



T.C.

NİĞDE ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DOĞRUDAN METAN YAKITLI KATI OKSİT YAKIT PİLİ ANOT  
GELİŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YELDA ÇİFLİK

NİĞDE ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Haziran 2015



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

DOĞRUDAN METAN YAKITLI KATI OKSİTYAKIT PİLİ ANOT  
GELİŞTİRİLMESİ

YELDA ÇİFLİK

Yüksek Lisans Tezi

Danışman

Yrd. Doç. Dr. Bora Timurkutluk

Haziran 2015

**Yelda ÇİFLİK** tarafından **Yrd. Doç. Dr. Bora TİMURKUTLUK** danışmanlığında hazırlanan “**DOĞRUDAN METAN YAKITLI KATI OKSİT YAKIT PİLİ ANOT GELİŞTİRİLMESİ**” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Sebahattin ÜNALAN, Erciyes Üniversitesi

Üye : Doç. Dr. Yüksel KAPLAN, Niğde Üniversitesi

Üye : Yrd. Doç. Dr. Bora TİMURKUTLUK, Niğde Üniversitesi

**ONAY:**

Bu tez, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca belirlenmiş olan yukarıdaki jüri üyeleri tarafından 30/06/2015 tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu’nun .../.../20... tarih ve ..... sayılı kararıyla kabul edilmiştir.

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

**Doç. Dr. Murat BARUT**  
**MÜDÜR**

## TEZ BİLDİRİMİ

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

  
Yelda ÇİFLİK

## ÖZET

### DOĞRUDAN METAN YAKITLI KATI OKSİT YAKIT PİLİ ANOT GELİŞTİRİLMESİ

ÇİFLİK, Yelda

Niğde Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Makina Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Bora TİMURKUTLUK

Haziran 2015, 63 sayfa

Katı oksit yakıt pili (KOYP), saf hidrojenin yanı sıra hidrokarbonları da yakıt olarak kullanabilmektedir. Fakat geleneksel nikel temelli anotlar hidrokarbonlara karşı çok iyi katalitik aktivite sergilememektedir ve bu nedenle anotta karbon birikimi meydana gelmektedir. Biriken karbon kısa sürede anot katalizörünün aktif alanını kaplayarak anodu deaktivite etmektedir. Sonuç olarak hücre performansında önemli ölçüde düşüş gözlemlenmektedir. Bu tez çalışmasında anot yapısı, hücrenin doğrudan metan yakıt altındaki karbonlaşma direncini arttırmak için bakır (Cu) ve seryum oksit ( $CeO_2$ ) eklentisi ile modifiye edilmiştir. Bu kapsamda, hücrenin karbon toleransındaki Cu ve  $CeO_2$  yüklemesinin etkisi incelenmiş, infiltre yöntemiyle farklı miktarlardaki Cu ve  $CeO_2$  nitrat formunda anotlara infiltre edilmiştir. Bunların yanı sıra, anot gözenekliliği ve içeriğinin etkileri de incelenmiştir. Doğrudan kuru metan yakıt altında, geleneksel nikel temelli anotlara kıyasla Cu/ $CeO_2$ /Ni/YSZ anotlarının çalışma ömrünün çok daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

*Anahtar Sözcükler:* Katı oksit yakıt pili, karbon birikimi, infiltre tekniği.

## SUMMARY

### DEVELOPMENT OF ANODE FOR DIRECT METHANE SOLID OXIDE FUEL CELL

ÇİFLİK, Yelda

Nigde University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Mechanical Engineering

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Bora TİMURKUTLUK

June 2015, 63 pages

In addition to pure hydrogen, solid oxide fuel cell (SOFC) can utilize hydrocarbons as a fuel. However, conventional Ni-based anodes exhibit an excellent catalytic activity towards the hydrocarbon cracking reaction and thus the carbon deposition occurs in the anode. The deposited carbons quickly deactivate the anode by covering the active surface of the anode catalyst. As a result, a significant degradation in the cell performance can be possibly seen. In this thesis, the anode structure is modified by the addition of copper (Cu) and ceria (CeO<sub>2</sub>) to increase the coking resistance of the cell under direct methane fuel. In this respect, the anodes are infiltrated by different amounts of Cu and CeO<sub>2</sub> nitrates via the wet impregnation technique to investigate the effects of Cu and CeO<sub>2</sub> loadings on the carbon tolerance of the cell. The effect of the anode porosity and composition are also considered in the study. The carbon resistance thus the service life of the cell with Cu/CeO<sub>2</sub>/Ni/YSZ anodes is found to be significantly higher than that of conventional Ni-based anodes under direct dry methane fuel.

*Keywords:* Solid oxide fuel cell, carbon deposition, infiltration technique.

## ÖNSÖZ

Artan nüfus ve hızla gelişen teknolojiye bağlı olarak dünya enerji gereksinimi de hızla artmakta ve bu enerjinin büyük bölümü ise halen fosil yakıtlardan sağlanmaktadır. Fakat gerek bu yakıtların yakın gelecekte tükenecek olması gerekse çevre üzerinde bıraktıkları geri dönüşü olmayan zararlar, başta gelişmiş ülkeler olmak üzere bütün dünyada alternatif enerji arayışlarının ciddi oranda artmasına sebep olmuştur. Yüksek verimliliğe sahip olan ve çevre dostu çalışma avantajlarını sunan yakıt pilleri büyük ilgi görmektedir. Hidrojenin kimyasal enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren bu teknolojinin yaygınlaşmasının önündeki en büyük engel ise hidrojenin üretim, depolama ve dağıtım problemleri olarak dikkat çekmektedir.

Düşük sıcaklıklarda çalışan alternatiflerinin aksine, katı oksit yakıt pilleri; saf hidrojenin yanı sıra hidrokarbonları da yakıt olarak kullanabilmektedir. Bu durum hidrojenin mevcut problemlerinin ortadan kaldırarak sistemlerin yaygınlaşmasının önünü açmaktadır. Fakat hidrokarbon yakıtlar katı oksit yakıt pillerinde başka bir problemi ortaya çıkarmaktadır. Karbonlaşma olarak bilinen bu durum, yaygın olarak anot malzemesi olarak kullanılan nikelin zamanla aktivitesinin kaybolmasına sebep olmaktadır. Bu yüzden, bu çalışmada nikel tabanlı katı oksit yakıt pili anot malzemelerinin karbon dayanımının artırılması üzerine yoğunlaşmış ve yüksek karbonlaşma direnci ortaya koyan anot geliştirmesi amaçlanmıştır. Bu sayede katı oksit yakıt pillerinin ticarileşmesi önündeki engellerden birisinin ortadan kaldırılması hedeflenmektedir.

## TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasında bana her zaman yol gösteren ve bilgileriyle çalışmama yön veren saygıdeğer danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Bora TİMURKUTLUK'a desteği ve yardımları için çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında altyapı ve imkanlarını kullandığım Prof. Dr. T. Nejat Veziroğlu Temiz Enerji Uygulama ve Araştırma Merkezi, maddi desteklerinden dolayı Vestel Savunma Sanayi A.Ş.'ye ve 213M030 numaralı proje kapsamındaki desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkürü borç bilirim.Çalışmamı gerçekleştirebilmem için sağladığı bilgilerin yanı sıra manevi desteğini her daim hissettiğim kıymetli Yüksek Kimyager Çiğdem TİMURKUTLUK'a ve benimle birlikte tez çalışmalarını yürüten arkadaşım Hatice KORKMAZ'a destekleri için sonsuz teşekkür ederim. Laboratuvar çalışmalarımızda gerek sağladıkları çalışma ortamı gerek verdikleri bilgilerle deneysel çalışmalarımnda emeği geçen sayın Abdullah MAT'a ve Uğur ÇATIK'a teşekkür ederim.

Ayrıca, beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan hem maddi hem de manevi destekleri ile yanımda olan kıymetli aileme ve sevgili eşim Mustafa AKDENİZ'e göstermiş oldukları sabır ve sonsuz sevgi için çok teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	iv
SUMMARY .....	v
ÖNSÖZ .....	vi
İÇİNDEKİLER .....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	xi
FOTOĞRAFLAR DİZİNİ .....	xiii
SİMGE ve KISALTMALAR.....	xiv
BÖLÜM I.....	1
GİRİŞ .....	1
1.1 Giriş.....	1
1.2 Katı Oksit Yakıt Pilleri.....	3
1.2.1 KOYP malzemeleri.....	4
1.2.2 KOYP çeşitleri.....	6
1.2.3 KOYP çalışma prensibi .....	7
1.3 Motivasyon.....	8
1.4 Tez İçeriği .....	9
BÖLÜM II .....	10
LİTERATÜR TARAMASI .....	10
BÖLÜM III .....	16
DENEYSEL ÇALIŞMA.....	16
3.1 MEG Üretimi .....	16
3.1.1 Elektrolit üretimi.....	16
3.1.2 Elektrot üretimi .....	17
3.2 İnfiltre Yöntemi .....	19

3.3 Optimizasyon Çalışmaları.....	20
3.4 Karakterizasyon .....	21
3.4.1 Performans karakterizasyonu .....	22
3.4.2 Empedans karakterizasyonu .....	23
BÖLÜM IV .....	24
BULGULAR.....	24
4.1 İnfiltrasyon Miktarı ve Oranının Etkisi .....	26
4.1.1 Cu içeriğinin etkisi.....	26
4.1.2 CeO <sub>2</sub> içeriğinin etkisi .....	30
4.2 Cu ve CeO <sub>2</sub> İnfiltrasyon Molaritesinin Etkisi .....	34
4.3 Anot Yapısının Etkisi .....	37
4.3.1 Anot gözenekliliğinin etkisi.....	37
4.3.2 Nikel içeriğinin etkisi.....	39
BÖLÜM V .....	42
SONUÇ.....	42
KAYNAKLAR .....	43
ÖZGEÇMİŞ .....	47

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Yakıt pili çeşitleri ve özellikleri .....	3
Çizelge 3.1. Farklı oran ve miktarlarda infiltre uygulanmış hücreler.....	21
Çizelge 3.2. Farklı anot özelliğine sahip hücre özellikleri .....	21

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Tüp (a) ve düzlemsel KOYP (b).....	7
Şekil 1.2. KOYP çalışma prensibi .....	8
Şekil 3.1. Performans ve empedans ölçüm cihazlarının şematik gösterimi.....	22
Şekil 4.1. İnfiltrersiz hücrenin saf hidrojen ve metan yakıt altındaki performansları.....	25
Şekil 4.2. 1M 3 mL CeO <sub>2</sub> ve farklı Cu nitrat solüsyon miktarı ile infiltre edilmiş hücrelerin hidrojen yakıt altındaki performans değişimi .....	26
Şekil 4.3. 1M 3 mL CeO <sub>2</sub> ve farklı Cu nitrat solüsyon miktarı ile infiltre edilmiş hücrelerin metan yakıt ile test öncesi ve sonrası performansları: Hücre 1 (a), Hücre 2 (b), Hücre 3 (c) ve Hücre 4 (d).....	27
Şekil 4.4. 1M 3 mL CeO <sub>2</sub> ve farklı Cu nitrat solüsyon miktarı ile infiltre edilmiş hücrelerin metan yakıt altındaki performans değişimi.....	28
Şekil 4.5. Anot içerisine infiltre edilen farklı Cu miktarlarının metan yakıt altında 5 saat çalışma sonrasındaki hücre direncine olan etkisi .....	29
Şekil 4.6. Hücre 3 direncinin zamanla değişimi .....	29
Şekil 4.7. 1M 3 mL CeO <sub>2</sub> ve farklı Cu nitrat solüsyon miktarı ile infiltre edilmiş hücrelerin hidrojen yakıt altındaki performans değişimi .....	30
Şekil 4.8. 1M 3 mL Cu ve farklı CeO <sub>2</sub> nitrat solüsyon miktarı ile infiltre edilmiş hücrelerin metan yakıt ile test öncesi ve sonrası performansları: Hücre 3 (a), Hücre 5 (b), Hücre 6 (c) ve Hücre 7 (d).....	31
Şekil 4.9. 1M optimum Cu miktarı ve farklı CeO <sub>2</sub> nitrat solüsyon miktarı ile infiltre edilmiş hücrelerin metan yakıt ile performans değişimi.....	32
Şekil 4.10. Farklı oranlarda CeO <sub>2</sub> infiltre edilmiş hücrelerin 5 saat metan yakıt altında çalışma sonrasındaki empedans sonuçları .....	33
Şekil 4.11. Hücre 6'nın metan yakıt altındaki zamanla değişen empedans sonuçları.....	33
Şekil 4.12. Farklı molar oranlarda infiltre edilmiş hücrelerin metan yakıt ile test öncesi ve sonrası performansları: Hücre 9 (a) ve Hücre 10 (b) .....	35
Şekil 4.13. Hücre 8'in saf hidrojen ve metan yakıt altındaki performansları.....	36
Şekil 4.14. Farklı molar oranlar ile infiltre edilmiş hücrelerin metan yakıt ile performans değişimi saf hidrojen ve metan yakıt altındaki performansları.....	36

Şekil 4.15. 1M 3 mL Cu ve 2 mL CeO <sub>2</sub> nitrat solüsyon miktarı ile infiltre edilmiş farklı gözenekliliğe sahip hücrelerin hücrelerin hidrojen yakıt altındaki performans değişimi.....	37
Şekil 4.16. 1M 3 mL Cu ve 2 mL CeO <sub>2</sub> nitrat solüsyon miktarı ile infiltre edilmiş farklı gözenekliliğe sahip hücrelerin saf hidrojen ve metan yakıt altındaki performansları: Hücre 11 (a) ve Hücre 12 (b) .....	38
Şekil 4.17. 1M 3 mL Cu ve 2 mL CeO <sub>2</sub> ile infiltre edilmiş farklı gözenek yapıcı oranlarına sahip hücrelerin metan yakıt ile performans değişimi .....	39
Şekil 4.18. 1 molar 3 mL Cu ve 2 mL CeO <sub>2</sub> nitrat solüsyon miktarı ile infiltre edilmiş farklı nikel içeriğine sahip hücrelerin hidrojen yakıt altındaki performans değişimi.....	40
Şekil 4.19. 1M 3 mL Cu ve 2 mL CeO <sub>2</sub> nitrat solüsyon miktarı ile infiltre edilmiş farklı nikel içeriklerine sahip hücrelerin saf hidrojen ve metan yakıt altındaki performansları: Hücre 13 (a) ve Hücre 14 (b) .....	41
Şekil 4.20. 1M 3 mL Cu ve 2 mL CeO <sub>2</sub> ile infiltre edilmiş farklı nikel içeriklerine sahip hücrelerin metan yakıt ile performans değişimi.....	41

## FOTOĞRAFLAR DİZİNİ

Fotoğraf 3.1. Şerit döküm cihazı .....	16
Fotoğraf 3.2. Hidrolik pres (a) ve izostatik pres (b) .....	17
Fotoğraf 3.3. İpek baskı cihazı.....	18
Fotoğraf 3.4.Katı oksit yakıt pili membran elektrot grubu (yeşil:anot, siyah:katot ve beyaz:elektrolit).....	18
Fotoğraf 3.5. İnfiltrasyon işlemi sonrası KOYP anot görüntüsü.....	19
Fotoğraf 3.6. Laboratuvarında kullanılan yakıt pili test istasyonu (a) ve empedans ölçüm cihazı (b).....	23
Fotoğraf 4.1. İnfiltrasyon edilmemiş hücrenin metan ile test edildikten anot yüzeyi (a), poroz nikel, (b) ve akış kanalları (c) fotoğrafları .....	24
Fotoğraf 4.2.Poroz nikel yerine crofer elek ile metan yakıt altında test edilen infiltrasyon hücrenin test sonrasındaki anot yüzeyi (a), crofer elek (b) ve akış kanalları (c)fotoğrafları .....	25
Fotoğraf 4.3. Hücre 6'nında doğrudan metan yakıt ile test edildikten sonraki anot yüzeyi (a), crofer elek (b) ve akış kanalları (c) fotoğrafları.....	34

## SİMGE ve KISALTMALAR

Simgeler	Açıklama
$\mu\text{m}$	Mikrometre
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat Derece
Au	Altın
BaO	Baryum oksit
CeO <sub>2</sub>	Seryum oksit
CH <sub>4</sub>	Metan
cm	Santimetre
CO	Karbon monoksit
Co	Kobalt
CO <sub>2</sub>	Karbondioksit
Cu	Bakır
e <sup>-</sup>	Elektron
Fe	Demir
H <sub>2</sub>	Hidrojen
H <sub>2</sub> O	Su
M	Molarite
mL	Mililitre
Mo	Molibdenyum
MPa	Mega Paskal
mW	Milivat
Ni	Nikel
NiO	Nikel oksit
O <sub>2</sub>	Oksijen
Pd	Paladyum
Ru	Rutenyum
Sm	Samaryum
V	Voltaj

<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
AAT	Anot akım toplama tabakası
AİT	Anot işlevsel tabaka
AYP	Alkalin yakıt pili
EKYP	Eriyik karbonat yakıt pili
FAYP	Fosforik asit yakıt pili
KOYP	Katı oksit yakıt pili
LSCF	Lantan stronsiyum kobalt demir oksit
LSCM	Lantan stronsiyum kobalt mangan oksit
LSM	Lantan stronsiyum mangan oksit
MEG	Membran elektrot grubu
PEM	Polimer elektrolit membran yakıt pili
ScSZ	Skandiyum oksit dop edilmiş zirkonyum oksit
SDC	Samaryum oksit dop edilmiş seryum oksit
YSZ	İtiryum oksit ile stabilize edilmiş zirkonyum oksit

# BÖLÜM I

## GİRİŞ

### 1.1 Giriş

Günümüzde enerji elde etmek amacıyla kullanılan kömür, doğalgaz, petrol gibi fosil yakıtların hem çevreye hem de insan sağlığına zararları azımsanmayacak ölçüde fazladır. Bunun yanı sıra, dünyada enerji talebinin giderek artması ve buna bağlı olarak fosil yakıt rezervlerinin azalması yeni enerji kaynağı arayışlarına neden olmuştur. Yenilenebilir enerji kaynaklarının enerjide dışa bağımlılığı azaltması, çevreyle dost olması ve sınırlı rezerv sorunu olmaması fosil yakıtlara alternatif olmuştur. Böylece, yenilenebilir enerji kaynakları üzerine yapılan çalışmalar da artmıştır. Fakat rüzgar ve güneş gibi yenilenebilir enerji kaynakları sürekli değildir.

Bir enerji taşıyıcısı olan hidrojen, bilinen en basit elementtir ve doğada en fazla bulunan gazdır. Yakıt olarak kullanıldığında atık ürün olarak sadece su veya su buharı oluşturmaktadır. Bilinen tüm yakıtlar arasında birim kütle başına en yüksek enerji yoğunluğuna da sahiptir. Tüm bu özellikleri hidrojeni diğer yakıtlardan daha avantajlı hale getirmiş ve hidrojeni kullanarak sürekli elektrik üretebilen yakıt pillerine olan ilgiyi gün geçtikçe arttırmıştır.

Yakıt pilleri, yakıt olarak hidrojen ve oksitleyici olarak oksijen ya da hava kullanarak elektrokimyasal reaksiyonlarla kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren aygıtlardır. Reaksiyonlar sonucunda elde edilen atıklar ise sadece su ve ısı olmaktadır. Hareketli parçalarının bulunmaması, yüksek verimlilik, sessiz çalışabilmeleri ve zararlı gaz salınımında bulunmaması en önemli avantajlarındandır. Ayrıca, yakıt pilleri yakıt ve oksitleyici temin edildiği sürece elektrik enerjisi üretebilirken, günlük hayatta kullandığımız piller depoladıkları enerji miktarı kadar elektrik enerjisi üretebilmektedir. Klasik çevrimle elektrik enerjisi elde edilen sistemlerin verimleri kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüşmesi ısı ve mekanik enerji formundan sonra gerçekleştiği için yakıt pillerine oranla çok daha düşük olmaktadır. Yakıt pillerinin bu avantajlarının yanı

sıra yüksek maliyetleri, yüksek sıcaklıkta çalışan yakıt pilleri için malzeme seçim problemleri, yakıt üretim ve depolama gibi dezavantajları da bulunmaktadır.

Günümüzde yakıt pilleri;

#### 1. Sabit güç uygulamaları

- Güç üretim istasyonları
- Yedek üniteler
- Kombine ısı ve güç üretim sistemi olarak konutsal kullanım

#### 2. Ulaşım uygulamaları

- Otobüsler, kamyon ve arabalar
- Havaalanı içindeki terminal araçları

#### 3. Taşınabilir uygulamalar

- Diz üstü bilgisayarlar

gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Hooger, 2003).

Yakıt pillerinde birçok sınıflandırma şekli bulunmasına rağmen en yaygın sınıflandırma elektrolit yapısına göre yapılmaktadır. Elektrolit yapılarıyla sınıflandırılmış 5 farklı yakıt pili türü vardır. Bunlar, katı oksit yakıt pili (KOYP), polimer elektrolit membran yakıt pili (PEMYP), alkalın yakıt pili (AYP), fosforik asit yakıt pili (FAYP), eriyik karbonat yakıt pili (EKYP) olarak sıralanabilir. Çizelge 1.1'de yakıt pili çeşitlerinin karşılaştırmalı özellikleri verilmiştir.

**Çizelge 1.1.** Yakıt pili çeşitleri ve özellikleri

	<b>FAYP</b>	<b>KOYP</b>	<b>EKYP</b>	<b>PEMYP</b>	<b>AYP</b>
<i>Elektrolit</i>	Fosforik asit	YSZ	Karbonat	Polimer iyon değişim filmi	Potasyum hidroksit
<i>Elektrolitte Taşınan İyon</i>	H <sup>+</sup>	O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	H <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>
<i>Hücre Materyali</i>	Karbon	Seramik vb.	Ni, Paslanmaz çelik vb.	Karbon	Karbon
<i>Güç Yoğunluğu (W/kg)</i>	120-180	15-20	30-40	350-1500	35-105
<i>Yakıt Türü</i>	H <sub>2</sub> , Hidrokarbonlar, Fosil yakıtlar	H <sub>2</sub> , Hidrokarbonlar	H <sub>2</sub> , Hidrokarbonlar	H <sub>2</sub> , Hidrokarbonlar	H <sub>2</sub>
<i>Çalışma Sıcaklığı</i>	150-200 °C	600-1000 °C	600-800 °C	30-80°C	60-250 °C
<i>Güç Üretim Verimi</i>	%37-42	%60-70	%45-60	%60	%42-73
<i>Uygulama Alanları</i>	Ticari uyg. (Oteller, hastaneler)	Ticari uyg., Sanayi uyg., Elektrik santralleri	Elektrik santralleri	Ulaşım araçları, Askeri sistemler	Uzay Çalışmaları

## 1.2 Katı Oksit Yakıt Pilleri

Katı oksit yakıt pilleri, yüksek verimle kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal cihazlardır. Çalışma sıcaklıkları yaklaşık 600-1000°C'dir. KOYP avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir (Stambouli ve Traversa, 2002; Singhal, 2007) :

- En verimli yakıt pilleri olması (%50-60, kojenaratif uygulamalarla %80-85)
- Doğal gaz, hidrokarbonlar, saf hidrojen gibi birçok yakıtı kullanabilmesiyle yakıt esnekliğine sahip olması
- Modüler olması ve hareketli parçalarının olmamaları nedeniyle sessiz çalışması
- Yüksek çalışma sıcaklığı nedeniyle daha iyi bir reaksiyon kinetiğine sahip olması
- Yanma işlemine oranla çok daha az karbondioksit (CO<sub>2</sub>) emisyonuna sahip olması
- Platin gibi pahalı katalizörlere ihtiyaç duymaması

Dezavantajları ise (Nim-on ve Oonsivilai, 2012):

- Devreye alma süresinin uzun sürmesi
- Taşınabilir uygulamalara uygun olmaması
- Yüksek çalışma sıcaklıklarına uygun malzeme seçiminin zorlaşması

olarak dikkat çekmektedir.

## **1.2.1 KOYP malzemeleri**

### **1.2.1.1 Elektrolit**

KOYP orta kısımda bulunan yoğun elektrolit tabakasının farklı yüzeylerine işlenmiş gözenekli anot ve katot elektrotlarından meydana gelmektedir. Tamamen seramik malzemelerden oluşan bu yapıya membran elektrot grubu (MEG) adı verilmektedir.

Elektrolit iki elektrot arasında bulunan, iyon iletimini sağlayan yoğun tabakadır. Yakıt beslemesinin yapıldığı anot elektrotunu, oksijen beslemesinin yapıldığı katot elektrotundan ayırmaktadır. Seramik bir malzemedен üretilen elektrolit, gözeneksiz ve sert yapıdadır. Elektrolit malzemeleri için istenilen özellikler, yüksek iyonik iletkenlik, düşük elektronik iletkenlik, yüksek mekanik dayanım, kolay üretim ve ucuz maliyet olarak sıralanabilir (Jacobson, 2009; Han vd.,2007). KOYP’de elektrolit malzemesi olarak genellikle itriyum dop edilmiş zirkonyum oksit (YSZ) kullanılmaktadır. Fakat YSZ’nin kabul edilebilir bir iyonik iletkenliği 1000 °C’de sağlaması sistem elemanları için malzeme seçimini zorlaştırmakta ve bu durum maliyeti önemli ölçüde arttırmaktadır.

### **1.2.1.2 Katot**

KOYP’de oksijen indirgenmesi görevini üstlenen katot elektrotu için istenilen özellikler ise elektrot/elektrolit ara yüzeyine oksijenin ulaşması için gözenekli yapı, iyonik iletkenlik, çok iyi elektronik iletkenlik, diğer hücre elemanlarıyla uyumlu termal genişleme ve KOYP çalışma sıcaklıklarında kimyasal kararlılığının yüksek olmasıdır. Bu özelliklere en uygun malzemeler kompozitlerdir. Kompozit katot malzemeler genel

olarak metal ve oksit malzemelerden oluşmaktadır. Metal malzeme oksijen indirgeme katalizörü görevini üstlendiği gibi katoda elektrik iletkenliği kazandırmaktadır. Oksit malzeme ise katodun gözenekli yapısında iskelet görevini üstlenip, sahip olduğu oksijen iyonu iletkenliği sayesinde üretilen oksijen iyonlarının elektrolite ulaşmasını sağlamaktadır (Timurkutluk vd., 2014). Oksit malzeme olarak genellikle elektrolit ile aynı malzeme seçilmektedir. KOYP uygulamalarında genellikle katot malzemesi olarak lantan stronsiyum mangan oksit (LSM)/YSZ kullanılmaktadır.

### **1.2.1.3 Anot malzemesi**

Anot elektrotu yakıtın oksidasyonu için gerekli elektrokimyasal reaksiyon alanını ve anot reaksiyonları sonucunda oluşan elektronların interkonnektörlere aktarılmasını sağlamaktadır. Anot malzemesi için gerekli olan özellikler şunlardır:

- Yakıt ve yan ürünlerin geçişini kolay bir şekilde sağlayabilecek, reaksiyonların meydana gelmesini sağlayacak gözenekli yapı
- Yüksek katalitik aktivite
- Yüksek iyonik ve elektronik iletkenlik
- Diğer hücre elemanlarıyla uyumlu termal genleşme
- KOYP çalışma sıcaklıklarında kimyasal kararlılık
- Karbonlaşma ve kükürt dayanımı

KOYP’de yaygın olarak kullanılan anot malzemesi nikel/itriyum oksit ile stabilize edilmiş zirkonyum (Ni/YSZ) sermettir. Nikel metal özelliği ile iyi bir elektronik iletkenlik sergilese de diğer hücre elemanlarıyla uyumlu termal genleşme katsayısına sahip değildir. Bu nedenle ısıl genleşme oranını dengelemek amacı ile elektrolit malzemesi olan YSZ ile birlikte kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra YSZ eklentisi oksijen iyonu iletimi için önemli bir rol oynamakta ve yakıt oksidasyonu için gerekli olan elektrokimyasal reaksiyon alanlarını da arttırmaktadır. Bu sayede hücreden daha yüksek güç alınabilmektedir.

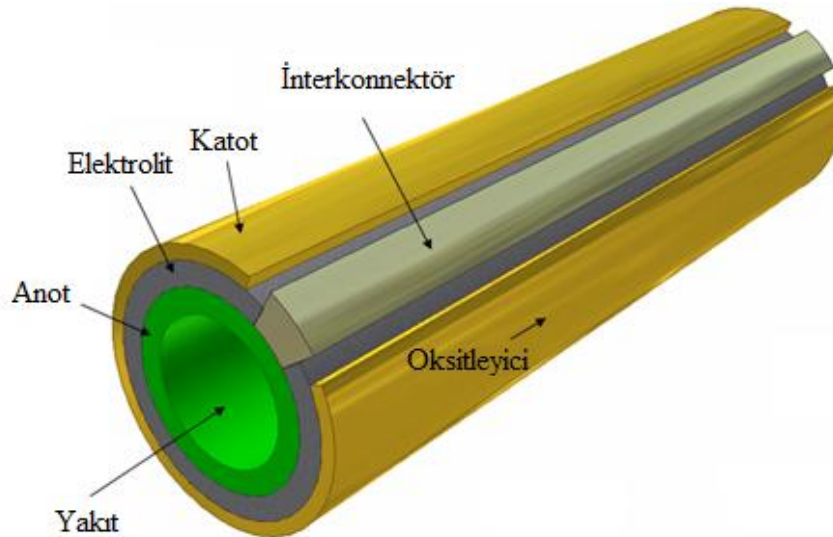
KOYP uygulamalarında nikelin katalizör olarak tercih edilmesinin en büyük sebebi ucuz maliyettir. Bununla birlikte yüksek elektriksel iletkenlik, yüksek sıcaklıklarda

sergilediği kimyasal kararlılık ve yüksek katalitik aktivite de nikelin önemli avantajlarından (Zhu ve Deevi, 2003; Xiado vd., 2014). Nikelin en büyük dezavantajı ise hidrokarbonlar yakıt olarak kullanıldığında ortaya çıkan karbonlaşma sorunudur. Nikel katalizörü hidrokarbonlarla reaksiyona girerek anot kısmında katı karbon birikimine sebep olmaktadır. Örneğın; metan yakıt altında karbonlaşmaya sebep olan metan parçalanması reaksiyonu Denklem 1.1’de verilmiştir. Oluşan karbonlar nikelin etrafını kaplayarak anodu işlevsiz hale getirmektedir. Bu nedenle pil performansı olumsuz yönde etkilenmektedir (Finnerty vd., 1998; Koh vd., 2002; Kim vd., 2006).



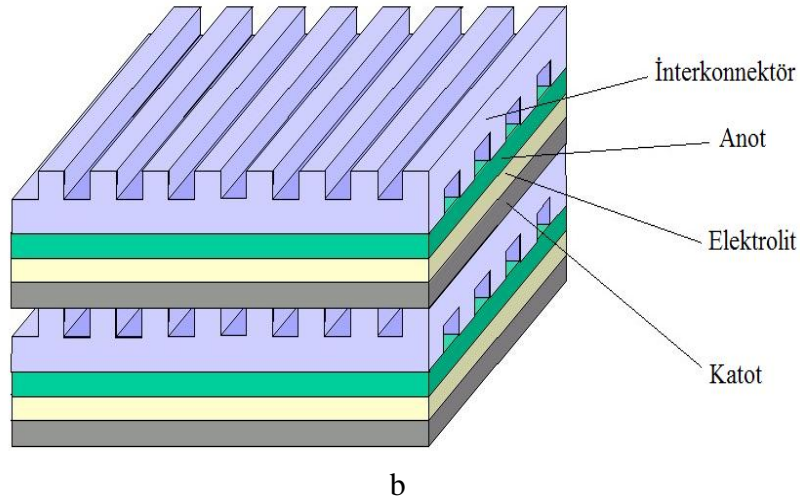
### 1.2.2 KOYP çeşitleri

KOYP üzerine yapılan çalışmalarda genel olarak düzlemsel ve tüp tasarım üzerinde yoğunlaşmıştır (Şekil 1.1). Tüp KOYP’nin elektriksel dirençleri yüksek, güç yoğunlukları ( $\text{W}/\text{cm}^2$  ve  $\text{W}/\text{cm}^3$ ) düşük ve üretim maliyetleri yüksektir. Fakat, tüp KOYP’ler hızlı çalışmaya başlama zamanları ve sızdırmazlık problemlerinin yok denecek kadar az olmaları ile ön plana çıkmaktadırlar (Lockett vd., 2004; Sammes vd., 2005).



a

Şekil 1.1. Tüp (a) ve düzlemsel KOYP (b) (Mat, 2011)



**Şekil 1.1.**(devam) Tüp (a) ve düzlemsel KOYP (b) (Mat, 2011)

Tüp tasarıma kıyasla düzlemsel tasarımın üretimi daha kolay ve güç yoğunluğu daha fazla olsa da (Singhal, 2004; Chang vd., 2008), sistemi devreye alma zamanları çok daha uzun zamanlar almakta ve sızdırmazlığı sağlamak daha zor olmaktadır (Shingal, 2007).

### 1.2.3 KOYP çalışma prensibi

Hidrojen yakıt ile çalışan bir KOYP çalışma prensibi şematik olarak Şekil 1.2’de gösterilmiştir. Katot elektrotuna gönderilen oksijen, katot katalizörü yardımı ile indirgenerek  $O^{2-}$  iyonlarına dönüştürülmektedir.

Katot reaksiyonu aşağıda verilmiştir.



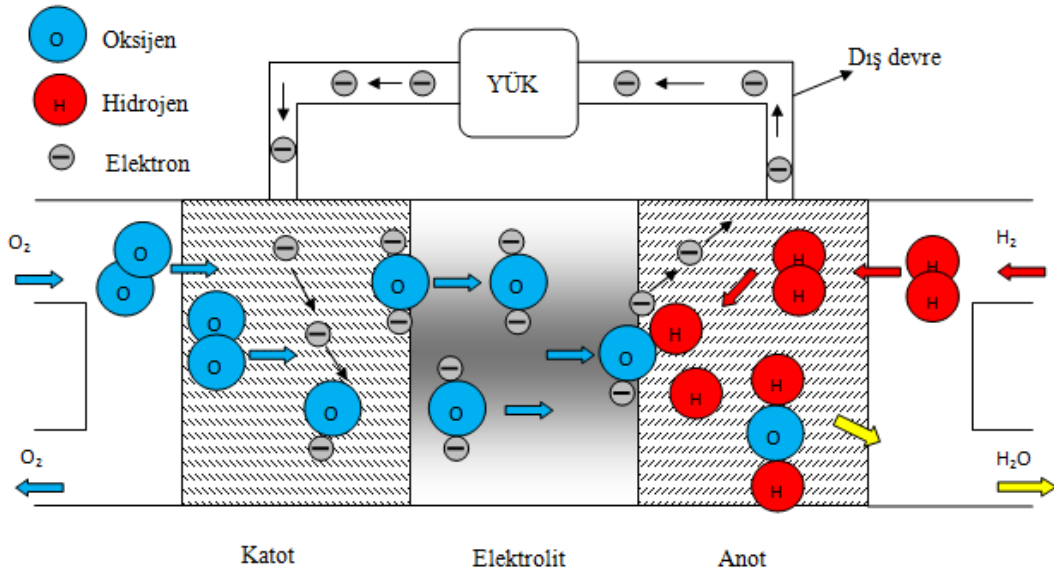
İyon geçirgen özelliğe sahip olan elektrolit aracılığı ile  $O^{2-}$  iyonları anot elektrotuna aktarılmaktadır. Anot elektrotuna beslenen hidrojen ile anot katalizörü aracılığıyla reaksiyona giren  $O^{2-}$  iyonları tepkime sonucunda su ve elektronları oluşturmaktadır.

Anot reaksiyonu aşağıda verilmiştir.



Elde edilen elektronlar bir dış devre vasıtasıyla katot tarafına aktarılırken elektrik üretimi de gerçekleşmiş olmaktadır.

Toplam hücre reaksiyonu ise Denklem 1.3'te verilmiştir.



Şekil 1.2. KOYP çalışma prensibi (Timurkutluk, 2007)

### 1.3 Motivasyon

Bu tez çalışmasında, yakıt olarak hidrojen kullanımındaki maliyet, depolama ve taşıma sorunlarını ortadan kaldırmak için hidrokarbonların kullanımına uygun anotların geliştirilmesi hedeflenmiştir. Özellikle doğal gazı oluşturan en önemli bileşenin metan olup (> % 90) hali hazırda doğal gaz hatlarının evlerimize/ofislerimize kadar ulaşmış olması yakıt taşıma problemlerini de ortadan kaldırmaktadır. Fakat doğal gaz ve benzeri hidrokarbon yakıtların KOYP'de doğrudan kullanımı geleneksel nikel anotta oluşan

karbonlaşma sebebi ile mümkün olmamaktadır. Bu kapsamda infiltre yöntemi ile üretilen KOYP anot katalizörüne eklenen bakır ve seryum oksidin hücre performans ve ömrü üzerindeki etkileri incelenerek, karbonlaşma direnci yüksek KOYP hücrelerinin üretilmesi amaçlanmıştır.

#### **1.4 Tez İçeriği**

Bu tez çalışması 5 bölümden oluşmaktadır. Bölüm I'de yakıt pilleri hakkında genel bilgilendirme yapılmış olup KOYP üretim basamakları ve çalışma prensibi anlatılmıştır. Bölüm II'de literatür araştırması ile infiltre yönteminin uygulanış teknikleri, kullanılan malzemeler ve performansı iyileştirmede etken olan faktörler incelenmiştir. Bölüm III'te laboratuvar ortamında KOYP üretimi için kullanılan cihazlar, bu süreçte etkili olan parametreler, infiltre yönteminin uygulanışı ve üretilen KOYP'lerin karakterizasyon analizleri hakkında bilgi verilmiştir. Bölüm IV'te deneysel sonuçlar sunulmuş ve Bölüm V'te genel sonuçlar değerlendirilerek, infiltre yöntemi ile en iyi karbonlaşma dayanımı ve elektrokimyasal performansı sergileyen hücre belirlenmiştir.

## BÖLÜM II

### LİTERATÜR TARAMASI

KOYP’de yakıt olarak saf hidrojenin kullanılması beraberinde taşıma, depolama ve yüksek maliyet gibi sıkıntıları da getirmektedir. Bu kapsamda alternatif yakıt olan hidrokarbonların kullanımı tüm bu dezavantajları ortadan kaldırmaktadır. Fakat nikelin hidrokarbonlarla katı karbonlaşma reaksiyonu gerçekleştirmesi anot elektrotunun deaktivite olmasına ve pil performansında ciddi düşüşe sebep olmaktadır. Literatürde karbon oluşumunun önüne geçebilmek için genellikle bakır (Cu) ve seryum oksit ( $\text{CeO}_2$ ) kullanılması üzerine çalışmalar yapılmıştır. Cu, çok iyi elektriksel iletkenliğe sahip ucuz bir malzemedir, fakat iyi bir katalizör malzemesi değildir.  $\text{CeO}_2$  ise iyi iyonik iletkenliğinin yanı sıra bir miktar elektriksel iletkenlik de göstermekte ve katalizör malzemesi olarak iyi bir performans sergilemektedir. Bu nedenle yapılan çalışmalarda yaygın olarak Cu ve  $\text{CeO}_2$  birlikte kullanılmıştır. Fakat geleneksel Ni/YSZ yapısını oluşturmak için en az 1300 °C sıcaklıkta bir sinterleme işlemi gerekmektedir. Cu erime sıcaklığının 1083°C olması üretim yönteminde değişiklik olmasını gerektirmektedir. Literatür çalışmalarının birçoğunda nitrat solüsyonlarının infiltre yöntemi ile anot yapısına eklenmesi çözüm olarak sunulmuştur.

Bu çalışmalar arasında Park vd. (1999), Gorte vd. (2000), Lu vd. (2002), He vd. (2003) tarafından yapılan çalışmalarda Cu ve  $\text{CeO}_2$ ’nin avantaj ve dezavantajlarından bahsedilerek hidrokarbon kullanımında Cu ve  $\text{CeO}_2$  infiltre edilmiş anotların kararlı bir çalışma sergiledikleri belirtilmiştir. Ayrıca karbon oluşumuna karşı yüksek direnç gösterdikleri ve alternatif anot elektrot olarak kullanılabilecekleri rapor edilmiştir.

Qiao vd. (2009), metan yakıt kullanıldığında KOYP’de kullanılan Ni anot malzemesine  $\text{CeO}_2$  eklentisinin pil performansına olan etkisi araştırmıştır.  $\text{CeO}_2$  ve Ni nitrat solüsyonları infiltre yöntemiyle (gözenekli YSZ)/(yoğun YSZ) yapısının gözenekli tarafına eklenmiştir. Farklı oranlarda  $\text{CeO}_2$  ve Ni infiltre edilmiş piller hazırlanmış ve test edilmiştir. Hem  $\text{H}_2$  hem de  $\text{CH}_4$  ile gerçekleştirilen testlerde  $\text{CeO}_2$  eklenmesinin özellikle  $\text{CH}_4$  kullanımında güç yoğunluğunu arttırdığı sonucuna varılmıştır. Ağırlıkça %10  $\text{CeO}_2$  ve %25 Ni eklenmesinin en yüksek performansı verdiği, %25’in altındaki Ni

oranının anot iletkenliğini sağlamak için yeterli olmadığı tespit edilmiştir. Mikroyapı incelemeleri ile karbon oluşumunun olmadığı desteklenmiştir. Bu hücrelerden 5 saat  $\text{CH}_4$  ile  $800^\circ\text{C}$ 'de çalışma sonucunda  $480\text{ mW/cm}^2$  güç yoğunluğu elde edilmiştir.

Zhao vd. (2013), metana karşı karbonlaşma dayanımını arttıracak Ni-Cu-Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> anot üzerine çalışmalar yapmıştır. Ni/SDC yapısına Cu infiltre edilerek Ni-Cu-SDC/YSZ/SDC/LSCF anot destekli KOYP üretilmiştir. Çalışmada Cu infiltre etme sayısının optimum değeri araştırılmıştır. 0-5 arası infiltre edilen anotlar için gerçekleştirilen elektron mikroskobu ve EDX analizlerinde, mikro yapısal olarak çok önemli farklılıklar rapor edilmemiştir. Yapılan performans karakterizasyonlarında Cu infiltresi yapılmamış hücreden 2 kez infiltre yapılmış hücreye kadar güç yoğunluğunun arttığı gözlemlenmiştir. Fakat 2'den fazla yapılan infiltre işleminde yüksek Cu içeriğinin anot elektrokatalitik aktivitesini düşürdüğü ve hücrelerin polarizasyon direncini arttırdığı belirtilmiştir. Optimum infiltre işleminin 2 ve bu işlem uygulanan hücrenin  $700^\circ\text{C}$ 'de güç yoğunluğunun  $406\text{ mW/cm}^2$  olduğu rapor edilmiştir.

Wang vd. (2014), metan kullanımında karbonlaşmanın engellenmesi için farklı anot oluşturmada en etkili yöntemi araştırmıştır. Glisin nitrat prosesi, fiziksel karıştırma ve infiltre yöntemi ile elde edilen NiFeCu anot katalizörü doğrudan metan yakıt kullanarak test edilmiştir. Düşük miktarda (ağırlıkça %5-7) Cu eklenmesinin Ni-temelli katalizörlerin katalitik aktivitelerini arttırabileceği gözlemlenmiştir. Fakat Zhao vd. (2013) çalışmasında olduğu gibi aşırı Cu eklenmesinin katalizör yüzeyindeki reaksiyon alanlarını tamamen kaplayarak katalitik aktivitede düşüşe neden olacağı belirtilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre glisin nitrat prosesi diğer iki yöntemle kıyasla biraz daha yüksek katalitik aktivite sergilemesine rağmen karbonlaşma direnci en yüksek olan hücreler infiltre yöntemiyle elde edilmiştir. Bunun yanı sıra, daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen performans ölçümlerinde infiltre yönteminin en yüksek güç yoğunluğunu gösterdiği belirlenmiştir. Bu nedenle Cu'nun düşük sıcaklık uygulamaları için daha etkili olacağı sonucuna varılmıştır. İnfiltrasyon yöntemi ile hazırlanan katalizör tabakası içeren hücrenin 100 saat boyunca hiç bozulma olmadan  $\text{CH}_4\text{-O}_2$  altında yüksek çalışma kararlılığı sergilediği rapor edilmiştir.

Buccheri ve Hill (2014) ise yapmış oldukları çalışmada anot işlevsel tabaka (AİT) için NiO/YSZ ve anot akım toplayıcı tabaka (AAT) için de Cu/YSZ kullanmışlardır. Çift

tabakalı anot yapısının oluşturulması için NiO/YSZ ve gözenekli YSZ tabakaları preslemeyle bir araya getirilerek sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir. AAT'i oluşturacak olan gözenekli YSZ yapısına infiltre yöntemi ile Cu eklenmiştir. Bu yöntemle elde edilen hücreler geleneksel Ni/YSZ hücreleriyle kıyaslanmıştır. 100 saatin üzerinde 750 °C'de kuru metanla yapılan çalışmalarda Cu+YSZ/Ni+YSZ tabakalı pillerde karbon oluşumuna karşı direnç gözlemlenmiştir. Fakat hücre voltajında meydana gelen <math>12\%</math>lik bozulma Cu'nun 750 °C'de sinterlenmesiyle açıklanmış ve Cu'nun bu nedenle Wang vd. (2014) çalışmasında olduğu gibi düşük sıcaklık uygulamalarında daha etkin performans göstereceği belirtilmiştir. Ni/YSZ anodun ise çok daha yüksek başlangıç performansına sahip olsa da 10 saatin sonunda aşırı karbon oluşumundan dolayı deaktivite olduğu rapor edilmiştir.

Li vd. (2011), Cu-temelli anotların infiltre yöntemiyle üretilmesinde üre eklentisinin Cu dağılımına olan etkisini incelemişlerdir. NiO/YSZ yapısı şerit döküm yöntemiyle oluşturulup sinterlendikten sonra YSZ elektrolit döndürme kaplama (spin coating) yöntemiyle kaplanmıştır. Ye vd. (2012) tarafından yapılmış olan çalışmaya benzer bir şekilde elde edilen yapıdan asit ile arındırma işlemi uygulanarak Ni uzaklaştırılmıştır. Elde edilen %70 gözenekli yapıyla üretilen anotlardan birine sadece Cu diğerine ise Cu+üre infiltre edilmiştir. Ürenin Cu dağılımını dengeleyerek eş bir dağılım sağladığı rapor edilmiştir. Cu dağılımının homojenizasyonu elektriksel iletimi de iyileştirdiği için hücre performansının arttığı belirtilmiştir. Aynı yöntem ile üretilen Cu-CeO<sub>2</sub>/YSZ anotu için metan kullanımında %28'lik bir performans artışı olduğu tespit edilmiştir.

Ye vd. (2007), gözenekli ScSZ elektrolit yapısına eklenecek olan Cu ve CeO<sub>2</sub> miktarlarının en uygun oranını bulmak için çalışma yapmışlardır. 4 farklı Cu:CeO<sub>2</sub> oranı belirleyerek infiltre yöntemiyle üretim yapılmıştır. Daha sonra etanol ile test edilen hücrelerde en yüksek güç yoğunluğunu veren hücrenin ağırlıkça %21,5 Cu-%8,5 CeO<sub>2</sub>-ScSZ anot olduğu sonucu elde edilmiştir. %21,5 Cu-%8,5 CeO<sub>2</sub>-ScSZ anodun en iyi performansa sahip olması en düşük ohmik direnci ve polarizasyon direncini sağlamış olmasına dayandırılmıştır. CeO<sub>2</sub> miktarının ağırlıkça% 8,5'inüzere çıkarılması hücre performansına herhangi bir katkı sağlamazken bu orana kadar Cu miktarındaki artışın elektronik iletkenliği ve üçlü faz bölgelerini arttırması nedeniyle hücre performansını iyileştirdiği belirtilmiştir. Cu-CeO<sub>2</sub>-ScSZ kompozit anotları etanol

kullanımına karşı 50 saat boyunca iyi ve kararlı bir performans sergilemiş ve güç yoğunluğunun  $210 \text{ mW/cm}^2$ 'i koruduğu rapor edilmiştir.

Ye vd. (2009), yaptıkları diğer bir çalışmada AAT olarak Cu-CeO<sub>2</sub>-YSZ, AİT olarak da Ni-ScSZ'den oluşan çift tabakalı anot yapısını kullanmışlardır. Şerit döküm yöntemi ile oluşturulan NiO/YSZ destek kısmı, NiO/ScSZ işlevsel tabakası ve ScSZ elektrolit presleme işlemi ile bir araya getirilmiş ve sinterlenmiştir. Elde edilen NiO-YSZ/NiO-ScSZ/ScSZ nitrik asit içerisinde  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2 saat bekletilerek AAT kısmından nikel uzaklaştırılmıştır. Ye vd. (2007) çalışmalarında belirledikleri en iyi Cu:Ce oranı (ağırlıkça %21,5 Cu-%8,5 CeO<sub>2</sub>-ScSZ) korunarak üretilen hücre  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de etanol yakıtla  $408 \text{ mW/cm}^2$  güç yoğunluğu sergilemiştir. 50 saat boyunca kararlı bir davranış ortaya koyan hücrede herhangi bir bozulma gözlemlenmemiştir.

Ye vd. (2012), farklı oranlarda Cu/CeO<sub>2</sub> içeren Cu-CeO<sub>2</sub>-ScSZ anotları infiltre yöntemiyle üretmiş ve etanol yakıt altında oluşan karbon morfolojilerini incelemiştir. Cu/CeO<sub>2</sub> oranları anot 1 için 2,5:1 (21,5 ağırlıkça %Cu-8,5 ağırlıkça %CeO<sub>2</sub>), anot 2 için 2:1 (ağırlıkça % 20 Cu- %10 CeO<sub>2</sub>), anot 3 için 1,5:1 (ağırlıkça %18 Cu-%12 CeO<sub>2</sub>) ve anot 4 için 1:1 (ağırlıkça %15 Cu-%15 CeO<sub>2</sub>) olarak belirlenmiştir. Etanol yakıt altında oluşan karbon birikiminin tüm anotları deaktivite ettiği gözlemlenmiştir. Fakat yakıtta bir miktar su buharı eklenmesinin anot 1 ve anot 2 yapılarında karbon oluşumunun engellenmesine yardımcı olduğu rapor edilmiştir. Etanol ve yeterli su miktarı ile çalıştırılan hücrelerin karbon morfolojilerinde yüksek Cu içeriğine sahip olan anot 1 ve 2 yapılarını infiltrenin karbonlaşmadan koruduğu elektron mikroskobu ile gözlemlenmiştir. Fakat anot 3 ve 4'te düşük Cu miktarı nedeniyle yapıda bozulmalar olduğu belirtilmiştir.

Kaur ve Basu (2013) tarafından yapılan çalışmada, Cu-Co/CeO<sub>2</sub>-YSZ anotlarını infiltre yöntemiyle üretilmiş ve bütan yakıt ile test edilmiştir. Ağırlıkça %10, 15 ve 25 Cu-Co oranları kıyaslandığı zaman %25 Cu-Co oranının daha az ohmik ve polarizasyon direnci gösterdiği belirtilmiştir. Buna bağlı olarak %25 Cu-Co eklentisinin en iyi performansı sergilediği rapor edilmiştir. Fakat hücrenin 16 saat bütanla çalışması sırasında zamanla artan karbon birikimi performans kaybına neden olmuştur.

Lu ve Zhu (2007),  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCM) anoda ilk olarak farklı oranlarda Cu infiltrresinin performansına olan etkisini incelemişlerdir. Ağırlıkça %20 Cu+LSCM anotlarının en iyi performansı sergilediği belirlenmiştir. Daha sonra paladyumun (Pd) etkisini araştırmak amacıyla %20 Cu ve %1,5 Pd infiltrre edilmiş anot performans sonuçlarını değerlendirmişlerdir. %20 Cu+LSCM anot performansı  $0,48 \text{ W/cm}^2$  iken %20 Cu+%1,5 Pd+LSCM anot performansı  $0,60 \text{ W/cm}^2$  olarak rapor edilmiştir. Bu performans artışı elektriksel iletkenliğin önemli ölçüde artması ve anot kayıplarının düşmesi ile açıklanmıştır.

Pd eklenmesini araştıran diğer bir çalışma ise, Bi ve Zhu (2010) tarafından yapılan  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x/\text{CeO}_2$  anotlarının metan kullanımındaki performanslarının incelenmesi üzerinedir. Burada  $x= 0, 0,15, 0,25, 0,4, 0,5, 0,75$  ve  $1,0$  olacak şekilde değiştirilerek ağırlıkça %5  $\text{CeO}_2$  anot yapısına infiltrre edilmiştir. Cu ve Pd infiltrresinin birlikte yapıldığı anotların saf Cu veya saf Pd infiltrresine kıyasla daha yüksek performans sergilediği belirtilmiştir. Ayrıca Cu+Pd infiltrresinin karbonlaşmaya karşı saf Cu ve saf Pd'e kıyasla daha yüksek olduğu ve  $\text{Cu}_{0,5}\text{Pd}_{0,5}$ ,  $\text{Cu}_{0,25}\text{Pd}_{0,75}$  infiltrre edilmiş anotların en iyi kararlılığı sergilediği de rapor edilmiştir.

Hornes vd. (2014), CuNi-CeO<sub>2</sub> anotları oluşturulurken 1:1 atomik oranda Cu:Ni ile CeO<sub>2</sub> infiltrre edilmiştir. H<sub>2</sub> yakıt olarak kullanıldığında sıcaklık arttıkça açık devre voltajı (OCV) değerinde yavaş bir şekilde düşme olduğu belirtilmiştir. Fakat CH<sub>4</sub> kullanımı için bunun zıt olduğu akım-voltaj eğrisiyle kanıtlanmıştır. CH<sub>4</sub>'ün elektrokimyasal davranışının sıcaklığa bağlı olduğu belirtilmiştir. Ayrıca 800 °C'de %90 maksimum güç şartlarında CH<sub>4</sub> ile 100 saat boyunca çalışıldığı zaman kararlı bir davranış elde edilirken, 750 °C'ye düşürüldüğü zaman hücre aktivitesinde ufak bir artış olduğu rapor edilmiştir.

Liu vd. (2015) ise glisin nitrat prosesiyle sentezlediği Cu-Ni alaşımını CeO<sub>2</sub> ile birlikte gözenekli YSZ yapısına infiltrre etmiştir. İlk olarak Cu-Ni mol oranı elektron mikroskopu sonuçları incelenerek 5:5 olarak belirlenmiştir. CeO<sub>2</sub>/Cu-Ni alaşım oranı performans ölçümleri sonucunda ağırlıkça 3:1 olarak elde edilmiştir. Ni anot ve Cu-Ni-CeO<sub>2</sub> anot karbon birikimlerinin kıyaslanması için her iki hücre de 750 °C'de 10 saat metan ile test edilmiştir. Test işleminden sonra biriken karbon miktarı Ni anot için 0,23g/g iken Cu-Ni-CeO<sub>2</sub> anot için 0,05g/g olarak rapor edilmiştir. Cu-Ni-

CeO<sub>2</sub> neredeyse 5 kat daha yüksek karbonlaşma direnci gösterdiği için hidrokarbon kullanımında alternatif anot olabileceği belirtilmiştir.

Ayrıca BaO infiltre edilmiş Ni/YSZ'nin KOYP için doğrudan metan kullanımı da literatürde yer alan farklı bir çalışmadır. Fakat BaO ile YSZ'nin reaksiyona girmesi nedeniyle istenilen performans elde edilememiştir (Islam ve Hill, 2014). Yapılan diğer çalışmalarda Ru (Iida vd., 2007), Au (Zhu ve Deevi, 2003) ve çok az miktarda Mo (Finnerty vd., 1998; Escudero vd., 2014) eklentisinin karbon oluşumunu engellediği belirtilmiştir. Fakat bu malzemeler pahalı olmaları nedeniyle literatür çalışmalarında çok fazla yer almamaktadırlar.

Sonuç olarak literatür çalışmaları göz önüne alındığında, bakır ve seryum oksitinin hidrokarbon yakıtlarla çalışan KOYP anodunda meydana gelen karbon birikimini iyileştirdiği görülmektedir. Bu yüzden bu çalışmada da bu malzemeler infiltre malzemesi olarak uygulanmış ve metan yakıtlı KOYP anodu için optimum oran ve miktarları deneysel olarak belirlenmiştir.

## BÖLÜM III

### DENEYSEL ÇALIŞMA

#### 3.1 MEG Üretimi

MEG üretimine en yüksek sinterlenme sıcaklığına sahip elektrolit destek yapısı ile başlanmıştır. Daha sonra sırasıyla anot ve katot elektrotları, elektrolitin farklı yüzeyine kaplanarak MEG üretimi üç adımda tamamlanmıştır. Üretim aşamalarının detayları aşağıda açıklanmıştır.

##### 3.1.1 Elektrolit üretimi

MEG üretimine ilk olarak elektrolit yapısının oluşturulmasıyla başlanmıştır. Elektrolit şerit döküm yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Şerit döküm çamuru, elektrolit tozu olan YSZ'ye bağlayıcı, ayırıcı, plastikleştirici ile birlikte yüksek saflıktaki alkol karışımı eklenerek hazırlanmıştır. Bağlayıcılar yardımıyla tozlar homojen olarak bir arada tutulurken, plastikleştirici ile şerit döküm için gerekli olan işlenebilirlik sağlanmıştır. Ayırıcı ise toz kümeleşmelerini önlemek amacı ile eklenmiştir. Elde edilen çamur zirkonyum bilyeler ile 24 saat karıştırılmıştır. Böylece tozların kümeleşmesi önlenerek homojen bir karışım oluşturulmuştur. Şerit döküm öncesi çamur içerisindeki alkolün bir miktarı manyetik karıştırıcı ile 30 dakika boyunca uzaklaştırılmıştır. Fotoğraf 3.1'de laboratuvarında kullanılmakta olan şerit döküm cihazı gösterilmiştir.



**Fotoğraf 3.1.** Şerit döküm cihazı

Elde edilen çamur istenilen döküm kalınlığını ayarlamayı sağlayan bıçak yardımı ile şerit döküm cihazında mylar üzerine dökülmüştür. Atmosferik havada kurutulduktan sonra döküm kalınlığı 35-38 $\mu$ m olarak ölçülmüştür. İstenilen boyutlarda kesilen yapraklar spatül kullanılarak mylar yüzeyinden ayrılmıştır. Beş adet yaprak üst üste konulup hidrolik pres ile birbirlerine yapıştırılmıştır (Fotoğraf 3.2 (a)). Daha homojen bir pres baskısı sağlamak için 50 °C’de 100 MPa basınç ile 15 dakika boyunca yeniden presleme işlemi gerçekleştirilmiştir (Fotoğraf 3.2 (b)). Presten çıkan elektrolit numuneleri lazer kesim cihazı ile istenilen boyutlarda kesilmiştir. Son olarak 1400 °C’de 5 saat boyunca sinterleme ile MEG destek kısmını oluşturacak olan elektrolit üretimi tamamlanmıştır.



**Fotoğraf 3.2.** Hidrolik pres (a) ve izostatik pres (b)

### 3.1.2 Elektrot üretimi

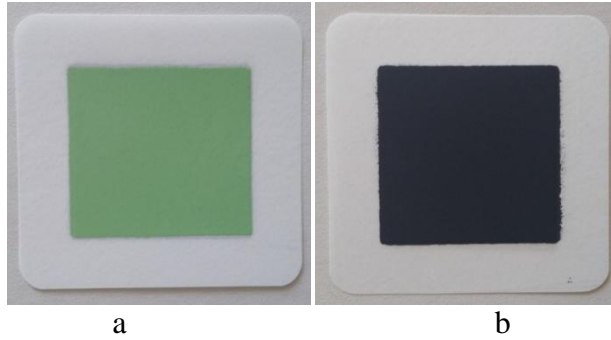
Elektrotlar, elektrolitin farklı yüzeylerine ipek baskı yöntemi ile işlenmiştir. Anot daha yüksek sinterleme sıcaklığına sahip olması nedeniyle elektrot üretiminin ilk basamağını oluşturmuştur. Anot katalizörü iki tabaka olarak işlenmiştir. İlk tabakayı Nikel Oksit-F/YSZ (kütlece % 60:40) tozlarının kullanıldığı AİT, ikinci tabakayı ise Nikel Oksit-A/YSZ (kütlece % 50:50) tozlarının kullanıldığı AAT oluşturmuştur. Farklı polietilen şişelerde hazırlanan AİT ve AAT tozlarına eklenen bağlayıcılar, seyrelticiler, alkol

karışımı ve gaz türlerinin transferi için gerekli gözenekliliği sağlamada kullanılan gözenek yapıcılar ile ipek baskı çamurları hazırlanmıştır. Fotoğraf 3.3'te görülen ipek baskı cihazı kullanılarak elektrolitin bir yüzeyine önce AİT, sonra ise AAT işlenerek 1300 °C'de 2,5 saat sinterleme ile anot elektrotunun üretimi tamamlanmıştır.



**Fotoğraf 3.3.** İpek baskı cihazı

Benzer olarak katot tarafında LSM/YSZ (kütlece % 50:50) işlevsel tabaka ve LSM akım toplama tabakaları elektrolitin diğer yüzeyine ipek baskı yöntemi ile işlenmiştir. 1100 °C'de 2,5 saat boyunca sinterleme ile katot elektrotunun üretimi de tamamlanmıştır. Fotoğraf 3.4'te üretilen 16 cm<sup>2</sup> aktif alana sahip elektrolit destekli KOYP gösterilmiştir.



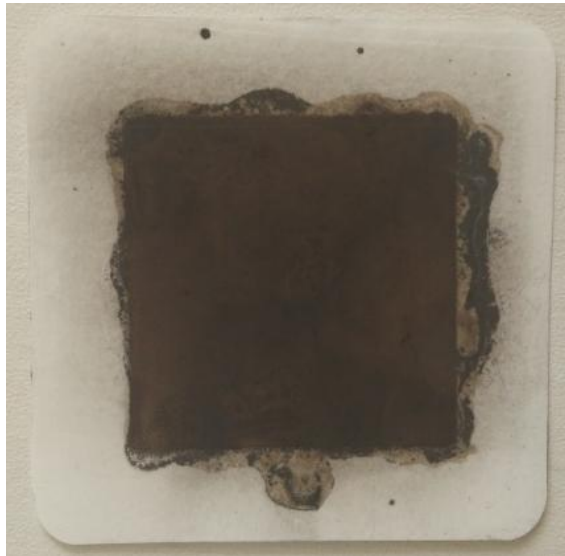
**Fotoğraf 3.4.** KOYP membran elektrot grubu (yeşil:anot, siyah:katot ve beyaz:elektrolit)

### 3.2 İnfiltre Yöntemi

Literatürde yapılan çalışmalara benzer olarak metan yakıt altında Ni-temelli KOYP anodundaki karbonlaşmanın önlenmesi için  $CeO_2$  ve Cu nitrat solüsyonlarının KOYP anot katalizörüne infiltre yöntemiyle eklenmesi işlemi aşağıdaki sırayla gerçekleştirilmiştir:

- İnfiltre yöntemi için ilk olarak farklı mol oranlarında bakır (II) nitrat ve seryum nitrat solüsyonları hazırlanmıştır.
- Hazırlanan solüsyonlar kılcallık etkisinden faydalanılarak farklı miktarlarda olmak üzere KOYP anot katalizörüne infiltre edilmiştir.
- İnfiltre edilen anotlar  $800\text{ }^{\circ}C$  sıcaklıkta 2 saat ısı işleme tabi tutulmuştur.
- Elde edilen infiltreli KOYP'lerin performans ve empedans ölçümleri ile optimum infiltre oran ve miktarları belirlenmiş ve bir sonraki basamakta bu değerler ile devam edilmiştir.
- Optimum mol oranı ve miktarı belirlendikten sonra anot nikel içeriği ve gözenekliliği yine performans ve empedans ölçümleri ile optimize edilmiştir.
- Değişen anot yapısı nedeni ile tekrar yüklemeler gerçekleştirilerek en yüksek karbon dayanımını sergileyen optimum veriler saptanmıştır.

Fotoğraf 3.5'te KOYP anot elektrotunun infiltre işleminden sonraki görüntüsü verilmiştir.



**Fotoğraf 3.5.** İnfiltre işlemi sonrası KOYP anot görüntüsü

### 3.3 Optimizasyon Çalışmaları

Literatür çalışmalarında NiO/YSZ anot katalizörünün karbonlaşma direncini arttırmak için seryum ve bakır infiltrasyonunun yaygın olarak kullanılan bir yöntem olduğu bilinmektedir. Fakat yapılan çalışmalarda sabit bir anot mikro yapısının modifikasyonu üzerine yoğunlaşıldığı görülmektedir. Bu nedenle anot içerisine eklenmesi gereken optimum bakır ve seryum miktarları seçilen anot yapısına bağlı olarak farklılık göstermektedir. Fakat bakır ve seryum eklenecek anodun gözenekliliği ve içeriği gibi anot üretim parametrelerinin gerek infiltre gerekse de son ürün özellikleri üzerinde önemli bir etkisi olmaktadır. Bu kapsamda yapılan deneysel çalışmalar ile yüksek karbon dayanımlı ve elektrokimyasal performansı yüksek olan KOYP anot üretimi için aşağıdaki parametreler incelenmiştir:

- Cu ve CeO<sub>2</sub> nitrat infiltre miktarı ve oranları,
- Cu ve CeO<sub>2</sub> nitrat infiltre solüsyon molaritesi,
- Anot gözenekliliği ve
- Anot Ni oranı.

Bu parametreler ile üretilen hücrelerin özellikleri Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2'de verilmiştir.

**Çizelge 3.1.** Farklı oran ve miktarlarda infiltre uygulanmış hücreler

Hücre No	Molarite (M)	İnfiltre miktarı (Cu: CeO <sub>2</sub> ) (mL)
<i>Hücre 1</i>	1	1:3
<i>Hücre 2</i>	1	2:3
<i>Hücre 3</i>	1	3:3
<i>Hücre 4</i>	1	4:3
<i>Hücre 5</i>	1	3:1
<i>Hücre 6</i>	1	3:2
<i>Hücre 7</i>	1	3:4
<i>Hücre 8</i>	0,5	3:2
<i>Hücre 9</i>	1,5	3:2
<i>Hücre 10</i>	2	3:2

**Çizelge 3.2.** Farklı anot özelliğine sahip hücre özellikleri

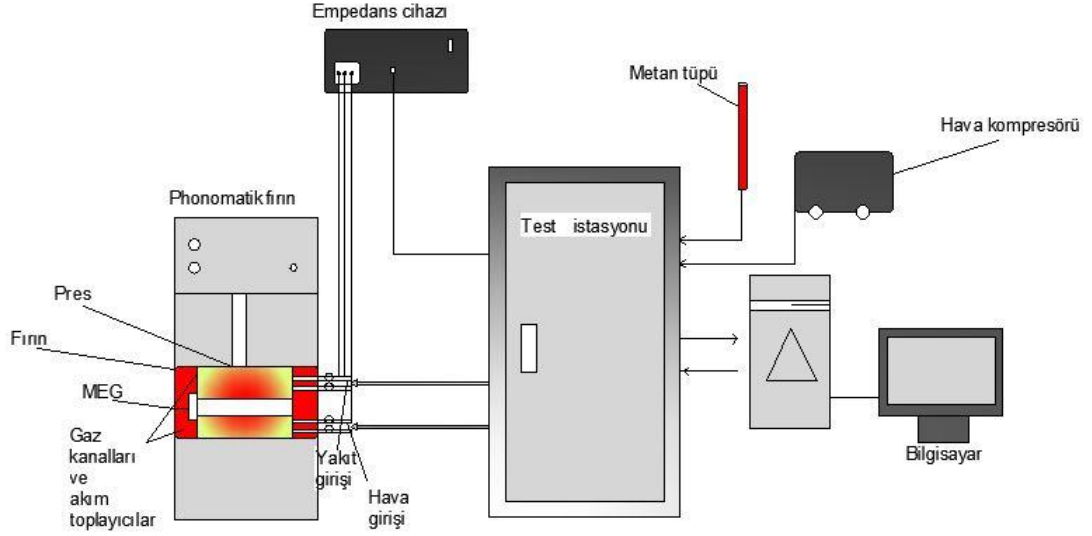
Hücre No	Gözenek yapıcı (Kütlece %)	Hücre No	Nikel içeriği (Ni-YSZ) (Kütlece %)
<i>Hücre 11</i>	0	<i>Hücre 13</i>	40-60
<i>Hücre 12</i>	10	<i>Hücre 14</i>	60-40

### 3.4 Karakterizasyon

Karakterizasyon çalışması için performans ve empedans ölçümlerinden yararlanılmıştır. Bu kapsamda gerçekleştirilen çalışmaların detayları aşağıda verilmiştir.

### 3.4.1 Performans karakterizasyonu

İnfiltrasyon yönteminin hidrokarbon yakıt kullanımında KOYP anot katalizörü performansı üzerindeki etkilerini görebilmek için performans ve empedans ölçümleri yapılmıştır. Şekil 3.1'de performans ve empedans ölçüm deney düzenekleri şematik olarak gösterilmiştir.



**Şekil 3.1.** Performans ve empedans ölçüm cihazlarının şematik gösterimi

Deneysel düzenek; akım-voltaj ölçümleri için yakıt pili test istasyonu, istenilen sıcaklığa ulaşmak için sıcaklık kontrollü fırın, metan tüpü, hava kompresörü, metan ve hava debilerini ölçmek için elektronik kontrollü debimetre ve verilerin toplanması için bir bilgisayardan oluşmaktadır. Performans ölçümlerini gerçekleştirmek için Arbin Instruments, FCTS model yakıt pili test istasyonu kullanılmıştır.

Performans ölçümleri için test hücresi hazırlanışı aşağıdaki sırayla gerçekleştirilmiştir:

- Üzerinde akış kanalları bulunan iki interkonnektör üzerine sızdırmazlık elemanları yerleştirilmiştir.
- İnterkonnektör yüzeylerine anot ve katot kontakt pastalar uygulanmıştır.
- Katot tarafı için kullanılacak olan crofer elek ve KOYP katot yüzeyine katot kontakt pasta uygulanarak hücre katot interkonnektöre yerleştirilmiştir.

- Bir sonraki adımda anot tarafı için kullanılacak olan elek ve KOYP anot yüzeyine anot kontak pasta uygulanarak anot interkonnektörü yerleştirilmiş ve hücre teste hazır hale getirilmiştir.

Test için fırına yerleştirilen KOYP sistemi için başlangıç olarak 3 bar basınç uygulanmıştır. Yakıt, hava ve kablo bağlantıları gerçekleştirildikten sonra fırın önce 400 °C'ye daha sonra 700 °C'ye çıkması için programlanmıştır. 400-700 °C sıcaklıklar arasında sistem azot gazı ile temizlenmiştir. 700 °C'de ilk olarak hidrojen ile 15 dakika indirgeme yapılan sisteme daha sonra metan yakıt bağlanmıştır. 5 saat boyunca metan yakıt ile çalıştırılan sistem 0.7 V çalışma voltajına denk gelen sabit akımda her bir saat boyunca çalıştırılmış ve her saatin sonunda akım-voltaj ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

### 3.4.2 Empedans karakterizasyonu

Empedans ölçümleri için ise deneysel düzeneğe sadece CH Instrument, Inc. CHI660B model empedans cihazı eklenmiştir. Ölçüm ve veriler için test istasyonu ile bağlantısı yapılmıştır. 5 saat boyunca metan yakıt ile çalıştırılan sistem için tüm I-V ölçümleri sonrasında üç nokta empedans ölçümü alınmıştır. Bu kapsamda elde edilen ölçümlerle anot direncinin oluşan karbon miktarına ve zamana bağlı olarak göstermiş olduğu değişim gözlemlenmiştir. Fotoğraf 3.6'da laboratuvarında kullanılan yakıt pili test istasyonu ve empedans ölçüm cihazı verilmiştir.

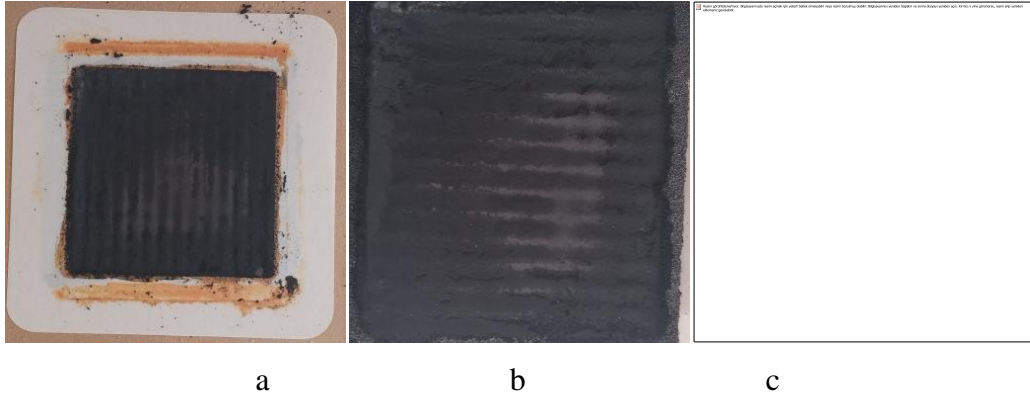


**Fotoğraf 3.6.** Laboratuvarında kullanılan yakıt pili test istasyonu (a) ve empedans ölçüm cihazı (b)

## BÖLÜM IV

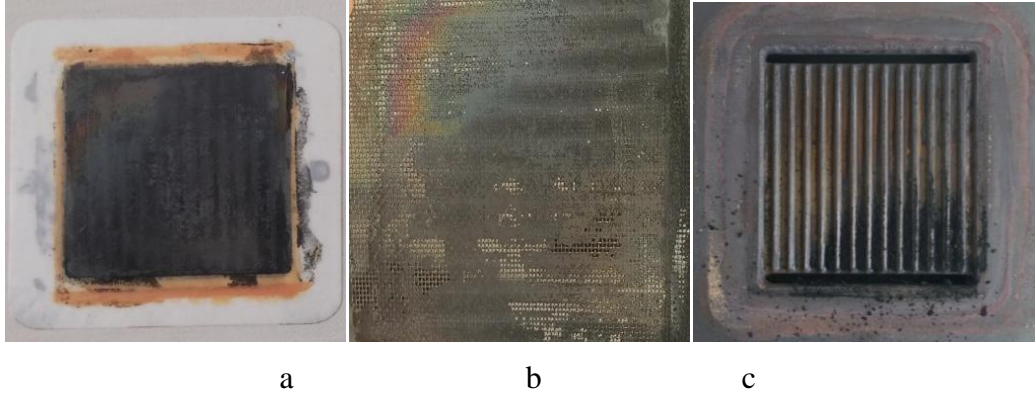
### BULGULAR

KOYP’de infiltre yönteminin etkisini gözlemleyebilmek amacı ile ilk olarak standart deneylerde olduğu gibi anot tarafında poroz nikel elek ve katot tarafında crofer elek kullanılarak infiltre edilmemiş KOYP kuru metan yakıt altında test edilmiştir. İnfiltrersiz hücre 700 °C’de sadece 2 saat test edilmiş ve 2 saat sonunda gaz akışı sağlanamaması nedeniyle deney sonlandırılmıştır. Bu durum hidrokarbonlar için çok iyi katalizör özelliğe sahip nikelin katı karbonlaşma reaksiyonu gerçekleştirerek aktivitesini kaybetmesiyle açıklanmıştır. Fotoğraf4.1’de gösterildiği gibi test sonrası infiltresiz anot yapısının, poroz nikelin ve akış kanallarının tamamen katı karbon ile kaplandığı gözlemlenmiştir. Özellikle metalik nikelden oluşan poroz nikelin önemli derecede karbonla kaplanmış olması, gaz akışındaki problemi açıklamaktadır.

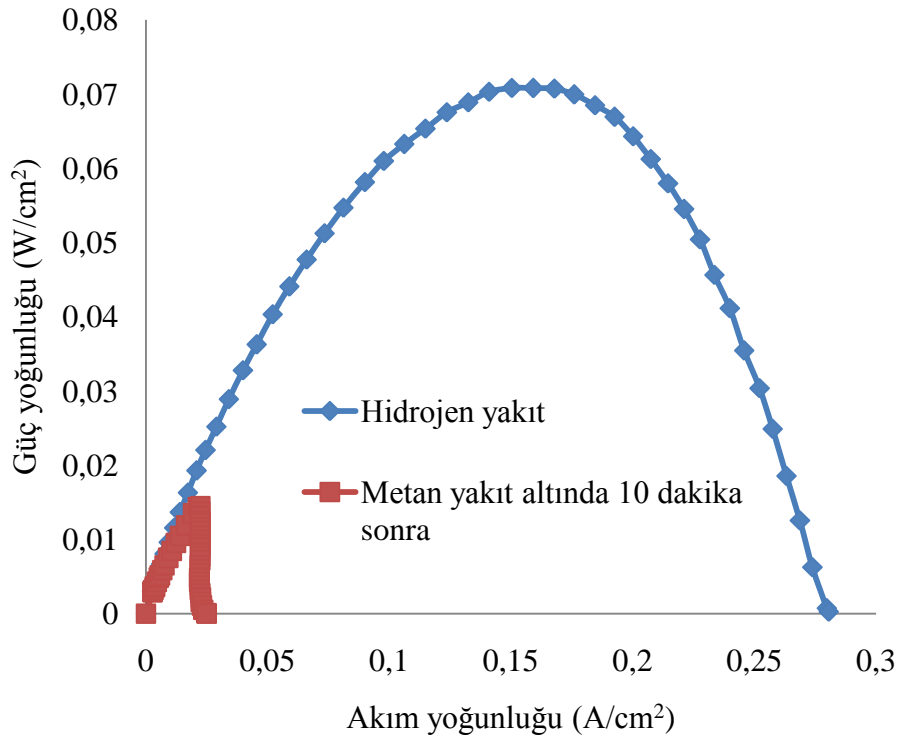


**Fotoğraf 4.1.** İnfiltrate edilmemiş hücrenin metan ile test edildikten anot yüzeyi (a), poroz nikel, (b) ve akış kanalları (c) fotoğrafları

Bu yüzden poroz nikel yerine anot tarafında da crofer elek kullanılarak yeni bir hücre hazırlanmıştır. Test edilen infiltresiz hücrenin 5 saat boyunca düşük performansla da olsa çalıştığı ve Fotoğraf 4.2’de gösterildiği gibi anot yapısı, crofer elek ve akış kanallarında poroz nikel eleğe kıyasla daha az karbon birikimi olduğu belirlenmiştir. Fakat bunun yanında ciddi bir performans düşüşü gerçekleştiği Şekil 4.1’deki I-P (akım-güç) grafiği ile gösterilmiştir. Güç yoğunluğundaki ani düşüş nikelin ilk 10 dakika gibi kısa bir süre içinde karbon birikimi nedeniyle ciddi oranda kaplanmasıyla açıklanmaktadır.



**Fotoğraf 4.2.** Poroz nikel yerine crofer elek ile metan yakıt altında test edilen infiltresiz hücrenin test sonrasındaki anot yüzeyi (a), crofer elek (b) ve akış kanalları (c) fotoğrafları

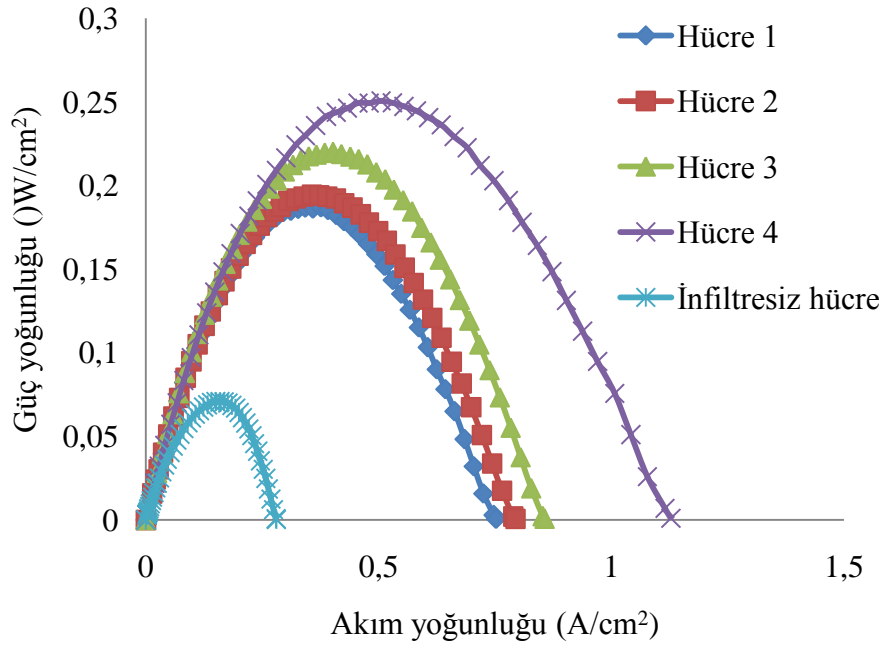


**Şekil 4.1.** İnfiltresiz hücrenin saf hidrojen ve metan yakıt altındaki performansları

## 4.1 İnfiltrre Miktarı ve Oranının Etkisi

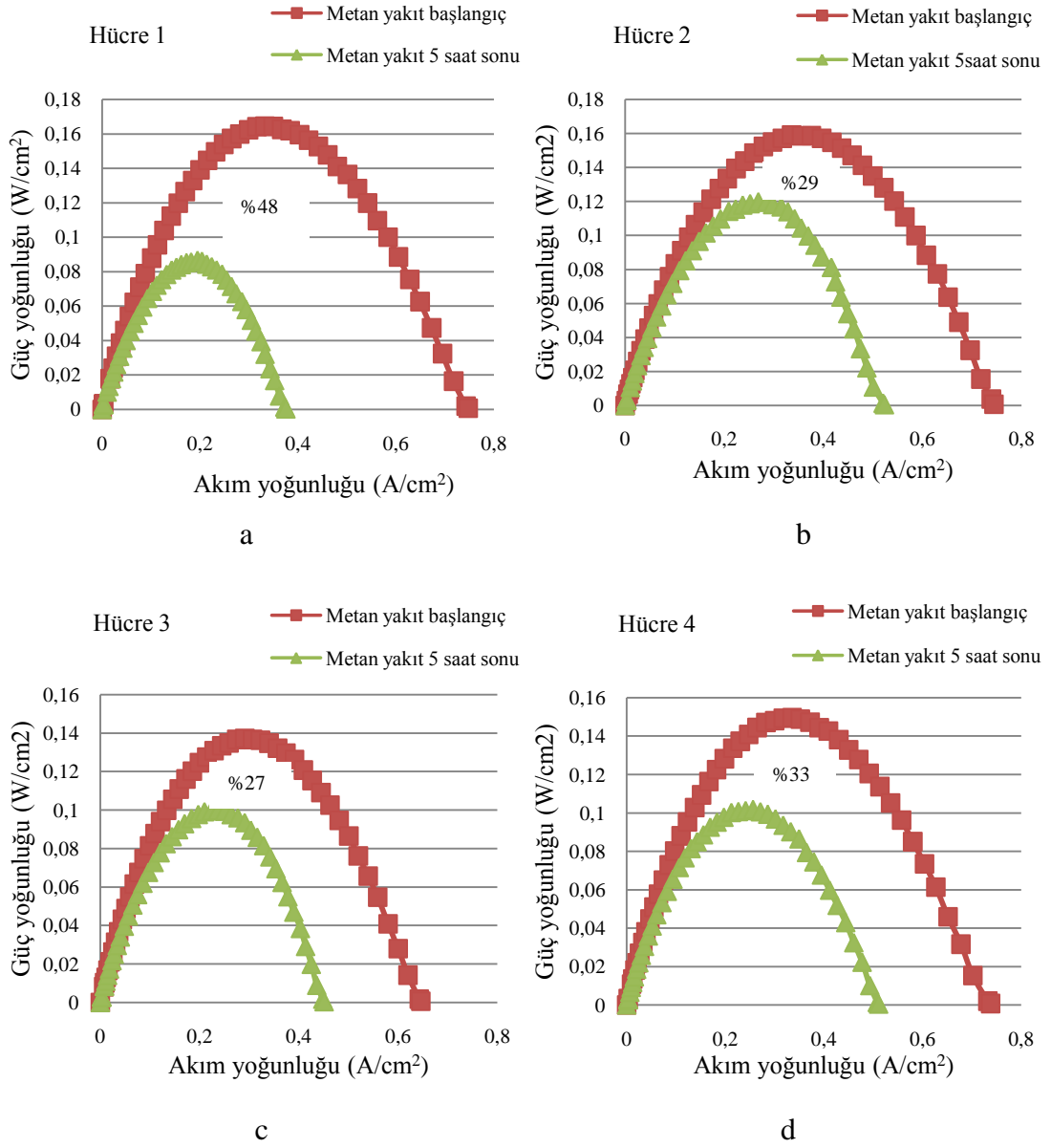
### 4.1.1 Cu içeriğinin etkisi

Optimum Cu miktarının belirlenmesi için 1M CeO<sub>2</sub> nitrat solüsyonundan 3 mL ve yine 1M olarak hazırlanmış olan Cu nitrat solüsyonundan ise farklı miktarlarda kullanılarak farklı anotlar imal edilerek hidrojen ve doğal gaz kullanılarak test edilmiştir. Hidrojen yakıt altında test edilen infiltreli hücrelerin performansları Şekil 4.2’de verilmiştir. İnfiltrresiz hücrenin performansı da karşılaştırma amaçlı olarak şekle eklenmiştir. Görüldüğü gibi anot içerisine eklenen Cu ve CeO<sub>2</sub>, hidrojen yakıt altındaki pil performansını önemli derecede iyileştirmektedir. Performanstaki bu artış, anot içerisine infiltre edilen gerek iyonik ve elektronik iletkenlik sergileyen gerekse de katalizör görevi gören CeO<sub>2</sub> ve elektronik iletken Cu fazları sayesinde anot elektrokimyasal reaksiyon bölgelerinin artmasının bir sonucudur. Öte yandan hücre performansındaki artışın infiltre edilen Cu miktarı ile birlikte arttığı görülmektedir. Bu durum, anot elektronik iletkenliğinin Cu miktarına bağlı olarak iyileşmesiyle açıklanmıştır.



Şekil 4.2. 1M 3 mL CeO<sub>2</sub> ve farklı Cu nitrat solüsyon miktarı ile infiltre edilmiş hücrelerin hidrojen yakıt altındaki performans değişimi

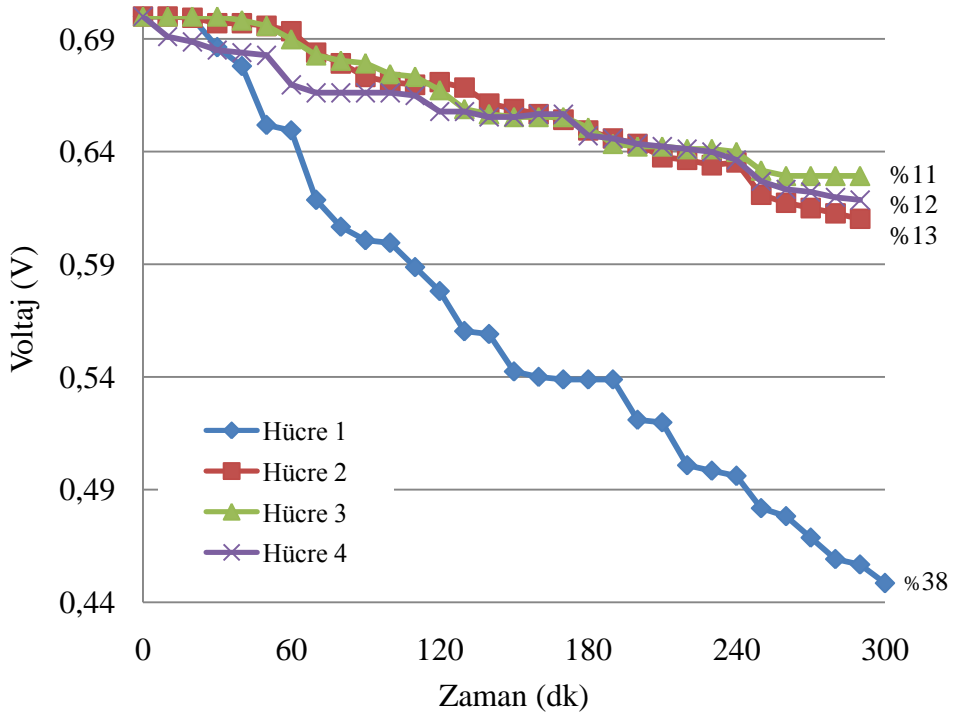
Hücrelerin metan yakıt altındaki performansları ise Şekil 4.3'te karşılaştırılmıştır. Hücrelerin metan yakıt ile başlangıç ve 5 saat sonraki performanslarının yer aldığı bu şekilden de görüleceği gibi en yüksek başlangıç performansını Hücre 1 sergilemiştir.



**Şekil 4.3.** 1M 3 mL CeO<sub>2</sub> ve farklı Cu nitrat solüsyon miktarı ile infiltre edilmiş hücrelerin metan yakıt ile test öncesi ve sonrası performansları: Hücre 1 (a), Hücre 2 (b), Hücre 3 (c) ve Hücre 4 (d)

Daha önce de bahsedildiği gibi anot içerisine eklenen CeO<sub>2</sub> katalitik aktivitenin yanı sıra anot iyonik ve elektronik iletkenliğinin artmasını sağlamaktadır. Cu ise anoda elektronik iletkenlik kazandırma görevinin yanında karbonlaşmayı önleme görevi de görmektedir.

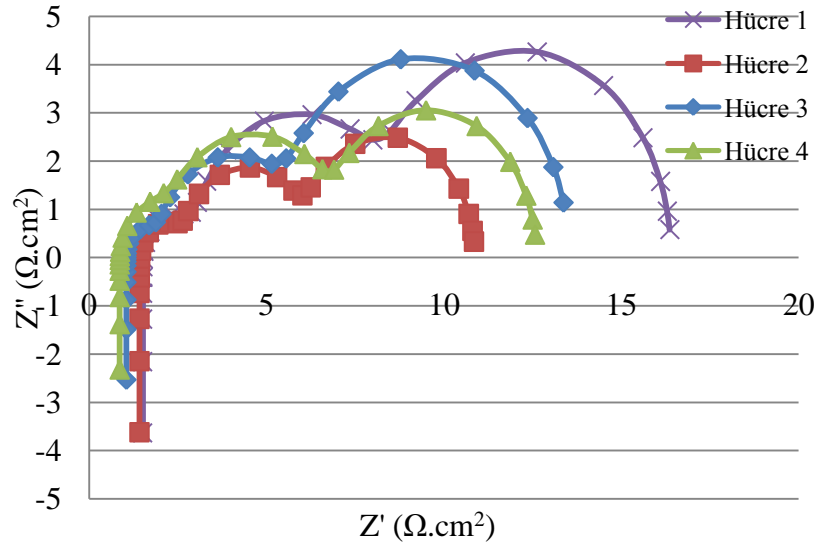
Bu kapsamda infiltre edilen fazlar arasında bir denge olması gerekmektedir. Öte yandan bir başka denge ise yükleme miktarları ile gözeneklilik arasında kurulmalıdır. Artan infiltre miktarları ile ters orantılı olarak azalacak anot gözenekliliği, gaz geçiş problemlerine neden olarak hücre performans kayıplarını ortaya çıkarmaktadır. Bütün bu parametreler göz önüne alındığında bu dengelerin başlangıç performansı açısından Hücre 1’de sağladığı görülmektedir. Fakat metan yakıt altındaki 5. saatin sonundaki performanslar göz önüne alındığında en iyi karbon dayanımının %27’lik bir performans kaybı gösteren Hücre 3’te olduğu görülmektedir. Şekil 4.4’te verilen sabit akım testlerinden elde edilen zamanla değişen voltaj değerleri de bu durumu doğrulamaktadır. Metan yakıt altında başlangıç performansı en yüksek olan Hücre 1 ise 5. saatin sonunda %50’ye yakın bir performans kaybı sergilemiştir. Bu durum hücrenin anot kısmındaki yetersiz Cu miktarına bağlanmıştır.



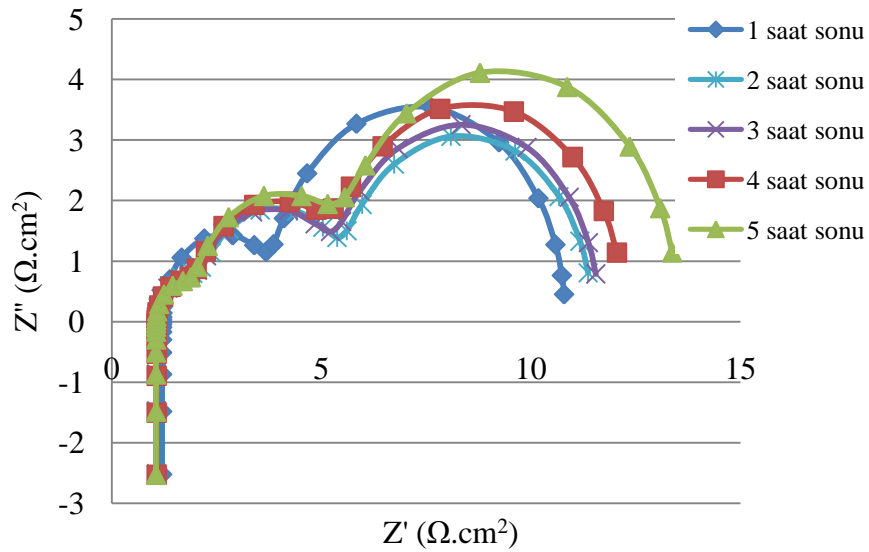
**Şekil 4.4.** 1M 3 mL CeO<sub>2</sub> ve farklı Cu nitrat solüsyon miktarı ile infiltre edilmiş hücrelerin metan yakıt altındaki performans değişimi

Şekil 4.5 farklı oranlarda Cu ile infiltre edilmiş anot içeren hücrelerin 5 saat metan yakıt ile çalıştırıldıktan sonraki empedans sonuçlarını göstermektedir. Beklenildiği gibi en yüksek toplam direnç en düşük gücü ortaya koyan Hücre 1’den elde edilmiştir. 5. saat sonunda sadece %11 performans kaybı ile en yüksek karbonlaşma dayanımı gösteren

Hücre 3'ün zamanla değişen hücre direnç değerleri ise Şekil 4.6'da verilmiştir. Görüldüğü gibi metan yakıt altındaki karbonlaşmanın bir sonucu olarak hücrenin toplam direnci zamanla yavaş da olsa artmaktadır. Bütün bu sonuçlar değerlendirildiğinde, Ni/YSZ anoda infiltre edilmesi gereken optimum 1M solüsyondan 3 mL olarak belirlenmiştir.



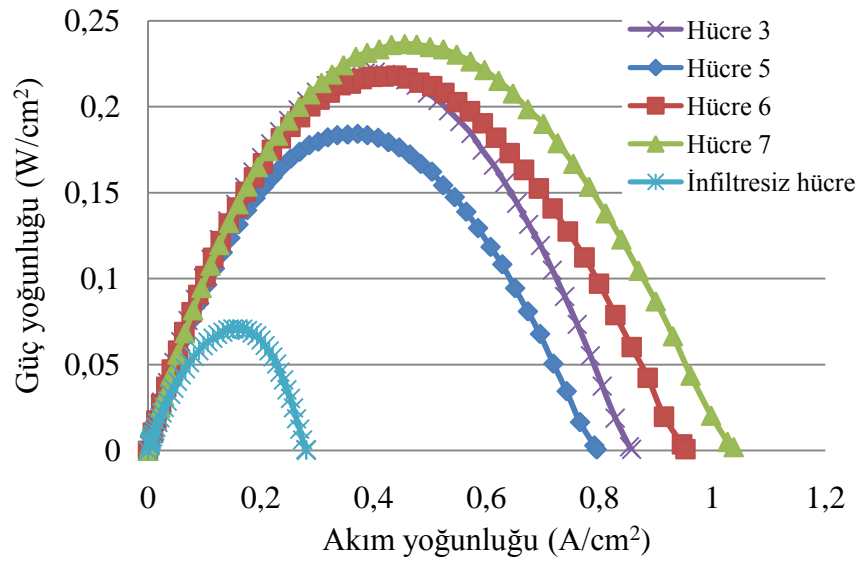
**Şekil 4.5.** Anot içerisine infiltre edilen farklı Cu miktarlarının metan yakıt altında 5 saat çalıştırma sonrasındaki hücre direncine olan etkisi



**Şekil 4.6.** Hücre 3 direncinin zamanla değişimi

#### 4.1.2 CeO<sub>2</sub> içeriğinin etkisi

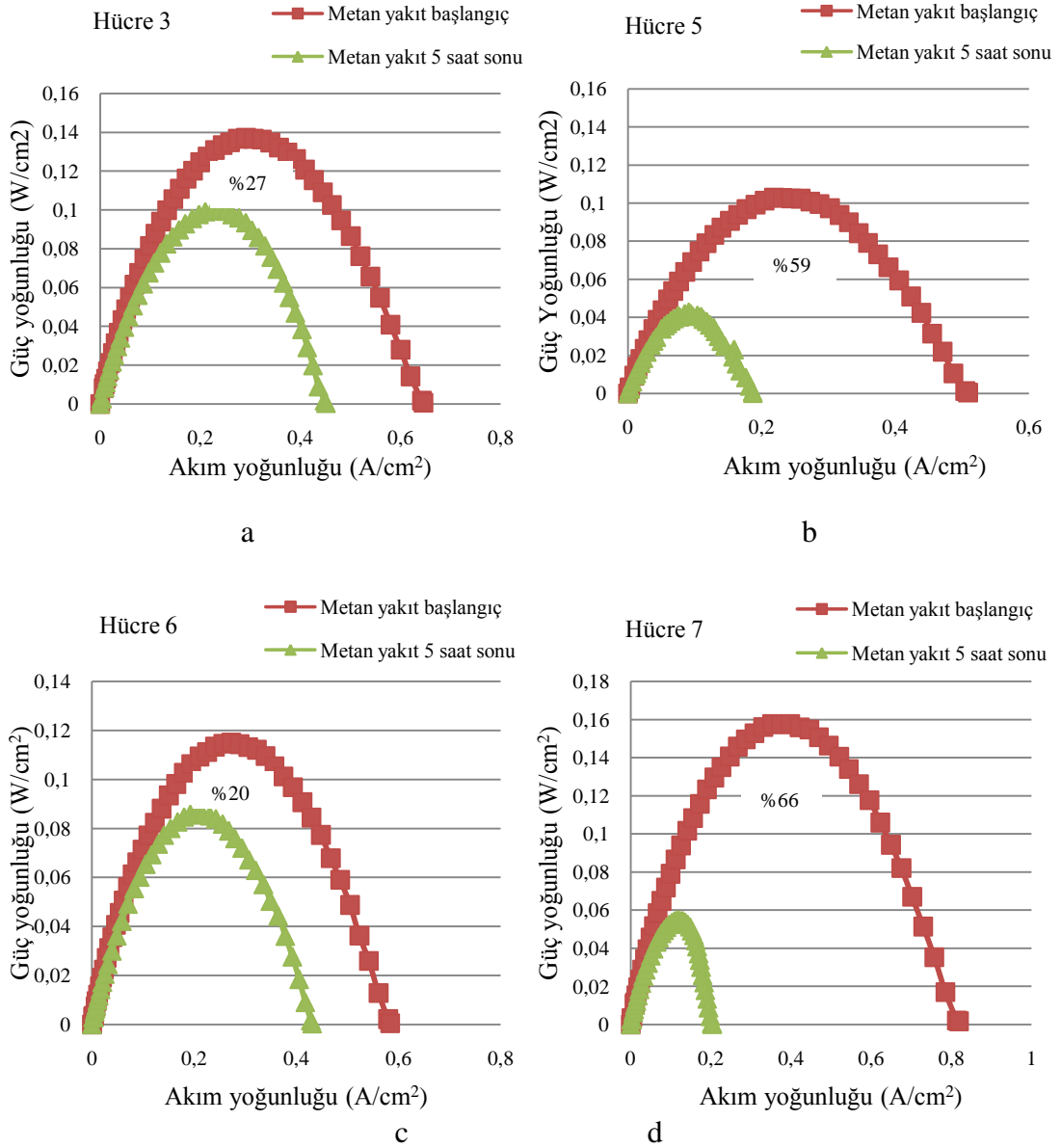
Cu miktarının optimizasyonunun ardından anoda infiltre edilmesi gereken CeO<sub>2</sub> miktarı üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu kapsamda 3 mL olarak optimize edilen Cu nitrat solüsyonu sabit tutularak farklı oranlarda 1M CeO<sub>2</sub> nitrat solüsyonu ile infiltre edilmiş anot içeren hücreler hazırlanmıştır. Hücrelerin 700 °C’de hidrojen yakıt altındaki performans karşılaştırması Şekil 4.7’de verilmiştir. 3 mL CeO<sub>2</sub> nitrat solüsyon miktarından daha düşük yüklemelerde hücre performansındaki düşüş dikkat çekmektedir. Bu durum anottaki CeO<sub>2</sub> içeriğine bağlı olarak düşen iyonik ve elektronik iletkenliğin yanı sıra azalan katalitik aktiviteye de bağlanmıştır. CeO<sub>2</sub> infiltre miktarının 4 mL’ye çıkarılması ile hücrenin hidrojen yakıt altındaki performansı bir miktar iyileşse de ciddi bir performans artışının olmadığı görülmektedir.



Şekil 4.7.1M 3 mL CeO<sub>2</sub> ve farklı Cu nitrat solüsyon miktarı ile infiltre edilmiş hücrelerin hidrojen yakıt altındaki performans değişimi

Hücrelerin metan yakıt altındaki başlangıç ve 5. saatin sonundaki performansları Şekil 4.8’de verilmiştir. Bir önceki sonuçlarla benzer olarak metan yakıt altında en yüksek performansı 4 mL CeO<sub>2</sub> ve 3 mL Cu nitrat solüsyonları ile infiltre edilmiş anot içeren Hücre 7 sergilese de 5. saat sonunda bu hücrenin performansının %66 azaldığı görülmektedir. Karbonlaşmanın bir sonucu olarak ortaya çıkan bu durum gerek CeO<sub>2</sub> gerekse Cu miktarlarının ilk performanstan ziyade minimum performans kaybını ortaya

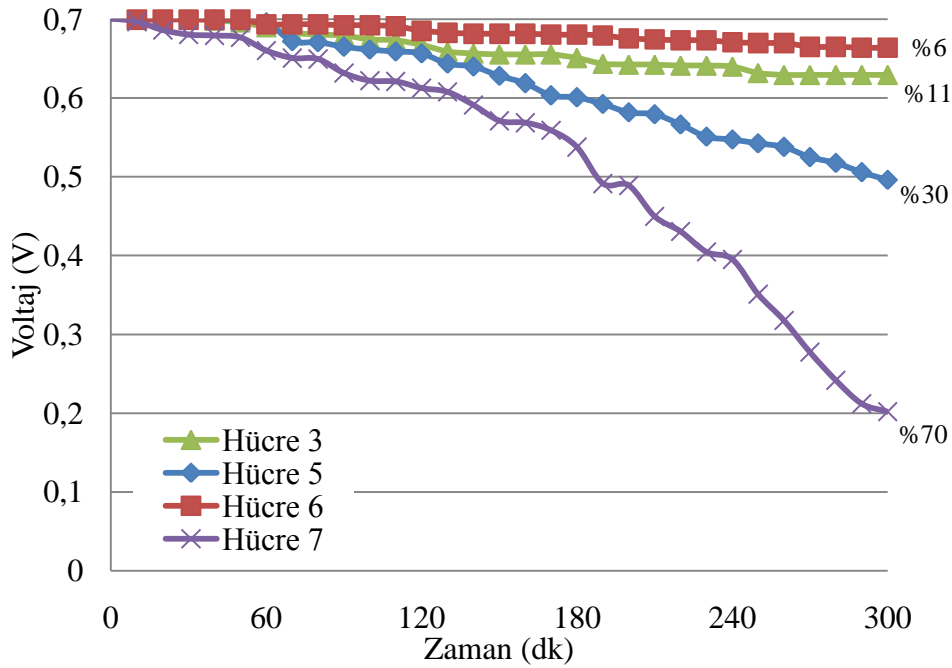
koyacak şekilde optimize edilmesi zorunluluğunu doğurmaktadır. Bu kapsamda en yüksek karbon dayanımı, 5. saat sonunda en düşük performans kaybı yaşayan Hücre 6'dan elde edilmiştir.



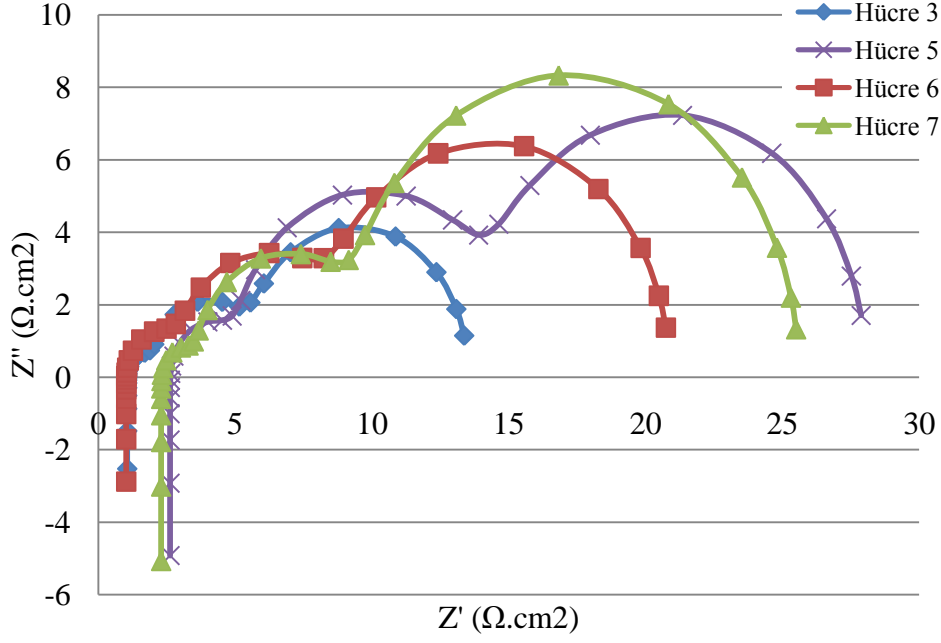
**Şekil 4.8.** 1M 3 mL Cu ve farklı CeO<sub>2</sub> nitrat solüsyon miktarı ile infiltre edilmiş hücrelerin metan yakıt ile test öncesi ve sonrası performansları: Hücre 3 (a), Hücre 5 (b), Hücre 6 (c) ve Hücre 7 (d)

Her ikisi de 1M olarak hazırlanan CeO<sub>2</sub> nitrat solüsyonundan 2 mL ve Cu nitrat solüsyonundan 3 mL kullanılarak anot tabakası infiltre edilen bu hücrenin 5 saat boyunca performanslarının karşılaştırılması Şekil 4.9'da verilmiştir. Hücrelerin 0,7 V

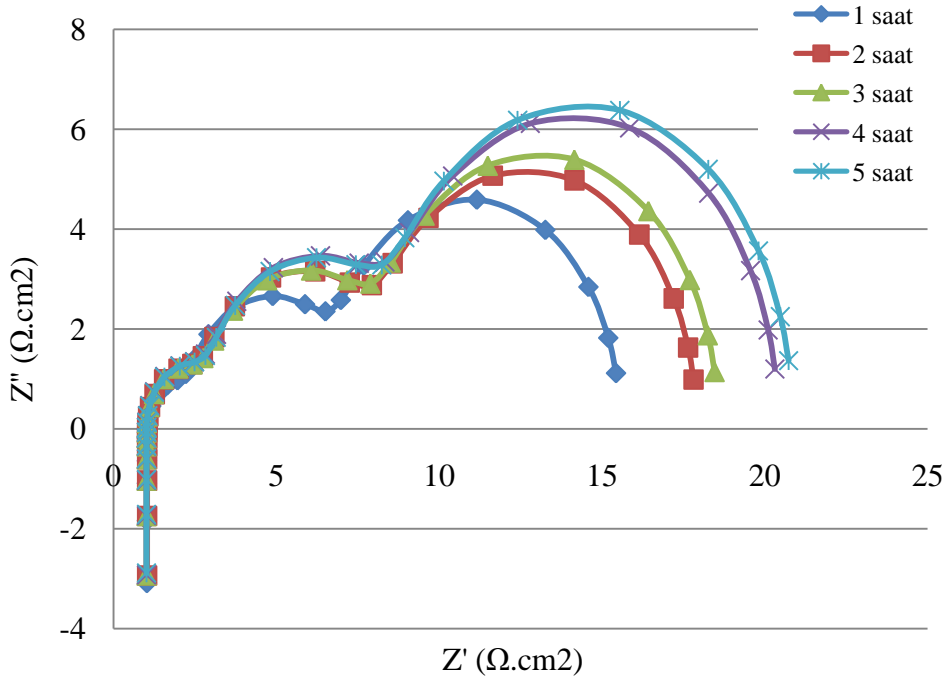
çalışma voltajında sergiledikleri akımın sabitlendiği bu deneylerde beklenildiği gibi en düşük performans kaybını dolayısı ile en iyi karbon dayanımını Hücre 6 ortaya koymuştur. Şekil 4.10'da verilen empedans kaybını dolayısı ile en iyi karbon dayanımını Hücre 6 sergilemiştir. Şekil 4.10'da verilen empedans sonuçları, Hücre 5 ve Hücre 7'de yaşanan ciddi performans kayıplarının artan karbon birikimine bağlı olarak artan polarizasyon dirençlerinin bir sonucu olduğunu göstermektedir. En yüksek karbon dayanımını sergileyen Hücre 6'nın metan yakıt altındaki direnç değişimi Şekil 4.11'de verilmiştir. Zamanla artan hücre direnci az da olsa meydana gelen karbon birikimine işaret etmektedir. Bütün sonuçlar değerlendirildiğinde Ni/YSZ anoda yüksek karbon dayanımı kazandırmak için infiltre edilmesi gereken optimum Cu ve CeO<sub>2</sub> miktarları, her ikisi de 1M olarak hazırlanmış 3 mL Cu ve 2 mL CeO<sub>2</sub> nitrat olarak belirlenmiştir. Bu oranlarda infiltre edilen hücrenin ve elemanlarının 5 saat metan altında çalışma sonrasındaki fotoğrafları Fotoğraf 4.3'te verilmiştir. Önceki durumlarla kıyaslandığında karbonlaşmanın azaldığı açık bir şekilde görülmektedir.



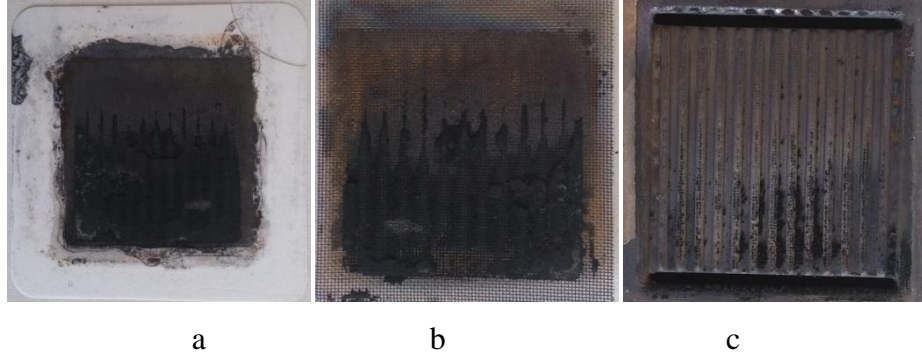
**Şekil 4.9.** 1M optimum Cu miktarı ve farklı CeO<sub>2</sub> nitrat solüsyon miktarı ile infiltre edilmiş hücrelerin metan yakıt ile performans değişimi



Şekil 4.10. Farklı oranlarda CeO<sub>2</sub> infiltre edilmiş hücrelerin 5 saat metan yakıt altında çalışma sonrasındaki empedans sonuçları



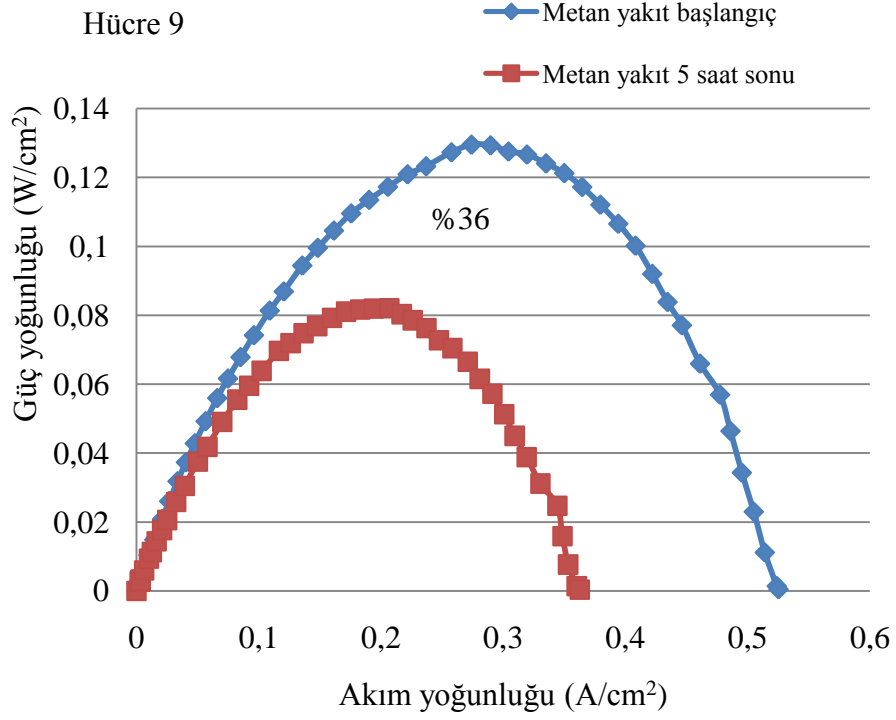
Şekil 4.11. Hücre 6'nın metan yakıt altındaki zamanla değişen empedans sonuçları



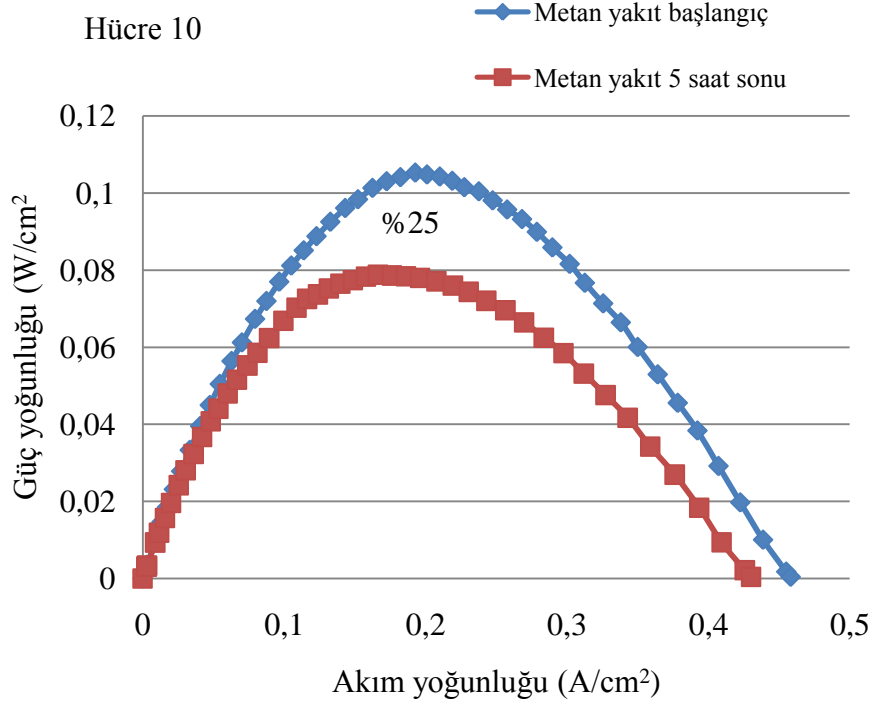
**Fotoğraf 4.3.** Hücre 6'nın doğrudan metan yakıt ile test edildikten sonraki anot yüzeyi (a), crofer elek (b) ve akış kanalları (c) fotoğrafları

#### 4.2 Cu ve CeO<sub>2</sub> İnfiltrasyonunun Etkisi

Önceki çalışmalarda optimize edilen Cu ve CeO<sub>2</sub> nitrat solüsyonlarının miktarları (3:2 mL) korunarak farklı molaritelerde hazırlanmış Cu ve CeO<sub>2</sub> nitrat solüsyonları ile infiltre edilmiş hücreler hazırlanmıştır. Hücrelerin metan yakıt altındaki başlangıç ve 5 saat sonraki performansları Şekil 4.12'de verilmiştir. Fakat anodu 0,5M solüsyonlarla infiltre edilmiş Hücre 8 çok kısa sürede karbonla kaplandığı için bu hücrenin hidrojen yakıt ile 10 dakikalık metan yakıt ile çalıştırılması sonuçları Şekil 4. 13'te verilmiştir. Hücre 8'in bu düşük performansı azalan solüsyon molaritesine bağlı olarak azalan Cu miktarı ile açıklanmıştır. Sırası ile 1,5M ve 2 M solüsyonlar ile infiltre edilen Hücre 9 ve Hücre 10, 5 saat metan ile çalıştıktan sonra 1M solüsyonlar ile infiltre edilmiş Hücre 6'ya göre daha yüksek performans kaybı yaşamıştır. Benzer durum Şekil 4.14'te verilen sabit akımdaki zamanla değişen voltaj eğrilerinde de görülmektedir. En düşük performans kaybını dolayısı ile en yüksek karbonlaşma direncini 1M Cu ve CeO<sub>2</sub> nitrat solüsyonları ile infiltre edilen Hücre 6 göstermiştir. Bu yüzden gerek Cu gerekse de CeO<sub>2</sub> nitrat solüsyonları için solüsyon molaritesi 1M olarak optimize edilmiştir.

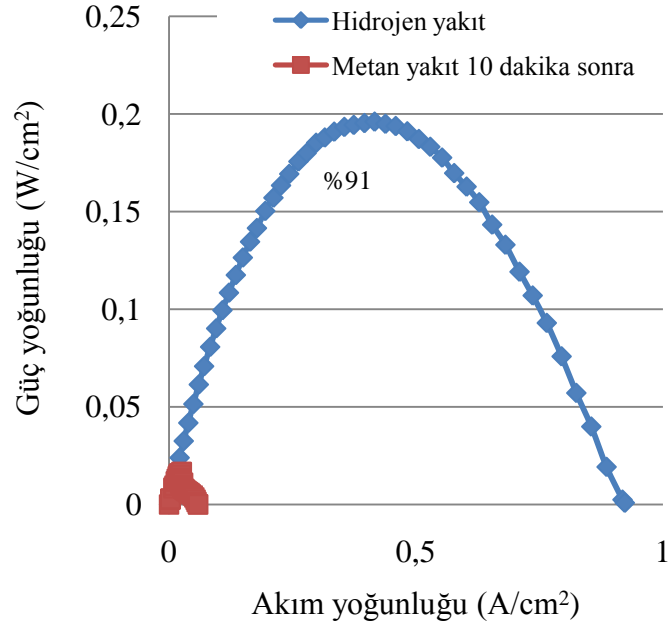


a

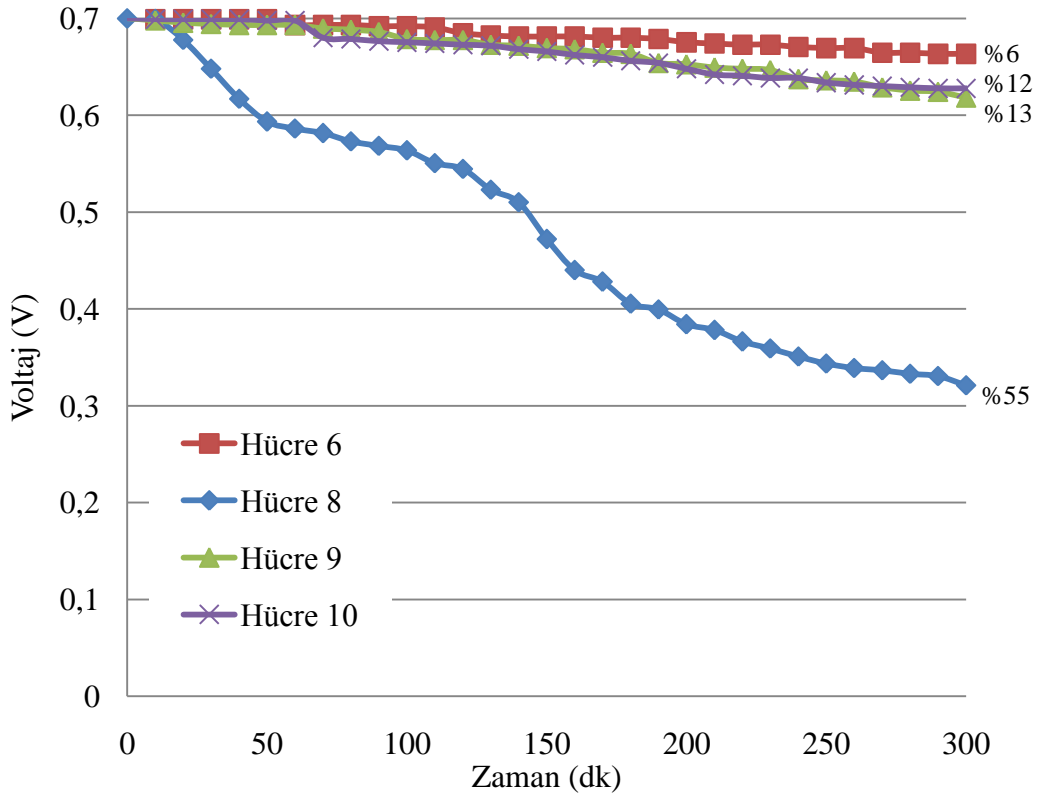


b

**Şekil 4.12.** Farklı molar oranlarda infiltre edilmiş hücrelerin metan yakıt ile test öncesi ve sonrası performansları: Hücre 9 (a) ve Hücre 10 (b)



Şekil 4.13. Hücre 8'in saf hidrojen ve metan yakıt altındaki performansları

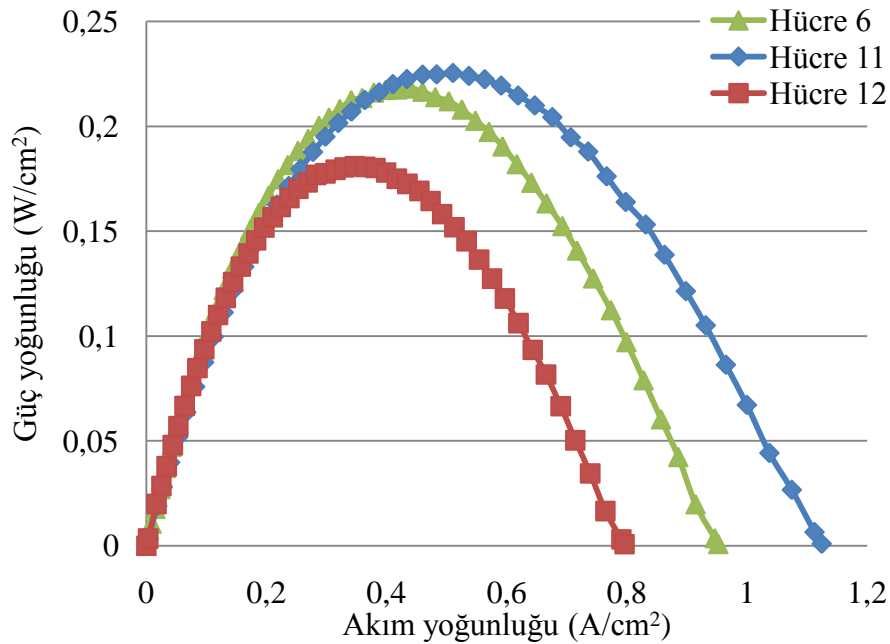


Şekil 4.14. Farklı molar oranlar ile infiltre edilmiş hücrelerin metan yakıt ile performans değişimi saf hidrojen ve metan yakıt altındaki performansları

### 4.3 Anot Yapısının Etkisi

#### 4.3.1 Anot gözenekliliğinin etkisi

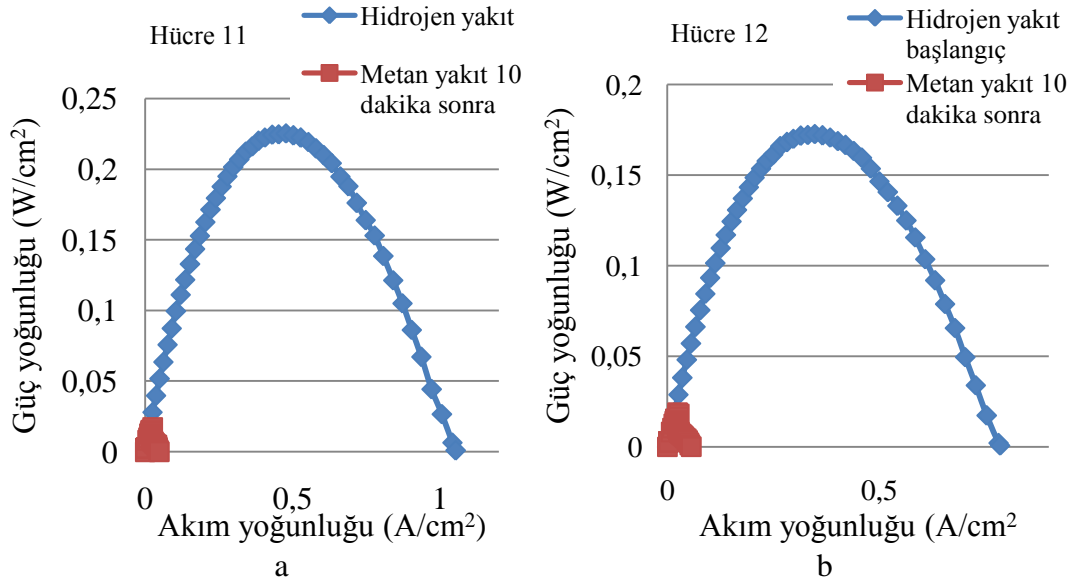
Anot gözenekliliğinin metan yakıt altındaki performansa olan etkisinin incelenmesi için farklı gözenek yapıcı miktarları içeren anot ipek baskı çamurları hazırlanmıştır. Anot tozuna göre kütlece %0,%5 ve %10 gözenek yapıcı kullanılarak imal edilen anot tabakası içeren hücrelerin hidrojen yakıt altındaki performansları Şekil 4.15'te karşılaştırılmıştır. Azalan anot gözenekliliği ile hücre performansında artış olduğu görülmektedir. Hücre 11 performansındaki bu iyileşme, azalan gözenekliliğe bağlı olarak artan üçlü faz bölgeleri ile ilişkilendirilmiştir. Benzer şekilde artan gözeneklilik ise daha az elektrokimyasal reaksiyon bölgesi oluşturacağı için Hücre 12'nin performansı daha düşük olmaktadır.



**Şekil 4.15.** 1M 3 mL Cu ve 2 mL CeO<sub>2</sub> nitrat solüsyon miktarı ile infiltre edilmiş farklı gözenekliliğe sahip hücrelerin hidrojen yakıt altındaki performans değişimi

Farklı anot gözenekliliğine sahip hücrelerin optimize edilen infiltre oran ve miktarlarında infiltresi sonrası hidrojen ve metan yakıt altındaki performans karşılaştırmaları Şekil 4.16'da verilmiştir. Gerek Hücre 6'ya göre daha düşük anot

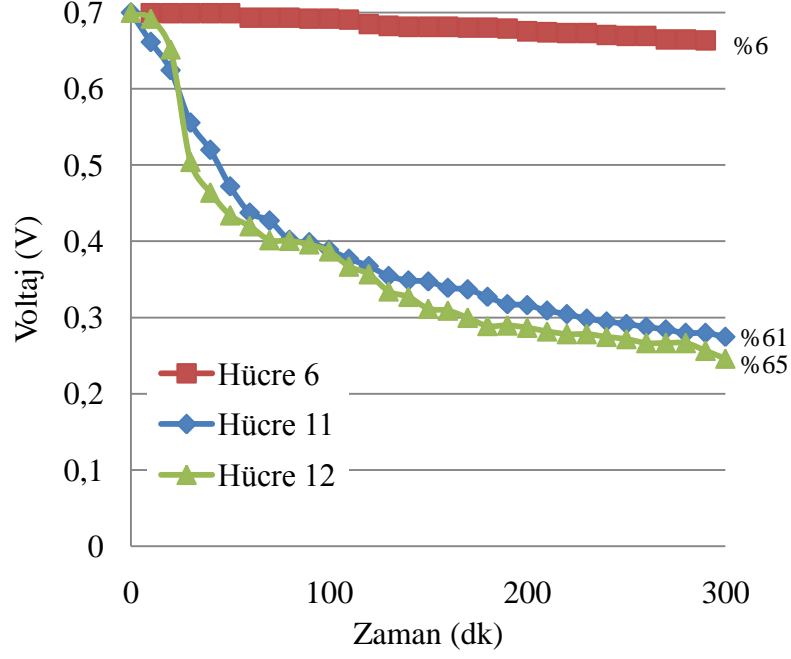
gözenekliliğine sahip olan Hücre 11 gerekse de daha yüksek gözenekliliğe sahip olan Hücre 12'nin metan performanslarının çok hızlı bir şekilde düştüğü görülmektedir.



**Şekil 4.16.** 1M 3 mL Cu ve 2 mL CeO<sub>2</sub> nitrat solüsyon miktarı ile infiltre edilmiş farklı gözenekliliğe sahip hücrelerin saf hidrojen ve metan yakıt altındaki performansları:

Hücre 11 (a) ve Hücre 12 (b)

Hücre 11'in bu hızlı performans kaybı azalan gözeneklilik ve gözenek boyutuna bağlı olarak oluşan karbonların anodu hızlı bir şekilde deaktive etmesiyle açıklanmıştır. Özellikle yakıtla ilk temas eden bölgede başlayan karbonlaşmanın, düşük gözeneklilikle birleşerek anoda yakıtın dağılmasını engellediği düşünülmektedir. Hücre 12'deki durum ise artan gözenekliliğin sonucunda yapılan infiltrenin yetersiz kalmasına bağlanmıştır. Bütün hücreler aynı miktar ve oranlarda infiltre edilmesine karşın, Hücre 12'nin gözenek miktarı çok daha fazla olduğu için daha fazla oranda nikelin metanla temas halinde olması beklenmektedir. Bu yüzden bu hücre de metan yakıt verilir verilmez Hücre 11'e benzer şekilde çok hızlı bir şekilde karbonla kaplanarak büyük bir performans kaybı yaşamıştır.



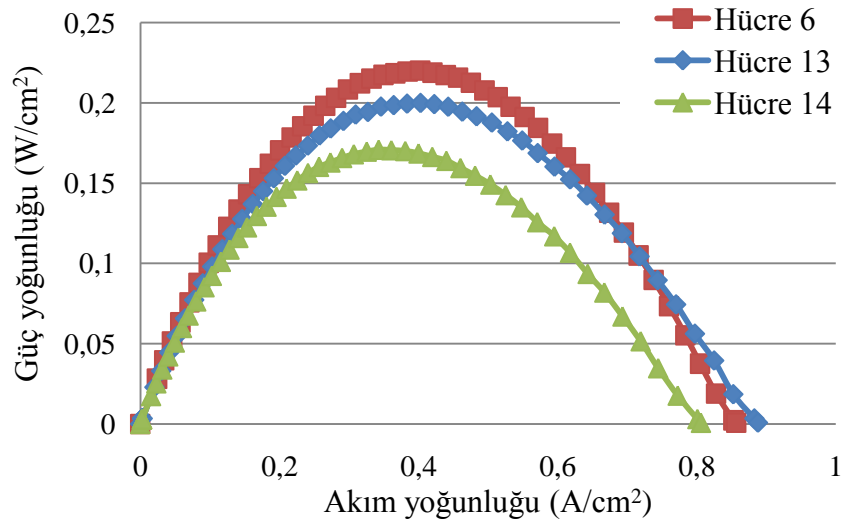
**Şekil 4.17.** 1M 3 mL Cu ve 2 mL CeO<sub>2</sub> ile infiltre edilmiş farklı gözenek yapıcı oranlarına sahip hücrelerin metan yakıt ile performans değişimi

Hücrelerin sabit akımda elde edilen voltaj değişimleri ise Şekil 4.17’de verilmiştir. Görüldüğü gibi ipek baskı çamuruna kütlece %5’ten daha az ve daha fazla oranlarda gözenek yapıcı eklenen anot içeren hücreler metan yakıt altındaki 5. saatin sonunda %60’ın üzerinde bir performans kaybı yaşamıştır.

#### 4.3.2 Nikel içeriğinin etkisi

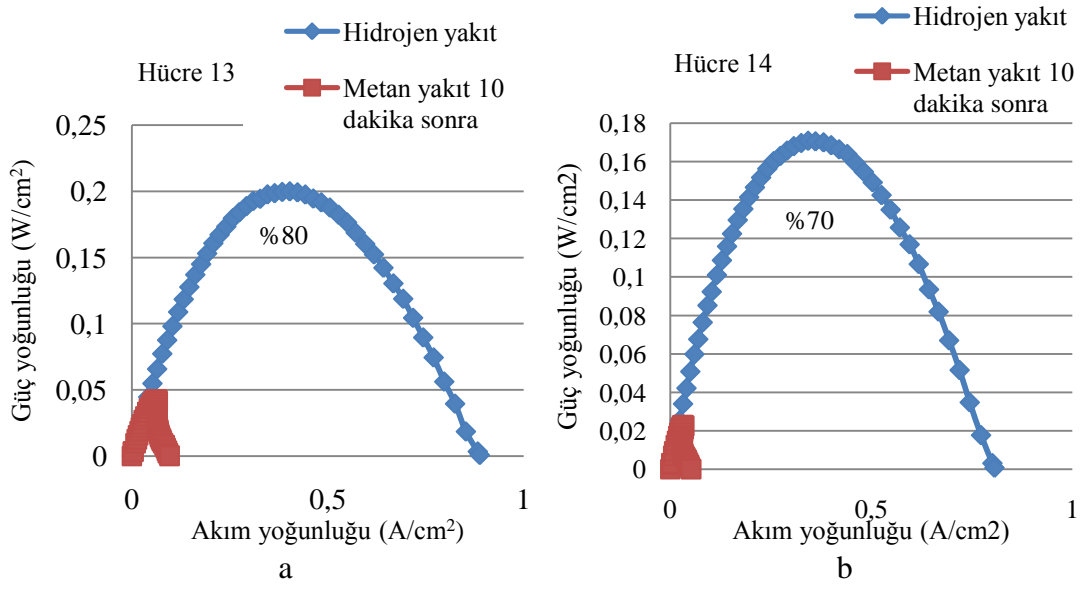
Anot nikel içeriğinin metan yakıt altındaki hücre performansına olan etkisinin incelenmesi için kütlece %50-50 Ni/YSZ içeren anodun yanı sıra %40-60 Ni/YSZ ve %60-40 Ni/YSZ içeriğine sahip anotlar hazırlanmıştır. Bütün anotlar daha önceki çalışmalarda optimize edilen her ikisi de 1M olarak hazırlanmış 3 mL Cu ve 2mL CeO<sub>2</sub> nitrat solüsyonları ile infiltre edilmiştir. Hücrelerin hidrojen yakıt altındaki performans grafikleri Şekil 4.18’de verilmiştir. Görüldüğü gibi kütlece %50’den daha düşük ve yüksek oranlarda nikel içeren anotlara sahip olan hücrelerin hidrojen performansları daha düşük olmaktadır. Gerek azalan gerekse de artan nikel miktarına bağlı olarak yaşanan performans kaybı üçlü faz bölgeleri ile ilişkili olmaktadır. Artan nikel oranı, her ne kadar katalitik aktivite ve elektronik iletkenliği arttırsa da azalan YSZ fazından kaynaklanan anot iyonik iletkenliğinde bir azalmaya sebep olmaktadır. Buna bağlı

olarak azalan anot elektrokimyasal reaksiyon bölgelerinin bir sonucu olarak Hücre 14, Hücre 6'ya göre daha düşük bir hidrojen performansı sergilemiştir. Öte yandan artan YSZ fazından dolayı iyonik iletkenlikte bir iyileşme sağlasa da, azalan üçlü faz bölgesi, katalizör miktarı ve elektronik iletkenliğe bağlı olarak bu durum da yine performans kaybıyla sonuçlanmaktadır. Nikel ve YSZ, elektronik ve iyonik iletkenlik ve katalitik aktivitedeki uyum ise kütlece eşit oranlarda Ni ve YSZ içeren anottan elde edilmiştir (Hücre 6).



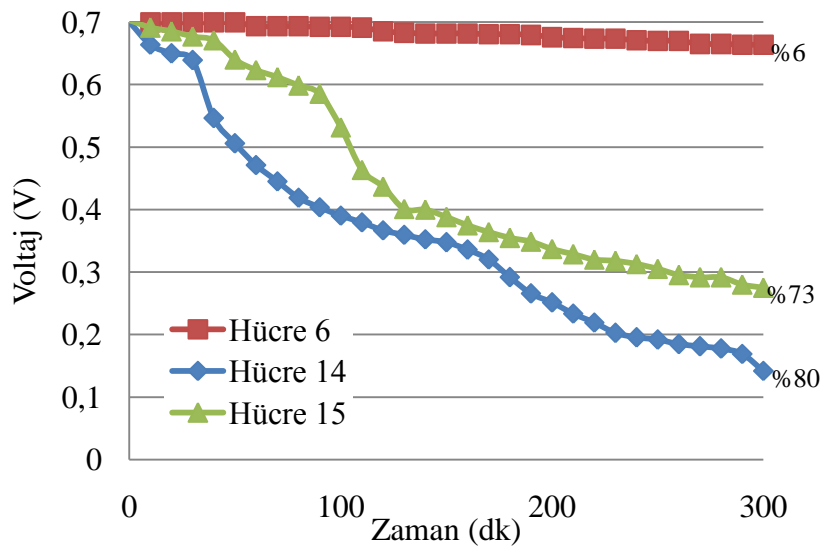
**Şekil 4.18.** 1M 3 mL Cu ve 2 mL CeO<sub>2</sub> nitrat solüsyon miktarı ile infiltre edilmiş farklı nikel içeriğine sahip hücrelerin hidrojen yakıt altındaki performans değişimi

Hücrelerin metan ve hidrojen yakıt altındaki performans karşılaştırmaları Şekil 4.19'da verilmiştir. Şekil 4.8'de verilen Hücre 6 ile kıyaslandığında gerek daha az Ni içeren Hücre 13 gerekse de daha çok Ni içeren Hücre 14'ün metan yakıt altında 10 dakika sonunda ciddi bir performans kaybı yaşadığı tespit edilmiştir. Hücre 14'teki bu ani kayıp artan Ni miktarına bağlı olarak daha hızlı bir karbonlaşmanın meydana gelmesiyle açıklanmıştır. Oluşan bu karbonların metanla ilk karşılaşılan bölgelerde hızlı bir karbon birikimine sebep olduğu ve bu karbon birikiminden kaynaklanan gaz geçiş problemlerinin ortaya çıktığı düşünülmektedir. Her hücrenin aynı oran ve miktarlarda infiltre edilmesi de göz önüne alındığında, bu hücrenin performansının daha fazla infiltre ile iyileşebileceği düşünülmektedir. Fakat hidrojen yakıt altındaki performansı Hücre 6'ya göre daha düşük olduğu için böyle bir iyileştirme çalışması gerçekleştirilmektedir.



**Şekil 4.19.** 1M 3 mL Cu ve 2 mL CeO<sub>2</sub> nitrat solüsyon miktarı ile infiltre edilmiş farklı nikel içeriklerine sahip hücrelerin saf hidrojen ve metan yakıt altındaki performansları: Hücre 13 (a) ve Hücre 14 (b)

Hücrelerin metan yakıt altındaki 5 saatlik voltaj değişimleri ise Şekil 4.20’de verilmiştir. Beklenildiği gibi Hücre 13 ve Hücre 14 sırası ile %80 ve % 73’lik bir performans kaybı yaşarken Hücre 6 için sadece %6 olduğu belirlenmiştir. Bu yüzden anottaki nikel içeriğinin kütlece %50 olmasına karar verilmiştir.



**Şekil 4.20.** 1M 3 mL Cu ve 2 mL CeO<sub>2</sub> ile infiltre edilmiş farklı nikel içeriklerine sahip hücrelerin metan yakıt ile performans değişimi

## BÖLÜM V

### SONUÇ

Ni-temelli KOYP anotlarının doğrudan kuru metan yakıt altındaki karbon dayanımını iyileştirmek için Cu ve CeO<sub>2</sub> nitrat infiltresi uygulanmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda infiltre miktar ve oranının optimizasyonu sağlanmıştır. Bu optimizasyonların ardından anot yapısının karbon dayanımı üzerindeki etkisine yoğunlaşmıştır. Bu kapsamda anot gözenekliliği ve nikel oranı da sistematik olarak çalışılmış ve optimize edilmiştir. Bütün bu çalışmalar neticesinde her ne kadar optimizasyon sonuçları başlangıçta seçilen değerlerle ilişkili olmuş olsa da bu çalışmada Ni/YSZ anot içerisine infiltre edilmesi gereken optimum Cu ve CeO<sub>2</sub> nitrat solüsyon miktarı ve molariteleri sırası ile 3 mL-1M ve 2mL-1M olarak belirlenmiştir. Ayrıca yüksek karbon dayanımı açısından anottaki nikel içeriğinin kütlece %50 ve anot ipek baskı çamuruna eklenmesi gereken gözenek yapıcı miktarının kütlece %5 olması gerektiği tespit edilmiştir. Söz konusu optimizasyonlardan sonra hazırlanan hücre kuru metan yakıt altında sabit akımda 5 saatlik çalışma sonrasında sadece %6'lık bir performans kaybı sergilemiştir. Her ne kadar bu kayıp düşük gibi gözükse de karbon birikiminin bir sonucu olduğu için istenmeyen bir durumdur. Daha yüksek karbon dayanımına sahip anot malzemelerinin geliştirilmesi için nikel içermeyen yeni anot malzemelerinin geliştirilmesi veya yakıtın nemlendirilmesi gerekmektedir.

## KAYNAKLAR

Bi, Z. H. and Zhu, J. H., “Cu<sub>1-x</sub>Pd<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub>-impregnated cermet anodes for direct oxidation of methane in LaGaO<sub>3</sub>-electrolyte solid oxide fuel cells”, *Journal of Power Sources* 195 , 3097–3104, 2010.

Buccheri, M. A. and Hill, J.M., “Evaluation of a Cu/YSZ and Ni/YSZ Bilayer Anode for the Direct Utilization of Methane in a Solid-Oxide Fuel Cell”, *Fuel Cells* 14, 162-170, 2014.

Chang, J., Guillon, O., Rödel, J. and Kang, S.-J. L., “Characterization of warpage behaviour of Gd-doped ceria/NiO–yttria stabilized zirconia bi-layer samples for solid oxide fuel cell application”, *Journal of Power Sources* 185, 759–764, 2008.

Escudero, M.J., Gómez de Parada, I., Fuerte, A. and Serrano, J.L.,”Analysis of the electrochemical performance of MoNi-CeO<sub>2</sub>cermet as anode material for solid oxide fuel cell. Part I. H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>mixtures as fuels”, *Journal of Power Sources* 253, 64-73, 2014.

Finnerty, C. M., Coe, N. J., Cunningham, R. H. and Ormerod, R. M., “Carbon formation on and deactivation of nickel-based/zirconia anodes in solid oxide fuel cells running on methane”, *Catalysis Today* 46, 137-145, 1998.

Gorte, R. J., Park, S., Vohs, J. M. and Wang, C., “Anodes for Direct Oxidation of Dry Hydrocarbons in a Solid-Oxide Fuel Cell”, *Advanced Materials* 12, 1465-1469, 2000.

Han, M., Tang, X., Yin, H. and Peng, S., ” Fabrication, microstructure and properties of a YSZ electrolyte for SOFCs”, *Journal of Power Sources* 165, 757-763, 2007.

He, H., Vohs, J. M. and Gorte, R. J., “Effect of Synthesis Conditions on the Performance of Cu-CeO<sub>2</sub>-YSZ Anodes in SOFCs”, *Journal of The Electrochemical Society* 150 (11), A1470-A1475, 2003.

Hooger, G., Fuel Cell Technology Handbook, **Boca Raton**, FL: CRC Press, 1667s. 2003.

Hornés, A., Escudero, M. J., Daza, L. and Martínez-Arias, A., “Electrochemical performance of a solid oxide fuel cell with an anode based on CuNi/CeO<sub>2</sub> for methane direct oxidation”, *Journal of Power Sources* 249, 520-526, 2014.

Islam, S. and Hill, J. M., “Barium oxide promoted Ni/YSZ solid-oxide fuel cells for direct utilization of methane”, *Journal of Materials Chemistry A* 2, 1922-1929, 2014.

Jacobson A. J. “Materials for Solid Oxide Fuel Cells”, *Chemistry of Materials* 22, 660-674, 2010.

Kaur, G. and Basu, S., “Copper-Iron-Ceria-YSZ Anode for Direct Utilization of Hydrocarbons in Solid Oxide Fuel Cells”, *ECS Transactions* 57(1), 2961-2968, 2013.

Kim, T., Liu, G., Boaro, M., Lee, S.-I. and Vohs, J. M., “A Study of Carbon Formation and Prevention in Hydrocarbon-Fueled SOFC”, *Penn Libraries*, 4-21, 2006.

Koh, J., Yoo, Y., Park, J. and Lim, H. C., “Carbon deposition and cell performance of Ni-YSZ anode support SOFC with methane fuel”, *Solid State Ionics* 149, 157– 166, 2002.

Li, W., Lü, Z., Zhu, X., Guan, B, Wei, B., Guan, C. and Su, W., “Effect of adding urea on performance of Cu/CeO<sub>2</sub>/yttria-stabilized zirconia anodes for solid oxide fuel cells prepared by impregnation method”, *Electrochimica Acta* 56, 2230–2236, 2011.

Liu, M., Wang, S., Chen, T., Yuan, C., Zhou, Y., Wang, S. and Huang, J., “Performance of the nano-structured Cu-Ni (alloy) -CeO<sub>2</sub> anode for solid oxide fuel cells”, *Journal of Power Sources* 274, 730-735, 2015.

Lockett, M., Simmons, M.J.H. and Kendall, K., “CFD to predict temperature profile for scale up of micro-tubular SOFC stacks”, *Journal of Power Sources* 131, 243–246, 2004.

Lu, C., Worrell, W.L., Wang, C., Park, S., Kim, H., Vohs, J.M. and Gorte, R.J., “Development of solid oxide fuel cells for the direct oxidation of hydrocarbon fuels”, *Solid State Ionics* 152– 153, 393– 397, 2002.

Lu, X.C. and Zhu, J.H., “Cu(Pd)-impregnated  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  anodes for direct utilization of methane in SOFC”, *Solid State Ionics* 178 1467–1475, 2007.

Mat, A., Katı oksit yakıt pilleri için iletken pasta geliştirilmesi, *Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Niğde, 2011.

Nim-on, N. and Oonsivilai, A., “GRNN Application in Power Systems Simulation for Integrated SOFC Plant Dynamic Model”, *International Scholarly and Scientific Research & Innovation* 6(12), 1613-1618, 2012.

Park, S., Craciun, R., Vohs, J. M. and Gorte, R. J., “Direct Oxidation of Hydrocarbons in a Solid Oxide Fuel Cell I. Methane Oxidation”, *Journal of The Electrochemical Society* 146(10), 3603-3605, 1999.

Qiao, J., Zhang, N., Wang, Z., Mao, Y., Sun, K. and Yuan Y., “Performance of mix-impregnated  $\text{CeO}_2$ - Ni/YSZ Anodes for Direct Oxidation of Methane in Solid Oxide Fuel Cells”, *Fuel Cells* 09, 729-739, 2009.

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

Shinghal, S. C., “Solid Oxide Fuel Cells: An Overview”, *American Chemical Society* 49(2), 478-479, 2004.

Singhal, C. S., “Solid Oxide Fuel Cells”, *The Electrochemical Society*, 41-44, 2007.

Stambouli, A. B. and Traversa, E., “Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 6, 433-455, 2002.

Timurkutluk, B., Performance analysis of an intermediate temperature solid oxide fuel cell, *ODTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 2007.

Timurkutluk, Ç., Kaplan, Y., Pamuk, İ., Doğan, A. B. ve Timurkutluk, B., “Katot üretim parametrelerinin katı oksit yakıt pili performansına olan etkisi”, *II. Uluslararası Kop Bölgesel Kalkınma Sempozyumu*, Niğde, 2014.

Wang, W., Zhu, H., Yang, G., Park, H. J., Jung, D. W., Kwak, C. and Shao, Z., “A NiFeCu alloy anode catalyst for direct-methane solid oxide fuel cells”, *Journal of Power Sources* 258, 134-141, 2014.

Xiao, J., Xie, Y., Liu, J. and Liu, M., “Deactivation of nickel-based anode in solid oxide fuel cells operated on carbon-containing fuels”, *Journal of Power Sources* 268, 508-516, 2014.

Ye, X.-F., Huang, B., Wang, S.R., Z.R. Wang, Z.R., Xiong, L. and Wen, T.L., “Preparation and performance of a Cu–CeO<sub>2</sub>–ScSZ composite anode for SOFCs running on ethanol fuel”, *Journal of Power Sources* 164, 203–209, 2007.

Ye, X.-F., Wang, S.R., Hu, Q., Chen, J.Y., Wen, T.L. and Wen, Z.Y., ”Improvement of Cu–CeO<sub>2</sub> anodes for SOFCs running on ethanol fuels”, *Solid State Ionics* 180, 276–281, 2009.

Ye, X.-F., Zhou, J., Wang, S.R., Zeng, F.R, Wen, T.L. and Zhan, Z.L.,” Research of carbon deposition formation and judgment in Cu-CeO<sub>2</sub>-ScSZ anodes for direct ethanol solid oxide fuel cells”, *International Journal of Hydrogen Energy* 37, 505-510, 2012.

Zhao, K., Lee, K.-S., Chen, M., Kim, B.-H., Xu, Q and Ahn, B.-G., “Electrochemical performance of a copper impregnated Ni-Ce<sub>0.8</sub> Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> anode running on methane”, *International Journal of Hydrogen Energy* 38, 3750-3756, 2013.

Zhu, W.Z. and Deevi, S.C., “A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells”, *Materials Science and Engineering* A362, 228-239, 2003.

## ÖZGEÇMİŞ

Yelda Çiflik 03.01.1991 yılında Iğdır'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Iğdır'da tamamladı. Lise eğitimini Kızılcahamam Anadolu Lisesi'nde tamamlayan Çiflik lisans eğitimini 2008-2013 yılları arasında Niğde Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü'nde tamamladı. 2010-2011 bahar yarı yılında LLP/Erasmus programı ile yurt dışında 6 ay eğitim gördü. 2013 yılında yüksek lisans eğitimine yine aynı üniversitede başladı. Bilim alanındaki ilgi alanları termodinamik ve ısı transferidir.