



T.C.  
NİĞDE ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

MOBİL UYGULAMALAR İÇİN MİKRO-TÜP KATI OKSİT YAKIT PİLİ  
MEMBRAN ELEKTROT GRUBU GELİŞTİRİLMESİ

ÇİĞDEM TİMURKUTLUK

EYLÜL 2019



T.C.  
NİĞDE ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

MOBİL UYGULAMALAR İÇİN MİKRO-TÜP KATI OKSİT YAKIT PİLİ  
MEMBRAN ELEKTROT GRUBU GELİŞTİRİLMESİ

ÇİĞDEM TİMURKUTLUK

Doktora Tezi

Danışman

Prof. Dr. Yüksel KAPLAN

Eylül 2019

**Çiğdem TİMURKUTLUK** tarafından **Prof. Dr. Yüksel KAPLAN** danışmanlığında hazırlanan “**Mobil Uygulamalar için Mikro-Tüp Katı Oksit Yakıt Pili Membran Elektrot Grubu Geliştirilmesi**” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Makine Mühendisliği** Ana Bilim Dalı’nda Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Mustafa İLBAŞ, Gazi Üniversitesi

Üye : Prof. Dr. Recep ÇALIN, Kırıkkale Üniversitesi

Üye : Prof. Dr. Mustafa BAYRAK, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi

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

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

**ONAY:**

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

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

**Prof. 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.

Çiğdem TİMURKUTLUK



## ÖZET

### MOBİL UYGULAMALAR İÇİN MİKRO-TÜP KATI OKSİT YAKIT PİLİ MEMBRAN ELEKTROT GRUBU GELİŞTİRİLMESİ

TİMURKUTLUK, Çiğdem  
Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Makina Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Yüksel KAPLAN

Eylül 2019, 118 sayfa

Bu tez kapsamında, anot destekli mikro-tüp katı oksit yakıt pilinin sayısal ve deneysel optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Sayısal çalışmalar kapsamında matematiksel modelin deneysel sonuçlarla doğrulanmasını takiben bir dizi üretim parametresi optimize edilmiştir. Bu kapsamda tabaka kalınlıkları ve gözeneklilikleri ile mikro-tüp geometrisi üzerine yoğunlaşmıştır. Deneysel çalışmalarda ise öncelikle sinterleme plakasının etkisi incelenerek mikro-tüplerin derinlik/mikro-tüp çapı oranı 0,5 olan V tipi kanallara sahip bir plaka üzerinde sinterlenmesine karar verilmiştir. Daha sonra anot destek mikro-tüp ve elektrolit birlikte sinterleme sıcaklığı, elektrolit daldırma kaplama çamuru reçine tipi, toz oranı ve daldırma kaplama süresi, katot sinterleme sıcaklığı vb. üretim parametreleri sistematik olarak optimize edilmiştir. Baz hücreden elde edilen  $0,136 \text{ W/cm}^2$  maksimum güç yoğunluğu,  $0,489 \text{ W/cm}^2$  değerine çıkarılarak performansta iki kattan daha fazla bir iyileşme sağlanmıştır. Daha sonra optimize edilen bu mikro-tüpler kullanılarak 12 hücreli bir stak imal ve test etmiştir. Staktaki her bir hücre, tek hücre performansına çok yakın bir performans sergilemiş ve  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  çalışma sıcaklığında stak  $\sim 26 \text{ W}$  maksimum güç ortaya koyarak başarılı bulunmuştur.

*Anahtar Sözcükler:* Katı oksit yakıt pili, mikro-tüp hücre ve stak, matematiksel model, sayısal ve deneysel optimizasyon

## SUMMARY

### DEVELOPMENT OF MICRO-TUBULAR SOLID OXIDE FUEL CELL MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY FOR MOBILE APPLICATIONS

TIMURKUTLUK, Cigdem

Nigde Omer Halisdemir University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Mechanical Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Yuksel KAPLAN

September 2019, 118 pages

In this thesis, numerical and experimental optimization of anode supported micro-tube solid oxide fuel cell is performed. Following the validation of the mathematical model with experimental results, a number of production parameters are optimized within the scope of numerical studies. In this respect, layer thickness and porosity and micro-tube geometry are studied. In the experimental studies, firstly the effect of sintering plate is examined and it is decided to sinter the micro-tubes on a plate having V-type channels with depth / micro-tube diameter ratio of 0.5. Then, significant fabrication parameters including anode support micro-tube and electrolyte co-sintering temperature, electrolyte dip coating slurry resin type, solid powder ratio and dip coating time, cathode sintering temperature etc. are systematically optimized. The maximum power density of 0,136 W/cm<sup>2</sup> obtained from the base cell is increased to 0.489 W/cm<sup>2</sup>, resulting in more than twice improvement in the performance. A stack with 12 optimized cells is then fabricated and tested. Each cell in the stack performs very close performance compared to their single cell performances, thus the stack is found to be successful by exhibiting a maximum power of ~ 26 W at the operating temperature of 800 ° C.

*Keywords:* Solid oxide fuel cell, micro-tubular cell and stack, mathematical model, numerical and experimental optimization

## ÖN SÖZ

Bu doktora çalışmasında mobil uygulamalara yönelik NiO-YSZ anot destekli mikro-tüp katı oksit yakıt pili hücre ve stak geliştirilmesi üzerinde yoğunlaşmıştır. Gerçekleştirilen sayısal ve deneysel çalışmalar neticesinde en yüksek performansı ortaya koyan bir dizi üretim parametreleri belirlenmiştir.

Doktora tez çalışmamın yürütülmesi esnasında, çalışmalarına yön veren, bilgi ve yardımlarını esirgemeyen ve bana her türlü desteği sağlayan danışman hocam, Prof. Dr. Yüksel KAPLAN'a içten teşekkürlerimi sunarım. Doktora tezime süresince kıymetli yardımlarını esirgemeyen sayın Doç. Dr. Serkan TOROS ve Doç. Dr. Selahattin ÇELİK'e de en içten teşekkürlerimi sunarım. Deneysel çalışmalarım sırasında desteğini esirgemeyen çalışma arkadaşlarım Uğur AYDIN ve Yalçın SEVEN'e içten teşekkürlerimi sunarım. Son olarak, çalışmalarım boyunca malzeme ve ekipman desteği sağlayan Vestel Savunma Sanayi A.Ş.'ye ve Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Prof. Dr. T. Nejat Veziroğlu Temiz Enerji Uygulama ve Araştırma Merkezi'ne ayrıca teşekkür ederim.

Bu tezi, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen eşim Bora TİMURKUTLUK ile çocuklarım Yağızalp TİMURKUTLUK ve Baturalp TİMURKUTLUK'a ithaf ediyorum.

## İÇİNDEKİLER DİZİNİ

|                                                                      |      |
|----------------------------------------------------------------------|------|
| ÖZET .....                                                           | iv   |
| SUMMARY .....                                                        | v    |
| ÖN SÖZ .....                                                         | vi   |
| İÇİNDEKİLER DİZİNİ .....                                             | vii  |
| ÇİZELGELER DİZİNİ .....                                              | ix   |
| ŞEKİLLER DİZİNİ .....                                                | xi   |
| FOTOĞRAF DİZİNİ .....                                                | xiii |
| SİMGE VE KISALTMALAR .....                                           | xiv  |
| BÖLÜM I GİRİŞ .....                                                  | 1    |
| 1.1 Yakıt Pilleri .....                                              | 1    |
| 1.2 Yakıt Pili Türleri .....                                         | 2    |
| 1.3 Katı Oksit Yakıt Pilleri .....                                   | 3    |
| 1.3.1 KOYP bileşenleri .....                                         | 4    |
| 1.3.2 KOYP MEG yapıları .....                                        | 5    |
| 1.3.3 KOYP geometrileri .....                                        | 6    |
| 1.4 Mikro-tüp KOYP .....                                             | 7    |
| 1.5 Tezin Amacı .....                                                | 7    |
| BÖLÜM II LİTERATÜR ÖZETİ .....                                       | 9    |
| 2.1 Mikro-tüp KOYP Hücre Üretimi .....                               | 9    |
| 2.2 Mikro-tüp Anot Destek Özelliklerinin Performansa Etkisi .....    | 11   |
| 2.3 Mikro-tüp KOYP Dayanımı .....                                    | 15   |
| 2.4 Mikro-tüp KOYP Akım Toplama Stratejileri .....                   | 19   |
| 2.5 Mikro-tüp KOYP Performans Parametreleri .....                    | 20   |
| 2.6 Mikro-tüp KOYP Stak .....                                        | 26   |
| 2.7 Mikro-tüp KOYP Üretim Metotları .....                            | 28   |
| 2.8 Katot Destekli Mikro-tüp KOYP .....                              | 30   |
| 2.9 Mikro-tüp KOYP Modellemesi .....                                 | 32   |
| BÖLÜM III MATEMATİKSEL MODELLEME, SAYISAL ÇÖZÜM VE<br>SONUÇLAR ..... | 38   |

|                                                               |     |
|---------------------------------------------------------------|-----|
| 3.1 Model Geometrisi .....                                    | 38  |
| 3.2 Matematiksel Model .....                                  | 39  |
| 3.3 Modelin Doğrulanması .....                                | 42  |
| 3.4 Sayısal Çözüm .....                                       | 50  |
| 3.5 Sayısal Optimizasyon Sonuçları .....                      | 50  |
| 3.5.1 Mikro-tüp uzunluğunun etkisi.....                       | 52  |
| 3.5.2 Anot ve katot gözenekliliğinin etkisi .....             | 52  |
| 3.5.3 Anot destek kalınlığının etkisi .....                   | 53  |
| 3.5.4 Anot işlevsel tabaka kalınlığının etkisi .....          | 55  |
| 3.5.5 Katot akım toplayıcı tabaka kalınlığının etkisi .....   | 55  |
| 3.5.6 Katot işlevsel tabaka kalınlığının etkisi .....         | 57  |
| 3.5.7 Elektrolit kalınlığının etkisi.....                     | 57  |
| 3.5.8 Mikro-tüp iç çapının etkisi.....                        | 58  |
| BÖLÜM IV DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLAR .....                | 64  |
| 4.1 Anot Destek Mikro-tüp İmalatı.....                        | 66  |
| 4.2 Sinterleme Plakası Tasarımı ve Sinterleme .....           | 67  |
| 4.3 Mekanik ve Mikro-yapısal Analizler .....                  | 69  |
| 4.4 Sinterleme Plakasının Etkisi .....                        | 71  |
| 4.5 Deneysel Optimizasyon Çalışmaları.....                    | 79  |
| 4.5.1 Birlikte sinterleme sıcaklığının etkisi.....            | 83  |
| 4.5.2 Elektrolit çamuruna eklenen reçine türünün etkisi ..... | 87  |
| 4.5.3 Elektrolit çamuru toz oranının etkisi.....              | 89  |
| 4.5.4 Elektrolit daldırma süresinin etkisi .....              | 91  |
| 4.5.5 Katot sinterleme sıcaklığının etkisi.....               | 93  |
| 4.5.6 Katot işlevsel tabaka çamuru toz oranının etkisi.....   | 96  |
| 4.5.7 Katot işlevsel tabaka daldırma süresinin etkisi .....   | 96  |
| 4.5.7 Anot işlevsel tabaka daldırma süresinin etkisi .....    | 97  |
| 4.5.8 Anot işlevsel tabaka daldırma sayısının etkisi .....    | 98  |
| 4.5.9 Deneysel optimizasyon sonuçları.....                    | 99  |
| 4.6 Mikro-tüp KOYP Stak Geliştirilmesi ve Testleri .....      | 100 |
| BÖLÜM V SONUÇ.....                                            | 102 |
| KAYNAKLAR .....                                               | 104 |
| ÖZ GEÇMİŞ .....                                               | 117 |
| TEZ ÇALIŞMASINDA ÜRETİLEN YAYINLAR .....                      | 118 |

## ÇİZELGELER DİZİNİ

|                                                                                         |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Çizelge 3.1. Model parametreleri .....                                                  | 43 |
| Çizelge 3.2. Doğrulama parametreleri .....                                              | 44 |
| Çizelge 3.3. İncelenen parametreler ve aralıkları .....                                 | 50 |
| Çizelge 3.4. Sayısal optimizasyon sonuçları .....                                       | 51 |
| Çizelge 3.5. İncelenen parametre aralıkları .....                                       | 51 |
| Çizelge 4.1. Tasarlanan sinterleme plakalarının özellikleri.....                        | 67 |
| Çizelge 4.2. Sinterleme sonrasındaki mikro-tüplerin ortalama geometrik özellikleri .... | 72 |
| Çizelge 4.3. Mikro-tüplerin BET sonuçları .....                                         | 74 |
| Çizelge 4.4. Baz hücre üretim koşulları.....                                            | 81 |
| Çizelge 4.5. İncelenen üretim parametreleri ve aralıkları.....                          | 83 |
| Çizelge 4.6. Deneysel optimizasyon sonuçları .....                                      | 99 |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|                                                                                                                                          |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 1.1. Yakıt pili genel yapısı.....                                                                                                  | 1  |
| Şekil 1.2. KOYP çalışma prensibi (Timurkutluk vd., 2016) .....                                                                           | 4  |
| Şekil 1.3. KOYP tek hücre (sol) ve üç hücreli stak (sağ) (Timurkutluk vd., 2016) .....                                                   | 5  |
| Şekil 1.4. (a) katot, (b) anot, (c) elektrolit ve (d) metal/gözenekli yapı destekli KOYP<br>MEG tasarımları (Timurkutluk vd., 2016)..... | 6  |
| Şekil 1.5. KOYP geometrileri: düzlemsel (sağ) ve tüp (sol) KOYP .....                                                                    | 7  |
| Şekil 2.1. Tek tanecik kalınlığında YSZ elektrolit yapısı (Suzuki vd., 2010) .....                                                       | 10 |
| Şekil 2.3. Katot akım toplama stratejisi (Suzuki vd., 2008b) .....                                                                       | 20 |
| Şekil 2.3. Katot akım toplama stratejisi (Suzuki vd., 2008b) .....                                                                       | 20 |
| Şekil 2.4. Mikro-tüp KOYP düzlemsel çoklu hücre dizisi (Sammes vd., 2005) .....                                                          | 26 |
| Şekil 2.5. Katot matris içeren mikro-tüp KOYP stak tasarımı (Suzuki vd., 2008c).....                                                     | 28 |
| Şekil 2.6. Katot destekli mikro-tüp KOYP yapısı (Yamaguchi vd., 2008a).....                                                              | 31 |
| Şekil 2.7. Cui vd. (2007) tarafından incelenen 2 boyutlu mikro-tüp KOYP geometrisi                                                       | 36 |
| Şekil 3.1. Mikro-tüp KOYP model geometrisi .....                                                                                         | 38 |
| Şekil 3.2. Sayısal ve deneysel sonuçların karşılaştırılması.....                                                                         | 43 |
| Şekil 3.3. Hidrojen kütle oranının çalışma voltajı ile değişimi (0,1-0,8 V: a-h) .....                                                   | 45 |
| Şekil 3.4. Su kütle oranının çalışma voltajı ile değişimi (0,1-0,8 V: a-h) .....                                                         | 46 |
| Şekil 3.5. Akım yoğunluğunun çalışma voltajı ile değişimi (0,1-0,8 V: a-h).....                                                          | 47 |
| Şekil 3.6. Oksijen kütle oranının 0,1 V (a) ve 0,9V'teki (b) değişimi.....                                                               | 49 |
| Şekil 3.7. Mikro-tüp uzunluğunun hücre performansına olan etkisi .....                                                                   | 52 |
| Şekil 3.8. Anot ve katot porozitesinin hücre performansına olan etkisi .....                                                             | 53 |
| Şekil 3.9. Anot destek kalınlığının hücre performansına olan etkisi .....                                                                | 54 |
| Şekil 3.10. Anot işlevsel tabaka kalınlığının hücre performansına olan etkisi.....                                                       | 54 |
| Şekil 3.11. Katot akım toplayıcı tabaka kalınlığının hücre performansına olan etkisi ...                                                 | 56 |
| Şekil 3.12. Katot işlevsel tabaka kalınlığının hücre performansına olan etkisi .....                                                     | 56 |
| Şekil 3.13. Elektrolit kalınlığının hücre performansına olan etkisi .....                                                                | 57 |
| Şekil 3.14. Mikro-tüp iç çapının hücre performansına olan etkisi.....                                                                    | 58 |
| Şekil 3.15. Optimum mikro-tüp hücredeki hidrojen kütle oranının çalışma voltajı ile<br>değişimi (0,1-0,8 V: a-h).....                    | 59 |

|                                                                                                                                                                               |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 3.16. Optimum mikro-tüp hücredeki su kütle oranının çalışma voltajı ile değişimi<br>(0,1-0,8 V: a-h) .....                                                              | 60 |
| Şekil 3.17. Optimum mikro-tüp hücredeki oksijen kütle oranının 0,1 V (a) ve 0,9 V (b)<br>çalışma voltajındaki değişimi .....                                                  | 62 |
| Şekil 3.18. Optimum mikro-tüp hücredeki akım yoğunluğunun çalışma voltajı ile<br>değişimi (0,1-0,8 V: a-h).....                                                               | 63 |
| Şekil 4.1. C-tipi (a) ve V-tipi (b) sinterleme kanallarının genel görünümü.....                                                                                               | 68 |
| Şekil 4.2. Sinterleme destek plakası C2 (a) ve V2 (b) üzerindeki mikro-tüplerin sinterleme<br>öncesi konumları.....                                                           | 69 |
| Şekil 4.3. Üç nokta bükme test düzeneği.....                                                                                                                                  | 70 |
| Şekil 4.4. Eğilme mukavemet testlerinin güvenilirliği .....                                                                                                                   | 72 |
| Şekil 4.5. %80 güvenilirlikte hesaplanan mikro-tüp eğilme mukavemetleri.....                                                                                                  | 73 |
| Şekil 4.6. C1 (a), C2 (b), C3 (c) ve C4 (d) plakalarında sinterlenen mikro-tüplerin mikro-<br>yapı fotoğrafları .....                                                         | 77 |
| Şekil 4.7. V1 (a), V2 (b), V3 (c) ve V4 (d) plakalarında sinterlenen mikro-tüplerin.....                                                                                      | 79 |
| Şekil 4.8. Anot destek-elektrolit birlikte sinterleme sıcaklığının 800 °C çalışma<br>sıcaklığındaki hücre performansına olan etkisi .....                                     | 84 |
| Şekil 4.9. Birlikte sinterleme sıcaklığının mikro-yapı üzerindeki etkisi: (a) 1325 °C, (b)<br>1350 °C, (c) 1375 °C, (d) 1400 °C, (e) 1425 °C ve (f) 1450 °C.....              | 86 |
| Şekil 4.10 Elektrolit çamuruna eklenen reçinenin hücre performansına olan etkisi .....                                                                                        | 87 |
| Şekil 4.11. Elektrolit daldırma kaplama çamuruna eklenen reçine türünün elektrolit<br>mikro-yapısına olan etkisi: (a) HVS 085, (b) HVS 5005, (c) V-015 ve (d) V-<br>006 ..... | 88 |
| Şekil 4.12. Elektrolit daldırma kaplama solüsyonu toz yüzdesinin mikro-tüp hücre<br>performansına olan etkisi.....                                                            | 89 |
| Şekil 4.13. Elektrolit daldırma kaplama solüsyonu toz yüzdesinin mikro-tüp hücre<br>performansına olan etkisi: (a) %27,5, (b) %32,5, (c) %42,5 ve (d) %47,5 ...               | 90 |
| Şekil 4.14. Kütlece % 47,5 YSZ eklenen daldırma kaplama çamuru ile hazırlanan YSZ<br>elektrolit üzerindeki çatlakların SEM görüntüsü .....                                    | 91 |
| Şekil 4.15. Elektrolit kaplama süresinin mikro-tüp hücre performansına olan etkisi.....                                                                                       | 92 |
| Şekil 4.16. Elektrolit kaplama süresinin mikro-tüp hücre performansına olan etkisi: (a)<br>5 s, (b) 10 s, (c) 15 s ve (c) 20 s.....                                           | 93 |
| Şekil 4.17. Katot sinterleme sıcaklığının hücre performansına olan etkisi .....                                                                                               | 94 |
| Şekil 4.18. Farklı katot sinterleme sıcaklıklarında mikro-yapılar (a-e: 1000-1100 °C). 95                                                                                     |    |

|                                                                                         |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 4.19. Katot daldırma kaplama çamuru toz oranının performansa etkisi.....          | 96  |
| Şekil 4.20. Katot işlevsel tabaka daldırma süresinin hücre performansına olan etkisi... | 97  |
| Şekil 4.21. Anot işlevsel tabaka daldırma süresinin hücre performansına olan etkisi.... | 98  |
| Şekil 4.22. AFL daldırma sayısının hücre performansına olan etkisi.....                 | 99  |
| Şekil 4.23. 12 hücreli mikro-tüp stağın 800 °C sıcaklıktaki performansı.....            | 101 |



## FOTOĞRAF DİZİNİ

|                                                                      |     |
|----------------------------------------------------------------------|-----|
| Fotoğraf 2.1. 700W gücünde mikro-tüp KOYP stak (Lee vd., 2008) ..... | 27  |
| Fotoğraf 4.1. Ekstrüzyon cihazı .....                                | 80  |
| Fotoğraf 4.2. Tek hücre mikro-tüp KOYP test düzeneği.....            | 81  |
| Fotoğraf 4.3. Mikro-tüp KOYP hücre imalat aşamaları .....            | 82  |
| Fotoğraf 4.4. 12 hücreli mikro-tüp stak .....                        | 100 |



## SİMGE VE KISALTMALAR

| Simgeler    | Açıklama                               |
|-------------|----------------------------------------|
| $\vec{J}_i$ | Difüzyon Terimi                        |
| $D_i^T$     | Soret Etkisi                           |
| $D_{ik}$    | Maxwell-Stefan Difüzivitesi            |
| $M_i$       | $i$ Maddesinin Moleküler Ağırlığı      |
| $S_{i,m}$   | Kaynak Terimi                          |
| $d_k$       | Difüzyon İtki Kuvveti                  |
| $i_v$       | Değişim Akım Yoğunluğu                 |
| $n_m$       | Elektron sayısı                        |
| $v_{i,m}$   | $i$ Maddesinin Stokiyometrik Katsayısı |
| $w_i$       | Kütle Oranı                            |
| $x_i$       | $i$ Maddesinin Mol Oranı               |
| $A/cm^2$    | Akım Yoğunluğu                         |
| K           | Kelvin                                 |
| mL/dak      | Hacimsel Debi                          |
| P           | Basınç                                 |
| R           | İdeal Gaz Sabiti                       |
| V           | Voltaj                                 |
| W           | Watt                                   |
| $W/cm^2$    | Güç Yoğunluğu                          |
| $W/kg$      | Kütlesel Güç Yoğunluğu                 |
| $W/m^3$     | Hacimsel Güç Yoğunluğu                 |
| $\rho$      | Yoğunluk                               |
| $\epsilon$  | Gözeneklilik                           |
| $F$         | Faraday Sabiti                         |
| $K$         | Elektrotların Geçirgenliği             |
| $T$         | Sıcaklık                               |
| $k$         | Isıl İletim Katsayısı                  |

|                   |                                                  |
|-------------------|--------------------------------------------------|
| $A_v$             | Üçlü Faz Bölgelerini Karakterize Eden Özgül Alan |
| $C_O$             | Yükseltgenen Maddelerin Referans Konsantrasyonu  |
| $C_R$             | İndirgenen Maddelerin Referans Konsantrasyonu    |
| $c_p$             | Özgül Isı                                        |
| $\vec{j}$         | İyonik ve Elektronik Akım Yoğunluğu              |
| $j_o$             | Değişim Akım Yoğunluğu                           |
| $\eta_{act}$      | Aktivasyon Polarizasyonu                         |
| $\rho_e$          | İyonik ve Elektronik Şarj Yoğunluğu              |
| $\sigma_F$        | Mikrotüplerin Eğilme Mukavemetleri               |
| $Q$               | Isı Üretimi                                      |
| $n$               | Reaksiyona Giren Elektron Sayısı                 |
| $\alpha$          | Anodik/Katodik Şarj Transfer Sabiti              |
| $\mu$             | Viskozite                                        |
| $F(\sigma; b, c)$ | Weibull Dağılım Fonksiyonu                       |
| $R(\sigma; b, c)$ | Güvenilirlik                                     |

#### **Kısaltmalar**

#### **Açıklama**

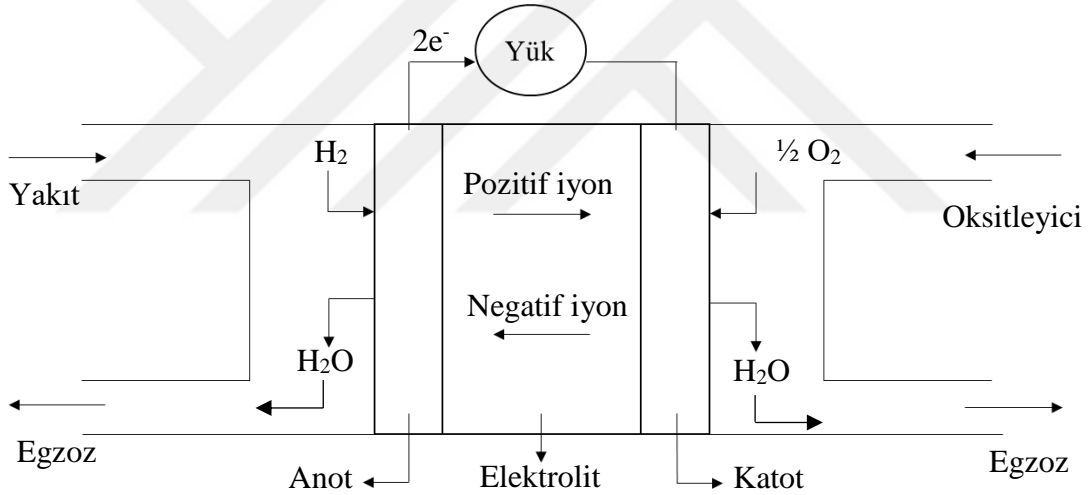
|                 |                                 |
|-----------------|---------------------------------|
| AFL             | Anot İşlevsel Tabaka            |
| AYP             | Alkalin Yakıt Pili              |
| BET             | Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı        |
| Ce              | Seryum                          |
| CH <sub>4</sub> | Metan                           |
| CO              | Karbonmonoksit                  |
| Co              | Kobalt                          |
| CO <sub>2</sub> | Karbondioksit                   |
| DMYP            | Doğrudan Metanol Yakıt Pili     |
| DRT             | Gevşeme Sürelerinin Dağılımı    |
| EKYP            | Eriyik Karbonat Yakıt Pili      |
| EPD             | Elektroforetik Depozisyon       |
| FAYP            | Fosforik Asit Yakıt Pili        |
| Gd              | Gadolinyum                      |
| GDC             | Gadolinyum Katkılı Seryum Oksit |
| H <sub>2</sub>  | Hidrojen                        |

|                  |                                                      |
|------------------|------------------------------------------------------|
| H <sub>2</sub> O | Su                                                   |
| KOYP             | Katı Oksit Yakıt Pili                                |
| LSCF             | Lantan Stronsiyum Kobalt Ferrit                      |
| LSGM             | Stronsiyum, Gallat ve Magnezyum Katkılı Lantan Oksit |
| LSM              | Stronsiyum Dop Edilmiş Lantan Mangan Oksit           |
| MEG              | Membran Elektrot Grubu                               |
| Nd               | Neodimyum                                            |
| NiO              | Nikel Oksit                                          |
| PCAA             | Poliizobütülenalt-maleik Anhidrit                    |
| PEMYP            | Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pili                |
| PMMA             | Polimetil Metakrilat                                 |
| Pt               | Platin                                               |
| Ru               | Rutenyum                                             |
| ScSZ             | Skandiyum Dop Edilmiş Zirkonyum                      |
| SEM              | Taramalı Elektron Mikroskopu                         |
| Sm               | Samaryum                                             |
| Sr               | Stronsiyum                                           |
| YSZ              | İtriyum Oksit İle Stabilize Edilmiş Zirkonyum Oksit  |

## BÖLÜM I

### GİRİŞ

Günümüzde büyük bölümü fosil tabanlı yakıtlardan sağlanan enerji ihtiyacı, teknolojiye yaşanan gelişmeler ve artan dünya nüfusu neticesinde gün geçtikçe artmaktadır. Fosil kaynakların sonlu olması ve başta küresel ısınma olmak üzere uzun vadede dünyamıza verdikleri telafisi mümkün olmayan zararlar, ticari ve bilimsel çevreleri yeni ve yenilenebilir çevre dostu kaynak arayışına itmiştir. Bu kapsamda rüzgar ve güneş ilk aklı gelen kaynaklar olmakla birlikte kesintili ve süreksiz olmaları gibi bir takım olumsuzluklar barındırmaktadır. Yakıtın enerjisi elektrokimyasal yollarla doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren yakıt pilleri ise yüksek verimleri ve çevre dostu operasyon sağlamaları yönünden bir adım öne çıkmaktadır.



Şekil 1.1. Yakıt pili genel yapısı

#### 1.1 Yakıt Pilleri

Yakıt hücreleri/pilleri, yakıtın kimyasal enerjisini doğrudan elektrik enerjisine (ve yan ürün olarak ısıya) dönüştüren yeni nesil elektrokimyasal cihazlardır. Hareketli bir aksamı bulunmadığı için sessiz bir operasyon da sunan yakıt pillerinin temel fiziksel yapısı, gözenekli anot ve katot elektrotları ve her iki tarafta bu katalizör katmanları ile temas halinde olan yoğun bir elektrolitten oluşmaktadır. Membran elektrot grubu (MEG) olarak da adlandırılan bu yapı yakıt pillerinin kilit elemanı olup elektrik enerjisinin üretildiği

birimdir. Hidrojen yakıt ile çalışan tipik bir yakıt pilinin şematik gösterimi Şekil 1.1'de sunulmuştur.

Yakıt pili çalışması sırasında anot bölgesine yakıt, katot bölgesine ise oksitleyici (hava/oksijen) beslenmektedir. Elektrokimyasal reaksiyonlar ise anot ve katot içerisindeki üçlü faz bölgeleri olarak adlandırılan reaktant (yakıt/oksitleyici), iyonik iletken faz (elektrolit) ve elektronik iletken fazın (anot/katot katalizörleri) bir arada bulunduğu alanlarda meydana gelmektedir. Bu kapsamda yakıt pillerinin performansları üçlü faz bölgelerinin sayısı ile sınırlı olmaktadır. Yakıt pillerinin en önemli avantajı ise termodinamik olarak Carnot verimi ile sınırlı olmayan enerji dönüşüm verimleridir. Geleneksel teknolojilerin aksine enerji dönüşümü tek bir adımda gerçekleştiği için yakıt pillerinin verimleri yüksek olup, yakıtın kimyasal enerjisinin büyük bir kısmı elektrik enerjisine dönüştürülebilmektedir.

## 1.2 Yakıt Pili Türleri

Modüler yapıları, verimli ve temiz elektrik üretme kabiliyetleri ile birleşerek, yakıt pillerini çok çeşitli uygulamalar ve pazarlar için çekici kılmaktadır. Farklı gelişme aşamalarında olan altı ana yakıt pili türü bulunmaktadır. Bunlar esas olarak kullanılan elektrolit malzemelerine göre aşağıdaki gibi sınıflandırılmaktadır:

- Alkalin yakıt pili (AYP)
- Polimer elektrolit membran yakıt pili (PEMYP)
- Doğrudan metanol yakıt pili (DMYP)
- Fosforik asit yakıt pili (FAYP)
- Eriyik karbonat yakıt pili (EKYP)
- Katı oksit yakıt pili (KOYP)

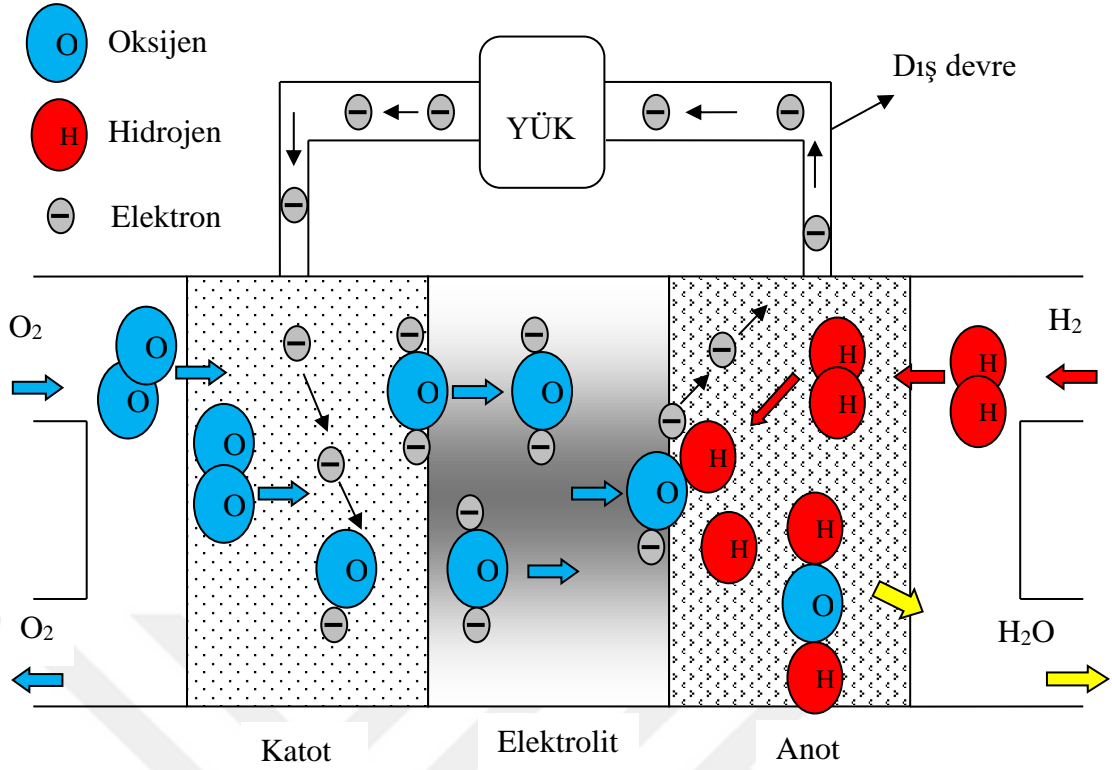
Üzerinde en çok çalışılan yakıt pili türleri ise düşük sıcaklıklarda çalışan polimer elektrolit esaslı PEMYP ve yüksek sıcaklıklarda çalışan seramik elektrolit temelli KOYP olarak dikkat çekmektedir. PEM tipi yakıt pilleri KOYP'ye göre gelişimini tamamlamış olup ticari olarak satın alınabilecek bir konumda iken KOYP tam olarak bu gelişimini tamamlayamamıştır.

### 1.3 Katı Oksit Yakıt Pilleri

Mevcut yakıt pili türleri arasında, son yıllarda, KOYP'lere, yüksek dönüşüm verimliliği, yüksek çalışma sıcaklığı, yakıt esnekliği ile temiz ve sessiz çalışma nedeniyle yeni nesil elektrik üreten cihazlar olarak büyük önem verilmiştir. KOYP'leri farklı bir kategoriye alan ve onları çekici kılan en önemli özelliklerden biri, PEMYP'nin aksine Pt, Ru vb. değerli katalizör kullanımı gerektirmeyen, yüksek oranda kullanılabilir ısıyı yan ürün olarak sunan ve hızlı reaksiyon kinetiği sağlayan yüksek çalışma sıcaklıklarıdır (600-1000 °C). Yüksek çalışma sıcaklığı, hidrokarbonların yeniden biçimlendirme (reformlama) yoluyla yakıt olarak kullanılmasına ve yakıttaki safsızlıklara karşı daha yüksek toleransa da izin vermektedir. Ayrıca karbon monoksit PEM yakıt pillerinde zehirleyici etkiye sahipken, KOYP'lerde yakıt olarak kullanılabilir. Yüksek sıcaklıktaki egzoz gazları ise ısı ve elektrik enerjisinin bir arada üretildiği birleşik ısı ve güç sistemleri uygulamaları için KOYP'leri ön plana çıkarmaktadır. Küçük bir kapasitede bile KOYP'ler % 50 elektrik verimine ulaşabilirken, KOYP temelli birleşik ısı ve güç sistemlerinde toplam verim % 90'lara ulaşabilmektedir. Fakat yüksek çalışma sıcaklıkları zayıf yapısal bütünlük, yüksek korozyon hızları, yüksek malzeme maliyetleri ve uzun devreye alma/devreden çıkarma süreleri gibi bir dizi soruna neden olmaktadır.

Hidrojen yakıtlı bir KOYP'ye ait çalışma prensibi Şekil 1.2'de verilmiştir. Katot bölgesine beslenen oksijen, burada indirgenerek oksijen iyonlarına dönüşmektedir. Oluşan bu iyonlar iyon iletken elektrolitten difüzyon yolu ile anot bölgesine transfer edilmektedir. Anoda beslenen hidrojen, oksijen iyonları ile birleşerek elektronları ve suyu açığa çıkarmaktadır. Elde edilen bu elektronların dış bir devre yardımı ile katoda aktarılması ile devre tamamlanmakta ve elektron akışı sayesinde elektrik enerjisi üretilmektedir. Hidrojen ve oksijen ile çalışan tipik bir KOYP'de meydana gelen reaksiyonlar ise aşağıda verilmiştir:





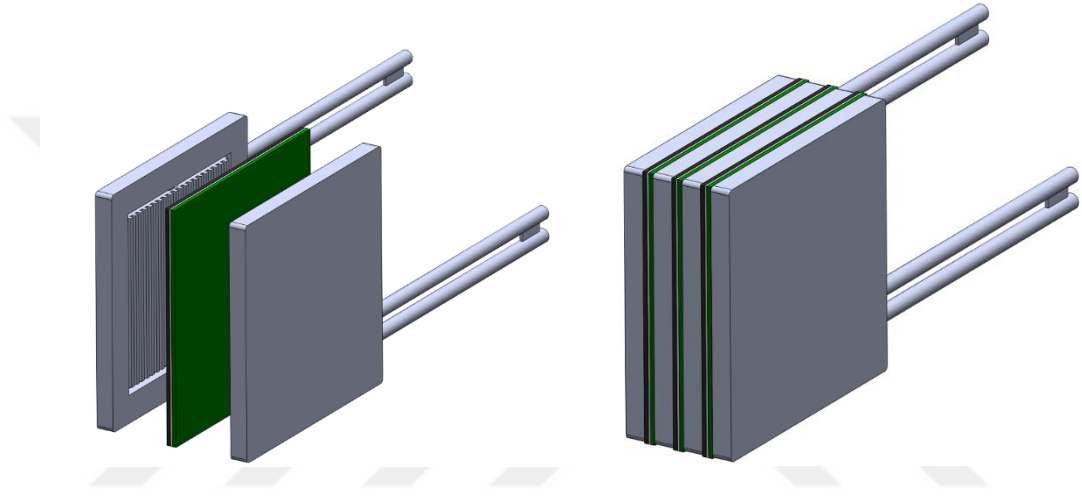
Şekil 1.2. KOYP çalışma prensibi (Timurkutluk vd., 2016)

### 1.3.1 KOYP bileşenleri

Membran elektrot grubu diğer yakıt pillerinde olduğu gibi KOYP sistemlerinin de en önemli elemanı olarak dikkat çekmektedir. KOYP MEG yapısı katı ve yoğun bir oksijen iyonu iletken seramik elektrolit tabakasının farklı yüzeylerine işlenmiş olan sırası ile yakıt ve oksijen katalizörleri içeren gözenekli ve yine seramik esaslı anot ve katot elektrotlarından oluşmaktadır. Elektrik enerjisinin üretildiği bu yapıdan üretilen akımın toplanması ise interkonnektör adı verilen elektronik iletken plakalar ile sağlanmaktadır. Yakıt ve oksitleyicinin sisteme beslenmesi ve oluşan ürünlerin sistemden uzaklaştırılması ise bu plakalar üzerine işlenmiş akış kanalları aracılığı ile gerçekleştirilmektedir. KOYP’lerde en yaygın kullanılan elektrolit malzemesi itriyum oksit ile stabilize edilmiş zirkonyum oksit (YSZ) iken anot ve katot malzemeleri ise sırası ile NiO (nikel oksit)-YSZ ve LSM (stronsiyum dop edilmiş mangan oksit)-YSZ olarak dikkat çekmektedir. Gerek KOYP anot gerekse de katot katalizörleri içerisine bir miktar elektrolit malzemesi eklenmektedir. Bu durum üçlü faz bölgelerinin sayısını ve uzunluğunu artırmak için gerekli olduğu gibi gerek MEG gerekse de interkonnektör ve sızdırmazlık gibi hücre/stak elemanları ile ısıl genleşme uyumunun sağlanması ve böylece ısıl gerilme kaynaklı

mekanik hasarların önlenmesini de amaçlamaktadır. İnterkonnektör malzemesi olarak ise yüksek sıcaklığa dayanıklı paslanmaz çelik özel alaşımlar sıklıkla tercih edilmektedir.

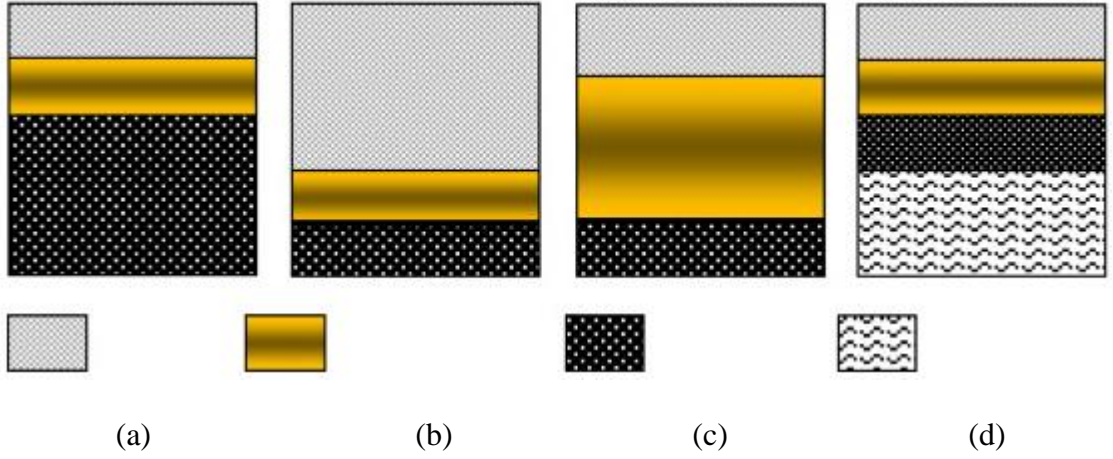
Bir MEG, iki akım toplayıcı plaka gerekli sızdırmazlık ve akım toplayıcı yardımcı elemanlardan meydana gelen yapı KOYP (tek) hücresi olarak adlandırılmaktadır. Tek hücreden elde edilen akım ve voltaj değerleri sınırlı olduğu için istenilen gereksinimlere bağlı olarak tek hücreler elektriksel olarak yine interkonnektörler yardımı ile seri veya paralel bağlanarak KOYP çoklu hücre veya staklarını meydana getirmektedir. KOYP tek hücre ve stak gösterimi Şekil 1.3'te verilmiştir.



Şekil 1.3. KOYP tek hücre (sol) ve üç hücreli stak (sağ) (Timurkutluk vd., 2016)

### 1.3.2 KOYP MEG yapıları

Seramik malzemelerden imal edilen KOYP MEG, yaygın olarak yapıya mekanik destek olan bir bileşen üzerine inşa edilmektedir. Destek olarak adlandırılan bu yapıya göre KOYP'ler elektrot (anot veya katot) ve elektrolit destekli olarak üretilmektedir. (Şekil 1.5). Elektrolit destekli MEG, anot veya katot destekli hücelere göre daha kalın bir elektrolit tabakası bulundurmaktadır. Mekanik olarak elektrolit destekli hücreler gözenekli elektrot destekli hücelere göre daha güçlü bir yapıya sahip olmaktadır. Fakat kalın elektrolit tabakası kullanılmasının sonucunda ortaya çıkan yüksek elektrolit (iyonik) direnci nedeni ile istenilen performans değerlerine ulaşılması için elektrolit destekli hücreler daha yüksek sıcaklıklarda çalışmaktadır.

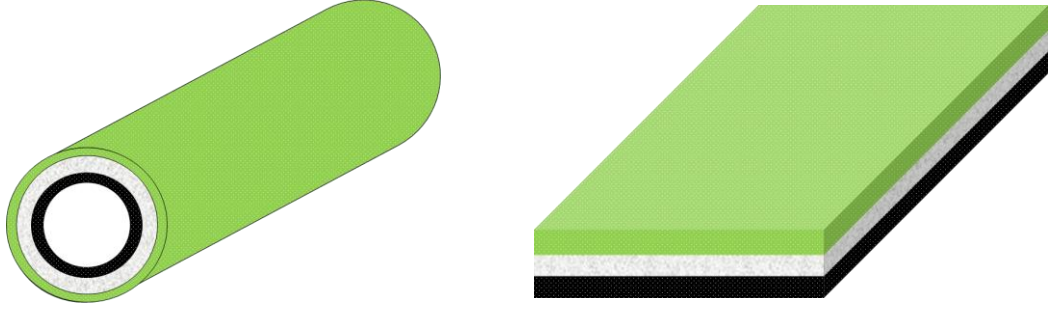


**Şekil 1.4.** katot (a), anot (b), elektrolit (c) ve metal/gözenekli yapı destekli (d) KOYP MEG tasarımları (Timurkutluk vd., 2016)

Elektrot destekli hücrelerde ise elektrolit tabakası daha ince olmakta ve bu sayede azalan elektrolit direnci sayesinde elektrolit destekli hücrelere göre elektrot destekli hücreler daha düşük çalışma sıcaklıklarında daha yüksek performans sergileyebilmektedir. Fakat anot veya katot destekli hücrelerdeki kalın anot ve katot tabakaları gaz geçişlerini sınırlamaktadır. KOYP'ler ayrıca harici bir destek üzerine de inşa edilebilmektedir. Metal destekli, gözenekli yapı destekli vb. olan bu tasarımlar ise karmaşık yapıları, sınırlı akış alanı tasarımı ve yüksek üretim maliyetleri ile ön plana çıkmaktadır.

### 1.3.3 KOYP geometrileri

Hücre/stak tasarımına göre KOYP'ler temel olarak düzlemsel ve tüp KOYP olmak üzere ikiye ayrılmaktadır (Şekil 1.5). Düzlemsel tasarım büyük boşluklar olmaksızın stak oluşturmaya olanak sağladığı için hacimsel olarak daha küçük olabilmektedir. Ek olarak, düzlemsel tasarımda kullanılan interkonnektör plakalar, hücreler arasında ve MEG'den daha kısa akım toplama yolu sayesinde daha basit bir elektrik bağlantısı sağlamaktadır. Tüp tasarıma göre üretim maliyeti de daha düşük olan düzlemsel KOYP'ler bu sayede daha yüksek güç yoğunlukları sergilemektedir. Fakat düzlemsel tasarımda, tüp tasarıma kıyasla daha karmaşık ve zorlu bir sızdırmazlık uygulaması gerektirmektedir. Özellikle stak uygulamalarında tüp tasarım daha kolay bir interkonnektör uygulaması da sunmaktadır. Yassı tüp (flat tube), seri bağlı entegreli düzlemsel veya tüp (segmented in series/integrated), konik (cone-shaped), bal peteği (honeycomb) ve mikro-tüp (micro tubular) olmak üzere düzlemsel ve tüp geometrilerinden modifiye edilmiş bir dizi KOYP geometrisine de literatürde rastlamak mümkündür.



Şekil 1.5. KOYP geometrileri: düzlemsel (sağ) ve tüp (sol) KOYP

#### 1.4 Mikro-tüp KOYP

Düzlemsel KOYP'lere benzer şekilde tüp KOYP'lerin performansı çap küçültüldükçe iyileşmektedir. Bu kapsamda çapı 5 mm'den küçük olan tüp KOYP'ler mikro-tüp KOYP olarak adlandırılmaktadır. Mikro-tüp KOYP fikri ilk olarak Kendall tarafından ortaya atılmış ve ilk mikro-tüp KOYP ekstrüzyon yöntemi ile 1 mm çapında YSZ elektrolit destekli olarak üretilmiştir (Kendall, 2010). Silindirik geometrisi ve küçük boyutu sayesinde kolay sızdırmazlık sağlanabilmesi, yüksek güç yoğunluğu, iyi termal döngü ve yüksek termal şok dayanımı ortaya koyan bu KOYP tasarımı, hızlı devreye alma ve çıkarma süreleri ile sabit uygulamaların yanı sıra mobil uygulamalar için de bir adım öne çıkmaktadır (Van Herle vd., 2000; Suzuki vd., 2009b; Panthi vd., 2015). Mikro-tüp KOYP'lere ilişkin detaylı bilgiler Bölüm 2'de sunulmuştur.

#### 1.5 Tezin Amacı

Yakıt pillerinin ticarileşmesi ve hidrojen teknolojileri uygulamalarının önünde iki temel problem bulunmaktadır: servis süresi ve maliyet. Mikro-tüp katı oksit yakıt pili (KOYP), çapı birkaç milimetre civarında olan silindirik yapıdaki hücrelerdir. KOYP'lerin gerçek piyasa uygulamalarında çok yüksek potansiyele sahip olan bu hücreler, termal gerilmelere karşı silindirik doğaları gereği sahip oldukları yüksek dayanım ve mevcut düzlemsel hücrelere göre daha kolay sızdırmazlık avantajları ile ön plana çıkmaktadır. Yüksek sıcaklık buhar ve CO<sub>2</sub>-buhar birlikte elektrolizi için uygun oldukları kanıtlanan mikro-tüp KOYP'ler, yüksek hacimsel ve özgül güç yoğunluklarının yanı sıra çok hızlı devreye girme ve dinamik yüklere çok daha çabuk cevap verme özelliklerini de barındırmaktadır. Bütün bu özellikler mikro-tüp KOYP'leri taşınabilir uygulamalar için düşük sıcaklık alternatiflerine göre bir adım yukarı taşımaktadır. Bu yüzden bu doktora

tez çalışmasında, mikro-tüp KOYP sistemlerinde elektrik üretiminden sorumlu ve en kritik birim olan seramik membran elektrot grubu geliştirilmesi üzerine yürütülecek bir dizi deneysel ve teorik iyileştirme çalışmalarıyla yüksek güç yoğunluğuna sahip mikro-tüp hücrelerin; Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Prof. Dr. T. Nejat Veziroğlu Temiz Enerji Uygulama ve Araştırma Merkezi bünyesinde ve Vestel Savunma Sanayi A.Ş. desteğinde imal edilmesi ve bu mikro-tüpleri kullanan bir stağın imal ve test edilmesi amaçlanmaktadır.



## BÖLÜM II

### LİTERATÜR ÖZETİ

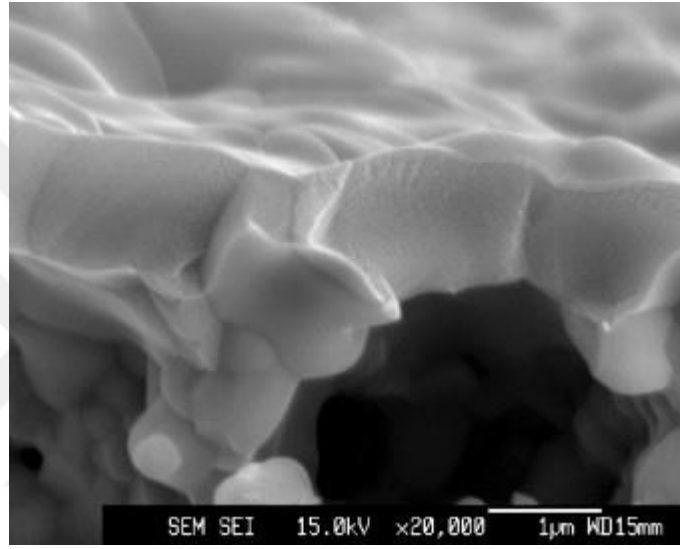
#### 2.1 Mikro-tüp KOYP Hücre Üretimi

Mikro-tüp KOYP destek tabakası üretiminde literatürde yaygın olarak kullanılan teknikler geleneksel ekstrüzyon tekniği ve yakın zamanda ortaya çıkan faz değişimi / inversiyonu (phase inversion) temelli ekstrüzyon tekniği olarak ikiye ayrılmaktadır. Konvansiyonel ekstrüzyon tekniğinde pasta ya da plastik kütle formunda bir karışım kullanılırken, faz değişimi temelli ekstrüzyon yönteminde sıvı formda bir karışım kullanılmaktadır. Faz inversiyonunda katılaşma, tüpün ekstrüzyondan hemen sonra kurutulduğu ekstrüzyon işlemine kıyasla, çözücü-çözücü olmayan fazların değişimi tarafından başlatılan faz inversiyonu işlemi ile gerçekleşmektedir.

Geleneksel ekstrüzyona kıyasla faz inversiyon temelli ekstrüzyon işleminin ve sinterlemenin en önemli avantajı, içi boş içyapılarının kontrol edilebilirliği olarak dikkat çekmektedir. Ayrıca, bu teknikle özellikle anot destekli mikro-tüplerin çubuk ve sünger tipi boşluklu bir yapıya sahip olması sağlanabilmektedir. Çubuk tipi boşluklar, anot akım toplayıcı tabakası olarak görev yapmakta ve bu kapsamda gaz geçişine izin veren daha büyük gözenek boyutu ve daha yüksek boşluklara sahip olmaktadır. Sünger tipi boşluklar ise elektrolit tabakasına yakın bölgede yer almakta ve sahip olduğu küçük gözenek boyutu sayesinde anot elektrokimyasal reaksiyon bölgelerinin sayısını arttırmaktadır. Diğer bir ifade ile bu bölge, anot işlevsel tabaka görevi görmektedir. Literatürde faz inversiyon tekniği ile mikro-tüp KOYP üretimi üzerine birçok çalışma olmakla birlikte (Yang vd., 2008b; Yang vd., 2009; Yang vd., 2010; Chen vd., 2011; Othman vd., 2011b; Othman vd., 2011a; Zhao vd., 2011b; Li vd., 2014c; Li vd., 2014b; Li vd., 2015), bu çalışmaların detayları tez konusu kapsamı dışında kaldığı için burada ele alınmamıştır.

Literatürde yer alan geleneksel ekstrüzyon tekniği ile mikro-tüp KOYP üretimi çalışmalarında hücreler yaygın olarak anot destekli olarak üretilmektedir. Elektrolit ve katot üretiminde ise genel olarak daldırma kaplama (dip coating) tekniği kullanılmaktadır. Suzuki vd. (2006a), örneğin, NiO-GDC anot destek mikro-tüpleri ekstrüzyon yöntemi ile ürettikten sonra daldırma kaplama tekniği ile GDC elektrolit ile kaplamıştır. 1450 °C

sıcaklıkta 6 saatlik bir sinterlemeden sonra LSCF-GDC katot yine daldırma kaplama tekniği ile GDC elektrolit üzerine kaplanmıştır. 1000 °C sıcaklıkta 1 saat boyunca gerçekleştirilen katot sinterlemesinin ardından anot destekli mikro-tüplerin dış çapı 0,8 mm ve uzunluğu 12 mm olarak ölçülmüştür. Katot ise 8 mm uzunluğa ve 0,2 cm<sup>2</sup> aktif alana sahip olacak şekilde üretilmiştir. Anot destekli mikro-tüp KOYP hücreler, 450-550 °C arası sıcaklıklarda ve azot içerisinde % 20 oranında nemli hidrojen eklenmiş yakıt altında gerçekleştirilen performans ölçümlerinde 110-350 mW/cm<sup>2</sup> arasında maksimum güç değerleri sergilemiştir.



**Şekil 2.1.** Tek tanecik kalınlığında YSZ elektrolit yapısı (Suzuki vd., 2010)

Ekibin bir diğer çalışmasında benzer yapıdaki NiO-GDC anot destekli mikro-tüpler ekstrüzyon ve daldırma kaplam yöntemi ile imal edilerek test edilmiştir (Suzuki vd., 2006b). Bir önceki çalışmadan farklı olarak anot destekli mikro-tüplerin çapı 1,6 mm ve uzunluğu 1 cm olup aktif katot uzunluğu 7 mm (0,35 cm<sup>2</sup> aktif alan) olarak ayarlanmıştır. Yine azot içerisinde % 20 oranında nemli hidrojen yakıt altında gerçekleştirilen testlerde mikro-tüp hücreler 450-570 °C arası çalışma sıcaklıklarında 203-1000 mW/cm<sup>2</sup> maksimum güç yoğunluğu göstermiştir. Suzuki vd. (2010) YSZ daldırma kaplama işleminin üniformluğu ve NiO-YSZ anot destek mikro-tüp çekmesinin kontrolü sayesinde tek bir tanecik kalınlığında (< 1 µm) yoğun ve çatlaksız bir elektrolit tabakası üretmeyi başarmıştır (Şekil 2.1). Ekstrüzyon yöntemi ile imal edilen NiO-YSZ anot destek mikro-tüp, daldırma kaplama tekniği ile YSZ elektrolit ile kaplanarak 1200-1400 °C aralığında birlikte sinterlenmiştir. 1350 °C'den daha küçük sinterleme sıcaklıklarında boşluklu bir yapıya sahip olan YSZ elektrolitteki boşlukların 1350 °C ve üzeri sıcaklıklarda sinterleme

sonrasında giderildiği belirlenmiştir. Bu yüzden birlikte sinterleme sıcaklığı 1350 °C olarak optimize edilerek, YSZ elektrolitin yüzeyi sırası ile GDC ara tabaka ve LSCF-GDC katot ile yine daldırma kaplama metodu ile kaplanmıştır. 550 °C ve 600 °C çalışma sıcaklıklarında, nemli hidrojen ve açık katot şartlarında gerçekleştirilen performans ölçümlerinde mikro-tüp hücreden sırası ile 0,2 W/cm<sup>2</sup> ve 0,39 W/cm<sup>2</sup> maksimum güç yoğunlukları elde edilmiştir.

Aynı ekip bir başka çalışmalarında yine ekstrüzyon ve daldırma kaplama yöntemlerini kullanarak çapı sadece 0,4 mm olan NiO-YSZ anot destekli mikro-tüpler üretmiştir (Suzuki vd., 2008a). Daldırma kaplama ile GDC elektrolit (8 µm) ve LSCF-GDC katot (0,06 cm<sup>2</sup> aktif alan) kaplanan 1 cm boyundaki mikro-tüpler, nemli hidrojen ve açık katot şartlarında test edilmiştir. Anot destekli mikro-tüp KOYP hücreleri, 450-550 °C arası çalışma sıcaklıklarında 80-300 mW/cm<sup>2</sup> arasında maksimum güç yoğunlukları sergilemiştir. Sin vd. (2011) benzer üretim tekniklerini kullanarak NiO-GDC (kütlece 70:30) anot destekli mikro-tüpler üretmiştir. GDC elektrolit ve LSCF-GDC katot içeren hücrelerin iç ve dış çapı sırası ile 1,2 mm ve 1,6 mm olarak verilirken, GDC elektrolit kalınlığı 10 µm olarak ölçülmüştür. Katot uzunluğu 8 mm olan mikro-tüpler 550 °C çalışma sıcaklığında ve % 3 nemli hidrojen yakıt altında, 1,31 W/cm<sup>2</sup> maksimum güç yoğunluğuna ulaşmıştır. Bu değer literatürde yer alan en yüksek mikro-tüp performanslarından birisi olarak dikkat çekmektedir.

## **2.2 Mikro-tüp Anot Destek Özelliklerinin Performansa Etkisi**

Mikro-tüp KOYP anot destek ekstrüzyon sonrasında elektrolit ile kaplanmakta ve bu iki tabaka yaygın olarak birlikte sinterlenmektedir. Bu kapsamda gerek küçük iç çap gerekse de ince kalınlığından dolayı anot destek mikro-yapısının hücre performansı üzerindeki etkisi oldukça önemli olmaktadır. Literatürde yer alan çalışmalar incelendiğinde, anot destek imalatında kullanılan toz boyutu ve oranlarının, ekstrüzyon çamuru içeriğinin, birlikte sinterleme sıcaklığının, anot destek mikro-tüp kalınlık, uzunluk ve gözenekliliğinin hücre performansı üzerinde önemli bir etkisi olduğu görülmektedir. Örneğin, Sumi vd. (2012b) imal ettikleri NiO-YSZ anot destekli mikro-tüp hücreleri empedans tekniği ile incelemiştir. Kütlece 6:4 oranındaki NiO-YSZ toz karışımına akrilik reçine (gözenek yapıcı) ve selüloz (bağlayıcı) eklenerek hazırlanan su bazlı solüsyon; 2,4 mm dış ve 2,0 mm iç çapa sahip bir kalıp içeren piston silindir yardımı ile ekstrüde

edilmiştir. Ekstrüzyon sonrası bir gece kurumaya bırakılan anot destek mikro-tüp üzerine alkol bazlı olarak hazırlanan YSZ elektrolit daldırma kaplama tekniği kaplanmıştır. Anot destekli elektrolit mikro-tüp yapısı daha sonra 1350 °C ve 1400 °C sıcaklıklarda sinterlenerek iki farklı mikro-yapı elde edilmiştir. Elektrolit tabakası üzerine önce GDC ara tabaka ve daha sonra LSCF katot yine daldırma kaplama tekniği ile kaplanarak sırası ile 1200 °C ve 1050 °C sıcaklıklardaki sinterleme işlemlerinden sonra anot destekli mikro-tüp KOYP imalatı tamamlanmıştır. Sinterleme sonrasında mikro-tüplerin dış çapı 1,8 mm ve katot aktif alanı 0,6 cm<sup>2</sup> olarak ölçülmüştür. Anot destekten katoda doğru tabaka kalınlıkları ise sırası ile 200, 5, 1 ve 20 µm olarak verilmiştir. Arşimet tekniği ile belirlenen anot desteklerin gözeneklilikleri 1350 °C sinterlenen örnek için % 34 ve 1400 °C sıcaklıkta sinterlenen örnek için ise % 31 olarak belirlenmiştir. Taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen mikro-fotoğraflar, anot destek mikro-yapısının; akrilik reçinenin sinterleme sırasındaki yanması sonucunda ortaya çıkardığı birkaç mikron çapındaki makro boyutta boşluklar içerdiğini ortaya koymuştur. Hacimce %10-40 hidrojen içeren 50 mL/dak yakıt ve 50 mL/dak hava debilerinde gerçekleştirilen performans ölçümlerinde, özellikle yüksek yakıt kullanım oranlarında yüksek sıcaklıkta sinterlenen ve dolayısı ile daha küçük gözenekliliğe sahip anot destek içeren mikro-tüpün daha düşük bir performans sergilemiştir. DRT (distribution of relaxation times) tekniği ile yorumlanan empedans ölçümleri, yüksek sinterleme sıcaklığı sonucunda oluşan düşük gözenekliliğin yüksek difüzyon direncinin yanı sıra yüksek aktivasyon direncine de sebep olduğunu göstermiştir.

Suzuki vd. (2007a) ise 0,8 mm çapında ve 8 mm uzunluğunda NiO-GDC anot destekli mikro-tüp geliştirmiştir. Ekstrüzyon yöntemi ile imal edilen NiO-GDC anot destek mikro-tüpler daldırma kaplama tekniği ile GDC elektrolit ve LSCF-GDC katot ile kaplanmıştır. Katot uzunluğunun 5 mm olduğu hücrelerin aktif alanı 0,13 cm<sup>2</sup> ve ağırlığı 0,015 g/cm olarak verilmiştir. Nemli hidrojen yakıt altında test edilen mikro-tüp hücreler 450, 500 ve 550 °C çalışma sıcaklıklarında sırası ile 273, 628 ve 1017 mW/cm<sup>2</sup> maksimum güç yoğunluğu sergilemiştir. Elde edilen yüksek performans anot destek mikro-tüpün mikro-yapısındaki irili ufaklı gözenek dağılımıyla açıklanmıştır. İndirgenme öncesinde % 46 gözenekliliğe sahip olan anot destek mikro-tüpteki büyük çaplı gözeneklerin gaz dağılımı mikro gözeneklerin ise elektrokimyasal reaksiyon bölgeleri için önemi vurgulanmış ve elde edilen mikro-yapının bu ikisi arasındaki dengeyi sağladığı ifade edilmiştir.

Anot gözeneklilik ve gözenek yapısı üzerine yoğunlaşan başka bir çalışmada farklı gözenek yapıcı malzemeler farklı oranlarda NiO-YSZ anot destek ekstrüzyon çamuruna eklenerek elektrokimyasal ve mekanik performansa olan etkileri incelenmiştir (Sumi vd., 2013a). Bu kapsamda akrilik reçine ve grafitin, gözenek yapıcı olarak karşılaştırması sunulmuştur. Gerçekleştirilen mikro-yapı, mekanik ve performans analizleri neticesinde, her iki gözenek yapıcının da benzer mekanik özellikler ortaya koyduğu belirlenmiştir. Fakat akrilik reçine NiO-YSZ anot destek mikro-tüpünde birkaç mikron çapında büyük gözenekler oluşturmuş ve bunun sonucunda daha düşük yakıt kullanım oranları (% 72) elde edilmiştir. Grafit ile imal edilen örnek ise düşük gözenek boyutu ve gözenekliliğe rağmen % 93 yakıt kullanım oranı sergilemiştir. Grafitin ayrıca homojen bir gözenek yapısı oluşturduğu rapor edilmiştir. Anot destekli mikro-tüplerin mekanik dayanımının incelendiği bir diğer çalışmada, ekstrüzyon ile imal edilen 1,7 mm çapındaki NiO-GDC anot destek mikro-tüplerinin dayanımı patlatma testleri ile belirlenmiştir (Roy vd., 2009). Sinterleme sıcaklığı, mikro-tüp kalınlığı, anot gözenek yapıcı miktarı ve anot indirgememesinin mekanik dayanım üzerindeki etkisi de incelenmiştir. İndirgenmemiş, 1400 °C sinterlenmiş, hacimce % 40 gözenek yapıcı ile hazırlanmış ve 315 µm kalınlıktaki mikro-tüp standart olarak seçilmiştir. Bu tüpler,  $22,4 \pm 1,5$  MPa ortalama patlatma dayanımı ortaya koymuştur. Gözenek yapıcı miktarının artırılması ile mikro-tüp dayanımında beklenildiği gibi bir düşüş yaşanırken, bu miktarın % 50 ve % 60 olduğu örnekler ise sırası ile  $16,5 \pm 4,2$  MPa ve  $11,7 \pm 7,5$  MPa ortalama patlama dayanımı sergilemiştir. Aynı dış çapta mikro-tüp kalınlığının 230 µm'ye indirilmesi durumunda ise ortalama patlatma dayanımı  $34,3 \pm 6,9$  MPa değerine yükselmiştir. Bu durum artan iç çapa bağlanmıştır. İndirgeme sonrasındaki tüplerin dayanımının  $34,2 \pm 16,5$  MPa olarak değiştiği belirlenmiştir. Sinterleme sıcaklığının düşürülmesi ise beklenenin aksine patlatma dayanımında bir miktar iyileşmeye neden olmuştur. Bu ve elde edilen diğer değerler arasındaki büyük farklılıklar üretim sırasındaki tutarsızlıklara bağlanmıştır.

Bir başka çalışmada NiO-YSZ (hacimce 1:1) anot destek mikro-tüp ekstrüzyon çamurundaki toz oranı ve anot destek elektrolit yapısının birlikte sinterleme sıcaklığı üzerine yoğunlaşmıştır (Monzon vd., 2014). Bu amaçla katı toz içeriği hacimce % 45-65 arasında değişen dört farklı ekstrüzyon çamuru hazırlanmıştır. Anot destek mikro-tüpler ekstrüzyon sonrası daldırma kaplama yöntemi ile YSZ elektrolit ile kaplanmış ve bu iki bileşen 1350-1600 °C arasındaki sıcaklıklarda birlikte sinterlenmiştir. Yine

daldırma kaplama yöntemi ile kaplanan katot ise LSM-YSZ (hacimce 1:1) katot işlevsel ve LSM-YSZ (hacimce 4:1) katot akım toplayıcı tabakadan oluşturulmuştur. Sinterleme işlemi sonrasında 22 µm kalınlıkta elektrolit ve 34 µm kalınlığında katoda sahip olan anot destekli mikro-tüp hücrelerin son ölçüleri; 50 mm boy, 700 µm cidar kalınlığı ve 3,4 mm dış çap olarak verilmiştir. Ekstrüzyon çamurundaki katı toz oranı çalışmalarında karışımların iyi bir homojenlik, uygun tork değerleri ve termo-plastik davranış sergiledikleri belirlenmiştir. Viskozite ölçümleri de bütün örneklerin (<1000 Pa·s) ekstrüzyon için uygun olduğunu göstermiştir. Bu yüzden ekstrüzyon çamuru katı toz oranı hacimce % 65 olarak seçilmiştir. Mikro-yapı analizleri neticesinde anot destek ve elektrolit tabakaları 1350 °C ve 1400 °C sıcaklıklarda birlikte sinterlenen örneklerde sırası ile kırılmalar ve dikey küçük delikler tespit edilmiştir. 1600 °C birlikte sinterleme sıcaklığında ise anot destek elektrolit yapısında bükülmeler oluşmuştur. Bu yüzden performans ölçümlerine anot destek elektrolit tabakaları 1450 °C ve 1500 °C sıcaklıkta sinterlenen örneklerle devam edilmiştir. Elektrokimyasal analizler 1450 °C sıcaklıkta sinterlenen elektrolit tabakasının yeterince yoğun olmadığını ortaya koymuştur. Bu mikro-tüp 850 °C çalışma sıcaklığında ve 0,5 V çalışma voltajında 0,35 W/cm<sup>2</sup> güç yoğunluğu sergilerken, 1500 °C sıcaklıkta birlikte sinterlenen hücre aynı şartlarda 0,7 W/cm<sup>2</sup> güç yoğunluğu ortaya koymuştur.

Suzuki vd. (2009a) NiO-GDC anot destek mikro-tüp ekstrüzyon çamurunda kullanılan NiO başlangıç toz boyutunun etkisini araştırmıştır. Bu amaçla 5 µm ve 0,5 µm boyutunda NiO kullanılarak NiO-GDC anot destek mikro-tüpler ekstrüzyon tekniği ile imal edilmiştir. Büyük toz boyutlu NiO içeren örneğin ekstrüzyon çamurunda gözenek yapıcı kullanılmazken diğer örnekte polimetilakrilat gözenek yapıcı olarak eklenmiştir. Her iki mikro-tüp daldırma kaplama tekniği ile GDC elektrolit ve LSCF-GDC katot ile kaplanmıştır. Büyük tane boyutlu NiO tozlarından imal edilen mikro-tüpün (Hücre 1) son uzunluğu ve cidar kalınlığı sırası ile 1,6 mm ve 0,4 mm, diğer mikro-tüpün (Hücre 2) uzunluğu ve cidar kalınlığı ise sırası ile 0,8 mm ve 0,5 mm olarak rapor edilmiştir. Gerçekleştirilen analizler neticesinde her iki örnekten de yüksek performans değerleri elde edilmiş olmakla birlikte daha küçük boyutlarda olan ve daha ince elektrolit tabakası içeren Hücre 2 daha yüksek bir performans ortaya koymuştur. 550 °C çalışma sıcaklığında Hücre 1 ve Hücre 2'den nemli hidrojen yakıt altında (azot gazı içerisinde hacimce % 40 nemli hidrojen) elde edilen maksimum güç yoğunluğu değerleri sırası ile 857 mW/cm<sup>2</sup> ve 1017 mW/cm<sup>2</sup> olarak rapor edilmiştir. Elde edilen yüksek güç değerleri

anot mikro-yapısının gerek gaz geçirgenliği gerekse de yüksek üçlü faz bölgeleri sunabilecek şekilde tasarlanması ile açıklanmıştır.

Yamaguchi vd. (2007) ekstrüzyon ile ürettikleri NiO-GDC (kütlece 1:1) anot destek mikro-tüpleri farklı sıcaklıklarda (1000-1400 °C) ön sinterleme işlemine tabi tutmuştur. Bu mikro-tüpler üzerine GDC elektrolit daldırma kaplama tekniği ile kaplanarak 1450 °C sıcaklıktaki birlikte sinterlenmiştir. Anot destek mikro-tüpe uygulanan farklı ön sinterleme sıcaklıklarının elektrolit kalitesi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Yapılan analizler neticesinde anot destek mikro-tüp ön sinterleme sıcaklığı arttıkça GDC elektrolit kalınlığı ve yoğunluğunun azaldığı belirlenmiştir. Bu durum artan ön sinterleme sıcaklığı ile azalan anot destek gözenekliliğine bağlanmıştır. 1000-1100 °C arasında anot destek mikro-tüpe uygulanan ön sinterleme işleminin istenilen yoğunluk ve kalınlıkta GDC elektrolit elde etmek için uygun olduğu görülmektedir. Optimizasyonlar sonrasında çapı 1,5 mm, boyu 15 mm, katot uzunluğu 6,3 mm ve aktif alanı 0,29 cm<sup>2</sup> olan mikro-tüpler 550 °C sıcaklıkta 0,4 W/cm<sup>2</sup> maksimum güç yoğunluğu üretmiştir. Anot destek mikro-tüp ön sinterleme sıcaklığının elektrolit kalitesine etkisinin incelendiği bir başka çalışma, NiO-YSZ (kütlece 65:35) anot destekli mikro-tüp ve YSZ elektrolit üzerinde gerçekleştirilmiştir (Du ve Sammes, 2004). Ekstrüzyon yöntemi ile üretilen anot destek mikro-tüpler 900-1300 °C arasında değişen sıcaklıklarda bir ön sinterleme işlemine tabi tutulduktan sonra daldırma kaplama yöntemi ile YSZ elektrolit ile kaplanmıştır. Daha sonra her iki tabaka 1450 °C sıcaklıkta birlikte sinterlenmiştir. Yapılan incelemeler neticesinde, Yamaguchi vd. (2007)'nin NiO-GDC anot destek için elde ettikleri sonuca benzer şekilde, 1000-1100 °C arasında ön sinterleme işlemine tabi tutulmuş NiO-YSZ anot destek mikro-tüpün ince film YSZ kaplaması için en uygun platformu oluşturduğu sonucuna varılmıştır.

### **2.3 Mikro-tüp KOYP Dayanımı**

Literatürde mikro-tüp KOYP hücrelerinden çok yüksek güçler edilen çalışmalar olmakla birlikte mikro-tüp KOYP'lerin uzun süreli çalışma sırasındaki performans değişiklikleri, aç/kapa ve ısıl döngü dayanımları ve redoks toleransları da servis süreleri, dayanıklılık ve ticarileşme açısından büyük önem arz etmektedir. Dikwal vd. (2009) uzun süreli çalışma sırasındaki mikro-tüp KOYP performans kayıplarının temel nedeninin çalışma sırasındaki nikel sinterlenmesi olduğunu ifade etmiştir. Yamaguchi vd. (2011) ekstrüzyon

tekniki ile imal ettikleri NiO-GDC anot destekli mikro-tüpleri uzun süreli çalışma testlerine tabi tutmuştur. Daldırma kaplama tekniği ile üretilen GDC elektrolit ve LSCF-GDC katot içeren mikro-tüplerin çapı 1,8 mm ve katot aktif uzunluğu 20 mm (1,1 cm<sup>2</sup> aktif alan) olarak verilmiştir. 100 saat boyunca 0,7 V çalışma voltajında ve 500 °C çalışma sıcaklığında gerçekleştirilen ömür testlerinde hücre performansı 150 mW/cm<sup>2</sup> civarında neredeyse sabit kalmıştır. Performans düşüş hızı ise 100 saatte % 0,25 olarak hesaplanmıştır. Sammes ve Du (2007) ise LSGM elektrolit destekli mikro-tüp KOYP için 0,7 V çalışma voltajı ve 800 °C çalışma sıcaklığında 500 saat sonrasında % 12'lik bir performans kaybı rapor etmiştir. Başka bir çalışmada soğuk izostatik pres ile imal edilen NiO-YSZ anot destek mikro-tüpler, spreycaplama ile YSZ elektrolit ve daldırma kaplama ile LSM-YSZ (kütlece 50:50) katot işlevsel ve LSM-YSZ (kütlece 80:20) katot akım toplayıcı tabaka ile kaplanmıştır. Anot destek tabakası 1000 °C sıcaklıkta ön sinterlemeye tabi tutulan anot destekli mikro-tüplerin anot destek ve elektrolit tabakaları 1350 °C sıcaklıkta birlikte sinterlenmiştir (Laguna-Bercero vd., 2013). Sinterleme işlemleri sonrasında 2,4 mm iç çap, 300 µm kalınlık ve 100 mm uzunluğundaki anot destekli mikro-tüplerin katot kalınlığı ve aktif alanı sırası ile 40 µm ve 1 cm<sup>2</sup> olarak verilmiştir. Toplamda 650 saat boyunca gerçekleştirilen ömür testlerinin 325 saatlik kısmı 766 °C sıcaklık ve 200 mA/cm<sup>2</sup> çalışma akımında, kalan yarısı ise 873 °C sıcaklıkta ve 500 mA/cm<sup>2</sup> çalışma akımında gerçekleştirilmiştir. Testlerin ilk 25 saatlik bölümünde sonra performansta % 3'lük bir artış tespit edilmiştir. Devam eden 300 saatlik bölümde ciddi bir performans değişimi gözlemlenmemiştir. Daha sonra sıcaklık 873 °C ve çalışma akımı 500 mW/cm<sup>2</sup>'ye yükseltilmiştir. 325 saatlik bu ikinci ömür testinin ardından hücre performansındaki toplam azalma % -4/1000 saat olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bu yüksek dayanım, hücre tasarımında kullanılan düşük sıcaklık sızdırmazlık malzemesi sayesinde hücreye doğru azalan madde difüzyonuna bağlanmıştır. Torrel vd. (2015) NiO-YSZ anot destek, YSZ elektrolit, GDC ara tabaka ve LSCF katottan oluşan anot destekli mikro-tüp KOYP hücreleri ömür testlerine tabi tutmuştur. 150 mm uzunluğundaki tüplerin katot bölgesi 95 mm olup aktif alanı 19,7 cm<sup>2</sup> olarak verilmiştir. Anot destek, elektrolit, ara tabaka ve katot kalınlıkları ise sırası ile 550 µm, 15 µm, 2 µm ve 25 µm olarak ölçülmüştür. Mikro-tüpler 700 °C çalışma sıcaklığında ve % 40 yakıt kullanımında 7 W maksimum güç sergilemiştir. Ömür testlerinde yaklaşık 4,5 W civarında çalıştırılan hücreler % 40 ve % 60 yakıt kullanım oranlarında test edilmiştir. Düşük yakıt kullanım oranlarında test edilen hücrenin performans kaybı 540 mW/1500 saat olarak ölçülürken diğer hücre 400 mW/237 saat değerinde bir kayıp yaşamış ve bu süre sonunda ciddi bir

performans düşüşüne uğramıştır. Elde edilen sonuçlar yakıt kullanım oranının uzun süreli çalışma performansı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğuna işaret etmektedir. Yaşanan performans kayıpları özellikle yüksek yakıt kullanım oranlarında anottaki reaksiyonlar sonucunda ortaya çıkan su sebebiyle uçucu nikel hidroksitlerin tetiklediği nikel kümeleşmesine bağlanmıştır. Kümeleşen nikeller zamanla anot içerisindeki hidrojen geçişini kısıtladığı gibi özellikle elektrolit-anot ara yüzeyinde de ayrılmalara neden olmuştur. Benzer sonuçlara başka bir çalışmada da rastlanmıştır (Galloway ve Sammes, 2009). Çalışmada, ekstrüzyon yöntemi ile imal edilen NiO-YSZ anot destek mikro-tüpler, daldırma kaplama tekniği ile GDC elektrolit ve LSCF-GDC katot ile kaplanmıştır. İmalatı tamamlanan 1,8 mm çapında ve 1,2 cm uzunluğundaki mikro-tüplerin farklı debilerdeki nemli hidrojen yakıt ve yük döngüleri altında performansları incelenmiştir. 450 °C çalışma sıcaklığında 14 gün sonunda hücrelerin maksimum güç yoğunluğunun % 40 azaldığı görülmüştür. Mikro-yapı incelemeleri özellikle anot-elektrolit ara yüzeyinde nikel göçü ve sinterlenmesinin bir sonucu olarak azalan gözenekliliğin performans kaybına neden olduğunu göstermiştir.

Uzun ömürlü mikro-tüp KOYP sistemlerinin geliştirilmesi için diğer bir önemli nokta ise aç/kapa ve ısıl döngü dayanımı olarak dikkat çekmektedir. Campana vd. (2009) soğuk izostatik pres ile imal ettikleri NiO-YSZ anot destek mikro-tüpleri, spreycaplama yöntemi ile YSZ elektrolit ve daldırma kaplama yöntemi ile LSM-YSZ ile kaplayarak ani aç/kapa ve ısıl döngü testlerine tabi tutmuştur. Bu kapsamda, hücreler 15 dakikada 900 °C sıcaklığa ısıtılarak 10 dakika boyunca 400 mA/cm<sup>2</sup> çalışma akımında performans ölçümleri yapılmıştır. Daha sonra 30 dakikada 300 °C sıcaklığa soğutulan mikro-tüpler, 20 kez bu döngüye maruz bırakılmıştır. Hücrelerde çok ciddi boyutlarda bir performans kaybı gözlemlenmezken, özellikle ince kalınlık ve yüksek sinterleme sıcaklığına sahip LSM-YSZ katotlarda tespit edilen Mn kaybına dikkat edilmesi gerektiği vurgulanmıştır. Torrel vd. (2015) ise LSCF katot ve GDC ara tabaka içeren NiO-YSZ anot destekli mikro-tüplerin ısıl döngü performansını araştırmıştır. 19,7 cm<sup>2</sup> aktif alana sahip mikro-tüpler 30 °C/dakika hızla 300-700 °C arası sıcaklıklarda ısıtılıp soğutulmuştur. 100 ısıl döngü sonrasında 440 mW değerinde bir performans kaybı rapor edilmiştir. Dikwal vd. (2009) ısıl döngüler sonrasında mikro-tüp KOYP'lerde ortaya çıkan performans kayıplarının, mikro-çatlaklar ve tabakalar arası ayrılmalardan kaynaklandığını rapor etmiştir.

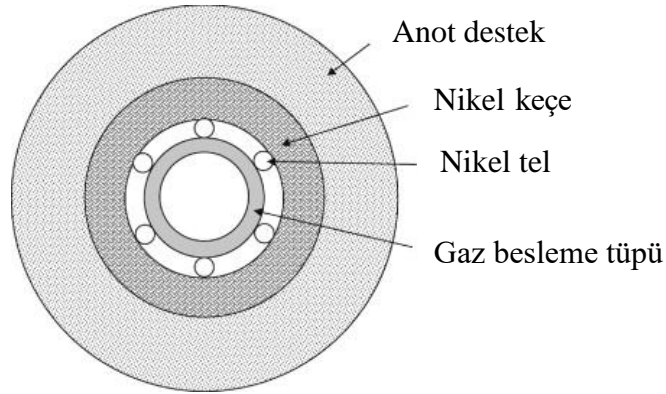
Katı oksit yakıt pillerinde en yaygın anot katalizör malzemesi olarak kullanılan nikel oksidin katalizör görevi görmesi için metalik nikel dönüşürmesi gerekmektedir. Üretim aşamasından sonra nikel oksit formunda olan nikel bu yüzden pil çalıştırılmadan önce genelde saf hidrojen kullanılarak metalik nikel indirgenmektedir. Fakat pil çalışması sırasında, yakıt beslemesinde aksama, sistemin kapatılması veya yakıt dağıtımındaki sızıntılar vb. nedenlerden dolayı hava/oksijenle karşılaşan metalik nikel yeniden nikel okside dönüşmektedir. Bu indirgenme-yükseltgenme (redoks) döngüsü pil çalışma süresince sürekli meydana gelmekte ve bunun sonucunda anot yapısındaki sürekli hacimsel daralma ve genişlemeler mekanik hasarlar oluşturarak anodu zamanla kullanılmaz hale getirmektedir (Waldbillig vd., 2005; Zhang vd., 2005; Klemensø ve Mogensen, 2007; Sumi vd., 2010; Faes vd., 2011a; Faes vd., 2011b; Young ve Birss, 2011). Bu kapsamda mikro-tüp KOYP'lerin redoks dayanımı üzerine literatürde çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmalar arasında Dikwal vd. (2008), kısmi indirgeme ve yükseltgeme koşulları altında NiO-YSZ anot destekli mikro-tüplerin 800 °C'deki redoks toleransını incelemiştir. Kısmi oksitleme işlemi hidrojenin 3 dakikalığına kesilerek onun yerine anoda hava gönderilmesi ile kısmi indirgeme işlemi ise anoda 5 dakika boyunca hidrojen beslenmesi ile sağlanmıştır. 52 kez tekrar edilen bu döngülerin her birinden sonra performans kaybı tespit edilirken ortalama kayıp her bir döngü için % 0,3 olarak rapor edilmiştir. Mikro-yapısal analizler performans kayıplarının redoks döngülerinden dolayı anot yapısında meydana gelen kırılmalar ve anot-elektrolit ara yüzeyinde oluşan ayrılmalardan kaynaklandığını ortaya koymuştur. Pusz vd. (2007) redoks döngülerinin farklı toz boyutları kullanarak ekstrüzyon ile imal ettikleri 5,63 mm iç çapındaki NiO-YSZ anot destek mikro-tüplerin kırılma dayanımları üzerindeki incelemiştir. İnce tozlar kullanılarak imal edilen anot destek mikro-tüplerin 3 redoks döngüsü sonrasında mekanik mukavemetinde % 77'lik bir iyileşme ve sonrasında düşüş tespit edilirken, kalın tozlar kullanılan örneklerin mekanik dayanımları sürekli bir düşme eğilimi göstermiştir. Mikro-yapı incelemeleri ince tozlarla imal edilen örnekte redoks döngüleri sonrasında kümelenmeler olduğunu fakat kalın tozlar kullanılarak üretilen anot desteklerde ciddi bir değişim olmadığını ortaya koymuştur. Laguna-Bercero vd. (2013) NiO-YSZ anot destekli mikro-tüplerin 873 °C sıcaklıkta ve 500 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda ömür testlerini gerçekleştirirken, kazara ortaya çıkan yakıt beslemesindeki kesintinin hücre performansında geri dönüşü olmayan kayıplara neden olduğunu rapor etmiştir. Yapılan mikro-yapısal incelemeler, anottaki nikelin yeniden oksitlenmesi neticesinde ince YSZ elektrolit tabakasında kırılmalar oluştuğunu ortaya çıkarmıştır. Bir başka çalışmada soğuk

izostatik pres ile imal edilen NiO-YSZ anot destekli mikro-tüpler üzerine odaklanılmıştır (Monzon ve Laguna-Bercero, 2012). Anot destek sırası ile spreycaplama tekniği ile YSZ elektrolit ve daldırma kaplama tekniği ile LSM-YSZ katot ile boyanmıştır. 12 cm uzunluğundaki ve 3,5 mm dış çapındaki anot destekli mikro-tüpler % 22 kısmi oksidasyon içeren redoks döngülerinde, döngü başına % 2 civarında bir performans kaybı yaşamıştır. Tam oksitleme sırasında ise elektrolit tabakasında ciddi hasarlar oluştuğu rapor edilmiştir.

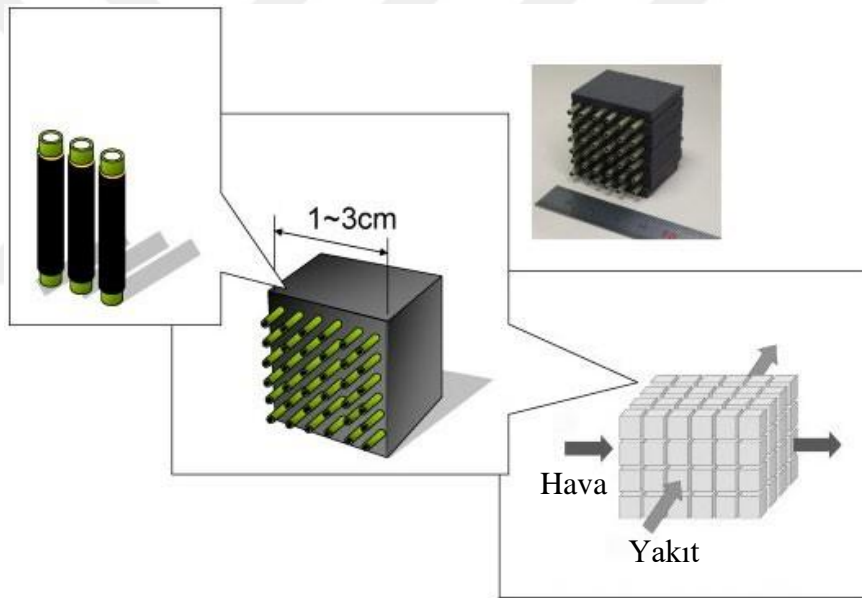
#### **2.4 Mikro-tüp KOYP Akım Toplama Stratejileri**

Mikro-tüp KOYP'lerin en ciddi problemlerinden birisinin silindirik yapısından dolayı zayıf akım toplama verimleri olduğu bilinmektedir (Suzuki vd., 2007b; Virkar vd., 2010). Anot destekli mikro-tüp KOYP'lerde yaygın olarak uygulanan akım toplama tekniği ise iletken tel ve pasta kullanımı olarak dikkat çekmektedir. Bu kapsamda anot desteğin tamamı yerine belli bir bölümü elektrolit ve katot ile kaplanmakta, kalan kısım ise iletken telin iletken bir pasta sürülerek üzerine sarılması için ayrılmaktadır. Katot bölgesinde ise gaz geçişlerine izin verecek bir şekilde katot tabakası üzerine benzer şekilde iletken pasta sürülüp iletken tel ile sarılması yolu ile akım toplanmaktadır. Literatürde akım toplama tekniği üzerine yapılan çalışmalar arasında Suzuki vd. (2007) optimum anot destekli mikro-tüp boyutlarının belirlenmesi için tek bir uçtan ve her iki uçtan olmak üzere iki farklı akım toplama stratejilerini incelemiştir. Her iki metot için oluşturulan eşdeğer devre modelleri yardımı ile farklı anot destek mikro-tüp kalınlık ve uzunlukları için farklı çalışma sıcaklıklarındaki verim kayıpları hesaplanmıştır. Her iki akım toplama tekniğinde de artan tp uzunluğuyla verim kaybının da arttığı tespit edilmiş olmakla birlikte iki uçtan akım toplama metodunun farklı tp çaplarında özellikle yüksek çalışma sıcaklıklarında ve tp uzunluklarında 2-4 kata kadar daha etkin olduğu görülmüştür. Bu teknik yine farklı anot mikro-tp kalınlıklarında da daha düşük kayıplar ortaya koymuştur. Fakat artan anot kalınlığı ile kayıpların azaldığı belirlenmiştir. Lee ve Kendall (2008) ise anot destek mikro-tüpten akım toplamak için tp içerisine nikel elek ve bir pin yerleştirmiştir. Katot tarafında ise katot üzerine gümüş tel sarılarak akım toplanmıştır. Benzer bir çalışmada Lee vd. (2008) NiO-YSZ anot destekli mikro-tüpün anot bölgesinden akım toplamak için gaz besleme tüpü ile anot destek mikro-tüpünün iç kısmına nikel keçe ve nikel tel yerleştirmiştir (şekil 2.2). Nikel tel, nikel keeye punta kaynak ile tutturulmuştur. Suzuki vd. (2008b) ise katot bölgesinden akım toplamak için katot malzemesinden imal edilmiş

gözenekli bir matris içerisine mikro-tüplerin yerleştirilmesini önermiştir. Söz konusu tasarım Şekil 2.3’de verilmiştir.



Şekil 2.3. Katot akım toplama stratejisi (Suzuki vd., 2008b)



Şekil 2.3. Katod akım toplama stratejisi (Suzuki vd., 2008b)

## 2.5 Mikro-tüp KOYP Performans Parametreleri

Anot destek mikro-tüp özellikleri kadar diğer mikro-tüp KOYP bileşenlerinin malzemeleri, tasarımları ve çalışma koşullarının da hücre performansını önemli ölçüde etkilediği literatürde görülmektedir. Akhtar vd. (2010a) katot tabakasının NiO-YSZ anot destekli mikro-tüp üzerindeki konumunun metan yakıt altındaki hücre sıcaklık dağılımı, performansı ve mikro-yapısına olan etkisini incelemiştir. Bu kapsamda, katod bölgesinin mikro-tüptün girişinde, merkezinde, çıkışında ve tamamında olduğu dört farklı

konfigürasyon ele alınmıştır. Göz önüne alınan tasarımlardaki bütün katotlar LSM-YSZ işlevsel ve LSM akım toplayıcı olmak üzere iki tabakalı olarak imal edilmiştir. Toplam tüp uzunluğunun 55 mm olduğu tasarımlardan ilk üçünde aktif katot uzunluğu 18 mm olarak uygulanmışken mikro-tüpün tamamının kaplandığı konfigürasyondaki katot uzunluğu 39 mm olarak verilmiştir. Söz konusu tasarımlardan özellikle yüksek çalışma sıcaklıklarında en yüksek sıcaklık artışı katot bölgesinin mikro-tüpün giriş kısmına kaplandığı hücrede görülmüştür. 750 °C çalışma sıcaklığındaki artış ~93 °C olarak ölçülürken, en yüksek performans 33 mW/cm<sup>2</sup> ile yine bu tasarımdan elde edilmiştir. Fakat taramalı elektron incelemeleri, bu tasarımın giriş kısmına yakın olan anot ve katot bölgelerinde yerel sıcaklık artışından kaynaklanan ciddi hasarlar oluştuğunu ortaya çıkarmıştır. Katot bölgesinin hücre çıkış bölgesinde olduğu tasarım ise herhangi bir hasar belirlenmemiş ve bu tasarım diğer tasarımlara göre daha küçük bir sıcaklık gradyanı göstermiştir. Ekip bir başka çalışmalarında ise mikro-tüp hücrelerin 550-800 °C arası sıcaklıklarda farklı metan-hava karışımındaki (1:1 ile 1:4,76) yakıt altındaki performanslarını incelemiştir (Akhtar vd., 2009). Bu kapsamda, NiO-YSZ anot destek, YSZ elektrolit, LSM-YSZ katot işlevsel ve LSM katot akım toplayıcı tabakaları içeren mikro-tüp hücreler imal edilmiştir. Gerçekleştirilen analizler neticesinde 1:2,4 metan-hava karışımı ve 750 °C sıcaklık altında, anodun indirgemesinin mümkün olduğu fakat bunun 9 saat sürdüğü ve pil performansının düşük olduğu görülmüştür. Hücre performansının karışım oranı ve debisine son derece bağımlı olduğu belirlenmiştir. Metan-hava oranının 1:4,76 olması durumunda en yüksek güç değerlerine erişilmiş olmakla birlikte 24 saatlik bir çalışma sonrasında nikelin indirgeme ve oksitleme döngülerine maruz kalmasından dolayı performans değerleri inişli çıkışlı bir eğilim sergilemiştir.

Lee ve Kendall (2008) NiO-YSZ anot destekli mikro-tüplerin metan altında indirgenmesi ve metan yakıt altındaki performansı üzerine yoğunlaşmıştır. Akhtar vd. (2010a) çalışmasına benzer şekilde ticari olarak bir firmadan hazır olarak satın alınan 55 mm uzunluğa ve 2,5 mm dış çapa sahip NiO-YSZ anot destek ve YSZ elektrolit içeren mikro-tüpler LSM-YSZ katot işlevsel ve LSM katot akım toplayıcı tabaka ile boyanmıştır. İmal edilen mikro-tüpler farklı metan debisi altındaki indirgeme süresi ve sıcaklığının karbon birikmesi ve hücre performansına olan etkisi deneysel olarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, ek bir hidrojene ihtiyaç duymaksızın nikel oksidin indirgenmesinin mümkün olduğunu ve bu işlem için optimum metan debisinin 10 mL/dak, indirgeme sıcaklığının

650 °C ve indirgeme süresinin 30 dakika olduğunu göstermiştir. Karbon birikiminin ise indirgeme sıcaklığı ve süresi ile arttığı belirlenmiştir. Benzer debinin hücrenin 850 °C çalışma sıcaklığı için yine optimum olduğu tespit edilmiştir. Fakat düşük yakıt kullanım oranlarındaki zamanla oluşan karbon birikiminin sorun olduğu ifade edilmiştir. Dhir ve Kendall (2008) ise indirgeme metodunun metan ve hidrojen yakıt altındaki NiO-YSZ anot destekli mikro-tüp KOYP performansına olan etkisini incelemiştir. Kademeli ve sabit sıcaklık olmak üzere göz önüne alınan iki indirgeme metodunda da hidrojen gazı kullanılmıştır. İlk indirgeme metodunda oda sıcaklığından test sıcaklığına kadar sürekli bir hidrojen gazı beslemesi yapılırken diğer metotta çalışma sıcaklığına çıkartıldıktan sonra hidrojen beslemesi yapılmıştır. İndirgeme sıcaklığı olarak ise 650-850 °C arasındaki sıcaklıklar test edilmiştir. Her iki indirgeme işleminden sonra piller oda sıcaklığına düşürülmüş sonrasında performans ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Kademeli indirgeme işleminde artan indirgeme sıcaklığına paralel olarak nikel taneciklerinin mobil hale geldikleri, irili ufaklı nikel taneciklerinin oluştuğu ve kümeleşme eğilimi gösterdiği ifade edilmiştir. Bu yüzden hidrojen yakıt altında elektriksel performans kaybının söz konusunu olduğu vurgulanmıştır. Metan yakıt altında ise belli bir miktarı geçmemek kaydı ile oluşan karbonlaşmanın bu nikel arasında köprüler oluşturduğu ve bu sayede elektriksel iletkenliğin iyileştiği rapor edilmiştir. Özellikle yüksek sıcaklıklardaki indirgeme işlemlerinde nikel yüzey alanının azalması ile karbon birikiminin daha hızlı olduğu belirlenmiştir. Özellikle 750 °C ve üzeri kademeli indirgemelerde metan yakıt altında oluşan karbonlaşmanın birkaç saat içerisinde anodu tıkadığı görülmüştür. Sabit sıcaklıkta indirgeme hidrojen yakıt altında kademeli indirgemeye benzer sonuçlar doğurmuştur. Düşük indirgeme sıcaklıklarında oluşan küçük tanecikli ve ayırık nikel iletkenliği düşürmüştür. İndirgeme sıcaklığı arttıkça bu tanecikler birleşerek nikel sürekliliği sağlandığı için performansta artış meydana gelmiştir. Sabit sıcaklıktaki indirgeme sonrasında metan yakıt altında hücre performansları ise indirgeme sıcaklığından bağımsız olarak neredeyse değişmemiştir. Bu durum nikel sinterlenmesi ve kümeleşmesinin küçük ve belli miktardaki karbonlaşma sayesinde engellenmesine bağlanmıştır. Çalışmada, 650 °C sabit sıcaklıkta hidrojen yakıt altında 30 dakika süreyle indirgenen anot yapısının metan yakıt altında karbonlaşmaya rağmen hidrojenden % 9 daha fazla güç sergilediği sonucuna varılmıştır. Benzer sonuçlara Mallon ve Kendall (2005) tarafından yapılan çalışmada rastlanmaktadır. Sumi vd. (2012a) ise NiO-YSZ, NiO-ScSZ ve NiO-GDC anot destekli mikro-tüp hücrelerin doğrudan bütan yakıt altındaki davranışlarını araştırmıştır. Ekstrüzyon ile imal edilen anot destek mikro-tüplere

sırası ile YSZ elektrolit, GDC ara tabaka ve LSCF-GDC katot tabakaları daldırma kaplama metodu ile uygulanmıştır. Sinterleme sonrası 200 µm anot destek, 5 µm YSZ elektrolit, 1 µm GDC ara tabaka ve 20 µm LSCF-GDC katottan oluşan mikro-tüplerin çapı ve aktif alanı sırası ile 1,8 mm ve 0,6 cm<sup>2</sup> olarak verilmiştir. Doğrudan bütün yakıt altında ve 610 °C test sıcaklığında, NiO-YSZ ve NiO-ScSZ anot destekli mikro-tüpler karbonlaşmadan dolayı 3-4 saat gibi kısa bir sürede bozulmaya uğrarken, NiO-GDC anot destekli mikro- tüpteki karbon birikim hızının daha az olduğu belirlenmiştir.

Liu vd. (2007) katot içerisine infiltre yöntemi ile eklenen gümüşün mikro-tüp KOYP performansı üzerindeki etkisini incelemiştir. Ekstrüzyon yöntemi ile imal edilen NiO-ScSZ anot destek üzerine daldırma kaplama tekniği ile ScSZ elektrolit, GDC ara tabaka ve LSCF-GDC katot kaplanmıştır. Daha sonra katot bölgesi gümüş nitrat içerikli bir solüsyon içerisinde 30 dakika süreyle bekletilen mikro-tüpler performans testlerine tabi tutulmuştur. Karşılaştırma amaçlı olarak gümüş içermeyen mikro-tüpler de imal ve test edilmiştir. 550, 600 ve 650 °C çalışma sıcaklıklarında gerçekleştirilen ölçümlerde, gümüş infiltre edilmemiş mikro-tüpten sırası ile 0,11 W/cm<sup>2</sup>, 0,31 W/cm<sup>2</sup> ve 0,54 W/cm<sup>2</sup> maksimum güç yoğunluğu elde edilirken bu değerler gümüş infiltre edilmiş hücre için sırası ile 0,49 W/cm<sup>2</sup>, 0,98 W/cm<sup>2</sup> ve 1,06 W/cm<sup>2</sup> olarak belirlenmiştir. Performansta meydana gelen 1,5-3 kat arasındaki artış; infiltre edilen gümüşün, gerek katot üçlü faz bölgelerindeki artış sayesinde katot katalitik aktivitesinde gerekse de katot elektronik iletkenliğindeki iyileşmelerle açıklanmıştır. Bir başka çalışmada ise kütlece % 10 oranında gümüş pasta eklenerek oluşturulan LSCF-GDC-gümüş katot malzemesi test edilmiştir (Akhtar ve Kendall, 2011). 700 °C sıcaklıkta ve metan-hava altında gerçekleştirilen performans ölçümlerinde gümüş içermeyen mikro-tüp hücre 61,53 mW/cm<sup>2</sup>, gümüş içeren hücre ise 118,75 mW/cm<sup>2</sup> maksimum güç yoğunluğu ortaya koymuştur. Fakat özellikle yüksek sıcaklıklarda uçuculuk, erime ve difüzyon sorunları olan gümüşün uzun ömür açısından problemler oluşturabileceği vurgulanmıştır. Zhang vd. (2009) ise NiO- YSZ anot destekli mikro-tüp KOYP katot bölgesine gümüş yerine 27 mg/cm<sup>2</sup> oranında GDC infiltre etmiştir. Nemli hidrojen ve metan yakıt altında infiltre edilmeyen hücre 800 °C sıcaklıkta sırası ile 491 mW/cm<sup>2</sup> ve 376 mW/cm<sup>2</sup> maksimum güç yoğunluğu sergilerken aynı şartlar altında infiltre edilen hücreden sırası ile 1104 mW/cm<sup>2</sup> ve 770 mW/cm<sup>2</sup> maksimum güç yoğunluğu değerleri elde edilmiştir. Performansta elde edilen bu iyileşme, GDC eklentisi ile ciddi oranda azalan ohmik ve polarizasyon direnciyle açıklanmıştır. Başka bir katot infiltresi çalışmasında ise gözenekli

YSZ matrisi içerisine LSM infiltre edilmiştir (Laguna-Bercero vd., 2015). Soğuk izostatik presle üretilen NiO-YSZ anot destekli mikro-tüpler, spreycaplama tekniğı ile YSZ elektrolit tabakası ile kaplanmıştır. 1400 °C sıcaklıkta 2 saatlik birlikte sinterleme işleminin sonrasında daldırma kaplama ile içerisine gözenek yapıcı eklenmiş YSZ solüsyonu ile kaplanmıştır. Daha sonra bu gözenekli YSZ 1350 °C sıcaklıkta 3 saat sinterlenmiş ve hacimce % 22 ve % 35 oranlarında LSM infiltre edilerek iki farklı yapıda mikro-tüp hücreler üretilmiştir. Anot destekli mikro-tüp hücreler, geleneksel daldırma kaplama ile kaplanmış LSM-YSZ (hacimce 1:1) katot içeren hücreler ile test edilmiştir. Standart hücre 850 °C sıcaklık ve 0,7 V çalışma voltajında 550 mW/cm<sup>2</sup> güç sergilerken hacimce % 22 ve % 35 LSM infiltre edilen hücrelerden aynı şartlar altında sırası ile 720 ve 805 mW/cm<sup>2</sup> güç elde edilmiştir. Performanstaki iyileşme, infiltre neticesinde küçük tane boyutlu LSM fazları sayesinde artan yüzey alanı ve elektrokimyasal reaksiyon bölgeleriyle açıklanmıştır.

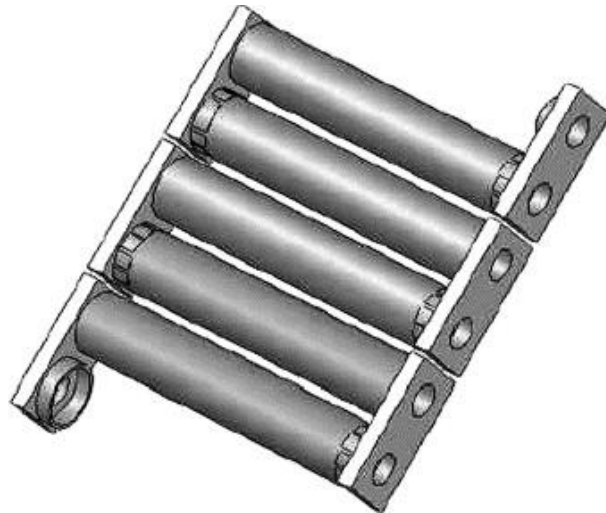
Calise vd. (2010) ekstrüzyon ve daldırma kaplama teknikleri kullanarak 1,8 mm çap ve 3 cm boyunda NiO-GDC anot destekli mikro-tüp KOYP hücreleri imal etmiştir. GDC elektrolit içeren hücrelerin LSCF-GDC katot tabakaları 8 mm boyunda (aktif alan 0,45 cm<sup>2</sup>) kaplanmıştır. Üretimi tamamlanan hücreler 450-550 °C sıcaklık ve 1-25 Scm<sup>3</sup>/dak hidrojen debileri altında test edilerek çalışma koşullarının mikro-tüp KOYP performansı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Artan yakıt debisi, beklenildiğı gibi performansın da artmasını sağlamıştır. Fakat buna paralel olarak yakıt kullanım oranı azalmaktadır. Çalışma sıcaklığının etkisi de benzer şekilde olup artan sıcaklıkla performanslar yükselmiştir. Elektrik verimi, yakıt kullanım oranı ve güç yoğunluğu göz önüne alınarak çalışma sıcaklığı 550 °C ve hidrojen debisi 2 Scm<sup>3</sup>/dak olarak optimize edilmiştir. Aynı ekibin gerçekleştirmiş olduğu bir diğer çalışmada farklı yakıt karışımlarının (H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> ve H<sub>2</sub>O) aynı yapıdaki anot destekli mikro-tüp KOYP performansına etkisi incelenmiştir (Calise vd., 2011). Gerçekleştirilen uzun süreli çalışma testlerinde hücreler gerek saf hidrojen gerekse de CO-CH<sub>4</sub> içeren yakıtlar altında önemli performans kayıplarına uğramıştır. Hidrojen yakıt altındaki performans kayıpları mikro çatlaklar ve elektrik bağlantılarındaki problemlerle açıklanırken karbon içeren yakıtlar altındaki performans kayıplarının karbon birikmesinden kaynaklandığı belirlenmiştir. Çalışmada, seryum tabanlı malzemelerin karbon birikimini tamamen ortadan kaldırmadığı ama geciktirdiğı sonucuna varılmıştır.

Sumi vd. (2013b) mikro-tüp KOYP için nano boyutta katot geliştirerek test etmiştir. Ekstrüzyon yöntemi ile imal edilen NiO-YSZ (kütlece 60:40) anot destek mikro-tüpler daldırma kaplama tekniği ile YSZ elektrolit ile kaplanmıştır. Sentezlen LSCF-GDC (kütlece 70:30) yine aynı metotla elektrolit üzerine kaplanmıştır. Sinterleme işlemleri sonrasında mikro-tüplerin dış çapı 1,8 mm ve aktif katot alanı 0,6 cm<sup>2</sup> olarak verilmiştir. 550-650 °C arası sıcaklıklarda test edilen hücreler 0,26-0,73 mW/cm<sup>2</sup> maksimum güç yoğunlukları sergilemiştir. Elde edilen yüksek performans değerleri nano tanecik yapısına sahip katot tabakası sayesinde azalan katot polarizasyon direnci ile açıklanmıştır. Mikro-tüp KOYP katot geliştirilmesi üzerine olan bir başka çalışmada Nd<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> üzerine yoğunlaşmıştır (Laguna-Bercero vd., 2014). Soğuk izostatik pres ile imal edilen NiO-YSZ anot destek mikro-tüp, sprej yardımı ile YSZ elektrolit ile kaplanmıştır. 1400 °C sıcaklıkta birlikte sinterleme işleminden sonra daldırma kaplama yöntemi ile YSZ elektrolit üzerine gözenek yapıcı eklenmiş YSZ çamuru kaplanmıştır. 1350 °C sıcaklıkta 3 saatlik bir sinterleme sonrasında % 50 gözenekliliğe sahip YSZ tabakası elde edilmiştir. Uygun miktarlarda Ni- ve Nd-nitrat içeren solüsyon bu gözenekli YSZ içerisine infiltre tekniği ile emdirilmiştir. 350 °C sıcaklıkta 15 dakika tutulduktan sonra Nd<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> fazı elde edilmiştir. 600 °C çalışma sıcaklığında 0,4 W/cm<sup>2</sup> maksimum güç yoğunluğu sergileyen mikro-tüp hücrenin 800 °C ve 0,8 V altındaki performansı ise 0,76 W/cm<sup>2</sup> olarak ölçülmüştür. Bir diğer çalışmada ise GDC ara tabaka ve LSCF katot içeren mikro-tüp performansı yaygın katot malzemesi olarak LSM temelli katot içeren hücrelerle karşılaştırılmıştır (Park vd., 2014). Bu kapsamda NiO-YSZ (hacimce 40-60) anot destek ve YSZ elektrolit içeren anot destek mikro-tüpler sırası ile ekstrüzyon ve daldırma kaplama teknikleri kullanılarak imal edilmiştir. LSCF katotlu mikro-tüpler için GDC ara tabaka ve LSCF-GDC (kütlece 1:1) katot tabakaları daldırma kaplama yöntemi ile kaplanmıştır. LSM temelli hücrelerde ise YSZ elektrolit üzerine sadece LSM-YSZ (kütlece 1:1) katot kaplanmıştır. 750 °C sıcaklıktaki nemli hidrojen yakıt altındaki performans testlerinde LSCF katotlu hücre 906 mW/cm<sup>2</sup> maksimum güç yoğunluğu ortaya koyarken, LSM katotlu mikro-tüp aynı şartlar altında 455 mW/cm<sup>2</sup> maksimum güç yoğunluğu sergilemiştir. Suzuki vd. (2012) GDC ara tabaka uygulamasını YSZ yerine ScSZ üzerinde gerçekleştirmiştir. Ekstrüzyon ile imal edilen NiO-YSZ (kütlece 60:40) anot destek mikro-tüpler daldırma kaplama yöntemi ile sırası ile NiO-YSZ (kütlece 60:40) anot işlevsel, ScSZ elektrolit ve GDC ara tabakalar ile kaplanmıştır. Bütün bu tabakalar 1200 °C sıcaklıkta birlikte sinterlendikten sonra LSCF-GDC (kütlece 70:30) benzer şekilde kaplanmış ve 1100 °C sıcaklıkta sinterlenmiştir. İmalatı tamamlanan

mikro-tüplerin çapı 1,93 mm, uzunluğu 3 cm, katot uzunluğu 10 mm ve aktif alanı 0,61 cm<sup>2</sup> olarak verilmiştir. Anot destekli mikro-tüp hücreler %20 hidrojen içeren argon yakıt altında farklı debiler için test edilmiştir. 700 °C sıcaklıkta 0,35-0,57 W/cm<sup>2</sup> arası güç sergileyen hücrelerin performanslarının yakıt debisine oldukça bağımlı olduğu belirlenmiştir. Özellikle düşük akım yoğunluklarında hücre performansının gaz difüzyonu tarafından domine edildiği sonucuna varılmıştır.

## 2.6 Mikro-tüp KOYP Stak

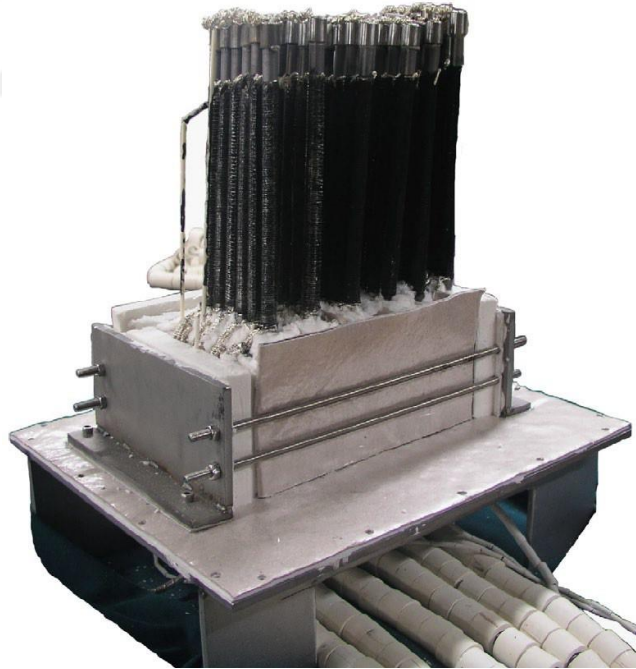
Düzlemsel KOYP'lerde olduğu gibi mikro-tüp KOYP tek hücrelerinin voltaj, akım ve güç değerleri sınırlı olmaktadır. Bu kapsamda tek hücreler elektriksel olarak seri bağlanarak çoklu hücreler veya staklar oluşturulmaktadır. Sammes vd. (2005) 100 W gücünde mikro-tüp KOYP stak geliştirilmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Ekstrüzyon yöntemi ile üretilen NiO-YSZ anot destek üzerine daldırma kaplama yöntemi ile YSZ elektrolit ve fırça ile sürülen LSM katottan oluşan 1,32 mm çap ve 110 mm uzunluğundaki anot destekli mikro-tüpler düzlemsel çoklu hücre dizisi formatında (Şekil 2.4) sıralanarak gümüş lehim (brazing) yardımı metalik akım toplayıcılara tutturularak stak haline getirilmiştir. 40 hücreli stak 850 °C sıcaklık ve 20 V çalışma voltajında % 30 yakıt kullanım verimi ile 100 W civarında bir maksimum güç sergilemiştir.



**Şekil 2.4.** Mikro-tüp KOYP düzlemsel çoklu hücre dizisi (Sammes vd., 2005)

Watanabe vd. (2012) NiO-YSZ anot destekli mikro-tüpler kullanarak 100 hücreli 700 W gücünde bir mikro-tüp KOYP stak ve bu stağı kullanan komple bir modül imal etmiştir.

Anot destek ekstrüzyon ile üretilirken NiO-GDC ara tabaka, LSGM elektrolit ve LSCF katot tabakalarının üretiminde çamur kaplama tekniği kullanılmıştır. Çalışmada ayrıca ısıl denge hesaplamaları yapılarak ısıl açıdan kendine yeterli bir sistem tasarımı üzerine yoğunlaşmıştır. Yakıt olarak şehir gazı kullanılan çalışmada, ısıl olarak kendi kendine yeterli bir modül tasarımı için modülden ısınım ile olan ısı kaybının ve modülden çıkan egzoz gazı ısı kayıplarının azaltarak, ısı kaybının mümkün olduğunca azaltılması gerektiği sonucuna varılmıştır. Özellikle enerji dönüşüm verimi açısından bu kaybın 400 W mertebelerinde tutulması gerektiği vurgulanmıştır. Tasarlanan modül, 841-886 K çalışma sıcaklıkları arasında ısıl açıdan kendi kendine yeterli bulunmuştur. Alt ısıl değere göre modülün % 75 yakıt tüketimi altında ve 700 W güçteki enerji dönüşüm verimi % 47 olarak hesaplanmıştır. Aynı güçteki bir başka mikro-tüp KOYP stak çalışması Lee vd. (2008) tarafından sunulmuştur. Otomotiv uygulamalarında yardımcı güç ünitesi olarak tasarlanan mikro-tüp stakta kullanılan hücreler NiO-YSZ anot destekli olarak ekstrüzyon ve daldırma kaplama teknikleri kullanılarak imal edilmiştir. Elektrolit olarak YSZ, katot işlevsel tabaka olarak LSM-YSZ ve katot akım toplayıcı olarak LSCF kullanılmıştır.

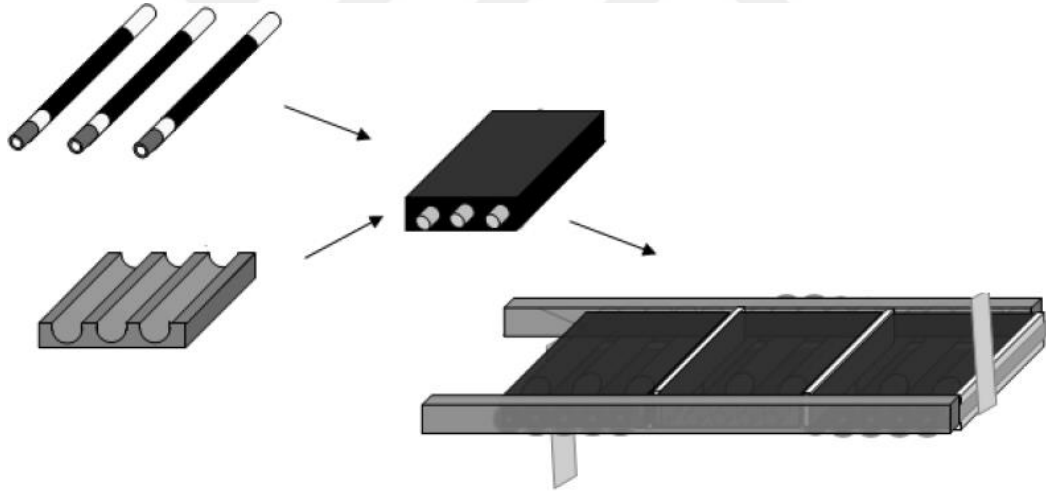


**Fotoğraf 2.1.** 700W gücünde mikro-tüp KOYP stak (Lee vd., 2008)

Sammes vd. (2005) çalışmasında olduğu gibi lehim ile gaz manifoldlarına tutturulan mikro-tüplerde, lehim malzemesi olarak gümüş yerine nikel tabanlı bir alaşım tercih edilmiştir. Her biri çapı 10 mm ve uzunluğu 200 mm olan 6 hücreden oluşan ve toplam 6

modül halinde imal edilen stak fotoğrafı Fotoğraf 2.1’de verilmiştir. Hücrelerin aktif alan (katot) uzunluğu ise 160 mm olarak ayarlanmıştır. % 3 nemli hidrojen (15 L/dak) ve hava (40 L/dak) altında gerçekleştirilen performans ölçümlerinde staktan, 750 °C çalışma sıcaklığında maksimum 700 W değerinde bir güç çekilmiştir. Stak içerisindeki modül güçlerinin ise 107-125 W arasında değiştiği tespit edilmiştir. Bu koşullar altındaki yakıt kullanım oranı ise % 49 olarak rapor edilmiştir.

Suzuki vd. (2008b) ve Suzuki vd. (2008c) ise mikro-tüplerin katot malzemesinden ekstrüzyon tekniği ile imal ettikleri bir matris içerisine yerleştirildiği bir stak tasarımı önermiştir (Şekil 2.5). Her biri 5 hücreden oluşan üç modül kullanılarak üretilen mikro-tüp stak 500 °C çalışma sıcaklığında, açık katot ortamında ve hidrojen yakıt altında 1,5 W maksimum güç sergilemiştir. 1cm<sup>3</sup> hacmindeki stak performansının yakıt debisine son derece bağımlı olduğu tespit edilmiştir. Bu durum katot matrisinden kaynaklanan gaz difüzyon problemlerine işaret etmektedir.



Şekil 2.5. Katot matris içeren mikro-tüp KOYP stak tasarımı (Suzuki vd., 2008c)

## 2.7 Mikro-tüp KOYP Üretim Metotları

Mikro-tüp KOYP destek tabakası ve diğer tabakaların üretiminde sırası ile ekstrüzyon ve daldırma kaplama tekniklerinin yanı sıra farklı teknikler kullanılan çalışmalar da literatürde bulunmaktadır. Bu çalışmalar arasında Sammes ve Du (2007), mikro-tüp destek üzerine ince film kaplama teknikleri olarak daldırma kaplama, fırça boyama, vakum infiltrasyonu, elektroforetik kaplama (EPD: electrophoretic deposition) ve plazma sprej metotlarını sistematik bir şekilde incelenmiştir. Gil vd. (2011) NiO– Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub>

(küttelece 1:1) anot destek mikro-tüpleri, nano boyutta tozlar kullanarak soğuk izostatik pres yöntemi ile imal etmiştir. Daldırma kaplama yöntemi ile elektrolit (~10 µm) ve katot tabakası (~50 µm) işlendikten sonraki hücrelerin dış çapı 3±0,2 mm, cidar kalınlığı 0,3±0,03 mm ve boyu 90 mm olarak ölçülmüştür. %100 hidrojen yakıtı altında test edilen hücreler 450°C çalışma sıcaklığı ve 0,45V çalışma voltajında 66 mW/cm<sup>2</sup> güç yoğunluğu ortaya koymuştur. Soğuk izostatik pres ile NiO-YSZ anot destek mikro-tüp üretimi içeren bir başka çalışma Lopez-Robredo vd. (2015) tarafından gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, toz püskürtme tekniği ile NiO-YSZ anot destek mikro- tüp üzerine kaplanmış YSZ elektrolit üzerine daldırma kaplama tekniği ile işlenmiş gözenekli GDC ara tabaka ve LSCF-GDC ile LSCF'den oluşan iki katmanlı bir katot tabakasının hücre performansı üzerindeki etkisinin incelenmiştir. İmal edilen mikro-tüp hücre, 800 °C çalışma sıcaklığında 700 mW/cm<sup>2</sup> maksimum güç yoğunluğu sergilemiştir. Aynı yöntemler kullanılan başka bir çalışmada, 2,4 mm iç çap ve 400 µm cidar kalınlığındaki NiO-YSZ anot destek YSZ elektrolit ve LSM-YSZ katot ile kaplanmıştır (Campana vd., 2009). Tek hücreli mikro-tüp KOYP'ler 750-900 °C arası çalışma sıcaklıklarında ve % 3 nemli hidrojen yakıtı altında 0,3-0,7 W/cm<sup>2</sup> arasında maksimum güç yoğunlukları sergilemiştir. Panthi vd. (2015) ise bütün mikro-tüp sistem elemanlarını karbon bir çubuk üzerine daldırma kaplama tekniği ile kaplamıştır. NiO anot akım toplayıcı, NiO-ScSZ anot işlevsel, ScSZ elektrolit, LSM-ScSZ katot işlevsel ve LSM katot akım toplayıcı tabakalardan oluşan mikro-tüp 850 °C çalışma sıcaklığında 918 mW/cm<sup>2</sup> maksimum güç yoğunluğu göstermiştir. Ekip bir diğer çalışmasında ise yine karbon bir çubuk üzerine daldırma kaplama tekniği ile işledikleri gözenekli YSZ mikro-tüp üzerine benzer mikro-tüp bileşenlerini yine daldırma kaplama metodu ile kaplayarak gözenekli YSZ destekli mikro-tüp KOYP hücresi imal etmiştir (Panthi ve Tsutsumi, 2014). 750-850 °C arası sıcaklıklarda test edilen NiO-YSZ anot, YSZ elektrolit ve LSM-YSZ katottan oluşan gözenekli YSZ destekli mikro-tüp hücreler % 3 nemli hidrojen yakıtı ve hava altında 354-525 mW/cm<sup>2</sup> arasında değişen maksimum güç yoğunluk değerleri sergilemiştir.

Sarkar vd. (2007) geliştirdikleri sıralı EPD tekniği ile ortalama tane boyutu ~0,65 µm olan tozlarla oluşturulmuş NiO-YSZ (küttelece 55:45) anot destek, ortalama tane boyutu ~0,3 µm olan tozlarla oluşturulmuş NiO-YSZ anot aktif tabaka ve YSZ elektrolit tabakasından oluşan mikro-tüpler üretmiştir. 1400 °C sıcaklıkta 4 saatlik bir birlikte sinterlemenin ardından, fırça yardımı ile sırasıyla LSM-YSZ (küttelece 1:1) katot aktif ve LSM katot akım toplayıcı tabakalar 2 cm uzunluğunda elektrolit üzerine kaplanmıştır.

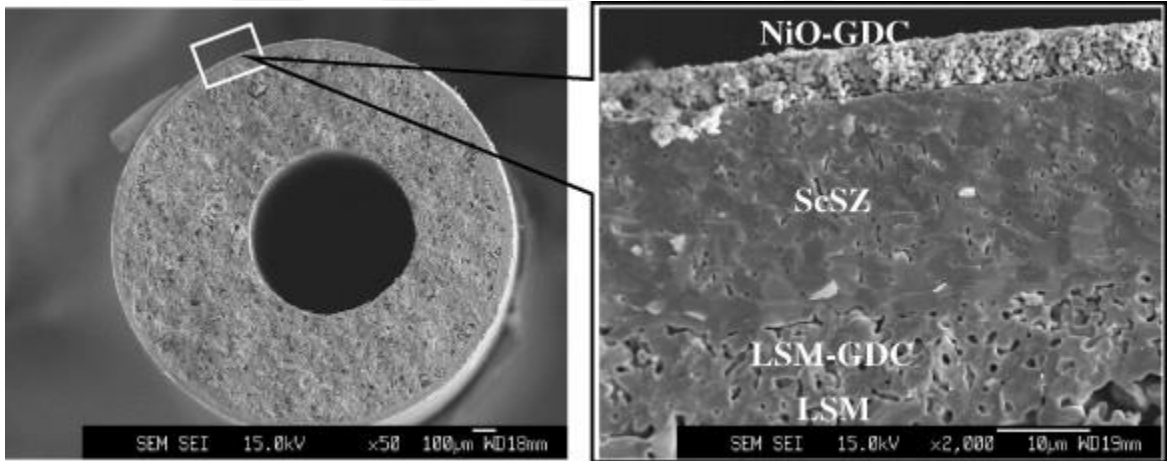
Her iki katot tabakası 1150 °C sıcaklıkta birlikte sinterlenmiştir. Sinterleme işlemi sonrasında tabaka kalınlıkları anottan katoda doğru sırası ile 250, 10, 6, 10 ve 15 µm olarak ölçülmüştür. Anot destekli mikro-tüp hücreler % 3 nemli hidrojen yakıt altında ve 800 °C çalışma sıcaklığında 440 mW/cm<sup>2</sup> maksimum güç yoğunluğu sergilemiştir. Katot malzemesi olarak Sm<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>CoO<sub>3-d</sub> kullanılması durumunda ise aynı şartlarda performansın 742 mW/cm<sup>2</sup>'ye yükseldiği rapor edilmiştir.

Zhang vd. (2009) ise NiO-YSZ (kütlece 65:35) mikro-tüp anot destek üretiminde çamur döküm (slip casting) tekniğini kullanmıştır. Hazırlanan döküm çamurlarındaki katı toz içeriğinin kütlece % 60'dan küçük ve % 75'ten büyük olması durumlarında istenilen kalınlık ve homojenlikte mikro-tüp üretilmediği rapor edilmiştir. Bu yüzden katı toz içeriği kütlece % 60-75 arasına yoğunlaştırılmıştır. Artan katı toz yükleme oranları ile anot destek gözenekliliğinin düştüğü ve özellikle kütlece % 65'ten sonra döküm çamuru viskozitesinde keskin artışlar belirlenmiştir. Bu yüzden döküm çamurundaki katı toz oranı kütlece % 65 olarak optimize edilmiştir. Gözeneklilikteki benzer düşüş artan sinterleme sıcaklıklarında da tespit edilmiştir. Bu kapsamda 1360-1400 °C arası sıcaklıklar test edilmiş ve en uygun sinterleme sıcaklığının 1380 °C olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, döküm çamuruna ayırıcı olarak eklenen PCAA miktarının (kütlece % 0,4-1,4) etkisi de çalışılmış olup, yapılan analizler neticesinde kütlece % 0,6 olarak optimize edilmiştir. Optimize edilen özelliklerdeki NiO-YSZ anot destek mikro-tüpler daha sonra daldırma kaplama yöntemi ile NiO-YSZ (kütlece 1:1) anot işlevsel tabaka ve YSZ elektrolit ile kaplanarak birlikte sinterlenmiştir. LSM-YSZ, LSM ve SSC (Sm<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub>O<sub>3</sub>)'den oluşan üç katmanlı katot tabakası da yine daldırma kaplama tekniği ile elektrolit üzerine kaplanmıştır. Katot bölgesine ayrıca infiltre tekniği ile 27 mg/cm<sup>2</sup> GDC yüklenerek performans üzerindeki etkisi de incelenmiştir. İnfiltrate edilen hücre gerek nemli hidrojen gerekse de nemli metan yakıt altında 800 °C çalışma sıcaklığında infiltresiz hücreden ~2 kat daha yüksek bir performans ortaya koymuştur.

## 2.8 Katot Destekli Mikro-tüp KOYP

Literatürde nadir de olsa katot destekli mikro-tüp KOYP çalışmaları da bulunmaktadır. Bu çalışmalar arasında Yamaguchi vd. (2008a), ekstrüzyon tekniği ile LSM katot mikro-tüp destek imal etmiştir. Daldırma kaplama tekniği yardımı ile LSM-GDC (kütlece 70:30) katot aktif tabaka kaplamasının ardından örnekler 1000 °C sıcaklıkta ön sinterleme

işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra ScSZ elektrolit ile kaplanan mikro-tüpler 1300 °C sıcaklıkta birlikte sinterlenmiştir. Elektrolit kaplı tüpler yine daldırma kaplama metodu ile NiO-GDC anot katalizörü ile kaplanmış ve 1300 °C sıcaklıkta 2 saatlik bir sinterleme sonrasında testlere hazır hale getirilmiştir. Sinterleme sonrasında 20 mm boyundaki tüplerin iç ve dış çapı sırası ile 1,6 mm ve 0,8 mm olarak ölçülürken anot kaplı tüp uzunluğu 10 mm (aktif alan 0,5 cm<sup>2</sup>) olarak ayarlanmıştır. Mikro-yapı incelemelerinden (Şekil 2.6) ScSZ elektrolit ve NiO-GDC anot kalınlıklarının sırası ile 20 µm ve 10 µm olduğu belirlenmiştir. Nemli hidrojen yakıt altında 550-750 °C arası sıcaklıklarda test edilen katot destekli mikro-tüp hücreler 0,7 V çalışma voltajında 37-311 mW/cm<sup>2</sup> güç yoğunlukları sergilemiştir. Maksimum güç yoğunluklarının ise söz konusu test sıcaklıklarında 47-453 mW/cm<sup>2</sup> arasında değiştiği tespit edilmiştir. Aynı ekibin başka bir çalışmasında benzer yapıdaki katot destekli mikro-tüpten nemli hidrojen ve oksijen altında 800 °C çalışma sıcaklığında 312 mW/cm<sup>2</sup> maksimum güç yoğunluğu elde edilmiştir (Yamaguchi vd., 2008b).



Şekil 2.6. Katot destekli mikro-tüp KOYP yapısı (Yamaguchi vd., 2008a)

Liu vd. (2007a) ise LSCF-GDC katot destekli mikro-tüp KOYP hücreleri imal ve test etmiştir. Ektrüzyon yöntemi ile üretilen LSCF-GDC (hacimce 60:40) katot destek, daldırma kaplama yöntemi ile GDC elektrolit ile kaplanmış ve bu iki tabaka 1200 °C sıcaklıkta 10 saat boyunca birlikte sinterlenmiştir. Sinterleme sonrasında < 15 µm kalınlığındaki elektrolit üzerine yine daldırma kaplama metodu ile NiO-GDC anot kaplanmış ve 1100 °C sıcaklıkta 1 saat süreyle sinterlenmiştir. Anot sinterleme işlemi sonrasında anot kalınlığının 10 µm olduğu belirlenmiştir. 460 µm kalınlık ve 2,26 mm çapındaki mikro-tüpler, 1,5 cm (aktif alan 0,07 cm<sup>2</sup>) ve 2 cm (aktif alan 0,22 cm<sup>2</sup>)

uzunluğunda olacak şekilde iki farklı tasarımda üretilerek test edilmiştir. 500-600 °C arası sıcaklıklarda ve argon gazı içerisine hacimce % 20 oranında eklenmiş nemli hidrojen yakıt altında test edilen 1,5 mm boyundaki mikro-tüp 0,11-0,16 W/cm<sup>2</sup> maksimum güç yoğunlukları sergilemiştir. Tüp uzunluğunun 2 mm'ye yükseltilmesi durumunda ise aynı şartlarda sadece 0,03-0,09 mW/cm<sup>2</sup> arasında değişen güç değerleri ölçülmüştür. Tüp uzunluğunun artması ile performansta meydana gelen ciddi kayıplar tüp uzunluğunun önemini göstermiş ve katot akım toplamadaki yüksek kayıplarla açıklanmıştır.

## 2.9 Mikro-tüp KOYP Modellemesi

Literatürde yer alan mikro-tüp KOYP modelleme ve sayısal çözümleme çalışmaları arasında Nehter (2006), 2 boyutlu zamana bağlı simülasyon modeli geliştirmiştir. Madde, akım, voltaj ve sıcaklık dağılımlarını hesaplayan model, klasik mikro-tüp ve sıralı mikro-tüp tasarımları için sayısal olarak çözülmüştür. Daimi rejimde ve yük değişimi koşulları altında güç yoğunluğu açısından karşılaştırılan tasarımlardan sıralı mikro-tüp tasarımı, daimi rejimde prensipte daha yüksek ortalama hücre voltajlarında çalışabileceğini göstermiştir. Sıralı hücre konseptine kıyasla, geleneksel hücrenin ortalama anot ve katot ohmik direncinin, ortalama 0,7V'lik bir çalışma voltajında aynı ortalama güç yoğunluğuna ulaşmak için 84 kat daha düşük olması gerektiği görülmüştür. Zamana bağlı sayısal çözümlerinde her iki tasarımın da 10 saniye süre içerisinde yük değişikliklerine yanıt verdiği fakat sıralı tasarımdaki geçici voltaj kaybının az da olsa daha düşük olduğu belirlenmiştir. Bir diğer 2 boyutlu modelleme çalışmasında mikro-tüp KOYP hücresinin daimi rejimdeki davranışı sayısal olarak incelenmiştir (Serincan vd., 2008). Geliştirilen model, iyonik ve elektronik yük transferleriyle birlikte kütle, momentum, madde ve ısı dengelerini içermektedir. Göz önüne alınan anot destekli mikro-tüp hücrenin elektrolit tabakası seryum tabanlı olup, iyonik iletkenliğin yanı sıra elektronik iletkenlik de göstermektedir. Bu sebeple, oluşan iç akım kaçakları da modele dahil edilmiştir. Ayrıca, daha gerçekçi sayısal sonuçların elde edilmesi için mikro-tüp hücrenin test edildiği bir fırın modeli de geliştirilmiş ve oksijen ile sıcaklık dağılım dataları doğrudan yakıt pili modelinde sınır şartı olarak tanımlanmıştır. Comsol ile elde edilen yakıt pili model sonuçları, deneysel verilerle karşılaştırılmış ve iyi uyum gösterdiği görülmüştür. Sayısal çözümler, elektrolitin elektronik iletkenliğinden kaynaklanan kısa devre neticesinde 550 °C çalışma sıcaklığında 0,18 V değerinde bir voltaj kaybı olduğunu ortaya koymuştur. Bu kayıpların hücre voltajı 0,6 V'a yaklaştıkça azaldığı ve 0,6 V civarında kaybolduğu

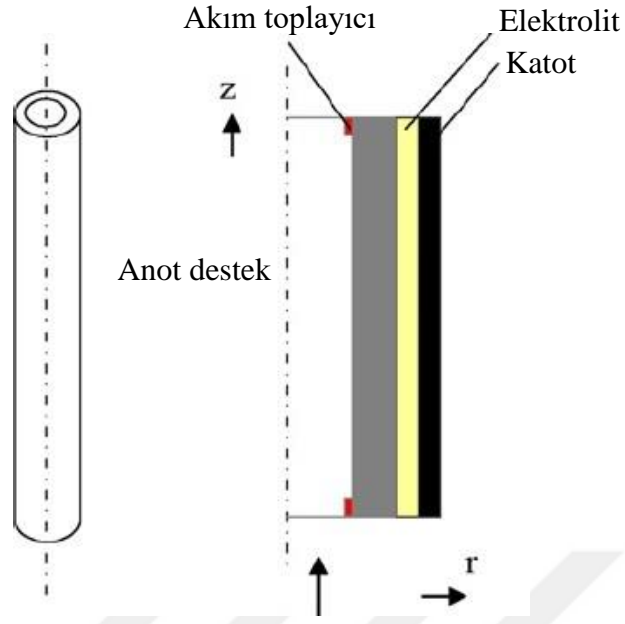
tespit edilmiştir. Ortalama radyal sıcaklık gradyanı  $2,25 \text{ }^\circ\text{C/mm}$  olarak hesaplanırken, aksenal ortalama gradyanın  $18 \text{ }^\circ\text{C/mm}$  olduğu belirlenmiştir. Anot destekli mikro-tüp hücrede, hücre yüzeyinin tamamen katot bölgesi ile kaplanmamasının termal gerilmeler açısından faydalı olduğu ve bu durumun katalitik olarak aktif olmayan anot bölgelerinin gerilme enerjisini tutabilmesi ile mümkün olacağı ifade edilmiştir. Öte yandan sayısal analizler, aktif reaksiyon bölgelerine olan reaktant difüzyonunun iyileştirmesi adına anot destek kalınlığının azaltılması gerektiğine işaret etmiştir. Bu çalışmanın devamı niteliğindeki başka bir çalışmalarında, çalışma koşullarının mikro-tüp KOYP performansına olan etkisini incelemiştir (Serincan vd., 2009a). Bu kapsamda çalışma sıcaklığı, yakıt debisi, yakıt bileşimi, anot basıncı ve katot basıncının mikro-tüp KOYP hücre performansı üzerindeki etkileri sayısal olarak araştırılmıştır. Beklenildiği gibi yüksek çalışma sıcaklarında iyileşen katalitik aktivitenin bir sonucu olarak daha yüksek performans değerleri elde edilmiştir. Fakat benzer yapıdaki seryum tabanlı elektrolit tabakanın gösterdiği elektronik iletkenlikten dolayı yaşanan kayıpların yüksek sıcaklıklarda daha etkin olduğu belirlenmiştir. Bu kayıplardan dolayı  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  çalışma sıcaklığında  $0,53 \text{ A/cm}^2$  değerindeki bir akım yoğunluğuna ulaşmak için  $0,63 \text{ A/cm}^2$  değerinde bir üretim gerektiği ifade edilirken  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  ve altı çalışma sıcaklıklarında kısa devrenin önemli bir etkiye sahip olmadığı görülmüştür. Artan yakıt debisinin de çalışma sıcaklığına benzer şekilde hücre performansını iyileştirdiği tespit edilmiştir. Fakat yakıt kullanım oranı göz önüne alındığında bu durumun hücre verimi açısından negatif bir etki oluşturduğu dile getirilmiştir. Bu kapsamda, yakıt debisinin mikro-tüp hücrenin çalışma koşullarına göre ayarlanması ve orta akım yoğunlukları için verim açısından düşük debilerin yüksek akım yoğunlukları için ise performans açısından yüksek debilerin tercih edilmesi önerilmiştir. Yakıt içerisindeki hidrojen oranının artırılması ise güç çıkışı, verimlilik ve termal yönetim açısından faydalı bulunmuştur. Anot ve katot basınçlarının artırılması reaktif difüzyon kabiliyetini azaltırken katalitik aktiviteyi arttırmıştır. Fakat geri basınç değerlerinin yükseltilmesi ile reaktant difüzyonundaki ve buna bağlı hücre performansındaki düşüşlerin önüne geçilebileceği görülmüştür. Öte yandan mikro-tüp hücre performansının, katodun yavaş reaksiyon kinetiği nedeniyle hava basıncındaki değişikliklere karşı daha duyarlı olduğu sonucuna varılmıştır.

Aynı ekip daha sonra modellerini mikro-tüp KOYP dinamik davranışını incelemek için genişletmiştir (Serincan vd., 2009b). Mikro-tüp KOYP hücresinin voltaj değişimlerine ( $0,7 \text{ V}$ 'den  $0,4 \text{ V}$ 'ye düşürülmesi) karşı verdiği tepkinin sayısal olarak araştırıldığı

çalışmada, hızlı elektrokimyasal reaksiyonun ve kütle transferinin daha yavaş dinamiğinin birleşik etkisinin bir sonucu olarak, akım yoğunluğu tepkisinde bir aşma gözlenmiştir. Ayrıca, mikro-tüp KOYP dinamik zaman skalasının, ısı transferinin dinamikleri tarafından yönetilen 20 s düzeyinde olduğu tahmin edilmiştir. Voltajın tek aşamada ve kademeli olarak düşürülmesi durumları da karşılaştırılmış ve kademeli düşüşteki yanıtın daha yavaş olduğu görülmüştür. Yakıtın aniden kesilmesi durumu da çalışmada ayrıca ele alınmış ve yakıt hattındaki hidrojenin tüketilinceye kadar geçen 4 saniyelik bir süre için reaksiyonların devam ettiği belirlenmiştir. Fakat hücre yakıt beslemesinin kesilmesini takip eden 1 saniyeden sonra akım üretmeyi kesmiştir. Bu durum yine seryum tabanlı elektrolitin elektronik iletkenliği nedeniyle oluşan kısa devre kaybına bağlanmıştır. Aynı çalışma grubu bir sonraki çalışmalarında ise mikro-tüp KOYP çalışma sırasındaki termal gerilmeleri incelemiştir (Serincan vd., 2010). Anot ve katodun mekanik özellikleri kompozit yapı yaklaşımı ile teorik olarak belirlenmiş, ısıl genleşme katsayılarındaki uyumsuzluktan dolayı hücrenin imalatı sırasında ortaya çıkan artık gerilmeler her üretim süreci için ayrı ayrı hesaplanmış ve modele dahil edilmiştir. Ayrıca, hücre sızdırmazlık maddesi ve alümina tüp arasındaki etkileşimler, gerçek yakıt hücresi test düzeneğinin daha iyi temsil edilmesi adına göz önüne alınmıştır. Gerçekleştirilen sayısal analizler, artık gerilmelerin, hücre tabakalarının kütledeki toplam gerilme alanında belirleyici olurken, etkileşimlerin hücre ve destek yapısı arasındaki gerilme dağılımı üzerinde önemli etkileri olduğunu göstermiştir. Bu etkileşimlerinin bir sonucu olarak aynı tabaka içerisinde gerek basma gerekse de çekme gerilmelerinin var olabileceği görülmüştür. Orta akım yoğunluklarındaki tipik bir çalışma sırasındaki sıcaklık gradyanının gerilme dağılımı üzerindeki etkisinin düşük olduğu da belirlenmiştir. Kong vd. (2016) ise bu artık gerilmeler üzerine yoğunlaşmış ve mikro-tüp KOYP bileşen kalınlıklarının oda sıcaklığındaki artık gerilmelerini ortaya koyan 2 boyutlu bir eksenel simetrik model geliştirmiştir. NiO-YSZ anot, YSZ elektrolit ve LSM-YSZ katot içeren anot destekli mikro-tüp KOYP geometrisi üzerinde gerçekleştirilen sayısal analizler neticesinde anodun temel olarak çekme, elektrolit ve katodun ise çoğunlukla basma gerilmesine maruz kaldığı belirlenmiştir. Diğer parametreler sabit kalmak kaydı ile bu gerilmelerin ilgili tabakanın kalınlaştırılması ise azaldığı görülmüştür. Anot destek tabakasının mekanik kusur olasılığının anot kalınlığının artması veya elektrolit ve katot kalınlıklarının azaltılması ile düştüğü tespit edilmiştir. Ayrıca, katot kalınlığının mekanik hasar olasılığı üzerindeki etkisinin elektrolit kalınlığından daha zayıf olduğu sonucuna varılmıştır.

Akım toplama stratejisi üzerine olan başka bir 2 boyutlu modelleme çalışmasında yakıt kanalı, anot, katot ve elektrolit katmanlarını içeren bir mikro-tüp KOYP geometrisi göz önüne alınmıştır (Cui vd., 2007). İncelenen model geometrisi Şekil 2.7’de verilmiştir. Bu kapsamda; momentum, kütle ve şarj transferini içeren bir matematiksel model geliştirilmiştir. Geliştirilen matematiksel model, anot bölgesinin sadece girişinden, sadece çıkış ve bunların her ikisinden birden akım toplanması durumları göz önüne alınarak bu akım toplama stratejileri; akış davranışı, madde konsantrasyonu, voltaj kayıpları, hücre içindeki taşınım olayları, akım yoğunluğu ve akım yolu açısından yine Comsol programında sayısal olarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar her iki uçtan akım toplama durumundaki verimlilik kaybının, sadece giriş ve çıkıştan akım toplama durumlarına göre yaklaşık 2-6 kat daha düşük olduğunu ve bu yüzden anodun her iki ucundan da akım toplama stratejisinin en etkili akım toplama metodu olduğunu göstermiştir. Ayrıca sadece anot giriş bölgesinden akım toplam durumunun en yüksek akım yoğunluğu değişimini ortaya koyduğu bulunmuştur. Cui ve Cheng (2009) ise deneysel performans dataları ile doğrulanmış 2 boyutlu eksenel simetrik sayısal model geliştirmiştir. Termo-elektrokimyasal model ile belirlenen sıcaklık dağılımları mikro-tüp içerisindeki termal gerilme hesaplamalarında kullanılmıştır. Önceki çalışmalara benzer şekilde, bu çalışmada da Comsol yazılımı tercih edilmiştir. Mikro-tüp KOYP hücrelerinin yüksek termal şok dayanımına sahip olduğu ve gerilmelerin temel olarak hücre bileşenlerinin ısıl genişleme katsayılarındaki farklılığından kaynaklanan artık gerilmelere bağlı olduğu ifade edilen çalışmada; artık gerilmeleri azaltılması için özellikle yüksek sinterleme sıcaklıklarında yüksek sinterleme hızları önerilmiştir. Sayısal incelemeler neticesinde, mikro-tüp hücrenin mekanik olarak hasar görmesinin önüne geçilmesi için özellikle anot destek tabakasının ısıl genişleme katsayısının azaltılmasının önemi vurgulanmış ve güvenilir bir operasyon için dış kuvvetlerin mümkün olduğunca düşük tutulması gerektiği sonucuna varılmıştır.

Benzer eksenel simetrik 2 boyutlu mikro-tüp KOYP modeli Akhtar vd. (2010b) tarafından da geliştirilmiş ve metan yakıt altında tek odacıklı mikro-tüp KOYP için sayısal olarak çözülmüştür. Model metanın tam yanmasını, buhar reformlamasını, kuru reformlamayı ve su-gaz değişim reaksiyonu ve ardından anot içerisinde üretilen hidrojenin elektrokimyasal oksidasyonunu içermektedir.



**Şekil 2.7.** Cui vd. (2007) tarafından incelenen 2 boyutlu mikro-tüp KOYP geometrisi

Deneysel olarak doğrulanan matematiksel modelin sayısal sonuçları, geleneksel çift odacıklı tasarıma göre tek odacıklı tasarımın anot tarafındaki kütle taşınımı sınırlamalarından dolayı daha düşük bir performans gösterdiğine işaret etmiştir. Mikro-tüp içerisindeki hız bu kapsamda gaz odası girişinden daha düşük bulunmuştur. Ayrıca, hücre uzunluğu boyunca akım yoğunluğu üniform olmayıp, akım yoğunluğunun mümkün olduğu kadar homojen hale getirilmesi için, anot akımı toplamasının anot uzunluğu boyunca yapılması veya hücre uzunluğunun kısaltılması gerektiğini önerilmiştir. Mikro-tüp hücrelerin uç bölgelerine yakın kısımlarda metan yanmasından (hücre girişine çok yakın) ve akım toplama noktasından (hücre çıkışında) yüksek sıcaklıklar tespit edilmiştir. Bu kapsamda özellikle akım toplamada gümüş kullanıldığı için olası hasarlara karşı dikkatli olunması gerektiği vurgulanmıştır. Bir sonraki çalışmalarında ise farklı mikro-yapı ve çalışma parametrelerinin mikro-tüp performansına etkisini araştırmak için parametrik bir analiz yapılmıştır (Akhtar vd., 2011). Elde edilen sayısal sonuçlar, özellikle katot malzeme ve morfolojisinin önemli faktörler olduğunu ortaya koymuştur. Giriş hızı ve karışım oranı diğer etkili parametreler olarak ön plana çıkmıştır. Fakat daha düşük yakıt kullanımı, anotta karbonlaşma ve oksidasyon azaltma gibi karşı etkilerini önlemek için bu parametrelerin dikkatlice kontrol edilmesi gerektiği ifade edilmiştir. Çalışma basıncı, elektrot gözenekliliği, geçirgenlik ve katot yayma oranının ise mikro-tüp performansı açısından etkilerinin az olduğu belirlenmiştir.

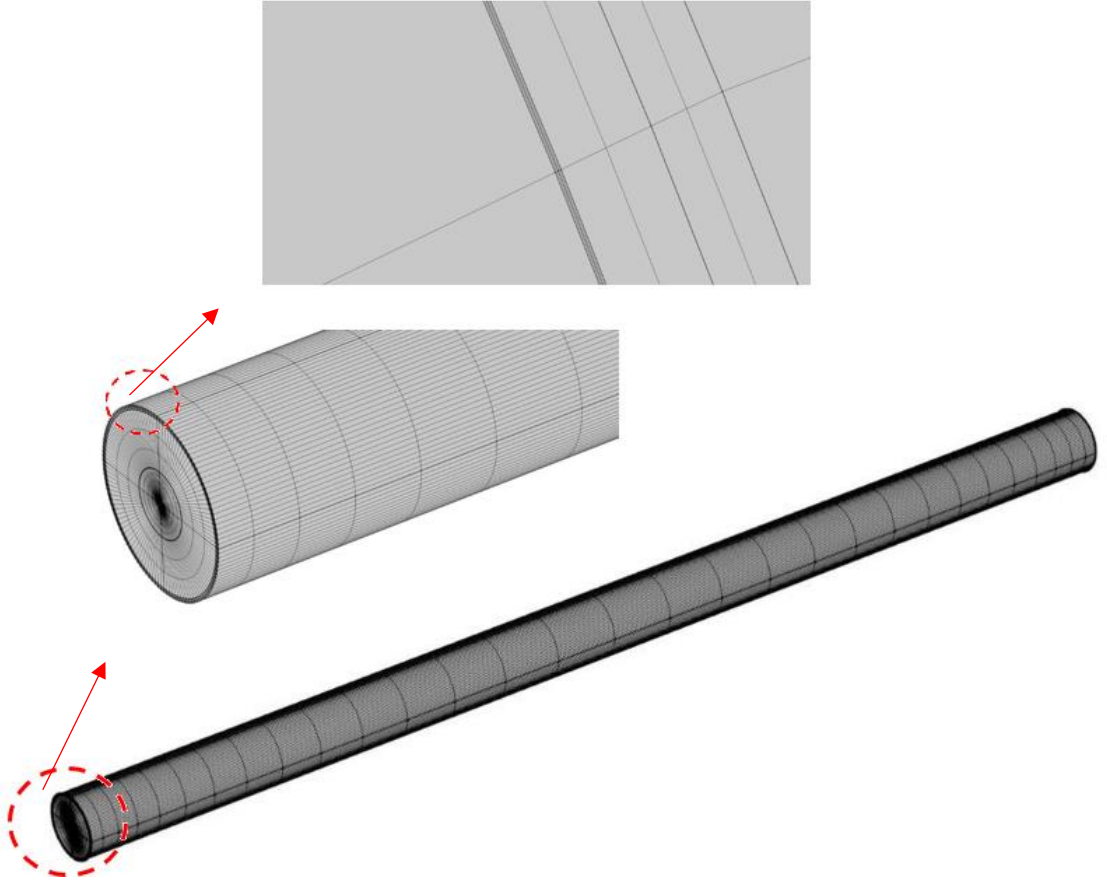
Başka bir sayısal çalışmada elektrot mikro-yapısının etkisine odaklanılmış, elektrot mikro-yapı parametrelerine bağlı olan çok fizikli elektrokimya ve yapısal mekanik modunu temel alan 2 boyutlu sonlu elemanlar yöntemi geliştirilmiştir (Li ve Lin, 2012). Elde edilen sayısal çözüm deneysel sonuçlarla karşılaştırılmış ve uyumlu olduğu görülmüştür. Daha sonra model, elektrot malzemelerinin bileşiminin ve parçacık büyüklüğünün NiO-YSZ anot, YSZ elektrolit ve LSM-YSZ katot içeren mikro-tüp KOYP elektrokimyasal ve mekanik özellikleri üzerindeki etkilerini sistematik olarak incelemek için kullanılmıştır. Elde edilen sayısal sonuçlar, anottaki nikel içeriğinin artırılması veya tane boyutunun küçültülmesinin hücre performansı olumlu yönde etkilediğini göstermiştir. Katot LSM içeriğinin ise yüksek performans açısından orta değerlerde olması gerektiği belirlenmiş ve tane boyutuna bağlı olarak farklı içerikler önerilmiştir. Mekanik açıdan ise Ni içeriğinin, anodun çekme gerilmesine maruz kalması ve bu gerilmenin Ni içeriği ile birlikte artması nedeniyle mümkün olduğu kadar düşük olması gerektiği görülmüştür. Sonuç olarak, elektrokimyasal performans ve mekanik kararlılık gereksinimlerine göre, anot için hacimce 0,3-0,35 arasındaki nikel içeriği ve YSZ'den daha küçük bir tane boyutuna sahip nikel kullanımı tavsiye edilmiştir. Katot göz önüne alındığında ise katot mikro-yapısının hücre mekanik özelliklerine önemli bir katkısı olmaması sebebiyle elektrokimyasal performans baz alınarak belirlenmesi gerektiği ifade edilmiştir. Ekip bir sonraki çalışmalarında da benzer sonuçlar elde etmiş olmakla birlikte Cui vd. (2007) çalışmasında benzer şekilde anot bölgesinin iki uçundan akım toplanılması durumunda daha yüksek güç değerleri elde edildiğini de sayısal olarak göstermiştir (Li vd., 2013).

## BÖLÜM III

### MATEMATİKSEL MODELLEME, SAYISAL ÇÖZÜM VE SONUÇLAR

#### 3.1 Model Geometrisi

Sayısal çalışmalarda göz önüne alınan model geometrisinin elemanlara bölünmüş yapısının genel görünümü Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Mikro-tüp KOYP model geometrisi

Mikro-tüp KOYP, içten dışa doğru anot destek, anot aktif, elektrolit, katot aktif ve katot akım toplayıcı tabaka olmak üzere 5 farklı tabakadan oluşmaktadır.

### 3.2 Matematiksel Model

KOYP çalışması sırasında meydana gelen olayları karakterize eden kütle ve madde dengesi, momentum, şarj ve enerji korunumu ile elektrokimyasal denklemler aşağıda sunulmuştur. Bu denklemler sayısal çözümlerinde kullanılan COMSOL programında da bulunmaktadır.

Süreklilik denklemi:

$$\frac{\partial(\epsilon\rho)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho\epsilon\vec{V}) = S_{i,m} \quad (3.1)$$

Burada  $\epsilon$  gözenekliliği gösterirken  $\rho$  yoğunluğu ifade etmektedir. Eşitliğin sağ tarafındaki  $S_{i,m}$  ise kaynak terimi göstermektedir. Katot bölgesinde oksijen tüketilirken anot bölgesinde hidrojen tüketilmekte ve açığa su buharı çıkmaktadır. Oluşan veya tüketilen maddeler aşağıdaki eşitlikten hesaplanmaktadır:

$$S_{i,m} = \frac{v_{i,m}i_v}{n_m F} \quad (3.2)$$

Eşitlik 3.2'de  $v_{i,m}$ ,  $n_m$  ve  $i_v$  sırası ile  $i$  maddesinin stokiyometrik katsayısını, 1 mol  $i$  maddesinin üretimi için elektrokimyasal reaksiyona girmesi gereken elektron sayısını ve değişim akım yoğunluğunu ifade etmektedir.  $F$  ise Faraday sabitini simgelemektedir.

Madde dengesi:

$$\frac{\partial(\rho\epsilon w_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho\epsilon\vec{V}w_i) = -\nabla \cdot \epsilon\vec{J}_i + S_{i,m} \quad (3.3)$$

Yukarıdaki eşitlikte sağdan ilk terim olan difüzyon terimi,  $\vec{J}_i$ , maddelerin sıcaklığı da göz önüne alarak aralarındaki etkileşimi ortaya koyan Maxwell-Stefan modeli ile aşağıdaki gibi verilmektedir:

$$\vec{J}_i = -\left(D_i^T \frac{\nabla T}{T} + \rho w_i \sum_k D_{ik} d_k\right) \quad (3.4)$$

Eşitliğin sağdan ilk terimi Soret etkisi olarak da bilinen sıcaklık gradyanı ile difüzyon üzerindeki etkisini ifade etmektedir. Fakat bu terim çok küçük olduğu için hesaplamalara dahil edilmeyecektir. Ayrıca denklemde yer alan  $d_k$  difüzyon itki kuvvetini,  $w_i$  kütle oranını ve  $D_{ik}$  terimleri Maxwell-Stefan difüzyonunu simgelemektedir.

Momentum denklemi:

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial t} + \rho u \cdot \nabla u = \nabla \cdot \left( -pI + \mu(\nabla u + (\nabla u)^T) - \frac{2}{3}(\nabla \cdot u)I \right) + \rho g \quad (3.5)$$

Yukarıdaki eşitlikteki ve diğer denklemlerdeki yoğunluklar ( $\rho$ ) ideal gaz kanunu ile hesaplanmaktadır:

$$\rho = \frac{P}{RT} \sum_i x_i M_i \quad (3.6)$$

Burada  $x_i$  Maxwell-Stefan denkleminden hesaplanan mol oranı iken  $M_i$  moleküler ağırlığı göstermektedir. Anot ve katot elektrotlarında ise denklem gözenekli ortamdaki transportu ifade eden Brinkman denklemine dönüştürülecektir:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\rho u}{\epsilon} \right) + \rho u \cdot \nabla u = \nabla \cdot \left( -pI + \frac{\mu}{\epsilon}(\nabla u + (\nabla u)^T) - \frac{2}{3\epsilon}(\nabla \cdot u)I \right) + \rho g - \frac{\mu}{K} u \quad (3.7)$$

Eşitliğin sağ tarafındaki sondan ikinci terimde yer alan  $K$  elektrotların geçirgenliği ifade etmektedir.

Enerji korunumu:

Enerji korunum denklemi  $k$  ısı iletim katsayısını ve  $T$  sıcaklığı göstermek üzere aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$\frac{\partial(\rho c_p T)}{\partial t} + \rho c_p u \cdot \nabla T = \nabla \cdot (k \nabla T) + Q \quad (3.8)$$

Akış olan anot ve katot katalizör ve akış kanallarında karışımın özgül ısısını ifade eden  $c_p$  aşağıdaki gibi hesaplanmaktadır:

$$c_p = \sum_i w_i c_{p,i} \quad (3.9)$$

Isıl iletkenlik katsayısı ( $k$ ) ve momentum denkleminde yer alan viskozite ( $\mu$ ) de özgül ısılara benzer şekilde hesaplanacaktır. Ayrıca her bir maddenin özgül ısı, viskozite ve ısı iletim katsayıları ise sıcaklığın fonksiyonu olarak tanımlanacaktır. Eşitlik 1.8'deki son terim olan  $Q$  ısı üretimini ifade etmekte olup, asıl elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleştiği anot bölgesinde lokal akımın bir fonksiyonu olarak aşağıdaki gibi tanımlanmıştır. Fakat model izotermal olarak çözüldüğü için ihmal edilmiştir.

$$Q = (E_{max} - V_{hücre})i_{lokal} \quad (3.10)$$

$E_{max}$  ise su oluşum entalpisine bağlı olarak aşağıdaki gibi hesaplanmaktadır:

$$E_{max} = \frac{h_{f,H_2O}}{2F} \quad (3.11)$$

Şarj dengesi:

$$\frac{\partial \rho_e}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{j} = S_c \quad (3.12)$$

Bu denklemde  $\rho_e$  iyonik veya elektronik şarj yoğunluğunu ifade ederken, iletkenlik  $\sigma$  ve elektriksel potansiyelin ( $\phi$ ) bir fonksiyonu olan  $\vec{j}$  iyonik veya elektronik akım yoğunluğunu göstermektedir. Ohm yasası olarak bilinen bu ilişki aşağıda verilmiştir:

$$\vec{j} = \sigma \nabla \phi \quad (3.13)$$

Elektrokimyasal reaksiyonlar:

Hidrojen yakıtlı bir KOYP anot ve katodunda meydana gelen elektrokimyasal aşağıda verilmiştir:



Elektrokimyasal model:

KOYP çalışması sırasında üretilen akım konsantrasyonlara bağlı reaksiyon kinetiği yaklaşımı ile aşağıdaki gibi hesaplanabilir:

$$i = A_v j_0 \left[ C_R \exp\left(\alpha_a \frac{nF\eta_{act}}{RT}\right) - C_O \exp\left(-\alpha_c \frac{nF\eta_{act}}{RT}\right) \right] \quad (3.14)$$

Burada  $\eta_{act}$ ,  $j_0$ ,  $\alpha$  ve  $n$  sırası ile aktivasyon polarizasyonunu, değişim akım yoğunluğunu, anodik/katodik şarj transfer sabitini ve reaksiyona giren elektron sayısını simgelemektedir.  $A_v$  elektrokimyasal reaksiyonların meydana geldiği üçlü faz bölgelerini karakterize eden özgül alan olup katalizör yüzey alanının toplam hacmine olan oranını ifade etmektedir:

$$A_v = \frac{S}{V} \quad (3.15)$$

$C_R$  ve  $C_O$  ise sırası ile indirgenen ve yükseltgenen maddelerin referans konsantrasyonlara bölümü ile elde edilen konsantrasyon oranlarını göstermektedir. Anot bölgesi için bu eşitlikler örnek olarak aşağıda verilmiştir:

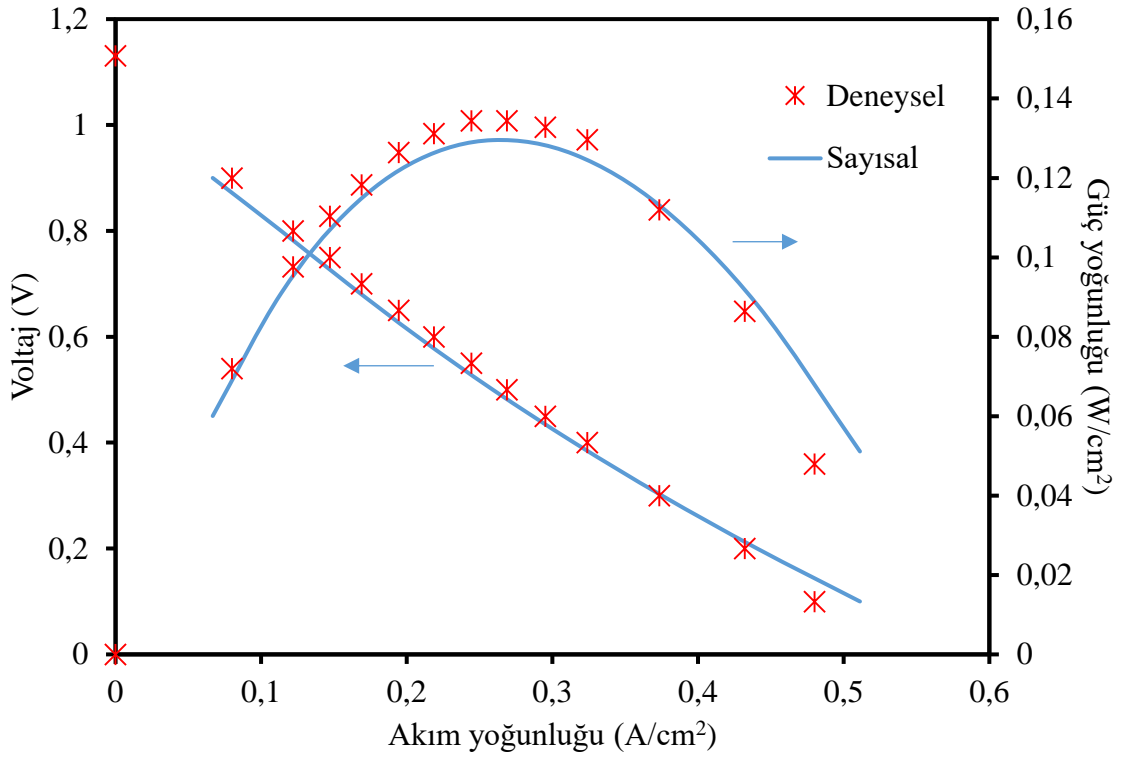
$$C_R = \frac{C_{H_2}}{C_{H_2,ref}} \quad (3.16)$$

$$C_O = \frac{C_{H_2O}}{C_{H_2O,ref}} \quad (3.17)$$

### 3.3 Modelin Doğrulanması

Sayısal çözümler ticari bir sonlu elemanlar çözüm programı olan COMSOL ile gerçekleştirilmiştir. Matematiksel modelin doğrulanması, detayları Bölüm 4.5'te

sunulmuş olan baz hücre geometrisi ve bu hücrenin 800 °C sıcaklıktaki performans değerleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sayısal ve deneysel sonuçların karşılaştırılması Şekil 3.2’de verilmiştir. Model parametreleri Çizelge 3.1’de, doğrulamada kullanılan parametreler ise Çizelge 3.2’de sunulmuştur.



Şekil 3.2. Sayısal ve deneysel sonuçların karşılaştırılması

Çizelge 3.1. Model parametreleri

| Parametre                            | Değer                                  |
|--------------------------------------|----------------------------------------|
| Çalışma sıcaklığı (°C)               | 800                                    |
| Anot geçirgenliği (m <sup>2</sup> )  | 10 <sup>-10</sup>                      |
| Anot giriş basıncı (Pa)              | P <sub>atm</sub> +2                    |
| Anot çıkış basıncı (Pa)              | P <sub>atm</sub>                       |
| Anot gazı giriş içeriği (kütlece %)  | 40 H <sub>2</sub> /60 H <sub>2</sub> O |
| Anot debisi (cm <sup>3</sup> /dak)   | 90                                     |
| Anot elektronik iletkenlik (S/m)     | 1000                                   |
| Anot iyonik iletkenlik (S/m)         | 1                                      |
| Anot özgül yüzey alanı (1/m)         | 10 <sup>9</sup>                        |
| Katot geçirgenliği (m <sup>2</sup> ) | 10 <sup>-10</sup>                      |

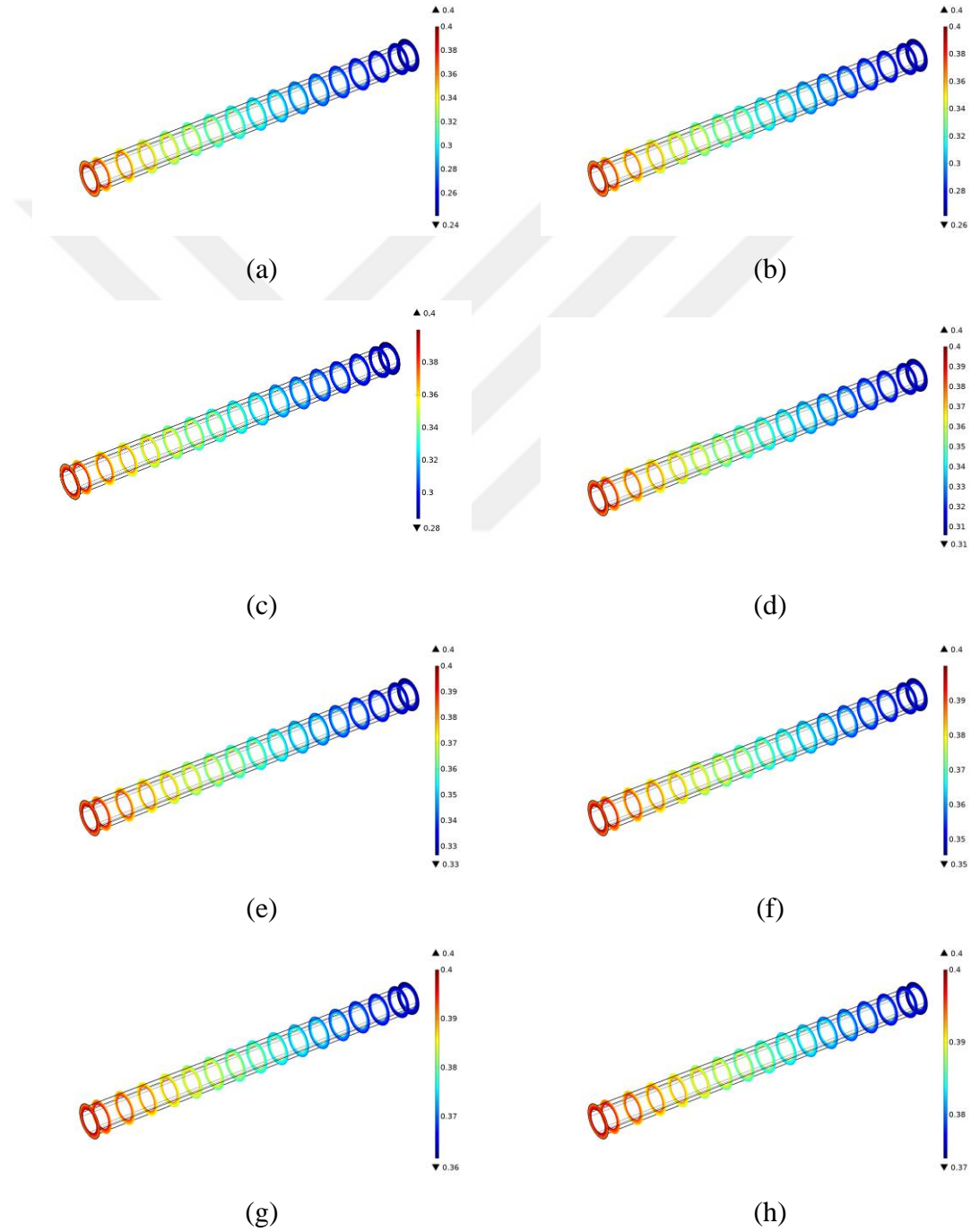
|                                      |                                       |
|--------------------------------------|---------------------------------------|
| Katot gözenekliliği                  | 0,4                                   |
| Katot giriş basıncı (Pa)             | $P_{atm}+6$                           |
| Katot çıkış basıncı (Pa)             | $P_{atm}$                             |
| Katot gazı giriş içeriği (kütlece %) | 21 O <sub>2</sub> / 79 N <sub>2</sub> |
| Katot elektronik iletkenlik (S/m)    | 1000                                  |
| Katot iyonik iletkenlik (S/m)        | 1                                     |
| Katot özgül yüzey alanı (1/m)        | 10 <sup>9</sup>                       |
| Elektrolit iyonik iletkenlik (S/m)   | 5                                     |
| Çalışma voltajı (V)                  | 0,7                                   |

**Çizelge 3.2.** Doğrulama parametreleri

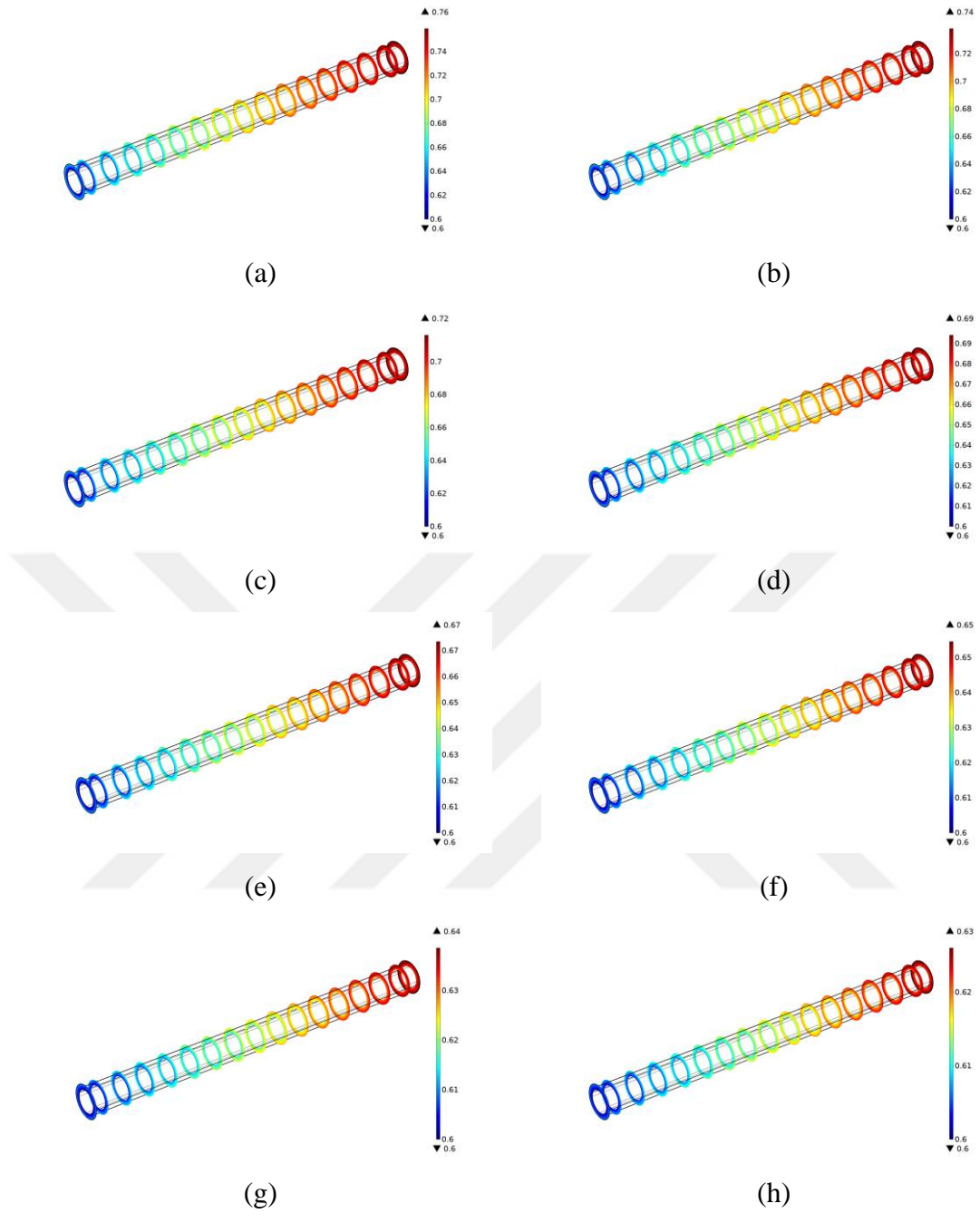
| Parametre                         | Değer |
|-----------------------------------|-------|
| $j_{o,anot}$ (A/m <sup>2</sup> )  | 0,3   |
| $\alpha_{a,anot}$                 | 0,5   |
| $\alpha_{c,anot}$                 | 1,5   |
| $j_{o,katot}$ (A/m <sup>2</sup> ) | 0,1   |
| $\alpha_{a,katot}$                | 3,5   |
| $\alpha_{c,katot}$                | 0,5   |

Baz hücreden farklı çalışma voltajları altında sayısal olarak edilen hidrojen tüketimi, su oluşumu ve akım yoğunluğu değişimleri sırası ile Şekil 3.3, Şekil 3.4 ve Şekil 3.5'te sunulmuştur. Şekil 3.2'de gösterildiği gibi voltaj ile akım veya akım yoğunluğu ters orantılıdır. Bu kapsamda düşük voltajlarda yüksek akım yoğunlukları görülmektedir. Bu yüzden düşük voltajlarda bu yüksek akım yoğunluklarını elde etmek için yakıt tüketimi ve su oluşumu da daha fazla olmaktadır. Şekil 3.3-Şekil 3.5'te sunulan sonuçlar bu durumu doğrulamaktadır. Öte yandan hidrojen dağılımı incelendiğinde elektrokimyasal reaksiyonlara bağlı olarak beklenildiği gibi girişten çıkışa doğru bir azalmanın yanı sıra anot içerisinde de elektrolit tabakasına doğru bir azalma dikkat çekmektedir. Bu durum yine anot içerisinde elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda tüketilen hidrojen miktarından kaynaklanmaktadır. Bunun karşılığında da oluşan suyun yine elektrokimyasal reaksiyon ve bu reaksiyonların gerçekleştiği bölgeye bağlı olarak girişten çıkışa doğru arttığı ve elektrolitten mikro-tüp iç çapına doğru azaldığı görülmektedir. Gerek deneylerde gerekse de modelde, mikro-tüplerin katot kısmı ortama açık olarak

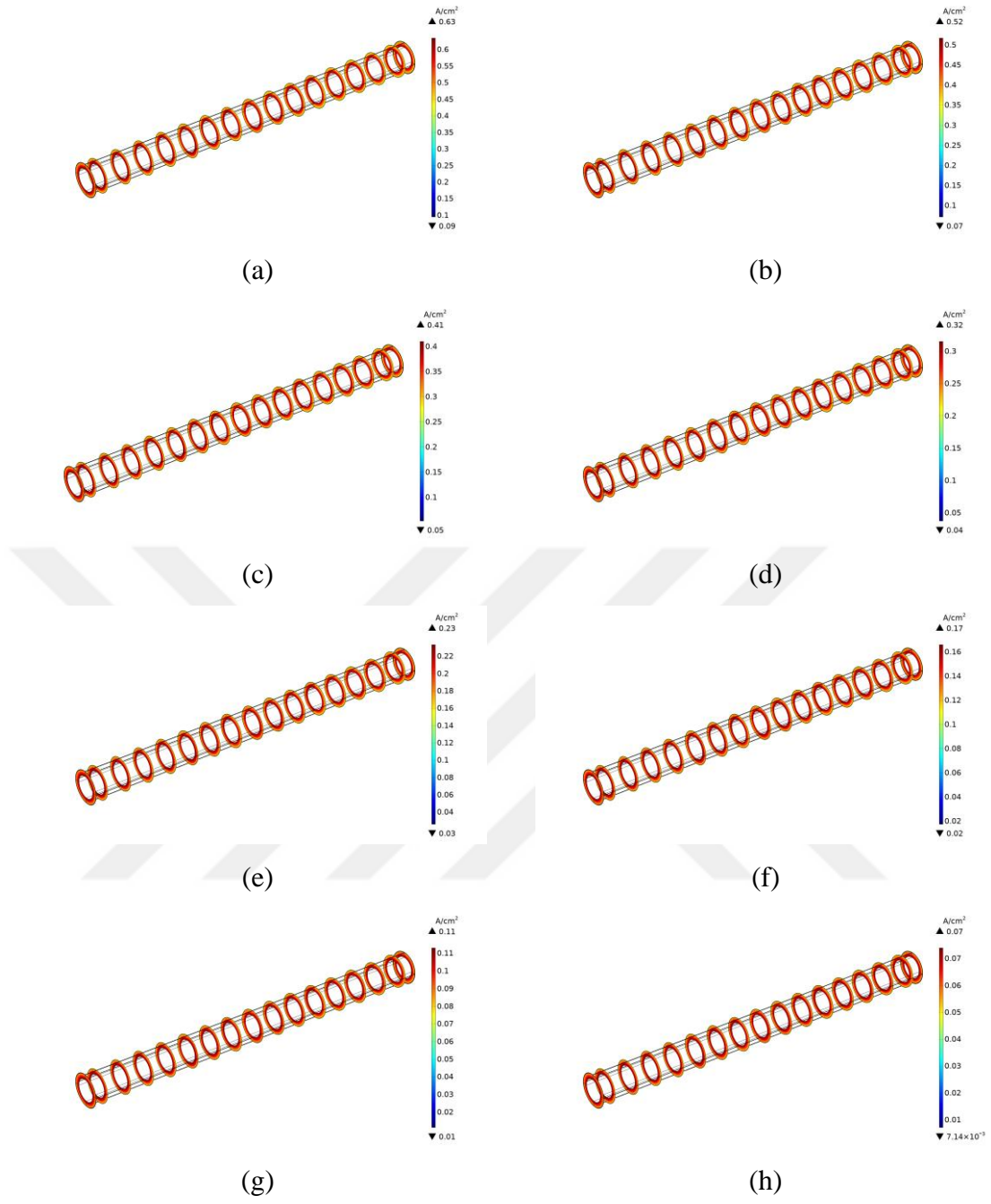
tanımlanmıştır. 0,1 V ve 0,9 V çalışma voltajlarında elde edilen oksijen dağılımları Şekil 3.6'da verilmiştir. Beklenildiği gibi hidrojen tüketimine benzer bir dağılım görülmektedir. Fakat ortama açık ve sürekli bir oksijen söz konusu olduğu için ciddi bir değişim söz konusu olmamıştır. Deneysel çalışmalarda da test işlemi çok uzun süreler almadığı ve tekli mikro-tüpün oksijen tüketimi sınırlı olduğu için fırın içi ortamdaki oksijenin de benzer bir durumda olduğu düşünülmektedir.



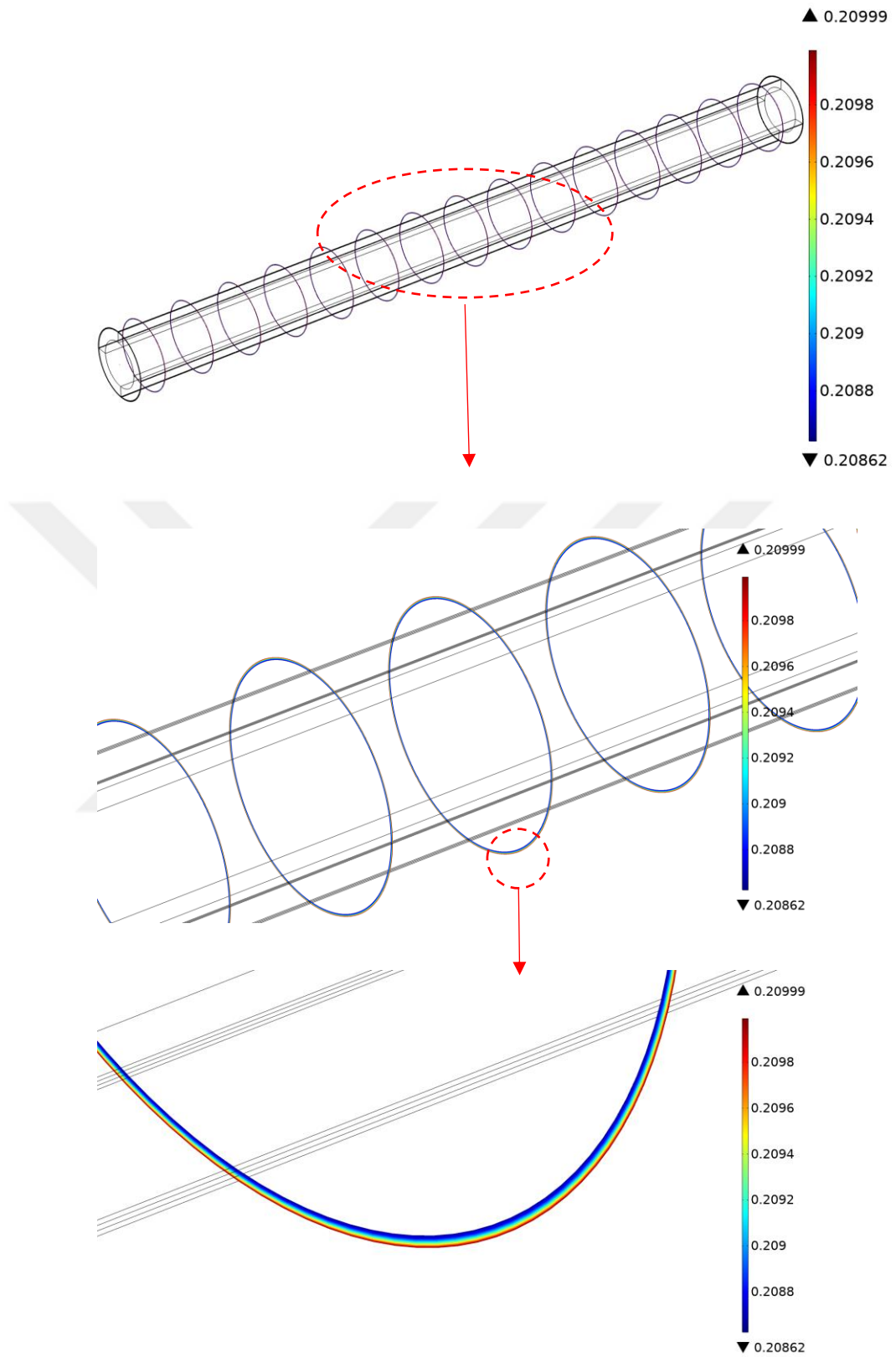
Şekil 3.3. Hidrojen kütle oranının çalışma voltajı ile değişimi (0,1-0,8 V: a-h)



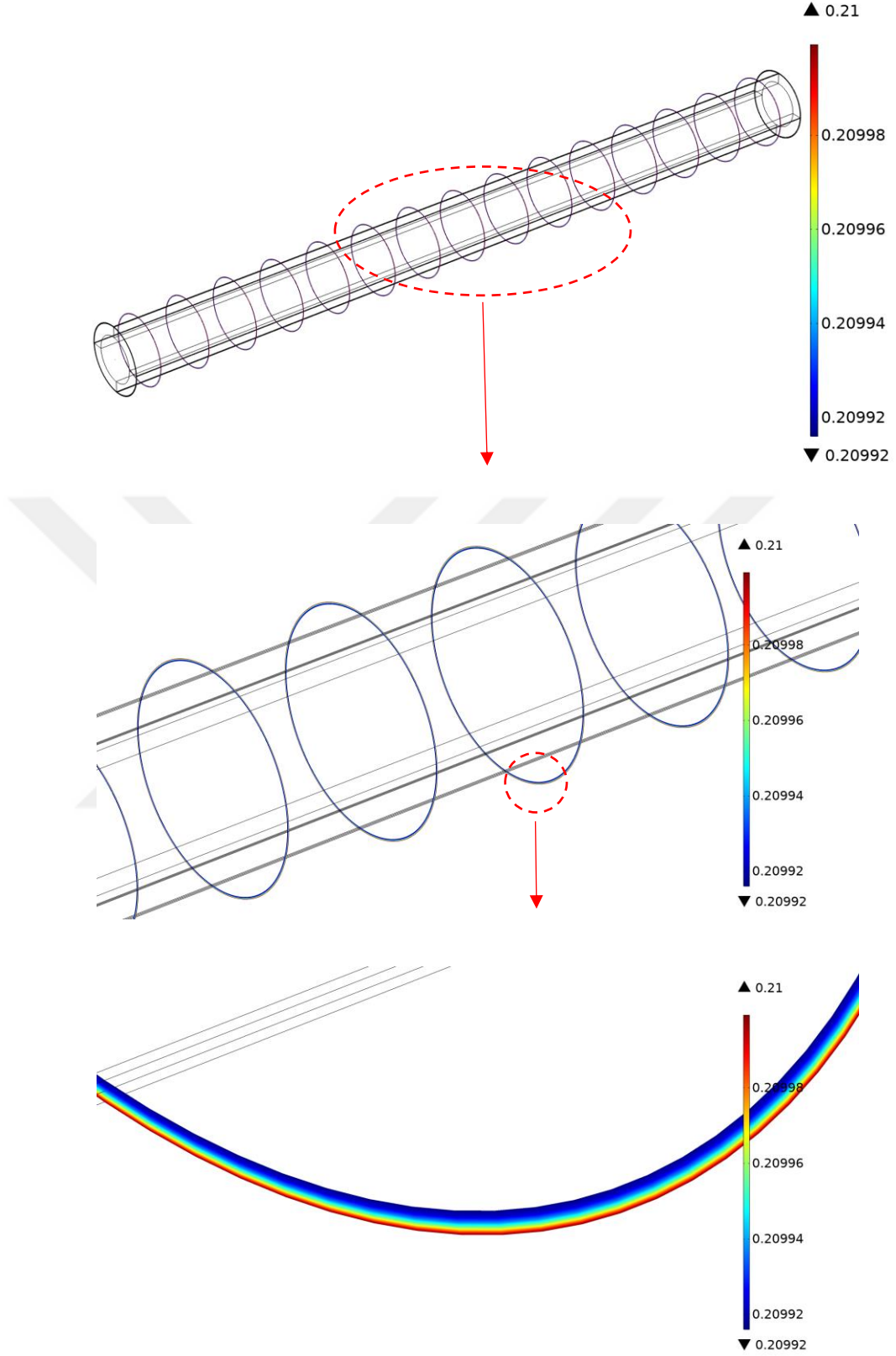
Şekil 3.4. Su kütle oranının çalışma voltajı ile değişimi (0,1-0,8 V: a-h)



Şekil 3.5. Akım yoğunluğunun çalışma voltajı ile değişimi (0,1-0,8 V: a-h)



(a)



(b)

Şekil 3.6. Oksijen kütle oranının 0,1 V (a) ve 0,9V'taki (b) değişimi

### 3.4 Sayısal Çözüm

Mikro-tüp üretim parametrelerinin pil performansı üzerindeki etkisini incelemek için anot destek, elektrolit ve katot tabakalarının kalınlıkları, tüp çapı ve boyu (aktif alan) ile anot ve katot gözenekliliği farklı olan birçok farklı durum oluşturulmuştur. Söz konusu parametreler ve seçilen çalışma aralıkları Çizelge 3.3'te verilmiştir. İlk sayısal optimizasyon adımında, çözüm zamanından tasarruf etmek adına mikro-tüpler 0,7 V çalışma voltajında çalıştırılmıştır.

**Çizelge 3.3.** İncelenen parametreler ve aralıkları

| Parametre                             | Çalışma aralığı       |
|---------------------------------------|-----------------------|
| Katot akım toplayıcı tabaka kalınlığı | 5-50 $\mu\text{m}$    |
| Katot aktif tabaka kalınlığı          | 5-50 $\mu\text{m}$    |
| Elektrolit kalınlığı                  | 1-50 $\mu\text{m}$    |
| Anot akım toplayıcı tabaka kalınlığı  | 100-500 $\mu\text{m}$ |
| Anot aktif tabaka kalınlığı           | 5-50 $\mu\text{m}$    |
| Mikro tüp iç yarıçapı                 | 0,5-2,5 mm            |
| Mikro-tüp uzunluğu                    | 50-100 mm             |
| Anot ve katot gözenekliliği           | % 30-40               |

### 3.5 Sayısal Optimizasyon Sonuçları

Sayısal çalışmalar kapsamında göz önüne alınan geometri ve tanımlanan elektrokimyasal ve fiziksel olayların çözümü Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Prof. Dr. T. Nejat Veziroğlu Temiz Enerji Uygulama ve Araştırma Merkezi bünyesindeki bir iş istasyonunda yaklaşık bir gün sürmektedir. Bu kapsamda göz önüne alınan her bir durumun bütün voltajlarda çözümü yerine yüksek ömür için tipik bir çalışma voltajı olarak kabul edilen 0,7 V çalışma voltajında en yüksek performansı değerlendiren bir sayısal optimizasyon çalışması yürütülmüştür. 10 gün süre alan bu çalışma kapsamında anot ve katot aktif/akım toplama tabakası kalınlıkları, elektrolit kalınlığı, mikro-tüp uzunluğu, anot ve katot gözeneklilikleri ve mikro-tüp iç çapı göz önüne alınmıştır. Elde edilen optimum değerler Çizelge 3.4'te verilmiştir. Daha sonraki çalışmalarda ise Çizelge 3.5'te sunulan yeni parametre aralıkları için her bir parametrenin performans üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu kapsamda incelenen parametre aralıklarında sadece sahip olunan alt

yapı ile üretimi mümkün olan değil bilinen farklı tekniklerle de üretimi mümkün olan parametre aralıkları göz önüne alınmıştır. Örneğin, tez kapsamında kullanılan ve alt yapıda var olan daldırma kaplama yöntemi ile elektrolitin ancak 20 µm kalınlığında üretimi mümkün olabilmektedir. Fakat sayısal optimizasyonlarda elektrolit kalınlığında 1 µ'ye kadar inilmiştir. Bu kalınlıkta elektrolit üretimi, farklı kaplama teknikleri ile mümkün olabilmektedir. Bu kapsamda, sayısal çalışmalarda incelenen parametreler geniş bir yelpazede tutularak genel sonuçlar elde edilmiştir. Ayrıca, bu optimizasyon adımında öncekinin aksine incelenen bütün geometriler için çalışma voltajı 0,1-0,9V arasında değiştirilmiştir. Elde edilen sayısal sonuçlar takip eden bölümde tartışılmıştır.

**Çizelge 3.4.** Sayısal optimizasyon sonuçları

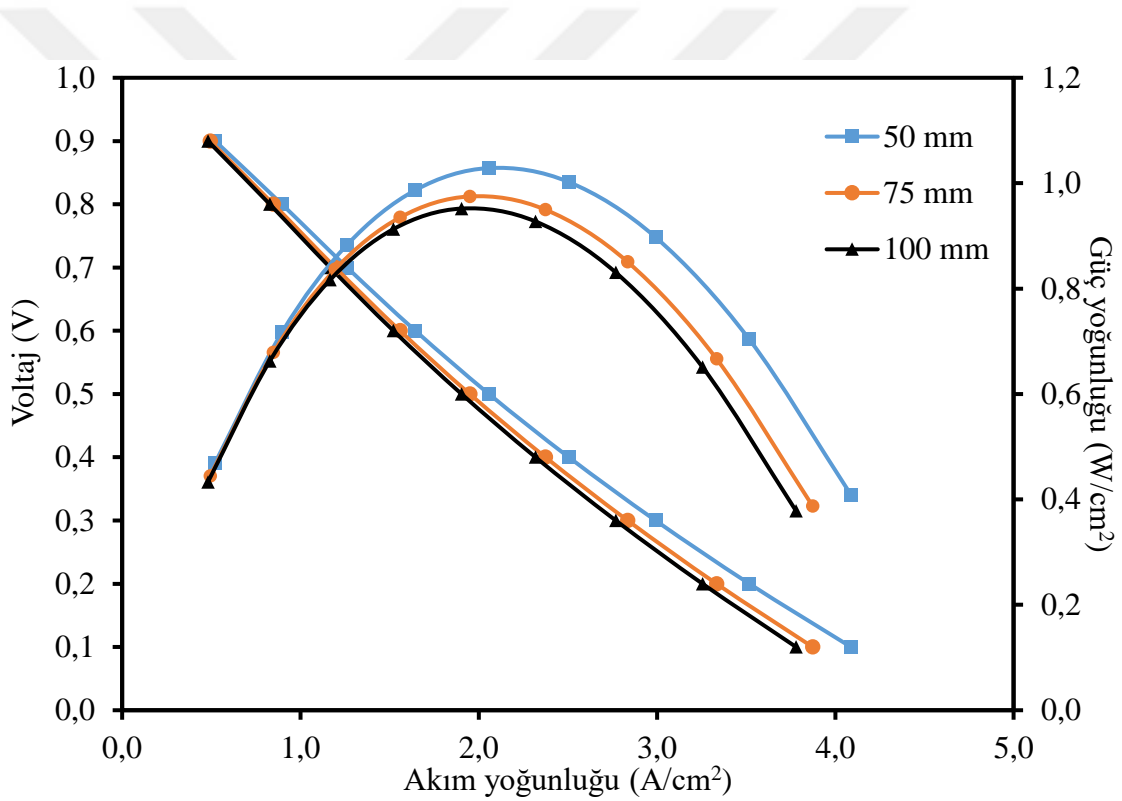
| <b>Parametre</b>                      | <b>Optimum değer</b> |
|---------------------------------------|----------------------|
| Katot akım toplayıcı tabaka kalınlığı | 50 µm                |
| Katot aktif tabaka kalınlığı          | 30 µm                |
| Elektrolit kalınlığı                  | 1 µm                 |
| Anot akım toplayıcı tabaka kalınlığı  | 500 µm               |
| Anot aktif tabaka kalınlığı           | 5 µm                 |
| Mikro tüp iç yarıçapı                 | 0,5 mm               |
| Mikro-tüp uzunluğu                    | 50 mm                |
| Anot ve katot gözenekliliği           | % 40                 |

**Çizelge 3.5.** İncelenen parametre aralıkları

| <b>Parametre</b>                      | <b>Çalışma aralığı</b> |
|---------------------------------------|------------------------|
| Mikro-tüp uzunluğu                    | 50-100 mm              |
| Anot ve katot gözenekliliği           | % 30-40                |
| Anot destek kalınlığı                 | 100-800 µm             |
| Anot aktif tabaka kalınlığı           | 5-15 µm                |
| Katot akım toplayıcı tabaka kalınlığı | 25-75 µm               |
| Katot aktif tabaka kalınlığı          | 20-40 µm               |
| Elektrolit kalınlığı                  | 1-15 µm                |
| Mikro tüp iç yarıçapı                 | 0,5-5 mm               |

### 3.5.1 Mikro-tüp uzunluğunun etkisi

Mikro-tüp boyunun 800 °C sıcaklıktaki hücre performansına olan etkisi üzerine elde edilen sayısal sonuçlar Şekil 3.7’de verilmiştir. Sonuçlar arasında ciddi bir fark görülme de genel olarak artan tüp uzunluğu ile performansta küçük bir düşme söz konusu olmuştur. Yakın performans sonuçlarının modelde kullanılan doğrudan akım toplama yönteminden kaynaklandığı düşünülmektedir. Gerçek durumda ise akım toplama; detayları bir sonraki bölümde sunulduğu üzere katotta katot bölgesinin dışına, anotta ise anodu katottan daha uzun üreterek bu bölgelere tel sarma şeklinde gerçekleştirilmektedir. Bu anlamda gerçek durumda tüp uzunluğunun artırılmasının etkin akım toplamayı azaltacağı için daha etkili bir parametre olabileceği tahmin edilmektedir.

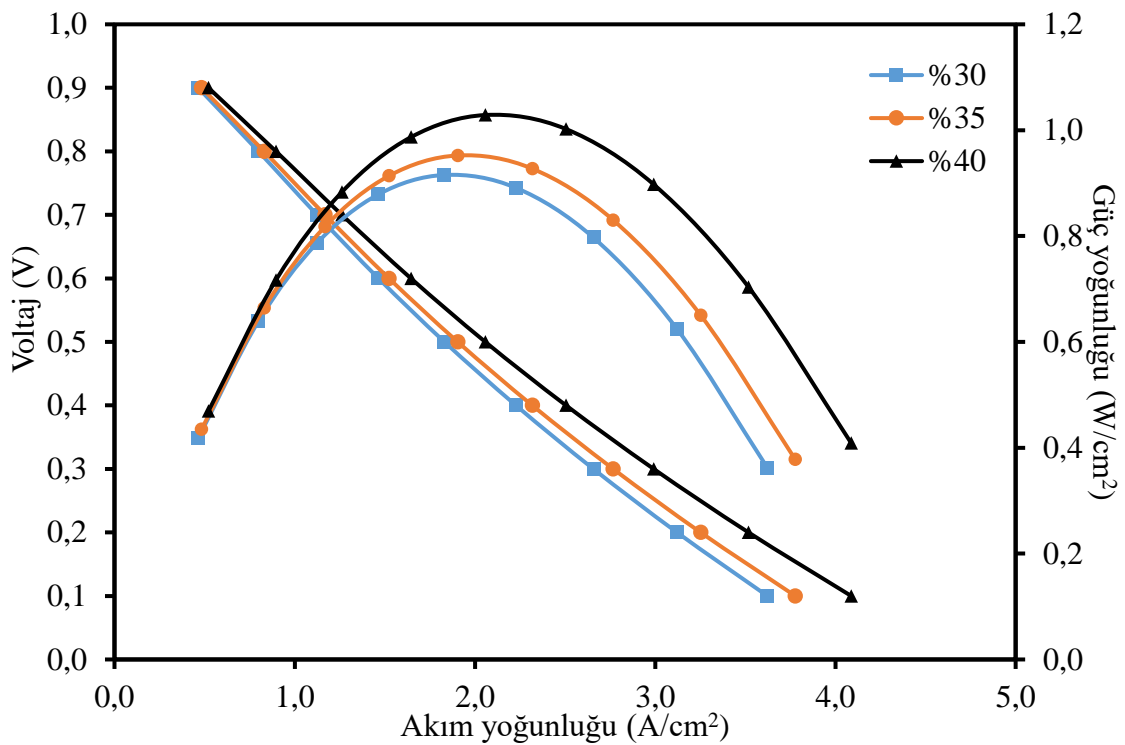


Şekil 3.7. Mikro-tüp uzunluğunun hücre performansına olan etkisi

### 3.5.2 Anot ve katot gözenekliliğinin etkisi

Anot ve katot porozitesinin performans üzerindeki etkisini incelemek için her iki tabaka için gözeneklilik %30 ve %40 arasında değiştirilerek sayısal çözümler elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.8’de karşılaştırılmıştır. Artan gözeneklilik ile hücre performansının iyileştiği görülmektedir. Temel olarak anot veya katot performansı

elektrokimyasal reaksiyonların meydana geldiği üçlü faz bölgeleri ile belirlenmektedir. Bu kapsamda gözenekliliğin artması, aynı hacim için diğer fazların da azalması anlamına geldiği için üçlü faz bölgelerinin azalması beklenmektedir. Fakat artan gözenek ile reaksiyon bölgelerine beslenen hidrojen ve oksijenin daha kolay transferi söz konusu olacağı için bu bölgelerdeki reaktant konsantrasyonlarında bir artış ve gaz difüzyon dirençlerinde ise bir azalma gerçekleşecektir. Bunun sonucunda da performansın iyileşmesi beklenen bir durumdur. Bu kapsamda elde edilen sonuçlar gözenekliliğe bağlı olarak reaktant konsantrasyonu, gaz difüzyonu ve üçlü faz bölgesi sayısına bağlı olarak değişmiştir.

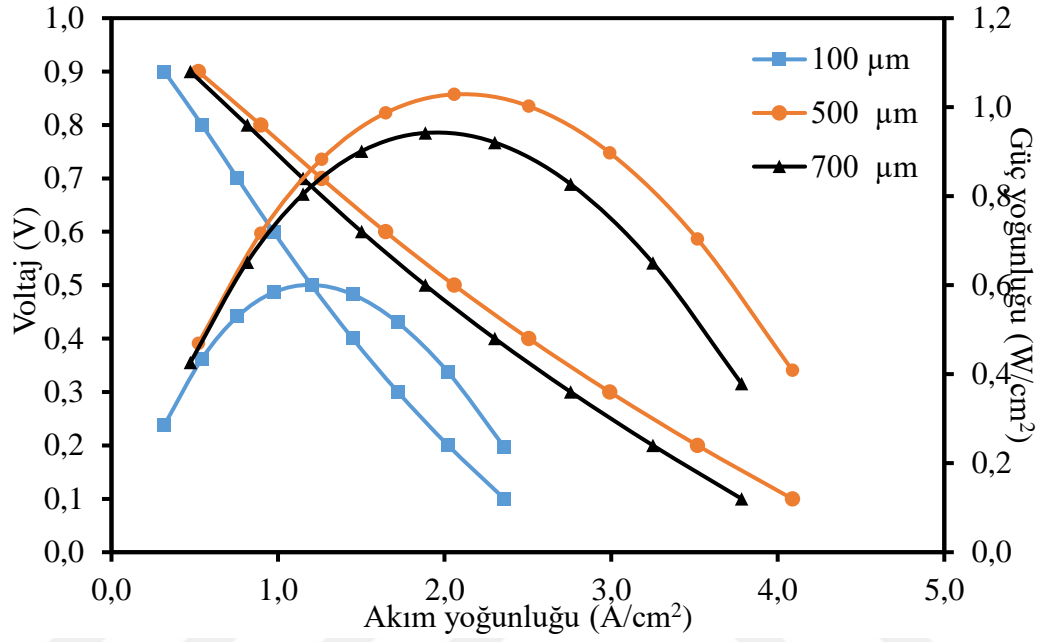


Şekil 3.8. Anot ve katot porozitesinin hücre performansına olan etkisi

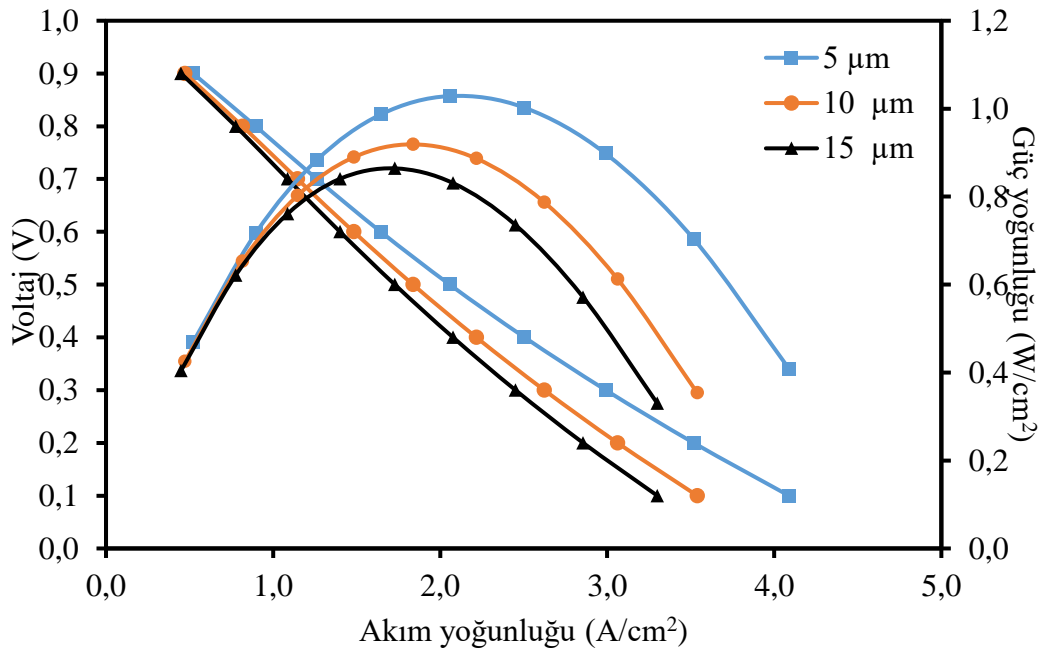
### 3.5.3 Anot destek kalınlığının etkisi

Anot destek kalınlığının mikro-tüp tek hücre performansına olan etkisinin incelenmesi için destek kalınlığı 100  $\mu\text{m}$  ve 800  $\mu\text{m}$  arasında değişen durumlar sayısal olarak çalışılmıştır. Grafikteki data kalabalığının önüne geçmek için 100  $\mu\text{m}$ , 500  $\mu\text{m}$  ve 700  $\mu\text{m}$  anot destek kalınlıklarında elde edilen sonuçlar Şekil 3.9'da verilmiştir. Mikro-tüp hücre performansının 500  $\mu\text{m}$  kalınlığa kadar düzgün bir şekilde arttığı görülmüştür. Bu durum artan kalınlığa paralel olarak artan üçlü faz bölgeleri ve buna bağlı olarak gerçekleşen

elektrokimyasal reaksiyon sayısı ile açıklanmıştır. Bu kalınlıktan sonraki kalınlık artışlarında ise performansın giderek azaldığı belirlenmiştir. Her ne kadar artan kalınlık üçlü faz bölgelerini artırsa da buna bağlı olarak artan ohmik kayıplar ve gaz difüzyon dirençlerinin performanstaki azalmaların sebebi olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, anot destek kalınlığının performans üzerinde ciddi bir etkisi olduğu sonucuna da varılmıştır.



Şekil 3.9. Anot destek kalınlığının hücre performansına olan etkisi



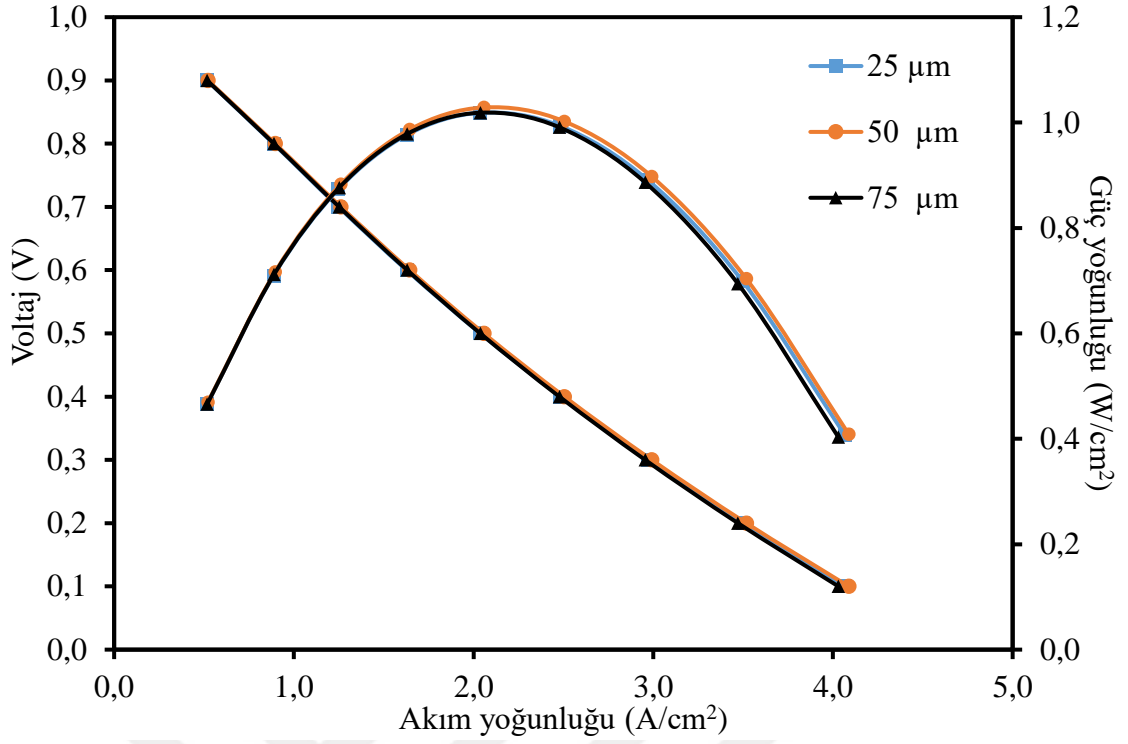
Şekil 3.10. Anot işlevsel tabaka kalınlığının hücre performansına olan etkisi

### **3.5.4 Anot işlevsel tabaka kalınlığının etkisi**

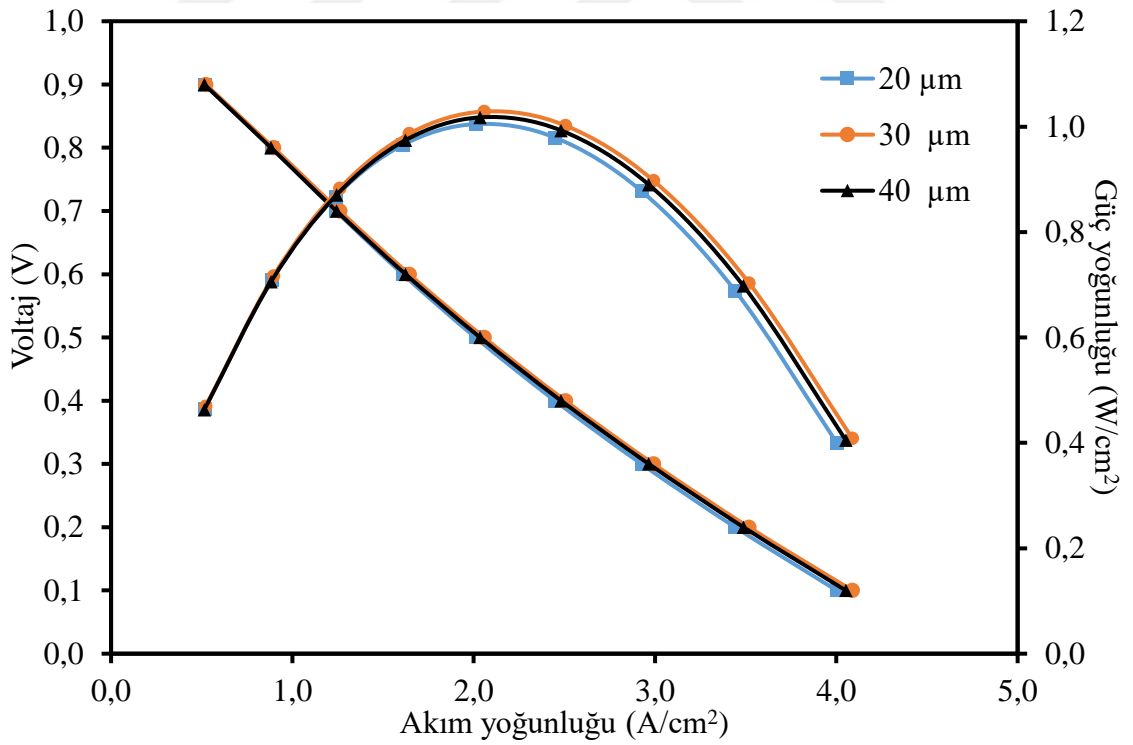
Anot işlevsel tabaka kalınlığının performans üzerindeki etkisi Şekil 3.10'da verilmiştir. Anot desteğe benzer şekilde anot işlevsel tabaka kalınlığının da performansı önemli derecede etkilediği görülmektedir. Bu bölge elektrokimyasal reaksiyonların meydana geldiği üçlü faz bölgelerinin sayısının artırılması için daha küçük tanecik boyutuna ve gözeneğe sahip bir bölgedir. Bu kapsamda artan anot işlevsel tabaka bölgesi kalınlığı ile artan üçlü faz bölgesine paralel olarak performansta bir iyileşme söz konusu iken artan ohmik ve gaz difüzyon dirençlerine bağlı olarak performansta bir düşme de beklenen bir durumdur. Sayısal sonuçlar incelendiğinde artan anot işlevsel tabaka kalınlığının performansı olumsuz yönde etkilediği görülmektedir. Bu durum artan ohmik ve hidrojen difüzyon direnci ile açıklanmıştır.

### **3.5.5 Katot akım toplayıcı tabaka kalınlığının etkisi**

Katot akım toplayıcı tabaka kalınlığının mikro-tüp hücre performansına olan etkisinin incelenmesi için katot akım toplayıcı tabaka kalınlığı 25  $\mu\text{m}$ , 50  $\mu\text{m}$  ve 75  $\mu\text{m}$  olan mikro-tüp geometrileri oluşturularak sayısal olarak çözülmüştür. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.11'de sunulmuştur. Anot desteğe benzer şekilde, genel olarak 50  $\mu\text{m}$ 'ye kadar performansta artış olurken daha fazla kalınlık artışlarında performansta kayıplar olmuştur. Fakat performans değişimleri anot bölgesinin aksine çok küçük kalmıştır. Beklenen bir sonuç olan bu durum, hidrojenin mikro-tüpün içinden geçerken giderek tüketilmesine karşın oksijenin dış ortamda sürekli aynı konsantrasyonda bulunmasıyla açıklanmıştır. Her ne kadar artan kalınlık ile reaksiyon bölgelerinde bir artış söz konusu olsa da artan ohmik ve gaz difüzyon dirençleri nedeni ile performans kayıpları da yaşanabilecektir. Fakat oksijende bir hat boyunca bir tüketim meydana gelmediği için bu farklar çok küçük kalmıştır.



Şekil 3.11. Katot akım toplayıcı tabaka kalınlığının hücre performansına olan etkisi



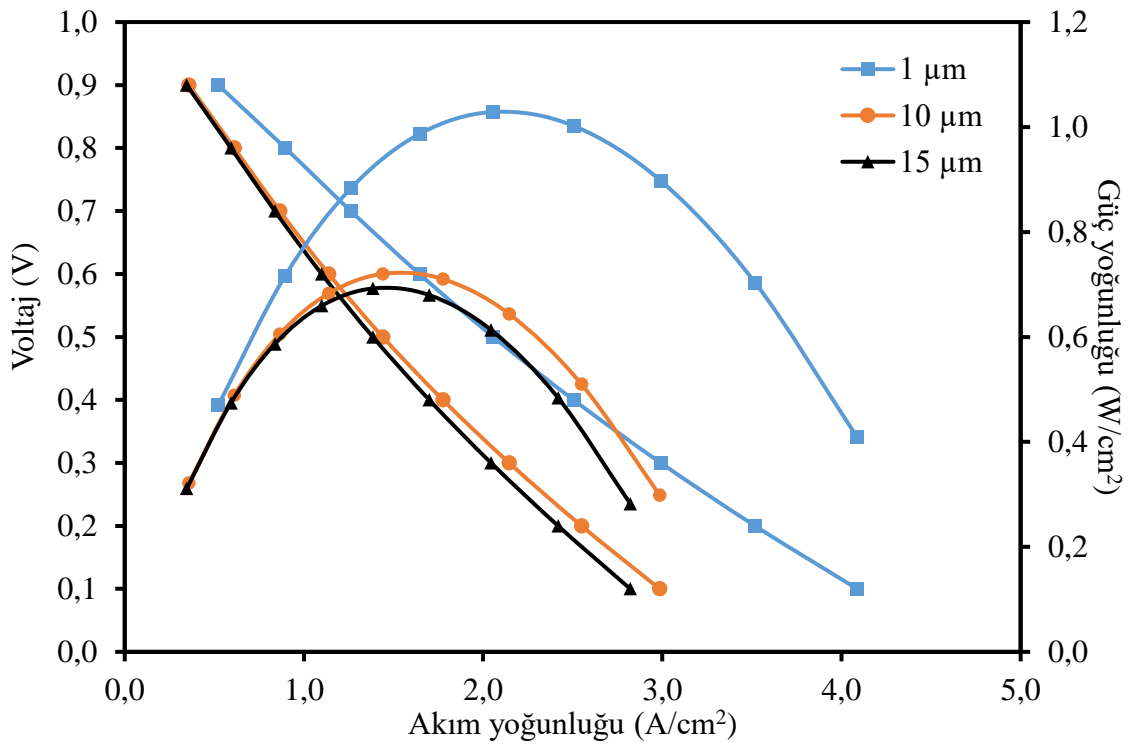
Şekil 3.12. Katot işlevsel tabaka kalınlığının hücre performansına olan etkisi

### 3.5.6 Katot işlevsel tabaka kalınlığının etkisi

Mikro-tüp hücre performansının katot işlevsel tabaka ile değişimi Şekil 3.12’de verilmiştir. Bir önceki bölümdeki açıklamalara benzer nedenlerle performans değerleri yakın olmakla birlikte en yüksek performans değeri katot işlevsel tabakanın 30  $\mu\text{m}$  kalınlıkta olduğu tasarımdan elde edilmiştir. Daha küçük kalınlıklardaki düşük performans azalan üçlü faz bölgelerine, daha büyük kalınlıktaki düşük performans ise artan ohmik ve gaz difüzyon dirençleriyle açıklanmıştır.

### 3.5.7 Elektrolit kalınlığının etkisi

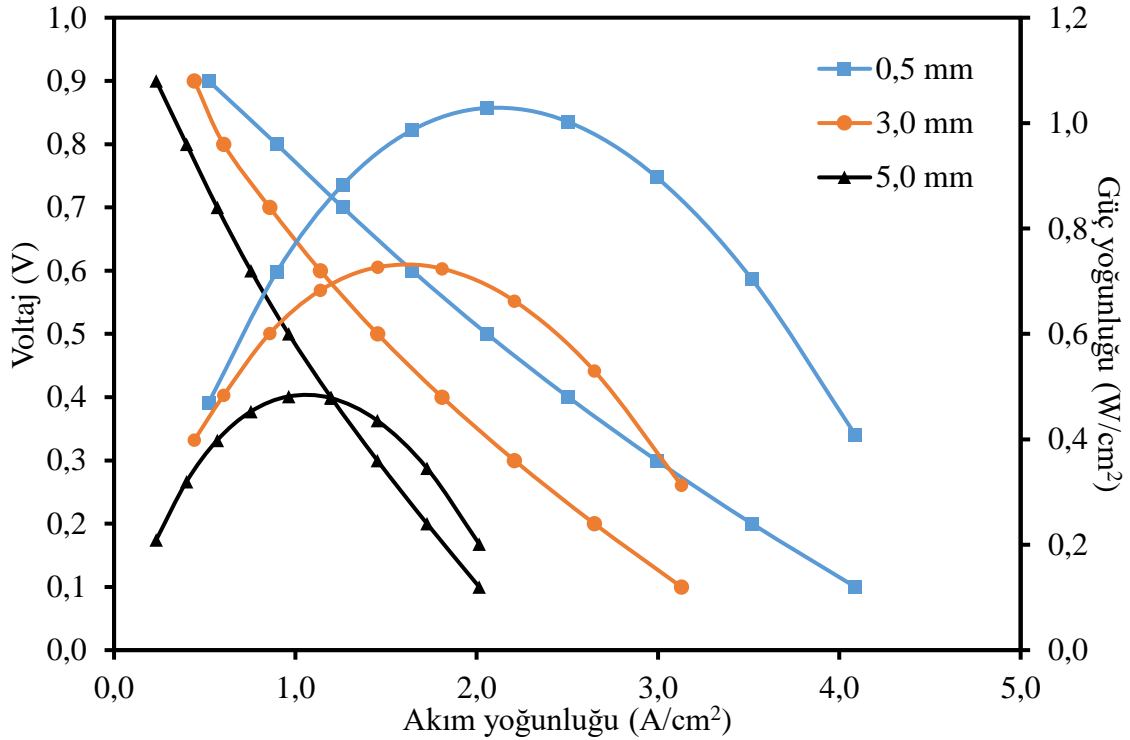
Elektrolit kalınlığının hücre performansı üzerindeki etkisi Şekil 3.13’te verilmiştir. Hücre performansının elektrolit kalınlığından ciddi oranda etkilendiği görülmektedir. Anot destekli tasarımın en büyük avantajı olan bu durum ince elektrolit tabakası üretimine ve azalan elektrolit direncine bağlı olarak aynı çalışma sıcaklıklarındaki elektrolit destekli hücelere göre daha yüksek performans veya daha düşük çalışma sıcaklıklarında benzer performans elde edilmesine olanak sağlamaktadır.



Şekil 3.13. Elektrolit kalınlığının hücre performansına olan etkisi

### 3.5.8 Mikro-tüp iç çapının etkisi

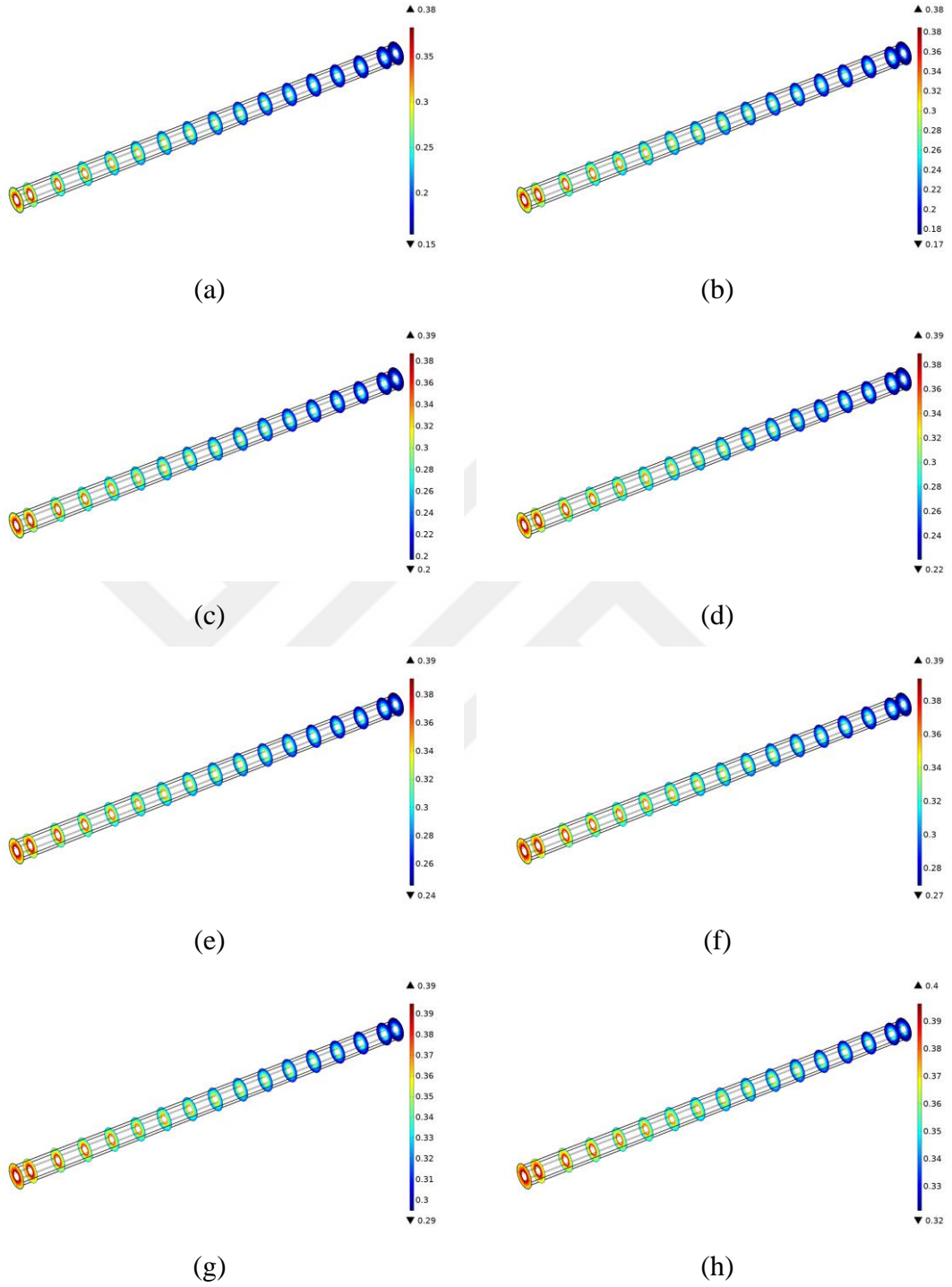
Mikro-tüp hücre performansının anot destek iç çapına göre değişimi Şekil 3.14'te sunulmuştur. Beklenildiği gibi iç çapın performans üzerindeki etkisi önemli ölçüde olup, artan iç çapa bağlı olarak performansta önemli kayıplar meydana gelmiştir. Dolayısı ile en yüksek sonuç iç çapın en küçük olduğu 0,5 mm için elde edilmiştir.



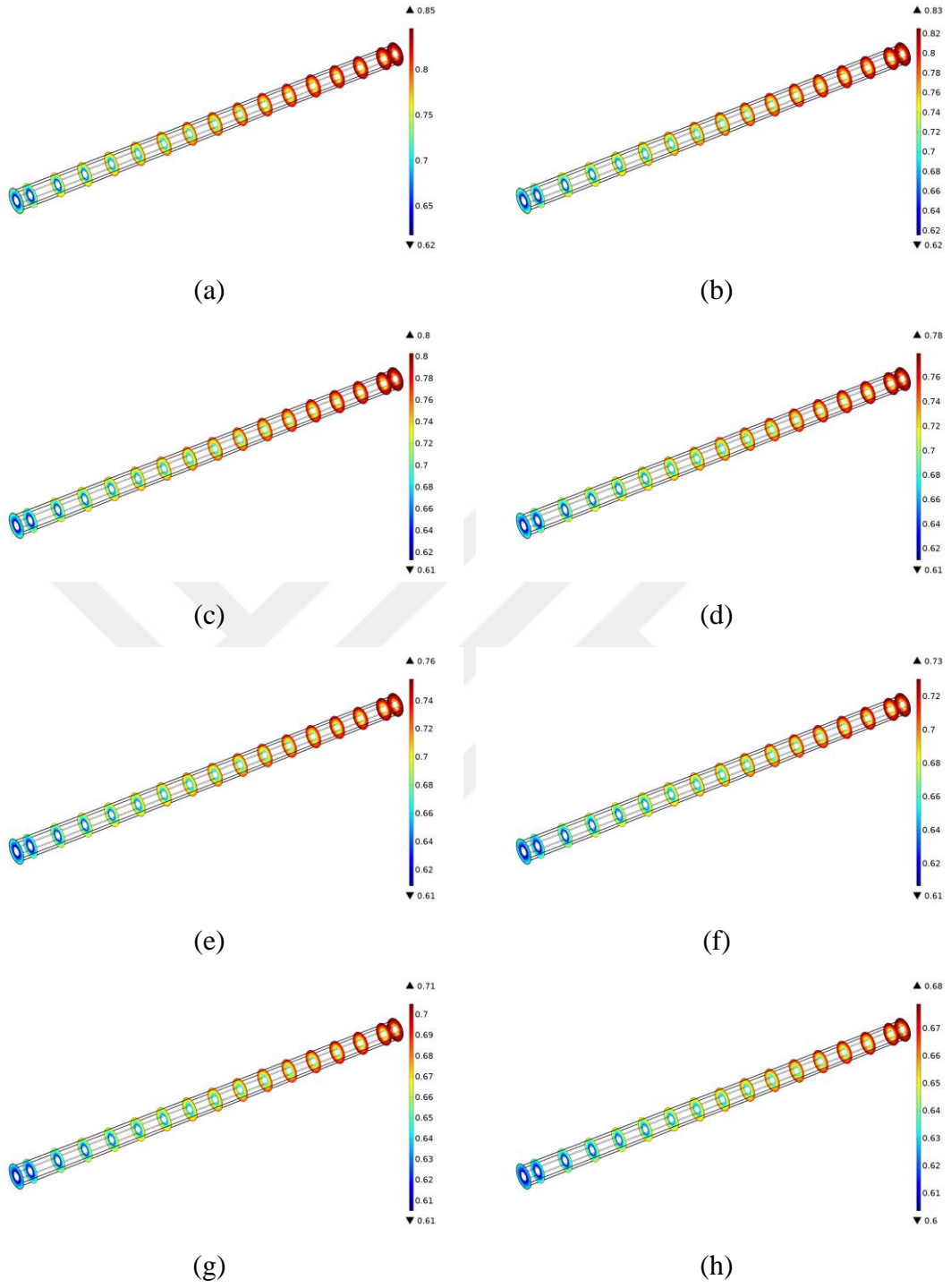
Şekil 3.14. Mikro-tüp iç çapının hücre performansına olan etkisi

Detayları Çizelge 3.4'te sunulan optimum özelliklere sahip tek hücreli mikro-tüpün farklı çalışma voltajları altındaki hidrojen tüketimi, su oluşumu, oksijen tüketimi ve akım yoğunluğu değişimleri sırası ile Şekil 3.15-Şekil 3.18'de sunulmuştur. Baz hücre sonuçlarında da olduğu ve beklenildiği gibi düşük voltaj değerlerinde veya yüksek akım yoğunluklarında reaktant tüketimi ve ürün üretimi daha fazla olmaktadır. Benzer şekilde hidrojen tüketimi girişten çıkışa doğru azalırken buna bağlı olarak oluşan su miktarı da giderek artmaktadır. Anot içerisinde hidrojen konsantrasyonu elektrolite doğru elektrokimyasal reaksiyonların bir sonucu olarak azalırken, buna paralel olarak su miktarı artış göstermektedir. Benzer durumlar oksijen tarafı için de geçerli olmakla birlikte yine sürekli ve aynı konsantrasyonda oksijen bulunmasından dolayı oksijendeki değişim daha az olmuştur. Öte yandan optimum hücredeki hidrojen ve oksijen tüketimi, su oluşumu ve

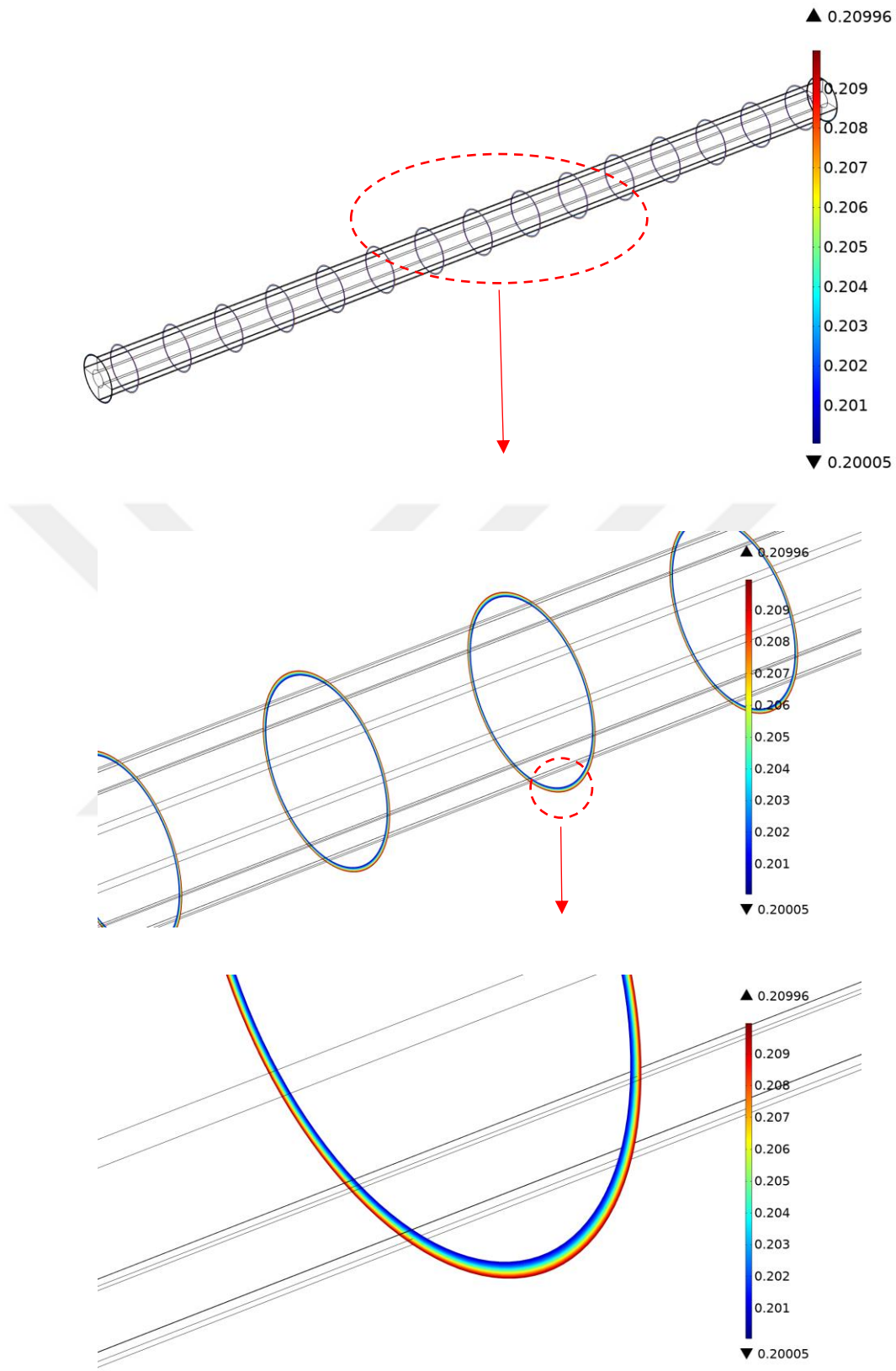
üretilem akım yoğunluklarının, baz hücreye göre daha fazla olduğu görölmektedir. Bu durum optimum hücrenin baz hücreye göre olan yüksek performansını da açıklamaktadır.



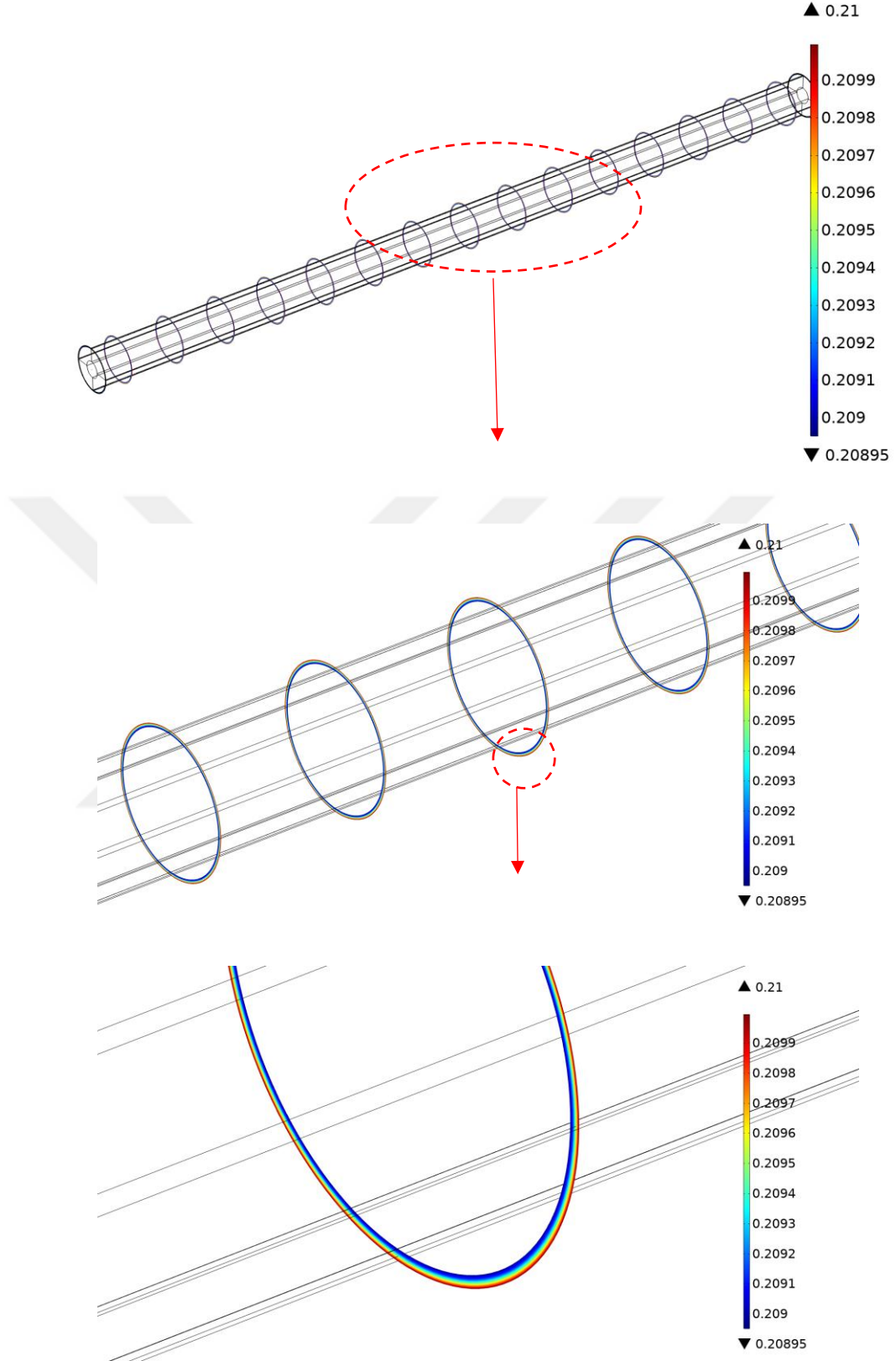
Şekil 3.15. Optimum mikro-tüp hücredeki hidrojen kütle oranının çalışma voltajı ile değişimi (0,1-0,8 V: a-h)



Şekil 3.16. Optimum mikro-tüp hücredeki su kütle oranının çalışma voltajı ile değişimi (0,1-0,8 V: a-h)

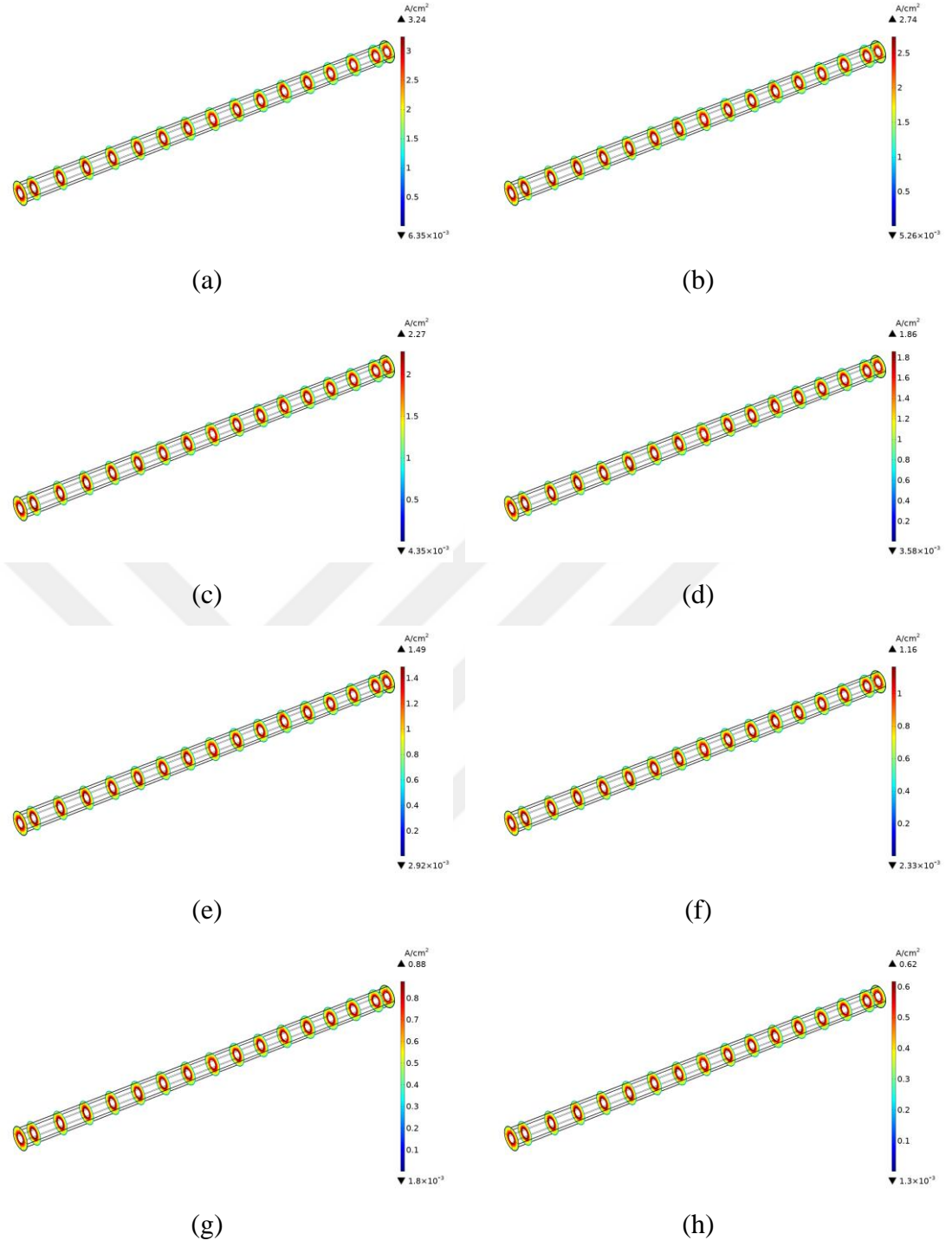


(a)



(b)

Şekil 3.17. Optimum mikro-tüp hücredeki oksijen kütle oranının 0,1 V (a) ve 0,9 V (b) çalışma voltajındaki değişimi



Şekil 3.18. Optimum mikro-tüp hücredeki akım yoğunluğunun çalışma voltajı ile değişimi (0,1-0,8 V: a-h)

## BÖLÜM IV

### DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLAR

Tüp ve düzlemsel KOYP teknolojisinde olduğu gibi, mikro-tüp KOYP hücre elemanlarından bir tanesi mekanik destek görevini üstlenmektedir. Elektroforetik depozisyon, jel döküm, soğuk izostatik pres ve derin daldırma (Cherng vd., 2012; Morales vd., 2012; Cherng vd., 2013; Lopez-Robledo vd., 2015) yöntemlerinin yanı sıra ekstrüzyon tekniği düşük ve hızlı üretim sağladığı için destek tüplerin imalatında yaygın olarak kullanılmaktadır. Fakat ekstrüzyon yöntemi beraberinde yapısal bozukluklar, eğilme veya burulma gibi bir dizi problemleri de getirmektedir (Lawlor, 2013; Jamil vd., 2015). Bu sorunlar özellikle nihai ürünün özelliklerini de doğrudan etkileyen ekstrüzyon çamur özelliklerinin dikkatli bir şekilde seçimi ile aşılabilmektedir. Örneğin Liu vd. (2007a) ekstrüzyon yöntemi ile LSCF/GDC katot destekli mikro-tüp KOYP imalatı üzerine yoğunlaşmıştır. Ekstrüzyon çamurunda bağlayıcı olarak kullanılan etil selüloz ve gözenek yapıcı olarak kullanılan PMMA ve boncuk karbonların LSCF/GDC katot destek mikro-tüp çekme davranışı ve yoğunluğuna olan etkisi incelenmiştir. Bu amaçla öncelikle dekompozisyon davranışları çalışılmıştır. PMMA  $\leq 400^{\circ}\text{C}$  sıcaklıklarında parçalanırken bu değer etil selüloz için  $\leq 550^{\circ}\text{C}$  olarak belirlenmiştir. Bu iki sıcaklık da LSCF/GDC katot için tespit edilen  $700^{\circ}\text{C}$  çekme başlangıç sıcaklığının altında kaldığı için katot destek mikro-tüp çekme davranışının PMMA ve etil selülozdan bağımsız olduğu sonucuna varılmıştır. Fakat boncuk karbonun parçalanma sıcaklık aralığı  $800-1000^{\circ}\text{C}$  olarak belirlenmiş olup bu nedenle seramik katot çekme davranışını etkilediği ifade edilmiştir. Katot yoğunluğunun beklenildiği gibi eklenti miktarı ile düştüğü görülmüştür. Fakat ekstrüzyon çamuruna ağırlıkça % 5'ten daha yüksek oranlarda etil selüloz eklenmesinin karıştırma aşamasında etil selülozun jel-topaklanma davranışından ötürü istenmeyen katot morfolojilerine neden olduğu belirlenmiştir.

Hsieh vd. (2013) 3,8 mm çap ve 210  $\mu\text{m}$  cidar kalınlığına sahip olan skandiyum oksit ile stabilize edilmiş zirkonyum oksit (ScSZ) elektrolit destek mikro-tüpleri hazırladıkları su bazlı çamurların oda sıcaklığında ekstrüzyonu ile başarıyla imal etmiştir. Ekstrüzyon çamurunda kullanılan su, metil selüloz, yağ ve yüzey aktif madde gibi eklentilerin miktarlarının ekstrüzyon sonrasındaki ıslak tüp karakteristiklerine olan etkileri incelenmiştir. Sonuçlar ScSZ tane boyutuna bağlı olarak optimum su ve metil selüloz

içeriğinin ağırlıkça % 28 ve % 1,5 olması gerektiğinin göstermiştir. Düşük metil selüloz içeriklerinde parçacık yüzeylerinin yetersiz kaplanması nedeniyle düzgün olmayan mikro-tüpler ortaya çıkmıştır. Yağ ve metil selüloz oranının da kritik bir parametre olduğunun belirlendiği çalışmada bu oranın ve  $\geq 3$  olduğu durumlarda ekstrüzyon çamurunun aşırı yapışkan olması, sünmüş mikro-tüp ve küçük sürekli delikler gibi sorunlar tespit edilmiştir. Bu oranın 2 civarında olması ise pürüzlü yüzey ve düşük yoğunluğa rağmen kabul edilebilir bulunmuştur. Bunlara ek olarak yüzey aktif madde içeriğinin ağırlıkça % 0,6 olmasının ekstrüzyon reolojik özelliklerini iyileştirdiği belirlenmiştir.

Du vd. (2000) 2,7-2,8 mm çapa sahip itriyum oksit ile stabilize edilmiş zirkonyum oksit (YSZ) elektrolit destek mikro-tüp özelliklerinin su ve organik bazlı hazırlanan ekstrüzyon çamur içeriği ve tane boyutu ile değişimini incelemiştir. Tane boyutu dağılımının ekstrüzyon edilebilir bir çamur hazırlanması noktasında olduğu önemli olduğu ve su bazlı çamurların organik bazlılara göre istenilen şekle sahip mikro-tüp imalatı adına daha yüksek başarı oranı ortaya koyduğu sonucuna varılmıştır. Sin vd. (2011) 1,2 mm iç ve 1,6 mm dış çapa sahip NiO/GDC (gadolinium katkılanmış seryum oksit) anot destek mikro-tüp kasnak gerilmesinin ekstrüzyon çamuruna eklenen gözenek yapıcı miktarının artması ile azaldığını göstermiştir. Pusz vd. (2006) ise NiO/YSZ anot destek mikro-tüp için en uygun gözenek yapıcı miktarının hacimce % 20 olması gerektiğini rapor etmiştir. Bu oran ile hazırlanan anot destek mikro-tüplerin indirgeme sonrasındaki porozitesinin ise % 40-50 arasında olduğu tespit edilmiştir.

Ekstrüzyon sonrasındaki destek mikro-tüpler için üretim basamakları sırası ile kurutma ve sinterleme olmaktadır. Ekstrüzyon çamur özelliklerinin yanı sıra kurutma ve sinterleme koşulları da nihai mikro-tüp özellikleri açısından oldukça kritik olmaktadır. Tüp tutucular, genellikle kurutma sırasında düz ve yuvarlak destek mikro-tüp elde etmek için kullanılmaktadır. Bu konuda literatürde yer alan sınırlı çalışmalar arasında Du vd. (2000) V-şekilli kanallar içeren zirkonyum ve alüminyum oksit tabanlı altlıklar kullanırken, Sammes ve Du (2007a) C-şekilli kanallar açılmış tutucular üzerinde kurutma işlemini gerçekleştirmiştir. Sammes ve Du (2007a) ayrıca, tahta ve mukavva tutucuların ekstrüzyon sonrasında ıslak mikro-tüplerden uçan nemden dolayı büküldüğünü, cam veya metal tutucuların ise ıslak mikro-tüplere kolayca yapıştığını göstermiştir. Plastik tabanlı altlıklar ise kolay işlenebilirliklerinin yanı sıra yapışma da sergilememiş olduğu için daha

uygun bulunmuştur. Çalışmada aynı zamanda V-kanallı sinterleme plakaları, ön sinterlenmiş toz yatağı ve ara parçalı yarım çerçeve tipi sinterleme yaklaşımları da göz önüne alınmıştır. Fakat bunların mikro-tüp özelliklerine olan etkisi detaylı bir şekilde ele alınmamıştır.

Bu kapsamda NiO/YSZ anot destek mikro-tüp mikro-yapı ve mekanik özelliklerinin sinterleme plakası kanal tasarımı ile olan ilişkisi istenilen özelliklerde destek tüplerin üretimi için öncelikle deneysel olarak çalışılmıştır. Söz konusu mikro-tüpler, hücrenin mekanik destek kısmını oluşturduğu ve özellikle hücre imalatından sonra akım toplama işleminin tel sarımı ile gerçekleştirildiği ve hücre performansının mikro-yapı ile doğrudan ilişkili olduğu göz önüne alındığında istenilen mikro-yapısal ve mekanik özellikleri ortaya koyan sinterleme plakası seçimi önemli bir parametre olmaktadır.

#### **4.1 Anot Destek Mikro-tüp İmalatı**

NiO/YSZ anot destek mikro-tüp imalatına ekstrüzyon çamuru hazırlanması ile başlanmıştır. Bu kapsamda ilk olarak ticari NiO (NiO-F, Novamet, New Jersey, ABD) ve YSZ (Tosoh, Tokyo, Japonya) tozları kütlice eşit oranda karıştırılmıştır. Uygun oranlarda ayırıcı (balık yağı, Sigma-Aldrich, Münih, Almanya) ve çözücü (etanol ve etil metil keton, Sigma-Aldrich) karışıma eklenmiştir. Bilyeli değirmende 24 saatlik bir karıştırmanın ardından solüsyona belli oranlarda bağlayıcı (butvar, Sigma-Aldrich) ve plastikleştirici (Sigma-Aldrich) katılmıştır. İkinci bir 24 saatlik bilyeli değirmen uygulamasının ardından karışım manyetik karıştırıcıya alınarak balık dönmeyinceye kadar karıştırılmıştır. Karışım daha sonra mekanik bir karıştırıcı yardımı ile son viskozitesine gelene kadar uygun oranlarda parafin ve stearik asit eşliğinde karıştırılmıştır. İstenilen viskoziteye ulaştıktan sonra, anot destek mikro-tüp ekstrüzyon çamuru laboratuvar ölçekli bir ekstrüzyon cihazı yardımı ile iç ve dış çapı sırası ile 4 mm ve 5 mm olan kalıptan çekilmiştir. Ekstrüdat oda koşullarında 24 saat boyunca kurutulduktan sonra 65 mm uzunluklarda kesilerek anot destek mikro-tüpler sinterlemeye hazır hale getirilmiştir. Kurutma işlemi sonrasında mikro-tüplerin dış çapı ( $d_0$ ) ve cidar kalınlığı sırası ile 5,5 mm ve 2 mm olarak ölçülmüştür. Gerek dış çap gerekse de et kalınlığında bu genişleme ekstrüzyon işlemindeki sıkıştırılmadan sonra serbest kalan yapıdan dolayı beklenen bir durum olarak değerlendirilmiştir.

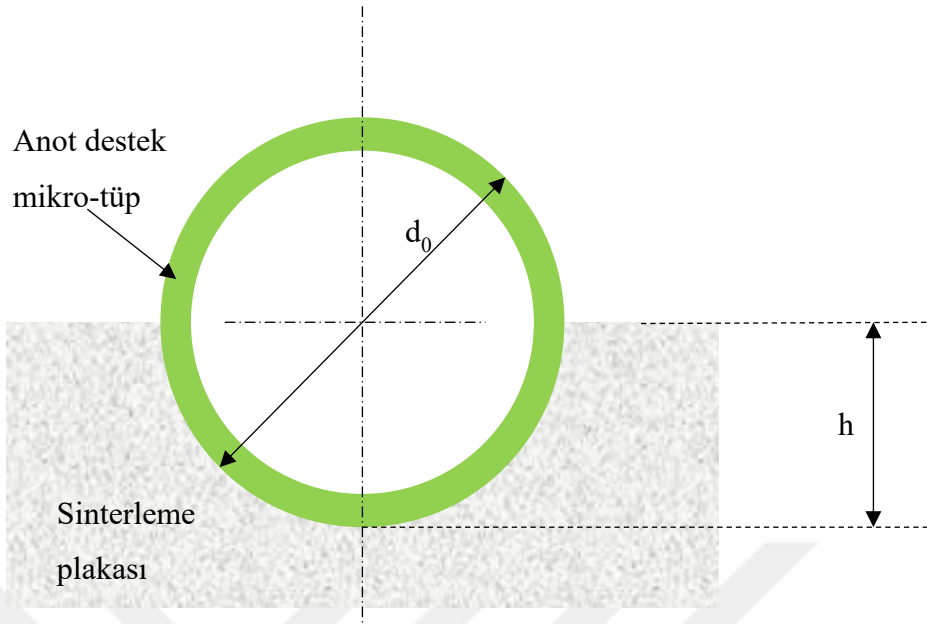
## 4.2 Sinterleme Plakası Tasarımı ve Sinterleme

Sinterleme plakası üzerindeki kanal tasarımının etkisini incelemek için, C- ve V-tipi kanallar tasarlanmış ve alümina sinterleme tuğlaları üzerine işlenmiştir. Sinterleme plakalarının detayları Çizelge 4.1’de verilmiş olup, açılan farklı kanalların genel yapısı ise Şekil 4.1’de sunulmuştur. C1-3 ve V1-4 olarak adlandırılan sinterleme destek plakaları  $h/d_0$  oranı değiştirilerek elde edilmiş olup C4 plakası  $h/d_0$  oranı 1 olacak şekilde tuğla içerisine açılan bir delikle oluşturulmuştur. Mikro-tüplerin sinterleme öncesinde destek tuğlaları üzerindeki kanallardaki konumlarına örnek olarak, Şekil 4.1’de mikro-tüplerinin yarısının kanal içerisinde yarısının ise kanal dışında kaldığı C2 ve V2 tasarımları için verilmiştir.

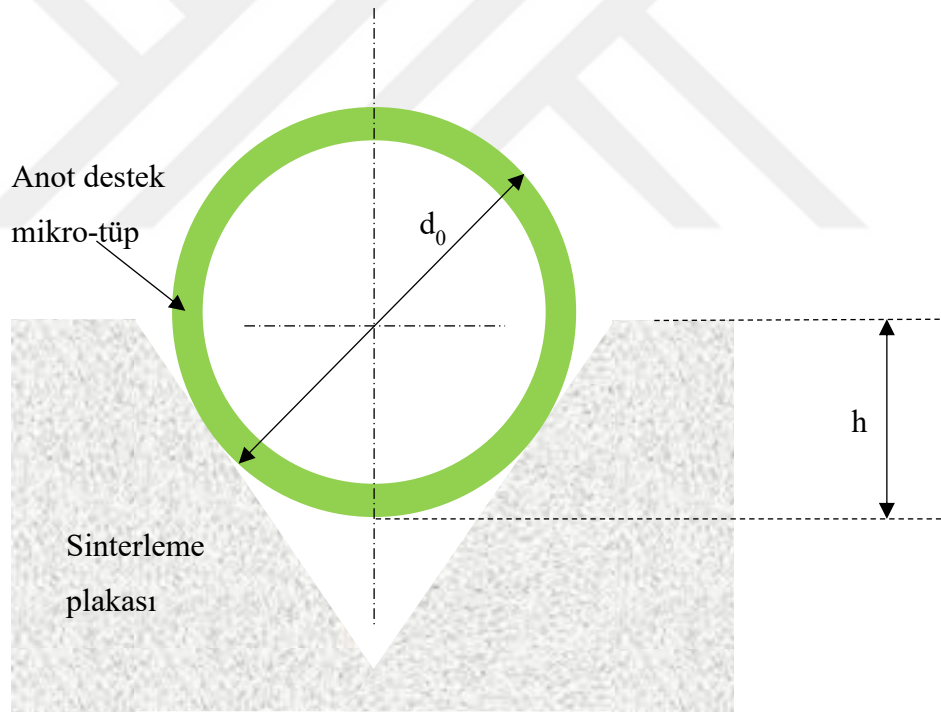
Mikro-tüplerin sinterleme öncesindeki plakalar üzerindeki konumları ise Şekil 4.2’de sunulmuştur. Her bir sinterleme destek plakası aynı anda 30 mikro-tüpü alacak şekilde tasarlanmış olup bu sayede tek bir ekstrüzyon çamurundan üretilen mikro-tüplerin aynı şartlar altında sinterlenmesi sağlanarak deneysel hatalar minimize edilmiştir. NiO/YSZ anot destek mikro-tüplerin sinterlenmesi ise 1350 °C sıcaklıkta 4 saatlik bir ısıl işleme sağlanmıştır. Sinterleme sırasında sıcaklık artışı 1 °C/dakika olarak ayarlanmıştır. Mekanik testler için her bir sinterleme plakasında 30 adet mikro-tüp sinterlenmiş olup toplamda 240 mikro-tüp imal edilmiştir. Bunun yanında her bir durum için biri BET (Brunauer-Emmett-Teller) gözenek boyut analizi ve biri SEM (taramalı elektron mikroskobu) mikro-yapı analizinde kullanılmak üzere ikişer mikro-tüp daha imal edilmiştir.

**Çizelge 4.1.** Tasarlanan sinterleme plakalarının özellikleri

| Sinterleme Destek Plakası | $h/d_0$ |
|---------------------------|---------|
| C1                        | 0,25    |
| C2                        | 0,50    |
| C3                        | 0,75    |
| C4                        | 1,00    |
| V1                        | 0,25    |
| V2                        | 0,50    |
| V3                        | 0,75    |
| V4                        | 1,00    |

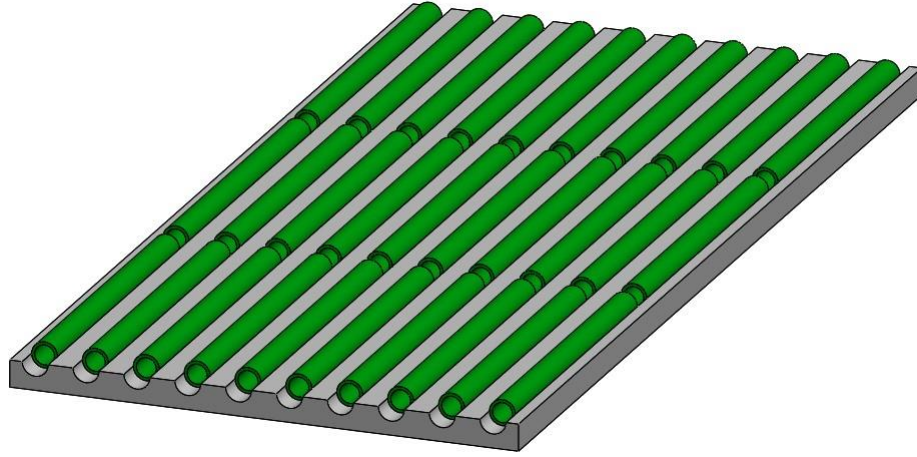


(a)

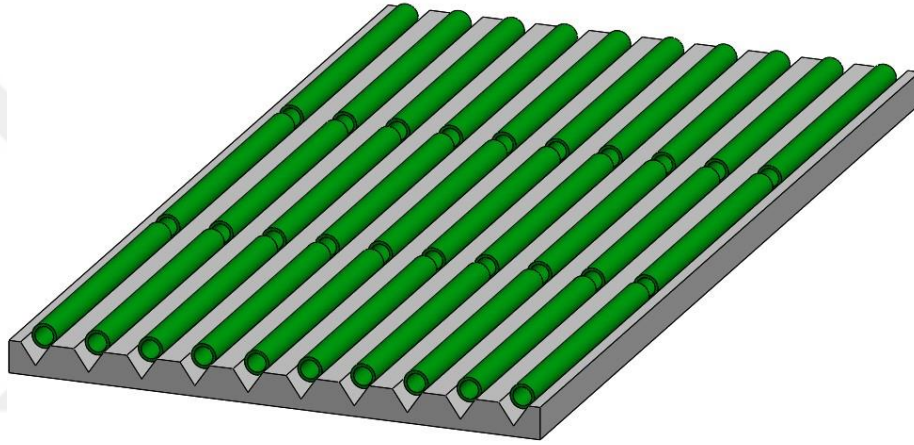


(b)

Şekil 4.1. C-tipi (a) ve V-tipi (b) sinterleme kanallarının genel görünümü



(a)



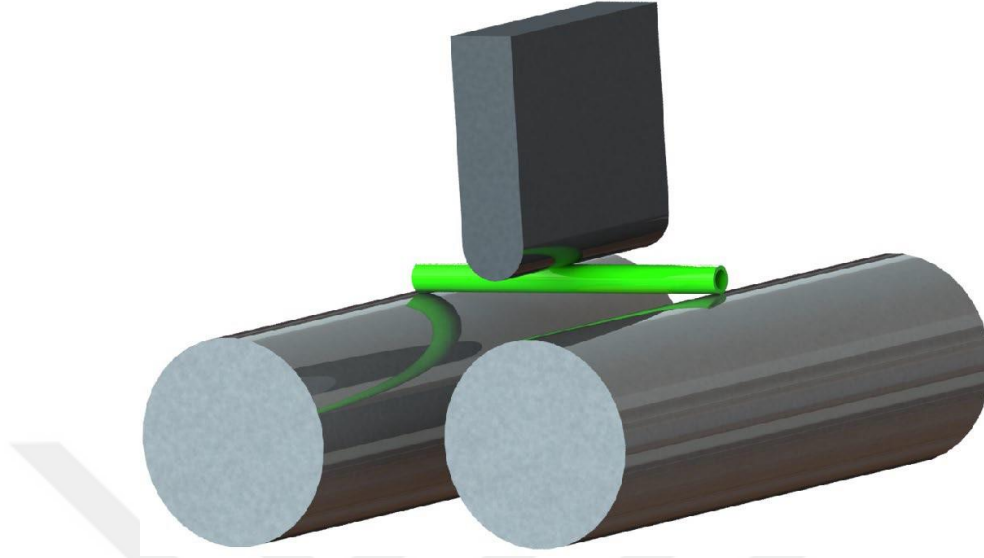
(b)

**Şekil 4.2.** Sinterleme destek plakası C2 (a) ve V2 (b) üzerindeki mikro-tüplerin sinterleme öncesi konumları

### 4.3 Mekanik ve Mikro-yapısal Analizler

Mikro-tüplerin mekanik mukavemetleri, oda sıcaklığında gerçekleştirilen üç nokta bükme testleriyle belirlenmiştir. Bu teknik literatürde de mikro-tüp mukavemet ölçümlerinde sıklıkla kullanılmaktadır (Yang vd., 2008a; Droushiotis vd., 2009; Othman vd., 2010a; Othman vd., 2010b; Zhao vd., 2011a; Othman vd., 2012; Li vd., 2014a). Testler, çekme test cihazında (Shimadzu Autograph AG-IS, Kyoto, Japonya) gerçekleştirilmiştir. Makine, bir dijital arabirim kartı tarafından muhafaza edilen, özel bir bilgisayar programı kullanan bir veri toplama içermektedir. Test aparatları Şekil 4.3'te verilmiştir. Testlerde kullanılan destek silindirlerinin çapı  $D=30$  mm, yük silindirinin çapı

ise  $d=10$  mm olup destek silindirlerinin arasındaki mesafe  $L=50$  mm olarak ayarlanmıştır. Göz önüne alınan her durum için 30 mikro-tüp test edilmiştir.



Şekil 4.3. Üç nokta bükme test düzeneği

Mikro-tüplerin eğilme mukavemetleri ( $\sigma_F$ , MPa), testlerde elde edilen kırılma anındaki yük değeri ( $F$ , N) kullanılarak aşağıdaki eşitlik yardımı ile hesaplanmıştır:

$$\sigma_F = \frac{8FLD_1}{\pi(D_1^4 - D_2^4)} \quad (4.1)$$

Bu eşitlikte  $L$  (mm) mikro-tüplerin boyunu,  $D_1$  (mm) ve  $D_2$  (mm) ise sırası ile mikro-tüplerin dış ve iç çapını ifade etmektedir.

Elde edilen eğilme mukavemetleri her bir durum için iki parametre Weibull dağılımı ile analiz edilmiştir. Söz konusu dağılım fonksiyonu aşağıda verilmiştir:

$$F(\sigma; b, c) = 1 - \exp\left(-\left(\frac{\sigma}{b}\right)^c\right) \quad b \geq 0, c \geq 0 \quad (4.2)$$

Yukarıdaki eşitlikte yer alan  $F(\sigma; b, c)$ , kırılma mukavemetinin  $\sigma$ 'ya eşit veya daha düşük olma ihtimalini göstermektedir.  $F(\sigma; b, c) + R(\sigma; b, c) = 1$  eşitliği kullanılarak değişkenin en  $\sigma$  'ya eşit olma olasılığı olan güvenilirlik  $R(\sigma; b, c)$  aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$R(\sigma; b, c) = \exp\left(-\left(\frac{\sigma}{b}\right)^c\right) \quad (4.3)$$

Dağılım fonksiyonu  $F(\sigma; b, c)$ 'nin  $b$  ve  $c$  parametreleri, mevcut çalışmada gerilme testlerinden gelen kırılma gerilmelerine doğrusal regresyon yöntemi uygulanarak belirlenmiştir.

Oda sıcaklığında gerçekleştirilen üç nokta bükme testlerine ek olarak mikro-tüplerin mikro-yapı ve gözeneklilik özellikleri sırası ile taramalı elektron mikroskobu (SEM, Carl Zeiss, Evo 40, Londra, İngiltere) ve gaz soğurma BET porozimetre (NOVAtouch, Quantachrome Instruments, Florida, ABD) yardımı ile tespit edilmiştir.

#### 4.4 Sinterleme Plakasının Etkisi

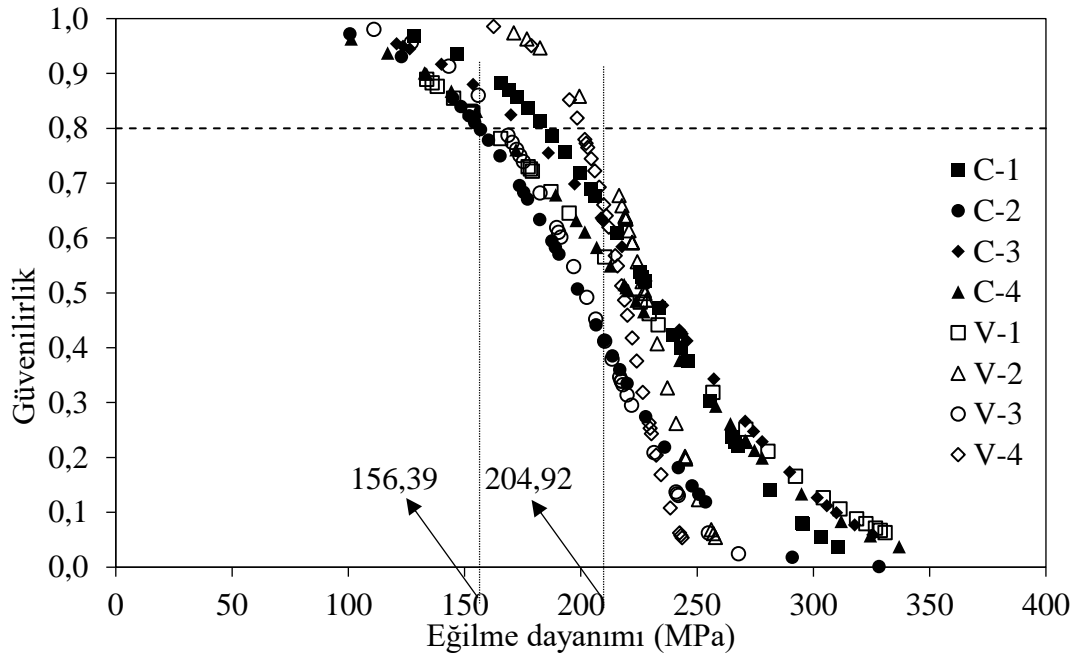
Sinterleme sonrasında farklı tasarımlardaki plakalar üzerinde sinterlenen anot destek mikro-tüplerin ortalama geometrik özellikleri Çizelge 4.2'de sunulmuştur. Genel olarak C-tipi ve V-tipi kanallarda sinterlenen örnekler kendi aralarında değerlendirildiğinde geometrik özelliklerin çok ciddi değişmediği görülmektedir. Küçük farklılıkların sinterleme sırasındaki fırın içerisindeki küçük sıcaklık gradyanına bağlı olarak mikro-tüplerin konumundan kaynaklandığı düşünülmektedir. C-tipi ve V-tipi kanallarda sinterlenen örnekler karşılaştırıldığında ise tüp iç çapı, tüp boyu ve cidar kalınlıklarının birbirine yakın olduğu fakat V-tipi kanallarda sinterlenen örneklerin dış çaplarının daha büyük olduğu belirlenmiştir. Bu durumun, sinterlenme sırasında mikro-tüpler ile sinterleme plakalarındaki kanallar arasındaki kontak özelliklerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. C-tipi kanallar ile mikro-tüpler arasında tek bir hat boyunca kontak beklenirken V-tipi kanallarda bu kontak iki hat boyunca oluşmaktadır. Bunun sonucunda, C-tipi kanallarda sinterlenme esnasında meydana çekme neticesinde mikro-tüpler kontak yüzeylerinden V-tipine göre daha kolay ayrıldığından dış çaptaki düşüş V-tipine göre daha fazla olmuştur.

Weibull iki parametre analizi sonucunda mikro-tüplerden elde edilen güvenilirlik-eğilme mukavemeti eğrileri Şekil 4.4'te verilmiştir. % 80 güvenilirlik bandı ve mukavemet değer aralıkları şekilde ayrıca gösterilmiş olup bu güvenilirlikteki eğilme dayanımları ise ayrıca Şekil 4.5'te sunulmuştur. % 80 güvenilirlikteki eğilme dayanımı sıralamasının büyükten küçüğe doğru V2, V4, V3, C1, C3, C4, V1 ve C2 olduğu görülmektedir. Mukavemet

değerleri incelendiğinde, her ne kadar sinterleme sonrasındaki geometrik boylularda çok önemli farklılıkların oluşmadığı tespit edilmiş olsa da, mukavemet değerlerinin oldukça farklı olduğu görülmektedir. Bu durum, sinterleme plaka tasarımının mikro-tüp mukavemeti üzerinde önemli bir etkisi olduğu gözler önüne sermektedir. Ayrıca V-tipi kanala sahip sinterleme plakalarında sinterlenen örneklerin özellikle V2 ve V4'ün kendi içinde mukavemet değerlerinin C-tipine göre daha tutarlı olduğu da bulunmuştur.

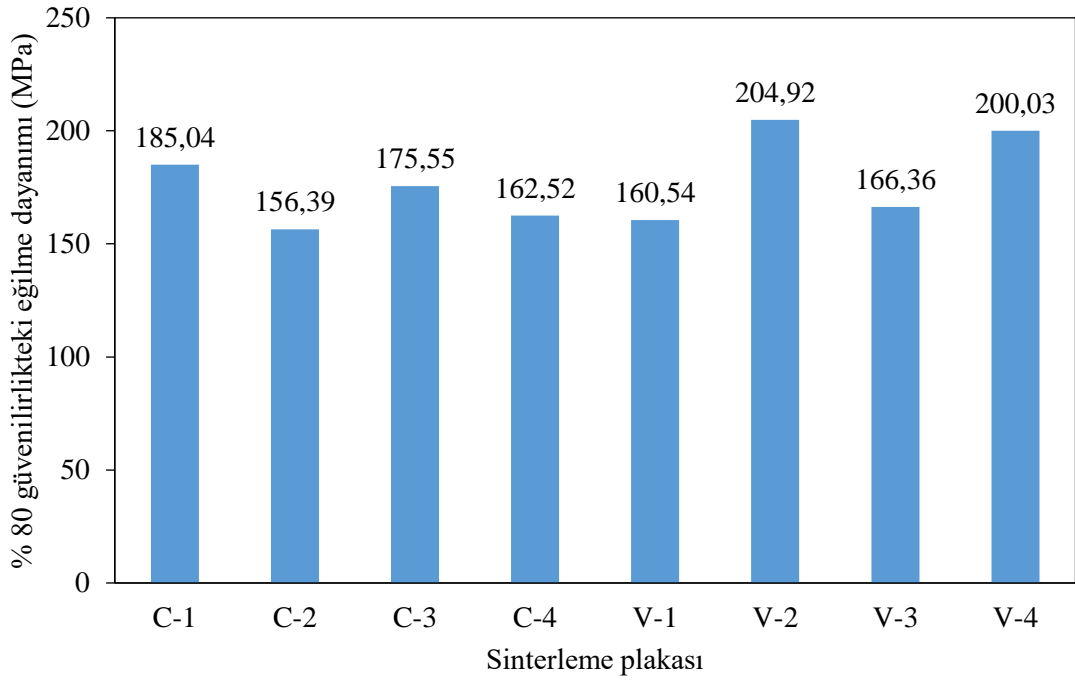
**Çizelge 4.2.** Sinterleme sonrasındaki mikro-tüplerin ortalama geometrik özellikleri

| Sinterleme plakası | Tüp dış çapı (mm) | Tüp iç çapı (mm) | Cidar kalınlığı (mm) | Tüp boyu (mm) |
|--------------------|-------------------|------------------|----------------------|---------------|
| C1                 | 4,01              | 2,77             | 1,24                 | 53,21         |
| C2                 | 4,02              | 2,83             | 1,19                 | 53,60         |
| C3                 | 4,03              | 2,67             | 1,36                 | 53,20         |
| C4                 | 4,02              | 2,85             | 1,25                 | 53,97         |
| V1                 | 4,20              | 2,82             | 1,23                 | 53,64         |
| V2                 | 4,21              | 2,93             | 1,28                 | 53,84         |
| V3                 | 4,24              | 2,95             | 1,29                 | 53,69         |
| V4                 | 4,26              | 2,98             | 1,28                 | 53,72         |



**Şekil 4.4.** Eğilme mukavemet testlerinin güvenilirliği

Mikro-tüp mukavemet değerlerinin %80 güvenilirlikte 156,39 MPa-204,92 MPa aralığında değiştiği görülmektedir. Söz konusu güvenilirlik değeri baz alındığında en düşük mukavemeti gösteren tasarımın C2 olduğu en yüksek mukavemeti gösteren tasarımın ise V2 olduğu belirlenmiştir. Daha önce belirtildiği üzere, C2 ve V2 tasarımlarında mikro-tüpler başlangıçta sırası ile C-tipi ve V-tipi kanalların yarısı içerisinde kalacak şekilde seçilmiştir. Öte yandan V-tipi ve C-tipi tasarımlarında  $h/d_0$  oranı ile mukavemet değerleri arasında doğrudan bir ilişki tespit edilmemiştir.



**Şekil 4.5.** %80 güvenilirlikte hesaplanan mikro-tüp eğilme mukavemetleri

Farklı tasarımlardaki kanallarda sinterlenen mikro-tüplerin BET sonuçları Çizelge 4.3'te karşılaştırılmıştır. Sinterleme sonrasındaki mikro-tüplerin benzer geometrik özelliklere sahip olduğunun belirlenmesine rağmen, BET sonuçları mikro-yapılarının oldukça farklı olduğunu ortaya koymuştur. Bu durum, mukavemet değerlerindeki farklılıkları da açıklamaktadır. Elde edilen yüzey alanı bilgileri incelendiğinde yüzey alanlarının büyükten küçüğe doğru V2, V4, V1, C1, C4, C2, C3 ve V3 olduğu görülmektedir. Benzer sıralama beklenildiği gibi gözenek hacmi değerlerinde de elde edilmiştir. Fakat ortalama gözenek çaplarının büyükten küçüğe doğru C4, C2, V3, C1, V1, C3, V4 ve V2 olduğu belirlenmiştir.

En yüksek mukavemeti ortaya koyan V2 tasarımından elde edilen mikro-tüplerin içyapı özellikleri incelendiğinde en yüksek yüzey alanı ve gözenek hacmine sahip olduğu görülmektedir. Buna karşın gözenek çapının ise en düşük olduğu BET sonuçlarından elde edilmiştir. Yüksek yüzey alanı taneciklerin küçük boyutta olduğunu işaret etmektedir. Yüksek mukavemet beklenmesine sebep olan bu durumla birlikte tespit edilen yüksek gözenek hacmi düşük gözenek çapından dolayı mukavemet azaltıcı bir unsur olarak ortaya çıkmamıştır. Bu yüzden V2 tasarımının yüksek mukavemeti, temel olarak içyapısının küçük tanecikli olmasından kaynaklı olduğu sonucuna varılmıştır. SEM yardımı ile elde edilen mikro-yapılar C-tipi ve V-tipi tasarımlar için sırası ile Şekil 4.6 ve Şekil 4.7’de sunulmuştur. V2 tasarımının yer aldığı Şekil 4.7(b) yukarıdaki açıklamaları doğrulamaktadır.

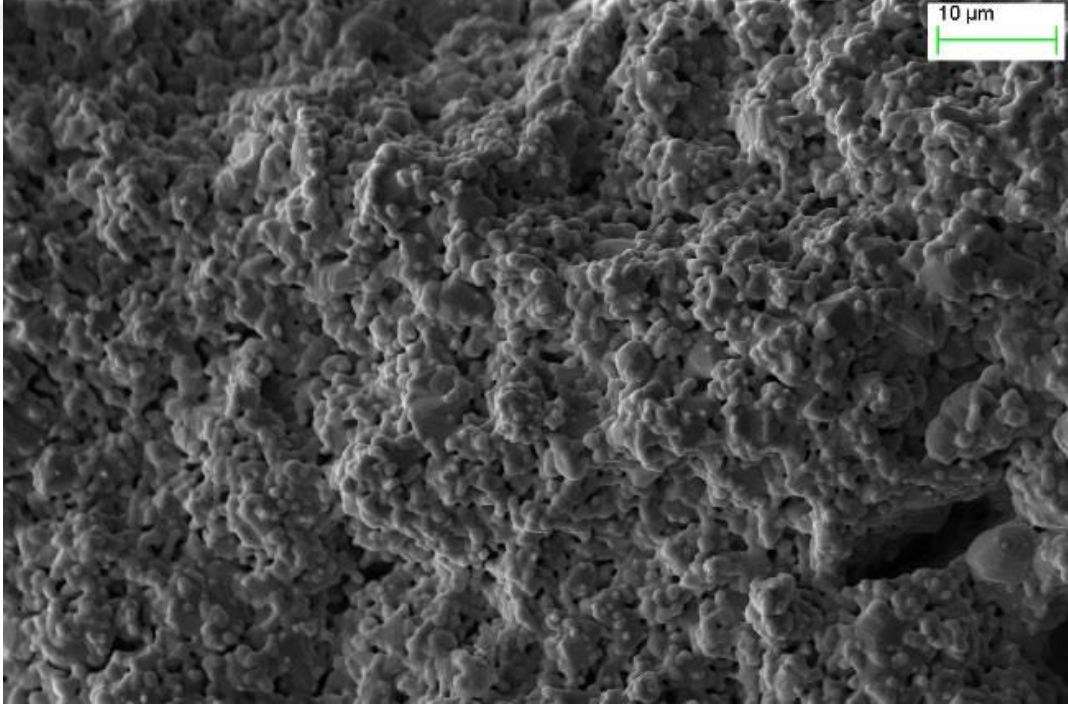
**Çizelge 4.3.** Mikro-tüplerin BET sonuçları

| Sinterleme plakası | Yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g) | Toplam gözenek hacmi (cm <sup>3</sup> /g) | Ortalama gözenek çapı (nm) |
|--------------------|---------------------------------|-------------------------------------------|----------------------------|
| C1                 | 2,22207                         | 2,4271x10 <sup>-3</sup>                   | 2,1845                     |
| C2                 | 0,51896                         | 7,2960x10 <sup>-4</sup>                   | 2,8118                     |
| C3                 | 0,43205                         | 5,2337x10 <sup>-4</sup>                   | 2,1335                     |
| C4                 | 0,53943                         | 7,8232x10 <sup>-4</sup>                   | 2,9005                     |
| V1                 | 2,25058                         | 2,4440x10 <sup>-3</sup>                   | 2,1719                     |
| V2                 | 3,47058                         | 3,3287x10 <sup>-3</sup>                   | 1,9183                     |
| V3                 | 0,38157                         | 4,6090x10 <sup>-4</sup>                   | 2,7432                     |
| V4                 | 2,69056                         | 2,6957x10 <sup>-3</sup>                   | 2,0039                     |

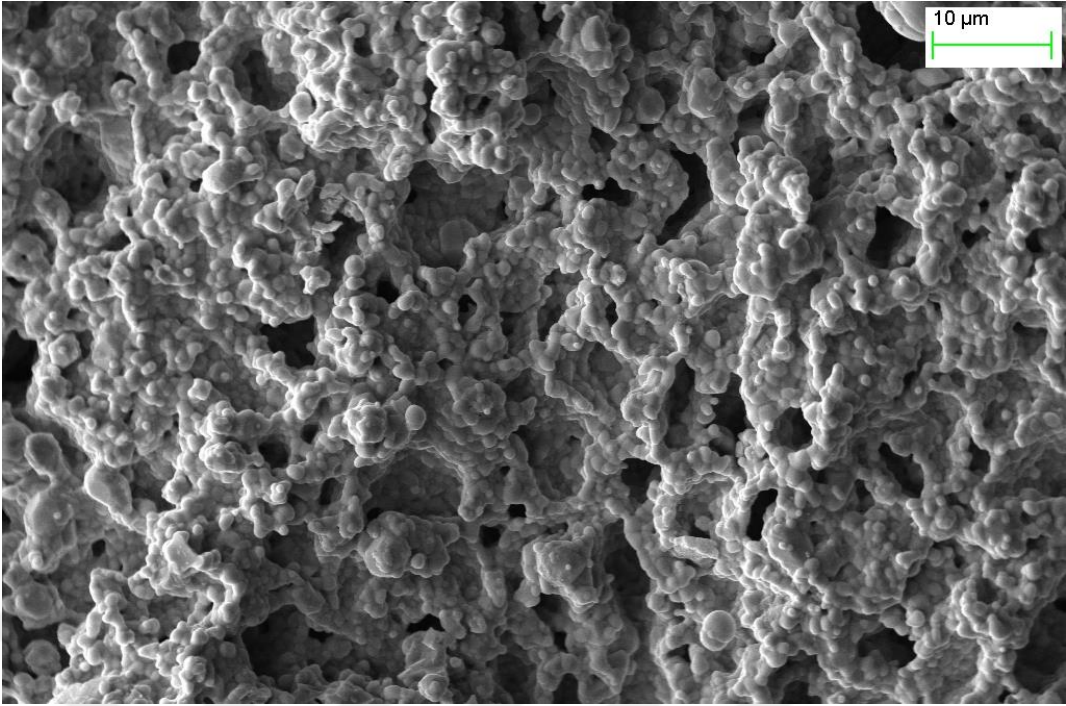
BET datalarından, ikinci yüksek mukavemeti ortaya koyan V4 tasarımından elde edilen NiO/YSZ anot destek mikro-tüplerin ikinci büyük yüzey alanı ve gözenek hacmi değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Ortalama gözenek çapı sıralamasında ise benzer şekilde ikinci küçük olduğu belirlenmiştir. Bu kapsamda, söz konusu mikro-tüplerin yüksek mukavemeti yine küçük tanecik yapısı ile açıklanmıştır. İlgili örneğe ait mikro-yapı Şekil 4.7.(d)’de verilmiştir. Üçüncü yüksek mukavemeti gösteren ve V3 kanal tasarımında sinterlenen mikro-tüplerin ise en düşük yüzey alanı ve gözenek hacmini ortaya koyduğu belirlenmiştir. Bu durum V2 ve V4 tasarımlarına göre daha yüksek tanecik boyutu ve yoğun bir mikro-yapıya sahip olmasıyla açıklanmıştır. Şekil 4.7.(c)’de

verilen SEM fotoğrafı bu durumu doğrulamaktadır. En düşük eğilme dayanımı C2 tasarımında sinterlenen örneklerden elde edilmiş olmakla birlikte V1 ve C4 tasarımlarında sinterlenen mikro-tüpler de yakın mukavemet değerleri ortaya koymuştur. C2 tasarımı daha düşük yüzey alanı ve gözenek hacmi ortaya koymakla beraber ikinci büyük ortalama gözenek çapı sergilemiştir.

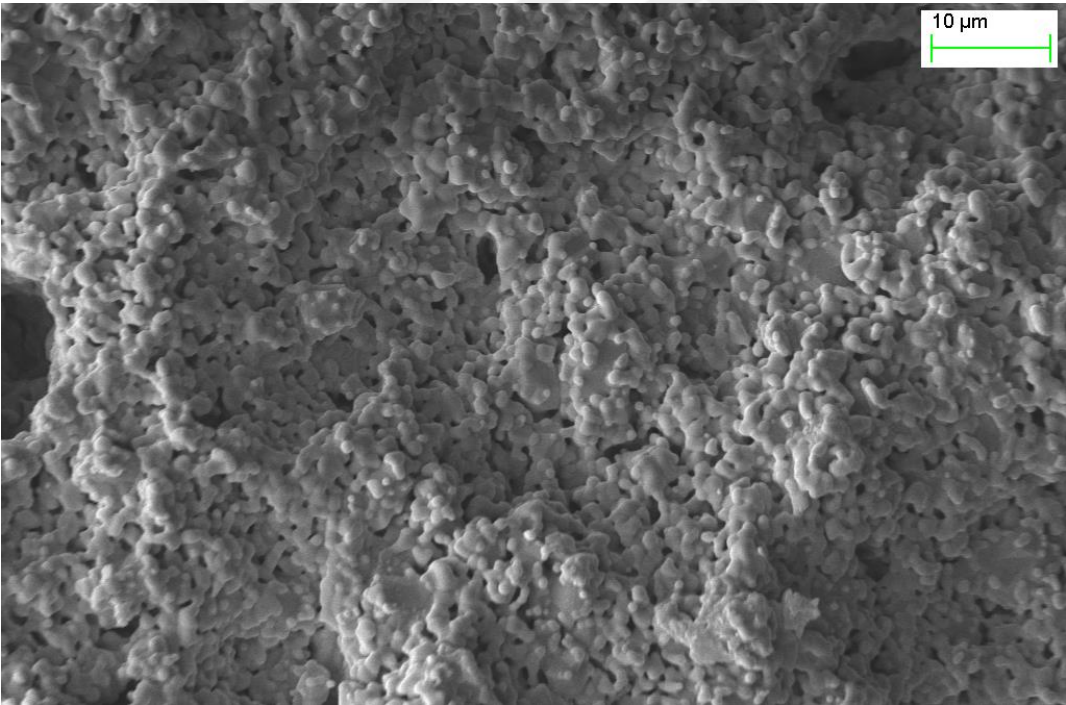
Genel olarak sonuçlar, sinterleme plaka tasarımına bağlı olarak değişen tane boyutu, ortalama gözenek çapı, gözenek dağılımı ve gözenek hacmi gibi bir dizi mikro-yapı parametrelerinin değişiminin ve bunların dengesinin bir sonucu olarak değerlendirilmiştir. Çalışmalara V2 tasarımı ile devam edilmesine karar verilmiştir.



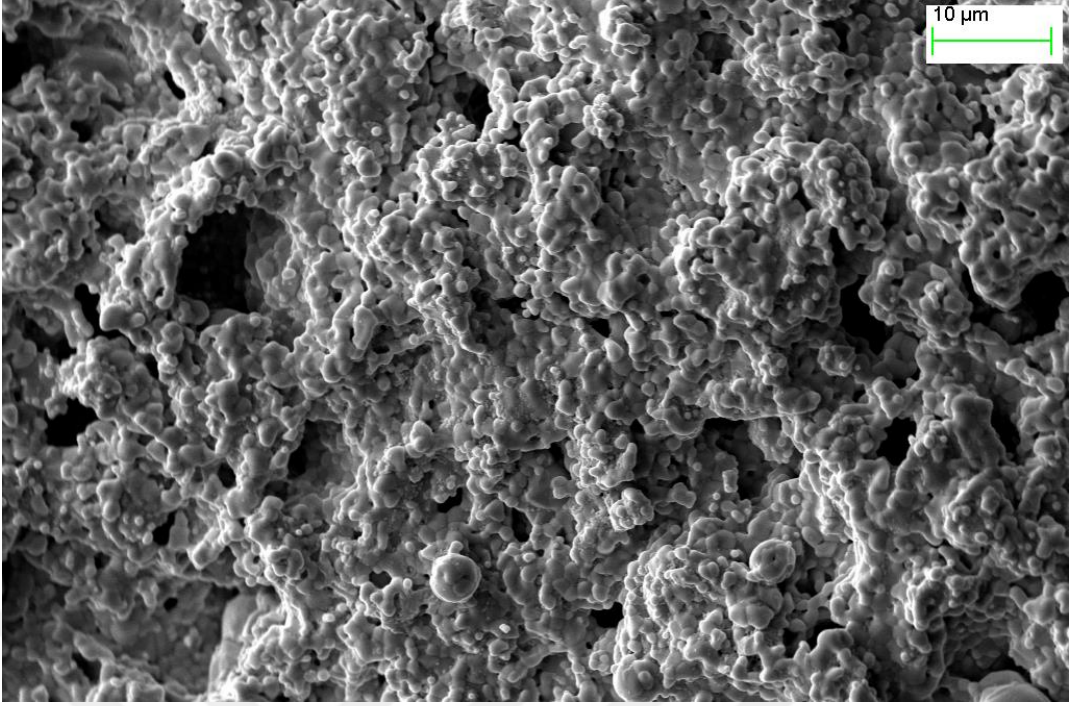
(a)



(b)

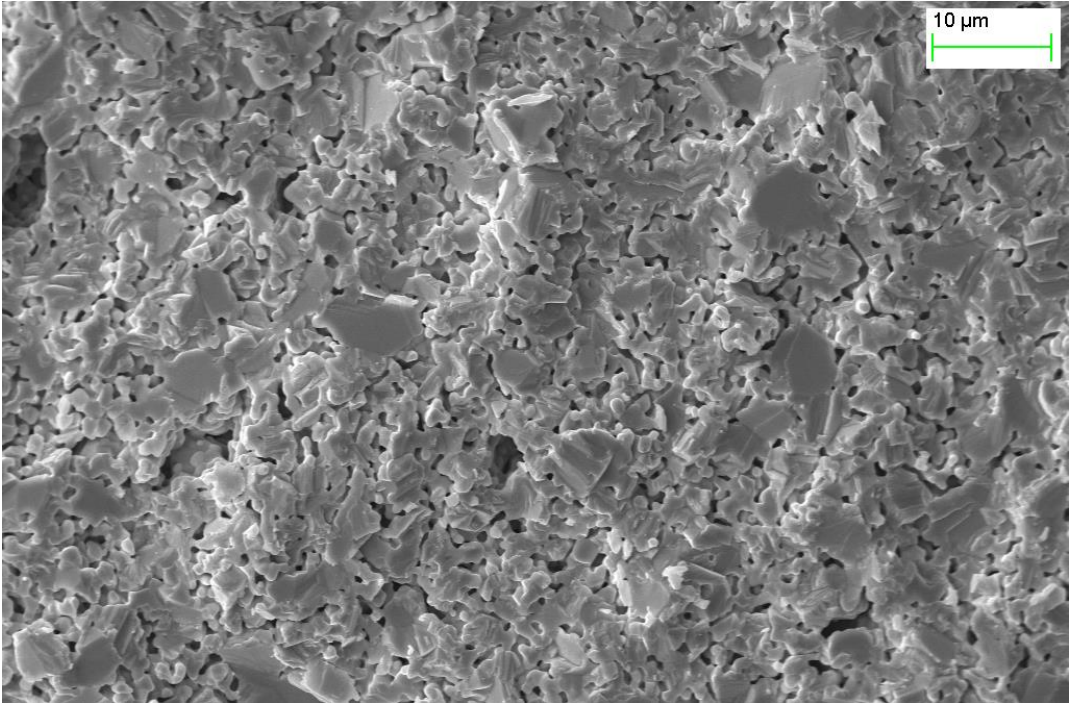


(c)

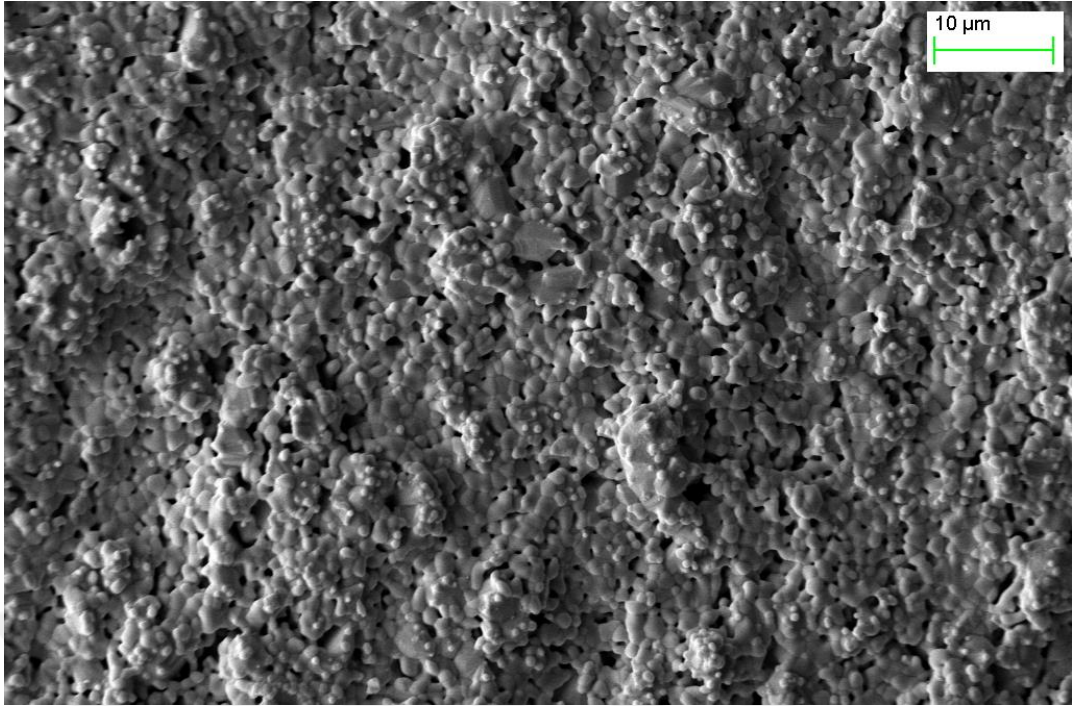


(d)

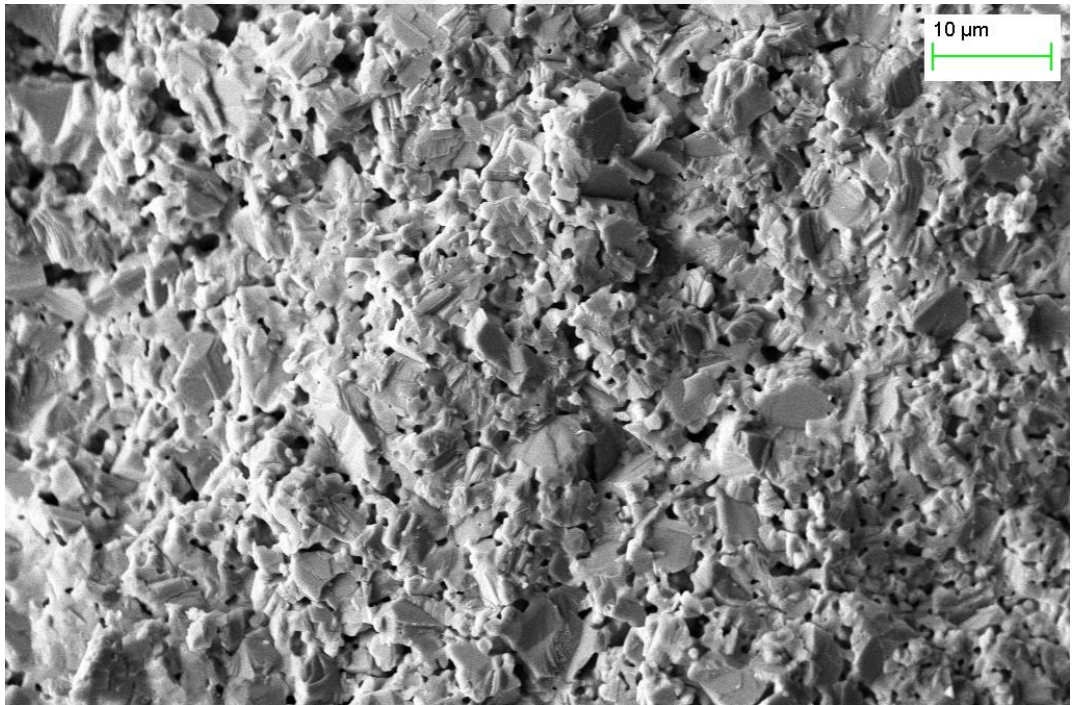
Şekil 4.6. C1 (a), C2 (b), C3 (c) ve C4 (d) plakalarında sinterlenen mikro-tüplerin mikro-yapı fotoğrafları



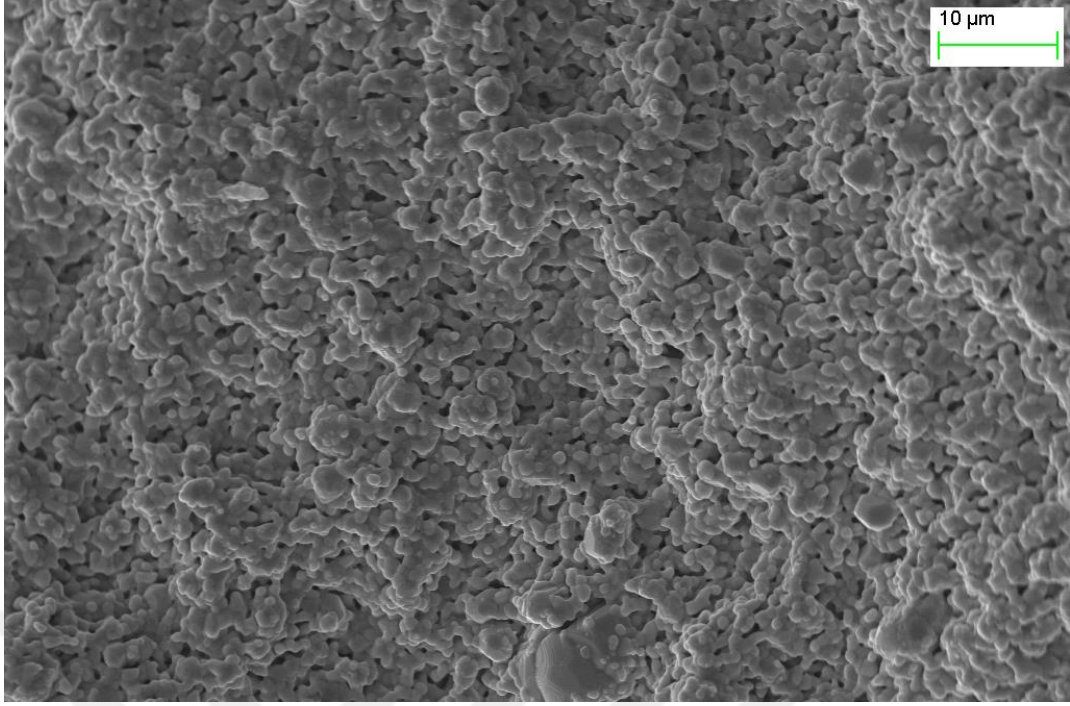
(a)



(b)



(c)



(d)

**Şekil 4.7.** V1 (a), V2 (b), V3 (c) ve V4 (d) plakalarında sinterlenen mikro-tüplerin mikro-yapı fotoğrafları

#### 4.5 Deneysel Optimizasyon Çalışmaları

Sinterleme plakasının V2 tasarımı olarak kararlaştırılmasının ardından deneysel optimizasyon çalışmalarına geçilmiştir. Bu kapsamda NiO/YSZ anot destek mikro-tüp imalatına ekstrüzyon çamuru hazırlanması ile başlanmıştır. Bu kapsamda ilk olarak ticari NiO (NiO-F, Novamet, New Jersey, ABD) ve YSZ (Tosoh, Tokyo, Japonya) tozları kütlece eşit oranda karıştırılmıştır. Uygun oranlarda ayırıcı (balık yağı, Sigma-Aldrich, Münih, Almanya) ve çözücü (etanol ve etil metil keton, Sigma-Aldrich) karışıma eklenmiştir. Bilyeli değirmende 24 saatlik bir karıştırmanın ardından solüsyona belli oranlarda bağlayıcı (butvar, Sigma-Aldrich) ve plastikleştirici (Sigma-Aldrich) katılmıştır. İkinci bir 24 saatlik bilyeli değirmen uygulamasının ardından karışım manyetik karıştırıcıya alınarak balık dönmeyinceye kadar karıştırılmıştır. Karışım daha sonra mekanik bir karıştırıcı yardımı ile son viskozitesine gelene kadar uygun oranlarda parafin ve stearik asit eşliğinde karıştırılmıştır. İstenilen viskoziteye ulaştıktan sonra, anot destek mikro-tüp ekstrüzyon çamuru laboratuvar ölçekli bir ekstrüzyon cihazı yardımı ile iç ve dış çapı sırası ile 4 mm ve 5 mm olan kalıptan çekilmiştir (Fotoğraf 4.1). Ekstrüdat oda koşullarında 24 saat boyunca kurutulduktan sonra 90 mm uzunluklarda kesilerek anot

destek mikro-tüpler sinterlemeye hazır hale getirilmiştir. Kurutma işlemi sonrasında mikro-tüplerin dış çapı ve cidar kalınlığı sırası ile 5,5 mm ve 2 mm olarak ölçülmüştür. Gerek dış çap gerekse de et kalınlığında bu genişleme ekstrüzyon işlemindeki sıkıştırılmadan sonra serbest kalan yapıdan dolayı beklenen bir durum olarak değerlendirilmiştir.



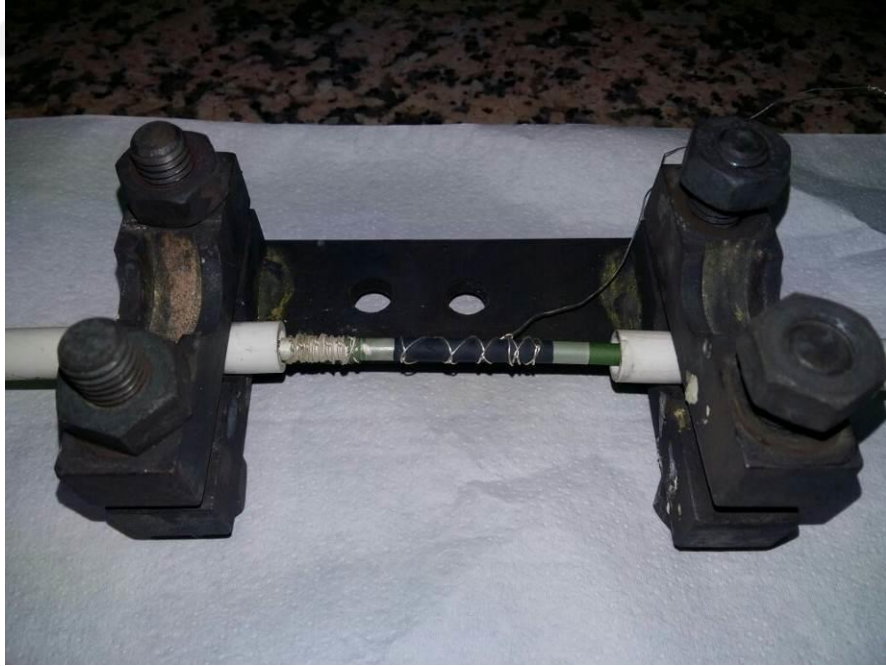
**Fotoğraf 4.1.** Ekstrüzyon cihazı

Kurutma işleminden sonra NiO/YSZ anot destek mikro-tüp daldırma kaplama tekniği ile YSZ elektrolit tabakası ile kaplanmıştır. Bu kapsamda YSZ tozları belli oranlarda HVS 085 reçine (Heraeus, Almanya), tiner ve alkol ile karıştırılarak bir solüsyon hazırlanmıştır. Karışım, 24 saat süreyle zirkonyum toprak eşliğinde bilyeli değirmende karıştırılmıştır. Kütlece YSZ oranı kütlece % 37,5 olarak hazırlanan solüsyon daha sonra kaplama süresi 5 s olacak şekilde daldırma kaplama yöntemi ile anot destek mikro-tüp üzerine kaplanmıştır. Daha sonra her iki tabaka 1350 °C sıcaklıkta 4 saat süreyle birlikte sinterlenmiştir. Sinterleme sonrası anot destek iç çapı, kalınlığı ve boyu sırası ile 3 mm, 0,7 mm ve 70 mm olarak, elektrolit kalınlığı ise ~20 µm olarak ölçülmüştür. Elektrolit kaplamasına benzer şekilde, LSM-YSZ (kütlece 4:6) katot işlevsel tabaka ve LSM-YSZ (kütlece 9:1) katot akım toplayıcı tabakalar kaplama süresi 5 s olacak şekilde daldırma kaplama tekniği ile elektrolit üzerine kaplanmıştır. İlgili katot pastalarında toz oranı kütlece % 40 olarak ayarlanmıştır. Her iki katot tabakası 1050 °C sıcaklıkta birlikte sinterlendikten sonra anot destekli mikro-tüp hücreler teste hazır hale getirilmiştir. Katot

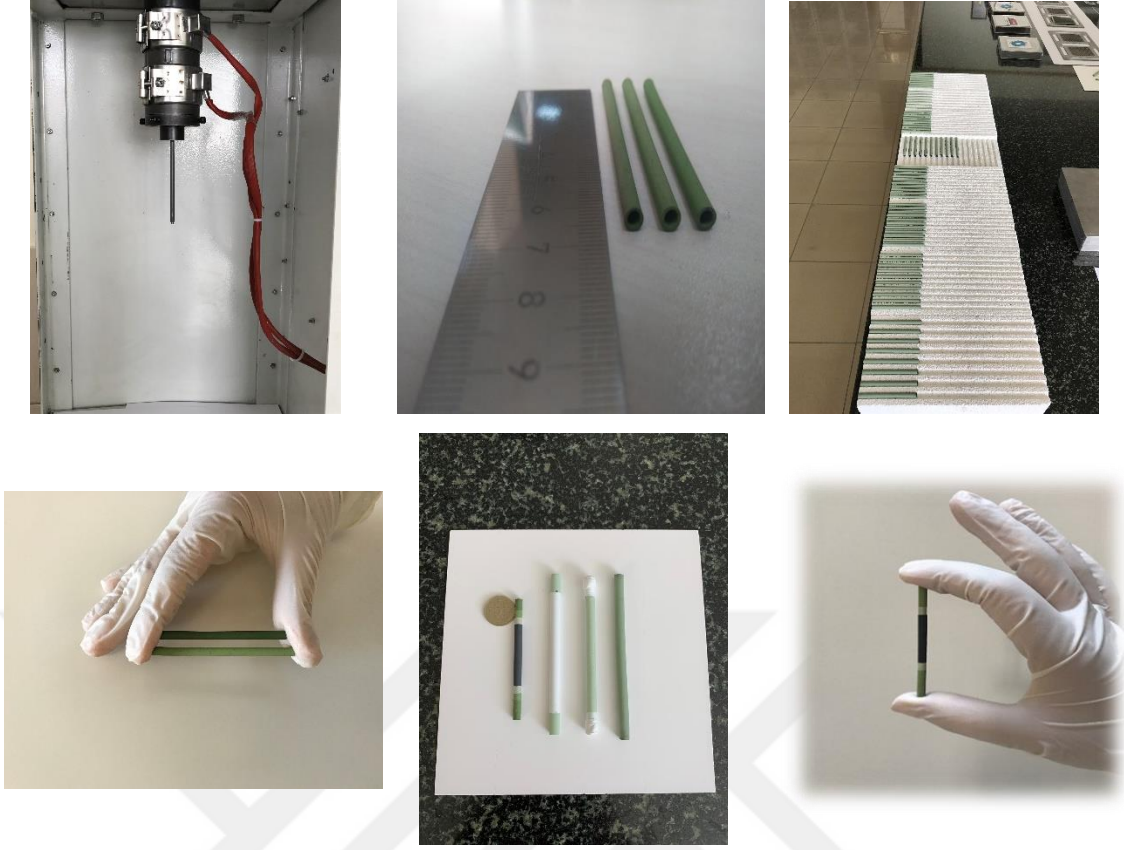
tabakalarının sinterleme sonrası kalınlıkları  $\sim 20 \mu\text{m}$  olarak ölçülmüştür. Mikro-tüp performans testleri  $700-800 \text{ }^\circ\text{C}$  arasında hidrojen ( $90 \text{ cm}^3/\text{dak}$ ) ve açık katot (fırın içi havası) altında gerçekleştirilmiş olmakla birlikte,  $700$  ve  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıklarda benzer davranışlar elde edildiği için burada sadece  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  çalışma sıcaklığında elde edilen sonuçlar sunulmuştur. Tek hücre test düzeneği Fotoğraf 4.2’de verilmiştir.

**Çizelge 4.4.** Baz hücre üretim koşulları

| Parametre                                                                    | Değer   |
|------------------------------------------------------------------------------|---------|
| Anot destek ve elektrolit birlikte sinterleme sıcaklığı ( $^\circ\text{C}$ ) | 1350    |
| Elektrolit daldırma kaplama çamuruna katılan reçine                          | HVS 085 |
| Elektrolit daldırma kaplama çamuru toz içeriği (kütlece %)                   | 37,5    |
| Elektrolit kaplama süresi (s)                                                | 5       |
| Katot sinterleme sıcaklığı ( $^\circ\text{C}$ )                              | 1050    |
| Katot işlevsel tabaka toz oranı (kütlece %)                                  | 40      |
| Katot daldırma kaplama süresi (s)                                            | 5       |



**Fotoğraf 4.2.** Tek hücre mikro-tüp KOYP test düzeneği



**Fotoğraf 4.3.** Mikro-tüp KOYP hücre imalat aşamaları

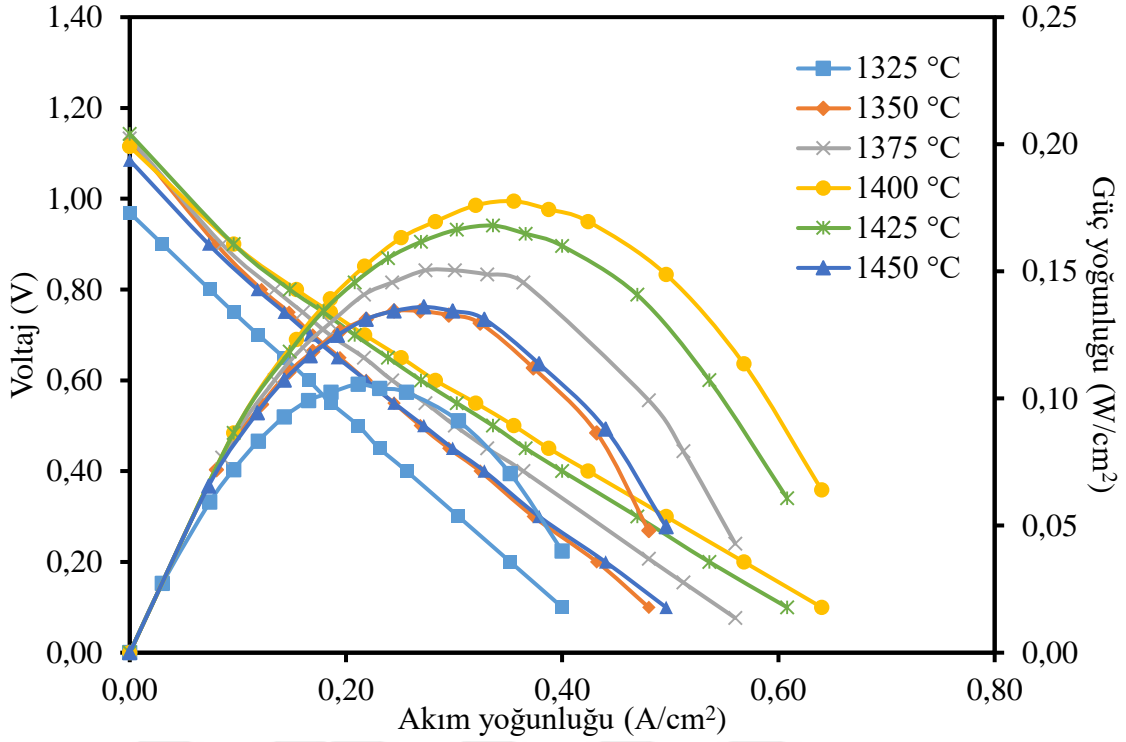
Yukarıda ifade edilen özelliklere sahip hücreler baz hücre olarak adlandırılmıştır (Çizelge 4.4). Üretimi tamamlanan baz hücre üretim aşamaları, Fotoğraf 4.3'te verilmiştir. Daha sonra sırası ile anot destek ve elektrolit birlikte sinterleme sıcaklığı, elektrolit daldırma kaplama çamuruna katılan reçine, elektrolit daldırma kaplama çamuru toz içeriği, elektrolit kaplama süresi, katot sinterleme sıcaklığı, katot işlevsel tabaka toz oranı ve katot daldırma kaplama süresi, anot işlevsel tabaka daldırma kaplama süresi ve sayısı sistematik olarak performans sonuçlarına göre optimize edilmiştir. Deneysel olarak test edilen parametreler ve göz önüne alınan parametre aralıkları Çizelge 4.5'te verilmiştir. Elde edilen sonuçlar sırası ile aşağıda detaylandırılmıştır.

**Çizelge 4.5.** İncelenen üretim parametreleri ve aralıkları

| <b>Parametre</b>                                             | <b>Değer</b>                         |
|--------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| Anot destek ve elektrolit birlikte sinterleme sıcaklığı (°C) | 1325-1450                            |
| Elektrolit daldırma kaplama çamuruna katılan reçine          | HVS 085, HVS 5005,<br>V-015 ve V-006 |
| Elektrolit daldırma kaplama çamuru toz içeriği (kütlece %)   | 27,5-42,5                            |
| Elektrolit kaplama süresi (s)                                | 5-20                                 |
| Katot sinterleme sıcaklığı (°C)                              | 1025-1100                            |
| Katot işlevsel tabaka toz oranı (kütlece %)                  | 40-60                                |
| Katot daldırma kaplama süresi (s)                            | 5-20                                 |
| Anot işlevsel tabaka kaplama süresi (s)                      | 5-20                                 |
| Anot işlevsel tabaka kaplama sayısı                          | 1-4                                  |

#### **4.5.1 Birlikte sinterleme sıcaklığının etkisi**

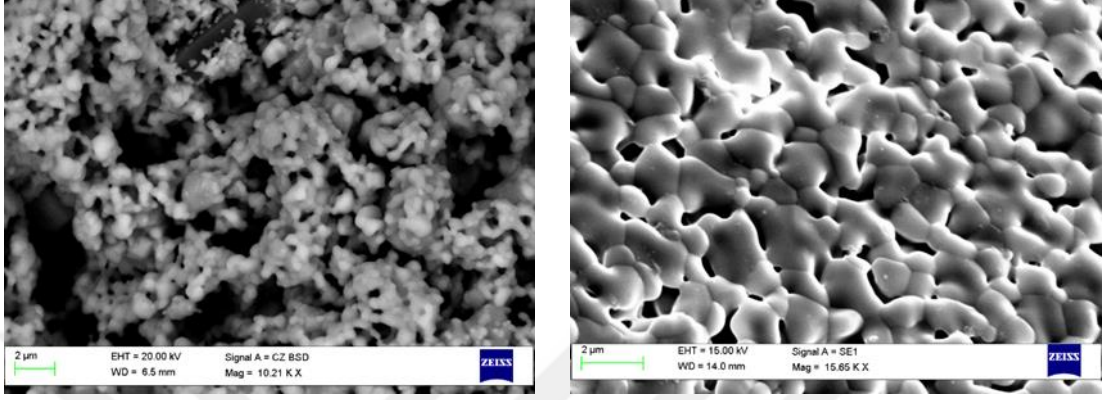
Deneysel çalışmalar kapsamında ilk incelenen parametre olan NiO-YSZ anot destek ve YSZ elektrolit birlikte sinterleme sıcaklığının 800 °C çalışma sıcaklığı, 41 cm<sup>3</sup>/dak hidrojen ve açık katot altındaki mikro-tüp hücre performansı üzerindeki etkisi Şekil 4.8’de verilmiştir. Tipik bir KOYP anot destek tabakası, gaz geçişlerine izin veren gözenekli bir yapıya ve yüksek performans için elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği mümkün olduğu kadar fazla üçlü faz bölgelerine sahip olmalıdır. Öte yandan bu anot elektrokimyasal reaksiyonları sonucunda üretilen elektronların katot bölgesine etkin bir şekilde taşınması için ise elektronik olarak yüksek iletkenlik de sergilemelidir. Bu kapsamda birlikte sinterleme sıcaklığı anot destek yapısı açısından gözeneklilik ve tane boyutunu doğrudan değiştirdiği için anot performansını da etkilemesi beklenmektedir. Oksijen iyonu iletken elektrolitin ise bu anlamda anodun aksine gaz geçişine izin vermeyen yoğun bir yapıda olması gerekmektedir. Aksi takdirde hidrojen ve hava elektrokimyasal yerine kimyasal yanma tepkimesine girerek pili kullanılmaz hale getirebilmektedir.



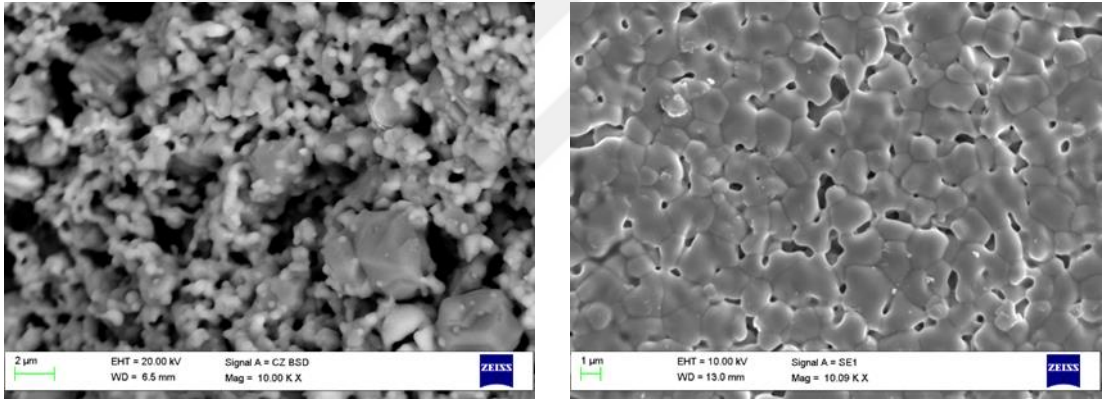
**Şekil 4.8.** Anot destek-elektrolit birlikte sinterleme sıcaklığının 800 °C çalışma sıcaklığındaki hücre performansına olan etkisi

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, hücre performansının 1400 °C birlikte sinterleme sıcaklığına kadar düzgün olarak arttığı ve bu sıcaklıkta 0,177 W/cm<sup>2</sup> maksimumu güç yoğunluğu elde edildiği görülmektedir. Açık devre potansiyelleri de göz önüne alındığında bu sıcaklığın yoğun bir elektrolit tabakası elde etmek için uygun olduğu görülmektedir. Şekil 4.9'da verilen SEM görüntüleri de bu durumu doğrulamaktadır. 1400 °C'den daha düşük birlikte sinterleme sıcaklıklarında elektrolitin istenilen yoğunluğa ulaşmadığı ve bu yüzden düşük açık devre potansiyeli ve hücre performansı sergilediği görülmektedir. Daha yüksek sinterleme sıcaklıklarında ise elektrolitteki ve anot destekteki tane büyümesi dikkat çekmektedir. Tipik bir KOYP elektrolitinin iyonik iletkenliği tane sınırları ve tane içi olmak üzere iki şekilde gerçekleşmektedir. Bu kapsamda sinterleme sıcaklığıyla artan tane boyutlarına paralel olarak tane sınırları azalacağı için bundan kaynaklı direnç de düşecektir. Fakat büyüyen tane boyutu nedeni ile tane içi iyonik direnç de artacaktır. Öte yandan büyük tane boyutu düşük mekanik dayanıma sebep olacağı için istenilmeyen bir durumdur. Anot destek açısından ise artan sinterleme sıcaklığı ile tanecikler arasındaki bağlar güçlenmekle birlikte benzer şekilde tane büyümesinin bir sonucu olarak gözeneklilik de azalmaktadır. Bunun sonucunda elektronik iletkenlikte bir iyileşme beklenirken üçlü faz bölgelerinin sayısında bir düşme ve gaz geçiş problemleri de söz konusu olacaktır. 1400 °C sonrasındaki düşük hücre

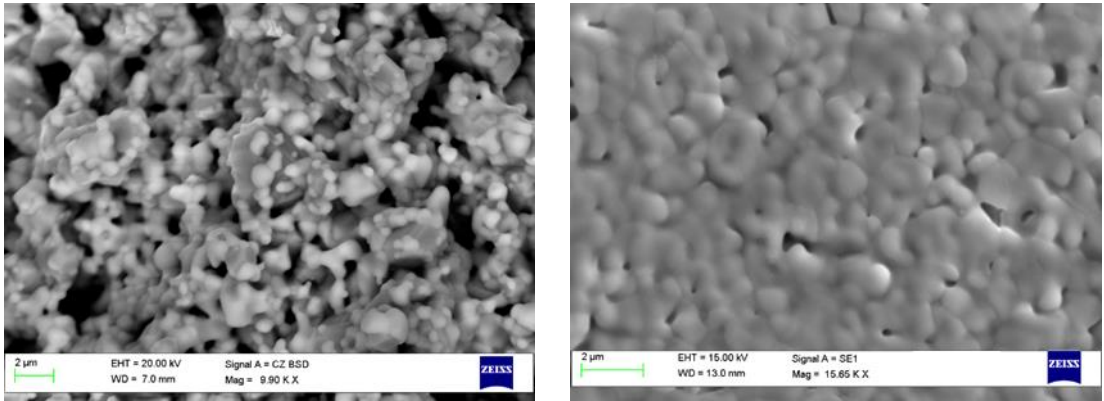
performansı da bunun bir sonucu olarak karşımıza çıkmaktadır. Sonuç olarak yukarıda ifade edilen anot destek ve elektrolit tabakasının, 1400 °C birlikte sinterlenmesi durumunda istenilen mikro-yapısal özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir. Bu yüzden anot destek ve elektrolit birlikte sinterleme sıcaklığı 1400 °C olarak optimize edilmiştir.



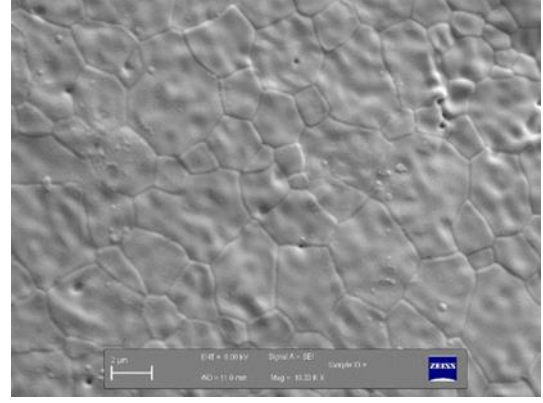
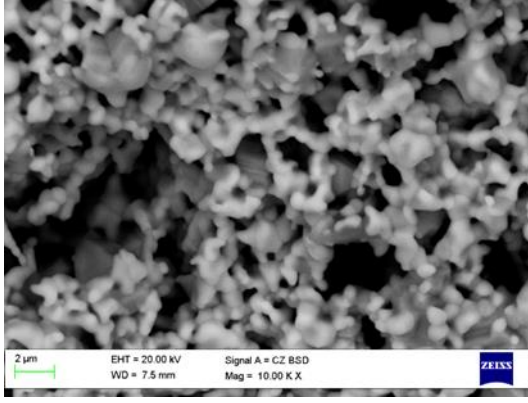
(a)



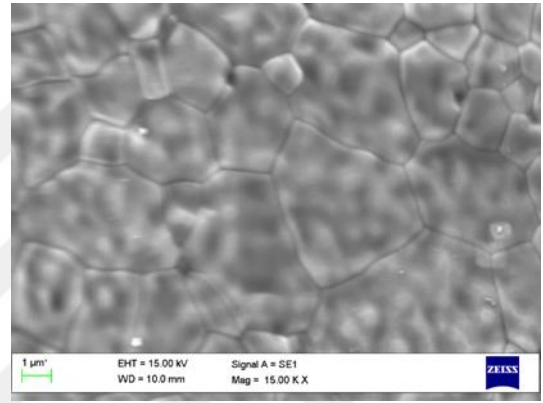
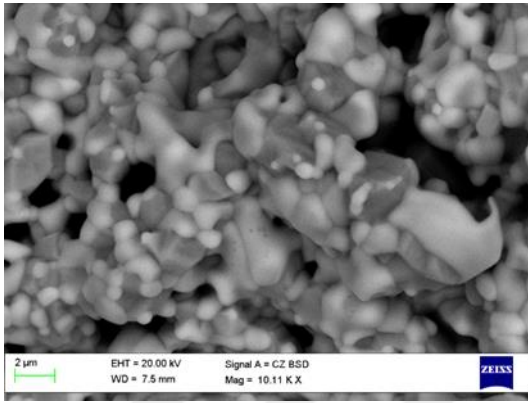
(b)



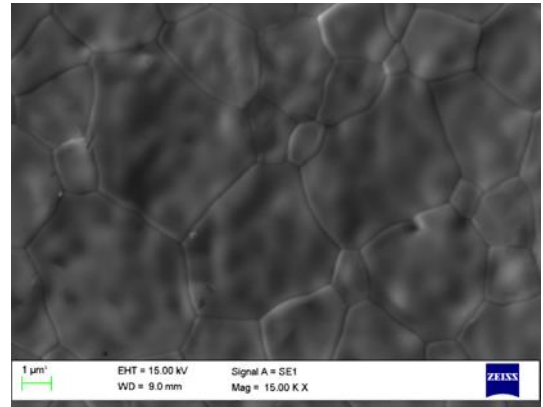
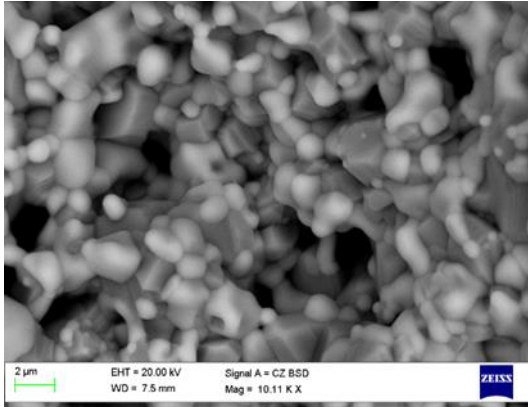
(c)



(d)



(e)

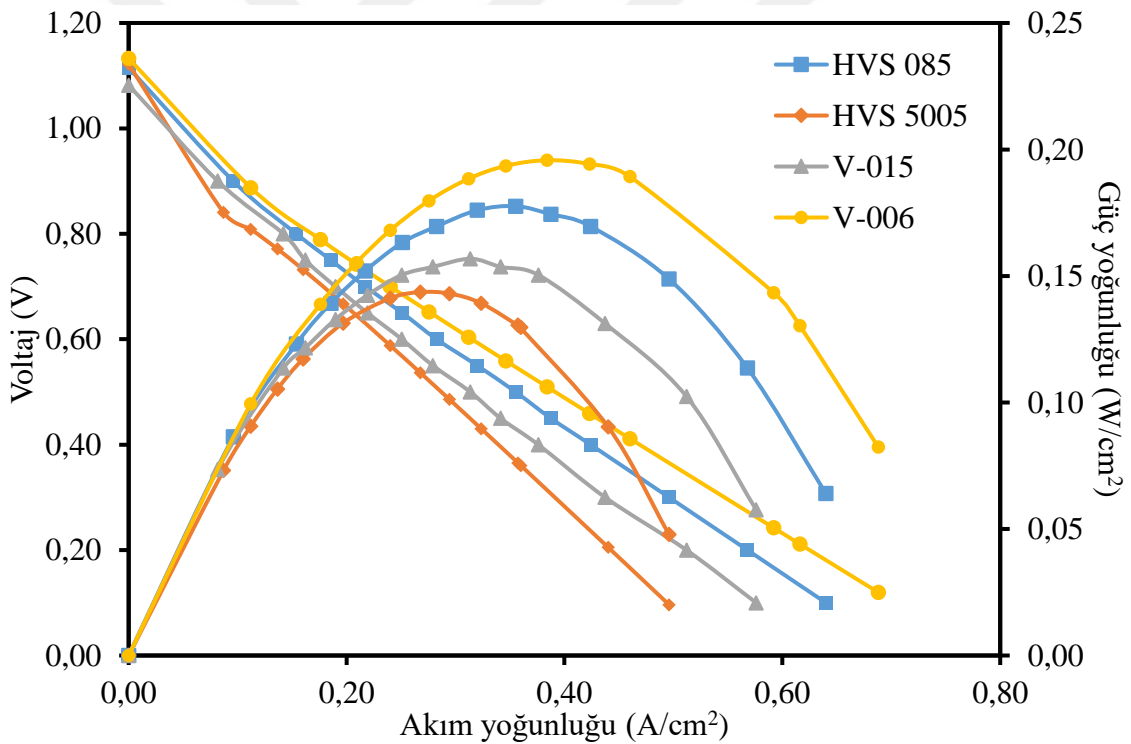


(f)

**Şekil 4.9.** Birlikte sinterleme sıcaklığının mikro-yapı üzerindeki etkisi: (a) 1325 °C, (b) 1350 °C, (c) 1375 °C, (d) 1400 °C, (e) 1425 °C ve (f) 1450 °C (anot destek: sol ve elektrolit: sağ)

#### 4.5.2 Elektrolit çamuruna eklenen reçine türünün etkisi

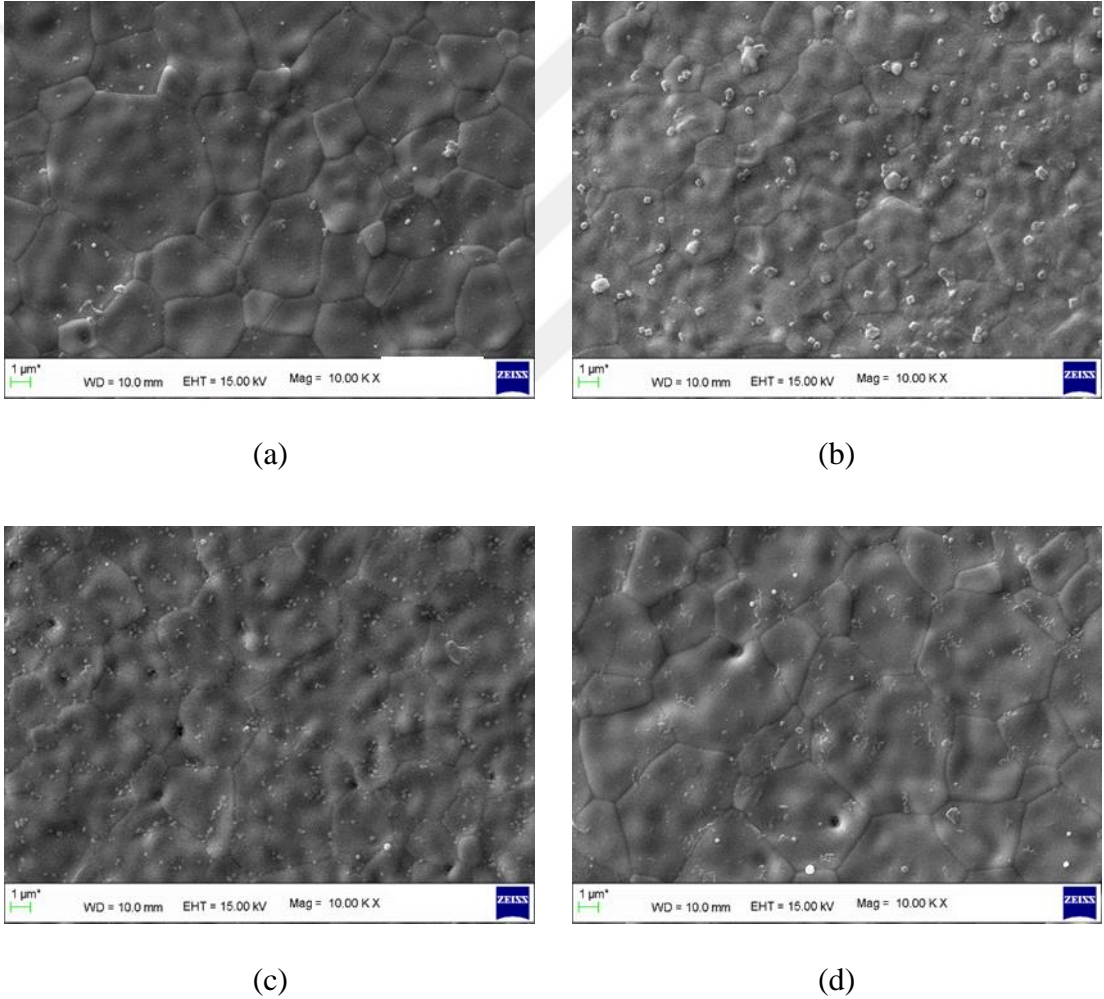
Anot destek ve elektrolit sinterleme sıcaklığı belirlendikten sonra farklı reçine türleri ile elektrolit daldırma kaplama solüsyonları hazırlanmıştır. Bu kapsamda HVS 085, HVS 5005, V-015 ve V-006 (Heraeus, Almanya) reçineleri kullanılarak hazırlanan çamurlar, daldırma kaplama yöntemi ile anot destek mikro-tüpler üzerine kaplanmıştır. Bütün örnekler optimize edilen 1400 °C sinterleme sıcaklığında birlikte sinterlenmiştir. Benzer şekilde LSM-YSZ katot tabakaları da kaplandıktan sonra 1050 °C sinterlenmiş ve anot destekli mikro-tüpler teste hazır hale getirilmiştir. Gerek elektrolit gerekse de katot kaplamalarında daldırma süresi 5 s olarak uygulanmıştır. Örneklerin 800 °C çalışma sıcaklığındaki performans sonuçları Şekil 4.10'da ve mikro-yapıları Şekil 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.10 Elektrolit çamuruna eklenen reçinenin hücre performansına olan etkisi

Elektrolit daldırma kaplama çamuruna eklenen reçine, temel olarak bağlayıcı olarak görev yapmakta ve elektrolit tozlarını bir arada tutarak homojen bir süspansiyon elde edilmesini sağlamaktadır. Sinterleme sırasında ise yapıdan uzaklaşmaktadır. Bu kapsamda reçinenin miktarının yanı sıra türü de istenilen yoğun elektrolit tabakanın elde edilmesi için önemli olmaktadır. Şekil 4.11'de verilen mikro-yapı sonuçları

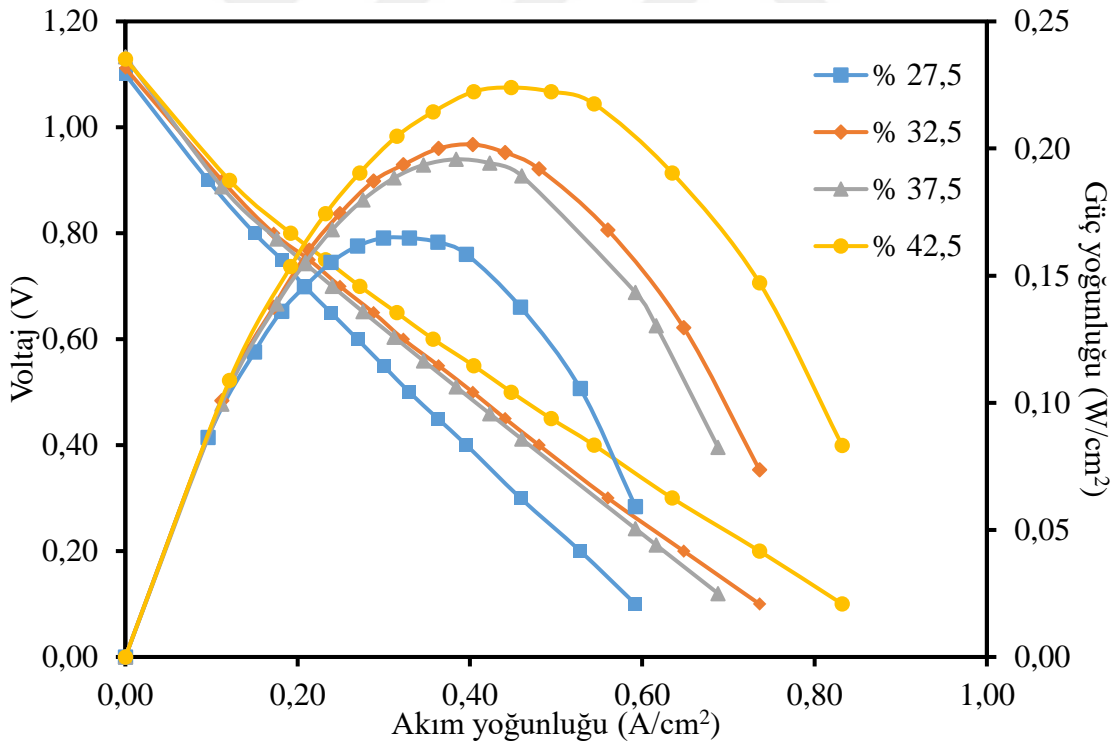
incelendiğinde her ne kadar kullanılan reçineler benzer bir mikro-yapı ortaya koymuş olsa da Şekil 4.10'da verilen açık devre potansiyelleri, elektrolit yoğunluklarındaki farklılığı işaret etmektedir. Bu kapsamda en yüksek açık devre potansiyelini (1,133 V) dolayısı ile en yüksek elektrolit yoğunluğunu ortaya koyan V-006 reçinesi ile imal edilen elektrolit içeren hücrenin performansı da en yüksek olmuştur. Baz hücrede kullanılan ve HVS 085 reçine ile üretilen elektrolite sahip mikro-tüp 800 °C sıcaklıkta 0,177 W/cm<sup>2</sup> maksimum güç yoğunluğu sergilerken reçinenin V-006 ile değiştirilmesi sonucunda elde edilen en yüksek güç yoğunluğu 0,2 W/cm<sup>2</sup> civarına yükselmiştir. Bu yüzden elektrolit daldırma kaplama çamurunda kullanılan reçine türü V-006 olarak optimize edilmiş ve bundan sonraki çalışmalarda bu durum korunmuştur.



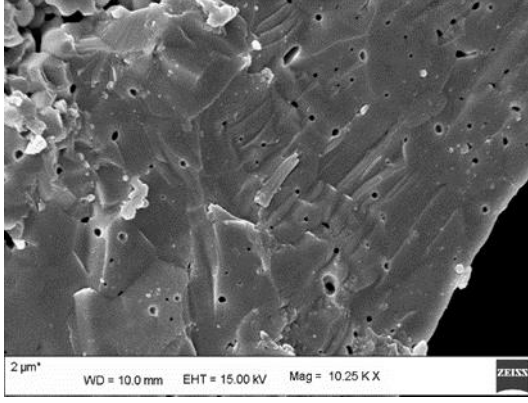
**Şekil 4.11.** Elektrolit daldırma kaplama çamuruna eklenen reçine türünün elektrolit mikro-yapısına olan etkisi: (a) HVS 085, (b) HVS 5005, (c) V-015 ve (d) V-006

#### 4.5.3 Elektrolit çamuru toz oranının etkisi

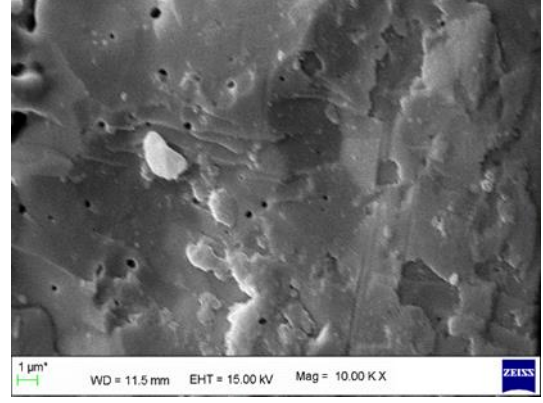
YSZ elektrolit daldırma kaplama çamuruna eklenen YSZ katı toz oranı, daldırma kaplama işlemi ve dolayısı ile sinterleme sonrasındaki elektrolit kalitesini önemli derecede etkilemektedir. Toz oranı, çamurun viskozitesini etkilediği gibi bu doğrultuda kaplama kalınlığını ve elektrolitin yoğunluğunu da değiştirmektedir. Bu kapsamda YSZ toz oranı % 27,5-% 42,5 arasında değişen dört farklı elektrolit solüsyonu hazırlanmıştır. Solüsyonlarda reçine olarak daha önce kararlaştırılan V-006 kullanılmıştır. Hazırlanan çamurlar daldırma kaplama yöntemi ile anot destek mikro-tüpler üzerine kaplanmıştır. Bütün örnekler yine optimize edilen 1400 °C sinterleme sıcaklığında birlikte sinterlenmiştir. LSM-YSZ katot tabakaları da benzer yöntemle kaplandıktan sonra 1050 °C sinterlenmiş ve anot destekli mikro-tüpler test için hazırlanmıştır. Mikro-tüplerden 800 °C çalışma sıcaklığında elde edilen performans eğrileri Şekil 4.12'de karşılaştırılmıştır.



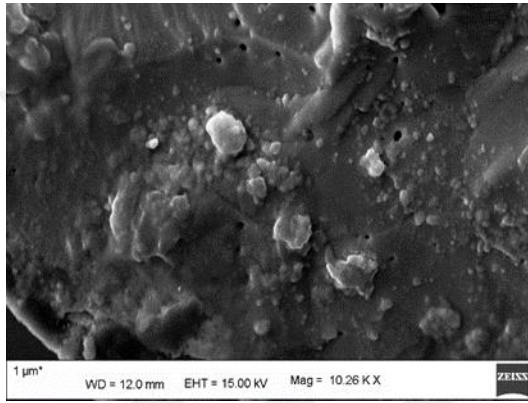
Şekil 4.12. Elektrolit daldırma kaplama solüsyonu toz yüzdesinin mikro-tüp hücre performansına olan etkisi



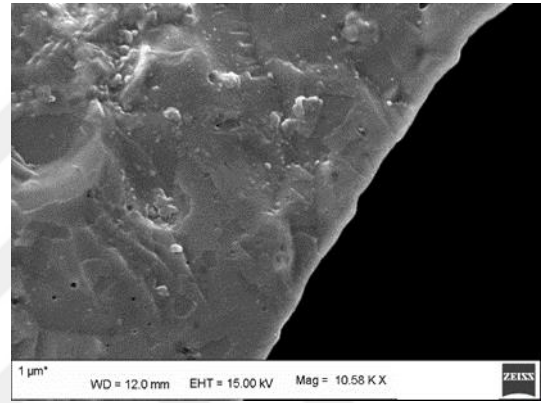
(a)



(b)



(c)

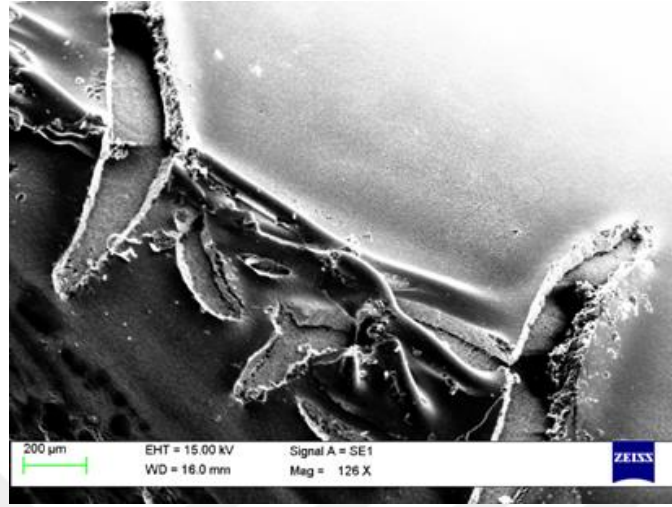


(d)

**Şekil 4.13.** Elektrolit daldırma kaplama solüsyonu toz yüzdesinin mikro-tüp hücre performansına olan etkisi: (a) %27,5, (b) %32,5, (c) %42,5 ve (d) %47,5

Performans sonuçları incelendiğinde, elektrolit daldırma kaplama çamurundaki YSZ toz oranının artması ile mikro-tüp hücrelerden elde edilen performans ve açık devre potansiyeli değerlerinin de düzenli olarak arttığı görülmektedir. Bu kapsamda en yüksek performansı, elektrolit çamuruna kütlece % 42,5 YSZ tozu eklenen örnek  $0,23 \text{ W/cm}^2$  maksimum güç yoğunluğu ile sergilemiştir. Baz hücredeki % 37,5 oranının % 42,5'e yükseltilmesi ile performanstaki artış %15 olarak hesaplanmıştır. Bu durum artan katı toz oranı ile elektrolit tabakanın sinterleme sonrasında sahip olduğu yoğunluğun da artması ile açıklanmıştır. Şekil 4.13'te sunulan mikro-yapı görüntüleri de bu sonucu doğrulamaktadır. Artan toz oranı ile birlikte YSZ elektrolitin yoğunluğunun da düzenli olarak arttığı görülmektedir. % 42,5'ten yüksek YSZ toz oranlarında daldırma kaplama sonrasındaki kurutma veya sinterleme sırasında elektrolit tabakasında çatlamlar meydana gelmiştir (Şekil 4.14). Bu yüzden daha yüksek oranlara çıkılmamış, elektrolit

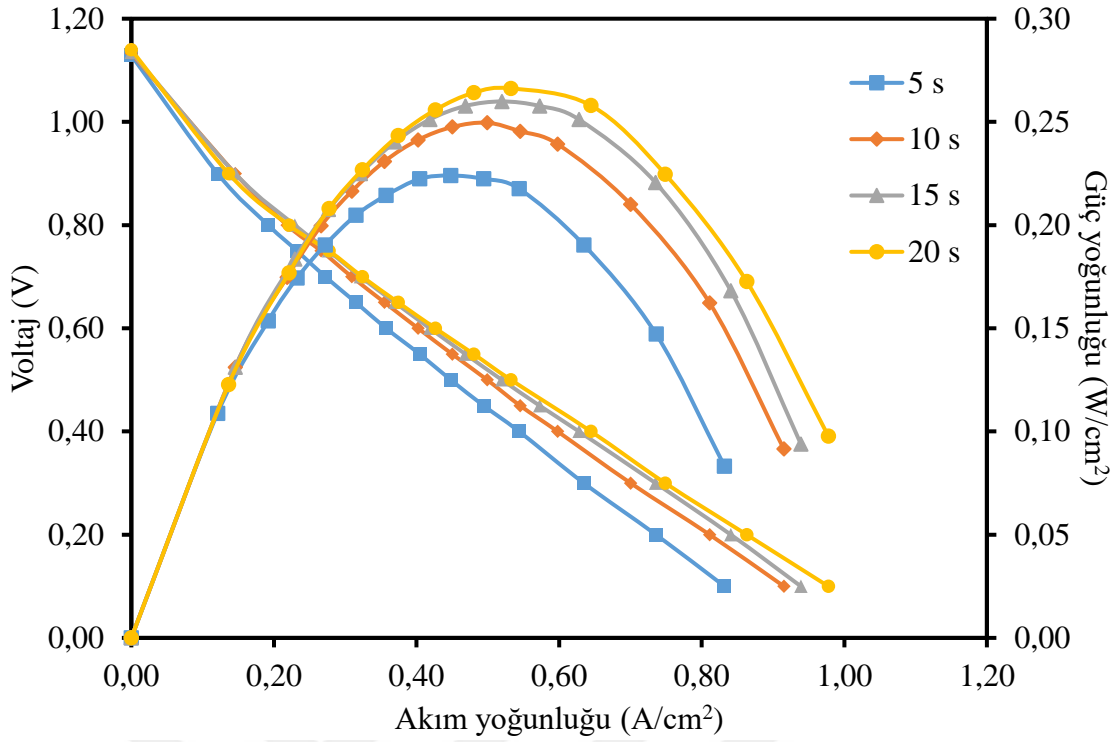
daldırma kaplama çamurundaki YSZ katı toz oranı kütlece % 42,5 olarak optimize edilmiş ve devam eden optimize adımlarında bu oran korunmuştur.



**Şekil 4.14.** Kütlece % 47,5 YSZ eklene daldırma kaplama çamuru ile hazırlanan YSZ elektrolit üzerindeki çatlakların SEM görüntüsü

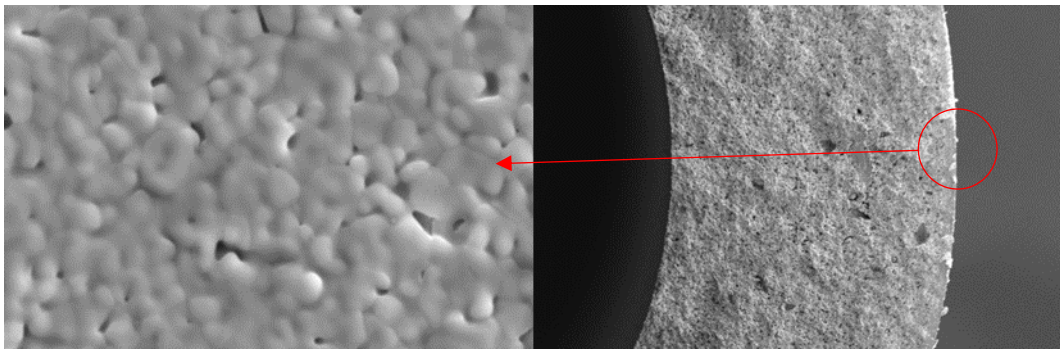
#### 4.5.4 Elektrolit daldırma süresinin etkisi

Anot destek mikro-tüp ve elektrolit birlikte sinterleme sıcaklığının 1400 °C, elektrolit daldırma kaplama çamurundaki reçinenin V-006 ve YSZ toz oranının kütlece % 42,5 olarak optimize edilmesinin ardından elektrolit daldırma kaplama süresi üzerine yoğunlaşmıştır. Bu amaçla optimize edilen özellikler korunarak hazırlanan solüsyonlar, 5-20 s arasında değişen beş farklı sürelerde NiO-YSZ anot destek mikro-tüpler üzerine kaplanmıştır. 1400 °C sıcaklıktaki birlikte sinterleme işleminin ardından yine daldırma kaplama tekniği ile LSM-YSZ katot tabakaları ile kaplanan mikro-tüpler, 1050 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen katot sinterleme adımından sonra test edilmiştir. 800 °C sıcaklıkta 41 cm<sup>3</sup>/dak hidrojen ve açık katot altında elde edilen sonuçlar karşılaştırmalı olarak Şekil 4.15'te sunulmuştur. Elde edilen YSZ toz oranı sonuçlarına benzer şekilde, daldırma süresinin artması ile hücre performansının düzenli olarak iyileştiği dikkat çekmektedir. Elektrolit kaplama süresinin baz hücre için alınan 5 s'den 20 s'ye çıkarılması ile 800 °C çalışma sıcaklığında maksimum performans değerinin 0,23 W/cm<sup>2</sup>'den % 17,4'lük bir artışla 0,27 W/cm<sup>2</sup>'ye yükseldiği görülmektedir.

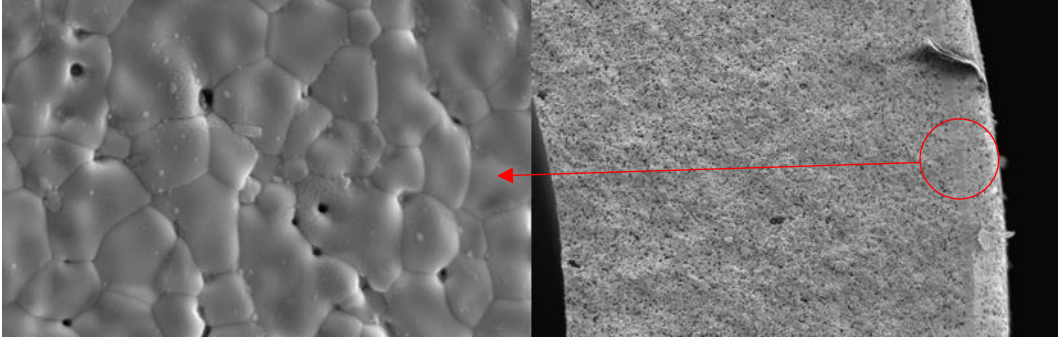


**Şekil 4.15.** Elektrolit kaplama süresinin mikro-tüp hücre performansına olan etkisi

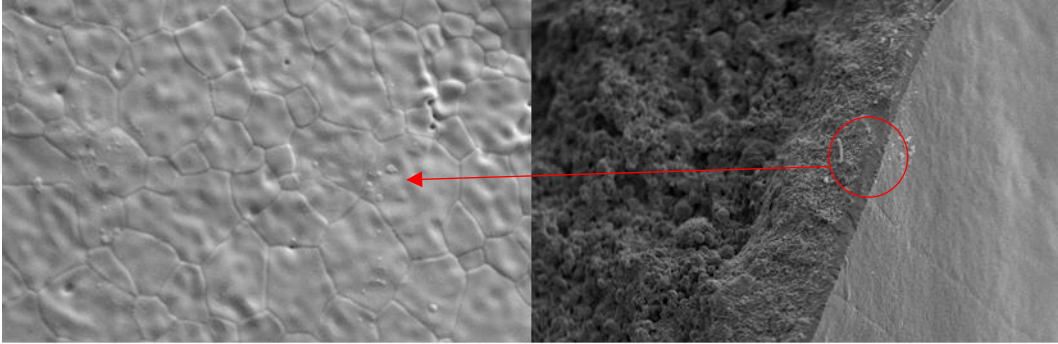
Bu durum, artan daldırma süresi ile kalınlaşan elektrolit tabakasına bağlı olarak artan elektrolit yoğunluğuna bağlanmıştır. Elde edilen açık devre potansiyelleri ve Şekil 4.16'da verilen mikro-yapılar bu durumu doğrulamaktadır. 20 s üzerindeki daldırma sürelerinde ise elektrolit yüzeyi ve kalınlığında dalgalanmalar meydana geldiği için elektrolit daldırma süresi 20 s olarak optimize edilmiştir.



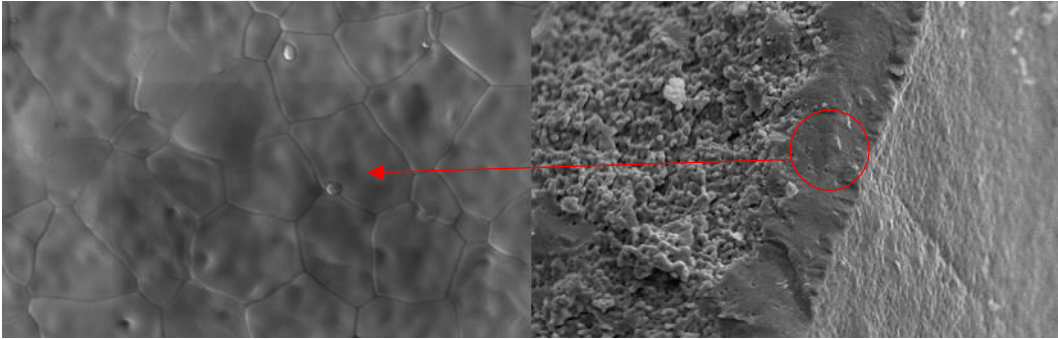
(a)



(b)



(c)



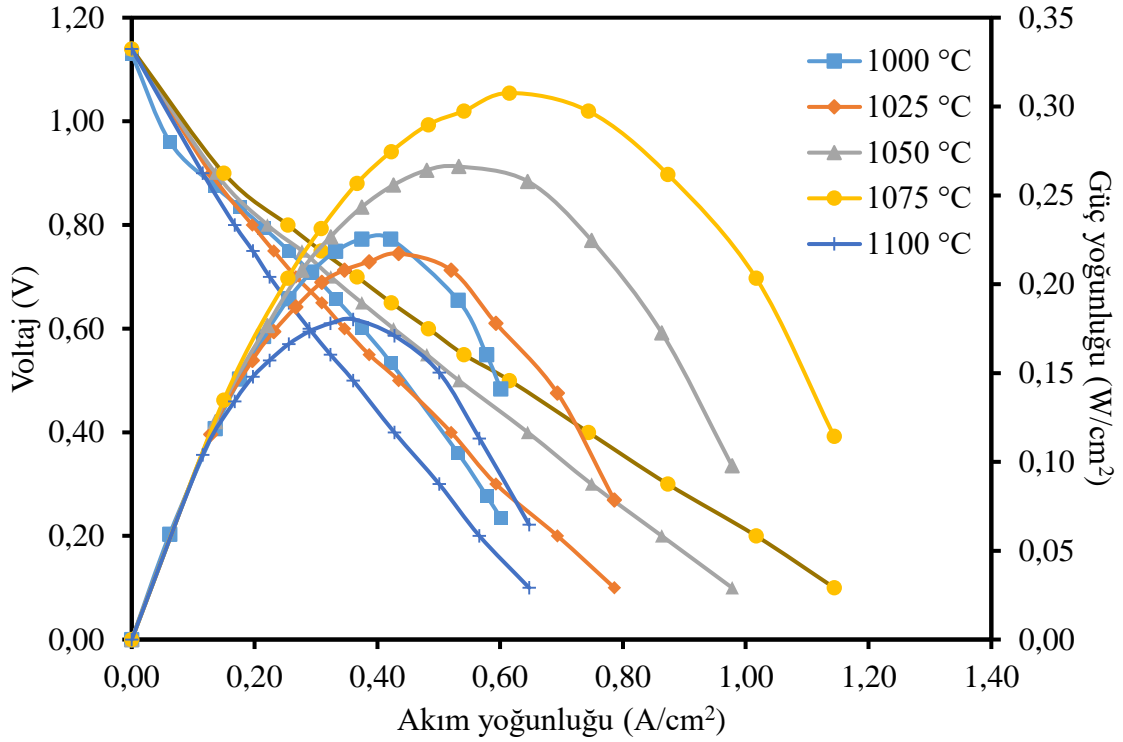
(d)

**Şekil 4.16.** Elektrolit kaplama süresinin mikro-tüp hücre performansına olan etkisi: (a) 5 s, (b) 10 s, (c) 15 s ve (d) 20 s

#### 4.5.5 Katot sinterleme sıcaklığının etkisi

Elektrolit optimizasyon çalışmalarını takiben katot tabakalarına odaklanılmış ve bu kapsamda öncelikle katot sinterleme sıcaklığı çalışılmıştır. Önceki optimizasyon adımlarına uygun olarak anot destekli mikro-tüpler içerisinde kütlece % 42,5 YSZ ve V-006 reçine bulunan elektrolit daldırma kaplama çamuru ile 20 s süreyle kaplanmıştır.

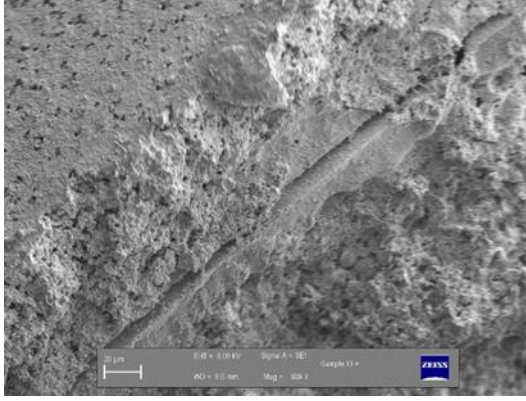
1400 °C sıcaklıktaki birlikte sinterlemenin ardından, elektrolit yüzeyi sırası ile LSM-YSZ (kütlece 4:6) katot işlevsel tabaka ve LSM-YSZ (kütlece 9:1) katot akım toplayıcı tabakalar ile kaplama süresi 5 s olacak şekilde daldırma kaplama tekniği ile kaplanmıştır. Katot çamurlarındaki katı toz oranı kütlece % 40 olarak ayarlanmıştır. Daha sonra katot kaplanan numuneler, 1000-1100 °C arası sıcaklıklarda sinterlenerek katot sinterleme sıcaklığının hücre performansı üzerindeki etkisi incelenmiştir.



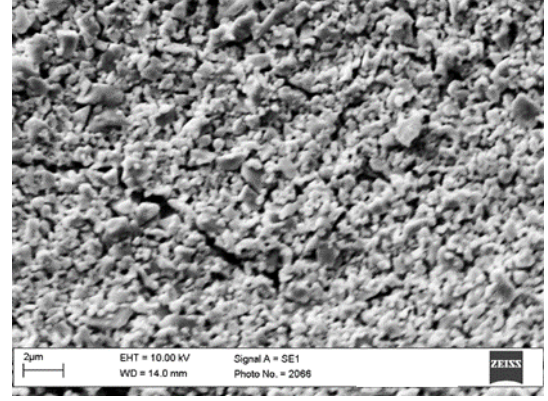
**Şekil 4.17.** Katot sinterleme sıcaklığının hücre performansına olan etkisi

Şekil 4.17'de verilen performans değerleri incelendiğinde, genel olarak hücre performansının 1075 °C katot birlikte sinterleme sıcaklığıyla yükseldiği sonrasında ise azaldığı görülmektedir. KOYP anoda benzer şekilde KOYP katodun, iyonik ve elektronik iletken fazların bir arada bulunduğu ve gaz geçişine izin veren gözenekli bir yapıda olması gerekmektedir. Öte yandan elektrolit tabakaya da iyi bir bağlanma sağlaması ara yüzey dirençlerinin düşürülmesi ve iyon geçişinin iyileşmesi için önem arz etmektedir. Bu kapsamda 1075 °C sıcaklıkta sinterlenen katotlar yukarıda ifade edilen parametrelerin en iyi dengelendiği durum olarak belirlenmiştir. Bu yüzden katot birlikte sinterleme sıcaklığı 1075 °C olarak optimize edilmiştir. Söz konusu katot içeren mikro-tüp 800 °C çalışma sıcaklığında 0,31 W/cm<sup>2</sup> maksimum güç yoğunluğu sergilemiştir. Baz hücrede kullanılan

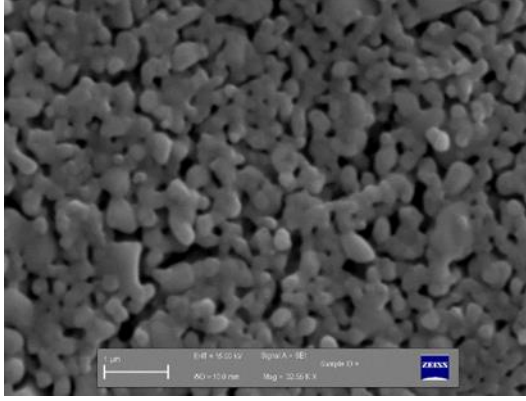
1050 °C katot birlikte sinterleme sıcaklığına göre performanstaki iyileşme % 15 olarak hesaplanmıştır.



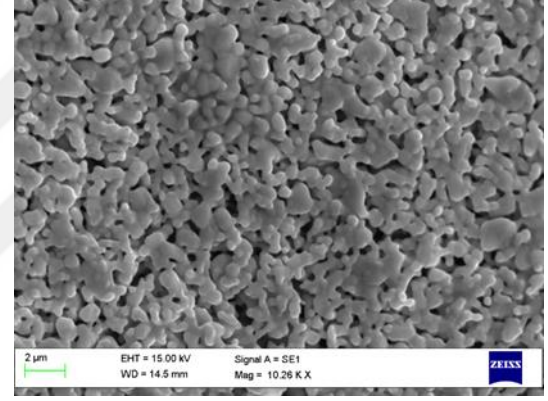
(a)



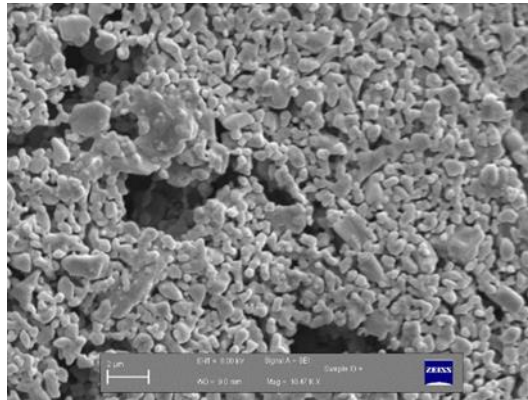
(b)



(c)



(d)



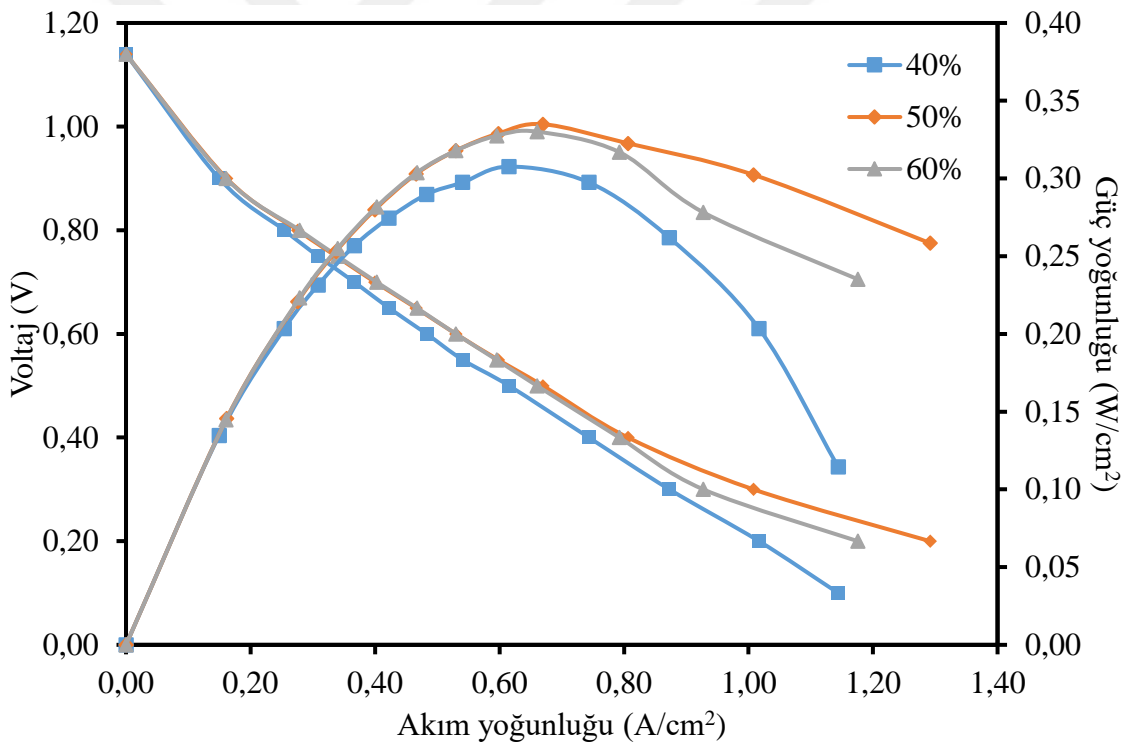
(e)

**Şekil 4.18.** Farklı katot sinterleme sıcaklıklarında mikro-yapılar (a-e: 1000-1100 °C)

Farklı sıcaklıklarda birlikte sinterlenen katot mikro-yapıları ise Şekil 4.18’de verilmiştir. 1000 °C sıcaklıkta sinterlenen katotlarda, elektrolit-katot ara yüzeyinde ayrılmalar meydana gelmiştir (Şekil 4.18a). Katot sinterleme sıcaklığı 1025 °C’ye yükseltildiğinde ise katot yüzeylerinde çatlaklar oluşmuştur (Şekil 4.18b). Gerek ara yüzey ayrılması gerekse de katot yüzeyindeki çatlaklar 1050 °C ve sonrası sıcaklıklarda ortadan kalkmıştır.

#### 4.5.6 Katot işlevsel tabaka çamuru toz oranının etkisi

Katod işlevsel tabaka daldırma kaplama çamuruna eklenen katı toz oranının 800 °C çalışma sıcaklığındaki mikro-tüp hücre performansına olan etkisi Şekil 4.19’da verilmiştir. En yüksek performans kütlece eşit oranlarda LSM ve YSZ karışımından elde edilmiştir.

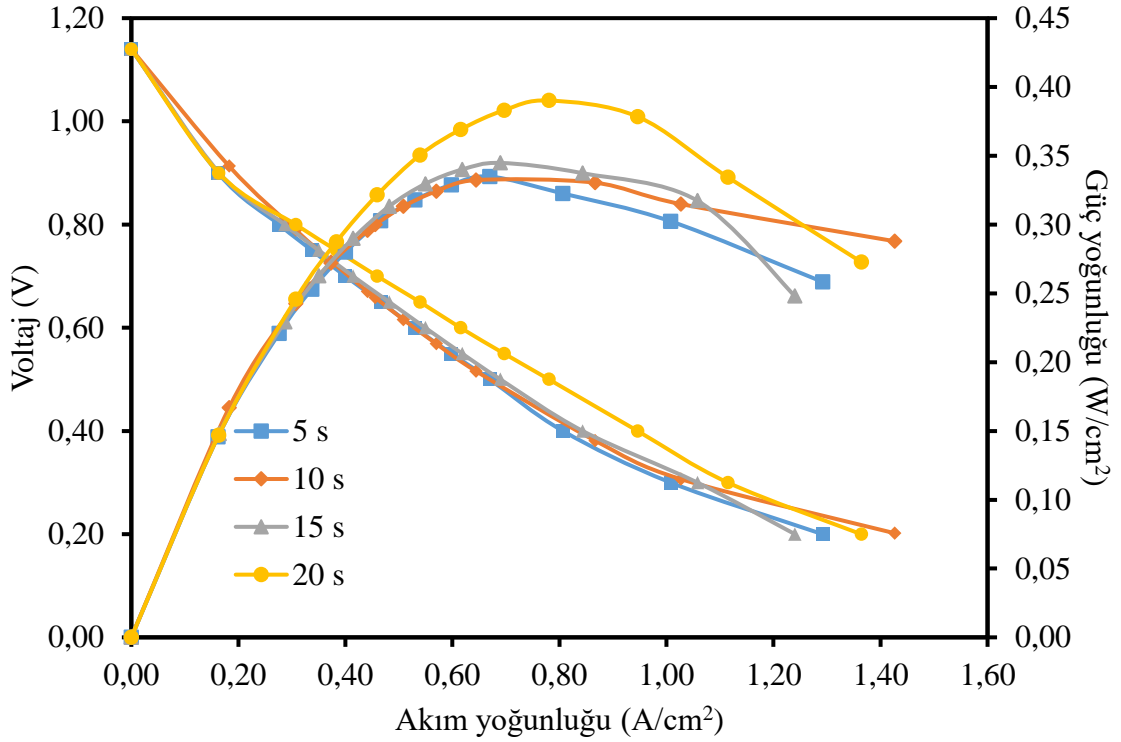


Şekil 4.19. Katot daldırma kaplama çamuru toz oranının performansa etkisi

#### 4.5.7 Katot işlevsel tabaka daldırma süresinin etkisi

Katod işlevsel tabaka daldırma süresinin hücre performansına olan etkisinin incelenmesi için önceki optimize edilen özellikler korunarak, katod işlevsel tabakaları 5-20 s arasında daldırma sürelerine sahip mikro-tüp hücreler imal ve test edilmiştir. Deney sonuçları

Şekil 4.20’de sunulmuştur. Elektrolite benzer şekilde artan daldırma sürelerine paralel olarak katot kalınlığının da arttığı görülmüştür. Bu kapsamda en yüksek performans katotları 20 s süreyle kaplanan örneklerden elde edilmiştir. Bu süreden daha uzun kaplama sürelerinde ise istenmeyen çatlama meydana geldiği için katot daldırma süresi 20 s olarak optimize edilmiştir.

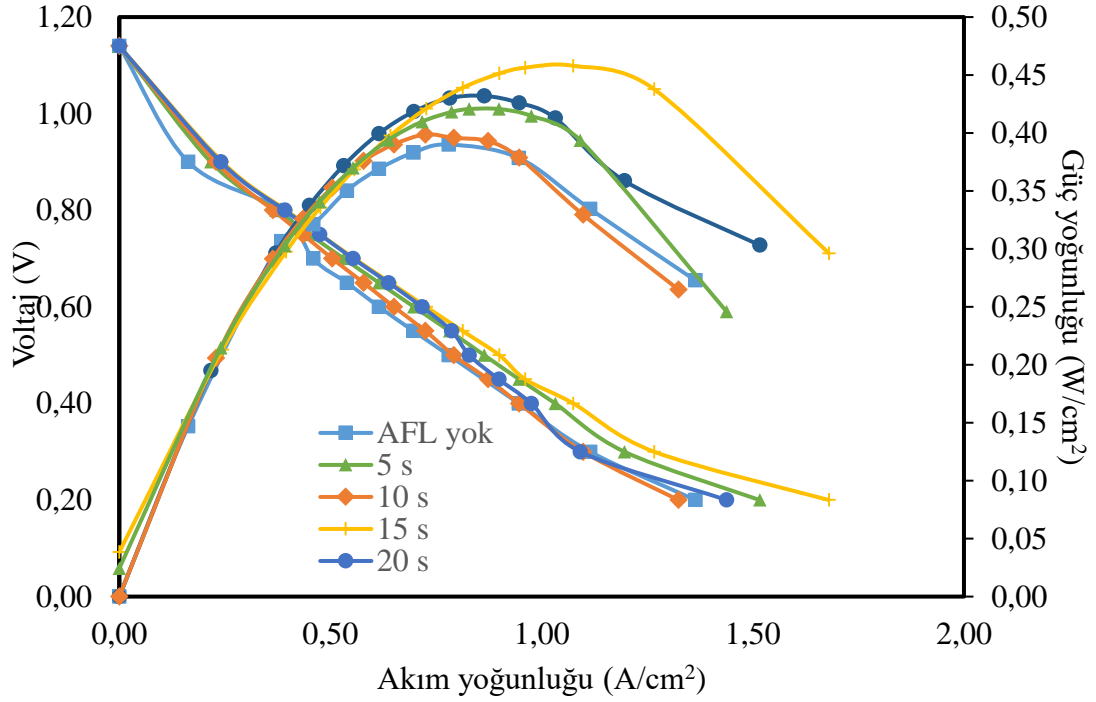


Şekil 4.20. Katot işlevsel tabaka daldırma süresinin hücre performansına olan etkisi

#### 4.5.7 Anot işlevsel tabaka daldırma süresinin etkisi

Yukarıda detayları sunulan optimizasyonlardan sonra mikro-tüplere NiO-YSZ (kütlece 1:1) anot işlevsel tabaka (AFL) eklenmiştir. Katot işlevsel tabaka daldırma süresinin incelenmesine benzer şekilde, anot işlevsel tabakanın hücre performansına olan etkisinin incelenmesi için anot işlevsel tabakaları 5-20 s arasında değişen daldırma sürelerine sahip mikro-tüp hücreler imal ve test etmiştir. Test sonuçları Şekil 4.21’de verilmiştir. Anot işlevsel tabaka (AFL) olmayan hücre en düşük performansı sergilemiştir. Bu kapsamda AFL kullanımı performansta iyileşme sağlamıştır. Performanstaki artış AFL tabakası kullanımı ile birlikte artan üçlü faz bölgelerine bağlanmıştır. Artan daldırma kaplama süreleri önceki çalışmalara benzer şekilde AFL kalınlığının da artmasını sağlamıştır. Bu sayede artan elektrokimyasal reaksiyon bölgelerinin sayısı ile 15s’ye kadar olan kaplama

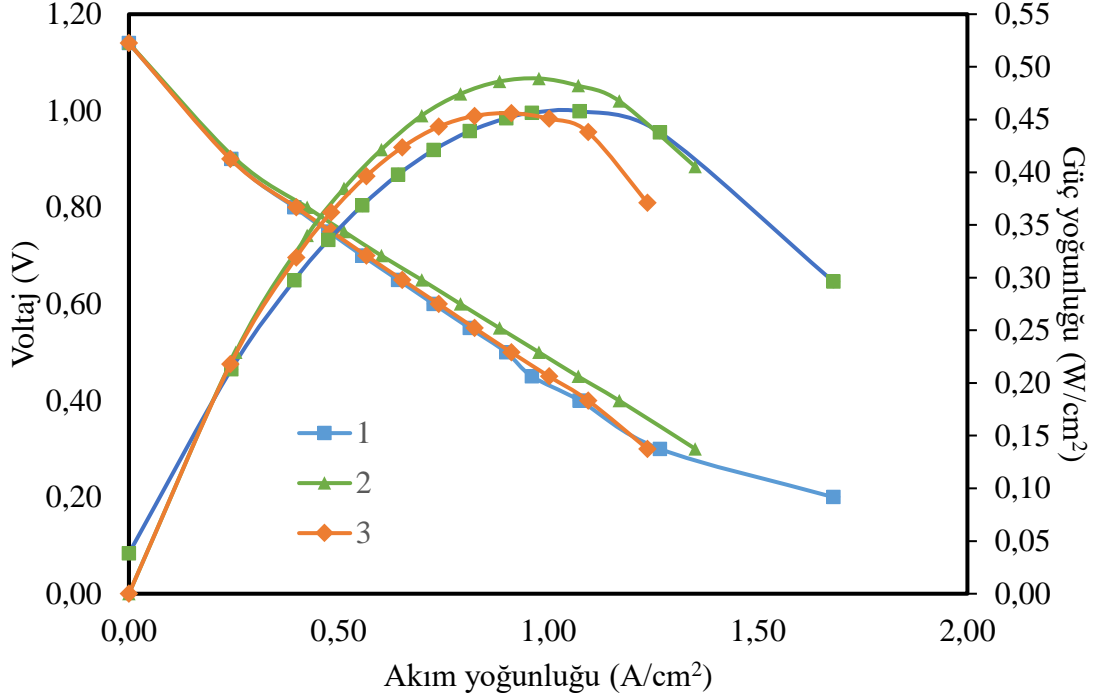
sürelerine kadar performans iyileşmiştir. Daha uzun kaplama sürelerinde ise mikro çatlamlar gözlemlenmiştir. Bu yüzden AFL kaplama süresi 15 s olarak optimize edilmiştir.



Şekil 4.21. Anot işlevsel tabaka daldırma süresinin hücre performansına olan etkisi

#### 4.5.8 Anot işlevsel tabaka daldırma sayısının etkisi

Anot daldırma kaplama süresinin 15 s olarak optimize edilmesini takiben daldırma sayısının üzerine yoğunlaşmıştır. Bu kapsamda 1, 2 ve 3 kez 15 s süreyle AFL kaplanan mikro-tüpler imal ve test edilmiştir. 2 ve 3 kez kaplanan örneklerin AFL tabakaları, her bir kaplama sonrasında kurutulmuştur. Hidrojen yakıt ve açık katot ortamında test edilen hücrelerin 800 °C çalışma sıcaklığındaki performans eğrileri Şekil 4.22'de verilmiştir. AFL kaplama sayısının ikiye çıkarılması ile performansın iyileştiği görülmüştür. Bu durum yine AFL kalınlığı ile artan üçlü faz bölgeleri ile açıklanmıştır. Daha fazla daldırma kaplama sayılarında ise performansın azaldığı görülmektedir. Bu düşüş ise AFL kalınlığının artması ile ohmik ve difüzyon dirençlerindeki artışa bağlanmıştır. Sonuç olarak AFL daldırma sayısı 2 olarak optimize edilmiştir. Bu hücre 800 °C sıcaklıkta 0,489 W/cm<sup>2</sup> maksimum güç yoğunluğu sergilemiştir.



Şekil 4.22. AFL daldırma sayısının hücre performansına olan etkisi

#### 4.5.9 Deneysel optimizasyon sonuçları

Deneysel programda detayları yukarıda sunulduğu üzere anot destek mikro-tüp ve elektrolit birlikte sinterleme sıcaklığı, elektrolit daldırma kaplama çamuru reçine tipi, toz oranı ve daldırma kaplama süresi, katot sinterleme sıcaklığı, katot işlevsel tabaka daldırma çamuru toz oranı ve daldırma süresi sistematik olarak incelenmiştir. En yüksek performansı veren parametreler belirlenmiş ve Çizelge 4.6'da sunulmuştur. Gerçekleştirilen çalışmalar neticesinde üretim parametreleri iyileştirilerek 800 °C sıcaklıkta maksimum güç yoğunluğu 0,136 W/cm<sup>2</sup>'den ~0,5 W/cm<sup>2</sup>'ye yükseltilmiştir.

Çizelge 4.6. Deneysel optimizasyon sonuçları

| Parametre                                                    | Değer |
|--------------------------------------------------------------|-------|
| Anot destek ve elektrolit birlikte sinterleme sıcaklığı (°C) | 1400  |
| Elektrolit daldırma kaplama çamuruna katılan reçine          | V-006 |
| Elektrolit daldırma kaplama çamuru toz içeriği (kütlece %)   | 42,5  |
| Elektrolit kaplama süresi (s)                                | 20    |
| Katot sinterleme sıcaklığı (°C)                              | 1075  |
| Katot işlevsel tabaka toz oranı (kütlece %)                  | 50    |

|                                         |    |
|-----------------------------------------|----|
| Katot daldırma kaplama süresi (s)       | 20 |
| Anot işlevsel tabaka kaplama süresi (s) | 15 |
| Anot işlevsel tabaka kaplama sayısı     | 2  |

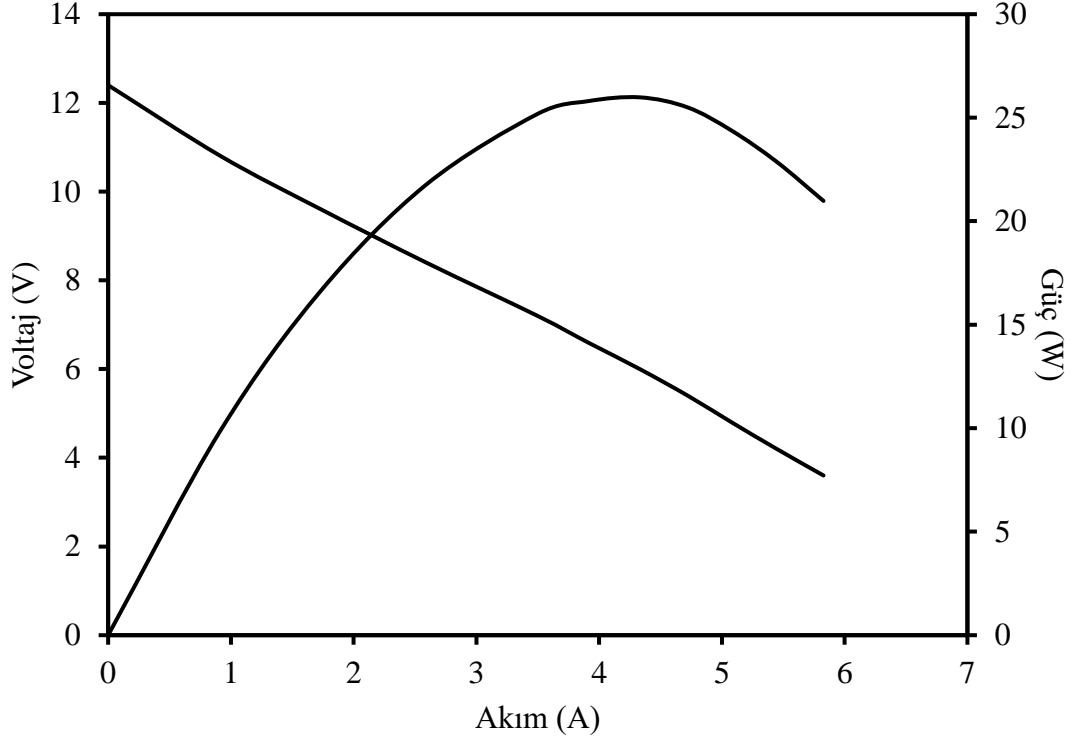
#### 4.6 Mikro-tüp KOYP Stak Geliştirilmesi ve Testleri

Anot destekli mikro-tüplerin üretim parametrelerinin deneysel olarak optimize edilmesinin ardından 12 hücreli bir stak imal ve test edilmiştir. Stak fotoğrafı Fotoğraf 4.4'te ve 800 °C sıcaklıkta elde edilen performans sonuçları ise Şekil 4.23'te verilmiştir.



**Fotoğraf 4.4.** 12 hücreli mikro-tüp stak

12 hücreli staktan 800 °C çalışma sıcaklığında yaklaşık 26 W civarında maksimum güç yoğunluğu elde edilmiştir. Bu güç yoğunluğu hücre başına 2,165 W civarında bir değere denk gelmektedir. Optimizasyon sonrasında elde edilen 2,2 W (0,489 W/cm<sup>2</sup>) değerine oldukça yakın olan bu güç yoğunluğu, stak içerisinde bulunan her bir hücrenin tek hücre performansına oldukça yakın bir performans gösterdiğini işaret etmektedir. Bu kapsamda stak, başarılı bulunmuştur.



Şekil 4.23. 12 hücreli mikro-tüp stağın 800 °C sıcaklıktaki performansı

## BÖLÜM V

### SONUÇ

Sayısal çalışmalar kapsamında Comsol programı yardımı ile öncelikle deneysel olarak da baz hücre olarak alınan mikro-tüp geometrisi için matematiksel modelin doğrulanması ve uygun model parametrelerin belirlenmesi çalışması gerçekleştirilmiştir. Modelin doğrulanmasını takiben uzun çözüm sürelerinin önüne geçilmesi için mikro-tüp hücre bileşenlerinin kalınlık ve gözeneklilikleri ile mikro-tüp iç çapı ve uzunluğu olmak üzere belirlenen bir dizi üretim parametresinin sayısal optimizasyon çalışması yapılmıştır. Bu sayısal analizlerde çalışma voltajı yakıt pillerinin tipik çalışma voltajı da olan 0,7 V olarak seçilmiştir. Bu voltajda en yüksek performansı sergileyen parametre değerlerinin belirlenmesini takiben her bir parametre için ikinci bir sayısal analiz koşturulmuştur. Bu kapsamda ilgilenilen parametrenin optimum değerinin alt ve üstünde yeni değerler tanımlanarak daha geniş çalışma voltajı aralıklarında performans sonuçları elde edilmiştir. Bu sayede belirlenen parametrelerin performans üzerindeki etkileri tek tek tespit edilmiştir. Elde edilen sayısal sonuçlar neticesinde bu çalışmada göz önüne alınan parametre aralıkları için optimum mikro-tüp çapı ve uzunluğu sırası ile 0,5 mm ve 5 cm, optimum anot destek/akım toplayıcı ve işlevsel tabaka kalınlıkları sırası ile 0,5 mm ve 5 µm, optimum katot akım toplayıcı ve işlevsel tabaka kalınlıkları sırası ile 50 µm ve 30 µm olarak belirlenmiştir. Optimum elektrolit kalınlığı ve anot/katot gözenekliliklerinin ise sırası ile 1 µm ve 0,4 olduğu görülmüştür. Öte yandan mikro-tüp hücre performansının anot destek mikro-tüp kalınlığı, elektrolit kalınlığı ve mikro-tüp iç çapına son derece bağlı olarak değiştiği sonucuna varılmıştır.

Deneysel çalışmalar kapsamında öncelikle istenilen düzgün geometriye sahip tüpler üretilmesi adına anot destek mikro-tüp mekanik özelliklerine sinterleme plakası tasarımının etkisi incelenmiştir. Bu kapsamda derinlik ve ilk çap oranı ( $h/d_0$ ) değişen C-tipi ve V-tipi kanallar açılmış plakalarda ekstrüzyon yöntemi ile üretilen mikro-tüpler sinterlenmiştir. Gerçekleştirilen ölçümler, sinterleme sonrasındaki mikro- tüplerin benzer geometrik özelliklere sahip olduğunu ortaya koymuştur. Fakat SEM ve BET dataları mikro-tüplerin iç yapısının oldukça farklı olduğunu ortaya çıkarmıştır. Tanecik ve gözenek boyutu/dağılımı, gözenek hacmi gibi sinterleme plakasına bağlı olarak değişen mikro-yapı parametreleri mikro-tüp mukavemetlerini de önemli ölçüde etkilemiştir. V2

ve V4 tasarımlarından elde edilen küçük tane boyutu, yüksek gözenek hacmi ve yüksek mukavemet gibi özellikler tipik bir KOYP anodu için istenilen özellikler olarak değerlendirilmiştir. Bu kapsamda deneysel optimizasyon çalışmalarına V2 tip sinterleme plakası ile devam edilmiştir.

Deneysel optimizasyon çalışmalarında anot destek mikro-tüp ve elektrolit birlikte sinterleme sıcaklığı, elektrolit daldırma kaplama çamuru reçine tipi, toz oranı ve daldırma kaplama süresi, katot sinterleme sıcaklığı, katot işlevsel tabaka daldırma çamuru toz oranı ve daldırma süresi sistematik olarak incelenmiştir. Performans sonuçları ve mikro-yapı incelemelerine göre değerlendirilen üretim parametreleri sırası ile optimize edilerek, bir sonraki incelemelerde optimize edilen özellikler korunarak ilerlenmiştir. Gerçekleştirilen iyileştirme çalışmaları neticesinde baz hücreden elde edilen  $0,136 \text{ W/cm}^2$  maksimum güç yoğunluğu,  $0,489 \text{ W/cm}^2$  değerine çıkarılarak performansta iki kattan daha fazla bir iyileşme sağlanmıştır. Daha sonra optimize edilen bu mikro-tüpler kullanılarak 12 hücreli bir stak imal ve test etmiştir. Stak,  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  çalışma sıcaklığında  $\sim 26 \text{ W}$  maksimum güç yoğunluğu sergilemiştir. Hücre başı  $2,165 \text{ W}$  değerine denk gelen bu performans, tek bir mikro-tüpten elde edilen  $2,2 \text{ W}$  ile kıyaslandığında üretilen stağın başarılı olduğu kararına varılmıştır.

## KAYNAKLAR

Akhtar, N., Decent, S. P. and Kendall, K., "Cell temperature measurements in micro-tubular, single-chamber, solid oxide fuel cells (MT-SC-SOFCs)", *Journal of Power Sources*, 195(23), 7818-7824, 2010a.

Akhtar, N., Decent, S. P. and Kendall, K., "Numerical modelling of methane-powered micro-tubular, single-chamber solid oxide fuel cell", *Journal of Power Sources*, 195(23), 7796-7807, 2010b.

Akhtar, N., Decent, S. P. and Kendall, K., "A parametric analysis of a micro-tubular, single-chamber solid oxide fuel cell (MT-SC-SOFC)", *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(1), 765-772, 2011.

Akhtar, N., Decent, S. P., Loghin, D. and Kendall, K., "Mixed-reactant, micro-tubular solid oxide fuel cells: An experimental study", *Journal of Power Sources*, 193(1), 39-48, 2009.

Akhtar, N. and Kendall, K., "Silver modified cathode for a micro-tubular, single-chamber solid oxide fuel cell", *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(1), 773-778, 2011.

Calise, F., Restuccia, G. and Sammes, N., "Experimental analysis of micro-tubular solid oxide fuel cell fed by hydrogen", *Journal of Power Sources*, 195(4), 1163-1170, 2010.

Calise, F., Restuccia, G. and Sammes, N., "Experimental analysis of performance degradation of micro-tubular solid oxide fuel cells fed by different fuel mixtures", *Journal of Power Sources*, 196(1), 301-312, 2011.

Campana, R., Merino, R. I., Larrea, A., Villarreal, I. and Orera, V. M., "Fabrication, electrochemical characterization and thermal cycling of anode supported microtubular solid oxide fuel cells", *Journal of Power Sources*, 192(1), 120-125, 2009.

Chen, C. C., Liu, M. F., Yang, L. and Liu, M. L., "Anode-supported micro-tubular SOFCs fabricated by a phase-inversion and dip-coating process", *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(9), 5604-5610, 2011.

Cherng, J. S., Ho, M. Y., Yeh, T. H. and Chen, W. H., "Anode-supported micro-tubular SOFCs made by aqueous electrophoretic deposition", *Ceramics International*, 38(S477-S480), 2012.

Cherng, J. S., Wu, C. C., Chen, W. H. and Yeh, T. H., "Microstructure and performance of micro-tubular solid oxide fuel cells made by aqueous electrophoretic deposition", *Ceramics International*, 39(S601-S604), 2013.

Cui, D., Liu, L., Dong, Y. L. and Cheng, M. J., "Comparison of different current collecting modes of anode supported micro-tubular SOFC through mathematical modeling", *Journal of Power Sources*, 174(1), 246-254, 2007.

Cui, D. A. and Cheng, M. J., "Thermal stress modeling of anode supported micro-tubular solid oxide fuel cell", *Journal of Power Sources*, 192(2), 400-407, 2009.

Dhir, A. and Kendall, K., "Microtubular SOFC anode optimisation for direct use on methane", *Journal of Power Sources*, 181(2), 297-303, 2008.

Dikwal, C. M., Bujalski, W. and Kendall, K., "Characterization of the electrochemical performance of micro-tubular SOFC in partial reduction and oxidation conditions", *Journal of Power Sources*, 181(2), 267-273, 2008.

Dikwal, C. M., Bujalski, W. and Kendall, K., "The effect of temperature gradients on thermal cycling and isothermal ageing of micro-tubular solid oxide fuel cells", *Journal of Power Sources*, 193(1), 241-248, 2009.

Droushiotis, N., Doraswami, U., Kanawka, K., Kelsall, G. H. and Li, K., "Characterization of NiO–yttria stabilised zirconia (YSZ) hollow fibres for use as SOFC anodes", *Solid State Ionics*, 180(17), 1091-1099, 2009.

Du, Y. H. and Sammes, N. M., "Fabrication and properties of anode-supported tubular solid oxide fuel cells", *Journal of Power Sources*, 136(1), 66-71, 2004.

Du, Y. H., Sammes, N. M. and Tompsett, G. A., "Optimisation parameters for the extrusion of thin YSZ tubes for SOFC electrolytes", *Journal of the European Ceramic Society*, 20(7), 959-965, 2000.

Faes, A., Fuerbringer, J.-M., Mohamedi, D., Hessler-Wyser, A., Caboche, G. and Van herle, J., "Design of experiment approach applied to reducing and oxidizing tolerance of anode supported solid oxide fuel cell. Part I: Microstructure optimization", *Journal of Power Sources*, 196(17), 7058-7069, 2011a.

Faes, A., Wuillemin, Z., Tanasini, P., Accardo, N., Modena, S., Schindler, H. J., Cantoni, M., Lübke, H., Diethelm, S., Hessler-Wyser, A. and Van herle, J., "Design of experiment approach applied to reducing and oxidizing tolerance of anode supported solid oxide fuel cell. Part II: Electrical, electrochemical and microstructural characterization of tape-cast cells", *Journal of Power Sources*, 196(21), 8909-8917, 2011b.

Galloway, K. V. and Sammes, N. M., "Performance Degradation of Microtubular SOFCs Operating in the Intermediate-Temperature Range", *Journal of the Electrochemical Society*, 156(4), B526-B531, 2009.

Gil, V., Gorauskis, J., Campana, R., Merino, R. I., Larrea, A. and Orera, V. M., "Anode-supported microtubular cells fabricated with gadolinia-doped ceria nanopowders", *Journal of Power Sources*, 196(3), 1184-1190, 2011.

Hsieh, W. S., Lin, P. and Wang, S. F., "Fabrication of electrolyte supported micro-tubular SOFCs using extrusion and dip-coating", *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(6), 2859-2867, 2013.

Jamil, S. M., Othman, M. H. D., Rahman, M. A., Jaafar, J., Ismail, A. F. and Li, K., "Recent fabrication techniques for micro-tubular solid oxide fuel cell support: A review", *Journal of the European Ceramic Society*, 35(1), 1-22, 2015.

Kendall, K., "Progress in Microtubular Solid Oxide Fuel Cells", *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 7(1), 1-9, 2010.

Klemensø, T. and Mogensen, M., "Ni-YSZ Solid Oxide Fuel Cell Anode Behavior Upon Redox Cycling Based on Electrical Characterization", *Journal of the American Ceramic Society*, 90(11), 3582-3588, 2007.

Kong, W., Zhang, W. X., Zhang, S. D., Zhang, Q. and Su, S. C., "Residual stress analysis of a micro-tubular solid oxide fuel cell", *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(36), 16173-16180, 2016.

Laguna-Bercero, M. A., Ferriz, A., Larrea, A., Correas, L. and Orera, V. M., "Long- Term Stability Studies of Anode-Supported Microtubular Solid Oxide Fuel Cells", *Fuel Cells*, 13(6), 1116-1122, 2013.

Laguna-Bercero, M. A., Hanifi, A. R., Etsell, T. H., Sarkar, P. and Orera, V. M., "Microtubular solid oxide fuel cells with lanthanum strontium manganite infiltrated cathodes", *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(15), 5469-5474, 2015.

Laguna-Bercero, M. A., Hanifi, A. R., Monzon, H., Cunningham, J., Etsell, T. H. and Sarkar, P., "High performance of microtubular solid oxide fuel cells using Nd<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>+delta-based composite cathodes", *Journal of Materials Chemistry A*, 2(25), 9764-9770, 2014.

Lawlor, V., "Review of the micro-tubular solid oxide fuel cell (Part II: Cell design issues and research activities)", *Journal of Power Sources*, 240(421-441), 2013.

Lee, S.-B., Lim, T.-H., Song, R.-H., Shin, D.-R. and Dong, S.-K., "Development of a 700W anode-supported micro-tubular SOFC stack for APU applications", *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(9), 2330-2336, 2008.

Lee, T. J. and Kendall, K., "Characterisation of electrical performance of anode supported micro-tubular solid oxide fuel cell with methane fuel", *Journal of Power Sources*, 181(2), 195-198, 2008.

Li, J. Y., Kong, W. and Lin, Z. J., "Theoretical studies on the electrochemical and mechanical properties and microstructure optimization of micro-tubular solid oxide fuel cells", *Journal of Power Sources*, 232(106-122), 2013.

Li, J. Y. and Lin, Z. J., "Effects of electrode composition on the electrochemical performance and mechanical property of micro-tubular solid oxide fuel cell", *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(17), 12925-12940, 2012.

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

Li, T., Wu, Z. T. and Li, K., "A dual-structured anode/Ni-mesh current collector hollow fibre for micro-tubular solid oxide fuel cells (SOFCs)", *Journal of Power Sources*, 251(145-151), 2014b.

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

Li, T., Wu, Z. T. and Li, K., "Co-extrusion of electrolyte/anode functional layer/anode triple-layer ceramic hollow fibres for micro-tubular solid oxide fuel cells- electrochemical performance study", *Journal of Power Sources*, 273(999-1005), 2015.

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

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

Lopez-Robledo, M. J., Laguna-Bercero, M. A., Silva, J., Orera, V. M. and Larrea, A., "Electrochemical performance of intermediate temperature micro-tubular solid oxide fuel cells using porous ceria barrier layers", *Ceramics International*, 41(6), 7651-7660, 2015.

Mallon, C. and Kendall, K., "Sensitivity of nickel cermet anodes to reduction conditions", *Journal of Power Sources*, 145(2), 154-160, 2005.

Monzon, H. and Laguna-Bercero, M. A., "Redox-cycling studies of anode-supported microtubular solid oxide fuel cells", *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(8), 7262-7270, 2012.

Monzon, H., Laguna-Bercero, M. A., Larrea, A., Arias, B. I., Varez, A. and Levenfeld, B., "Design of industrially scalable microtubular solid oxide fuel cells based on an extruded support", *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(10), 5470-5476, 2014.

Morales, M., Navarro, M. E., Capdevila, X. G., Roa, J. J. and Segarra, M., "Processing of graded anode-supported micro-tubular SOFCs based on samaria-doped ceria via gel-casting and spray-coating", *Ceramics International*, 38(5), 3713-3722, 2012.

Nehter, P., "Two-dimensional transient model of a cascaded micro-tubular solid oxide fuel cell fed with methane", *Journal of Power Sources*, 157(1), 325-334, 2006.

Othman, M. H. D., Droushiotis, N., Wu, Z., Kelsall, G. and Li, K., "Dual-layer hollow fibres with different anode structures for micro-tubular solid oxide fuel cells", *Journal of Power Sources*, 205(272-280), 2012.

Othman, M. H. D., Droushiotis, N., Wu, Z. T., Kelsall, G. and Li, K., "High- Performance, Anode-Supported, Microtubular SOFC Prepared from Single-Step- Fabricated, Dual-Layer Hollow Fibers", *Advanced Materials*, 23(21), 2480+, 2011a.

Othman, M. H. D., Droushiotis, N., Wu, Z. T., Kelsall, G. and Li, K., "Novel fabrication technique of hollow fibre support for micro-tubular solid oxide fuel cells", *Journal of Power Sources*, 196(11), 5035-5044, 2011b.

Othman, M. H. D., Wu, Z., Droushiotis, N., Doraswami, U., Kelsall, G. and Li, K., "Single-step fabrication and characterisations of electrolyte/anode dual-layer hollow fibres for micro-tubular solid oxide fuel cells", *Journal of Membrane Science*, 351(1), 196-204, 2010a.

Othman, M. H. D., Wu, Z., Droushiotis, N., Kelsall, G. and Li, K., "Morphological studies of macrostructure of Ni–CGO anode hollow fibres for intermediate temperature solid oxide fuel cells", *Journal of Membrane Science*, 360(1), 410-417, 2010b.

Panthi, D., Choi, B. and Tsutsumi, A., "Fabrication and Evaluation of a Micro-Tubular Solid Oxide Fuel Cell with an Inert Support Using Scandia-Stabilized Zirconia Electrolyte", *Journal of the Electrochemical Society*, 162(14), F1555-F1560, 2015.

Panthi, D. and Tsutsumi, A., "Micro-tubular solid oxide fuel cell based on a porous yttria-stabilized zirconia support", *Scientific Reports*, 4(2014).

Park, S. Y., Ahn, J. H., Jeong, C. W., Na, C. W., Song, R. H. and Lee, J. H., "Ni-YSZ-supported tubular solid oxide fuel cells with GDC interlayer between YSZ electrolyte and LSCF cathode", *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(24), 12894-12903, 2014.

Pusz, J., Mohammadi, A. and Sammes, N. M., "Fabrication and performance of anode-supported micro-tubular solid oxide fuel cells", *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 3(4), 482-486, 2006.

Pusz, J., Smirnova, A., Mohammadi, A. and Sammes, N. M., "Fracture strength of micro-tubular solid oxide fuel cell anode in redox cycling experiments", *Journal of Power Sources*, 163(2), 900-906, 2007.

Roy, B. R., Sammes, N. M., Suzuki, T., Funahashi, Y. and Awano, M., "Mechanical properties of micro-tubular solid oxide fuel cell anodes", *Journal of Power Sources*, 188(1), 220-224, 2009.

Sammes, N. M. and Du, Y., "Fabrication and Characterization of Tubular Solid Oxide Fuel Cells", *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 4(2), 89-102, 2007a.

Sammes, N. M., Du, Y. and Bove, R., "Design and fabrication of a 100 W anode supported micro-tubular SOFC stack", *Journal of Power Sources*, 145(2), 428-434, 2005.

Sammes, N. M. and Du, Y. H., "Fabrication and characterization of tubular solid oxide fuel cells", *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 4(2), 89-102, 2007b.

Sarkar, P., Yamarte, L., Rho, H. S. and Johanson, L., "Anode-supported tubular micro-solid oxide fuel cell", *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 4(2), 103-108, 2007.

Serincan, M. F., Pasaogullari, U. and Sammes, N. M., "Computational thermal-fluid analysis of a microtubular solid oxide fuel cell", *Journal of the Electrochemical Society*, 155(11), B1117-B1127, 2008.

Serincan, M. F., Pasaogullari, U. and Sammes, N. M., "Effects of operating conditions on the performance of a micro-tubular solid oxide fuel cell (SOFC)", *Journal of Power Sources*, 192(2), 414-422, 2009a.

Serincan, M. F., Pasaogullari, U. and Sammes, N. M., "A transient analysis of a micro-tubular solid oxide fuel cell (SOFC)", *Journal of Power Sources*, 194(2), 864-872, 2009b.

Serincan, M. F., Pasaogullari, U. and Sammes, N. M., "Thermal stresses in an operating micro-tubular solid oxide fuel cell", *Journal of Power Sources*, 195(15), 4905-4914, 2010.

Sin, Y. W., Galloway, K., Roy, B., Sammes, N. M., Song, J. H., Suzuki, T. and Awano, M., "The properties and performance of micro-tubular (less than 2.0 mm OD) anode supported solid oxide fuel cell (SOFC)", *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(2), 1882-1889, 2011.

Sumi, H., Kishida, R., Kim, J.-Y., Muroyama, H., Matsui, T. and Eguchi, K., "Correlation Between Microstructural and Electrochemical Characteristics during Redox Cycles for Ni-YSZ Anode of SOFCs", *Journal of The Electrochemical Society*, 157(12), B1747-B1752, 2010.

Sumi, H., Yamaguchi, T., Hamamoto, K., Suzuki, T. and Fujishiro, Y., "Impact of direct butane microtubular solid oxide fuel cells", *Journal of Power Sources*, 220(74- 78, 2012a.

Sumi, H., Yamaguchi, T., Hamamoto, K., Suzuki, T. and Fujishiro, Y., "Effects of Anode Microstructure on Mechanical and Electrochemical Properties for Anode- Supported Microtubular Solid Oxide Fuel Cells", *Journal of the American Ceramic Society*, 96(11), 3584-3588, 2013a.

Sumi, H., Yamaguchi, T., Hamamoto, K., Suzuki, T. and Fujishiro, Y., "High performance of La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> nanoparticulate cathode for intermediate temperature microtubular solid oxide fuel cells", *Journal of Power Sources*, 226(354-358, 2013b.

Sumi, H., Yamaguchi, T., Hamamoto, K., Suzuki, T., Fujishiro, Y., Matsui, T. and Eguchi, K., "AC impedance characteristics for anode-supported microtubular solid oxide fuel cells", *Electrochimica Acta*, 67(159-165, 2012b.

Suzuki, T., Funahashi, Y., Hasan, Z., Yamaguchi, T., Fujishiro, Y. and Awano, M., "Fabrication of needle-type micro SOFCs for micro power devices", *Electrochemistry Communications*, 10(10), 1563-1566, 2008a.

Suzuki, T., Funahashi, Y., Yamaguchi, T., Fujishiro, Y. and Awano, M., "Design and fabrication of lightweight, submillimeter tubular solid oxide fuel cells", *Electrochemical and Solid State Letters*, 10(8), A177-A179, 2007a.

Suzuki, T., Funahashi, Y., Yamaguchi, T., Fujishiro, Y. and Awano, M., "Fabrication and characterization of micro tubular SOFCs for advanced ceramic reactors", *Journal of Alloys and Compounds*, 451(1-2), 632-635, 2008b.

Suzuki, T., Funahashi, Y., Yamaguchi, T., Fujishiro, Y. and Awano, M., "New Stack Design of Micro-tubular SOFCs for Portable Power Sources", *Fuel Cells*, 8(6), 381- 384, 2008c.

Suzuki, T., Funahashi, Y., Yamaguchi, T., Fujishiro, Y. and Awano, M., "Effect of anode microstructure on the performance of micro tubular SOFCs", *Solid State Ionics*, 180(6-8), 546-549, 2009a.

Suzuki, T., Funahashi, Y., Yamaguchi, T., Fujishiro, Y. and Awano, M., "Performance of the Micro-SOFC Module Using Submillimeter Tubular Cells", *Journal of The Electrochemical Society*, 156(3), B318-B321, 2009b.

Suzuki, T., Liang, B., Yamaguchi, T., Sumi, H., Hamamoto, K. and Fujishiro, Y., "One-step sintering process of gadolinia-doped ceria interlayer–scandia-stabilized zirconia electrolyte for anode supported microtubular solid oxide fuel cells", *Journal of Power Sources*, 199(170-173), 2012.

Suzuki, T., Yamaguchi, T., Fujishiro, Y. and Awano, M., "Fabrication and characterization of micro tubular SOFCs for operation in the intermediate temperature", *Journal of Power Sources*, 160(1), 73-77, 2006a.

Suzuki, T., Yamaguchi, T., Fujishiro, Y. and Awano, M., "Improvement of SOFC performance using a microtubular, anode-supported SOFC", *Journal of the Electrochemical Society*, 153(5), A925-A928, 2006b.

Suzuki, T., Yamaguchi, T., Fujishiro, Y. and Awano, M., "Current collecting efficiency of micro tubular SOFCs", *Journal of Power Sources*, 163(2), 737-742, 2007b.

Suzuki, T., Zahir, M. H., Yamaguchi, T., Fujishiro, Y., Awano, M. and Sammes, N., "Fabrication of micro-tubular solid oxide fuel cells with a single-grain-thick yttria stabilized zirconia electrolyte", *Journal of Power Sources*, 195(23), 7825-7828, 2010.

Timurkutluk, B., Timurkutluk, C., Mat M.D., Kaplan, Y., A review on cell/stack designs for high performance solid oxide fuel cells, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 56 (2016) 1101-1121.

Torrell, M., Morata, A., Kayser, P., Kendall, M., Kendall, K. and Tarancon, A., "Performance and long term degradation of 7 W micro-tubular solid oxide fuel cells for portable applications", *Journal of Power Sources*, 285(439-448), 2015.

Van herle, J., Ihringer, R., Sammes, N. M., Tompsett, G., Kendall, K., Yamada, K., Wen, C., Kawada, T., Ihara, M. and Mizusaki, J., "Concept and technology of SOFC for electric vehicles", *Solid State Ionics*, 132(3), 333-342, 2000.

Virkar, A. V., Lange, F. F. and Homel, M. A., "A simple analysis of current collection in tubular solid oxide fuel cells", *Journal of Power Sources*, 195(15), 4816-4825, 2010.

Waldbillig, D., Wood, A. and Ivey, D. G., "Thermal analysis of the cyclic reduction and oxidation behaviour of SOFC anodes", *Solid State Ionics*, 176(9), 847-859, 2005.

Watanabe, N., Ooe, T. and Ishihara, T., "Design of thermal self supported 700 W class, solid oxide fuel cell module using, LSGM thin film micro tubular cells", *Journal of Power Sources*, 199(117-123), 2012.

Yamaguchi, T., Galloway, K. V., Yoon, J. and Sammes, N. M., "Electrochemical characterizations of microtubular solid oxide fuel cells under a long-term testing at intermediate temperature operation", *Journal of Power Sources*, 196(5), 2627-2630, 2011.

Yamaguchi, T., Shimizu, S., Suzuki, T., Fujishiro, Y. and Awano, M., "Fabrication and characterization of high performance cathode supported small-scale SOFC for intermediate temperature operation", *Electrochemistry Communications*, 10(9), 1381-1383, 2008a.

Yamaguchi, T., Shimizu, S., Suzuki, T., Fujishiro, Y. and Awano, M., "Fabrication and evaluation of cathode-supported small scale SOFCs", *Materials Letters*, 62(10-11), 1518-1520, 2008b.

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

Yang, C. H., Jin, C. and Chen, F. L., "Performances of micro-tubular solid oxide cell with novel asymmetric porous hydrogen electrode", *Electrochimica Acta*, 56(1), 80-84, 2010.

Yang, N., Tan, X. and Ma, Z., "A phase inversion/sintering process to fabricate nickel/yttria-stabilized zirconia hollow fibers as the anode support for micro-tubular solid oxide fuel cells", *Journal of Power Sources*, 183(1), 14-19, 2008a.

Yang, N. T., Tan, X. Y. and Ma, Z. F., "A phase inversion/sintering process to fabricate nickel/yttria-stabilized zirconia hollow fibers as the anode support for micro-tubular solid oxide fuel cells", *Journal of Power Sources*, 183(1), 14-19, 2008b.

Yang, N. T., Tan, X. Y., Ma, Z. F. and Thursfield, A., "Fabrication and Characterization of Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> Microtubular Dual-Structured Electrolyte Membranes for Application in Solid Oxide Fuel Cell Technology", *Journal of the American Ceramic Society*, 92(11), 2544-2550, 2009.

Young, J. L. and Birss, V. I., "Crack severity in relation to non-homogeneous Ni oxidation in anode-supported solid oxide fuel cells", *Journal of Power Sources*, 196(17), 7126-7135, 2011.

Zhang, L., He, H. Q., Kwek, W. R., Ma, J., Tang, E. H. and Jiang, S. P., "Fabrication and Characterization of Anode-Supported Tubular Solid-Oxide Fuel Cells by Slip Casting and Dip Coating Techniques", *Journal of the American Ceramic Society*, 92(2), 302-310, 2009.

Zhang, Y., Liu, B., Tu, B., Dong, Y. and Cheng, M., "Redox cycling of Ni–YSZ anode investigated by TPR technique", *Solid State Ionics*, 176(29), 2193-2199, 2005.

Zhao, L., Zhang, X., He, B., Liu, B. and Xia, C., "Micro-tubular solid oxide fuel cells with graded anodes fabricated with a phase inversion method", *Journal of Power Sources*, 196(3), 962-967, 2011a.

Zhao, L., Zhang, X. Z., He, B. B., Liu, B. B. and Xia, C. R., "Micro-tubular solid oxide fuel cells with graded anodes fabricated with a phase inversion method", *Journal of Power Sources*, 196(3), 962-967, 2011b.



## ÖZ GEÇMİŞ

Çiğdem TİMURKUTLUK 31.03.1985 tarihinde Kayseri’de doğdu. İlk ve orta öğrenimini Kayseri’de tamamladı. 2003 yılında girdiği Niğde Üniversitesi Kimya Bölümü’nden Haziran 2007’de mezun oldu. Aynı bölümde yüksek lisans eğitimini 2010 yılında tamamlayan Çiğdem TİMURKUTLUK, 2012 yılından itibaren Vestel Savunma Sanayi A.Ş.’de kıdemli AR-GE uzmanı olarak çalışmaktadır. Evli ve iki çocuk annesidir.



## TEZ ÇALIŞMASINDA ÜRETİLEN YAYINLAR

Bu tez çalışmasından, 1 (bir) adet uluslararası makale üretilmiştir. Bu üretilen çalışma aşağıda sunulmuştur.

Timurkutluk, B., Timurkutluk, C., Toros, S., Kaplan, Y., "Influence of sintering support design on the properties of NiO-YSZ anode support micro-tubes", *Ceramics International*, 44(5), 5587-5593 2018.



