

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ORTA VE DÜŞÜK SICAKLIKLARDA ÇALIŞAN ÇİFT TABAKA
ELEKTROLİTLİ KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİNİN
GELİŞTİRİLMESİ

OSMAN YAĞIZ AKDUMAN
DOKTORA TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2023

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ORTA VE DÜŞÜK SICAKLIKLARDA
ÇALIŞAN ÇİFT TABAKA ELEKTROLİTLİ
KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİNİN
GELİŞTİRİLMESİ

OSMAN YAĞIZ AKDUMAN
DOKTORA TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
DOÇ. DR. ALİ MURAT SOYDAN

GEBZE
2023

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**DEVELOPMENT OF DUAL-LAYER
ELECTROLYTE SOLID OXIDE FUEL
CELLS OPERATING AT INTERMEDIATE
AND LOW TEMPERATURES**

OSMAN YAĞIZ AKDUMAN
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
DOCTOR OF PHILOSOPHY
DEPARTMENT OF MATERIAL SCIENCE AND
ENGINEERING**

THESIS SUPERVISOR
ASSOC. PROF. ALİ MURAT SOYDAN

GEBZE
2023



DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 19/07/2023 tarih ve 2023/40 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 10/08/2023 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Osman Yağız AKDUMAN'ın tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : DOÇ. DR. ALİ MURAT SOYDAN

ÜYE

: PROF. DR. ALİ ATA

ÜYE

: PROF. DR. İLHAN KOCAARSLAN

ÜYE

: PROF. DR. KADRI SÜLEYMAN YİĞİT

ÜYE

: DR. ÖĞR. ÜYESİ AYŞE ASLAN POLAT

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Katı oksit yakıt hücreleri (KOYH), temiz enerji üretimi için umut verici bir teknolojidir. Bu çalışmada, iki katmanlı bir YSZ/HEB elektrolitine sahip bir anot destekli SOFC’de HEB’nin elektrolit tabakası olarak kullanımını araştırılmıştır. Sonuçlar, HEB’nin elektrolit tabakası olarak eklenmesinin hücrelerin aktivasyon polarizasyonunu azalttığını ve özellikle daha düşük sıcaklıklarda hücre performansını daha yüksek oranda artırdığını göstermiştir. Ayrıca, boru tipi KOYH’lerin üretiminde kullanılan iki farklı debinding mekanizmasını ve bunların hücre performansı üzerindeki etkilerini incelenmiştir. Sonuçlar, HEB malzeme sistemiyle yapılan boru tipi KOYH’lerin, YSZ elektrolite sahip geleneksel anot destekli planar KOYH’lerle rekabet edebilecek seviyede olduğunu ve KOYH üretiminde önemli maliyet tasarrufları potansiyeli sunabileceğini göstermektedir.

Buna ek olarak katodik aktivasyon kayıplarında meydana gelen değişimin incelenmesi için aşırı potansiyele etki eden parametreler DRT ve EIS kullanılarak incelenmiş ve HEB elektrolitin kullanıldığı hücrelerde aktivasyon kayıplarının daha düşük olduğu saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Boru Tipi Katı Oksit Yakıt Hücreleri, Hafniya-Erbiya Kosta-bilize Bizmut Oksit, Çift Katman Elektrolit, LSM-HEB.

SUMMARY

Solid oxide fuel cells (SOFCs) are a promising technology for clean energy production. In this study, we investigated the use of HEB as an electrolyte layer in an anode-supported SOFC with a two-layer YSZ/HEB electrolyte. Our results showed that the incorporation of HEB as an electrolyte layer decreased the activation polarization of the cells and enhanced cell performance, particularly at lower temperatures. We also examined the use of two distinct debinding mechanisms in the production of tubular SOFCs and their effects on cell performance. Our findings suggest that tubular SOFCs with an HEB material system could compete with traditional anode-supported planar SOFCs with a YSZ electrolyte, offering the potential for significant cost reductions in SOFC production.

In addition, the parameters affecting the overpotential were examined using DRT and EIS to investigate the change in cathodic activation overpotential, and it was determined that activation overpotential were lower in cells where HEB electrolyte was used.

Keywords: Tubular Solid Oxide Fuel Cells, Hafnia-Erbia Co-stabilized Bismuth Oxide, Double-layer Electrolyte, LSM-HEB.

TEŞEKKÜR

Başta, bu çalışmanın oluşmasının yolunu açan, sadece danışmanlık değil, hayatın her alanında rehberlik yapan ve zor zamanlarımda hiçbir desteğini esirgemeyen sayın danışmanım, sevgili ağabeyim Doç. Dr. Ali Murat SOYDAN'a,

Yakıt hücresi araştırmalarının üniversitemizde başlamasına ve gerekli alt yapının kurulmasına vesile olmuş, tez çalışmam sırasında engin bilgi ve tecrübesiyle destek olan Prof. Dr. Ali ATA'ya,

Mesafe tanımaksızın, her ihtiyacım olduğunda yardım eli uzatan sayın hocam Dr. Öğr. Üyesi Ayşe ASLAN CANPOLAT hocama,

Çalışmaları gerçekleştirdiğim laboratuvardaki bilgi ve tecrübenin gelişmesinde büyük katkıları olan, başta Abdüllatif DURĞUN olmak üzere, tüm çalışma arkadaşlarıma,

Ekoseramik LTD şirketine ve çalışanlarına, müthiş özverili çalışmalarının yanı sıra verdikleri maddi ve manevi tüm destekleri için,

Karakterizasyon kısmında desteklerini esirgemeyen Ahmet Musap MERT, Ahmet NAZIM ve Adem ŞEN'e

Deneyisel çalışmaların gerçekleştirilmesinde laboratuvar alt yapısının kullanımına izin verdiği ve akademik gelişime destek verdiği için Aspilsan Enerji AŞ'ye ve şirket özelinde sayın müdürüm Emre ATA'ya,

Tez yazım aşamasında iş yükümü hafifleten, iş arkadaşlarımdan öte, değerli dostlarım Aydın HAŞİMOĞLU, Namık DİKTAŞ, Merve KILIÇ ve Can SINDIRAÇ'a,

Bütün çalışmam boyunca yanımda olan, bana sonsuz desteklerini sunan ve cesaretimin kırıldığı noktalarda beni motive eden, onlarsız bir hayat düşünemediğim çok kıymetli dostlarım Kadir KOÇAK, Hüseyin Alptekin SARI, Abdülsamet SABUNCU, Elif KABAKCI, Mehmet Emre AKÖZ, Elif YAZGAN, Gamze ŞEKER, Ferdi ASLANOĞLU ve Hatice ÖNER'e,

Özellikle bu hayatın her anında yanımda olan ve tüm huysuzluklarıma katlanan canım aileme teşekkürü borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
TABLolar DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ	1
1.1. Hidrojen Teknolojileri ve Çevre Kirliliği	2
1.1.1. Hidrojen Ekonomisi	3
1.1.2. Yakıt Hücreleri ve Hidrojenden Elektrik Üretimi	4
1.2. Katı Oksit Yakıt Hücreleri	8
1.2.1. Katı Oksit Yakıt Hücresi Performansı	11
1.3. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	14
2. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ	16
2.1. X-Işını Kırınımı	16
2.2. Taramalı Elektron Mikroskobu	16
2.3. Elektrokimyasal Empedans Analizi	17
2.4. Dinamik Işık Kırılımı ve Lazer Kırılımı	17
2.5. Termogravimetrik Analiz	18
3. HAFNİYA VE ERBİYA STABİLİZE BİZMUT OKSİT SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU	19
3.1. Katı Oksit Yakıt Hücrelerinde Kullanılan Elektrolitler	19
3.1.1. Bizmut Oksit, Yapıları ve Özellikleri	20
3.1.2. Bizmut Oksit'in Katkılanması	23
3.2. Yöntemler	30
3.2.1. Ham Tozların Öğütülmesi	30
3.2.2. HEB Pelletlerinin Üretimi ve Karakterizasyonu	31
3.3. Bulgular ve Tartışma	33

3.3.1. Başlangıç Tozların Hazırlanması	33
3.3.2. HEB Malzemesinin Karakterizasyonu	37
3.4. Sonuçlar	41
4. MİKRO BORU TİPİ KATI OKSİT YAKIT HÜCRESİ ÜRETİMİ	42
4.1. Mikro Boru Tipi Katı Oksit Yakıt Hücreleri	44
4.1.1. Ekstrüzyon ile Mikro Boru Tipi KOYH Üretimi	44
4.1.2. Klasik Seramik Ekstrüzyonu	47
4.1.3. Faz İnversiyon Methodu	48
4.2. Malzemeler ve Yöntemler	50
4.2.1. Malzemeler	50
4.2.2. Yöntemler	50
4.2.2.1. Termoplastik Ekstrüzyon Yöntemi ile Anot Destek Üretimi	50
4.2.2.2. Daldırarak Kaplama ile Yarım ve Tam Hücre üretimi	51
4.2.2.3. Fiziksel ve Elektrokimyasal Karakterizasyon	52
4.3. Bulgular ve Tartışma	52
4.4. Sonuçlar	58
5. ANOT FONKSİYONEL TABAKALI MİKRO-TÜBÜLER ANOT DESTEK TABAKALARININ EKSTRÜZYON VE DEBİNDİNG İLE ÜRETİLMESİ	60
5.1. Anot Fonksiyonel Tabakaların Üretim Yöntemleri	60
5.2. Bağlayıcı Giderme Yöntemleri	61
5.3. Yöntemler	63
5.4. Bulgular ve Tartışma	64
5.4.1. Tam Hücre Üretimi ve Karakterizasyonu	64
5.4.2. Performans Karakterizasyonu	75
5.5. Sonuçlar	79
6. KATOT AKTİVASYON KAYIPLARININ İNCELENMESİ	80
6.1. Gevşeme Sürelerinin Dağılımı Yöntemi	80
6.2. Yöntemler	82
6.2.1. Düzlemsel Hücrelerin Ölçüme Hazırlanması	82
6.2.2. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi ve DRT Analizleri	83
6.2.3. Aktivasyon Kayıplarına Ait Parametrelerin Ayırıştırılması	84

6.3. Bulgular ve Tartışma	87
6.3.1. DRT Analizi ve Pik Ayrıştırılması	87
6.3.2. Aktivasyon Kayıplarına Ait Parametrelerinin İncelenmesi	97
6.4. Sonuçlar	104
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	106
KAYNAKLAR	109
ÖZGEÇMİŞ	126
EKLER	127



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve : Açıklamalar

Kısaltmalar

ΔW	: Electrical Work
ΔG	: Gibbs Free Energy
ΔG°	: Standard Gibbs Free Energy
σ	: İletkenlik
$\text{\AA}$	: Angström
α	: Ön katsayı
γ	: Ön katsayı
a	: Basınç Faktörü
b	: Basınç Faktörü
B	: Ön Katsayı
E_{act}	: Aktivasyon Enerjisi
j	: Akım Yoğunluğu
j_0	: Exchange Current Density
m	: Basınç Faktörü
η_{act}	: Aktivasyon Aşırı Gerilimi
n_e	: Elektron Sayısı
pH_2	: Hidrojen Kısmi Basıncı
pH_2O	: Su Buharı Kısmi Basıncı
pO_2	: Oksijen Kısmi Basıncı
AC	: Alternatif Akım
AFC	: Alkali Fuel Cell
AFL	: Anot Fonksiyonel Tabaka
BCC	: Hacim Merkezli Kübik
B-V	: Butler-Volmer
CMC	: Seramik Matris Kompozit
DBP	: Dibütil Ftalat
DE	: Çift elektrolit
DLS	: Dinamik Işık Saçılımı
DMFC	: Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi

DRT	: Distribution of Relaxation Times
DSB	: Dysprosya Stabilize Bizmut
DWSB	: Dysprosya ve Tungsten Stabilize Bizmut
E	: Gerilim
EIS	: Electrochemical Impedance Spectroscopy
ESB	: Erbiya Stabilize Bizmut
eV	: Elektron volt
F	: Faraday Sabiti
f	: frekans
FCC	: Yüzey Merkezli Kübik
FWHM	: Full Width at Half-Maxima
G	: Nernst
GDC	: Gadoliniya Doplanmış Serya
HEB	: Hafniya Erbiya Stabilize Bizmut
HT-PEMFC	: High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel cell
IT-	: orta sıcaklık aralığı
k	: Boltzman Sabiti
K	: Kelvin
KOYH	: Katı Oksit Yakıt Hücresi
LD	: Lazer Difraksiyon
Ln ₂ O ₃	: Lantanit Oksit Grubu
LSCF	: Lantanyum Stronsiyum Kobalt Ferrit
LSM	: Lantanyum Stronsiyum Manganat
LSM/YSZ	: Lantanyum Stronsiyum Manganat/İtriya Stabilize Zirkonya
MCFC	: Molten Carbonate Fuel Cell
MEK	: Metil Etil Keton
NASA	: Amerikan Uzay Ajansı
NiO	: Nikel Oksit
ORR	: oksijen redüksiyon reaksiyonu
P	: Basınç Katsayısı
PAA	: Poliakrilik Asit
PAFC	: Phosphoric Asit Fuel Cell
PE	: Polietilen

PEG	: Polietilen Glikol
PEMFC	: Proton Exchange Membrane Fuel cell
PEO	: Polietilen Oksit
PMMA	: Polimetil Metakrilat
PVA	: Polivinil Alkol
PVB	: Polivinil Butiral
PVD	: Physical Vapor Deposition
Q	: Reaksiyon Sabiti
R	: Evrensel Gaz Sabiti
Ri	: Direnç
S	: Sülfür
SD	: Sweat Debinding
SE	: Tek elektrolit
SEM	: Scanning Electron Microscopy
SOFC	: Solid Oxide Fuel Cell
T	: Sıcaklık
TG	: Termogravimetrik
TPB	: Triple Phase Boundry
V	: Voltaj
WD	: Water Debinding
XRD	: X-Ray Diffraction
YSB	: İttriya Stabilize Bizmut
YSZ	: İttriya Stabilize Zirkonya
Z	: Empedans

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
1.1: Metanol yakıt hücresi.	7
1.2: (a) Boru tipi KOYH ve (b) düzlemsel KOYH.	10
3.1: Bazı seramik oksitlerin sıcaklığa bağlı oksijen-iyon geçirgenlikleri.	20
3.2: Bi_2O_3 'ün kristal yapılarının sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenliği.	21
3.3: $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ Faz Diyagramı.	25
3.4: Mol fraksiyonu (x) ve sıcaklığa bağlı $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ kayı çözeltilerinin iletkenliği.	26
3.5: $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Ln}_2\text{O}_3)_x$ için 773 ve 973 Kelvin'de iletkenliğin katkı element iyonik çapıyla ilişkisi.	28
3.6: Kullanılan sinterleme profilleri.	32
3.7: Bi_2O_3 tozunun tane boyut dağılımı.	33
3.8: 6:1 bilya:toz oranında 48 saat öğütülen bizmut oksit tozlarının DLS sonuçları.	34
3.9: 6:1 bilya:toz oranında 120 saat öğütülen bizmut oksit tozlarının DLS sonuçları.	35
3.10: Farklı sinterleme profillerine sahip HEB pelletleri ve kalsine edilmemiş HEB'in XRD sonuçları.	37
3.11: Farklı sinterleme profilleriyle üretilmiş HEB pelletlerinin ImageJ ile analiz edilmiş SEM kesitleri	38
3.12: Farklı HEB malzemeleri için verilen aktivasyon enerjileri grafiği.	39
4.1: Seramik içi boş elyaf öncülünün asimetrik yapısı.	49
4.2: Çift katmanlı içi boş elyaf öncülünün faz ters çevirme tabanlı ko-ekstrüzyon sürecinin şematik diyagramı.	49
4.3: (a) HEB kaplı yarım hücre, (b) sinterlenmiş HEB kaplama ve (c) çift katmanlı elektrolit ile sinterlenmiş tam hücre görüntüleri.	53
4.4: (a) Boru şeklindeki hücrenin mikrografı ve (b) çift katmanlı elektroliti gösteren kesit görüntüsü.	54
4.5: (a) LSM-HEB katotlu YSZ/HEB çift katmanlı elektrolitin performans sonuçları ve (b) LSM-HEB katotlu YSZ tek katmanlı elektrolitin performans sonuçları.	55

4.6:	Farklı O ₂ /N ₂ akış oranlarında hücrelerin performans sonuçları: (a)21/79 ve (b) 100/0.	56
4.7:	Polarizasyon modeli kullanılarak hücrelerin hesaplanan aktivasyon polarizasyonları.	57
5.1:	(a) Terletmenin yapıldığı kap ve (b) yüzeyde biriken PEG damlaları.	65
5.2:	(a) Su debinding prosesi ve (b) yüzen PEG kütlesi.	65
5.3:	TG analiz sonucu.	66
5.4:	WD (sol) ve SD (sağ) numunleri: (a) pişirme öncesi ve (b) ön-sinter sonrası.	66
5.5:	1000°C'de ön-sinterlenmiş numunelerin kesit görüntüleri: (a) SW ve (b) WD.	67
5.6:	Ekstrüzyon yönüne dik oryantasyonda oluşan pulcukları gösteren kesit görüntüsü.	68
5.7:	40°C'de 5 gün bekletilmiş SD numunesi.	69
5.8:	30°C'de 3 gün bekletilmiş SD numunesi.	69
5.9:	20°C'de 3 gün bekletilmiş SD numunesi.	70
5.10:	10°C'de 30 dakika bekletilmiş WD numunesi	70
5.11:	20°C'de 30 dakika bekletilmiş WD numunesi	71
5.12:	30°C'de 60 dakika bekletilmiş WD numunesi	71
5.13:	1400°C'de sinterlenen numunelerin eğme dayanımları.	73
5.14:	1400°C'de sinterlenen numunelerin porozite grafiği.	74
5.15:	Yarım hücrelerin kesit görüntüleri: (a) WD ve (b) SD.	74
5.16:	Yarım hücrelerin kesit görüntüleri: (a) WD ve (b) SD.	75
5.17:	Hücre performans sonuçları: (a) SD anot ve (b) WD anot.	76
5.18:	WD ve SD tam hücrelerinin EIS sonucu (700°C ve 0.15 A/cm ²).	78
6.1:	Hücrelerin katman sıralamasını gösteren şematik.	82

6.2:	EIS analizinde kullanılan hücrenin şematiği.	82
6.3:	Kısmi Oksijen basıncının değişimi: (a) tek elektrolitli (SE) hücre ve (b) çift elektrolitli (DE) hücre.	89
6.4:	0,01 atm kısmi oksijen basıncı için ayrıştırılmış DRT pikleri.	90
6.5:	Kısmi oksijen basıncı incelemelerinden ayrıştırılmış A3 ve K1 pikleri: SE (a) ve DE konfigürasyonu (b).	91
6.6:	Kısmi hidrojen basıncının değişimi: (a) tek elektrolitli (SE) hücre ve (b) çift elektrolitli (DE) hücre.	92
6.7:	Kısmi H ₂ O basıncının değişimi: (a) tek elektrolitli (SE) hücre ve (b) çift elektrolitli (DE) hücre.	93
6.8:	Sıcaklığın değişimi: (a) tek elektrolitli (SE) hücre ve (b) çift elektrolitli (DE) hücre.	94
6.9:	Sıcaklık incelemelerindeki ayrıştırılmış A3, A2 ve K1 pikleri: (a) tek elektrolitli (SE) hücre ve (b) çift elektrolitli (DE) hücre.	95
6.10:	Yük değişimi: (a) tek elektrolitli (SE) hücre ve (b) çift elektrolitli (DE) hücre.	96
6.11:	Anodik aktivasyon polarizasyonun p _{H2} ile ilişkisi.	98
6.12:	Anodik aktivasyon polarizasyonun p _{H2O} ile ilişkisi.	98
6.13:	Anodik aktivasyon polarizasyonun sıcaklıkla ilişkisi.	99
6.14:	Katodik aktivasyon polarizasyonun p _{O2} ile ilişkisi.	99
6.15:	Katodik aktivasyon polarizasyonun sıcaklık ile ilişkisi.	100
6.16:	Akım yoğunluğuna bağlı katodik polarizasyon değişimi.	101
6.17:	Katodik aktivasyon aşırı potansiyelinin akım ile ilişkisi.	102
6.18:	Yanal iletkenliği gösteren şematik.	104

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
1.1: Yakıt hücreleri karşılaştırma tablosu.	6
3.1: Bizmut oksit'in farklı yapılarının sıcaklığa bağlı termal genleşme katsayıları.	20
3.2: Literatürde raporlanan Bi_2O_3 faz geçiş sıcaklıkları.	23
3.3: Bazı katı oksit elektrolitler için iletkenlik değerleri.	29
3.4: Zaman hariç öğütme prosesinde kullanılan parametrelerin listesi.	31
3.5: Öğütülmemiş tozların tane boyut sonuçları.	33
3.6: Bizmut oksit öğütme süreleri (saat).	35
3.7: Erbiyum oksit öğütme süreleri.	36
3.8: Hafniyum dioksit öğütme süreleri.	36
3.9: Kalsine toz ve farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş pellet formundaki HEB'in bazı parametreleri.	40
4.1: Polarizasyon modelinden hesaplanan uyum parametreleri.	55
4.2: Literatürde mevcut olan bazı çalışmaların listesi.	58
5.1: Ön-sinterlenmiş SD numunelerinin AFL tabaka özellikleri.	72
5.2: Ön-sinterlenmiş SD numunelerinin AFL tabaka özellikleri.	72
5.3: Ön-sinterlenmiş WD numunelerinin AFL tabaka özellikleri.	78
6.1: Fit parametreleri.	83
6.2: Analizlerde kullanılan kısmi basınç değerleri.	102

1. GİRİŞ

Hidrojen enerjisi, kirleticisi olmayan, sıfır emisyonlu bir yenilenebilir enerji kaynağıdır ve yeni enerji ekonomisinin temel taşı olarak kabul edilir [1]. Hidrojen enerjisi, yüksek rekabet gücüne ihtiyaç duyulan tüm pratik kullanımlara, çevresel ve sosyal faydalara ek olarak ekonomik rekabet edebilirlikle sağlanacak enerjiyi üretmek için hidrojen ve/veya hidrojen içeren bileşiklerin kullanılmasını içerir [1], [2].

Hidrojenin avantajları arasında, çevre dostu olması, yenilenebilir bir enerji kaynağı olması, güçlü ve verimli olması ve petrol ve gaz endüstrisinde hayati bir uygulamaya sahip olması sayılabilir [3]. Hidrojen enerjisi ile elektrik üretimi de mümkündür ve Katı oksit yakıt hücreleri (KOYH) vb. yakıt hücreleri sistemleri kullanılarak, hidrojen nispeten yüksek verimle de elektriğe çevrilebilir [4].

Katı oksit yakıt hücreleri, yakıttan doğrudan elektrik üreten elektrokimyasal bir dönüşüm aygıtıdır. KOYH'lerin elektrolit malzemesi katı oksit veya seramiktir ve polimer esaslı olanlardan çok daha yüksek sıcaklıklarda çalışırlar [4], [5]. KOYH'ler daha çok sabit uygulamalar için tasarlanmış olup 500-1000°C arası sıcaklıklarda çalışır [4].

Bu tezde, KOYH'lerin geliştirilmesi ve performansının artırılması için yapılan çalışmalar incelenecektir. Özellikle, elektrolit malzemesinin iyonik iletkenliğinin geliştirilmesi ve anot destek tabakalarının termoplastik yöntemle üretilmesi gibi konulara odaklanılacaktır.

KOYH'ler, yüksek verimle enerji üretimi sağlar ve bu nedenle temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarından sağlanması istenen enerjinin elde edilmesinde önemli bir rol oynar. Bu tezde, KOYH'lerin geliştirilmesine yönelik yapılan çalışmaların sonuçları incelenerek, bu alandaki ilerlemeler ve gelecekteki potansiyel gelişmeler tartışılacaktır.

1.1. Hidrojen Teknolojileri ve Çevre Kirliliği

Hidrojen, sembolü H olan ve atom numarası 1 olan bir elementtir. Rengi ve kokusu olmayan, herhangi bir sıcaklığa sahip olmayan H_2 formülündeki iki atomlu bir gaz olarak doğada bulunur. Hidrojen, ametal bir maddedir ve dünyada neredeyse saf haliyle bulunmaz, başka elementlerle birleşerek bileşikler oluşturur. Bu nedenle de ikincil enerji kaynağı olarak tanımlanırlar. Hidrojen, birçok alanda kullanılmaktadır. Örneğin, yakıt olarak kullanılabilmekte ve enerji üretiminde kullanılan bir alternatif kaynak olarak görülmektedir [1].

Dünya üzerindeki hayat için çok önemli bir yere sahip olan hidrojen, gübreler için amonyak üretimi, metallerin rafine edilmesi ve ulaşım ve enerji üretimi için hidrojen yakıt hücreleri ile elektrik üretimi de dahil olmak üzere çeşitli endüstriyel uygulamalara sahiptir. Hidrojen ayrıca gıda endüstrisinde sıvı ve katı yağların hidrojenasyonu için ve kimya endüstrisinde metanol ve diğer kimyasalların üretimi için kullanılmaktadır [2], [6].

Hidrojen, buhar metan reformu, elektroliz, biyokütle gazlaştırma ve güneş termokimyasal döngüleri dahil olmak üzere çeşitli yöntemlerle üretilir [7]. Buhar metan reformu, hidrojen ve karbon monoksit üretmek için doğal gazın buharla reaksiyona sokulmasını içeren en yaygın hidrojen üretim yöntemidir [8]. Elektroliz, suyu hidrojen ve oksijene ayırmak için elektrik kullanan başka bir yöntemdir. Biyokütle gazlaştırma, hidrojen üretmek için kullanılabilecek bir gaz üretmek üzere organik maddelerin ısıtılmasını içerir. Güneş termokimyasal döngüleri, hidrojen üreten kimyasal reaksiyonları yönlendirmek için konsantre güneş enerjisi kullanır. Her yöntemin maliyet, verimlilik ve çevresel etki açısından avantajları ve dezavantajları vardır. Yöntem seçimi, kaynakların mevcudiyeti, enerji fiyatları ve çevresel düzenlemeler gibi faktörlere bağlıdır [2], [7]. Yakın zamanda Avrupa Birliği'nin aldığı kararlar ile birlikte karbon emisyonlarının düşürülmesi ve endüstride hidrojen dönüşümünün önün açılması hidrojenin endüstrideki yerini daha önemli hale getirmiştir [9]. Mevcut global hidrojen üretiminin %90'ı karbon emisyonuna sebep olan buhar metan reformasyonu ile gerçekleştirilmektedir [10]. Emisyonların düşürülmesi gerektiği göz önüne alındığında yeşil hidrojene olan ilgi endüstri tarafında artmaktadır. Yeşil hidrojen, sera gazı emisyonu üretmeden rüzgar, güneş veya

hidroelektrik gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilen hidrojendir. Yeşil hidrojen üretimi, yenilenebilir kaynaklardan elde edilen elektriği kullanarak suyu hidrojen ve oksijene ayıran bir elektrolizörün kullanılmasını içerir [11].

Yeşil hidrojen, ulaşım, sanayi ve enerji üretimi gibi çeşitli sektörlerde kullanılabilen temiz ve sürdürülebilir bir enerji taşıyıcısı olarak kabul edilmektedir. Yeşil hidrojen kullanımı sera gazı emisyonlarının azaltılmasına ve iklim değişikliğinin hafifletilmesine yardımcı olabilir. Yeşil hidrojen üretimi henüz başlangıç aşamasındadır ve verimliliğini artırmak ve maliyetlerini düşürmek için daha fazla araştırma ve geliştirme yapılması gerekmektedir. Bununla birlikte, temiz enerjiye yönelik artan talebin ve yenilenebilir enerji kaynaklarının azalan maliyetlerinin önümüzdeki yıllarda yeşil hidrojen pazarının büyümesini sağlaması beklenmektedir.

1.1.1. Hidrojen Ekonomisi

Hidrojen ekonomisi, hidrojenin geniş ölçekte kullanımını ve depolanmasını içeren bir kavramdır. Bu kavramın amacı, fosil yakıtların yerine hidrojeni kullanarak daha temiz, daha verimli ve daha sürdürülebilir bir enerji kaynağına geçişi sağlamaktır. Hidrojen ekonomisi, ulaşım, enerji üretimi ve ısıtma dahil olmak üzere çeşitli uygulamalar için yakıt kaynağı olarak hidrojen kullanımını ifade eder. Hidrojen, yakıldığında sadece su buharı üreten temiz ve yenilenebilir bir enerji kaynağıdır ve bu da onu fosil yakıtlara karşı cazip bir alternatif haline getirmektedir. Hidrojen ekonomisi henüz başlangıç aşamasındadır, ancak sera gazı emisyonlarının azaltılmasında ve iklim değişikliğinin hafifletilmesinde önemli bir rol oynama potansiyeline sahiptir [11].

Hidrojen ekonomisi konusunda farklı görüşler bulunmaktadır. Bazıları, hidrojenin çevre dostu bir enerji kaynağı olduğu için geleceğin enerji kaynağı olacağına inanmaktadır. Diğerleri ise, hidrojenin üretimi, depolanması ve taşınması için gerekli altyapının yüksek maliyeti nedeniyle hidrojen ekonomisinin gerçekleşmesinin zor olacağına inanmaktadır. Hidrojen teknolojisi, enerji üretimi, taşımacılık, endüstriyel uygulamalar ve hatta evlerimizde kullanılan enerji depolama sistemlerinde önemli bir rol oynaması beklenmektedir.

Hidrojen ekonomisi, yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen elektriğin hidrojen üretimi için kullanılmasıyla ilgilidir. Bu hidrojen daha sonra çeşitli endüstrilerde kullanılabilir. Örneğin, hidrojen yakıt hücreleri kullanarak araçların elektrikle çalışması sağlanabilir. Ayrıca, hidrojen, elektrik üretmek için kullanılabilir ve enerji depolama sistemleri için bir alternatif olarak değerlendirilebilir.

Hidrojen ekonomisinin başarılı olabilmesi için, hidrojenin üretimi, depolanması ve taşınması için gerekli altyapının geliştirilmesi gerekmektedir. Bu altyapı, hidrojen üretim tesisleri, hidrojen depolama ve taşıma sistemleri gibi birçok bileşenden oluşmaktadır. Bu da yüksek maliyetlerle beraber gelmektedir.

Pazar payı tahminlerine gelince, belirli bir arama sonucu mevcut değildir. Ancak Hidrojen Konseyi tarafından hazırlanan bir rapora göre, hidrojen pazarı 2050 yılına kadar yıllık 2,5 trilyon dolar gelir yaratabilir ve 30 milyon kişiye iş imkânı sağlayabilir [11]. Raporda ayrıca hidrojenin 2050 yılına kadar dünya enerji talebinin %18'ini karşılayabileceği ve ulaşım sektörünün hidrojen yakıt hücrelerinin en büyük tüketicisi olacağı öngörülmüyor [12].

Aralarında Japonya, Güney Kore ve Almanya'nın da bulunduğu birçok ülke hidrojen altyapısı ve yakıt hücresi teknolojisinin geliştirilmesine şimdiden büyük yatırımlar yapmıştır. Amerika Birleşik Devletleri'nde Enerji Bakanlığı, ulaşım, sanayi ve enerji üretimi dahil olmak üzere çeşitli sektörlerde hidrojen kullanımını yaygınlaştırmayı amaçlayan H2@Scale girişimini başlatmıştır [13]. Avrupa Birliği de 2030 yılına kadar 40 GW yenilenebilir hidrojen üretme hedefiyle hidrojen ekonomisinin geliştirilmesi için iddialı hedefler belirlemiştir [14].

Genel olarak hidrojen ekonomisi henüz başlangıç aşamasındadır, ancak küresel enerji piyasasında önemli bir oyuncu olma potansiyeline sahiptir. Daha fazla ülke hidrojen altyapısına ve yakıt hücresi teknolojisine yatırım yaptıkça, hidrojenin Pazar payının önümüzdeki yıllarda artması beklenmektedir.

1.1.2. Yakıt Hücreleri ve Hidrojenden Elektrik Üretimi

Hidrojen yakıt hücreleri, yakıtın doğrudan kimyasal reaksiyonu ile elektrik enerjisi üreten bir cihazdır [12]. Hidrojen yakıt hücreleri, çevre dostu bir enerji kaynağı olarak kabul edilir çünkü sadece su buharı ve havayı kirliletmeden çalışır [12], [13]. Bu

özelliği sayesinde hidrojen yakıt hücreleri, fosil yakıtlardan kaynaklanan çevre kirliliğine karşı çözüm olabilir [14].

Hidrojen yakıt hücrelerinin potansiyel kullanımları oldukça geniş bir yelpazede yer alır. Öncelikle, otomotiv endüstrisinde kullanılabilirler. Hidrojen yakıt hücreleri, bir aracın içindeki elektrik motorunu çalıştırmak için kullanılabilir. Bu sayede, daha temiz ve daha verimli bir alternatif yakıt kaynağı elde edilir [12], [13].

Hidrojen yakıt hücrelerinin bir diğer kullanım alanı olarak, uzay araçları ve diğer uzay keşif araçları için güç kaynağı olarak kullanılması gösterilebilir [15]. Hidrojen yakıt hücreleri, uzayda çok yüksek güç gereksinimleri olan araçlar için ideal bir seçenektir. Bu araçlar, güneş ışığına maruz kalmadıklarında hidrojen yakıt hücreleri tarafından sağlanan enerjiyi kullanabilirler [15], [16].

Hidrojen yakıt hücrelerinin diğer potansiyel kullanım alanları arasında, gemi ve deniz taşımacılığı, uçaklar, sabit enerji depolama sistemleri ve hatta cep telefonları yer alır [16]. Hidrojen yakıt hücreleri, bu alanlarda daha çevre dostu bir enerji kaynağı olarak kabul edilir ve fosil yakıtların yerini alabilecek bir alternatif olarak değerlendirilir.

Yakıt hücreleri öncelikle kullandıkları elektrolit türüne göre sınıflandırılır; bu da hücrede gerçekleşen elektro-kimyasal reaksiyonların türünü, gerekli katalizörlerin türünü, hücrenin çalıştığı sıcaklık aralığını, gerekli yakıtı ve diğer faktörleri belirler. Bu özellikler de bu hücrelerin en uygun olduğu uygulamaları etkilemektedir. Tablo 1.1’de genel bir karşılaştırma yapılmıştır [17]. Kullanılacak uygulamaya göre ve gereksinimlere göre farklı tipte yakıt hücreleri tercih edilebilmektedir. Kapladığı alan, maliyet, ömür ve ihtiyaç duyulan gaz saflığı gibi kriterlere bağlı olarak tercihler değişebilmektedir.

Proton değişim membranlı yakıt hücreleri (Proton Exchange Membrane Fuel Cells, PEMFC), protonları ileten ve anot ile katodu ayıran elektrolit olarak bir polimer elektrolit membran kullanır. Anot tipik olarak platinden, katot ise gözenekli bir karbon malzemeden yapılır. PEMFC’ler nispeten düşük sıcaklıklarda (60-80°C) çalışır ve yüksek güç yoğunluğu, hızlı başlatma süresi ve düşük emisyonları nedeniyle ulaşım uygulamaları için uygundur. Ancak, yüksek saflıkta hidrojen yakıtına ihtiyaç duyarlar ve karbon monoksit gibi safsızlıklara karşı hassastırlar [18].

Tablo 1.1: Yakıt hücreleri karşılaştırma tablosu.

Yakıt Hücresi	Çalışma Sıcaklığı	Güç Kapasitesi	Verim		Dezavantaj	Maliyet	Kullanım Ömrü	Boyut
			Elektriksel	Total				
AFC	60-200 °C	<500 kW	%50-60	-	CO ₂ zehirlenmesi	Düşük	Orta	Küçük
PEMFC	65-85 °C	<120 kW	%50-60	-	CO+Sülfür zehirlenmesi	Düşük	Orta	Küçük
HT-PEMFC	160-220 °C	-	%50-60	%80	CO+Sülfür zehirlenmesi	Orta	Orta	Küçük
PAFC	140-200 °C	100-400 kW	%40-55	%80	CO+Sülfür zehirlenmesi	Orta	İyi	Büyük
DMFC	75-120 °C	<5 kW	%20-30	-	Metanol difüzyonu	Orta	Orta	Küçük
MCFC	650-700 °C	120kW - 10MW	%50-55	%85	Sülfür zehirlenmesi	Yüksek	İyi	Büyük
SOFC	500-1000 °C	<10 MW	%50-60	%85	Termal Şok	Yüksek	Orta	Orta

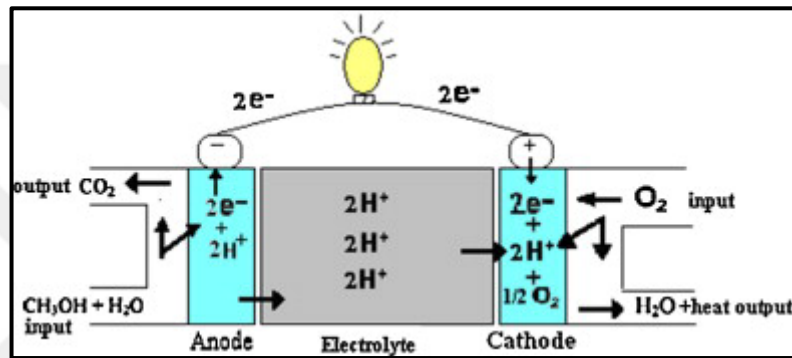
Yüksek sıcaklık proton değişim membranlı yakıt hücreleri (High Temperature PEMFC, HT-PEMFC), geleneksel PEMFC'lerden daha yüksek sıcaklıklarda (200°C'ye kadar) çalışabilen bir polimer elektrolit membran kullanır. Bu, maliyetleri düşürebilecek platin grubu olmayan metal katalizörlerin kullanılmasına olanak tanır. HT-PEMFC'ler ayrıca hidrojen, metanol ve etanol gibi çeşitli yakıtları da kullanabilir. Yüksek güç yoğunluğu, hızlı başlatma süresi ve düşük emisyonları nedeniyle sabit ve ulaşım uygulamaları için potansiyele sahiptirler. Ancak yüksek saflıkta hidrojen yakıtına ihtiyaç duyarlar ve karbon monoksit gibi safsızlıklara karşı hassastırlar. HT-PEMFC'lerin parametre karakterizasyonu, dayanıklılığı, modellenmesi ve güç yönetiminin yanı sıra termoelektrik cihazlarla potansiyel kullanımları üzerine araştırmalar yapılmıştır [19].

Alkali yakıt hücreleri (Alkaline Fuel Cell, AFC) bir alkali elektrolit, tipik olarak potasyum hidroksit kullanır ve yüksek sıcaklıklarda (250°C'ye kadar) çalışır. Geliştirilen ilk yakıt hücresi türlerinden biridir ve NASA tarafından Apollo görevlerinde kullanılmıştır. AFC'ler yüksek verimliliğe sahiptir ve hidrojen, metanol ve amonyak dahil olmak üzere çeşitli yakıtları kullanabilir. Ancak karbondioksit karşı hassastırlar ve yüksek saflıkta hidrojen yakıtına ihtiyaç duyarlar. AFC'ler yüksek güç yoğunlukları ve düşük ağırlıkları nedeniyle çoğunlukla uzay uygulamalarında kullanılmaktadır, ancak sabit ve ulaşım uygulamaları için de potansiyelleri vardır [20].

Fosforik asit yakıt hücreleri (Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC) proton ileten bir elektrolit olarak sulu fosforik asit kullanır ve tipik olarak 150 ila 220°C sıcaklıklarda çalışır. En yaygın yakıt hücresi teknolojilerinden biridir, ancak ticari

uygulanabilirlikleri fosforik asit elektrolitinin oldukça aşındırıcı doğası nedeniyle engellenmektedir [20], [21].

Doğrudan metanol yakıt hücreleri (DMFC'ler) yakıt olarak bir metanol çözeltisi ve elektrolit olarak bir polimer elektrolit membran kullanır (Şekil 1) [20]. Nispeten düşük sıcaklıklarda (60-90°C) çalışırlar ve basitlikleri, düşük emisyonları ve yakıt depolama ve taşıma kolaylıkları nedeniyle taşınabilir ve küçük ölçekli uygulamalar için potansiyele sahiptirler [22]. Bununla birlikte, diğer yakıt hücresi türlerine kıyasla daha düşük verimlilik ve güç yoğunluğuna sahiptirler ve anottan katoda metanol geçişi performansı düşürebilir.



Şekil 1.1: Metanol yakıt hücresi.

Ergimiş karbonat yakıt hücreleri (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC) elektrolit olarak tipik olarak 650-700°C sıcaklıklarda ergimiş karbonat tuzu karışımı kullanır [23]. Doğal gaz, biyogaz ve kömür gazı dahil olmak üzere çeşitli yakıtları kullanabilirler ve yüksek verimlilik ve düşük emisyonu sahiptirler. MCFC'ler yüksek güç yoğunlukları ve düşük maliyetleri nedeniyle büyük ölçekli enerji üretimi için uygundur [23], [24]. Bununla birlikte, yüksek saflıkta yakıt gerektirirler ve kükürt ve karbondioksit gibi safsızlıklara karşı hassastırlar [25].

Katı oksit yakıt hücreleri (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) tipik olarak zirkonya veya seryum olmak üzere katı seramik elektrolit kullanır ve yüksek sıcaklıklarda (500-1000°C) çalışır [26], [27]. Hidrojen, doğal gaz ve biyogaz dahil olmak üzere çeşitli yakıtları kullanabilirler ve yüksek verimlilik ve düşük emisyonu sahiptirler. SOFC'ler yüksek güç yoğunlukları ve düşük maliyetleri nedeniyle genellikle sabit ve büyük ölçekli enerji üretimi için uygundur. Ancak mobil uygulamalar için de tercih edilmişleridir [26]–[28].

1.2. Katı Oksit Yakıt Hücreleri

Katı oksit yakıt hücreleri (KOYH), yakıtın kimyasal enerjisini doğrudan elektriğe dönüştüren cihazlardır [27]. KOYH'ler, yüksek verimlilikleri ve düşük emisyonları nedeniyle büyük ilgi gören tamamen katı hal enerji dönüştürme cihazlarıdır [26]–[28]. KOYH'ler üç ana bileşenden oluşur: bir anot, bir katot ve bir elektrolit¹. Anot ve katot, yakıt ve oksidanın elektrokimyasal olarak reaksiyona girmesini sağlayan gözenekli elektrotlardır; elektrolit ise anot ve katodu ayıran ve iyonları ileten yoğun, gözeneksiz bir tabakadır [28].

KOYH'ler yüksek sıcaklıklarda, tipik olarak 500 ila 1000°C arasında çalışır, bu da hidrojen, doğal gaz ve biyogaz dahil olmak üzere çeşitli yakıtları kullanmalarına olanak tanır [26]–[28]. KOYH'ler, %85'e varan teorik verimlilikleri ile oldukça verimlidir¹. Ayrıca modüler ve ölçeklenebilir olmaları, onları küçük taşınabilir cihazlardan büyük enerji santrallerine kadar geniş bir uygulama yelpazesi için uygun hale getirmektedir [29], [30].

Temel çalışma prensibi anot tarafına beslenen hidrojenin protonlara ayrılarak, katot tarafına beslenen havadan indirgenen ve elektrolit içerisinden anot kısmına iyonik formda iletilen oksijen ile oksitlenip açığa elektron ve gaz formda su açığa çıkarması temeline dayanmaktadır [29], [31], [32]. Bir KOYH'sinde karşılabileceğimiz tepkimeler;

- Anot tarafında: $O_2 + 4 e^- \Rightarrow 2 O^{2-}$
- Katot Tarafında: $2 H_2 + 2 O^{2-} \Rightarrow 4 e^- + 2 H_2O$

olarak gerçekleşir [12,20].

Bir KOYH'nin yüksek verimle çalışabilmesi yapıldığı malzemelere, çalıştığı sıcaklığa, elektrotlarda gerçekleşen kimyasal tepkimelerin verimine, elektrotların yüzey alanlarına, iyonların ve moleküllerin arayüz geçişlerine, kristal yapı uyumuna, yakıt akışına, hücrenin imalat sürecindeki hatalara, hücrenin üzerine desteklendiği katmana ve hücrelerin dizilimine bağlıdır [31], [33]. Bu bağlamda bir katı oksit yakıt hücresinin sınıflandırılabilceği birçok kategori mevcuttur. Bu sınıflandırmalar;

sıcaklıklara göre, hücre ve yığın tasarımlarına göre, hücrenin üzerine yapıldığı destek katman türüne, hücreye yakıtın verilişindeki akış konfigürasyonlarına veya hücrede kullanılan yakıt çeşidine göre olabilir. Her bir sınıflandırmadaki farklı yakıt hücresi çeşitlerinin birbirlerine göre avantajları ve dezavantajları vardır ve hücreden beklenen performans veya kullanılacağı alana göre farklı hücre çeşitleri tercih edilebilmektedir. Sıcaklığa göre yakıt hücreleri üçe ayrılırlar, bunlar [31]:

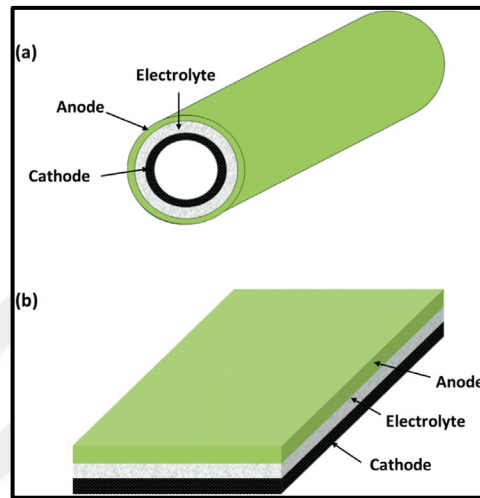
- Yüksek Sıcaklık (HT-SOFC) $> 800^{\circ}\text{C}$
- Orta Sıcaklık (IT-SOFC) $650 - 800^{\circ}\text{C}$
- Düşük Sıcaklık (LT-SOFC) $< 650^{\circ}\text{C}$

Katı oksit yakıt hücreleri, diğer yakıt hücresi türlerine kıyasla görece yüksek sıcaklıklarda çalışırlar. Bunun sebebi elektrolit membranın hücrenin çalışmasını sağlayabilecek oksijen iyonu difüzyonunu gerçekleştirmek için söz konusu sıcaklıklara ihtiyaç duyulmasıdır. Düşük sıcaklıklarda katı oksit elektrolitin iyonik iletkenliği düşük olduğundan hücrenin verimli çalışması için yeterli iyon difüzyonu sağlanamaz [31], [33]. Bunun yanı sıra yüksek sıcaklıklar elektrokimyasal reaksiyonların da daha hızlı ve kolay gerçekleşmesini sağlar. Ancak hücrelerin çalışma sıcaklığı ile hücrenin toplam verimliliği doğru orantılı değildir. Daha yüksek sıcaklıklarda çalışan hücreler daha ağır termal stres döngülerine ve malzeme yapılarında daha hızlı bozulmalara maruz kalmaktadır, bu yüzden hücrelerin ömürleri kısaltmakta, daha pahalı malzemeler kullanılması gerekebilmekte ve bu da çalışma verimliliği kadar sistemin ekonomik verimliliğini düşürmektedir [31], [34]. Hücrelerin enerji dönüşüm verimliliği kadar çalışma ömrü ve mali verimliliği açısından çalışma sıcaklarının düşürülmesi de yapılan çalışmalarda hedeflenen bir sonuçtur. Bu alanda en büyük araştırma konularından birisi 500°C altındaki sıcaklıklarda hücre için yüksek performans sağlayabilecek oksijen geçirgenliğine sahip elektrolitlerin geliştirilmesidir [26], [33].

Katı oksit yakıt hücreleri, her ne kadar yüksek verimli olsalar da tekil hücreler olarak ele alındığından güç üretimleri düşük kalan bir teknolojidir, hücre başına

yaklaşık 1 V potansiyel üretilmesi söz konusudur. Bu yüzden gereken güç talebini karşılayabilmek adına birçok hücrenin bir arada kullanıldığı cihazlar kullanılması gerekmektedir [29].

Bu cihazlar tasarımları gereği farklı hücre tasarımları kullanmaktadırlar. Günümüzde üzerinde en çok çalışma yapılan iki hücre tipi Şekil 1.2’de gösterilen düzlemsel (planar) ve tüp (tubular) katı oksit yakıt hücreleridir [35]. İki tip hücrelerin de kendince avantajları ve dezavantajları vardır.



Şekil 1.2: (a) Boru tipi KOYH ve (b) düzlemsel KOYH.

Düzlemsel KOYH’leri elektriksel olarak seri bağlanmış, katmanların üst üste dizilmiş levhalar halinde olduğu ve iki tarafında da yakıt ve hava akışını sağlayacak kanallar bulunan cihazlardır. Tüp hücrelere kıyasla daha yüksek güç yoğunlukları elde edilebilmektedir, ancak kullanılan yalıtımların termal gradyenler altındaki davranışlarından kaynaklı sorunlar yaşayabilmektedirler. Buna karşı ortaya sürülen tasarımsa tüp hücreler olmuştur. Tüp hücreler üst üste katmanlanmış borulardan oluşurlar ve genellikle boruların iç duvarları anot, dış duvarları katot terminali görevi görür. Tüpün içerisine hava veya oksijen enjekte edilirken tüplerin dışına yakıt verilir. Bu tasarımdaysa gaz kaçaklarını önlemek düzlemsel tipe kıyasla çok daha kolaydır ve bazı yığın tasarımlarında sızdırmazlık malzemesi kullanımı gerekmez [26], [27].

KOYH’lerin performansı, anot, katot ve elektrolit dahil olmak üzere yapılarında kullanılan malzemelerin özelliklerine bağlıdır [26]. Araştırmacılar, KOYH’lerin

performansını artırmak ve maliyetini düşürmek için sürekli olarak yeni malzemeler geliştirmekte ve mevcut malzemeleri iyileştirmektedir [26], [36].

Katı oksit yakıt hücreleri (KOYH), çeşitli uygulamalarda yüksek verimlilik ve önemli emisyon azaltma potansiyeli sunan, gelecek vaat eden yeni nesil bir enerji dönüşüm teknolojisidir. Dünya daha sürdürülebilir enerji kaynaklarına doğru ilerlerken, KOYH'ler kimyasal enerjiyi minimum çevresel etkiyle doğrudan elektrik enerjisine dönüştürme yetenekleriyle dikkat çekmiştir. KOYH'leri tipik olarak 500 ila 1000°C arasında yüksek sıcaklıklarda çalışmalarından dolayı, KOYH sistemleri verimli enerji dönüşümüne ve atık ısının ek güç üretimi veya başka amaçlar için kullanılmasına olanak tanır [37].

KOYH geliştirmedeki en önemli zorluklardan biri, performansı artırmak ve maliyetleri düşürmek için malzemelerin ve tasarımların optimizasyonudur. Son araştırmalar, gelişmiş oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR) aktivitesi ve kararlılığı sunan perovskitler gibi yeni elektrot malzemelerinin geliştirilmesine odaklanmıştır [34]. Ayrıca, KOYH'lerin fotovoltaiik enerji üretimi gibi diğer yenilenebilir enerji teknolojileriyle entegrasyonu, sıfır enerjili evlere ulaşmak ve çeşitli yaşam tarzlarında enerji verimliliğini artırmak için araştırılmıştır [37]–[40].

Kullanılması istenilen yerlere göre katı oksit yakıt hücreleri farklı yakıtlarla farklı konfigürasyonlarda kullanılabilmekte ve düşük emisyon oranları sayesinde gelecek için umut vadeden bir teknolojidir. Ev elektriği ve ısıtması dışında yakıt hücrelerinin kullanımı için uygun görülen bir başka alan ise elektrikli araçlardır. Gelecekte elektrikli hibrit araçlarda yakıt hücrelerinin menzil arttırıcı olarak kullanımıyla ulaşımda emisyonların büyük ölçüde düşürülebileceği düşünülmektedir [41]–[44].

1.2.1. Katı Oksit Yakıt Hücresi Performansı

Bir yakıt hücresinin tasarım süreçlerini iyi anlayabilmek için hücrenin performansının bağlı olduğu değişkenleri iyi anlayabilmek gerekmektedir. Hücrenin açık devre gerilimi (open-circuit voltage) Nernst denklemine bağlı ifade edilir:

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln (K) \quad (1.1)$$

Burada E^0 standart voltaj, F faraday sabiti, R gaz sabiti, T sıcaklık ve K reaksiyon denge sabitine karşılık gelir. Reaksiyon denge sabiti (K) ise;

$$K = \frac{(P_{H_2O})_{anot}}{(P_{H_2})_{anot} * (P_{O_2})_{katot}^{1/2}} \quad (1.2)$$

denklemlerle ifade edilir. Denklemde Gibbs Serbest Enerjisi değişimi de K denge sabiti sayesinde bulunur.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K = -nFE^0 \quad (1.3)$$

Burada n değeri reaksiyona katılan elektron sayısını ifade etmektedir. Başta verilen Nernst denklemi, suyun ayrışma denklemine göre yeniden düzenlendiğinde;

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \left\{ \frac{(P_{O_2})_{katot}^{1/2}}{(P_{O_2})_{anot}^{1/2}} \right\} \quad (1.4)$$

denklemler elde edilir. Bu denklemlerle göre katı oksit yakıt hücresinin açık devre potansiyelinin anot ve katot arasındaki oksijenin kısmi basınç farkına dayandığı çıkarımında bulunulabilir. Ancak bu yaklaşım ideal bir hücre varsayımına dayanan, yakıttan gelen enerjinin tespiti için faydalıdır. Gerçek bir hücredeyse meydana gelecek kayıplar sebebiyle daha düşük bir potansiyel görülecektir. Bu kayıplara polarizasyon veya overpotential da denilir. Bu kayıplar;

- Aktivasyon Polarizasyonu – Elektrotlardaki elektrokimyasal reaksiyonlara bağlı aktivasyon enerjisi kaynaklı kayıplar
- Ohmik Polarizasyon – Elektrolit ve elektrotlardaki iyonik direnç ve bunun yanı sıra elektrot ve elektriksel bağlantı noktalarındaki elektronik dirence bağlı kayıplar

- Konsantrasyon Polarizasyonu – Akım yoğunluğu, reaktan aktivitesi ve elektrot yapısına bağlı kütle taşınım limitlerinden doğan kayıplar olarak ifade edilebilir.

Kayıplar da göz önüne alındığında hücreden elde edilen gerilim,

$$V = V_0 - \eta_{aktivasyon} - \eta_{ohmik} - \eta_{konsantrasyon} \quad (1.5)$$

denklemiyle ifade edilebilir [45]–[48].

KOYH’lerde, özellikle düşük sıcaklıklarda, aktivasyon polarizasyonu genellikle bu üç bileşenden baskın olanıdır. Özellikle aktivasyon polarizasyonu elektrotlardaki mikroyapıya ve elektrot kompozisyona bağlıdır [49]. Anot, elektrolit ve yakıt gazının bulunduğu bölge olan üçlü faz sınırı (TPB), KOYH’lerin performansını ve dayanıklılığını etkileyen temel faktörlerden biridir. Burası elektrokimyasal reaksiyonların meydana geldiği ve yük transferinin gerçekleştiği yerdir [50]. Anot temelinde incelendiğinde, TPB’nin uzunluğu, elektrolitle temas eden ince gözenekli anot malzemesi tabakası olan anot fonksiyonel tabakasının (AFL) mikro yapısı ve morfolojisi tarafından belirlenir [49], [50]. AFL, yeterli TPB uzunluğu, gaz difüzyonu, elektronik iletkenlik ve KOYH’nin mekanik stabilitesini sağlamak için kritik öneme sahiptir [51], [52].

TPB’nin uzunluğu artırılarak hücre performansı iyileştirilebilir. Anot, elektrolit ve yakıt gazının bulunduğu bölge olan üçlü faz sınırı (TPB), KOYH’lerin performansını ve dayanıklılığını etkileyen temel faktörlerden biridir [53]. Burası elektrokimyasal reaksiyonların meydana geldiği ve yük transferinin gerçekleştiği yerdir. TPB’nin uzunluğu, elektrolitle temas eden ince gözenekli anot malzemesi tabakası olan anot fonksiyonel tabakasının (AFL) mikro yapısı ve morfolojisi tarafından belirlenir. AFL, yeterli TPB uzunluğu, gaz difüzyonu, elektronik iletkenlik ve KOYH’nin mekanik stabilitesini sağlamak için kritik öneme sahiptir [54].

TPB uzunluğunu artırmak ve AFL mikro yapısını optimize etmek için nano yapı malzemelerin kullanımı, katkı maddelerinin veya katalizörlerin eklenmesi, infiltrasyon veya emdirme tekniklerinin uygulanması gibi çeşitli yöntemler önerilmiştir. Bu yöntemler, elektrolit ile mekanik bütünlüğü ve termal uyumluluğu

korurken, AFL'nin reaksiyon alanlarını, gaz erişilebilirliğini ve elektronik iletkenliğini geliştirmeyi amaçlamaktadır [49]–[54].

Benzer hücre performanslarını arttırmak için elektrolit malzemesi geliştirme çalışmaları araştırmacılar tarafından benimsenmiştir. Elektrolitin ohmik polarizasyonunun üzerinde etkisi yüksektir [31]. Elektrolit malzemenin kusur konsantrasyonu, kafes parametresi ve faz kararlılığı, bileşimin değiştirilmesiyle etkilenebilir [55], [56]. İyonik iletkenlik, iç direnç ve elektrot aşırı potansiyelinin neden olduğu voltaj kaybı olan hücrenin polarizasyonu üzerinde bir etkiye sahiptir. Daha düşük polarizasyon ve gelişmiş hücre performansı, artan iyonik iletkenlikten kaynaklanır [55], [57]. KOYH'leri geliştirmenin anahtarı, iyonik iletkenliği artırılmış daha iyi elektrolit malzemeler yaratmaktır. Doping, nano yapılandırma, kompozit üretim ve alternatif malzemelerin kullanımı, üstün elektrolit malzemeleri yaratma stratejilerinden birkaçıdır [56], [58]. Örneğin katkılama, mevcut oksijen boşluklarını artırabilir ve yttria-stabilize zirkonya (YSZ) gibi bazı malzemelerin iyonik iletkenliğini yükseltebilir. Nano yapı alterasyonu, elektrolit malzemenin tane boyutunu ve tane sınırı direncini azaltırken elektrotların yüzey alanını ve katalitik aktivitesini geliştirebilir. İyonik ve elektronik iletkenler, seramik ve metal bileşenler ve tamamlayıcı özelliklere sahip diğer malzemeler kompozit yapı sırasında birleştirilebilir [55]–[59].

1.3. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Hidrojen teknolojilerinin yaygınlaşması için maliyetlerinin azalması ve performanslarının artması gerekmektedir. Buradan hareketle, performans kayıplarına neden olan sorunlara çözüm bulurken, üretim maliyetlerinin arttırılmaması gerektiği söylenebilir. Tez kapsamında katı oksit yakıt hücrelerinin performansını arttırmak ve üretim metotlarının maliyetini düşürmek amacıyla çalışmalar yapılmıştır, buna bağlı olarak yüksek performanslı yeni nesil mikro boru tipi katı oksit yakıt hücrelerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Bölüm 1'de genel hidrojen teknolojileri ve katı oksit yakıt hücreleri özelinde anlatım yapılırken, Bölüm 2'de ise çalışmada kullanılan karakterizasyon yöntemleri özetlenmiştir.

Bölüm 3’te yüksek iyonik iletkenliğe sahip bizmut oksit temelli bir elektrolit üretimi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. 350-750°C arasındaki sıcaklıklarda performansları incelenmiştir. Sinterleme profillerinin yapısal özelliklere ve iyonik iletkenliklerin üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Bölüm 4’te yüksek performanslı yeni nesil mikro boru tipi katı oksit yakıt hücrelerinin geliştirilmesi için yapılan çalışmalar verilmiştir. Ekstrüzyon ve daldırarak kaplama yöntemleri kullanılarak hücre üretimleri gerçekleştirilmiştir. Bir önceki bölümde üretilen bizmut oksit temelli iyonik iletken malzemenin ikinci elektrolit olarak kullanıldığı hücreler üretilerek karakterize edilmiştir.

Bölüm 5’te, bir önceki bölüme ek olarak anot fonksiyonel tabaka üretimi için yeni iki metot geliştirilmiştir. Anot destek tabakalarının termoplastik ekstrüzyon yöntemiyle üretilmesi ve iki farklı bağlayıcı uzaklaştırma metodu kullanılarak kontrollü debinding ile anot fonksiyonel tabaka elde edilmesi üzerine çalışılmıştır.

Literatürde ikincil elektrolit katmanının performans etkisi katot aktivasyon kayıpları açısından detaylı incelenmemiştir. Bu amaçla, hücre çalışma sıcaklıklarının düşürülmesi ve ikincil elektrolit olan HEB katmanının elektrokimyasal performans etkisi, katot aktivasyon kayıpları ve bağlı parametreleri üzerinden Bölüm 6’da incelenmiştir.

2. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

2.1. X-Işını Kırınımı

X-ışını kırınımı (XRD), kristal malzemelerin karakterize edilmesi için güçlü bir yıkıcı olmayan tekniktir. Yapılar, fazlar, tercih edilen kristal yönelimleri (doku) ve ortalama tane boyutu, kristallik, gerilme ve kristal kusurları gibi diğer yapısal parametreler hakkında bilgi sağlar.

XRD, monokromatik X-ışınları ve bir kristal örnek arasındaki yapıcı girişime dayanmaktadır. Bu X-ışınları, bir katot ışını tüpü tarafından üretilir, monokromatik radyasyon üretmek için filtrelenir ve örneğe yönlendirilir. Gelen ışınların örnek ile etkileşimi, koşullar Bragg Yasasını karşıladığında yapıcı girişim (ve kırılmış bir ışın) üretir.

Analizler Cu-K α ışınları üreten ve dalga boyu 1,54056 Å olan Rigaku Dmax 2200 marka difraktometre cihazında 1°/dak tarama hızında 10° ile 70° arasındaki 2 θ değerlerinde yapılmıştır.

2.2. Taramalı Elektron Mikroskobu

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), yüzeyini odaklanmış bir elektron demeti ile tarayarak bir örneğin görüntülerini üreten bir elektron mikroskobu türüdür. Elektronlar, örnekteki atomlarla etkileşime girerek, örnek yüzeyinin topografisi ve bileşimi hakkında bilgi içeren çeşitli sinyaller üretir.

Elektron demeti, bir elektron kaynağı tarafından üretilir ve elektron kolonundaki elektromanyetik mercekler tarafından odaklanır. Demet, örneğin farklı sinyaller yaymasını uyarır, örneğin geri saçılan elektronlar, ikincil elektronlar ve karakteristik X-ışınları, çeşitli dedektörler tarafından toplanır ve yüksek çözünürlüklü bir görüntü oluşturmak ve örneğin kimyasal bileşimini analiz etmek için kullanılır. SEM yüksek vakum altında çalışır ve nanometre ölçeğine kadar bir çözünürlüğe ulaşabilir.

Tez kapsamında yapılan çalışmalarda Philips XL30 SFEG taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır.

2.3. Elektrokimyasal Empedans Analizi

Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS), kimyasal sistemlerin elektriksel tepkisini belirlemek için kullanılan son derece hassas bir tahribatsız karakterizasyon tekniğidir. EIS sistemleri, düşük genlikli alternatif akım (AC) voltajlarını bir dizi frekansta kullanarak kimyasal sistemlerin zaman tepkisini karakterize eder.

Bir EIS deneyinde, bilinen bir voltaj, çalışma elektrodundan uygulanarak elektrolit üzerinde karşı elektroda geçirilir. EIS tarafından üretilen nicel ölçümler, elektrotlar ve elektrolitte meydana gelen elektrokimyasal mekanizmaların değerlendirilmesini sağlar.

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), katı oksit yakıt hücrelerinin (KOYH) malzeme karakterizasyonu ve teşhisi için güçlü bir tekniktir. Tez kapsamında yapılan ölçümlerde Gamry 5000E cihazı kullanılmıştır.

2.4. Dinamik Işık Kırılımı ve Lazer Kırılımı

Lazer difraksiyonu, nanometreden milimetreye kadar geniş ölçüm aralığı, hızlı analiz ve yıkıcı olmayan doğası gibi birçok avantaja sahiptir. Parçacık boyutunu karakterize etmek için kullanılmaktadır. Ölçüm prensibi şu şekildedir, bir lazer ışını numuneden geçirilir ve parçacıklar farklı açılarda ışığı saçar. Saçılan ışık dedektör tarafından algılanır ve farklı açılardaki saçılan ışığın yoğunluğu ölçülür. Bu bilgiler kullanılarak farklı açılarda algılanan ışık yoğunlukları analiz edilir ve bir difraksiyon deseni oluşturulur. Difraksiyon deseni, numunedeki parçacık boyutu dağılımı hakkında bilgi sağlar. Cihaz yazılımı tarafından veriler değerlendirilir ve parçacık boyutu dağılımı hesaplanır.

Parçacık boyutunu ve dağılımını ölçmek için lazer difraksiyonu kullanımı için ilk adım numunenin hazırlanmasıdır. İlgilenilen parçacıklar etanol ortamında süspansiyon halinde hazırlanmıştır.

Toz numunelerin tane boyut aralığına göre Mastersizer-2000 ve Zetasizer Nano-ZS cihazları seçilerek ölçümler yapılmıştır.

2.5. Termogravimetrik Analiz

TGA analizi, malzeme karakterizasyonunda ve araştırmada geniş bir kullanım alanına sahiptir. Polimerlerin termal kararlılığının, kimyasal bileşiklerin bozunma sıcaklıklarının, organik veya inorganik maddelerin ayrışma özelliklerinin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bir numunenin sıcaklık değişimine karşı ağırlık kaybını veya kazancını ölçmek için kullanılan bir analiz tekniğidir. Bu yöntem, bir numunenin termal davranışını ve bileşimini belirlemek için yaygın olarak kullanılır. Çalışmada TG yöntemi sinterlenme profillerinin belirlenmesinde kullanılmıştır.

Perkin-Elmer TGA 4000 cihazı kullanılarak TG ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Yanma ortamı olarak 21:79 arından O₂:N₂ kullanılmıştır. 10 ml/dk hızla gaz beslemesi yapılmıştır. Isıtma hızı olarak da 5°C/dak kullanılmıştır.

3. HAFNİYA VE ERBİYA STABİLİZE BİZMUT OKSİT SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

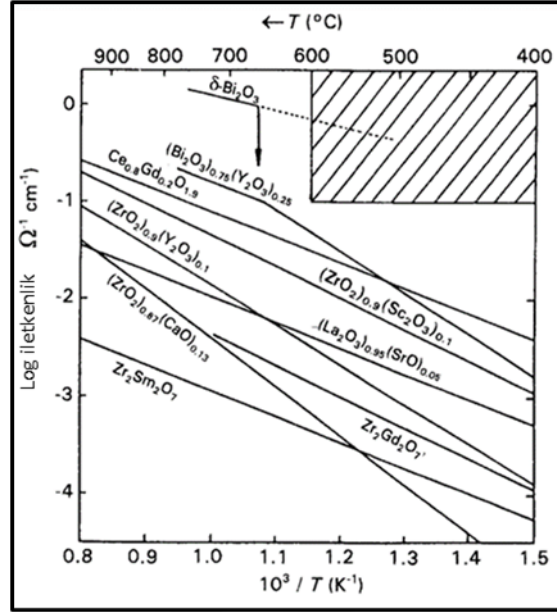
Bu bölümde katı oksit yakıt hücresinde kullanılmak amacıyla hafniya erbiya ko-stabilize bizmut üretimi ve karakterizasyonu anlatılacaktır. Üretim şartlarının iyonik iletkenlik ve yapısal özelliklere etkisi incelenecektir.

3.1. Katı Oksit Yakıt Hücrelerinde Kullanılan Elektrolitler

Katı oksit yakıt hücreleri elektrolitlerinde aranan özellikler başlıca yüksek iyonik iletkenlik, elektronik yalıtkanlık, indirgeyici ve oksitleyici ortamlara karşı kimyasal direnç ile gaz kaçırmayacak sağlam ince filmler halinde üretilebilmeleridir. Bu alanda en çok araştırılan malzeme geleneksel olarak Yttria-stabilize Zirkonya olmuştur, bunun sebebi YSZ'nin yüksek iyonik iletkenliğinin yanı sıra indirgeyici ortamlardaki kararlılığıdır. Bunun yanı sıra yine benzer flüorit yapıda katyon katkılı serya (CeO_2) hücrelerin çalışma sıcaklıklarını düşürebilmek amacıyla çalışılmıştır [60]. Bizmut Oksit ise yüksek iyon iletkenliği sayesinde araştırmalara konu olmuş bir malzemedir. Şekil 3.1'de [61] görüleceği bizmut bazlı elektrolitlerin, benzer sıcaklık aralıklarında Zirkonya bazlı elektrolitlere kıyasla daha yüksek iyonik iletkenlik gösterdiği çalışmalar sonucu ortaya konulmuştur [62].

Bizmut oksitin, üzere termodinamik olarak kararlı iki kristalografik polimorfu bulunur. Bunlar;

- $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, 730°C altında kararlıdır, monoklinik yapıdadır ve p-tipi iletkenlik gösterir.
- $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, 730°C 'den ergime noktası olan 825°C 'ye kadar kararlıdır, kübik flüorit yapıda kristalleşir ve anyon latis sitelerinden 25%'i boşluktur, bu sayede yüksek iyonik geçirgenlik gösterir.



Şekil 3.1: Bazı seramik oksitlerin sıcaklığa bağlı oksijen-iyon geçirgenlikleri.

3.1.1. Bizmut Oksit, Yapıları ve Özellikleri

Bizmut Oksit'in yüksek iletkenlik gösteren δ kübik fazının da kendince bazı dezavantajları bulunmaktadır. δ fazının kararlı bir yapı gösterdiği sıcak aralığı olan 730-825°C'lik sıcaklık aralığı KOYH uygulamaları için kullanımını sınırlandırmaktadır. δ - α faz geçisi sırasındaki hacim değişimi de malzemenin yapısında bozulmalara ve çatlaklara yol açmaktadır [61].

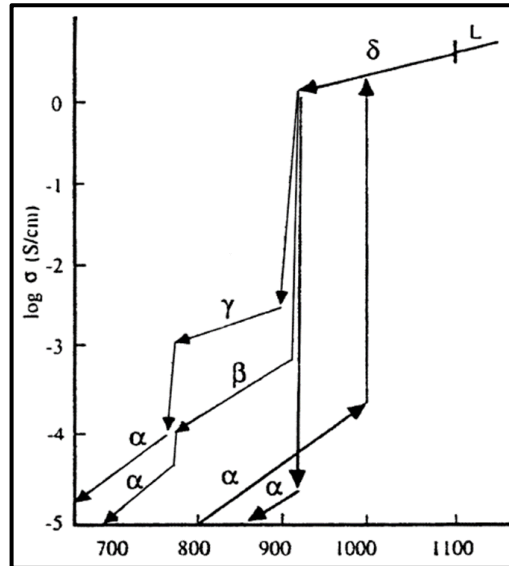
Tablo 3.1: Bizmut Oksit'in farklı yapılarının sıcaklığa bağlı termal genleşme katsayıları.

Sıcaklık (°C)	Genleşme Katsayıları ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)			
	α	β	γ	δ
100-200	12,2	-	-	-
200-400	12,4	-	-	-
400-575	14,2	-	-	-
575-675	14,8	-	-	-
675-750	-	-	-	43,6
Oda Sıcaklığı	-	-	-	22,6/22,5
25-730	11,0	-	-	-
730-825	-	23,0	-	-
640-25	-	-	20,0	-
650-500	-	-	-	24,0

Bizmut Oksit'in termal genleşme katsayıları üzerine yapılan çalışmalara göre, Gattow ve Schroder δ -Bi₂O₃ için genleşme katsayısını 43,6°C⁻¹ bulmuştur [63]. Levin ve Roth tarafından yapılan çalışmadaysa δ -Bi₂O₃ için genleşme katsayısı 24°C⁻¹ olarak saptanmıştır [64].

Bizmut oksit'in elektriksel yapısı üzerine yapılan çalışmalardaysa önce Mansfield, daha sonra Hauffe ve Peters α -Bi₂O₃'ün oda sıcaklığında p-tipi iletkenlik yapısı gösterdiğini, bu yapının 550°C 'de ve 1,3x10⁻⁵ atm'nin altı kısmi oksijen basınçlarında n-tipi iletkenlik yapısına geçtiğini göstermiştir [65]. Rao ve diğerleriye n-tipi iletimin 650°C üstü sıcaklıklarda meydana geldiğini ortaya sürmüştür. Bu çalışmaları yapanlar bulgularını sıcaklıkla yükselen Fermi düzeyine ve band modeline bağlı açıklamışlardır. Tablo 3.1'de termal genleşme katsayıları özetlenmiştir [65].

α -Bi₂O₃'tan δ -Bi₂O₃'a geçiş esnasında yükselen iletkenlik farkı bant yapılarındaki genişleme ile açıklanmıştır. Takahashi ve diğerleri çalışmalarında δ -Bi₂O₃ için yaygın yük taşıyıcının oksijen iyonları olduğunu ve düşük sıcaklıktaki α -Bi₂O₃'tan yüksek sıcaklıktaki δ -Bi₂O₃'a geçişte 3 kat artış olduğunu göstermişlerdir [66]. Harwig ve Gerards tarafından yapılan çalışmada Bi₂O₃'ün α , β , γ ve δ fazlarının iletkenlikleri sistematik olarak incelenmiştir. Çalışmada 729°C 'de gerçekleşen α - δ geçişi esnasında iletkenliğin benzer olarak 3 kat arttığı gözlemlenmiştir [67].



Şekil 3.2: Bi₂O₃'ün kristal yapılarının sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenliği.

Soğuma esnasındaysa β ve γ fazlarına geçiş içeren 800-900°C arasında bir histerezis ölçülmüştür [67]. Harwig ve Gerards [67] ve daha sonra Shuk ve Mobius [68], β , γ ve δ fazlarının iletkenliklerinin ağırlıklı olarak iyonik olduklarını ve baskın yük taşıyıcı mekanizmanın oksijen iyonlarına bağlı olduğunu göstermişlerdir. Bunun yanı sıra δ fazındaki iletkenliğin 10^{-3} Pa'ya kadar oksijen kısmi basıncından bağımsız olduğu ortaya konmuştur. α – fazında ise iletkenliğin oksijen kısmi basıncı $PO_2^{1/4}$ ile ilişkili olduğu ortaya konulup, α fazındaki ağırlıklı yük taşıyıcının boşluklar olduğu bulunmuştur.

α -Bi₂O₃'ün yapısı Sillen [69], [70], Malmos [71], Harwig ve Gerards [67] tarafından yapılan çalışmalarca monoklinik yapıda olduğu tespit edilmiş ve kafes parametreleri ölçülmüştür. α -Bi₂O₃ 'ün aralarında oksijen iyonları bulunan, monoklinik hücrede (100) düzlemine paralel Bizmut atomları katmanından oluştuğu ve oksijen boşlukları içerdiği tespit edilmiştir.

Sillen'in toz X-ray kırınımı yöntemiyle yaptığı çalışmada δ -Bi₂O₃'ün basit kübik yapıda olduğu sonucuna varmıştır [70]. Bu basit kübik yapının flüorit yapıyla bağlantılı olduğu ve düzenli yapısal hatalar içerdiği de gösterilmiştir. Benzer olarak, Gattow ve Schroder yüksek sıcaklıkta toz X-ray kırınımıyla gerçekleştirdiği çalışmada δ -Bi₂O₃'ün Fm-3m uzay grubunda olduğunu, CaF₂-benzeri bir yapıda olduğunu ve oksijen boşlukları içeren bir latise sahip olduğunu göstermiştir [63]. Ancak Sillen'in önerdiği düzenli yapısal hatalar tezini reddederek yapıdaki oksijen sitelerinin sadece 75%'inin dolu olduğunu öne sürmüştür. Yüksek iyonik iletkenliğince bizmut alt-latisindeki boşluklardan ilerleyen oksijen iyonlarına bağlı olduğu gösterilmiştir [63], [70]. Tablo 3.2'de literatürdeki bazı sonuçlar listelenmiştir [65].

Tablo 3.2: Literatürde raporlanan Bi₂O₃ faz geçiş sıcaklıkları.

Geçiş	Levin ve McDaniel	Gattow ve Schroder	Gattow ve Schutze	Levin ve McDaniel	Rao vd.	Harwig ve Gerards (DTA)	Harwig ve Gerards (TGA)
$\alpha \rightarrow \delta$	-	717	710-740	730	727	729	730
$\delta \rightarrow L$	825	824	842	825	-	824	-
$\delta \rightarrow \beta$	-	-	660-640	-	630	650	649
$\beta \rightarrow \delta$	-	-	-	-	-	662	667
$\beta \rightarrow \alpha$	-	-	640-630	-	543	652-534	576-497
$\delta \rightarrow \gamma$	-	-	-	-	-	639	643
$\gamma \rightarrow \delta$	-	-	-	-	-	663	652
$\gamma \rightarrow \alpha$	-	-	-	-	-	639-543	604-562

Harwig ve Gerards'ın yüksek sıcaklık X-ray kırınım çalışması, δ -Bi₂O₃'ün yüksek sıcaklıklardan soğutulurken 650°C'de yarı-kararlı bir β -Bi₂O₃ fazına geçiş gösterdiğini ve bu fazın tetragonal yapıda olup (001) yönünde boşluklar içeren bir oksijen alt-latisine sahip olduğunu göstermiştir [67]. Harwig bir başka çalışmasındaysa Bizmut Oksit'in ergime noktasıyla 639°C arasında yarı kararlı bir başka γ -Bi₂O₃ fazına dönüşebildiğini ve bu fazın oda sıcaklığına kadar düşük sıcaklıklarda var olabileceğini göstermiştir [72].

3.1.2. Bizmut Oksit'in Katkılanması

Bizmut Oksit'in δ fazında iletkenlik olarak diğer seramik-oksit yapılardan üstünlüğü önceki kısımda net bir şekilde gösterilmiştir. Ancak yüksek iletkenlikli δ -Bi₂O₃'ün çok dar bir sıcaklık aralığında var olabilmesi ve iyonik iletkenliğinde küçük bir oksijen potansiyel aralığına sahip olması gibi sıkıntıları vardır. Bu sebeplerden δ -Bi₂O₃'ün elektrolit olarak kullanılabilmesi için yüksek sıcaklıktaki kübik fazında kararlılaştırılması veya stabilize edilmesi gerekmektedir [61]. Yapılan birçok çalışma yüksek iletkenlikli δ -Bi₂O₃ 'un katkılanarak daha düşük sıcaklıklardaki kararlılığının arttırılabileceğini göstermiştir. Ancak bu katkılar δ -Bi₂O₃ 'un iletkenliğini düşürmekte ve düşük kısmi oksijen basıncı düzeylerinde dahi metalik bizmut'a indirgenmesini

kolaylaştırıcı etkileri olduğu görülmüştür. Bazı durumlardaysa katkılama sonucu daha yüksek iletkenlik gösteren rombohedral fazlara dönüşüm olduğu görülmüştür, ancak bu fazların da 700°C'nin altında bozulmalara uğrayıp iletkenliğin düşüşüyle birlikte kararlılıklarını koruyamadıkları görülmüştür [73].

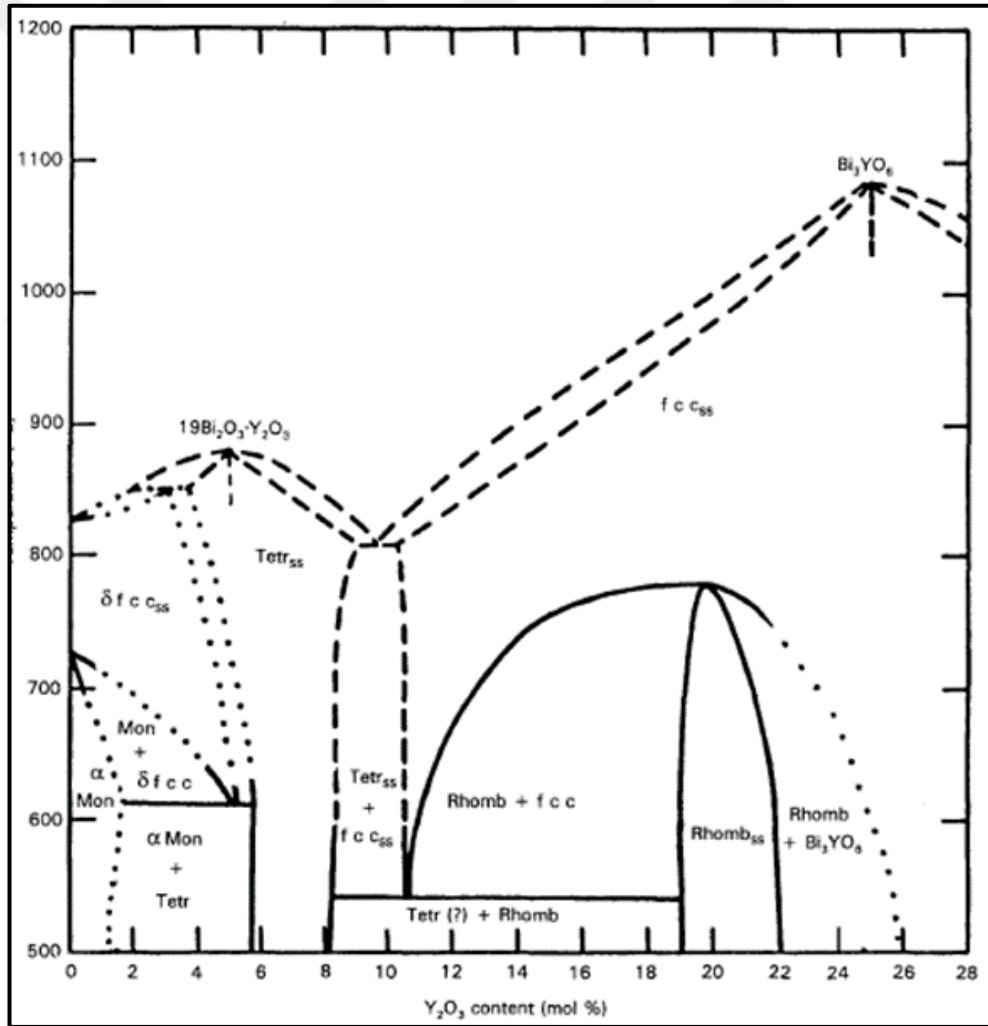
Katkılı Bi_2O_3 'ün faz yapıları, katkının iyonik çapına, yapılan katkının mol fraksiyonu ve yapıya uygulanan termal işlemlere bağlı olarak etkilenir. Fung ve Virkar tarafından yapılan çalışma, katkılı Bi_2O_3 'teki yüksek iletkenlikli fazın kararlılığının, yapıya eklenebilecek ikinci bir katkıyla daha da arttırılabileceğini göstermiştir [74]. Bu ikincil katkıya örnek olarak Kalsiyum oksit, Stronsiyum oksit, Zirkonya veya Toryum oksit gösterilebilir. Ancak, ceria bazlı elektrolitlerde de görüldüğü gibi, Bi_2O_3 'ün bozunması için düşük oksijen kısmi basıncının yeterli olması nedeniyle, yapının yakıt ile temas etmeyeceği sistemler kurulmasını gerektirmektedir. Bu yüzden elektrolitin yakıt tarafında YSZ gibi daha kararlı bir yapıyla ince bir katman uygulanması gerekli görülmektedir. Bu uygulama elektrolitin indirgenmesini engelleyeceği gibi yapının iç direncinin tamamen zirkonyadan meydana gelen bir elektrolite kıyasla çok daha düşük olmasını sağlar [61].

İyonik iletken olarak kullanılan $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}_3$ yapısındaki katı çözeltiler genellikle fcc δ - Bi_2O_3 (Örn: $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$) veya rombohedral (Örn: $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$) yapıda bulunurlar. Oluşan kristal yapı katkının iyonik yarıçapına ve konsantrasyonuna bağlıdır. $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ yapılarındaysa hem fcc hem de rombohedral fazlar bir arada görülebilmektedir [65].

Datta ve Meehan çalışmalarında $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ katı çözeltilisinin fluorit benzeri fcc yapıda geniş bir sıcaklık aralığında kararlı olduğunu göstermişlerdir [75]. Yttrium ile stabilize edilmiş Bizmut Oksit'in geniş bir sıcaklık aralığında kararlı olması ve yapının has (intrinsic) bir özelliği olarak yüksek miktarda oksijen iyon boşluğu sitesi barındırması elektrolit olarak kullanılmak üzere bu yapıya bir ilgi oluşturmuştur. Datta ve Meehan'ın çalışması 25 mol% Y_2O_3 içeren $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ çözeltilisinin 400°C altında kararlı δ -Bizmut Oksit yapıları oluşturabileceğini göstermiştir [75].

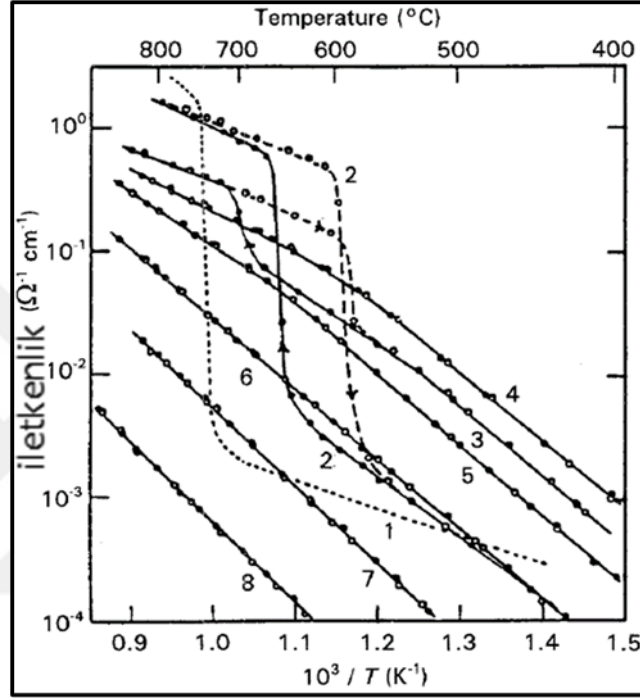
Datta ve Meehan, fcc yapılu Bi_3YO_6 bileşiğinin oda sıcaklığına kadar kararlı olabileceğini öne sürmüştür [75]. Ancak daha sonra Watanabe ve arkadaşları yaptıkları çalışmada Datta ve Meehan'ın öne sürdükleri faz diyagramının aslında denge hallerini doğru göstermediklerini, fcc'nin yüksek sıcaklık modifikasyonundan yola çıkılarak öne sürülen Bi_3YO_6 yapısının kararlı bir yapı olmadığını ortaya koymuşlardır [76].

Watanabe ve Kikuchi çalışmalarında düşük sıcaklık katkılama ortamına katmanlı bir hekzagonal faz ortaya çıkacağını ve bu fazın 720°C’de fcc yapıya dönüşeceğini söylemişlerdir [76]. Watanabe çalışmasında hekzagonal sistemin 650°C’de 21,5 – 23,5 mol% gibi dar bir çözelti aralığında var olabileceğini ve ortaya çıkan hekzagonal yapının aslında çözeltinin yüksek iletkenliği için bir sebep olduğunu öne sürmüşlerdir [77]. Watanabe daha sonra gerçekleştirdiği bir başka çalışmada $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ için 47,5 - 49 mol% Y_2O_3 konsantrasyonlarında ortaya çıkan yeni bir triklinik yapı keşfetmiştir. Bu triklinik yapının psödo-fcc alt hücrelerden meydana geldiğini ve 1010°C’de δ yapısına dönüştüğünü keşfetmişlerdir. Bu bulguların üzerine Watanabe, Y_2O_3 -stabilize δ fazlarının aslında seri soğutulmuş yarı-kararlı yapılar olduklarını öne sürmüştür [78].



Şekil 3.3: $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{ - Y}_2\text{O}_3$ Faz Diyagramı.

Kruidhof ve arkadaşları 22-32,5 mol% Y_2O_3 katkı içeren Bi_2O_3 'ün termodinamik kararlılığı üzerine yaptıkları çalışmada 31,8 mol%'den az Y_2O_3 içeren çözeltilerin fcc yapıda olduklarını ve 840°C'den düşük sıcaklıklarda yarı-kararlı fazlar olarak var olduklarını göstermiştir. Çözelti 650°C'de ısıtılma tabi tutulduğunda kübik yapıdan hekzagonal yapıya dönüşüm gözlemlenmiştir. Hekzagonal yapının 740°C'nin üstünde fcc yapıya bozuldukları saptanmıştır [79].



Şekil 3.4: Mol fraksiyonu (x) ve sıcaklığa bağlı $(Bi_2O_3)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ katı çözeltilerinin iletkenliği.

Takahashi ve arkadaşlarıysa Y_2O_3 katkılı Bi_2O_3 'ün yüksek iyonik iletkenliğinin d-fazının düşük sıcaklıklarda kararlı hale getirilebilmesinden kaynaklandığını öne sürmüşlerdir. Ancak Watanabe'nin çalışması düşük sıcaklıklarda 25 mol% Y_2O_3 'ten az konsantrasyona sahip bileşiklerin aslında fcc- δ yerine hekzagonal yapıda olması gerektiğini göstermişlerdir. Watanabe'nin çalışması hekzagonal fazın iletkenliğinin yarı-kararlı δ 'dan düşük olduğunu ve yarı-kararlı fazın yavaşça hekzagonal faza dönüştüğünü öne sürmüştür [80].

Battle ve ark, $(Bi_2O_3)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ üzerine yaptıkları nötron difraksiyonu çalışmalarında Y^{+3} 'ün fluorit yapıyı, oksijen alt latisindeki boşlukları $\langle 111 \rangle$ ve $\langle 110 \rangle$ yönlerinde zincirleştirerek stabilize ettiği gözlemlenmiştir [81].

Lantanyum oksit katkılı bizmut oksit yapılarının iyonik iletkenlik karakteristikleri ilk kez Takahashi ve arkadaşları tarafından incelendi ve 550-750°C aralığında iletkenliğin arttığını gözlemlediler. Ancak bu elektrolitlerin, elektronik iletkenliğin üstün geldiği düşük oksijen kısmi basınçlı ortamlarda indirgenmeye meyilli oldukları da saptanmıştır. Watanabe bizmut oksit ile lanthanum oksit arasındaki faz ilişkilerini incelemiş ve bizmut oksit-lantanyum oksit sisteminin düşük sıcaklıktaki stabilizasyonunda iyi oksit iyon iletkenliğine sahip hekzagonal katmanlı bir yapı keşfetmiştir. Ancak bu yapılar çok az nem miktarında, oda sıcaklığına kadar düşük sıcaklıklarda bile bozunmaya meyillidirler [77].

$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ sistemleri üzerine çalışma yapan Mercurio ve arkadaşları, tetragonal, kübik ve rombohedral sistemlerle karşılaşmışlardır. Bu faz yapıları arasından en yüksek iletkenliği gösterenin flüorit benzeri kübik yapıya sahip olan faz olduğu da görülmüştür. Ancak 200°C'nin altı sıcaklıklarda rombohedral faz, fcc'den daha iyi bir iletkenlik göstermiştir. Bunun sebebi rombohedral yapıdaki oksijen migrasyonu için aktivasyon enerjisinin daha düşük olmasına bağlanmıştır [82].

Datta ve Meehan, psuedobinary $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ sistemlerinin faz diyagramını, Takahashi ve arkadaşları ise 5-50 mol% gadoliniya aralığındaki faz ilişkilerini ve elektrisel iletkenliğini araştırmışlardır. Bu araştırmalar yüksek sıcaklıktaki fcc fazının düşük sıcaklıklarda kararlı olmadığını göstermiştir. Sıcaklık azaldıkça katı çözeltilerden 5-10 mol% Gd_2O_3 içerenlerin tetragonal ve 10-30 mol% içerenlerinse rombohedral fazlara geçiş yaptığı gözlemlenmiştir. Tıpkı Yttria katkıları gibi Gadoliniya katkılarında da tetragonal veya rombohedral fazlardan kübik faza geçişle birlikte yükselen bir iletkenlik gözlemlenmiştir [75].

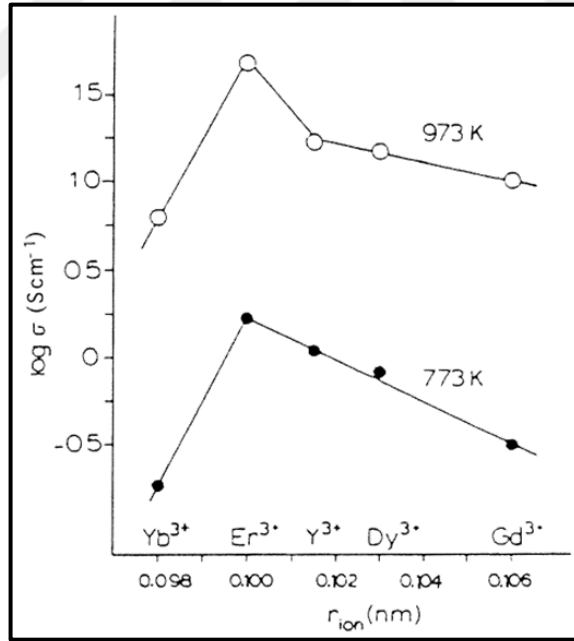
Verkerk ve arkadaşları ile Keizer ve arkadaşları geniş bir kompozisyon aralığı için $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$ sistemlerini incelemişlerdir. 17,5-45,5 mol% Er_2O_3 içeren katı çözeltiler için tek bir fcc fazı olduğu, içeriğinde 17,5 mol%'den az veya 45,5 mol%'den çok Erbia içeren çözeltilerinse çok fazlı yapılar görüldüğünü raporlamışlardır. 400-800°C arasına yapılan ölçümlerde erbia stabilize bizmut oksitin (ESB) oksijen iletkenliğinin bütün bizmut oksit bazlı elektrolitlerden ve hatta zirkonyalardan bile yüksek olduğu tespit edilmiştir [83].

Kruidhof ve arkadaşları molce %25'ten az Er_2O_3 içeren katı çözeltilerin ısıtıldıklarında 25°C civarında kübik yapıdan rombohedral yapıya geçtikleri ve bu rombohedral fazın 725°C'ye kadar kararlı olduğu gözlemlenmiştir. 725°C'nin

üstündeysen tekrardan kübik faza geçtiği görülmüştür. 500°C’de uzun süre tavlanan örneklerdeysen tetragonal Bi₂O₃ izlerine rastlanmıştır. Bunun katı çözeltinin zaman içerisinde bozunmasına bağlı olduğu çıkarımında bulunulmuştur [79], [84].

Vinke ve arkadaşları molce %25 Er₂O₃ içeren örneklerde yaptıkları çalışmada elektrot malzemenin, geometrinin ve dizilimin, elektrolit içi oksijen transferinde çok önemsiz etkilere sahip olduğunu öne sürmüşlerdir [85]. Benzer gözlemler Verkerk ve arkadaşları tarafından da yapılmıştır. Stabilize zirkonya, ceria ve bizmut oksit bazlı elektrolitlerde yapılan çalışmada Erbiya katkılı bizmut oksit örneklerde elektrot direncinin birkaç kat daha düşük olduğu saptanmıştır [83]. Verkerk ve arkadaşları Farklı dopantlar üzerinde yaptığı çalışmada dopant yarıçapının iletkenlik üzerindeki etkisini incelemiş (Şekil 3.5) ve Yb haricinde artan yarıçap ile iletkenliğin düştüğünü gözlemlemiştir [86].

Yapılan çalışmalara göre zirkonya ve ceria bazlı elektrolitlerde hız belirleyici basamak elektrot üzerindeki oksijen difüzyonuyken, bizmut oksit bazlı elektrolitlerde hız belirleyici basamak oksit yüzeyindeki difüzyon olduğu sonucuna varılmıştır [87].



Şekil 3.5: (Bi₂O₃)_{1-x}(Ln₂O₃)_x için 773 ve 973 Kelvin’de iletkenliğin katkı element iyonik çapıyla ilişkisi.

Verkerk ve Burggraaf (Bi₂O₃)_{0.8}(Er₂O₃)_{0.2} için 300-1100 K aralığında iletkenlik çalışması yapmıştır ve yüksek sıcaklık altında bileşimin Arrhenius davranışı gösterdiği

gözlemlenmiştir. Aktivasyon enerjisininse 115 ile 62 kJ.mol⁻¹ düzeyinde olduğu saptanmıştır. Sisteme yapılan nötron kırınım ölçümlerinden yola çıkarak yazarlar, düşük sıcaklıklarda kısa mesafelerde düzenli bir oksijen latisi keşfetmiş ve bu latisin yüksek sıcaklıklarda kaybolduğunu kaydetmişlerdir. Bu durum latis satibinde artışa ve aktivasyon enerjisinin ciddi bir düşüşe sebebiyet vermektedir [83]. Verkerk ve arkadaşları nötron kırınımı kullanarak (Bi₂O₃)_{1-x}(Er₂O₃)_x için 300 ile 1100 K arasında boşlukların hiçbir uzun mesafeli düzen göstermediklerini kaydetmiştir. 870 K üzeri sıcaklıklarda latis düzensizleşir ve bütün oksijen iyonları iletimde yer alırlar. 870 Kelvin'in altındaysa iletimin aktivasyon enerjisi (Bi, Er)-tetra-hedra'larının konsantrasyonuna bağlı değişiklik gösterir.

Yttria katkılı Bizmut oksit gibi Erbia stabilize Bizmut oksit'in de kübik fazı tavlama sırasında hekzagonal faza dönüşebilmektedir. (Bi₂O₃)_{1-x}(Er₂O₃)_x'ın kübik katı çözeltilerinin 740°C altında ve x > 0.275 olduğunda yarı kararlı olduğu Kruidhof ve arkadaşları tarafından gösterilmiştir. Örneklerin 650°C'de uzun süre tavlınmaları sonucunda zamanla hekzagonal faza geçiş tespit edilmiştir [83]. Tablo 3.3'te bazı iletkenlik değerleri verilmiştir [61].

Tablo 3.3: Bazı katı oksit elektrolitler için iletkenlik değerleri.

Elektrolit	İletkenlik (Ω ⁻¹ cm ⁻¹)		Transfer Katsayısı t _{O²⁻}
	500°C	700°C	
(Bi ₂ O ₃) _{0.8} (Er ₂ O ₃) _{0.2}	2,2	87,1	0,98
(Bi ₂ O ₃) _{0.715} (Dy ₂ O ₃) _{0.28}	0,744	15,1	0,98
(Bi ₂ O ₃) _{0.75} (Y ₂ O ₃) _{0.25}	0,013	0,16	0,97
(Bi ₂ O ₃) _{0.65} (Gd ₂ O ₃) _{0.35}	0,005	0,1	0,95
(ZrO ₂) _{0.85} (CaO) _{0.15}	7,1 × 10 ⁻⁴	5,5 × 10 ⁻³	1,00
(ZrO ₂) _{0.91} (Y ₂ O ₃) _{0.09}	4,6 × 10 ⁻⁴	4,5 × 10 ⁻³	1,00

Bi₂O₃-bazlı katı çözeltilerin iki nadir toprak elementiyle katkılanması halinde, daha az katkı miktarıyla fcc yapının oda sıcaklığına kadar kararlı hale getirilebileceğini öne sürülmüştür [88]. Bu fikre sebep olaraksa üçlü sistemin entropide artışa yol açacağını öngörmüş olmalarıdır. Yüksek sıcaklıktaki yüksek simetrideki sistemin, düşük sıcaklıkta düşük simetrlili bir sisteme dönüşmesi beraberinde ciddi bir entropi

değişimi de getirmektedir. Bu termodinamik yaklaşımdan yola çıkan araştırmacılar, fcc fazının düşük sıcaklıklarda korunmasını amaçlamışlardır. Bu konuda yapılan çalışmalarda ortaya konulan genel bir kanı; az miktarda ikincil katkıların var olması düşük sıcaklıklarda fcc yapının korunması ve iletkenliğin artmasıdır. İkincil katkının oranı arttıkça iletkenliğin de azaldığı kaydedilmiştir.

Bizmut Oksit'in toprak metal katkılı sistemlerinde genel olarak yüksek iletkenlikli kübik fazın düşük sıcaklıklarda düşük iletkenlikli rombohedral faza geçiş yaparak stabilitelerini kaybettikleri görülmüştür. Yüksek iletkenlikli kübik fazın $\sim 700^{\circ}\text{C}$ altında yarı kararlı hale gelmesi bizmut oksit elektrolitler için en büyük sınırlayıcı faktördür [88].

3.2. Yöntemler

3.2.1. Ham Tozların Öğütülmesi

Farklı boyuttaki polietilen kaplarda, farklı bilya:toz oranları kullanılarak yaş öğütme yöntemi optimize edilmiştir. Kullanılan kap boyutları, bilya boyutları ve bilya:toz oranı Tablo 3.4'te verilmiştir. Farklı proses kombinasyonlarının öğütme performansı ve süresine etkisi incelenmiştir. %99,99 saflıkta olan Er_2O_3 , Bi_2O_3 ve HfO_2 tozlarının hepsi Nanografi'den temin edilmiştir. Tozların öğütme işlemleri sonrasında DLS yöntemi ile tane boyut dağılımları incelenmiştir.

Tablo 3.4: Zaman hariç öğütme prosesinde kullanılan parametrelerin listesi.

Kap Hacmi	Bilye:Toz Oranı	Bilye Boyut Oranı	Kap Hacmi	Bilye:Toz Oranı	Bilye Boyut Oranı	Kap Hacmi	Bilye:Toz Oranı	Bilye Boyut Oranı
		5mm:3mm			5mm:3mm			5mm:3mm
100	7:1	4:3	100	7:1	1:1	100	7:1	3:4
100	8:1	4:3	100	8:1	1:1	100	8:1	3:4
100	9:1	4:3	100	9:1	1:1	100	9:1	3:4
100	10:1	4:3	100	10:1	1:1	100	10:1	3:4
250	7:1	4:3	250	7:1	1:1	250	7:1	3:4
250	8:1	4:3	250	8:1	1:1	250	8:1	3:4
250	9:1	4:3	250	9:1	1:1	250	9:1	3:4
250	10:1	4:3	250	10:1	1:1	250	10:1	3:4
50	7:1	4:3	500	7:1	1:1	500	7:1	3:4
50	8:1	4:3	500	8:1	1:1	500	8:1	3:4
50	9:1	4:3	500	9:1	1:1	500	9:1	3:4
50	10:1	4:3	500	10:1	1:1	500	10:1	3:4

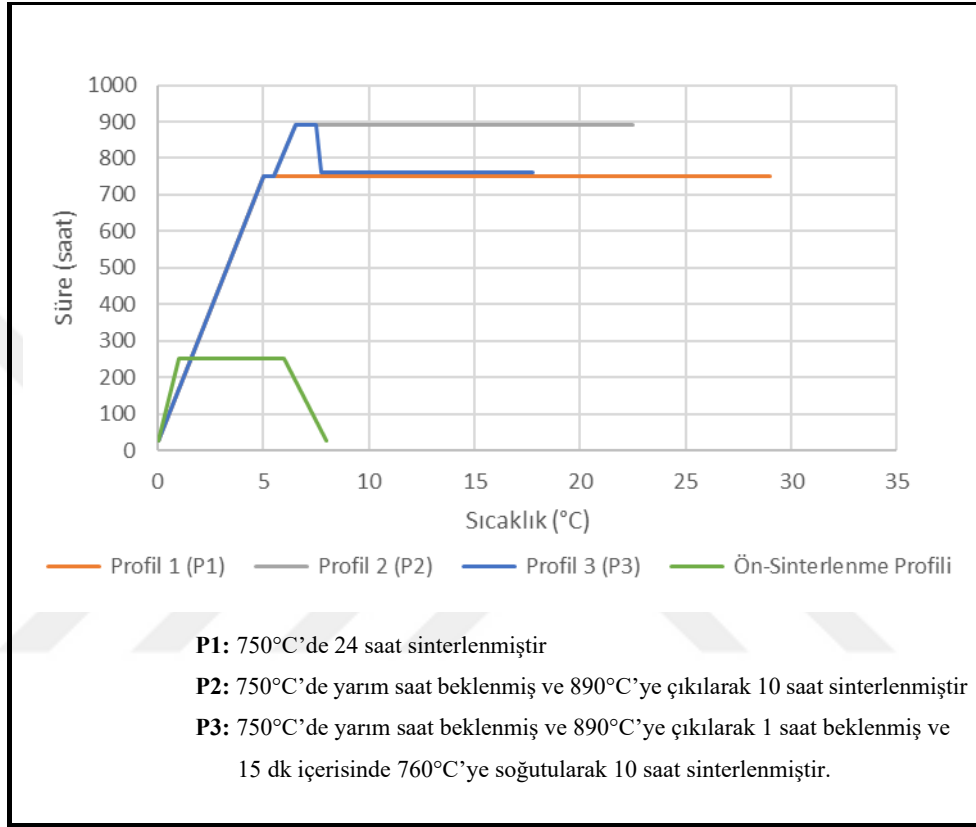
3.2.2. HEB Pelletlerinin Üretimi ve Karakterizasyonu

Öğütülen Er_2O_3 , Bi_2O_3 ve HfO_2 tozları kullanılarak HEB tozu $(\text{Er}_2\text{O}_3)_{0.20}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.80}(\text{HfO}_2)_{0.01}$ stokiometrisine sahip olarak katı hal reaksiyonu yöntemi ile sentezlenmiştir. Kalsine edilen toz gezegensel değirmende öğütülmüş ve sonrasında 50 MPa basınç altında kalıp pelet formuna getirilmiştir. Sinterleme rejimleri iki farklı grup halinde ve farklı sinterleme profilleri kullanılarak yapılmıştır (Şekil 3.6). Numunelerin hepsi 250°C 'de 5 saat ön-sinterlenme işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra iki gruba ayrılarak sinterlenmişlerdir. İlk grup için tüp fırın içerisinde (MTI 1200) açık atmosferde (tüpün iki ucu da açık bırakılmıştır) sinterleme yapılmıştır. İkinci grup ise yine aynı fırın içerisinde kapaklı zirkonya bir kroze içerisine numuneler yerleştirildikten sonra krozenin kapağı Ceramabond 503 ve Ceramabond VFG (Aremco, ABD) yardımı ile mühürlenmiştir. Ön-sinterleme yapılmasının nedeni de mühürlenmiş kaplarda debinding aşamasında açığa çıkan ve kap içerisinden uzaklaştırılamayan CO ve CO_2 gibi yanma gazlarının malzemeye etki etmesinin önüne geçmektir. Tüm profillerde ısıtma hızı $2,5^\circ\text{C}/\text{dak}$ olarak kullanılmıştır ve sinterlenme adımları ve sıcaklık profilleri aşağıdaki gibidir:

Açık atmosferde yapılan sinterleme yapılan numune kodlanırken sinterleme profilinin sonuna -A eki, mühürlenmiş kapta gerçekleştirilen sinterlenmeye ait

numunelerde ise profil kodunun sonuna -M eklenmiştir. Örneğin, açık atmosferde P1 ile sinterlenmiş numune P1-A olarak kodlanmıştır.

Peletler, kristal fazların belirlenmesi için XRD (Cu K α , Rigaku D/Max 2200) ve yoğunlaşmanın belirlenmesi için SEM (Philips XL30 SFEG) ile karakterize edilmiştir. Örneklerin yoğunluk oranları ImageJ yazılımı ile elde edilmiştir [68].



Şekil 3.6: Kullanılan sinterleme profilleri.

EIS taramaları Gamry 5000E kullanılarak 2 iki elektrot konfigürasyonu ile durağan hava atmosferinde gerçekleştirilmiştir. 1 Mhz ve 0,5 Hz Frekans aralığında 10 mV uyarma voltajı uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Üretilen peletlerin iki tarafı da gümüş pasta ve gümüş tel kullanılarak elektrotlanmıştır. Teller pelet üzerine Ceramabond 503 ile sabitlenmiştir.

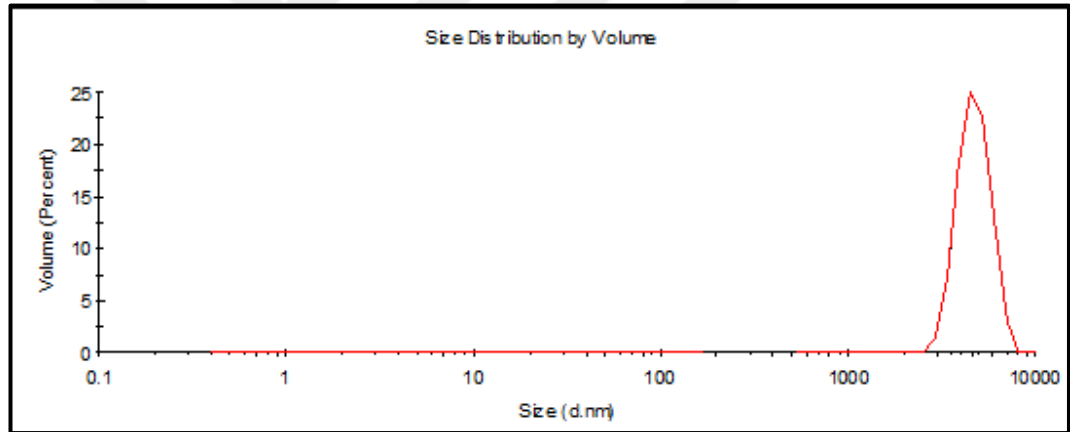
Denklem 2.1 (empedans karakterizasyon kısmındaki Arrhenius denklemi) kullanılarak aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

3.3. Bulgular ve Tartışma

3.3.1. Başlangıç Tozların Hazırlanması

Toz üretim prosesinin süresini kısaltmak ve gerçekleşen reaksiyon hızını arttırmak için kullanılacak tozların tane boyutunun mümkün olduğunca düşürülmesi gerekmektedir. Mikron altı tane boyutuna sahip tozların elde edilmesi sentezlenecek Hf-ESB malzemesinin kalsinasyon çevrim sayısını azaltacaktır. Ek olarak kaplama ve pellet üretiminde daha düşük sinterleme sıcaklıklarının kullanılmasını sağlayacaktır.

Satın alınan Er_2O_3 , Bi_2O_3 ve HfO_2 tozlarının her birinin ortalama tane boyutu yaklaşık 5 mikrondur. Örnek olarak Şekil 3.7’de Bi_2O_3 tozunun DLS sonucu verilmiştir. Tablo 3.5’te ise her üç tozun tane boyut analiz sonuçları özetlenmiştir.



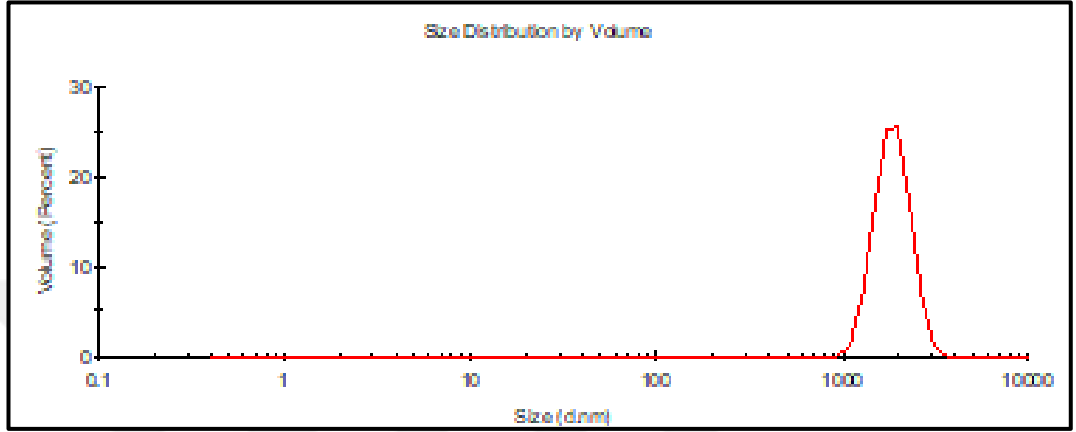
Şekil 3.7: Bi_2O_3 tozunun tane boyut dağılımı.

Tablo 3.5: Öğütülmemiş tozların tane boyut sonuçları.

Malzeme	Tane Boyutu (nm)
Bizmut Oksit	5162
Erbium Oksit	5022
Hafniyum Dioksit	5103

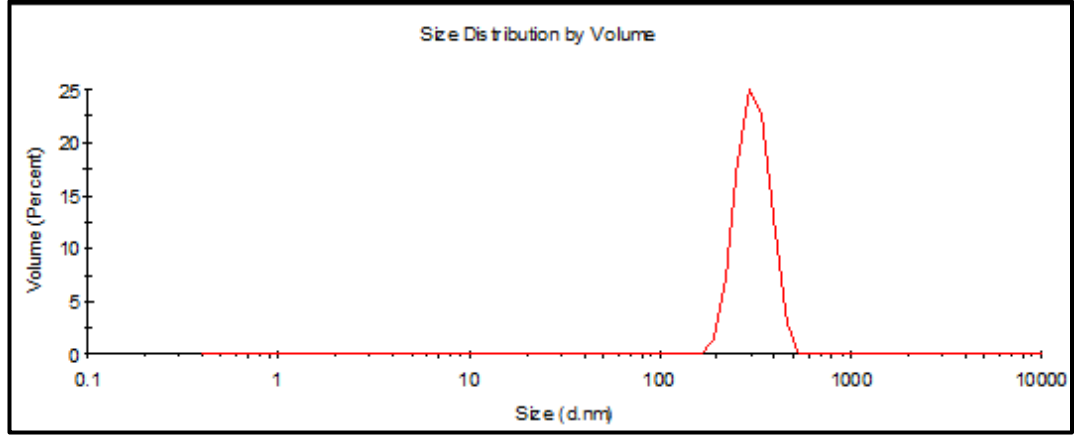
Öğütme işlemi ilk başta saf su içerisinde yapılmış ancak topaklanma gözlenmiştir. Bu nedenle solvent olarak etanol kullanılmış ve dağıtıcı olarak karışıma

TEA eklenmiştir. Öğütme sonrasında santrifüj yardımı ile 500 rpm de iri tanelerin çökmesi sağlanmış ve düşük tane boyutlu tozların solvent ile beraber ayrıştırılması planlanmıştır. Şekil 3.8’de bilya:toz oranı 8:1 olan ve 48 saat öğütme sonrasında elde edilen bizmut oksit tozlarının DLS sonuçları verilmiştir. Ortalama tane boyutunun 2 mikron olduğu görülmüştür.



Şekil 3.8: 6:1 bilya:toz oranında 48 saat öğütülen bizmut oksit tozlarının DLS sonuçları.

Şekil 3.9’da 120 saat öğütülen ve santrifüj işlemi sonrasında elde edilen tena boyut dağılımını gösteren DLS sonucu verilmiştir. Kullanılan kabın hacmi öğütme performansını etkilemektedir ve en iyi sonuç 250 ml’lik kapların kullanıldığı öğütme işlemleri için elde edilmiştir. Tablo 3.6’da 250 ml kabın kullanıldığı öğütme sonuçları özetlenmiştir her malzeme türü için ve tüm proses değişkenlerinin tane boyutuna etkisinin özetlendiği sonuçlar verilmiştir. Tablo 3.6, 3.7 ve 3.8 verilen sonuçlar incelendiğinde her üç toz için en iyi sonuçlar 10:1 bilya:toz oranı kullanıldığında elde edilmiştir. Bu bilya toz oranı kullanıldığında bizmut oksit için optimum öğütme süresi 120 saat iken; erbiyum oksit ve hafniyum oksit için bu süreler sırasıyla 72 saat ve 168 saat olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.9: 6:1 bilye:toz oranında 120 saat öğütülen bizmut oksit tozlarının DLS sonuçları.

Tablo 3.6: Bizmut oksit öğütme süreleri.

	Bizmut Oksit Öğütme Süreleri (saat)					
	48	72	96	120	144	168
Bilye:Boyut Oranı	Tane Boyutu	Tane Boyutu	Tane Boyutu	Tane Boyutu	Tane Boyutu	Tane Boyutu
5mm:3mm	nm	nm	nm	nm	nm	nm
1:1	1615	1268	1034	681	527	507
1:1	1613	1255	991	649	516	459
1:1	1541	1239	987	631	512	453
1:1	1488	1165	980	600	500	423
4:3	1470	1221	974	645	486	475
4:3	1444	1218	961	603	477	446
4:3	1433	1215	933	593	474	398
4:3	1420	1150	905	558	470	391
4:3	1388	1176	968	632	464	423
3:4	1372	1136	933	601	457	330
3:4	1370	1124	908	539	454	325
3:4	1318	1113	898	528	450	311

Tablo 3.7: Erbiyum oksit öğütme süreleri.

	Bizmut Oksit Öğütme Süreleri (saat)					
	48	72	96	120	144	168
Bilye:Boyut Oranı	Tane Boyutu	Tane Boyutu	Tane Boyutu	Tane Boyutu	Tane Boyutu	Tane Boyutu
5mm:3mm	nm	nm	nm	nm	nm	nm
1:1	1404	1287	1109	911	691	500
1:1	1383	1266	1080	901	701	529
1:1	1380	1282	1067	875	700	512
1:1	1361	1268	1083	906	690	481
4:3	1371	1184	968	784	563	353
4:3	1369	1143	973	745	525	351
4:3	1336	1127	902	675	474	250
4:3	1298	1150	933	722	516	290
4:3	1311	1115	923	706	492	315
3:4	1243	1059	830	625	414	221
3:4	1146	952	775	579	400	177
3:4	1057	856	629	445	228	177

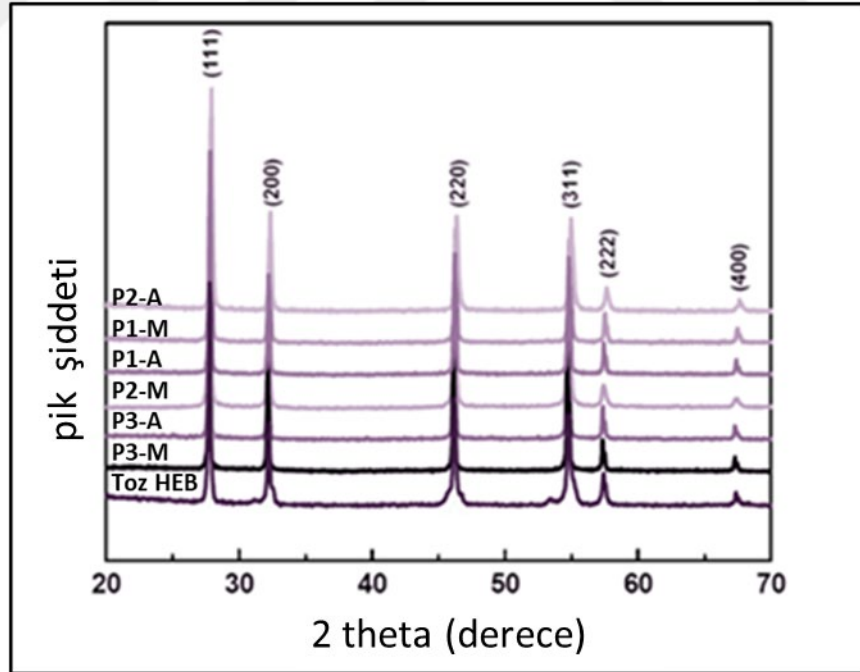
Tablo 3.8: Hafniyum dioksit öğütme süreleri.

	Hafniyum Dioksit Öğütme Süreleri (saat)					
	48	72	96	120	144	168
Bilye Boyut Oranı	Tane Boyutu	Tane Boyutu	Tane Boyutu	Tane Boyutu	Tane Boyutu	Tane Boyutu
5mm:3mm	nm	nm	nm	nm	nm	nm
1:1	1797	1615	1436	1246	1063	1016
1:1	1825	1613	1406	1220	1014	976
1:1	1750	1541	1318	1134	931	885
1:1	1698	1488	1278	1060	886	852
4:3	1658	1470	1289	1111	885	841
4:3	1614	1444	1246	1020	844	799
4:3	1643	1433	1224	1033	833	792
4:3	1633	1420	1205	990	766	726
4:3	1566	1388	1165	960	758	721
3:4	1597	1372	1175	974	800	761
3:4	1569	1370	1177	974	773	733
3:4	1505	1318	1120	946	747	698

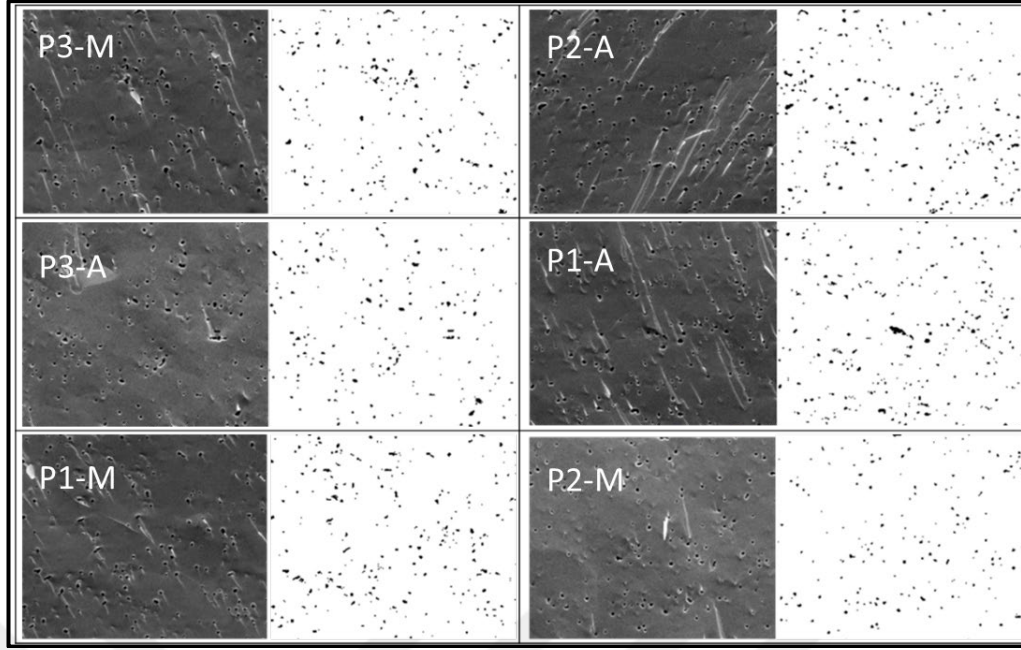
3.3.2. HEB Malzemesinin Karakterizasyonu

δ -kübik bizmut oksit fazlarının 725°C 'nin üzerinde var olduğu bilinmektedir, bu nedenle HEB'nin bu sıcaklığın üzerinde kalsine edilmesi sonrasında δ -kübik HEB tozu beklenildiği gibi elde edilmiştir (Şekil 3.10). XRD analizi sonucu, tozun δ -fcc ESB (Erbia stabilize Bizmut, JCPD 00-034-0377, Ek A) ile eşleşen bir faza sahip olduğunu doğrulamaktadır (Şekil 3.10). Kafes parametresi (a) $5,5032 \text{ (\AA)}$ olup literatürde bildirilen sonuçlarla uyumludur [69]. XRD analizine göre δ fazının oda sıcaklığında stabilize olduğu açıktır. Er_2O_3 , HfO_2 veya diğer bizmut oksit varyantları XRD analizi sonucunda gözlemlenmemiştir. Kristalit boyutu ise Williamson-Hall yöntemi ile $73,51 \text{ nm}$ olarak belirlenmiştir.

SEM ile alınan kesit görüntülerinden (Şekil 3.11) hesaplanan porozite oranları P3-M, P2-M, P1-M, P3-A, P2-A ve P1-A için sırasıyla %1,11, %0,89, %1,88, %1,13, %0,89 ve %1,89 olarak belirlenmiştir. Sinterleme profilinin porozite üzerinde etkisi olduğu görülmektedir. Ancak mühürlü kap içerisinde sinterlenen numuneler ile açık atmosfer sinterleme yapılan numuneler için farkın olmadığı söylenebilir.



Şekil 3.10: Farklı sinterleme profillerine sahip HEB pelletleri ve kalsine edilmemiş HEB'in XRD sonuçları.



Şekil 3.11: Farklı sinterleme profilleriyle üretilmiş HEB pelletlerinin ImageJ ile analiz edilmiş SEM kesitleri.

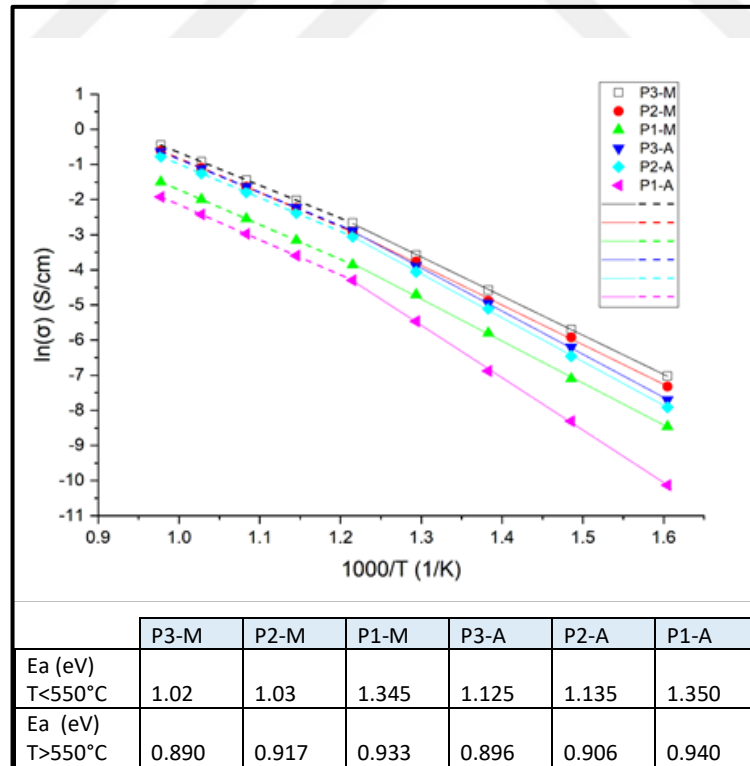
Şekil 3.10’da görüleceği üzere sinterlenme sonrasında analiz edilen pellet formundaki HEB numunelerinde pik kaymaları saptanmıştır. Numunenin açık atmosferde sinterlenmesi ya da mühürlü kapta sinterlenmesine bağlı olarak değiştiği, sinterlenme profilinin de girişim deseninde farklılara sebep olduğu görülmektedir.

P3-M, P2-M, P1-M, P3-A, P2-A ve P1-A numuneleri için Latis parametreleri hesaplandığında elde edilen sonuçlar sırasıyla 5,5032, 5,5016, 5,5012, 5,5026, 5,5007 ve 5,5013 Å’dur.

Mühürlenmiş ve açık atmosfer sinterlenme arasında porozite açısından yakın sonuçların elde edildiği görülmüştür. Buna bağlı olarak sinterleme yönteminin, daha önce de belirtildiği gibi, yoğunlaşmaya etkisinin olmadığı görülmüştür. Ancak sinterleme profilinin ve sinterleme yönteminin iletkenlik değerleri üzerindeki etkisi olduğu saptanmıştır. Mühürlenmiş kap içerisinde sinterlenen numunelerin latis parametrelerinin açık atmosferde sinterlenmiş numuneye kıyasla daha büyük olduğu görülmüş, latis parametresindeki artış ile birlikte iletkenliğin yükseldiği görülmüştür. Bizmut atomlarının buharlaşması sonucu oluşan bizmut boşlukları nedeni ile latis boyutlarında azalma gerçekleşmektedir. XRD piklerindeki kaymaların da bizmut buharlaşması kaynaklı olduğu söylenebilir. δ bizmut oksit varyantları için iletkenlik değerlerinin artan kafes boyutları ile birlikte arttığı bilinmektedir. Elde edilen sonuçlar

latis parametresinin iletkenlikle olan ilişkisi açısından literatürle uyumludur [89], [90]. Ancak Yun ve arkadaşları tarafından HEB için bildirilen iletkenlik (0,141 S/cm) ve kafes (5,5009 Å) parametreleriyle karşılaştırıldığında, elde ettiğimiz HEB malzemesi daha büyük latis sabitine sahip olmasına rağmen, daha düşük iyonik iletkenliğe sahiptir [91]. Bunun sebebi olarak, başlangıç tozlarının safsızlık değeri, porozite oranı gibi faktörlerden kaynaklanmış bazı farklılıklar oluşmuş olabilir. Özellikle belirtmek gerekirse, Yun ve arkadaşları daha yüksek saflıkta (%99,999) Bi₂O₃ tercih ederken, bizim çalışmamızda %99,99 saflıkta Bi₂O₃ tozu kullanılmıştır.

Farklı sinterleme şartlarının aktivasyon enerjileri Şekil 3.12’de verilmiştir. Aktivasyon enerjilerinin 550°C’nin altında ve üzerinde farklı değerler aldığı gözlemlenmiştir. P3-M numunesi yüksek sıcaklık ve düşük sıcaklık bölgesinde 0,98 eV ve 1,02 eV aktivasyon enerjisi değerleri ile en düşük aktivasyona sahip numune olmuştur. Aktivasyon sıralaması iyonik iletkenlikteki değişime kıyasla tam tersi sıralamada yani P3-M < P3-A < P2-M < P2-A < P1-M < P1-A sıralamasındadır. Latis parametresi ve porozitenin iletkenlik üzerindeki ilişkinin aynısını aktivasyon enerjisi için de söylemek mümkündür.



Şekil 3.12: Farklı HEB malzemeleri için verilen aktivasyon enerjileri grafiği.

Aktivasyon enerjileri ESB ile karşılaştırıldığında yüksek sıcaklık ve düşük sıcaklık arasındaki aktivasyon enerjisi farkı daha düşüktür. ESB için 550-600°C arasında order-disorder dönüşümünün gerçekleştiği bilinmektedir [82], [88]–[91]. HEB içinde bu dönüşümün var olduğu görülmektedir ancak dönüşümün etkisinin daha sınırlı olduğu çıkarımı yapılabilir. Yun ve arkadaşları HEB malzemesi için order-disorder dönüşümünün arayer Hf atomları veya bizmut ya da erbiyum pozisyonlarına giren Hf ile baskılandığını gözlemlemiştir [91]. Daha düşük iyonik yarıçapa sahip olan Hf, kristal içerisinde çekme gerilimi oluşturarak oksijen alt latislerindeki difüzyonu zorlaştırarak ve order-disorder dönüşümünü baskıladığı görülmüştür. Bu nedenle yüksek ve düşük sıcaklık bölgelerindeki eğim değişimi ESB’ye kıyasla HEB için sınırlıdır [91].

Daha yüksek poroziteye sahip P1 numunelerinden P1-M’nin bizmut buharlaşmasının P1-A’ya kıyasla daha az olduğunu, latis parametresinin daha büyük olmasından dolayı söyleyebiliriz. Bu nedenle P1-M için eğim değişim davranışının P3 ve P2 numunelerinkiyle benzerlik gösterdiği görülmüştür. Aynı davranışın P1-M için neden gözlemlenmediği konusuna mevcut sonuçlarla açıklık getirilememiştir. Bunun için numunenin kristal yapısının çözülmesi ve bunun üzerinden yorumlanması gerektiği düşünülmektedir. Ancak bizmutun yüksek atom ağırlığı nedeni diğer atom pozisyonları saptanamamakta bu nedenle XRD ile yapı çözümlemesi yapılamamaktadır. Nötron difraksiyonu gibi daha güçlü analiz yöntemleri kullanımı gerekmektedir. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.9’da özetlenmiştir.

Tablo 3.9: Kalsine toz ve farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş pellet formundaki HEB’in bazı parametreleri.

	Latis Parametresi (a)	Porozite %	İletkenlik (600°C) S/cm
Kalsine Toz HEB	5,5036	-	-
P3-M	5,5032	1,11	0,132083
P2-M	5,5016	0,89	0,106564
P1-M	5,5012	1,88	0,042424
P3-A	5,5026	1,13	0,107948
P2-A	5,5007	0,89	0,092374
P1-A	5,5013	1,89	0,027406

3.4. Sonuçlar

Mühürlenmiş kap içerisinde ve açık atmosferde olmak üzere iki farklı sinterleme metodu ve her metot için üçer farklı sıcaklık profili kullanılarak sinterlenen HEB malzemesinin özellikleri incelenmiştir. Mühürlenmiş kapta sinterlenen numunelerin latis parametresinin daha yüksek olduğu dolayısı ile daha yüksek iyonik iletkenlik gösterdiği gözlemlenmiştir. P3-M numunesi 600°C’de 0,132 ile en yüksek iyonik iletkenliğe sahip numune olmuştur. P1-A ise aynı sıcaklıkta 0,027 S/cm ile en kötü performansı göstermiştir.

Tam hücre üretimi sırasında proses kolaylığı açısından açık atmosfer sinterlemesi tercih sebebidir. Çalışmanın kalan kısımlarında ikinci elektrolit katmanı olarak kullanılacak HEB katmanlarının sinterlenmesi sırasında açık atmosferde P3 profili (P3-A şartları) kullanılmasına karar verilmiştir.

Literatürdeki HEB iletkenlik sonuçlarından daha kötü iletkenlik elde edilmiştir. Çalışmada kullanılan başlangıç tozlarının saflık oranı daha yüksek malzemelerden seçilerek tekrarlanması literatür ile daha doğru bir karşılaştırma yapmak açısından tavsiye edilmektedir.

Son olarak, XRD’nin Bi’nin yüksek atom ağırlığı nedeniyle yapı çözümlemesine olanak vermemesi nedeniyle nötron difraksiyon yöntemi ile analiz edilmesi ve yapısal farklılıkların malzeme özelliklerine etkisi detaylı araştırılmalıdır.

4. MİKRO BORU TİPİ KATI OKSİT YAKIT HÜCRESİ ÜRETİMİ

Bizmut tabanlı elektrolit malzemelerinin düşük oksijen kısmi basınçlarında, özellikle hidrojen gibi indirgen atmosferik şartlarda metalik forma dönüşümü gibi sorunlarının olması, bizmut oksitlerin KOYH'lerinde kullanımını kısıtlamaktadır. Bu nedenle alternatif fikirler 1990'ların sonlarında ortaya çıkmaya başlamış ve bizmut bazlı elektrolitler artık iki katmanlı elektrolit konfigürasyonlarına sahip hücrelerin katot tarafında ikinci bir elektrolit olarak kullanılmaya başlanmıştır.

Lim ve Virkar'ın [92] çalışmalarından esinlenen Wachsmann ve arkadaşları [93] YSZ/GDC (Gadolinyum Oksit Katkılı Ceria) çift katmanlı elektrolitler üzerinde çalışmış ve bir KOYH ortamında tek bir elektrolit olarak başarılı bir şekilde çalışmayan iki düşük sıcaklık aralığında çalışan yüksek iyonik iletken elektroliti birleştirmek için serya/bizmut oksit çift katmanlı elektrolite sahip KOYH'lerini önermiştir. Bizmut oksit tabakasının, seryum tabakasındaki kısmi elektronik iletimi engellediği düşünülürken, seryum tabakası arayüzdeki oksijen kısmi basıncını bizmut oksitin bozunma potansiyelinin üzerine çıkarmıştır [94].

Bazı araştırmacılar, YSZ tabanlı KOYH'lerin katot tarafında bir bizmut oksit tabakası kullanarak orta sıcaklıkta çalışma performanslarını iyileştirmeyi araştırmışlardır [95], [96]. Wang ve arkadaşları RF magnetron püskürtme tabanlı YSZ/21NbSB (Niobat Stabilize Bizmut Oksit) çift katmanlı elektrolit KOYH'leri araştırmıştır. Elektrolit katmanlarının kalınlıkları göz önüne alındığında (4 μm YSZ ve 1,5 μm NbSB çift katmanlı elektrolit), hücrenin MPD'si 600°C çalışmada 0,01 W/cm² ile oldukça düşüktür [96]. Joh ve arkadaşları LSM-ESB katotlu YSZ/ESB çift katmanlı elektrolit KOYH'ler üretmiştir. Wang ve arkadaşlarının aksine, düzlemsel tip iki katmanlı hücre 700°C'de 2,08 W/cm² MPD'ye sahiptir ve bu değer 0,86 W/cm² MPD'ye sahip tek katmanlı 7 μm YSZ hücresinden daha üstündür. [95].

Çalışmaların çoğunluğu, konu bizmut oksit ve diğer elektrolit çiftlerinin çift katmanlı elektrolit konfigürasyonu ile ilgili olduğunda düzlemsel tip KOYH'yi araştırmıştır. Tübüler KOYH çalışmaları genellikle zirkonya/seria çifti olarak ele alınmıştır, ya Cr içeren katot malzemelerinin araştırılması amaçlanmıştır [97]–[99] ya da hücrelerin ve hücre bileşenlerinin üretim parametreleri araştırılmıştır [26], [27],

[100]–[106]. Cr-Zr reaktivitesini önlemek için yaygın olarak kullanılan YSZ/GDC ve YSZ/SDC (Samaria Katkılı Ceria) çiftlerinin hariç tutulması, bize boru şeklindeki KOYH'ler için iki katmanlı konfigürasyonu dikkate alan sınırlı sayıda yayın bırakmaktadır. He ve arkadaşları, BZCY-BZY (Yttria katkılı Baryum Ceria Zirkonat - Yttria katkılı Baryum Zirkonat) çift katmanlı proton ileten elektrolitlerle anot destekli mikro- tübüler KOYH'yi araştırmış ve 700, 650 ve 600°C'de sırasıyla 0,181, 0,131 ve 0,074 W/cm² PPD elde etmişlerdir [107]. Lantan stronsiyum galyum magnezyum oksit (LSGM) - Ce_{0.6}LaO_{0.42-δ} (LDC) çift katmanlı elektrolit içeren KOYH'ler Liu ve arkadaşları ve Bi ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir, bu çalışmalarda destek tabakası olarak LSGM elektrolit tercih edilmiştir [108], [109]. Liu'nun çalışmasında 288 µm kalınlığında LSGM ve 8 µm kalınlığında LDC elektrolitli hücre 800°C'de 0,179 W/cm² PPD ile sonuçlanmıştır [108]. Hsieh ve arkadaşları, ScSZ (Scandia Stabilize Zirkonya) ve GDC katmanları için sırasıyla 8 µm ve 285 µm kalınlıklara sahip ScSZ/GDC çift katmanlı elektrolite dayalı GDC elektrolit destekli mikro-tübüler KOYH'leri araştırmıştır [110]. 800°C'de PPD, GDC tek katmanlı elektrolit içeren hücreye kıyasla iki katmanlı konfigürasyonun kullanılmasıyla 0,36 W/cm² 'den 0,42 W/cm² 'ye yükselmiştir [110]. Yamaguchi ve arkadaşları, 15 µm ScSZ ve 20 µm GDC kalınlığında elektrolit katmanlarına sahip katot destekli bir mikro tübüler üretmiştir [111]–[113]. Bu çalışmada 0,131 W/cm² PPD rapor edilmiştir [67]. Elektrolit [108], [110] ve katot destekli [111]–[113] boru şeklindeki KOYH'ler çoğunluktadır. Ayrıca, araştırılan tek elektrolit çiftleri LSGM/LDC ve ScSZ/GDC'dir [108], [110]–[113]. Bildiğimiz kadarıyla, herhangi bir tür stabilize Bi₂O₃ içeren iki katmanlı elektrolit ile tübüler KOYH üzerine odaklanmış herhangi bir çalışma bulunmamaktadır.

Bu çalışmada, zirkonya ve bizmut oksit çift katmanlı elektrolit konfigürasyonu ilk kez boru şeklindeki KOYH üretiminde kullanılmış ve HEB malzemesi KOYH üretimi için ilk kez çift katmanlı elektrolit olarak kullanılmıştır. Termoplastik ekstrüzyon ve daldırma kaplama yöntemlerinin kombinasyonu ile dört farklı hücre tipi üretilmiştir. LSM ve LSM-HEB olmak üzere iki farklı katot tipi kullanılmış ve her katot tipi için tek katmanlı ve çift katmanlı elektrolitli hücreler üretilmiştir. Elektrolit konfigürasyonu ve katot tipinin hücre performansı ve çalışma sıcaklıkları üzerindeki etkileri gözlemlenmiştir. HEB malzemesinin ikinci bir elektrolit olarak mı yoksa kompozit katot olarak LSM'ye eklenerek mi daha etkili olacağı araştırılmıştır. Çeşitli hücre çalışma koşulları altında (farklı oksijen kısmi basınç değerleri), ohmik direnç,

değişim akım yoğunluğu ve anodik ve katodik doygunluk akım yoğunlukları gibi çeşitli hücre parametreleri, deneysel olarak kaydedilen akım yoğunluğu-voltaj eğrilerinin polarizasyon modeline fitlenmesi elde edilmiştir. Polarizasyon dirençleri hücre parametreleri kullanılarak hesaplanmış ve dört farklı hücre bunların yardımıyla karşılaştırılmıştır.

4.1. Mikro Boru Tipi Katı Oksit Yakıt Hücreleri

Kendall tarafından tanıtılan mikro-tübüler (MT-SOFC) konsepti, hücre boyutlarını küçülterek termal döngülere karşı daha iyi tolerans, daha hızlı başlatma süreleri ve birim hacim başına daha yüksek güç yoğunluğu üretimi sağlamak için tasarlanmıştır [5]. Kendall, hücre çapının küçülmesiyle başlangıç süresinde bir azalma olduğunu tespit etmiştir. 22 mm çapındaki hücrelerin çalışma sıcaklıklarına ulaşması 10 saat sürerken, 2 mm çapındaki hücreler hedef sıcaklıklara 1 dakikadan daha kısa sürede ulaşmıştır [60]. Hızlı başlatma süresi, KOYH'lerinin cep telefonları, uzay uygulamaları, kamyonlar ve tekneler gibi taşınabilir uygulamalarda kullanılmasını sağlamıştır [5], [114], [115].

Boru şeklindeki KOYH'lerin üretimi için asıltı döküm, izostatik presleme, toz presleme ve ekstrüzyon gibi üretim yöntemleri kullanılmıştır [102], [116], [117]. Ekstrüzyon hızlı, basit ve kontrol edilebilir bir süreç olduğu için en çok tercih edilen yöntem olmuştur. Bu da onu seri üretim için en uygun yaklaşım haline getirmektedir. Kendall'ın çalışmasından bu yana, MT KOYH'lerin üretimi için ram ekstrüzyon, vidalı ekstrüzyon ve içi boş fiber faz inversiyonu gibi farklı ekstrüzyon yöntemleri araştırılmıştır [102], [117].

Bu bölümde, KOYH desteklerinin hazırlanma yöntemleri arasından ekstrüzyon ve faz inversiyonu yöntemleri üzerine odaklanılacaktır.

4.1.1. Ekstrüzyon ile Mikro Boru Tipi KOYH Üretimi

Her ekstrüzyon türünün kendine özgü özellikleri vardır. Örneğin faz inversiyonu, ekstrüdatın mikroyapısı üzerinde kapsamlı bir kontrol sunmasına rağmen proste kullanılan polimer malzemeler için pahalıdır. Ram ekstrüzyon prosesi

değişkenlerinin kontrolü kolaydır, ancak sürekli olmayan yapıları seri üretim için sınırlayıcıdır. Vidalı ekstrüzyonda, proses parametrelerini kontrol etmek ram ekstrüzyona göre daha zordur, ancak proses sürekli ve bu da onu seri üretim için en iyi yöntem haline getirir.

Üretim süreci ve geometrisi ne olursa olsun, tüm hücreler mekanik bütünlüklerini korumak için bir destek katmanına ihtiyaç duyar. KOYH'ler anot, elektrolit ve katot olmak üzere üç ana bileşenden oluşur. Hücreleri bu destek yapılarından birini veya başka bir gözenekli destek malzemesini kullanarak inşa etmek mümkündür. Literatür, ara bağlantı destek yapısı tasarımına sahip KOYH'lerin de araştırma konusu olduğunu göstermektedir. Çalışmalar, anot destekli KOYH'lerin diğer destek türlerine kıyasla daha iyi bir performansa sahip olduğunu göstermiştir [5]. Buna ek olarak, anot destekli hücreler katot destekli KOYH'lere göre daha düşük aktivasyon aşırı potansiyellerine sahipken, katot destekli KOYH'ler ve elektrolit destekli KOYH'ler kötü performans göstermeleri nedeniyle tercih edilmemektedir. Sonuç olarak, anot destekli konfigürasyon en yaygın olanı haline gelmiştir [5].

Ram ekstrüzyonu Sammes ve arkadaşları tarafından araştırmalarında kullanılmıştır [118]–[124]. Katot destekli KOYH kullanan birkaç çalışma [125]–[127] dışında, NiO-GDC malzemelere dayalı anot destekli KOYH Suzuki'nin ekibi tarafından tercih edilmiştir [128]–[130].

Su bazlı katkı maddeleri ve bağlayıcılar, işleme kolaylıkları nedeniyle ekstrüzyon sürecinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak, sadece birkaç çalışma MT-SOFC üretimi için termoplastik bağlayıcı sistemlerine odaklanmıştır [131]–[134] ancak Trunec [133] dışında hiçbir mekanik özelliklerle ilgilenmemiştir.

Sun ve arkadaşları termoplastik koekstrüzyon ile farklı boyutlarda NiO-YSZ/YSZ çift katmanlı tüpler üretmiş, ancak elektrokimyasal ve mekanik özellikler bu çalışmaya dahil edilmemiştir [131]. Sun ve arkadaşları MT-KOYH'nin başarılı bir şekilde üretilmesi için gereken işlem adımlarının ana hatlarını sunmuş ve bunun koekstrüzyon ile elde edilebileceğini göstermiştir. Trunec, ekstrüzyon parametrelerinin bir fonksiyonu olarak ekstrüzyon pastalarının reolojik davranışını rapor etmiştir [133]. Yakıt hücresi açısından bakıldığında, Arias-Serrano ve arkadaşları üretim parametrelerini ve elektrokimyasal performansı dikkate alan bir makale yayınlamıştır [134], [135].

Kabul edilebilir hücre çalışmasını sürdürmek için, anot destek tabakası iki kritik özelliğe sahip olmalıdır; bunlardan ilki etkili gaz difüzyonuna izin vermek için yeterli gözeneklilik, ikincisi ise hem elektronik hem de iyonik iletken fazın varlığıdır [60]. Malzemenin gözenekliliği, anot tarafındaki yakıt taşınımı ile doğrudan ve önemli ölçüde ilişkilidir. Yakıt anot katmanına difüze olabilmeli ve ürün, bu durumda H_2O , anot malzemelerinin yüzeyinden kolayca uzaklaştırılabilmelidir. Bu özel nedenden dolayı açık gözenekli bir yapı son derece arzu edilir.

Bir seramiğin mekanik dayanımı ile yoğunluğu arasında bir korelasyon olduğu iyi bilinmektedir [136], [137]. Bir malzemenin aynı fazı için, mekanik mukavemet her zaman artan yoğunlaşma ile iyileşir ve gözenekliliğin varlığının bunu olumsuz etkilediği bulunmuştur [138]. Gözeneklerin şekli ve boyutunun eğme dayanımını belirleyen iki kritik özellik olduğu bilinmektedir ve bir diğer önemli parametre de seramik gövdede ortaya çıkan çatlaklardır [138]. Debinding işlemi sırasında mikro ve makro çatlaklar oluşabilir. Bağlayıcıdan arındırma süresi farklı bağlayıcı türleri için değişiklik göstermektedir. Su bazlı bağlayıcıların debinding süresi nispeten daha kısadır ve daha yüksek ısıtma oranları kullanmak mümkündür. Öte yandan, çatlamayı önlemek için, termoplastik bağlayıcılar uzun debinding süreleri ve daha düşük ısıtma hızları gerektirir. Debinding süreleri birkaç güne kadar çıkabilmektedir [139].

Bir seramiğin nihai gözenekliliğini ayarlamak için pişmemiş yoğunluğunu artırmak veya azaltmak, sinterleme yardımcılarını kullanmak, sinterleme sıcaklıklarını ve sürelerini değiştirmek ve sinterleme katkı maddeleri kullanmak gibi çeşitli yaklaşımlar kullanılabilir [137].

Gözenek oluşturmalarının kullanımı, gözenekliliği artırmak için kullanılan iyi bilinen bir yöntemdir. Literatürde çeşitli gözenek oluşturmaları rapor edilmiştir [140]–[143]. Nişasta, grafit ve PMMA en yaygın kullanılan maddelerdir. Özellikle PMMA, beklenmedik davranışı nedeniyle bazı araştırmacıların dikkatini çekmiştir. Belirli bir PMMA içeriğinin altında olmak şartıyla, numunelerin mekanik özellikleri ve gözenekliliği tahmin edilenin dışında davranış göstermektedir [144], [145]. Zhou'nun çalışmasına göre, PMMA'nın %20 hacme kadar eklenmesi numunelerin eğme dayanımını artırmaktadır [144]. Bunun temel nedeni, PMMA'nın küresel şekli ve pürüzsüz yüzeyi ile ilişkili gözenek oluşturma işlevine ek olarak bir yağlayıcı görevi görmesidir ve %20'nin altındaki PMMA ilavesinin yoğunlaşmayı artırdığı bulunmuştur. Ayrıca Liu ve arkadaşları tarafından, PMMA tarafından oluşturulan

gözeneklere sahip YSZ numunelerinin, partikül boyutunun artmasıyla eğilme mukavemetinin arttığı keşfedilmiş, PMMA eklenmesinin beklenilenden farklı bir davranış gösterdiği gösterilmiştir [145].

4.1.2. Klasik Seramik Ekstrüzyonu

Klasik ekstrüzyon termoplastik ve su bazlı bağlayıcıların kullanıldığı ekstrüzyon çeşididir ve Ram (Piston) tipi ve Vida tipi olmak üzere iki genel kategoriye ayrılır. Su bazlı ekstrüzyon genel olarak suda çözünen bağlayıcı, yağlayıcı vb. katkıların kullanıldığı ya da kil gibi plastisite gösteren ve doğal bağlayıcı olarak davranan malzemelerin kullanıldığı ekstrüzyon tipi olarak tanımlanabilir [146].

Termoplastik ekstrüzyon ise sıcaklık ile eriyen ve karıştırıldığı seramik tozların şekil almasını sağlayan çeşitli katkıların kullanıldığı ekstrüzyon çeşididir. Seramik üretiminde her iki bağlayıcı türü de yaygın olarak kullanılmaktadır [146].

Çubuk, boru vb. şekillerdeki seramiklerin üretilmesinde ekstrüzyon yöntemi uzun yıllardır kullanılmaktadır. 1997 yılında Lenk ve arkadaşları polietilen, parafin, bal mumu ve kayganlaştırıcı içeren termoplastik sistem üzerine çalışmışlardır. Çubuklar, diskler, borular, halkalar SiC takviyeli SiC kompozitler üretmek için enjeksiyon kalıplama, ekstrüzyon ve sıcak kalıplama yöntemlerinde kullanılacak farklı bağlayıcı sistemler test edilmiştir [147].

Wegmann ve arkadaşları çok kristalli seramik fiberlerin ekstrüzyonu için termoplastik ve su temelli sistemler üzerine çalışmıştır. Çalışmada tüm seramik tozlar göz önüne alındığında en yüksek toz oranına yine termoplastik bağlayıcılı sistemlerde ulaşılmıştır. Ancak çalışmada sadece oyuklu fiberler ya da çok ince fiberler başarıyla termoplastik yöntem ile üretilebilmiştir. Su temelli sistemlerin başarısız olmasının temel sebebi yüksek basınç altında bağlayıcının ayrışması durumudur [148].

Seramik nano tozları termoplastik yöntemlerle şekillendirmek mümkündür. Scheying ve arkadaşları monoklinik zirkonya nano toz üretimi üzerine çalışma yapmışlardır. Toz oranı 9 nm için %44 ve 25 nm için %53 bulunmuştur. Polietil kovinil asetat veya polietilen ana bağlayıcı bileşen olarak kullanılırken, dekanolik asit kayganlaştırıcı olarak kullanılmıştır [149].

Heiber polietilen ve bal mumu kullanarak ticari silisyum dioksit nano tozların ekstrüzyonunu araştırmıştır. Bu termoplastik bağlayıcı sistemde toz oranı hacimce %58 bulunmuştur. Bu yüksek toz oranıyla 1100°C'nin üzerinde yoğun cam fiber elde etmek mümkündür [150].

Van Hoy seramik malzemelerin termoplastik bağlayıcılarla ko-ekstrüzyonu üzerine çalışmıştır. Bu çalışmada kullanılan temel bağlayıcı etilen vinil asetatıdır. Plastikleştirici olarak metoksi polietilen glikol kullanılmıştır. Alümina, piezo elektrik seramik toz ve karbon siyahı düzgün bir 'M' şeklinde yapı oluşana kadar ko-ekstrüde edilmiştir. Bu çalışmada solvent temelli bağlayıcılar işlem sırasında kurumaya yol açtığı için sorun yaratmıştır [151].

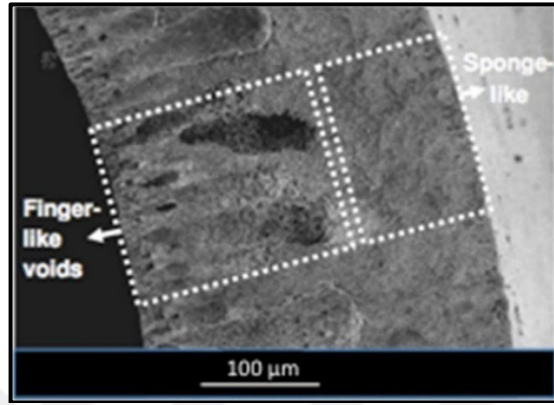
Polietilen ve bal mumu kullanılarak ince duvarlı seramik borular Clemens ve ekibi tarafından üretilmiştir. Dış çapı 6,7 mm ve sinterlemeden sonra cidar kalınlığı 0,2 mm olan yoğun zirkonya tüpler üretilebilmektedir. Farklı zirkonya toz oranlarında homojenite kılcal akış ölçer ile ölçülmüş ve en iyi sonucun hacimde %50 toz içeren karışımda elde edildiği görülmüştür [152].

Trunec ise itriyum oksitle kararlı hale getirilmiş zirkonya ve gadolinyum oksit doplanmış seryum oksitten yapılmış ince duvarlı seramik borular üretmiştir. Bu seramiklerin uygulama alanı katı oksit yakıt hücreleridir. Etilen vinil asetat kopolimer, parafin ve stearik asit içeren termoplastik bağlayıcı sistem kullanılmıştır. Bu sistemle dış çapı 10,5 mm ve cidar kalınlığı 290 µm ve 280 µm üretilebilmiştir [133].

4.1.3. Faz İnversiyon Metodu

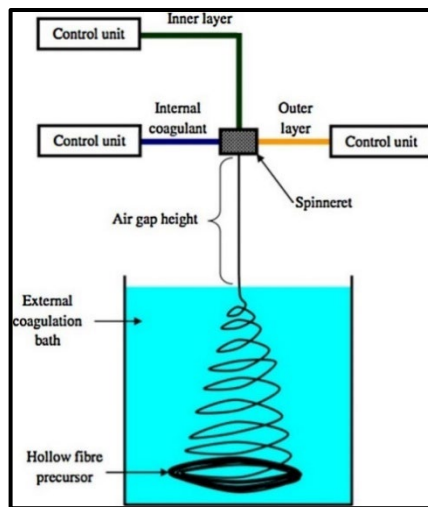
Faz inversiyonu, polimerleri sıvıdan katıya dönüştürmek için kullanılan kontrollü bir işlemdir. Genellikle polimer membranların üretiminde kullanılmaktadır. Faz inversiyonu kavramı ilk olarak 1960'larda Loeb ve Sourirajan tarafından asimetrik polimerik membranlar üretmek için ortaya atılmıştır [153], [154]. O zamandan beri, bu teknik polimerik membranların üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Loeb ve Sourirajan tarafından geliştirilen bu metodu Li'nin araştırma grubu ekstrüzyon yöntemi ile birleştirerek seramik içi boş fiber membranlar üretmek için kullanmıştır [117], [155]–[158]. 2007 yılından bu yana, elektrolit destekli ve anot destekli tek katmanlı MT-KOYH'lerin üretiminde faz inversiyon yöntemi ve sinterleme tekniğini

kullanılmaktadırlar [159]–[161]. Faz inversiyon sürecinin ve sinterlemenin en önemli avantajı, içi boş fiber iç yapılarının mikroyapılarının üzerinde muazzam kontrole olanak tanınmasıdır. Bu teknik yardımı ile içi boş YSZ boruları belirli tipte gözenek geometrilerinde ve porozitelerde asimetrik yapılar edilmiştir. Şekil 4.1’de gösterildiği gibi, bu YSZ içi boş borular asimetrik yapıya sahiptir [157].



Şekil 4.1: Seramik içi boş elyaf öncülünün asimetrik yapısı.

Grup, çift katmanlı tasarımın üstün avantajlarını fark ettiğinde, sonuç olarak ekstrüzyon sürecini değiştirdi. Çift katmanlı içi boş fiber seramik yapıların imal edilmesi için "faz inversiyonu tabanlı ko-ekstrüzyon" tekniği olarak bilinen farklı malzemelerin aynı anda ekstrüde edildiği teknik geliştirilmiştir. Kullanılan düzenek Şekil 4.2’de verilmiştir [159].



Şekil 4.2: Çift katmanlı içi boş elyaf öncülünün faz ters çevirme tabanlı ko-ekstrüzyon sürecinin şematik diyagramı.

Daha sonraları katman sayıları artırılarak tek bir adımda iki anot ve elektrolit katmanının oluşturulduğu çift katmanlı MT-SOFC'lerin üretimi için kullanılmıştır. CGO/Ni-CGO içi boş borular üç açıklıklı bir kalıp kullanılarak ekstrüzyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

4.2. Malzemeler ve Yöntemler

4.2.1. Malzemeler

Ekstrüzyon işleminde bağlayıcı, plastikleştirici ve gözenek oluşturucu olarak sırasıyla düşük yoğunluklu polietilen (Alfa Aesar), polietilen glikol 10000 (PEG 10000, Alfa Aesar) ve Polimetil Metakrilat (PMMA, Alfa Aesar) kullanılmıştır. Boru şeklindeki anot desteklerinin ekstrüzyonunda NiO-YSZ kompozit anot tozu (NiOYSZ-TC, ağırlıkça %60 NiO ve ağırlıkça %40 YSZ, Nexceris) kullanılmıştır. Anot fonksiyonel katmanında NiO-YSZ kompozit tozu (NiOYSZ-P, ağırlıkça %66 NiO ve ağırlıkça %34 YSZ, Nexceris) kullanılmıştır. Katot tozu olarak $(La_{0.80}Sr_{0.20})_{0.95}MnO_{3-x}$ (LSM-HP, Nexceris) malzemesi elektriksel iletken faz olarak kullanılmıştır. LSM-HP tozu HEB iyonik iletken faz ile karıştırılarak katot kaplamaları üretilmiştir.

Kaplama çözeltilerinin hazırlanmasında bağlayıcı, yüzey aktif madde ve plastikleştirici olarak sırasıyla Polivinil bütiral (PVB, ABCR), polietilen glikol (PEG 400, Alfa Aesar) ve dibütil ftalat (DBP, Sigma Aldrich) kullanılmıştır. Çözücü, etanol (Alfa Aesar) ve metil etil ketonun (MEK, Alfa Aesar) azeotropik bir karışımı olarak hazırlanmıştır. Elektrolit çözeltilerinin aksine, katot kaplama çözeltilerinde gözenek oluşturucu olarak grafit tozu kullanılmıştır.

4.2.2. Yöntemler

4.2.2.1. Termoplastik Ekstrüzyon Yöntemi ile Anot Destek Üretimi

NiOYSZ-TC, bağlayıcı (ağırlıkça %5,45), plastikleştirici (ağırlıkça %3) ve PMMA gözenek oluşturucu (ağırlıkça %4,55) ile etanol içinde 48 saat boyunca turbula

karıştırıcıda (TM1, DMR-Türkiye) karıştırılmıştır. Karışım cam bir behere yerleştirilmiş ve 80°C’de karıştırılarak açık atmosferde kurutulmuştur. Kurutulmuş tozları öğütmek için havan kullanılmıştır. Kurutulmuş anot tozu karışımı ekstrüdere beslenmiş ve mikro tübüler anot destek katmanı şekillendirilmiştir.

Ekstrüzyon sistemi için toplam 4 farklı sıcaklık kontrol cihazı vardır, bunlar: ekstrüzyon kalıbı için bir harici sıcaklık kontrol ünitesi, vida ve kovan boyunca bağımsız sıcaklık kontrol ünitesine sahip üç ayrı bölgedir. Bölge 1, 2 ve 3 için ekstrüzyon sıcaklıkları sırasıyla 65, 110 ve 125°C’dir. Ekstrüzyon kalıbının sıcaklığı 115°C’dir. 0,2 mm/s ekstrüzyon hızı ayarıdır. Uzunluk 70 mm’ye ulaştığında, ekstrüde edilen tüpler kesilir. Yeşil anot desteği 5,5 mm dış çapa ve 3,1 mm iç çapa sahiptir.

4.2.2.2. Daldırarak Kaplama ile Yarım ve Tam Hücre Üretimi

Bir daldırma kaplayıcı (DCoat, DMR - Türkiye) kullanılarak elektrolit ve katot katmanları oluşturulmuştur. İlk olarak, bağlayıcı, yüzey aktif madde ve plastikleştirici azeotropik MEK ve Etanol çözeltisine eklenmiş ve bağlayıcı tamamen çözülene ve çözelti homojen hale gelene kadar turbula karıştırıcıda karıştırılmıştır. Ardından, kaplama çözeltisinin türüne bağlı olarak katı içerik (NiOYSZ-P, HEB, YSZ veya LSM ya da LSM-HEB gibi seramik tozları) eklenmiştir. Katot çözeltisi durumunda, gözenek oluşturucu olarak grafit de eklenmiştir. Kaplama çözeltilerinin hazırlanması sırasında Nalgene şişeleri ve zirkonya bilyeler kullanılmıştır.

Karışımlar, 25°C ortam sıcaklığında gerçekleştirilmiştir, kaplama solüsyonu ortamla aynı sıcaklıkta tutulmuştur. YSZ elektrolit tabakası için daldırma ve çekme hızları sırasıyla 150 mm/dak ve 30 mm/dak olacak şekilde işlem üç kez tekrarlanmıştır. Kaplama işlemi tekrarlanmadan önce bir önceki kaplamanın tamamen kuruması beklenmiştir. Fırın sıcaklığı 600°C’ye ulaşana kadar, 0,5°C/dak hız ile ısıtılmıştır. 600°C’de 1,5 saat beklendikten sonra, fırın 3°C/dak’lık bir ısıtma hızı ile 1400 dereceye ısıtılmış ve 5 saat boyunca sinterlenmiştir. Sinterleme işleminden sonra elde edilen yarım hücreler, NiO-YSZ/YSZ/LSM ve NiO-YSZ/YSZ/LSM-HEB konfigürasyonlarına sahip tek katmanlı hücrelerin üretimi için ayrı ayrı LSM ve LSM-HEB katotları ile kaplanmıştır. İki katmanlı hücreler için, yarım hücreler önce HEB ile daha sonra LSM ve/veya LSM-HEB katot malzemeleri ile daldırma kaplanarak

NiO-YSZ/YSZ/HEB/LSM ve NiO-YSZ/YSZ/HEB/LSM-HEB konfigürasyonlarına sahip hücreler elde edilmiştir.

HEB elektrolit tabakası için daldırma ve çekme hızları sırasıyla 150 mm/dak ve 15 mm/dak olacak şekilde işlem iki kez tekrarlanmıştır. Kaplama tekrarlanmadan önce bir önceki kaplamanın tamamen kuruması beklenmiştir. Kullanılan HEB malzemesinin EIS ölçüm sonucu Ek C’de verilmiştir.

Katot tabakası için daldırma ve çekme hızları sırasıyla dakikada 150 mm ve dakikada 100 mm’dir ve kaplamayı elektrolit kaplamasına benzer bir kurutma aşaması takip etmiştir. Katot tabakası 4 kaplama döngüsü halinde gerçekleştirilmiştir. Katot katmanını P3-A sinterleme profili kullanılarak HEB ile ko-sinterlenmiştir.

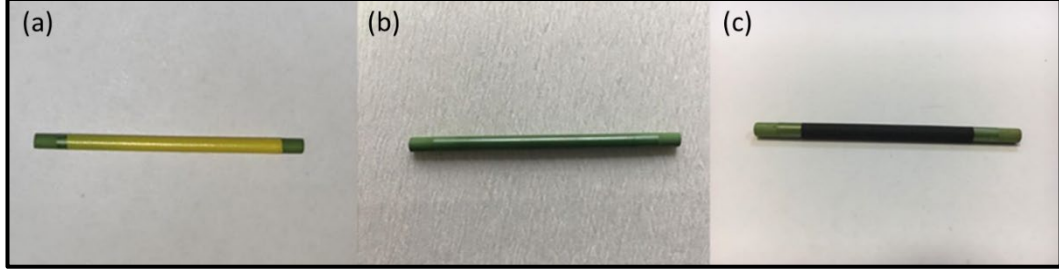
4.2.2.3. Fiziksel ve Elektrokimyasal Karakterizasyon

Üretilen hücrelerin mikroyapısal karakterizasyonu için Taramalı Elektron Mikroskobu (Philips XL30 SFEG) kullanılmıştır. Elektrokimyasal performanslar TDI RBL 488 programlanabilir elektronik yük kullanılarak 120 cm³/dk akış hızında H₂ gazı altında ölçülmüştür. Hava elektrot tarafındaki gaz akış hızı 1000 cm³/dk’da sabit tutulmuş ve 100:0 ve 21:79 bileşimlerine sahip O₂:N₂ karışımları kullanılmıştır. Akım toplama için katot tarafında gümüş tel (Fuelcell Materials, ABD) ve gümüş macun (Fuelcell Materials, ABD) kullanılmıştır. Anot tarafında, etkin bir akım toplama sağlamak için nikel teli (Fuelcell Materials, ABD) anot destek katmanının iç yüzeyine sabitlemek için şirket içinde geliştirilen nikel macunu kullanılmıştır.

4.3. Bulgular ve Tartışma

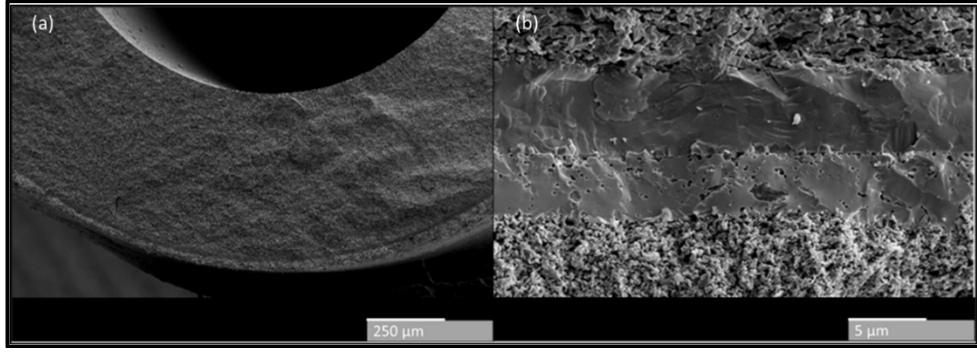
Anot destekli yarım hücreler nihai duvar kalınlığı 500 µm olacak şekilde üretilmiştir. Yarım hücre üzerindeki HEB kaplaması, Şekil 4.3a’da gösterildiği gibi sinterlemeden önce sarı renktedir. Ancak tabaka sinterleme sonrasında transparan bir forma dönüşmüştür. HEB elektrolit tabakası, dönüşümü net bir şekilde göstermek için katot tabakası olmadan sinterlenmiş ve Şekil 4.3b’de gösterilmiştir. HEB’nin şeffaflığı, YSZ ile aynı sebepten, yani tabakanın kalınlığının düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Yığın (bulk) malzemelere kıyasla ince kaplamaların daha az

sayıda gözenek bulundurması nedeniyle malzeme içerisinde ışık saçılması çok sınırlıdır, ışık katman içerisinde kırılmaya uğramadan ilerleyebilir dolayısıyla kaplama şeffaf hale gelir. İkinci elektrolitin varlığını gözle muayene ederek ayırt etmek zordur.



Şekil 4.3: (a) HEB kaplı yarım hücre, (b) sinterlenmiş HEB kaplama ve (c) çift katmanlı elektrolit ile sinterlenmiş tam hücre görüntüleri.

Şekil 4.3c’de gösterilen nihai hücrenin kesiti SEM ile incelenmiştir. Şekil 4.4a ve 4.4b’de görülebileceği gibi, anot desteği, YSZ ve HEB katman kalınlıkları sırasıyla 500 μm , $\sim 5 \mu\text{m}$ ve $\sim 4 \mu\text{m}$ ’dir. YSZ katmanı iyi bir şekilde yoğunlaşmıştır ve her iki tarafta da delaminasyon belirtisi yoktur. Buna karşın, HEB katmanı tam olarak yoğunlaşmamıştır ve izole gözeneklere sahiptir. HEB sinterlemesi sırasında, yarım hücrenin yoğunlaşması zaten bir önceki sinterlenme sırasında tamamlanmıştır, yarım hücrenin büzülmesinden kaynaklanan yanal basma kuvveti mevcut değildir, katman sadece düşey düzlemde çekme gerilimi altında yoğunlaşır. Bu nedenle, HEB katmanında YSZ katmanına kıyasla görece daha düşük yoğunluk gözlemlenmiştir. HEB katmanındaki gözenekliliğin iyonik iletkenliğe ve dolayısıyla hücre performanslarına negatif etki edecektir. Lee ve arkadaşları ile Joh ve arkadaşları, ikinci elektrolit tabakasının yoğunlaştırma sorunlarının üstesinden gelmek için daha küçük partikül boyutlu (yaklaşık 50 nm) tozların kullanılmasını önermiştir [2], [40]. Çalışmamızda katı hal reaksiyon yöntemi kullanılmış ve yoğunlaştırma, kolloidal kaplama yöntemine kıyasla daha büyük partikül boyutuna sahip olması nedeniyle engellenmiştir. [2] ve [40]’te paylaşılan sonuçlar ile karşılaştırıldığında sentezlediğimiz tozların daha büyük parçacık boyutuna sahip olması nedeniyle ikinci elektrolit katmanındaki yoğunlaşma daha düşüktür. Sinterleme öncesi elde edilen HEB tozunun kristalit boyutu Lee ve arkadaşları tarafından bildirilen kristalit boyutundan (17,1 nm) [2] $\sim 4,3$ kat daha büyüktür.

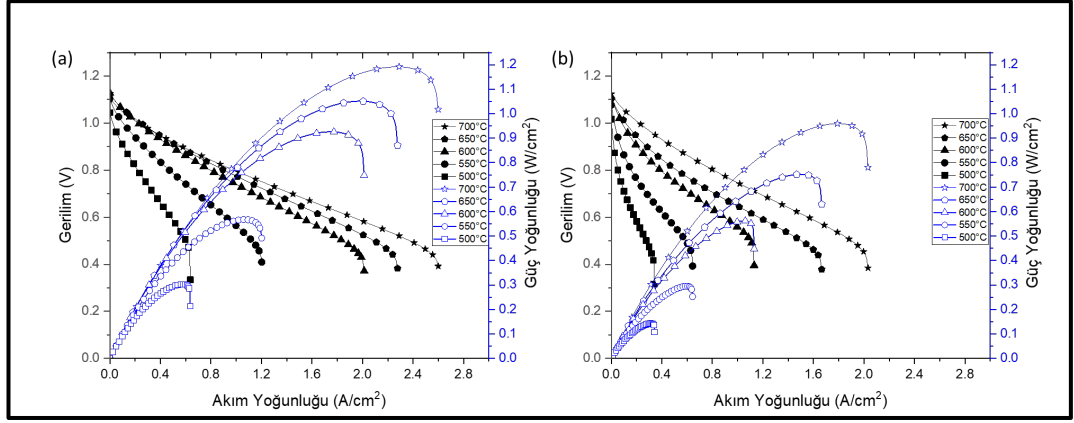


Şekil 4.4: (a) Hücresinin SEM görüntüsü ve (b) çift katmanlı elektroliti gösteren kesit görüntüsü.

Şekil 4.5, hücrelerin farklı sıcaklıklardaki performans verilerini göstermektedir. İkinci elektrolitin kullanımı tüm sıcaklıklarda hücre performanslarını önemli ölçüde artırmıştır. LSM-HEB katotlu hücreler için, tek elektrolitli hücre 700°C’de 0,94 W/cm² pik güç yoğunluğu (PPD) verirken, YSZ/HEB çift katmanlı elektrolitli hücre için bu değer 1,191 W/cm² ‘dir. Performans 500, 550, 600, 650 ve 700°C’de sırasıyla yaklaşık %91, 92, 84, 52 ve 26 oranında artmıştır. Performans artış oranı doğrusal değildir ve 700°’ye kadar azalan bir eğilime sahiptir. Performans artışı, katotta ikinci bir elektrolit ve iyonik iletken faz olarak HEB’nin bulunması nedeniyle katot tarafında artan oksijen yüzey değişim kinetiğine bağlanmaktadır. Üstün yüzey değişim kinetiği, farklı ESB varyantları için başkaları tarafından da belirtilmiştir [31], [41], [42]. HEB elektrolitinin varlığı ile aktivasyon polarizasyonunda azalma ve katot elektrolit ara yüzeyinde ORR’de artış gözlemlendiği tahmin edilmektedir. Bu nedenle, hücre direncini etkileyen değişim akımı yoğunluğu (i_0), direnç (R), anodik doyma akımı (i_a) ve anodik doyma akımı (I_c) sabitleri Denklem 4.1 kullanılarak fitting işlemi ile belirlenmiştir.

$$V_{\text{cell}}(i) = V_0 - iR_i - \frac{2RT}{nF} \ln \left\{ \frac{1}{2} \left[\left(\frac{i}{i_0} \right) + \sqrt{\left(\frac{i}{i_0} \right)^2 + 4} \right] + \frac{RT}{2F} \ln \left(1 - \frac{i}{i_a} \right) - \frac{RT}{2F} \ln \left(1 + \frac{p_{H_2}^0}{p_{H_2}^0 i_a} \right) + \frac{RT}{4F} \ln \left(1 - \frac{i}{i_c} \right) \right\} \quad (4.1)$$

Sabitlerin hesaplanmasını kolaylaştırmak ve doğrulamak için %100 O₂ ve %21 O₂ ile %79 N₂ kullanılarak elde edilen iki performans sonucu kullanılmıştır. Polarizasyon değerleri bulunan sabitlere göre hesaplanmıştır. Uyumlu test sonuçları Şekil 4.6’de ve hesaplanan sabitler Tablo 4.1’de verilmiştir. Sadece LSM katot içeren hücre göz önüne alındığında, test sıcaklığı olarak 700°C tercih edilmiştir. Bu tip katotların performansı 700°C’nin altında önemli ölçüde düşmektedir.



Şekil 4.5: (a) LSM-HEB katotlu YSZ/HEB çift katmanlı elektrolitin performans sonuçları ve (b) LSM-HEB katotlu YSZ tek katmanlı elektrolitin performans sonuçları.

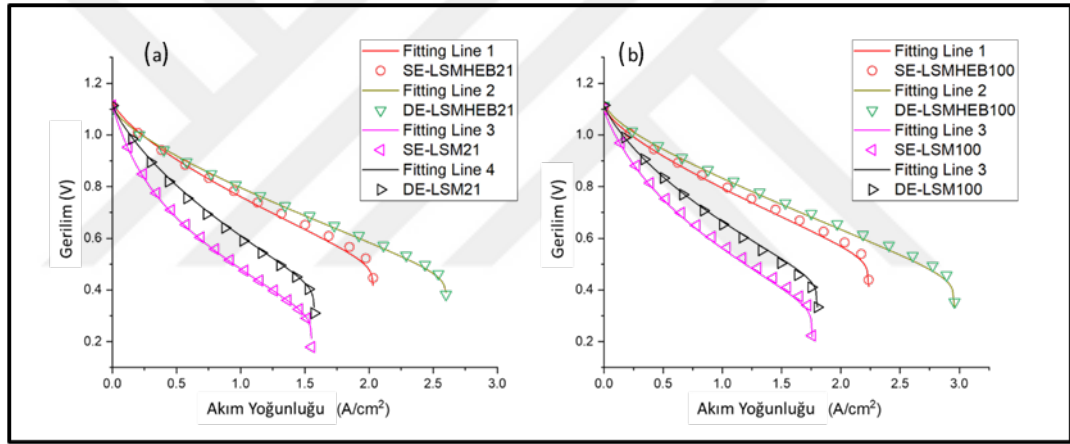
Tablo 4.1: Polarizasyon modelinden hesaplanan uyum parametreleri.

	<i>SE-LSMHEB</i>		<i>DE-LSMHEB</i>		<i>SE-LSM</i>		<i>DE-LSM</i>		
<i>Fit parametreleri</i>	Gaz Besleme Oranı (O ₂ /N ₂)								
	100/0	21/79	100/0	21/79	100/0	21/79	100/0	21/79	
	<i>R</i> (Ω/cm ²)	0.097	0.097	0.098	0.098	0.132	0.131	0.116	0.116
	<i>i</i> ₀ (A/cm ²)	0.51	0.29	0.84	0.49	0.15	0.078	0.261	0.189
	<i>i</i> _a (A/cm ²)	3.011	3.011	3.12	3.12	2.94	2.94	3.02	3.02
	<i>i</i> _c (A/cm ²)	2.235	2.034	2.959	2.605	1.759	1.553	1.802	1.573
	<i>SE - Tek katmanlı elektrolit, DE - Çift katmanlı elektrolit</i>								
<i>LSMHEB - LSM ve HEB Kompozit Katodu, LSM - Sadece LSM katodu</i>									

%100 O_2 ile yapılan performans ölçümlerinde çift elektrolitli ve LSM-HEB kompozit katotlu hücrenin (DE/LSM-HEB) en yüksek değişim akımı yoğunluğunu verdiği tespit edilmiştir. Tablo 4.1’de görülebileceği gibi DE/LSM-HEB’nin i_0 değeri, HEB ikinci elektrolit içermeyen homoloğa (SE/LSM-HEB) kıyasla $0,33 A/cm^2$ daha yüksektir. i_0 değerleri tüm hücre tipleri için oksijen kısmi basıncı azaldığında düşer, Wang ve arkadaşlarına göre, bu durum oksijenin katot yüzeyindeki kapladığı alan oranının azalması nedeniyle O_2 indirgeme reaksiyon hızının düşmesine bağlanmaktadır

[73]. Değişim akımı değerinin tek katmanlı elektrolit ve LSM katotlu (SE/LSM) hücre için en düşük noktaya ulaştığı görülmektedir, katotta oksijen-iyon ileten HEB fazının bulunmamasının üçlü faz sınırlarının azalmasına neden olduğu ve katot kinetiğini yavaşlattığı söylenebilir. Bu durum, her iki elektrolit konfigürasyon tipi için LSM katot kullanan hücrelerde aktivasyon polarizasyonundaki dramatik artışla açıklanabilir (Şekil 4.7).

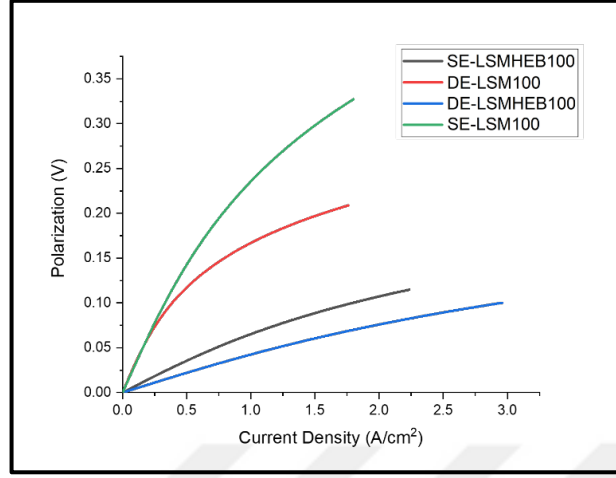
Kompozit katot (DE-LSM) olmadan ikinci elektrolit katmanı olarak veya çift elektrolit (SE-LSMHEB) olmadan katot katmanında iyonik iletken faz olarak HEB kullanımının etkisi karşılaştırıldığında, ikincisinin daha iyi performans verdiği açıktır. İkinci elektrolit katmanı olarak HEB kullanılması hücre performansını artırır, ancak katot tarafının reaksiyon kinetiği baskın olacaktır. HEB ile uyumlu karışık iletken katotların hücre performansında önemli bir iyileşmeye yol açması mümkündür.



Şekil 4.6: Farklı O₂/N₂ akış oranlarında hücrelerin performans sonuçları: (a) 21/79 ve (b) 100/0.

Tablo 4.2, tek katmanlı elektrolitli anot destekli boru şeklindeki KOYH ile birlikte iki katmanlı elektrolit konfigürasyonuna ilişkin literatürde mevcut olan bazı performans sonuçlarını göstermektedir. Literatürde paylaşılan çalışmalardan [61] için iletkenlik türü ve değerleri bizmut oksit tipi elektrolitlerin çok altında olduğundan, [62], [64] – [67] için ise destek katmanları ve kullanılan malzemeler farklı olduğundan dolayı doğrudan bir karşılaştırma yapılması doğru bir yaklaşım olmayacaktır. En yüksek performans verisi tek YSZ elektrolitli ve LSM-YSZ katotlu boru şeklindeki bir KOYH için 750°C’de 0,83 W/cm² olarak rapor edilmiştir [74], bu da LSM katotlu tek

katmanlı elektrolit hücresi için 700°C’de 0,55 W/cm² olarak kaydedilen bu çalışmanın PPD’sinden önemli ölçüde daha yüksektir.



Şekil 4.7: Polarizasyon modeli kullanılarak hücrelerin hesaplanan aktivasyon polarizasyonları.

Boru şeklindeki hücre tipinin yanı sıra, yayınların çoğunluğu düzlemsel hücre konfigürasyonunu dikkate almaktadır. Tablo 4.2’de, bu çalışmada elde edilen sonuçlardan daha iyi performans gösteren [2, 40] ve daha düşük performans gösteren birçok düzlemsel tip KOYH [28], [75] – [77] örneği olduğu görülebilir. Bizim çalışmamıza en yakın çalışma Joh ve arkadaşları tarafından yayınlanmıştır [40]. Bu çalışmada YSZ/ESB çift katmanlı elektrolit içeren düzlemsel bir KOYH 700°C sıcaklıkta 2,08 W/cm² vermiştir. Performans farkı hücre geometrisinden kaynaklanmaktadır, akım toplama işlemi düzlemsel tip KOYH’lerde boru tipi KOYH’lere kıyasla daha verimli bir şekilde yapılmaktadır [3] bu nedenle düzlemsel hücrelerin güç yoğunlukları tübüler hücrelere kıyasla daha yüksek çıkmaktadır. Ruth ve arkadaşları, anot tarafı elektroliti olarak ~20 µm kalınlığında GDC ve katot tarafında elektrolit olarak ~4 µm kalınlığında DGSC, DWSB ve ESB’den oluşan hücreler üretmiştir [23]. Performans sonuçları DGSC için 1,31 W/cm² ve DWSB için 0,91 W/cm² iken ESB sadece 0,60 W/cm² elde edebilmiştir. Çalışmamızda daha ince YSZ elektrolit kullanımı GSC/DGSC ile benzer hücre performansları sağlamış ve ilave HEB katmanı literatürde rapor edilen bazı düzlemsel hücrelerden daha iyi performans göstermiştir.

LSM-HEB katotlu çift katmanlı elektrolitin performansı düşük sıcaklık bölgesinde (550°C) 0,55 W/cm² değerine ulaşmıştır ki bu değer 700°C’de sadece standart YSZ/LSM hücresi tarafından karşılanmaktadır. Sonuçlar, boru şeklindeki KOYH’lerin yalnızca orta sıcaklık aralığındaki düzlemsel KOYH’lerle rekabet edebileceğini değil, aynı zamanda düşük sıcaklık aralığında şu anda ticari olarak piyasada bulunan boru şeklindeki KOYH’lerden önemli ölçüde daha iyi performans gösterdiğini ortaya koymaktadır.

Tablo 4.2: Literatürde mevcut olan bazı çalışmaların listesi.

Hücre Geometrisi/ Destek Katmanı	Çift Katmanlı Elektrolit	Anot/Katot	PPD/Temp	Ref
Tübüler/AS	YSZ/HEB (5µm/4µm)	NiO-YSZ/LSM-HEB	1,19 W/cm ² 700°C	Bu Çalışma
Tübüler/AS	YSZ (5µm)	NiO-YSZ/LSM-HEB	0,9 W/cm ² 550°C	Bu Çalışma
Tübüler/AS	YSZ/HEB (5µm/4µm)	NiO-YSZ/LSM-HEB	0,55 W/cm ² 550°C	Bu Çalışma
Tübüler/AS	YSZ (5µm)	NiO-YSZ/LSM-HEB	0,3 W/cm ² 700°C	Bu Çalışma
Tübüler/AS	BZCY/BZY (5µm/3µm)	NiO-BZY/LSCF-BZY	0,181 W/cm ² 700°C	[61]
Tübüler/ES	LSGM/LDC 288µm/8µm)	NiO-LDC/LCNCO-LSGM	0,179 W/cm ² 800°C	[62]
Tübüler/ES	ScSZ/GDC (8µm/285µm)	NiO-GDC/LSCF-GDC	0,42 W/cm ² 800°C	[64]
Tübüler/CS	ScSZ/GDC (15µm/20µm)	NiO-GDC/LSM-GDC	0,131 W/cm ² 650°C	[67]
Planar/AS	GDC/YSB (20µm/10µm)	NiO-GDC/LSM-YSB	0,527 W/cm ² 650°C	[28]
Planar/AS	GDC/ESB (10µm/5µm)	NiO-GDC/Bi ₂ RuO-ESB27	1,5 W/cm ² 650°C	[2]
Planar/AS	SNDC/ESB (20µm/20µm)	NiO-SNDC /LBSM-ESB	0,776 W/cm ² 600°C	[76]
Planar/AS	SNDC/ESB (25µm/20µm)	NiO-SNDC /PBM-ESB	0,994 W/cm ² 650°C	[75]
Planar/AS	YSZ/ESB (7µm/5µm)	NiO-YSZ/LSM-ESB	2,08 W/cm ² 700°C	[40]
Planar/AS	GDC/xSB (20µm/4µm)	NiO-GDC / LSM-ESB	1,06 W/cm ² 650°C	[77]

4.4. Sonuçlar

Bu çalışmada, HEB katı hal reaksiyon yöntemi ile sentezlenmiş ve ilk kez iki katmanlı YSZ/HEB elektrolitli anot destekli bir KOYH üretiminde kullanılmıştır. KOYH üretiminde HEB elektroliti, LSM-HEB kompozit katotta iyonik iletken faz olarak kullanılmıştır. HEB malzemesinin farklı görevlerde kullanıldığında hücre

performansına etkisini ayırt etmek için dört farklı hücre konfigürasyonu (NiO-YSZ/YSZ/LSM, NiO-YSZ/YSZ/LSM-HEB, NiO-YSZ/YSZ/LSM ve NiO-YSZ/YSZ/LSM-HEB) kullanılmıştır.

İkinci elektrolit olarak yüksek iyon iletkenliğine sahip bir malzemenin kullanımı sayesinde hücredeki aktivasyon kayıplarının azalacağı ve performans artışının sağlanabileceği ispatlanmıştır. HEB'in ikinci elektrolit olarak kullanılması ile ORR kinetiklerinin arttığı düşünülmektedir. HEB katmanının hücre performansına katkısının düşük sıcaklıklarda daha yüksek olduğu ve artan sıcaklıkla birlikte etkinin azaldığı görülmüştür. SEM incelemeleri HEB katmanının gözeneklilik içerdiğini göstermiştir. Sinterlenme sırasında yanal basma gerilimi eksikliği, HEB tabakasının gözenek eliminasyonunu engellemiştir. HEB tabakasının yoğunluğu, sol-jel yöntemleri gibi kolloidal kaplama teknikleri kullanılarak daha da artırılabilir. Aktivasyon polarizasyonu, HEB elektrolitinin yoğunluğunun arttırılmasıyla daha da azaltılabilir.

Buna ek olarak, LSM-HEB kompozit katotlar LSM katotlara kıyasla hücre performansını önemli ölçüde artırmıştır. HEB'in LSM katoda dahil edilmesi aktivasyon polarizasyonunu düşürmüş ve hücre performansı üzerindeki etkisi HEB elektrolit tabakasından daha fazla olmuştur. LSM:HEB oranını optimize ederek hücre performansını iyileştirmek mümkündür. Orta sıcaklıklarda, LSM-HEB, Cr içeren katotların yerini alması için potansiyel bir rakip olarak görülmektedir.

Beklendiği gibi, LSM-HEB katotlu iki katmanlı elektrolit hücresi en iyi sonuçları vermiştir. 700°C'de tepe güç yoğunluğu 1,191 W/cm² değerine ulaşırken, aynı katot malzemesine sahip tek katmanlı elektrolit hücre için bu değer 0,98 W/cm² olmuştur. Yalnızca LSM katotlu iki ve tek katmanlı elektrolit hücreler 700°C'de sırasıyla 0,7 ve 0,55 W/cm² üretmiştir. HEB katmanı ve LSM-HEB katodunun hücre performanslarına önemli etkileri olmuştur ve bu konfigürasyon KOYH'lerin kW başına üretim maliyetlerinde (\$/kW) önemli bir düşüş vaat etmektedirler, ayrıca HEB malzeme sistemine sahip boru şeklindeki KOYH'lerin YSZ elektrolitli geleneksel anot destekli düzlemsel KOYH ile rekabet edebileceğini ifade etmek yanlış olmayacaktır.

LSM-HEB uyumluluğu ve HEB iyonik iletkenlik kararlılığı kısa vadeli operasyonda iyi görünmektedir, ancak malzeme sisteminin uzun vadeli kararlılığı araştırılmalıdır. Bu çalışmanın sonuçlarına göre, HEB malzemesi yüksek iyonik iletken bir elektrolit olarak büyük avantajlar sunmaktadır.

5. ANOT FONKSİYONEL TABAKALI MİKRO-TÜBÜLER ANOT DESTEK TABAKALARININ EKSTRÜZYON VE DEBİNDİNG İLE ÜRETİLMESİ

Bu bölümde anot fonksiyonel tabakaların üretimi için geliştirilen 2 yeni yöntem anlatılacaktır. Bağlayıcı giderme (Debinding) teknikleri kullanılarak oluşturulan anot fonksiyonel tabakalarının üretim prosesi incelenecektir. Bu süreçte yeni bir bağlayıcı giderme yöntemi geliştirilmiştir.

5.1. Anot Fonksiyonel Tabakaların Üretim Yöntemleri

KOYH'nin fonksiyonel katmanları genellikle serigrafi baskı veya ıslak toz püskürtme ile uygulanır. Özellikle düzlemsel hücrelerde, önceden şerit döküm ile üretilen fonksiyonel katmanları ve diğer hücre bileşenlerini pişmemiş haldeyken birbirleri üzerine lamine etmek veya elektrolitten başlayarak farklı katmanları doğrudan birbirleri üzerine dökerek şerit döküm ile üretilmesi yaygındır. Bu yöntemlerle, çok katmanlı sistem taşıyıcı bandından sıyrılmadan ve birlikte fırınlanmadan önce yaş seramik bantlar üzerine toplam uzunlukları boyunca mikrometreler mertebesinde ince kaplamalar elde edilmesini mümkün kılar. Sol-jel teknolojisi ile 1,0-1,5 μm kalınlığındaki ince film elektrolitlerin üretildiği bilinmektedir. Aynı şekilde anot fonksiyonel katman üretimi için de Sol-Gel yönteminin kullanılması da mümkündür [3], [6].

Daldırma kaplama, KOYH'lerde fonksiyonel katmanların üretiminde kullanılan hassas bir yöntemdir. İşlem, kaplanmak istenen altlığın fonksiyonel malzemeyi içeren bir çözeltiye daldırılmasını, ardından alt tabakanın yüzeyinde ince ve düzgün bir film oluşturmak için kontrollü bir hızda dikkatlice çekilmesini içerir. Boru şeklindeki anot destekleri üzerine elektrolit kaplamak için yaygın olarak kullanılsa da bazı araştırmacılar anot fonksiyonel katmanı veya katot fonksiyonel katmanları gibi diğer katmanları imal etmek için daldırma kaplamayı kullanmıştır. Bununla birlikte, bu

teknik basitliği, homojenliği, ince katmanlar ve bir ucu kapalı tüpler üretme kabiliyeti ve film kalınlığı üzerinde umut verici tekrarlanabilirliği ve kontrolü ile öne çıkmaktadır. Ayrıca, daldırma kaplamanın, destek tabakaları üzerindeki yüzey kusurlarının etkisini azaltmada faydalı olduğu ve seri üretime uygun bir yöntem olduğu görölmüştür. Belirtilen nedenlerden dolayı mikro-tübüler SOFC üretiminde kullanımı tercih edilmektedir.

Genellikle tübüler anot destek üzerine daldırma kaplama yöntemi ile kaplanan AFL'ler ayrı bir sinterlemeye tabi tutulurlar. Fazladan uygulanması gereken bu kaplama ve sinterleme işlemleri üretim maliyetlerini arttırmaktadır. Bunun önüne geçilmesi için pişmemiş destek tabakaları üzerinde kaplama ve ko-sinterleme ya da pre-sinterlenmiş anot destek üzerine sırayla kaplanan AFL ve elektrolit tabakaları ile birlikte sinterlenmesi gibi yaklaşımlar geliştirilmiştir. Sinterlenme sayısı azaltılarak üretim maliyetlerinin önüne geçilmesi amaçlanmaktadır.

Herhangi bir kaplama işlemi gerçekleştirmeye gerek bırakmayan ko-ekstrüzyon yöntemleri de literatürde verilmiştir. Özellikle faz inversiyon yöntemi farklı kompozisyonlardaki katmanların tek adımda ekstrüde edilmesine olanak sağladığından dolayı proses sürelerinde muazzam azalmalara yol açmıştır. Katmanlar tek adımda üretilip tek seferde sinterlenebilir olduğundan dolayı sinterlenme için gerekli maliyetlerde de düşüşe neden olmuştur. Ancak faz inversiyon yönteminde kullanılan solvent ve bağlayıcıların diğerk ekstrüzyon yöntemlerine kıyasla pahalı olması gibi bir dezavantaja sahiptir.

5.2. Bağlayıcı Giderme Yöntemleri

Bağlayıcılar, şekillendirme sürecinde seramik tozlarını bir arada tutan organik katkılardır, ancak son sinterleme adımından önce uzaklaştırılması gerekmektedir [137]. Bağlayıcı giderme yani Debinding, parçaların bütünlüğünü ve nihai mekanik özelliklerini etkileyen süreçtir. Özellikle polimerik içeriği yüksek olan ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama gibi yöntemlerde farklı debinding yöntemleri kullanılmaktadır. Debinding sürecini kısaltmak için çeşitli teknikler geliştirilmiştir, bunlar arasında solvent debinding, termal debinding, wicking, buharlaşma ve katalitik debinding gibi yöntemler yer almaktadır [162]. Bu yöntemler aynı zamanda daha etkili bir şekilde

kullanılmak üzere bir araya getirilebilir [163], [164]. Çok bileşenli bir bağlayıcı sistem kullanmak, iki aşamalı bağlayıcı çıkarma sürecini mümkün kılar ve bu da debinding süresini önemli ölçüde azaltırken, pişmemiş gövdede çatlak veya gözenek oluşumunu engeller.

Termal debinding ve çözücü debinding, pişmemiş seramik parçalardan bağlayıcıları çıkarmak için kullanılan yaygın yöntemlerdir. Termal debinding, yakarak bağlayıcı giderme (burnout) olarak da bilinen işlemdir. Seramik parçayı sinterleme noktasının altındaki bir sıcaklığa ısıtarak bağlayıcının gözeneklerden kaçan uçucu ürünlere ayrışmasını sağlar [139], [164]. Isıtma hızı ve sıcaklığı seramik parçanın çatlamasını, şeklinin bozulmasını veya kirlenmesini önlemek için dikkatlice kontrol edilmelidir. Termal debinding, bağlayıcı türüne, miktarına ve nihai ürünün istenen özelliklerine bağlı olarak hava, vakum veya inert atmosferlerde gerçekleştirilebilir [136], [137], [139]. Termal debinding, balmumları, polimerler ve reçineler gibi çoğu bağlayıcı türü için uygundur ve katalitik veya oksidatif debinding gibi diğer debinding yöntemleriyle birleştirilebilir [165].

Solvent debinding, pişirilmemiş seramik parça içerisindeki bağlayıcının bir solvent içerisinde çözülerek uzaklaştırılması işlemidir. Çözücü, bağlayıcının çözünürlüğüne ve seramik malzemeye uyumluluğuna bağlı olarak organik veya sulu olabilir. Çözücü debinding işlemi, ısı, basınç veya ultrasonik dalgalar uygulanarak hızlandırılabilir. Solvent debinding, termal debinding'e göre enerji tüketiminin düşük olması, işleme süresinin kısa olması ve çatlamaya veya şeklin bozulmasına daha az risk taşınması gibi bazı avantajlara sahiptir. Bununla birlikte, solvent debinding'in bazı dezavantajları da vardır, örneğin çözücünün uygun şekilde atılması veya geri dönüştürülmesi gerekliliği, seramik partiküllerinin şişme veya sızdırma olasılığı ve yalnızca belirli çözücülerde çözünebilen bağlayıcılara olan sınırlama bunlara örnek olarak gösterilebilir [164].

Termal debinding ve solvent debinding, biyomedikal implantlar [166], optik bileşenler [162], [167] ve yapısal parçalar [168] gibi çeşitli seramik mühendisliği alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Debinding yönteminin seçimi, seramik malzemenin türü ve bileşimi, parçanın şekli ve boyutu, gereken mekanik dayanıklılık ve yüzey kalitesi ile çevresel ve ekonomik faktörler gibi birkaç etkene bağlıdır. Termal veya solvent debinding için kullanılabilecek bazı bağlayıcı sistemlerinin örnekleri,

polietilen glikol (PEG), polivinil alkol (PVA), poliakrilik asit (PAA), karboksimetil selüloz (CMC) ve polietilen oksit (PEO) şeklindedir [165], [169].

5.3. Yöntemler

Anot tozu, bağlayıcı ve gözenek oluşturucu, 4 saat boyunca etanol içinde bir turbula karıştırıcı (TM-100, DMR - Türkiye) kullanılarak karıştırılmıştır. Üçte biri zirkonya boncukları ile dolu olan Nalgene kap içerisinde karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Karıştırma işleminden sonra çözücü, 70°C'de karıştırılarak buharlaştırılmıştır. Kurutulmuş toz elemeye tabi tutulmuş ve küçük granüller üretmek için çift vidalı bir ekstrüzyon makinesine (Rondol Technology, İngiltere) beslenmiştir. Anot karışımının ekstrüzyonu sırasında sürekli olarak PEG 400 eklenmiştir. Son anot karışımının içeriği seramik toz:PE:PMMA:PEG400 için sırasıyla 72:9:9:10 (ağırlıkça) şeklindedir. Filament şeklindeki ekstrudatlar, döner bir kesici ile granüle edilmiştir ve ilk granülasyon sonrasında elde edilen karışımın homojenizasyonu için ekstrüzyon ve granülasyon adımları 10 kez tekrarlanmıştır. Tekrar adımlarında PEG 400 eklenmemiştir. Çevrim tamamlandığında elde edilen granüller tek vidalı bir ekstrüzyon makinesine (Rondol Technology, İngiltere) beslenir ve bir tüp şeklinde ekstrüde edilir. Ekstrüzyon sistemi toplamda 4 farklı sıcaklık kontrol ünitesine sahiptir; vidanın ve barelin ayrı sıcaklık kontrol üniteleri bulunan 3 bölge ve ekstrüzyon kalıbı için harici bir sıcaklık kontrol ünitesi kullanılır. Ekstrüzyon sıcaklıkları sırasıyla bölge 1, bölge 2 ve bölge 3 için 65, 110 ve 125°C'dir. Ekstrüzyon kalıbının sıcaklığı 115°C'dir. Ekstrüzyon hızı 0,2 mm/s olarak ayarlanmıştır. Ekstrüde edilen tüplerin uzunluğu 70 mm'ye ulaştığında kesilir. Yeşil anot desteğinin dış çapı 5,5 mm ve iç çapı 3,1 mm'dir. Ekstrüde edilen tüpler iki takıma ayrılmıştır.

Set 1, sinterlenmeden önce su banyosunda 30, 20 ve 10°C'de ek bir su debinding işlemine tabi tutulmuştur. Su sıcaklığı, konteynere bağlı bir soğutucu tarafından kontrol edilmektedir. Her sıcaklık için 30, 45, 60 ve 75 dakikalık debinding süreleri kullanılmıştır. Tüplerin her iki ucunda da iç taraftan Parafilm tıparları kullanılarak tüpün iç duvarları suya karşı korunmuştur. Bu adımda, PEG 400 su çözünürlüğü kullanılarak termal debinding sırasında deformasyonları önlemek için suyla

çözünebilir PEG 400 çıkarılmıştır. Set 1'den hazırlanan anot destekleri ve hücreler "Water Debound (WD)" olarak etiketlenmiştir.

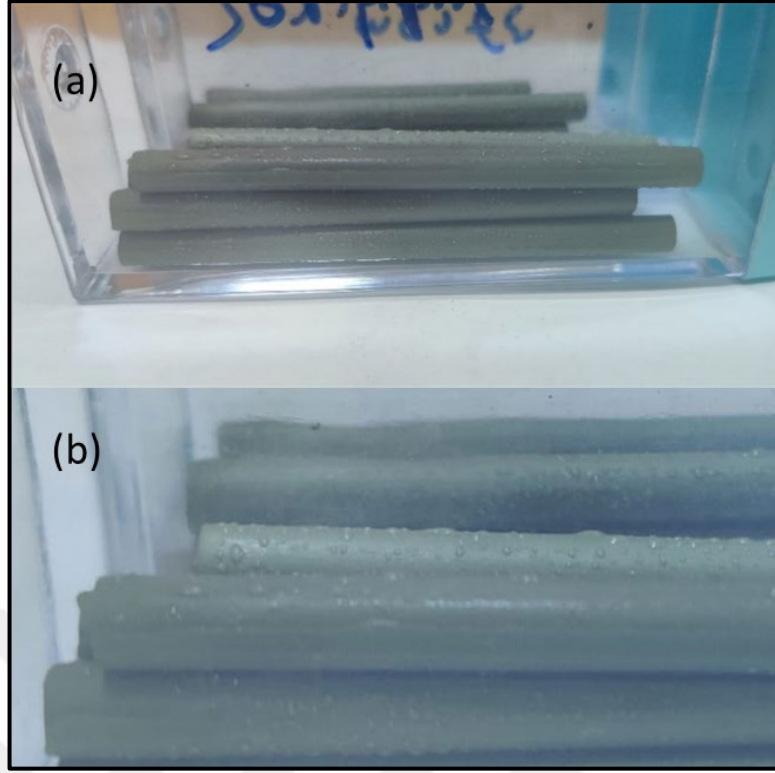
Set 2, 20°C, 30°C ve 40°C'deki farklı sıcaklıklarda 3, 5 ve 7 gün süreyle çeşitli bekleme sürelerine tabi tutulmuştur. Örnekler, 100x50x30 mm boyutlarında küçük bir konteynere yerleştirilmiştir. Hızlı PEG 400 buharlaşmasını önlemek için küçük bir konteyner kullanılmıştır. Büyük hacimli kurutma fırını odasında denge kısmi basıncına ulaşmak için yüksek miktarda PEG 400 buharı gereklidir. Küçük bir konteynerin kullanımı, sistemin daha hızlı dengeye ulaşmasına ve sıvı formda daha fazla miktarda PEG 400'ün örnek yüzeyine yayılmasına olanak sağlar. Ayrıca, PEG 400'ün artan kısmi basıncıyla PEG 400'ün seramik gövdede hızlı difüzyonunu önler ve düzenli bir difüzyon oluşturur. PEG 400, örneklerin dış yüzeyine doğru difüzyon yapmaya başlar ve ter damlacıkları gibi sıvı PEG 400 damlacıkları şeklinde birikir. Bu nedenle açıklanan sürece "terleme mekanizması" olarak adlandırılmıştır. Set 2'den hazırlanan anot destekleri ve hücreler "Sweat Debound (SD)" olarak etiketlenir. Örneklerin debinding işlemi öncesinde ve sonrasında ağırlıkları kaydedilerek kütle değişimi hesaplanmıştır.

Örnekler, bir gözenekli alümina tutucuya yerleştirilmiştir ve sinterleme sırasında tutucudan örneğe herhangi bir difüzyonu önlemek için örnek ile tutucu arasına YSZ8 tozu serpilmiştir. Ön-sinterleme sıcaklığı 1000°C ve 1200°C olarak seçilmiştir. (Her bir tipten) ön-sinterlenen tüplerin yarısı sırasıyla 1400°C'de sinterlenir ve elektrolit tabakasının sinterleme etkisini taklit etmek için kullanılır. 1400°C'de sinterlenen anot desteklerinin dış çapı, iç çapı ve uzunluğu sırasıyla 4,3 mm, 2,4 mm ve 55 mm'dir.

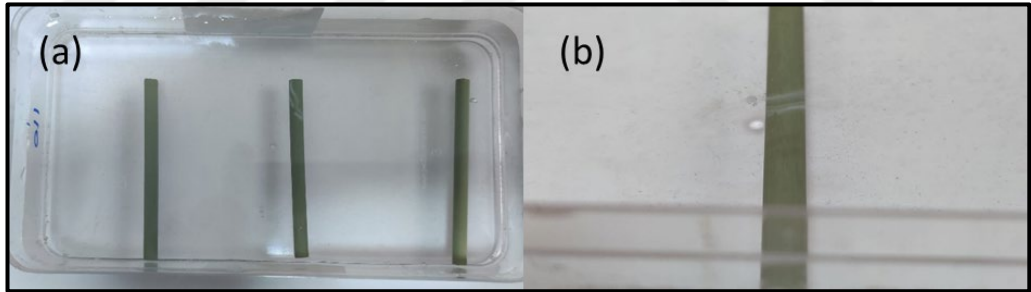
5.4. Bulgular ve Tartışma

5.4.1. Tam Hücre Üretimi ve Karakterizasyonu

Numunelerde terleme yolu ile anot desteklerinin dış yüzeyinde PEG damlacıkları oluşturmuştur (Şekil 5.1). Suda ayrıştırma yoluyla PEG ekstraksiyonu, Şekil 5.2'de gösterilen suda asılı küçük beyaz şeritler olarak çıplak gözle de gözlemlenmiştir. Daha önce de belirtildiği üzere terleme yöntemi ile bağlayıcısı uzaklaştırılan numunelere SD, su ile uzaklaştırılanlara WD kodu verilmiştir.

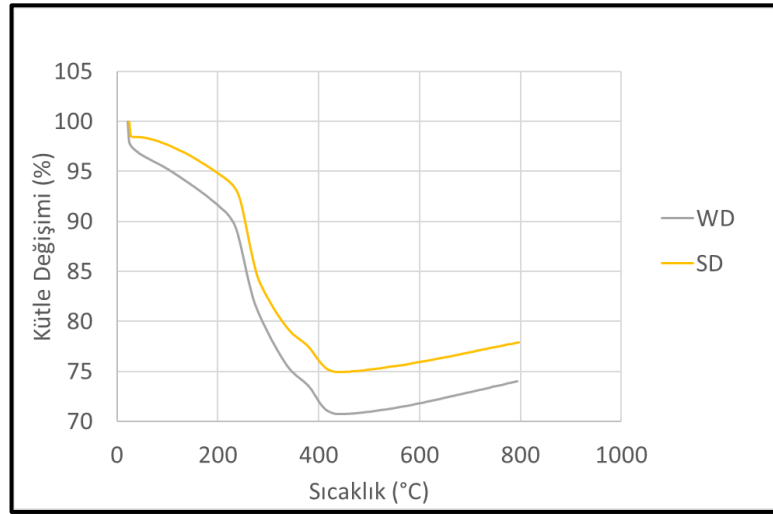


Şekil 5.1: (a) Terletmenin yapıldığı kap ve (b) yüzeyde biriken PEG damlaları.



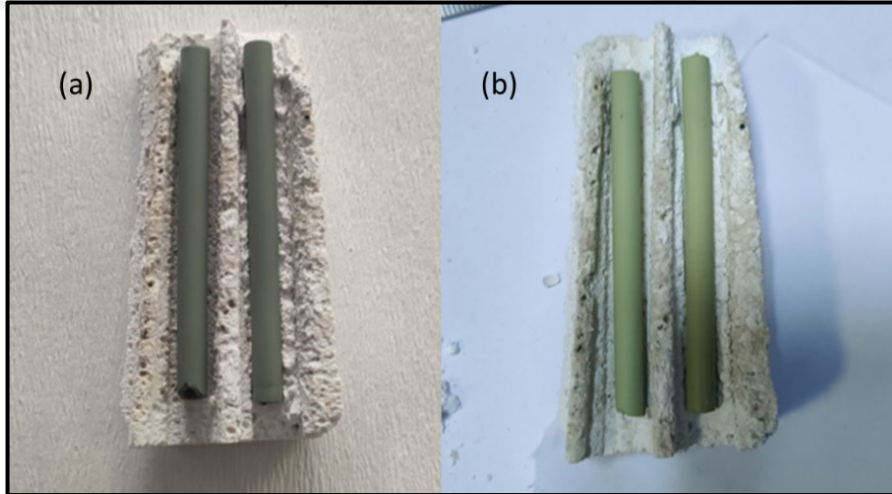
Şekil 5.2: (a) Su debinding prosesi ve (b) yüzen PEG kütlesi.

WD ve SD ekstrüdatları, sinterleme profillerini belirlemek için TGA (debinding işlemlerinden sonra) ile incelenmiştir (Şekil 5.3). Her iki sınıf için de kütle kaybı oranları $\sim 215^{\circ}\text{C}$ 'den önce düşüktür, daha sonra yanma süreci tamamlanana kadar hızlanır. Numunelerdeki polimer içeriğinin hızlı yanması nedeniyle çatlamayı önlemek için bekleme sıcaklığı 210°C olarak seçilmiştir. Her iki türün TGA profilleri aynı sıcaklık aralığında örtüşmektedir, bu nedenle her iki numune türünü aynı anda sinterlemek mümkündür. Ayrıca parti farkı nedeniyle ortaya çıkabilecek soruları da önler.



Şekil 5.3: TG analiz sonucu.

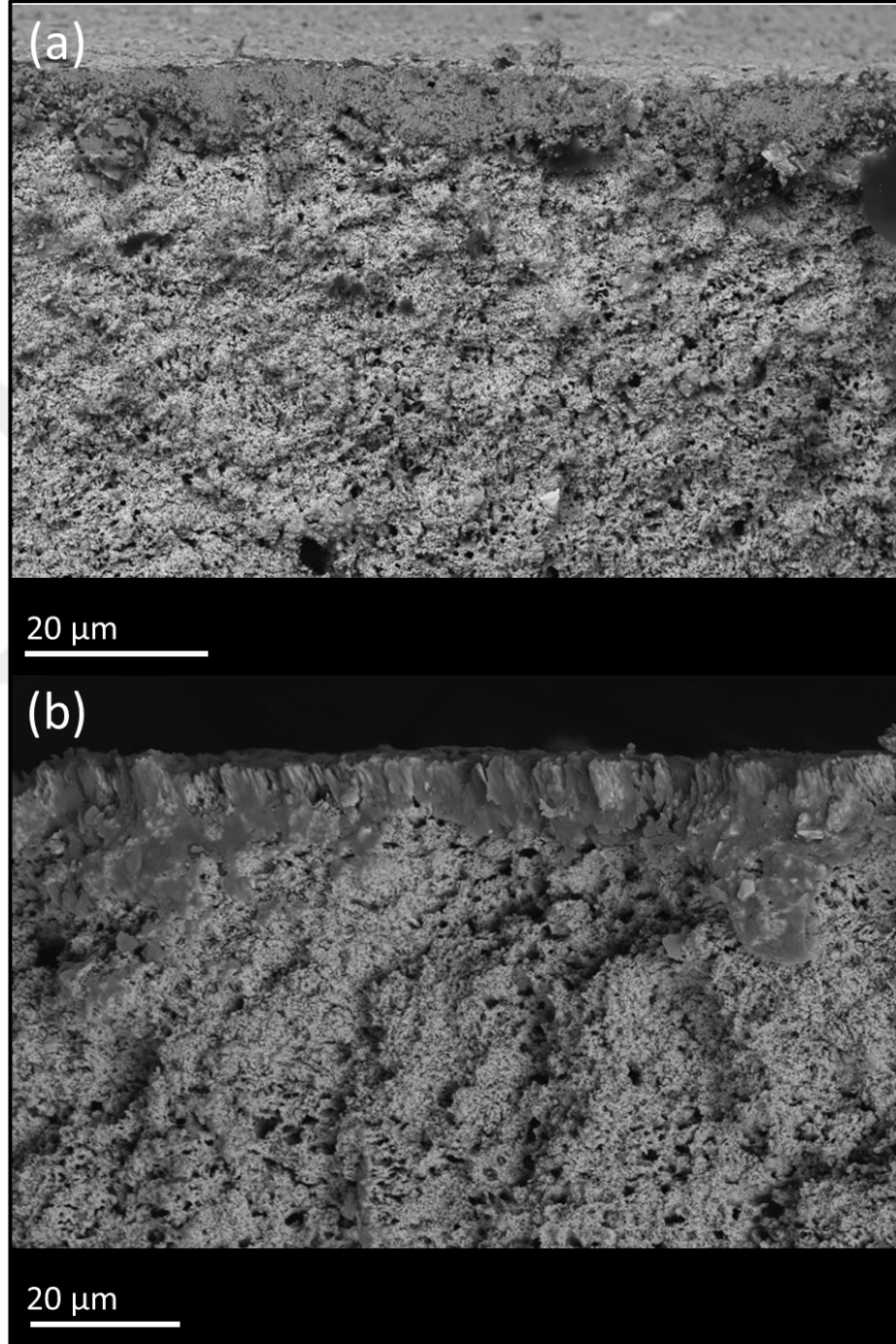
Ön sinterleme çalışmaları, seçilen sinterleme profilinin her iki numune türünün aynı anda sinterlenmesine izin verdiğini doğrulamak için gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.4 yeşil ve sinterlenmiş anot desteklerini göstermektedir. Şekil 5.5'te gösterildiği gibi ön sinterlenmiş numuneler için farklı mikroyapı gözlemlenmiştir.



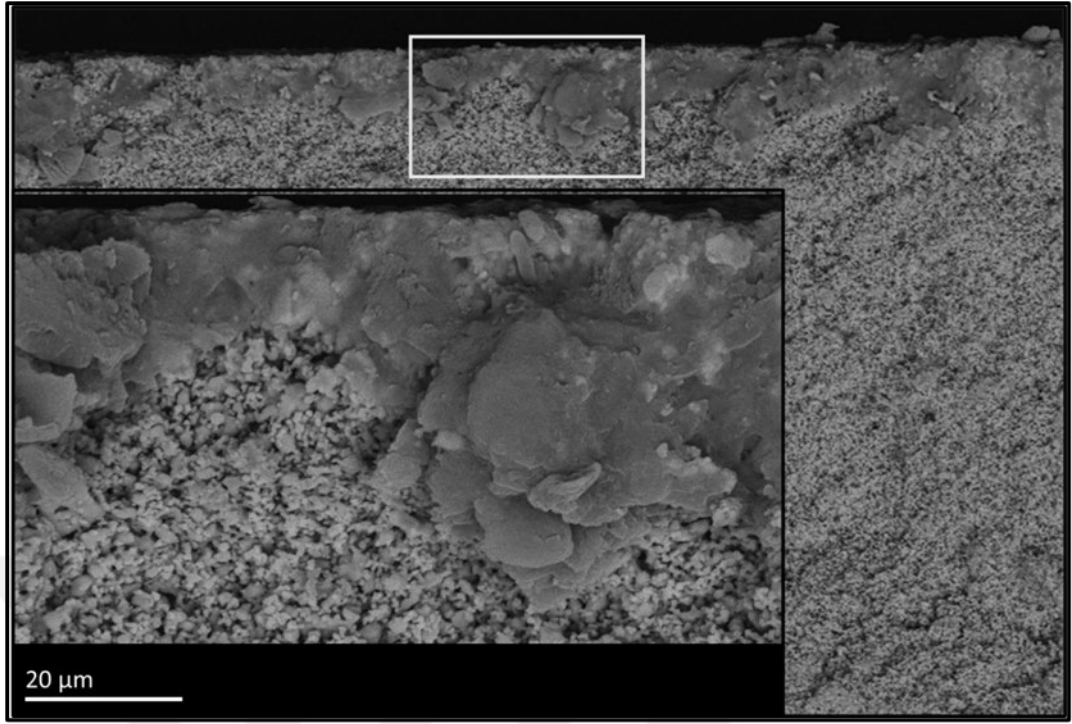
Şekil 5.4: (a) WD (sol) ve SD (sağ) numuneleri pişirme öncesi (b) ön-sinter sonrası.

Debinding yöntemine bağlı olarak, AFL mikroyapısı değişmektedir. Suyla bağlayıcıların uzaklaştırılması sırasında, anot tozu partiküllerinin PEG'in çözünmesi nedeniyle anot destek ağından ayrıldığı ve serbest partiküllerin kendilerini gövde içinde rastgele yeniden yönlendirdiği, ardından pişmemiş destek yapılarının sert bağlı

(polietilen ile) dallarının yüzeylerine tutunduğu tahmin edilebilir. Pulların yönelimi rastgeledir, ancak kısa mesafede tutarlılık gösterir. Buna ek olarak, ekstrüzyon yönüne dik pullar mevcuttur ve ön sinterlenmiş numunelerin mikrograflarında daha belirgindir (Şekil 5.6).



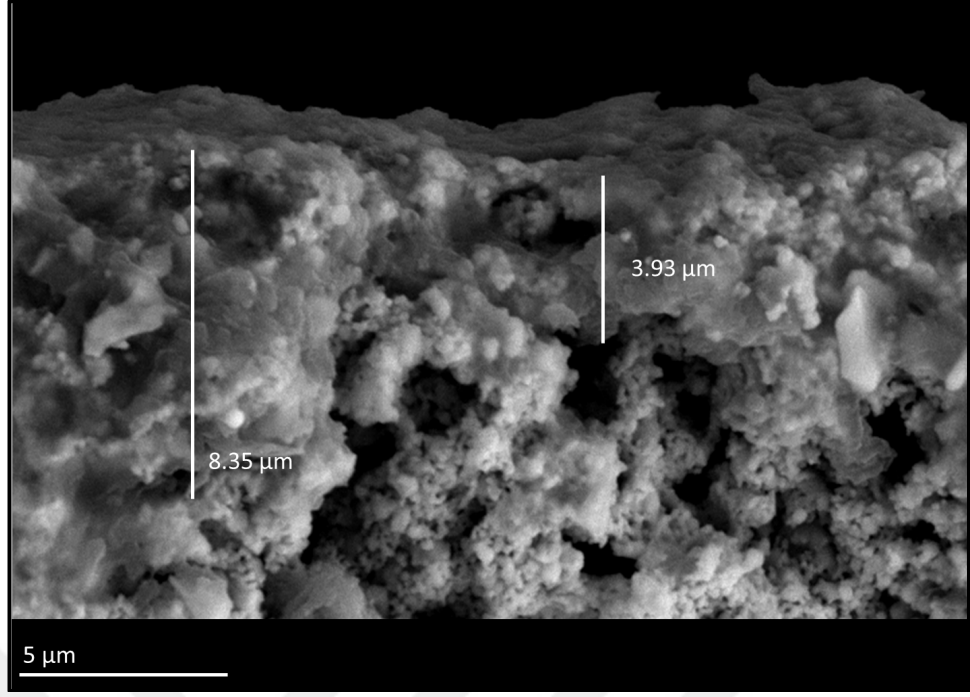
Şekil 5.5: 1000°C’de ön-sinterlenmiş numunelerin kesit görüntüleri: (a) SD ve (b) WD.



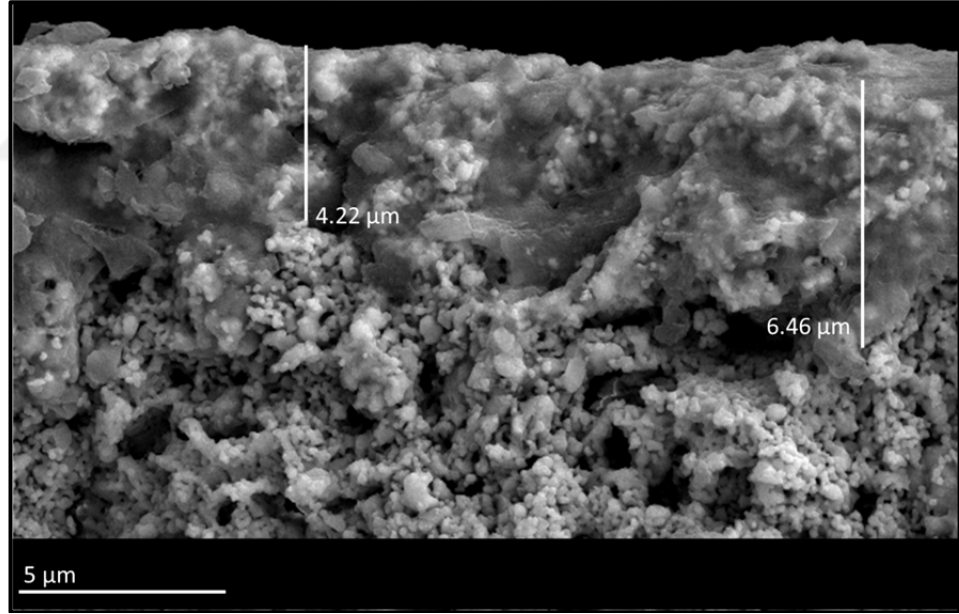
Şekil 5.6: Ekstrüzyon yönüne dik oryantasyonda oluşan pulcukları gösteren kesit görüntüsü.

Bekleme süresi ve sıcaklık uzaklaştırılan kütle miktarı AFL kalınlığı için belirleyici faktörlerdir. AFL kalınlıklarının ve yoğunlaşmanın daha iyi görülebilmesinden dolayı 1200°C’de ön-sinterlenmiş numunelerin SEM yardımı ile AFL kalınlığı belirlenmiştir. Şekil 5.7, Şekil 5.8 ve Şekil 5.9’da verilen bazı SD numunelerinin mikrograflarından görüleceği üzere 1200°C’de SD numuneleri AFL’ler yoğunluk kazanmıştır ve numunelerin kalınlık değerleri kendi içinde değişiklik göstermektedir.

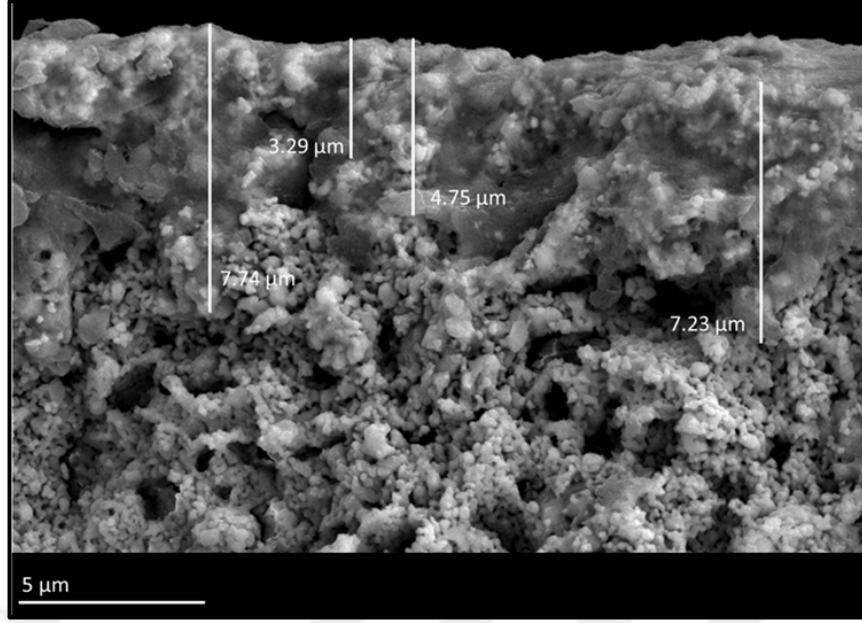
Faklı şartlarda elde edilen numunelerin lokal incelemeleri yapıldığında birbirlerine yakın sonuçların elde edildiği görülmüştür. Şekil 5.7’de görüleceği üzere 40°C’de 5 gün boyunca terleme yoluyla bağlayıcısı uzaklaştırılan numunenin AFL kalınlıklarının 3,93 μm ve 8,35 μm ’dir. Şekil 5.8’de ise üzere 30°C’de 3 gün boyunca terleme yoluyla bağlayıcısı uzaklaştırılan numunenin AFL kalınlıklarının 4,22 μm ve 6,46 μm olduğu görülmektedir. Şekil 5.9’de 20°C’de 3 gün debind edilen numunenin AFL kalınlıklarının 3,29 μm ile 7,74 μm arasında değişmektedir.



Şekil 5.7: 40°C’de 5 gün bekletilmiş SD numunesi.

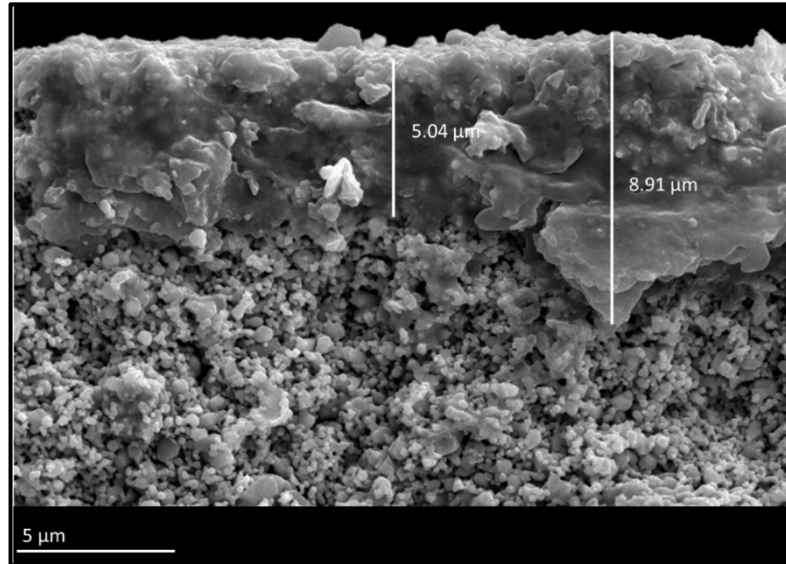


Şekil 5.8: 30°C’de 3 gün bekletilmiş SD numunesi.

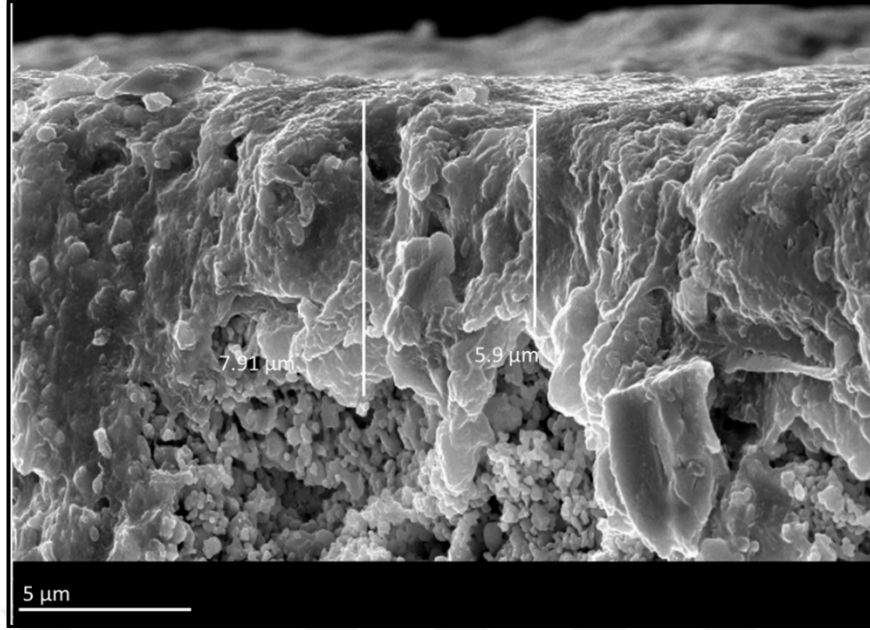


Şekil 5.9: 20°C’de 3 gün bekletilmiş SD numunesi.

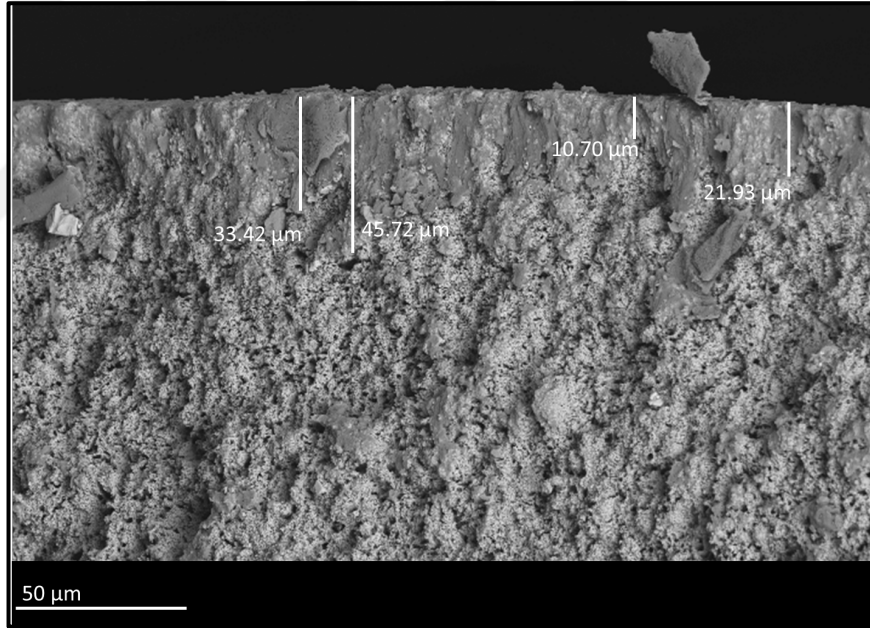
1200°C’de ön-sinterlenmiş bazı WD numunelerinin SEM görüntüleri Şekil 5.10, Şekil 5.11 ve Şekil 5.12’de verilmiştir. SD numunelerine benzer olarak kalınlıklar numunelerin kendi içerisinde değişiklik göstermiştir. 10°C’de 30 dk süre ile debind edilen numunede kalınlık değerleri 5,04 μm ve 8,9 μm iken, 20°C’de 30 dk bekletilmiş numune için 5,9 μm ve 7,91 μm kalınlık elde edilmiştir. 30°C’de 60 dk şartlarında ise kalınlık değerleri 10,70 μm ile 45,72 μm arasında değişmektedir.



Şekil 5.10: 10°C’de 30 dakika bekletilmiş WD numunesi.



Şekil 5.11: 20°C’de 30 dakika bekletilmiş WD numunesi.



Şekil 5.12: 30°C’de 60 dakika bekletilmiş WD numunesi.

SEM görüntülerinden yola çıkılarak elde edilen Tablo 5.1 ve Tablo 5.2’de, pişmemiş numunelerin debinding sonrasındaki kütle kaybı ve ön-sinterlemeden sonra her iki debinding türü için AFL kalınlıklarının sonuçları özetlenmektedir. Yukarıda verilen lokal SEM sonuçlarından elde edilen kalınlıkların tablodaki değerlerle

farklılıklar gösterdiği lokal olarak çekilen mikrografların geneli yansıtmadığı ve yanıltıcı olduğu görülmüştür.

Sıcaklığın artmasıyla birlikte pişmemiş gövdelerdeki ağırlık kaybı artmıştır, bu durum PEG ekstraksiyonunun artan sıcaklıkla birlikte arttığını göstermiştir. Aynı eğilim bekleme süresi için de gözlenmektedir. PEG'in çözünmesi suyun varlığıyla hızlanır, çünkü kinetiği terleme debinding yöntemine kıyasla suyla debinding yönteminde daha hızlıdır.

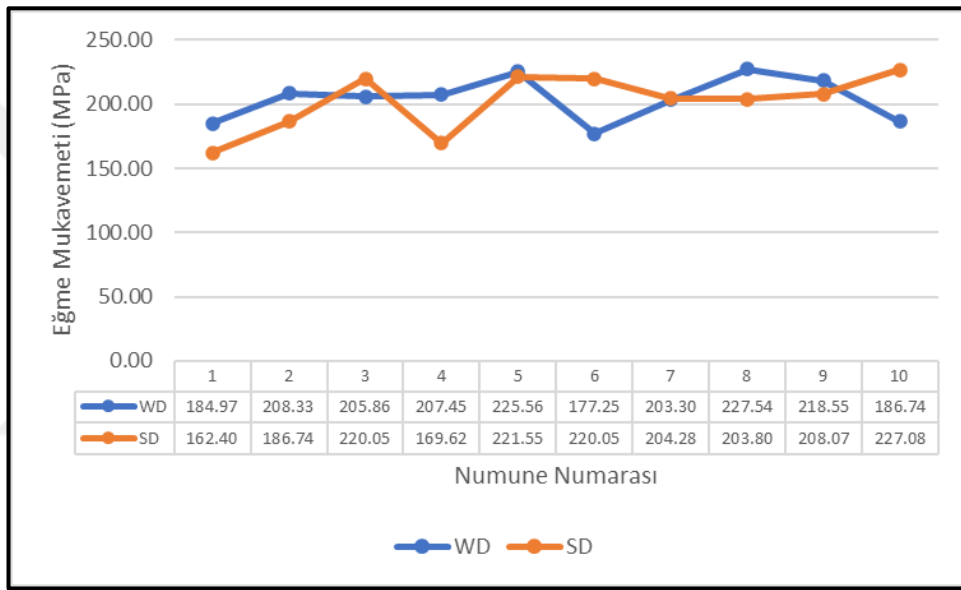
Tablo 5.1: Ön-sinterlenmiş SD numunelerinin AFL tabaka özellikleri.

	40°C				30°C				20°C			
	Kalınlık (mikron)			Ağırlık Kaybı	Kalınlık (mikron)			Ağırlık Kaybı	Kalınlık (mikron)			Ağırlık Kaybı
Zaman (Gün)	ort	max	min	%	ort	max	min	%	ort	max	min	%
3	4.8	16.4	3.3	1.1	4.2	13.6	2.9	0.8	3.3	10.7	2.3	0.6
5	7.3	17.5	4.8	1.6	6.3	14.5	4.3	1.2	5.0	11.5	3.4	0.9
7	8.3	19.3	6.2	2.3	7.1	16.0	5.5	1.5	5.5	12.7	4.4	1.1

Tablo 5.2: Ön-sinterlenmiş WD numunelerinin AFL tabaka özellikleri.

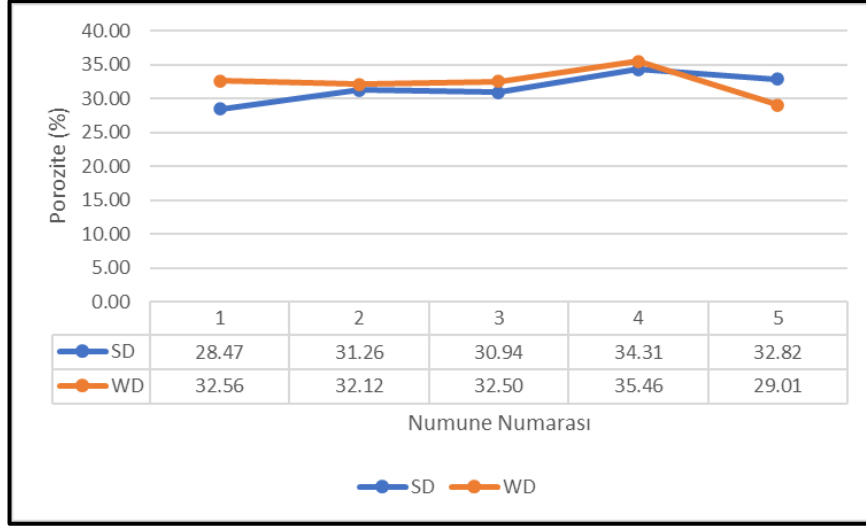
	30°C				20°C				10°C			
	Kalınlık (mikron)			Ağırlık Kaybı	Kalınlık (mikron)			Ağırlık Kaybı	Kalınlık (mikron)			Ağırlık Kaybı
Zaman (dak)	ort	max	min	%	ort	max	min	%	ort	max	min	%
30	14.8	26.7	8.1	3.2	11.3	18.8	5.8	3.0	7.4	10.7	4.9	2.1
45	17.6	29.5	8.8	3.5	12.5	22.2	7.3	3.1	11.5	14.2	6.0	2.8
60	21.5	45.7	10.7	3.9	17.6	28.3	9.9	3.5	16.5	22.6	8.3	3.0
75	28.9	58.2	18.9	4.2	-	-	-	-	19.7	27.2	10.1	3.4

Şekil 5.13'te görülebileceği gibi, WD numuneleri için 204,56 MPa olan ortalama eğme dayanımı 169,93 MPa olan SD numunelerine kıyasla daha yüksektir. Sapma SD numuneleri için daha küçüktür. Geleneksel debinding ile karşılaştırıldığında, WD ve SD mekanizması, daha yüksek PEG ekstraksiyon oranı nedeniyle gövde içinde mikro çatlaklara veya stres değişimlerine neden olabilir ve sinterleme işleminde daha yüksek mekanik degradasyona neden olabilir. Bu durum, homojen olmayan bir seramik gövdenin davranışı olarak düşünülebilir ve eğilme mukavemetlerinin neden literatürde belirtilen 220 ila 354 MPa aralığındaki alt sınıra daha yakın olduğunu açıklayabilir [170]–[173].



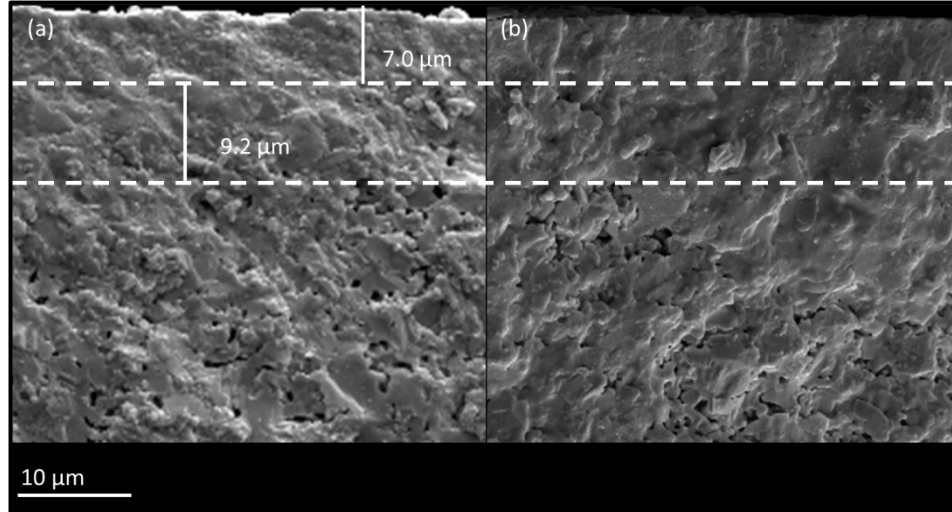
Şekil 5.13: 1400°C’de sinterlenen numunelerin eğme dayanımları.

Gözeneklilik ölçümlerinin verildiği Şekil 5.14’te görüleceği üzere, numunelerin yoğunlaşma davranışı tahmin edilenin aksine debinding yönteminden çok fazla etkilenmemiştir. Ortalama porozite oranları terleme ve su ile bağlayıcı uzaklaştırma işlemine tabi tutulan numuneler için sırasıyla %31,56 ve %32,33’tür ve sadece beşinci WD numunesi bir farklılık göstermektedir. Elde edilen sonuçlar literatürde belirtilen ve optimum porozite aralığı olarak verilen %30-40 sınırları içerisindedir.



Şekil 5.14: 1400°C’de sinterlenen numunelerin porozite grafiği.

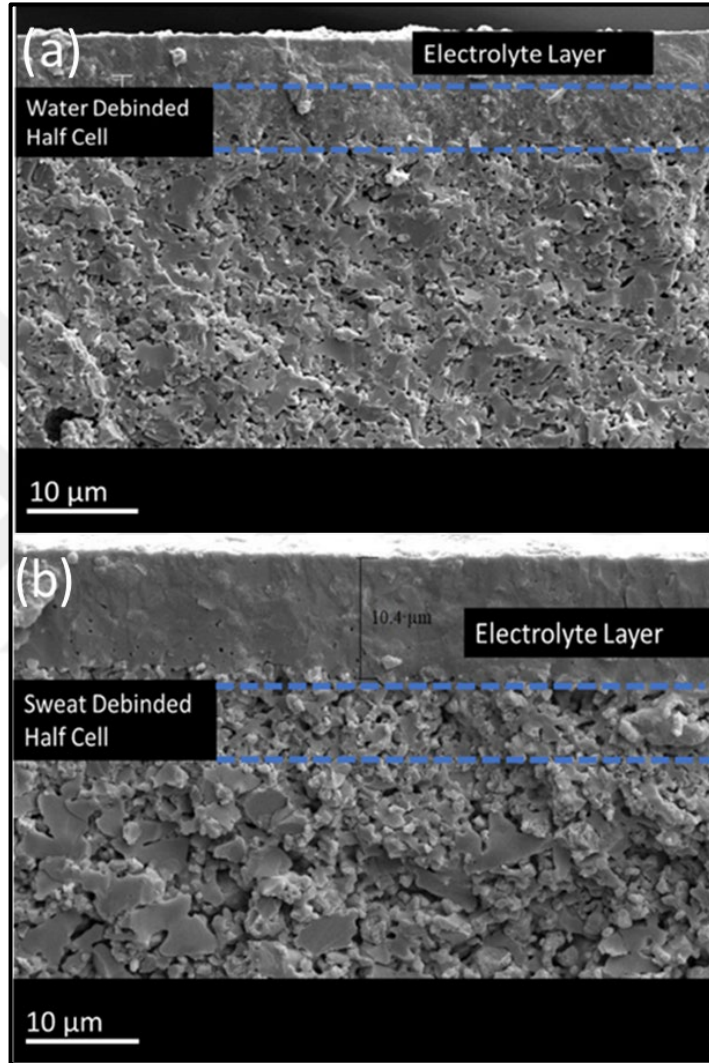
Yarım hücreler Şekil 5.15’te gösterilmiştir. AFL kalınlıkları birbirine yakın olan AFL yoğunluklarında gözle görülür bir fark gözlemlenmemiştir. Her iki tip numune için AFL’nin kalınlığı değişmekte ve maksimum ve minimum değerler arasındaki fark, tüm bekleme süreleri ve bağlayıcı giderme türleri için artan sıcaklıkla birlikte artmaktadır. Ayrıca, daha yavaş difüzyon kinetiği nedeniyle AFL kalınlık değişiminin terle debinding için daha kontrol edilebilir olduğu saptanmıştır.



Şekil 5.15: Yarım hücrelerin kesit görüntüleri: (a) WD ve (b) SD.

Elektrokimyasal performans büyük ölçüde NiO:YSZ oranı, TPB, katman yoğunluğu ve gözenek çapı gibi AFL özelliklerine bağlı olduğundan debinding

türünün performans üzerindeki etkisini değerlendirmek için tam hücre çalışmaları gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Şekil 5.16’da tam hücre üretiminde kullanılan yarım hücre görülmektedir, fark edileceği üzere Şekil 5.16b’de verilen SD yarım hücresinin AFL katmanında lokal yüksek gözeneklilikler ihtiva etmektedir. Bu lokal oluşumların hücre performansları üzerindeki etki edeceği düşünülmektedir.

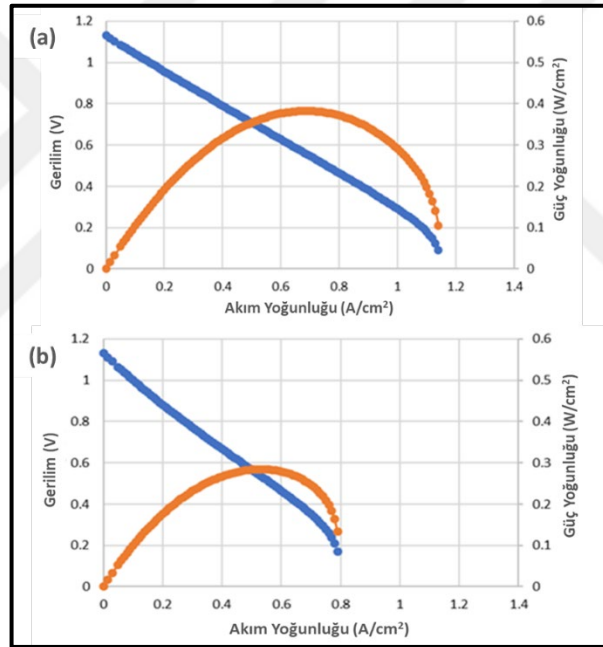


Şekil 5.16: Yarım hücrelerin kesit görüntüleri: (a) WD ve (b) SD.

5.4.2. Performans Karakterizasyonu

Performans testi sonucu Şekil 5.17’de gösterilmiştir, polarizasyon eğrisi 700°C’de elde edilmiştir. Tepe güç yoğunluğu (PPD) SD hücresi için 0,38 W/cm² olarak ölçülürken, WD için 0,29 W/cm²’dir. Performans, literatürde bildirilen

sonuçlarla karşılaştırılabilir ve ortalama bir sonuç olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, AFL'nin hücre performansına katkısı, Timurkutluk ve arkadaşlarının %36 ile %17 arasında performans artışı bildirdiği sonuçlara kıyasla oldukça sınırlıdır [174]. Sınırlı performans katkısının AFL bileşimiyle ilgili olduğu da varsayılmaktadır çünkü NiO/YSZ oranı destek tabakasından farklı değildir. NiO oranı arttıkça hücre performansında artış gözlemlendiği bilinmektedir. Bir dereceye kadar, daha yüksek Ni içeriği Ni partiküllerinin bitişiklik oranının artmasını sağlar, böylece Ni ağının sürekliliği artar ve daha yüksek TBP ile sonuçlanır [175], [176]. NiO'nun Ni'ye indirgenmesi sırasında anodun gözenekliliğinin arttığı, ek gözenekliliğin AFL'deki gazların dağılma oranını artırdığı da bilinmektedir [177]. Bazı çalışmalarda, gözeneklilik AFL'nin NiO içeriği tarafından kontrol edilmektedir [178].



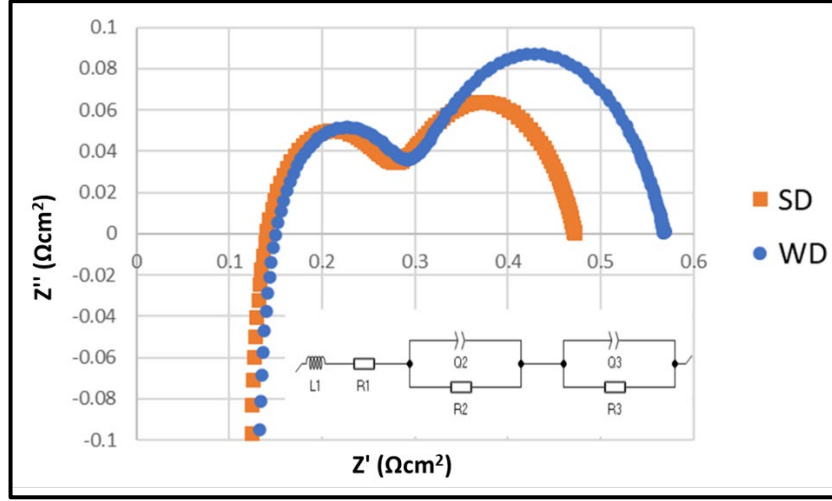
Şekil 5.17: Hücre performans sonuçları: (a) SD anot ve (b) WD anot.

AFL özelliklerinin optimizasyonu, ideal gaz difüzyonu ve TPB uzunluğu elde etmek ve mümkün olan en iyi performansı elde etmek için gözeneklilik, gözenek boyutu ve dağılımı, partikül boyutu ve dağılımı, Ni ve YSZ (veya diğer malzeme türleri) hacminin hassas kontrolünü gerektiren titiz bir çalışmadır [174], [179]–[181].

WD numunesinin AFL yoğunluğu nispeten daha yüksektir (Şekil 5.16), SD numunesinin görece daha gözenekli AFL'si daha yüksek hücre performansına sebep olmuştur. SD hücresinin AFL'sinde partikül boyutu daha küçük ve yüzey alanı daha

yüksek olduğu için gaz difüzyonunun daha kolay gerçekleştiği yine bu sebeplerden dolayı TPB'nin daha yüksek olduğu düşünülmektedir. WD hücresinin konsantrasyon polarizasyonunun daha yüksek olduğu düşünülmüş ve doğrulamak için EIS analizi gerçekleştirilmiştir. Konsantrasyon polarizasyon katkısını belirlemek için farklı yöntemler kullanılabilir. Anodik limit akımlarının hücre performansı üzerindeki etkisini anlamak için Yoon ve diğerleri ile Wang ve diğerleri tarafından polarizasyon modeli kullanımı önerilmiştir. Polarizasyon modeline kıyasla EIS de güçlü bir araçtır ve eşdeğer devre modeli doğru bir şekilde belirlenirse nispeten daha az karmaşıktır [182]–[184]. Bu nedenle, analiz için EIS yöntemi tercih edilmiştir.

Şekil 5.18'deki empedans spektrumu, toplam alana özgül direncin (ASR) WD numunesi için daha yüksek olduğunu göstermektedir. WD numunesinin düşük frekans bölgesinde oluşan yayı SD'den daha büyüktür ve düşük frekanslı bölge ile ilgili mekanizmaların hücre performansları için belirleyici faktör olabileceğini düşündürmektedir. Bessler ve diğerlerinin belirttiği gibi, bu karakteristik frekans aralığı (düşük frekans), büyük ölçüde gaz difüzyon empedansının hakim olduğu gaz konsantrasyon polarizasyonuna tekabül eder [185]. Her iki hücre için de katot katmanlarına kıyasla daha kalın anot destekleri kullanıldığından ve EIS ölçümlerinde katot tarafında %100 O₂ kullanıldığından, katodik konsantrasyon katkısını ihmal etmek mümkündür [186], [187]. Şekil 5.18'de gösterilen eşdeğer devre modeli kullanılarak çıkarılan fit parametreleri Tablo 5.3'te listelenmiştir. Düşük frekans bölgesinde oluşan yaylar (R3/Q3 çifti) anodik konsantrasyonlara atfedilir, WD direnci (0,274 $\Omega \cdot \text{cm}^2$) beklendiği üzere SD'ye (0,191 $\Omega \cdot \text{cm}^2$) kıyasla daha yüksek direnç gösterir. Timurkutluk ve arkadaşlarının belirttiği üzere hücre performansının AFL gözenekliliği ile ilişkili olduğu görülmüştür [174], [180]. Ayrıca, AFL bileşiminin hücre performansları üzerinde dolaylı olarak etkili bir özellik olduğu da bildirilmektedir [178], [188]. Ancak bu çalışmada AFL bileşimi en başta kullanılan anot destek bileşimi ile aynı olduğundan bu etki gözlemlenmemiştir.



Şekil 5.18: WD ve SD tam hücrelerinin EIS sonucu (700°C ve 0,15 A/cm²).

EIS sonuçları, WD hücresindeki performans düşüşünün, TPB ve anot tarafındaki gaz difüzivitesini eş zamanlı olarak etkileyen düşük gözeneklilikle ilişkili olduğunu desteklemektedir. Sonuç olarak, konsantrasyon polarizasyonu ile birlikte daha yüksek aktivasyon polarizasyonu gözlenmiştir. Karşılaştırılabilir şekilde, SD hücresi WD'den daha iyi performans göstermiştir, ancak AFL varlığının katkısı her iki tip hücre için de nispeten sınırlıdır.

Tablo 5.3: Fit parametreleri.

Devre Bileşeni	Birim	SD	WD
L1	H	3,20E-08	3,60E-08
R1	Ohm	0,114	0,121
Q2	F.s ^(a-1)	1,21E-03	1,03E-03
a2		0,705	0,712
R2	Ohm	0,168	0,173
Q3	F.s ^(a-1)	0,059	0,063
a3		0,729	0,709
R3	Ohm	0,191	0,274

AFL'deki malzemelerin partikül boyutu anot desteğinde kullanılanlarla aynıdır. Performansı optimize etmek için AFL'lerde anot desteklerinden daha küçük parçacık

boyutuna ve farklı gözeneklilik oranı ile gözenek boyutuna sahip malzemeler kullanmak mantıklıdır. Ancak bu çalışmada kullanılan yöntemlerin doğası gereği partikül boyutunu ayarlamak mümkün değildir. Dolayısıyla, AFL'nin etkisi beklentilerimizden daha düşük çıkmıştır.

5.5. Sonuçlar

Boru şeklindeki KOYH'lerin üretiminde iki farklı debinding mekanizması kullanılmış ve bunların hücre performansı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Elektrokimyasal bakış açısından terleme ile debinding yöntemi daha iyi performans gösterirken, suyla debinding yöntemi mekanik özellikler bakımından daha iyi performans göstermiştir. Bekleme sıcaklığı ve süresini kontrol ederek katman kalınlığını ayarlamak mümkün olduğu görülmüştür.

Her iki yöntem de seramik proses alanında ilginç sonuçlar ortaya koymaktadır, çünkü sinterlenmemiş gövdenin içindeki PEG'in çıkarılmasıyla mikroyapıdaki değişikliklerin mümkün olduğu görülmüştür. Mikroyapıda gerçekleştirilen bu alterasyonlar ile AFL oluşturulmuştur. Bununla birlikte, AFL'nin performansa etkisi oldukça sınırlı olmuş ve beklentilerin altındadır. WD hücresi yüksek aktivasyon ve konsantrasyon polarizasyonundan muzdariptir.

Oluşturulan AFL tek başına hücre performansını artırmak için yeterli değildir, ancak SD için hücre performansını artırmak amacıyla nanokatalizörlerin infiltrasyonu için gözenekli bir iskele olarak kullanılabilir. Gözenekli iskeletlerin uygulanması ek kaplama adımları gerektirmektedir ve terle debinding kullanımı bu ek kaplama ve sinterleme adımını ortadan kaldırabilir. Bu nedenle, infiltrasyon tekniği ile birlikte terlemeyle bağlayıcı giderme yöntemini kullanarak üretim maliyetini düşürmek mümkündür.

Proseslerin tamamlanması için gereken süre açısından, su ile debinding yöntemi endüstriyel üretim için uygundur. Bununla birlikte, terleme mekanizması için gereken ayıklama süresi, termal veya solvent debinding ile karşılaştırıldığında oldukça uzundur ve bu nedenle terleme ile bağlayıcı uzaklaştırılması endüstriyel üretim için daha az tercih edilir olacaktır.

6. KATOT AKTİVASYON KAYIPLARININ İNCELENMESİ

HEB malzemesinin katot tarafında kullanılması ile gerçekleşen aktivasyon kayıplarındaki azalmanın detaylı incelenmesi amacıyla Gevşeme Sürelerinin Dağılımı (Distribution of Relaxation Times, DRT) yöntemi ile analizler gerçekleştirilmiştir. KOYH’indeki katodik süreçler detaylandırılmış ve performansa etki eden parametreler ayrıştırılmıştır.

6.1. Gevşeme Sürelerinin Dağılımı Yöntemi

DRT kavramı 1907 yılında ilk kez Schweidler tarafından ortaya atılmış [189], [190] ve 1959 yılında Wagner tarafından daha da geliştirilmiştir [190], [191]. 2000 yılına kadar, çoğunlukla dielektrik malzemeler için [192]–[195] Empedans spektrumlarının (IS) DRT ile incelenmesini içeren az sayıda yayın mevcuttur [192–194]. 2002 yılında Schichlein, tek bir düzlemsel katı oksit yakıt hücresinin EIS spektrumlarından DRT’yi hesaplamak için bir metodoloji yayınlamıştır [190], [196]. DRT yönteminin, gözenekli KOYH elektrotlarında oldukça yakın zaman sabitlerine sahip süreçleri çözebileceğini ve elektrokimyasal reaksiyonlar ve taşınım hakkında daha net bir fikir sağlayabileceğini göstermiştir [196].

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), KOYH gibi karmaşık elektrokimyasal sistemleri çözümüleme konusunda en umut verici yöntemlerden biridir [197], [198]. Genellikle elde edilen empedans spektrumları, bir eşdeğer devre tarafından temsil edilen bir matematiksel bir modelin fonksiyonunun Karmaşık Doğrusal Olmayan En Küçük Kareler (KNOK) yaklaşımı ile fitlenmesi analiz edilir [199]. Bu durumda, eşdeğer devre modeli, hücrenin genel polarizasyon kaybına katkıda bulunan polarizasyon süreçlerinin gerçek sayısı hakkında herhangi bir bilgi olmaksızın önceden tanımlanmalıdır. Bu, benimsenen model ve elde edilen sonuçlar için ciddi bir belirsizliğe yol açar [200].

Bu dezavantajı aşmak için, empedans spektrumlarını analiz etmek üzere Leonide tarafından alternatif bir yaklaşım geliştirilmiştir. Tahmin yoluyla bir EDM

kullanılmaktansa DRT analizleri sonucunda çıkarılacak ya da ayrıştırılacak reaksiyon mekanizmalarının sayısına ve türüne göre belirlenecek EDM kullanılması fikri ortaya atılmıştır [200]. Böylelikle EIS sonuçlarının değerlendirilmesi sırasında EDM kaynaklı hatalar minimuma indirilmiştir. Bu yaklaşımla Leonide, eşdeğer devre modeli (EDM) ve fitting algoritması için optimal başlangıç parametreleri, gevşeme sürelerine karşılık gelen dağılım fonksiyonlarının hesaplanması ve analiz edilmesi yoluyla empedans tepkilerinin önceden tanımlanmasını gerçekleştirmiştir [200], [201].

Empedans spektrumu $Z(\omega)$ ile DRT $\gamma(\tau)$ arasındaki ilişki, doğrusallık, nedensellik ve zaman değişmezliği kriterlerini karşılayan herhangi bir geçerli empedans spektrumu için geçerli olan Denklem 6.1 ile verilir [190], [201]. "Kapasitif", yani seri bağlı sonsuz sayıda RC elemanı gibi görünmesine rağmen, denklem 2009 yılında Schönleber tarafından türetildiği gibi kapasitif süreçlerle sınırlı değildir [190], [201].

$$Z(\omega) = R_0 + Z_{\text{pol}}(\omega) = R_0 + \int_0^{\infty} \frac{\gamma(\tau)}{1 + j\omega\tau} d\tau \quad (6.1)$$

DRT'nin hesaplanması, Denklem 6.1'in gerekli inversiyonu kötü konumlanmış (ill-posed) bir problem (Fredholm integrali) olduğu için kolay değildir [190], [193], [201]–[204]. Veri ekstrapolasyonu ve filtreleme zordur ve son derece yüksek kaliteli empedans verileri gerektirir [205]. Ancak deneysel şartlarda mükemmel EIS ölçümleri elde etmek her zaman mümkün değildir. Bu nedenle, bahse konu sorunların üstesinden gelmek için Sonn, birkaç yıl sonra Tikhonov düzenlemesi ile birleştirilmiş bir fitleme yaklaşımı uygulamıştır [199]. Weese tarafından ilgili çalışma "Ftikreg" kaynak kodu ile yayınlanmıştır.

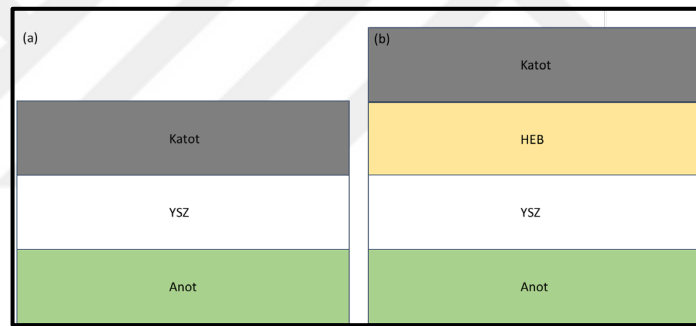
Benzer olarak, Tikhonov düzenlemesi tabanlı DRT-Tools yazılımı, Ciucci grubu tarafından yayınlanmıştır [206]. DRT hesaplaması, DRT'nin temsil edilen frekans aralığı, hesaplamada dikkate alınan empedans değerlerinin sayısı ve düzenlilik parametresi λ dahil olmak üzere çeşitli girdi değerlerini içerir. Bu değerler, DRT hesaplaması için kalıntıların değerlendirilmesine ve kullanıcının deneyimine dayanmaktadır. Düzenlilik parametresi λ , DRT'yi düzgünleştirdiği ve yapay pikleri önlediği için özellikle önemlidir. Her bir empedans verisi seti için en uygun düzensileştirme parametresi değerini belirlemek çok önemlidir. Bir kez belirlendikten

sonra, bu setteki tüm empedans eğrileri için aynı düzenleme parametresi değerinin kullanılması son derece önemlidir [190], [206].

6.2. Yöntemler

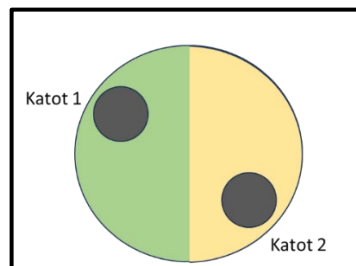
6.2.1. Düzlemsel Hücrelerin Ölçüme Hazırlanması

Düzlemsel hücreler Ekoseramik LTD tarafından sağlanmıştır. Dairesel formdaki hücrenin yarısında sadece YSZ elektrolit diğer yarısında ise üst üste kaplanmış YSZ/HEB çift elektrolit (Şekil 6.1) bulunmaktadır. Şekil 6.2’de görüleceği üzere hücrelerin katotları iki parça halinde kaplanmıştır. Hücrelerdeki elektrolit konfigürasyon farkının yüksek doğrulukla ölçülebilmesi için ölçüm şartlarının eşit düzeyde gerçekleştirilebilmesi için bu tasarım seçilmiştir.



Şekil 6.1: Hücrelerin katman sıralamasını gösteren şematik: (a) SE ve (b) DE.

Hücre üzerinde her iki konfigürasyonun katotuna ayrı bağlantılama yapılmıştır. Anot tarafında ise tek bir bağlantı vardır. Hücre ölçümleri sırasında katotlardan birinin bağlantısı pasif hale getirilerek diğer katot üzerinden ölçüm alınmıştır.



Şekil 6.2: EIS analizinde kullanılan hücrenin şematigi.

6.2.2. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi ve DRT Analizleri

Eşdeğer devre modeli oluşturulması için EIS sonuçları ilk önce DRT yöntemi ile incelenmiştir. Farklı şartlar altında (farklı sıcaklık, farklı kısmi gaz basınçları, OCV ve farklı yük altındaki şartlarda) EIS ölçümleri gerçekleştirilmiştir. 1 Mhz ve 0,1 Hz Frekans aralığında taramalar gerçekleştirilmiştir. İnceleme ve ayrıştırma işlemleri Leonide tarafından ortaya konulan yöntem baz alınarak gerçekleştirilmiştir [199], [200].

Kısmi oksijen basıncının değişiminin hücre üzerindeki etkilerini görmek için, H₂O ve H₂ kısmi basınçları sırasıyla 0,62 atm ve 0,38 atm'de sabit tutularak 0,01, 0,02, 0,04 ve 0,21 atm kısmi oksijen basınçlarında EIS ölçümleri yapılmıştır.

H₂ ve H₂O kısmi basınçlarının etkisi incelemek için katot tarafında 0,21 atm sabit pO₂ koşullarında farklı H₂ ve pH₂O değerlerinde ölçüm yapılmıştır. Kullanılan gaz kompozisyonları Tablo 6.1'de verilmiştir. Nem ve hidrojen gazının oranı değiştirilerek difüzyon kaynaklı değişimler gözlemlenmek istenmiştir. Bunlara ek olarak sıcaklık değişiminin etkisini görmek amacı ile 600 ve 750°C arasında 50°C adımlarla ölçüm yapılmıştır. Değişen her parametre ile birlikte farklı kayıpların incelenmesi sağlanmıştır. Bu noktaya kadar yapılan EIS ölçümleri açık devre geriliminde gerçekleştirilmiştir.

Tablo 6.1: Analizlerde kullanılan kısmi basınç değerleri.

Amaç	pH _{2,an} / atm	pH ₂ O _{an} / atm	pN _{2,an} / atm
Parametre a'nın belirlenmesi	0,80	0,20	0,00
	0,40	0,20	0,40
	0,20	0,20	0,60
	0,05	0,20	0,75
Parametre b'nin belirlenmesi	0,60	0,40	0,00
	0,60	0,20	0,20
	0,60	0,12	0,28
	0,60	0,04	0,36

Hücrelerin yük altındaki davranışlarının incelenmesi için 0,6 A/cm², 1 A/cm², 1,8 A/cm², 2,2 A/cm², 3,0 A/cm² ve 3,2 A/cm² akım yoğunluklarında 750°C sıcaklıkta

ve O₂, H₂O ve H₂ kısmi basınçları sırasıyla 0,21 atm, 0,60 atm ve 0,40 atm olan şartlarda gerçekleştirilmiştir. Elde edilen EIS sonuçları DRT-Tools yazılımı kullanılarak analiz edilmiştir.

6.2.3. Aktivasyon Kayıplarına Ait Parametrelerin Ayırıştırılması

Aktivasyon polarizasyonu, üç farklı fazın - iyonik, elektronik ve gaz - bulunduğu noktada meydana gelen elektrokimyasal enerji kaybını ifade eder. Bir reaksiyonun kendiliğinden gerçekleşmesini engelleyen enerji bariyerini aşmak için bir aktivasyon enerjisi gereklidir. Sıcaklık arttıkça, reaktanların gerekli aktivasyon enerjisini kazanma olasılığı da artar ve bu da aşırı potansiyelleri azaltır. Çoğu model Butler-Volmer denklemini kullanarak anot ve katot için aktivasyon polarizasyonunu ayrı ayrı hesaplar.

$$j = j_{0,el} \left[\exp \left(\alpha_{el} \frac{n_e F \eta_{act,el}}{RT} \right) - \exp \left(-(1 - \alpha_{el}) \frac{n_e F \eta_{act,el}}{RT} \right) \right] \quad (6.2)$$

Bu bağlamda, $j_{0,el}$ kısmi basınç ve sıcaklığa bağlı olan anot/katot değişim akım yoğunluğunu temsil eder. n_e değişim elektron sayısı, α_{el} görünür yük transfer katsayısı ve $\eta_{act,el}$ elektrotun aktivasyon aşırı potansiyelidir. Yük aktarım katsayısı, pozitif veya negatif bir aşırı potansiyel uygulandığında aktivasyon enerji bariyerinin simetrisini gösterir. Daha önceki modeller genellikle doğrusal bir ilişki veya Tafel denklemi kullanarak Butler-Volmer denklemine yaklaşmıştır, ancak bu büyük sapmalara yol açabilir. Bir başka yaygın basitleştirme de yük aktarım katsayısını 0,5 olarak tahmin etmektir, ancak bu değer yalnızca model geometrilerden belirlenmiştir ve yüksek performanslı elektrot yapıları için doğru olmayabilir.

Anot ve katotun değişim akımı yoğunluklarının kısmi basınç ile olan bağımlılığı için üstel bir ilişkinin oluşu kabul edilir ve Arrhenius tipi bir sıcaklık bağımlılığını içeren yarı ampirik denklemler kullanılarak tanımlanır.

$$j_{0,an} = \gamma_{an} \left(\frac{p_{H_2,an}}{P} \right)^a \left(\frac{p_{H_2O,an}}{P} \right)^b \exp \left(-\frac{E_{act,an}}{RT} \right) \quad (6.3)$$

$$j_{0,cat} = \gamma_{cat} (pO_{2,cat})^m \exp \left(-\frac{E_{act,cat}}{RT} \right) \quad (6.4)$$

Denklemlerdeki ön faktörler, üsler ve aktivasyon enerjileri bilinmemektedir ve belirlenmeleri gerekmektedir. Üslerin belirlenmesi özellikle zordur ve çoğu durumda m değeri 0,25 olarak tahmin edilir. a ve b üslerinin doğru bir şekilde belirlenmesi yalnızca simetrik hücreler için mümkün olmuştur ve asimetrik hücreler için yalnızca basitleştirilmiş yaklaşımlar mevcuttur.

Aktivasyon aşırı potansiyelinin tahminlerini daha güvenilir hale getirmek için a ve b üsleri ayrı ayrı belirlenmesi tercih edilmiştir. Su ve hidrojen kısmi basınçlarının bağımsız olarak değişmesini sağlamak için gaz karışımına belirli bir miktarda inert gaz (nitrojen) eklenmiştir. Anottaki aktivasyon polarizasyonunun direnci, pH_2O_{an} veya $pH_{2,an}$ 'ın bir fonksiyonu olarak açık devre koşulları altında empedans ölçümlerinden deneysel olarak belirlenebilir. Değişim akım yoğunlukları ve direnç arasındaki ilişki, aktivasyon polarizasyonunun direncini aktivasyon aşırı potansiyeli ile olan ilişkisi Denklem 6.5 ve Denklem 6.6'dan türetilebilir.

$$\left. \frac{d\eta_{act,el}}{dj} \right|_{j=0} = \frac{RT}{2F \cdot j_{0,el}} = R_{act,el} \quad (6.5)$$

$$j_{0,el} = \frac{1}{R_{act,el}} \cdot \frac{RT}{2F} \quad (6.6)$$

Denklem 6.6'nın empedans analizlerinden elde edilen verilere fitlenmesiyle ve Denklem 6.3'ün da yardımı sayesinde a ile b parametreleri ayrı ayrı belirlenebilir. $R_{act,an}(pH_{2,an})$ ve $R_{act,an}(pH_2O_{an})$ dirençleri, çift logaritmik ölçekte hidrojen/su kısmi basıncının bir fonksiyonu çizilip eğim değerlerinden a ve b değerleri elde edilir.

Benzer şekilde, m parametresi de katotta değişen oksijen kısmi basınçları ile açık devre empedans ölçümlerinden elde edilen veriler kullanılarak belirlenebilir.

Denklem 6.3 ve 6.4'teki γ_{an} ve γ_{cat} , $E_{act,an}$ ve $E_{act,cat}$ parametreleri açık devre empedans ölçümlerinden belirlenmelidir. Anodik ve katodik değişim akım yoğunluklarının aktivasyon enerjileri ($E_{act,an}$ ve $E_{act,cat}$), sıcaklığın (600-750°C) bir fonksiyonu olarak anot ($R_{act,an}(T)$) ve katot ($R_{act,cat}(T)$) aktivasyon polarizasyon dirençlerinden elde edilir.

Bilinmeyen B_{el} ve $E_{act,el}$ parametrelerini belirlemek için, EIS sonuçlarının fitlenmesi ile elde edilen $R_{2A}(T) + R_{3A}(T) = R_{act,an}(T)$ ve $R_{2C}(T) = R_{act,cat}(T)$ dirençleri Arrhenius denkleminde (Denklem 6.7) fitlenir. B_{an} ve B_{cat} ile $E_{act,an}$ ve $E_{act,cat}$ fitlenerek çıkartılabilir.

$$R_{act,el}(T) = B_{el} \exp \left(\frac{E_{act,el}}{RT} \right) \quad (6.7)$$

Denklem 6.3 ve 6.4, Denklem 6.7 ile birleştirildiğinde, değişim akımı yoğunluklarının sıcaklığa bağlı ön faktörleri, γ_{an} ve γ_{cat} Denklem 6.8 ve 6.9 kullanılarak hesaplanabilir.

$$\gamma_{an}(pH_{2,an})^a (pH_2O_{an})^b \equiv \frac{RT}{2FB_{an}} \quad (6.8)$$

$$\gamma_{cat}(pO_{2,cat})^m \equiv \frac{RT}{2FB_{cat}} \quad (6.9)$$

Yük transfer katsayıları α_{an} ve α_{cat} aktivasyon aşırı potansiyelinin akıma bağlı davranışını etkiledikleri için yük altında empedans ölçümleri ile belirlenmiştir. Bu ölçümler yüksek verimde yakıt kullanımı sırasında, $pO_{2,cat} = 0,21$ atm (hava) ve 750°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Yük akımı yoğunluğu $3,2 \text{ A/cm}^2$ 'ye kadar kademeli olarak artırılmıştır.

Akıma bağlı aktivasyon aşırı potansiyelini hesaplamak için, $\eta_{act,el}(j)$ fonksiyonu j elektrik akım yoğunluğuna göre integrali alınmalıdır. $dR_{act,an}(j)$ ve $dR_{act,cat}(j)$, ölçümlerden elde edilerek ve $f(x_{an})$ ve $f(x_{cat})$ polinomları ile fitlenmelidir.

$$dR_{act,an}(j) = \frac{d\eta_{act,an}(j)}{dj} = f(x_{an}) \quad (6.10)$$

$$dR_{act,cat}(j) = \frac{d\eta_{act,cat}(j)}{dj} = f(x_{cat}) \quad (6.11)$$

Polinom denklemi üzerinde gerekli integral çözümleri gerçekleştirildikten sonra ölçümlerdeki akım yoğunluklarına karşılık gelen aktivasyon aşırı potansiyelleri

hesaplanabilir. İntegrasyon sonrasında elde edilecek eşitliğe örnek olması açısından aşağıdaki denklemler verilmiştir:

$$\eta_{act,an}(j) = aj^q - bj^{q-1} + \dots + C_{an} \quad (6.12)$$

$$\eta_{act,cat}(j) = aj^q - bj^{q-1} + \dots + C_{cat} \quad (6.13)$$

$\eta_{act,el}(j = 0 \text{ için}) = 0$ sınır koşulu nedeniyle C_{an} ve C_{cat} integral sabitlerinin her ikisi de sifıra eşit olacaktır. Her iki elektrotun Butler-Volmer denklemi daha sonra $j(\eta_{act,el})$ verilerine fitlenir. Hesaplanan aşırı potansiyellerin akım yoğunluklarının bir fonksiyonu olarak çizilmesi sonrasında fit sonucu elde edilen grafiğin doğrusal bölgesinin eğiminden yük transfer katsayıları, α_{an} ve α_{cat} , belirlenebilir.

Çalışmanın kalan kısmında, ikinci elektrolitin katot tarafında olması ve katodik süreçlere etkisinin incelenmesi amacıyla katodik süreçlere odaklanılmıştır.

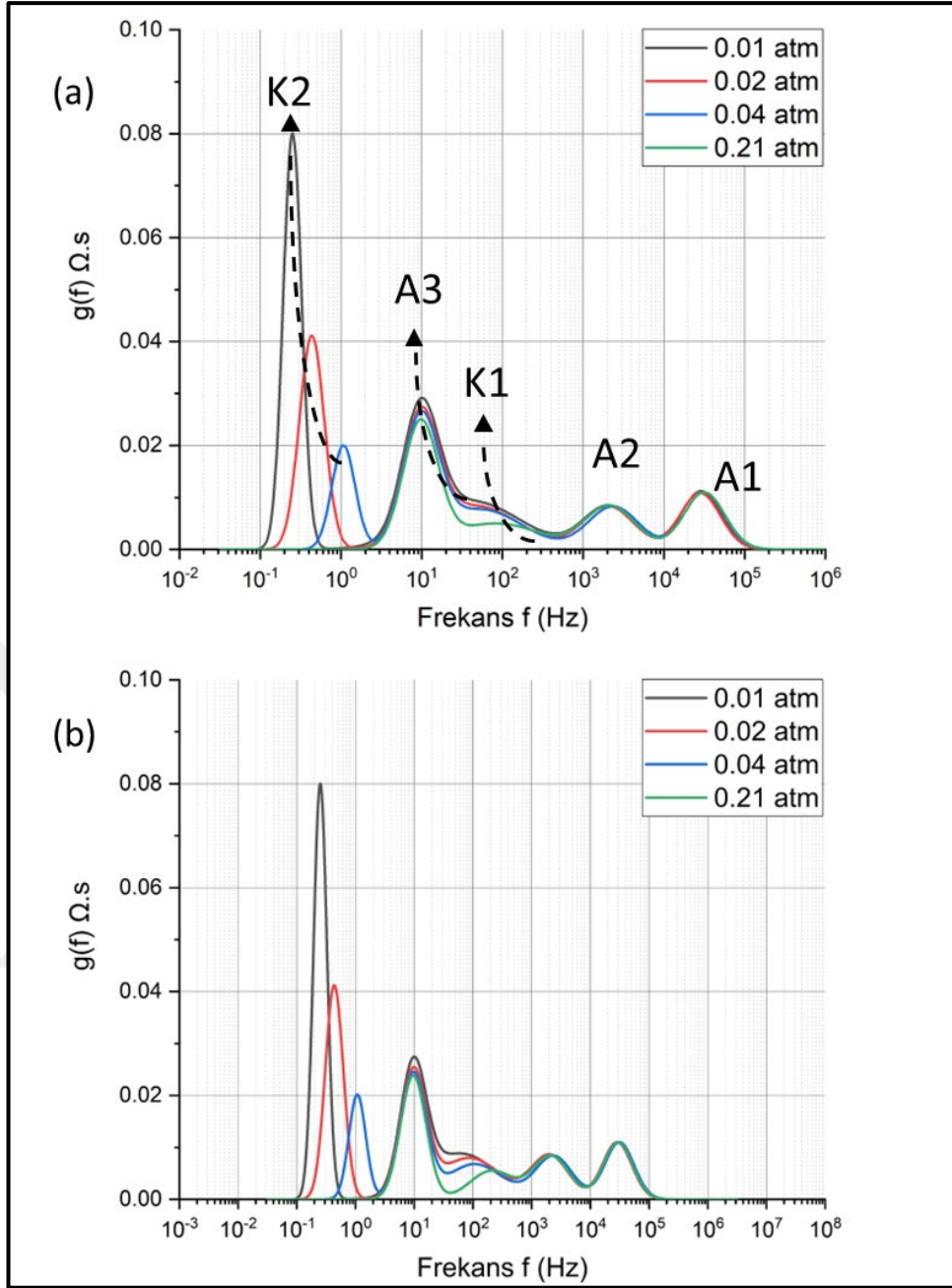
6.3. Bulgular ve Tartışma

6.3.1. DRT Analizi ve Pik Ayırıştırılması

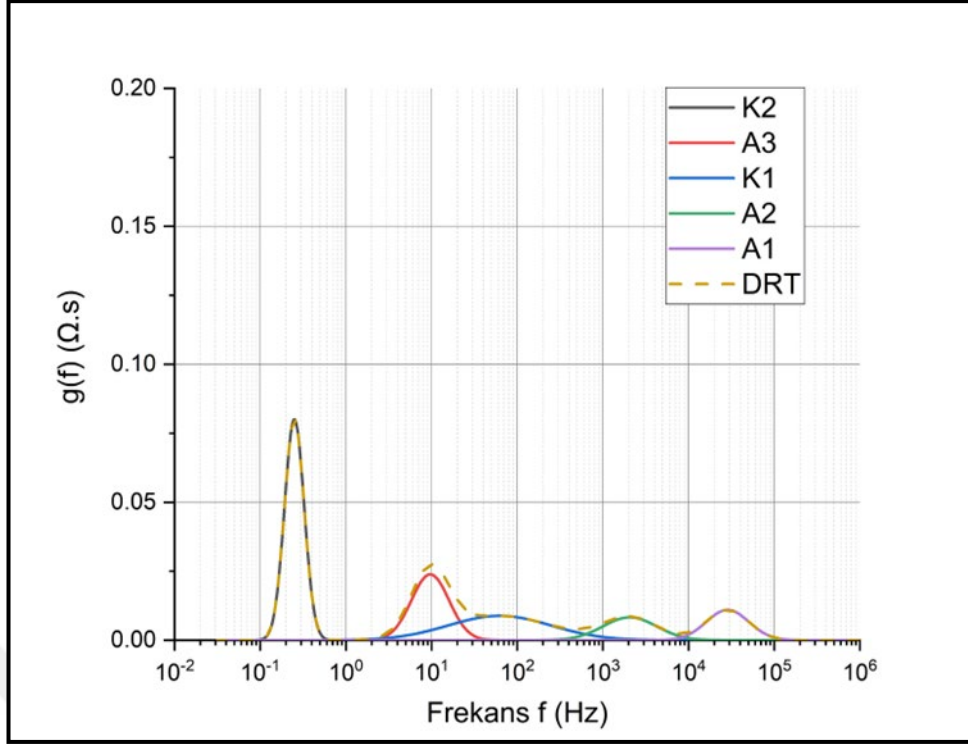
DRT analizleri sırasında oluşan piklerin ayırıştırılması ve hangi mekanizmaya işaret ettiğinin belirlenmesi için ölçüm sırasında kullanılan açık devre gerilimi altında gaz kompozisyonları, sıcaklık gibi parametrelerin her seferinde sadece biri değiştirilerek EIS ölçümleri alınmıştır. Örneğin, EIS deneyleri sırasında difüzyon ve kısmi gaz basınçlarına bağlı olarak değişen hücrelerin aşırı potansiyellerini ayırıştırabilmek için anot ve katot taraflarına beslenen gaz kompozisyonları değiştirilerek ölçüm alınmıştır. Şekil 6.3'te tek ve çift elektrolitli hücrelerin oksijen kısmi basıncına tepkisi görülebilir. Düşen pO_2 ile birlikte kayıpların arttığı görülmektedir. Her iki hücre türü için A1 ve A2 piklerinin pO_2 değişiminden etkilenmediği belirlenmiştir, pik pozisyonlarında değişim gözlemlenmemiştir. Böylece A1 ve A2 için reaksiyon hızlarında da bir değişim olmadığı söylenebilir. Tek elektrolitli hücrede, tüm pO_2 basınçları için K1 pikinin frekansının çift elektrolitli

hücrenin K1 pikinin frekansından düşük olduğu görülmüştür, bu durum ikinci elektrolit olan HEB'in varlığının katot reaksiyonları üzerinde etkisi olduğuna işaret etmektedir. Ek olarak her iki konfigürasyon için azalan pO_2 'ye bağlı olarak frekans değerlerinin azaldığı yani reaksiyon hızında azalma olduğu saptanmıştır. K1 pikindeki frekans kaymasından dolayı A3 piki ile birleşmeye başladığı görülmüştür. A3 ile K1 arasındaki etkileşimi grafik üzerinde doğrudan ayırtırmak mümkün değildir. Bu sebeple elde edilen DRT grafikleri Origin yazılımı üzerinde FitPRO analiz aracı kullanılarak pikler ayırtılmıştır. Gausyan pik formasyonu ile fitleme yapılarak pik pozisyonları ve şiddetleri ayırtılmış ve yeniden çizilmiştir. Şekil 6.4'te $pO_2 = 0,01$ atm için ayırtılmış DRT grafiği örnek teşkil etmesi açısından verilmiştir.





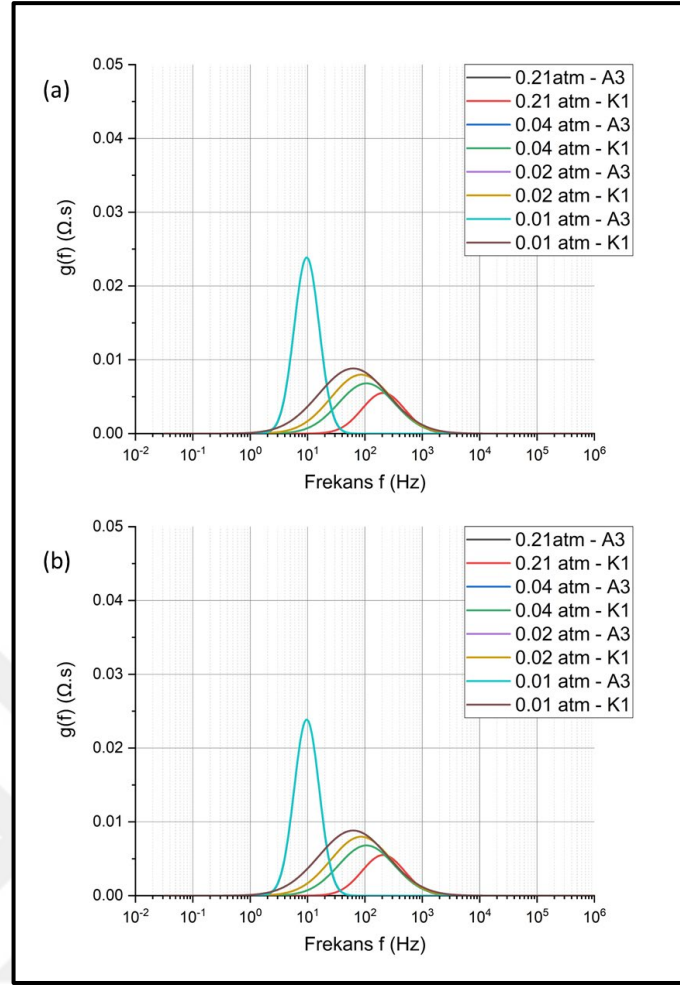
Şekil 6.3: Kısmi oksijen basıncının değişimi: (a) tek elektrolitli (SE) hücre ve (b) çift elektrolitli (DE) hücre.



Şekil 6.4: 0,01 atm kısmi oksijen basıncı için ayrıştırılmış DRT pikleri.

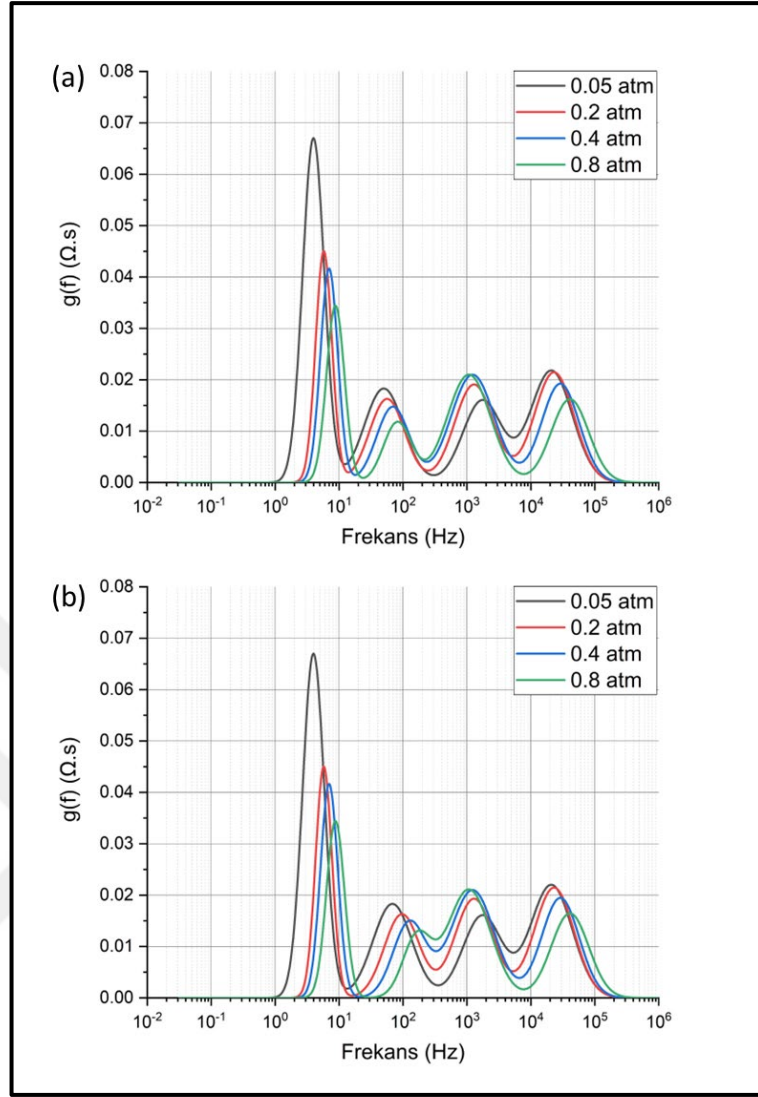
Şekil 6.5'te tek elektrolitli hücrenin farklı pO_2 değerlerinde elde edilmiş ve ayrıştırılmış K1 ve A3 pikleri verilmiştir. A3 pikinin pozisyonunda ve şiddetinde değişim olmadığı, Şekil 6.5b'de gözlemlenen artışın K1 pikinin düşen frekansı ve artan şiddeti ile ilişkili olduğu görülmüştür. Benzer bir durum Şekil 6.5a'da tek elektrolitli hücrenin de benzer bir davranış gösterdiği görülmüştür.

0,01, 0,02 ve 0,04 atm pO_2 değerlerinde yaklaşık olarak 0,1 Hz ve 3 Hz gibi düşük frekans aralığında oluşan ancak 0,21 atm pO_2 değerinde kaybolan ve düşük kısmi oksijen basıncına bağlı olarak değişen bir pik gözlemlenmiştir. K2 piki olarak adlandırılan bu pikin oksijen difüzyonu kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Düşen pO_2 ile birlikte pik şiddetinde artışın olduğu görülmektedir, yüksek pO_2 ile birlikte yok olması difüzyonun yeterli seviyeye geldiğine işaret etmektedir. K2 piki difüzyon direncini temsil etmektedir. Ancak henüz piklerin tam anlamıyla hangi direnç mekanizmalarına tekabül ettiğini kesin olarak söylemek doğru değildir. Bu nedenle, diğer operasyon parametrelerinin de göz önüne alınması ve sonuçların geniş perspektiften incelenmesi gerekmektedir.



Şekil 6.5: Kısmi oksijen basıncı incelemelerinden ayrıştırılmış A3 ve K1 pikleri: (a) SE ve (b) DE konfigürasyonu.

H_2 ve H_2O kısmi basınçlarının etkisi incelemek için katot tarafında 0,21 atm sabit pO_2 koşullarında farklı pH_2 ve pH_2O değerlerinde ölçüm yapılmıştır. Yalnızca hidrojen kısmi basıncının değişiminin gözlemlenmesi için 0,20 atm pH_2O sabit olacak şekilde pH_2 ve pN_2 oranları değiştirilerek toplam basınç 1 atm olacak şekilde ölçümler yapılmıştır. Şekil 6.6’da görüleceği üzere pH_2 değişimi ile tüm piklerin frekansında ve şiddetinde değişim olduğu gözlemlenmektedir. Her iki hücrenin A1 ve A2 piklerinde artan pH_2 ile birlikte sola kayma eğilimi görülmüştür, ayrıca pik şiddetindeki artış gözlemlenmiştir. A1 ve A2 pikleri için artan pH_2 ile birlikte temsil ettikleri mekanizmanın direncinin arttığı, reaksiyon hızlarının yavaşladığı ve gaz difüzyonundan etkilendiği yorumu yapılabilir. A3 piki pH_2 değişimine A1 ve A2’ye kıyasla ters tepki vermiş, artan pH_2 ile birlikte direncin düştüğü ve reaksiyon hızının arttığı gözlemlenmiştir.

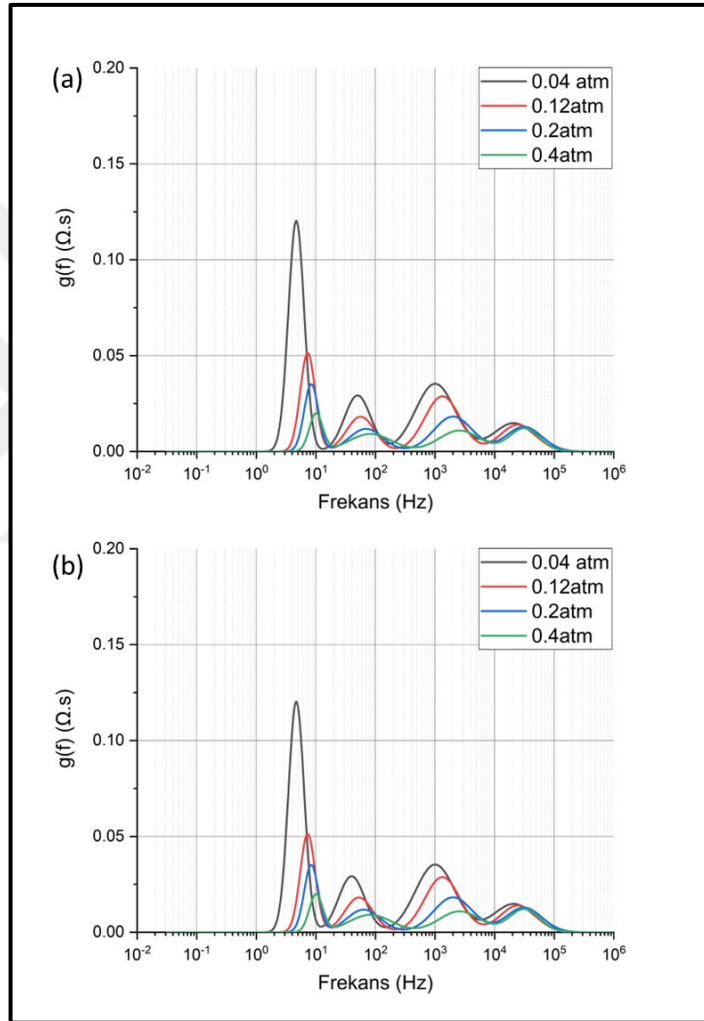


Şekil 6.6: Kısmi hidrojen basıncının değişimi: (a) tek elektrolitli (SE) hücre ve (b) çift elektrolitli (DE) hücre.

Ek olarak K1 piki olarak adlandırılan pikin pH_2 'den etkilenmesi normalde beklenmemektedir. Ancak K1'in bulunduğu pozisyonda da A3 pikine benzer şekilde pH_2 'ye bağlı değişimin var olduğu görülmektedir. Buradaki artışın katot reaksiyonları kaynaklı olmadığı anottaki difüzyon kaynaklı bir etkinin olduğu düşünülmektedir. Bu nedenle Şekil 6.6'daki piki K1 olarak nitelendirmek doğru olmayacaktır. Buradan hareketle grafiğin sol el tarafında kalan iki pikin K1'i de içine Warburg tipi difüzyona tekabül eden bir mekanizmaya tekabül ettiği düşünülebilir ancak şu belirtilmelidir ki, Warburg tipi difüzyon gerçekleştiğini kanıtlamak için sıcaklığa bağlı ölçüm sonuçlarının irdelenmesi gerekmektedir. Çünkü çift elektrolitli konfigürasyonda küçük pikin frekans aralığının tek elektrolitli konfigürasyona kıyasla daha yüksek

olduğu görülmüş ve katodik etkinin de mevcut olduğu pO_2 değişiminde gözlemlenen pozisyonlar ile de uyuşması dolayısıyla söylenebilir. Yapılan analizlerde pO_2 değerinin 0,21 atm olmasından dolayı K2 piki gözlemlenmemiştir. Böylelikle yapılan ölçümlerde oksijen difüzyon etkisinin olmadığı gözlemlenmiştir.

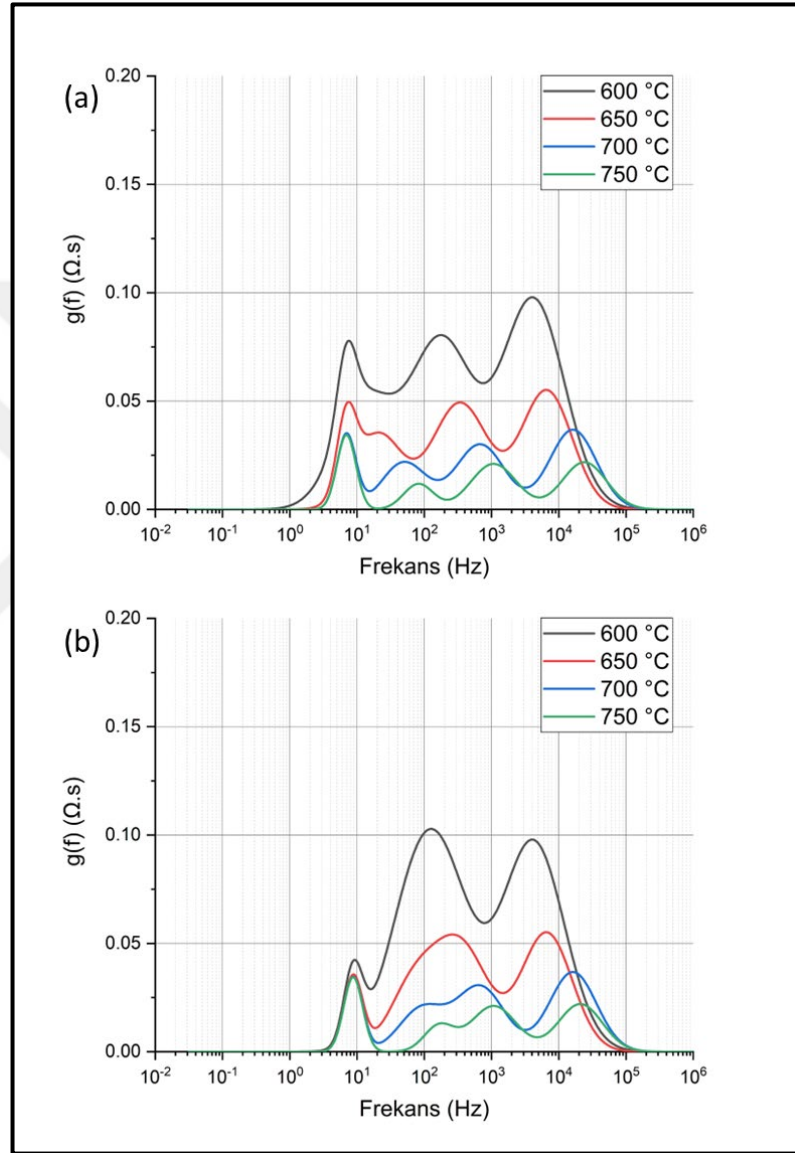
Anodik süreçlerdeki su buharının (nemin) kısmi basıncının etkisinin ayrıştırılması için farklı pH_2O basınçları altında yapılan EIS ölçümlerinin analiz edildiği DRT sonuçları Şekil 6.7’de verilmiştir.



Şekil 6.7: Kısmi H_2O basıncının değişimi: (a) tek elektrolitli (SE) hücre ve (b) çift elektrolitli (DE) hücre.

Artan pH_2O ile her iki konfigürasyonun A1 ve A2 piklerinde azalma olduğu ve frekans değerlerinde düşüş yaşadığı gözlemlenmiştir. Benzer olarak Warburg tipi difüzyon direncinin de arttığı ve reaksiyon hızlarının da yavaşladığı saptanmıştır.

Sıcaklığa bağlı EIS ölçümlerinde ve Şekil 6.8’de verilen DRT sonuçlarına bakıldığında, artan sıcaklıkla birlikte hücre dirençlerinin her iki konfigürasyon için de azaldığı görülmüştür. K2 pikinin mevcut olmadığı sonuçlarda anodik etkilerin artan sıcaklıkla birlikte arttığı görülmüştür. K1 pikinin davranışı kısmi oksijen basıncının değiştiği deneylerle uyumlu şekilde gerçekleştiği görülmüştür.

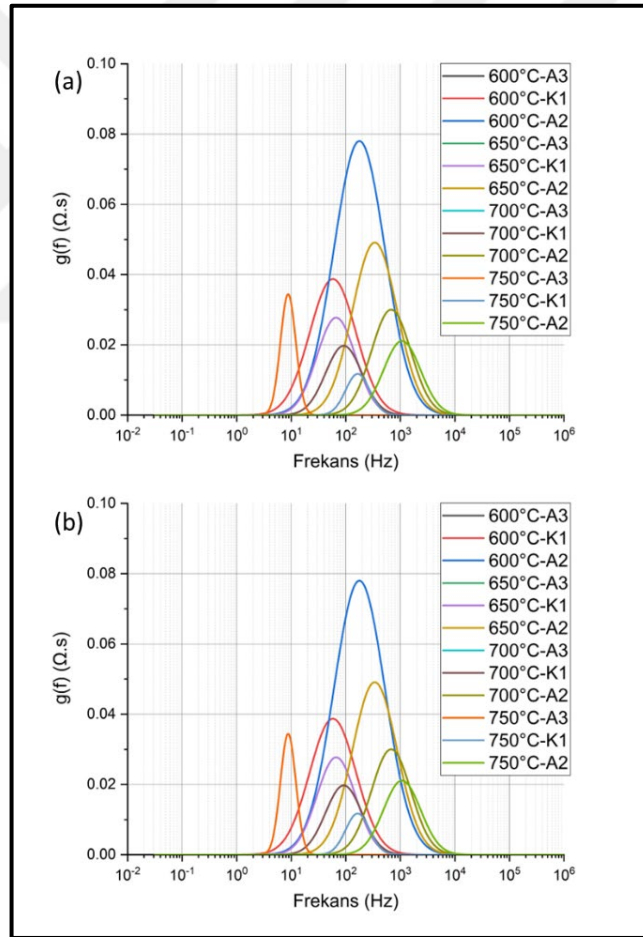


Şekil 6.8: Sıcaklığın değişimi: (a) tek elektrolitli (SE) hücre ve (b) çift elektrolitli (DE) hücre.

Tek elektrolitli konfigürasyonda düşük sıcaklıkla birlikte K1 piki ve A3 pikinin üst üste geldiği görülmektedir. Düşen sıcaklık K1 pikinin tekabül ettiği katodik direncin artmasına ve reaksiyon hızının yavaşlamasına neden olmuştur. K1 frekansının

düşmesi ile birleşme A3'ün frekans aralığında gerçekleşmesine sebep olmuştur. Şekil 6.9a'da ayrıştırılan K1 ve A3 piklerin pozisyonlarına ve şiddetlerine bakıldığında A3'ün sıcaklıktan etkilenmediği ve belirtilen frekans aralığındaki pik şiddetindeki artışın K1'deki değişimden kaynaklandığı görülmektedir.

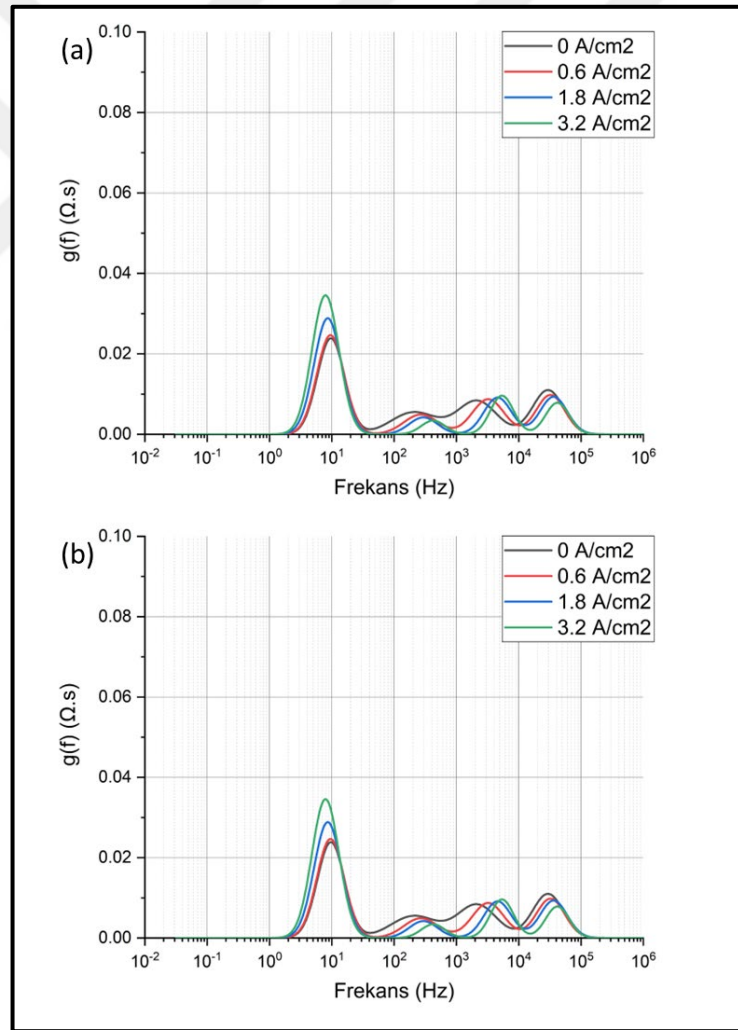
Çift elektrolitli hücredeki K1 pik davranışı tek elektrolitli hücreye benzer olarak gerçekleşmiştir. Ancak ikinci elektrolit olan HEB'in varlığı nedeniyle daha hızlı gerçekleşen katodik reaksiyonların frekans aralığı 700°C'nin altında A2 ve A1 piki ile üst üste gelmektedir. Şekil 6.8b'de A3 pikinin şiddetindeki artışın sınırlı olduğu, yani K1 pikinin A3 piki ile A2'ye kıyasla daha az etkileşmiş olduğu görülmektedir. Tek ve çift elektrolitli konfigürasyonlarının K1 pik davranışının daha detaylı görülebilmesi için ayrıştırılan pikler Şekil 6.9b'de verilmiştir.



Şekil 6.9: Sıcaklık incelemelerindeki ayrıştırılmış A3, A2 ve K1 pikleri: tek elektrolitli (SE) hücre ve (b) çift elektrolitli (DE) hücre.

Akıma bağılı aşırı potansiyelini hesaplamak için ($\eta_{act,el}(j)$) gerekli olan yük transfer katsayılarının (α_{an} ve α_{cat}) belirlenmesinde kullanılmak üzere 750°C’de 0 A/cm², 0,6 A/cm², 1,8 A/cm² ve 3,2 A/cm² akım şartlarında EIS ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Şekil 6.10’da görüleceği üzere A1 pikin frekans değeri artan akımla birlikte düşme eğilimindedir. Artan akımla birlikte pH₂O’nin artması hem A1 pikine tekabül eden direnci arttırmış hem de reaksiyonların hızında azalmaya neden olmuştur. Bu durum Şekil 6.7’deki sonuçlarla da uyumludur. A3 ve K1 piklerine bakıldığında, artan akımla birlikte frekans değerlerinin arttığı ve direncin azalan pik alanları ile göz önüne alındığında azaldığını söylemek mümkündür. A2’nin ise şiddetinin ve frekansının arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 6.10: Yük değişimi: tek elektrolitli (SE) hücre ve (b) çift elektrolitli (DE) hücre.

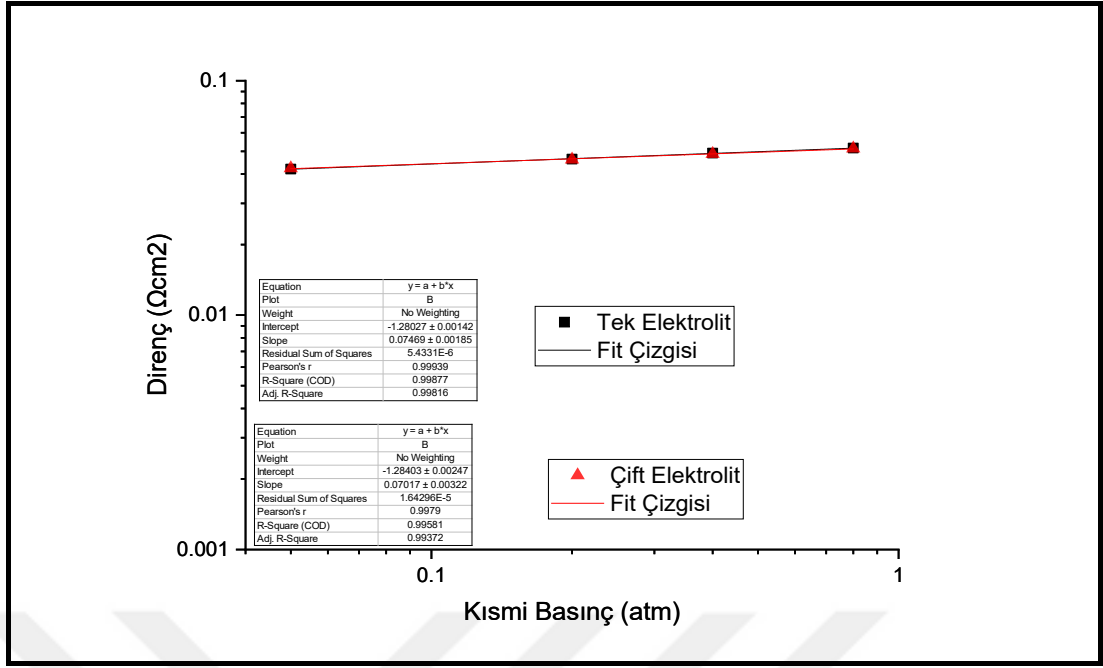
Özetle, düşük kısmi oksijen basınçlarının söz konusu olmadığı durumlarda DRT analizlerinin sonucunda 4 farklı sürecin olduğu görülmüştür. Düşük kısmi oksijen basıncı ile yapılan ölçümlerde ise düşük frekans bölgesinde fazladan bir pikin belirdiği görülmüştür, oksijen kısmi basıncının 0,04 atm altına indiğinde katodik bir konsantrasyon kaybı mekanizmasının etkinleştiği görülmüştür. Böylelikle piklerin hangi tür potansiyel kayıplarına karşılık geldiği belirlenmiştir.

Belirlenen kayıp türleri üzerinden aktivasyon kayıpları ve aktivasyona etki eden parametrelerin detaylı hesaplanması ile ikincil elektrolitin etkisinin derinlemesine incelenmesinin önü açılmıştır.

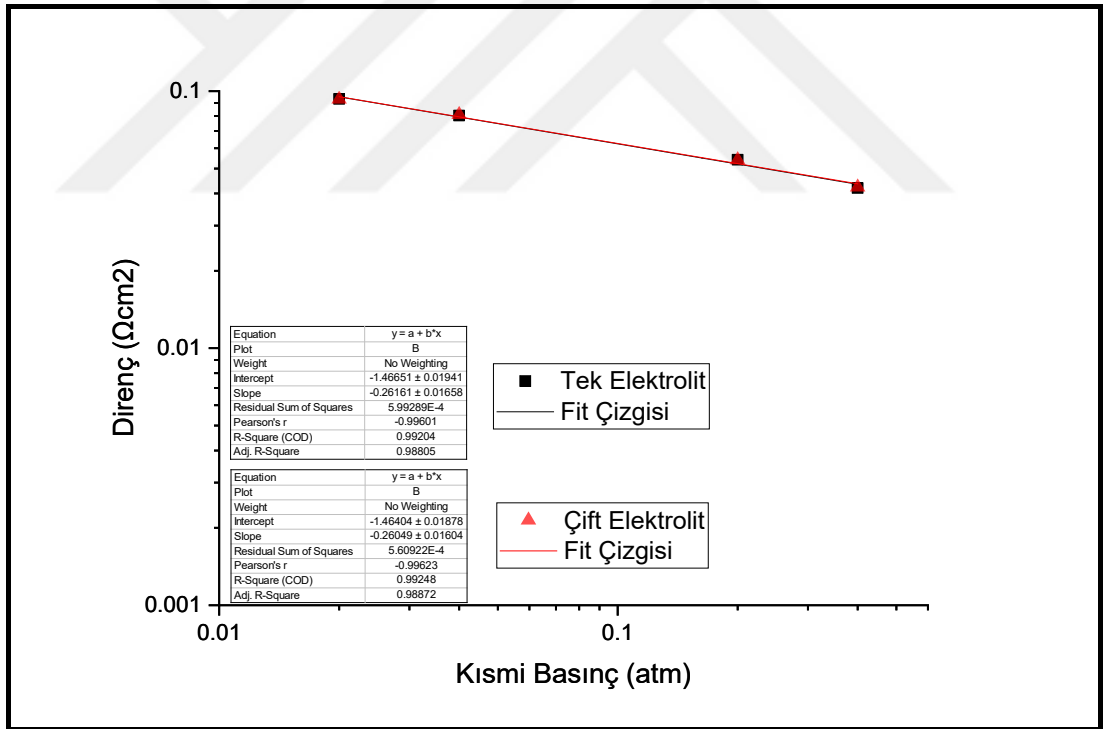
6.3.2. Aktivasyon Kayıplarına Ait Parametrelerinin İncelenmesi

Anodik aktivasyon kayıplarının ikinci elektrolitin varlığından nasıl etkilendiğini görmek için inceleme yapılmıştır. Şekil 6.11'deki grafiğin eğiminden elde edilen hidrojen kısmi basıncının üstel sabitleri a , tek ve çift elektrolitli hücreler için sırasıyla -0,07469 ve -0,07017 olarak bulunmuştur. Şekil 6.12'deki grafiğin eğiminden elde edilen b üsteli ise, yine tek ve çift elektrolitli hücreler için sırasıyla 0,26161 ve 0,26049 olarak saptanmıştır. Sıcaklığa bağlı $E_{act,an}$ değerleri Şekil 6.13'teki grafik yardımı ile tek ve çift elektrolitli hücreler için sırasıyla 89,31 kJ/mol ve 88,24 kJ/mol olarak elde edilmiştir. Elde edilen a , b ve $E_{act,an}$ değerlerinin elektrolit konfigürasyonundan etkilenmediği söylenebilir.

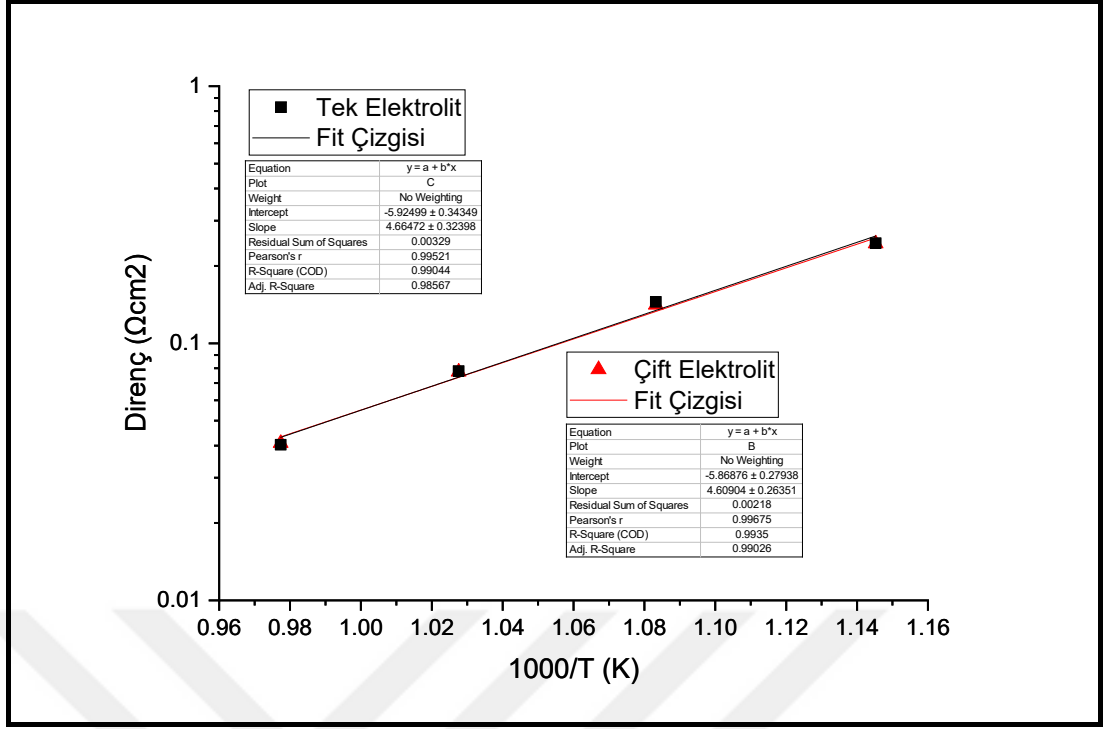
Anot tarafına beslenen gazların kısmi basınçları ve çalışma sıcaklığına bağlı davranışlarının görülebilmesi katodik süreçlerin etkisinin ayrıştırılması için önemli olduğu için sınırlı olarak incelenmiştir.



Şekil 6.11: Anodik aktivasyon polarizasyonun p_{H_2} ile ilişkisi.

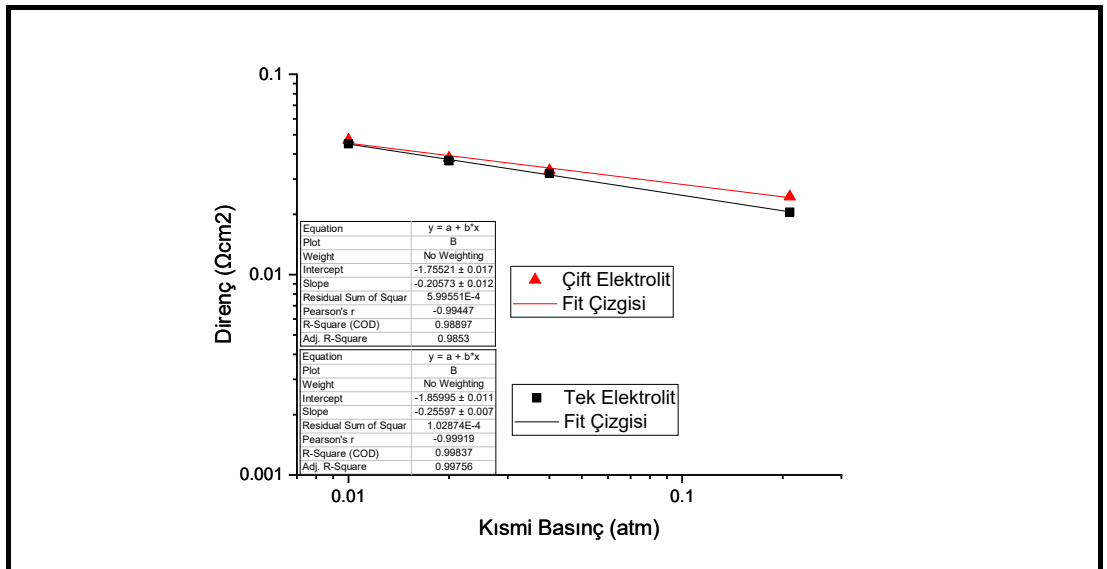


Şekil 6.12: Anodik aktivasyon polarizasyonun p_{H_2O} ile ilişkisi.



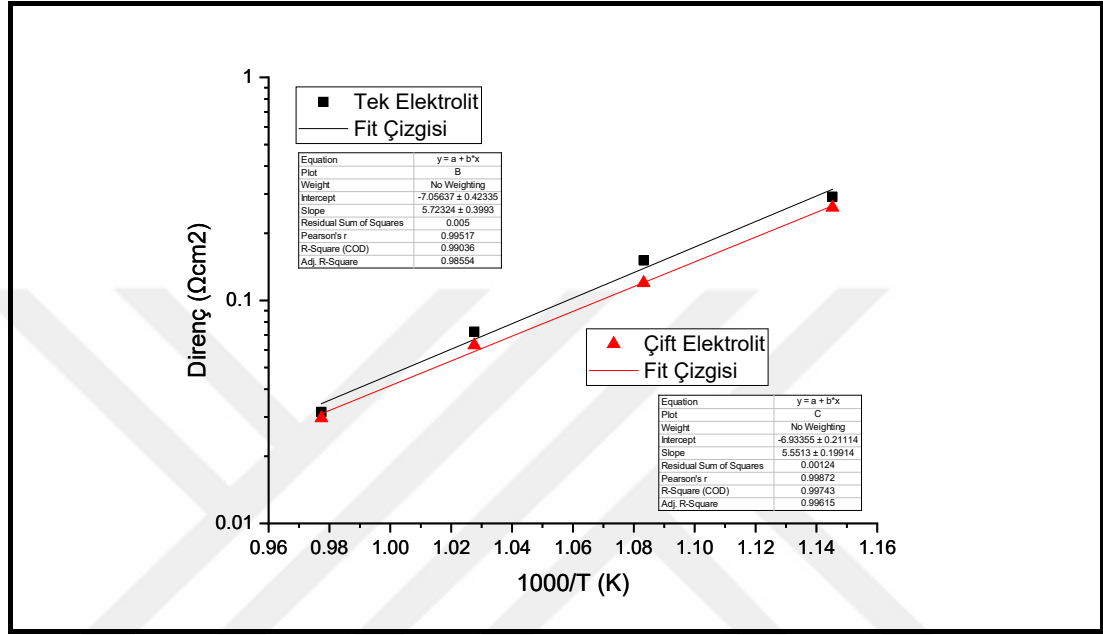
Şekil 6.13: Anodik aktivasyon polarizasyonun sıcaklıkla ilişkisi.

Basınca bağlı aktivasyon direncinin kısmi oksijen basıncının üstel katsayısı m 'ye bağlı ilişkisi Şekil 6.14'te verilen grafik üzerinden elde edilmiştir. Tek ve çift elektrolit konfigürasyonu için sırasıyla 0,2559 ve 0,20573 değerleri elde edilmiştir.



Şekil 6.14: Katodik aktivasyon polarizasyonun pO_2 ile ilişkisi.

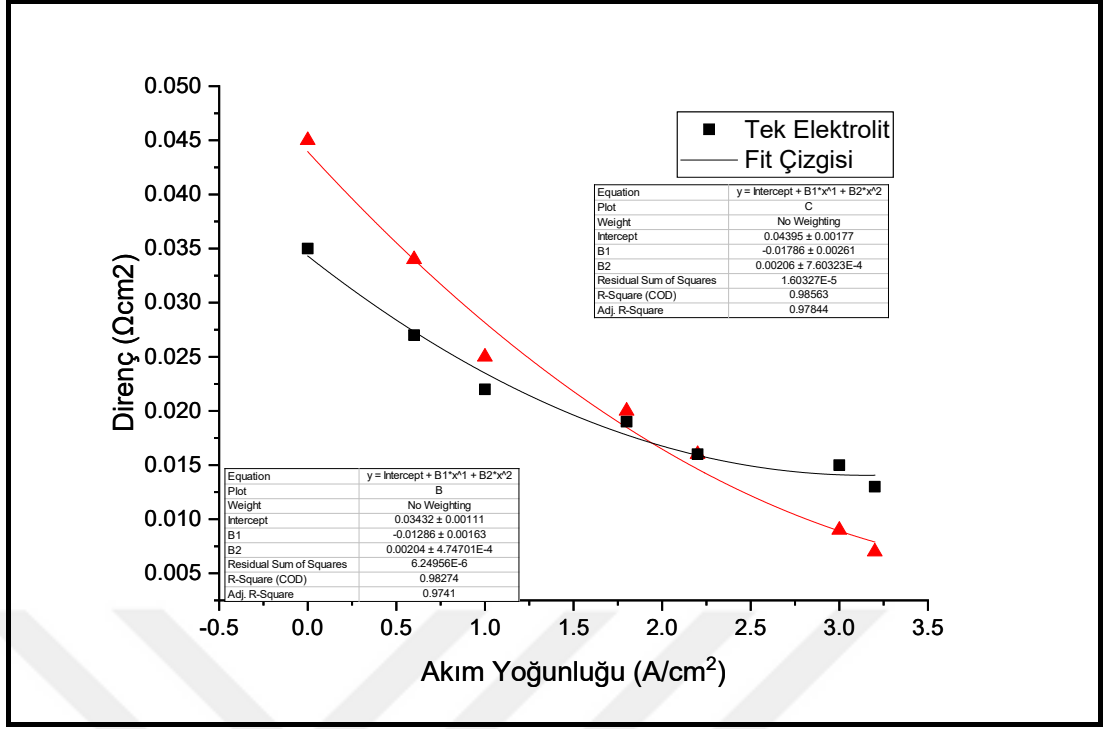
Sıcaklığa bağlı aktivasyon enerjisinin değişimi katot için Şekil 6.15'te verilmiştir. Eğim kullanılarak aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Tek elektrolitli ve çift elektrolitli hücre için aktivasyon enerjisi sırasıyla 109,57 kJ/mol ve 106,28 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. B_{cat} değerleri ise tek ve çift elektrolitli hücreler için sırasıyla $1,17 \times 10^{-7}$ ohm.cm² ve $8,78274 \times 10^{-8}$ ohm.cm² olarak saptanmıştır.



Şekil 6.15: Katodik aktivasyon polarizasyonunun sıcaklık ile ilişkisi.

Hesaplanan B_{cat} değerleri ile birlikte sıcaklığa bağlı γ_{cat} Denklem 6.9'da verilen denklik yardımı ile hesaplanmıştır. Tek ve çift elektrolit için sırasıyla $5,49E+06$ A/m² ve $7,32E+06$ A/m² olarak bulunmuştur. İkinci elektrolit katmanının γ_{cat} sabiti üzerinde etkisinin oluşu görülmektedir, çift elektrolit konfigürasyonu için artış yaklaşık %33'tür.

Son olarak α_{cat} elde edilmiştir. Şekil 6.16'daki grafik üzerinden fitleme yoluyla elde edilen polinomların (2. dereceden) integrali alındığında Denklem 6.14 ve Denklem 6.15 elde edilir ve bu denklemler kullanılarak, Şekil 6.16'da gösterildiği gibi akıma bağlı $\eta_{act,cat}(j)$ grafiği çizilip Butler-Volmer denklemi fitlendiğinde α_{cat} değerleri tek ve çift elektrolitli hücre için sırasıyla 0,53 ve 0,65 olarak bulunmuştur. Elde edilen a, b, m, B_{cat} , $E_{act,an}$, $E_{act,cat}$, B_{cat} , γ_{cat} ve α_{cat} değerleri Tablo 6.2'de özetlenmiştir.

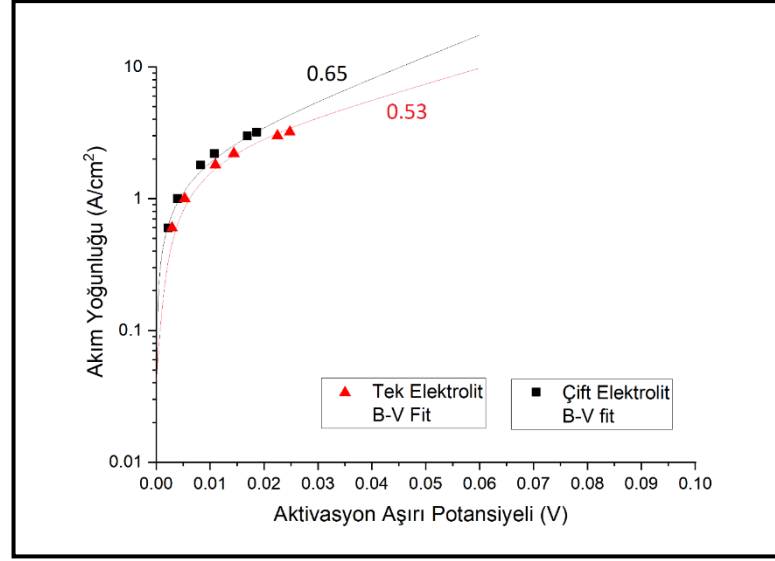


Şekil 6.16: Akım yoğunluğuna bağlı katodik polarizasyon değişimi.

$$\eta_{act,cat,TE}(j) = 6.80 \times 10^{-4} j^3 - 6.43 \times 10^{-3} j^2 + 3.43 \times 10^{-2} j + C_{cat} \quad (6.14)$$

$$\eta_{act,cat,CE}(j) = 6.80 \times 10^{-4} j^3 - 8.73 \times 10^{-3} j^2 + 4.95 \times 10^{-2} j + C_{cat} \quad (6.15)$$

Şekil 6.16’da görüleceği üzere katodik aktivasyon kayıplarının ($\eta_{act,cat}(j)$) tek elektrolitli hücrede yüksek olduğu görülmüştür. Genel seyir itibariyle 2 A/cm^2 akım yoğunluğunun altında tek elektrolitli konfigürasyon için aktivasyon kayıplarının göreceli olarak daha düşük olduğu ancak bu akım yoğunluğunun üzerinde çift elektrolitli konfigürasyonunun aktivasyon kayıpları göreceli olarak daha düşüktür.



Şekil 6.17: Katodik aktivasyon aşırı potansiyelinin akım ile ilişkisi.

Tablo 6.2: Saptanan parametreler.

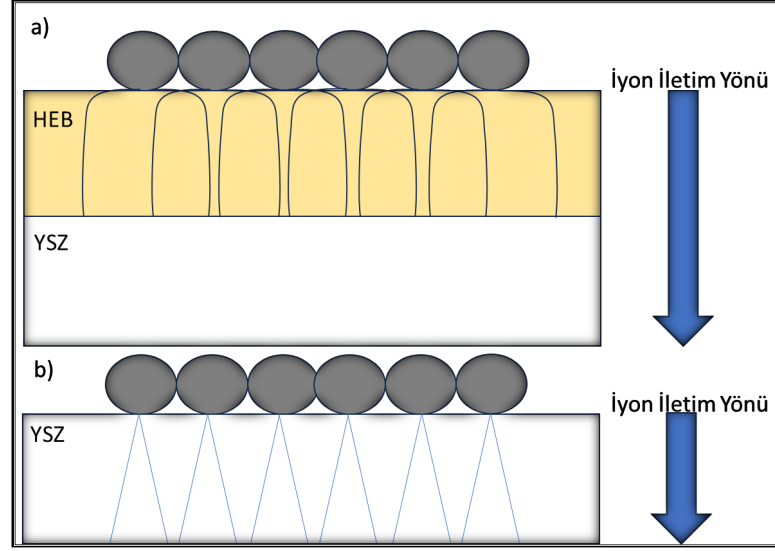
	Tek Elektrolit	Çift Elektrolit
a	-0,07469	-0,07017
b	0,26161	0,26049
m	0,2559	0,20573
$E_{act,an}$	89,305613	88,2396104
$E_{act,cat}$	109,5709	106,2791
B_{cat}	8,7827E-08	1,17E-07
γ_{cat}	5,49E+06	7,32E+06
α_{cat}	0,53	0,65

Kısmi oksijen basıncına bağımlılık göz önüne alındığında çift elektrolitli hücrenin m değeri daha azdır. Çift elektrolitli hücrede m değerinin etkisinin γ_{cat} değerine kıyasla (Denklemler 6.3 göz önüne alındığında) daha düşük olduğu görülmüştür. Yani katotla komşu yüksek iyonik iletken bir elektrolitin varlığı ile birlikte kısmi oksijen basıncının etkisinin azaldığı yani kısmi oksijen basıncının baskın etken olmadığı söylenebilir. Çünkü azalan m değerine rağmen çift elektrolitli hücrenin katodik aktivasyonunda artış gözlemlenmemiştir. Buradan hareketle B_{cat} ve γ_{cat} 'a bağlı olarak reaksiyon kinetiklerinin iyileştiği söylenebilir. Tablo 6.2'de görüleceği üzere B_{cat} değeri çift elektrolitli konfigürasyon için daha düşükken ve γ_{cat} değeri de doğal olarak yüksektir. Diğer bir belirleyici faktör olan $E_{act,cat}$ karşılaştırıldığında yine çift elektrolitli konfigürasyonun daha düşük aktivasyon enerjisine sahip olduğu görülmektedir.

HEB malzemesinin oksijen boşluklarının YSZ'ye kıyasla daha fazla olası sebebiyle taşınan O^{2-} iyon konsantrasyonu yalnız YSZ elektrolite kıyasla daha zaten daha yüksektir. HEB elektrolit tabakasının oksijen iyonlarını daha hızlı katot arayüzeyinden aldığı düşünülmektedir, böylelikle toplam iyon akışının da katot üzerinde de hızlandığı düşünülmektedir. Buradaki temel faktör HEB elektrolitin yüksek iyonik iletkenliği nedeni ile elektrolit kesiti boyunca iletimin yanı sıra uzamsal (yanal düzlemde) iyon difüzyonunun da yüksek olması dolayısı ile katot elektrolit arayüzeyine yakın oksijen boşluklarının daha hızlı boşalmasına, dolayısı ile elektrolit yüzey alanının daha etkili kullanılmasına sebep olmuş olabilir (Şekil 6.18'de abartılı olarak çizilmiştir). Bu etki kullanılan deney konfigürasyonu ile tam olarak ayrıştırılamamaktadır ancak aktivasyon aşırı gerilimini oluşturan parametreler üzerine etki ettiği görülmektedir.

Doğrudan katot ile temas halindeki YSZ üzerinde büyük çoğunlukla temas yüzey alanları üzerinden iyon transferi gerçekleşmektedir. Bu kısıtlı yüzey alanı akılda tutularak, yanal yönlerdeki iyon iletiminin düşük olması iyon akışını zorlaştığı düşünülmektedir. Birbiri üzerinde duran HEB ile YSZ katmanlarının yüzey alanları eşittir. HEB'in içerisinde daha geniş alana yayılan oksijen iyonları, ohm kanunu göz önüne alındığında, daha yüksek alanda daha düşük direnç oluşmuş olabilir.

Mevcut modeller elektrolit katot arasındaki sinerjetik davranışı ya da arayüzey ilişkisini yeteri kadar açıklayamamaktadır. Malzemeye (katot) bağlı olduğu düşünülen bazı parametrelerin (m , B_{cat} ve γ_{cat}) kullanılan ikinci elektrolitin etkisiyle değişme olasılığının olduğu görülmüştür. Başka bir deyişle, bu parametrelerin doğrudan katota özgü olmadığı olasılığı söz konusu olabilir. Buna rağmen unutulmamalıdır ki, her ne kadar tek seferde sinterleme yapılmış ve tek bir kaplama solüsyonu kullanış olsa da katot katmanında yapısal farklılıklar olabilir. Bahsedilen belirsizliğin giderilmesi için ek çalışmalar gerçekleştirilmesi gerekmektedir. İnce film olarak hazırlanan elektrolit katmanlarının uzamsal iletkenliklerin ayrıştırılması ile mikroyapısal parametrelerin de dahil edildiği yeni bir model oluşturulması gerekmektedir. PVD türevi ileri üretim teknikleri kullanılarak kontrollü mikroyapılar üretilmesinin ve gerekli karakterizasyonun yapılmasının en doğru sonucu vereceği düşünülmektedir. Katot mikroyapısının gerçekleşen reaksiyonlara etkisinin yüksek olması mikroyapı kontrolünü elzem kılmaktadır. Aksi durumda elde edilecek sonuçlar yanıltıcı olabilir.



Şekil 6.18: Yanal iletkenliği gösteren şematik: (a) SE ve (b) DE.

6.4. Sonuçlar

EIS ve DRT analiz yöntemleri yardımı tek ve çift elektrolitli hücrelerdeki katodik kayıp mekanizmaları araştırılmıştır. Araştırılan mekanizmalar eş değer devre modelin oluşturulmasında kullanılmıştır. Sonrasında oksijen kısmi basıncı ve sıcaklığa bağlı olarak katodik süreçlerin incelemesi yapılmış ve bu süreçlere bağlı a , b , m , B_{cat} , $E_{act,an}$, $E_{act,cat}$, B_{cat} , γ_{cat} ve α_{cat} parametreleri belirlenmiştir.

Katot elektrodu tarafında kullanılan yüksek iyon iletkenliğe sahip HEB malzemesinin katodun hem sıcaklığa hem de kısmi gaz basınçlarına bağlı aktivasyon kayıplarının üzerindeki etkisi değerlendirilmiştir. İkinci elektrolitin var olduğu hücrede $E_{act,cat}$ değeri tek elektrolitli hücreye kıyasla daha düşük olduğu görülmüştür. m , B_{cat} , $E_{act,cat}$, B_{cat} , γ_{cat} ve α_{cat} parametreleri iki hücre konfigürasyonu için karşılaştırıldığında performans m haricindeki tüm parametrelerin çift elektrolitli hücrenin lehine olduğu görülmüştür. $\eta_{act,cat}$ değeri HEB'in varlığı ile azalmıştır. Bölüm 4'te elde edilen sonuçlarla uyumlu şekilde bir davranışın olduğu gözlemlenmiş ve aktivasyon aşırı potansiyelinin çift elektrolitli hücre için azaldığı görülmüştür.

Malzemeye (katot) bağlı olduğu düşünülen bazı parametrelerin (m , B_{cat} ve γ_{cat}) kullanılan ikinci elektrolitin etkisiyle değişmeye neden olduğu düşünülmektedir. Ölçümde elde edilen bu değerlerin yalnızca ölçümde kullanılan hücreye ya da o ölçüm için geçerli hücrede kullanılan elektrolit ve katot malzemesi ve malzemelere bağlı bazı

özelliklerin izin verdiği ölçüdeki yansıması olduğu, yani malzemelerin tam potansiyelini değil yalnızca mevcut potansiyelin kullanılabilen kısmını ifade ettiği söylenebilir. Bu ilişkinin ispatlanabilmesi için PVD vb. kontrollü mikroyapı üretimi yapılabilecek bir yöntem ile üretilecek hücrelerin detaylı analizleri ile gerçekleştirilmesi önerilmiştir.



7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Orta ve düşük sıcaklıklarda çalışan çift elektrolitli boru tipi üretiminde kullanılmak amacıyla ilk önce HEB malzemesi hazırlanmıştır. HEB malzemesinin sinterlenme prosesi optimize edilmiştir. Mühürlenmiş kap içerisinde ve açık atmosferde olmak üzere iki farklı sinterleme metodu ve 3 farklı sıcaklık profili kullanılarak HEB numuneleri sinterlenmiştir. Farklı sinter metodlarının iletkenlik ve yapısal özellikleri üzerinde etkisi incelenmiştir. P3-M, P2-M, P1-M, P3-A, P2-A ve P1-A için 600°C’de 0,132, 0,107, 0,042, 0,107, 0,092 ve 0,027 S/cm iyonik iletkenlik değerleri elde edilmiştir. Literatürdeki HEB, ESB ve bazı bizmut temelli elektrolit malzemelerinin iletkenlik sonuçlarından daha düşük iletkenlik elde edilmiştir. Çalışmada kullanılan başlangıç tozlarının saflık oranının göreceli olarak düşük olması bunun nedeni olarak gösterilebilir. Buradan hareketle saflığı daha yüksek malzemelerden seçilerek tekrarlanması daha doğru bir karşılaştırma yapmak açısından tavsiye edilmektedir.

P1-A numunesinin tutarsız davranışının nedeni saptanamamıştır. XRD yönteminin Bi’nin yüksek atom ağırlığı nedeniyle yapı çözümlemesine olanak vermemesi nedeniyle sorunun kaynağının tam olarak saptanması mümkün olmamıştır. Nötron difraksiyon yöntemi ile P1-A numunesinin analiz edilmesi ve yapısal farklılıkların malzeme özelliklerine etkisi detaylı araştırılması önerilmektedir.

Bölüm 4’te HEB katı hal reaksiyon yöntemi ile sentezlenmiş ve ilk kez iki katmanlı YSZ/HEB elektrolitli anot destekli bir KOYH üretiminde kullanılmıştır. KOYH üretiminde HEB elektroliti, LSM-HEB kompozit katotta iyonik iletken faz olarak kullanılmıştır böylece dört farklı hücre konfigürasyonu (NiO-YSZ/YSZ/LSM, NiO-YSZ/YSZ/LSM-HEB, NiO-YSZ/YSZ/HEB/LSM ve NiO-YSZ/YSZ/HEB/LSM-HEB) için, HEB kullanımının (ikinci elektrolit ve LSM-HEB tozunda iyonik iletken faz olarak) performans üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Katot tarafına bakan bölgede elektrolit tabakası olarak HEB kullanımı, LSM ve LSM-HEB katot malzemelerinin kullanıldığı hücrelerin aktivasyon polarizasyonunu azaltmıştır, HEB tabakasının varlığının, yüksek iyonik iletkenliğe sahip olması nedeniyle ORR’yi hızlandırdığı ve buna bağlı olarak da hücre performansını arttırdığı

saptanmıştır. HEB katmanının hücre performansına katkısının düşük sıcaklıklarda daha yüksek olduğu ve artan sıcaklıkla birlikte etkinin azaldığı görülmüştür.

SEM incelemeleri HEB katmanının bağıl yoğunluğunun düşük olduğu yani gözeneklilik içerdiğini göstermiştir. Sinterlenme sırasında tamamen yoğunlaşmış YSZ tabakasının çekmeye uğramaması yanal basma gerilimi eksikliği oluşturmuş, HEB tabakasının gözenek eliminasyonunu engellemiştir. HEB tabakasının yoğunluğu, sol-jel yöntemleri gibi kolloidal kaplama teknikleri kullanılarak daha da artırılabilirdiği önerilmiştir. Böylelikle daha yüksek performans veren hücreler elde edilebilir.

Beklendiği gibi, LSM-HEB katotlu iki katmanlı elektrolit hücresi en yüksek performans sonucunu vermiştir. 700°C’de tepe güç yoğunluğu 1,191 W/cm² değerine ulaşırken, aynı katot malzemesine sahip tek katmanlı elektrolit hücre için bu değer 0,98 W/cm² değerinde kalmıştır. Yalnızca LSM katotlu iki ve tek katmanlı elektrolit hücreler 700°C’de sırasıyla 0,7 ve 0,55 W/cm² üretmiştir. HEB katmanı ve LSM-HEB katodunun hücre performanslarını dramatik olarak artırması nedeniyle bu konfigürasyon, KOYH’lerin sistem bazında, üretim maliyetlerinde (\$/kW) önemli bir düşüşe sebep olabilir.

HEB malzeme sistemine sahip boru şeklindeki KOYH’lerin YSZ elektrolitli geleneksel YSZ elektrolitli, anot destekli düzlemsel KOYH performansları ile yarışabilecek performans değerlerine ulaşılmıştır. Düşük sıcaklık aralığında boru tipi KOYH’leri için ise NiO-YSZ/YSZ/HEB/LSM-HEB konfigürasyonu 500°C’deki performansı 0,3 W/cm² değerine ulaşırken NiO-YSZ/YSZ//LSM konfigürasyonun 0,1 W/cm² olduğu görülmüştür. HEB kullanımı düşük sıcaklık çalışma aralığında performansı yukarı taşımıştır.

LSM-HEB uyumluluğu ve HEB iyonik iletkenlik kararlılığı kısa vadeli operasyonda iyi görünmektedir, ancak malzeme sisteminin uzun vadeli kararlılığı araştırılmalıdır.

Boru şeklindeki KOYH’lerin üretiminde iki farklı debinding mekanizması kullanılmış ve bunların hücre performansı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Elektrokimyasal bakış açısından terleme debinding yöntemi daha iyi performans gösterirken, su debinding yöntemi proses kolaylığı ve hız açısından daha iyi performans göstermiştir. Bekleme sıcaklığı ve süresini kontrol ederek katman kalınlığını ayarlanmasının her iki yöntem için de mümkün olduğu görülmüştür. Her iki yöntemin de seramik proses alanı için ilginç sonuçlar çıkardığı düşünülmektedir.

Pişmemiş gövdenin içindeki PEG'in ekstraksiyonu ile mikro yapıda gerçekleşen alterasyonlar AFL katmanlarının oluşturulmasını sağlamıştır. Elektrokimyasal performans açısından AFL'nin etkisi oldukça sınırlı kalmıştır. Özellikle WD hücresinin daha yoğun AFL'ye sahip olması nedeniyle, daha yüksek aktivasyon ve konsantrasyon polarizasyonuna sahip olduğu görülmüştür. Oluşturulan AFL'lerin her iki tür hücre için de tek başlarına hücre performansını yukarı taşıyamadığı görülmüştür.

Terleme debinding ile üretilen anot katmanları, hücre performansını artırmak amacıyla nanokatalizörlerin infiltrasyonu için gözenekli bir iskelet olarak kullanılabilir. İnfiltrasyon işlemleri için anot destek katmanı üzerinde gözenekli ikinci bir katman oluşturmak için fazladan bir kaplama işlemi uygulanmaktadır. Anot destek katmanının gözenekliliğinden farklı bir gözenekliliğe sahip olması nedeniyle terle debinding ile üretilmiş numunelerin kullanımı bahsi geçen infiltrasyon işlemi için gerekli ek kaplama ve sinterleme adımını ortadan kaldırabilir. Bu nedenle, infiltrasyon tekniği ile birlikte terleme debinding yöntemini kombine kullanarak üretim maliyetini düşürmek mümkündür.

Proseslerin tamamlanması için gereken süre açısından, su ile debinding yöntemi endüstriyel üretim için uygunken, terleme mekanizması için gereken debinding süresi, termal veya solvent debinding ile karşılaştırıldığında çok daha uzun süreler gerektirmesinden dolayı sorunlu olarak görülmektedir. Terleme ile bağlayıcı uzaklaştırılması endüstriyel üretim için tercih edilmesinin zor olacağı düşünülmektedir.

Bölüm 6'da düzlemsel hücreler üzerinde yapılan detaylı EIS ve DRT çalışmalarında, Bölüm 4'te elde edilen sonuçlarla uyumlu şekilde aktivasyon aşırı potansiyelinin $\eta_{act,cat}$ değeri HEB'in ikinci elektrolit olarak katot tarafında kullanımı ile azalmıştır. Katot malzemesine bağlı olduğu düşünülen m , B_{cat} ve γ_{cat} gibi parametrelerde, kullanılan ikinci elektrolitin etkisiyle birlikte değişimler saptanmıştır. Elektrolit ve katot arasındaki bu ilişkinin ispatlanabilmesi için PVD vb. kontrollü mikroyapı üretimi yapılabilecek bir yöntem kullanımı ile üretilen hücrelerin üzerinde detaylı analizlerin gerçekleştirilmesi önerilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Scovell M.D., (2022), "Explaining hydrogen energy technology acceptance: A critical review", *International Journal of Hydrogen Energy*, 47 (19), 10441–10459.
- [2] Sadik-Zada E.R., (2021), "Political economy of green hydrogen rollout: A global perspective", *Sustainability*, 13 (23), 13464.
- [3] Ovaere M., Proost S., (2022), "Cost-effective reduction of fossil energy use in the European transport sector: An assessment of the Fit for 55 Package", *Energy Policy*, 168, 113085.
- [4] Behling N.H., (2013), "Chapter 6 - History of Solid Oxide Fuel Cells" In: N.H. Behling, Editors, "Fuel Cells", Elsevier.
- [5] Kendall K., Kendall M., (2015), "High-temperature solid oxide fuel cells for the 21st century: fundamentals, design ve applications", Elsevier.
- [6] Ruth M.F., Jadun P., Gilroy N., Connelly E., Boardman R., Simon A.J., (2020), "The technical and economic potential of the H₂@ scale hydrogen concept within the United States", National Renewable Energy Lab (NREL), Golden CO, USA.
- [7] Ishaq H., Dincer I., Crawford C., (2022), "A review on hydrogen production and utilization: Challenges and opportunities", *International Journal of Hydrogen Energy*, 47 (62), 26238–26264.
- [8] Wilson A.B., (2021), "Revising the Energy Efficiency Directive: Fit for 55 Package", EPRS: European Parliamentary Research Service, Belgium.
- [9] Lagioia G., Spinelli M.P., Amicarelli V., (2023), "Blue and green hydrogen energy to meet European Union decarbonisation objectives. An overview of perspectives and the current state of affairs", *International Journal of Hydrogen Energy*, 48 (4), 1304–1322.
- [10] Longden T., Beck F.J., Jotzo F., Andrews R., Prasad M., (2022), "'Clean' hydrogen?—Comparing the emissions and costs of fossil fuel versus renewable electricity based hydrogen", *Applied Energy*, 306, 118145.
- [11] Agaton C.B., Batac K.I.T., Reyes Jr E.M., (2022), "Prospects and challenges for green hydrogen production and utilization in the Philippines", *International Journal of Hydrogen Energy*, 47 (41), 17859–17870.
- [12] Lucia U., (2014), "Overview on fuel cells", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 30, 164–169.

- [13] Singla M.K., Nijhawan P., Oberoi A.S., (2021), "Hydrogen fuel and fuel cell technology for cleaner future: a review", *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 15607–15626.
- [14] Hassan Q., Abdulateef A.M., Hafedh S.A., Al-samari A., Abdulateef J., Sameen A.Z., (2023), "Renewable energy-to-green hydrogen: A review of main resources routes, processes and evaluation", *International Journal of Hydrogen Energy*, in Press.
- [15] Baroutaji A., Wilberforce T., Ramadan M., Olabi A.G., (2019), "Comprehensive investigation on hydrogen and fuel cell technology in the aviation and aerospace sectors", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 106, 31–40.
- [16] Sorensen B., Spazzafumo G., (2018), "Hydrogen and fuel cells: emerging technologies and applications", Elsevier.
- [17] Xing H., Stuart C., Spence S., Chen H., (2021), "Fuel cell power systems for maritime applications: Progress and perspectives", *Sustainability*, 13 (3), 1213.
- [18] Zhao Y., Mao Y., Zhang W., Tang Y., Wang P., (2020), "Reviews on the effects of contaminations and research methodologies for PEMFC", *International Journal of Hydrogen Energy*, 45 (43), 23174–23200.
- [19] Rosli R.E., Sulong A.B., Daud W.R.W., Zulkifley M.A., Husaini T., Rosli M.I., (2017), "A review of high-temperature proton exchange membrane fuel cell (HT-PEMFC) system", *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (14), 9293–9314.
- [20] Andújar J.M., Segura F., (2009), "Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13 (9), 2309–2322.
- [21] Mekhilef S., Saidur R., Safari A., (2012), "Comparative study of different fuel cell technologies", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16 (1), 981–989.
- [22] Scott K., Taama W.M., Argyropoulos P., (1999), "Engineering aspects of the direct methanol fuel cell system", *Journal of Power Sources*, 79 (1), 43–59.
- [23] Tomczyk P., (2006), "MCFC versus other fuel cells—Characteristics, technologies and prospects", *Journal of Power Sources*, 160 (2), 858–862.
- [24] Shuhayeu P., Martsinchyk A., Martsinchyk K., Szczęśniak A., Szablowski Ł., Dybiński O., (2023), "Model-based quantitative characterization of anode microstructure and its effect on the performance of molten carbonate fuel cell", *International Journal of Hydrogen Energy*, in Press.

- [25] Plomp L., Veldhuis J.B.J., Sitters E.F., Van der Molen S.B., (1992), "Improvement of molten-carbonate fuel cell (MCFC) lifetime", *Journal of Power Sources*, 39 (3), 369–373.
- [26] Akduman O.Y., Soydan A.M., (2022), "Fabrication and characterization of micro-tubular solid oxide fuel cells with yttria stabilized zirconia and Hafnia-Erbia co-doped bismuth oxide bilayer electrolyte", *International Journal of Hydrogen Energy*, in Press.
- [27] Soydan A.M., Akduman O.Y., Durgun A., Akdeniz R., (2017), "Evaluation of the sintering regime on the mechanical and physical properties of the NiO – YSZ anode support tubes", *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (43), 26933–26942.
- [28] Corigliano O., Pagnotta L., Fragiaco P., (2022), "On the technology of solid oxide fuel cell (SOFC) energy systems for stationary power generation: A review", *Sustainability*, 14 (22), 15276.
- [29] Yang B., Li Y., Li J., Shu H., Zhao X., Ren Y., (2022), "Comprehensive summary of solid oxide fuel cell control: a state-of-the-art review", *Protection and Control of Modern Power Systems*, 7 (1), 1–31.
- [30] Affandi N.S.M., Osman N., (2022), "Short review on global trends in SOFC scenario and future perspective", *Materials Today: Proceedings*, 66, 3981–3984.
- [31] Vinchhi P., Khandla M., Chaudhary K., Pati R., (2023), "Recent advances on electrolyte materials for SOFC: A review", *Inorganic Chemistry Communications*, 110724.
- [32] Deepi A.S., Dharani Priya S., Samson Nesaraj A., Selvakumar A.I., (2022), "Component fabrication techniques for solid oxide fuel cell (SOFC)–A comprehensive review and future prospects", *International Journal of Green Energy*, 19 (14), 1600–1612.
- [33] Wang R., (2023), "Review of Materials for Solid Oxide Fuel Cell", *Highlights in Science, Engineering and Technology*, 46, 176–180.
- [34] Pikalova E.Y., Kalinina E.G., Pikalova N.S., Filonova E.A., (2022), "High-entropy materials in SOFC technology: Theoretical foundations for their creation, features of synthesis, and recent achievements", *Materials*, 15 (24), 8783.
- [35] Khan M.Z., Iltaf A., Ishfaq H.A., Khan F.N., Tanveer W.H., Song R.-H., (2021), "Flat-tubular solid oxide fuel cells and stacks: a review", *Journal of Asian Ceramic Societies*, 9 (3), 745–770.
- [36] Golkhatmi S.Z., Asghar M.I., Lund P.D., (2022), "A review on solid oxide fuel cell durability: Latest progress, mechanisms, and study tools", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 161, 112339.

- [37] Naimaster IV E.J., Sleiti A.K., (2013), "Potential of SOFC CHP systems for energy-efficient commercial buildings", *Energy and Buildings*, 61, 153–160.
- [38] Suzuki M., Iwata S., Higaki K., Inoue S., Shigehisa T., Miyachi I., (2009), "Development and field test results of residential SOFC CHP system", *ECS Transactions*, 25 (2), 143.
- [39] Ghanem R.S., Nouch L., Richter M., (2022), "Modeling of a grid-independent set-up of a PV/SOFC micro-CHP system combined with a seasonal energy storage for residential applications", *Energies*, 15 (4), 1388.
- [40] Akikur R.K., Saidur R., Ping H.W., Ullah K.R., (2014), "Performance analysis of a co-generation system using solar energy and SOFC technology", *Energy Conversion and Management*, 79, 415–430.
- [41] Dimitrova Z., Maréchal F., (2017), "Environomic design for electric vehicles with an integrated solid oxide fuel cell (SOFC) unit as a range extender", *Renewable Energy*, 112, 124–142.
- [42] Bessekon Y., Zielke P., Wulff A.C., Hagen A., (2019), "Simulation of a SOFC/Battery powered vehicle", *International Journal of Hydrogen Energy*, 44 (3), 1905–1918.
- [43] Udomsilp D., Rechberger J., Neubauer R., Bischof C., Thaler F., Schafbauer W., (2020), "Metal-supported solid oxide fuel cells with exceptionally high power density for range extender systems", *Cell Reports Physical Science*, 1 (6), 50-58.
- [44] Mat Z.B.A., Kar Y.B., Hassan S.H.B.A., Talik N.A.B., (2017), "Proton exchange membrane (PEM) and solid oxide (SOFC) fuel cell based vehicles-a review" In: "2017 2nd IEEE International Conference on Intelligent Transportation Engineering (ICITE)", IEEE.
- [45] Hoogers G., (2002), "Fuel cell technology handbook", CRC press.
- [46] Campanari S., (2001), "Thermodynamic model and parametric analysis of a tubular SOFC module", *Journal of Power Sources*, 92 (1–2), 26–34.
- [47] Vielstich W., Lamm A., Gasteiger H., (2003), "Handbook of fuel cells. Fundamentals, technology, applications", U.S. Department of Energy - Office of Scientific and Technical Information, USA.
- [48] Fontes E., Oloman C., Lindbergh G., (2003), "Handbook of fuel cell modelling", U.S. Department of Energy - Office of Scientific and Technical Information.
- [49] Vafaenezhad S., Hanifi A.R., Cuglietta M., Sadrzadeh M., Sarkar P., Etsell T.H., (2023), "Tailoring the solid oxide fuel cell anode support composition and microstructure for low-temperature applications", *Fuel Cells*, 23 (2), 202–213.

- [50] Bang S., Lee J., Lee W., (2023), "Highly connected oxygen ion conduction pathways in anode functional layer for high performance solid oxide fuel cells", *Journal of Power Sources*, 553, 232-290.
- [51] Khan M.S., Wahyudi W., Lee S.-B., Song R.-H., Lee J.-W., Lim T.-H., (2015), "Effect of various sintering inhibitors on the long term performance of Ni-YSZ anodes used for SOFCs", *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (35), 11968–11975.
- [52] Chen K., Chen X., Lü Z., Ai N., Huang X., Su W., (2008), "Performance of an anode-supported SOFC with anode functional layers", *Electrochimica Acta*, 53 (27), 7825–7830.
- [53] Zhu J., Lin Z., (2018), "Degradations of the electrochemical performance of solid oxide fuel cell induced by material microstructure evolutions", *Applied Energy*, 23 (1), 22–28.
- [54] Wang Z., Zhang N., Qiao J., Sun K., Xu P., (2009), "Improved SOFC performance with continuously graded anode functional layer", *Electrochemistry Communications*, 11 (6), 1120–1123.
- [55] Ivers-Tiffée E., Weber A., Herbstritt D., (2001), "Materials and technologies for SOFC-components", *Journal of the European Ceramic Society*, 21 (10–11), 1805–1811.
- [56] Shi H., Su C., Ran R., Cao J., Shao Z., (2020), "Electrolyte materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells", *Progress in Natural Science: Materials International*, 30 (6), 764–774.
- [57] Zhang J., Lenser C., Menzler N.H., Guillon O., (2020), "Comparison of solid oxide fuel cell (SOFC) electrolyte materials for operation at 500 °C", *Solid State Ionics*, 344, 115-138.
- [58] Zhu B., (2009), "Solid oxide fuel cell (SOFC) technical challenges and solutions from nano-aspects", *International Journal of Energy Research*, 33 (13), 1126–1137.
- [59] Vinchhi P., Khandla M., Chaudhary K., Pati R., (2023), "Recent advances on electrolyte materials for SOFC: A review", *Inorganic Chemistry Communications*, 152, 110724.
- [60] Singhal S.C., Kendall K., (2003), "High-temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design and applications", Elsevier.
- [61] Azad A.M., Larose S., Akbar S.A., (1994), "Bismuth oxide-based solid electrolytes for fuel cells", *Journal of Materials Science*, 29, 4135–4151.
- [62] Jung D.W., (2009), "Conductivity and stability of bismuth oxide-based electrolytes and their applications for IT-SOFCs", *Doktora Tezi*, University of Florida.

- [63] Gattow G., Schröder H., (1962), "Über Wismutoxide. III. Die Kristallstruktur der Hochtemperaturmodifikation von Wismut (III)-oxid (δ -Bi₂O₃)", Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie, 318 (3-4), 176–189.
- [64] Levin E.M., Roth R.S., (1964), "Polymorphism of bismuth sesquioxide. I. Pure Bi₂O₃", Journal of Research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and Chemistry, 68 (2), 189.
- [65] Sammes N.M., Tompsett G.A., Näfe H., Aldinger F., (1999), "Bismuth based oxide electrolytes—structure and ionic conductivity", Journal of the European Ceramic Society, 19 (10), 1801–1826.
- [66] Takahashi T., Iwahara H., Nagai Y., (1972), "High oxide ion conduction in sintered Bi₂O₃ containing SrO, CaO or La₂O₃", Journal of Applied Electrochemistry, 2, 97–104.
- [67] Harwig H.A., Gerards A.G., (1978), "Electrical properties of the α , β , γ , and δ phases of bismuth sesquioxide", Journal of Solid State Chemistry, 26 (3), 265–274.
- [68] Shuk P., Moebius H., (1985), "Oxide ion-conducting electrolytes. 40. Transport numbers and electrical conductivity of modifications of bismuth (iii) oxide", Zeitschrift für Physikalische Chemie, 2660(1), 9-16.
- [69] Mairesse G., (1993), "Bismuth-Based Oxide Conductors Novel Structural and Electrical Features" In: "Fast Ion Transport in Solids", Springer.
- [70] Sillén L.G., (1937), "X-ray studies on bismuth trioxide", Arkiv för Kemi Mineralogi och Geologi, 12A (1937), 1-15.
- [71] Malmros G., (1970), "The crystal structure of α -Bi₂O₃", Acta Chem. Scand, 24 (2), 384.
- [72] Harwig H.A., (1978), "On the Structure of Bismuthsesquioxide: The α , β , γ , and δ -Phase", Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie, 444 (1), 151–166.
- [73] Virkar A. V., Nachlas J., Joshi A. V. ve Diamond J., (1990), "Internal precipitation of molecular oxygen and electromechanical failure of zirconia solid electrolytes", Journal of the American Ceramic Society, 73 (11), 3382–3390.
- [74] Fung K.Z., Virkar A. V., (1991), "Phase stability, phase transformation kinetics, and conductivity of Y₂O₃-Bi₂O₃ solid electrolytes containing aliovalent dopants", Journal of the American Ceramic Society, 74 (8), 1970–1980.
- [75] Datta R.K., Meehan J.P., (1971), "The system Bi₂O₃-R₂O₃ (R= Y, Gd)", Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie, 383 (3), 328–337.

- [76] Watanabe A., Kikuchi T., (1986), "Cubic-hexagonal transformation of yttria-stabilized delta-bismuth sesquioxide, $\text{Bi}_{2-2x}\text{Y}_{2x}\text{O}_3$ ($x= 0.215-0.235$)", *Solid State Ionics*, 21(4), 1-19.
- [77] Watanabe A., (1990), "Is it possible to stabilize δ - Bi_2O_3 by an oxide additive?", *Solid State Ionics*, 40, 889–892.
- [78] Watanabe A., (1996), "Phase equilibria in the system Bi_2O_3 - Y_2O_3 : no possibility of δ - Bi_2O_3 stabilization", *Solid State Ionics*, 86, 1427–1430.
- [79] Kruidhof H., De Vries K.J., Burggraaf A.J., (1990), "Thermochemical stability and nonstoichiometry of yttria-stabilized bismuth oxide solid solutions", *Solid State Ionics*, 37 (2–3), 213–215.
- [80] Takahashi T., Iwahara H., Arao T., (1975), "High oxide ion conduction in sintered oxides of the system Bi_2O_3 - Y_2O_3 ", *Journal of Applied Electrochemistry*, 5, 187–195.
- [81] Battle P.D., Catlow C.R.A., Heap J.W., Moroney L.M., (1986), "Structural and dynamical studies of δ - Bi_2O_3 oxide ion conductors: I. The structure of $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ as a function of x and temperature", *Journal of Solid State Chemistry*, 63 (1), 8–15.
- [82] Mercurio D., El Farissi M., Frit B., Reau J.M., Senegas J., (1990), "Fast ionic conduction in new oxide materials of the Bi_2O_3 - Ln_2O_3 - TeO_2 systems ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Er}$)", *Solid State Ionics*, 39 (3-4), 297–304.
- [83] Verkerk M.J., Keizer K., Burggraaf A.J., (1980), "High oxygen ion conduction in sintered oxides of the Bi_2O_3 - Er_2O_3 system", *Journal of Applied Electrochemistry*, 10, 81–90.
- [84] Kruidhof H., Seshan K., Van de Velde G.M.H., De Vries K.J., Burggraaf A.J., (1988), "Bismuth oxide based ceramics with improved electrical and mechanical properties: Part II. Structural and mechanical properties", *Materials Research Bulletin*, 23 (3), 371–377.
- [85] Vinke I.C., Bakiewicz J.L., Boukamp B.A., De Vries K.J., Burggraaf A.J., (1990), "Oxygen transport and transfer properties of erbia-stabilized bismuth oxide", *Solid State Ionics*, 40, 886–888.
- [86] Verkerk M.J., Burggraaf A.J., (1981), "High oxygen ion conduction in sintered oxides of the Bi_2O_3 - Ln_2O_3 system", *Solid State Ionics*, 3, 463–467.
- [87] Verkerk M.J., Hammink M.W.J., Burggraaf A.J., (1983), "Oxygen Transfer on Substituted ZrO_2 , Bi_2O_3 , and CeO_2 Electrolytes with Platinum Electrodes: I. Electrode Resistance by D-C Polarization", *Journal of the Electrochemical Society*, 130 (1), 70.

- [88] Powers V.J., (1989), "Electrical properties and phase stability in the high oxygen conducting system bismuth trioxide-yttrium oxide-niobium pentoxide" Doktora Tezi, The Ohio State University.
- [89] Jurado J.R., Moure C., Duran P., Valverde N., (1988), "Preparation and electrical properties of oxygen ion conductors in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ (Er_2O_3) systems", *Solid State Ionics*, 28, 518–523.
- [90] Wachsman E.D., Ball G.R., Jiang N., Stevenson D.A., (1992), "Structural and defect studies in solid oxide electrolytes", *Solid State Ionics*, 52 (1–3), 213–218.
- [91] Yun B.-H., Lee C.-W., Jeong I., Lee K.T., (2017), "Dramatic enhancement of long-term stability of erbia-stabilized bismuth oxides via quadrivalent Hf doping", *Chemistry of Materials*, 29 (24), 10289–10293.
- [92] Lim H.-T., Virkar A. V., (2009), "Measurement of oxygen chemical potential in Gd_2O_3 -doped ceria- Y_2O_3 -stabilized zirconia bi-layer electrolyte, anode-supported solid oxide fuel cells", *Journal of Power Sources*, 192 (2), 267–278.
- [93] Pesaran A., Jaiswal A.ve Wachsman E.D., (2019), "Bilayer electrolytes for low temperature and intermediate temperature solid oxide fuel cells—a review", In: Skinner S., Editors, "Energy Storage and Conversion Materials".
- [94] Wachsman E.D., Jayaweera P., Jiang N., Lowe D.M., Pound B.G., (1997), "Stable high conductivity ceria/bismuth oxide bilayered electrolytes", *Journal of the Electrochemical Society*, 144 (1), 233.
- [95] Joh D.W., Park J.H., Kim D., Wachsman E.D., Lee K.T., (2017), "Functionally graded bismuth oxide/zirconia bilayer electrolytes for high-performance intermediate-temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs)", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9 (10), 8443–8449.
- [96] Wang S.-F., Hsu Y.-F., Huang Y.-C., Wei W.-C., (2011), "Solid oxide fuel cells with YSZ-BNO Bi-layer electrolyte film deposited by magnetron sputtering", *Ceramics International*, 37 (7), 2095–2100.
- [97] Brandner M., Bram M., Froitzheim J., Buchkremer H.P., Stöver D., (2008), "Electrically conductive diffusion barrier layers for metal-supported SOFC", *Solid State Ionics*, 179 (27–32), 1501–1504.
- [98] Oh E.-O., Whang C.-M., Lee Y.-R., Park S.-Y., Prasad D.H., Yoon K.J., (2014), "Fabrication of thin-film gadolinia-doped ceria (GDC) interdiffusion barrier layers for intermediate-temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs) by chemical solution deposition (CSD)", *Ceramics International*, 40 (6), 8135–8142.
- [99] Ramasamy D., Nasani N., Pukazhselvan D., Fagg D.P., (2019), "Increased performance by use of a mixed conducting buffer layer, terbia-doped ceria, for $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ SOFC/SOEC oxygen electrodes", *International Journal of Hydrogen Energy*, 44 (59), 31466–31474.

- [100] Cimen F.M., Kumuk B., Ilbas M., (2022), "Simulation of hydrogen and coal gas fueled flat-tubular solid oxide fuel cell (FT-SOFC)", *International Journal of Hydrogen Energy*, 47 (5), 3429–3436.
- [101] Chen C., Liu M., Yang L., Liu M., (2011), "Anode-supported micro-tubular SOFCs fabricated by a phase-inversion ve dip-coating process", *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (9), 5604–5610.
- [102] Timurkutluk C., Bilgil K., Celen A., Onbilgin S., Altan T., Aydin U., (2022), "Experimental investigation on the effect of anode functional layer on the performance of anode supported micro-tubular SOFCs", *International Journal of Hydrogen Energy*, 47 (45), 19741–19751.
- [103] Soydan A.M., Yıldız Ö., Durğun A., Akduman O.Y., Ata A., (2019), "Production, performance ve cost analysis of anode-supported NiO-YSZ micro-tubular SOFCs", *International Journal of Hydrogen Energy*, 44 (57), 30339–30347.
- [104] Mahata T., Nair S.R., Lenka R.K., Sinha P.K., (2012), "Fabrication of Ni-YSZ anode supported tubular SOFC through iso-pressing and co-firing route", *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (4), 3874–3882.
- [105] Jamil S.M., Othman M.H.D., Mohamed M.H., Adam M.R., Rahman M.A., Jaafar J., (2018), "A novel single-step fabrication anode/electrolyte/cathode triple-layer hollow fiber micro-tubular SOFC", *International Journal of Hydrogen Energy*, 43 (39), 18509–18515.
- [106] Cherng J.S., Ho M.Y., Yeh T.H., Chen W.H., (2012), "Anode-supported micro-tubular SOFCs made by aqueous electrophoretic deposition", *Ceramics International*, 38, S477–S480.
- [107] He B., Ding D., Ling Y., Zhao L., Cheng J., (2014), "Fabrication and evaluation of stable micro tubular solid oxide fuel cells with BZCY-BZY bi-layer proton conducting electrolytes", *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (33), 19087–19092.
- [108] Liu Y.-X., Wang S.-F., Hsu Y.-F., Jasinski P., (2018), "Characteristics of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ -supported micro-tubular solid oxide fuel cells with $\text{LaCo}_{0.4}\text{Ni}_{0.6-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$ cathodes", *International Journal of Hydrogen Energy*, 43 (11), 5703–5713.
- [109] Bi Z., Yi B., Wang Z., Dong Y., Wu H., She Y., (2004), "A high-performance anode-supported SOFC with LDC-LSGM bilayer electrolytes", *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7 (5), A105.
- [110] Hsieh W.-S., Lin P., Wang S.-F., (2014), "Characteristics of electrolyte supported micro-tubular solid oxide fuel cells with GDC-ScSZ bilayer electrolyte", *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (30), 17267–17274.

- [111] Yamaguchi T., Shimizu S., Suzuki T., Fujishiro Y., Awano M., (2008), "Demonstration of the rapid start-up operation of cathode-supported SOFCs using a microtubular LSM support", *Journal of The Electrochemical Society*, 155 (11), B1141.
- [112] Yamaguchi T., Shimizu S., Suzuki T., Fujishiro Y., Awano M., (2009), "Effect of Anode Composition on the Performances of Cathode Supported Micro Channel SOFCs", *ECS Transactions*, 25 (2), 939.
- [113] Yamaguchi T., Shimizu S., Suzuki T., Fujishiro Y., Awano M., (2008), "Evaluation of micro LSM-supported GDC/ScSZ bilayer electrolyte with LSM-GDC activation layer for intermediate temperature-SOFCs", *Journal of the Electrochemical Society*, 155 (4), B423.
- [114] Hagen A., Wulff A.C., Zielke P., Sun X., Talic B., Ritucci I., (2020), "SOFC stacks for mobile applications with excellent robustness towards thermal stresses", *International Journal of Hydrogen Energy*, 45 (53), 29201–29211.
- [115] Seyam S., Dincer I., Agelin-Chaab M., (2022), "Analysis of a newly developed locomotive engine employing sustainable fuel blends with hydrogen", *Fuel*, 319, 123748.
- [116] Choudhury A., Chandra H., Arora A., (2013), "Application of solid oxide fuel cell technology for power generation - A review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 20, 430–442.
- [117] Jamil S.M., Othman M.H.D., Rahman M.A., Jaafar J., Ismail A.F., Li K., (2015), "Recent fabrication techniques for micro-tubular solid oxide fuel cell support: a review", *Journal of the European Ceramic Society*, 35 (1), 1–22.
- [118] Sin Y.-W., Galloway K., Roy B., Sammes N.M., Song J.-H., Suzuki T., (2011), "The properties and performance of micro-tubular (less than 2.0 mm OD) anode supported solid oxide fuel cell (SOFC)", *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2), 1882–1889.
- [119] Sammes N.M., Du Y., (2007), "Fabrication characterization of tubular solid oxide fuel cells", *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 4 (2), 89–102.
- [120] Calise F., Restuccia G., Sammes N., (2010), "Experimental analysis of micro-tubular solid oxide fuel cell fed by hydrogen", *Journal of Power Sources*, 195 (4), 1163–1170.
- [121] Du Y., Sammes N.M., Tompsett G.A., Zhang D., Swan J., Bowden M., (2002), "Extruded tubular strontium-and magnesium-doped lanthanum gallate, gadolinium-doped ceria, and yttria-stabilized zirconia electrolytes: mechanical and thermal properties", *Journal of the Electrochemical Society*, 150 (1), A74.
- [122] Bellon O., Sammes N.M., Staniforth J., (1998), "Mechanical properties and electrochemical characterisation of extruded doped cerium oxide for use as an

electrolyte for solid oxide fuel cells", *Journal of Power Sources*, 75 (1), 116–121.

- [123] Hatchwell C., Sammes N.M., Brown I.W.M., (1999), "Fabrication and properties of $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ electrolyte-based tubular solid oxide fuel cells", *Solid State Ionics*, 126 (3–4), 201–208.
- [124] Du Y., Sammes N.M., Tompsett G.A., (2000), "Optimisation parameters for the extrusion of thin YSZ tubes for SOFC electrolytes", *Journal of the European Ceramic Society*, 20 (7), 959–965.
- [125] Yamaguchi T., Suzuki T., Shimizu S., Fujishiro Y., Awano M., (2007), "Examination of wet coating and co-sintering technologies for micro-SOFCs fabrication", *Journal of Membrane Science*, 300 (1–2), 45–50.
- [126] Yamaguchi T., Shimizu S., Suzuki T., Fujishiro Y., Awano M., (2008), "Fabrication and characterization of high performance cathode supported small-scale SOFC for intermediate temperature operation", *Electrochemistry Communications*, 10 (9), 1381–1383.
- [127] Yamaguchi T., Shimizu S., Suzuki T., Fujishiro Y., Awano M., (2008), "Fabrication and evaluation of cathode-supported small scale SOFCs", *Materials Letters*, 62 (10–11), 1518–1520.
- [128] Suzuki T., Funahashi Y., Yamaguchi T., Fujishiro Y., Awano M., (2007), "Design and fabrication of lightweight, submillimeter tubular solid oxide fuel cells", *Electrochemical and Solid-State Letters*, 10 (8), A177.
- [129] Suzuki T., Funahashi Y., Yamaguchi T., Fujishiro Y., Awano M., (2009), "Effect of anode microstructure on the performance of micro tubular SOFCs", *Solid State Ionics*, 180 (6–8), 546–549.
- [130] Suzuki T., Yamaguchi T., Fujishiro Y., Awano M., (2006), "Fabrication and characterization of micro tubular SOFCs for operation in the intermediate temperature", *Journal of Power Sources*, 160 (1), 73–77.
- [131] Sun J., Koh Y., Choi W., Kim H., (2006), "Fabrication and characterization of thin and dense electrolyte-coated anode tube using thermoplastic coextrusion", *Journal of the American Ceramic Society*, 89 (5), 1713–1716.
- [132] Jardiel T., Levenfeld B., Jimenez R., Varez A., (2009), "Fabrication of 8-YSZ thin-wall tubes by powder extrusion moulding for SOFC electrolytes", *Ceramics International*, 35 (6), 2329–2335.
- [133] Trunec M., (2004), "Fabrication of zirconia-and ceria-based thin-wall tubes by thermoplastic extrusion", *Journal of the European Ceramic Society*, 24 (4), 645–651.
- [134] Arias-Serrano B.I., Sotomayor M.E., Várez A., Levenfeld B., Monzón H., Laguna-Bercero M.A., (2016), "High-performance Ni-YSZ thin-walled

microtubes for anode-supported solid oxide fuel cells obtained by powder extrusion moulding", RSC Advances, 6 (23), 19007–19015.

- [135] Monzón H., Laguna-Bercero M.A., Larrea A., Arias B.I., Varez A., Levenfeld B., (2014), "Design of industrially scalable microtubular solid oxide fuel cells based on an extruded support", International Journal of Hydrogen Energy, 39 (10), 5470–5476.
- [136] Kingery W.D., Bowen H.K., Uhlmann D.R., (1976), "Introduction to ceramics", John Wiley & Sons.
- [137] Rahaman M.N., (2017), "Ceramic processing and sintering", CRC Press.
- [138] Biswas D.R., Fulrath R.M., (1977), "Mechanical properties of porous PNZT polycrystalline ceramics", Lawrence Berkeley Lab Report, California University, Berkeley, USA.
- [139] Lewis J.A., (1997), "Binder removal from ceramics", Annual Review of Materials Science, 27 (1), 147–173.
- [140] Funahashi Y., Shimamori T., Suzuki T., Fujishiro Y., Awano M., (2007), "Fabrication and characterization of components for cube shaped micro tubular SOFC bundle", Journal of Power Sources, 163 (2), 731–736.
- [141] Othman M.H.D., Wu Z., Drousiotis N., Kelsall G., Li K., (2010), "Morphological studies of macrostructure of Ni–CGO anode hollow fibres for intermediate temperature solid oxide fuel cells", Journal of Membrane Science, 360 (1–2), 410–417.
- [142] Gómez S.Y., Hotza D., (2016), "Current developments in reversible solid oxide fuel cells", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 61, 155–174.
- [143] Chen C., Liu M., Yang L., Liu M., (2011), "Anode-supported micro-tubular SOFCs fabricated by a phase-inversion and dip-coating process", International Journal of Hydrogen Energy, 36 (9), 5604–5610.
- [144] Zhou J., ve Wang C.-A., (2013), "Porous yttria-Stabilized Zirconia Ceramics Fabricated by Nonaqueous-Based Gelcasting Process with PMMA Microsphere as Pore-Forming Agent", Journal of the American Ceramic Society, 96 (1), 266–271.
- [145] Liu R., Wang C., (2013), "Effects of mono-dispersed PMMA micro-balls as pore-forming agent on the properties of porous YSZ ceramics", Journal of the European Ceramic Society, 33 (10), 1859–1865.
- [146] Händle F., (2007), "Extrusion in ceramics", Springer Science & Business Media.

- [147] Lenk R., Adler J., (1997), "SiC platelet orientation in a liquid-phase-sintered silicon carbide composite formed by thermoplastic forming techniques", *Journal of the European Ceramic Society*, 17 (2–3), 197–202.
- [148] Wegmann M., Gut B., Berroth K., (1998), "Extrusion of polycrystalline ceramic fibers", *CFI*, 75, 1-10.
- [149] Scheying G., Wührl I., Eisele U., Riedel R., (2004), "Monoclinic zirconia bodies by thermoplastic ceramic extrusion", *Journal of the American Ceramic Society*, 87 (3), 358–364.
- [150] Heiber J., Clemens F., Graule T., Huelsenberg D., (2004), "Fabrication of SiO₂ glass fibres by thermoplastic extrusion", *Glass Science and Technology (Frankfurt)*, 77.
- [151] Hoy C. Van, Barda A., Griffith M., Halloran J.W., (1998), "Microfabrication of Ceramics by Co-extrusion", *Journal of the American Ceramic Society*, 81 (1), 152–158.
- [152] Clemens F., Graule T., (2002), "Thin wall ceramic tubes by extrusion of thermoplastic-ZrO₂ compounds", *Key Engineering Materials*, 206.
- [153] Loeb S., (1981), "The Loeb-Sourirajan membrane: How it came about", In: *Synthetic Membranes*, ACS Publications.
- [154] Loeb S., Sourirajan S., (1962), "Sea water demineralization by means of an osmotic membrane" In: *Comstock M.J.*, ACS Publications.
- [155] Liu Y., Chen O.Y., Wei C.C., Li K., (2006), "Preparation of yttria-stabilised zirconia (YSZ) hollow fibre membranes", *Desalination*, 199 (1–3), 360–362.
- [156] Liu S., Tan X., Li K., Hughes R., (2001), "Preparation and characterisation of SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{2.975} hollow fibre membranes", *Journal of Membrane Science*, 193 (2), 249–260.
- [157] Liu S., Li K., (2003), "Preparation TiO₂/Al₂O₃ composite hollow fibre membranes", *Journal of Membrane Science*, 218 (1–2), 269–277.
- [158] Tan X., Liu S., Li K., (2001), "Preparation and characterization of inorganic hollow fiber membranes", *Journal of Membrane Science*, 188 (1), 87–95.
- [159] Othman M.H.D. Bin, (2011), "High performance micro-tubular solid oxide fuel cell", *Doktora Tezi*, Imperial College London.
- [160] Ahmad S.H., Jamil S.M., Othman M.H.D., Rahman M.A., Jaafar J., Ismail A.F., (2017), "Co-extruded dual-layer hollow fiber with different electrolyte structure for a high temperature micro-tubular solid oxide fuel cell", *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (14), 9116–9124.

- [161] Droushiotis N., Doraswami U., Kanawka K., Kelsall G.H., Li K., (2009), "Characterization of NiO–yttria stabilised zirconia (YSZ) hollow fibres for use as SOFC anodes", *Solid State Ionics*, 180 (17), 1091–1099.
- [162] Mutsuddy B.C., Ford R.G., (1994), "Ceramic injection molding", Springer Science & Business Media.
- [163] Ani S.M., Muchtar A., Muhamad N., Ghani J.A., (2014), "Binder removal via a two-stage debinding process for ceramic injection molding parts", *Ceramics International*, 40 (2), 2819–2824.
- [164] Xie H., Jiang J., Yang X., He Q., Zhou Z., Xu X., (2020), "Theory and practice of rapid and safe thermal debinding in ceramic injection molding", *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 17 (3), 1098–1107.
- [165] Lotfizarei Z., Mostafapour A., Barari A., Jalili A., Patterson A.E., (2022), "Overview of debinding methods for parts manufactured using powder material extrusion", *Additive Manufacturing*, 10, 33-35.
- [166] Clemens F., Schulz J., Gorjan L., Liersch A., Sebastian T., Sarraf F., (2021), "Debinding and sintering of dense ceramic structures made with fused deposition modeling" In: Meboldt M., Klahn C., "Industrializing Additive Manufacturing: Proceedings of AMPA2020", Springer.
- [167] Joannopoulos J.D., Johnson S.G., Winn J.N., Meade R.D., (2008), "Molding the flow of light", Princeton University Press.
- [168] Fu Z., Pang A., Luo H., Zhou K., Yang H., (2022), "Research progress of ceramic matrix composites for high temperature stealth technology based on multi-scale collaborative design", *Journal of Materials Research and Technology*, 18, 2770–2783.
- [169] Kang S.-J.L., (2004), "Sintering: densification, grain growth and microstructure" Elsevier.
- [170] Yang N., Tan X., Ma Z., (2008), "A phase inversion/sintering process to fabricate nickel/yttria-stabilized zirconia hollow fibers as the anode support for micro-tubular solid oxide fuel cells", *Journal of Power Sources*, 183 (1), 14–19.
- [171] Droushiotis N., Doraswami U., Kanawka K., Kelsall G.H., Li K., (2009), "Characterization of NiO–yttria stabilised zirconia (YSZ) hollow fibres for use as SOFC anodes", *Solid State Ionics*, 180 (17–19), 1091–1099.
- [172] Meng X., Yang N., Meng B., Tan X., Yin Y., Ma Z.-F., (2012), "Microstructure tailoring of the nickel–yttria stabilised zirconia (Ni–YSZ) cermet hollow fibres", *Ceramics International*, 38 (8), 6327–6334.
- [173] Yu J.H., Park G.W., Lee S., Woo S.K., (2007), "Microstructural effects on the electrical and mechanical properties of Ni–YSZ cermet for SOFC anode", *Journal of Power Sources*, 163 (2), 926–932.

- [174] Timurkutluk C., Bilgil K., Celen A., Onbilgin S., Altan T., Aydin U., (2022), "Experimental investigation on the effect of anode functional layer on the performance of anode supported micro-tubular SOFCs", *International Journal of Hydrogen Energy*, 47 (45), 19741–19751.
- [175] Lee K.T., Vito N.J., Camaratta M., Yoon H.S., Wachsman E., (2010), "Effect of Ni-GDC AFL composition on performance of IT-SOFCs", *ECS Transactions*, 28 (11), 151.
- [176] Hassan A.A.E., Menzler N.H., Blass G., Ali M.E., Buchkremer H.P., Stöver D., (2002), "Development of an optimized anode functional layer for solid oxide fuel cell applications", *Advanced Engineering Materials*, 4 (3), 125–129.
- [177] Droushiotis N., Doraswami U., Kanawka K., Kelsall G.H., Li K., (2009), "Characterization of NiO–yttria stabilised zirconia (YSZ) hollow fibres for use as SOFC anodes", *Solid State Ionics*, 180 (17–19), 1091–1099.
- [178] Kong J., Sun K., Zhou D., Zhang N., Mu J., Qiao J., (2007), "Ni–YSZ gradient anodes for anode-supported SOFCs", *Journal of Power Sources*, 166 (2), 337–342.
- [179] Hou J., Yang G., Liu W., (2022), "The principles for rationally designing H-SOFC anode active layer", *Materials Research Bulletin*, 150, 111769.
- [180] Timurkutluk B., Ciflik Y., Altan T., Genc O., (2022), "Synthetical designing of solid oxide fuel cell electrodes: Effect of particle size and volume fraction", *International Journal of Hydrogen Energy*, 47 (73), 31446–31458.
- [181] Zhang X., Espinoza M., Li T., Andersson M., (2021), "Parametric study for electrode microstructure influence on SOFC performance", *International Journal of Hydrogen Energy*, 46 (75), 37440–37459.
- [182] Barfod R., Mogensen M., Klemensø T., Hagen A., Liu Y.-L., Hendriksen P.V., (2007), "Detailed characterization of anode-supported SOFCs by impedance spectroscopy", *Journal of the Electrochemical Society*, 154 (4), B371.
- [183] Ramos T., Søgaaard M., Mogensen M.B., (2014), "Electrochemical characterization of Ni/ScYSZ electrodes as SOFC anodes", *Journal of The Electrochemical Society*, 161 (4), F434.
- [184] Jørgensen M.J., Primdahl S., Mogensen M., (1999), "Characterisation of composite SOFC cathodes using electrochemical impedance spectroscopy", *Electrochimica Acta*, 44 (24), 4195–4201.
- [185] Bessler W.G., Gewies S., (2007), "Gas concentration impedance of solid oxide fuel cell anodes: II. channel geometry", *Journal of The Electrochemical Society*, 154 (6), B548.

- [186] Wang R., Lu Y., Ma Y., Sun Z., Gopalan S., Basu S.N., (2020), "Experimental validation of solid oxide fuel cell polarization modeling: An LSM-YSZ/YSZ/Ni-YSZ case study", *Electrochimica Acta*, 361, 137052.
- [187] Yoon K.J., Gopalan S., Pal U.B., (2008), "Analysis of electrochemical performance of SOFCs using polarization modeling and impedance measurements", *Journal of the Electrochemical Society*, 156 (3), B311.
- [188] Prakash B.S., Kumar S.S., Aruna S.T., (2014), "Properties and development of Ni/YSZ as an anode material in solid oxide fuel cell: A review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 36, 149–179.
- [189] Schweidler E.R., (1907), "Studien über die Anomalien im Verhalten der Dielektrika", *Annalen Der Physik*, 329 (14), 711–770.
- [190] Dierickx S., Weber A., Ivers-Tiffée E., (2020), "How the distribution of relaxation times enhances complex equivalent circuit models for fuel cells", *Electrochimica Acta*, 355 (1), 136764.
- [191] Wagner K.W., (1913), "Zur theorie der unvollkommenen dielektrika", *Annalen Der Physik*, 345 (5), 817–855.
- [192] Fuoss R.M., Kirkwood J.G., (1941), "Electrical properties of solids. VIII. Dipole moments in polyvinyl chloride-diphenyl systems", *Journal of the American Chemical Society*, 63 (2), 385–394.
- [193] Misell D.L., Sheppard R.J., (1973), "The application of deconvolution techniques to dielectric data", *Journal of Physics D: Applied Physics*, 6 (4), 379.
- [194] Giese K., (1973), "On the numerical evaluation of the dielectric relaxation time distribution function from permittivity data", *Advances in Molecular Relaxation Processes*, 5 (4), 363–373.
- [195] Salefran J.L., Dutuit Y., (1981), "The use of a discriminative window in deconvolution method applied to dielectric data", *The Journal of Chemical Physics*, 74 (5), 3056–3063.
- [196] Schichlein H., Müller A.C., Voigts M., Krügel A., Ivers-Tiffée E., (2002), "Deconvolution of electrochemical impedance spectra for the identification of electrode reaction mechanisms in solid oxide fuel cells", *Journal of Applied Electrochemistry*, 32 (2), 875–882.
- [197] Peng J., Zhao D., Xu Y., Wu X., Li X., (2023), "Comprehensive analysis of solid oxide fuel cell performance degradation mechanism, prediction, and optimization studies", *Energies*, 16 (2), 788.
- [198] Khan S., Rizvi S.M.A., Urooj S., (2016), "Equivalent circuit modelling using electrochemical impedance spectroscopy for different materials of SOFC", 3rd International Conference on Computing for Sustainable Global Development (INDIACom), IEEE, 1563-1567, New Delhi, India, 16-18 March.

- [199] Sonn V., Leonide A., Ivers-Tiffée E., (2008), "Combined deconvolution and CNLS fitting approach applied on the impedance response of technical Ni/8YSZ cermet electrodes", *Journal of The Electrochemical Society*, 155 (7), B675.
- [200] Leonide A., Apel Y., Ivers-Tiffée E., (2009), "SOFC modeling and parameter identification by means of impedance spectroscopy", *ECS Transactions*, 19 (20), 81-102.
- [201] Schoenleber M., Ivers-Tiffée E., (2015), "Approximability of impedance spectra by RC elements and implications for impedance analysis", *Electrochemistry Communications*, 58, 15–19.
- [202] Colonomos P., Gordon R.G., (1979), "Bounded error analysis of experimental distributions of relaxation times", *The Journal of Chemical Physics*, 71 (3), 1159–1166.
- [203] Franklin A.D., De Bruin H.J., (1983), "The fourier analysis of impedance spectra for electroded solid electrolytes", *Physica Status Solidi (a)*, 75 (2), 647–656.
- [204] Paulson K.S., Jouravleva S., McLeod C.N., (2000), "Dielectric relaxation time spectroscopy", *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, 47 (11), 1510–1517.
- [205] Ghamarinia M., Babaei A., Zamani C., Aslannejad H., (2023), "Application of the distribution of relaxation time method in electrochemical analysis of the air electrodes in the SOFC/SOEC devices: A review", *Chemical Engineering Journal Advances*, 100503, 75-89.
- [206] Wan T.H., Saccoccio M., Chen C., Ciucci F., (2015), "Influence of the discretization methods on the distribution of relaxation times deconvolution: implementing radial basis functions with DRTtools", *Electrochimica Acta*, 184, 483–499.

ÖZGEÇMİŞ

Osman Yağız Akduman 2012 yılında Dumlupınar Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Seramik Mühendisliği bölümünden, 2016 yılında ise Gebze Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği ana bilim dalından yüksek lisans derecesiyle mezun oldu.

2015 yılında İngiltere’de Birmingham Üniversitesi’nde ve Adelan LTD. şirketlerinde NewGenSOFC IAPP projesi kapsamında misafir araştırmacı olarak çalıştı. 2019-2021 yılları arasında University of Twente ve TNO’da (Nederlandse Organisatie voor Toegepast Natuurwetenschappelijk Onderzoek) katı oksit elektrolizör hücrelerinin 3D yazıcılar ile üretilmesi üzerine çalıştı.

2022 yılından itibaren Aspilsan Enerji AŞ. şirketinde Kıdemli Lider Mühendis olarak kariyerine devam etmektedir.

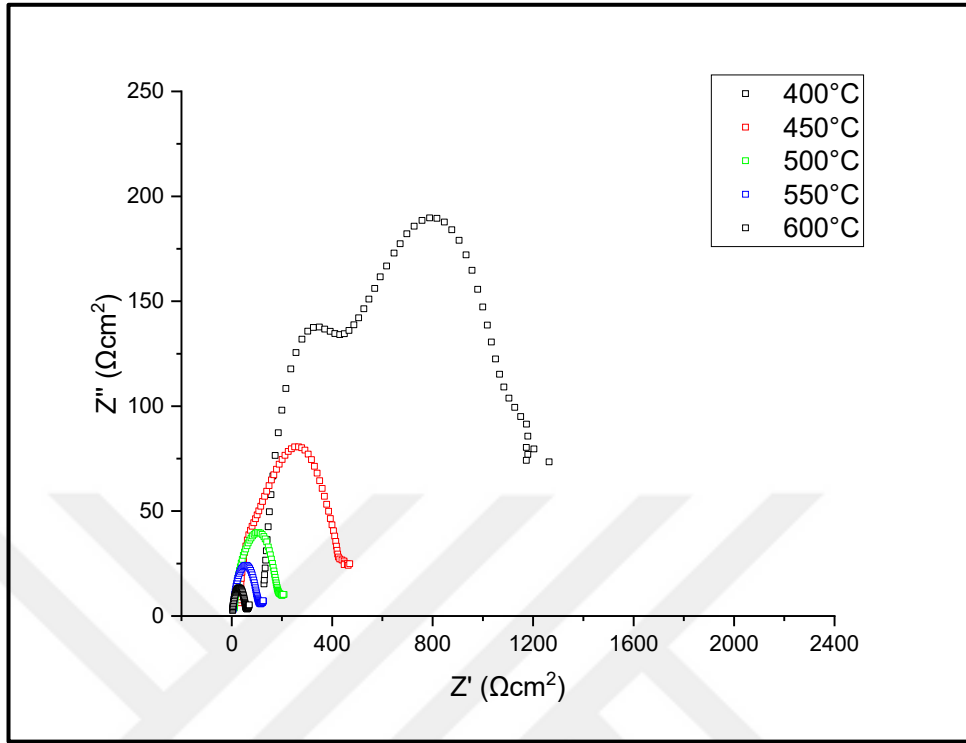
EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

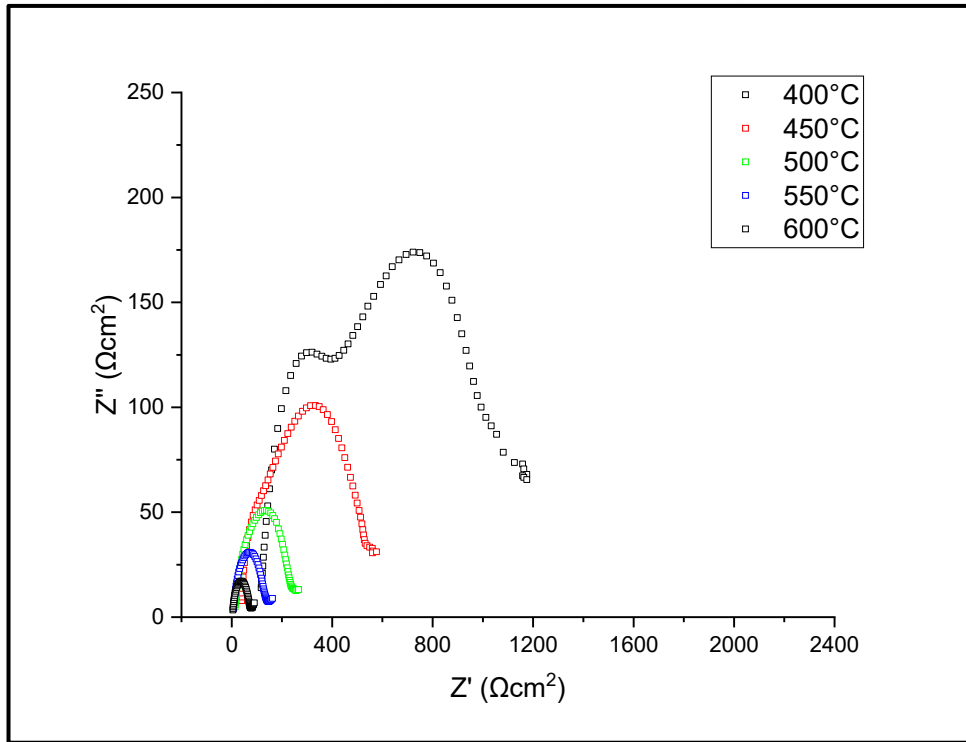
Akduman O.Y., Soydan, A.M., (2022), “Fabrication and characterization of micro-tubular solid oxide fuel cells with yttria stabilized zirconia and Hafnia-Erbia co-doped bismuth oxide bilayer electrolyte”, International Journal of Hydrogen Energy, in Press.

Akduman O.Y., Soydan, A.M., (2023) “A new method for manufacturing anode supported solid oxide fuel cells with AFL”, International Journal of Hydrogen Energy, in Press.

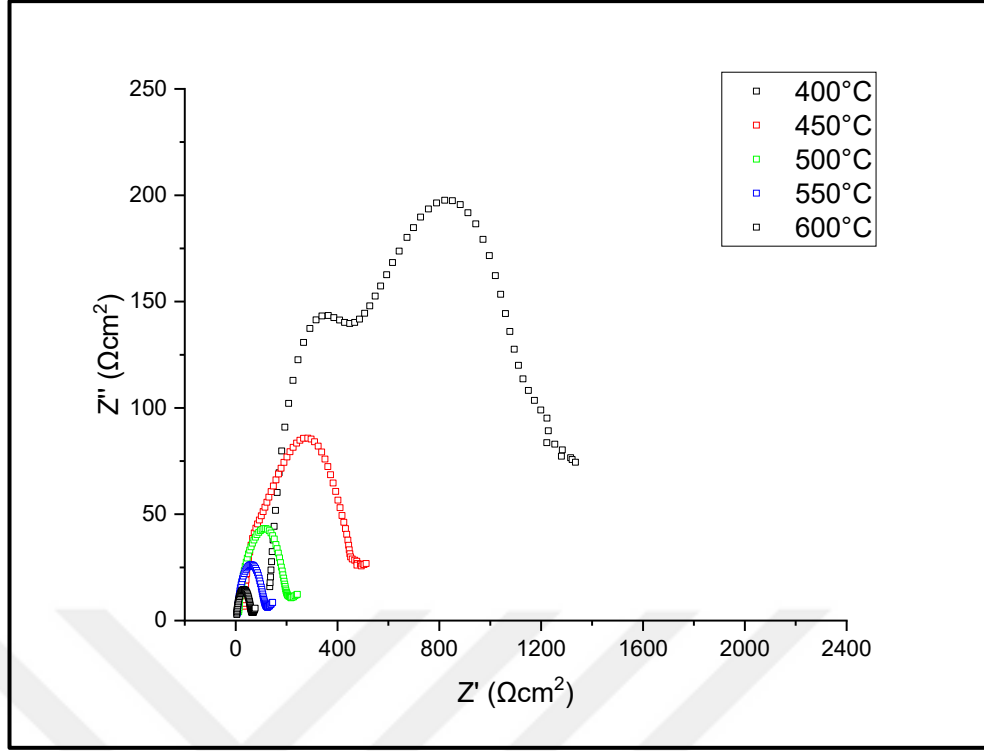
Ek B: HEB Malzemesinin EIS Sonuçları



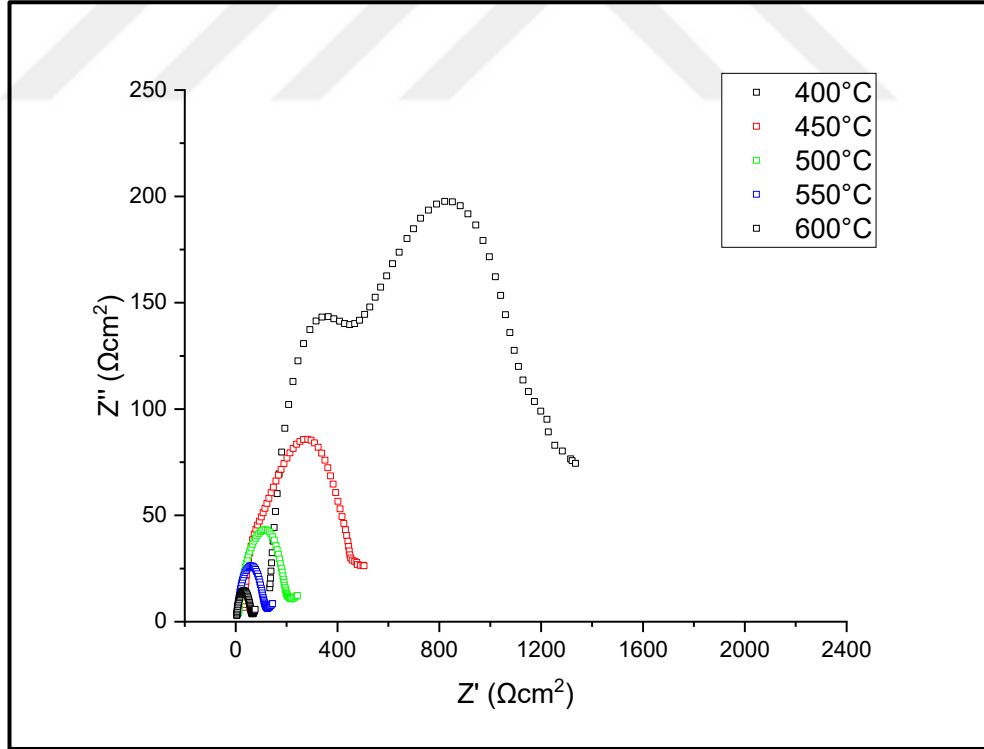
Şekil B.1: P3-M numunesi EIS sonucu.



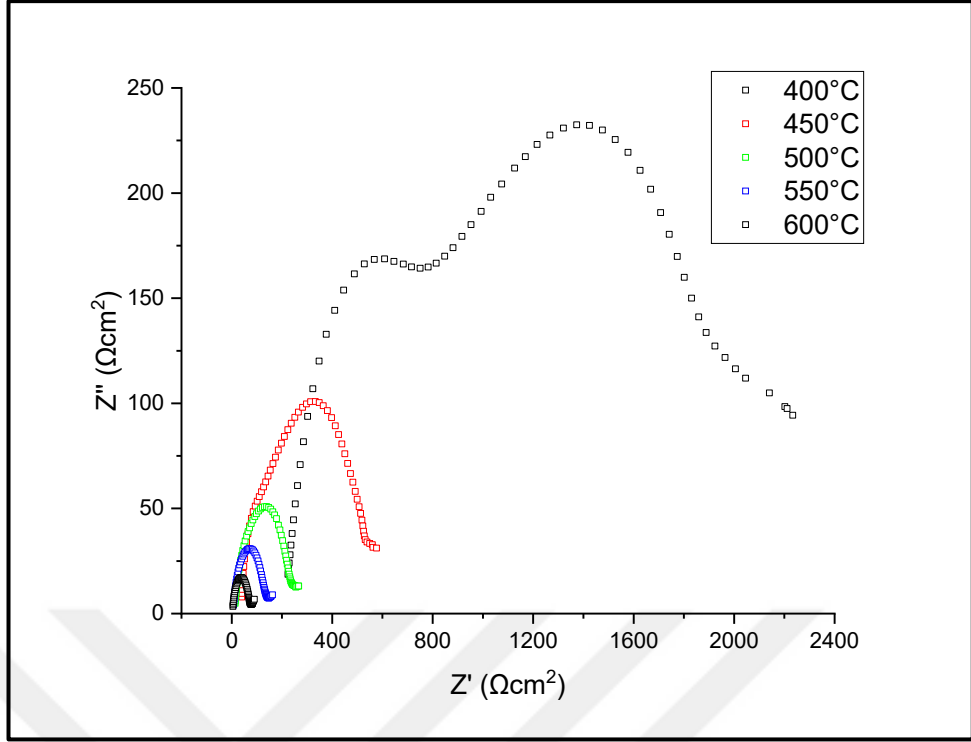
Şekil B.2: P3-A numunesi EIS sonucu.



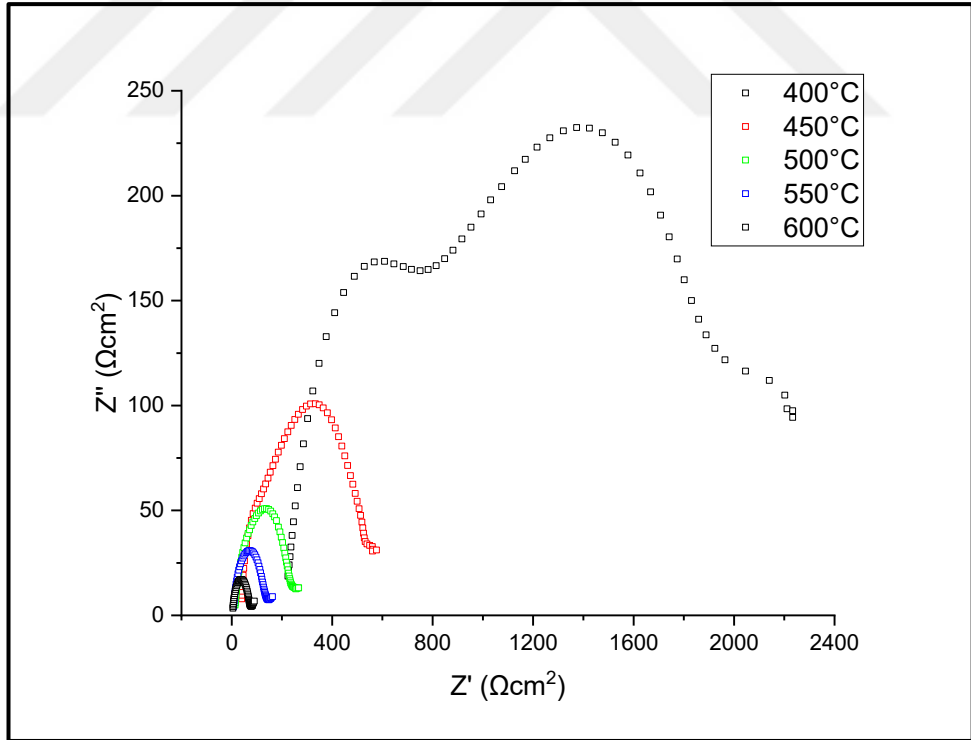
Şekil B.3: P2-M numunesi EIS sonucu.



Şekil B.4: P2-A numunesi EIS sonucu.

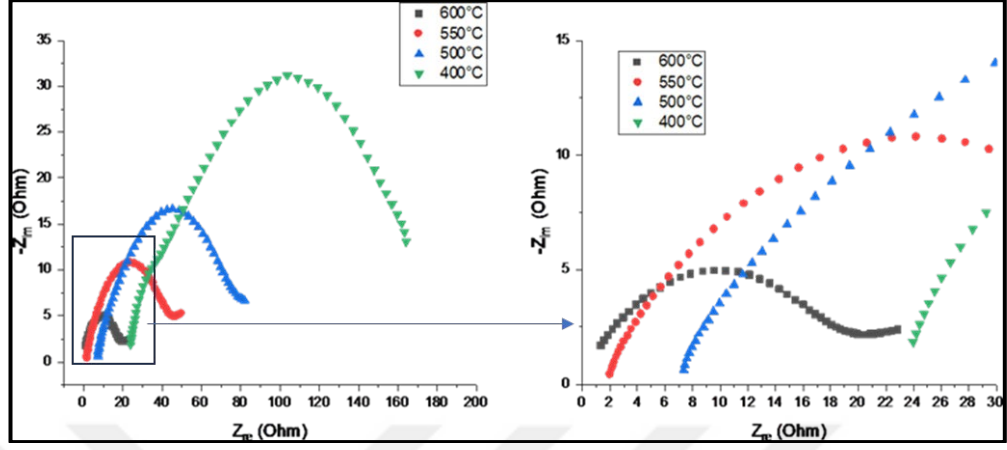


Şekil B.5: P1-M numunesi EIS sonucu.



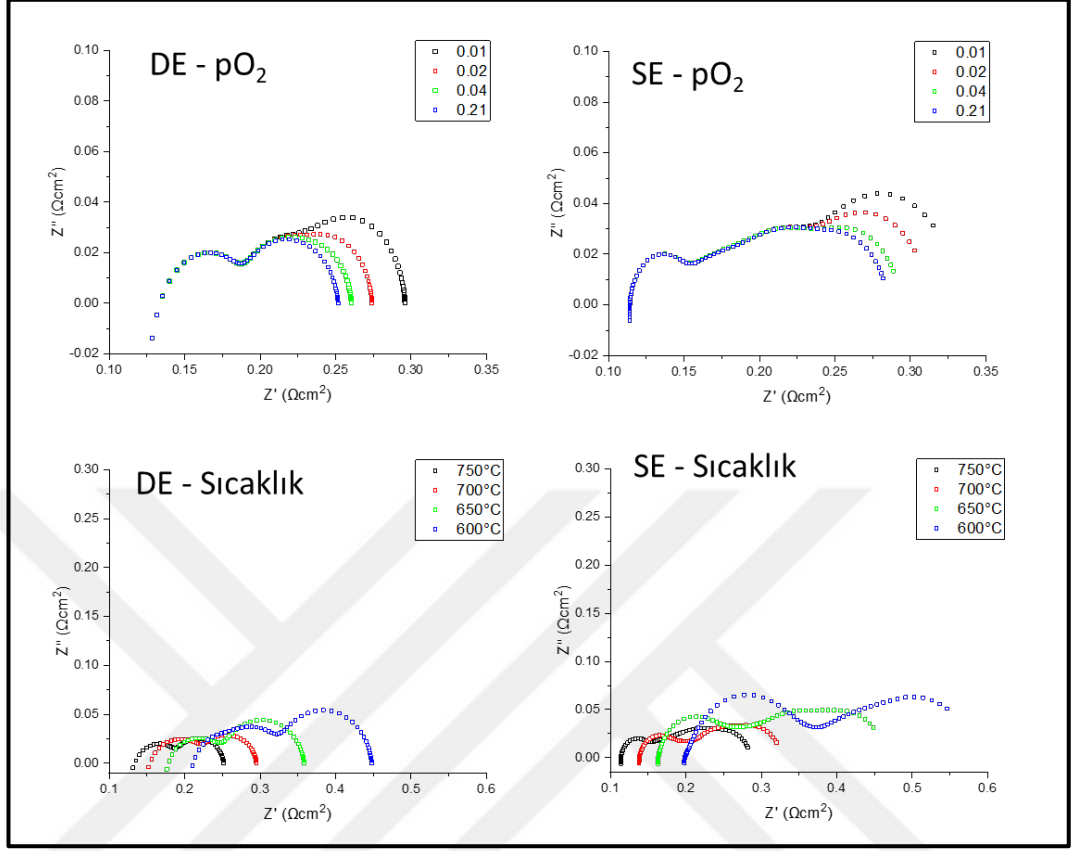
Şekil B.6: P1-A numunesi EIS sonucu.

Ek C: Hücre Üretiminde Kullanılan HEB Malzemesinin EIS Sonuçları



Şekil C.1: Hücre üretiminde kullanılan HEB malzemesinin EIS sonuçları.

Ek D: DRT Analizlerinde Kullanılan EIS Ölçümleri



Şekil D.1: DRT analizlerinde kullanılan farklı şartlar altındaki EIS sonuçları.