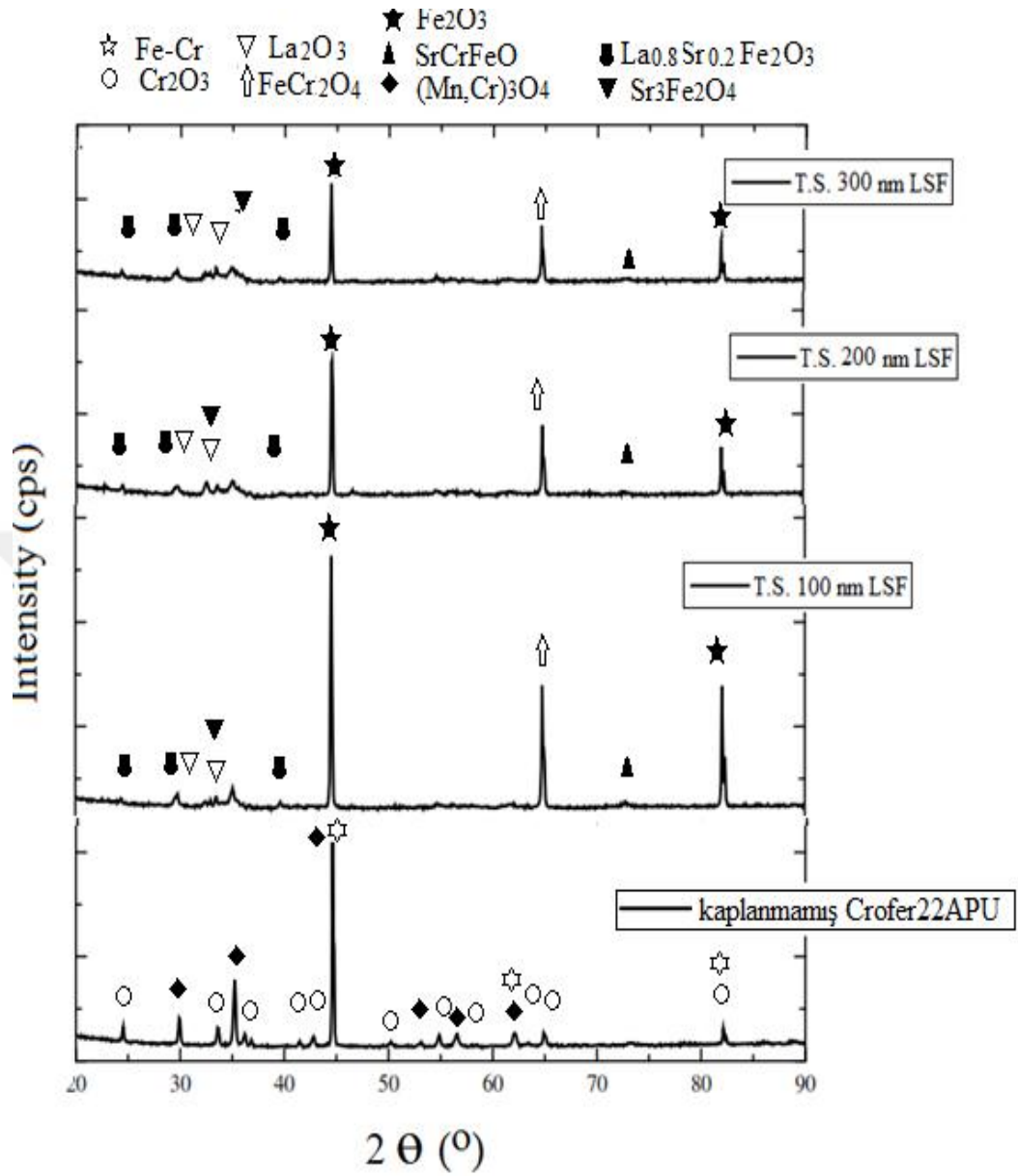
Şekil A3. Hedef malzemesi (Mn,Co)₃O₄ ve Crofer 22 APU yüzeyine 100 nm, 200 nm ve 300 nm kalınlıklarında kaplanmış test öncesi kuponların test öncesi kaplanmamış Crofer 22 APU ile XRD analizi

Ek-A (devam) : XRD Analiz Sonuçları

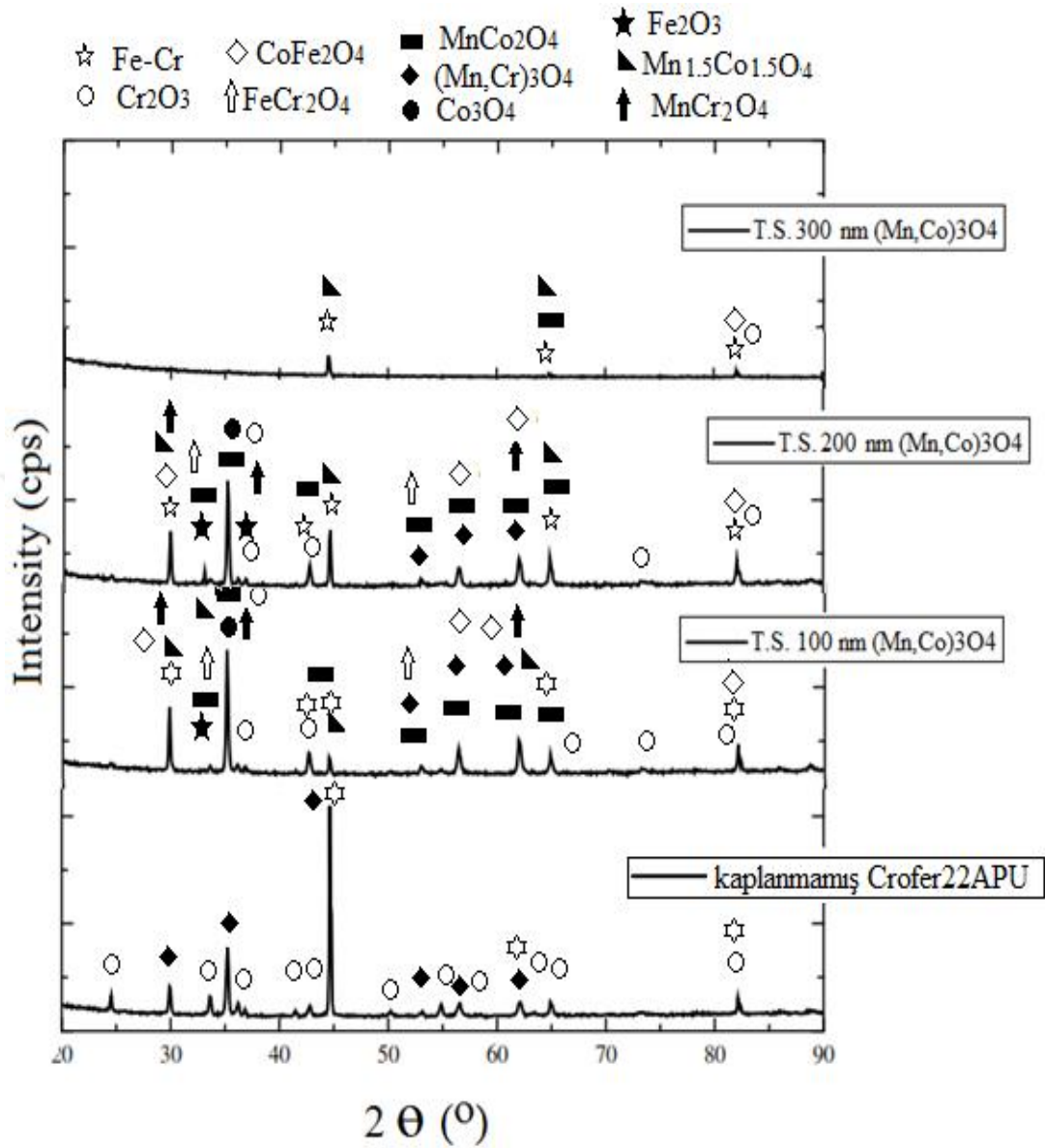


Şekil A4. Test sonrası (T.S.) kaplanmamış Crofer 22 APU ile 100 nm, 200 nm ve 300 nm kalınlıklarında LSCF ile kaplanmış Crofer 22 APU'nun XRD analizi

Ek-A (devam) : XRD Analiz Sonuçları

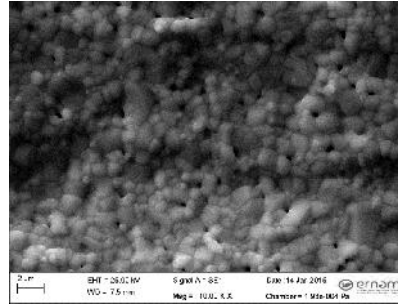


Şekil A5. Test sonrası (T.S.) kaplanmamış Crofer 22 APU ile 100 nm, 200 nm ve 300 nm kalınlıklarında LSF ile kaplanmış Crofer22APU ile XRD analizi

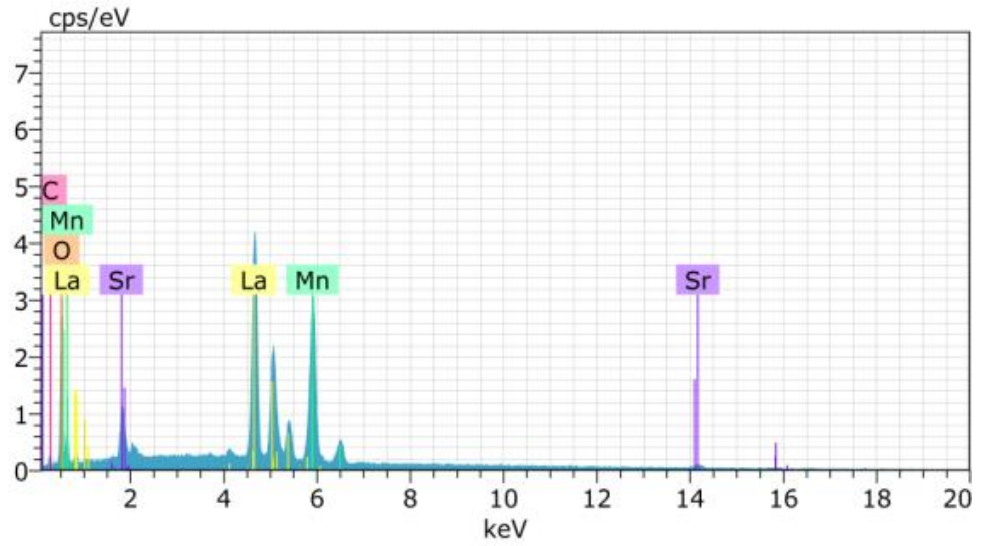
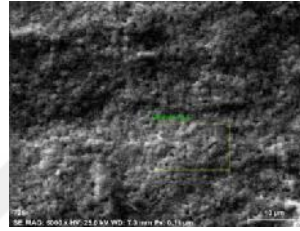


Şekil A6. Test sonrası (T.S.) kaplanmamış Crofer 22 APU ile 100 nm, 200 nm ve 300 nm kalınlıklarında (Mn,Co)₃O₄ ile kaplanmış Crofer 22 APU ile XRD analizi

Ek-B : SEM/EDS Analiz Sonuçları



(a)

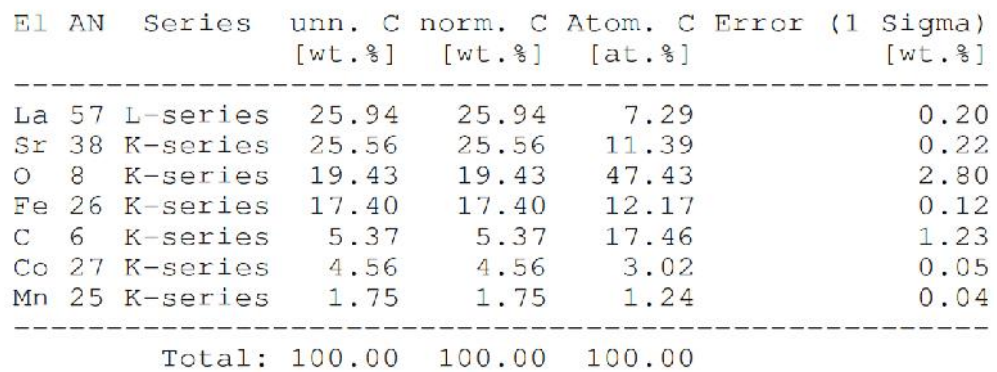


El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
La	57	L-series	34.75	34.75	9.68	0.26
O	8	K-series	22.49	22.49	54.40	3.16
Mn	25	K-series	19.54	19.54	13.77	0.14
Sr	38	K-series	18.94	18.94	8.36	0.17
C	6	K-series	4.28	4.28	13.79	1.04
Total:			100.00	100.00	100.00	

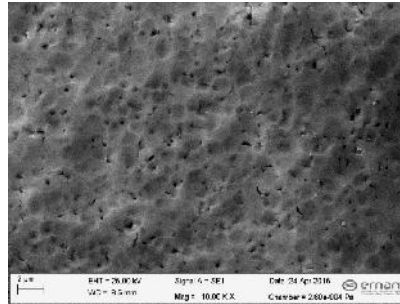
(b)

Şekil B1. LSM membran (a) yüzey SEM, (b) yüzey EDS görüntüsü

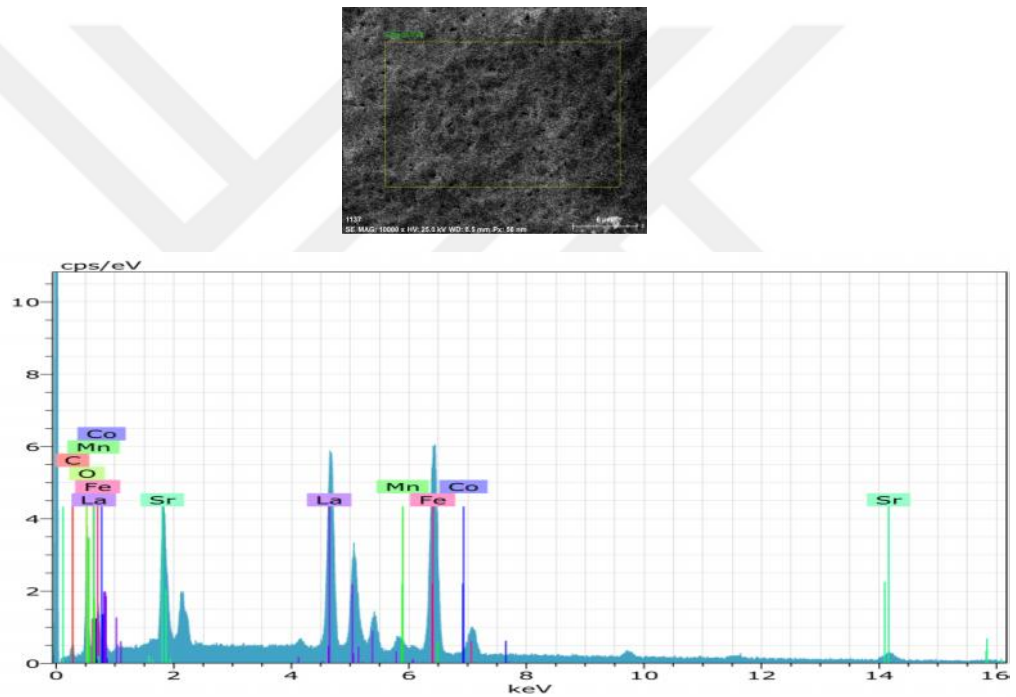
Şekil B2. LSCF membran (a) yüzey SEM (b) yüzey EDS görüntüsü



Ek-B (devam) : SEM/EDS Analiz Sonuçları



(a)

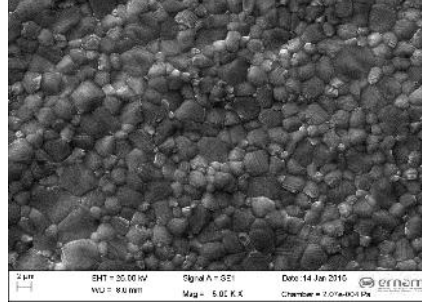


El	AN	Series	unn. C [wt. %]	norm. C [wt. %]	Atom. C [at. %]	Error (1 Sigma) [wt. %]
Sr	38	K-series	26.49	26.49	12.61	0.23
La	57	L-series	25.60	25.60	7.69	0.20
Fe	26	K-series	22.36	22.36	16.70	0.15
O	8	K-series	16.33	16.33	42.57	2.47
C	6	K-series	4.98	4.98	17.30	1.21
Mn	25	K-series	2.70	2.70	2.05	0.04
Co	27	K-series	1.54	1.54	1.09	0.03
Total:			100.00	100.00	100.00	

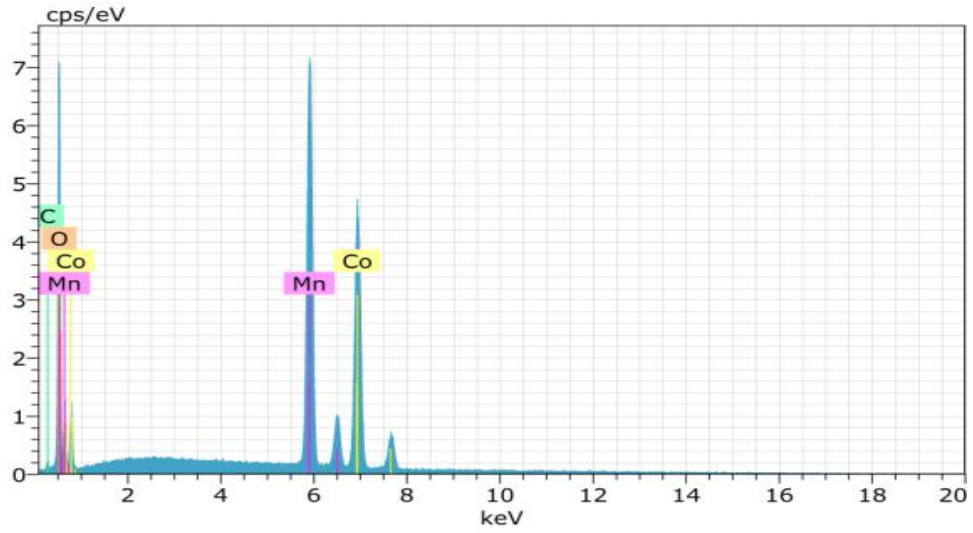
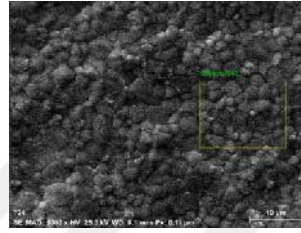
(b)

Şekil B3. LSF membran (a) yüzey SEM, (b) yüzey EDS görüntüsü

Ek-B (devam) : SEM/EDS Analiz Sonuçları



(a)



Spectrum: Objects 543

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Mn	25	K-series	35.20	35.20	20.28	0.23
Co	27	K-series	34.99	34.99	18.79	0.21
O	8	K-series	26.77	26.77	52.94	3.44
C	6	K-series	3.04	3.04	8.00	0.80
Total:			100.00	100.00	100.00	

(b)

Şekil B4. (Mn,Co)₃O₄ membran (a) yüzey SEM, (b) yüzey EDS görüntüsü

ÖZ GEÇMİŞ

Fatma AYDIN ÜNAL 25.02.1986 tarihinde Manavgat'ta doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Manavgat'ta tamamladı. 2003 yılında girdiği Niğde Üniversitesi Kimya Bölümü'nden Mayıs 2007'de mezun oldu. 2007 yılında Niğde Üniversitesi Kimya Bölümünde Yüksek Lisansa başladı. 2010 yılı Temmuz ayında Yüksek Lisansı tamamladı. Aynı yıl (Eylül 2010) Niğde Üniversitesi Kimya Bölümünde doktora'ya başladı ve doktora öğrenimine devam etmektedir.



TEZ ÇALIŞMASINDAN ÜRETİLEN ESERLER (MAKALE, BİLDİRİ, POSTER)

Bu tez çalışmasından, 1 (bir) adet uluslararası makale ile 1 (bir) adet ulusal ve 2 (iki) adet uluslararası bildiri üretilmiştir. Bu üretilen çalışmalar aşağıda sunulmuştur.

Aydin F., Mat, M.D., Demir, I., Kaplan, Y. and Veziroglu, N., “Application of a Coating Mixture for Solid Oxide Fuel Cell Interconnects”, ***International Journal of Hydrogen Energy***, 40, 7689-7693, 2015.

Aydin Unal, F., Ozmetin, A.E., Mat, M.D. and Demir, I., " Investigation of Resistivity in LSM and LSCF Coated Interconnects via RF Magnetron Sputtering Method for Solid Oxide Fuel Cell Applications", ***2nd International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials – Asia (NANOSMAT-Asia)***, Kayseri, Turkey, p. 117-118, 24-27 March, 2015.

Aydin, F., Mat, M.D., Demir, I, Kaplan, Y., and Veziroglu N., “Performance Improvement of Interconnect Used in Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) Via Screen Print Coating”, ***International Conference on Clean Energy 2014 (ICCE2014)***, İstanbul, p. 33, 08-12 Haziran, 2014.

Aydın Ünal, F., Mat, M.D. ve Demir, İ., "Katı Oksit Yakıt Pili İnterkonnektör Yüzeyinin Aerosol Depozisyon Yöntemiyle Kaplanması", ***II. KOP Bölgesel Kalkınma Sempozyumu***, Niğde, s. 28, 23-24 Ekim 2014.

