T. ALTAN, 2023

DOKTORA TEZİ

NİĞDE ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



T.C.
NİĞDE ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

NİKEL TEMELLİ KATI OKSİT YAKIT PİLİ ANOTLARINDAKİ REDOKS DAVRANIŞININ MİKROYAPISAL İNCELENMESİ

TOLGA ALTAN

MART 2023

T.C.
NİĞDE ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

NİKEL TEMELLİ KATI OKSİT YAKIT PİLİ ANOTLARINDAKİ REDOKS DAVRANIŞININ MİKROYAPISAL İNCELENMESİ

TOLGA ALTAN

Doktora Tezi

Danışman

Prof. Dr. Selahattin ÇELİK

Mart 2023

Tolga ALTAN tarafından **Prof. Dr. Selahattin ÇELİK** danışmanlığında hazırlanan "**Nikel Temelli Katı Oksit Yakıt Pili Anotlarındaki Redoks Davranışının Mikroyapısal İncelenmesi**" adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Makine Mühendisliği** Ana Bilim Dalı'nda Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Mustafa İLBAŞ, Gazi Üniversitesi

Üye : Prof. Dr. Bora TİMURKUTLUK, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi

Üye : Prof. Dr. Selahattin ÇELİK, Ankara Yıldırım Beyazıt Üniversitesi

Üye : Doç. Dr. Hasan ÖZCAN, Ankara Yıldırım Beyazıt Üniversitesi

Üye : Doç. Dr. Serkan TOROS, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi

ONAY:

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

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

Prof. Dr. Mustafa KARATEPE
MÜDÜR V.

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içerisindeki bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Tolga ALTAN

ÖZET

NİKEL TEMELLİ KATI OKSİT YAKIT PİLİ ANOTLARINDAKİ REDOKS DAVRANIŞININ MİKROYAPISAL İNCELENMESİ

ALTAN, Tolga
Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Selahattin ÇELİK

Mart 2023, 231 sayfa

KOYP anotlarında performans ve redoks toleransı açısından optimum kompozisyon oranlarının belirlenmesi için sayısal çalışmalar gerçekleştirilmiş ve bu kapsamda 3B sentetik mikroyapı üretimi önerilmiştir. Dream.3D programı ile üretilen sentetik mikroyapıların mikro ölçekli performans analizi COMSOL programı ile gerçekleştirilmiş olup redoks analizlerinde ise LS-DYNA programı kullanılmıştır. En yüksek aktif TPB yoğunluğunu %30 Gözenek, %35 Ni ve %35 YSZ kompozisyon oranlarında; en yüksek redoks toleransı ise %50 Gözenek, %15 Ni ve %35 YSZ durumunda elde edilmiştir. Anot mikroyapısının incelenebilmesi ve redoks sürecinin TPB üzerindeki etkilerinin deneysel olarak analiz edilebilmesi için ise üretilen hücreler 30 redoks döngüsüne maruz bırakılmış ve her redoks adımı sonrası hücre performans testleri gerçekleştirilmiştir. Ardından seçilen belirli redoks adımları sonrasında mikroyapısal analizlerin gerçekleştirileceği 2B görüntüler düşük voltaj FE-SEM tekniği ile elde edilmiştir. Görüntü işleme sonrasında elde edilen hacimsel oran ve partikül boyutu/dağılımı verileri sayesinde 3B mikroyapılar sentetik olarak üretilmiş ve TPB ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu sayede redoks sürecinin mikroyapısal performansa etkisi incelenmiş ve hücre performansı ile TPB yoğunluğu arasındaki ilişkinin deneysel olarak gözlemlenmesi amaçlanmıştır.

Anahtar Sözcükler: Katı oksit yakıt pili, nikel, anot, redoks, sentetik mikroyapı, üçlü faz sınırı

SUMMARY

MICROSTRUCTURAL INVESTIGATION OF REDOX BEHAVIOUR FOR NICKEL BASED SOLID OXIDE FUEL CELL ANODES

ALTAN, Tolga
Nigde Ömer Halisdemir University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Mechanical Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Selahattin ÇELİK

March 2023, 231 pages

Numerical studies are carried out to determine the optimum composition regarding performance and redox tolerance of SOFC anodes, and 3D synthetic microstructure generation was proposed for his purpose. Micro-scale performance analysis of synthetic microstructures generated by Dream.3D software is performed via COMSOL, while micro-scale redox modeling is achieved with LS-DYNA. The highest active TPB density is obtained from an anode with 30 vol. % pore, 35 vol. % Ni and 35 vol. % YSZ, whereas the highest redox tolerance is determined for the anode having 50 vol. % pore, 15 vol. % Ni and 35 vol. % YSZ. To examine the anode microstructure and analyze the effects of the redox process on TPB experimentally, the produced cells are subjected to 30 redox cycles and the cell performance tests are carried out after each redox cycle. 2D images of the anode samples after some selected redox cycles are obtained by low voltage FE-SEM for microstructural analyses. According to the volumetric ratio and particle size/distribution data obtained after image processing, 3D microstructures are generated synthetically and the resultant TPBs are computed. In this way, the effect of the redox process on the microstructural performance is investigated aiming to observe the relationship between the cell performance and TPB density experimentally.

Keywords: Solid oxide fuel cell, nickel, anode, redox, synthetic microstructure, three phase boundary

ÖN SÖZ

Katı oksit yakıt pilleri, hidrokarbonlar da dahil olmak üzere yakıtları rakipsiz bir verimlilikle elektrik enerjisine dönüştürebilmektedir. Bu teknolojinin uzun süreli kullanımında ana sınırlamalardan biri, nikel temelli anotların indirgeme-oksidasyon döngüsüdür (redoks döngüleri). Bu tez çalışmasında, Ni temelli anotun redoks döngülerini etkileyen parametreler mikroyapısal olarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçların gelecek çalışmalara katkıda bulunmasını temenni ederim.

Çalışmamın başından sonuna kadar bana destek olan danışman hocam Prof. Dr. Selahattin ÇELİK'e ve tez çalışmam boyunca tavsiye ve yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Bora TİMURKUTLUK'a sonsuz şükranlarımı sunarım.

Sayısal çalışmalar esnasında özellikle analiz programlarında karşılaştığım zorluklar üzerine sıklıkla tecrübelerine başvurduğum Doç. Dr. Serkan TOROS ve Arş. Gör. Habip Gökay KORKMAZ'a katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalar kapsamında hücre üretimi esnasında desteklerini esirgemeyen Dr. Öğr. Üyesi Çiğdem TİMURKUTLUK ve performans testleri esnasında desteklerinden dolayı Arş. Gör. Sezer ÖNBİLGİN'e teşekkürlerimi sunarım.

Her konuda olduğu gibi tez sürecim boyunca da manevi desteğini esirgemeyen ve doktora çalışmalarım esnasında bana baba olma duygusunu yaşatan sevgili eşim Derya ALTAN'a teşekkürü borç bilirim. Haklarını hiçbir zaman ödeyemeyeceğim annem Gülcan DEMİR ve babam Kazım ALTAN'a da emeklerinden ötürü ayrıca teşekkür etmek isterim.

Son olarak Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Prof. Dr. Turhan Nejat Veziroğlu Temiz Enerji Uygulama ve Araştırma Merkezi çalışanlarına katkılarından dolayı teşekkür ediyorum.

Bu tezi, biricik kızım Alya Gülcan ALTAN'a ithaf ediyorum.

İÇİNDEKİLER

ÖZET iv
SUMMARY v
ÖN SÖZ vi
İÇİNDEKİLER vii
ÇİZELGELER DİZİNİ x
ŞEKİLLER DİZİNİ xi
SİMGE VE KISALTMALAR xvi
BÖLÜM I GİRİŞ 1
1.1 Yakıt Pili Teknolojileri 2
1.2 Katı Oksit Yakıt Pilleri 6
1.2.1 KOYP tarihsel gelişimi 9
1.2.2 KOYP geometri ve tasarımları 11
1.2.2.1 KOYP geometrileri 11
1.2.2.2 KOYP MEG tasarımları 13
1.3 KOYP Bileşenleri 16
1.3.1 Elektrolit 17
1.3.2 Elektrotlar 19
1.3.2.1 Üçlü faz sınırları / three phase boundary (TPB) 22
1.3.3 İnterkonnektör 22
1.3.4 Sızdırmazlık elemanı 24
1.4 Nikel Temelli Anot ve Redoks Sorunu 25
1.5 İlgilenilen Problem, Motivasyon ve Amaç 29
BÖLÜM II 31
SAYISAL ÇALIŞMALAR: SENTETİK MİKROYAPI ÜRETİMİ ve TPB ÖLÇÜMÜ 31
2.1 TPB Literatür Özeti 31
2.2 Sentetik Mikroyapı Üretimi 46

2.3 Sentetik Mikroyapının TPB Ölçümü 48
2.4 Parametre Bağımsızlık Analizi 49
2.5 Önerilen Yöntemin Doğrulama Çalışmaları 61
2.6 Optimizasyon ve Sonuçlar 69
BÖLÜM III 80
SAYISAL ÇALIŞMALAR: REDOKS SÜRECİNİN MODELLENMESİ 80
3.1 Giriş 80
3.2 Literatür Özeti 81
3.3 Redoks Sürecinin Modellenmesi 84
3.4 Optimizasyon ve Sonuçlar 88
BÖLÜM IV 102
DENEYSEL ÇALIŞMALAR 102
4.1 MEG Üretim Süreci 102
4.1.1 İçerik hazırlama 103
4.1.2 Bilyeli değirmen 103
4.1.3 Manyetik karıştırıcı 104
4.1.4 Şerit döküm 105
4.1.5 Mekanik pres 106
4.1.6 İzostatik pres 107
4.1.7 Lazer kesim 107
4.1.8 Fırınlama süreci 108
4.1.9 İpek baskı ile katot kaplama 108
4.1.10 Katot sinterleme 109
4.2 Performans Testleri ve Redoks Süreci 111
4.3 Mikroyapı Analizi için Numune Hazırlama Süreci 114
4.4 Mikroyapı Görüntülerinin Eldesi 119
4.5 Görüntü İşleme Süreci 122
4.6 Dream.3D ile Sentetik Mikroyapı Üretimi 128
4.7 Sonuçlar 129
4.7.1 Performans sonuçları 130
4.7.2 Mikroyapısal analiz sonuçları 133

4.7.3 Eşdeğer 3B sentetik mikroyapı sonuçları 138
BÖLÜM V 157
SONUÇLAR VE ÖNERİLER 157
KAYNAKLAR 162
EKLER 187
ÖZ GEÇMİŞ 230
TEZ ÇALIŞMASINDAN ÜRETİLEN ESERLER 231

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Yakıt pili türleri ve en yaygın özellikleri arasında karşılaştırma (Martínez Bastidas, 2006; Sørensen, 2011; Sharaf ve Orhan, 2014; Capata, 2018; Breeze, 2019; Lipman ve Weber, 2019) 4
Çizelge 2.1. Farklı ölçüm yöntemleri ile aynı numuneden elde edilen TPB yoğunluğu sonuçları ve kenar toplamı yöntemine dönüşüm oranları (Iwai vd., 2010; Shikazono vd., 2010; Wilson vd., 2010) 39
Çizelge 2.2. FIB-SEM ve nXCT yöntemi ile TPB ölçümü detayları 42
Çizelge 2.3. Parametre bağımsızlık analizinde incelenen durumlar ve özellikleri 53
Çizelge 2.4. Parametre bağımsızlık analizi sonucu farklı α değerleri için elde edilen TPB değerlerinin özeti 57
Çizelge 2.5. Parametre bağımsızlık analizi sonucu farklı β değerleri için elde edilen TPB değerlerinin özeti 60
Çizelge 2.6. AFL type A durumu için Dream.3D'de seçilen parametreler 65
Çizelge 2.7. Örnek doğrulama çalışması için 10 mikroyapı 6 yön için ölçülmüş olan TPB değerleri 67
Çizelge 2.8. Gerçekleştirilen doğrulama çalışmalarının özeti 68
Çizelge 2.9. Anot elektrot kompozisyonunun optimizasyonunda çalışılan durumlar 71
Çizelge 2.10. Optimizasyon sonuçlarının özeti 75
Çizelge 3.1. 800 °C çalışma sıcaklığı için modelde kullanılan malzeme özellikleri 87
Çizelge 3.2. İncelenen durumlar için ölçülen TPB değerleri ve redoks toleransları 92
Çizelge 4.1. Yüzey hazırlama aşamasında kullanılan reçete 118
Çizelge 4.2. R1, R5 ve R30 durumları için eşdeğer sentetik mikroyapı üretiminde kullanılan parametreler 138
Çizelge 4.3. R1, R5 ve R30 durumları için elde edilen sonuçların özeti 141
Çizelge 4.4. Literatürde bulunan farklı çalışmalarda redoks döngüsünün Ni-YSZ anot mikroyapısal parametreleri üzerindeki etkisi 155
Çizelge 4.4. (Devam) Literatürde bulunan farklı çalışmalarda redoks döngüsünün Ni-YSZ anot mikroyapısal parametreleri üzerindeki etkisi 156

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Yakıt pili çeşitlerinin çalışma prensibi ve reaksiyonlar 5
Şekil 1.2. KOYP çalışma prensibi 6
Şekil 1.3. Yakıt pili teknolojileri alanındaki patentlerin dağılımı (Sharifzadeh, 2019) 8
Şekil 1.4. KOYP geometrileri; (a) tüp, (b) mikro-tüp ve (c) düzlemsel 12
Şekil 1.5. Çeşitli KOYP destek tasarımları 14
Şekil 1.6. KOYP temel hücre bileşenleri (a) ve stak oluşturulması (b) 16
Şekil 1.7. Tipik bir KOYP elektrotundaki olası TPB oluşumlarının iki boyutlu gösterimi 22
Şekil 1.8. Redoks sonucu kullanılamaz hale gelmiş hücre (Timurkutluk ve Mat, 2014) 28
Şekil 2.1. Tomografi tekniklerinin ölçekleri (Shearing vd., 2010a) 33
Şekil 2.2. Üç fazın bulunduğu bir hacim için oluşabilecek bir voksel düzeninde TPB oluşum kabulü 36
Şekil 2.3. Analitik yöntem ile küresel partiküllerde TPB uzunluğu (a) ve voksellerin adım benzeri doğası gereği aşırı tahmin sebebi (b) 37
Şekil 2.4. TPB uzunluk hesaplama yöntemleri; kenar toplamı (a), orta nokta (b), kütle merkezi (c) (Shikazono vd., 2010) 38
Şekil 2.5. nXCT (a) ve FIB-SEM (b) ile oluşturulmuş 3B mikroyapı örnekleri (Nelson vd., 2011) 40
Şekil 2.6. nXCT yöntemi ile farklı sıcaklıklarda 500 saat çalışma sonucu aynı mikroyapıdaki değişiklikler ve TPB oluşumları: 1000°C (a), 1100 °C (b), 1200°C (c) (Kennouche vd., 2016) 41
Şekil 2.7. Dream.3D program ara yüzü 46
Şekil 2.8. Dream.3D kontrol hacim oluşturma 47
Şekil 2.9. Dream.3D ile üretilen Gözenek (siyah), Ni (yeşil) ve YSZ (sarı) fazlarından oluşan ve farklı hacimsel oranlarda hazırlanmış tipik KOYP anot görünümleri: gözenek-katalizör-elektrolit için hacim oranı 30-35-35 (a) ve 50-15-35 (b) olan mikroyapılar 48
Şekil 2.10. α ve β tanımlarının şematik gösterimi 50
Şekil 2.11. Parametre bağımsızlık analizinde kullanılan partikül boyutu dağılımları: OPB 0,25 μm (a), OPB 0,50 μm (b) ve OPB 0,75 μm (c) 52

Şekil 2.12. Seçilmiş bir OPB (0,25) için farklı α değerinin mikroyapı görüntüleri 5-15 (a-e) 55
Şekil 2.13. OPB 0,25 µm (a), 0,50 µm (b) ve 0,75 µm (c) için kontrol hacmi boyutunun aktif TPB yoğunluğu üzerindeki etkisi 56
Şekil 2.14. İncelenen çeşitli partikül boyutlarında farklı α değerleri için hesaplanan ortalama aktif TPB yoğunluğunun karşılaştırması 57
Şekil 2.15. Ortalama partikül boyutu 0,50 µm için β'nın ölçülen aktif TPB yoğunluğu üzerindeki etkisi 58
Şekil 2.16. Farklı β değerleri için elde edilen mikroyapı görüntüleri 0,5-10 (a)-(j) 59
Şekil 2.17. Doğrulama çalışmaları boyunca izlenen akış şeması 63
Şekil 2.18. AFL type A durumu için Dream.3D'de tanımlanmış lognormal partikül boyutu dağılımları 64
Şekil 2.19. COMSOL'da ölçümü gerçekleştirilen aktif ve pasif TPB uzunlukları (yeşil: aktif TPB'ler, kırmızı: izole Ni nedeniyle pasif TPB'ler, siyah: izole elektrolit nedeniyle pasif TPB'ler ve mavi: izole gözenek nedeniyle pasif TPB'ler) 65
Şekil 2.20. %30 gözeneklilik değeri için üretilmiş örnek mikroyapılar (sol) ve TPB haritaları (sağ) (a)-(e) 30:70-50:50 72
Şekil 2.21. %40 gözeneklilik değeri için üretilmiş örnek mikroyapı (sol) ve TPB haritaları (sağ) (a)-(e) 30:70-50:50 73
Şekil 2.22. %50 gözeneklilik değeri için üretilmiş örnek mikroyapı (sol) ve TPB haritaları (sağ) (a)-(e) 30:70-50:50 74
Şekil 2.23. Çeşitli gözeneklilik değerleri için katı hacim oranlarının aktif TPB yoğunluğu üzerindeki etkisi 75
Şekil 2.24. Katalizör katı hacim oranının bir fonksiyonu olarak %30 (a), %40 (b) ve %50 gözeneklilik (c) için izole gözenek, katalizör ve elektrolit nedeniyle pasif TPB yoğunluklarındaki değişim 77
Şekil 3.1. Örnek bir anot mikroyapısı için oksidasyon sırasında YSZ'de çatlak yayılması (yeşil: NiO ve kahverengi: YSZ) 88
Şekil 3.2. Redoks öncesi örnek bir sentetik mikroyapı (a), oksidasyon (b) ve indirgeme aşaması (c) sonrası mikro çatlak oluşumları ve oksidasyon (d) ve indirgeme (e) sonrasında yapıda meydana gelen mekanik olarak hasar görmüş bölgeler 89
Şekil 3.3. Mesh bağımsızlığı analizinin sonuçları 90

Şekil 3.4. Mesh bağımsızlığı analizlerinde kullanılan C11 durumuna ait mikroyapı için farklı eleman sayılarında hasara uğramış bölgelerin görünümleri n=0 (a) - n=3 (d) 91
Şekil 3.5. Redoks öncesi, oksidasyon sonrası ve indirgeme sonrası mikroyapı görünümleri (a) ve C5'e ait oksidasyon (solda) ve indirgeme (sağda) sonrası mikroyapıda hasara uğrayan bölgeler (b) ve gerilme dağılımları (c) 93
Şekil 3.6. Redoks öncesi, oksidasyon sonrası ve indirgeme sonrası mikroyapı görünümleri (a) ve C11'e ait oksidasyon (solda) ve indirgeme (sağda) sonrası mikroyapıda hasara uğrayan bölgeler (b) ve gerilme dağılımları (c) 94
Şekil 3.7. Oksidasyon sonrası %30 (a), %40 (b) ve %50 (c) gözeneklilik oranları için katı hacim oranlarının kırılma oranı üzerindeki etkisi 95
Şekil 3.8. İndirgeme sonrası %30 (a), %40 (b) ve %50 (c) gözeneklilik oranları için katı hacim oranlarının kırılma oranı üzerindeki etkisi 96
Şekil 3.9. Redoks sonrası %30 (a), %40 (b) ve %50 (c) gözeneklilik oranları için katı hacim oranlarının kırılma oranı üzerindeki etkisi 97
Şekil 4.1. Bilyeli değirmen şematik gösterimi 104
Şekil 4.2. Manyetik karıştırıcı şematik gösterimi 104
Şekil 4.3. Şerit döküm şematik gösterimi 105
Şekil 4.4. Tek yaprak elektrolit (a), tek yaprak anot (b) ve şeritlerin istiflenmesi ile oluşan yapının (c) şematik gösterimi 106
Şekil 4.5. Mekanik pres şematik gösterimi 106
Şekil 4.6. İzostatik pres şematik gösterimi 107
Şekil 4.7. Lazer ile istenilen ölçülerde kesim işlemi 107
Şekil 4.8. İki aşamada anot/elektrolit yapısının birlikte sinterleme süreci 108
Şekil 4.9. İpek baskı tekniği ile katot kaplama 109
Şekil 4.10. Katot sinterleme süreci 110
Şekil 4.11. Bazı önemli üretim adımları olan izostatik pres (a), lazer kesim (b), birinci aşama sinterleme (c), ikinci aşama sinterleme (d), ipek baskı ile katot kaplama (e) sonrası görünümler ve nihai hücre görüntüsü (f) 110
Şekil 4.12. Üretilen 16 cm^2 aktif alana sahip nihai hücreler 111
Şekil 4.13. Performans testlerinde kullanılan fırın ve test istasyonları 112
Şekil 4.14. Test için kullanılan tek hücreli stak yapısının elemanları (a), anot ve katot pasta uygulaması (b) ve stak elemanlarının konumlandırılması (c) 113
Şekil 4.15. Isıtma rejimi ve redoks süreci 114

Şekil 4.16. Mikroyapı analizinde kullanılacak numune eldesi için uygulanan ısıtma ve redoks rejimi 115
Şekil 4.17. Vakum destekli epoksiye alma cihazı..... 117
Şekil 4.18. Vakum odasına konulmadan önce numunlerin kaba yerleştirilmesi (a), vakuma alınmış numune üzerine epoksi uygulama (b), ilk işlem sonrası oluşan yoğun baloncuklar (c), gözeneklerin dolması sonucu numune çevresinde oluşan baloncuklar (d) ve işlem sonrası baloncuksuz olarak kürlenmeye bırakılan yapı (e) 117
Şekil 4.19. Kullanılan yüzey hazırlama cihazı (a) ve ultrasonik banyo (b) 118
Şekil 4.20. Optik mikroskop ile elde edilen Ni fazının görüntüsü (a), SEM ile elde edilen gözenek fazının görüntüsü (b) ve kimyasal aşındırma sonucu geriye kalan YSZ iskeletinin SEM görüntüsü (c) (Lee vd., 2002) 119
Şekil 4.21. Ni/YSZ anoda ait kesit görüntüleri: SEM görüntüsü (a) ve BSE görüntüsü (b) (Lee vd., 2005) 120
Şekil 4.22. Hızlandırıcı voltaj değerlerine göre Ni ve YSZ arasındaki geri saçılım katsayısının değişimi (Thyden vd., 2008) 121
Şekil 4.23. Düşük voltaj FE-SEM uygulaması ile 1 kV voltaj altında elde edilen görüntü (Thyden vd., 2008) 121
Şekil 4.24. Elde edilen örnek bir FE-SEM görüntüsü (1,0 kV / 5 kX mag /10,5 spot size) 122
Şekil 4.25. R1 durumu için seçilen bir FE-SEM görüntüsü (sol) ve segmentasyon sonucu elde edilen görüntü (sağ) 123
Şekil 4.26. İşlemsiz FE-SEM görüntüsü (sol) ve segmentasyon sonucu elde edilen resimin (sağ) renk skalaları 123
Şekil 4.27. İlgili fazın (siyah renk) diğer fazlardan (beyaz zemin) ayrılması: gözenek (a), Ni (b) ve YSZ (c) 124
Şekil 4.28. Fazlara ait partikül boyutu analizi öncesinde hesaba katılan partikül alanlarının haritası: gözenek (a), Ni (b) ve YSZ (c) 125
Şekil 4.29. Fazlara ait partikül çap bilgilerinin histogram görünümleri 126
Şekil 4.30. Fazlara ait lognormal partikül boyutu dağılımları ve uydurulan eğriler..... 127
Şekil 4.31. 2B görüntülerden 3B mikroyapı analizi için süreç akış şeması..... 128
Şekil 4.32. Test öncesi (a), 1 redoks sonrası (b) ve 30 redoks sonrası (c) hücre görünümleri 129

Şekil 4.33. Redoks döngülerinin hücre performansı (800 °C) üzerine etkileri R0: redoks döngüsüne uğramamış hücre performansı, Rn: n redoks sonrası ölçülen performans 130
Şekil 4.33. (Devam) Redoks döngülerinin hücre performansı (800 °C) üzerine etkileri R0: redoks döngüsüne uğramamış hücre performansı, Rn: n redoks sonrası ölçülen performans 131
Şekil 4.34. Her bir adımda maksimum güç yoğunluğu değerlerine göre elde edilen sonuçlar ve uydurulan eğri 132
Şekil 4.35. Kritik redoks döngüleri sonrasında elde edilen performans grafikleri 132
Şekil 4.36. İşlem öncesi NiO/YSZ arayüzeyleri 133
Şekil 4.37. Ni/YSZ arayüz ayrılmaları (sol sütun: orijinal görüntü) 134
Şekil 4.38. YSZ yapısında oluşan mikro çatlaklar ve kırılmalar 135
Şekil 4.39. Ni birleşmeleri (sol sütun: orijinal görüntü) 136
Şekil 4.40. R1 (sol), R5 (orta) ve R30 (sağ) durumları için elde edilen örnek FE-SEM görüntüleri 137
Şekil 4.41. Fazların hacim oranlarının artan redoks döngüsü ile değişimi 140
Şekil 4.42. Fazların ortalama partikül boyutlarının artan redoks döngüsü ile değişimi 141
Şekil 4.43. R1 (a), R5 (b) ve R30 (c) için örnek 2B FE-SEM görüntüleri (sol), örnek eşdeğer mikroyapılar (orta) ve TPB haritaları (sağ) 142
Şekil 4.44. R1 durumu için üretilen mikroyapılar (sol) ve TPB haritaları (sağ) 143
Şekil 4.44. (Devam) R1 durumu için üretilen mikroyapılar (sol) ve TPB haritaları (sağ) 144
Şekil 4.45. R5 durumu için üretilen örnek mikroyapılar (sol) ve TPB haritaları (sağ) 145
Şekil 4.45. (Devam) R5 durumu için üretilen mikroyapılar (sol) ve TPB haritaları (sağ) 146
Şekil 4.46. R30 durumu için üretilen mikroyapılar (sol) ve TPB haritaları (sağ) 147
Şekil 4.46. (Devam) R30 durumu için üretilen mikroyapılar (sol) ve TPB haritaları(sağ) 148
Şekil 4.47. R1 (a), R5 (b) ve R30 (c) durumlarında elde edilen sonuçların kutu grafiği gösterimi 150
Şekil 4.48. Toplam ve aktif TPB yoğunluğu için R1, R5 ve R30 durumlarında elde edilen kutu grafiklerinin karşılaştırmalı gösterimi 151
Şekil 4.49. Ölçülen TPB yoğunluğu değerlerinin toplam TPB yoğunluğu içerisindeki oranları 152

SİMGE VE KISALTMALAR

Simgeler	**Açıklama**
L	Kübik kontrol hacminin bir kenar uzunluğu
R	Bir vokselin kenar uzunluğu ("resolution")
Ni	Nikel
NiO	Nikel oksit

Kısaltmalar	**Açıklama**
2B	İki Boyutlu
3B	Üç Boyutlu
AYP	Alkali Yakıt Pili
EKYP	Erimiş Karbonat Yakıt Pili
FAYP	Fosforik Asit Yakıt Pili
FIB-SEM	Odaklanmış İyon Işını ve Taramalı Elektron Mikroskobu
KOYP	Katı Oksit Yakıt Pili
LSM	Lantan Stronsiyum Manganit
MEG	Membran Elektrot Grubu
nXCT	X-ışını Bilgisayarlı nano-Tomografi
OPB	Ortalama Partikül Boyutu
PEMYP	Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili
ScSZ	Skandiyum Oksit ile Stabilize Edilmiş Zirkonyum Oksit
TEC	Termal Genleşme Katsayısı
TPB	Üçlü Faz Sınırı (Three Phase Boundary)
YSZ	İtriyum Oksit ile Stabilize Edilmiş Zirkonyum Oksit

BÖLÜM I

GİRİŞ

Ülkelerin gelişmesinde ve var olmasında stratejik bir öneme sahip enerjiye olan ihtiyaç; nüfus artışı ve teknolojinin gelişmesi ile her geçen gün artmaktadır. Ülkelerin seri üretim kabiliyetinin, enerji tüketim oranına dayandığı görülebilmektedir. Dünyada kullanılmakta olan enerjinin çoğu birincil enerji kaynaklarından elde edilmektedir. 2018 yıl sonu verilerine göre birincil enerji kaynağı kullanımında % 84,7 gibi bir oran fosil kaynaklı olup bu kaynakların öngörülen kalan ömürleri ise petrol için 50 yıl, doğal gaz için 50,9 yıl ve kömür için 132 yıl olarak rapor edilmiştir (Dudley, 2018). Birincil enerji kaynaklarının kalan ömürleri mevcut rezervlerin tüketim miktarına bölünmesiyle elde edildiğinden yeni rezervlerin keşfi ile yıllara göre artış/azalış gösterebilmektedir. Bu bakımdan fosil yakıt temini konusundaki artan endişeler, sadece fosil kaynaklı yakıtların tükenecek olması ile ilgili olmayıp aynı zamanda petrole bağımlı olmak istemeyen ülkeleri alternatif enerji kaynağı arayışlarına yönlendirmektedir. Diğer taraftan son yıllarda iklim değişikliği ve çevre kirliliği sorunları nedeniyle fosil yakıtların kullanımının azaltılması amacıyla, küresel düzeyde sera gazı emisyonlarını kontrol etmek için Kyoto Protokolü (Kyoto, 1997) gibi düzenlemelere ek olarak bu yüzyılda küresel sıcaklık artışını azaltma hedefiyle son iklim anlaşması olan Paris Anlaşması (Paris, 2015) kabul edilmiştir. Bu sebeplerden fosil kaynakların yerini alabilecek güvenilir, sürdürülebilir ve yenilenebilir enerji sistemleri kritik bir önem kazanmıştır.

Yenilenebilir enerji teknolojileri olan güneş ve rüzgar enerjisine olan ilgi her geçen gün artmaktadır. Diğer taraftan güneş ve rüzgar enerjisi teknolojileri ile her an enerji üretimi mümkün olmadığından ihtiyaç ve üretim arasındaki dalgalanmalara bir çözüm gerekmektedir. Bu kapsamda elektrik üretiminin/tüketiminin zirvelerinde ihtiyaç fazlası enerjiyi depolamak ve depolanan enerjiyi ihtiyaç halinde kullanabilmek için ikincil enerji kaynağı olarak bir enerji depolama aracına ihtiyaç vardır. Yüksek enerji yoğunluğuna sahip (142 MJ/kg) hidrojen yakıtı, güneş, rüzgar, hidrolik enerji gibi temiz kaynakların fazla enerjisini depolama için kullanılabilecek en uygun seçeneklerden biridir. Bu sayede enerji arzının az olduğu dilimlerdeki fazla enerjinin yüksek dönüşüm verimine sahip bir enerji olarak depolanabilir olması sağlanacaktır.

Diğer enerji dönüşüm teknolojileriyle karşılaştırıldığında, yakıt pilleri, yakıt olarak hidrojen kullanan ve hidrojenin daha verimli bir şekilde elektriğe dönüşümüne olanak sağlayan çeşitli teknolojilerden oluşmaktadır. Bir yakıt pili hidrojen ile elektrik üretimi sağlaması yanında tersine çalışma ile suyun elektrolizinden hidrojen üretme imkanı da sunmaktadır. Bu kapsamda yakıt pili teknolojileri, fosil yakıt bazlı enerji sistemlerine umut verici bir alternatif olarak kabul edilmektedir. Bu teknolojiler arasında katı oksit yakıt pili (KOYP) elektrik üretimi için yanma teknolojisine alternatif olarak, verimlilik açısından geleneksel güç üreten sistemlere göre avantaj sağlamasının (Prakash vd., 2014; Shaikh vd., 2015; Khan vd., 2016) yanında çok düşük seviyelerde emisyonlara sahip çeşitli yakıtları kullanma yeteneği (Zhu ve Deevi, 2003; Prakash vd., 2014; Shaikh vd., 2015) ile umut vaat eden (Fukui vd., 2002; Khan vd., 2016; Shi vd., 2020) ve diğer yakıt pili teknolojilerine kıyasla en yoğun araştırmaların yapıldığı yakıt pili türü olarak ön plana çıkmaktadır (Shaikh vd., 2015; Wang vd., 2019b).

Mevcut araştırmalar, KOYP'lerin sivil ve askeri uygulamalarda yardımcı güç birimleri olarak kullanımını sağlamak ve pazardaki rekabet gücünü artırmak için performansının iyileştirilmesine odaklanmış durumdadır. Son yıllardaki gelişmeler ile KOYP kullanan taşınabilir şarj aleti ve Stalker XE UAS (Lockheedmartin, 2018) olarak bilinen insansız hava aracı (İHA) sistemlerinin üretilmesi göz önüne alındığında polimer elektrolit membranlı yakıt pilleri (PEMYP) ile rekabet edecek duruma geldiği de görülebilir. Diğer taraftan PEMYP pahalı katalizörler kullanmakta iken KOYP teknolojisinin ucuz ve nadir olmayan malzemeler kullanması en önemli avantajlarından birisidir. Fakat KOYP'nin uzun vadeli kullanımındaki önemli sınırlamalardan biri nikel bazlı anotların indirgeme-oksidasyon (**Red**uction-**Ox**idation) döngüsüdür. Redoks döngülerinin etkileri üzerindeki en önemli parametre olan mikroyapı optimizasyonu ise bu tez kapsamında incelenmiştir.

1.1 Yakıt Pili Teknolojileri

Yakıt pilleri, yakıtın kimyasal enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren enerji dönüşüm cihazlarıdır. Temel çalışma prensipleri tüm yakıt pili çeşitleri için neredeyse aynı olup esas olarak konvansiyonel batarya/pil çalışma prensibine benzemektedir. Bununla birlikte, bazı açılardan yakıt pilleri ve bataryalar arasında farklılıklar da bulunmaktadır. Örneğin, bataryaların içindeki enerji tamamen tüketildiğinde yeniden şarj

edilmesi veya değiştirilmesi gerekmekte ve bu anlamda enerji depolama cihazı olarak çalışmaktadırlar. Fakat yakıt pilleri yakıt ve oksijen beslendiği sürece sürekli çalışabilme yeteneğine sahiptirler. Yakıt pillerinin çalışma süresini veya enerji yoğunluklarını diğer pil ve enerji dönüşüm metotları ile karşılaştırmak için yakıt deposu ve tüm sistem elemanlarının hesaplanması gerekmektedir. Bu açıdan yakıt pilleri veya diğer adıyla yakıt hücreleri, sistem olarak en iyi lityum bataryadan 3 kata kadar daha yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir.

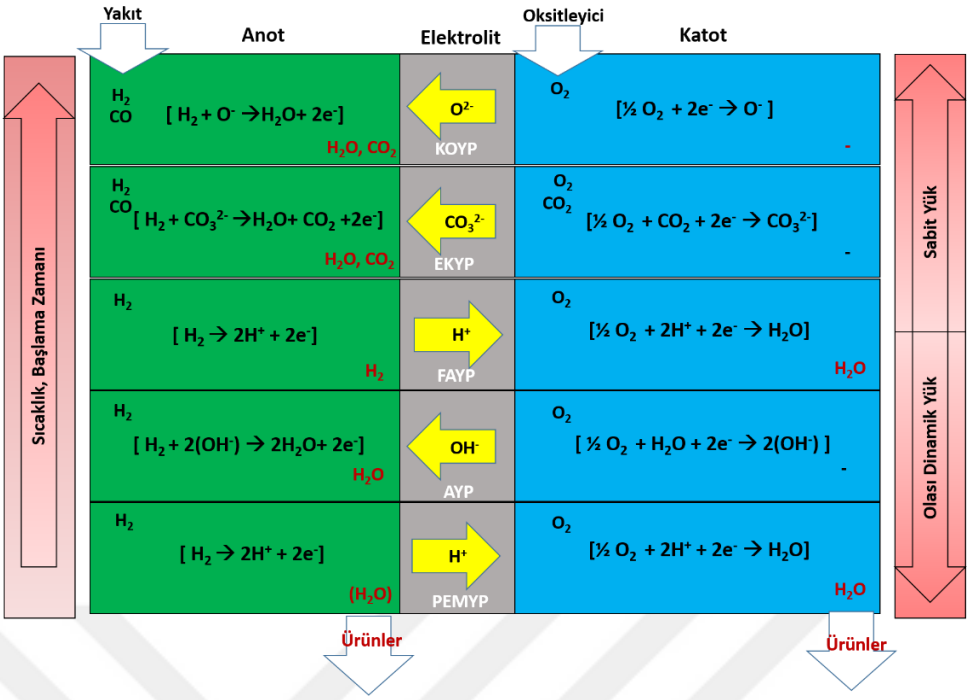
Yakıt pillerinin çalışma prensibi ilk olarak 1839'da Sir William Grove tarafından ortaya atılmış ve diğer araştırmacılar çeşitli yakıt pili formlarını denemişlerdir. Yakıt pili türleri, çalışma prensiplerinde benzerlikler olmasına rağmen çalışma parametreleri, malzeme, sistem tasarımı, uygulamalar ve performans açısından farklılık göstermektedir. Yakıt pili türlerinde elektrolit malzemesi belirleyici hücre bileşeni olarak karşımıza çıkmaktadır. Elektrolit hücre çalışma sıcaklığını, elektrot malzeme seçimini ve reaksiyon özelliklerini belirleyen hücre bileşenidir (Lipman ve Weber, 2019). Elektrolit, yakıt pili çalışma prensiplerini ve özelliklerini belirlediğinden, genellikle kullanılan sınıflandırma ve adlandırma elektrolit tipine göre yapılmakta olup en yaygın kullanılan yakıt pili çeşitleri aşağıda verilmiştir:

- Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili (PEMYP)
- Alkali Yakıt Pili (AYP)
- Fosforik Asit Yakıt Pili (FAYP)
- Erimiş Karbonat Yakıt Pili (EKYP)
- Katı Oksit Yakıt Pili (KOYP)

Çizelge 1.1; elektrolit tipi, yaygın anot malzemesi, kullanılan yakıt, elektrolitten taşınan iyonlar, çalışma sıcaklığı ve verim aralıkları gibi özellikler ile birlikte en sık kullanılan yakıt pillerinin bir listesini göstermektedir. Ayrıca Şekil 1.1 ile bahsedilen yakıt pillerinin anot ve katot reaksiyonları ile birlikte çalışma prensipleri ortaya konmuştur.

Çizelge 1.1. Yakıt pili türleri ve en yaygın özellikleri arasında karşılaştırma (Martínez Bastidas, 2006; Sørensen, 2011; Sharaf ve Orhan, 2014; Capata, 2018; Breeze, 2019; Lipman ve Weber, 2019)

	PEMYP	**AYP**	**FAYP**	**EKYP**	**KOYP**
Yaygın Elektrolit Malzemesi	Katı Polimer membran (Nafion)	Sıvı Potasyum Hidroksit (KOH)	Sıvı Fosforik asit	Sıvı Alkali karbonatlar	Katı Seramik oksit (YSZ)
Yaygın kullanılan anot malzemesi	Platin	Platin, Nikel	Platin	Nikel Krom (NiCr)	Nikel-YSZ kompozit
Çalışma sıcaklığı aralığı (°C)	50-80	60-260	160-220	600-700	600-1000
Elektrolit yoluyla taşınan iyon	H^+	OH^-	H^+	CO_3^{2-}	O^{2-}
Verimlilik (%)	50-60	50-60	36-50	45-65	60-70
Devreye girme zamanı	Daha hızlı	Hızlı	Hızlı	Yavaş	Daha yavaş
Yakıt	Saf Hidrojen (H_2)	Oldukça Saf Hidrojen (H_2)	Saf Hidrojen (H_2)	H_2, CO, CH_4 ve diğer hidrokarbonlar	H_2, CO, CH_4 ve diğer hidrokarbonlar
Maliyet ($/kW)	50-2000	9000	4000	4000-7000	1000-7000
Avantajlar	- Çok hızlı devreye girme -Katı elektrolit - Çoğu uygulamalar için oldukça modüler -Yüksek güç yoğunluğu	- Hızlı devreye girme - Katalizör esnekliği - Geniş çalışma sıcaklığı ve basıncı aralığı	-Teknolojik olarak olgun ve güvenilir -Basit su yönetimi -Kirletici maddelere karşı iyi tolerans	-Yüksek verimlilik -Yüksek dereceli ısı -Kirletici maddelere karşı yüksek tolerans -İç reform olasılığı -Yakıt esnekliği	-Ucuz katalizör -Katı hücre bileşenleri -Yüksek verimlilik -Kaliteli yüksek ısı çıkışı -Kirletici maddelere karşı yüksek tolerans -Yakıt esnekliği - İç reformlama olasılığı
Sorunlar	-Karmaşık termal/su yönetimi -Düşük dereceli ısı -Kirletici maddelere karşı yüksek hassasiyet -Pahalı katalizör	- Kirletici maddelere son derece yüksek hassasiyet -Hücre ömrü kısa, -Yüksek verim için maliyet yüksek, - CO_2 içermeyen saf oksijen ve hidrojen kullanım gerekliliği	-Düşük güç yoğunluğu -Kirletici maddelere karşı hassasiyet -Pahalı yardımcı sistemler -Düşük elektrik verimliliği -Nispeten büyük sistem boyutu -Elektrolit asit kaybı -Pahalı katalizör, Sıvı elektrolit -Yüksek maliyet	-Yavaş devreye girme -Düşük güç yoğunluğu -Elektrolit korozyonu ve buharlaşma kayıpları -Metal parçaların korozyonu -Elektrolit içinde katalizör çözünmesi -Katot karbondioksit (CO_2) gereksinimi	- Yavaş devreye girme - Yüksek çalışma sıcaklığının getirmiş olduğu malzeme sorunları - Üretim maliyetleri



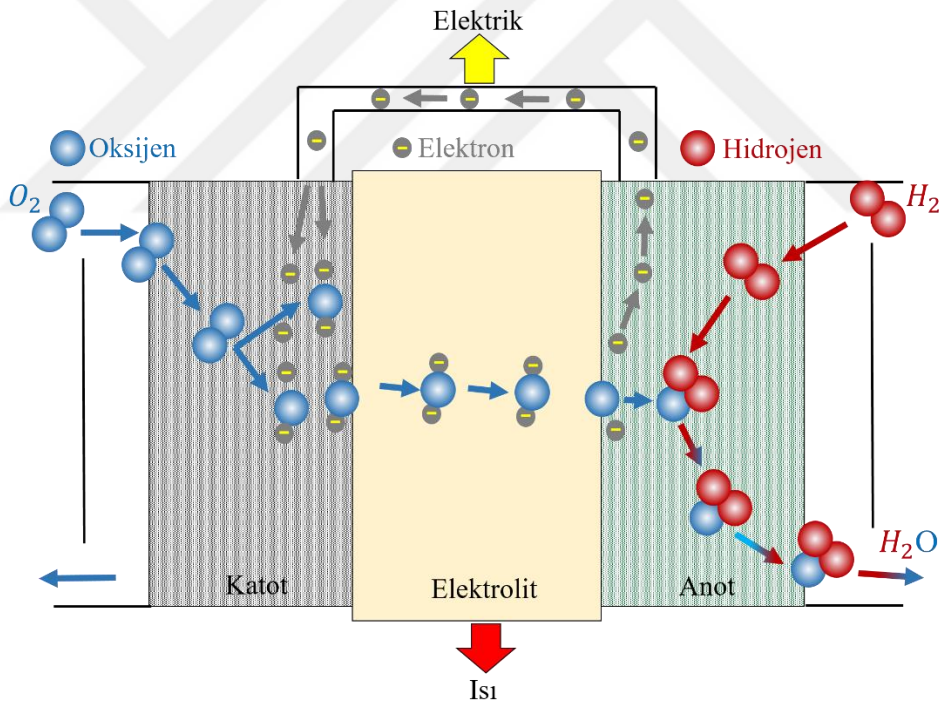
Şekil 1.1. Yakıt pili çeşitlerinin çalışma prensibi ve reaksiyonlar

Çizelge 1.1'deki yakıt pilleri arasında katı elektrolite sahip olan PEMYP ve KOYP, sıvı ortamda çalışan yakıt pillerine kıyasla daha güvenli ve kararlı olması nedeniyle yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. PEMYP ve KOYP pazar payının çoğunu ele geçirmiş durumdadır (Choudhury vd., 2013; Cigolotti vd., 2021). KOYP birleşik ısı ve güç sistemleri ile birlikte kullanıldığında PEMYP'den daha yüksek enerji dönüşüm verimliliği ve güç yoğunluğu sunmaktadır. Ek olarak KOYP, PEMYP'ye göre daha ucuz katalizör malzemesi kullanımına olanak tanır. Diğer taraftan AYP, PEMYP ve FAYP esasen anot için saf hidrojen gerektirmesinden dolayı hidrokarbon veya alkol içerikli yakıtların kullanılması, sisteme harici bir yakıt işlemcisinin dahil edilmesini gerektireceğinden sistemin karmaşıklığını ve maliyetini arttırmaktadır (Steele ve Heinzel, 2001). Aksine, daha yüksek sıcaklıklarda çalışan EKYP ve KOYP, hem hidrojen hemde CO ve hidrokarbon yakıtları kullanabilme ve dolayısıyla harici bir yakıt dönüştürücüsü ihtiyacını ortadan kaldırma avantajına sahiptir. Bununla birlikte, EKYP sistemindeki karbonat iyonu taşıyan yükü oluşturmak için katot tarafında CO_2 gereklidir. Bu yüzden CO_2 anot egzozundan katot girişine geri gönderilmelidir. Fakat bu durum da sistemi daha karmaşık hale getirmektedir (Steele ve Heinzel, 2001). EKYP ve KOYP arasındaki bir diğer önemli fark EKYP'nin aksine KOYP'nin güvenli ve kararlı katı elektrolit kullanmasıdır. Bu sebeplerden KOYP'leri, hem basit yakıt pili tesislerinde hem de entegre

gaz türbini/buhar türbini-yakıt pili sistemlerinde yüksek verimli elektrik üretimi için umut vaadeden teknolojilerden biri olarak kabul edilmektedir (Choudhury vd., 2013).

1.2 Katı Oksit Yakıt Pilleri

KOYP Şekil 1.2'de görüldüğü gibi temelde üç katı bileşenden oluşmaktadır: elektrolit, anot ve katot. Bu temel bileşenlerden oluşan yapıya MEG (membran elektrot grubu) adı verilmektedir. Gözenekli kompozit malzemeden yapılan anot ve katot elektrotlar hem elektronik hem de iyonik iletkenlik özellikleri gösterirken, elektrolit yalnızca iyonik iletken seramik malzemelerden üretilmektedir. Elektrolit genellikle zirkonyum oksit/zirkonya (ZrO_2) temellidir. Zirkonyaya itriyum oksit gibi oksitler eklendiğinde, oksijen iyonlarını daha iyi iletebilir hale gelmektedir. Bununla birlikte, bu iletkenlik yalnızca çok yüksek sıcaklıklarda olabildiğinden yüksek çalışma sıcaklıkları (800 °C) gerektirirler.



Şekil 1.2. KOYP çalışma prensibi

Şekil 1.2'de gösterildiği gibi oksijen gazı katot tarafına beslenmekte ve burada Denklem (1.1)'de verilen elektrokimyasal reaksiyon ile oksijenin indirgenmesi sonucu oksijen iyonları oluşmaktadır:

$$O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-} \qquad (1.1)$$

Elektrolitin yoğun yapısı katodik gazın içinden geçişine izin vermezken, yüksek iyonik iletkenlik ve yüksek elektrik direnci sadece O^{-2} iyonlarının katottan anoda geçmesine izin vermektedir. O^{-2} elektrolit boyunca anoda doğru difüzyon yolu ile taşınmakta ve burada yakıt olarak beslenen hidrojen ile reaksiyona girerek su ve elektronlar üretilmektedir:

$$2H_2 + 2O^{2-} \rightarrow 2H_2O + 4e^- \quad (1.2)$$

Proton iletken elektrolite sahip PEMYP, AYP ve FAYP'nin aksine KOYP'de su üretimi anotta meydana gelmektedir. Denklem (1.2)'deki reaksiyon meydana geldikçe, üretilen elektronlar anotta salınmakta ve harici bir elektrik devresi yoluyla katoda iletilmesiyle bir elektrik akımı oluşmaktadır. Elektrokimyasal reaksiyondaki en önemli nokta Denklem (1.1) ve (1.2)'de verilen elektrokimyasal reaksiyonların yalnızca üçlü faz sınırlarında (three phase boundary) (TPB) gerçekleştiğidir. Tez kapsamında bu konu detaylı olarak incelenecek olan konulardan birisidir. İlerleyen bölümlerde detayları ile anlatılacak olan bu bölgelerde, herhangi bir fazda sürekli ağ yapısını bozan bir kopma olması durumunda elektrokimyasal reaksiyonlar meydana gelememektedir. Bunun sonucu olarak KOYP'nin performansı üçlü faz sınırlarının mikro ölçekteki yapısına büyük ölçüde bağlı olmaktadır. KOYP'de meydana gelen toplam reaksiyon ise Denklem (1.3)'te verilmiştir:

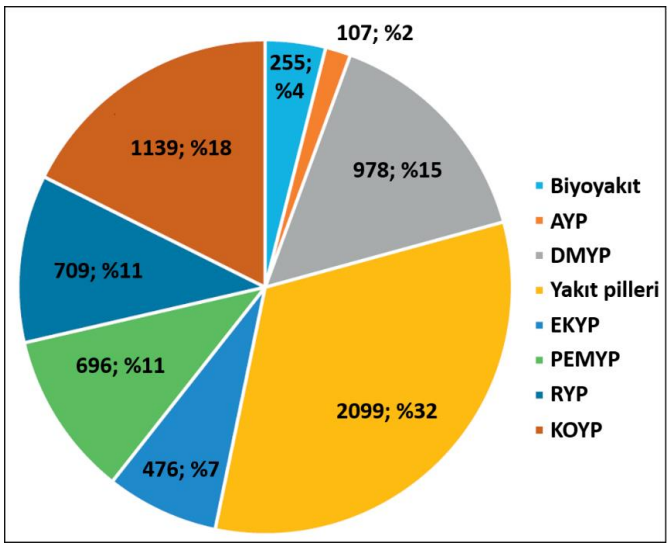
$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O\ (+ \text{Isı}) \quad (1.3)$$

KOYP teknolojisi de diğer teknolojilerde olduğu gibi belirli avantaj ve dezavantajlara sahiptir. KOYP dezavantajlarının temelinde yüksek çalışma sıcaklığı bulunmaktadır. Fakat yüksek çalışma sıcaklığı getirmiş olduğu dezavantajların yanında birtakım avantajlar da sağlamaktadır. Örneğin yüksek sıcaklık sayesinde platin gibi değerli metal katalizöre olan ihtiyaç ortadan kalkarak daha uygun maliyetli katalizörler kullanılabilir. Ayrıca yüksek sıcaklık yakıt esnekliğini de beraberinde getirir ve saf hidrojene ek olarak birçok hidrokarbon KOYP'de yakıt olarak kullanılabilir. KOYP'nin elektrik verimliliği yaklaşık % 60'tır (Shi vd., 2019; Radenahmad vd., 2020). Dahası yüksek çalışma sıcaklığı sayesinde atık ısı kullanımı ile birleşik ısı ve güç (kojenerasyon) uygulamalarında verimlilik değeri % 90'a ulaşabilir (Shi vd., 2019; Radenahmad vd., 2020). Sıcaklığın yükselmesi ile elektrokimyasal reaksiyon kinetiği artacağından verim artmakta ve yüksek güç yoğunluğu elde edilebilmektedir. KOYP, içten yanmalı motorlar ve gaz türbinleri gibi geleneksel güç üretim sistemlerine göre daha düşük çalışma sıcaklığına sahip

olmasının yanında hem geleneksel güç üretim sistemleri hem de yenilebilir enerji kaynakları içerisinde en yüksek güç yoğunluğuna sahip olması ile dikkat çekmektedir.

Bu avantajların yanında yüksek sıcaklık, uygun malzeme gereksinimi ve termal genleşme uyumsuzluğu gibi mekanik sorunları doğurmaktadır. Elektrolit malzemesinin değiştirilmesi ile mümkün olabilecek daha düşük sıcaklıkta çalışan bir KOYP tasarımı ise yüksek sıcaklıkta çalışma ile ilişkili dezavantajların çoğunu ortadan kaldırabilir. Örneğin bizmut temelli elektrolit kullanımı ile çalışma sıcaklığını 500 °C seviyelerine indirmek için çalışmalar sürmektedir. Bununla birlikte, daha düşük sıcaklıktaki KOYP'nin stabil çalışması ve ticarileşmesi için çözülmesi gereken birçok temel sorun bulunmaktadır (Wang vd., 2019a).

KOYP'lerin dezavantajlarından olan maliyet üzerine de çalışmalar sürmektedir. Teknolojik gelişmeyi inceleme amacıyla kullanılan yöntemlerden bir tanesi patent kodu kullanılarak yapılan patent analizidir. Bu kapsamda yakıt pilleri teknolojisi için yapılmış bir analiz sonucu elde edilmiş patent dağılımları Şekil 1.3'te verilmiştir (Sharifzadeh, 2019).



Şekil 1.3. Yakıt pili teknolojileri alanındaki patentlerin dağılımı (Sharifzadeh, 2019)

Şekilde görülebileceği gibi KOYP, yakıt pili teknolojileriyle ilgili patentlerin %18'ine tekabül eden 1139 adet ile en yüksek patent sayısına (yakıt pilleri için genel sınıflandırma kodu dikkate alınmadığında) sahiptir (Sharifzadeh, 2019). Bu analizden anlaşılabileceği gibi KOYP teknolojisi diğer türlere oranla daha fazla ilgi çekmekte ve teknolojik gelişim

hızla sürmektedir. Ek olarak yakıt pili teknolojisi alanındaki araştırmalar, KOYP teknolojisinin olgunluğunu tamamlayarak ticarileşme aşamasına girdiği 2007 yılından bu yana eğitim ve akademik uygulamalardan endüstriyel uygulamalara doğru yönelmekte olduğunu göstermiştir (Sharifzadeh, 2019). Bahsedilen gelişmeler sonucunda üretim maliyetlerinde düşüşler beklenen bir durumdur. Bu kapsamda üretim maliyetinin 2004 yılında yaklaşık 8000 $/kW seviyelerinden 2006 yılında 4800 $/kW'a düştüğü görülmüştür (Shaikh vd., 2015). Günümüzde ise Amerika Enerji Bakanlığı (DOE) tarafından, 2018 yılı KOYP sistem maliyeti 983 $/kW ve stak maliyeti 452 $/kW olarak tahmin edilmektedir (Hackett, 2018). DOE 2025-2030 yılı hedefi olarak KOYP sistemleri için 900 $/kW ve stak için 225 $/kW üretim maliyeti hedefi belirlemiştir (Whiston vd., 2019). Anlaşılabileceği gibi teknolojik gelişmeler ve ticarileşme ile KOYP teknolojisinde sorun olan maliyetler her geçen gün azalmakta ve belirlenen hedeflere yaklaşılmaktadır. Ticarileşmiş KOYP sistemlerinde Nikel (Ni) temelli anot kullanımı mevcuttur. Diğer taraftan Ni temelli anotlarda bazı sorunlar mevcut olup, ilerleyen bölümlerde bahsedilecek redoks döngüsü hala tam olarak çözülememiş bir problemdir.

1.2.1 KOYP tarihsel gelişimi

KOYP teknolojisinin dolaylı olarak doğmasında etkili olan ilk gelişme 1899'da W. H. Nernst'in günümüz KOYP'de kullanılan elektrolitin prototipi sayılan %85 zirkonya oksit ve %15 itriyum oksitten oluşan bir bileşime (Nernst kütle) sahip olan ilk katı hal oksijen iyon iletkenini bulmasına dayanmaktadır (Behling, 2012; Lipman ve Weber, 2019). Nerst kütlesinin kullanımının görüldüğü daha sonraki gelişmede ise Emil Baur ve Hans Preis 1937'de zirkonyum, itriyum, lantan ve tungsten oksit gibi çeşitli malzemeler kullanıp katı oksit elektrolitleri ile deneyler gerçekleştirmiştir (Baur ve Preis, 1937). Bu çalışma, yüksek ohmik kayıplar nedeniyle başarısız olmasına rağmen ilk seramik yakıt hücresi olarak kabul edilmektedir. 1940'larda, O. K. Davtyan, iletkenliği ve mekanik mukavemeti artırma üzerine çalışmalar gerçekleştirmiş ve Davtyan'ın tasarımı, istenmeyen kimyasal reaksiyonlar ve kısa ömür gibi problemler yaşamıştır (Behling, 2012). Hollandalı bilim adamları Broers ve Ketelaar, Davtyan'ın çalışmasını ilerletmeye çalışmış ancak 650-750 °C çalışma sıcaklığında katı elektrolitin erimiş olduğunu fark edip, çalışan bir katı elektrolitin hala ulaşılamayacak durumda olduğu sonucuna varmış ve KOYP araştırmasını bırakıp bunun yerine EKYP araştırmalarına yönelmişlerdir (Behling, 2012). Pek çok araştırmacı EKYP teknolojisinin kısa vadede daha umut vaat ettiğine inanmış ve

bu sebeple uzun yıllar KOYP teknolojisinde bir gelişme yaşanmamıştır. İlerleyen yıllarda ise CO'e tolerans gösteren ve kararlı bir katı elektrolit kullanan yüksek sıcaklık hücresi vaadi dikkat çekmeye başlamıştır. 1950'lerin sonlarında, katı oksit teknolojisine yönelik birkaç enstitü ve firmaların küçük ölçekli denemeleri olsa da Westinghouse firması hariç araştırmalarını devam ettirebilen olmamıştır. Westinghouse'daki araştırmalar meyve vermeye başlamış ve 1962'de kalsiyum ile stabilize edilmiş zirkonyum oksit elektrolit ve iki gözenekli platin elektrotun kullanıldığı ilk modern KOYP yapılmıştır (Weissbart ve Ruka, 1962). İlerleyen yıllarda malzeme teknolojisindeki ilerlemeler ve 1970'lerdeki petrol krizleri nedeniyle artan enerji fiyatları KOYP üzerine yapılan çalışmaları canlandırmıştır. Bu dönemlerde çalışan bir KOYP'nin yapımının önündeki en büyük engeller arasında katot malzemesi ve ara bağlantı malzemesi için uygun imalat tekniği sorunları olmuştur (Feduska ve Isenberg, 1983). Bu kapsamda KOYP geliştirilmesi sürecinde mihenk taşı olan araştırmalar Brown Boveri araştırma laboratuvarlarında yapılmıştır. Uygun elektrot malzemesi geliştirilmesi amacıyla 1969-1973 yılları arasında yapılan yoğun çalışmalar ile 100'den fazla farklı oksit bileşiminin sentezi ve deneysel olarak incelenmesi gerçekleştirilmiştir (Fischer vd., 1972; Singhal ve Kendall, 2003). Yapılan çalışmaların sonucunda elde edilen verilere göre Bi_2O_3 katkılı $LaNO_3$ ve SrO katkılı $LaMnO_3$ katot malzemesi olarak iyi bir performans göstermiş ve 1973'ten sonra özellikle $La_{0.84}Sr_{0.16}MnO_3$ kullanımı yaygınlaşmış ve günümüzde en yaygın kullanılan katot malzemesi doğrudan bu deneysel araştırmadan elde edilen sonuçlarla bulunmuştur. Ayrıca ara bağlantı malzemeleri üzerine de yoğun araştırmalar yapılmış; Baukal vd. (1976) tarafından 25 adet seri bağlı hücreye sahip modüller üretilmiş ve 1000 °C'de 3 yıllık bir süre boyunca test edilmiştir. Alınan iyi sonuçlara rağmen mevcut üretim süreçleri ekonomik olarak uygun görülmediğinden, KOYP malzemelerinin geliştirilmesine 1975'ten sonra devam edilmemiştir (Singhal ve Kendall, 2003). 1977'de Amerika Enerji Bakanlığı bir KOYP Ar-Ge programı başlatmış ve çoğu Westinghouse şirketine olmak üzere bu alandaki çalışmaları 30 yıl boyunca finanse etmiştir (Behling, 2012). 1978'de Westinghouse şirketi daha verimli ve uygun maliyetli uzun tüp şeklinde bir KOYP üretmek için 1970 yılında Isenberg tarafından geliştirilen elektrokimyasal buhar biriktirme (EVD) yöntemini uygulamıştır (Feduska ve Isenberg, 1983). Bu gelişme ile aynı zamanda yeni bir hücre tasarımı da ortaya çıkmıştır. Tüp şeklindeki hücrelerin termal ve mekanik streslere karşı düzlemsel hücrelere göre daha yüksek stabiliteye sahip olduğu kanıtlanmış olsa da, ilerleyen yıllarda ipek baskı ve şerit döküm gibi modern imalat tekniklerinin geliştirilmesi ile düzlemsel hücre üretiminde daha düşük maliyetler

mümkün olmuştur. Bu nedenle 1980'lerde ve 1990'larda düzlemsel tasarımlara sahip KOYP'lere odaklanılmış ve gelişmeler ilerletilmiştir (Singhal ve Kendall, 2003). Nikel-zirkonya seramik metal karışımı anotlar ilk kez 1995 yılında kullanılmış daha sonra Westinghouse Electric Corporation tarafından gerçekleştirilen öncü bir araştırma ile günümüz Ni-YSZ anotları geliştirilmiştir (Shaikh vd., 2015). KOYP araştırmasını deneysel olmaktan çıkarıp ticari aşamaya taşıyan ilk saha ünitesi 1984'te kurulmuş ve 2000 saatlik çalışma testinde başarılı olmuştur (Singhal, 1995). KOYP teknolojisinin ticarileşmesi ile gelişiminin hızlanacağı bilinen bir gerçektir. Bugün birçok enstitü ve araştırma merkezinin çalışmaları yanında Bloom Energy, Ceres Power, Delphi, Rolls-Royce, AIST, Toho Gas ve Lentatek Uzay Havacılık ve Teknoloji A.Ş gibi firmaların içerisinde bulunduğu yaklaşık 100 firma yakıt pilleri üzerine aktif olarak çalışmakta ve geliştirme faaliyetleri devam etmektedir. KOYP için malzeme geliştirmenin yanı sıra, çeşitli KOYP tasarımları da araştırılmıştır. Bu tasarımlardan anot destekli düzlemsel KOYP, üretim performansı ve maliyeti ile öne çıkmaktadır.

1.2.2 KOYP geometri ve tasarımları

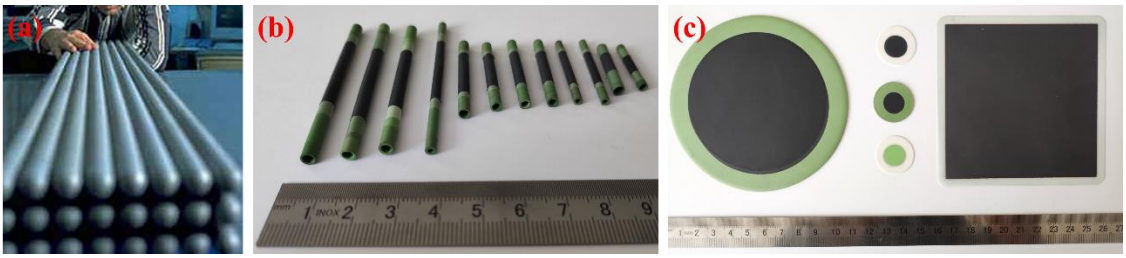
KOYP'nin tüm bileşenleri katı olduğundan diğer yakıt pili türlerinde elde edilemeyen farklı şekillerde üretimi mümkün olmaktadır (Minh ve Takahashi, 1995). Bu kapsamda birçok geometri/tasarım önerilmiştir.

1.2.2.1 KOYP geometrileri

KOYP'ler birçok farklı geometride üretilebilmektedir. Ancak bu geometrilerden ikisi (tüp ve düzlemsel) başarıyla çalışmakta ve yaygın olarak kullanılmaktadır. Tüp şeklinde tasarım tarihsel gelişimde belirtildiği gibi 1970'li yıllarda kullanılmaya başlanmıştır. Bu tasarım düzlemsel tasarıma göre ekonomik olmasa da düzlemsel tasarımdaki bazı problemler (ör. termal şok dayanımı ve sızdırmazlık) azaltılmıştır. Fakat düzlemsel tasarıma göre daha az güç yoğunluğu sunmaktadır. Güç yoğunluğunun tüp geometrisinde hücre çapıyla ters orantılı olması motivasyonu ile 1990'lı yıllarda Kendall, ekstrüzyon yöntemi ile üretilmiş mikro-tüp denilen daha küçük çapa sahip (<5 mm) hücreleri literatüre kazandırmıştır (Kendall, 1992; Kendall, 1993).

Geleneksel tüp ve düzlemsel tasarımda termal şok etkisi denilen durumda (hızlı bir ısıtma) bileşenlerin termal genleşme katsayısı (TEC) uyumsuzluğu ve seramiğin gevrek yapısı sebebiyle hücrede hasarlar meydana gelebilmektedir. Mikrotüpler geleneksel tasarımın karşılaştığı termal şok problemine karşı silindirik yapısı ve küçük boyutu sayesinde yüksek dayanım göstermektedir. Böylece mikrotüplerin daha önceki versiyonlarına göre ana avantajı, daha küçük boyutta olması ve hızlı devreye alma için daha uygun olmasıdır. Bu durum KOYP teknolojilerinin mobil uygulamalarda kullanım potansiyelini arttırmıştır (Lawlor vd., 2009; Timurkutluk vd., 2016). Ayrıca küçük çapa sahip mikrotüplerin çapının küçültülmesi ile yüzey-hacim oranı artmış ve güç yoğunluğu önemli ölçüde iyileşmiştir. Mikrotüpler Westinghouse tipi tüp yapılardan 6 kat daha fazla güç yoğunluğu sağlamaktadır (Singhal ve Kendall, 2003). Diğer taraftan küçük çapın getirmiş olduğu akım toplama zorluğu gibi dezavantajları mevcuttur (Timurkutluk vd., 2016). Düzlemsel geometriye sahip hücrelerde ise en önemli sorunlar yavaş devreye girme ve yüksek çalışma sıcaklığının getirmiş olduğu malzeme problemleridir. Ancak tüp ve mikro-tüpe göre düzlemsel hücrelerin üretimi, şerit döküm ve ipek baskı gibi daha basit teknikler kullanılarak gerçekleştirilebildiğinden dolayı daha kolay ve ucuz olmaktadır (Sammes vd., 2005). Ek olarak, düzlemsel hücreler, daha kısa akım yolu (Sammes vd., 2005) nedeniyle daha yüksek güç yoğunluğu sağlama avantajına sahiptir.

Şekil 1.4 (a)'da Siemens-Westinghouse tarafından kullanılan standart bir ucu kapalı tüp geometrisi görülürken (Fuelcell.No, 2004) Şekil 1.4 (b)'de bu geometrinin geliştirilmiş hali olan mikro-tüp hücreler görülmektedir. Ayrıca Şekil 1.4(c) çeşitli konfigürasyonlarda üretilebilen düzlemsel KOYP'leri göstermektedir. Bu geometrilerden türetilmiş burada değinilmeyen birçok versiyon literatürde mevcuttur. Tüp ve düzlemsel geometrilere ek olarak literatürde bulunan geometri ve tasarımların detaylı bir incelemesi için Timurkutluk vd. (2016)'nin yaptığı derleme incelenebilir.



Şekil 1.4. KOYP geometrileri; (a) tüp, (b) mikro-tüp ve (c) düzlemsel

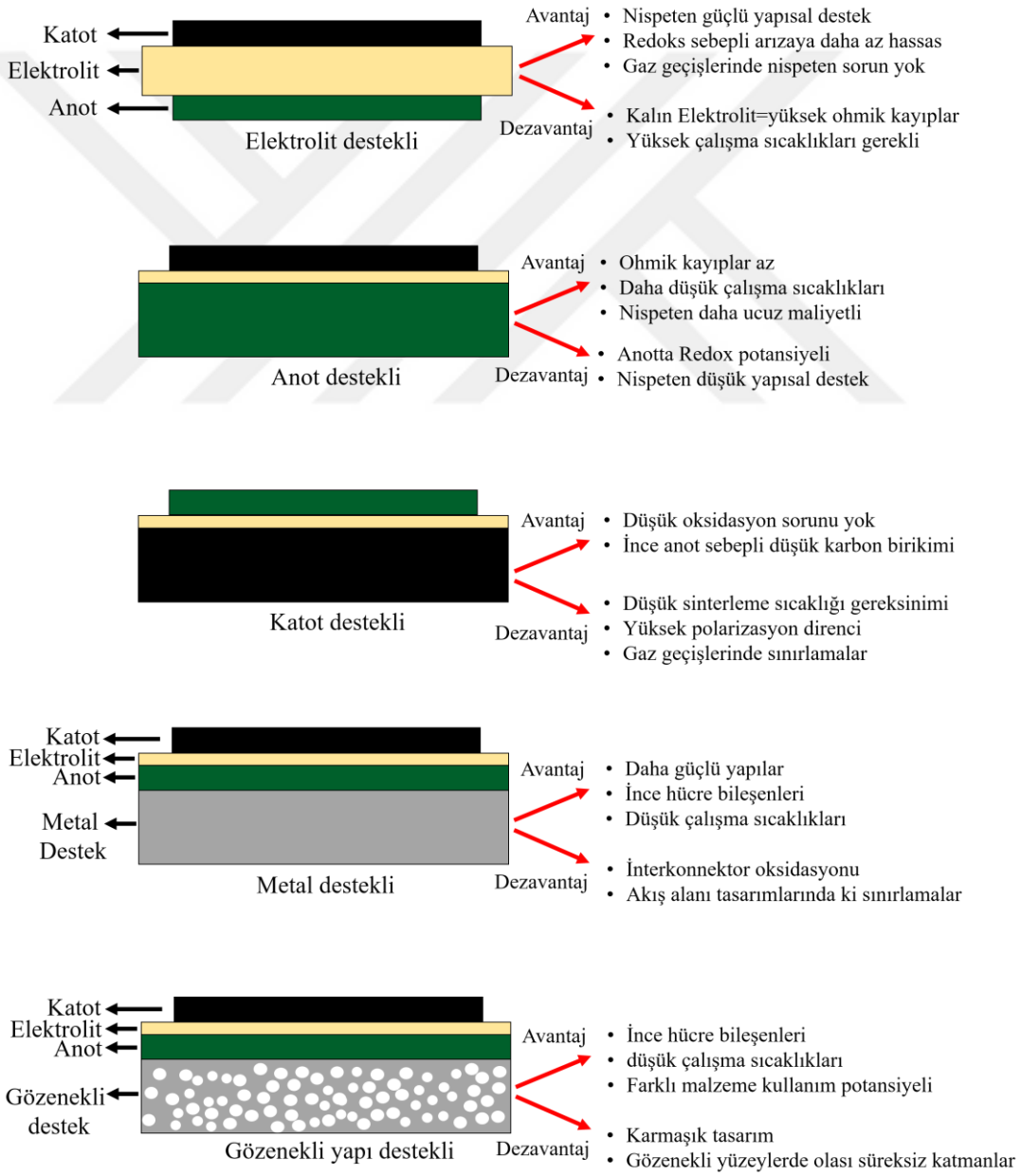
1.2.2.2 KOYP MEG tasarımları

Bir yakıt hücresinde maruz kalınabilecek gerilmelere karşı gerekli mekanik mukavemeti sağlayan katman destek olarak adlandırılmakta olup diğer bileşenler bu tabaka üzerine inşa edilmektedir. Hücrede kullanılan her bir katmanın direnci kalınlıkları ile doğrudan ilişkili olduğundan, genellikle yalnızca bir katman destek görevi görmektedir. Diğer katmanların kalınlığı, yüksek verimlilik elde etmek ve maliyetleri azaltmak için en aza indirilmektedir. KOYP'ler mekanik destek rolünü oynayan katmana göre kategorize edilebilir. Böylece hücreler elektrolit destekli (Kusnezoff vd., 2016), anot destekli (Buchkremer vd., 1997; Yakabe vd., 2000; Ding ve Liu, 2008; Timurkutluk vd., 2012) veya katot destekli (Liu vd., 2008; Zhang vd., 2009; Huang ve Singhal, 2013) olarak tasarlanabilmektedir. Ayrıca harici destek kullanımı ile MEG ince katmanlar halinde interkonnektör (metal destekli) (Tucker, 2010) veya bir alt tabaka (gözenekli yapı destekli) (Matte vd., 2019) üzerine konumlandırılabilir. Şekil.1.5'te bahsi geçen konfigürasyonlar temel avantaj ve dezavantajları (Buchkremer vd., 1997; Yakabe vd., 2000; Liu vd., 2008; Zhang vd., 2009; Kendall ve Kendall, 2015) ile birlikte gösterilmiştir.

KOYP'lerin yaygın kullanımı elektrolit destekli hücrelerdir. Elektrolit destekli düzlemsel KOYP tasarımlar, uzun süreli stabilite ile ticari KOYP staklarında kullanılan en yaygın hücre tipidir (Kusnezoff vd., 2016). Bu tasarımda yeterli mukavemeti sağlayacak kalınlıktaki yoğun bir elektrolitin yüzeylerinde ince ve gözenekli anot ve katot tabakaları bulunur. Yaygın kullanılan elektrolit malzemesi olan YSZ düşük sıcaklıklarda istenilen iyonik iletkenliği sağlayamadığından YSZ elektrolit temelli KOYP'lerin çalışma sıcaklıkları nispeten yüksek olmaktadır. Bu tasarımda elektrolitin kalınlığı ve dolayısı ile iyonik iletkenliği güç yoğunluğunu sınırlamaktadır. İyonik iletkenliği arttırmak amacıyla sunulan çözümlerden biri elektrolit tabakasının inceltilmesidir (Tsai vd., 1997; Prakash vd., 2018; Park vd., 2020).

Elektrolitin inceltilmesi ile aynı zamanda çalışma sıcaklığını düşürmek de mümkün olacaktır. Fakat ince elektrolit artık mekanik olarak destekleyici bileşen olamayacağından, gözenekli elektrotlardan birinin bu işlevi üstlenmesi gerekmektedir. Bu motivasyonla, temelde üretim maliyetini azaltma ve daha yüksek verim elde etme amacıyla yeni tasarımlar ortaya çıkmıştır. Elektrot (anot ve katot) destekli tasarımlar daha

düşük çalışma sıcaklığı sunmasının yanında elektrot malzemelerinden nispeten daha pahalı olan elektrolit malzemesinin kullanımını azalttığından daha az maliyetli üretimde söz konusudur. Elektrolit malzemesinin inceltilmesi ohmik dirençleri azaltacağından ayrıca performans olarak da olumlu etkileri yanında getirmiştir. Diğer yandan elektrotun kalınlaşması gaz geçişlerinde kısıtlamalara sebep olacağından gaz geçişinde iyileştirme amaçlı elektrotların daha gözenekli yapılması gerekecektir. Elektrot destekli yapılarda gözenekli anot veya katot destek olarak kullanıldığından elektrolit desteğe göre nispeten düşük mekanik mukavemet söz konusudur. En fazla ilgi anot destekli tasarıma iken bazı sorunları nedeniyle katot destekli tasarıma az ilgi gösterilmiştir.



Şekil 1.5. Çeşitli KOYP destek tasarımları

Katot ve elektrolit destekli yapılarda anot tabakasının ince olması düşük hidrokarbona sahip yakıtlarla çalıştırılma durumunda avantaj sağlamanın yanında redoks etkileri de bu yapılarda az olmaktadır. Fakat katot destekli hücre üretiminde en büyük problem anot ve elektrolitin yüksek sinterleme sıcaklığı gereksinimidir. Yüksek sinterleme sıcaklığı katot ve elektrolit arasındaki istenmeyen kimyasal reaksiyonlar ve ek olarak gözeneklerin kapanması sorunlarına sebep olmaktadır. Bu açıdan katot destekli KOYP hücre üretimi zorluklar içermektedir.

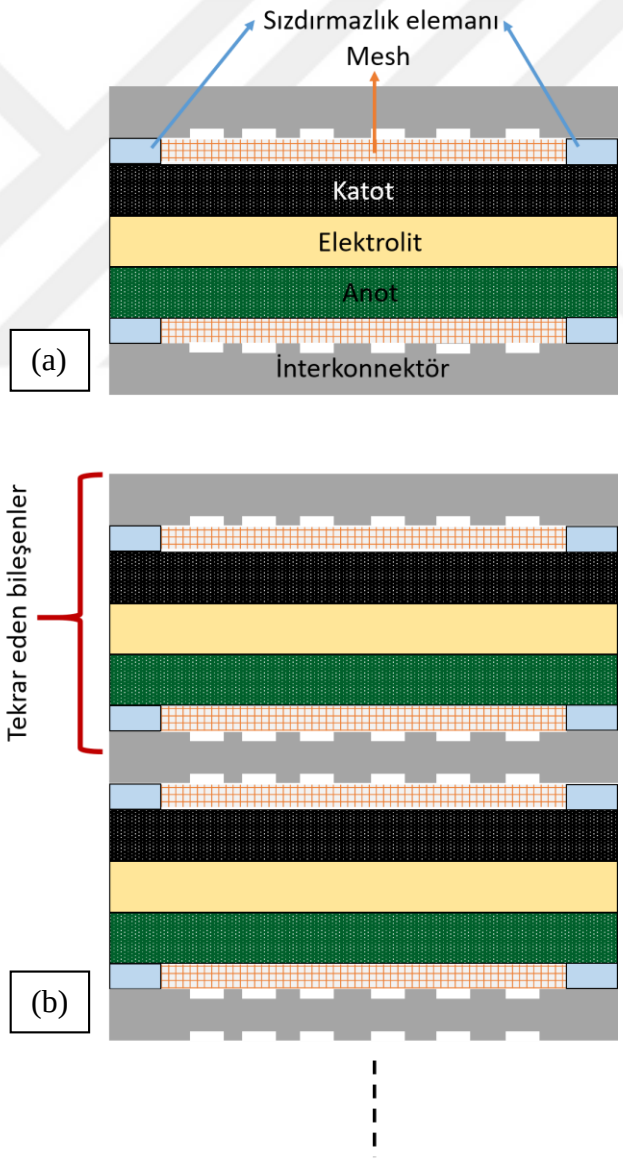
Anot destekli hücreler ise en yaygın kullanıma sahiptir. Anot destekli yapılar hidrojen yakıt kullanımı göz önüne alındığında kalınlık sebepli gaz geçişlerindeki sorunlardan katot desteklide olduğu kadar etkilenmemektedir. Anot tipik olarak %100 yakıtla beslenirken, katot %21 oksijenle (hava kullanımı durumu) beslenir. Bu da anot ve katot konsantrasyon polarizasyonları arasında 5 katlık bir farka sebep olmaktadır (O'hayre vd., 2016). Ek olarak bir hidrokarbon yakıt doğrudan anoda beslendiğinde aktif ara yüzeye ulaşana kadar yakıtın kalma süresi arttığından dönüşüm yüzdesi de artmaktadır. Bu bakımdan artan anot kalınlığının hidrokarbon yakıt kullanan hücrelerde performansı iyileştirebildiği rapor edilmiştir (O'hayre vd., 2016). Bu nedenlerden dolayı en iyi performansa anot destekli tasarım sahip olmaktadır.

Bahsedilen tasarımlara ek olarak MEG dışında bir elemanın destek olarak kullanıldığı tasarımlar literatürde mevcuttur. Bu tasarımlarda hala çözülmesi gereken birtakım sorunlar mevcuttur ve bu tasarımlar gelişme aşamasındadır. Ayrıca farklı destek tasarımlarının detaylı olarak tekno-ekonomik karşılaştırmasını içeren Chelmehsara ve Mahmoudimehr (2018) tarafından yapılmış çalışma incelenebilir.

Araştırmacıların yoğun olarak çalışmakta olduğu anot destekli hücrelerde Ni temelli anotların yüksek performans göstermesi ile ön plana çıktığı görülmektedir. Bu tip anotlarda ise düşük redoks stabilitesi sorunu mevcuttur. Anot destekli hücrelerde çözülmesi gerekli ve çalışmaların odaklandığı nokta olan redoks sorunu önemli bir çalışma alanıdır. Bu nedenle, tez kapsamında mikroyapısal olarak yüksek redoks dayanımına sahip hücre araştırmaları yapılmıştır.

1.3 KOYP Bileşenleri

Şekil 1.6(a)'da gösterildiği gibi bir KOYP sisteminin temel bileşenleri elektrolit, anot, katot, interkonnektör ve sızdırmazlık elemanlarından oluşmaktadır. İnterkonnektörler bir hücrenin anodunu bir sonraki hücrenin katoduna elektriksel olarak bağlamaktadır. Tekli hücrelerin birbirine bağlanması ile elde edilen daha büyük sisteme ise stak adı verilmektedir. Şekil 1.6(b)'de görüldüğü gibi temel hücre bileşenleri tekrar edilerek stak yapıları oluşturulmaktadır. KOYP stakları uygulama ihtiyacına göre seri ve paralel bağlanabilmektedir. Bu bölümün alt başlıklarında bahsi geçen hücre elemanlarına kısaca değinilecektir.



Şekil 1.6. KOYP temel hücre bileşenleri (a) ve stak oluşturulması (b)

1.3.1 Elektrolit

Genel tanımıyla bir elektrottan diğerine yüklü iyonları ileten maddeye elektrolit denilmektedir. KOYP elektrolitleri oksit seramik temelli olup oksijen iyonlarının katottan anoda iletiminden sorumludur. KOYP elektrolitinde olması beklenen özellikler aşağıda verildiği gibi sıralanabilir (Kaur, 2016):

- Yüksek iyonik iletkenlik: ohmik kayıpları en aza indirmek için çalışma sıcaklığında 0,01 S/cm'den yüksek iyonik iletkenlik ve yüksek elektronik dirence sahip olmalıdır.
- Yoğun yapı: yeterli voltaj verimliliğini korumak ve güvenliği sağlamak için gaz geçirimsiz yoğun bir yapıda olması gerekir.
- Kimyasal kararlılık: elektrolit, yüksek sıcaklıklarda hem havaya/oksijene hem de yakıta maruz kalır, bu nedenle iyonların iletimini engelleyen yan ürünler üretmek için katot ve anot ile reaksiyona girmemelidir. Hem oksidasyon hem de indirgeme süreçlerinde termal ve kimyasal kararlılık göstermesi gerekir.
- Mekanik güvenilirlik: yeterli mekanik mukavemete sahip olması ve diğer hücre bileşenleri ile hücre üretimi ve çalışması sırasında kırılmalar veya ayrılmaları önlemek için termal genleşme uyumuna sahip olması gerekir.
- Ucuz hammadde ve kolay işlenebilir bir üretim sunmalıdır.

Üzerinde çalışılan çok sayıda KOYP elektrolit materyali olsa da piyasada bulunan en popüler üç elektrolit malzemesi itriyum oksit ile stabilize edilmiş zirkonyum oksit (YSZ), skandiyum oksit ile stabilize edilmiş zirkonyum oksit (ScSZ) ve gadolinyum katkılı seryum oksit (GDC)'tir (Zhang vd., 2020).

YSZ, KOYP elektroliti için ihtiyacı karşılayacak düzeyde iyi bir iyonik iletkenlik (yüksek sıcaklıklarda) gösterirken çok düşük elektronik iletkenliğe sahiptir (Yamamoto vd., 1998; O'hayre vd., 2016). Molar bazda %8-9 itriya içeren bileşimlerle maksimum oksijen iyonu iletkenliği elde edilmektedir (Yamamoto vd., 1998; Borik vd., 2017; Wang vd., 2019a). Katkı maddesi konsantrasyonunun daha da artmasıyla, oksijen boşluğu ve itriyum iyonları arasındaki artan etkileşimler nedeniyle iyonik iletkenlik azalmaktadır. Ek olarak diğer hücre bileşenleri ile reaksiyona girmez ve kimyasal olarak kararlıdır (Yamamoto vd., 1998; O'hayre vd., 2016; Panthi vd., 2018). YSZ ayrıca tüm metal oksitlerin en

yüksek kırılma tokluğu değerlerinden birine sahiptir (O'hayre vd., 2016). Diğer rakiplerine göre ucuz ve kolay üretim imkânı mevcuttur (Panthi vd., 2018). Bu avantajlar sebebiyle en yaygın kullanılan elektrolit malzemesidir (Borik vd., 2017; Panthi vd., 2018; Wang vd., 2019a; Shi vd., 2020). Fakat KOYP'lerde sorun olan yüksek çalışma sıcaklığı (800 °C -1000 °C) YSZ elektrolit kaynaklıdır.

YSZ elektrolit kullanımında ohmik kayıpları en aza indirmek ve çalışma sıcaklığını düşürmek için kullanılan yöntem daha önce de bahsedildiği gibi anot destekli hücre tasarımı ile kalınlığının inceltilmesidir. YSZ'nin yüksek sıcaklıklarda kullanımı KOYP çalışması için yeterli iyonik iletkenliği sağlamakta ve 150 µm kalınlıklığa sahip YSZ'nin 950 °C'de 0,15 Ωcm^2 ohmik dirence sahip olduğu bilinmektedir (He vd., 2014). Fakat sıcaklığın 500 °C'ye düşürülmesi ve bu sıcaklıkta aynı ohmik değeri elde edebilmek için YSZ'nin yaklaşık 1 µm kalınlığında olması gerekmektedir (He vd., 2014). Ancak seri üretime uygun geleneksel üretim yöntemleri (bant döküm gibi), minimum ~10 µm kalınlığı sağlayabilmekte ve bu durum YSZ için çalışma sıcaklığını >700 °C olarak sınırlamaktadır (He vd., 2014). Diğer bir yaygın kullanıma sahip ZrO_2 temelli elektrolit malzemesi skandiyum oksit ile stabilize edilmiş zirkonyum oksit (ScSZ)'tir. ScSZ, ZrO_2 temelli elektrolit malzemelerden iyonik iletkenliği en yüksek olanıdır (Bohnke vd., 2014; Borik vd., 2017; Wang vd., 2019a) ve 780 °C'deki iyonik iletkenliği, 1000 °C'de YSZ'nin iletkenliğine nerdeyse eşittir (Yamamoto, 2000; Wang vd., 2019a). Bu nedenle orta sıcaklık (600 - 800 °C) KOYP için elektrolit olarak kullanılma potansiyeline sahiptir (Bohnke vd., 2014; Kumar vd., 2017). Fakat ScSZ, YSZ kadar kararlı değildir ve 600-650 °C'nin altına düşen çalışma sıcaklığında düşük iletkenliğe sahip faz değişimi göstermektedir (Bohnke vd., 2014; Kumar vd., 2017). Diğer bir açıdan skandiyum açısından zengin mineraller de azdır. Skandiyumun ayrılması ve işlenmesinin de çok zor olması, skandiyum ve bileşiklerini pahalı hale getirmekte ve büyük ölçekli uygulanabilmesini zorlaştırmaktadır (Yamamoto vd., 1998; Wang vd., 2019a; Shi vd., 2020).

Çoğu açıdan yüksek sıcaklık elektrolit malzemesi olarak YSZ uygun olsa da daha düşük sıcaklıklarda daha yüksek iyonik iletkenliğe sahip elektrolitlere ihtiyaç duyulmaktadır (He vd., 2014). GDC düşük sıcaklık KOYP uygulamaları için üzerine çalışan bir elektrolit malzemesidir. Fakat katkılı seryum oksitin önemli bir dezavantajı, artan sıcaklıklarla artan ve kısa devrelere yol açabilen elektronik iletkenlik göstermesidir (O'hayre vd.,

2016). Diğer bir dezavantaj ise indirgeyici koşullar altında elektronik iletkenlik kaynaklı genişlemesi ve bu kafes genişlemesinin mekanik hasara yol açabilmesidir (O'hayre vd., 2016).

Lantan stronsiyum galyum magnezyum oksit (LSGM) gibi bazı perovskite malzemeler, bizmut oksitlere dayalı malzemeler (BIMEVOX) ve LAMOX ($La_2Mo_2O_9$) gibi malzemeler YSZ'den daha yüksek iyonik iletkenliğe sahip olmaları sebebiyle ilgi çekmekte fakat çözülmesi gereken problemler üzerinde araştırmalar sürmektedir (O'hayre vd., 2016; Zhu vd., 2020).

1.3.2 Elektrotlar

KOYP'lerde diğer piller gibi elektrot, anot ve katot tabakasından oluşmaktadır. Katot tarafı oksijenin indirmesinden, anot ise yakıt (hidrojen) oksidasyonundan sorumludur. Katotta oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR) ile gaz halindeki oksijenin dış devreden gelen elektronlarla birleşmesi sonucu elektrolit içinden anoda doğru taşınan oksijen iyonları oluşmaktadır. Anotta ise elektrolit üzerinden anoda gelen oksijen iyonları ve anoda beslenen yakıtın reaksiyona girmesi ile elektron üretilmektedir. Üretilen bu elektronlar, faydalı bir elektrik enerjisi üretimi elde edilebilmesi için harici bir dış devre yoluyla katot reaksiyon bölgelerine transfer edilmektedir. Anot-katot reaksiyonları yakıt ve hava/oksijen beslendiği sürece sürekli olarak gerçekleşmektedir. Buradan da anlaşılabileceği üzere reaktif gazların etkili bir şekilde anot ve katot reaksiyon bölgelerine gönderilebilmesi önemlidir. Diğer taraftan elektronların ve oksijen iyonlarının elektrot içerisinde iletilebilmesi için elektrotların elektronik ve iyon ileten fazlara sahip olması gerekmektedir.

Anot ve katot, gerçekleşen reaksiyonlar hariç yapısal olarak birbirlerine benzedikleri için gereksinimleri de benzer olmaktadır. KOYP'nin yüksek sıcaklıkta çalışması, elektrot reaksiyonlarının değerli metal katalizör kullanımı olmadan gerçekleşmesine yardımcı olmaktadır (Kendall ve Kendall, 2015). Fakat bu durum herhangi bir malzemenin anot veya katot olarak kullanılabileceği anlamına gelmemekte ve elektrot malzemelerinin aşağıdaki özelliklere sahip olmaları beklenmektedir (Sun vd., 2010; Zhu vd., 2020):

- Yüksek katalitik aktivite: güç çıkışını en üst düzeye çıkarmak için anot malzemeleri yakıt oksidasyon reaksiyonu, katot malzemeleri ise oksijen indirgeme reaksiyonu için yüksek aktiviteye sahip olmalıdır.
- Yüksek elektronik iletkenlik: ohmik kayıpları azaltmak için çalışma sıcaklığı aralığında elektronik iletkenlik değeri yeterince büyük olmalıdır. Buna ek olarak elektrolitin aksine, elektrotların hem elektronik iletken hem de iyonik iletkenlik göstermesi beklenir. Sadece elektronik iletken elektrotlarda elektrokimyasal reaksiyonlar elektrolit-elektrot ara yüzeyi ile sınırlanmaktadır. Bu nedenle, kullanılan elektrot tek fazlı ise hem elektronik hem de iyonik iletkenlik olmak üzere karışık iletkenliğe sahip olmalı ya da elektron ileten katalizör ve iyon ileten elektrolitten oluşan bir kompozit yapıya sahip olmalıdır.
- Gözenekli yapı: anot ve katot reaksiyonlarından da görülebileceği gibi reaktif gazlar gereklidir ve etkili bir gaz transferi şarttır. Bu yüzden elektrotların, gaz halindeki yakıt ve oksijenin hızlı difüzyonuna izin vermek ve reaksiyon için üçlü faz sınırlarına (TPB) veya elektrot/elektrolit ara yüzeyine kolayca ulaşmalarını sağlamak için uygun gözenekliliğe sahip olması gerekmektedir.
- Termo-mekanik uyum: elektrotların hücre bileşenleri ile arasındaki termal gerilmeleri en aza indirmek için elektrolit ve interkonnektör malzemeleri ile uyumlu bir TEC değerine sahip olması gerekir.
- Kimyasal kararlılık: çalışma koşullarında indirgeyici (anot) ve oksitleyici (katot) atmosferde yapısal stabiliteye sahip olmasına ek olarak istenmeyen ikincil faz oluşumuna neden olan reaksiyonlardan kaçınmak ve KOYP'lerin uzun vadeli stabilitesini sağlamak için temasta olduğu hücre bileşenleriyle iyi bir kimyasal uyumluluk göstermelidir.
- Ekonomik olma: ticari KOYP teknolojilerinde kullanımı sağlayabilmek için düşük maliyetli malzeme ve üretim süreçlerine sahip olmaları gerekir.

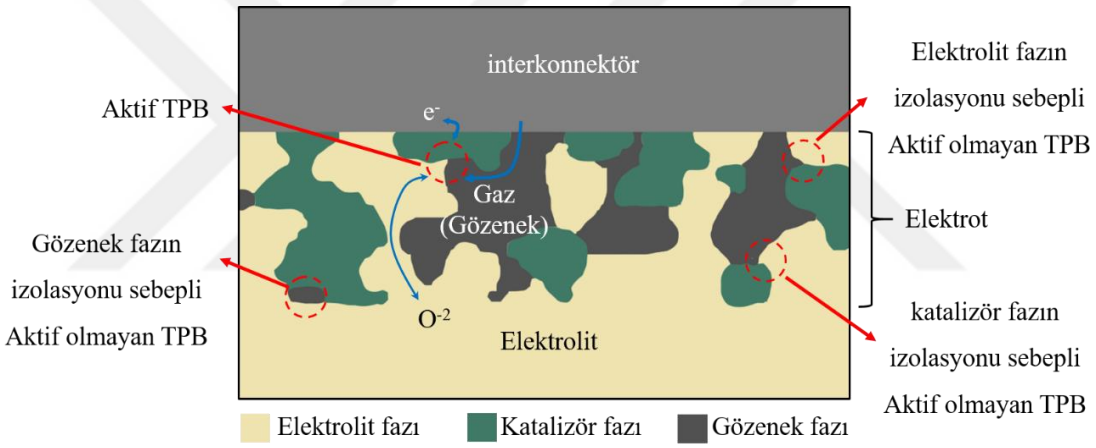
Katot malzemelerinin seçimi büyük ölçüde, ısıl genleşme katsayılarını eşleştirmek ve istenmeyen ara yüzey reaksiyonlarından kaçınmak için kullanılan elektrolit malzemelerine bağlı olmaktadır (Sun vd., 2010). $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ kimyasal formülü ile gösterilen lantan stronsiyum manganit (LSM), ORR için yüksek katalitik aktiviteye sahip olması, oksitleyici ortamlarda kimyasal kararlılık göstermesi, yeterli derecede elektrik iletkenliğine sahip olması, diğer hücre bileşenleriyle uyumluluğu ve YSZ'ye yakın bir TEC değerine sahip olması sebebiyle ön plana çıkmaktadır (Agbede vd., 2020). Bununla

birlikte, LSM oksijen iyonlarını iyi iletemez (Jun vd., 2016), bu nedenle elektrokimyasal reaksiyon yalnızca elektrolit/elektrot ara yüzey yakınlarındaki TPB'de gerçekleşebilir. Elektronik iletken LSM ve iyonik iletken YSZ karışımı kompozitlerin kullanımı tek başına LSM kullanımına bir alternatif oluşturmuş durumdadır. Ticari kullanımda 800–1000 °C'de çalışan yüksek sıcaklık KOYP için tercih edilen ve en yaygın kullanılan katot malzemesi LSM ve LSM:YSZ karışımıdır (Sun vd., 2010; Jun vd., 2016; Agbede vd., 2020). Yeni katot malzemeleri hem elektronları hem de oksijen iyonlarını iletebilen, daha fazla reaksiyon bölgesine sahip ve daha düşük sıcaklıklarda çalışabilmelidir. Bu bağlamda, umut vadeden perovskit tipi karışık iyonik-elektronik iletken lantan stronsiyum kobalt ferrit (LSCF) ve baryum stronsiyum kobalt ferrit (BSCF) gibi seramiklere dayanan katotlar üzerine çalışmalar sürmektedir (Sun vd., 2010; Jun vd., 2016; Zhu vd., 2020).

Anot malzemesi olarak, indirgeyici ortamda çalışma ve yüksek elektronik iletkenlik gereksinimleri nedeniyle prensip olarak metaller tercih edilmektedir. Yüksek sıcaklık KOYP için anot malzeme seçeneği çok azdır (Shaikh vd., 2015). Demir esaslı anotlar, kırmızı demir oksitlerin neden olduğu korozyona uğrar ve belirli süreden sonra aktiviteyi sağlayamaz (Shaikh vd., 2015). Kobalt, anot olarak kararlıdır, ancak pahalıdır (Shaikh vd., 2015). Bu nedenle kobalt, platinyum vb. pahalı metallerin anotlarda kullanılması KOYP maliyetlerini artırmaktadır. KOYP'lerde anot malzemesi olarak Nikel mükemmel elektrokimyasal özellikleri ile yakıt katalizörü görevini yerine getirmektedir (Wang vd., 2019b). İyi bir elektrik iletkenliğine sahip olmasının yanında, diğer alternatiflere göre ucuz ve kararlıdır (Wang vd., 2019b). Tek başına Ni kullanımı reaksiyon bölgelerinin sayının kısıtlanmasına sebep olur. Ayrıca Ni, YSZ ile uyuşmayan TEC değerine sahiptir. Bu nedenle Ni ve YSZ karışımı bir kompozit kullanımı ile TPB sayısı arttırılmış ve TEC sorunun üstesinden gelinmiştir. Bir sonraki kısımda detaylı olarak incelenecek olan Ni/YSZ kompozitler ticari KOYP için en yaygın kullanılan anot malzemesidir (Chan, 2004; Waldbillig vd., 2005a; Da Silva ve De Souza, 2017; Wang vd., 2019b; Li ve Parbey, 2020). Fakat redoks davranışı ve saf olmayan hidrokarbon yakıtlar kullanıldığında yüzeyde karbon biriktirmesi (Wang vd., 2019b) ve kükürt zehirlenmesi gibi çözülmesi gereken birkaç sorun vardır. Hidrokarbon yakıtların kullanılmadığı bir sistemde ise çözülmesi gereken tek sorun redoks davranışı olarak değerlendirilmektedir.

1.3.2.1 Üçlü faz sınırları / three phase boundary (TPB)

Üçlü faz sınırları (TPB), KOYP'de çok önemli bir rol oynamaktadır. Her iki elektrottaki elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleşmesi için; gözenek, katalizör ve elektrolit fazları bir arada olmalıdır. Bu bölgelere kısaca TPB adı verilmekte ve KOYP performansı, elektrotlardaki TPB'lerin sayısı ve uzunluğu ile doğrudan ilişkili olmaktadır. Bu tez çalışmasında anot mikroyapısına odaklanılacak olup TPB mantığı katot ve anot için aynı olduğu için Şekil 1.7'de elektrot malzemesi için genel bir adlandırma olan katalizör kullanılmıştır. Katalizör, katot için LSM; anot için Ni fazı olarak düşünülebilir. TPB konusu üzerine literatürdeki sayısal ve deneysel çalışmalar, görüntüleme ve ölçüm yöntemleri ve bu tez kapsamında sentetik mikroyapı ile tespit edilmesi gibi konular detaylı olarak Bölüm 2'de incelenmiştir.



Şekil 1.7. Tipik bir KOYP elektrotundaki olası TPB oluşumlarının iki boyutlu gösterimi

1.3.3 İnterkonnektör

İnterkonnektörler MEG elektrotlarından oluşan akımı toplayan ve üzerindeki akış geometrileri ile MEG elektrotlarına gaz transferini sağlayan akış plakalarıdır. KOYP staklarında, elektronların bir hücrenin anodundan bitişik hücrenin katoduna akmasını sağlamanın yanında anot ve katoda giren yakıt ve oksijenin beslenmesi ve bu akışlar arasında fiziksel bir bariyer olma görevlerini üstlenirler (Mah vd., 2017). Güvenilir performansa ulaşmak için hem havada hem de H_2/H_2O atmosferinde mükemmel oksidasyon direnci, yakıt ve havanın karışımını önlemek için gaz geçirimsiz özellikte olma, mükemmel elektrik iletkenliği (min. 1 S/cm), stağın her tarafında homojen bir

sıcaklık dağılımı için iyi termal iletkenlik (min. 5 W/mK), bitişik bileşenlerle kimyasal reaksiyona girmeme, uyumlu TEC, iyi mekanik dayanıklılık, seri üretime uygunluk ve düşük maliyet dahil olmak üzere katı kriterler gereklidir (Mah vd., 2017; Tan vd., 2019; Priya vd., 2020).

Literatürde KOYP için seramik ve metalik interkonnektörler kullanılmıştır. Katkılı lantan kromit ($LaCrO_3$), yüksek sıcaklık için en yaygın kullanılan seramik interkonnektör malzemesidir (Fergus, 2004; Tan vd., 2019; Priya vd., 2020). Diğer taraftan KOYP için interkonnektör malzemesi olarak $LaCrO_3$ seramiğin yerini paslanmaz çelik ve başta krom bazlı olmak üzere metalik alaşımların aldığı görülebilir (Quadakkers vd., 2003; Mah vd., 2017; Sreedhar vd., 2019; Tan vd., 2019). Metalik interkonnektörler, seramik muadillerine kıyasla daha kolay üretilebilirlik, daha iyi mekanik mukavemet, daha düşük maliyet ve daha yüksek elektriksel ve termal iletkenlik gösterirler (Quadakkers vd., 2003; Mah vd., 2017; Sreedhar vd., 2019; Tan vd., 2019; Priya vd., 2020). Bir diğer önemli avantaj, stak performansı üzerinde önemli etkiye sahip olan, gazların hücre aktif alanı boyunca iletimini ve reaksiyon ürünlerinin uzaklaştırılmasını sağlayan akış alanı tasarımlarının metalik interkonnektörlerde seramiklere göre kolay işlenebilir olmasıdır. Günümüzde ferritik paslanmaz çelik, metalik interkonnektör uygulamasında en çok kullanılan alaşımdır (Quadakkers vd., 2003; Mah vd., 2017; Tan vd., 2019). Fakat metalik interkonnektörler tipik olarak, KOYP çalışma koşulları altında oksidasyon direnci sağlamak için krom oksit (Cr_2O_3) tabakası oluştururlar (Mah vd., 2017; Tan vd., 2019). Cr_2O_3 tabakası oksijen kısmi basıncına bağlı olarak nemli havanın varlığında CrO_3 ve $CrO_2(OH)_2$'ye buharlaşıp katoda göç eder ve TPB bölgelerini etkileyerek tüm hücrenin performansını bozar (Mah vd., 2017; Tan vd., 2019). Bu açıdan interkonnektör olarak ferritik paslanmaz çeliklerin kullanılmasında krom içeriği önemlidir. Krom içeriği arttıkça korozyon direnci artacağı (Outokumpu Stainless, 2013) için krom oranının çok düşük olmaması gerekirken çok yüksek krom içerikleri de katot zehirlenmesine sebep olacaktır. Bu sebeple KOYP interkonnektör uygulaması için uygun miktarda krom içeriği gereklidir. Ticari olarak temin edilebilen ve interkonnektör için özel olarak imal edilmiş Crofer 22H, Haynes 230, Sanergy HT, ZMG 232, AISI 430, AISI 441, E-brite ve Crofer 22 APU gibi ferritik paslanmaz çelik çeşitleri son yıllarda kullanılmaktadır (Saeidpour vd., 2019). Bunlardan Crofer 22 APU yeterli krom içeriği (%22) (Krupp, 2010), iyi şekillendirilebilme kabiliyeti, TEC uyumu ve Ni-Cr alaşımlara göre daha kolay ve ucuz üretilebilmesi (Tan vd., 2019) nedeniyle en yaygın çalışılandır (Przybylski vd., 2014;

Saeidpour vd., 2019). Krom içeriğine ek olarak Crofer 22 APU'nun oksit tabakası, içte ince Cr_2O_3 ve dış yüzeyde $(Mn, Cr)_3O_4$'den oluşan spinel dış oksit tabakasından oluşmakta ve bu dış katman krom buharlaşmasını çok etkili bir şekilde azaltmaktadır (Krupp, 2010).

KOYP hücre elemanlarından bir diğeri ise metalik elekler (mesh) ve gözenekli nikeldir. Elekler ve gözenekli metaller, elektrotlar ile interkonnektör arasında daha iyi bir temas sağlamasıyla akım toplamayı ve yakıt ve oksidantın elektrotlara difüzyonunu iyileştirme açısından önemlidir. Elektriksel teması daha da arttırmak için elekler ile birlikte iletken pastalar da kullanılmaktadır. Eleklerin diğer bir farklı kullanım amacı ise yüzeyine akış kanalı işlenmemiş interkonnektörlerde gaz dağıtımını sağlamaktır (Canavar vd., 2016).

1.3.4 Sızdırmazlık elemanı

Düzlemsel geometriye sahip KOYP'lerde yüksek sıcaklık sızdırmazlık elemanı üzerine çalışılan bir problemdir. Sızdırmazlık elemanı seramik ve metal bileşenleri gaz sızdırmaz hale getirmek ve yakıt hücresi çalışması sırasında yakıt ve havanın karışmasını önlemek için kullanılır. Oluşabilecek sızıntılar yetersiz yakıt besleme ve yakıt/hava karışımı sonucu içten yanma gibi problemlere sebep olabileceğinden KOYP performans ve güvenliği için sızdırmazlık önemlidir. Sızdırmazlık elemanında istenilen ek özellikler şöyledir (Mahapatra ve Lu, 2010; Nguyen vd., 2016):

- Kimyasal kararlılık (Fergus, 2005; Smeacetto vd., 2013): çalışma sıcaklığında diğer hücre bileşenleriyle kimyasal reaksiyona girmemeli ve oksitleme-indirgeme şartlarında kimyasal kararlılık göstermelidir.
- Mekanik kararlılık: oda sıcaklığı ile çalışma sıcaklığı arasındaki termal döngüye dayanmalı ve deforme olmamalıdır. Ayrıca fazla akma özelliği gösterip elektrot gözeneklerini kapatma ya da hücre dışına sızma yapmamalıdır.
- Elektriksel yalıtkanlık: sızdırmazlık maddesi hem anot hem de katoda temas ettiği için olası kısa devre sorunlarını önlemek için yalıtkan olmalıdır.
- Diğer bileşenlerle uyum: termal gerilmeleri en aza indirmek için diğer yakıt hücresi bileşenleriyle iyi bir TEC uyumu sağlamalıdır.
- Ekonomik olması ve tasarım esnekliği sunması gerekmektedir.

KOYP'lerin sızdırmazlığı için metalik contalar (lehim alaşımları, gümüş vb.), sıkıştırmalı contalar (mika ve mika bazlı kompozitler), rijit contalar (cam, cam-seramik, cam-kompozit) gibi bir dizi farklı sızdırmazlık yaklaşımı geliştirilmiştir. Fakat literatürde yaygın olarak çalışılması nedeniyle mika bazlı kompozitler ve cam seramikler ön plana çıkmış sızdırmazlık elemanlarıdır.

Sıkıştırmalı conta olan mikaların önemli bir avantajı, diğer KOYP bileşenlerine sağlam bir şekilde sabitlenmemesi ve bu nedenle tam bir termal genleşme eşleşmesi gerektirmemesidir (Fergus, 2005; Mahapatra ve Lu, 2010). Diğer taraftan pil çalışması sırasında etkin akım toplama için sürekli bir sıkıştırmaya ihtiyaç duyulması ve gözenekli yapısından dolayı gaz kaçak oranlarının yüksek olması gibi dezavantajları mevcuttur (Fergus, 2005; Mahapatra ve Lu, 2010).

KOYP sızdırmazlığı için en etkili yaklaşım hücrenin çalışma sıcaklığına yakın geçiş sıcaklıklarına sahip cam/cam-seramiklerin kullanılması olmuştur. Bu malzemeler yumuşama sıcaklığının üzerinde yumuşar ve gaz geçirmez bir sızdırmazlık oluştururlar. İstenen sızdırmazlık özellikleri için içerik değiştirilerek farklı bileşim tasarımları ile özelleştirilebilir ve TEC gibi özellikleri diğer hücre bileşenlerine uyarlama potansiyeli sunarlar (Fergus, 2005; Mahapatra ve Lu, 2010; Smeacetto vd., 2013; Nguyen vd., 2016). Cam esaslı contaların üretimi kolay ve uygun maliyetlidir (Mahapatra ve Lu, 2010). Cam-seramikler prensip olarak ideal bir sızdırmazlık gereksinimlerinin çoğunu karşıladığı (Smeacetto vd., 2013) için yaygın olarak kullanılmaktadır (Fergus, 2005; Mahapatra ve Lu, 2010; Nguyen vd., 2016).

1.4 Nikel Temelli Anot ve Redoks Sorunu

Anot malzemesi olarak, indirgeyici ortamda çalışma ve yüksek elektronik iletkenlik gereksinimleri nedeniyle prensip olarak metaller tercih edilmektedir. Bu yüzden anot malzemesi olarak indirgeyici metaller üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Setoguchi vd. (1992), H_2 oksidasyon reaksiyonu için Co, Pt, Fe, Mn, Ni ve Ru'nun elektrokimyasal aktivitesini değerlendirmek için ayrıntılı bir çalışma yapmışlardır. Araştırma sonucu Nikelin en yüksek elektrokimyasal aktiviteye sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Buna ek olarak anodun, etkili bir akım toplama sağlayabilmesi için hücrelerin çalışma ömrü boyunca 100 S/cm düzeyinde kabul edilebilir bir elektrik iletkenliği sürdürülebilmesi

gerekir (Pihlatie vd., 2011). Nikelin elektronik iletkenliği, çalışma koşullarına bağlı olarak yükselen sıcaklıkla artan, 25 ^{o}C'de 2 x 10^4 S/cm ve 1000 ^{o}C'de 138 x 10^4 S/cm arasında değişen iyi bir değere sahiptir (Chan, 2004). Diğer taraftan Ni soy metallerden daha ucuzdur. Fakat nikelin sahip olduğu bu özellikler onu tek başına anot malzemesi olarak ideal aday yapmamaktadır. Anot olarak tek başına Ni kullanımının getirebileceği birtakım sorunlar vardır. Bu sorunlardan biri yaygın olarak kullanılan YSZ elektrolit malzemesi ile TEC uyumsuzluğu olmuştur. Ni için 50-1000 ^{o}C arasındaki ortalama TEC değeri ($16,9x10^{-6}$ K^{-1}) YSZ elektrolitin TEC değerinden ($10,50x10^{-6}$ K^{-1}) çok daha yüksektir (Sarantaridis ve Atkinson, 2007). Bununla birlikte tek başına kullanımda Ni parçacıkları, yüksek sıcaklıklarda kolayca sinterlenir ve uzun süre çalışma sonucu birleşme eğilimi gösterip gözenekleri azaltır (Haberko vd., 2010). Bu birleşmeler hücre çalışması için gereken TPB'leri önemli ölçüde azaltarak hücre performansını ciddi bir şekilde düşürmektedir.

Nikelin KOYP anotlarında kullanımı, Ni ile YSZ'nin karıştırılması ile elde edilen seramik-metal karışımı kompozit sayesinde mümkün olmuştur. YSZ'nin varlığı karışım anodun TEC değerinin ayarlanabilmesini sağlamış (Kim vd., 2007; Sarantaridis ve Atkinson, 2007) böylece TEC değeri YSZ elektrolite yaklaştırılmış ve TEC uyumsuzluğu sorunu çözülmüştür. Buna ek olarak Ni-YSZ anot kullanımı ile reaksiyon sadece elektrolit/anot ara yüzünde değil tüm anot hacmine yayılmış ve TPB sayısı arttırılmıştır (Kim vd., 2007; Sarantaridis ve Atkinson, 2007; Haberko vd., 2010). Karışımda bulunan YSZ sadece Ni ve gözenek ile TPB oluşturmakla kalmayıp aynı zamanda anot ve gözenek arasında bir iskelet görevi görüp yüksek sıcaklıklarda birleşme eğiliminde olan nikelin bileşme oranını azaltmakta (Zhu ve Deevi, 2003; Kim vd., 2007; Li ve Parbey, 2020) ve Ni/gözenek faz oranlarının korunmasını da sağlamaktadır (Sarantaridis ve Atkinson, 2007).

Ni-YSZ anot, önceki bölümde de bahsedilen temel elektrot gereksinimlerinin neredeyse tümünü karşılamaktadır (Li ve Parbey, 2020). Ni-YSZ anotları, NiO ve YSZ tozlarının istenilen oranlarda karıştırılması ile hazırlanmaktadır. NiO ve YSZ tozlarının sinterlenmesi sonrasında nikel, oksit yapıda olmaktadır. Katalizör görevini yapabilmesi için ise hidrojen ile indirgenerek metalik nikele dönüştürülmesi gerekmektedir. Bu dönüşüm her ne kadar yapıya bir gözeneklilik kazandırsa da gözenek yapıcı malzeme kullanımı ile istenilen gözeneklilik ayarlanabilmektedir (Pia vd., 2015). Kullanılacak Ni-

YSZ-gözenek faz oranları hücre ve mekanik performans üzerinde oldukça etkilidir. Faz oranlarının hücre ve mekanik performans açısından etkileyebileceği parametreler aşağıda verildiği gibidir:

- Elektronik iletkenlik
- İyonik iletkenlik
- Toplam ve aktif TPB sayısı/yoğunluğu
- Gaz geçiş miktarı
- Redoks performansı
- TEC değeri
- Hücre mukavemeti

Nikelin yüksek oranda kullanımı elektronik iletkenliği artırabileceği gibi TEC değerini de artırır. Diğer taraftan fazla nikel oranı daha düşük miktarda YSZ kullanımı ile iyonik iletkenliği olumsuz etkileyecektir. Yüksek oranda YSZ kullanımı anodun TEC değerini düşürüp YSZ elektrolite daha da yaklaştıracak fakat iyonik iletkenliğin baskın olduğu ve elektronik iletkenliğin azaldığı bir anot yapısına sebep olacaktır. Diğer bir faz olan gözenekliliğin oranı da önemlidir. Düşük oranda bir gözeneklilik gaz geçişlerinde yetersiz kalacak diğer taraftan gözenekliliğin çok yüksek olması mukavemet problemlerine neden olacaktır. En önemlisi bahsi geçen oranlar anottaki reaksiyon bölgeleri olan TPB'lerin yoğunluğunu belirleyecektir. Bu yüzden mikroyapısal performansın maksimizasyonu ve optimizasyonu için ölçüt TPB yoğunluğudur (Li ve Parbey, 2020).

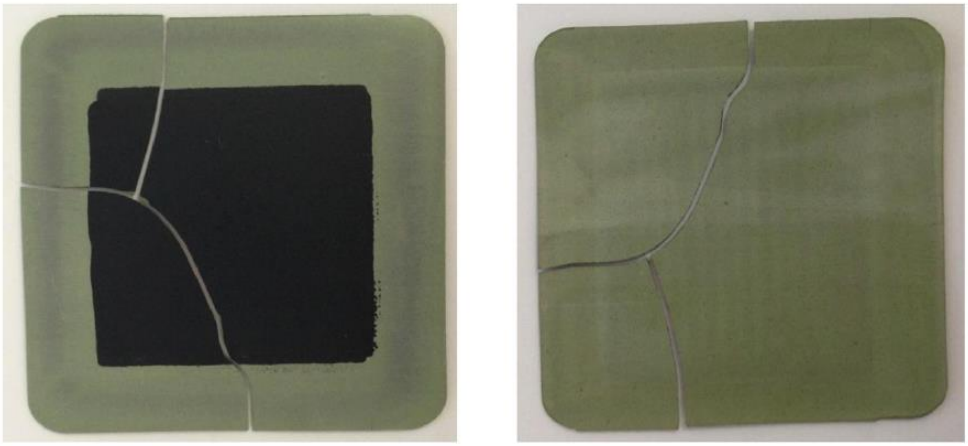
Ni anotlarında meydana gelen redoks hem mekanik hem de performans açısından önem arz etmektedir. Nikel temelli anoda sahip KOYP'de redoks, indirgeme (NiO→ Ni) ve oksidasyon (Ni→ NiO) döngüsü olarak tanımlanabilir. Denklem (1.4)'te gösterildiği gibi gerçekleşen nikelin indirgenmesi ve Denklem (1.5)'te gösterilen oksidasyonu, bir yakıt hücresinde performans düşüşüne neden olabilecek büyük hacim değişikliklerine neden olmaktadır.

$$NiO + H_2 \rightarrow Ni + H_2O \quad (1.4)$$

$$Ni + O_2 \rightarrow NiO \quad (1.5)$$

Ni tanelerinin NiO fazına dönüşmesi sırasında yaklaşık % 70'lik (Sarantaridis ve Atkinson, 2007; Toros, 2016) bir hacimsel genişleme meydana gelir. Anot hacmindeki bu artış miktarı, anot mikroyapısı tarafından tolere edilmezse mikroyapıda lokal mikro çatlaklara neden olmaktadır. Diğer yandan NiO tekrar Ni fazına dönüştüğünde yaklaşık % 40 (Faes vd., 2012; Timurkutluk ve Mat, 2014; Toros, 2016) hacimsel küçülme meydana gelmektedir. Verilen oranlardan anlaşılabileceği gibi, redoks geri dönüşü olmayan sonuçlar doğuran bir süreç olarak düşünülebilir.

Normal çalışma koşullarında yakıt ile temasta olan anodun oksitlenmesi mümkün değildir. Fakat sızdırmazlık sorunu, yakıt beslemesinin kesilmesi, anotta oluşan su varlığı veya sistemin kapatılması nedeniyle oksitleyici bir atmosfere maruz kalabilir. Anottaki bu oksidasyon sonucu malzemenin genişlemesi, Şekil 1.8'de (Timurkutluk ve Mat, 2014) görüldüğü gibi hücrede çatlaklara sebep olup kullanılamaz hale getirebilir.



Şekil 1.8. Redoks sonucu kullanılamaz hale gelmiş hücre (Timurkutluk ve Mat, 2014)

Ni-YSZ anoda alternatif oksidasyona duyarlı olmayan anot malzemeleri üzerine çalışmalar sürmekle birlikte hala en yaygın kullanılan anodun Ni-YSZ olduğu göz önüne alındığında redoks sorununun çözümü büyük önem arz etmektedir. Bu kapsamda akla gelebilecek bir yaklaşım yakıt kesilmesi veya sistemin kapatılması sırasında anot tarafına indirgeyici veya temizleyici bir gazın sürekli olarak beslenmesi durumudur. Fakat bu çözüm zahmetli ve pahalıdır (Waldbillig vd., 2005a). Ayrıca İHA sisteminde kullanılan KOYP'lerde olduğu gibi bazı uygulamalarda bunu yapmak mümkün olmayabilir. Bu

nedenle, anot malzemesinin değişmeden kaldığı bir durum kabulü için sistem redoks çözümlerinin çok pahalı olmasından dolayı, KOYP redoks toleransını geliştirmenin geriye kalan tek yolu anodun mikroyapısını iyileştirmektir (Waldbillig vd., 2005a).

Redoks sürecinin incelenmesinde sayısal analiz kullanımı araştırmacıların yaygın olarak başvurduğu yöntemdir. Bölüm 3, Ni temelli anotlardaki redoks davranışının detaylı olarak inceleneceği bölüm olacaktır.

1.5 İlgilenilen Problem, Motivasyon ve Amaç

KOYP'ler yüksek verimlilikleri ve ucuz elektrolit/elektrot malzemeleri ile çalışabildiği için umut verici enerji dönüşüm cihazlarındandır. Fakat bu cihazlarda aşılması gereken birkaç kritik sorun vardır. En önemli sorunlardan biri, KOYP sistemlerinin kritik bir elemanı olan membran elektrot grubunun (MEG) redoks stabilitesidir. Nikel içerikli anodun kaçınılmaz döngüsel indirgenme ve oksidasyonu (redoks) sırasında meydana gelen hacimsel değişiklikler sonucunda ortaya çıkan mekanik hasarlar, KOYP performansını ve ömrünü ciddi şekilde azaltmaktadır. Bu kapsamda yapılan katı oksit yakıt pillerinin makro ölçekte matematiksel modellemesi çalışmalarında, hücre malzemelerinin yapısal ve mekanik özelliklerinin genellikle homojen olduğu varsayılır. Bununla birlikte, bu kompozit malzemelerin çalışması sırasında, çok fazlı gözenekli tabakalar üzerindeki gerçek gerilmeler makro ölçekte olanlardan çok farklı olabilir. Bu nedenle, gerçekte redoks döngüsü sebepli gerilmelerin ve KOYP'nin performansının doğru bir şekilde tahmin edilmesi için anot tabakasının mikro düzeyde incelenmesi gerekmektedir.

KOYP'lerde hücre performansı TPB yoğunluğu ile doğru orantılıdır. TPB yoğunluğu tespitinde her üç fazın (elektrot-elektrolit-gözenek) TPB ağının bir parçası olması aktif elektrokimyasal reaksiyon bölgelerini elde etmek için yeterli değildir. Üç fazın bir arada olmasına rağmen herhangi birinin görevini gerçekleştiremeyecek şekilde konumlanması, aktif olmayan (pasif) TPB'lerin oluşumuyla sonuçlanır. Pasif TPB'lerin bazı olası oluşumları Şekil 1.7'de gösterilmektedir. Şekilden de görülebileceği gibi, izole olmuş elektrot (katalizör), elektrolit ve gözenek fazları nedeniyle aktif olmayan TPB'ler, sırasıyla elektron, oksijen iyonu ve gaz taşınması görevini gerçekleştiremez. Elektron ve gazların giriş ve çıkışı interkonnektör vasıtasıyla olabileceği için katalizör ve gözenek

fazlarının interkonnektör ile kesintisiz bir şekilde temasının olması gerekir. Aynı mantıkla elektrolit fazının görevi oksijen iyonlarının aktarılması olduğundan elektrolit ile kesintisiz bir teması şarttır. Elektrotların mikroyapıları, KOYP performansında önemli bir rol oynadığı için çok sayıda aktif TPB sağlayacak şekilde dikkatlice tasarlanmalı ve geliştirilmelidir. Bu açıdan, aktif TPB'lerin yoğunluğu, hücre performansını tahmin etmek ve elektrot mikroyapısını elektrokimyasal performansla ilişkilendirmek için değerli bir ölçü olarak değerlendirilebilir.

Literatürde TPB ölçümleri genellikle deneysel olarak gerçekleştirilmektedir. Bu kapsamda FIB-SEM ve X-Ray tomografi gibi görüntüleme teknikleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden X-ray tahribatsız görüntüleme yaparken, FIB-SEM hücreden kesit alarak görüntüleme yapabildiği için incelenen numunelerde tahribata sebep olmaktadır. Fakat her iki görüntüleme yöntemi ile TPB optimizasyonu yapmak için birçok sayıda farklı kompozisyonlar hazırlanıp incelenmesi gerekecektir. Diğer taraftan bir dizi sentetik kompozisyonların bilgisayar ortamında oluşturulması ile sayısal olarak TPB yoğunluğu tahmini yapmak da mümkündür. Bu sayede deneysel numune hazırlamanın getirdiği maliyet ve zaman kaybının önüne geçilmesi mümkün olacaktır.

Ni temelli anotlarda meydana gelen redoks sorunu mekanik zararın yanında TPB ağlarını kırıp hücre performasını doğrudan etkilemektedir. Bu tez ile redoks sürecinin mikroyapısal olarak incelenmesi ve sentetik mikroyapı oluşturularak modellenmesi ile bu sürecin daha iyi anlaşılabilmesi ve redoks toleransı yüksek hücrelerin optimizasyonun yapılması amaçlanmaktadır.

BÖLÜM II

SAYISAL ÇALIŞMALAR: SENTETİK MİKROYAPI ÜRETİMİ ve TPB ÖLÇÜMÜ

Bu bölümde verilen sayısal çalışmalar sentetik mikroyapı üretimi ve üçlü faz sınırlarının (TPB) ölçümü için önerilen yöntemin detaylarını içermektedir. Bu kapsamda sentetik olarak üretimi gerçekleştirilen 3B anot mikroyapılarının TPB ölçümleri gerçekleştirilmiş ve performans açısından optimum anot kompozisyonun belirlenmesi için çalışmalar yapılmıştır.

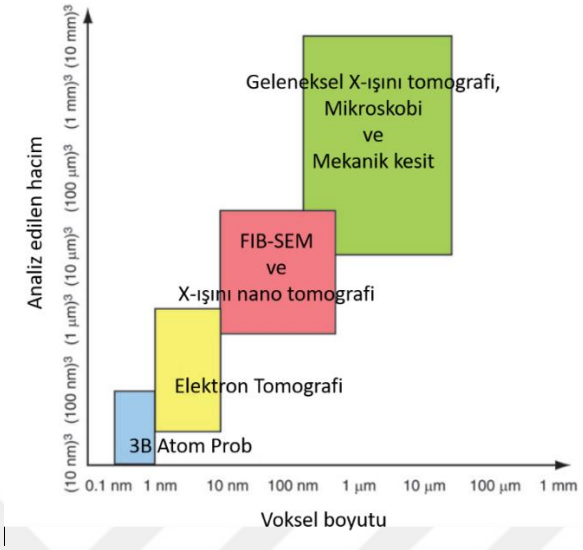
2.1 TPB Literatür Özeti

Elektrot mikroyapısının KOYP performası üzerinde önemli etkilere sahip olduğu bilinmektedir. Elektrokimyasal reaksiyonların üçlü faz sınırında (TPB) meydana gelmesinden (Wilson vd., 2006; Golbert vd., 2008; Vivet vd., 2011; De Angelis vd., 2017; Lu vd., 2017; Taillon vd., 2018) anlaşılabileceği üzere mikroyapı ile performans arasında doğrudan bir ilişki bulunmaktadır (Kennouche vd., 2016). Bu kapsamda literatürde mikroyapısal performansın hücre performansı ile ilişkilendirilmesinde kullanılan parametrenin TPB yoğunluğu olduğu görülmektedir (Smith vd., 2009; Heenan vd., 2017; Taillon vd., 2018). KOYP anot ve katotlarının TPB analizinin yapılabilmesi için öncelikle mikroyapının görüntülenmesi veya oluşturulması gerekmektedir. Deneysel olarak odaklanmış iyon ışını ve taramalı elektron mikroskobu (FIB-SEM) (Wilson vd., 2006; Wilson vd., 2007; Wilson vd., 2009a; Wilson vd., 2009b; Iwai vd., 2010; Shikazono vd., 2010; Vivet vd., 2011; Wilson vd., 2011; Cronin vd., 2012; Joos vd., 2014; Jørgensen vd., 2015; Lichtner vd., 2015; Trini vd., 2017; Trini vd., 2020) ve X-ışını bilgisayarlı nano-tomografi (nXCT) (Shearing vd., 2010b; Guan vd., 2011; Cronin vd., 2013; Lay-Grindler vd., 2014; Usseglio-Viretta vd., 2014; Kennouche vd., 2016; Bailey vd., 2017; De Angelis vd., 2017; Heenan vd., 2017; Lu vd., 2017; Moussaoui vd., 2018) yaygın olarak kullanılan yöntemlerdir. Diğer taraftan TPB analizde sayısal yöntemlerin kullanıldığı çalışmalarda literatürde mevcuttur (Janardhanan vd., 2008; Zhu vd., 2008; Chen vd., 2009; Kenney vd., 2009; Abbaspour vd., 2010; Sanyal vd., 2010; Cai vd., 2011). Üç boyutlu (3B) olarak mikroyapıların görüntülenmesi ve oluşturulmasının yokluğunda mikroyapı verilerinin eldesinde yaygın olarak kullanılan yöntem iki boyutlu

(2B) görüntülerden stereoloji gibi mikroskobik teorilerin kullanımı ile mikroyapısal özelliklerin analiz edilmesi olmuştur. Temel geometrik ilkelere dayanan bu teknikler ile 2B görüntülerden fazların hacimsel oranları, yüzey alanları ve partikül boyutları gibi özellikler bu yöntemlerle (Zhang, 2010) tahmin edilebilmektedir. Örneğin 2B SEM görüntüsünden bir malzeme içindeki belirli bir fazın alanı tespit edilebilmekte ve numune kalınlığı ile çarpılarak bu fazın hacim oranını yaklaşık olarak tahmin etmek için kullanılabilmektedir. Her ne kadar bu yöntemler ile yüzey alanı ve dolayısıyla hacim oranı, partikül boyut dağılımı gibi özellikler tahmin edilebilsede 3 boyutta süzülme gösteren ve dolayısıyla 3B özellikler olan TPB, bağlanabilirlik ve kıvrımlılık (tortuosity) gibi özelliklerin tahmininde bu yöntemler yetersiz kalmaktadır (Wilson vd., 2006; Shearing vd., 2010a; Cronin vd., 2011). Bununla birlikte, 2B görüntülerden toplam TPB uzunluğunu tahmin etmek için stereolojik yöntemler kullanılabilse de, bu tür tahminler yalnızca izotropik mikro yapılar için doğru olup anizotropik mikroyapılar için bu tür yöntemlerin ne kadar doğru olduğu net değildir (Wilson vd., 2006). Bu açıdan elektrot mikroyapısının özelliklerinin tam olarak ölçülebilmesi için 3B olarak görüntülenmesi/oluşturulması gerekmektedir. Tomografik tekniklerdeki gelişmeler, yüksek çözünürlükle üç boyutlu mikroyapı karakterizasyonunu mümkün kılmıştır.

KOYP elektrotlarının mikroyapısal özelliklerinin mikronaltı bir çözünürlükle elde edilebilir olması sebebiyle mikroyapısının incelenmesinde Şekil 2.1'de (Shearing vd., 2010a) verilmiş tomografi tekniklerinin hepsi kullanılamaz. Çünkü şekilden de anlaşılabileceği üzere geleneksel X-ışını bilgisayarlı tomografi veya mekanik dilimleme ile elde edilebilen bilgilerin sınırlı olduğu açıktır. Atom probu ve elektron tomografisi, karakterize edilebilen küçük hacimler nedeniyle benzer şekilde uygunsuz olarak değerlendirilebilir. Numune hacmi ve çözünürlük niteliklerini karşılayan yüksek çözünürlüklü X-ışını bilgisayarlı nano-tomografi (nXCT) ve FIB tomografisi, KOYP elektrot mikroyapılarının mikroyapısal karakterizasyonu için en uygun yöntemler olarak kabul edilir (Shearing vd., 2010a). KOYP elektrotlarında FIB-SEM ve nXCT gibi görüntüleme yöntemleri 3B mikroyapıların araştırılması ile elektrot performanslarının optimizasyonu için büyük bir fırsat sağlamıştır. Bu 3B ölçümler sayesinde, 2B ile ölçülebilen özelliklere ek olarak TPB ve kıvrımlılık gibi önemli mikroyapısal parametreler elde edilebilmektedir. Dahası bu yöntemler 3B özelliklerin daha doğru tespitini sağlamanın yanında KOYP elektrotlarının sayısal modellerinde kullanılan

kabulleri buradan alınacak veriler ışığında daha gerçekçi yapacak ve sayısal simülasyonlar için güvenilir modeller geliştirmeyi sağlayacaktır.



Şekil 2.1. Tomografi tekniklerinin ölçekleri (Shearing vd., 2010a)

Wilson vd. (2006) KOYP elektrodunun 3B olarak oluşturulması için FIB-SEM kullanımını öneren ilk çalışma olmuştur. Bu yöntem, fazların yüzey alanları ve hacimsel oranları, TPB uzunluğu, fazların bağlanabilirliği ve kıvrımlılığı gibi kritik mikroyapısal özellikleri hesaplamak için kullanılmıştır. Ağırlıkça 50:50 NiO:YSZ başlangıç kompozisyonuna sahip anot için FIB-SEM yöntemi ile 3B mikroyapı inşa edilmiş ve bahsi geçen özelliklerin tespiti yapılmıştır. İndirgeme sonrası 3B mikroyapıdan elde edilen bilgiler ışığında faz hacimleri Ni, YSZ ve gözenek için sırasıyla %25,9; 54,6 ve 19,5 olarak ölçülmüş ve toplam TPB yoğunluğu 4,28 µm/µm^3 olarak bildirilmiştir. Daha sonraki bir çalışmada Wilson vd. (2009b) ağırlıkça 50:50 NiO:YSZ başlangıç kompozisyonuna sahip anot için FIB-SEM yöntemi kullanılarak TPB yoğunluğu ölçümü gerçekleştirmiş ve daha önceki KOYP elektrot FIB-SEM çalışmalarını genişleterek toplam TPB ölçümüne ek olarak bu çalışmada aktif TPB ölçümü de gerçekleştirmişlerdir. Üç fazın her birinin bağlanabilirliğinin ölçümü, elektrokimyasal olarak aktif olması beklenen TPB yüzdesinin belirlenmesi için kullanılmıştır. Böylece elektrokimyasal performans açısından önemli olan ve performans ölçütü olarak kullanılan aktif TPB yoğunluğunun FIB-SEM ile ölçümü mümkün olmuştur. Bu çalışmada toplam TPB yoğunluğu 4,2 µm/µm^3 ve aktif TPB yoğunluğu 3,7 µm/µm^3 olarak ölçüldüğü rapor edilmiştir. Wilson vd. (2011) ise 4 farklı üretim kompozisyon oranlarına sahip Ni-YSZ (ağırlıkça NiO:YSZ= 40:60, 50:50, 60:40 ve 70:30) anotların mikroyapısını incelemiş ve

stereoloji yöntemi ile 2B SEM görüntülerinden elde edilen TPB yoğunluğu ile aynı elektrotun FIB-SEM yöntemi ile elde edilmiş üç boyutlu mikroyapısının analizinden elde edilen TPB yoğunluklarını karşılaştırmıştır. 3B yapılar ile elde edilen TPB yoğunluk değerleri stereoloji ile ölçülen değerlere 50:50 kompozisyonu dışında benzerlik göstermiş fakat ağırlıkça daha düşük NiO numunelerinde stereoloji ile daha yüksek TPB yoğunluğu ölçülmüştür. TPB yoğunluğunun stereolojik hesaplamalar ile elde edilmesinin önemli hatalar içerebileceği (Wilson vd., 2007), farklı kompozisyon oranlarındaki anotlar ile deneysel olarak ispatlanmıştır. Bu çalışmada en yüksek TPB yoğunluğu 50:50 kompozisyonu için 3,97 $\mu m/\mu m^3$ olarak ölçülmüştür. Ayrıca 40:60 kompozisyonunda Ni fazının katı hacim oranının %24 ile süzülme eşiğinin (percolation thresholds) (%30) (Dees vd., 1987) altına düşmesi sonucu düşük aktif TPB yoğunluğu elde edilmiş diğer oranlarda toplam TPB sayısına yakın aktif TPB değerleri elde edildiği rapor edilmiştir.

TPB, partikül boyutunun ve üç fazın hacimsel oranları ve dağılımının bir fonksiyonudur (Zhu vd., 2008; Heenan vd., 2017; Lu vd., 2017). Kürelerin rastgele paketlenmesine dayanan sayısal modeller (Chen vd., 2009; Kenney vd., 2009) elektrot faz oranlarına ek olarak TPB yoğunluğu ile partikül boyutu ve partikül boyutu oranları arasında ilişki olduğunu açıklığa kavuşturmasına rağmen FIB-SEM deneysel analizlerinde TPB değerleri ölçülürken 2012 yılı öncesi çalışmalarda partikül dağılımı verilerine yer verilmediği görülmüştür. İlk kez Cronin vd. (2012) tarafından yapılan çalışmada partikül dağılımı verilerine yer verilmiş ve TPB değerleri ile ilişkilendirmiş olsa da Kennouche vd. (2014) neredeyse aynı hacimsel oranlara sahip anot tabakaları için partikül boyutu dağılımının TPB üzerindeki etkisini çok açık bir şekilde göstermiştir. Kennouche vd. (2014) ince film kaplama yöntemi ve standart üretim yöntemi ile üretilen anotlardaki partikül boyutları ve TPB değerlerini ölçmüştür. İnce film kaplama ile 100-150 nm partikül boyutlarına sahip fazlardan oluşan anot için toplam TPB yoğunluğu 56,5 $\mu m/\mu m^3$ olarak ölçülürken, standart yöntem ile üretilen ve 500-800 nm partikül boyutlarına sahip anotta toplam TPB yoğunluğu 3,06 $\mu m/\mu m^3$ olarak ölçülmüştür. Bu çalışma ile aynı hacim oranlarında hazırlanan anotlarda partikül boyutuna bağlı olarak 18 kat fazla TPB oluşumu olabileceği deneysel olarak gösterilmiştir.

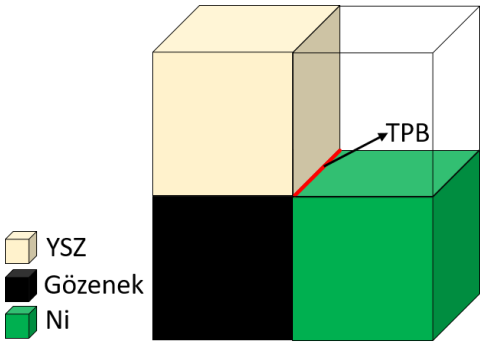
FIB-SEM yöntemi kullanımı ile 3B elektrot mikroyapısı elde edilmesi, incelenecek numunenin iyon ışını vasıtasıyla belirli aralıkla dilimlenmesi ve her adımda numunelerin SEM ile görüntülerinin alınmasına dayanmaktadır. Bu SEM görüntülerindeki pikseller

görüntünün gri skala değerine bağlı olarak gözenek, elektrolit veya katalizör fazını temsil etmektedir. 2B ardışık görüntüleri istifleyerek ve pikselleri üçüncü boyuta genişleterek (iki görüntü arasındaki boşluk), voksellerden (hacimsel piksel/**vo**lumetric pi**xel**) oluşan gerçek mikroyapının üç boyutlu yeniden yapılandırması elde edilir. Bu yöntemde sonradan yapılan çalışmalarda birkaç önemli nokta tespit edilmiştir. Örneğin SEM görüntülerinin çözünürlüğü çok düşükse bilgiler bozulmakta aksine çözünürlük çok yüksek ise küp şeklinde vokseller elde etmek için daha kısa mesafeler ile daha fazla görüntü alma gerekliliği zaman kaybına neden olmaktadır. Bu yüzden çözünürlüğün ölçülen parametreler üzerindeki etkisi değerlendirilmiş ve partikül çapı başına en az 20 voksel gerekli olduğu sonucuna varılmıştır (Rüger vd., 2009; Cronin vd., 2012). Diğer taraftan örnek hacmi ile çözünürlük arasındaki denge, bu yöntemin temel bir sorunudur (Iwai vd., 2010). Elde edilen verilerin konuma bağlı olmadığından emin olmak için hacmin yeterince büyük olması gerekmektedir (Rüger vd., 2009). Makul (<% 3 hata) istatistiklere ulaşmak için, kübik vokseller ile oluşturulan 3B mikroyapılarda bir eksen uzunluğunun ortalama parçacık boyutunun 16 katı olması gerektiği önerilmektedir (Cronin vd., 2013).

Literatürde belirli bir hacim için TPB analizi yapılırken TPB uzunluğu (μm) verilmesi, bahsi geçen analizin yapıldığı hacmin bilgisi verilmemiş ise bir anlam ifade etmemektedir. Örneğin analizi yapılacak aynı kompozisyon oranlarına sahip numunelerin kontrol hacimleri farklı olduğunda daha büyük hacme sahip numunelerde TPB uzunluğunun daha fazla olması beklenen bir durumdur. Bu açıdan çalışmaların karşılaştırılabilmesi, hacimden bağımsız bir gösterge olan TPB yoğunluğu kullanımı ile mümkün olmaktadır. TPB yoğunluğu ölçülen TPB uzunluğunun ölçüm alınan numunenin kontrol hacmine bölünmesi ile elde edilmektedir. Bu nedenle, TPB yoğunluğu birim hacim başına uzunluk ($\mu m/\mu m^3$) birimine sahiptir.

Kübik voksellerden oluşan 3B mikroyapılarda TPB ölçümünün ilk başlarda belirli bir kurala göre yapılmadığı görülmüştür. Örneğin Suzue vd. (2008) TPB'ye komşu tüm kübik voksel çevresini saymış ve TPB'nin doğrudan hesaplanan uzunluktan % 20 daha küçük olduğunu varsaymıştır. Benzer şekilde Golbert vd. (2008) bir TPB kenarına komşu tüm pikselleri sayıp 4'e bölerek TPB uzunluğunu elde ettiğini varsaymıştır. Fakat TPB uzunluğu, elektrot polarizasyon özelliklerini tahmin etmek için en önemli parametrelerden biri olduğundan TPB hesaplamak için varsayımsal olmayan bir yaklaşım

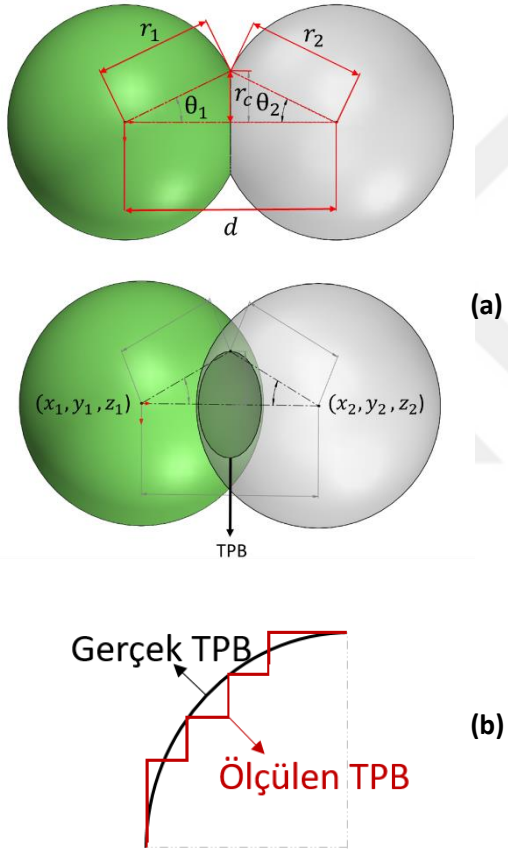
gerekmektedir. Smith vd. (2009) ve Wilson ve Barnett (2008), 3B mikroyapı elde ettikleri halde 3B yapı verilerini kullanmak yerine stereoloji ile 2B görüntülerden TPB uzunluğunu tahmin etmiştir. Diğer taraftan stereoloji ile tahmin edilen TPB uzunluğunun doğruluğu da tartışılmaktadır. Deneysel yöntemler ile elde edilen 3B mikroyapılarda TPB yoğunluğunun ölçümünün yapılabilmesi için kullanılan yaygın yöntem ise mikroyapı hacminin kübik voksellere (birim kübik hacimlere) bölünmesi sebebiyle Şekil 2.2'de gösterildiği gibi her fazdan en az bir kübik voksel olmak üzere dört vokselin bir arada bulunduğu durumda voksellerin kesiştiği kenarı TPB olarak tanımlamaktır. Bu yaklaşım ile yapılan ölçümler doğrudan kesişen kenarların toplanıp kontrol hacmine bölünmesine dayandığından kenar toplamı adı ile anılmaktadır. Diğer taraftan kürelerin rastgele paketlenmesine dayanan sayısal modellerde partiküller küre şeklinde modellendiğinden Şekil 2.3(a)'da görüldüğü gibi TPB sınırları oluşmakta ve oluşan bu TPB sınırları doğrudan Denklem (2.1)-(2.3) vasıtasıyla analitik olarak hesaplanabilmektedir (Kenney vd., 2009). Fakat voksellerden oluşan bir yapıda kartezyen koordinat sistemi kullanılmasından dolayı kenar toplamı yöntemi ile x,y,z eksenlerinde yalnızca dik konumda olabilecek zigzak çizen çizgilerin toplanmasından dolayı Şekil 2.3(b)'den de anlaşılabileceği üzere gerçek değerden her zaman daha fazla bir TPB ölçümü söz konusu olacaktır.



Şekil 2.2. Üç fazın bulunduğu bir hacim için oluşabilecek bir voksel düzeninde TPB oluşum kabulü

Wilson vd. (2010) yapmış olduğu çalışmada voksellerin, kürelerin kesişmesi ile oluşan TPB ölçümünü doğru yapabilmesi için kartezyen koordinat-kutupsal koordinat dönüşümü yapmaya dayanan hesaplama sonucu kenar toplamı ile yapılan TPB ölçümünde, ölçülen değerin 1,455 düzeltme faktörüne bölünmesi gerektiğini rapor etmiştir. Literatürdeki bazı çalışmalar bu çalışma ışığında kenar toplamı ile ölçüm gerçekleştirip daha sonra düzeltme faktörü uygulamışlardır (Cronin vd., 2012; Cronin vd.,

2013; Kennouche vd., 2014; Lay-Grindler vd., 2014; Usseglio-Viretta vd., 2014; Lichtner vd., 2015; Kennouche vd., 2016; Bailey vd., 2017; Moussaoui vd., 2018). Buna ek olarak literatürde ölçüm değerlerini küresel partiküllerde ölçülen değere yaklaştırma amacıyla bazı yöntemler de geliştirilmiştir. Kenar toplamı (edge summation) yöntemine ek olarak orta nokta (midpoint) (Shikazono vd., 2010), kütle merkezi (centroid) (Iwai vd., 2010; Shikazono vd., 2010; Joos vd., 2014; Kapun ve Gaberscek, 2017; Taillon vd., 2018) ve hacim genişletme (volume expansion) (Iwai vd., 2010; Sumi vd., 2010; Jiao vd., 2012; Brus vd., 2015) gibi farklı yaklaşımlar ile TPB uzunluğu/yoğunluğu tespiti yapılabilmektedir.



Şekil 2.3. Analitik yöntem ile küresel partiküllerde TPB uzunluğu (a) ve voksellerin adım benzeri doğası gereği aşırı tahmin sebebi (b)

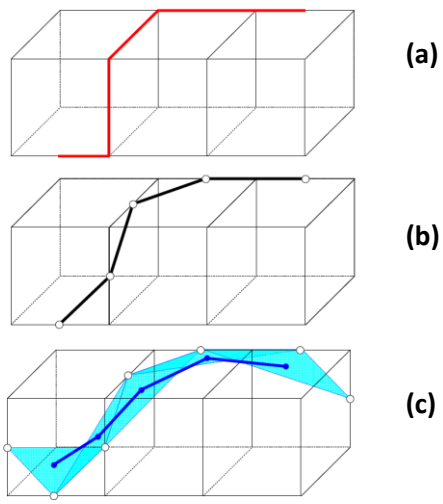
$$d = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2} \tag{2.1}$$

$$\theta_1 = cos^{-1} \frac{{r_1}^2 + d^2 - {r_2}^2}{2 r_1 d} \tag{2.2}$$

$$L_{TPB} = 2\pi r_1 sin\theta_1 \tag{2.3}$$

Bu kapsamda Shikazono vd. (2010) bu üç yöntemi iki kesişen küreye sahip bir yapıya uygulamış ve küresel ölçüm ile birlikte farklı TPB ölçüm yöntemlerini de birbiri arasında karşılaştırmıştır. Kürelerin farklı örtüşme oranı dikkate alınarak yapılan çalışmada beklendiği gibi kenar toplamı yöntemi TPB uzunluğunu %50'lik bir hata ile daha fazla ölçerken; kütle merkezi yöntemi %5'lik bir sapma ile küresel yöntemle ölçülen değerle neredeyse aynı sonucu verdiği rapor edilmiştir. Ayrıca kütle merkezi yönteminin, Iwai vd. (2010) tarafından geliştirilen hacim genişletme yöntemi ile çok yakın sonuçlar verdiği de belirtilmiştir. Taillon vd. (2018) ise sonradan kütle merkezi yöntemini geliştirerek gerçek değere % 0,2'lik bir fark ile yaklaştırmıştır.

Sonuç olarak literatürde TPB yoğunluğunun hesaplanmasında kullanılan ölçüm yöntemleri çalışmalarda farklılık göstermektedir. Farklı yöntemler ile bulunan sonuçların birbiri arasında dönüşümünün yapılabilmesi mikroyapıların karşılaştırılabilmesi açısından önemlidir. Bu açıdan aynı 3B mikroyapıdan farklı ölçüm yöntemleri ile elde edilmiş TPB değerleri Çizelge 2.1'de verildiği gibidir (Iwai vd., 2010; Shikazono vd., 2010). Ayrıca Şekil 2.4'te bahsi geçen bazı yöntemlerin ölçüm mantığı gösterilmiştir (Shikazono vd., 2010). Bu tez kapsamında da ileride detaylarına değinilecek olan ölçüm yöntemi temelde kenar toplamı yöntemi olduğundan Çizelge 2.1'deki dönüşüm oranı da kenar toplamı yöntemi için yapılmıştır. Diğer taraftan amaç farklı kompozisyon oranlarının veya farklı partikül boyutu dağılımlarının TPB üzerine etkisini incelemekse kullanılan metodun bir önemi olmayıp durumlar arası karşılaştırma yapma imkanı açısından hangi yöntemin kullanıldığı önemli değildir.



Şekil 2.4. TPB uzunluk hesaplama yöntemleri; kenar toplamı (a), orta nokta (b), kütle merkezi (c) (Shikazono vd., 2010)

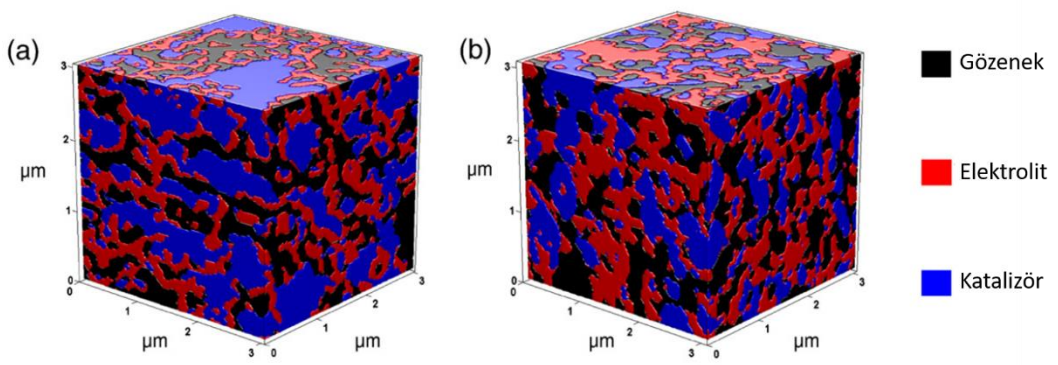
Çizelge 2.1. Farklı ölçüm yöntemleri ile aynı numuneden elde edilen TPB yoğunluğu sonuçları ve kenar toplamı yöntemine dönüşüm oranları (Iwai vd., 2010; Shikazono vd., 2010; Wilson vd., 2010)

	TPB yoğunluğu ($\mu m/\mu m^3$)	Kenar toplamı dönüşüm oranı
Kenar toplamı	3,946	1
Orta nokta	2,979	1,325
Kütle merkezi	2,556	1,544
Hacim genişletme	2,487	1,587
Küre paketleme (Wilson vd., 2010)		1,455

Daha önce de bahsedildiği gibi FIB-SEM tekniği, FIB-kesitleme ile gerçek örnekten toplanan kesitsel 2B görüntüleri istifleyerek 3B mikroyapıların yeniden yapılandırılmasına dayandığı için tahrip edici bir yöntemdir. Bu açıdan sinterleme ve termal/redoks döngü sebebiyle oluşacak mikroyapısal değişikliklerin araştırılması için uygun değildir. Cronin vd. (2011) sinterleme işleminin mikroyapıya etkisini incelemek için FIB-SEM kullanmış olsa da sinterlenmiş ve sinterlenmemiş numuneleri aynı oranlarda hazırlanmış farklı anotlar ile gözlemlemiş ve aynı anot mikroyapısı için bu gözlemi doğal olarak gerçekleştirememiştir. Benzer şekilde Cronin vd. (2012) 1075, 1175 ve 1325 °C olmak üzere 3 farklı sinterleme sıcaklığına tabi tutulan katot mikroyapısını FIB-SEM ile incelemiş, sinterleme sıcaklığı arttıkça ortalama partikül boyutunun değişmesi sebepli farklı TPB değerleri ölçmüş ve her bir durum için aynı özelliklerde farklı katot numunesi hazırlanmıştır. Trini vd. (2017) ise 9000 saat çalışma sonrası anot mikroyapısının değişimini incelemiş ve ilk hal ile 9000 saat çalışmaya tabi tutulan anottaki mikroyapısal değişiklikleri yine aynı özelliklerde hazırlanmış farklı numuneler ile ölçebilmiştir.

FIB-SEM yönteminin kullanılmaya başlanmasından 2 yıl sonra Izzo Jr vd. (2008) KOYP elektrotlarında nXCT kullanımını önermiştir. nXCT kaynağın veya örneğin döndürülmesiyle birçok açıdan radyografilerin çekilmesi ile incelenen elektrotun 3B hacmini yeniden yapılandırılan tahribatsız bir yöntemdir. Oluşturulan yapıda her bir fazı X-ışını zayıflamasına bağlı olan gri tonlama değerlerine göre ayırmak mümkündür.

FIB-SEM ve nXCT yöntemlerinin karşılaştırılmasına yönelik çalışmalar da literatürde mevcuttur (Shearing vd., 2009b; Nelson vd., 2011; Wargo vd., 2013). Ayrıca Şekil 2.5 FIB-SEM ve nXCT yöntemi ile üretilmiş 3B mikroyapıları göstermektedir.

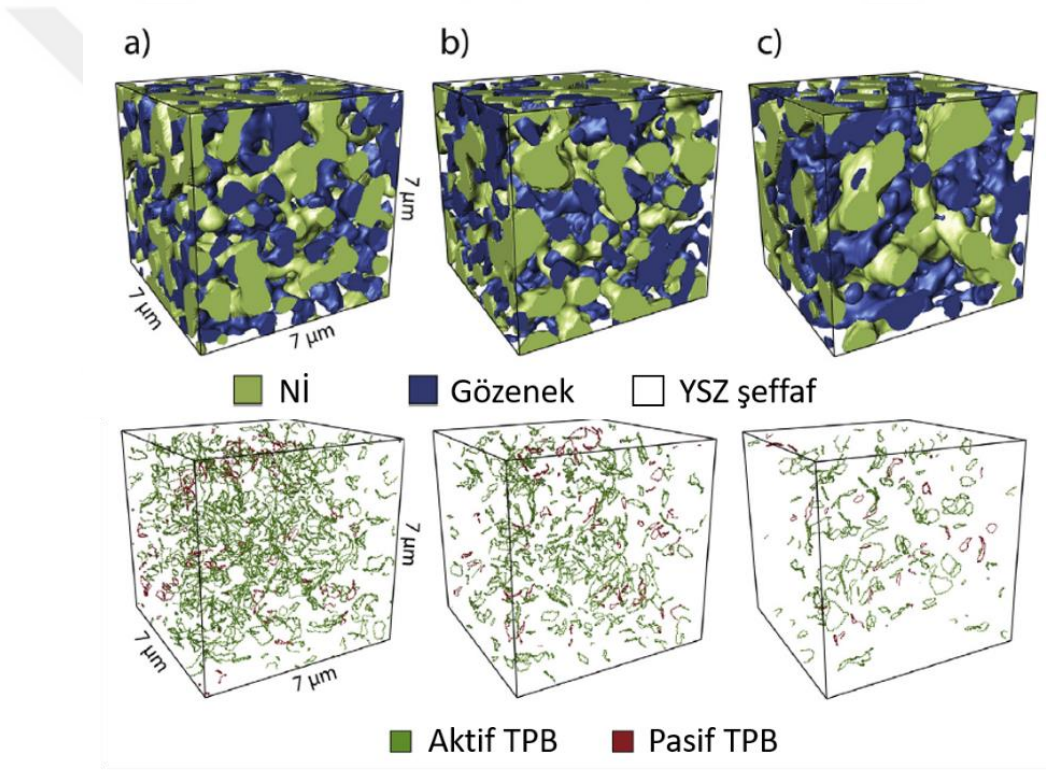


Şekil 2.5. nXCT (a) ve FIB-SEM (b) ile oluşturulmuş 3B mikroyapı örnekleri (Nelson vd., 2011)

nXCT yönteminin KOYP elektrotlarına uygulanmasında ilk başlarda yaşanan sıkıntı Ni'i YSZ'den ayıramama olup bu durumun nispeten büyük örnek kalınlığından kaynaklanan düşük sinyal-gürültü oranından kaynaklandığı düşünülmektedir (Bailey vd., 2017). Bu kapsamda yüksek uzamsal çözünürlüklü veri kümelerinin yeniden yapılandırılması için küçük örnek boyutları gerekli olmuş ve Shearing vd. (2010c) X ışını görüş alanına göre numuneyi şekillendirmek için odaklanmış iyon ışını (FIB) sistemi kullanarak numune hazırlama için tekrarlanabilir bir yöntem oluşturmuştur. Bu yöntem hala nXCT kullanılarak çeşitli malzeme karakterizasyonu için yaygın olarak kullanılmaktadır. Lazer kesim yönteminin gelişmesiyle malzeme mikroyapısını koruyabilen ve nXCT taramaları için optimum numune geometrilerini elde edebilen gelişmiş bir numune hazırlama tekniği olarak lazer işleme ile numunelerin hazırlandığı çalışmalar da literatürde mevcuttur (Bailey vd., 2017). Diğer taraftan doğası gereği daha yüksek X-ışını akısına sahip olan bir sinkrotron kaynağı kullanıldığında (Guan vd., 2011; Laurencin vd., 2012), geleneksel yöntemle sağlanandan daha yüksek bir sinyal-gürültü oranı nedeniyle daha kalın örnek hacimleri başarıyla görüntülenebilmektedir (Bailey vd., 2017). Son yıllardaki gelişmeler ile (Heenan vd., 2017) bir sinkrotron kaynağı kullanılmadan da yüksek hacimde tahribatsız TPB karakterizasyonunun yapılması mümkün olmuştur.

nXCT'nin tahribatsız bir teknik olmasından dolayı mikroyapıdaki değişiklikler aynı numune üzerinden incelenebilmektedir. Bu kapsamda Kennouche vd. (2016) Ni-YSZ

anotlarında farklı çalışma sıcaklıkları ve çalışma süresinin etkisini aynı numune üzerinden nXCT kullarak gözlemlemiştir. 1000, 1050, 1100, 1150, 1200 °C'de her sıcaklıkta 500 saat çalıştırılan Ni-YSZ anot mikroyapısını 3B olarak oluşturmuş ve her durumda TPB yoğunluğu ölçümü gerçekleştirmiştir. Fazların partikül boyutlarındaki genel artış nedeniyle beklendiği gibi, artan çalışma sıcaklığıyla birlikte TPB yoğunluğunda bariz bir azalma tespit edilmiştir. 1000 °C'de toplam TPB yoğunluğu 2,31 $\mu m/\mu m^3$ aktif TPB yoğunluğu 1,83 $\mu m/\mu m^3$ ölçülürken, 1200 °C'de toplam TPB yoğunluğu 0,59 $\mu m/\mu m^3$ aktif TPB yoğunluğu 0,47 $\mu m/\mu m^3$ değerlerine kadar düşmüştür. Şekil 2.6'da ölçümü gerçekleştirilen bazı durumlar için mikroyapı görünümleri ve TPB oluşumları gösterilmiştir.



Şekil 2.6. nXCT yöntemi ile farklı sıcaklıklarda 500 saat çalışma sonucu aynı mikroyapıdaki değişiklikler ve TPB oluşumları: 1000°C (a), 1100 °C (b), 1200°C (c) (Kennouche vd., 2016)

Çizelge 2.2 FIB-SEM ve nXCT yöntemi ile elektrot mikroyapısı inceleyen ve TPB ölçümü gerçekleştiren literatürdeki bazı çalışmaların listelendiği çizelgedir. Burada oluşturulan 3B mikroyapı hacmi, 3B mikroyapı çözünürlük bilgileri, ortalama partikül boyutu/dağılımı bilgileri, hacimsel oranlar ve son olarak ölçülen aktif-toplam-pasif TPB bilgilerini içermektedir.

Çizelge 2.2. FIB-SEM ve nXCT yöntemi ile TPB ölçümü detayları

Kaynak	Malzeme	Kullanılan Ölçüm yöntemi	Oluşturulan Hacim (μm^3)	Piksel boyutu (nm)	Görüntü adedi ve aralarındaki mesafe	TPB ölçüm yöntemi	Rapor edilen durum	Ortalama partikül boyutu (µm)			Hacimsel oranlar (%)			Rapor edilen TPB yoğunluğu ($\mu m/\mu m^3$)		
								Ni/NiO/ LSM	YSZ	Gözenek	Ni/NiO/ LSM	YSZ	Gözenek	Toplam	Aktif	Pasif
(Wilson vd., 2006)	Ni-YSZ	FIB-SEM	105,2	13,9*3	82 x 44 nm	Kenar toplamı	w%50:50 NiO:YSZ	-	-	-	25,9	54,6	19,5	4,28	-	-
(Wilson vd., 2009b)	Ni-YSZ	FIB-SEM	~109	13,9	82 x 44nm	Kenar toplamı	w%50:50 NiO:YSZ	-	-	-	26	55	19	4,2	3,7	-
(Wilson vd., 2009a)	LSM-YSZ	FIB-SEM	685	-	242x53,3 nm	Kenar toplamı	w%50:50 LSM:YSZ	-	-	-	23,2	25,3	51,5	7,35	4,93	2,42
(Shearing vd., 2009a)	Ni-YSZ	FIB-SEM	75,04	19	40x30 nm	(Golbert vd., 2008)	w%66:34 NiO:YSZ R1	-	-	-	72,05	19,90	8,05	10,58	5,39	-
			721,96	20	175x19 nm		w%66:34 NiO:YSZ R2				63,17	27,41	9,42	9,36	4,25	-
(Iwai vd., 2010)	Ni-YSZ	FIB-SEM	972,4	26,6	106 x 62 nm	Hacim genişleme	vol%50:50 Ni:YSZ S2	-	-	-	25,3	25,1	49,6	2,487	-	-
						kütle merkezi								2,556	1,45	
(Wilson ve Barnett, 2008; Wilson vd., 2011)	Ni-YSZ	FIB-SEM + Stereoloji	342	24,8	(-) x 50 nm	Kenar Toplamı	%40 NiO: %60 YSZ	-	-	-	21	65	15	2,84	1,37	-
											22	63	15	2,40	-	
			498				%50 NiO: %50 YSZ	-	-	-	33	46	21	3,97	~3,80	-
											28	53	19	3,12	-	
			530				%60 NiO: %40 YSZ	-	-	-	36	41	23	2,67	~2,50	-
											34	43	23	2,73	-	
			671				%70NiO: %30 YSZ	-	-	-	40	32	27	2,53	~2,45	-
											39	33	28	2,50	-	
(Vivet vd., 2011)	Ni-YSZ	FIB-SEM	967,36	10,4-13,2	115 x 100 nm	Kenar toplamı	w%56:44 NiO:YSZ	-	-	-	26	33	41	11,2	7,4	-
(Cronin vd., 2011)	Ni-YSZ	FIB-SEM	914	25	- x 50 nm	Kenar toplamı	Non-annealed	-	-	-	27,8	54,1	18,1	3.37	2,60±0,34	0,43±0,34
			1121				Annealed	-	-	-	26,5	53,8	19,7	2.50	0,74 ±1,18	0,58 ±1,18
(Cronin vd., 2012)	LSM-YSZ	FIB-SEM	776	20	- x 30-40 nm	Kenar toplamı/1,455	Firing temp. 1075°C	Dağılımdan			22,0± 0,4	23,9± 0,4	54,1	23,3±0,6	8,8±3,4	14,5±2,1
			786				Firing temp. 1175°C				24,3± 0,5	26,7± 0,5	49,0	15,9±0,1	9,5±0,2	6,4±0,1
			687				Firing temp. 1325°C				36,6± 0,8	40,3± 0,8	23,1	4,1±0,1	3,5±0,1	0,6±0,1

Çizelge 2.2. (Devam) FIB-SEM ve nXCT yöntemi ile TPB ölçümü detayları

(Joos vd., 2014)	Ni-YSZ	FIB-SEM	972	30	152 x 30 nm	Kenar Toplamı	AFL Type A	0,560	0,627	0,495	29,4	48,5	22,3	3,94	-	0,75
						Kütle Merkezi								2,56	-	0,49
			328		55 x 30 nm	Kenar Toplamı	AFL Type B	0,430	0,486	0,382	28,5	49,3	22,2	6,79	-	1,41
						Kütle Merkezi								4,36	-	0,91
			793		125 x 30 nm	Kenar Toplamı	ASL Type A	0,560	0,633	0,809	19,5	38,2	42,3	2,71	-	0,34
						Kütle Merkezi								1,76	-	0,22
			559		94 x 30 nm	Kenar Toplamı	ASL Type B	0,526	0,604	0,580	24,6	41,4	34,0	3,33	-	0,31
						Kütle Merkezi								2,14	-	0,20
(Cronin vd., 2013; Kennouche vd., 2014)	Ni-YSZ	nXCT	1064,96	38,9	X-Ray	Kenar Toplamı / (1,455)	Standard	Dağılımdan			36,9	40,1	23,0	3,06	2,89	0,17
		FIB-SEM	51,57	20	245 x 40 nm		Reduced Thin film				35,3	39,9	24,8	56,5	47,5	-
(Lichtner vd., 2015)	LSM-YSZ	FIB-SEM	1090,9	-	455 x 20 nm	Kenar Toplamı / (1,455)	Sample A	Dağılımdan			31,6	43,4	25	8,9	~7,74	~1,16
			733,3	-	485 x 20 nm		Sample B				35,4	49,7	14,9	4,1	~1,54	~2,56
(Jørgensen vd., 2015)	Ni/ScYSZ	FIB-SEM	1050,9	24,4	229 x 41,9 nm	(Jørgensen vd., 2010)	HT-cell	Dağılımdan			35	36	29	4,1	3,5	-
							LT-cell				32	37	31	4,7	3,9	-
(Trini vd., 2017)	Ni-YSZ	FIB-SEM	2000	25	570 x 35,6 nm	(Jørgensen vd., 2010)	Reference	Dağılımdan			29	46	25	2,40	2,00	-
							A2				24	47	29	1,40	0,76	-
(Taillon vd., 2018)	LSM-YSZ	FIB-SEM	6356,9	20	605 x 20 nm	Kütle Merkezi	wt%50:50 LSM:YSZ	-	-	-	24,2±0,5	35,1±0,4	40,7±0,3	3,9±0,08	1,94±0,1	1,97±0,08
(Trini vd., 2020)	Ni-YSZ	FIB-SEM	702,96	25	216 x 46,8 nm	(Jørgensen vd., 2010)	Reference	Dağılımdan			29±2,5	41±2,5	30±2,5	2,44±0,1	2,19±0,15	-
					289 x 35 nm		SOFC				30±2,5	39±2,5	31±2,5	2,40±0,1	2,09±0,15	-
					239 x 42,3 nm		SOEC				27±2,5	43±2,5	31±2,5	1,47±0,1	1,36±0,15	-

Çizelge 2.2. (Devam) FIB-SEM ve nXCT yöntemi ile TPB ölçümü detayları

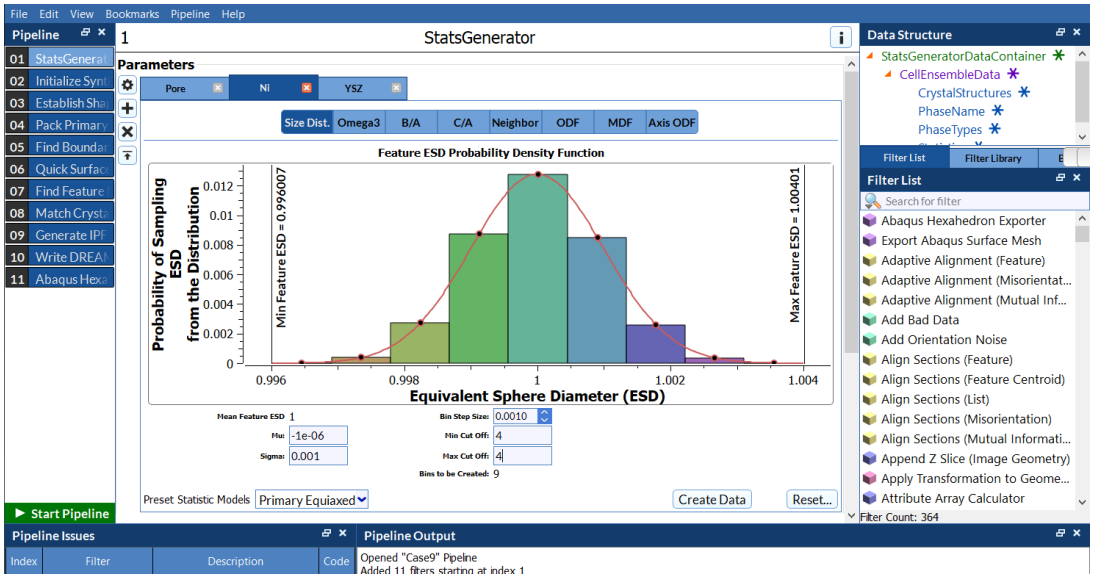
(Guan vd., 2011)	Ni-YSZ	nXCT	199,4	58,3	X-Ray	Kenar Toplamı	Sample 1	0,820	0,520	0,680	23,2	35,8	41,0	4,44	-	-
			259,2				Sample 2	0,900	0,550	0,650	24,0	35,6	40,4	3,10	-	-
(Shearing vd., 2010b)	Ni-YSZ	nXCT	681,5	22	X-Ray	(Golbert vd., 2008)	% 66 NiO:, %34 YSZ	-	-	-	61,6	19,7	18,6	17,9	10,3-10,4	-
(Yakal-Kremski vd., 2013)	Ni-YSZ	nXCT	118,4	39,43	X-Ray	Kenar Toplamı	1100 °C-100 saat	-	-	-	27,5	53,3	19,2	1,87	1,45	-
				38,95			1100 °C-500 saat	-	-	-	26,8	53,4	19,8	1,17	1,03	-
(Usseglio-Viretta vd., 2014)	Ni-YSZ	nXCT	7562,5 (828*9)	50	X-Ray	Kenar Toplamı/1,455	SOEC-CFL	0,830	0,730	0,940	28,2	49,0	22,8	4,63	3,07	-
			46656	100-200			SOEC-CSL	1,2	1,1	2,6	21,7	31,7	46,6	3,46	2,61	-
(Lay-Grindler vd., 2014)	Ni-YSZ	nXCT	343	100	X-Ray	Kenar Toplamı/1,455	Reference	1,562	1,738	0,900	24	56	20,1	10,49±1,18	-	-
			314,4				-0,5 A/cm^2	2,688	1,688	1,274	32	51	17	7,14±1,06	-	-
			474,6				-0,8 A/cm^2	3,266	1,982	2,074	28	52	20	6,18±0,6	-	-
(Kennouche vd., 2016)	Ni-YSZ	nXCT	7567	38,9	X-Ray	Kenar Toplamı / (1,455)	1000 °C -500 saat	Dağılımdan			29	52,8	18,1	~2,31	~1,83	-
							1050 °C -500 saat				28,6	51,1	20,3	~1,73	~1,45	-
							1100 °C -500 saat				28,4	52,5	19,1	~1,55	~1,30	-
							1150 °C -500 saat				27,4	49,5	23,1	~0,94	~0,79	-
							1200 °C -500 saat				27,5	55,2	17,5	~0,59	~0,47	-
(Bailey vd., 2017)	Ni-YSZ	nXCT	6802	63,1	X-Ray	Kenar Toplamı / (1,455)	SOFC	-	-	-	34,2	32,5	33,3	-	1,91	-
(De Angelis vd., 2017)	Ni-YSZ	nXCT	1728	18,4	X-Ray	(Jørgensen vd., 2010)	Pristine	Dağılımdan			28	47	23	2,7	1,9	-
							Reduced				29	45	25	5,5	4,4	-
(Moussaoui vd., 2018)	Ni-YSZ	nXCT	3375	25	X-Ray	Kenar Toplamı / (1,455)	H2 Cell-A	0,33	0,28	0,28	27,88	44,08	28,04	-	4,78	-
			9826 (614*6)				H2 Cell-B	0,28	0,31	0,24	24,13	49,55	26,55	-	6,20	-

FIB-SEM ve nXCT yöntemlerinin gerçek mikroyapıların elde edilmesinde ve mikroyapısal parametrelerin doğru tespitinde önemli bir yeri vardır. Fakat, her iki yöntem de deneysel olarak yapılmakta olup bunun sonucunda mikroyapıdaki geliştirme ve iyileştirme çalışmaları hem maliyetli hem de uzun zaman ihtiyacı gerektirmektedir. Bu bakımdan FIB-SEM ve nXCT gibi deneysel yöntemler fazların yüzey alanları, hacimsel oranlar, partikül boyutları ve TPB gibi mikroyapısal parametreleri birbirine bağlayan ilişkileri tam olarak anlamak için yetersiz kalmaktadır. Bu ilişkileri tam olarak inceleyebilmek için veri miktarını arttırmak gerekmektedir. Bu denli değişen verilerin analizi için, araştırılmak istenen her parametrede yeni bir numunenin üretilmesi, görüntülenmesi ve yeniden yapılandırılması gerekmektedir. Bu kapsamda elektrot mikroyapısının incelenmesi ve optimizasyonu için deneysel olarak FIB-SEM ve nXCT yöntemlerinin haricinde sayısal modellere dayanan yöntemler de kullanılmaktadır. Choi vd. (2011) KOYP elektrotlarında deneysel ve sayısal yöntem kullanımının bir karşılaştırmasını yapmıştır. Yaygın olarak kullanılan yöntem Monte-Carlo tekniklerine dayanan, elektrotun rastgele paketlenmiş küreler olarak simüle edilmesine dayanmaktadır. Rastgele paketleme küre modelinde (random packing sphere model), kompozit elektrot rastgele dağıtılmış küresel parçacıklar tarafından oluşturulan gözenekli bir yapı olarak kabul edilir. Deneysel yöntemlerden farklı olarak, sayısal mikroyapı üretimi, faz hacim oranları ve partikül boyutları gibi mikroyapısal parametrelerin KOYP elektrotlarının performansı üzerindeki etkisini yalnızca karşılık gelen parametreleri değiştirerek çok sayıda numune üretmeden değerlendirmeye olanak tanıyan kolay, basit ve zaman/maliyet etkin bir yol olarak kabul edilmektedir. Bu konuda pek çok yazar tek tip bir partikül boyutu varsayarken, sadece birkaç çalışma küre yarıçaplarında daha gerçekçi bir dağılımı hesaba katmıştır (Kenney vd., 2009; Zhang vd., 2011). Kenney vd. (2009), rastgele dağıtılmış örtüşen küreler oluşturarak KOYP elektrot yapılarını sayısal olarak oluşturmuştur. Toplam ve aktif TPB uzunluğu ve elektrot içindeki ilgili tüm fazların süzülmesi, çalışmada çeşitli elektrot bileşimleriyle tek boyutlu, farklı boyutlu ve çok dağılımlı parçacıklar için hesaplanmıştır. Diğer taraftan elektrot mikroyapılarının rastgele paketlenmiş küreler olarak simüle edildiği sayısal modellere ek olarak, sayısal yöntem temelli olup deneysel yöntemlerden elde edilen veriler ışığında temsili sentetik mikroyapıların oluşturulması son yıllarda deneysel yöntemlere alternatif olmuş durumdadır.

Deneysel çalışmalar (FIB-SEM/nXCT) ile parametrik çalışmaların yapılabilmesinin zorluğu düşünüldüğünde sayısal olarak sentetik mikroyapı üretimi ve TPB ölçümü ile anot mikroyapısının optimizasyon çalışmalarının yapılması gerekmektedir. Bu motivasyonla, tez kapsamında performans açısından optimum kompozisyon oranlarının belirlenmesi amacıyla farklı hacimsel oranlara sahip fazlar ile sentetik mikroyapı üretimi gerçekleştirilmiş ve hacimsel oranların TPB yoğunluğu üzerine etkileri incelenmiştir.

2.2 Sentetik Mikroyapı Üretimi

Dream.3D (BlueQuartz Software) programı, bu tez çalışması kapsamında katalizör (Ni), elektrolit (YSZ) ve gözenek fazlarının üçlü bileşenine sahip sentetik KOYP elektrot mikroyapılarını oluşturmak için kullanılmıştır. Yazılım oluşturulmak istenen mikroyapıdaki fazların sayısı, hacimsel oranları, her bir faz için ortalama partikül boyutu veya partikül boyutu dağılımı gibi özelliklerin ayarlanmasına olanak sağlamaktadır. Program girilen verilere göre rastgele mikroyapılar oluşturmaktadır. Şekil 2.7 Dream.3D program arayüzünü göstermektedir. Dream.3D ile ilgili daha fazla ayrıntı literatürde bulunabilir (Groeber ve Jackson, 2014; Jackson vd., 2019).



Şekil 2.7. Dream.3D program ara yüzü

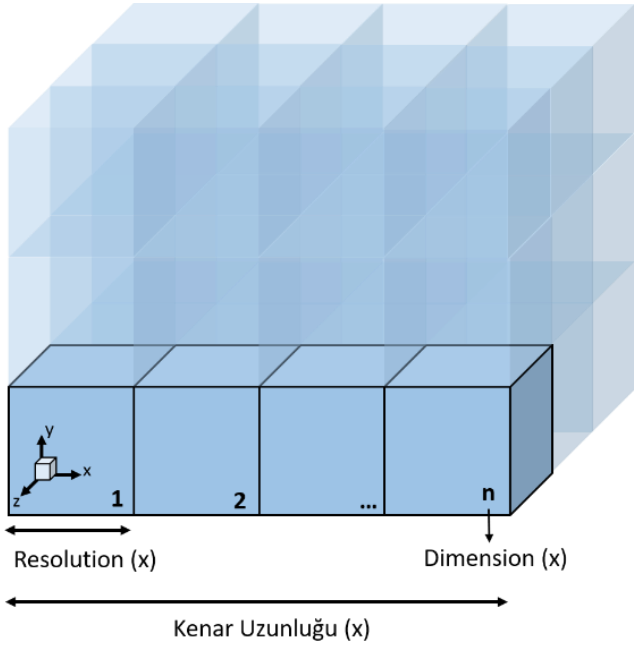
Programda her bir faz için ortalama partikül boyutu veya partikül boyutu dağılımı μ ve σ değerleri ile kontrol edilmektedir. Ek olarak yazılım, yapılandırılacak her faz için minimum ve maksimum partikül boyutunu (partikül boyutu limitleri) belirleyen minimum ve maksimum σ kesme değerleri gerektirir. Başka bir deyişle, çok iri veya ince

partiküllerin minimum ve maksimum σ kesme değerlerinde kesilerek dağılıma dahil edilmesi engellenebilmektedir. Program partikül dağılımı oluşturmak için lognormal dağılım (Liu vd., 2020) kullanmaktadır. Lognormal dağılım aşağıda verilmiş formül ile tanımlanır:

$$f(x,\mu,\sigma) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} exp\left[-\frac{(lnx-\mu)^2}{2\sigma^2}\right] \tag{2.4}$$

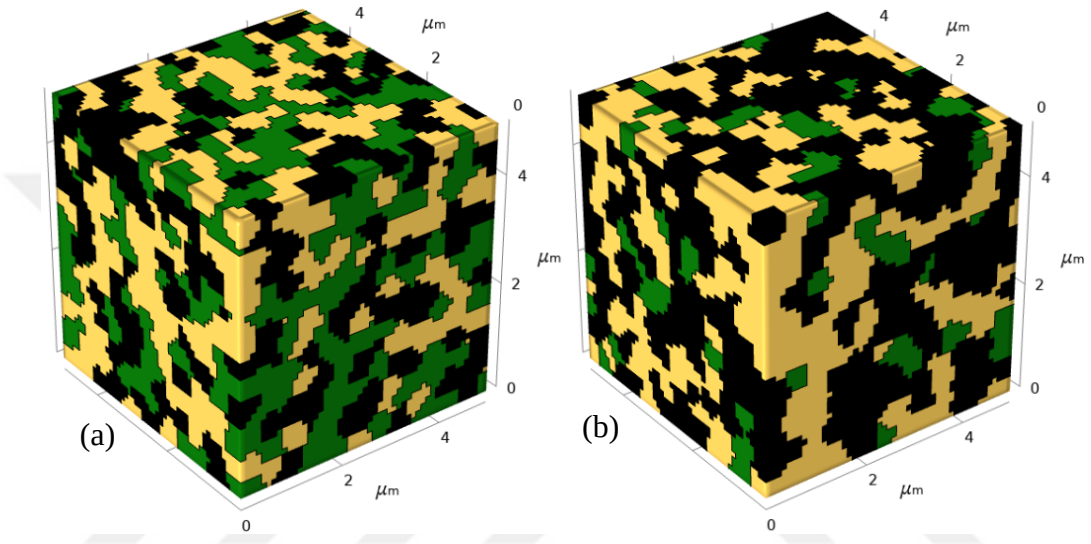
Burada x partikül boyutunu temsil ederken, μ ve σ sırasıyla lognormal partikül boyutu dağılımının ortalama değeri ve standart sapmasıdır.

Şekil 2.8'de Dream.3D programı ile hacim oluşturmak için kullanılan yöntem verilmiştir. Programda "resolution" kullanılacak voksellerin kenar uzunluğunu göstermekte iken "dimension" kaç adet voksel kullanılacağını belirlemektedir. Böylece istenilen kontrol hacminin kenar uzunluğu, değerlerin çarpımı ile (kenar uzunluğu= resolution x dimension) elde edilebilmektedir. Kontrol hacmi oluşturulurken x, y ve z eksenleri için değerlerin her üç eksen içinde aynı girilmesi ile bir küp hacmi oluşturulabilmektedir. Diğer taraftan, her yön için farklı "resolution" ve "dimension" değerleri ayarlanarak kontrol hacmini kübik elemanlar yerine dikdörtgen prizma elemanlara bölmek de mümkündür.



Şekil 2.8. Dream.3D kontrol hacim oluşturma

Şekil 2.9 Dream.3D ile farklı hacim oranlarında üretilmiş örnek mikroyapıları göstermektedir. Oluşturulmak istenen mikroyapıda "resolution" ve "dimension" değerlerinin ve dolaylı olarak hacim boyutunun ne olması gerektiği öncelikle çalışılması gereken konudur. Çünkü çok küçük "resolution"-"dimension" değerleri çalışma süresini azaltma faydası sağlamasının yanında yeterli çözünürlüğü sağlayamadığından dolayı doğru bir analiz yapılmasını engelleyecektir. Bu kapsamda parametre bağımsızlık analizi başlığı uygun yapıların elde edilmesi üzerine yapılan çalışmaları içermektedir.



Şekil 2.9. Dream.3D ile üretilen Gözenek (siyah), Ni (yeşil) ve YSZ (sarı) fazlarından oluşan ve farklı hacimsel oranlarda hazırlanmış tipik KOYP anot görünümleri: gözenek-katalizör-elektrolit için hacim oranı 30-35-35 (a) ve 50-15-35 (b) olan mikroyapılar

2.3 Sentetik Mikroyapının TPB Ölçümü

Dream.3D ile oluşturulan mikroyapıların TPB analizinin yapılması COMSOL programı yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Dream.3D ile üretilen mikroyapıların dışa aktarılmasında kullanılan (.inp) dosya uzantısı COMSOL tarafından tanınmadığından bir ara dönüşüm programı olarak Abaqus kullanılmıştır. Abaqus programı (.inp) dosya uzantısını COMSOL programının tanıyabileceği bir uzantı olan (.bdf) dosya uzantısına dönüştürmenin yanında aynı zamanda oluşturulan fazlara malzeme ve özelliklerinin atanması için de kullanılmıştır. Bu çalışmada toplam TPB uzunluğunun hesaplanması, üç fazın buluştuğu tüm voksel kenarlarının toplamına dayanmaktadır. Aktif TPB uzunluğunu ölçmek için aynı yöntem uygulanmasına ek olarak her fazın süzülmesi (percolation) de dikkate alınmıştır. Bu bağlamda, KOYP elektrotlarındaki gözenek fazı

ve elektronik iletken katalizör fazının, reaktif gazlar interkonnektördeki gaz kanalları aracılığıyla sağlandığı ve elektronlar interkonnektör vasıtasıyla aktarıldığı için, interkonnektöre temas eden bir süzülme ağına sahip olması gerekmektedir. Diğer taraftan elektrolit fazı ise, KOYP katodunda oluşan oksijen iyonlarının elektrolit tabakası aracılığıyla anot tarafına aktarılmasından dolayı elektrolit tabakasına temas eden sürekli bir ağa sahip olması gerekmektedir. Bu nedenle, bir TPB, her fazın karşılık gelen süzülme ağının bir parçası olması koşuluyla aktif TPB olarak tanımlanmıştır. Ayrıca aktif TPB uzunluğuna ek olarak pasif TPB uzunluğu da ölçülmüştür. Aktif TPB tanımında bahsedilen elektrolit veya interkonnektöre üç fazdan ikisi süzülme yapmasına rağmen bir faz süzülme yapamıyorsa pasif TPB olarak tanımlanmıştır. Bu bakımdan pasif TPB izole elektrolit, izole katalizör ve izole gözenek sebepli oluşabilmektedir. Örneğin üç fazın kesiştiği bir kenarda katalizör ve gözenek fazları süzülme göstermekte iken elektrolit fazı, elektrolit katmanına bağlanan kesintisiz bir ağa sahip değilse izole elektrolitten kaynaklanan pasif TPB olarak tanımlanmıştır. COMSOL'da toplam TPB uzunluğunu hesaplamak için, tüm faz alanlarının (domain) kesişimi tanımlanmış ve bu kesişimlerin kenar uzunluğu programda kenar probu ile ölçülmüştür. Aktif TPB uzunluğunu ölçmek için, önce karşılık gelen bir süzülme ağının bir parçası olan her fazın alanları belirlenmiş daha sonra bu süzülen ağa sahip alanların kesişme uzunluğu benzer şekilde bir kenar probu ile ölçülmüştür. Son olarak belirli bir faz için pasif TPB uzunluğunun belirlenmesi için, karşılık gelen fazın süzülen ağa sahip olmadığı ve diğer iki fazın sahip olduğu kesişme uzunluğu yine bir kenar probu ile ölçülerek hesaplama gerçekleştirilmiştir. Dream.3D'de yapılandırılan parçacıkların yöneliminden kaynaklanan çok boyutlu etkiyi en aza indirmek için yukarıdaki tanımlara uyarak, TPB uzunlukları her durum için altı yön (± x, ± y ve ± z) dikkate alınarak ölçülmüş ve ortalama değer kullanılmıştır. Ayrıca, her durum için Dream.3D programının rastgele üretim etkisini bertaraf etmek için 10 adet mikroyapı üretilmiş ve bu 10 mikroyapıdan elde edilen değerlerin ortalaması kullanılmıştır. Bu nedenle, bu çalışmada sunulan sonuçlar, incelenen her durum için toplamda 60 verinin ortalama değerlerine dayanmaktadır.

2.4 Parametre Bağımsızlık Analizi

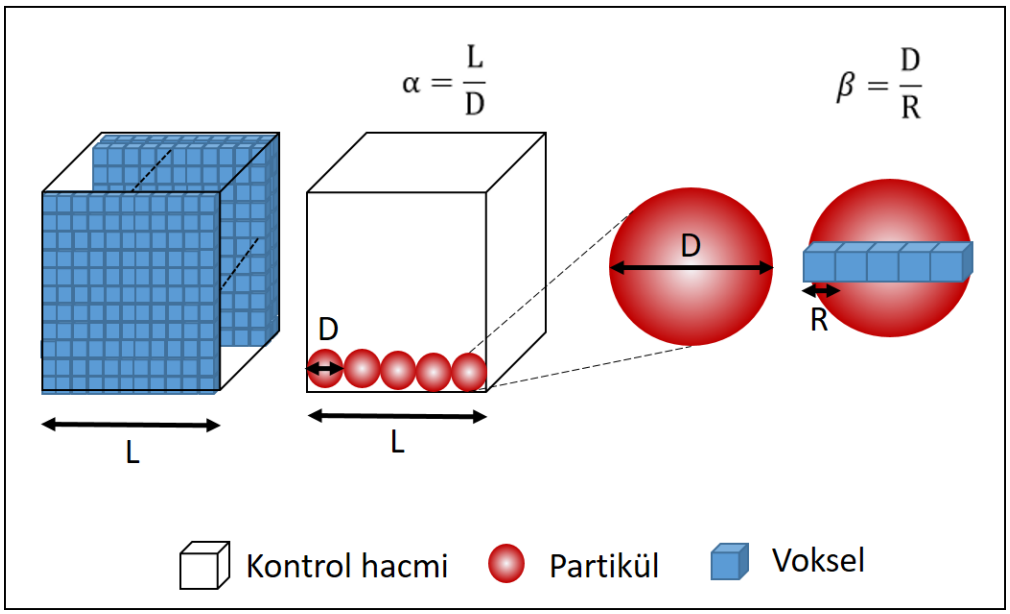
Dream.3D tarafından oluşturulan mikroyapıların güvenilirliği, parametre bağımsızlık analizleri ile değerlendirilmiştir. Buradaki amaç, programın rastgeleliğine rağmen, belirli bir ortalama partikül boyutu (OPB) için seçilmesi gereken uygun kontrol hacmi boyutu

ve uygun "resolution" elde etmektir. Bu amaçla, iki boyutsuz parametre olan α ve β aşağıdaki gibi tanımlanmıştır:

$$\alpha = \frac{L}{D} \tag{2.5}$$

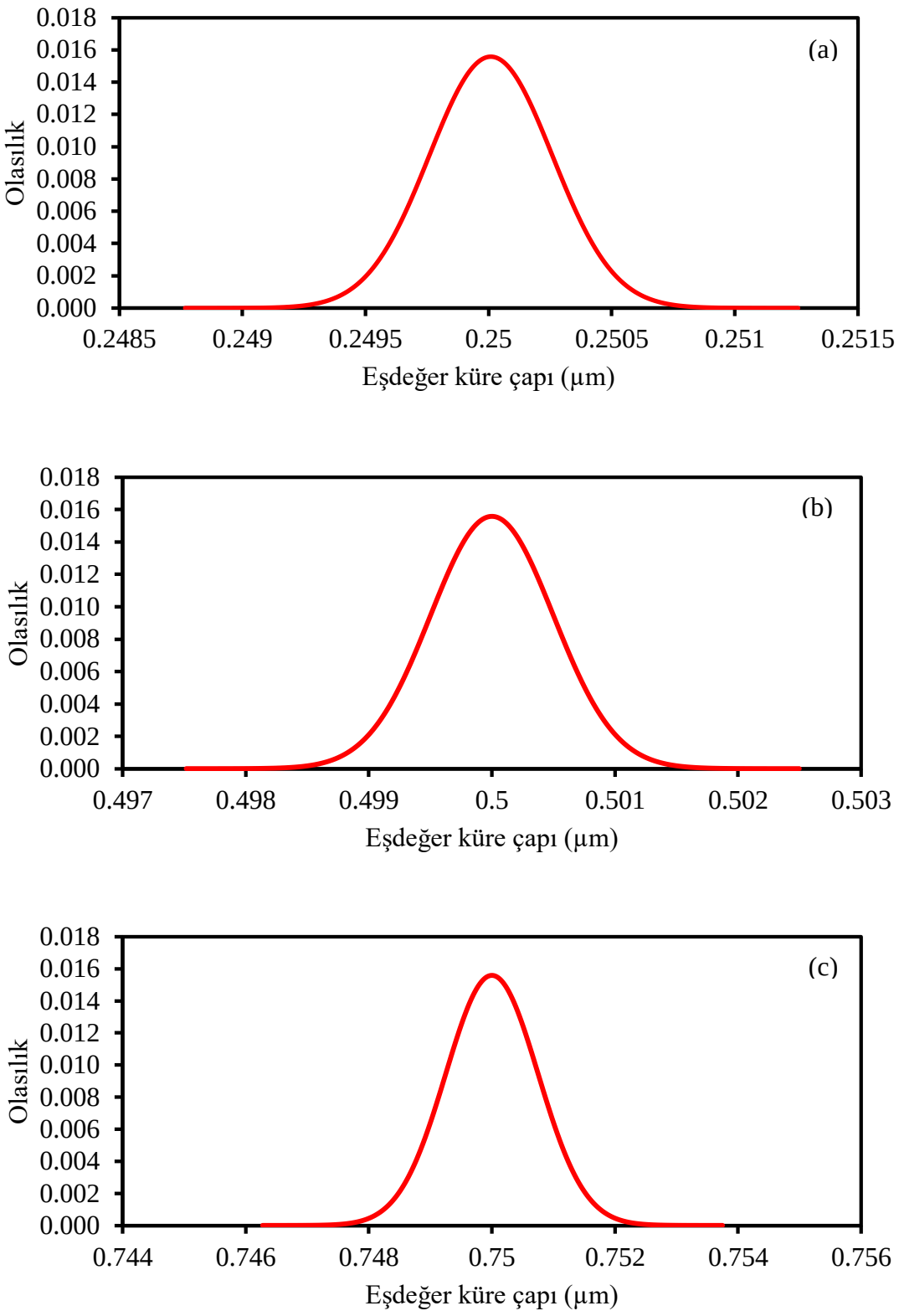
$$\beta = \frac{D}{R} \tag{2.6}$$

Yukarıdaki denklemlerde, L kübik kontrol hacminin bir kenar uzunluğu, D ortalama partikül boyutu ve R bir vokselin kenar uzunluğunu (Dream.3D'deki "resolution") göstermektedir. Bu bağlamda, Şekil 2.10'da da görülebileceği gibi α kabaca her yönde kontrol hacmine kaç partikül yerleştirilebileceğini gösteren bir ölçü iken β tek bir parçacığın kabaca kaç voksele bölünmesi gerektiğini temsil eden bir ölçüdür. Bu nedenle, yalnızca temsili hacim ve/veya ağ boyutunun etkilerinin dikkate alındığı (Bonifaz vd., 2016; Bonifaz, 2019) veya analizlerin sabit hacim ve/veya ağ boyutunda yapıldığı (Diehl vd., 2017; Hsu vd., 2018; Mangal ve Holm, 2018; Hsu vd., 2020a; Hsu vd., 2020b; Norouzian vd., 2020) literatürdeki Dream.3D çalışmalarından farklı olarak, partikül boyutunun etkisi de bu çalışmaya dahil edilmiştir.



Şekil 2.10. α ve β tanımlarının şematik gösterimi

Fazların hacim oranları ölçülen TPB değerleri üzerinde etkili olduğundan, parametre bağımsızlık çalışmalarında, her durum için katalizör, elektrolit ve gözenek fazının hacim oranları sırasıyla %35, %35 ve %30 olarak sabitlenmiştir. İlk adımda, α'nın TPB uzunluğu üzerindeki etkisi değişken "dimension" değerlerinde (40, 60, 80, 100, 120) her faz için aynı OPB kullanılacak şekilde 0,25 µm, 0,50 µm ve 0,75 µm'lik üç farklı OPB'de incelenirken β=8'de sabitlenmiştir. Böylece "resolution" 0,25 µm, 0,50 µm ve 0,75 µm OPB için sırasıyla 0,03125, 0,06250 ve 0,09375 olarak sabitlenmiştir. 0,25 µm, 0,50 µm ve 0,75 µm OPB için atanan partikül boyutu dağılımları Şekil 2.11'de verilmiştir. Böylece ortalama parçacık boyutuna bakılmaksızın tahmin edilen TPB uzunluğundaki değişikliğin ihmal edilebilir olduğu belli bir α değerinin belirlenmesi amaçlanmaktadır. α değerinin belirlenmesinin ardından, ikinci analizde ise belirlenen α değeri ve her faz için 0,50 µm OPB sabit alınarak (3 OPB dağılımından rastgele seçilmiş) β değerleri değiştirilmiştir. Çizelge 2.3 parametre bağımsızlık analizlerinde dikkate alınan tüm durumları göstermektedir. Çizelgedeki ilk 15 durum ilk analize (uygun α belirlenmesi) ve diğerleri ikinci analize (uygun β belirlenmesi) aittir. Ek olarak Dream.3D'de her durum için seçilen/hesaplanan µ ve σ değerleri de tabloda belirtilmiştir. Minimum ve maksimum σ kesme değerleri ise 5 olarak alınmıştır.



Şekil 2.11. Parametre bağımsızlık analizinde kullanılan partikül boyutu dağılımları: OPB 0,25 µm (a), OPB 0,50 µm (b) ve OPB 0,75 µm (c)

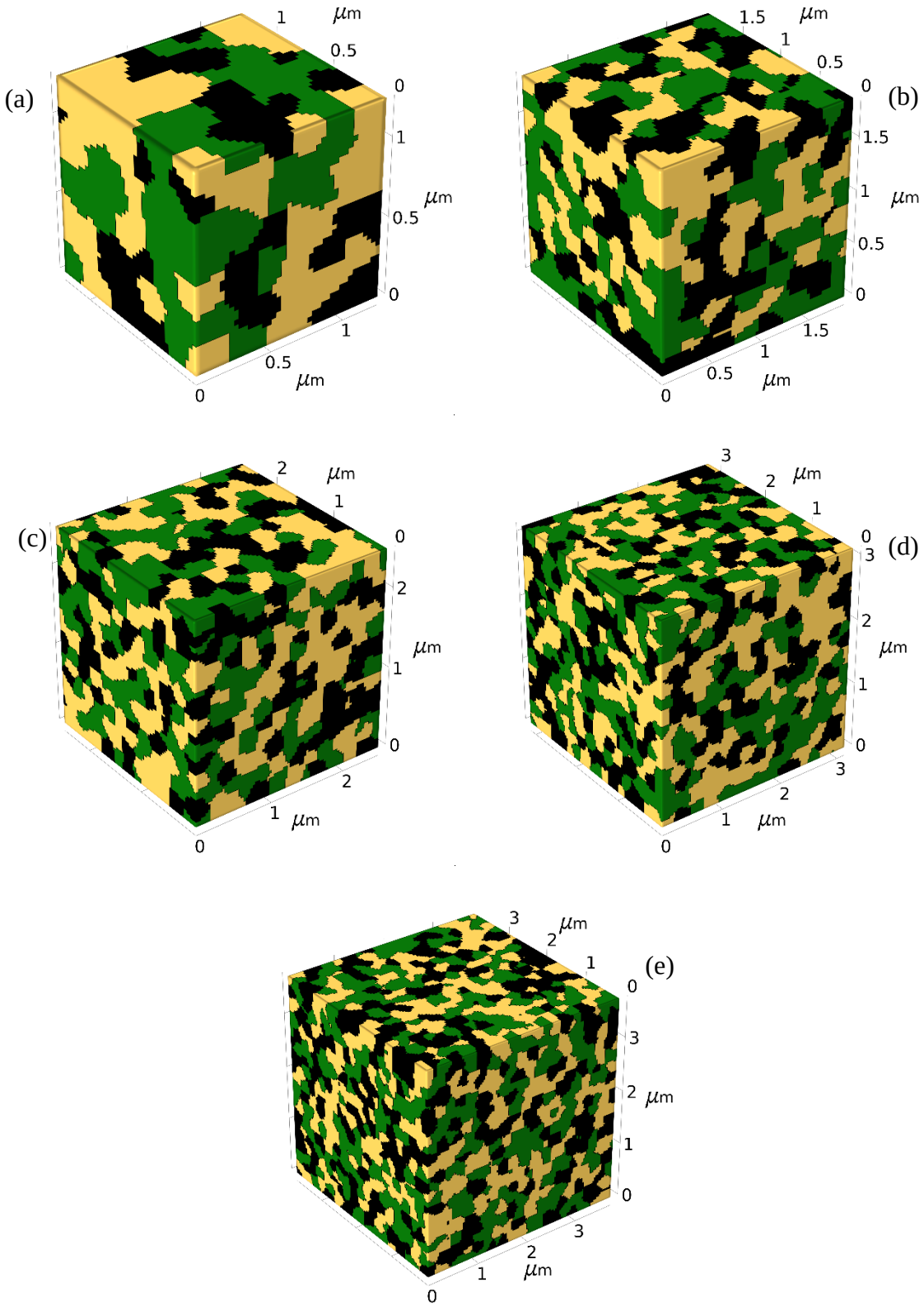
Çizelge 2.3. Parametre bağımsızlık analizinde incelenen durumlar ve özellikleri

Durum No.	μ	σ	"Dimension"	"Resolution" (µm)	L (µm)	α	β	Ortalama partikül boyutu (µm)		
								Katalizör	Elektrolit	Gözenek
1	-1,38626	0,001	40	0,031250	1,250	5,0	8,0	0,25	0,25	0,25
2	-1,38626	0,001	60	0,031250	1,875	7,5	8,0	0,25	0,25	0,25
3	-1,38626	0,001	80	0,031250	2,500	10,0	8,0	0,25	0,25	0,25
4	-1,38626	0,001	100	0,031250	3,125	12,5	8,0	0,25	0,25	0,25
5	-1,38626	0,001	120	0,031250	3,750	15,0	8,0	0,25	0,25	0,25
6	-0,693147	0,001	40	0,062500	2,500	5,0	8,0	0,50	0,50	0,50
7	-0,693147	0,001	60	0,062500	3,750	7,5	8,0	0,50	0,50	0,50
8	-0,693147	0,001	80	0,062500	5,000	10,0	8,0	0,50	0,50	0,50
9	-0,693147	0,001	100	0,062500	6,250	12,5	8,0	0,50	0,50	0,50
10	-0,693147	0,001	120	0,062500	7,500	15,0	8,0	0,50	0,50	0,50
11	-0,287682	0,001	40	0,093750	3,750	5,0	8,0	0,75	0,75	0,75
12	-0,287682	0,001	60	0,093750	5,625	7,5	8,0	0,75	0,75	0,75
13	-0,287682	0,001	80	0,093750	7,500	10,0	8,0	0,75	0,75	0,75
14	-0,287682	0,001	100	0,093750	9,375	12,5	8,0	0,75	0,75	0,75
15	-0,287682	0,001	120	0,093750	11,250	15,0	8,0	0,75	0,75	0,75
16	-0,693147	0,001	5	1,000000	5,000	10,0	0,5	0,50	0,50	0,50
17	-0,693147	0,001	10	0,500000	5,000	10,0	1,0	0,50	0,50	0,50
18	-0,693147	0,001	20	0,250000	5,000	10,0	2,0	0,50	0,50	0,50
19	-0,693147	0,001	25	0,200000	5,000	10,0	2,5	0,50	0,50	0,50
20	-0,693147	0,001	32	0,156250	5,000	10,0	3,2	0,50	0,50	0,50
21	-0,693147	0,001	40	0,125000	5,000	10,0	4,0	0,50	0,50	0,50
22	-0,693147	0,001	50	0,010000	5,000	10,0	5,0	0,50	0,50	0,50
23	-0,693147	0,001	64	0,078125	5,000	10,0	6,4	0,50	0,50	0,50
24	-0,693147	0,001	80	0,062500	5,000	10,0	8,0	0,50	0,50	0,50
25	-0,693147	0,001	100	0,050000	5,000	10,0	10,0	0,50	0,50	0,50

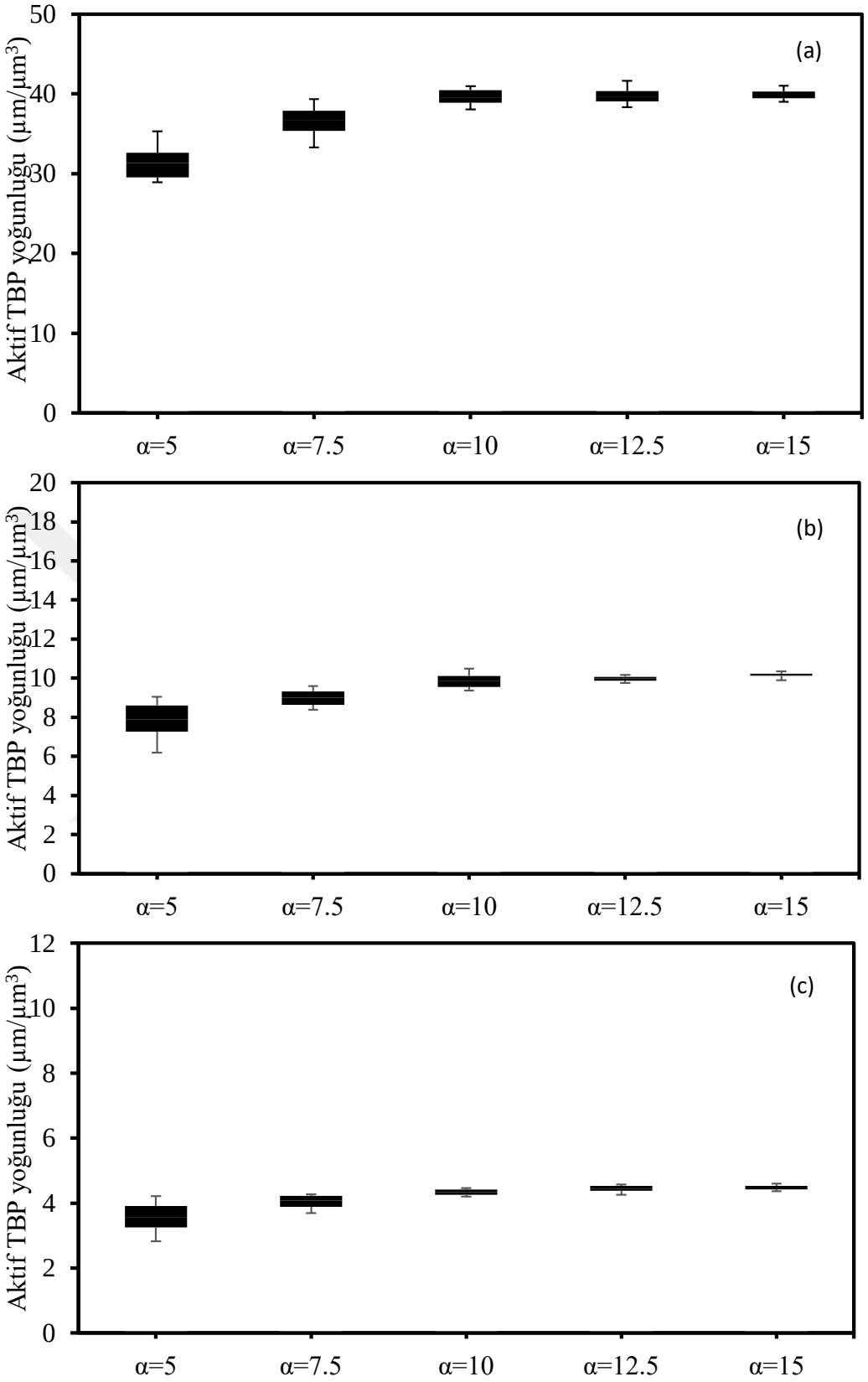
İlk adımda üç farklı OPB'de α değerleri 5, 7,5, 10, 12,5 ve 15 için analizler gerçekleştirilmiştir. Dream.3D'de α= 5, α= 7,5, α= 10, α= 12,5 ve α= 15 için seçilmiş bir OPB'de (0,25 μm), üretilmiş sentetik mikroyapılardan bazılarının görünümleri Şekil 2.12'de verilmiştir. Parametre bağımsızlık analizleri sonucu elde edilen, α değerlerinin aktif TPB yoğunluğu üzerindeki etkisi, sırasıyla 0,25 μm, 0,50 μm ve 0,75 μm OPB için Şekil 2.13 (a-c)'de kutu grafiği ile gösterilmiştir. Ayrıca bu üç farklı OPB için elde edilen ortalama aktif TPB yoğunluk değerleri Şekil 2.14'de karşılaştırılmıştır. Ek olarak, elektrot içindeki kesintili ağ nedeniyle her faz için ölçülen pasif TPB değerleri dahil olmak üzere elde edilen tüm TPB sonuçları Çizelge 2.4'de özetlenmiştir.

Aktif ve pasif TPB yoğunluklarının ortalama partikül boyutunun küçülmesiyle artma eğiliminde olduğu görülmektedir. Yüzey alanı partikül boyutuyla ters orantılı olduğundan bu davranış mantıklı görünmektedir. Ayrıca Çizelge 2.4'de, ortalama partikül boyutunun azalmasıyla aktif ve pasif TPB uzunluğundaki artışa rağmen, pasif TPB yoğunluğunun aktif TPB yoğunluğuna oranının tüm partikül boyutlarında aynı α değerleri için benzer olduğu ortaya çıkmıştır. Bu analizlerde hem fazların hacim oranları hem de β sabit olarak alındığı için bu davranış da makul görünmektedir.

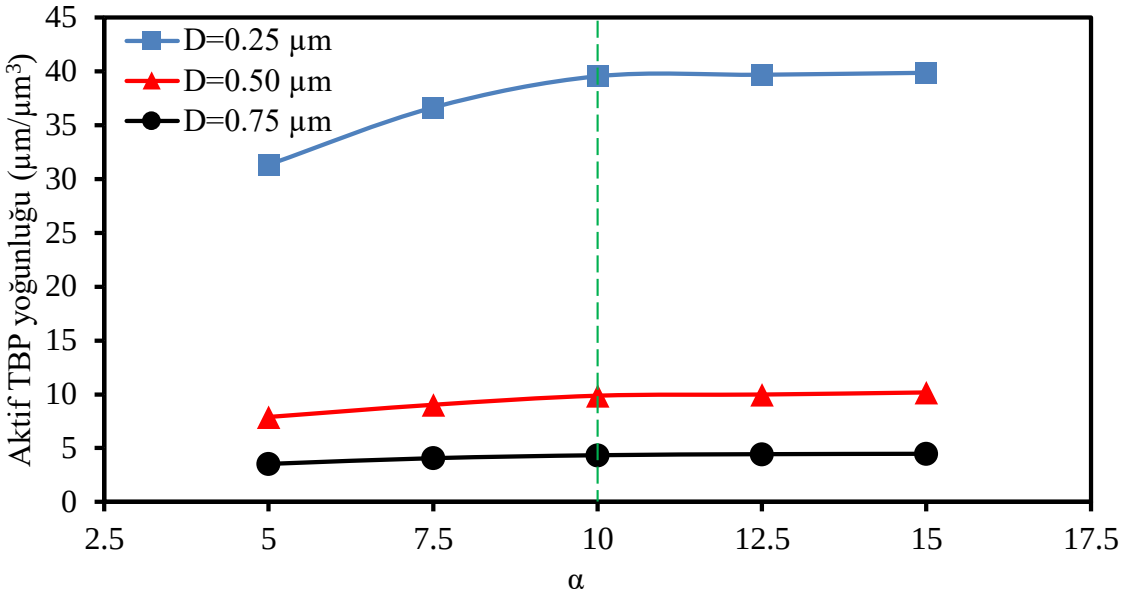
Şekil 2.13 ve Şekil 2.14'den anlaşılabileceği üzere aktif TPB yoğunluğunun α değeri ile yani dikkate alınan her 3 partikül boyutu için kontrol hacminin boyutu ile değiştiği görülmüştür. Bu durum kontrol hacmi boyutunun ortalama partikül boyutuna bağımlılığını göstermektedir. Öte yandan, ölçülen aktif TPB yoğunluğu değerleri, partikül boyutuna bakılmaksızın α=10 değerinden sonra çok az bir değişiklik göstermekte ve stabil görünmektedir. Ayrıca Şekil 2.13'te gösterilen kutu grafiğinden anlaşılacağı üzere daha önce de bahsedildiği gibi her durum için alınan 60 değerin elde edilen ortalama değerden sapmaları α=10 olduğunda her 3 partikül boyutu içinde α <10 olanlara kıyasla azaldığı görülebilmektedir. Bu nedenle, bu sonuçlar temsili kübik kontrol hacminin büyüklüğünün güçlü bir şekilde ortalama partikül boyutuna bağlı olduğunu göstermekte ve bu yüzden güvenilir mikroyapılar üretmek için L≥10D olacak şekilde hacim boyutu belirlenmesi gerektiğini göstermektedir. Optimum kompozisyon oranlarının belirlenmesi için yapılacak çalışmalarda Dream.3D ile mikroyapı üretiminde hesaplama süresini düşürmek için, temsili kübik hacim elemanı kenarı (L) boyutu, ortalama parçacık boyutunun (D) 10 katı (α = 10) olarak alınacaktır.



Şekil 2.12. Seçilmiş bir OPB (0,25) için farklı α değerinin mikroyapı görüntüleri 5-15 (a-e)



Şekil 2.13. OPB 0,25 µm (a), 0,50 µm (b) ve 0,75 µm (c) için kontrol hacmi boyutunun aktif TPB yoğunluğu üzerindeki etkisi



Şekil 2.14. İncelenen çeşitli partikül boyutlarında farklı α değerleri için hesaplanan ortalama aktif TPB yoğunluğunun karşılaştırması

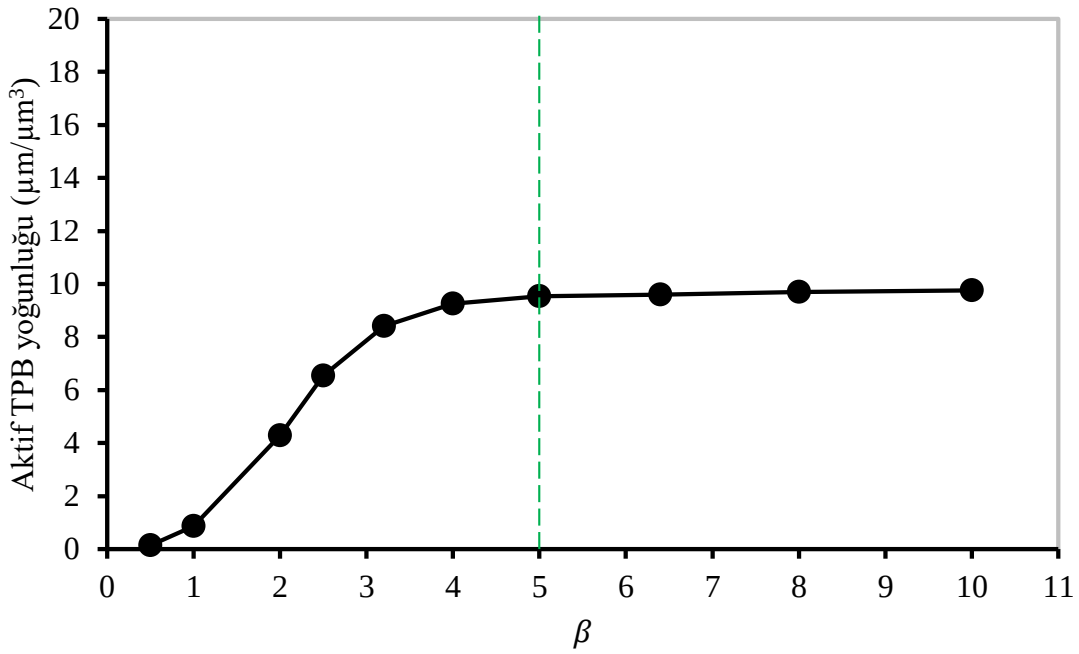
Çizelge 2.4. Parametre bağımsızlık analizi sonucu farklı α değerleri için elde edilen TPB değerlerinin özeti

Durum	α	β	Aktif TPB yoğunluğu (µm/µm³)	Pasif TPB yoğunluğu (µm/µm³) sebepleri		
				İzole elektrolit	İzole katalizör	İzole gözenek
1	5,0	8,0	31,35	1,23	1,83	1,81
2	7,5	8,0	36,65	0,98	0,86	1,46
3	10,0	8,0	39,55	0,59	0,54	1,28
4	12,5	8,0	39,70	0,42	0,50	1,18
5	15,0	8,0	39,88	0,58	0,46	1,12
6	5,0	8,0	7,88	0,28	0,28	0,64
7	7,5	8,0	9,01	0,17	0,21	0,46
8	10,0	8,0	9,86	0,15	0,16	0,31
9	12,5	8,0	9,98	0,13	0,12	0,29
10	15,0	8,0	10,17	0,13	0,13	0,25
11	5,0	8,0	3,55	0,11	0,13	0,31
12	7,5	8,0	4,07	0,09	0,09	0,20
13	10,0	8,0	4,34	0,06	0,07	0,14
14	12,5	8,0	4,44	0,06	0,05	0,16
15	15,0	8,0	4,47	0,05	0,05	0,12

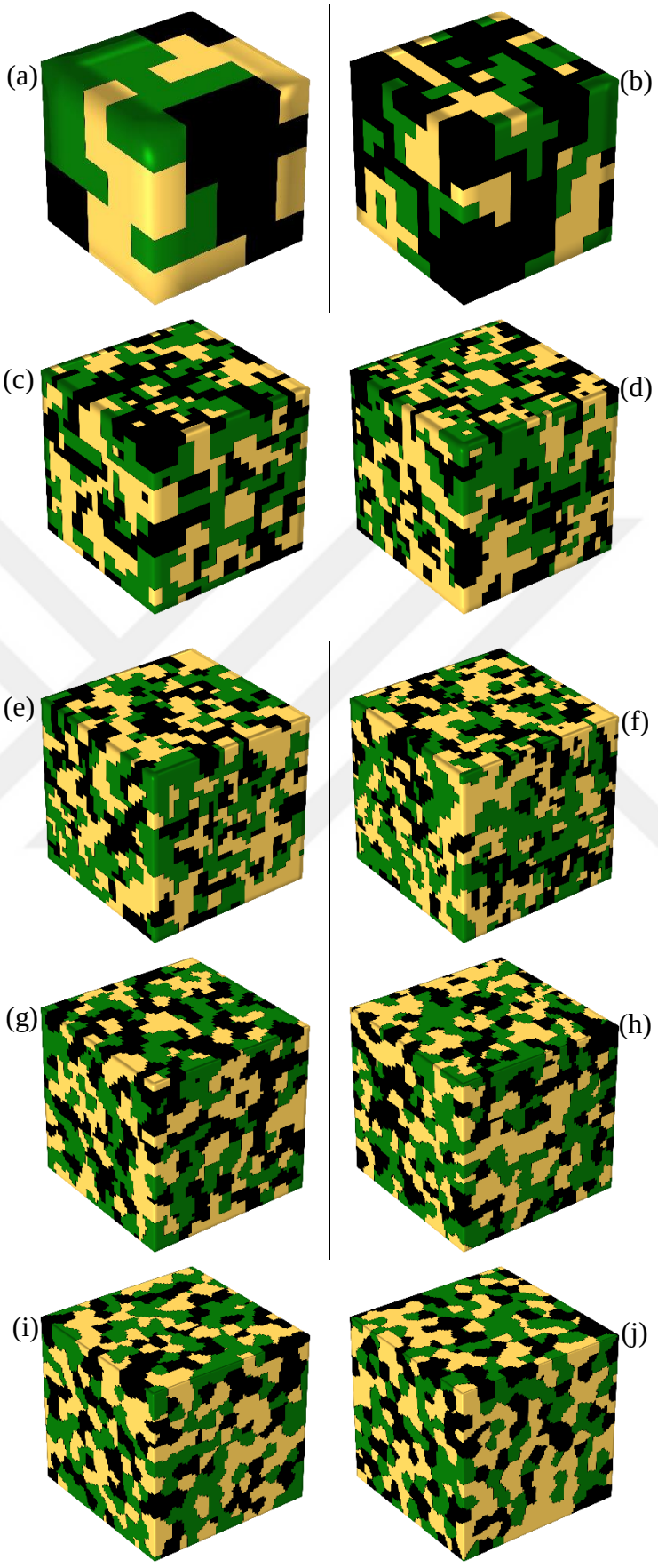
Uygun α değerinin belirlenmesinin ardından parametre bağımsızlık analizinin ikinci adımında uygun β değerinin belirlenmesi için çalışmalar yapılmıştır. Voksel boyutunun (yani Dream.3D'de "resolution") aktif TPB yoğunluğu üzerindeki etkisi, 0,50 µm ortalama partikül boyutu için araştırılmıştır. L=10D'ye önceki analizlerden karar verildiği

için, bu çalışmalarda bir kenarı L=5 µm uzunluğundaki temsili hacim seçilmiş olup bu çalışmada "resolution" yani β değiştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 2.5'te detayları ile verilmiştir. Ayrıca Şekil 2.15'te farklı β değerlerinin ölçülen aktif TPB değerleri üzerindeki etkisi gösterilmektedir. Şekilden anlaşılabileceği üzere voksel boyutunun, temsili kontrol hacmi boyutu kadar önemli olduğu açıktır. Aktif TPB yoğunluğu β=5'e kadar artmakta olup bu noktadan sonra değişim ihmal edilebilir görünmektedir. β=5 ve β=10 için aktif TPB yoğunluğu arasındaki değişim sadece ~%2,5 olarak hesaplanmıştır. Güvenilir mikroyapılar üretmek için β ≥5 olmasına dikkat edilmesi gerekmektedir. Ayrıca Şekil 2.16 farklı β değerlerinin, üretilen sentetik mikroyapı görünümleri üzerindeki etkisini göstermektedir. Böylece mikroyapı üretimi ve TPB hesaplama süresini düşürmek amacıyla optimum kompozisyon oranının belirlenmesi için yapılacak olan çalışmada voksel boyutu veya "resolution", ortalama parçacık boyutunun (D) 0,2 katı (β = 5) olarak alınacaktır.

Ayrıca, parametre bağımsızlık analizlerinin birinci adımında, ikinci adımda belirlenen β değeri limitine (β ≥5) uygun olan β (8) seçilmiştir. Bu nedenle, seçilen uygun β değeri nedeniyle voksel boyutu veya "resolution" etkisi zaten ihmal edilebilir olduğundan, ilk adım analizleri güvenilir olarak kabul edilmektedir.



Şekil 2.15. Ortalama partikül boyutu 0,50 µm için β'nın ölçülen aktif TPB yoğunluğu üzerindeki etkisi



Şekil 2.16. Farklı β değerleri için elde edilen mikroyapı görüntüleri 0,5-10 (a)-(j)

Çizelge 2.5. Parametre bağımsızlık analizi sonucu farklı β değerleri için elde edilen TPB değerlerinin özeti

Durum	α	β	Aktif TPB yoğunluğu (µm/µm^3)	Pasif TPB yoğunluğu (µm/µm^3) sebepleri		
				İzole elektrolit	İzole katalizör	İzole gözenek
16	10,0	0,5	0,15	0,05	0,05	0,03
17	10,0	1,0	0,87	0,34	0,17	0,01
18	10,0	2,0	4,29	0,69	0,29	0,24
19	10,0	2,5	6,54	0,21	0,21	0,35
20	10,0	3,2	8,41	0,13	0,11	0,32
21	10,0	4,0	9,26	0,20	0,18	0,32
22	10,0	5,0	9,53	0,19	0,12	0,39
23	10,0	6,4	9,61	0,18	0,14	0,27
24	10,0	8,0	9,70	0,16	0,16	0,42
25	10,0	10,0	9,77	0,16	0,19	0,37

Yukarıda detayları verilen parametre bağımsızlık analizleri her faz için aynı OPB kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Her faz için farklı bir OPB kullanılan durumdaki yapılar için parametre bağımsızlık analizlerinden çıkarılabilecek bir diğer önemli sonuç, temsili kontrol hacminin boyutunun en büyük OPB'ye göre kararlaştırılması ($\alpha=L/D_{maks}$) ve "resolution" değerinin en küçük OPB'ye göre ($\beta= D_{min}/R$) seçilmesi gerektiğidir.

Bulunan bu sonuçlar ışığında literatürdeki bazı çalışmalar incelenmiştir. Park vd. (2017) SiC parçacık takviyeli Al kompozitlerinin mikroyapısını sentetik olarak üretmek için Dream.3D'yi kullanmış ve termo-mekanik sonlu eleman analizi gerçekleştirmiştir. Bu çalışmada kontrol hacmi büyüklüğünün sonuçlar üzerindeki etkisi de incelenmiştir. Bu analizlerde "resolution" 8 olarak sabit tutulmuş ve değişen "dimension" değerlerinin etkisi araştırılmıştır. Çalışmadaki Al için ~80 µm ve SiC için ~100 µm OPB dikkate alındığında, β değerleri sırasıyla ~10,0-12,5 olarak hesaplanabilmekte ve sonuçlarımızla uyumlu görünmektedir. Ancak OPB'ye bağlı olarak voksel boyutu ("resolution") etkisi bu çalışmada dikkate alınmamış ve bir şekilde "Dimension" değerinin 60 olması gerektiği sonucuna varılmıştır. Bu nedenle; analizlerde temsili kontrol hacim kenar uzunluğu olarak L=60x8=480µm kullanıldığı hesaplanmıştır. Bu durumda karşılık gelen α değerleri ~4,8-6,0 olarak hesaplanabilmekte ve bu değer parametre bağımsızlık analizlerimize kıyasla nispeten düşük görünmektedir. Bu durumun, özellikle plastik bölgede elde edilen deneysel ve sayısal gerçek gerilme-uzama eğrileri arasındaki farkı açıklayabileceği düşünülmektedir.

Literatürde her ne kadar OPB etkisi dikkate alınmasa da çok yüksek hacim ve "resolution" değerleri seçilmesi sonucunda α ve β alt limit değerlerine uyan çalışmalarda mevcuttur. Hsu vd. (2020b), Dream.3D aracılığıyla 0,46 µm OPB için 10 µm x 10 µm x 7 µm hacim boyutlarına sahip KOYP katot yapısını 3B olarak oluşturmuştur. Buradan en küçük α değeri ~15 olarak hesaplanarak sonuçlarımızın üstünde hacim boyutları seçildiği görülmektedir. Benzer şekilde, Hsu vd. (2018) Dream.3D'de 0,57 µm OPB için 37,5 µm x 37,5 µm x 7,5 µm hacim boyutlarına sahip sentetik mikroyapılar elde etmiştir. Buradan en küçük α değeri ~13 olarak hesaplanabilir. Ayrıca, bu çalışmada "resolution" değeri 0,0625 µm olarak kullanılmış olup β değeri 9,12 olarak hesaplanmıştır. Böylece bu değerin önerilen alt sınırdan daha yüksek seçildiği görülmüştür. Bununla birlikte, mikroyapı oluşturma ve hesaplama süreleri dikkate alınmayarak nispeten daha yüksek α ve β değerlerinin seçilmesi güvenilir sonuçlar elde etmenin önünde bir engel değildir. Ancak, partikül boyutuna bağlı olarak yetersiz temsili hacim boyutu veya voksel boyutu kullanmak yanlış sonuçlara yol açabilecektir.

2.5 Önerilen Yöntemin Doğrulama Çalışmaları

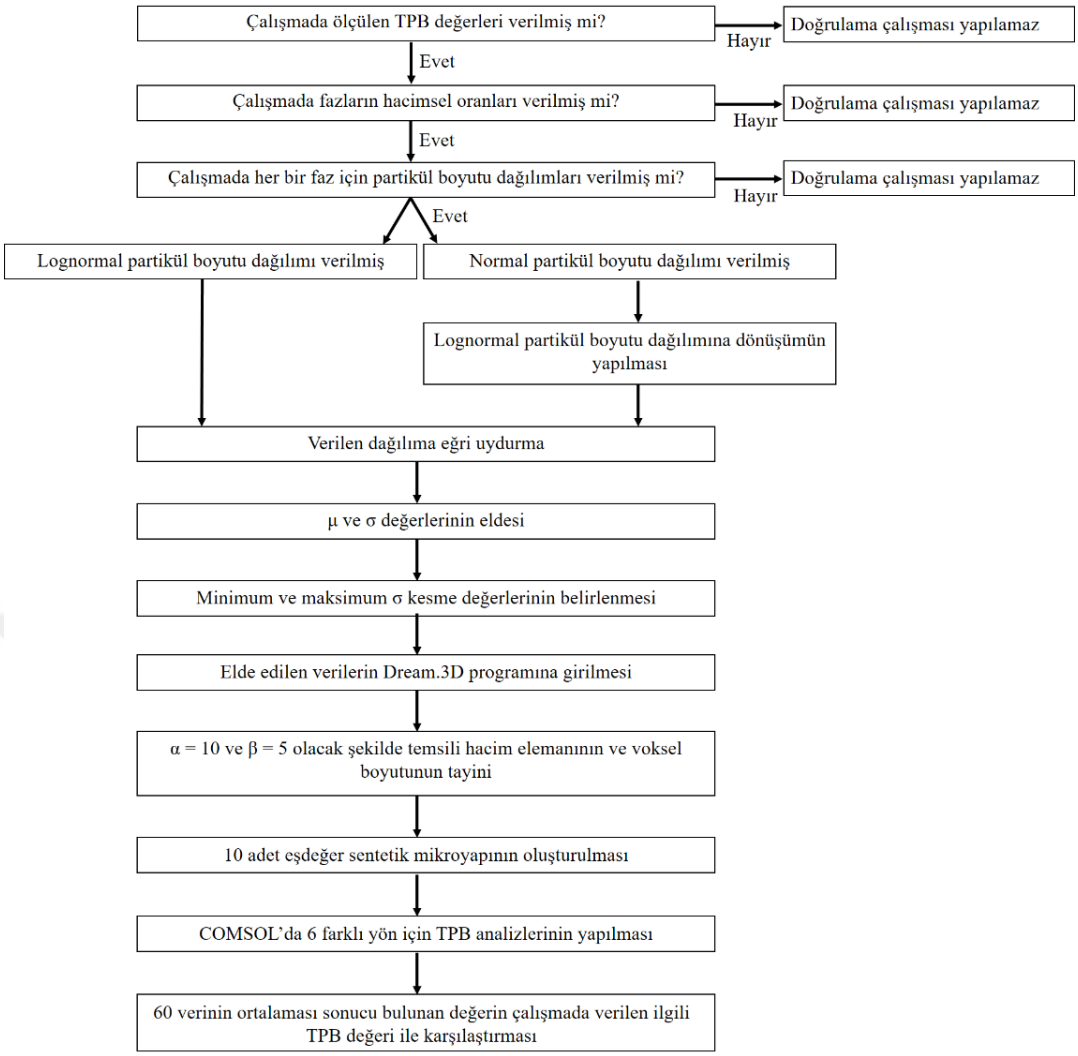
Önerilen yöntemin doğrulama çalışması, KOYP elektrotlarında TPB ölçümünün yapıldığı literatürdeki deneysel çalışmalar ile gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda KOYP elektrot mikroyapılarını oluşturmak için deneysel yöntemler olan FIB-SEM ve nXCT tekniklerinin kullanıldığı literatürdeki çalışmalar incelenmiştir. Daha önce de bahsedildiği gibi KOYP elektrot mikroyapılarının oluşturulmasında FIB-SEM ve nXCT yöntemleri yaygın olarak kullanılmakta ve Çizelge 2.2'de bir kısmı verilmiş olan birçok çalışma bulunmaktadır. Fakat Dream3D'de mümkün olduğunca özdeş mikroyapıların oluşturulması ve ardından makul bir karşılaştırma ile doğrulama çalışmalarının gerçekleştirilebilmesi için aşağıda sıralanan verileri sağlayan FIB-SEM ve nXCT çalışmaları seçilmiştir;

- Her faz için partikül boyutu dağılımı verileri
- Fazların hacimsel oranları
- Ölçülen TPB değerleri

Diğer taraftan Dream.3D'de eşdeğer bir sentetik mikroyapı üretebilmek için aşağıda sıralanan verilere ihtiyaç vardır;

- Fazların hacimsel oranları
- Her bir faza ait partikül boyutu dağılımını tanımlayabilecek olan μ ve σ değerleri
- Minimum ve maksimum σ kesme değerleri
- Temsili hacim elemanı ve voksel boyutu

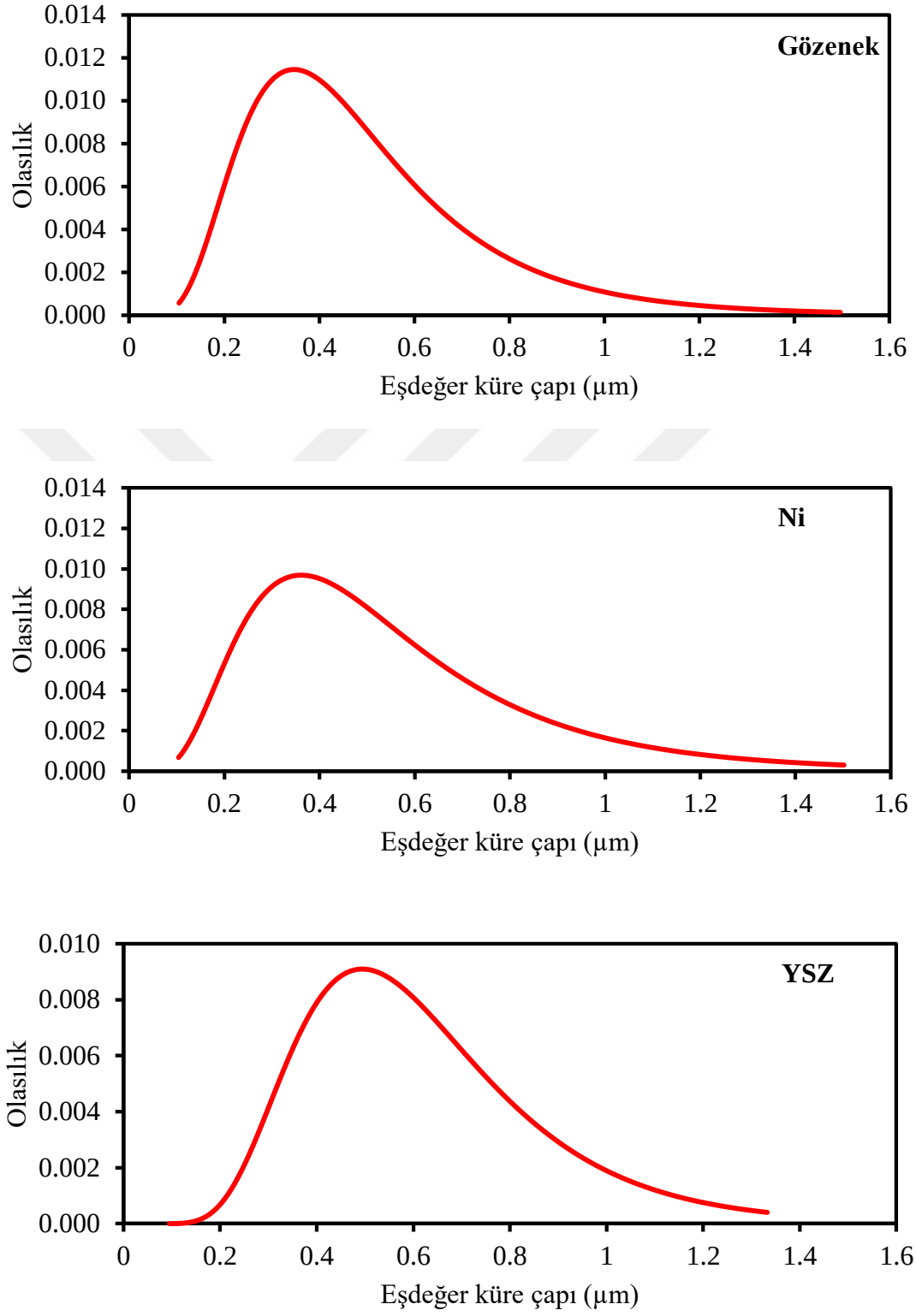
Dream.3D'de daha önce belirtildiği gibi fazların hacimsel oranları doğrudan girilebilirken; partikül boyutu için μ ve σ değerleri ile kontrol edilebilen lognormal partikül boyutu dağılımı kullanılmaktadır. Ancak ilgili makalelerin çoğunda normal partikül boyutu dağılımları verilmiştir. Bu nedenle, belirli bir faz için verilen normal partikül boyutunun lognormal tipe dönüştürülmesi gerekmektedir. Bu dönüşüm partikül boyutu verilerinin doğal logaritması alınarak elde edilmiştir. Bu kapsamda, her bir faz için verilmiş olan normal partikül boyutu dağılımı grafiği OriginPro programı yardımıyla işlenmiştir. Program içeriğinde grafik görüntülerinden verileri sayısallaştırmaya yarayan "Digitizer" özelliği yardımıyla normal partikül boyutu dağılımı grafiklerinden veriler elde edilmiştir. Ardından x koordinat verilerinin doğal logaritması alınarak (ln(x)) normal dağılıma ait veriler lognormal tipe dönüştürülmüştür. Daha sonra, ln(x)-y verileri ile elde edilen yeni dağılıma, Dream.3D için gerekli olan μ ve σ değerlerini tespit etmek adına OriginPro programının içerisinde bulunan eğri uydurma özelliği kullanılarak normal bir dağılımın (Gauss) uydurulması gerçekleştirilmiştir. Eğri uydurma sonucu elde edilen μ ve σ değerleri Dream.3D'de girdi olarak kullanılmıştır. Minimum ve maksimum σ kesme değerleri çalışmalarda bildirilen minimum ve maksimum tane boyutu bilgileri dikkate alınarak belirlenmiştir. Temsili hacim elemanının ve voksel boyutunun belirlenmesine ise sırasıyla mikroyapılardaki en büyük ve en küçük ortalama parçacık boyutları dikkate alınarak, parametre bağımsızlık analizinin sonuçlarına göre (yani $\alpha = 10$ ve $\beta = 5$) karar verilmiştir. Her faz için bu adımlar takip edilerek literatürdeki elektrot mikroyapılarını temsil eden sentetik mikroyapılar Dream.3D yardımıyla üretilmiştir. Üretilen mikroyapıların TPB uzunlukları COMSOL'da ölçülmüş ve elde edilen sonuçlar ilgili çalışmalarda rapor edilen sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Doğrulama çalışmaları boyunca izlenen akış şeması Şekil 2.17'de verildiği gibidir.



Şekil 2.17. Doğrulama çalışmaları boyunca izlenen akış şeması

İlk doğrulama çalışması, FIB-SEM verileri yardımıyla Ni/YSZ KOYP anot tabakalarının üç boyutlu mikroyapısını elde eden ve TPB yoğunluğu ölçümlerini gerçekleştiren Joos vd. (2014)'nin yapmış olduğu çalışma üzerinde gerçekleştirilmiştir. Joos vd. (2014) yaptıkları çalışmada farklı hacimsel oranlara ve partikül boyut dağılımına sahip "AFL type A", "AFL type B", "Anode substrate type A" ve "Anode substrate type B" olarak adlandırdıkları dört farklı anot katmanını incelemiştir. AFL type A durumunda her bir fazın hacimsel oranları Ni, YSZ ve Gözenek fazları için sırasıyla 29,4, 48,5 ve 22,3 olarak ölçülmüştür. Her bir faz için verilmiş olan bu hacimsel oranlar Dream.3D'ye doğrudan girilmiştir. Çalışmada ayrıca her bir faz için partikül boyutu dağılımları normal partikül boyutu dağılımı şeklinde verilmiştir. Bu yüzden lognormal partikül boyutu dağılımına dönüşüm yukarıda açıklandığı gibi gerçekleştirilmiştir. Dönüşüm sonucunda Gözenek, Ni ve YSZ fazlarının her biri için elde edilen μ ve σ değerinin Dream.3D'ye girilmesi sonucu ortaya çıkan partikül boyutu dağılımları Şekil 2.18'de verilmiştir. Ayrıca

minimum ve maksimum σ kesme değerlerini de içeren Çizelge 2.6 AFL type A durumu için Dream.3D'de seçilen parametreleri göstermektedir.

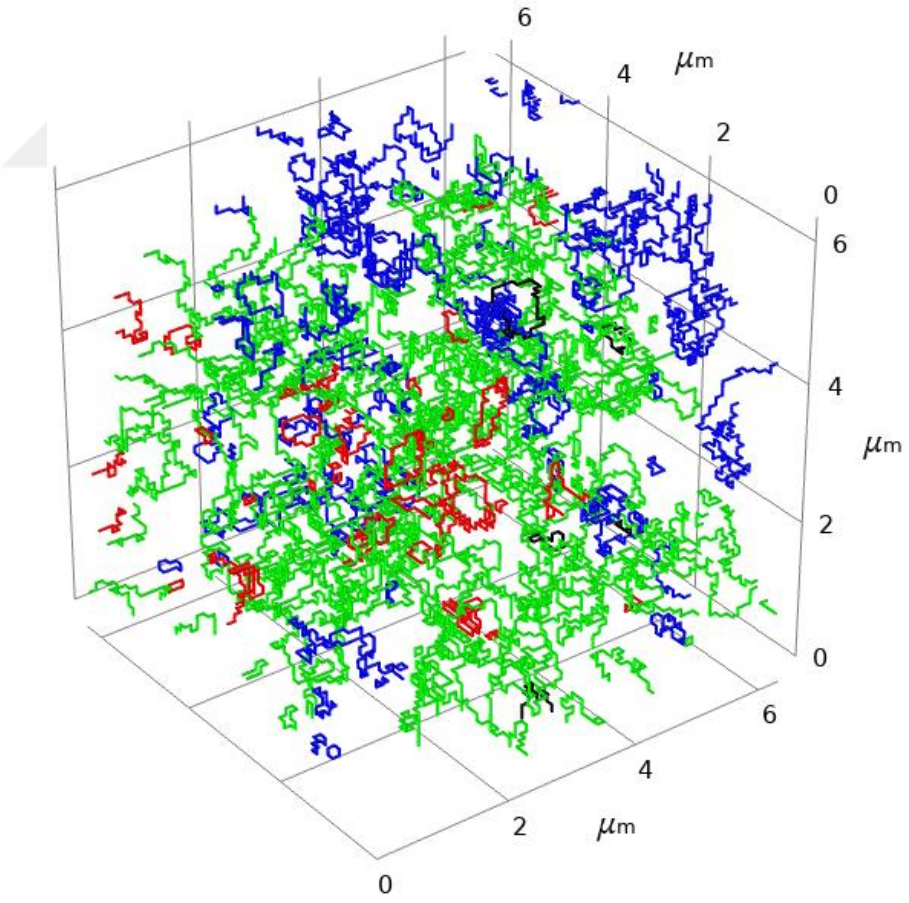


Şekil 2.18. AFL type A durumu için Dream.3D'de tanımlanmış lognormal partikül boyutu dağılımları

Çizelge 2.6. AFL type A durumu için Dream.3D'de seçilen parametreler

Faz	μ	σ	Minimum σ kesme değeri	Maksimum σ kesme değeri
Gözenek	-0,821704	0,48684	3	2,52
Nikel	-0,725678	0,54011	2,9	2,1
YSZ	-0,545844	0,39758	4,6	2,1

Son olarak elde edilen bu veriler ile temsili hacim elemanı ve voksel boyutunun, α = 10 ve β = 5 olacak şekilde belirlenmesinin ardından temsili sentetik mikroyapı üretimi tamamlanmıştır. Oluşturulan yapılar daha sonra COMSOL'a aktarılmış ve TPB uzunlukları hesaplanmıştır. Şekil 2.19 COMSOL'da ölçümleri gerçekleştirilmiş olan AFL type A durumunu temsil eden örnek bir mikroyapı için TPB haritasını göstermektedir.



Şekil 2.19. COMSOL'da ölçümü gerçekleştirilen aktif ve pasif TPB uzunlukları (yeşil: aktif TPB'ler, kırmızı: izole Ni nedeniyle pasif TPB'ler, siyah: izole elektrolit nedeniyle pasif TPB'ler ve mavi: izole gözenek nedeniyle pasif TPB'ler)

Joos vd. (2014) yaptıkları bu çalışmada toplam, bilinmeyen ve pasif TPB yoğunluklarını kütle merkezi (centroid) yöntemiyle ölçmüştür. Ek olarak TPB yoğunlukları bu çalışmada olduğu gibi kenar toplamı yöntemi ile de hesaplanmıştır. Kenar toplamı yöntemi ile ölçülen toplam, bilinmeyen ve pasif TPB yoğunlukları sırasıyla 3,94 $\mu m/\mu m^3$, 0,80 $\mu m/\mu m^3$ ve 0,75 $\mu m/\mu m^3$ olarak bildirilmiştir. Çalışmada aktif TPB yoğunluğu verilmemiş olmasına rağmen, bilinmeyen tüm TPB'lerin aktif veya pasif olması gerektiğinden, aktif TPB için 2,39-3,19 $\mu m/\mu m^3$ olarak bir aralık tahmin edilebilir. Benzer yaklaşım, 0,75-1,55 $\mu m/\mu m^3$ olarak pasif TPB yoğunluğu aralığını hesaplamak için de kullanılabilir.

Doğrulama çalışmaları boyunca daha önce de belirtildiği gibi her durum için 10 adet mikroyapı ve 6 yönde TPB ölçümleri gerçekleştirilmiş ve ortalama değerler alınmıştır. Bu duruma örnek olması açısından Çizelge 2.7 AFL type A durumu için elde edilen tüm sonuçları ve ortalama değerleri göstermektedir. Çizelge 2.7'den görülebileceği gibi temsili sentetik mikroyapı üretimi ile bu çalışmada toplam TPB yoğunluğu 4,08 $\mu m/\mu m^3$ olarak hesaplanmıştır ki bu Joos vd. (2014) tarafından bildirilen değere çok yakındır. Ayrıca elde edilen 2,65 $\mu m/\mu m^3$ aktif TPB yoğunluğu ve 1,37 $\mu m/\mu m^3$ pasif TPB yoğunluğu tahmin edilen aralıkta görünmektedir. AFL type A durumuna ek olarak, Joos vd. (2014)'nin rapor ettikleri diğer durumlarda bu doğrulama çalışması kapsamında incelenmiş ve Çizelge 2.8'de listelendiği gibi tatmin edici sonuçlar bulunmuştur.

Aynı metodoloji literatürdeki diğer ilgili makalelere de uygulanmıştır. Çizelge 2.8 dokuz adet farklı çalışma ve toplamda 21 farklı durum için gerçekleştirilen doğrulama çalışmalarının sonucunda elde edilen verileri göstermektedir. Çizelgede listelenen ve doğrulama için kullanılan bu çalışmalardan kenar toplamı yöntemini kullanarak TPB yoğunluğu ölçümünü gerçekleştiren tek çalışma Joos vd. (2014)'nin yapmış olduğu çalışmadır. Bu bakımdan diğer çalışmalarda ölçülen TPB yoğunluk değerlerinin kenar toplamı yöntemine dönüştürülmesi gerekmektedir. Çizelgede verilen dördüncü sütun çalışmalarda bildirilen TPB yoğunluk değerlerini gösterirken; beşinci sütun bu değerlerin kenar toplamı yöntemine dönüştürülmüş değerlerini içermektedir. Altıncı sütun ise önerilen yöntem ile özdeş sentetik mikroyapı üretim ve analizi sonucu elde edilen TPB yoğunluğu değerlerini göstermektedir.

Çizelge 2.7. Örnek doğrulama çalışması için 10 mikroyapı 6 yön için ölçülmüş olan TPB değerleri

Durum	No	Yön	Aktif (µm)	İnaktif Ni (µm)	İnaktif YSZ (µm)	İnaktif Gözenek (µm)	Toplam İnaktif (µm)	Toplam (µm)	Diğer (µm)	Aktif TPB yoğunluğu (µm/µm³)	Toplam TPB yoğunluğu (µm/µm³)
Joos_AFL_TypeA	1	x+	673.30	66.53	11.48	230.08	308.09	1016.40	35.01	**2.65**	**3.996**
		x-	648.75	51.28	10.30	285.22	346.80	1016.40	20.85	**2.55**	
		y+	672.11	75.04	10.30	231.56	316.90	1016.40	27.39	**2.64**	
		y-	649.93	60.29	11.78	265.12	337.19	1016.40	29.28	**2.56**	
		z+	704.38	62.77	9.30	218.10	290.17	1016.40	21.85	**2.77**	
		z-	642.81	69.00	10.30	257.50	336.80	1016.40	36.79	**2.53**	
		ORT	**665.21**	**64.15**	**10.58**	**247.93**	**322.66**	**1016.40**	**28.53**	**2.62**	
	2	x+	663.79	106.13	9.30	190.30	305.73	998.61	29.09	**2.61**	**3.926**
		x-	579.25	84.65	10.70	286.60	381.95	998.61	37.41	**2.28**	
		y+	636.87	82.97	9.60	238.69	331.26	998.61	30.48	**2.50**	
		y-	592.42	97.61	9.01	256.21	362.83	998.61	43.36	**2.33**	
		z+	596.18	88.70	9.30	264.63	362.63	998.61	39.80	**2.34**	
		z-	653.30	102.86	7.03	209.68	319.57	998.61	25.74	**2.57**	
		ORT	**620.30**	**93.82**	**9.16**	**241.02**	**344.00**	**998.61**	**34.31**	**2.44**	
	3	x+	482.33	63.66	4.65	380.26	448.57	1026.50	95.60	**1.90**	**4.036**
		x-	644.79	61.18	6.63	258.00	325.81	1026.50	55.90	**2.53**	
		y+	561.03	76.06	5.84	333.73	415.63	1026.50	49.84	**2.21**	
		y-	644.79	61.18	3.17	258.19	322.54	1026.50	59.17	**2.53**	
		z+	702.90	108.11	6.54	198.79	313.44	1026.50	10.16	**2.76**	
		z-	636.97	105.53	8.54	221.36	335.43	1026.50	54.10	**2.50**	
		ORT	**612.14**	**79.29**	**5.90**	**275.06**	**360.24**	**1026.50**	**54.13**	**2.41**	
	4	x+	772.60	93.26	10.50	216.71	320.47	1120.70	27.63	**3.04**	**4.406**
		x-	753.59	93.36	13.36	191.17	297.89	1120.70	69.22	**2.96**	
		y+	755.17	126.32	8.91	184.54	319.77	1120.70	45.76	**2.97**	
		y-	759.73	73.95	13.36	202.36	289.67	1120.70	71.30	**2.99**	
		z+	771.90	90.28	13.36	198.79	302.43	1120.70	46.37	**3.03**	
		z-	741.51	105.63	8.91	199.58	314.12	1120.70	65.07	**2.92**	
		ORT	**759.08**	**97.13**	**11.40**	**198.86**	**307.39**	**1120.70**	**54.23**	**2.98**	
	5	x+	560.24	80.88	11.38	385.51	477.77	1060.00	21.99	**2.20**	**4.167**
		x-	536.28	39.20	7.03	403.03	449.26	1060.00	74.46	**2.11**	
		y+	613.40	63.46	11.28	337.49	412.23	1060.00	34.37	**2.41**	
		y-	591.33	32.87	10.60	361.35	404.82	1060.00	63.85	**2.32**	
		z+	590.33	32.20	11.00	340.00	383.20	1060.00	86.47	**2.32**	
		z-	504.60	75.34	15.94	433.22	524.50	1060.00	30.90	**1.98**	
		ORT	**566.03**	**53.99**	**11.21**	**376.77**	**441.96**	**1060.00**	**52.01**	**2.23**	
	6	x+	597.27	78.90	5.25	291.65	375.80	1021.20	48.13	**2.35**	**4.015**
		x-	713.39	51.48	4.85	225.03	281.36	1021.20	26.45	**2.80**	
		y+	714.88	69.30	4.75	208.00	282.05	1021.20	24.27	**2.81**	
		y-	588.46	70.19	5.64	307.10	382.93	1021.20	49.81	**2.31**	
		z+	710.13	86.63	5.25	189.39	281.26	1021.20	29.81	**2.79**	
		z-	563.21	57.42	6.73	339.47	403.62	1021.20	54.37	**2.21**	
		ORT	**647.89**	**68.99**	**5.41**	**260.11**	**334.51**	**1021.20**	**38.80**	**2.55**	
	7	x+	736.66	69.00	2.38	209.38	280.76	1034.60	17.18	**2.90**	**4.067**
		x-	736.66	69.00	2.38	209.38	280.76	1034.60	17.18	**2.90**	
		y+	713.59	52.97	4.36	245.22	302.54	1034.60	18.47	**2.81**	
		y-	747.55	71.38	2.38	196.61	270.37	1034.60	16.68	**2.94**	
		z+	732.30	61.28	2.38	227.60	291.26	1034.60	11.04	**2.88**	
		z-	772.7	70.88	4.85	174.93	250.67	1034.60	11.23	**3.04**	
		ORT	**739.91**	**65.75**	**3.12**	**210.52**	**279.39**	**1034.60**	**15.30**	**2.91**	
	8	x+	710.42	69.50	6.83	303.63	379.96	1007.10	-83.28	**2.79**	**3.959**
		x-	708.94	53.46	9.80	230.37	293.63	1007.10	4.53	**2.79**	
		y+	721.02	53.26	9.80	211.37	274.43	1007.10	11.65	**2.83**	
		y-	731.51	71.68	3.96	189.98	265.62	1007.10	9.97	**2.88**	
		z+	719.63	56.03	9.80	216.51	282.35	1007.10	5.13	**2.83**	
		z-	713.20	59.60	3.96	218.69	282.25	1007.10	11.65	**2.80**	
		ORT	**717.45**	**60.59**	**7.36**	**228.43**	**296.37**	**1007.10**	**-6.73**	**2.82**	
	9	x+	723.10	81.28	2.38	185.03	268.69	1036.70	44.92	**2.84**	**4.076**
		x-	613.7	50.59	5.35	312.05	367.99	1036.70	55.02	**2.41**	
		y+	769.03	68.11	3.27	163.65	235.03	1036.70	32.64	**3.02**	
		y-	615.09	58.01	1.58	297.40	357.00	1036.70	64.61	**2.42**	
		z+	679.83	72.96	1.58	238.59	313.14	1036.70	43.73	**2.67**	
		z-	673.00	64.75	4.65	230.87	300.27	1036.70	63.43	**2.65**	
		ORT	**678.96**	**65.95**	**3.14**	**237.93**	**307.02**	**1036.70**	**50.72**	**2.67**	
	10	x+	733.49	94.15	6.53	214.24	314.92	1061.20	12.79	**2.88**	**4.172**
		x-	730.32	109.59	10.69	198.79	319.07	1061.20	11.81	**2.87**	
		y+	716.66	111.67	11.98	209.09	332.74	1061.20	11.80	**2.82**	
		y-	729.83	114.34	9.90	198.10	322.34	1061.20	9.03	**2.87**	
		z+	756.76	114.64	10.69	166.32	291.65	1061.20	12.79	**2.98**	
		z-	742.90	86.23	10.69	210.47	307.39	1061.20	10.91	**2.92**	
		ORT	**734.99**	**105.10**	**10.08**	**199.50**	**314.69**	**1061.20**	**11.52**	**2.89**	
	ORT	Yön	Aktif (µm)	İnaktif Ni (µm)	İnaktif YSZ (µm)	İnaktif Gözenek (µm)	Toplam İnaktif (µm)	Toplam (µm)	Diğer (µm)	Aktif TPB yoğunluğu (µm/µm³)	Toplam TPB yoğunluğu (µm/µm³)
		x+	665.32	80.33	7.07	260.68	348.08	1038.30	24.91	2.62	4.08
		x-	666.57	66.38	8.11	259.96	334.45	1038.30	37.28	2.62	4.08
		y+	687.38	77.92	8.01	236.33	322.26	1038.30	28.67	2.70	4.08
		y-	665.06	71.15	7.14	253.24	331.53	1038.30	41.71	2.61	4.08
		z+	696.43	77.36	7.92	225.87	311.15	1038.30	30.71	2.74	4.08
		z-	664.42	79.72	8.16	249.58	337.46	1038.30	36.42	2.61	4.08
		ORT	**674.20**	**75.48**	**7.73**	**247.61**	**330.82**	**1038.30**	**33.28**	**2.65**	**4.08**

Çizelge 2.8. Gerçekleştirilen doğrulama çalışmalarının özeti

Kaynak	Malzeme	Çalışılan durum adı	Bildirilen TPB yoğunlukları (µm/µm^3)			Bildirilen TPB yoğunluklarının kenar toplamı yöntemine dönüşümü (µm/µm^3)			Bu çalışmada hesaplanan TPB yoğunlukları (µm/µm^3)		
			Toplam	Aktif	Pasif	Toplam	Aktif	Pasif	Toplam	Aktif	Pasif
(Joos vd., 2014)	Ni-YSZ	AFL type A	3,94	2,39-3,19	0,75-1,55	-			4,08	2,65	1,37
		AFL type B	6,79	4,19-5,38	1,41-2,60	-			7,37	5,28	2,09
		Anode substrate type A	2,71	2,19-2,37	0,34-0,52	-			3,01	2,20	0,81
		Anode substrate type B	3,33	2,48-3,02	0,31-0,85	-			3,63	2,79	0,84
(Kennouche vd., 2014)	Ni-YSZ	Standard	3,06	2,89	-	4,45	4,20	-	4,89	3,92	0,96
		Reduced Thin film	56,5	47,5	-	82,21	69,11	-	85,80	68,50	16,65
(Lichtner vd., 2015)	LSM-YSZ	Sample A	8,9	~7,74	~1,16	12,95	~11,26	~1,69	12,42	9,67	2,75
		Sample B	4,1	~1,54	~2,56	5,97	~2,24	~3,26	5,94	2,56	3,15
(Cronin vd., 2012)	LSM-YSZ	Firing temp. 1075 °C	23,3±0,6	8,8±3,4	14,5±2,1	33,90±0,87	12,80±4,95	21,10±3,06	32,56	13,08	16,62
		Firing temp. 1175 °C	15,9±0,1	9,5±0,2	6,4±0,1	23,13±0,15	13,82±0,29	9,11±0,15	21,51	12,83	8,34
		Firing temp. 1325 °C	4,1±0,1	3,5±0,1	0,6±0,1	5,97±0,15	5,09±0,15	0,87±0,15	6,31	3,28	1,47
(Chen-Wiegart vd., 2012)	Ni-YSZ	Anode	3,06±0,16	2,89±0,15	0,17±0,02	4,45±0,23	4,20±0,22	0,25±0,03	4,89	3,92	0,96
(Jørgensen vd., 2015)	Ni/ScYSZ	HT-cell	4,1	3,5	-	6,56	5,60	-	6,36	5,45	0,88
		LT-cell	4,7	3,9	-	7,52	6,24	-	7,45	6,33	1,08
(Trini vd., 2020)	Ni-YSZ	Reference	2,44±0,1	2,19±0,15	-	3,90±0,16	3,50±0,24	-	4,01	3,30	0,68
		SOFC	2,40±0,1	2,09±0,15	-	3,84±0,16	3,34±0,24	-	3,77	3,21	0,55
		SOEC	1,47±0,1	1,36±0,15	-	2,35±0,16	2,18±0,24	-	2,49	2,09	0,37
(De Angelis vd., 2017)	Ni-YSZ	Pristine	2,7	1,9	-	4,32	3,04	-	4,30	3,16	1,14
		Reduced	5,5	4,4	-	8,80	7,04	-	9,48	8,18	1,3
(Trini vd., 2017)	Ni-YSZ	Reference	2,40	2,00	-	3,84	3,20	-	3,75	3,01	0,72
		A2	1,40	0,76	-	2,24	1,22	-	2,47	1,74	0,73

Çizelge 2.8'de listelenen çalışmalar arasında Lichtner vd., (2015), Kennouche vd., (2014), Cronin vd., (2012) ve Chen-Wiegart vd., (2012) TPB ölçümünde Wilson vd. (2010) tarafından önerilen yöntemi kullanmıştır. Bu yöntem daha önce de değinilmiş olduğu gibi kenar toplamı yöntemiyle elde edilen TPB yoğunluğu değerlerinin fazla tahmininden kaynaklanan hatayı en aza indirmek için kenar toplamı ile ölçülen değerin 1,455'e bölündüğü bir yöntemdir. Bu açıdan çalışmada bildirilen TPB değerleri 1,455 ile çarpılarak beşinci sütunda kenar toplamı yöntemine dönüştürülmüştür.

Jørgensen vd., (2015), Trini vd., (2017), Trini vd., (2020) ve De Angelis vd., (2017) yaptıkları çalışmada ise Jørgensen vd. (2010) tarafından açıklanan farklı bir yöntemle TPB yoğunluğu ölçümlerini gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmalarda TPB yoğunluğu ölçümünde elde edilen değerlerin diğer yöntemlere dönüşümü hakkında herhangi bir bilgi bulunmamaktadır. Bu kapsamda herhangi bir faktör tanımlanmamış olmasına rağmen, önerilen yöntem ile bu çalışmalarda verilen mikroyapısal özellikler için TPB yoğunlukları da elde edilmiştir. Bu çalışmada kenar toplamı yöntemiyle hesaplanan TPB'lerin, ilgili çalışmalarda ölçülenlerden ~1,6 (1,55-1,65) kat yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle bu katsayının, ilgili makalelerde bildirilen TPB yoğunluklarını, kenar toplamı yöntemiyle ölçülen TPB yoğunluklarına dönüştürmek için kullanılması önerilmektedir. Bildirilen TPB yoğunluklarının belirtilen faktörler ile çarpılmasıyla kenar toplamı yöntemine uyarlanmış halleri benzer şekilde çizelgede beşinci sütunda verilmiştir.

Tez kapsamında önerilen yöntemin, söz konusu çalışmalarla kabul edilebilir bir sapma ile iyi uyum sağladığı ve önerilen yöntemi doğruladığı görülmektedir. Dream.3D'nin rastgeleliği her durum için 10 mikroyapının oluşturulmasıyla en aza indirildiğinden ve COMSOL'da TPB'leri ölçmek için altı yön dikkate alındığından, buradaki hatanın, esas olarak, TPB'leri ölçmek için farklı yazılımların kullanılmasından ve özellikle dağınık veri konfigürasyonlarına sahip parçacık boyutu dağılımlarının tam olarak lognormal dağılım ile uyumlu olmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

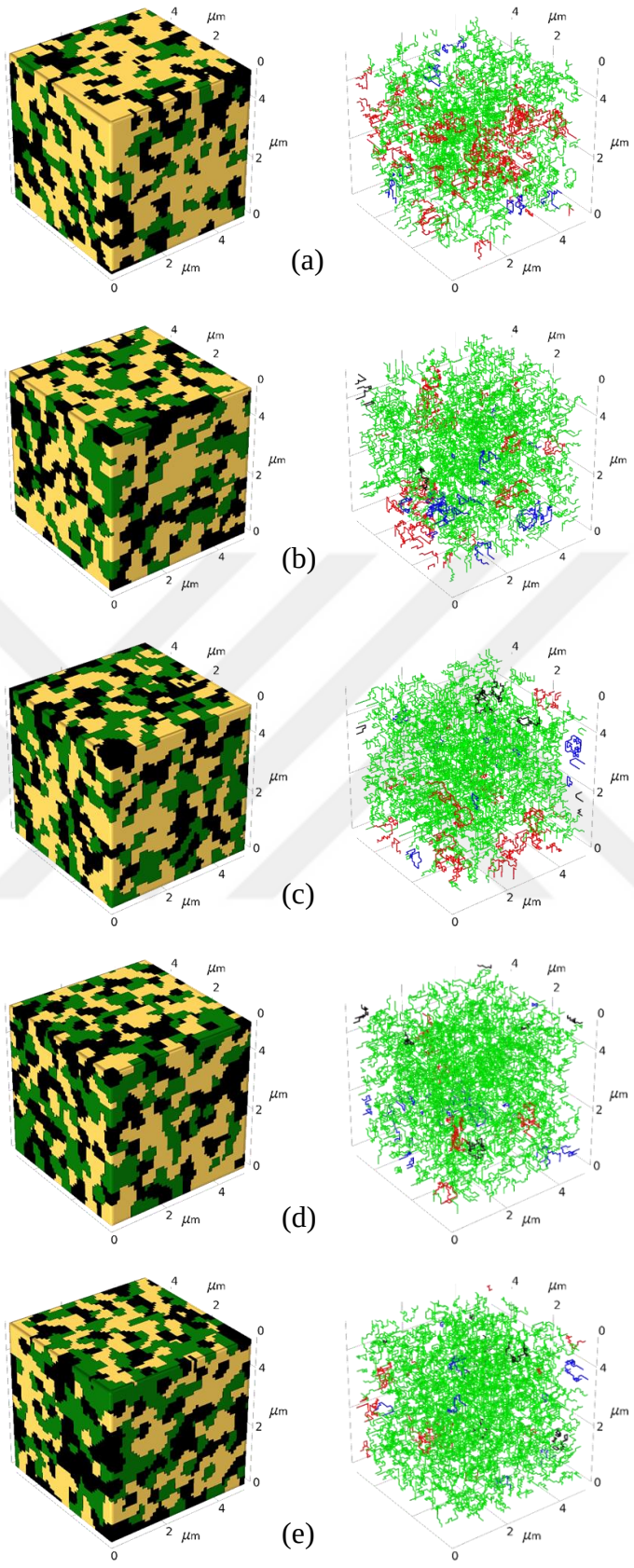
2.6 Optimizasyon ve Sonuçlar

Parametre bağımsızlık analizi ve doğrulama çalışmaları tamamlandıktan sonra, incelenecek olan durumlar arasında optimum anot kompozisyonunu belirlemek amacıyla

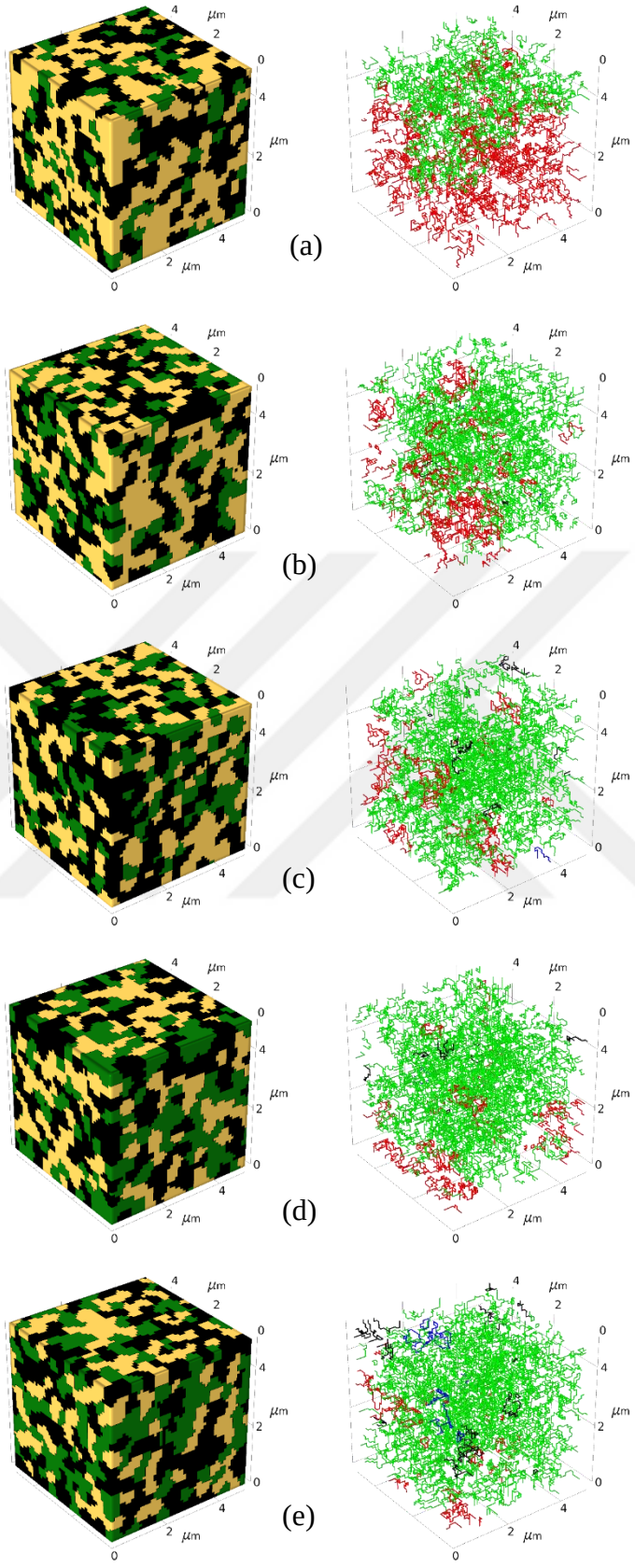
çeşitli faz hacim oranlarına sahip bir dizi mikroyapı üretilmiştir. İncelenecek durumlara her faz için aynı olacak şekilde düşük standart sapma (σ=0,001) değerine sahip ortalama 0,5 μm partikül boyutu dağılımı tanımlanmıştır. Dream.3D'de kübik kontrol hacminin kenar uzunluğu ve "resolution", parametre bağımsızlık analizlerinin sonuçlarına göre (yani α=10 ve β=5) sırasıyla 5 μm ve 0,1 μm olarak ayarlanmıştır. İncelenen tüm durumların ayrıntıları Çizelge 2.9'da verilmiştir. Her bir faz için seçilen parçacık boyutu dağılımı ise Şekil 2.11(b)'de verildiği gibidir. İncelenen durumlar GX-N:Y biçiminde adlandırılmış olup; burada G gözenekliliğin kısaltmasını temsil etmekte iken X gözeneklilik değeridir. N ve Y, sırasıyla Ni katalizör ve YSZ elektrolit fazının katı hacim oranını göstermektedir. Çizelgeden de görülebileceği gibi, Ni katalizör ve YSZ elektrolit fazlarının katı hacim oranları, her bir gözeneklilik değeri (30, 40 ve %50) için sırasıyla 30:70 ile 50:50 arasında değişmektedir. Böylece performans açısından optimum anot kompozisyonunun belirlenmesi amacıyla yapılan bu optimizasyon çalışmasında toplamda 15 adet durum incelenmiştir. Her durum için üretilen 10 mikroyapı ve elde edilen TPB haritaları "Ekler" kısmında verilmiştir. Şekil 2.20, Şekil 2.21 ve Şekil 2.22 sırasıyla %30, %40 ve %50 gözeneklilik değerlerinde tüm katı hacim oranları için elde edilen örnek mikroyapı (yeşil: Ni/NiO, sarı: YSZ ve siyah: Gözenek fazını temsil etmektedir) ve TPB haritalarını (yeşil: aktif TPB, kırmızı: izole katalizör nedeniyle pasif TPB, siyah: izole elektrolit nedeniyle pasif TPB ve mavi: izole gözenek nedeniyle pasif TPB) göstermektedir. İncelenen tüm durumlar için elde edilen ortalama toplam, aktif ve inaktif (pasif) TPB yoğunluk değerleri Çizelge 2.10'da verilmiştir. Ayrıca katalizör katı hacim oranının aktif TPB yoğunluğu üzerindeki etkisi %30, %40 ve %50 gözeneklilik değerleri için Şekil 2.23'te gösterilmiştir. Katalizör katı hacim oranı % 30-50 (veya elektrolit katı hacmi % 70-50) çalışılmış olmasına rağmen, elde edilen değerler ayrıca %50-70 katalizör katı hacmi (veya %50-30 elektrolit katı hacmi) aralığını da temsil etmektedir. Tüm fazlar için tam olarak aynı parçacık boyutu dağılımı kullanıldığından bu yaklaşım beklenen bir durumdur. Bu nedenle, örneğin %30 gözeneklilikte, G30-30:70 durumunun, G30-70:30 durumu ile çok benzer aktif TPB yoğunluğu vermesi beklenir. Ayrıca bu örnek durumlar için gözeneklilik sabit olduğundan izole gözenek nedeniyle pasif TPB değerleri de aynı ölçülecektir. Öte yandan, bu iki durum için izole katalizör veya izole elektrolit nedeniyle pasif TPB'ler farklı olacak fakat sadece birbirlerinin yerini alacaktır. Başka bir deyişle, örneğin G30-30:70 durumu için ölçülen izole katalizör nedeniyle pasif TPB, G30-70:30 durumu için ölçülen izole elektrolit nedeniyle pasif TPB'ler ile aynı değere sahip olacaktır.

Çizelge 2.9. Anot elektrot kompozisyonunun optimizasyonunda çalışılan durumlar

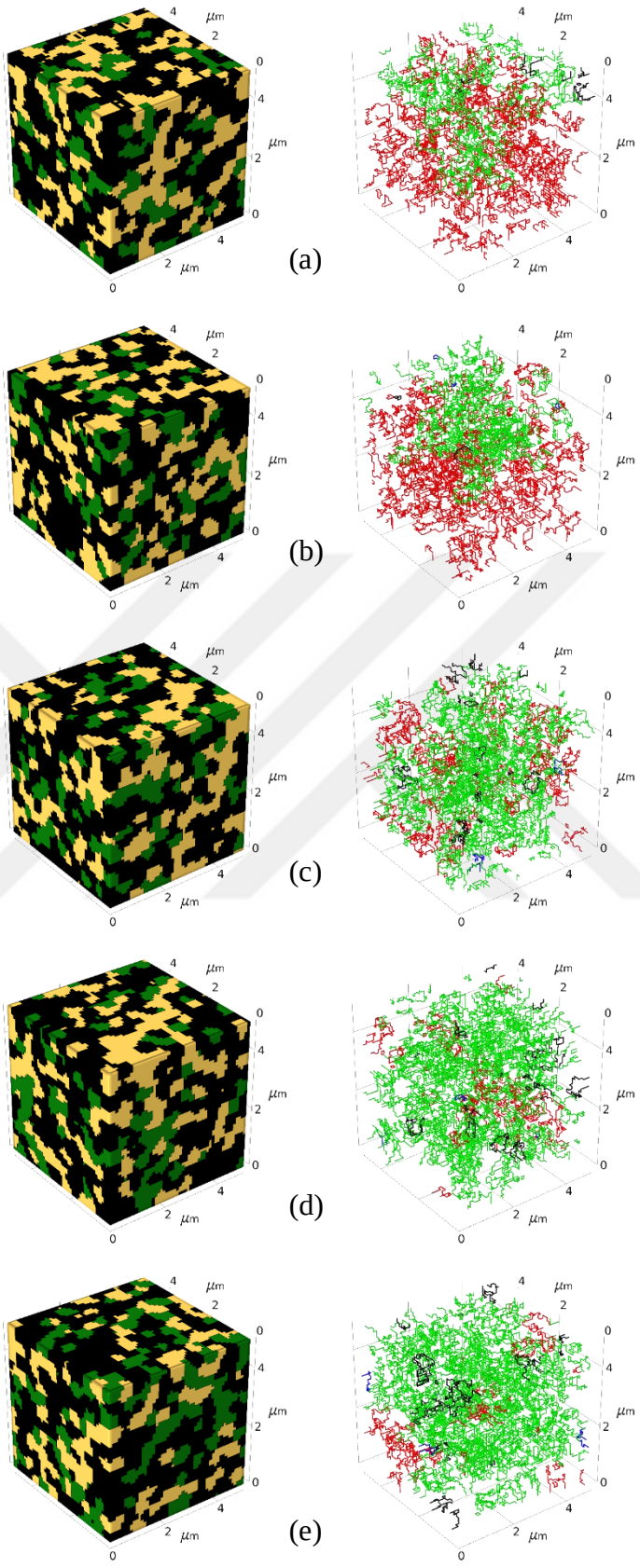
Durum	Hacim oranı (%)			OPB	μ	σ	"Dimension"	"Resolution"	L	α	β
	Gözenek	Ni Katalist	YSZ Elektrolit	(µm)				(µm)	(µm)		
G30-30:70	30,0	21,0	49,0	0,5	-0,693147	0,001	50	0,1	5	10	5
G30-35:65	30,0	24,5	45,5	0,5	-0,693147	0,001	50	0,1	5	10	5
G30-40:60	30,0	28,0	42,0	0,5	-0,693147	0,001	50	0,1	5	10	5
G30-45:55	30,0	31,5	38,5	0,5	-0,693147	0,001	50	0,1	5	10	5
G30-50:50	30,0	35,0	35,0	0,5	-0,693147	0,001	50	0,1	5	10	5
G40-30:70	40,0	18,0	42,0	0,5	-0,693147	0,001	50	0,1	5	10	5
G40-35:65	40,0	21,0	39,0	0,5	-0,693147	0,001	50	0,1	5	10	5
G40-40:60	40,0	24,0	36,0	0,5	-0,693147	0,001	50	0,1	5	10	5
G40-45:55	40,0	27,0	33,0	0,5	-0,693147	0,001	50	0,1	5	10	5
G40-50:50	40,0	30,0	30,0	0,5	-0,693147	0,001	50	0,1	5	10	5
G50-30:70	50,0	15,0	35,0	0,5	-0,693147	0,001	50	0,1	5	10	5
G50-35:65	50,0	17,5	32,5	0,5	-0,693147	0,001	50	0,1	5	10	5
G50-40:60	50,0	20,0	30,0	0,5	-0,693147	0,001	50	0,1	5	10	5
G50-45:55	50,0	22,5	27,5	0,5	-0,693147	0,001	50	0,1	5	10	5
G50-50:50	50,0	25,0	25,0	0,5	-0,693147	0,001	50	0,1	5	10	5



Şekil 2.20. %30 gözeneklilik değeri için üretilmiş örnek mikroyapılar (sol) ve TPB haritaları (sağ) (a)-(e) 30:70-50:50



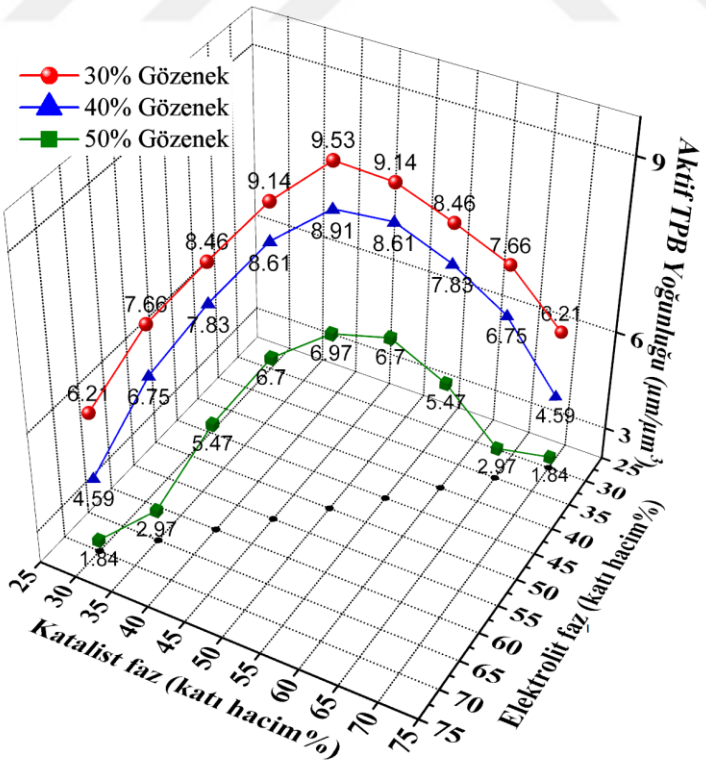
Şekil 2.21. %40 gözeneklilik değeri için üretilmiş örnek mikroyapı (sol) ve TPB haritaları (sağ) (a)-(e) 30:70-50:50



Şekil 2.22. %50 gözeneklilik değeri için üretilmiş örnek mikroyapı (sol) ve TPB haritaları (sağ) (a)-(e) 30:70-50:50

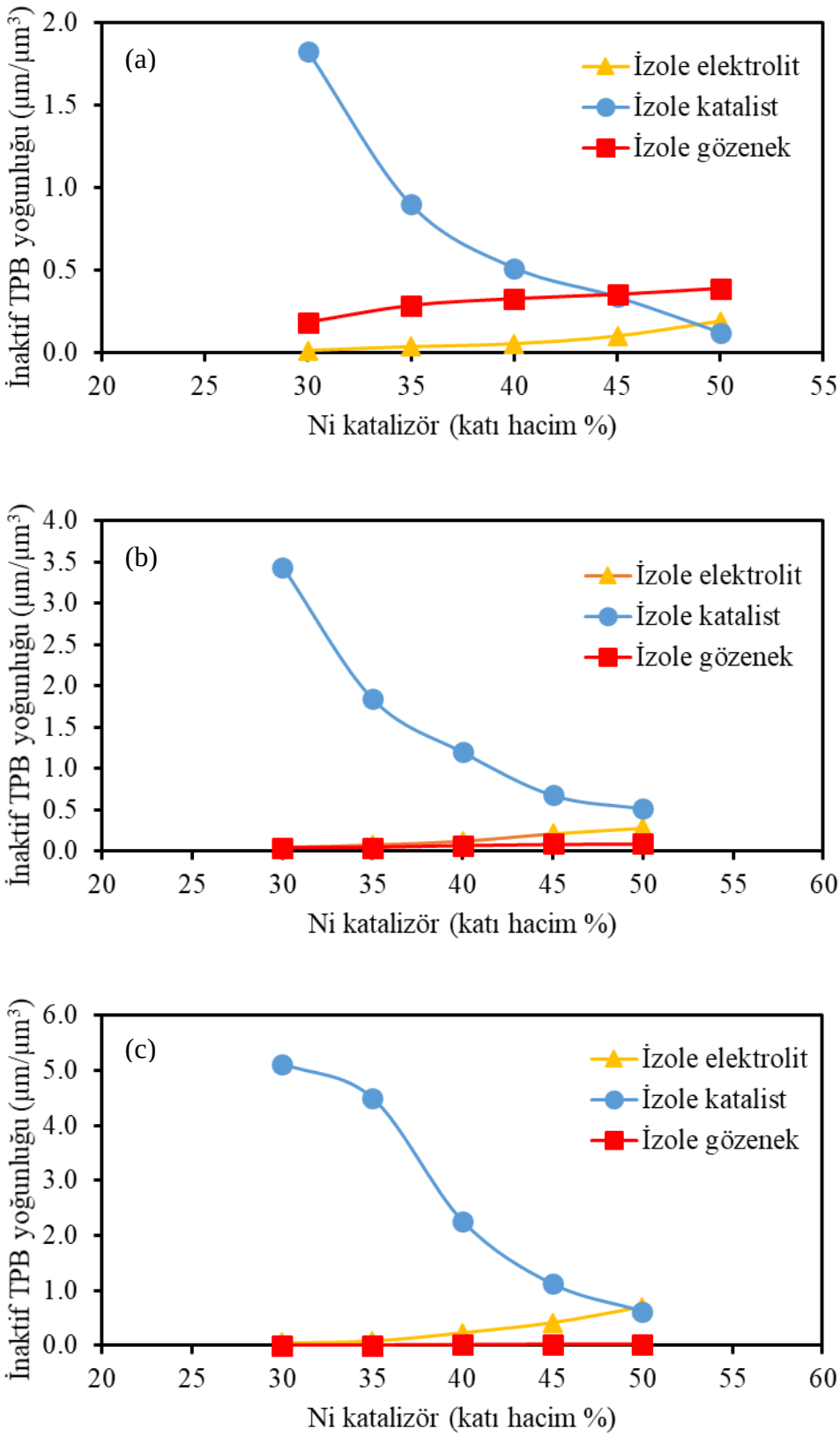
Çizelge 2.10. Optimizasyon sonuçlarının özeti

Durum	Toplam TPB yoğunluğu (µm/µm^3)	Aktif TPB yoğunluğu (µm/µm^3)	Pasif TPB yoğunluğu (µm/µm^3)		
			İzole elektrolit	İzole katalist	İzole gözenek
G30-30:70	8,24	6,21	0,015	1,828	0,185
G30-35:65	8,88	7,66	0,038	0,899	0,287
G30-40:60	9,36	8,46	0,055	0,515	0,328
G30-45:55	9,93	9,14	0,102	0,338	0,354
G30-50:50	10,24	9,53	0,192	0,123	0,391
G40-30:70	8,11	4,59	0,043	3,439	0,041
G40-35:65	8,71	6,75	0,073	1,843	0,044
G40-40:60	9,22	7,83	0,120	1,199	0,070
G40-45:55	9,59	8,61	0,213	0,680	0,087
G40-50:50	9,80	8,91	0,282	0,517	0,093
G50-30:70	7,01	1,84	0,049	5,117	0,002
G50-35:65	7,55	2,97	0,082	4,495	0,006
G50-40:60	7,97	5,47	0,232	2,259	0,011
G50-45:55	8,25	6,70	0,415	1,116	0,019
G50-50:50	8,31	6,97	0,701	0,618	0,020



Şekil 2.23. Çeşitli gözeneklilik değerleri için katı hacim oranlarının aktif TPB yoğunluğu üzerindeki etkisi

Şekil 2.23 ve Çizelge 2.10'da görülebileceği gibi incelenen tüm gözeneklilik değerleri için katalizör katı hacim oranının %30'dan %50'ye artmasıyla aktif TPB yoğunluğu artma eğilimi göstermiştir. Aktif TPB yoğunluğunun katalizör ve elektrolit fazlarının eşit katı hacimde olması durumunda ise maksimuma ulaştığı görülmektedir. Bu durum Şekil 2.24 ve Çizelge 2.10'da görüldüğü üzere hacim oranının arttırılmasıyla katalizör fazının pasif TPB yoğunluğunun azalması yani süzülme ağının iyileşmesi ile açıklanabilir. Gözeneklilikten bağımsız olarak artan katalizör katı hacim oranı ile izole katalizör sebebiyle pasif TPB yoğunluğunda ciddi bir düşüş açıkça görülmektedir, bu da düşük katalizör kullanımında nispeten daha düşük TPB yoğunluk değerleri elde edilmesinin katalizör fazının zayıf bağlantısından kaynaklandığını gösterir. Çizelge 2.10'dan ayrıca görülebileceği gibi, belirli bir gözeneklilik için, artan katalizör hacim oranı ile sadece aktif TPB yoğunluğu artmamakta aynı zamanda toplam TPB yoğunluğu da artan bir eğilim göstermektedir. Bu durum, artan aktif TPB yoğunluğunun, katalizör içeriğinin artmasıyla sadece pasif TPB yoğunluğunun azalmasına bağlanamayacağını ortaya koymaktadır. Örneğin G30-30:70 ve G30-35:65 dikkate alındığında izole katalizör nedeniyle pasif TPB yoğunluğunun 0,929 $\mu m/\mu m^3$ (1,828 $\mu m/\mu m^3$'ten 0,899 $\mu m/\mu m^3$'e) azaldığı görülmektedir. Bununla birlikte, aktif TPB yoğunluğunda ortaya çıkan artış, nispeten daha yüksek olan 1,45 $\mu m/\mu m^3$ (6,21 $\mu m/\mu m^3$'ten 7,66 $\mu m/\mu m^3$'e) olarak hesaplanabilir. Ayrıca hem izole elektrolit hem de izole gözenek nedeniyle pasif TPB yoğunluğunda hafif bir artış da görülmektedir. Bu nedenle, katalizör yüklemesinin arttırılmasıyla katalizör fazının bağlanabilirliğinin iyileştirilmesinin yanı sıra, üç farklı fazı temas haline getirme ve dolayısıyla toplam TPB yoğunluğunun artma olasılığından da katalizör hacim oranının artması sorumludur. İncelenen diğer gözeneklilik değerleri için de benzer sonuçlar çıkarılabilir. Ayrıca, katalizör veya elektrolit fazının sabit bir katı hacim oranı için gözenekliliğin hem toplam hem de aktif TPB yoğunluğunu olumsuz yönde etkilediği görülmektedir. İzole gözeneklerden kaynaklanan pasif TPB yoğunluğu, beklendiği gibi gözenekliliğin artmasıyla azalma eğiliminde olsa da izole katalizör ve izole elektrolitten kaynaklanan pasif TPB yoğunluğu değerleri keskin bir artış eğilimine sahiptir. Bu, gözenekliliğin artmasıyla hem katalizör hem de elektrolit fazının hacim oranlarının azalması ile açıklanabilir. Bu durum sadece inaktif TPB yoğunluğunun artmasına değil (izole katalizör ve izole elektrolit fazları nedeniyle), 3 fazın bir arada bulunma ihtimalinin azalması sonucu aynı zamanda hem toplam hem de aktif TPB yoğunluklarının düşmesine sebep olmaktadır.



Şekil 2.24. Katalizör katı hacim oranının bir fonksiyonu olarak %30 (a), %40 (b) ve %50 gözeneklilik (c) için izole gözenek, katalizör ve elektrolit nedeniyle pasif TPB yoğunluklarındaki değişim

Maksimum toplam ve aktif TPB yoğunluk değerleri, dikkate alınan tüm gözeneklilik değerleri için aynı katalizör ve elektrolit katı hacim oranlarında (yani G30-50:50, G40-50:50 ve G50-50:50) elde edilmiştir. Çizelge 2.9'dan da görülebileceği gibi bunlar aynı zamanda her fazın hacim oranının birbirine en yakın olduğu bileşimlerdir. Bu çalışma kapsamında üretilen sentetik mikroyapılar aynı partikül boyutu dağılımına sahip olduğundan bu sonuç beklenen bir durumdur. İncelenen tüm durumlar arasında en yüksek toplam (10,24 $\mu m/\mu m^3$) ve aktif TPB yoğunluğu (9,53 $\mu m/\mu m^3$) gözenek, katalizör ve elektrolit fazlarının en yakın hacim oranına sahip olduğu G30-50:50 (yani hacimce %30:35:35) durumunda elde edilmiştir. Literatürdeki teorik çalışmalarda da benzer sonuçlar mevcuttur. Chen vd. (2009), eşit büyüklükte parçacıklara sahip ikili bir karışımdan en yüksek aktif TPB yoğunluğunun, eşit hacim oranında elde edilebileceğini bildirmiştir. Ali vd. (2008), fazların rastgele paketlenmesine dayanan bir model kullanarak TPB uzunluğunun parçacık boyutu ve elektrot kompozisyonu ile değişimini incelemiştir. Bu çalışmada %30'luk sabit bir gözeneklilikte, aynı parçacık boyutuna sahip (2 μm) elektron ve iyon iletken fazların eşit hacim yüzdesinde olması durumunda maksimum TPB uzunluğunun elde edilebileceği sonucuna varılmıştır. Benzer şekilde Kenney vd. (2009), eşit partikül çapı için (0,5 μm) rastgele dağıtılmış üst üste binen küreler modeli yardımıyla, en yüksek aktif TPB uzunluğunu %30 gözenek oranında katalizör katı hacim oranı %50 olduğunda elde etmiştir.

Diğer taraftan G50-30:70 (yani hacimce %50:15:35) durumu ise 7,01 $\mu m/\mu m^3$ toplam ve 1,84 $\mu m/\mu m^3$ aktif TPB yoğunluğu değerleri ile incelenen durumlar arasındaki en düşük performansı göstermiştir. Aktif TPB yoğunluğu değerinin neredeyse 3 katı kadar olan izole katalizör sebepli pasif TPB yoğunluğu (5,117 $\mu m/\mu m^3$) değerinden anlaşılabileceği gibi bu sonuç üzerindeki ana etkenin katalizör fazının hacim oranı olduğu görülmektedir. Costamagna vd. (1998), Ni-YSZ anotlarında süzülme eşiğininin yaklaşık hacimce %30 olduğunu bulmuştur. Yani fazlardan en az birinin %30 hacim oranından daha az olması durumunda ilgili faz mikroyapı içerisinde kesintisiz bir ağ yapısı oluşturamamakta ve aktif TPB yoğunluğu ciddi şekilde kısıtlanmaktadır. Diğer taraftan Zhu ve Deevi (2003) ise süzülme eşiğininin gözeneklilik, gözenek boyutu, ilk toz boyutları ve dağılımları gibi diğer mikroyapısal özelliklere de bağlı olduğu sonucuna varmışlardır. Ayrıca Sukino vd. (2011) tarafından elde edilen sonuçlar, süzülme eşiğinin ilk toz boyutlarına göre değişebileceğini doğrulamaktadır. Bahsi geçen çalışmada seçilen toz boyutları için hacimce %20 Ni içeriğinde bile kabul edilebilir bir elektrik iletkenlik

ve süzülmüş bir Ni ağı elde edilebileceği bulunmuştur. Bu sonuçlar ışığında G50-30:70 durumu hacimce %15 Ni içeriği ile süzülme eşiğinin altında kalmakta ve en düşük elektrokimyasal performansı sergilemesi kaçınılmaz görünmektedir. Sonuç olarak, bu çalışmada elde edilen sonuçların literatürdeki ilgili çalışmalarla uyumlu olduğu ve bu çalışmada önerilen yöntemi bir kez daha doğruladığı görülmüştür.

BÖLÜM III

SAYISAL ÇALIŞMALAR: REDOKS SÜRECİNİN MODELLENMESİ

3.1 Giriş

Nikel, düşük maliyeti, çok iyi elektronik iletkenliği ve hidrojen oksidasyonu için mükemmel katalitik aktiviteye sahip olması nedeniyle KOYP anotlarında en yaygın kullanılan katalizör malzemesidir (Timurkutluk ve Mat, 2014). Diğer taraftan KOYP anotlarının üretiminde nikel doğrudan kullanılamamakta ve nikelin oda koşullarında oksit formda (NiO) bulunması nedeniyle üretim sürecinde NiO tozları kullanılmaktadır. Bu NiO fazlarının katalizör görevini yerine getirebilmesi için hücre çalışması öncesinde hidrojen ile metalik Ni fazına indirgenmesi gerekir. Çalışma şartlarında sürekli yakıt ile temasta olan Ni fazı aksi bir durum oluşmadığı sürece Ni formunda kalıp işlevini yerine getirecektir. Öte yandan, sızdırmazlık sorunları, yakıt beslemesinin kesilmesi veya sistemin kapanması nedeniyle özellikle yüksek sıcaklıklarda oksijen ile temas eden metalik nikel hızlı bir şekilde oksitlenmekte ve tekrar ilk oksit formuna dönüşmektedir. Sistem tekrar çalıştırılmak istendiğinde yeniden indirgeme işlemi yapılması gerekecektir. Bu indirgeme-oksidasyon işlemi redoks olarak adlandırılmaktadır. Nikel tanelerinin nikel oksite dönüşmesi sırasında yaklaşık % 70'lik (Sarantaridis ve Atkinson, 2007; Toros, 2016) bir hacimsel genişleme meydana gelmektedir. Diğer yandan NiO tekrar Ni fazına dönüştüğünde yaklaşık % 40 (Faes vd., 2012; Timurkutluk ve Mat, 2014; Toros, 2016) hacimsel küçülme meydana gelmektedir. Redoks döngüsü sırasında meydana gelen bu hacimsel değişikliklerin sebep olduğu mekanik gerilmeler, anot mikroyapısında mikro çatlak oluşumuna neden olabilmekte ve elektrokimyasal olarak aktif bölgelerin azalması sonucu hücre performansının düşmesine neden olabilmektedir. Dahası redoks, anotta/hücrede makro ölçekli mekanik hasarlara yol açabilmekte ve hücreyi/stağı devre dışı bırakabilmektedir. Bununla birlikte, anot mikroyapısı redoks döngüsü sırasında meydana gelen hacimsel değişiklikleri tolere edebilecek şekilde tasarlanırsa, hasarlar bir dereceye kadar azaltılabilir. Bu da mikro ölçekli analizin önemini göstermektedir. Hücre elektrokimyasal performansı esas olarak elektrotta bulunan fazların (yani katalizör, elektrolit ve gözenek) hacim oranı, partikül boyutu ve partikül boyutu dağılımı gibi mikroyapısal özellikleri ile kontrol edilebilmektedir. Fakat bu özelliklere, özellikle Ni temelli KOYP anotlarında ayrıca yüksek redoks kararlılığı göz önünde bulundurularak

karar verilmelidir. Örneğin, anodun gözenekliliği performans açısından yakıt gazının taşınması ve aktif TPB'lerin sayısı için önemli olsa da, aynı zamanda ayarlanmış bir gözenekliliğe sahip anot yapısı, redoks döngüleri sırasında bir dereceye kadar Ni-NiO/NiO-Ni faz dönüşümlerinden kaynaklanan gerilmeleri minimize edebilir. Bu açıdan anot gözenekliliği, dolayısıyla anot faz bileşimi, hücrenin elektrokimyasal performansı açısından önemli olduğu kadar redoks toleransı açısından da önemlidir.

3.2 Literatür Özeti

Literatürde deneysel yöntemlerin yardımıyla redoks sürecinin Ni temelli anot 3B mikroyapıları üzerindeki etkilerini tartışan birkaç çalışma bulunmaktadır. Sumi vd. (2010) redoks döngüsünün Ni-YSZ anot mikroyapısı üzerindeki etkisini FIB-SEM kullanımı ile deneysel olarak araştırmıştır. Bir dizi redoks döngüsüne tabi tutulan anotların mikroyapıları 3B olarak oluşturulmuş ve TPB ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Redoks öncesi 2,49 $\mu m/\mu m^3$ olarak ölçülen TPB yoğunluğu, birinci ve dördüncü redoks döngüsü sonrasında sırasıyla 2,39 $\mu m/\mu m^3$ ve 2,11 $\mu m/\mu m^3$ olarak ölçülmüştür. Ayrıca redoks çevriminden sonra Ni-YSZ anodunda büyük çatlakların meydana geldiği ve bunun anodun omik direncinde artışa neden olduğu bildirilmiştir. Pecho vd. (2015), ince ve kaba tozlarla üretilen Ni-YSZ anotlarının FIB-SEM ile 3B mikroyapılarını redoks döngüsünden önce ve sonra elde etmiş ve bozunma mekanizmasının güçlü bir şekilde ilk mikroyapıya bağlı olduğu sonucuna varmıştır. İnce mikro yapılarda, TPB kaybının Ni kabalaşmasından kaynaklandığı, kaba mikro yapılarda ise aktif TPB'nin azalmasının esas olarak YSZ ağındaki süzülme kaybından kaynaklandığı rapor edilmiştir. Kaba anot için, süzülen YSZ bağlantısının tamamen kaybı ve buna bağlı aktif TPB yoğunluğunun %93 oranında azaldığı rapor edilmiştir. Benzer şekilde Song vd. (2018), redoks döngülerinin bir fonksiyonu olarak Ni-YSZ anodundaki TPB yoğunluğunun değişimini incelemiştir. Anottaki aktif TPB yoğunluğunun, redoks döngülerinden sonra 4,63 $\mu m/\mu m^3$'ten 1,06 $\mu m/\mu m^3$'e düştüğü tespit edilmiştir. Bu önemli azalmanın, özellikle oksidasyon sırasında Ni genleşmesi nedeniyle YSZ ağının tane sınırları boyunca parçalanmasının bir sonucu olduğu belirtilmiştir. Ayrıca, redoksun Ni veya YSZ'deki kırıklar ve Ni birleşmeleri ile anot mikroyapısında geri dönüşü olmayan mekanik hasarlara neden olduğu bildirilmiştir. Başka bir çalışmada, Ni-YSZ anotları redoks ve termal döngülere tabi tutulmuş ve anodun mikroyapısal değişiklikleri FIB-SEM ile tespit edilmiştir (Kubota vd., 2015). Aktif TPB uzunluğunun termal-redoks döngülerinden sonra azaldığı ve TPB uzunluğundaki

azalmanın Ni partiküllerinin aglomerasyonundan kaynaklandığı da rapor edilmiştir. Bahsi geçen çalışmalar redoksun mikroyapı üzerine etkilerini FIB-SEM tekniği kullanarak incelemiştir. FIB-SEM tekniği örnekleri yok ederek 2 boyutlu kesitsel görüntüler almaya dayandığından, redoks döngüsü gibi mikroyapısal evrimin meydana geldiği bir olgunun bu yöntemle "in-situ" analizi mümkün değildir. Öte yandan, nXCT yöntemi ile 3 boyutlu mikroyapılar tahribatsız bir şekilde oluşturulabilmektedir. Bu sayede aynı başlangıç mikroyapısı üzerinde "ex-situ" ve "in-situ" analizler yapılabilmekte ve ilgili mikroyapıların işlem öncesi ve sonrasında karşılaştırılmasına olanak sağlamaktadır. Son yıllarda, literatürde KOYP anot mikroyapılarının nXCT yöntemi kullanımı ile oluşturulduğu ve TPB ölçümlerinin gerçekleştirildiği birçok çalışma yayınlanmıştır (Guan vd., 2011; Chen-Wiegart vd., 2012; Lay-Grindler vd., 2014; Kennouche vd., 2016; Bailey vd., 2017; Heenan vd., 2017; Moussaoui vd., 2018). Fakat, X-ışını teknikleri kullanılarak Ni-NiO-Ni dönüşüm mekanizması ve dolayısıyla redoks hakkında çok sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu bağlamda, Kiss vd. (2013) tarafından X-ışını tomografisi kullanılarak nikel partikül oksidasyonunun "in-situ" çalışması ilk kez gerçekleştirilmiştir. Shearing vd. (2012) ise X-ışını tomografisi kullanılarak Ni-YSZ KOYP elektrot mikroyapıları üzerinde ilk "ex-situ" oksidasyon deneyini gerçekleştirmiştir. Ancak bu iki çalışmada da sadece Ni oksidasyonunun etkisi incelenmiştir. Alternatif olarak, De Angelis vd. (2017), Ni-YSZ KOYP anotlarının redoks davranışını incelemek için ilk ptikografik nXCT uygulamasını gerçekleştirmiştir. Çalışma aynı zamanda, aynı mikroyapının analiz edildiği bir "ex-situ" redoks döngüsü deneyini içeren ilk çalışmadır. Ni-NiO dönüşümünden kaynaklanan hacimsel genişlemenin yerel bir gerilme yoğunlaştırıcı görevi gördüğü ve redoksun YSZ yapısında ciddi kırılmalara/çatlaklara neden olduğu rapor edilmiştir.

Bahsi geçen bu deneysel yöntemler, gerçek anot mikroyapılarının yeniden yapılandırılması ve analizinde önemli bir yere sahiptir. Öte yandan, son yıllarda sayısal olarak sentetik mikroyapı üretimi deneysel yöntemlere alternatif olarak kullanılmaktadır. Deneysel yöntemlerle karşılaştırıldığında, fazların hacimsel oranları ve parçacık boyutları gibi farklı mikroyapısal özelliklere sahip mikroyapıların üretilmesi, nispeten kolay ve uygun maliyetlidir. Buda sayısal optimizasyon çalışmalarına olanak tanımaktadır. Yinede redoks işleminin KOYP anot mikroyapıları üzerindeki etkilerine ilişkin çok az sayıda sayısal çalışma bulunmaktadır. Bunlar arasında, Toros (2016), sentetik olarak oluşturulmuş 3B mikroyapıları kullanarak Ni-8YSZ (%8 mol itriya ile stabilize edilmiş

zirkonya) KOYP anot fonksiyonel tabakasındaki nikelin oksidasyon özelliklerini araştırmıştır. Geliştirilen model ile çeşitli oksidasyon sıcaklıklarının ve maruz kalma sürelerinin anot mikroyapısı içindeki gerilmeler üzerindeki etkileri incelenmiştir. Oksitlenme hızının sıcaklıkla arttığı ve oksitlenmiş fazların miktarının maruz kalma süresi ile artan bir eğilim gösterdiği bulunmuştur. Ayrıca nikelden nikel oksite dönüşüm sırasındaki gerilme seviyesinin hacimsel genleşme sonucunda arttığı ve elde edilen gerilme değerlerinin malzemelerin kırılma mukavemetinden daha yüksek olduğu rapor edilmiştir. Abdeljawad vd. (2012) ve Abdeljawad ve Haataja (2013), nikel oksidasyonu sonucu Ni-3YSZ (%3 mol itriya stabilize zirkonya) anot mikroyapısındaki mekanik deformasyon davranışını ve iç gerilimlerin gelişimini ölçebilen bir süreklilik modeli önermiştir. Abdeljawad vd. (2012), yaptığı çalışma ile X-ışını nanotomografisi kullanarak hacimce % 24,2 Ni, % 45,5 YSZ ve % 30,3 gözenek fazlarından oluşan 3B anot mikroyapısı elde etmiş ve nikel oksidasyonundan kaynaklanan gerilmelerin gelişimini bu mikroyapı üzerinde sayısal olarak incelemiştir. Abdeljawad ve Haataja (2013) ise 3B anot mikroyapısını rastgele sıkı paketleme modeli ile oluşturmuş ve Ni partikül boyutunun redoks davranışı üzerindeki etkisini incelemiştir. Bu çalışmada da hacimce %30 Ni, %45 YSZ ve %25 gözenek fazlarından oluşan sabit bir anot kompozisyonu için analizler gerçekleştirilmiştir. Bahsi geçen her iki çalışmada da sadece 3YSZ yapısındaki hasar ve hasar birikimi incelenirken Ni/NiO fazları için hasar analizi gerçekleştirilmemiştir. Literatürdeki bu mikro ölçekli redoks analizlerinin yanı sıra makro ölçekte redoks sürecini inceleyen çalışmalar da mevcuttur (Laurencin vd., 2008; Faes vd., 2009; Clague vd., 2012; Wang vd., 2017; Wang vd., 2020). Makro ölçekli modelleme çalışmalarında anot homojen bir malzeme olarak kabul edilir. Yapısal ve termo-fiziksel özellikler de bu varsayıma göre seçilir. Ancak gerçekte anot, farklı parçacık boyutlarına ve/veya parçacık boyutu dağılımlarına sahip gözenek, iyonik iletken ve elektronik iletken fazlarından oluşan heterojen bir malzemedir. Bu nedenle, anot mikroyapısının mikro ölçekli analiziyle anot daha hassas bir şekilde simüle edilebilir ve anot katmanında üretilen gerçek gerilimlerin yanı sıra anot elektrokimyasal performansının doğru bir şekilde analizi mümkün olabilir. Bu nedenle, bu tez çalışmasında mikro ölçekli KOYP anot modellemesi yapılmıştır. Bu kapsamda, literatürdeki mikro ölçekli modellemelerden (Abdeljawad vd., 2012; Abdeljawad ve Haataja, 2013; Toros, 2016) farklı olarak bu çalışmada;

- Sadece oksidasyon adımı değil, hacimsel genleşme ve hacimsel küçülme değerleri dikkate alınarak hem oksidasyon hem de indirgeme adımları modellenmiştir
- İndirgeme modeli, redoks işleminin tam olarak gerçekleşmesi için oksidasyon adımından sonra mikroyapı üzerine kurulmuştur
- Anot mikroyapısında oluşan redoks sebepli gerilmeleri biriken artık gerilme olarak tanımlamak yerine kırılma gerilmesi değerini aşmış elemanların kırılması/silinmesi modele tanımlanmıştır
- Kırılma gerilmesi değerini aşmış elemanların silinmesi ve mekanik olarak hasar görmüş elemanların sayısının belirlenmesi sayesinde redoks toleransı ile ilişkilendirilebilecek bir metrik elde edilmiştir
- Sabit hacim oranlarına sahip bir anot mikroyapısına odaklanmak yerine, farklı anot kompozisyonu ve gözenekliliğin redoks toleransı üzerindeki etkileri ele alınmıştır.

3.3 Redoks Sürecinin Modellenmesi

Önerilen model, Ni temelli anodun oksidasyonu ve indirgenmesi sırasındaki hacim değişiminin mikroyapıda yol açabileceği mekanik hasarın analiz edilmesini amaçlamaktadır. Bu kapsamda literatürde mevcut olan mikro modellerde redoksun olası etkileri stres birikmeleri olarak tanımlanmakta ve elde edilen yüksek gerilme değerleri biriken gerilme olarak yorumlanmaktadır. Bu birikmiş gerilmelerin mikroyapı üzerindeki etkileri ise mevcut modellerle açıklığa kavuşturulamamaktadır. Bu yüzden redoks toleransı ile ilişkilendirilen bir veri olmadığı için farklı anot kompozisyonları için optimizasyon çalışmaları da gerçekleştirilememektedir. Bu motivasyonla sonlu elemanlar analizi programlarından biri olan ve eleman silme özelliği barındıran LS-DYNA yazılımı bu amaç için kullanılmıştır. Bu kapsamda, oksidasyon ve indirgeme sırasında mikroyapıda bulunan bir eleman üzerinde oluşan gerilme, malzeme limitini aştığında ilgili eleman silinmekte ve silinen elemana ait bilgiler elde edilebilmektedir. Böylece mekanik hasara uğramış eleman sayısı (yani silinen eleman sayısı) bilgisi sayesinde redoks toleransı ile ilişkinin kurulabileceği bir metrik elde edilmiştir. Ayrıca literatürdeki redoks mikro modelleri incelendiğinde sadece oksidasyon aşamasının dikkate alındığı ve indirgeme aşamasının modellenmediği dikkat çekmektedir. Bu noktada da LS-DYNA programı gerçekleştirilen analizin sonuçlarını içeren ".dynain" dosyası üretmekte ve

önceki deformasyon ve gerilme durum bilgisine sahip mikroyapılar üzerine yeni bir analiz kurulmasına olanak sağlamaktadır. Bu sayede aynı mikroyapı üzerinde oksidasyon analizinden hemen sonra indirgeme analizi yapılabilmektedir.

Daha önce bahsedildiği gibi redoks döngüsü sırasında anot mikro yapısında önemli hacimsel değişiklikler meydana gelmekte ve bu hacimsel değişmeler sonucu oluşan gerilmeler mikro yapıda kırıklar meydana getirmektedir. Bu nedenle Ni/NiO için literatürde belirtilen hacimsel genleşme (+%70) ve hacimsel küçülme (-%40) oranları çalışmada termal yükleme koşulları ile tanımlanmıştır. Malzemelerde belirtilen oranlarda genleşme ve büzülme ile elde edilebilen ısıl genleşme katsayısı sıcaklığa bağlı olarak tanımlanmış ve daha sonra belirtilen sınırlar içinde genleşmesi veya büzülmesi için ısı yüklemesine tabi tutulmuştur. Literatürde iyi bilindiği gibi lineer termal genleşme gösteren malzemelerde hacimsel genleşme katsayısı (α_V), tek yöndeki genleşmenin (α_L) üçüncü kuvveti olarak tanımlanır. Basit bir küp geometrisi için bu ilişki, V ve L'nin sırasıyla hacim ve uzunluk olduğu Denklem (3.1)'de verilmiştir.

$$V + \Delta V = (L + \Delta L)^3 \tag{3.1}$$

burada ΔV hacim değişimini, ΔL ise doğrusal genişlemeyi temsil etmektedir. Gerekli sadeleştirme ve düzenlemelerden sonra ısıl genleşme katsayıları arasındaki ilişki Denklem (3.2)'deki gibi elde edilir.

$$\alpha_V = 3\alpha_L \tag{3.2}$$

Verilen bir sıcaklık rejimine göre elastoplastik malzemeler için gerilme tanımı Denklem (3.3)'te verilmiştir.

$$\sigma_{ij}^{\nabla} = C_{ijkl}\,(\dot{\varepsilon}_{kl} - \dot{\varepsilon}_{kl}^{T}) + \dot{\theta}_{ij}\,dT \tag{3.3}$$

burada $\dot{\theta}_{ij}$ sıcaklığın bir fonksiyonu olarak aşağıdaki gibi tanımlanan ek gerilme durumudur:

$$\dot{\theta}_{ij} = \frac{dC_{ijkl}}{dT}\, C_{klmn}^{-1}\, \dot{\sigma}_{mn} \tag{3.4}$$

C_{ijkl} elastik yapı matrisi olup Denklem (3.5)'de verilmiştir. Burada ν ve E sırasıyla malzemelerin Poison oranı ve Elastisite modülünü ifade etmektedir.

$$C_{ijkl}=\frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)}\begin{bmatrix} 1-\nu & \nu & \nu & 0 & 0 & 0 \\ \nu & 1-\nu & \nu & 0 & 0 & 0 \\ \nu & \nu & 1-\nu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1-2\nu}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1-2\nu}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1-2\nu}{2} \end{bmatrix} \tag{3.5}$$

Tüm yönler için sıcaklığa bağlı birim şekil değişimi (BŞD) Denklem (3.6)'da tanımlanmıştır. Denklemde, α_L lineer termal genleşme katsayısını, $\dot{T}$ sıcaklığı ve δ_{ij} ise deformasyonu temsil etmektedir.

$$\dot{\varepsilon}_{kl}^{T} = \alpha_L \dot{T} \delta_{ij} \tag{3.6}$$

Tanımlanan hacimsel değişimler malzemelerin akma gerilmesi değerini aşarsa, elastisite denklemleri artık geçerli olmadığı için plastisite denklemlerinin çözülmesi gerekir. Çok eksenli yükleme koşulları için, izotropik akma fonksiyonlarından elde edilen gerilim değerini aşıp aşmadıklarını kontrol etmek için her yineleme için elastik gerilimler yeniden hesaplanır. Denklem (3.7), çok eksenli gerilim durumu için ilgili formülasyonu verir.

$$\emptyset = \frac{1}{2} S_{ij}\, S_{ij} - \frac{\sigma_y(T)^2}{3} \tag{3.7}$$

Burada S_{ij} deviatorik gerilme tensörüdür. Hesaplanan gerilme değerleri malzemenin akma mukavemetini aşarsa, sıcaklık ve birim şekil değişiminden kaynaklanan gerilmeler Denklem (3.8) üzerinden hesaplanabilir veya gerilme-birim şekil değişimi değerleri biliniyorsa simülasyonlarda tablo olarak tanımlanabilir. Bu eğrilere pekleşme eğrileri de denmektedir.

$$\sigma_y(T) = \sigma_o(T) + E_p(T)\, \varepsilon_{eff}^{p} \tag{3.8}$$

Yukarıdaki denklemde, σ_o başlangıç akma gerilmesi, ε_{eff}^{p} etkin plastik BŞD ve E_p plastik pekleşme modülünü göstermektedir. Bu formülasyonlar, mikroyapıdaki her malzeme için kullanılmıştır. Analiz için malzeme özelliklerinin doğru tanımlanması büyük önem taşıdığından literatürde mevcut olan veriler kullanılmıştır. Çizelge 3.1'de sayısal modelde tanımlanan termo-mekanik özellikler listelenmiştir. Ayrıca, YSZ için elastik deformasyon verileri (Kim vd., 2018) kullanılmışken NiO için plastik deformasyon eğrileri (Evans vd., 1972) tanımlanmıştır.

Çizelge 3.1. 800 °C çalışma sıcaklığı için modelde kullanılan malzeme özellikleri

Özellikler	YSZ	NiO
Elastisite modülü [GPa]	157 (Atkinson ve Selcuk, 2000; Pihlatie vd., 2010)	174,7 (Menzies ve Strafford, 1967; Pihlatie vd., 2010)
Poisson oranı	0,313 (Atkinson ve Selcuk, 2000)	0,3 (Pihlatie vd., 2010)
Yoğunluk [kg/m^3]	5900 (Prakash vd., 2014)	6670 (Prakash vd., 2014)
Kırılma mukavemeti [MPa]	300 (Kim vd., 2018)	395 (Evans vd., 1972)
Termal iletkenlik [W/m·K]	2 (Radovic vd., 2009)	27 (Touloukian, 1966)
Özgül ısı [J/kg·K]	630 (Radovic vd., 2009)	740 (Touloukian, 1966)

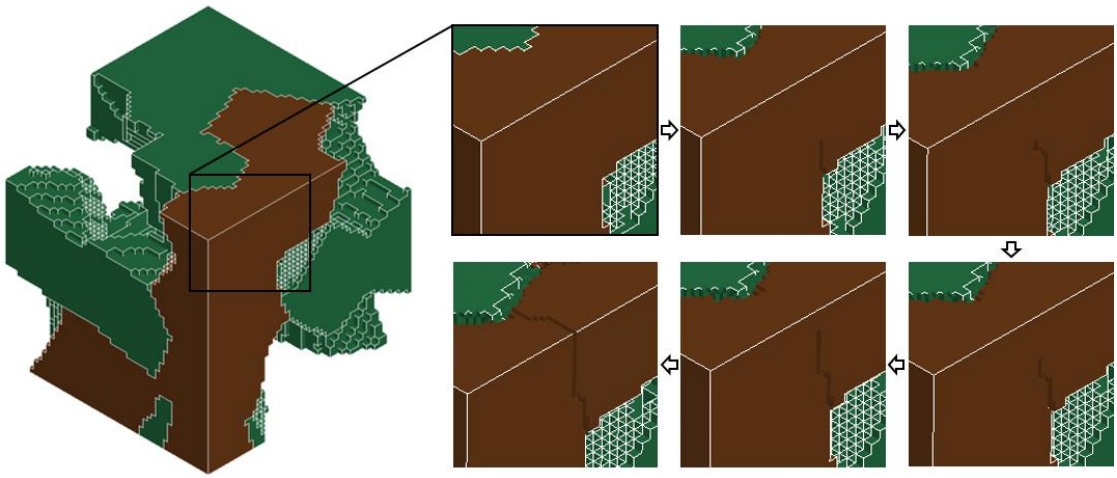
Sentetik olarak üretilen kübik mikroyapılara sınır koşulları olarak 3 bitişik yüzey için simetrik düzlem tanımlaması yapılmış ve zıt yüzeyler serbest olarak tanımlanmıştır. Simülasyonlarda bir diğer önemli husus da malzemelerin taneleri arasındaki temas özellikleridir. Burada temas halinde olan her bir NiO ve YSZ arasına temas özellikleri tanımlanmıştır. Ayrıca her bir taneye kırıldıktan sonra birbirini karşılama özelliği tanımlanmış ve bu sayede kırılmadan sonra dahi tanelerin birbiriyle temas ederek hareket etmesi mümkün kılınmıştır.

Analizi gerçekleştirilen her bir anot mikroyapısı için redoks toleransı, verilen koşullarda seramik formda olan NiO ve YSZ'nin tanımlanan kırılma mukavemeti dikkate alınarak değerlendirmiş ve Denklem (3.9)'da verilen eşitlik ile ilişkilendirilmiştir.

$$\text{Kırılma oranı} = \frac{\text{silinen eleman sayısı}}{\text{mikroyapıdaki toplam eleman sayısı}} \tag{3.9}$$

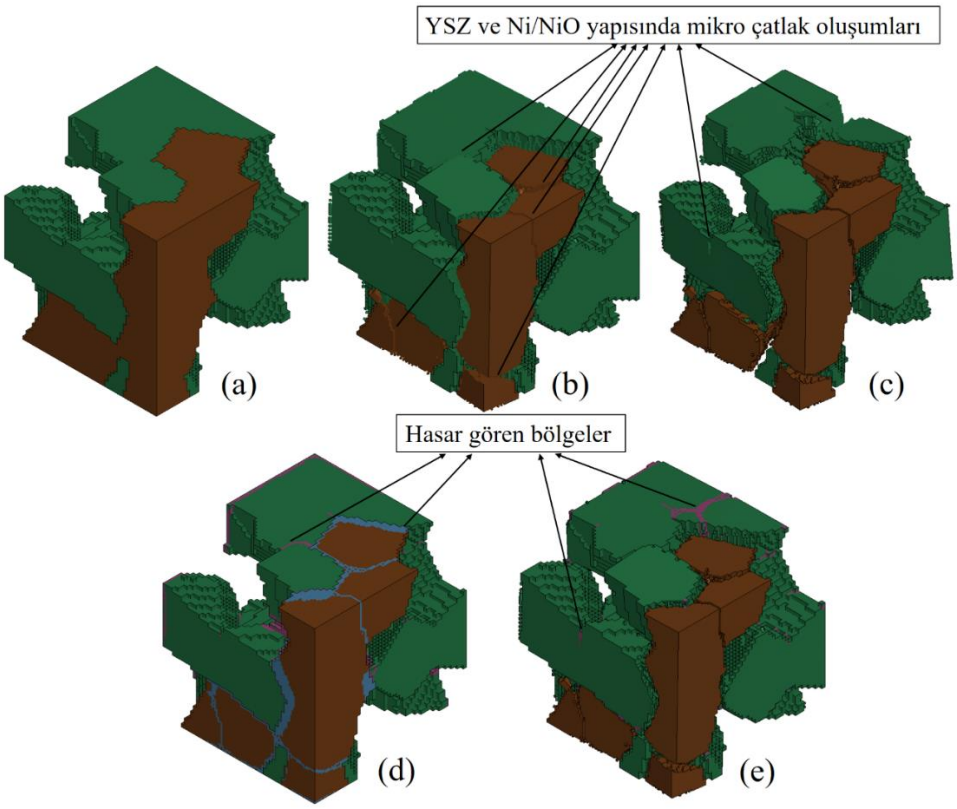
3.4 Optimizasyon ve Sonuçlar

Redoks toleransı açısından optimum anot kompozisyonunun belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilecek olan optimizasyon çalışması öncesinde çatlak yayılmasını araştırmak için 1 µm x 1 µm x 1 µm boyutunda basit bir anot mikroyapısı oluşturulmuştur. Şekil 3.1 bu örnek anot mikroyapısında oksidasyon aşaması sırasında YSZ fazında meydana gelen çatlak yayılmasını göstermektedir. Nikelin oksidasyonu nedeniyle NiO-YSZ anot mikroyapısında gelişen mekanik gerilmeler sonucunda YSZ yapısındaki kırılmanın aniden meydana gelmediği görülmektedir. Gerilme değeri arttıkça, yayılma çizgileri boyunca, tamamen kırılana kadar mikro çatlak yayılımının devam ettiği görülmüştür. Stres birikimi kırılmaya kadar devam ederken, beklendiği gibi kırılma sonrası stres salınımı meydana gelmiştir.



Şekil 3.1. Örnek bir anot mikroyapısı için oksidasyon sırasında YSZ'de çatlak yayılması (yeşil: NiO ve kahverengi: YSZ)

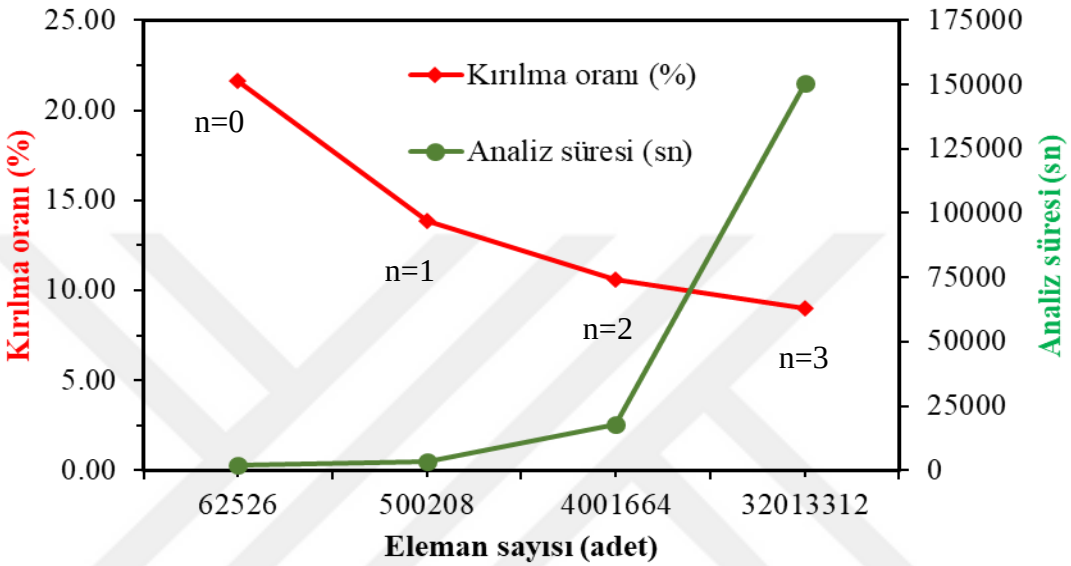
Şekil 3.2'de ise aynı yapının oksidasyon ve indirgeme sonrası son mikroyapı görünümleri verilmiştir. Hem NiO hem de YSZ fazında kırılmaların sadece oksidasyondan sonra değil, indirgeme sonrasında da meydana geldiği görülmektedir. Ancak oksidasyon sonrası YSZ fazlarında meydana gelen mikro çatlaklar NiO fazlarına göre çok daha baskındır. YSZ'nin kırılma mukavemeti nispeten daha düşük olduğu için bu davranış makul bulunmuştur. Bu mikro çatlaklar, Şekil 3.2(d) ve Şekil 3.2(e)'de silinmiş elemanlar olarak açıkça görülebilir.



Şekil 3.2. Redoks öncesi örnek bir sentetik mikroyapı (a), oksidasyon (b) ve indirgeme aşaması (c) sonrası mikro çatlak oluşumları ve oksidasyon (d) ve indirgeme (e) sonrasında yapıda meydana gelen mekanik olarak hasar görmüş bölgeler

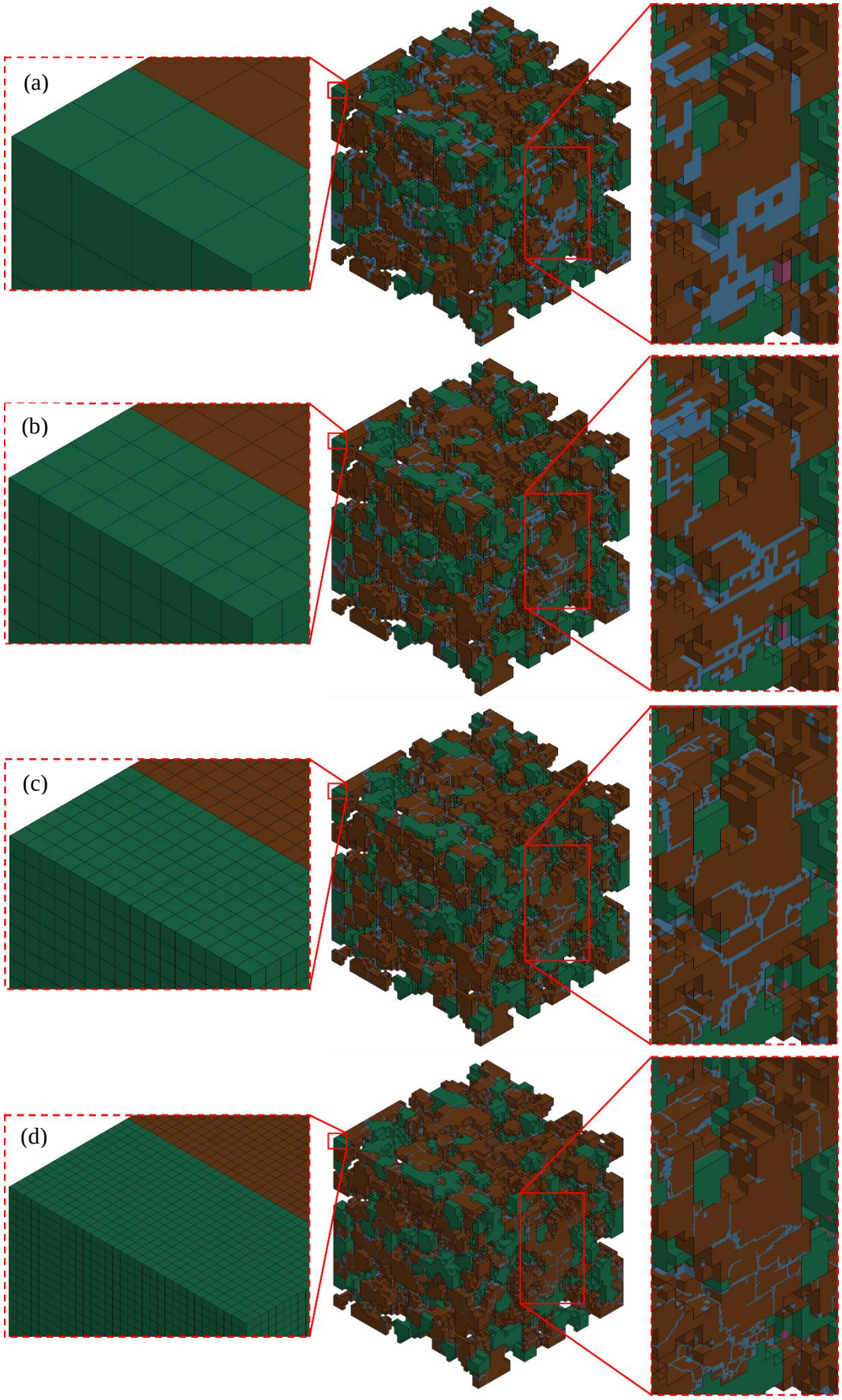
Simülasyonlarda voksel tipi elemanlar kullanıldığından, her elemanın kendi kübik yapısını koruyabilmesi için ilgilenilen hacimdeki elemanlar 8^n'e (n pozitif bir tam sayı) bölünerek mesh yoğunlukları arttırılabilmektedir. Bu nedenle, NiO-YSZ anotlarındaki hacim oranlarının redoks toleransı üzerindeki etkileri üzerine parametrik çalışmaya başlamadan önce, aynı mikro yapıdaki her bir elemanın 8, 64 ve 512'ye bölünmesiyle elde edilen mikro yapılar üzerinde bir mesh bağımsızlık analizi yapılmıştır. Kullanılan mevcut bilgisayar kapasitesi nedeniyle elemanların bölünmesinde daha fazla artış elde edilememiştir. Elde edilen sonuçlar, tüm mikro yapıdaki silinen elemanların sayısının toplam elemanların sayısına oranı olarak tanımlanan kırılma oranının bir fonksiyonu olarak Şekil 3.3'te verilmiştir. Şekilden de görülebileceği üzere mesh sayısı, her bir elemanının 64'e (8^2) bölündüğü duruma kadar hesaplanan kırılma oranı üzerinde ciddi bir etkiye sahiptir. Mesh sayısındaki daha fazla artış, hesaplama süresinde önemli bir artışa neden olurken, hesaplanan kırılma oranı üzerindeki etkisi azalmaktadır. Bu nedenle, analiz süresi ve kırılma oranı verileri birlikte değerlendirildiğinde, redoks analizlerinde her elemanın 64'e bölünmesine karar verilmiştir. Ek olarak Şekil 3.4 mesh bağımsızlığı analizlerinde kullanılan mikroyapı için artan mesh (eleman) sayısının çatlak oluşum

görünümleri üzerindeki etkisini göstermektedir. Şekilden anlaşılacağı gibi eleman sayısı ne kadar arttırılırsa kırılma bölgeleri o kadar ince bir görünüm sergilemekte ve sayısal olarak daha düşük kırılma oranları elde edilebilmektedir. Diğer taraftan kullanılan mesh sayısı ilgilenilen durumları kendi içerisinde değerlendirmede ve Ni:YSZ anot hacim oranlarının redoks toleransı üzerindeki genel davranışı üzerinde etkili olmayıp sadece kırılma oranlarının sayısal olarak daha düşük değerde tespit edilmesini sağlamaktadır.



Şekil 3.3. Mesh bağımsızlığı analizinin sonuçları

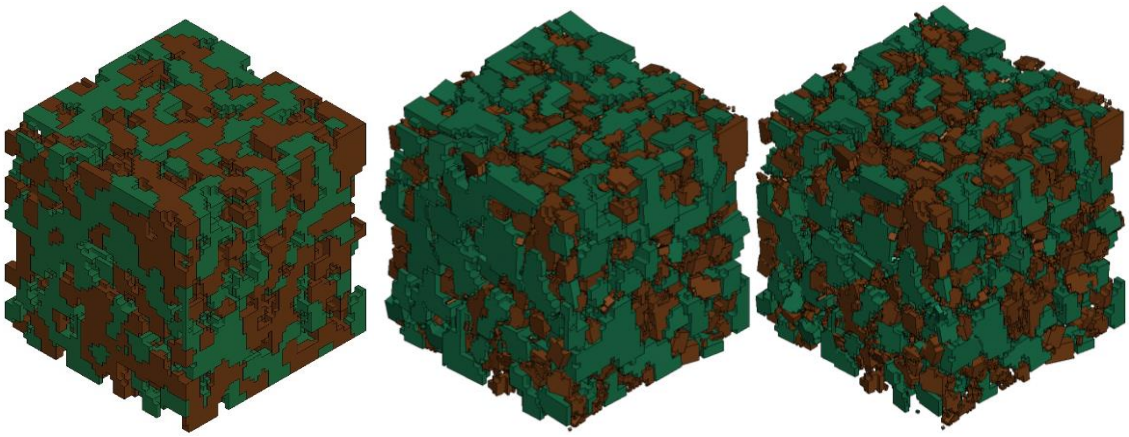
Redoks analizleri, Bölüm 2'de performans analizleri yapılmış olan mikroyapılar üzerinde gerçekleştirildiğinden bu bölümde incelenen durumlar için ayrı bir çizelge verilmemiş olup, mikroyapı özellikleri Çizelge 2.9'da verildiği gibidir. Elde edilen redoks analiz sonuçları ise Çizelge 3.2'de özetlenmiştir. Belirli bir faz hacim oranı için anot performansının redoks toleransı ile karşılaştırılabilmesi amacıyla ölçülen TPB yoğunlukları da tabloda verilmiştir. Çizelgeden, C5'in en düşük redoks kararlılığını gösterdiği ve en düşük kırılma oranının dolayısıyla redoks toleransı en yüksek olan durumun ise C11'de elde edildiği görülmektedir. Bu durumlar için başlangıç mikroyapıları, oksidasyon ve indirgeme sonrası mikroyapı görünümleri ve mikroyapıdaki mekanik olarak hasar görmüş bölgelere ek olarak oksidasyon ve indirgeme sonrası gerilme dağılımları sırasıyla Şekil 3.5 ve Şekil 3.6'da verilmiştir (diğer tüm durumlara ait benzer şekiller ise EKLER bölümünde EK-N – EK-Z aralığında sunulmuştur). Ayrıca Ni:YSZ katı hacim oranlarının oksidasyon, indirgeme ve redoks sonrası farklı anot gözeneklilikleri için hesaplanan kırılma oranına etkisi sırasıyla Şekil 3.7, 3.8 ve 3.9'da verilmiştir.



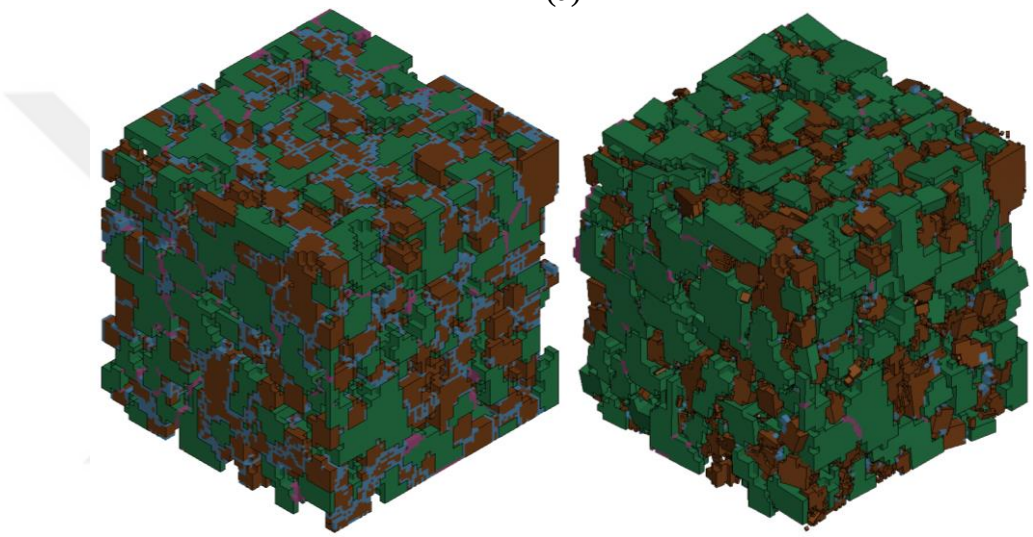
Şekil 3.4. Mesh bağımsızlığı analizlerinde kullanılan C11 durumuna ait mikroyapı için farklı eleman sayılarında hasara uğramış bölgelerin görünümleri n=0 (a) - n=3 (d)

Çizelge 3.2. İncelenen durumlar için ölçülen TPB değerleri ve redoks toleransları

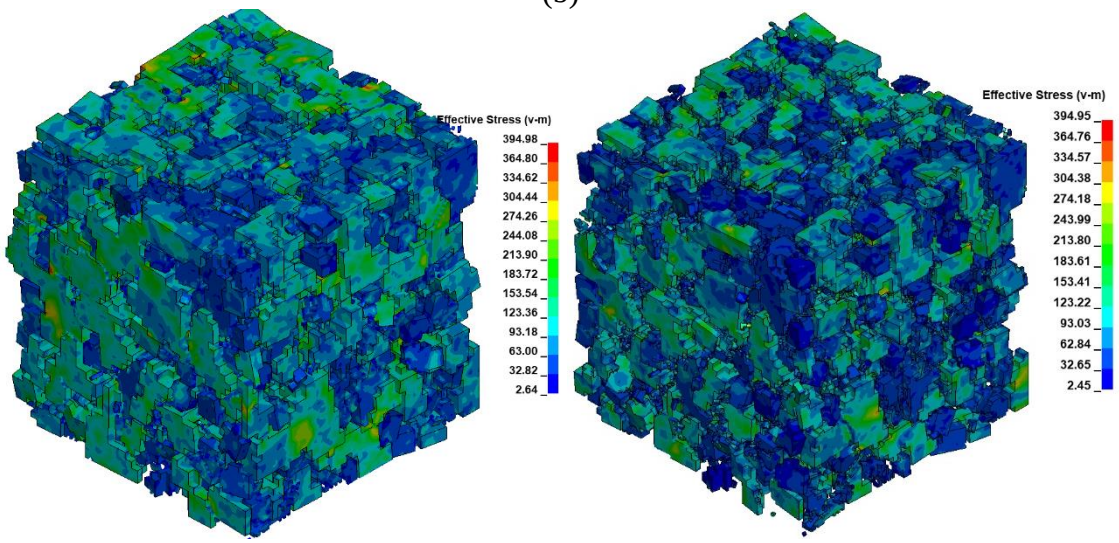
Durum	TPB yoğunluğu (µm/µm³)		Kırılma oranı (%)								
			Oksidasyon sonrası			İndirgeme sonrası			Redoks sonrası		
	Aktif	Toplam	YSZ	NiO	Toplam	YSZ	NiO	Toplam	YSZ	NiO	Toplam
C1 (G30-30:70)	6,21	8,24	15,39	0,79	16,18	1,66	0,43	2,09	16,50	1,08	17,58
C2 (G30-35:65)	7,66	8,88	16,00	1,11	17,11	1,75	0,52	2,28	17,14	1,45	18,59
C3 (G30-40:60)	8,46	9,36	16,29	1,54	17,83	1,83	0,56	2,40	17,46	1,90	19,35
C4 (G30-45:55)	9,14	9,93	15,99	2,39	18,38	1,51	0,96	2,47	16,94	2,99	19,92
C5 (G30-50:50)	9,53	10,24	15,49	3,14	18,63	1,45	1,12	2,56	16,39	3,83	20,22
C6 (G40-30:70)	4,59	8,11	13,30	0,51	13,81	0,97	0,28	1,25	14,00	0,71	14,71
C7 (G40-35:65)	6,75	8,71	13,74	0,76	14,50	1,15	0,35	1,50	14,55	1,01	15,56
C8 (G40-40:60)	7,83	9,22	13,82	1,29	15,11	1,32	0,55	1,87	14,73	1,67	16,40
C9 (G40-45:55)	8,61	9,59	13,52	1,79	15,31	1,43	0,62	2,10	14,50	2,22	16,75
C10 (G40-50:50)	8,91	9,8	13,50	2,03	15,53	1,26	0,81	2,07	14,36	2,58	16,94
C11 (G50-30:70)	1,84	7,01	10,27	0,33	10,60	0,54	0,19	0,73	10,69	0,48	11,18
C12 (G50-35:65)	2,97	7,55	10,59	0,52	11,10	0,68	0,30	0,99	11,11	0,75	11,86
C13 (G50-40:60)	5,47	7,97	10,74	1,02	11,76	0,70	0,35	1,05	11,27	1,29	12,55
C14 (G50-45:55)	6,70	8,25	10,82	1,30	12,12	0,87	0,52	1,39	11,47	1,70	13,17
C15 (G50-50:50)	6,97	8,31	10,53	1,69	12,22	0,87	0,63	1,49	11,18	2,16	13,34



(a)

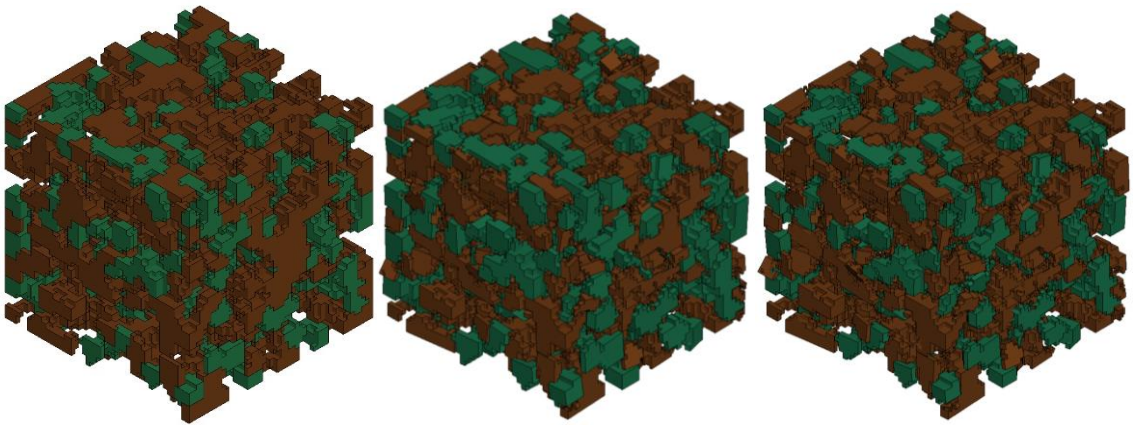


(b)

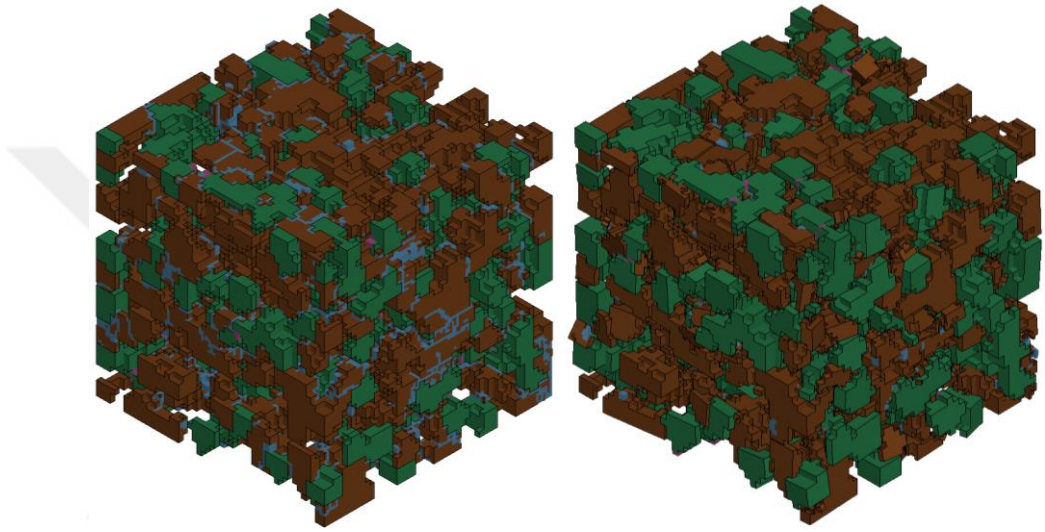


(c)

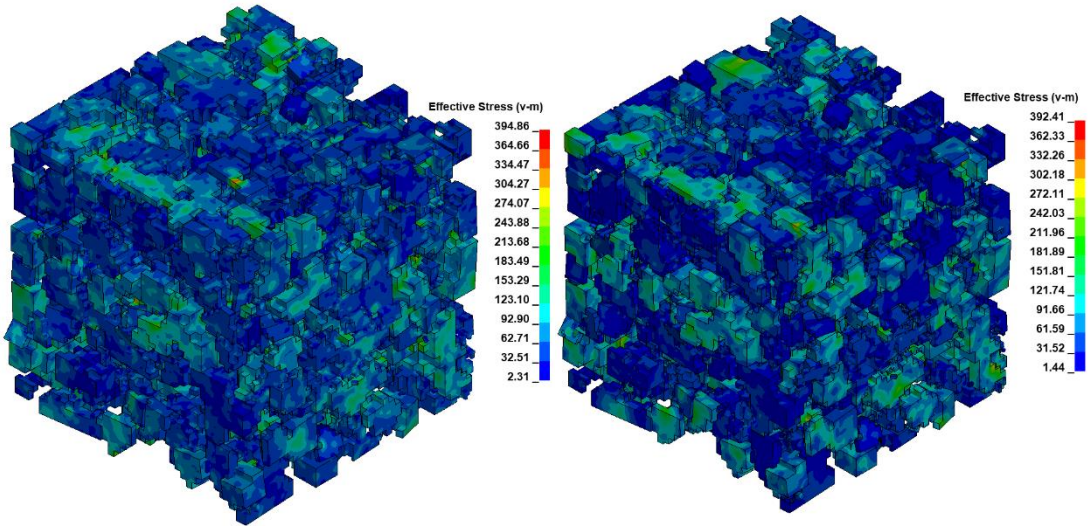
Şekil 3.5. Redoks öncesi, oksidasyon sonrası ve indirgeme sonrası mikroyapı görünümleri (a) ve C5'e ait oksidasyon (solda) ve indirgeme (sağda) sonrası mikroyapıda hasara uğrayan bölgeler (b) ve gerilme dağılımları (c)



(a)

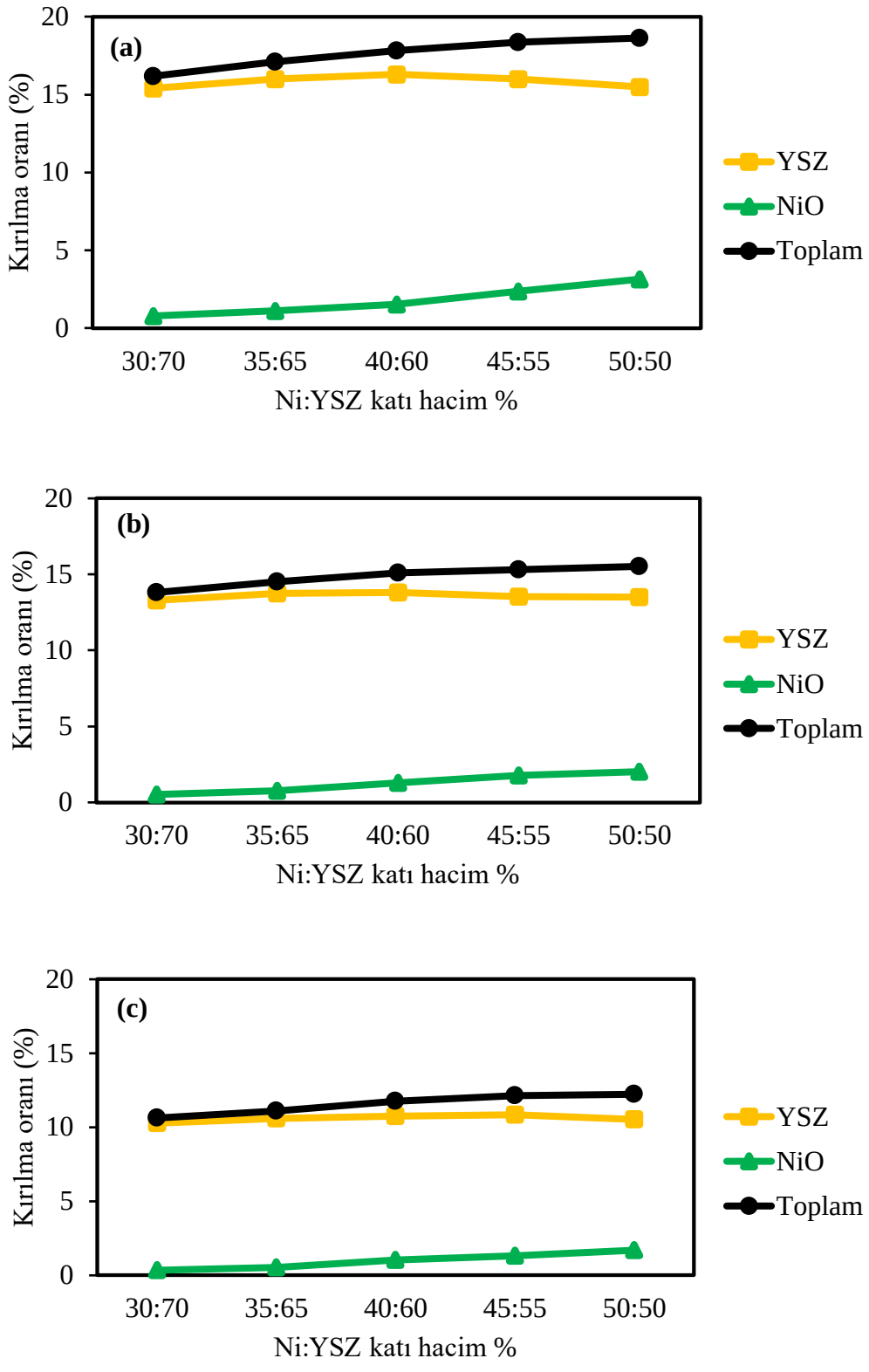


(b)

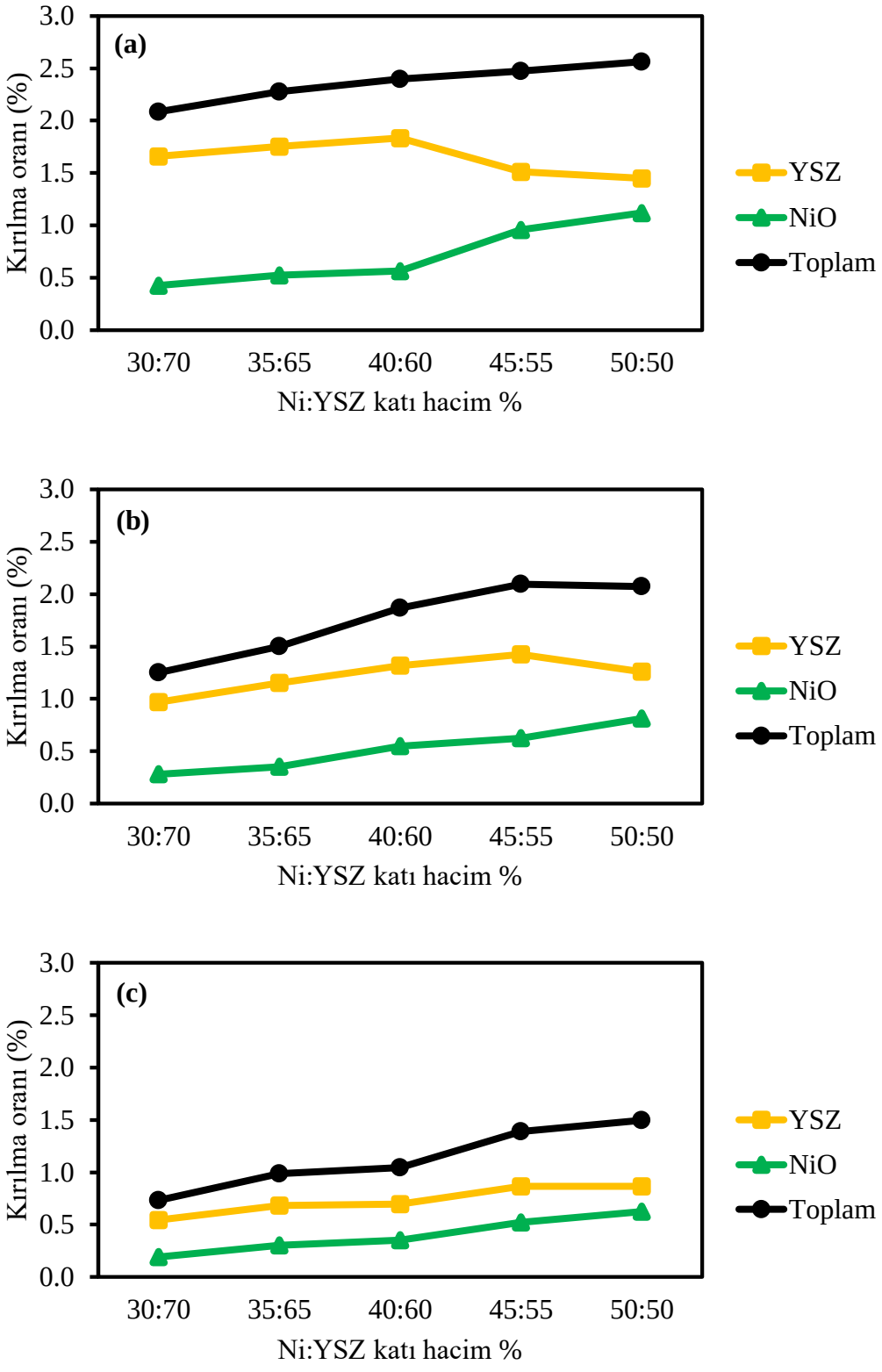


(c)

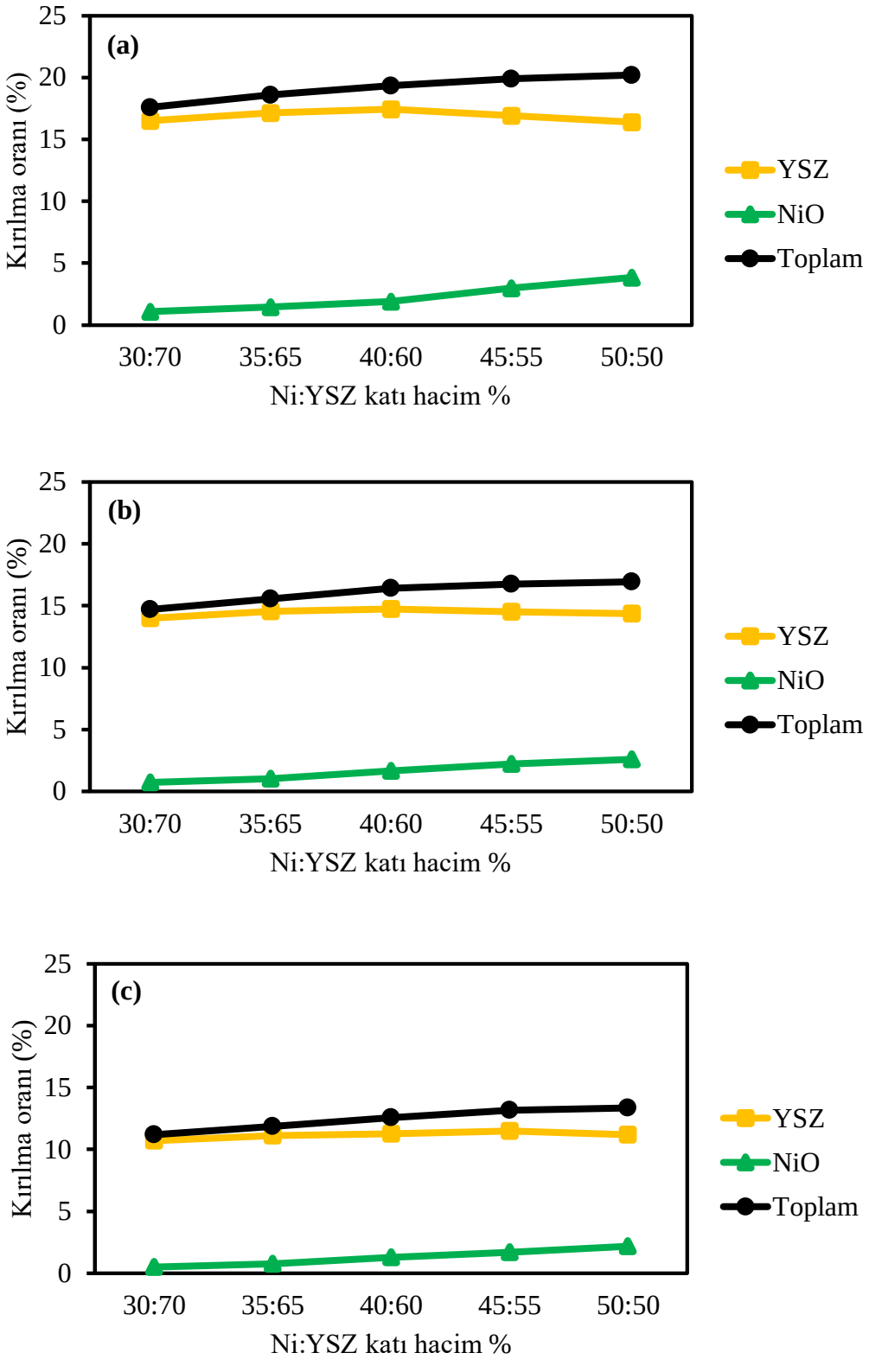
Şekil 3.6. Redoks öncesi, oksidasyon sonrası ve indirgeme sonrası mikroyapı görünümleri (a) ve C11'e ait oksidasyon (solda) ve indirgeme (sağda) sonrası mikroyapıda hasara uğrayan bölgeler (b) ve gerilme dağılımları (c)



Şekil 3.7. Oksidasyon sonrası %30 (a), %40 (b) ve %50 (c) gözeneklilik oranları için katı hacim oranlarının kırılma oranı üzerindeki etkisi



Şekil 3.8. İndirgeme sonrası %30 (a), %40 (b) ve %50 (c) gözeneklilik oranları için katı hacim oranlarının kırılma oranı üzerindeki etkisi



Şekil 3.9. Redoks sonrası %30 (a), %40 (b) ve %50 (c) gözeneklilik oranları için katı hacim oranlarının kırılma oranı üzerindeki etkisi

Çizelge 3.2'de aktif TPB yoğunluğunun Ni içeriği ile artan bir eğilim gösterdiği görülmekte iken dikkate alınan tüm gözeneklilik değerlerinde oksidasyon, indirgeme veya redoks sonrası Ni içeriği arttıkça kırılma oranının arttığı ve redoks toleransının azaldığı görülmektedir. Gözeneklilikten bağımsız olarak, Ni katı hacim oranının %30'dan %50'ye yükselmesi hasarın %15'ten fazla artmasına neden olmaktadır. Benzer sonuçlara literatürde de rastlamak mümkündür. Ni temelli KOYP anotlarındaki Ni içeriğinin hem elektrokimyasal hem de redoks performansı için önemli bir parametre olduğu iyi bilinmektedir. Ni içeriği elektriksel iletkenliği ve/veya TPB yoğunluğunu iyileştirmek ve kesintisiz bir Ni ağı sağlayabilmek için yeterince yüksek, fakat redoks döngüsü sırasında hacimsel değişimlerinden kaynaklanan gerilimleri azaltmak için de yeterince düşük olmalıdır (Waldbillig vd., 2006). Bu bağlamda Costamagna vd. (1998) elektrokimyasal performans açısından Ni-YSZ anot için, Ni süzülme eşiğinin yaklaşık hacimce % 30 olduğunu bulmuştur. Zhu ve Deevi (2003) ise bunun gözenek oranı, gözenek boyutu, ilk toz boyutları ve dağılımları gibi diğer mikroyapısal özelliklere de bağlı olduğu sonucuna varmışlardır. Sukino vd. (2011), süzülme eşiğindeki Ni içeriğinin ilk toz boyutlarına göre değişebileceğini doğrulamış ve çalışmada seçilen toz boyutları için hacimce %20 Ni içeriğinde bile Ni-YSZ anotlarında süzülmüş bir Ni ağı ve kabul edilebilir bir elektrik iletkenliğin elde edilebileceğini bulmuşlardır. Ni içeriğinin redoks kararlılığı üzerindeki etkisi ile ilgili literatürdeki çalışmalardan Waldbillig vd. (2005b) ve Waldbillig vd. (2006), düşük Ni oranı ile mekanik hasarların azaltılabileceği sonucuna varmışlardır. Benzer şekilde, Wang vd. (2011) ve Busawon vd. (2008) tarafından kabul edilebilir bir redoks kararlılığı için düşük Ni içeriği önerilmiştir. Bu çalışmada incelenen parametre aralıkları içinde, belirli bir gözeneklilik için, en düşük Ni içeriğinde en yüksek redoks toleransı elde edilirken, aktif TPB yoğunluğu dikkate alındığında elektrokimyasal performans için tam tersi bir sonuç elde edilmiştir.

Anot gözenekliliği, KOYP anotlarının elektrokimyasal performansını ve redoks toleransını etkileyen başka bir faktördür. Anot gözenekliliğindeki bir artış gaz difüzyonunu iyileştirebileceğinden, anot/hücre performansının da artan gözeneklilik ile artması beklenebilir. Bu konuda Williford vd. (2003), kabul edilebilir bir gaz difüzyonu ve iletimi için anodun en az %40 gözenekliliğe sahip olması gerektiğini belirtmiştir. Bununla birlikte aşırı gözeneklilik değerleri, TPB yoğunluğunu etkilemesi sebebiyle elektrokimyasal performansı düşürebilir. Bu durum Çizelge 2.10 ve Çizelge 3.2'de görülebileceği gibi, özellikle yüksek/düşük Ni:YSZ katı hacim oranlarında daha

belirgindir. Diğer taraftan artan gözeneklilik, anodun makro boyutta mekanik mukavemetini düşürücek (Radovic ve Lara-Curzio, 2004; Biswas vd., 2009; Pihlatie vd., 2009a) olsa da redoks döngüsü esnasında oksidasyon genişlemeleri için alan sağlayacağından redoks toleransı açısından olumlu görünmektedir. Bu kapsamda Malzbender vd. (2005) termoelastik bakış açısından anodun gözenekliliğindeki artışın, redoks toleransı için faydalı olacağını savunmuştur. Ek olarak Pihlatie vd. (2009c) mikro yapıdaki artan gözenekliliğin redoks toleransını iyileştirdiğini deneysel olarak göstermiştir. Ayrıca Sato vd. (2021) tarafından anot gözenekliliğinin, redoks döngüsünden kaynaklanan boyutsal değişiklikler üzerinde Ni içeriğinden daha büyük bir etkiye sahip olabileceği rapor edilmiştir. Bu tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen analizler sonucunda da sabit bir katı hacim oranı için, anot gözenekliliğinin artmasıyla redoks toleransının arttığı belirlenmiştir. Çizelge 3.2'den de görülebileceği gibi eşit Ni ve YSZ katı hacim oranı için, anot gözenekliliğinin %30'dan %50'ye çıkarılması kırılma oranını 20,22'den 13,34'e düşürmektedir. Dolayısıyla burada ele alınan durumlardan en düşük kırılma oranı değerleri hacimce %50 gözenekliliğe sahip numunelerden elde edilmiştir. Benzer sonuçlar Faes vd. (2011)'nin yaptığı deneysel çalışmada bulunmuş ve en iyi redoks kararlılığının %50'lik bir anot gözenekliliğinde elde edilebileceği bildirilmiştir. Buda redoks döngüsü sırasında hacimsel değişikliklerin yüksek gözenek oranlarında tolere edilebilmesiyle açıklanabilir.

Çizelge 3.2, Şekil 3.7, Şekil 3.8 ve Şekil 3.9'dan görülebileceği üzere oksidasyon aşamasında, indirgeme aşamasına göre daha fazla kırılma meydana gelmekte ve toplam redoks kırılma oranı içerisinde oksidasyon sebepli kırılmalar baskın görünmektedir. Oksidasyon işleminin neden olduğu hasarlar, tüm durumlar için toplam hasarların %85'inden fazlasını oluşturmaktadır. Bu durum oksidasyon sırasında indirgemeye göre nispeten daha yüksek hacimsel değişimin meydana gelmesine bağlanabileceği gibi aynı zamanda indirgeme adımı öncesinde oksidasyon sebebiyle oluşan mikroçatlaklar ile mikroyapıda gerilme salınımı meydana gelmesinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Diğer taraftan çalışmada elde edilen kırılma oranlarının temel nedeninin Ni/NiO fazından çok YSZ fazında meydana gelen mikro çatlaklar sebebiyle oluştuğu ve toplam hasarların %80'den fazlasının YSZ fazında meydana geldiği tespit edilmiştir. Özellikle oksidasyon sırasında YSZ fazında fazlaca mikro çatlak oluşurken, YSZ ve NiO fazlarına ait kırılma oranları indirgeme aşamasında birbirine yaklaşmaktadır. Bu bulguyu doğrulayan literatürdeki ilgili çalışmalarda da redoks döngüleri sırasında

genellikle YSZ fazında (Fouquet vd., 2003; Klemensø ve Mogensen, 2007; Faes vd., 2009; Sukino vd., 2011; Faes vd., 2012; Prakash vd., 2014; De Angelis vd., 2017) mikro çatlaklar meydana geldiği ve NiO yapısında nispeten daha az sayıda mikroçatlak oluştuğu (Pihlatie vd., 2009b; Pihlatie vd., 2010) görülmektedir. Bu kapsamda literatürde oksidasyon aşamasında genişlemeye direnmek için güçlü bir YSZ ağının gerekli olduğu belirtilmiş ve farklı YSZ tozlarının kullanımının (3YSZ ve 8YSZ) redoks stabilitesi üzerinde büyük bir etkisi olduğu ve 8YSZ'den çok daha iyi mekanik özellik gösteren 3YSZ kullanımı ile daha yüksek redoks toleranslı Ni-YSZ yapısı elde edildiği rapor edilmiştir (Klemensø vd., 2005). Elbette 3YSZ mekanik olarak daha avantajlı olsa da iyonik iletkenlik değerinin 8YSZ'den çok daha düşük olması gibi bir dezavantajı da yanında getirmektedir. Bu açıdan performanstan ödün vermemek adına 8YSZ kullanılan bir anot göz önüne alındığında redoks toleransına etki edecek kontrol edilebilir parametrelerden biri hacimce 8YSZ içeriğidir. Katı hacim oranı düşünüldüğünde Ni oranındaki azalış 8YSZ oranındaki artış (ya da tam tersi) olduğundan Ni içeriğinde bahsedilen hususlar aslında YSZ oranı içinde geçerli olacaktır.

Ölçülen aktif TPB yoğunlukları dikkate alındığında, çalışılan durumlar arasında en yüksek elektrokimyasal performans C5'ten (hacimce %30 Gözenek, %35 Ni ve %35 YSZ) beklenebilir. Öte yandan, en düşük redoks kararlılığı da bu durumda görülmektedir. Elde edilen bu sonuç, C5'in ele alınan tüm durumlar içerisinde en düşük gözenekliliğe ve en yüksek Ni içeriğine sahip olmasından dolayı mantıklıdır. Bu nedenle, Ni/NiO'daki hacimsel değişiklikler sonucu oluşan gerilmeler, yetersiz gözeneklilik nedeniyle mikro yapı tarafından tolere edilemeyebilir. Benzer şekilde, en yüksek redoks toleransı, en düşük aktif TPB yoğunluğunu gösteren C11'den (hacimce %50 Gözenek, %15 Ni ve %35 YSZ) hesaplanmıştır. Bu aşamada, en yüksek redoks kararlılığı, düşük Ni içeriği ve yüksek gözenekliliğin birleşik etkileriyle açıklanabilir. Diğer taraftan, en düşük performans, sızma sınırının altında olması muhtemel olan Ni fazının hacim oranına atfedilebilir.

Hem elektrokimyasal performans hem de redoks toleransı birlikte düşünüldüğünde ve redoks toleransı baskın tasarım kriterleri göz önüne alındığında, incelenen durumlar arasında C14 ve C15 en uygun alternatifler olarak görünmektedir. C14 ve C15 için C5'e kıyasla aktif TPB yoğunluğu ve C11'e kıyasla redoks toleransı sırasıyla ~%26-30 ve ~%19-21 azalma göstermektedir. Öte yandan, elektrokimyasal performans baskın tasarım

kriterleri düşünüldüğünde ise, orta düzeyde elektrokimyasal performans ve redoks kararlılığı vermesi beklenebilecek C9 ve C10 seçilebilir. Bu sonuçlar, anot gözenekliliği (Williford vd., 2003; Faes vd., 2011) ve Ni içeriği (Sukino vd., 2011; Wang vd., 2011) ile ilgili literatürle de uyum içerisindedir.

BÖLÜM IV

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Elektrot mikroyapısının incelenebilmesi ve redoks sürecinin TPB üzerindeki etkilerinin deneysel olarak analiz edilebilmesi için öncelikle Membran Elektrot Grubu'nun (MEG) üretiminin gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Üretimi tamamlanan MEG'ler daha sonra 30 redoks döngüsüne maruz bırakılmış ve her redoks adımı sonrası performans ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Diğer taraftan seçilen belirli redoks adımları sonrasında hücreler hidrojen ortamında indirgenerek oda sıcaklığına soğutulmuş ve epoksi yardımı ile kalıba alınarak mikroyapısal analizlerin gerçekleştirilmesi için numune hazırlama işlemlerine tabi tutulmuştur. Mikroyapısal analizlerin gerçekleştirileceği görüntüler düşük voltaj FE-SEM tekniği ile elde edilmiştir. Görüntü işleme adımları sonrasında elde edilen hacimsel oran ve partikül boyutu verileri sayesinde 3B mikroyapılar sentetik olarak Dream.3D programı yardımı ile üretilmiş ve COMSOL programı ile TPB ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Deneysel olarak elde edilen performans verileri TPB ölçümleri sonucunda elde edilen veriler ile karşılaştırılmış ve bu sayede hücre performansı ile TPB yoğunluğu arasındaki ilişkinin deneysel olarak gözlemlenmesi amaçlanmıştır.

Tez kapsamında yapılan deneysel çalışmalar, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Prof. Dr. Turhan Nejat Veziroğlu Temiz Enerji Uygulama ve Araştırma Merkezi bünyesinde bulunan Yakıt Hücresi Üretim ve Test Laboratuvarı imkanları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

4.1 MEG Üretim Süreci

Üretilen anot destekli düzlemsel MEG, NiO/YSZ anot destek, YSZ elektrolit ve LSM/YSZ katot yapısından oluşmaktadır. Anot ve elektrolit tabakaların üretiminde şerit döküm tekniği kullanılırken katot tabakasında ipek baskı tekniği kullanılmıştır. Bu kapsamda MEG üretim adımları aşağıda sıralandığı gibi gerçekleştirilmiştir.

4.1.1 İçerik hazırlama

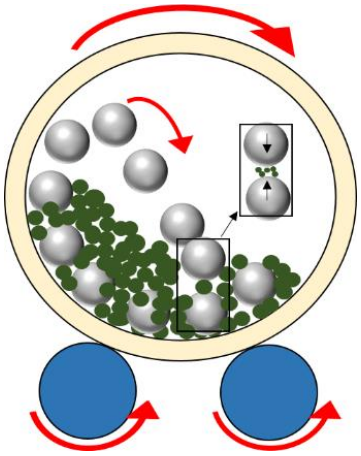
NiO/YSZ anot destek, YSZ elektrolit ve LSM/YSZ katot için ayrı ayrı içerikler hazırlanmıştır. Ağırlıkça 66:34 NiO:YSZ oranına sahip şerit döküm anot içeriğinin hazırlanmasında ticari olarak temin edilebilen NiO (NiO-A, Novamet) ve YSZ (Tosoh) tozları kullanılmıştır. İçerisine zirkonya topu eklenmiş yüksek yoğunluğa sahip polietilen şişelerde hazırlanan toz karışımına daha sonra belirli miktarlarda dağıtıcı (balık yağı, Sigma-Aldrich), çözücü (metil etil keton ve etanol, Sigma-Aldrich), plastikleştirici (polietilen glikol, Sigma-Aldrich) ve bağlayıcı (butvar, Sigma-Aldrich) ilave edilmiştir. İçeriğe eklenen dağıtıcı tozların topaklanmasını ve partiküllerin aglomerasyonunu önlemek amacıyla kullanılmıştır. Ayrıca bağlayıcı homojen bir karışım elde edilmesinde rol oynarken, plastikleştici döküm çamurunu istenilen forma getirip dökümün yapraklar halinde elde edilmesini kolaylaştırmaktadır.

Şerit döküm YSZ elektrolit içeriğinin hazırlanmasında yine aynı bileşenler kulllanılırken farklı olarak sadece YSZ tozu kullanılmıştır.

LSM/YSZ katot ipek baskı pastası içeriğinin hazırlanmasında ise ağırlıkça 50:50 oranında LSM (Nextech Materials) ve YSZ (Tosoh) tozları kullanılmıştır. Toz karışımına belli miktarlarda etil selüloz bağlayıcı (Sigma-Aldrich), terpineol çözücü (Sigma-Aldrich) ve gözenek yapıcı eklenmiştir.

4.1.2 Bilyeli değirmen

İçeriklerin karıştırılmasında basit ve uygun maliyetli bir yöntem olan bilyeli değirmen kullanılmıştır. İçerisinde zirkonya topları bulunan polietilen şişelere hazırlanan içerikler homojen bir karışım elde etmek amacıyla bilyeli değirmene bırakılmıştır. Bu işlem homojen bir karışım elde edilmesinde ve tozların topaklanmasının önlenmesinde etkili olduğu gibi aynı zamanda bilyeli öğütme işlemi gerçekleştirerek partikül boyutunu azaltmada ve daha homojen partikül boyutları ile daha düşük boyut varyasyonu elde edilmesinde de etkilidir. Şekil 4.1'de görüldüğü gibi kimyasal kararlılık, yüksek yoğunluk, yüksek aşınma direnci ve elektriksel izolasyon gibi avantajlara sahip olan zirkonya topları aynı zamanda partiküllerin öğütülmesine hizmet etmektedir.

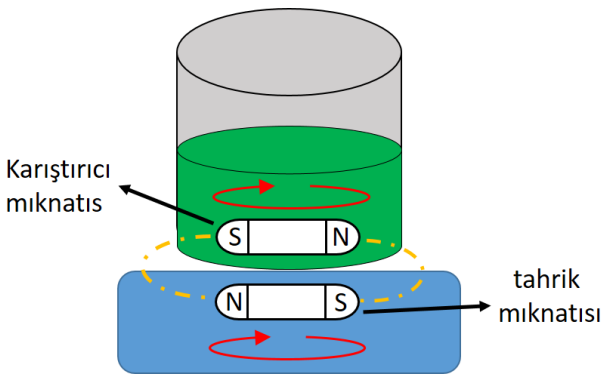


Şekil 4.1. Bilyeli değirmen şematik gösterimi

Şerit döküm içerikleri olan anot ve elektrolit karışımları 20 saatlik bir karıştırmaya tabi tutulurken; katot içeriğine 24 saatlik bir karıştırma uygulanmıştır. Katot içeriğinde, ipek baskı için gerekli olan yüksek viskoziteye sahip pasta elde edilmesi için bilyeli değirmen sonrası üç milli değirmen kullanılmıştır. Anot ve elektrolit içeriği için ise bilyeli değirmen sonrası manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

4.1.3 Manyetik karıştırıcı

Bilyeli değirmen işleminin hemen ardından içerik bir behere aktarılıp, bir miktar çözücünün uzaklaştırılması ile döküm öncesi istenilen viskoziteye sahip çamur elde etmek amacıyla manyetik karıştırıcıya (Heidolph Ins.) bırakılmıştır. Manyetik karıştırma işlemi sıvı içeriklerin karıştırılmasında yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Temel sistem prensibi Şekil 4.2'de görüldüğü gibi, sıvı içine bırakılmış bir karıştırıcı mıknatıs ve cihazda bulunan bir tahrik mıknatısı ile manyetik bir devre oluşturulmasına dayanır.

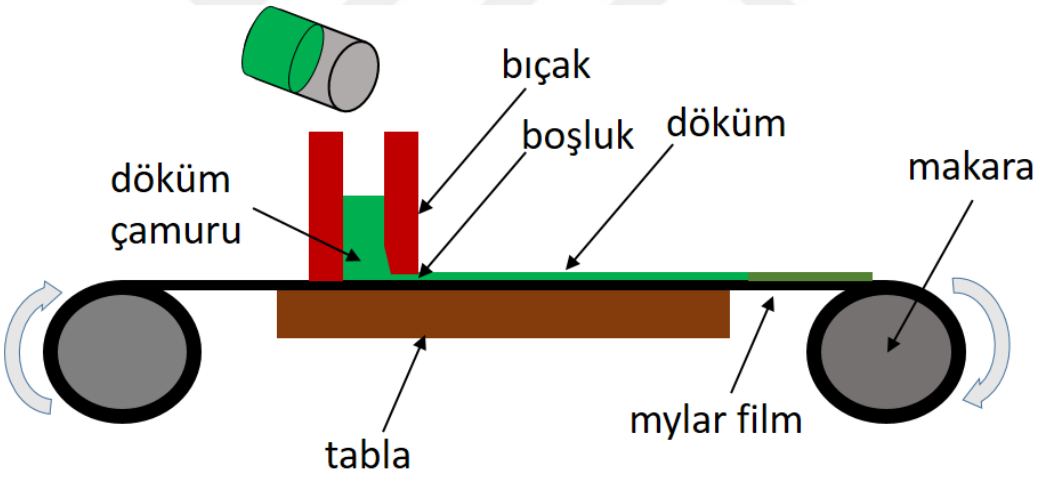


Şekil 4.2. Manyetik karıştırıcı şematik gösterimi

Hassas içerikler ile çalışılmasından dolayı, karıştırıcı mıknatısın yüzeyleri karıştırılan malzeme ile herhangi bir reaksiyona girmeyecek şekilde kararlı olmalıdır. Bu amaçla, pürüzsüz ve parlak politetrafloroetilen kaplamaya sahip karıştıcı mıknatıslar kullanılmıştır. Üç saatlik bir manyetik karıştırma sonrası istenilen akışkanlığa sahip döküm çamurları şerit döküm işlemine hazır hale gelmiştir.

4.1.4 Şerit döküm

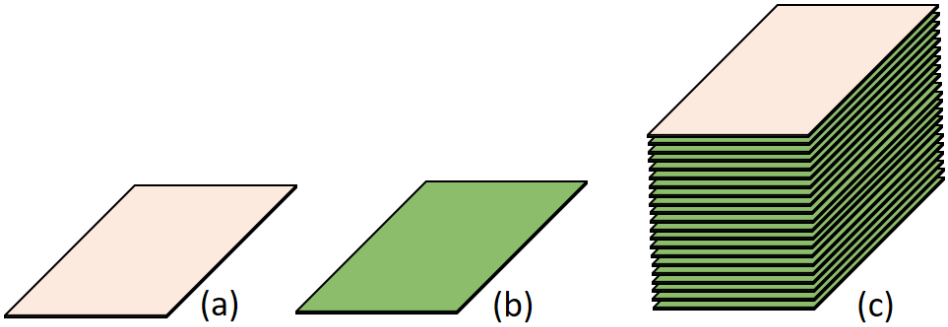
Manyetik karıştırma işlemi ile istenilen vizkozite değerine ulaşan döküm çamurları laboratuvar ölçekli şerit döküm cihazında dökülmüştür. Şekil 4.3'te şerit döküm işleminin şematik gösterimi verilmiştir. Anot için 200 mikron bıçak aralığında üretim gerçekleştirilirken elektrolit için 90 mikron bıçak aralığına sahip döküm yapılmıştır. Döküm işlemi sonrasında ince filmler 30 dakika boyunca oda şartlarında kurumaya bırakılmıştır.



Şekil 4.3. Şerit döküm şematik gösterimi

Mylar film üzerine şeritler halinde dökülmüş olan malzemeler kurutma sonrası istenilen boyutlarda kesilip spatula yardımıyla mylar filmden ayrılmıştır. 200 mikron bıçak aralığında dökülmüş olan anot için kurutma sonrası ~40 µm kalınlığında şeritler elde edilirken; 90 mikron bıçak aralığı ile dökülen YSZ elektrolit için ~18 µm kalınlığında şeritler elde edilmiştir. Anot destek tabakasının oluşturulmasında 20 adet şerit üst üste konulmuş ve en üst tabakaya 1 adet YSZ elektrolit konumlandırılmıştır. Bahsi geçen

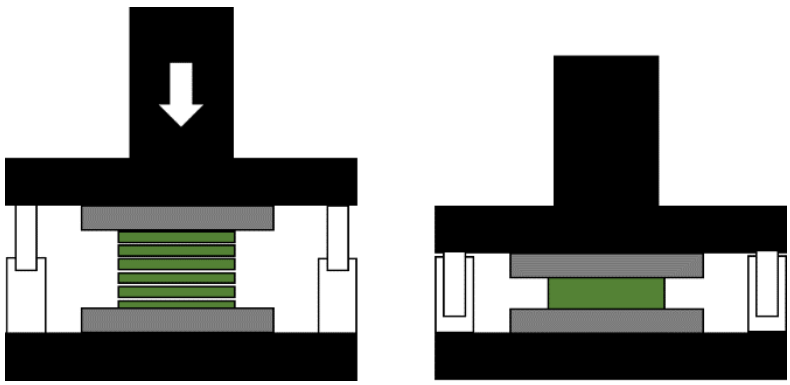
durumun şematik gösterimi Şekil 4.4'te görüldüğü gibidir. 20+1 şerit olarak istiflenmiş yapının laminasyonunun sağlanması için mekanik pres adımına geçilmiştir.



Şekil 4.4. Tek yaprak elektrolit (a), tek yaprak anot (b) ve şeritlerin istiflenmesi ile oluşan yapının (c) şematik gösterimi

4.1.5 Mekanik pres

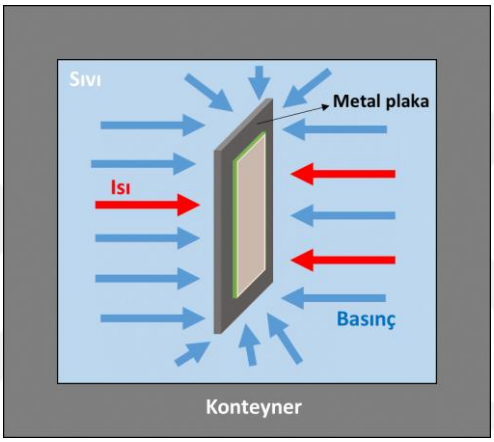
Belirli adette istiflenmiş şeritlerin laminasyonunun sağlanması için ön pres işlemi olarak Şekil 4.5'te şematik gösterimi verilen mekanik pres kullanılmıştır. Diğer taraftan, döküm sonrasında kurutma işlemi sırasında şeritlerin her tarafının homojen bir kalınlıkta olmaması durumu sonucu katmanlar arasında oluşabilecek kalınlık farklarının önüne geçilmesi gerekmektedir. Bu amaçla mekanik pres işlemi 4 adımda gerçekleştirmiştir. Her pres adımından sonra istif yapının 90° döndürülmesi ile katmanlar arasında olası bir kalınlık farkının önüne geçilmesi amaçlanmıştır. Bu açıdan mekanik pres işlemi, katmanların birbiri ile yeterli bir yapışma sağlaması yanında aynı zamanda yapıda homojen bir kalınlık dağılımı sağlamaktadır. 20 MPa basınç altında gerçekleştirilen mekanik pres sonrası istif yapının kalınlığı 0,708 mm olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.5. Mekanik pres şematik gösterimi

4.1.6 İzostatik pres

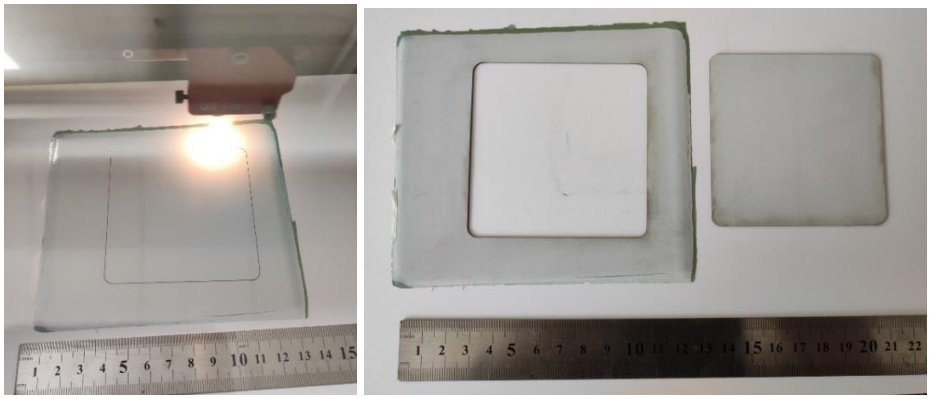
Mekanik pres adımından hemen sonra son pres işlemi olarak Şekil 4.6'da çalışma mantığı verilen ve her yönde eşit sıcaklık ve basınç uygulama özelliği olan izostatik pres kullanılmıştır. Sinterleme öncesi istenilen nihai hücre kalınlığının elde edilmesi amacıyla uygulanan belirli değerde sıcaklık ve basınç sayesinde laminasyon işlemine ek olarak sinterleme sırasında homojen bir stres dağılımı sağlanması amaçlanmıştır. İzostatik pres işlemi 60 MPa basınç ve 60 °C sıcaklık koşullarında 4 dakika boyunca uygulanmıştır. Pres sonrası istif yapının kalınlığı 0,680 mm olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.6. İzostatik pres şematik gösterimi

4.1.7 Lazer kesim

Laminasyonu sağlanan anot destek ve elektrolit yapısı Şekil 4.7'de görüldüğü gibi laboratuvar ölçekli lazer cihazı ile istenilen boyutlarda kesilmiştir.

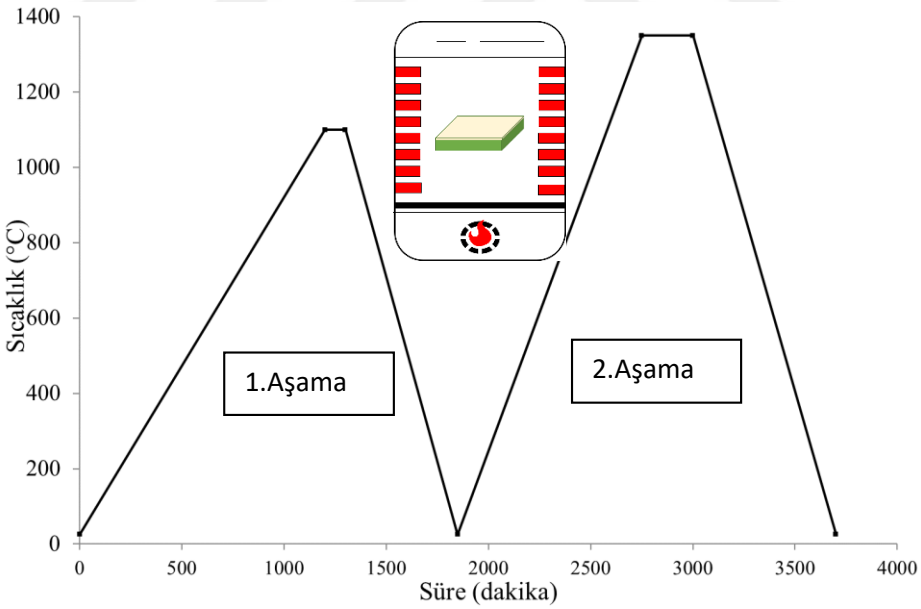


Şekil 4.7. Lazer ile istenilen ölçülerde kesim işlemi

Bu amaçla, sinterleme sonrası hücrelerde belirli oranlarda çekme olacağından, bu durum hesaba katılarak bir bilgisayar destekli tasarım programı ile istenen ölçülerde çizimler gerçekleştirilmiş ve lazer cihazının tanıyabileceği bir formata uygun olarak kaydedilmiştir. Güç ve hız ayarlarının yapılması ve kesim işleminin gerçekleştirilmesinin ardından sinterleme aşamasına geçilmiştir.

4.1.8 Fırınlama süreci

Şekil 4.8'de verilen reçete ile anot ve elektrolit tabakalarının birlikte sinterleme işlemi yüksek sıcaklık fırınlarında gerçekleştirilmiştir. Sinterleme işlemleri, içeriklere eklenen organik maddelerin uçurulması, tozların sinterlenmesi ve elektrolitin yoğun bir yapı kazanması amacıyla 2 aşamalı olarak gerçekleştirmiştir. Yapının kalınlığı birinci aşama sonrası 0,665 mm olarak ölçülürken; ikinci aşama sonrasında 0,545 mm nihai kalınlık ölçülmüştür. Sinterleme sonrası anot destek/elektrolit yapısı katot kaplama işlemi için hazır hale gelmiştir.

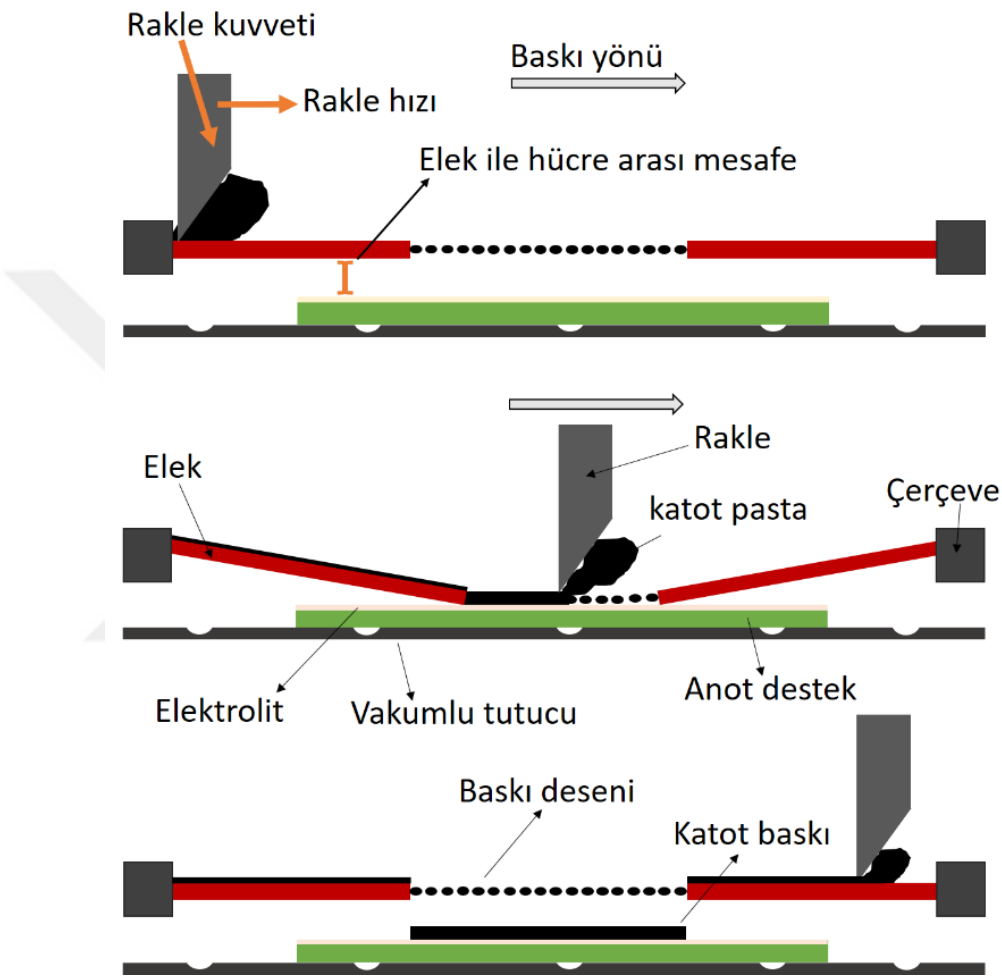


Şekil 4.8. İki aşamada anot/elektrolit yapısının birlikte sinterleme süreci

4.1.9 İpek baskı ile katot kaplama

Hazırlanan katot pastasının elektrolit yüzeyine ince bir tabaka şeklinde kaplanması ipek baskı tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.9'da ipek baskı cihazının çalışma prensibi

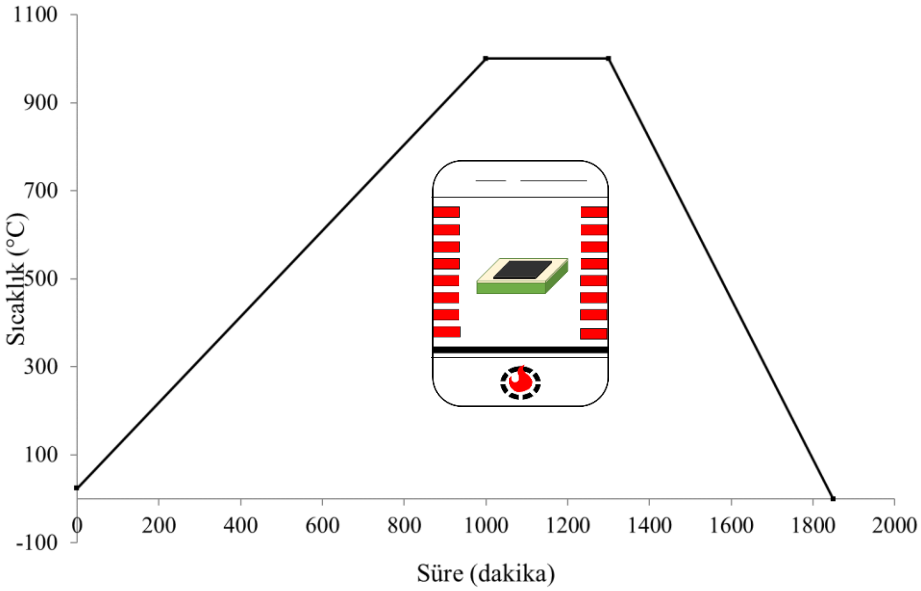
gösterilmiştir. Vakum tutucu ile sabitlenen anot destek ve elektrolitten oluşan yapı üzerine elek üzerindeki açık desenin aktarılması ile katot tabakasının kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Kaplanan katot pastasının ön kurutma işlemi etüv fırınında 100 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Ardından katot kaplanmış hücre katot yapısının sinterlenmesi için yüksek sıcaklık fırına yerleştirilmiştir.



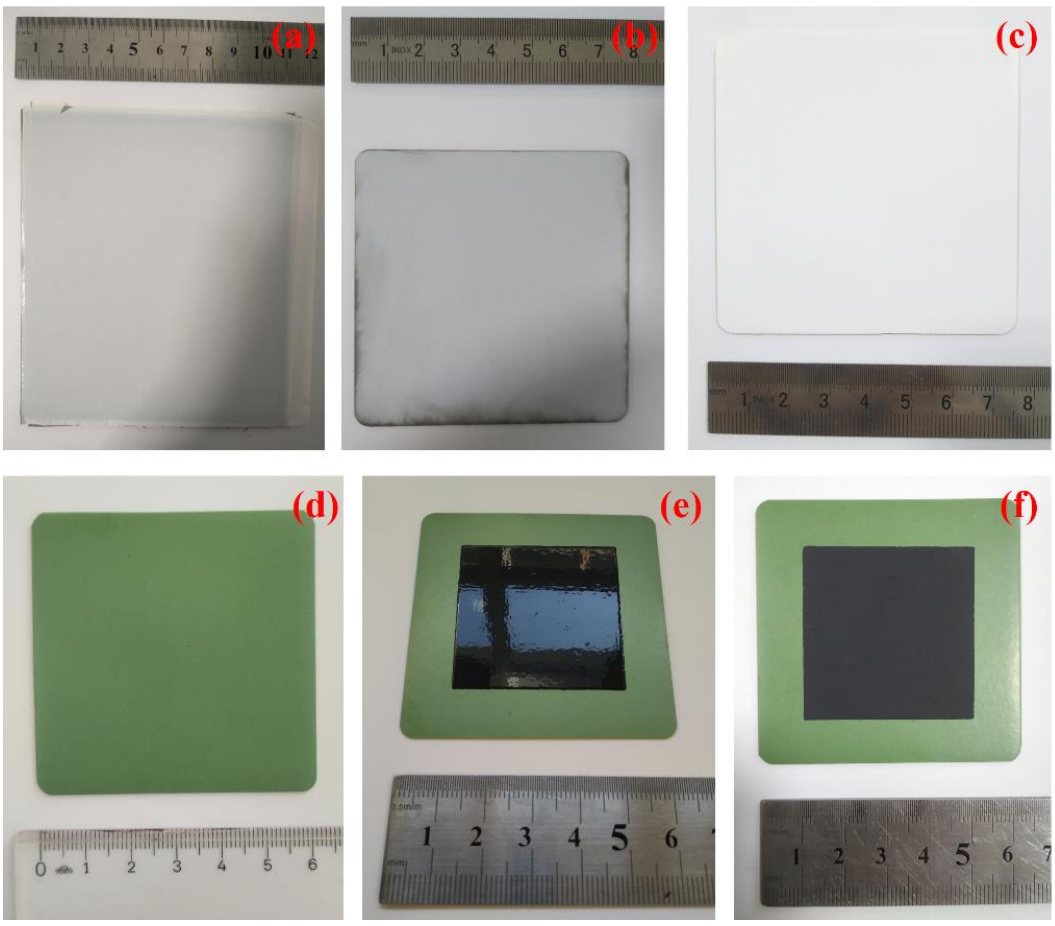
Şekil 4.9. İpek baskı tekniği ile katot kaplama

4.1.10 Katot sinterleme

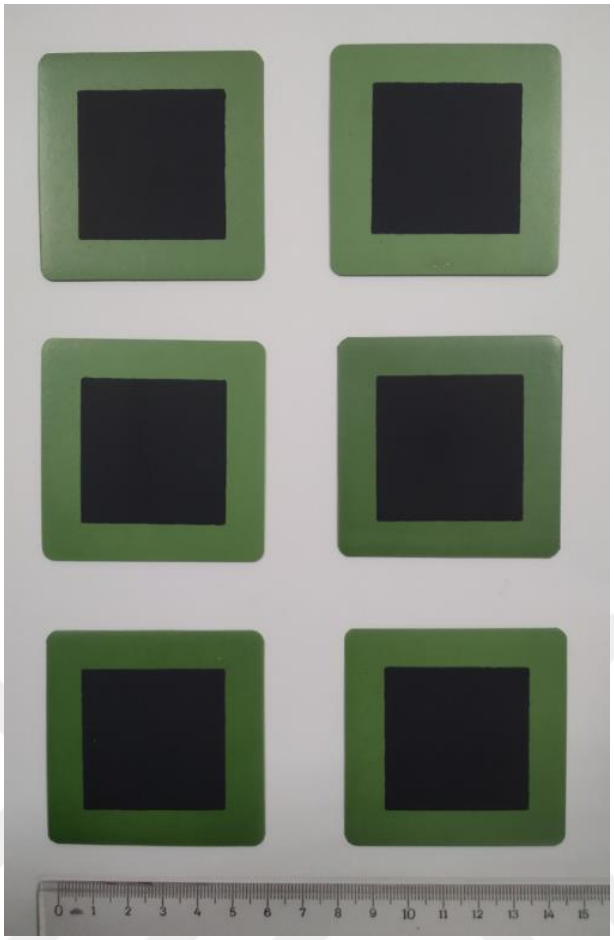
Şekil 4.10'da verilen reçete ile katot tabakasının sinterleme işlemi yüksek sıcaklık fırınlarında gerçekleştirilmiştir. Sinterleme sonrası hücre üretimi tamamlanmıştır. Şekil 4.11'de nihai hücre üretimine kadar olan bazı üretim süreçleri sonrası görüntüler verilmiştir. Şekil 4.12'de ise katot sinterleme işlemi sonunda elde edilen 16 cm^2 aktif alana sahip nihai hücreler görülmektedir.



Şekil 4.10. Katot sinterleme süreci



Şekil 4.11. Bazı önemli üretim adımları olan izostatik pres (a), lazer kesim (b), birinci aşama sinterleme (c), ikinci aşama sinterleme (d), ipek baskı ile katot kaplama (e) sonrası görünümler ve nihai hücre görüntüsü (f)



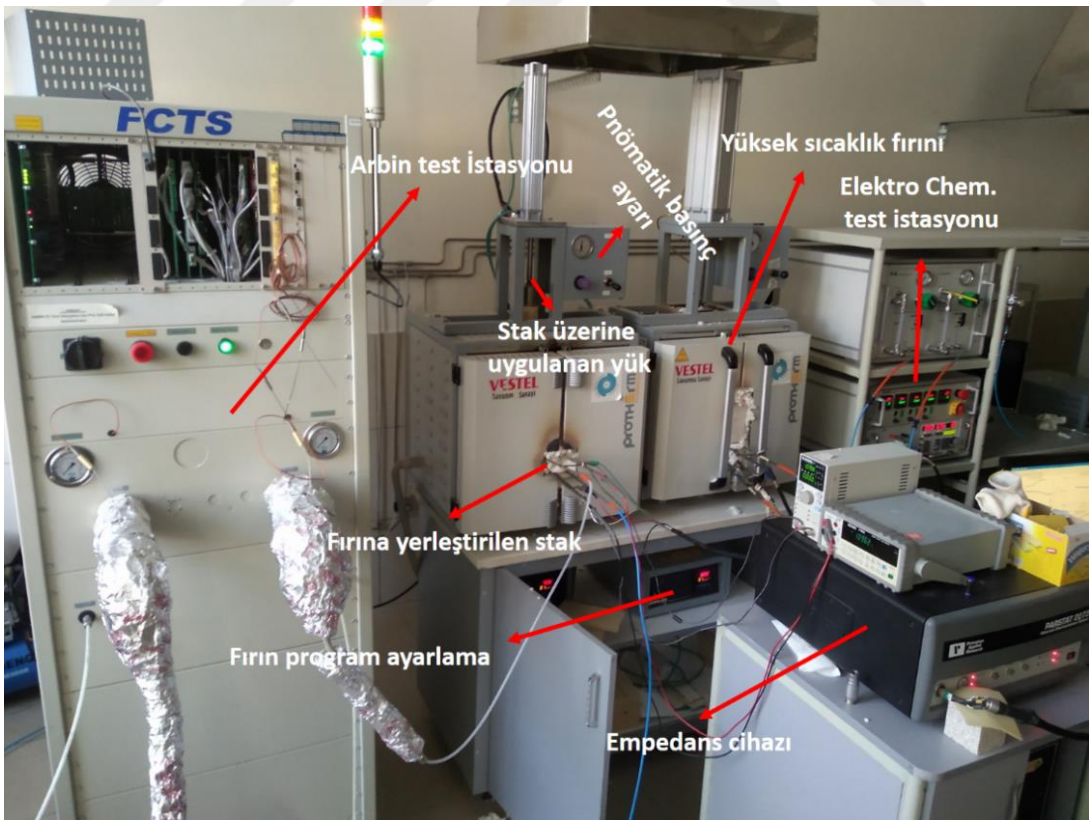
Şekil 4.12. Üretilen 16 cm^2 aktif alana sahip nihai hücreler

4.2 Performans Testleri ve Redoks Süreci

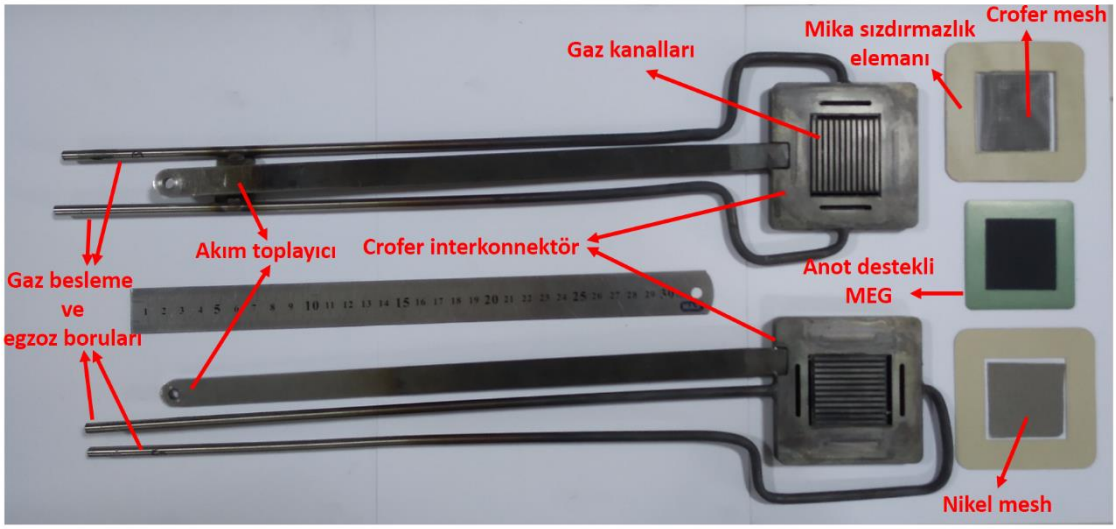
Üretimi tamamlanan hücrelerin performans testleri Şekil 4.13'te gösterilen yakıt hücresi test istasyonları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla yüzeyinde işlenmiş gaz kanalları bulunan iki metalik (Crofer 22 APU) interkonnektör arasına test edilecek hücre yerleştirilmiştir. Ayrıca iletkenliği artırmak için anot tarafına ve anoda bakan gaz kanalları yüzeyine nikel anot pastası; katot tarafına ve katoda bakan interkonnektör yüzeyine LSM katot pastası sürülmüştür. Ek olarak gaz akış dağılımını iyileştirme ve akım toplama yüzeyini arttırma amacıyla akım toplama ağı olarak anot tarafında gözenekli nikel elek kullanılırken katot tarafı için crofer elek kullanılmıştır. Sızdırmazlık ise hücre ile interkonnektörler arasına konumlandırılan mika ($KMg_3AlSi_3O_{10}F_2$) sızdırmazlık elemanı ile sağlanmıştır. Bahsi geçen elemanlar Şekil 4.14 (a)'da, iletken pastaların hücre ve interkonnektör yüzeylerine uygulanma işlemi Şekil 4.14 (b)'de ve tek hücreli stak yapısının demonte olarak gösterimi Şekil 4.14 (c)'de verilmiştir. Hazırlanan

bu tek hücreli stak yapısı daha sonra sıcaklık davranışı programlanabilen yüksek sıcaklık fırınına yerleştirilmiştir. Sızdırmazlığı sağlama ve daha iyi bir akım toplama amacıyla bu tek hücreli stak yapısı üzerine 4 bar pnömatik basınç uygulanmış ve programlanan ısıtma rejimine göre 800 °C sıcaklığa ısıtılmıştır.

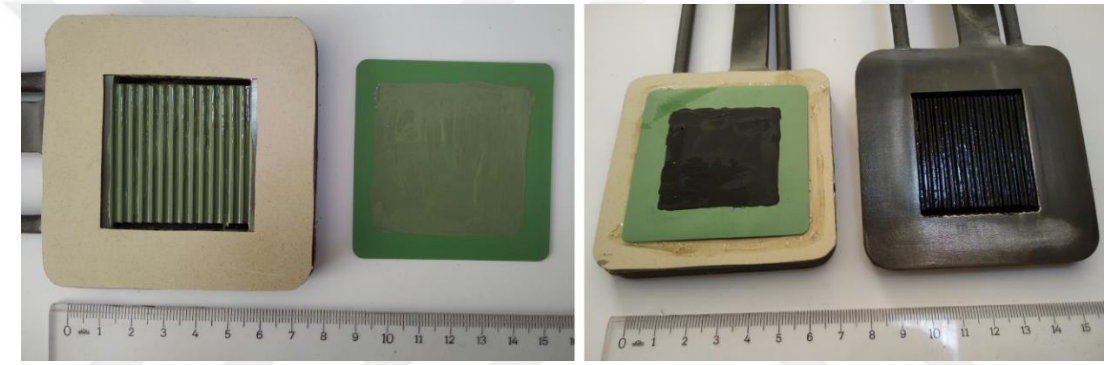
Sistem 800 °C sıcaklıkta bir süre bekletildikten ve anot tarafına beslenen hidrojen gazı ile indirgeme işlemi yapıldıktan sonra anot tarafı için 0,5 normal L/dk hidrojen gazı ve katot tarafı için ise 1,5 NL/dk hava beslemesi yapılarak performans ölçümü gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.15 ısıtma rejimi ve redoks sürecini göstermektedir. Şekilden anlaşılabileceği gibi performans ölçümü sonrasında sistemde oluşabilecek bir arıza veya zorunlu hallerde sisteme inert gaz verilmeden kapatma durumunda anotta oluşabilecek oksitlenme durumunu birebir sümile etmek amacıyla gaz akışları kesilip sistem soğumaya bırakılmıştır. Daha sonra yeniden 800 °C sıcaklığa çıkarılan sistemin hidrojen ve hava eşliğinde performans ölçümleri yapılmış ve redoksun performans üzerine etkilerinin gözlemlenmesi amaçlanmıştır. Toplamda 30 redoks döngüsü uygulanmış ve her redoks sonrasında performans ölçümleri gerçekleştirilmiştir.



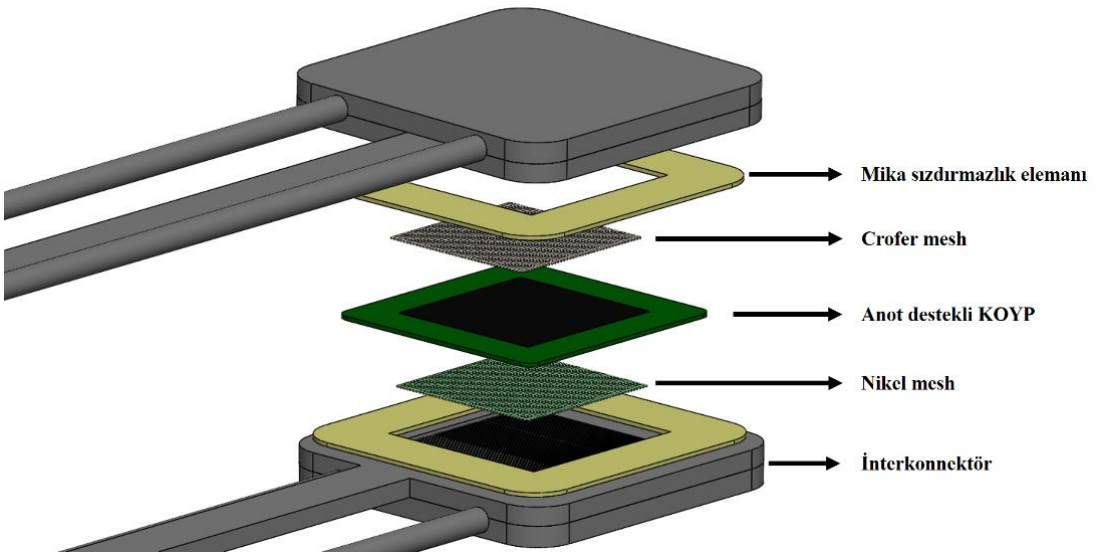
Şekil 4.13. Performans testlerinde kullanılan fırın ve test istasyonları



(a)

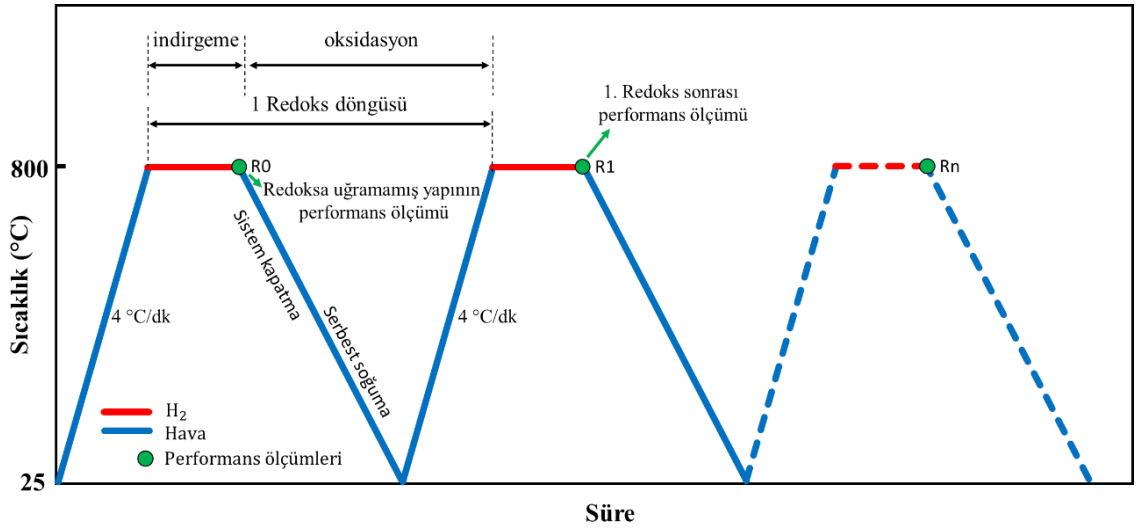


(b)



(c)

Şekil 4.14. Test için kullanılan tek hücreli stak yapısının elemanları (a), anot ve katot pasta uygulaması (b) ve stak elemanlarının konumlandırılması (c)



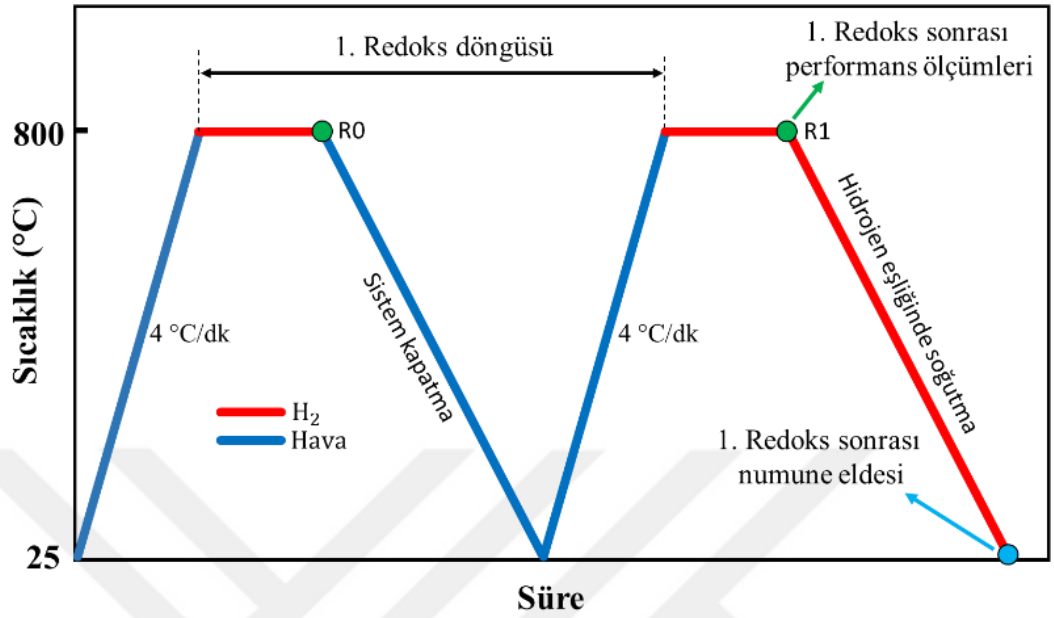
Şekil 4.15. Isıtma rejimi ve redoks süreci

4.3 Mikroyapı Analizi için Numune Hazırlama Süreci

Numune hazırlama süreci numunelerin epoksi ile kalıba alınması ve daha sonrasında taşlama/patlatma işleminin yapılmasını içermektedir. Bazı kritik redoks adımları sonrasında hücrelerin mikroyapı analizlerinin yapılabilmesi için ilgili redoks adımı sonrasında hücre soğutulurken anot tarafında hidrojen akışı kesilmemiş ve böylece anot mikroyapısında bulunan nikel tanelerinin oksitlenmesine izin verilmeden nikelin oda şartlarına indirgenmiş olarak soğutulması sağlanmıştır. Bahsi geçen duruma örnek olarak 1 redoks döngüsü sonrası mikroyapı analizi yapılacak numunenin elde edilmesi için uygulanan işlem Şekil 4.16'da verilmiştir. Kritik redoks adımları olarak 1, 5 ve 30 redoks seçilmiştir. Daha sonra soğutulan hücreler stak içerisinden alınmış ve reaksiyonun gerçekleşebileceği aktif bölgelerden uygun büyüklükte numuneler kırılarak kalıba alma işlemi başlatılmıştır.

Toros (2016) yapmış olduğu çalışma ile anot mikroyapısında bulunan nikel fazının tam oksidasyonu için gereken süreyi hesaplamış ve 800, 850, 900 ve 950 °C sıcaklık için sırasıyla 7459, 313, 201 ve 34 saniye olarak rapor etmiştir. Bu çalışmadan da anlaşılabileceği üzere nikelin oksitlenmesi için gerekli süre sıcaklık ile ciddi bir şekilde etkilenmektedir. Sıcaklık azaldıkça tam oksidasyon için gerekli sürenin arttığı görülmektedir. 800 °C sıcaklık için 2 saat gibi bir zaman gerekirken oda sıcaklığında bu oksitlenme süresi ciddi bir şekilde artacaktır. Buna rağmen indirgenmiş numuneler vakit

kaybetmeden vakum ortamında epoksi ile kalıba alınmış ve oksijen ile temasının kesilmesi sağlanmıştır.



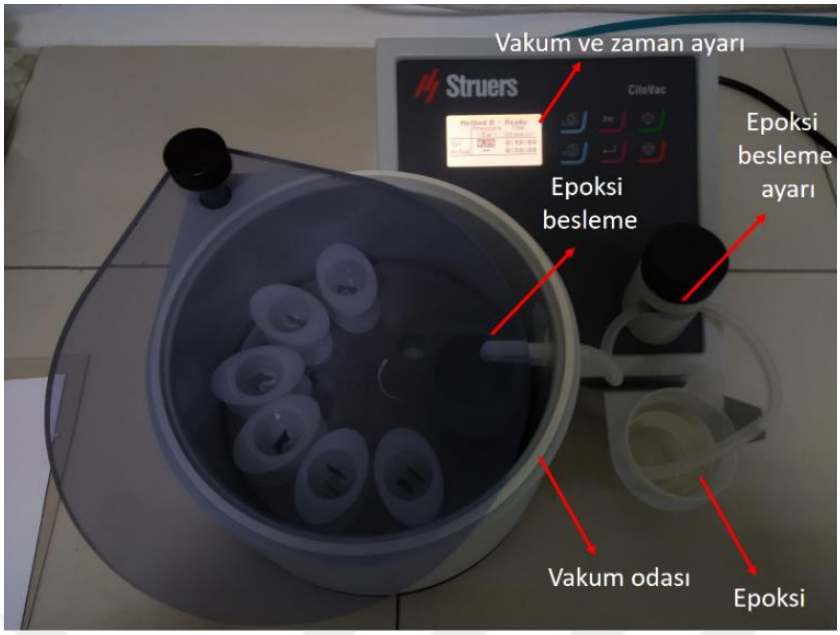
Şekil 4.16. Mikroyapı analizinde kullanılacak numune eldesi için uygulanan ısıtma ve redoks rejimi

Numune hazırlama sürecinin ilk adımı olan vakum ortamında epoksi ile kalıba alma işlemi mikroyapının görüntülenebilmesi ve doğru sonuçların elde edilebilmesi için son derece önemlidir. Açık gözeneklerin epoksi ile doldurulmasını amaçlayan bu kalıba alma işleminin çeşitli avantajları vardır. Epoksi ile doldurulmuş gözenekler SEM görüntülerinde siyah görünür ve gözeneklerin bir katı fazmış gibi görüntülenebilmesine olanak sağlar. Bu sayede fazların kesit düzleminde mi yoksa gözeneklerin arkasında mı kaldığının belirlenebilmesini ve fazların tespit edilmesini kolaylaştırır. Ek olarak, epoksi çok düşük SE (ikincil elektron) ve BSE (geri saçılan elektron) sinyalleri yaydığı için birden fazla katı fazın mevcut olduğu yapılarda, bu fazlar arasındaki kontrastı iyileştirerek fazların ayırt edilebilmelerini de destekler (Joos, 2017). Son olarak gözenekli yapıya mukavemet kazandırarak yapının taşlanması ve patlatılmasına olanak sağlar. Bu sayede taşlama esnasında oluşan katı fazların çapaklarının tekrardan gözeneklere dolmasını da önler.

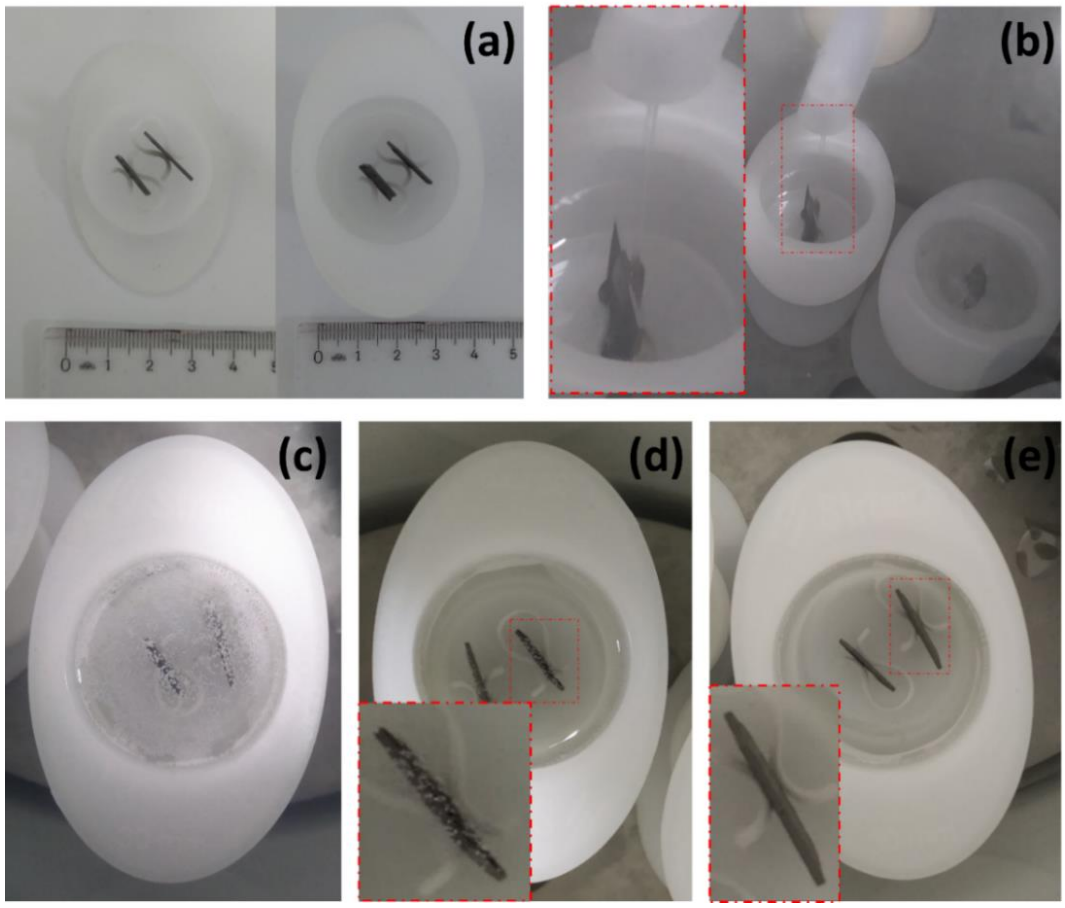
Küçük gözeneklerin epoksi ile dolabilmesi için düşük viskozite gerekmektedir. Bu amaca uygun olarak üretilmiş olan Struers marka Epofix kiti kullanılmıştır. Oda sıcaklığında 12

saat sonunda kürlenecek şekilde ağırlıkça 25:3 reçine:sertleştirici oranında hazırlanan karışım 5 dakika boyunca aynı yönde karıştırılmıştır. Karıştırma sonrası hazır olan epoksi bir müddet oda sıcaklığında bekletilmiştir. Bu esnada küçük bir kap içerisine konulan numuneler vakum odasına yerleştirilmiş ve istenilen basınç değerinde vakuma alınmıştır. Burada vakum odasının ayarlanacağı basınç değeri önem arz etmektedir. Çok düşük basınç değerleri yüksek buhar basıncı sonucunda reçine ve sertleştirici arasındaki reaksiyonun tetiklenmesine yol açmakta ve kürlenmenin çok hızlı bir şekilde gerçekleşmesine yol açmaktadır. Bu durumda gözeneklere yeterli epoksi dolmadan kürlenme işlemi gerçekleşmiş olacaktır. Basınç değeri epoksinin viskozite değerini çok etkilemeyecek ve hızlı bir kürlenmeyi tetiklemeyecek şekilde 250 mbar olarak optimize edilmiştir.

Numuneler istenilen vakum değerinde bir süre bekletilmiş daha sonra numuneyi içeren kaba yavaş bir şekilde epoksi beslenmeye başlanmıştır. Besleme işlemi numunelerin tamamen epoksi içinde kalacağı seviyeye kadar devam ettirilmiş ve bu haliyle bir süre daha vakum altında bekletilmiştir. Ardından vakumun boşaltılması ile gözeneklere epoksi hücumu tetiklenmiştir. Vakum altında epoksiye alma işlemindeki temel problem oluşan hava kabarcıklarıdır. Birkaç kez daha kısa aralıklarla vakuma alma ve boşaltma işlemi yapılarak hava kabarcıklarının yok edilmesi sağlanmıştır. Bu süreç boyunca Şekil 4.17'de verilmiş olan vakum destekli Struers marka CitoVac cihazı kullanılmıştır. Ayrıca bahsi geçen bazı önemli adımlar sonrası elde edilen görüntüler Şekil 4.18'de verilmiştir.



Şekil 4.17. Vakum destekli epoksiye alma cihazı



Şekil 4.18. Vakum odasına konulmadan önce numunlerin kaba yerleştirilmesi (a), vakuma alınmış numune üzerine epoksi uygulama (b), ilk işlem sonrası oluşan yoğun baloncuklar (c), gözeneklerin dolması sonucu numune çevresinde oluşan baloncuklar (d) ve işlem sonrası baloncuksuz olarak kürlenmeye bırakılan yapı (e)

12 saat oda koşullarında bekleme sonrasında kürlenmiş numuneler taşlama ve parlatma işlemine hazır hale gelmiştir. Taşlama ve patlatma işlemi için Şekil 4.19 (a)'da verilmiş olan Struers marka Tegramin-20 yüzey hazırlama cihazı kullanılmıştır. Ayrıca kullanılan disk, kullanılan aşındırıcı süspansiyon/yağlayıcı bilgisi, numuneye uygulanan kuvvet, taşlama/parlatma esnasındaki dönüş hızı/yönü ve son olarak her adımın uygulanma süresi bilgilerini içeren yüzey hazırlama aşamasında optimize edilmiş ve kullanılmış olan reçetenin detayları Çizelge 4.1'de verilmiştir. Her adım arasında, bir önceki adımdan yüzeyde kalabilecek partikülleri numune yüzeyinden temizlemek amacıyla, 5-10 dakika ultrasonik banyo uygulanmıştır. Bu aşamada Şekil 4.19 (b)'de verilmiş olan ultrasonik banyo (Struers, Metason 60T) kullanılmıştır. Daha sonra basınçlı hava ile kurutulan numuneler mikroyapısal analiz için hazır hale gelmiştir.



Şekil 4.19. Kullanılan yüzey hazırlama cihazı (a) ve ultrasonik banyo (b)

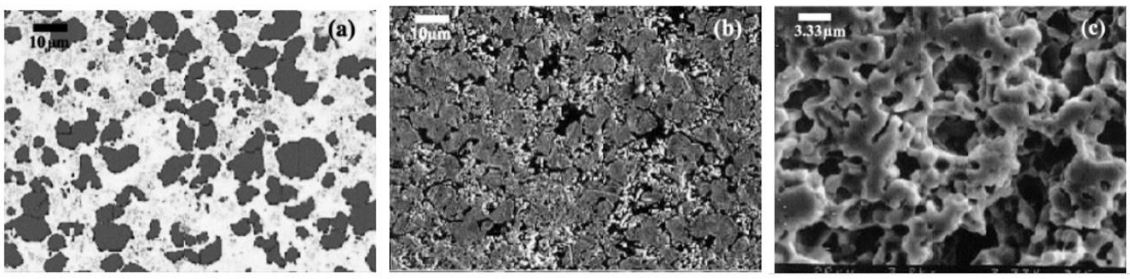
Çizelge 4.1. Yüzey hazırlama aşamasında kullanılan reçete

Adım	Disk	Süspansiyon /yağlayıcı	Kuvvet (N)	Dönüş hızı (rpm), yönü	Süre (dk)
1	#320 SiC foil	Su	40	150, >>	*
2	MD-Piano #1200	Su	25	150, >>	2
3	MD-Largo	9 µm elmas süspansiyon	20	150, >>	4
4	MD-Dac	3 µm elmas süspansiyon	20	150, >>	4
5	MD-Chem	1 µm elmas süspansiyon	10	150, ><	2
6	MD-Chem	Su	5	150, ><	1

*Süre numuneye göre değişiklik göstermekle birlikte kesit düzleminde numuneye ulaşılana kadar uygulanmıştır.

4.4 Mikroyapı Görüntülerinin Eldesi

Ni-YSZ-Gözenek fazlarından oluşan anot mikroyapısında her bir fazın ayırt edilebilmesi fazların parçacık boyutu ve hacimsel oranı gibi bazı özelliklerinin analiz edilebilmesinde önem arz etmektedir. Fakat Ni ve YSZ fazlarının geri saçılma katsaylarının birbiri ile çok benzer olması sebebiyle bu iki fazın optik mikroskop veya SEM ile ayırt edilebilmesi çok zordur. Fazların ayırt edilebilmesi üzerine birkaç yöntem önerilmiştir. Bu kapsamda literatürde ilk olarak dolaylı yöntem adı verilen yöntemin uygulandığı görülmektedir. Bu yöntem ile Lee vd. (2002) optik mikroskop ve SEM'in birlikte kullanımı ile Ni, YSZ ve gözenek fazlarının ayrımını yapmaya çalışmıştır. Yöntem zaman alıcı üç adım içermektedir. Öncelikle Ni fazı hakkındaki bilgiler, Ni fazının kırılma indisindeki farklılık nedeniyle diğer fazlardan daha parlak görünmesine dayalı olarak optik mikroskop kullanımı ile elde edilmiş ve bu adımda YSZ ve gözeneğin ayrımı yapılamamıştır. Ardından gözeneklerin diğer katı fazlardan ayrılması SEM kullanımı ile gerçekleştirilmiştir. Son olarak YSZ fazına ait görüntü, Ni fazının hidroklorik asit ile aşındırılması sonucu geriye sadece YSZ iskeleti kalmış yapının SEM ile görüntülenmesiyle elde edilmiştir. Her bir adım için elde edilen görüntüler Şekil 4.20'de verilmiştir. Daha sonraları bu tür dolaylı ve çok aşamalı bir yöntem çok karmaşık ve uygulanması elverişsiz bulunmuştur.

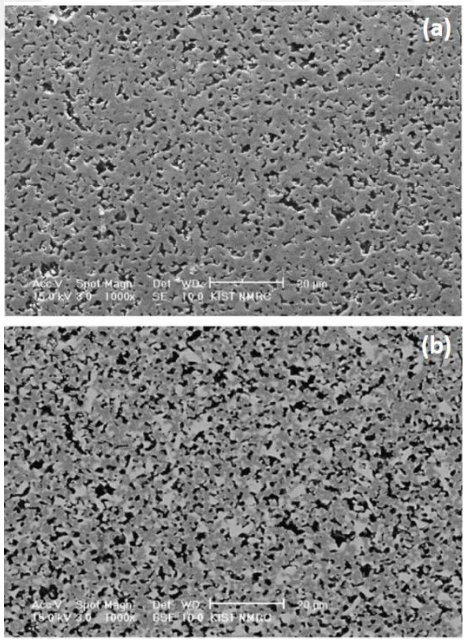


Şekil 4.20. Optik mikroskop ile elde edilen Ni fazının görüntüsü (a), SEM ile elde edilen gözenek fazının görüntüsü (b) ve kimyasal aşındırma sonucu geriye kalan YSZ iskeletinin SEM görüntüsü (c) (Lee vd., 2002)

Simwonis vd. (2000) yaptıkları çalışma ile Ni/YSZ kesitinin parlatılmış yüzeyine bir Fe_2O_3 film kaplama gerçekleştirmiş ve bu sayede nikelin yüksek kontrastının azalmasına ve tüm fazların optik mikroskop ile ayırt edilmesine imkan sağlamıştır. Diğer taraftan bu yöntemde kaplanan katmanının kalınlığı fazlar arasında yüksek kontrast elde etmek için çok önemlidir. Çok ince bir kaplama Ni partiküllerinin çok parlak görünmesine ve YSZ

ile gözenekler arasındaki kontrastın bozulmasına sebep olurken; çok kalın bir kaplama ise Ni ve YSZ arasındaki kontrastın azalmasına ve benzer parlaklıktan dolayı iki fazın net olarak ayrılamamasına sebep olmaktadır. Tekrarlanabilir analizler için kaplama kalınlığının kontrolü çok zordur. Bu açıdan bahsi geçen yöntem ile gerçekleştirilen analizlerde film kalınlığına göre analiz sonuçlarının doğruluğu da etkilenebilmektedir.

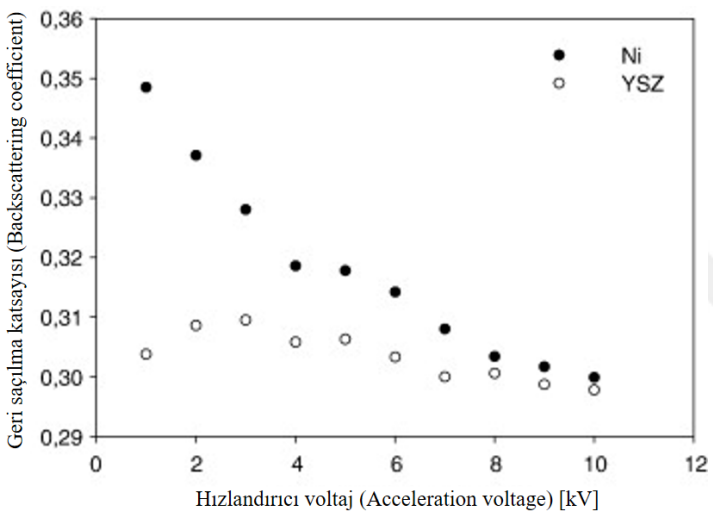
Lee vd. (2005) Şekil 4.21'de verilmiş olan Ni/YSZ anoda ait kesit görüntülerinden anlaşılacağı üzere SEM kullanımı ile fazların ayırt edilebilmesinin zor olması sebebiyle optik mikroskop kullanarak Fe_2O_3 film kaplaması yapılmaksınız fazların ayırt edilebileceği bir yöntem önermiştir. Fakat Ni-YSZ anotlarının mikroyapısal karakterizasyonu için optik mikroskop kullanımı nispeten düşük çözünürlük ile sınırlıdır. Optik mikroskobun teorik çözünürlüğü ≥ 0,2 μm iken Ni ve YSZ parçacıkları genellikle mikrometre altı aralığındadır (Thydén vd., 2008). Bu nedenle, Ni-YSZ anot mikroyapısını daha yüksek çözünürlükte görüntülemek ve küçük partikülleri bile tespit edebilecek daha iyi bir teknik bulmak üzerine çalışmalar sürmüştür.



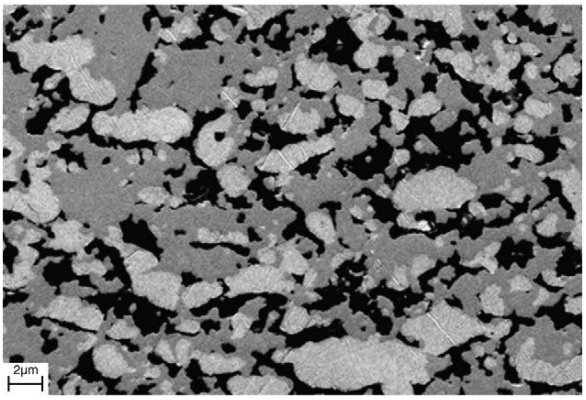
Şekil 4.21. Ni/YSZ anoda ait kesit görüntüleri: SEM görüntüsü (a) ve BSE görüntüsü (b) (Lee vd., 2005)

Optik mikroskoptan en az 20 kat daha iyi çözünürlüğe sahip SEM yeterli çözünürlüğü sağlamakta fakat yaygın kullanım olan 10-15 kV voltaj aralığında Ni ve YSZ arasında belirgin bir kontrast sağlayamamaktadır. Bu noktada Ni ve YSZ arasında daha yüksek

kontrast elde etmek için Thydén vd. (2008) tarafından nihayet literatürde kabul gören ve yaygın olarak kullanılan bir yöntem önerilmiştir. Yöntemin temel mantığı Şekil 4.22'de görüldüğü gibi Ni ve YSZ geri saçılma katsayılarının yüksek voltajlarda birbiri ile çok benzer olmasına karşın düşük voltajlarda ayırt edilebilir bir farka sahip olmasına dayanmaktadır. Fakat SEM ile 1 kV dolaylarında düşük bir voltajda görüntüleme pek mümkün olmamaktadır. Thydén vd. (2008) 1 kV ve altı voltajda yeterli çözünürlük sunan Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (Field emission scanning electron microscopy) (FE-SEM) kullanmış ve ikincil elektron detektörü kullanımı ile fazların ayırt edilebileceğini ortaya koymuştur. Önerilen bu düşük voltaj FE-SEM uygulaması ile elde edilmiş anot mikroyapısının görüntüsü Şekil 4.23'te görüldüğü gibidir. Burada siyah renk gözenek fazını, gri renk YSZ fazını ve açık renk ise Ni fazını göstermektedir.

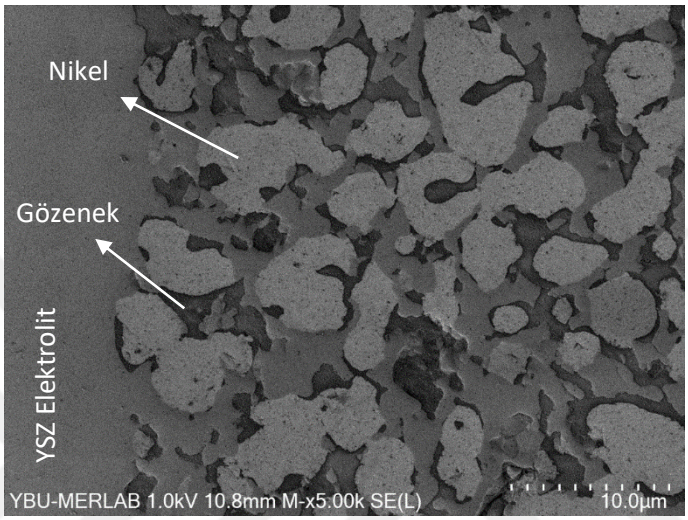


Şekil 4.22. Hızlandırıcı voltaj değerlerine göre Ni ve YSZ arasındaki geri saçılım katsayısının değişimi (Thyden vd., 2008)



Şekil 4.23. Düşük voltaj FE-SEM uygulaması ile 1 kV voltaj altında elde edilen görüntü (Thyden vd., 2008)

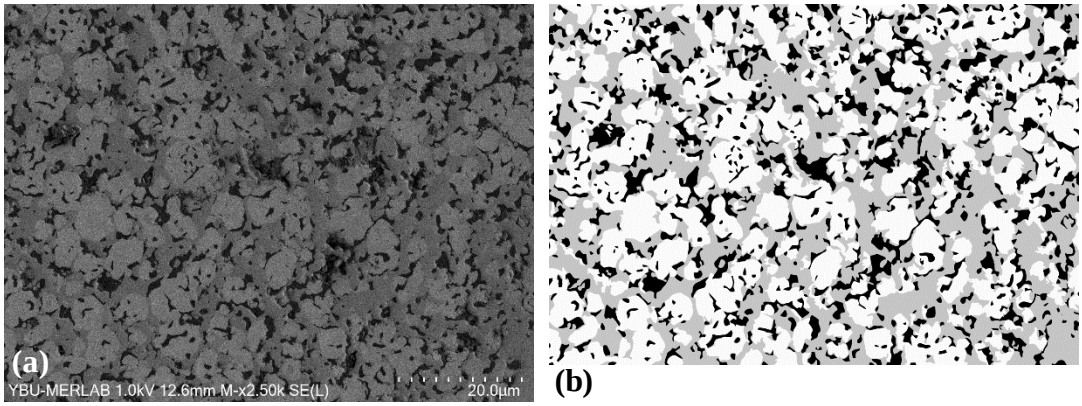
Sonuç olarak mikroyapısal karakterizasyonun doğru bir şekilde yapılabilmesi için düşük voltaj FE-SEM kullanımı gerekmektedir. Bu kapsamda mikroyapı analizleri için Ankara Yıldırım Beyazıt Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarı bünyesinde bulunan HITACHI SU5000 Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM) kullanılarak mikroyapı görüntüleri elde edilmiştir. Şekil 4.24'te elde edilen örnek bir görüntü verilmiştir (Açık renk: Ni, gri renk: YSZ ve koyu renk: gözenek/epoksi).



Şekil 4.24. Elde edilen örnek bir FE-SEM görüntüsü (1,0 kV / 5 kX mag /10,5 spot size)

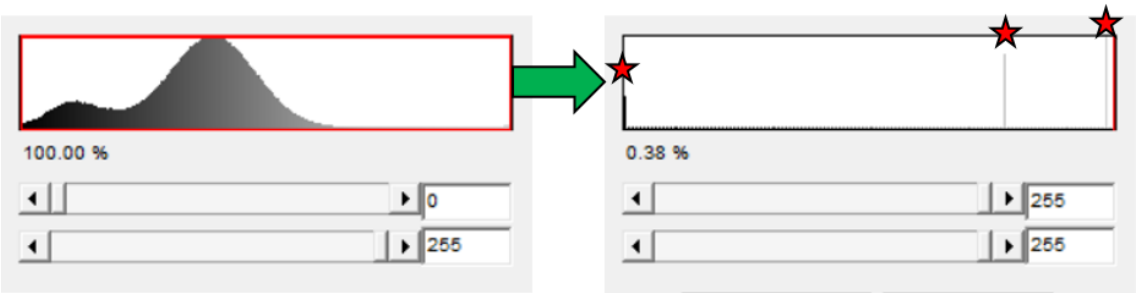
4.5 Görüntü İşleme Süreci

FE-SEM mikroyapı görüntülerinin analizinin yapılabilmesi için elde edilen görüntülerin öncelikle işlenmesi gerekmektedir. Görüntü işleme sürecinde özel görüntü filtrelerine sahip ticari bir yazılım olan Vector Magic (Vector Magic, 2013) programı kullanılmıştır. Görüntülerin segmentasyon işleminin ardından her bir faza ait hacimsel oranlar ve partikül boyutu özeliklerinin belirlenmesi için ücretsiz kullanıma sahip ImageJ (ImageJ, 1997) programı ve sonrasında işlenebilmesi için ise veri analiz programı ve ticari yazılım olan OriginLab (OriginLab, 2015) kullanılmıştır. Örnek olması açısında Şekil 4.25(a) görüntü işleme sürecinde kullanılan 1 redoksa maruz kalmış (R1) mikroyapının FE-SEM görüntüsünü göstermekte iken Şekil 4.25(b) segmentasyon yani resim içerisinde bulunan renkleri 3 ana renge indirgeme ve netleştirme süreci sonrasında elde edilmiş görüntüyü göstermektedir. Şekil 4.25(b)'nin boyutu 85,24 µm x 57,92 µm ölçülerindedir.

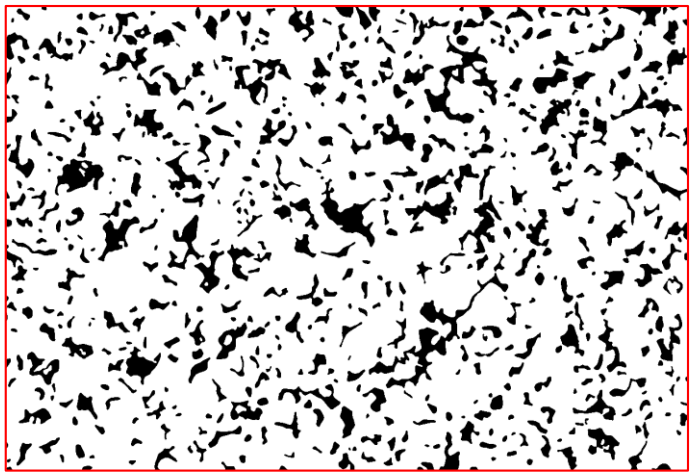


Şekil 4.25. R1 durumu için seçilen bir FE-SEM görüntüsü (sol) ve segmentasyon sonucu elde edilen görüntü (sağ)

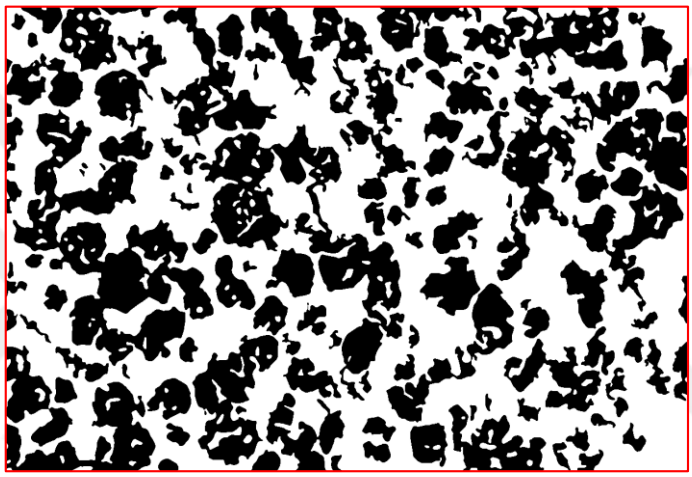
Resim segmentasyonunun amacı 8-bit resim tipinde 0-255 (0:siyah, 255:beyaz, diğer değerler: grinin farklı tonları) aralığında değer alan renk yelpazesinde ara renklere dağılım göstermeden 3 adet keskin pike sahip (Şekil 4.26) renk dağılımındaki görüntünün elde edilmesidir. Böylece fazların ait olduğu renk belirlenmiş olur ve resimde bulunan 3 renge göre fazların ayrılma işlemi kolaylıkla gerçekleştirilebilir. Şekil 4.27 ilgili fazların diğer fazlardan ayrılmış halini göstermektedir. Ayrıca Şekil 4.28 fazlara ait partikül boyutu analizi öncesinde hesaba katılacak olan partikül alanlarının haritasını göstermektedir. Alanların daire kabulü ile alan bilgilerinden çap değerleri elde edilmiş ve elde edilen veriler sonucunda her bir faza ait partikül çap bilgilerinin histogram görünümleri Şekil 4.29'da verilmiştir. Daha önce de bahsedildiği üzere Dream.3D lognormal partikül boyut dağılımı kullanmaktadır. Bu yüzden elde edilmiş normal dağılım değerlerinden lognormal verilere geçiş yapmak gerekmektedir. Şekil 4.30 histogram grafiklerinden elde edilen veriler ışığında her bir faza ait lognormal partikül boyutu dağılımlarını ve uydurulmuş eğrileri göstermektedir.



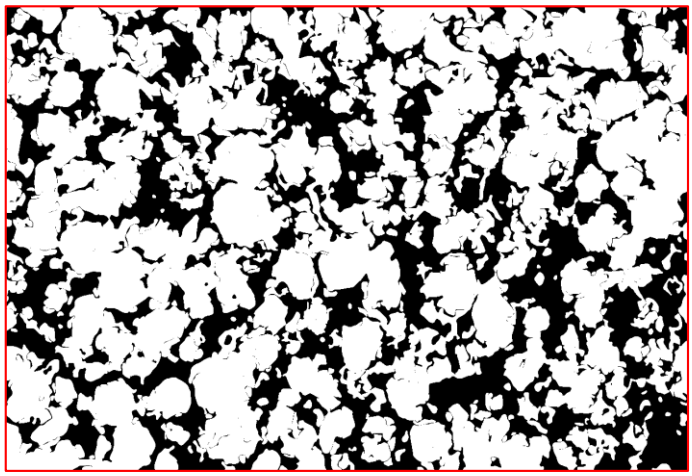
Şekil 4.26. İşlemsiz FE-SEM görüntüsü (sol) ve segmentasyon sonucu elde edilen resimin (sağ) renk skalaları



(a)

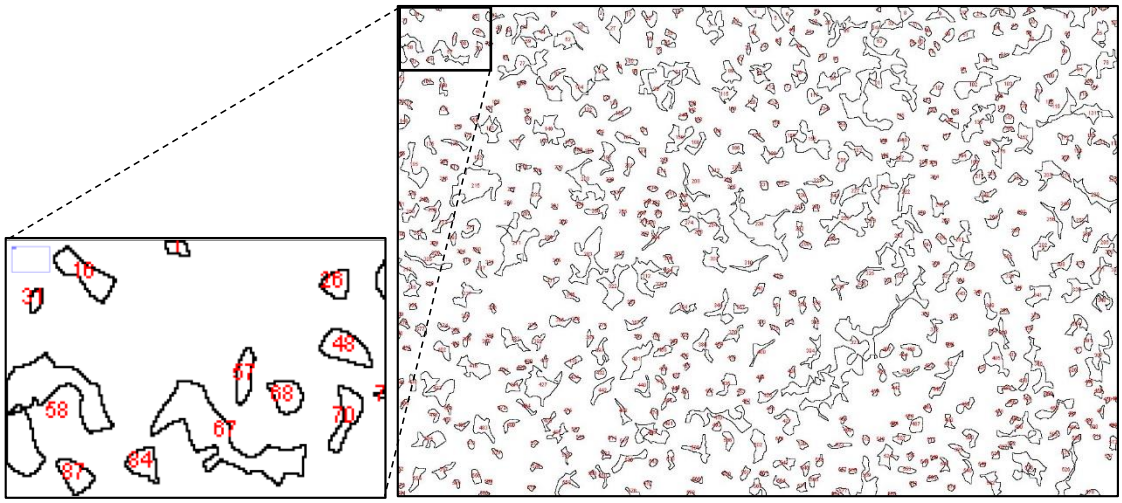


(b)

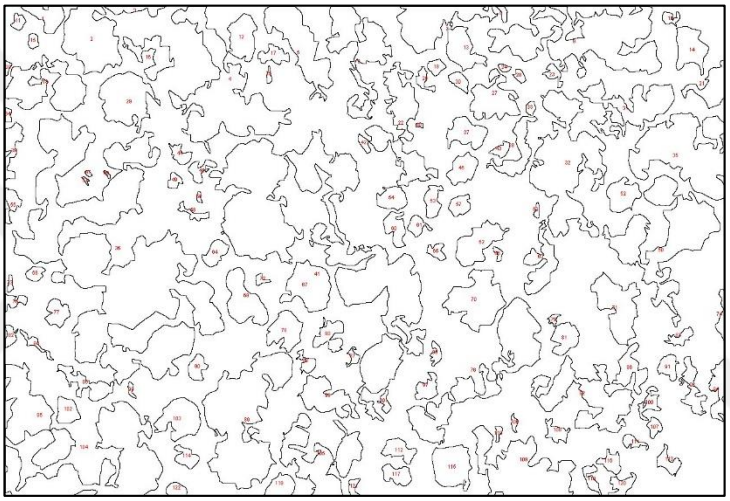


(c)

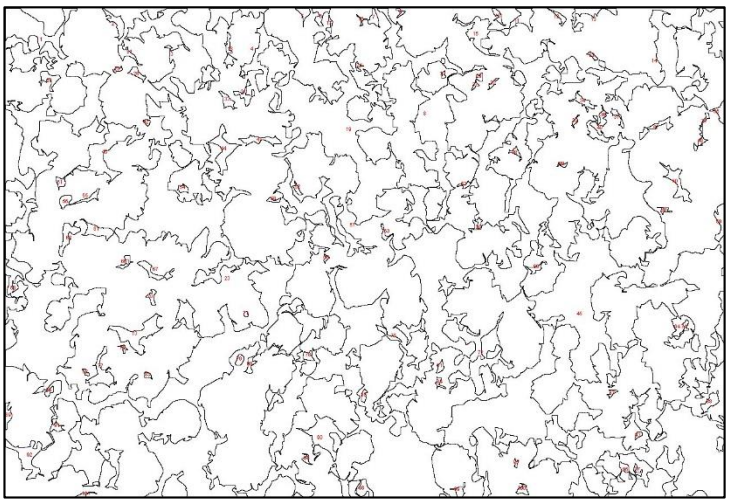
Şekil 4.27. İlgili fazın (siyah renk) diğer fazlardan (beyaz zemin) ayrılması: gözenek (a), Ni (b) ve YSZ (c)



(a)

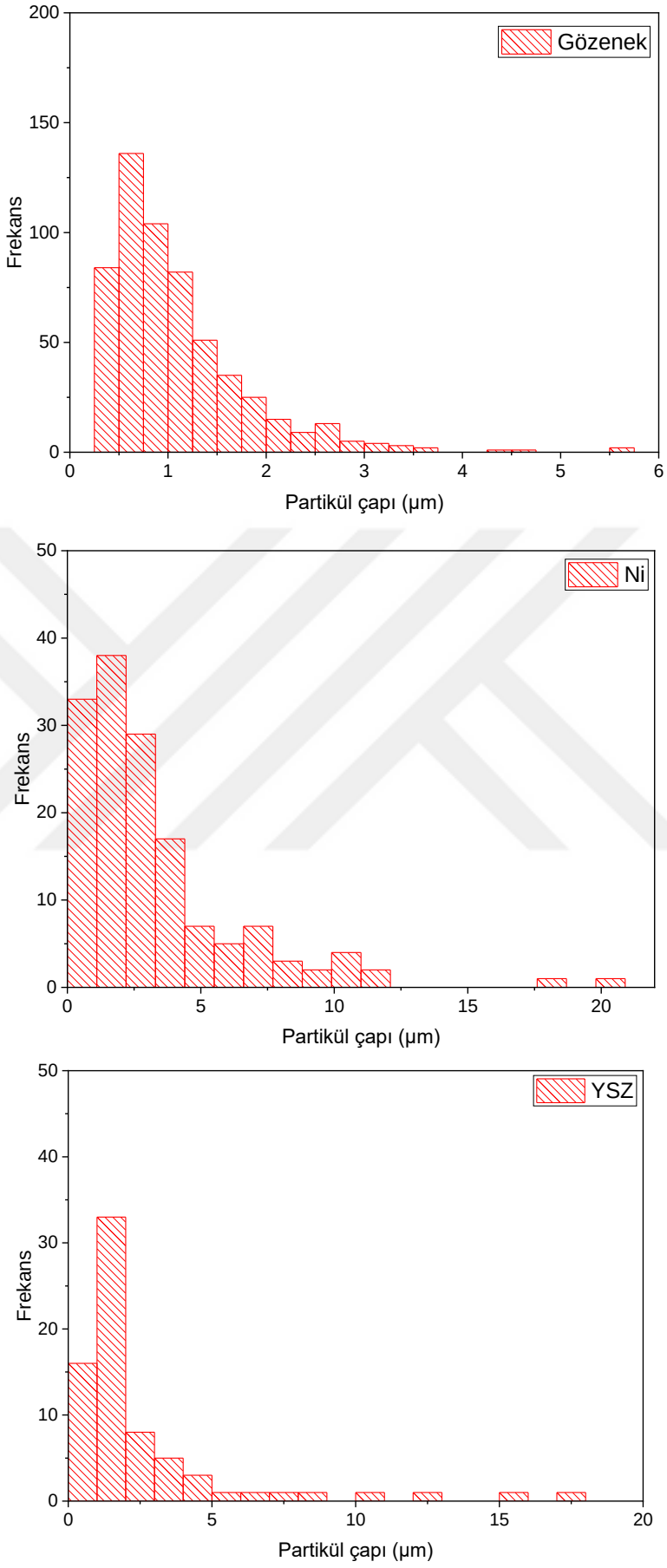


(b)

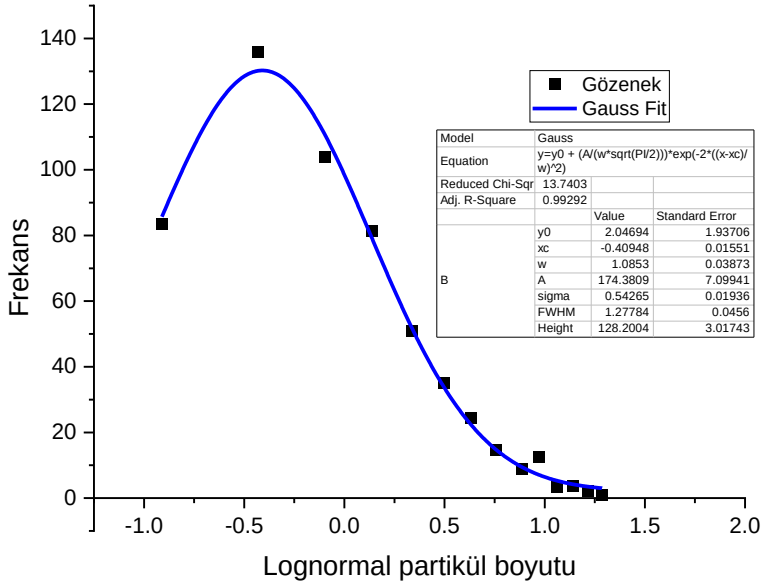


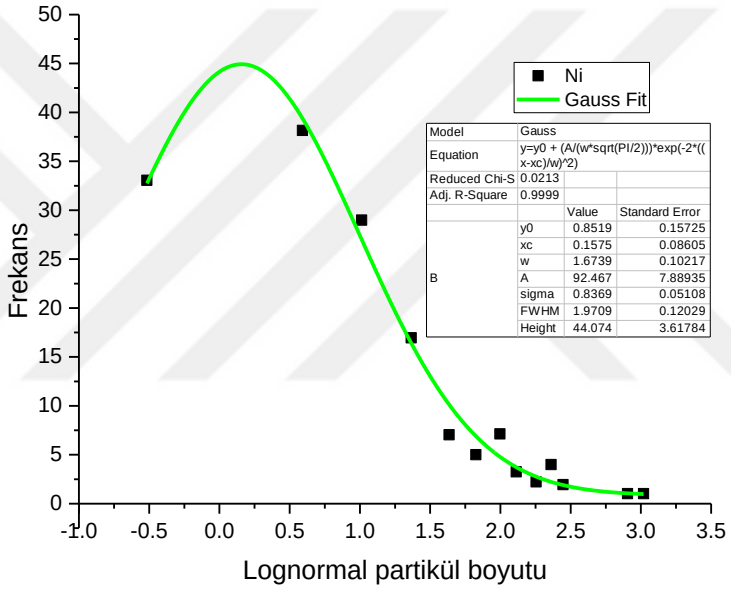
(c)

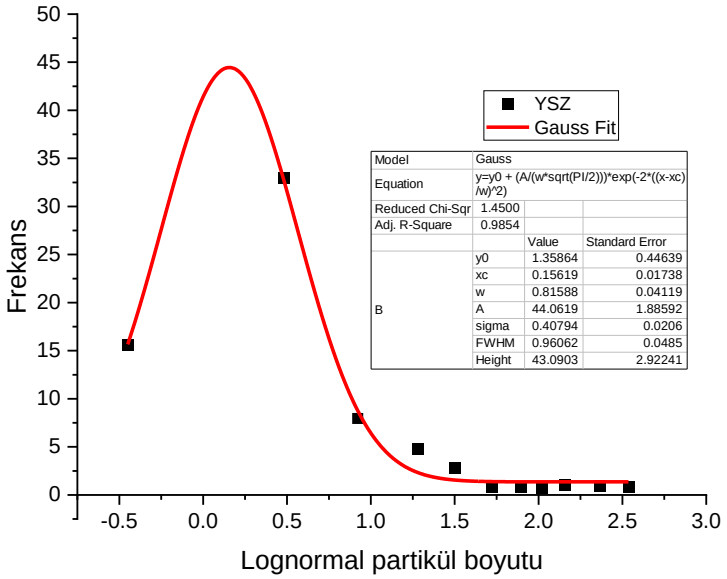
Şekil 4.28. Fazlara ait partikül boyutu analizi öncesinde hesaba katılan partikül alanlarının haritası: gözenek (a), Ni (b) ve YSZ (c)



Şekil 4.29. Fazlara ait partikül çap bilgilerinin histogram görünümleri





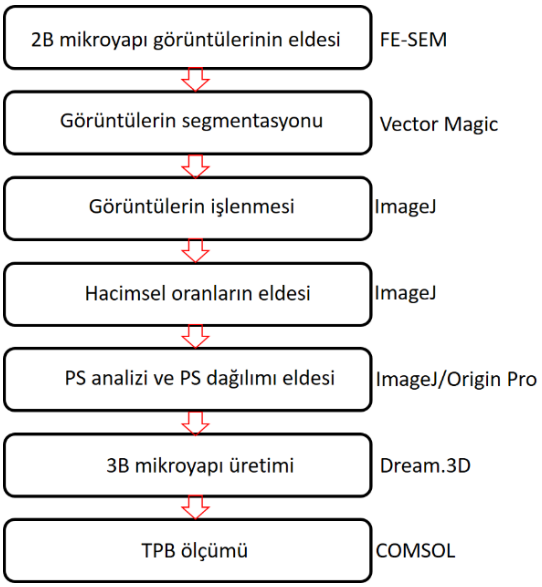


Şekil 4.30. Fazlara ait lognormal partikül boyutu dağılımları ve uydurulan eğriler

4.6 Dream.3D ile Sentetik Mikroyapı Üretimi

İki boyutlu (2B) görüntülerden stereoloji gibi mikroskobik teorilerin kullanımı ile mikroyapısal özelliklerin analiz edilmesi yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Temel geometrik ilkelere dayanan bu teknikler ile örneğin 2B SEM görüntüsünden fazların hacimsel oranları ve partikül boyutları gibi özellikler stereolojik yöntemler kullanılarak (Zhang, 2010) tahmin edilebilmektedir. Her ne kadar bu yöntemler ile yüzey alanı ve dolayısıyla hacim oranı, partikül boyut dağılımı gibi özellikler hesaplanabilsede üç boyutta süzülme gösteren ve dolayısıyla 3B özellikler olan TPB, bağlanabilirlik ve kıvrımlılık (tortuosity) gibi özelliklerin tahmininde bu yöntemler yetersiz kalmaktadır (Wilson vd., 2006). Diğer taraftan 2B görüntülerden elde edilebilecek özellikler ile sentetik olarak 3B mikroyapı üretilmesi sonucu 3B özelliklerin de analizi mümkün olabilecektir.

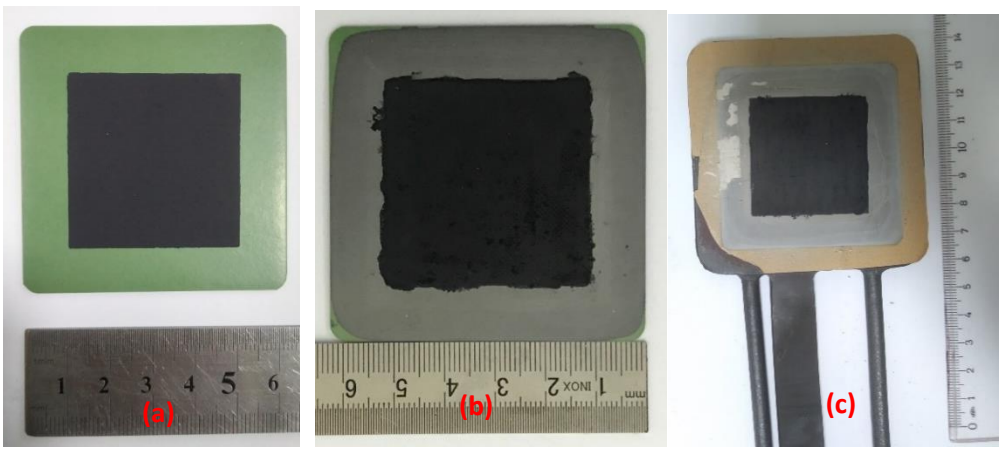
Bu tez kapsamında sentetik mikroyapı üretiminde kullanılan Dream.3D programına FE-SEM görüntülerinden elde edilen partikül boyutu/dağılımı ve hacimsel oran verileri girilerek 2B görüntülerden 3B eşdeğer sentetik mikroyapılar üretilmiştir. Elde edilen mikroyapıların TPB ölçümleri COMSOL programında gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda bahsi geçen mikroyapı üretimi ve TPB ölçüm yönteminin detayları daha önceki bölümlerde verildiği gibi gerçekleştirilmiştir. Görüntü işleme sürecinin de dâhil edildiği genel bir süreç akış şeması Şekil 4.31'de verildiği gibi olmaktadır.



Şekil 4.31. 2B görüntülerden 3B mikroyapı analizi için süreç akış şeması

4.7 Sonuçlar

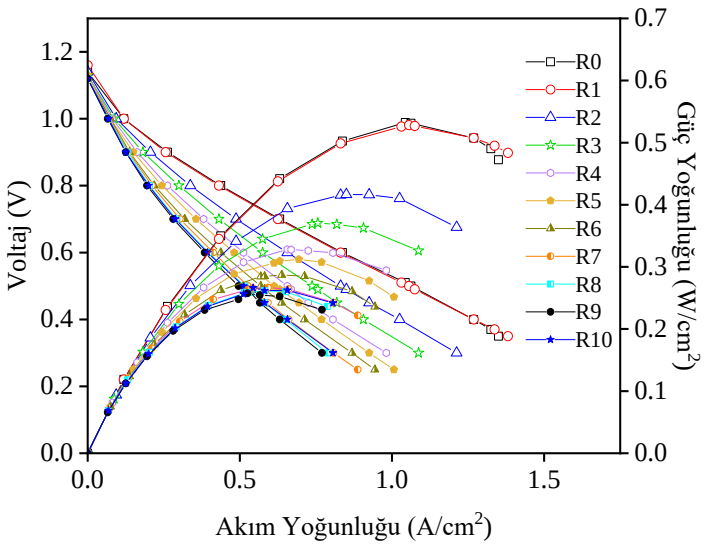
Daha önce de belirtildiği gibi sistemde oluşabilecek bir arıza veya zorunlu hallerde sisteme inert gaz verilmeden kapatma sonucunda redoksa maruz kalınması durumu simüle edilmiştir. Test edilecek hücre toplamda 30 redoks döngüsüne maruz bırakılmıştır. Her bir redoks döngüsü sonrasında hücrenin performans ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca kritik noktalar olarak seçilen bir (R1), beş (R5) ve otuz (R30) redoks döngüsüne maruz kalmış yapıların mikroyapı analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.32'de test öncesi ve belirli redoks döngüleri sonrasında hücrelerin görüntüleri verilmiştir. Şekilde redoksa uğramış hücrelerde görülebileceği gibi NiO-Ni dönüşümü/indirgemesi sonucunda hücre rengi, yeşil (NiO) renkten gri (Ni) renge dönmüştür. Bu durum indirgeme işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini göstermektedir. 1 redoks adımı geçirmiş olan hücrede sadece radyus kenarlarının hala yeşil kalmış olması o bölgelere henüz hidrojen gazının ulaşamadığını göstermektedir. Fakat, reaksiyonlar katot boyalı (16 cm^2) alanda gerçekleşmektedir. Yinede mikroyapı analizlerinde hücre belirli boylarda numunelere kırılmış ve sadece katot alanının bulunduğu numuneler kullanılmıştır. Şekil 4.32(c)'de görüldüğü gibi 30 redoks sonrasında hücre mika sızdırmazlık elemanından sağlam bir şekilde ayırılamadığı için görüntü mika ve interkonnektör ile birlikte alınmıştır. Görüldüğü üzere hücre rengi daha açık bir tona ulaşmış ve radyus kenarları dahil tüm yapıda indirgeme gerçekleşmiştir. Ayrıca hücre 30 redoks döngüsüne dayanmış ve aktif bölgede herhangi gözle görünür bir çatlak tespit edilememiştir. Bu aşamadan sonra performans sonuçları ve mikroyapı görüntülerinin incelenmesi gerekmektedir.



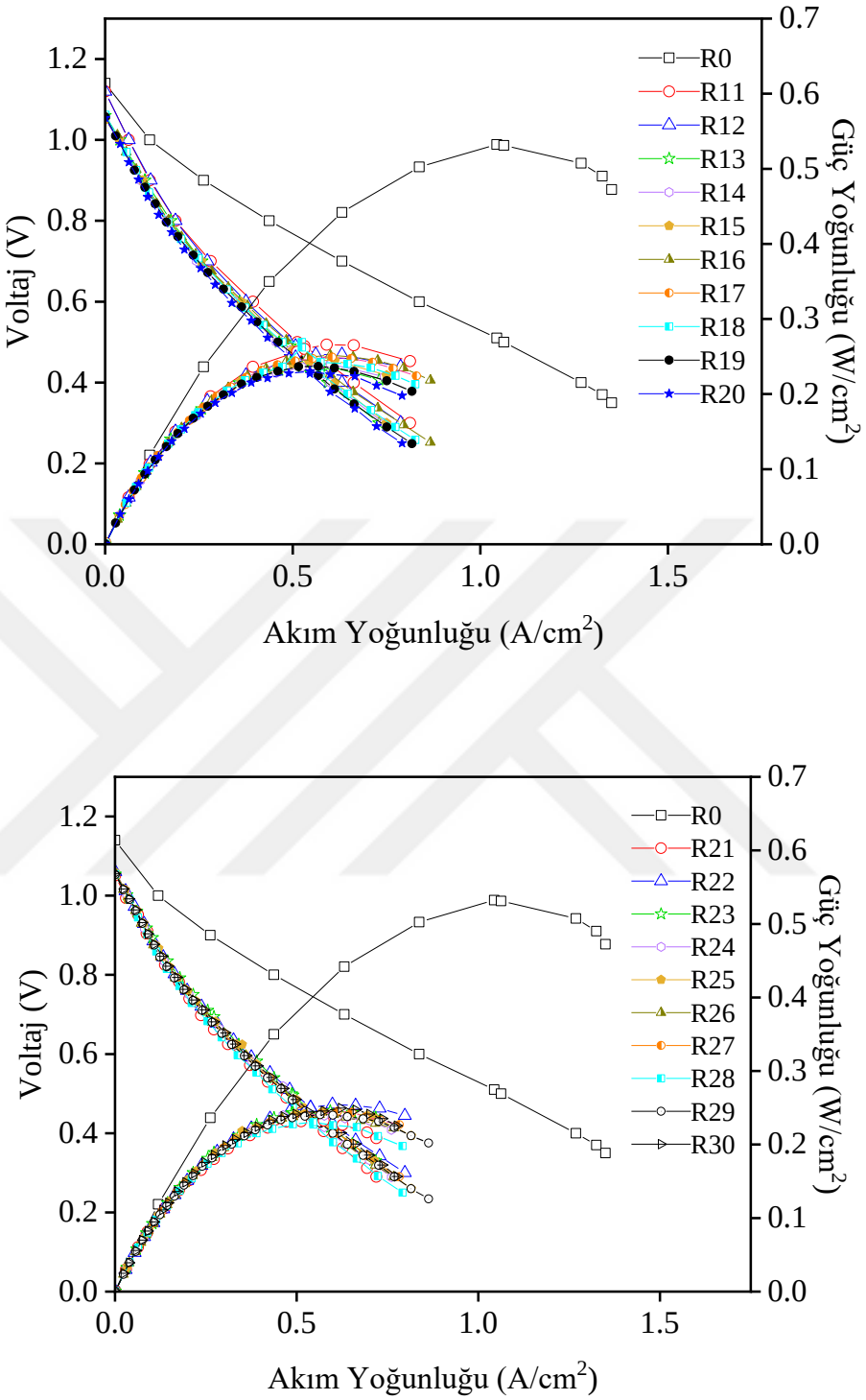
Şekil 4.32. Test öncesi (a), 1 redoks sonrası (b) ve 30 redoks sonrası (c) hücre görünümleri

4.7.1 Performans sonuçları

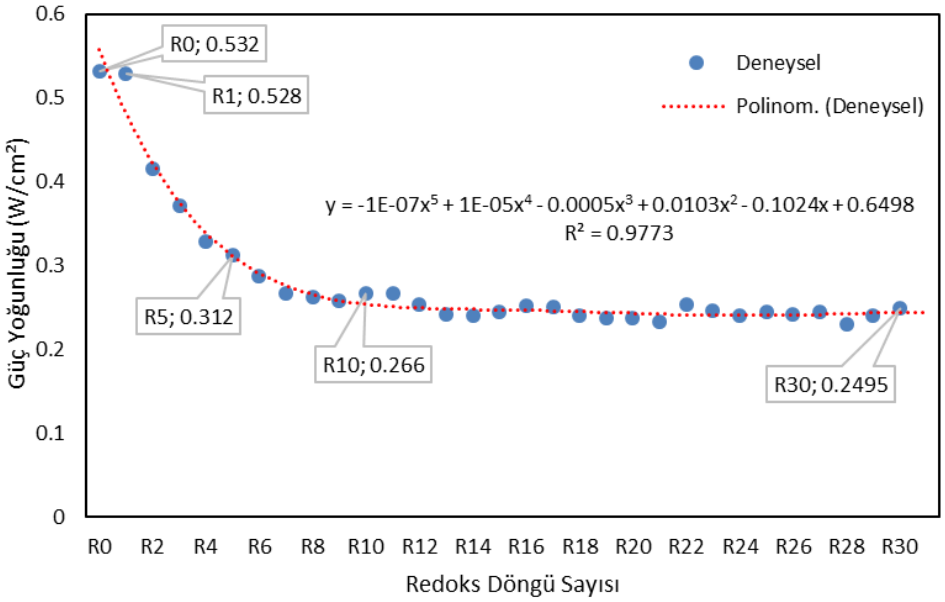
30 redoks döngüsüne maruz bırakılmış olan hücrenin, her bir redoks döngüsü sonrasında elde edilen performans grafikleri Şekil 4.33'te verildiği gibidir. Tek bir performans grafiğinde 30 durumun verilmesi görsellik açısından uygun olmadığından R0-10, R11-20 ve R21-30 şeklinde her grafikte 10 performans grafiği olacak şekilde verilmiştir. Ayrıca her onlu grafiğe redoksa uğramayan hücrenin performans grafiği karşılaştırma amacıyla eklenmiştir. Ek olarak Şekil 4.34'te her bir redoks döngüsü sonrasında ölçülen maksimum güç yoğunluğu değerlerine göre çizdirilmiş grafik verilmiştir. Bahsi geçen grafikte ayrıca eğri uydurma yapılmış ve redoksa bağlı performans davranışı formülize edilmeye çalışılmıştır. Performans grafiklerinden görüleceği üzere redoksa uğramayan hücre ile 1 redoks döngüsü geçirmiş hücrelerin maksimum güç yoğunluğu değerleri sırasıyla 0,532 W/cm^2 ve 0,528 W/cm^2 olarak ölçülmüştür. Bu durumda yapının ilk redoksa tolerans gösterdiği ve performans olarak etkilenmediği görülmektedir. R1 sonrasında ise performans düşüşleri hızlı bir şekilde gerçekleşmiştir. Beşinci redoks döngüsü sonrasında performans 0,300 W/cm^2 düzeylerinden 0,200 W/cm^2 düzeylerine geçiş yapmış ve bu noktadan sonra orantısal olarak performans kayıpları yavaşlamaya başlamıştır. Yedinci redoks döngüsü itibariyle performans kayıpları doyuma ulaşmış ve 30 redoksa kadar 0,240-0,260 W/cm^2 değerleri arasında dalgalanma göstermiştir. Ayrıca açık devre voltajında her bir redoks sonrasında düşüşler meydana gelmiş ve 1,16 V değerinden 1,05 V değerine kadar düştüğü görülmüştür.



Şekil 4.33. Redoks döngülerinin hücre performansı (800 °C) üzerine etkileri
R0: redoks döngüsüne uğramamış hücre performansı, Rn: n redoks sonrası ölçülen performans

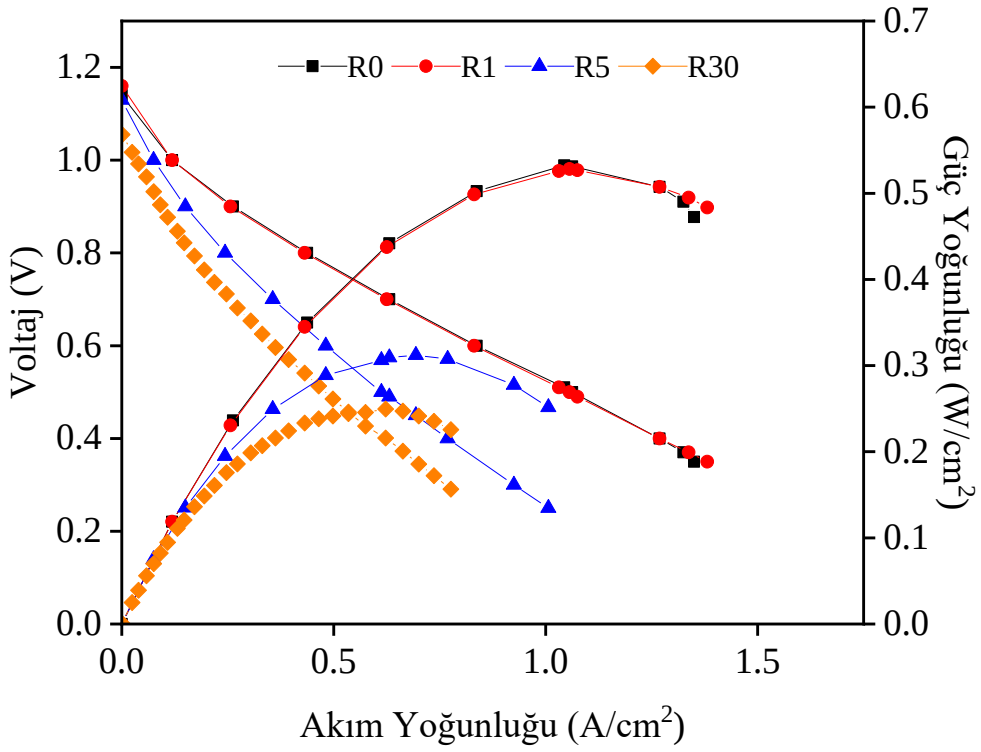


Şekil 4.33. (Devam) Redoks döngülerinin hücre performansı (800 °C) üzerine etkileri R0: redoks döngüsüne uğramamış hücre performansı, Rn: n redoks sonrası ölçülen performans



Şekil 4.34. Her bir adımda maksimum güç yoğunluğu değerlerine göre elde edilen sonuçlar ve uydurulan eğri

Ayrıca Şekil 4.35'te sadece mikroyapısal analizlerin yapılacağı adımlar olan R0, R1, R5 ve R30'a ait performans grafikleri verilmiştir. Redoks sürecinin daha iyi anlaşılabilmesi için, redoks döngülerinin performans sonuçları üzerindeki etkileri ile birlikte mikroyapısal analiz sonuçlarının değerlendirilmesi gerekmektedir.



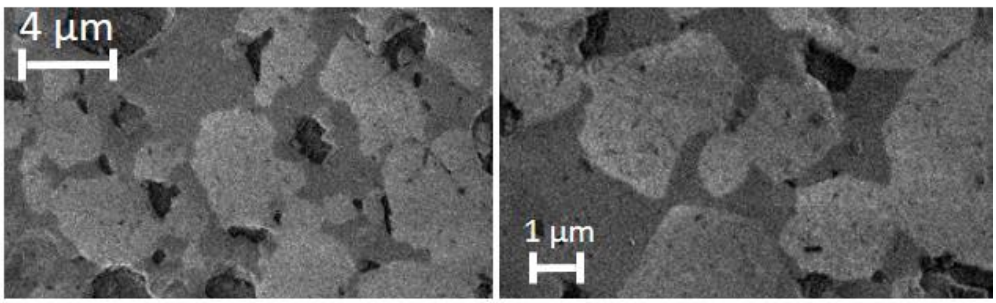
Şekil 4.35. Kritik redoks döngüleri sonrasında elde edilen performans grafikleri

4.7.2 Mikroyapısal analiz sonuçları

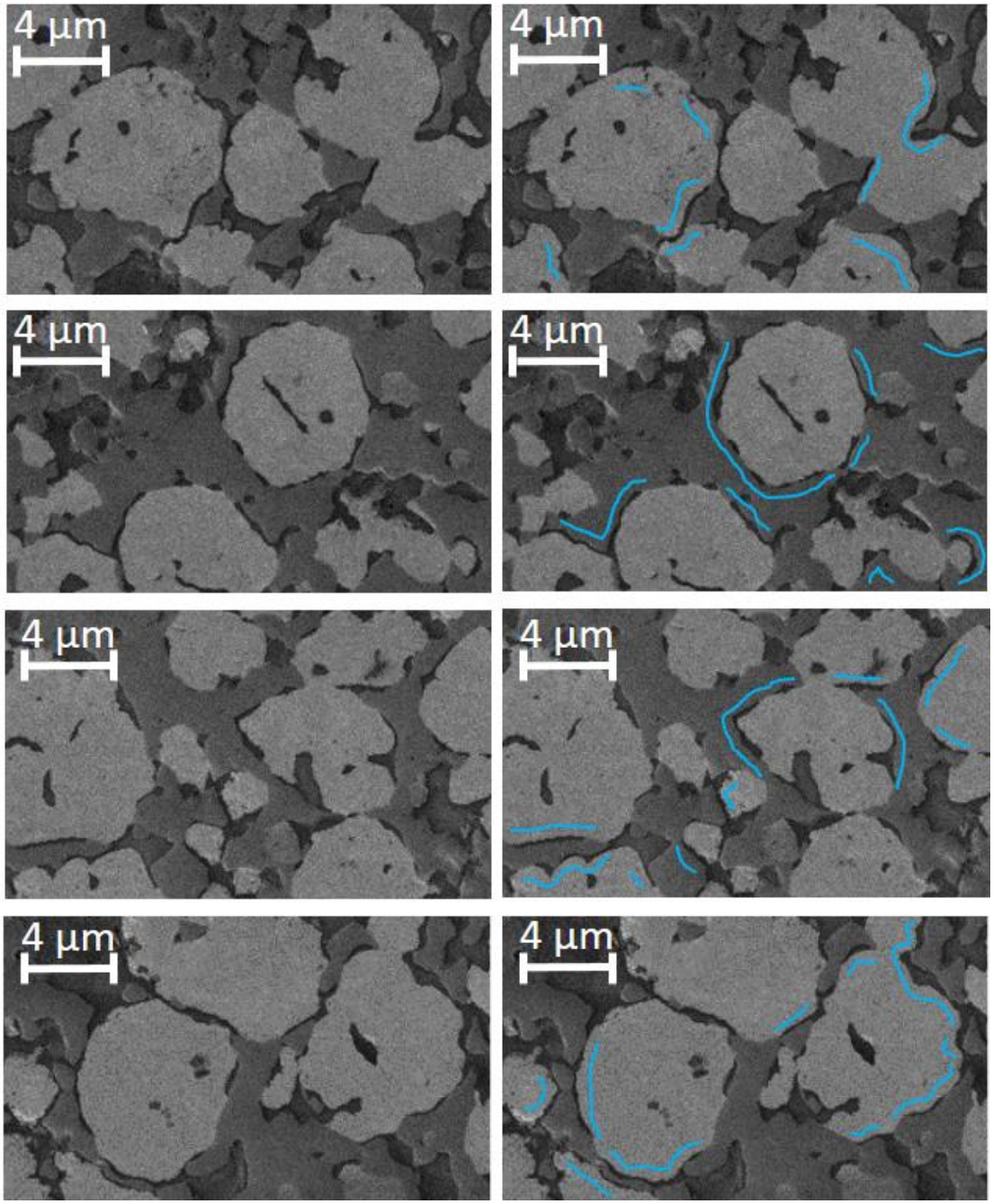
Redoksa maruz bırakılmış numunelere ait FE-SEM görüntüleri incelendiğinde redoksun sebep olduğu mikroyapısal değişikler şu şekilde sıralanabilir:

- Ni/YSZ arayüz ayrılmaları
- YSZ yapısında mikro çatlaklar ve kırılmalar
- Nikel birleşmeleri ve nikel büyümeleri
- Nikel partiküllerinin merkez boşalmaları

Burada Ni/YSZ arayüz ayrılmaları NiO-Ni indirgemesi esnasında NiO partiküllerinin hacimsel olarak küçülmesi sonucu beklenebilir bir durumdur. Bir yüzeyi gözeneğe bir yüzeyi YSZ'ye temas halinde olan bir NiO partikülü hacimsel küçülme esnasında YSZ ile temasını koruması beklenir. Çünkü gözenek alanında kendisine uygulanan bir gerilme kuvveti oluşmayacak ve YSZ ile olan temas yüzeyindeki gerilmelerin baskın gelmesi sonuncunda YSZ yüzeyine temasını koruyacaktır. Diğer taraftan birkaç YSZ partikülü ile temas halince olan NiO partikülünün bazı YSZ arayüzeylerinden ayrılması beklenebilir. Yinede tek bir redoks döngüsünde bu etkilerin yaygın bir şekilde görülmediği analiz edilmiştir. Diğer taraftan ardı ardına redoksa maruz bırakılmış yapıda her defasında NiO-Ni ve Ni-NiO dönüşümleri sürekli gerçekleşeceği için arayüz ayrılmaları yapının genelinde göze çarpmaktadır. Ayrıca Jeangros vd. (2010) tarafından yapılan çalışmada indirgeme sürecinde NiO'den ayrılan oksijen iyonlarının komşu YSZ fazındaki oksijen boşluklarına göç etmesi ve böylece NiO-YSZ arayüzünde nano boşlukların oluşmasına sebep olduğu belirtilmiştir. Şekil 4.36'da işlem görmemiş anot mikroyapısındaki NiO ve YSZ arayüzeylerinin sıkı sıkıya bağlı olduğu görülürken Şekil 4.37'de ise redoks sonrası mikroyapıda görülen arayüz ayrılması net bir şekilde görülebilmektedir. Bunun sonucunda ise gözenek fazının hacimsel oranın artması beklenen bir durumdur.

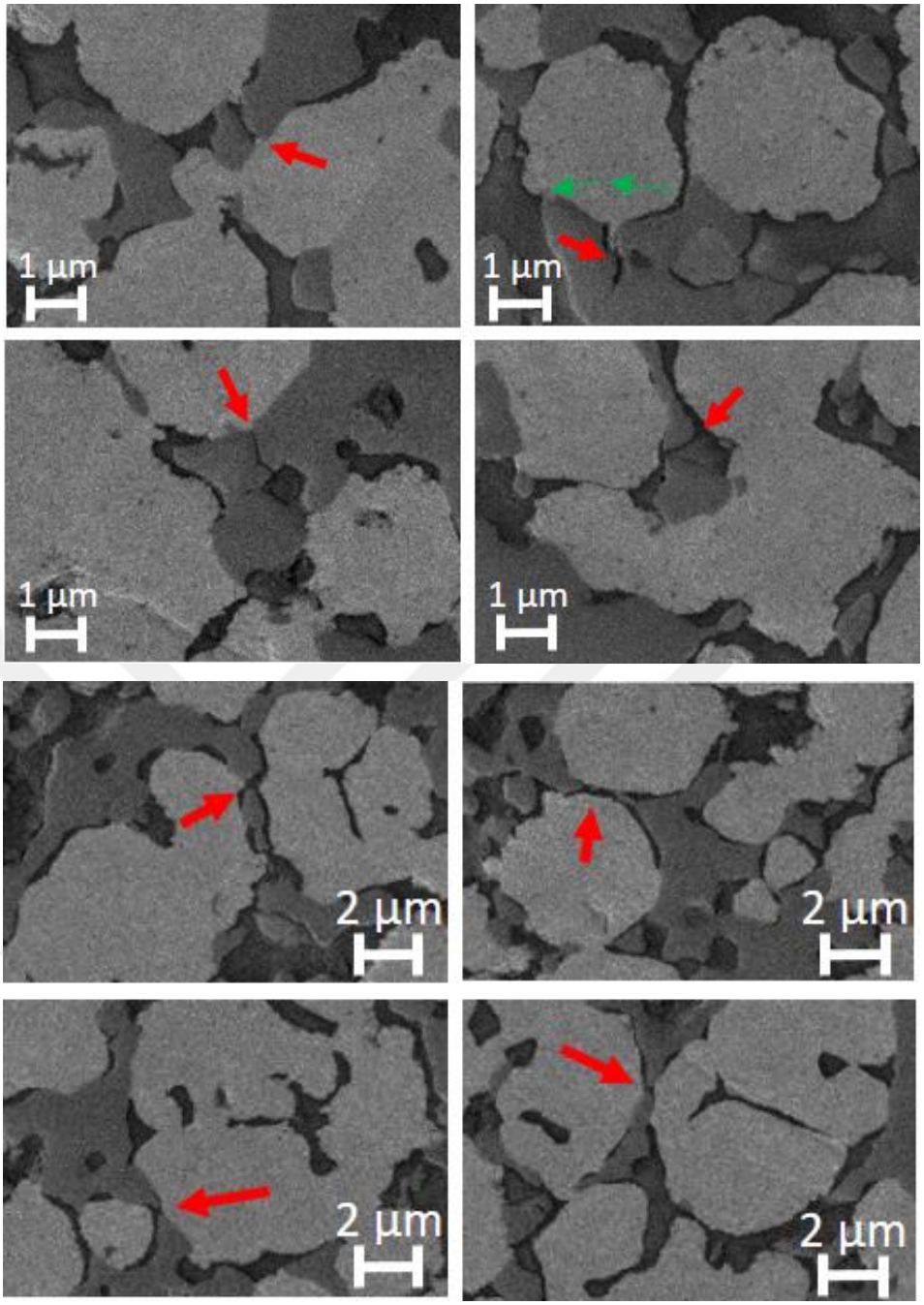


Şekil 4.36. İşlem öncesi NiO/YSZ arayüzeyleri



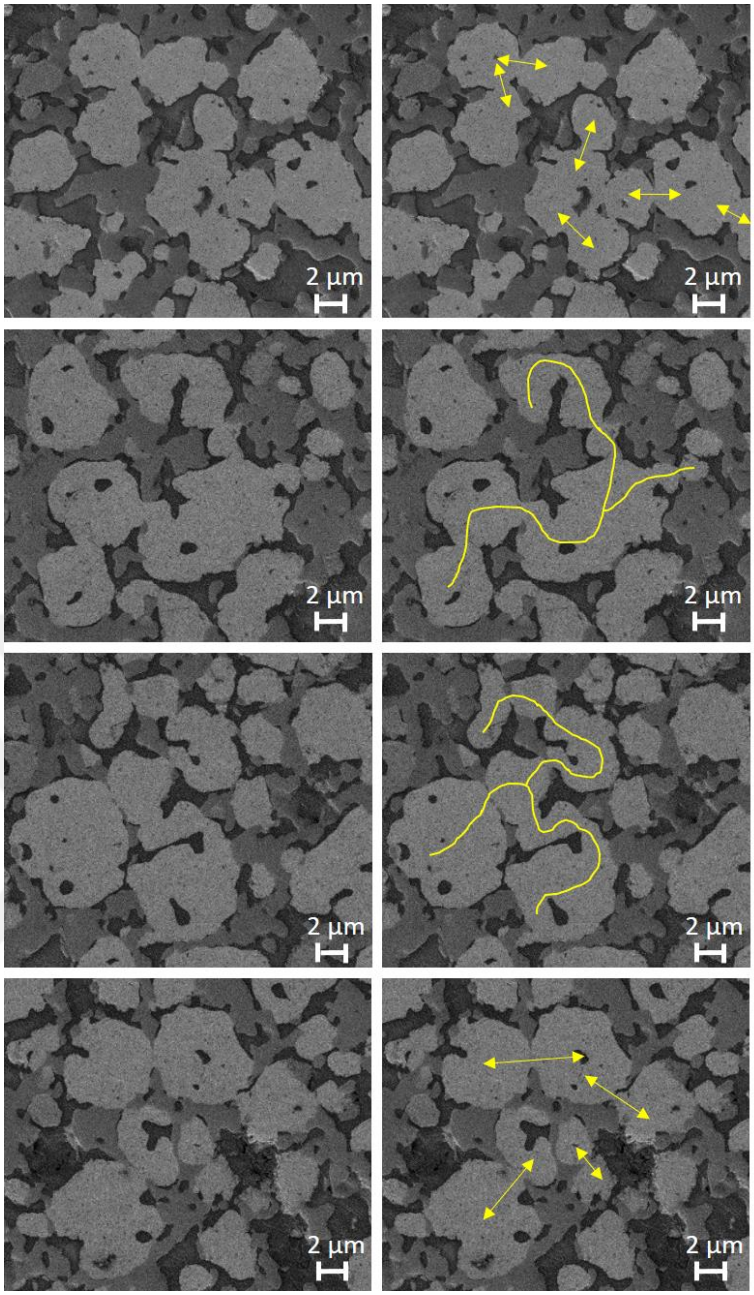
Şekil 4.37. Ni/YSZ arayüz ayrılmaları (sol sütun: orijinal görüntü)

Her ne kadar YSZ elektrolitinde redoks sonucu mikroçatlak oluşumu gözlemlenememişsede anot içerisinde bulunan YSZ yapısında bolca mikroçatlak ve kırılmaların olduğu göze çarpmaktadır. Bu mikroyapısal değişiklik Şekil 4.38'de görülebileceği gibi birkaç Ni partikülü arasında kalan YSZ iskeletinin kırılması ya da Ni büyümesi esnasında YSZ yapısınının uç kısmından uygulanan kuvvet sonucu gerçekleştiği düşünülmektedir. Bu kırılmalar sonucunda ise YSZ partikül boyutunun azalması beklenmektedir.



Şekil 4.38. YSZ yapısında oluşan mikro çatlaklar ve kırılmalar

YSZ iskelet yapısının anot mikroyapısında mukevemet sağlamanın yanında nikel tanecikleri arasında perde görevi görerek birleşmeleri önlemek gibi bir görevi de vardır. Fakat tekrarlı redoks döngüleri sonucunda YSZ iskelet yapısı kırılmalara uğramakta ve bunun sonucunda nikellerin birleşip büyümeleri önündeki engel kalkmaktadır. Bu durum Şekil 4.39'da net bir şekilde görülmektedir. Bunun sonucunda yapıdaki nikel partikül boyutunun artması beklenen bir durumdur. Diğer taraftan bu durum nikel hacim oranında azalmaya sebep olabilir.

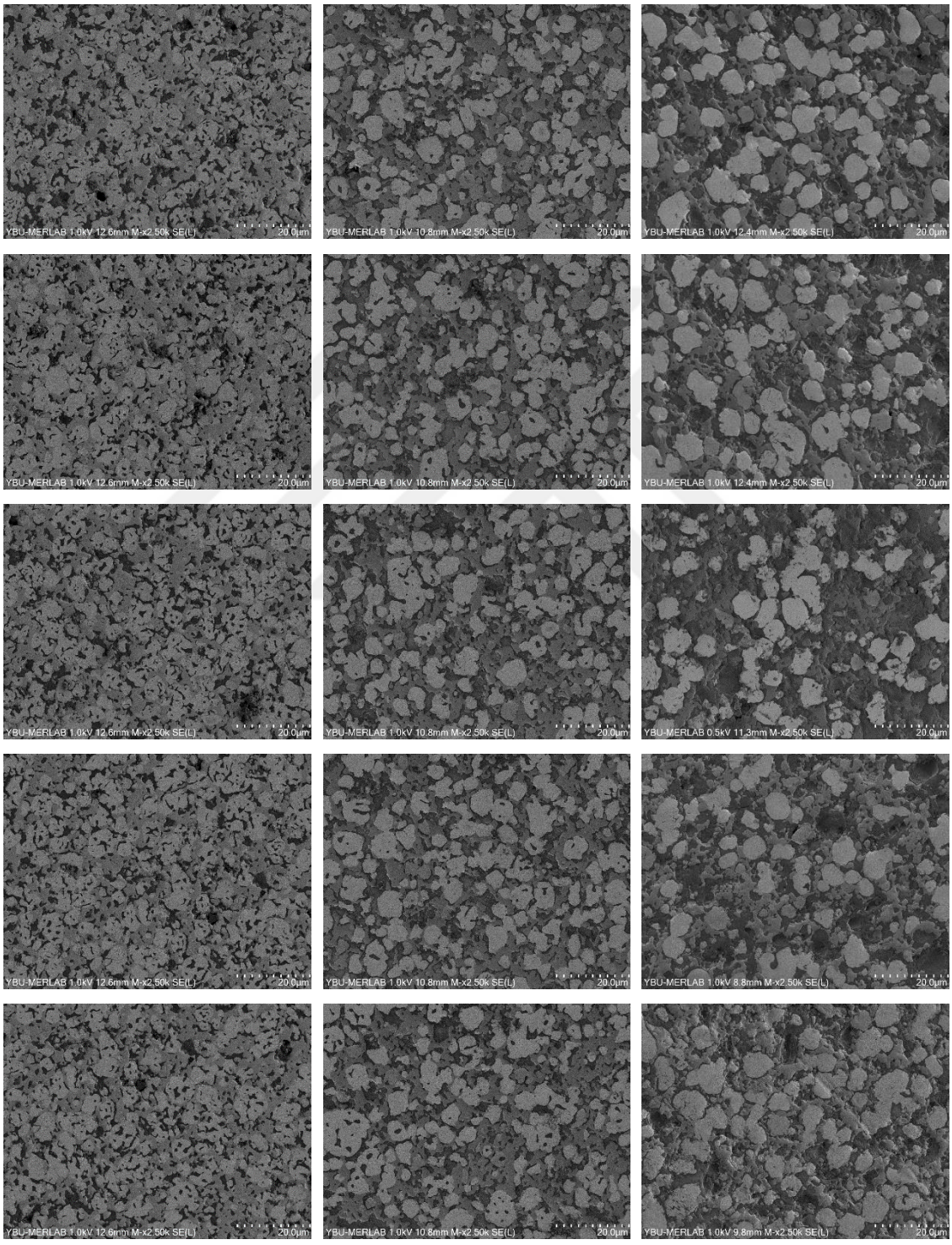


Şekil 4.39. Ni birleşmeleri (sol sütun: orijinal görüntü)

Gözlemelenen son mikroyapısal değişiklik ise nikel tanelerinin merkezlerinde boşluk oluşmasıdır. Şekil 4.37-4.39'da verilen görüntülerde de görülebildiği gibi, bu durum nikel partikül merkezlerinde kapalı gözeneklerin oluşmasına sebep olmaktadır. Bu durumu ayrıca son yıllarda nXCT yöntemi ile De Angelis vd. (2017)'de tespit etmiş ve oluşum mekanizmasını detaylı olarak incelemiştir.

Şekil 4.40 seçilen kritik redoks adımlarına ait eşdeğer 3B sentetik mikroyapı üretim amacıyla işlenen bazı FE-SEM görüntülerini içermektedir. Artan redoks sayısı ile

mikroyapıda gözle görülebilir değişiklikler mevcut olsa da mikroyapıdaki hacimsel oran ve partikül boyutu/dağılımı gibi parametrelerin belirlenmesi sonrasında elde edilen 3B sentetik mikroyapılar ile gerçekleştirilen analiz sonuçları devam eden başlıkta tartışılmıştır.



Şekil 4.40. R1 (sol), R5 (orta) ve R30 (sağ) durumları için elde edilen örnek FE-SEM görüntüleri

4.7.3 Eşdeğer 3B sentetik mikroyapı sonuçları

Eşdeğer 3B sentetik mikroyapı eldesi için önerilen yöntem daha önce de bahsedildiği gibi 2B FE-SEM görüntülerinden elde edilen ve her bir faz için tanımlanmış olan partikül boyutu/dağılımı ve hacimsel oran verilerine göre rastgele mikroyapıların üretimine dayanmaktadır. Aynı özelliklere sahip olan mikroyapılarda dahi partikül boyut dağılımı ne kadar geniş bir aralıkta dağılım gösteriyorsa o kadar farklı sonuçların elde edilmesi beklenen bir durumdur. Bu açıdan önerilen yöntemin hassasiyeti de düşünüldüğünde yakın mikroyapısal özelliklere sahip olan mikroyapıların analiz edilebilmesi zorlaşmaktadır. Bu kapsamda R0 ve R1 durumları benzer mikroyapısal özelliklere sahip olması nedeniyle ayırt edilebilecek bir sonuç ortaya koyamamaktadır. Diğer bir ifade ile R0 ve R1 durumları için elde edilen hacimsel oran ve partikül boyut/dağılım bilgileri çok yakın sonuçlar verdiğinden dolayı bu iki durum için elde edilen sonuçlar ayrı ayrı sunulmamıştır. Literatürde de redoks işleminden önceki anotun bir redoks döngüsünden sonraki anot ile hemen hemen aynı performansa sahip olduğu çalışmalar mevcut olup bu durumu desteklemektedir (Brus vd., 2015). Kritik redoks adımları olarak seçilmiş olan R1, R5 ve R30 durumları için eşdeğer sentetik mikroyapı üretiminde kullanılan parametreler Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. R1, R5 ve R30 durumları için eşdeğer sentetik mikroyapı üretiminde kullanılan parametreler

Durum	Fazlar	V (%)	μ	σ	OPB (µm)	D	R	L (µm)
R1	Gözenek	21,37	-0,40946	0,54536	0,77047	107	0,15409	16,4876
	Ni	42,27	0,15362	0,82144	1,63395			
	YSZ	36,36	0,15619	0,40794	1,27048			
R5	Gözenek	27,84	0,05514	0,45433	1,17157	121	0,21200	25,652
	Ni	38,33	0,50690	0,92516	2,54686			
	YSZ	33,83	-0,20529	0,73160	1,06431			
R30	Gözenek	35,07	0,48120	0,69449	2,05928	160	0,17350	27,76
	Ni	33,92	0,61804	0,88641	2,74808			
	YSZ	31,01	-0,28500	0,53470	0,86758			

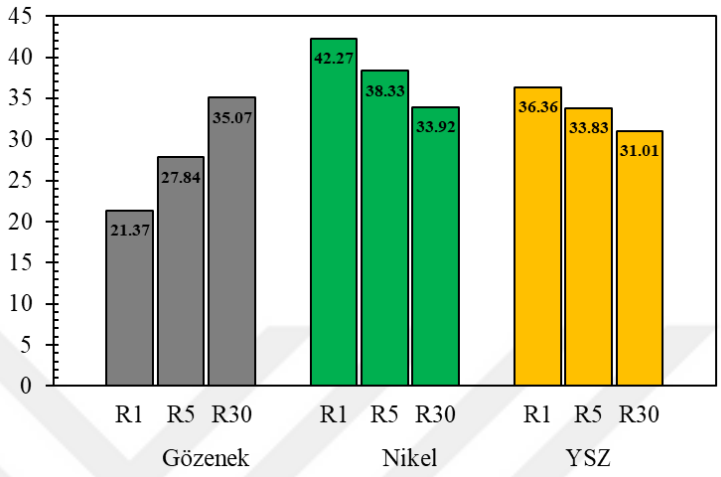
V: hacimsel oran, OPB: Ortalama partikül boyutu, D: "Dimension" , R: "Resolution" ve L: kübik kontrol hacminin bir kenar uzunluğu

Çizelgede verilen hacimsel oran değerleri görüntü işleme sürecinde doğrudan elde edilmişken μ ve σ değerleri 2B FE-SEM görüntülerinden elde edilen partikül boyut dağılımlarına eğri uydurulması sonucu elde edilen değerlerdir. Dream.3D programında her bir fazın partikül boyut dağılımını elde etmek için girilmiş olan bu μ ve σ değerleri sonucunda ortaya çıkan ortalama partikül boyutu değerleri ise çizelgede beşinci sütunda verilmiştir. Ek olarak temsili hacim elemanının oluşturulması için gerekli olan parametreler olan "Dimension" (D), "Resolution" (R) ve kübik kontrol hacminin bir kenar uzunluğu (L) verileri ise çizelgenin son üç sütununda listelenmiştir. Burada R değeri en küçük partikül boyutunun 5'e bölünmesi ile elde edilirken L ise en büyük partikül boyutunun 10 ile çarpılması sonucu elde edilmiştir. D değeri ise L/R eşitliğinden doğrudan hesaplanmıştır. D değerinin tam sayı olması gerekliliğinden dolayı L değerleri bazı durumlarda en büyük partikül boyutunun 10 ile çarpılması sonucu elde edilen değerden büyük bir değerin girilmesini gerektirmiştir. Bu sayede her bir durum için parametre bağımsızlık analizinde elde eldilen sonuçlar ile uyumlu olarak $\beta \geq 5$ ve $\alpha \geq 10$ olacak şekilde temsili hacim elemanları oluşturulmuştur.

Şekil 4.41 redoks döngü sayısına göre fazların hacim oranlarının değişimini göstermektedir. Şekilden de görülebileceği gibi artan redoks döngü sayısı ile gözenek faz oranında %64'lük ciddi bir artış meydana gelmektedir. Tekrarlanan redoks döngülerinin anot yapısında geri dönüşü olmayan bir genişlemeye ve makroskobik olarak anot kalınlığında bir artışa neden olduğu bilinmektedir (Fouquet vd., 2003; Pecho vd., 2015). Bu durum oksidasyon sırasında mikroyapıda meydana gelen hacim genişlemesinin, indirgeme ile aynı oranda tersine çevrilememesi sonucunda tüm anot mikroyapısı boyunca gözeneklilikte bir artışa yol açmasından kaynaklanmaktadır. Bu açıdan elde edilen sonuç makul bulunmuş ve literatürde artan redoks sayısı ile gözenekliliğin arttığını rapor eden (Holzer vd., 2013; Brus vd., 2015; Pecho vd., 2015; De Angelis vd., 2017; Song vd., 2018) diğer çalışmaların olduğu da görülmüştür. Aksine artan redoks sayısı ile gözenekliliğin azaldığını rapor eden çalışmalar da mevcuttur (Shimura ve Shikazono, 2013; Shimura vd., 2014; Kubota vd., 2015).

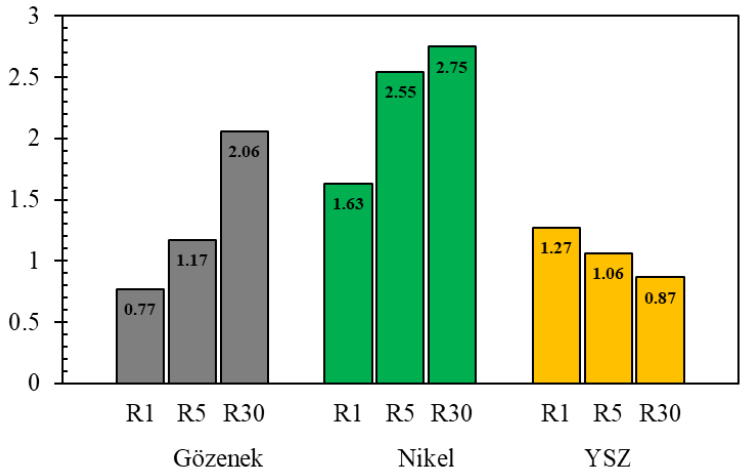
Ni ve YSZ hacimsel faz oranlarının gözenekliliğin artması ile düşmesi beklenebilecek bir sonuçtur. Bu noktada değerlendirme yapabilmek adına hacimsel faz oranlarından (ilgili faz/Ni+YSZ+Gözenek) ziyade katı faz oranlarının (ilgili faz/Ni+YSZ) incelenmesi daha doğru olacaktır. Ni:YSZ katı faz oranında R1 (53,76: 46,24), R5 (53,12: 46,88) ve R30

(52,24: 47,76) durumları için ciddi bir değişimin olmadığı görülmüştür. Ni katı faz oranının artan redoks döngüsü ile ciddi olmayan bir azalma göstermesi Ni buharlaşmasına atfedilebilecek bir değişiklik olarak değerlendirilmemiş ve ölçüm hatası içerisinde olabileceği sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.41. Fazların hacim oranlarının artan redoks döngüsü ile değişimi

Şekil 4.42 redoks döngü sayısına göre fazların ortalama partikül boyutunda meydana gelen değişimi göstermektedir. Şekilden de görülebileceği gibi artan redoks sayısı ile ortalama partikül boyutu değeri Ni ve Gözenek fazları için artmakta iken YSZ'de azalış göstermektedir. Benzer sonuçlar literatürde mevcut olup (Holzer vd., 2013; Pecho vd., 2015) nispeten tersi sonuçların elde edildiği çalışmalar da (Shimura vd., 2014; De Angelis vd., 2017) ayrıca mevcuttur. Gözenek hacim oranındaki ciddi artışın gözenek partikül boyutunu doğrudan etkilediği düşünülmüştür. Redoks kinetiği üzerine literatürde kabul gören görüşe göre oksidasyon işlemi Ni'nin dışa doğru difüzyonu ile gerçekleşirken indirgeme işlemi yüzey reaksiyonu ile gerçekleşmektedir (Fouquet vd., 2003; Klemensø ve Mogensen, 2007; Sarantaridis ve Atkinson, 2007). Bu noktada indirgeme aşamasında metalik nikel çekirdeklerinin NiO yüzeyinde oluşmaya başlaması ile küçük nikel taneciklerinin yüzey enerjilerini en aza indirme eğiliminin bir sonucu olarak Nikel birleşmeleri meydana gelmektedir. Bu bakış açısıyla Ni partikül boyutu için elde edilen sonuç teori ile uyumlu gözükmektedir. Ayrıca birleşen Ni partiküllerinde biriken gerilme sonucunda mikroyapı içerisindeki en zayıf YSZ ağının kırılması ile YSZ partikül boyut azalmasının esasen nikel büyümesinin bir sonucu olarak meydana geldiği düşünülmektedir.



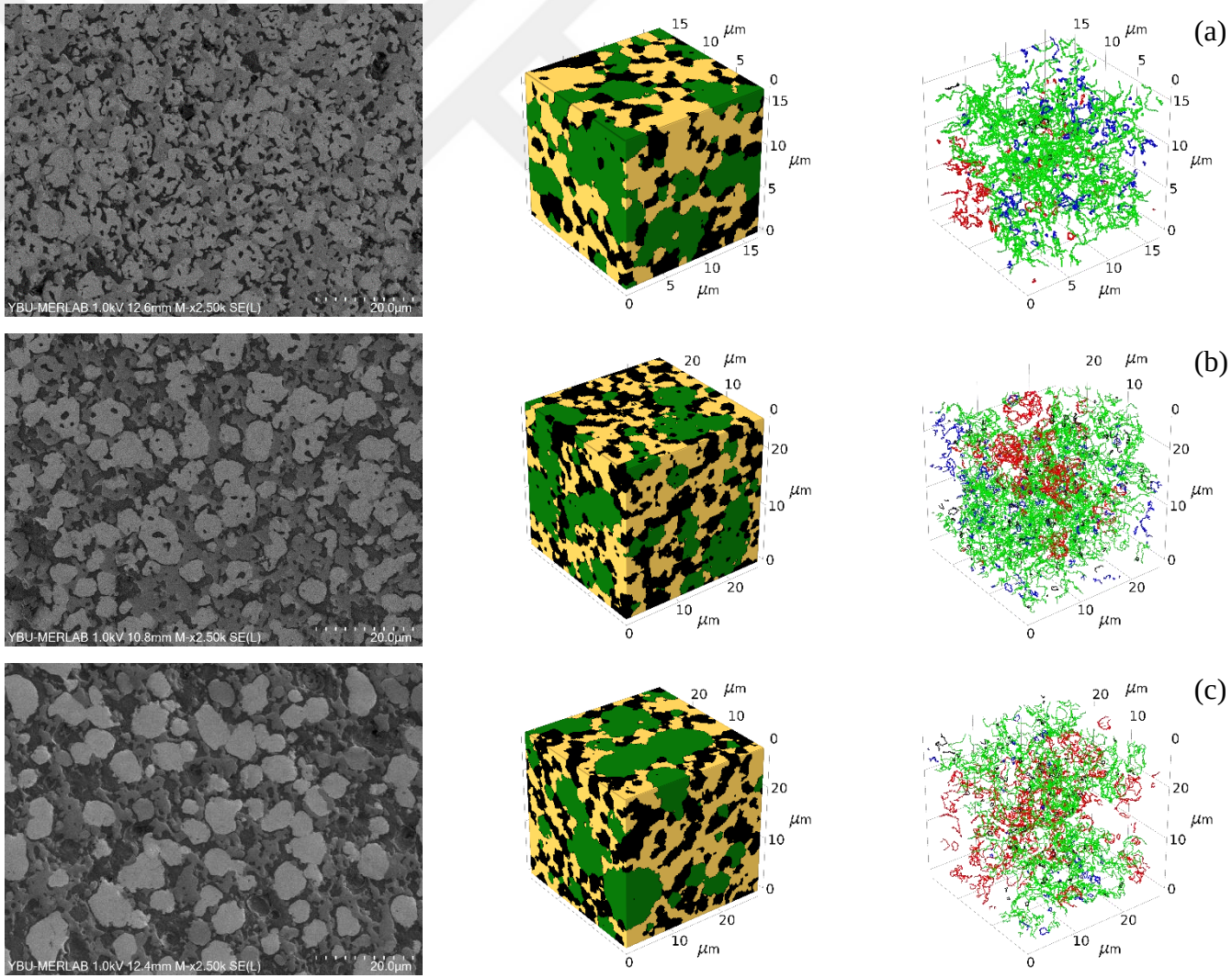
Şekil 4.42. Fazların ortalama partikül boyutlarının artan redoks döngüsü ile değişimi

İlgilenilen her bir durum için örnek bir 2B FE-SEM görüntüsü, görüntü işleme süreci sonunda elde edilen hacimsel oran ve partikül boyutu dağılımı bilgileri sayesinde üretilen örnek bir eşdeğer sentetik mikroyapı ve TPB haritası Şekil 4.43'te verilmiştir. Verilen FE-SEM görüntülerinde açık gri, koyu gri ve siyah renkli fazlar sırasıyla Ni, YSZ ve gözenek fazıdır. 3B sentetik mikroyapıda gözenek, Ni ve YSZ sırasıyla siyah, yeşil ve sarı renkler ile gösterilmiştir. Son olarak TPB haritasında ise yeşil renk aktif TPB'leri, kırmızı renk izole Ni nedeniyle pasif TPB'leri, siyah renk izole elektrolit nedeniyle pasif TPB'leri ve mavi renk izole gözenek nedeniyle pasif TPB'leri temsil etmektedir. Her bir durum için daha önce de bahsedildiği üzere 10 adet eşdeğer sentetik mikroyapı üretimi gerçekleştirilmiş ve TPB ölçümleri yapılarak ortalama değerler kullanılmıştır. Bu kapsamda Şekil 4.44-4.46 aralığında her bir durum için üretilen 10 mikroyapının görünümleri ve TPB haritaları sunulmuştur. Oluşturulmuş olan bu 10 adet eşdeğer sentetik 3B mikroyapılar için elde edilen ortalama TPB ölçüm sonuçları ise Çizelge 4.3'te verildiği gibidir.

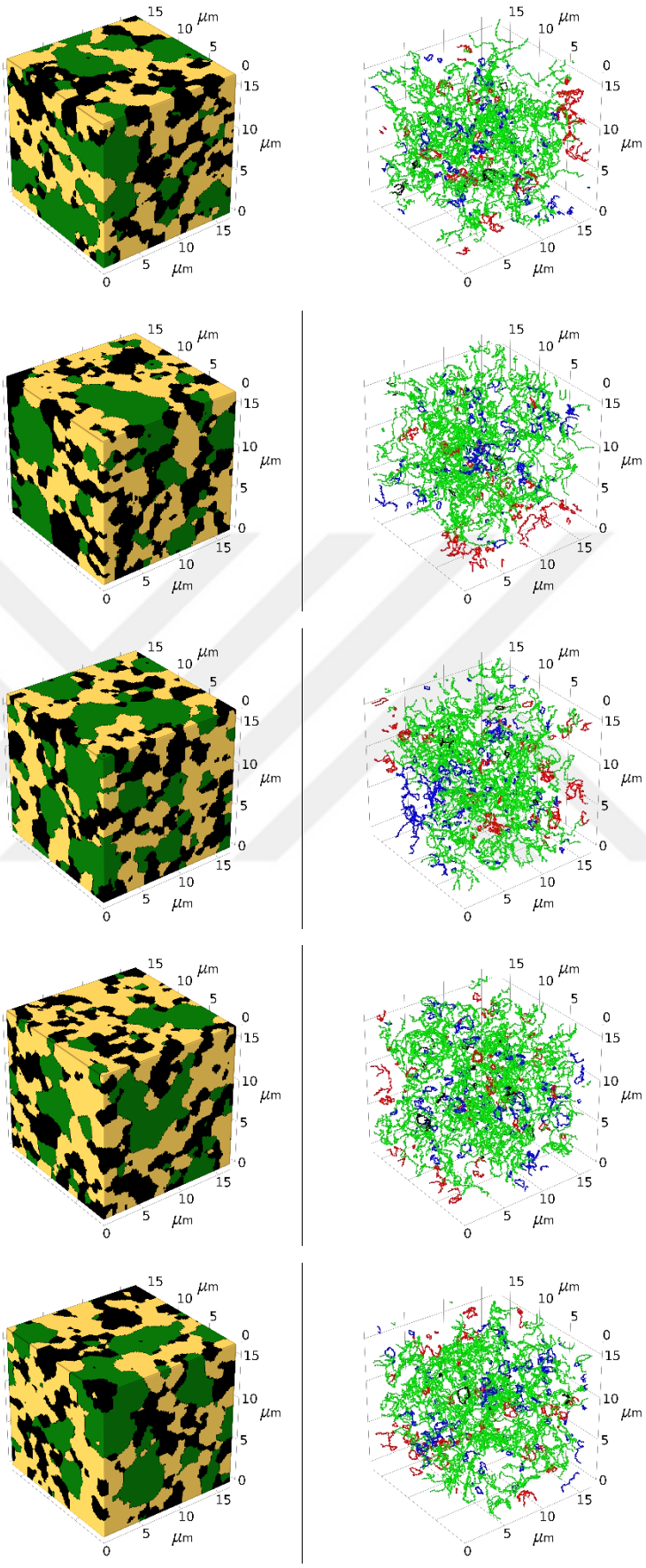
Çizelge 4.3. R1, R5 ve R30 durumları için elde edilen sonuçların özeti

Durum	**P (W/cm^2)**	**Toplam TPB yoğunluğu ($\mu m/\mu m^3$)**	**Aktif TPB yoğunluğu ($\mu m/\mu m^3$)**	**Pasif TPB yoğunluğu ($\mu m/\mu m^3$)**		
				İzole Gözenek	**İzole Nikel**	**İzole Elektrolit**
R1	0,5280	0,731	0,554	0,100	0,057	0,010
R5	0,3120	0,507	0,369	0,036	0,074	0,020
R30	0,2495	0,410	0,286	0,015	0,083	0,020

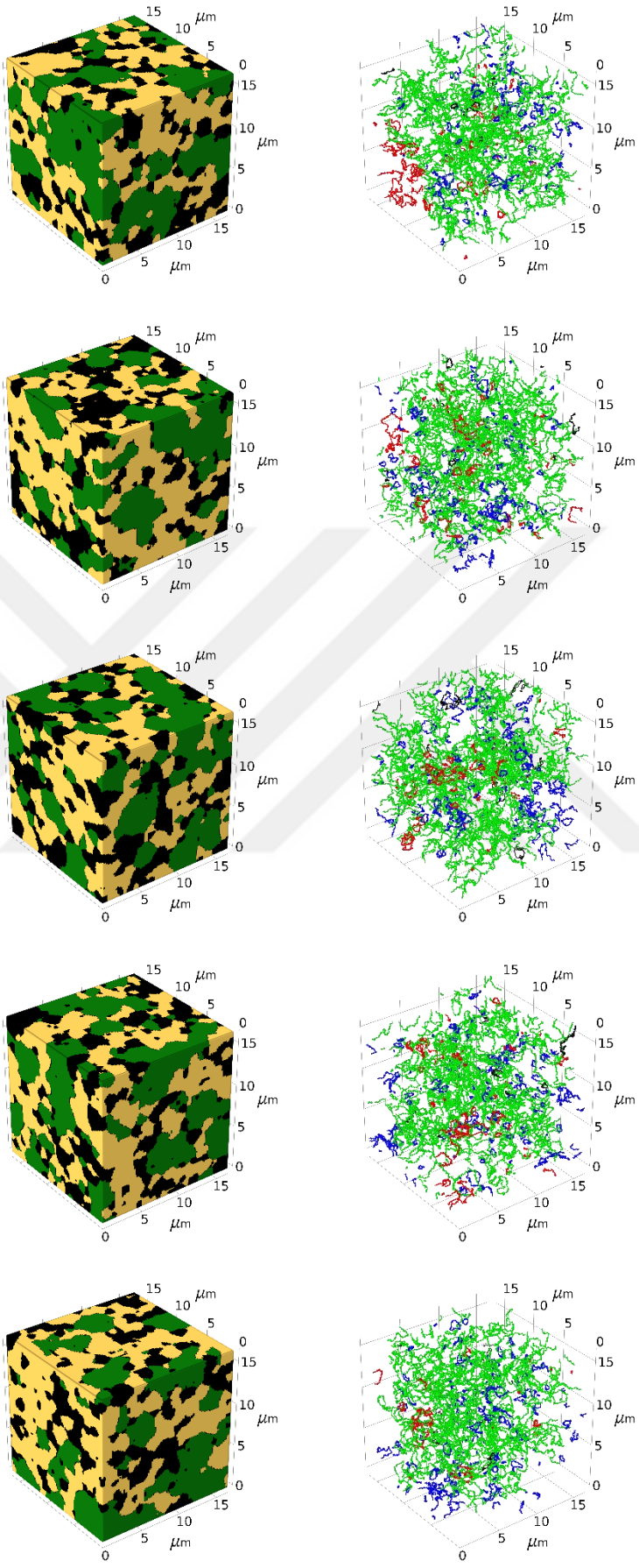
P:Maksimum güç yoğunluğu



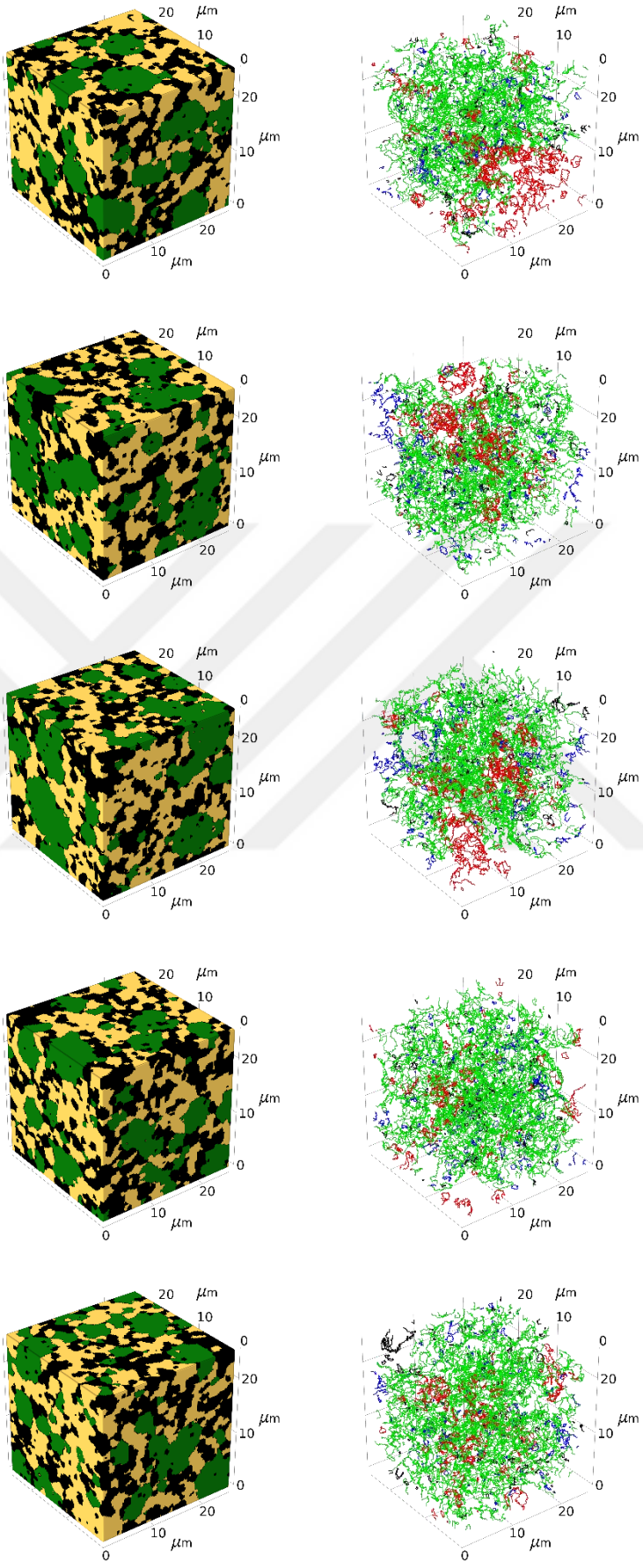
Şekil 4.43. R1 (a), R5 (b) ve R30 (c) için örnek 2B FE-SEM görüntüleri (sol), örnek eşdeğer mikroyapılar (orta) ve TPB haritaları (sağ)



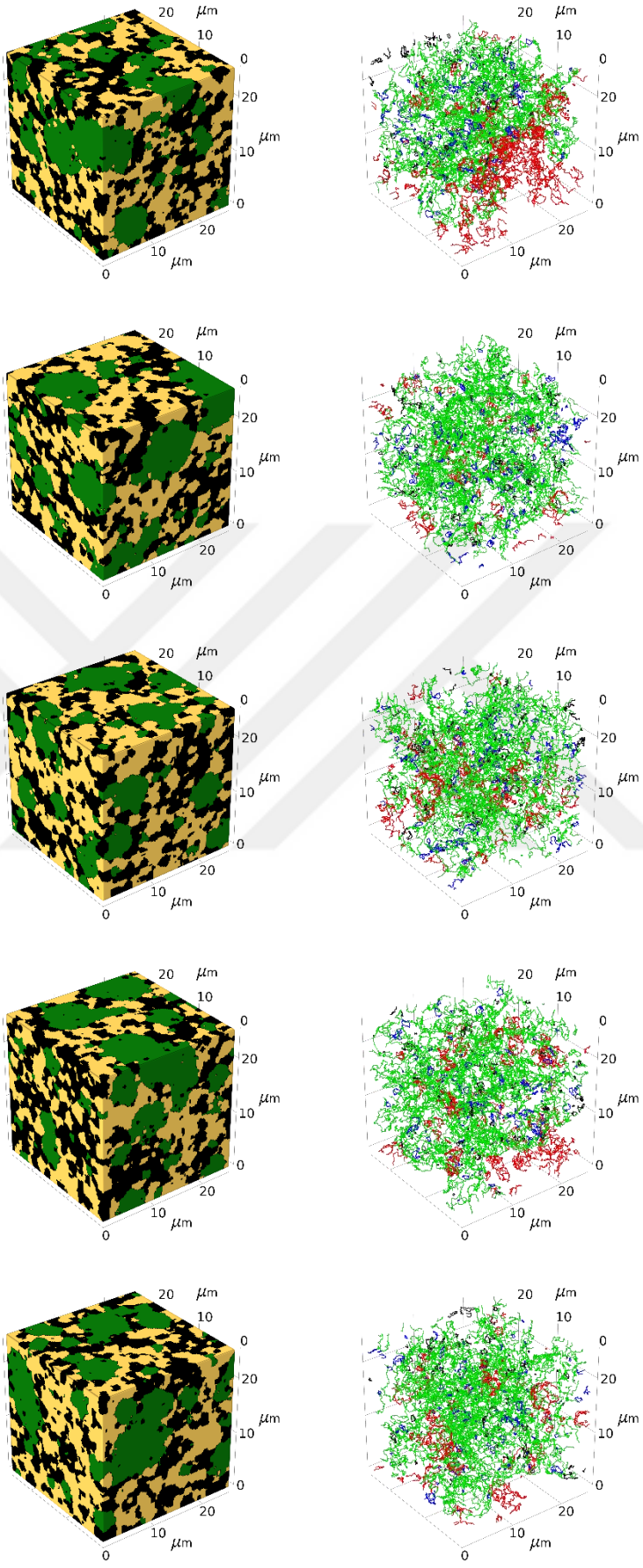
Şekil 4.44. R1 durumu için üretilen mikroyapılar (sol) ve TPB haritaları (sağ)



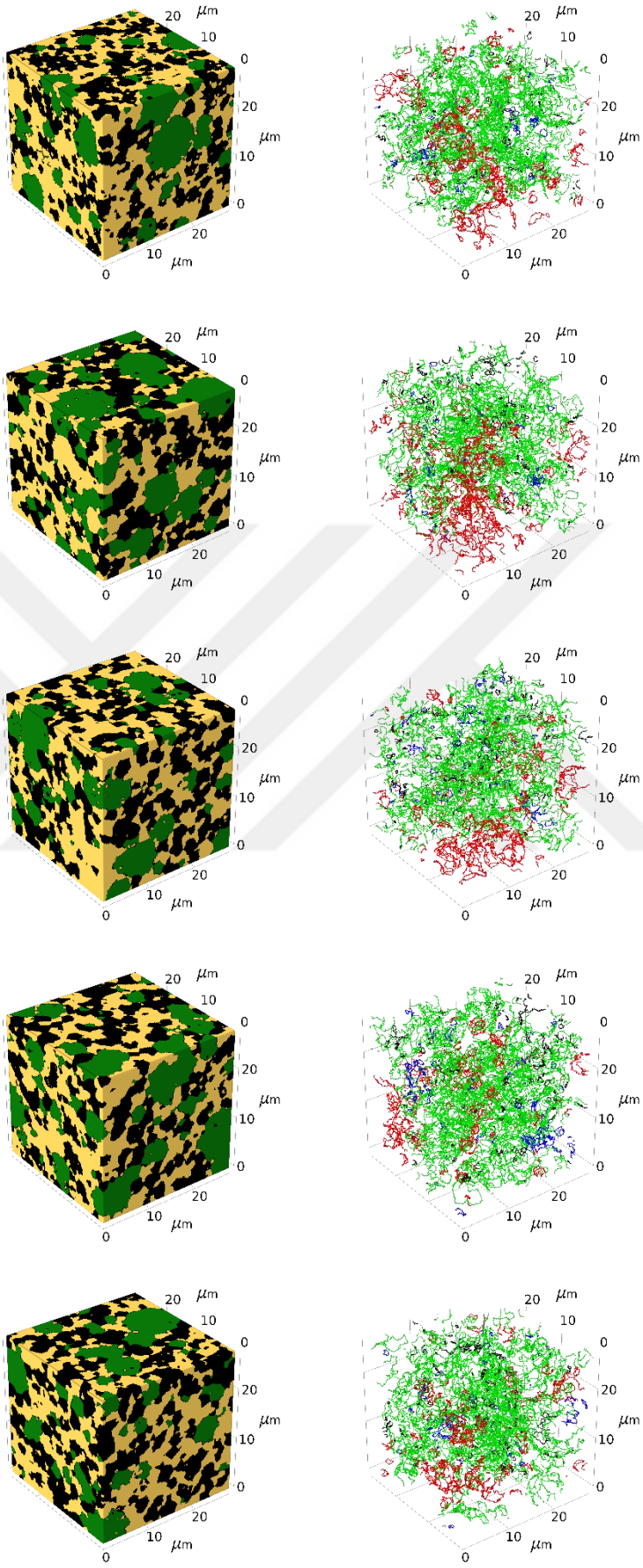
Şekil 4.44. (Devam) R1 durumu için üretilen mikroyapılar (sol) ve TPB haritaları (sağ)



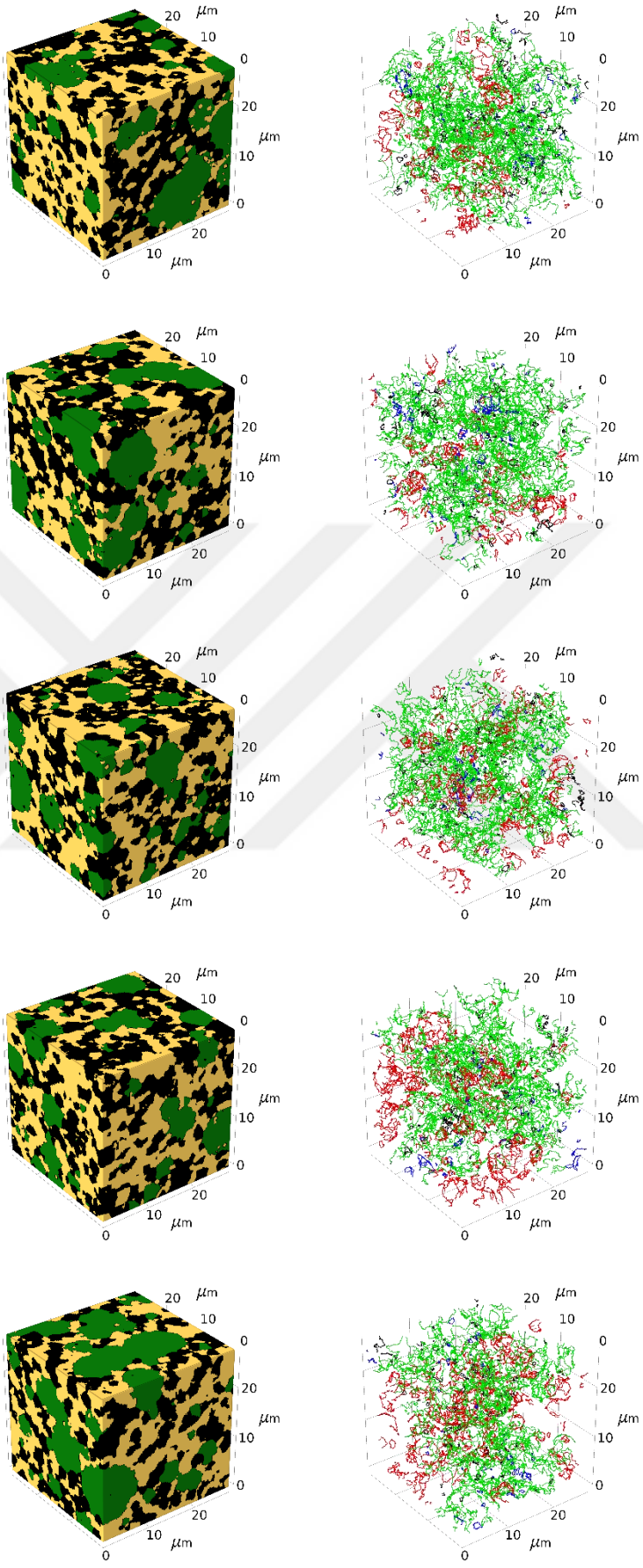
Şekil 4.45. R5 durumu için üretilen örnek mikroyapılar (sol) ve TPB haritaları (sağ)



Şekil 4.45. (Devam) R5 durumu için üretilen mikroyapılar (sol) ve TPB haritaları (sağ)



Şekil 4.46. R30 durumu için üretilen mikroyapılar (sol) ve TPB haritaları (sağ)

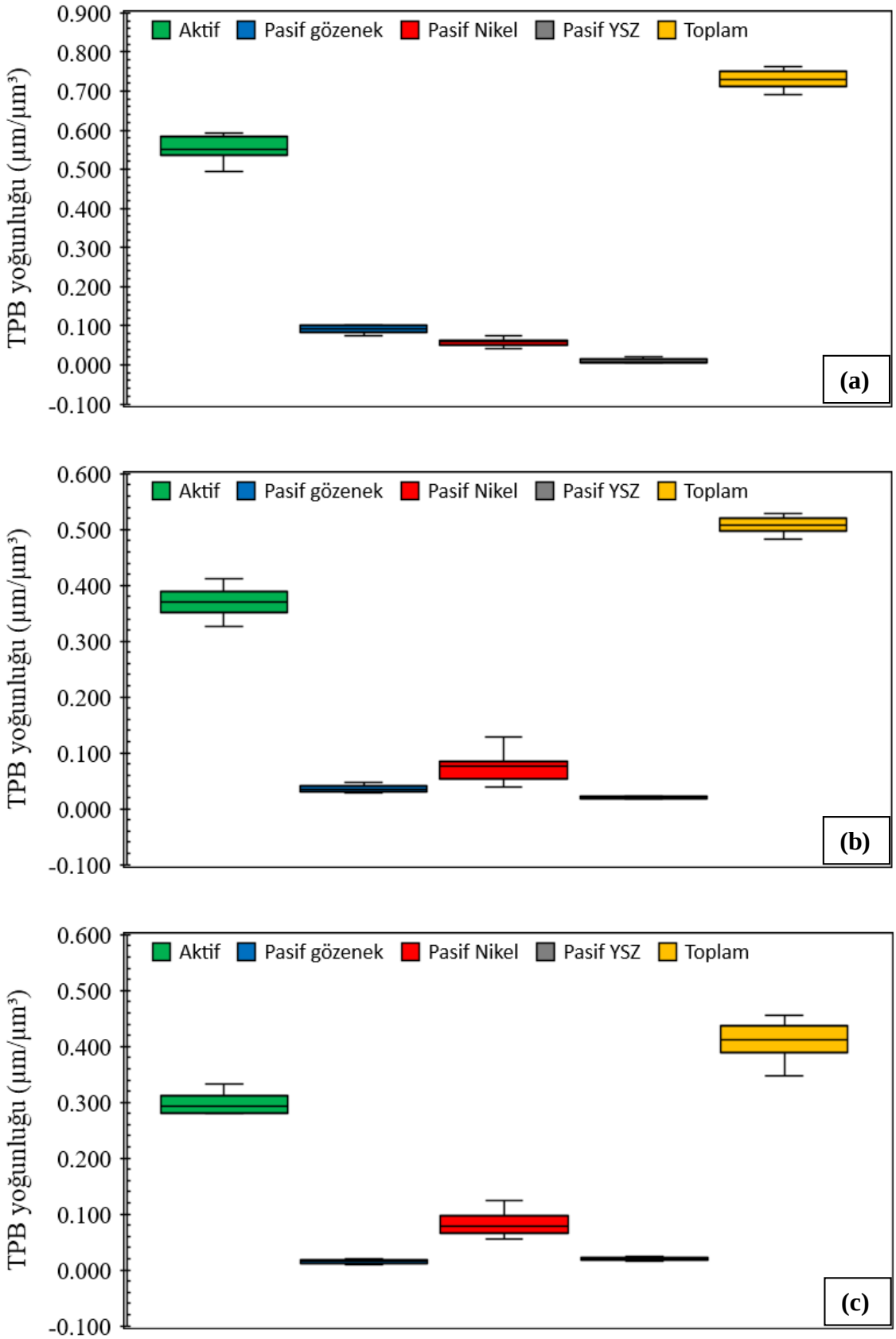


Şekil 4.46. (Devam) R30 durumu için üretilen mikroyapılar (sol) ve TPB haritaları(sağ)

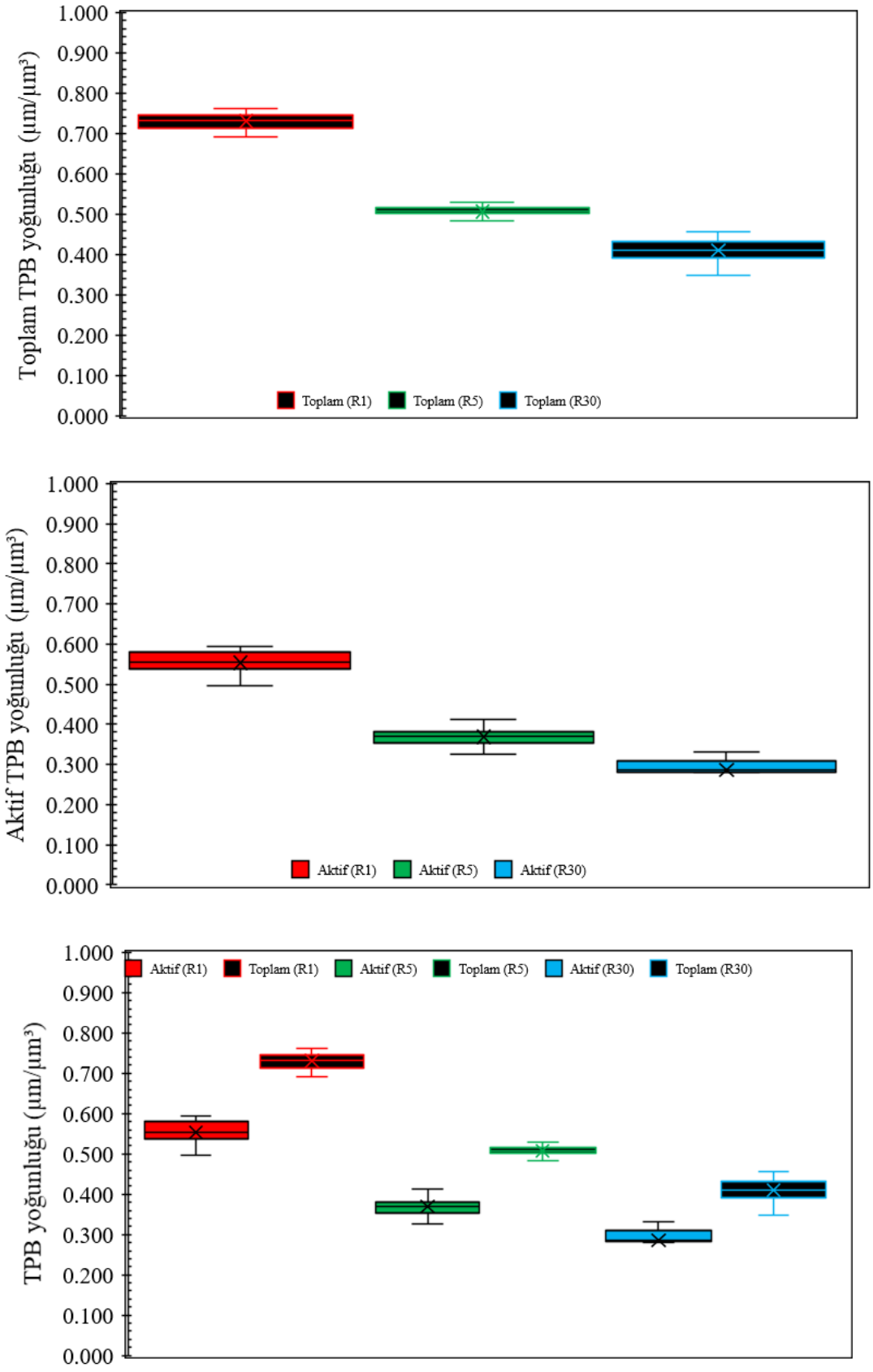
Çizelge 4.3'te performans testlerinde elde edilmiş olan maksimum güç yoğunluğu değerleri karşılaştırma amacıyla eklenmiş olup toplam TPB yoğunluğu, aktif TPB yoğunluğu ve izole gözenek, izole nikel ve izole elektrolit nedeniyle pasif TPB yoğunlukları için üretilen 10 mikroyapıdan ölçülen ortalama değerler verilmiştir. Her bir durum için ölçülen bu 10 sonucun ortalama değer etrafında dağılımını göstermek amacıyla Şekil 4.47 ve Şekil 4.48'de kutu grafikleri sunulmuştur.

Çizelge 4.3 ve Şekil 4.48'den görülebileceği gibi artan redoks sayısı ile toplam ve aktif TPB yoğunluğu değerleri azalış göstermektedir. Performans testlerinden elde edilmiş olan maksimum güç yoğunluğu da benzer şekilde artan redoks sayısı ile azalmaktadır. R1'de elde edilen güç yoğunluğu, R5 durumunda %40,9 R30 durumunda ise %52,7 azalış göstermişken mikroyapısal performans parametresi olarak kabul edilen aktif TPB yoğunluğu ise sırasıyla %33,4 ve %48,4 oranında azalma göstermiştir. Güç yoğunluğu ve aktif TPB değerlerinin benzer eğilim göstermesine ek olarak azalış oranlarında bir miktar farklılık mevcuttur. TPB ölçümü için önerilen yöntemin çok sayıda basamak içermesi nedeniyle her ne kadar her bir basamaktaki hata oranı düşük olsa da toplam hata oranına yaptığı katkı sonucu bu oranın arttığı düşünülmektedir. Bu kapsamda elde edilen farkın yöntemin getirmiş olduğu hata payı olarak değerlendirilmesi mümkündür. Yöntemin çok düşük hata ile sonuç aldığı kabul edilecek olursa ayrıca diğer hücre elemanlarında (elektrolit, katot, interkonnektör) meydana gelen bir performans düşüşünün hücre performansı üzerinde etkili olacağı da unutulmamalıdır. Bu bakımdan elde edilen sonuçların makul bir hata payı içerdiği düşünülmektedir.

Pasif TPB yoğunluğu değerleri incelendiğinde ise izole gözenek nedeniyle pasif TPB yoğunluğunun artan redoks ile azaldığı dikkat çekmektedir. Bu durum hacim oranı verilerinde bahsedildiği üzere gözenek hacim oranının artan redoks sayısıyla artması ile uyumlu bir sonuçtur. İzole nikel sebepli pasif TPB yoğunluğu değerleri ise gözeneğin aksine artan redoks sayısı ile artma eğilimindedir. Bu durum nikel birleşmesi sonucu artan partikül boyutu ile doğrudan ilişkili bir sonuçtur. İzole elektrolit nedeniyle pasif olan TPB yoğunluğu ise artan redoks ile artma eğilimi göstermiş olsa da R5 ve R30 durumlarında aynı sayısal sonuçların elde edildiği görülmektedir. Bu aşamada Şekil 4.49'dan çıkarılacak sonuçlar önem arz etmektedir.

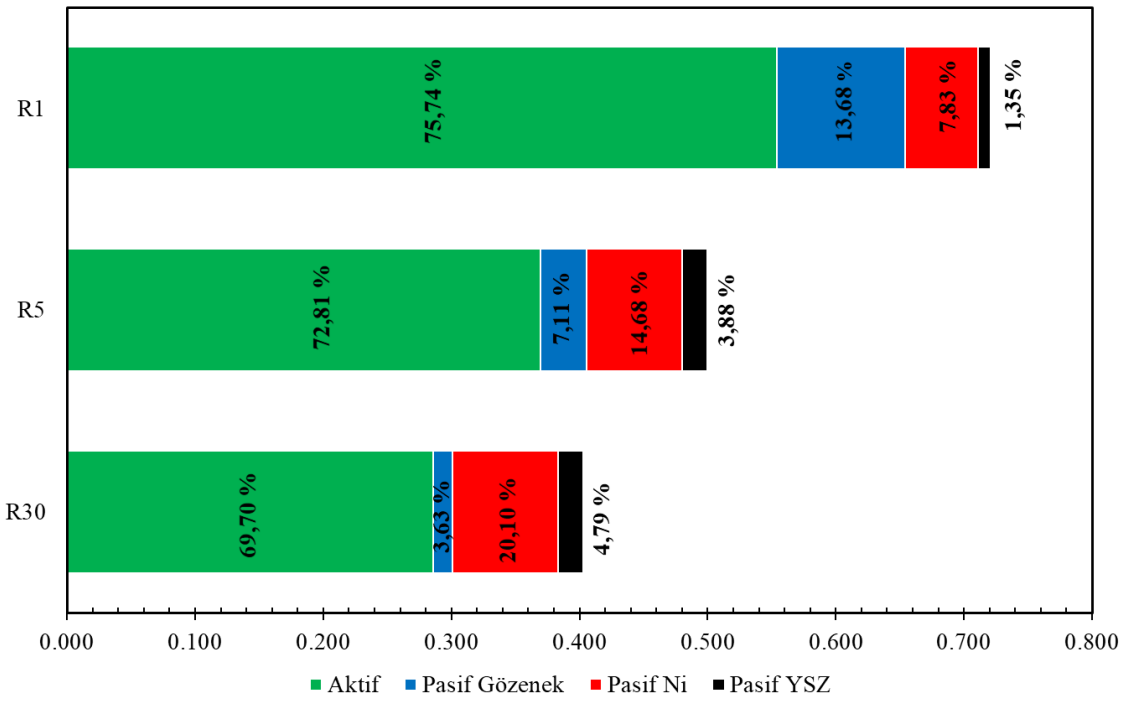


Şekil 4.47. R1 (a), R5 (b) ve R30 (c) durumlarında elde edilen sonuçların kutu grafiği gösterimi



Şekil 4.48. Toplam ve aktif TPB yoğunluğu için R1, R5 ve R30 durumlarında elde edilen kutu grafiklerinin karşılaştırmalı gösterimi

Çizelge 4.3'te listelenmiş olan aktif ve pasif TPB yoğunluğu değerlerinin toplam TPB yoğunluğu değeri içerisindeki oranlarının artan redoks sayısına göre değişimi Şekil 4.49'da verildiği gibi olmaktadır. Şekilde görülebileceği üzere toplam TPB yoğunluğu içerisindeki aktif TPB yoğunluğu oranı artan redoks sayısı ile azalma göstermiştir. R1 durumunda %75,7 olan bu oran R30 sonunda %69,7 oranına düşmüştür. Ayrıca izole gözenek nedeniyle pasif TPB yoğunluğu oranı git gide azalmakta ve R1 durumunda %13,7 olan bu oran R30 durumunda ciddi bir düşüş ile %3,6 seviyelerine gelmiştir. R1 durumunda izole gözenek nedeniyle pasif TPB yoğunluğu, pasif TPB yoğunluğuna katkı sağlayan en baskın sebep iken R30 durumunda pasif TPB'ler içerisindeki en düşük orana evrilmiştir. Şekilden çıkarılabilecek diğer bir sonuç izole Ni nedeniyle pasif TPB yoğunluğu oranının R1'den R30'a kadar neredeyse 3 kat arttığıdır. Dahası bu R30 durumundaki pasif TPB yoğunluğunun ana sebebidir. Son olarak izole YSZ nedeniyle pasif TPB yoğunluğu oranı incelendiğinde ise izole Ni sebepli pasif TPB oranına benzer şekilde R30 durumuna kadar bir artışın olduğu görülmektedir. Çizelge 4.3'te verildiği üzere R5 ve R30 durumlarının her ikisi içinde izole YSZ nedeniyle pasif TPB yoğunluğu değeri 0,020 $\mu m/\mu m^3$ olarak ölçülmüştür. Diğer taraftan toplam TPB yoğunluğu içerisindeki izole YSZ nedeniyle pasif TPB yoğunluğu oranı R5 durumunda %3,88 iken R30 durumunda bu oran %4,79'a yükselmiştir.



Şekil 4.49. Ölçülen TPB yoğunluğu değerlerinin toplam TPB yoğunluğu içerisindeki oranları

Seçilen kritik redoks döngülerinde ölçülmüş olan aktif ve toplam TPB yoğunluk değerlerinin artan redoks sayısına göre azalış davranışı literatürdeki diğer çalışmalar ile karşılaştırılmıştır. Hacimsel oran ve ortalama partikül boyutu sonuçlarında olduğu gibi elde edilen TPB yoğunluğu değerlerinin redoks döngü sayısına göre değişimi literatürdeki çalışmalar ile benzerlik ve farklılık göstermektedir. Bu noktada Çizelge 4.4, redoks ile KOYP anot mikroyapısının değişimini FIB-SEM ve nXCT gibi deneysel yöntemler kullanarak inceleyen literatürdeki çalışmaları içermektedir. Çizelgede 3B mikroyapı oluşturmada kullanılan yöntem, fazların hacimsel oranı, partikül yüzey alanı (partikül boyutu ile ters orantılı bir metrik), ortalama partikül boyutu, aktif ve toplam TPB yoğunluğu gibi veriler listenmiştir. Çizelgeden de görülebileceği gibi hacimsel oran, ortalama partikül boyutu ve TPB yoğunluğu değerlerinin redoks ile değişimi çalışmadan çalışmaya farklılık göstermektedir. Çizelgede verilen çalışmaların incelenmesi ile elde edilen sonuçların değişiklik göstermesini iki ana sebep ile ilişkilendirmek mümkündür. Bunlar mikroyapısal sebepler ve proses kaynaklı sebepler olarak ikiye ayrılarak incelenebilir:

- *Mikroyapısal sebepler*

Redoks döngüleri sırasında performans düşüşünün büyük ölçüde ilk mikroyapıya bağlı olduğu iyi bilinmektedir (Shimura ve Shikazono, 2013; Shimura vd., 2014; Pecho vd., 2015). Anot hazırlama süreçlerinde kullanılan tozların partikül boyutları, kullanılan NiO:YSZ toz oranları (bunun sonucunda indirgeme sonrası Ni:YSZ hacim oranları) ve gözenek yapıcı miktarı gibi faktörler doğrudan başlangıç mikroyapısını etkilemektedir. Çizelge 4.4'teki çalışmalara bakıldığında hacimce Ni:YSZ oranı 44:56 (Song vd., 2018), 50:50 (Sumi vd., 2010; Kubota vd., 2015; Sato vd., 2021) ve 40:60 (Holzer vd., 2013; Pecho vd., 2015; De Angelis vd., 2017) gibi farklı oranlara sahip mikroyapıların kullanıldığı görülmektedir. Farklı oranlara sahip bu mikroyapılarda farklı redoks davranışı görülmesi anlaşılabilir bir durumdur. Ek olarak aynı Ni:YSZ hacimsel oranına sahip olan mikroyapılar için Pecho vd. (2015) yapmış olduğu çalışma ile ince, orta ve kaba partikül boyutuna sahip tozların kullanımının redoks davranışına etkisini incelenmiştir. Bu farklı özelliklere sahip başlangıç mikroyapılarına sahip anotların redoks öncesi/sonrası faz hacim oranı ve partikül boyutu değerlerinin değişimi çizelgede listelendiği gibi farklı davranışlar sergilemiştir. Diğer bir çalışmada ise Sato vd. (2021) başlangıç gözenekliliğinin redoks davranışına etkisini incelemiştir. Başlangıç

gözeneklilik oranı %11 ve %32 olan iki mikroyapı için elde edilen sonuçlar neredeyse tam tersi bir davranışı ortaya koymuştur.

- *Proses kaynaklı sebepler*

Literatürdeki çalışmalarda redoks testlerinin gerçekleştirildiği şartların (gaz akış şartları, indirgeme/oksidasyon sıcaklığı/süresi, hücre ısıtma rejimi, vb.) farklılık gösterdiği görülmüştür. Bu proses farklılıklarının etkisini inceleyen çalışmalardan Brus vd. (2015) farklı yakıt ve hava besleme şartlarının mikroyapı değişim davranışı üzerinde etkili olduğunu göstermiştir. Bir diğer çalışmada ise Kubota vd. (2015) 2,5, 5 ve 7,5 °C/dk'lık ısıtma hızları için mikroyapısal değişiklikleri analiz etmiştir. Isıtma ve soğutma proseslerinin ağırlıklı olarak Ni partiküllerinin sinterlenmesine ve aglomerasyonuna katkıda bulunduğu bildirilmiştir. Ayrıca yapılan çalışmada ilk indirgeme yapılan sıcaklığın mikroyapıyı değiştirdiği belirtilmiştir. Sonuç olarak yavaş ısıtma hızı ve düşük indirgeme başlangıç sıcaklığının anot performansını daha fazla düşürdüğü rapor edilmiştir.

Literatürdeki redoks döngüsünün mikroyapısal parametrelere etkisini inceleyen çalışmalardan elde edilen farklı sonuçların mikroyapısal ve proses kaynaklı sebepler nedeniyle birebir karşılaştırılamayacağı ve bu tez kapsamında elde edilen sonuçlar ile benzerlik ve farklılık göstermeleri bahsi geçen sebepler düşünüldüğünde makul bulunmuştur.

Çizelge 4.4. Literatürde bulunan farklı çalışmalarda redoks döngüsünün Ni-YSZ anot mikroyapısal parametreleri üzerindeki etkisi

Kaynak	Yöntem/ içerik / rapor edilen durum	Döngü sayısı	Hacimsel oranlar (%)			Yüzey alanı ($\mu m^2/\mu m^3$)			Ort. partikül çapı (µm)			TPB yoğunluğu (µm/ μm^3)	
			Ni	YSZ	Gözenek	Ni	YSZ	Gözenek	Ni	YSZ	Gözenek	Aktif	Toplam
(Shimura ve Shikazono, 2013)	FIB-SEM -	Redoks öncesi	26,1	30,0	43,9	1,21	2,36	-	-	-	-	1,31	-
		4R	31,3	32,1	36,6	1,52	2,01	-	-	-	-	2,32	-
(Shimura vd., 2014)	FIB-SEM -	Redoks öncesi	26,27	28,01	45,72	1,31	2,00	-	0,890	0,620	0,960	1,89	2,47
		1R	25,97	28,49	45,54	1,15	1,89	-	0,960	0,670	0,960	1,64	2,15
		4R	27,21	30,40	42,39	1,45	1,96	-	0,850	0,710	0,820	2,08	2,61
		10R	33,79	30,31	35,90	2,07	1,99	-	0,710	0,660	0,570	2,83	3,79
(Sumi vd., 2010)	FIB-SEM hacimce % 50:50 Ni:YSZ	Redoks öncesi	25,3	25,1	49,6	3,56	7,51	4,12	-	-	-	-	2,49
		1R	26,3	25,4	48,3	5,40	6,73	3,92	-	-	-	-	2,39
		4R	25,5	25,6	48,9	5,86	6,54	4,33	-	-	-	-	2,11
(Song vd., 2018)	FIB-SEM ağırlıkça %60:40 NiO:YSZ (hacimce %44:56 Ni:YSZ)	Redoks öncesi	-	-	44,2	7,90	3,65	6,19	-	-	-	4,63	-
		5R	-	-	51,6	7,05	4,22	6,39	-	-	-	4,90	-
		10R	-	-	53,7	5,97	3,00	5,91	-	-	-	4,40	-
		15R	-	-	53,4	6,42	3,82	7,54	-	-	-	2,08	-
		20R	-	-	57,1	5,08	3,04	6,36	-	-	-	1,06	-
(Sato vd., 2021)	FIB-SEM hacimce %50:50 Ni:YSZ (%11 gözenek)	Redoks öncesi	35,0	34,4	30,6	6,06	4,21	4,43	1,250	0,970	1,430	-	-
		1R	32,8	35,6	31,6	5,45	6,46	6,47	1,090	0,870	0,920	-	-
	FIB-SEM hacimce %50:50 Ni:YSZ (%32 gözenek)	Redoks öncesi	26,3	23,6	50,2	5,21	6,53	3,14	1,190	0,780	2,050	-	-
		1R	28,3	23,9	47,7	5,20	6,00	3,80	1,280	0,790	1,890	-	-
(Kubota vd., 2015)	FIB-SEM hacimce % 50:50 Ni:YSZ (7.5 ºC dk^{-1})	Redoks öncesi	25,3	25,1	49,6	3,56	7,51	-	-	-	-	2,02	2,49
		3R	27,1	25,5	47,4	4,31	6,80	-	-	-	-	1,80	2,12
	FIB-SEM hacimce % 50:50 Ni:YSZ (2.5 ºC dk^{-1})	Redoks öncesi	25,3	25,1	49,6	3,56	7,51	-	-	-	-	2,02	2,49
		3R	30,3	25,1	44,6	3,47	6,85	-	-	-	-	1,63	2,14

Çizelge 4.4. (Devam) Literatürde bulunan farklı çalışmalarda redoks döngüsünün Ni-YSZ anot mikroyapısal parametreleri üzerindeki etkisi

Kaynak	Yöntem/ içerik / rapor edilen durum	Döngü sayısı	Hacimsel oranlar (%)			Yüzey alanı ($\mu m^2/\mu m^3$)			Ort. partikül çapı (µm)			TPB yoğunluğu (µm/ μm^3)	
			Ni	YSZ	Gözenek	Ni	YSZ	Gözenek	Ni	YSZ	Gözenek	Aktif	Toplam
(Pecho vd., 2015)	FIB-SEM hacimce %40:60 Ni:YSZ (Fine)	Redoks öncesi	32,2	42,1	25,4	-	-	-	0,756	0,600	0,630	-	-
		1R	22,2	31,2	46,6	-	-	-	1,034	0,570	0,670	-	-
	FIB-SEM hacimce %40:60 Ni:YSZ (Medium)	Redoks öncesi	25,0	38,8	36,2	-	-	-	1,080	1,114	0,990	-	-
		1R	23,3	37,6	39,0	-	-	-	1,050	1,150	0,910	-	-
	FIB-SEM hacimce %40:60 Ni:YSZ (Coarse)	Redoks öncesi	22,9	38,4	38,7	-	-	-	1,272	1,962	1,320	-	-
		1R	24,4	32,4	43,2	-	-	-	1,350	1,450	1,480	-	-
(Brus vd., 2015)	FIB–SEM (fuel starvation condition)	Redoks öncesi	29,0	45,0	25,0	-	-	-	0,880	0,950	0,810	2,10	3,10
		1R	27,0	43,0	30,0	-	-	-	0,840	0,860	0,760	3,00	4,00
(De Angelis vd., 2017)	Ptychographic nXRT hacimce %40:60 Ni:YSZ	Redoks öncesi	28,0	47,0	23,0	1,60	2,10	1,70	0,700	-	0,700	1,90	2,70
		1R	29,0	45,0	25,0	2,40	2,20	3,30	0,400	-	0,200	4,40	5,50
(Holzer vd., 2013)	FIB-SEM hacimce %40:60 Ni:YSZ	Redoks öncesi	32,0	42,0	25,0	-	-	-	0,750	0,610	0,630	-	-
		8R	22,0	31,0	47,0	-	-	-	1,040	0,570	0,670	-	-

BÖLÜM V

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmalar sayısal ve deneysel olmak üzere iki ana başlık altında incelenmiştir. Sayısal çalışmalar kapsamında farklı kompozisyon oranlarına sahip anot mikroyapıları içerisinde performans ve redoks toleransı açısından optimum kompozisyon oranlarının belirlenmesi için çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda katı oksit yakıt pili performansı üzerinde en etkili mikroyapısal parametre olan üçlü faz sınırı (TPB) konusu üzerine odaklanılmıştır. TPB tespitinde deneysel temelli olan FIB-SEM ve nXCT yöntemlerinin getirmiş olduğu kısıtlamalar nedeniyle, bu tez kapsamında farklı mikroyapısal özelliklerdeki anotların TPB yoğunluklarının tespit edilmesi için sentetik mikroyapı üretimi ve analizi önerilmiştir. Sentetik mikroyapı üretiminde Dream.3D programı kullanılmış olup üretilen sentetik mikroyapıların TPB yoğunlukları COMSOL programı yardımıyla belirlenmiştir. Dream.3D tarafından üretilen sentetik mikroyapıların özelliklerinin üretilen mikroyapı hacminin büyüklüğüne ve çözünürlüğüne göre değiştiği tespit edilmiş ve uygun mikroyapıların elde edilmesi ve güvenilirliği, partikül boyutunun etkisi de dahil edilerek parametre bağımsızlık analizleri ile değerlendirilmiştir. Bu amaçla güvenilir mikroyapı oluşturmak için iki boyutsuz parametre olan α ve β tanımlanmıştır. Parametre bağımsızlık analizleri boyunca 250 sentetik mikroyapı oluşturulmuş ve TPB ölçümü her durum için altı yön ($\pm$ x, $\pm$ y ve $\pm$ z) dikkate alınarak gerçekleştirilmiştir. Oluşturulan 250 sentetik mikroyapı ile 1500 farklı TPB analizi gerçekleştirilmesi sonucunda güvenilir mikroyapı oluşturmak için $\beta \geq 5$ ve $\alpha \geq 10$ olması gerektiği tespit edilmiştir. Güvenilir sentetik mikroyapı üretimi ve TPB yoğunluğu ölçümü için önerilmiş yöntemin doğrulanması amacıyla literatürdeki TPB ölçümü gerçekleştiren deneysel çalışmalar incelenmiştir. Bu deneysel çalışmalar arasında istenen verilere sahip 9 farklı çalışma ve toplamda 21 farklı durum için 210 adet eşdeğer sentetik mikroyapının üretildiği ve 1260 adet TPB ölçüm değerinin elde edildiği kapsamlı bir doğrulama çalışması gerçekleştirilmiştir. Yapılan doğrulama çalışması sonucunda makul bir hata payı içerisinde elde edilen sonuçlar ile önerilen yöntem doğrulanmıştır. Önerilen yöntem sayesinde deneysel yöntemlerin getirmiş olduğu bazı dezavantajların aşılması ile farklı kompozisyon ve partikül boyutu değerlerine sahip elektrot mikroyapılarının optimizasyon çalışmalarının önü açılmıştır. Bu kapsamda, performans açısından optimum anot kompozisyonunun belirlenebilmesi için bu tez çalışmasında,

sabit partikül boyutuna sahip Ni katalizör ve YSZ elektrolit fazlarının katı hacim oranları, her bir gözeneklilik değeri (30, 40 ve %50) için sırasıyla 30:70 ile 50:50 arasında değiştirilerek toplamda 15 adet durum incelenmiş ve ilgilenilen durumlar arasında aktif TPB yoğunluğu bakımından en yüksek değere sahip olan mikroyapı belirlenmiştir. 15 farklı anot mikroyapısı için 150 adet eşdeğer sentetik mikroyapının üretildiği ve 900 adet TPB ölçüm değerinin işlendiği çalışma sonucunda elde edilen detaylar şu şekildedir:

- ✓ İncelenen tüm gözeneklilik değerleri için Ni katalizör katı hacim oranının %30'dan %50'ye artmasıyla aktif TPB yoğunluğu ve toplam TPB yoğunluğu artan bir eğilim göstermiştir.
- ✓ Ni katalizör veya YSZ elektrolit fazının sabit bir katı hacim oranı için artan gözenekliliğin hem toplam hem de aktif TPB yoğunluğunu olumsuz yönde etkilediği görülmüştür.
- ✓ İncelenen tüm gözeneklilik değerleri için katalizör ve elektrolit fazlarının eşit katı hacimde olması durumunda (yani G30-50:50, G40-50:50 ve G50-50:50) toplam ve aktif TPB yoğunluğunun maksimuma ulaştığı görülmüştür.
- ✓ İncelenen tüm durumlar arasında en yüksek toplam (10,24 $\mu m/\mu m^3$) ve aktif TPB yoğunluğu (9,53 $\mu m/\mu m^3$) gözenek, Ni katalizör ve YSZ elektrolit fazlarının en yakın hacim oranına sahip olduğu G30-50:50 (yani hacimce %30:35:35) durumunda elde edilmiştir.
- ✓ G50-30:70 (yani hacimce %50:15:35) durumu ise 7,01 $\mu m/\mu m^3$ toplam ve 1,84 $\mu m/\mu m^3$ aktif TPB yoğunluğu değerleri ile incelenen durumlar arasındaki en düşük performansı göstermiştir.

Redoks sürecinin mikroyapı üzerindeki etkilerinin sayısal olarak incelenebilmesi ve redoks toleransı açısından optimum anot kompozisyonunun belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen optimizasyon çalışmasında ise literatürdeki mikro ölçekli modellemelerden farklı olarak, sadece oksidasyon adımı değil, hacimsel genleşme ve hacimsel küçülme değerleri dikkate alınarak hem oksidasyon hem de indirgeme adımları başarılı bir şekilde modellenmiştir. Bu amaçla sonlu elemanlar analizi programlarından biri olan ve eleman silme özelliği barındıran LS-DYNA yazılımı kullanılmıştır. Önerilen yöntem ile kırılma gerilmesi değerini aşmış elemanların silinmesi ve mekanik olarak hasar görmüş elemanların sayısının belirlenmesi sayesinde redoks toleransı ile ilişkilendirilebilecek bir metrik elde edilmiştir. Redoks sürecinin modellenmesi

kapsamında gerçekleştirilen sayısal çalışmalar kapsamında elde edilen sonuçlar şu şekildedir:

- ✓ Oksidasyon, indirgeme veya redoks sonrası dikkate alınan tüm gözeneklilik değerlerinde Ni içeriği arttıkça kırılma oranının arttığı ve redoks toleransının azaldığı tespit edilmiştir.
- ✓ Sabit bir katı hacim oranı için, anot gözenekliliğinin artmasıyla redoks toleransının arttığı belirlenmiştir. Dolayısıyla ele alınan durumlar içerisinde en düşük kırılma oranı değerleri hacimce %50 gözenekliliğe sahip numunelerden elde edilmiştir.
- ✓ Oksidasyon aşamasında indirgeme aşamasına göre daha fazla kırılma meydana gelmekte ve toplam redoks kırılma oranı içerisinde oksidasyon sebepli kırılmalar baskın görünmektedir.
- ✓ Çalışmada elde edilen kırılma oranlarının temel nedeninin Ni/NiO fazından çok YSZ fazında meydana gelen mikro çatlaklar olduğu görülmüştür.
- ✓ En düşük redoks kararlılığı ele alınan tüm durumlar içerisinde en düşük gözenekliliğe ve en yüksek Ni içeriğine sahip olan C5 (hacimce %30 Gözenek, %35 Ni ve %35 YSZ) durumunda tespit edilmiştir.
- ✓ En yüksek redoks kararlılığı ise ele alınan tüm durumlar içerisinde en yüksek gözenekliliğe ve en düşük Ni içeriğine sahip olan C11 (hacimce %50 Gözenek, %15 Ni ve %35 YSZ) durumunda tespit edilmiştir.
- ✓ Hem elektrokimyasal performans hem de redoks toleransı birlikte düşünüldüğünde ise redoks toleransı baskın tasarım kriterleri göz önüne alındığında, incelenen durumlar arasında C14 ve C15 en uygun alternatifler olarak görünmektedir. Öte yandan, elektrokimyasal performans baskın tasarım kriterleri düşünüldüğünde ise, orta düzeyde elektrokimyasal performans ve redoks kararlılığı vermesi beklenebilecek C9 ve C10 durumları önerilmektedir.

Deneysel çalışmalar kapsamında 16 cm^2 aktif alana sahip anot destekli MEG üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen bu hücreler 30 redoks döngüsüne maruz bırakılmış ve her bir redoks sonrasında performans testleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca belirlenen bazı kritik redoks adımları sonrasında mikroyapı analizi yapılmış ve redoksun mikroyapı üzerine etkileri incelenmiştir. Bu amaçla numunelerin vakum altında kalıba alınma işlemi ve taşlama/patlatma süreci optimize edilmiştir. Böylelikle başarılı bir şekilde düşük voltaj

altında FE-SEM görüntüleri elde edilmiştir. Elde edilen görüntülerin işlenmesi ve analiz edilmesi sonucunda 2B görüntülerden fazlara ait hacimsel oran ve partikül boyutu bilgileri elde edilmiştir. Bu bilgiler ışığında sentetik olarak eşdeğer 3B mikroyapı üretilmiş ve TPB ölçümü gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar kapsamında elde edilen sonuçların detayları şu şekildedir:

- ✓ Redoksa uğramayan hücre (R0) ile 1 redoks döngüsü geçirmiş hücrelerin (R1) maksimum güç yoğunluğu değerleri sırasıyla 0,532 W/cm^2 ve 0,528 W/cm^2 olarak ölçülmüş ve yapının ilk redoksa tolerans gösterdiği ve performansının etkilenmediği bulunmuştur. R1 sonrasında ise performans düşüşleri hızlı bir şekilde gerçekleşmiştir. 5. redoks döngüsü sonrasında maksimum performans 0,300 mW/cm^2 düzeylerinden 0,200 W/cm^2 düzeylerine geçiş yapmış ve bu noktadan sonra orantısal olarak performans kayıpları yavaşlamaya başlamıştır. 7. redoks döngüsü itibariyle performans kayıpları doyuma ulaşmış ve 30 redoksa kadar 0,240-0,260 W/cm^2 değerleri arasında dalgalanma göstermiştir.
- ✓ Açık devre voltajının her bir redoks sonrası düştüğü görülmüş ve 1,16 V değerinden 1,05 V değerine kadar bu düşüş sürmüştür.
- ✓ Redoksa maruz kalmış numune mikroyapılarından, redoksun sebep olduğu mikroyapısal değişikler analiz edilmiştir. Başlıca gözlemlenen mikroyapısal değişimler: Ni/YSZ arayüz ayrılmaları, YSZ yapısında mikro çatlaklar ve kırılmalar, nikel birleşmeleri/nikel büyümeleri ve nikel partiküllerinin merkezlerinde boşluk oluşumlarıdır.
- ✓ Mikroyapısal değişiklikler sonucunda yapıda gözenek fazının hacim oranı artmakta, nikel tanelerinin partikül boyutu büyümekte ve YSZ fazının partikül boyutu azalmakta olduğu göze çarpmaktadır.
- ✓ Seçilen kritik redoks adımları olan R1, R5 ve R30 durumlarına ait 2B görüntü analizi sonucunda faz hacim oranları artan redoks döngüsü ile gözenek fazında artış; Ni ve YSZ fazında azalış göstermiştir. Katı hacim oranlarında ise ciddi bir değişimin olmadığı tespit edilmiştir. Ortalama partikül boyutu ise artan redoks sayısı ile gözenek ve Ni fazında artış; YSZ fazında ise azalış göstermiştir.
- ✓ R1, R5 ve R30 durumlarına ait 2B FE-SEM görüntülerden elde edilen hacimsel oran ve partikül boyutu dağılımı verileri ışığında oluşturulmuş eşdeğer sentetik 3B mikroyapıların TPB yoğunlukları analiz edilmiş ve artan redoks sayısı ile toplam ve aktif TPB yoğunluğu değerlerinin azaldığı tespit edilmiştir. Bu

durumlar için toplam TPB yoğunluğu sırasıyla 0,731 $\mu m/\mu m^3$, 0,507 $\mu m/\mu m^3$ ve 0,410 $\mu m/\mu m^3$ olarak aktif TPB yoğunluğu ise sırasıyla 0,554 $\mu m/\mu m^3$, 0,369 $\mu m/\mu m^3$ ve 0,286 $\mu m/\mu m^3$ olarak ölçülmüştür.

- ✓ Performans testlerinde R1, R5 ve R30 durumları için sırasıyla elde edilen 0,528 W/cm^2, 0,312 W/cm^2 ve 0,2495 W/cm^2 maksimum güç yoğunluğu değerleri mikroyapısal performans kriteri olarak kabul edilen aktif TPB yoğunluğu değerlerine benzer şekilde azalma gösterdiği tespit edilmiş ve bu sayede hücre performansı ile TPB yoğunluğu arasındaki ilişki deneysel olarak ispatlanmıştır.

LS-DYNA ve COMSOL'da bulunan özelliklerin tam bir redoks modeli oluşturmada yetersiz kalması ve güncellenecek sürümler ile birlikte redoks modelinin iyileştirilmesi için difüzyon ve Ni sinterleme ile birlikte sıcaklığa bağlı oksidasyon/indirgeme gibi redoks döngüsü sırasında yer alan bazı çoklu fiziklerin eklenmesi sonucu modelin daha ileri bir aşamaya taşınması mümkün olacaktır. Ayrıca mikroyapı üretimi ve TPB ölçümü için önerilen yöntemin diğer mikroyapısal değişikliğe sebep olabilecek durumlar için kulanımı gelecek çalışmaların konusunu oluşturmaktadır.

KAYNAKLAR

Abbaspour, A., Luo, J.-L. and Nandakumar, K., "Three-dimensional random resistor-network model for solid oxide fuel cell composite electrodes", ***Electrochimica Acta***, 55(12), 3944-3950, 2010.

Abdeljawad, F. and Haataja, M., "Microstructural coarsening effects on redox instability and mechanical damage in solid oxide fuel cell anodes", ***Journal of Applied Physics***, 114(18), 183519, 2013.

Abdeljawad, F., Nelson, G. J., Chiu, W. and Haataja, M., "Redox instability, mechanical deformation, and heterogeneous damage accumulation in solid oxide fuel cell anodes", 2012.

Agbede, O., Hellgardt, K. and Kelsall, G., "Electrical conductivities and microstructures of LSM, LSM-YSZ and LSM-YSZ/LSM cathodes fabricated on YSZ electrolyte hollow fibres by dip-coating", ***Materials Today Chemistry***, 16(100252, 2020.

Ali, A., Wen, X., Nandakumar, K., Luo, J. and Chuang, K. T., "Geometrical modeling of microstructure of solid oxide fuel cell composite electrodes", ***Journal of Power Sources***, 185(2), 961-966, 2008.

Atkinson, A. and Selcuk, A., "Mechanical behaviour of ceramic oxygen ion-conducting membranes", ***Solid State Ionics***, 134(1-2), 59-66, 2000.

Bailey, J., Heenan, T., Finegan, D., Lu, X., Daemi, S., Iacoviello, F., Backeberg, N., Taiwo, O., Brett, D. and Atkinson, A., "Laser-preparation of geometrically optimised samples for X-ray nano-CT", ***Journal of microscopy***, 267(3), 384-396, 2017.

Baukal, W., Kuhn, W., Kleinschmager, H. and Rohr, F., "Das elektrodenverbindungsmaterial, ein zentrales bauelement in hochtemperatur-

brennstoffzellen—Teil II: Untersuchung ausgewählter hochleitfähig", ***Journal of Power Sources***, 1(2), 203-213, 1976.

Baur, E. and Preis, H., "Über Brennstoff-Ketten mit Festleitern", ***Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie***, 43(9), 727-732, 1937.

Behling, N. H., Fuel cells: current technology challenges and future research needs, ***Newnes***, 2012.

Biswas, S., Nithyanantham, T., Saraswathi, N. and Bandopadhyay, S., "Evaluation of elastic properties of reduced NiO-8YSZ anode-supported bi-layer SOFC structures at elevated temperatures in ambient air and reducing environments", ***Journal of materials science***, 44(3), 778-785, 2009.

Bohnke, O., Gunes, V., Kravchyk, K., Belous, A., Yanchevskii, O. and V'Yunov, O., "Ionic and electronic conductivity of 3 mol% Fe2O3-substituted cubic yttria-stabilized ZrO2 (YSZ) and scandia-stabilized ZrO2 (ScSZ)", ***Solid State Ionics***, 262(517-521, 2014.

Bonifaz, E., "Modeling Digital Dual-Phase Structures", ***Int J Metall Met Phys***, 4(028, 2019.

Bonifaz, E., Baus, J. and Czekanski, A., "Finite element modelling of dual-phase polycrystalline Nickel-base alloys", ***Mechanics of Materials***, 98(134-141, 2016.

Borik, M. A., Bredikhin, S. I., Bublik, V. T., Kulebyakin, A. V., Kuritsyna, I. E., Lomonova, E. E., Milovich, P. O., Myzina, V. A., Osiko, V. V. and Ryabochkina, P. A., "Structure and conductivity of yttria and scandia-doped zirconia crystals grown by skull melting", ***Journal of the American Ceramic Society***, 100(12), 5536-5547, 2017.

Breeze, P., Power generation technologies, ***Newnes***, 2019.

Brus, G., Miyoshi, K., Iwai, H., Saito, M. and Yoshida, H., "Change of an anode's microstructure morphology during the fuel starvation of an anode-supported solid oxide fuel cell", ***international journal of hydrogen energy***, 40(21), 6927-6934, 2015.

Buchkremer, H. P., Diekmann, U., De Haart, L., Kabs, H., Stimming, U. and Stöver, D., "Advances in the anode supported planar SOFC technology", ***ECS Proceedings Volumes***, 1997(1), 160, 1997.

Busawon, A., Sarantaridis, D. and Atkinson, A., "Ni infiltration as a possible solution to the redox problem of SOFC anodes", ***Electrochemical and Solid-State Letters***, 11(10), B186, 2008.

Cai, Q., Adjiman, C. S. and Brandon, N. P., "Modelling the 3D microstructure and performance of solid oxide fuel cell electrodes: computational parameters", ***Electrochimica Acta***, 56(16), 5804-5814, 2011.

Canavar, M., Mat, A., Celik, S., Timurkutluk, B. and Kaplan, Y., "Investigation of temperature distribution and performance of SOFC short stack with/without machined gas channels", ***International Journal of Hydrogen Energy***, 41(23), 10030-10036, 2016.

Capata, R., "Urban and extra-urban hybrid vehicles: A technological review", ***Energies***, 11(11), 2924, 2018.

Chan, S. H., "A review of anode materials development in solid oxide fuel cells", ***Journal of Materials Science***, 39(14), 4405-4439, 2004.

Chelmehsara, M. E. and Mahmoudimehr, J., "Techno-economic comparison of anode-supported, cathode-supported, and electrolyte-supported SOFCs", ***International Journal of Hydrogen Energy***, 43(32), 15521-15530, 2018.

Chen-Wiegart, Y.-c. K., Cronin, J. S., Yuan, Q., Yakal-Kremski, K. J., Barnett, S. A. and Wang, J., "3D Non-destructive morphological analysis of a solid oxide fuel cell anode using full-field X-ray nano-tomography", ***Journal of Power Sources***, 218(348-351, 2012.

Chen, D., Lin, Z., Zhu, H. and Kee, R. J., "Percolation theory to predict effective properties of solid oxide fuel-cell composite electrodes", ***Journal of Power Sources***, 191(2), 240-252, 2009.

Choi, H.-W., Gawel, D., Berson, A., Pharoah, J. and Karan, K., "Comparison between FIB-SEM experimental 3-d reconstructions of SOFC electrodes and random particle-based numerical models", ***ECS Transactions***, 35(1), 997, 2011.

Choudhury, A., Chandra, H. and Arora, A., "Application of solid oxide fuel cell technology for power generation—A review", ***Renewable and Sustainable Energy Reviews***, 20(430-442, 2013.

Cigolotti, V., Genovese, M. and Fragiacomo, P., "Comprehensive review on fuel cell technology for stationary applications as sustainable and efficient poly-generation energy systems", ***Energies***, 14(16), 4963, 2021.

Clague, R., Marquis, A. and Brandon, N., "Finite element and analytical stress analysis of a solid oxide fuel cell", ***Journal of Power Sources***, 210(224-232, 2012.

Costamagna, P., Costa, P. and Antonucci, V., "Micro-modelling of solid oxide fuel cell electrodes", ***Electrochimica Acta***, 43(3-4), 375-394, 1998.

Cronin, J. S., Chen-Wiegart, Y.-c. K., Wang, J. and Barnett, S. A., "Three-dimensional reconstruction and analysis of an entire solid oxide fuel cell by full-field transmission X-ray microscopy", ***Journal of Power Sources***, 233(174-179, 2013.

Cronin, J. S., Muangnapoh, K., Patterson, Z., Yakal-Kremski, K. J., Dravid, V. P. and Barnett, S. A., "Effect of firing temperature on LSM-YSZ composite cathodes: a combined three-dimensional microstructure and impedance spectroscopy study", ***Journal of The Electrochemical Society***, 159(4), B385, 2012.

Cronin, J. S., Wilson, J. R. and Barnett, S. A., "Impact of pore microstructure evolution on polarization resistance of Ni-Yttria-stabilized zirconia fuel cell anodes", ***Journal of Power Sources***, 196(5), 2640-2643, 2011.

Da Silva, F. S. and de Souza, T. M., "Novel materials for solid oxide fuel cell technologies: A literature review", ***international journal of hydrogen energy***, 42(41), 26020-26036, 2017.

De Angelis, S., Jørgensen, P. S., Esposito, V., Tsai, E. H. R., Holler, M., Kreka, K., Abdellahi, E. and Bowen, J. R., "Ex-situ tracking solid oxide cell electrode microstructural evolution in a redox cycle by high resolution ptychographic nanotomography", ***Journal of Power Sources***, 360(520-527, 2017.

Dees, D., Claar, T. D., Easler, T., Fee, D. and Mrazek, F. C., "Conductivity of Porous Ni/ZrO2-Y 2 O 3 Cermets", ***Journal of the Electrochemical Society***, 134(9), 2141, 1987.

Diehl, M., Groeber, M., Haase, C., Molodov, D. A., Roters, F. and Raabe, D., "Identifying structure–property relationships through dream. 3D representative volume elements and DAMASK crystal plasticity simulations: An integrated computational materials engineering approach", ***Jom***, 69(5), 848-855, 2017.

Ding, J. and Liu, J., "An anode-supported solid oxide fuel cell with spray-coated yttria-stabilized zirconia (YSZ) electrolyte film", ***Solid State Ionics***, 179(21-26), 1246-1249, 2008.

Dudley, B., "BP statistical review of world energy", ***BP Statistical Review, London, UK, accessed Aug***, 6(2018, 2018.

Evans, A. G., Rajdev, D. and Douglass, D., "The mechanical properties of nickel oxide and their relationship to the morphology of thick oxide scales formed on nickel", ***oxidation of metals***, 4(3), 151-170, 1972.

Faes, A., Fuerbringer, J.-M., Mohamedi, D., Hessler-Wyser, A. and Caboche, G., "Design of experiment approach applied to reducing and oxidizing tolerance of anode supported solid oxide fuel cell. Part I: Microstructure optimization", ***Journal of Power Sources***, 196(17), 7058-7069, 2011.

Faes, A., Hessler-Wyser, A., Zryd, A. and Van Herle, J., "A review of RedOx cycling of solid oxide fuel cells anode", ***Membranes***, 2(3), 585-664, 2012.

Faes, A., Nakajo, A., Hessler-Wyser, A., Dubois, D., Brisse, A. and Modena, S., "Redox study of anode-supported solid oxide fuel cell", ***Journal of Power sources***, 193(1), 55-64, 2009.

Feduska, W. and Isenberg, A., "High-temperature solid oxide fuel cell—technical status", ***Journal of power sources***, 10(1), 89-102, 1983.

Fergus, J. W., "Lanthanum chromite-based materials for solid oxide fuel cell interconnects", ***Solid State Ionics***, 171(1-2), 1-15, 2004.

Fergus, J. W., "Sealants for solid oxide fuel cells", ***Journal of Power Sources***, 147(1-2), 46-57, 2005.

Fischer, W., Kleinschmager, H., Rohr, F., Steiner, R. and Eysel, H., "Hochtemperatur-Brennstoffzellen mit keramischen Elektrolyten zur Umsetzung billiger Brennstoffe. Teil II: Aufbau und Wirtschaftlichkeit von HTBZ-Aggregaten und deren Anwendungsmöglichkeiten", ***Chemie Ingenieur Technik***, 44(11), 726-732, 1972.

Fouquet, D., Müller, A., Weber, A. and Ivers-Tiffée, E., "Kinetics of oxidation and reduction of Ni/YSZ cermets", ***Ionics***, 9(1), 103-108, 2003.

Fuelcell.no, Solid Oxide Fuel Cells - SOFC, http://www.fuelcell.no/fuel_cell_types_sofc_eng.htm, 2004.

Fukui, T., Ohara, S., Naito, M. and Nogi, K., "Performance and stability of SOFC anode fabricated from NiO–YSZ composite particles", ***Journal of Power Sources***, 110(1), 91-95, 2002.

Golbert, J., Adjiman, C. S. and Brandon, N. P., "Microstructural modeling of solid oxide fuel cell anodes", ***Industrial & Engineering Chemistry Research***, 47(20), 7693-7699, 2008.

Groeber, M. A. and Jackson, M. A., "DREAM. 3D: a digital representation environment for the analysis of microstructure in 3D", ***Integrating materials and manufacturing innovation***, 3(1), 5, 2014.

Guan, Y., Li, W., Gong, Y., Liu, G., Zhang, X., Chen, J., Gelb, J., Yun, W., Xiong, Y. and Tian, Y., "Analysis of the three-dimensional microstructure of a solid-oxide fuel cell anode using nano X-ray tomography", ***Journal of Power Sources***, 196(4), 1915-1919, 2011.

Haberko, K., Jasinski, M., Pasierb, P., Radecka, M. and Rekas, M., "Structural and electrical properties of Ni–YSZ cermet materials", ***Journal of Power Sources***, 195(17), 5527-5533, 2010.

Hackett, G. A., Systems Analysis of Solid Oxide Fuel Cell Plant Configurations, https://netl.doe.gov/sites/default/files/netl-file/FE22-Hackett-Systems-Analysis-of-SOFC-Plant-Configurations.pdf, 2018.

He, W., Lv, W. and Dickerson, J., Gas transport in solid oxide fuel cells, ***Springer***, 2014.

Heenan, T. M., Bailey, J. J., Lu, X., Robinson, J. B., Iacoviello, F., Finegan, D. P., Brett, D. and Shearing, P., "Three-phase segmentation of solid oxide fuel cell anode materials using lab based X-ray nano-computed tomography", ***Fuel Cells***, 17(1), 75-82, 2017.

Holzer, L., Iwanschitz, B., Hocker, T., Keller, L., Pecho, O., Sartoris, G., Gasser, P. and Muench, B., "Redox cycling of Ni–YSZ anodes for solid oxide fuel cells: Influence of tortuosity, constriction and percolation factors on the effective transport properties", ***Journal of Power Sources***, 242(179-194, 2013.

Hsu, T., Epting, W. K., Kim, H., Abernathy, H. W., Hackett, G. A., Rollett, A. D., Salvador, P. A. and Holm, E. A., "Microstructure Generation via Generative Adversarial Network for Heterogeneous, Topologically Complex 3D Materials", ***JOM***, 1-13, 2020a.

Hsu, T., Epting, W. K., Mahbub, R., Nuhfer, N. T., Bhattacharya, S., Lei, Y., Miller, H. M., Ohodnicki, P. R., Gerdes, K. R. and Abernathy, H. W., "Mesoscale characterization

of local property distributions in heterogeneous electrodes", ***Journal of Power Sources***, 386(1-9, 2018.

Hsu, T., Mason, J. H., Mahbub, R., Epting, W. K., Abernathy, H. W., Hackett, G. A., Rollett, A. D., Litster, S. and Salvador, P. A., "Distributions of local electrochemistry in heterogeneous microstructures of solid oxide fuel cells using high-performance computations", ***Electrochimica Acta***, 136191, 2020b.

Huang, K. and Singhal, S. C., "Cathode-supported tubular solid oxide fuel cell technology: A critical review", ***Journal of power sources***, 237(84-97, 2013.

ImageJ, Wayne Rasband, https://imagej.net/, Copyright (C) public domain since 1997.

Iwai, H., Shikazono, N., Matsui, T., Teshima, H., Kishimoto, M., Kishida, R., Hayashi, D., Matsuzaki, K., Kanno, D. and Saito, M., "Quantification of SOFC anode microstructure based on dual beam FIB-SEM technique", ***Journal of Power Sources***, 195(4), 955-961, 2010.

Izzo Jr, J. R., Joshi, A. S., Grew, K. N., Chiu, W. K., Tkachuk, A., Wang, S. H. and Yun, W., "Nondestructive reconstruction and analysis of SOFC anodes using X-ray computed tomography at sub-50 nm resolution", ***Journal of the Electrochemical Society***, 155(5), B504, 2008.

Jackson, M., Groeber, M., Donegan, S. and Dimiduk, D., "Advancements to the Digital Representation Environment for Analysis of Materials in 3-Dimensions—DREAM. 3D", ***Microscopy and Microanalysis***, 25(S2), 176-177, 2019.

Janardhanan, V. M., Heuveline, V. and Deutschmann, O., "Three-phase boundary length in solid-oxide fuel cells: A mathematical model", ***Journal of Power Sources***, 178(1), 368-372, 2008.

Jeangros, Q., Faes, A., Wagner, J. B., Hansen, T. W., Aschauer, U., Hessler-Wyser, A. and Dunin-Borkowski, R. E., "In situ redox cycle of a nickel–YSZ fuel cell anode in an

environmental transmission electron microscope", ***Acta Materialia***, 58(14), 4578-4589, 2010.

Jiao, Z., Shikazono, N. and Kasagi, N., "Quantitative characterization of SOFC nickel-YSZ anode microstructure degradation based on focused-ion-beam 3D-reconstruction technique", ***Journal of the Electrochemical Society***, 159(3), B285, 2012.

Joos, J., Microstructural Characterisation, Modelling and Simulation of Solid Oxide Fuel Cell Cathodes, ***KIT Scientific Publishing***, 2017.

Joos, J., Ender, M., Rotscholl, I., Menzler, N. H. and Ivers-Tiffée, E., "Quantification of double-layer Ni/YSZ fuel cell anodes from focused ion beam tomography data", ***Journal of power sources***, 246(819-830, 2014.

Jørgensen, P. S., Ebbehøj, S. L. and Hauch, A., "Triple phase boundary specific pathway analysis for quantitative characterization of solid oxide cell electrode microstructure", ***Journal of Power Sources***, 279(686-693, 2015.

Jørgensen, P. S., Hansen, K. V., Larsen, R. and Bowen, J. R., "High accuracy interface characterization of three phase material systems in three dimensions", ***Journal of Power Sources***, 195(24), 8168-8176, 2010.

Jun, A., Kim, J., Shin, J. and Kim, G., "Perovskite as a cathode material: a review of its role in solid-oxide fuel cell technology", ***ChemElectroChem***, 3(4), 511-530, 2016.

Kapun, G. and Gaberscek, M., "Microstructural evaluation of Ni-SDC cermet from a representative 2D image and/or a 3D reconstruction based on a stack of images", ***Materiali in tehnologije***, 51(5), 775-782, 2017.

Kaur, G., "Solid Oxide Fuel Cell Components", ***Switzerland: Springer***, 2016.

Kendall, K., "Proceedings of the international forum on fine ceramics", ***International forum on fine ceramics***, s. 1992.

Kendall, K., "Tubular cells: a novel SOFC design", ***Final Year Project Report, Middlesex University***, 1993.

Kendall, K. and Kendall, M., High-temperature solid oxide fuel cells for the 21st century: fundamentals, design and applications, ***Elsevier***, 2015.

Kenney, B., Valdmanis, M., Baker, C., Pharoah, J. and Karan, K., "Computation of TPB length, surface area and pore size from numerical reconstruction of composite solid oxide fuel cell electrodes", ***Journal of Power Sources***, 189(2), 1051-1059, 2009.

Kennouche, D., Chen-Wiegart, Y.-c. K., Riscoe, C., Wang, J. and Barnett, S. A., "Combined electrochemical and X-ray tomography study of the high temperature evolution of Nickel–Yttria Stabilized Zirconia solid oxide fuel cell anodes", ***Journal of Power Sources***, 307(604-612, 2016.

Kennouche, D., Hong, J., Noh, H.-S., Son, J.-W. and Barnett, S. A., "Three-dimensional microstructure of high-performance pulsed-laser deposited Ni–YSZ SOFC anodes", ***Physical Chemistry Chemical Physics***, 16(29), 15249-15255, 2014.

Khan, M. S., Lee, S.-B., Song, R.-H., Lee, J.-W., Lim, T.-H. and Park, S.-J., "Fundamental mechanisms involved in the degradation of nickel–yttria stabilized zirconia (Ni–YSZ) anode during solid oxide fuel cells operation: a review", ***Ceramics International***, 42(1), 35-48, 2016.

Kim, J. W., Bae, K., Kim, H. J., Son, J.-w., Kim, N., Stenfelt, S., Prinz, F. B. and Shim, J. H., "Three-dimensional thermal stress analysis of the re-oxidized Ni-YSZ anode functional layer in solid oxide fuel cells", ***Journal of Alloys and Compounds***, 752(148-154, 2018.

Kim, S.-D., Moon, H., Hyun, S.-H., Moon, J., Kim, J. and Lee, H.-W., "Ni-YSZ cermet anode fabricated from NiO-YSZ composite powder for high-performance and durability of solid oxide fuel cells", ***Solid State Ionics***, 178(21-22), 1304-1309, 2007.

Kiss, A. M., Harris, W. M., Wang, S., Vila-Comamala, J., Deriy, A. and Chiu, W. K., "In-situ observation of nickel oxidation using synchrotron based full-field transmission X-ray microscopy", ***Applied Physics Letters***, 102(5), 053902, 2013.

Klemensø, T., Chung, C., Larsen, P. H. and Mogensen, M., "The mechanism behind redox instability of anodes in high-temperature SOFCs", ***Journal of the Electrochemical Society***, 152(11), A2186, 2005.

Klemensø, T. and Mogensen, M., "Ni–YSZ solid oxide fuel cell anode behavior upon redox cycling based on electrical characterization", ***Journal of the American Ceramic Society***, 90(11), 3582-3588, 2007.

Krupp, T., "Crofer 22 APU Material Data Sheet No. 4046", ***VDM Metals GmbH: Werdohl, Germany***, 2010.

Kubota, M., Okanishi, T., Muroyama, H., Matsui, T. and Eguchi, K., "Microstructural evolution of Ni–YSZ cermet anode under thermal cycles with redox treatments", ***Journal of The Electrochemical Society***, 162(4), F380, 2015.

Kumar, A., Jaiswal, A., Sanbui, M. and Omar, S., "Oxygen-ion conduction in scandia-stabilized zirconia-ceria solid electrolyte (xSc2O3–1CeO2–(99− x) ZrO2, 5≤ x≤ 11)", ***Journal of the American Ceramic Society***, 100(2), 659-668, 2017.

Kusnezoff, M., Trofimenko, N., Müller, M. and Michaelis, A., "Influence of electrode design and contacting layers on performance of electrolyte supported SOFC/SOEC single cells", ***Materials***, 9(11), 906, 2016.

Kyoto, The Kyoto Protocol, https://www.epa.ie/climate/thekyotoprotocol/, 1997.

Laurencin, J., Delette, G., Lefebvre-Joud, F. and Dupeux, M., "A numerical tool to estimate SOFC mechanical degradation: Case of the planar cell configuration", ***Journal of the European Ceramic Society***, 28(9), 1857-1869, 2008.

Laurencin, J., Quey, R., Delette, G., Suhonen, H., Cloetens, P. and Bleuet, P., "Characterisation of Solid Oxide Fuel Cell Ni–8YSZ substrate by synchrotron X-ray nano-tomography: from 3D reconstruction to microstructure quantification", ***Journal of Power Sources***, 198(182-189, 2012.

Lawlor, V., Griesser, S., Buchinger, G., Olabi, A., Cordiner, S. and Meissner, D., "Review of the micro-tubular solid oxide fuel cell: Part I. Stack design issues and research activities", ***Journal of power sources***, 193(2), 387-399, 2009.

Lay-Grindler, E., Laurencin, J., Villanova, J., Cloetens, P., Bleuet, P., Mansuy, A., Mougin, J. and Delette, G., "Degradation study by 3D reconstruction of a nickel–yttria stabilized zirconia cathode after high temperature steam electrolysis operation", ***Journal of Power Sources***, 269(927-936, 2014.

Lee, J.-H., Moon, H., Lee, H.-W., Kim, J., Kim, J.-D. and Yoon, K.-H., "Quantitative analysis of microstructure and its related electrical property of SOFC anode, Ni–YSZ cermet", ***Solid State Ionics***, 148(1-2), 15-26, 2002.

Lee, K.-R., Choi, S., Kim, J., Lee, H.-W. and Lee, J.-H., "Viable image analyzing method to characterize the microstructure and the properties of the Ni/YSZ cermet anode of SOFC", ***Journal of Power Sources***, 140(2), 226-234, 2005.

Li, T. and Parbey, J., Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells, 2020.

Lichtner, A., Jauffrès, D., Roussel, D., Charlot, F., Martin, C. and Bordia, R., "Dispersion, connectivity and tortuosity of hierarchical porosity composite SOFC cathodes prepared by freeze-casting", ***Journal of the European Ceramic Society***, 35(2), 585-595, 2015.

Lipman, T. E. and Weber, A. Z., Fuel cells and hydrogen production: A volume in the Encyclopedia of sustainability science and technology, ***Springer***, 2019.

Liu, M., Dong, D., Zhao, F., Gao, J., Ding, D., Liu, X. and Meng, G., "High-performance cathode-supported SOFCs prepared by a single-step co-firing process", ***Journal of Power Sources***, 182(2), 585-588, 2008.

Liu, W., Lian, J., Aravas, N. and Münstermann, S., "A strategy for synthetic microstructure generation and crystal plasticity parameter calibration of fine-grain-structured dual-phase steel", ***International Journal of Plasticity***, 126(102614, 2020.

Lockheedmartin, Stalker XE UAS, https://www.lockheedmartin.com/en-us/products/stalker.html, 2018.

Lu, X., Heenan, T. M., Bailey, J. J., Li, T., Li, K., Brett, D. J. and Shearing, P. R., "Correlation between triple phase boundary and the microstructure of Solid Oxide Fuel Cell anodes: The role of composition, porosity and Ni densification", ***Journal of Power Sources***, 365(210-219, 2017.

Mah, J. C., Muchtar, A., Somalu, M. R. and Ghazali, M. J., "Metallic interconnects for solid oxide fuel cell: a review on protective coating and deposition techniques", ***International Journal of Hydrogen Energy***, 42(14), 9219-9229, 2017.

Mahapatra, M. and Lu, K., "Glass-based seals for solid oxide fuel and electrolyzer cells–a review", ***Materials Science and Engineering: R: Reports***, 67(5-6), 65-85, 2010.

Malzbender, J., Wessel, E. and Steinbrech, R. W., "Reduction and re-oxidation of anodes for solid oxide fuel cells", ***Solid State Ionics***, 176(29-30), 2201-2203, 2005.

Mangal, A. and Holm, E. A., "A dataset of synthetic face centered cubic 3D polycrystalline microstructures, grain-wise microstructural descriptors and grain averaged stress fields under uniaxial tensile deformation", ***Data in brief***, 19(2029-2036, 2018.

Martínez Bastidas, D., "High temperature corrosion of metallic interconnects in solid oxide fuel cells", 2006.

Matte, E., Holzlechner, G., Epple, L., Stolten, D. and Lupetin, P., "Impact of silicate substrate and cosintering on cathode performance in an inert substrate-supported solid oxide fuel cell", ***Journal of Power Sources***, 413(334-343, 2019.

Menzies, I. and Strafford, K., "Observations on the mechanical properties of nickel oxide scales", ***Journal of Materials Science***, 2(4), 358-364, 1967.

Minh, N. Q. and Takahashi, T., Science and technology of ceramic fuel cells, ***Elsevier***, 1995.

Moussaoui, H., Laurencin, J., Gavet, Y., Delette, G., Hubert, M., Cloetens, P., Le Bihan, T. and Debayle, J., "Stochastic geometrical modeling of solid oxide cells electrodes validated on 3D reconstructions", ***Computational Materials Science***, 143(262-276, 2018.

Nelson, G. J., Harris, W. M., Lombardo, J. J., Izzo Jr, J. R., Chiu, W. K., Tanasini, P., Cantoni, M., Comninellis, C., Andrews, J. C. and Liu, Y., "Comparison of SOFC cathode microstructure quantified using X-ray nanotomography and focused ion beam–scanning electron microscopy", ***Electrochemistry Communications***, 13(6), 586-589, 2011.

Nguyen, X.-V., Chang, C.-T., Jung, G.-B., Chan, S.-H., Lee, W.-T., Chang, S.-W. and Kao, I.-C., "Study of sealants for SOFC", ***International Journal of Hydrogen Energy***, 41(46), 21812-21819, 2016.

Norouzian, M., Islam, S. and Turner, J. A., "Influence of microstructural grain-size distribution on ultrasonic scattering", ***Ultrasonics***, 102(106032, 2020.

O'hayre, R., Cha, S.-W., Colella, W. and Prinz, F. B., Fuel cell fundamentals, ***John Wiley & Sons***, 2016.

OriginLab, https://www.originlab.com/, Copyright © OriginLab Corporation since 1992.

Outokumpu Stainless, A., "Handbook of stainless steel", ***Avesta Resarch Centre, Avesta, Sweden***, 2013.

Panthi, D., Hedayat, N. and Du, Y., "Densification behavior of yttria-stabilized zirconia powders for solid oxide fuel cell electrolytes", ***Journal of Advanced Ceramics***, 7(4), 325-335, 2018.

Paris, The Paris Agreement, https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement/the-paris-agreement, 2015.

Park, B.-K., Scipioni, R., Zhang, Q., Cox, D. M., Voorhees, P. W. and Barnett, S., "Tuning electrochemical and transport processes to achieve extreme performance and efficiency in solid oxide cells", ***Journal of Materials Chemistry A***, 2020.

Park, H. K., Jung, J. and Kim, H. S., "Three-dimensional microstructure modeling of particulate composites using statistical synthetic structure and its thermo-mechanical finite element analysis", ***Computational Materials Science***, 126(265-271, 2017.

Pecho, O. M., Mai, A., Münch, B., Hocker, T., Flatt, R. J. and Holzer, L., "3D microstructure effects in Ni-YSZ anodes: Influence of TPB lengths on the electrochemical performance", ***Materials***, 8(10), 7129-7144, 2015.

Pia, G., Casnedi, L. and Sanna, U., "Porous ceramic materials by pore-forming agent method: an intermingled fractal units analysis and procedure to predict thermal conductivity", ***Ceramics International***, 41(5), 6350-6357, 2015.

Pihlatie, M., Kaiser, A. and Mogensen, M., "Mechanical properties of NiO/Ni–YSZ composites depending on temperature, porosity and redox cycling", ***Journal of the European Ceramic Society***, 29(9), 1657-1664, 2009a.

Pihlatie, M., Kaiser, A. and Mogensen, M., "Redox stability of SOFC: Thermal analysis of Ni–YSZ composites", ***Solid State Ionics***, 180(17-19), 1100-1112, 2009b.

Pihlatie, M., Kaiser, A., Mogensen, M. and Chen, M., "Electrical conductivity of Ni–YSZ composites: Degradation due to Ni particle growth", ***Solid State Ionics***, 189(1), 82-90, 2011.

Pihlatie, M., Ramos, T. and Kaiser, A., "Testing and improving the redox stability of Ni-based solid oxide fuel cells", ***Journal of Power Sources***, 193(1), 322-330, 2009c.

Pihlatie, M. H., Frandsen, H. L., Kaiser, A. and Mogensen, M., "Continuum mechanics simulations of NiO/Ni–YSZ composites during reduction and re-oxidation", ***Journal of Power Sources***, 195(9), 2677-2690, 2010.

Prakash, B. S., Kumar, S. S. and Aruna, S., "Properties and development of Ni/YSZ as an anode material in solid oxide fuel cell: a review", ***Renewable and Sustainable Energy Reviews***, 36(149-179, 2014.

Prakash, B. S., Pavitra, R., Kumar, S. S. and Aruna, S., "Electrolyte bi-layering strategy to improve the performance of an intermediate temperature solid oxide fuel cell: a review", ***Journal of Power Sources***, 381(136-155, 2018.

Priya, S. D., Selvakumar, A. I. and Nesaraj, A. S., "Overview on Ceramic and Nanostructured Materials for Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) Working at Different Temperatures", ***Journal of Electrochemical Science and Technology***, 11(2), 99-116, 2020.

Przybylski, K., Brylewski, T., Durda, E., Gawel, R. and Kruk, A., "Oxidation properties of the Crofer 22 APU steel coated with La 0.6 Sr 0.4 Co 0.2 Fe 0.8 O 3 for IT-SOFC interconnect applications", ***Journal of Thermal Analysis and Calorimetry***, 116(2), 825-834, 2014.

Quadakkers, W., Piron-Abellan, J., Shemet, V. and Singheiser, L., "Metallic interconnectors for solid oxide fuel cells–a review", ***Materials at high temperatures***, 20(2), 115-127, 2003.

Radenahmad, N., Azad, A. T., Saghir, M., Taweekun, J., Bakar, M. S. A., Reza, M. S. and Azad, A. K., "A review on biomass derived syngas for SOFC based combined heat and power application", ***Renewable and Sustainable Energy Reviews***, 119(109560, 2020.

Radovic, M. and Lara-Curzio, E., "Mechanical properties of tape cast nickel-based anode materials for solid oxide fuel cells before and after reduction in hydrogen", ***Acta materialia***, 52(20), 5747-5756, 2004.

Radovic, M., Lara-Curzio, E., Trejo, R. M., Wang, H. and Porter, W., "Thermophysical properties of YSZ and Ni-YSZ as a function of temperature and porosity", ***Advances in***

Solid Oxide Fuel Cells II: Ceramic Engineering and Science Proceedings, 27(4), 79-85, 2009.

Rüger, B., Joos, J., Weber, A., Carraro, T. and Ivers-Tiffée, E., "3D electrode microstructure reconstruction and modelling", ***ECS Transactions***, 25(2), 1211, 2009.

Saeidpour, F., Zandrahimi, M. and Ebrahimifar, H., "Evaluation of pulse electroplated cobalt/yttrium oxide composite coating on the Crofer 22 APU stainless steel interconnect", ***International Journal of Hydrogen Energy***, 44(5), 3157-3169, 2019.

Sammes, N., Du, Y. and Bove, R., "Design and fabrication of a 100 W anode supported micro-tubular SOFC stack", ***Journal of Power Sources***, 145(2), 428-434, 2005.

Sanyal, J., Goldin, G. M., Zhu, H. and Kee, R. J., "A particle-based model for predicting the effective conductivities of composite electrodes", ***Journal of Power Sources***, 195(19), 6671-6679, 2010.

Sarantaridis, D. and Atkinson, A., "Redox cycling of Ni-based solid oxide fuel cell anodes: a review", ***Fuel cells***, 7(3), 246-258, 2007.

Sato, K., Watanabe, S., Huang, Y., Miyasaka, T., Matsui, T., Yashiro, K., Kawada, T., Amezawa, K., Kumada, K. and Eguchi, K., "Relationship between microstructure and deformation of porous Ni-based cermets under redox cycling", ***SN Applied Sciences***, 3(10), 1-14, 2021.

Setoguchi, T., Okamoto, K., Eguchi, K. and Arai, H., "Effects of anode material and fuel on anodic reaction of solid oxide fuel cells", ***Journal of the Electrochemical Society***, 139(10), 2875, 1992.

Shaikh, S. P., Muchtar, A. and Somalu, M. R., "A review on the selection of anode materials for solid-oxide fuel cells", ***Renewable and Sustainable Energy Reviews***, 51(1-8, 2015.

Sharaf, O. Z. and Orhan, M. F., "An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications", ***Renewable and sustainable energy reviews***, 32(810-853, 2014.

Sharifzadeh, M., Design and Operation of Solid Oxide Fuel Cells: The Systems Engineering Vision for Industrial Application, ***Academic Press***, 2019.

Shearing, P., Bradley, R., Gelb, J., Tariq, F., Withers, P. and Brandon, N., "Exploring microstructural changes associated with oxidation in Ni–YSZ SOFC electrodes using high resolution X-ray computed tomography", ***Solid State Ionics***, 216(69-72, 2012.

Shearing, P., Brett, D. and Brandon, N., "Towards intelligent engineering of SOFC electrodes: a review of advanced microstructural characterisation techniques", ***International Materials Reviews***, 55(6), 347-363, 2010a.

Shearing, P., Gelb, J., Yi, J., Lee, W.-K., Drakopolous, M. and Brandon, N., "Analysis of triple phase contact in Ni–YSZ microstructures using non-destructive X-ray tomography with synchrotron radiation", ***Electrochemistry Communications***, 12(8), 1021-1024, 2010b.

Shearing, P., Golbert, J., Chater, R. and Brandon, N., "3D reconstruction of SOFC anodes using a focused ion beam lift-out technique", ***Chemical Engineering Science***, 64(17), 3928-3933, 2009a.

Shearing, P. R., Gelb, J. and Brandon, N., "Characterization of SOFC electrode microstructure using nano-scale X-ray computed tomography and focused ion beam techniques: a comparative study", ***ECS Transactions***, 19(17), 51, 2009b.

Shearing, P. R., Gelb, J. and Brandon, N. P., "X-ray nano computerised tomography of SOFC electrodes using a focused ion beam sample-preparation technique", ***Journal of the European Ceramic Society***, 30(8), 1809-1814, 2010c.

Shi, H., Su, C., Ran, R., Cao, J. and Shao, Z., "Electrolyte materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells", ***Progress in Natural Science: Materials International***, 2020.

Shi, W., Zhu, J., Han, M., Sun, Z. and Guo, Y., "Operating limitation and degradation modeling of micro solid oxide fuel cell-combined heat and power system", ***Applied Energy***, 252(113444, 2019.

Shikazono, N., Kanno, D., Matsuzaki, K., Teshima, H., Sumino, S. and Kasagi, N., "Numerical assessment of SOFC anode polarization based on three-dimensional model microstructure reconstructed from FIB-SEM images", ***Journal of The Electrochemical Society***, 157(5), B665, 2010.

Shimura, T., Jiao, Z., Hara, S. and Shikazono, N., "Quantitative analysis of solid oxide fuel cell anode microstructure change during redox cycles", ***Journal of Power Sources***, 267(58-68, 2014.

Shimura, T. and Shikazono, N., "Quantitative Analysis of SOFC Anode Microstructure Change During Redox Cycles", ***ECS Transactions***, 57(1), 1553, 2013.

Simwonis, D., Tietz, F. and Stöver, D., "Nickel coarsening in annealed Ni/8YSZ anode substrates for solid oxide fuel cells", ***Solid State Ionics***, 132(3-4), 241-251, 2000.

Singhal, S., "Advances in tubular solid oxide fuel cell technology", ***Proceedings of the 4th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, Pennington, NJ***, s. 1, 1995.

Singhal, S. C. and Kendall, K., High-temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design and applications, ***Elsevier***, 2003.

Smeacetto, F., Salvo, M., Santarelli, M., Leone, P., Ortigoza-Villalba, G., Lanzini, A., Ajitdoss, L. and Ferraris, M., "Performance of a glass-ceramic sealant in a SOFC short stack", ***International Journal of Hydrogen Energy***, 38(1), 588-596, 2013.

Smith, J., Chen, A., Gostovic, D., Hickey, D., Kundinger, D., Duncan, K., DeHoff, R., Jones, K. and Wachsman, E., "Evaluation of the relationship between cathode microstructure and electrochemical behavior for SOFCs", ***Solid state ionics***, 180(1), 90-98, 2009.

Song, B., Ruiz-Trejo, E., Bertei, A. and Brandon, N. P., "Quantification of the degradation of Ni-YSZ anodes upon redox cycling", ***Journal of Power Sources***, 374(61-68, 2018.

Sørensen, B., Hydrogen and fuel cells: emerging technologies and applications, ***Academic Press***, 2011.

Sreedhar, I., Agarwal, B., Goyal, P. and Singh, S. A., "Recent advances in material and performance aspects of solid oxide fuel cells", ***Journal of Electroanalytical Chemistry***, 848(113315, 2019.

Steele, B. C. and Heinzel, A., Materials For Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group, 2001.

Sukino, S., Watanabe, S., Sato, K., Iguchi, F., Yugami, H., Kawada, T., Mizusaki, J. and Hashida, T., "Effect of redox cycling on mechanical properties of Ni-YSZ cermets for SOFC anodes", ***ECS Transactions***, 35(1), 1473, 2011.

Sumi, H., Kishida, R., Kim, J.-Y., Muroyama, H., Matsui, T. and Eguchi, K., "Correlation between microstructural and electrochemical characteristics during redox cycles for Ni–YSZ anode of SOFCs", ***Journal of The Electrochemical Society***, 157(12), B1747, 2010.

Sun, C., Hui, R. and Roller, J., "Cathode materials for solid oxide fuel cells: a review", ***Journal of Solid State Electrochemistry***, 14(7), 1125-1144, 2010.

Suzue, Y., Shikazono, N. and Kasagi, N., "Micro modeling of solid oxide fuel cell anode based on stochastic reconstruction", ***Journal of Power Sources***, 184(1), 52-59, 2008.

Taillon, J. A., Pellegrinelli, C., Huang, Y.-L., Wachsman, E. D. and Salamanca-Riba, L. G., "Improving microstructural quantification in FIB/SEM nanotomography", ***Ultramicroscopy***, 184(24-38, 2018.

Tan, K., Rahman, H. and Taib, H., "Coating layer and influence of transition metal for ferritic stainless steel interconnector solid oxide fuel cell: A review", ***International Journal of Hydrogen Energy***, 44(58), 30591-30605, 2019.

Thydén, K., Liu, Y.-L. and Bilde-Sørensen, J., "Microstructural characterization of SOFC Ni–YSZ anode composites by low-voltage scanning electron microscopy", ***Solid State Ionics***, 178(39-40), 1984-1989, 2008.

Timurkutluk, B. and Mat, M. D., "Effects of anode fabrication parameters on the performance and redox behavior of solid oxide fuel cells", ***Journal of Power Sources***, 258(108-116, 2014.

Timurkutluk, B., Timurkutluk, C., Mat, M. D. and Kaplan, Y., "Development of high-performance anode supported solid oxide fuel cell", ***International journal of energy research***, 36(15), 1383-1387, 2012.

Timurkutluk, B., Timurkutluk, C., Mat, M. D. and Kaplan, Y., "A review on cell/stack designs for high performance solid oxide fuel cells", ***Renewable and Sustainable Energy Reviews***, 56(1101-1121, 2016.

Toros, S., "Microstructural finite element modeling of redox behavior of Ni–YSZ based ceramic SOFC anodes", ***Ceramics International***, 42(7), 8915-8924, 2016.

Touloukian, Y., Recommended Values of the Thermophysical Properties of Eight Alloys, Major Constituents and Their Oxides, February 1, 1965-January 31, 1966, 1966.

Trini, M., Hauch, A., De Angelis, S., Tong, X., Hendriksen, P. V. and Chen, M., "Comparison of microstructural evolution of fuel electrodes in solid oxide fuel cells and electrolysis cells", ***Journal of Power Sources***, 450(227599, 2020.

Trini, M., Jørgensen, P. S., Hauch, A., Chen, M. and Hendriksen, P. V., "Microstructural characterization of Ni/YSZ electrodes in a solid oxide electrolysis stack tested for 9000 hours", ***ECS Transactions***, 78(1), 3049, 2017.

Tsai, T., Perry, E. and Barnett, S., "Low-temperature solid-oxide fuel cells utilizing thin bilayer electrolytes", ***Journal of the Electrochemical Society***, 144(5), L130, 1997.

Tucker, M. C., "Progress in metal-supported solid oxide fuel cells: A review", ***Journal of Power Sources***, 195(15), 4570-4582, 2010.

Usseglio-Viretta, F., Laurencin, J., Delette, G., Villanova, J., Cloetens, P. and Leguillon, D., "Quantitative microstructure characterization of a Ni–YSZ bi-layer coupled with simulated electrode polarisation", ***Journal of Power Sources***, 256(394-403, 2014.

Vector Magic, James Diebel ve Jacob Norda, https://vectormagic.com/,Copyright (C) Cedar Lake Ventures, Inc. since 2013.

Vivet, N., Chupin, S., Estrade, E., Piquero, T., Pommier, P., Rochais, D. and Bruneton, E., "3D Microstructural characterization of a solid oxide fuel cell anode reconstructed by focused ion beam tomography", ***Journal of Power Sources***, 196(18), 7541-7549, 2011.

Waldbillig, D., Wood, A. and Ivey, D., "Electrochemical and microstructural characterization of the redox tolerance of solid oxide fuel cell anodes", ***Journal of Power Sources***, 145(2), 206-215, 2005a.

Waldbillig, D., Wood, A. and Ivey, D., "Enhancing the redox tolerance of anode-supported SOFC by microstructural modification", ***Journal of the Electrochemical Society***, 154(2), B133, 2006.

Waldbillig, D., Wood, A. and Ivey, D. G., "Thermal analysis of the cyclic reduction and oxidation behaviour of SOFC anodes", ***Solid State Ionics***, 176(9-10), 847-859, 2005b.

Wang, F., Lyu, Y., Chu, D., Jin, Z., Zhang, G. and Wang, D., "The electrolyte materials for SOFCs of low-intermediate temperature", ***Materials Science and Technology***, 35(13), 1551-1562, 2019a.

Wang, W., Qu, J., Julião, P. S. B. and Shao, Z., "Recent advances in the development of anode materials for solid oxide fuel cells utilizing liquid oxygenated hydrocarbon fuels: a mini review", ***Energy Technology***, 7(1), 33-44, 2019b.

Wang, Y., Jiang, W., Luo, Y., Zhang, Y. and Tu, S.-T., "Evolution of thermal stress and failure probability during reduction and re-oxidation of solid oxide fuel cell", ***Journal of Power Sources***, 371(65-76, 2017.

Wang, Y., Jiang, W., Song, M., Luo, Y. and Tu, S.-T., "Effect of inhomogeneous oxidation on the mechanical degradation of anode supported solid oxide fuel cell", ***Journal of Power Sources***, 450(227663, 2020.

Wang, Z., Mori, M. and Itoh, T., "Evaluation of Porous Ni-YSZ Cermets with Ni content of 0-30 vol% As Insulating Substrates for Solid Oxide Fuel Cells", ***ECS Transactions***, 35(1), 1631, 2011.

Wargo, E., Kotaka, T., Tabuchi, Y. and Kumbur, E., "Comparison of focused ion beam versus nano-scale X-ray computed tomography for resolving 3-D microstructures of porous fuel cell materials", ***Journal of Power Sources***, 241(608-618, 2013.

Weissbart, J. and Ruka, R., "A solid electrolyte fuel cell", ***Journal of the Electrochemical Society***, 109(8), 723, 1962.

Whiston, M. M., Azevedo, I. M., Litster, S., Samaras, C., Whitefoot, K. S. and Whitacre, J. F., "Meeting US Solid Oxide Fuel Cell Targets", ***Joule***, 3(9), 2060-2065, 2019.

Williford, R. E., Chick, L. A., Maupin, G. D., Simner, S. P. and Stevenson, J. W., "Diffusion limitations in the porous anodes of SOFCs", ***Journal of the Electrochemical Society***, 150(8), A1067, 2003.

Wilson, J., Kobsiriphat, W., Mendoza, R., Chen, H.-Y., Hines, T., Hiller, J., Miller, D., Thornton, K., Voorhees, P. and Adler, S. B., "Three dimensional reconstruction of solid oxide fuel cell electrodes using focused ion beam-scanning electron microscopy", ***ECS Transactions***, 7(1), 1879, 2007.

Wilson, J. R. and Barnett, S. A., "Solid oxide fuel cell Ni–YSZ anodes: effect of composition on microstructure and performance", ***Electrochemical and Solid State Letters***, 11(10), B181, 2008.

Wilson, J. R., Cronin, J. S. and Barnett, S. A., "Linking the microstructure, performance and durability of Ni-yttria-stabilized zirconia solid oxide fuel cell anodes using three-dimensional focused ion beam–scanning electron microscopy imaging", ***Scripta Materialia***, 65(2), 67-72, 2011.

Wilson, J. R., Cronin, J. S., Duong, A. T., Rukes, S., Chen, H.-Y., Thornton, K., Mumm, D. R. and Barnett, S., "Effect of composition of (La0. 8Sr0. 2MnO3–Y2O3-stabilized ZrO2) cathodes: Correlating three-dimensional microstructure and polarization resistance", ***Journal of Power Sources***, 195(7), 1829-1840, 2010.

Wilson, J. R., Duong, A. T., Gameiro, M., Chen, H.-Y., Thornton, K., Mumm, D. R. and Barnett, S. A., "Quantitative three-dimensional microstructure of a solid oxide fuel cell cathode", ***Electrochemistry Communications***, 11(5), 1052-1056, 2009a.

Wilson, J. R., Gameiro, M., Mischaikow, K., Kalies, W., Voorhees, P. W. and Barnett, S. A., "Three-dimensional analysis of solid oxide fuel cell Ni-YSZ anode interconnectivity", ***Microscopy and Microanalysis***, 15(1), 71-77, 2009b.

Wilson, J. R., Kobsiriphat, W., Mendoza, R., Chen, H.-Y., Hiller, J. M., Miller, D. J., Thornton, K., Voorhees, P. W., Adler, S. B. and Barnett, S. A., "Three-dimensional reconstruction of a solid-oxide fuel-cell anode", ***Nature materials***, 5(7), 541-544, 2006.

Yakabe, H., Hishinuma, M., Uratani, M., Matsuzaki, Y. and Yasuda, I., "Evaluation and modeling of performance of anode-supported solid oxide fuel cell", ***Journal of Power Sources***, 86(1-2), 423-431, 2000.

Yakal-Kremski, K., Cronin, J., Chen-Wiegart, Y. C., Wang, J. and Barnett, S. A., "Studies of solid oxide fuel cell electrode evolution using 3D tomography", ***Fuel Cells***, 13(4), 449-454, 2013.

Yamamoto, O., "Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects", ***Electrochimica Acta***, 45(15-16), 2423-2435, 2000.

Yamamoto, O., Arachi, Y., Sakai, H., Takeda, Y., Imanishi, N., Mizutani, Y., Kawai, M. and Nakamura, Y., "Zirconia based oxide ion conductors for solid oxide fuel cells", ***Ionics***, 4(5-6), 403-408, 1998.

Zhang, J., Lenser, C., Menzler, N. H. and Guillon, O., "Comparison of solid oxide fuel cell (SOFC) electrolyte materials for operation at 500° C", ***Solid State Ionics***, 344(115138, 2020.

Zhang, S., Quantitative characterization and modeling of the microstructure of solid oxide fuel cell composite electrodes, Georgia Institute of Technology, s. 2010.

Zhang, S., Bi, L., Zhang, L., Yang, C., Wang, H. and Liu, W., "Fabrication of cathode supported solid oxide fuel cell by multi-layer tape casting and co-firing method", ***International Journal of Hydrogen Energy***, 34(18), 7789-7794, 2009.

Zhang, Y., Wang, Y., Wang, Y., Chen, F. and Xia, C., "Random-packing model for solid oxide fuel cell electrodes with particle size distributions", ***Journal of Power Sources***, 196(4), 1983-1991, 2011.

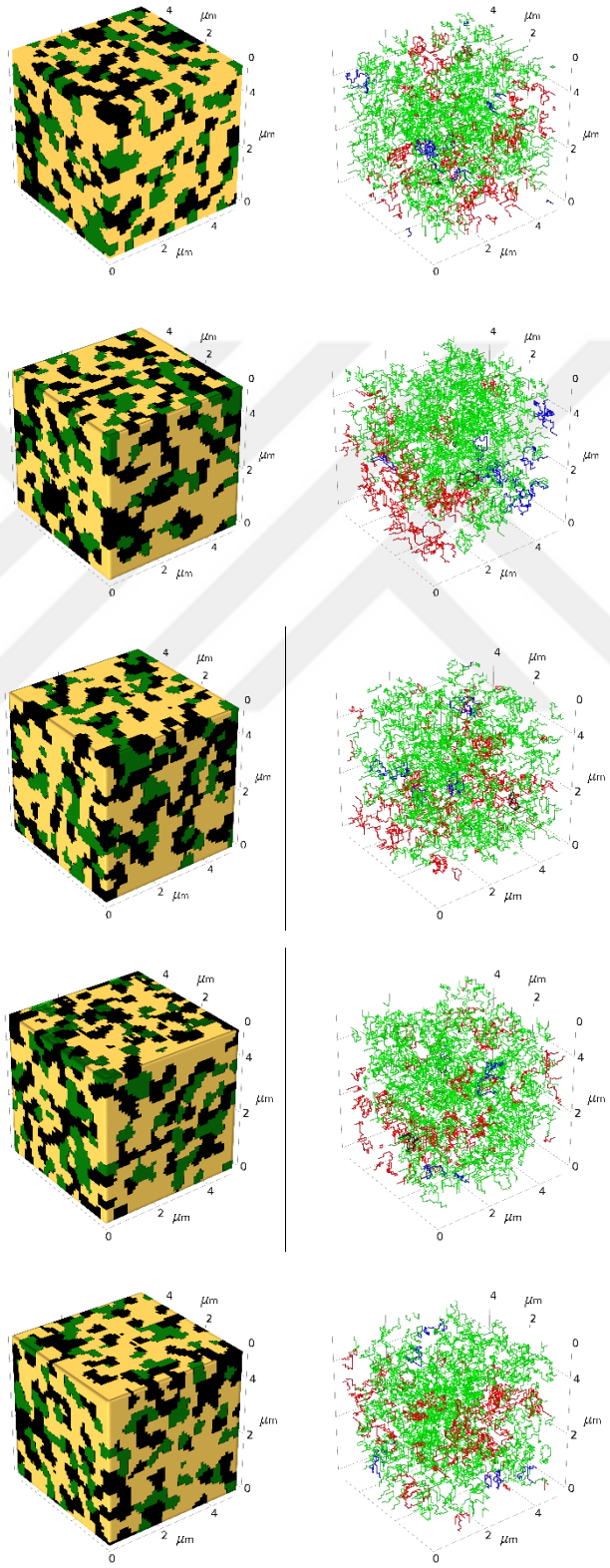
Zhu, B., Raza, R., Fan, L. and Sun, C., Solid Oxide Fuel Cells: From Electrolyte-Based to Electrolyte-Free Devices, ***John Wiley & Sons***, 2020.

Zhu, W. and Deevi, S., "A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells", ***Materials Science and Engineering: A***, 362(1-2), 228-239, 2003.

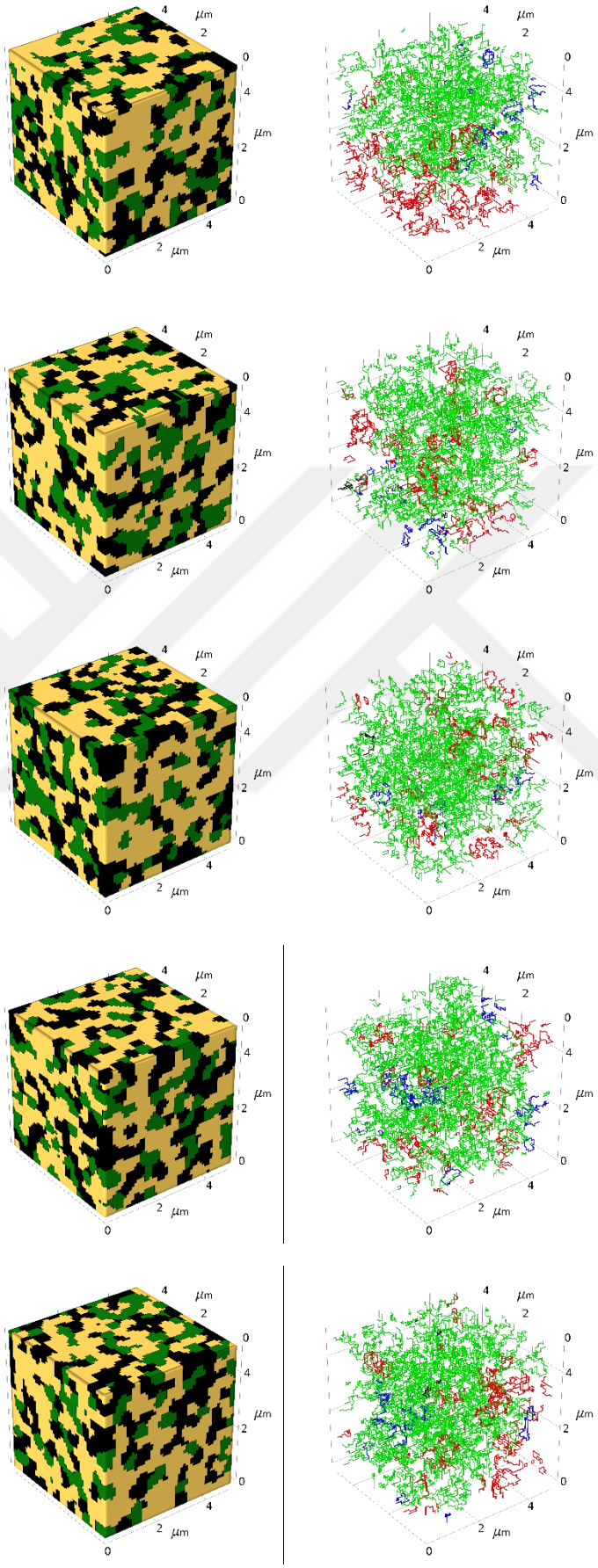
Zhu, W., Ding, D. and Xia, C., "Enhancement in three-phase boundary of SOFC electrodes by an ion impregnation method: a modeling comparison", ***Electrochemical and Solid State Letters***, 11(6), B83, 2008.

EKLER

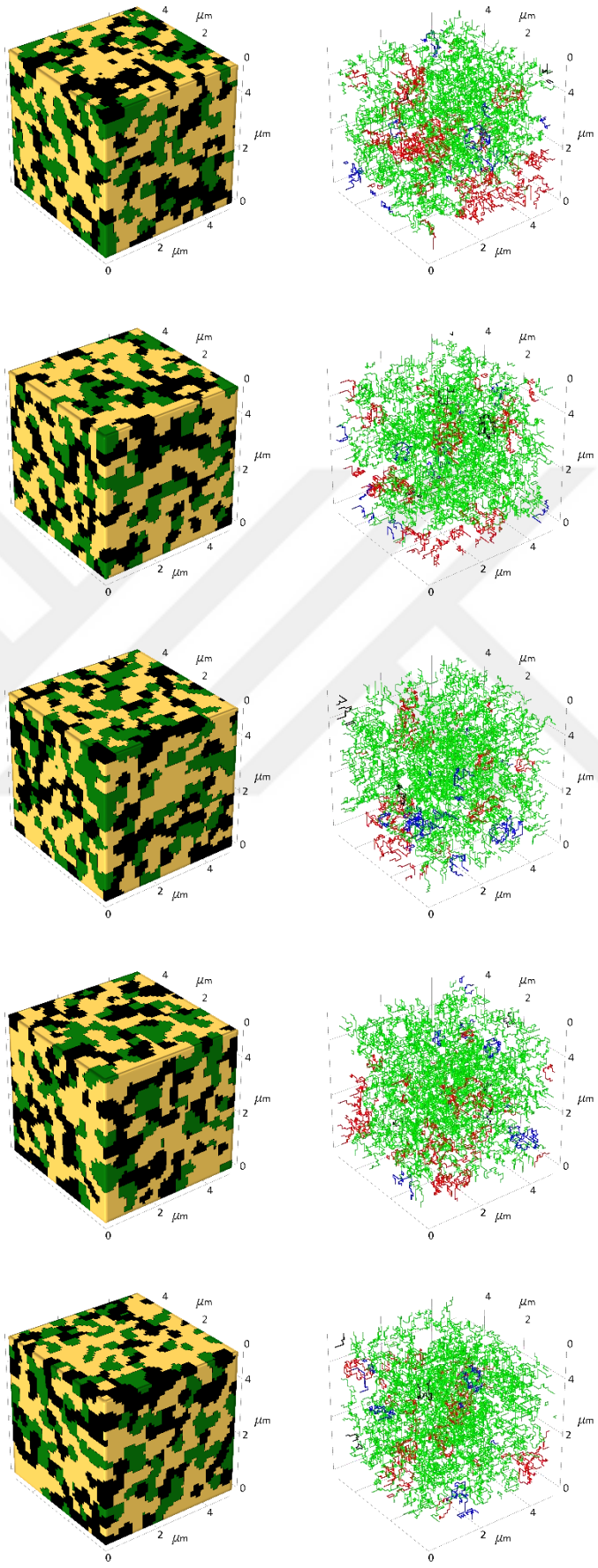
Ek-A G30-30:70 durumuna ait mikroyapılar ve TPB haritaları



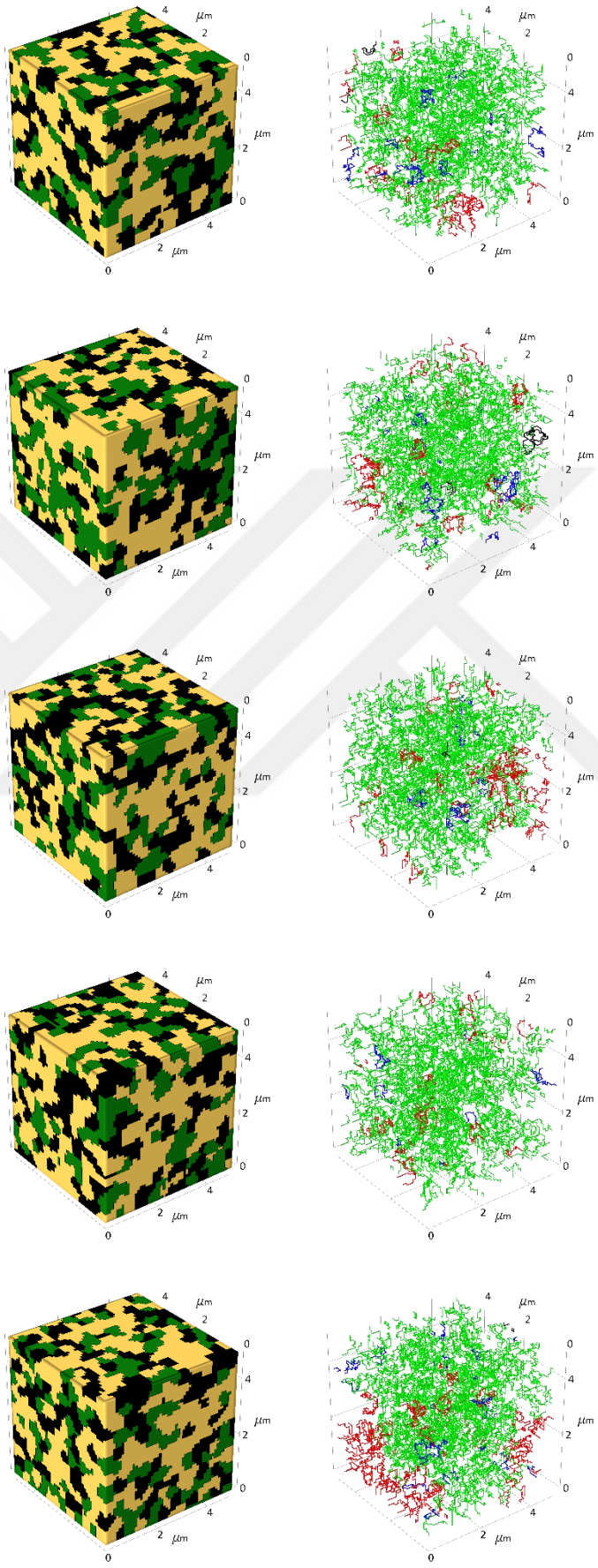
Ek-A (Devam) G30-30:70 durumuna ait mikroyapılar ve TPB haritaları



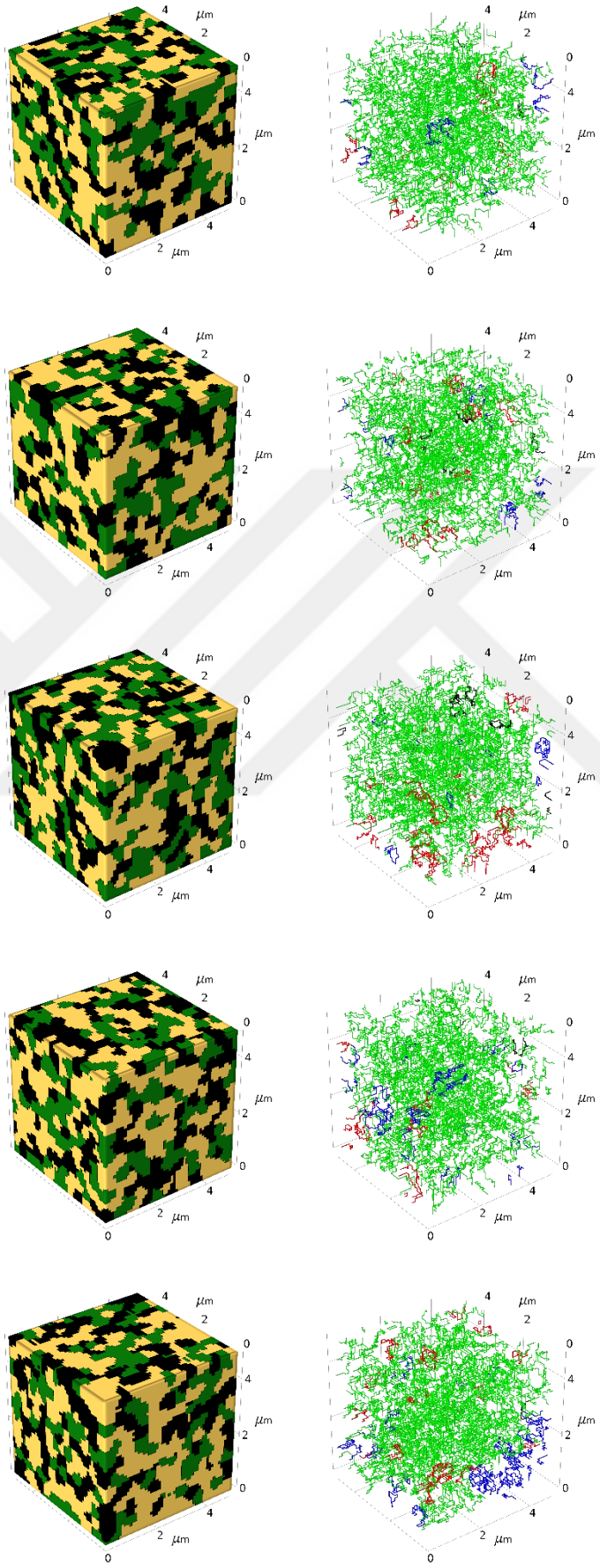
Ek-B G30-35:65 durumuna ait mikroyapılar ve TPB haritaları



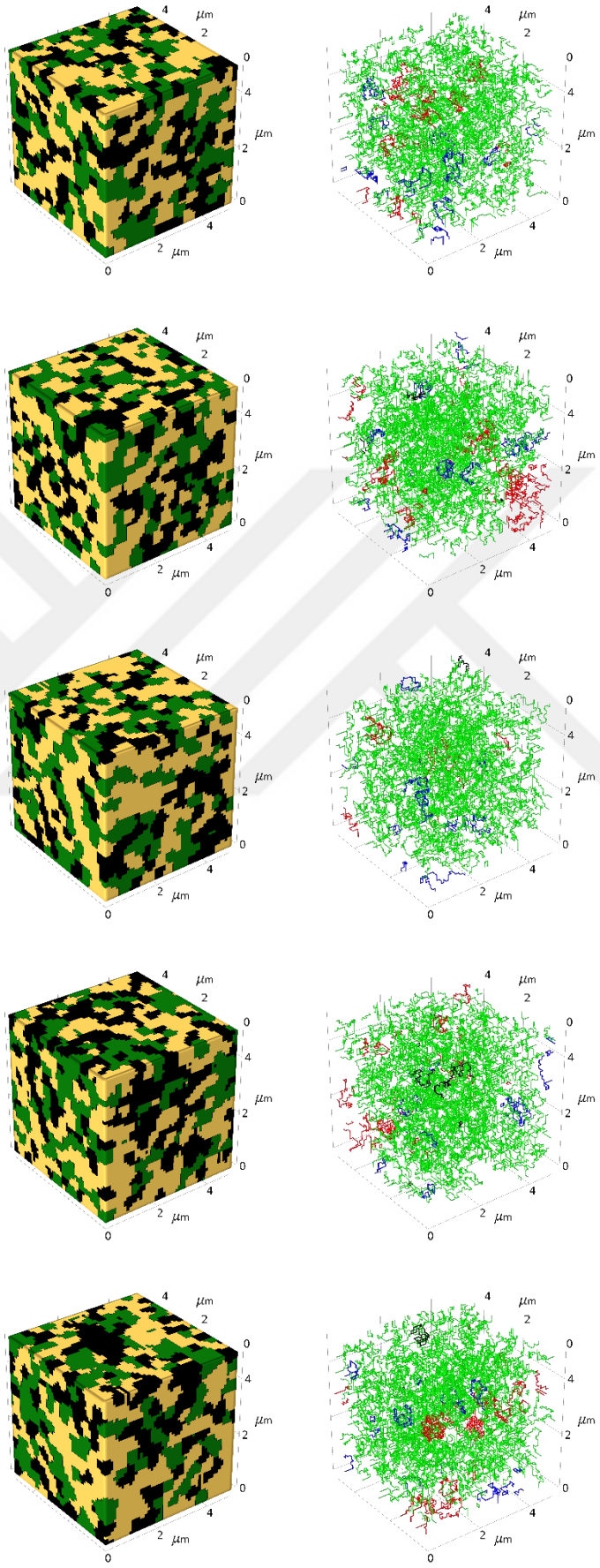
Ek-B (Devam) G30-35:65 durumuna ait mikroyapılar ve TPB haritaları



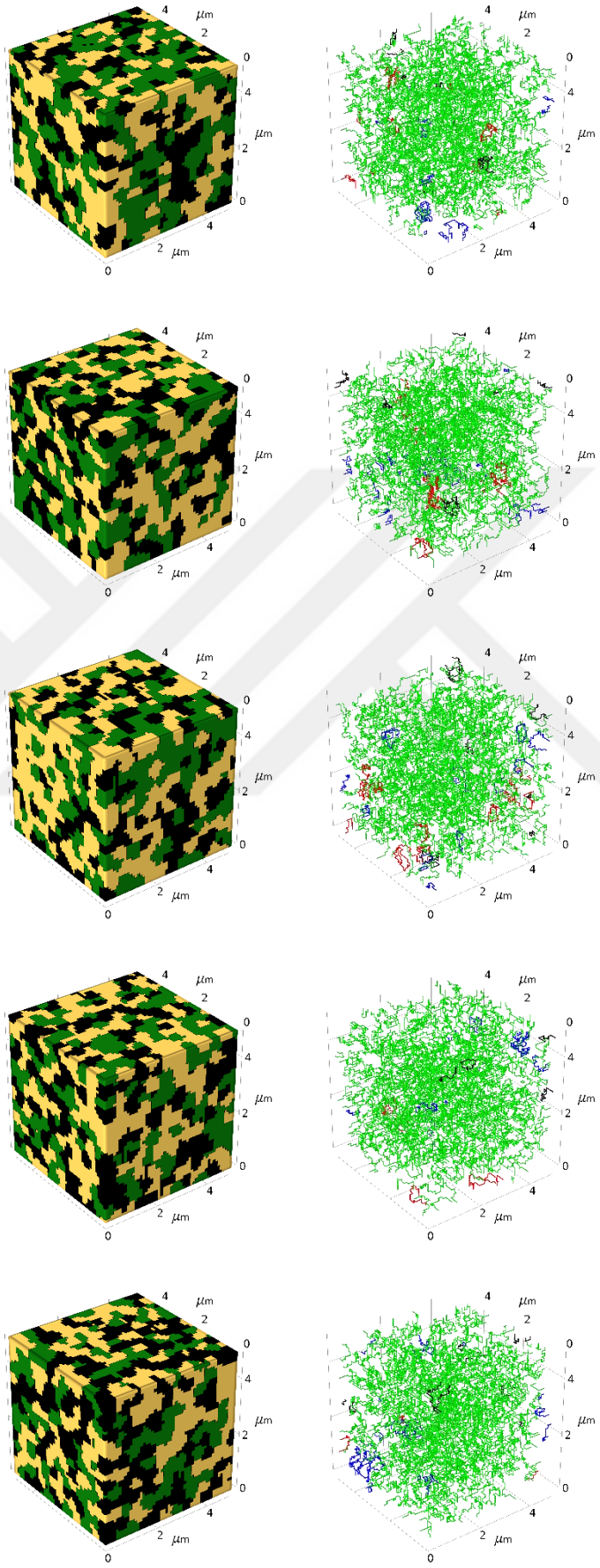
Ek-C G30-40:60 durumuna ait mikroyapılar ve TPB haritaları



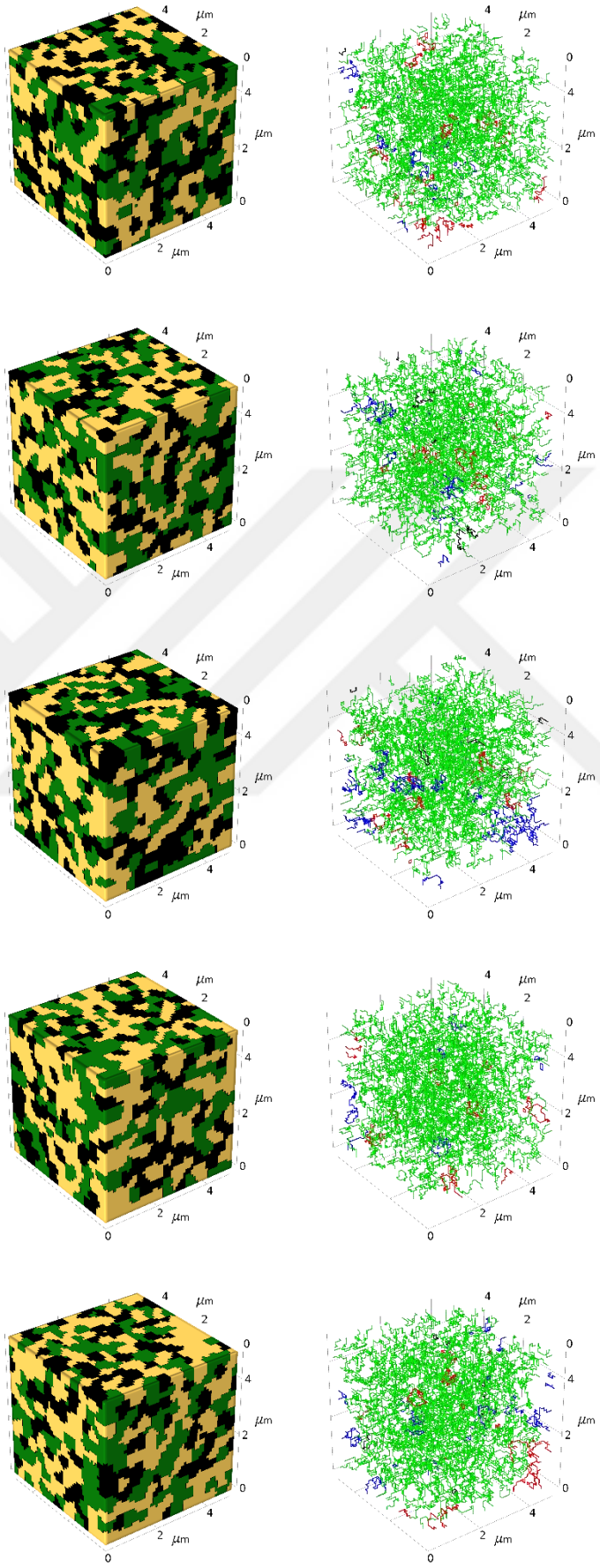
Ek-C (Devam) G30-40:60 durumuna ait mikroyapılar ve TPB haritaları



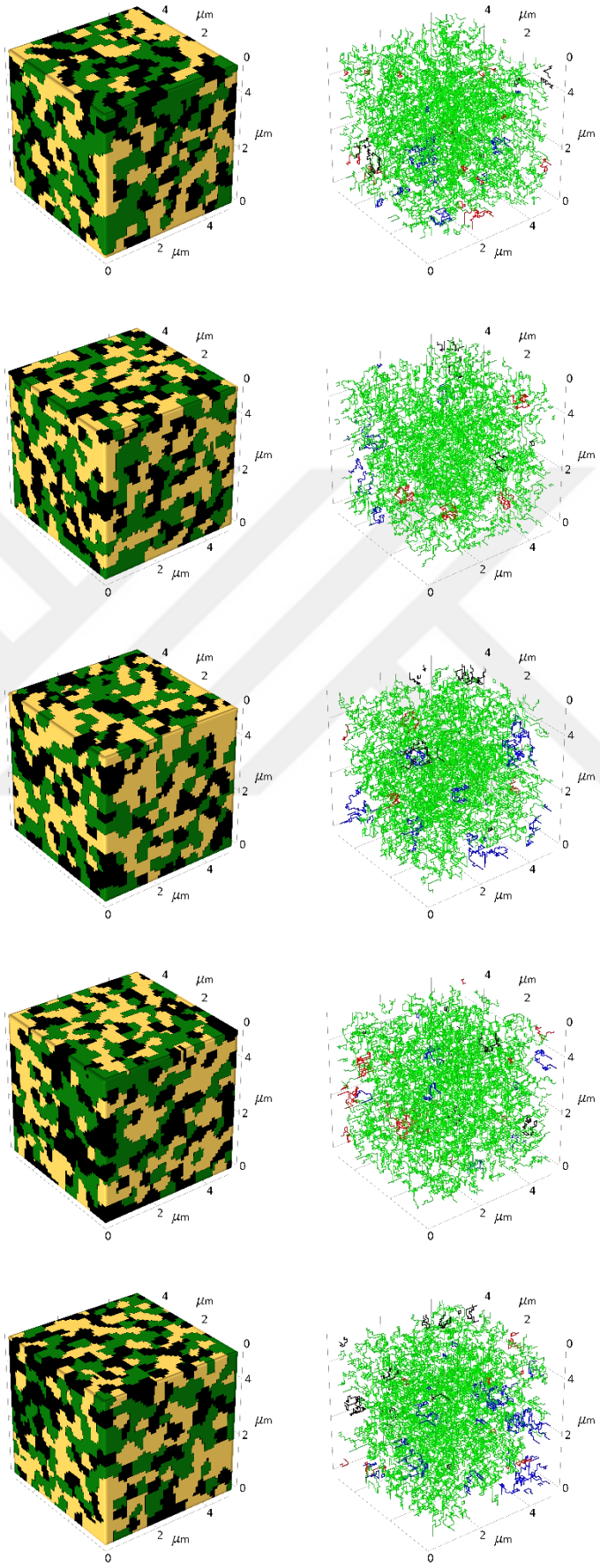
Ek-Ç G30-45:55 durumuna ait mikroyapılar ve TPB haritaları



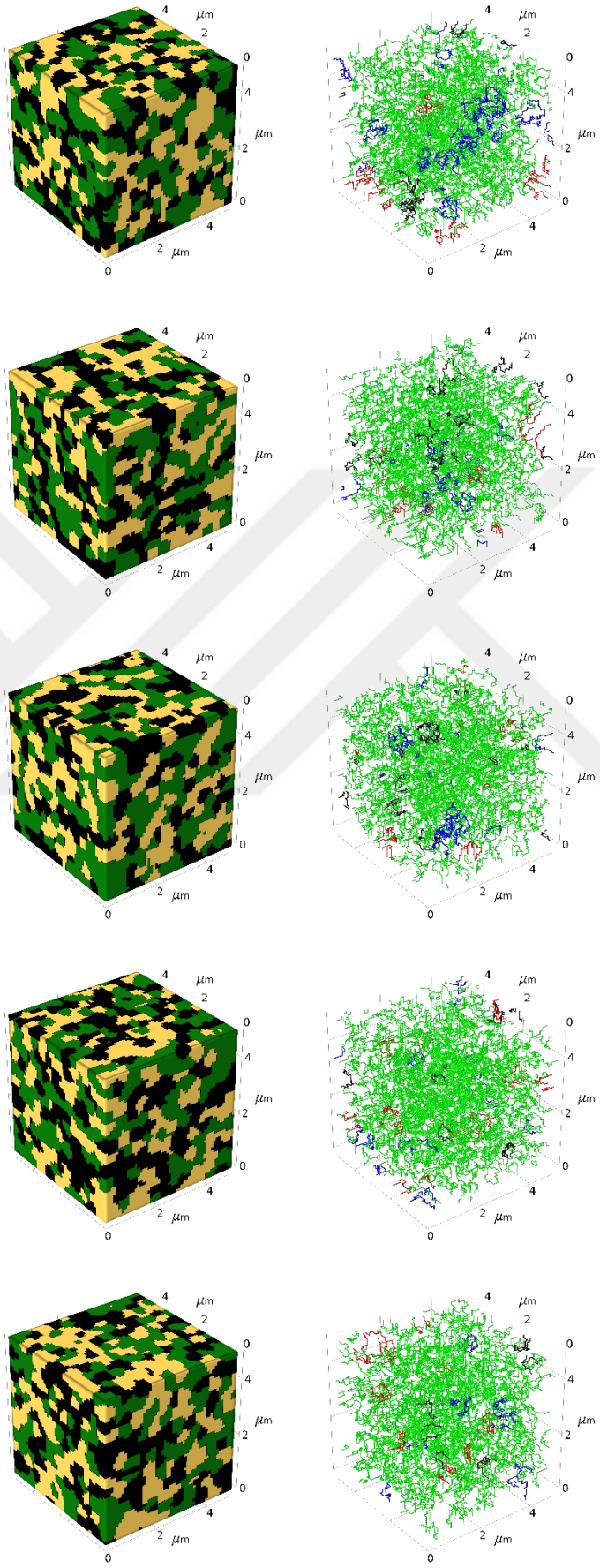
Ek-Ç (Devam) G30-45:55 durumuna ait mikroyapılar ve TPB haritaları



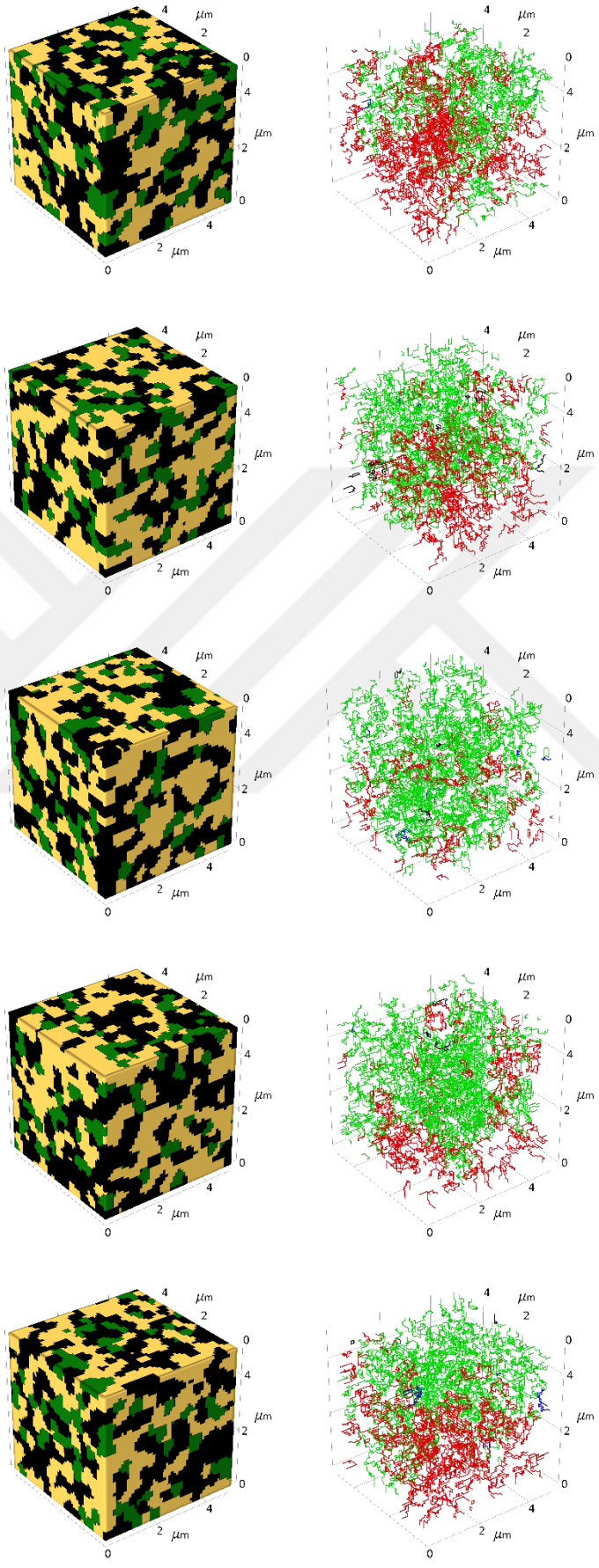
Ek-D G30-50:50 durumuna ait mikroyapılar ve TPB haritaları



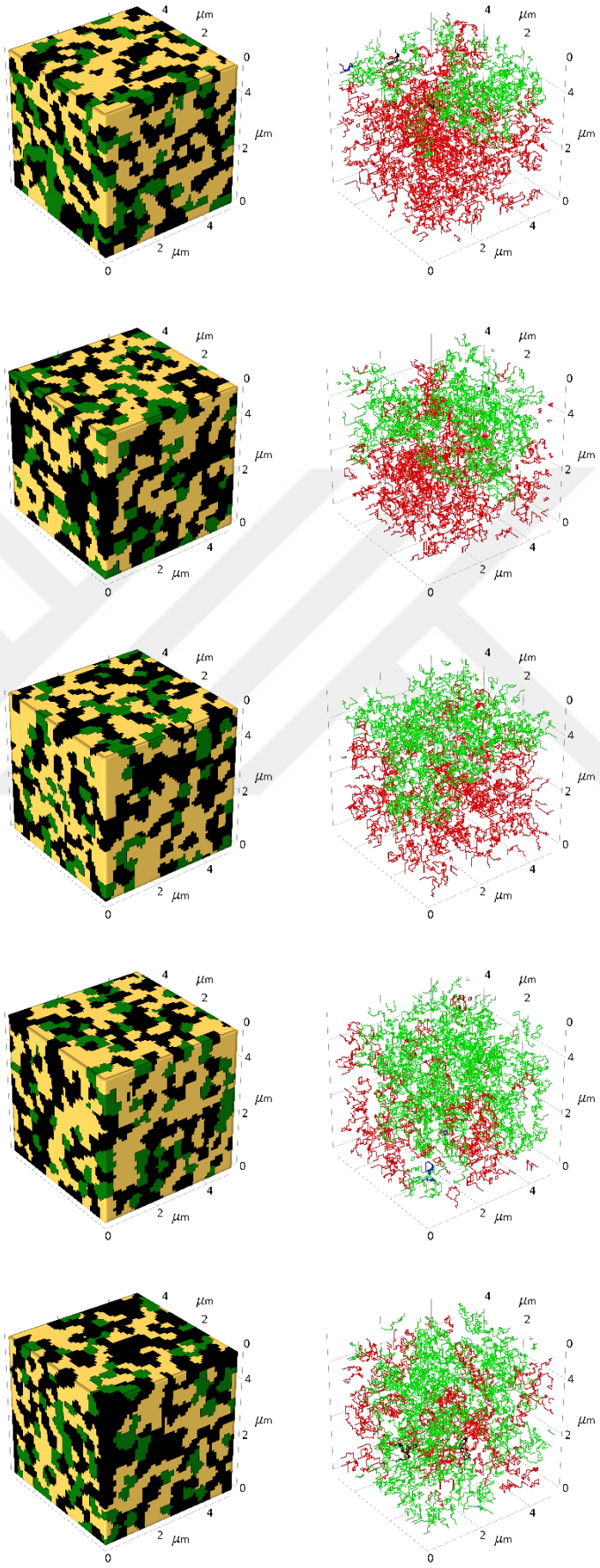
Ek-D (Devam) G30-50:50 durumuna ait mikroyapılar ve TPB haritaları



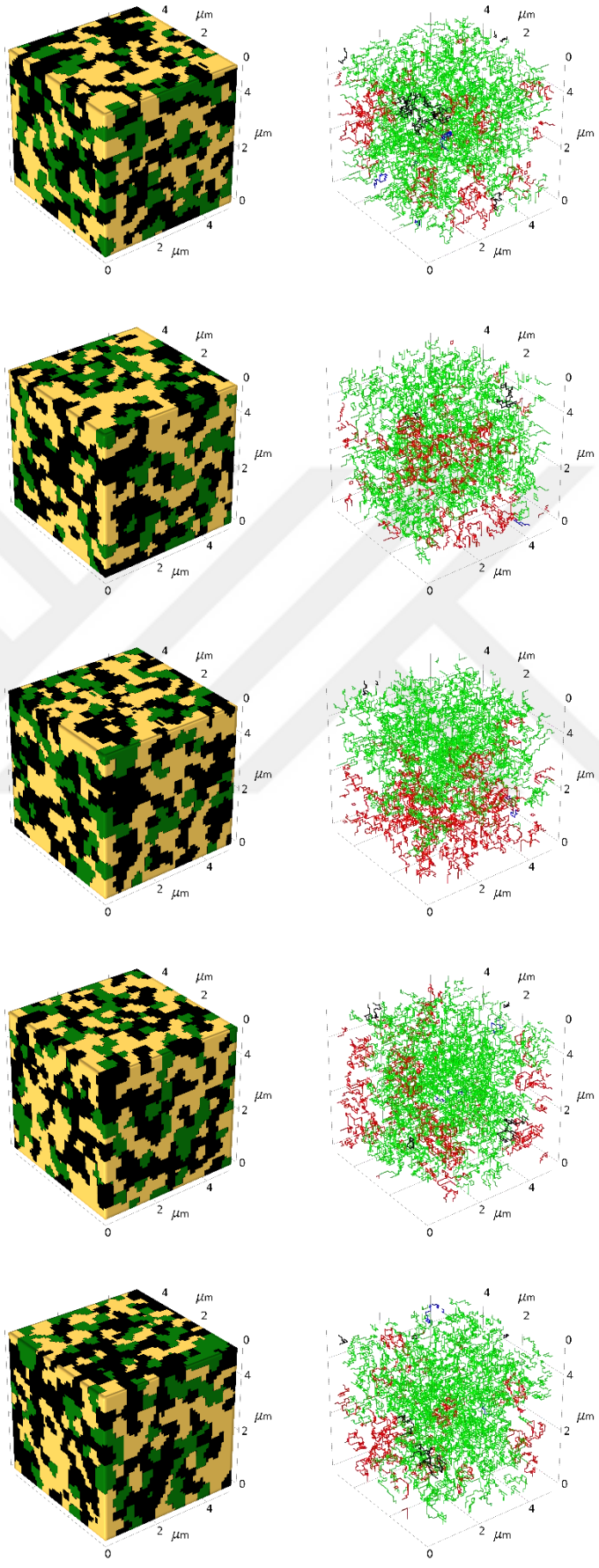
Ek-E G40-30:70 durumuna ait mikroyapılar ve TPB haritaları



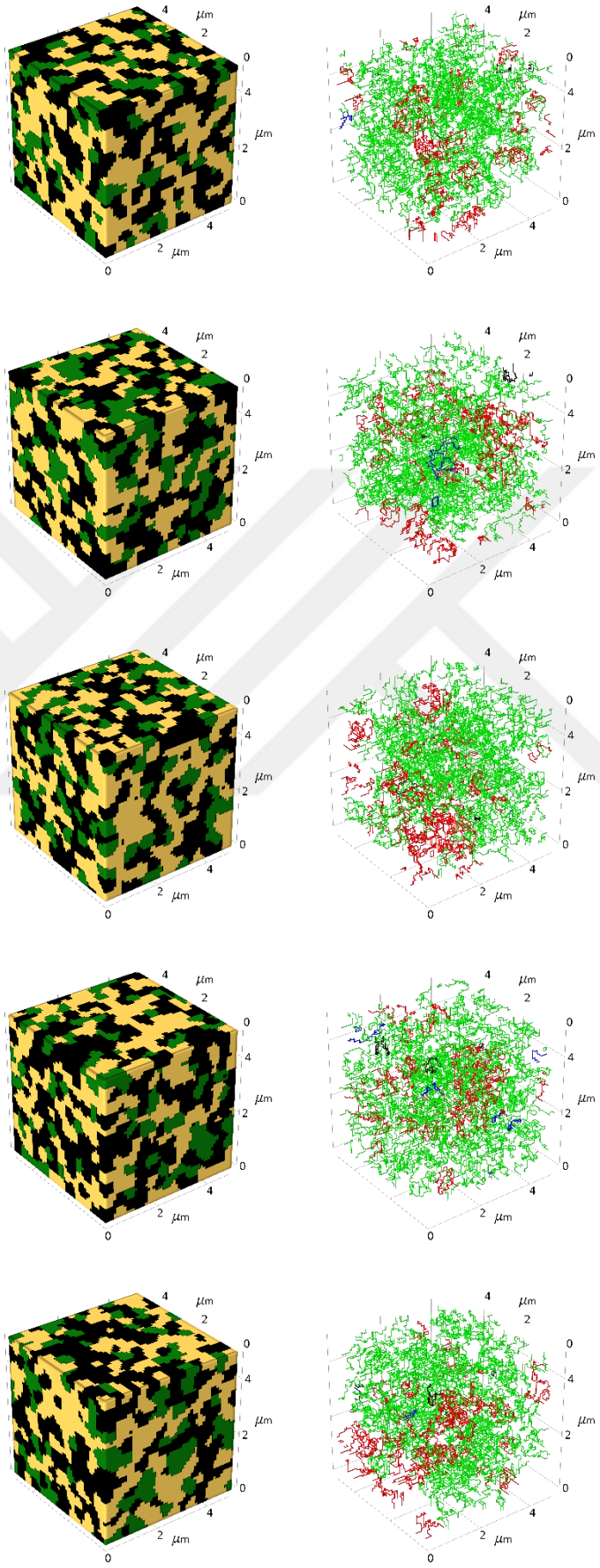
Ek-E (Devam) G40-30:70 durumuna ait mikroyapılar ve TPB haritaları



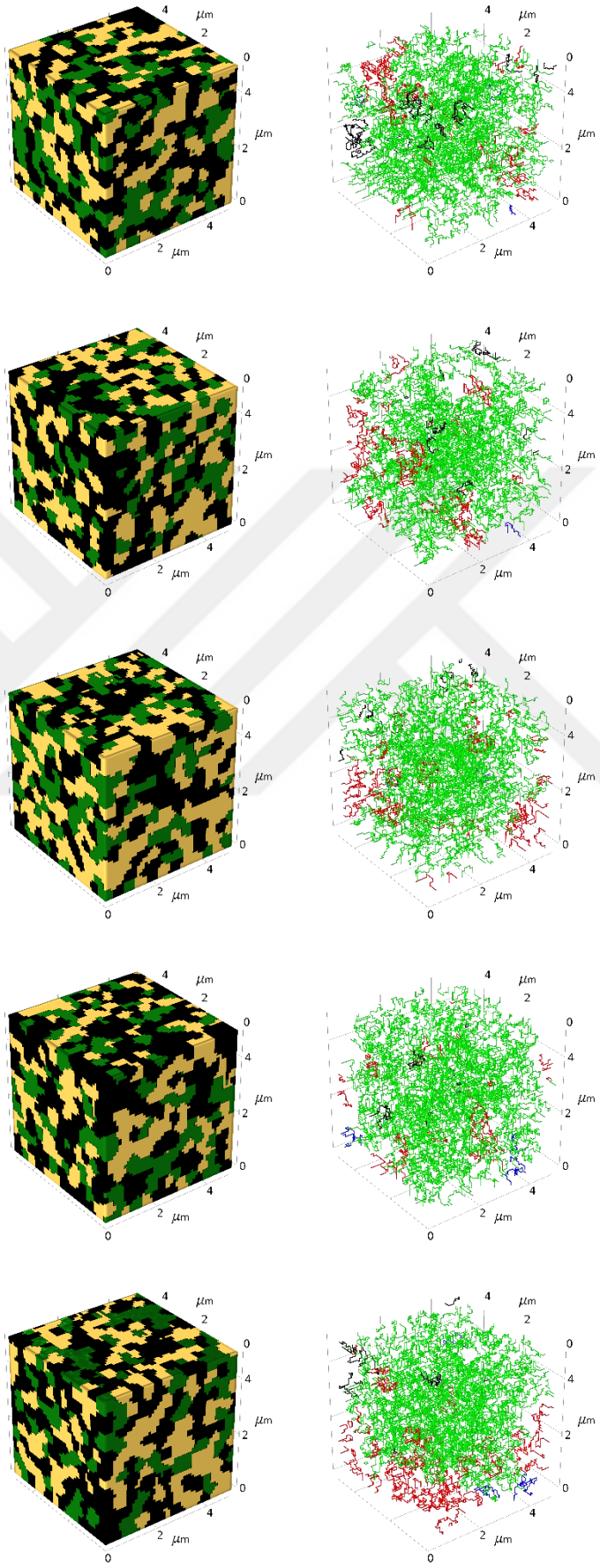
Ek-F G40-35:65 durumuna ait mikroyapılar ve TPB haritaları



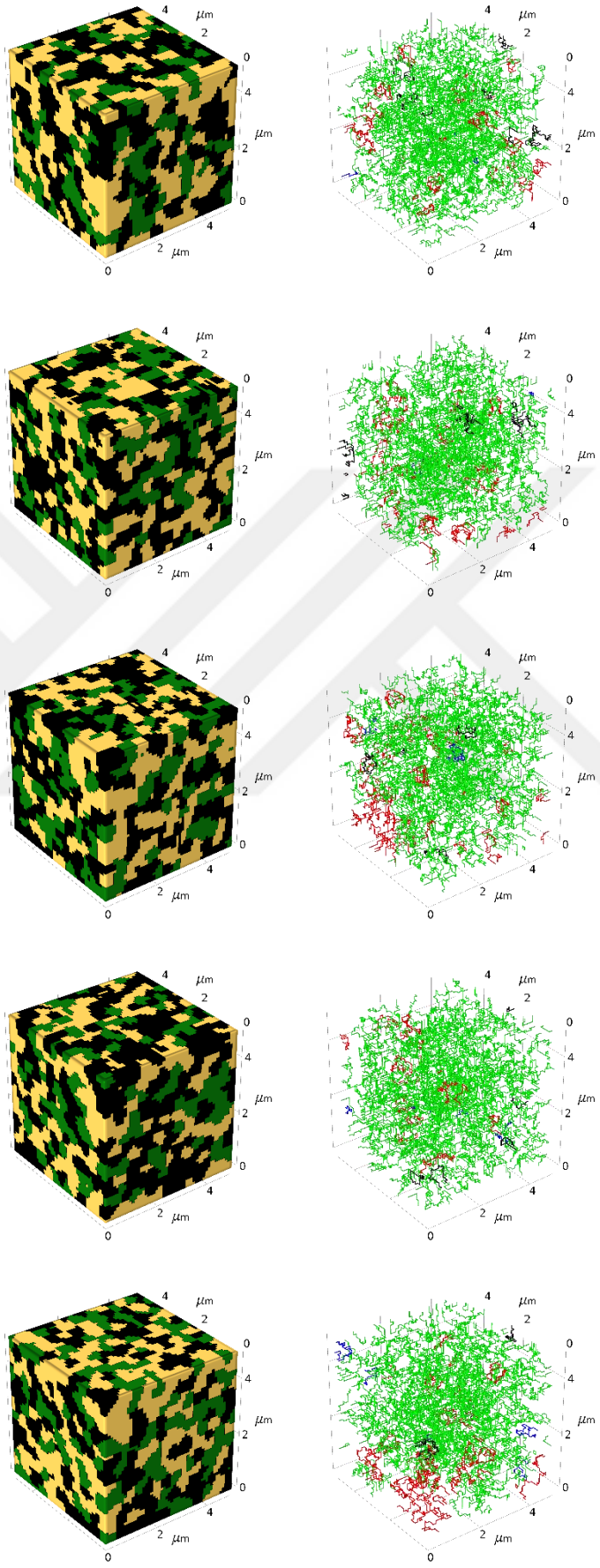
Ek-F (Devam) G40-35:65 durumuna ait mikroyapılar ve TPB haritaları



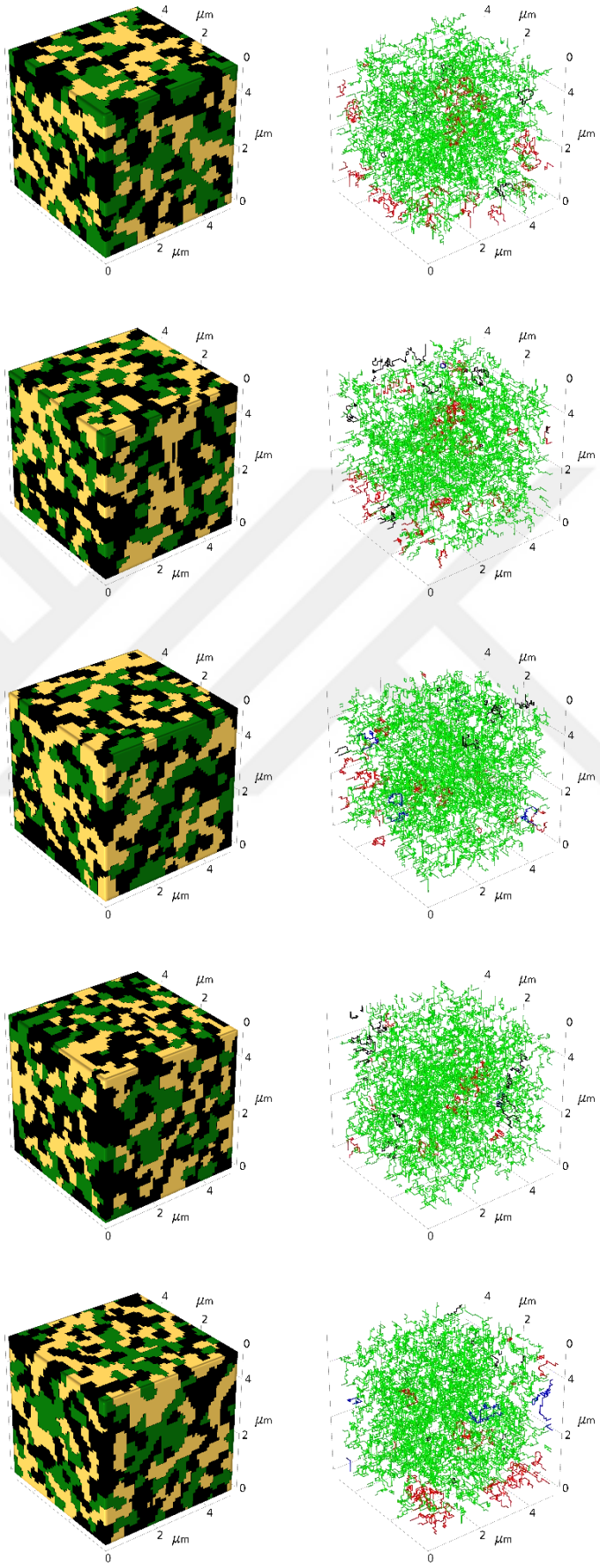
Ek-G G40-40:60 durumuna ait mikroyapılar ve TPB haritaları



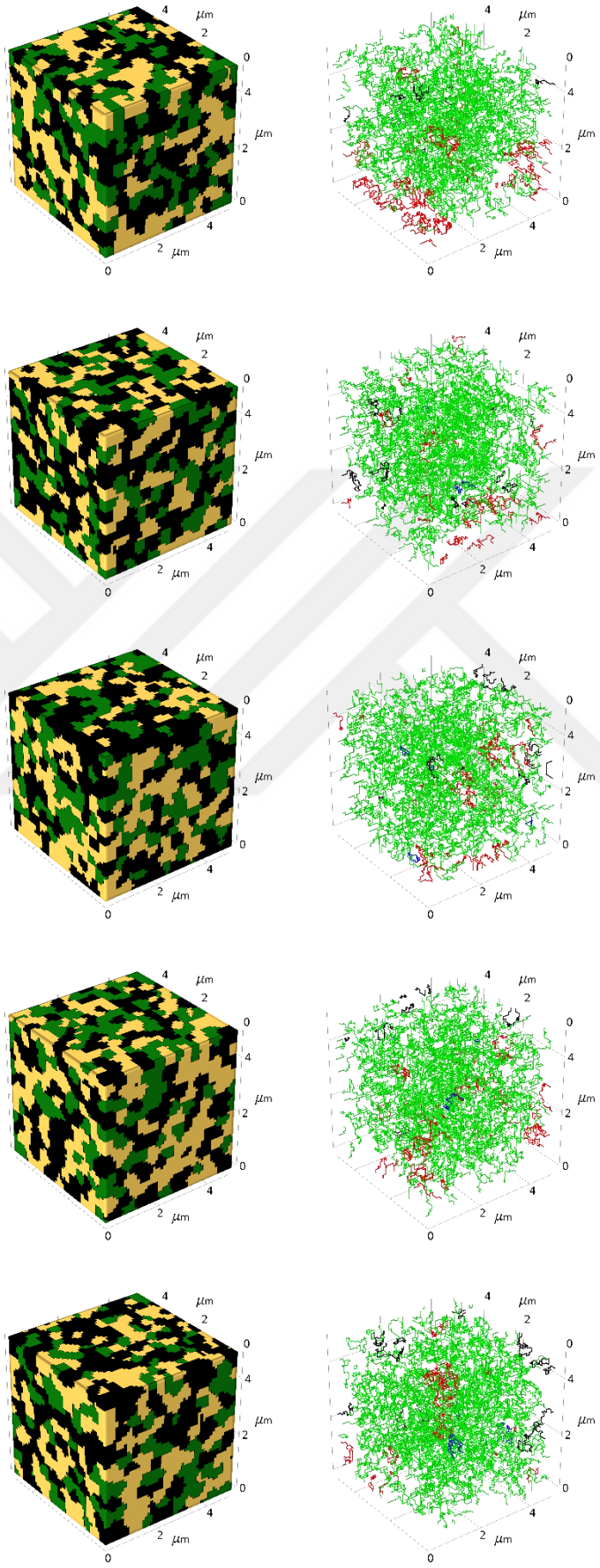
Ek-G (Devam) G40-40:60 durumuna ait mikroyapılar ve TPB haritaları



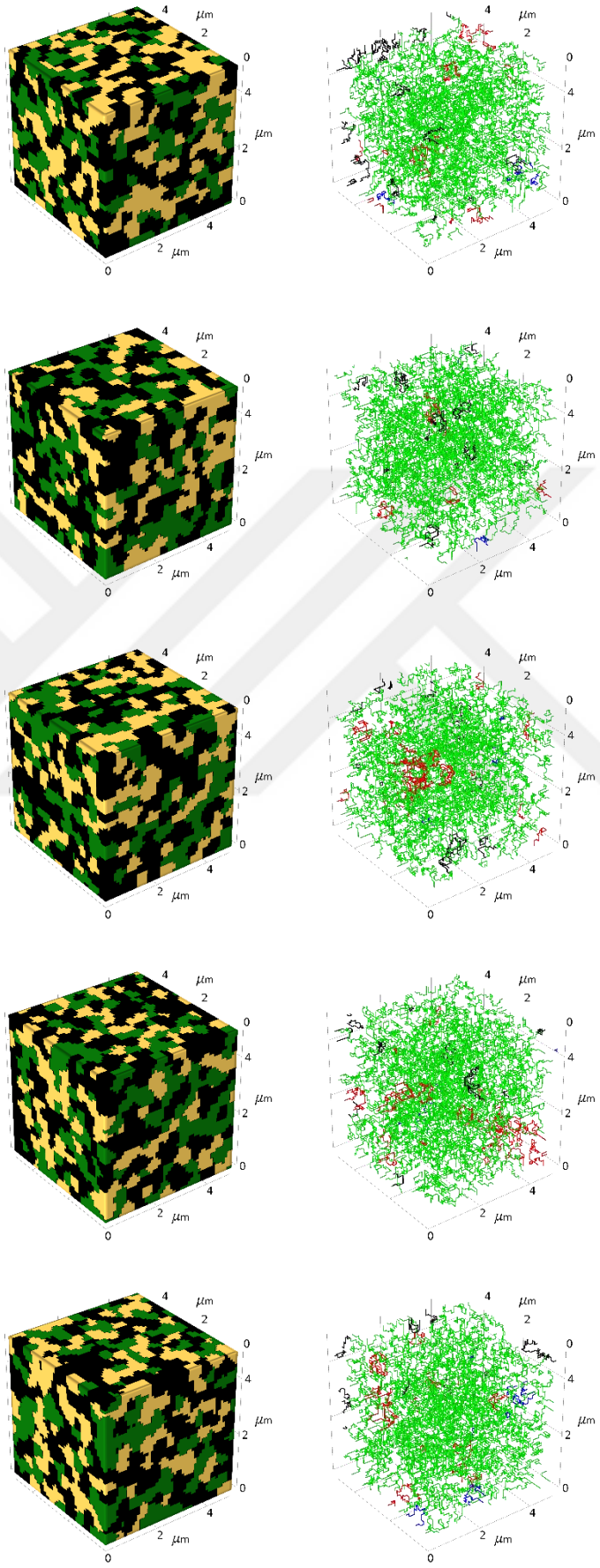
Ek-H G40-45:55 durumuna ait mikroyapılar ve TPB haritaları



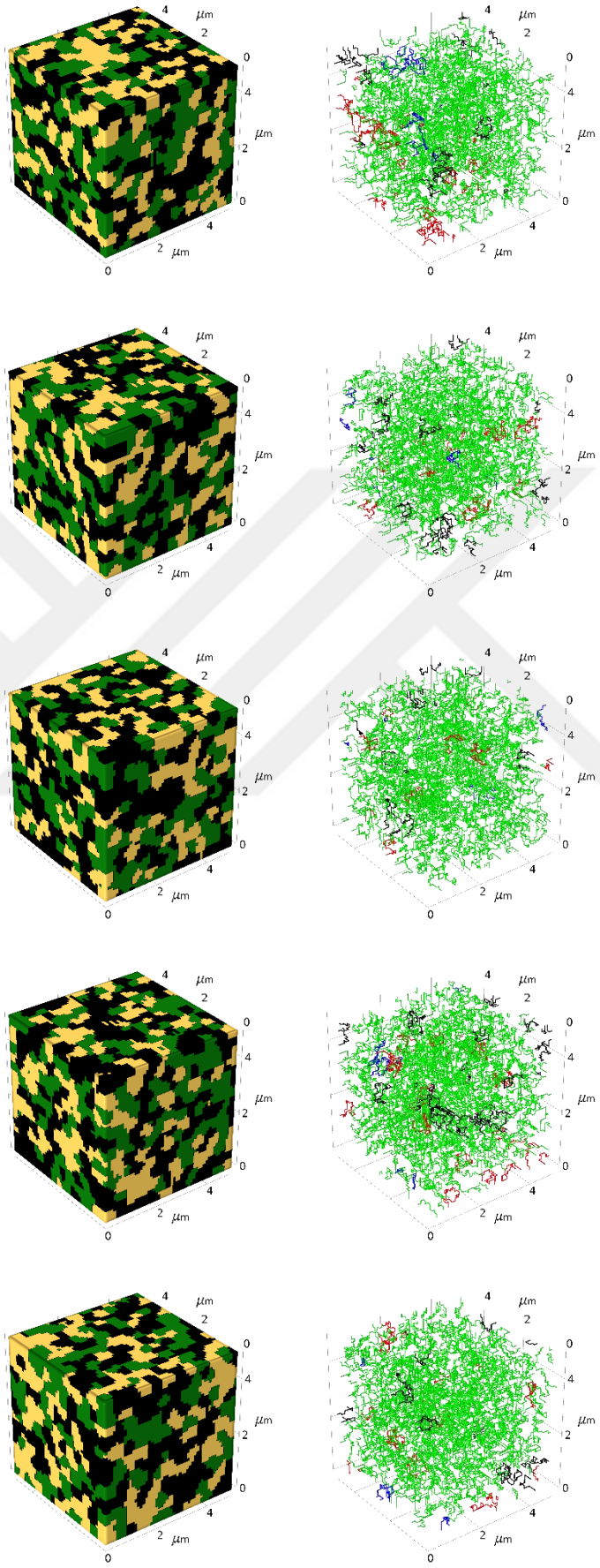
Ek-H (Devam) G40-45:55 durumuna ait mikroyapılar ve TPB haritaları



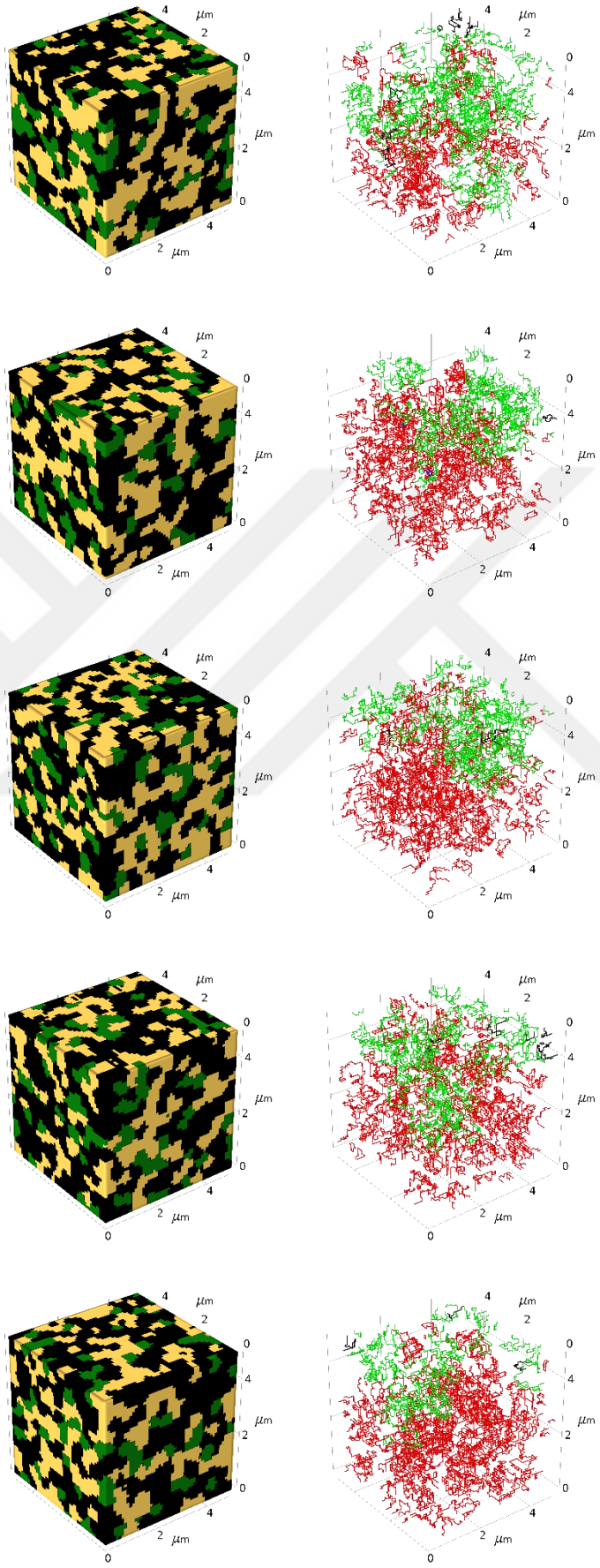
Ek-I G40-50:50 durumuna ait mikroyapılar ve TPB haritaları



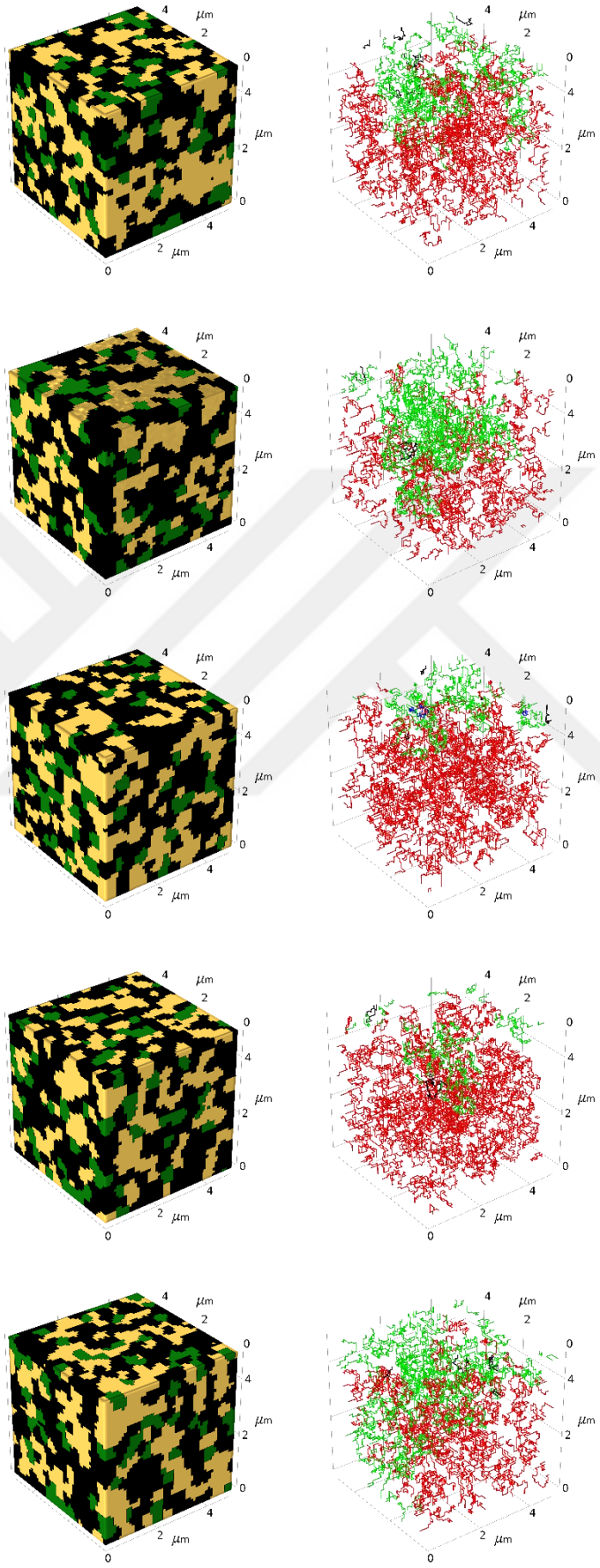
Ek-I (Devam) G40-50:50 durumuna ait mikroyapılar ve TPB haritaları



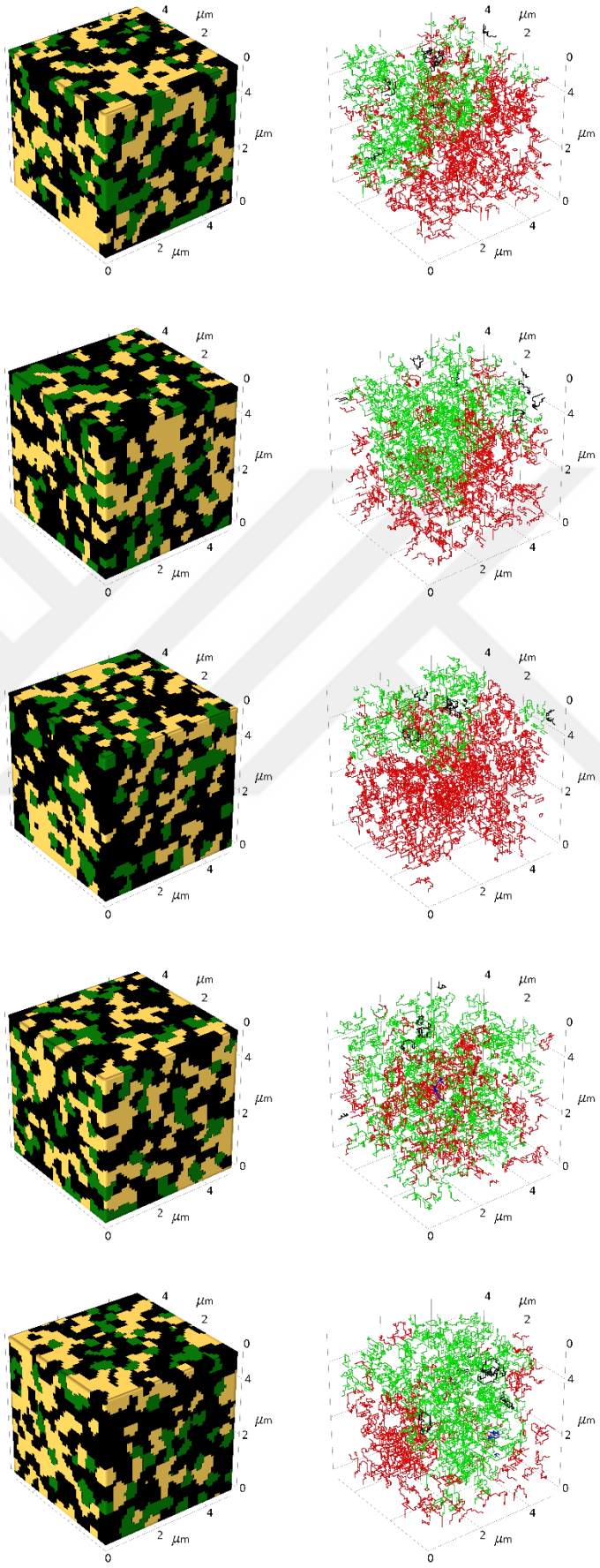
Ek-İ G50-30:70 durumuna ait mikroyapılar ve TPB haritaları



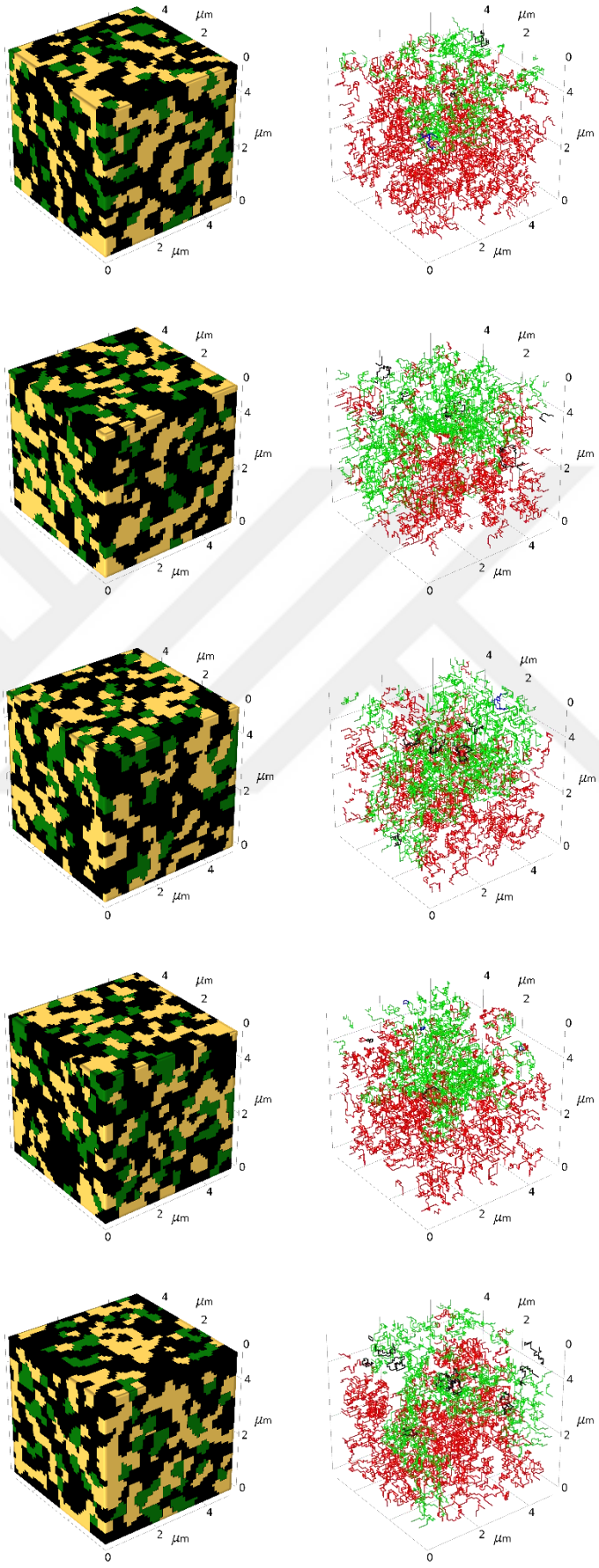
Ek-İ (Devam) G50-30:70 durumuna ait mikroyapılar ve TPB haritaları



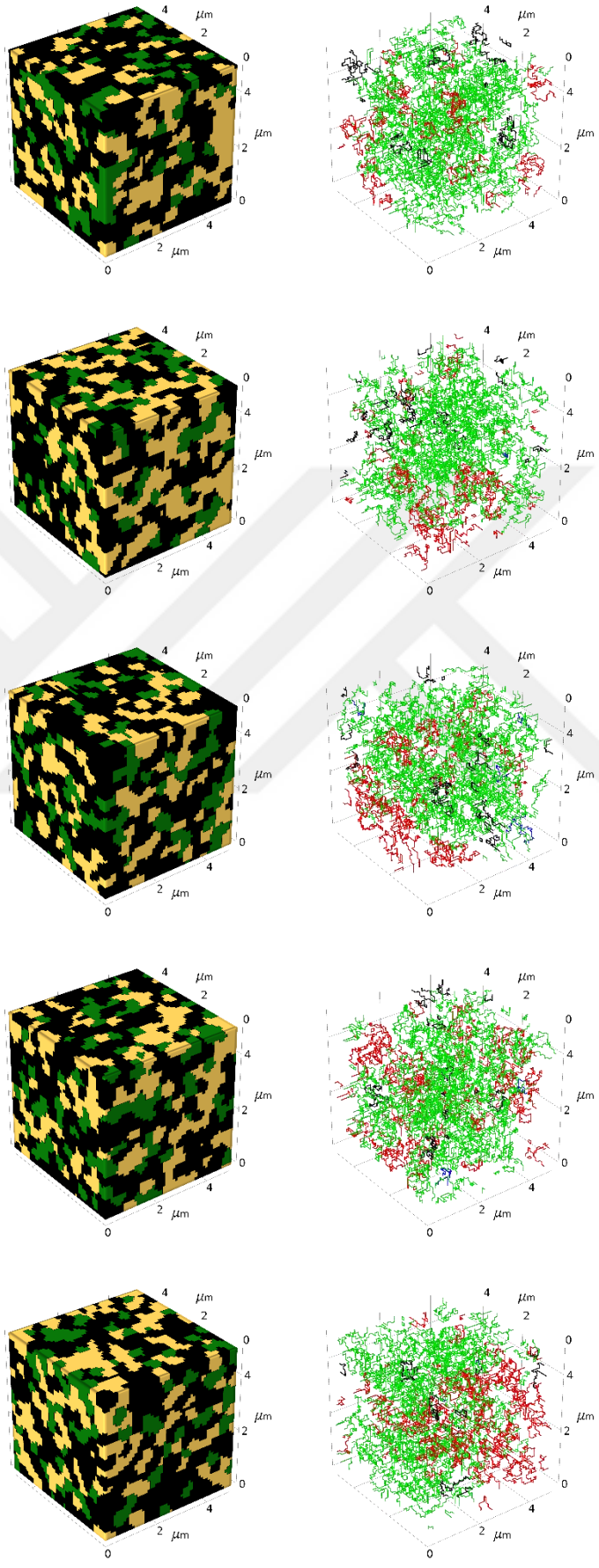
Ek-J G50-35:65 durumuna ait mikroyapılar ve TPB haritaları



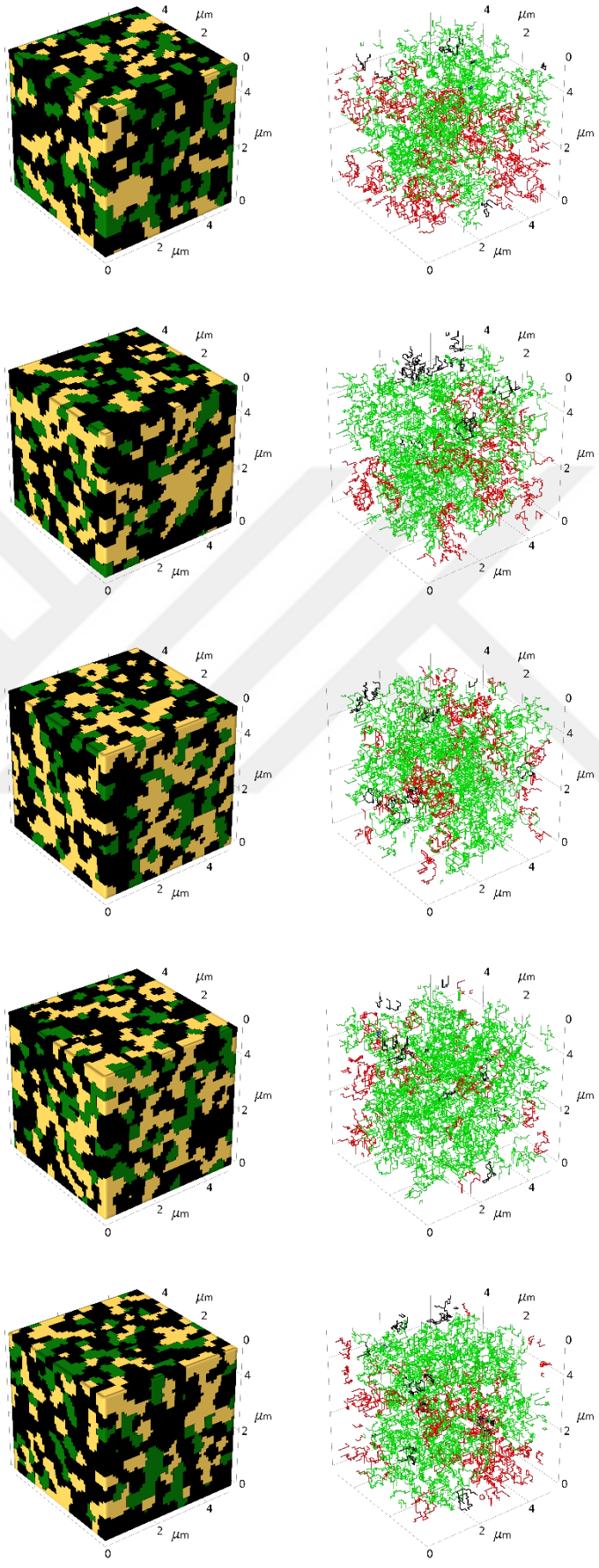
Ek-J (Devam) G50-35:65 durumuna ait mikroyapılar ve TPB haritaları



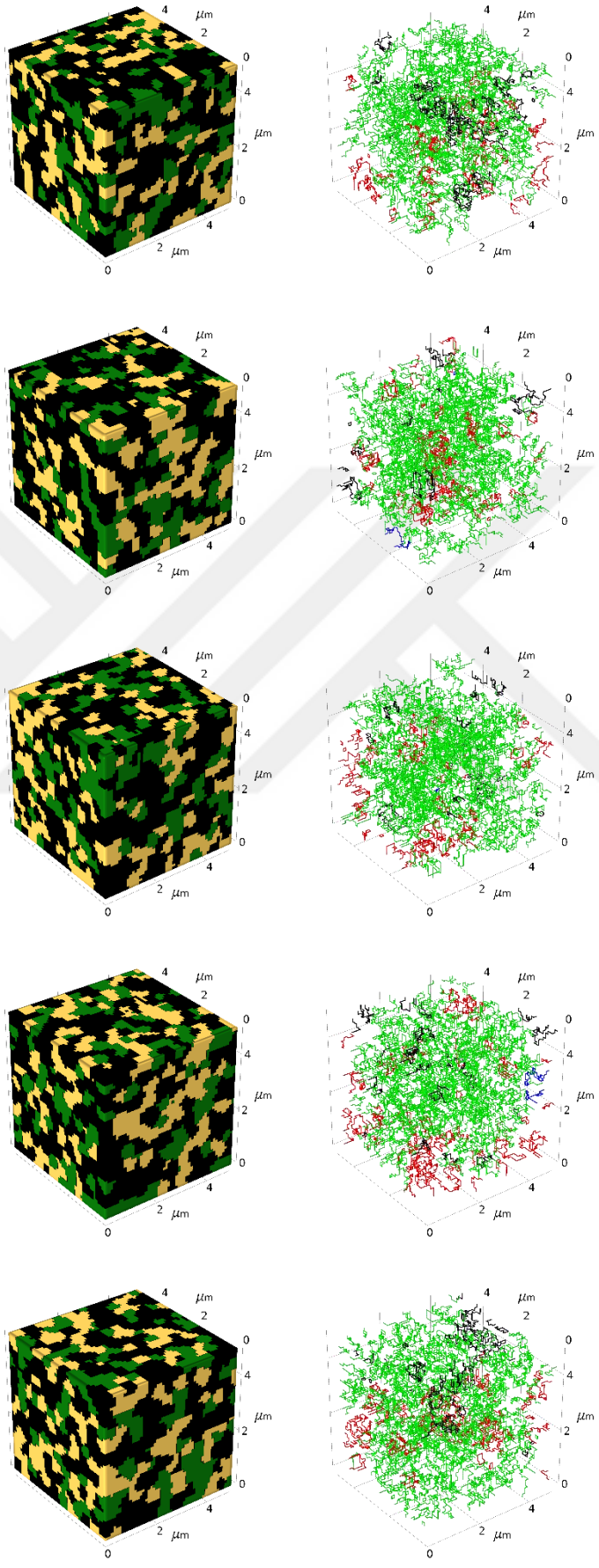
Ek-K G50-40:60 durumuna ait mikroyapılar ve TPB haritaları



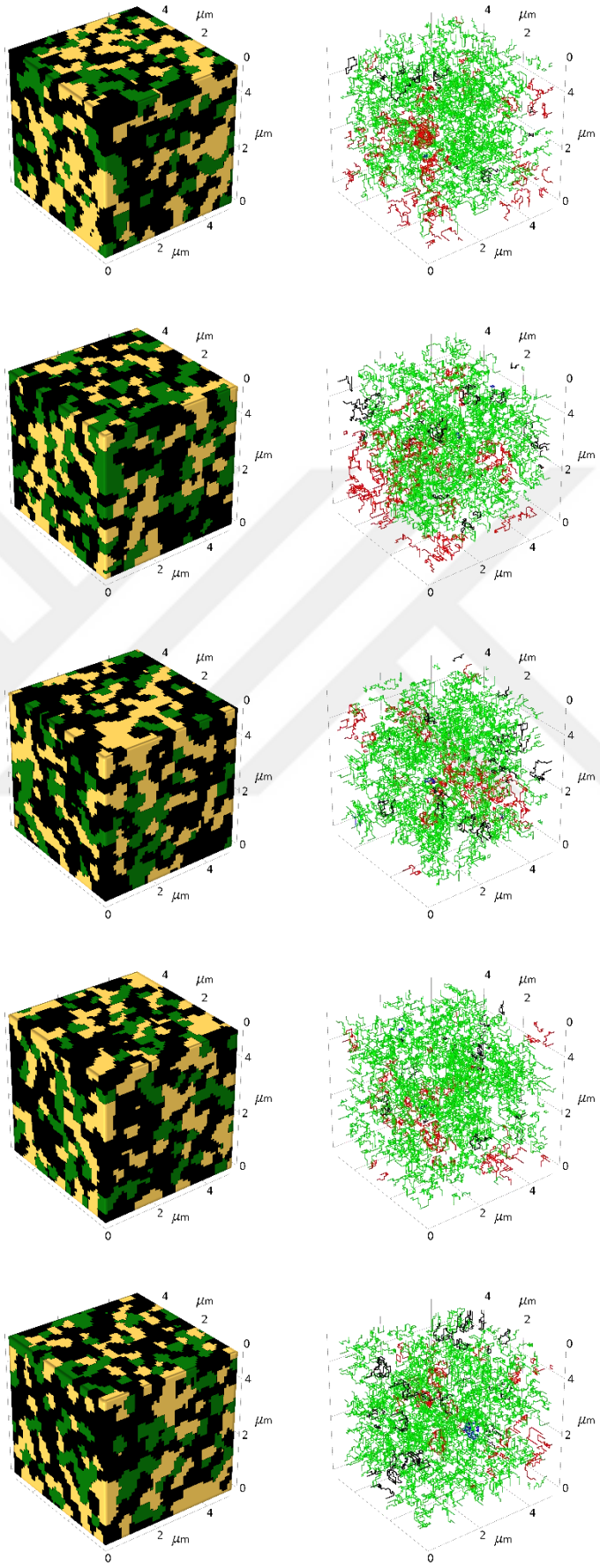
Ek-K (Devam) G50-40:60 durumuna ait mikroyapılar ve TPB haritaları



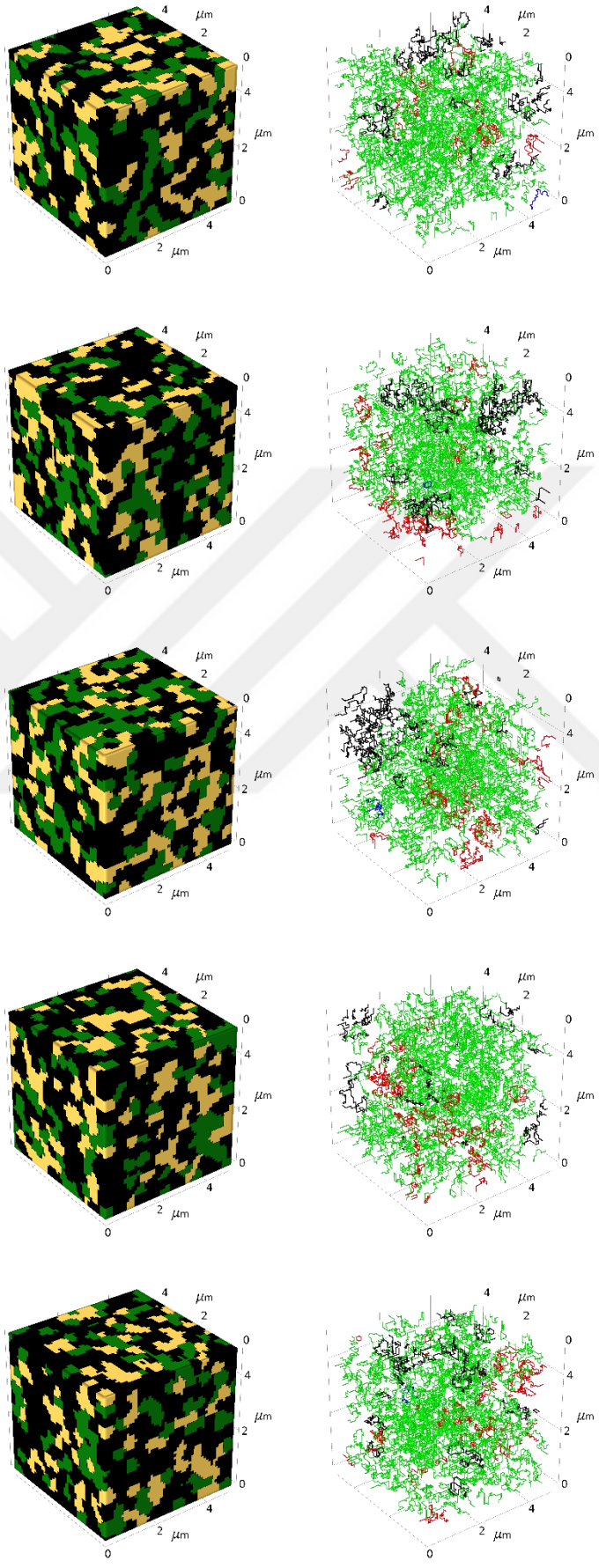
Ek-L G50-45:55 durumuna ait mikroyapılar ve TPB haritaları



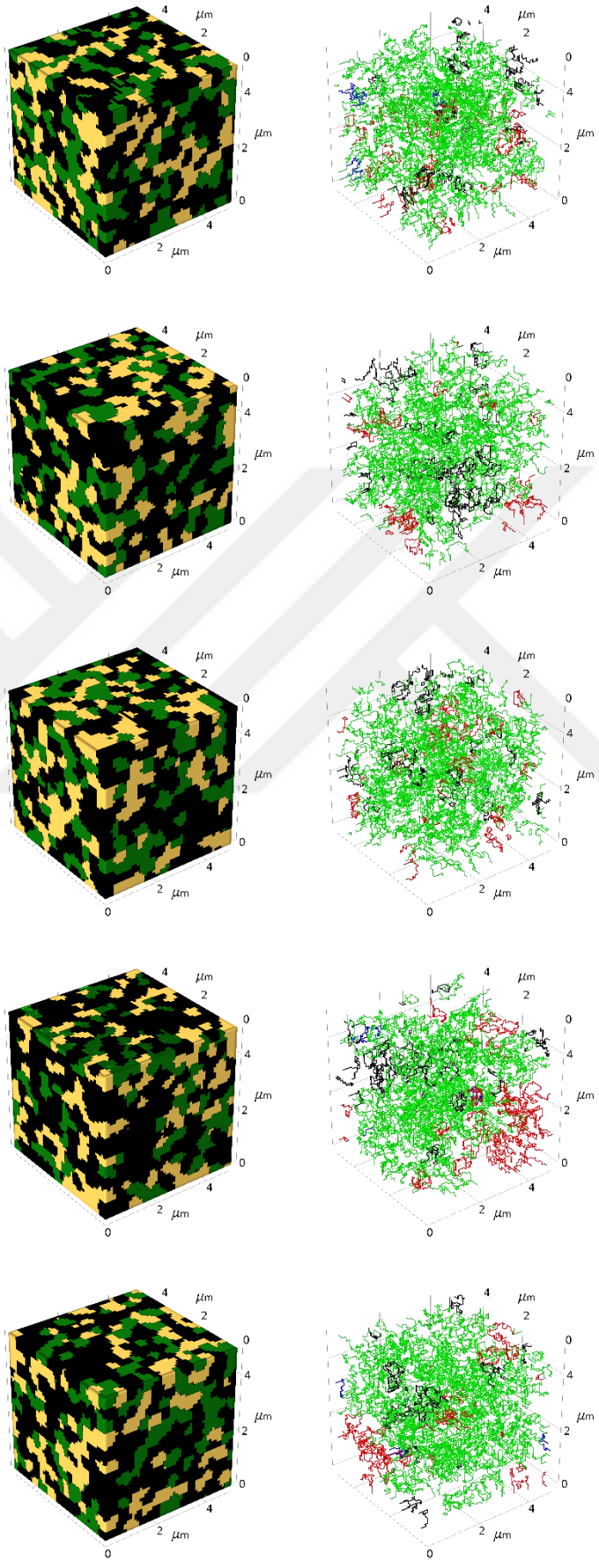
Ek-L (Devam) G50-45:55 durumuna ait mikroyapılar ve TPB haritaları



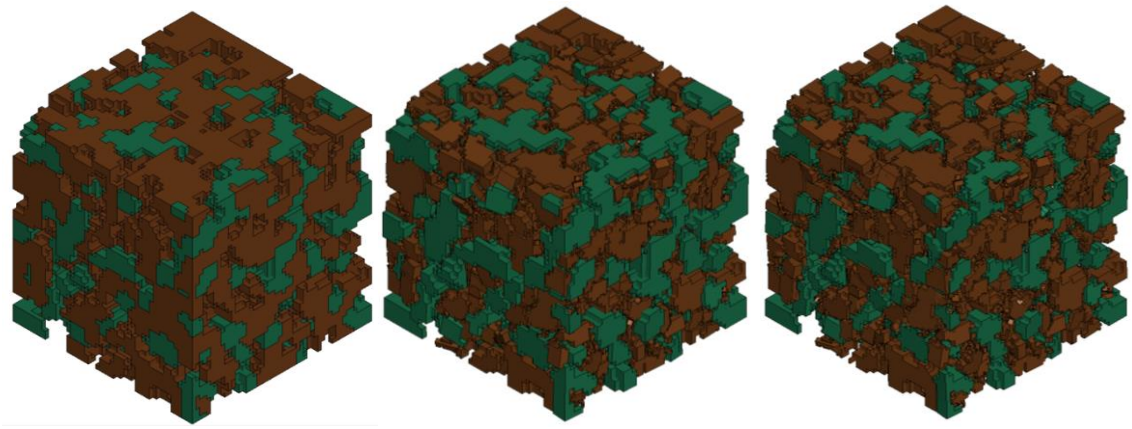
Ek-M G50-50:50 durumuna ait mikroyapılar ve TPB haritaları



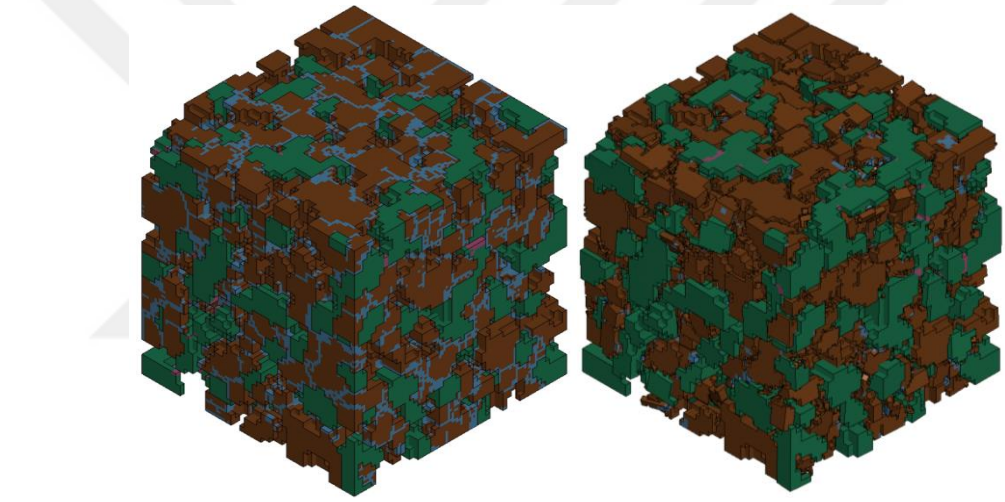
Ek-M (Devam) G50-50:50 durumuna ait mikroyapılar ve TPB haritaları



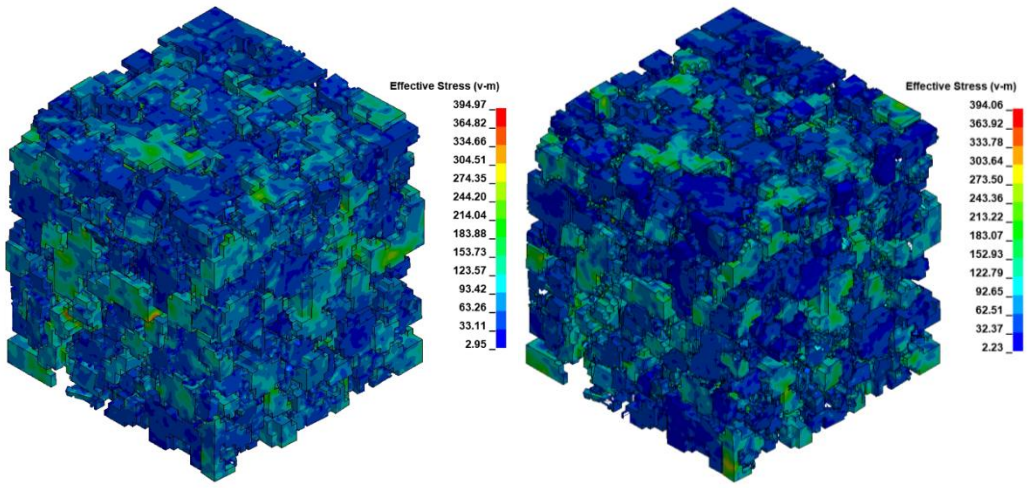
Ek-N C1 (G30-30:70) durumuna ait redoks öncesi, oksidasyon sonrası ve indirgeme sonrası mikroyapı görünümleri (a), oksidasyon sonrası (solda) ve indirgeme sonrası (sağda) hasara uğramış bölgeler (b) ve gerilme dağılımları (c)



(a)

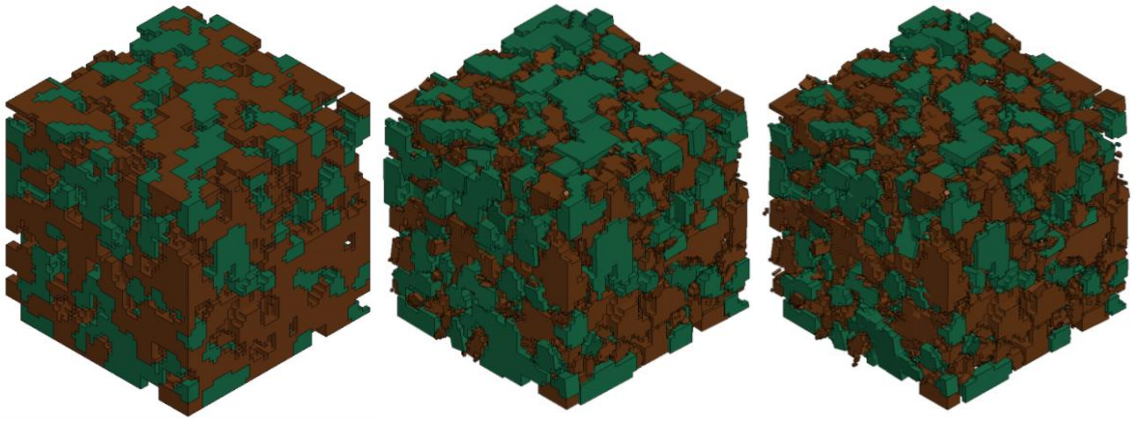


(b)

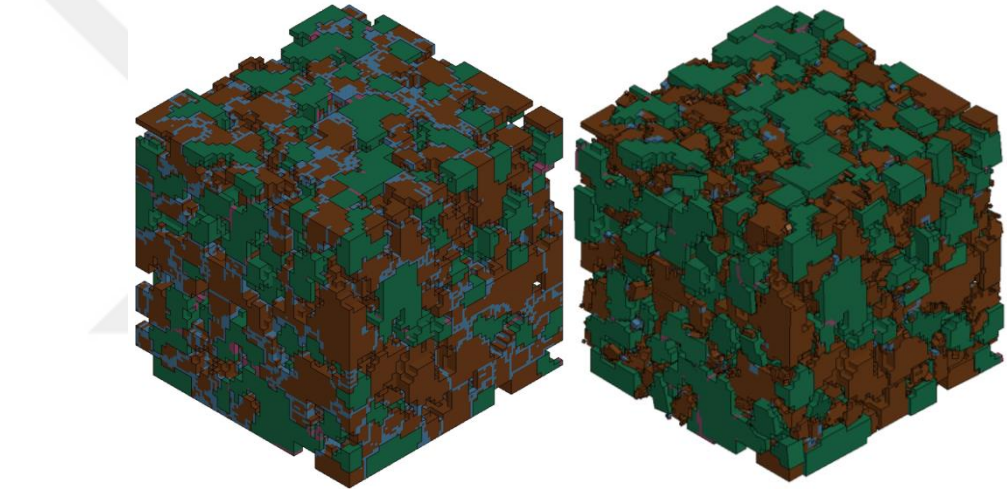


(c)

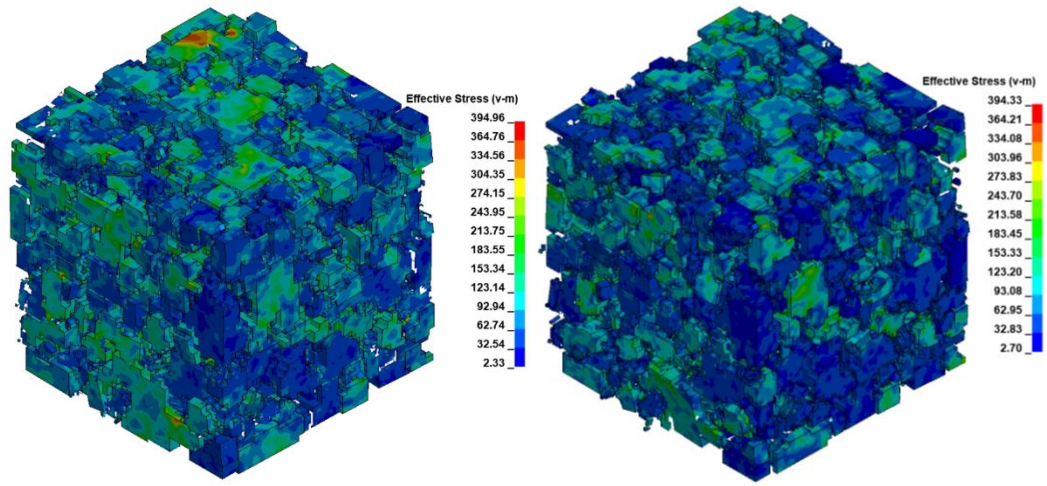
Ek-O C2 (G30-35:65) durumuna ait redoks öncesi, oksidasyon sonrası ve indirgeme sonrası mikroyapı görünümleri (a), oksidasyon sonrası (solda) ve indirgeme sonrası (sağda) hasara uğramış bölgeler (b) ve gerilme dağılımları (c)



(a)

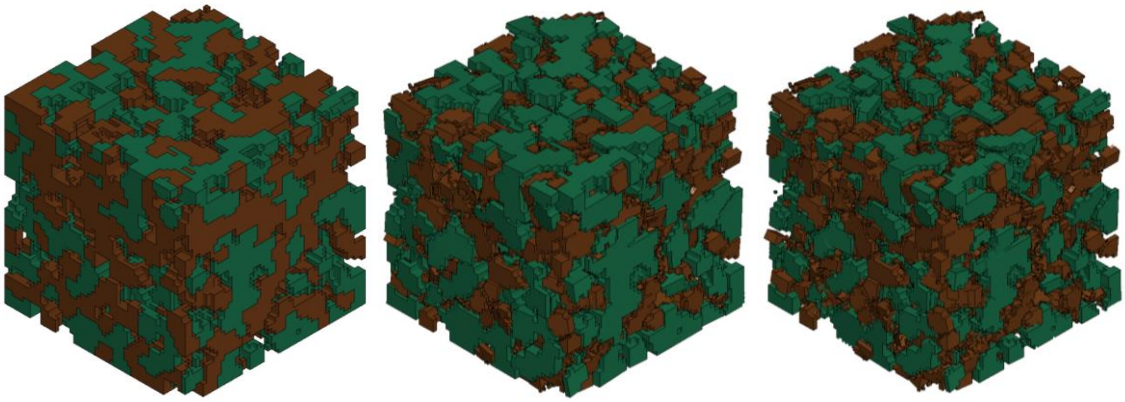


(b)

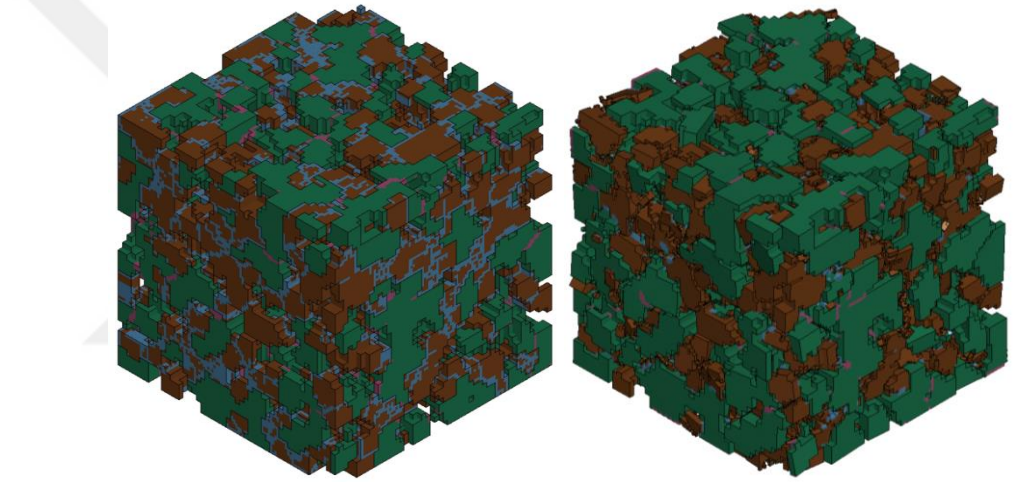


(c)

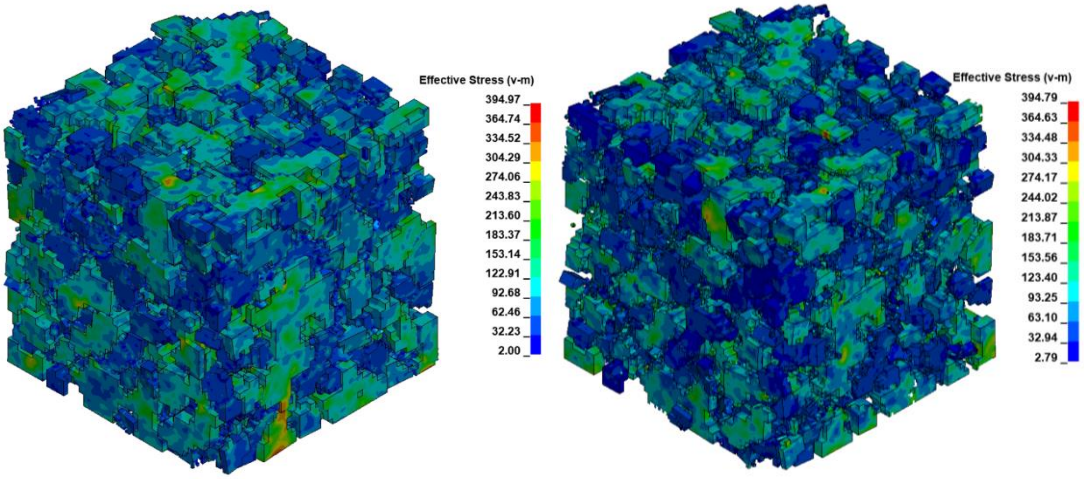
Ek-Ö C3 (G30-40:60) durumuna ait redoks öncesi, oksidasyon sonrası ve indirgeme sonrası mikroyapı görünümleri (a), oksidasyon sonrası (solda) ve indirgeme sonrası (sağda) hasara uğramış bölgeler (b) ve gerilme dağılımları (c)



(a)

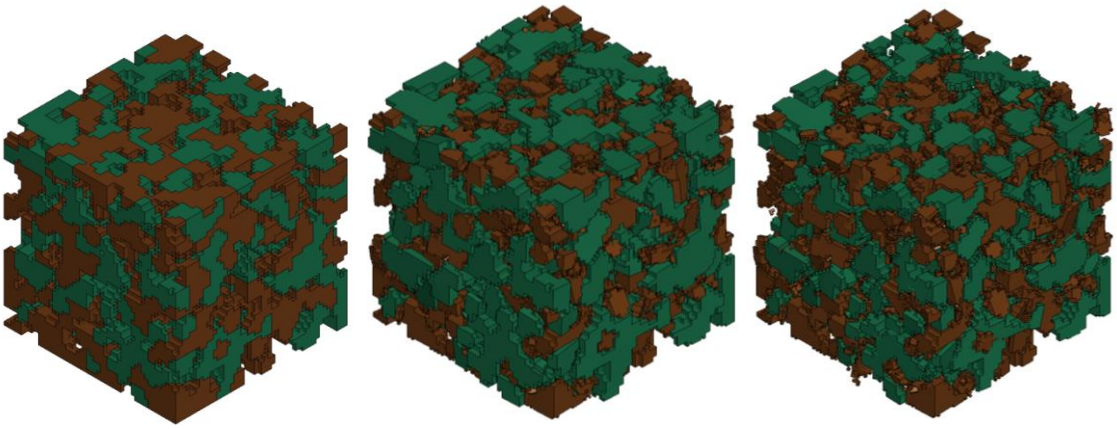


(b)

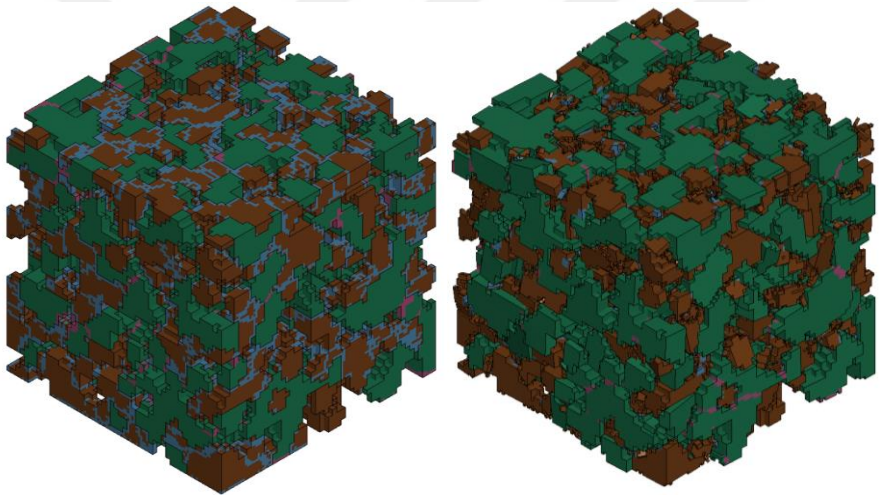


(c)

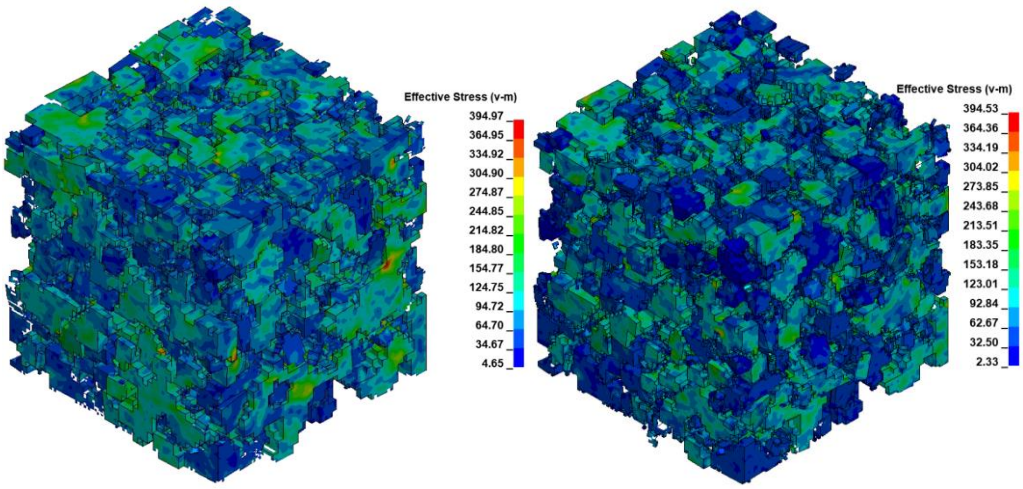
Ek-P C4 (G30-45:55) durumuna ait redoks öncesi, oksidasyon sonrası ve indirgeme sonrası mikroyapı görünümleri (a), oksidasyon sonrası (solda) ve indirgeme sonrası (sağda) hasara uğramış bölgeler (b) ve gerilme dağılımları (c)



(a)

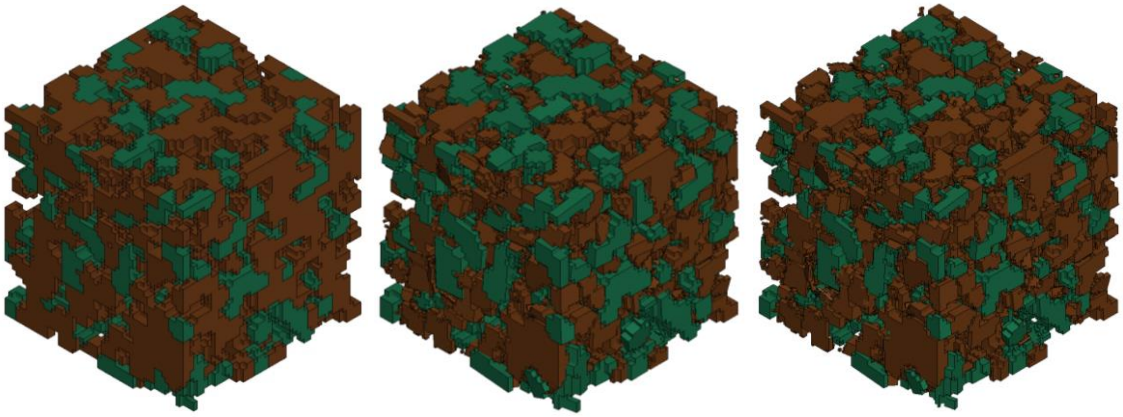


(b)

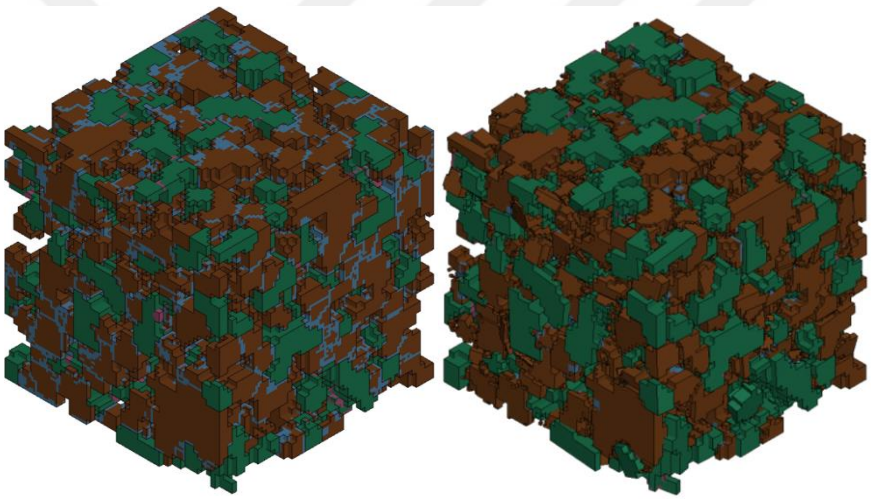


(c)

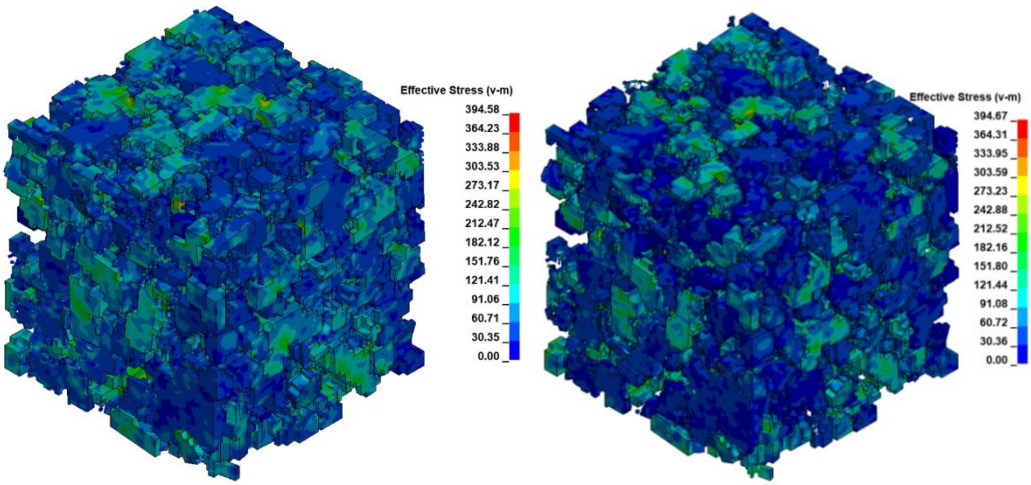
Ek-R C6 (G40-30:70) durumuna ait redoks öncesi, oksidasyon sonrası ve indirgeme sonrası mikroyapı görünümleri (a), oksidasyon sonrası (solda) ve indirgeme sonrası (sağda) hasara uğramış bölgeler (b) ve gerilme dağılımları (c)



(a)

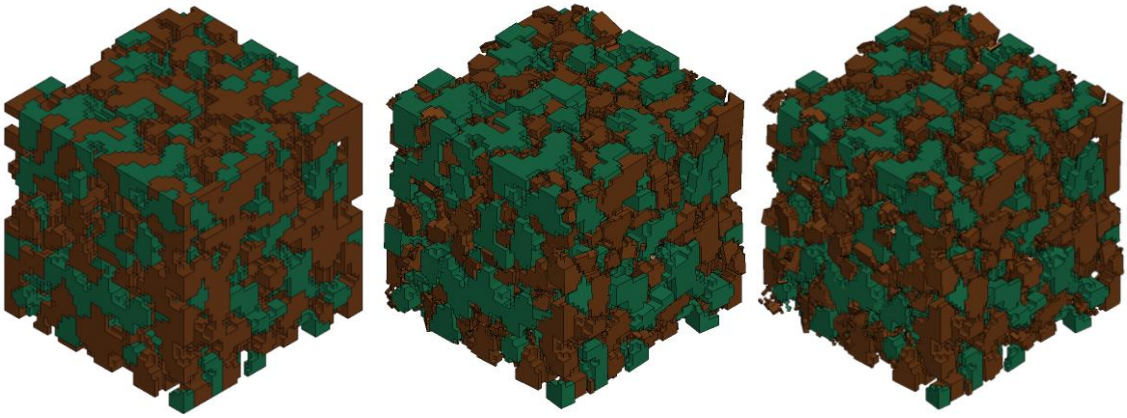


(b)

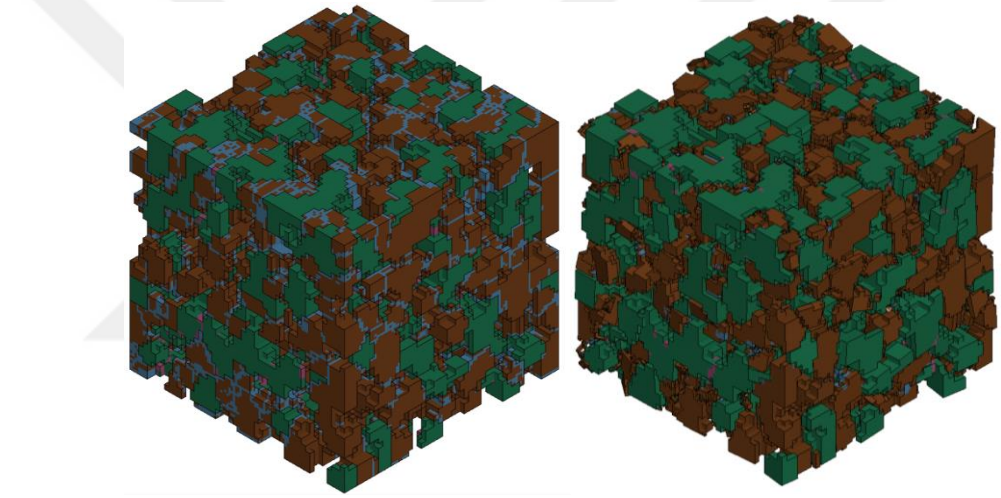


(c)

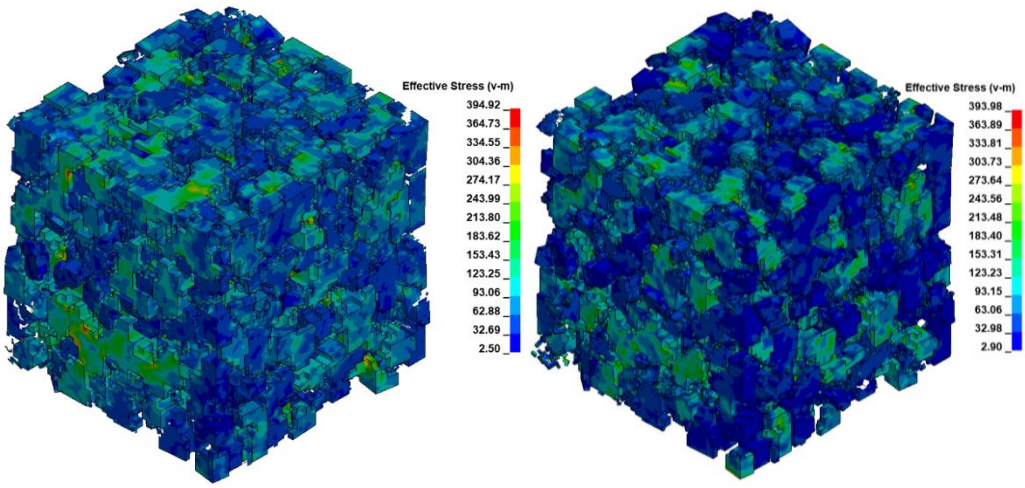
Ek-S C7 (G40-35:65) durumuna ait redoks öncesi, oksidasyon sonrası ve indirgeme sonrası mikroyapı görünümleri (a), oksidasyon sonrası (solda) ve indirgeme sonrası (sağda) hasara uğramış bölgeler (b) ve gerilme dağılımları (c)



(a)

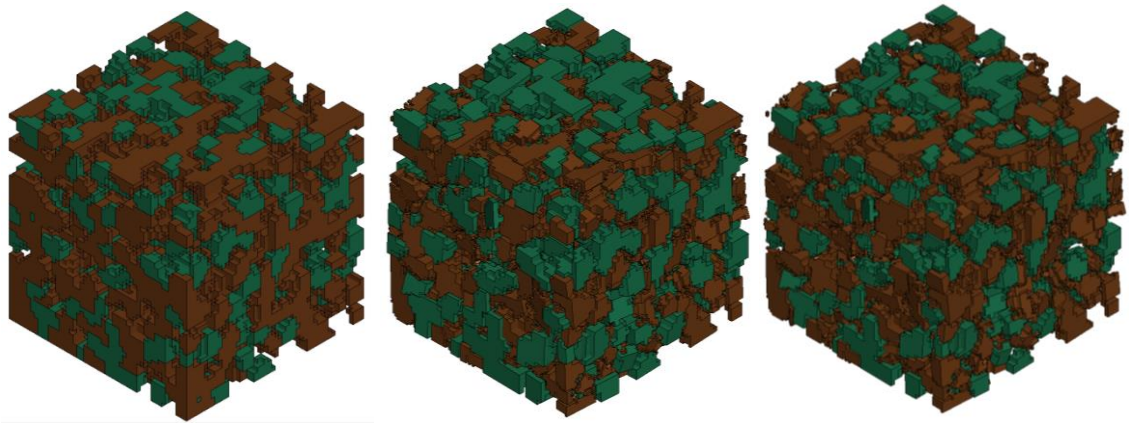


(b)

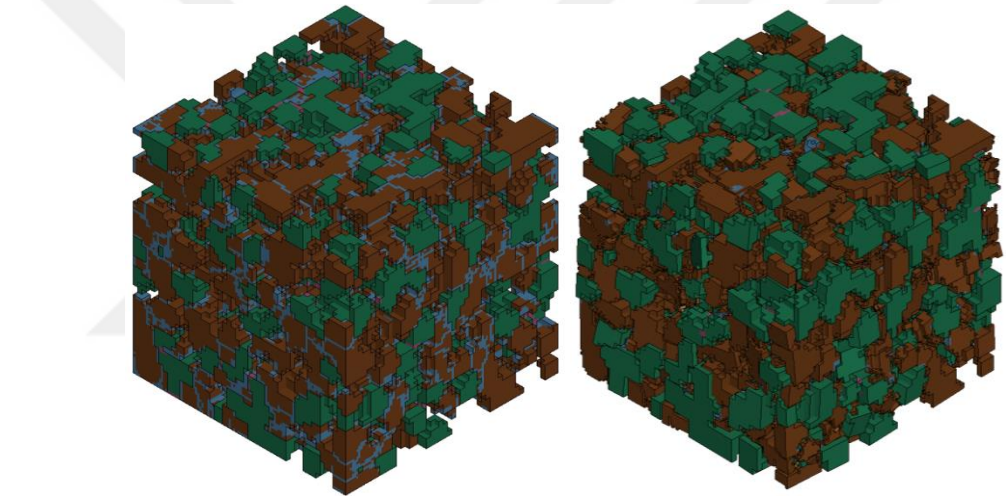


(c)

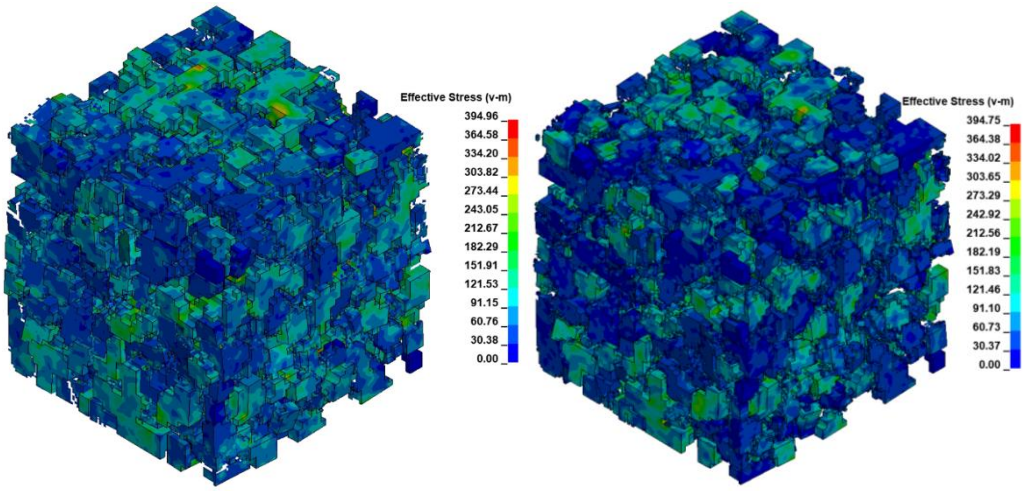
Ek-Ş C8 (G40-40:60) durumuna ait redoks öncesi, oksidasyon sonrası ve indirgeme sonrası mikroyapı görünümleri (a), oksidasyon sonrası (solda) ve indirgeme sonrası (sağda) hasara uğramış bölgeler (b) ve gerilme dağılımları (c)



(a)

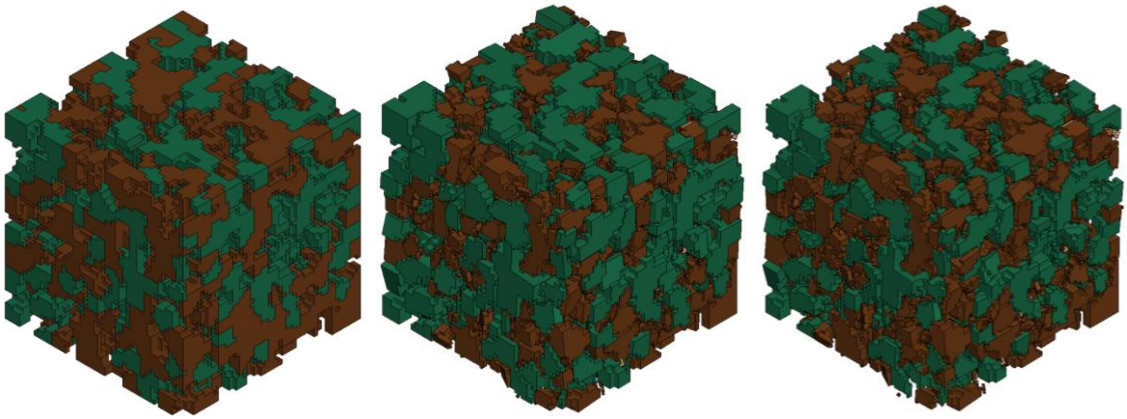


(b)

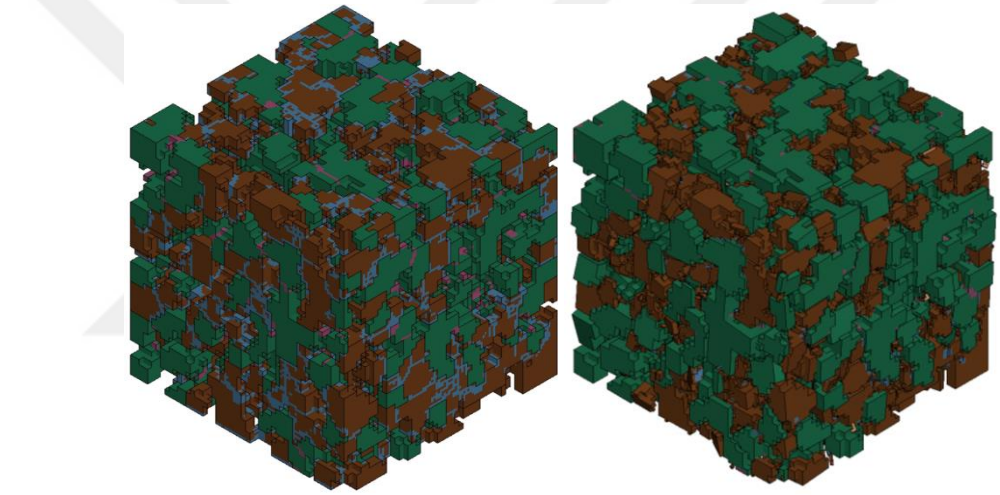


(c)

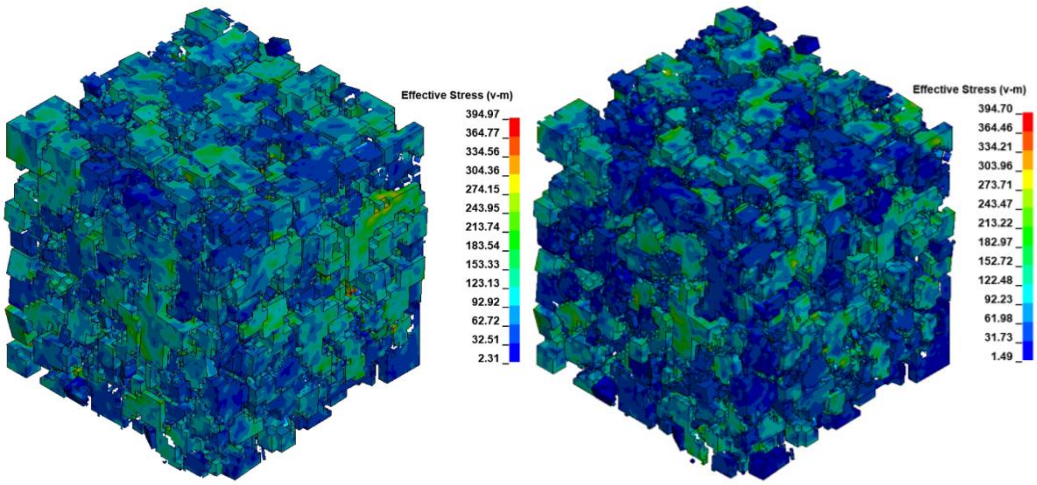
Ek-T C9 (G40-45:55) durumuna ait redoks öncesi, oksidasyon sonrası ve indirgeme sonrası mikroyapı görünümleri (a), oksidasyon sonrası (solda) ve indirgeme sonrası (sağda) hasara uğramış bölgeler (b) ve gerilme dağılımları (c)



(a)

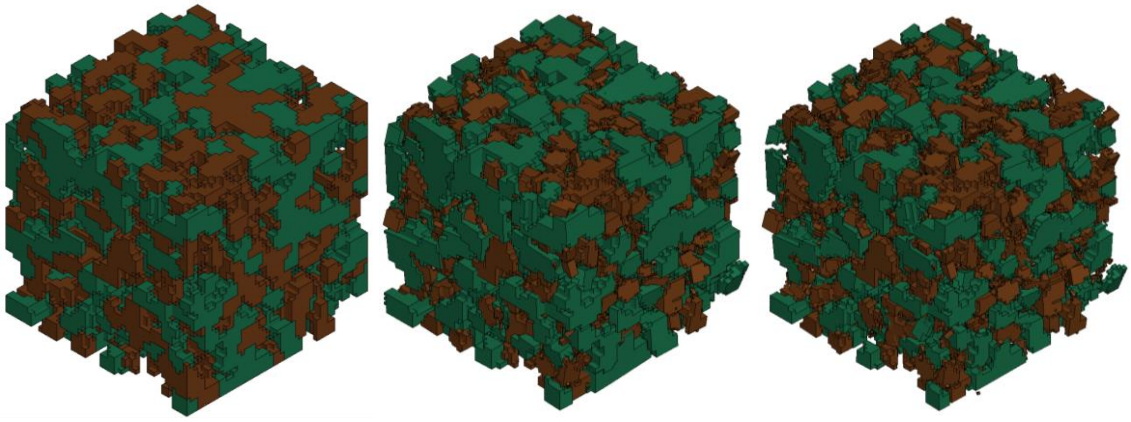


(b)

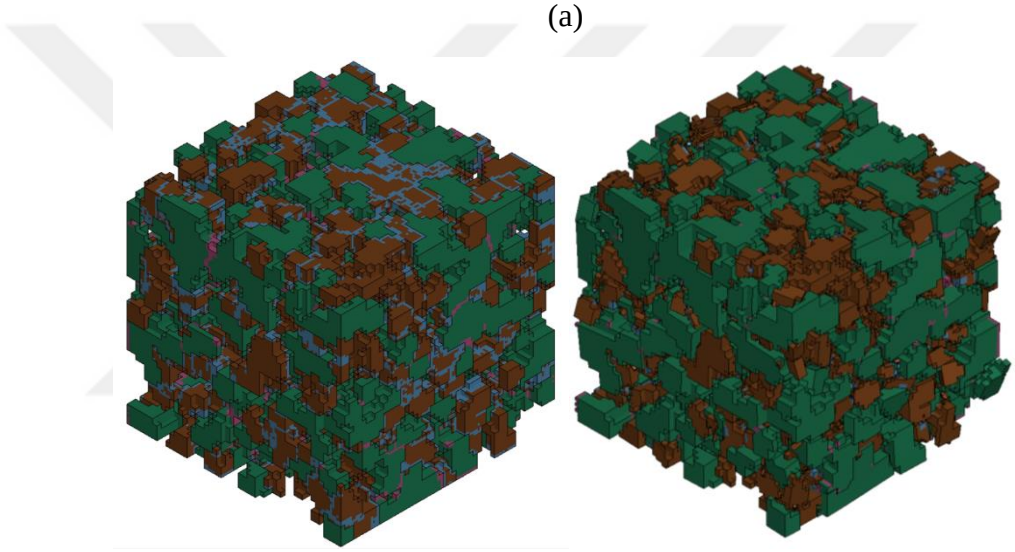


(c)

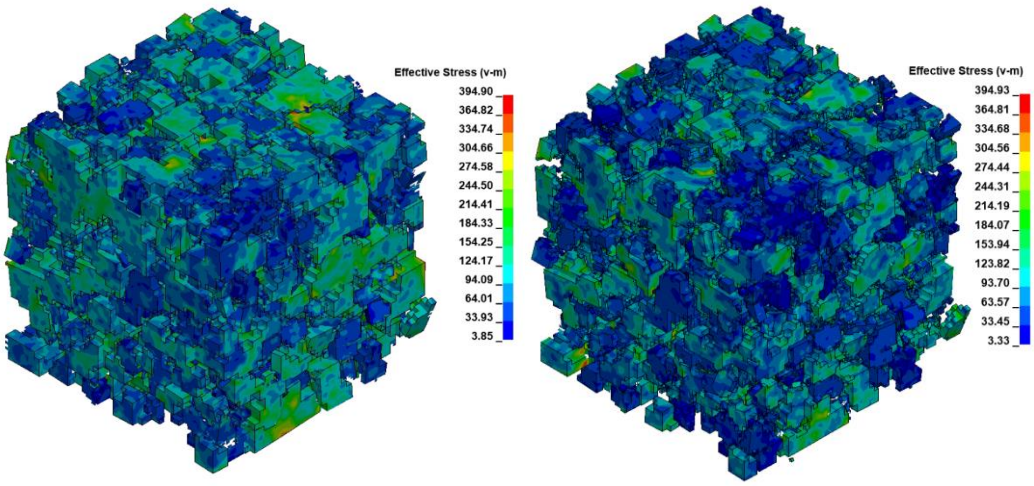
Ek-U C10 (G40-50:50) durumuna ait redoks öncesi, oksidasyon sonrası ve indirgeme sonrası mikroyapı görünümleri (a), oksidasyon sonrası (solda) ve indirgeme sonrası (sağda) hasara uğramış bölgeler (b) ve gerilme dağılımları (c)



(a)

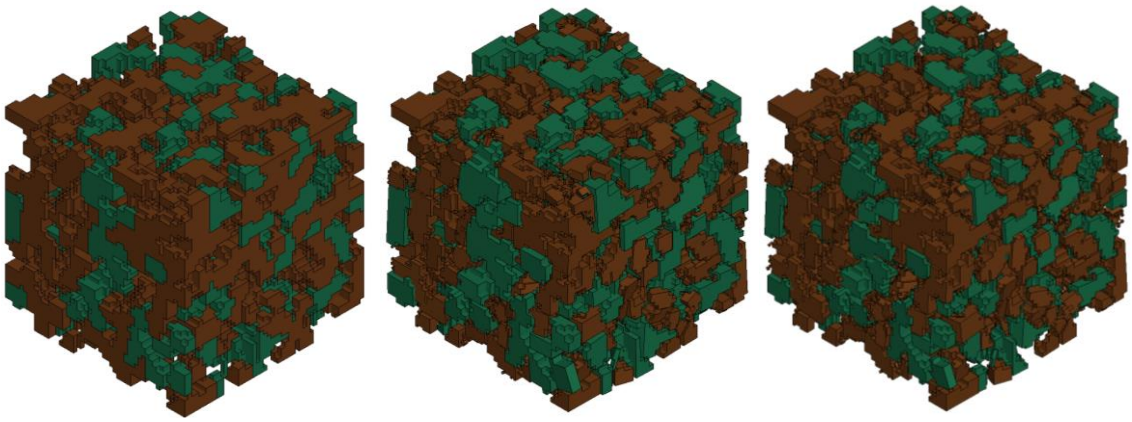


(b)

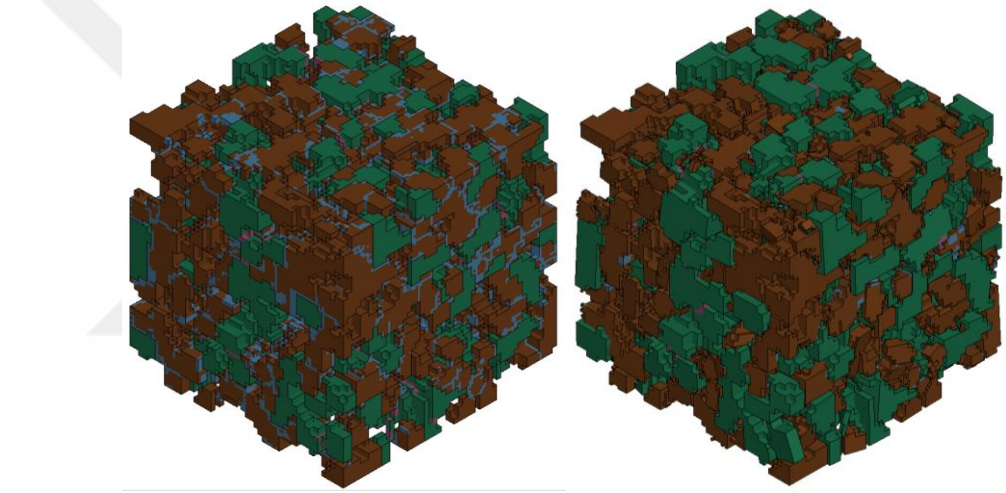


(c)

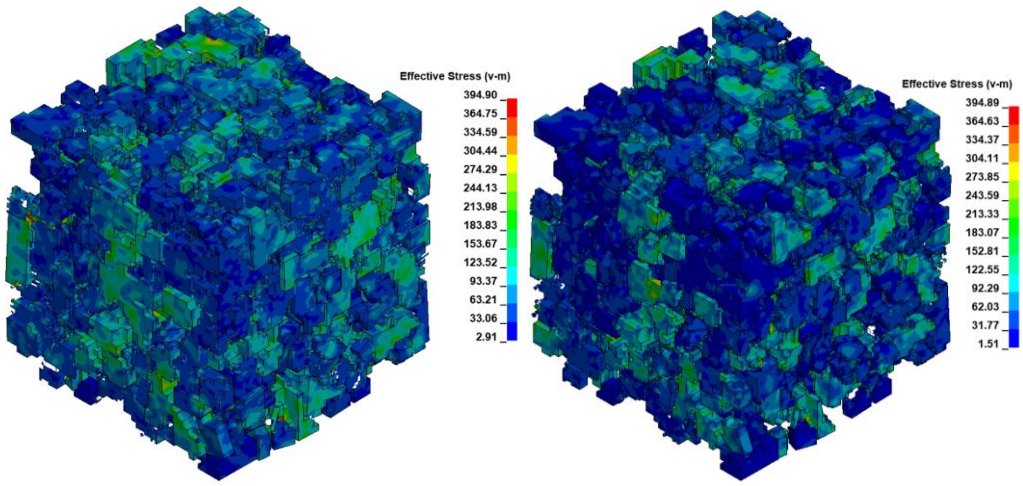
Ek-Ü C12 (G50-35:65) durumuna ait redoks öncesi, oksidasyon sonrası ve indirgeme sonrası mikroyapı görünümleri (a), oksidasyon sonrası (solda) ve indirgeme sonrası (sağda) hasara uğramış bölgeler (b) ve gerilme dağılımları (c)



(a)

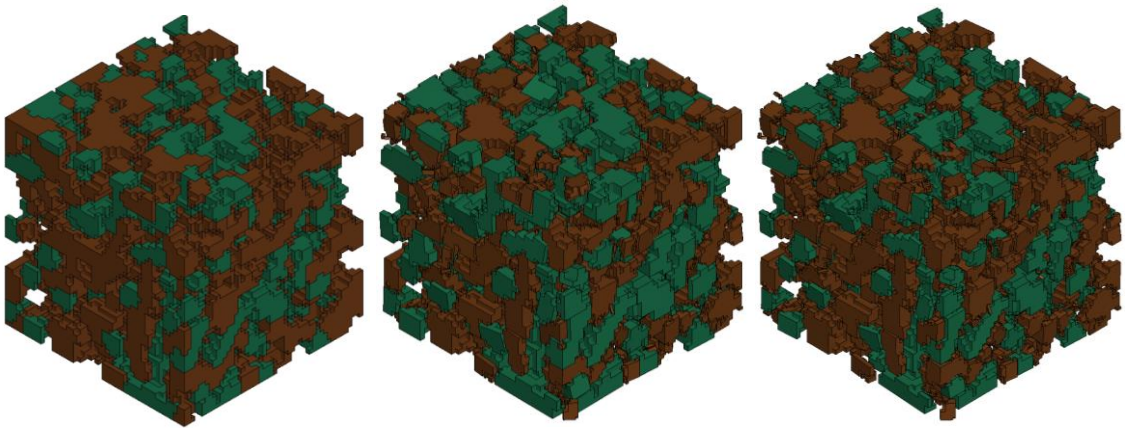


(b)

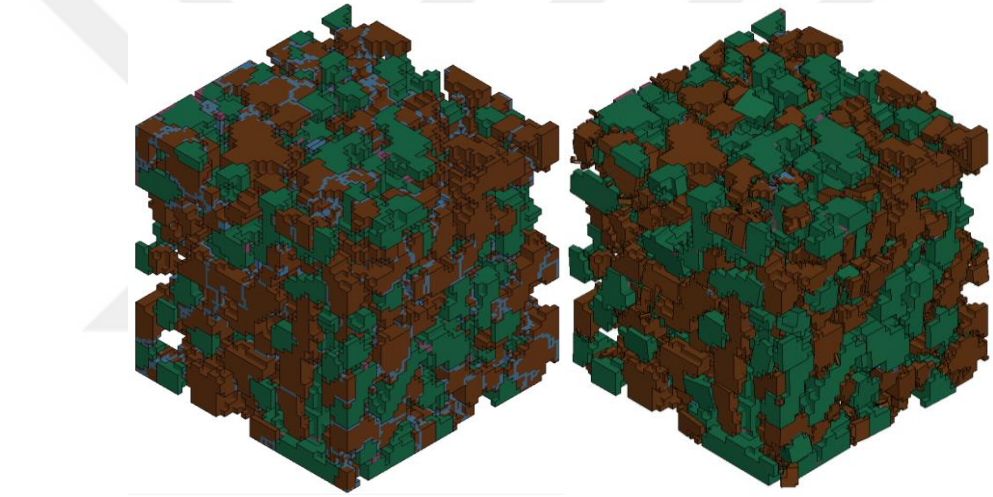


(c)

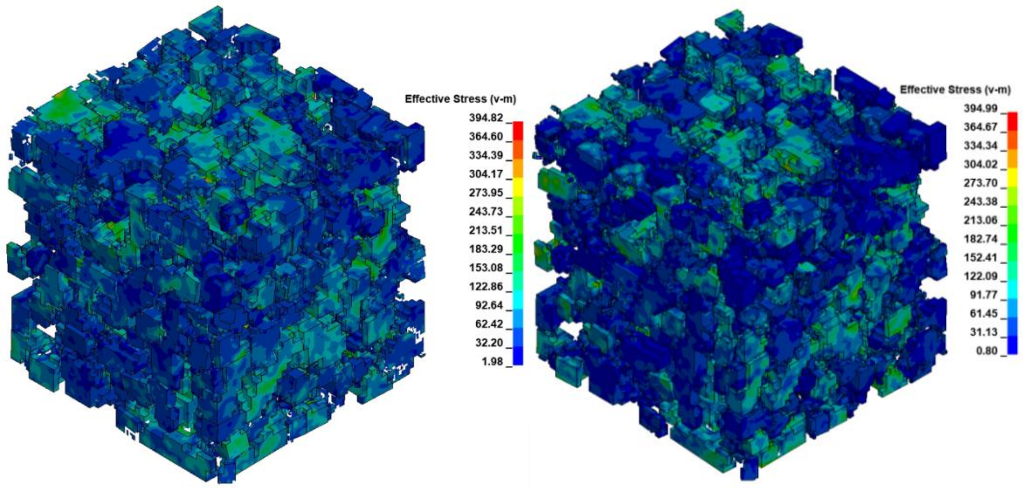
Ek-V C13 (G50-40:60) durumuna ait redoks öncesi, oksidasyon sonrası ve indirgeme sonrası mikroyapı görünümleri (a), oksidasyon sonrası (solda) ve indirgeme sonrası (sağda) hasara uğramış bölgeler (b) ve gerilme dağılımları (c)



(a)

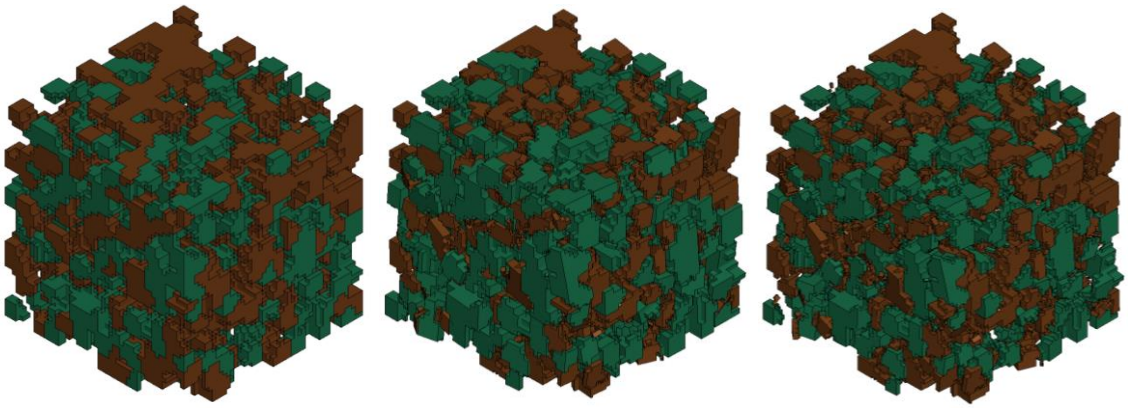


(b)

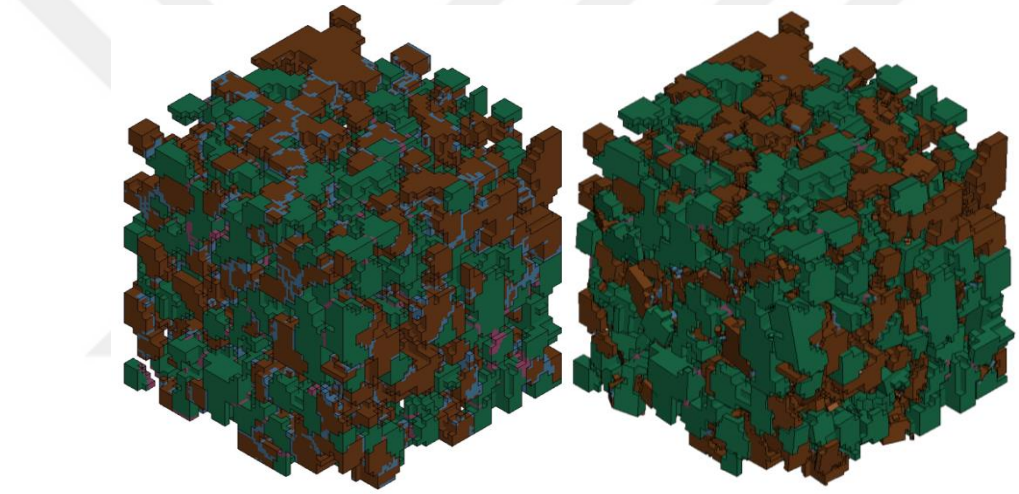


(c)

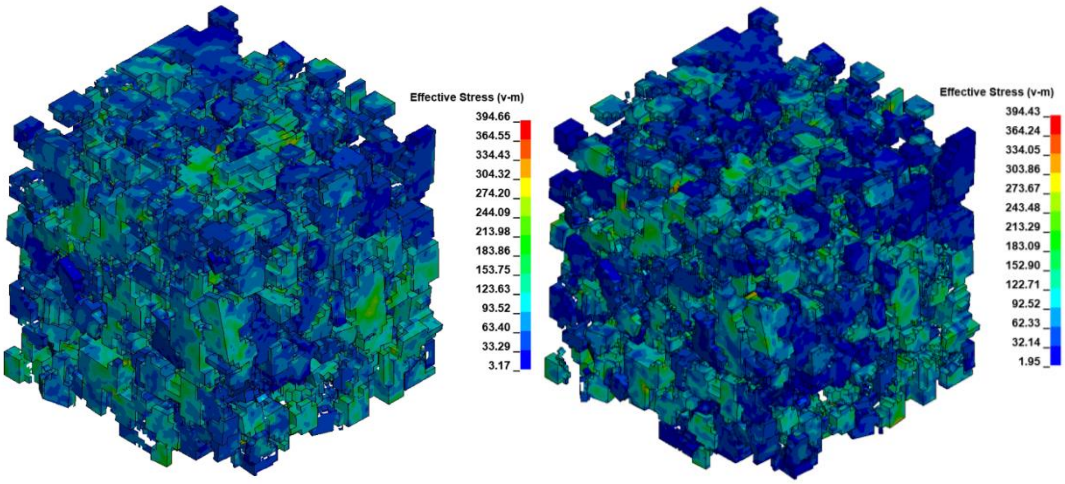
Ek-Y C14 (G50-45:55) durumuna ait redoks öncesi, oksidasyon sonrası ve indirgeme sonrası mikroyapı görünümleri (a), oksidasyon sonrası (solda) ve indirgeme sonrası (sağda) hasara uğramış bölgeler (b) ve gerilme dağılımları (c)



(a)

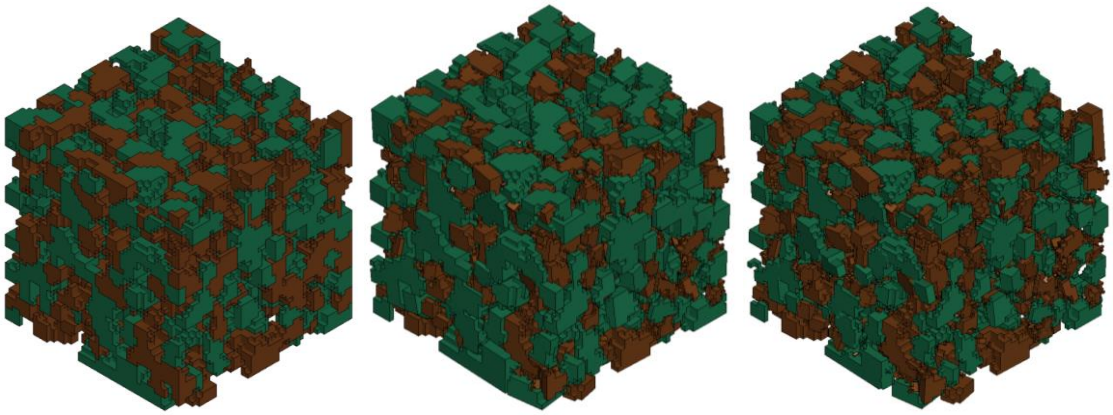


(b)

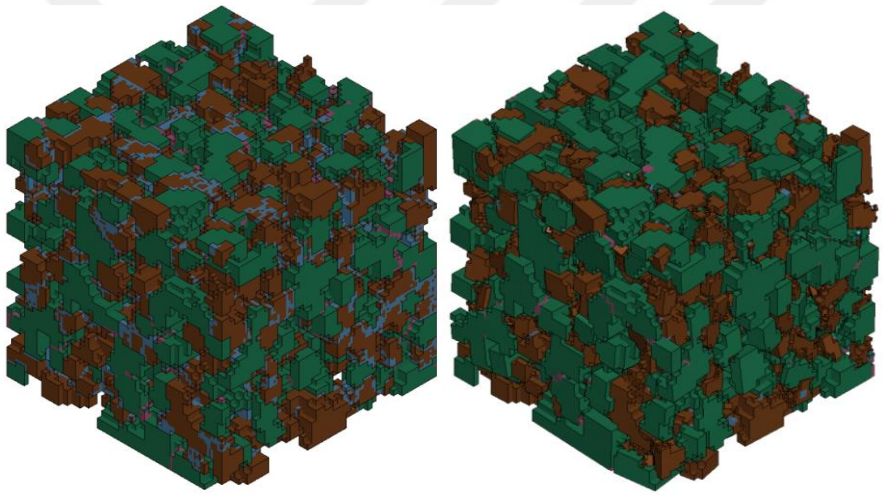


(c)

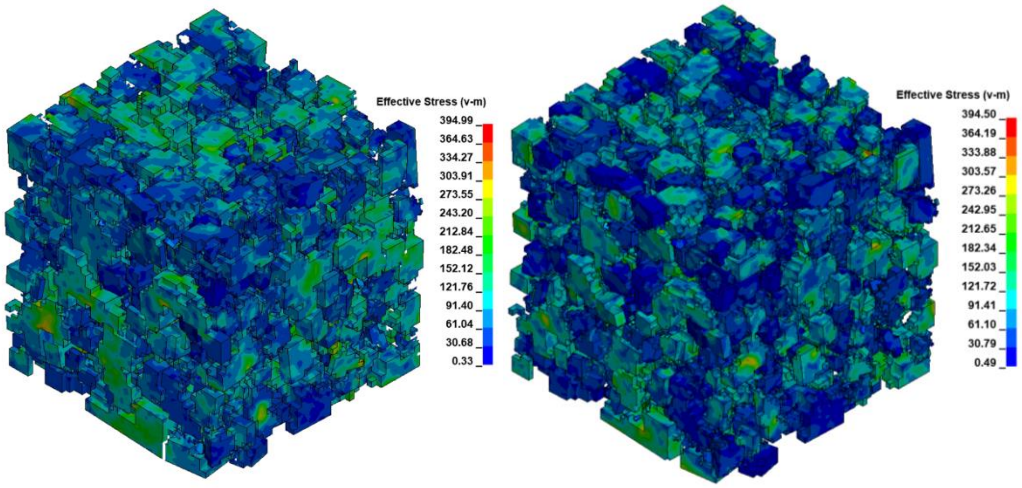
Ek-Z C15 (G50-50:50) durumuna ait redoks öncesi, oksidasyon sonrası ve indirgeme sonrası mikroyapı görünümleri (a), oksidasyon sonrası (solda) ve indirgeme sonrası (sağda) hasara uğramış bölgeler (b) ve gerilme dağılımları (c)



(a)



(b)



(c)

ÖZ GEÇMİŞ

Tolga ALTAN **.**.**** tarihinde ***'de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini ***'de tamamladı. 2010 yılında girdiği Niğde Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümünden Haziran 2015'te mezun oldu. Yine aynı yıl içerisinde Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Makine Mühendisliği tezli yüksek lisans programına başladı. 2018 yılında yüksek lisans eğitimini tamamlayıp doktora eğitimine başladı. Haziran 2018'den bu yana Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü Enerji Ana Bilim Dalında araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır. Doktora eğitimi boyunca tez çalışması dışında akademik çalışmalar da gerçekleştirmiş ve 10 uluslararası SCI makale, 1 TR dizin makale, 15 uluslararası bildiri, 1 kitap bölümü olmak üzere akademik eserler üretmiştir. Evli ve bir çocuk babasıdır.

TEZ ÇALIŞMASINDAN ÜRETİLEN ESERLER

Bu tez çalışmasından, 2 (iki) adet uluslararası SCI makale ve 1 (bir) adet uluslararası bildiri üretilmiştir. Bu üretilen çalışmalar aşağıda sunulmuştur.

Timurkutluk, B., Altan, T., Toros, S., Genc, O., Celik, S., Korkmaz, H. G., "Engineering solid oxide fuel cell electrode microstructure by a micro-modeling tool based on estimation of TPB length", ***International Journal of Hydrogen Energy***, 46(24), 13298-13317, 2021.

Altan, T., Celik, S., Toros, S., Korkmaz, H. G., Timurkutluk, B., "Estimation of microscale redox tolerance for Ni-based solid oxide fuel cell anodes via three-dimensional finite element modeling", ***International Journal of Hydrogen Energy***, 48(3), 1060-1074, 2022.

Altan, T., Celik, S., Toros, S., Korkmaz, H. G., Timurkutluk, B., "Three-dimensional finite element analysis for RedOx cycling of Ni-based solid oxide fuel cell anode", **6th International Hydrogen Technologies Congress (IHTEC-2022)**, Çanakkale, Ocak, 2022.