

T.C
Niğde Üniversitesi
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

ANOT DESTEKLİ KATI OKSİT YAKIT PİLLERİNİN MEKANİK DAYANIM VE
PERFORMANSININ İYİLEŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Niğde Üniversitesi
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SAFA KOÇ

TEMMUZ 2013

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

ANOT DESTEKLİ KATI OKSİT YAKIT PİLLERİNİN MEKANİK DAYANIM VE
PERFORMANSININ İYİLEŞTİRİLMESİ

SAFA KOÇ

Yüksek Lisans Tezi

Danışman

Prof. Dr. Mahmut D. MAT

Temmuz 2013

Safa KOÇ tarafından Prof. Dr. Mahmut D. Mat'ın danışmanlığında hazırlanan "Anot Destekli Katı Oksit Yakıt Pillerinin Mekanik Dayanım ve Performansının İyileştirilmesi" 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. Mahmut D. MAT, Melikşah Üniversitesi |

Üye : Prof. Dr. Tankut YALÇINÖZ, Melikşah Üniversitesi |

Üye : Doç. Dr. Yüksel KAPLAN, Niğde Üniversitesi |

ONAY:

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

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

Doç. Dr. Osman SİVRİKAYA
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.

Safa KOÇ



ÖZET

ANOT DESTEKLİ KATI OKSİT YAKIT PİLLERİNİN MEKANİK DAYANIM VE PERFORMANSININ İYİLEŞTİRİLMESİ

KOÇ, Safa
Niğde Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman :Prof. Dr. Mahmut D. MAT

Temmuz 2013, 49sayfa

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, endüstriyel boyutlarda anot destekli katı oksit yakıt pili üretiminde ortaya çıkan eğilme, çatlama problemleri deneysel olarak incelenmiş yüksek mukavemetli ve yüksek performanslı anot destekli KOYP hücresi üretimi için koşullar belirlenmiştir. Performans ve mekanik dayanım iyileştirilmesi yapılmıştır.

Deneysel çalışmada anot destek tabaka (ADT) ve anot işlevsel tabaka (AİT) karışım oranları, toz boyutları, tabaka kalınlıkları değiştirilerek, tabakaların uzama miktarları, çekme hızları ve eğrilik miktarları belirlenmiştir. Dilatometre yardımı ile elde edilen çekme hızları ince elektrolit tabakanın çekme hızına yaklaştırılmış ve böylece hücrede sinterleme sonrasında meydana gelen eğilmeler azaltılarak mekanik dayanım iyileştirilmiştir.En az eğriliğe sahip durumlar tespit edilerek 16 cm² ve 81 cm² boyutlarında KOYP hücreleri üretilmiş ve performansları ölçülmüştür.Ayrıca şerit döküm cihazı kullanılarak farklı kalınlıklarda elektrolit elde edilmiş ve performans artışı sağlanmıştır. Sinterleme sonrası elektrolit kalınlığı yaklaşık 4 µm olan 81 cm² lik hücrenin 800 °C de 35 W ürettiği ölçülmüştür.

Deneysel ölçümler anot destekli hücre üretiminde en önemli parametrelerin anot destek/elektrolit kalınlıklarının, tanecik boyutlarının ve elektrot/elektrolit karışım oranlarının olduğunu göstermiştir.

Anahtar sözcükler: Anot destekli KOYP, mekanik dayanım, eğrilik, performans, elektrolit kalınlığı

SUMMARY

ENHANCMENT OF MECHANICAL PROPERTIES AND PERFORMANCE OF ANODE SUPPORTED SOLID OXSİT FUEL CELL

KOÇ, Safa

Nigde University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Mechanical Engineering

Supervisor : Professor Dr. Mahmut D. MAT

July 2013,49 pages

In this study, the problems of warpage and cracking which occur during the fabricating of industrial size anode supported solid oxide fuel cell(SOFC) have been experimentally investigated and the fabrication parameters required to obtain anode supported SOFC with high strength and performance have been determined.

In the experimental study, the effects of composition, the powder size and the thickness of both anode support and anode functional layers on the shrinkage rate and warpage behavior have been studied. The shrinkage rates of these two layers have been modified such that they are close to that of thin electrolyte layer via dilatometring tests and thus the mechanical strength is improved by reducing the warpage behavior during sintering. The cells having 16 cm² and 81 cm² with the optimized fabrication parameters are manufactured and tested.

In addition, cells with different electrolyte thicknesses are also fabricated via tape casting and tested. It is found that the cell having the thinnest electrolyte layer 4µm (after sintering) shows the highest performance.

As a conclusion, the experimental studies reveal that the most important fabrication parameters for the anode supported SOFC are the thickness of the anode support and the electrolyte layer, the powder sizes and the ratio of the catalyst/electrolyte powders in the anode layers.

Keywords: Anode supported SOFC, mechanical strength, warpage, electrochemical performance, electrolyte thickness.

ÖN SÖZ

Yüksek lisans tez çalışmamın yürütülmesi esnasında, çalışmalarına yön veren, bilgi ve yardımlarını esirgemeyen ve bana her türlü desteği sağlayan danışman hocam, Sayın Prof. Dr. Mahmut D. MAT' a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans tez çalışmam esnasında tecrübelerine başvurduğum Doç.Dr. Yüksel KAPLAN, Proje Asistanı Bora TİMURKUTLUK ve Proje Asistanı Çiğdem TİMURKUTLUK, Proje Asistanı Selahattin ÇELİK'e müteşekkir olduğumu ifade etmek isterim.

Ayrıca bu tezin hazırlanması esnasında manevi desteklerini sürekli hissettiğim aileme minnet ve şükran duygularımı belirtmek isterim.

Bu tezi, sadece bu çalışmam boyunca değil, tüm öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi koruyuculuğumu üstlenen babam Nebi KOÇ'a, annem Naime KOÇ'a ve kardeşlerime ithaf ediyorum.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	v
SUMMARY	vii
ÖN SÖZ	ix
İÇİNDEKİLER	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
FOTOĞRAF VB. MALZEMELER DİZİNİ	xiv
SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ	xv
BÖLÜM I GİRİŞ	1
1.1 KOYP temel çalışma prensibi.....	1
1.2 Tez Ana Hatları.....	3
BÖLÜM II LİTERATÜR	4
2.1 Literatür Araştırması.....	4
BÖLÜM III TEORİK ESASLAR.....	9
3.1 KOYP yapısı	9
3.2 KOYP interkonektör	12
3.3 KOYP Yapısal Malzemeleri	13
3.3.1 Elektrolit	13
3.3.2 Katot.....	14
3.3.3 Anot	14
3.4 Yakıt Pili Termodinamiği	16
3.4.1 Açık devre potansiyeli	16
3.4.2 Ohmik kayıplar	18
3.4.3 Konsantrasyon kayıpları	18
3.4.4 Aktivasyon kayıpları.....	19
3.4.5 Pil performansı.....	19
BÖLÜM IV.....	21
MATERYAL METOT	21
4.1 Materyal.....	21

4.1.1	Bilyalı değirmen ve şerit döküm.....	21
4.1.2	Dilatometre cihazı.....	22
4.1.3	Ekran baskı cihazı.....	23
4.1.4	Yakıt pili test düzeneği	24
4.2	Metot.....	24
4.2.1	Şerit döküm/laminasyon/birlikte sinterleme.....	24
4.2.2	Laminasyon.....	25
4.2.3	Birlikte sinterlenme.....	26
4.3	DeneySEL Çalışma	27
4.3.1	Hücre katmanlarının çekme davranışlarının belirlenmesi	27
4.3.2	Elektrolit kalınlığının azaltılması.....	28
BÖLÜM V BULGULAR ve TARTIŞMA		29
5.1	Karışım Optimizasyonu	29
5.2	Elektrolit Kalınlığının Azaltılması.....	37
BÖLÜM VI SONUÇLAR ve TARTIŞMA		42
KAYNAKÇA.....		44
ÖZ GEÇMİŞ		49

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4. 1 Anot destekli KOYP imal etmek gerekli malzemeler ve miktarları.....	22
Çizelge 4. 2 ADT ile AİT karışım oranları ve elektrolit kalsine deneyleri	27
Çizelge 4. 3 Farklı döküm kalınlıklarında imal edilen elektrolit deneyleri.....	28
Çizelge 5.1 Farklı karışım oranlarına sahip ADT ve elektrolit tabaka çekme davranışları	31
Çizelge 5.2 ScSZ elektrolit, Ni element ve NiO kompozit ısıl genleşme katsayıları.....	31
Çizelge 5.3 Farklı karışım oranlarına sahip AİT ve elektrolit tabaka çekme davranışları	34

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 KOYP çalışma prensibi (grc.nasa.gov)	2
Şekil 1.2 KOYP sınıflandırılması	2
Şekil 3.1 KOYP MEG (a) elektrolit destekli (b) katot destekli (c) anot destekli (d) poroz destekli (e)interkonnekt destekli (Minh, 2004).....	10
Şekil 3.2 Monolitik KOYP (Singhal, 2000)	10
Şekil 3.3 Tüp şekilli KOYP (Singhal, 2002)	11
Şekil 3.4 Düzlemsel KOYP (Singhal, 2002)	11
Şekil 3.5 Yakıt pili akım voltaj grafiği	20
Şekil 4.1 Bilyalı değirmen	21
Şekil 4.2 Şerit döküm hareket yönü (a) 90 ⁰ çevirme işlemi ile yığın oluşturma (b)	25
Şekil 4.3 Birlikte sintereleme sonucunda oluşan eğilme.....	26
Şekil 4.4 Farklı elektrolit döküm kalınlıklarına sahip anot destek	28
Şekil 5.1 Standart anot destekli KOYP oluşturan katmanların çekme hızı	29
Şekil 5.2 İri tanecik boyutlu NiO/ScSZ kompozit ve ScSZ elektrolit çekme miktarları	30
Şekil 5.3 İri tanecik boyutlu NiO/ScSZ kompozit ve ScSZ elektrolit çekme hızları	32
Şekil 5.4 İnce tanecik boyutlu NiO/ScSZ kompozit ve ScSZ elektrolit çekme miktarları	33
Şekil 5.5 İnce tanecik boyutuna sahip NiO/ScSZ kompozit ve ScSZ çekme hızları	33
Şekil 5.6 ScSZ elektrolit farklı kalsine sıcaklıklarının çekme hızı etkisi	34
Şekil 5.7 Benzer çekme hızlarına sahip yeni anot destekli KOYP katmanları.....	35
Şekil 5.8 Farklı gözenek yapılarına sahip anot ve yoğun elektrolit tabaka çekme hızı (Shen Z. vd., 2012)	36
Şekil 5.9 farklı gözenek yapılarına sahip anot destek katmanlar (Shen Z. vd., 2012) ...	36
Şekil 5.10 Standart anot destekli KOYP performans eğrileri.....	38
Şekil 5.11 Farklı elektrolit kalınlıklarındaki 16 cm ² aktif alanlı pil performans eğrileri	38

FOTOĞRAF VB. MALZEMELER DİZİNİ

Fotoğraf 4.1 Şerit döküm cihazı	22
Fotoğraf 4.2 Dilatometre cihazı	23
Fotoğraf 4.3 Dilatometre test numunesi	23
Fotoğraf 4.4 Ekran baskı cihazı	24
Fotoğraf 4.5 Yakıt pili test düzeneği	24
Fotoğraf 4.6 (a) Elektrolit şerit film (b) anot şerit film	25
Fotoğraf 4.7 Laminasyon işlemi sonrası preslenmiş anot destekli elektrolit.....	26
Fotoğraf 5.1 Birlikte sinterleme işlemi sonrası oluşturulmuş 100 cm ² alana sahip anot destekli elektrolit.....	30
Fotoğraf 5.2 (a)Eski eğri anot destekli elektrolit (b) yeni düz anot destekli elektrolit..	36
Fotoğraf 5.3 16 cm ² aktif alanlı anot destekli KOYP kesit görüntüsü (a) elektrolit döküm kalınlığı 45 µm (b) 30 µm (c) 20 µm.....	39
Fotoğraf 5.4 Farklı kalınlıklarda elektrolit kullanılarak oluşturulmuş yeşil anot destekli hücre (a) 45 µm, (b)30 µm, (c) 20 µm.....	40
Fotoğraf 5.5 81 cm ² aktif alanlı anot destekli KOYP	40

SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
ΔG	Gibss serbest enerji değişimi
ΔH	Entalpi değişimi
ΔS	Reaksiyon entropi değişimi
T	Sıcaklık
F	Faraday sabiti
e	Elektron
N	Avagadro sayısı
P	Güç
I	Akım
V	Voltaj
R	İdeal gaz sabiti
p	Kısmi basınç
ΔG^0	Standart şartlarda Gibss serbest enerji değişimi
η_{ohm}	Ohmik kayıp
i	Akım yoğunluğu
R	Alana özgül direnç
η_{kon}	Konsantrasyon kayıpları
i_{lm}^k	Katot sınır akım yoğunluğu
i_{lm}^a	Anot sınır akım yoğunluğu
η_{akt}	Aktivasyon kayıpları
i_{exc}^a	Anot değişim akım yoğunluğu
i_{exc}^k	Katot değişim akım yoğunluğu
α_a	Anot şarj transfer sabiti
α_c	Katot şarj transfer sabiti
η_{gercek}	Gerçek pil voltajı
V_{nerst}	Nerst voltajı
Δl	Uzama farkı

Kısaltmalar	Açıklama
KOYP	Katı Oksit YakıtPili
MEG	Membran Elektrot Grup
TEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
LaCrO ₃	Lantanyum Krom Oksit
Sr	Stronsiyum
CaO	Kalsiyum Oksit
Cr ₂ O ₃	Krom Oksit
Ni	Nikel
Co	Kobalt
YSZ	İtriyum oksit ile dengelenmiş zirkonyum oksit
ScSZ	Skandiyum ile dengelenmiş zirkonya
LSM	Lantanyum Stronsiyum Manganez
IGK	Isıl Genleşme Katsayısı
DIL	Dilatometre
PET	Polyethylene Terephthalate
ADT	Anot Destek Tabaka
AİT	Anot İşlevsel Tabaka

BÖLÜM I

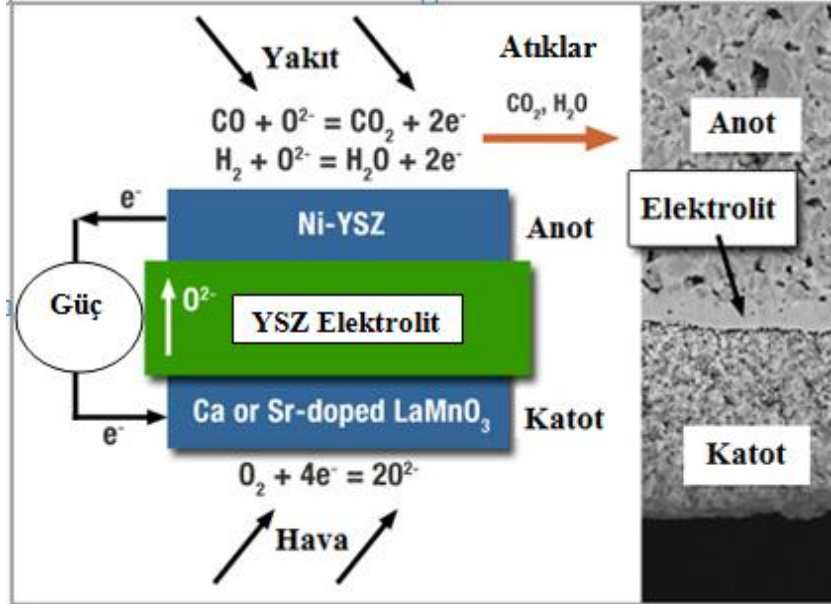
GİRİŞ

Katı oksit yakıt pili (KOYP) yakıtı(H_2 , CO , CH_4 gibi) elektrokimyasal olarak kullanılabilir elektrik ve ısıya dönüştüren araçlardır. Bu dönüşümü herhangi bir mekanik adım olmadan gerçekleştirmektedir. Carnot çevrim sınırlandırmalarına bağlı olmaması teorik verimlerinin ısı motor verimlerinden daha yüksek olması ile sonuçlanır.

Çoğunlukla $600\text{ }^{\circ}C$ ile $1000\text{ }^{\circ}C$ arasında çalışan seramik tabanlı sistemlerdir. KOYP çalışma işlemi sırasında katot tarafında oksitleyici olarak havada ki oksijeni ve anot tarafında yakıt olarak hidrojeni veya hidrokarbonlu bileşikleri kullanabilmektedir. Yüksek sıcaklıklarda hidrojeni doğrudan yakıt olarak kullanabilirken hidrokarbonlu bileşiklerdeki hidrojeni kullanmak için ilave bir dönüştürücüye ihtiyaç duymaktadır. Ayrıca diğer yakıt pillerinden farklı olarak katı oksit yakıt pilindeki seramik tabanlı katı elektrolit O^{2-} iyonlarının katot tarafından anot tarafına geçişini yüksek sıcaklıklarda sağlamaktadır.

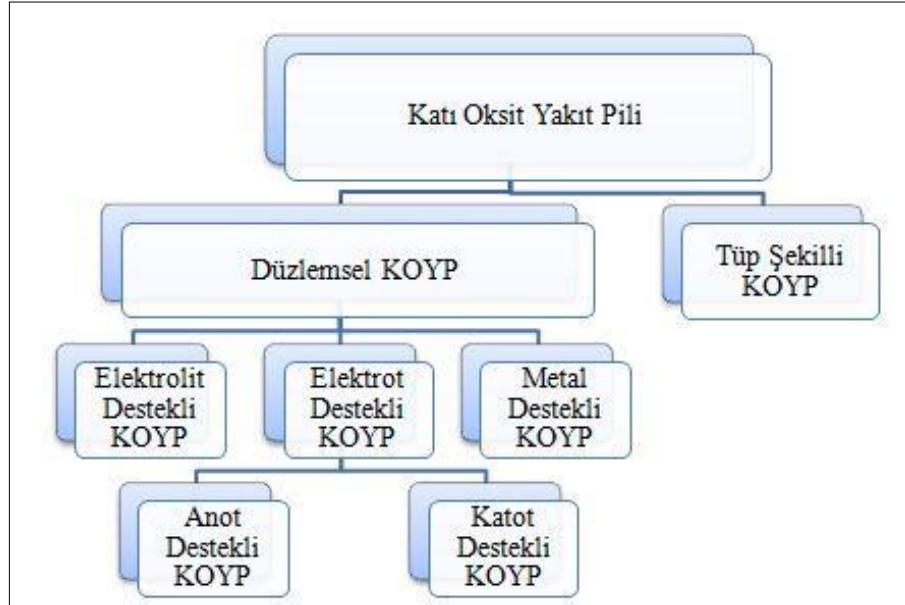
1.1 KOYP temel çalışma prensibi

Katı oksit yakıt pili çalışma prensibi aşağıda şekil 1.1 de gösterilmiştir. Elektrik akımının oluşabilmesi için gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda şekil üzerinde gösterilmiştir. Reaksiyonlar incelendiğinde, anotta üretilen elektronların katot bölgesine ve katotta üretilen oksijen iyonlarının ise anot bölgesine taşınmasının gerektiği görülmektedir. Anottan katoda elektron transferi bir dış devre yardımı ile sağlanmakta olup bu sayede elektrik akımı elde edilmekte iken, katotta üretilen oksijen iyonları elektrolitten geçerek anot bölgesine ulaşmakta ve burada suyu oluşturmaktadır. Burada oksijen indirgenme reaksiyonu (katot) ile hidrojen yükseltgenme reaksiyonunu (anot) artırmak için gözenekli elektrot yapıları kullanılmaktadır.



Şekil 1.1 KOYP çalışma prensibi (grc.nasa.gov)

Şekil 1.1 de temel KOYP çalışma prensibi ile yoğun elektrolit ve gözenekli elektrotların taramalı elektron mikroskobu (TEM) birlikte gösterilmiştir. Şekil 1.2 de KOYP sınıflandırılması gösterilmiştir.



Şekil 1.2 KOYP sınıflandırılması

Genellikle iki tip KOYP kullanımı yaygındır. Bunlardan birincisi yüksek sıcaklıklarda çalışan (yaklaşık $1000\text{ }^{\circ}C$) elektrolit destekli KOYP dir. Destek tabakası elektrolitten oluşan bu tipte elektrotlar nispeten daha incedir dolayısı ile kalın elektrolitten ötürü

ohmik kayıplar ince elektrotlardan ötürü konsantrasyon kayıpları fazladır. İkinci tip KOYP olan anot destekli ise ince elektrolit yapısına sahip olduğu için ohmik kayıplar daha az ve yine ince elektrolitten ötürü daha düşük sıcaklıklarda çalışabilmektedir.

Fakat bu sefer de anot destekli KOYP oluşturan bileşenler arasında ısıl genleşme katsayıları farklılığından ötürü bazı problemler oluşmaktadır. Bu problemlerden en önemlisini şekilsel bozukluklar (eğrilik, yamukluk) oluşturmaktadır.

Tez kapsamında iki ana sorun üzerine yoğunlaşmıştır. İlk olarak anot destekli KOYP hücrelerini oluşturan farklı bileşenlerin çekme davranışları, hücre karışım oranları değiştirilerek optimize edilmiş dolayısı ile eğrisellik giderilmeye çalışılmış hücre mukavemeti artırılmıştır. Ardından kullanılan elektrolit farklı sıcaklıklarda kalsine edilerek çekme hızı değişimi gözlemlenmiştir. Diğer taraftan kullanılan elektrolit kalınlığı inceltirilerek güç çıkışı artırılmış ve performans iyileştirilmiştir.

1.2 Tez Ana Hatları

Birinci bölümde katı oksit yakıt pili hakkında genel bilgiler, sınıflandırılmaları, çalışma prensibi ve tezin amacı hakkında bilgiler verilmiştir. İkinci bölümde konu ile ilgili literatür araştırması yapılmıştır. Üçüncü bölümde teorik esaslar ana başlığı altında KOYP yapısal malzemeleri ve yakıt pili termodinamiği anlatılmıştır. Dördüncü ve beşinci bölümlerde materyal metot ve deneysel çalışmalar ayrıntılı olarak anlatılmıştır. Altıncı bölümde bulgular verilmiş sonuçlar tartışılmıştır.

BÖLÜM II

LİTERATÜR

2.1 Literatür Araştırması

Literatürde anot destekli KOYP üzerine birçok çalışma mevcuttur. Bu çalışmalarda düzlemsel anot destekli KOYP hücreleri genellikle ilk önce kalın anot tabakası ve çok ince elektrolit tabakaları hazırlanmakta laminasyon ve presleme işlemlerinden sonra birlikte sinterlenmekte(co-sintering)dir. Katot tabakasının sinterleme sıcaklığı düşük olduğu için birlikte sinterlenmiş anot ve elektrolit grubu üzerine birçok metotla kaplanmaktadır. Ayrıca elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği üçlü faz bölgelerini(ÜFB) artırmak adına anot işlevsel/aktif tabaka kullanımının yaygın olduğu dikkat çekmektedir. Yine iyonik direnci düşürmek ve performans artışı sağlamak amacıyla farklı teknikler kullanılarak elektrolit inceltmiş ve bu sayede performans artışları elde edilmiştir.

Birlikte sinterleme anot ve elektrolit tabakalarında kullanılan malzemelerin farklı genleşme katsayıları nedeniyle birçok şekil bozukluklarını beraberinde getirmektedir. Bu nedenle sinterleme sıcaklığı, kullanılan tozların tanecik boyutları optimize edilerek hücrede meydana gelen şekilsel bozukluklar giderilmeye çalışılmıştır. Elektrolit tabakası beraber sinterleme metodu ile kaplanabildiği gibi ipek baskı(serigrafi) metotla da kaplanabilmektedir. İpek baskı metodu ile kaplama yönteminde kalın anot tabakası 900-1000°C 'lere kadar bir önsinterleme aşamasına tabi tutulduğu için mukavemet kazanmakta ve birlikte sinterleme metodunda ortaya çıkan çarpılma, büzülme bozuklukları azalmaktadır. Fakat bu metotla sinterleme sonrası delikler, çatlaklar oluşmaması için ipek baskı çamurunun çok iyi hazırlanması gerekmektedir.

Zhang vd. (2006), NiO-YSZ anot üzerine 8YSZ elektroliti ipek baskı tekniği ile uygulamaya yönelik parametrik bir çalışma sunmuştur. Bu amaçla ipek baskı çamur karışımı, tabaka kalınlığı ve sinterleme sıcaklığı optimize edilmiştir. İyi bir yüzey morfolojisi için çamurun bilyalı değirmende yeterince karışması gerektiği ve baskı çamurunun kütlece %30-45 oranlarında 8YSZ içermesi gerektiği ifade edilmiştir.

Yüksek açık devre potansiyeli için minimum 8YSZ tabakası kalınlığının 10µm olması gerektiği belirlenmiştir. Elektrolitin tamamen sinterlenebilmesi için gereken sıcaklığın ise 1400°C olması gerektiği tespit edilmiştir.

Muccillo vd. (2006), çamur kaplama tekniği ile YSZ elektrolite sahip anot destekli KOYP'leri üzerinde 700°C ve 800°C sıcaklıklarda testler yapmıştır. Deneysel sonuçlar yakıt pilinin orta performansta çalıştığını göstermiştir. Fakat üretim kolaylığı açısından çamur kaplama tekniğinin anot destekli KOYP için uygun olduğu ifade edilmiştir. Chen vd. (2006) çamur ve spin kaplama teknikleri ile yaklaşık 9 µm'lik inceliğe sahip YSZ tabakasını anot destek üzerine uygulamış ve 500°C-650°C arası değişen sıcaklıklarda deneylere tabi tutmuştur. Üretilen yakıt pilleri kabul edilebilir bir performans göstermiş (650°C'de 0.7W/cm²) ve tekniğin optimize edilmesinin performansı arttıracığı ve bu tekniğin bu tip uygulamalar için uygun olduğu savunulmuştur.

Zhang vd. (2004), yaptıkları çalışmalarında ipek baskı tekniğinden farklı olarak dip kaplama tekniği ile anot destek üzerine YSZ elektroliti uygulamış ve testler yapmıştır. Sonuçların kabul edilebilir olduğu ortaya konulsa da (800°C'de 0.98V 190mW/cm²) benzer anot destekli KOYP çalışmalarıyla kıyaslandığında açık devre potansiyeli ve güç yoğunluğu açısından üretilen hücrenin yetersiz olduğu görülmektedir.

Leng vd. (2003), nano ve mikron boyutlardaki YSZ tozlarını anot destekli KOYP açısından incelemiştir. Nano YSZ pelletleri 1200°C sinterleme sıcaklığında %92 1400°C'de ise %96 relatif yoğunluk göstermiştir. Anot ile beraber 1400°C sıcaklıkta sinterlenen nano YSZ gözenekli bir yapı ortaya koyarken, benzer durumda micron YSZ 1400°C'de 2 saatlik sinterleme sonrası hemen hemen gözeneksiz bir elektrolit elde edilmiştir. Çalışma anot destekli KOYP için YSZ toz boyutlarının önemini ön plana çıkarmıştır.

Yine tanecik boyutunun anot destekli KOYP de performans ve mekaniksel dayanımı açısından önemli olduğunu gösteren bir çalışmada (Yu vd., 2007) tarafından yapılmıştır. Ni-YSZ anot destekli KOYP kompozitin sırasıyla metalik ve seramik bileşenlerinin elektriksel ve mekaniksel özelliklerini incelemiştir. Ortalama tanecik boyutu 1-10 µm arasında değişen ticari YSZ ve Ni tozları kullanarak oluşturdukları farklı mikro

yapıdaki anot destek kompozitlerin EDS-SEM ile her bir fazın dağılımını gözlemlemişler. İnce Ni ve ince YSZ kullanarak oluşturdukları kompozitlerin iyi derecede elektriksel iletkenlik ve mekanik dayanım sergilediklerini saptamışlardır.

Literatürde performans artışı üzerinde önemli rol oynayan üçlü faz bölgeleri üzerinde de çalışmalar yapılmıştır. Bilindiği üzere ÜFB sayısı, uzunluğu ne kadar fazla olursa performans artışı o kadar iyi olacaktır. Bu konu ile alakalı Müller vd. (2002), Ni ve YSZ içerik ve tane boyutu dolayısı ile porozitesi değişen üç tabakalı NiO-YSZ anodu geliştirmiştir. Anodun elektrolitten en uzak tabakası olan destek kısmında tane boyutu yüksek Ni ve YSZ'lerden oluşturulmuş, gaz geçişine imkan sağlayan yüksek porozite elde edilmiştir. Bu tabaka aynı zamanda interkonektörle temas halinde olacağından iyi bir elektrik kontağı için Ni içeriği fazla tutulmuştur. Elektrolitle temas eden tabakada ise (anot işlevsel tabaka) küçük tane boyutlu Ni ve YSZ'ler elektrolitle iyi bir tutunma sağlamış böylece düşük polarizasyon direncine ulaşılmıştır. Aynı zamanda ÜFB nin genişlemesi de sağlanmıştır ve böylece anot yüksek performans ve uzun süreli çalışma dayanımı göstermiştir.

Öte yandan anot destekli KOYP performans ve düzlemselliğinde önemli rol oynayan birlikte sinterleme sıcaklığı üzerine de çalışmalar yapılmıştır. Bao, W. Chang, Q. ve Meng, G. (2005), çalışmalarında NiO/YSZ karışımının birlikte sinterleme işlemi üzerine etkisini incelemişler. Anot üzerine elektrostatik kaplama yöntemi ile YSZ elektrolit kaplamış ve 1400 °C de 5 saat birlikte sinterlemişler. 1000 °C de kalsine edilmiş (ağırlıkça %60 NiO ve %40 YSZ karışım oranına sahip-1000-NY) anot destek ve YSZ film arasında ki çekme uyumsuzluğundan dolayı film üzerinde çatlaklar oluşmuş olup hücre şeklinde içe doğru bükülme meydana geldiği gözlemlenmiş. Daha sonra 15 µm YSZ film kalınlığına sahip (ağırlıkça %48 NiO , %32 YSZ ve %20 karbon karışım oranına sahip NY-20P) anot destek üretmişler ve 1400 °C de 2 saat birlikte sinterlemişler. Yoğun elektrolite sahip NY-20P hücresinden 800 °C de sırası ile 1.09 V açık devre voltajı (ADV) ve 315mW/cm² güç çıkışı elde ettiklerini bildirmişlerdir.

Büyük ölçekli anot destekli KOYP en büyük problemlerden biri olan ‘warpage’ hücre yamukluğuna ilişkin literatürde ağırlıklı olarak birlikte sinterlenme sıcaklığı optimizasyonu, kullanılan tozların tanecik boyutları optimizasyonu yapılmıştır.

Sun, vd. (2012), çalışmalarında anot ve elektrolit arasında ki çekme davranışı uyumsuzluğunu kontrol altına almak için ayrıntılı bir çalışma yapmıştır. Hücrekarışımında kullanılan organik ilave eklentileri, çamurkarışımını ve sinterlenme işlemini detaylı bir şekilde inceleyerek 100x100 cm² boyutlarında düz, eğrilik olmayan büyük ölçekli anot destekli KOYP imal etmeyi başarmışlardır. 0.27 W/cm² güç çıkışı elde ettiklerini rapor etmişlerdir.

Anot ile elektrolit arasında ki bu uyumsuzluk nedeniyle literatürde “delaminasyon” olarak adlandırılan katmanların birbirinden ayrılması olayı da diğer bir problem olarak belirtilmektedir.

Wanzenberg vd. (2003) ise NiO-YSZ anodun 1300°C -1400°C sıcaklık aralığındaki sinterlenmesi üzerinde çalışmış ve birlikte sinterlemenin YSZ elektrolit ile anot uyumunu nasıl etkilediğini gözlemlemiştir. Elektrolit sinterleme sıcaklığının anot sinterleme sıcaklığından çok fazla olduğu durumlarda, anot sinterlemesi sırasında elektrolitten daha fazla çekme gösteren anot, bu yüzden YSZ elektrolitten ayrılmıştır. Anot-elektrolit bağına zayıflatan bu ayrılma elektrokimyasal aktif bölgeyi de sınırlamakta dolayısı ile performans kayıplarına sebep olmaktadır.

Büyük ölçekli hücrelerde düzlemselliğin yanında yüksek güç çıkışı da gereklidir. Çalışmalar incelendiğinde hala yüksek güç çıkışı verebilen kabul edilebilir bir düzlemselliğe sahip büyük ölçekli hücre üretimi ile ilgili ayrıntılı çalışma mevcut değildir.

Literatürde pil eğikliğinin giderilmesinde birlikte sinterleme yönteminin yanında kademeli olarak uygulanmış yükün önemli etkisi olduğu (Lee, S.H., Messing, G.L., ve Awano, M., 2008) ifade edilmiş. Yaptıkları bir takım deneysel çalışmalar sonucunda LaSrMnO₃/YSZ/NiO-YSZ çok katmanlı tipik bir KOYP de tek aşamalı olarak programladıkları birlikte sinterleme işlemi sırasında hücreye alümina tabanlı kemerlerle yük uygulayarak düz çok katmanlı yapı elde edilebileceğini rapor etmişlerdir. LSM/YSZ kompozit yapıda kemerler imal ederek birlikte sinterleme işlemi boyunca

farklı termomekaniksel özelliklerden kaynaklanan yamulmanın zamanla gelişimini gözlemlemişler ve uygun bekleme süresini hesaplamışlar.

Çalışmalar gösteriyor ki hücre eğriliğinin giderilmesinde ağırlıklı olarak birlikte sinterleme işlemi, benzer sinterleme özelliklerine sahip tozların kullanımı üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Diğer bir çalışmada ise Orui vd. (2008), farklı sinterlenme özelliklerine sahip iki tip NiO anot tozu kullanarak anot yapısını kontrol ederek anot destekli KOYP imal etmişler ve bu sayede hücre eğriliğini minimize etmişlerdir. Sırası ile 60, 100 ve 120 mm çapında yüksek güç çıkışı veren piller elde etmişlerdir.

BÖLÜM III

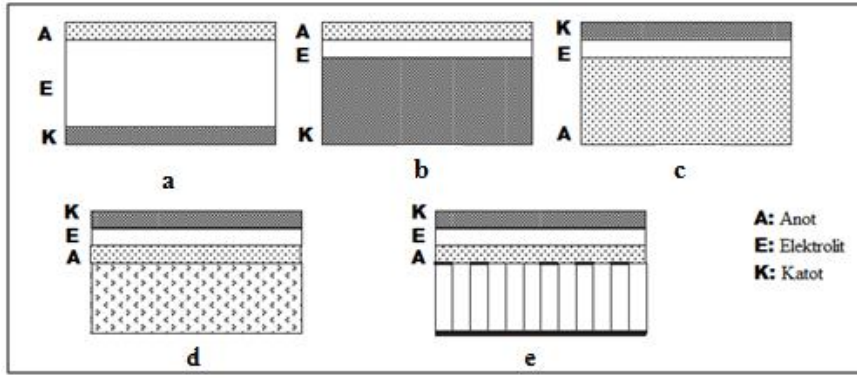
TEORİK ESASLAR

3.1 KOYP yapısı

KOYP' leri tasarım bakımından tüp şekilli ve düzlemsel tip olarak iki ana grup altında toplanmaktadır. Tüp KOYP üretim zorluğu ve düşük güç yoğunluğu gibi eksileri olmasına rağmen en yaygın olarak çalışılan KOYP grubudur. Fakat tüp KOYP stak üretimi açısından ele alındığında sızdırma probleminin olmaması önemli avantaj sağlamaktadır. Düzlemsel KOYP düşük üretim maliyetinin yanı sıra diğer KOYP gruplarına göre daha yüksek güç yoğunluğu sergilemektedir.

KOYP aynı zamanda, membran elektrot grubuna (MEG) göre elektrolit, elektrot (anot ve katot) ve metal destekli olarak üç grup altında toplanmaktadır. Elektrolit destekli KOYP daha sağlam bir yapı ortaya koymakta böylece kırılmalara karşı daha dayanıklı olmaktadır. Elektrot destekli KOYP kalın elektrotlardan dolayı yakıt veya oksijenin reaksiyon bölgesine ulaşma problemi olmasına rağmen en yaygın KOYP tipidir ve çoğunlukla anot destekli olarak üretilmektedir. Ayrıca bu sayede incelen elektrolit kalınlığı KOYP sisteminin daha düşük sıcaklıklarda çalışmasını ve daha yüksek performans sergilemesini mümkün kılmaktadır.

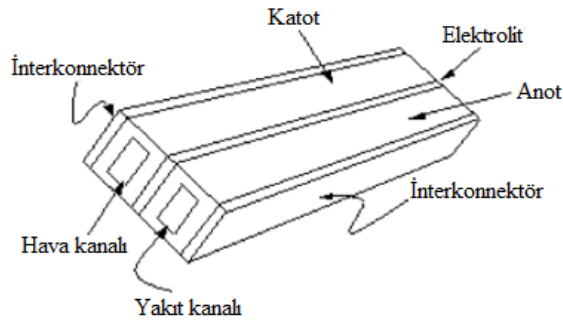
KOYP, elektrot veya elektrolit destekli olarak üretilmektedir. Elektrot (anot veya katot) destekli KOYP'de kalın elektrotlardan kaynaklanan kütle transfer problemleri ortaya çıkmaktadır. Elektrolit destekli KOYP ise mekanik olarak daha sağlam bir yapıya sahip olup kırılmalara karşı daha dayanıklıdır. Elektrot ve elektrolit destekli KOYP MEG konfigürasyonları Şekil 3.1 de şematik olarak verilmiştir.



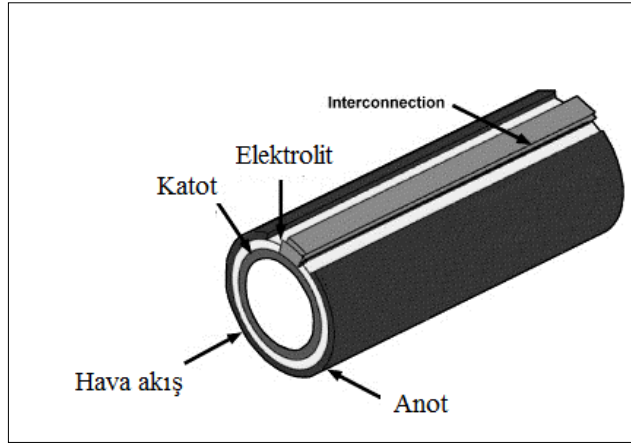
Şekil 3.1 KOYP MEG (a) elektrolit destekli (b) katot destekli (c) anot destekli (d) poroz destekli (e) interkonnekt destekli (Minh, 2004)

Genel olarak elektrolit destekli bir KOYP de en kalın tabaka olan elektrolit yaklaşık 100-300 μm kalınlığında ve 30-120 μm kalınlıklarda elektrotlar kullanılmaktadır. Bu tür hücrelerde yüksek ohmik direnç ve elektrotlarda düşük polarizasyon konsantrasyon gözlemlenmektedir. Anot destekli KOYP ise anot yaklaşık olarak 370-1000 μm kalınlıklarında destek tabakayı oluştururken ince elektrolite (şerit döküm için 4-40 μm kalınlıklarında) sahip olduğu için düşük ohmik direnç göstermektedir.

Belli başlı üç tip KOYP tasarım şekli bulunmaktadır: monolitik, tüp ve düzlemsel KOYP. Monolitik tasarım (Şekil 3.2) üretim problemi nedeni ile sadece araştırma aşamasında kalmış ve gelişmemiştir. Tüp tasarım (Şekil 3.3) en yaygın olarak bilinen ve üzerinde en çok çalışılan konfigürasyon olarak dikkat çekmektedir. Monolitik tipte olduğu gibi imalat zorluğu ve KOYP konfigürasyonları arasında en düşük güç yoğunluğuna sahip olmasına rağmen tüp KOYP özellikle stak aşamasında sızdırmazlık ve interkonnektör uygulamasının kolaylığı açısından avantaj sağlamaktadır.

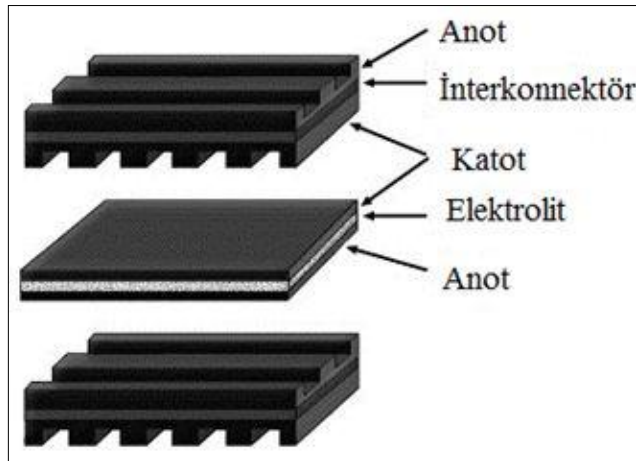


Şekil 3.2 Monolitik KOYP (Singhal, 2000)



Şekil 3.3 Tüp şekilli KOYP (Singhal, 2002)

Tüp şekilli KOYP sistemleri termal, mekanik ve sızdırmazlık gibi özellikler bakımından düzlemsel KOYP'ne göre daha avantajlıdır. Şekil 3.4 de ise düzlemsel tip KOYP gösterilmektedir.



Şekil 3.4 Düzlemsel KOYP (Singhal, 2002)

Şekil 3.4 de gösterilen düzlemsel tip KOYP çeşitli uygulamalarda kullanılmak için önerilen bir tasarım şeklidir çünkü diğer konseptlerle karşılaştırıldığında yüksek güç yoğunluğu sağladığı için cazip durumdadır. Ayrıca düzlemsel tip KOYP sistemleri tüp şekilli KOYP sistemlerine göre yüksek güç yoğunluğunun yanında daha etkili akım toplanması nedeniyle de ön plana çıkmaktadır.

3.2 KOYP interkonektör

KOYP sistemlerinde akım toplamak için interkonektör adı verilen yüksek sıcaklığa dayanıklı krofer alaşımlar kullanılmaktadır. Ayrıca akım kolektörleri olarak bilinen interkonektörler yakıt beslemek için anot ve katot gaz akış kanallarına sahip bir yapıdadırlar. İnterkonnektörler hem anot ve katot bölgesine yakıt ve oksijen dağıtımının yapıldığı hem de komşu hücrelerin elektriksel olarak bağlanmasına olanak verdiği için sistemin önemli elemanlarından biridir. KOYP’de kullanılacak interkonektör malzemesi kimyasal kararlılık, yüksek elektrik iletkenliği, yüksek mukavemet, ucuz ve kolay imalat gibi özelliklere sahip olmalıdır. Aynı zamanda ısıl genleşme katsayıları seramik MEG ile yakın olmalıdır.

Genellikle KOYP için seramik ve metalik olmak üzere iki tip interkonektör kullanılmaktadır. En çok kullanılan seramik interkonektör malzemeleri LaCrO_3 tabanlı seramiklerdir. Bu interkonektörler genellikle lantanyum-krom oksitlerine (LaCrO_3), Sr veya CaO eklenmesi ile elde edilmektedir. Yüksek elektrik iletkenliği sağladığı gibi aynı zamanda yüksek korozyon dayanıklılığı da göstermektedirler. Fakat ani sıcaklık değişimlerinde deforme olabilmeleri ve üretim zorluğu seramik malzeme kullanımını sınırlandırmaktadır. Bu malzemeler gerek yakıt gerekse de oksitleyici gaz ortamında yüksek elektrik iletkenliğine, yakıt pili ortamında ortalama bir kimyasal kararlılığa sahip olup, aynı zamanda da faz, mikro-yapı ısıl genleşme katsayısı bakımından diğer hücre elemanlarıyla bir uyum içindedirler (Zhu, 2003). Fakat saf LaCrO_3 malzemeler, düşük oksijen kısmi basınçlarında oksijene aç bir hale gelip, oluşan oksijen boşlukları elektron geçişini kısıtlamaktadır. Bu yüzden saf LaCrO_3 ’ün elektrik iletkenliği, KOYP için yeterli olmayıp ek malzemelerle geliştirilmesi zorunlu görülmektedir.

Seramik interkonektörlere alternatif olarak yüksek ısı dayanıklı nikel, kobalt ve demir, krom eklentili, metalik alaşımlar kullanılmaktadır.

Metalik interkonektörler yüksek gaz hapsedebilme kapasitesine sahip olduğu gibi aynı zamanda da interkonektör yüzeyinde oluşan Cr_2O_3 tabakasından dolayı yüksek oksitlenme dayanıklılığı göstermektedir. Aynı zamanda düşük maliyet ve üretim kolaylığı gibi avantajlarıyla ön plana çıkmaktadır. Metalik interkonektörler arasında en

çok dikkat çeken ise Fr-Cr alaşımlardır. Bu alaşımlar üzerlerinde oluşan krom oksit (Cr_2O_3) tabakasından dolayı anot ve katot gazları ortamında iyi bir kimyasal kararlılığa sahip oldukları gibi Ni veya Co alaşımlarıyla karıştırıldıklarında üretim maliyetlerinin düşmesi yanında çok iyi işlenebilirlik göstermektedirler. Fakat yüksek sıcaklıkta buharlaşan krom oksit katodun katalitik özelliklerini bozmaktadır. Son zamanlarda artık metalik interkonektör malzemesi olarak Crofer22 APU ve Haynes 230 dikkat çekmektedir (Zhenguo vd., 2005).

3.3 KOYP Yapısal Malzemeleri

3.3.1 Elektrolit

KOYP sisteminin verimini ve ömrünü belirleyen en önemli sistem elemanı elektrolittir. KOYP elektrolitinin sistem içindeki rolü katotta oluşan oksijen iyonlarını anoda transfer etmektir. Bu yüzden elektrolit KOYP çalışma koşullarında yüksek oksijen iyonu iletkenliğine sahip olmalıdır. KOYP elektrolitinin sahip olması gereken diğer özellikler şöyle sıralanabilir:

- Gaz sızdırmazlığı,
- Gözeneksiz bir yapı,
- Elektronik yalıtkanlık,
- Kimyasal kararlılık ve diğer sistem elemanlarıyla kimyasal uyumluluk,
- Ani ısı değişimlerine dayanıklılık,
- Diğer sistem elemanlarına yakın bir ısı genleşme katsayısı

Klasik bir KOYP'de en yaygın olarak kullanılan elektrolit malzemesi itriyum oksit ile dengelenmiş zirkonyum oksittir. İtريyum oksit ile dengelenmiş zirkonyum oksit (YSZ: $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$) yüksek oksijen iyon iletkenliğine sahip olup aynı zamanda elektronik olarak yalıtkanlıktır (Singhal, 2000; Chan vd., 2003). Ayrıca çok iyi kimyasal kararlılık (Sammes vd., 1999; Du ve Sammes, 2001) ve iyi mekanik özellikler göstermektedir (Lee vd., 2005; Komine vd., 2005). Fakat kabul edilebilir iyonik iletkenlik değeri 1000°C civarındaki çalışma sıcaklıklarında sergilemektedir. Yapılan

çalışmalarda 8YSZ'nin (%8 mol Y_2O_3 ile dengelenmiş ZrO_2) bu sıcaklıklarda en yüksek iyonik iletkenliğini gosterdiği rapor edilmiştir (Higuchi, 2005a; Higuchi, 2005b).

Literatürde elektrolit malzemesi olarak YSZ nin yanında nispeten daha düşük sıcaklıklarda iyonik geğergenlik gosteren skandiyum ile dengelenmiş zirkonya (ScSZ) gibi malzemelerde kullanılmaktadır (Haering vd., 2005; Li vd., 2006). Son zamanlarda ScSZ daha düşük sıcaklıklarda YSZ ye göre daha iyi elektriksel iletkenlik ve kimyasal kararlılık sunmasıyla ön plana çıkmaktadır.

3.3.2 Katot

Literatürde KOYP katot üzerine yapılan ilk çalışmalarda katot malzemesi olarak LSM ön plana çıkmıştır. LSM tek başına katot olarak uygulandığında çok düşük performans gözlemlenmiştir. Bunun yerine iyon iletkenliği gosteren malzemeler (genellikle elektrolit malzemesi) ile karıştırılıp elektrolit üzerine uygulandığında yüksek performans artışları rapor edilmiştir. Bu durum gerek elektrolit ile daha iyi tutunma gerekse de üçlü faz bölgelerinin artması ile açıklanmaktadır. Bu malzemelerin MEG üretiminde YSZ elektrolit üzerine uygulandıkları zaman en büyük problemin yüksek sıcaklıkta sinterleme sırasında oluşan ikincil fazlar olduğu dikkat çekmektedir. Katot malzemesinden sinterleme sırasında elektrolite transfer olan iyonlar burada elektrolit ile reaksiyon sonucunda istenilmeyen ve yüksek direnç gosteren $La_2Zr_2O_3$ ve $SrZrO_3$ gibi fazlar açığa ıkarmaktadırlar(Jordan vd., 2008; Shiono vd., 2004). Bu durum performansta ciddi kayıplara sebep olmaktadır. Bu problemin önüne YSZ üzerine özellikle gadolinyum katkılı seryum (GDC) gibi katotla reaksiyon vermeyen ara tabakalar işlenerek geçilmektedir. Öte yandan GDC'nin YSZ ile ısıl genleşme uyumsuzluğu ikincil bir problem teşkil etmektedir.

3.3.3 Anot

Hem yüksek sıcaklık katı oksit yakıt pillerinde hem orta sıcaklık katı oksit yakıt pillerinde temel anot malzemesi olarak nikel Ni kullanılmaktadır. Nikel yüksek iyonik iletkenlik ve hidrojen oksidasyonunda iyi bir katalitik aktivite göstermektedir (Steele, 1996).

KOYP de kullanılacak anodun başlıca şu özelliklere sahip olması gerekmektedir.

- Yakıt oksitlenmesi için elektro-kimyasal reaksiyon alanları oluşturmak
- İyi bir iyonik ve elektronik iletkenlik
- Pilin çalışma koşullarında diğer sistem elemanları ile kimyasal uyumluluk
- Ucuz ve kolay üretilbilir olması

Bu özelliklere sahip olabilecek en uygun anot malzemesi kompozit malzemeler olarak ön plana çıkmaktadır. Kompozit anot malzemeler ise genel olarak metal ve oksit malzemelerden oluşmaktadır. Metal malzeme, yakıt oksitlenme katalizörü görevini üstlendiği gibi anoda elektrik iletkenliği kazandırmakta, oksit malzeme ise anodun gözenekli yapısında iskelet görevini üstlenip oksit iyonlarının elektrolite geçmesini sağlamaktadır ve oksit malzeme aynı zamanda genellikle elektrolitle uyum içinde olması için elektrolit malzemesiyle aynı olarak seçilmektedir.

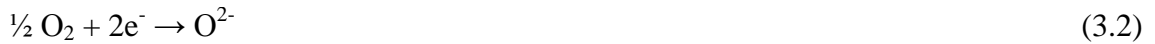
KOYP’de anot malzemesi olarak en yaygın NiO-YSZ kompoziti kullanılmaktadır. YSZ fazı anoda iyonik iletkenlik, Ni faz ise elektronik iletkenlik kazandırmaktadır. Ayrıca YSZ fazı elektrolit ile ısıl genleşme katsayısı uyumunu ve iyi bir performans için üçlü faz bölgelerinin artmasını da sağlamaktadır.

Literatürde (Tietz vd., 2000) ticari NiO-YSZ’leri yüzey alanı, tanecik boyutu dağılımı, morfoloji ve sinterlenme açısından geniş bir kapsamda ele almışlardır. Anot yapısını ve performansını etkileyen en önemli parametre tane boyut ve dağılımı olarak verilmiş, başlangıçta iyi bir malzeme seçimiyle ya da ısıl işlemler sonrası bu özelliklerin istenilen çığaya çekilebileceği ifade edilmiştir. Diğer parametreler anot sinterleme sıcaklığı, anot tabakası kalınlığı, Ni içeriği ve gözenek oluşturmak için kullanılan grafit malzemeler olarak ortaya konulmuştur.

3.4 Yakıt Pili Termodinamiği

3.4.1 Açık devre potansiyeli

Hidrojen ile çalışan bir KOYP için toplam reaksiyon denklemi aşağıdaki gibi ifade edilmektedir:



Toplam reaksiyon denklemi ele alındığında maksimum teorik iş molar Gibbs serbest enerjideki değişime eşit olmaktadır:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (3.4)$$

Yakıt pili termodinamiği için Timurkutluk (2007) tezinde açık devre voltajını ve kayıpları aşağıda ki gibi ele almıştır.

‘‘Yukarıdaki denklemde ΔH teorik olarak elde edilebilecek kayıpsız durumdaki maksimum toplam enerjiyi ya da entalpi değişimini ifade ederken, T Kelvin cinsinden sıcaklığı ve ΔS reaksiyonun entropi değişimini göstermektedir.

Anot ve katot elektrokimyasal reaksiyonları (3.1 ve 3.2) göz önüne alınırsa, üretilen bir molekül suya karşılık devreden 2e^- geçtiği görülmektedir. Molar olarak bu durum, iki mol elektron veya Avagadro sayısını göstermek üzere $2N$ tane elektron olarak ifade edilebilir.

O halde bir elektronun yükü $-e$ olarak kabul edilirse, devreden geçen akım aşağıdaki gibi hesaplanmaktadır.’’

$$I = -nNe = -2Ne = -2F \quad (3.5)$$

Denklem (3.5)'de F ve n sırası ile bir mol elektronun yükünü ifade eden Faraday sabiti ve transfer olan elektronların mol sayısını göstermektedir. Toplam güç Gibbs serbest enerji değişimine eşit olacağından toplam güç:

$$P = \Delta G = V.I \quad (3.6)$$

Elde edilen akım ifadesi Denklem (3.6)'da yerine yazılıp, voltaj için düzenlendiğinde aşağıdaki eşitlik elde edilmektedir.

$$V = \frac{-\Delta G}{2F} \quad (3.7)$$

Burada V açık devre potansiyelini göstermekte olup kayıpsız veya tersinir pil voltajını ifade etmektedir. Denklemde açık devre potansiyeli her ne kadar devreden geçen elektron sayısına bağlı olarak görülsede, ΔG teriminden dolayı çalışma sıcaklığı, maddelerin basınç ve konsantrasyonlarına da dolaylı olarak bağlı olmaktadır. ΔG hidrojen ile çalışan KOYP için aşağıdaki eşitlikten hesaplanmaktadır:

$$\Delta G = \Delta G^0 - RT \ln \left(\frac{P_{H_2}(P_{O_2})^{1/2}}{P_{H_2O}} \right) \quad (3.8)$$

“Burada ΔG^0 , R ve p sırası ile standart şartlardaki Gibbs serbest enerji değişimini, ideal gaz sabitini ve maddelerin kısmi basınçlarını göstermektedir. Denklem (3.8)'deki ΔG ifadesi Denklem (3.7)'de yerine yazılırsa, Nernst voltajı olarak da ifade edilen açık devre potansiyeli eşitliği elde edilmektedir.”

$$V_{nerst} = -\frac{\Delta G^0}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{O_2}(P_{H_2})^2}{(P_{H_2O})^2} \right) \quad (3.9)$$

3.4.2 Ohmik kayıplar

Bu tür kayıplar direnç kaybından dolayı olan kayıp olarak da bilinir. Bu kayıplar elektrolitteki iyonların akışına gösterilen dirençten ve elektrot malzemesi içerisinden akıp geçen elektronun akışına gösterilen dirençten meydana gelir. Elektronik kayıplar interkonektör ve elektrotlarda, iyonik kayıplar ise elektrolitte ortaya çıkmaktadır. Ohmik kayıplardan kaynaklanan voltaj kaybı aşağıdaki gibi hesaplanmaktadır:

$$\eta_{ohm} = i \cdot R \quad (3.10)$$

Burada i ve R sırası ile akım yoğunluğu (A/cm^2) ve hücrenin $1cm^2$ 'si başına düşen direnci ifade eden area specific resistance(ASR) alana özgül direnci göstermektedir.

3.4.3 Konsantrasyon kayıpları

Yakıt ve oksitleyicinin akış kanalları boyunca sürekli tüketimi, yakıt ve oksitleyici akış kanalları içerisinde bu maddelerin oranlarının düşmesine neden olmaktadır. Konsantrasyondaki bu değişim anot ve katot kanallarındaki sırası ile hidrojen ve oksijenin kısmi basınçlarında da düşmelere sebep olmaktadır. Bu basınç düşmeleri hücre voltajını da düşürmekte olup konsantrasyon kayıpları olarak adlandırılmaktadır. ‘‘Konsantrasyon kayıplarından kaynaklanan toplam voltaj kaybı aşağıdaki eşitlikten hesaplanmaktadır:

$$\eta_{kon} = -\frac{RT}{nF} \left[\frac{1}{2} \ln \left(1 - \frac{i}{i_{lm}^k} \right) + \ln \left(1 - \frac{i}{i_{lm}^a} \right) - \ln \left(1 + \frac{P_{H_2} \cdot i}{P_{H_2O} \cdot i_{lm}^a} \right) \right] \quad (3.11)$$

Yukarıdaki denklemde i_{lm}^k ve i_{lm}^a sırası ile katot ve anot sınır akım yoğunluklarını göstermekte olup diğer parametreler önceki bölümlerde açıklanmıştır.’’ Katot sınır akım yoğunluğu, oksijenin tamamen tüketildiği ve katot/elektrolit yüzeyindeki oksijen kısmi basıncının sıfır olması durumundaki akım yoğunludur. Benzer şekilde anot sınır akım yoğunluğu, hidrojenin tamamen tüketildiği ve anot/elektrolit yüzeyindeki hidrojen kısmi basıncının sıfır olması durumundaki akım yoğunludur. Her iki parametre de gözeneklilik gibi elektrotların mikro yapısı ile doğrudan ilişkilidir.

3.4.4 Aktivasyon kayıpları

Bütün kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleşmesi için bir eşik enerji değeri bulunmaktadır. Aktivasyon kayıpları bu enerji değerini yenmek için gerekli olan ekstra voltajdır.

$$\eta_{akt} = \frac{RT}{2\alpha_a F} \ln \left(\frac{i}{i_{exc}^a} \right) + \frac{RT}{2\alpha_k F} \ln \left(\frac{i}{i_{exc}^k} \right) \quad (3.12)$$

‘‘Yukarıdaki denklemdeki en önemli terimler değişim akım yoğunlukları (anot ve katot için sırası ile i_{exc}^a ve i_{exc}^k) ve şarj transfer sabitleridir (anot ve katot için sırası ile α_a ve α_c). Her ikisi de elektrot malzemesine ve elektrokimyasal reaksiyonun tipine göre değişmektedir. ‘‘

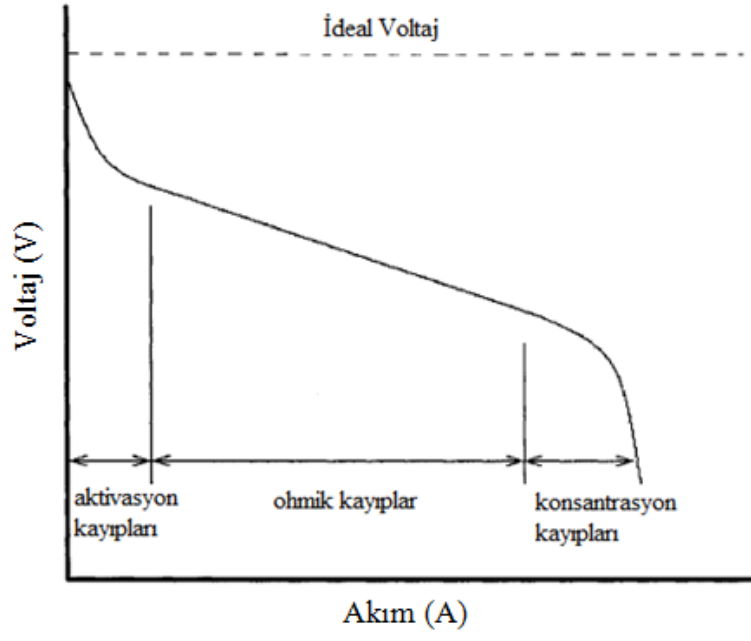
3.4.5 Pil performansı

Kayıplar Nernst voltajından çıkarıldığında gerçek pil voltajı hesaplanabilir:

$$\eta_{gercek} = V_{nerst} - \eta_{ohm} - \eta_{kon} - \eta_{akt} \quad (3.13)$$

Akım yoğunluğu voltaj grafiğinin (şekil 3.5 I-V eğrisi) başlangıç kısmında küçük bir voltaj düşmesi dikkat çekmektedir. KOYP ele alındığında yüksek çalışma sıcaklıkları hızlı reaksiyon kinetiğini oluşturduğu için aktivasyon kayıpları diğer yakıt pillerine göre daha düşüktür. Ayrıca aktivasyon kayıplarını daha da azaltmak için daha büyük katalizörler kullanılabilir. Konsantrasyon kayıpları ise aktivasyon kayıplarının aksine yüksek akım yoğunluklarına daha baskın olup, grafikte ani voltaj düşümü şeklide gösterilmiştir.

Yüksek akım yoğunluklarında çalışan bir KOYP de elektrotların ihtiyaç duyduğu miktarlarda hidrojen veya oksijeni sisteme beslemek mümkün olmamaktadır. Saf oksijen yerine hava kullanımı konsantrasyon kayıplarını arttırmaktadır. Orta akım yoğunluklarında ise ohmik kayıplar daha baskın olmaktadır. Bu durum grafikteki lineer bölgede gösterilmiştir.



Şekil 3.5 Yakıt pili akım voltaj grafiği

BÖLÜM IV

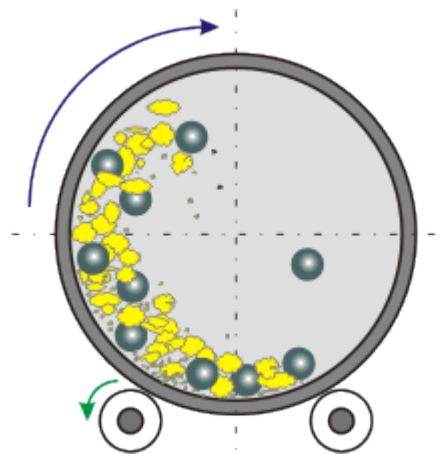
MATERYAL METOT

Bu tez kapsamında anot destekli KOYP de meydana gelen ‘warpage’ eğrilik problemi giderilmeye çalışılmış ve mekaniksel iyileştirmenin yanında performansta önemli bir ölçüt olan elektrolit kalınlığı başarılı bir şekilde inceltilmiş performans artırılmıştır. Ayrıca tez kapsamında yapılan deneylerde optimizasyon işlemleri ScSZ (skandiyum katkılı zirkonya) elektrolit için yapılmıştır. Tüm bu çalışmalar Niğde Üniversitesi Yakıt Pilleri laboratuvarı kullanılarak yapılmıştır.

4.1 Materyal

4.1.1 Bilyalı değirmen ve şerit döküm

Anot destekli KOYP imal edilebilmesi için gerekli olan malzemelerin (anot ve elektrolit tozları, çözücü, bağlayıcı, dağıtıcı ve gözenek yapıcı gibi) homojen bir biçimde karıştırılması için belirli bir süre uygulanan işlemdir. Şekil 4.1 de bilyalı değirmen temsili olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.1 Bilyalı değirmen

Anot destekli KOYP imal edilebilmesi için gerekli olan malzemeler önceki çalışmalarda optimize edilmiş miktarları ile birlikte çizelge 4.1 de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Anot destekli KOYP imal etmek gerekli malzemeler ve miktarları

	Anot 20 gr için (NiO)	Elektrolit 20 gr için (YSZ)
Çözücü(ethanol+toluen)	20 gr	15 gr
Bağlayıcı	2,5 gr	2 gr
Plastikleştirici	2 gr	2 gr
Gözenek yapıcı (karbon)	2 gr	Yok
Gözenek yapıcı (nişasta)	Yok	Yok

Homojen bir karışım elde edebilmek için tabloda verilen malzemeler bilyalı değirmende 36 saat süre karıştırılmıştır. Hazırlanan karışımların istenilen kalınlıklarda şeritler halinde elde edilebilmesi için şerit döküm cihazı kullanılmıştır. Fotoğraf 4.1 de gösterilmiştir.



Fotoğraf 4.1 Şerit döküm cihazı

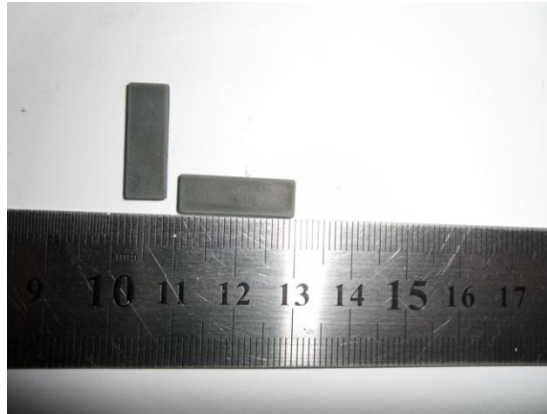
4.1.2 Dilatometre cihazı

Farklı sinterlenme özelliklerine sahip tozların çekme miktarları (dL/L0) ile çekme hızlarının (dL/dt)/(1/min) zamana ve sıcaklığa bağlı değişimlerinin elde edilebilmesi için kullanılmıştır. Fotoğraf 4.2 de dilatometre cihazı gösterilmiştir.



Fotoğraf 4.2 Dilatometre cihazı

Farklı karışım oranlarına sahip numuneler (standart DIL numunesi 2x0,7 mm uzunluk X genişlik) laminasyon yöntemi ile oluşturulmuş ve dilatometre cihazı ile çekme hızları elde edilmiştir. Fotoğraf 4.3 de test için hazır hale getirilmiş DIL numunesi gösterilmiştir.



Fotoğraf 4.3 Dilatometre test numunesi

4.1.3 Ekran baskı cihazı

Ekran baskı cihazı anot destekli KOYP imalatında gerek elektrolit gerek katot kısımlarının oluşturulduğu cihazdır. Tez kapsamında imal edilen tüm hücrelerde elektrolit şerit döküm cihazı kullanılarak katot ise ekran baskı cihazı kullanılarak uygulanmıştır.

Üretilen tüm anot destekli hücrelerin katot (LSM/ScSZ) kısımları ekran baskı cihazı ile anot destekli elektrolit üzerine yaklaşık 30 μm kalınlığında olacak şekilde yerleştirilmiştir. Fotoğraf 4.4 de ekran baskı cihazı gösterilmiştir.



Fotoğraf 4.4 Ekran baskı cihazı

4.1.4 Yakıt pili test düzeneği

Üretilen anot destekli KOYP performans analizlerinin yapıldığı birimdir. Fotoğraf 4.5 de test düzeneği gösterilmiştir. Üretilmiş olan tüm anot destekli hücrelerin akım voltaj (I-V), akım güç yoğunluğu (I-P) grafikleri bu düzenek yardımı ile elde edilmiştir.



Fotoğraf 4.5Yakıt pili test düzeneği

4.2 Metot

4.2.1 Şerit döküm/laminasyon/birlikte sinterleme

Literatür araştırmalarında en fazla şerit döküm/laminasyon/birlikte sinterleme metodu kullanılarak anot destekli KOYP hücresi imal edildiği saptanmıştır. Tez kapsamında tüm anot destekli KOYP leri bu metot kullanılarak imal edilmiştir.

Tablo 4.1 de verilen malzemeler homojen bir biçimde karıştırıldıktan sonra manyetik karıştırıcıda yaklaşık 3 saat hava ortamında alkol uçurma işlemi yapıldıktan sonra mylar (polyethylene terephthalate: PET) film üzerine dökülerek anot, anot işlevsel tabaka ve elektrolit şeritleri elde edilmiştir. Fotoğraf 4.6 da elde edilen şerit filmler gösterilmiştir.



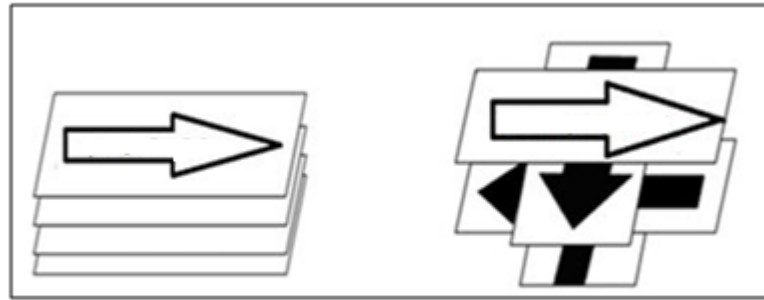
a

b

Fotoğraf 4.6 (a) Elektrolit şerit film (b) anot şerit film

4.2.2 Laminasyon

Elde edilen şeritler üst üste konularak hücreyi oluşturan farklı katmanlar (anot destek tabaka ADT ve anot işlevsel tabaka AİT) bu yöntemle elde edilmiştir. Hücreyi oluşturan katmanların değişik kenarlarında kalınlık farkı oluşmaması için şekil 4.2 de gösterilen metot uygulanmıştır.



a

b

Şekil 4.2 Şerit döküm hareket yönü (a) 90° çevirme işlemi ile yığın oluşturma(b)

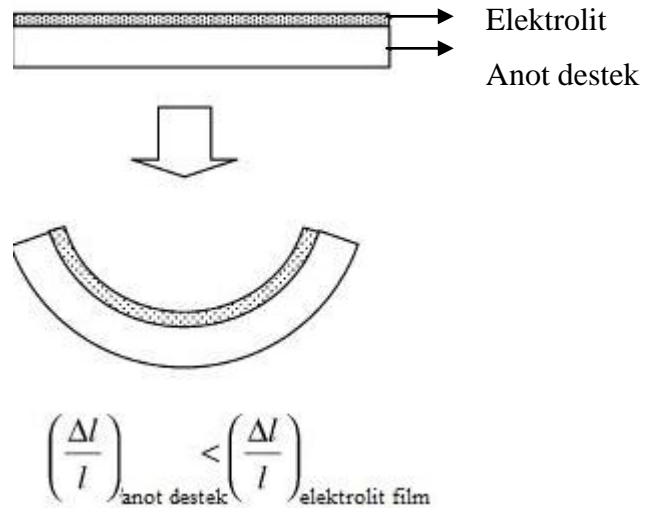
Şeritler şekil 4.2 de gösterildiği gibi laminasyon işlemine tabi tutulmuş ve ardından izostatik olarak 80 MPa 10 dk. süresince preslenmiştir. Fotoğraf 4.7 de laminasyon işlemi bitirilmiş pişirilmemiş anot destekli elektrolit gösterilmiştir.



Fotoğraf 4.7 Laminasyon işlemi sonrası preslenmiş anot destekli elektrolit

4.2.3 Birlikte sinterlenme

Hücreyi oluşturan katmanlar ADT, AİT ve elektrolit izostatik olarak birlikte preslendikten sonra yüksek sıcaklık sinterleme fırınlarında 1400 °C de 3 saat süresince sinterlenmiştir. Bu işlem sonunda şekil 4.3 de sembolize edilmiş problem ‘warpage’ yamukluk meydana gelmektedir. Δl_{vel} sırası ile uzama farkı ve ilk boy uzunluğunu göstermektedir.



Şekil 4.3 Birlikte sinterleme sonucunda oluşan eğilme

4.3 Deneysel Çalışma

Tez kapsamında yapılan anot destekli KOYP üretim deneyleri ile dilatometre deneyleri Niğde Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü Hidrojen Teknolojileri Laboratuvarında, performans analizleri ise Isı Transferi ve Yakıt Pilleri Laboratuvarında yapılmıştır. Deneysel çalışma bölümü iki konu başlığı altında toplanmıştır.

4.3.1 Hücre katmanlarının çekme davranışlarının belirlenmesi

Problem1: Eğrilik

- Mevcut üretilen anot destekli KOYP hücresini meydana getiren tabakaların çekme davranışlarının deneysel olarak tespiti,
- Elektrolit tozlarının kalsine işlemine tabi tutularak çekme davranışlarına etkisinin saptanması,
- ADT ve AİT karışım oranlarının değiştirilerek çekme hızlarının tespiti

Hücrede meydana gelen eğilmenin giderilmesi hususunda farklı çekme hızlarına sahip tabakaların çekme hızlarının birbirlerine yaklaştırılması düşünülmüştür. Bu sebeple en ince katman olan elektrolitin çekme hızı referans kabul edilmiştir. Dolayısı ile ADT ve AİT çekme hızlarının elektrolit çekme hızına yaklaştırılması için çalışmalar yapılmıştır. Çizelge 4.2 de yapılan deneyler ve test edilen malzemelerin karışım oranları gösterilmiştir.

Çizelge 4. 2ADT ile AİT karışım oranları ve elektrolit kalsine deneyleri

	Anot destek	Anot işlevsel tabaka	Elektrolit
Deney 1	%30-70-NIOA-ScSZ		
Deney 2	%40-60-NIOA-ScSZ		
Deney 3	%50-50-NIOA-ScSZ	%50-50-NIOF-ScSZ	
Deney 4	%60-40-NIOA-ScSZ	%60-40-NIOF-ScSZ	
Deney 5	%70-30-NIOA-ScSZ	%70-30-NIOF-ScSZ	
Deney 6			ScSZ kalsine

Çizelgede bulunan NiOA iri tanecik boyutuna(BET 3) sahip anot tozunu ve NiOF ince tanecik boyutuna(BET 12) sahip anot tozunu ifade etmektedir.

4.3.2 Elektrolit kalınlığının azaltılması

Problem 2:Düşük performans

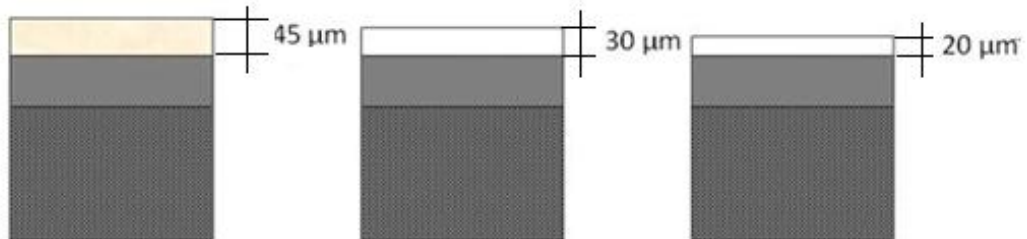
- Anot destekli KOYP için performansta en önemli parametrelerden biri olan elektrolit kalınlığının azaltılması

Şerit döküm yöntemi ile mylar film üzerine dökülen elektrolit belirli bir incelikten sonra mylar film üzerinden el ile yırtılmadan çıkarılamamıştır. Mekanik pres kullanılarak mylar üzerindeki elektrolit el değmeden AİT üzerine yerleştirilmiştir. Dolayısı ile istenilen incelikte döküm yapılamama problemi ortadan kalkmış ve elektrolit daha da inceltilerek performans artışı sağlanmıştır. Elektrolit döküm kalınlığı ile ilgili deneyler çizelge 4.3 te gösterilmiştir. Şekil 4.4 de test edilen tabaka kalınlıkları şematik olarak gösterilmiştir.

Çizelge 4. 3Farklı döküm kalınlıklarında imal edilen elektrolit deneyleri

Deney 1	45 μm ScSZ
Deney 2	30 μm ScSZ
Deney 3	20 μm ScSZ
Deney 4	10 μm ScSZ*

*şerit döküm sınırlarını aştığı için elektrolit mylar üzerinde homojen dağılım göstermemiştir bu sebeple performans ölçümleri yapılamamıştır.



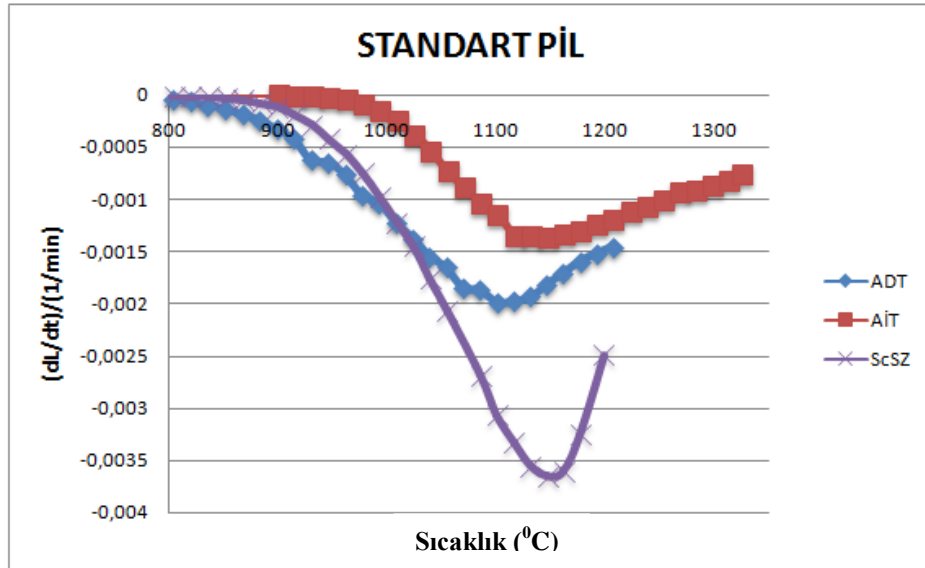
Şekil 4.4Farklı elektrolit döküm kalınlıklarına sahip anot destek

BÖLÜM V

BULGULAR ve TARTIŞMA

5.1 Karışım Optimizasyonu

Bu çalışmada anot destek tabakası, anot işlevsel tabaka ve elektrolit tabakanın birlikte sinterlenmesi ile anot destekli KOYP hücresi üretim prosesi ve performans optimize edilmiştir. Birlikte sinterleme sırasında en önemli problem tabakalar arasında ki ısıl genleşme farkıdır. Bu nedenle tüm tabakalarda malzemelerin hangi sıcaklıklarda nasıl davrandığının tespit edilmesi gerekmektedir. Şekil 5.1 de standart elektrolit destekli KOYP hücresi karışım oranlarında oluşturulmuş anot destekli KOYP farklı katmanlarının sıcaklıkla değişen çekme hızları grafiği gösterilmiştir. Karışım optimizasyon deneyleri yapılmadan önce standart üretilen 100 cm² alanlı hücre incelenmiş ve hücreyi oluşturan katmanların çekme hızları dilatometre yardımı ile belirlenmiştir. Şekil 5.1 incelendiğinde ADT 800 °C den hemen sonra sinterlenmeye başlarken elektrolit ve AİT sırası ile 900 °C ve 1000 °C civarında sinterlenmeye başlamıştır. Ayrıca elektrolitin çekme hızının, anot destek tabaka ve anot işlevsel tabaka çekme hızlarından çok yüksek olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 5.1 Standart anot destekli KOYP oluşturan katmanların çekme hızı

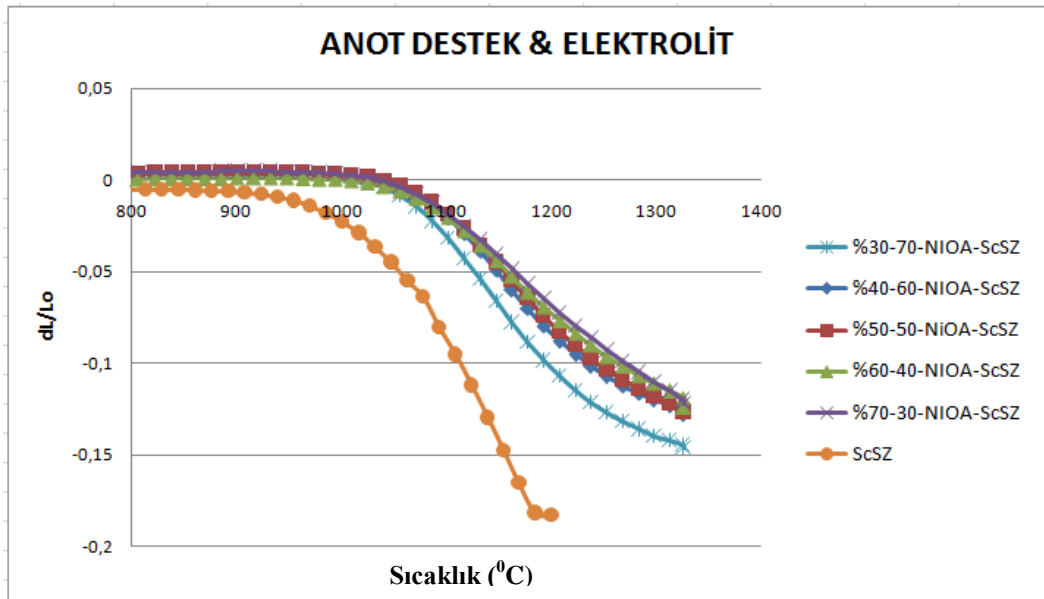
Dolayısı ile birlikte sinterleme işlemi sonunda hücrede eğrilik meydana gelmiştir. Fotoğraf 5.1 de 100 cm² alanlı anot destekli elektrolitte meydana gelen eğrilik gösterilmiştir.



Fotoğraf 5.1 Birlikte sinterleme işlemi sonrası oluşturulmuş 100 cm² alana sahip anot destekli elektrolit

Fotoğraf 5.1 de elektrolit ve anot arasında ki farklı sinterlenme özelliklerinden dolayı oluşmuş eğrilik net bir şekilde gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.2 de gösterilen deneyler sonucu tespit edilen farklı karışım oranlarına sahip ADT ve elektrolit çekme miktarları ile çekme hızları sırası ile şekil 5.2 ve şekil 5.3 de gösterilmiştir.



Şekil 5.2 İri tanecik boyutlu NiO/ScSZ kompozit ve ScSZ elektrolit çekme miktarları

Anot destek katmanda daha çok dayanımın iyi olması ve madde konsantrasyonu geçişine imkân sağlayacak gözenekli bir yapı olması istenmektedir. Müller vd. (2002) çalışmalarında destek tabakada iri Ni anot ve elektrolit tozu kullanarak gaz geçişine imkân sağlayan yapı oluşturduklarını çalışmalarında bildirmişlerdir.

Şekil 5.2 de ki grafik ScSZ elektrolit ve farklı karışım oranlarında oluşturulmuş anot destek tabakaların sıcaklıkla boylarında meydana gelen değişimi göstermektedir. Fakat bu değişimin hangi sıcaklıkta hangi hız değeriyle gerçekleştiği anlaşılamamaktadır. Hücrede eğriliğe sebep olan durum; farklı ısıl genleşme katsayılarından dolayı tabakaların farklı sıcaklıklarda farklı çekme hızı göstermeleridir. Bu sebeple dilatometre yardımıyla elde edilen çekme miktarlarının (dL/Lo) zamana göre birinci türevi alınarak (dL/dt)/(1/min.) çekme hızları tespit edilmiştir. Elde edilen grafik aşağıda şekil 5.3 de gösterilmiştir. Şekil 5.2 ve 5.3 de ki grafikler yardımı ile belirlenen çekme davranışları çizelge 5.1 gösterilmiştir.

Çizelge 5.1Farklı karışım oranlarına sahip ADT ve elektrolit tabaka çekme davranışları

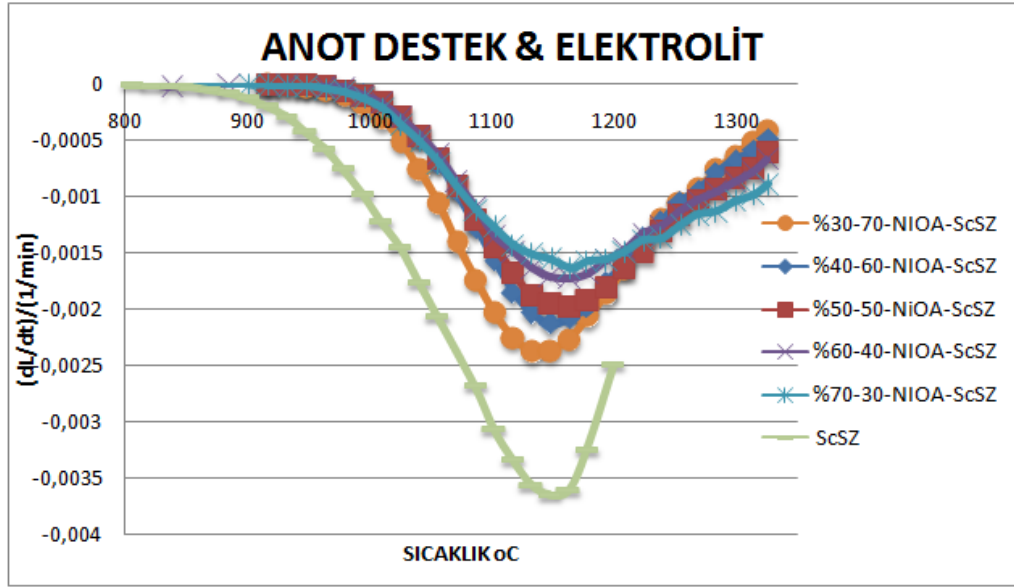
	Çekme miktarı dL/Lo	Çekme hızı (dL/dt)/(1/min)	Max. Çekme hızı sıcaklığı °C
%30-70-NiO-A-ScSZ	0.146	0.00237	1132
%40-60-NiO-A-ScSZ	0.128	0.00213	1147
%50-50-NiO-A-ScSZ	0.126	0.00198	1162
%60-40-NiO-A-ScSZ	0.124	0.00172	1162
%70-30-NiO-A-ScSZ	0.122	0.00163	1163
ScSZ	0.183	0.00361	1146

Şekil 5.2 de ki grafik incelendiğinde artan NiO-A içeriğiyle çekme miktarının azaldığı gözlemlenmiştir. Bu durum ScSZ elektrolit ve NiO kompozitin farklı IGK ile açıklanabilir. Literatürde hesaplanmış ısıl genleşme katsayıları ScSZ, Ni ve NiO için çizelge 5.2 de verilmiştir.

Çizelge 5.2 ScSZ elektrolit, Ni element ve NiO kompozit ısıl genleşme katsayıları

IGK	$\alpha/10^{-6} K^{-1}$	Ref.
ScSZ	10.9 α : 30-1000 oC	(Tietz F. 1997)
Ni	13.30 α : 20-800 oC	(Wang W. G vd., 2011)
NiO	13.80 α : 20-800 oC	(Wang W. G vd., 2011)

Şekil 5.3 de verilen grafikte, şekil 5.2 de hesaplanan çekme miktarlarının max. çekme hızına ulaştıkları sıcaklıklar ve çekme hızları verilmiştir. Grafik incelendiğinde ScSZ elektrolit max. çekme hızına 1146 °C sıcaklığında $3.61 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$ hızdeğeriyle ulaşmaktadır. Bu çekme hızı değeri ve sıcaklığına en yakın değerleri sırası ile %30-70 NiO-A-ScSZ ($2.37 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$ 1132 °C) ve %40-60 NiO-A-ScSZ ($2.13 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$ 1147 °C) karışım oranlarına sahip kompozit yapılar göstermiştir. Yine grafik incelendiğinde ScSZ elektrolit 900 °C sıcaklığından hemen sonra sinterlenmeye başlarken kompozit yapılar yaklaşık 1000 °C den sonra sinterlenmeye başlamıştır. Bu durum grafikte eğimin başladığı yerden itibaren ifade edilmektedir. İlave edilen organik eklentiler bu sıcaklıkta tamamen uçurulmuş olup tozlar birbiri ile yapışmaya başlayıp katı formu meydana getirmektedir.

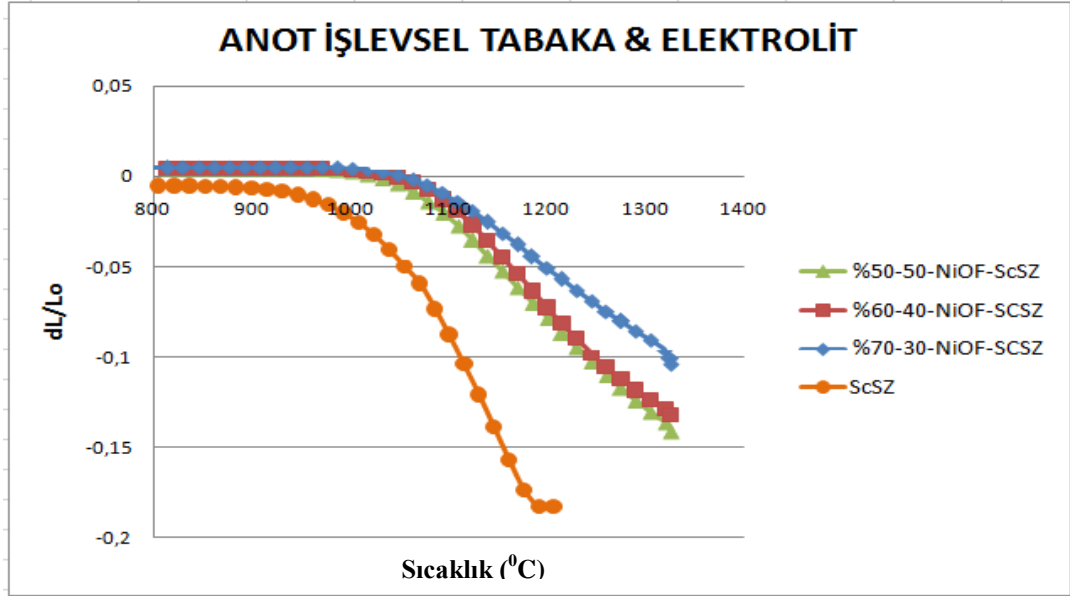


Şekil 5.3 İri tanecik boyutlu NiO/ScSZ kompozit ve ScSZ elektrolit çekme hızları

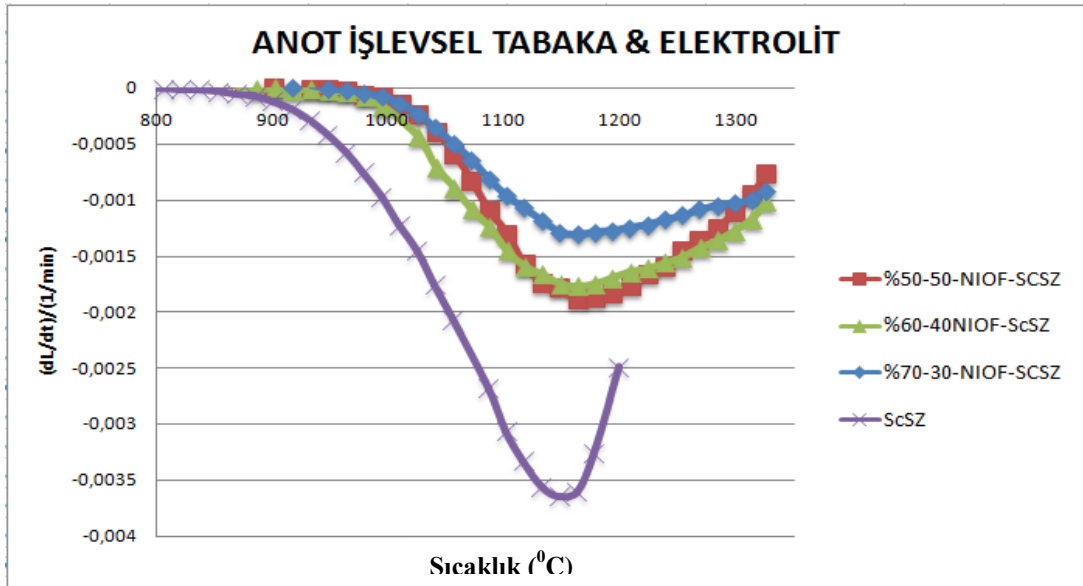
Yapılan anot destek karışım oranı optimizasyon deneylerinde en yakın çekme hızı değerine sahip olan %30-70 NiO-A-ScSZ oranı destek tabaka için uygun tabaka olarak belirlenmiştir. Farklı karışım oranlarına sahip AİT ve elektrolit çekme miktarları ile çekme hızları sırası ile şekil 5.4 ve şekil 5.5 te gösterilmiştir.

Anot işlevsel tabaka elektrolitin hemen altında ki tabaka olduğu için performans açısından önemli bir konumdadır bu sebeple AİT da NiO içeriğinin biraz daha fazla olması dolayısı ile elektriksel iletkenliğin fazla olması istenir. Yapılan karışım optimizasyon deneyleri AİT için %50-50 oranıyla başlatılmıştır.

Şekil 5.4 teki grafik ile şekil 5.2 deki grafik birlikte incelendiğinde daha ince tanecik boyutuna sahip tozlarla oluşturulmuş kompozitlerin çekme miktarları iri taneciklerle oluşturulmuş kompozitlerin çekme miktarlarından daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Fakat şekil 5.5 teki grafik şekil 5.3 teki grafik ile karşılaştırıldığında ince tanecik yapı kompozitler iri tanecik yapı kompozitlerden daha yavaş çekme hızı sergilemişlerdir.



Şekil 5.4 İnce tanecik boyutlu NiO/ScSZ kompozit ve ScSZ elektrolit çekme miktarları



Şekil 5.5 İnce tanecik boyutuna sahip NiO/ScSZ kompozit ve ScSZ çekme hızları

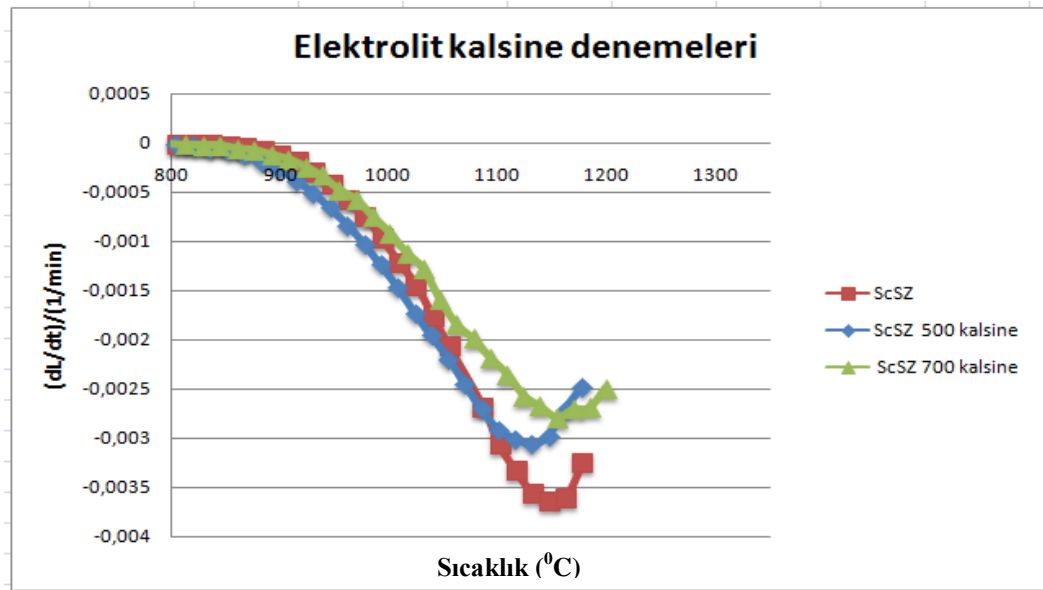
Çizelge 5.3 da anot işlevsel tabaka ve elektrolitin sinterlenme davranışları gösterilmiştir. ScSZ elektrolit çekme hızına en yakın çekme hızı ($1.89 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$ 1163 °C de) değeriyle %50-50-NiOF-ScSZ karışım oranına sahip kompozit göstermiştir.

Çizelge 5.3Farklı karışım oranlarına sahip AİT ve elektrolit tabaka çekme davranışları

	Çekme miktarı dL/Lo	Çekme hızı (dL/dt)/(l/min)	Max. Çekme hızı sıcaklığı 0 C
%50-50-NiOF-ScSZ	0.141	0.00189	1163
%60-40-NiOF-ScSZ	0.132	0.00170	1163
%70-30-NiOF-ScSZ	0.110	0.00131	1162
ScSZ	0.183	0.00361	1146

Bu karışım oranına sahip kompozit AİT için uygun tabaka olarak seçilmiştir. İri ve ince tanecik yapıları tozlar kullanılarak üretilen farklı karışım oranlarına sahip ADT ve AİT kompozitlerin çekme hızları birbirlerine yakın değerler sergilemişlerdir. Fakat elektrolit çekme hızının hala çok yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bu aşamadan sonra elektrolit çekme hızının azaltılarak ADT ve AİT ya yaklaştırılması düşünülmüştür.

Elektrolit çekme hızının anot tabakalarına yaklaştırılması için kalsine işlemi uygulanmıştır. Kalsine işlemi, tozların sinterlenmeye başladığı sıcaklıktan daha az bir sıcaklıkta ısı işleme tabi tutulduğu ve organik maddelerin uzaklaştırıldığı işlemidir. Şekil 5.6 da farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş elektrolit çekme hızları gösterilmiştir.

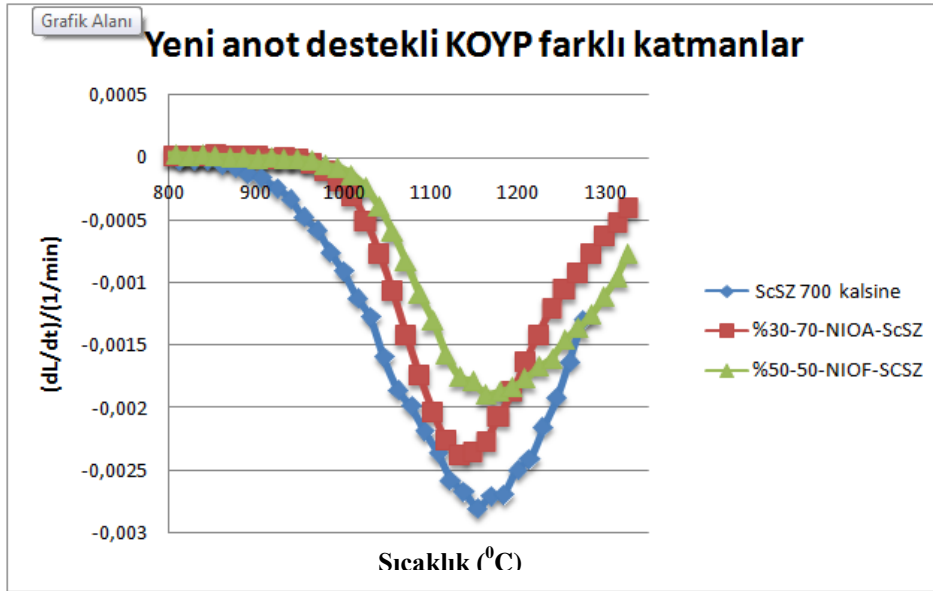


Şekil 5.6 ScSZ elektrolit farklı kalsine sıcaklıklarının çekme hızı etkisi

Şekil 5.6 grafiği incelendiğinde çekme hızı ADT ve AİT' ye göre yüksek olan elektrolit ($3.61 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$) 500 °C ve 700 °C sıcaklıklarda kalsine edilerek çekme hızı azaltılmıştır. Bu kalsine işlemi sırasında bazı tozların birleşerek tane oluşturmasından kaynaklanmaktadır. Literatürde Bao, W. Ve ark. (2005), yaptıkları çalışmalarında elektrolit tozlarını kalsine ettikten sonra toz boyutlarının arttığını ve çekme hızının azaldığını bildirmişlerdir.

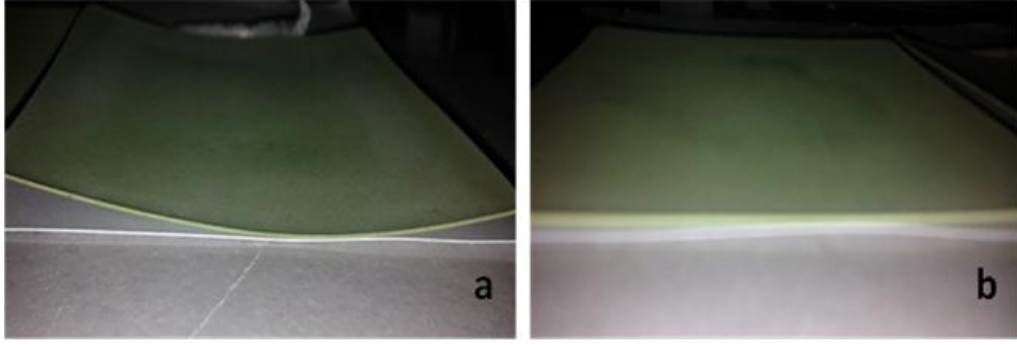
Kalsine deneylerinde 800 °C ve üstü sıcaklıklarda kalsine işlemleri yapıldığında tozlar sinterlenmeye başladığı için kalsine denemeleri 700 °C sıcaklıkta bitirilmiştir. Bu durum şekil 5.6 da eğimin başladığı sıcaklık noktasından anlaşılmaktadır. Deneyler sonucunda elektrolit çekme hızı ($3.61 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$) değerinden yaklaşık $2.7 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$ değerine azaltılmıştır.

Optimizasyon işlemleri sonucunda belirlenen yeni çekme hızları şekil 5.7 de gösterilmiştir. Elde edilen yeni hücrenin AİT çekme hızı yaklaşık $1.89 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$, ADT çekme hızı $2.37 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$, ve elektrolit çekme hızı $2.7 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$ değerlerinde hesaplanmıştır.



Şekil 5.7 Benzer çekme hızlarına sahip yeni anot destekli KOYP katmanları

Yukarıda belirlenen yeni çekme hızlarına sahip karışım oranları ile oluşturulan yeni ve eski anot destekli elektrolit fotoğraf 5.2 de gösterilmiştir.

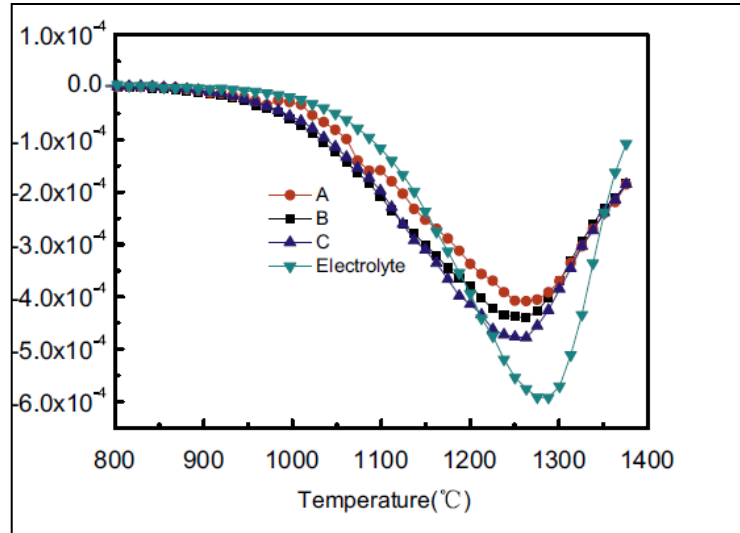


(a)

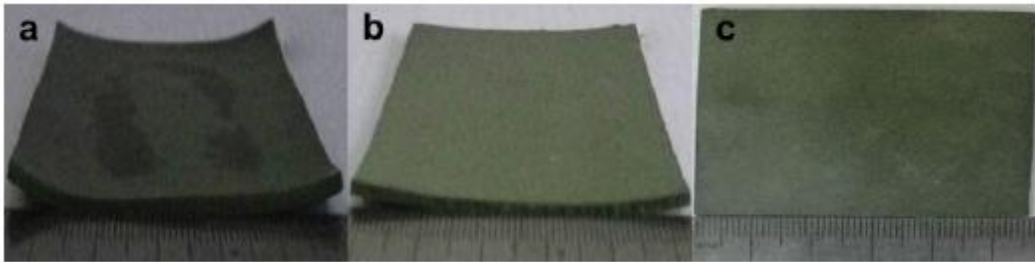
(b)

Fotoğraf 5.2(a)Eski eğri anot destekli elektrolit (b) yeni düz anot destekli elektrolit

Bulunan sonuçlar literatürde (Shen Z. vd., 2012) yaptığı çalışmalarla örtüşmektedir. Şekil 5.8 ve 5.9 da sırası ile farklı gözenek yapılarına sahip anotlar ile elektrolitin çekme hızları ve anot destek katmanlarda ki azalan eğrilik gösterilmiştir.



Şekil 5.8 Farklı gözenek yapılarına sahip anot ve yoğun elektrolit tabaka çekme hızı (Shen Z. vd., 2012)



Şekil 5.9 farklı gözenek yapılarına sahip anot destek katmanlar (Shen Z. vd., 2012)

Shen Z. vd.,(2012) çalışmalarında anot destek katman karışımındaki organik ilave edicileri ve gözenek miktarlarını değiştirerek hücrede meydana gelen eğriliği minimize etmişlerdir. Ayrıca çalışmalarında birlikte sinterlenme sıcaklığını kontrol altına alarak çekme hızı değişimlerini incelemişlerdir.

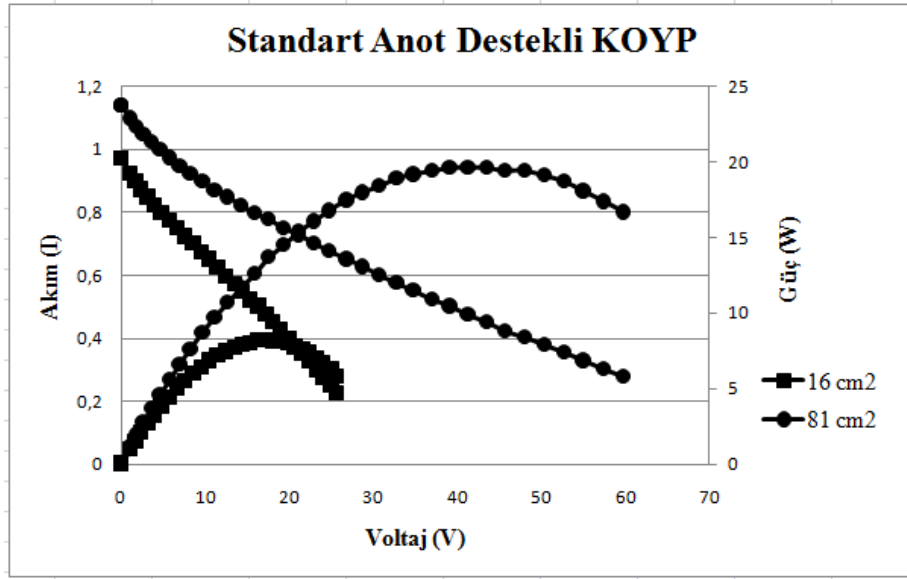
Yapılan deneyler ve sonuçlar literatürde ki çalışmalarla karşılaştırıldığında benzer sonuçlar göstermiştir. Hücrede meydana gelen eğrisellik çekme hızları optimize edilerek azaltılmış ve mekaniksel olarak dayanım iyileştirilmiştir.

5.2 Elektrolit Kalınlığının Azaltılması

Elektrolit kalınlığının azaltılması hem eğilmeyi azaltırken daha düşük iyonik direnç nedeniyle yakıt pili performansını iyileştirmektedir. Bu bölümde elektrolit kalınlığı 45 μm ve 20 μm arasında değiştirilmiştir.

Farklı kalınlıklarda elektrolitlerle önce 16 cm^2 aktif alana sahip hücreler imal edilmiş elde edilen deneyimle ardından 81 cm^2 aktif alanlı hücreler üretilmiştir.Şekil 5.10 da 16 cm^2 ve 81 cm^2 aktif alana ve 45 μm elektrolit kalınlığına sahip standart anot destekli hücrelerin akım-voltaj(I-V) ve akım-güç(I-W) grafiği gösterilmiştir.

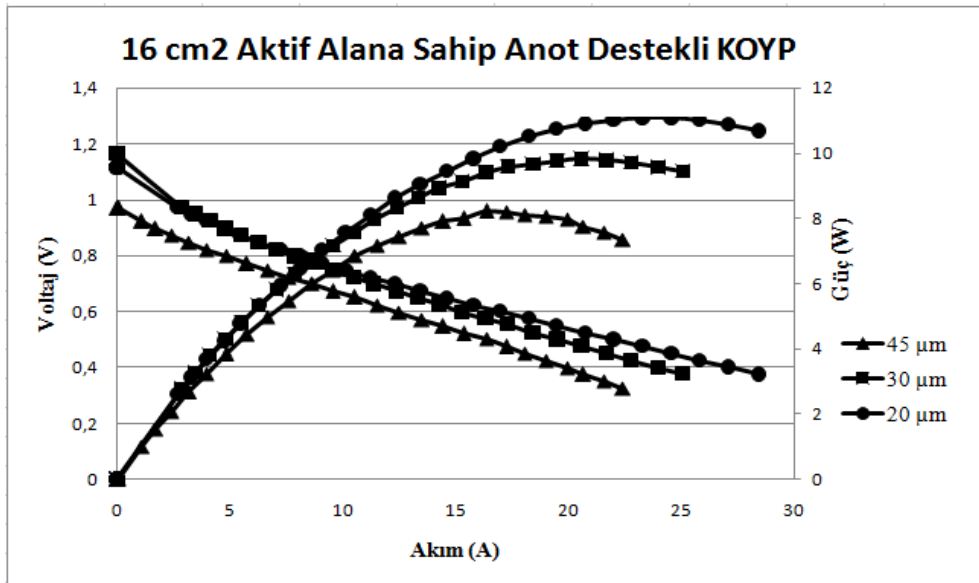
Hidrojen teknolojileri laboratuvarında üretilen standart 45 μm elektrolit kalınlığına sahip 16 cm^2 ve 81 cm^2 aktif alanlı anot destekli hücrelerin elektrokimyasal performans ölçümleri Isı transferi ve yakıt pilleri laboratuvarında Arbin Instrument yakıt pili test istasyonu kullanılarak yapılmıştır.16 cm^2 aktif alanlı hücre için 800 $^{\circ}\text{C}$ de 0.5L/dk kuru H_2 ve 1.2L/dk hava gönderilerek, 81 cm^2 aktif alanlı hücre için 800 $^{\circ}\text{C}$ de 1L/dk kuru H_2 ve 2.5 L/dk hava gönderilerek testler yapılmıştırve sırası ile 8.1 W, 19.6 W güç elde edilmiştir.



Şekil 5.10 Standart anot destekli KOYP performans eğrileri

Elektrolit kalınlığının azaltılması suretiyle performans artışı gerçekleştirilmesi için Mylar film üzerine sırası ile 45 μm , 30 μm ve 20 μm döküm kalınlıklarında ScSZ elektrolit dökülmüş ve hava ortamında yaklaşık 30 dk. kurutulmuştur.

Bölüm 4 de anlatılan metotlar uygulanarak üretilen 16 cm^2 aktif alanlı hücrelerin 800 $^{\circ}\text{C}$ de ki performans eğrileri şekil 5.11 de gösterilmiştir. Ayrıca taramalı elektron mikroskobu yardımı ile elde edilen kesit görüntüleri fotoğraf 5.3 de verilmiştir.

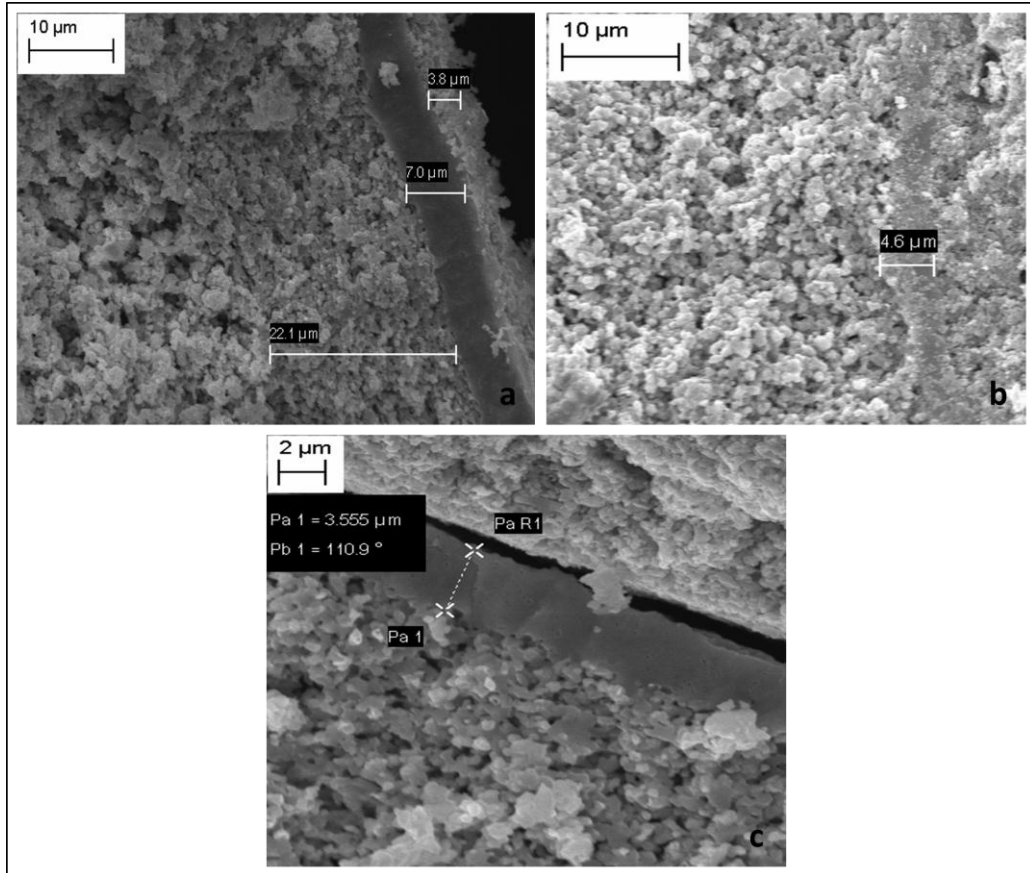


Şekil 5.11 Farklı elektrolit kalınlıklarındaki 16 cm^2 aktif alanlı pil performans eğrileri

Şekil 5.11 de ki grafik incelendiğinde azalan elektrolit kalınlığı ile birlikte performansta artış meydana geldiği gözlemlenmiştir. İncelen elektrolit kalınlığı ile birlikte iyon transferi kolaylaşmış ve ohmik direnç azalmıştır dolayısı ile performansta artış meydana gelmiştir. En yüksek performans 11.5 W ile elektrolit döküm kalınlığı 20 µm olan hücreden elde edilmiştir.

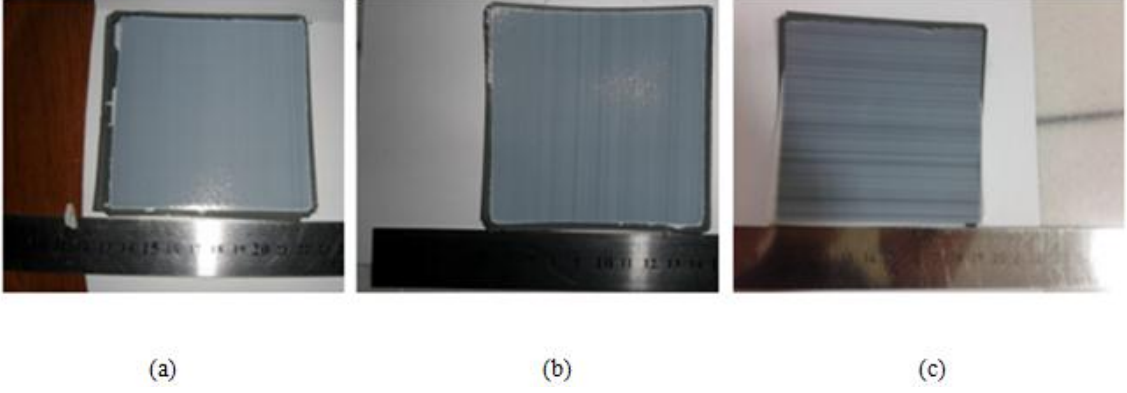
Fotoğraf 5.3 te verilen kesit görüntülerinden sinterlenme sonrası elektrolit kalınlıkları açık bir şekilde gösterilmiştir. Ayrıca elektrolit tabakanın hemen altında ki 22.1µm kalınlığa sahip tabaka AİT yi daha büyük gözenek boyutuna sahip hemen altındaki tabaka ADT yi göstermektedir.

Şerit döküm yöntemi ile minimum 3.5µm(döküm kalınlığı 20µm) kalınlığında ince yoğun elektrolit başarılı bir şekilde imal edilebilmiştir. Bu aşamadan sonra sırası ile 45 µm, 30µm ve 20µm kalınlıklarda dökülmüş ScSZ elektrolit kullanılarak 81 cm² aktif alanlı anot destekli KOYP leri üretilmiş ve performans analizleri yapılmıştır.



Fotoğraf 5.3 16 cm² aktif alanlı anot destekli KOYP kesit görüntüsü (a) elektrolit döküm kalınlığı 45 µm (b) 30 µm (c) 20 µm

Fotoğraf 5.4 de farklı kalınlıklarda elektrolitler kullanılarak laminasyon işlemi uygulanmış yeşil anot destekli elektrolitler gösterilmiştir.



Fotoğraf 5.4 Farklı kalınlıklarda elektrolit kullanılarak oluşturulmuş yeşil anot destekli hücre (a) 45 μ m, (b) 30 μ m, (c) 20 μ m

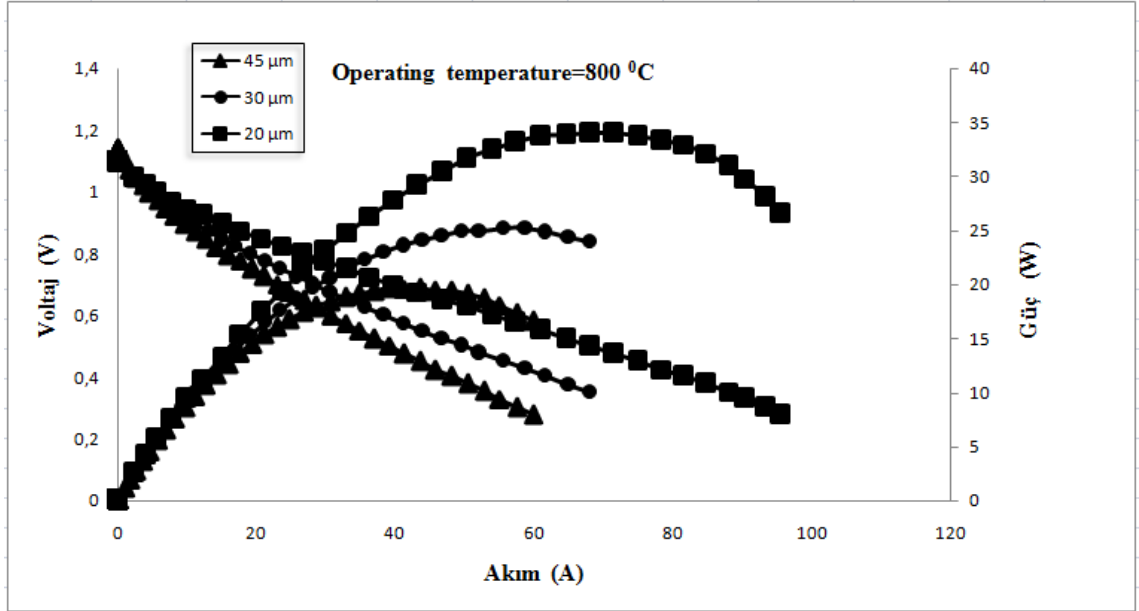
Laminasyon işlemi uygulanarak oluşturulmuş anot destekli elektrolitler 40 MPa basınç altında yaklaşık 30 dk. izostatik olarak preslenmiş ardından 1400 $^{\circ}$ C de 3 saat birlikte sinterlenmiştir. Ardından katot malzemesi (LSM/ScSZ) ekran baskı cihazı ile 81 cm² alana sahip olacak şekilde boyanmıştır. Oluşturulan hücreler fotoğraf 5.5 te gösterilmiştir.



Fotoğraf 5.5 81 cm² aktif alanlı anot destekli KOYP

Birlikte sinterleme sonrası düz bir biçimde oluşturulan hücreler 800 °C de 1.2L/dk. H₂ ve 2.5 L/dk. hava gönderilerek test edilmiştir. Performans eğrileri şekil 5.12 de gösterilmiştir. 81 cm² aktif alan ve 7 µm (45 µm döküm kalınlığı) elektrolit kalınlığına sahip anot destekli standart hücre 19.5 W güç çıkışı gösterirken elektrolit kalınlığı 3.5 µm (20 µm döküm kalınlığı) azaltıldıktan sonra 35 W güç çıkışı göstermiştir. Ayrıca Nernst eşitliği ile hesaplanan açık devre voltajının (OCV) teorik değere (1,23V) yakın olması ince elektrolitlerin yoğun ve kaçaqların (iyon ve gaz) minimum olduğunu gösterir.

Şekil 5.12 de farklı elektrolit kalınlıklarında imal edilmiş 81 cm² aktif alana sahip anot destekli KOYP performans eğrileri gösterilmiştir.



Şekil 5.12 Farklı elektrolit kalınlıklarında 81 cm² aktif alana sahip pil performans eğrileri

Literatürde azalan elektrolit kalınlığı ile birlikte performans artışı sağlandığı rapor edilmiştir. 45 µm kalınlıktan daha az bir kalınlıkta elektrolit imal edilebilmesi için birçok yöntem kullanılmıştır. Elektrokimyasal buhar kaplama (A. Mineshige, 2004), kimyasal buhar kaplama (K.-W. Chour, J. Chen, R. Xu, 1997), sol-jel yöntemi (H.J. Hwang, M. Awano, 2001), spray piroliz (M. Gaudon, E. Djurado, N.H. Menzler, 2004)

BÖLÜM VI

SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Anot destekli KOYP daha ince elektrolit kullanmaya izin vermesi nedeniyle akım yoğunluğu önemli ölçüde artmakta daha kopmak yakıt pili sistemi geliştirilmesine imkan vermektedir. Fakat elektrolit kalınlığı inceldikçe anot ve elektrolit tabakalarını imal etmek zorlaşmaktadır.

Bu çalışmada yüksek performanslı, yüksek mukavemetli ve oldukça düz bir anot destekli KOYP imal edilmiştir. KOYP hücrelerini meydana getiren tabakaların karışım oranları değiştirilerek dilatometre yardımı ile çekme miktarları ve çekme hızları belirlenmiştir. Hücrede eğriliğe sebep olan farklı çekme hızları her bir tabaka (ADT, AİT ve elektrolit) için optimize edilmiş eğiklik minimize edilmiştir. ADT için iri tanecik boyutuna sahip anot tozu (NiO), AİT için ince tanecik boyutuna sahip toz kullanılmış ve çekme miktarları ile çekme hızları karşılaştırılmıştır. ADT çekme miktarı AİT çekme miktarından daha az olmasına rağmen çekme hızı AİT çekme hızına göre daha hızlı bir şekilde gerçekleşmiştir. Bu durum kullanılan toz boyutuna bağlı değişen gözeneklilikle açıklanmıştır. ADT gözenek boyutu iri tanecikli toz kullanıldığından ötürü AİT gözenek boyutundan daha fazla çıkmıştır. Öte yandan destek tabakada artan ScSZ elektrolit oranı çekme hızını elektrolit çekme hızına yaklaştırmıştır. ADT için en uygun çekme hızı $2.37 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$, %30-70 NiO-A-ScSZ oranı kullanılarak elde edilmiş ve destek tabaka için uygun tabaka olarak belirlenmiştir.

Performans için önemli bir konuma sahip olan AİT için NiO miktarı fazla tutularak deneyler %50NiO-%50ScSZ oranlarında başlatılmış ve NiO miktarı arttıkça çekme daha yavaş bir şekilde gerçekleşmiş ve ADT ile elektrolit çekme hızından uzaklaşmıştır. AİT için hem iyi bir performans hem diğer tabakalarla uyumlu sinterlenme özelliğine sahip olması açısından en yakın çekme hızı $1.89 \times 10^{-3} \text{ dk}^{-1}$ değerini veren %50-%50 karışım oranı uygun bulunmuştur.

Hücrede kullanılan elektrolit farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş ve çekme hızları anot tabakaların çekme hızlarına yaklaştırılmıştır. ScSZ elektrolitin çekme hızı artan kalsine sıcaklığıyla azalmıştır.

Sonuç olarak hücre eğriliğinde etkili olan sinterlenme hızı içerik oranları değiştirilerek aynı sıcaklık aralığında yakın çekme hızları elde edilmiş ve eğrisellik azaltılmıştır. İlerleyen çalışmalarda diğer etkili parametrelerden sinterlenme programı incelenmesi ve farklı özelliklerde ticari anot, elektrolit tozlarının kullanımı araştırılarak iyileştirme sağlanması planlanmıştır.

Büyük ölçekli anot destekli KOYP lerde düzlemselliğin yanında iyi bir performansta istenmektedir. Değiştirilen içerik oranları ile birlikte performansta değişiklik kaçınılmaz olmaktadır. Yapılan çalışmada standart kullandığımız elektrolit döküm kalınlığı(45 µm) daha da azaltılarak mylar film üzerinden hidrolik pres yardımı ile başarılı bir şekilde hücre üzerine yerleştirilmiştir. Böylece daha az kalınlıklarda elektrolit imal edilebilmiş ve daha ince elektrolitler kullanılarak iyon transferine olan direnç azaltılarak performans artışı sağlanmıştır.

45 µm döküm kalınlığında imal edilen elektrolit ile oluşturulan standart hücre 19.5 W güç çıkışı sağlarken 30 µm döküm kalınlığına sahip hücre 25 W ve 20 µm döküm kalınlığına sahip hücre 35 W güç çıkışı sağlamıştır. Şerit döküm yöntemi kullanılarak elektrolit farklı kalınlarda başarılı bir şekilde elde edilmiş ve performans artışı sağlanmıştır. İlerleyen çalışmalarda literatürde bahsedilen diğer yöntemler de kullanılarak daha ince elektrolitler imal edilebilir ve hücre performansı daha çok artırılabilir.

KAYNAKÇA

Bao, W., Chang, Q., and Meng, G., "Effect of NiO YSZ compositions on the co-sintering process of anode-supported fuel cell" *Journal of Membran Science*, 259, (2005), 103-109.

Chan, S.H., Chen, X.J., Khor, K.A., "A simple bilayer electrolyte model for solid oxide fuel cells" *Solid State Ionics*, 158, (2003), 29 – 43.

Chen, K., Lu, Z., Ai, N., Huang, X., Zhang, Y., Xin, X., Zhu, R., Su, W., "Development of yttria-stabilized zirconia thin films via slurry spin coating for intermediate-to-low temperature solid oxide fuel cells" *Journal of Power Sources*, 160, (2006), 436 – 438.

Chour, K.-W., Chen, J., Xu, R., "Metal-organic vapor deposition of YSZ electrolyte layers for solid oxide fuel cell applications" *Thin Solid Films*, 304, (1997), 106–112.

Du, Y., Sammes, N.M., "Fabrication of tubular electrolytes for solid oxide fuel cells using strontium- and magnesium-doped LaGaO₃ materials" *Journal of the European Ceramic Society*, 21,(2001), 727 – 735.

Gaudon, M., Djurado, E., Menzler, N.H., "Morphology and sintering behaviour of yttria stabilised zirconia (8-YSZ) powders synthesised by spray pyrolysis" *CeramicsInternational*, 30, (2004), 2295–2303.

Haering, C., Roosen, A., Schichl, H., Schnfller, M., "Degradation of the electrical conductivity in stabilised zirconia system: Part II Scandia-stabilised zirconia" *Solid State Ionics*, 176, (2005), 261 – 268.

Hattori, M., Takeda, Y., Lee, J.-H., Ohara, S., Mukai, K., Fukui, T., Takahashi, S., Sakaki, Y., "Effect of aging on conductivity of yttria stabilized zirconia" *Journal of Power Sources*, 126, (2004), 23–27.

Hattoria, M., Takedaa, Y., Leec, J.-H., Oharac, S., Mukaic, K., Fukuic, T., Takahashic, S., Sakakib, Y., Nakanishi A. "Effect of annealing on the electrical conductivity of the Y₂O₃-ZrO₂ system" *Journal of Power Sources*, 131, (2004), 247–250.

Hwang, H.J., Awano, M., "Preparation of LaCoO₃ catalytic thin film by the sol-gel process and its NO decomposition characteristics", *Journal of the European Ceramic Society*, 21 (2001) 2103–2107.

http://www.grc.nasa.gov/WWW/StructuresMaterials/Ceramics/research_solid.html

http://yakitpili.com/?page_id=11

Jordan, N., Assenmacher, W., Uhlenbruck, S., Haanappel, V.A.C., Buchkremer, H.P., Stöver, D., Mader, W., "Ce_{0.8}Gd_{0.2}O₂ - δ protecting layers manufactured by physical vapor deposition for IT-SOFC" *Solid State Ionics*, 179, (2008), 919–923.

Komine, S., Iimure, T., Iguchi, E., "Co-doping effects on crystal structure and electric conduction in ((Y_{0.75}La_{0.25})_{1-x}Gdx)_{0.18}Zr_{0.82}O₂- δ " *Solid State Ionics*, 176, (2005), 2535 – 2543.

Lee, D.-S., Kim, W.S., Choi, S.H., Kim, J., Lee, H.-W., Lee, J.-H., "Characterization of ZrO₂ co-doped with Sc₂O₃ and CeO₂ electrolyte for the application of intermediate temperature SOFCs" *Solid State Ionics*, 176, (2005), 33–39.

Lee, S.H., Messing, G.L., ve Awano, M., "Sintering Arches for Cosintering Camber-Free SOFC Multilayers" *J. Am. Ceram. Soc.*, 91(2), (2008), 421–427.

Leng, Y.J., Chan, S.H., Khor, K.A., Jiang, S.P., Cheang, P., ‘‘ Effect of characteristics of Y₂O₃ ZrO₂ powders on fabrication of anode-supported solid oxide fuel cells’’ *Journal of Power Sources*, 117, (2003), 26 – 34.

Li, C.X., Li, C.J., Long, H.G., Xing, Y.Z., Ning, X.J., Zhang, C., Lia, H.L., Coddet, C., ‘‘Characterization of atmospheric plasma-sprayed Sc₂O₃–ZrO₂ electrolyte coating’’ *Solid State Ionics*, 177, (2006), 2149 – 2153.

Mineshige, A., Fukushima, K., Tsukada, K., Kobune, M., Yazawa, T., Kikuchi, K., Inaba, M., Ogumi, Z., ‘‘Preparation of dense electrolyte layer using dissociated oxygen electrochemical vapor deposition technique’’ *Solid State Ionics*, 175, (2004), 483–485.

Muccillo, R., Muccillo, E.N.S., Fonseca, F.C., Franca, Y.V., Porfirio, T.C., Florio, D.Z., Berton, M.A.C., Garcia, C.M., ‘‘Development and testing of anode-supported solid oxide fuel cells with slurry-coated electrolyte and cathode’’ *Journal of Power Sources*, 156, (2006), 455 – 460.

Müller, A.C., Herbstritt, D. and Tiffée, E.I., ‘‘ Development of a multilayer anode for solid oxide fuel cells’’ *Solid State Ionics*, 152 – 153, (2002), 537 – 542.

N.Q. Minh, ‘‘Solid oxide fuel cell technology—features and applications’’ *Solid State Ionics*, 174, (2004), 271 – 277.

Orui, H., Nozawa, K., Watanabe, K., Sugita, S., Chiba, R., Komatsu, T., Arai,* H., and Arakawa, M., ‘‘ Development of Practical Size Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells with Multilayer Anode Structures’’, *Journal of The Electrochemical Society*, 155 (11), (2008), B1110-B1116.

Sammes, N.M., Tompsett, G.A., Näfe, H., Aldinger, F., “Bismuth based oxide electrolytes—structure and ionic conductivity” *Journal of the European Ceramic Society*, 19, (1999), 1801-1826.

Shen, Z., Zhu, X., Le, S., Sun, W., Sun, K., “ Co-sintering anode and Y₂O₃ stabilized ZrO₂ thin electrolyte film for solid oxide fuel cell fabricated by co-tape casting” *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, (2012), 10337-10345.

Shiono, M., Kobayashi, K., Nguyen, T.L., Hosoda, K., Kato, T., Ota, K., Dokiya, M., “ Effect of CeO₂ interlayer on ZrO₂ electrolyte La(Sr)CoO₃ cathode for low-temperature SOFCs” *Solid State Ionics*, 170, (2004), 1 – 7.

Singhal, S.C., “ Advances in solid oxide fuel cell technology”, *Solid State Ionics*, 135, (2000), 305–313.

Singhal, S.C., “ Solid oxide fuel cells for stationary, mobile, and military applications” *Solid State Ionics*, 152-153, (2002), 405–410.

Steele, B. C. H.,”Survey of materials selection for ceramic fuel cells”, *Solid State Ionics*, 86-88, (1996), 1223-1234.

Tietz, F., G. Stochniol, A. Naoumidis, Proc. 5th Eur. Conf. On Advanced Materials, Processes and Applications(Euromat 97), eds.: L. A. J. L. Sarton, H. B. Zeedijk, **Netherlands Society for Materials Science** 2, (1997), 271.

Tietz, F., Dias, F.J., Simwonis, D., Stöver, D., “ Evaluation of commercial nickel oxide powders for components in solid oxide fuel cells” *Journal of the European Ceramic Society*, 20, (2000), 1023 – 1034.

Timurkutluk, B., Performance analysis of an intermediate temperature solid oxide fuel cell, Yüksek Lisans Tezi, *N.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü*, Niğde s. 30-35. 2007.

Wang, W. G., He, C. R., Wang, J., Xue, Y., “Effect of alumina on the curvature, Young’s modulus, thermal expansion coefficient and residual stress of planar solid oxide fuel cells” *Journal of Power Sources*, 196, (2011), 7639 - 7644.

Wanzenberg, E., Tietza, F., Panjanb, P., Stöver, D., “ Influence of pre- and post-heat treatment of anode substrates on the properties of DC-sputtered YSZ electrolyte films” *Solid State Ionics*, 159, (2003), 1 – 8.

Xin, X., Lu, Z., Huang, X., Sha, X., Zhang, Y., Su, W., “ Anode-supported solid oxide fuel cell based on dense electrolyte membrane fabricated by filter-coating” *Journal of Power Sources*, 159, (2006), 1158 – 1161.

Yang, Z., Xia, G., Singh, P., Stevenson, J.W., “ Effects of water vapor on oxidation behavior of ferritic stainless steels under solid oxide fuel cell interconnect exposure conditions” *Solid State Ionics*, 176, (2005), 1495 – 1503.

Yu, J.H., Park, G.P., Lee, S., Woo, S. K., “Microstructural effects on the electrical and mechanical properties of Ni–YSZ cermet for SOFC anode” *Journal of Power Sources*, 163, (2007), 926 – 932.

Zhang, Y., Gao, J., Peng, D., Guangyao, M., Liu, X., “ Dip-coating thin yttria-stabilized zirconia films for solid oxide fuel cell applications” *Ceramics International*, 30, (2004), 1049 – 1053.

Zhang, Y., Huang, X., Lu, Z., Liu, Z., Ge, X., Xu, J., Xin, X., Sha, X., Su, W., “ A study of the process parameters for yttria-stabilized zirconia electrolyte films prepared by screen-printing” *Journal of Power Sources*, 160, (2006), 1065 – 1073.

Zhu, W.Z., Devi, S.C., “ Development of interconnect materials for solid oxide fuel cells ‘ *Materials Science & Engineering A*, 348, (2003), 227 – 243.

ÖZ GEÇMİŞ

Safa KOÇ 05.01.1989 tarihinde Sivas ilinde doğdu. İlk ve orta öğrenimini İstanbul'da lise öğrenimini Düzce'de tamamladı. 2007 yılında girdiği Aksaray Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü'nden Haziran 2011'de mezun oldu. 2011-12 Öğretim yılında Bayburt Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü'ne araştırma görevlisi olarak atandı ve aynı tarihte Niğde Üniversitesi Makine Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı.