

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**Sm₂O₃ KATKILANMIŞ ZrO₂ TABANLI KATI
ELEKTROLİT BİLEŞENİNDEN OLUŞAN KATOT
DESTEKLİ KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİNİN
ÜRETİLMELERİ**

**Hazırlayan
Yıldız TUT**

**Danışman
Prof. Dr. Orhan TÜRKOĞLU**

Yüksek Lisans Tezi

**Temmuz 2017
KAYSERİ**

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**Sm₂O₃ KATKILANMIŞ ZrO₂ TABANLI KATI
ELEKTROLİT BİLEŞENİNDEN OLUŞAN KATOT
DESTEKLİ KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİNİN
ÜRETİLMELERİ**

(Yüksek Lisans Tezi)

**Hazırlayan
Yıldız TUT**

**Danışman
Prof. Dr. Orhan TÜRKOĞLU**

**Temmuz 2017
KAYSERİ**

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.



Yıldız TUT

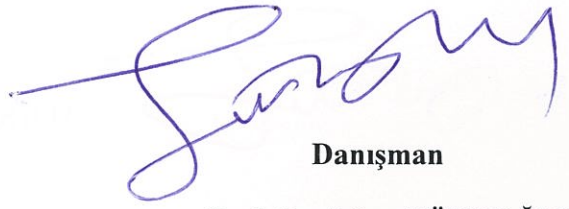
YÖNERGEYE UYGUNLUK SAYFASI

“Sm₂O₃ Katkılanmış ZrO₂ Tabanlı Katı Elektrolit Bileşeninden Oluşan Katot Destekli Katı Oksit Yakıt Hücrelerinin Üretilmeleri” adlı Yüksek Lisans tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ne uygun olarak hazırlanmıştır.



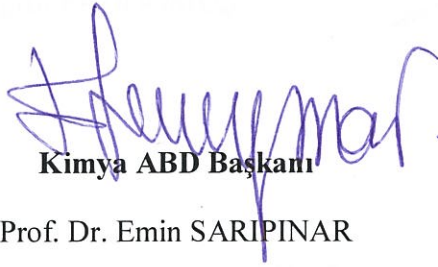
Tezi Hazırlayan

Yıldız TUT



Danışman

Prof. Dr. Orhan TÜRKOĞLU



Kimya ABD Başkanı

Prof. Dr. Emin SARIPINAR

Prof. Dr. Orhan TÜRKOĞLU danışmanlığında **Yıldız TUT** tarafından hazırlanan “**Sm₂O₃ Katkılanmış ZrO₂ Tabanlı Katı Elektrolit Bileşeninden Oluşan Katot Destekli Katı Oksit Yakıt Hücrelerinin Üretilmeleri**” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya** Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

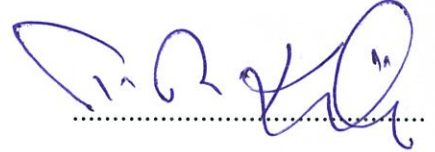
04/07/ 2017

JÜRİ:**İMZA**

Danışman : Prof. Dr. Orhan TÜRKOĞLU



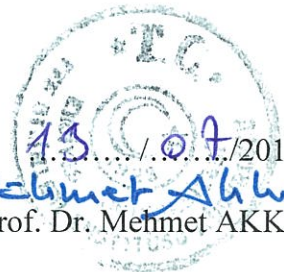
Üye : Prof.Dr. Tevfik Rıza KÖK



Üye : Doç. Dr. Ertuğrul İRDOĞMUŞ


ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 11/07/2017 tarih ve 2017/29-46 sayılı kararı ile onaylanmıştır.



Prof. Dr. Mehmet AKKURT

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmamda tez danışmanlığımı üstlenen, beni her konuda değerli bilgi düşünce ve deneyimleriyle yönlendiren Sayın Hocam Prof. Dr. Orhan TÜRKOĞLU'na en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımın her aşamasında bilgi, destek ve manevi yardımlarını esirgemeyen Sayın Hocam Yrd. Doç. Dr. Handan ÖZLÜ TORUN'a teşekkür ederim. Ayrıca bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünün değerli akademisyenlerine sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımda ilgi, destek ve manevi yardımlarını esirgemeyen tez çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim. Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde gerçekleştirilen analiz çalışmalarında titizlik ve yakın ilgilerinden dolayı tüm çalışanlarına teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi ve manevi anlamda destek olup aldığım kararlara saygı gösteren annem Seher TUT, babam Ekrem TUT' a sonsuz teşekkür ederim. Tez çalışmam boyunca yardımlarını esirgemeyen her koşulda yanımda olan manevi kardeşim Nazik İrem ÖZKAN' a teşekkür ederim.

Yıldız TUT

Kayseri, Temmuz 2017

Sm₂O₃ KATKILANMIŞ ZrO₂ TABANLI KATI ELEKTROLİT BİLEŞENİNDEN OLUŞAN KATOT DESTEKLİ KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİNİN ÜRETİLMESİ

Yıldız TUT

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi, Temmuz 2017
Danışman: Prof. Dr. Orhan TÜRKOĞLU

ÖZET

Tez çalışmasında; 0.4-LNF katot destekli ve Sm₂O₃ katkılanarak kararlı hale getirilmiş ZrO₂ (*fcc*) tabanlı katı elektrolit sistemlerini içeren katı oksit yakıt hücrelerinin (SOFC) üretimleri araştırıldı. Sol-jel yöntemiyle Sm₂O₃'in ZrO₂ içerisine katkılarını yapılarak, kübik fazın oluşabildiği reaksiyon sıcaklıkları, süreleri ve stokiometrik katkı konsantrasyonu aralıkları belirlendi. Spin coating yöntemiyle toz olarak üretilen bütün SOFC bileşenlerinin ince filmleri üretildi. Toz olarak üretilen katı elektrolitlerin ince filmleri, döner kaplama yöntemiyle ve etil selüloz tabanlı organik bağlayıcı kullanılarak üretildi. İnce tabakaların mikro yapısal, kristallografik özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve X-ışınları kırınımı (XRD) yöntemleri ile araştırıldı. İnce film elektriksel iletkenlik özellikleri ise iki nokta a.c. empedans yöntemiyle incelenerek, SOFC uygulamalarında kullanılabilecek en uygun katı elektrolit sistemi belirlenmeye çalışıldı. Ölçümlerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi sonrasında, elektrolit sistemlerinin baskın olarak oksijen anyonik (O²⁻) elektriksel iletkenlik özelliğine sahip oldukları ve Arrhenius tipi elektriksel iletkenlik davranışı gösterdikleri sonucuna varıldı. İncelenen katı elektrolit sistemlerinde en yüksek iletkenlik düzeyi, % 11 mol Sm₂O₃ katkılanmış katı elektrolit sistemi için 850 °C'de hava ortamında 0.013 ohm⁻¹cm⁻¹ ve 150 mL/dak akış hızına sahip O₂ atmosferinde 0.0218 ohm⁻¹cm⁻¹ olarak ölçüldü. Elde edilen bulgular doğrultusunda 9 ve 11-SmSZ sistemlerinin katot destekli ve beş bileşenli SOFC uygulamalarında katı elektrolit olarak kullanılabilir özelliklere sahip oldukları öngörüldü. LNF katot|katot aktif (LNF+*fcc*-SmSZ)|katı elektrolit (9 ya da 11-SmSZ)|NiO-SmSZ anot aktif kompozit|NiO anot tabakalarından oluşan beş bileşenli yakıt hücrelerinin güç yoğunluğu ölçümleri yapıldı. En uygun gaz akış debileri, 1 cm²'lik aktif yüzey alanına sahip yakıt hücresi için oksidant akış hızı 160 mL/dak, yakıt akış hızı ise 80 mL/dak olarak optimize edildi. Deneysel ölçümler sonucunda en yüksek

performans değeri 11-SmSZ katı elektoliti ile üretilen yakıt pili için 850 °C’de 129.82 mW/cm² olarak ölçüldü.

Anahtar Kelimeler: Katı Oksit Yakıt Hücresi (SOFC), ZrO₂ Tabanlı Katı Elektrolit, Perovskit Tipi Katot Elektrotu, Oksijen İyonik Elektriksel İletkenliği, Sol-Jel Yöntemi, Yakıt Pilleri Performansı ve Güç Yoğunluğu.



PRODUCTION OF Sm₂O₃ DOPING ZrO₂ SOLID ELECTROLYTE TYPE SOLID OXIDE FUEL CELLS

Yıldız TUT

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

M.Sc. Thesis, July 2017

Supervisor: Prof. Dr. Orhan TÜRKOĞLU

ABSTRACT

In the thesis study, the fabrication of different types of the LNF cathode supported solid oxide fuel cells which contain Sm₂O₃ doped ZrO₂ (*fcc*) based solid electrolyte materials were investigated. ZrO₂ (*fcc*) phase was stabilized with the doping of Sm₂O₃ by using the solgel techniques. Thin films of the powder components were produced with the spin coating method. The ethyl cellulose based solution was used as the organic binder for the thin layer fabrication. The micro structural and crystallographic aspects of the films were researched by the scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD) methods. On the other hand, the electrical conductivities were measured with the two point a.c. impedance method. The conductivity measurements indicated that the fabricated thin films of electrolytes have an Arrhenius type electrical conductivity behavior. The produced electrolytes had also a dominant oxygen anionic (O²⁻) type electrical conduction. The highest levels of the electrical conductivities were observed for 11 % mole Sm₂O₃ doping system as 0.013 and 0.0218 ohm⁻¹cm⁻¹ (at 850 °C) in air and O₂ (100 mL/min. flow rate) atmospheres respectively According to experimental measurement results, the 9, 11-SmSZ solid electrolytes system can be used as a solid electrolyte for the productions SOFC systems which are cathode supported and five components denoted. The power density measurements of five-component and two types fuel cells which are signified as “LNF cathode|cathode active (LNF+*fcc*-SmSZ)|solid electrolyte (9 or 11-SmSZ)|NiO-SmSZ composite anode active|NiO anode” were measured by the electrochemical test station system. The most suitable gas flow rates were optimized as 160 mL/min (oxidant, O₂) and 80 mL/min (fuel, H₂) for 1 cm² active surface area of fuel cell. All of the experimental results showed that the highest performance was measured as 129.82 mW/cm² at 850 °C for 11-SmSZ solid electrolyte type fuel cell stack

Keywords: Solid Oxide Fuel Cell (SOFC), ZrO₂ Based Solid Electrolyte, Perovskite Type Cathode, Oxygen Ionic Electrical Conductivity, Sol-Gel Techniques. Fuel Cell Performance and Power Density,



İÇİNDEKİLER

Sm₂O₃ KATKILANMIŞ ZrO₂ TABANLI KATI ELEKTROLİT BİLEŞENİNDEN OLUŞAN KATOT DESTEKLİ KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİNİN ÜRETİLMELERİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK.....	i
YÖNERGEYE UYGUNLUK SAYFASI.....	ii
KABUL VE ONAY	iii
TEŞEKKÜR	iv
ÖZET	v
ABSTRACT	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
TABLolar LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xv
KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ.....	xxi
GİRİŞ	1

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

1.1. Hidrojen Enerjisi.....	4
1.2. Yakıt Pilleri	5
1.3. Yakıt Pillerinin Tarihçesi.....	7
1.4. Yakıt Pillerinin Sınıflandırılması	10
1.5. Katı Oksit Yakıt Pili (KOYP, SOFC).....	13
1.5.1. Katı Oksit Yakıt Pili Türleri	17
1.5.2. Katı Oksit Yakıt Hücresi Bileşenleri.....	19
1.5.2.1. Katı Elektrolit.....	19
1.5.2.2. Katı Oksit Yakıt Hücresinde Kullanılan Katot Elektrotu ve Özellikleri	23

1.5.2.3. Katı Oksit Yakıt Hücresinde Kullanılan Katot Aktif Tabakası	27
1.5.2.4. Katı Oksit Yakıt Hücresinde Kullanılan Anot Elektrotu ve Özellikleri	28
1.6. Sol-Jel Yöntemi ile ZrO_2 Tabanlı Katı Elektrolit Toz Malzemelerinin Sentezi	30

2. BÖLÜM

MATERYAL VE METOT

2.1. MATERYAL	31
2.1.1. Analitik Terazı	31
2.1.2. Alümina Krozeler	32
2.1.3. Etüv	32
2.1.4. Düşük ve Yüksek Sıcaklık Kül Fırınları	33
2.1.5. Öğütücü Sistemleri	34
2.1.6. X-Işınları Toz Difraktometresi (XRD)	35
2.1.7. Manyetik Karıştırıcı ve Yatay Karıştırıcı/Öğütücü (Jar-Mill) Sistemleri	36
2.1.8. Döner Kaplama (Spin Coating) Sistemi	37
2.1.9. Diferansiyel Termal Analiz ve Termal Gravimetri (DTA/TG) Ölçüm Sistemi	38
2.1.10. Portatif Kesici (Freze) Cihazı	39
2.1.11. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sistemi	40
2.1.13. Katı Oksit Yakıt Hücresi Performans Ölçüm Sistemi	42
2.2. METOT	45
2.2.1. Toz Malzemelerin Sentezleri	45
2.2.1.1. Katı Elektrolitlerin Sentezlenmesi	45
2.2.1.2. Toz Katot Elektrotunun Sentezlenmesi	48
2.2.1.3. Toz Katot Aktif Kompozit Katı Karışımının Hazırlanması	49
2.2.1.4. Anot Aktif / Anot Elektrotu Katı Karışımlarının Hazırlanması	50
2.2.2. İnce Tabakaların Üretilmesi	51

2.2.2.1. Katı Elektrolit İnce Tabakalarının Üretilmesi.....	51
2.2.2.2. Katot Elektrotu İnce Tabakalarının Hazırlanması.....	57
2.2.2.3. Katot Aktif Tabakanın Kaplanması.....	61
2.2.2.4. Anot Aktif Tabakanın Kaplanması	63
2.2.2.5. Anot Elektrotunun Kaplanması.....	65
2.2.3. Katı Oksit Yakıt Hücrelerinin (SOFC) Hazırlanması.....	67
2.2.4. Katı Oksit Yakıt Hücrelerinin Performans Ölçümleri.....	70

3. BÖLÜM

BULGULAR

3.1. <i>fcc</i> -ZrO ₂ Tabanlı Toz Malzemelerin Sentezi ve Karakterizasyonu.....	74
3.1.1. X-ışınları Toz Difraksiyon (XRD) Ölçüm Sonuçları ve Birim Hücre Sabitleri.....	74
3.1.2. DTA/TG Ölçüm Sonuçları	82
3.2. <i>fcc</i> -SmSZ Sisteminin İnce Tabaka Karakterizasyonları	82
3.2.1. İnce Tabaka Örneklerin XRD Ölçüm Sonuçları.....	83
3.2.2. İnce Tabaka SEM Ölçüm Sonuçları	85
3.2.3. Empedans Ölçümü ve Sonuçları	89
3.2.3.1. İnce Film <i>fcc</i> -SmSZ Örneklerinin Nyquist Yöntemi İle Empedans Ölçümlerinin Alınması ve Grafiksel Değişimleri	90
3.2.3.2. <i>fcc</i> -SmSZ İnce Tabaka Örneklerinin Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonuçlarının Hesaplanması ve Değerlendirilmesi.....	101
3.3. 0.4-LNF Katot Elektrotu XRD Ölçüm Sonuçları	108
3.4. ZrO ₂ /NiO Kompozit Anot Elektrotu	110
3.4.1. Anot Elektrotu İnce Tabakalarının SEM Ölçüm Sonuçları	110
3.5. Katı Oksit Yakıt Hücreleri Performans Ölçüm Sonuçları	112
3.5.1. 11-SmSZ Tipi SOFC Sistemi.....	112
3.5.1.1. 11-SmSZ Tipi SOFC Sistemi SEM Ölçüm Sonuçları	112
3.5.1.2. 11-SmSZ Tipi SOFC Sistemlerinin Performans Ölçüm Sonuçları ..	115

3.5.2. 9-SmSZ Tipi SOFC Sistemi.....	116
3.5.2.1. 9-SmSZ Tipi SOFC Sistemi SEM Ölçüm Sonuçları	116

4. BÖLÜM

TARTIŞMALAR VE GENEL DEĞERLENDİRME

4.1. ZrO₂-Sm₂O₃ Katı Elektrolit Sisteminin Ölçüm Sonuçlarının Genel Değerlendirmesi	121
4.2. 0.4-LNF Katot Elektrot Sisteminin Değerlendirmesi	123
4.3. Katot Aktif Kompozit Sisteminin Değerlendirmesi	123
4.4. Anot Elektrotu/Anot Aktif Kompozit Sistemlerinin Değerlendirmesi.....	124
4.5. Katı Oksit Yakıt Hücrelerinin Güç Yoğunluğu Ölçüm Sonuçlarının Değerlendirilmesi	124
KAYNAKLAR.....	126
ÖZGEÇMİŞ	135

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1.1. Yakıt pili türleri ve genel özellikleri.....	11
Tablo 1.2. SOFC bileşenlerinde bulunması gereken genel özellikler	17
Tablo 1.3. Katı oksit yakıt hücresi yapımında katot elektrotu olarak kullanılan bazı perovskit tipi malzemeler.....	25
Tablo 2.1. Katı elektrolit ince film tabakalarının üretimlerinde kullanılan organik bağlayıcı sisteminin stokiometrik oranları.....	53
Tablo 2.2. Elektrolit ince film üretimi için döner kaplama sisteminde optimize edilerek belirlenen kaplama parametreleri.....	54
Tablo 2.3. Katot elektrotu ince film tabakalarının üretimlerinde kullanılan organik bağlayıcı sistemleri için en uygun stokiometrik oranları.....	57
Tablo 2.4. Katot tabakası üretimi için spin coating sisteminde optimize edilerek belirlenen kaplama parametreleri	58
Tablo 2.5. Katot aktif elektrotu ince film/tabaka üretiminde kullanılan organik bağlayıcı sistemi için en uygun karışım parametreleri	61
Tablo 2.6. Katot aktif tabakası üretimi için döner kaplama sisteminde optimize edilerek belirlenen kaplama parametreleri.....	61
Tablo 2.7. Anot aktif elektrotu ince film/tabaka üretiminde kullanılan organik bağlayıcı sistemi için en uygun karışım parametreleri	63
Tablo 2.8. Anot aktif tabakası üretimi için döner kaplama sisteminde optimize edilerek belirlenen kaplama parametreleri.....	63
Tablo 2.9. Anot elektrotunun kaplanması için kullanılan organik bağlayıcı sistemi için en uygun karışım parametreleri	65
Tablo 2.10. Anot elektrotunun kaplanması için döner kaplama sisteminde optimize edilerek belirlenen kaplama parametreleri.....	65
Tablo 3.1. Oksijen gazı ve hava atmosferlerinde <i>fcc</i> -SmSZ tipi katı elektrolitlerde gözlenen en yüksek elektriksel iletkenlik değerleri (850 °C için).....	107
Tablo 3.2. Katot (LNF) katot aktif (hacimce: % 50 11-SmSZ+% 50 LNF) katı elektrolit (11-SmSZ) anot aktif (hacimce: % 60 NiO+% 40 11-SmSZ+0.3 g aktif karbon) anot (NiO+0.3 g aktif karbon) olarak birleştirilmiş katı oksit yakıt hücre sisteminde gözlenen performans ölçüm sonuçları	115

Tablo 3.3. Katot (LNF) | katot aktif (hacimce: % 50 9-SmSZ+% 50 LNF) | katı elektrolit (9-SmSZ) | anot aktif (hacimce: % 60 NiO+% 40 9-SmSZ+ 0.3 g aktif karbon) | anot (NiO+0.3 g aktif karbon) olarak birleştirilmiş katı oksit yakıt hücre sisteminde gözlenen performans ölçüm sonuçları .. 119



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Bir yakıt pili sisteminin genel görüntüsü	6
Şekil 1.2.	Bir yakıt hücresi için düz plaka tasarımı.....	7
Şekil 1.3.	Sir William Grove	8
Şekil 1.4.	Sir William R. Grove' un ürettiği yakıt pili	8
Şekil 1.5.	Yakıt pilleri türlerinde gerçekleşen reaksiyonlar ve çalışma sıcaklıkları	12
Şekil 1.6.	Katı oksit yakıt hücresinin kısımları.....	13
Şekil 1.7.	SOFC sisteminin çalışma mekanizması.....	14
Şekil 1.8.	SOFC sistemine ait bileşenlerin elektriksel iletkenlik özellikleri	16
Şekil 1.9.	SOFC üretim tipleri: a. Tüp (Tubular), b. Düzlemsel (Planar), c. Palet (Disk)	18
Şekil 1.10.	a. Katot, b. Anot, c. Elektrolit destekli, SOFC.....	18
Şekil 1.11.	Çeşitli katı elektrolitlerin oksijen iyonik iletkenlikleri.....	20
Şekil 1.12.	Üçlü faz bağlarının genel gösterimi.....	24
Şekil 1.13.	$\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3(\text{LNF})$ elektrotunun sıcaklığa bağlı olarak elektriksel iletkenlik değişimleri	27
Şekil 2.1.	Analitik terazi	31
Şekil 2.2.	Yüksek sıcaklığa dayanıklı olarak üretilmiş farklı boyutlarda alümina krozeler	32
Şekil 2.3.	Etüv cihazının görüntüsü	32
Şekil 2.4.	Düşük sıcaklık kül fırınları.....	33
Şekil 2.5.	Yüksek sıcaklık kül fırınları.....	33
Şekil 2.6.	Öğütme işlemi için kullanılan aletler, a. Otomatik öğütücü sistemin görüntüsü (ball-mill), b. Elle öğütme işleminde kullanılan agat havan görüntüsü.....	34
Şekil 2.7.	Bruker AXS D8 Advanced tipi XRD sisteminin görüntüsü	36
Şekil 2.8.	Karıştırıcı ve öğütücü sistemleri, a. Manyetik karıştırıcı/ısıtıcı sistemi görüntüsü, b. Karıştırıcı/öğütücü (jar-mill) sistemi görüntüsü.....	37
Şekil 2.9.	Döner kaplama (spin coating) cihazı	38

Şekil 2.10. Perkin Elmer DTA/TG ölçüm sistemi	39
Şekil 2.11. Portatif kesici (freze) cihazının görüntüsü	40
Şekil 2.12. Ölçümlerde kullanılan taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü	41
Şekil 2.13. Empedans ölçüm sisteminin görüntüsü	42
Şekil 2.14. SOFC performans ölçümü için kullanılan yatay fırının görüntüsü	43
Şekil 2.15. Tek hücreli yakıt hücresi ve bileşenleri	43
Şekil 2.16. Katı oksit yakıt hücresi performans ölçüm sisteminin genel görüntüsü	44
Şekil 2.17. SOFC performans ölçüm sistemine ait O ₂ ve H ₂ gaz akış hızını kontrol eden ünite görüntüsü	44
Şekil 2.18. Sol-jel yöntemi ile üretilen katı elektrolitler, a. Jel kıvamına gelmeden hemen önce elektrolit, b. Jel kıvamına gelen elektrolit, c. Jel kıvamına gelen elektrolitlerin etüvde kurutulduktan sonraki görüntüsü	46
Şekil 2.19. Isıl işlemler sonrasında katı elektrolitlerin görüntüsü, a. Yakma işlemi (900 °C-12saat) sonrasında katı elektrolitin görüntüsü, b. Katı elektrolite 1100-1200-1300 °C 12 saat ısıtma işlemi uygulandıktan sonraki görüntüsü	47
Şekil 2.20. Katı hal reaksiyonları sonucu elde edilen toz katot elektrotunun görüntüsü	48
Şekil 2.21. Kompozit katot aktif toz katı karışımının görüntüsü	49
Şekil 2.22. Anot toz katı karışımının görüntüsü	51
Şekil 2.23. % 11 mol Sm ₂ O ₃ katkılanmış ZrO ₂ tabanlı ince film katı elektrolitinin SEM yüzey görüntüleri, a. 1350 °C 36 saat sinterleme işlemi sonrası katı elektrolit ince film görüntüsü, b. 1400 °C 36 saat sinterleme işlemi sonrası katı elektrolit ince film görüntüsü	52
Şekil 2.24. Spin coating sisteminde üretilen katı elektrolit ince filmleri, a. Otomatik öğütücüde öğütülmemiş katı elektrolit ince tabakası, b. Otomatik öğütücüde öğütülmüş katı elektrolit ince tabakası	53
Şekil 2.25. Katı elektrolit ince film üretimlerinde izlenen deneysel akış diyagramı	56
Şekil 2.26. LNF ince tabakalarının üretim ve sinterleme aşamaları deneysel şematiği	59

Şekil 2.27. LNF katot elektrotlarının ince film üretimlerinde uygulanan deneysel akış diyagramı	60
Şekil 2.28. Katot aktif ince filminin üretimi ve katot yüzeyine kaplanması ile ilgili deneysel akış diyagramı	62
Şekil 2.29. Anot aktif tabakanın kaplanma proses şeması	64
Şekil 2.30. Anot elektrotunun katot katot aktif katı elektrolit anot aktif elektrot yüzeyine kaplanması ile ilgili deneysel akış diyagramı	66
Şekil 2.31. Beş bileşenli katı oksit yakıt hücresi üretim prosesi	69
Şekil 2.32. Katı oksit yakıt hücresinin performans ölçümü için yerleşim düzeni, a. Gaz sızdırmazlık contalarının monte edilme görüntüsü, b. Gaz sızdırmazlık contalarının, akım toplayıcının (anot veya katot yarı hücresi) monte edilme görüntüsü	71
Şekil 3.1. % 3 mol Sm_2O_3 katkılanmış ZrO_2 örneğinin 1300 °C 12 saat ısıtılma sonrası ölçülen XRD toz deseni	75
Şekil 3.2. % 6 mol Sm_2O_3 katkılanmış ZrO_2 örneğinin 1300 °C 12 saat ısıtılma sonrası ölçülen XRD toz deseni	75
Şekil 3.3. % 7 mol Sm_2O_3 katkılanmış ZrO_2 örneğinin 1300 °C 12 saat ısıtılma sonrası ölçülen XRD toz deseni	76
Şekil 3.4. % 8 mol Sm_2O_3 katkılanmış ZrO_2 örneğinin 1300 °C 12 saat ısıtılma sonrası ölçülen XRD toz deseni	76
Şekil 3.5. % 9 mol Sm_2O_3 katkılanmış tek fazlı fcc-ZrO_2 tipi örneğin 1300°C 12 saat ısıtılma sonrası ölçülen XRD toz deseni	77
Şekil 3.6. %10 mol Sm_2O_3 katkılanmış tek fazlı fcc-ZrO_2 tipi örneğin 1300 °C 12 saat ısıtılma sonrası ölçülen XRD toz deseni	77
Şekil 3.7. % 11 mol Sm_2O_3 katkılanmış tek fazlı fcc-ZrO_2 tipi örneğin 1300°C12saat ısıtılma sonrası ölçülen XRD toz deseni	78
Şekil 3.8. % 12 mol Sm_2O_3 katkılanmış tek fazlı fcc-ZrO_2 tipi örneğin 1300°C12saat ısıtılma sonrası ölçülen XRD toz deseni	78
Şekil 3.9. % 13 mol Sm_2O_3 katkılanmış ZrO_2 örneğinin 1300 °C 12 saat ısıtılma sonrası ölçülen XRD toz deseni	79

Şekil 3.10. % 15 mol Sm_2O_3 katkılanmış ZrO_2 örneğinin 1300 °C 12 saat ısıtılma işlemi sonrası ölçülen XRD toz deseni	79
Şekil 3.11. % 10 mol Sm_2O_3 katkılanmış ZrO_2 örneğinin 1350 °C’de 12 saat ısıtılma işlemi sonrası ölçülen XRD toz deseni	80
Şekil 3.12. Sentezlenen <i>fcc</i> - ZrO_2 tipi örneklerin birim hücre sabitlerinin Sm_2O_3 katkı miktarına bağlı değişimi	81
Şekil 3.13. %10 mol <i>fcc</i> -SmSZ örneğinin ölçülen DTA/TG diyagramı	82
Şekil 3.14. 9-SmSZ örneğinin ölçülen XRD desenleri	83
Şekil 3.15. 10-SmSZ örneğinin ölçülen XRD desenleri	84
Şekil 3.16. 11-SmSZ örneğinin ölçülen XRD desenleri	84
Şekil 3.17. 12-SmSZ örneğinin ölçülen XRD desenleri	85
Şekil 3.18. 1400 °C 36 saat ısıtılma işlemi sonrası <i>fcc</i> -SmSZ ince tabaka örneklerinin ölçülen SEM dış serbest yüzey görüntüleri	86
Şekil 3.19. 1400 °C 36 saat ısıtılma işlemi sonrası üretilen <i>fcc</i> -SmSZ ince tabaka örneklerine ait SEM ara yüzey görüntüleri	89
Şekil 3.20. 9-SmSZ ince tabaka örneğinin hava ortamında sıcaklığa bağlı empedans değişim grafikleri	92
Şekil 3.21. 10-SmSZ ince tabaka örneğinin hava ortamında sıcaklığa bağlı empedans değişim grafikleri	94
Şekil 3.22. 11-SmSZ ince tabaka örneğinin hava ortamında sıcaklığa bağlı empedans değişim grafikleri	96
Şekil 3.23. 12-SmSZ ince tabaka örneğinin hava ortamında sıcaklığa bağlı empedans değişim grafikleri	98
Şekil 3.24. 11-SmSZ ince tabaka örneğinin oksijen gazı ortamında sıcaklığa bağlı empedans değişim grafikleri	99
Şekil 3.25. <i>fcc</i> -SmSZ tipi ince tabakaların hava ortamında sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik değişimleri	101
Şekil 3.26. 150 mL/dakika oksijen gazı akış hızı atmosferinde <i>fcc</i> -SmSZ tipi ince tabakaların sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik değişimleri	103
Şekil 3.27. 9-SmSZ ince filminin O_2 gaz akış hızına bağlı elektriksel iletkenlik değişimi	104

Şekil 3.28. 10-SmSZ ince filminin O ₂ gaz akış hızına bağlı elektriksel iletkenlik değişimi.....	104
Şekil 3.29. 11-SmSZ ince filminin O ₂ gaz akış hızına bağlı elektriksel iletkenlik değişimi.....	105
Şekil 3.30. 12-SmSZ ince filminin O ₂ gaz akış hızına bağlı elektriksel iletkenlik değişimi.....	105
Şekil 3.31. <i>fcc</i> -SmSZ tipi katı elektrolitlerin elektriksel iletkenliklerinin 850 °C’de hava ortamında Sm ₂ O ₃ katkı konsantrasyonuna bağlı değişimi.....	106
Şekil 3.32. <i>fcc</i> -SmSZ tipi katı elektrolitlerin elektriksel iletkenliklerinin 850 °C’de 150 mL O ₂ dinamik ortamında Sm ₂ O ₃ katkı konsantrasyonuna bağlı değişimi.....	107
Şekil 3.33. 0.4-LNF örneğinin ölçülen bazı XRD toz desenleri.....	109
Şekil 3.34. 11-SmSZ ve NiO içeren (Hacimce; % 40:60) kompozit sistemine ait SEM serbest yüzey görüntüsü (1250 °C’de 24 saat ısıtıl işlem sonrası)	110
Şekil 3.35. 11-SmSZ ve NiO içeren (Hacimce; % 40:60) kompozit sistemine ait SEM serbest yüzey görüntüsü (1250 °C’de 24 saat işlem uygulanmış ve 0.3 gram aktif karbon eklenmiş).....	111
Şekil 3.36. Katot (LNF) katot aktif (hacimce: % 50 11-SmSZ+% 50LNF) katı elektrolit (11-SmSZ) anot aktif (hacimce: % 60NiO+% 40 11-SmSZ+ 0.3 g aktif karbon) anot (NiO+0.3 g aktif karbon) olarak birleştirilmiş beş bileşenli yakıt hücresinin SEM kesit yüzey görüntüsü.....	113
Şekil 3.37. 11-SmSZ katı elektrolitini içeren beş bileşenli yakıt hücresinin katot yüzeyinden alınan SEM dış serbest yüzey görüntüsü.....	113
Şekil 3.38. 11-SmSZ katı elektrolitini içeren beş bileşenli yakıt hücresinin anot yüzeyinden alınan SEM dış serbest yüzey görüntüsü.....	114
Şekil 3.39. Katot (LNF) katot aktif (hacimce: % 50 11-SmSZ+% 50 LNF) katı elektrolit (11-SmSZ) anot aktif (hacimce: % 60 NiO+% 40 11-SmSZ+ 0.3 g aktif karbon) anot (NiO+0.3 g aktif karbon) olarak birleştirilmiş beş bileşenli yakıt hücresi performanslarının sıcaklığa bağlı değişimi	116

- Şekil 3.40. Katot (LNF) | katot aktif (hacimce: % 50 9-SmSZ+% 50LNF) | katı elektrolit (9-SmSZ) | anot aktif (hacimce: % 60NiO+% 40 9-SmSZ+ 0.3 g aktif karbon)| anot (NiO+0.3 g aktif karbon) olarak birleştirilmiş beş bileşenli yakıt hücresinin SEM kesit yüzey görüntüsü..... 117
- Şekil 3.41. 9-SmSZ katı elektrolitini içeren beş bileşenli yakıt hücresinin katot yüzeyinden alınan SEM dış serbest yüzey görüntüsü..... 117
- Şekil 3.42. 9-SmSZ katı elektrolitini içeren beş bileşenli yakıt hücresinin anot yüzeyinden alınan SEM dış serbest yüzey görüntüsü..... 118
- Şekil 3.43. Katot (LNF) | katot aktif (hacimce: % 50 9-SmSZ+% 50LNF) | katı elektrolit (9-SmSZ) | anot aktif (hacimce: % 60 NiO+% 40 9-SmSZ+ 0.3 g aktif karbon)| anot (NiO+0.3 g aktif karbon) olarak birleştirilmiş beş bileşenli yakıt hücresi performanslarının sıcaklığa bağlı değişimi 120

KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ

Sembol	Anlamı
°C	Santigrat derece
Å	Angstrom
A.C.	Alternatif akım
Ag	Gümüş
Bi ₂ O ₃	Bizmut oksit
Ca ²⁺	Kalsiyum iyonu
CaO	Kalsiyum oksit
CeO ₂	Seryum oksit
CH ₄	Metan gazı
cm	Santimetre
Co	Kobalt
CO ₂	Karbondioksit
D.C.	Doğru akım
dk/dak	Dakika
DTA	Diferansiyel termal analiz
Fe	Demir
Fe ₂ O ₃	Demir (III) oksit
g	Gram
H ⁺	Hidrojen iyonu
H ₂	Hidrojen gazı
Hz	Frekans birimi (Hertz)
kV	Kilovolt
kW	Kilowatt
La ₂ O ₃	Lantan (III) oksit
LNF	LaNi _(1-x) Fe _x O ₃
LPG	Sıvılaştırılmış Petrol Gazı (Liquified Petroleum Gas)

LSC	$\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{Co}$
LSCF	$\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{(1-y)}$
LSF	$\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{FeO}_3$
LSM	$\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{MnO}_3$
$\text{M}^{2+}, \text{M}^{3+}$	Metal iyonları
mA	Miliamper
Mg^{2+}	Magnezyum iyonu
MgO	Magnezyum oksit
MHz	Frekans birimi (Megahertz)
mL	Mililitre
mm	Milimetre
mV	Milivolt
NASA	Milli Havacılık ve Uzay İdaresi (National Aeronautics and Space Administration)
Ni	Nikel
NiO	Nikel oksit
O^{2-}	Oksijen iyonu
Pt	Platin
rpm	Birim dakikadaki devir sayısı
s	Saniye
Sc_2O_3	Skandiyum oksit
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Samaryum (III) nitrat hekzahidrat
Sm_2O_3	Samaryum oksit
Sm^{3+}	Samaryum iyonu
SmSZ	Samaryum oksit katkılanmış zirkonyum oksit ($\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$)
SOFC	Katı Oksit Yakıt Pili (Solid Oxide Fuel Cell)
SSC	$\text{Sm}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{CoO}_3$
TG	Termal gravimetri

TÜBİTAK	Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu
V_O^{2-}	Anyonik noktasal yapı kusuru
XRD	X-ışınları toz difraksiyonu
Y_2O_3	İtriyum oksit
Y^{3+}	İtriyum iyonu
Yb_2O_3	İterbiyum (III) oksit
Zr^{4+}	Zirkonyum iyonu
$ZrCl_4$	Zirkonyum klorür
ZrO_2	Zirkonyum oksit
μL	Mikrolitre
μm	Mikrometre
σ_{el}	Elektronik iletkenlik
σ_{ion}	İyonik iletkenlik

GİRİŞ

Günümüzde sanayileşme ve bireylerin daha iyi koşullarda yaşam istekleri enerji tüketimini önemli ölçüde arttırmaktadır. Enerji ihtiyacının karşılanmasında kömür, petrol, doğal gaz gibi yakıtlar öncelikli olarak kullanım alanına sahiptirler. Ancak bu yakıtların kullanımında başlıca iki sorunla karşılaşmaktadır. Birinci sorun bu yakıtların yakın bir gelecekte tükenebilirliği ve diğer sorun ise sanayileşmenin belli yörelerde yoğunlaşması sonucu büyük oranda fosil yakıtlarının kullanımından kaynaklanan çevre kirliliğinin artmasıdır. Dünya genelindeki bu iki soruna ek olarak ülkemiz için bir diğer sorun ise enerji tüketiminin yaklaşık %60'nın yurtdışından karşılanmasıdır. Enerji tasarrufu konusunda ciddi önlemler alınması halinde bile ancak genel enerji talebinin %20-30 oranında düşürülmesi mümkün olabilecektir.

Bu sorunlar, çevreye zarar vermeyen yeni enerji kaynaklarını ve teknolojilerini gündeme getirmiştir. Dünyada alternatif enerji kaynaklarından enerji elde etmek amacıyla çalışmalar devam etmektedir. Dünyanın üzerinde bulunduğu yeni ve yenilenebilir kaynaklar; güneş enerjisi, jeotermal enerji, biyokütle enerjisi, rüzgâr enerjisi, gel-git enerjisi, deniz dalgası enerjisi ve hidrojen enerjisi olarak ön plana çıkmaktadır. Yenilenebilir kaynakların çevre üzerindeki olumsuz etkileri, fosil kaynaklara nazaran oldukça az olmasına karşın, aralıklı olarak kullanılabilmelerinden ve teknolojinin tam olarak gelişmemiş olması gibi sebeplerle, enerji arzı açısından bazı sınırlara sahiptirler. Birçok enerji uzmanına göre, yenilenebilir kaynakların kısıtlı yönleri, tüm alanlarda hidrojen enerjisi sistemleri kullanılarak çözülebilir. Alternatif yakıtlar içinde en verimli ve kullanışlı olan hidrojendir. Hidrojenin, enerji taşıyıcısı olması, üretilen enerjiyi bir yerden başka bir yere taşıyabilmesi anlamına gelmektedir. Hidrojen fosil kaynaklardan elde edilebildiği gibi, yenilenebilir enerji kaynaklarından da temiz bir şekilde elde edilebilir. Hidrojen; durağan güç üretim tesislerinde, ulaştırma alanında içten yanmalı bir motorda veya yakıt pillerinde kullanılabilir ve bunun sonucu

ortaya çıkan salınım “su” dur. Hidrojenin dünya üzerindeki gelişimi yakıt olarak kullanıldığı yakıt pili teknolojisi üzerinedir.

Yakıt pillerinde; yakıt gazlarındaki kimyasal enerji, düşük enerjili minimum hareketli parçalar içeren ve hava kirliliğine sebep olmayan elektrokimyasal bir proses ile elektrik enerjisine dönüştürülür. Yakıt pilleri, boyutlarının küçük olması, yüksek verimle çalışmaları ve atık ısılarının kullanılabilir olmasını gibi sebeplerle diğer güç sistemlerinden daha üstündür. İlk yakıt pili 1938 yılında Sir William Grove tarafından yapılan deneyde suyun elektrolizinin ters reaksiyonu sonucunda sabit akım ve gücün üretilmesinin bulunması ile keşfedilmiştir. Yakıt pilleri çok eski tarihlerde keşfedilmiş olmasına rağmen ilk kez 1958 yılında NASA’nın uzay programında Apollo, Gemini ve Space Shuttle uzay gemilerinde enerji sağlamak için kullanılmıştır. Geliştirilmekte olan birçok yakıt pili türü bulunmaktadır. Bunlar, kullandığı yakıt ve oksitleyici türü, yakıtın yakıt pilinin dışında veya içinde işlenişi, katı elektrolit tipi, işletim sıcaklığı, yakıtın besleme biçimi vb. kriterlere göre çok değişik şekilde sınıflandırılabilir. Diğer yakıt pillerinin hepsinin bir diğerine göre avantajları olmasına rağmen son yıllarda hem verim hem maliyet hem de enerji dönüşüm verimi açısından en çok dikkat çeken yakıt pili Katı Oksit Yakıt Pili (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC). SOFC sistemlerinin genel özelliği, yüksek derecede oksijen iyonik (O^{2-}) elektriksel iletkenlik özelliği gösterebilen bir katı elektrolit temel bileşeni vasıtasıyla ve yakıt olarak hidrojen gazı kullanılarak yüksek verimde elektrokimyasal enerji üretiminin gerçekleştirilebilmesidir. Katı elektrolitler SOFC sistemlerinin en önemli ve temel bileşenlerinden birisi olup, enerji üretim verimini birincil olarak etkileyen bileşendir. Son zamanlarda değişik tipte üretimleri gerçekleştirilerek, uygulamaları yapılan katot ve anot elektrotları sistemin diğer bileşenleri olup, enerji üretim verimliliğini ikincil olarak etkiledikleri de bilinmektedir.

Bu tez çalışmasında, Sm_2O_3 katkılanarak yüksek O^{2-} iyonu elektriksel iletkenliği gösterebilen ZrO_2 tabanlı katı elektrolit içeren katı oksit yakıt pili üretilmesi amaçlandı. Yakıt pili bileşenleri olan katot, katot aktif, katı elektrolit, anot aktif ve anot elektrotu için katkı malzemelerinin belirlenmesi; sentezlenmesi, karakterizasyonu ve yakıt pilinin üretiminin gerçekleştirilerek, tek hücreli düzlemsel katı oksit yakıt pilinin performansının ölçülmesi amaçlandı. Sentez işlemlerinde; sol-jel yöntemiyle üretilen katı elektrolit ve yakıt pili üretiminde döner kaplama (spin coating) metotlarından

yararlanıldı. Karakterizasyon çalışmalarında toz ve ince tabaka örneklerin kristallografik özellikleri x -ışınları toz difraksiyon (XRD), yüzey morfolojileri ve tanecik boyutları taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve elektriksel iletkenlik özellikleri iki nokta a.c. empedans iletkenlik ölçüm yöntemleri ile araştırılmıştır. Ayrıca sol-jel yöntemiyle üretilen ZrO_2 -tabanlı katı elektrolitlerin ince tabakaları da üretilerek, ince tabaka üretim prosesi ve ince tabaka özellikleri (sertlik, tabaka kalınlığı, ince film elektriksel iletkenliği, mikro yapı v.s.) optimize edilerek, SOFC sistemlerinde kullanılabilir özellikli katı elektrolit sisteminin geliştirilmesine çalışılmıştır. Belirlenen uygun katı elektrolitler için uygun katot/anot elektrotlarının toz ve ince filmlerinin üretilerek, karakterizasyonları katı elektrolitlere benzer şekilde yapılmıştır. Katot, katot aktif, katı elektrolit, anot aktif ve anot tabakalarının birleştirme (kontak, temas) çalışmaları yapılarak, bütün bileşenleri içeren katot destekli yakıt hücrelerinin üretimleri gerçekleştirilmiş ve karakterize edilmiştir. Birleştirilen tek hücrelerin performans ölçümleri yapılarak, sentezlenen bileşenlerin SOFC üretimi için uygun olup olmadıkları araştırılmıştır.

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

1.1.Hidrojen Enerjisi

Sadece bir proton ve elektrondan oluşan bilinen en basit konfigürasyona sahip olan hidrojen elementi, evrendeki atomların % 90'ından fazlasını ve toplam kütlenin dörtte üçünü oluşturmaktadır. Hidrojen, saf halde ve iki atomlu bir gaz halinde bulunmaktadır. Hidrojen molekülünün sıvı hale getirilmesi yüksek enerji gerektiren bir süreçtir ve hidrojen molekülünün -253 °C kadar soğutulmasını gerektirmektedir[1]. Renksiz, kokusuz bir gaz olan hidrojen 2,016 molekül ağırlığı ile bilinen en hafif moleküldür. Yoğunluğu havanın yoğunluğundan on dört kat küçüktür (standart sıcaklık ve basınçta 0,08376 kg/m³). Hidrojen 20,3 °K'nin (atmosferik basınçta) altındaki sıcaklıklarda sıvı fazındadır ve birim kütle başına en yüksek enerji yoğunluğuna sahip moleküldür. (ısı değeri 141,9MJ/kg'dır) [2]. Evrende en fazla bulunan element olmasına karşın, hidrojen gezegende saf halde bulunmamaktadır. Suda oksijenle bileşik olarak, fosil yakıtlarda ve sayısız hidrokarbon bileşiklerde ise karbon ve diğer elementlerle bileşik halinde bulunur [3]. Birincil enerji kaynaklarının dönüştürülmesi ile elde edilen ikincil enerjilere, enerji taşıyıcısı da denilmektedir. Hidrojen 21. Yüzyıla damgasını vuracak bir enerji taşıyıcısıdır. Kolayca ve güvenli olarak her yere taşınabilmesi, taşınmasında çok az enerji kaybı olması, her yerde (sanayide, evlerde ve taşıtlarda) kullanılabilen tükenmez, temiz, kolaylıkla ısı, elektrik ve mekanik enerjiye dönüşebilmesi, karbon içermemesi, ekonomik ve hafif olması hidrojenin; yalnız 21. Yüzyılın değil, güneş ömrü olarak öngörülen gelecek 5 milyar yılın da yakıtı olacağını göstermektedir [4]. Hidrojen aşağıda belirtilen avantajlara sahip olmasından dolayı geleceğin ideal enerji kaynakları arasında gösterilmektedir [5]:

1. Hidrojen yenilenebilir enerji kaynakları da dâhil olmak üzere herhangi bir enerji kaynağı ve elektrik kullanılarak üretilmekte ve yüksek verimle de elektriğe çevrilebilmektedir.
2. Hidrojenin üretilirken, taşınırken, depolanırken veya son kullanımında çevreye zararlı herhangi bir etkisi oluşmamaktadır.
3. Değişik enerji formlarına, diğer yakıtlara oranla daha iyi bir verimle çevrilebilmektedir.
4. Hidrojen gaz şeklinde, sıvı şeklinde veya katı halde depolanabilmektedir.
5. Hidrojen boru hatları veya tankerler ile uzak mesafelere taşınabilmektedir.
6. Hidrojenin yanması veya yakıt pilinde tüketilmesi sonucu son ürün olarak sadece su açığa çıkmaktadır. Yanma yüksek sıcaklıkta olursa havadaki mevcut azot ve oksijenden NO_x bileşikleri oluşabilir. Ancak bu sorun diğer yakıtlarla aynıdır ve kontrol edilebilmektedir.

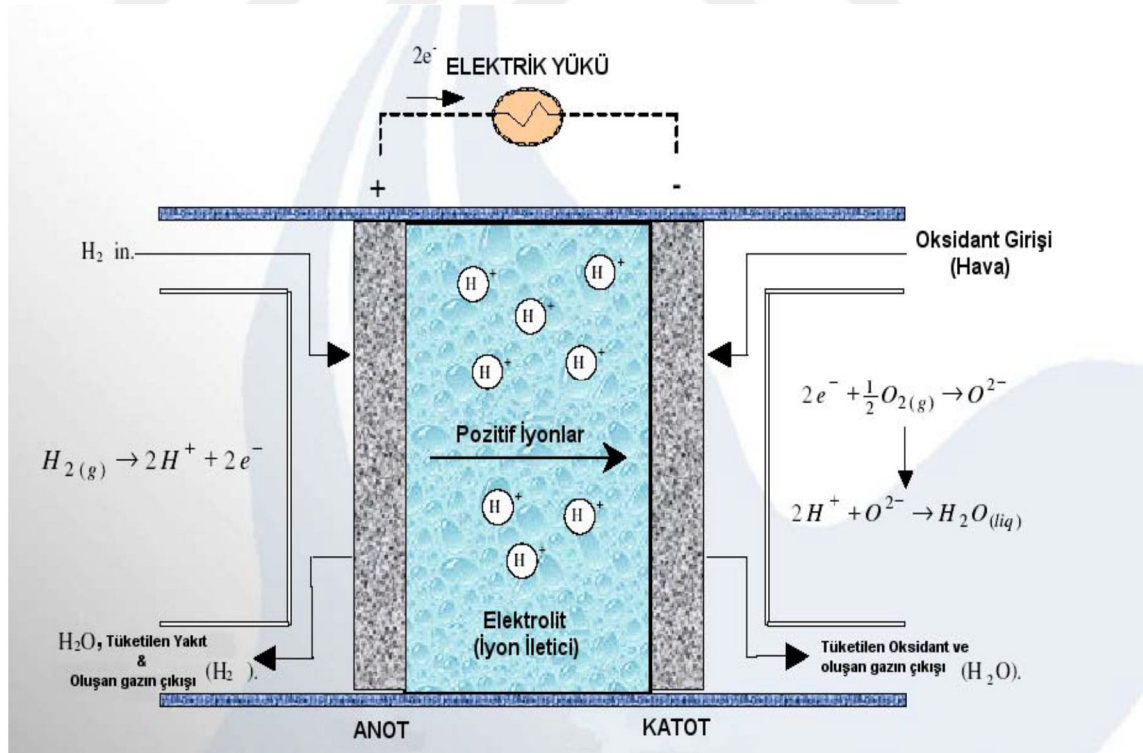
Hidrojen, birincil enerji kaynaklarından yararlanılarak; su, fosil yakıtlar ve biyokütle gibi değişik hammaddelerden üretilen sentetik bir yakıttır. Buhar iyileştirme, atık gazların saflaştırılması, elektroliz, foto süreçler, termokimyasal süreçler, radyoliz gibi alternatif birçok hidrojen üretim teknolojileri mevcuttur [6, 7, 8, 10]. Su hidrojen kaynağı olarak kullanıldığında, çevresel problemler daha az ortaya çıkmaktadır. Çünkü suyun içerisindeki hidrojenin sonraki diğer tek element oksijendir. Diğer bütün biyolojik temelli kaynaklar ve fosil kaynaklar, hidrojen üretildiğinde serbest kalan çok sayıda farklı molekül içermektedir. Genellikle bunlar, kirleticileri özellikle de CO_2 meydana getirmektedir [9,10].

1.2. Yakıt Pilleri

Yakıt pilleri; yanma olmaksızın, kullanılan yakıtın ve oksitleyicinin sahip olduğu kimyasal enerjiyi değişmeyen elektrot-elektrolit sistemi vasıtasıyla elektrik enerjisine dönüştüren bir elektrokimyasal düzendir. Yüksek verimlilik ile bütün standartların belirttiği emisyonların çok altında çalışmaktadırlar. Çalışma mekanizmaları normal bilinen pillere benzerdir. Fakat sürekli bir yakıtla beslenmeye ihtiyaçları vardır. Genellikle bu yakıt hidrojenidir. Yakıt pillerinin diğer adı elektrokimyasal hücredir. Yakıt hücreleri, yapılarında hareketli parçalar içermediklerinden dolayı sessiz ve

güvenilirdirler [11]. Yakıt hücrelerinin çalışma mekanizması, elektroliz olayının tam tersi olan bir kimyasal reaksiyondur. Elektroliz reaksiyonunda suya doğru akım uygulandığında, oransal hacimlerde oksijen ve hidrojene ayrılmaktadır. Katot elektrotunda H_2 , anot elektrotunda O_2 gazı olacak şekilde bileşenlerine ayrılır. Elektrik enerjisi uygulandığında su bileşenlerine ayrıştığı için, mantıksal olarak bu işlemin ters yönde uygulanması halinde, yani oksijen ve hidrojenin reaksiyonu sonucunda su ve ısı elde edilirken, elektrik enerjisi de üretilmektedir. Bu elektriksel akımın oluşumu ise H_2 gazının H^+ iyonuna yükseltgenmesi ile açığa çıkan elektronlar olup, dış devrede ki hareketleri sayesinde elektriksel enerji üretimini gerçekleştirmeleridir. Yakıt pilinde bulunan elektrotlar, galvanik ve elektrolitik pillerde bulunan elektrotlardan farklı olarak, herhangi bir tepkimeye girmezler. Bunların işlevi, sadece pilin içine ve dışına doğru elektronları transfer etmek ve çözelti (genellikle katı çözelti sistemi, katı elektrolit) içerisindeki gazlar/iyonlar arasında gerçekleştirilen değişimi kolaylaştırmaktır [12-14].

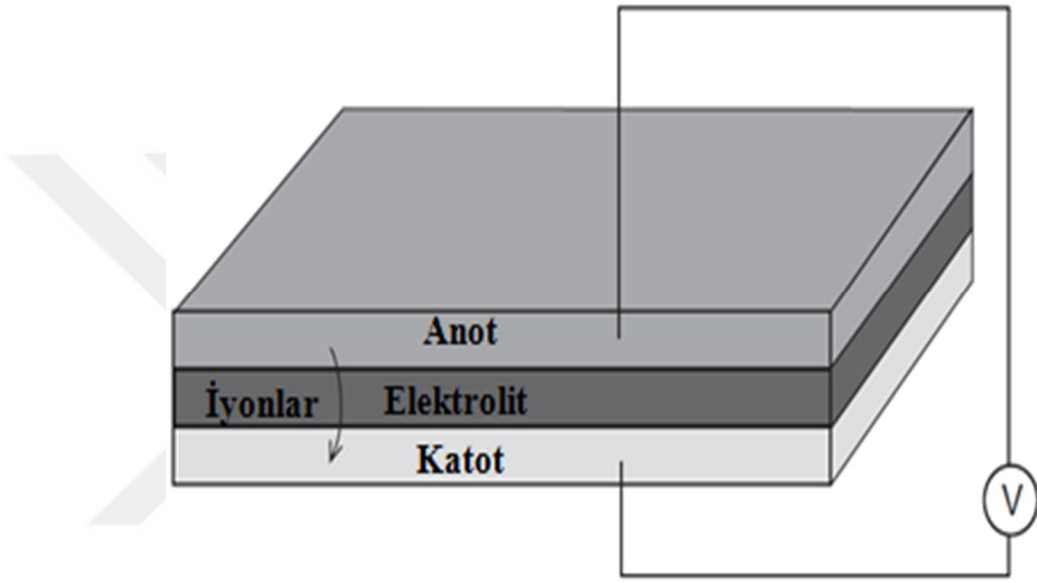
Yakıt pili hücresinde gerçekleşen söz konusu reaksiyonlar Şekil 1.1’de görülmektedir.



Şekil 1.1. Bir yakıt pili sisteminin genel görüntüsü [11]

Dışarıdan sürekli yakıt verildiğinde elektrik üretimini devam ettiren böyle bir sistem konvansiyonel güç üretim sistemi olarak da tanımlanmaktadır. Bu da sistemin

yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak kullanılmasına olanak tanımaktadır. Bir yakıt pilinin temel bileşenleri, gözenekli katot ve anot tabakaları ve bu iki tabakanın arasında her ikisi ile temas/kontak halinde bulunan yoğun elektrolit tabakasıdır. Elektrotlar reaktanlarla temas alanını en üst düzeye çıkarmak ve elektrolit içerisindeki iyon akışı direncini en aza indirmek için düzdür. Elektrotlar reaksiyon yüzeyini daha da arttırmak için gözenekli (porözlü) tasarlanmıştır. Bazen katalizörler eklenir (Şekil 1.2) [15].



Şekil 1.2. Bir yakıt hücresi için düz plaka tasarımı

Yakıt pili teknolojisi geliştikçe farklı alanlarda kullanımları da yaygınlaşmaktadır. Yakıt pillerinin uygulama alanları; uzay çalışmaları ve askeri alanlar, ulaşım ve taşıma, sabit güç sistemleri ve taşınabilir diğere bazı uygulamalardır [16].

1.3. Yakıt Pillerinin Tarihçesi

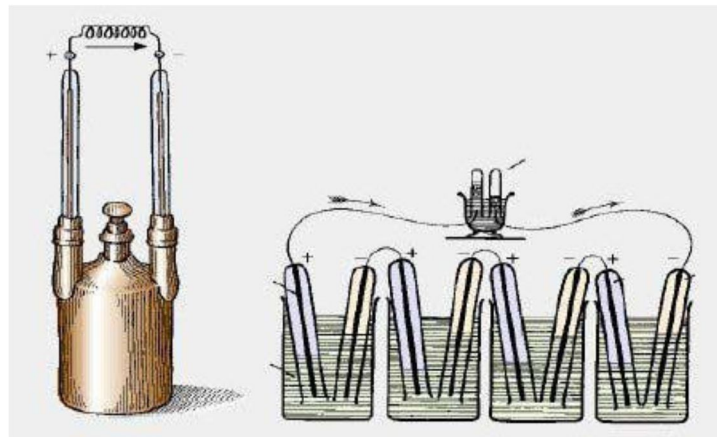
İlk yakıt pili denemeleri 1838 yılında Sir William Grove tarafından hidrojen-oksijen pili üzerinde yapılmıştır. Grove bu çalışmalar esnasında suyun elektrolizinin terse çevrilmesi sonucu sabit akım ve gücün üretildiğini fark etmiştir. Şekil 1.3. 'de Sir William Grove' un resmi görülmektedir.



Şekil.1.3. Sir William Grove [17]

Grove hücresi olarak adlandırılan yakıt hücresi, çinko sülfat içerisinde çinko elektrot ve nitrik asit içerisinde platin elektrot daldırılarak oluşturulmuş ve yaklaşık 1,8 volt civarında gerilim ve 12 amperlik akım üretmiştir. Grove, elektrotlardan biri sülfürik asit kabına diğeri oksijen ve hidrojen kabına daldırılan iki platin elektrotu düzenleyerek, elektrotlar arasında sabit bir akım oluşacağını keşfetmiştir. Sızdırmazlığı sağlanan kaplar hem suyu hem de gazları tutmuşlardır. Grove, akım aktığı sürece, su seviyesinin her iki tüpte de arttığını gözlemlemiştir. 1800’de, İngiliz bilim adamları William Nicolas ve Anthoney Carlisle, elektrik yardımıyla suyun hidrojen ve oksijene ayrılabilceğini ispatlamışlardır. Fakat iki gazın birleştirilip su ve elektrik üretilabileceğini çözmemişlerdir. Grove, birkaç elektrotu seri devreyle bağlayarak bileşimini ayarlamak suretiyle suyun ayrıştırılmasını etkileyebileceğini bulmuştur.

Bunu gaz bataryası adını verdiği ve ilk yakıt pili olarak tanımlayabileceğimiz Şekil 1.4.’de gösterilen aygıtlı başarmıştır [18].



Şekil 1.4. Sir William R. Grove’ un ürettiği yakıt pili [17]

Yakıt pili terimi ilk olarak 1889 yılında Ludwig Mond ve Charles Lander tarafından kullanılmıştır (Mond ve Lander' in ilk denemeleri hava ve kömür gazı ile olmuştur). Araştırmalar, sanayinin ve bilimsel araştırmaların başlangıcı kabul edilen 1900'li yıllarda hızlandı, fakat yetersiz teknoloji ve malzemeden dolayı sonuç hüsrandı. 1920'lerden sonra gaz-difüzyon elektrotunun başarılı düşük sıcaklıklı işlemler için önemli bir anahtar olduğu fark edilmiştir. A.Schmid ilk platin katalizörlü, gözenekli karbon-hidrojen elektrotları silindirik şekilde yapan araştırmacı olmuştur. Bu araştırmalarla önemli aşamalar kaydedilmesine rağmen aynı dönemde meydana gelen II. Dünya Savaşı bu araştırmaların çoğunun durmasına sebep olmuştur. İlk başarılı yakıt pilinin icadı, 1932 yılında mühendis Francis Bacon tarafından yapıldı. Bacon gözenekli metal elektrotlu alkali yakıt pili sistemleri üzerinde çalışmaktaydı ve araştırmalarını savaştan sonra yayınlamıştır. Onun geliştirdiği hücre sistemi 1968'te insanların Ay'a uçuşmasını sağlayan NASA yakıt hücresi sisteminin ilk prototipidir.

Artan araştırmalarla görülmüştür ki, düşük katalizör yüklemeli gözenekli karbon kullanımı dünyada kullanılan hidrojen-hava yakıt pillerinde düşük maliyetli bir çözüm oluşturmaktadır. Bu sebeple elektrikli otomobillere olan ilgi artmış ve birkaç prototip üretilmiştir. 1970 yılında K. Kordesch 4 kişilik hidrojen yakıt hücresiyle çalışan hibrit bir otomobil üretmiştir. Bu araçla 3 yıl şehir trafiğinde dolaşmıştır. 1970'lere kadar uzay araştırmalarında en üst gelişmişlik düzeyinde olan alkali yakıt pili sistemleri yerini şaşırtıcı bir biçimde, fosforik asitli yakıt pili sistemlerine bırakmıştır. Bu gelişmenin sonucu olarak da hidrokarbonların yeniden yapılandırılması ve geliştirilmesi yoluna gidilmiştir. Japonya'nın bu konulara ilgisi bu dönemde artmıştır ve araştırmalarını hızlandırılmıştır.

Bu dönemlerde 50-100 kW'tan başlayıp 10 Megavatta kadar çıkan yakıt pillerinin prototipleri üretildi. 1890'lı yıllarda yüksek sıcaklıklı ünitelerde gelişmelere önem verilmiş fakat yüksek verime rağmen ömür süreleri ile ilgili problemlere bir çözüm getirilememiştir. Bugüne kadar 200'den fazla yakıt hücreleri ile ilgili araştırma NASA tarafından desteklenmiştir. Apollo uzay gemisi projesinde, güvenli olarak yakıt hücrelerinden elektrik ve su elde edilmesinden dolayı uzaydaki rolleri gelecek açısından umut verici olmuştur. Bu başarılar, 1960'larda yakıt pillerinin dünyanın enerji problemine çözüm olacağı umudunu doğurmuştur. Bu nedenle 1970'li yıllarda başlayan geniş çaplı çalışmaların 2000'li yılların sonuna doğru tahminlerin ne kadar doğru

olduğunu göstermiştir [17]. Ulaşım sektöründe, yakıt hücresi ile çalışan araçların geliştirilmesi, petrol tüketimini azaltacağı gibi, araçlardan kaynaklanan çevre kirliliğini de azaltacaktır. Çalışmalardan da anlaşılabileceği gibi yakıt pilleri geçmişten günümüze kadar birçok yeniliklere öncülük etmiştir. Günümüzde de bu anlamdaki çalışmalara devam edilmektedir.

1.4. Yakıt Pillerinin Sınıflandırılması

Yakıt pilleri genellikle, kullanılan elektrolitin ve yakıtın cinsine göre sınıflandırılır. Günümüzde yaygın olarak kullanılan beş farklı tipte yakıt pili sistemleri mevcuttur. Bu yakıt pilleri aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir[19].

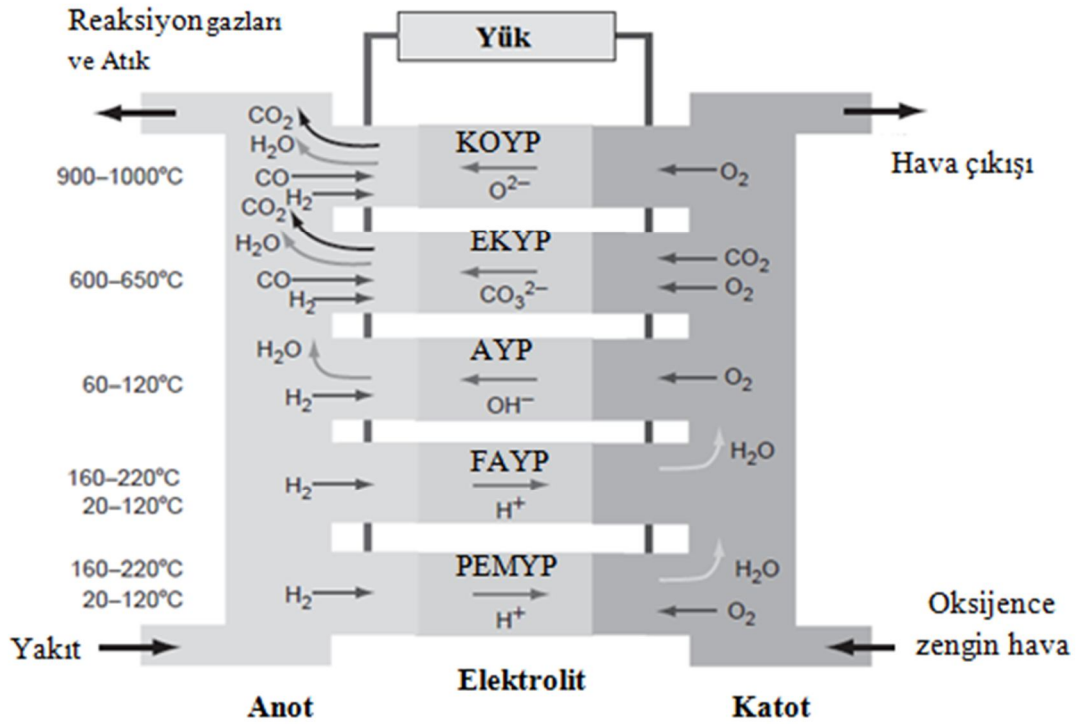
1. Fosforik asit yakıt pili (FAYP, PAFC)
2. Polimer elektrolit membran yakıt pili (PEMYP, PEMFC)
3. Alkali yakıt pili (AYP, AFC)
4. Eriyik karbonat yakıt pili (EKYP, MCFC)
5. Katı oksit yakıt pili (KOYP, SOFC)

Elektrolit türlerine göre birbirinden farklılık gösteren yakıt pillerinin çeşitleri ve genel özelliklerinin sınıflandırılması Tablo 1.1’ de yapılmıştır.

Tablo 1.1. Yakıt pili türleri ve genel özellikleri [20, 21]

	Alkali Yakıt Pili (AYP)	Fosforik Asit Yakıt Pili (FAYP)	Eriyik Karbonatlı Yakıt Pili (EKYP)	Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pili (PEMYP)	Katı Oksit Yakıt Pili (KOYP)
Elektrolit	Suda Çözülmüş Potasyum Tuzları (Sıvı KOH)	Gözenekli silikon matriks içerisinde Fosforik Asit çözeltisi (H_3PO_4)	Eriyik Alkali Metal Karbonat	Esnek Katı Polimer Membran	Katı Seramik Membran (ZrO_2 , CeO_2 , Bi_2O_3 vb.)
Taşıyan Yük	OH^-	H^+	CO_3^{2-}	H^+	O^{2-}
Yakıt Çeşitleri	H_2	H_2 , Metanol	H_2 , Doğalgaz	H_2 , Metanol	H_2 , CH_4 , Doğalgaz
Çalışma Sıcaklığı ($^{\circ}C$)	120-250	150-220	600-700	50-100	600-1000
Katalizör	Platin vb.	Platin	Nikel	Platin	Katalizör kullanılmaz
Verim (%)	45-60	37-42	55-65	40-55	55-70
Bileşenleri	Karbon yapılı	Karbon yapılı	Paslanmaz çelik yapılı	Karbon yapılı	Seramik yapılı
Hücre Ömrü (saat)	<5000	>5000	>10000	<3000	>10000
Avantaj	Yüksek verim, düşük oksijen indirgeme reaksiyonu kayıpları	%1-2 CO toleransı, yüksek atık ısı, yüksek ömür	CO toleransı, yakıt esnekliği, çok yüksek atık ısı, ucuz katalizör	Düşük çalışma sıcaklığı, yüksek verim hızlı devreye alma	CO toleransı, yakıt esnekliği, çok yüksek atık ısı, katalizör olmaması
Dezavantaj	Saf oksijen kullanımın zorunluluğu	Düşük güç yoğunluğu, yavaş başlangıç, pahalı Pt katalizör, elektrolit kayıpları	Çok uzun başlangıç süresi katoda CO_3 beslemesi	Pahalı katalizör, CO zehirlenmesi, sıcaklık ve su kontrol sorunları	Uzun devreye alma süresi, ısıl değişikliklere dayanıksızlık, $600^{\circ}C$ altında çalışmama
Uygulama Alanları	Uzay, Sabit Güç	Kojenerasyon Sabit Güç Taşıma	Kojenerasyon Sabit Güç	Uzay Taşıma	Sabit Güç Kojenerasyon Ticari ve Sanayi Uygulama

Tablo 1.1.' de ayrıntılı özellikleri verilen yakıt pili türlerinde gerçekleşen reaksiyonlar ve çalışma sıcaklıkları Şekil 1.5. verilmiştir.



Şekil 1.5. Yakıt pilleri türlerinde gerçekleşen reaksiyonlar ve çalışma sıcaklıkları

Yakıt hücreleri, diğer güç üretim sistemlerine göre aşağıdaki üstünlüklere sahiptir.

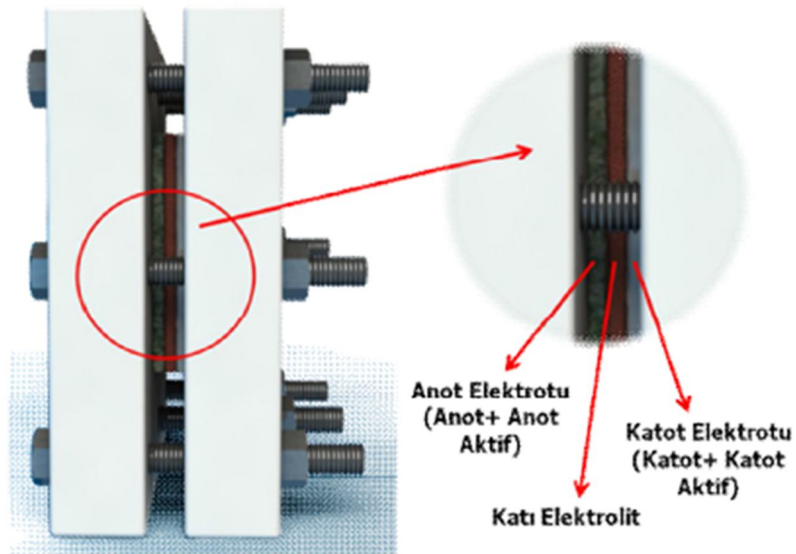
- Çevresel kirlilik oranı düşüktür.
- Enerji üretim verimi oldukça yüksektir.
- Farklı yakıtlarla çalışabilir. (Doğal gaz, LPG, Borhidrür, Metanol, Etanol)
- Egzoz ısısı (atık ısı-waste heat) yeniden kazanılabilir.
- Modüler yapıdadır.
- Montaj süresi kısadır
- Çok yüksek miktarda soğutma suyu (deniz suyu gibi) gerektirmez.
- Güvenilir bir sistemdir.
- İşletim özellikleri uygulamada kolaylıklar sağlamaktadır.
- Geleceğe yönelik olarak gelişme potansiyeli oldukça yüksektir.
- Katı atık ve gürültü problemi yoktur [22-26].

Yakıt pili sistemlerinde enerji üretim verimi dikkate alındığında, özellikle SOFC sistemlerinin daha verimli oldukları bilinmektedir ve bu tez çalışmasında da yakıt pili türlerinden katı oksit yakıt pilleri üzerinde çalışılmıştır.

1.5. Katı Oksit Yakıt Pili (KOYP, SOFC)

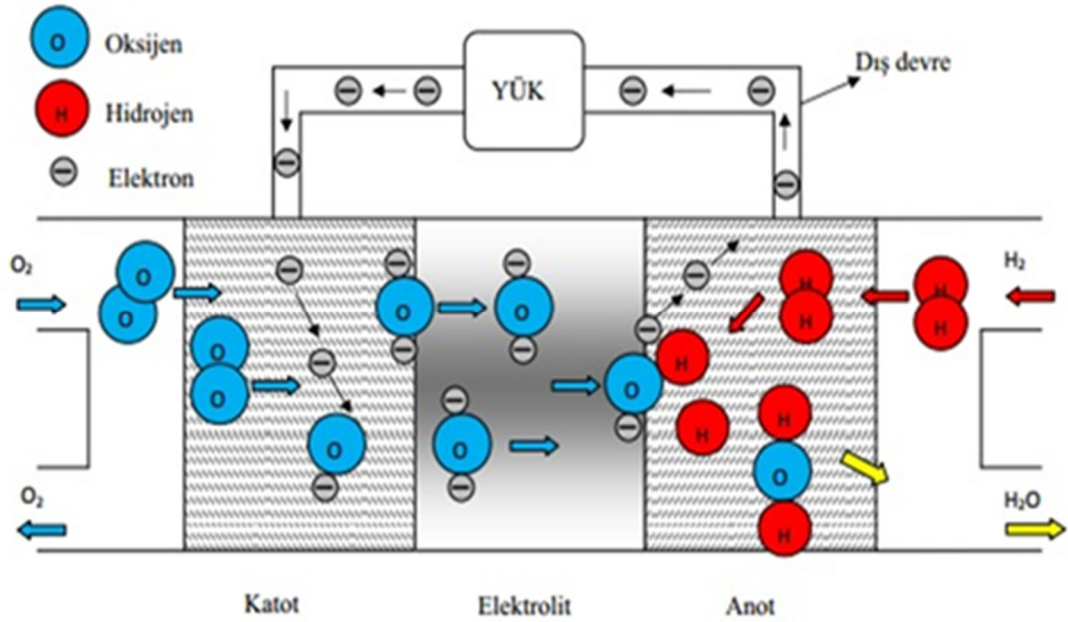
Katı oksit yakıt pili sistemlerinin enerji üretim verimliğinin diğer yakıt pillerine göre daha yüksek olması, endüstriyel alanlarda uygulamalarının daha kolay olması, kullanım süresinin uzun olması, hücrede kullanılan katı elektrolitin mekanik dayanımlılığının ve termal stabilizasyonun daha yüksek olması, gibi birçok üstün yönleri bulunmaktadır. Bu sebeple son yıllarda, SOFC tipi hücrelerin kullanımlarının daha da yaygınlaştığı ve özellikle elektrik enerjisi üretim santrallerinde SOFC kullanımının arttığı bilinmektedir. SOFC sistemlerinin yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmaları, sürekli yüksek performans gösterebilmeleri, zamanla deşarj olmamaları, şarj tekrarı ile kapasite kaybı olmaması, hacimlerinin ve ağırlıklarının düşük olması gibi özellikler diğer avantajlı yönleri olarak bilinmektedir. Ayrıca SOFC sistemlerinin değişik yakıtlar ile çalışabilmeleri de bir diğer avantajıdır [27,28].

Katı oksit yakıt hücresi genel olarak üç kısımdan meydana gelir. Bu kısımlar, anot/katot elektrotu ve katı elektrolittir. Anot elektrotu tercihen anot aktif tabaka ile de kullanılabilir veya direk anot elektrotu kullanılmadan anot aktif tabaka da kullanılabilir. Anot aktif tabaka belli miktarlarda anot elektrotu ve katı elektrolit karışımlarından oluşmaktadır. Katot elektrotu da aynı anot elektrotunda olduğu gibi tercihen katot aktif tabaka ile uygulanabilir. Katot aktif tabaka da katot elektrotu ile katı elektrolitin belli oranlarda karışımından elde edilir.

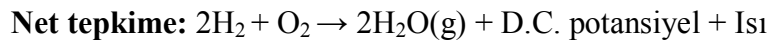
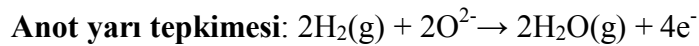
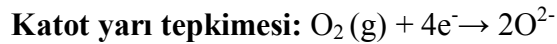


Şekil 1.6. Katı oksit yakıt hücresinin kısımları [29]

Katı elektrolit tabaka, oksijen anyonik elektriksel iletkenlik sağlayan metal oksit bileşenlerden oluşan seramik bir tabakadır. Bu tür yakıt hücrelerinde elektrotlar arasında kullanılan katı elektrolit kararlı, zirkonyum oksit, seryum oksit, bizmut oksit gibi katı oksit bileşimini içeren seramik bir materyalden yapılmıştır. Sistemlerin çalışma sıcaklığı genellikle 600- 1000 °C aralığındadır. Katı oksit yakıt hücrelerinde yakıt esnekliği oldukça fazladır. H₂, doğal gaz, CH₄ v.b. yüksek miktarda hidrojen bağı içeren yapıların gaz formu yakıt olarak kullanılabilir. CO toleransı oldukça fazladır. Sistemin yüksek sıcaklıkta çalışmasından dolayı hücre bileşenlerinde korozyona ve yüksek sıcaklığa dayanıklı maddeler kullanılmalıdır. Anot, elektrolit ve katot malzemesinin cinsine göre genel olarak ~500 °C'nin üstünde O²⁻ iyonlarını iletirler.



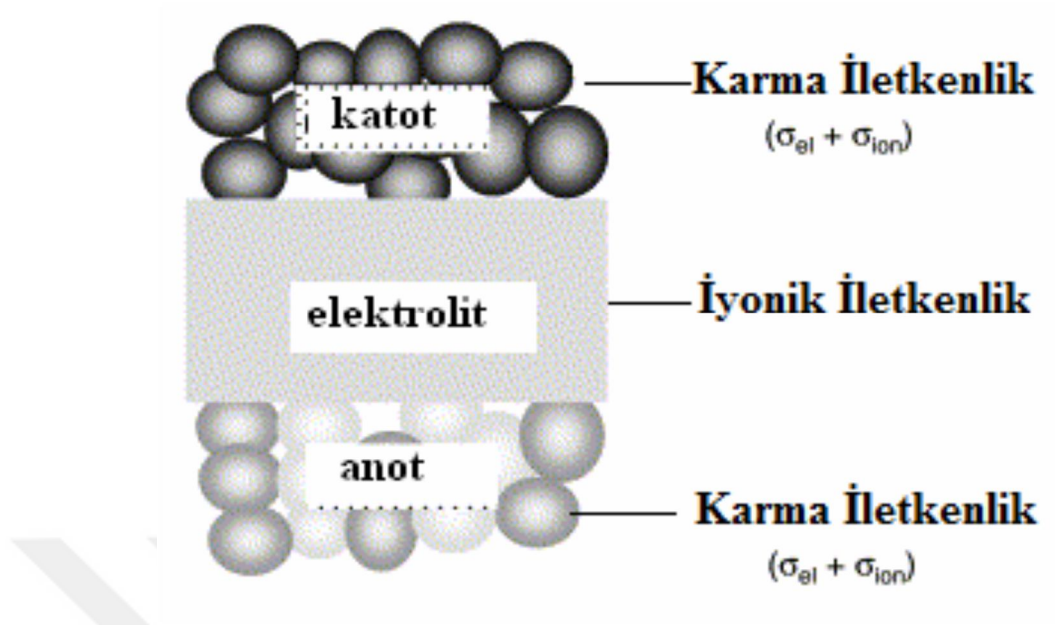
Şekil 1.7. SOFC sisteminin çalışma mekanizması



Katı oksit yakıt hücresinde anotta ve katotta yukarıda belirtilen yarı reaksiyonlar gerçekleşmektedir. Net tepkime sonucunda yüksek sıcaklıkta hücreyi su buhar şeklinde terk etmektedir[30]. Yarı reaksiyonlardan anlaşılacağı üzere, yakıt hücresinde hidrojen

gazı ile oksijen gazlarının indirgenme/yükseltgenme (redoks) reaksiyonları gerçekleşmektedir. Anottan açığa çıkan elektronlar, dış devre üzerinden bir metalik iletken yardımıyla katot elektrotuna doğru hareket ederler. Böylece dış devre üzerinden hareket eden elektronlar yardımıyla elektriksel enerjinin üretimi sağlanmış olmaktadır. Bu çalışma mekanizmasına göre; yakıt hücresi iç devresinde baskın olarak O^{2-} iyonik elektriksel iletkenliği gözlenirken, dış devre üzerinde ise elektronik iletkenlik gözlenmektedir. Katı oksit yakıt hücrelerinin enerji üretim performansını, her iki iletkenlik türünün yüksekliğinin veya düşüklüğünün (iletkenlik dereceleri) önemli oranda etkileyeceği de bilinmektedir. Temelde elektronik iletkenliğin derecesi katot/anot elektrotlarının özelliklerine bağlı iken, O^{2-} iyonik elektriksel iletkenliğinin yüksekliği ise birinci derecede katı elektrolit tabakasının özelliklerine bağlıdır [23-26].

Oksijen iyonlarının (O^{2-}) katı elektrolit içerisinde hareketi (mobil) esnasında elektrolitin bir kutbu ile diğer kutbu (katot ile anot elektrotlar) arasında elektriksel potansiyel fark meydana gelmektedir. Katı oksit yakıt hücrelerinde üretilen elektriksel akım tepkimeye giren reaktiflerin elektrot ve elektrolitin birleştiği yüzey alanıyla (reaksiyon alanı) orantılıdır. Yakıt pilinin aktif yüzey alanı iki katına çıkarıldığında, üretilen akım da yaklaşık olarak iki kat artış gösterebilmektedir. Bu dönüşüm sürecinde sürekli olarak dış devre üzerinden enerji transferi gerçekleşmektedir. Bu transfer ise hücrede kullanılan yakıtın O^{2-} iyonları ile elektrokimyasal tepkimesi sonucu oluşan elektronların anot ve katot elektrotları arasındaki hareketiyle gerçekleşmektedir [25, 31, 32, 33]. Gerçekleşen indirgenme-yükseltgenme reaksiyonları SOFC tabakaları boyunca (içerisinde) gerçekleşmeyip, tabakaların temas (kontak) yüzeyleri boyunca gerçekleşen reaksiyonlardır. Bu yüzden, Şekil 1.8'de görüldüğü gibi katı elektrolit tabakasının baskın olarak O^{2-} iyonik iletkenliğine sahip olması gerekirken, anot/katot elektrotlarının karma iletkenlik yani aynı anda hem oksijen iyonik hem de elektronik iletkenlik özellikleri/davranışları göstermeleri gerekir [34,35].



Şekil 1.8. SOFC sistemine ait bileşenlerin elektriksel iletkenlik özellikleri

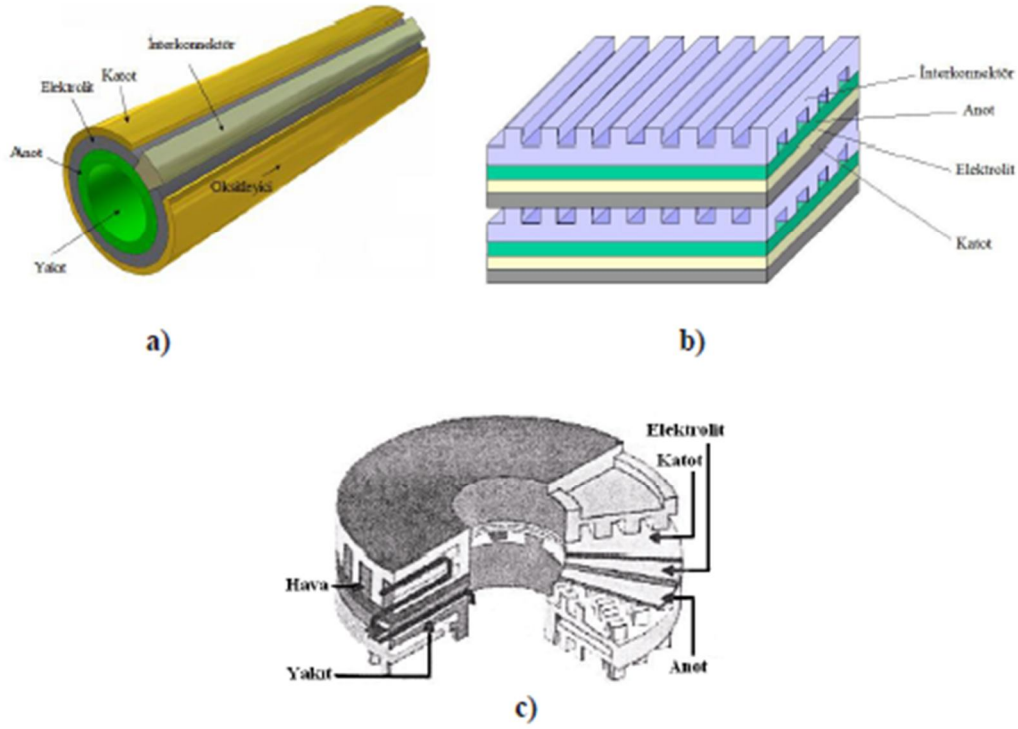
Katı oksit yakıt hücrelerinin performansını birçok parametre etkilemektedir. Bunlardan bazıları düşük sıcaklıkta yüksek iletkenlik özelliği gösterebilen katı elektrolit malzemesinin seçimi, performansı artırıcı yönde etki yapan katot ve anot elektrotların kullanılması, katı elektrolit ve elektrotların tabaka kalınlıkları, hücreler arası iç bağlantılar (akım toplayıcılar ve interconnection), tabaka boyutları, anot ve katot elektrotunun aktif yüzey alanı gibi etkenlerdir. Katı oksit hücresi bileşenlerinin (katot, katı elektrolit, anot) özellikleri üzerinde ise kullanılan malzeme/maddelerin türü, bileşenlerin üretiminde uygulanan deneysel işlem yöntemleri, tanecik boyutları, ısıl işlem sıcaklıkları, süreleri, katkı maddelerinin cinsi ve miktarları gibi çok sayıda değişken belirleyici olmaktadır. Diğer taraftan iyi bir SOFC performansı açısından, tabakaların birbiriyle uyumlu olması ve aralarında yüksek derecede grain bağlanmalarının oluşumu da önemli oranda etkilidir[22, 36, 37]. İlgili özellikler Tablo 1.2.'de özet olarak görülmektedir.

Tablo 1.2. SOFC bileşenlerinde bulunması gereken genel özellikler [38].

	Anot	Elektrolit	Katot	Gaz Kanalı/ İnterkonnektör
Mikro Yapısal Özellikler	Gözenekli olmalı, çoklu üçlü faz bağları içermeli, sinterleme sırasında kararlı olmalı	Yoğun olmalı ve oksijen iyonlarının geçişine izin veren boşluklar içermeli	Gözenekli olmalı, çoklu üçlü faz bağları içermeli, Sinterleme sırasında kararlı olmalı	Stacklar arasında ayırıcılığı iyi olmalı, ya gözenekli olmalı ya da gaz kanalları içermeli
Elektriksel Özellikler	Elektronik iletkenlik göstermeli	Kararlı iyonik iletkenlik göstermeli	Elektronik iletkenlik göstermeli	Elektronik iletkenlik göstermeli
Kimyasal Özellikler	Kullanılacak yakıt içerisinde kararlı olmalı	Oksitleyici ve indirgeyici gazlara karşı kararlı olmalı	Hava (oksitleyici) ortamda kararlı olmalı	Oksitleyici ve indirgeyici gazlara karşı kararlı olmalı
Termal Genleşme	Öncelikli olarak elektrolit olmak üzere diğer tabakalarla uyumlu olmalı	Özellikle kullanılacak destek tabakasıyla ve diğer tabakalarla uyumlu olmalı	Öncelikli olarak elektrolit olmak üzere diğer tabakalarla uyumlu olmalı	Tüm tabakalarla uyumlu olmalı
Kimyasal Uygunluk	Elektrolit ve interkonnektör ile reaksiyon vermemeli	Anot ve katot tabakalarıyla reaksiyona girmemeli	Elektrolit ve interkonnektör ile reaksiyon vermemeli	Anot ve katot tabakalarıyla reaksiyona girmemeli

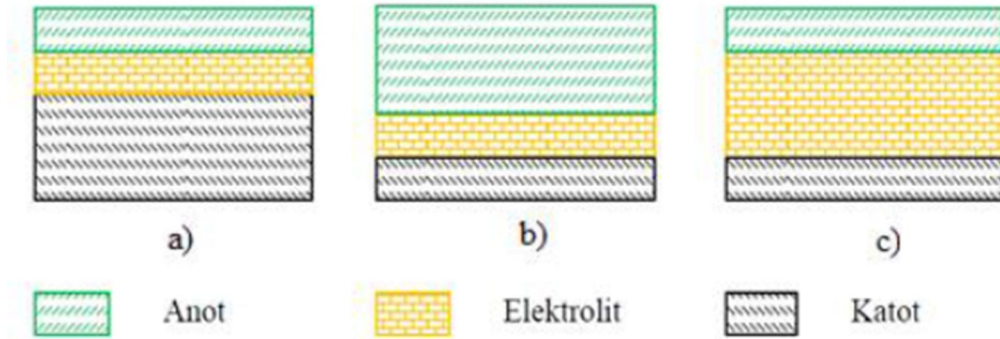
1.5.1. Katı Oksit Yakıt Pili Türleri

Katı oksit yakıt pillerinde yaygın olarak tüp, düzlemsel ve palet (disk) olmak üzere üç farklı tasarımı bulunmaktadır. Tüp şekilli SOFC sistemi, düzlemsel tasarıma göre üretim zorluğu ve yüksek maliyet gibi dezavantajları olmasına karşın, yüksek düzeyde sızdırmazlık ve interkonnektör (iç bağlantı) gerektirmemesi bakımlarından avantaj sağlamaktadır (Şekil 1.9a). Düzlemsel SOFC sistemleri ise tüp şekilli SOFC sistemlerine göre daha yüksek enerji üretim performansına sahiptirler (Şekil 1.9 b). Fakat sistemi devreye alma veya devreden çıkarma süreleri tüp şekilli SOFC sistemlere göre daha fazla zaman almakta ve gaz sızdırmazlık özellikleri daha düşük olabilmektedir [39].



Şekil 1.9. SOFC üretim tipleri: a. Tüp(Tubular), b. Düzlemsel(Planar), c. Palet(Disk)

Düzlemsel SOFC sistemleri elektrot (katot veya anot) veya elektrolit destekli olarak üretilmektedir (Şekil 1.10). Anot veya katot destekli hücrelerde kalın elektrot yapısından kaynaklanan kütle taşıma problemleri ortaya çıkmaktadır. Elektrolit destekli SOFC ise daha sağlam bir yapıya sahip olup kırılma olasılığı daha düşüktür. Fakat elektrolit kalınlığından kaynaklanan düşük elektriksel iletkenlikler yüksek oranlarda enerji üretim performans kayıplarına neden olmaktadır [40, 41].



Şekil 1.10. a. Katot, b. Anot, c. Elektrolit destekli, SOFC

Tüp SOFC, düzlemsel SOFC' ye göre daha düşük güç yoğunluğu sergilemesine rağmen, gaz sızdırmazlığı veya interkonnektör uygulaması bu tip sistemlerde daha kolay olmaktadır [42,43].

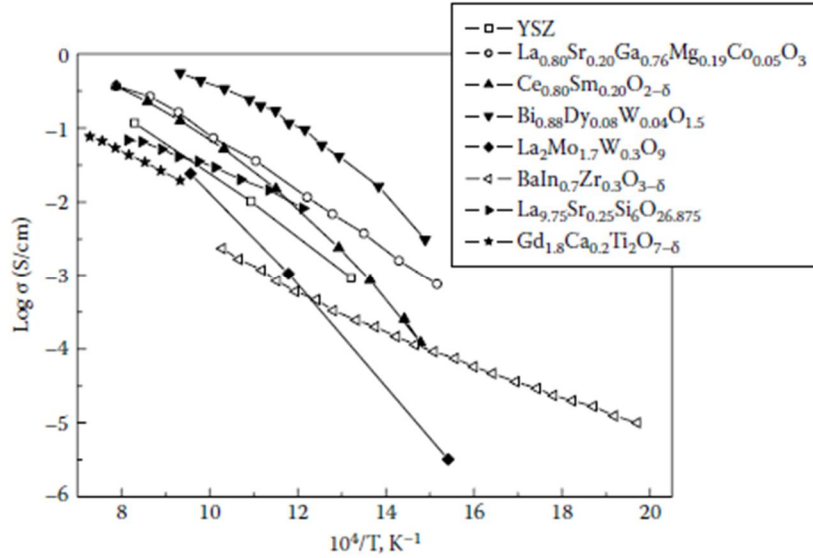
1.5.2. Katı Oksit Yakıt Hücresi Bileşenleri

1.5.2.1. Katı Elektrolit

Katı Oksit Yakıt Pili sistemleri için uygun katı elektrolit malzemelerin üretilmesi ve uygulanması, birçok bakımdan geliştirilmeye ihtiyaç duyulan yakıt hücresi teknolojisine ait önemli alanlardan birisidir. İyonik iletkenlik özelliği göstermelerinden dolayı yakıt hücrelerinin performansını birinci derecede belirlediklerinden yakıt hücreleri için en temel ve en önemli bileşen katı elektrolit malzemeleridir. Literatürden edindiğimiz bilgilere göre; katı oksit yakıt hücrelerinde genellikle safsızlık maddesi olarak ZrO_2 , CeO_2 ve Bi_2O_3 -tabanlı malzemelerin katı elektrolit bileşeni olarak tercihen kullanıldıkları bilinmektedir. Bu malzemelerin tercih edilmelerindeki en önemli sebeplerden birisi yüksek termal kararlılığa sahip olmaları ve yüksek oksijen iyonik iletkenlik özelliği göstermeleridir. Katı elektrolit malzemelerin yüksek elektriksel iletkenlik derecesine sahip olması yeterli olmayıp, ek olarak diğer hücre bileşenleri ile kimyasal etkileşime girmemeleri ve yapısal (kristallografik) herhangi bir değişime uğramamaları gerekmektedir. Ayrıca sahip oldukları iletkenlik, termal ve kristallografik özelliklerinin uzun süre kullanımlarından sonra da değişime uğramaması önemli bir etkindir. Günümüzde, bahsedilen bu özelliklerden dolayı ZrO_2 (zirkonyum-IV-oksit) tabanlı katı elektrolit sisteminin diğer sistemlere göre biraz daha fazla ön planda olduğu görülmektedir. Bu sebeple ZrO_2 tabanlı katı elektrolit sistemleri bilim insanları tarafından çalışılmakta; sentezleme yöntemleri, kristallografik ve elektriksel iletkenlikleri gibi özellikleri araştırılmakta ve tartışılmaktadır [44-51].

SOFC sistemlerinde katı elektrolit, oksijen iyonik iletkenlik özelliğine ve yüksek termal kararlılığa sahip olmalıdır. Katı elektrolitlerde oksijen iyonlarının iletimi kristal birim hücrede sıcaklığın etkisiyle oksijen iyonlarının komşu boş örgülere hareketiyle (hopping mekanizması) sağlanmaktadır. Katı elektrolitlerde baskın oksijen kusurları içeren kristal yapıya sahip bileşikler kullanılır. Bu kristal yapılara örnek olarak ZrO_2 , CeO_2 ve Bi_2O_3 -

temelli florit yapılar, LaGaO_3 -temelli perovskitler, $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ ve $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ türevleri verilebilmektedir (Şekil 1.11) [19].



Şekil 1.11. Çeşitli katı elektrolitlerin oksijen iyonik iletkenlikleri [19]

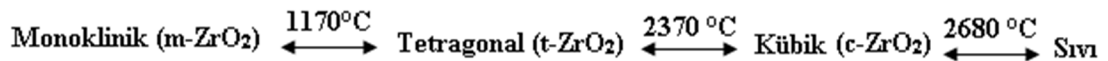
ZrO_2 (zirkonya) içeren seramiklerin ileri teknoloji malzemeleri olarak kabul edilmelerinin nedenleri aşağıdaki gibidir:

- Termal kararlılığının yüksek olması,
- Erime sıcaklığının yüksek olması,
- Korozyona karşı dayanıklı olması,
- Diğer yakıt hücresi bileşenleri ile etkileşmemesi,
- Asidik kimyasal maddelere karşı direncinin yüksek olması,
- Düşük termal genleşme katsayısına sahip olması (termal şoka dayanıklı olması),
- İnce film mekanik sertliklerinin yüksek olması,
- Yüksek sıcaklıkta oksijen iyonik iletkenliğe sahip olmasıdır [52].

Bu özelliklerinden dolayı ZrO_2 tipi katı elektrolitler geniş bir şekilde bilimsel, endüstriyel ve teknolojik uygulama alanlarına sahiptir. Örneğin, aşınmaya dayanıklı makine parçalarında, izolasyon malzemelerinde, nanokompozitlerde, seramik refraktörlerinin üretiminde, heterojen reaksiyonların katalizlenmesinde, ortamın oksijen

gaz basıncına bağılı olarak iletkenliklerinin değışmesi nedeniyle oksijen dedektörü yapımında, kuvvetli mekanik özelliklerinden dolayı diş hekimliğı ve biyomedikal uygulamalarında kullanılmaktadır [53-57]. Bir başka önemli uygulama alanı ise elektrokimyasal enerji üretiminde katı oksit yakıt hücresi (SOFC) olarak, örneğın hidrojen katı oksit yakıt hücresinde (Hidrojen-SOFC) katı elektrolit olarak kullanılmasıdır. Diğer yandan yüksek oksijen iyonik elektriksel iletkenlik özelliğine sahip olan ZrO_2 tipi elektrolitler foto iletkenlik, fotolüminesans, düşük band aralığı enerjisi, magneto optik, piezo elektrik, yüksek termal stabilite gibi özelliklerinden dolayı da modern katı hal teknolojisinde, elektronik ve seramik endüstrisinde de yaygın olarak kullanım alanına sahiptirler. Endüstriyel uygulamalarda ise çoğunlukla elektrolitlerin tabaka şekline veya çubuk şekline getirilerek kullanıldıkları bilinmektedir [40,42,58,59,60].

Saf ZrO_2 kristal örgüsünde yapı hatası/kusuru çok düşük olduğı için yalıtkan özellik gösteren bir malzemedir. ZrO_2 bileşigi üç farklı kristal yapıda bulunabilmektedir. Bunlar monoklinik, tetragonal ve kübik fazlarıdır. ZrO_2 , 1727 °C'nin altındaki sıcaklıklarda zirkonyum (Zr) atomunun kimyasal olarak kararlı olan tek oksit bileşigidir. Daha yüksek sıcaklıklarda ZrO_2 'nin bir kısmı ZrO 'e dönüşür ve oksijen açığa çıkar. ZrO_2 oda sıcaklığında monoklinik fazında ve 1170 °C'ye kadar kararlıdır. 2370 °C'ye kadar ise tetragonal fazı kararlıdır. Bu sıcaklıktan itibaren kübik yapıya dönüşüm gözlenir ve erime sıcaklığı olan 2680 °C'ye kadar kübik fazı kararlıdır [61-62].



Zirkonyum oksitin kübik yapısı (c- ZrO_2) 2370°C ile 2680°C arasında kararlılık göstermektedir.

Oksijen iyonunun taşınmasına dayanan katı elektrolitler, oksijen içeren sistemlerde, termodinamik ve kinetik özelliklerinin tespitine yönelik temel araştırmalarda geniş ölçüde kullanım alanına sahiptirler. Katı elektrolitler, yüksek sıcaklık yakıt hücrelerinde, yanma kontrolünde ve oksijen sensörü olarak tıpta ve metalurji sanayinde kullanılmaktadır. ZrO_2 sistemlerine toprak alkali, nadir toprak veya Y^{3+} iyonları

katkı/dope edilerek, kristal örgüde oksijen boşluklarının (Vo^{2-} , anyonik noktasal yapı kusuru) oluşması sağlanmaktadır. İyi bir katı elektrolitte aranan genel özellikler aşağıda belirtilmiştir:

- Yüksek O^{2-} iyonik iletkenliğine sahip olmalıdırlar (elektronik iletkenlik ihmal edilecek kadar düşük düzeyde olmalıdır).
- O^{2-} iyonik iletkenlik, yüksek sıcaklıklarda kararlı olmalıdır.
- Metalürjik uygulamalar için termal şoka dayanıklı olmaları gereklidir.
- Gazlara karşı geçirgenlikleri çok düşük olmalıdır [63].

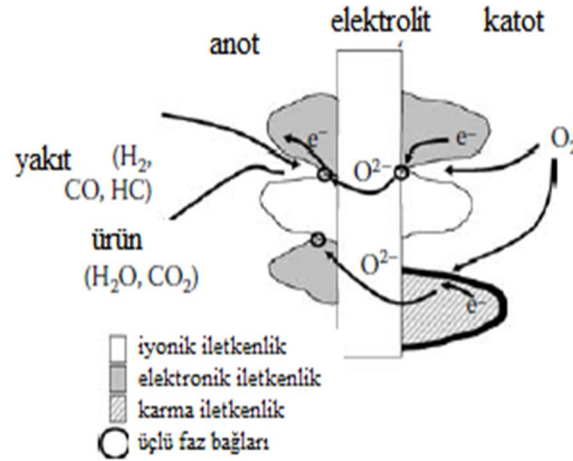
ZrO_2 'in katı elektrolit olarak kullanılabilmesi için Ca^{2+} , Mg^{2+} , Y^{3+} gibi daha düşük değerlikli oksitlerle katı çözeltilerinin oluşturması gerekmektedir. Zr^{4+} iyonlarıyla katılanan iyonlar yer değiştirmelidirler (süstitüsyon katı hal reaksiyonu). Kristal yapıya Ca^{2+} , Mg^{2+} , Y^{3+} gibi daha düşük değerlikte atomlar safsızlık olarak katılanacak olunursa; yer değiştirme katı-hal reaksiyonu esnasında elektriksel yük denkliliğini sağlamak için kristal örgüde de O^{2-} anyonik boşlukları oluşumları gerçekleşmektedir [53,54]. Oluşan kristal yapı hatası/kusuru malzemede oksijen iyonik elektriksel iletkenliğinin oluşumuna neden olmaktadır. ZrO_2 kristal örgü boşluk konsantrasyonu/miktarı/sayısı, dope edilen(katılanan) safsızlık oksit maddesinin miktarına bağlı olarak değişim göstermektedir. ZrO_2 içerisine katılanan MgO , CaO , Y_2O_3 , Sc_2O_3 , Yb_2O_3 ve Sm_2O_3 gibi oksit seramiklerin oluşturdukları katı çözeltilerin iyonik iletkenlikleri, genellikle kimyasal bileşimin ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak değişim göstermektedir. Nitekim daha önceden yapılan çoğu bilimsel araştırma çalışmalarında, ZrO_2 tabanlı katı elektrolit sistemlerinde elektriksel iletkenlik düzeylerinin katılanan oksit bileşiğinin hem tipine hem de katkı konsantrasyonuna bağlı olarak değiştiği gözlenmiştir [64-66]. Ayrıca, ZrO_2 'in kübik fazının oda sıcaklığında kararlı hale getirilmesinde sadece nadir toprak ve toprak alkali elementlerin oksit bileşiklerini kullanılabilmektedir. Çünkü katılanmış oksitlerin ZrO_2 ile katı çözelti oluşturabilmesi için katılanan metal katyonunun uygun bir atomik yarıçap değerine sahip olması gerekmektedir. Safsızlık olarak katılanan iyonların, Zr^{4+} iyonları ile yer değiştirmesi esnasında Zr^{4+} iyonlarından daha küçük yüke sahip olduklarından dolayı kristal örgüde oksijen iyonu boşlukları oluşumuna yol açmaktadır [66]. ZrO_2 esaslı katı elektrolitler sıcaklığın yükselmesiyle beraber iyonik iletkenlik göstermeye başlar.

İletkenlik mekanizması oksijen iyonlarının kristal yapıdaki komşu boş O^{2-} örgü noktalarına hareket (hopping mekanizması) etmesi (transfer olması/taşınması) sonucu gerçekleşmektedir. Oksijen anyonik göçleri genellikle yakın tetrahedral boşluklar (örgü noktaları) arasında gerçekleşmektedir. Örneğin zirkonyum oksit kristal örgüsüne, Sm_2O_3 safsızlık olarak katılanarak hem kübik yapı daha kararlı hale gelmekte hem de oksijen boşlukları oluşturulabilmektedir. ZrO_2 ile Sm_2O_3 'ün katı hal reaksiyonu esnasında, iki Sm^{3+} iyonu yine iki zirkonyum katyonu örgü noktasına yerleşerek, aynı anda bir tane de oksijen iyonu boşluğu oluşmakta ve buna bağlı olarak da katı elektrolit sisteminin iletkenliği arttırmaktadır [67-69]. Her metal oksit tipi için maksimum iletkenliğin gözlemlendiği bir katkı oranı mevcuttur. Genellikle maksimum iletkenlik değerleri, her katı elektrolit malzemenin M^{3+} iyonları için % 3.75 ve M^{2+} iyonları için ise % 6–6.5 oranında oksijen anyon boşluk konsantrasyonuna karşılık gelen katkı oranlarına denk gelmektedir. ZrO_2 tabanlı sistemlerde iletkenliği etkileyen temel faktör, katılan metal katyonunun iyonik yarıçap büyüklüğüdür. Zira katyon çapı, Zr^{4+} iyonunun çapına yakın olan malzemelerde en yüksek iletkenlik değerleri görülmektedir. Dolayısıyla artan katyon çapıyla birlikte iletkenlikte düşme eğilimi gözlemlenebilmektedir. Çünkü daha büyük katyonlar, oksijen boşluklarının hareketini etkin bir şekilde bloke (elektrostatik etkileşimler) etmektedir [70].

1.5.2.2. Katı Oksit Yakıt Hücresinde Kullanılan Katot Elektrotu ve Özellikleri

SOFC sistemleri için kullanılan katot malzemeler yüksek elektriksel iletkenlik, oksijen indirgenmesi için yüksek katalitik ve diğer hücre bileşenleri ile uyumluluk gibi birçok özelliğe sahip olmalıdırlar. SOFC sistemlerinin temel bileşenlerden biri olan katot elektrotu, moleküler oksijenin indirgendiği elektrot olup, oksijen iyonik ve elektronik iletkenliklerden oluşan, karma iletkenlik özelliği göstermektedir. Katot elektrotunun karma iletkenlik özelliğine sahip olması sebebiyle, moleküler oksijenin indirgenmesi sonrasında oluşan O^{2-} anyonlarının, elektrot içerisinden geçerek katı elektrolit tabakasına doğru transferleri/göçleri/hareketleri sağlanmaktadır [71].

Elektronik iletkenlik üçlü faz bağlarına yakın elektrolit ara yüzeylerinde baskın/dominant olarak gözlenir. Katot bölgesinde üçlü faz bağları, oksijen iyonlarının göç etmeleri esnasında oksijen iyonları, katı elektrolit ve elektrot malzemesinin aynı anda zayıf elektrostatik çekim etkisiyle oluşturduğu çok kısa süreli anlık bağlardır [72].



Şekil 1.12. Üçlü faz bağlarının genel gösterimi

İyi bir hücre performansı elde edebilmek için katot elektrotunun genel özellikleri aşağıda verilmiştir:

- Yüksek elektronik ve iyonik iletkenlik derecesine sahip olmalı,
- Kimyasal olarak elektrolit ile uyumlu olmalı,
- İnce (kalınlık) ve gözenekli yapı oluşturabilmeli (kütle transfer kaybından kaçınmak ve akımı yaymak için yeterli incelikte olmalı),
- Kaplamalar veya ince tabaka çalışmaları sonrasında düzgün, homojen ve mekanik sağlamlığı yüksek tabakalar olarak üretilebilir olmalı,
- Çok sayıda üçlü faz bağları içermeli,
- Diğer ana SOFC bileşenlerine (anot ve katı elektrolit) yakın termal genleşme katsayısına sahip olmalı,
- SOFC sistemlerinde çalışma sıcaklıklarının yüksekliğinden dolayı, termal kararlılığı yüksek olmalı,
- SOFC sistemlerinde aktif kullanım sürelerinin uzun olması, zamanla SOFC performansını düşürücü yönde etki yapmaması,
- Katot | Katı Elektrolit temas yüzeyi boyunca katı elektrolit ile düzgün, homojen, temas yüzeyi boyunca mikro yapısal kusurlar oluşturmayacak şekilde ve olabildiğince kuvvetli bağlanmalar (grain bağlanmaları) oluşturabilmeli,
- Katı elektrolit ile istenmeyen ve bozucu etki yapan kimyasal etkileşimlere girmemeli,
- Üretim maliyetinin düşük olması ve fabrikasyon için pahalı olmayan başlangıç maddelerinden üretilebilir olması,

- Üretiminin kolay ve üretim süresinin olabildiğince kısa olması, bunun için deneysel sentez basamak sayısının az sayıda olması, gibi belli başlı özellikleri barındırması gerekmektedir.

Literatürden elde edilen verilere göre; SOFC sistemlerinin teknolojik üretimlerinde katot elektrotu olarak perovskit tabanlı malzemelerin; üretim kolaylığı, mikro yapı özellikleri, katalitik aktivitesi (moleküler oksijenin indirgenmesi) ve kararlılığı sebebiyle oldukça etkin bir kullanım alanına sahip oldukları görülmektedir. Literatürde çok fazla sayıda perovskit tipi malzemeler var olup, bunların yüksek O^{2-} iyonik iletkenlik ve yüksek elektronik iletkenlik göstermelerinin yanı sıra, yüksek katalitik aktivite, süper iletkenlik, ferro elektrik ve manyetizma gibi diğer özelliklere de sahip oldukları bilinmektedir [73,74].

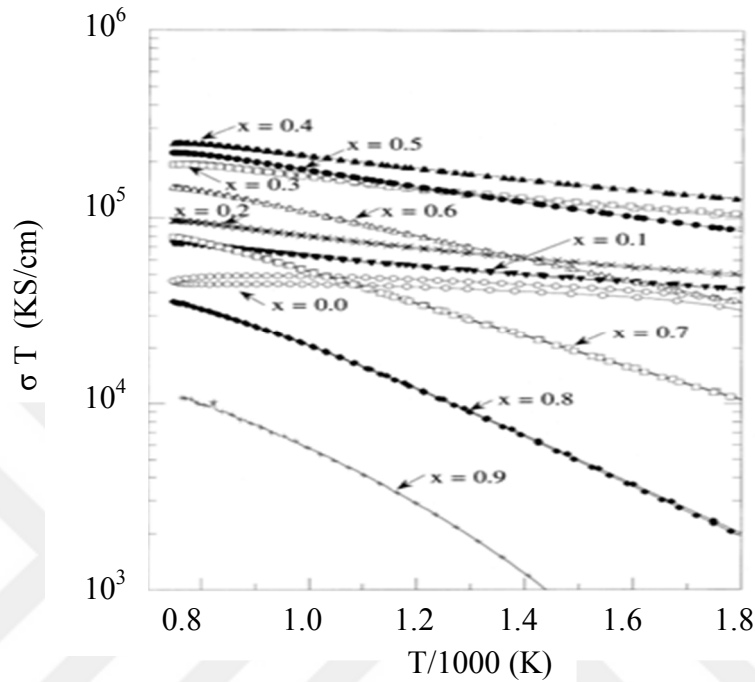
Tablo 1.3. Katı oksit yakıt hücresi yapımında katot elektrotu olarak kullanılan bazı perovskit tipi malzemeler

Lantanyum Tabanlı Katot Elektrotları	(LSM) $La_xSr_{(1-x)}MnO_3$ ($x \sim 0.8$) (LSF) $La_xSr_{(1-x)}FeO_3$ ($x \sim 0.8$) (LSC) $La_xSr_{(1-x)}CoO_3$ ($x \sim 0.6-0.8$) (LSCF) $La_{(1-x)}Sr_xFe_yCo_{(1-y)}O_3$ ($x \sim 0.4$, $y \sim 0.2$) (LSMC) $La_xSr_{(1-x)}Mn_yCo_{(1-y)}O_3$ ($x \sim 0.8$) (LSMCR) $(La_xSr_{1-x})_{.91}Mn_yCr_{(1-y)}O_3$ ($x \sim 0.7$, $y \sim 0.95$) (LCM) $La_xCa_{(1-x)}MnO_3$ ($x \sim 0.5$) (LSCu) $La_{(1-x)}Sr_xCuO_{2.5}$ ($x \sim 0.2$) (LSFN) $La_xSr_{(1-x)}Fe_yNi_{(1-y)}O_3$ ($x = 0.8$, $y = 0.8$) (LNF) $LaNi_{(1-x)}Fe_xO_3$ ($x \sim 0.4$) (LSCN) $La_xSr_{(1-x)}Co_yNi_{(1-y)}O_3$ ($x \sim 0.6$, $y \sim 0.98$) (LBC) $La_xBa_{(1-x)}CoO_3$ ($x \sim 0.4$) (LNC) $LaNi_{(1-x)}Co_xO_3$ ($x \sim 0.4$) (LSAF) $La_xSr_{(1-x)}Al_yFe_{(1-y)}O_3$ ($x \sim 0.8$, $y \sim 0.2$) (LSCNCu) $La_xSr_{(1-x)}Co_yNi_{(1-y-z)}Cu_zO_3$ ($x \sim 0.8$, $y \sim 0.8$, $z \sim 0.05$) (LSFNCu) $La_xSr_{(1-x)}Fe_yNi_{(1-y-z)}Cu_zO_3$ ($x \sim 0.8$, $y \sim 0.8$, $z \sim 0.05$) (LNO) $LaNiO_3$
Gadolinyum Tabanlı Katot Elektrotları	(GSC) $Gd_xSr_{(1-x)}CoO_3$ ($x \sim 0.8$) (GSM) $Gd_{(1-x)}Sr_xMnO_3$ ($x \sim 0.3-0.6$)
İterbiyum Tabanlı Katot Elektrotları	(YSCF) $Y_{(1-x)}Sr_xCo_yFe_{(1-y)}O_3$ ($y = 0.7$, $x \sim 0.3-0.8$) (YCCF) $Y_{(1-x)}Ca_xCo_yFe_{(1-y)}O_3$ ($x = 0.2$, $y \sim 0.1-0.7$) (YBCu) $YBa_2Cu_3O_7$
Stronsiyum Tabanlı Katot Elektrotları	(SSC) $Sm_xSr_{(1-x)}CoO_3$ ($x \sim 0.5$) (NSC) $Nd_xSr_{(1-x)}CoO_3$ ($x \sim 0.8$) (BSCCu) $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$
Prosedmiyum Tabanlı Katot Elektrotları	(PSM) $Pr_xSr_{(1-x)}MnO_3$ ($x \sim 0.65$) (PCM) $Pr_xCa_{(1-x)}MnO_3$ ($x \sim 0.7$) (PBC) $Pr_xBa_{(1-x)}CoO_3$ ($x \sim 0.5$)

Tablo 1.3’de görülen perovskit tipi oksitler genel olarak ABO_3 şeklinde formülize edilmektedir. Formülde görülen; A:La, Sm, Pr gibi nadir elementlerinden birisi iken,

B:Mn, Co, Fe gibi geçiş metallere birisi olabilmektedir. Son dönemlerde yapılan araştırmalarda, perovskit tipi malzemelerin özelliklerinin iyileştirilebilmesi amacıyla, taban malzemesi aynı kalarak A ve B katyonlarının, ikişer farklı cinsten pozitif yüklü iyonlar şeklinde kristal örgüye katkılандıkları ve bu yolla üretilen katot elektrotlarının SOFC performansını artırıcı yönde etkilediği görülmektedir. Özellikle B örgü noktalarındaki katyonlar çeşitlendirilerek, katı oksit yakıt pilleri için yüksek performanslı katot malzemelerinin üretimleri gerçekleştirilmektedir [75-77]. Son zamanlarda, bilimsel çalışmaların performansı artırmak amacıyla SOFC işletim sıcaklığını 1000 °C civarı yüksek sıcaklıklardan daha düşük sıcaklıklara doğru (600-800 °C civarı orta sıcaklıklar) düşürme doğrultusunda yoğunluk kazandığı bilinmektedir. Bu durum SOFC bakımından birden fazla avantaj sağlamaktadır. Örneğin işletim sıcaklığının düşük olması, SOFC bileşenlerinin uzun süre kararlılığını arttırmakta, polarizasyon kaybını önlemekte ve enerji üretim veriminin yüksek olmasını sağlayabilmektedir. Ayrıca, düşük işletim sıcaklıklarından dolayı, katı elektrolit ve elektrot bileşenlerinin elektriksel iletkenlikleri düşük olabilmektedir. Bu yüzden, düşük sıcaklıklarda yüksek iyonik iletkenlik özelliği gösterebilen katı elektrolit/elektrot bileşenlerinin üretilmesi ve Katı oksit yakıt pillerinde kullanımları, enerji üretim verimliliğinin yüksek olması bakımından zorunlu hale gelmektedir. Katot olarak kullanılan malzemelerde polarizasyon kaybı, orta sıcaklık katı oksit yakıt hücrelerindeki toplam kaybın % 65’i oranı kadar yüksek olabilmektedir. Bu kayıp yüksek aktivasyon enerjisi ve oksijen indirgenme reaksiyonunun kinetiğinden kaynaklanır. Sonuç olarak yüksek performanslı ve kararlılığı yüksek katot elektrotlarının üretilmesi, orta sıcaklıklarda çalışabilen SOFC sistemlerinin geliştirilmesinde önemlidir. Katot olarak kullanılan malzemenin performansı ise sıcaklığa, tanecik boyutuna, mikro yapısal özelliklere ve kaplama süreçlerine bağlıdır. Son zamanlarda üzerinde iyileştirme yapılan katot elektrotlarının çoğu; mangan, kobalt ve demir esaslı perovskit tipi malzemeler olduğu bilinmektedir. Sıkça kullanılan katot materyali olan $La_xSr_{(1-x)}MnO_3$ (LSM) tipi elektrot örnek olarak verilebilir. Ancak saf LSM materyalleri 800 °C’ den daha düşük işletim sıcaklıklarında yeterli katalitik aktiviteye sahip olmadığı için orta sıcaklık katı oksit yakıt pillerinde kullanılmaları pek mümkün görünmemektedir. Literatürde, yer

alan diğer katot malzemelerine örnek olarak, $\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{FeO}_3$ (LSF), $\text{Sm}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{CoO}_3$ (SSC), $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{(1-y)}$ (LSCF), $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (LNF) ve $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}$ (LSC) elektrotlarına sıkça rastlanılmaktadır [78,79].



Şekil 1.13. $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (LNF) elektrotunun sıcaklığa bağlı olarak elektriksel iletkenlik değişimleri [77]

Şekil 1.13’de LNF elektrotunun literatürden elde edilen sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik değişimi görülmektedir. Grafikten de görülebileceği gibi $x=0.4$ katkı konsantrasyonu için LNF sisteminde en yüksek iletkenlik gözlenmektedir. Yapılan araştırmaların, çok daha düşük sıcaklıklarda hem yüksek O^{2-} iyonik ve elektronik iletkenliği gösterebilen hem de oksijen indirgenmesi için en iyi katalitik aktiviteye sahip perovskit tipi elektrotların üretilmeleri doğrultusunda yoğunlaştıkları gözlenmektedir.

Katot malzemelerinin üretilmesinde, sol-jel, glisin nitrat, pechini ve katı hal reaksiyonları gibi metotlar kullanılmaktadır. Reaksiyonların genellikle 1000 ile 1450 °C arasındaki sıcaklıklarda yapıldığı bilinmektedir [77].

1.5.2.3. Katı Oksit Yakıt Hücresinde Kullanılan Katot Aktif Tabakası

Katot aktif tabakası, katot elektrotu ile elektrolit arasında bağlanmayı kolaylaştırmakta ve katot elektrotu ile katı elektrolitin çeşitli oranlarda karıştırılması ile

oluşturulmaktadır. Katot elektrotu üzerine düşük mikron kalınlıklarda kaplanarak yakıt pillerinde kullanılmaktadır. Termal ve mekaniksel kararlılığın artmasına yardımcı olmaktadır. Oksijen iyonlarının difüzyonunu kolaylaştırır. Yapısında karma iletkenlik özelliği gözlenmektedir. Kompozit katot elektrotları genel olarak katot ile elektrolit arasında oluşabilecek reaksiyonları engellemek, oluşabilecek dirençleri azaltmak ve üçlü faz bağlarının sayısını arttırarak hücre performansını olumlu yönde iyileştirilmesinde ara tabaka olarak kullanılabilir [80-82].

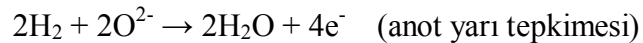
1.5.2.4. Katı Oksit Yakıt Hücresinde Kullanılan Anot Elektrotu ve Özellikleri

Yakıt pillerinde yakıtın gönderildiği yüzey anot elektrotudur. Literatürde, saflığı yüksek NiO, Ni, Ag, Pt, Fe, Co gibi metal ve oksitli bileşiklerin veya katı elektrolit ve metal toz karışımından oluşan malzemelerin (sermet sistemi) anot elektrotu olarak kullanıldıkları bilinmektedir. Sermet sistemleri, toz metal (Ni, Ag, Co v.s.) içerisine, yakıt hücresinin türüne bağlı olarak farklı konsantrasyonlarda katı elektrolit eklenerek üretilen elektrotlar olup, hücre performansını artırıcı yönde etki gösterdikleri belirlenmiştir. Performans yönünden, anot elektrotlarının gözenekli ve SOFC sisteminin çalışma sıcaklığında yüksek iletkenlik özelliklerine sahip olmaları gerekmektedir. Hücre performansı üzerinde etkili olan, anot ve anot aktif sistemleri ile ilgili diğer özellikler aşağıda kısaca belirtilmiştir [83,84].

- Elektrotun porözlüğü,
- Tabaka kalınlığı,
- Tanecik büyüklükleri,
- Elektronik (baskın) ve iyonik iletkenlik derecesi,
- Mekanik sağlamlık,
- Termal kararlılık (stabilite),
- Tabakanın, katot ve katı elektrolit tabakasına yakın termal genleşme katsayısına sahip olması,
- Üretim maliyeti,
- Hücrede kullanılan katı elektrolit malzeme ile olan uyumluluğu ve diğer hücre bileşenlerine bozucu etki yapmaması,
- Hidrojen gazı atmosferinde kararlılığının yüksek olması,

- Tabaka yüzey düzgünlüğü ve homojenliği,
- Katı elektrolitle düzgün, homojen ve sağlam kontak/temas yüzeyi oluşturabilmesi,
- Aktif çalışma süresinin olabildiğince yüksek olması,
- Deneysel üretim basamak sayısının az sayıda olması gibi özellikler yer almaktadır.

Bir yakıt pili; anot (negatif, hidrojen elektrot), katot (pozitif, oksijen elektrot) ve katı elektrolit ana bileşenlerinden oluşmaktadır. Oksijen veya oksijence zengin hava katot yüzeyine doğru hareket ederken, hidrojen veya hidrojen zengin gaz da anot elektrotuna doğru hareket etmektedir. Dış devre üzerinden katot elektrotuna doğru göç eden elektronlar sayesinde, O_2 molekülleri yine katot elektrotunda O^{2-} iyonlarına indirgenirler. İndirgenmeyle oluşan oksijen iyonları katot elektrotundan ve katı elektrolitten geçerek, katı elektrolit|anot sınır /temas/kontak yüzeyine doğru göç ederler. Anot elektrotuna ulaşan oksijen iyonları, hidrojen gazı ile reaksiyon vererek aşağıda verilen anot yarı reaksiyonuna göre su ve serbest elektronlar açığa çıkmaktadır. Böylece yükseltgenme esnasında açığa çıkan elektronlar ise dış devre yardımıyla katot elektrotuna doğru hareket etmiş olmaktadır. Elektronların dış devre yoluyla hareketi aynı zamanda elektrokimyasal enerjinin üretilmesini sağlamaktadır. Yakıt kullanımındaki yüksek verim nedeniyle, elektrokimyasal işlemde çıkan yan ürün sadece su ve ısıdır. Yakıt pili sistemi bir yanma reaksiyonu vermediği için yüksek elektrik enerjisi üretimi gerçekleştirilebilmektedir [85-87].



Anot elektrotunun çalışma prensibi dikkate alındığında, elektrotun iyonik iletkenliğe baskın olarak elektronik elektriksel iletkenlik özelliğine sahip olması zorunludur. Yakıt pili temel bileşenlerinin seçiminde kısıtlamalara neden olan en önemli detay, seçilen malzemelerin sistemin tamamına olan uyumluluğudur. Seçilen malzemenin hem sıcaklık hem de süreye bağlı olarak stabilizesinin oldukça yüksek olması gerekmektedir. Anot elektrotu üretiminde; Katı oksit yakıt pillerinin çalışma sıcaklığına, elektrolitin ve katot elektrotunun cinsine, hücrenin anot veya katot destekli olmasına bağlı olarak değişik malzemelerin kullanımları tercih edilmektedir [88].

SOFC uygulamalarında, anot|anot aktif (anot + katı elektrolit) sistemlerinin bağlanmış/birleştirilmiş olarak veya sadece anot aktif tabakanın aynı zamanda anot

elektrotu olarak kullanıldığı bilinmektedir. Bu yüzden tez kapsamında anot aktif ve anot elektrotları kullanılarak beş bileşenli yakıt hücrelerinin üretilmesi gerçekleştirilmiştir.

1.6. Sol-Jel Yöntemi ile ZrO_2 Tabanlı Katı Elektrolit Toz Malzemelerinin Sentezi

Metal alkoksit çözeltileri veya metal tozları, nitratlar, hidroksitler ve oksitler gibi anorganik bileşikler belirli oranlarda su ve asitle birleştirilerek bir solüsyon oluşturulur. Bu solüsyon (sol) belirli sıcaklıklarda karıştırılır. Hidroliz ve polikondenzasyon reaksiyonları solün viskozitesini jel yapı oluşana kadar düşürmektedir. Jel sanki ıslak bir katı gibi olup, iki fazdan oluşan katı heterojen bir sisteme karşılık gelmektedir. Sistemde katı faz bir ağ örgüsü şeklinde oluşmakta ve sıvı faz ise içinde kıpırdıyamaz durumda kalmaktadır. Jel sıvı tabakası katı gibi görünmesine yarayacak kadar ıslak bir çözelti olup, içerisinde alkol su gibi maddeler de bulunmaktadır. Jel ısıtılarak su, organik çözücüler gibi maddelerden arındırılmaktadır. Bu aşamada jel miktarında oldukça büyük bir azalma oluşmaktadır. Jel eski yöntemlere göre oldukça düşük sıcaklıklarda cam veya seramiğe dönüştürülebilmektedir. Sol-jel yönteminin biraz değiştirilmiş hali pechini yöntemi olarak adlandırılmakta ve sıvı fazda süspansiyon halinde bulunan katı partiküllerin (sol) su ya da alkol çıkışı sonucu farklı bir faz (jel) oluşturmaları esasına dayanan bir yöntemdir [89].

Yüksek saflıkta ürün eldesi, kolay yöntem kontrolü, yüksek homojenite, düşük sinterleme sıcaklığı, basit ve etkili bir yöntem oluşu sebebiyle sık kullanılan bir yöntemdir. Pechini metodu; metal tuzlarının polimerizasyon esasına dayanmaktadır. Tuzların sulu çözeltilerine şelatlama aracı olarak (metal katyonların çevresinde kompleks halkaları oluşturmak amacıyla) sitrik asit ilave edilmektedir. Şelatların polimerize olabilmesi için etilen glikol (polihidroksil alkol) katılarak ısıtma işlemi uygulanmaktadır. Bu polimerizasyonda çapraz bağlanmalar meydana gelmekte ve ısı etkisiyle uzaklaşan sudan geriye polimerik bir jel kalmaktadır. 500–900 °C’de kalsine edilen ürün dekompoze olarak metal oksitleri haline dönüşmektedir. Pechini metodu kullanıldığında, nano boyutta zirkonya elde edebilmek için sitrik asit/etilen glikol mol oranının 2.4; sitrik asit/toplam metal iyon mol oranlarını ise 4.77 olması ve iyi bir karıştırma yapılması gerekmektedir [74,90].

2. BÖLÜM

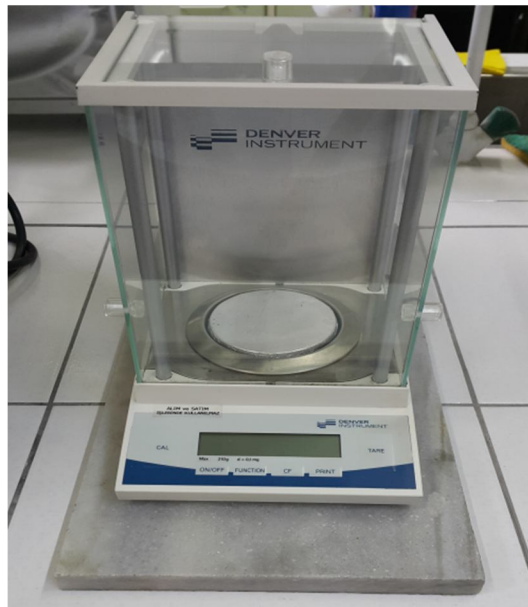
MATERYAL VE METOT

2.1. MATERYAL

Katı oksit yakıt pillerinin bileşenleri olan; katot, katot aktif, katı elektrolit, anot aktif ve anot malzemelerinin sentezi, çoğaltılması, ince film üretimleri, empedans ölçümleri, karakterizasyonları, hücre birleştirme (stack) çalışmaları ve güç yoğunluğu ölçümleri için kullanılan cihazlardan bahsedilmiştir.

2.1.1. Analitik Terazî

Tez çalışması kapsamında Katı oksit yakıt hücresi bileşenlerinin (katot, katot aktif, katı elektrolit, anot aktif, anot) üretiminde malzemelerin önceden hesaplanan kütle değerleri ve gerekli görülen diğer kütle kontrolleri nem, hava akımı gibi dış etkenlerden uzak tutularak titizlikle Şekil 2.1’ de görülen hassas analitik dijital terazi ile yapıldı.



Şekil 2.1. Analitik terazi

2.1.2. Alümina Krozeler

Yüksek sıcaklığa dayanaklı ($\sim 1600\text{ C}^\circ$), kullanım amacına uygun olarak farklı boyutlara sahip alüminadan yapılmış krozeler (Şekil 2.2), katı oksit yakıt hücresi bileşenlerinden sol-jel yöntemiyle üretimleri gerçekleştirilen katı elektrolit malzemelerin çoğaltılması ve toz katot malzemenin katı hal reaksiyonları ile sentezlenmesi ve çoğaltılması işlemlerinde kullanıldı.



Şekil 2.2. Yüksek sıcaklığa dayanıklı olarak üretilmiş farklı boyutlarda alümina krozeler

2.1.3. Etüv

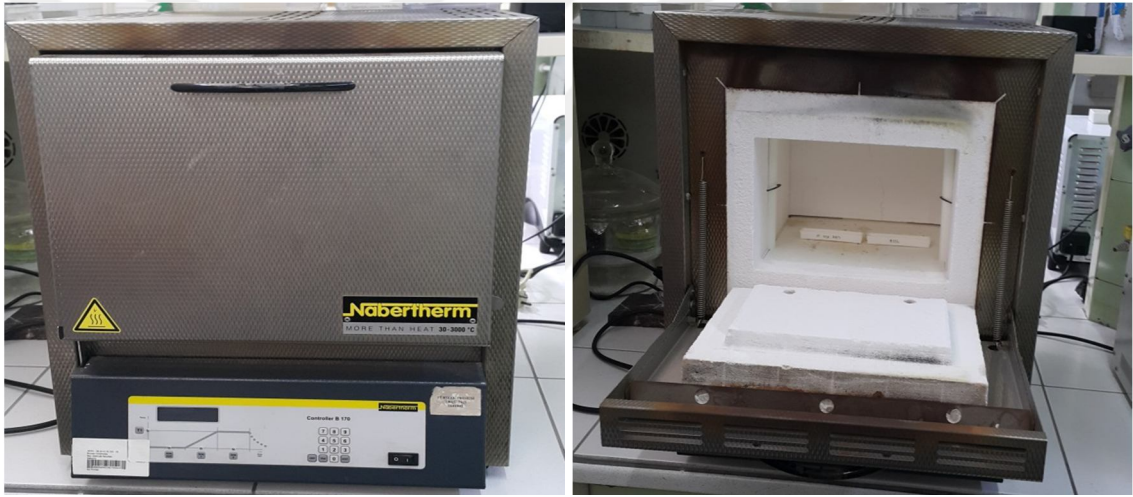
Tez çalışması kapsamında Şekil 2.3’ de görülen Drying Oven marka etüv cihazı, sol-jel yöntemiyle sentezi gerçekleştirilen katı elektrolit malzemelerin ve diğer toz katı malzemelerin kurutma ve geri dönüşüm işlemlerinde kullanıldı.



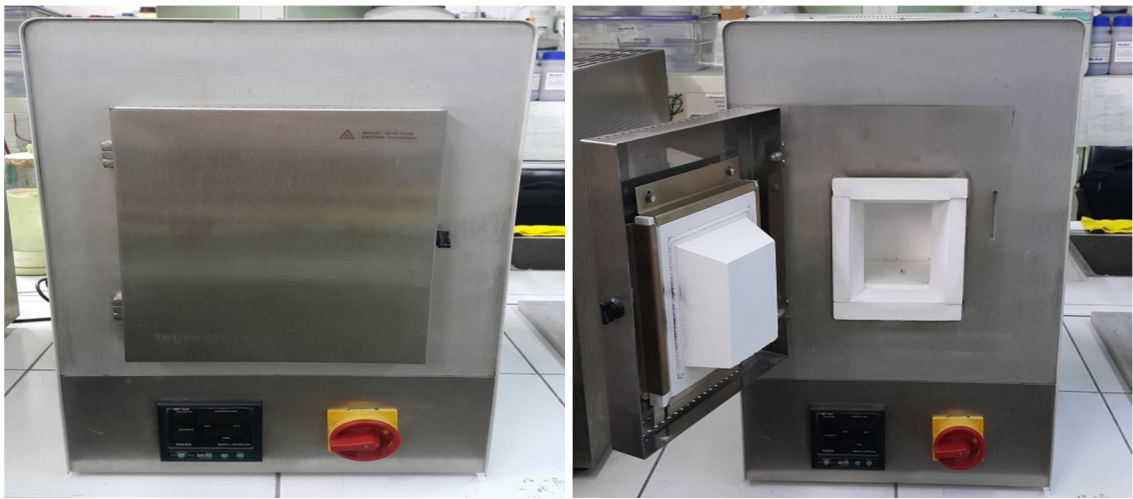
Şekil 2.3. Etüv cihazının görüntüsü

2.1.4. Düşük ve Yüksek Sıcaklık Kül Fırınları

Katı hal reaksiyonları ve sol-jel metodu ile üretimleri gerçekleştirilen toz malzemelerin sentezleri, ince tabaka halinde empedans ölçümü için üretilen katı elektrolit malzemelerin sinterlenmesi, SOFC sistemlerinin yığın olarak üretilmeleri sırasında uygulanan çoklu sinterleme basamakları gibi bütün ısı işlemler yüksek ve düşük sıcaklık kül fırınlarında yapıldı. 1000 °C ve altındaki sıcaklıklarda uygulanan ısı işlemler için Nabertherm marka Düşük sıcaklık (Şekil 2.4) kül fırınlarından faydalanıldı. 1000 °C'nin üzerinde uygulanan ısı işlemler (1000-1400 °C) için ise Şekil 2.5' de görülen Tegra marka yüksek sıcaklık kül fırınları kullanıldı.



Şekil 2.4. Düşük sıcaklık kül fırınları



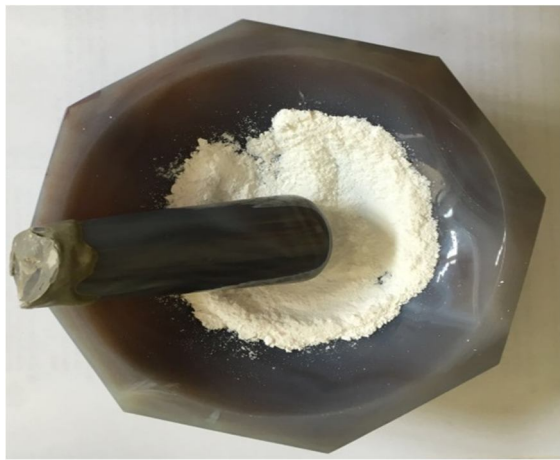
Şekil 2.5. Yüksek sıcaklık kül fırınları

2.1.5. Öğütücü Sistemleri

Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen bütün öğütme işlemleri Şekil 2.6.a'da görülen Retsch marka PM 100 model otomatik öğütme cihazı ve Şekil 2.6.b' de görülen agat havanlar ile yapılmıştır. Katı oksit yakıt hücresi bileşenlerinin sentezlenmesi esnasında ısıl işlemler öncesinde ve sonrasında yüksek homojen yapının elde edilmesi ve toz katı malzemelerin tanecik boyutlarının uygunlaştırılması kapsamında öğütme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Otomatik öğütücü sistemlerinde her numunenin türüne bağlı olarak farklı parametre değerleri ve öğütme süreleri kullanılmıştır. Dönme hızı, öğütme süresi ve dinlenme süresi otomatik olarak ayarlanabilmektedir. Otomatik öğütücü sisteminde öğütme agattan yapılan hazne içerisinde ve yine agattan yapılan bilyeler yardımıyla yapılmaktadır.



(a)



(b)

Şekil 2.6. Öğütme işlemi için kullanılan aletler,
a. Otomatik öğütücü sistemin görüntüsü (ball-mill),
b. Elle öğütme işleminde kullanılan agat havan görüntüsü

Üretimi gerçekleştirilen toz katı malzemelerin türüne göre öğütme süreleri farklılıklar göstermektedir. Çok sayıda ön deneme öğütmeleri sonrasında yapılan SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) ölçüm sonuçları incelenerek, malzemelerin türüne bağlı olarak öğütme süre ve parametreleri belirlendi. Kaplama karışımları/çamurları hazırlanmadan önce toz katı malzemelerin öğütme işlemleri yapıldı. Toz katı numuneler malzemenin cinsine göre değişmekle birlikte genellikle 8-12 saat arasında değişen sürelerle öğütme işlemlerine tabi tutuldular. Kaplama işlemleri sonrası artan kaplama çamurlarına ise ikincil bir ısıtım işlemi uygulanarak, toz katı malzemelerin tekrardan geri dönüşümleri sağlandı. Geri dönüşüm sonrası toz katı malzemeler ise yaklaşık 4-5 saat süreyle öğütme işlemine tekrar tabi tutuldular. Öğütme işlemleri numunenin türüne bağlı olarak 300-400 rpm arasında değişen dönme hızlarında gerçekleştirildi.

Otomatik öğütücü sisteminde (ball mill) öğütme agattan yapılan hazne içerisine konulan toz katı malzemelerin miktarı ile doğru orantılı olarak konulan agat bilyeler yardımıyla yapıldı. Yaklaşık 10 gram malzeme için 6 adet agat bilye ve haznenin aşınmasını, ısınmasını engellemek ve öğütümün homojenliğini sağlamak amacıyla toz numunenin miktarının yaklaşık iki katı olacak şekilde etil alkol (10 gram toz örnek için ~15-20 mL etil alkol) ilave edildi. Öğütme işleminin sona ermesinden sonra agat hazne içerisindeki toz katı malzeme/etil alkol karışımı temiz bir behere alındı. 80 °C'de 3 saat etüvde bekletilerek karışımdaki alkolün uzaklaştırılması sağlandı. Daha sonra beher içerisindeki toz katı malzeme agat havana alınarak oluşan yığılmalar/topaklaşmalar öğütülerek giderildi. Böylelikle öğütülen numuneler kaplamaya hazır hale getirilmiş oldular. Öğütme işlemlerinden sonra otomatik agat öğütme hücresinin, agat bilyelerin, agat havanın temizliği çok seyreltik olarak hazırlanan HNO₃ çözeltisi ile yapıldı. Toz numuneler ile yapılan bütün öğütme işlemleri esnasında, öğütmelerden kaynaklı safsızlık/kirlilik/kontaminasyon oluşmamasına özen gösterildi.

2.1.6. X-Işınları Toz Difraktometresi (XRD)

Sentezleri gerçekleştirilen malzemelerin birim hücre tiplerini ve birim hücre sabitlerini belirlemek için, Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde (TAUM) bulunan Bruker marka D8 Advanced tipi XRD sistemi ile x-ışınları toz difraksiyon (XRD) ölçümleri yapıldı. Bilgisayar kontrollü olan XRD sistemi Bragg-Brentano geometrisine göre çalışan difraktometre sistemi olup, ölçümlerde 40 kV ve 40

mA’de, grafit monokromatör ile elde edilen $\text{CuK}\alpha$ ışması kullanıldı. Ölçümler 1 mm’lik giriş, 0.1 mm’lik çıkış silitleri ile $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ açı aralığında ve 0.002° (2θ)’lik açı taramaları ile gerçekleştirildi.

Sistemden elde edilen toz desenleri ve verilerinin; yorumlanmaları ve literatür karşılaştırılmaları araştırma laboratuvarımızda bulunan Bruker Topas-2, Bruker Diffrac Plus Eva, Diffrac Plus WinIndex hazır paket programları yardımıyla yapıldı. Paket programlar ile XRD toz veri desenlerinde zemin, sıfır noktası ve difraksiyon pik açısı düzeltmeleri, birim hücre tipinin belirlenmesi, örgü sabitlerinin ve h k l değerlerinin hesaplanması gibi işlemler otomatik olarak yapılabilmektedir.

İndislemelerde maksimum ve minimum tolerans değerleri (hata oranları) otomatik olarak tanımlanabilmekte olup düzeltilebilmektedir.



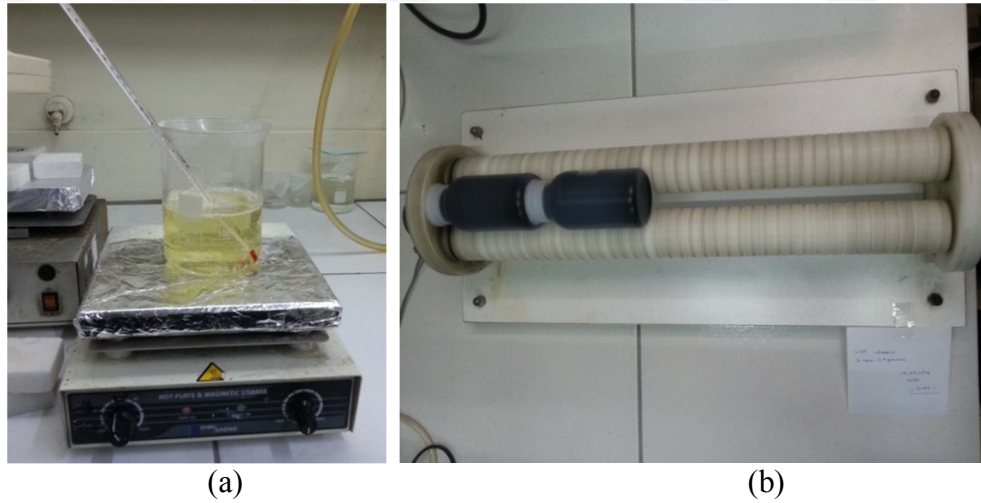
Şekil 2.7. Bruker AXS D8 Advanced tipi XRD sisteminin görüntüsü

2.1.7. Manyetik Karıştırıcı ve Yatay Karıştırıcı/Öğütücü (Jar-Mill) Sistemleri

Toz malzeme ve bağlayıcı sistemlerinden oluşan kaplama çamurlarının hazırlanması, homojen karışımların elde edilmesi ve jar-mill sisteminde yapılan işlemler sonrasında

kaplama çamurlarının hazırlanması ve uygun kıvama getirilmesi gibi deneysel aşamalarda manyetik karıştırıcı sistemlerinden yararlanıldı (Şekil 2.8.a).

Deneysel çalışmalarda kullanılan jar-mill cihazı araştırma grubumuz tarafından tasarlanmış olup, özel bir firmaya sipariş edilerek, cihazın istenilen büyüklükteki ebatlarda, kullanışlı ve pratik hale getirilmesi sağlanmıştır. Şekil 2.8.b’de görülen jar-mill sistemi ile hazırlanan kaplama çamurlarının yatay bir şekilde döndürülmeleri ve aynı anda öğütülmeleri sağlanmıştır. Kaplama çamurları içerisinde yer alan katı toz malzemelerin tanecik boyutlarının istenilen düzeyde uygunlaştırılması, kaplama karışımının içerisinde yer alan hava kabarcıklarının uzaklaştırılarak yok edilmesi ve karışımın homojenliğinin sağlanması için aynı anda hem öğütme hem de karıştırma işlemleri uygulandı. Karışımların jar-mill cihazı üzerinde karıştırılması/öğütülmesi için oval şekilli, kullanım amacına göre 50-100 ml’ lik hacme sahip ve kaplama karışımı ile etkileşmeyen plastik şişelerden faydalanıldı. Plastik şişeler içerisine öğütmelerin sağlanabilmesi için malzemenin miktarına göre değişen sayıda agat öğütme bilyeleri konuldu.



(a) (b)
Şekil 2.8. Karıştırıcı ve öğütücü sistemleri,
a. Manyetik karıştırıcı/ısıtıcı sistemi görüntüsü,
b. Karıştırıcı/öğütücü (jar-mill) sistemi görüntüsü

2.1.8. Döner Kaplama (Spin Coating) Sistemi

Empedans ölçümü için üretimleri gerçekleştirilen katı elektrolit sistemleri ve performans ölçümü için yığın olarak üretilen SOFC bileşenlerinin uygun bağlayıcı sistemi (dibütil ftalat, etil selüloz, α -terpinol ve etanol/toluen) ile ince tabaka/film haline

getirilmelerinde, SCS Cookson marka G3-P8 Spin Coat Multi Dispense model döner kaplama sistemlerinden faydalanıldı (Şekil 2.9). Sistemde, dönme hızı, enjeksiyon ve kaplama süreleri gibi parametreleri ayarlanabilmekte ve birbirini takip eden çok aşamalı/stepli kaplamalar yapılabilmektedir. Döner kaplama sistemi tamamen otomatik ve kaplama işlemlerinin devamlılığı için on ayrı program kullanılabilmekte ve cihazın hafızasına depo edilebilmektedir. Kullanılan parametre değerleri her aşama için birçok ön denemeler ve deneysel taramalar sonucunda belirlendi. Döner kaplama sisteminde, katot elektrotunun yüzeyine sırasıyla, katot aktif, katı elektrolit, anot aktif ve anot malzemelerin kaplamaları yapılarak, bütün halinde katot destekli SOFC sistemleri ve ayrıca SOFC sisteminden bağımsız olarak katı elektrolit ince tabakası üretimleri gerçekleştirildi.



Şekil 2.9. Döner kaplama (spin coating) cihazı

2.1.9. Diferansiyel Termal Analiz ve Termal Gravimetri (DTA/TG) Ölçüm Sistemi

DTA/TG sistemi Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde yer almaktadır. Cihaz ısıtma işlemler sonrasında elde edilen tek fazlı numunelerde bir faz dönüşümünün var olup olmadığını, faz dönüşüm sıcaklıklarını ve termal kararlılıklarını, artan sıcaklığa veya zamana bağlı olarak organik veya anorganik numunelerin kütle değişimini (TGA) ve referans ile örnek arasındaki sıcaklık farkını (DTA) aynı anda ölçer. Kullanılmakta olan DTA/TG sisteminde ölçümler 10 °C/dak ısıtma hızı ile oda sıcaklığından ~1200-1250 °C' ye kadar, yaklaşık 11-12 mg' lık numune miktarları ile

yapıldı. Ölçümler, değişken inert gaz atmosferinde, platin numune kaplarında ve α - Al_2O_3 inert referans maddesi kullanılarak yapıldı.

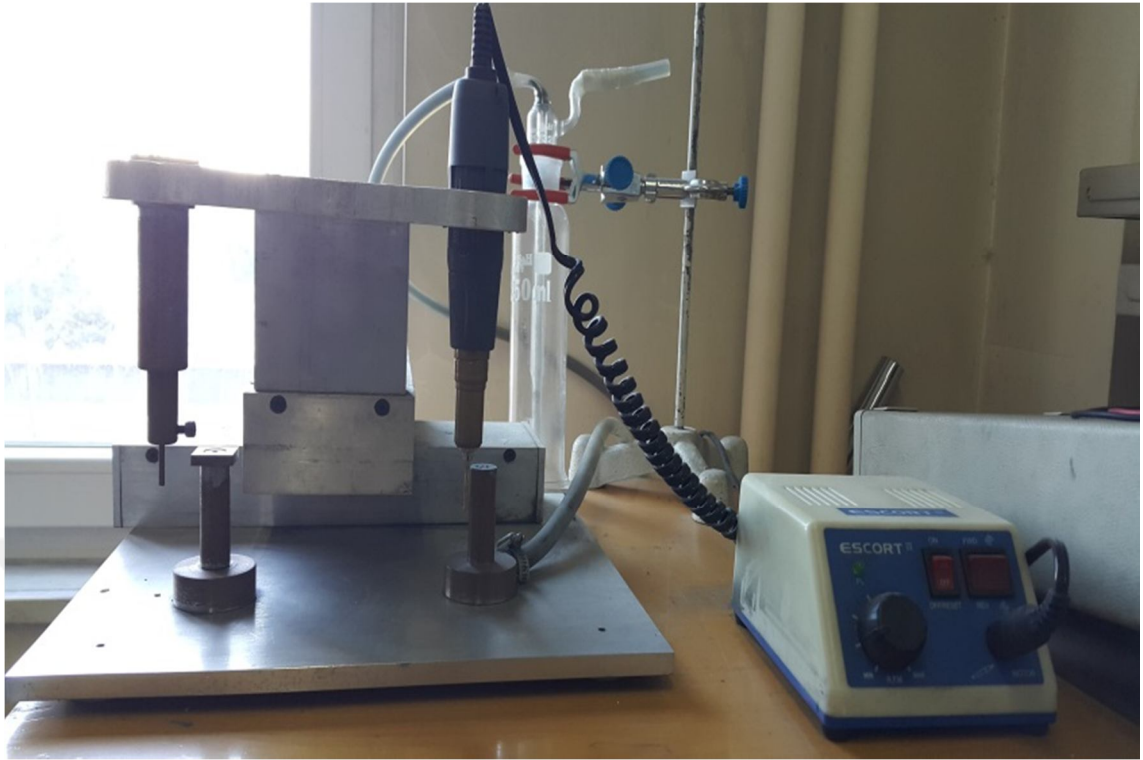


Şekil 2.10. Perkin Elmer DTA/TG ölçüm sistemi

2.1.10. Portatif Kesici (Freze) Cihazı

Tasarımı araştırma grubumuzca yapılmış olup, özel bir firmaya sipariş verilerek yaptırılmış olan Freze (portatif kesici) cihazı kesme hızı ayarlanabilen bir kesici sistemidir (Şekil 2.11). Düzlemsel tabakaların kenarları boyunca hareket ederek, milimetrik kesme işlemlerini yerine getirebilecek bir düzeyde tasarlanmıştır.

Beş bileşenli olarak üretimi gerçekleştirilen SOFC sistemleri (katot, katot aktif, katı elektrolit, anot aktif ve anot) katot tabakası ilk katman olmak üzere katot malzeme üzerine yığın olarak kaplanmak suretiyle üretilmiştir. Yakıt hücrelerinin üretimi esnasında gerçekleştirilen kaplama işlemleri sırasında yüzeylerden kenarlara doğru az da olsa kaplanan malzemelerden sızma olabilmektedir. Bu nedenle sinterleme işlemi tamamlanmış olan katı oksit yakıt hücrelerinin kesit kenarları milimetrik olarak freze cihazı ile kesilerek, sızan kısımlar uzaklaştırıldı ve sistem içerisinde herhangi bir kısa devre oluşumunun önüne geçilmiş oldu. Beş bileşenli olarak üretilen yakıt hücrelerinin performans ölçümlerinin alınabilmesi için gaz kanal hücrelerine uygun boyutlarda kesme ve düzeltme işlemleri milimetrik olarak freze cihazıyla yapıldı.



Şekil 2.11. Portatif kesici (freze) cihazının görüntüsü

2.1.11. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sistemi

Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde bulunan LEO 440 marka Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile mikro yapısal, tanecik boyutları, porözlük ve tabaka kalınlıklarının analizlerine yönelik çalışmalar yapıldı. SEM görüntüleri bir yığın halde üretilen SOFC sistemleri ve empedans ölçümleri için ince tabaka/film halinde üretimleri gerçekleştirilen katı elektrolitlerin dış serbest ve ara kesit yüzeylerinden ölçümler alınarak elde edildi. Mikro yapısal özellikler ile katı elektrolit ince film elektriksel iletkenlik veya SOFC performansları arasında doğrudan ilişki bulunması sebebiyle SEM ölçüm verilerinin diğer ölçüm sonuçlarıyla karşılaştırmaları yapıldı. SEM ölçümleri katı oksit yakıt hücresi sistemleri için katot, anot dış serbest yüzeylerden ve hücre bileşeni kalınlıklarının belirlenebilmesi amacıyla kesit ara yüzeylerden alındı. Aynı ölçümler katı elektrolit tabakası yüzeyleri için de yapıldı.



Şekil 2.12. Ölçümlerde kullanılan taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü

2.1.12. Empedans Ölçüm Sistemi

Katı elektrolit toz malzemelerin sentezlenmesi ve ince tabaka halinde üretimlerinin gerçekleştirilmesi sonrası empedans ve elektriksel iletkenlik ölçümleri iki nokta a.c. yöntemi ile yapıldı. Ölçümlerde, Gamry Interface 1000 Potansiyostat marka empedans analiz cihazı kullanıldı (Şekil 2.13). Empedans ölçümlerinin yapılabilmesi için bir gün öncesinden sistem ölçüme hazırlandı. Öncelikli olarak gaz sızdırmazlık contaları gaz kanalı sistemine yerleştirildi. Sonrasında gaz sızdırmazlık contasının hemen üzerine sırası ile gümüş akım toplayıcı ve ince film/tabaka katı elektroliti yerleştirildi. Aynı şekilde ikinci bir gaz kanalı sistemine gaz sızdırmazlık contaları yerleştirildi ve üzerine gümüş akım toplayıcılar sabitlenerek oluşturulan diğer gaz kanalı sistemi katı elektrolit tabakası üzerine yerleştirilip vidalar ile sıkıştırıldı. Ölçüm hücresi Tegra marka yatay fırının içerisine yerleştirildikten sonra 400 °C' ye ısıtılan fırının 15 dakika termal dengeye gelmesi beklenip, ardından ölçümler alınmaya başlandı. 400 °C'de başlayarak empedans ölçümleri hava, oksijen ortamlarında ve 1 Hz-1 MHz frekans aralığında yapıldı. Bu esnada da ince tabakalara 5 mV a.c. gerilim uygulandı. Ölçüm işlemleri 400-850 °C sıcaklık aralığında ve 50 °C' lik sıcaklık artışları ile tekrarlandı. 600 °C' den başlayarak ise hava ve oksijen ortamında ölçümler alındı. Deneysel ölçüm verilerinin toplanması ve yorumlanması ise bir bilgisayar destekli Gamry Framework Software programı kullanılarak tamamlandı.



Şekil 2.13. Empedans ölçüm sisteminin görüntüsü

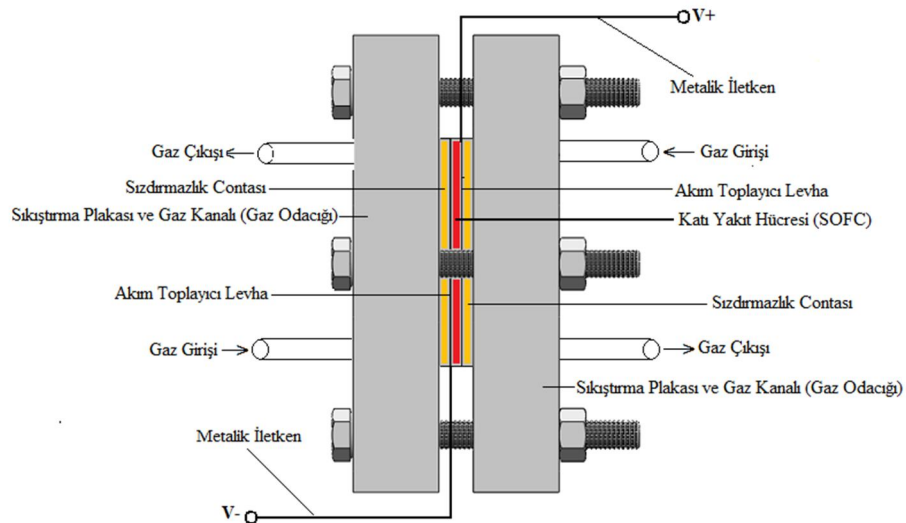
2.1.13. Katı Oksit Yakıt Hücresi Performans Ölçüm Sistemi

SOFC sistemi performans ölçümü ve empedans ölçümü için kullanılan yatay Tegra marka fırın, üretilen yakıt hücresi sisteminin gaz kanalları ve taşıyıcı metal boruları ile birlikte kolay yerleştirilebilmesi için yatay olarak, üstten açılabilir ve iki bölgeli ısıtma düzeneğine sahip şekilde araştırma grubumuzca özel sipariş üzerine yaptırılmıştır (Şekil 2.14). Fırın ısıtma süresi ve sıcaklıkları dijital olarak programlanabilir olmakla beraber on farklı ısıtma işlemi ve kademesi sistemin belleğine yüklenebilmektedir. İki bölgeli ısıtma hücresine iki adet termal çift yerleştirilerek, fırın içerisindeki sıcaklık dağılımı homojenliğinin ve kontrolünün tam olması sağlandı. Fırının ısıtma hücresinde kullanılan ısıtıcı rezistanslar kuvarz malzemeden olup cam borularla izole edilerek, ısıtma sırasında rezistanslarda olası bir istenmeyen elektriksel/manyetik alanın, yakıt hücresi sistemi ile etkileşmesi ve bozucu yönde etki yapması önlenmiş oldu.

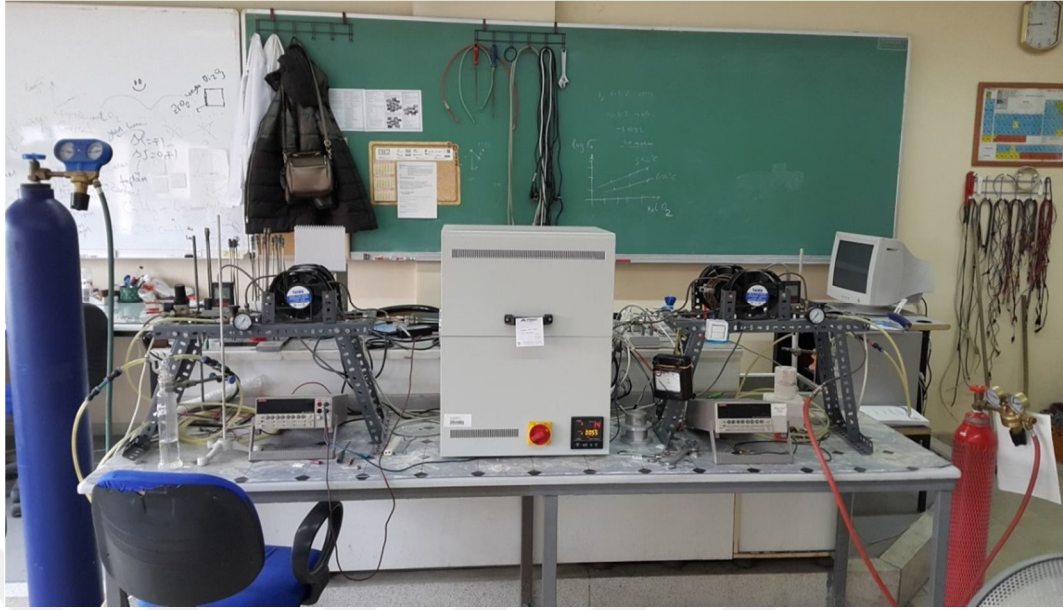


Şekil 2.14. SOFC performans ölçümü için kullanılan yatay fırının görüntüsü

Araştırma grubumuzca performans ölçümleri için tek hücre olarak üretiminin gerçekleştirilmiş bulunduğu test sistemi; anot ve katot gaz kanalı, gaz sızdırmazlık contaları (sealings), akım toplayıcı levhalar, yalıtılmış iletken teller, yüksek sıcaklığa dayanıklı gaz taşıyıcı borular, sıkıştırma/sabitlenme vida ve somunlarından oluşmaktadır. Bunlar Şekil 2.15’ de görülen tek hücrenin hazırlanmasında test edilecek yakıt hücresinin boyutlarına (en, boy ve kalınlık) bağlı olarak hazırlandı. Tek hücre olarak hazırlanan test sistemi ve bileşenleri yatay fırın içerisine yerleştirilip performans ölçümü alınmaya hazır hale getirildi. Katı oksit yakıt hücresi performans ölçüm sistemlerinin genel görünümü ise Şekil 2.16’de verilmiştir.

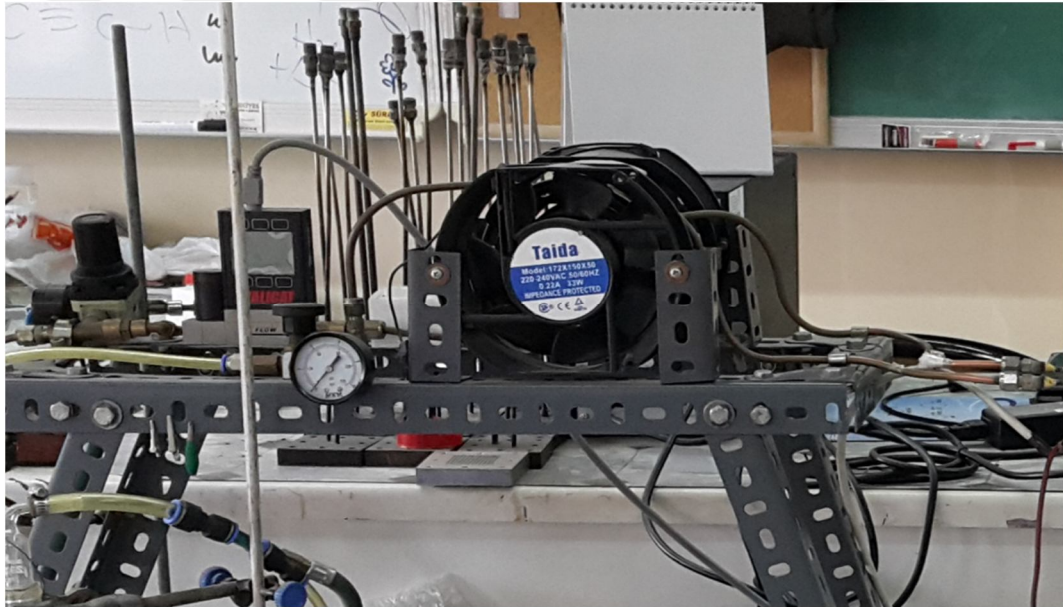


Şekil 2.15. Tek hücreli yakıt hücresi ve bileşenleri



Şekil 2.16. Katı oksit yakıt hücresi performans ölçüm sisteminin genel görüntüsü

Yatay fırının iki kenarında O_2 ve H_2 gazlarının akış hızını kontrol eden üniteler vardır (Şekil 2.17). Bu ünitelerden biri O_2 gazına diğeri ise H_2 gazına bağlıdır.



Şekil 2.17. SOFC performans ölçüm sistemine ait O_2 ve H_2 gaz akış hızını kontrol eden ünite görüntüsü

Ölçüm düzeneğinin hazır hale getirilmesi ve gerekli denetimlerinin tamamlanmasının ardından belirlenen sıcaklık aralığında ($400-850\text{ }^{\circ}\text{C}$) performans ölçümleri alınarak elde edilen ölçüm verileri kaydedildi.

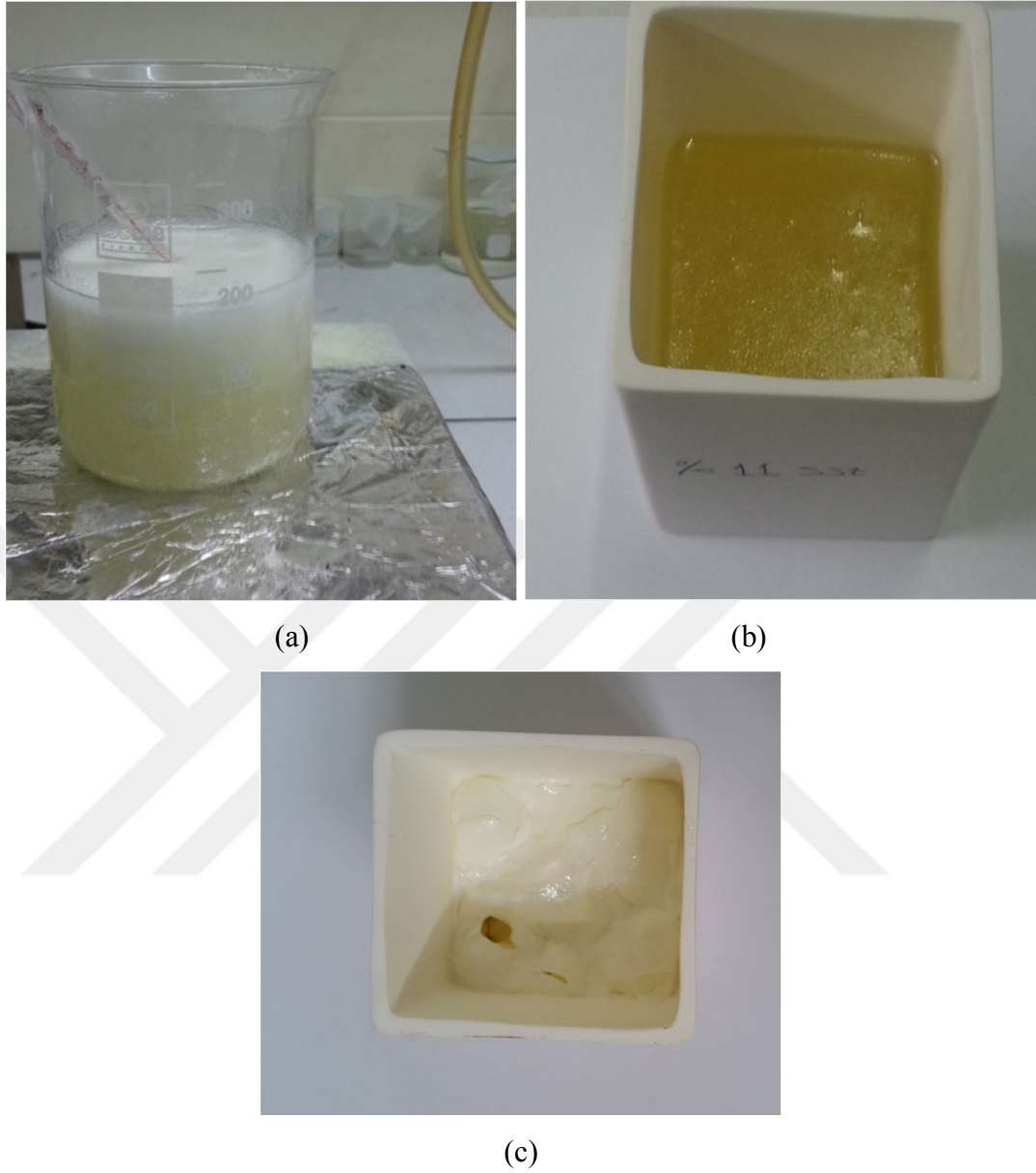
2.2. METOT

2.2.1. Toz Malzemelerin Sentezleri

2.2.1.1. Katı Elektrolitlerin Sentezlenmesi

ZrO_2 'in oda sıcaklığında kararlı halde bulunan polimorfu monoklinik fazdır. Bu tez çalışması kapsamında, sol-jel metodu ile ZrO_2 içerisine Sm_2O_3 katkılanarak/dope edilerek, oda sıcaklığında kararsız halde bulunan kübik ZrO_2 fazı kararlı hale getirilmeye çalışıldı. Belirtilen amaç doğrultusunda *fcc*- ZrO_2 tipi katı çözeltilerin oluşabildikleri stokiometrik katkı aralıklarının belirlenmesi maksadıyla ön stokiometrik denemeler yapıldı. Tek fazlı sistemlerin oluşumunda etkisi olan parametrelerden; katkı miktarı, ısıtma süreleri ve ısıtma sıcaklığının denemeleri yapılarak en uygun katı hal tepkime koşulları oluşturulmaya çalışıldı. ZrO_2 - Sm_2O_3 ikili sisteminde oluşabilecek olan *fcc* tipi katı elektrolit malzemelerin hangilerinin katı oksit yakıt hücresi uygulanmalarında kullanılabileceğine toz ve ince film/tabaka halde üretimleri gerçekleştirilen katı elektrolitlerin kristallografik, mikro yapısal ve elektriksel iletkenlik özelliklerinin araştırılması sonrasında elde edilen analiz sonuçlarına göre seçilmesi planlandı.

$(ZrO_2)_{1-x}(Sm_2O_3)_x$ ikili sisteminde oluşan fazı sentezlemek için farklı stokiometrik oranlarda, saf ZrO_2 ve Sm_2O_3 bileşiklerinin içerisine 10 adet katı karışım hazırlandı. Bunun için Sm_2O_3 mol kesri (x); 0.03, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10, 0.11, 0.12, 0.13 ve 0.15 stokiometrik oranlarda olacak şekilde, başlangıç maddeleri (Alfa Aesar marka % 99.5 saflıkta $ZrCl_4$ ve % 99.9 saflıkta $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) stokiometrik hesaplamalar sonucu analitik terazide tartılıp oda sıcaklığında saf suda çözüldü ve manyetik karıştırıcıda karıştırılırken üzerine yavaş yavaş sitrik asit ($C_6H_8O_7$) ilave edildi. Sitrik asit tamamen çözüldükten sonra etilen glikol ($C_2H_6O_2$) eklendi. Üretimi gerçekleştirilen solüsyon (sol) sıcaklığı 80-85 °C'de sabit kalacak şekilde jel oluşumu gözlenene kadar manyetik karıştırıcı sisteminde karıştırıldı (Şekil 2.18.a). Oluşan jeller uygun boyutlarda özel alüminadan yapılmış krozeler içerisine alındı (Şekil 2.18.b). Daha sonra etüvde 120°C'de 18 saat kurutma işlemine tabii tutuldu (Şekil 2.18.c).



Şekil 2.18. Sol-jel yöntemi ile üretilen katı elektrolitler,
 a. Jel kıvamına gelmeden hemen önce elektrolit,
 b. Jel kıvamına gelen elektrolit,
 c. Jel kıvamına gelen elektrolitlerin etüvde kurutulduktan
 sonraki görüntüsü

Kurutma işlemi tamamlanan katı elektrolit malzemeye 900 °C’ de 12 saat süreyle ön ısıtma işlemi uygulanarak yakma işlemi uygulandı (Şekil 2.19.a). Ön ısıtma işleminden sonra agat havanlarda 10-15 dakika süreyle elle öğütme uygulandı. Tekrar 1100-1200-1300 °C ısıtma işlem sıcaklıklarında 12’şer saat süreyle düşük ve yüksek sıcaklık kül fırınlarında ısıtma işlemleri uygulandı (Şekil 2.19.b). Katı hal reaksiyonlarında, tepkime hızının sıcaklıkla ve reaksiyona giren taneciklerin temas yüzeyleri ile orantılı olması neticesinde, katı

bileşimlerin her ısıtım işlem sonrasında yeteri kadar öğütölmeleri sağlandı. Son ısıtım işlem olan 1300 °C sıcaklıktan sonra katı elektrolitin tanecik boyutlarının istenilen oranda uygunlaştırabilmesi amacıyla otomatik öğütme cihazı ball mill’ de 400 rpm 10-12 saat aralığında öğütme işlemi yapıldı. Bütün toz katı karışımların, her ısıtım işlem öncesinde ve sonrasında analitik terazi ile tartımları yapılarak kütlelerinde meydana gelen değişimler kontrol edildi. Ayrıca 1100-1200-1300 °C’de ısıtım işleme tabii tutulan katı karışımların bu sıcaklıklarda oluşabilecek faz/fazların belirlenmesi amacıyla x -ışınları toz difraksiyon (XRD) yöntemiyle ölçömleri alındı.

XRD ölçüm sonuçlarından elde edilen toz desen verileri, Bruker Topas-2, Bruker Diffrac Plus Eva, Diffrac Plus Win Index hazır paket programları yardımıyla değerlendirildi. Sentezi gerçekleştirilen malzemelerden, x ; 0.09, 0.10, 0.11 ve 0.12 stokiyometrik katkı/dope oranlarına sahip malzemelerin tek fazlı kübik birim hücre yapısına sahip oldukları belirlendi. Belirlenen stokiyometrik katkı/dope oranlarına sahip olan katı elektrolit malzemelerinin toz olarak çoğaltılmalarına, ince tabakalarının/filmlerinin üretilmesine ve ilgili bütün karakterizasyonlarının (XRD, SEM, elektriksel iletkenlik v.s.) yapılmasına karar verildi.



(a)

(b)

Şekil 2.19. Isıtım işlemler sonrasında katı elektrolitlerin görüntüsü,

- Yakma işlemi (900 °C-12saat) sonrasında katı elektrolitin görüntüsü,
- Katı elektrolite 1100-1200-1300 °C 12 saat ısıtım işlem uygulandıktan sonraki görüntüsü

2.2.1.2. Toz Katot Elektrotunun Sentezlenmesi

Tez çalışmasında kapsamında kullanılan $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (LNF) katot malzemesi, detaylı olarak araştırma grubumuzca TÜBİTAK (Proje No: 108T377) projesi kapsamında araştırılmış ve ilgili bütün karakterizasyonları yapılmıştır [81]. Katı oksit yakıt hücresi sistemlerinin üretilmesinde katot elektrotu olarak kullanılmıştır. Tamamen projedeki deneysel çalışmalardan ve bulgulardan faydalanılmış ve yeni bir katot elektrotu kullanılmasına ihtiyaç duyulmamıştır. TÜBİTAK proje çalışmasında $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ katot malzemesinin $x=0.4$ stokiyometrik oranına sahip olacak şekilde sentezi yapılmıştır. Tez çalışması kapsamında kullanılan $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0.4$) perovskit malzemesinin üretiminde, % 99.99 saflıkta olan La_2O_3 , Fe_2O_3 ve NiO başlangıç maddeleri olarak kullanıldı. Başlangıç maddelerinin uygun stokiyometrik oranlarda tartımları yapılarak karışımların agat havanda elle öğütmesi yapıldı ve toz katot karışımı hazırlandı. Homojen olarak karışan toz katı karışımlarının yüksek sıcaklıklara dayanıklı alüminadan yapılmış krezeller içerisinde katı hal reaksiyonları yapıldı (Şekil 2.20). Araştırma grubumuzca detaylı karakterizasyonları ve araştırmaları tamamlanan LNF katot maddesinin sentezi için en uygun sıcaklık ve ısıtma işlem süresi parametreleri belirlendi. Bu parametreler sırasıyla; 700 °C 24 saat, 900 °C 48 saat, 1100 °C 10 saat, 1200 °C 12 saat, 1250 °C 12 saat, 1300 °C 12 saat ve 1350 °C 12 saattir. Yapılan her ısıtma işlem sonrasında toz karışımlara agat havan içerisinde elle 20-30 dakika kadar öğütme işlemine tabii tutuldu. Son ısıtma işlem sıcaklığı olan 1350 °C’ den sonra homojenliğin sağlanması ve istenilen tanecik boyutlarının ulaşılabilmesi için otomatik öğütücü sisteminde(ball mill) 350 rpm’ de 12 saat öğütme işlemi yapıldı. Bütün bu işlem basamaklarının takibinden sonra toz katot elektrotunun sentezi gerçekleştirilmiş oldu.



Şekil 2.20. Katı hal reaksiyonları sonucu elde edilen toz katot elektrotunun görüntüsü

2.2.1.3. Toz Katot Aktif Kompozit Katı Karışımının Hazırlanması

Araştırma grubumuz tarafından önceden yapılmış olan araştırmalar sonucu; toz katot aktif kompozit katı karışımının üretiminde, hesaplanan stokiyometrik karıştırılma oranları için kütlece % 50 katot (toz) ve kütlece % 50 katı elektrolit (toz) oranının en olumlu sonuç veren oran olduğu tespit edildiğinden, tez çalışması kapsamında da aynı stokiyometrik oranlara sahip katot aktif kaplama karışımlarının (kompozit sistemleri) hazırlanması ve katot yüzeyine kaplanarak uygulanması öngörüldü.

Katot yüzeyine kaplaması yapılacak kompozit özellikli katot aktif tabaka için kaplama öncesinde agat havan içerisinde toz katı karışımları tartımları kütlece % 50 oranında Sm_2O_3 katkılanarak stabilize edilmiş kübik ZrO_2 (SmSZ) katı elektroliti ve % 50 oranında ($x=0.4$) $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (LNF) katot malzemelerini içeren kompozit katı karışımlar olacak şekilde öğütülerek homojen hale getirilmesi sağlandı. Hem katı elektrolitin hem de katot tozlarının daha önceden ball-mill sisteminde ve agat havanlarda yeterince öğütülmeleri (sentez işlemleri esnasında yapılan öğütme işlemleri) sebebiyle, hazırlanan katot aktif tozları için otomatik öğütücüde ek öğütmelere ihtiyaç duyulmadı. Agat havan içerisinde homojen bir katı karışım elde edildikten sonra kompozit katot aktif katı karışımlarının üretimi tamamlanmış oldu.



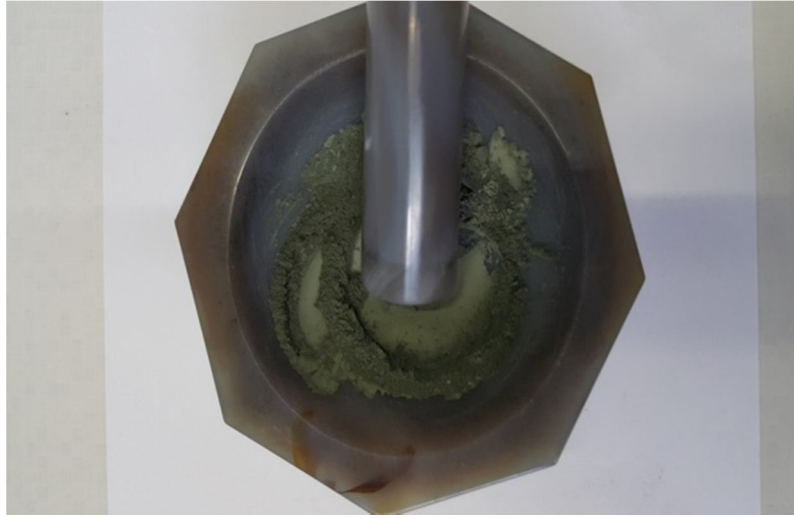
Şekil 2.21. Kompozit katot aktif toz katı karışımının görüntüsü

2.2.1.4. Anot Aktif / Anot Elektrotu Katı Karışımlarının Hazırlanması

Araştırma grubumuz tarafından yapılan literatür taraması ve uzunca bir süre yapılmış ve halen yapılmakta olan ilgili diğer deneysel araştırma evrelerine göre; anot aktif tabakası için toz katı elektrolit ile uyum sağlayan en uygun bileşiğin NiO olduğu belirlenmiştir. Literatürden elde edilen bilgileri doğrultusunda, kompozit özelliğe sahip olan anot aktif katı karışımlarının (seramik toz SmSZ elektrolit + toz NiO bileşiği) hacimsel stokiometrik değerlerde hazırlanması planlandı. Hacimsel stokiometrik taramalar; % 50, 60, 70 ve 80 (NiO:SmSZ) hacimsel karıştırma oranlarında yapıldı. Porözlük, mikro yapı, tanecik boyutları gibi özellikler hücre performansı üzerinde büyük etkilere sahip olduğundan, bu özelliklerin karakterizasyon ve optimizasyonları yapıldı. % 50-80 aralığındaki hacimsel oranlarla hazırlanan katı oksit yakıt hücrelerinin ön karakterizasyon ölçüm sonuçlarına göre; bu tez çalışması için % 60 hacimsel karıştırma oranının (NiO:SmSZ=60:40) anot aktif tabakası için en uygun olabileceğine kararına varıldı.

Anot aktif katı karışımlarının hazırlanmasında, belirtilen hacimsel oranların kütsel karşılıkları (Hacimce: % 60 NiO ve % 40 SmSZ) hesaplanarak, analitik terazide tartım işlemleri gerçekleştirildi. Hücre performansını üzerinde büyük oranda etkilere sahip olduğu bilindiğinden dolayı tabakada porözlüğün oluşması için NiO ve SmSZ' den katı karışım içerisine ~0.3 g miktarda aktif karbon ilave edildikten sonra agat havanda homojen katı karışım sağlanana kadar öğütme işlemleri yapıldı.

Tez çalışması kapsamında üretimleri gerçekleştirilen katı oksit yakıt hücresi bileşenlerinden anot elektrotu olarak saf NiO bileşiğinin kullanılması öngörüldü. Yapılan ön deneysel çalışmalar sonucu NiO bileşiğinin anot aktif yüzeyi ile bağlanmalarının sorun oluşturmadığı, herhangi bir kalkma/kopma, çatlaklık ve yüzey pürüzlüğü oluşmadığı görüldü. Sonuçların istenilen düzeyde olması nedeniyle anot elektrotunun hazırlanması aşamasına geçildi. Toz anot elektrotunun hazırlanması için 4.5 g NiO ve porözlük oluşumu için 0.3 g aktif karbon tartılıp agat havan içerisinde yeterince elle öğütülerek homojenlik sağlandı. Öğütme işleminin tamamlanması ile toz anot elektrotu hazırlanmış oldu (Şekil 2.22).



Şekil 2.22. Anot toz katı karışımının görüntüsü

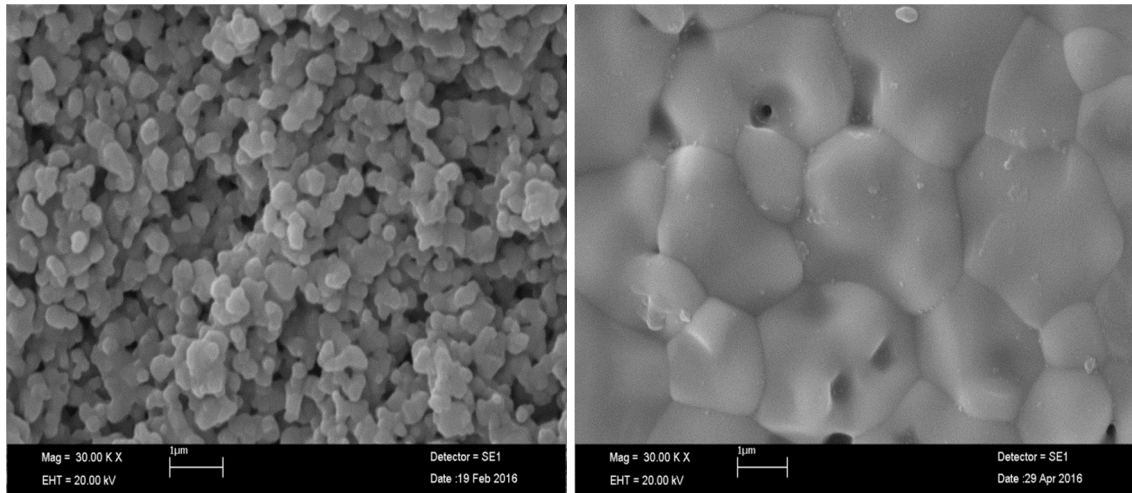
2.2.2. İnce Tabakaların Üretilmesi

2.2.2.1. Katı Elektrolit İnce Tabakalarının Üretilmesi

Bu çalışma kapsamında, % 3, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 ve 15 mol Sm_2O_3 katkılanmış *fcc*- ZrO_2 tipi toz katı elektrolit sistemlerinin sol-jel metodu ile üretilmeleri ve sonrasında XRD karakterizasyonları yapılarak % 9, 10, 11 ve 12 SmSZ katkı oranlarının *fcc* tipi faza karşın oldukları gözlemlendi. Söz konusu dört farklı katı elektrolit malzemelerinin, son sentez sıcaklığından sonra tanecik boyutları üzerinde istenilen homojen boyutların elde edilmesi ve elektriksel iletkenliklerini iyileştirmek için otomatik öğütücü sisteminde (400 rpm 10-12 saat aralığında) öğütme işlemleri yapıldıktan sonra ince film/tabaka üretimi çalışmaları gerçekleştirildi.

Araştırma grubumuz tarafından önceden yapılmış/yapılmakta olan bilimsel araştırmalar sonrasında, ince tabaka/film üretiminde ön kaplama denemeleri sonucu üretimi gerçekleştirilen katı elektrolit malzemeler için en uygun sistemin etil selüloz temelli organik bağlayıcı sistemi olduğu belirlenmiştir. Bağlayıcı olarak etil selüloz kullanıldığında, sinterleme sonrasında etil selülozun ortamdan tamamen uzaklaştırılabilmesi, kaplama sonrası oda sıcaklığında kısa sürede kurutulabilmesi, çoklu kaplamaya işlemlerine olanak sağlaması ve toz malzemelerin kristal yapısında bozunmaya sebep olmaması yapılan karakterizasyonlar sonucu belirlendi. Ayrıca yüzey düzgünlüğünün oldukça iyi olduğu ve elde edilen elastik ham ince filmin/tabakanın cam substrat yüzeyinden kolayca ayrılabilirdiği görüldü [82].

Üretimi gerçekleştirilen 11-SmSZ ince filmin/tabakanın SEM (Şekil 2.23) ön ölçüm sonuçlarına göre, otomatik öğütücü (ball mill) sisteminde yapılan öğütme işlemleri sonrasında, malzemenin porözlüğünün düştüğü ve oldukça homojen mikro yapılara sahip olduğu görüldü. Tanecik boyutlarını ve porözlük üzerinde çeşitli etkilere sahip olduğu bilinen değişkenlerden/parametrelerden bir diğeri ise ince tabakaların sinterleme ısı işlem sıcaklıkları ve süreleridir. Isıl işlem sıcaklıkları yetersiz olduğu durumlarda tanecikler arası bağlanmaların (grain bağlanmaları) zayıfladığı ve porözlüğün arttığı görüldü. Şekil 2.23’de ince tabakalar için 36 saat süreyle sinterleme ısı işlem sıcaklıkları 1350-1400 °C olan örneklerle ait SEM dış yüzey görüntüleri verilmiştir. SEM görüntüleri karşılaştırıldığında, öğütme işleminin yeterli olarak yapılmadığı veya sinterleme sıcaklığının yeterli gelmediği durumlarda, katı elektrolit ince filminde/tabakasında çatlakların veya düzgün olmayan yüzeylerin oluştuğu belirlendi (Şekil 2.24). Özellikle sinterleme sıcaklığının düşük olması veya öğütmenin yeterince iyi yapılmaması durumunda, katı elektrolit tanecikleri arasında grain bağlanmalarının yeterince oluşamaması nedeniyle uygun özellikli (mekanik sertliği yüksek, düzgün yüzeyli, uygun boyutlarda v.s.) katı elektrolit ince filmlerinin/tabakalarının oluşmadığı gözlemlendi.

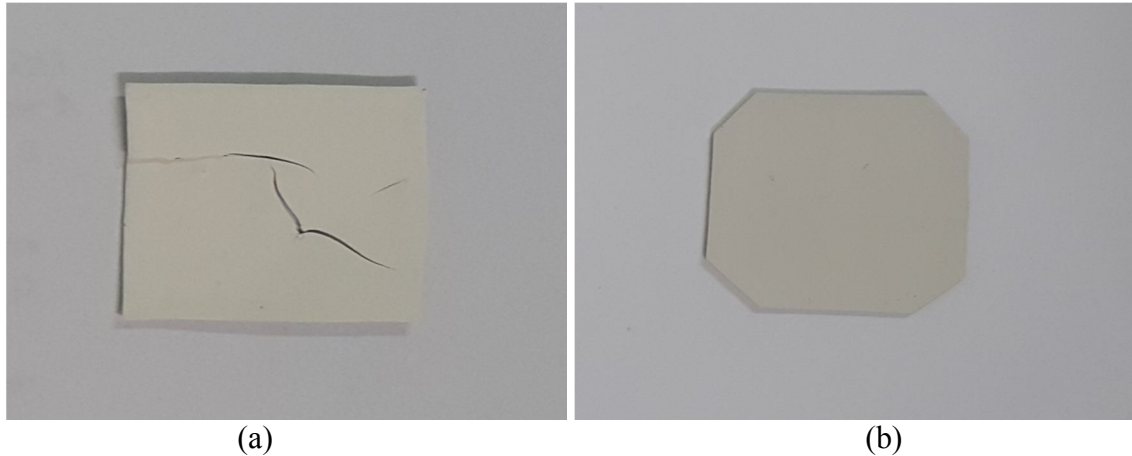


(a)

(b)

Şekil 2.23. % 11 mol Sm_2O_3 katkılanmış ZrO_2 tabanlı ince film katı elektrolitinin SEM yüzey görüntüleri,

- 1350 °C 36 saat sinterleme işlemi sonrası katı elektrolit ince film görüntüsü,
- 1400 °C 36 saat sinterleme işlemi sonrası katı elektrolit ince film görüntüsü



(a) (b)
Şekil 2.24. Spin coating sisteminde üretilen katı elektrolit ince filmleri,
a. Otomatik öğütücüde öğütülmemiş katı elektrolit ince tabakası,
b. Otomatik öğütücüde öğütülmüş katı elektrolit ince tabakası

Araştırma grubumuz tarafından önceden yapılan çalışmalara benzer olarak yapılan ön denemeler sonucunda dibütil ftalat (plastikleştirici), etil selüloz (organik bağlayıcı), α -terpinol (dispersant, homojenleştirici), etanol/toluen (çözücü karışımı) bağlayıcı sisteminin bu tez çalışması için de uygun olduğu belirlendi.

Tablo 2.1. Katı elektrolit ince film tabakalarının üretimlerinde kullanılan organik bağlayıcı sisteminin stokiyometrik oranları

Dispersant (α -Terpinol) (g)	Çözücü Etanol/Toluen (mL/mL)	Bağlayıcı (Etil Selüloz) (g)	Toz Elektrolit Miktarı (g)	Plastikleştirici (Dibütil ftalat) (μ L)
0.048	4.95/16	0.50	4.5	250

Tablo 2.1’de yer alan bağlayıcı sistemi ve oranları belirlendikten sonra aşağıda belirtilen deneysel işlem basamakları izlenmiştir.

1. Kaplama çamuruna/karışımına manyetik karıştırıcıda ön karıştırma işlemi uygulanması
Bu işlemin uygulanmasında toz numune ve bağlayıcı sisteminden oluşan kaplama çamurunun/karışımının homojenleşmesi amaçlandı. 50 mL’ lik plastik şişeler içerisinde öncelikli olarak α -Terpinol tartıldı. İçerisine çözücü olarak etanol ve toluen ilave edildi. Sonrasında manyetik karıştırıcı üzerinde içerisinde manyetik balık atılarak yaklaşık olarak 5 dakika karıştırıldıktan sonra bağlayıcı olarak kullanılan etil selüloz topaklaşmayı önlemek amacıyla oldukça yavaş bir şekilde plastik şişe içerisine ilave edildi. Etil selüloz tamamen çözüldükten sonra manyetik karıştırıcıdan alınan karışım içerisine elektrolit (SmSZ) ve plastikleştirici ilave edildi. Daha sonra kaplama karışımı/çamuru, içerisine 1 cm çaplı 5 adet agat bilye eklenerek yatay karıştırıcıya (jar-mill) konuldu.

2. Kaplama çamurunun yatay karıştırıcı (jar-mill) sisteminde karıştırılması

Hazır hale getirilen kaplama karışımının kaplama sırasında topaklaşma, dibe çökme gibi homojenliği negatif yönde etkilediği bilenen etkenlerden uzaklaştırılması ve kaplama çamurunun eldesi için 12-15 saat aralığında jar-mill’ de dönme işlemi uygulandı. Bu şekilde substrata kaplama enjeksiyonu sırasında topaklaşma ve enjektörün tıkanması engellenmiş oldu.

3. Çözücü uzaklaştırma işleminin uygulanması

Jar-mill’ de yapılan karıştırma ve öğütme işlemi sonrasında, istenilen uygunlukta kıvamaya gelen (jelimsi, çamurumsu) kaplama karışımının elde edilmesi ve hava kabarcıklarının uçurulması amaçlarıyla, kaplama çamurlarının manyetik karıştırıcıda bir süre tekrar karıştırılma işlemleri yapıldı. Ön denemeler sırasında karışımında bulunan çözücünün bir kısmının uçurulması, mümkün olduğunca homojen ve çamurumsu kaplama karışımı kıvamının elde edilebilmesi için gereken en uygun karıştırma süresi belirlenmeye çalışıldı. Deneysel çalışmalarımız sonucunda viskozluğu yüksek kaplama çamuru çeker ocak içerisinde manyetik karıştırıcı üzerinde yaklaşık 100 rpm dönme hızında ve 4-5 saat süreyle karıştırma sonucu elde edildi.

4. Kaplama karışımının döner kaplama sistemine enjekte edilmesi

Döner kaplama sisteminde (spin coating) ilk olarak cihaza birden fazla kademe (step) verisi girilerek ve dönme hızıyla ilgili tarama yapılarak kaplamalar için en uygun dönme hızı bulunması amaçlandı. Ayrıca saniyedeki toplam dönme süresi; hızlanma süresi (rmp) ve çalışma süresi (dwell) olmak üzere iki farklı şekilde uygunlaştırıldı. Örneğin; 250 rpm dönme hızı girilen bir kaplamada 5 s hızlanma süresi, 10 s aktif çalışma süresi belirlendiğinde; kaplama yapılan substrat 0 rpm’ den 250 rpm’ e 5 s’de çıkmakta ve 10 s boyunca 250 rpm’de çalışmaktadır. İki aşamalı kaplama denemelerinde ise; birinci aşamada kaplama çamuru döner kaplama sistemine enjekte edilerek, ikinci aşamada ise hızlanarak homojen dağılması sağlandı. Optimizasyonlardan sonra en iyi kaplama sonuçlarının elde edildiği dönme hızı, hızlanma süresi ve çalışma süresi parametreleri aşağıdaki tabloda özetlenmiştir.

Tablo 2.2. Elektrolit ince film üretimi için döner kaplama sisteminde optimize edilerek belirlenen kaplama parametreleri

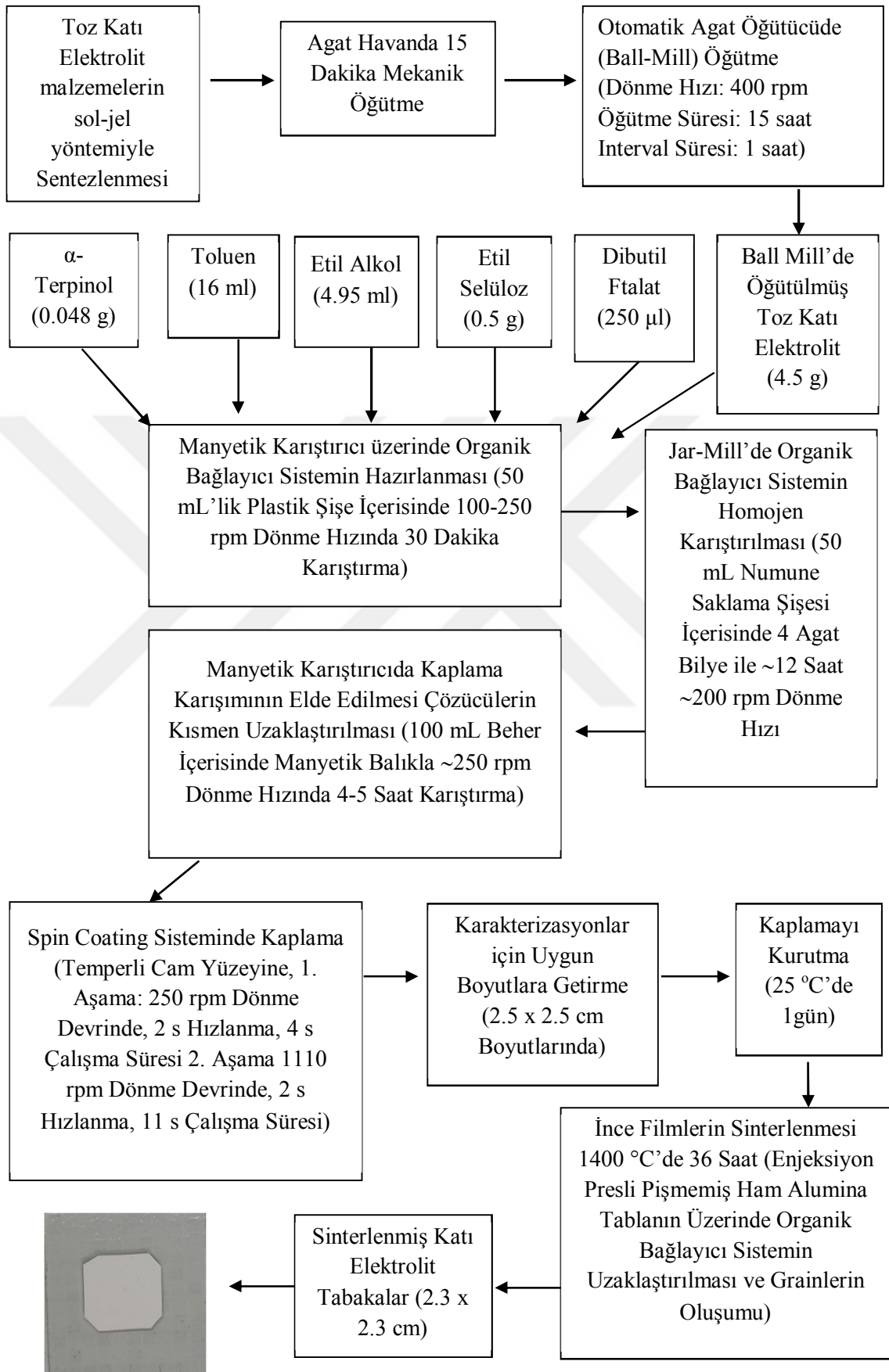
	Dönme Hızı (rpm/dak)	Hızlanma Süresi (s)	Çalışma Süresi (s)
1.Aşama (Step)	250	2	4
2.Aşama (Step)	1110	2	11

Tespit edilen çalışma parametreleri doğrultusunda, 2.7 x 2.7 cm'lik temperli cam yüzeyine 0.5-0.6 mL aralığında kaplama çamuru enjekte edildi. Spin coating sisteminde 7-9 kat tabaka kalınlığında üretilen katı elektrolit ince filmlerinin karakterizasyonlar için uygun olduğu belirlendi. Kalın olan ince tabakaların elektriksel iletkenliklerinin ince olan tabakalara göre daha iyi olduğu empedans ölçümleri sonuçlarına göre tespit edildi. Her kat kaplamadan sonra kaplama çamurunun substrat (cam) yüzeyinde kuruması, bir sonraki tabakanın kaplanmasına hazır olması için 5-10 dakika süreyle beklendi. Çözücü olarak uçucu olan etanol ve toluen, kaplama karışımının viskozitesinde artma meydana geldiğinde 2-3 damla civarında ilave edilerek kaplama işlemine devam edildi. Kaplama tamamlandıktan sonra kuruma işlemi gerçekleştirildikten sonra bisturi yardımıyla 4 kenarından ~1-2 mm kesilerek tabakanın cam yüzeyden zedelenmeden, düzgün ve kolay bir şekilde ayrılması sağlandı. Tabakanın camdan ayrılması ve istenilen boyutlara getirilmesi esnasında hafif eğilmeler/bükülmeler olduğundan dolayı kesilen tabakalar iki cam arasında üstüne mermer kütleler konarak bir gün süreyle oda sıcaklığında bekletildi.

5. Elektrolit malzeme ince tabaka haline getirildikten sonra sinterleme işlemleri

Katı elektrolit malzemelerin ince film üretiminin en önemli ve son basamağı olan sinterleme aşamasında; sinterleme sıcaklığı, ısıtma hızı, ısıl işlem süresi ve sinterleme yüzeyi (sinterleme tabakası) etkin olan faktörlerdir. Sinterleme basamağı, organik bağlayıcı sisteminin uçurulması ve sonrasında başlangıçta toz olan örneklerin tabaka haline getirilmesini içermektedir. Ayrıca sinterleme işlemi tanecikler arasındaki kimyasal bağlanmayı da (grain boundary oluşumları) sağlamaktadır. Bu sebeple organik bağlayıcı malzemenin uygun bir sıcaklıkta ve hızda uçurulması önem arz etmektedir. 24 saat bekletilen ve herhangi bir yamulma olmadığından, düz olduğundan emin olunan ince tabakaların, yüksek sıcaklıklara dayanıklı alüminadan yapılmış sinterleme tablaları üzerinde sinterleme ön işlemleri yapıldı. Isıl işlem parametrelerinde yapılan taramalar sonucunda; sinterlemeler için tek basamaklı ısıl işlemin en uygun olduğu sonucuna varıldı. Üretilen ham ince tabakaların 1400 °C'de 36 saatlik ısıl işlem sonrasında, istenilen özelliklerin (kimyasal bağlanmalar, tanecik boyutu, porözlük vs.) sağlandığı gözlemlendi.

Sinterleme işlemlerinden önce üretilen filmlerin/tabakaların DTA/TG ve sinterleme sonrası XRD, SEM, empedans iletkenlik ölçümleri ile ilgili karakterizasyonları yapıldı. Yapılan uygunlaştırma ve ön ölçümlerden sonra üretimleri gerçekleştirilecek elektrolit ince filmleri için deneysel akış diyagramı tespit edildi. Bütün toz katı elektrolitlerin ince tabaka haline getirilmelerinde Şekil 2.25'da görülen deneysel akış diyagramı kullanıldı.



Şekil 2.25. Katı elektrolit ince film üretimlerinde izlenen deneysel akış diyagramı

2.2.2.2. Katot Elektrotu İnce Tabakalarının Hazırlanması

Tez çalışması kapsamında tek fazlı ve katı/toz olarak sentezlenen 0.4-LNF perovskitinin ince film/tabaka olarak üretim çalışmaları yapıldı. Katot malzemesi ince filmi üretiminde yapılan kaplama işlemi için gerekli olan bütün değişkenler araştırma grubumuz tarafından daha önceden 108T377 numaralı TÜBİTAK projesi kapsamında ön denemeler yapılarak uygunlaştırılmıştır. Bu veriler ışığında; katı elektrolit malzemelerde kullanmış olduğumuz organik bağlayıcı sisteminin katot malzemeleri için de öncelikli olarak denenmesi karar verildi. Daha önceden kullanmış olduğumuz etil selüloz tabanlı organik bağlayıcı sistemi ile stokiometrik oranları belirlemek ve kaplama değişkenlerini uygunlaştırmak üzere ön çalışmalar yapıldı. LNF katot malzemesi Kaplama işlemleri için etil selüloz (organik bağlayıcı), α -terpinol (dispersant, homojenleştirici), dibutil ftalat (DBF, plastikleştirici) etanol/toluen (çözücü karışımı) ve sentezlenen tek fazlı toz 0.4-LNF malzemelerinin karışımından oluşan kaplama çamurları/karışımları hazırlandı. Farklı stokiometrik oranlara sahip olarak hazırlanan kaplama çamurları, döner kaplama (spin coating) sisteminde temperli cam yüzeyine (substrat) kaplanarak ince tabaka/film haline getirildi. LNF ince film üretimi ile ilgili yapılan bütün ön denemeler sonrasında, toluen/etil alkol, etil selüloz, α -terpinol, DBF ve toz karıştırma oranları belirlenerek, kaplama karışımı stokiometrik oranları (Tablo 2.3) uygun hale getirildi.

Tablo 2.3. Katot elektrotu ince film tabakalarının üretimlerinde kullanılan organik bağlayıcı sistemleri için en uygun stokiometrik oranları

Dispersant (α-Terpinol) (g)	Çözücü Etanol/Toluen (mL/mL)	Bağlayıcı (Etil Selüloz) (g)	Plastikleştirici (Dibütil ftalat) (μL)	Toz Katot Miktarı (g)
0.135	13.5/48	1.21	750	13.5

Katı elektrolit malzemelerin ince film/tabaka halinde üretilmelerinde belirtildiği üzere, her bir kaplamanın iki kademeli (stepli) olarak gerçekleştirilmesinin ham tabakaların üretiminde en uygun sonuçlar verdiği gözlemlendi. Sinterleme sonrası ham tabaka boyutlarında olan küçülmeler de (çekmeler) dikkate alınarak, bir önceki çalışmadan farklı olarak 7.2 x 7.2 cm boyutlarında temperli camların substrat olarak kullanılması planlandı. Böylece her bir kaplama işlemi sonrasında kesilerek elde edilen dokuz katot

tabakası ile ilgili deneylerin ve karakterizasyonlarının yapılması sağlanmış oldu. Ön deneysel çalışmalar sonucunda döner kaplama (spin coating) sisteminde uygunlaştırılarak bulunan parametreler/değişkenler, aşağıdaki tabloda verilmiştir. Katot ince film tabakalarının üretimlerinin tamamında, tabloda belirtilen kaplama sistemi ile ilgili parametreler hiçbir değiştirme yapılmadan kullanıldı.

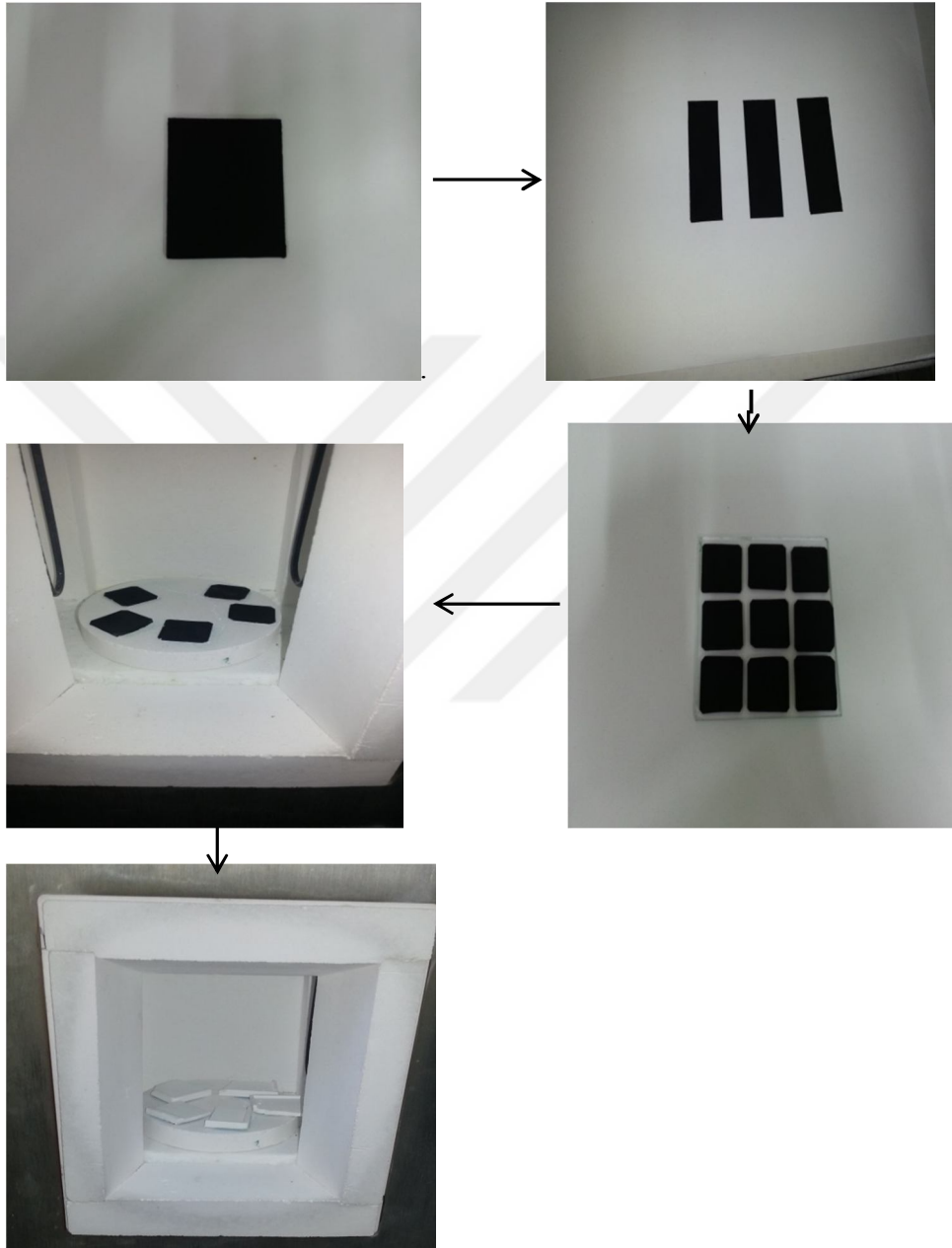
Tablo 2.4. Katot tabakası üretimi için spin coating sisteminde optimize edilerek belirlenen kaplama parametreleri

	Dönme Hızı (rpm/dak)	Hızlanma Süresi (s)	Çalışma Süresi (s)
1. Aşama (Step)	250	2	10
2. Aşama (Step)	1120	2	13

Katot elektrotu için malzeme üretiminin son kademesinde, döner kaplama cihazında üretilen ham katot tabakaların (organik bağlayıcı + toz örnek) sinterleme işlemleri yapıldı. Sinterleme işlemlerinde; üzerinde sinterleme yapılan tablanın ve katot tabakasının üzerine kapatılan plakanın türü, tablanın ve plakanın kalınlığı, ısıtma hızı, sinterleme sıcaklığı ve süresi etkili olmaktadır. Etkili olan bu değişkenler dikkate alınarak en önemli ve son basamak olan sinterleme basamağı gerçekleştirildi. Yapılan sinterleme işlemi, belirli kalınlığa sahip ham alümina tabakalar ve plakalar (çok az süreyle ısıl işlem görmüş) kullanılarak yapıldı.

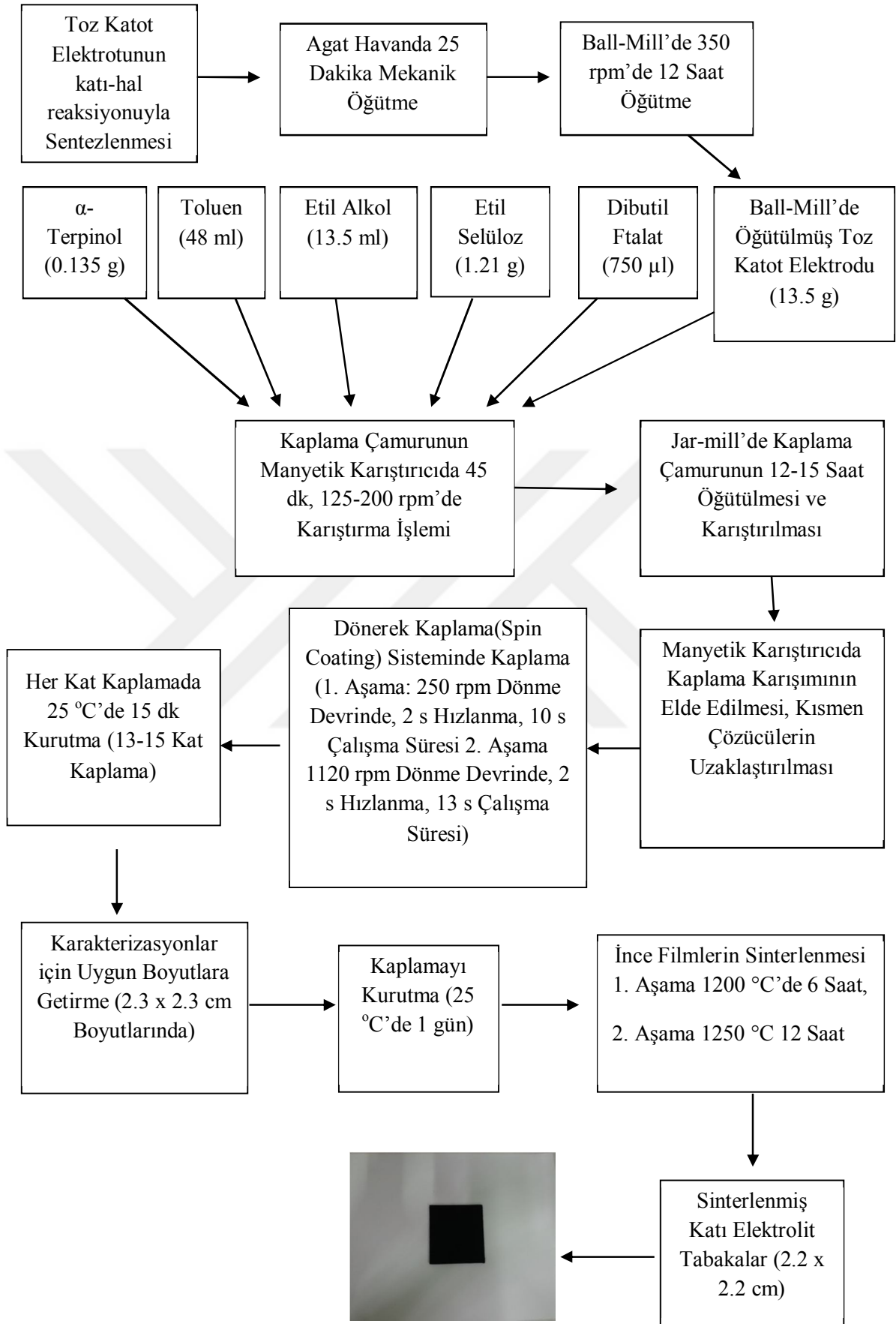
Ham ince tabakalar gaz kanalları sistemlerine uygun olarak kesilerek yaklaşık 2.3 x 2.3 cm boyutlarına getirildikten sonra oda sıcaklığında ve daha düzgün bir yüzey elde etmek için üzerlerine mermer ağırlık konularak kurumaları için yaklaşık 24 saat süreyle bekletildiler. 24 saat süreyle kurutulan ve üzerine konulan ağırlıklar sayesinde iyice düzleştirilen ince tabakalara sinterleme işlemleri uygulandı. Bu aşamada ince tabakanın bir yüzeyi tablaya konulur ve açıkta kalan yüzeyin daha da düzgün hale gelmesi için üzerleri plaka ile kapatılır. Bu şekilde plaka ile kapatılan yüzeyin hem daha pürüzsüz olması sağlandı hem de sinterleme işlemi gerçekleştirilmiş oldu. 0.4-LNF katot elektrotlarının sinterlenmesi için en uygun ısıl işlem sıcaklıkları 1200 °C'ye 10 °C/dak yükseliş hızıyla 6 saatlik ön ısıl işlemin ardından 1250 °C'ye 10.4 °C/dak ısıtma hızıyla 12 saat olduğundan dolayı ekstra bir ısıl işlem uygulanmadı. Yapılan ısıl işlemlerin yeterli olduğu yapılan karakterizasyonlar sonucu belirlendi. Sinterleme uygulamalarının

tamamlanmasından sonra katot ince film tabakası XRD ölçümlerine gönderildi. Ölçümler sonucu organik bağlayıcı karışımının tamamen ortamdaki uçarak uzaklaştığı ve katot malzemeleri için herhangi bir bozucu etki yapmadığı gözlemlendi.



Şekil 2.26. LNF ince tabakalarının üretim ve sinterleme aşamaları deneysel şematifi

Gerçekleştirilen deneysel çalışmaların tümü ve karakterizasyonlar sonucu parametreleri belirlenen katot ince film tabakası bir diğer süreçte substrat olarak kullanılmak üzere hazır hale getirilmiş oldu. Sentezlenmiş toz katı elektrot malzemelere uygulanan öğütme, organik bağlayıcı sistemi oluşturma, kaplama ve sinterleme yöntemleri kullanılarak oluşturulan kaplama diyagramı Şekil 2.27’de gösterilmektedir.



Şekil 2.27. LNF katot elektrotlarının ince film üretimlerinde uygulanan deneysel akış diyagramı

2.2.2.3. Katot Aktif Tabakanın Kaplanması

Katot aktif katı toz numuneleri, kütlece % 50 0.4-LNF ve % 50 SmSZ katı elektrolit oranlarında, toplam kütle 4.5 g olacak şekilde agat havan içerisinde elde öğütülerek hazırlandı. Öğütme işlemi homojen bir karışım elde edilinceye kadar yaklaşık 15-20 dakika sürdürüldü. Ön deneysel çalışmalar sonrasında belirlenen toluen, etil alkol, etil selüloz, α -terpinol, DBF ve katot aktif tozunun karıştırılma stokiyometrik oranları belirlenerek, kaplama karışımı ve döner kaplama (spin coating) sistemi için kaplama parametreleri uygun hale getirildi.

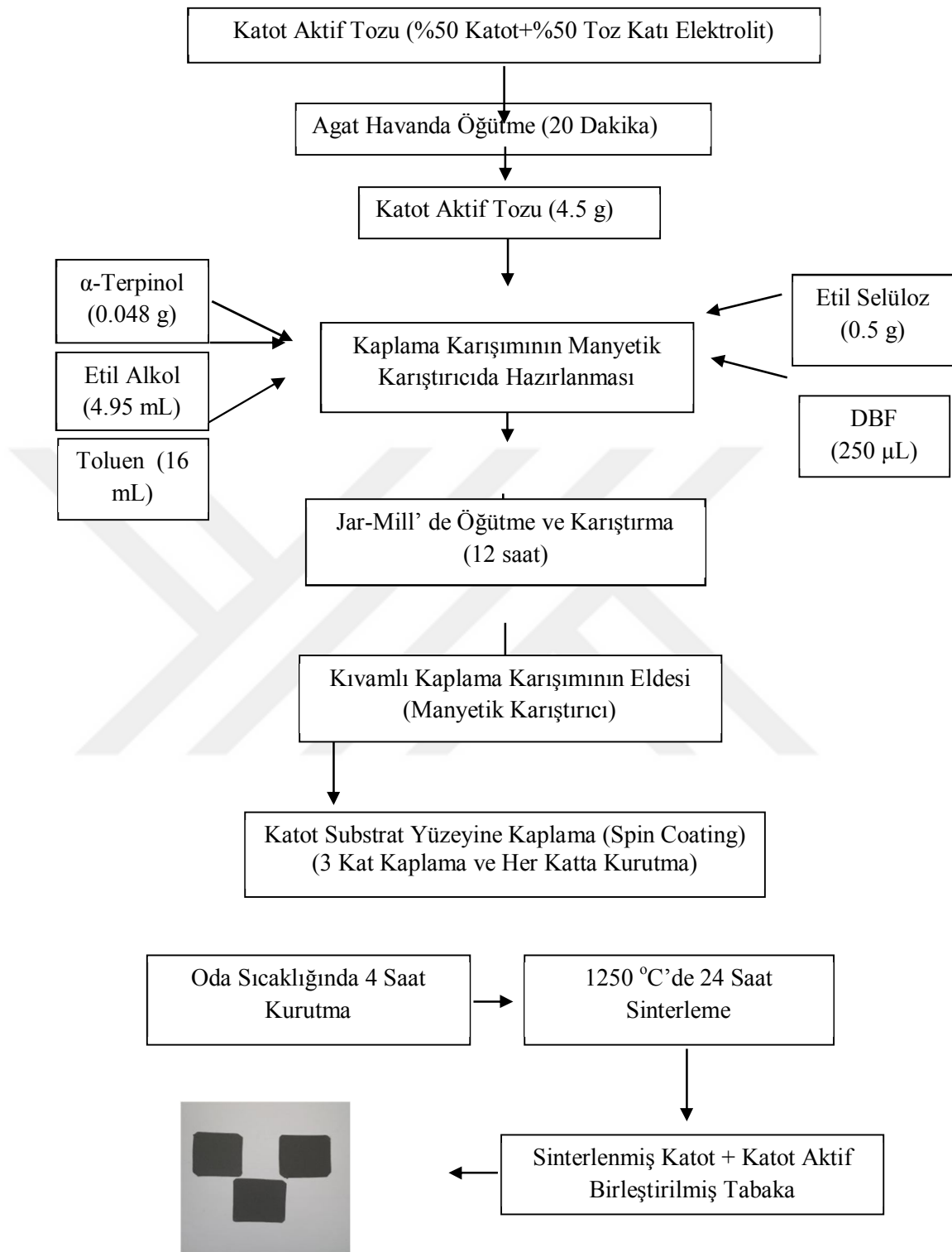
Tablo 2.5. Katot aktif elektrotu ince film/tabaka üretiminde kullanılan organik bağlayıcı sistemi için en uygun karışım parametreleri

Dispersant (α -Terpinol) (g)	Çözücü Etanol/Toluen (mL/mL)	Bağlayıcı (Etil Selüloz) (g)	Plastikleştirici (Dibütil ftalat) (μ L)	Toz Katot Aktif Miktarı (g)
0.048	4.95/16	0.5	250	4.5

Tablo 2.6. Katot aktif tabakası üretimi için döner kaplama sisteminde optimize edilerek belirlenen kaplama parametreleri

	Dönme Hızı (rpm/dk)	Hızlanma Süresi (s)	Çalışma Süresi (s)
1. Aşama (Step)	250	2	4
2. Aşama (Step)	1110	2	8

Katot aktif çamurları (karışımları) yukarıdaki tablolarda belirtilen şartlarda hazırlanarak katot tabakası (substrat) yüzeyine her seferinde 0.4 mL enjeksiyon hacmiyle üç kat kaplamaları yapıldı. Kaplama işlemi sırasında dağılmaların ve sızmaların önüne geçmek için kaplama karışımının koyu kıvamlı (viskozitesi yüksek) olması sağlandı. Daha sonra katot + ham katot aktif olmak üzere birleşik olarak üretilen tabakalar 1250 °C’de 24 saat sinterleme işlemine tabi tutuldu. SOFC sistemleri film yüzeylerinin ve boyutlarının düzgün olması gerekmektedir. Çünkü sinterlenen filmlerin gaz kanalları yüzeyine yerleştirildiğinde, çatlamasının veya kırılmasının önüne geçilmesi gerekmektedir. Bu amaç doğrultusunda tabakların daha da düzgün hale getirilebilmesi için katot aktif yüzeyi tabana gelecek şekilde ters çevrilerek (alümina tabaka yüzeyine yerleştirilerek) sinterlenmesi yapıldı. Katot aktif tabaka yapımı ve katot tabakasının yüzeyine uygulanması (kaynaştırılması) ile ilgili yapılan bütün deneysel süreçler sonrasında oluşturulan deneysel üretim prosedürü Şekil 2.28’de görülmektedir.



Şekil 2.28. Katot aktif ince filminin üretimi ve katot yüzeyine kaplanması ile ilgili deneysel akış diyagramı

2.2.2.4. Anot Aktif Tabakanın Kaplanması

Anot aktif malzemenin karışımı için hacimce % 60 NiO, % 40 toz katı elektrolit ve 0.3 g aktif karbon analitik terazide tartılarak agat havan içerisinde homojenlik sağlanıncaya kadar elle yaklaşık olarak 30 dakika boyunca öğütme işlemine tabi tutuldu. Karışım içerisine dahil edilen aktif karbon anot aktif tabakasının porözlüğünü yükseltmek amacıyla kullanılmaktadır. Karışım malzemeleri homojen olarak elde edildikten sonra Tablo 2.7’de verilen oranlar ile etil selüloz (organik bağlayıcı), α -terpinol (dağıtıcı), dibütil ftalat (plastikleştirici) ve etanol/toluen (çözücü) içeren organik bağlayıcı sistemi kullanılarak kaplama çamuru hazırlandı. Hazırlanan kaplama çamurunun/karışımının, spin coating (döner kaplama) sisteminde katot + katot aktif + katı elektrolit yüzeyine (substrat) kaplama parametrelerini belirlemek için ön denemeler yapıldı. Yapılan denemelerle, en uygun kaplama değişkenleri (dönme süresi, hızlanma süresi, enjeksiyon hacmi v.b.) belirlenmeye çalışıldı. Deneysel verilere bağlı olarak belirlenen en uygun kaplama değişkenleri/parametreleri Tablo 2.8’de görülmektedir.

Tablo 2.7. Anot aktif elektrotu ince film/tabaka üretiminde kullanılan organik bağlayıcı sistemi için en uygun karışım parametreleri

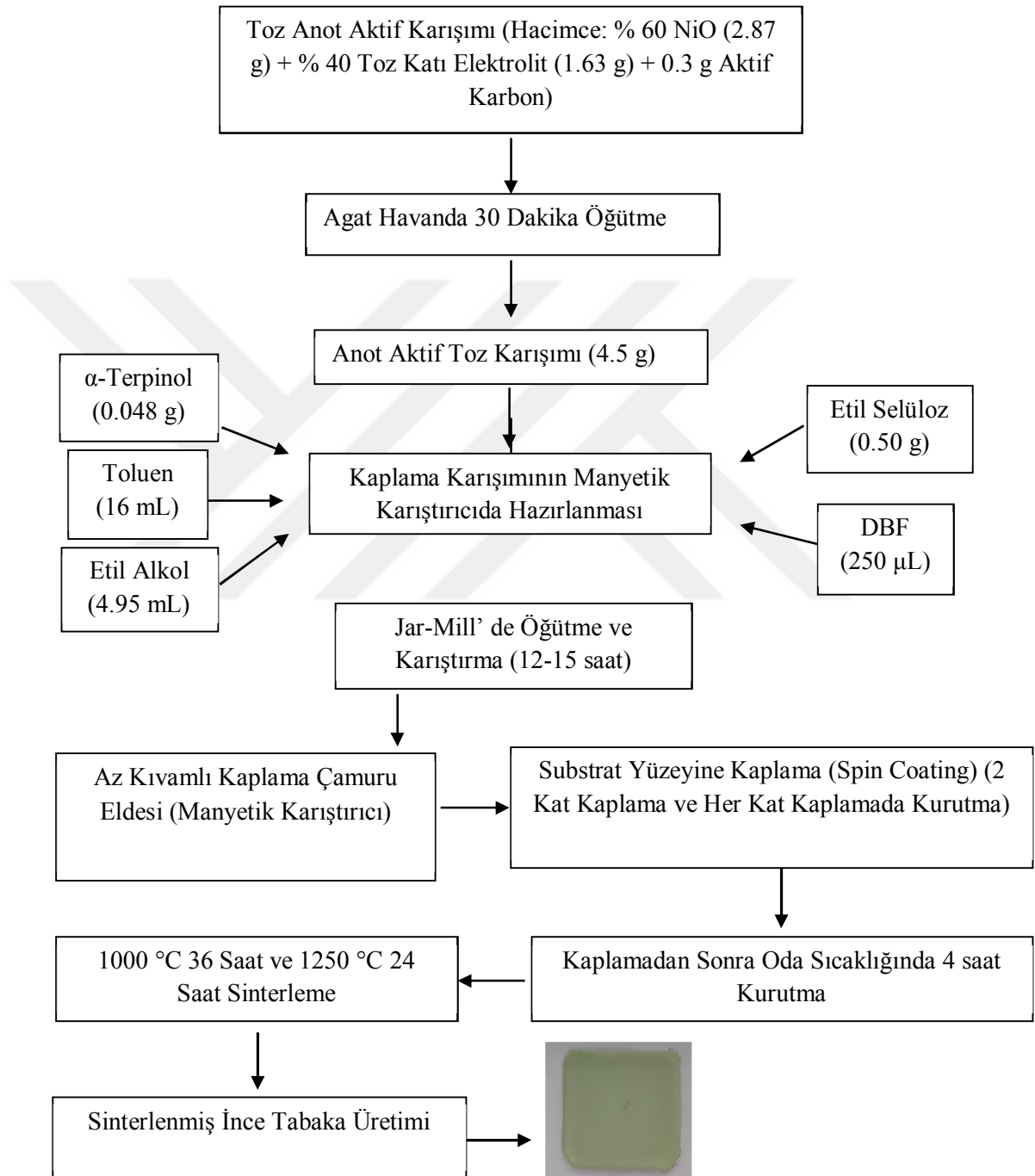
Dispersant (α- Terpinol) (g)	Etanol/Toluen (mL/mL)	Bağlayıcı (Etil Selüloz) (g)	Plastikleştirici (Dibütil ftalat) (μL)	Toz Anot Aktif Miktarı (g)
0.048	4.95/16	0.5	250	4.5

Tablo 2.8. Anot aktif tabakası üretimi için döner kaplama sisteminde optimize edilerek belirlenen kaplama parametreleri

	Dönme Hızı (rpm/dk)	Hızlanma Süresi (s)	Çalışma Süresi (s)
1. Aşama (Step)	250	2	4
2. Aşama (Step)	1110	2	8

Döner kaplama cihazında substrat yüzeyine kaplanan ve oda sıcaklığında kurutulan anot aktif tabakası için sinterleme aşamasına geçildi. Anot aktif tabakasının substrat ile bağlanmasını ve karışım hazırlanırken kullanılan organik bağlayıcıları tamamen ortamdaki uzaklaşması için en uygun ısı işlem sıcaklıkları olan 1000 °C 36 saat ve 1250

°C’de 24 saatte sinterlemeleri sağlandı. Kaplama ve sinterleme deneysel verilerine göre, anot aktif tabakanın kaplanması için belirlenen deneysel akış diyagramı ve ilgili parametreler Şekil 2.29’da görülmektedir.



Şekil 2.29. Anot aktif tabakanın kaplanma proses şeması

2.2.2.5. Anot Elektrotunun Kaplanması

Anot elektrotu için kaplama çözeltisi 4.5 g NiO + 0.3 g aktif karbon yaklaşık olarak 30 dakika agat havanda elde öğütme işlemine tabi tutuldu. Öğütülme işlemi tamamlandıktan sonra (Tablo 2.9’da belirtilen) toluen, etil alkol, etil selüloz, α -terpinol, DBF ve toz anot katı karışımının önceden belirlenen oranları ile kaplama çözeltisi hazırlandı. Kaplama çözeltisi 12-15saat kadar jar-mill öğütme ve karıştırma sisteminde döndürüldü. Jar-mill’de dönen kaplama çamurunun kıvamının çok az yoğunlukta olması (viskozitesinin düşük olması) sağlandıktan sonra daha önceden belirlenen kaplama değişkenleri/parametreleri (Tablo 2.10) kullanılarak substrat yüzeyine (katot + katot aktif + elektrolit + anot aktif) kaplaması yapıldı.

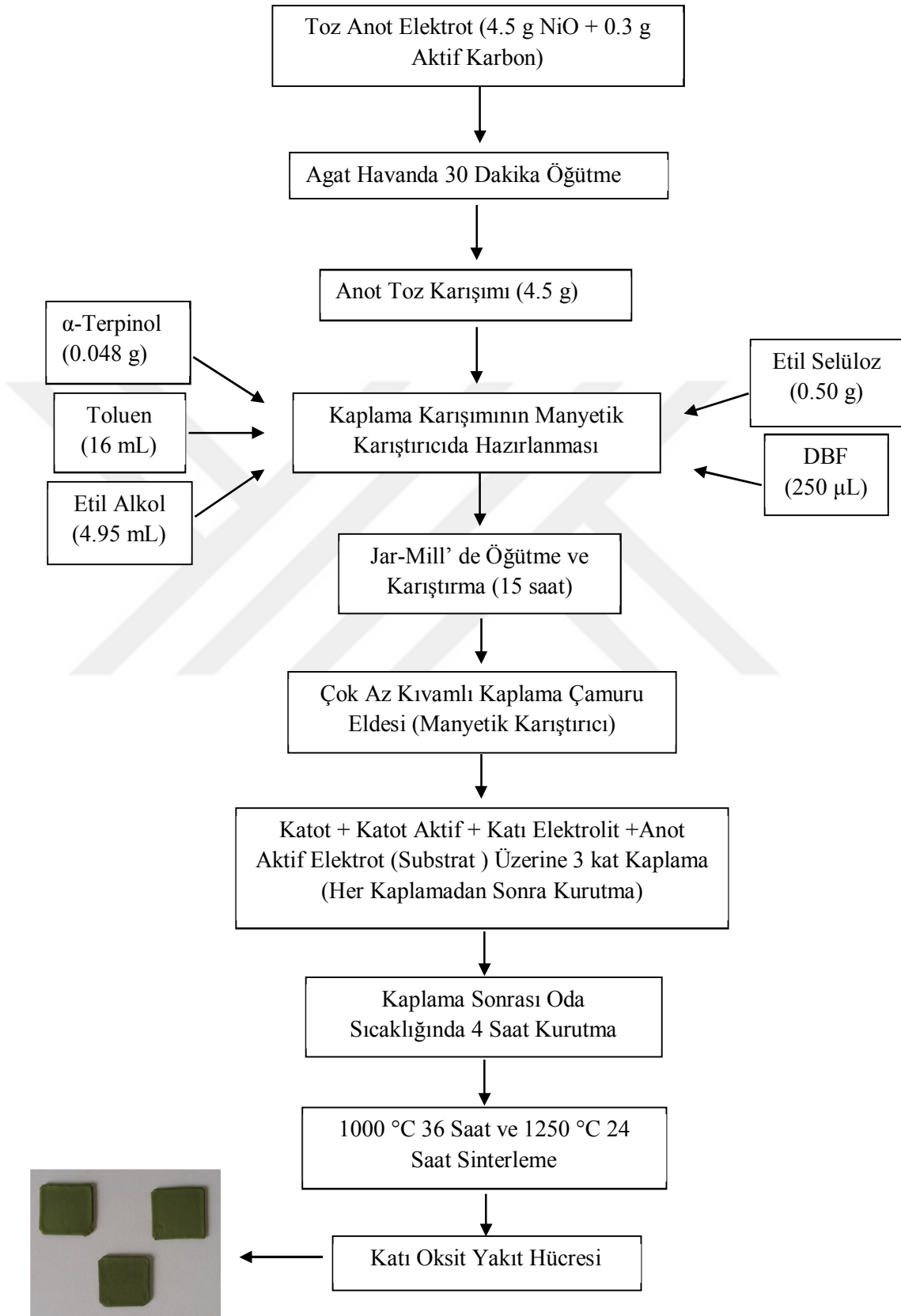
Tablo 2.9. Anot elektrotunun kaplanmasında kullanılan organik bağlayıcı sistemi için en uygun karışım parametreleri

Dispersant (α-Terpinol) (g)	Çözücü Etanol/Toluen (mL/mL)	Bağlayıcı (Etil Selüloz) (g)	Plastikleştirici (Dibütil ftalat) (μL)	Toz Anot Miktarı (g)
0.048	4.95/16	0.5	250	4.5

Tablo 2.10. Anot elektrotunun kaplanması için döner kaplama sisteminde optimize edilerek belirlenen kaplama parametreleri

	Dönme Hızı (rpm/dk)	Hızlanma Süresi (s)	Çalışma Süresi (s)
1. Aşama (Step)	250	2	3
2. Aşama (Step)	1100	2	7

Anot elektrotunun, anot aktif tabakasının yüzeyine uygulanması (kaynaştırılması/kaplanması) ile ilgili yapılan bütün deneysel süreçler sonrasında hazırlanan deneysel üretim prosesi Şekil 2.30’de verilen diyagramda özetlenmiştir.



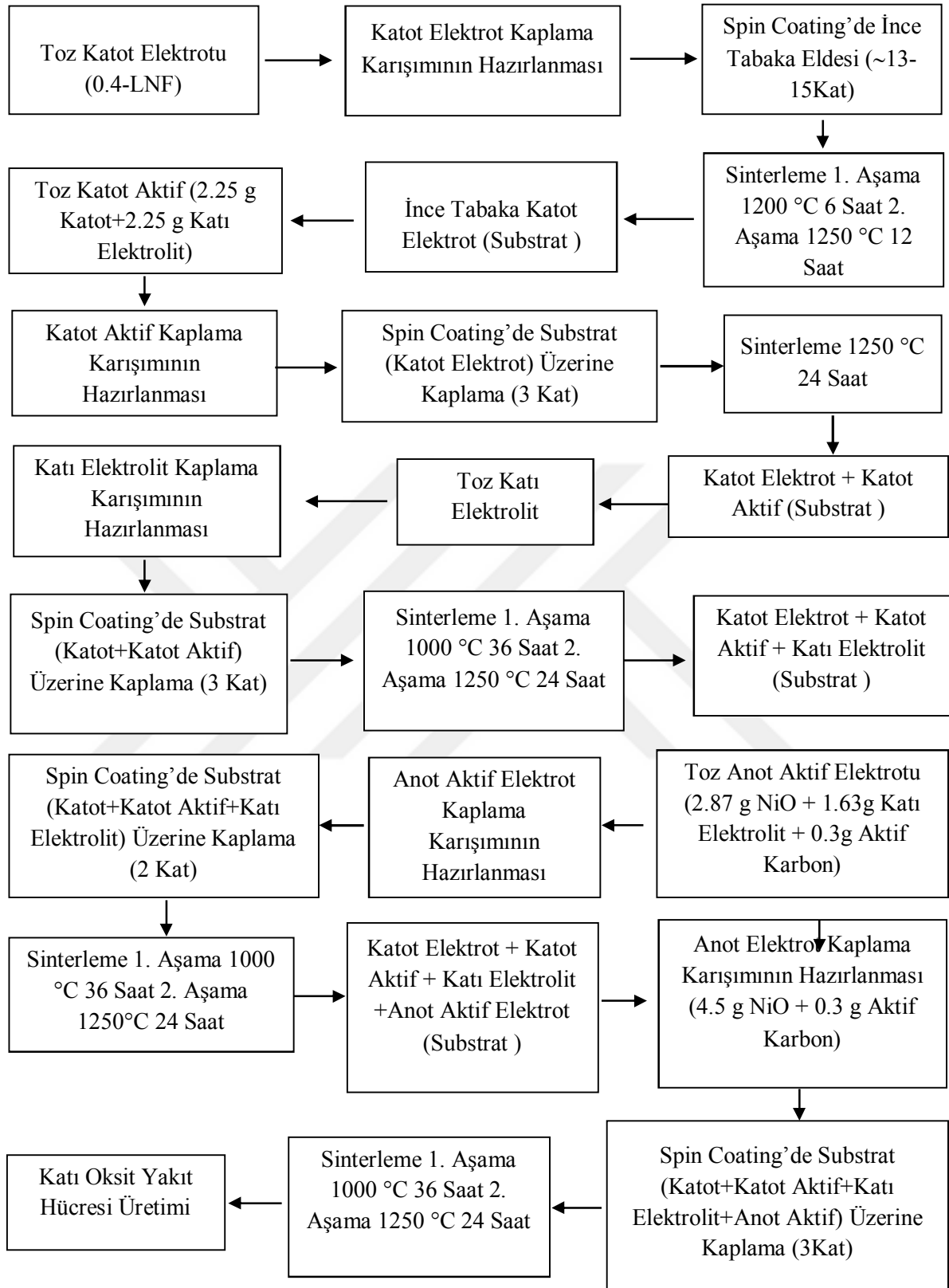
Şekil 2.30. Anot elektrotunun katot | katot aktif | katı elektrolit | anot aktif elektrot yüzeyine kaplanması ile ilgili deneysel akış diyagramı

2.2.3. Katı Oksit Yakıt Hücrelerinin (SOFC) Hazırlanması

Katı oksit yakıt hücresi uygulamalarında; daha öncede bahsedildiği gibi üretim kolaylığından dolayı tabaka şekilli (düzlemsel) fabrikasyon daha fazla kullanılmaktadır. Tabaka şekilli tekli hücreler arası seri bağlantılar (connections) yapılarak, daha yüksek güce sahip SOFC sistemlerinin (çok hücreli) üretimleri gerçekleştirilebilmektedir. Düzlemsel fabrikasyonların yanı sıra hücrelerin disk (dairese) veya tüp (çubuk) şekilli fabrikasyon tipleri de bulunmaktadır. Yapılan tez çalışmasında tabaka/düzlemsel şekilli hücrelerin üretilmesi amaçlanmış olup, ince film üretimleri ve karakterizasyonları yapılmıştır. Üretimi gerçekleştirilen SOFC sistemlerinde, katot tabakası destek tabakası olarak kullanıldı. Bu amaç doğrultusunda katot destekli katı oksit yakıt hücresi üretiminde; katot elektrotu kalın (~650-900 μm) üretilip tek başına sinterleme işlemine tabii tutulduktan sonra diğer tabakalar (katot aktif tabaka, katı elektrolit, anot aktif tabaka ve anot elektrotu) katot elektrotu üzerine kaplanmaktadır.

SOFC sistemlerinin üretim prosesi Şekil 2.31’de gösterilen deneysel akış diyagramı basamakları sırasıyla gerçekleştirildi. İlk olarak 0.4-LNF toz örneklerinden yaklaşık 130 g civarında çoğaltmaları yapıldı. Katı hal reaksiyonu yöntemiyle üretimleri gerçekleştirilen ve çoğaltılan toz malzeme, ball-mill sisteminde 12 saat öğütme işlemine tabii tutulduktan sonra kaplama çamuru hazırlanıp ~2.2 x 2.2 cm boyutlarında ve ~650-900 μm kalınlığında tabakalar haline getirildi. Bunun için 7.2 x 7.2 cm temperli cam yüzeyine kaplama yapılarak üretilen ham 0.4-LNF filmlerinden, üretimi gerçekleştirilecek yakıt hücresinin ebatlarına göre kesilerek elde edilen tabakalara (ham tabakaların kesilmesinde, sinterleme sonrasında gözlenen ~1-2 mm civarındaki küçülme (çekme) oranı dikkate alınır) katot tabakası için son işlem olan sinterleme aşaması yapıldı. Yukarıda belirtilen boyutlarda, Sinterlenmiş katot elektrotlarının çok sayıda (9 tane) üretimi gerçekleştirilip, Katot Elektrotu → Katot Aktif Tabaka → Katı Elektrolit → Anot Aktif Tabaka → Anot Elektrotu sıralamasına göre, kaplama işlemleri yapılarak beş bileşenli ve katot destekli yakıt hücrelerinin (stack) üretimleri amaçlandı. Üretimleri tamamlanan katot tabakasının üzerine katot aktif tabaka (kalınlığı daha düşük olacak şekilde) kaplandıktan sonra elde edilen katot|katot aktif tabakaların birlikte tekrar sinterlenmesi yapıldı (1250 °C’de 24 saat). Sonrasında katot aktif tabaka yüzeyine katı elektrolit kaplaması yapıldı. Katı elektrolit kaplama karışımları viskozitesi daha düşük

hale getirilerek kaplamalar yapıldı. Üretimi gerçekleştirilen üç bileşenli film için 1000 °C 36 saat ve 1250 °C 24 saat sinterleme yapılarak katot aktif-katı elektrolit tabakaları arasında tamamen birleşmelerin gerçekleşmesi sağlandı. Üç bileşenli tabakaların elde edilmesinden sonra anot aktif elektrotunun (dördüncü tabaka), katı elektrolit yüzeyine kaplanması gerçekleştirildi. Dördüncü tabakanın kaplanmasından sonra katı elektrolit ve anot aktif tabakasının birleşmesi için 1000 °C 36 saat ve 1250 °C 24 saatlik sinterleme işlemine tabii tutuldu. Hücre yığın (stack) üretiminin son kademesi olan anot elektrotu da anot aktif tabakasının üzerine yığın halde kaplandı. Kaplama karışımının/çamurunun viskozitesi diğer tabakaların viskozitesine göre daha düşük olmalıdır. Eğer viskozitesi yüksek olursa sinterleme işlemi sonrasında anot aktif yüzeyinden kıvrılarak/kavlanarak kalkması söz konusudur. Sonuç olarak istenilen iyi bir bağlanma söz konusu olmayacaktır. Kaplama işlemi sona erdikten sonra tekrar 1000 °C 36 saat ve 1250 °C 24 saatlik sinterleme işlemleri yapıp anot aktif tabakası ile bağlanmanın oluşması sağlandı. Yapılan son sinterleme işleminin de gerçekleştirilmesinden sonra katı oksit yakıt hücresinin bütün halde üretimi yapılmış oldu.



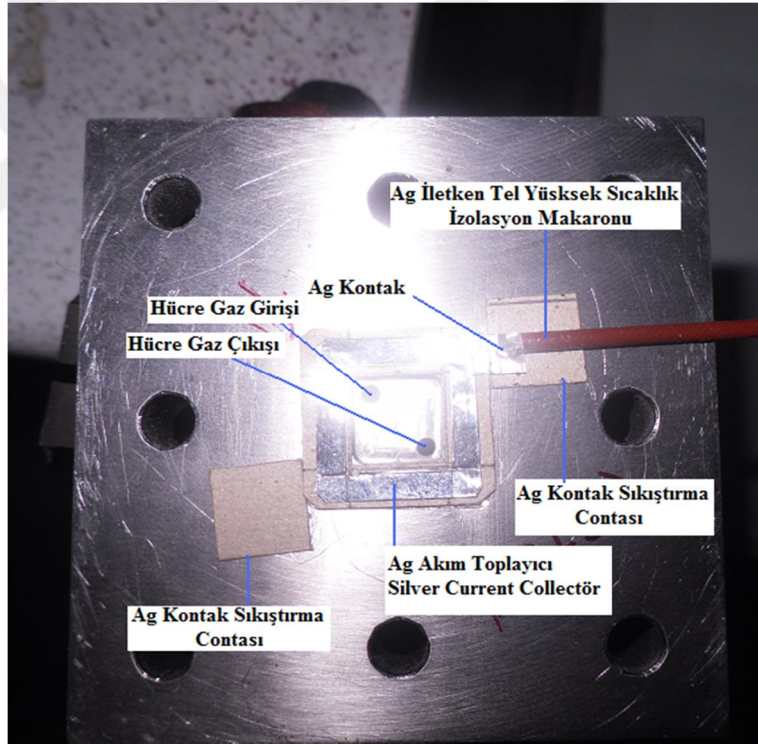
Şekil 2.31. Beş bileşenli katı oksit yakıt hücresi üretim prosesi

2.2.4. Katı Oksit Yakıt Hücrelerinin Performans Ölçümleri

Üretimi gerçekleştirilen beş bileşenli katı oksit yakıt hücrelerinin performans ölçümleri alınmadan önce portatif kesici (freze) sistemi ile tabaka boyutları ve kenarlarda oluşan sızmalar/sıçramalar kesilerek yok edildi. Performans ölçümleri için daha önceden özel bir firmaya sipariş üzerine yaptırmış olduğumuz gaz kanalları çifti ile performans ölçüm kitinin hazırlıkları tamamlandı. Performans ölçüm sisteminin hazırlanması şu prosedürle gerçekleştirildi; Test edilecek yakıt hücresinin ebatlarına (en, boy ve kalınlık) bağlı olarak, sistemde kullanılan gaz sıkıştırma/sızdırmazlık contaları (0.3 mm'lik sızdırmazlık contası için 1 cm²'lik aktif yüzey alanı bırakılacak şekilde 2 x 2 cm, 0.5 mm'lik sızdırmazlık contası için 1 cm²'lik aktif yüzey alanı bırakılacak şekilde 2.5 x 2.5 cm) büyük levhalardan titizlikle kesildi. İstenilen uygun ölçülerde kesilerek hazırlanan gaz sızdırmazlık contaları gaz kanalı sistemine yerleştirildi. Sonrasında gaz sızdırmazlık contasının üzerine akım toplayıcı tabaka yerleştirildi. Akım toplayıcılar ise Alfa Aesar marka, % 99.9 saflıkta ve 0.025 mm kalınlıkta Ag folyolardan, kullanımına uygun ebatlarda/geometrilere (1 cm²'lik aktif yüzey alanı bırakılarak 2.5 cm uzunluk ve 2 cm genişlik olacak şekilde) kesilerek hazırlanmaktadır. % 99.9 saflıkta ince gümüş teller, her hücre için iki tane olmak üzere (katot ve anot yarı hücreleri için) yine Ag akım toplayıcılar üzerine sabitlenerek hazırlandı. Ag tellerin sabitlenmesi ise özel bir iş yerine (kuyumcu) gümüş eritilişi yaptırılarak Ag tellerin, Ag toplayıcılara kaynaklanması sağlandı. Bu şekilde daha sağlam ve kontak direnci çok düşük bağlantı yapılmış oldu. Ag toplayıcılara tutturulan çıplak gümüş tellerin yakıt hücre sisteminde istenmeyen bir temas/kontak ile kısa devre yapmalarını önüne geçilmesi maksadıyla, esnek/yumuşak yüksek sıcaklık makaronu (~1.5 mm dış çap) ile izolasyonlar (kılıf şeklinde) hazır hale getirildi. Ölçüm düzeneği içerisinde hazırlanan gaz kanalları, performans ölçüm sistemi ve 2 x 2 cm boyutlarındaki (1 cm² 'lik yakıt hücresi aktif yüzey alanı) bir yakıt hücresinin (anot veya katot için) yerleşim prosedürü Şekil 2.32'de görülmektedir.



(a)



(b)

Şekil 2.32. Katı oksit yakıt hücresinin performans ölçümü için yerleşim düzeni,

- Gaz sızdırmazlık contalarının monte edilme görüntüsü,
- Gaz sızdırmazlık contalarının, akım toplayıcının (anot veya katot yarı hücresi) monte edilme görüntüsü

Ag akım toplayıcılar ve gümüş teller için kısa devre noktası olup olmadığı ölçüm için sistemin hazırlanma aşamasında multimetre ile rezistans ölçümleri yapılarak kontroller tamamlandı. Montajı bitirilen bileşenlerin sıkıştırma plakalarına vida ve somunlar

ayarlanarak montajları yapıldı. Performans ölçüm sisteminde yer alan debimetreler en fazla 50 °C'ye kadar çalışabildiklerinden ve gazlarında sıcaklığı yüksek (400-850 °C) yakıt hücresinden geçiş yapmaları sebebiyle ölçümler süresince gazların hücre girişinden önce ve çıkışından sonra devamlı olarak soğutma sisteminden geçişleri yapıldı. Soğutma sistemi sayesinde debimetrelerden sıcaklıkların ~35 °C'yi yukarıya çıkmadığı gözlemlendi. Gaz besleme sisteminin çıkışlarına suyla dolu halde bulunan yıkama şişeleri monte edildi. Bahsedilen yıkama şişeleri ile anot ve katot kısımlarından çıkan gazların yarattığı kabarcıklar ve hızları ölçümler esnasında devamlı olarak denetlendi. Uygun görülen durumlarda kabarcıkların hızları çıkış valfleri yardımıyla azaltılarak (gaz çıkış basınçölçer üzerinden takip ederek) anot ve katot kısımlarının daha kısa sürede gaz akış doygunluğuna erişmesi sağlandı. Gerekli ölçümlerinin alınmasına başlamadan hemen önce önce gaz sızdırmazlık testleri yapıldı. Gaz sızdırmazlık testlerinde anot ve katot kısımlarına bağlı olan yıkama şişelerinde oluşan gaz kabarcıkların hareketleri takip edildi. İlk olarak katot bölmesine 160 mL/dak akış hızıyla O₂ gazı gönderilerek (anot bölmesine gaz gönderilmeden) yıkama şişelerindeki gaz kabarcıklarının hareketleri takip edildi. Anot kısmına ait olan yıkama şişesinde gaz kabarcığı oluşumunun gözlenmemesi halinde, katot kısmından anot kısmına doğru gaz sızmasının meydana gelmediği belirlenmiş oldu. Aynı test anot bölmesi için de yapılarak, anot bölmesinden 80 mL/dak akış hızı ile H₂ gazı gönderilerek katot bölmesine gaz sızmasının olup olmadığı takip edildi. Yapılan gaz sızdırmazlık testlerinde sızmanın varlığının gözlenmesi durumunda, gaz kanalları üzerinde bulunan vida/somunlar sıkılarak gaz sızmasının önlenmesi sağlandı. Yapılan işlemler sonucunda sızma önlenememiş ise ölçümlere başlanmadan, test sistemi baştan sökülerek sızdırmazlık contaları ve yakıt hücresinde bir çatlamanın var olup, olmadığının denetimleri yapıldı. Gerekli denetimler sonrasında contaların yeterli sayıda olmadığı kanaati getirilmesi halinde sisteme ek olarak sızdırmazlık contaları monte edildi. Yakıt hücresinin çatladığının anlaşılması halinde yeni yakıt hücresi ile değişimi sağlanarak, test sistemi kurulumu tamamlanıp tekrar aktif hale getirildi. Yakıt hücrelerinin performans ölçümlerinde kullanılmakta olan gaz akış debileri araştırma grubumuz tarafından çeşitli ön deneysel evreler ve literatür taramaları sonucu belirlenmiş olup, tez çalışması kapsamında da bu belirlenen optimum gaz akış debileri dikkate alınarak, 2 x 2 cm ebatlarındaki (1 cm² aktif yüzey alanı) yakıt hücresi için H₂ gaz akış hızı 80 mL/dak (0.1 SLPM), O₂ gaz akış hızı ise 160 mL/dak (50 SCCM) olarak ölçümler alındı.

Performans ölçümlerinin 400-850 °C aralığında 50 °C'lık sıcaklık artışlarıyla tamamlanması amaçlandı. Ag tellerinin 900 °C yüksek sıcaklığa dayanıklı olması, hücre bileşenleri arasında istenmeyen etkileşimler, gaz sızmalarının ve termal parçalanmaların oluşma olasılıklarından ötürü maksimum 850 °C'ye sıcaklığa çıkılması planlandı. Her 50 °C'lık sıcaklık yükselişinde, sistemden geçen gazların akışkanlık ve termal dengenin sağlanabilmesi için ~10-15 dakika süreyle beklendi. 50 °C her sıcaklık artış basamağında ölçüm sistemlerinden en az 3 veri (akım ve gerilim) alınıp ortalaması hesaplandı. Performans ölçümlerinde termal dengenin kurulması ile ölçüm için kullanılan sistemlerde “offset” (sıfırlama) yapılarak, hücre potansiyel değerinin ve akım değerinin doğru bir şekilde ölçümü yapılmış oldu. Performans ölçümlerinin sonlandırılması akabinde ölçülen akım ve gerilim verileri not alındı. Ölçüm sonucu elde edilen akım ve gerilim verileri için uygun görülen dönüşümler yapılarak birim santimetre kare başına düşen güç yoğunlukları hesaplandı.

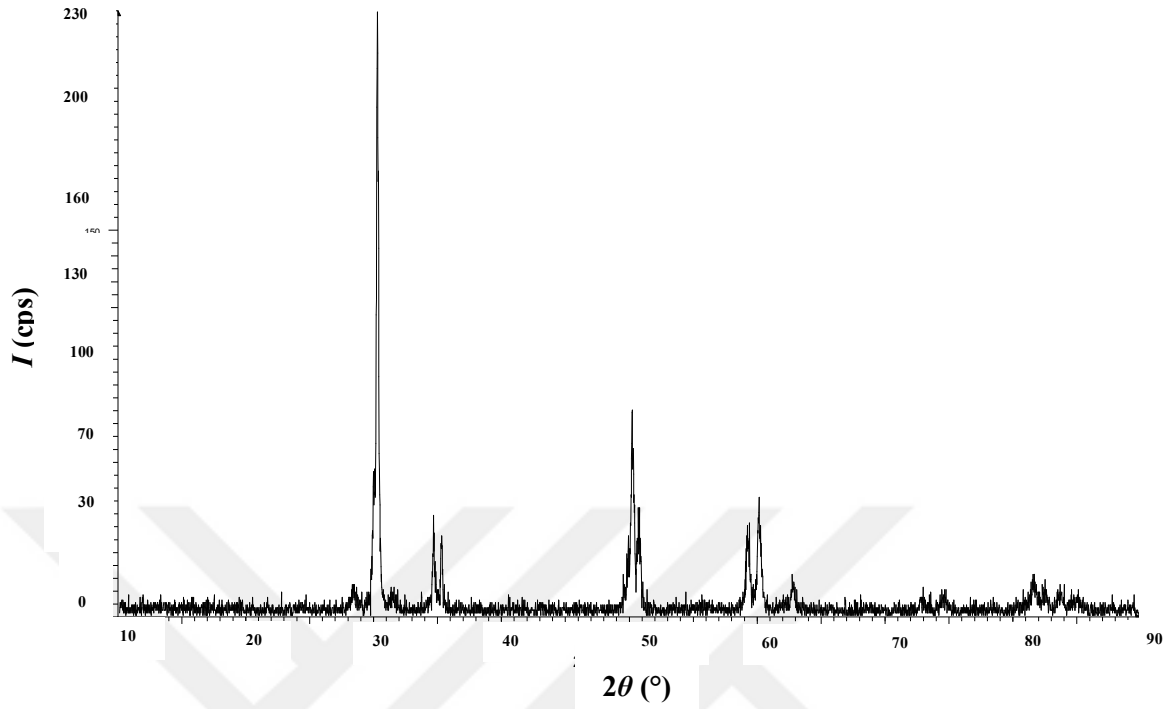
3. BÖLÜM

BULGULAR

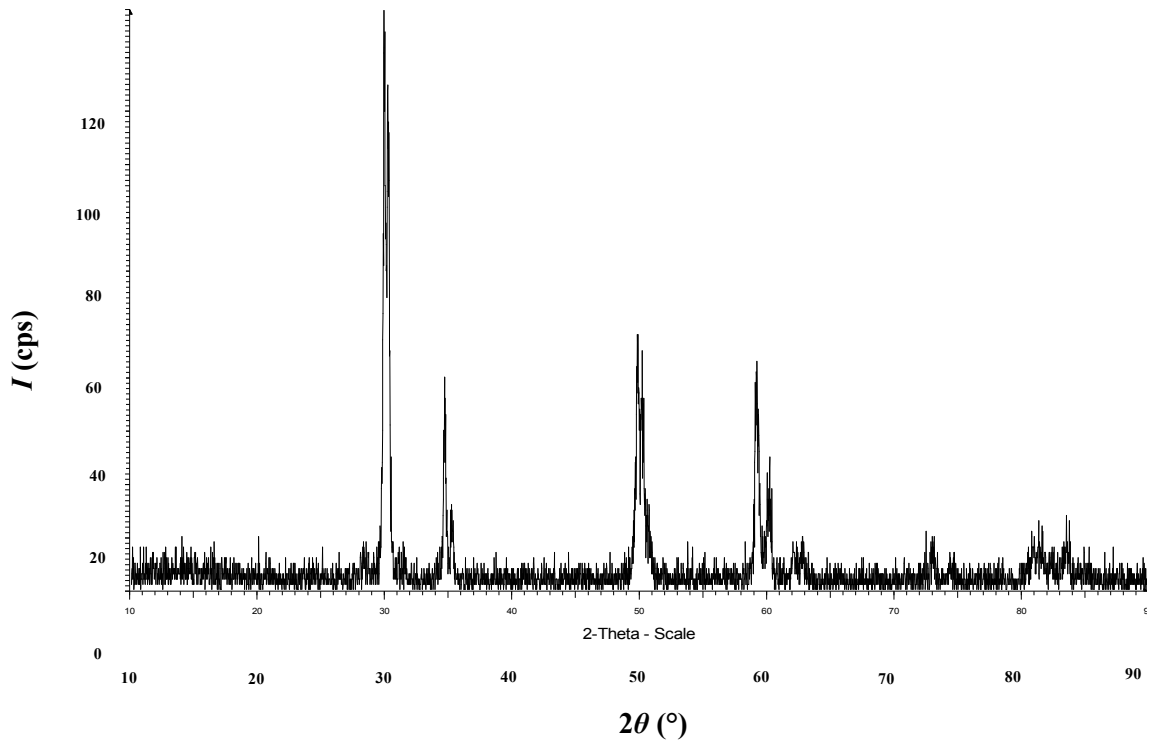
3.1. *fcc*-ZrO₂ Tabanlı Toz Malzemelerin Sentezi ve Karakterizasyonu

3.1.1. X-ışınları Toz Difraksiyon (XRD) Ölçüm Sonuçları ve Birim Hücre Sabitleri

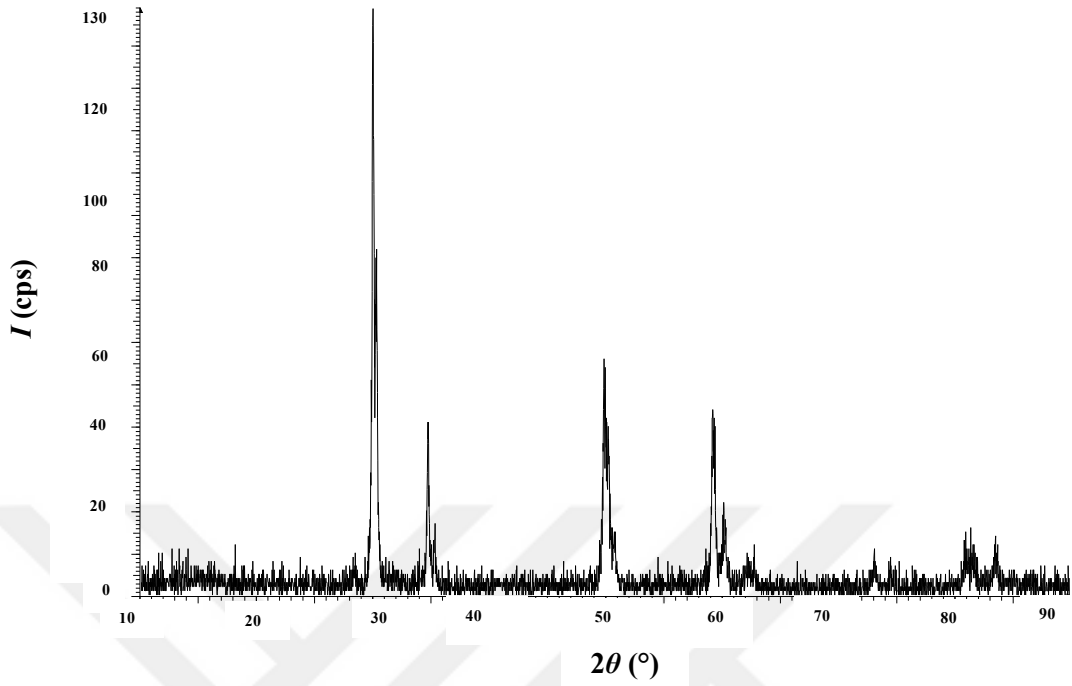
(ZrO₂)_{1-x}(Sm₂O₃)_x ikili sisteminde sol-jel metoduyla üretimleri gerçekleştirilen örnekler sırasıyla 1100, 1200 ve 1300 °C sıcaklıklarda 12'şer saatlik ısıtma işlemi uygulanması sonrasında tek fazlı *fcc*-ZrO₂ tipi malzemelerin sentezleri gerçekleştirilmiş oldu. Üretimleri esnasında her ısıtma işlemi öncesinde 0,5 gram madde hassas analitik terazi yardımıyla tartılarak XRD ölçümleri için hazır hale getirildiler. XRD ölçüm sonuçlarından elde edilen toz desen verileri, paket programlar yardımıyla değerlendirildi. Değerlendirmeler sonrasında dört farklı stokiometrik oranlara karşılık gelen örneklerde 1300 °C'de yapılan ısıtma işlemi sonrasında tek fazlı *fcc* kristal örgüsüne sahip tozların oluştuğu gözlemlendi. Bu nedenle 1300 °C ısıtma işlemi sıcaklığı faz oluşumu için minimum reaksiyon sıcaklığı olarak belirlendi. 1350 °C reaksiyon sıcaklığına çıkıldığında ise fazlarda bozulmaların gerçekleştiği gözlemlendi. Üretimleri gerçekleştirilen (ZrO₂)_{1-x}(Sm₂O₃)_x ikili sisteminde 1300 °C'de uygulanan ısıtma işlemi ve öğütme işlemleri sonrasında ölçülen XRD verilerine göre % 3, 6, 7, 8, 13 ve 15 mol Sm₂O₃ katkılanmış ZrO₂ örneklerinin ortorombik ve yüzey merkezli kübik (*fcc*) birim hücre tipine sahip çok fazlı heterojen katı karışımı özelliği gösterdikleri belirlendi. % 9, 10, 11 ve 12 mol Sm₂O₃ katkılanmış ZrO₂ örneklerinde ise yalnızca *fcc* kristal örgü tipine sahip tekli faz özelliğinde oldukları belirlendi. (ZrO₂)_{1-x}(Sm₂O₃)_x ikili sistemi için ölçülen XRD toz desenlerinden bazıları Şekil 3.1-10' da görülmektedir.



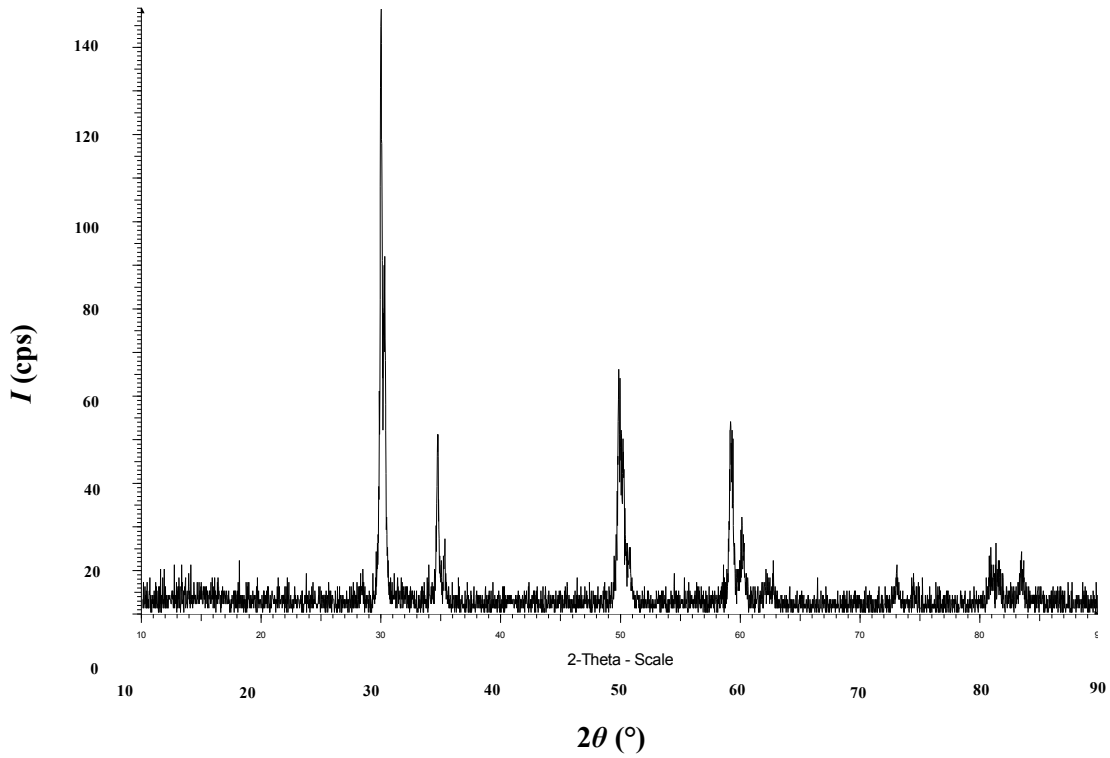
Şekil 3.1. % 3 mol Sm₂O₃ katkılanmış ZrO₂ örneğinin 1300 °C 12 saat ısıtılma işlemi sonrası ölçülen XRD toz deseni (ortorombik + kübik heterojen katı karışım sistemi)



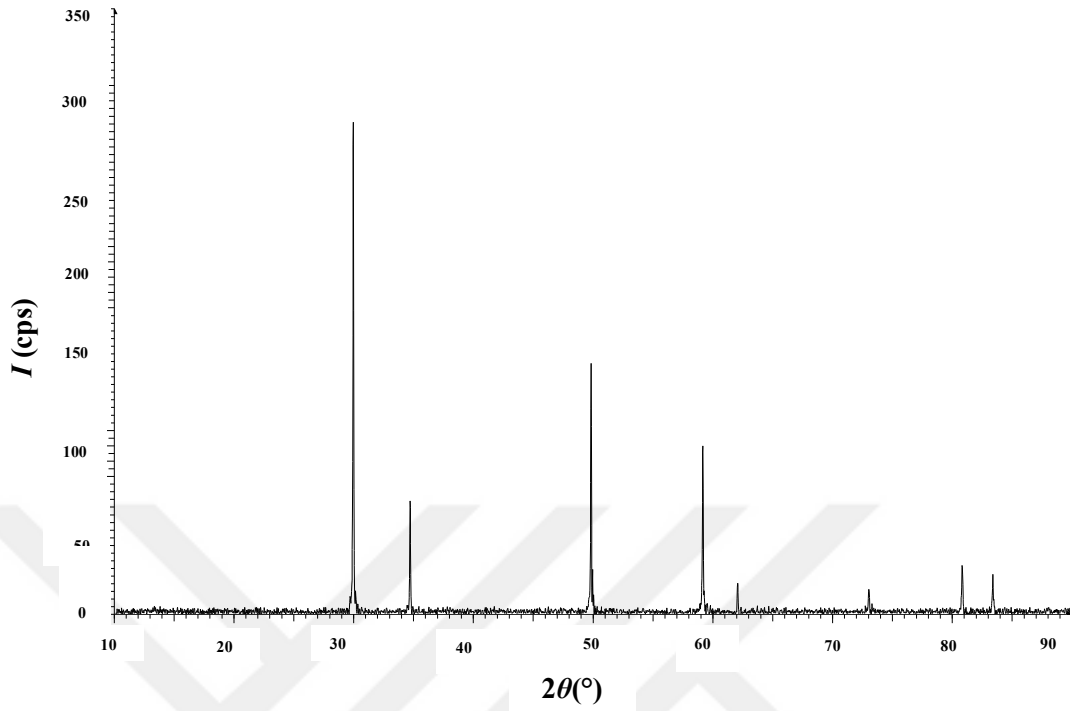
Şekil 3.2. % 6 mol Sm₂O₃ katkılanmış ZrO₂ örneğinin 1300 °C 12 saat ısıtılma işlemi sonrası ölçülen XRD toz deseni (ortorombik + kübik heterojen katı karışım sistemi)



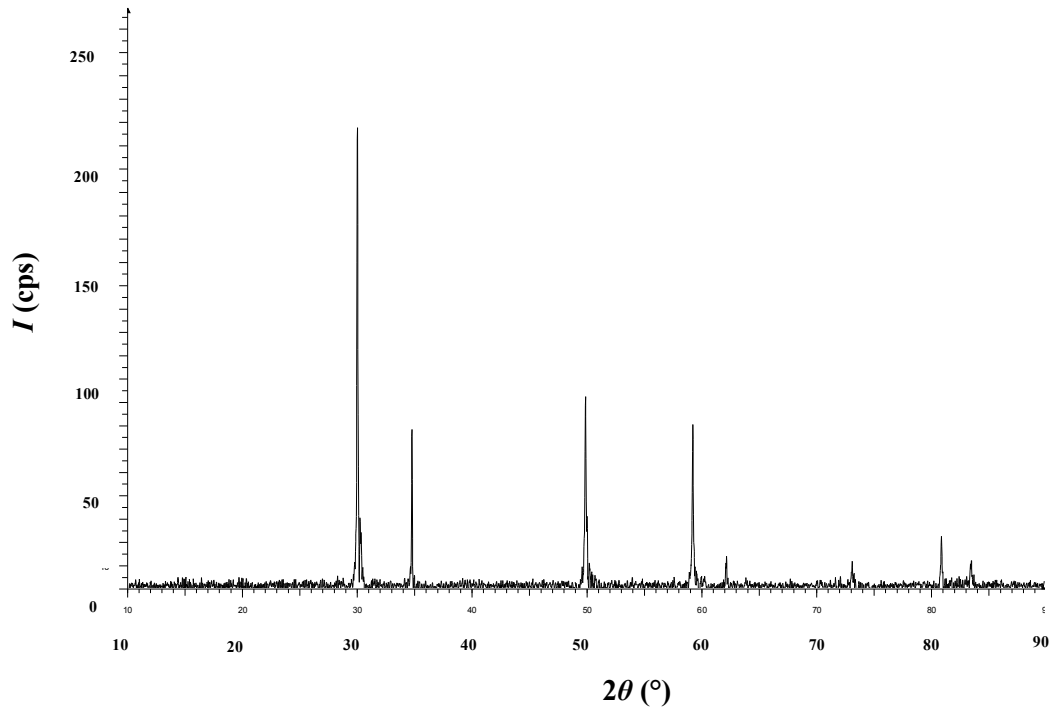
Şekil 3.3. % 7 mol Sm_2O_3 katkılanmış ZrO_2 örneğinin 1300 °C 12 saat ısıtılma işlemi sonrası ölçülen XRD toz deseni (ortorombik + kübik heterojen katı karışım sistemi)



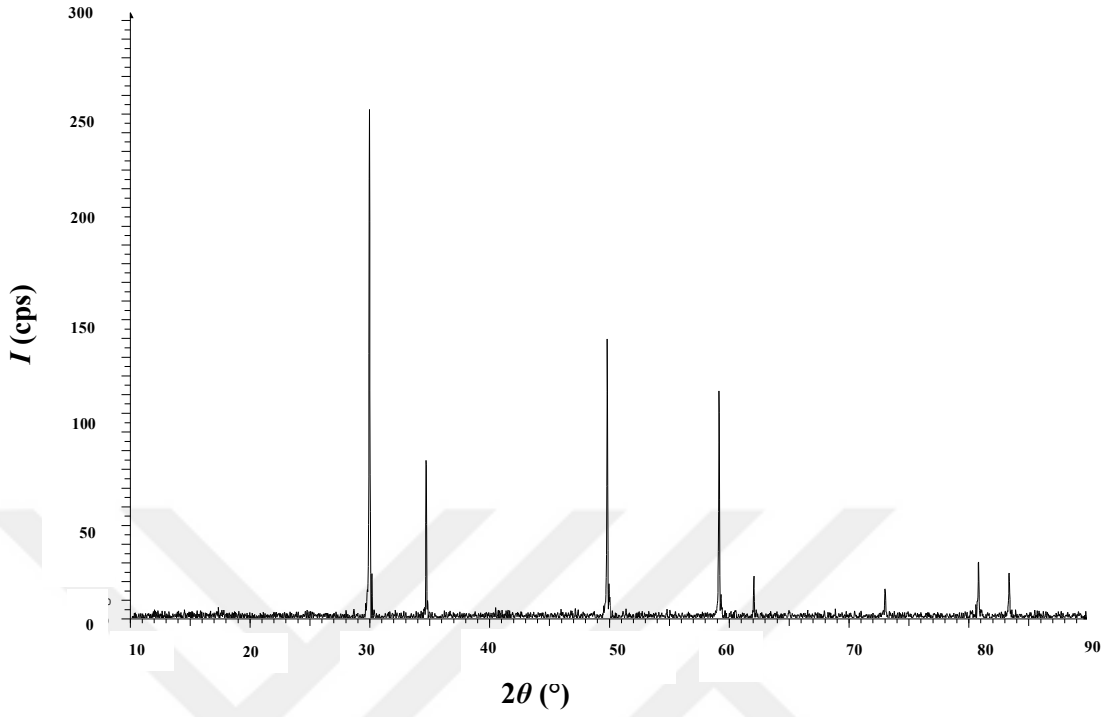
Şekil 3.4. % 8 mol Sm_2O_3 katkılanmış ZrO_2 örneğinin 1300 °C 12 saat ısıtılma işlemi sonrası ölçülen XRD toz deseni (ortorombik + kübik heterojen katı karışım sistemi)



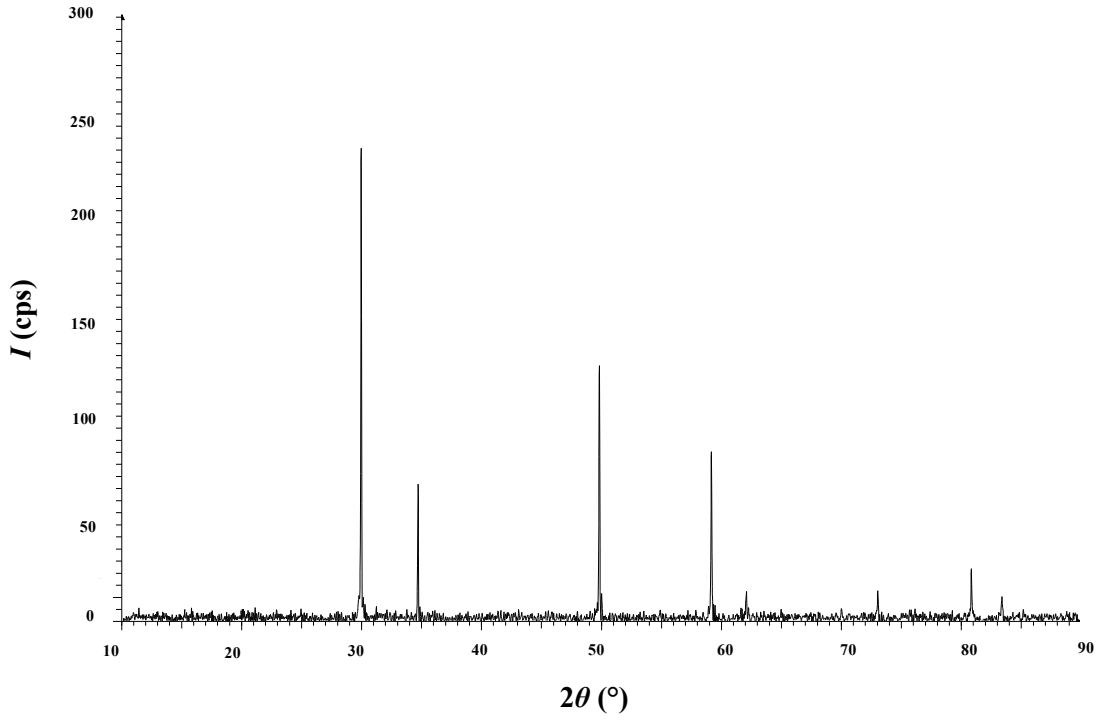
Şekil 3.5. % 9 mol Sm_2O_3 katkılanmış tek fazlı fcc-ZrO_2 tipi örneğin 1300°C 12 saat ısıtıl işlem sonrası ölçülen XRD toz deseni



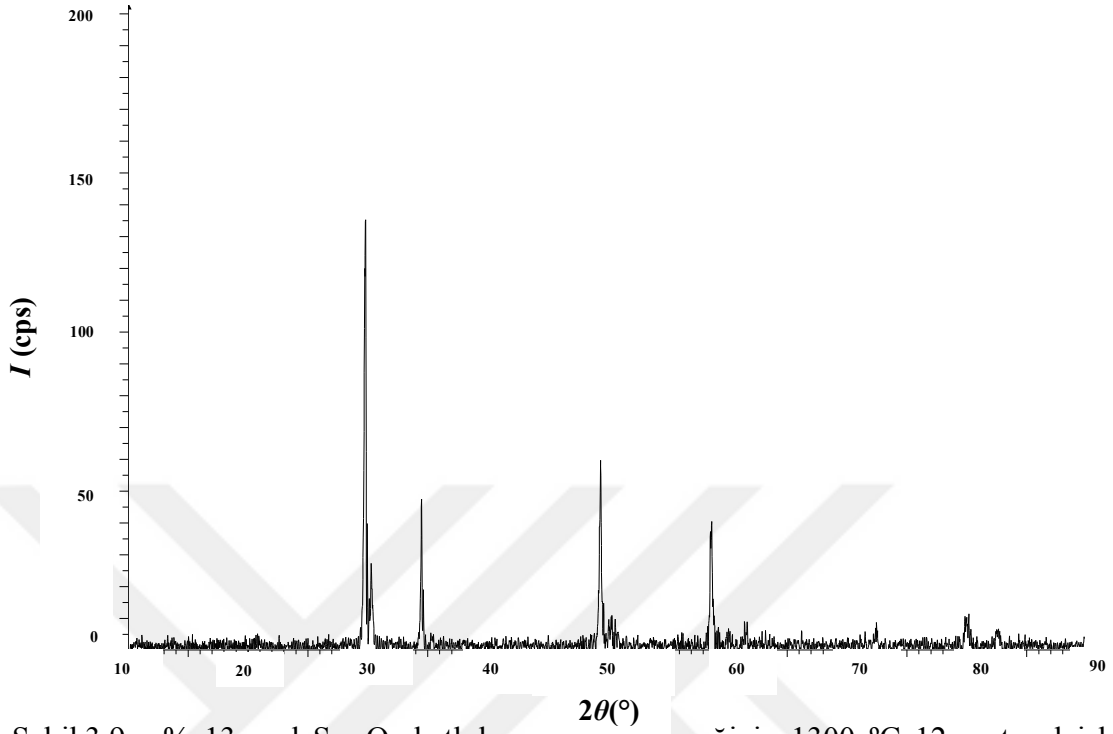
Şekil 3.6. %10 mol Sm_2O_3 katkılanmış tek fazlı fcc-ZrO_2 tipi örneğin 1300°C 12 saat ısıtıl işlem sonrası ölçülen XRD toz deseni



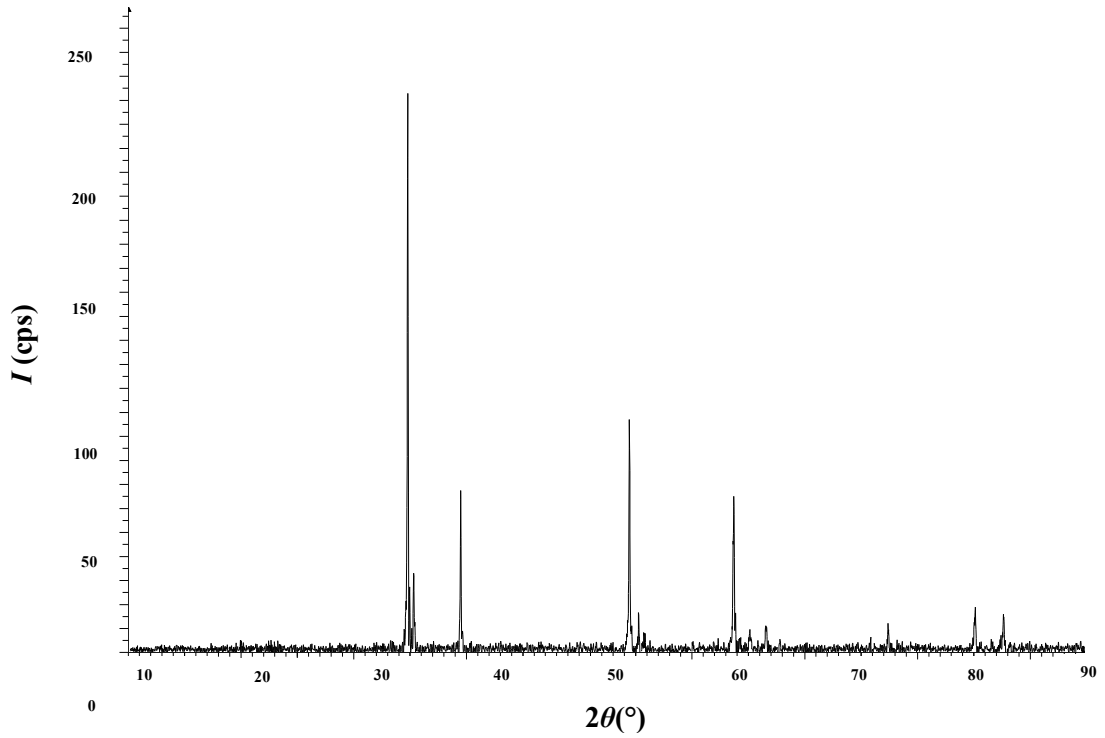
Şekil 3.7. % 11 mol Sm_2O_3 katkılanmış tek fazlı fcc-ZrO_2 tipi örneğin 1300°C 12saat ısıtım işlemi sonrası ölçülen XRD toz deseni



Şekil 3.8. % 12 mol Sm_2O_3 katkılanmış tek fazlı fcc-ZrO_2 tipi örneğin 1300°C 12saat ısıtım işlemi sonrası ölçülen XRD toz deseni

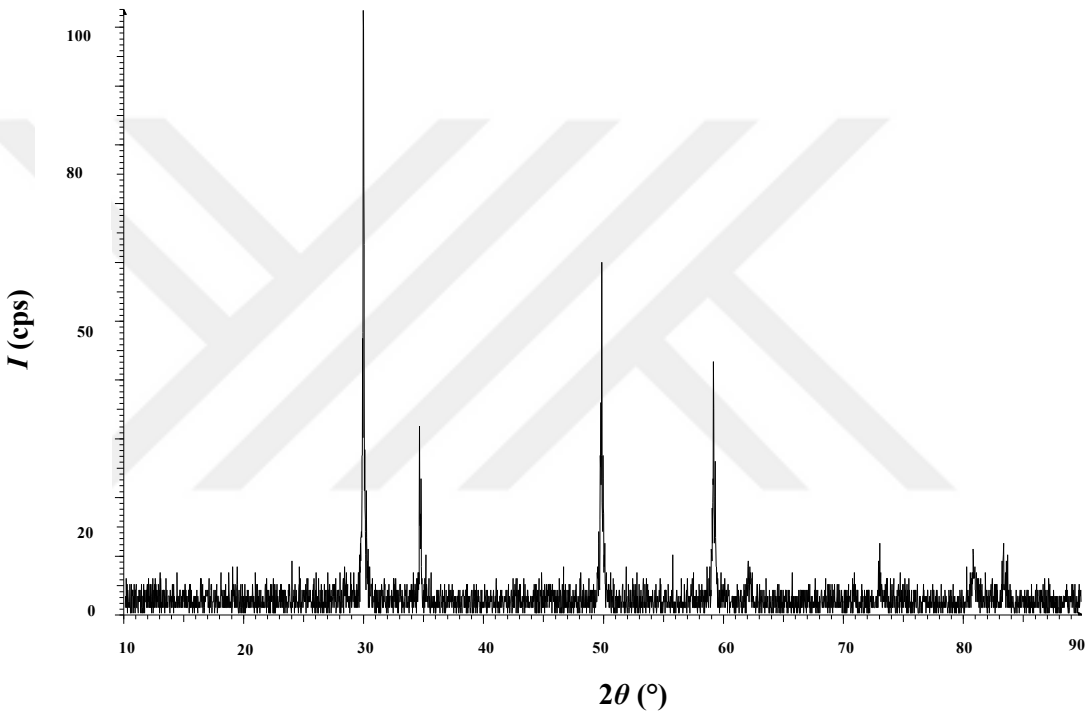


Şekil 3.9. % 13 mol Sm_2O_3 katkılanmış ZrO_2 örneğinin 1300 °C 12 saat ısıtıl işlem sonrası ölçülen XRD toz deseni (ortorombik + kübik heterojenkatı karışım sistemi)



Şekil 3.10. % 15 mol Sm_2O_3 katkılanmış ZrO_2 örneğinin 1300 °C 12 saat ısıtıl işlem sonrası ölçülen XRD toz deseni (ortorombik + kübik heterojen katı karışım sistemi)

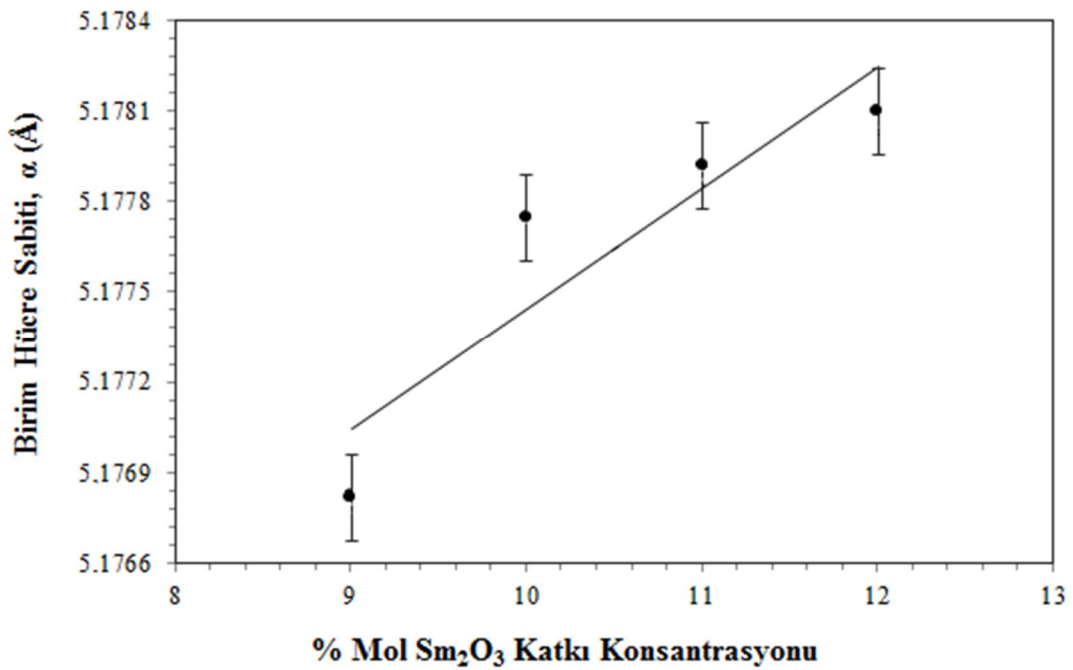
Çok fazlı heterojen özellikli örneklerin detaylı olarak incelenmesi tez kapsamı dışında tutulmuştur. $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ ikili sistemlerinde XRD ölçümleri sonucunda tekli *fcc* fazlarının oluşmaları için optimum ısıtım sıcaklığı 1300°C olup, 1350°C ısıtım sıcaklığının uygulanması durumunda ise fazlarda bozulma meydana gelmektedir. Şekil 3.11’ de 1350°C ısıtım sonrası fazlarında bozulma meydana gelen %10 mol Sm_2O_3 katkılanmış ZrO_2 örneğinin XRD toz deseni görülmektedir.



Şekil 3.11. % 10 mol Sm_2O_3 katkılanmış ZrO_2 örneğinin 1350°C ’de 12 saat ısıtım sonrası ölçülen XRD toz deseni

Tek faz içeren malzemelere ait XRD piklerinin indislenmesi sonucunda hesaplanan birim hücre sabitlerinin % mol Sm_2O_3 katkı miktarına bağlı değişimi Şekil 3.12’de görülmektedir. Grafikte görülen değişim dikkate alındığında, katkı miktarının artışının bir sonucu olarak birim hücre sabitlerinde de artışın olduğu anlaşılmaktadır. Gözlemlenen bu artışın literatürde verilen iyonik yarıçaplar ile uyumlu olduğu belirlendi (iyonik yarıçaplar; O^{2-} : $1,40 \text{ \AA}$, Zr^{4+} : $0,84 \text{ \AA}$, Sm^{3+} : $0,958 \text{ \AA}$). Buna göre; 1300°C ’de *fcc*- ZrO_2 kristal örgüsü içerisine yerleşen ve Zr^{4+} katyonları ile yer değiştiren iyonik yarıçapı daha büyük olan Sm^{3+} iyonları birim hücre sabitinde artışına neden olmaktadır. Ayrıca katkılanan Sm^{3+} iyonlarının normalde kararsız bir faz olan *fcc*- ZrO_2 fazının kararlı hale gelmesine yol açtığı belirlendi. Gerçekleşen yer değiştirme

(süstitüsyon) katı hal reaksiyonu sonucunda oluşan *fcc* örgüsündeki elektriksel yük denklığı göz önüne alındığında; örgüye iki Zr^{4+} yerine yerleşen her iki Sm^{3+} katyonuna karşılık, oluşan pozitif yük eksikliği sebebiyle örgüden bir tane O^{2-} iyonunun ayrılması gerekmektedir. Bu durum ise örgüde O^{2-} iyonu boşluklarının ($Vo\cdot\cdot$) oluşumundan kaynaklı, noktasal örgü hatalarının (anyonik örgü kusurları) oluşumuna yol açması nedeniyle üretimleri gerçekleştirilen *fcc*- ZrO_2 malzemelerin O^{2-} anyonik tipi elektriksel iletkenlik özelliği gösterebilecekleri sonucuna varıldı. Tez çalışması kapsamının ileriki aşaması olan elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları incelendiğinde, yukarıda yapılan yorumları doğrular nitelikte sonuçlar elde edilmiştir.

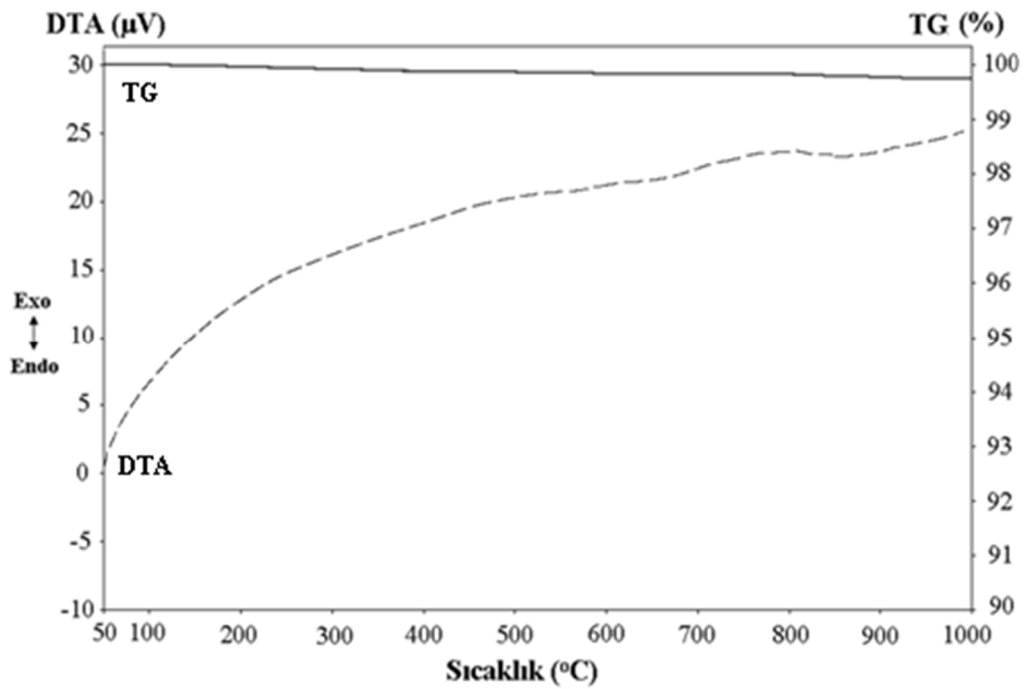


Şekil 3.12. Sentezlenen *fcc*- ZrO_2 tipi örneklerin birim hücre sabitlerinin Sm_2O_3 katkı miktarına bağlı değişimi

XRD ölçümlerinin değerlendirilmesi sonucunda $(ZrO_2)_{1-x}(Sm_2O_3)_x$ ikili sisteminde, x 'in; $0.09 \leq x \leq 0.12$ olduğu stokiyometrik katkı aralığında *fcc*- ZrO_2 tipinde tek fazlı özellik gösteren bir katı çözelti aralığının olduğu belirlendi. Elektriksel iletkenlik ölçümleri ve diğer karakterizasyonların (XRD, SEM, DTA/TG) yapılması amacıyla 9, 10, 11 ve 12- $SmSZ$ (Sm_2O_3 dope edilerek stabilize edilmiş *fcc*- ZrO_2 fazı) toz örneklerin ince tabakalarının/filmlerinin üretilmeleri planlandı.

3.1.2. DTA/TG Ölçüm Sonuçları

Üretimleri gerçekleştirilen *fcc*-SmSZ malzemelerinin termal kararlılıklarının incelenmesi için DTA/TG ölçümleri yapıldı. Ölçüm sonuçlarına göre örnek olarak seçilen 10-SmSZ fazına ait gözlenen grafiksel değişimler Şekil 3.13’de görülmektedir. Diğer *fcc*-SmSZ malzemelerin DTA/TG diyagramlarının şekilde verilen DTA/TG diyagramı ile çok yakın benzerlik gösterdikleri gözlemlendi.



Şekil 3.13. %10 mol *fcc*-SmSZ örneğinin ölçülen DTA/TG diyagramı

Ölçülen DTA/TG diyagramlarına göre; 10-SmSZ örneğinin DTA eğrisi incelendiğinde, endotermik ya da ekzotermik herhangi bir etkinin (pikin) bulunmaması nedeniyle, malzemede herhangi bir faz dönüşümünün veya bozunmanın var olmadığı sonucuna varıldı. TG eğrisinde ise malzemede kütle değişiminin de gerçekleşmediği belirlendi. Elde edilen bulgular doğrultusunda; 10-SmSZ örneğinin oldukça yüksek bir termal kararlılığa sahip olduğu gözlemlendi.

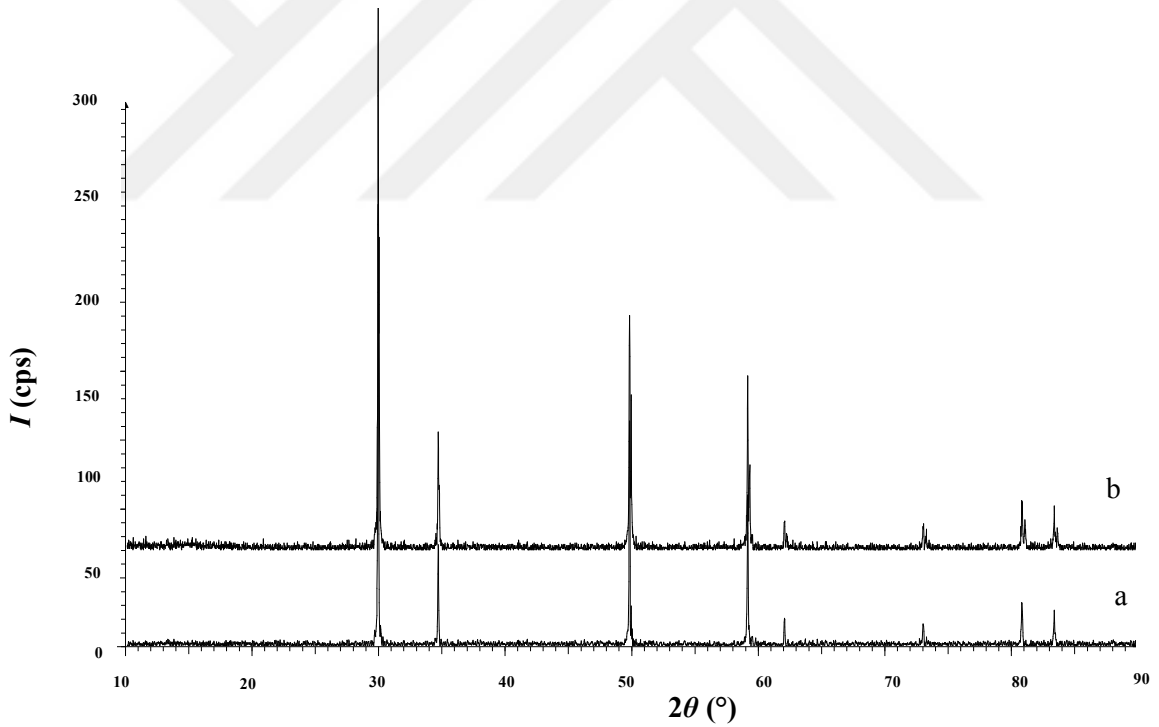
3.2. *fcc*-SmSZ Sisteminin İnce Tabaka Karakterizasyonları

% 9-12 mol Sm₂O₃ katkılanmış *fcc*-ZrO₂ malzemelerinin ince filmlerinin üretilmeleri sonrasında XRD, SEM ve empedans ölçümleri yapılarak karakterizasyonları yapılmaya

çalışıldı. Karakterizasyonlar sonrasında elde edilen verilerin incelenmesi, karşılaştırmaları ve yorumlanmaları sonrasında ise SOFC üretiminde kullanılabilecek en uygun özellikli *fcc*-SmSZ tipi katı elektrolit tipi belirlenmeye çalışıldı.

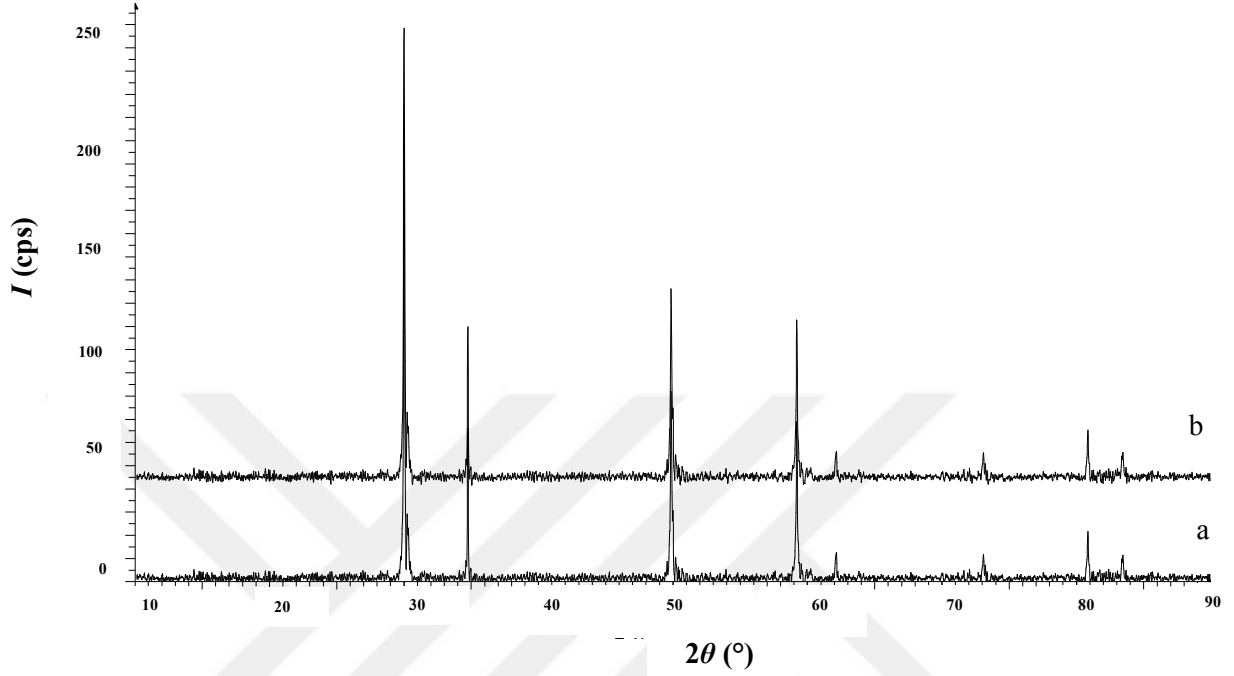
3.2.1. İnce Tabaka Örneklerin XRD Ölçüm Sonuçları

Tez çalışması kapsamında üretimleri gerçekleştirilen toz *fcc*-SmSZ malzemelerinin XRD ölçüm sonuçları ile ince film/tabaka olarak üretilen *fcc*-SmSZ örneklerinin XRD ölçüm sonuçlarının karşılaştırmaları/çakıştırmaları yapıldı. Toz ve ince film malzemelerine ait XRD desenlerinin çakıştırmalar neticesinde, ince film toz desenlerindeki difraksiyon piklerinin, toz örneklerle ait difraksiyon piklerinin aynı difraksiyon açılarında tamamen örtüştükleri gözlemlendi (Şekil 3.14-17).

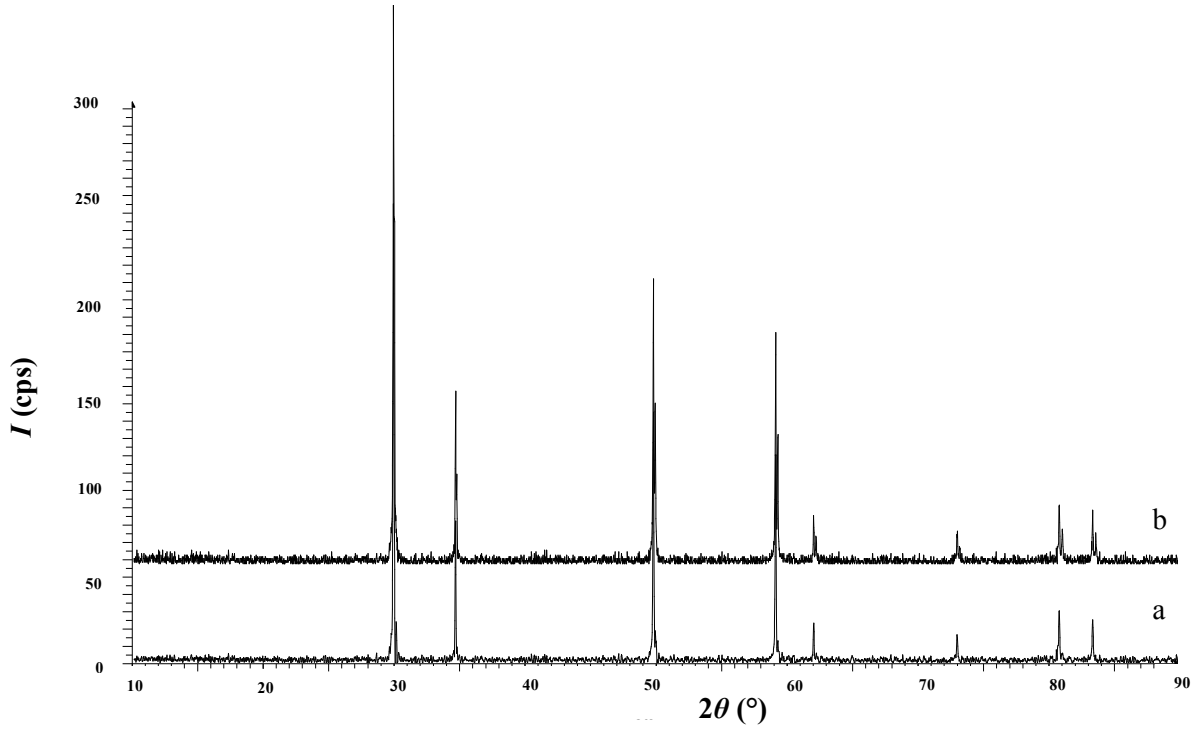


Şekil 3.14. 9-SmSZ örneğinin ölçülen XRD desenleri:

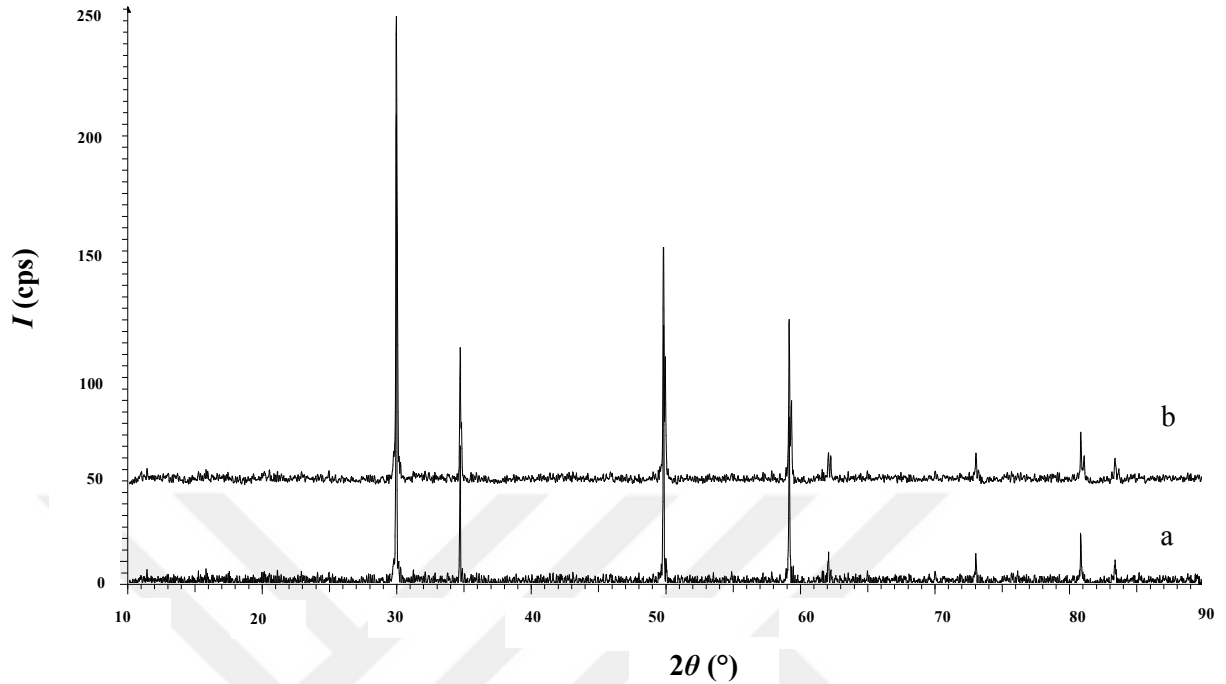
- a. 1300 °C 12 saat ısıtılma sonrası toz *fcc*-SmSZ,
- b. 1400 °C 36 saat sinterleme sonrası ince tabaka *fcc*-SmSZ



Şekil 3.15. 10-SmSZ örneğinin ölçülen XRD desenleri,
 a. 1300 °C 12 saat ısıtım sonrası toz *fcc*-SmSZ,
 b. 1400 °C 36 saat sinterleme sonrası ince tabaka *fcc*-SmSZ



Şekil 3.16. 11-SmSZ örneğinin ölçülen XRD desenleri,
 a. 1300 °C 12 saat ısıtım sonrası toz *fcc*-SmSZ,
 b. 1400 °C 36 saat sinterleme sonrası ince tabaka *fcc*-SmSZ



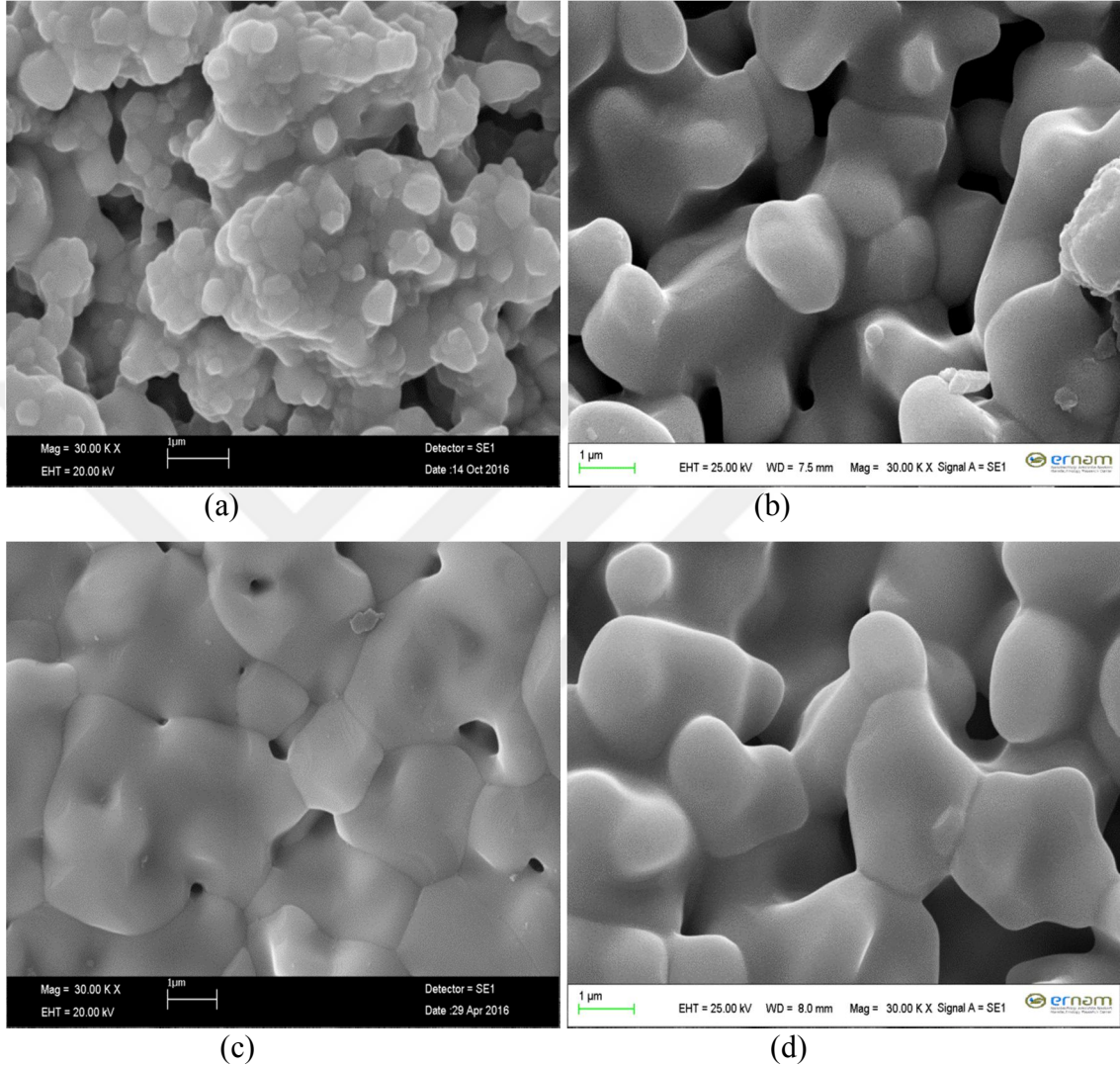
Şekil 3.17. 12-SmSZ örneğinin ölçülen XRD desenleri,
 a. 1300 °C 12 saat ısıtım sonrası toz *fcc*-SmSZ,
 b. 1400 °C 36 saat sinterleme sonrası ince tabaka *fcc*-SmSZ

Toz ve ince film halinde üretimleri gerçekleştirilen malzemelerin XRD desenlerinin birbirleriyle tamamen örtüşmeleri, ince film üretilmeleri sırasında herhangi bir bozucu etkinin oluşmadığı, organik bağlayıcı sistemi ile istenmeyen bir kimyasal reaksiyonun gerçekleşmediği ve faz kararlılığının korunduğuna işaret etmekte olup, ince tabaka üretim ve sinterleme süreçlerinin *fcc*-SmSZ fazı üzerinde bozucu herhangi bir etkiye neden olmadığı belirlenmiştir.

3.2.2. İnce Tabaka SEM Ölçüm Sonuçları

İnce tabaka şeklinde üretimleri gerçekleştirilen *fcc*-SmSZ malzemelerinin tanecik dağılımları, tanecik boyutları, porözlük düzeyleri, tabaka kalınlıkları gibi mikro yapısal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla SEM ara kesit ve dış serbest yüzey ölçümleri yapıldı. SEM ölçümleri sonucunda 1350 °C ve 1400 °C ısıtım sıcaklıklarında 36 saat sinterleme işlemine tabii tutulan örneklerin, 1350 °C’ de sinterleme sonrasında porözlük düzeylerinin yüksek olduğu, grain bağlanmalarının beklenen düzeyde yeterince gerçekleşmediği ve tanecikler arasında yeterli oranda homojen bir dağılımın oluşmadığı belirlendi. Bu nedenle tez çalışması kapsamında 1400 °C’ de 36 saat sinterleme

işleminin uygulanmasına kararlaştırıldı. 1400 °C’de 36 saat sinterleme işlemine tabii tutulan SmSZ örneklerinin SEM görüntüleri Şekil 3.18’ de görülmektedir.

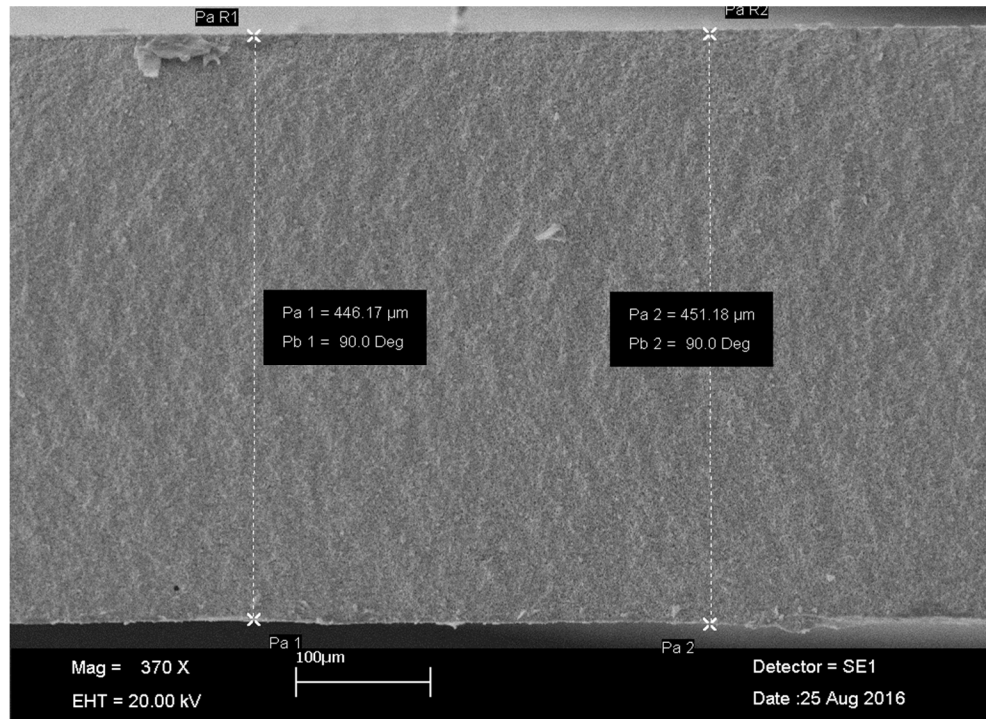


Şekil 3.18. 1400 °C 36 saat ısıtıl işlem sonrası *fcc*-SmSZ ince tabaka örneklerinin ölçülen SEM dış serbest yüzey görüntüleri, a. 9-SmSZ, b. 10-SmSZ, c. 11-SmSZ, d. 12-SmSZ

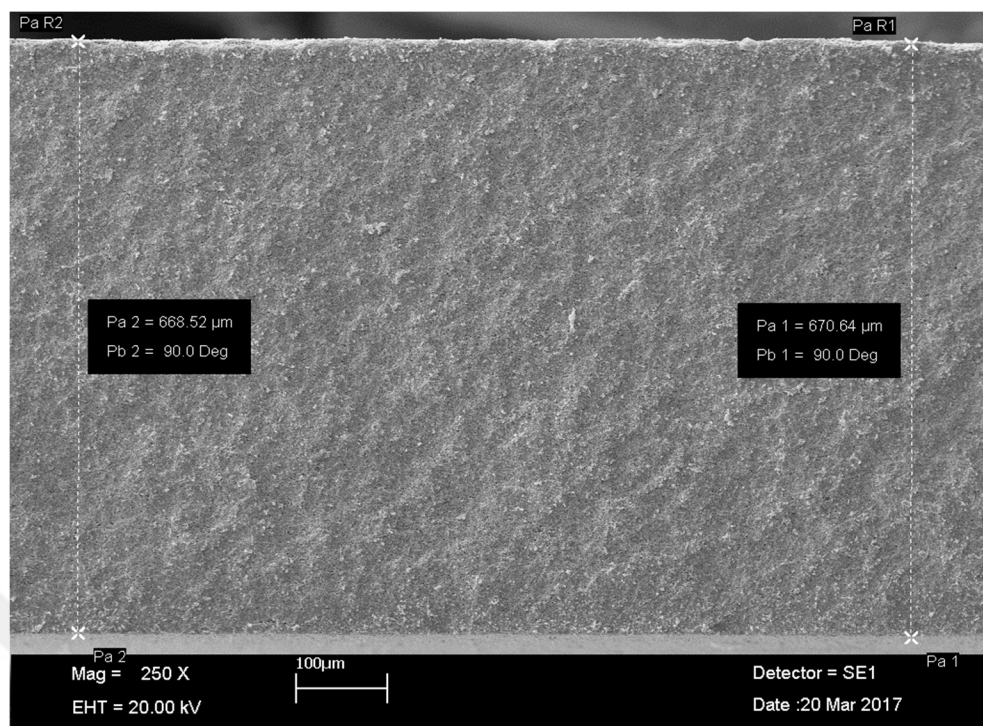
SEM görüntüleri incelendiğinde ZrO_2 içerisindeki Sm_2O_3 ’ in katkı konsantrasyonu arttıkça malzemede porözlüklerin, tanecik boyutlarının, tanecik dağılımlarındaki homojenliğin, grain bağlanmalarının ve grain keskinliğinin genel olarak arttığı görülmektedir. Tanecik boyutlarının yaklaşık olarak $\sim 3-5$ μm civarında değişim gösterdiği anlaşılmaktadır. Gözlenen mikro yapısal özelliklerin, iyonik transfer mekanizmasından dolayı, O^{2-} iyonik elektriksel iletkenlik üzerinde önemli düzeyde

etkili olduğu bilinmektedir. Bu sebeple SEM verilerinin tezin ilerleyen kısmında elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçlarıyla karşılaştırarak yeniden yorumlanması yapıldı.

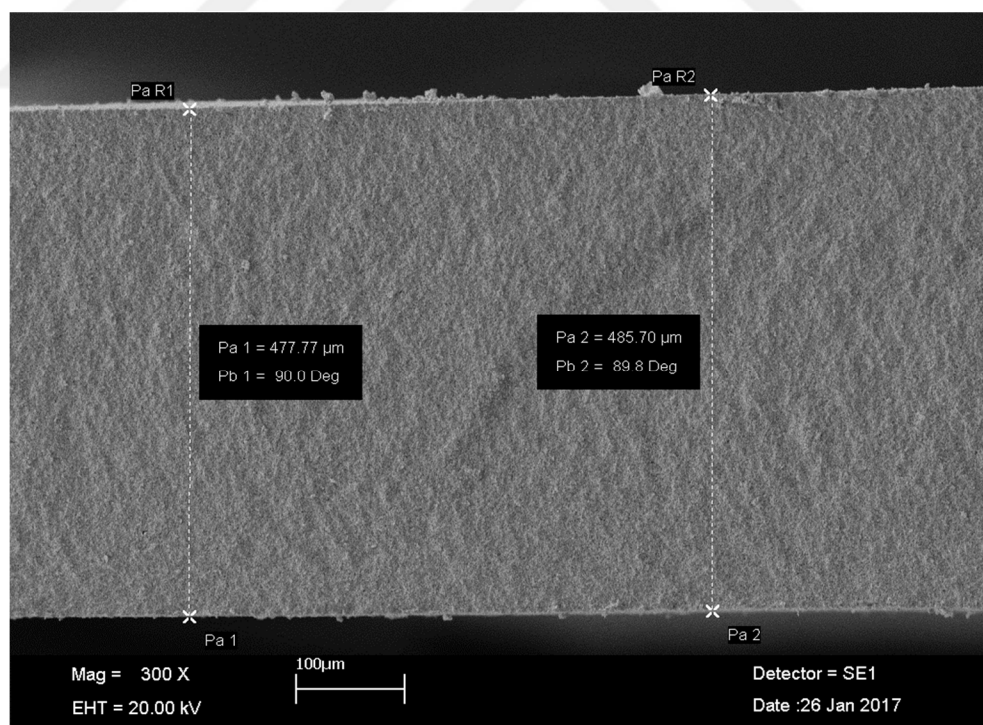
Ara (kesit) yüzeylerden alınan SEM görüntülerinden bazıları Şekil 3.19'da görülmektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde, ince film densifikasyonlarının yeterince yüksek ve porözlüklerin de oldukça düşük olduğu anlaşılmaktadır. Buna ilave olarak üretilen ince tabakların mekanik sertlerinin ve sağlamlıklarının da yeterince yüksek olduğu gözlenmiştir. Öte yandan, ince film üretimleri için kullanılan döner kaplama sisteminde (spin coating) uygulanan kaplama sayısına ve kaplama çamuru viskozluğuna bağlı olarak tabaka kalınlıkları değişim göstermektedir. Şekillerde görülen ince tabaka kalınlıklarının ortalama olarak $\sim 400-700 \mu\text{m}$ civarında değişim göstermesi, kaplama esnasında yapılan 13-15 kez kıvamlı kaplamaya karşılık gelmesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, elektriksel iletkenlik ölçümleri esnasında tabaka kalınlığının $600 \mu\text{m}$ 'den daha yüksek olmasının empedans ölçümlerini olumlu yönde etkilediği sonucuna varıldı. Bu sebeple empedans ölçümlerinde paralel olarak çok sayıda üretilen ince tabakalardan kalınlığı en fazla olan ince tabakalardan iletkenlik ölçümlerinin alınması tercih edildi.



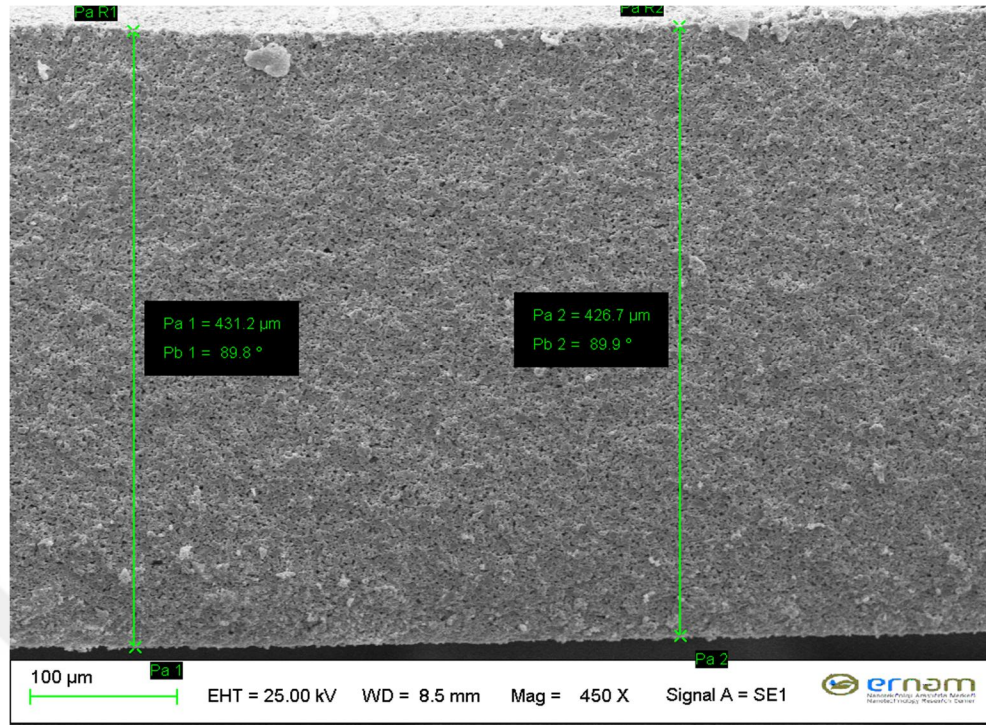
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 3.19. 1400 °C 36 saat ısıtma işlemi sonrası üretilen *fcc*-SmSZ ince tabaka örneklerine ait SEM ara yüzey görüntüleri, a. 9-SmSZ, b. 10-SmSZ, c. 11-SmSZ, d. 12-SmSZ

3.2.3. Empedans Ölçümü ve Sonuçları

Empedans, bir devrenin frekansa bağımlı olarak gerilime ya da alternatif akıma karşı gösterdiği yaklaşımı açıklamaktadır. d.c. teoride devreye uygulanan frekans 0 Hz ve direnç Ohm yasasına göre,

$$I=V/R$$

Şeklinde formülize edilir. Uygulanan doğru akım, gerilim V , sonucu devreden geçen akım I ile ifade edilirse devrenin direnci R denklem ile hesaplanabilir. Bu ifade gereği gerilim; volt (V), akım; amper (A) ve direnç; ohm (Ω) cinsinden tanımlanır. Alternatif akım halindeyse devrenin frekansı sıfırdan farklı bir değerdir ve ohm kanuna benzer bir şekilde gerilim;

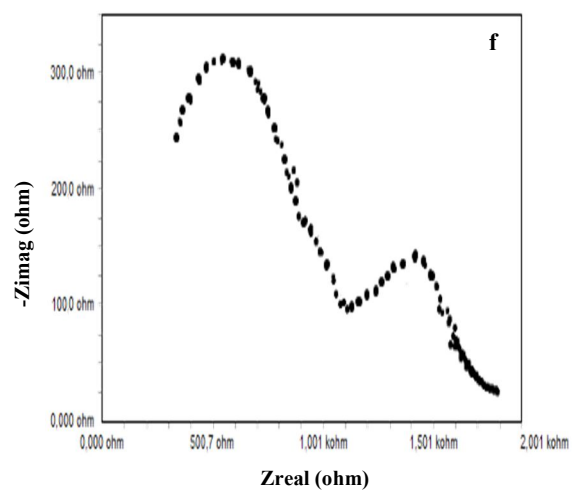
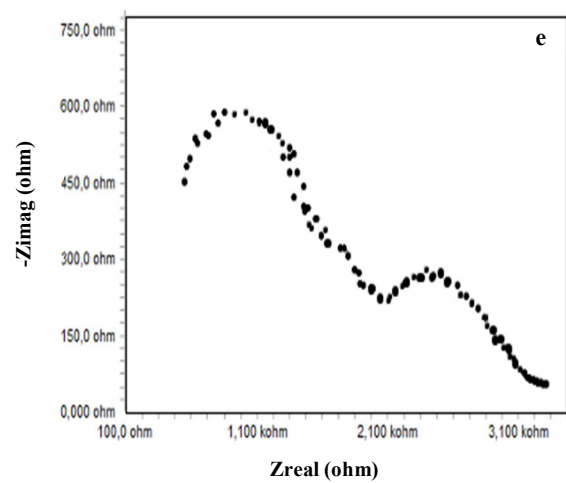
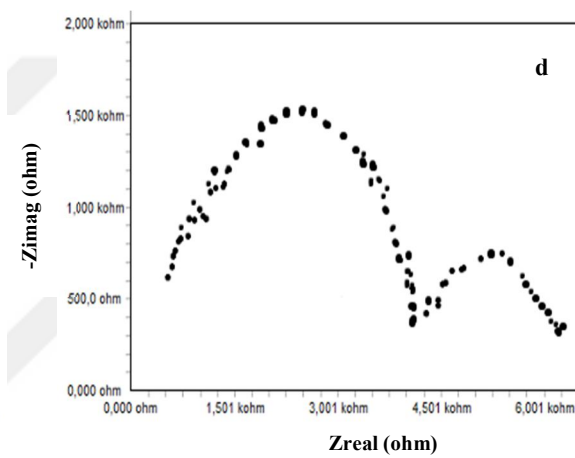
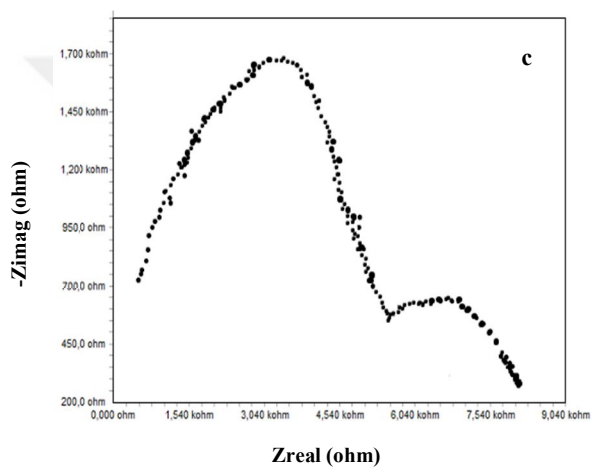
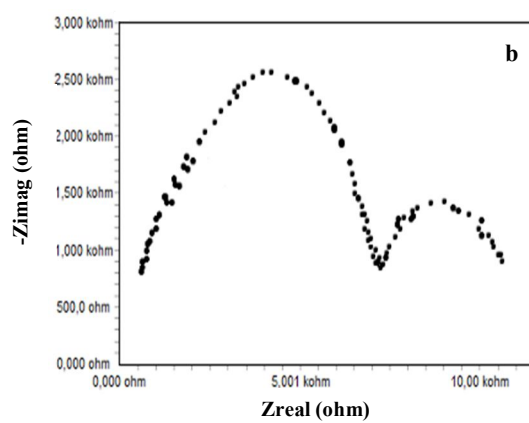
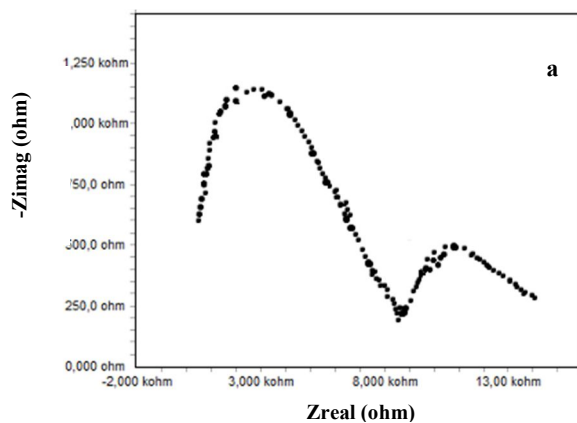
$$V=I.Z$$

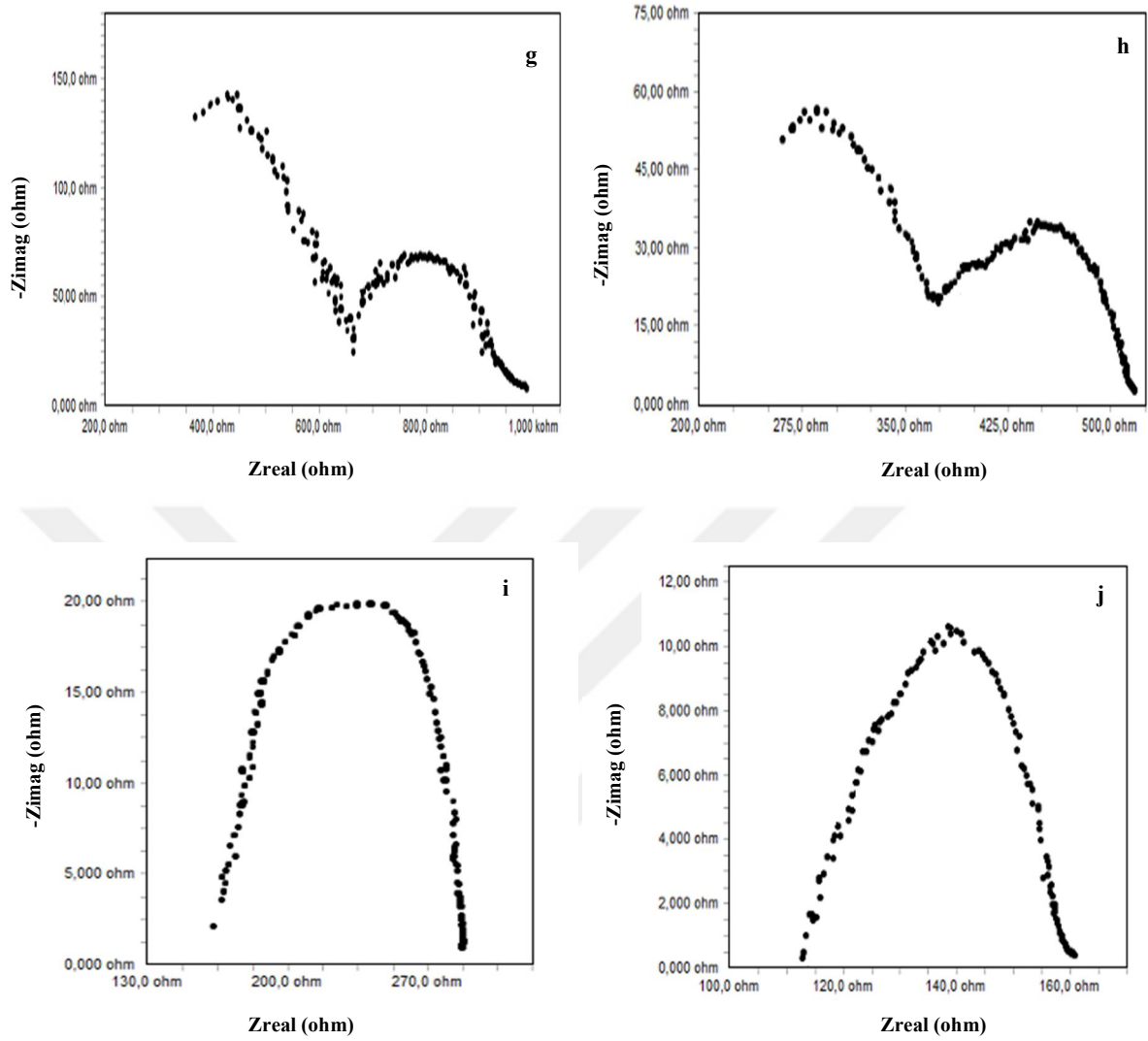
Olarak ifade edilir. Z (empedans), alternatif akım devresinin toplam direncine etkisini gösterir, ohm (Ω) cinsinden ölçülür empedans olarak ifade edilir. Empedans verilerinin analizinde en fazla tercih edilen yöntem Nyquist yöntemidir. Cole-Cole veya kompleks empedans çizimi olarak da adlandırılır. Bu çizim formatında, her frekans değerinde ölçülen imagine empedans ($-Z''$ ya da $-Z_{\text{imac}}$) ve gerçek empedans (Z' ya da Z_{real}) veri çifti $Z'-Z''$ grafiğinde bir nokta ile ifade edilmektedir [84].

fcc-SmSZ ince tabaka malzemelerinin aşamalı olarak ısıtılması ile 50 °C sıcaklık artışıyla 400 °C'den 850 °C'ye kadar hava ve oksijen gazı atmosferinde empedans ölçümleri yapıldı. 400 °C'de hava atmosferinde başlayan empedans ölçümleri 600 °C'den itibaren 50, 75, 100, 125 ve 150 mL/dakika oksijen gazı akış hızlarında, hava ortamındaki ölçümlerle paralel olacak şekilde ve devamında yapıldı.

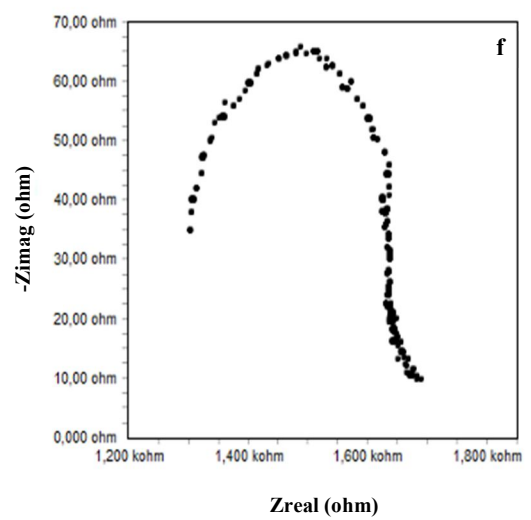
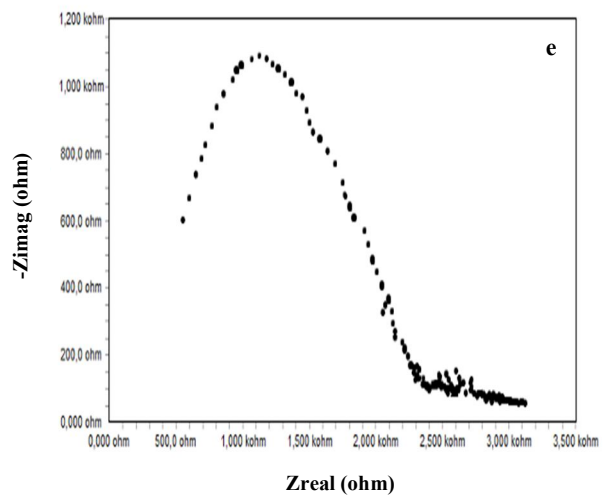
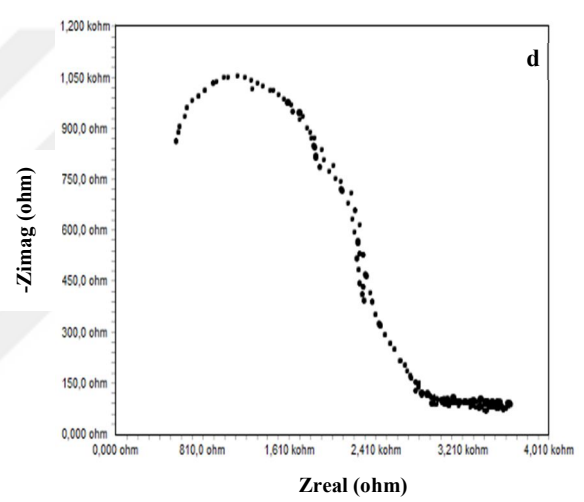
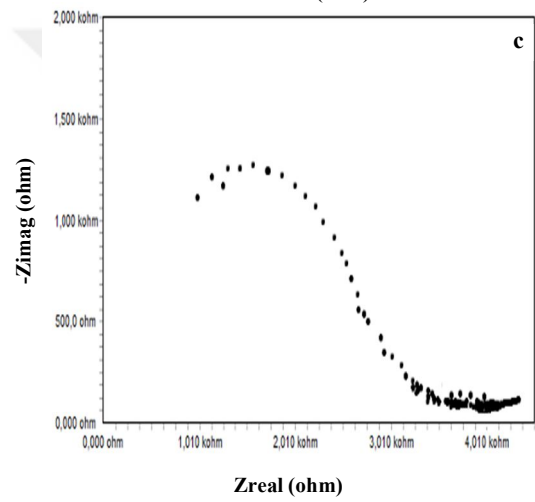
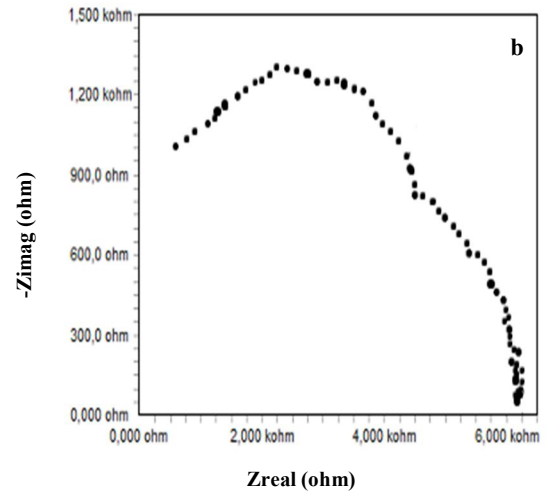
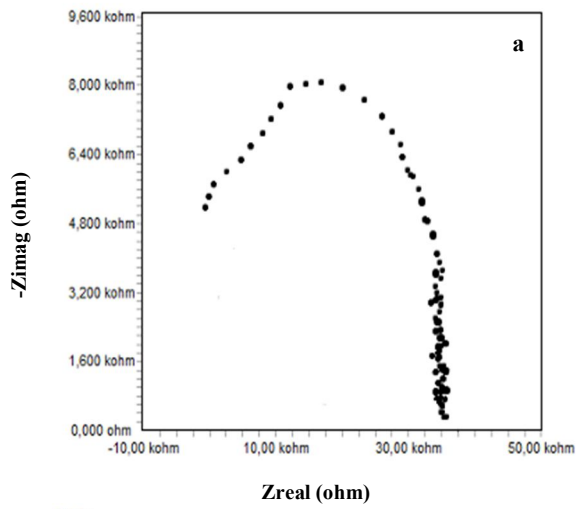
3.2.3.1. İnce Film *fcc*-SmSZ Örneklerinin Nyquist Yöntemi İle Empedans Ölçümlerinin Alınması ve Grafikselleştirilmesi

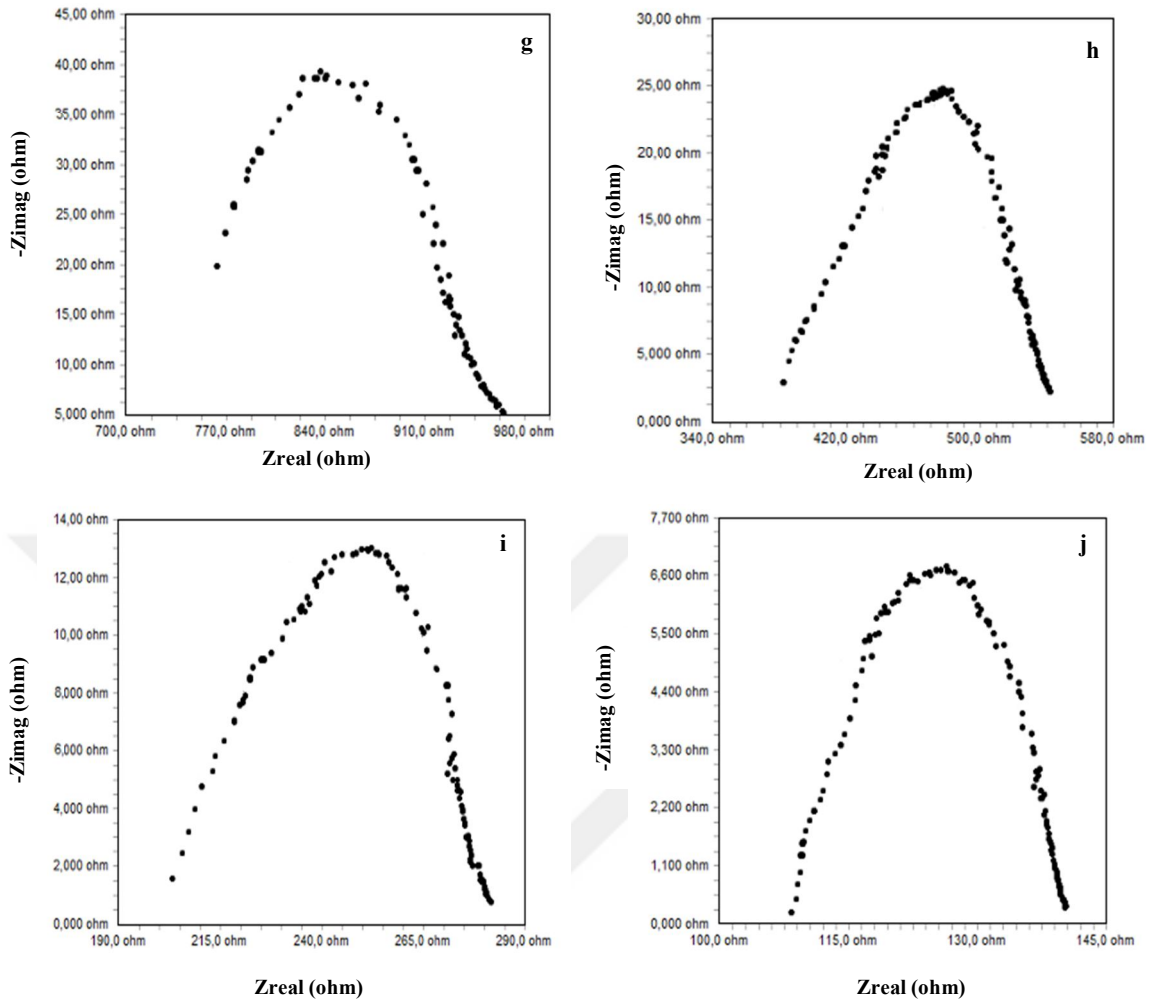
% 9-12 mol *fcc*-SmSZ ince film malzemeleri için ölçülen Nyquist empedans grafikleri Şekil 3.20-23'de görülmektedir. Şekil 3.20-23'de *fcc*-SmSZ malzemelerinin hava şartlarında sıcaklığa bağlı olarak değişim gösteren empedans eğrileri görülmektedir. Şekil 3.24'de ise 11-SmSZ ince film malzemesinin oksijen gazı ortamında sıcaklığa bağlı olarak Nyquist empedans eğrileri görülmektedir. Nyquist empedans eğrileri sıcaklığa bağlı olarak değişim göstermektedir. Her bir ince film *fcc*-SmSZ malzemeleri için empedans eğrilerinin incelenmesi sonucunda direncin azaldığı belirlendi. Yani üretilen bütün *fcc*-SmSZ ince filmlerinin, sıcaklıkta ki artış ile birlikte oksijen iyonik iletkenliklerinin arttığı, buna karşılık ince film elektriksel dirençlerinin azaldığı gözlemlendi.



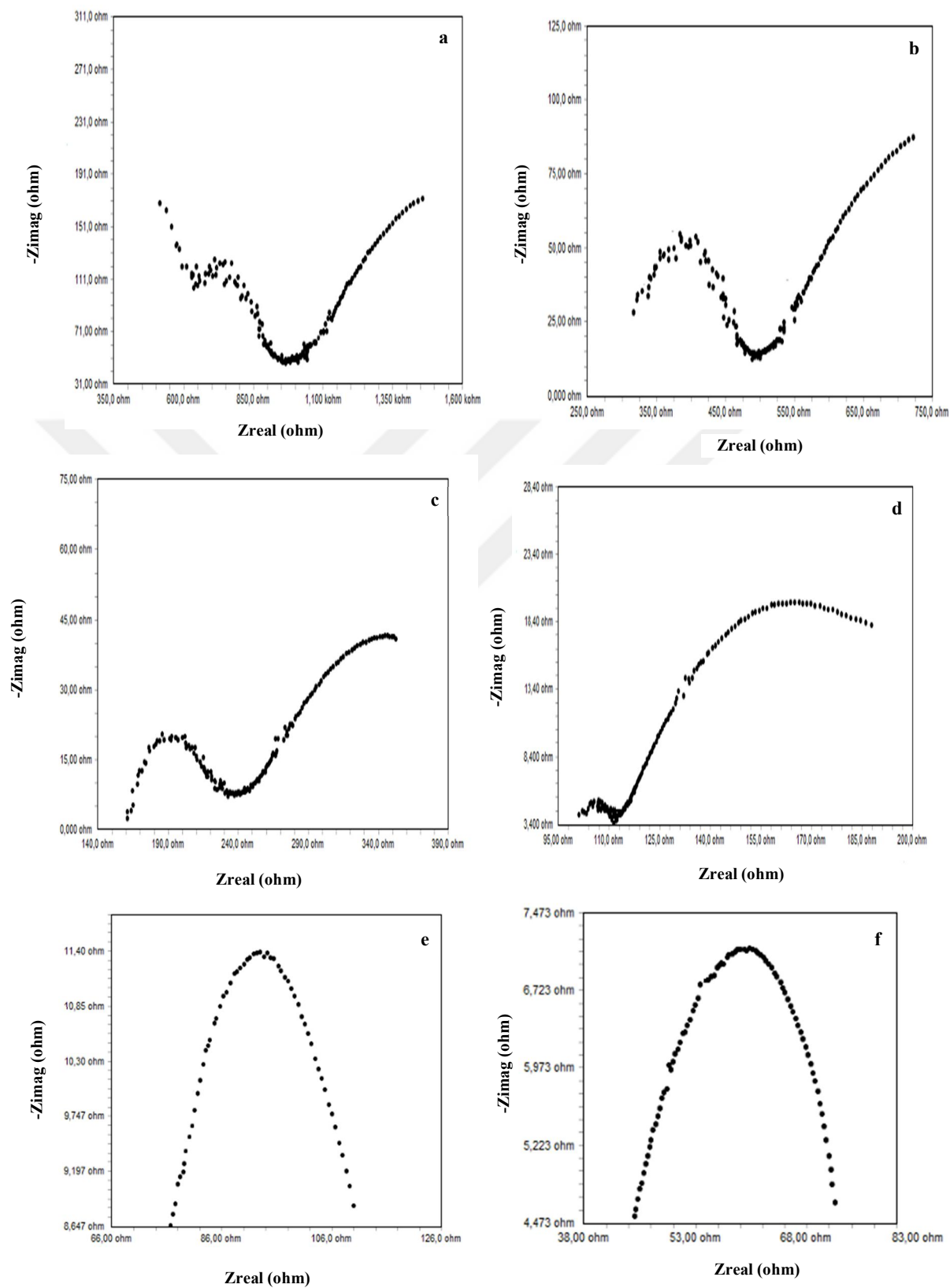


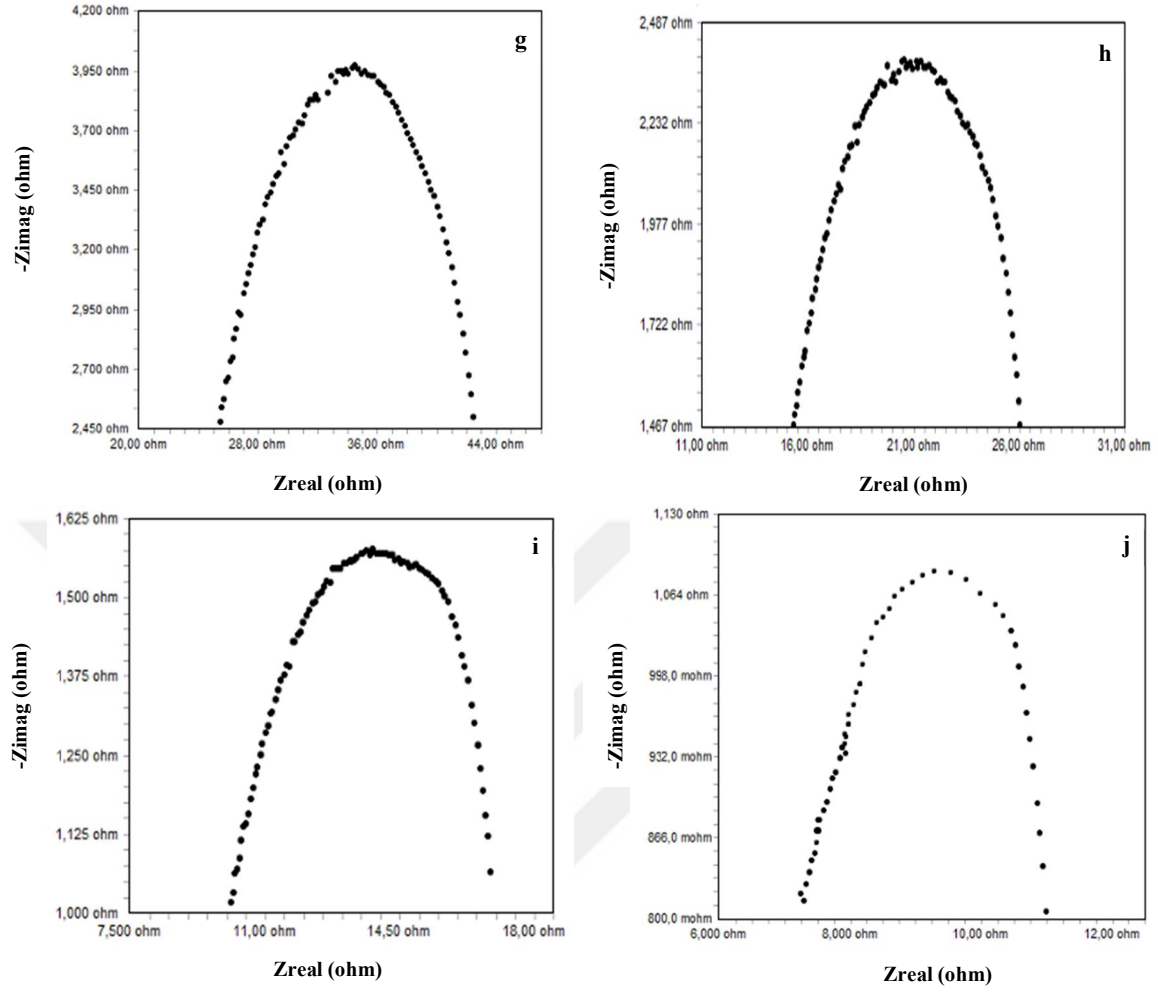
Şekil 3.20. 9-SmSZ ince tabaka örneğinin hava ortamında sıcaklığa bağlı empedans değişim grafikleri, a. 400 °C, b. 450 °C, c. 500 °C, d. 550 °C, e. 600 °C, f. 650 °C, g. 700 °C, h. 750 °C, i. 800 °C, j. 850 °C



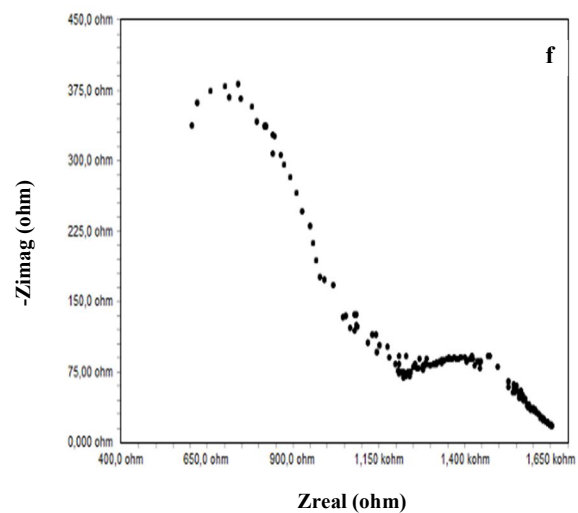
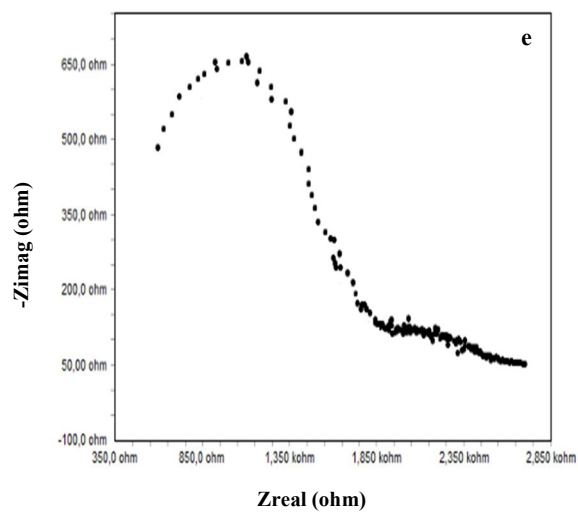
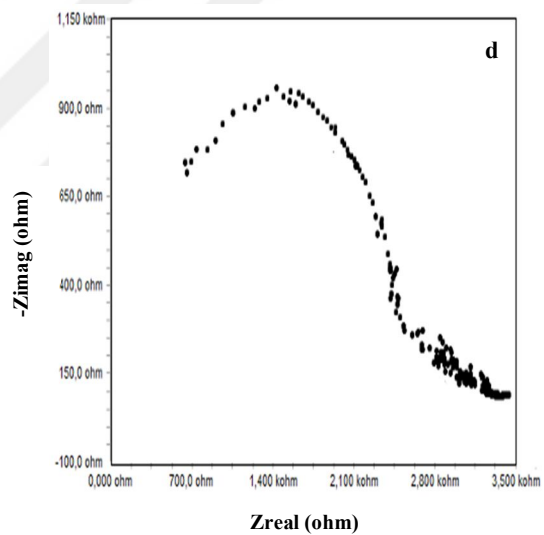
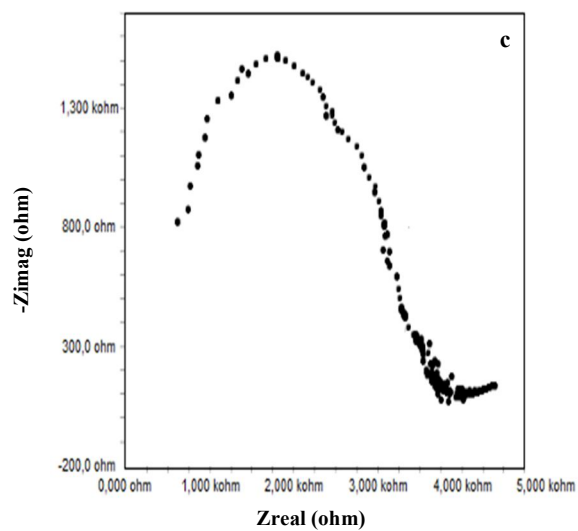
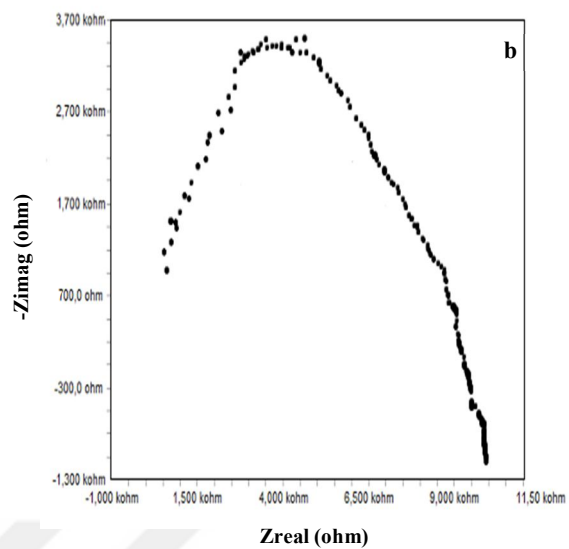
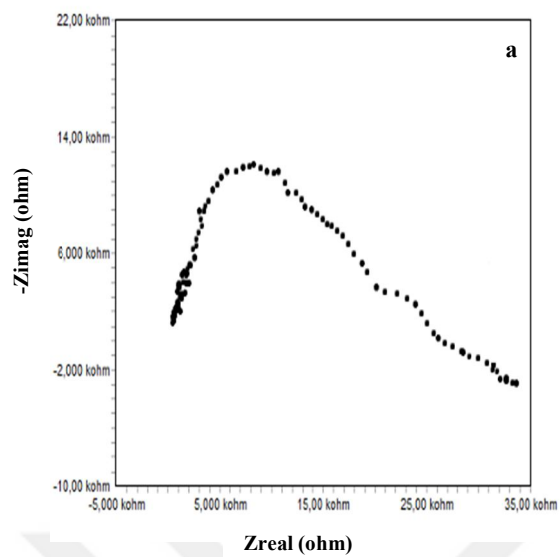


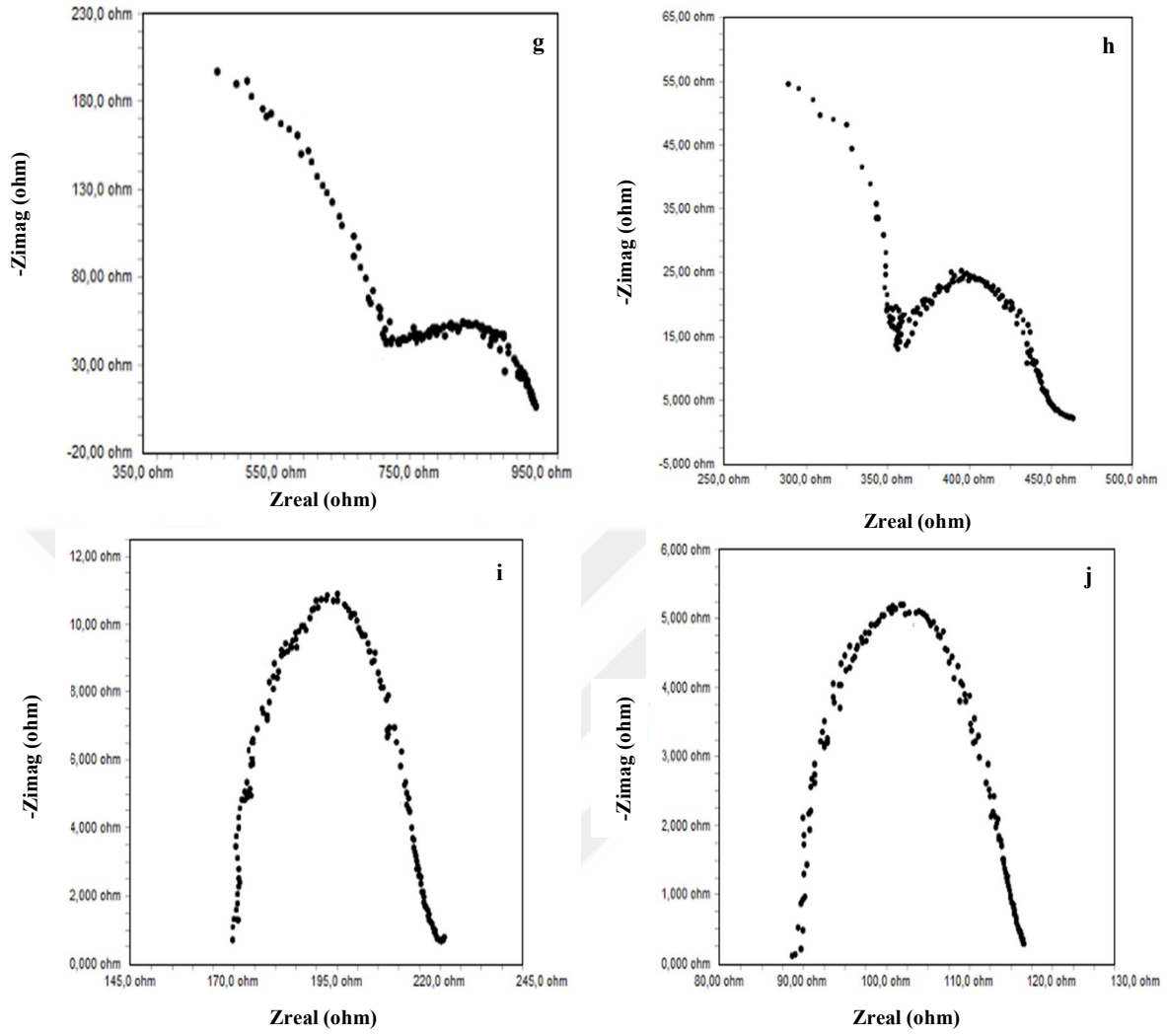
Şekil 3.21. 10-SmSZ ince tabaka örneğinin hava ortamında sıcaklığa bağlı empedans değişim grafikleri, a. 400 °C, b. 450 °C, c. 500 °C, d. 550 °C, e. 600 °C, f. 650 °C, g. 700 °C, h. 750 °C, i. 800 °C, j. 850 °C



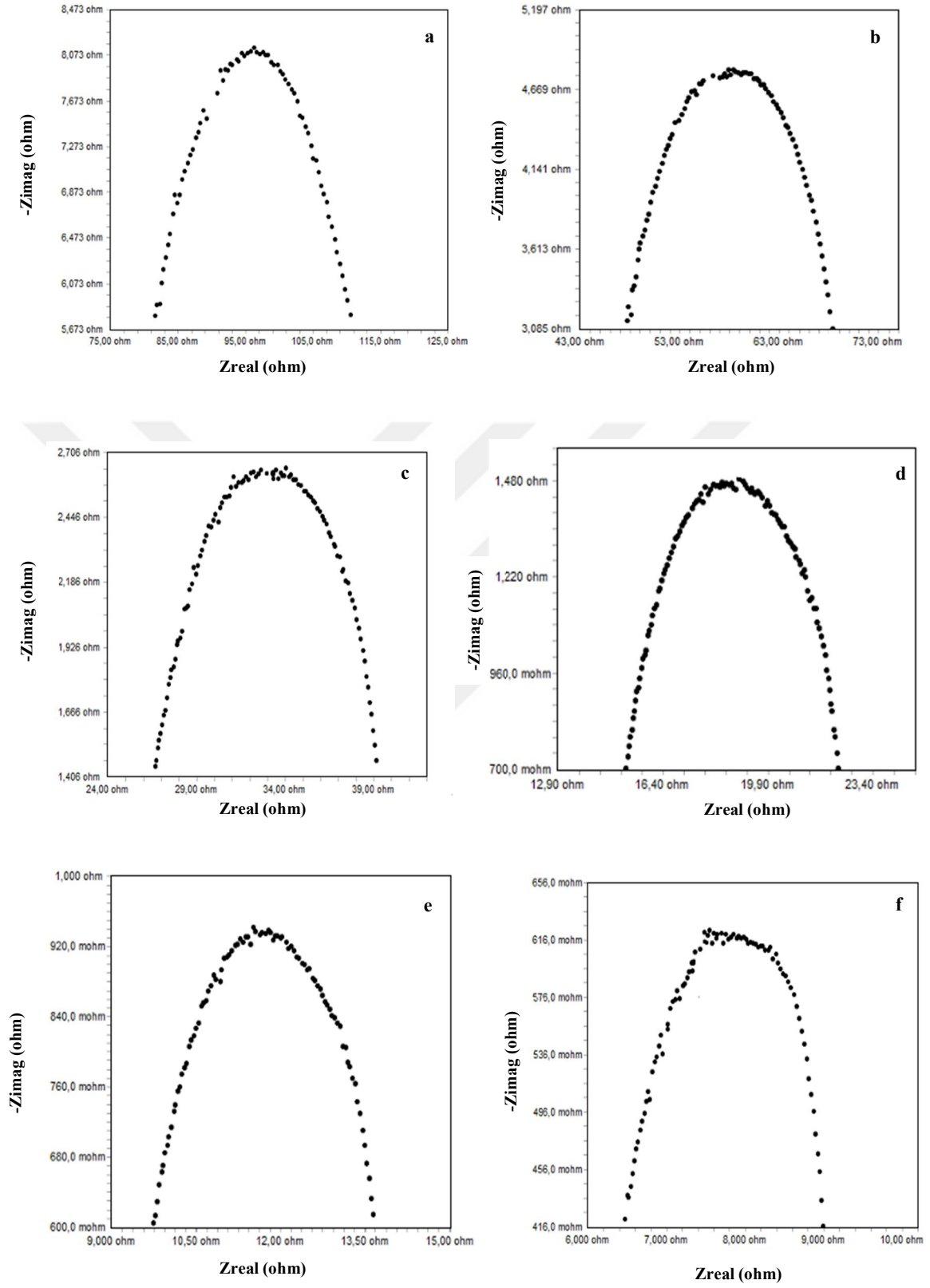


Şekil 3.22. 11-SmSZ ince tabaka örneğinin hava ortamında sıcaklığa bağlı empedans değişim grafikleri, a. 400 °C, b. 450 °C, c. 500 °C, d. 550 °C, e. 600 °C, f. 650 °C, g. 700 °C, h. 750 °C, i. 800 °C, j. 850 °C





Şekil 3.23. 12-SmSZ ince tabaka örneğinin hava ortamında sıcaklığa bağlı empedans değişim grafikleri, a. 400 °C, b. 450 °C, c. 500 °C, d. 550 °C, e. 600 °C, f. 650 °C, g. 700 °C, h. 750 °C, i. 800 °C, j. 850 °C



Şekil 3.24. 11-SmSZ ince tabaka örneğinin oksijen gazı ortamında sıcaklığa bağlı empedans değişim grafikleri, a. 600 °C b. 650 °C c. 700 °C d. 750 °C e. 800 °C f. 850 °C

Şekil 3.20-23’ de görülmekte olan empedans ölçüm grafikleri sırasıyla *fcc* tipi 9, 10, 11, 12-SmSZ ince tabaka örnekleri için ölçüme başlanılan 400 °C sıcaklıktan itibaren (hava ortamında) görülen ilk yarım daire *fcc*-SmSZ kristal tanecikleri boyunca gerçekleşen O^{2-} iyonu transfer direncini belirtmektedir. İnce tabaka malzemeleri için sıcaklığın arttırılmasıyla sırasıyla ~800, 750, 600, 800 °C’de hava ve oksijen gazı ortamlarında alınan empedans ölçümleri sonucu ikinci bir yarım daire meydana gelmektedir. Oluşumunu tamamlayan bu ikinci yarım daire tanecikler arası O^{2-} iyonu transfer direncini belirtmektedir. Her bir *fcc*-SmSZ ince tabaka örnekleri için sıcaklığın artması ile dirençlerde düşmeler olduğu ve düşük sıcaklıklarda tanecik ara yüzey direnci tanecik iç direncine göre daha yüksek olduğu belirlendi. Aynı şekilde sıcaklık artışıyla tanecikler arası iç direncinin, tanecik ara yüzey direncinden daha yüksek olduğu Nyquist empedans eğrilerinden gözlemlendi. Böylelikle sıcaklığın artması ile dirençte azalma ve iletkenlikte yükselme olduğu gözlemlendi. Sıcaklık artışı ile tanecik ara yüzey direncindeki azalmanın daha fazla olması nedeniyle ayrılmış olarak görülen yarım dairelerin *fcc*-SmSZ örnekleri için 600-800°C aralığında birleşerek tek bir yarım daire haline geldiği görülmektedir. *fcc*-SmSZ örnekleri için değişen katkı konsantrasyonlarında empedans grafiklerinde görülen farklılıkların nedeni O^{2-} iyonik elektriksel iletkenliği üzerinde oldukça yüksek etkiye sahip olduğu bilinen grain bağlanmaları ve grain keskinliklerinde meydana gelen iyonik transfer mekanizmalarıdır. Diğer bir ifade ile grain bağlanmalarında meydana gelen artış sonucu direnç azalmakta ve iyonik iletkenlikte artış meydana gelmektedir. Buna bağlı olarakta, *fcc*-SmSZ örnekleri için empedans grafiklerinde tanecikler arası O^{2-} iyonu transfer direnci farklı sıcaklıklarda oluşmakta ve O^{2-} iyonu transfer dirençlerini ifade eden yarım daireler birleşerek tek yarım daire şeklinde farklı sıcaklıklarda kapanmaktadır.

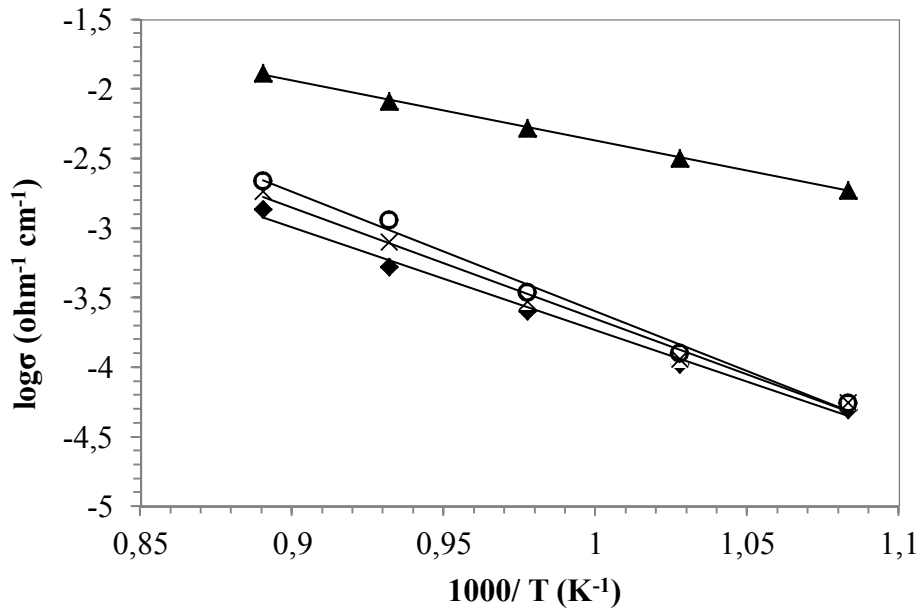
Şekil 3.22, 24’de ise 11-SmSZ örneğinin hava ortamında ve oksijen gazı ortamında alınan empedans ölçüm grafikleri görülmektedir. Oksijen gazı ortamında alınan empedans ölçümü sonrasında belirlenen direncin, hava ortamında belirlenen dirence göre daha da düştüğü ve iletkenliğin de paralel olarak yükseldiği belirlendi. Dirençlerin oksijen gazı ortamında alınan empedans ölçümleri sonucunda daha düşük düzeyde olması, diğer *fcc*-SmSZ ince tabaka örnekleri için de gözlenmiştir. Ölçüm sonuçları doğrultusunda hem hava ortamında hem de oksijen gazı ortamında elde edilen empedans verileri doğrultusunda, 11-SmSZ örneğinin elektriksel iletkenliğinin en yüksek olduğu bulundu.

3.2.3.2. *fcc*-SmSZ İnce Tabaka Örneklerinin Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonuçlarının Hesaplanması ve Değerlendirilmesi

Üretimleri gerçekleştirilen *fcc*-SmSZ ince film/tabaka malzemelerinin Nyquist empedans eğrilerinin, ZrO₂ içerisine dope edilen Sm₂O₃ konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı (400-850 °C aralığında) elektriksel iletkenlik değişimleri incelenerek hesaplamaları yapıldı. Empedans ölçüm sonuçlarından elde edilen Nyquist eğrilerinden elektriksel iletkenliklerin hesaplanması için 600 °C'den sonra gözlenen tek yarım dairelerdeki ilk ve son dirençlerin farkları hesaplandı. Elektriksel iletkenlik hesaplaması için kullanılan eşitlik aşağıda verilmiştir:

$$\sigma = \frac{1}{R} \times \frac{t}{S}$$

Yukarıdaki eşitlikte yer alan σ (ohm⁻¹cm⁻¹) iletkenliği, t ince tabaka katı elektrolitinin kalınlığını (cm), R (ohm) direnci ve S ise yüzey alanını (1 cm²) ifade etmektedir. Eşitliğin kullanılmasıyla hesaplanan iletkenliklerin (σ) grafiksel olarak gösteriminde; sıcaklık ile iletkenlikler arasında doğrusal bir ilişki kurulabilmesi için log σ değerleri ile 650-850 °C sıcaklık aralığında 1000x(1/T) değerleri hesaplandı. Dört farklı katkı konsantrasyonuna sahip *fcc*-SmSZ ince filmlerinin elektriksel iletkenliklerinin sıcaklığa bağlı değişimleri Şekil 3.25'de görülmektedir.



Şekil 3.25. *fcc*-SmSZ tipi ince tabakaların hava ortamında sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik değişimleri ◆:9-SmSZ, X:10-SmSZ, ▲:11-SmSZ, ○:12-SmSZ

Şekilde görüldüğü gibi tüm *fcc*-SmSZ ince film malzemeleri için sıcaklık artışı ile birlikte elektriksel iletkenliklerin arttığı anlaşılmaktadır. En yüksek iletkenlik düzeyin 850 °C’de, 11-SmSZ sistemi için 0.013 ohm⁻¹cm⁻¹ değerinde olduğu belirlendi. Diğer taraftan, *fcc*-SmSZ katı elektrolitleri için logσ-(1000/T) ilişkisinin doğrusal değişim niteliğinde olduğu da gözlenmektedir. Gözlenen lineer değişimden dolayı, *fcc*-SmSZ sistemlerinin Arrhenius tipi elektriksel iletkenlik davranışı gösterdikleri sonucuna varıldı. Arrhenius eşitliği;

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left(- \frac{E_a}{kT} \right)$$

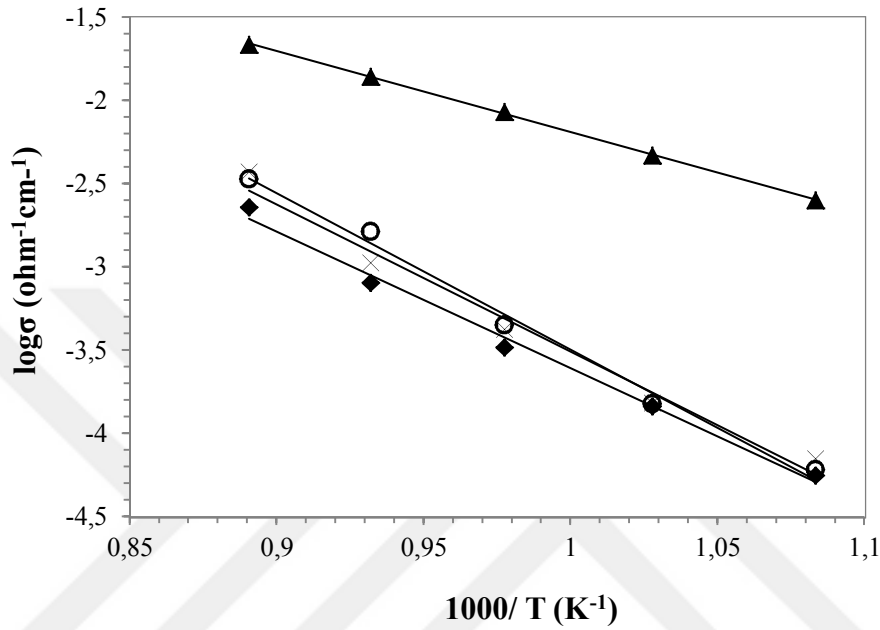
şeklinde olup, σ gözlenen toplam elektriksel iletkenliği, σ₀ ön-üstel faktörü, E_a aktivasyon enerjisini, k Boltzmann sabitini ve T ise mutlak sıcaklığı ifade etmektedir. Buna göre, sıcaklık etkisiyle safsızlık katkılanmış ZrO₂ katı elektrolitlerin kristal örgüsünde var olan O²⁻ boşluklarına doğru hareket ederek elektriksel yükün taşınmasını sağlamaktadır. Kristal örgüdeki yük taşıyıcıları (mobil tanecikleri) O²⁻ iyonları olup, O²⁻ iyonlarının mobilitelerine bağlı elektriksel iletkenlik;

$$\sigma = 2n \left| e^- \right| \mu_{O^{2-}}$$

formülize edilir [85]. Formüldeki, n yük taşıyıcı sayısına (konsantrasyonuna), e⁻ elektron yüküne ve μ_{O²⁻} ise O²⁻ iyonlarının mobilitesine karşılık gelmektedir. Sıcaklıkta ki artışın oksijen iyonlarının hareket hızlarını (mobilitelerini) arttırması nedeniyle elektriksel iletkenliklerde artan sıcaklıkla beraber bir artış gözlenmektedir. Arrhenius eşitliğinde verilen E_a aktivasyon enerjisi O²⁻ iyonlarının örgü içerisinde harekete başlamaları ve en yakınlarında O²⁻ örgü boşluklarına transfer olmaları için gerekli olan minimum enerji miktarına karşılık gelmektedir. Yani oksijen iyonlarının katyonik elektrostatik çekim etkilerinden kurtulup serbest hale gelmeleri (E_b enerjisi, bağlanma enerjisi) ve en yakınındaki O²⁻ düzlemler arası tetrahedral örgü boşluklarına atlayarak (hopping mekanizması) geçiş yapabilmeleri için gerekli olan enerjiye (E_m enerjisi, migration aktivasyon enerjisi) karşılık gelmektedir.

Öte yandan, ince tabaka olarak üretimleri gerçekleştirilen katı elektrolitler için 400-850 °C sıcaklık aralığında 50 °C’lik sıcaklık artışı ile 600 °C’den itibaren 50, 75, 100, 125 ve 150 mL/dakika oksijen gaz akış atmosferinde empedans ölçümleri de yapıldı. Empedans ölçümleri sonucunda hesaplanan *fcc*-SmSZ ince tabaka elektriksel

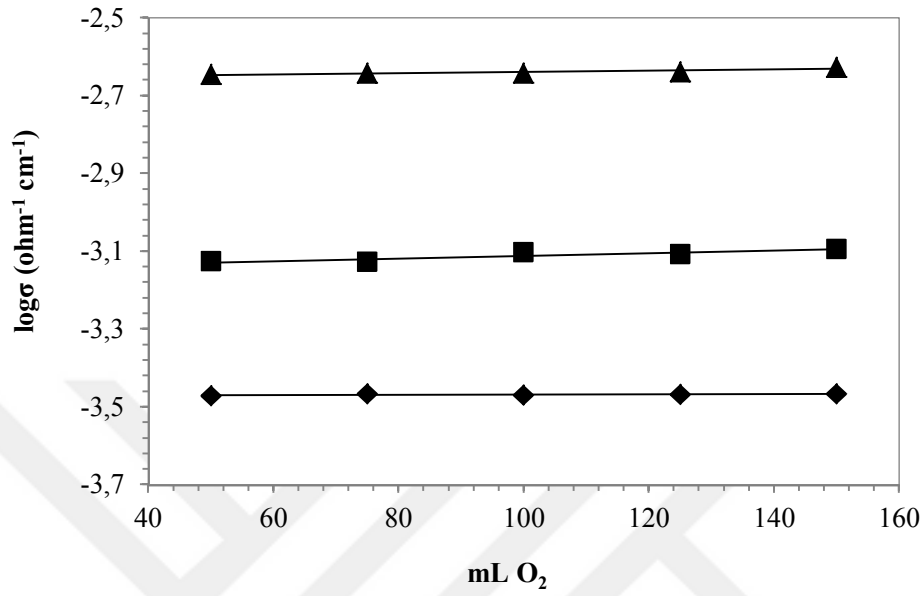
iletkenliklerinin 150 mL/dakika O₂ gaz akış hızında en yüksek değerlere sahip oldukları gözlemlendi. Şekil 3.26'de 150 mL/dakika oksijen gaz akış hızında gözlenen elektriksel iletkenlik değişimleri görülmektedir.



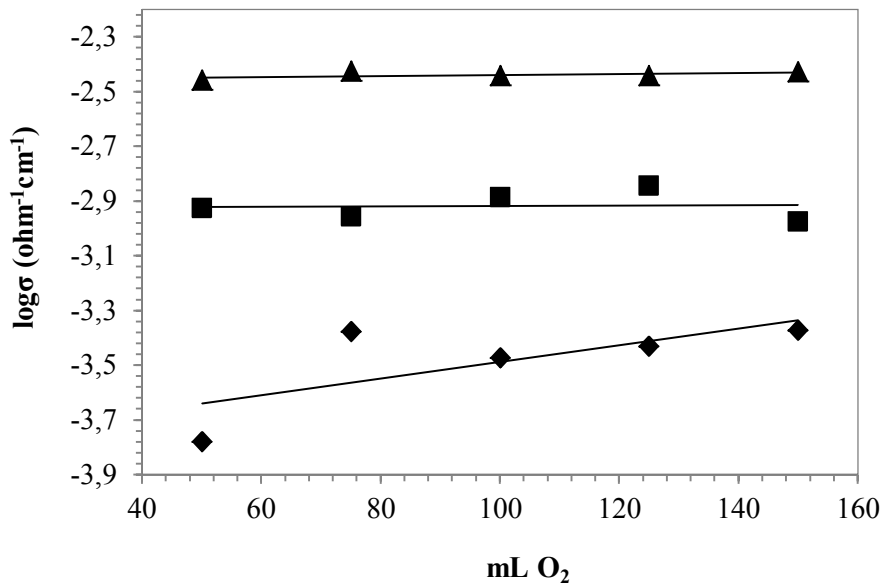
Şekil 3.26. 150 mL/dakika oksijen gazı akış hızı atmosferinde *fcc*-SmSZ tipi ince tabakaların sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik değişimleri ◆:9-SmSZ, X:10-SmSZ, ▲:11-SmSZ, ○:12-SmSZ

Grafiksel değişimler incelendiğinde, O₂ dinamik gaz atmosferinde sıcaklık artışı ile birlikte, daha öncede açıklandığı üzere O²⁻ iyonlarının mobilitelerinin artışıyla birlikte her bir sistemin iletkenlik düzeylerin de artış görülmektedir. 150 mL/dakika oksijen gazı akış hızı ve 850 °C sıcaklıkta en yüksek elektriksel iletkenlik düzeyi 11-SmSZ sistemi için 0.0218 ohm⁻¹cm⁻¹ olarak belirlendi. Diğer örneklerde 12-SmSZ sistemi için 0.0034 ohm⁻¹cm⁻¹ olarak gözlenirken, 10 ve 9-SmSZ sistemleri için sırasıyla 0.0037 ve 0.0023 ohm⁻¹cm⁻¹ olarak gözlemlendi. Gözlenen iletkenlik değerleri dikkate alındığında, O₂ atmosferinde gözlenen iletkenlik düzeylerinin hava ortamındaki düzeylerine göre ~10 kat daha fazla olduğu belirlendi. Bu durum sentezlenen ince tabaka örneklerinin özellikle 800 °C'den itibaren baskın olarak O²⁻ iyonik elektriksel iletkenlik tipine sahip olabileceklerine işaret etmektedir. Öngörülen elektriksel iletkenlik tipi şekil 3.27, 28, 29 30'da farklı sıcaklıklarda ve oksijen gaz akışı hızına (50, 75, 100, 125 ve 150

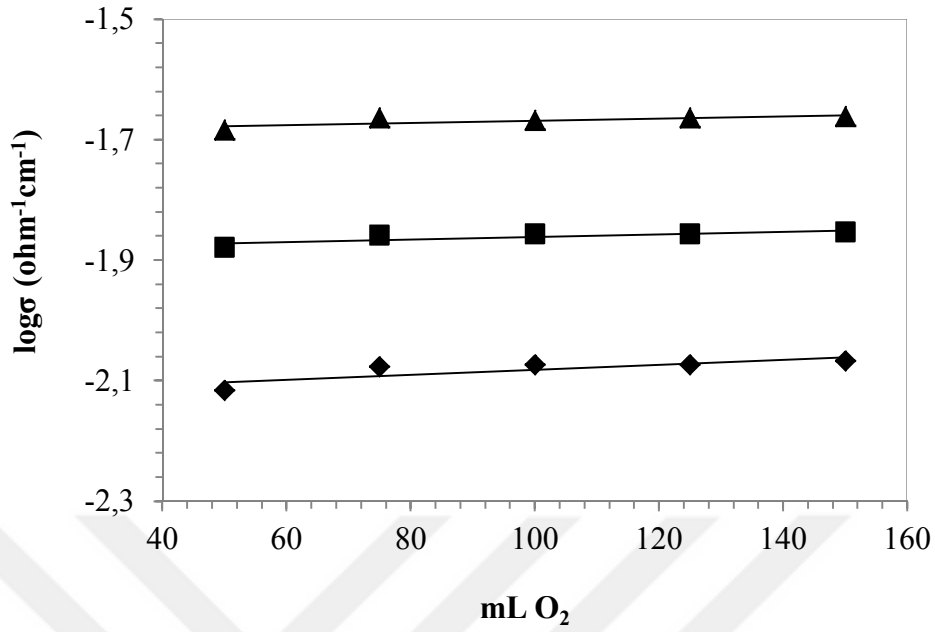
mL/dakika) bağı olarak gözlenen elektriksel iletkenlik grafiklerinden daha net olarak anlaşılmaktadır.



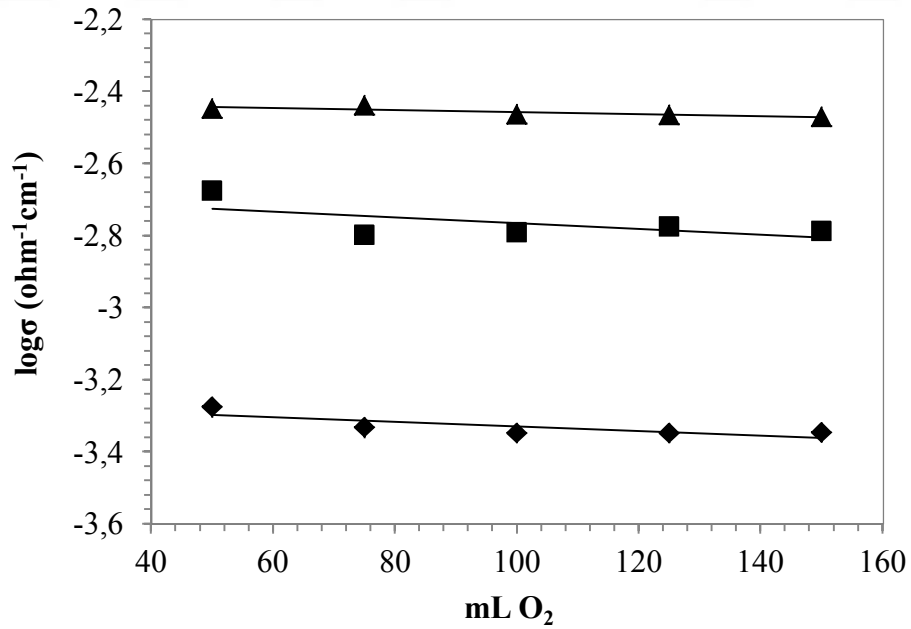
Şekil 3.27. 9-SmSZ ince filminin O₂ gaz akış hızına bağlı elektriksel iletkenlik değişimi (◆ : 750 °C, ■ : 800 °C, ▲ : 850 °C)



Şekil 3.28. 10-SmSZ ince filminin O₂ gaz akış hızına bağlı elektriksel iletkenlik değişimi (◆ : 750 °C, ■ : 800 °C, ▲ : 850 °C)

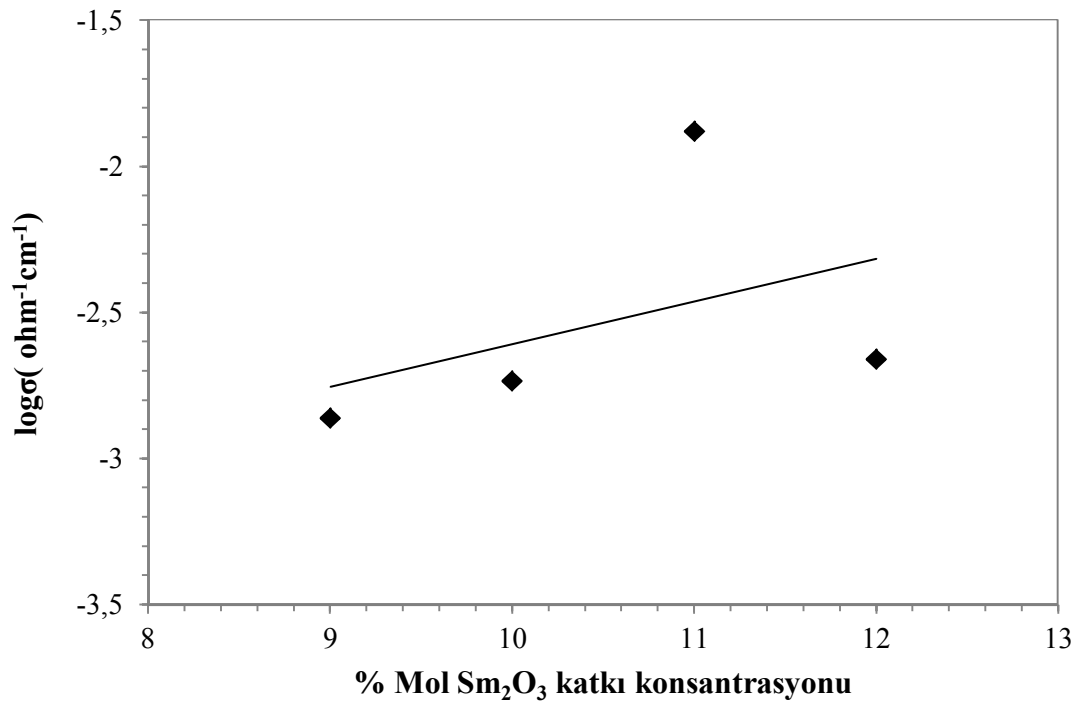


Şekil 3.29. 11-SmSZ ince filminin O₂ gaz akış hızına bağlı elektriksel iletkenlik değişimi (♦ : 750 °C, ■ : 800 °C, ▲ : 850 °C)

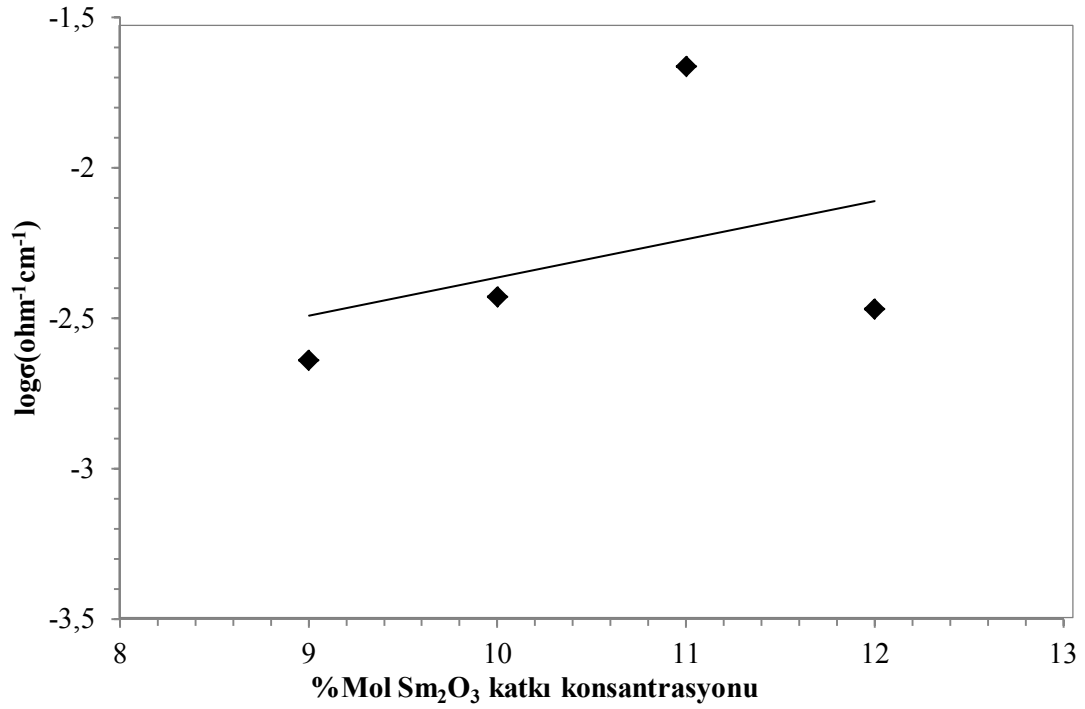


Şekil 3.30. 12-SmSZ ince filminin O₂ gaz akış hızına bağlı elektriksel iletkenlik değişimi (♦ : 750 °C, ■ : 800 °C, ▲ : 850 °C)

Şekil 3.27-30’da verilen grafiksel değişimler incelendiğinde her ince tabaka örneği için O_2 gaz akış hızı arttıkça, genel olarak ve çok az oranlarda elektriksel iletkenliklerde artış gözlenmektedir. Bu gözlem üretilen ince filmlerin oksijen anyonik tipi elektriksel iletkenlik özelliğine sahip olduklarını göstermektedir. Ayrıca, en yüksek iletkenlik düzeyinin $0.0218 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (11-SmSZ sistemi için) civarında olması, ince tabakaların aynı zamanda katı elektrolit niteliğinde olduklarına ve bu yüzden de katı oksit yakıt hücrelerinde (SOFC) kullanılabilir özellikte olduklarını göstermektedir.



Şekil 3.31. *fcc*-SmSZ tipi katı elektrolitlerin elektriksel iletkenliklerinin 850 °C’de hava ortamında Sm_2O_3 katkı konsantrasyonuna bağlı değişimi



Şekil 3.32. *fcc*-SmSZ tipi katı elektrolitlerin elektriksel iletkenliklerinin 850 °C’ de 150 mL O₂ dinamik ortamında Sm₂O₃ katkı konsantrasyonuna bağlı değişimi

850°C’ de Sm₂O₃ katkı konsantrasyonuna bağlı hava ve 150 mL O₂ akış hızı atmosferlerinde gözlenen iletkenlik değişimleri Şekil 3.31 ve 32’de verilen grafiklerde görülmektedir. Her iki şekilde görülen grafiksel değişimlere bakıldığında katkı konsantrasyonu arttıkça iletkenlikler de artış görülmektedir. Artışın neden/nedenleri aşağıda verilen kısımda tartışılmıştır.

Tablo 3.1. Oksijen gazı ve hava atmosferlerinde *fcc*-SmSZ tipi katı elektrolitlerde gözlenen en yüksek elektriksel iletkenlik değerleri (850 °C için)

Katı Elektrolit Tipi	Hava Ortamı	Oksijen Ortamı (150 mL/dak)
9-SmSZ	0.0014 ohm ⁻¹ cm ⁻¹	0.0023 ohm ⁻¹ cm ⁻¹
10-SmSZ	0.0018 ohm ⁻¹ cm ⁻¹	0.0037 ohm ⁻¹ cm ⁻¹
11-SmSZ	0.0130 ohm ⁻¹ cm ⁻¹	0.0218 ohm⁻¹cm⁻¹
12-SmSZ	0.0021 ohm ⁻¹ cm ⁻¹	0.0034 ohm ⁻¹ cm ⁻¹

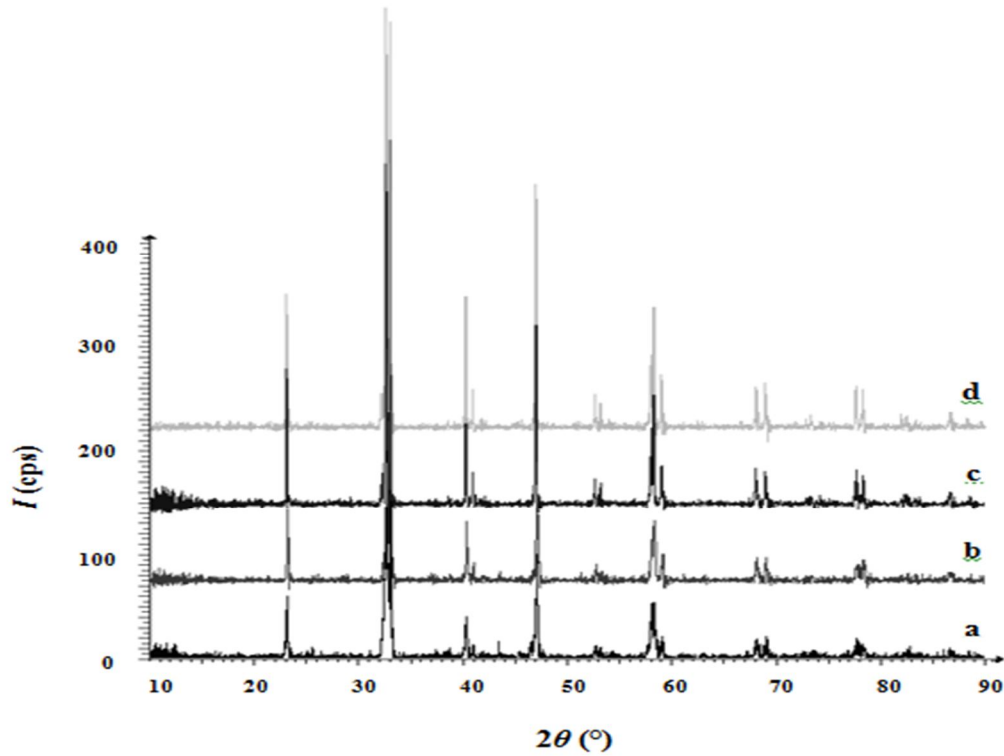
Tablo 3.1’de ise 850 °C sıcaklıkta her bir katı elektrolit sistemi için 150 mL O₂ akış hızı atmosferinde ve hava ortamında gözlenen en yüksek elektriksel iletkenlik değerleri verilmiştir. Yukarıda verilen şekillerdeki grafiksel değişimler ve tablodaki veriler

incelendiğinde, katkı konsantrasyonuna bağlı olarak elektriksel iletkenlik düzeyinin % 11 mol Sm_2O_3 katkı konsantrasyonuna kadar artış gösterdiği, sonrasında ise azalma eğilimi gösterdiği anlaşılmaktadır. İletkenlik düzeylerinde gözlenen artışın, daha öncede tartışıldığı üzere katkı konsantrasyonunun artışı ile birlikte, kristal örgüde bulunan Zr^{4+} katyonları ile yer değiştiren Sm^{3+} iyonlarının sayısının artmasına bağlı olarak örgüde oluşan O^{2-} anyonik boşlukların artması ile ilişkili olduğu sonucuna varıldı. *fcc* tipi kristal örgüde oluşan ve katkı konsantrasyonu ile düzlemler arası O^{2-} boşluklarının sayısının artışı sonuç olarak O^{2-} iyonik elektriksel düzeyini artırıcı yönde etki yapmış olabileceği sonucuna varıldı. Öte yandan yine daha önce belirtildiği gibi kristalografik özellikler yanında mikro yapısal özellikler de mikro yapı- O^{2-} transfer mekanizmasından dolayı iletkenlik düzeylerini etkileyebilmektedir. Özellikle porözlüğün yüksek, buna karşın tanecik boyutlarının küçük olmasının oksijen iyonik iletkenlik düzeyini düşürücü yönde etkilediği konu ile ilgili literatür çalışmalarında yaygın olarak bilinmektedir. Daha önceden verilen SEM serbest dış yüzey görüntüleri (Şekil 3.18) tekrar incelendiğinde genel olarak safsızlık miktarı ile birlikte gözlenen porözlükler ve tanecik boyutlarında artış göstermektedir. Porözlüklerdeki artışa rağmen % 11 mol doping konsantrasyonuna kadar, iletkenlik düzeylerinde artış gözlenmesinin nedeninin tanecik boyutu ve O^{2-} iyonik örgü boşluğu sayısı artışlarının diğer mikro yapısal özelliklere (porözlük artışı, tanecik dağılımı homojenliğinin ve densifikasyonun düşmesi v.s.) baskın (dominant) kaynaklı olabileceği sonucuna varıldı. Gözlenen iletkenliklerin literatür verilerine göre kabul edilebilir düzeylerde olmaları nedeniyle üretilen *fcc*-SmSZ ince tabakalarının SOFC uygulanmasında katı elektrolit olarak bileşeni olarak kullanılabilecekleri belirlendi. En yüksek ve en düşük iletkenlik düzeylerine sahip olmaları nedeni ile de 11 ve 9-SmSZ katı elektrolit sistemlerinin SOFC üretiminde kullanımları öncelikli olarak planlandı.

3.3. 0.4-LNF Katot Elektrotu XRD Ölçüm Sonuçları

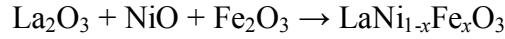
Tez çalışması kapsamında üretimleri gerçekleştirilen SOFC sistemlerinin önemli bileşenlerinden biride katot elektrotudur. Tez çalışmasında katot elektrotu olarak kullanılan 0.4-LNF tipi toz malzeme, daha önceden araştırma grubumuzca TÜBİTAK projesi (Proje No: 108T377) kapsamında yapılan deneysel yöntem ve verilerine göre yeniden çoğaltılarak üretildi [81]. Sentezi gerçekleştirilen 0.4-LNF toz katot

malzemenin 1200, 1250, 1300 ve 1350 °C 12 saatlik ısıt işlemler sonrasında 0.5 gram numuneler alınarak XRD ölçümleri yapıldı. XRD ölçüm sonuçlarının literatürde yer alan XRD toz desenleri (Şekil 3.33) ile karşılaştırması yapılarak, katot elektrotu olarak kullanılması planlanan LNF tipi perovskit yapının oluşup oluşmadığı kontrol edildi.



Şekil 3.33. 0.4-LNF örneğinin ölçülen bazı XRD toz desenleri, a. 1200°C’de 12 saat, b. 1250°C’de 12 saat, c. 1300°C’de 12 saat, d. 1350°C’de 12 saat ısıt işlem sonrası

Şekil 3.33’da farklı sıcaklıklarda XRD ölçümleri alınan $x=0.4$ LNF örneğinin, 1200 ve 1250 °C 12 saatlik ısıt işlemler sonrasında elde edilen XRD toz desenlerinde perovskit yapının oluşmadığı, 1300 °C 12 saatlik ısıt işlem sonrasında tek fazlı perovskit yapının yeni oluşmaya başladığı ve 1350 °C’de ise tek fazlı perovskit yapının oluştuğu belirlendi. 1350 °C 12 saatlik ısıt işlem sonrasında tek fazlı olarak elde edilen perovskit yapının, ölçülen XRD toz desenindeki difraksiyon piklerinin tamamının hekzagonal örgü tipinde indislemeleri yapıldı. Yapılan indislemeler sonucunda birim hücre parametreleri; $a=b=5.5124$ Å, $c=6.6234$ Å olarak hesaplandı. Bulunan verilerin literatürde var olan veriler ($a=b=5.5118$ Å, $c=6.6281$ Å) uyumlu olduğu gözlemlendi [81]. Buna göre; $x=0.4$ toz LNF toz örneğinin 1350 °C’de 12 saatlik ısıt işlem sonrasında aşağıdaki kimyasal reaksiyona uygun olarak perovskit yapıya dönüştüğü belirlendi.



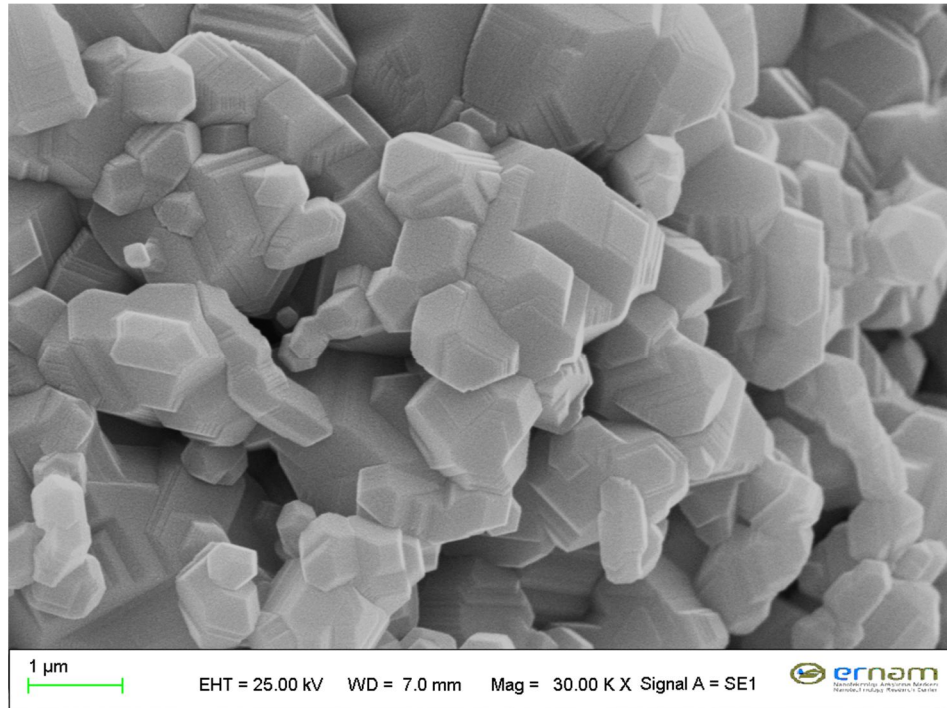
1300 °C'nin altında gerçekleşen ısıtıl işlem sıcaklıklarında toz malzemede yeterince tanecik difüzyon hızı sağlanamadığı için yukarıdaki reaksiyonun tam olarak gerçekleşemediği ve bunun sonucunda tek fazlı perovskit yapının oluşamadığı sonucuna varıldı.

3.4. ZrO₂/NiO Kompozit Anot Elektrotu

Araştırma grubumuzca bugüne kadar yapılan SOFC performansına yönelik iyileştirme araştırma çalışmaları neticesinde, anot elektrotu olarak NiO bileşiğinin kullanımının SOFC enerji üretim verimini arttırıcı yönde etkilediği, güç yoğunluğu ölçümleri sonucunda belirlenmiştir. Bu doğrultuda yapılan tez çalışması kapsamında da anot elektrotu üretimi için NiO bileşiğinin kullanılması planlandı [85].

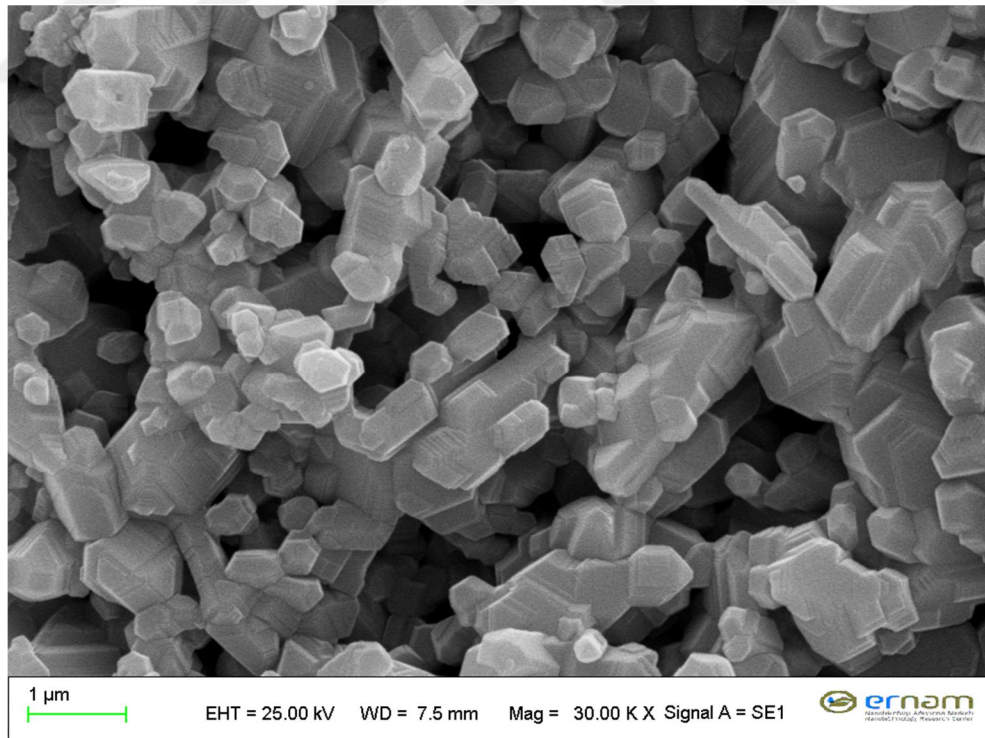
3.4.1. Anot Elektrotu İnce Tabakalarının SEM Ölçüm Sonuçları

Üretimleri gerçekleştirilen anot ince filmlerinin mikro yapısal özelliklerini incelemek amacıyla SEM serbest dış yüzey ölçümleri yapıldı (Şekil 3.34).



Şekil 3.34. 11-SmSZ ve NiO içeren (Hacimce; % 40:60) kompozit sistemine ait SEM serbest yüzey görüntüsü (1250 °C'de 24 saat ısıtıl işlem sonrası)

Şekil 3.34’ de verilen SEM görüntüleri incelendiğinde, NiO kompozit sisteminde tanecik dağılımlarındaki homojenliğin ve densifikasyonun yeterli düzeyde olduğu anlaşılmaktadır. Daha öncede belirtildiği gibi anot elektrotu, yüzeyine yakıtın (H_2 gazının) gönderildiği elektrottur. Gaz geçişinin (difüzyonunun) kolaylıkla sağlanabilmesi için elektrotun belli oranda porözlüğe sahip olması gerekmektedir. Diğer bir ifadeyle porözlüğün hiç olmaması yakıt hücresinin çok düşük performansla çalışmasına veya hiç enerji üretmemesine neden olmaktadır. Bu yüzden, sadece NiO bileşiğinden üretilen anot elektrotlarının mevcut yapısal özellikleriyle yakıt hücresi yapımında kullanılamayacakları sonucuna varıldı. Porözlüğü artırmak amacıyla saf NiO içeren anot malzemesi içerisine aktif karbon katılarak, porözlü yapı elde edilmeye çalışıldı. Bunun için anot kaplama çözeltisi içerisine aktif karbon eklendikten sonra, anot ince tabakası üretimi için yapılan deneysel işlemler tekrardan uygulandı. 1250 °C’de ham tabakaların sinterlenmesi sonrasında, porözlü yapıların oluştuğu, SEM ölçümleriyle belirlendi (Şekil 3.35).



Şekil 3.35. 11-SmSZ ve NiO içeren (Hacimce; % 40:60) kompozit sistemine ait SEM serbest yüzey görüntüsü (1250 °C’de 24 saat işlem uygulanmış ve 0.3 gram aktif karbon eklenmiş)

Deneysel çalışmalar sonrasında, özellikleri optimize edilmiş ve iyileştirilmiş olarak üretilen anot ince tabakalarının katı oksit yakıt hücresi yapımında kullanılabilir özelliklerde oldukları sonucuna varıldı. Aktif karbon eklenmesinin porözlüğün oluşumunu sağladığı gözlemlendi. Ancak sinterleme sonrasında anot tabakalarının, aktif karbon eklenmemiş tabakalara göre biraz kırılkan özellikte oldukları belirlendi. Bu durumun eklenen aktif karbon miktarının biraz fazla olmasından kaynaklanmış olabileceği göz önünde bulundurularak, 0.3 gram aktif karbon ilavesinin en uygun stokiometrik miktar olduğuna karar verildi. Yapılan tüm denemeler sonucunda; anot aktif tabaka için ise NiO+Katı Elektrolit bileşenlerinden oluşan kompozit malzemenin uygun olduğu, anot elektrotundan önce katı elektrolit yüzeyine anot aktif tabakanın kaplanması, sonrasında ise aktif karbon eklenmiş NiO bileşiğinin anot elektrotu olarak kullanılması uygun bulunmuştur.

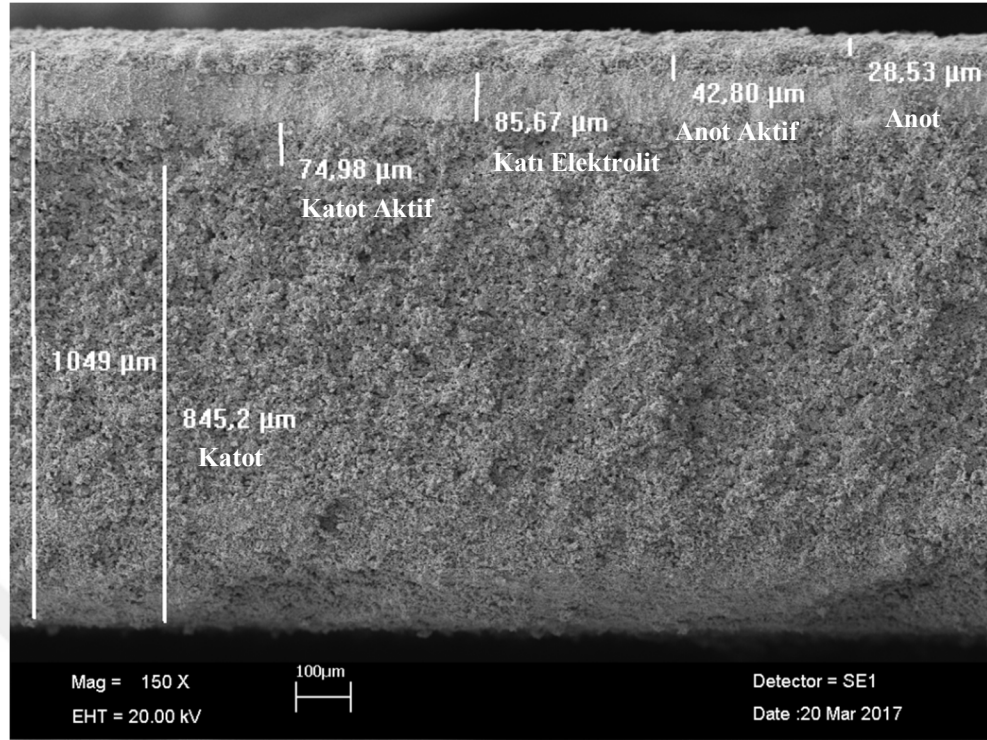
3.5. Katı Oksit Yakıt Hücreleri Performans Ölçüm Sonuçları

Performans ölçümlerinde ve SEM serbest dış yüzey ve kesit (ara) yüzey ölçümlerinde kullanılmak üzere her bir *fcc*-SmSZ katı elektrolitini içeren yakıt hücreleri üç paralel sayıda olacak şekilde (toplamda altı paralel sayıda) üretimleri gerçekleştirildi. SOFC uygulamalarında katı elektrolit tabakası olarak kullanılmalarına karar verilen 9 ve 11-SmSZ örnekleri ile ayrı ayrı beş bileşenli; “katot | katot aktif | katı elektrolit | anot aktif | anot” katı oksit yakıt hücreleri üretildi. Üretilen katı oksit yakıt hücrelerinin performans ölçümlerinin alınması için ikinci bölümde detaylı olarak anlatılan ölçüm düzeneği hazırlandı. Ölçümler; 400 °C’den başlanarak 850 °C’ye kadar, O₂ gaz 160 mL/dak ve H₂ 80 mL/dak gaz akış hızlarında yapıldı. Güç yoğunluğu ölçümlerinin, ölçüm esnasında kullanılan Ag tellerin 900 °C sıcaklığa kadar dayanıklı olması, hücre bileşenleri arasında istenmeyen etkileşimler, gaz sızmalarının ve termal parçalanmaların oluşma olasılıklarından dolayı maksimum ~850 °C civarına kadar yapılması öngörüldü.

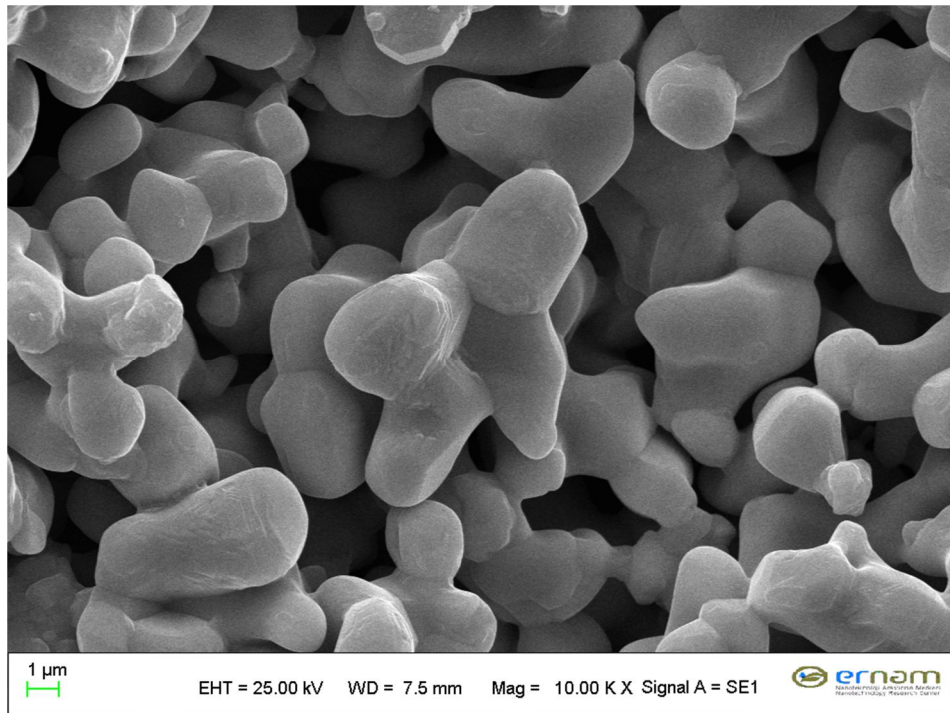
3.5.1. 11-SmSZ Tipi SOFC Sistemi

3.5.1.1. 11-SmSZ Tipi SOFC Sistemi SEM Ölçüm Sonuçları

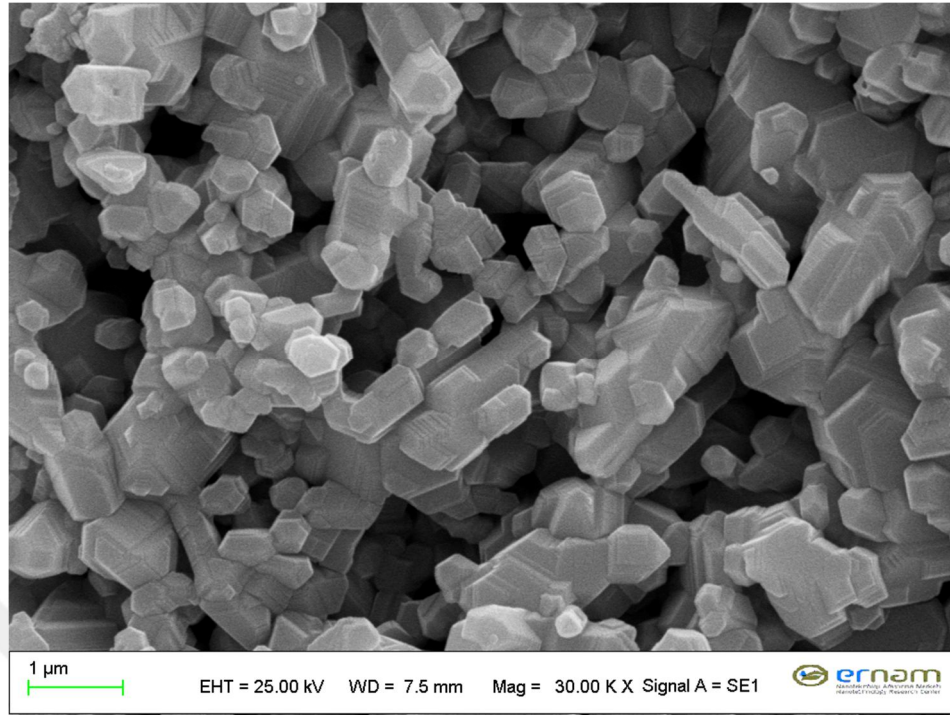
Beş bileşenli, katot destekli olarak üretimi gerçekleştirilen 11-SmSZ tipi yakıt hücresinin SEM kesit (ara) yüzey, katot ve anot tabakası dış serbest yüzey ölçümleri sonucu elde edilen görüntüler Şekil 3.36-38’de görülmektedir.



Şekil 3.36. Katot (LNF) | katot aktif (hacimce: % 50 11-SmSZ+% 50LNF) | katı elektrolit (11-SmSZ) | anot aktif (hacimce: % 60NiO+% 40 11-SmSZ+ 0.3 g aktif karbon)| anot (NiO+0.3 g aktif karbon) olarak birleştirilmiş beş bileşenli yakıt hücresinin SEM kesit yüzey görüntüsü



Şekil 3.37. 11-SmSZ katı elektrolitini içeren beş bileşenli yakıt hücresinin katot yüzeyinden alınan SEM dış serbest yüzey görüntüsü



Şekil 3.38. 11-SmSZ katı elektrolitini içeren beş bileşenli yakıt hücresinin anot yüzeyinden alınan SEM dış serbest yüzey görüntüsü

Beş bileşenli ve katot destekli olarak üretimi gerçekleştirilen 11-SmSZ yakıt hücresinin SEM ara (kesit) yüzey ölçümü sonucunda katı oksit yakıt hücresinin toplam tabaka kalınlığının 1049 μm , katot, katot aktif, katı elektrolit, anot aktif ve anot tabakları için sırasıyla 845.2, 74.98, 85.67, 42.80 ve 28.53 μm olduğu belirlendi (Şekil 3.36). SEM görüntüsünden de anlaşılabacağı üzere katı oksit yakıt hücresi bileşenleri arasında genel olarak beklenen kaynaşmaların sağlandığı, hücre üretimi esnasında kullanılan organik bağlayıcı sisteminin ve yapılan bütün sinterleme ısı işlemlerinin uygun olduğu sonucuna varıldı.

Katı oksit yakıt hücre bileşeni olan katot yüzeyinin SEM serbest dış yüzey görüntüsü incelendiğinde (Şekil 3.37) tanecik boyutlarının $\sim 2\text{-}3\ \mu\text{m}$ civarında, tanecik dağılımlarının homojen ve porözlüğün de yeterince yüksek düzeyde olduğu görülmektedir. 11-SmSZ tipi yakıt hücresi sistemi için gözlenen katot elektrotu yüzeyindeki porözlük düzeyinin O_2 transferi için yeterince uygun olduğu anlaşılmaktadır.

Şekil 3.38’de görülen anot tabakasına ait serbest yüzey SEM görüntüsünden, H_2 transferi/difüzyonu için porözlüklerin yeterli ve yüksek miktarda olduğu

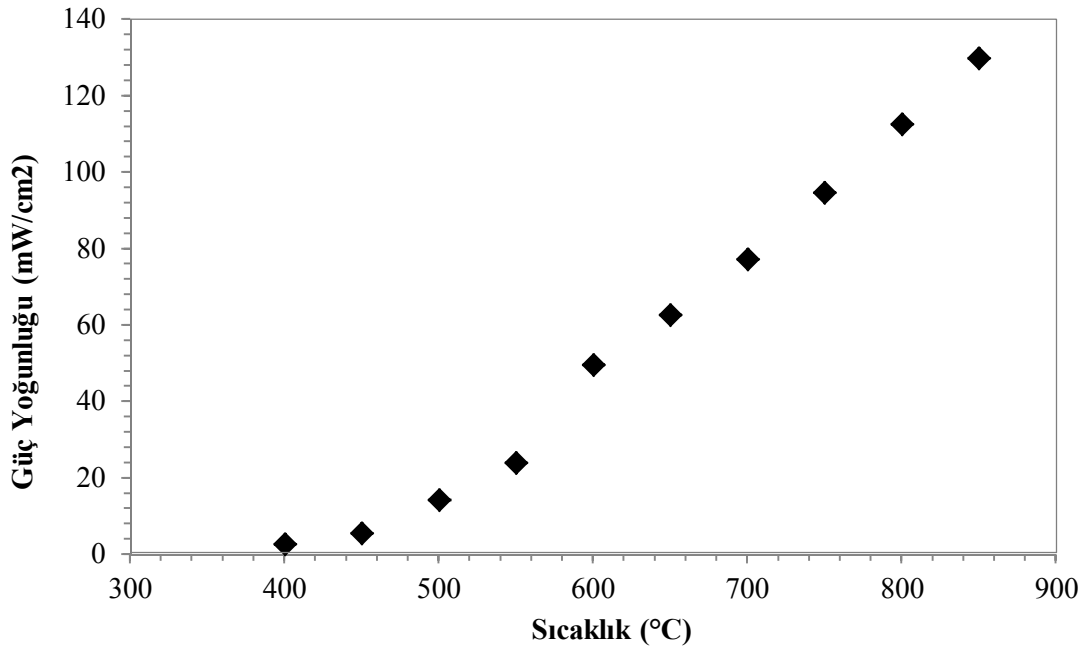
anlaşılmaktadır. Teorik olarak anot elektrotu yüzeyine H_2 yakıtı gönderildiğinde, gaz geçişinin kolaylıkla gerçekleşebilmesi için anot elektrotunun belirli oranda porözlüğe sahip olması gerekmektedir. Anot elektrotunun yeteri oranda porözlüğe sahip olabilmesi için anot çözeltisi (anot kaplama çamuru) hazırlanırken içerisine aktif karbon ilave edildi. Aktif karbon ilavesinden sonra ancak anot elektrotlarında yeterli porözlüğün oluşabildiği belirlendi. SEM görüntüsü incelendiğinde, tanecik dağılımlarının homojen olmadığı, katı elektrolit ve NiO fazlarından oluşan heterojen katı karışım (çoklu faz) niteliğinde, kompozit özelliği gösterdiği anlaşılmaktadır. Tanecik boyutları elektrolit sistemi için $\sim 2-3 \mu m$ olarak gözlenirken, NiO fazı için $\sim 1 \mu m$ olarak gözlenmiştir.

3.5.1.2. 11-SmSZ Tipi SOFC Sistemlerinin Performans Ölçüm Sonuçları

Üretimi gerçekleştirilen 11-SmSZ katı oksit yakıt hücresinin sıcaklığa bağlı güç yoğunluğu ölçüm sonuçları, beş bileşenli katı oksit yakıt hücresi için Tablo 3.2 ve grafiksel olarak Şekil 3.39'da görülmektedir.

Tablo 3.2. Katot (LNF) | katot aktif (hacimce: % 50 11-SmSZ+% 50 LNF) | katı elektrolit (11-SmSZ) | anot aktif (hacimce: % 60 NiO+% 40 11-SmSZ+0.3 g aktif karbon) | anot (NiO+0.3 g aktif karbon) olarak birleştirilmiş katı oksit yakıt hücre sisteminde gözlenen performans ölçüm sonuçları

Sıcaklık (°C)	V (V)	I (A)	P (W/cm ²)	P (mW/cm ²)
400	0.07154	0.03630	2.59×10^{-3}	2.59
450	0.1021	0.0536	5.47×10^{-3}	5.47
500	0.1732	0.0814	1.41×10^{-2}	14.10
550	0.2484	0.0961	2.39×10^{-2}	23.87
600	0.2701	0.1832	4.94×10^{-2}	49.48
650	0.2924	0.2141	6.26×10^{-2}	62.60
700	0.3186	0.2420	7.71×10^{-2}	77.10
750	0.3301	0.2867	9.46×10^{-2}	94.64
800	0.3641	0.3088	11.24×10^{-2}	112.4
850	0.3921	0.3311	12.98×10^{-2}	129.82



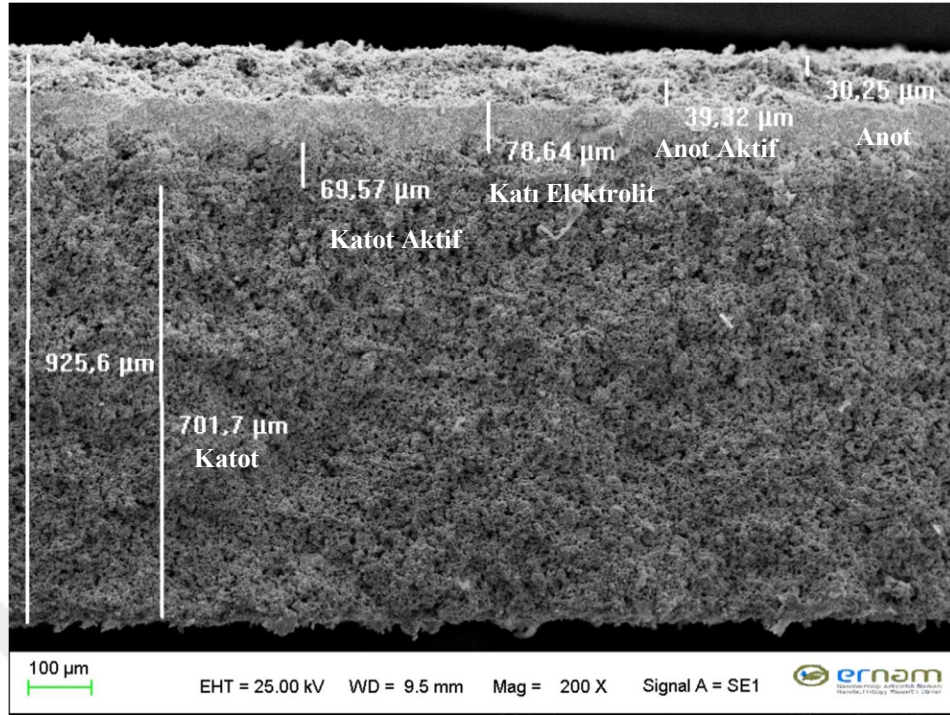
Şekil 3.39. Katot (LNF) | katot aktif (hacimce: % 50 11-SmSZ+% 50 LNF) | katı elektrolit (11-SmSZ) | anot aktif (hacimce: % 60 NiO+% 40 11-SmSZ+ 0.3 g aktif karbon)| anot (NiO+0.3 g aktif karbon) olarak birleştirilmiş beş bileşenli yakıt hücresi performanslarının sıcaklığa bağlı değişimi

Tablo 3.2 ve Şekil 3.39’da görülen ölçüm sonuç ve grafiklerine bakıldığında, katı oksit yakıt hücresi için sıcaklığın artışı ile güç yoğunluğu değerinde de artış gözlenmiştir. Katı oksit yakıt hücresi güç yoğunluğundaki artışın, katı elektrolitin sıcaklık artışına bağlı olarak, O^{2-} iyonik iletkenliğindeki artıştan kaynaklı olduğu sonucuna varıldı. Ayrıca, güç yoğunluğu ölçümlerinin başlangıç aşamasında hücre direncinin yüksek olduğu ancak sıcaklığın artışı ile birlikte dirençte düşme eğilimi olduğu belirlendi. Şekil ve tablodaki veriler incelendiğinde 11-SmSZ katı elektrolitli yakıt hücresi sistemi için en yüksek güç yoğunluğunun 850 °C’de; 129.82 mW/cm² olduğu belirlendi.

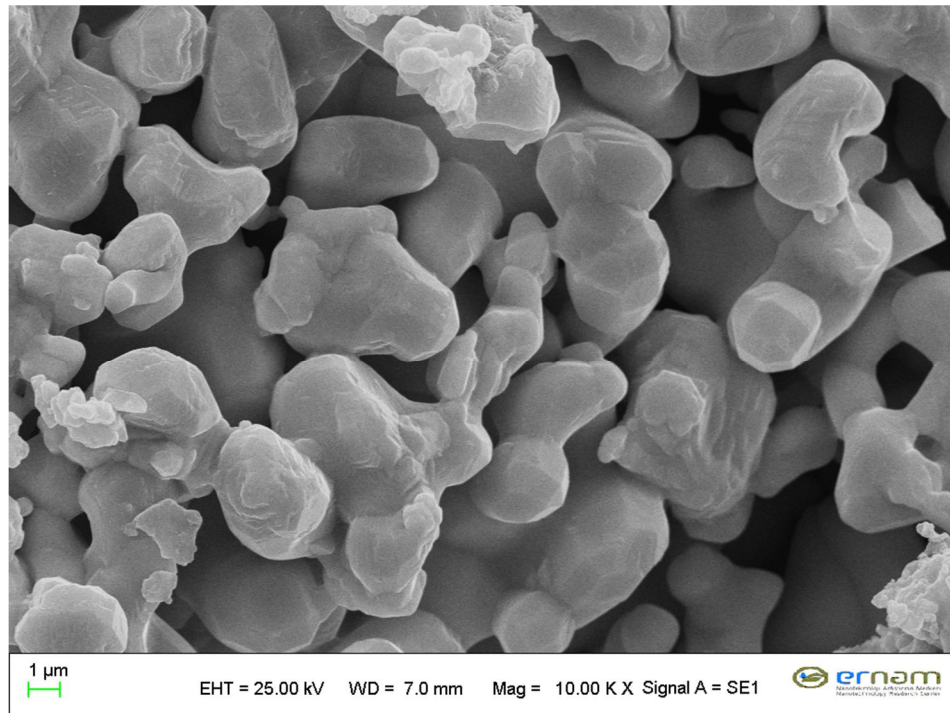
3.5.2. 9-SmSZ Tipi SOFC Sistemi

3.5.2.1. 9-SmSZ Tipi SOFC Sistemi SEM Ölçüm Sonuçları

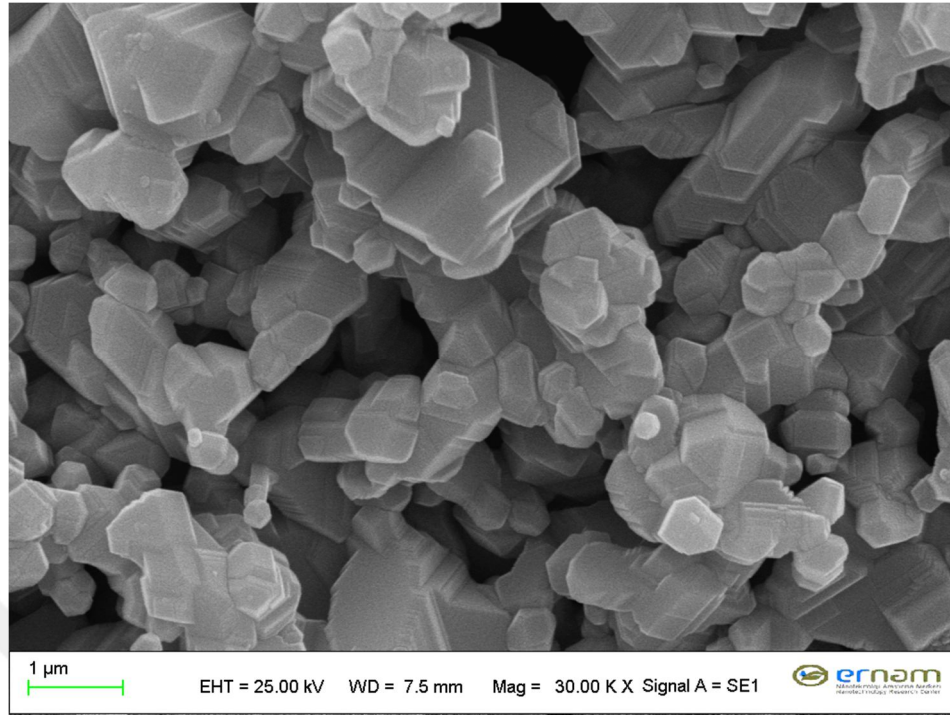
Beş bileşenli ve katot destekli olarak üretimi gerçekleştirilen 9-SmSZ yakıt hücresinin SEM kesit (ara) yüzey ve katot/anot tabakası dış serbest yüzey ölçümleri sonucu elde edilen görüntüler Şekil 3.40-42’de görülmektedir.



Şekil 3.40. Katot (LNF) | katot aktif (hacimce: % 50 9-SmSZ+% 50LNF) | katı elektrolit (9-SmSZ) | anot aktif (hacimce: % 60NiO+% 40 9-SmSZ+ 0.3 g aktif karbon)| anot (NiO+0.3 g aktif karbon) olarak birleştirilmiş beş bileşenli yakıt hücresinin SEM kesit yüzey görüntüsü



Şekil 3.41. 9-SmSZ katı elektrolitini içeren beş bileşenli yakıt hücresinin katot yüzeyinden alınan SEM dış serbest yüzey görüntüsü



Şekil 3.42. 9-SmSZ katı elektrolitini içeren beş bileşenli yakıt hücresinin anot yüzeyinden alınan SEM dış serbest yüzey görüntüsü

Beş bileşenli ve katot destekli olarak üretimi gerçekleştirilen 9-SmSZ tipi yakıt hücresinin SEM ara (kesit) yüzey ölçümü sonucunda katı oksit yakıt hücresinin toplam tabaka kalınlığının; 925.6 μm , diğer bileşenler olan katot, katot aktif, katı elektrolit, anot aktif ve anot tabakları için sırasıyla 701.7, 69.57, 78.64, 39.32 ve 30.25 μm olduğu belirlenmiştir (Şekil 3.40). SEM görüntüsünden de anlaşılabacağı üzere katı oksit yakıt hücresi bileşenleri arasında genel olarak beklenen tabaka kaynaşmalarının sağlandığı, hücre üretimi esnasında kullanılan organik bağlayıcı sisteminin ve yapılan bütün sinterleme ısı işlemlerinin uygun olduğu sonucuna varıldı. Öte yandan, 9-SmSZ tipi yakıt hücresinde özellikle katı elektrolit/anot aktif tabakaları arasındaki kaynaşmanın, 11-SmSZ hücre yığına göre oldukça zayıf olduğu görülmektedir.

Katı oksit yakıt hücre bileşeni olan katot yüzeyinin SEM serbest dış yüzey görüntüsü incelendiğinde (Şekil 3.41) tanecik boyutlarının $\sim 2\text{-}3\ \mu\text{m}$ civarında, tanecik dağılımlarının homojen ve porözlüğün de yeterince yüksek düzeyde olduğu görülmektedir. 9-SmSZ tipi yakıt hücresi sistemi için gözlenen katot malzemede ki porözlüklerin O_2 transferi için uygun olduğu anlaşılmaktadır.

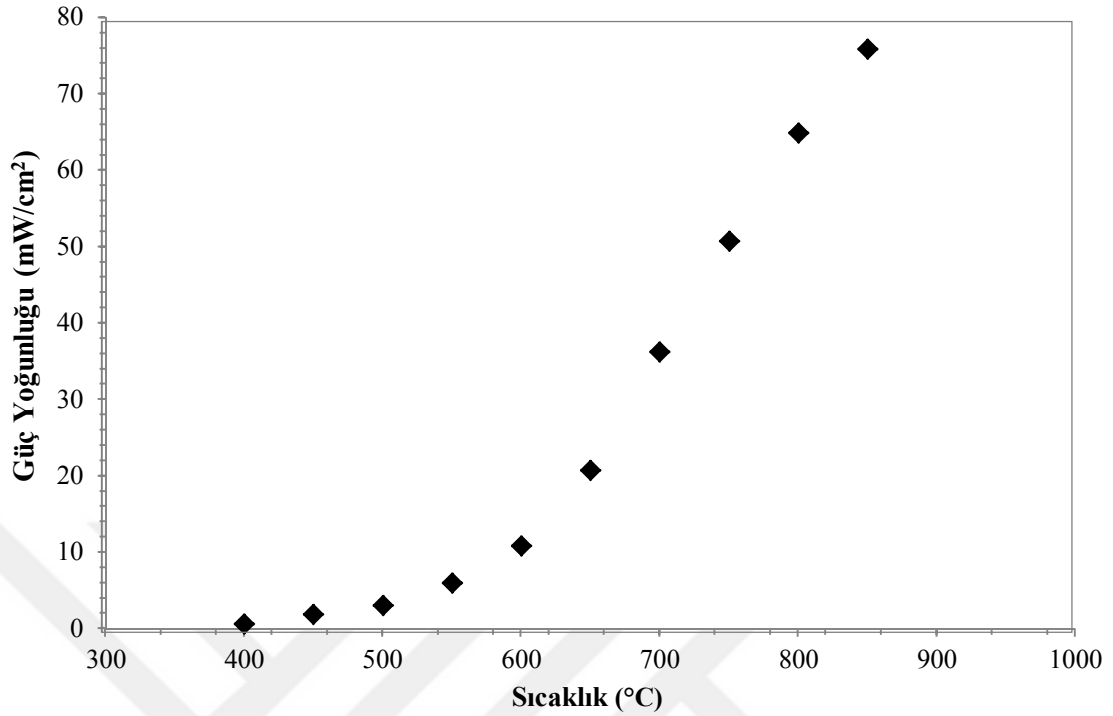
Şekil 3.42’de görülen anot tabakasına ait serbest yüzey SEM görüntüsünden, H_2 transferi/difüzyonu için porözlüklerin yeterli ve yüksek miktarda olduğu anlaşılmaktadır. Teorik olarak anot elektrotu yüzeyine H_2 yakıtı gönderildiğinde, gaz geçişinin kolaylıkla gerçekleşebilmesi için anot elektrotunun belirli oranda porözlüğe sahip olması gerekmektedir. Anot elektrotunun yeteri oranda porözlüğe sahip olabilmesi için anot çözeltisi (anot kaplama çamuru) hazırlanırken içerisine aktif karbon ilave edildi. Aktif karbon ilavesinden sonra ancak anot elektrotlarında porözlüklerin oluşabildikleri belirlendi. SEM görüntüsü incelendiğinde, tanecik dağılımlarının homojen olmadığı, tanecik boyutlarının $\sim 2-3 \mu m$ civarında olduğu gözlenmiştir.

3.5.2.2. 9-SmSZ Tipi SOFC Sistemlerinin Performans Ölçüm Sonuçları

Üretimi gerçekleştirilen 9-SmSZ katı oksit yakıt hücresinin sıcaklığa bağlı güç yoğunluğu ölçüm sonuçları, beş bileşenli katı oksit yakıt hücresi için Tablo 3.3 ve grafiksel olarak Şekil 3.43’de görülmektedir.

Tablo 3.3. Katot (LNF) | katot aktif (hacimce: % 50 9-SmSZ+% 50 LNF) | katı elektrolit (9-SmSZ) | anot aktif (hacimce: % 60 NiO+% 40 9-SmSZ+ 0.3 g aktif karbon) | anot (NiO+0.3 g aktif karbon) olarak birleştirilmiş katı oksit yakıt hücre sisteminde gözlenen performans ölçüm sonuçları

Sıcaklık (°C)	V (V)	I (A)	P (W/cm ²)	P (mW/cm ²)
400	0.01277	0.04279	0.546×10^{-3}	0.546
450	0.01480	0.1216	1.799×10^{-3}	1.799
500	0.02168	0.1377	2.985×10^{-3}	2.985
550	0.05198	0.1147	5.962×10^{-3}	5.962
600	0.05235	0.2056	10.76×10^{-3}	10.76
650	0.04118	0.5027	20.70×10^{-3}	20.70
700	0.04467	0.8111	36.23×10^{-3}	36.23
750	0.05294	0.9569	50.66×10^{-3}	50.66
800	0.06482	1.0002	64.83×10^{-3}	64.83
850	0.07395	1.0252	74.81×10^{-3}	75.81



Şekil 3.43. Katot (LNF) | katot aktif (hacimce: % 50 9-SmSZ+% 50LNF) | katı elektrolit (9-SmSZ) | anot aktif (hacimce: % 60 NiO+% 40 9-SmSZ+ 0.3 g aktif karbon)| anot (NiO+0.3 g aktif karbon) olarak birleştirilmiş beş bileşenli yakıt hücresi performanslarının sıcaklığa bağlı değişimi

Tablo 3.3 ve Şekil 3.43’de görülen ölçüm sonuç ve grafiklerine bakıldığında, katı oksit yakıt hücresi için sıcaklığın artışı ile güç yoğunluğu değerinde de artış gözlenmiştir. Katı oksit yakıt hücresi güç yoğunluğundaki artışın, katı elektrolit sıcaklık artışına bağlı olarak, O^{2-} iyonik iletkenliğindeki artıştan kaynaklı olduğu sonucuna varıldı. Ayrıca, güç yoğunluğu ölçümlerinin başlangıç aşamasında hücre direncinin yüksek olduğu ancak sıcaklığın artışı ile birlikte öncekine benzer şekilde hücre dirençlerinde düşmeler olduğu belirlendi. Şekil ve tablodaki veriler incelendiğinde 9-SmSZ katı elektrolitli yakıt hücresi sistemi için en yüksek güç yoğunluğu 850 °C’de; 75.81 mW/cm² olarak belirlendi. 11-SmSZ katı elektrolitinin O^{2-} iyonik elektriksel iletkenliği değeri 9-SmSZ sistemine göre daha yüksek olması, 11-SmSZ tipi yakıt hücresi güç yoğunluğunun, 9-SmSZ katı elektrolitini içeren hücre sistemine göre daha yüksek olmasına neden olduğu sonucuna varıldı.

4. BÖLÜM

TARTIŞMALAR VE GENEL DEĞERLENDİRME

4.1. $ZrO_2-Sm_2O_3$ Katı Elektrolit Sisteminin Ölçüm Sonuçlarının Genel Değerlendirmesi

Tez çalışması kapsamında sol-jel yöntemiyle ZrO_2 içerisine Sm_2O_3 katkılanarak, oda sıcaklığında monoklinik fazda bulunan ZrO_2 'in kararlı *fcc* fazına dönüşümü sağlandı. İlgili stabilizasyon için, $(ZrO_2)_{1-x}(Sm_2O_3)_x$ ikili sisteminde x 'in; 0.03, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10, 0.11, 0.12, 0.13 ve 0.15 olduğu stokiometrik katkı oranları çalışıldı. Sm_2O_3 dope edilmiş *fcc* tipi ZrO_2 fazının oluşabildiği stokiometrik katkı aralığı XRD ölçüm sonuçlarına göre belirlendi. XRD ölçüm verilerine göre, 1300 °C 12 saatlik süre ile yapılan ısıt işlemlerin ardından alınan ZrO_2 içerisine % 3, 6, 7, 8, 13 ve 15 mol Sm_2O_3 katkılanmasıyla ortorombik ve yüzey merkezli kübik (*fcc*) birim hücre tiplerini içeren çok fazlı heterojen katı karışım niteliğinde olduğu gözlemlendi. Diğer taraftan ZrO_2 içerisine %9, 10, 11 ve 12 mol Sm_2O_3 katkılanmasıyla tek fazlı *fcc* tipinde SmSZ sistemi elde edildi. Elde edilen XRD sonuçlarının uygun programlar ile değerlendirilmesi 9, 10, 11 ve 12-SmSZ örneklerine ait birim hücre sabitleri sırasıyla, 5.1768, 5.1778, 5.1779, 5.1781 Å olarak hesaplandı. *fcc*-SmSZ sisteminde katkı konsantrasyonunun artması ile *fcc*- ZrO_2 kristal örgüsü içerisine yerleşen ve Zr^{4+} katyonları ile yer değiştiren iyonik yarıçapı daha büyük olan Sm^{3+} iyonlarının birim hücre sabitinde artışa neden olduğu belirlendi.

% 9-12 mol Sm_2O_3 dope edilmiş *fcc*- ZrO_2 tozlarının ince filmler halinde üretimleri gerçekleştirildi. Üretimleri gerçekleştirilen ince tabakaların üretim aşamasında bütün deneysel parametreler (organik bağlayıcı sistemi ve miktarları, döner kaplama spin coating sisteminde dönme hızı, kaplama sayısı ve çalışma süreleri, sinterleme sıcaklık ve süreleri vs.) optimize edildi. *fcc*-SmSZ ince tabaka örneklerinin karakterizasyonları

(mikro yapısal, kristalografik ve elektriksel iletkenlik) yapıldı. SEM serbest dış yüzey ve ara (kesit) yüzey görüntüleri incelenen elektrolit ince tabakaların tanecik boyutlarına ($\sim 1\text{-}5\ \mu\text{m}$ civarı) (Şekil 3.18) ve porözlük düzeyine göre sinterleme ısı işlem sıcaklıkları ve saatleri ($1400\ ^\circ\text{C}$ 36 saat) belirlendi. Üretilen *fcc*-SmSZ ince tabakalarda Sm_2O_3 dope miktarlarında artış meydana geldikçe, porözlüklerin, tanecik boyutlarının, tanecik dağılımlarındaki homojenliğin, grain bağlanmalarının ve grain keskinliğinin genel olarak artış gösterdiği SEM ölçümleri sonucu belirlendi. Üretimleri gerçekleştirilen *fcc*-SmSZ ince tabaka örneklerinin empedans ölçümleri $50\ ^\circ\text{C}$ 'lik kademeli sıcaklık artışıyla $400\ ^\circ\text{C}$ 'den başlayarak $850\ ^\circ\text{C}$ 'ye kadar hem hava hem de oksijen gazı ortamında yapıldı. Yapılan empedans ölçümleri sonucunda hem hava hem de oksijen gazı ortamında katkı konsantrasyonunun artması ile sıcaklığa bağlı olarak katı elektrolitlerin elektriksel iletkenliklerinde artış, dirençlerinde düşüş meydana geldiği belirlendi.

fcc-SmSZ ince film malzemelerinin empedans ölçümleri sonucunda hem hava hem de oksijen gazı ortamında en yüksek elektriksel iletkenliğe $850\ ^\circ\text{C}$ 'de ulaştıkları belirlendi. O_2 dinamik gaz atmosferinde sıcaklıkta meydana gelen artışla birlikte, O^{2-} iyonlarının mobilitelerinde meydana gelen artıştan dolayı iletkenlik düzeyleri de artış göstermektedir. Hava ortamında empedans ölçümleri yapılan *fcc*-SmSZ ince tabakaların elektriksel iletkenlikleri 9, 10, 11 ve 12-SmSZ için sırasıyla $0.0014\ \text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$, $0.0018\ \text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$, $0.013\ \text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ve $0.0021\ \text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ olarak belirlendi. O_2 dinamik gaz atmosferinde empedans ölçümleri tamamlanan *fcc*-SmSZ ince tabakaların $850\ ^\circ\text{C}$ 'de $150\ \text{mL/dk}$ O_2 gaz akış hızında elektriksel iletkenliklerinin ise 9, 10, 11 ve 12-SmSZ için sırasıyla $0.0023\ \text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$, $0.0037\ \text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$, $0.0218\ \text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ve $0.0034\ \text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ oldukları gözlemlendi. *fcc*-SmSZ ince film elektriksel iletkenliklerinin $150\ \text{mL/dak}$ O_2 gaz akış hızında var olan en yüksek değerlere sahip oldukları ve O_2 gaz akış hızı arttıkça, elektriksel iletkenliklerde de düşük oranlarda da olsa artışlar meydana geldiği görüldü. Ölçüm sonuçlarının incelenmesi ile üretimleri gerçekleştirilen ince filmlerin oksijen anyonik tipi elektriksel iletkenlik özelliği taşıdıkları öngörüldü. Hava ortamında ve O_2 dinamik atmosfer ortamında elde edilen elektriksel iletkenlik verilerine göre ince filmlerin katı elektrolit özelliği taşıdıklarına ve bu yüzden de katı oksit yakıt hücrelerinde kullanılabilir oldukları sonucuna varıldı. SOFC üretimleri için empedans ölçüm sonuçlarına göre elektriksel iletkenlik düzeyi en düşük olan 9-SmSZ ve

elektriksel iletkenlik düzeyi en yüksek olan 11-SmSZ katı elektrolitlerinin kullanılmaları tercih edildi.

4.2. 0.4-LNF Katot Elektrot Sisteminin Değerlendirmesi

Araştırma grubumuzun TÜBİTAK (Proje No: 108T377) projesinde yer alan deneysel çalışmalar ve sonuçlarından yararlanılarak hem hegzagonal birim hücre türüne sahip perovskit tipi 0.4-LNF toz katot malzemesinin çoğaltılması hem de katot elektrotunun ince tabaka haline getirilmeleri sağlandı. Üretimi yapılan toz 0.4-LNF örneğinin 1200, 1250, 1300 ve 1350 °C 12 saatlik ısıtma işlemleri sonrasında XRD ölçümleri alındı. Elde edilen XRD toz deseni (1350 °C) difraksiyon piklerinin indislemeleri sonucunda birim hücre parametreleri hesaplanarak ($a=b=5.5124 \text{ Å}$, $c=6.6234 \text{ Å}$) literatür değerleri ile ($a=b=5.5118 \text{ Å}$, $c=6.6281 \text{ Å}$) karşılaştırmaları yapıldı [81]. Araştırma grubumuzca daha önceden yapılan TÜBİTAK (Proje No: 108T377) projesinde 0.4-LNF katot elektrotunun karma elektriksel iletkenlik tipine sahip olduğu ve 750 °C’de ince tabaka iletkenliğinin $\sigma_T=28.840 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ olduğu bilinmektedir. 0.4-LNF katot elektrotunun elektriksel iletkenlik derecesinin yüksek olması SOFC sistemlerinde katot elektrotu olarak kullanılması durumunda, düşük çalışma sıcaklıklarında yüksek hücre performanslarına ulaşılabileceğine işaret etmektedir. Bu olumlu sonuçlar doğrultusunda elektrokimyasal hücrelerde 0.4-LNF perovskit tipi malzemenin katot elektrotu olarak kullanılmasına karar verildi. İnce tabaka haline getirilen katot elektrotu, katı oksit yakıt hücresi üretimlerinde aynı zamanda substrat olarak kullanılıp, katot destekli ve beş bileşenli yakıt hücrelerinin üretimleri gerçekleştirildi.

4.3. Katot Aktif Kompozit Sisteminin Değerlendirmesi

Katı oksit yakıt hücresi sistemlerinde katot elektrotu ve katı elektrolit tabakaları arasında grain oluşumlarını ve kaynaşmalarını sağlamak için katot aktif tabakasının kullanılması planlandı. Araştırma grubumuzun daha önceden yapmış olduğu çalışmalar sonucunda katot aktif (% 50 LNF + % 50 katı elektrolit) örneklerinin kompozit yapıda ve belirlenen yüzdelerde daha yüksek yakıt hücresi performansını sağladığı belirlenmiştir. Bu doğrultuda LNF + katı elektrolit karışımını içeren katot aktif kompozit sisteminin yakıt hücre yapımında kullanılmasına karar verildi.

4.4. Anot Elektrotu/Anot Aktif Kompozit Sistemlerinin Değerlendirmesi

Araştırma grubumuzca bugüne kadar yapılan çalışmalar neticesinde, anot aktif ve anot elektrotu olarak NiO ve metalik Ni kullanılarak SOFC performans ölçümleri yapılmıştır. Ancak güç yoğunluğu ölçümleri sonucunda NiO bileşimini içeren SOFC sisteminin metalik Ni içeren SOFC sistemine kıyasla yaklaşık 2-3 kat daha yüksek performans değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle tez çalışması kapsamında da anot aktif ve anot tabakaları için NiO bileşiği kullanıldı [85]. Katı elektrolit ve anot elektrot tabakaları arasında grain oluşumlarını ve kaynaşmalarını sağlamak üzere anot aktif tabakası kullanıldı. SEM ara/kesit yüzey ölçümleri sonucunda anot aktif tabakasının istenildiği gibi mikro yapısal bağlanmayı olumlu yönde etkilediği gözlemlendi. Anot elektrotu ve anot aktif tabakasının katı oksit yakıt hücrelerinde kullanılabilmesi için yeterli porözlüğe sahip olması gerekmektedir. Anot elektrotunun yeterli porözlüğe sahip olması durumunda, anot elektrotu yüzeyine gönderilen H₂ yakıtı kolaylıkla transfer (gaz geçişi) edilebilmekte ve SOFC sisteminin performansını artırıcı yönde etkilemektedir. Bundan dolayı anot aktif ve anot kaplama çözeltileri hazırlanırken her bir karışıma 0.3'er g aktif karbon ilave edildi.

4.5. Katı Oksit Yakıt Hücrelerinin Güç Yoğunluğu Ölçüm Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Tez çalışması kapsamında empedans ölçümleri sonucunda en düşük elektriksel iletkenliğe sahip 9-SmSZ ve en yüksek elektriksel iletkenliğe sahip 11-SmSZ ince tabaka katı elektrolitleri için aynı üretim prosesi ile beş bileşenli (katot | katot aktif | katı elektrolit | anot aktif | anot) yakıt hücrelerinin üretimleri yapıldı. Katı oksit yakıt hücresi sistemleri ~13-15 kat kaplama katot elektrotu + 3 kat kaplama katot aktif kompozit tabakası (% 50 LNF + % 50 katı elektrolit) + 3 kat kaplama katı elektrolit + 2 kat kaplama anot aktif kompozit tabakası (% 60 NiO + % 40 katı elektrolit + 0.3 g aktif karbon) + 3 kat kaplama anot elektrotu (NiO + 0.3 g aktif karbon) olarak üretildi.

Performans ölçümleri alınan yakıt hücresi sistemleri için aktif çalışma sıcaklığının 800-850 °C aralığında olduğu belirlendi. En uygun gaz akış debileri ise, 1cm²'lik aktif yüzey alanına sahip yakıt hücresi için oksidant (O₂) akış hızı 160 mL/dak, yakıt (H₂) akış hızı ise 80 mL/dak olarak optimize edildi. Üretilen katı oksit yakıt pillerinin SEM serbest yüzey ve ara yüzey görüntüleri incelendiğinde 11-SmSZ katı elektrolit ile üretilen yakıt

hücresinin toplam tabaka kalınlığının 1049 μm , katot, katot aktif, katı elektrolit, anot aktif ve anot tabakları için sırasıyla 845.2, 74.98, 85.67, 42.80 ve 28.53 μm olduğu belirlendi. 9-SmSZ katı elektrolit ile üretilen yakıt hücresinde ise toplam kalınlık; 925.6 μm , diğer bileşenleri olan katot, katot aktif, katı elektrolit, anot aktif ve anot tabakları için sırasıyla 701.7, 69.57, 78.64, 39.32 ve 30.25 μm olarak ölçüldü. SEM kesit yüzey görüntülerinde, katı oksit yakıt hücrelerinin temel bileşenleri (katot elektrotu, katı elektrolit ve anot elektrotu) arasında ideal olarak beklenen kaynaşmaların kullanılan organik bağlayıcı sistemi, katot aktif/anot aktif kompozit tabakaları ve yapılan bütün sinterleme ısı işlemlerinin uygun olduğu sonucuna varıldı. Beş bileşenli olarak üretimleri gerçekleştirilen yakıt hücrelerinin performans ölçümleri alınarak güç yoğunlukları belirlendi. Katı oksit yakıt pillerinin performans ölçümleri sonucunda, 9 ve 11-SmSZ katı elektrolitlerinin kullanıldığı SOFC sistemlerinin güç yoğunluklarının 850 °C’de sırasıyla 75.81 ve 129.82 mW/cm² oldukları görüldü. Empedans ölçümleri sonucunda en yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olduğu bilinen 11-SmSZ örneğinin performans ölçüm sonuçlarında SOFC sisteminde de en yüksek güç yoğunluğuna sahip olduğu belirlendi. Katı oksit yakıt hücrelerinin gözlenen güç yoğunluklarındaki artışın, bileşenlerin sıcaklık artışına bağlı olarak, O²⁻ iyonik iletkenliklerindeki artıştan kaynaklı olduğu sonucuna varıldı. Bundan dolayı da elektriksel iletkenliği daha yüksek olan 11-SmSZ katı elektrolit ile üretilen yakıt pilinin güç yoğunluğunun en yüksek (850 °C’de 129.82 mW/cm²) olduğu belirlendi.

KAYNAKLAR

1. Noyan, Ömer F., (2003). Hidrojenin Özellikleri, *II. Ulusal Hidrojen Kongresi*, Ankara, s.41- 55.
2. Barbir, F. (2003). Safety issues of hydrogen in vehicles, International Association for Hydrogen Energy, Technical Papers.
3. Penner, S. S. (2006). Steps toward the hydrogen economy. **Energy**, **31**(1), 33-43.
4. Eral, M., (1998). Tübitak-TTGV Bilim- Teknoloji_sanayi Tartışmaları Platformu, Enerji Teknolojileri Politikası Çalışma Grubu Raporu, Ankara.
5. Sherif, S. A., Barbir, F., & Veziroglu, T. N. (2005). Towards a hydrogen economy. **The Electricity Journal**, **18**(6):62-76.
6. Dincer, I. (2002). Technical, environmental and exergetic aspects of hydrogen energy systems. **International Journal of Hydrogen Energy**, **27**(3):265-285.
7. Barbir, F., (2003). Review of Hydrogen Conversion Technologies, **International Association for Hydrogen Energy**, Technical Papers.
8. Veziroglu, T.N. (2004). Hydrogen energy system: a permanent solution to global problems. Clean energy research Institute, University of Miami, Coral Gables, FL, 33124.
9. Waegel, A., Byrne, J., Tobin, D., & Haney, B. (2006). Hydrogen Highways: Lessons on the Energy Technology-Policy Interface. **Bulletin of Science, Technology & Society**, **26**(4):288-298.
10. Fettah, S. (2010). Katı Oksit Yakıt Pilinin Atık Isısından Elektrik Enerjisi Üretim Sisteminin Deneysel Analizi. Başkent Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 8-9 s.
11. Çavuşoğlu, A. (2006). Yakıt Pilleri ve Kullanım Alanları. Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Bursa, 19 s.

12. Prince-Richard, S., Whale, M., Djilali, N., (2005). A techno-economic analysis of decentralized electrolytic hydrogen production dfor fuel cell vehicles. **International Journal of Hydrogen Energy**, **30** (11):1159-1179
13. Yıldızbilir, F., (2006). Yakıt Pili ile Elektrik Enerisi Üretimi. Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Elazığ, 21s.
14. Romm, J., 2006. The car and fuel of the future, **Energy Policy**, **34**(17):2609-2414.
15. Kuang, K., Easler, K., (2007). Fuel Cell Electronics Packaging. Springer, New York, 254 s.
16. Kharton, V.V., Marques, F.M.B., (2001). Interfacial effects in electrochemical cells for oxygen ionic conduction measurements the e.m.f. method. **Solid State Ionics**, **140**: 381-394.
17. <http://www.fuelcells.org> (2006) (Erişim Tarihi: Mayıs 2016)
18. Bıyıkoglu, A. (2003), Yakıt Hücrelerinin Tarihsel Gelisimi, Çalışma Prensipleri ve Bugünkü Durumu. **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi**, **16**:523-542.
19. Jeffrey, W.F., Hui, R., Li, X., et al., (2009). Solid Oxide Fuel Cells Materials Properties and Performance, CRC press, Taylor-Francis Group, London, 295-300 s.
20. Mench, M.M., (2008). Fuel Cell Engines, John Wiley and Sons, U.S.A., 516 s.
21. Brian, C., Steele, H., (2001). Material for Fuel Cell Tecnologies, **Nature**, **414**: 345-352.
22. Li X., (2005). Principles of Fuel Cells, CRC Press, Taylor Francis, 592 s.
23. Mench, M.M., (2008). Fuel Cell Engines, John Wiley and Sons, U.S.A., 516 s.
24. Brian ,C., Steele, H., (2001). Material for fuel cell tecnologies. **Nature**, **414**: 345-352.
25. Singhal, S.C., (2000). Advances in solid oxide fuel cell technology. **Solid State Ionic**, **135**: 305-313.

26. Ormerad, R. M., (2002). Solid oxide fuel cell. **Chemistry Society Review**, **32**:17-28.
27. Minh, N.Q., (2004). Solid oxide fuel cell technology features and applications. **Solid State Ionics**, **174**:271–277.
28. Koh, Y.H., Sun, J.J., Choi, W.Y., et al. (2006). Design and fabrication of three-dimensional solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, **161**:1023-1029.
29. Çakar, S., (2011). Katı Oksit Yakıt Pillerinde Kullanılabilir Özellikli Nb₂O₅ Katkılanmış δ -Bi₂O₃ Tabanlı Katı Elektrolitlerin İnce Filmlerinin Üretilmesi ve Karakterizasyonları, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 10s.
30. Tu, H., Stimming U., (2004). Advances, aging mechanisms and lifetime in solid oxide fuel cell, **Journal of Power Sources**, **127**(1-2):284–293.
31. Vielstich, W., Gasteiger H.A., (2003). Handbook of Fuel Cells Fundamentals, Technology and Applications, Wiley, 3826 s.
32. Hoogers, G., (2003). Fuel Cells Technology Handbook, CRC Press, Danver, 300 s.
33. Yamada, K., (2000). Energy Resource Issue and Direct Methanol Type Fuel Cell Battery, SCEJ 33rd Fall Meeting, Hamamatsu.
34. Kharton, V.V., Marques, F.M.B., Tsipis, E.V., et al, (2004). Interfacial effects in electrochemical cells for oxygen ionic conduction measurements. **Solid State Ionics**, **168**(1-2):137-151.
35. Fruth, V., Popa, M., Berger, D., et al. (2004). Phases investigation in the antimony doped Bi₂O₃ system. **Journal of European Ceramic Society**, **24**(6):1295-1299.
36. Hirschenhofer, J.H., Stauffer, D.B., Engleman, R.R., et al. (1998). Fuel Cell Handbook, (4th ed), CRC Press, West Virginia, 268 s.
37. Barbir, F., 2005. Pem Fuel Cells, California, Elsevier, 512 s.

38. Pastor, M., Maiti, S., Pandey, A., et al. (2011). Effect of dysprosia doping on structural and electrical property of stabilized zirconia for intermediate-temperature SOFCs, **Materials Chemistry and Physics**, **125** (1-2):202-209.
39. Pastor, M., Maiti, S., Pandey, A., Biswas, K., Manna, 2009. Synthesis and characterization of nanocrystalline dysprosia stabilized zirconia based electrolyte for intermediate-temperature solid oxide fuel cell, **Journal of Alloys and Compounds**, **475**, (1-2): 587–591
40. Xu, X., Xia, C., Huang, S., Dingkun, P., 2005. YSZ thin films deposited by spincoating for IT-SOFCs, **Ceramics International**, **31** (8): 1061–1064.
41. Blatz, M.B., Sadan, A., Kern M., 2003. Resin-ceramic bonding: a review of the literature, **The Journal of Prosthetic Dentistry**, **89** (3): 268–274.
42. Nazarpour, S., Gandara, C.L., Ramos, F.M., et al. (2012). High temperature phase stability and chemical analysis of the highly doped yttria stabilized zirconia with alumina, **Ceramic International**, **38** (2):4813-4818.
43. Boudghene Stambouli A., Traversa E., (2002). Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, **6**:433–455
44. Singhal, S.C., Kendall, K., (2003). High Temperatures Solid Oxide Fuel Cell, Fundamentals, Design and Application Published by Elsevier. UK, 405 s.
45. Singh, R.P., Singh, R.K., (2013). Structural characterization, electrical and dielectric relaxations in Dy-doped zirconia. **Journal of Alloys and Compounds**, **549**: 238–244.
46. Abbas, H.A., Argiris, C., Kilo, M., et al. (2011). Preparation and conductivity of ternary scandia-stabilised zirconia. **Solid State Ionics**, **184** (1): 6-9.
47. Ko, C., Kerman, K., Ramanathan, S., (2012). Ultra-thin film solid oxide fuel cells utilizing un-doped nanostructured zirconia electrolytes. **Journal of Power Sources**, **213**: 343-349.

48. Patil, D.S., Prabhakaran, C., Gokhale, N.M., et al. (2009). Synthesis of nanocrystalline 8 mol% yttria stabilized zirconia by the oleate complex route. **Ceramics International**, **35** (1): 515-519.
49. Yamamura, H., Matsusita, T., Nishino, H., Kakinuma, K., (2002). Co-doping effect on electrical conductivity in the fluorite-type solid-solution systems $\text{Zr}_{0.7}(\text{Sc}_{1-x}\text{M}_x)_{0.3}\text{O}_{2-\delta}$ (M= Ca, Mg, Al, Gd, Yb). **Journal of Materials Science Materials in Electronics**, **13**: 57-61.
50. Jha, K.P., Gill, J.K., Singla G., Singh, K., Pandey, O.P., Structural, thermal, and electrical properties of $\text{ZrO}_{2(100-x)}\text{Bi}_2\text{O}_{3(x)}$ compound, Ionics, doi: 10.1007/s11581-012-0674-3.
51. Zhang, Y.W., Sun, X., Xu, Gang, X., Yan, C. H., (2004). Doping effects of Yb^{3+} on the crystal structures, nanoparticle properties and electrical behaviors of ZrO_2 derived from a facile urea-based hydrothermal route. **Solid State Sciences**, **6** (6): 523-531.
52. Lei, Z., Zhu, Q., (2005). Low temperature processing of dense nanocrystalline scandia-doped zirconia (ScSZ) ceramics. **Solid State Ionics**, **176**(37-38): 2791-2797.
53. Korotcenkov, G., Han, S.D., Stetter, J.R., (2009). Review of electrochemical hydrogen sensors. **Chemical Reviews**, **109**(3):1402–1433.
54. Geçkinli, E.A., 1992. İleri Teknoloji Malzemeleri. İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası, İstanbul, 112.
55. Goscianka, J., Ziolek, M., Gibson, E., Daturi, M., (2010). Meso-macroporous zirconia modified with niobium as support for platinum acidic and basic properties. **Catalysis Today**, **152** (1-4):33-41.
56. Blatz, M.B., Chiche, G., Holst, S., Sadan, A., (2007). Influence of surface treatment and simulated aging on bond strengths of luting agents to zirconia. **Quintessence International**, **38** (9): 745–753.

57. Blatz, M.B., Sadan, A., Arch, G.H., Lang, B.R., (2003). In vitro evaluation of longterm bonding of Porcera allceram alumina restorations with modified resin luting cement. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, **89** (4): 381-387.
58. Carvalho, J.M., Lucas, C.V., Lasusarri, M., et al. (2012). Influence of titanium and lutetium on the persistent luminescence of ZrO₂. **Optical Materials**, **2**(3):331-340.
59. Blatz, M.B., Sadan, A., Kern M., (2003). Resin-ceramic bonding: a review of the literature. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, **89**(3):268-274.
60. Wu, Y., Feng, T., (2010). Fabrication and mechanical reinforcement of piezoelectric nanocomposites with ZrO₂ nanoparticles embedded in situ. **Journal of Alloys and Compounds**, **49**(1-2):452-455.
61. Kayış, A., (2006). Farklı Oranlarda Al₂O₃ Katkılı % 8 Mol Yitria ile Dengelenmiş Kübik Zirkonyada Mikroyapı-Elektriksel İletkenlik. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 108 s.
62. Geçkinli, E. A., (1992). İleri Teknoloji Malzemeleri, s. 10-14 İstanbul Teknik Üniv. Matbaası, İstanbul.
63. Othmer, K., (1987). Zirconium and Zirconium Compounds, pp. 867- 902. Encyclopedia of Chemical Technology, 24, John Wiley and Sons Inc., USA.
64. Moulson, A.J., Herbert, J.M., (1990). Influence of CeO₂ Content on The Electrical Properties of Y₂O₃ – TZP, Electroceramics materials, properties, applications, Chapman and Hall, London, 154 pp.
65. Buchanan, R.J., (1990). Ceramic materials for electronics, Marcel Dekker Inc., Newyork, 455 pp.
66. Doughty, G.R., Hind, D., (1996). The applications of ion conducting trans tech publications, pp. 122-124:145-162, Key Engineering Materials, Switzerland.
67. Verweij, W., (1995). Molecular dynamics simulations of yttria-stabilized zirconia. **Chemical Physics Letters**, **247** (4-6):386-390.

68. Joo, C.H., Choi, G.M., 2007. Electrical conductivity of thin film ceria grown by pulsed laser deposition. **Journal of the European Ceramic Society**, **27** (13-15): 4273-4277.
69. Heitjans, P., Indiris, S., (2003). Difusion and ionic conduction in nanocrystalline ceramics. **Journal of Physics-Condensed Mauer**, **15**(30):1257-1289.
70. Aktaş, B. (2008). Baryum Oksit ve Lantanyum Oksit Katkılı Kübik Zirkonya Seramikte Mikroyapı, Mekanik Özellikler ve İyonik İletkenliğin İncelenmesi. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul, 236 s.
71. Chehab, S., Conflant, P., Drache, M., et al., (2003). Solid-state reaction pathways of Sillenite-phase formation studied by high-temperature X-ray diffractometry, differential thermal analysis. **Material Research Bullettin**, **38**: 875-897.
72. Boyapati, S., Wachsman, E.D., Chakoumakos, B.C., (2001). Neutron diffraction study of occupancy, positional order of oxygen ions in phase stabilized cubic bismuth oxide. **Solid State Ionics**, **138**: 293-304.
73. Delgado, V.G., Cabrena M.I., Gasga, J., (2004). Structural study of zirconia nanoclusters by high-resolution transmission electron microscopy. **Materials Characterization**, **52** (3): 179-186.
74. Yang, W.D., Cahngb Y.H., Huangb, S.H., (2005). Influence of molar ratio of citric acid to metal ions on preparation of $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ materials via polymerizable complex process. **Journal of the European Ceramic Society**, **25** (16): 3611- 3618.
75. Kharton V. V., Shaulo A. L., Viskup A., et al., (2002). Perovskite-like system $(\text{Sr},\text{La})(\text{Fe},\text{Ga})\text{O}_{3-\delta}$: structure and ionic transport under oxidizing conditions. **Solid State Ionics**, **150** (3-4): 229-243.
76. Wincewicz, K.C., Cooper, J.S., (2005). Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives. **Journal of Power Sources**, **140** (2): 280-296.
77. Chiba, R., Yoshimura, F., Sakurai, Y., (1999). An investigation of $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ as a cathode material for solid oxide fuel cells. **Solid State Ionics**, **124** (3-4): 281-288.

78. Wang, S., Lin, B., Xie, K., et al., (2009). Low temperature sintering ability and electrical conductivity of SOFC interconnect material $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_3$. **Journal of Alloys and Compounds**, **468** (1-2): 499-504.
79. Suescun, L., Dabrowski, B., Remsen, S., Mais, J., (2009). Synthesis and structural characterization of $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_{2.6+\delta}$ ($0.1 < x < 0.4$) compounds displaying compressed octahedral coordination of $\text{Mn}^{(4-5x)+}$. **Journal of Solid State Chemistry**, **182** (1): 187-195.
80. Camaratta M., Wachsman E., (2007). Silver- bismuth oxide cathode for IT-SOFCs; Part I – microstructural instability. **Solid State Ionics**, **178** (19-20): 1242-1247.
81. Patro P.K., Delahaye T., Bouyer E., (2010). Development of $\text{Pr}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3 - \delta$ -GDC composite cathode for solid oxide fuel cell (SOFC) application. **Solid State Ionics**, **181** (29-30): 1378-1386.
82. Sun H., Ma W., Yu J., Chen X., Lin H., (2010). Preparation and characterization of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.04}\text{Ca}_{0.16}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ - $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ composite cathode thin film for SOFC by slurry spin coating. **Journal of Rare Earths**, **28**(6):917-921.
83. Song, C., (2002). Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century. **Catalysis Today**, **77**: 17–49.
84. Ersoy, E., Cakar, S., Yildiz, E., Yilmaz, S., et al., (2015). Fabrication and characterization of dysprosium-doped bismuth oxide films for IT-SOFCs via slurry spin coating technique. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, **12** (3): 152-161.
85. Stambouli A.B., Traversa, E., (2002). Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, **6**: 433–455.
86. Weber, A., Ivers-Tiffée, E., (2004). Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications. **Journal of Power Sources**, **127**: 273–283.

87. Han, M.F., Yin, H.Y., Miao, W.T., Zhou, S., (2008). Fabrication and properties of anode-supported solid oxide fuel cell. **Solid State Ionics**, **179**: 1545–1548.
88. Song, C., (2002). Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century. **Catalysis Today**, **77**: 17–49.
89. Steil, M.C., Thevenot F., Kleitm M., (1997). Densification of yttria-stabilized zirconia. impedance spectroscopy analysis. **Journal of the Electrochemical Society**, **144** (1): 390-398.
90. Delgado, V.G., Cabrena M.I., Gasga, J., (2004). Structural study of zirconia nanoclusters by high-resolution transmission electron microscopy. **Materials Characterization**, **52** (3):179-186.
91. Dönmez, A., (2008). PN ve PIN Eklem Tipi Aygıtlarda Empedans Analizi. Muğla Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Muğla, 160 s.
92. Türkoğlu, O., Çakar, S., Bilir, N., (2011). Gd₂O₃, Dy₂O₃, Yb₂O₃ Nb₂O₅ ve Ta₂O₅ Dope Edilmiş Bi₂O₃ Tabanlı Katı Oksit Yakıt Hücrelerinin (SOFC) Üretilmesi, TÜBİTAK (Proje No: 108T377) Projesi, Kayseri, 254 s.
93. Yıldız, E., (2015). Sol-Jel Yöntemiyle ZrO₂ Tabanlı Katı Elektrolit Sistemlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Katı Oksit Yakıt Hücresi Uygulaması. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Kayseri, 146 s.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı, Soyadı: Yıldız TUT

Uyruğu: Türkiye Cumhuriyeti (TC)

Doğum Tarihi ve Yeri: 25 Mayıs 1992, Ulubey/ORDU

Medeni Durumu: Bekar

Tel: +90 539 212 90 25

E-mail: yldztut@gmail.com

Yazışma Adresi: Ayyıldız Mah., 1656. Cad., İhlas Sitesi, No: 7/B, İç Kapı No: 12

Etimesgut/ANKARA

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Lisans	EÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü	2014
Lise	Mehmet Rüştü Uzel Mesleki ve Teknik Anadolu Kimya Lisesi, ANKARA	2010

YABANCI DİL

İngilizce

BİLDİRİLER

1. Torun Özlü H., Çakar S., **Tut Y.**, Türkoğlu O., “The Preparation and Characterization of LSCF and LCCF Perovskite Cathode Electrode for Solid Oxide Fuel Cell Applications”, International Conference on Engineering and Natural Sciences, SARAJEVO, 24–28 May 2016.
2. **Tut Y.**, Ata S., Türkoğlu O., “Production and Improving Properties of Sm_2O_3 doping ZrO_2 Type Solid Electrolyte Component for Solid Oxide Fuel Cell Applications”, 1st International Mediterranean Science and Engineering Congress, ADANA, October 26-28, 2016 (Oral Presentation).