



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

KATI OKSİT ELEKTROLİZÖR PERFORMANSINA ETKİ EDEN
PARAMETRELERİN DENEYSEL İNCELENMESİ

HATİCE KORKMAZ

Haziran 2015

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

KATI OKSİT ELEKTROLİZÖR PERFORMANSINA ETKİ EDEN
PARAMETRELERİN DENEYSEL İNCELENMESİ

HATİCE KORKMAZ

Yüksek Lisans Tezi

Danışman

Yrd. Doç. Dr. Bora Timurkutluk

Haziran 2015

Hatice Korkmaz tarafından **Yrd. Doç. Dr. Bora TİMURKUTLUK** danışmanlığında hazırlanan “**KATI OKSİT ELEKTROLİZÖR PERFORMANSINA ETKİ EDEN PARAMETRELERİN DENEYSEL İNCELENMESİ**” 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.



Hatice KORKMAZ

ÖZET

KATI OKSİT ELEKTROLİZÖR PERFORMANSINA ETKİ EDEN PARAMETRELERİN DENEYSEL İNCELENMESİ

KORKMAZ, Hatice

Niğde Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Makina Mühendisliği AnaBilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Bora TİMURKUTLUK

Haziran 2015, 46 sayfa

Bu yüksek lisans çalışmasında, katı oksit elektrolizör (KOE) sisteminin kilit elemanı olan membran elektrot grubu (MEG) için bir dizi önemli üretim parametrelerinin optimizasyonu üzerine yoğunlaşmıştır. Bu kapsamda farklı özelliklere sahip birçok elektrolit destekli MEG imal edilmiştir. MEG'lerin elektrolit tabakaları şerit döküm, anot ve katot elektrotları ise ipek baskı tekniği ile üretilmiştir. Kurulan bir deneysel düzenek ile MEG'lerin elektriksel performansı test edilmiştir ve en yüksek performansı (en düşük elektrik gereksinimi) ortaya koyan üretim parametreleri tespit edilmiştir. Bütün bu çalışmalar malzeme kaybını minimize etmek adına küçük boyutlu (16 cm² aktif alan) MEG'ler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon çalışmalarının ardından aynı özelliklere sahip ticari boyutta (81 cm² aktif alan) yüksek performanslı bir KOE hücresi imal ve test edilmiştir. Hücre 800°C çalışma sıcaklığında ve 1,5V çalışma voltajında 20A güç çekerek dakikada 154Scm hidrojen üretimi ortaya koymuştur.

Anahtar Sözcükler: Katı oksit elektrolizör, üretim parametreleri, MEG, KOE

SUMMARY

EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF THE PARAMETERS AFFECTING THE PERFORMANCE OF SOLID OXIDE ELECTROLYSIS

KORKMAZ, Hatice

Nigde University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Mechanical Engineering

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Bora TİMURKUTLUK

June 2015, 46 pages

In this MS thesis study, some of the significant fabrication parameters for the membrane electrode group (MEG) which is the key component of solid oxide electrolyzer (KOE) are optimized experimentally. For this purpose, a number of electrolyte supported MEGs is fabricated. The electrolyte layer is manufactured via tape casting technique whereas both anode and cathode electrodes are casted by screen printing routes. A test setup is devised to measure the electrical performance of the MEGs fabricated and the optimum fabrication parameters are determined according to the hydrogen production rate. All of these optimization studies are performed on MEGs with 16cm² active area to minimize the material loss. After the optimizations, MEGs having commercial sizes (81 cm² active area) are fabricated and tested. The cell exhibits 154 Sccm/min hydrogen production at 800°C, 1,5V and 20A.

Keywords: Solid oxide electrolyzer, fabrication parameter, MEG, SOEC

ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans çalışmasında, katı oksit elektrolizör (KOE) üretim parametrelerinin KOE performansına olan etkisi deneysel olarak incelenerek parametrik çalışmalar sonucunda yüksek performanslı KOE geliştirilmiştir.

Yüksek lisans tez çalışmamın yürütülmesi esnasında, çalışmalarına yön veren, bilgi ve yardımlarını esirgemeyen ve bana her türlü desteği sağlayan danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Bora TİMURKUTLUK'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Bu tezin hazırlanması esnasında sık sık yardımlarına başvurduğum, Vestel Savunma Sanayi Uzmanı Çiğdem TİMURKUTLUK, Araştırma Görevlisi Abdullah MAT ve Proje Asistanı Uğur ÇATIK'a minnet ve şükran duygularımı belirtmek isterim.

Bu tez çalışmam sırasında laboratuvarlarını kullanmama olanak sağlayan Prof. Dr. T. Nejat Veziroğlu Temiz Enerji Araştırma ve Uygulama Merkezi'ne ve maddi desteklerinden dolayı Vestel Savunma Sanayi A.Ş.'ye de teşekkür ederim.

Bu tezi, sadece bu çalışmam boyunca değil, tüm öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi koruyuculuğumu üstlenen babam AhmetKORMAZ'a, annem GülserenKORKMAZ'a ve kardeşim M. Kemal KORKMAZ'a ithaf ediyorum.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	iv
SUMMARY.....	v
ÖNSÖZ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
FOTOĞRAF VB. MALZEMELER DİZİNİ.....	xi
SİMGE VE KISALTMALAR.....	xii
BÖLÜM I.....	1
GİRİŞ.....	1
1.1 Katı Oksit Elektrolizör.....	2
1.2 KOE Çalışma Prensibi.....	3
1.3 KOE Termodinamiği.....	4
1.4 KOE Malzemeleri.....	5
1.4.1 Elektrolit.....	5
1.4.2 Katot.....	6
1.4.3 Anot.....	6
1.5 Motivasyon.....	7
1.6 Tez İçeriği.....	7
BÖLÜM II.....	8
LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	8
BÖLÜM III.....	13
DENEYSEL ÇALIŞMA.....	13
3.1 MEG Üretimi.....	13
3.2 Optimizasyon Çalışmaları.....	14
3.3 Deney Düzenegi.....	15
3.4 Hücre Karakterizasyonu.....	16

BÖLÜM IV.....	17
SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	17
4.1 Elektrolit Sinterleme Sıcaklığının Performansa Etkisi	17
4.2 Elektrolit Kalınlığının Performansa Etkisi	18
4.3 Katot Toz İçeriğinin Performansa Etkisi	20
4.4 Katot Sinterleme Sıcaklığının Performansa Etkisi	21
4.5 Anot Toz İçeriğinin Performansa Etkisi	23
4.6 Anot Sinterleme Sıcaklığının Performansa Etkisi	24
4.7 Ticari Boyutta KOE Hücre Geliştirilmesi	26
BÖLÜM V.....	28
SONUÇ.....	28
KAYNAKLAR.....	29
ÖZ GEÇMİŞ.....	32

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Elektrolit, katot ve anot üretim parametreleri.....	15
Çizelge 5.1. Optimize edilen üretim parametreleri.....	28

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Su elektrolizi için gerekli enerji miktarları.....	2
Şekil 1.2. KOYP(sol) ve KOE(sağ) çalışma prensibi.....	3
Şekil 2.1. KOE hücresi 800°C sıcaklığında çalışırken buhar/ hidrojen oranlarına göre I-V eğrileri	8
Şekil 2.2. Çeşitli yakıt kompozitlerinde 750 °C de çalışan KOYP ve KOE'nin I-V eğrileri	11
Şekil 2.3. Pd infiltre edilmiş LSM-GDC elektrotunun KOE ve KOYP modundaki performans eğrileri	12
Şekil 3.1. KOE test düzeneği	16
Şekil 4.1. Elektrolit sinterleme sıcaklığının hücre performansına olan etkisi	18
Şekil 4.2. Elektrolit sinterleme sıcaklığının hidrojen üretimi ve harcanan elektrik enerjisine etkisi.....	18
Şekil 4.3. Elektrolit kalınlığının hücre performansına olan etkisi	19
Şekil 4.4. Elektrolit kalınlığının 1,5V çalışma voltajında hidrojen üretimi ve harcanan elektrik enerjisine etkisi	20
Şekil 4.5. Katot toz içeriğinin hücre performansı üzerindeki etkisi	21
Şekil 4.6. Katot toz içeriğinin 1,5V çalışma voltajında ve 800°C çalışma sıcaklığında dakikada üretilen hidrojen miktarı ve harcanan elektrik enerjisine etkisi.....	21
Şekil 4.7. Katot sinterleme sıcaklığının 800°C'deki hücre performansına etkisi.....	22
Şekil 4.8. Katot sinterleme sıcaklığının 1,5V çalışma voltajında ve 800°C çalışma sıcaklığında dakikada üretilen hidrojen miktarı ve harcanan elektrik enerjisine etkisi	22
Şekil 4.9. Anot toz içeriğinin hücre performansı üzerindeki etkisi	24
Şekil 4.10. Anot toz içeriğinin 1,5V çalışma voltajında hidrojen üretimine olan etkisi...	24
Şekil 4.11. Hücre performansının anot sinterleme sıcaklığı ile değişimi	25
Şekil 4.12. Anot sinterleme sıcaklığının 1,5V çalışma voltajında ve 800°C çalışma sıcaklığında hidrojen üretimi ve harcanan elektrik enerjisine etkisi	25
Şekil 4.13. Hücre performansının çalışma sıcaklığı ile değişimi	26
Şekil 4.14. 81cm ² KOE'nin 1,5V çalışma voltajında ve 800°C, 750°C ve 700°C çalışma sıcaklığında hidrojen üretim performansı	27

FOTOĞRAF VB. MALZEMELER DİZİNİ

Fotoğraf 3.1. ScSZ şerit dökümü	13
Fotoğraf 3.2. Elektrolit destekli MEG anot (sol) ve katot (sağ) yüzeyi	14

SİMGE VE KISALTMALAR

Simgeler

ΔG	Elektriksel Enerji
ΔH	Toplam Enerji
ΔS	Toplam Entropi
ε	Denge Potansiyeli
μ	Mikro

Açıklama

Kısaltmalar

Ce	Seryum
Co	Kobalt
e^-	Elektron
F	Faraday Sabiti
GDC	GadalyonyumDop Edilmiş Seryum
H ₂	Hidrojen
H ₂ O	Su
I	Akım
KOE	Katı Oksit Elektrolizör
KOYP	Katı Oksit Yakıt Pili
LSCF	LantanyumStransiyumCobaltFerrit
LSCM	LantanyumStransiyumCobaltManganat
LSCo	LantanyumStransiyumCobalt
LSF	LantanyumStransiyumFerrit

LSM	LantanyumStransiyumManganat
MEG	Membran Elektrot Grubu
mV	Milivolt
n	Elektron Sayısı
Ni	Nikel
NiO	Nikel Oksit
O ₂	Oksijen
O ₃	Ozon
P	Güç
Pd	Paladyum
Pt	Platin
Sccm	Standart SantimetreKüp
ScCeSZ	Scandiyum Stabilize Zirkonya Seryum
ScSZ	Scandiyum Stabilize Zirkonya
SDC	Samaryum Seryum Dioksit
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
Sr	Stronsiyum
T	Sıcaklık
V	Voltaj
W	Watt
YSZ	Yitria Stabilize Zirkonya

BÖLÜM I

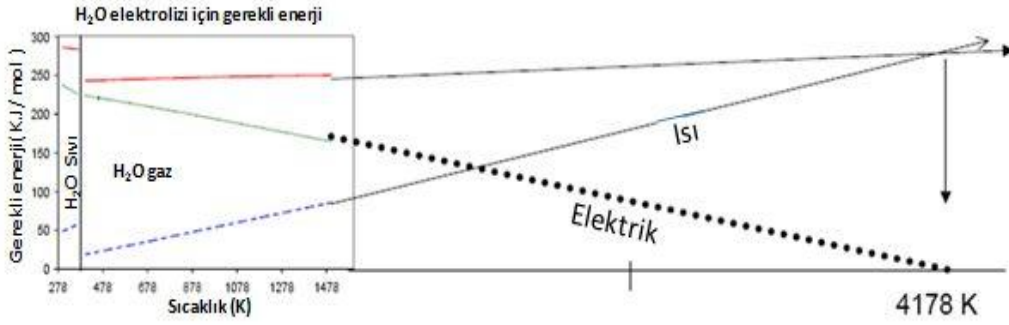
GİRİŞ

Günümüzde, tüm dünyada fosil yakıtlar yerine alternatif enerji kaynaklarından enerji elde etmek amacıyla çalışmalar yapılmaktadır. Dünyanın üzerinde durduğu yeni ve yenilenebilir kaynaklar, jeotermal enerji, güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi, biyokütle enerjisi, hidrojen enerjisi, gel-git enerjisi ve deniz dalga enerjisi olarak ön plana çıkmaktadır. Yenilenebilir kaynakların çevre üzerindeki olumsuz etkileri, fosil kaynaklara göre oldukça az olmasına karşın, bu kaynakların sürekliliklerinin olmaması ve yüksek maliyetleri gibi nedenlerle, enerji arzı açısından bazı kısıtlamalara sahiptirler. Birçok enerji uzmanına göre, yenilenebilir kaynakların kısıtlı yönlerini hidrojen enerji sistemleri kullanarak çözmek mümkün görülmektedir.

Alternatif yakıtlar içinde en verimli ve kullanışlı olan hidrojendir. Hidrojenin enerji taşıyıcısı olması, üretilmiş enerjiyi bir yerden başka bir yere taşıyabilmesi anlamına gelmektedir. Hidrojen fosil kaynaklardan elde edilebildiği gibi, yenilenebilir enerji kaynaklarından da temiz bir şekilde elde edilebilmektedir. Hidrojen durağan güç üretme tesislerinde, ulaştırma alanında içten yanmalı bir motorda veya yakıt pillerinde kullanılabilen ve bunun sonucu ortaya çıkan tek atık “su” olmaktadır. Hidrojen üretiminde ise yine suyu kullanarak dışarıdan bir elektrik beslenmesi şeklinde çalışan elektroliz yöntemi ile hidrojen elde edilmesi en çevreci ve kolay bir teknik olarak dikkat çekmektedir.

Yenilenebilir enerji kaynaklarının doğrudan termal enerji olarak su elektrolizinde kullanılması verimsiz ve yanlış bir uygulama olarak ele alınmaktadır. O halde sisteme ek bir ünite (elektrolizör) eklemek en mantıklı yol olarak dikkat çekmektedir. Bunun için ise katı oksit yakıt pili (KOYP) sisteminin tersine çalıştırılması gündemdedir. Bu sistem katı oksit elektroliz pili (KOE) olarak adlandırılmaktadır. KOE yüksek sıcaklıklarda suyu elektro-kimyasal yöntemle yüksek elektriksel verim dolayısı ile daha ekonomik bir şekilde hidrojen ve oksijenine ayırabilmektedir. Bu durum Şekil 1.1’de gösterilmiştir. Grafikte de görüldüğü gibi elektroliz sıcaklığı ne kadar artırılsa elektroliz için gerekli olan elektrik enerjisi o derece azalmaktadır. O halde en mantıklı

elektroliz yöntemi KOE'nin yaptığı gibi yüksek sıcaklıkta elektrolizdir. Sistem için gerekli olan ısı enerjisi ise herhangi bir atık ısıdan sağlanabildiği gibi bu ısıyı yine yenilenebilir kaynaklardan sağlamak da mümkün olmaktadır. Aksi halde elektrik enerjisi yerine sadece termal enerji kullanılırsa Şekil 1.1'de görüldüğü gibi suyun elektrolizi 4178 K gibi çok yüksek bir sıcaklıkta sağlanabilmektedir.



Şekil 1.1. Su elektrolizi için gerekli enerji miktarları

1.1 Katı Oksit Elektrolizör

Bir KOE'nin anahtar bileşeni yoğun iyonik iletken elektrolit üzerine işlenmiş olan iki gözenekli anot ve katot elektrotlardan meydana gelen membran elektrot grubu (MEG)'dur. KOE'nin çalışmasındaki temel mekanizma gözenekli katotun buharla beslenmesidir. Gerekli elektrik potansiyeli KOE'ye dışarıdan uygulandığında, su molekülleri reaksiyon alanına yayılmakta ve katot bölgesinde hidrojen gazı ve oksijen iyonları oluşturmak üzere ayrıştırılmaktadır. Üretilen hidrojen gazı katottan toplanırken, oksijen iyonları anoda iyon geçirgen elektrolit yoluyla taşınmaktadır. Anot tarafında, oksijen iyonları birleşerek oksijen molekülünü/gazını oluşturmaktadır.

Yüksek sıcaklıkta çalışan KOE bileşenleri, yüksek verim ve etkin maliyetli bir hidrojen üretimi için belirli gereksinimleri karşılamalıdır. Bu gereksinimler aşağıdaki gibi özetlenebilir:

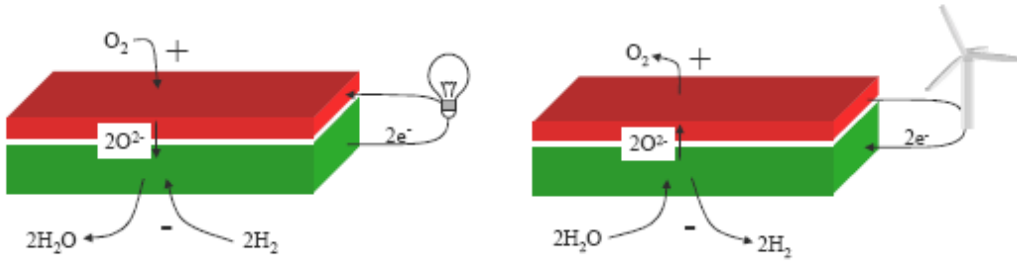
- Elektrolitin yüksek kimyasal kararlılık ve düşük elektronik iletkenlik göstermesi,
- Her iki elektrotun da yüksek indirgeme / oksitleme durumlarında kimyasal olarak kararlı olması ve iyi bir elektronik iletkenliğe sahip olması,

- Her iki elektrotun da uygun bir gözeneklilik ve gözenek boyutuna sahip olması,
- Her iki elektrotun da termal genişleme katsayılarının diğer sistem elemanlarıyla uyumlu olması,
- Bağlantı malzemelerinin hidrojen / buhar ve oksijene maruz kaldığı için oksitleme / indirgeme durumlarında kimyasal olarak kararlı olması ve
- Hammadde ve imalat maliyetinin mümkün olduğu kadar düşük olması.

Bütün bu gereksinimlerin karşılanması ise malzeme özellikleri ile olduğu kadar üretim parametreleri ile de doğrudan ilişkili olmaktadır (Ni vd., 2008).

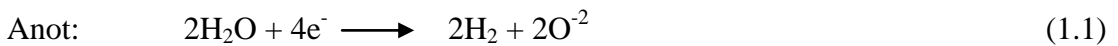
1.2 KOE Çalışma Prensibi

KOE suyu hidrojen ve oksijenine gerek daha verimli gerekse de daha ucuz bir şekilde ayırabilmektedir. Sistem KOYP'nin tam tersi bir mantıkta çalışmaktadır. KOYP ve KOE çalışma prensibi Şekil 1.2'de gösterilmiştir.



Şekil 1.2. KOYP(sol) ve KOE(sağ) çalışma prensibi

KOYP'de sisteme hidrojen ve oksijen verilirken KOE'de sisteme elektrik ve katot tarafından sadece su verilmektedir. Katot katalizörü sudaki hidrojeni tutarken sudan elde edilen oksijen iyonu elektrolitten katot tarafına geçmekte burada O₂ olarak elde edilmektedir. KOYP de açığa ısı enerjisi çıkarken KOE'de sistem ısı kaybetmektedir. Bu sebeple elektroliz endotermik bir proses olarak ele alınabilir. Meydana gelen reaksiyonlar ise şu şekildedir:





1.3 KOE Termodinamiği

Toplam elektroliz reaksiyonun meydana gelebilmesi için gerekli olan elektrik enerjisi Gibbs serbest enerjideki(Gibbsfreeenergy) değişime eşittir:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (1.4)$$

Burada ΔH elektroliz için gerekli toplam enerjiyi, T Kelvin cinsinden sıcaklığı ve ΔS reaksiyonun entropi değişimini vermektedir. $T \cdot \Delta S$ ise reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli olan ısı enerjisini ifade etmektedir.

ΔG ile denge potansiyeli arasındaki ilişki ise şöyledir:

$$\Delta G = nF\varepsilon \quad (1.5)$$

Eşitlik (1.5)'te n elektron sayısını, F Faraday sabitini ve ε denge potansiyelini göstermektedir. Denge potansiyeli ise Nerst denklemi ile bulunabilir:

$$\varepsilon = \frac{\Delta G^\circ}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{P_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{H}_2\text{O}}^2} \right) \quad (1.6)$$

Denklem (1.4), (1.5) de yerine yazıldığında

$$\varepsilon = \Delta H/nF - \Delta S/nF \quad (1.7)$$

olmaktadır.

Denklem 1.7'den de anlaşılacağı gibi elektroliz için gerekli olan elektrik enerjisi sıcaklıkla ters orantılıdır. Bu yüzden yüksek sıcaklık gerekli elektrik enerjisini azaltmakta ve KOE'yi daha cazip hale getirmektedir. Eğer KOE sistemi dışardan bir ısıtıcı ile ısıtılmazsa gerekli olan potansiyel:

$$\Delta H^{\circ}/nF = 1,48 V \quad (1.8)$$

olarak hesaplanmaktadır.

Fakat bir ısıtıcı yardımıyla su buharlaştırılmış halde sisteme verilirse, suyu buharlaştırmak için gerekli enerjiyi elektrik enerjisinden çıkarmak gerekmektedir. Bu durumda yeni elektroliz potansiyeli :

$$(\Delta H^{\circ}-\Delta H_{\text{eva}})nF=1,29 \quad (1.9)$$

olmaktadır. Öyleyse suyun buharlaşmasını sağlayabilecek kadar ısı sağlayabilen her şey elektroliz ünitesine potansiyel güç sağlayıcı olarak değerlendirilebilir.

1.4 KOE Malzemeleri

1.4.1 Elektrolit

Elektrolit, bir KOE hücresi için en önemli bileşendir. İtiryum oksitle stabilize edilmiş zirkonyum oksit (YSZ) KOE' de en yaygın olarak kullanılan elektrolit malzemesi olarak dikkat çekmektedir. Fakat YSZ, kabul edilebilir bir iyonik iletkenliği 1000°C gibi çok yüksek çalışma sıcaklıklarında gösterebilmektedir. Bu durum özellikle interkonnektör ve sızdırmazlık elemanları için seçenekleri azaltmakta ve yüksek maliyeti ortaya çıkarmaktadır. Öte yandan yüksek çalışma sıcaklıklarında ciddi malzeme problemleri görülmektedir. Bu kapsamda gerek sistem maliyetini azaltmak gerekse de sistem ömrünü iyileştirmek için daha düşük sıcaklıklarda daha yüksek performans sergileyen elektrolit malzemeleri kullanılmaktadır. Bu malzemeler genel olarak Sm- veya Gd- ile dop edilmiş seryum oksit (SDC veya GDC), LSGM (Lantanyum stronsiyum galyum magnezyum oksit) ve skandiyum oksit ile stabilize

edilmiş zirkonyum oksit (ScSZ) olarak sıralanabilir. Dop edilmiş seryum oksit tabanlı elektrolitler aynı zamanda elektronik iletkenlik de sergilemektedir. Bu durum hücre için kısa devrelerin yanı sıra $Ce^{+3}-Ce^{+4}$ faz değişiminden dolayı zamanla mekanik problemlere de neden olmaktadır. LSGM elektrolit ise yaygın olarak kullanılan Nikel temelli anotlarla reaksiyona girmekte ve kimyasal kararlılığını koruyamamaktadır. Bu tür olumsuzlukları barındırmayan ScSZ ise biraz yüksek maliyeti ile ön plana çıkmaktadır.

Uygun elektrolit malzemesinin seçimi çalışma sıcaklığı, maliyet ve elektrot malzemesi ve diğer bileşenlerin uyumluluğuna bağlıdır. Yaygın olarak elektrolit malzemesi olarak kullanılan YSZ'nin maliyetinin daha az olmasına rağmen yüksek iyonik iletkenliğe sahip olmasından dolayı bu çalışmada ScSZ kullanılmıştır.

1.4.2 Katot

KOE katodunun sistem içerisindeki en önemli rolü su buharını, hidrojen gazı ve oksijen iyonuna dönüştürmede katalizör görevini üstlenmesidir. Söz konusu elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleşmesi için gerekli olan elektronların reaksiyon bölgesine taşınması ve ortaya çıkan oksijen iyonlarının reaksiyon bölgesinden anoda transfer edilmek üzere elektrolite taşınması gerekmektedir. Bu yüzden KOE katodu olarak metal ve oksit malzemelerden oluşan kompozit malzemeler kullanılmaktadır. Metal kısım olarak her ne kadar Pt gibi nadir ve pahalı metaller kullanılabilse de, bu malzemeler yüksek maliyetinden dolayı tercih edilmemektedirler. En yaygın kullanılan metal ise nikel olarak dikkat çekmektedir. Nikel, iyi katalitik aktivitenin yanı sıra yüksek elektronik iletkenlik ve düşük maliyeti ile ön plana çıkmaktadır. Oksit malzeme olarak ise genellikle elektrolitle aynı malzeme seçilmektedir. Bu kapsamda en yaygın KOE katot malzemesinin NiO/YSZ olduğu görülmektedir. Bu çalışmada ise yüksek iyonik iletkenliğinden dolayı YSZ yerine ScSZ seçilerek, NiO/ScSZ katot kullanılmıştır.

1.4.3 Anot

KOE anot, sistem içerisinde oksijen iyonlarından oksijen molekül/gazı oluşturma görevini üstlenmektedir. KOE katotta olduğu gibi, benzer sebeplerden dolayı KOE anot malzemesi olarak en uygun malzemeler elektronik ve iyonik iletken iki farklı fazdan

oluşan kompozit malzemeler olarak dikkat çekmektedir. Bu kapsamda en yaygın kullanılan KOE anot malzemesi LSM (Lantanyum stronsiyum mang oksit)/YSZ olarak görülmektedir. Bu çalışma ise yine yüksek iyonik iletkenliğinden dolayı YSZ yerine ScSZ tercih edilerek LSM/ScSZ katot kullanılmıştır.

1.5 Motivasyon

Düşük sıcaklıkta çalışan KOE araştırma ve geliştirme aşamasında olmasına rağmen yüksek çalışma sıcaklığının kazandırdığı yüksek reaksiyon kinetiği, pahalı katalizörlere ihtiyaç duymaması ve yüksek verimi ile dikkat çekmektedir. KOE üzerine literatürde birçok çalışma yer alsa da üretim parametrelerinin KOE performansı açısından optimize edildiği çok sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu nedenle bu tez çalışmasında aşağıda sıralan KOE üretim parametrelerinin performansa etkisi incelenmiştir:

- Anot, katot ve elektrolit sinterleme sıcaklıkları,
- Elektrolit kalınlığı ve
- Anot ve katot toz içeriği.

Bu üretim parametreleri deneysel çalışmalar sonucunda optimize edilmiş ve yüksek performansa sahip ticari boyutlu KOE hücresi geliştirilmiştir.

1.6 Tez İçeriği

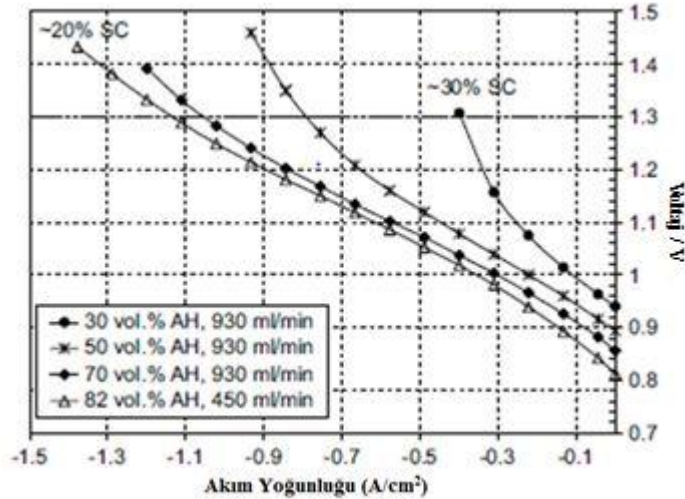
Bu tez çalışmasının ilk bölümünde katı oksit elektrolizör (KOE) hakkında geniş kapsamlı bilgiler verilerek KOE çalışma prensibi, avantaj ve dezavantajları ile kullanılan malzemeler anlatılmıştır. Bölüm II'de literatür araştırması yapılmış ve KOE üretim parametrelerinin performansa etkileri hakkında bilgiler aktarılmıştır. Bölüm III'te deneysel çalışmalar anlatılmıştır. MEG üretimi, çalışılan parametreler ve aralıkları, test düzeneği ve test prosedürleri hakkında detaylı bilgiler sunulmuştur. Bölüm IV'te deney sonuçları verilmiş ve bu sonuçlar irdelenmiştir. Bu çalışmada elde genel sonuçlar ise son bölüm olan Bölüm V'te verilmiştir.

BÖLÜM II

LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

KOE henüz araştırma-geliştirme aşamasında olduğu için literatürde yer alan KOE konulu çalışmalar daha çok teorik veya malzeme geliştirme çalışmalarından oluşmaktadır. Bu yüzden özellikle üretim parametrelerinin performansa olan etkisinin incelendiği detaylı bir çalışma literatürde yer almamaktadır.

KOE'nin çalışma sıcaklığı hücre performansını önemli ölçüde etkilemektedir. Brisse vd. (2008), Ni/YSZ anot destekli hücresinin çalışma sıcaklıklarının performansa olan etkilerini karşılaştırmışlar ve yüksek sıcaklıkta çalışan elektroliz pilinin beklenildiği gibi daha az elektrik tükettiğini bulmuşlardır. Bunun yanı sıra KOE'nin çalışması sırasındaki nem ve akım yoğunluğunun performansa olan etkisi de incelenmiştir. KOE katoda beslenen yakıt içerisindeki su buharının hidrojene olan oranının KOE performansı üzerindeki etkisi Şekil 2.1'de verilmiştir. Artan buhar miktarına bağlı olarak açık devre potansiyelindeki düşüş dikkat çekmektedir. Öte yandan yine artan buhar oranına bağlı olarak performansın arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 2.1. KOE hücresi 800°C sıcaklığında çalışırken buhar/ hidrojen oranlarına göre I-V eğrileri

KOE hücresi çalışken performansı etkileyen diğer faktörlerden biride hücreye giren buharın akış hızıdır. O'Brien vd. (2005), 140µm kalınlığında ve 64 cm² aktif alana sahip elektrolit destekli (LSM-ScSZ-NiO) elektroliz stağı üretmişler. Katı oksit elektroliz hücresinin performansını değerlendirmek için stak, 800°C ve 900 °C de çalıştırmıştır. Deneyde stağa 1000-4000 sccm buhar gönderilmiştir. 100 NL/saat oranında hidrojen üretimi tespit edilmiştir. Stağın iç sıcaklığı ve aktif alan direncinin akım yoğunluğunun bir fonksiyonu olduğunu anlaşılmış ve böylece stağın performansının giren gazın akış hızına bağlı olduğu sonucuna varılmıştır.

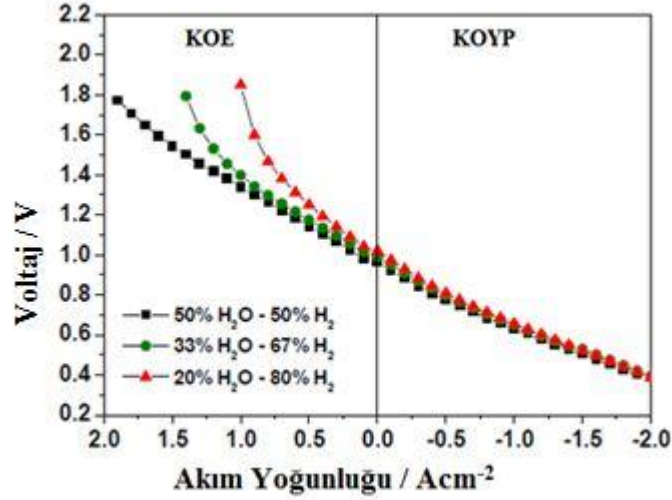
KOE'nin çalışma sıcaklığı ve hücreye giren gaz özellikleri performansı etkilemesinin yanı sıra üretim sırasındaki sinterleme sıcaklığı da performansı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. KOE nin sinterleme sıcaklığı, elektrolit ve elektrot arasındaki ara yüzün iyi bir şekilde tutunması için önemli bir etkiye sahiptir. KOE hücresinin yüzeyinde çatlaklar ve gözenek büyüklüğü sinterleme sıcaklığının artması ile azalmaktadır. Patro vd. (2012), tarafından hücreler için sinterleme sıcaklıkları 1100°C, 1200°C, 1300°C ve 1400°C olarak seçilmiş ve bu sıcaklıklarda 3 saat sinterleme yapılmıştır. Bu hücrelerin empedans ölçümleri ve SEM görüntülerine göre, KOE hücrelerini 1300°C de sinterlemenin en uygun sıcaklık olduğunu görmüşlerdir.

KOE hücresini oluşturan elektrolit ve elektrotların içerdiği malzemeler hücrenin performansı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Bu konu üzerine literatürde çok ayrıntılı çalışmalar bulunmasa da yapılmış bazı uygulamalar vardır. Elektrolit KOE'nin en önemli bileşenidir. YSZ (yitriya stabilize edilmiş zirkonya), yüksek iyon iletkenliği ve mekanik mukavemete dayanıklı olmasından dolayı KOE için yaygın olarak kullanılan elektrolit malzemesidir. Anot / elektrolitin ara yüzeyinin mikro yapısı, KOE performansını etkileyen önemli faktörlerden biridir. Aktif elektrot alanı ve yoğun elektrolit yüzeyi üzerinde gözenekli bir YSZ tabakası hazırlayarak, yeni bir ara yüzey değiştirme yöntemi elektroliz performansını artırmak için geliştirilmiştir. Wang vd. (2012), YSZ elektrolitinin ön sinterleme sıcaklığının, kalınlığının, yoğun YSZ elektrolit ve gözenekli YSZ hazırlanmasının hücrenin performansı üzerine etkisini incelemişlerdir. Optimizasyonlar sonrasında, 4 µm'lik yoğun bir YSZ elektrolit filminin yüzeyi üzerine 9 µm gözenekli bir YSZ kaplanmıştır. Sonuç olarak performansın %80 arttığı gözlemlenmiştir. Laguna-Bercero vd. (2009), orta sıcaklıklarda hidrojen üretimi için katı oksit elektroliz hücrelerinin içine, skandiyum oksit ile stabilize edilmiş seryum

oksiti (10Sc1SeSZ) elektrolit olarak kullanmışlardır. 700 °C’de, iletkenliği 0,057 S cm⁻¹ ve açık devre potansiyelindeki ohmik direnci 0,27 Ωcm²olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlara göre 10Sc1SeSZ gibi elektrolitlerin KOE hücreleri için uygun olmasının yanı sıra uygun elektrotları geliştirmek için de çalışmalar yapılması gerektiği sonucuna varılmıştır. Eguchi vd. (1996),katı oksit yakıt hücresi(KOYP) ve katı oksit elektroliz (KOE) hücresinin içerdiği zirkonyum oksit ve seryum oksit esaslı elektrolitleri incelemiştir. Elektrotların polarizasyon direncinin KOYP ve KOE hücrelerinin çalışma koşullarına bağlı olduğu görülmüştür. KOYP çalışmasında Ni-YSZ ve Sr katkılı LaMnO₃ ‘ün sebep olduğu küçük hidrojen ve oksijen elektrotlarının kutuplaşmaları göz önünde bulundurulduğunda Pt ve Sr katkılı LaCoO₃ elektrotların KOE’nin çalışma koşulları için tercih edilebilir olduğu ifade edilmiştir. Yang vd.(2011),KOE için BCFN(Ba_{0,9}Co_{0,5}Fe_{0,4}Nb_{0,1}O₃) anot geliştirilmiştir. LSGM elektrolitli simetrik hücrelerde yapılan polarizasyon ölçümlerinde BCFN anot 750 °C’de 0,08 Ωcm² gibi çok düşük polarizasyon direnci göstermiştir. Ayrıca 200 saat süren kısa süreli elektroliz testlerinde BCFN anot kararlı bir performans sergilemiştir. 850°C’de gerçekleştirilen hücre testlerinde 1352 mL/cm²saathidrojen üretimi ortaya koymuştur. Bu yüzden BCFN anot LSGM elektrolit için ümit verici anot malzemesi olarak ifade edilmiştir.

Wangvd.(2006),YSZ ile LSM (La_{0,8}Sr_{0,2}MnO₃), LSF (La_{0,8}Sr_{0,2}FeO₃) ile LSC (La_{0,8}Sr_{0,2}CoO₃), kompozit elektrotlar hazırlayarak KOE anot ve KOYP katot olarak 973 K’de test etmiştir. LSCo-YSZ kompozitinin performansı düşük oksijen basıncından zarar görürken, elektroliz sürecinde LSF-YSZ kompozitinin akım yoğunlukları 200 mA/cm² nin üstünde olup,10⁻² – 1 aralığındaki kısmi oksijen basıncı değişiminden performansı etkilenmemiştir.

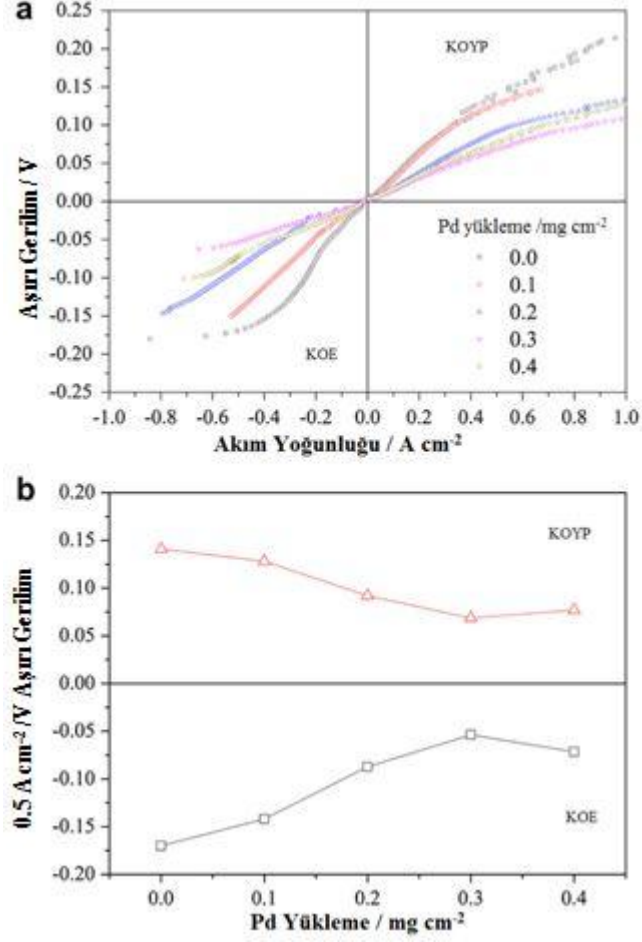
KOE hücrelerinin performansını arttırmak için infiltre yöntemi de etkili bir yöntem olarak dikkat çekmektedir. Lohsoontorn vd. (2011), Ni-YSZ’ye GDC emdirilmesinin katı oksit elektroliz hücrelerinin performansını ve dayanıklılığını arttırmak için basit ve etkili bir yol olabileceğini kanıtlamışlardır. Yoon vd. (2013), Ni-YSZ/YSZ/LSCF’den oluşan KOYP ve KOE hücrelerine GDC infiltre edip performanslarını karşılaştırmışlardır (Şekil 2.2). Bu karşılaştırmalar sonucunda KOE hücresinin verimliliğini arttırmak için kullanılan malzeme bileşimleri ve mikro yapı için optimizasyon yapılması gerektiği sonucuna varılmıştır.



Şekil 2.2. Çeşitli yakıt kompozitlerinde 750 °C de çalışan KOYP ve KOE'nin I-V eğrileri

Chen vd. (2012), LSM-GDC anot elektrotlara paladyum infiltre etmiş ve etkisini incelemiştir. LSM-GDC anot elektrotlara az miktarda Pd'nin infiltre edilmesi elektro katalik aktivitenin ve kararlılığının artmasını sağlamıştır. Pd infiltre edilmiş LSM-GDC elektrotu hem KOYP hem de KOE modunda çalıştırılmış ve Pd infiltre miktarının artmasıyla performansta iyileşmeler meydana gelmiştir (Şekil 2.3). Tao vd. (2009), YSZ elektrolit ve LSCF elektrotun arasına SDC kaplayarak KOE hücresi imal etmiştir. 900°C'de test edilen hücre 0,05 Acm⁻² akım yoğunluğu altında 0,08 V anot voltaj kaybı göstermiştir. Benzer şekilde Kong vd. (2009) tarafından LSF-YSZ anodunun 800 °C'de sıcaklıkta ve 0,34 Acm⁻² çalışma akımında anot voltaj kaybı 0,1 V olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar dikkate alındığında Pd infiltresinin anodun elektrokimyasal aktivitesini önemli ölçüde iyileştirdiği görülmektedir.

Jin vd. (2011), LSCM hidrojen elektrotunu KOE katot malzemesi olarak kullanarak farklı buhar konsantrasyonları altında test etmiştir. Kutuplaşma ve empedans deneyleri, LSCM-YSZ elektrotun elektroliz reaksiyonunda önemli bir rol oynadığını ortaya koymuştur. Uchida vd. (2004), hidrojen üretiminde kullanılan katı oksit elektroliz hücreleri için yüksek performanslı Ni-SDC katot elektrot geliştirmiştir. 900°C sıcaklıktaki testlerden yüksek performansı hacimce %8 Ni içeren katot ortaya koymuştur.



Şekil 2.3 Pd infiltre edilmiş LSM-GDC elektrotunun KOE ve KOYP modundaki performans eğrileri

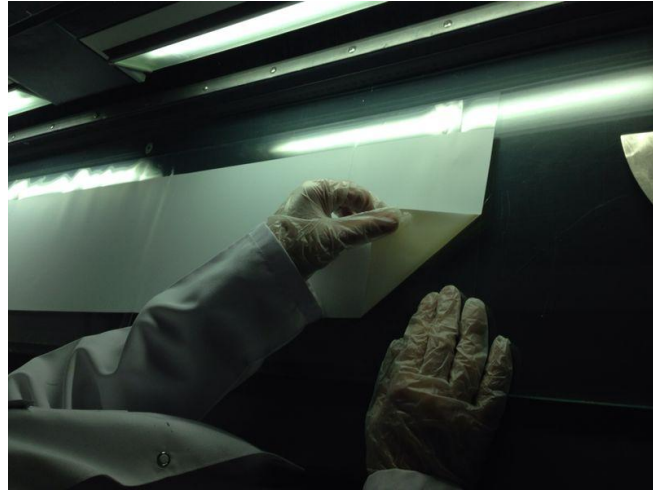
Zhang vd. (2012), BSCF ve SDC tozlarının kristal yapısını ve yüzey morfolojilerini inceleyerek BSCF-SDC/YSZ/SDC-BSCF ve BSCF-SDC/YSZ/Ni-YSZ tek hücreleri üretmişlerdir. Hücrelerin elektrokimyasal performansları 850°C’de test edilmiştir. Test sonuçları BSCF-SDC anodun çok iyi bir kararlılık ortaya koyduğunu göstermiştir. Bu yüzden söz konusu anot malzemesi KOE uygulamaları için potansiyel bir anot olarak değerlendirilmiştir. Benzer bir çalışmada Kim-Lohsoontorn vd. (2010), Ni-YSZ/YSZ/BSCF ve Ni-YSZ/YSZ/LSM-YSZ’den meydana gelen hücreleri imal ve test etmiştir. BSCF anot içeren hücrenin LSM anotlu hücreye göre yüksek performans ve kararlılık gösterdiği tespit edilmiştir.

BÖLÜM III

DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1 MEG Üretimi

KOE için MEG üretiminde şerit döküm ve ipek baskı yöntemleri kullanılmıştır. Elektrolit destekli olarak üretilen MEG'ler de elektrolit malzemesi olarak skandiyum oksit ile stabilize edilmiş zirkonyum oksit (ScSZ) kullanılmıştır. ScSZ tozlarına belli yüzdelerde organik ayırıcı, organik bağlayıcı, plastikleştirici, dağıtıcı malzemeler ve yüksek saflıkta alkol karışımı eklenmiştir. Hazırlanan karışıma polietilen şişelerde zirkonyum topları kullanılarak 24 saatlik bir karıştırma işlemi yapılmıştır. Şerit döküm cihazında dökümü yapılan karışım 15 dakika bekleme süresinin ardından kesim için hazır hale gelmiştir. Hazırlanan şerit dökümler Fotoğraf 3.1'de gösterilmiştir.



Fotoğraf 3.1. ScSZ şerit dökümü

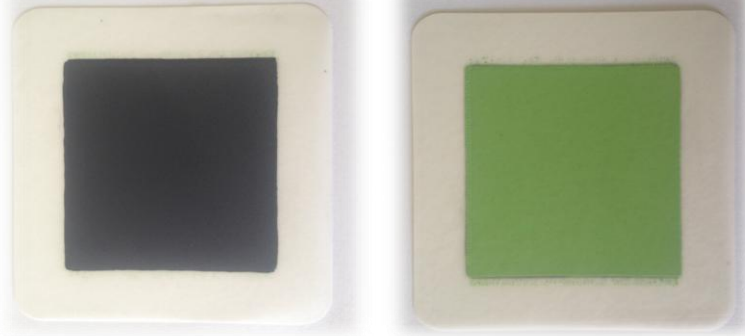
Elektrolit şeritleri istenilen kalınlıkta üst üste konulduktan sonra hidrolik preste 20 MPa basınç altında 4 dakika ve sonrasında izostatik pres ile 60°C'de 50 MP'da 4 dakika preslenmiştir. Bu presleme işleminden sonra elektrolit lazer kesme cihazında 78 mm x 78 mm boyutlarda kesilmiştir.

Elektrolitlerin sinterlenmesi iki aşamada yapılmıştır. İlk aşamada döküm içerisine eklenen katkı maddelerinin uzaklaşması için elektrolit 1100°C'de 2 saat süreyle

sinterlenmiştir. İkinci aşamada ise 1400°C’de 3 saatlik bir sinterleme işlemi uygulanmıştır. Sinterleme işleminden sonra dış ölçüleri 60 mm x 60 mm olarak ölçülen KOE için elektrolit desteklerin üretimi tamamlanmış ve katot üretimine geçilmiştir.

KOE katot tabakası tozlarıyla NiO-ScSZ işlevsel ve NiO akım toplayıcı olmak üzere iki farklı katmandan oluşmaktadır. Katot üretiminde öncelikle söz konusu tozlara uygun miktarlarda ayırıcı, bağlayıcı ve çözücü eklenerek ipek baskı çamurları hazırlanmıştır. Daha sonra çamurlar elektrolit bir yüzeyine önce işlevsel sonra akım toplayıcı olacak şekilde ipek baskı cihazı yardımı ile 16 cm² (4cm x 4cm) aktif alana sahip olacak şekilde kaplanmıştır. Her iki katot tabakası daha sonra 1250°C sıcaklıkta 2,5 saat süreyle sinterlenmiştir.

LSM-ScSZ anot işlevsel ve LSM anot akım toplayıcı tabakalar da benzer şekilde elektrolitin katoda simetrik diğer yüzeyine yine ipek baskı tekniği ile kaplanmıştır. 1075°C sıcaklıkta 2,5 saat süreyle birlikte sinterlenen anot tabakalarının ardından 160cm² aktif alana sahip MEG üretimi tamamlanmıştır. İmal edilmiş tipik bir MEG, Fotoğraf 3.2’de verilmiştir.



Fotoğraf 3.2. Elektrolit destekli MEG anot (sol) ve katot (sağ) yüzeyi

3.2 Optimizasyon Çalışmaları

KOE üretim parametrelerinin hücre performansına olan etkisinin incelenmesi için farklı özelliklere sahip bir dizi MEG imal edilmiştir. Bu kapsamda elektrolit sinterleme sıcaklığı ve kalınlığı ile anot ve katot içerik ve sinterleme sıcaklıkları sistematik olarak verilen sırada optimize edilmiştir. Her bir optimizasyon adımından sonra üretilen yeni

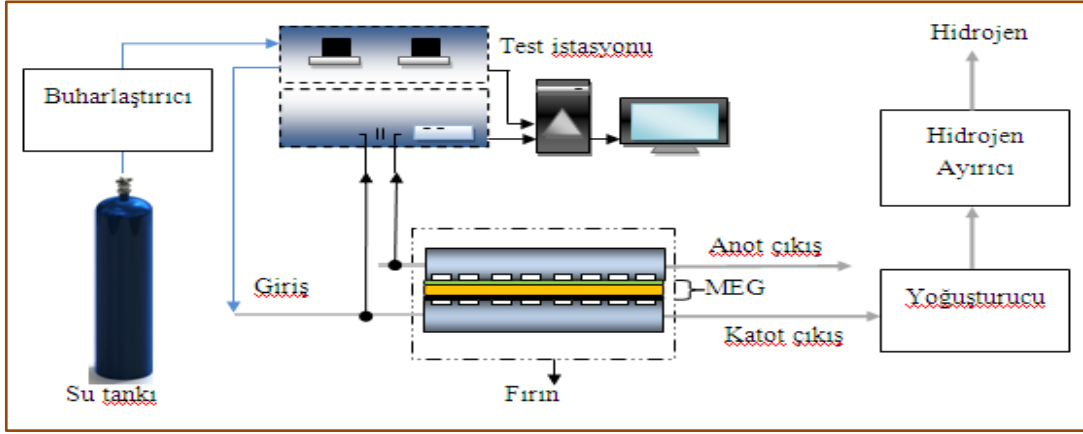
hücrelerde bir önceki deneylerde elde edilen optimum değerler korunarak ilerlenmiştir. Optimizasyon çalışmalarında göz önüne alınan KOE üretim parametreleri ve çalışılan değerleri Çizelge 3.1’de özetlenmiştir.

Çizelge 3.1. Elektrolit, katot ve anot üretim parametreleri

Parametre Tabaka	Elektrolit kalınlığı	Sinterleme Sıcaklığı	NiO-ScSZ/ LSM-ScSZ Oranları
Elektrolit	120µm,140µm, 160 µm	1350°C,1375°C, 1400°C,1425°C, 1450°C	%50-50Ni-ScSZ %50-50LSM-ScSZ
Katot	160 µm	1200°C, 1250°C, 1300°C	%40-60, %50-50, %60-40 NiO-ScSZ
Anot	160 µm	1025°C, 1075°C, 1125°C	%40-60, %50-50, %60-40 LSM-ScSZ

3.3 Deney Düzenegi

Katı oksit elektroliz hücrelerinin üretim parametrelerinin performansa etkisinin incelenmesi için bir deney düzenegi oluşturulmuştur. Şekil 3.1’de verilen deney düzenegi Arbin Instruments FCTS model yakıt pili test istasyonu, buhar oluşturmak için Protherm marka fırın, güç kaynağı, belli debide buhar oluşturmak için pompa, su tankı ve bir adet bilgisayardan oluşmaktadır.



Şekil 3.1. KOE test düzeneği

3.4 Hücre Karakterizasyonu

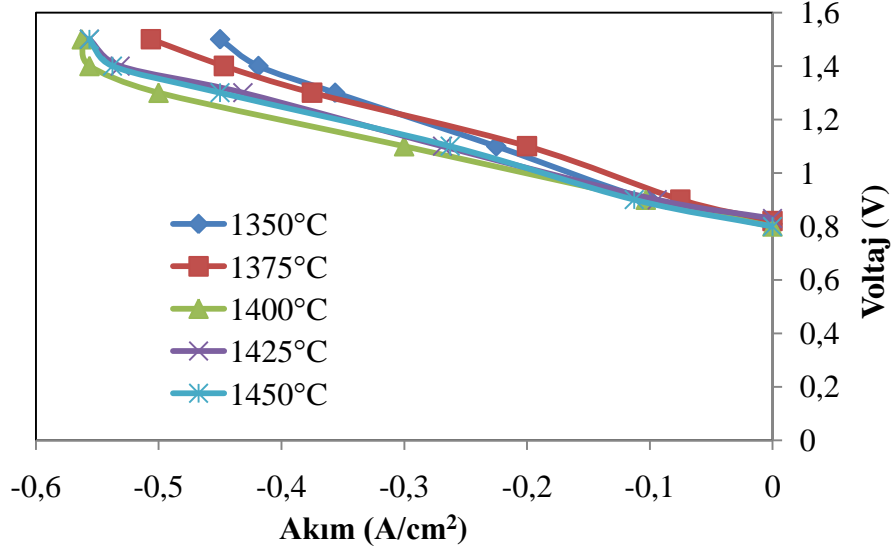
İmalatı tamamlanan farklı özelliklerdeki KOE MEG'lerin hidrojen üretim yeteneklerinin tespit edilmesi için öncelikle KOE tek hücresi oluşturulmuştur. Bu kapsamda MEG, akım toplayıcı pasta ve eleklerle birlikte iki metalik interkonnektör arasına yerleştirilmiştir. İnterkonnektörler akım toplama görevinin yanı sıra üzerlerinde yer alan akış kanalları sayesinde gaz akışlarını da sağlamaktadır. Hücrenin sızdırmazlığı ise cam seramik malzeme ile sağlanmıştır. Cam seramik sızdırmazlık hazırlama ve oluşturma adımları Timurkutluk vd. (2015) çalışmasında detaylı bir şekilde verilmiştir. Sızdırmazlık adımının tamamlanmasının ardından test fırını istenilen çalışma sıcaklığına ayarlanmıştır. Buharlaştırıcıya dakikada 5 ccm debisinde su beslenerek testlere başlanmıştır. Testlerde 1,5V çalışma voltajından başlanarak açık devre voltajına kadar hücrenin çektiği akım değerleri ölçülmüştür. Aynı zamanda üretilen oksijen debisi ölçülerek her bir hücrenin hidrojen üretimleri ve enerji gereksinimleri belirlenmiştir. Birim hidrojen üretimi için gerekli enerji değerleri hesaplanarak KOE üretim parametreleri optimize edilmiştir.

BÖLÜM IV

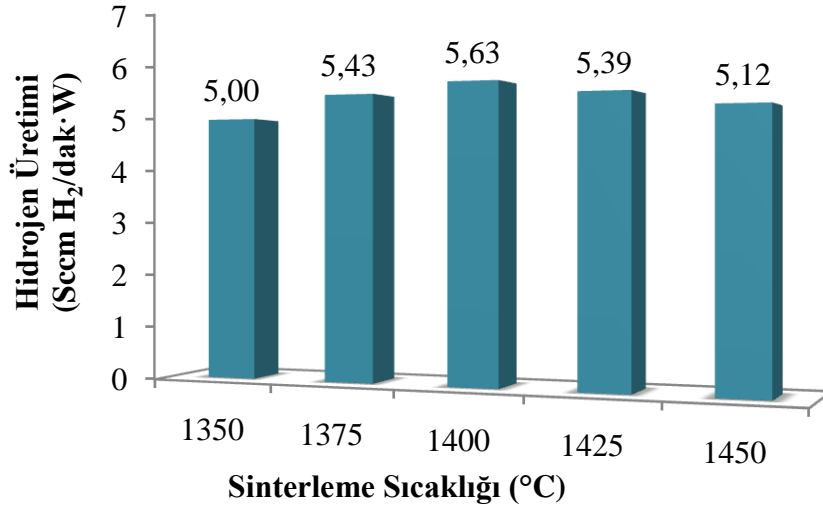
SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 Elektrolit Sinterleme Sıcaklığının Performansa Etkisi

Elektrolit sinterleme sıcaklığının KOE performansına olan etkisinin incelenmesi için ScSZ elektrolitin sinterleme sıcaklığı 1350°C-1450°C arasında değiştirilerek 5 farklı KOE hücresi hazırlanmıştır. 800°C sıcaklıkta elde edilen deney sonuçları Şekil 4.1’de verilmiştir. En yüksek performansı 1400°C’de sinterlenen elektrolite sahip hücre sergilemiştir. Bu durum tüketilen birim elektrik enerjisi başına dakikada üretilen hidrojen miktarının sergilendiği Şekil 4.2’de daha açık şekilde görülmektedir. Hücre performansı 1400°C’ye kadar artan elektrolit sinterleme sıcaklığı ile artmaktadır. Bu durum elektrolit sinterleme sıcaklığına bağlı olarak artan elektrolit yoğunluğu ile açıklanmıştır. Elektrolitin iyonik iletkenliği iki bileşenden oluşmaktadır. İlk bileşen olan tanecik içi iletkenlik (bulk conductivity) doğrudan elektrolitin yoğunluğu ile ilgilidir. Artan sinterleme sıcaklığına paralel olarak azalan gözeneklilik elektrolitin iyonik iletkenliğinde bu kapsamda bir artış ve dolayısı ile pil performansında da iyileşme sağlamıştır. Diğer bileşen ise tanecikler arası iletkenlik (grain boundary conductivity) olup hem yoğunluk hem de tanecik boyutlarına bağlı değişmektedir. Artan sinterleme sıcaklıkları tanecik büyümesini de beraberinde getirmektedir. Belli bir sıcaklıktan sonra elektrolit yoğunluğunda bir değişim olmayacağı için tanecik içi iletkenlik değişmemektedir. Fakat tanecik büyümesine bağlı olarak tanecikler arası iyonik iletkenlikte düşmeler yaşanmaktadır. Bu yüzden elektrolit tabakası 1400°C üzerinde sinterlenen hücrelerin performansları giderek kötüleşmektedir. Sonuç olarak elektrolit sinterleme sıcaklığı 1400°C olarak optimize edilmiş ve bundan sonra üretilen yeni MEG’lerin elektrolit tabakaları bu sıcaklıkta sinterlenmiştir.



Şekil 4.1. Elektrolit sinterleme sıcaklığının hücre performansına olan etkisi

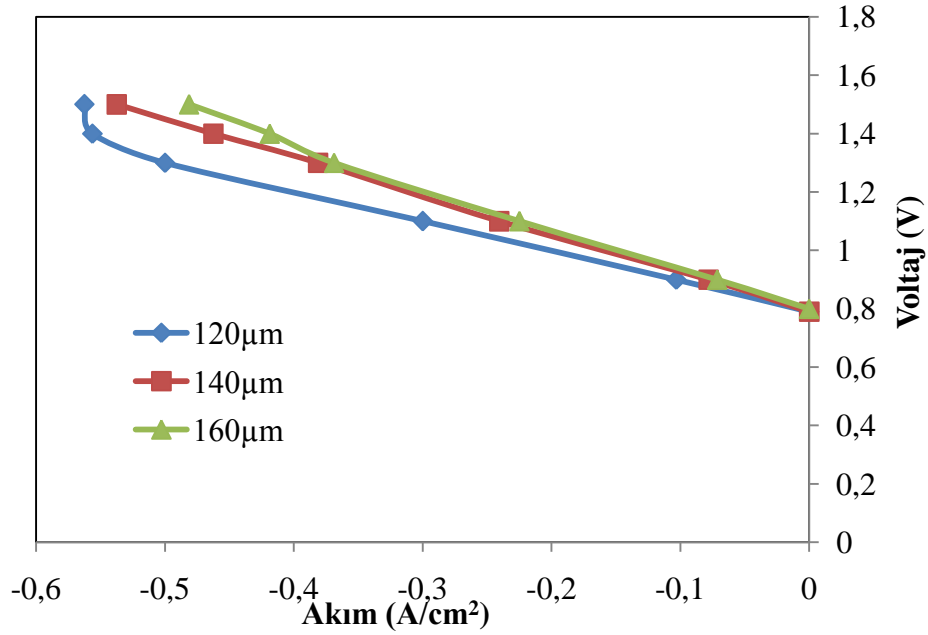


Şekil 4.2. Elektrolit sinterleme sıcaklığının hidrojen üretimi ve harcanan elektrik enerjisine etkisi

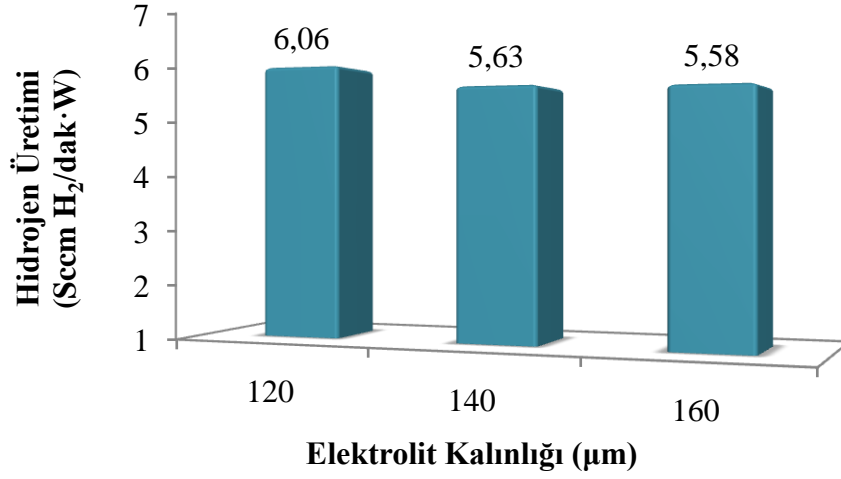
4.2 Elektrolit Kalınlığının Performansa Etkisi

Elektrolit kalınlığının KOE'nin performansına etkisini görmek için 120µm, 140µm ve 160µm olmak üzere 3 farklı elektrolit kalınlığına sahip MEG'ler üretilmiştir. 1,5V ile başlanarak açık devre voltajına kadar test edilen KOE hücrelerinin 800°C çalışma

sıcaklığındaki akım voltaj eğrileri Şekil 4.3'te verilmiştir. Hücre performansının incelen elektrolit kalınlığı ile iyileştiği görülmektedir. Hücre performansındaki bu iyileşme azalan elektrolit kalınlığına bağlı olarak düşen iyonik dirençle açıklanmıştır. Hücrelerin dakikada ürettikleri hidrojen miktarları ve gerekli elektrik enerjileri Şekil 4.4'te verilmiştir. Beklenildiği gibi en yüksek hidrojen üretimini elektrolit kalınlığı 120µm olan hücre sergilemiştir. Fakat incelenen elektrolit kalınlığına paralel olarak hücrenin mekanik dayanımı da azalmaktadır. Bu yüzden özellikle stak aşamasında staktaki hücre sayısına bağlı olarak hücrenin taşıyacağı ağırlıkta artış yaşanacaktır. Bu durum göz önüne alınarak elektrolit kalınlığı 160µm olarak optimize edilmiştir. Bu hücrenin 1,5V çalışma voltajındaki ve 800°C çalışma sıcaklığındaki hidrojen üretimi 5,58 Scm H₂/dak·W olarak hesaplanmıştır.



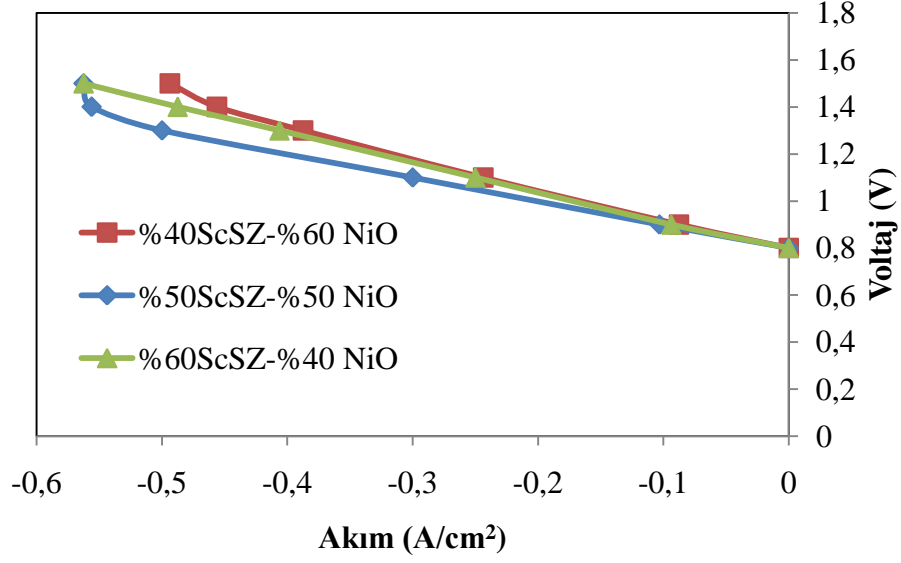
Şekil 4.3. Elektrolit kalınlığının hücre performansına olan etkisi



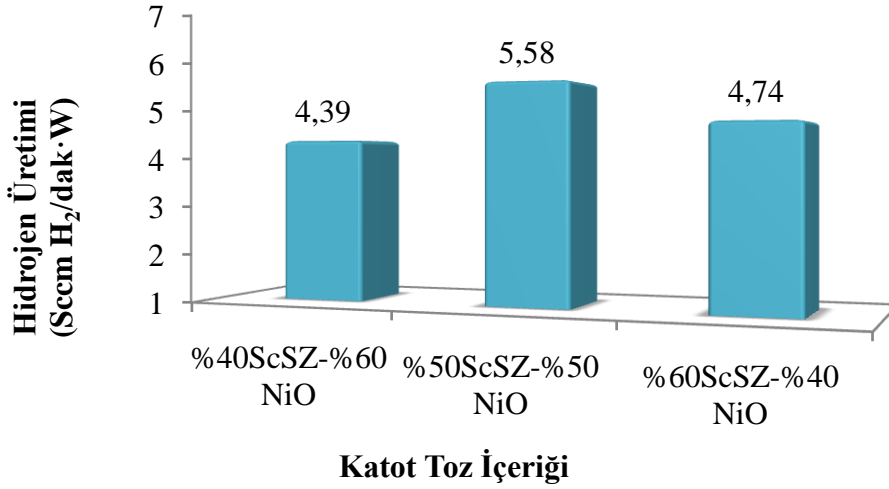
Şekil 4.4. Elektrolit kalınlığının 1,5V çalışma voltajında hidrojen üretimi ve harcanan elektrik enerjisine etkisi

4.3 Katot Toz İçeriğinin Performansa Etkisi

Elektrolit kalınlığı ve sinterleme sıcaklığının optimizasyonundan sonra katot çalışmalarına geçilmiştir. Katot tabakasında da anot tabakasında olduğu gibi elektrokimyasal reaksiyonlar işlevsel tabakada gerçekleşmektedir. Katot toz içeriğinin etkisini görmek için %40ScSZ-%60NiO, %50ScSZ-%50NiO ve %60ScSZ-%40NiO olmak üzere 3 farklı katot içeriğine sahip hücreler imal ve test edilmiştir. 800°C çalışma sıcaklığında hücrelerin performansları Şekil 4.5'te karşılaştırılmıştır. İşlevsel tabakaya eklenen NiO elektronik iletkenliği sağlamasının yanı sıra katalizör görevi de görmektedir. ScSZ ise iyonik iletkenliğin artırılması için eklenmiştir. Anot tabakasında olduğu gibi katot tabakasında da NiO ve ScSZ oranının bir dengede olması gerekmektedir. Bu denge kütlece eşit NiO ve ScSZ içeren hücrede sağlanmıştır. Şekil 4.6'da hücrelerin harcadıkları birim elektrik enerjisi başına dakikada ürettikleri hidrojen miktarları verilmiştir. En yüksek sonucu beklenildiği gibi kütlece eşit miktarlarda NiO ve ScSZ içeren MEG ortaya koymuştur ve katot içeriği %50ScSZ-%50NiO olarak optimize edilmiştir.



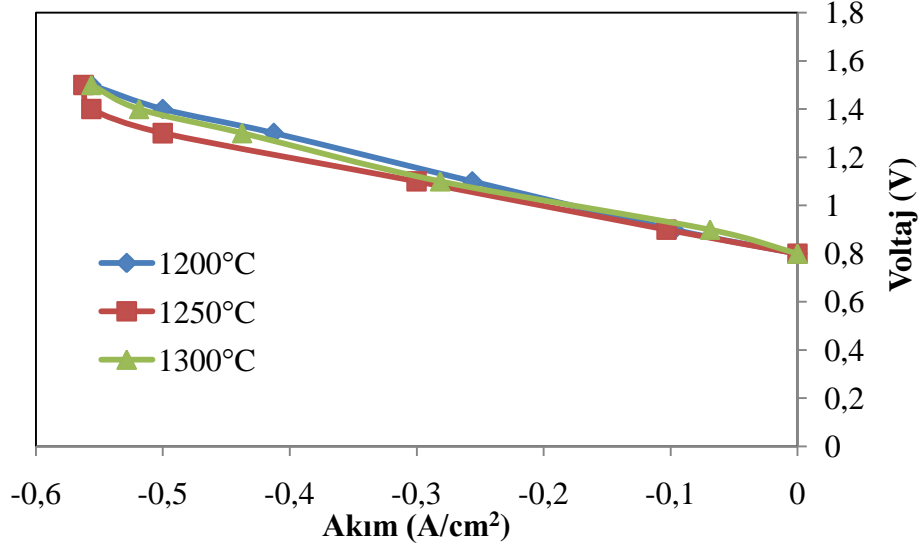
Şekil 4.5. Katot toz içeriğinin hücre performansı üzerindeki etkisi



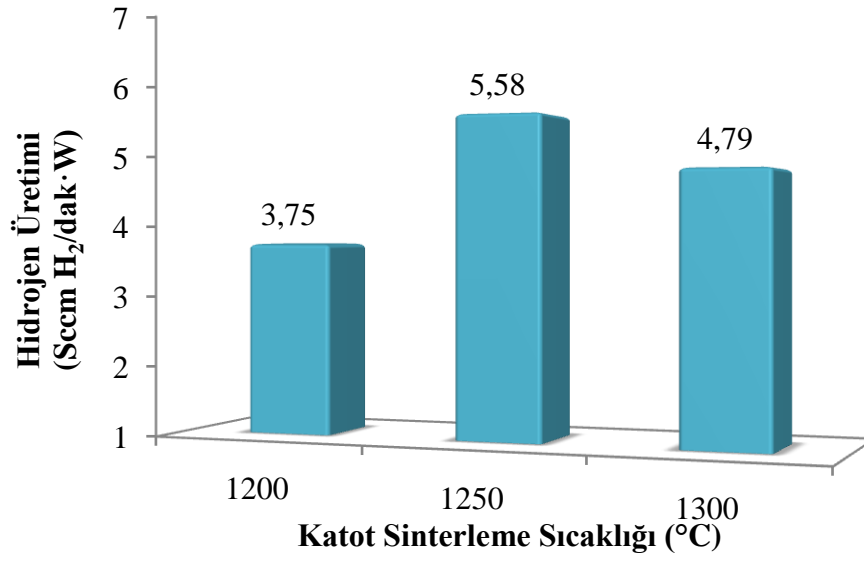
Şekil 4.6. Katot toz içeriğinin 1,5V çalışma voltajında ve 800°C çalışma sıcaklığında dakikada üretilen hidrojen miktarı ve harcanan elektrik enerjisine etkisi

4.4 Katot Sinterleme Sıcaklığının Performansa Etkisi

Katot sinterleme sıcaklığının hücre performansı üzerindeki etkisini incelemek için 1200°C, 1250°C ve 1300°C sıcaklıklar çalışılmıştır. Hücreden elde edilen akım-voltaj eğrileri Şekil 4.7’de verilmiştir. En yüksek performansı katodu 1250°C’de sinterlenen hücre ortaya koymuştur.



Şekil 4.7. Katot sinterleme sıcaklığının 800°C'deki hücre performansına etkisi

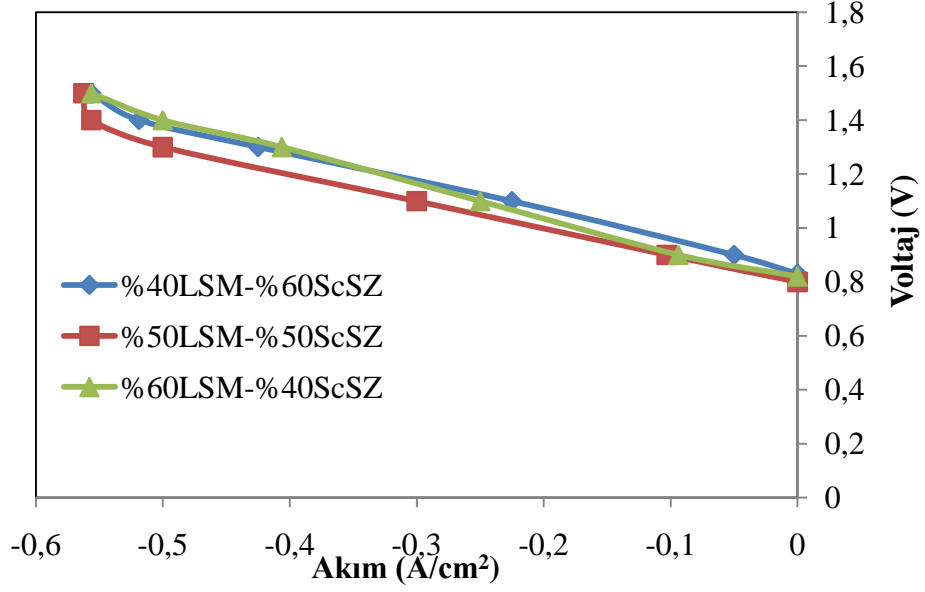


Şekil 4.8. Katot sinterleme sıcaklığının 1,5V çalışma voltajında ve 800°C çalışma sıcaklığında üretilen hidrojen miktarı ve harcanan elektrik enerjisine etkisi

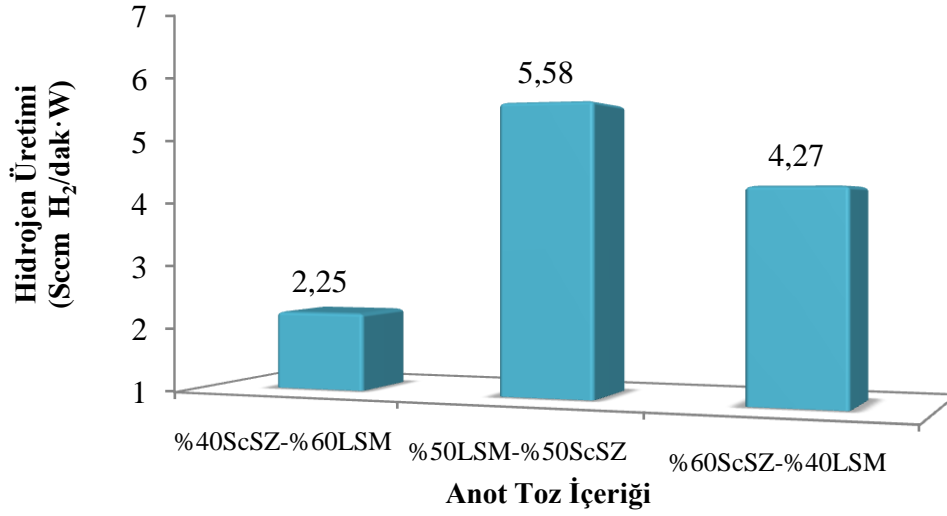
Hücrelerin harcadıkları elektrik enerjisi başına dakikada ürettikleri hidrojen miktarları Şekil 4.8'de verilmiştir. Akım voltaj eğrilerinden ve harcanan elektrik tüketimine de bakarak en iyi sonucun 1250°C sinterleme sıcaklığında alındığı görülmektedir. Bu yüzden bu çalışmada incelenen parametre olan katot sinterleme sıcaklığı 1250°C olarak optimize edilmiştir.

4.5 Anot Toz İçeriğinin Performansa Etkisi

Elektrolit ve katot optimizasyonlarının ardından anot işlevsel tabakanın toz içeriğini optimize etmek için %40ScSZ-%60LSM, %50ScSZ-%50LSM ve %60ScSZ-%40LSM olmak üzere 3 farklı anot içeriğine sahip hücreler üretilmiştir. Hücrelerden 800°C çalışma sıcaklığında elde edilen performans eğrileri Şekil 4.9'da verilmiştir. Anot işlevsel tabaka içerisinde bulunan LSM, katalizör görevinin yanı sıra elektronik iletkenlik görevini de üstlenmektedir. ScSZ ise oksijen iyon iletiminin bütün hacmine yayılmasına sağlayarak elektrokimyasal reaksiyonların meydana geldiği ve üçlü faz bölgesi olarak adlandırılan gözenek-LSM-ScSZ ara yüzeylerinin sayısını arttırmaktadır. Hücre performansı ise doğrudan bu reaksiyon bölgesinin sayısı ile ilişkili olup artan reaksiyon sayısı ile paralel olarak yükselmektedir. Bu kapsamda LSM ve ScSZ içeriğinin en yüksek elektrokimyasal reaksiyon bölgelerinin sayısını sağlayacak şekilde ayarlanması gerekmektedir. Deneysel sonuçlar bu dengenin LSM ve ScSZ'nin ağırlıkça eşit olduğu durumda sağlandığını göstermiştir. Daha düşük LSM içeriklerindeki düşük performans, artan iyonik iletkenliğe karşın azalan katalizör miktarı ve elektronik iletkenlikle, daha yüksek LSM içeriklerindeki düşük performans ise azalan ScSZ miktarına bağlı olarak düşen iyonik iletkenlikle açıklanmıştır. Farklı anot içeriğine sahip hücrelerin hidrojen üretimlerinin karşılaştırması Şekil 4.10'da verilmiştir. Beklenildiği gibi birim elektrik enerjisi başına en yüksek hidrojen üretimini 5,58 Scm H₂/dak·W değeri ile kütlece eşit oranlarda ScSZ ve LSM anoda sahip hücre ortaya koymuştur. Bu yüzden anot işlevsel tabaka toz içeriği kütlece %50ScSZ-%50LSM olarak optimize edilmiş ve bu değer yeni hücrelerde korunmuştur.



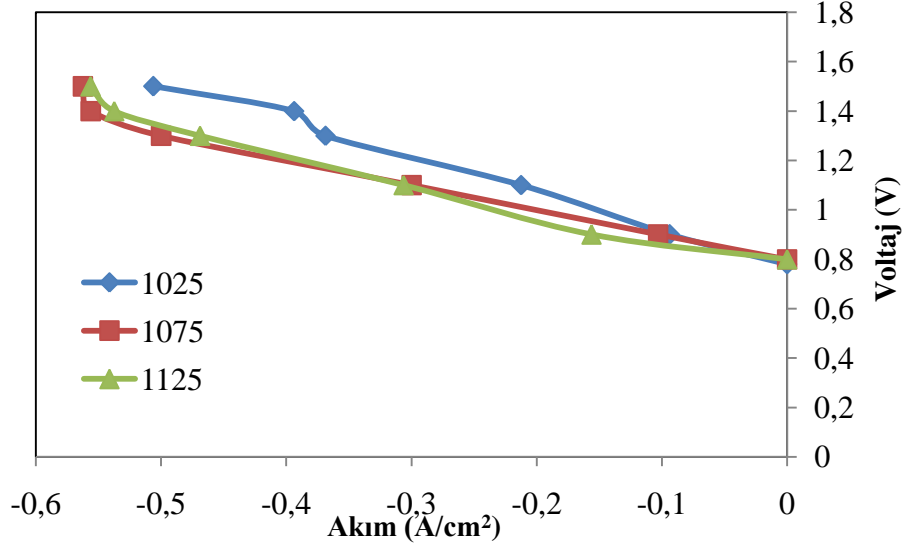
Şekil 4.9. Anot toz içeriğinin hücre performansı üzerindeki etkisi



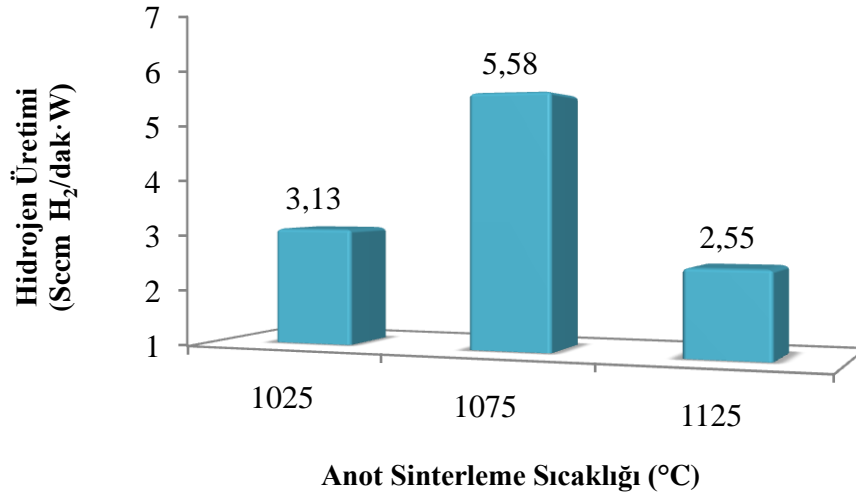
Şekil 4.10. Anot toz içeriğinin 1,5V çalışma voltajında hidrojen üretimine olan etkisi

4.6 Anot Sinterleme Sıcaklığının Performansa Etkisi

Anot sinterleme sıcaklığının optimizasyonu için anotları 1025°C, 1075°C ve 1125°C sinterlenen 3 farklı hücre hazırlanmış ve test edilmiştir. Test sonuçları Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’de verilmiştir.



Şekil 4.11. Hücre performansının anot sinterleme sıcaklığı ile değişimi



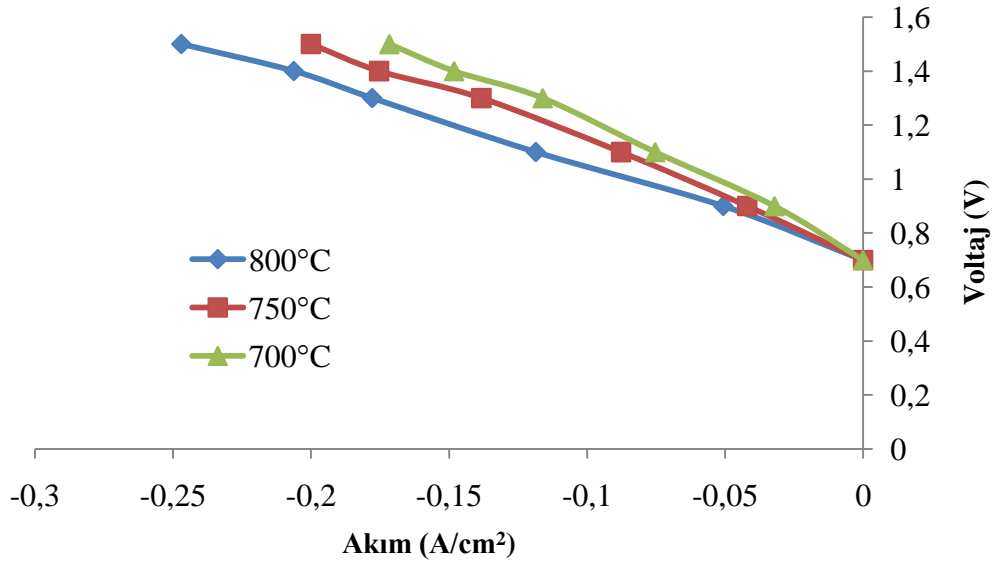
Şekil 4.12. Anot sinterleme sıcaklığının 1,5V çalışma voltajında ve 800°C çalışma sıcaklığında hidrojen üretimi ve harcanan elektrik enerjisine etkisi

Hücre performansının 1075°C anot sinterleme sıcaklığına kadar arttığı sonrasında ise yeniden düştüğü görülmektedir. Bu durum 1075°C'den daha düşük sinterleme sıcaklıklarında gerek yetersiz sinterlemeden kaynaklanan tanecikler arası zayıf tutunmadan dolayı ortaya çıkan düşük iyonik ve elektronik iletkenlik gerekse de yüksek gözenekliliğin bir sonucu olarak azalan üçlü faz bölgelerine bağlanmıştır. 1075°C'den daha yüksek sinterleme sıcaklıklarında ise her ne kadar tanecikler arası tutunma iyileşse de tanecik büyümesine bağlı olarak gözeneklilik azalmaktadır. Bu durum gaz geçişlerini

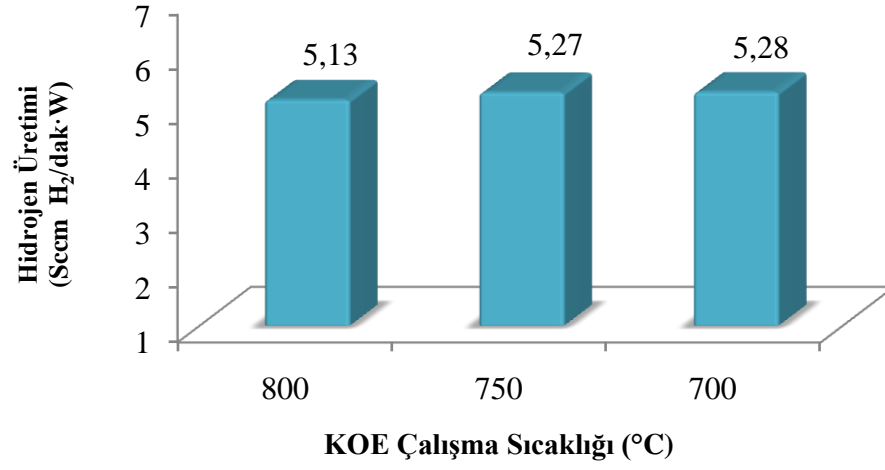
zayıflattığı gibi üçlü faz bölgelerinin sayısının da azalmasına sebep olmaktadır. Bu sebeplerden anot sinterleme sıcaklığı 1075°C olarak optimize edilerek yeni hücrelerin anotları bu sıcaklıkta sinterlenmiştir.

4.7 Ticari Boyutta KOE Hücre Geliştirilmesi

Optimizasyon çalışmalarının küçük boyutlu hücrelerde tamamlanmasının ardından optimize edilen değerler korunarak aktif alanı 81 cm² olan KOE hücresi geliştirilmiş ve test edilmiştir. 700°C-800°C sıcaklıklarda test edilen hücrenin performansları Şekil 4.13'te karşılaştırılmıştır. Beklenildiği gibi artan çalışma sıcaklığı ile elektrolizör performansı artmaktadır. Bu durum gerek elektroliz reaksiyonunun endotermik olmasına gerekse de sıcaklıkla artan reaksiyon kinetiğine bağlanmıştır. Hücre, küçük boyutlu hücrelerde olduğu gibi 5 Scm/dak su beslemesi altında, 1,5V çalışma voltajında ve 800°C çalışma sıcaklığında Şekil 4.14'te görüldüğü gibi 20 A/cm² akım yoğunluğu sergileyerek 5,13 Scm H₂/dak·W hidrojen üretimi sergilemiştir.



Şekil 4.13. Hücre performansının çalışma sıcaklığı ile değişimi



Şekil 4.14. 81cm²KOE'nin 1,5V çalışma voltajında ve 800°C,750°C ve 700°C çalışma sıcaklığında hidrojen üretim performansı

BÖLÜM V

SONUÇ

Bu tez çalışmasında 16 cm^2 aktif alana sahip KOE üretilerek bir dizi önemli üretim parametrelerinin hücre performansına olan etkisi deneysel olarak incelenmiştir. Bu kapsamda farklı elektrolit kalınlığı ve sinterleme sıcaklığı ile anot/katot içeriği ve sinterleme sıcaklığına sahip hücreler imal edilerek hazırlanan deney düzeneğinde performansları belirlenmiştir. Optimize edilen üretim parametreleri ve optimize edilen değerleri Çizelge 5.1’de verilmiştir. Deneyler sonucunda en iyi performans sergileyen KOE hücresi $1,5\text{V}$ ’ da çalıştırılarak 9A akım çekmiştir ve 72Scm hidrojen ürettiği görülmüştür. Optimize edilen KOE, birim alan başına $4,5 \text{ Scm}$ hidrojen üretmiş ve birim alan başına $0,35\text{ScmH}_2/\text{W cm}^2$ hidrojen üretmiştir. Daha sonra optimize edilen değerler 81 cm^2 aktif alana sahip hücre boyutuna taşınarak ticari boyutlara sahip KOE hücresi imal ve test edilmiştir. Hücre, aktif alanı 16 cm^2 hücrelerde olduğu gibi 5 ccm/dak su beslemesi altında ve 800°C çalışma sıcaklığında dakikada 154 Scm hidrojen üreterek $5,13 \text{ Scm H}_2/\text{dak}\cdot\text{W}$ hidrojen üretim performansı sergilemiştir.

Çizelge 5.1. Optimize edilen üretim parametreleri

Parametre	Optimum Değerler
Elektrolit Sinterleme Sıcaklığı	1400°C
Elektrolit Kalınlığı	$160\mu\text{m}$
Anot Toz İçeriği	$\%50\text{ScSZ}-\%50\text{LSM}$
Anot Sinterleme Sıcaklığı	1250°C
Katot Toz İçeriği	$\%50\text{ScSZ}-\%50\text{NiO}$
Katot Sinterleme Sıcaklığı	1075°C

KAYNAKLAR

Brisse, A., Schefold, J. and Zahid, M., “High temperature water electrolysis in solid oxide cells”, *International Journal of Hydrogen Energy* 33, 5375-5382, 2008.

Chen, K., Ai, N. and Jiang, S.P., “Enhanced electrochemical performance and stability of (La,Sr)MnO₃-(Gd,Ce)O₂ oxygen electrodes of solid oxide electrolysis cells by palladium infiltration”, *International Journal of Hydrogen Energy* 37, 1301-1310, 2012.

Eguchi, K., Hatagishi, T. and Arai, H., “Power generation and steam electrolysis characteristics of an electrochemical cell with a zirconia- orceria-based electrolyte”, *Solid State Ionics* 86-88,1245-1249,1996.

Jin, C., Yang, C., Zhao, F., Cui, D. and Chen, F., “ La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O₃ as hydrogen electrode for solid oxide electrolysis cells”, *International Journal of Hydrogen Energy* 36, 3340-3346, 2011.

Kim-Lohsoontorn, P., Brett, D.J.L., Laosiripojana, N., Kim, Y-M. and Bae, J-M., “Performance of solidoxide electrolysis cells based on composite La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃Ld – yttria stabilized zirconia and Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃Ld oxygen electrodes”, *International Journal of Hydrogen Energy* 35, 3958-3966, 2010.

Kong, J., Zhang, Y., Deng, C. And Xu J., “Synthesis and electrochemical properties of LSM and LSF perovskites as anode materials for high temperature steam electrolysis”, *Journal of Power Sources* 186, 485-489, 2009.

Laguna-Bercero, M.A., Skinner, S.J. and Kilner, J.A.,“ Performance of solid oxide electrolysis cells based on scandia stabilised zirconia”, *International Journal of Hydrogen Energy* 192,126-131, 2009.

Lohsoontorn, P.K., Kim, Y.M., Laosiripojana, N. and Bae, J., “ Gadolinium doped ceria-impregnated nickel yttria stabilised zirconia cathode for solid oxide electrolysis cell”, *International Journal of Hydrogen Energy* 36, 9420-9427, 2011.

Ni, M., Leung, M.K.H. and Leung, D.Y.C., “Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC)”, *International Journal of Hydrogen Energy* 33, 2337 – 2354, 2008.

O’Brien, J.E., Stoots, C.M., Herring, J.S. and Hartvigsen, J., “Hydrogen production performance of a 10-cell planar solid-oxide electrolysis stack”, *Journal of Fuel Cell Science and Technology* 3, 213-219, 2006.

Patro, P.K., Delahaye, T., Bouyer, E. and Sinha, P.K., “ Micro structural development of Ni-1Ce10ScSZ cermet electrode for Solid Oxide Electrolysis Cell (SOEC) application”, *International Journal of Hydrogen Energy* 37, 3865-3873, 2012.

Tao, Y., Nishino, H., Ashidate, S., Kokubo, H., Watanabe, M. and Uchida, H., “Polarization properties of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃- based double layer-type oxygen electrodes for reversible SOFCs”, *Electrochim Acta* 54, 3309–3315, 2009.

Uchida, H., Osada, N. and Watanabe, M., “High-Performance Electrode for Steam Electrolysis Mixed Conducting Ceria-Based Cathode with Highly-Dispersed Ni Electrocatalysts”, *Journal of The Electrochemical Society* 7, A500-A502, 2004.

Wang, W., Huang, Y., Jung, S., Vohs, J.M. and Gorte, R. J., “ A Comparison of LSM, LSF, and LSCo for Solid Oxide Electrolyzer Anodes”, *Journal of The Electrochemical Society*, 153, A2066-A2070, 2006.

Wang, X., Yu, B., Zhang, W., Chen, J., Luo, X. and Stephan, K., “ Micro structural modification of the anode/electrolyte interface of SOEC for hydrogen production”, *International Journal of Hydrogen Energy* 37, 12833-12838, 2012.

Yang, Z., Jin, C., Yang, C., Han, M. and Chen, F., “Ba_{0.9}Co_{0.5}Fe_{0.4}Nb_{0.1}O₃Ld as novel oxygen electrode for solid oxide electrolysis cells”, *International Journal of Hydrogen Energy* 36, 11572-11577, 2011.

Yoon, K.J., Son, W., Lee, J.H., Kim, B.K., Je, H.J. and Lee, H.W., “Performance and stability of high temperature solid oxide electrolysis cells (SOECs) for hydrogen production”, *The Electrochemical Society* 57, 3099-3104, 2013.

Zhang, W., Yu, B. and Xu, J., “ Investigation of single SOEC with BSCF anode and SDC barrier Layer”, *International Journal of Hydrogen Energy* 37, 837-842, 2012.

Timurkutluk, B., Çiflik, Y. and Korkmaz, H., “Strength evaluation of glass–ceramic composite scontaining yttria stabilized zirconia after thermal cycling”, *Ceramics International* 41, 6985–6990, 2015

ÖZ GEÇMİŞ

Hatice Korkmaz 29.09.1990 tarihinde Kayseri’de doğdu. İlk orta ve lise öğretimini Antalya’da tamamladı. 2008 yılında girdiği İstanbul Aydın Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü’nden Haziran 2013’de mezun oldu. 2013 yılında Niğde üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümünde yüksek lisans öğrenimine ve Niğde Üniversitesi Prof. Dr. T. Nejat Veziroğlu Temiz Enerji Araştırma Ve Uygulama Merkezinde proje asistanı olarak işe başladı.

