



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

ORTA SICAKLIKLARDA ÇALIŞAN KATI OKSİT YAKIT PİLLERİ İÇİN  
ANOT/KATOT ELEKTROTLARIN GELİŞTİRİLMESİ

SEDA EVCİMEN

Haziran 2019



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

ORTA SICAKLIKLARDA ÇALIŞAN KATI OKSİT YAKIT PİLLERİ İÇİN  
ANOT/KATOT ELEKTROTLARIN GELİŞTİRİLMESİ

SEDA EVCİMEN

Yüksek Lisans Tezi

Danışman

Doç. Dr. Selahattin ÇELİK

Haziran 2019

Seda EVCİMEN tarafından Doç. Dr. Selahattin ÇELİK danışmanlığında hazırlanan “Orta Sıcaklıklarda Çalışan Katı Oksit Yakıt Pilleri İçin Anot/Katot Elektrotların Geliştirilmesi” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Doç. Dr. Bora TİMURKUTLUK, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi

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

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Ali CELEN, Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi

**ONAY:**

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

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

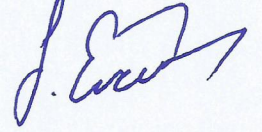
**Doç. Dr. Murat BARUT**

**MÜDÜR**

## TEZ BİLDİRİMİ

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

Seda EVCİMEN



## ÖZET

### ORTA SICAKLIKLARDA ÇALIŞAN KATI OKSİT YAKIT PİLLERİ İÇİN ANOT/KATOT ELEKTROTLARIN GELİŞTİRİLMESİ

EVCİMEN, Seda

Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Makina Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman

: Doç. Dr. Selahattin ÇELİK

Haziran 2019, 48 sayfa

Katı oksit yakıt pilleri (KOYP), yakıt olarak hidrojen, doğalgaz, propan, dizel vb. ve bir oksitleyici yardımı ile kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik ve ısı enerjisine dönüştüren yüksek verimli sistemlerdir. KOYP'ler enerji dönüşüm verimlerinin yüksek olmasına rağmen uzun süreli kararlılık, üretim maliyeti ve yüksek işletme sıcaklıkları gibi ticarileştirme yolunda büyük sorunlarla karşı karşıyadır. Bu tez çalışmasında ScSZ elektrolit temelli orta sıcaklıklarda çalışan KOYP'ler için anot ve katot elektrotlarına düşük sıcaklıklarda kararlılık gösteren GDC eklenerek hücre performansını düşürmeden çalışma sıcaklığının orta sıcaklık aralığına (600-800°C) düşürülmesi hedeflenmiştir. Literatürdeki yöntemler takip edilerek hazırlanan 1 cm<sup>2</sup> aktif alana sahip anot destekli KOYP için performans ve empedans testleri gerçekleştirilmiş ve 800°C sıcaklığında 800 mW/cm<sup>2</sup> güç yoğunluğu elde edilmiştir.

*Anahtar Sözcükler:* Katı oksit yakıt pili, orta sıcaklık, anot/katot elektrot, empedans analiz, performans analiz

## SUMMARY

### DEVELOPMENT OF ANODE / CATHODE ELECTRODES FOR SOLID OXIDE FUEL CELLS WORKING AT MEDIUM TEMPERATURES

EVCİMEN, Seda

Nigde Omer Halisdemir University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Mechanical Engineering

Supervisor : Doç. Dr. Selahattin ÇELİK

June 2019, 48 pages

Solid oxide fuel cells (KOYP), are high efficient energy conversion systems utilizing hydrogen, natural gas, propane, diesel etc. as a fuel with the help of an oxidizer that convert chemical energy directly into electricity and heat energy. Although energy efficiency is high, KOYPs are facing with major problems in the way of commercialization such as long-term stability, production cost and high operating temperatures. In this thesis, it is aimed to increase the cell performance and to decrease the working temperature (600-800°C). ScSZ as electrolyte material and GDC with low temperature microstructural stability in electrodes are used. The performance analyzes of 1 cm<sup>2</sup> anode supported KOYP prepared by following the methods in the literature are examined and a power density of 800 mW / cm<sup>2</sup> was obtained at 800 °C.

*Keywords:* Solid oxide fuel cell, medium temperature, anode / cathode electrode, impedance analysis, performance analysis

## ÖN SÖZ

Hızla gelişen teknoloji ve artan nüfusla birlikte üretilen enerji miktarı ile tüketilen enerji miktarı arasındaki fark gün geçtikçe artmaktadır. Başta gelişmiş ülkeler olmak üzere tüm dünyada fosil enerji kaynaklarının olumsuz etkilerinden kurtulmak amacıyla daha güvenilir, temiz ve sürdürülebilir olan rüzgar ve güneş enerjisi, hidrojen teknolojileri ve yakıt pilleri gibi yenilenebilir enerji kaynaklarına eğilim hızla artmaktadır. Yüksek verimliliğe sahip, temiz ve sessiz olan yakıt pilleri üzerine tüm dünyada yoğun bir şekilde çalışmalar sürerken ülkemizde de konu ile ilgili çalışmalar ivme kazanmıştır.

KOYP'ler enerji dönüşüm verimlerinin yüksek olmasına rağmen uzun vadeli istikrar, üretim maliyeti ve yüksek çalışma sıcaklıkları gibi ticarileştirme yolunda büyük sorunlarla karşı karşıyadır. Bu tez çalışmasında orta sıcaklıklarda çalışan anot destekli KOYP'ler için anot/katot elektrotları geliştirilerek hücre performansının iyileştirilmesi ve çalışma sıcaklığının düşürülmesi hedeflenmektedir.

Bu tez çalışmasında her daim yanımda olan, sabırla yol gösteren, karşılaştığım her problemde benden daha çok çaba harcayan, kendisine ve ailesine çok kıymet verdiğim danışman hocam Doç. Dr. Selahattin ÇELİK'e; hiçbir zaman esirgemediği güler yüzü, engin bilgileri, hayat tecrübesi ve çalışmalarım boyunca her türlü desteğini esirgemediğinden dolayı sonsuz sevgi, saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Üniversite hayatımdan bu zamana kadar üzerimde çok fazla emeği olan, daha iyisi için daima yol gösteren değerli hocam Doç. Dr. Bora TİMURKUTLUK'a teşekkür ederim. Çalışmalarım boyunca değerli bilgilerini benimle paylaşan, her sorun yaşadığımda elimden tutan hayatım boyunca bana kattığı değerleri unutamayacağım Yüksek Kimyager Çiğdem TİMURKUTLUK'a teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca altyapı ve imkânlarından faydalandığım Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Prof. Dr. T. Nejat Veziroğlu Temiz Enerji Uygulama ve Araştırma Merkezi yönetimine teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	iv
SUMMARY .....	v
ÖN SÖZ .....	vi
İÇİNDEKİLER .....	vii
ÇİZELGE DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	x
FOTOĞRAFLAR DİZİNİ .....	xi”
SİMGE VE KISALTMALAR .....	xii
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Tezin Amacı ve Önemi.....	4
1.2 Literatür Çalışması .....	4
2. KATI OKSİT YAKIT PİLLERİ .....	10
2.1. KOYP Nedir? .....	10
2.2. KOYP Çalışma Prensibi.....	11
2.3. KOYP Çeşitleri.....	12
2.4. KOYP Bileşenleri.....	14
2.4.1. Elektrolit .....	14
2.4.2. Anot Elektrot.....	15
2.4.3. Katot Elektrot.....	17
3. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	20
3.1. MEG Üretimi.....	20
3.1.1. Anot Destek Üretimi .....	20
3.1.2. Elektrolit Üretimi .....	22
3.1.3. Katot Üretimi .....	24

3.2. Optimizasyon Çalışmaları .....	26
3.3. Karakterizasyon.....	28
3.3.1. Performans ölçümleri.....	28
3.3.2. Empedans analizi .....	31
4. DENEYSEL SONUÇLAR .....	33
5. SONUÇ ve ÖNERİLER .....	41
KAYNAKLAR .....	42
ÖZ GEÇMİŞ .....	46



## ÇİZELGE DİZİNİ

Çizelge 1.1. Yakıt pili türleri .....	3
Çizelge 3.1. LSM/GDC kullanılarak üretilen numunelerin AAT ve AİT şerit sayıları..	27
Çizelge 3.2. LSM/ScSZ kullanılarak üretilen numunelerin AAT ve AİT şerit sayıları .	28



## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 KOYP çalışma prensibi (Kan vd., 2016).....	12
Şekil 3.1. Performans ve empedans ölçümleri için kullanılan deney düzeneği.....	29
Şekil 3.2. Empedans cihazı .....	32
Şekil 4.1. KOYP üretim aşamasında kullanılan malzemeler .....	33
Şekil 4.2. 700 °C’de test edilen LSM/GDC’li hücreler .....	34
Şekil 4.3. 750 °C’de test edilen LSM/GDC’li hücreler .....	34
Şekil 4.4. 800 °C’de test edilen LSM/GDC’li hücreler .....	35
Şekil 4.5. 700 °C’de test edilen LSM/ScSZ’li hücreler .....	35
Şekil 4.6. 750 °C’de test edilen LSM/ScSZ’li hücreler .....	36
Şekil 4.7. 800 °C’de test edilen LSM/ScSZ’li hücreler .....	36
Şekil 4.8. 700 °C’de LSM/GDC’li hücrelerin performans sonuçları .....	37
Şekil 4.9. 750 °C’de LSM/GDC’li hücrelerin performans sonuçları .....	38
Şekil 4.10. 800 °C’de LSM/GDC’li hücrelerin performans sonuçları .....	38
Şekil 4.11. 700 °C’de LSM/ScSZ’li hücrelerin performans sonuçları .....	39
Şekil 4.12. 750 °C’de LSM/ScSZ’li hücrelerin performans sonuçları .....	39
Şekil 4.13. 800 °C’de LSM/ScSZ’li hücrelerin performans sonuçları .....	40

## FOTOĞRAFLAR DİZİNİ

Fotoğraf 2.1. NÖHÜ-CERC tarafından üretilmiş bir mikro tüp.....	13
Fotoğraf 2.2. NÖHÜ-CERC tarafından üretilmiş düzlemsel KOYP tasarımı.....	13
Fotoğraf 2.3. NÖHÜ-CERC tarafından üretilmiş farklı boyut ve geometrideki YSZ elektrolitler.....	15
Fotoğraf 2.4. NÖHÜ-CERC tarafından üretilmiş elektrolitlerin SEM görüntüleri .....	15
Fotoğraf 2.5. NÖHÜ-CERC tarafından üretilmiş farklı boyut ve geometrideki YSZ elektrolit üzerindeki anot elektrotlarının görünümü .....	17
Fotoğraf 2.6. NÖHÜ-CERN tarafından üretilmiş anot elektrotu SEM görüntüleri.....	17
Fotoğraf 2.7. NÖHÜ-CERC tarafından üretilmiş farklı boyut ve geometrideki YSZ elektrolit üzerindeki katot elektrotlarının görünümü .....	18
Fotoğraf 2.8. NÖHÜ-CERN tarafından üretilmiş katot elektrotu SEM görüntüleri .....	18
Fotoğraf 2.9. NÖHÜ-CERN tarafından üretilmiş anot destekli KOYP SEM görüntüsü	19
Fotoğraf 3.1. Myler üzerine dökülmüş anot çamuru .....	21
Fotoğraf 3.2. Hidrolik pres ve izostatik pres .....	21
Fotoğraf 3.3. Şerit döküm cihazı .....	22
Fotoğraf 3.4. Lazer kesim cihazı .....	23
Fotoğraf 3.5. Sinterlenmeden önce anot destekli membran.....	24
Fotoğraf 3.6. Sinterleme sonrası anot destekli membran.....	24
Fotoğraf 3.7. İpek baskı cihazı.....	25
Fotoğraf 3.8. Aktif alanı 1 cm <sup>2</sup> olan anot destekli KOYP .....	26

Fotoğraf 3.9. GDC kullanılarak hazırlanan numuneler .....	26
Fotoğraf 3.10. İnfiltrate edilmiş hücre .....	27
Fotoğraf 3.11. Croer 22 APU.....	28
Fotoğraf 3.12. Thermiculite® 866 contalar .....	30
Fotoğraf 3.13. İnterkonnektör ve sızdırmazlık elemanları .....	31



## SİMGE VE KISALTMALAR

### Simgeler

$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
P	Basınç
T	Sıcaklık
$\mu\text{m}$	Mikrometre
$e^{-}$	Elektron
mW	Mili watt
W	Watt
$\text{W}/\text{cm}^2$	Güç yoğunluğu
V	Voltaj

<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
CO <sub>2</sub>	Karbondioksit
KOYP	Katı Oksit Yakıt Pili
AYP	Alkalın Yakıt Pili
EKYP	Eriyik karbonat yakıt pili
FAYP	Fosforik asit yakıt pili
MEG	Membran elektrot grubu
AAT	Anot akım toplama tabakası
AİT	Anot işlevsel tabaka
H <sub>2</sub>	Hidrojen
H <sub>2</sub> O	Su
O <sub>2</sub>	Oksijen
kW	Kilovat
Ni	Nikel
NiO	Nikel oksit
YSZ	Yitriya Stabilize Zirkonya
GDC	Gadolinyum Katkılı Serya
LSM	Lantanyum Strontiyum Manganit
ScSZ	Skandiyum Oksit Dop Edilmiş Zirkonyum Oksit
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bizmut (III) Oksit
NÖHÜ-CERC	Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Prof. Dr. T. Nejat Veziroğlu Temiz Enerji Uygulama ve Araştırma Merkezi

# BÖLÜM I

## GİRİŞ

Hızla gelişen teknolojik gelişmelerle beraber insanların enerji ihtiyaçları ve üretilen enerji ile tüketilen enerji arasındaki fark giderek artmaktadır. Artan nüfusa bağlı olarak petrol, doğalgaz ve kömür gibi fosil yakıt rezervleri çok hızlı bir şekilde tüketilmektedir. Bu yakıtların yanması ile açığa çıkan zehirli gazlar atmosfere ve çevreye geri dönüşü olmayan zararlar vermektedir. Fosil yakıtların yanması ile ortaya çıkan karbondioksit (CO<sub>2</sub>) sera etkisine sebep olmaktadır. Havadaki karbondioksit (CO<sub>2</sub>) oranının artması canlı yaşamı için tehdit unsuru oluşturmaktadır. Dünyanın fosil yakıtlardan elde ettiği enerjinin tüketim hızı göz önüne alındığında yakın gelecekte bu kaynakların tükeneceği ön görülmektedir (Höök ve Tang, 2013).

Gelişmiş ülkelerde fosil yakıtların tükeniyor olması ve fosil enerji kaynaklarının olumsuz etkilerinden kurtulmak amacıyla yenilenebilir enerji kaynaklarına eğilim hızla artmaktadır. Rüzgar, güneş, hidrojen teknolojileri ve yakıt pilleri gibi yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarının enerjide dışa bağımlılığı azaltıyor olması, temiz, sürdürülebilir ve güvenilir olması fosil yakıtlara bir alternatif oluşturmuştur.

Yakıt pilleri yakıt olarak hidrojen, doğalgaz, propan, dizel vb. ve bir oksitleyici yardımı ile yakıttaki kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik ve ısı enerjisine dönüştüren yüksek verimli elektrokimyasal sistemlerdir. Bu pillerle ilgili ilk fikirler Alman kimyager Christian Friedrich Schönbein tarafından 1838 yılında ortaya atılmıştır. İlk hidrojen yakıt pili çalışmaları ise Sir William Grove tarafından yapılmıştır. Ticari olarak ise sistem uygulamaları 1958 yılında NASA tarafından Gemini adlı uzay araçlarına enerji sağlamak amacıyla gerçekleştirilmiştir. 1960'larda ise yakıt pili ile çalışan traktör, 1980lerde yakıt hücreli tren, 1990'lı yıllarda yakıt pillerinin denizaltı ve uçak sistemlerinde kullanılması ile bu pillerin ulaşımda dahil enerji ihtiyacının olduğu her alanda kullanılabileceği görülmüştür. Günümüzde yakıt pillerinin büyük güç santrallerinden askeri uygulamalara, taşınabilir elektronik aygıtlardan ulaşıma kadar birçok alanda uygulaması bulunmaktadır.

Yakıt olarak hidrojen, oksitleyici olarak oksijen veya hava kullanılan yakıt pillerinde atık olarak ise sadece ısı ve su açığa çıkmaktadır. Çevreye zararlı gaz salınımında bulunmamaları, temiz olmaları, sessiz çalışmalarını ve yüksek verimlilik sağlamaları yakıt pillerinin avantajları arasında gösterilebilirken; yüksek maliyet, uzun süre çalıştıklarında performans kaybının görülmesi dezavantajları arasında gösterilebilir. Ayrıca ısının tamamının işe dönüştürülemeyeceğini açıklayan Carnot veriminin getirdiği sınırlandırmalar yakıt pilleri için söz konusu olmamaktadır.

Yakıt pilleri kullanılan yakıtta, çalışma sıcaklıklarına ve kullanılan elektrolit yapısına göre sınıflandırılmaktadır. Bunlardan kullanılan elektrolit türüne göre yapılan gruplandırma daha yaygın kullanılmakta olup bunlar aşağıda verilmiştir:

- Alkali Yakıt Pili (AYP)
- Doğrudan Metanol Yakıt Pili (DMYP)
- Erimiş Karbonat Yakıt Pili (EKYP)
- Fosforik Asit Yakıt Pili (FAYP)
- Katı Oksit Yakıt Pili (KOYP)
- Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pili (PEMYP)

Tüm yakıt pili türleri Çizelge 1.1’de kullanılan elektrolit, elektrolitte transfer edilen iyon, hücre materyali, güç yoğunluğu, yakıt türü, çalışma sıcaklığı, güç üretim verimi ve uygulama alanları göz önüne alınarak karşılaştırılmıştır.

**Çizelge 1.1.** Yakıt pili türleri (Energy.gov. 2019)

<b>Yakıt Pilleri</b>	<b>Fosforik Asit Yakıt Pili</b>	<b>Katı Oksit Yakıt Pili</b>	<b>Erimiş Karbonat Yakıt Pili</b>	<b>Polimer Elektrolit Yakıt Pili</b>	<b>Alkali Yakıt Pili</b>
<b>Elektrolit</b>	Fosforik Asit	YSZ/ScSZ	Karbonat	Polimer iyon değişim filmi	Potasyum Hidroksit
<b>Elektrolitteki Taşıyıcı</b>	H <sup>+</sup>	O <sup>-2</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	H <sup>+</sup>	OH
<b>Hücre Materyali</b>	Karbon	Seramik vb.	Ni, Paslanmaz Çelik vb.	Karbon	Karbon
<b>Güç Yoğunluğu (W/kg)</b>	120-180	15-20	30-40	350-1500	35-105
<b>Yakıt Türü</b>	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>
<b>Sıcaklık</b>	150-200 °C	600-1000 °C	600-700 °C	30-80 °C	60-250 °C
<b>Güç Üretim Verimi</b>	%37-42	%60-70	%45-60	%60	%42-73
<b>Uygulama alanları</b>	*Ticari Uygulamalar	Ticari ve Sanayi Uygulamalar	*Elektrik Santralleri	*Ulaşım Araçları *Askeri sistemler	*Uzay Çalışmaları

## 1.1 Tezin Amacı ve Önemi

KOYP'ler enerji dönüşüm verimlerinin yüksek olmasına rağmen uzun süreli kararlılık, üretim maliyeti ve yüksek çalışma sıcaklıkları gibi ticarileştirme yolunda büyük sorunlarla karşı karşıyadır. Özellikle yüksek çalışma sıcaklığından kaynaklanan bozunmalar ve sızdırmazlığın tam olarak sağlanamaması en önemli sorunlardandır. Ayrıca korozyona dayanıklı pahalı akış plakası (Crofer 22 APU vb.) kullanılması sistemin maliyetlerini önemli ölçüde arttırmaktadır. KOYP için çalışma sıcaklıkları 800°C ve üstü: yüksek sıcaklık, 600°C-800°C arası: orta sıcaklık ve 600°C'nin altı: düşük sıcaklık olmak üzere üçe ayrılmaktadır. Operasyon sıcaklığı yüksek sıcaklıktan orta sıcaklık aralığına düşürülürse akış plakası olarak paslanmaz çelik kullanılabilir ve dolayısı ile maliyetlerde ciddi bir azalma sağlamak mümkün hale gelecektir. Fakat sistemin çalışma sıcaklığının düşürülmesi elektrolit direncini attırdığı için yakıt hücresinin performansını da olumsuz yönde etkilemektedir. Performans kaybını en aza indirmek için elektrolit kalınlığını azaltmak, iyonik iletkenliği yüksek olan elektrolit malzemeleri kullanmak ve yakıt hücresi bileşenlerinin ince film teknikleri kullanarak üretiminin sağlanması tercih edilecek yollardandır.

Bu tez çalışmasında orta sıcaklıklarda çalışan KOYP'ler için elektrolit malzemesi olarak ScSZ, anot ve katot elektrotlarına ise düşük ve orta sıcaklıklarda mikroyapısal kararlılık gösteren GDC eklenerek oluşturulan malzemeler kullanılarak hücre performansının artırılması ve çalışma sıcaklığının düşürülmesi hedeflenmiştir. GDC anot ve katot polarizasyonunu azaltarak yakıt/oksitleyici, elektron ve iyonun bir arada bulunduğu elektrolit/elektrot ara yüzeylerinde üçlü faz bölgelerini artırmaktadır. Ayrıca Ni-GDC sermetleri yüksek elektrokimyasal aktiviteleri ve düşük sıcaklıklarda mikroyapısal kararlılık göstermektedirler. Bu kapsamda anot ve katot katalizörüne GDC eklenerek hem hücrenin çalışma sıcaklığının düşürülmesi hem de hücre ömrünün artırılması amaçlanmıştır.

## 1.2 Literatür Çalışması

KOYP teknolojisinin ticarileşmesi yolunda birçok sorun zamanla aşılmakta ve devam eden araştırmalar ile teknolojinin geliştirilmesine devam edilmektedir. Orta ve düşük sıcaklıkta çalışan KOYP sistemlerinin operasyon maliyeti, yüksek sıcaklıkta çalışan KOYP sistemlerine göre daha düşük olması önemli avantajlarından biridir. Bununla birlikte

çalışma sıcaklığı düşürüldükçe hücrenin iç direnci büyük ölçüde artar. Bu durum hücre performansında düşüğe sebep olmaktadır. Literatür incelendiğinde orta ve düşük sıcaklıkta çalışan KOYP'lerde yaygın olarak kullanılan elektrolit malzemesi yüksek iyon iletkenliğine sahip GDC, ScSZ ve Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> olarak dikkat çekmektedir.

Literatürde düşük sıcaklıklarda çalışan KOYP'ler için elektrolit malzemesi olarak GDC'nin ideal bir uyum sağladığı görülmektedir. GDC anot polarizasyonunu azaltarak hücre performansını arttırmaktadır. Ni katalizörünü desteklemek için matrix görevi yapmaktadır. Ayrıca Ni-GDC sermetleri yüksek elektrokimyasal aktivite ve düşük sıcaklıklarda mikro yapısal kararlılık göstermektedir. Ayrıca GDC'nin genellikle sentez methodu ile elde edildiği aksi durumda sinterleme sorunuyla karşılaştığı görülmüştür.

Ding vd. (2010) KOYP'lerin çalışma sıcaklığını düşürmek için literatürde çok sık elektrolit malzemesi olarak tercih edilen GDC'yi KOYP'lerde anot mikro yapısını geliştirmek için kullanmışlardır. NiO/GDC tozlarını hidroksit eş çökeltme methoduyla sentezlemişler ve NiO/GDC tozlarından hazırlanan kompozitin homojen bir mikro yapı sergilediğini gözlemlemişlerdir. Mekanik karıştırıcı yardımıyla hazırlanan NiO/GDC ile karşılaştırdıklarında ise uzun üçlü faz bölgesi ve daha yüksek elektrokimyasal aktivite gösterdiklerini tespit etmişlerdir.

Ding vd. (2011) daldırma kaplama tekniği kullanarak GDC elektrolitli anot destekli koni şeklinde KOYP imal edip stak haline getirmişlerdir. GDC sentezini gadalonyum ve seryum oksit tozlarını etanol ile birlikte bilyeli öğütme ile karıştırıp 1250 °C'de 21 saat süreyle kalsine ederek hazırlamışlardır. Tek hücreyi anot/elektrolit/katot malzemesi olarak sırasıyla NiO-GDC/GDC/BSCF-GDC kullanarak üretmişlerdir. Tek hücrenin açık devre voltajı değerini 400 °C'de 0.9 V olarak ölçmüşlerdir. 400 °C, 450 °C, 500 °C, 550 °C ve 600 °C'de sırasıyla güç yoğunluklarını 17-49-129-268-429 mW/cm<sup>2</sup> olarak belirtmişlerdir. İki hücreli stağın performans ölçümlerinde 400 °C'de OCV'si 1,86V, 550 °C'de çıkış gücünü 0,55 W olarak tespit etmişlerdir. Yapılan çalışmalar sonucunda GDC'nin kullanılması ile anot destekli KOYP'nin taşınabilir uygulamalar için umut verici sonuçlar verdiği görülmüştür.

Torknik vd. (2014) düşük sıcaklıklarda çalışan KOYP'ler için NiO/GDC anodu üzerindeki öğütme işleminin anot polarizasyon direncine etkisini araştırmışlardır.

GDC'nin ısı genleşme katsayısının nikel ile çok yakın olması ve GDC gibi elektronik ve iyonik iletkenli seramik fazın nikel ile eklenmesinin elektriksel direncin azalmasına sebep olacağı için Ni/GDC anotunun düşük sıcaklıklarda çalışan KOYP'ler için umut verici bir anot malzemesi olacağını belirtmişlerdir. NiO/GDC anotunu hazırlarken geleneksel bilyeli öğütme ve yüksek enerjili öğütme tekniklerini karşılaştırmışlardır. Yüksek enerjili öğütme işlemi ile hazırlanan NiO/GDC'nin daha ince tanecik boyutuna sahip olduğunu ve daha düzgün dağılımlı anot mikro yapısı gösterdiğini belirtmişlerdir. Geleneksel bilyeli öğütme işlemi ile karşılaştırdıklarında daha düşük anot polarizasyon direnci ve hidrojen oksidasyonu için aktivasyon enerjisinin azaldığını gözlemlemişlerdir.

Reddy vd. (2016) düşük sıcaklıkta çalışan KOYP'ler için ağırlıkça %30, %40 ve %45 NiO içeren NiO-GDC anot kompozitleri hazırlayarak 1200 °C'de sinterlemişlerdir. NiO ve GDC tozlarını sentez metodu ile hazırlayarak 2 saat boyunca bilyeli değirmende öğüttükten sonra 4 saat boyunca 650 °C'de kalsine etmişlerdir. Ardından üretimi tamamlanan anot destekli KOYP'ler için SEM görüntüleri incelenmiş ve ağırlıkça %30 NiO içeren anot kompozitin gözenekli bir yapıya sahip olduğu fakat sinterleme sıcaklığının üretilen membran için yeterli olmadığını tespit etmişlerdir.

Rehman vd. (2016) KOYP'lerde LSM/YSZ katotlarına GDC ekleyerek etkilerini araştırmışlardır. Bu kapsamda LSM/YSZ'ye önce mekanik karıştırma ile sonra da sol jel yöntemi ile GDC eklemişlerdir. Sol jel yöntemi ile hazırlanan GDC/LSM/YSZ katotlarının mekanik karıştırma ile hazırlanan GDC/LSM/YSZ katotlarına ve LSM/YSZ katotlarına kıyasla daha gözenekli mikro yapı sergilediğini tespit etmişlerdir. 600 °C ve 900 °C arasındaki elektrik iletkenliklerini incelediklerinde sol jel yöntemi ile hazırlanan katodun en düşük iletkenlik değeri gösterdiğini ve yüksek gözenekli yapıda olduklarından çok iyi elektrokimyasal performans sergilediklerini gözlemlemişlerdir.

Jadhav vd. (2016) NiO-GDC-BCY kullanarak anot destekli KOYP sentezlemişlerdir. NiO ağırlıkça %32, %34, %36, %38, %40; GDC ise ağırlıkça %0, %2, %4, %6 oranında kullanılmıştır. GDC oranı arttıkça anot gözenekliliğinin ve kompozit iletkenliğinin %6 oranında GDC kullanılan hücreye kadar arttığını tespit etmişlerdir. %8 oranında kullanılan GDC'de iletkenliğin azalmasını hücrenin diğer hücrelere göre daha yoğun olmasıyla açıklamışlardır. Hidrojen yakıtı kullanılarak yapılan testler sonucunda

NiO/BCY anodu ile hazırlanan hücrenin açık devre voltajı değeri 0,53 V, NiO/GDC/BCY anodu ile hazırlanan hücrenin açık devre voltajı değeri ise 0.55V olarak test etmişlerdir.

Medisetti vd. (2017) glikoz ve früktoz gibi organik katkı maddelerinden sentezlenerek elde edilen GDC'nin KOYP'ler için elektrolit malzemesi olarak kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Nano boyutta sentezlenen GDC tozları daha yüksek spesifik yüzey alanı ve daha hızlı yoğunlaşma gibi özelliklere sahip olduğu için yoğun bir tabaka olması istenen elektrolit için uygun bir malzeme olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca nano boyuttaki GDC tozları sinterleme sıcaklığını düşürmektedir. Yapılan çalışmalar sonucunda düşük sıcaklıklarda çalışan KOYP'ler için GDC'nin istenilen iyonik iletkenliğe sahip olduğu ve elektrolit malzemesi olarak kullanılabilmesi görülmüştür.

Araujo vd. (2018) yüksek elektrokimyasal aktiviteleri ve 600-800 °C'de mikro yapısal kararlılık göstermelerinden dolayı NiO-GDC kompozitlerini anot malzemesi olarak kullanarak elektriksel özelliklerini analiz etmişlerdir. Ni yakıt oksidasyonu için katalizör olmasının yanı sıra GDC, Ni katalizörünü destekleyici matris olarakta kullanılmaktadır. Aynı zamanda GDC iyonik ve elektronik iletkenlik yönünden iyi bir bileşendir. Bu kapsamda ağırlıkça %30, %40 ve %50 NiO içeren NiO-GDC kompozitleri hazırlanmıştır. Her bir kompozit malzemeyi sırası ile 1450 °C, 1500 °C ve 1550 °C'de sinterlemişlerdir. Ni-GDC anotlarının elektriksel özellikleri empedans spektroskopisi yardımı ile incelenmiştir. Yapılan çalışmalar neticesinde % 50 NiO içeren 1450 °C'de sinterlenerek hazırlanan Ni-GDC'nin elektriksel performansının diğerlerine göre daha yüksek olduğu görülmüştür.

Literatür incelendiğinde düşük ve orta sıcaklıklarda çalışan KOYP'ler için YSZ'den daha yüksek iyonik iletkenliğe sahip olan fakat yüksek sıcaklıklarda kararlılık problemi olan skandiyum stabilize zirkonyum (ScSZ) dikkat çekmektedir.

Hagiwara vd. (2006) KOYP'lerde katoda iyon iletici bir materyal ilavesinin üçlü faz sınırını ve elektrokimyasal performansı artırdığı için ScSZ ekleyerek; mekanik işlem gören LSM/ScSZ katotlarını işlem görmeyen LSM/ScSZ katotlarıyla karşılaştırmışlardır. Silindir şeklindeki bir kaba döner bıçak ekleyerek LSM/ScSZ tozlarını dışardan su ile soğutarak 150 °C'nin altında aşındırmışlardır. Yapılan deneyler sonucunda LSM katoduna göre ara yüzey iç direncin mekanik işlem gören LSM/ScSZ katodunda %75

oranda, mekanik işlem görmeyen LSM/ScSZ katodunda ise % 50 oranda azaldığını tespit etmişlerdir. Mekanik işlem gören LSM/ScSZ katodunda ScSZ miktarının %20 kadar azaltılabileceğini ve KOYP'lerde ScSZ'nin bir katot materyali olarak kullanılabileceğini belirlemişlerdir.

Huang vd. (2007) NiO/ScSZ içeren anot destekli KOYP'yi GDC ile kaplamışlardır. GDC ile kaplanan hücrenin daha yüksek açık devre voltajı ve güç yoğunluğu ve bu yüzden yüksek hücre performansı sergilediği tespit edilmiştir. GDC'nin anodun iyonik iletkenliğini ve elektrokimyasal aktivite için gerekli üçlü faz bölgesini artırdığını gözlemlemişlerdir. Yaptıkları çalışmalar sonucunda GDC ile kaplanan NiO/ScSZ'nin KOYP'ler için yeni bir anot malzemesi olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Timurkutluk vd. (2011) GDC'nin elektronik iletkenliğini bastırmak, hücrenin mekanik özelliklerini artırmak ve karma iletken yapı nedeniyle güç kaybını en aza indirmek için GDC bazlı orta sıcaklık KOYP hücresi geliştirmişlerdir. İki GDC katmanı arasına sırasıyla YSZ ScSZ ve ScCeSZ elektrolit malzemeleri eklemişlerdir. Karşılaştırma amacıyla saf GDC'dn oluşan bir hücre de üretmişlerdir. İki GDC katmanı arasına yoğun, ince ve çatlaksız YSZ ScSZ ve ScCeSZ elektrolitlerinin eklenmesinin mümkün olabileceğini, ince elektrolit katmanların elektronik bir bariyer olarak hareket ettiğini ve GDC bazlı hücrelerin açık devre voltajlarını geliştirdiğini gözlemlemişlerdir.

Hesieh vd. (2014) hücrenin çalışma sıcaklığını düşürmek ve hücre performansını artırmak için GDC destekli mikro tüp KOYP hücreleri üretmişlerdir. GDC tabakası ile GDC-Ni tabakası arasına elektrolit boyunca elektronik iletkenliği engellemek ve açık devre voltajını artırmak amacıyla ince elektron engelleyici ScSZ tabakası yerleştirerek etkilerini incelemişlerdir. ScSZ katmanı içeren numunenin ara yüzeydeki direnç sebebiyle 650-800°C'de ohmik direncinin %17-49 arttığını gözlemlemişlerdir. ScSZ olmayan hücrede sıcaklık yükseldikçe açık devre voltajının düştüğünü ve GDC'nin sebep olduğu kısa devre sorununun, ScSZ eklenerek önlendiğini belirtmişlerdir.

Junk vd. (2016) KOYP'ler için NiO/ScSZ anotlarında NiO toz morfolojisinin ve sinterleme sıcaklığının, anot mikroyapı ve elektrokimyasal performans üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Üç farklı tanecik büyüklüğüne sahip NiO tozları ScSZ ile kütlece 60:40 oranında karıştırarak anot malzemesini hazırlamışlardır. Ni/ScSZ

anotlarının elektrokimyasal performansını araştırmak için elektrolit destekli Pt/ScSZ/NiO-ScSZ hucresi imal etmişlerdir. Çok ince partikül büyüklüğüne (0.08-0.02  $\mu\text{m}$ ) sahip NiO tozlarının büyük bir kısmında topaklanma oluştuğunu en iyi homojen dağılımın orta büyüklükte (0.5  $\mu\text{m}$ ) olan NiO tozlarında olduğunu tespit etmişlerdir. 1400  $^{\circ}\text{C}$ 'de sinterlenen pillerden en düşük ohmik direnci ve en düşük anodik polarizasyonu ince partikül büyüklüğüne sahip NiO tozuyla hazırlanan hücrede ölçmüşlerdir. Sinterleme sıcaklığının etkilerini ince partikül büyüklüğüne sahip NiO tozuyla hazırlanan hücrede 1400  $^{\circ}\text{C}$ , 1300  $^{\circ}\text{C}$  ve 1200  $^{\circ}\text{C}$ 'de ayrı ayrı sinterleyerek belirlemişlerdir. 1400  $^{\circ}\text{C}$ 'de sinterlenen hücrenin anot/elektrolit yapışmasının daha iyi olduğunu tespit etmişlerdir.



## BÖLÜM II

### KATI OKSİT YAKIT PİLLERİ

#### 2.1. KOYP Nedir?

Katı oksit yakıt pilleri (KOYP) yakıtın kimyasal enerjisini elektrokimyasal reaksiyonlarla doğrudan elektrik enerjisine dönüştürebilen sistemlerdir. Çalışma sıcaklığı 600-1000 °C arasında değişen KOYP'ler yüksek verimlilikleri, ucuz elektrot/elektrolit malzemesine sahip olmaları ve yakıt çeşitliliği sağlaması nedeniyle diğer yakıt pillerine göre son yıllarda ön plana çıkmaktadır.

KOYP'nin avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir (Singhal, 2000; Stambouli ve Traversa, 2002) :

- Enerji dönüşüm verimlerinin yüksek olması
- Platinyum gibi pahalı katalizörlere ihtiyaç duyulmaması
- Yüksek sıcaklıklarda çalışmaları için açığa çıkan ısının kojenerasyon sistemlerinde kullanılabilir olması
- Sessiz, titreşimsiz ve uzun ömürlü olmaları
- CO, doğal gaz, saf hidrojenin yanı sıra reformlama işlemi sonrasında dizel ve benzin gibi yakıtların kullanılabilir olması

KOYP'nin dezavantajları ise aşağıdaki gibidir (Stambouli ve Traversa, 2002):

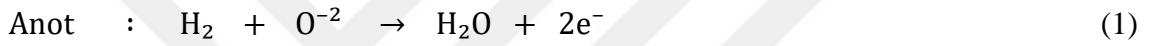
- Yüksek sıcaklıklarda çalışmaları için uygun malzeme seçiminin zorlaşıyor olması ve buna bağlı olarak maliyetlerin artması
- Çalışmaya başlama sürelerinin uzun olması
- Taşınabilir sistemler için hacim ve ağırlık problemleri

#### 2.2. KOYP Çalışma Prensibi

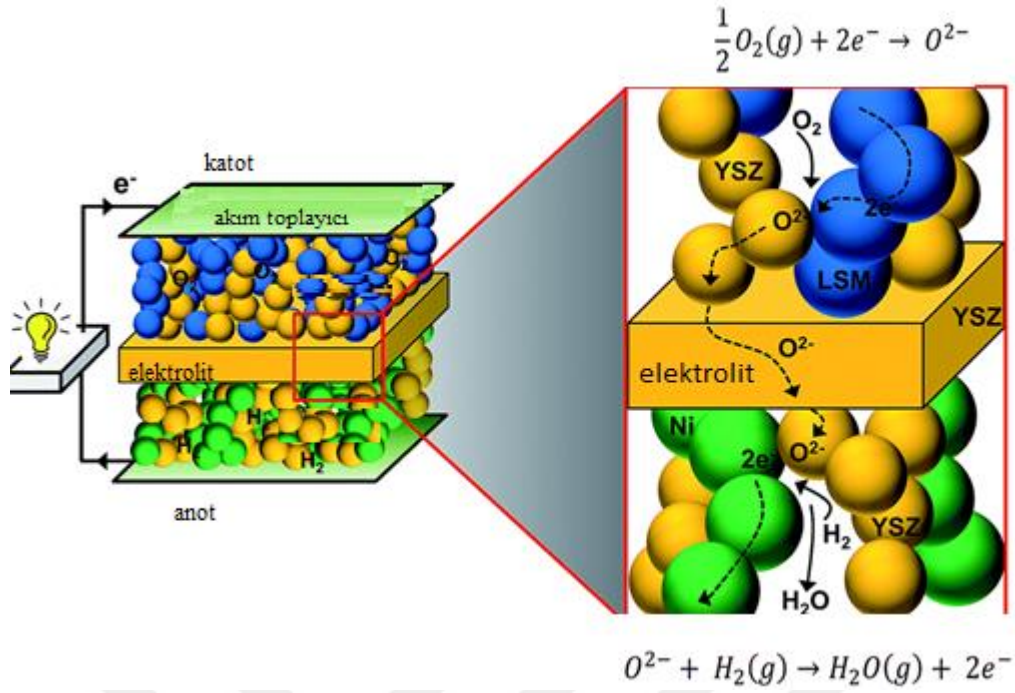
KOYP sistemi yoğun bir elektrolit tabakasının her iki yüzeyine de işlenmiş olan gözenekli anot ve katot elektrot tabakalarından oluşmaktadır. İndirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları bu elektrot bölgelerinde meydana gelmektedir. Akış kanalları aracılığı ile

anot bölgesine yakıt ve katot bölgesine ise sürekli olarak oksitleyici gaz (hava) gönderilmektedir. Oksijenin indirgenerek  $O^{-2}$  iyonuna dönüştürüldüğü katottaki iyonlar, iyonik iletkenliği yüksek olan elektrolit tabakasına doğru aktarılmaktadır.  $O^{-2}$  iyonları elektrolit tabakası sayesinde anot elektrotuna transfer edilmektedir. Anot elektrotuna gönderilen  $H_2$  ile elektrolit aracılığıyla iletilen  $O^{-2}$  iyonları tepkimeye girerek su ve elektronları oluşturmaktadır. Elde edilen elektronlar dış bir devre üzerinden katot elektrotuna doğru aktarılmaktadır. Sisteme yakıt ve oksitleyici sağlanmaya devam ettikçe reaksiyon aynı çevrimde devam etmekte ve sürekli elektrik, ısı ve su buharı oluşmaktadır. Şekil 2.1’de KOYP’nin çalışma prensibi gösterilmiştir.

Hidrojen yakıtı ile çalışan KOYP’de meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:



KOYP’ler için iyonik ve elektronik iletkenliğinin optimizasyonu hücre performansı için oldukça önemlidir.  $O^{-2}$  iyonlarının aktarıldığı elektrolit sadece iyonik iletkenliğe, anot ve katot elektrotları ise hem iyonik hem de elektronik iletkenliğe sahip olmalıdır. Bu yüzden gerek anot gerekse de katot, katalizör görevi gören metallere bir miktar elektrolit malzemesi eklenerek imal edilmektedir. Bu sayede elektrokimyasal reaksiyonların meydana geldiği ve üçlü faz bölgesi olarak adlandırılan alanlar da büyümekte ve bu sayede hücre performansında önemli iyileştirmeler elde edilmektedir.



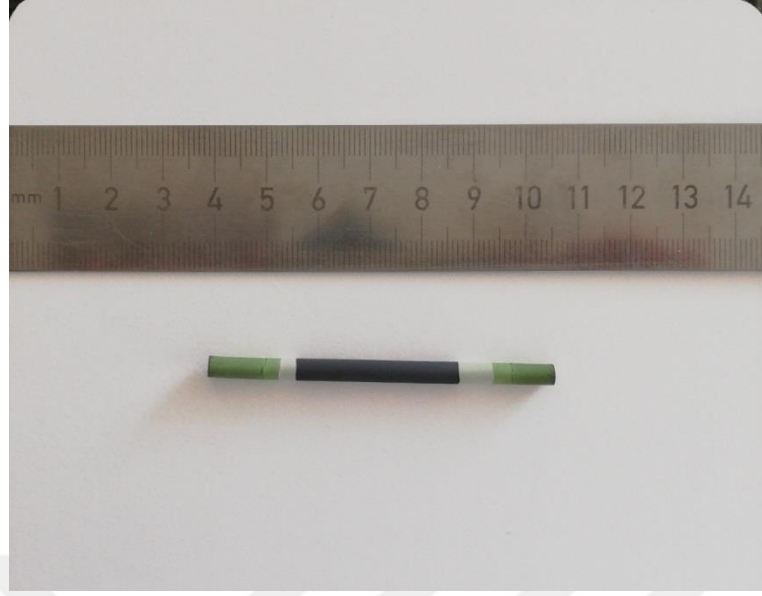
Şekil 2.1 KOYP çalışma prensibi (Kan vd., 2016)

### 2.3. KOYP Çeşitleri

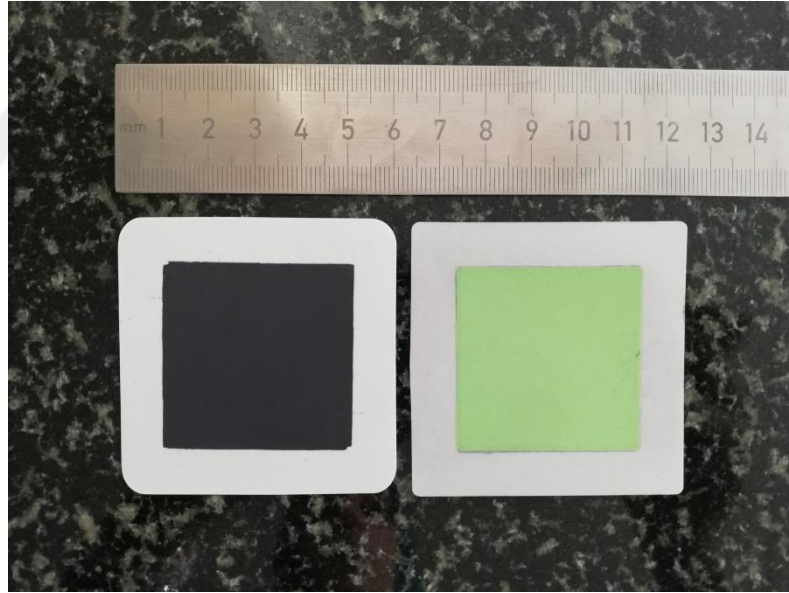
Bu yapılar ise tüp ve düzlemsel olmak üzere iki temel farklı geometrik tasarıma sahip olarak üretilmekte olup tüp şeklindeki KOYP geometrik yapısı nedeniyle hızlı ısıtmaya karşı daha dayanıklı, sızdırmazlık sağlamak daha kolay olduğu için taşınabilir uygulamalarda düzlemsel KOYP'ye göre daha avantajlı durumdadır. Tüp-KOYP'lerde güç yoğunluğu hücrenin çapıyla ters orantılı olduğu için küçük çaplı (<5mm) ve mikro-tüp olarak adlandırılan hücrelerden daha yüksek güç yoğunluğu elde edilebilmektedir (Howe vd., 2011). Bunun yanı sıra stak haline getirildiğinde akım toplama ve gaz dağılımının zor olması tüp şeklindeki pillerin ticari boyuta taşınmasındaki en büyük engeldir (Kong vd., 2018). NÖHÜ CERC tarafından üretilen mikro-tüp fotoğrafı fotoğraf 2.1 ve düzlemsel MEG fotoğrafı fotoğraf 2.2'de verilmiştir.

Tüp ve düzlemsel tasarımın dışında son zamanlarda hızlı sıcaklık değişimine daha toleransı ve termal döngü sırasında sızdırmazlık problemlerini azaltması sebebiyle yassı tüp tasarımı dikkat çekmektedir (Gong vd., 2018).

Düzlemsel KOYP'lerin daha kolay üretilebilmesi ve daha yüksek güç değerleri sergilemesi avantajları arasında gösterilirken devreye alma sürelerinin uzun olması ve sızdırmazlık problemleri dezavantajları arasında gösterilebilir (Bao vd., 2018).



**Fotoğraf 2.1.** NÖHÜ-CERC tarafından üretilmiş bir mikro tüp



**Fotoğraf 2.2.** NÖHÜ-CERC tarafından üretilmiş düzlemsel KOYP tasarımı

Düzlemsel KOYP'ler diğer bileşenlere göre daha kalın olan ve yapıya mekanik destek sağlayan malzemeye göre elektrolit destekli veya elektrot destekli olarak adlandırılmaktadır. Elektrolit destekli KOYP'ler elektrot destekli KOYP'lere göre yüksek mukavemetlidirler. Elektrot destekli olanlarında genellikle anot tabakasını destek olarak kullanmakta olup, elektrolit kalınlığı azaldığı için güç yoğunlukları daha yüksek olmaktadır.

Yakıt pillerinin kilit elemanı olan ve “Membran Elektrot Grubu (MEG)” olarak adlandırılan yapı anot, katot ve elektrolit olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır.

## **2.4. KOYP Bileşenleri**

KOYP’ler yoğun ve gözeneksiz bir elektrolit ve gözenekli anot ve katot elektrotlarından oluşmaktadır. Anot ve katot elektrotları gazın difüzyonunu arttırmak için gözenekli yapıdadırlar. Ayrıca hem iyon iletimi hem de elektriksel iletimin sağlanması için her iki elektrotta da belli oranda elektrolit malzemesi bulunmaktadır.

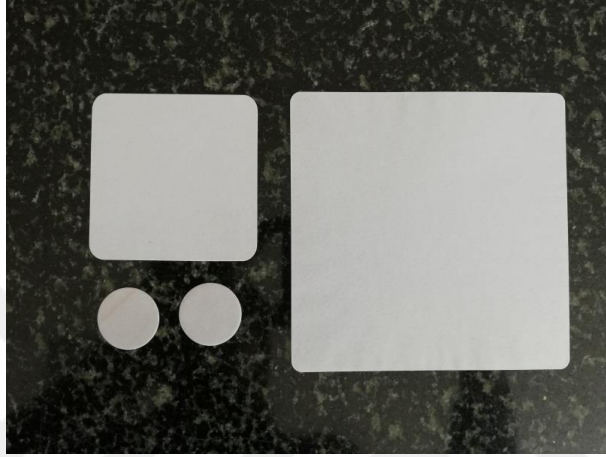
### **2.4.1. Elektrolit**

Anot ve katot elektrotları birbirinden ayıran, seramik temelli bir malzemeden üretilen elektrolit, iyon iletimini sağlayan yoğun, gözeneksiz ve sert tabakadır. KOYP’lerde elektrolit seçilirken yüksek iyonik iletkenlik, düşük elektriksel iletkenlik, iyi termal ve kimyasal kararlılık, iyonik iletkenliği en üst düzeye çıkarmak ve reaktant geçişini en aza indirmek için yoğun yapı, düşük maliyet ve çevre dostu üretim/çalışmaya sahip olmasına dikkat edilmektedir (Kharton ve Marques, 2002). Elektrolit malzemesinin pilin diğer malzemeleriyle tepkimeye girmemesi ve uygun mekanik özelliğe sahip olması gerekmektedir. İyonik iletkenliğini ve kimyasal kararlılığını uzun kullanım sonrasında dahi koruması oldukça önemlidir (Kharton vd., 2004).

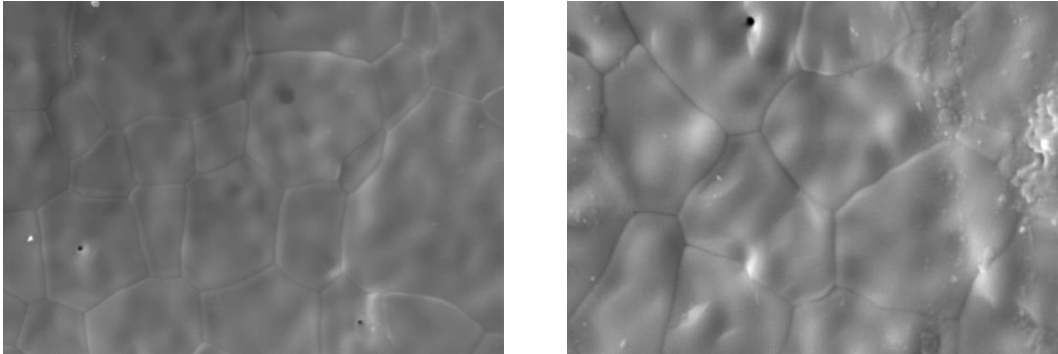
Yüksek sıcaklıklarda çalışan KOYP’lerde elektrolit malzemesi olarak genellikle itriyum oksit ile stabilize edilmiş zirkonyum oksit (YSZ) kullanılmaktadır. İyonik iletkenliği 800-1000 °C’de sağlayan YSZ elektrolit, bu yüzden yüksek çalışma sıcaklığına ihtiyaç duymaktadır. Fotoğraf 2.3’te Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Prof. Dr. T. Nejat Veziroğlu Temiz Enerji Uygulama ve Araştırma Merkezi (NÖHÜ-CERC) tarafından üretilmiş olan YSZ elektrolitlere ait fotoğraflar ve Fotoğraf 2.4’te ilgili mikroyapılar gösterilmiştir.

Orta ve düşük sıcaklıklarda çalışan KOYP’lerde elektrolit malzemesi olarak genellikle katkılı seryum (DCO) tercih edilmektedir. Samaryum katkılı seryum oksit (SDC) ve gadolinyum katkılı seryum oksit (GDC) maksimum iyonik iletkenlik sağlayan seryum oksit bazlı elektrolitlerdir. GDC’nin 600 °C’nin altında yüksek oksijen iyonu iletkenliği sağlaması ve termal genişleme katsayısının nikel sermetlere çok yakın olması nedeni ile

KOYP'ler için önemli bir elektrolit malzemesi olarak tercih edilmesine sebep olmaktadır (Torknik vd., 2014). Aynı zamanda anoda eklendiğinde anottaki elektriksel direnci azaltıp, yüksek sıcaklıkta nikel topaklanmasını engellemesi diğer avantajlı yönünü oluşturmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda sinterleniyor olması ve elektrolit olarak kullanılması durumunda sahip olduğu elektronik iletkenlikten dolayı kısa devre problemlerine sebep olması dezavantajları arasındadır.



**Fotoğraf 2.3.** NÖHÜ-CERC tarafından üretilmiş farklı boyut ve geometrideki YSZ elektrolitler



**Fotoğraf 2.4.** NÖHÜ-CERC tarafından üretilmiş elektrolitlerin SEM görüntüleri

#### 2.4.2. Anot Elektrot

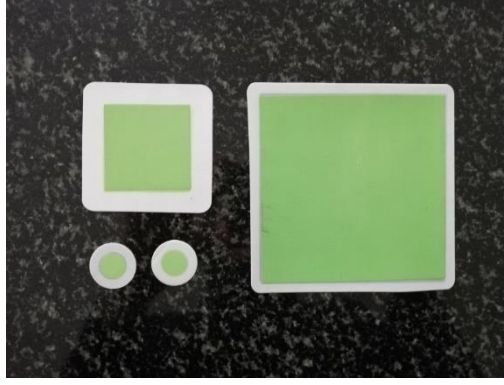
KOYP'lerde anot elektrotu yakıtın beslendiği ve elektrokimyasal oksidasyonu için reaksiyon bölgelerini sağlayan kısımdır. Anot malzemesi olarak genellikle yüksek sıcaklıklarda çalışan KOYP'ler için nikel/ yitriya stabilize zirkonya (Ni/YSZ), düşük sıcaklıklarda çalışan KOYP'ler için nikel/ gadolinyum katkı serya (Ni/GDC) kullanılmaktadır.

Anot malzemesinde bulunması gereken özellikler aşağıdaki gibidir:

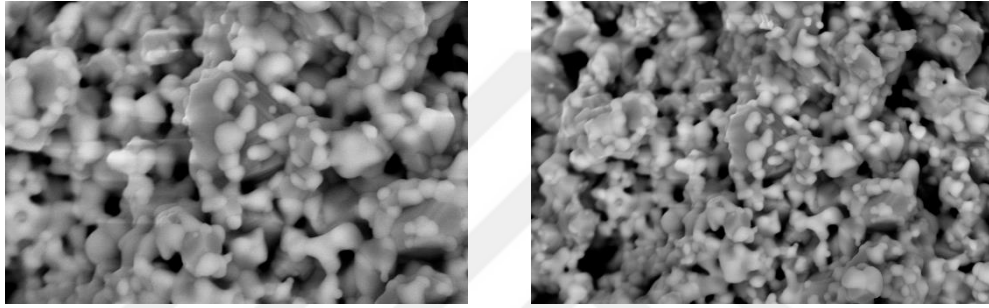
- Elektriksel ve iyonik iletkenliğinin yüksek olması
- Yüksek katalitik aktivite
- Gözenekli yapı
- Katot ve elektrolit tabakasına uyumlu termal genleşme katsayısına sahip olması
- Çalışma sıcaklıklarına uygun kimyasal kararlılık
- Mekanik sağlamlık ve yüzeyin homojen olması
- Karbon dayanımının yüksek olması
- Düşük maliyet

Ni-GDC sermetleri yüksek elektrokimyasal aktiviteleri ve 600-800 °C aralığında mikro yapısal kararlılık göstermelerinden dolayı KOYP'ler için anot malzemesi olarak tercih edilmektedir. GDC, Ni katalizörünü desteklemek için matrix görevi yaparken aynı zamanda iyonik ve elektronik iletimi sağlamaktadır (Araújo vd., 2018). Nikel katalizörüne eklenen GDC elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği üçlü faz sınırı alanını da artırmaktadır. Bu sayede anodun daha düşük polarizasyon direnci göstermesini sağlayarak hücre performansını iyileştirmektedir.

Nikelin katalizör olarak tercih edilmesinin en büyük sebebi metalik özelliğinden dolayı iyi bir elektronik iletkenlik sağlamasıdır. Fakat hücre elemanlarıyla termal genleşme katsayısı uygun olmadığı için ısıl genleşmeyi dengelemek için elektrolit malzemesiyle karıştırılması ve buna yönelik sinterleme prosesleri geliştirilmiştir. Nikelin katalizör olarak tercih edilmesinin diğer bir sebebi ise yüksek sıcaklıklarda kimyasal kararlılık göstermesi ve maliyetinin düşük olmasıdır (Xiao vd., 2014). Fotoğraf 2.5'te NÖHÜ-CERC tarafından üretilmiş olan YSZ elektrolit destek üzerinde anot elektrotuna (yeşil) ait fotoğraflar gösterilmiştir. Anoda ait mikroyapılar ise Fotoğraf 2.6'da sunulmuştur.



**Fotoğraf 2.5.** NÖHÜ-CERC tarafından üretilmiş farklı boyut ve geometrideki YSZ elektrolit üzerindeki anot elektrotlarının görünümü



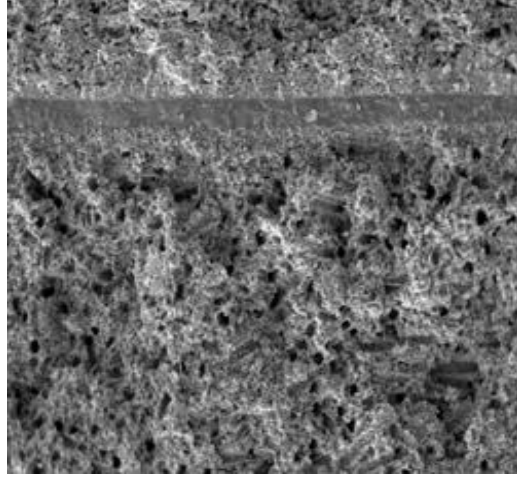
**Fotoğraf 2.6.** NÖHÜ-CERN tarafından üretilmiş anot elektrotu SEM görüntüleri

### 2.4.3. Katot Elektrot

KOYP'lerde katot elektrotu oksijenin indirgendiği, hem iyonik hemde elektriksel iletkenliğin olduğu tabakadır. Genellikle katot malzemesi olarak lantanyum strontiyum manganit (LSM)+Elektrolit kompozisyonu kullanılmaktadır. Katot elektroliti için anoda benzer şekilde istenilen özellikler aşağıdaki gibidir:

- Elektronik ve iyonik iletkenliğinin yüksek olması
- Oksijen indirgemesi için yüksek katalitik aktivite
- Gözenekli yapı
- Diğer hücre elemanları ile uyumlu termal genişleme katsayısına sahip olması
- Çalışma sıcaklıklarına uygun kimyasal kararlılık
- Homojen ve mekanik sağlamlığın yüksek olması
- Aktif kullanım süresinin uzun olması
- Düşük maliyet ve kolay üretilebilir olması





**Fotoğraf 2.9.** NÖHÜ-CERN tarafından üretilmiş anot destekli KOYP SEM görüntüsü



## BÖLÜM III

### DENEYSEL ÇALIŞMA

#### 3.1. MEG Üretimi

Deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere aktif alanı  $1 \text{ cm}^2$  olan anot destekli KOYP MEG NÖHÜ-CERC alt yapısı kullanılarak imal edilmiştir. Anot destekli hücreler şerit döküm, birlikte sinterleme ve ipek baskı yöntemleri ile üretilmiştir. Her bir üretim aşaması aşağıda başlıklar halinde detaylandırılmıştır.

##### 3.1.1. Anot Destek Üretimi

Anot destek malzemesi elektrolit ile birlikte yüksek sıcaklıklarda sinterlendiğinden dolayı üretimin ilk basamağını oluşturmaktadır. Anot, ilk tabaka NiO/GDC (kütlece %70:30) olan anot işlevsel tabaka (AİT) ve ikinci tabaka NiO/GDC (kütlece %50:50) olan anot akım toplayıcı tabaka (AAT) olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. Farklı kaplarda hazırlanan AİT ve AAT tozlarına belirli oranlarda bağlayıcı olarak butvar, seyreltmek için alkol, gaz geçişini artırmak amacı ile gözenek yapıcı nişasta ve plastikleştirici olarak peg ve ayırıcı olarak balık yağı eklenerek şerit döküm çamurları hazırlanmıştır. Hazırlanan döküm çamurunun homojen bir şekilde karışmasını sağlamak için zirkonyum bilyeler ile 24 saat boyunca bir karıştırma uygulanmıştır. Homojen bir şekilde hazırlanan çamurun içerisindeki alkol manyetik karıştırıcı ile 30 dakika boyunca uzaklaştırılmıştır. Şerit döküm cihazında AAT  $190 \mu\text{m}$  ve AİT  $140 \mu\text{m}$  kalınlığında olacak şekilde mylar (şerit) üzerine dökülmüştür. Mylar üzerine dökülmüş anot döküm çamuru Fotoğraf 3.1'de gösterilmiştir.



**Fotoğraf 3.1.** Myler üzerine dökülmüş anot çamuru

1 cm<sup>2</sup> aktif alana sahip MEG için uygun ölçülerde kesilen anot yaprakları benzer şekilde hazırlanan ve yine şerit döküm ile imal edilen ScSZ elektrolit şeritlerinin de eklenmesiyle 200 MPa basınç altında hidrolik pres kullanılarak birbirlerine yapıştırılmışlardır. Daha homojen bir pres sağlamak amacı ile hidrolik presten çıkan numune 50 °C’de ve 100 MPa basınç altında 20 dakika boyunca izostatik pres kullanılarak presleme işlemi tamamlanmıştır. Laboratuvar ölçekli hidrolik pres ve izostatik pres Fotoğraf 3.2’de gösterilmiştir.



**Fotoğraf 3.2.** Hidrolik pres ve izostatik pres

Laminasyonu tamamlana anot destekli elektrolit yapıları istenilen boyutlarda lazer kesim cihazı kullanılarak kesilmiştir. Son olarak anot ve elektrolitten oluşan membran 1375 °C sıcaklıkta birlikte sinterlenmiştir.

### 3.1.2. Elektrolit Üretimi

Elektrolit tozu olarak kullanılan ScSz'ye tozların homojen olarak bir arada tutulmasını sağlayan bağlayıcı olarak Sigma B0154-100G marka butvar, tozların kümeleşmesini engelleyen ayırıcı Richard E. Mistler Inc. marka balık yağı, işlenebilirliği kolaylaştıran plastikleştirici peg ile alkol karışımı eklenerek şerit döküm çamuru hazırlanmıştır. Hazırlanan çamurun homojenliğini arttırmak amacı ile zirkonyum bilyeler kullanılarak karışım 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Homojen bir şekilde hazırlanan çamurun içerisindeki alkol manyetik karıştırıcı ile 30 dakika boyunca uzaklaştırılmıştır. Hazırlanan çamur, şerit döküm yöntemi kullanılarak dökülerek elektrolit üretimi tamamlanmıştır. Fotoğraf 3.3'de anot destek ve elektrolit üretimi için kullanılan şerit döküm cihazı gösterilmektedir.



**Fotoğraf 3.3.** Şerit döküm cihazı

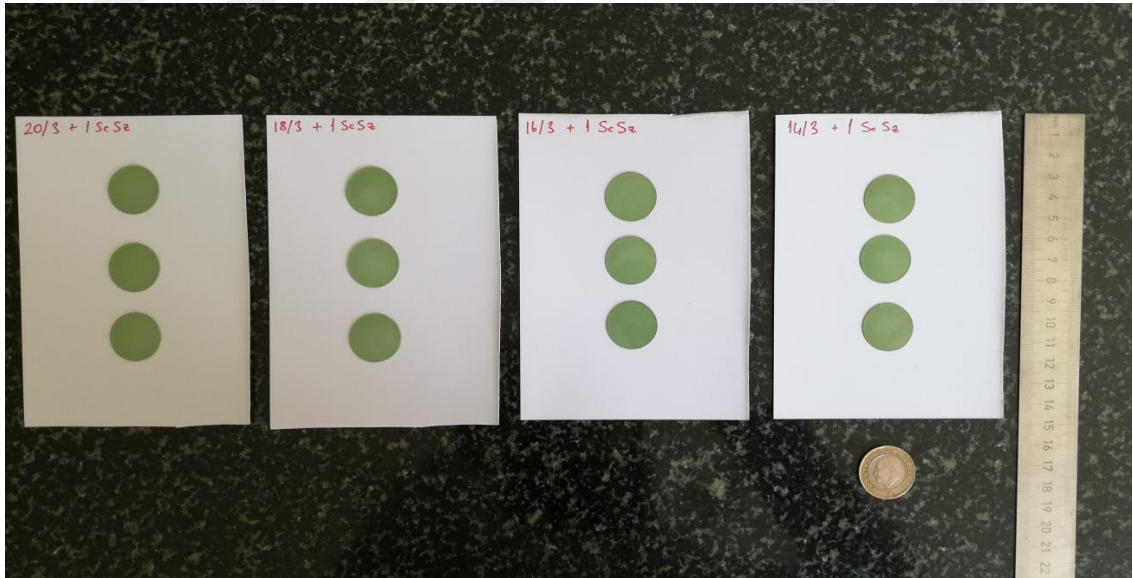
Şerit döküm cihazındaki çamur 60 µm kalınlığında olmak üzere mylar üzerine dökülmüştür. 1 cm<sup>2</sup> aktif alana sahip MEG için uygun olacak ölçülerde mylar üzerinden bir spatül yardımıyla yapraklar kesilmiştir. Kesilen elektrolit yaprakları anot destekli KOYP hazırlandığı için anot yaprakları ile birlikte preslenmiştir. Preslendikten sonra uygun ölçülerde lazer kesim cihazı kullanılarak kesilmiştir. Fotoğraf 3.4'te lazer kesim cihazı gösterilmiştir. Fotoğraf 3.5'te lazer kesim cihazında kesilen sinterlenmeden önceki numuneler ve Fotoğraf 3.6'te sinterleme sonrası fotoğraflar gösterilmiştir.



**Fotoğraf 3.4.** Lazer kesim cihazı



**Fotoğraf 3.5.** Sinterlenmeden önce anot destekli membran

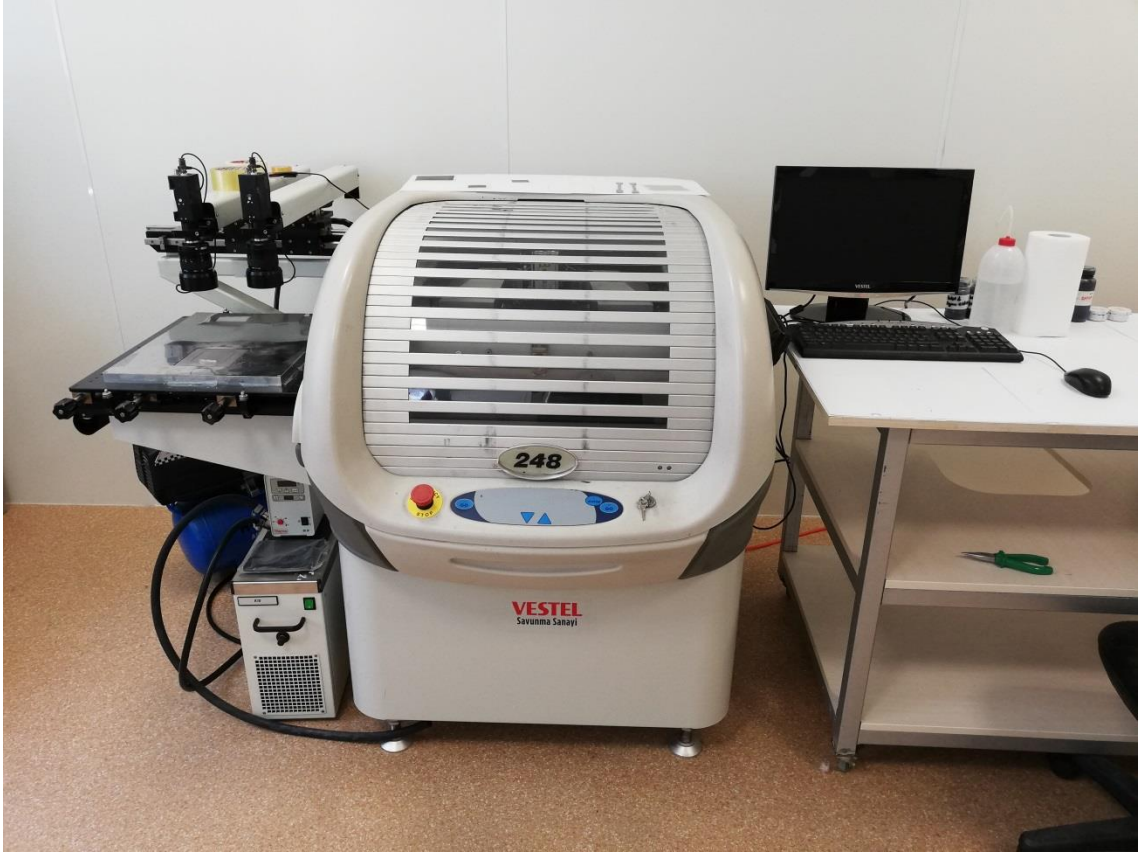


**Fotoğraf 3.6.** Sinterleme sonrası anot destekli membran

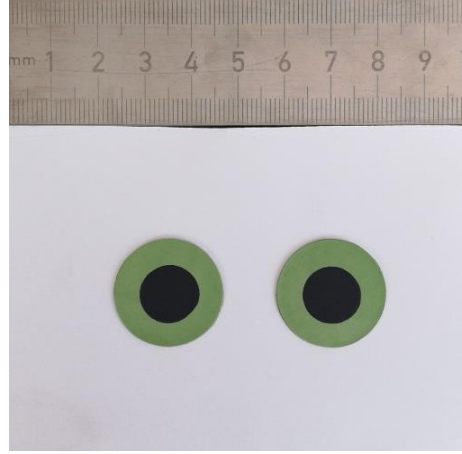
### 3.1.3. Katot Üretimi

Katot kaplaması için ipek baskı cihazı kullanılmıştır. Katot pastası, katot malzemesi olan LSM/GDC ve LSM/ScSZ'ye belirli oranlarda bağlayıcı butvar, seyreltici alkol, gaz

geçişini artırmak amacı ile gözenek yapıcı nişasta eklenerek hazırlanmıştır. Katot pastası anot ve elektrolit üretiminde olduğu gibi homojenliğini artırmak amacı ile 24 saat boyunca karıştırılmıştır. LSM/GDC (kütlece %50:50) işlevsel tabaka ve LSM/GDC (kütlece %70:30) akım toplayıcı tabaka olmak üzere elektrolit yüzeyine ipek baskı cihazı kullanılarak işlenmiştir. Her iki katot tabakası 1075 °C’de sinterlenerek katot üretimi tamamlanmıştır. Fotoğraf 3.7’de ipek baskı cihazı gösterilmiştir. Üretimi tamamlanan aktif alanı 1 cm<sup>2</sup> olan anot destekli MEG, Fotoğraf 3.8’te gösterilmiştir.



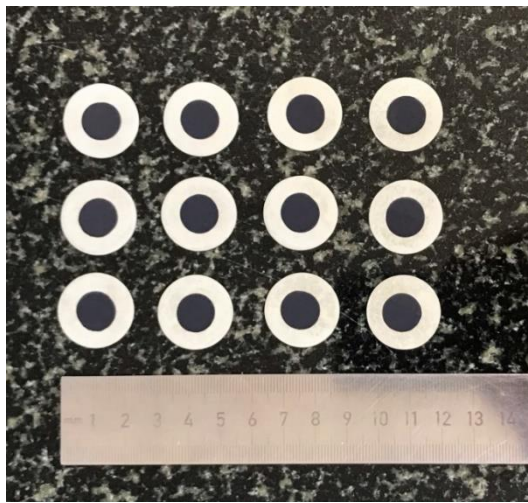
**Fotoğraf 3.7.** İpek baskı cihazı



**Fotoğraf 3.8.** Aktif alanı 1 cm<sup>2</sup> olan anot destekli KOYP

### 3.2. Optimizasyon Çalışmaları

Literatür çalışmalarında düşük sıcaklıklarda çalışan KOYP'ler için elektrolit malzemesi olarak GDC'nin kullanıldığı görülmektedir. Fuel Cell Materials firmasından alınmış GDC-10-TC tozları kullanılarak GDC elektrolitler hazırlanmış fakat numunelerde sinterlenmeme sorunuyla karşılaşmıştır. Buna bağlı olarak elektrolitlerde yeterli yoğunluğa ulaşamamıştır. Fotoğraf 3.8'de GDC ile hazırlanan elektrolit destekli numuneler gösterilmiştir. Gözenekli yapıda olan GDC elektrolitlerinin gözenekleri infiltre yöntemi ile kapatılması denenmiş fakat bu yöntemde gözenekleri tamamen kapatmaya yetmemiştir (Fotoğraf 3.9).



**Fotoğraf 3.9.** GDC kullanılarak hazırlanan numuneler



**Fotoğraf 3.10.** İnfiltre edilmiş hücre

GDC'nin tek başına elektrolit olması için yapılan çalışmaların yeterince başarılı olamaması nedeniyle GDC ile diğer elektrolit malzemeler belirli miktarlarda karıştırılarak MEG üretim denemeleri tekrarlanmıştır.

Deneysel çalışmalarda ilk aşamada elektrolit malzemesi olarak ScSZ ve katot malzemesi olarak LSM/GDC kullanılan anot destekli KOYP'ler için ilk olarak anot işlevsel tabaka (AİT) şerit sayısı sabit tutularak anot akım toplayıcı tabaka (AAT) şerit sayısı değiştirilmiştir. Daha sonra en iyi sonuç veren AAT şerit sayısı kullanılarak AİT oranları değiştirilmiştir. Bu parametreler ile üretilen numuneler Çizelge 3.1'de gösterilmiştir.

**Çizelge 3.1.** LSM/GDC kullanılarak üretilen numunelerin AAT ve AİT şerit sayıları

	AAT	AİT	ScSZ
N1	14	3	1
N2	16	3	1
N3	18	3	1
N4	20	3	1
N5	16	4	1
N6	16	2	1
N7	16	1	1

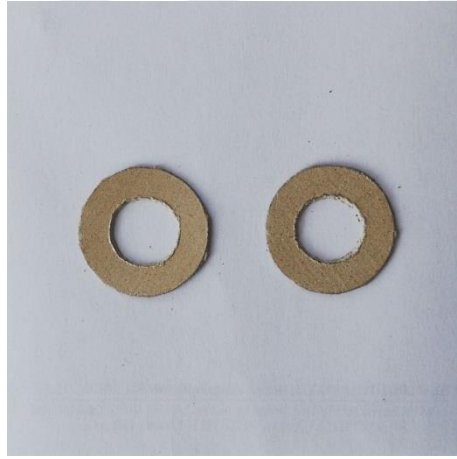
Deneysel çalışmanın ikinci kısmında ise ilk aşamada katot malzemesi olarak kullanılan LSM/GDC yerine LSM/ScSZ kullanılarak anot destekli KOYP'ler üretilmiştir. LSM/ScSZ kullanılarak hazırlanan numunelerin AAT ve AİT şerit sayıları Çizelge 3.2'de gösterilmiştir.

**Çizelge 3.2.** LSM/ScSZ kullanılarak üretilen numunelerin AAT ve AİT şerit sayıları

	AAT	AİT	ScSZ
N8	14	3	1
N9	16	3	1
N10	18	3	1
N11	20	3	1
N12	16	4	1
N13	16	2	1
N14	16	1	1

### 3.3. Karakterizasyon

Laboratuvar ölçeğinde yukarıda verilen çizelgelerde üretilen farklı numunelerin testlerini yapmak için Crofer 22 APU malzemesinden 1 cm<sup>2</sup> aktif alanlı test hücresi tasarlanarak imal ettirilmiştir (Fotoğraf 3.11). Karakterizasyon için akım/voltaj performansı ve empedans ölçümleri incelenmiştir.

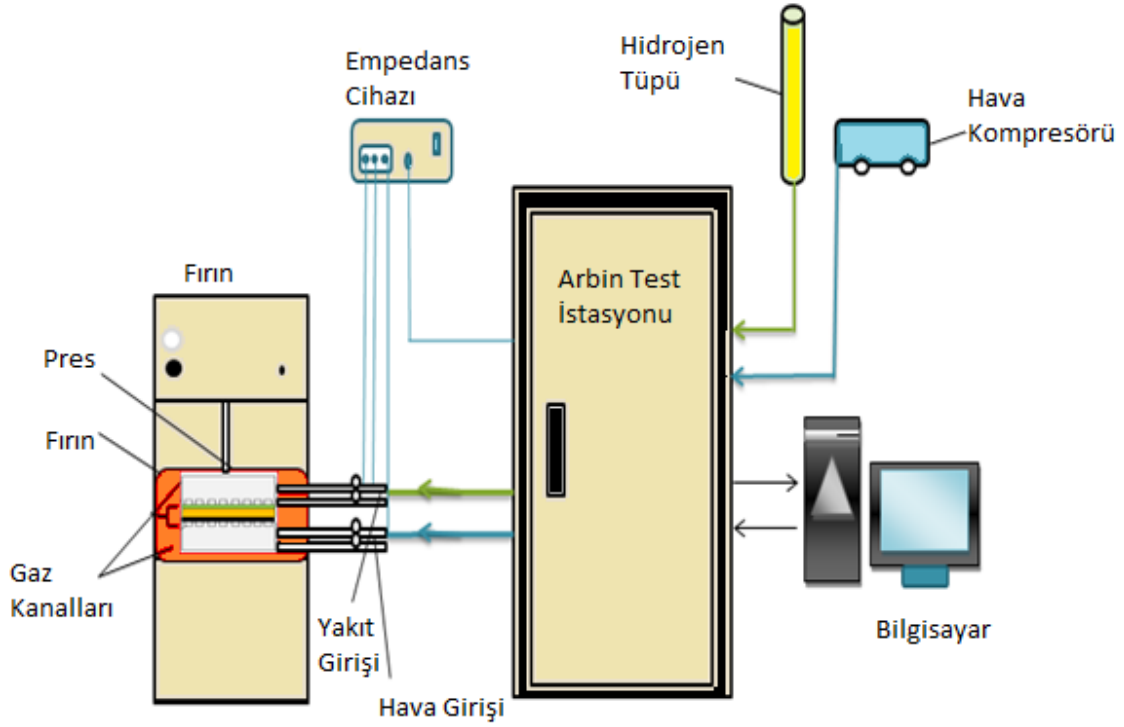


**Fotoğraf 3.11.** Croer 22 APU

#### 3.3.1. Performans ölçümleri

Performans ölçümleri için kullanılan deneysel düzenek; akım-voltaj ölçümleri için Arbin Instruments FCTS-800 model yakıt pili test istasyonu, sıcaklık kontrollü fırın, hava kompresörü, hidrojen tüpü, elektronik kontrollü debimetre ve bir bilgisayardan oluşmaktadır. Testi yapılacak hücre için üzerinde akış kanalları bulunan iki

interkonnektör, sızdırmazlık elemanları, anot ve katot iletken pastaları ve akım toplama elekları kullanılmaktadır. Şekil 3.1’de performans ve empedans ölçümleri için kullanılan deneysel düzenek şematik olarak gösterilmiştir.



**Şekil 3.1.** Performans ve empedans ölçümleri için kullanılan deney düzeni

Performans ölçümleri için kullanılan test hücresinin hazırlık aşamaları sırasıyla aşağıdaki gibidir;

- Sızdırmazlık elemanı olarak kullanılan contalar hücre ölçülerine uygun olacak şekilde kesilip interkonnektör üzerine yerleştirilmiştir.
- Üzerinde akış kanalları bulunan iki interkonnektör yüzeylerine bir fırça yardımıyla anot ve katot iletken pastalar uygulanmıştır.
- Katot tarafında kullanılacak olan Crofer 22 APU'dan yapılmış eleğe ve test hücresinin katot yüzeyine katot pasta uygulanıp interkonnektöre yerleştirilmiştir.
- Aynı şekilde anot tarafında kullanılacak olan gözenekli Nikel eleğe ve test hücresinin anot yüzeyine anot pasta uygulanarak interkonnektöre yerleştirilmiştir.
- İnterkonnektörler arasında bulunan test hücresi pnömatik sıkıştırılmalı fırına yerleştirilmiş ve test hücresi başlangıç olarak 2 bar basınç ile sıkıştırılmıştır.

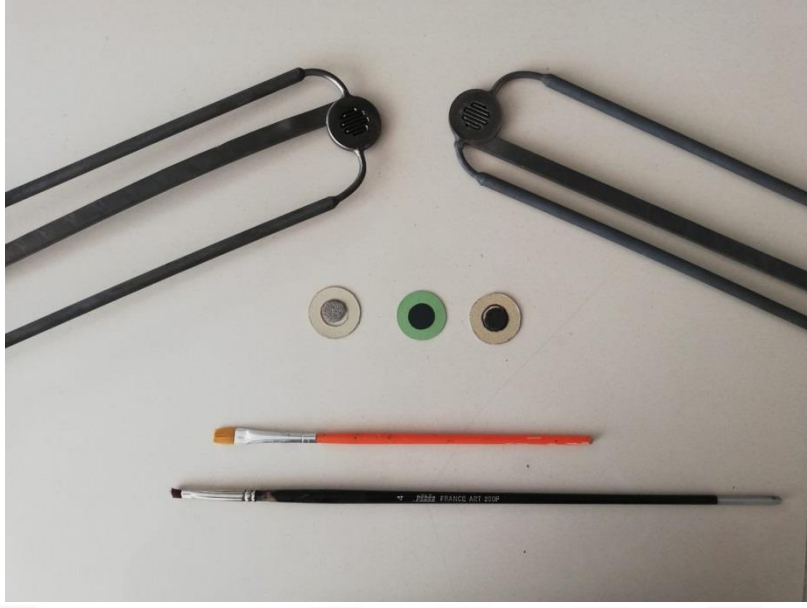
- Deney düzeneği tamamlanan numuneler için 700 °C, 750 °C ve 800 °C’de ayrı ayrı akım- voltaj ve empedans ölçümleri alınmıştır.

Performans ve empedans ölçümlerinden daha verimli sonuçlar alınabilmesi için mesh ve sızdırmazlık elemanlarının kontak sağlayacak şekilde preslenmesi, mesh ve sızdırmazlık elemanlarının uygun ölçülerde olduğuna dikkat edilmelidir. Ayrıca interkonnektör yüzeylerinin temiz olması daha verimli sonuçlar alınmasını sağlamaktadır.

Yakıt pillerinin uygulama alanlarındaki en büyük problemlerinden birisi de gaz sızırmalarıdır. Literatürde sızdırmazlık elemanı olarak genellikle cam-seramik contalar dikkat çekmektedir. KOYP’ler yüksek sıcaklıklarda çalıştığı için sızdırmazlık elemanının yüksek sıcaklığa dayanıklı bir malzemeden seçilmesi gerekmektedir. İnterkonnektörler arasında elektriksel yalıtımı sağlamalı ve yakıt ve havayı birbirinden ayırmalıdır. Gaz kaçaklarını önlemek ve hücre performansını artırmak için numune ile sızdırmazlık elemanının birbirine yapıştırılması gerekmektedir (Celik, 2015). Seri deneylerin yapımında cam-seramik malzemenin temizleme zorluğu nedeniyle tez kapsamında yapılan deneylerde Thermiculite® 866 isimli mika temelli contalar kullanılmıştır. Fotoğraf 3.12’de Thermiculite® 866 contalar gösterilmiştir. İnterkonnektörler ve sızdırmazlık elemanlarına ait fotoğraflar ise Fotoğraf 3.13’te verilmiştir.



**Fotoğraf 3.12.** Thermiculite® 866 contalar



**Fotoğraf 3.13.** İnterkonnektör ve sızdırmazlık elemanları

Yakıt pili test istasyonu fırınında bulunan piston düzenekleri pnömatis olarak çalışmakta ve basınç regülatörü yardımı ile ayarlanmaktadır. Çok fazla sıkıştırılan hücrede kırılmalar olurken düşük kuvvetle sıkıştırılan hücrede kontak problemleri oluşabilir. Bu nedenle yakıt pili test istasyonunda sıkıştırma kuvvetinin optimize edilmesi daha verimli sonuçlar alabilmeyi sağlamaktadır (Celik, 2013).

### **3.3.2. Empedans analizi**

Empedans ölçümleri için test istasyonuna Princeton Applied Research marka Parstat-2273 model empedans cihazı eklenmiştir (Şekil 3.2). Cihaz, test numunesinin anot kısmına çalışma elektrotu ve karşı elektrotla ve katot kısmına referans elektrotlar ile bağlanmıştır. 700-800 °C arasındaki çalışma sıcaklıklarında elde edilen veriler bir bilgisayar yardımıyla toplanarak empedans ölçümleri tamamlanmıştır. Şekil 3.2'de empedans cihazı gösterilmiştir.



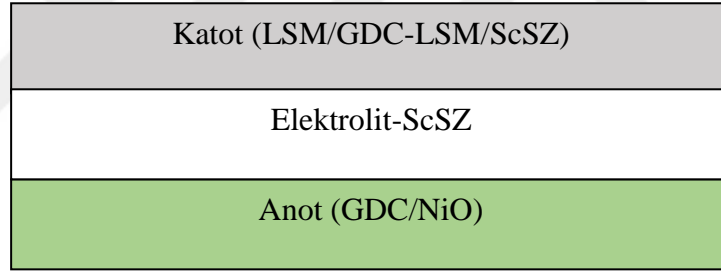
**Şekil 3.2.** Empedans cihazı

Empedans ölçümü yapılırken genellikle Nyquist methodu kullanılmaktadır. Nyquist methodu ile sanal frekans ( $Z'$ ) ve gerçek frekans ( $Z''$ ) eğrileriyle grafik oluşturularak malzemelerin ve ara yüzeylerin elektriksel özellikleri tespit edilebilir. Grafiğin x eksenini kestiği ilk nokta elektrolit direncini göstermektedir. X eksenini kestiği ilk ve ikinci nokta arası ise elektrot direncini göstermektedir (Timurkutluk vd., 2019).

## BÖLÜM IV

### DENEYSEL SONUÇLAR

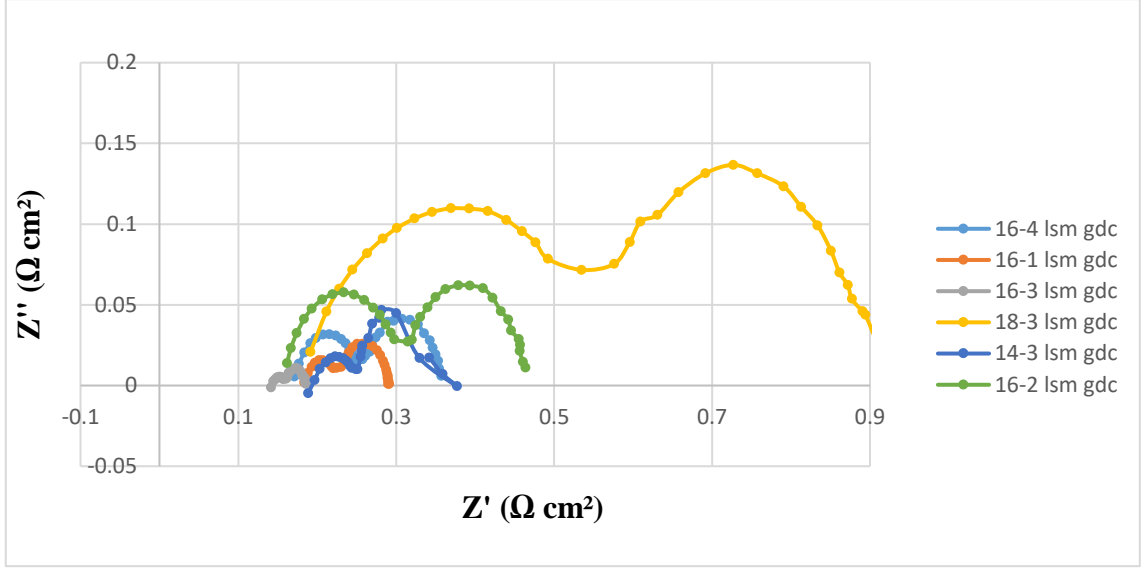
KOYP'nin çalışma sıcaklığını düşürmek için geliştirilen MEG'ler  $1\text{cm}^2$  dairesel yapıda ve anot destekli olacak şekilde imal edilmiştir. Başlangıç olarak çalışma sıcaklığının düşürülmesi amacıyla elektrolit malzemesi tamamen GDC olacak şekilde imal edilmiştir. Fakat GDC elektroliti ile üretilen pillerde oluşan sinterleme probleminden dolayı elektrolit malzemesi olarak yine düşük sıcaklıklarda kullanılan ScSZ tercih edilmiştir. GDC ise elektrotların içerisinde kullanılarak iletkenliği artırılması amaçlanmıştır. Anot elektrotu için NiO/GDC kullanılarak AİT ve AAL parametreleri değiştirilmiştir. Her bir anot parametresi değiştirilen numuneler için katot hem LSM/GDC hem de LSM/ScSZ kullanılarak boyanmıştır. Hazırlanan her bir numunenin  $700\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $750\text{ }^\circ\text{C}$  ve  $800\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2 bar sıkıştırma basıncında test edilmiştir. Şekil 4.1'de üretim aşamaları sırasında kullanılan malzemeler gösterilmiştir.



**Şekil 4.1.** KOYP üretim aşamasında kullanılan malzemeler

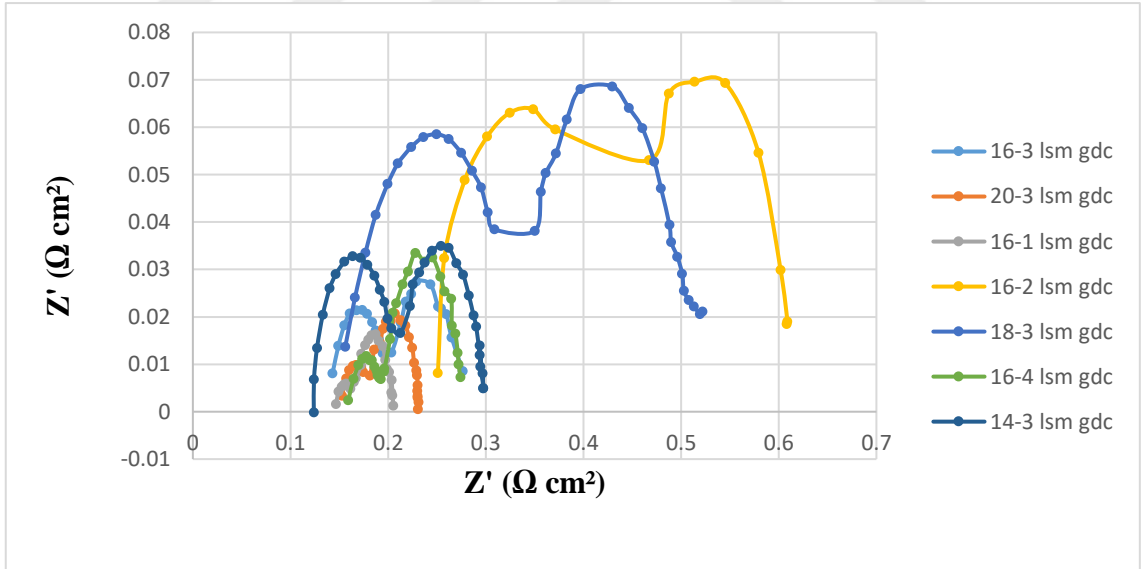
Şekil 4.2 - 4.7'de sırasıyla  $700\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $750\text{ }^\circ\text{C}$  ve  $800\text{ }^\circ\text{C}$ 'de test edilen hücrelerin empedans grafikleri verilmiştir.

Şekil 4.2'de verilen grafikte  $700\text{ }^\circ\text{C}$ 'de AAT ve AİT tabakalarının elektriksel performansa etkileri incelenmiştir ve en düşük elektrolit ve elektrot direncini 16-3 LSM/GDC, sonra sırasıyla 16-1 LSM/GDC ve 16-4 LSM/GDC göstermiştir.



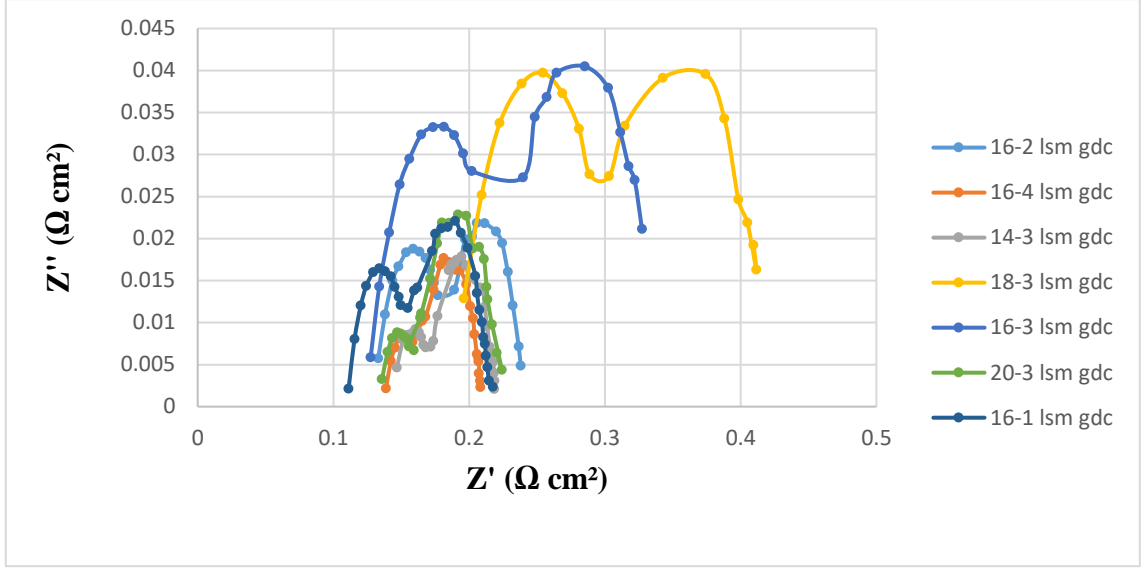
**Şekil 4.2.** 700 °C’de test edilen LSM/GDC’li hücreler

Şekil 4.3’de verilen grafikte 750 °C’de AAT ve AİT tabakalarının elektriksel performansa etkileri incelenmiştir ve en düşük elektrolit direncini 14-3 LSM/GDC elektrot direncini ise 16-3 LSM/GDC sonra sırasıyla 16-1 LSM/GDC ve 16-4 LSM/GDC göstermiştir.



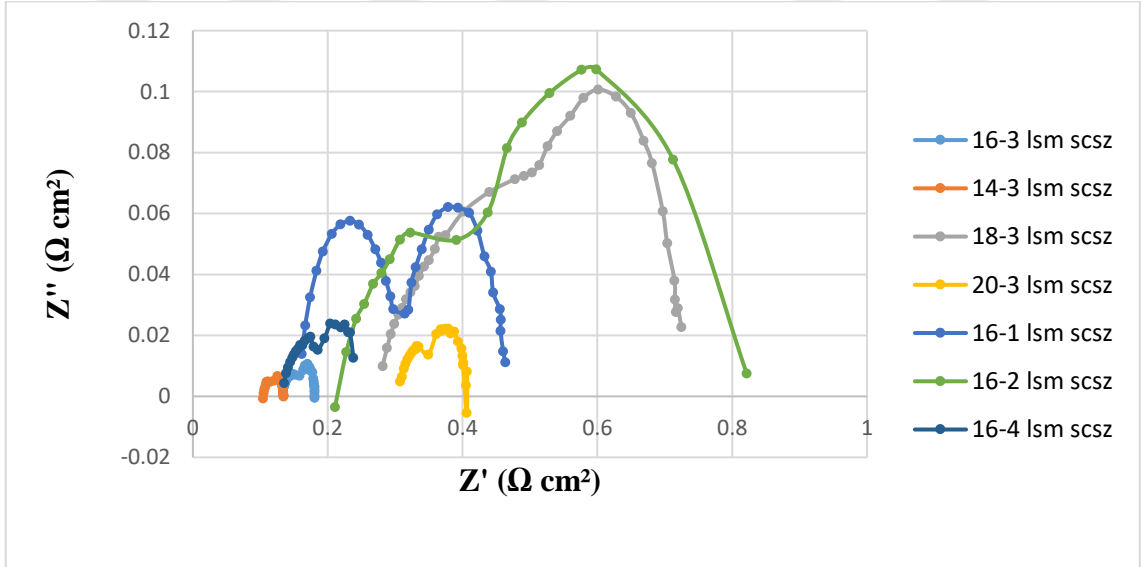
**Şekil 4.3.** 750 °C’de test edilen LSM/GDC’li hücreler

Şekil 4.4’te verilen grafikte 800 °C’de AAT ve AİT tabakalarının elektriksel performansa etkileri incelenmiştir ve en düşük elektrolit direncini 16-1 LSM/GDC elektrot direncini ise 16-4 LSM/GDC sonra sırasıyla 20-3 LSM/GDC göstermiştir.



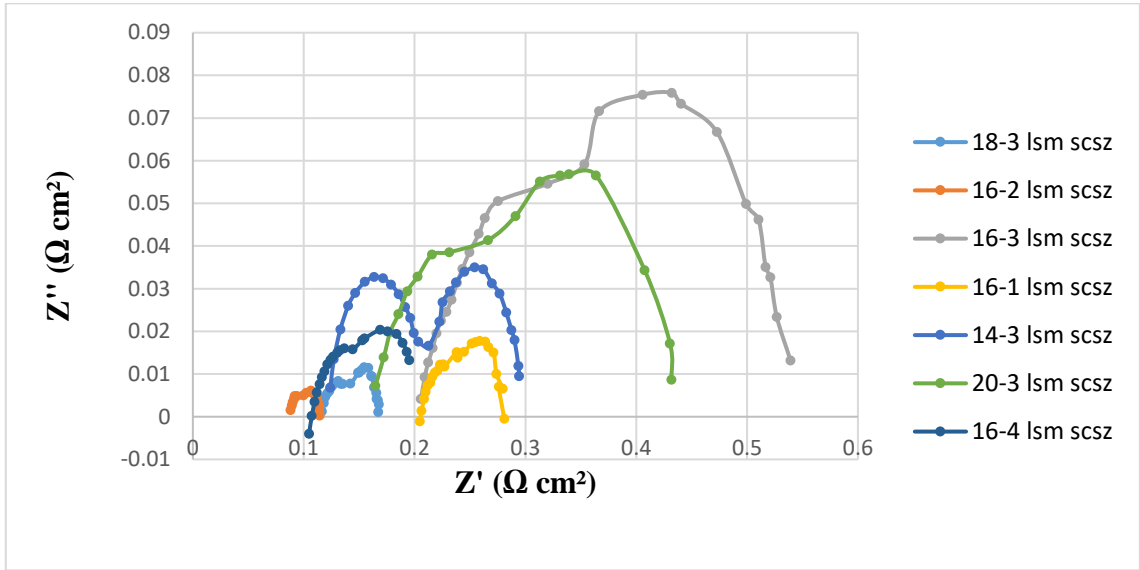
**Şekil 4.4.** 800 °C’de test edilen LSM/GDC’li hücreler

Şekil 4.5’te verilen grafikte 700 °C’de AAT ve AİT tabakalarının elektriksel performansa etkileri incelenmiştir ve en düşük elektrolit ve elektrot direnci 14-3 LSM/ScSZ göstermiştir. Diğer pillerden 700°C’de verim alınamamıştır.



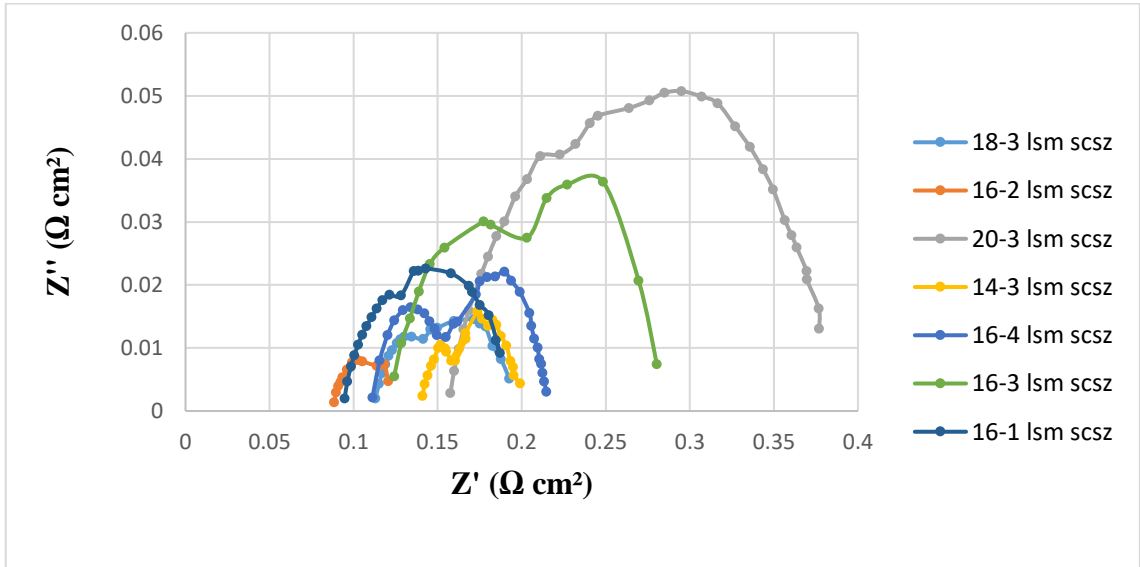
**Şekil 4.5.** 700 °C’de test edilen LSM/ScSZ’li hücreler

Şekil 4.6’da verilen grafikte 750 °C’de AAT ve AİT tabakalarının elektriksel performansa etkileri incelenmiştir ve en düşük elektrolit direncini ve elektrot direnci 16-2 LSM/ScSZ sonra sırasıyla en düşük elektrolit direncini 16-4 LSM/ScSZ, en düşük elektrot direncini ise 18-3 LSM/ScSZ göstermiştir.



**Şekil 4.6.** 750 °C’de test edilen LSM/ScSZ’li hücreler

Şekil 4.7’de verilen grafikte 800 °C’de AAT ve AİT tabakalarının elektriksel performansa etkileri incelenmiştir ve en düşük elektrolit direncini ve elektrot direnci 16-2 LSM/ScSZ sonra sırasıyla en düşük elektrolit direncini 16-1 LSM/ScSZ, en düşük elektrot direncini ise 14-3 LSM/ScSZ göstermiştir.



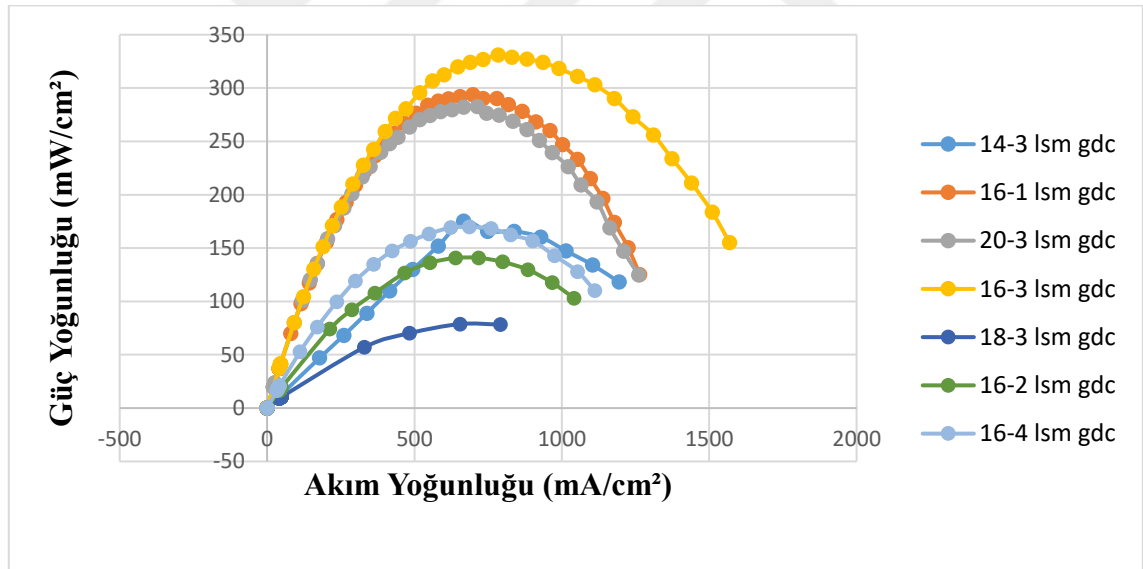
**Şekil 4.7.** 800 °C’de test edilen LSM/ScSZ’li hücreler

16-1 LSM/GDC ve 20-3 LSM/GDC katotlu pillerden 750°C ve 800 °C’de ohmik direnç ve elektrot direnci diğer hücelere göre daha düşük ölçülmüştür. LSM/ScSZ’li katotlarda

ise 16-2 LSM/ScSZ ve 18-3 LSM/ScSZ pillerinden 750 °C ve 800 °C’de ohmik direnç ve elektrot direnci diğer hücrelere göre daha düşük ölçülmüştür.

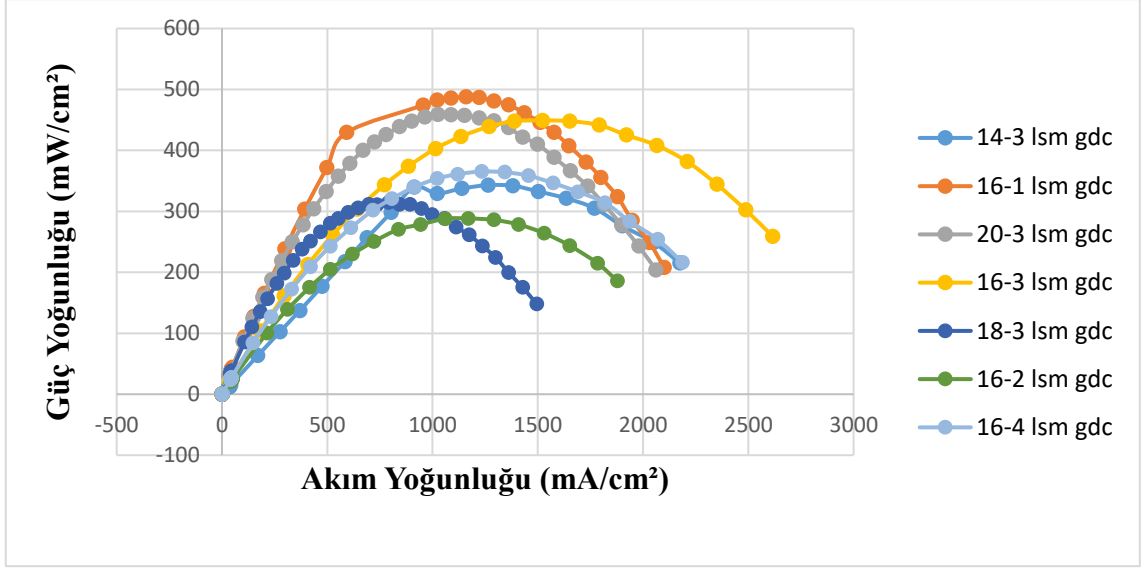
Şekil 4.8 – 4.13’de sırasıyla 700 °C, 750 °C ve 800 °C’de test edilen hücrelerin performans ölçümleri gösterilmiştir.

Şekil 4.8’de 700 °C’de GDC katotlu pillerin performans karşılaştırmaları gösterilmiştir. En yüksek performansını 16-3 LSM/GDC’li pil göstermiştir ve daha sonra 16-1 ve 20-3 numaralı piller sırasıyla 325 mW/cm<sup>2</sup>, 300 mW/cm<sup>2</sup> ve 280 mW mW/cm<sup>2</sup> güç yoğunluklarına ulaşarak literatürde verilen KOYP’lerin asgari performans değerlerini yakalamıştır. Diğer LSM/GDC’li piller daha düşük değerlerde olup üzerlerinde durmak için umut vaad etmemektedir. Pillerin en yüksek güç değerleri veren 16-3, 16-1 ve 20-3 numaralı numunelerin empedans sonuçları da aynı sıralama ile düşük elektrolit ve elektrot direncine sahip olduğu Şekil 4.2’de verilen grafikte gösterilmiştir.



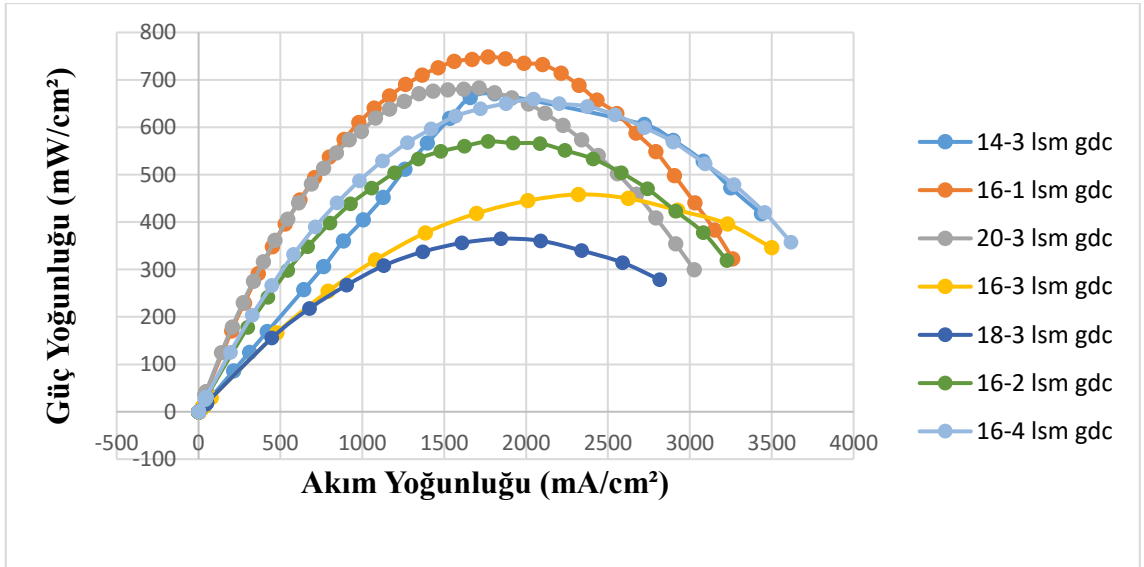
Şekil 4.8. 700 °C’de LSM/GDC’li hücrelerin performans sonuçları

Şekil 4.9’da verilen grafikte 750 °C’de GDC katotlu pillerden en yüksek performansı sırasıyla 16-1 LSM/GDC, 20-3 LSM/GDC ve 16-3 LSM/GDC piller göstermiştir. Bu piller 450-500 mW/cm<sup>2</sup> güç yoğunluğu ile ticari ürün performansı göstererek orta sıcaklık için oldukça yüksek değerler elde edilmiştir.



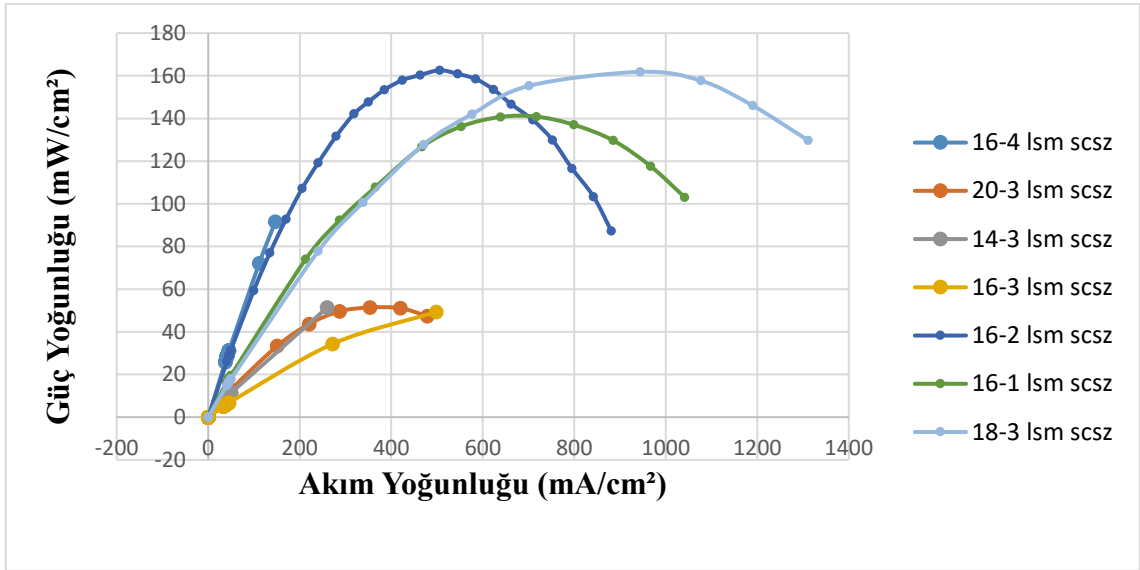
Şekil 4.9. 750 °C'de LSM/GDC'li hücrelerin performans sonuçları

Şekil 4.10'da verilen grafikte 800 °C'de GDC katotlu pillerden en yüksek performansı sırasıyla 16-1 LSM/GDC, 20-3 LSM/GDC ve 16-3 LSM/GDC pili göstermiştir. Sıcaklık artışı ile pillerin güç yoğunlukları  $750 \text{ mW/cm}^2$  değerlerine ulaşmıştır. Bu değer literatürdeki iyi performansa sahip pillere yakın bir değer olup tez çalışmasında orta sıcaklık aralığında yüksek güç yoğunluklarına ulaşarak denemelerden başarılı sonuçlar elde edilmiştir.



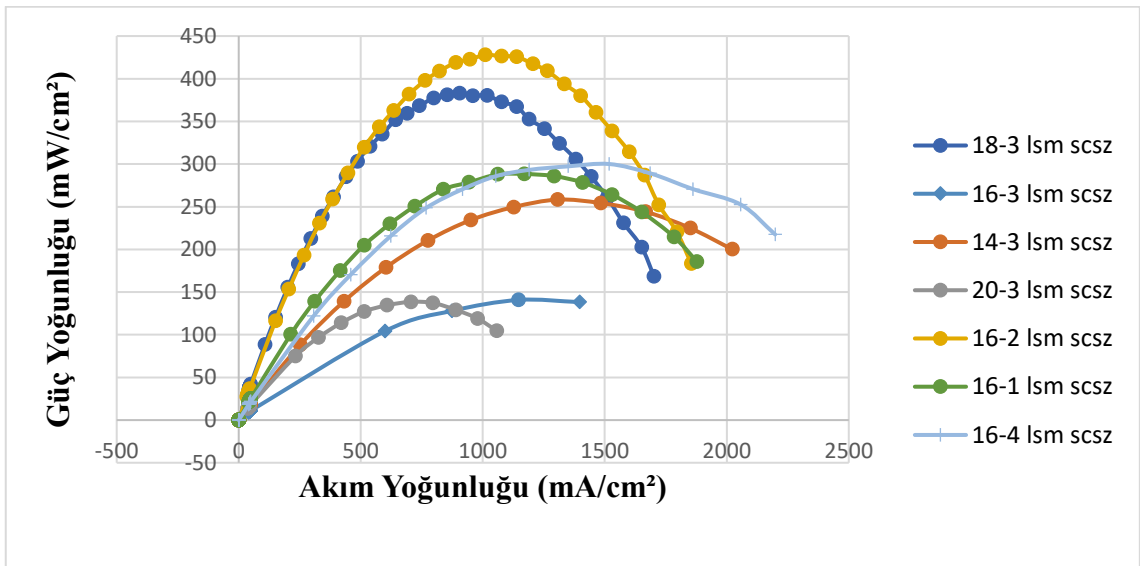
Şekil 4.10. 800 °C'de LSM/GDC'li hücrelerin performans sonuçları

Şekil 4.11’de verilen grafikte 700 °C’de ScSZ katotlu pillerden beklenenin altında güç yoğunluğu elde edilmiştir. En yüksek performansı 16-2 LSM/ScSZ, 18-3 LSM/ScSZ pilleri göstermiştir.



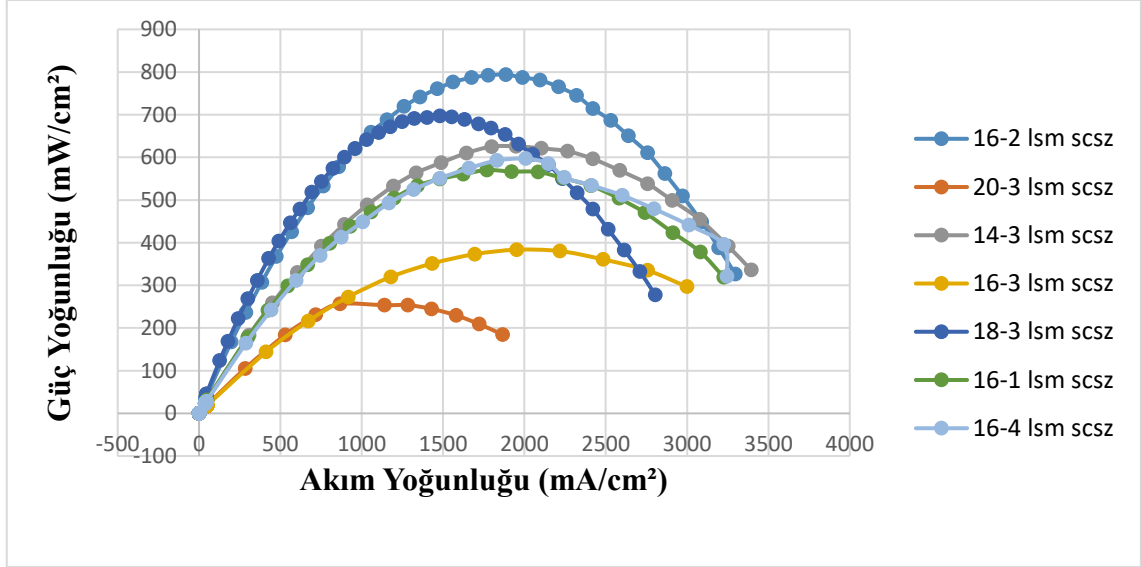
Şekil 4.11. 700 °C’de LSM/ScSZ’li hücrelerin performans sonuçları

Şekil 4.12’de verilen grafikte 750 °C’de ScSZ katotlu pillerden en yüksek performansı 16-2 LSM/ScSZ, 18-3 LSM/ScSZ pilleri sırasıyla 380 mW/cm<sup>2</sup> ve 430 mW/cm<sup>2</sup> güç yoğunlukları ile göstermiştir.



Şekil 4.12. 750 °C’de LSM/ScSZ’li hücrelerin performans sonuçları

Şekil 4.13'te verilen grafikte 800 °C'de ScSZ katotlu pillerden en yüksek performansı sırasıyla 16-2 LSM/ScSZ, 18-3 LSM/ScSZ pil göstermiştir ve en yüksek güç yoğunlukları sırasıyla 800 mW/cm<sup>2</sup> ve 700 mW/cm<sup>2</sup> olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.13. 800 °C'de LSM/ScSZ'li hücrelerin performans sonuçları

## BÖLÜM V

### SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada orta sıcaklıkta (600-800 °C) çalışabilen yüksek performanslı Katı Oksit Yakıt Pili geliştirilmesi için yapılan GDC ve ScSZ katkılı anot/katot elektrotlarının performansları deneysel olarak araştırılmıştır.

Deneysel programda düşük sıcaklıklarda (500-800 °C) yüksek iyon iletimine sahip GDC'nin anot destekli olarak imal edilerek üzerine GDC katkılı elektrotlar geliştirilmesi denenmiş fakat GDC'nin yoğun elektrolit yapımında sorunlar yaşanması nedeniyle başarısız olunmuştur. Bu nedenle GDC katkılı NiO ile anot destekli piller imal edilmiş ve orta sıcaklıklarda (700 °C-üstü) kullanılabilen ScSZ kullanılmıştır. İyon iletimi ve elektrik direncinin düşürülmesi için GDC katkılı katot tabakaları yine ScSZ katkılı katot ile farklı katman sayılarında olacak şekilde farklı sıcaklıklarda (700, 750, 800 °C) parametrik olarak incelenmiştir. LSM/GDC katkılı katot tabakasında anot aktif tabaka (AAT) ve anot işlevsel tabaka (AİT) sayıları değiştirilerek toplam 14 farklı kombinasyon için deneysel numune hazırlanmıştır. Hazırlanan deney numunelerinde AAT'nin 14 kat ve AİT'nin 3 kat iken yaklaşık 150 mW/cm<sup>2</sup> güç yoğunluğu elde edilmişken AAT'nin 16 kata çıkarılması ile güç yoğunluğu 300 mW/cm<sup>2</sup>'nin üzerine çıkmıştır. AAT 16 katta sabit tutulurken AİT 3 kattan 2 kata düşürülmesi ile güç yoğunluğu yarı yarıya düşmüştür. AAT 16 katta tutulmak üzere yine AİT 4 kata çıkarılmış ve performansın yine 3 katlı AİT'ye göre yarı yarıya düştüğü gözlemlenmiştir. Bu sonuca göre AİT kalınlığı 3 kat olarak optimize edilmiştir. AİT kalınlığının düşürülmesi iyon iletim yollarını azalttığı, kalınlığının artırılmasının da iyon iletim direncini artırması nedeniyle performansı düşürdüğü öngörülmektedir. AAT kalınlığında ise yine benzer şekilde tabaka sayısının değişimi ile güç yoğunlukları değişmiştir ve en iyi sonuç 16 kat kalınlıkta elde edilmiştir. AAT kalınlığının artırılması elektrik direncini artırdığı için 16 kattan sonra performansı olumsuz etkilemiştir. Yine AAT kalınlığının 16 katın altına düşürülmesi ile üçlü faz bölgelerinin ve yakıtın difüzyon alanının azalmasına bağlı olarak performans kaybı olduğu tahmin edilmiştir. Buna göre 16-1 katmanlı LSM/GDC katotlu MEG'den 800 °C'de 800 mW/cm<sup>2</sup> güç yoğunluğu elde edilmiştir.

ScSZ katkılı katotlar incelendiğinde ise AAT 20 kat ve AİT 3 kat iken yaklaşık 250 mW/cm<sup>2</sup> güç yoğunluğu elde edilmiştir. AAT'nin 16 kata ve AİT'nin 2 kata düşürülmesi

ile güç yoğunluğu 3 katın üzerine çıkmıştır. AİT 3 katta sabit tutularak AAT tabakasının 18 kata düşürülmesi ile güç yoğunluğunun yaklaşık 3 kata kadar arttığı gözlemlenmiştir. AİT kalınlığının artması ile iyon iletim direncinin arttığı ve bu nedenle performans kayıplarına yol açtığı öngörülmüş ve bu çalışmada en iyi sonuç 2 kat kalınlıkta elde edilmiştir. GDC katotlu pillerde olduğu gibi ScSZ katotlu pilde AAT katman sayısı en iyi 16 kat kalınlıkta yüksek güç yoğunluğu sağlamıştır.

Bu sonuçlar yüksek sıcaklıkta çalışan YSZ elektrolit kullanılan KOYP'ler için LSM/GDC ve LSM/ScSZ'nin kullanımı ile orta sıcaklıklarda (700-800 °C'de) performanstan ödün vermeden ve hatta daha yüksek güç yoğunluğu elde edilmesi sağlanmıştır. Ayrıca bu çalışma, daha düşük sıcaklıklarda iyon iletim özelliği olan GDC'nin ScSZ gibi yüksek performans verdiğini ve kaplama tekniklerin geliştirilerek çalışma sıcaklıklarının daha da düşürülebileceğini göstermiştir.

## KAYNAKLAR

Araújo, A. J., Grilo, J. P., Loureiro, F. J., Campos, L. F., Paskocimas, C. A., Nascimento, R. M. and Macedo, D. A., "Designing experiments for the preparation of Ni-GDC cermets with controlled porosity as SOFC anode materials: effects on the electrical properties", *Ceramics International*, 44(18), 23088-23093, 2018.

Bao, C., Wang, Y., Feng, D., Jiang, Z. and Zhang, X., "Macroscopic modeling of solid oxide fuel cell (SOFC) and model-based control of SOFC and gas turbine hybrid system", *Progress in Energy and Combustion Science*, 66(83-140), 2018.

Celik, S., "Kati Oksit Yakıt Pillerinde Elektrot/Elektrolit Arayüzey Dinamiğinin İncelenmesi ", Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 2013

Celik, S., "Influential parameters and performance of a glass-ceramic sealant for solid oxide fuel cells", *Ceramics International*, 41(2), 2744-2751, 2015.

‘Comparison of Fuel Cell Technologies’, U.S. Department of Energy, <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/comparison-fuel-cell-technologies>, 2019

Ding, C., Lin, H., Sato, K., Kawada, T., Mizusaki, J. and Hashida, T., "Improvement of electrochemical performance of anode-supported SOFCs by NiO–Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> nanocomposite powders", *Solid State Ionics*, 181(25-26), 1238-1243, 2010.

Ding, J., Liu, J. and Yin, G., "Fabrication and characterization of low-temperature SOFC stack based on GDC electrolyte membrane", *Journal of Membrane Science*, 371(1-2), 219-225, 2011.

Gong, S., Zeng, H., Lin, J., Shi, Y., Hu, Q. and Cai, N., "A robust flat-chip solid oxide fuel cell coupled with catalytic partial oxidation of methane", *Journal of Power Sources*, 402, 124-132, 2018.

Hagiwara, A., Hobara, N., Takizawa, K., Sato, K., Abe, H. and Naito, M., "Preparation and evaluation of mechanochemically fabricated LSM/ScSZ composite materials for SOFC cathodes", *Solid State Ionics*, 177(33-34), 2967-2977, 2006.

Howe, K. S., Thompson, G. J. and Kendall, K., "Micro-tubular solid oxide fuel cells and stacks", *Journal of Power Sources*, 196(4), 1677-1686, 2011.

Höök, M. and Tang, X., "Depletion of fossil fuels and anthropogenic climate change—A review", *Energy Policy*, 52(797-809), 2013.

Hsieh, W.-S., Lin, P. and Wang, S.-F., "Characteristics of electrolyte supported micro-tubular solid oxide fuel cells with GDC-ScSZ bilayer electrolyte", *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(30), 17267-17274, 2014.

Huang, B., Ye, X., Wang, S., Nie, H., Liu, R. and Wen, T., "Performance of Ni/ScSZ cermet anode modified by coating with Gd<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub> for a SOFC", *Materials Research Bulletin*, 42(9), 1705-1714, 2007.

Jadhav, S., Puri, V. and Jadhav, L., "NiO-GDC-BCY composites as an anode for SOFC", *Journal of Alloys and Compounds*, 685(626-632), 2016.

Jung, D. W., Park, H. J., Moon, K.-S. and Kwak, C., "Effect of microstructure on the electrochemical performance of Ni-ScSZ anodes", *Ceramics International*, 42(10), 11757-11765, 2016.

Kan, W. H., Samson, A. J. and Thangadurai, V., "Trends in electrode development for next generation solid oxide fuel cells", *Journal of Materials Chemistry A*, 4(46), 17913-17932, 2016.

Kharton, V. and Marques, F., "Mixed ionic–electronic conductors: effects of ceramic microstructure on transport properties", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6(3), 261-269, 2002

Kharton, V., Marques, F. and Atkinson, A., "Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review", *Solid State Ionics*, 174(1-4), 135-149, 2004.

Kong, W., Zhang, W., Huang, H., Zhang, Y., Wu, J. and Xu, Y., "Analysis of micro-tubular SOFC stability under ambient and operating temperatures", *Journal of Materials Science & Technology*, 34(8), 1436-1440, 2018.

Luo, X., Yang, Y., Yang, Y., Tian, D., Lu, X., Chen, Y., Huang, Q. and Lin, B., "Reduced-temperature redox-stable LSM as a novel symmetrical electrode material for SOFCs", *Electrochimica Acta*, 260(121-128), 2018.

Mediseti, S., Ahn, J., Patil, S., Goel, A., Bangaru, Y., Sabhahit, G. V., Babu, G. U. B., Lee, J.-H. and Dasari, H. P., "Synthesis of GDC electrolyte material for IT-SOFCs using glucose & fructose and its characterization", *Nano-Structures & Nano-Objects*, 11(7-12), 2017.

Reddy, M. N., Rao, P. V. B. and Sharma, R., "Synthesis, characterization and mechanical properties of NiO-GDC20 (Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>) nano composite anode for solid oxide fuel cells", *AIP Conference Proceedings*, s. 020634, 2016.

Rehman, S. U., Song, R.-H., Lee, J.-W., Lim, T.-H., Park, S.-J. and Lee, S.-B., "Effect of GDC addition method on the properties of LSM–YSZ composite cathode support for solid oxide fuel cells", *Ceramics International*, 42(10), 11772-11779, 2016.

Singhal, S. C., "Advances in solid oxide fuel cell technology", *Solid state ionics*, 135(1-4), 305-313, 2000.

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

Timurkutluk, B., Celik, S. and Ucar, E., "Influence of doctor blade gap on the properties of tape cast NiO/YSZ anode supports for solid oxide fuel cells", *Ceramics International*, 45(3), 3192-3198, 2019.

Timurkutluk, B., Timurkutluk, C., Mat, M. D. and Kaplan, Y., "Novel structured gadolinium doped ceria based electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cells", *Journal of Power Sources*, 196(22), 9361-9364, 2011.

Torknik, F. S., Keyanpour-Rad, M., Maghsoudipour, A. and Choi, G. M., "Effect of microstructure refinement on performance of Ni/Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> anodes for low temperature solid oxide fuel cell", *Ceramics International*, 40(1), 1341-1350, 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.



## ÖZ GEÇMİŞ

Seda Evcimen 23.11.1992 yılında Ankara'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Ankara'da tamamladı. Lise eğitimini Gülveren Anadolu Lisesi'nde tamamlayan Evcimen lisans eğitimini 2010-2015 yılları arasında Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü'nde tamamladı. 2015 yılında yüksek lisans eğitimine yine Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi'nde başladı. Bilim alanındaki ilgi alanları termodinamik ve ısı transferidir.



