



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**DOĞRUDAN METAN KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİ
İÇİN SERAMİK ESASLI ANOT MALZEMELERİNİN
HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

**Kimyager Renin Seda KUĞUOĞLU
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Proses ve Reaktör Tasarımı Programı**

**Danışman
Prof. Dr. Mehmet Ali GÜRKAYNAK**

Haziran, 2011

İSTANBUL



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**DOĞRUDAN METAN KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİ
İÇİN SERAMİK ESASLI ANOT MALZEMELERİNİN
HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

**Kimyager Renin Seda KUĞUOĞLU
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Proses ve Reaktör Tasarımı Programı**

**Danışman
Prof. Dr. Mehmet Ali GÜRKAYNAK**

Haziran, 2011

İSTANBUL

Bu çalışma 01/07/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Proses ve Reaktör Tasarımı programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi


Prof. Dr. M. Ali GURKAYNAK (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi


Prof. Dr. Cemil İBİŞ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi


Prof. Dr. Muzaffer YAŞAR
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi


Prof. Dr. İsmail KIRBAŞLAR
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi


Yrd. Doç. Dr. M. A. Faruk ÖKSÜZÖMER
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 10036 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca engin bilgi birikimi ve güleryüzünü benden esirgemeyen, danışmanlığımı yürüten çok kıymetli hocam Sn. Prof. Dr. Mehmet Ali GÜRKAYNAK'a ve yine her zaman desteğini hissettiğim çok değerli hocam Sn. Yrd. Doç. Dr. Mehmet Ali Faruk ÖKSÜZÖMER'e verdikleri tüm imkanlar ve emekler için sonsuz teşekkür ederim.

Hem akademik hem de insani yönden kendilerinden çok şey öğrendiğim ve her zaman gönülden taktir ettiğim sevgili hocalarım Sn. Yrd. Doç. Dr. Tuba GÜRKAYNAK ALTINÇEKİÇ, Sn. Ar. Gör. Dr. Gülşen ALBAYRAK ARI ve Sn. Doç. Dr. Hüseyin DELİGÖZ'e teşekkürlerimi sunarım.

Her birinin ileride çok iyi yerlere geleceğine inandığım değerli çalışma arkadaşlarım Hasan ÖZDEMİR, Ezgi BAYRAKDAR, Serpil YILMAZTÜRK GÜNEY, Vedat SARIBOĞA, Tolga GÜMÜŞOĞLU ve Zeynep Münevver SELÇUK'a arkadaşlıkları ve destekleri için teşekkür ederim.

Canım annem, anneannem, bey babam, hanım annem, sevgili ağabeyim-yengem ve miniğim Ece'm..Verdikleri maddi manevi tüm desteğin, gösterdikleri tüm sevgi ve inancın, hayatıma kattıkları bunca anlamın kelimelerle tarifi mümkün değil. Her birine en derin minnetlerimi sunuyorum...

HAZİRAN, 2011

Renin Seda KUĞUOĞLU

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	vii
ÖZET	viii
SUMMARY	ix
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR	3
2.1. YAKIT HÜCRELERİ TEKNOLOJİSİNE GİRİŞ	3
2.1.1. Yakıt Hücresi Temelleri	3
2.1.2. Yakıt Hücresi Çalışma Prensipleri	4
2.1.3. Yakıt Hücresi Türleri	6
2.2. KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİ	8
2.2.1. SOFC Çalışma Prensibi	8
2.2.2. SOFC Komponentleri	9
2.2.2.1. Anot	9
2.2.2.2. Katot	12
2.2.2.3. Elektrolit.....	14
2.2.2.4. Bağlantı Elemanı	16
2.2.3. Katı Oksit Yakıt Hücre Konfigürasyonları ve Yığın Tasarımları	17
2.2.4. Katı Oksit Yakıt Hücresi Termodinamiği	25
2.2.5. Katı Oksit Yakıt Hücresi Performansı Ve Performans	
Kayıpları.....	27
2.2.5.1. Ohmik Polarizasyon	28
2.2.5.2. Aktivasyon Polarizasyonu	28
2.2.5.3. Konsantrasyon Polarizasyonu	28

2.2.6.	Katı Oksit Yakıt Hücresini Etkileyen Parametreler	29
2.2.6.1.	<i>Anot, Katot ya da Elektrolit Destekli Hücreler</i>	29
2.2.6.2.	<i>Gözenek Büyüklüğünün Etkisi</i>	29
2.2.6.3.	<i>Gözeneklilik Etkisi</i>	30
2.2.6.4.	<i>Sıcaklık Etkisi</i>	30
2.2.6.5.	<i>Gaz Kompozisyonu Etkisi</i>	31
2.3.	DOĞRUDAN METAN KATI OKSİT YAKIT HÜCRESİ	32
2.4.	DOĞRUDAN METAN KATI OKSİT YAKIT HÜCRESİ ANOT KOMPARTIMANINDA KULLANILAN MALZEMELER VE SINIRLAMALARI	34
2.4.1.	Ni Esaslı Anot Malzemeleri	36
2.4.2.	Cu Esaslı Anot Malzemeleri	37
2.4.3.	Fluorit Yapılı Anot Malzemeleri	38
2.4.4.	Perovskit Yapılı Anot Malzemeleri	39
3.	MALZEME VE YÖNTEM	46
3.1.	KULLANILAN MALZEMELER	46
3.2.	HÜCRELERİN HAZIRLANMASI	49
3.2.1.	Anot Malzemelerinin Hazırlanması	49
3.2.2.	Elektrolit Tabakasının Hazırlanması	49
3.2.3.	Tek Bir Yakıt Hücresi Hazırlanması	51
3.3.	HÜCRE KARAKTERİZASYONUNDA KULLANILAN YÖNTEMLER	52
3.3.1.	X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi	52
3.3.2.	Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Analizi	53
3.3.3.	İndüktif Kapling Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS) Analizi	53
3.3.4.	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Analizi	53
3.3.5.	Sıcaklığa Bağlı Ağırlık Analizi	55
3.3.6.	Akım-Voltaj (I-V) Eğrileri	55
3.3.7.	Elektrod Gözenekliliğinin Hesaplanması	56
4.	BULGULAR	57
4.1.	ICP-MS SONUÇLARI	57

4.2. TG ANALİZİ SONUÇLARI	57
4.3. X-IŞINI KIRINIMI (XRD) ANALİZİ SONUÇLARI	59
4.4. ELEKTROKİMYASAL ANALİZ SONUÇLARI	60
4.4.1. LSM Hücreesine Ait Ölçümler	60
4.4.2. LSCM01 Hücreesine Ait Ölçümler	62
4.4.3. LSCM03 Hücreesine Ait Ölçümler	64
4.4.4. LSCM05 Hücreesine Ait Ölçümler	66
4.4.5. LSCM07 Hücreesine Ait Ölçümler	68
4.4.6. LSCM09 Hücreesine Ait Ölçümler	70
4.4.7. LSC Hücreesine Ait Ölçümler	72
4.5. SEM YÖNTEMLERİ	74
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	79
KAYNAKLAR	88
ÖZGEÇMİŞ	95

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	:	Genel Bir Yakıt Hücresinin Kısımları	5
Şekil 2.2	:	Temsili Katı Oksit Yakıt Hücresi	8
Şekil 2.3	:	(a)Harici Reforming SOFC, (b) İndirekt Dahili Reforming SOFC, (c)Direkt Dahili Reforming SOFC Şematik Gösterimi [16]	11
Şekil 2.4	:	Katot Üç Faz Sınırı Şematik Gösterimi [18]	13
Şekil 2.5	:	Başlıca Elektrolit Malzemelerinin Sıcaklığa Göre İyonik İletkenliklerinin Karşılaştırılması[20]	15
Şekil 2.6	:	Düzlemsel Katı Oksit Yakıt Hücresine Ait Şematik Gösterim [21]	17
Şekil 2.7	:	Tek Bir Katı Oksit Yakıt Hücresi Tasarımı Şematik Gösterimi ..	18
Şekil 2.8	:	SOFC Çalışma Konuları Yıllara Göre Dağılımı [24]	20
Şekil 2.9	:	Tek Bir Düzlemsel Yakıt Hücresi Temsili Gösterimi	20
Şekil 2.10	:	Düzlemsel SOFC'lerden Oluşmuş Hücre Yığınları	21
Şekil 2.11	:	Borusal Katı Oksit Yakıt Hücresi Temsili Gösterimi	21
Şekil 2.12	:	Borusal SOFC 'lerden Oluşmuş Yığınlar	22
Şekil 2.13	:	Mikro Boyutta Katı Oksit Yakıt Hücreleri [81,82]	22
Şekil 2.14	:	Monolitik SOFC Şematik Gösterimi	23
Şekil 2.15	:	Katot Destekli Bal Peteği Şeklinde Yakıt Hücresi Temsili Görüntüsü [26]	23
Şekil 2.16	:	Tek Bölmeli Katı Oksit Yakıt Hücresi [29]	24
Şekil 2.17	:	İdeal Bir Yakıt Hücresine Ait I-V Eğrisi	27
Şekil 2.18	:	Hücre Destek Elemanının Güç Yoğunluğu Üzerine Etkisi	29
Şekil 2.19	:	Gözenek Çapının Hücre Performansı Üzerine Etkisi	30
Şekil 2.20	:	Elektrod Gözenekliğinin Hücre Performansı Üzerine Etkisi	30
Şekil 2.21	:	Sıcaklığın Hücre Performansı Üzerine Etkisi	31
Şekil 2.22	:	Gaz kompozisyonunun hücre performansı üzerine etkisi	32
Şekil 2.23	:	Farklı yakıt türleri için sıcaklıkla hücre potansiyelinin değişimi	33
Şekil 2.24	:	Dönüşümün fonksiyonu olarak farklı yakıt türleri için 700°C'de gözlenen teorik açık devre voltajı değerleri	34
Şekil 2.25	:	Anot üç faz sınırı temsili görünümü	37
Şekil 2.26	:	Fluorit Yapı Temsili Gösterimi	38
Şekil 2.27	:	İdeal Kübik Perovskit Yapısı	39
Şekil 2.28	:	Perovskite yapıli malzemeler sayesinde genişletilen TPB alanı .	40
Şekil 3.1	:	Perovskit yapıli malzemelerin hazırlanması	47
Şekil 3.2	:	Hücre Hazırlama Prosedürü	48
Şekil 3.3	:	Bilyalı değirmen(a) ve şerit döküm cihazı(b)	49
Şekil 3.4	:	Doktor Blade Aparatı	50
Şekil 3.5	:	YSZ film tabakası	50
Şekil 3.6	:	Hücre sisteminin şematik gösterimi	51

Şekil 3.7	:	Tek bir hücre sistemi	52
Şekil 3.8	:	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi	54
Şekil 3.9	:	Katı oksit yakıt hücresi ideal empedans spektrumu	54
Şekil 3.10	:	TG/DTA cihazı	55
Şekil 3.11	:	Akım-Voltaj ölçümlerinin gerçekleştirildiği potansiyostat cihazı	56
Şekil 4.1	:	Hazırlanan perovskite yapıli malzemeye ait TG/DTA grafiğı ...	58
Şekil 4.2	:	Elektrod çamuruna ait TG/DTA grafiğı	58
Şekil 4.3	:	LSCM05 numunesine ait XRD örneğı	59
Şekil 4.4	:	Perovskit yapıli anot malzemelerine ait XRD örneğı	59
Şekil 4.5	:	LSM hücresine açık devre voltajı-zaman grafiğı	60
Şekil 4.6	:	LSM hücresine ait akım-voltaj-güç grafiğı	60
Şekil 4.7	:	LSM hücresine ait empedans spektrumu	61
Şekil 4.8	:	LSCM01 hücresine ait açık devre voltajı-zaman grafiğı	62
Şekil 4.9	:	LSCM01 hücresine ait akım-voltaj-güç eğrisi	62
Şekil 4.10	:	LSCM01 hücresine ait empedans spektrumu	63
Şekil 4.11	:	LSCM03 hücresine ait açık devre voltajı-zaman grafiğı	64
Şekil 4.12	:	LSCM03 hücresine ait akım-voltaj-güç eğrileri	64
Şekil 4.13	:	LSCM03 hücresine ait empedans spektrumu	65
Şekil 4.14	:	LSCM05hücresine ait açık devre voltajı-zaman grafiğı	66
Şekil 4.15	:	LSCM05 hücresine ait akım-voltaj-güç eğrisi	66
Şekil 4.16	:	LSCM05 hücresine ait empedans spektrumu	67
Şekil 4.17	:	LSCM07 hücresine ait açık devre voltajı-zaman grafiğı	68
Şekil 4.18	:	LSCM07 hücresine ait akım-voltaj-güç eğrisi	68
Şekil 4.19	:	LSCM07 hücresine ait empedans spektrumu	69
Şekil 4.20	:	LSCM09 hücresine ait açık devre voltajı-zaman eğrisi	70
Şekil 4.21	:	LSCM09 hücresine ait akım-voltaj-güç eğrisi	70
Şekil 4.22	:	LSCM09 hücresine ait empedans spektrumu	71
Şekil 4.23	:	LSC hücresine ait açık devre voltajı-zaman grafiğı	72
Şekil 4.24	:	LSC hücresine ait akım-voltaj-güç eğrileri	72
Şekil 4.25	:	LSC hücresine ait empedans spektrumu	73
Şekil 4.26	:	LSCM05 hücresine ait SEM resmi	74
Şekil 4.27	:	LSCM05 hücresine ait gözenekli anot yapısı	75
Şekil 4.28	:	LSCM07 hücresine ait SEM resmi	76
Şekil 4.29	:	LSCM07 hücresine ait gözenekli anot yapısı	77
Şekil 4.30	:	Aremco yapıştırıcı	78
Şekil 5.1	:	Hazırlanan hücrelere ait güç yoğunluklarının karşılaştırması	82
Şekil 5.2	:	Hazırlanan hücrelere ait empedansların karşılaştırılması	83
Şekil 5.3	:	İndirgen atmosferde LSCM05’de meydana gelen oksijen boşlukları	85

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1	: Bazı üreticiler ve SOFC uygulamaları [4]	4
Tablo 2.2	: Farklı Yakıt Hücrelerinin Karşılaştırılması	6
Tablo 2.3	: Başlıca elektrolit malzemelerin termal genleşme katsayılarının karşılaştırılması [20]	16
Tablo 2.4	: Farklı SOFC konfigürasyonlarının karşılaştırılması	19
Tablo 2.5	: Düzlemsel ve borusal yakıt hücrelerinin karşılaştırılması	19
Tablo 2.6	: Farklı yakıtların 700° C ve 800° C'deki standart hücre potansiyellerinin karşılaştırılması	33
Tablo 2.7	: Perovskit Yapılı SOFC malzemeleri	40
Tablo 2.8	: Perovskit yapılı anot malzemeleri literatür araştırması	42
Tablo 4.1	: Hazırlanan anot malzemelerine ait ICP-MS sonuçları	57
Tablo 4.2	: LSM hücresine ait elektrokimyasal ölçümlerin özeti	61
Tablo 4.3	: LSCM01 hücresine ait elektrokimyasal ölçümlerin özeti	63
Tablo 4.4	: LSCM03 hücresine ait elektrokimyasal ölçümlerin özeti	65
Tablo 4.5	: LSCM05 hücresine ait elektrokimyasal ölçümlerin özeti	67
Tablo 4.6	: LSCM07 hücresine ait elektrokimyasal ölçümlerin özeti	69
Tablo 4.7	: LSCM09 hücresine ait elektrokimyasal ölçümlerin özeti	71
Tablo 4.8	: LSC hücresine ait elektrokimyasal ölçümlerin özeti	73

ÖZET

DOĞRUDAN METAN KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİ İÇİN SERAMİK ESASLI ANOT MALZEMELERİNİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Son yıllarda atık gaz salınımlarının artması ve yakıt rezervlerinin azalması ile birlikte yakıt hücresi teknolojisi üzerine hem akademik hem de endüstriyel çapta yapılan araştırmalar hız kazanmıştır. Yakıt hücreleri kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine çeviren parçalardır. Bu sistemler, yanma süreci üzerine kurulu geleneksel güç üretim sistemlerine göre çok daha yüksek verim ile çalışırlar. Aynı zamanda yakıt hücreleri, taşınabilir parçalar (cep telefonu), ulaşım araçları, küçük veya büyük çaplı güç üretim istasyonları gibi birçok farklı uygulama alanına sahiptir. Yakıt hücreleri, NO_x , SO_x gibi partiküllü kirlilikler üretmedikleri için çevre dostu sistemlerdir.

Katı oksit yakıt hücreleri, ticarileşmek için ümit vaat eden hücrelerdir. Birçok firma, piyasa için katı oksit yakıt hücresi sistemleri geliştirmektedir. Katı oksit yakıt hücresi tamamı katı halde, anot, katot ve elektrolit kompartımanlarından oluşur. Elektrolitte yeterli iyonik iletkenliğin sağlanabilmesi için yaklaşık $600\text{-}1000^\circ\text{C}$ aralığında çalışırlar. Bu yüksek sıcaklık, reforming reaksiyonun hücre içerisinde gerçekleşmesine ve soy metal kullanılmaksızın hızlı elektrokatalitik aktivitenin sağlanmasına olanak tanır. Düşük sıcaklıkta çalışan yakıt hücrelerine nazaran katı oksit yakıt hücreleri birçok avantaja sahiptir. Bunlardan biri, CO gazının katı oksit yakıt hücrelerinde zehir olmaktan ziyade yakıt olarak kullanılabilmesi, diğeri ise açığa çıkan yüksek ısının, gaz türbinleriyle kombine bir şekilde kullanılmasıyla toplam verimin arttırılmasıdır.

Bu çalışmanın amacı, katı oksit yakıt hücresi anot kompartımanı için katalitik aktivite ve karışık iletkenlik gösteren seramik yapılı malzemelerin hazırlanması ve SEM, XRD, EIS ve I-V eğrileri ile karakterize edilmesidir.

SUMMARY

PREPERATION AND CHARACTERIZATION OF CERAMIC BASED ANODE MATERIALS FOR DIRECT METHAN SOLID OXIDE FUEL CELLS

In recent years, with the growing concerns regarding increasing greenhouse gas emission and diminishing fuel reserves, research on fuel cell technologies has risen to high prominence both for the academic and industrial communities. Fuel cells are electrochemical devices that directly convert chemical energy into electrical energy, which offer higher efficiencies than conventional power production based on combustion processes. They have a wide range of potential applications ranging from providing power for portable devices (mobile phones) and transport applications, to both small and large scale stationary power applications. Fuel cells do not produce significant quantities of NO_x , SO_x or particulate pollutants.

Solid oxide fuel cells offer the greatest prospects for commercialization, with a number of companies in this area developing systems for the market. Solid oxide fuel cells are all solid state systems consisting of three main components, an electrolyte, a cathode and an anode. They operate at elevated temperature 600-1000 °C to ensure adequate ionic conduction in the electrolyte. This high operating temperature allows internal reforming and promotes rapid electro catalysis with non-precious metals. The SOFC offers certain advantages over lower temperature fuel cells, notably its ability to utilize CO as a fuel rather than being poisoned and the availability of high-grade exhaust heat for combined heat and power or combined cycle gas turbine applications.

The aim of this work is to prepare oxide based anode materials for solid oxide fuel cells with catalytic activity and mixed ionic-electronic conductivity and then characterize them with SEM, XRD, EIS and I-V curves.

1. GİRİŞ

Enerji bütün uygarlıkların dayandığı temel güçlerden biridir. Ülkeler, enerji tüketimlerindeki artışla doğru orantılı olarak gelişmektedir. Teknolojinin gelişimi, nüfus artışı ve sosyal yaşam kalitesindeki yükseliş ile artan gereksinimleri karşılamak için her geçen gün daha fazla enerjiye ihtiyaç duyulmaktadır. Isı ve elektrik enerjisi, günlük yaşamda en çok kullandığımız enerjilerdir. Günümüzde, dünyada üretilen elektrik enerjisinin önemli bir bölümü fosil yakıtlara dayalı gaz ve buhar türbinleri ve içten yanmalı motor gibi sistemlerle elde edilmektedir. Ancak mevcut bu enerji üretim sistemlerinin belirli sınırlamaları vardır. Bu sınırlamaların başında, yakıtın kimyasal enerjisinin elektrik enerjisine çevirimi sırasında, bir dizi mekanik ara kademe bulunması ve her kademeden yakıttan elde edilecek verimi düşürmesi gelmektedir.

Gün geçtikçe artan enerji ihtiyacına karşın fosil yakıt miktarının azalması, araştırmacıları alternatif enerji kaynaklarına yönlendirmiştir. Rüzgâr türbinleri, yakıt hücreleri, mikro türbinler gibi küçük ölçekli üretim sistemleri, enerji üretiminin bir merkez ya da uzak bölgelerde olmasından ziyade tüketiciye yaklaşmasını sağlar. Böylece uzun taşınım ve dağıtım hatlarındaki enerji kayıpları engellenir ve büyük ölçekli sistemlerdeki yüksek kurulum maliyeti azaltılır.

Yakıt hücreleri, geleneksel enerji üretim sistemlerine nazaran sahip oldukları birçok avantaj ile gelecek vaat eden en önemli teknolojilerden biridir. Bu sistemlerde kimyasal enerji doğrudan elektrik enerjisine dönüştüğü için verim yüksektir. SO_x , NO_x gibi partiküllü kirlilikler oluşturmadıklarından daha temiz sistemlerdir. Aynı zamanda yüksek kapasite üretim tesislerinden küçük taşınabilir sistemlere kadar geniş bir uygulama alanına sahiptirler.

Özellikle Katı Oksit Yakıt Hücreleri (SOFC), yüksek verimlilikleri ve yakıttaki safsızlıklara karşı gösterdikleri yüksek toleransları sebebiyle üzerinde en çok durulan teknolojilerdendir. SOFC'nin bu iki özelliği de 600-1000°C gibi yüksek bir sıcaklık aralığında çalışmasından kaynaklanır. Bu sıcaklık aralığında elektrod reaksiyonları

oldukça hızlı gerçekleşir. Aynı zamanda yüksek işletme sıcaklığına sahip bu hücreler gaz türbinleri ile kombine bir şekilde çalıştırılabilir ve böylece tüm sistemin verimi %80 seviyelerine çıkarılabilir. Böyle kombine bir sistemden elde edilen elektrik enerjisinin büyük bölümü elektrokimyasal dönüşüm ile SOFC'den, geri kalan kısmı ise SOFC'nin çıkış gazlarının gaz türbini tarafından kullanılmasından sağlanır.

Yakıt hücresi teknolojisinin en büyük sınırlamalarından biri, yakıt olarak hidrojen kullanımı gereksinimidir. Hidrojen geleceğin yakıtı olarak görülse de, halen hidrojen üretimi ve depolanması ile ilgili mevcut problemler söz konusudur. Hidrojen üretiminin %96 sı hidrokarbonların reforming reaksiyonu sonucu oluşur. Ancak bu proses sırasında %20-30 civarında hidrokarbon kaybı olur. Diğer bir sınırlayıcı faktör, hidrojenin depolanmasının hem zor hem de pahalı oluşudur.

Katı Oksit Yakıt Hücrelerinde, yakıt olarak H_2 kullanılması zorunluluğu yoktur. SOFC'de elektrolit boyunca taşınan iyon O^{2-} olduğu için, prensip olarak yanabilen her yakıt kullanılabilir. Aynı zamanda yüksek çalışma sıcaklığı, hidrokarbonların hücreye doğrudan beslenmesine ve reforming reaksiyonunun hücre içinde gerçekleşmesine olanak sağlar.

Doğrudan metan kullanan yakıt hücrelerinin en büyük dezavantajı ise, anot kompartımanında Ni kullanılması durumunda hidrokarbonun oksidasyonu yanında kraking reaksiyonun da katalizlenmesi ve belli bir süre sonra anot yüzeyinde karbon birikmesi ile anot katalizörünün deaktive olmasıdır. Bu çalışmada amaç, koklaşmaya neden olmayan seramik esaslı anot katalizörlerinin sentezlenmesi, bu malzemeler ile hazırlanan hücrelerin performansının incelenmesidir.

Katalizör karakterizasyonu için ICP-MS ve XRD analizlerinden faydalanılmış, hücre performansları karakteristikleri, SEM, I-V ve EIS analizleri ile ölçülmüştür.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. YAKIT HÜCRELERİ TEKNOLOJİSİNE GİRİŞ

2.1.1. Yakıt Hücresi Temelleri

Yakıt hücrelerinin temel prensibi 1838 yılında İsviçreli bilim adamı Christian Friedrich Schönbein tarafından keşfedilmiştir. 1839 yılında Sir William Grove, suyun elektrolizinin tersi bir sistem ile ilk yakıt hücresini geliştirmiştir. Nernst'in 1899 yılında oksijen iyonu ileten oksit seramik elektrolit yapıları keşfetmesi üzerine ise günümüz seramik yakıt hücrelerinin temeli atılmıştır. 1945 yılına kadar üç çalışma grubu (İngiltere, Almanya, Sovyetler Birliği) endüstriyel amaçlı çalışmalarını geliştirmişlerdir. 1950 yılında Cambridge Üniversitesi'nden Francis Bacon 5 kW'lık ilk alkalin yakıt hücresini geliştirmiştir. Alkalin yakıt hücresi ile elde edilen bu başarıdan sonra NASA uzay araçlarında elektrik üretimi için yakıt hücresi üzerine çalışmalar yapmış ve 1960 yılında 12 kW'lık alkalin tipi yakıt hücresini geliştirerek Apollo uzay aracında kullanmıştır[1].

1960lı yılların ortalarından itibaren, ulaşım ve güç istasyonları uygulamaları için yakıt hücresi teknolojisi üzerine çalışmalar arttırılmış, özellikle ABD, Kanada ve Japonya hükümetleri bu araştırmalara ciddi fonlar ayırmışlardır. Ancak diğer birçok ülkede yakıt hücreleri üzerine yapılan çalışmalar sonraki 50 yılda hız kazanmaya başlamıştır[2].

Dünyanın önde gelen firmalarından Siemens/Westinghouse 1998 yılında, 100 kW'lık azami kapasiteye sahip ilk ticari yakıt hücresini üretmiştir. Bu sistem Hollanda'da 16,600 saatten daha uzun süre işletimde kalıp bu özelliği ile dünyanın en uzun süre çalışan yakıt hücresi sistemi olmuştur. Benzer şekilde Cermatec/Advance Ionic Teknolojileri şirketi, 10 kW kapasiteye sahip dizel yakıt ile çalışan mobil güç üretim sistemini ticarileştirmiştir. Northern Araştırma ve Mühendislik şirketi tarafından üretilen mikro türbinler 5000 saatten fazla çalışması için faal duruma geçirilmiştir.

Son yıllarda 40'tan fazla şirketin katı oksit yakıt hücresi teknolojisi üzerinde çalıştığı rapor edilmiştir[3]. Tablo 2.1'de bazı üretici firmalar ve uygulama alanları gösterilmiştir.

Tablo 2.1: Bazı üreticiler ve SOFC uygulamaları [4]

Üretici Firma	Güç (kW)	Yakıt	Uygulama Alanları
Siemens/Westinghouse	1000	Doğal Gaz	Yedek Güç
Siemens/Westinghouse	300	Doğal Gaz	Ticari
Siemens/Westinghouse	250	Doğal Gaz	Ticari
Siemens/Westinghouse	25	Doğal Gaz	Evsel
ZTEK	1/25	-	Lokal
Sulzer/Hexis	1/5	Doğal Gaz	Lokal
Sulzer/Hexis	200	Doğal Gaz	Ticari
Mitsubishi Heavy 5	5	-	Evsel
Mitsubishi Heavy 5	25	Hidrojen	Lokal
Fuji	1	Doğal Gaz	Lokal
SOFCo	¼	Doğal Gaz	Evsel
SOFCo	10/50	Motorin	Yedek Güç

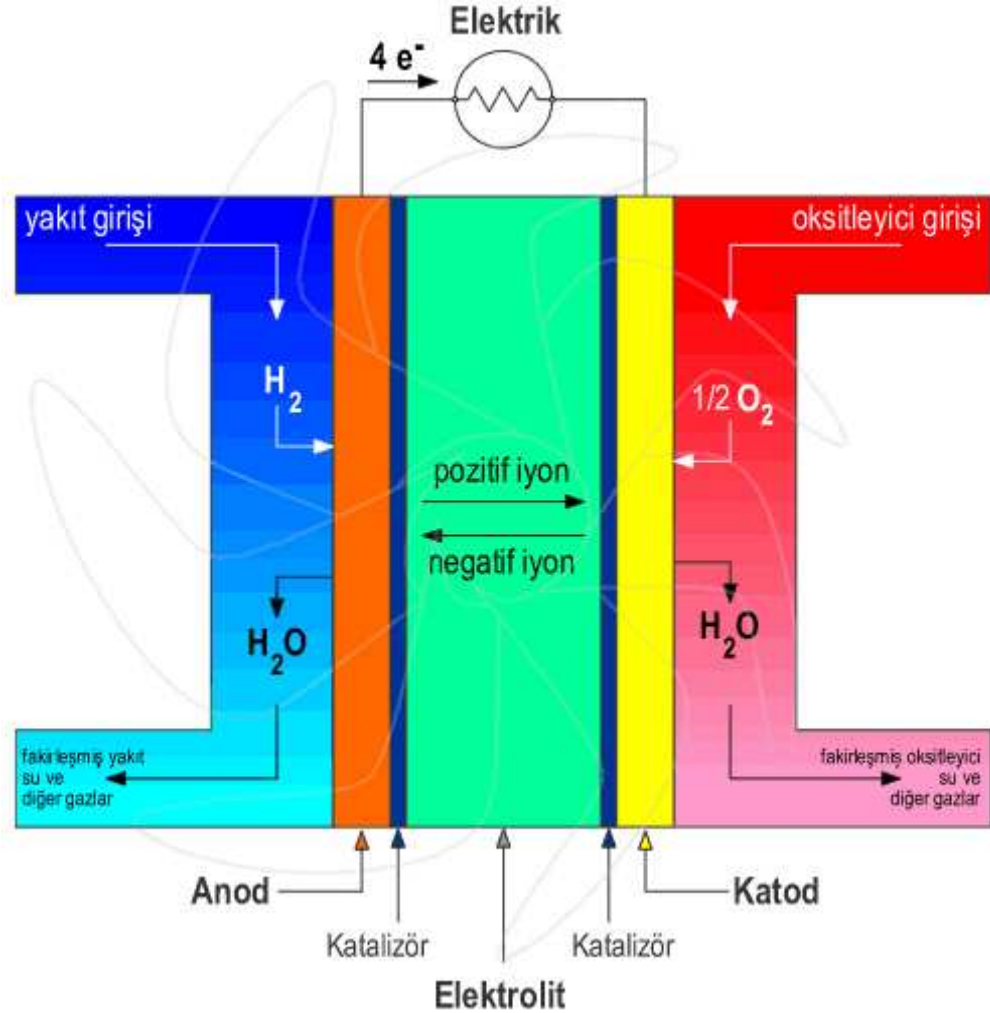
2.1.2. Yakıt Hücresi Çalışma Prensipleri

Yakıt hücreleri, teorik olarak sisteme yakıt ve oksidan beslendiği sürece kimyasal enerjiyi sürekli olarak elektrik enerjisine çeviren sistemlerdir. Yakıt hücrelerinin veriminin içten yanmalı motorlar ya da gaz türbinlerine nazaran yüksek olmasının sebebi kimyasal enerjinin doğrudan elektrik enerjisine dönüştürülmesi, ara kademelerde ısı ve mekanik enerjiye dönüşümün olmamasıdır. İçten yanmalı motorların aksine bu sistemlerde NO_x ve SO_x gibi kirlilikler açığa çıkmaz[4]. Yüksek verimlilikleri ve çevre dostu sistemler oluşlarının yanında yakıt hücreleri, hareketli parçalar içermedikleri için sessiz çalışırlar. Aynı zamanda bu sistemlerde yakıt esnekliği söz konusudur[5].

Yakıt hücrelerinde elektrokimyasal reaksiyon sonucu ısı ve elektrik üretilir. Açığa çıkan ısı, güç üretim sistemleriyle kombine bir şekilde çalıştırıldığında %80 ve üzerinde verim elde edilebilir. Yakıt hücrelerinden elde edilen güç 1 W ile yüzlerce MW arasında değişebilir. Bu geniş aralıkta, yakıt hücreleri oldukça fazla uygulama alanı bulur. Bu

uygulamaların başında, ev tipi ya da istasyon tipi güç kaynakları, otomotiv sektörü ve iletişim sektörü gelmektedir[6].

Bir yakıt hücresi temel olarak Şekil 2.1 de gösterildiği gibi iki elektrod ve bunların arasındaki bir elektrolit kompartımanından oluşur. Yakıt sürekli olarak anot (yakıt elektrotu) tarafından ve oksidan sürekli olarak katot (hava elektrotu) tarafından sisteme beslenir. Anot bölgesinde yakıtın elektrokimyasal oksidasyonu sonucu elektronlar açığa çıkar ve bu elektronlar bir dış devre vasıtasıyla katot bölgesine taşınır. Katot bölgesindeki oksidan dış devre ile taşınan elektronlarla indirgenir. İyonlar, elektrolitin türüne bağlı olarak anottan katoda ya da katottan anoda taşınırlar ve böylece devre tamamlanmış olur.



Şekil 2.1: Genel bir yakıt hücresinin kısımları

Teorik olarak oksidan ve yakıt beslendiği sürece hücre elektrik üretebilse de, pratikte komponentlerde zamanla meydana gelebilecek bozulmalar, hücrenin ömrünü azaltır. Yakıt hücrelerinde yakıt olarak; hidrojen, hidrokarbonlar, etanol, metanol ya da doğalgaz kullanılabilirken, oksidan olarak oksijen ya da hava kullanılabilir[6].

2.1.3. Yakıt Hücresi Türleri

Yakıt hücreleri genellikle kullanılan yakıt ya da elektrolite göre isimlendirilirler. Günümüzde aşağıdaki gibi sınıflanan 6 temel yakıt hücresi türü vardır. Bunlar;

- Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi (PEMFC)
- Alkalın Yakıt Hücresi(AFC)
- Fosforik Asit Yakıt Hücresi (PAFC)
- Molten Karbonat Yakıt Hücresi (MCFC)
- Katı Oksit Yakıt Hücresi (SOFC)
- Direkt Metanol Yakıt hücresi (DMFC)

Tablo 2.2: Farklı Yakıt Hücrelerinin Karşılaştırılması

YAKIT HÜCRESİ	ELEKTROLİT	ÇALIŞMA SICAKLIĞI	VERİM	TAŞINAN YÜK
PEM	Katı Polimer Membran	50-80°C	%40-50	H ⁺
AFC	KOH çözeltisi	50-200°C	~%50	OH ⁻
PAFC	H ₃ PO ₄	~200°C	~%40	H ⁺
MCFC	Lityum ve potasyum karbonat	~650°C	>%50	CO ₃ ²⁻
SOFC	YSZ	800-1000°C	>%50	O ²⁻
DMFC	Katı Polimer Membran	60-80°C	~%40	H ⁺

Yakıt hücreleri aynı zamanda çalışma sıcaklıklarına göre de sınıflandırılabilirler. Tablo 2.2'den de görüldüğü MCFC ve SOFC yüksek sıcaklıklarda çalışan hücrelerdir. Diğer dört grup ise düşük ve orta sıcaklık yakıt hücreleri olarak adlandırılır[7-10].

Son zamanlarda PEM, MCFC ve SOFC tipi yakıt hücreleri üzerine araştırmalar hız kazanmıştır. Amaç, üretim maliyetlerin düşürölmesi ve hücre ömürlerinin 40,000 saat üzerine çıkartılabilmesidir.

PEM tipi yakıt hücrelerinin en büyük avantajı, yüksek güç yoğunlukları yanında taşınabilir araçlar için kolay yüklenebilir olmasıdır. Otomobiller, dizüstü bilgisayarlar, cep telefonları gibi farklı uygulamalarda kullanılabilirler. En büyük dezavantajı, verimin % 45-50 dolaylarında olması ve yüksek maliyetli Pt katalizör kullanılmasıdır. PEM tipi yakıt hücrelerinde CO, katalizör zehridir. PEM yakıt hücreleri aynı zamanda konut (3-7 kW) veya apartman (50 kW) için elektrik ve sıcak su üretim sistemleri için de geliştirilmiştir[10].

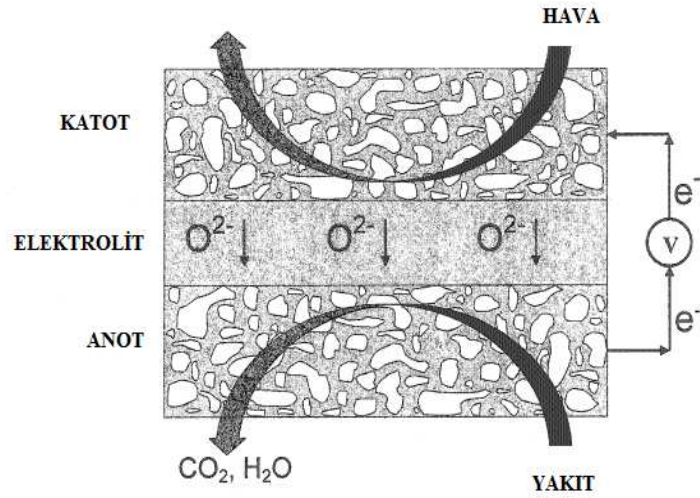
Molten Karbonat Yakıt Hücreleri, 600-700°C arasında çalışan sistemlerdir. Yüksek çalışma sıcaklığından dolayı, hidrokarbon yakıt kullanılması durumunda harici reformera ihtiyaç yoktur. Metal katalizör kullanma zorunluluğu olmaksızın hücreden % 50-60 civarında verim elde edilebilir. En büyük dezavantajı, kükürt toleransının düşük olması ve kurulumunun yavaş olmasıdır. Bu hücreler orta ve büyük boyutlu güç uygulamaları için uygundur.

Yüksek sıcaklık yakıt hücreleri olarak da bilinen SOFC'ler 1000°C civarında çalışan ve %50-60 verime sahip sistemlerdir. Açığa çıkan atık ısının da kullanılmasıyla bu verim %80 mertebelerine çıkartılabilir. PEM ve MCFC'de karşılaşılan yavaş kurulum, yüksek maliyet, kükürt içeren yakıtlara karşı düşük tolerans gibi problemler SOFC sistemlerinde yoktur. En büyük avantajlarından biri de doğrudan hidrojen beslenmesi zorunluluğunu ortadan kaldıran bu hücrelerin çalışma prensibi ilerleyen bölümlerde detaylandırılacaktır[10].

2.2. KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİ

2.2.1. SOFC Çalışma Prensibi

Diğer yakıt hücresi türlerinde de olduğu gibi katı oksit yakıt hücresi iki elektrot ve bir elektrolit tabakasından oluşur. SOFC'yi diğer hücrelerden ayıran temel özelliği elektrolitin oksijen iyonu ileten, yoğun seramik yapılı bir malzeme oluşudur.



Şekil 2.2: Temsili Katı Oksit Yakıt Hücresi

Bir SOFC hücresi Şekil 2.2 'de görüldüğü gibi seramik yoğun bir elektrolit ve gözenekli iki elektrottan oluşur. Yakıt, hücrenin anot kompartımanına, oksijen ise katot kompartımanına beslenir. Anot kısmında yakıtın elektrokimyasal oksidasyonu gerçekleşirken, katot kısmında moleküler oksijen, iyonik oksijene indirgenir. Elektrolitin anot tarafında oksidasyon sonucu oksijen konsantrasyonu hızla düşer. Bu durumda elektrot, oksijen iyonlarının elektroliti terk etmesine ve yakıtı oksitlemesine izin verir. Bu reaksiyon sonucunda açığa çıkan elektronlar serbest kalır ve dış devre vasıtasıyla katoda taşınır. Katot ise hava atmosferine maruz bırakılır. Katotta oksijen ve elektronların reaksiyonu sonucunda oluşan iyonik oksijen elektrolit boyunca anoda doğru taşınır[11].

Katı oksit yakıt hücreleri, kullanılan elektrolitin iyonik iletkenliğine bağlı olarak 1000-900°C, 900-700°C ve 700-500°C gibi 3 farklı sıcaklık aralığında çalışabilir. Uzun yıllar boyunca, düşük sıcaklıklarda elektrolit malzemelerinin düşük iyonik iletkenlik göstermesi ve elektrod kinetiklerinin yavaş olması sebebi ile birinci sıcaklık rejimi üzerine araştırmalar yapılmıştır. Yüksek sıcaklıkta, iyonik iletkenlik, sıklıkla kullanılan YSZ için 0.1 S cm^{-1} den büyüktür[12].

Katı oksit yakıt hücrelerinde, sıcaklık yanında oksijen kısmi basıncı da önemli bir parametredir. Kısmi oksijen basıncının 10^{-15} - 10^{-20} atm gibi çok düşük değerlerde olduğu çalışma şartlarında istenen niteliklere sahip anot malzemesi bulunması zorluğu ortaya çıkar[12].

Katot kompartımanında genellikle perovskit yapılı malzemeler kullanılır. SOFC'nin çalışma sıcaklığı düştükçe, oksijenin indirgenmesi için katalitik aktivite, oksijen iyonu ve gaz taşınımı azalacak, bu da katot performansını sınırlayacaktır. Literatürde karşılaşılan mevcut malzemeler varlığında SOFC katot kinetiği 600°C altında oldukça yavaştır[13].

Tek bir katı oksit yakıt hücresi yukarıda özetlenen 3 bölmeden oluşur ve tek başına 1 W/cm^2 mertebelerinde güç üretebilir. Bu yakıt hücreleri daha sonra bir araya getirilerek yakıt hücresi yığınları oluşturulur. Yakıt hücrelerinin modüler yapıları sayesinde elde edilmek istenen güç yoğunluğuna göre büyük veya küçük boyutlu yakıt hücresi yığınları oluşturulabilir[14].

2.2.2. SOFC Komponentleri

2.2.2.1. Anot

Katı oksit yakıt hücrelerinde kullanılacak anot malzemesi, yakıtın elektrokimyasal oksidasyonunun en verimli şekilde gerçekleşmesini sağlayacak özelliklere sahip olmalıdır. Anottan beklenen ana nitelikler şöyledir;

- ✓ Geniş $p\text{O}_2$ aralığında yüksek elektronik ve iyonik iletkenlik
- ✓ Yakıtın ve oksidasyon sonucu açığa çıkan gazların taşınabilmesi için gözeneklilik

- ✓ Diğer hücre komponentleri ile uyumlu termal genişleme katsayısı
- ✓ SOFC çalışma şartlarında yüksek kimyasal ve mekanik kararlılık
- ✓ Yüksek katalitik aktivite
- ✓ Düşük maliyet ve üretim kolaylığı[15].

SOFC’de yakıt olarak hidrokarbon kullanıldığında temel olarak 3 farklı reaksiyon söz konusu olabilir. Bunlar; reforming, kısmi oksidasyon ve tam oksidasyon reaksiyonlarıdır.

İlk 2 reaksiyonda amaç, yakıtın tamamen sentez gazlarına çevrilmesi ve daha sonra elektrokimyasal olarak okside olmasıdır. Sentez gazları oluşumu, kullanılan oksidanın türüne bağlı olarak buhar reforming, kuru reforming, kısmi oksidasyon ya da ototermal reforming reaksiyonları ile gerçekleşebilir.



Buhar reforming reaksiyonu (2.1) ile oluşan CO, H₂O varlığında shift gazı reaksiyonu (2.2) ile H₂ üretebilir. Böylece PEM tipi yakıt hücreleri için zehir olan CO, katı oksit yakıt hücrelerinde yakıt olarak kullanılmış olur.

Buhar reforming reaksiyonu oldukça şiddetli endotermik bir reaksiyon iken (Metan için $\Delta H_{298}^\circ = 205.84 \text{ kJ/mol}$), Shift reaksiyonu orta dereceli ekzotermik ($\Delta H_{298}^\circ = -41.17 \text{ kJ/mol}$) bir reaksiyonudur. Shift reaksiyonunu teşvik ederek karbon depozisyonunu önlemek için anot bölmesine yakıtla birlikte bir miktar buhar beslenebilir.

Kuru reforming diğer adıyla CO₂ reforming (2.3) reaksiyonu aşağıdaki mekanizmaya göre gerçekleşir;



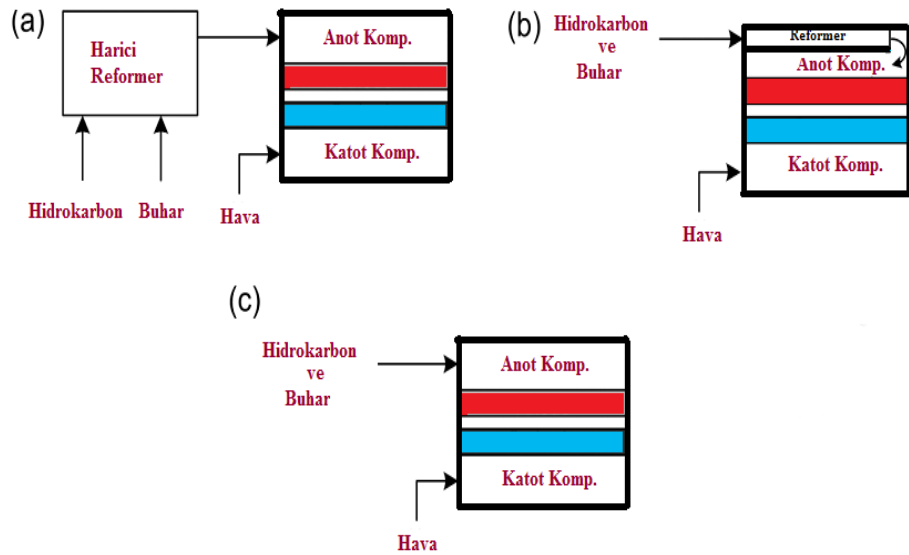
Yüksek sıcaklıklarda bu reaksiyon, buhar reforminginden daha endotermiktir (Metan için $\Delta H_{298}^\circ = 246.97 \text{ kJ/mol}$) ve CO₂ fazlası karbon depozisyonunu sebep olabilir.

Kısmi oksidasyon (2.4) reaksiyonu (Metan için $\Delta H_{298}^\circ = -36.01$ kJ/mol) , total oksidasyon (Metan için $\Delta H_{298}^\circ = -802.62$ kJ/mol) ile karşılaştırıldığında ılımlı ekzotermik bir reaksiyondur.



Ototermal reforming reaksiyonu ise buhar reforming reaksiyonunun kısmi oksidasyon ile birleşmiş halidir. 2.1 ve 2.4 numaralı reaksiyonlara göre hava ve su, yakıt ile reaksiyona girer. Anot bölgesinde gerçekleşebilecek muhtemel bu mekanizmalar, reaksiyon şartlarına bağlıdır.

Anot kompartımanına yakıtın beslemesi ise farklı şekillerde gerçekleştirilebilir. Şekil 2.3a’da harici reforming SOFC görülmektedir. Bu tip bir tasarım genellikle büyük ölçek sabit sistemlerde kullanılır. Küçük ölçek uygulamalar ve taşınabilir uygulamalarda ise harici reformerlar ve ilave üniteler elimine edilerek sistemin boyutu ve karmaşıklığı azaltılmıştır. Bu tip bir sistemde ise dahili reforming gerçekleştirilmekte, bunun için de elektrokimyasal oksidasyon reaksiyonu sonucu açığa çıkan atık ısı kullanılmaktadır [16].



Şekil 2.3: (a)Harici reforming SOFC, (b) İndirekt dahili reforming SOFC, (c)Direkt dahili reforming SOFC şematik gösterimi [16]

2.2.2.2. Katot

SOFC’de katotun görevi oksijenin elektrokimyasal oksidasyonudur. Anot malzemelerine benzer şekilde katot kompartımanında kullanılacak malzemelerin başlıca şu özelliklere sahip olması istenir;

- ✓ Yüksek iyonik iletkenlik
- ✓ Elektrolit ve bağlantı elemanları ile uyumlu termal genleşme katsayısı
- ✓ Katottan, katot/elektrolit yüzeyine oksijen difüzyonu için yeterli gözeneklilik
- ✓ Kimyasal ve mekanik kararlılık
- ✓ Oksijen redüksiyonu için yüksek katalitik aktivite
- ✓ Düşük maliyet [15].

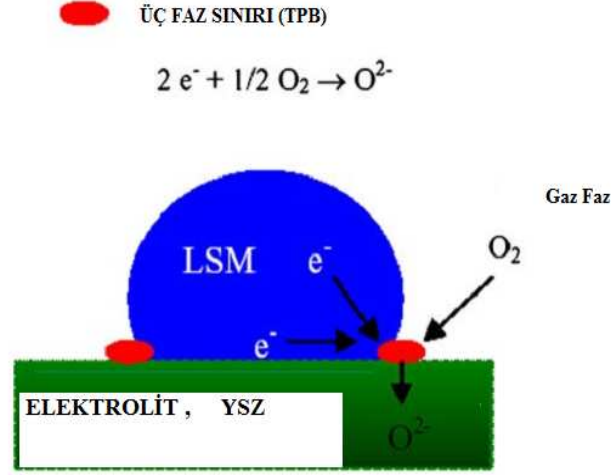
800-1000°C arasında çalışan katı oksit yakıt hücrelerinde katot olarak genellikle Sr katkılanmış LaMnO₃ (LSM) ve itriyum stabilize zirkonya (YSZ) kompoziti kullanılmaktadır. Katotta oksijenin elektrokimyasal oksidasyonu aşağıdaki gibi gerçekleşir;



Elektrokimyasal reaksiyonlar, normal heterojen katalitik reaksiyonlardan biraz farklıdır. Mesela genel olarak elektrokimyasal reaksiyonun sadece üç faz sınırı (TPB) denilen; iyonik iletken malzeme, elektronik iletken malzeme ve gaz fazının bir araya geldiği bölgede gerçekleştiği düşünülmektedir. Katot üç faz sınırı, şekil 2.4 ’te gösterilmiştir. Eğer bu üç fazdan herhangi birinin bağlantısı bozulursa, reaksiyon gerçekleşemez[17].

Mikro yapı ve kompozisyon TPB boyutunu ve dağılımını önemli ölçüde etkiler. TPB boyutunun artırılması için genellikle elektronik iletkenlik gösteren katot materyali ile iyonik iletkenlik gösteren elektrolit materyalinden oluşan LSM-YSZ gibi gözenekli kompozit bir malzeme kullanılmaktadır. Başka bir strateji de hem iyonik hem de elektronik iletkenlik gösteren LSCF gibi tek faz elektrod malzemelerinin kullanımıdır.

Bu stratejiler sayesinde katottaki elektrokimyasal aktif bölgeler sadece elektronik iletkenlik gösteren malzemeler ile hazırlanan katottakine oranla arttırılmış olur[18].



Şekil 2.4: Katot Üç Faz Sınırı Şematik Gösterimi [18]

Literatürde farklı katot malzemeleri üzerine çalışmalar yapılmıştır. Bunları kısaca özetleyecek olursak[19] ;

LANTAN ESASLI

- LSM $La_xSr_{(1-x)}MnO_3$ ($x \sim 0.8$)
- LSF $La_xSr_{(1-x)}FeO_3$ ($x \sim 0.8$)
- LSC $La_xSr_{(1-x)}CoO_3$ ($x \sim 0.6-0.8$)
- LSCF $La_{(1-x)}Sr_xFe_yCo_{(1-y)}O_3$ ($x \sim 0.4$, $y \sim 0.2$)
- LSMC $La_xSr_{(1-x)}Mn_yCo_{(1-y)}O_3$ ($x \sim 0.8$)
- LSMCr $(La_xSr_{1-x}).91Mn_yCr_{(1-y)}O_3$ ($x \sim 0.7$, $y \sim 0.95$)
- LCM $La_xCa_{(1-x)}MnO_3$ ($x \sim 0.5$)
- LSCu $La_{(1-x)}Sr_xCuO_{2.5}$ ($x \sim 0.2$)
- LSFN $La_xSr_{(1-x)}Fe_yNi_{(1-y)}O_3$ ($x = 0.8$, $y = 0.8$)
- LNF $LaNi_{(1-x)}Fe_xO_3$ ($x \sim 0.4$)
- LSCN $La_xSr_{(1-x)}Co_yNi_{(1-y)}O_3$ ($x \sim 0.6$, $y \sim 0.98$)
- LBC $La_xBa_{(1-x)}CoO_3$ ($x \sim 0.4$)
- LNC $LaNi_{(1-x)}Co_xO_3$ ($x \sim 0.4$)

- LSAF $\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{Al}_y\text{Fe}_{(1-y)}\text{O}_3$ ($x \sim 0.8$, $y \sim 0.2$)
- LSCNCu $\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{Co}_y\text{Ni}_{(1-y-z)}\text{Cu}_z\text{O}_3$ ($x \sim 0.8$, $y \sim 0.8$, $z \sim 0.05$)
- LSFNCu $\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{Fe}_y\text{Ni}_{(1-y-z)}\text{Cu}_z\text{O}_3$ ($x \sim 0.8$, $y \sim 0.8$, $z \sim 0.05$)
- LNO LaNiO_3

GADOLONYUM ESASLI

- GSC $\text{Gd}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{CoO}_3$ ($x \sim 0.8$)
- GSM $\text{Gd}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x \sim 0.3-0.6$)

İTRİYUM ESASLI

- YSCF $\text{Y}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{(1-y)}\text{O}_3$ ($y = 0.7$, $x \sim 0.3-0.8$)
- YCCF $\text{Y}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{(1-y)}\text{O}_3$ ($x = 0.2$, $y \sim 0.1-0.7$)
- YBCu $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

STRONSIYUM ESASLI

- SSC $\text{Sm}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{CoO}_3$ ($x \sim 0.5$)
- NSC $\text{Nd}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{CoO}_3$ ($x \sim 0.8$)

PRASEODİMİYUM ESASLI

- PSM $\text{Pr}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{MnO}_3$ ($x \sim 0.65$)
- PCM $\text{Pr}_x\text{Ca}_{(1-x)}\text{MnO}_3$ ($x \sim 0.7$)
- PBC $\text{Pr}_x\text{Ba}_{(1-x)}\text{CoO}_3$ ($x \sim 0.5$)

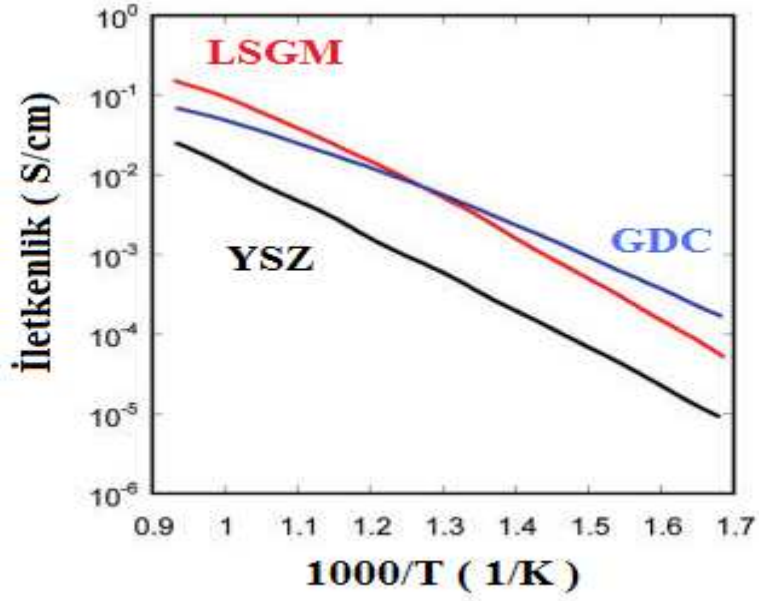
2.2.2.3. Elektrolit

SOFC’de kullanılan elektrolitler, katı formda, hava elektrotundan yakıt elektrotuna oksijen iyonu taşıyacak şekilde tasarlanmışlardır. Elektrolitten beklenen temel özellikler aşağıdaki gibidir.

- ✓ İyonik iletkenlik
- ✓ Elektronik yalıtkanlık
- ✓ Yüksek sıcaklıklarda kimyasal stabilite
- ✓ Yoğun tabaka

- ✓ Diğer komponentlerle uyumlu termal genleşme katsayısı

Katı oksit yakıt hücrelerinde çoğunlukla 3 farklı elektrolit sistemi; YSZ, LSGM ve GDC ya da SDC üzerine araştırmalar yapılmıştır. Sistemin minimum çalışma sıcaklığı kullanılan elektrolitin iyonik iletkenliğine ve kalınlığına bağlıdır. Film kalınlığının 10 μm ve iletkenliğin 1×10^{-2} S/cm olduğu düşünüldüğünde minimum çalışma sıcaklığı YSZ için $\sim 700^\circ\text{C}$, LSGM için $\sim 550^\circ\text{C}$ ve GDC için $\sim 550^\circ\text{C}$ 'dir.



Şekil 2.5: Başlıca elektrolit malzemelerinin sıcaklığa göre iyonik iletkenliklerinin karşılaştırılması[20].

Zirkonyum oksit yapısına itriyum katkılanması ile hem malzemenin düşük sıcaklıklarda kübik yapısını koruması hemde kafeste oluşan oksijen boşlukları ile iyonik iletkenlik kazanması sağlanır. YSZ elektrolitlerin en büyük avantajı, neredeyse tamamen elektronik yalıtkan olmaları, yüksek sıcaklıklarda yüksek mekanik dayanım göstermeleri ve ucuz olmalarıdır. Bu sebeple çok fazla tercih edilirler. Ancak bunun yanında en büyük dezavantajları, yeterli iyonik iletkenliğin sağlanması için yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulmasıdır.

Lantan stronsiyum magnezyum gallat (LSGM) ise aynı sıcaklıkta YSZ'den daha yüksek iyonik iletkenlik gösterir. Ancak anot kompartımanında Ni kullanılması halinde LSGM,

Ni ile LaNiO_3 gibi dirençli fazlar oluşturur. Bu sebeple anot malzemesi olarak Ni kullanıldığında genellikle elektrolit malzemesi olarak YSZ tercih edilir.

Diğer bir alternatif elektrolit malzemesi ise nadir toprak elementi katkılanmış seryadır (CeO_2). Katkılanmış serya, indirgenme ortamında ($p\text{O}_2 \approx 1 \times 10^{-19} \text{ atm}$) Ce^{+4} 'ten Ce^{+3} 'e indirgenir. Bu da elektrolitin, elektronik iletkenlik kazanmasına, dolayısıyla kısa devre sebebiyle hücre performansının düşmesine sebep olur. Her üç elektrolit malzemesine ait termal genleşme katsayıları Tablo 2.3'de verilmiştir. Görüldüğü gibi değerler birbirine yakındır [20].

Tablo 2.3: Başlıca elektrolit malzemelerin termal genleşme katsayılarının karşılaştırılması [20]

ELEKTROLİT	TERMAL GENLEŞME KATSAYISI (K)
YSZ	10.8×10^{-6}
LSGM	13.5×10^{-6}
GDC	11.1×10^{-6}

Esas olan bu üç malzeme dışında literatürde aşağıdaki komponentler üzerine çalışmalar mevcuttur[15].

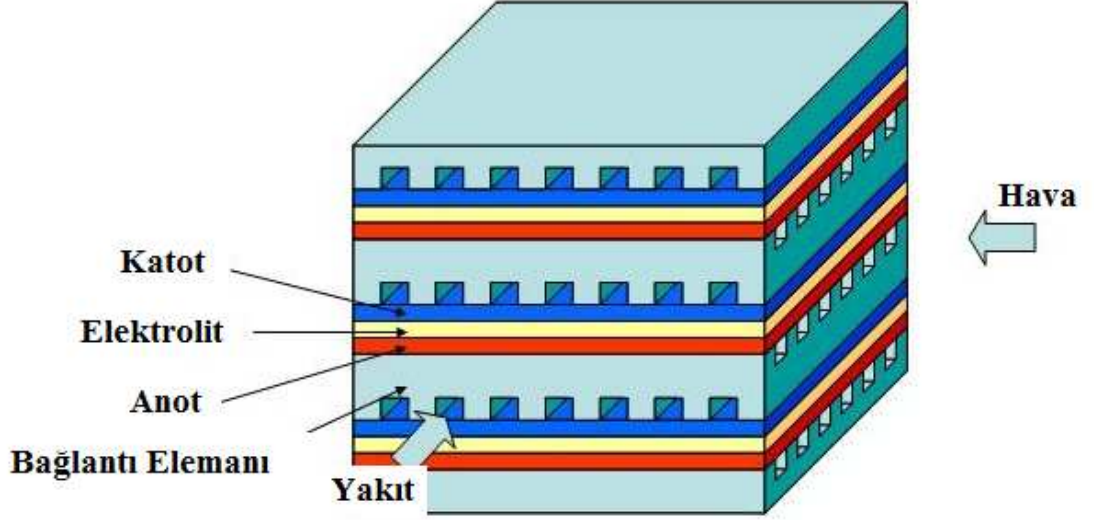
- Zirkonyum esaslı elektrolitler; YSZ, ScSZ, CaSZ
- Serya esaslı elektrolitler; GDC, SDC, YDC, CDC
- Lantan esaslı elektrolitler; LSGM, LSGMF, LSGMC, LSGMCF
- Diğerleri; Bizmut oksit esaslı, Piroklor esaslı malzemeler

2.2.2.4. Bağlantı Elemanı

Katı oksit yakıt hücrelerinde kullanılan bağlantı elemanlarının iki önemli görevi vardır. Bunlardan ilki, hücreler arasındaki elektriksel bağlantıyı oluşturmak, ikincisi hücre yığınları arasında gaz ayrımını sağlamaktır. Bir bağlantı elemanından aşağıdaki özellikleri sağlanması beklenir[14];

- ✓ Yüksek elektronik iletkenlik

- ✓ Redüksiyon ve oksidasyon şartlarında kimyasal stabilite
- ✓ Yüksek termal ve mekanik dayanım
- ✓ Diğer hücre komponentlerine karşı kimyasal stabilite



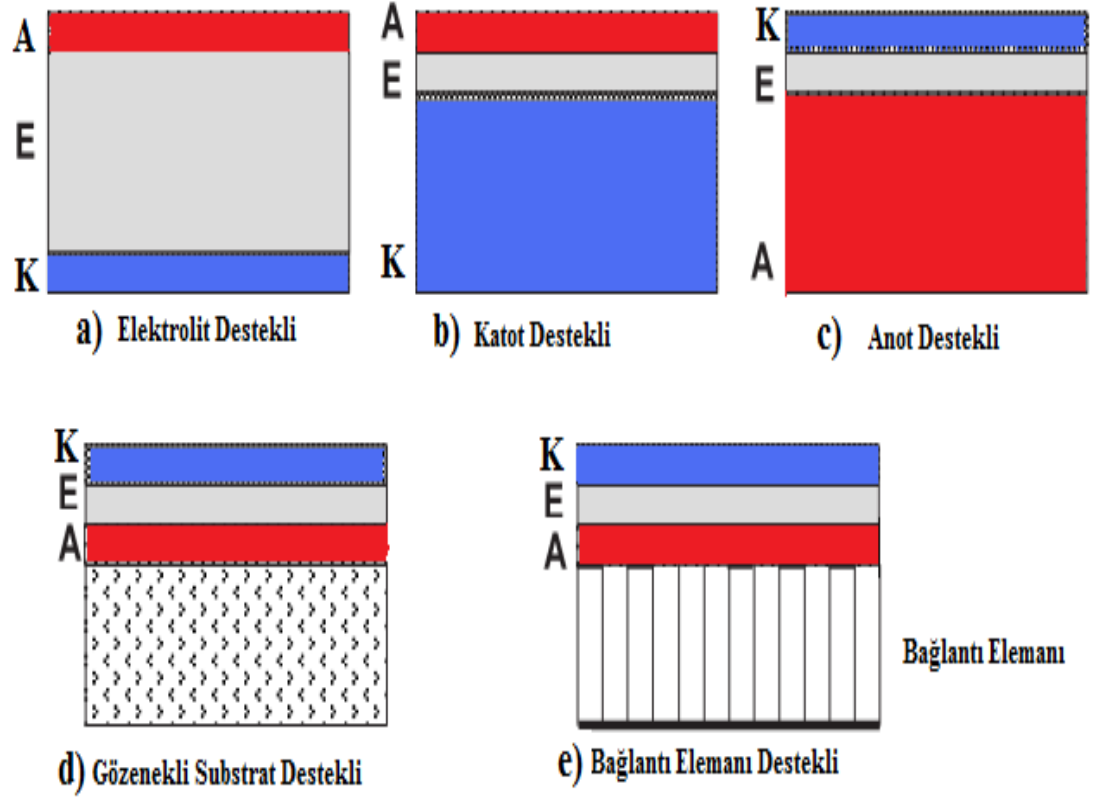
Şekil 2.6: Düzlemsel Katı Oksit Yakıt Hücresine ait şematik gösterim [21]

Literatürde sıklıkla aşağıdaki bağlantı elemanları üzerine çalışmalara rastlanılmaktadır[22] ;

- Seramik yapılı lantan ve itriyum kromitler
- Cr ve/veya Fe esaslı metalik bağlantı elemanları

2.2.3. Katı Oksit Yakıt Hücre Konfigürasyonları ve Yığın Tasarımları

Tek bir katı oksit yakıt hücresi iki kategoride sınıflandırılabilir. Bunlardan ilki Şekil 2.7 a, b ve c şıklarında görünen ‘kendi kendine’ destek görevi gören hücrelerdir. Burada hücrenin temel elemanlarından biri; anot, katot ya da elektrolit, hücreye yapısal destek sağlar. İkinci seçenekte ise, ince yapıdaki hücre kalın bir substrat ya da bağlantı elemanı üzerine ilave edilerek bu şekilde hücreye dışarıdan bir destek sağlanmış olur.



Şekil 2.7: Tek bir katı oksit yakıt hücresi tasarımı şematik gösterimi

Katı oksit yakıt hücreleri genel olarak düzlemsel ve borusal olarak üretilirler. Bu hücreler kendi aralarında da farklılık göstermektedirler. Mesela düzlemsel SOFC'ler kare ya da daire şeklinde olabileceği gibi borusal hücrelerin çapı 15mm'den büyük ya da 5 mm 'den küçük olabilir. Düzlemsel yakıt hücrelerinin teorik verimi düzlemdeki ohmik dirençler daha düşük olduğu için borusal hücrelere göre daha yüksektir.

Aynı zamanda düzlemsel yakıt hücrelerin tape casting, plazma sprej gibi yöntemlerle üretimi hem daha kolay hem de daha ucuzdur. Diğer taraftan borusal katı oksit yakıt hücreleri ise sızdırmazlık açısından düzlemsel hücrelere göre üstün özellikler gösterir. Bu 5 farklı tasarıma ait avantajlar ve dezavantajlar tablo 2.4 'de verilmiştir [10].

Tablo 2.4: Farklı SOFC konfigürasyonlarının karşılaştırılması

Hücre Konfigürasyonu	Avantaj	Dezavantaj
Elektrolit Destekli	Yoğun elektrolit tabakası sayesinde güçlü yapı, anot(Ni/YSZ) ve katotta(LSM) meydana gelen streslere karşı daha az duyarlılık	Düşük iyonik iletkenlikle birlikte yüksek direnç, ohmik elektrolit kayıplarını minimize etmek için yüksek çalışma sıcaklığı gerekliliği
Anot Destekli	Yüksek anot iletkenliği, ince elektrolit kullanımı sebebiyle düşük çalışma sıcaklığı	Muhtemel anot reoksidasyonu, Kalın anot sebebiyle kütle transfer sınırlamaları
Katot Destekli	İnce elektrolit kullanımı sebebiyle düşük çalışma sıcaklığı	Düşük iletkenlik, Kalın katot sebebiyle kütle transfer sınırlamaları
Bağlantı Elemanı Destekli	Çalışma sıcaklığını düşürmek için ince hücre komponentleri, metalik bağlantı elemanlarıyla daha güçlü yapı	Bağlantı elemanı oksidasyonu, akış tasarımında sınırlamalar
Gözenekli Substrat Destek.	İnce hücre komponentleri sayesinde daha düşük çalışma sıcaklığı, destek olarak hücre elemanları dışında malzemelerin kullanılmasıyla özelliklerin iyileştirilmesi potansiyeli	Yeni malzemelerin ilavesiyle artan karmaşıklık

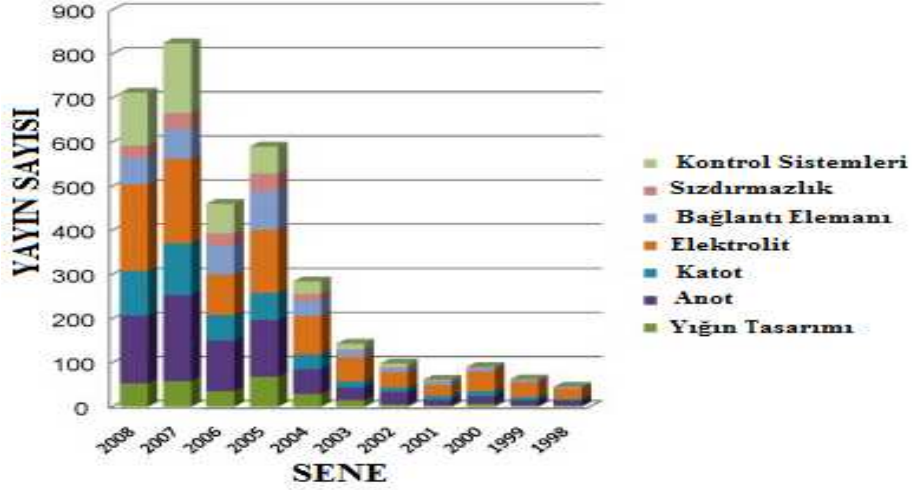
Sistemin karışıklığının artmasını engellemek için genellikle tek hücrelerde elektrolit ya da anot destek malzeme olarak kullanılır.

Tablo 2.5’de düzlemsel ve borusal katı oksit yakıt hücreleri karşılaştırılmıştır [23].

Tablo 2.5: Düzlemsel ve borusal yakıt hücrelerinin karşılaştırılması

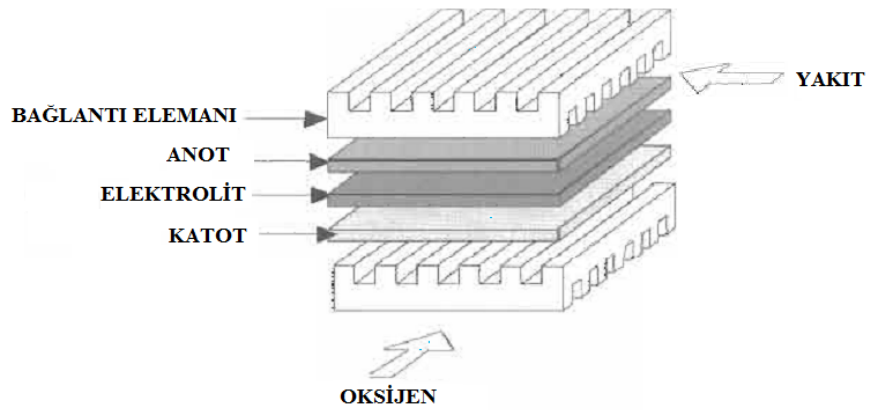
KARAKTERİSTİK	BORUSAL	DÜZLEMSEL
Güç Yoğunluğu	Düşük	Yüksek
Sızdırmazlık	Gerekli Değil	Gerekli
Bağlantı elemanı	Zor	Pahalı
Üretim Maliyeti	Yüksek	Düşük

Tipik operasyon şartlarında, tek bir yakıt hücresi cm^2 başına 1 W 'dan düşük elektrik üretir. Yüksek voltaj ve güç eldesi için hücreler bir araya getirilir ve bağlantı elemanları vasıtasıyla 'yığınlar' oluşturulur. Şekil 2.8 'de görüldüğü gibi 2003 yılından itibaren yığın tasarımları üzerine çalışmalar artmıştır.

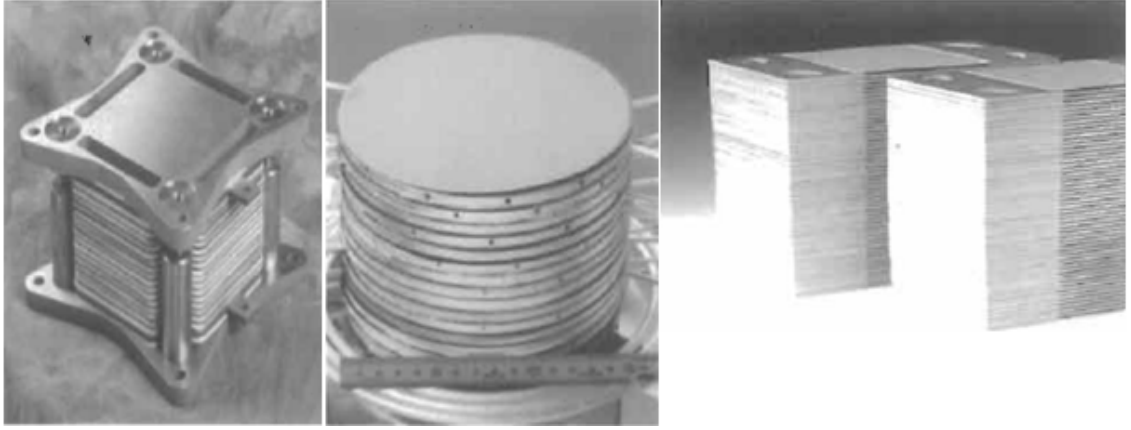


Şekil 2.8: SOFC çalışma konuları yıllara göre dağılımı [24]

Şekil 2.9 'da şematik gösterimi bulunan düzlemsel yakıt hücreleri genellikle deneysel çalışmalarda kullanılır. Şekil 2.10'da ise düzlemsel yakıt hücrelerinden meydana getirilmiş yığın örnekleri gösterilmiştir[10].

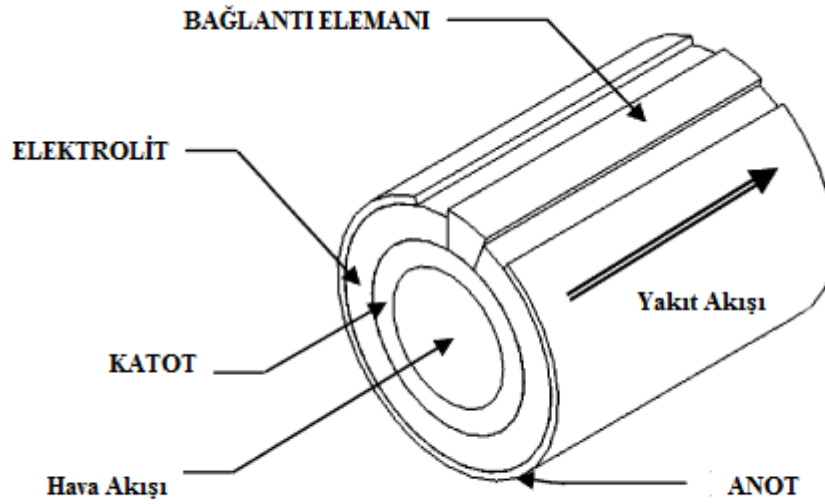


Şekil 2.9: Tek bir düzlemsel yakıt hücresi temsili gösterimi



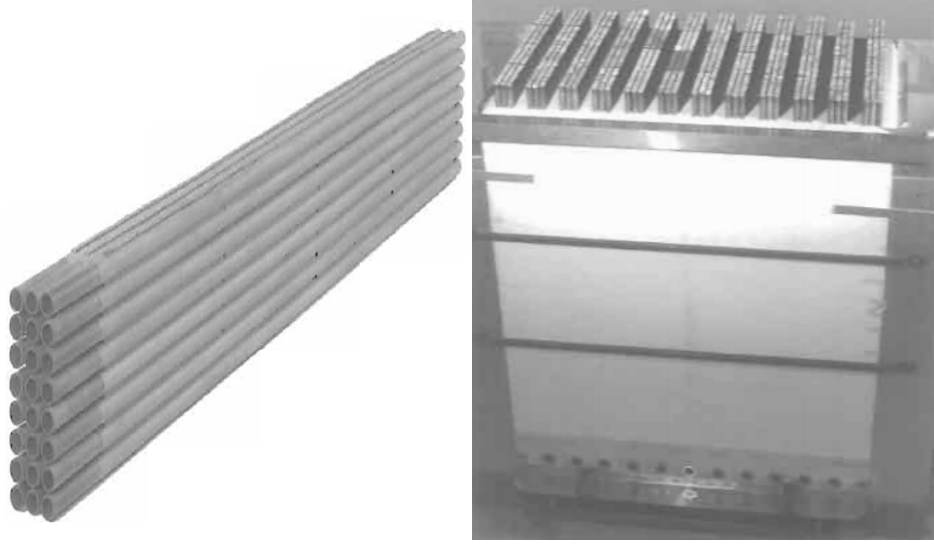
Şekil 2.10: Düzlemsel SOFC'lerden oluşmuş hücre yığınları

Sızdırmazlık probleminin önüne geçmek için tasarlanan borusal yakıt hücresinin öncüsü bugün ki adıyla Siemens-Westinghouse şirkettir. Hücreye ait şematik gösterim şekil 2.11 'de gösterilmiştir.

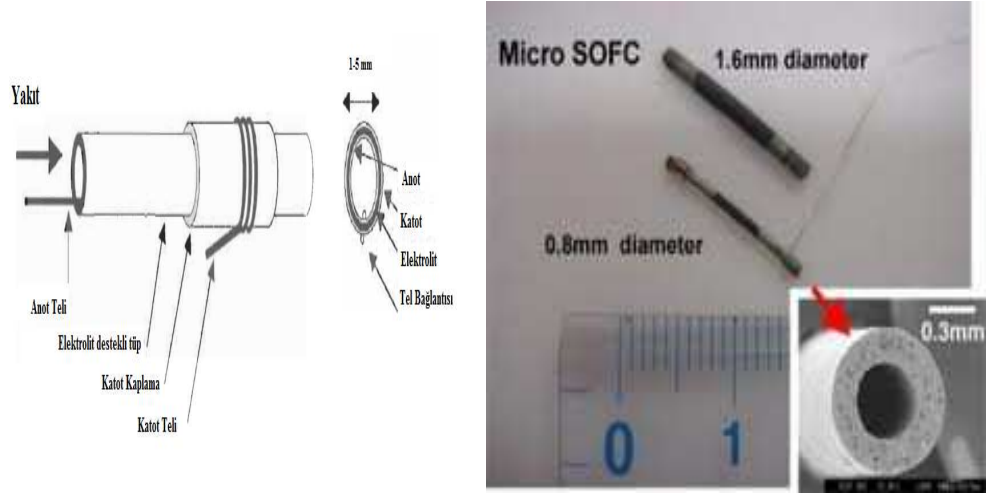


Şekil 2.11: Borusal katı oksit yakıt hücresi temsili gösterimi

Daha sonraki çalışmalarda bu hücreler geliştirilmiş daha küçük boyutta borusal yakıt hücreleri tasarlanmıştır. Düzlemsel hücrelerde olduğu gibi bunlar da seri ya da paralel bağlanarak yığınlar oluşturulabilir.

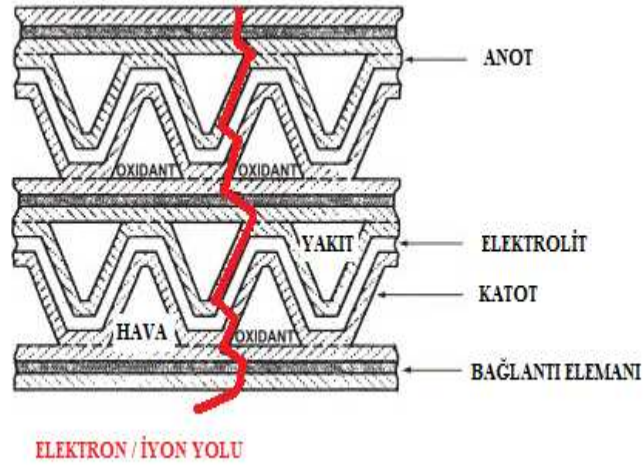


Şekil 2.12: Borusal SOFC 'lerden oluşmuş yığınlar



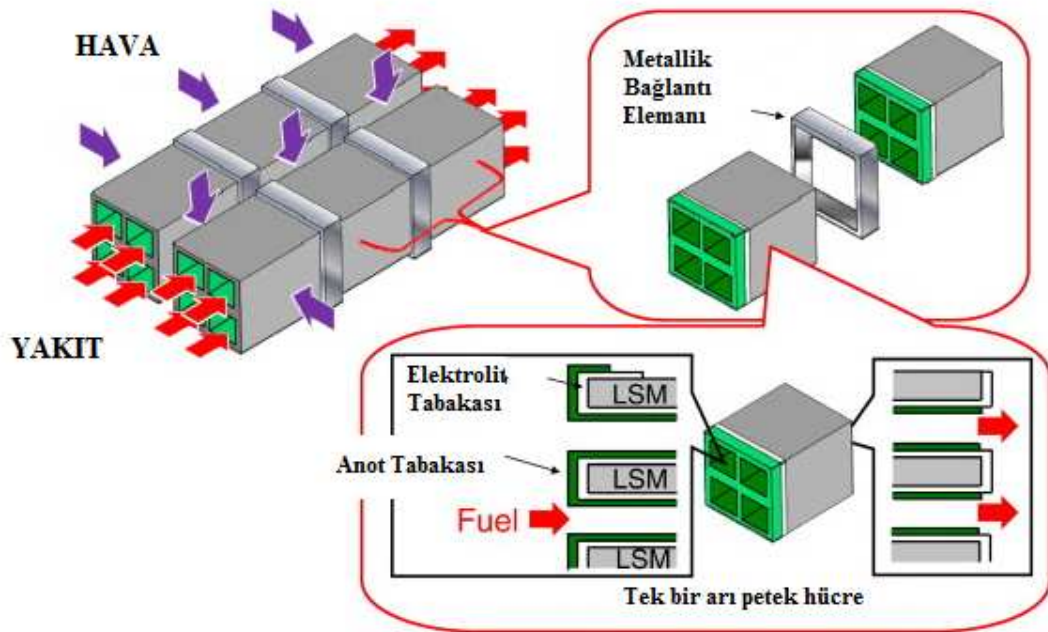
Şekil 2.13: Mikro boyutta katı oksit yakıt hücreleri [81,82]

Literatürde düzlemsel ve borusal hücreler yanında monolitik hücre tasarımları üzerine de araştırmalar bulunmaktadır. Bu hücreler elektrolit destekli olup, bu tasarım sayesinde elektrod alanları genişletilmiş [25] .



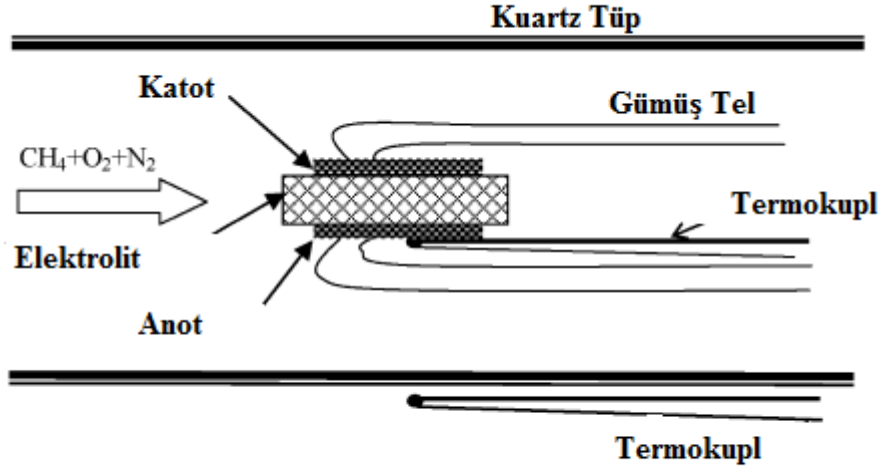
Şekil 2.14: Monolitik SOFC şematik gösterimi

Literatürde 1984 yılında Argonne Ulusal Laboratuvarı tarafından geliştirilen ‘bal peteği’ şeklindeki tasarımlar mevcuttur [26].



Şekil 2.15: Katot destekli bal peteği şeklinde yakıt hücresi temsili görüntüsü [26]

Yeni bir yaklaşım ise ‘tek bölmeli’ hücre tasarımıdır. Bu tip hücrelerde yakıt ve oksidan ortama ayrı ayrı değil karışım halinde verilir. Hücrenin verimi elektrotların gaz karışımına karşı olan seçiciliklerine bağlıdır. Katot, oksijenin elektrokimyasal oksidasyonuna karşı seçici olmalı ve yakıt oksidasyonuna karşı inert olmalıdır. Benzer şekilde anotta sadece yakıtın elektrokimyasal oksidasyonu gerçekleşmelidir. Bu hücrelerin en büyük avantajı elektrotlar ve elektrolitin yapışma zorluğu ve zorunluluğunun ortadan kalkmasıdır [27,28].



Şekil 2.16: Tek bölmeli katı oksit yakıt hücresi [29]

Farklı hücre tasarımları ile operasyon sıcaklığı düşürülmeye, verim arttırılmaya, açma kapama işlemleri hızlandırılmaya çalışılmaktadır. Küçük boyutlardaki hücreler, geniş yüzey alanları sayesinde hacim başına daha yüksek güç yoğunlukları elde edilmesini sağlarken, tek bölmeli hücreler ile sızdırmazlık probleminin önüne geçilebilir. SOFC uygulamalarını kolaylaştıran bu tasarımlar üzerine literatürde çok fazla çalışma olsa da genel olarak üretim kolaylığı ve düşük maliyetinden ötürü laboratuvar ölçekli denemelerde düzlemsel katı oksit yakıt hücreleri tercih edilir.

2.2.4. Katı Oksit Yakıt Hücresi Termodinamiği

Bir katı oksit yakıt hücresinden elde edilebilecek maksimum voltaj Nernst denklemi ile verilir. Nernst denklemi, kimyasal enerji ile galvanik hücrelerin elektrik potansiyelleri arasındaki ilişkiyi verir. Bir redoks reaksiyonunda, yüklü partiküllerin hareketi ile açığa çıkan enerji, potansiyel farkının artmasına sebep olur. Maksimum potansiyel farkı elektromotif kuvvet (EMF) olarak adlandırılır ve hücrenin yapabileceği maksimum iş EMF ya da potansiyel farkı (ΔE) ve yükün (q) bir ürünüdür.

$$\bullet \quad W = q \cdot \Delta E \quad (2.6)$$

Aynı zamanda hücreden elde edilebilecek maksimum elektrik enerjisi reaksiyona ait Gibbs enerjisi ile verilir.

$$\bullet \quad \Delta G = -W = -q\Delta E \quad (2.7)$$

Yük reaksiyon sırasında transfer olan elektron sayısının (n) bir fonksiyonudur.

$$\bullet \quad q = nF \quad (2.8)$$

(2.7) ve (2.8) numaralı denklemler birleştirilir ve standart şartlar için Gibbs serbest enerji değeri ifade edilmeye çalışılırsa,

$$\bullet \quad \Delta G = -nF\Delta E \quad (2.9)$$

$$\bullet \quad \Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ \quad (2.10)$$

$aA + bB = cC + dD$ reaksiyonu için $K = [C]^c [D]^d / [A]^a [B]^b$ olarak ifade edilir.

Reaksiyona ait denge sabitini de Gibbs serbest enerjisinin bir fonksiyonu olarak yazarsak,

$$\bullet \quad \Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K \quad (2.11)$$

(2.11) numaralı denkleme (2.9) ve (2.10) numaralı denklemler yerleştirilirse, Nernst denklemini elde edilebilir.

- $-nF\Delta E = -nF\Delta E^\circ + RT\ln K$ (2.12)

Katı oksit yakıt hücresinde yakıt olarak H_2 kullanıldığını ve hücrede aşağıdaki reaksiyonların gerçekleştiğini varsayarsak,



Nernst denklemini aşağıdaki gibi olacaktır;

- $\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{p(H_2O \text{ anot})}{p(H_2 \text{ anot})p(O_2 \text{ katot})}$ (2.16)

Elektrik akımı I , elektronların molar akışının lineer bir fonksiyonu olduğundan,

- $I = n_{el}(-e)N = -2n_{H_2}F$ (2.17)

Hücreden elde edilecek güç, voltaj ve akımın yani yakıtın molar akışının (n_{H_2}) ve oksidasyon reaksiyonunun gibbs serbest enerjisinin (ΔG) ürünüdür. Elektriksel ve termodinamik büyüklükler birleştirilirse, hücreden elde edilecek güç yoğunluğu şu şekilde bulunur;

- $P = I.V = n_{H_2}.W_{el} = n_{H_2}.\Delta G$ (2.18)

Yukarıdaki denklemlerde n_{el} , elektronların molar akışını, n_{H_2} , hidrojenin molar akışını ifade etmektedir.

Yakıt hücresinin dış yük ile bağlantılı olmadığı durumda hücreden akım geçişi olmaz ve hücre voltajı açık devre voltajına eşit olur. Bir hücre için açık devre voltajının, elektrokimyasal reaksiyon için Nernst potansiyeline eşit olduğu kabul edilir. Hücre dış yüke doğru akım üretmeye başladığında, hücre denge durumundan uzaklaşır ve hücre

voltajı düşer. Bu düşüşün başlıca nedenleri ohmik, aktivasyon ve konsantrasyon polarizasyonlarıdır [30,71].

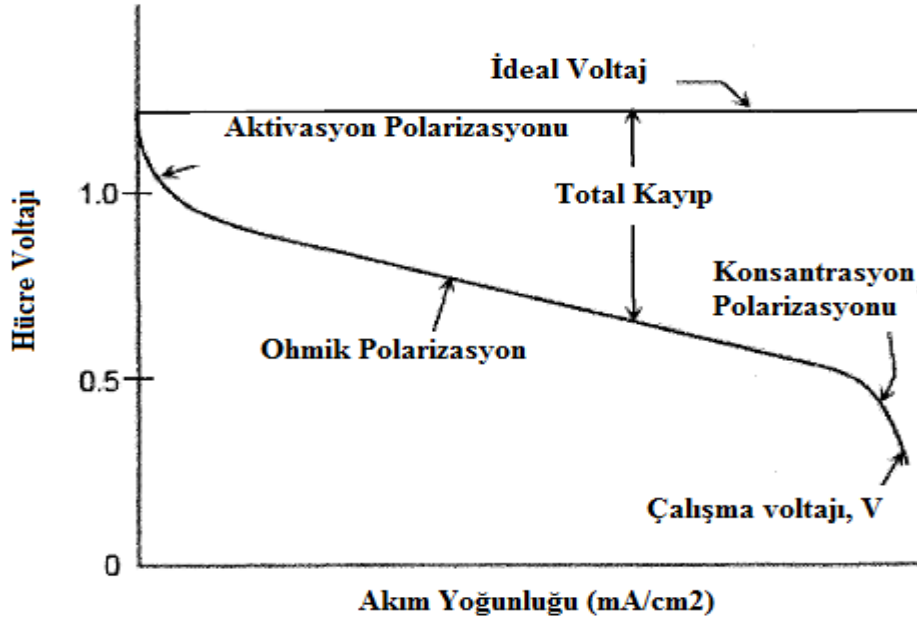
2.2.5. Katı Oksit Yakıt Hücresi Performansı ve Performans Kayıpları

İdeal yakıt hücresinde verim $\Delta G/\Delta H$ ile verilir. Bu değer bire ne kadar yakın olursa kayıplar o derece ihmal edilebilir olur. Ancak pratikte yakıt hücresindeki kayıplar oldukça yüksektir.

Hücredeki tüm kayıplar ele alındıktan sonra, dış devre voltajı (V) ;

$$V = E - \eta_{akt,a} - \eta_{akt,k} - \eta_{kons,k} - \eta_{kons,a} - \eta_{ohmik} \quad (2.19)$$

Burada E, $\eta_{akt,a}$, $\eta_{akt,k}$, $\eta_{kons,k}$, $\eta_{kons,a}$, η_{ohmik} sırasıyla , denge voltajı , anot ve katoda ait aktivasyon kayıpları, anot ve katoda ait konsantrasyon kayıpları ve çoğu elektrolit kaynaklı ohmik kayıplardır.Bu kayıplardan aşağıda kısaca söz edilmiştir.



Şekil 2.17: İdeal bir yakıt hücresine ait I-V eğrisi

2.2.5.1. Ohmik Polarizasyon

Ohmik polarizasyonu, elektrotlar, elektrolit ve ara bağlantı komponentlerindeki malzeme ara yüzleri boyunca meydana gelen elektron ve iyon taşıma proseslerinde her bir komponentin gösterdiği direnç ile ilgilidir. Genel olarak ohmik direncin büyük kısmı elektrolit kaynaklıdır. Elektrolitin ohmik direnci, malzemenin kristal yapısı ve içerdiği atomlar ile ilgilidir. İyonik iletkenliğin artırılması için elektrolite farklı atomlar katkılanarak yapıda oksijen boşlukları oluşturulabilir. Bunun yanında yüksek sıcaklıklarda çalışılarak ya da daha elektrolit kompartımanı daha ince tasarlanarak ohmik direnç düşürülebilir.

2.2.5.2. Aktivasyon Polarizasyonu

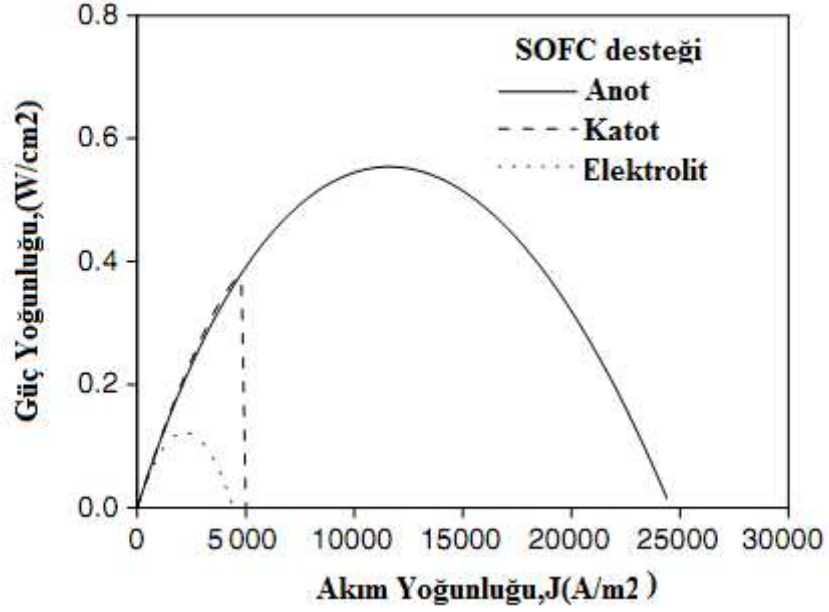
Elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi için aşılması gereken enerji bariyeri, aktivasyon polarizasyonu olarak kabul edilebilir. Aktivasyon polarizasyonu, reaksiyonu belirleyen adımın istenen hızda yürütülebilmesi için aktivasyon enerji bariyerinin azaltılmasında kullanılan ekstra potansiyel olarak da düşünülebilir. Hızı belirleyen adım hücre dizaynı ve çalışma koşulları ile ilgilidir. Aktivasyon polarizasyonu, reaktanların elektrotlar yüzeyinde adsorpsiyonu, elektron transferi, ürünlerin desorpsiyonu gibi faktörlere bağlıdır. Genel olarak yüksek çalışma sıcaklıklarından ötürü, elektrod reaksiyonları hızlı ve dolayısıyla aktivasyon polarizasyonları düşüktür.

2.2.5.3. Konsantrasyon Polarizasyonu

Konsantrasyon polarizasyonu, yakıt ve hava kanallarındaki gaz konsantrasyonları ile reaksiyonun gerçekleştiği yer arasındaki reaktan ve ürünlerin difüzyonları ile ilgilidir. Anot bölümündeki reaksiyon anot-elektrolit ara yüzeyinde yakıtın tüketilmesine neden olur. Yeni gelen yakıt, bu ara yüzeye yeterince hızlı taşınmazsa yakıtın kısmi basıncı bu ara yüzeyde düşer. Bu olay katot tarafından gelen oksijen için de geçerlidir. Konsantrasyon polarizasyonunu düşürmek için elektrotların porozitesi artırılabilir ancak bu da hücrenin mekanik dayanımını düşürebilir [31].

2.2.6. Katı Oksit Yakıt Hücresini Etkileyen Parametreler

2.2.6.1. Anot, katot ya da elektrolit destekli hücreler

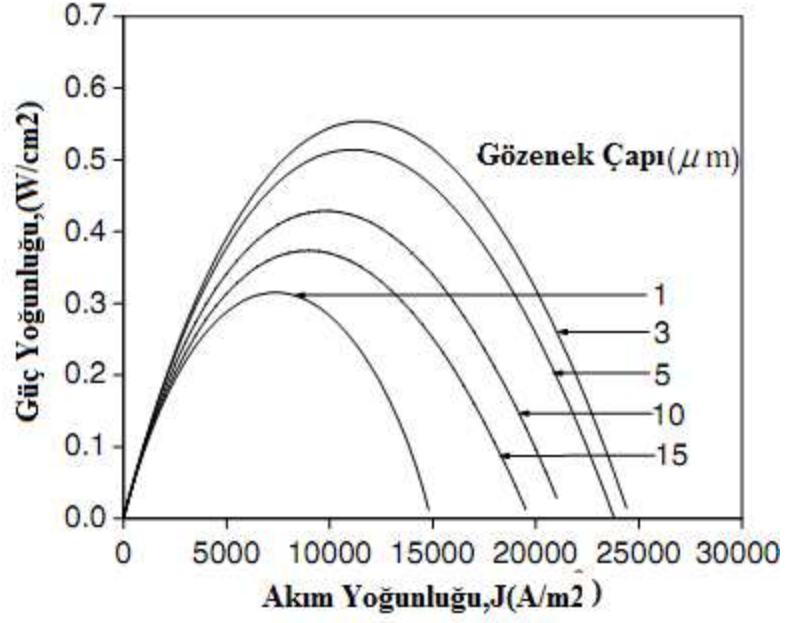


Şekil 2.18: Hücre destek elemanının güç yoğunluğu üzerine etkisi

Şekilde de görüldüğü gibi yoğun elektrolitin kalınlığı arttıkça, artan ohmik dirençler sebebiyle hücrenin güç yoğunluğu azalacaktır[31]. Bölüm 2.2.3’de anlatıldığı gibi farklı hücre destek elemanlarının hücre performansı üzerine farklı etkileri vardır.

2.2.6.2. Gözenek Büyüklüğünün Etkisi

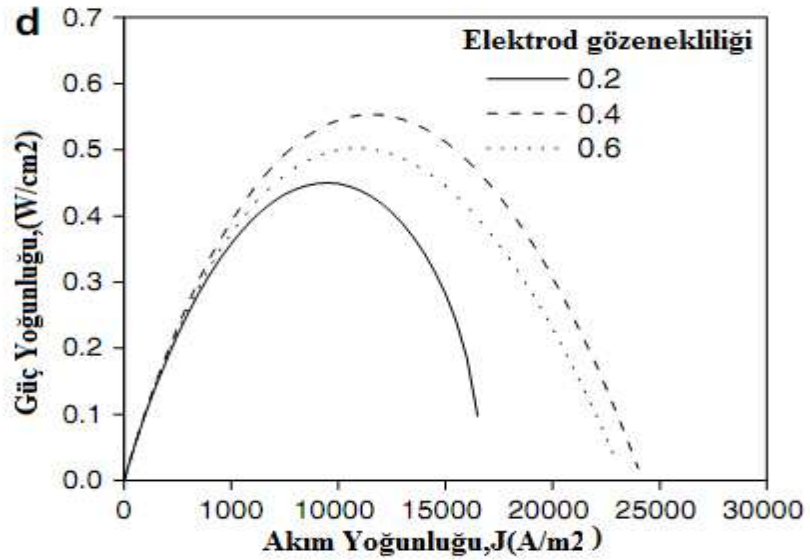
$D_p < 10 \mu m$ olduğu değerlerde artan gözenek çapı ile birlikte konsantrasyon polarizasyonu azalır. TPB uzunluğu, katalizör ve elektrolit parçacıklarının bağlantısının bir sonucudur. Bu değer gözenek boyutu, gözeneklilik miktarı, grain boyutu ve parçacıkların üst üste binme miktarıyla ilgilidir[31].



Şekil 2.19: Gözenek çapının hücre performansı üzerine etkisi

2.2.6.3. Gözeneklilik Etkisi

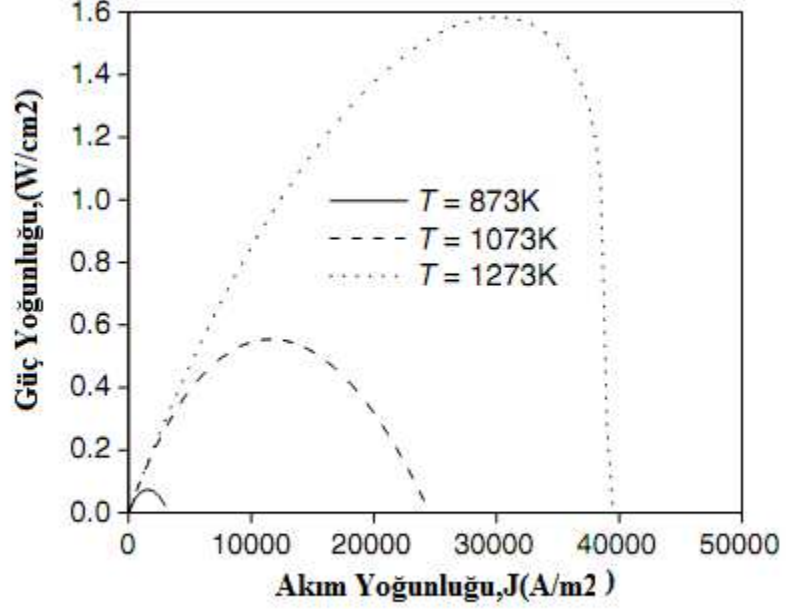
Konsantrasyon polarizasyonu artan gözeneklilik ile gözenekli elektrotlarda gaz difüzyonu artacağı için azalacaktır. Şekil 2.20’de de görüldüğü gibi %40-60 gözeneklilik ile yüksek güç yoğunlukları elde edilmiştir[31].



Şekil 2.20: Elektrod gözenekliliğinin hücre performansı üzerine etkisi

2.2.6.4. Sıcaklık Etkisi

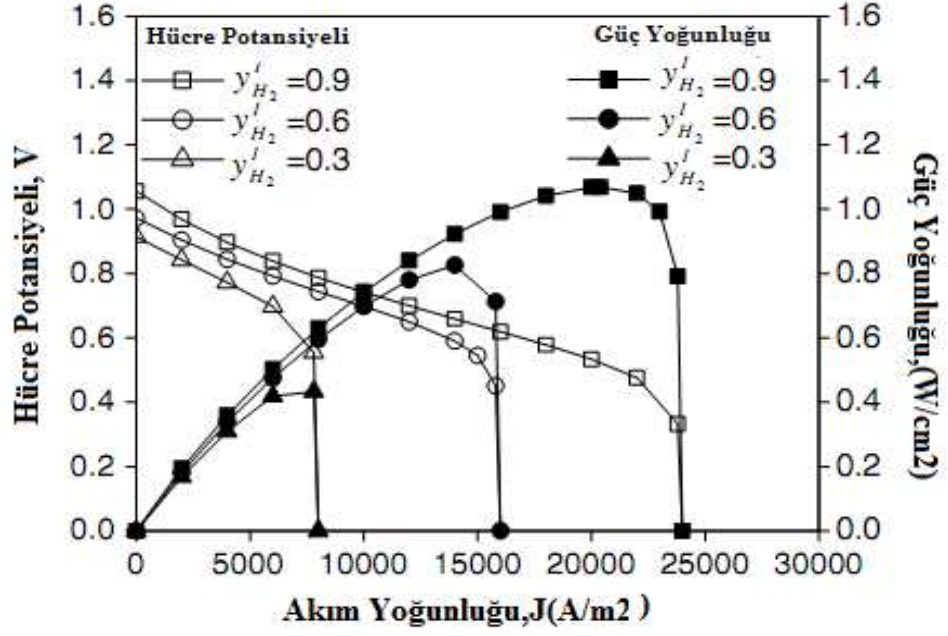
Elektrolit malzemenin oksijen iyonu iletkenliği sıcaklığa karşı çok duyarlı olduğu için artan sıcaklık ile birlikte elektrolitin ohmik direnci azalacak ve iletkenliği artacaktır. Aktivasyon polarizasyonu da sıcaklığın yükselmesiyle artan elektrot aktivitesiyle birlikte azalacaktır[31].



şekil 2.21: Sıcaklığın hücre performansı üzerine etkisi

2.2.6.5. Gaz Kompozisyonu Etkisi

H₂ gazının farklı molar konsantrasyonlarında (0.3, 0.6, 0.9) yapılan çalışmalarda aktivasyon polarizasyonunun y_{H2} değerine karşı çok hassas olmadığı, ancak konsantrasyon polarizasyonunun artan yakıt molar fraksiyonu ile azaldığı gözlenmiştir [31].



Şekil 2.22: Gaz kompozisyonunun hücre performansı üzerine etkisi

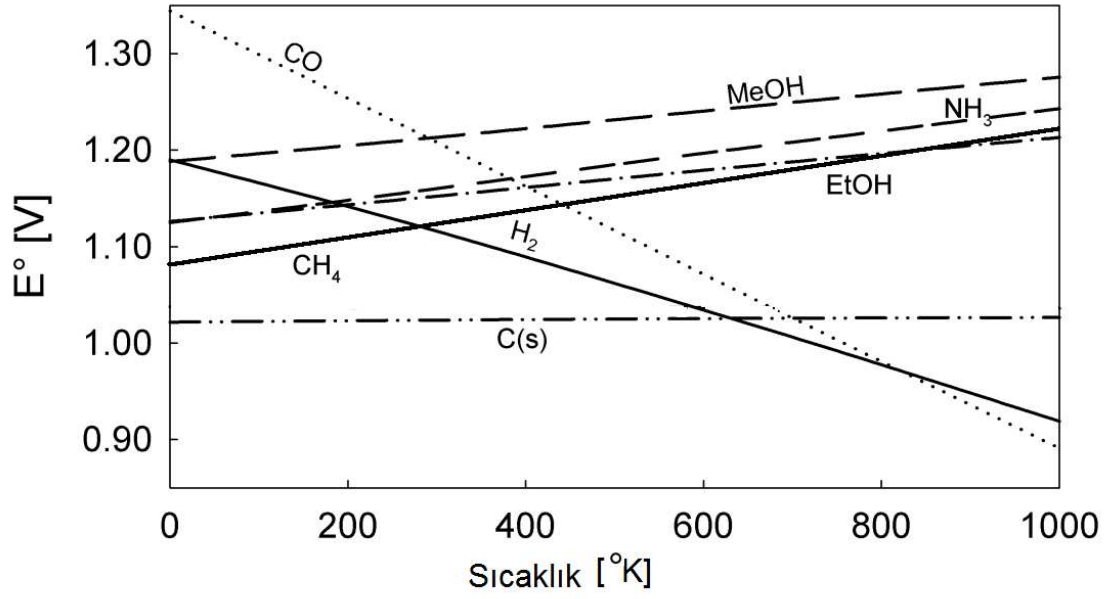
2.3. DOĞRUDAN METAN KATI OKSİT YAKIT HÜCRESİ

Yakıt hücresi teknolojisinin en önemli sınırlamalarından biri yakıt olarak hidrojen kullanılmasıdır. Hidrojen geleceğin ideal yakıtı olarak görülse de günümüzde hala üretimi ve depolanmasıyla ilgili problemler söz konusudur. Tahmini hidrojen üretiminin %96sını karşılayan reforming reaksiyonu sırasında yakıtın %20-30 u kaybolur. Diğer sınırlama ise üretilen hidrojenin depolanmasının zorluğu ve pahalılığıdır[32].

Nernst Denklemini hidrokarbonlar için denklem 2.20'deki gibi tekrardan yazacak olursak,

$$\bullet \quad E = E^0 + \frac{RT}{(6n+2)F} \ln \frac{p(C_n H_{2n+2, anot}) \cdot p(O_{2, katot})^{\frac{3n+1}{2}}}{p(H_2 O_{anot})^{n+1} \cdot p(CO_2)^n} \quad (2.20)$$

Teorik hücre potansiyelinin kullanılan yakıtın Gibbs serbest enerjisi değişimi ile ilişkili olduğunu söylemiştik ($\Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot E^\circ$). Bu teorik hücre potansiyelinin kullanılan yakıt türü ile ilişkili olduğu anlamına gelmektedir. Şekil 2.23’de de görüldüğü gibi hidrojen ve karbon monoksitin oksidasyonları ile elde edilmesi muhtemel hücre potansiyeli sıcaklıkla azalırken metan yakıt durumu için bu değer sıcaklıkla artmaktadır.



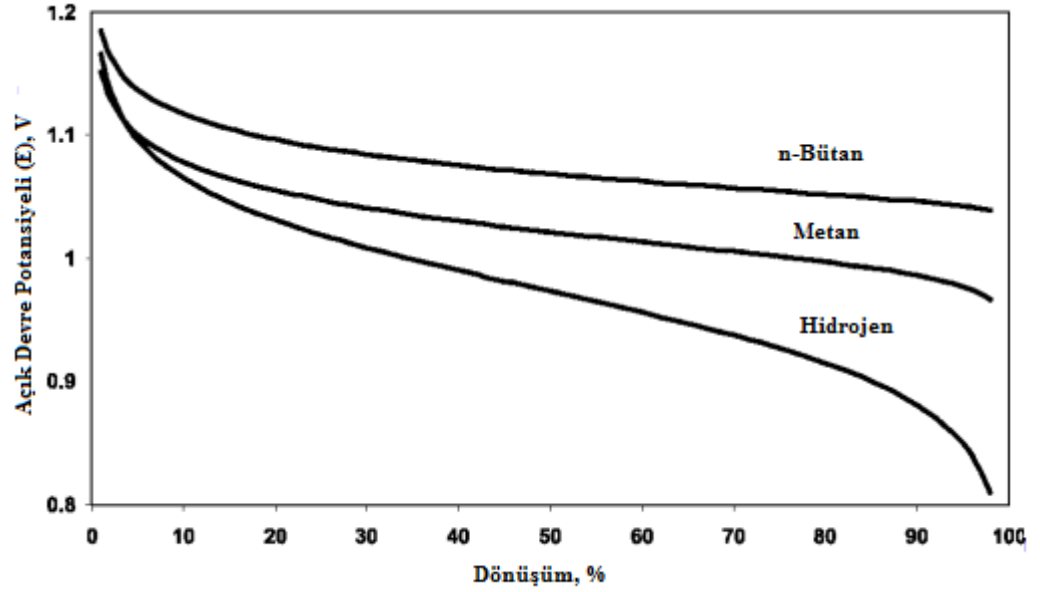
Şekil 2.23: Farklı yakıt türleri için sıcaklıkla hücre potansiyelinin değişimi

700°C sıcaklıkta, oksidasyon standart potansiyeli, E° , hidrokarbonlar, H_2 ya da CO için benzer değerlere sahiptir (Tablo 2.6). Hidrojenin E° değeri sıcaklığa hidrokarbonlardan daha bağımlı olduğu için yüksek sıcaklıklarda yakıt olarak hidrokarbon kullanımının termodinamik avantajı ortaya çıkar.

Tablo 2.6: Farklı yakıtların 700° C ve 800° C’deki standart hücre potansiyellerinin karşılaştırılması

YAKIT	E° , 700° C	E° , 800° C
Hidrojen	1.01	0.98
Karbon Monoksit	0.99	0.98
Metan	1.05	1.09
n-Butan	1.13	1.12

Nernst denkleminden elde edilen Bütan, Metan ve Hidrojen için potansiyeller 700°C için hesaplanmış ve Şekil 2.24 'de gösterilmiştir. Burada hidrokarbonların tam oksidasyona uğradığı kabulü yapılmıştır. Şekil 2.24'de de görüldüğü gibi hidrojen için dönüşümün denge potansiyeli üzerine etkisi hidrokarbonlardan çok daha fazladır. %10-80 arasında dönüşüm hidrojen için % 15 voltaj kaybına sebep olurken, hidrokarbonlar için bu değer %1 mertebelerindedir.



Şekil 2.24: Dönüşümün fonksiyonu olarak farklı yakıt türleri için 700°C'de gözlenen teorik açık devre voltajı değerleri

Yukarıda bahsedildiği üzere yüksek sıcaklıklarda yakıt olarak doğrudan metan kullanımı hem termodinamik verimi arttırır hem de harici bir reformera ihtiyaç duyulmadığı için sistem maliyetini düşürür.

2.4. DOĞRUDAN METAN KATI OKSİT YAKIT HÜCRESİ ANOT KOMPARTIMANINDA KULLANILAN MALZEMELER VE SINIRLAMALARI

Son yıllarda doğrudan hidrokarbon beslenen hücreler üzerine yapılan çalışmalar artmıştır. Dahili reforming reaksiyonundan farklı olarak doğrudan hidrokarbon beslenmesi sırasında sisteme yakıtla birlikte önemli miktarda H₂O, CO₂ ya da O₂ beslenmez. Doğalgaz sıklıkla kullanılan bir yakıt olduğu ve metan yüksek

hidrokarbonlara göre daha az zorluk teşkil ettiği için doğrudan metan yakıt hücreleri üzerine literatürde oldukça fazla çalışma vardır. Doğrudan metan kullanılan yakıt hücreleri ile ilgili en büyük problem Ni esaslı anot malzemelerinin kriting reaksiyonu katalizlemesidir[33].

Anot kompartımanında gerçekleşmesi muhtemel reaksiyonlar aşağıdaki gibidir. Özellikle Ni esaslı anot malzemelerinde metan kritingi gerçekleşebilir[10];



Oluşan karbon zamanla anot yüzeyinde birikerek katalizörün deaktive olmasına neden olur. Bunu engellemek için yakıt ile birlikte sisteme buhar beslenebilir ve oluşan buhar reforming reaksiyonu ile sentez gazı oluşumu gerçekleşir.



Oluşan CO ve H₂ elektrolitten taşınan O²⁻ iyonları ile elektrokimyasal oksidasyona uğrayabilir.



Sıcaklık ve H₂O/CH₄ oranına bağlı olarak buhar shift reaksiyonu gerçekleşebilir ve her bir mol CO başına 1 mol H₂ oluşabilir.



Boudouard reaksiyonu ile koklaşma gözlenebilir.



Uygun katalizör varlığında kuru reforming reaksiyonu gerçekleşebilir ve CO₂ metanı oksitleyebilir.



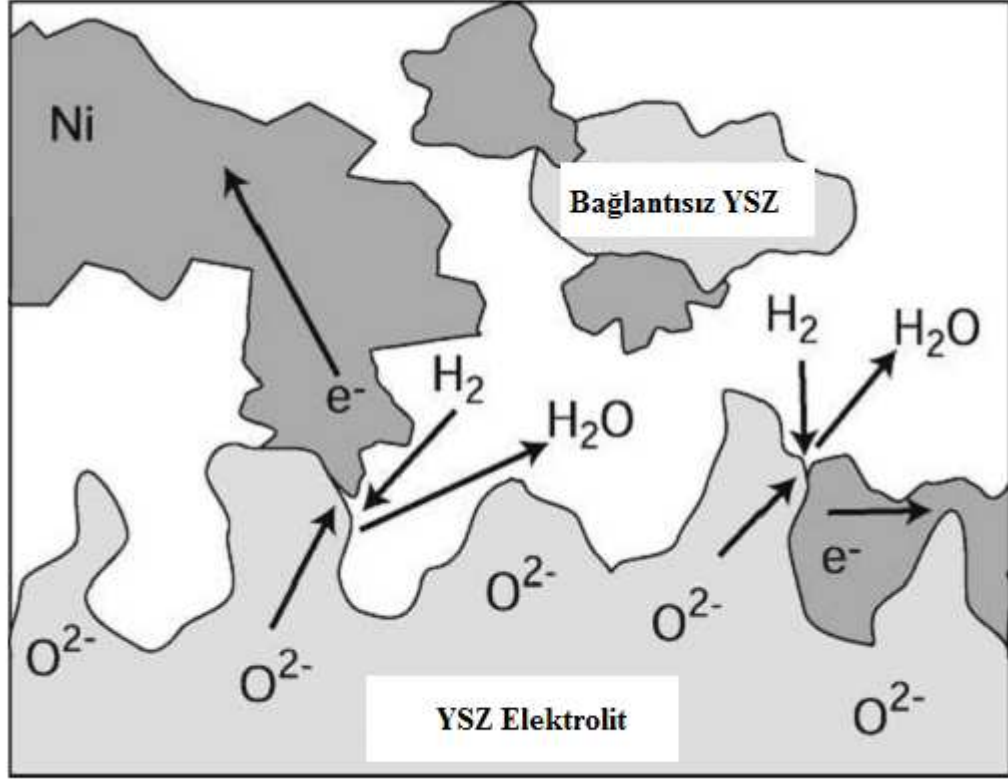
Ancak esas olarak hücrede gerçekleşmesini istediğimiz reaksiyonlar metanın tam ya da kısmi elektrokimyasal oksidasyonudur.



Literatürde karşılaşılan anot malzemeleri, avantajları ve dezavantajları aşağıdaki bölümlerde ayrıntılı şekilde açıklanmıştır.

2.4.1. Ni Esaslı Anot Malzemeleri

Ni-YSZ, SOFC anot malzemesi olarak en sık kullanılan kompozittir. Burada Ni malzemeye katalitik aktivite ve elektronik iletkenlik sağlarken, YSZ yapıya iyonik iletkenlik kazandırır ve elektrolit ile anodun termal genleşme katsayılarının uyumlu hale gelmesini sağlar. Diğer metallerde anot kompartımanında kullanılabilecek olsalar da Ni; ucuz oluşu, üstün mekanik ve elektriksel özellikleri sebebiyle sıklıkla tercih edilir. Genelde hacmen % 30 Ni ile kompozitin içinde istenen elektronik iletkenlik sağlanır [32]. Yakıt oksidasyonu için oldukça iyi katalitik aktivite göstermeleri ve iyi akım toplamalarının yanında bu malzemelerin bir takım dezavantajları da vardır. Bunlardan ilki, düşük kükürt toleransıdır. Diğerleri ise yakıt olarak hidrokarbon kullanıldığında anotta meydana gelen koklaşma reaksiyonudur. Oluşan karbon zamanla anot gözenekliliğini azaltacak ve hücre performansının düşmesine sebep olacaktır [34]. Aynı zamanda uzun operasyon süreleri sonrasında Ni aglomere olarak üç faz sınırını azaltma eğilimi gösterir. Anot üç faz sınırı, elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleşebileceği tek yer olup, elektrolit, katalizör ve yakıtın bir araya geldiği bölge olarak tanımlanır. Bu üç faz arasında herhangi bir bağlantı kopukluğu olursa, reaksiyon gerçekleşemez. Şekil 2.25’de anot üç faz sınırına ait temsili bir resim gösterilmiştir.



Şekil 2.25: Anot üç faz sınırı temsili görünümü

Yapı ve kompozisyon üç faz sınırını (TPB) boyutunu etkilese de, yapılan çalışmalar sonucunda normal şartlarda bu bölgenin elektrolit yüzeyinden elektroda doğru 10 μm civarında olduğu tahmin edilmektedir [32].

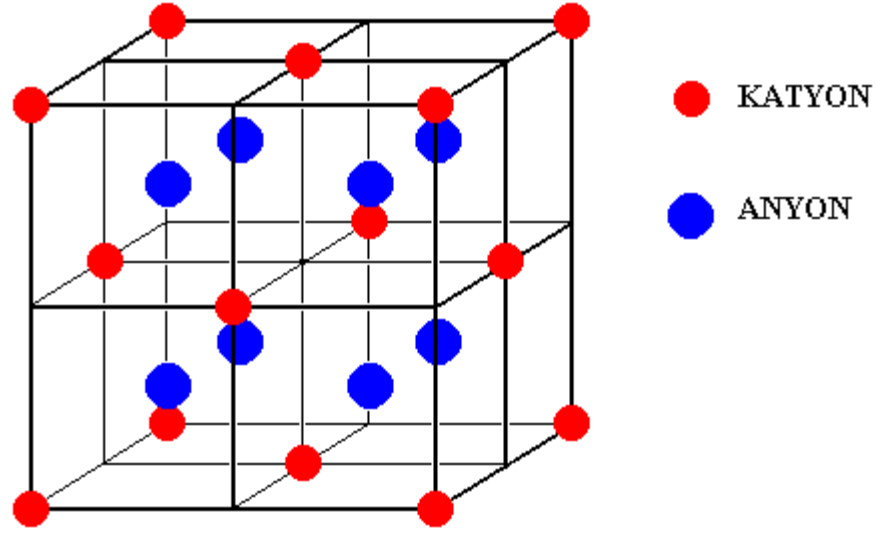
2.4.2. Cu Esaslı Anot Malzemeleri

Nikelin hidrokarbonların kriting reaksiyonunu katalizlemesi ve oluşan kokun zamanla anot yüzeyinde birikerek hücre performansını düşürmesi sebebiyle literatürde farklı anot malzemeleri üzerine çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda genellikle Ni yerine daha az katalitik aktif ve koklaşma reaksiyonunu katalizlemeyen metal alaşımları üzerinde durulmuştur. Cu-CeO₂ esaslı malzemelerde Cu yapıya elektronik iletkenlik kazandırırken, CeO₂ hem katalitik aktivite hem de karışık iletkenlik gösterir. Cu iletkenliğin sağlanması için elektrolit ile iyi temas ederken, CeO₂'nın 3 faz sınırı bölgesinde bulunması ve ideal olarak yüzey alanının geniş olmasıyla oksidasyonun gerçekleşeceği alan miktarını arttırması gerekir.

Cu-CeO₂ esaslı anot malzemeleri 800°C altında iyi performans gösterebilirler de bu sıcaklığın üzerine çıktığında uzun operasyon sürelerinin sonunda, Cu partikülleri düşük erime sıcaklıklarından ötürü sinterleşmeye başlarlar. Böylece hücre performansı zamanla düşer [34].

2.4.3. Fluorit Yapılı Anot Malzemeleri

Farklı yapılardaki anot malzemelerinden biri de fluorit yapı oksitlerdir. Bu malzemelerde koordinasyon sayıları, katyon için 8, anyon için 4'tür. Serya(CeO₂) ve bazı katkılanmış zirkonya bileşikler kübik fluorit yapı gösterirler.

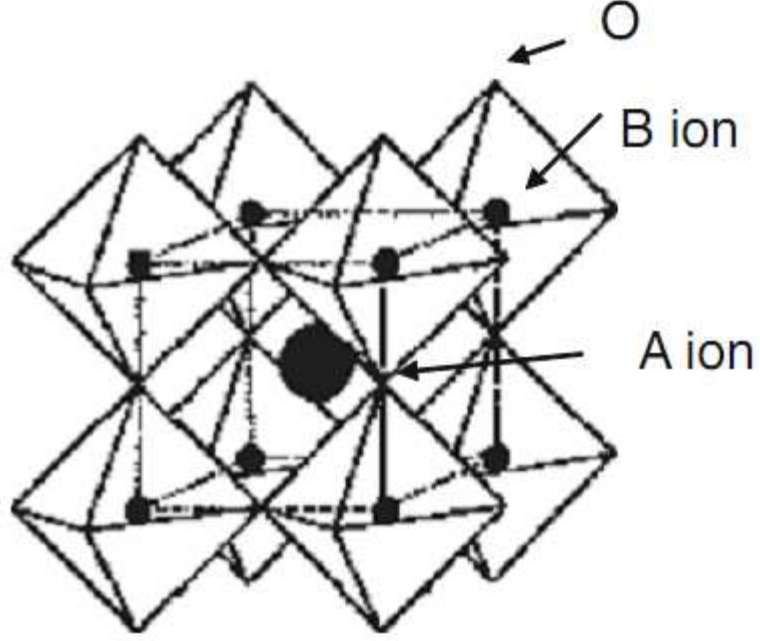


Şekil 2.26: Fluorit Yapı Temsili Gösterimi

Kafes içine daha düşük valense sahip katyonların katılanması ile yapıda oksijen boşlukları oluşur. Bunlar yüksek sıcaklıklarda hareketlenerek oksijen iyonu iletiminin kaynağını oluştururlar. Aynı zamanda geçiş metali gibi bir multivalens katyonun katılanması ile de yapı karışık iletkenlik kazanır. Diğer taraftan düşük oksijen kısmi basınçlarında Ce⁺⁴, Ce⁺³ 'e indirgenebilir. Böylece düşük pO₂ değerlerinde katılanmış ya da katılanmamış serya karışık iletkenlik gösterebilir. Ancak Zr⁺⁴'ün Zr⁺³'e indirgenmesi düşük pO₂ değerlerinde zor olduğu için, yapıya elektronik iletkenlik katılama yapılarak kazandırılır. Tek başına iyi bir iyonik iletken olan YSZ yanına Ti katılanması ile yapı karışık iletkenlik göstermeye başlar. Ancak yapılan çalışmalarda bu malzemelerin total iletkenliğinin diğer anot malzemeleri ile karşılaştırıldığında yeterli görülmemiştir. Bu malzemeler tek başlarına anot malzemesi olarak yeterli performansı sergileyemeseler de az miktarda Ni, Ru gibi metallerin ilavesi ile katalitik aktiviteleri geliştirilebilir [34,36].

2.4.4. Perovskit Yapılı Anot Malzemeleri

Genel olarak perovskitler ABO_3 kimyasal formülü ile gösterilirler. Burada A, koordinasyon sayısı 12 olan büyük katyonu, B ise koordinasyon sayısı 6 olan küçük katyonu ifade eder.



Şekil 2.27: İdeal Kübik Perovskit Yapısı

Şekil 2.27’de ideal kübik perovskite yapısı gösterilmiştir. Pek az perovskit ideal kübik yapıdadır. Kafes içinde meydana gelen anyon ya da katyon kusurları nedeniyle çoğu perovskit malzeme, daha düşük simetrikli hekzagonal ya da ortorombik yapı gösterirler. İdeal yapıdan sapma değeri aşağıda verilen Goldschmidt Tolerans Faktörü (t) ile ifade edilir.

$$t = (r_A + r_O) / \sqrt{2}(r_B + r_O) \quad (2.30)$$

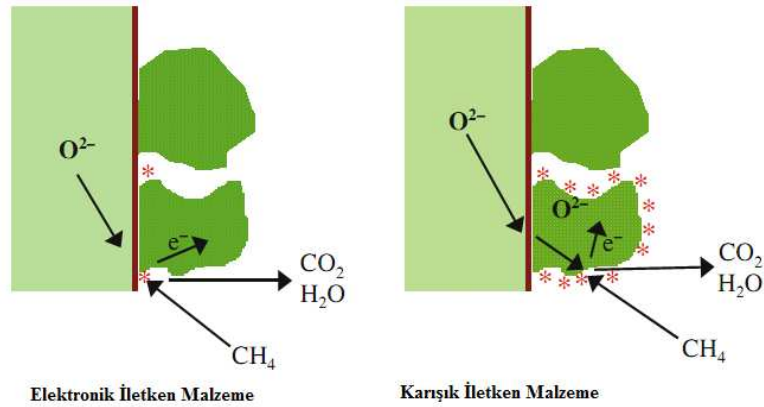
Perovskitlerde t değeri 0.80 ile 1.10 arasındadır. İdeal kübik yapıda ise t değeri 1’e yakın ya da en azından 0.89’den büyüktür.

Perovskitlerin A ve B sitelerine farklı elementlerin katkılanması ile yapıya farklı özellikler kazandırılabilir. Periyodik tablodaki birçok elementin kafese sokulabileceği düşünüldüğünde, farklı özellikler gösteren farklı perovskit oksitlerin sentezlenebileceği açıktır. Böylece, bu malzemelerin kullanım alanlarını oldukça genişler. Tablo 2.7’de bir katı oksit yakıt hücresinde kullanılabilecek farklı perovskit yapılar gösterilmiştir [37].

Tablo 2.7: Perovskit Yapılı SOFC malzemeleri

Komponent	Perovskit
Katot	LaSrMnO_3 , LaSrCoO_3 , $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$, LaSrFeCoO_3
Elektrolit	LaSrGaMgO_3
Anot	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$), SrTiO_3
Bağlantı Elemanı	$\text{La}(\text{Ca,Sr})\text{CrO}_3$

Anot kompartımanı için perovskitler üzerine yapılan çalışmalarda en büyük amaç hidrokarbon kreaking reaksiyonunu katalizlemeyen malzemelerin sentezlenebilmesidir. Bu malzemelerin en büyük avantajı oksidasyon ve redüksiyon şartlarında stabil olmalarıdır. Aynı zamanda redox sırasında birim hücredeki hacim değişiminin küçük olması, yapının yakıt giriş ve çıkışındaki oksijen kısmi basıncı farkına karşı toleranslı olduğunu göstermektedir. Redoks sırasında % 40 hacim değişimine uğrayan Ni ile karşılaştırıldığında bu malzemeler %1 hacim değişimi ile hücrede zamanla çatlak oluşturma riskini düşürürler. Anot kompartımanında kullanılacak perovskitlerin bir diğer avantajı da kolay sentezlenebilir olmalarıdır [38].



Şekil 2.28: Perovskite yapıları malzemeler sayesinde genişletilen TPB alanı

Doğrudan metan katı oksit yakıt hücrelerinin anot kompartımanında kullanılabilecek perovskitler üzerine yapılan çalışmalarda özellikle lantan kromatlar ve lantan titanatlar dikkat çekmektedir. LaMnO_3 , LaFeO_3 , LaCoO_3 , LaNiO_3 gibi perovskit yapılar metan oksidasyonu için daha yüksek katalitik aktivite gösterebilirler de 1000°C civarında ve 10^{-21} atm gibi düşük oksijen basınçlarında bu malzemeler dekompoze olmaktadır. Lantanın katalitik aktivite üzerindeki etkisi B sitesindeki geçiş metalinden daha düşüktür ancak La yerine yarıçapı daha düşük Gd gibi bir elementin kullanılması perovskitin stabilitesini düşürmektedir. Kararlılık probleminin önüne geçmek için izlenebilecek en iyi yol stabil LaCrO_3 yapısına Mn, Ni, Fe, Co gibi türlerin sokulmasıdır [39].

Anot şartlarında stabil LaCrO_3 yapısının A sitesine farklı alkali metal (Mg, Sr, Ca) ve B sitesine farklı geçiş metallerinin (Mn, Co, Ni) katkılanması ile malzemenin özellikleri iyileştirilebilir. Sfeir tarafından yapılan çalışmada A sitesine Sr katkılanması ile oluşan yapının düşük pO_2 basınçlarında stabil olduğu, diğer yapıların ise faz ayrılıklarına gittiği gözlenmiştir. Bunun, düşük basınçlarda Sr'un kafes içindeki çözünürlüğünün daha fazla olması sebebiyle gözlemlendiği düşünülmektedir. Aynı zamanda Sr katkısız LaCrO_3 'ın elektrolit malzemesi YSZ ile dirençli $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ fazı oluşturmuştur [40].

Irvine ve Tao tarafından yapılan çalışmalarda optimum anot performansının $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ kompozisyonu ile elde edildiği ve bu malzemenin Ni/YSZ anot malzemelerine alternatif olabileceği bildirilmiştir. Bu malzeme metan oksidasyonu için katalitik aktivite gösterse de anot şartlarında elektronik iletkenliği düşüktür [41]. Tablo 2.8'de, literatürde çalışılmış bazı perovskit yapıları anot malzemeleri ile hazırlanan hücrelerin güç yoğunlukları karşılaştırılmıştır.

Tablo 2.8: Perovskit yapılı anot malzemeleri literatür araştırması

Anot	Elektrolit	Katot	Yakıt	Max.Güç Yoğ.	Sıc.	Referans
LSCM+Ni birlikte emdirme	YSZ	LSM	CH ₄	508 mW/cm ²	800°C	42
LSCM+ Ni ayrı ayrı emdirme	YSZ	LSM	CH ₄	704 mW/cm ²	800°C	42
LSCM	LSGM	BSCoF	H ₂	122 mW/cm ²	800°C	43
LSCM	LSGM	LSCM	H ₂	54 mW/cm ²	800°C	43
LSCM+Pt	YSZ	LSF	H ₂	500 mW/cm ²	700°C	44
LSCM+ Cu	LSGM	SrCoFe	CH ₄	480 mW/cm ²	850°C	45
LSCM+Cu+ Pd	LSGM	SCF	CH ₄	600 mW/cm ²	850°C	45
GDC+LSCM	YSZ	LSM	H ₂	60 mW/cm ² 158 mW/cm ² 221 mW/cm ² 352 mW/cm ²	750°C 800°C 850°C 900°C	46
Sr ₂ CoMoO _{6-δ}	LSGM	SrCo _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ}	CH ₄ (%3 H ₂ O)	634 mW/cm ²	800°C	47
LSCF	YSZ	LSM	CH ₄	186 mW/cm ²	900°C	48
LSCM	LSGM	(Pr _{0.7} Ca _{0.3}) _{0.9} Mn O ₃	H ₂	165 mW/cm ² 99 mW/cm ² 62 mW/cm ²	850°C 800°C 750°C	49
LSCM+CuO+Pt	LSGM	SrCo _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ} (SCF)	CH ₄	520 mW/cm ²	850°C	50
LST+GDC+ Ni	LSGM	BSCF	H ₂	275 mW/cm ²	800°C	51
LSCM	YSZ	LSCM	CH ₄	347 mW/cm ²	950°C	52
Pr _{0.75} Sr _{0.25} Cr _{0.5} Mn _{0.5} O _{3-δ}	YSZ	La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃	H ₂	180 mW/cm ²	900°C	53
LSCM+GDC+YSZ	YSZ	LSCM+GDC+ YSZ	H ₂	400 mW/cm ²	950°C	54

LSCM+YSZ+Pd	YSZ	Pt	H ₂	111 mW/cm ²	800°C	55
LSCM	LSGM	(Pr _{0.7} Ca _{0.3}) _{0.9} MnO ₃	Etanol	510 mW/cm ²	950°C	56
Cu+LSCM+SSZ	SSZ	PCM	H ₂	139 mW/cm ² 158 mW/cm ²	800°C 850°C	57
Cu+LSCM+YSZ(yüzey anot)	SSZ	PCM	H ₂	534 mW/cm ² 366 mW/cm ²	800°C 750°C	57
Ni+YSZ (destek tabaka)						
Ni+SSZ(fonksiyonel tabaka)						
Sr ₂ FeMoO ₆	LSGM	BaSrCo _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ}	CH ₄	605 mW/cm ²	850°C	58
LSCMn	LSGM	BSCoF	H ₂	122 mW/cm ²	800°C	43
LSCAl	LSGM	BSCoF	H ₂	79 mW/cm ²	800°C	43
LSCFe	LSGM	BSCoF	H ₂	50 mW/cm ²	800°C	43
LSCFCo+Ni	GDC	LSCFCo	H ₂	421 mW/cm ²	800°C	59
LSCM	LSGM	BSCF	H ₂	160 mW/cm ²	800°C	60
La _{0.8} Sr _{0.2} Sc _{0.2} Mn _{0.8} O ₃	SSZ	La _{0.8} Sr _{0.2} Sc _{0.2} Mn _{0.8} O ₃	CH ₄	130 mW/cm ²	900°C	61
LSCM+YSZ	YSZ	LSCM+YSZ	CH ₄	36 mW/cm ² 71 mW/cm ² 116 mW/cm ² 192 mW/cm ² 265 mW/cm ²	700°C 750°C 800°C 850°C 900°C	62
LSCM+YSZ+SDC	YSZ	LSCM+YSZ+SDC	CH ₄	61 mW/cm ² 102 mW/cm ² 135 mW/cm ² 242 mW/cm ² 298 mW/cm ²	700°C 750°C 800°C 850°C 900°C	62

LSCM	YSZ	LSM	H ₂	280mW/cm ²	900°C	63
				375mW/cm ²	950°C	
Sr _{2-x} La _x MgMoO _{6-δ} (x=0.8)	LSGM	SCF	CH ₄	614mW/cm ²	850°C	64
				472mW/cm ²	800°C	
				206mW/cm ²	750°C	
LSTF+YSZ+CeO ₂	YSZ	LSTF+YSZ+Ce O ₂	H ₂	100mW/cm ²	950°C	65
La _{0.7} Ca _{0.3} CrO ₃ +GDC	LSGM	La _{0.7} Ca _{0.3} CrO ₃ +GDC	H ₂	573mW/cm ²	900°C	66
NiO+SDC	SDC	Ba _{0.5} Sr _{0.5} Fe _{0.8} C u _{0.2} O _{3-δ}	H ₂	718mW/cm ²	700°C	67
LSCM-CeO ₂ (İnce tabaka)	SSZ	PCM	Etanol	669 mW/cm ²	850°C	68
Ni-SSZ(destek anot)						

Perovskit yapılı malzemeler sadece anot malzemesi olarak kullanılabildiği gibi aynı malzeme, aynı hücrede hem katot hem anot bölmesinde görev alabilir. *Simetrik katı oksit yakıt hücresi* adı verilen bu hücrelerin en büyük avantajı anot kompartımanında koklaşma meydana gelmesi durumunda yakıtın değiştirilmesiyle hücrenin zarar görmesinin engellenebilmesidir[52,63].

Bunun yanında, literatürde her üç kompartımanında da perovskit malzemelerin kullanıldığı hücreler mevcuttur. *All perovskite* adı verilen bu hücrelerin en büyük avantajı ise, komponentler arasında uyum sebebiyle uzun vadede hücrenin stabil olması ve termal genleşme katsayısı uyumsuzluğunun ortadan kalkmasıdır[61,67,65].

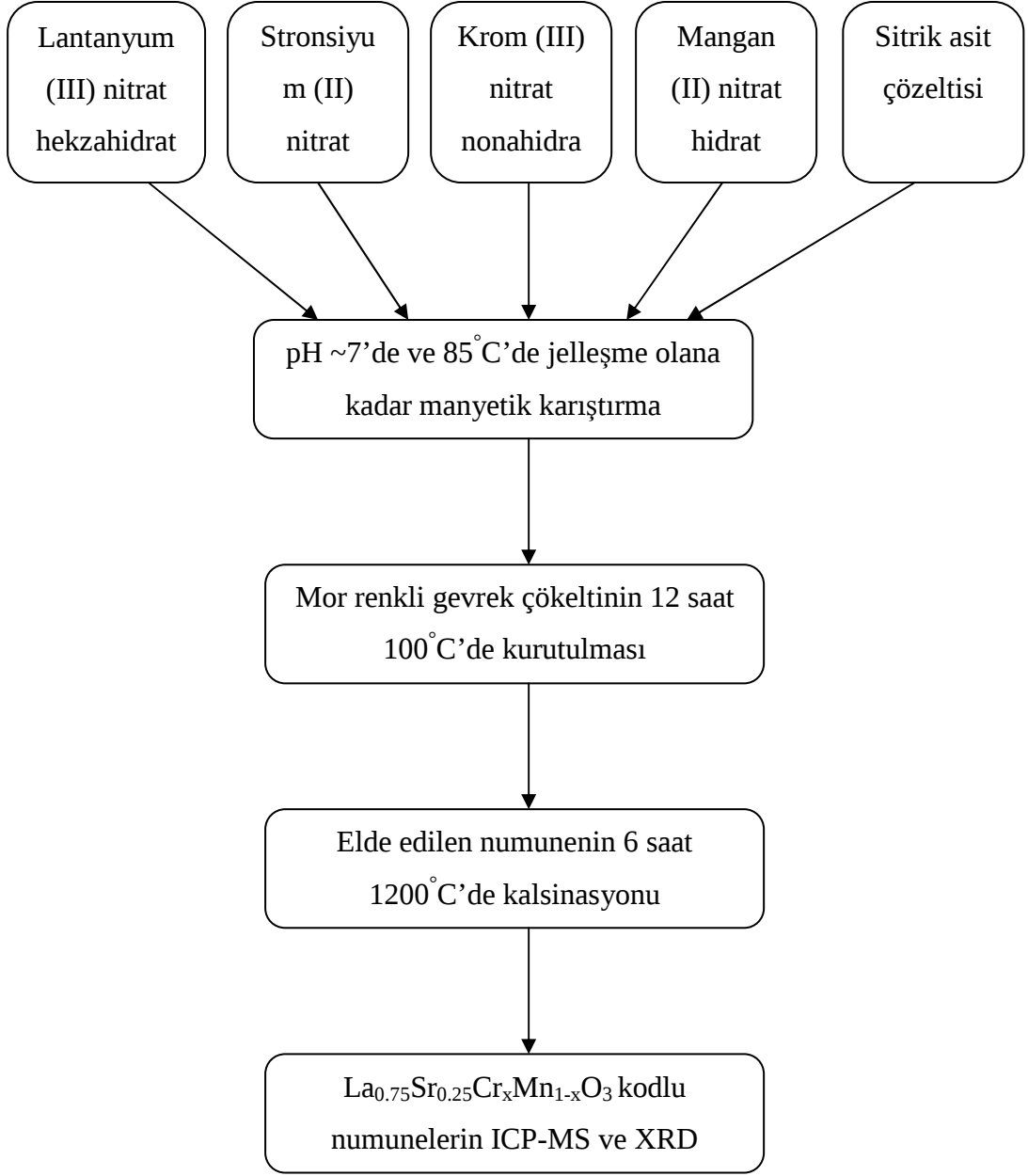
Perovskit yapılı anot malzemelerinin performanslarının artırılması için diğer bir yöntemde, Pd, Pt, Ni gibi metallerin perovskit-YSZ kompozitine eklenmesidir. Gorte ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada YSZ iskelete kütlece %45 LSCM ve %0.5 Pt,

Ni ve Pd eklenmiştir. 24 saat metan akışına bırakan hücrelerden Nikelli ve Paladyumlu olanlarda önemli miktarda koklaşma gözlenirken, Pt varlığında koklaşma olmamıştır. Ni ve Pd ilaveli hücrelere daha sonra CeO_2 ilave edilmiş ve yeni hazırlanan bu hücreler aynı şartlarda metana tabi tutulmuştur. 24 saat sonra incelenen hücrelerde koklaşma miktarının azaldığı gözlenmiştir. CeO_2 'nın oksijen sağlayarak metal üzerinde biriken karbonu CO_2 ve H_2O 'a dönüştürdüğü ve böylece koklaşmayı azalttığı düşünülmektedir [69].

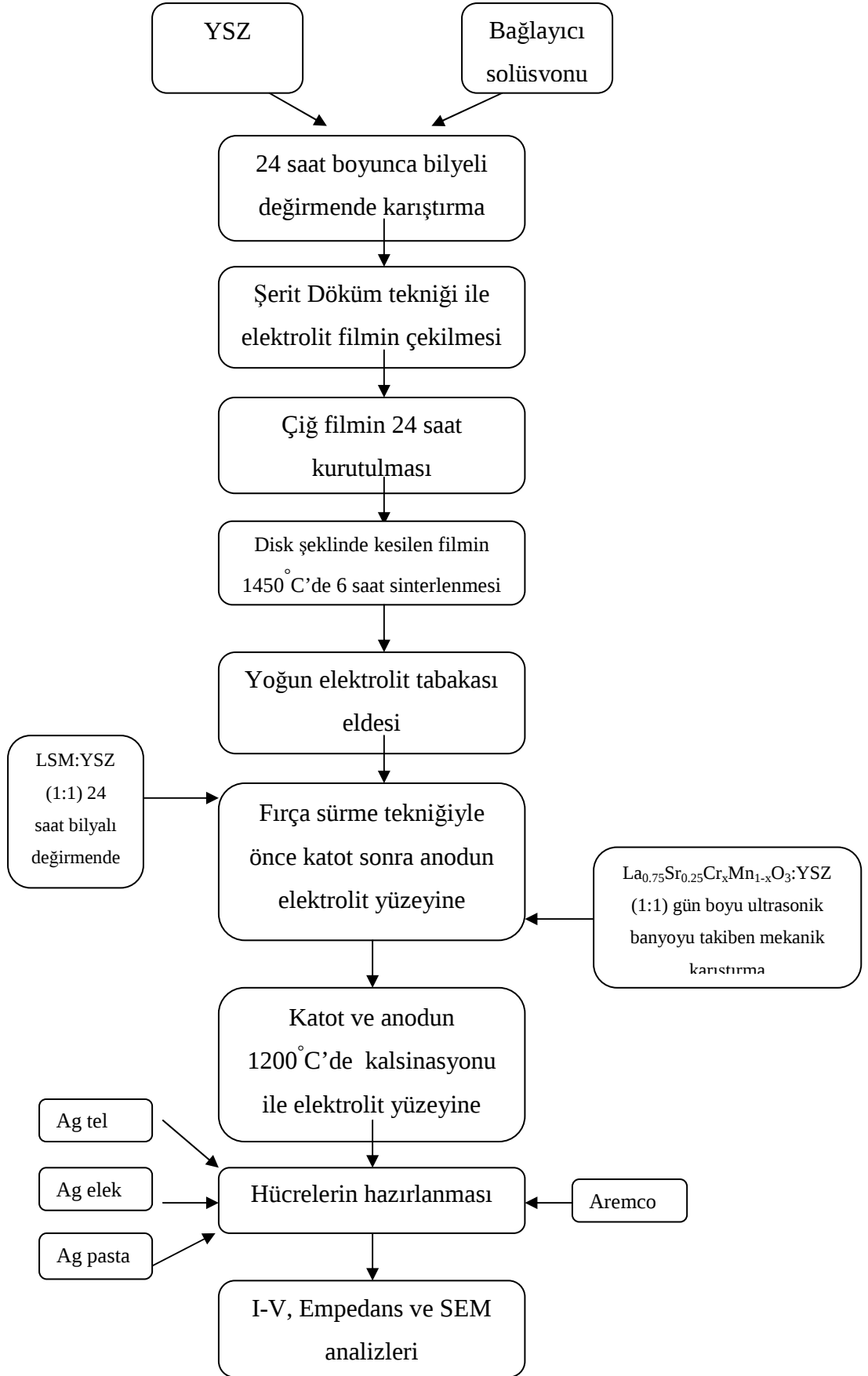
3.MALZEME VE YÖNTEM

3.1 KULLANILAN MALZEMELER

8YSZ	Inframat
Grafit	Fluka
Nişasta	Merck
Lantanyum(III) nitrat hekzahidrat	Aldrich
Stronsiyum(II) nitrat	Seelze-Hannover
Krom(III) nitrat nonahidrat	Fluka
Mangan(II) nitrat hidrat	Aldrich
Sitrik Asit	Merck
Lantan stronsiyum manganat	Aldrich
Gümüş tel	Elecolit
Gümüş pasta	Elecolit
Gümüş elek	Elecolit
Seramik Yapıştırıcısı	Aremco-516
Metan (%99,50)	Linde



Şekil 3.1: Perovskit yapılı malzemelerin hazırlanması



Şekil 3.2: Hücre Hazırlama Prosedürü

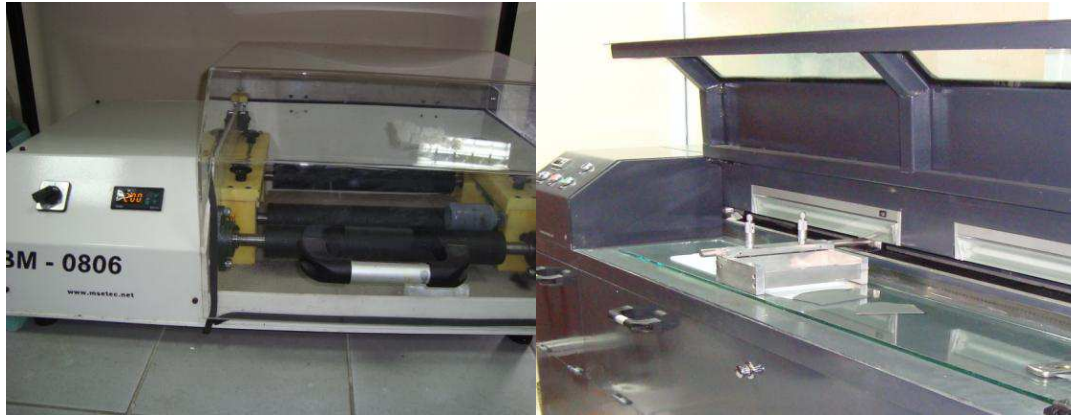
3.2 HÜCRELERİN HAZIRLANMASI

3.2.1 Anot Malzemelerinin Hazırlanması

Bu çalışmada değişik oranlarda $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ yapılı perovskitler sentezlenmiştir. Sentez yöntemi olarak pechini metodu kullanılmıştır. Bu yöntemde sitrik asit kelat ajanı olarak kullanılırken, nitratlar hem oksidant hem de metal kaynağı görevi görür. Çökme olmadan metal iyonlarının sitrik asit ile kelat oluşturabilmesi için pH amonyak çözeltisi ile 7'ye ayarlanmıştır.

3.2.2 Elektrolit Tabakasının Hazırlanması

Tüm hücrelerde elektrolit malzemesi olarak ticari 8YSZ kullanılmıştır. Yoğun YSZ tabakaları tape casting metodu ile hazırlanmıştır. Bunun için, YSZ-bağlayıcı solüsyonu 24 saat boyunca karıştırılmalı değirmende karıştırılmıştır (Şekil 3.3a). Bilyalı karıştırma ile partiküllerin topaklanmasının önüne geçilir.

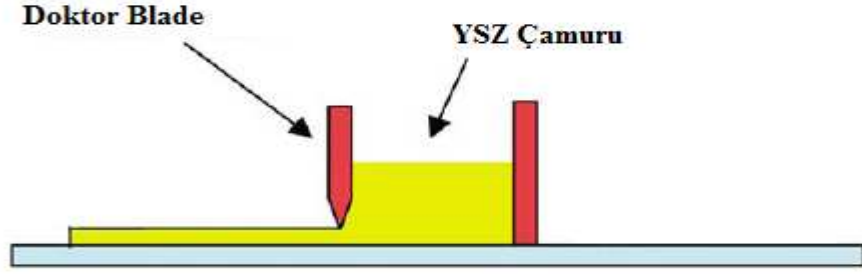


(a)

(b)

Şekil 3.3: Bilyalı değirmen(a) ve şerit döküm cihazı(b)

Karıştırma sonunda elde edilen homojen elektrolit çamuru, Şekil 3.3b 'de görünen şerit döküm cihazı ile ince film şeklinde çekilmiştir.



Şekil 3.4: Doktor Blade Aparatı

Elektrolit çamuru doktor blade adı verilen ve zemin ile arasındaki mesafe istenen kalınlığa ayarlanabilen aparat içine doldurulduktan sonra, belirli bir hızda çekilmiş ve şerit döküm cihazı yüzeyinde istenen kalınlıkta film oluşmuştur. 24 saat sonunda çözücüsü uçmuş çığ filminden delgeç yardımıyla tek hücreler kesilmiş (Şekil 3.4) ve 1450 °C'de 6 saat boyunca sinterleme işlemine tabii tutulmuştur.



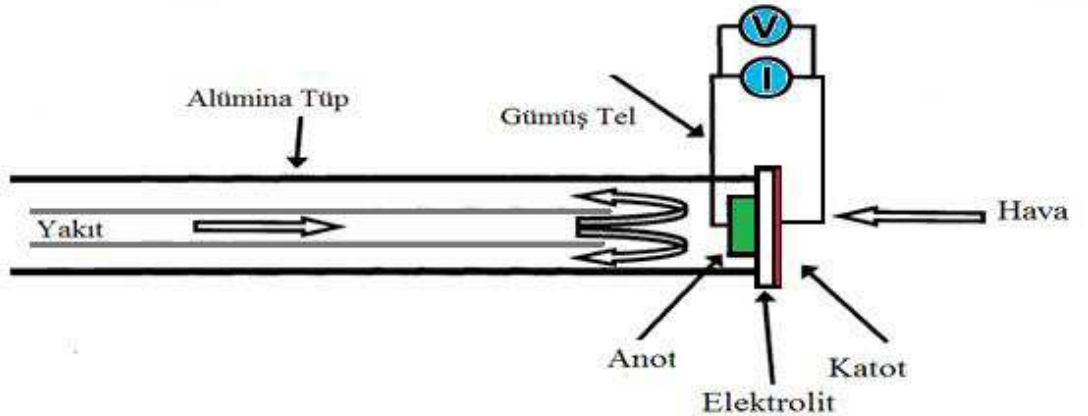
Şekil 3.5: YSZ film tabakası

3.2.3. Tek Bir Yakıt Hücresi Hazırlanması

Yoğun YSZ elektrolit tabakası üzerine anot ve katot malzemeleri aşağıdaki reçeteye uygun şekilde çamur hazırlandıktan sonra uygulanmıştır.

- % 2.5 Perovskit
- % 2.5 YSZ
- % 0.5 Karbon
- % 1.5 Binder solüsyonu
- % 94 Aseton-Alkol (1:1) karışımı

Karbon elektrodlerde por yapıcı olarak kullanılmıştır. Katot malzemesi bilyalı değirmende tam gün karıştırıldıktan sonra elektrolitin tek tarafına uygulanmış ve 2 saat boyunca 1200°C 'de yüzeye adezyonu gerçekleştirilmiştir. Anot çamurunun hazırlanması işlemi ise ultrasonik banyoyu takiben mekanik karıştırma ile bir gün boyunca gerçekleştirilmiş ve elde edilen çamur, fırça yardımıyla hazırlanmış olan yoğun elektrolit tabakasının diğer tarafına sürülmüş ve 2 saat boyunca 1200°C 'de elektrolit üzerine yapışması sağlanmıştır. Elde edilen tek hücreler alümina borunun ucuna seramik yapıştırıcı yardımı ile yapıştırılmış ve sisteme dahil edilmiştir (Şekil 3.6).



Şekil 3.6: Hücre sisteminin şematik gösterimi

Hücrenin katot kısmı açık hava ortamında kalırken, yakıt anot kompartımanına alümina tüp içinden gönderilir. Anot ve katot kısmına akım toplayıcı olarak gümüş elek ve devrenin tamamlanması için gümüş teller, gümüş pasta yardımı ile yapıştırılmıştır (Şekil 3.7). Ölçüm alınmadan önce 12 saat boyunca anot kompartımanına 800°C’de hidrojen gönderilmiştir.



Şekil 3.7: Tek bir hücre sistemi

3.3. HÜCRE KARAKTERİZASYONDA KULLANILAN YÖNTEMLER

3.3.1. X-Işını Kırınım (XRD) Analizi

Hazırlanan tozlar kalsine edildikten sonra istenen fazların ve bunların yanında başka yapıların oluşup oluşmadığını kontrol etmek amacıyla İstanbul Üniversitesi İleri Analizler Laboratuvarı’nda bulunan Rigaku D/Max-2200 marka XRD cihazı ile 3°/ dk. tarama hızıyla 2θ 20°-80° tarama aralığında çekim yapılmıştır.

3.3.2. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Analizi

Hazırlanan hücrelerin mikroyapı analizinde FEI Quanta FEG marka taramalı elektron mikroskopu kullanılmıştır. SEM analizlerinde iletken olmayan malzemeler karakterize edileceğinden yüzeyde elektron birikiminin engellenmesi ve iletkenliğinin sağlanması amacıyla numunelerin yüzeyi altın kaplanmıştır.

3.3.3. İndüktiv Kapling Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS) Analizi

Hazırlanan perovskit tozlarının istenilen stokiyometrilere olup olmadığının anlaşılması için İstanbul Üniversitesi İleri Analizler Laboratuvarı'nda bulunan Thermo Elemental X Series ICP-MS Cihazı kullanılmıştır. Konsantrasyon (mg/L) cinsinden elde edilen sonuçlardan yola çıkılarak numunelerin stokiyometrisi hesaplanmıştır.

3.3.4. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Analizi

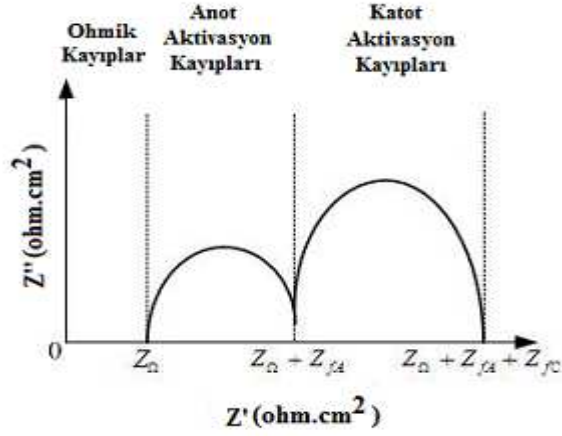
Yakıt hücrelerinde anodik polarizasyon, katodik polarizasyon ve ohmik polarizasyon olarak nitelendirilen 3 farklı direnç söz konusudur. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi bu üç direnci birbirinden ayırmak için en sık kullanılan tekniktir. Klasik direnç ile karşılaştırılacak olursa, empedans da direnç gibi sistemin elektron akışına karşı gösterdiği direnç olup, klasik rezistörden farkı zaman veya frekans kavramını da içermesidir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi tekniğinde cihaz hücreye küçük, sinüsoidal bir voltaj uyarısı gerçekleştirerek ve hücrenin bu uyarıya verdiği verdiği cevabı ölçmektedir.

Hazırlanan hücrelere ait empedans ölçümleri SOLARTRON 1296 marka EIS cihazı kullanılarak açık devre şartlarında, 0.01Hz-1MHz frekans aralığında, 10 mV'luk sinyaller yollanarak gerçekleştirilmiş ve Nyquist eğrileri çizilmiştir.



Şekil 3.8: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

Şekil 3.9’da bir katı oksit yakıt hücresine ait temsili Nyquist eğrisi gösterilmiştir.



Şekil 3.9: Katı oksit yakıt hücresi ideal empedans spektrumu

Görüldüğü üzere empedans değeri reel ($Z_o \cos \phi$) ve imajiner ($Z_o \sin \phi$) kısımlar içerir.

Şekilde de görüldüğü gibi, eğrinin reel eksenine ilk kestiği noktaya denk gelen Z_Ω değeri hücrede meydana gelen ohmik dirençleri ifade etmektedir. Yüksek frekans bölgesinde

oluşan yarım daire anot kaynaklı, düşük frekans bölgesinde meydana gelen yarım daire ise katot kaynaklı direnç olarak ifade edilir [33]. Bununla beraber empedans spektrumları genellikle Şekil 3.9’da verilen grafik gibi olamamaktadır. Gerçek ölçümlerde; bir çok durumda bu iki yarım daire girişim gösterebilmektedirler. Bu nedenle EIS spektrumlarının analizi çok karmaşıktır ve çözülmesi büyük tecrübe ve bilgi birikimi ister [81].

3.3.5. Sıcaklığa Bağlı Ağırlık Analizi (TGA)

Hazırlanan elektrolit ve elektrod malzemelerinin sıcaklığa bağlı ağırlık değişimi , Seiko EXSTAR 6000 TG/DTA 6300 marka termal analiz cihazı ile hava atmosferinde 10°C/dk ısıtma hızında 40°C - 1000°C aralığında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.10: TG/DTA cihazı

3.3.6. Akım-Voltaj (I-V) Eğrileri

Bu çalışmada akım-voltaj ölçümleri için GAMRY marka potansiyostat cihazı kullanılmıştır. Hazırlanan hücrelerin I-V ölçümleri 750°C, 800°C ve 850°C gerçekleştirilmiştir. Ölçümler alınmadan önce hücreler 800°C ‘de 12 saat boyunca H₂ ile indirgenmiş, sonrasında belli bir süre açık devre voltajının dengeye gelmesi beklenmiştir. Ardından açık devre voltajından 0 volt değerine kadar 5 mV/sn hızla voltaj değerleri düşürülmüş ve bu değerlere karşılık gelen akım değerleri ölçülmüştür. Elektrokimyasal reaksiyon gerçekleştikçe, sistemden akım çekildikçe hücre voltajı açık devre voltajı değerinden aşağıya düşmeye başlar ve son noktada 0 olur. Akım voltaj eğrileri çizildikten sonra her bir değer için;

- $P = E.I$

(3. 1)

denklemine göre güç değerleri hesaplanır ve I-P eğrileri çizilir. Yakıt hücrelerinin net performans ölçümü çizilen I-P eğrileri ile belirlenir.



Şekil 3.11: Akım-Voltaj ölçümlerinin gerçekleştirildiği potansiyostat cihazı

3.3.7. Elektrod Gözenekliliğinin Hesaplanması

Hücrelere ait gözeneklilik miktarının kantitatif analizi için, hücrelerin 120°C’de kurutulduktan sonra tartılmış, kaynayan suyun içine atılmış ve suyun sıcaklığının oda sıcaklığına gelmesi beklenmiştir. Su istenen sıcaklığa ulaştıktan sonra hücre içinden çıkartılarak yeniden tartılmış, ilk ve son ağırlıklarından emilen su hacmine geçilerek aşağıdaki basit formül ile hücrelerin porozitesi kantitatif olarak tayin edilmiştir[80].

$$\text{Gözenek Hacmi Yüzdesi} = \frac{\text{Emilen Su Hacmi}}{\text{Anot Hacmi}} \times 100 \quad (3.2)$$

Yapılan hesaplamalar sonunda elektrodların %50 gözenekliliğe sahip olduğu bulunmuştur. Dolayısı ile yakıt ve oksijenin, elektrodların TPB alanlarına ulaşabilmesi için gerekli optimum gözeneklilik değeri sağlanmıştır [31].

4. BULGULAR

4.1. ICP-MS SONUÇLARI

Hazırlanan perovskit yapılı malzemelerin teorik ve gerçek stokiyometrilere aşağıdaki tabloda verilmiştir. Yaklaşık olarak istenen kompozisyonlarda malzemelerin sentezlendiği gözlenmiştir.

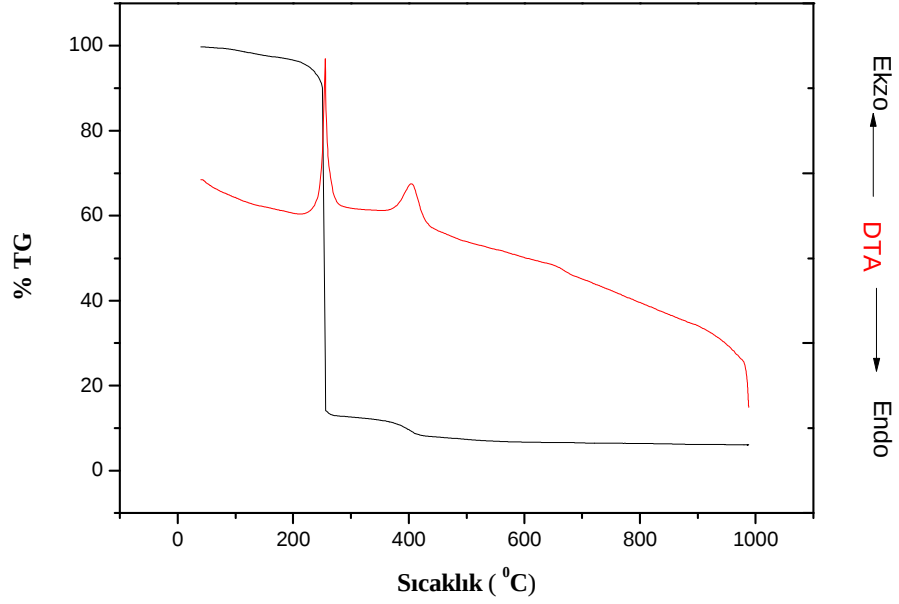
Tablo 4.1: Hazırlanan anot malzemelerine ait ICP-MS sonuçları

NUMUNE ADI	TEORİK KOMPOZİSYON	GERÇEK KOMPOZİSYON
LSM	$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$	$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}_{0.99}\text{O}_3$
LSCM01	$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_3$	$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.11}\text{Mn}_{0.89}\text{O}_3$
LSCM03	$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_3$	$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.28}\text{Mn}_{0.72}\text{O}_3$
LSCM05	$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$	$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.51}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$
LSCM07	$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_3$	$\text{La}_{0.76}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.70}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_3$
LSCM09	$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$	$\text{La}_{0.76}\text{Sr}_{0.24}\text{Cr}_{0.89}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$
LSC	$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_3$	$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_3$

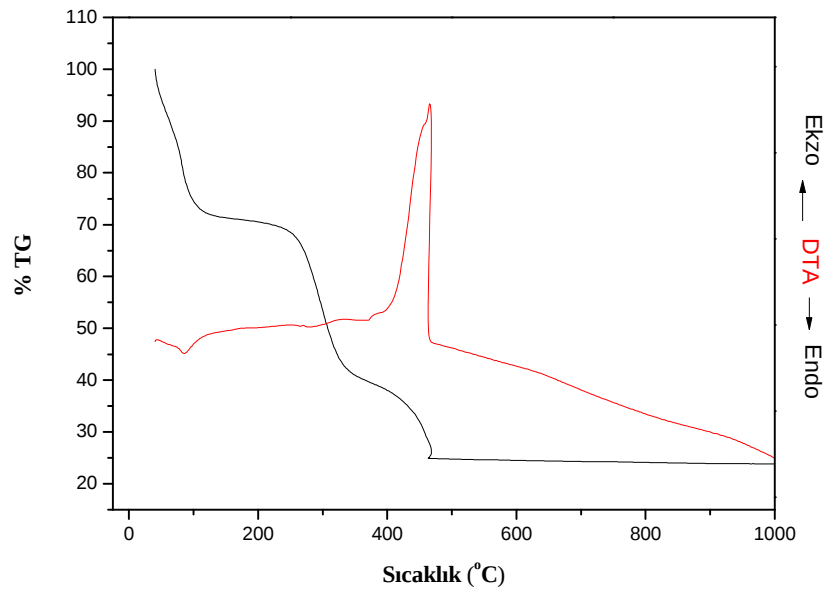
4.2. TG ANALİZİ SONUÇLARI

Hazırlanan perovskit yapılı malzemelerin kalsinasyonu sırasında izlenecek olan ısıtma adımları termogravimetrik analiz neticesinde şekillenmiştir. Elde edilen TG-DTA grafiğinde görülen $\sim 250^\circ\text{C}$ ve $\sim 400^\circ\text{C}$ deki ekzoterm pikler, nitratların ve organik maddelerin dekompozisyonuna aittir. 500°C 'den sonra herhangi bir kütle kaybı

gözlenmemiştir (Şekil 4.1). Buradan organik içerik ve nitratların 100-500°C aralığında uzaklaştırıldığı söylenebilir [70]. Elektrolit çamurun içerdiği bağlayıcı solüsyonun uzaklaşması için uygulanması gereken sıcaklık profili elde edilen TG grafiğine göre oluşturulmuştur. Şekil 4.2 'de de görüldüğü gibi 460°C'deki ekzoterm pik bağlayıcının bozunma pikidir. Bu sıcaklıkta 2 saat boyunca beklendikten sonra kontrollü ısıtma ile 1450°C'ye çıkılmıştır.



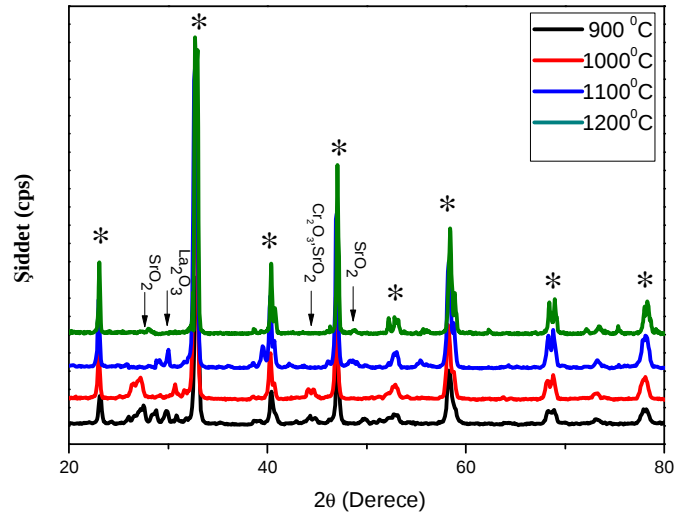
Şekil 4.1: Hazırlanan perovskite yapılı malzemeye ait TG/DTA grafiği



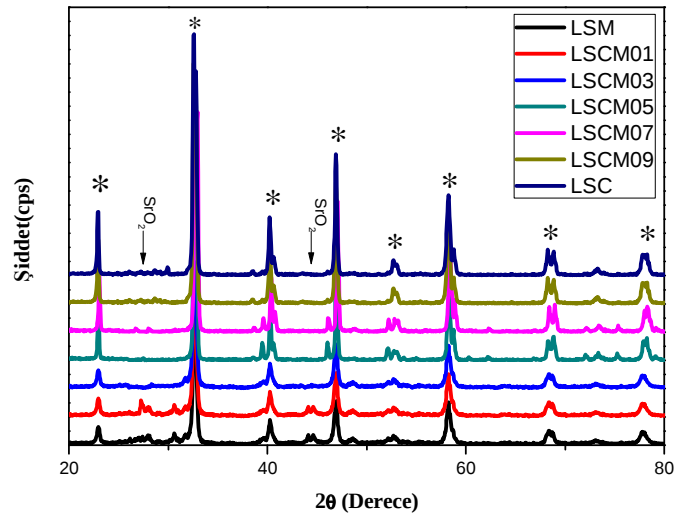
Şekil 4.2: Elektrolit çamuruna ait TG/DTA grafiği

4.3. X-IŞINI KIRINIMI (XRD) ANALİZİ SONUÇLARI

Şekil 4.3'te LSCM05 numunesine ait XRD sonuçları görülmektedir. Grafikten de görüldüğü gibi 1200°C'de perovskit yapısına ait karakteristik pikler elde edilmiştir. Elde edilen XRD örnekleri, katı hal reaksiyonu sonunda 1400°C'de kalsine edilmiş numunelere ait XRD örnekleri ile uyumludur [73]. Örneklerde perovskit yapısına ait karakteristik pikler yıldız (*) işareti ile belirtilmiştir.



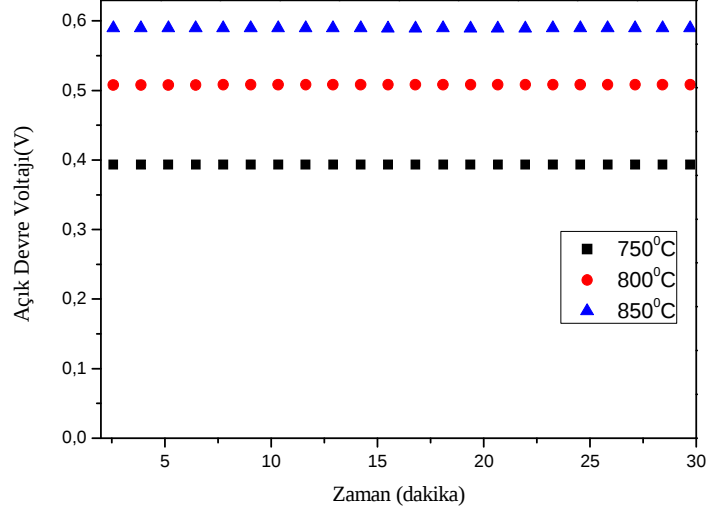
Şekil 4.3: LSCM05 numunesine ait XRD örneği



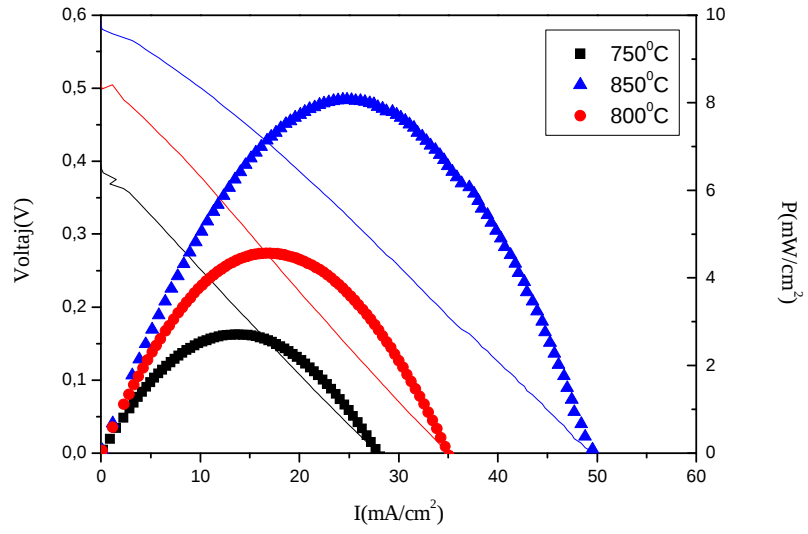
Şekil 4.4: Perovskit yapıları anot malzemelerine ait XRD örneği

4.4. ELEKTROKİMYASAL ANALİZ SONUÇLARI

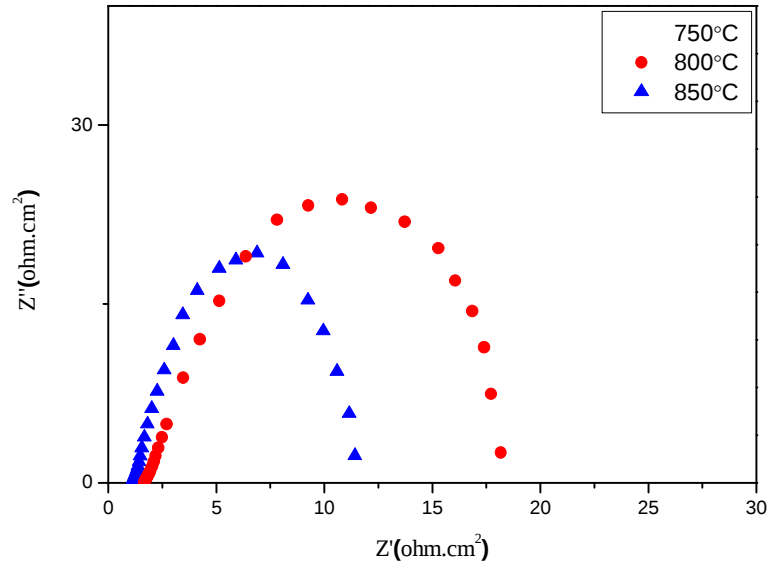
4.4.1. LSM Hücresine Ait Ölçümler



Şekil 4.5: LSM hücresine açık devre voltajı-zaman grafiği



Şekil 4.6: LSM hücresine ait akım-voltaj-güç grafiği

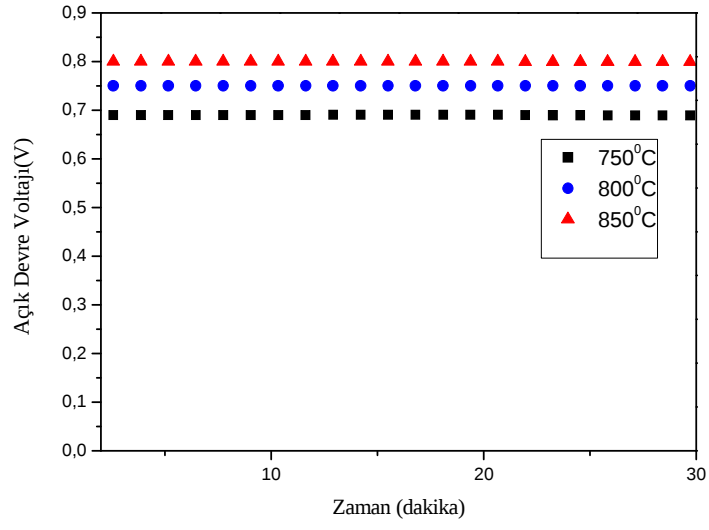


Şekil 4.7: LSM hücresine ait empedans spektrumu

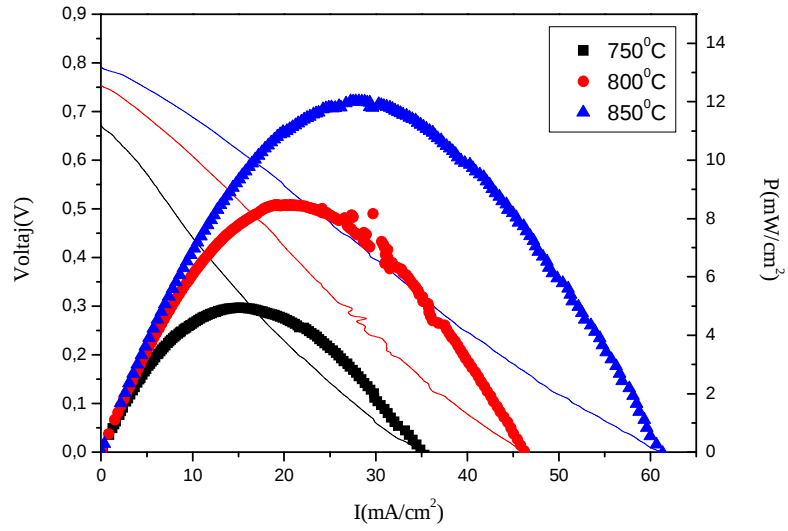
Tablo 4.2: LSM hücresine ait elektrokimyasal ölçümlerin özeti

Sıcaklık	Açık Devre Voltajı (volt)	Maksimum Güç Yoğunluğu(mW/cm ²)	R _Ω (ohm.cm ²)	R _T (ohm.cm ²)
750°C	0.39	2.7	2.1	28.3
800°C	0.50	4.5	1.5	18.2
850°C	0.59	8.1	1.0	11.4

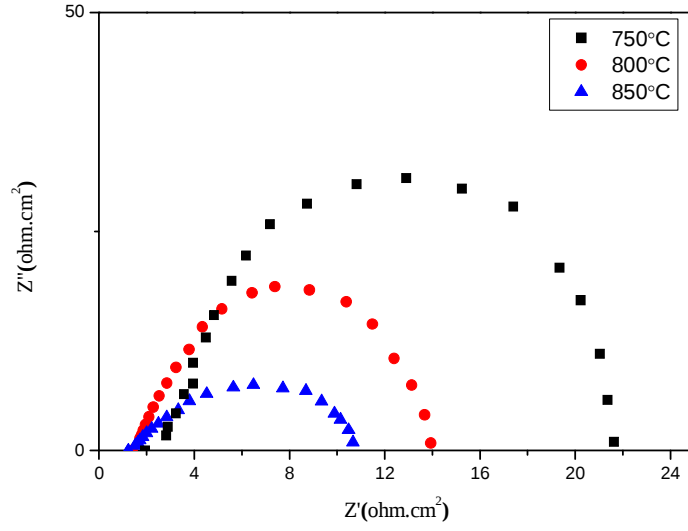
4.4.2. LSCM01 Hücresine Ait Ölçümler



Şekil 4.8: LSCM01 hücresine ait açık devre voltajı-zaman grafiği



Şekil 4.9: LSCM01 hücresine ait akım-voltaj-güç eğrisi

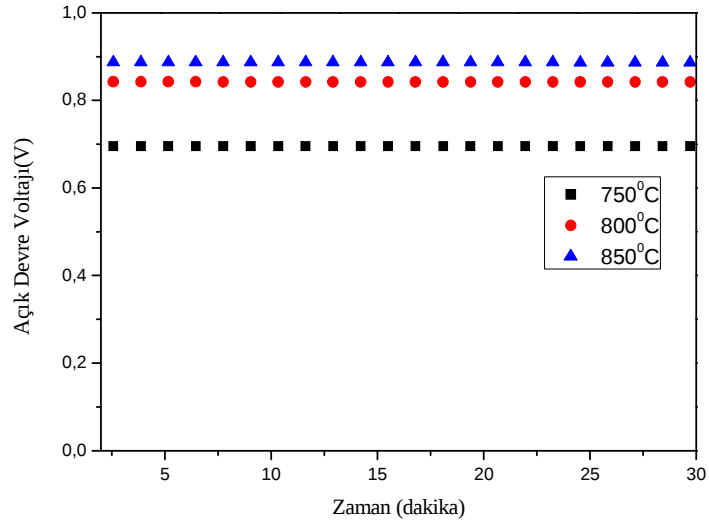


Şekil 4.10: LSCM01 hücresine ait empedans spektrumu

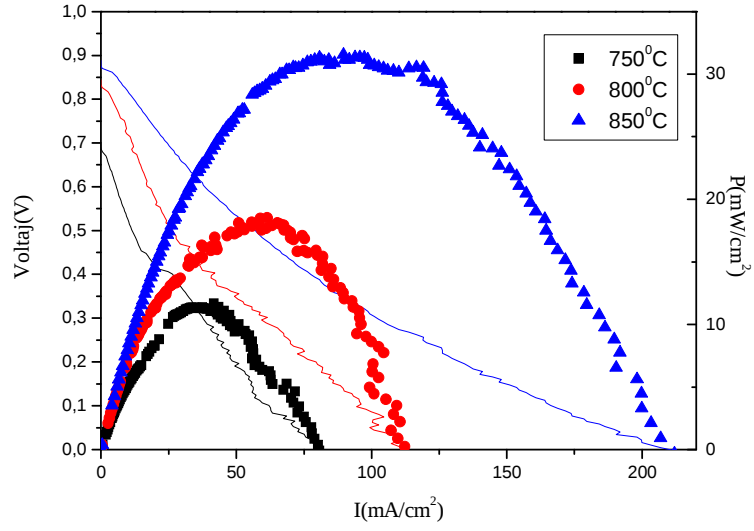
Tablo 4.3: LSCM01 hücresine ait elektrokimyasal ölçümlerin özeti

Sıcaklık	Açık Devre Voltajı (volt)	Maksimum Güç Yoğunluğu(mW/cm ²)	R_{Ω} (ohm.cm ²)	R_T (ohm.cm ²)
750°C	0.69	4.8	1.8	21.6
800°C	0.75	8.5	1.3	14.0
850°C	0.80	11.9	1.1	11.7

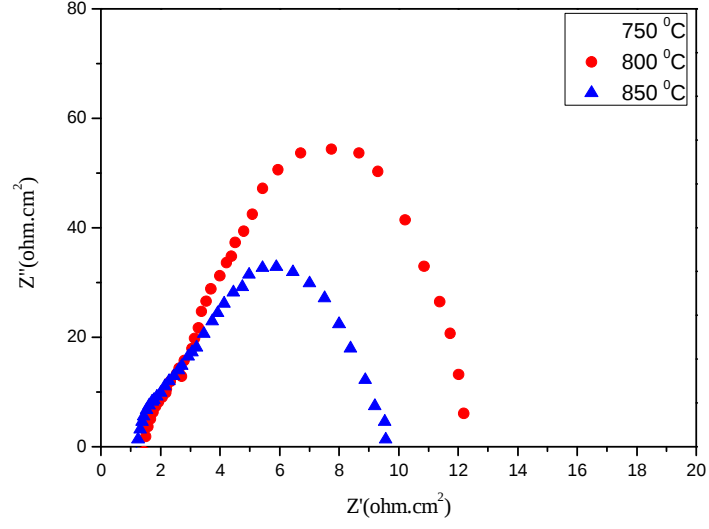
4.4.3. LSCM03 Hücrelerine Ait Ölçümler



Şekil 4.11: LSCM03 hücrelerine ait açık devre voltajı-zaman grafiği



Şekil 4.12: LSCM03 hücrelerine ait akım-voltaj-güç eğrileri

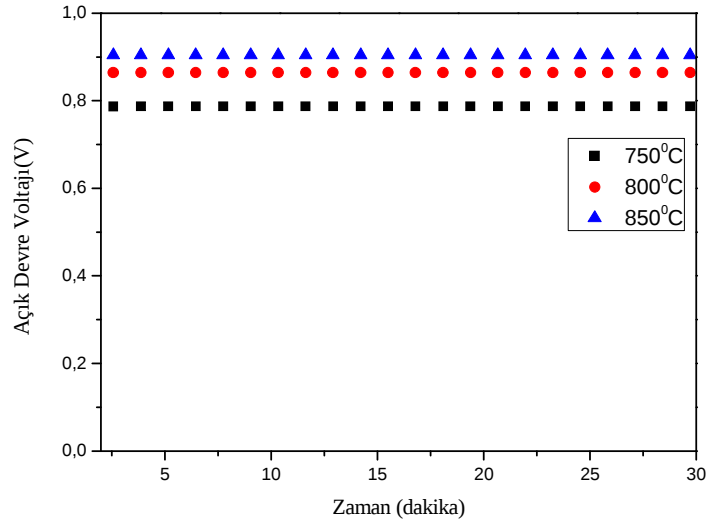


Şekil 4.13: LSCM03 hücresine ait empedans spektrumu

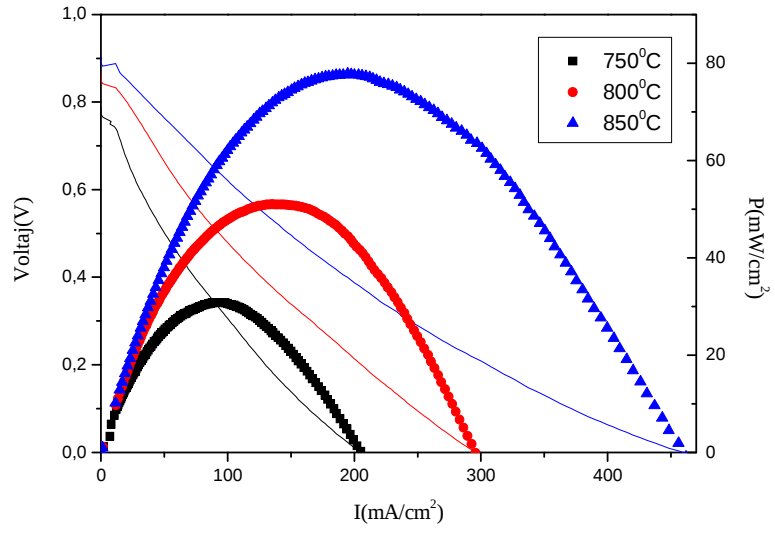
Tablo 4.4: LSCM03 hücresine ait elektrokimyasal ölçümlerin özeti

Sıcaklık	Açık Devre Voltajı (volt)	Maksimum Güç Yoğunluğu(mW/cm ²)	R_{Ω} (ohm.cm ²)	R_T (ohm.cm ²)
750 °C	0.69	11.4	1.5	15.1
800 °C	0.84	18.1	1.3	12.2
850 °C	0.88	31.3	1.0	9.5

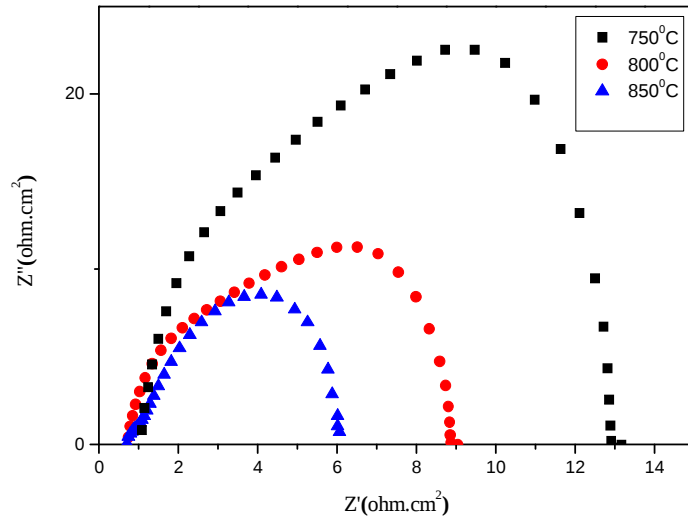
4.4.4. LSCM05 Hücresine Ait Ölçümler



Şekil 4.14: LSCM05hücresine ait açık devre voltajı-zaman grafiği



Şekil 4.15: LSCM05 hücresine ait akım-voltaj-güç eğrisi

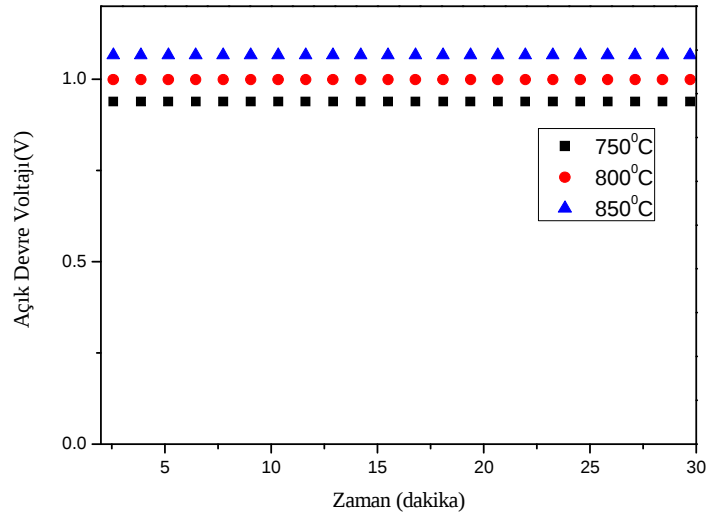


Şekil 4.16: LSCM05 hücresine ait empedans spektrumu

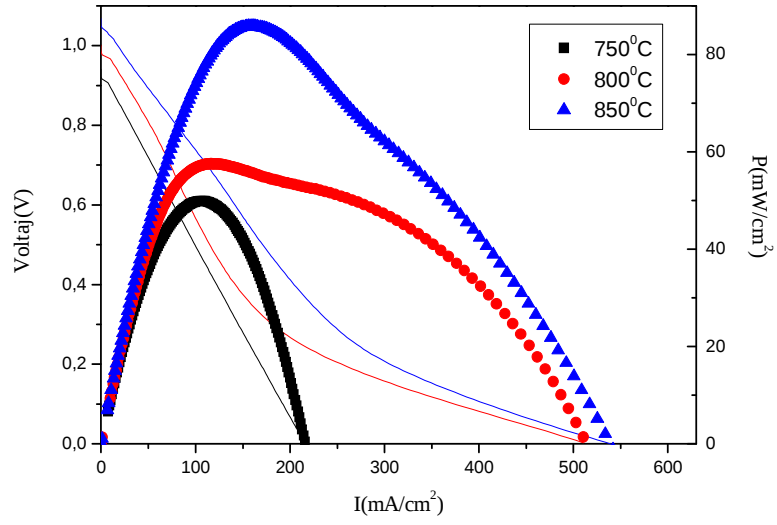
Tablo 4.5: LSCM05 hücresine ait elektrokimyasal ölçümlerin özeti

Sıcaklık	Açık Devre Voltajı (volt)	Maksimum Güç Yoğunluğu(mW/cm ²)	R _Ω (ohm.cm ²)	R _T (ohm.cm ²)
750 °C	0.78	30.86	1.00	13.2
800 °C	0.86	50.74	0.70	9.0
850 °C	0.90	77.62	0.65	6.0

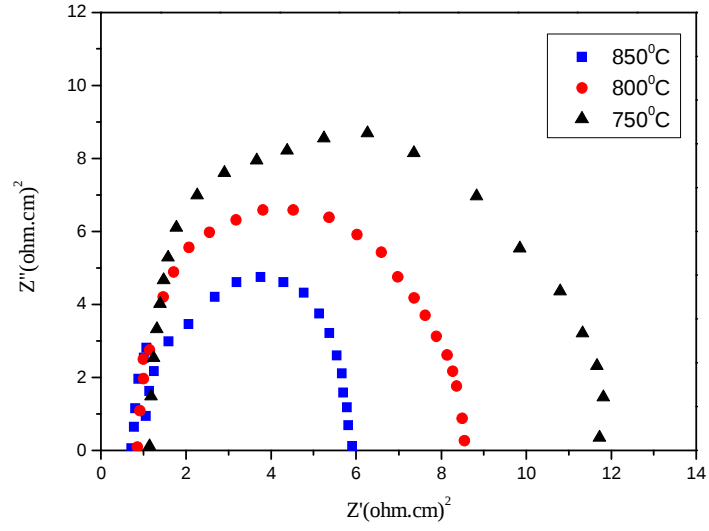
4.4.6. LSCM07 Hücrelerine Ait Ölçümler



Şekil 4.17: LSCM07 hücrelerine ait açık devre voltajı-zaman grafiği



Şekil 4.18: LSCM07 hücrelerine ait akım-voltaj-güç eğrisi

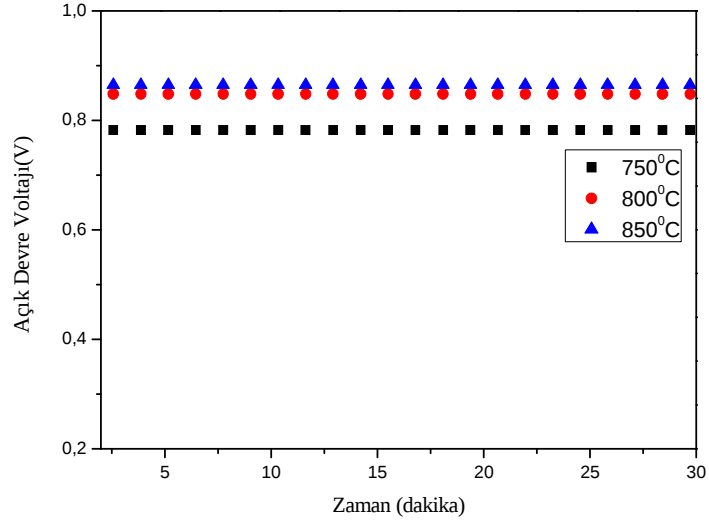


Şekil 4.19: LSCM07 hücresine ait empedans spektrumu

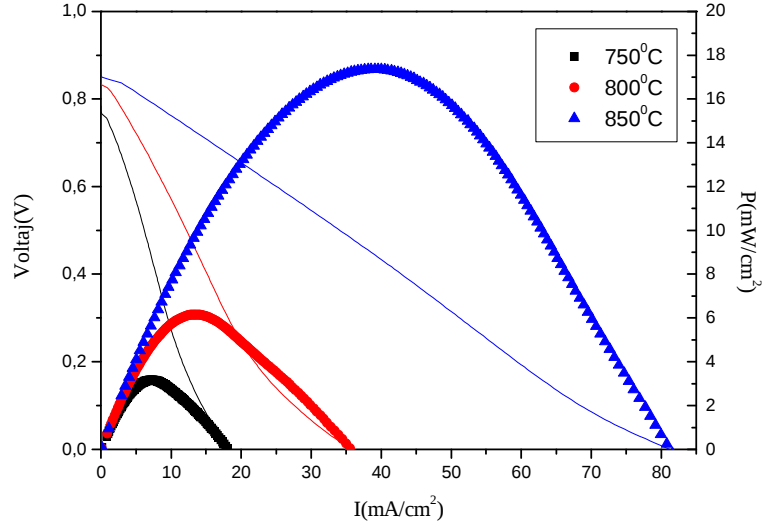
Tablo 4.6: LSCM07 hücresine ait elektrokimyasal ölçümlerin özeti

Sıcaklık	Açık Devre Voltajı (volt)	Maksimum Güç Yoğunluğu(mW/cm ²)	R _Ω (ohm.cm ²)	R _T (ohm.cm ²)
750 °C	0.94	55.5	0.90	11.7
800 °C	1.00	59.0	0.75	8.55
850 °C	1.06	85.8	0.63	5.90

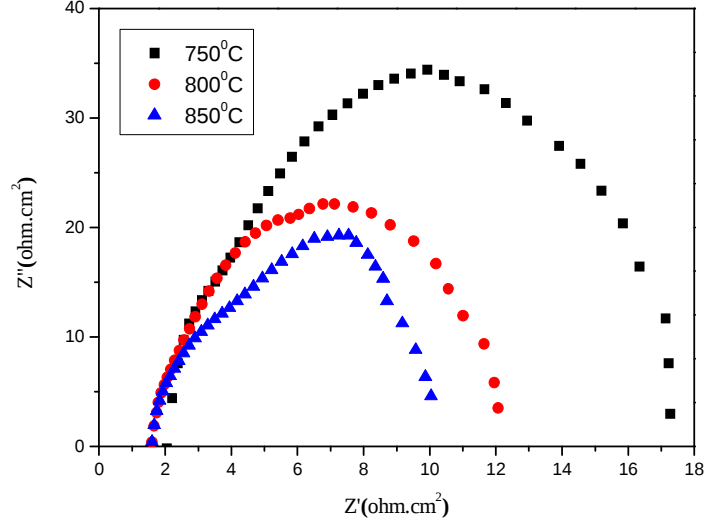
4.4.7. LSCM09 Hücrelerine Ait Ölçümler



Şekil 4.20: LSCM09 hücrelerine ait açık devre voltajı-zaman eğrisi



Şekil 4.21: LSCM09 hücrelerine ait akım-voltaj-güç eğrisi

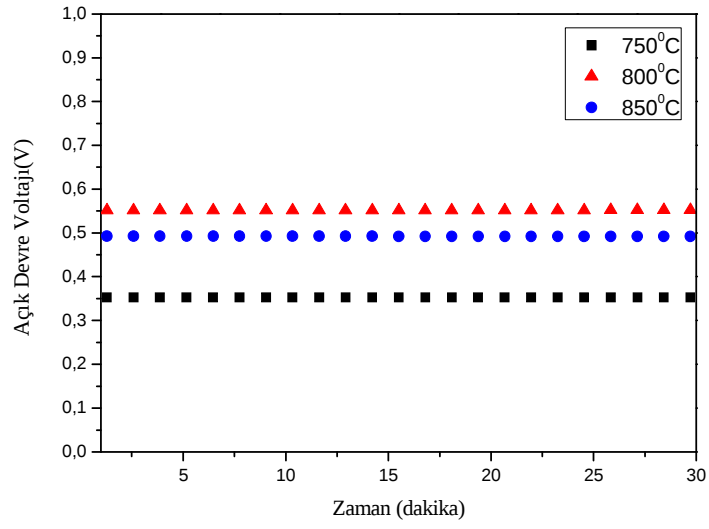


Şekil 4.22: LSCM09 hücresine ait empedans spektrumu

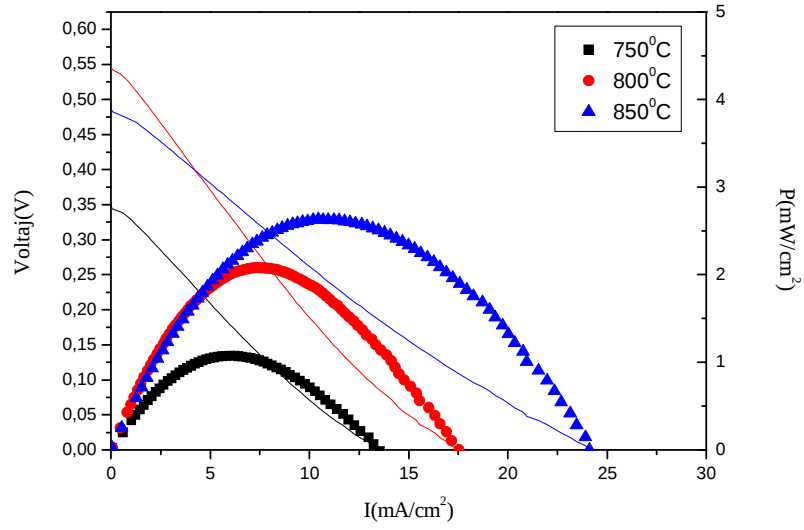
Tablo 4.7: LSCM09 hücresine ait elektrokimyasal ölçümlerin özeti

Sıcaklık	Açık Devre Voltajı (volt)	Maksimum Güç Yoğunluğu(mW/cm ²)	R_{Ω} (ohm.cm ²)	R_T (ohm.cm ²)
750°C	0.78	3.12	1.80	17.3
800°C	0.84	6.17	1.33	12.1
850°C	0.86	17.24	1.30	10.0

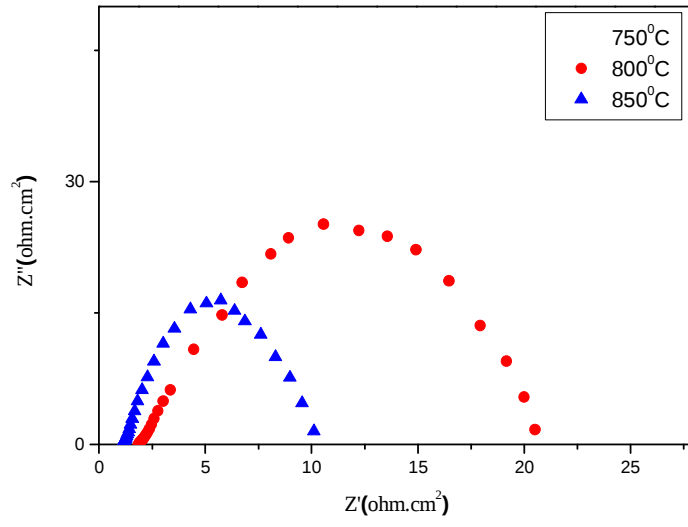
4.4.8. LSC Hücrelerine Ait Ölçümler



Şekil 4.23: LSC hücrelerine ait açık devre voltajı-zaman grafiği



Şekil 4.24: LSC hücrelerine ait akım-voltaj-güç eğrileri

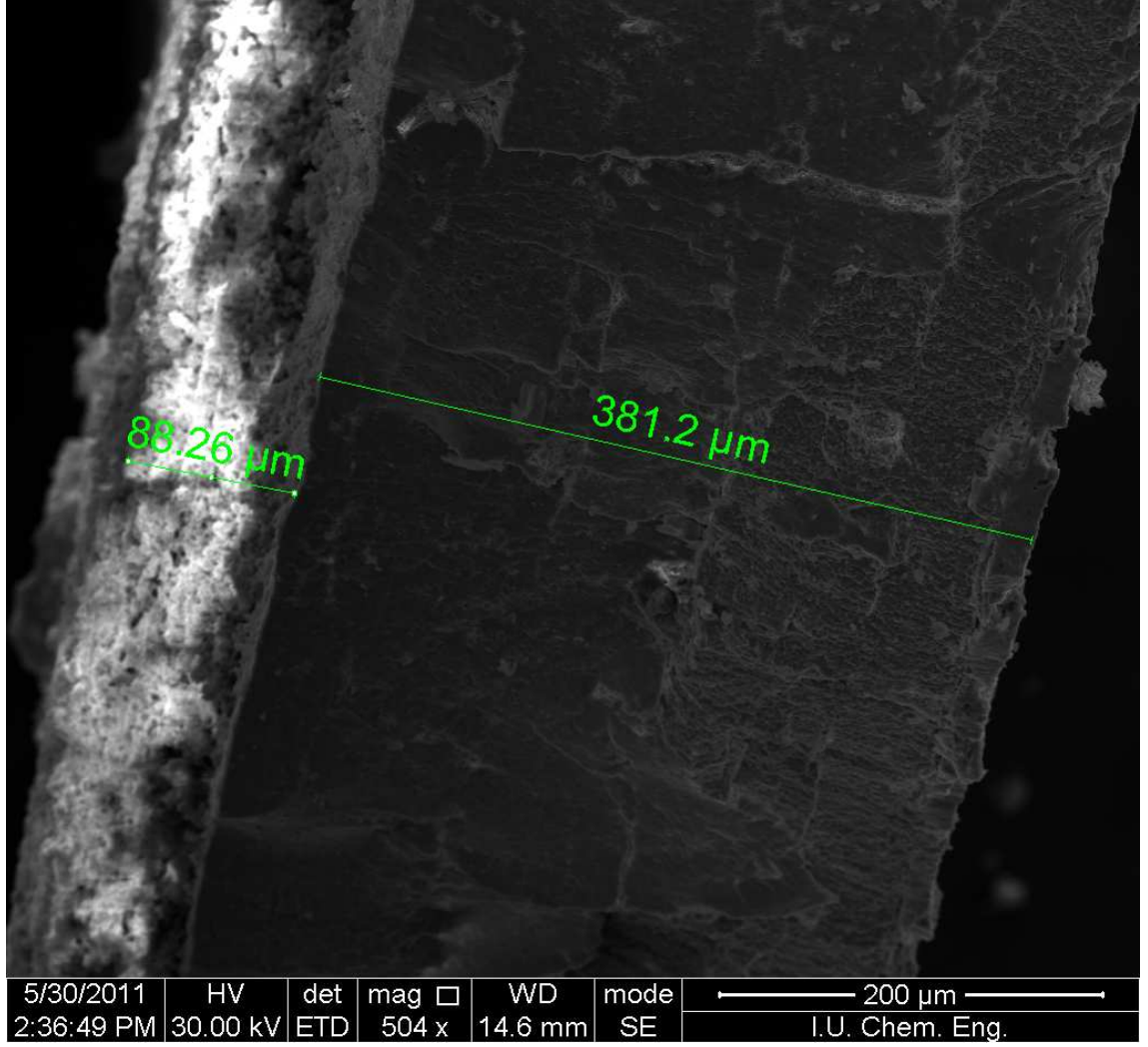


Şekil 4.25: LSC hücresine ait empedans spektrumu

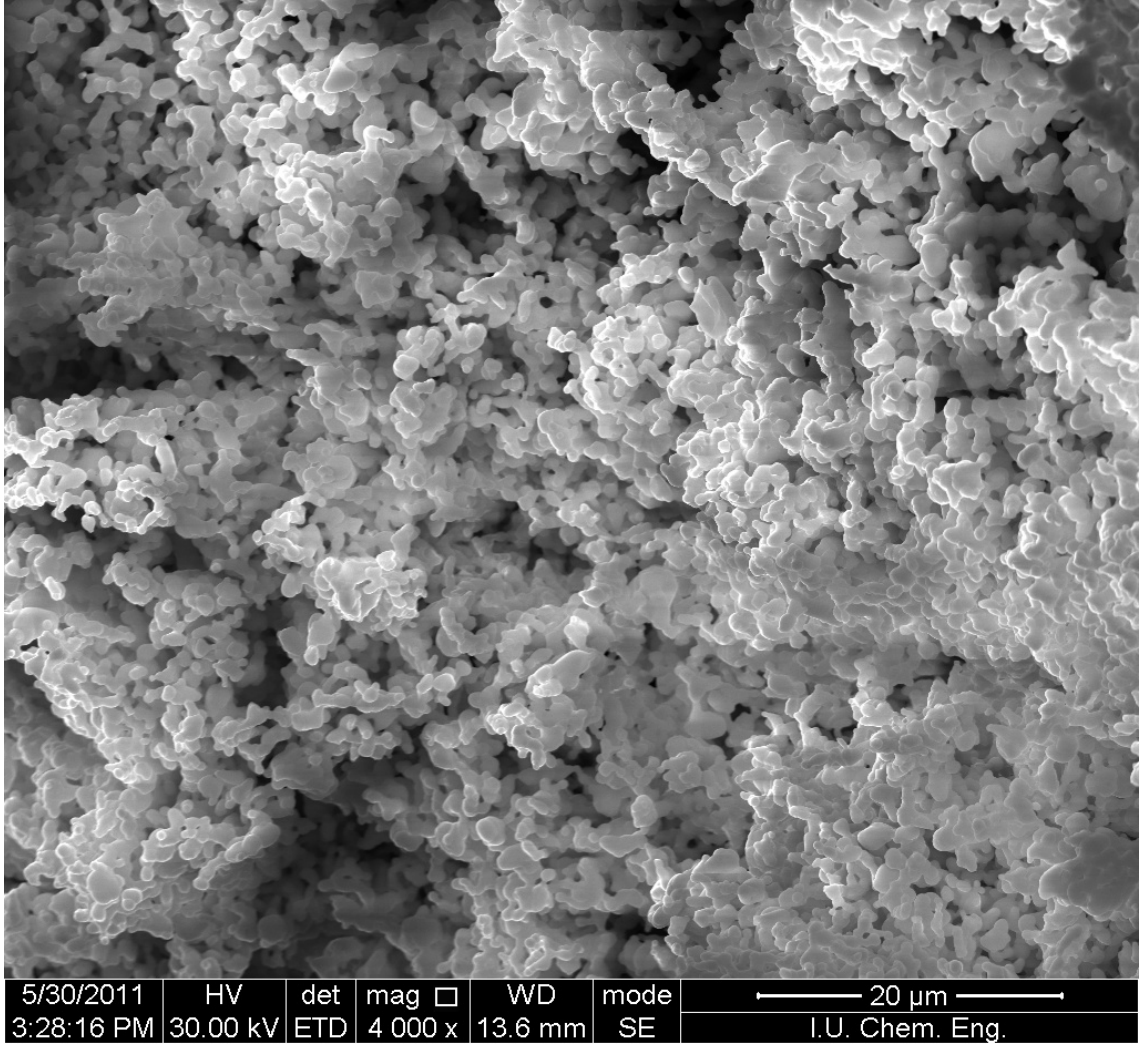
Tablo 4.8: LSC hücresine ait elektrokimyasal ölçümlerin özeti

Sıcaklık	Açık Devre Voltajı (volt)	Maksimum Güç Yoğunluğu(mW/cm ²)	R _Ω (ohm.cm ²)	R _T (ohm.cm ²)
750 °C	0.35	1.07	1.80	24.6
800 °C	0.55	2.07	1.67	20.0
850 °C	0.49	2.61	1.20	10.2

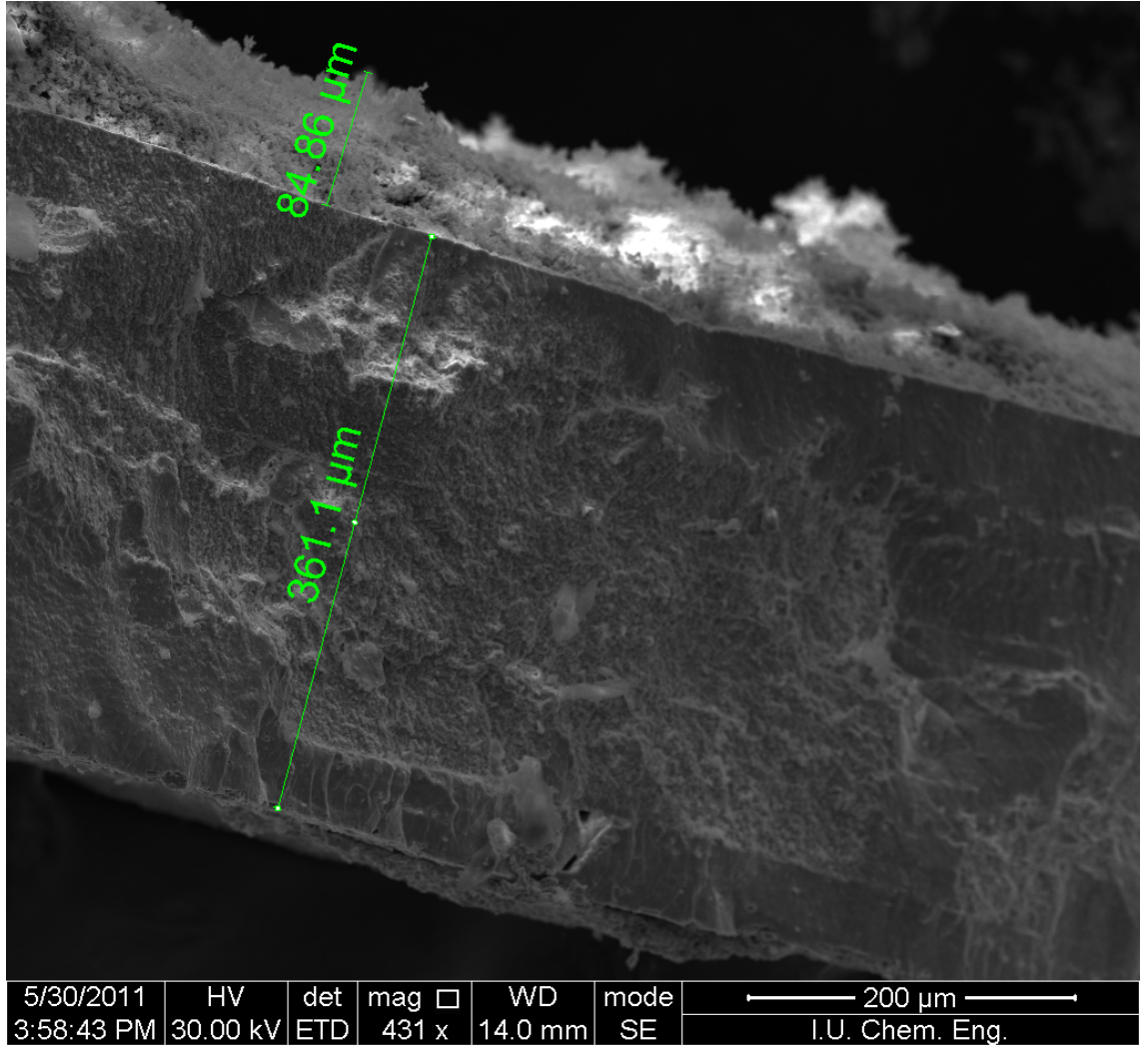
4.5. SEM ANALİZİ SONUÇLARI



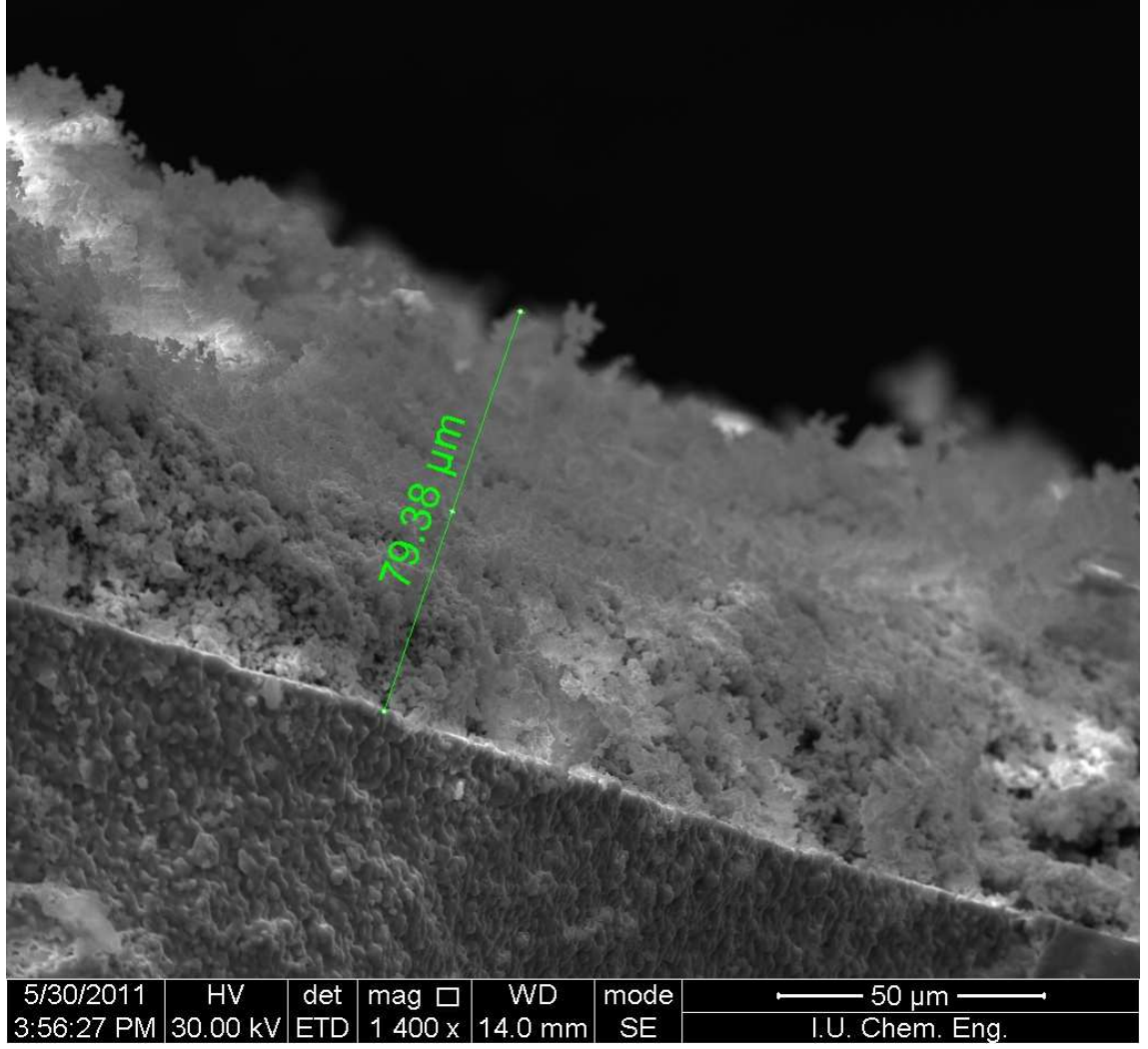
Şekil 4.26: LSCM05 hücresine ait SEM resmi



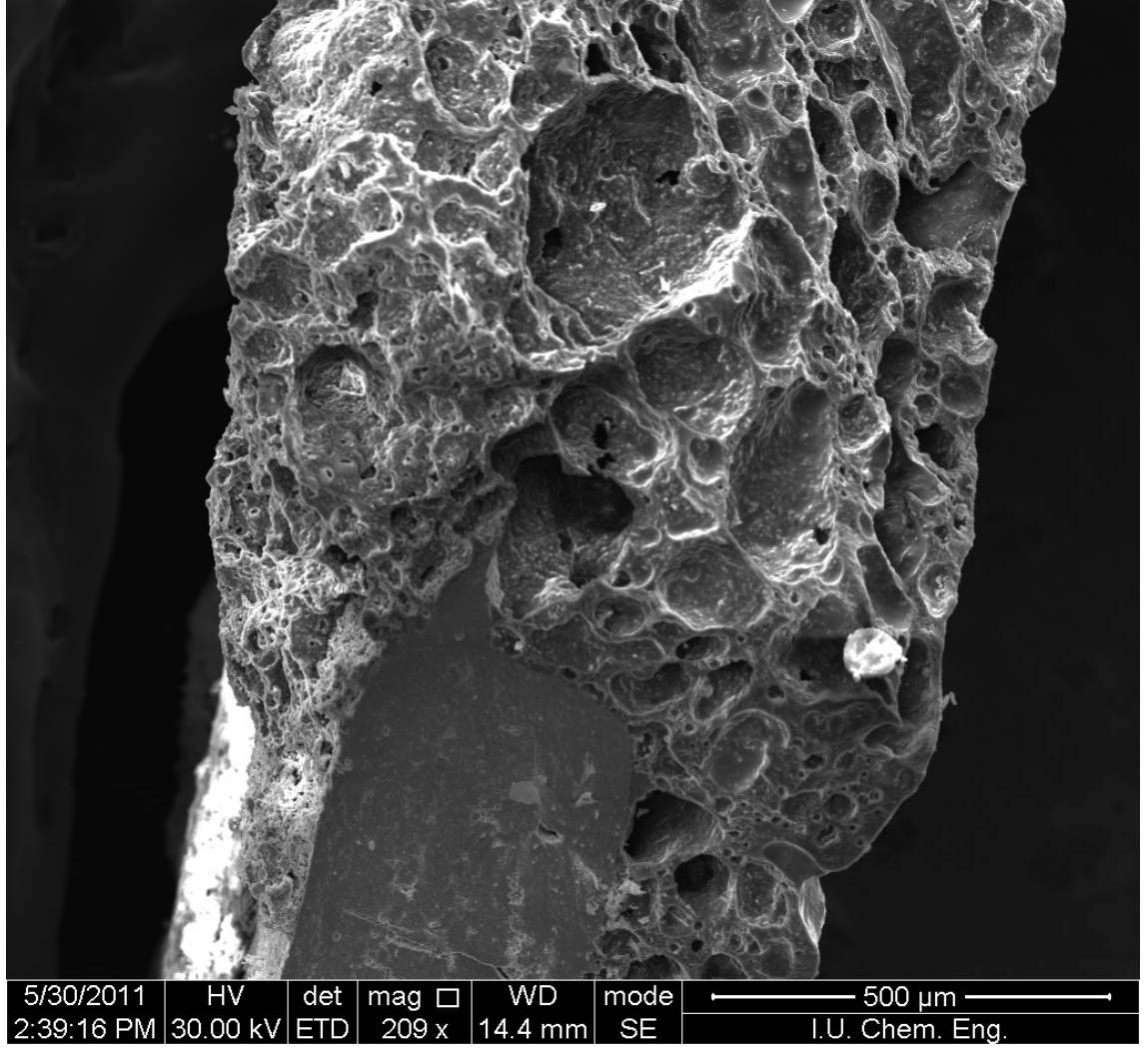
Şekil 4.27: LSCM05 hücresine ait gözenekli anot yapısı



Şekil 4.28: LSCM07 hücresine ait SEM resmi



Şekil 4.29: LSCM07 hücresine ait gözenekli anot yapısı



Şekil 4.30: Aremco yapıştırıcı

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

1962 yılında enerji araştırmaları alanında bir devrim gerçekleşmiştir. Siemens Westinghouse'daki bilim adamları ilk kez 'katı oksit yakıt hücresi' denilen bir cihazdan elektrik elde edebilmişlerdir. Bu andan itibaren, yakıt hücreleri olarak bilinen alternatif enerji teknolojilerinin geliştirilmesi için yoğun araştırmalar gerçekleştirilmiştir. Günümüzde ise yapılan çalışmalar olgunlaşmış ve büyük ölçekli ticari uygulamalar için uygun hale gelmiştir.

Özellikle üzerinde sıklıkla çalışılan SOFC sistemleri tek başlarına %40-60 arası verimlilik sağlamakta, hibrit sistemler şeklinde ise bu değer %70 üstü rakamlara ulaşmaktadır. Yüksek verim ve yakıt esnekliği yanında SOFC sistemleri hareketli parçalar içermedikleri için ses kirliliğine sebep olmaz.

SOFC anot kompartımanında indirgen koşullarda elektriksel iletkenlik ihtiyacı metalleri cazip seçenekler haline getirmektedir. Özellikle Ni, bol bulunuşu ve ucuz oluşu sebebiyle sıklıkla anot malzemesi olarak tercih edilmektedir. Ancak bu malzeme ile ilgili en büyük dezavantaj doğrudan metan kullanıldığında kok oluşumuna sebep olmasıdır.

Perovskit yapılı anot malzemeleri ile anot gereksinimlerinin tek bir faz ile gerçekleştirilebilmesi amaçlanmaktadır. Aynı zamanda Ni esaslı malzemelerde karşılaşılan koklaşma, sinterlenme ya da kükürt zehirlenmesi gibi problemlerin önüne geçilmek istenmektedir. Genel olarak bu malzemeler 1000°C üzerinde dahi stabillerdir. Ancak sadece birkaç perovskit yapılı malzeme düşük oksijen kısmi basınçlarında stabil olup metanın oksidasyon reaksiyonunu katalizlemektedir. Geçiş metali içeren perovskitler çoklu oksidasyon basamaklarına sahip olup elektronik iletkenlik sergiledikleri için üzerlerinde en çok çalışma yapılmış anot malzemelerdir.

LSCM, LSC ve LSM'nin katı çözeltileri gibi düşünülebilir. LSC, sıklıkla ara bağlantı elemanı olarak kullanılan ve anot şartlarında stabilitesi oldukça yüksek olan bir malzemedir. Bununla birlikte katot kompartımanında kullanılan LSM ise katalitik aktivite ve iyonik iletkenlik göstermesine rağmen, indirgen atmosferde stabil değildir.

Bu tezde farklı miktarda Cr içeren LSCM örnekleri sentezlenmiş ve bu değişimin hücre performansı üzerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla öncelikli olarak hazırlanan numunelerin ICP-MS analizi ile gerçek stokiyometrilere tayin edilmiş, sonrasında bu malzemelerin perovskit yapısına sahip olup olmadıkları XRD analizi ile incelenmiştir. Hazırlanan bu malzemeler ile hücrenin anot kompartımanında kullanılmak üzere tek hücreler hazırlanarak empedans ve akım-voltaj ölçümleri yapılmıştır. Hücrelere ait mikroyapı incelemesi ise SEM cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Hazırlanan perovskite yapılı bu malzemeler yüksek sıcaklıkta stabil olup tek faz oluşumu için de yüksek kalsinasyon sıcaklıkları gerekmektedir. Sauvet ve diğ. tarafından yapılan çalışmada Sr katkılanmış LaCrO_3 için % 96.9 saflığın ancak 1000°C üzerinde elde edilebilmesi, dört katyon içeren LSCM'nin sentezindeki zorluk hakkında fikir vermektedir [74].

LSCM sentezi için literatürde genellikle 2 tip sentez yöntemiyle karşılaşılır; katı hal reaksiyonu ve sol gel yöntemi. Katı hal reaksiyonları, kolay reaksiyonlar olmalarına karşın en büyük dezavantajları, yüksek kalsinasyon sıcaklığı ile birlikte ($>1300^\circ\text{C}$) katalizör görevi gören LSCM partiküllerinin büyümesine sebep olmaları ve nihai ürünün yüksek miktarda safsızlık içermesidir. Tüm metal tuzlarının sitrik asit çözeltisiyle karıştırıldığı pechini yönteminde ise bu kadar yüksek kalsinasyon sıcaklıklarına ihtiyaç duyulmamakta ve daha saf malzemeler elde edilmektedir.

Bu tez çalışmasında pechini yöntemi kullanılmıştır. Kullanılan sitrik asit metal kompleksleri oluşturarak solüsyon içinde metal katyonlarının homojen olarak dağılımını sağlamasıdır.



Gerçekleşen bu yanma reaksiyonu DTA grafiğinde yaklaşık 400°C meydana gelen ekzoterm pik olarak gözlenmiş olup literatür ile uyumludur [75]. Yanma reaksiyonu sırasında nitratlar ve organik içerik dekompoze olduktan sonra geriye kalan metal katyonları ve oksijen anyonları perovskite yapıyı oluşturmak için tıpkı katı hal reaksiyonundaki gibi bir araya gelirler. Yanma reaksiyonu sonucu açığa çıkan ısı, perovskit fazın oluşması için gerekli lattice enerjisinin aşılmasında ve yeniden düzenlenme ve yakın atomların kısa mesafe difüzyonu ile nükleasyon prosesinin tamamlanmasında kullanılır[76].

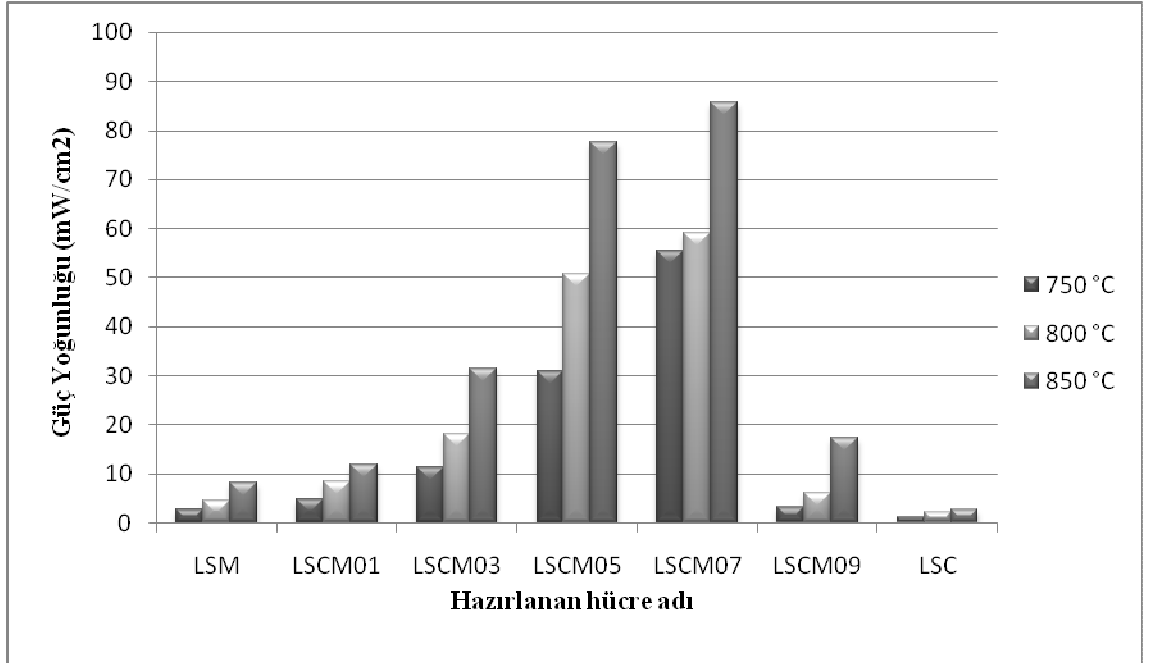
Hazırlanan perovskit numunesine ait TGA analizinden de görüldüğü gibi 500°C'den sonra herhangi bir kütle kaybı gözlenmemiştir. Bu sıcaklıktan sonra metal katyon ve oksijen anyonların bir araya gelerek perovskit yapısını oluşturmaya başladıkları söylenebilir. Saf perovskit fazın kaç derecede elde edildiği bilgisi için XRD analizi yapılmıştır.

LSCM05 numunesine ait XRD örneği incelendiğinde 1200°C'ye kadar yapıda safsızlık olarak SrO_2 , Cr_2O_3 ve La_2O_3 (ICDD numaraları sırasıyla 00-007-0234, 01-072-9555 ve 01-071-5408) gibi metal oksitlerin bulunduğu ve perovskit yapının tam olarak oluşmadığı gözlenmiştir. Ancak 1200°C'de bu safsızlık tamamen kaybolmuş, yapıda az miktarda Cr_2O_3 kalmış bununla birlikte perovskit yapısına ait karakteristik pikler (22.9°, 32.7°, 40.3°, 47.1°, 52.6°, 58.3°, 68.6°, 78.4°) keskinleşmiştir. Keskinleşen bu pikler partikül boyutunun artmasının yanı sıra, yapının daha kararlı olduğuna işaret etmektedir [49].

LSCM05 örneğinden hareketle hazırlanan diğer numuneler 1200°C'de kalsine edilmiş ve XRD örnekleri karşılaştırılmıştır. Hazırlanan tüm numuneler Tao ve Irvine tarafından yayınlanan XRD örnekleri (ICDD num. 01-070-8669) ile uyumludur [73]. LSM ve LSCM01 kodlu numunelerde safsızlık olarak az miktarda SrO_2 fazı gözlenmiştir. Bunun sebebinin, iyonik çapı Cr (III) iyonunun (61.5 pm) küçük olan Mn(III)'ün iyonunun (58 pm) yapıdaki boşluk hacmini azaltarak Sr atomunun La kafesi içindeki çözünürlüğünü azaltması olduğu düşünülmektedir[76].

Zha ve diğ. tarafından $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{Cr}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ ($y=0.4,0.5,0.6$) stabilitesi üzerine yapılan çalışmada değişen Cr miktarı ile lattice parametrelerinin önemli ölçüde değişmediği, yapının hava ortamından hidrojen ortamına dönüşünde hekzagonelden ortorombik faza geçiş yaşandığı, ancak bu değişimin sadece %1 hacim değişimine sebep olduğu gözlenmiştir[63]. Ni esaslı malzemelerle karşılaştırıldığında bu değer NiO'in Ni'e dönüşümü sırasında gerçekleşen %40 lık hacim değişimi yanında oldukça küçüktür. Bu bulgu redoks ortamında Cr içeren perovskit yapılı malzemelerin stabilitesinin ispatıdır.

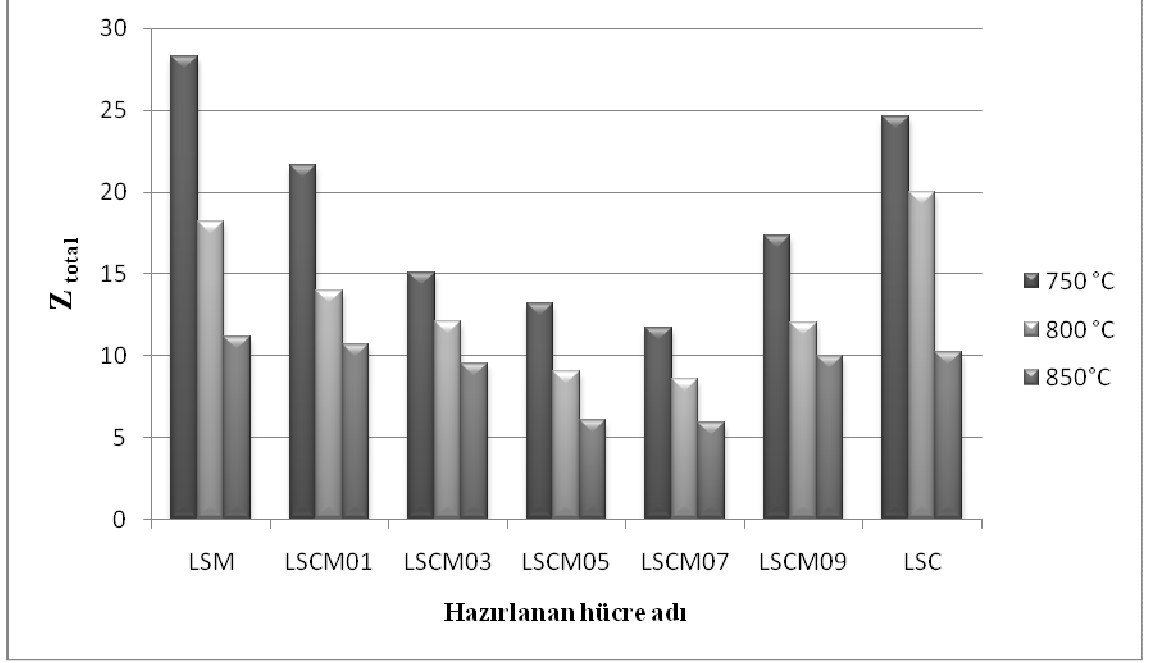
Hazırlanan tüm numunelerin istenen kompozisyonda ve perovskit yapısında olduğu gözlemlendikten sonra tek hücreler hazırlanarak elektrokimyasal ölçümler gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.1'de hücrelere ait güç yoğunlukları karşılaştırılmıştır.



Şekil 5.1: Hazırlanan hücrelere ait güç yoğunluklarının karşılaştırması

Şekil 5.1'de de görüldüğü gibi maksimum güç yoğunlukları, LSCM05 ve LSCM07 kodlu numunelerden elde edilmiştir. Tüm hücreler için elde edilen maksimum güç yoğunlukları sıcaklık ile birlikte artmıştır. Bunun nedeni artan sıcaklıkla birlikte ohmik polarizasyon ve elektrodla ait aktivasyon polarizasyonunun azalmasıdır [31]. Hücrelere ait empedans ölçümleri sırasında da görüldüğü gibi ohmik dirençler ve elektrod

polarizasyonları 750°C'den 850°C'ye doğru gidildikçe azalmaktadır. Şekil 5.2'de hücrelere ait toplam empedans değerleri karşılaştırılmıştır.



Şekil 5.2: Hazırlanan hücrelere ait empedansların karşılaştırılması

LSCM esaslı malzemelerde genel olarak Cr'un yapıya stabilite kazandırdığı, Mn'in ise katalitik aktivite üzerinde etkili olduğu düşünülmektedir[79]. Ancak sadece her iki elementin de tamamlayıcı biçimde görev aldığı bir malzeme ile yüksek güç yoğunlukları elde etmek mümkündür. Nitekim Mn içermeyen LSC kodlu numune de görüldüğü gibi önemli denebilecek bir güç yoğunluğu elde edilememiştir. Bunun sebebi, elektronik iletkenliği yeterince yüksek olan bu malzemenin anot şartlarında iyonik iletkenliğinin yok denebilecek kadar az olmasıdır. Cr(III) elementi koordinasyon sayısını 6'da muhafaza ettiği için kafeste oksijen boşlukları oluşamamakta ve malzeme iyonik iletkenlik gösterememektedir [46]. Bu durumda elektrolit boyunca taşınan oksijen anot kompoziti içinde YSZ'den LSC'ye aktarılamamakta ve dolayısıyla, TPB alanı azalarak gönderilen yakıtın yeterli miktarda oksijen iyonu ile karşılaşması engellenmektedir.

Cr içermeyen LSM kodlu numunede ise Mn(III) iyonunun anot şartlarında Mn(II) ve Mn(III) iyonlarına disproporsiyonu ile yapıya elektronik iletkenlik ve katalitik aktivite kazandırılmaktadır.

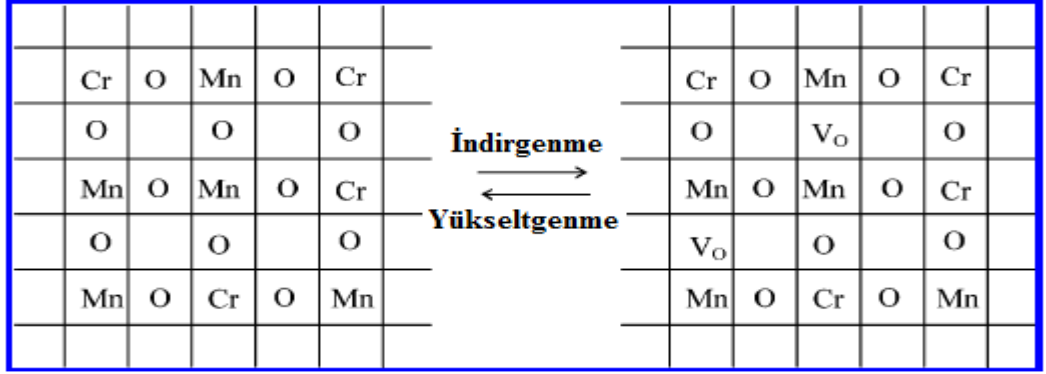
Ancak Sakaki ve diğ. yaptığı araştırmada da gözlemlendiği gibi $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0-0.5$) ve 8YSZ kompozit, anot koşullarında stabil olmayıp $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ gibi dirençli fazlar oluşturmakta ve hücreden istenen performansın alınmasını engellemektedir [77].

Zheng ve diğ. tarafından yapılan başka bir çalışmada ise LSCM05, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_3$ ve LSM quartz tüp reaktörde 24 saat boyunca kuru metan atmosferine bırakılmıştır. 24 saat sonunda XRD analizi yapılan numunelerden LSM’de perovskit yapının bozulduğu gözlenirken LSCM05’de herhangi bir faz ayrımı olmamıştır. Yapılan bu çalışmada LSM %5 nemli H_2/Ar atmosferinde perovskit yapısı bozulurken, LSSM bu atmosferde stabilitesini korumuş ama daha indirgen bir ortam olan kuru metan varlığında faz ayrılıklarına gitmiştir. Buna karşılık LSCM05 her iki atmosferde de stabilitesini muhafaza etmiştir[61].

Şekil 5.2’de de görüldüğü gibi LSM kodlu hücreye ait empedans değerleri diğer hücrelere nazaran yüksektir. Bunun en önemli sebebi katalitik aktivitesi yüksek olan bu malzemenin anot şartlarında stabil olmayıp elektrolit ile dirençli fazlar oluşturmasıdır.

Yapılan çalışmada özellikle LSCM05 ve LSCM07 kodlu örneklerde beklenildiği gibi yüksek güç yoğunlukları elde edilmiştir. Bossche ve diğ. tarafından yapılan ve farklı oranlarda Cr içeren LSCM yapılarının katalitik aktivitelerinin incelendiği çalışmada da belirtildiği gibi artan Mn içeriği ile birlikte total oksidasyon reaksiyonu hızı ve CO_2 selektivitesi artmaktadır. Yapılan çalışmada 800°C için CO_2 üretim hızı sırasıyla $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_3 > \text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3 > \text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_3 > \text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ şeklindedir. Yine bu çalışmada metan kullanılarak gerçekleştirilen TPR analizleri sonrasında numunelerin XRD analizi yapılmış, LSM perovskit fazının bozulduğu, $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_3$ numunesinde az miktarda safsızlık gözlenmiştir. Buna karşın $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_3$ ve $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_3$ numunelerinde herhangi bir faz ayrımı yoktur[82]. Bu sonuçlar yapılan performans testlerinde LSCM05 ve LSCM07 kodlu numunelerle en yüksek güç yoğunluklarının elde edilmesi ile uyumludur.

Tao ve diğ. tarafından yapılan çalışmada LSCM05'in metan oksidasyonu kabiliyeti incelenmiştir. Yapılan XENAS ve EXAFS analizlerinde yeni hazırlanmış numuneler ile indirgeme işlemine tabii tutulmuş numuneler incelendiğinde Cr çevresinde herhangi bir değişimin olmadığı ancak buna karşın indirgenme sırasında Mn'nın oksidasyon basamağının değiştiği gözlenmiştir. Bu sebeple, indirgenme sırasında oksijen boşluklarının iki Mn atomu arasında oluştuğu düşünülmektedir [79].



Şekil 5.3: İndirgen atmosferde LSCM05’de meydana gelen oksijen boşlukları

Yapılan performans testlerinde de görüldüğü gibi Cr ve Mn oranının birbirine yakın olduğu hücrelerde daha iyi sonuçlar alınmasının ana nedeni elementlerin görev paylaşımında bulunup malzeme özelliklerini iyileştirmeleridir.

Az miktarda Cr içeren LSCM01 kodlu numune ile yüksek değerler yakalanamamasının sebeplerinden biri malzemede stabiliteyi sağlayabilecek kadar Cr bulunmamasının yanında XRD analizinden de görüldüğü gibi bir miktar Sr metalinin kafes içine girmemiş olması, dolayısıyla yeterli iyon boşluğu oluşmamasıdır. Bu durumda malzemenin iyonik iletkenliği anot kompartımanı için yeterli miktarda olmayacak ve TPB alanını azaltacaktır. Sfeir tarafından LaCrO_3 stabilitesi üzerine yapılan çalışmada Sr katkılanması ile anot şartlarında malzemenin stabilitesinin arttığı bununla beraber düşük oksijen basıncı ve yüksek sıcaklıklarda Sr’un kafes içinde çözünürlüğünün artabileceği bildirilmiştir [40].

LSCM03 ve LSCM09 kodlu numunelerde ise yetersiz ancak belli miktarlarda güç yoğunlukları gözlenmiştir. Tüm numuneler incelendiğinde yalnızca Cr ya da yalnızca

Mn içeren örneklerin anot performanslarının yetersiz olduğu, ancak bu iki elementin oranları birbirine yaklaştıkça performansta artış gerçekleştiği söylenebilir.

Sentezlenen malzemelerin ICP-MS ve XRD analizi istenen kompozisyonların elde edildiğini gösterse de tek hücre sistemlerinin empedansları yüksektir. Khor ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada kompozit elektrotlar, elektrolit yüzeyine farklı sıcaklıklarda 2 saat boyunca sinterlenmiş (1100°C, 1200°C, 1300°C) ve elde edilen hücrelere ait elektrolit ve elektrot ohmik direnci ölçülmüştür. 1100°C’de sinterlenen numunelerin ohmik direnci 3 Ω civarındayken bu değer 1200°C için 1.3 Ω olmaktadır. Sinterleme sıcaklığının 1300°C ‘ye çıkarılmasıyla birlikte ohmik direnç 2 Ω olarak kaydedilmiştir. Burada 1100°C’de elektrolit/elektrot etkileşiminin yeterli olmadığı ancak 1300°C’ye çıkılınca da arada lantanyum zirkonat gibi dirençli fazların oluştuğu gözlenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda optimum sinterleme sıcaklığının (1:1 YSZ:LSCM) kompozit malzemesi için 1200°C -1250°C civarında olduğu bildirilmiştir [72]. 1200°C’de sinterlenen numunelerin SEM resimlerinden elektrolit-anod ara yüzeyinde iyi bir adezyon sağlandığı gözlenmiştir. Aynı zamanda yine SEM resimlerinden elektrolit tabakalarının yeterince yoğun olduğu gözlenmiştir.

Elde edilen güç yoğunluklarının literatürden düşük olmasının sebeplerinden birinin hazırlanan hücrelerde elektrod ve akım toplanar arasında iyi kontak sağlanamaması sebebiyle artan direnç ve polarizasyon olduğu düşünülmektedir. Khor ve diğ. yaptığı çalışma da da anot yüzeyinde Pt ya da Au pasta kullanılmadığı ya da iyi kontak sağlanamadığı durumda elektrod polarizasyonu ciddi oranda artmıştır [72].

Yapılan çalışmalarda kusursuz düzlemsel elde edilemeyen hücrelerde, yakıt ve oksijen elektrolit üzerinden değil, Şekil 4.30’da gösterilen gözenekli aremco üzerinden geçerek karışabilir ve elektrokimyasal bir reaksiyon gerçekleşmeyebilir. Sızdırmazlık problemi denilen bu sorun, hücrelerden elde edilebilecek güç yoğunluğu değerini önemli ölçüde azaltacaktır.

Elde edilen sonuçlar neticesinde;

- ✓ Farklı miktarda Cr ve Mn içeren LSCM kodlu numuler başarılı bir şekilde sentezlenmiş ve teorik değerlere çok yakın stokiyometrilere elde edilmiştir.

- ✓ Yoğun elektrolit tabakaları hazırlandıktan sonra elde edilen LSCM tozları ile elektrolit destekli, % 50 gözenekliliğe sahip elektrodlar içeren hücreler hazırlanmış ve elektrokimyasal ölçümleri gerçekleştirilmiştir.
- ✓ Hücre kompartmanlarına ait kalınlık değerleri birbirine yakın olup SEM analizleri gerçekleştirilmiştir.
- ✓ Elde edilen elektrokimyasal değerler sonucunda en yüksek değer 850°C'de LSCM07 kodlu numune için 85,8 mW/cm² olarak elde edilmiştir.
- ✓ Beklenildiği gibi bu numuneye ait OCV en yüksek değeri (1.06 V), empedans spektrumu ise en düşük değeri (5.9 ohm.cm²) göstermektedir.
- ✓ LSCM07 hücresine ait elektrolit kalınlığı ~360 µm, anot kalınlığı ~80 µm, katot kalınlığı ~10 µm'dur.
- ✓ İlerleyen çalışmalarda amaç, doğrudan metan katı oksit yakıt hücreleri için Ni alternatifi olan perovskit esaslı bu malzemelerin hücre ortamında özelliklerinin iyileştirilmesi ve alternatif hücre konfigürasyonlarının denenmesi olacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] BOUDGHENE STAMBOULI, A., TRAVERSA, E., 2002, Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6, 433–455.
- [2] KIRUBAKARAN, A., SHAILENDRA, J., NEMA, R.K., 2009, Review on fuel cell technologies and power electronic interface' *Renewable and Sustainable Energy Reviews Volume 13, Issue 9*, 2430-2440.
- [3] ACRES, G.J.K., 2001, Recent advances in fuel cell technology and its applications, *Journal of Power Sources* 100, 60–66.
- [4] CACCIOLA, G., ANTONUCCI V., FRENI S., 2001, Technology up date and new strategies on fuel cells. *Journal of Power Sources*, 100(1-2), 67-79.
- [5] CARETTE, L., FRIEDRICH K.A., STIMMING, U., 2001, Fuel Cells - Fundamentals and Applications. *Fuel Cells, Wiley InterScience*, 1, 5-39.
- [6] WILLIAMS, M.C., 2004, *Fuel Cell Handbook 7th Edition*, National Energy Technology Laboratory (NETL), EG&G Technical Services, Morgantown, West Virginia 26507-0880.
- [7] ELLIS, M.W., VON SPAKOVSKY, M.R., NELSON, D.J., 2001, Fuel cell systems: efficient flexible energy conversion for the 21st century, *Proceedings of the IEEE* 89, 12.
- [8] FAROOQUE M, MARU HC., 2001, Fuel cells—the clean and efficient power generators. *IEEE Proc*, 89, 1819–29.
- [9] GROVER COORS, W., 2003, Protonic ceramic fuel cells for high efficiency operation with methane, *Journal of Power Sources*, 150–6.
- [10] KENDAL, K., SINGHAL, S., 2003, *High temperature solid oxide fuel cells*, Elsevier, Tokyo, Japan, ISBN 1856173879.
- [11] GORTE, R.J., VOHS, J.M., 2003, Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbons, *Journal of Catalysis* 216, 477–486.
- [12] LASHTABEG, A., SKINNER, S.J., 2006, Solid oxide fuel cells—a challenge for materials chemists?, *Journal of metarial chemistry*, 16, 3161–3170.

- [13] SKINNER, S.J., 2001, Recent advances in Perovskite-type materials for solid oxide fuel cell cathodes, *International Journal of Inorganic Materials*, 3, 113–121.
- [14] MINH, N.Q. , TAKAHASHI, T. , 1995, *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*, Elsevier
- [15] WINCEWICZ, K.C., COOPER, J.S., 2005, Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives , *Journal of Power Sources* 140, 280–296.
- [16] CIMENTI, M., HILL J.M., 2009, Direct Utilization of Liquid Fuels in SOFC for Portable Applications: Challenges for the Selection of Alternative Anodes, *Energies* , 2, 377-410.
- [17] ADLER, S.B., 2004, Factors Governing Oxygen Reduction in Solid Oxide Fuel Cell Cathodes, *Chemical Reviews*, 104, 4791-4843
- [18] SUN, C., HUI R., ROLLER, J., 2010, Cathode materials for solid oxide fuel cells: a review, *Journal of Solid State Electrochem*, 14, 1125–1144
- [19] AKEL, M., 2009, *Katı oksit yakıt pillerinde kullanılan LSM ve LSCF katot malzemelerinde iletkenlik-gözeneklilik ilişkisi*, (Yüksek Lisans), Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- [20] JACOBSON, A.J., 2010, Materials for Solid Oxide Fuel Cells, *Chem. Mater.*, 22, 660–674
- [21] <http://www.eng.auburn.edu/users/ferguje/SOFCs.html> [Ziyaret Tarihi: 30 Aralık 2010].
- [22] WU, J., LIU, X., 2010, Recent Development of SOFC Metallic Interconnect, *J. Mater. Sci. Technol.*, 26(4), 293-305.
- [23] SAMMES, N.M., DU, Y., BOVE, R., 2005, Design and fabrication of a 100W anode supported micro-tubular SOFC stack, *Journal of Power Sources* 145, 428–434.
- [24]<http://www.engineeringvillage2.org/controller/servlet/Controller>[Ziyaret Tarihi: 10 Aralık 2010].
- [25] MINH, N.Q., 2004, Solid oxide fuel cell technology—features and applications , *Solid State Ionics* ,174(1-4), 271-277
- [26] YAMAGUCHI, T., SHIMIZU, S., SUZUKI, T., FUJISHIRO, Y., AWANO, M., 2009, Fabrication and evaluation of a novel cathode-supported honeycomb SOFC stack, *Materials Letters* 63(29), 2577-2580.
- [27] JACQUES-B'EDARD, X., NAPPORN, T.W., ROBERGE, R., MEUNIER, M., 2006, Performance and ageing of an anode-supported SOFC operated in single-chamber conditions, *Journal of Power Sources* 153, 108–113.

- [28] KUHN, M., NAPPORN, T.W., 2010, Single-Chamber Solid Oxide Fuel Cell Technology—From Its Origins to Today's State of the Art, , *Energies*, 3, 57-134.
- [29] LIUA, M., LUA, Z., WEIA, B., HUANGA, X., CHENA, K., SUA, W., 2009, Study on impedance spectra of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ and $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ -impregnated $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ cathode in single chamber fuel cell condition , *Electrochimica Acta* 54, 4726–4730.
- [30] MOHAMMADI, A., 2008, (Ph.D.) Physical, Mechanical and Electrochemical Characterization of AU-Perovskite Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells, University of Connecticut.
- [31] NI, M., LEUNG, M.K.H., LEUNG, D.Y.C., 2007, Parametric study of solid oxide fuel cell performance, *Energy Conversion and Management* 48, 1525–1535.
- [32] MCINTOSH, S., GORTE, R.J., Direct Hydrocarbon Solid Oxide Fuel Cells, 2004, *Chem. Rev.* 104, 4845–4865.
- [33] LIN, Y., ZHAN, Z., LIU, J., BARNETT, S.A., 2005, Direct operation of solid oxide fuel cells with methane fuel, *Solid State Ionics* 176(23-24), 1827-1835.
- [34] TAO, S., IRVINE, J.T.S., 2004, Discovery and Characterization of Novel Oxide Anodes for Solid Oxide Fuel Cells, *The Chemical Record*, 4, 83–95.
- [35] JUNG, S., LU, C., HE, H., AHN, K., GORTE, R.J., VOHS, J.M., 2006, Influence of composition and Cu impregnation method on the performance of $\text{Cu/CeO}_2/\text{YSZ}$ SOFC anodes, *Journal of Power Sources* 154(1), 42-50.
- [36] FERGUS, J.W., 2006, Oxide anode materials for solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics* 177,1529–1541.
- [37] ISHIHARA, T., 2009, *Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells*, Springer, New York, ISBN 978-0-387-77711-5.
- [38] SLATER, P.R., FAGG, D.P., IRVINE J.T.S., 1997, Synthesis and electrical characterisation of doped perovskite titanates as potential anode materials for solid oxide fuel cells, *J. Mater. Chem.* 7, 2495.
- [39] SFEIR, J., BUFFAT, P.A., MOCKLI, P., XANTHOPOULOS, N., VASQUEZ, R., MATHIEU, H.J., HERLE, J.V., THAMPI K.R., 2001, Lanthanum Chromite Based Catalysts for Oxidation of Methane Directly on SOFC Anodes, *Journal of Catalysis* 202, 229–244.
- [40] SFEIR, J., 2003, LaCrO_3 -based anodes: stability considerations, *Journal of Power Sources* 118(1-2), 276-285.
- [41] TAO, S., IRVINE, J.T.S., 2003, A redox-stable efficient anode for solid-oxide fuel cells, *Nature Materials* 2, 320 – 323.

- [42] ZHUA, X., LUA, Z., WEI, B., LIUA, M., HUANGA, X., SUA, W., 2010, A comparison of $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ and Ni impregnated porous YSZ anodes fabricated in two different ways for SOFCs, *Electrochimica Acta*, 55, 3932–3938
- [43] PENA-MARTINEZ, J., MARRERO-LOPEZ D., PEREZ-COLL, D., RUIZ-MORALES, J.C., NUNEZ, P., 2007, Performance of XSCoF (X= Ba, La and Sm) and LSCrX (X=Mn, Fe and Al) perovskite-structure materials on LSGM electrolyte for IT-SOFC *J. Electrochimica Acta* 52, 2950–2958
- [44] KIM, G., CORRE, G., IRVINE, J.T.S., VOHS, J.M., GORTE, R.J., 2008, Engineering Composite Oxide SOFC Anodes for Efficient Oxidation of Methane, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 11,2,B16-B19.
- [45] LU, X.C., ZHU, J.H., 2007, Cu(Pd)-impregnated $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ anodes for direct utilization of methane in SOFC, *Solid State Ionics* 178, 1467–1475.
- [46] CHEN, X.J., LIU, Q.L., CHAN, S.H., BRANDON, N.P., KHOR K.A., 2007, High performance cathode-supported SOFC with perovskite anode operating in weakly humidified hydrogen and methane, *Electrochemistry Communications* 9(4), 767-772.
- [47] ZHANG, P., HUANG, Y.H., CHENG J.G., MAO Z.Q., GOODENOUGH J.B., 2011, $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$ anode for solid oxide fuel cell running on H_2 and CH_4 fuels, *Journal of Power Sources* 196 (4), 1738-1743.
- [48] FISHER, J.C., CHUANG, S.S.C., 2009, Investigating the CH_4 reaction pathway on a novel LSCF anode catalyst in the SOFC, *Catalysis Communications* 10 (6), 772-776.
- [49] HUANG, B., WANG, S.R., LIU, R.Z., YE, X.F., NIE, H.W., Sun, X.F., WEN T.L., 2007, Performance of $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite-structure anode material at lanthanum gallate electrolyte for IT-SOFC running on ethanol fuel, *Journal of Power Sources* 167(1), 39-46.
- [50] WAN, J., ZHU, J.H., GOODENOUGH, J.B., 2006, $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta} + \text{Cu}$ composite anode running on H_2 and CH_4 fuels, *Solid State Ionics* 177(13-14), 1211-1217.
- [51] YOO, K.B., CHOI, G.M., 2009, Performance of La-doped strontium titanate (LST) anode on LaGaO_3 -based SOFC, *Solid State Ionics* 180(11-13), 867-871.
- [52] RUIZ-MORALES, J.C., CANALES-VAZQUEZ, J., PENA-MARTINEZ, J., LOPEZ, D.M., NUNEZ, P., 2006, On the simultaneous use of $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ as both anode and cathode material with improved microstructure in solid oxide fuel cells, *Electrochimica Acta* 52(1), 278-284.
- [53] RAJ, E.S., IRVINE, J.T.S., 2010, Synthesis and characterization of $(\text{Pr}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{1-x}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ as anode for SOFCs, *Solid State Ionics* 180(40), 1683-1689.

- [54] RUIZ-MORALES, J.C., CANALES-VAZQUEZ, J., BALLESTEROS-PEREZ, B., PENA-MARTINEZ, J., MARRERO-LOPEZ, D., IRVINE, J.T.S., NUNEZ, P., 2007, LSCM-(YSZ-CGO) composites as improved symmetrical electrodes for solid oxide fuel cells, *Journal of the European Ceramic Society* 27 (13-15), 4223-4227.
- [55] JIANG, S.P., YE, Y., HEAND, T., HO, S.B., 2008, Nanostructured palladium-La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O₃/Y₂O₃-ZrO₂ composite anodes for direct methane and ethanol solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources* 185(1), 179-182.
- [56] ARPORNWICHANOP, A., CHALERMPANCHAI, N., PATCHARAVORACHOT, Y., ASSABUMRUNGRAT, S., TADE, M., 2009, Performance of an anode-supported solid oxide fuel cell with direct-internal reforming of ethanol, *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (18), 7780-7788.
- [57] YE, X.F., WANG, S.R., WANG, Z.R., HU, Q., SUN, X.F., WEN, T.L. WEN, Z.Y., 2008, Use of La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O₃ materials in composite anodes for direct ethanol solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources* 183(2), 512-517.
- [58] WANG, Z., TIAN, Y., LI, Y., 2011, Direct CH₄ fuel cell using Sr₂FeMoO₆ as an anode material, *Journal of Power Sources*, Basım aşamasında.
- [59] FARO, M.L., ROSA, D.L., NICOTERA, I., ANTONUCCI, V., ARICO, A.S., 2009, Electrochemical investigation of a propane-fed solid oxide fuel cell based on a composite Ni-perovskite anode catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental* 89(1-2), 49-57.
- [60] PENA-MARTINEZ, J., MARRERO-LOPEZ, D., RUIZ-MORALES, J.C., BUERGLER, B.E., NUNEZ, P., GAUCKLER, L.J., 2006, Fuel cell studies of perovskite-type materials for IT-SOFC, *Journal of Power Sources* 159(2), 914-92.
- [61] ZHENG, Y., ZHANG, C., RAN, R., CAI, R., SHAO, Z., FARRUSSENG, D., 2009, A new symmetric solid-oxide fuel cell with La_{0.8}Sr_{0.2}Sc_{0.2}Mn_{0.8}O_{3-δ} perovskite oxide as both the anode and cathode *Acta Materialia* 578 (4), 1165-1175.
- [62] ZHU, X., LU, Z., WEI, B., HUANG, X., ZHANG, Y., SU, W., 2011, A symmetrical solid oxide fuel cell prepared by dry-pressing and impregnating methods, *Journal of Power Sources* 196(2), 729-733.
- [63] ZHA, S., TSANG, P., CHENG, Z., LIU, M., 2005, Electrical properties and sulfur tolerance of La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{1-x}Mn_xO₃ under anodic conditions, *Journal of Solid State Chemistry* 178 (6), 1844-1850.
- [64] JI, Y., HUANG, Y.H., YING, J.R., GOODENOUGH J.B., 2007, Electrochemical performance of La-doped Sr₂MgMoO_{6-δ} in natural gas, *Electrochemistry Communications* 9(8), 1881-1885

- [65] CANALES-VAZQUEZ, J., RUIZ-MORALES J.C., MARRERO-LOPEZ, D., PENA-MARTINEZ, J., NUNEZ, P., GOMEZ-ROMERO, P., 2007, Fe-substituted (La,Sr)TiO₃ as potential electrodes for symmetrical fuel cells (SFCs), *Journal of Power Sources* 171 (2), 552-557.
- [66] ZHANG, Y.C., ZHOU, Q., HE, T., 2011, La_{0.7}Ca_{0.3}CrO₃-Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9} composites as symmetrical electrodes for solid-oxide fuel cells, *Journal of Power Sources* 196 (1), 76-83
- [67] ZHAO, L., HE, B., ZHANG, X., PENG, R., MENG, G., LIU, X., 2010, Electrochemical performance of novel cobalt-free oxide Ba_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-δ} for solid oxide fuel cell cathode, *Journal of Power Sources* 195(7), 1859-186.
- [68] HUANG, B., ZHU, X.J., HU, W.Q., WANG, Y.Y., YU, Q.C., 2010, Characterization of the Ni-ScSZ anode with a LSCM-CeO₂ catalyst layer in thin film solid oxide fuel cell running on ethanol fuel, *Journal of Power Sources* 195(10), 3053-3059.
- [69] KIM, J.S., NAIR, V.V., VOHS, J.M., GORTE, R.J., 2010, A study of the methane tolerance of LSCM-YSZ composite anodes with Pt, Ni, Pd and ceria catalysts, *Scripta Materialia*, Basım aşamasında.
- [70] RAZAA, M.A., RAHMAN, I.Z., BELOSHAPKIN, S., 2009, Synthesis of nanoparticles of La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O₃₋₁ (LSCM) perovskite by solution combustion method for solid oxide fuel cell application, *Journal of Alloys and Compounds* 485, 593-597.
- [71] <http://www.science.uwaterloo.ca/~cchieh/cact/c123/nernsteq.html> [Ziyaret Tarihi: 8 Şubat 2011].
- [72] JIANG, S.P., CHEN, X.J., CHAN, S.H., KWOK, J.T., KHOR, K.A., 2006, (La_{0.75}Sr_{0.25})(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O₃/YSZ composite anodes for methane oxidation reaction in solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics* 177, 149 – 157.
- [73] TAO, S., IRVINE, J.T.S., 2004, Synthesis and Characterization of (La_{0.75}Sr_{0.25})Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ}, a Redox-Stable, Efficient Perovskite Anode for SOFCs, *J. Electrochem. Soc.* 151(2), A252-A259.
- [74] SAUVET, A.-L., FOULETIER, J., GAILLARD, J., PRIMET, M., 2002, Doped lanthanum chromites as SOFC anode materials, *Journal of Catalysis* 209[1], 25-34.
- [75] LIU, B., ZHANG, Y., J., 2008, *J. Alloys Compd.* 453 418-422.
- [76] RAZA, M.A., RAHMAN, I.Z., BELOSHAPKIN, S., 2009, Synthesis of nanoparticles of La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O₃₋₁ (LSCM) perovskite by solution combustion method for solid oxide fuel cell application, *Journal of Alloys and Compounds* 485, 593-597

- [77] HAGIWARA, A., HOBARA, N., TAKIZAWA, K., SATO, K., ABE, H., NAITO, M., 2007, *Solid State Ion.* 178, 1123–1134.
- [78] PLİNT, S.M., CONNOR, P.A, TAO, S., IRVINE, J.T.S, 2006, Electronic transport in the novel SOFC anode material $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3\pm\delta}$, *Solid State Ionics* Volume 177, Issues 19-25.
- [79] TAO, S., IRVINE, J.T.S, PLİNT, S.M., 2006, Methane Oxidation at Redox Stable Fuel Cell Electrode $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, *J. Phys. Chem. B*, 110, 21771-21776
- [80] SARİBOĞA, V., 2010, *Metan Esaslı Katı Oksit Yakıt Hücreleri için Anot Katalizörlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tez, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [81] O'HAYRE, R., CHA, S., COLELLA W., PRINZ F.B., 2006, *Fuel Cell Fundamentals*, Wiley and Sons Inc. , 13978-0-471-741485.
- [82] BOSSCHE, M., MCINTOSH, S., 2008, The rate and selectivity of methane oxidation over $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ as a function of lattice oxygen stoichiometry under solid oxide fuel cell anode conditions, *Journal of Catalysis* 255, 313–323.

ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında İstanbul Şişli’de doğdum. 2004 senesinde Özdemir Sabancı Lisesi’nden mezun olduktan sonra İstanbul Üniversitesi Kimya Bölümünü kazandım. 2007-2008 yılları arasında Organik Kimya A.B.D.’de öğrenci asistanlığı yaptım. 2008 yılında lisans programından mezun olup aynı yıl Kimya Mühendisliği Bölümü Proses ve Reaktör Tasarımı Anabilim dalında yüksek lisansına başladım. Halen öğrenimime devam etmekte ve Tubitak Burslu öğrencisi olarak çalışmaktayım.