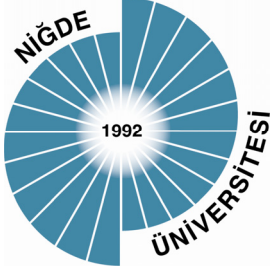


A. MAT, 2011



T.C.
Niğde Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

KATI OKSİT YAKIT PİLLERİ İÇİN İLETKEN PASTA GELİŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ABDULLAH MAT

Niğde Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü

HAZİRAN 2011

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

KATI OKSİT YAKIT PİLLERİ İÇİN İLETKEN PASTA GELİŞTİRİLMESİ

ABDULLAH MAT

Yüksek Lisans Tezi

Danışman

Doç. Dr. Yüksel KAPLAN

Haziran 2011

Abdullah MAT tarafından Doç. Dr. Yüksel KAPLAN danışmanlığında hazırlanan “KATI OKSİT YAKIT PİLLERİ İÇİN İLETKEN PASTA GELİŞTİRİLMESİ” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Kadir BİLEN, Atatürk Üniversitesi

Üye : Prof. Dr. Mahmut D. MAT, Niğde Üniversitesi

Üye : Doç. Dr. Yüksel KAPLAN, 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. Nurettin ACIR
MÜDÜR

ÖZET

KATI OKSİT YAKIT PİLLERİ İÇİN İLETKEN PASTA GELİŞTİRİLMESİ

MAT, Abdullah

Niğde Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Yüksel KAPLAN

Haziran 2011, 43 sayfa

Yüksek verimle çalışan Katı Oksit Yakıt Pillerinden iyi bir performans elde edebilmek için akım toplayıcılar ile yakıt pili anot ve katot tabakaları arasında düzgün bir kontak sağlanmalıdır. Bu amaçla kontak pastaları kullanılmaktadır. Kontak pastalarının; yakıt pili anot ve katot tabakalarıyla uyumlu olması, yüksek çalışma sıcaklığından dolayı korozyona dayanıklı olması, uzun süreli çalışmalara uygun olması gibi özellikleri sağlaması gerekmektedir. Bu çalışmada beklenen özellikler doğrultusunda anot ve katot tarafları için kontak pastaları geliştirilmiştir. Anot için geliştirilen pastalar ticari Ni pasta; katot için geliştirilen pastalar ticari LSM pasta ile karşılaştırılmıştır. Deney sonuçlarına göre geliştirilen kontak pastalar içinde anot tarafında ticari pasta yerine, geliştirilen NiO-Q pasta; katot tarafında da ticari pasta yerine, geliştirilen LSM 20P kontak pastaların daha yüksek sonuçlar verdiği görülmüştür.

Anahtar sözcükler: Katı Oksit Yakıt Pili, KOYP kontak pastaları, KOYP akım toplama

SUMMARY

DEVELOPMENT OF CONDUCTIVE PASTES FOR SOLID OXIDE FUEL CELLS

MAT, Abdullah

Nigde University

Graduate School of Natural and Applied Science

Department of Mechanical Engineering

Supervisor: Assist. Prof. Yüksel KAPLAN

June 2011, 43 pages

In order to achieve a good performance from a high efficient solid oxide fuel cell, good contact must be provided between current collectors and electrodes. Conductive pastes are used for this purpose. Pastes should serve some significant features such as compatibility with fuel cell anode and cathode, corrosion resistivity due to high operating temperature, durability during long-term operation. In this study, anode and cathode conductive pastes have been developed accordingly. Developed anode pastes are compared with commercial Ni anode paste and similarly developed cathode pastes are compared with commercial LSM paste. Experimental results show that NiO-Q anode and LSM 20P cathode pastes developed in this study provides better results than the commercial ones.

Keywords: Solid Oxide Fuel Cell, SOFC contact pastes, SOFC current collector

ÖNSÖZ

Katı Oksit Yakıt Pilleri kullanılan yakıtın enerjisini yüksek verimle elektrokimyasal olarak elektrik enerjisine dönüştüren sistemlerdir. Katı Oksit Yakıt Pilleri, fosil yakıtla çalışan enerji dönüştürücülere göre ihmal edilebilecek seviyede CO_x, NO_x emisyonlarına sahip olmaları dolayısıyla çevreye zararlı etkilerinin bulunmaması, modüler yapıda olmaları yani *mW*'lardan *MW*'lara kadar enerji üretim yelpazesine sahip olmaları, yüksek verimli olmaları gibi avantajlarının yanı sıra diğer yakıt pillerine göre de yakıt olarak hidrojenin yanı sıra fosil yakıtları da kullanabiliyor olmaları, yüksek sıcaklıkta çalıştıklarından dolayı (700-1000°C) platin, rutenyum gibi pahalı katalizörlere ihtiyaç duymamaları, karbon monoksiti yakıt olarak kullanabildiklerinden dolayı karbon monoksit zehirlenmesine maruz kalmamaları gibi avantajlarından dolayı tüm dünya çapında yoğun bir ilgi görmektedir. Ülkemizde de bu konudaki çalışmalar giderek artmaktadır.

Yakıt Pilleri üzerine yapılan çalışmalarda en büyük zorluklardan birisi, kullanılan malzemelerin yerli olmamasından dolayı maliyetlerin yüksek olmasıdır. Geleceğin enerji üreteçleri içinde önemli bir yere sahip olacağı düşünülen yakıt pili sistemleri için yerli ürünler geliştirmek bu konudaki çalışmalara hız kazandıracaktır. Bu kapsamda Anadolu'nun yükselen yıldızı olan Niğde Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Yakıt Pilleri Laboratuvarlarında değerli hocalar ışığında, kıymetli yüksek lisans ve doktora öğrencileriyle ürün geliştirme çalışmaları yapılmaktadır.

Bu tezde katı oksit yakıt pilleri için kontak pasta geliştirme çalışmaları yapılmıştır.

TEŞEKKÜR

Bu tez çalıŐmalarımnda yardımcı olan danışman hocam Doç. Dr. Yüksel KAPLAN'a, bize yol gösteren ve yetiŐmemiz için ciddi çabalar harcayan Makine Mühendisliği ABD başkanı hocam Prof. Dr. Mahmut D. MAT'a çok teşekkür ederim.

ÇalıŐmalarım esnasında her zaman destek olan arkadaşlarımdan başta Bora TİMURKUTLUK olmak üzere iĐdem TİMURKUTLUK'a, Ömer Faruk SELAMET'e, Selahattin ÇELİK'e, Fatma AYDIN'a ve Ahmet BAKAL' a teşekkür ederim.

Ayrıca her zaman yanımda olan maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen saygıdeğer annem ve babama, sevgili eŐim Meltem MAT' a ve oğlum İsmail Nurettin MAT'a en içten duygularıyla teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	iii
SUMMARY.....	iv
ÖNSÖZ.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
FOTOĞRAFLAR DİZİNİ.....	xii
KISALTMA VE SİMGELER DİZİNİ.....	xiii
BÖLÜM I.....	1
GİRİŞ.....	1
1.1 Giriş.....	1
1.2. Katı Oksit Yakıt Pilleri.....	4
1.2.1. KOYP çeşitleri.....	4
1.2.2. KOYP Çalışma Prensibi.....	6
1.2.3 Oksijen İyon İletim Mekanizması.....	9
1.2.4. KOYP Malzemeleri.....	10
1.3. Amaç.....	10
1.4. Metot.....	11
BÖLÜM II.....	12
LİTERATÜR TARAMASI.....	12
BÖLÜM III.....	15
DENEYSEL ÇALIŞMA.....	15
3.1Deney Düzenegi.....	15
3.2. MEG Üretimi.....	17
3.3. İletken Pastaların Hazırlanışı.....	19
3.4. Testlerin Yapılışı.....	20
3.4.1. Test Öncesi Hazırlıklar.....	21
3.4.2. Testlerin Hazırlanışı.....	21
3.4.3. Test Sisteminin Çalıştırılması.....	23
3.4.4. Empedans Ölçüm Cihazının Çalıştırılması.....	24
BÖLÜM IV.....	26

DENEYSEL SONUÇLAR	26
4.1. Anot ve Katot Ticari Pasta Sonuçları.....	26
4.2 Geliştirilen Anot İletkenPasta Sonuçları.....	29
4.2.1 NiO-Q İletken Pasta Sonuçları	29
4.2.2 NiO-F Anot İletken Pasta Test Sonuçları.....	30
4.2.3Ni İletken Pasta Test Sonuçları	32
5.2.4 Anotta iletken Pasta Kullanmadan Gerçekleştirilen Test Sonuçları.....	33
4.3 Katot Kontak Pasta Deney Sonuçları.....	36
4.3.1 LSM1 İletken Pasta Test Sonuçları	36
4.3.2 LSM 20P İletken Pasta Test Sonuçları.....	38
BÖLÜM V	40
SONUÇ ve ÖNERİLER	40
KAYNAKLAR	41

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1. 1 Yakıt pili çeşitleri ve temel özellikleri.....	3
Çizelge 1. 2 Tüp ve düzlemsel katı oksit yakıt pillerinin mukayesesi.....	6

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1	KOYP tasarımları (a) tüp ve (b) düzlemsel	5
Şekil 1.2	Katot (a), anot (b) ve elektrolit destekli (c) KOYP.....	6
Şekil 1.3	KOYP çalışma prensibi.....	8
Şekil 1.4	Schotty (a) ve Frenkel (b) kusuru ile oluşan oksijen boşlukları	9
Şekil 1.5	Saf (sol) ve yitrium ekli zirkonyum oksit (sağ) kristal yapıları.....	9
Şekil 3.1	Performans ve empedans ölçüm deney düzeneği şematik gösterimi (a), yakıt pili hücresi (b)	16
Şekil 3.2	MEG üretimi şematik gösterimi.....	18
Şekil 3.3	İletken pasta üretimi şematik gösterimi	20
Şekil 4.1	Anot ve katot ticari iletken pasta kullanılarak test edilen standart MEG'in 700°C'de voltaj-akım ve güç-akım eğrileri.....	26
Şekil 4.2	Anot ve katot ticari iletken pasta kullanılarak test edilen standart MEG'in 700°C'de ki empedans grafiği	27
Şekil 4.3	Anot tarafında NiO-Q iletken pasta kullanılarak test edilen hücrenin 700°C 'deki performans grafiği	29
Şekil 4.4	NiO-Q iletken pasta ile ticari iletken pastanın700°C'deki empedanslarının karşılaştırılması	30
Şekil 4.5	Anot tarafında NiO-F iletken pasta kullanılarak test edilen hücrenin700°C'deki performans grafiği	31
Şekil 4.6	NiO-F, NiO-Q ve ticari iletken pastaların700°C'deki empedanslarının karşılaştırılması	31
Şekil 4.7	Geliştirilen anot pastaların ticari anot pasta ile performans karşılaştırması (700°C).....	32
Şekil 4.8	Ni, NiO-F, NiO-Q ve ticari anot iletken pasta kullanılarak yapılan testlerin 7cm ² , 700°C'de empedanslarının karşılaştırılması	33
Şekil 4.9	Anot tarafında pasta kullanmadan test edilen standart MEG'in 700°C'de voltaj-akım ve güç-akım eğrileri	34
Şekil 4.10	Ni, NiO-F, NiO-Q ve ticari anot iletken pasta kullanarak ve anot tarafında iletken pasta kullanmadan yapılan testlerin 7cm ² , 700°C'de empedanslarının karşılaştırılması.....	35
Şekil 4.11	Geliştirilen anot pastaların ticari anot pasta ve pastasız deneme ile performanslarının karşılaştırılması (700°C).....	35

Şekil 4.12 Katot tarafında LSM1 iletken pasta kullanılarak test edilen standart KOYP'nin 1cm^2 aktif alan ve 700°C 'de voltaj-akım ve güç-akım eğrileri..	36
Şekil 4.13 Katot tarafında LSM 1ve ticari iletken pasta kullanılarak yapılan testlerin 7cm^2 , 700°C ' de empedanslarının karşılaştırılması.....	37
Şekil 4.14 LSM1 ve ticari katot iletken pasta kullanılarak yapılan testlerin 7cm^2 , 700°C 'de performanslarının karşılaştırılması.....	37
Şekil 4.15 Katot tarafında LSM 20P iletken pasta kullanılarak test edilen standart MEG' in 700°C 'de voltaj-akım ve güç-akım eğrileri.....	38
Şekil 4.16 Katot tarafında LSM 20P, LSM1 ve ticari iletken pasta kullanılarak yapılan testlerin 7cm^2 , 700°C 'de empedanslarının karşılaştırılması.....	39
Şekil 4.17 LSM 20P, LSM1 ve ticari katot iletken pasta kullanılarak yapılan testlerin 7cm^2 , 700°C ' de performanslarının karşılaştırılması	39

FOTOĞRAFLAR DİZİNİ

Fotoğraf 3. 1	KOYP elektrolit destekli MEG anot (sol) ve katot (sağ) yüzeyi	19
Fotoğraf 3. 2	Hazırlanan deneyin phonomatik fırına yerleştirilip kablo bağlantılarının yapılması	22
Fotoğraf 4. 1	a)Anot ticari iletken pasta, b) katot ticari iletken pastaların test sonrası SEM görüntüsü.....	28

KISALTMA VE SİMGELER DİZİNİ

KOYP	: Katı oksit yakıt pili
MEG	: Membran elektrot grubu
CO	: Karbon monoksit
DC	: Doğru akım
AC	: Alternatif akım
YSZ	: Yitrium oksit dop edilmiş zirkonyum oksit
Y ₂ O ₃	: Yitria
ZrO ₂	: Zirkonya
8YSZ	: %8 mol Y ₂ O ₃ dop edilmiş ZrO ₂
GDC	: Gadolonyum oksit dop edilmiş seria
SDC	: Samaryum oksit dop edilmiş seria
LSGM	: Lantanyumstransiyum magnezyum gallat
ScSZ	: Skandiyum oksit dop edilmiş zirkonyum oksit
Ni	: Nikel
NiO	: Nikel oksit
IGK	: Isıl genleşme katsayısı
Pt	: Platin
Ag	: Gümüş
Bi ₂ O ₃	: Bizmut oksit

BÖLÜM I

GİRİŞ

1.1 Giriş

Yakıt pilleri, özellikle dünya fosil yakıt kaynaklarının azalması ve bunların kullanımının çevreye olan zararları nedeniyle son yıllarda büyük önem kazanmıştır. Yakıt pili sistemleri içten yanmalı motorlar gibi Carnot verimi ile sınırlı olmayıp enerji dönüşüm verimleri %50-80'e kadar çıkabilmektedir. Yakıt pillerinin taşınabilir elektronik aygıtlardan otomotiv sektörüne büyük güç santrallerine kadar her alanda uygulaması vardır.

Yakıt pilleri; temiz, çevreye zarar vermeyen ve yüksek verime sahip dönüşüm teknolojileridir. Hidrojen ve oksijen arasındaki elektrokimyasal reaksiyon ile elektrik enerjisi elde edilen ve yüksek verimlere ulaşabilen yakıt hücreleri, elektrokimyasal piller olarak da bilinirler. Yakıt hücreleri, yakıtın kimyasal enerjisini elektrolit sistemde devamlı olarak elektrik enerjisine çevirirler. Bir buhar kazanı veya türbin kullanılmadan, sadece kimyasal madde kullanılarak elektrik enerjisi üretilir. Atık olarak su ve ısı elde edilmesi ve özellikle minimum seviyedeki emisyonlar yakıt hücrelerini avantajlı kılar [1].

Yakıt pili denilince akümülatör veya pil akla gelmektedir. Her ikisi de kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine çevirir. Aralarındaki en önemli fark; akümülatörde kimyasal enerji kullanımdan önce depolanmıştır, yakıt pilinde ise dış kaynaklardan enerji sağlandığı sürece elektrik üretilebilir.

Anottaki hidrojenin katalitik oksidasyonu ve katottaki oksijenin indirgenmesi elektrotlar arasında potansiyel fark oluşturur. Eğer elektrotlar arasında yalıtım sağlayan elektrolit, iyonik kütle ve şarj aktarımına izin verirse, bu potansiyel dış bir devrede kullanılabilir ve ürün olarak su elde edilir ve bu reaksiyonun kimyasal enerjisi, kutuplaşma ve direnç

kayıpları dolayısıyla, elektrik ve ısı olarak serbest bırakılır. Bu işlem "Carnot" ilkesine ve getirdiği sınırlamalara tabi değildir. Bunun sonucu olarak sadece toplam verim değil bunun yanı sıra elektriksel verimde yüksek olabilir.

Yakıt pillerinde yakıt olarak hidrojen gazı, doğal gaz, metanol veya etanol oksitleyici olarak oksijen gazı yada hava kullanılabilir. Eğer hidrojen ve oksijen gazları yakıt-oksitleyici çifti olarak kullanılırsa, ürün olarak saf su elde edilir. Yakıt pillerinde, hidrojen içeren herhangi bir gaz karışımından üretilen yakıt kullanılabilir. Bununla birlikte hidrojene dönüşüm bazı verim kayıplarına sebebiyet vermektedir. Bu yolla elde edilen yakıtın temizlenmesi gerekebilir[2].

Yakıt pillerinin içerisinde bulunan elektrolit yapısına göre isimlendirilirler. Bunlar; alkalın yakıt pili (AFC), proton değişim zarlı yakıt pili (PEMFC), fosforik asit yakıt pili (PAFC), erimiş karbonat yakıt pili (MCFC), katı oksit yakıt pili (SOFC) ve doğrudan metanol kullanan yakıt pili (DMFC) dir[3].

Çizelge1.1'de yakıt pilleri, çalışma sıcaklıkları, kullandıkları elektrolit yapısı, verim gibi özellikleri göz önüne alınarak karşılaştırılmıştır.

Çizelge 1.1 Yakıt pili çeşitleri ve temel özellikleri

Yakıt Pili Tipi	Elektrolit	Çalışma Sıcaklığı	Zehirleyici Etkiye Sahip Madde	Avantajlar	Dezavantajlar	Temel Uygulama Alanı
AYP (alkalin yakıt pili)	Suda çözülmüş potasyum hidroksit	60-250°C	CO ₂	Yüksek verim, düşük oksijen indirgeme reaksiyonu kayıpları	Saf oksijen kullanım zorunluluğu	Uzay araçları
FAYP (fosforik asit yakıt pili)	Gözenekli silikon matriks içerisinde fosforik asit çözeltisi	160-220°C	Sülfür, yüksek oranda CO ₂	%1-2 CO toleransı, yüksek atık ısı, yüksek ömür	Düşük güç yoğunluğu, yavaş başlangıç, pahalı Pt katalizör, elektrolit kayıpları	Sabit uygulamalar
KOYP (katı oksit yakıt pili)	Katı seramik membran	600-1000°C	Sülfür	CO toleransı, yakıt esnekliği, çok yüksek atık ısı, ucuz katalizör	Uzun devreye alma süresi, ısıl değişikliklere dayanıksızlık, 600°C aşağısında çalışmama	Kojenerasyonlu sabit uygulamalar, sürekli üretim
EKYP (eriyik karbonat yakıt pili)	Eriyik alkali metal karbonat	600-800°C	Sülfür	CO toleransı, yakıt esnekliği, çok yüksek atık ısı, ucuz katalizör	Çok uzun başlangıç süresi, katoda CO ₂ beslenmesi	Kojenerasyonlu sabit uygulamalar, sürekli üretim
PEMYP (polimer elektrolit membran yakıt pili)	Esnek katı polimer membran	30-100°C	CO, sülfür, metal iyonlar, peroksit	Düşük çalışma sıcaklığı, yüksek verim, hızlı devreye alma	Pahalı katalizör, CO zehirlenmesi, sıcaklık ve su kontrol sorunları, dayanıksızlık	Taşınabilir, otomotiv ve sabit uygulamalar
DMFC	Sülfürik Asit veya Polimer	25-90°C	CO, sülfür, metal iyonlar, peroksit	Düşük çalışma sıcaklığı, kullanılan yakıtı depolama kolaylığı	Pahalı katalizör, CO zehirlenmesi, sıcaklık ve su kontrol sorunları, dayanıksızlık	Taşınabilir cihazlar, otomotiv sektörü

1.2 Katı Oksit Yakıt Pilleri

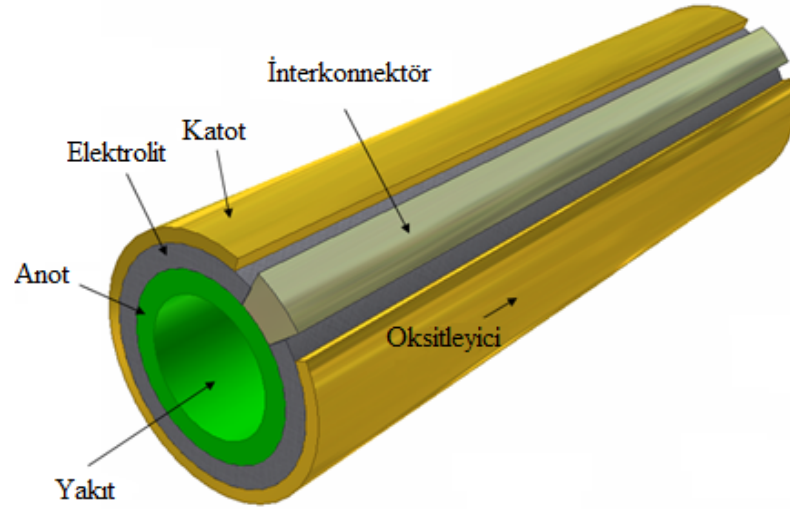
Katı oksit yakıt pili başta doğal gaz olmak üzere tüm hidrokarbon içeren yakıtları kullanabilmektedir. Yüksek elektrik üretim verimleri ve çok düşük zararlı gaz emisyonu ve modüler yapısıyla Katı oksit yakıt pili sistemleri yakın bir gelecekte küçük ve büyük ölçekli enerji üretim santralleri için en önemli alternatif olacaktır.

Katı oksit yakıt pilleri yaklaşık 1000 santigrat derece sıcaklıkta çalışırlar ve sıvı bir elektrolit yerine sert, seramik bir elektrolit kullanırlar. Katı elektrolitin bir yüzü anot diğer yüzü katot olmak üzere geçirgen seramik malzemelerle kaplanır.

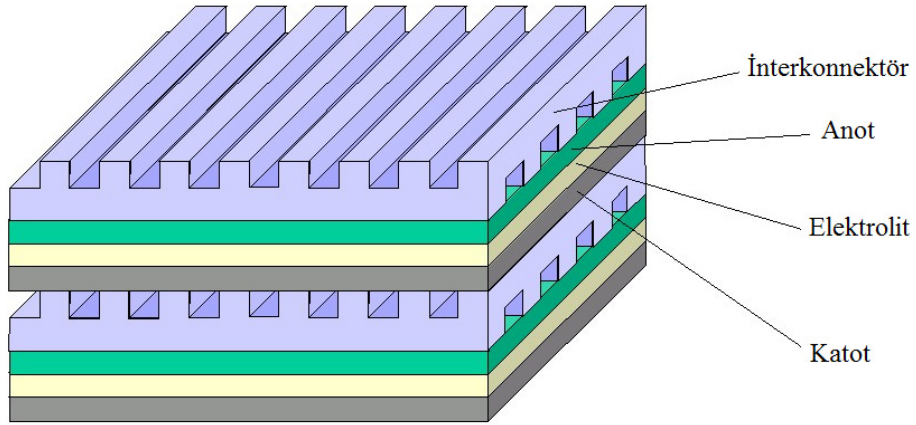
Yüksek çalışma sıcaklığında, negatif yüklü oksijen iyonları seramik elektrolit içerisinde hareket eder. Hidrojen içeren bir yakıt gazı anottan geçirildiğinde negatif yüklü oksijen iyonları yakıtı oksidize eder. Oksijen genellikle katot tarafında havadan elde edilir. Anotta oluşan elektronlar harici bir yol kat ederek elektrik devresini tamamlar ve elektrik enerjisi üretilmiş olur. Katı oksit yakıt pillerinde verim %60 seviyesindedir.

1.2.1 KOYP Çeşitleri

KOYP'nin yaygın olarak tüp ve düzlemsel olmak üzere iki farklı tasarımı bulunmaktadır. Tüp KOYP, düzlemsel tasarıma göre üretim zorluğu ve yüksek maliyet gibi eksileri olmasına rağmen sızdırmazlık ve interkonnektör uygulamalarında avantaj sağlamaktadır (Şekil 1.1a). Düzlemsel KOYP ise tüp KOYP'ye göre daha yüksek güç değerleri sergilemektedir (Şekil 1.1b). Ancak sistemi devreye alma veya devreden çıkarma süreleri tüp KOYP'lere göre daha uzun zaman almaktadır.



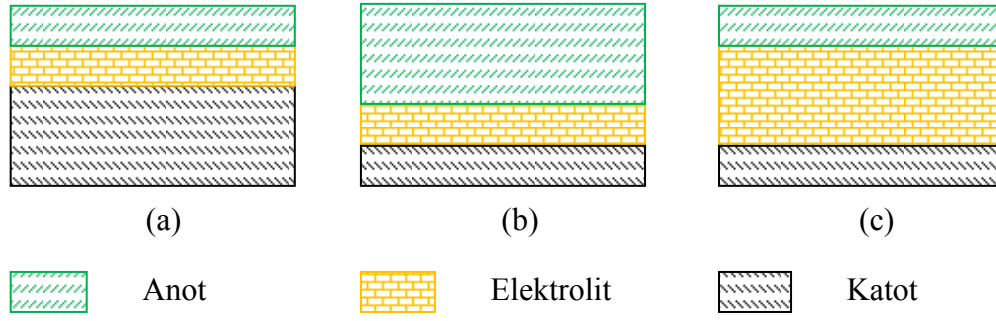
(a)



(b)

Şekil 1.1 KOYP tasarımları (a) tüp ve (b) düzlemsel

Düzlemsel KOYP'ler elektrot veya elektrolit destekli olarak üretilmektedir (Şekil 1.2). Elektrot destekli hücrelerde kalın elektrot yapısından kaynaklanan kütle taşınım problemleri ortaya çıkmaktadır. Elektrolit destekli KOYP ise daha sağlam bir yapıya sahip olup kırılma olasılığı daha düşüktür. Fakat elektrolit kalınlığından kaynaklanan ohmik kayıplar büyük güç kaybına sebep olmaktadır.



Şekil 1. 2 Katot (a), anot (b) ve elektrolit destekli (c) KOYP

Çizelge1.2 Tüp ve düzlemsel katı oksit yakıt pillerinin mukayesesi

Özellikler	Tüp	Düzlemsel
Güç yoğunluğu	Düşük	Yüksek
Hacimsel güç yoğunluğu	Düşük	Yüksek
Yüksek sıcaklık sızdırmazlığı	Gerekli değil	Gerekli
Devreye alma veya çıkarma	Hızlı	Yavaş
İnterkonnektör sistemi	Zor	Pahalı
Üretim maliyeti	Yüksek	Düşük

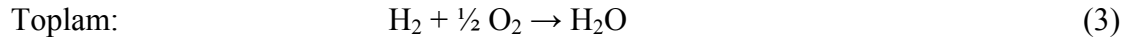
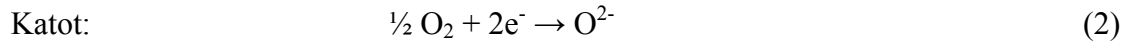
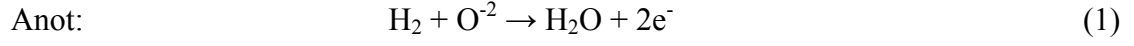
Tüp KOYP düzlemsel KOYP ye göre daha düşük güç yoğunluğu sergilemesine rağmen, gaz sızdırmazlığı veya interkonnektör uygulaması bu tip sistemlerde daha kolay olmaktadır. Düzlemsel KOYP üretim kolaylığının yanı sıra çok yüksek güç yoğunlukları sergilemektedir.

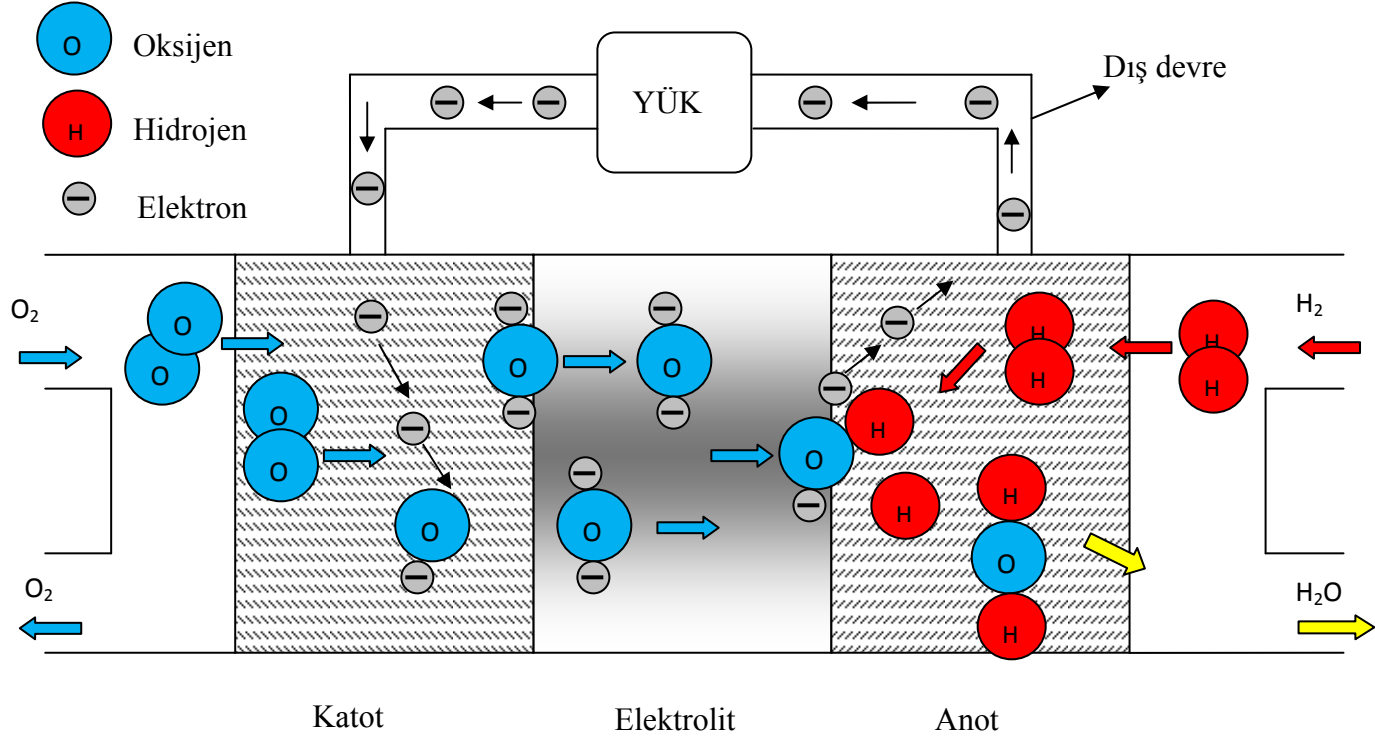
1.2.2 KOYP Çalışma Prensibi

Katı Oksit Yakıt pilinin katot tarafına gönderilen oksijen veya hava katot akış kanalları sayesinde düzgün bir şekilde katot katalizör tabakaya yayılır ve burada O^{-2} iyonu haline gelir. Seramik elektrolit sadece oksijen iyonunun anot tarafına geçmesine izin verir. Anot tarafına anot akış kanalları ile gönderilen hidrojen, katot tarafından elektrolitten geçerek anot tarafına ulaşan oksijen iyonu ile reaksiyona girerek su molekülünü oluşturur ve oksijenin iyonlaşırken katot tarafında aldığı elektronlar serbest kalır. Serbest kalan elektronlar anot akım toplayıcılarla toplanarak bir elektrik devresi

sayesinde katot tarafına tekrar geri gönderilir, elektronlar katot akım toplayıcılar (akım dağıtıcılarda diyebiliriz) sayesinde yeni gönderilen oksijenin iyonlaşmasını sağlarlar ve iyonlaşma ve elektronların serbest kalması tekrarlanarak devam eder. Elektronların elektrik devresinde hareketi ile elektrik enerjisi açığa çıkmış olur.

Katı Oksit Yakıt Pilinde meydana gelen reaksiyonlar şöyledir:

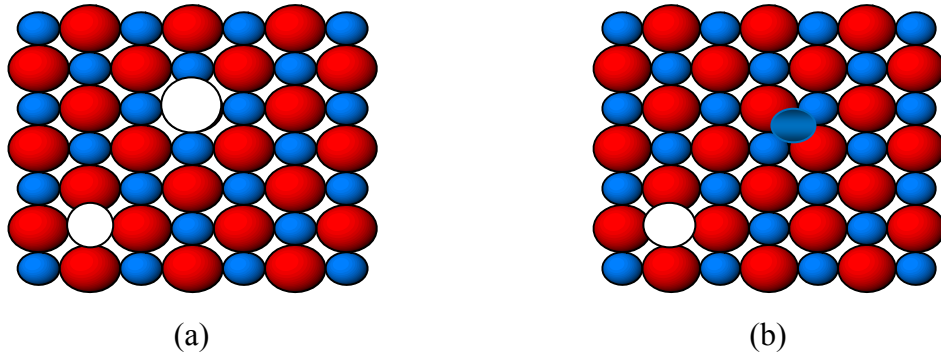




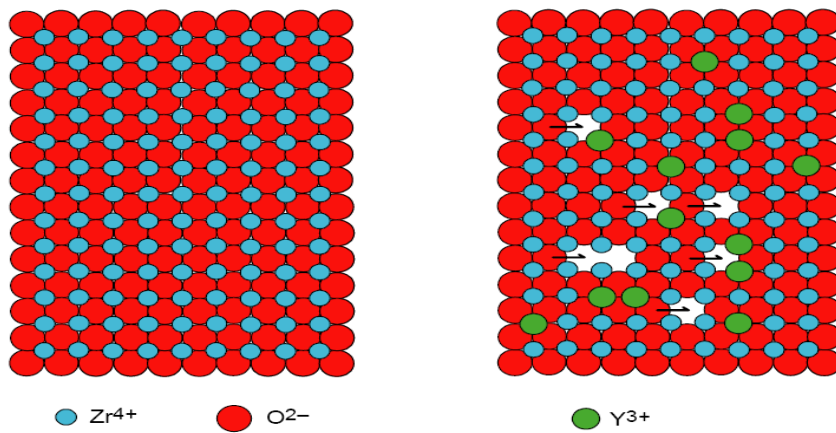
Şekil 1.3 KOYP çalışma prensibi[4]

1.2.3 Oksijen İyon İletim Mekanizması

KOYP elektrolit içerisindeki oksijen iyonu iletimi temel olarak iki mekanizma ile gerçekleşmektedir. Bu mekanizmalar kristal yapı içerisindeki oksijen boşlukları veya atomlar arası mesafenin doldurulması ile sağlanmaktadır. Bu mekanizmalar yapısal kusurlardan kaynaklanmaktadır. Schotty ve Frenkel kusuru ile meydana gelen oksijen boşlukları Şekil 1.4’de verilmiştir. Kristal yapıda oksijen boşluğu oluşturmanın en yaygın yolu ise yapıya daha düşük değerlikteki iyonların dop edilmesidir. Saf zirkonyum oksit (ZrO) ve yitriyum dop edilmiş zirkonyum oksit kristal yapıları arasındaki fark Şekil 1.5’de verilmiştir. ZrO yapısına yitriyum eklenmesi ile oksijen boşlukları meydana gelmektedir. Oksijen iyonları bu boşlukları kullanarak iletilmektedir.



Şekil 1.4 Schotty (a) ve Frenkel (b) kusuru ile oluşan oksijen boşlukları



Şekil 1.5 Saf (sol) ve yitriyum ekli zirkonyum oksit (sağ) kristal yapıları

1.2.4 KOYP Malzemeleri

Günümüzde, katı oksit membranlı yakıt pillerinde elektrolit (membran) malzemesi olarak Yitriya Stabilize Zirkonya (YSZ) kullanılmaktadır. Yüksek iyonik iletkenlik özelliğinden dolayı uzun yıllardır elektrokimyasal uygulamalarda yaygın bir şekilde kullanılmakta olan YSZ'nin efektif çalışma sıcaklığı 1000°C'dir. Yakıt pil sistemlerinde çalışan bütün bileşenlerin bu çalışma sıcaklığında ve ortam koşullarında kararlı olması ve ayrıca temas halindeki bütün bileşenlerin kimyasal olarak birbirleriyle uyumlu çalışması başarılı bir yakıt pili uygulaması için ön şarttır. Oldukça yüksek olan bu çalışma sıcaklığı YSZ membranlı katı oksit yakıt pillerinin kullanım alanlarını sınırlandırmaktadır. Çalışma sıcaklığının düşürülmesi iletkenlikte çok büyük düşüşe neden olurken, elektrolit kalınlığının azaltılması yönündeki çalışmalar da üretim yöntemlerindeki zorluklardan dolayı yeterli olmamaktadır.

Aynı, hatta daha yüksek iletkenliğe daha düşük sıcaklıklarda sahip malzeme arayışı yönündeki çalışmalar yoğun olarak devam etmektedir. Bu çalışmalar neticesinde bulunan iki önemli malzeme sisteminden biri stronsiyum ve magnezyum ile katkılandırılmış perovskit yapısındaki LaGaO₃ bileşiği (LSGM), diğeri ise nadir toprak metal oksitleri ile katkılandırılmış seryum oksit (CeO₂) (DC) sistemidir. Her iki malzemenin de 650-700°C gibi düşük sıcaklıklarda performansları YSZ'nin 1000°C'deki performansına yakındır. Bu tip sistemler orta sıcaklık katı oksit yakıt pili olarak adlandırılırken, YSZ sistemi yüksek sıcaklık adını almıştır. Geniş bir kullanım alanı bulmaya başlayan bu yeni iki malzemenin gerek termodinamik özellikleri, kararlılıkları gerekse de çalışma koşulları altında diğeri bileşenlerle reaktiviteleri hakkında çok sınırlı bilgi mevcuttur[5].

1.3 Amaç

Bu çalışmada katı oksit yakıt pillerinden daha etkin bir biçimde akım toplanmasını sağlamak için anot ve katot iletken pastaların geliştirilmesi amaçlanmaktadır. Katı oksit yakıt pili (KOYP) tek hücre veya stak uygulamalarında anot ve katot yüzeylerine veya doğrudan interkonnektör yüzeyine kontak direncini düşürmek için pasta uygulaması yaygındır. Fakat bu pastalar ticari olarak sınırlı firmalar tarafından satılmaktadır ve genellikle nadir metallerden oluştuğu için oldukça pahalı olmaktadır. Bu yüzden bu

çalışmada farklı iletken pastalar geliştirilerek hücre performansı üzerindeki etkisi incelenecek ve ticari ürünlerle karşılaştırılacaktır.

1.4 Metot

Laboratuarda önce anot kontak pasta geliştirmeye alakalı çalışmalar yapıldı. Bu kapsamda sırasıyla NiO-Q, NiO-F ve Ni iletken pastalar geliştirildi. İletken pasta testleri için aynı özellikte elektrolit destekli 7 cm² aktif alana sahip düzlemsel katı oksit yakıt pilleri hazırlandı ve bu yakıt pilleri standart membran elektrot grubu (MEG) olarak adlandırıldı. Standart MEG'in anot tarafında ve akım toplayıcılarda ticari iletken pasta yerine standart deney prosedürümüze uygun olarak, geliştirilen bu pastalar denendi. Katot tarafında yine ticari iletken pasta kullanılarak, Güç-Akım ve Voltaj-Akım eğrileri oluşturmak üzere test edildi. Ayrıca empedans ölçümleri de yapıldı. Sonuçlar anot ve katot tarafında ticari iletken pasta kullanılarak elde edilen değerlerle ve kendi aralarında karşılaştırma yapılarak en iyi sonuç veren anot iletken pasta kompozisyonu belirlendi.

Anot kontak pasta denemelerinin ardından katot kontak pasta denemelerine geçildi ve bu kapsamda LSM 1 ve LSM 20P iletken pastaları geliştirildi. Anot tarafında ticari Ni iletken pasta; katot tarafında da geliştirilen bu katot iletken pastalar uygulanarak test edildi ve gerekli ölçümler yapıldı. Voltaj-akım ve güç-akım eğrileri ve empedans grafikleri oluşturuldu. Anot tarafında ticari Ni iletken pasta ve katot tarafında ticari LSM iletken pasta kullanılarak yapılan deneyle ve kendi aralarında karşılaştırıldı.

Ayrıca iletken pastaların mikro yapıya etkilerini görebilmek için gerekli durumlarda SEM görüntüleri oluşturuldu.

BÖLÜM II

LİTERATÜR TARAMASI

Yakıt pilleri, yakıtın kimyasal enerjisini elektrokimyasal olarak doğrudan elektrik enerjine dönüştüren cihazlardır. Mevcut yakıt pilleri arasında Katı Oksit Yakıt Pili (KOYP) yüksek enerji dönüşüm verimi, farklı yakıt seçenekleri, temiz ve sessiz çalışma avantajlarından dolayı son zamanlarda büyük ilgi çekmektedir. KOYP'leri diğer yakıt pillerinden ayıran ve farklı bir kategoriye yerleştiren en önemli özelliği ise yüksek çalışma sıcaklıklarıdır (600-1000°C).

Yüksek çalışma sıcaklıkları, düşük sıcaklık yakıt pillerinde kullanılan Platin, Rutenyum veya Paladyum gibi pahalı katalizörlere ihtiyaç duyulmadan yüksek reaksiyon kinetiğini beraberinde getirdiği gibi büyük bir miktarda kullanılabilir bir ısı enerjisini de sunmaktadır. Öte yandan CO polimer elektrolit yakıt pilinde zehirleyici etkiye sahipken, KOYP'de yakıt olarak kullanılabilir. Ayrıca birçok hidrokarbon yakıtın doğrudan veya küçük bir reformlama işlemi sonrasında yakıt olarak kullanılmasını da mümkün kılmaktadır.

Küçük kapasitede bile olsa KOYP %50 elektrik verimine ulaşabilmektedir [6]. Egzoz gazlarının yüksek çıkış sıcaklıkları ko-jenerasyona imkân sağlamak ve böylece ısı ve elektriği bir arada üreten sistemin toplam verimi %90'a kadar çıkabilmektedir[7].

Membran elektrot grubu (MEG) KOYP sisteminin kilit elemanıdır. MEG, oksijen iyonu geçirgen katı seramik bir elektrolitin farklı iki yüzeyine işlenmiş olan ve gaz geçişine izin veren gözenekli yapıdaki anot ve katot katalizör tabakalarından oluşmaktadır.

Elektrotlardan akım toplamak için interkonnektör uygulaması gerekmektedir. İnterkonnektör veya akım toplayıcılar üzerinde gaz akış kanalları işlenmiş plakalardır. Gaz sızdırmazlık malzemeleri, MEG ve iki interkonnektörden oluşan KOYP sistemi tek hücre olarak adlandırılmakta olup 0,5-0,9V arasında DC voltaj üretmektedir. KOYP ve hücre elemanları şematik olarak. Gerek yüksek voltaj gerekse de yüksek güç elde etmek için uygulama alanına bağlı olarak tek hücreler seri ve/veya paralel olarak bağlanarak KOYP staklarını oluşturmaktadır.

Tipik bir KOYP’de en yaygın olarak kullanılan elektrolit malzemesi yitriyum oksit dop edilmiş zirkonyum oksittir. Yitriyum oksit dop edilmiş zirkonyum oksit (YSZ: $Y_2O_3-ZrO_2$) yüksek oksijen iyon iletkenliğine sahip olup aynı zamanda elektronik olarak yalıtıcıdır [8-13]. Ayrıca çok iyi kimyasal kararlılık [14-19] ve iyi mekanik özellikler göstermektedir [10-12]. Fakat kabul edilebilir iyonik iletkenlik değeri $1000^\circ C$ civarındaki çalışma sıcaklıklarında sergilemektedir [20-23]. Yapılan çalışmalarda 8YSZ’nin (%8 mol Y_2O_3 dop edilmiş ZrO_2) bu sıcaklıklarda en yüksek iyonik iletkenliğini gösterdiği rapor edilmiştir [24-27].

Fakat yüksek çalışma sıcaklıkları diğer sistem elemanlarını sınırlandırmaktadır. Bu sebeple düşük sıcaklıklarda gerek elektriksel gerekse de mekanik ve termo mekaniksel olarak YSZ’ye alternatif elektrolit malzemelerinin kullanımı kaçınılmazdır. Bu malzemeler gadolonyum veya samaryum oksit dop edilmiş seria (GDC-SDC), lantanyum stransiyum magnezyum gallat (LSGM) ve skandiyum oksit dop edilmiş zirkonyum oksit (ScSZ) olarak sayılabilir. GDC veya SDC yüksek iyonik iletkenliğe sahip olmasının yanı sıra elektronik iletkenliğe de sahiptir. Bu iletkenliğin beraberinde getirdiği atomik çap değişiklikleri KOYP çalışması sırasında kırılmalara dahi sebep olmaktadır. LSGM de SDC veya GDC gibi yüksek iyonik iletkenlik sergilemektedir. Fakat yapılan deneysel çalışmalarda LSGM diğer sistem elemanlarına karşı kimyasal aktivite göstermiş ve kararlılığını koruyamamıştır. Özellikle yaygın olarak kullanılan Ni anot LSGM ile birlikte sinterlendiğinde katot tarafına geçerek kısa devrelere sebep olmaktadır. Bu tür olumsuzlukları barındırmayan ScSZ ise diğer alternatifler arasında daha ön plana çıkmaktadır.

Yüksek sıcaklık KOYP’de ($\approx 1000^\circ C$) anot malzemesi olarak en yaygın NiO-YSZ kompoziti kullanılmaktadır. YSZ fazı anoda iyonik iletkenlik, Ni fazı ise elektronik iletkenlik kazandırmaktadır. Ayrıca YSZ fazı elektrolit ile ısıl genleşme katsayısı uyumunun artmasını da sağlamaktadır. Hidrojen yakıtlı KOYP çalışma koşullarında gerek çok iyi katalitik aktivite [28-34] gerekse de iyi bir kimyasal kararlılık [35-38] gösteren NiO-YSZ anot, aynı zamanda ucuz [39-41] ve iyi bir akım toplayıcıdır [34, 38]. NiO-YSZ anodun bir başka dikkat çeken yönü ise elektro-katalitik aktiviteyle ilişkili olan Ni-YSZ yüzeyindeki şarj transfer direncinin düşük olmasıdır [42].

Literatürde akım toplayıcı pasta geliştirilmesi üzerine sınırlı sayıda çalışma mevcuttur. Bu çalışmalarda KOYP tek hücre ve/veya stak uygulamalarında Pt gibi nadir metallere akım toplayıcı pasta olarak kullanımı yaygındır [43-47]. Chervin ve ark. [48], Pt ve Ag akım toplayıcı pastaları LSM/YSZ katot üzerinde uygulamış ve test etmiştir. Bizmut içeren Pt pastanın 800°C ve üzeri sıcaklıklarda katot ile reaksiyona girerek $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ fazını oluşturduğu belirlenmiştir. Oluşan bu faz katodun bozulmasına sebep olmuştur. Bizmut içermeyen Ag pastada ise ikincil bir faz oluşumu meydana gelmemiş ve kimyasal bir bozulma belirlenmemiştir. Durumu doğrulamak için Bi_2O_3 doğrudan LSM/YSZ katot üzerine uygulanmış ve $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ fazı bu deneyler sırasında yine ortaya çıkmıştır. Sonuç olarak bizmut içeren pastaların LSM/YSZ katot üzerine uygulanması durumunda performansta büyük kayıplar olduğu ifade edilmiştir.

Fakat nadir metaller çok pahalı olduğu için KOYP üretim maliyeti önemli ölçüde artmaktadır. KOYP üretim maliyetini azaltmak için literatürdeki sınırlı bazı çalışmalarda iletken pasta geliştirilmiştir. Bu çalışmalar arasında Boulfrad ve ark. [49] $(\text{Pd})-(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.97}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ kompozit katot akım toplayıcı geliştirmiştir. Geliştirilen katot pastasının akım toplayıcı interkonnektör ile katot elektrotu arasında çok iyi bir kontak sağladığı öne sürülmüştür. Benzer bir çalışmada Wang ve ark. [50], $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.9}\text{MnO}_3$ - Pt katot pastası geliştirmiştir. Pastadaki Pd içeriğinin kontak direnç üzerindeki etkisi incelenmiş ve %8 Pt ekli pasta 750 °C sıcaklıkta $20 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ kontak direnci gösterdiği belirlenmiştir. Kütlece %4 Pt ekli pasta ise $255 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ değerinde bir kontak direnci sergilemiştir. Bu değer pahalı saf Pt kullanılarak hazırlanan örneğe yakın olduğu saptanmıştır

BÖLÜM III

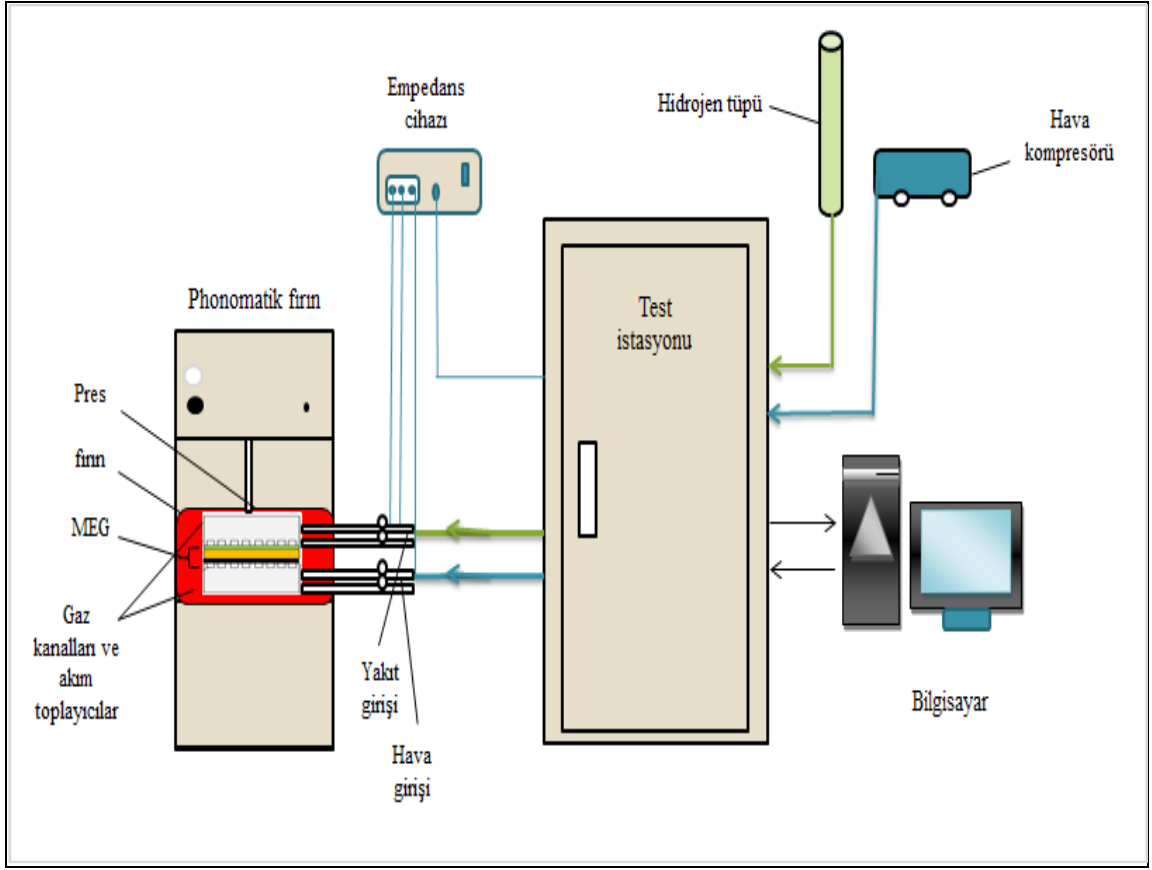
DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1 Deney Düzenegi

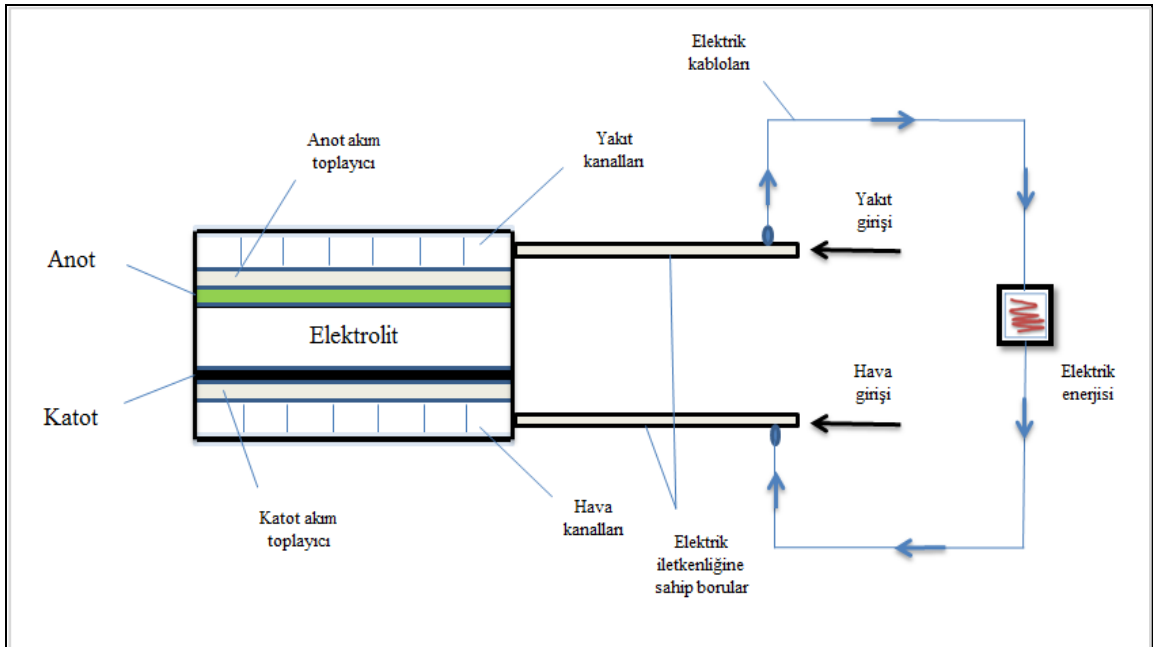
Geliştirilen iletken pastaların Katı Oksit Yakıt Pili performans üzerine etkilerini görmek için performans ve empedans analizleri yapılmıştır. Performans testleri için Arbin Instruments, FCTS model yakıt pili test istasyonu ve ölçümleri kaydetmek ve test istasyonunu kontrol etmek için bir adet bilgisayar kullanılmıştır. Ölçümleri yapılacak yakıt pili hücresi hazırlanmış, yakıt pili hücresini test istasyonuna bağlayan elektrik kabloları, yakıt pili test istasyonundan belli debilerde yakıt pili sistemine hava ve hidrojen göndermek için hidrolik borular, belli debide hava sağlamak için hava kompresörü ve yakıt pili hücresine yakıt sağlamak için hidrojen tüpü kullanılarak bir deney düzenegi hazırlanmıştır.

Empedans ölçümlerini yapmak için de performans testi için hazırlanmış test düzenegine sadece CH Instrument, Inc. CHI660B model empedans cihazı eklenmiştir. Empedans cihazı ölçüm almak için yakıt pili sisteminin anot tarafına iki kablo katot tarafına bir kabloyla bağlanır. Ölçümleri yapmak ve veri haline getirmek için bir kabloda test istasyonuna bağlanır. Test istasyonuna bağlı bilgisayar yardımıyla empedans ölçümleri yapılmış olur.

Performans ve empedans ölçümü yapmak için hazırlanmış deney düzenegi Şekil 3.1.a' da yakıt pili hücresi de Şekil 3.1.b'de şematik olarak gösterilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 3.1 Performans ve empedans ölçüm deney düzeneği şematik gösterimi (a), yakıt pili hücresi (b)

3.2 MEG Üretimi

KOYP düzlemsel MEG üretiminde şerit döküm ve ipek baskı teknikleri kullanılmıştır. Elektrolit destekli aynı özellikte hazırlanan yakıt pillerinde elektrolit malzemesi olarak seryum eklenmiş skandiyum oksit dop edilmiş zirkonyum (ScCeSZ) kullanılmıştır. ScCeSZ tozlarına belli miktarlarda organik ayırıcı, yüksek saflıkta etil alkol ve metil etil keton alkol karışımı eklenip, yüksek yoğunluklu polietilen şişelerde zirkonyum bilyeler kullanılarak 24 saatlik bir karıştırma yapılmıştır. Bu 24 saatlik karıştırmanın amacı eklenen ayırıcı malzeme sayesinde tozların bir araya toplanarak kümeleşmesini engellenmek ve böylece homojen bir karışım elde etmektir.

İlk değirmen uygulamasından sonra karışıma belli oranlarda organik bağlayıcı, plastikleştirici ve gözenek yapıcı malzemeler eklenmiştir. Şerit döküm çamuruna eklenen bağlayıcı, tozları bir arada homojen bir şekilde tutarken, plastikleştirici döküm çamurunu plastik forma sokarak işlenebilirlik kazanmasını sağlamaktadır. Gözenek yapıcı malzeme ise anot destek tabakasına gaz geçişine izin veren gözenekli bir yapı kazandırmak için eklenmiştir. İkinci bir 24 saatlik değirmen uygulamasından sonra elektrolit destek çamuru şerit döküm için hazır hale getirilmiştir. Laboratuvar ölçekli bir şerit döküm cihazı yardımı ile pürüzsüz cam bir yüzey üzerine çamur ince şerit halinde dökülmüştür. Çamur içerisindeki alkolün uçması için 30 dakikalık bir beklemeden sonra ScCeSZ elektrolit destek şeritleri istenilen boyutlarda kesilerek spatül yardımı ile cam üzerinden kaldırılmıştır.

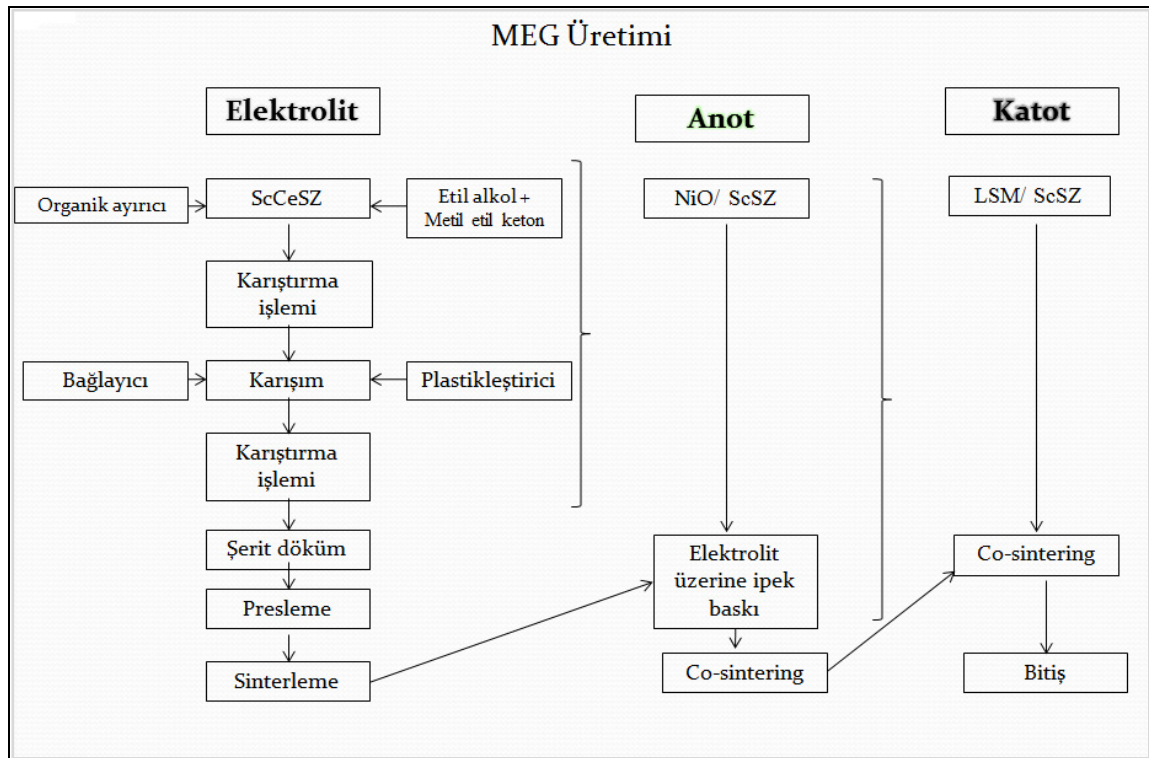
Uygun boyutlarda kesilen elektrolit şeritleri yakıt pili destek tabakasını oluşturacağı için belli sayıda üst üste konularak 20 MPa basınç altında 20 dakika süre ile preslenmiş daha sonra laboratuvar ölçekli lazer kesme cihazı ile istenilen boyutlarda dairesel olarak kesilmiştir. Kesme işlemi esnasında oluşabilecek problemlerin önüne geçmek için elektrolit destek tabaka ikinci bir preslemeye tabi tutulmuştur. Daha sonra laboratuvar ölçekli fırında 2 °C/dk artışla 1400 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterleme işlemi yapılmıştır. Böylece elektrolit destek hazır hale gelmiştir.

Anot tabaka için nikel oksit (NiO) ve skandiyum oksit dop edilmiş zirkonyum oksit (ScSZ) tozları karıştırılarak elektrolit çamuru hazırlama yöntemlerinin aynısı

kullanılarak sinterlenmiş elektrolit destek tabakanın üzerine ipek baskı yöntemiyle uygulanır. Daha sonra elektrolitle 2 °C/dk artışla 800 °C sıcaklıkta beraber sinterlenir.

Katot tabaka için lantanyum stronsyum manganet (LSM) tozlarıyla ScSZ tozları kullanılarak bir karışım hazırlanmıştır. Karışım elektrolit ve anotta olduğu gibi çamur haline getirilir. Karışım elektrolit destek tabakanın diğer yüzüne ipek baskı yöntemi ile uygulanır ve 2 °C/dk artışla 1000 °C sıcaklıkta 2 saatlik sinterlenir.

Bu işlemler sonucunda elektrolit destekli, geliştirilecek iletken pasta deneylerinde kullanılacak 7cm² aktif alana sahip dairesel standart membran elektrot grubu hazır hale gelmiş olur. MEG üretim aşamaları Şekil 3.2’de şematik olarak gösterilmiştir. Ayrıca testlerde kullanılmak üzere hazır hale gelen MEG’in anot ve katot taraflarına ait resim Fotoğraf 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.2 MEG üretimi şematik gösterimi



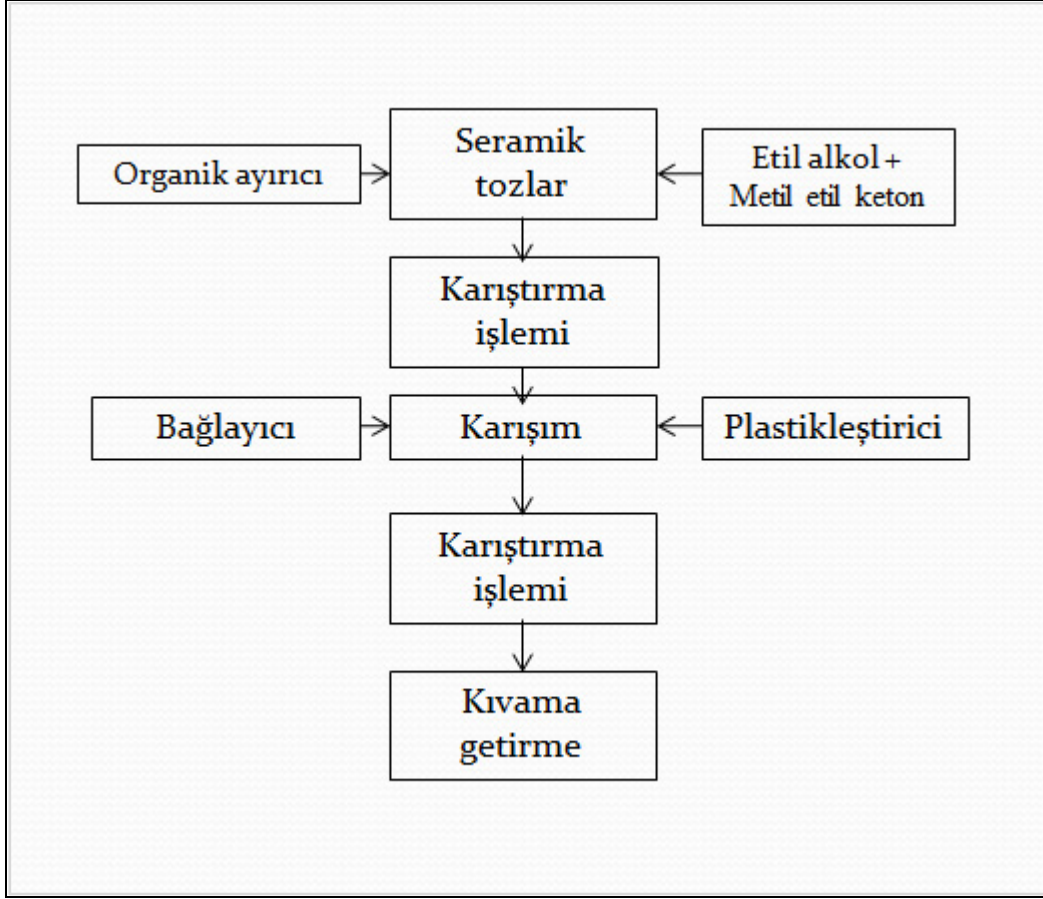
Fotoğraf 3.1 KOYP elektrolit destekli MEG anot (sol) ve katot (sağ) yüzeyi

3.3 İletken Pastaların Hazırlanışı

Katı Oksit Yakıt Pilleri için iletken pasta hazırlama aşaması genel olarak şu şekilde olur:

- Gerekli seramik tozlar özel yöntemlerle sentezlenir ya da ticari olarak hazır alınır.
- Seramik toz tanecikleri kalsine edilerek veya öğütülerek istenilen boyutlara getirilir.
- İstenilen boyutlara getirilmiş tozlara belli miktarlarda organik ayırıcı, yüksek saflıkta etil alkol ve metil etil keton alkol karışımı eklenir.
- Karışım yüksek yoğunluklu polietilen şişelerde zirkonyum bilyeler kullanılarak belli bir süre karıştırılır.
- Daha sonra karışıma belli oranlarda organik bağlayıcı, plastikleştirici ve gözenek yapıcı malzemeler eklenerek, belli bir süre ikinci bir karıştırma işlemi yapılır.
- Daha sonra karışım istenilen kıvama getirilerek iletken pastalar hazır hale gelir.

İletken pasta üretimi şematik olarak Şekil 3.3'te gösterilmiştir.



Şekil 3.3 İletken pasta üretimi şematik gösterimi

3.4 Testlerin Yapılışı

KOYP testlerinden güvenilir sonuçlar elde edebilmek için teorik esaslar ve tecrübelerle dayalı bir prosedür hazırlanıp, deneylerin bu standarda göre yapılması gerekir. Bu şekilde sonuçlar doğru bir şekilde yorumlanıp istenilen hedefe daha emin adımlarla ve daha çabuk ulaşmak mümkün olur.

Geliştirilen iletken pastaların KOYP performansı üzerine etkileri, gerekli hassasiyetler göz önüne alınarak, daha önceden hazırlanmış bir test prosedürüne uygun olarak yapılmıştır. İlerleyen sayfalarda detaylı bir şekilde bu adımlar anlatılmıştır.

3.4.1 Test Öncesi Hazırlıklar

Deneylerde yakıt pilinin performansını ve empedans analizini iyi bir şekilde belirleyebilmek için bir takım ön hazırlıklar yapılmalıdır. Bunları şu şekilde sıralayabiliriz:

- İnterkonnektör yüzeylerinin alkol veya benzeri çözücülerle temizlenmesi
- Aynı şekilde ihtiyaç duyulması halinde meshlerin temizlenmesi
- Mesh ve sızdırmazlık elemanları boyutlarının uygun şekilde ayarlanması
- Mesh ve sızdırmazlık elemanlarının kontak sağlayacak şekilde preslenerek kalınlıklarının ayarlanması

Bu adımların hepsi çok önemli olmakla beraber özellikle mesh ve sızdırmazlık elemanlarının kontak sağlayacak şekilde kalınlıklarının ayarlanması hücre performansını belirlemede hayati önem taşımaktadır.

3.4.2 Testlerin Hazırlanışı

Katı oksit yakıt pili hücresinin performans ve empedans analizlerini gerçekleştirmek için tek hücre KOYP sistemi hazırlanırken aşağıdaki işlemler sırasıyla takip edilmiştir.

- Gerekli şekilde temizlenmiş interkonnektörlere sızdırmazlık elemanları uygun şekilde yerleştirilir. Katot interkonnektör yüzeyine katot kontak pasta fırça ile uygulanır.
- Kalınlığı ayarlanmış croffer meshe katot iletken pasta uygulanarak, sızdırmazlık elemanı ve iletken pasta uygulanmış olan katot interkonnektöre uygun şekilde yerleştirilir.
- Yakıt Pili Hücresinin katot yüzeyine fırça ile pasta uygulanır ve sızdırmazlık elemanı, kontak pasta ve mesh uygulaması yapılmış katot tarafına uygun şekilde yerleştirilir.
- Yaklaşık 300 gr ağırlığındaki bir disk katot tarafına hücreyi ortalayacak şekilde yerleştirilir. Bu şekilde hem hücrede meydana gelebilecek bir kırılmanın olup olmayacağı gözlemlenmiş hem de sızdırmazlık elemanı,

mesh ve hücrenin daha iyi bir şekilde interkonnektöre yerleşmesi sağlanmıştır.

- Daha sonra anot interkonnektöre fırça ile anot kontak pasta uygulanır.
- Uygun şekilde kesilmiş ve kalınlık ayarlaması yapılmış gözenekli nikel yapı, interkonnektör yüzeyine küçük bir veya iki noktaya yapıştırıcı uygulanılarak yerleştirilir.
- Yakıt Pili Hücresinin anot yüzeyine fırça ile kontak pasta uygulanılır.
- Daha sonra anot interkonnektör uygun şekilde katot interkonnektör üzerine kapatılır. Böylece performans ve empedans testleri yapılacak tek hücreli KOYP hazır hale gelmiş olur.
- Sandviç haline getirilmiş bu yapı katot tarafı altta kalacak şekilde fırına yerleştirilir. Test bölgesine yerleştirilen hücreye pnomatik sistemle 3bar basınç uygulanır. Test istasyonundan KOYP test hücresine yakıt, hava ve kablo bağlantıları yapılarak deney düzeneği hazır hale getirilmiş olur.



Fotoğraf 3.2 Hazırlanan deneyin pnomatik fırına yerleştirilip kablo bağlantılarının yapılması

3.4.3 Test Sisteminin Çalıştırılması

Yakıt Pillerinde elektrik kimyasal yollarla üretildiğinden istenmeyen reaksiyonların oluşmamasına ve özellikle elektrolit destekli Düzlemsel Katı Oksit Yakıt pillerinin çok ince olmasından dolayı Yakıt Pili çalışma sıcaklığına ulaşma aşamasında belirlenmiş bir yöntem uygulanmalıdır. Aynı zamanda deneylerin tekrarlanabilir olması da deneylerin belli bir prosedüre uygun gerçekleştirilmesiyle sağlanabilir.

Sistemin çalışma şartlarına uygun hale gelene kadar uygulanan aşamaları şu şekilde sıralayabiliriz.

- Yakıt Pili test istasyonu, fırın ve bunları kontrol eden bilgisayar çalıştırılır.
- Bilgisayardan test istasyonu ara yüz programı çalıştırılır.
- Test istasyonuna bağlı hidrojen ve azot(veya argon) tüpü açılır ve çıkış basınçları 5 bar' a ayarlanır.
- Bilgisayarla fırın sıcaklığı 350 °C olarak ayarlanır ve fırının üzerindeki kontrol panelinden yapılmış ayar sayesinde fırının bu sıcaklığa 35-40 dk. da yükselmesi sağlanır.
- Daha sonra ara yüz programından azot (veya argon) gönderme ikonu aktif hale getirilir ve debi ayarlama penceresinden azot (veya argon) debisi 0.25lt/dk. olarak ayarlanır ardından test istasyonundaki vana açılarak sistem 350°C'den 700°C'ye gelinceye kadar sistem azot(veya argon) gazı ile temizlenir. Buradaki amaç sıcaklığın artmasıyla ortaya çıkabilecek istenmeyen reaksiyonların önlenmesidir.
- Sistem 700°C'ye geldiğinde azot vanası kapanır ve ara yüz programından hidrojen ve hava debileri sırasıyla 1 lt/dk. ve 2 lt/dk. olarak ayarlanır ve vanalar açılır.
- Hidrojen ve oksijenin sisteme gönderilmesiyle yakıt pili hücresinde bir potansiyel fark oluşur ve bu potansiyelle 'açık devre voltajı' (OCV) denir. Bu voltaj değeri 0.9V ile 1.2V arasında ise deneye devam edilir eğer bu değer 0.9V'un altındaysa hücrenin üretim aşamasında veya test işlemleri esnasında bir hata oluştuğu kanaatine varılarak deneye devam edilmez.
- Eğer açık devre voltajı beklenen aralıkta ise yakıt pili hücresi 0.5V' ta çalıştırılır ve hücrenin çektiği akıma göre gücü ara yüz programı sayesinde bilgisayar ekranından okunabilir.

- Sistem dengeye geldiğinde hücrenin çektiği akım sabitlenir dolayısıyla güçte sabitlenmiş olur ve hücre performansı ile ilgili Voltaj-Akım ve Güç-Akım yoğunluk değerleri ara yüz programı yardımıyla belirlenir.
- Daha sonra 750°C ve 800°C’ da ölçümler yapılarak deney bitirilir.

3.4.4 Empedans Ölçüm Cihazının Çalıştırılması

KOYP anot ve katot taraflarına ya da interkonnektör ve akım toplayıcılara kontak pasta uygulaması, tekli hücre ya da tekli hücrelerin paralel ve seri bağlamalarla yığınların oluşturulmasında kullanılan bu yapılar arasındaki kontağı artırarak direncin düşmesini sağlamaktır. Direncin düşürülmesi demek aynı hücre voltajında daha fazla akım çekilmesi anlamına gelir; güç akımla voltajın çarpımı olduğu için, direncin düşürülmesi ile aynı hücreden daha fazla güç elde edilmiş olur.

Bundan dolayı iletken pastaların, kontak yetersizliğinden dolayı hücre bileşenleri arasında meydana gelen direnci, ne kadar düşürdüğünün tespiti geliştirilen pastaların amaca uygun olup olmadığı hakkında çok önemli bilgi verecektir.

KOYP hücresinde meydana gelen dirençleri empedans ölçüm cihazıyla tespit edebiliriz. Geliştirilen iletken pastaların standart MEG tekli hücre direnci üzerine etkileri “CH Instrument, Inc. CHI660B model” cihazı ile ölçülmüştür.

Empedans ölçümleri aşağıdaki şekilde gerçekleştirilmiştir:

- ✓ Empedans cihazı test istasyonuna, bilgisayara ve elektrik şebekesine kablolarla bağlanır.
- ✓ Bilgisayara daha önceden yüklenmiş empedans ölçüm ara yüz programı olan “CHI660B Electrochemical Workstation” kısa yol tuşuna tıklanır.
- ✓ Çıkan pencereden empedans ölçümünü tekniğini seçeceğimiz, ölçüm tekniği listesi kısa yol tuşuna tıklanır.
- ✓ Çıkan listeden A.C. Impedance seçeneğini işaretleyip "OK" ikonuna tıklanır.
- ✓ Açılan sayfadaki pencerelere KOYP ye uygulanacak başlangıç voltaj değeri (KOYP OCV değeri), yüksek frekans değeri (100000 Hz), düşük frekans

değeri (0.1 Hz), genlik değeri (0.01 V) gibi A.C. empedans parametrelerini girip "OK" ikonuna tıklanır.

- ✓ Gelen sayfadan yaptığımız ayarlamalar doğrultusunda empedans ölçümünü gerçekleştirmek için "run" kısa yol ikonuna tıklanır.

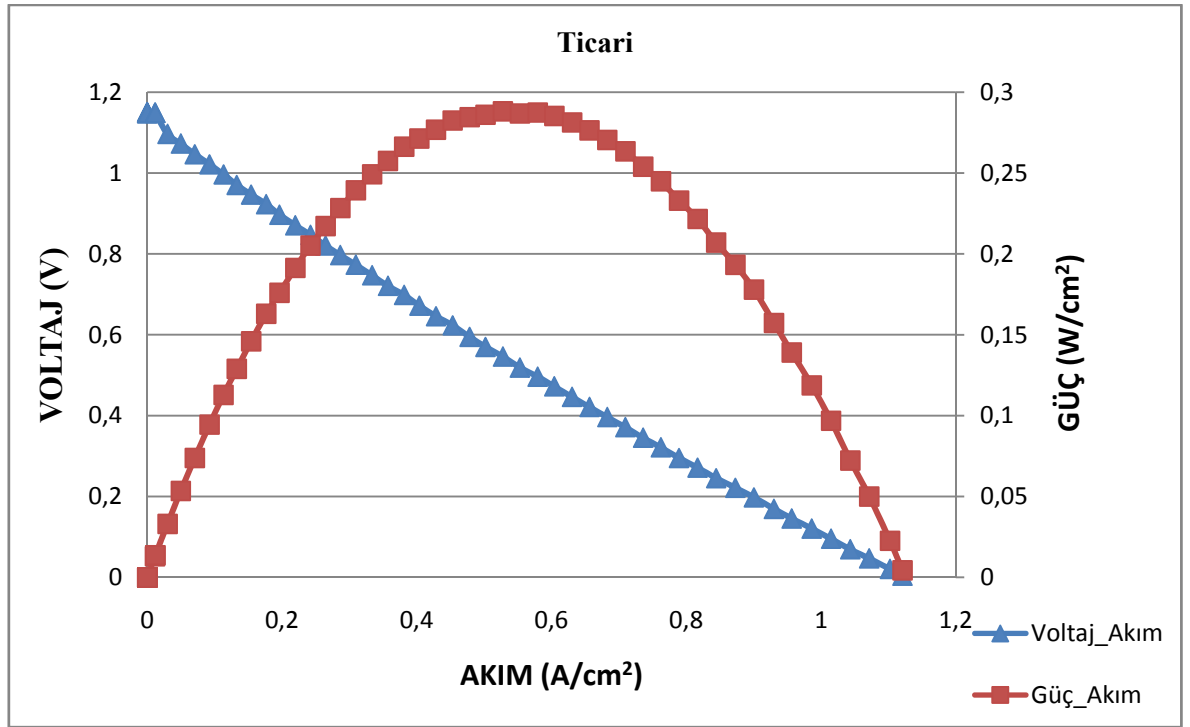
BÖLÜM IV

DENEYSEL SONUÇLAR

Geliştirilen iletken pasta ve ticari iletken pasta deney sonuçları voltaj-akım, güç-akım ve empedans grafikleri haline getirilerek sonuçlar karşılaştırılmıştır. Performans karşılaştırmalarında 7 cm^2 aktif alana sahip hücreler kullanılmıştır.

4.1 Anot ve Katot Ticari Pasta Sonuçları

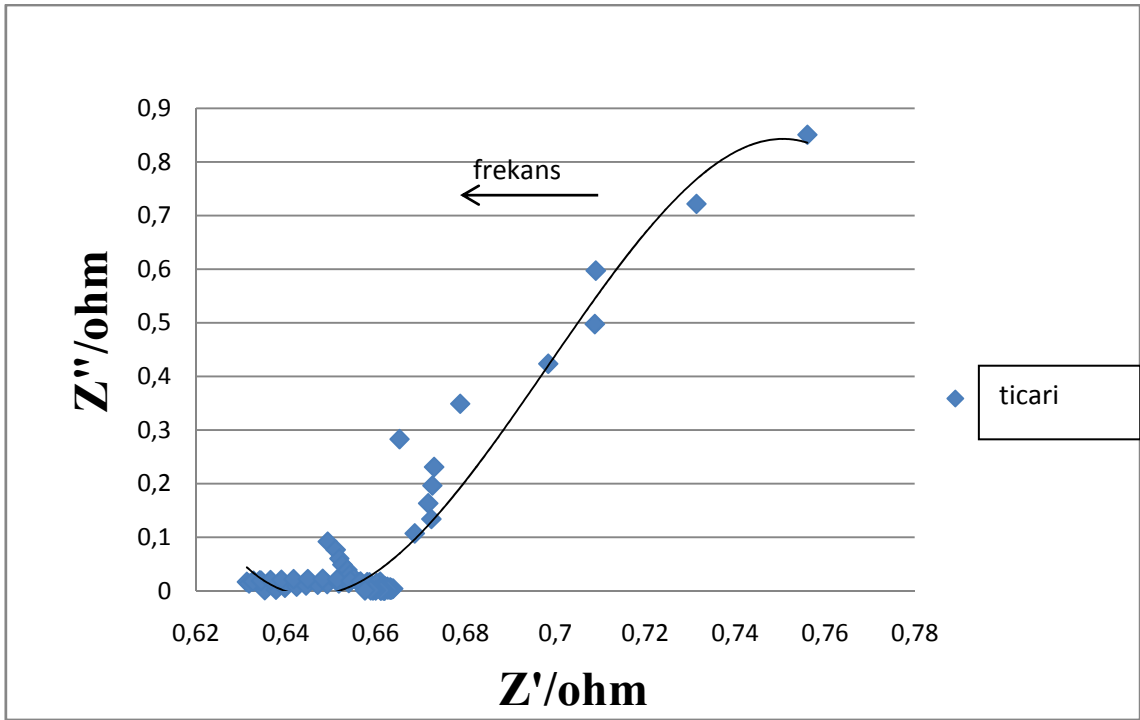
Anot ve katot taraflarında ticari iletken pasta kullanılarak hazırlanan hücreden 700°C 'de elde edilen performans eğrileri Şekil 4. 1'de verilmiştir.



Şekil 4.1 Anot ve katot ticari iletken pasta kullanılarak test edilen standart MEG'in 700°C 'de voltaj-akım ve güç-akım eğrileri

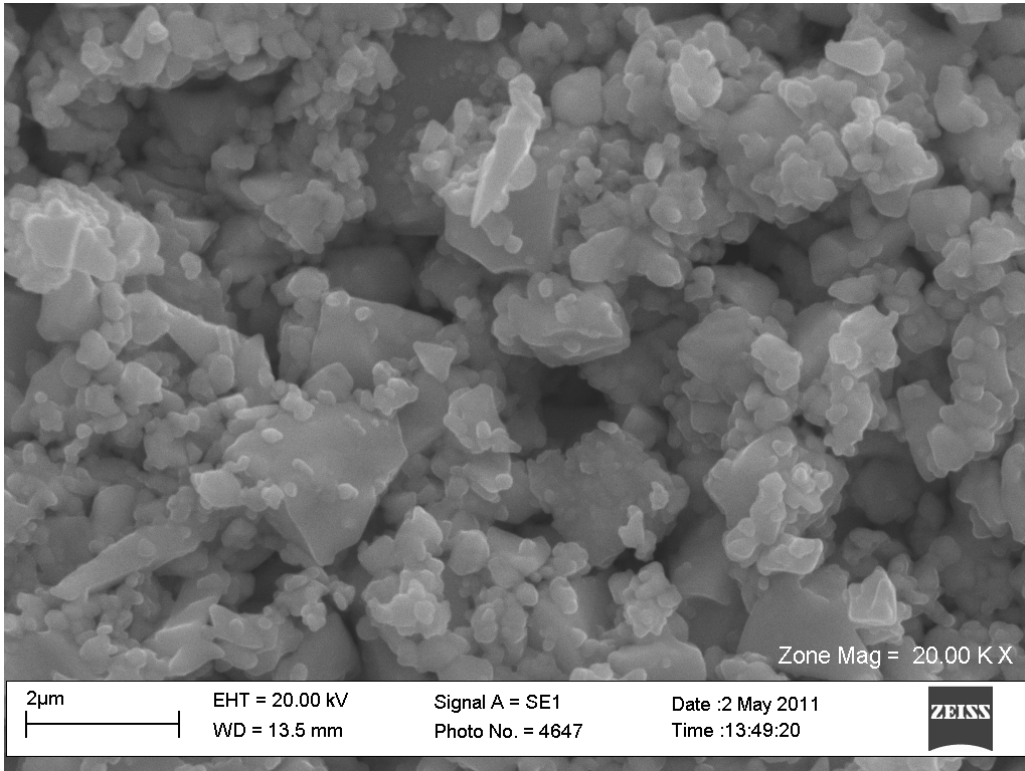
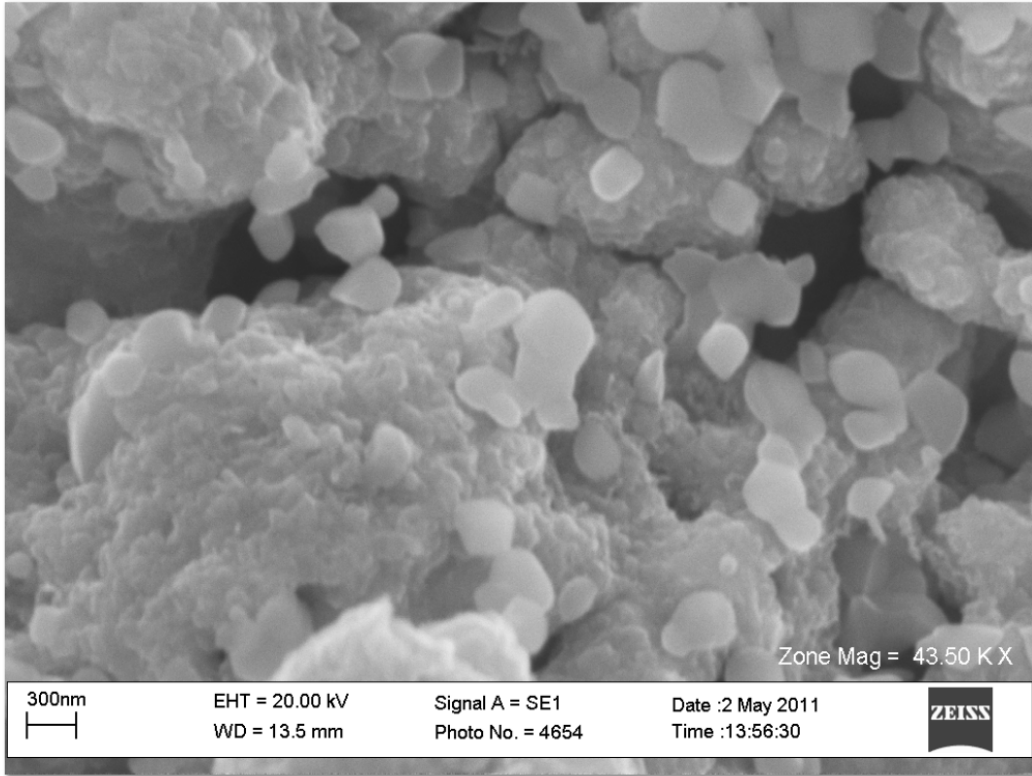
Anot ve katot akım toplayıcı olarak ticari iletken pasta kullanılan hücrenin, $1,148 \text{ V}$ açık devre voltajı ve yaklaşık $0,3 \text{ W/cm}^2$ maksimum güç yoğunluğu sergilediği görülmektedir. Hücrenin aktif alanı 7 cm^2 olduğu için, toplam maksimum güç $2,017 \text{ W}$ olarak ölçülmüştür.

Aynı hücrenin empedans analizi sonucunda elde edilen direnç eğrileri Şekil 4.2’de verilmiştir. Ohmik direncin $0.64\Omega/\text{cm}^2$ civarında olduğu belirlenmiştir. Empedans grafiğinde, eğrinin yüksek frekansta reel eksenini kestiği ilk nokta ile orijin arasında kalan mesafe ohmik direnci vermektedir. Bu direnç MEG, akım toplayıcılar, deneyde kullanılan elektrik kabloları ve iletken pasta dirençlerini kapsamaktadır. Empedans ölçümlerinde pastalar hariç diğer bütün elemanlar aynen korunduğu için, her bir elemanın direncinin belirlenmesi yerine ohmik dirençteki toplam değişim üzerine yoğunlaşmıştır.



Şekil 4.2 Anot ve katot ticari iletken pasta kullanılarak test edilen standart MEG’ in 700°C ’deki empedans grafiği

Ayrıca iletken pastaların anot ve katot mikro yapısına olan etkisini incelemek için test sonrası hücrenin SEM görüntüleri elde edilmiştir. Ticari iletken pastalar kullanılarak test edilen hücrenin anot ve katot mikro yapıları sırası ile fotoğraf 4.1a ve Şekil 4. 1b’de verilmiştir.



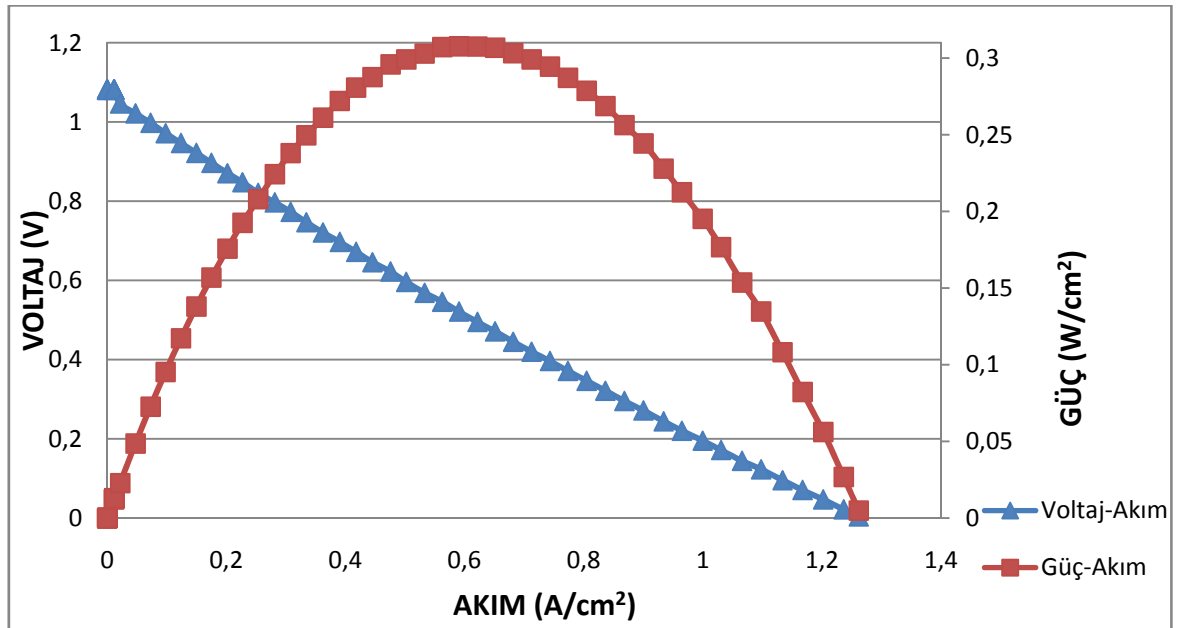
Fotoğraf 4.1 a) Anot ticari iletken pasta, b) katot ticari iletken pastaların test sonrası SEM görüntüsü

Ticari pastaların uygulamasına rağmen test sonrasında anot ve katot tabakalarının gözenekliliğini koruduğu açık bir şekilde görülmektedir.

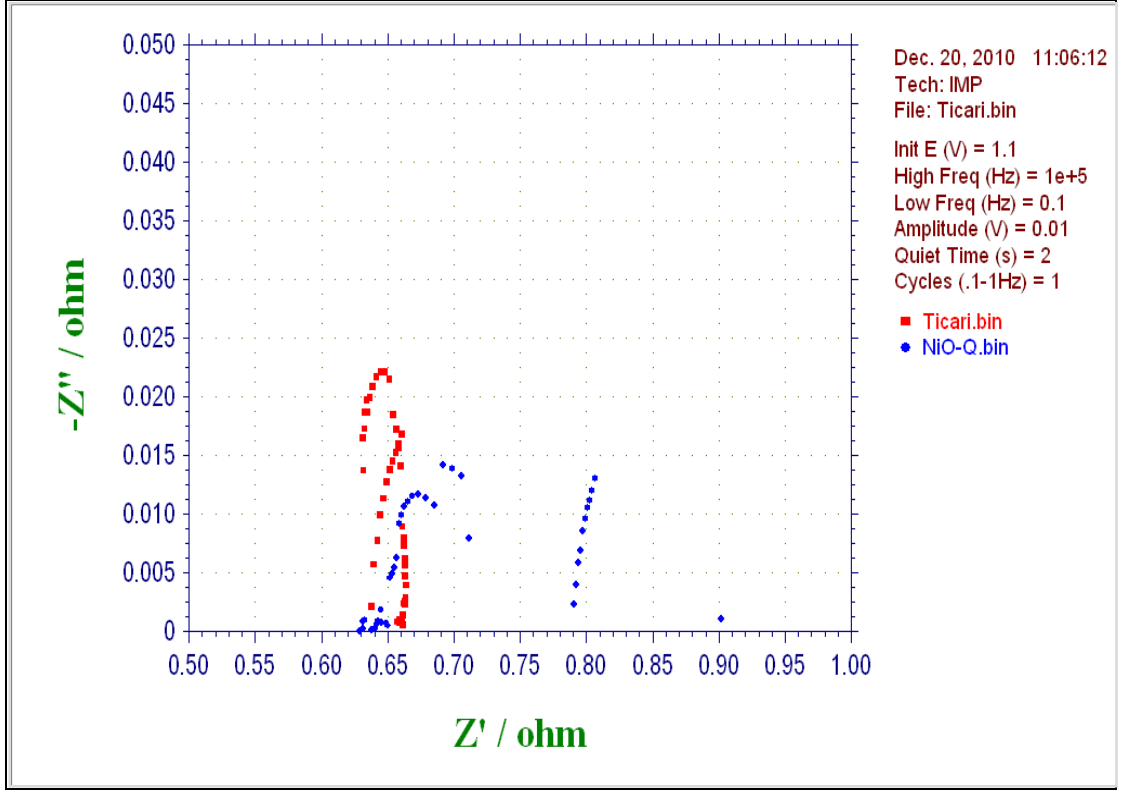
4.2 Geliştirilen Anot İletken Pasta Sonuçları

4.2.1 NiO-Q İletken Pasta Sonuçları

Anot tarafında ticari pasta yerine geliştirilen NiO-Q iletken pasta kullanılan hücrenin performans eğrileri Şekil 4.3'te verilmiştir. 700°C'de gerçekleştirilen deneyler sonucunda hücrenin açık devre voltajı 1.082V ve maksimum güç değeri 7 cm² için 2.154 W olarak ölçülmüştür. Geliştirilen NiO-Q temelli anot pastası ticari anot pastaya göre % 7 civarında bir performans artışı sağlamıştır. Performanstaki artış geliştirilen NiO-Q iletken pastanın yüksek elektronik iletkenliğiyle açıklanmıştır. Bu durum Şekil 4.4'te empedans karşılaştırmasında açık bir şekilde görülmektedir. NiO-Q iletken pastanın ohmik direncinin ticari anot iletken pastadan daha düşük olduğu dolayısı ile geliştirilen NiO-Q anot pastanın daha yüksek bir elektronik iletkenliğe sahip olduğu görülmektedir.



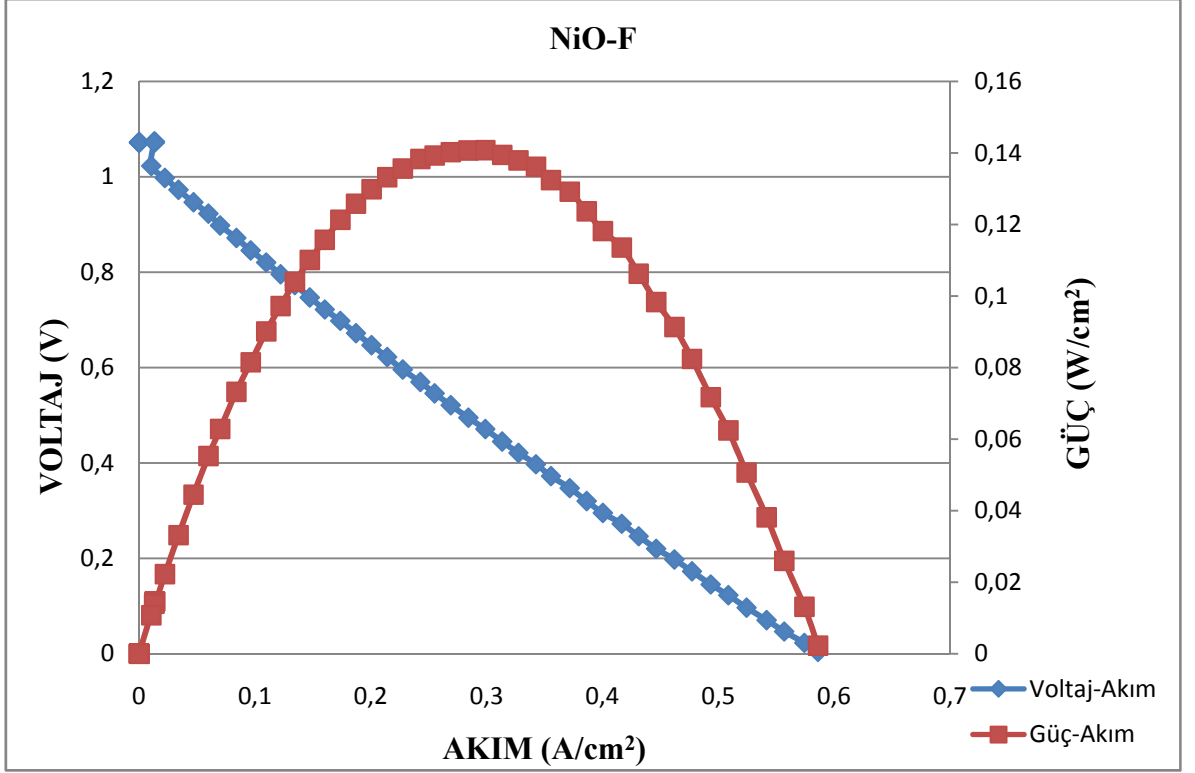
Şekil 4.3 Anot tarafında NiO-Q iletken pasta kullanılarak test edilen hücrenin 700°C'deki performans grafiği



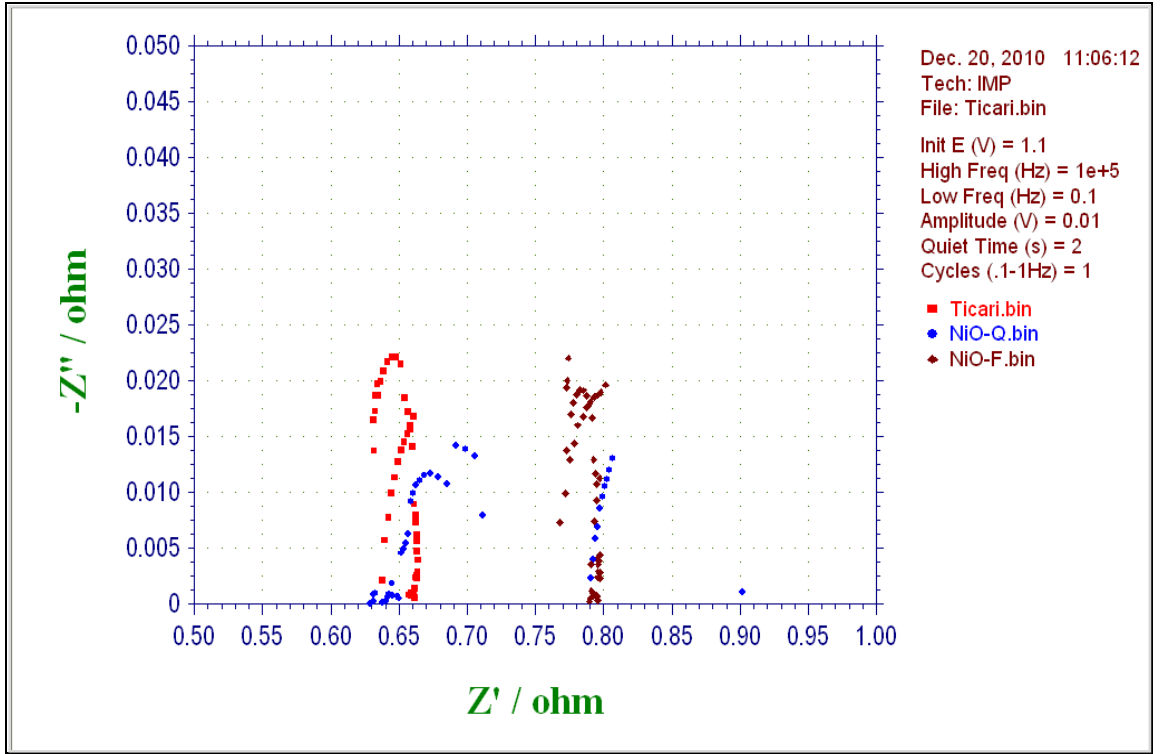
Şekil 4.4 NiO-Q iletken pasta ile ticari iletken pastanın 700°C'deki empedanslarının karşılaştırılması

4.2.2 NiO-F Anot İletken Pasta Test Sonuçları

Anot akım toplayıcı olarak geliştirilen NiO-F iletken pasta kullanılan hücre, 700°C çalışma sıcaklığında 1,071 V açık devre voltajı ve 0,15 W/cm² maksimum güç yoğunluğu sergilemiştir (Şekil 4.5). Geliştirilen NiO-F pastanın gerek ticari gerekse de geliştirilen NiO-Q pastadan oldukça düşük bir performans ortaya koyduğu dikkat çekmektedir. Düşük performans NiO-F pastanın yüksek elektronik direncine bağlanmıştır. 700 °C sıcaklıkta yapılan empedans karşılaştırmasında bu durum açıkça görülmektedir (Şekil 4.6). Geliştirilen NiO-F iletken pastanın ohmik direnci 0,76 Ω olarak ölçülmüştür. Bu değer diğer pastalar kullanıldığındaki dirence göre oldukça yüksek olduğu görülmektedir.



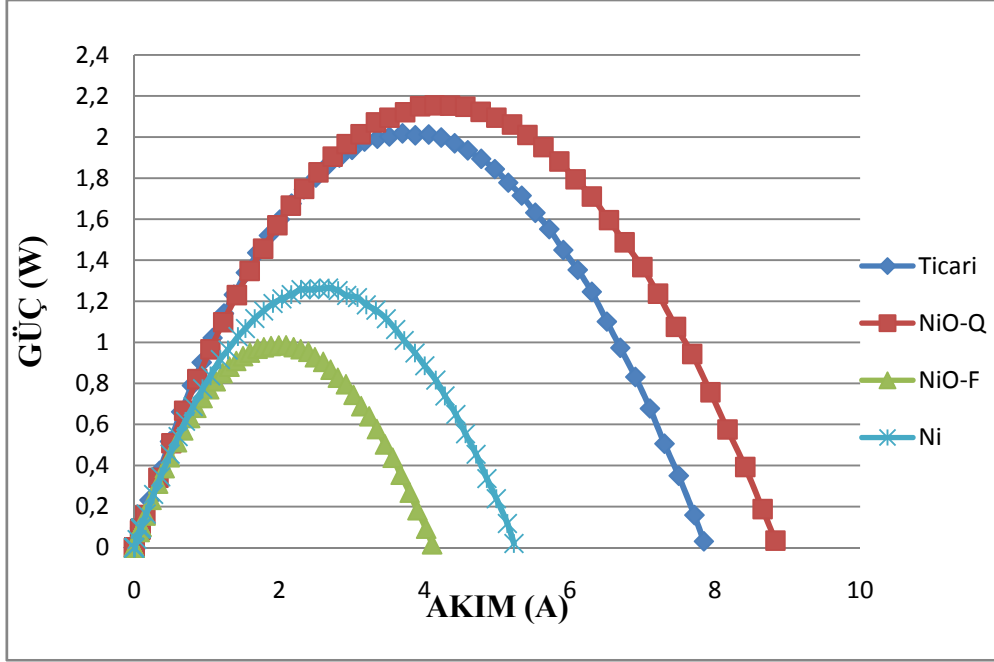
Şekil 4.5 Anot tarafında NiO-F iletken pasta kullanılarak test edilen hücrenin 700°C'deki performans grafiği



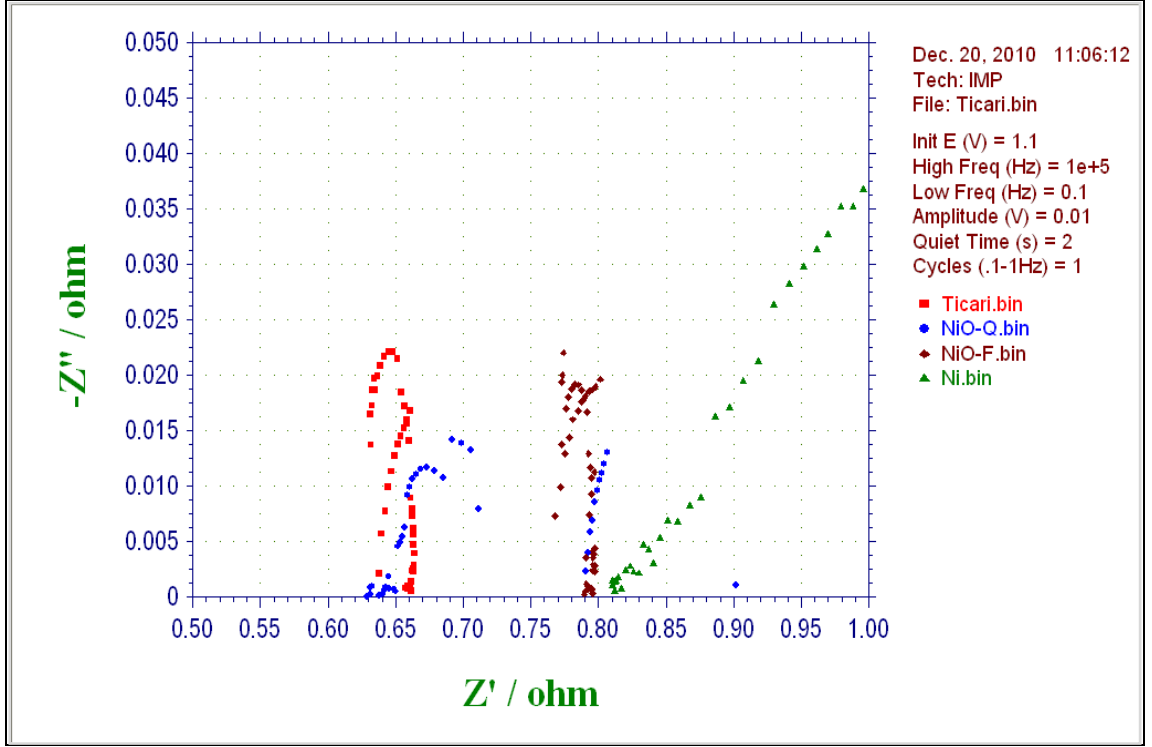
Şekil 4.6 NiO-F, NiO-Q ve ticari iletken pastaların 700°C'deki empedanslarının karşılaştırılması

4.2.3 Ni İletken Pasta Test Sonuçları

Anot tarafı için son olarak Ni iletken pasta geliştirilmiş, performans ölçümleri yapılarak elde edilen değerler anot ticari iletken pasta ve geliştirilen diğer iki anot iletken pastalarla kıyaslanmıştır (Şekil 4.7).



Şekil 4.7 Geliştirilen anot pastaların ticari anot pasta ile performans karşılaştırması (700°C)

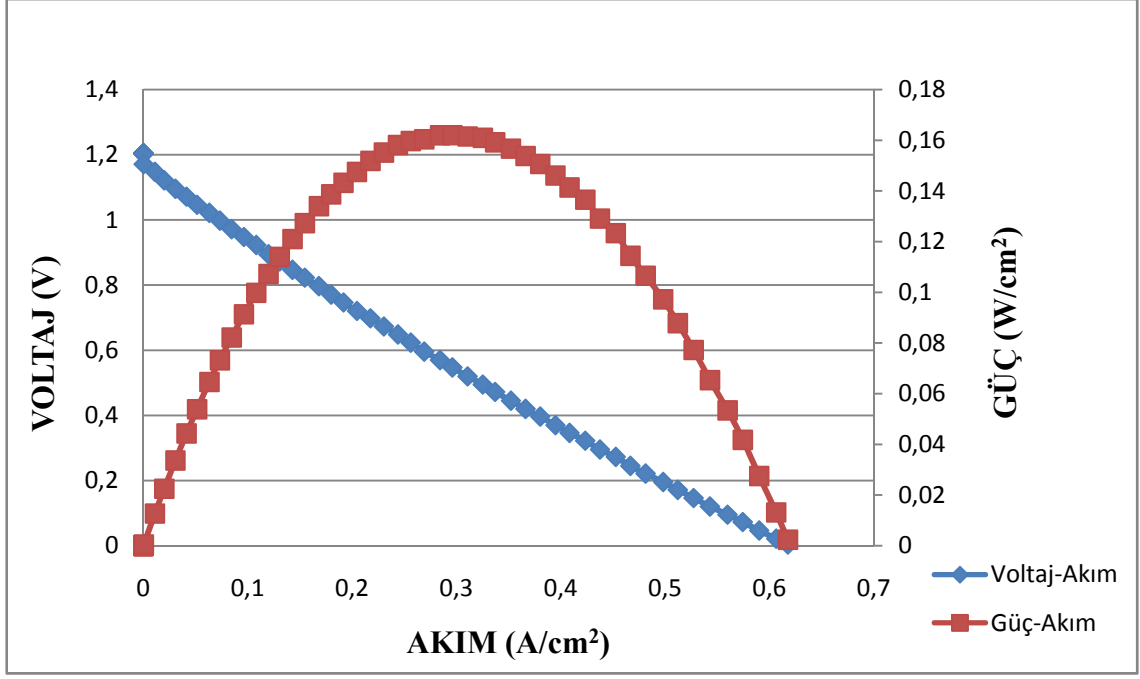


Şekil 4.8 Ni, NiO-F, NiO-Q ve ticari anot iletken pasta kullanılarak yapılan testlerin 7cm^2 , 700°C ' de empedanslarının karşılaştırılması

Şekil 4.7'de yapılan performans karşılaştırmalarında Ni pastanın performansı, ticari ve NiO-Q pastadan daha düşük çıkmıştır. Şekil 4. 8'deki empedans karşılaştırma grafiğinde Ni pastanın direncinin daha büyük olması performans düşüklüğünün sebebini açıklamaktadır. Fakat Ni iletken pastanın direncinin NiO-F iletken pastadan yüksek çıkmasına karşın, performansı daha yüksek çıkmıştır. Bunun nedenini geliştirilen Ni iletken pastanın anot katalizör tabakadaki gözenekleri kapatarak H_2 gazının iyi bir üçlü faz bölgesi oluşturacak şekilde anot katalizör tabakaya yayılmadığı şeklinde açıklayabiliriz.

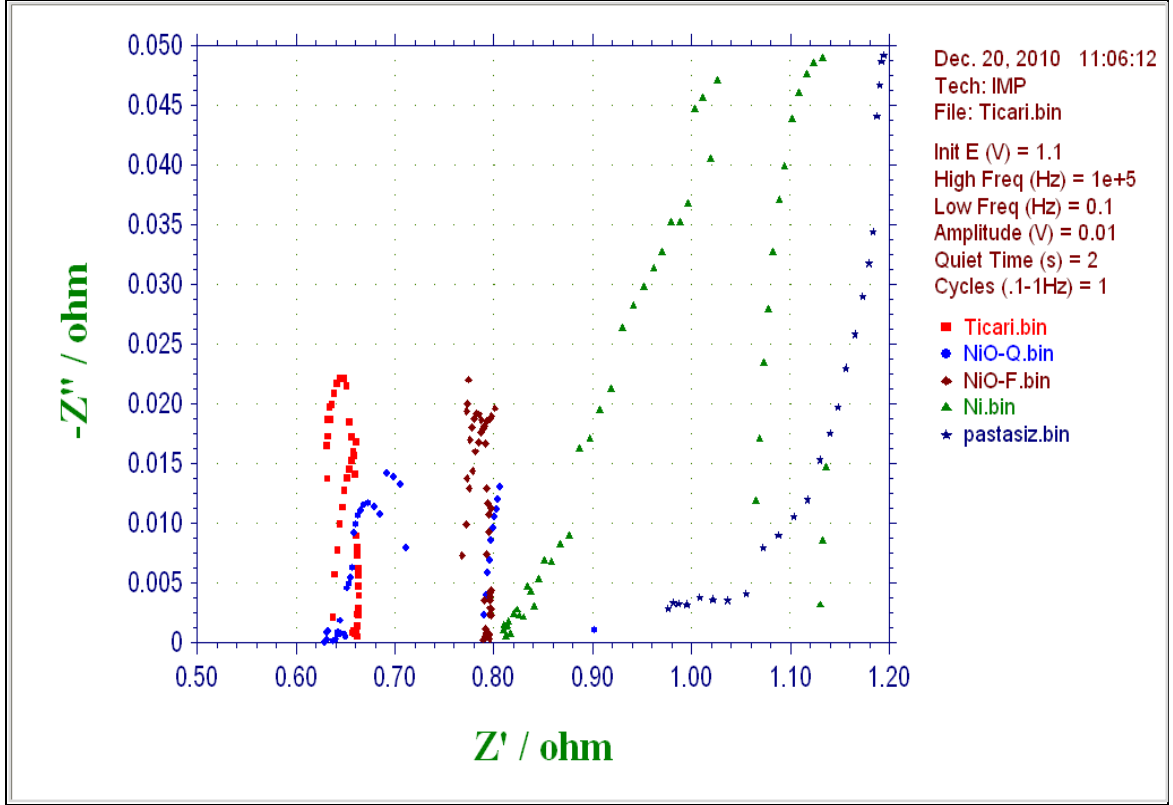
5.2.4 Anotta iletken Pasta Kullanmadan Gerçekleştirilen Test Sonuçları

7 cm^2 aktif alana sahip MEG' in anot yüzeyi, anot interkonnektör ve akım toplayıcı yüzeylerine hiçbir iletken pasta uygulaması yapılmadan, sadece gözenekli Ni mesh kullanılarak deney yapılmış ve elde edilen değerler iletken pasta kullanılan deneylerle karşılaştırılmıştır.

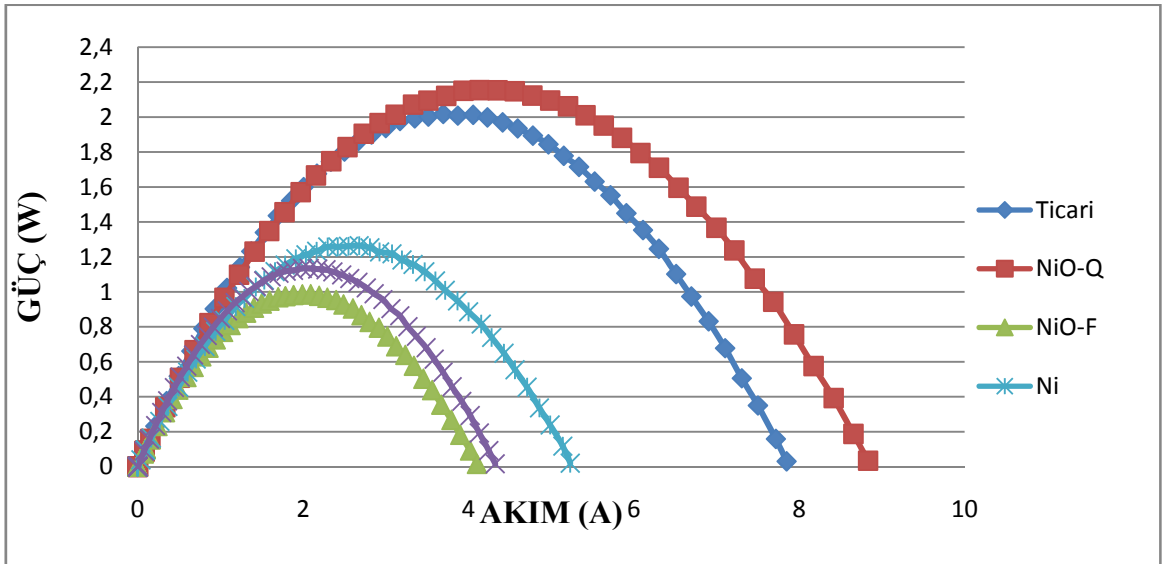


Şekil 4. 9 Anot tarafında pasta kullanmadan test edilen standart MEG'in 700°C' de voltaj-akım ve güç-akım eğrileri

Şekil 4.10'daki empedans grafiği incelendiğinde anot tarafında iletken pasta kullanmadan yapılan deneyde ohmik direnç $1\Omega/\text{cm}^2$ civarında çıkmıştır. Bu değer diğer iletken pastalara göre oldukça yüksektir. Fakat şekil 4. 11 deki performans karşılaştırma grafiği incelendiğinde anot tarafında iletken pasta kullanmadan gerçekleştirilen deneyin performansının NiO-F iletken pasta kullanılarak yapılan deneyin performansından daha yüksek geliştirilen Ni iletken pastaya yakın olduğu görülmüştür. Ayrıca pastasız denemenin açık devre voltajı şekil 4. 9' da görüleceği üzere 1,2 V çıkmıştır. Bu değer iletken pasta kullanılarak yapılan testlerin OCV' sinden daha yüksektir. Bu sonuç iletken pasta kullanmayınca kimyasal aktivitenin daha yüksek olduğunu fakat direncin de yüksek olmasından dolayı performansın düşük olmasına neden olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.10 Ni, NiO-F, NiO-Q ve ticari anot iletken pasta kullanarak ve anot tarafında iletken pasta kullanmadan yapılan testlerin 7cm^2 , 700°C 'de empedanslarının karşılaştırılması

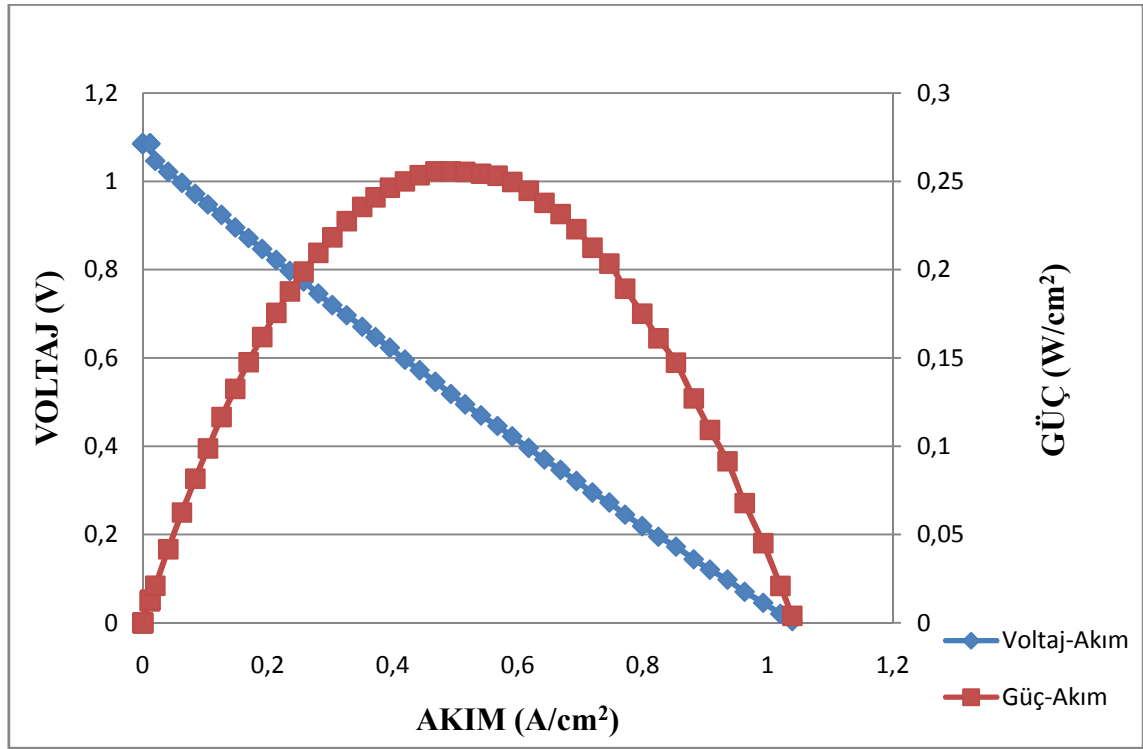


Şekil 4.11 Geliştirilen anot pastaların ticari anot pasta ve pastasız deneme ile performanslarının karşılaştırılması (700°C)

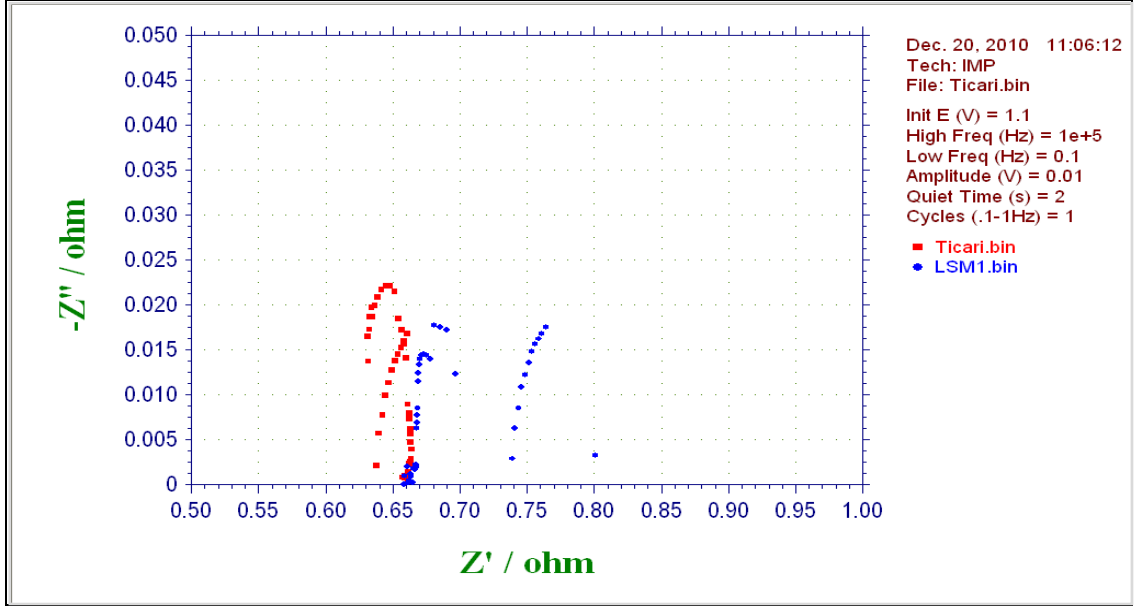
4.3 Katot Kontak Pasta Deney Sonuçları

4.3.1 LSM1 İletken Pasta Test Sonuçları

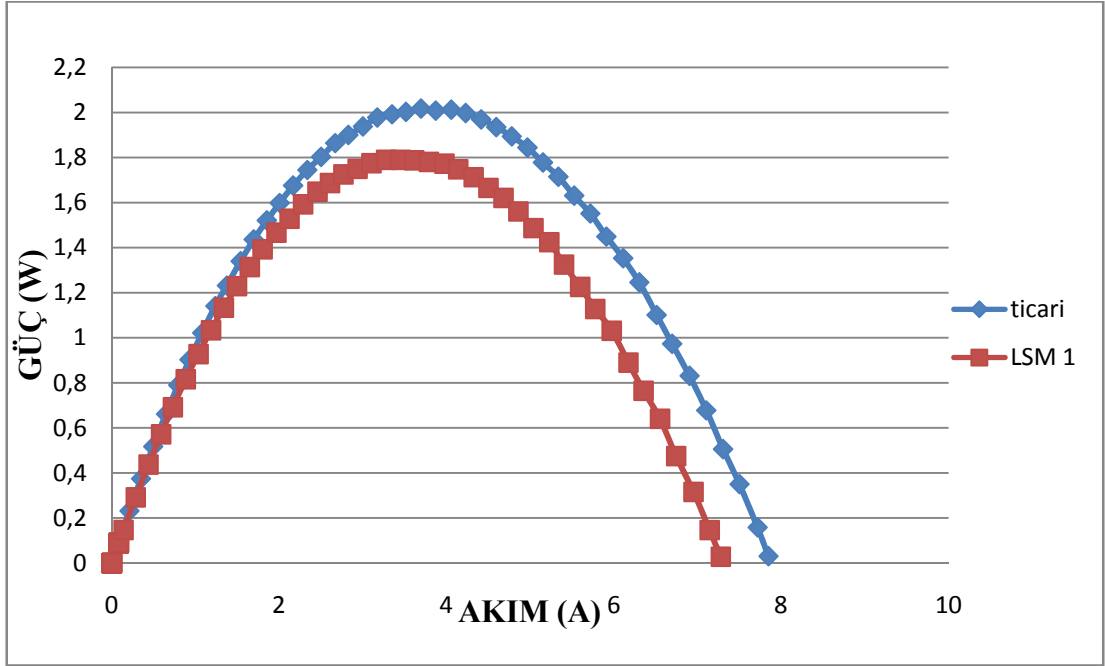
İletken pasta hazırlama prosedürüne uygun olarak hazırlanan LSM1 katot iletken pastanın yapılan deney sonucu, 700°C’ de, açık devre voltajı 1,084 V ve aynı sıcaklık değerinde maksimum güç değeri 1,79 W olarak ölçüldü. Voltaj-akım, Güç-akım grafiği Şekil 4.12’desunuldu. Katot ticari iletken pasta ile Şekil 4.13’de empedans değerlerinin karşılaştırılması ve Şekil 4.14’de de performans değerlerinin karşılaştırılması yapılmıştır.



Şekil 4.12 Katot tarafında LSM1 iletken pasta kullanılarak test edilen standart KOYP'nin 1cm² aktif alan ve 700°C'de voltaj-akım ve güç-akım eğrileri



Şekil 4.13 Katot tarafında LSM 1ve ticari iletken pasta kullanılarak yapılan testlerin 7cm^2 , 700°C ' ta empedanslarının karşılaştırılması

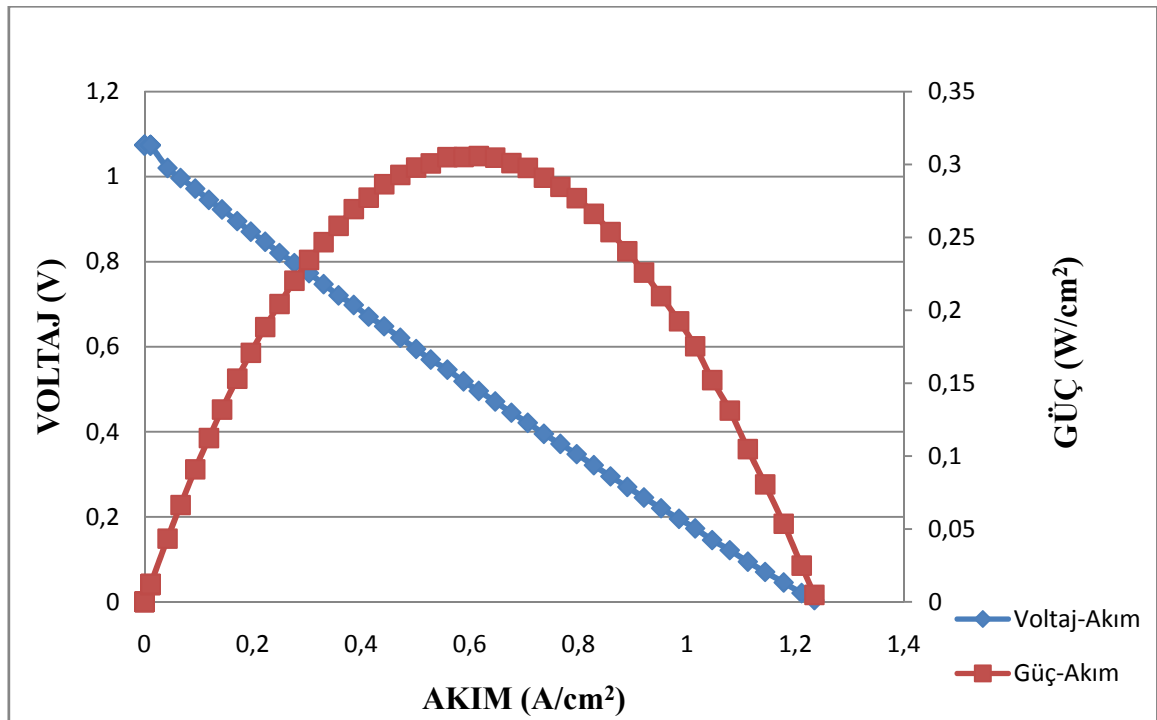


Şekil 4.14 LSM1 ve ticari katot iletken pasta kullanılarak yapılan testlerin 7cm^2 , 700°C 'de performanslarının karşılaştırılması

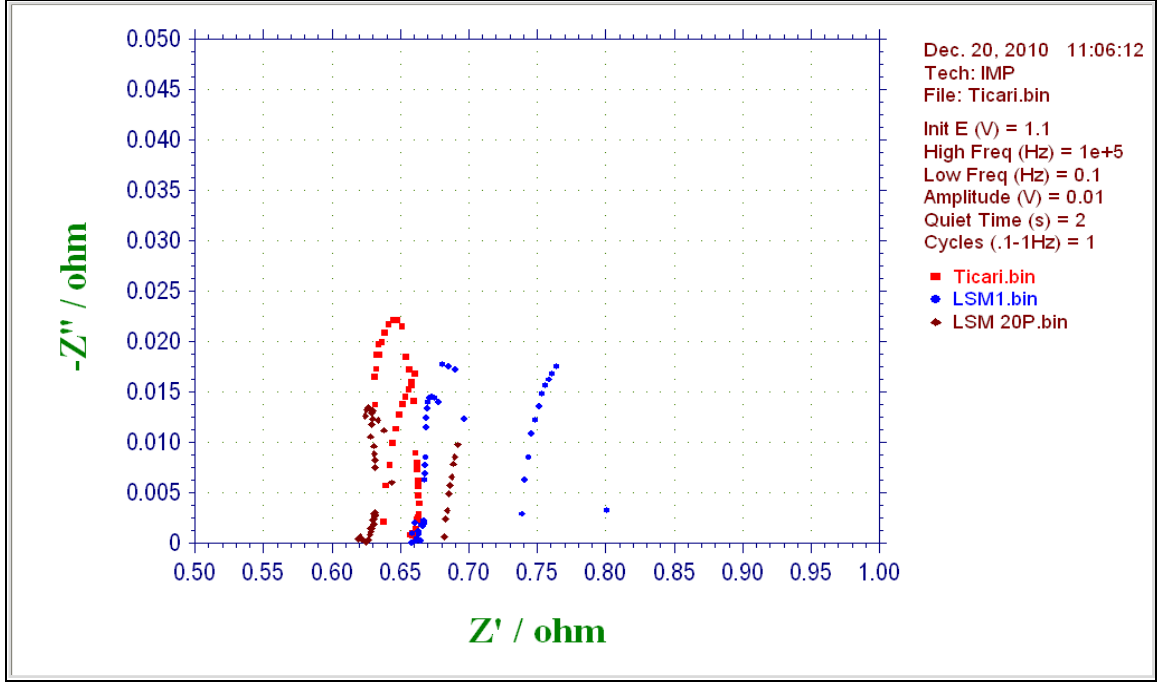
Geliştirilen LSM1 katot iletken pasta kullanılarak yapılan deney sonuçları ticari katot pastayla yapılan deney sonuçlarına yakın değerler vermiştir. Aradaki fark bu iki iletken pastanın empedanslarının karşılaştırıldığı şekil 4.13'deki grafikte görüleceği üzere geliştirilen LSM1 katot iletken pastanın direncinin daha yüksek olmasıyla açıklanabilir.

4.3.2 LSM 20P İletken Pasta Test Sonuçları

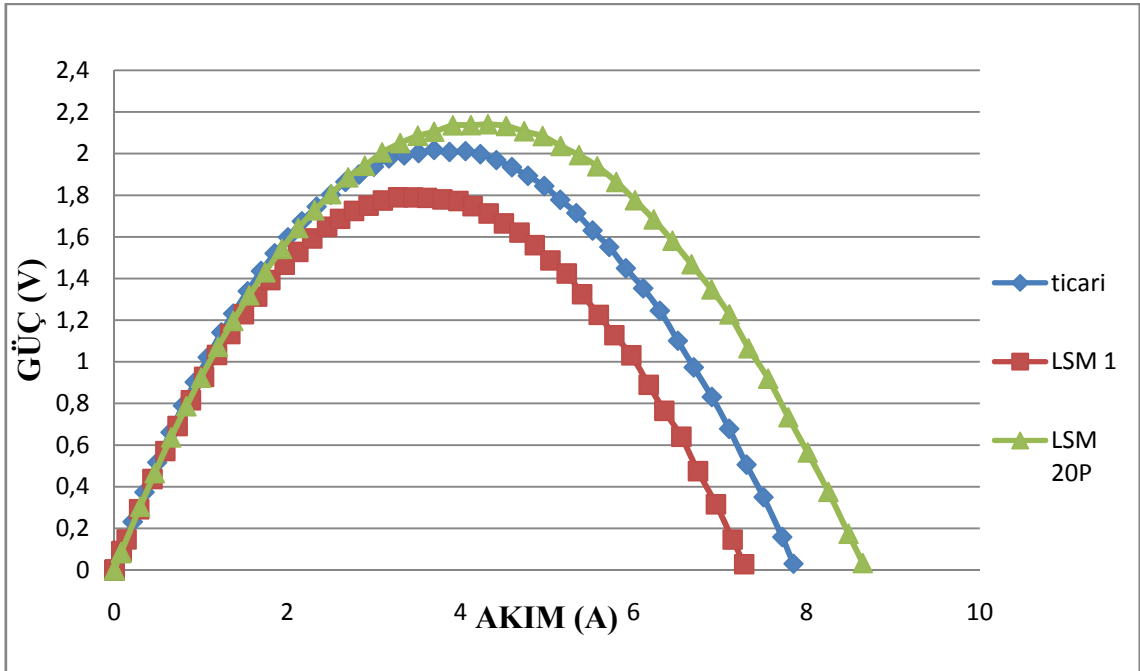
İletken pasta geliştirme çalışmalarına katot tarafı için LSM 20P iletken pasta geliştirme çalışmalarıyla devam edildi. Hazırlanan bu pasta ile belirlenen test prosedürüne uygun, standart MEG test edildi. Gerekli ölçümler yapılarak sonuçlar, katot ticari iletken pasta ve geliştirilen LSM1 katot iletken pasta sonuçlarıyla karşılaştırılarak katot tarafı için en iyi iletken pasta kompozisyonu belirlendi. Katot tarafında bu iletken pasta ile denenen standart MEG' in 700°C' ta açık devre voltajı 1,075 V ve maksimum güç değeri 2,14 W olarak tespit edildi (Şekil 4.15).



Şekil 4.15 Katot tarafında LSM 20P iletken pasta kullanılarak test edilen standart MEG' in 700°C'de voltaj-akım ve güç-akım eğrileri



Şekil 4.16 Katot tarafında LSM 20P, LSM1 ve ticari iletken pasta kullanılarak yapılan testlerin 7cm^2 , 700°C 'de empedanslarının karşılaştırılması



Şekil 4. 17 LSM 20P, LSM1 ve ticari katot iletken pasta kullanılarak yapılan testlerin 7cm^2 , 700°C ' ta performanslarının karşılaştırılması

Şekil 4.16'daki empedans karşılaştırma ve Şekil 4.17'deki performans karşılaştırma grafiklerinden görüldüğü gibi katot için geliştirilen LSM 20P iletken pasta, ticari katot iletken pastadan daha iyi sonuç vermiştir.

BÖLÜM V

SONUÇ ve ÖNERİLER

Katı oksit yakıt pillerinde kontak direncini azaltma amaçlı kullanılan iletken pasta geliştirme çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalar kapsamında anot ve katot taraflarında kullanılmak üzere farklı iletken pastalar geliştirilmiştir.

Geliştirilen iletken pastaların performansları, aynı özellikte hazırlanmış membran elektrot grubu üzerinde belirlenmiş test prosedürüne uygun şekilde test edilmiştir. En yüksek performansı ortaya koyan iletken pasta kompozisyonları belirlenmiştir. Ayrıca performanstaki iyileşmelerin veya düşüşlerin sebebi empedans testleri ile araştırılmıştır. Akım toplayıcı olarak kullanılan pastaların iletkenliğinin pil performansı üzerindeki etkisinin çok büyük olduğu tespit edilmiştir.

Anot tarafı için geliştirilen NiO-Q iletken pasta ve katot tarafı için geliştirilen LSM 20P iletken pastanın ticari pastalardan daha yüksek bir performans ortaya koyduğu belirlenmiştir. Empedans ölçümleri performanstaki iyileşmenin geliştirilen her iki pastanın da ticari pastalara göre daha yüksek bir iletkenlik sergilemesinden kaynaklandığını ortaya koymuştur.

Sonuç olarak yapılan deneysel çalışmalar, anot tarafı için NiO-Q ve katot tarafı için LSM 20P'nin akım toplayıcı pasta olarak kullanılabilirliğini göstermiştir. Pasta hazırlama ve uygulama parametrelerinin optimizasyonu ile pil performansının daha da iyileştirilmesi sağlanabilir. Ayrıca, gerek uzun ömür gerekse de kimyasal kararlılık açısından geliştirilen pastaların ömür testlerinin yapılması gerekmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Şenol, O.İ., Polimer Elektrolit Mebran Yakıt Hücresi İçin Dowex Reçinesinin ve H-ZSM5 Zeolitinin Elektrolit Olarak Denenmesi.
- [2] A. Bıyıkoğlu, Yakıt Hücrelerinin Tarihsel Gelişimi, Çalışma Prensipleri ve Bugünkü Durumu
- [3] Zehra URAL, Muhsin Tunay GENÇOĞLU, Yakıt Pillerinin Konutsal Uygulamalarda Kullanımı.
- [4] Timurkutluk, B., Performance analysis of an intermediate temperature solid oxide fuel cell, Yüksek lisans tezi, ODTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye, 2007.
- [5] Nuri Solak, Katı Oksit Yakıt Pillerinde Arayüzey Termokimyası
- [6] Weber, A., Tiffée, E.I., Journal of Power Sources 127-273-283, (2004).
- [7] Tu, H., Stimming, U., Journal of Power Sources 127, 284–293, (2004).
- [8] Chan, S.H., Chen, X.J., Khor, K.A., Solid State Ionics 158, 29 – 43, (2003).
- [9] Singhal, S.C., Solid State Ionics 135, 305–313, (2000).
- [10] Ma, J., Zhang, T.S., Kong, L.B., Hing, P., Chan, S.H., Journal of Power Sources 132, 71–76, (2004).
- [11] Lee, D.-S., Kim, W.S., Choi, S.H., Kim, J., Lee, H.-W., Lee, J.-H., Solid State Ionics 176, 33–39, (2005).
- [12] Komine, S., Iimure, T., Iguchi, E., Solid State Ionics 176, 2535 – 2543, (2005).
- [13] Yamaji, K., Horita, T., Sakai, N., Yokokawa, H., Solid State Ionics 152– 153, 517–523, (2002).
- [14] Khor, K.A., Yu, L.-G., Chan, S.H., Chen, X.J., Journal of the European Ceramic Society 23, 1855–1863, (2003).
- [15] Chen, K., Lu, Z., Ai, N., Huang, X., Zhang, Y., Xin, X., Zhu, R., Su, W., Journal of Power Sources 160, 436–438, (2006).
- [16] Kim, S.G., Yoon, S.P., Nam, S.W., Hyun, S.H., Hong, S.H., Journal of Power Sources 110, 222–228, (2002).
- [17] Will, J., Mitterdorfer, A., Kleinlogel, C., Perednis, D., Gauckler, L.J., Solid State Ionics 131, 79–96, (2000).
- [18] Du, Y., Sammes, N.M., Journal of the European Ceramic Society, 21, 727 –735, (2001).

- [19] Sammes, N.M., Tompsett, G.A., Näfe, H., Aldinger, F., *Journal of the European Ceramic Society* 19 (1999) 1801-1826.
- [20] Jan Van Herle, Ruben Vasquez, *Journal of the European Ceramic Society* 24, 1177–1180, (2004).
- [21] Haering, C., Roosen, A., Schichl, H., *Solid State Ionics* 176, 253–259, (2005).
- [22] Hattori, M., Takeda, Y., Sakaki, Y., Nakanishi, A., Ohara, S., Mukai, K., Lee, J.H., Fukui, T., *Journal of Power Sources* 126, 23–27, (2004).
- [23] Hattori, M., Takeda, Y., Lee, J.-H., Ohara, S., Mukai, K., Fukui, T., Takahashi, S., Sakaki, Y., Nakanishi, A., *Journal of Power Sources* 131, 247–250, (2004).
- [24] Herle, J. V., Vasquez, R., *Journal of the European Ceramic Society* 24, 1177 – 1180, (2004).
- [25] Haering, C., Roosen, A., Schichl, H., Schnfller, M., *Solid State Ionics* 176, 261 – 268, (2005).
- [26] Hattori, M., Takeda, Y., Sakaki, Y., Nakanishi, A., Ohara, S., Mukai, K., Lee, J.H., Fukui, T., *Journal of Power Sources* 126, 23 – 27, (2004).
- [27] Hattori, M., Takeda, Y., Lee, J.H., Ohara, S., Mukai, K., T. Fukui, T., Takahashi, S., Sakaki, Y., Nakanishi, A., *Journal of Power Sources* 131, 247 – 250, (2004).
- [28] Skarmoutsos D., Tsoga, A., Naoumidis, A., Nikolopoulos, P., *Solid State Ionics* 135, 439–444, (2000).
- [29] Sauvet, A.L., Fouletier, J., *Journal of Power Sources* 101, 259 – 266, (2001).
- [30] Arias, A.M., Hungria, A.B., Garcia, M.F., Juez, A.I., Conesa, J.C., Mather, G.C., Munuera, G., *Journal of Power Sources* 151, 43 – 51, (2005).
- [31] Irvine, J.T.S., Fagg, D.P., Labrincha, J., Marques, F.M.B., *Catalysis Today* 38, 467 – 472, (1997).
- [32] Esposito, V., Florio, D.Z., Fonseca, F.C., Muccillo, E.N.S., Muccillo, R., Traversa, E., *Journal of the European Ceramic Society* 25, 2637–2641, (2005).
- [33] Waldbillig, D., Wood, A., Ivey, D.G., *Journal of Power Sources* 145, 206–215, (2005).
- [34] Fu, Q.X., Tietz, F., Lersch, P., Stöver, D., *Solid State Ionics* 177, 1059–1069, (2006).
- [35] Jia, L., Lub, Z., Miao, J., Liu, Z., Li, G., Su, W., *Journal of Alloys and Compounds* 414, 152–157, (2006).
- [36] Wang, S., Jiang, Y., Zhang, Y., Li, W., Yan, J., Lu, Z., *Solid State Ionics* 120, 75 – 84, (1999).

- [37] Mori, H., Wen, C.J., Otomo, J., Eguchi, K., Takahashi, K., *Applied Catalysis A: General* 245, 79–85, (2003).
- [38] Radovic, M., Curzio, E.M., *Acta Materialia* 52, 5747–5756, (2004).
- [39] Huang, X., Liua, Z., Lua, Z., Peia, L., Zhua, R., Liua, Y., Miaoa, J., Zhanga, Z., Su, W., *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 64, 2379–2384, (2003).
- [40] Lee, K.R., Pyob, Y.S., Sob, B.S., Kim, S.M., Lee, B.K., Hwang, J.H., Kima, J., Lee, J.-H., Lee, H.-W., *Journal of Power Sources* 158, 45–51, (2006).
- [41] Horita, T., Kishimoto, H., Yamaji, K., Xiong, Y., Sakai, N., Brito, M.E., Yokokawa, H., *Solid State Ionics* 177, 1941–1948, (2006).
- [42] Zhu, W.Z., Deevi, S.C., *Materials Science and Engineering A* 362, 228–239, (2003).
- [43] M. Mori, Y. Liu, T. Itoh, *Journal of the Electrochemical Society* 156, B1182–B1187, (2009).
- [44] S.P. Simner, M.D. Anderson, L.R. Pederson, J.W. Stevenson, *Journal of the Electrochemical Society* 152, A1851–A1859, (2005).
- [45] H. Zhong, H. Matsumoto, T. Ishihara, A. Toriyama, *Journal of Power Sources* 186, 238–243, (2009).
- [46] M. Mori, N.M. Sammes, E. Suda, Y. Takeda, *Solid State Ionics* 164, 1–15, (2003).
- [47] J.H. Kim, R.H. Song, D.Y. Chung, S.H. Hyun, D.R. Shin, *Journal of Power Sources* 188, 447–452, (2009).
- [48] Christopher Chervinb, Robert S. Glass, Susan M. Kauzlarich, Chemical degradation of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ -stabilized ZrO_2 composite cathodes in the presence of current collector pastes, *Solid State Ionics* 176, 17–23, (2005).
- [49] S. Boulfrad, M. Cassidy, J.T.S. Irvine, *Advanced Functional Materials* 20, 861–866, (2010).
- [50] Chuan Wang, Xianshuang Xin, Yanjie Xu, Xiaofeng Ye, Lijun Yu, Shaorong Wang, Tinglian Wen, Performance of a novel $\text{La}(\text{Sr})\text{MnO}_3$ -Pd composite current collector for solid oxide fuel cell cathode, *askida*.

