

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

**Dy₂O₃ DOPE EDİLMİŞ δ -Bi₂O₃ KATI ELEKTROLİT
İÇEREN KATOT DESTEKLİ KATI OKSİT YAKIT
HÜCRELERİNİN ÜRETİLMESİ VE
KARAKTERİZASYONLARI**

**Hazırlayan
Nergis BİLİR**

**Danışman
Prof. Dr. Orhan TÜRKOĞLU**

Yüksek Lisans Tezi

**Aralık 2012
KAYSERİ**

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

**Dy₂O₃ DOPE EDİLMİŞ δ -Bi₂O₃ KATI ELEKTROLİT
İÇEREN KATOT DESTEKLİ KATI OKSİT YAKIT
HÜCRELERİNİN ÜRETİLMESİ VE
KARAKTERİZASYONLARI
(Yüksek Lisans Tezi)**

**Hazırlayan
Nergis BİLİR**

**Danışman
Prof. Dr. Orhan TÜRKOĞLU**

**Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu
(TÜBİTAK) tarafından 108T377 kodlu ve Erciyes Üniversitesi Bilimsel
Araştırma Projeleri Birimi FBY-11-3385 kodlu projeler kapsamında
desteklenmiştir.**

**Aralık 2012
KAYSERİ**

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

Adı-Soyadı: Nergis BİLİR

İmza:

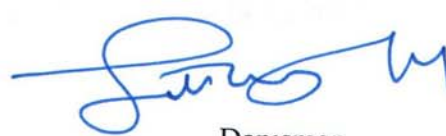
Kıymetli Aile Üyesi,
Prof. Dr. Mustafa SÖZÜK

Dy₂O₃ Dope Edilmiş δ -Bi₂O₃ Katı Elektrolit İçeren Katot Destekli Katı Oksit Yakıt Hücrelerinin Üretilmesi ve Karakterizasyonları adlı Yüksek Lisans tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi'ne uygun olarak hazırlanmıştır.



Tezi Hazırlayan

Nergis BİLİR



Danışman

Prof. Dr. Orhan TÜRKOĞLU



Kimya ABD Başkanı

Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

Prof. Dr. Orhan TÜRKOĞLU danışmanlığında **Nergis BİLİR** tarafından hazırlanan “**Dy₂O₃ dope edilmiş δ -Bi₂O₃ katı elektrolit içeren katot destekli katı yakıt hücrelerinin üretilmesi ve karakterizasyonları**” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya** Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

14/12/2012

JÜRİ:

Başkan: Prof. Dr. Şaban PATAT

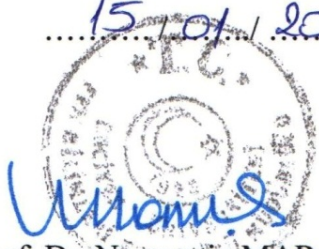
Üye : Prof. Dr. Orhan TÜRKOĞLU

Üye : Doç. Dr. İlhan Özer İLHAN

ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 15/01/2013 tarih ve 2013/03-06 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

15/01/2013



Prof. Dr. Necmettin MARAŞLI
Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmamda tez danışmanlığımı üstlenen, bu çalışmalar esnasında bilgi ve yardımını esirgemeyen Sayın Hocam Prof. Dr. Orhan TÜRKOĞLU'na en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca bilgi ve deneyimlerinden yaralandığım Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünün değerli akademisyenlerine sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarında ilgi, destek ve manevi yardımlarını esirgemeyen tez çalışma arkadaşlarım Handan ÖZLÜ'ye, Esra KORKMAZ'a, Soner ÇAKAR' a, Özge AKSAN'a, Seda ÖZKUZUGÜDENLİ' ye, Kübra ARSLAN' a, Elife YİĞİT' e teşekkür ederim. Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde gerçekleştirilen analiz çalışmalarında titizlik ve yakın ilgisinden dolayı Fatma KILIÇ'a, İhsan AKŞİT'e, teşekkür ederim. Bütün eğitim ve öğretim hayatım boyunca her zaman maddi ve manevi yönden desteği olan, beni yetiştiren annem Fatma BİLİR' e, babam Macit BİLİR'e, kardeşlerim Ebru BİLİR ile Yasemin BİLİR 'e teşekkürü bir borç bilirim. Yüksek lisans eğitimimde bana maddi desteklerinden ötürü Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) teşekkür ederim.

Nergis BİLİR
Kayseri, Aralık 2012

Dy₂O₃ DOPE EDİLMİŞ δ -Bi₂O₃ KATI ELEKTROLİT İÇEREN KATOT DESTEKLİ KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİNİN ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONLARI

Nergis BİLİR

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi, Aralık 2012

Danışman: Prof.Dr. Orhan TÜRKOĞLU

ÖZET

Bu tez çalışmasında katot destekli Dy₂O₃ katkılanarak stabilize edilmiş δ -Bi₂O₃ (*fcc*) tabanlı katı elektrolit sistemlerini içeren katı oksit yakıt pilleri (SOFC) üretimi araştırılmıştır. δ -Bi₂O₃ fazı Dy₂O₃'in katı hal teknikleri ile katkılanması sonucu elde edildi. Üretilen δ fazlarının, dört nokta d.c. iletkenlik ölçümlerinden elde edilen verilerin doğrultusunda, fazların oksijen iyonik elektriksel özelliği gösterdikleri bulgulandı. Üretilen hücrelerde, mikro yapı ve elektriksel iletkenlik özellikleri iyileştirilerek üretilen LaNi_{1-x}Fe_xO₃ ($x=0.4$, LNF) perovskit malzemesi katot elektrotu olarak kullanıldı. 60, 50, 80, 70 % Ag₂O, 40, 50, 20, 30 % δ -Bi₂O₃ birleşenlerinden oluşan kompozit ve 60 %Ag, 40% δ -Bi₂O₃ fazlarında oluşan sermet sistemlerin anot elektrotu olarak yakıt hücrelerinde uygulamaları gerçekleştirildi. Toz olarak üretilen bütün SOFC birleşenlerinin ince filmleri spin coating yöntemiyle üretildi. Üretilen tabakalar XRD, SEM; DTA/TG ve dört nokta d.c. iletkenlik yöntemi ile karakterize edilmiştir. Mikro yapısal ve elektriksel iletkenlikleri optimize edilmiş tabakaların, sırasıyla katot aktif, katı elektrolit ve anot kaplama karışımları $x=0.4$, LNF substratı yüzeyine kaplamaları yapıldı. Performans ölçümlerinde CH₄ ve O₂ gazları sırasıyla oksitleyici gaz ve yakıt olarak kullanıldı. Gaz taşıyıcı sistem olarak, çelik-310'dan üretilmiş gaz kanalı sistemi gaz kanalı sistemlerinden faydalanıldı. Performans ölçümleri sonrasında; en uygun tabaka kalınlıklarının; katı elektrolit, anot, katot ve katot aktif tabakaları için sırasıyla ~40-50 μ m, ~50-60 μ m, ~700-800 μ m ve 20-30 μ m olduğu gözlemlendi. İdeal kalınlıklardaki birleşenlerden oluşan SOFC sistemlerinin genelde yüksek performans gösterdikleri sonucuna varıldı. En yüksek performanslı hücresi; Katot (LNF) | Katot Aktif (%14 δ -DSB+LNF) | Katı Elektrolit (%14 mol δ -DSB) | Anot (Kütlece:%60 Ag+%40 δ -DSB +0.3 g Aktif Karbon) olduğu belirlendi. Üretilen SOFC

sistemleri içerisinde en yüksek performansın $\sim 350 \text{ mW.cm}^{-2}$ düzeyinde oldukları gözlemlendi.

Anahtar Kelimeler: Katı oksit yakıt pilleri (SOFC), $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ tabanlı katı elektrolitler, Ag sermet anot ve Ag_2O kompozit Anot, Yakıt pilleri performansı ve Güç yoğunluğu, Perovskit tipi katot.

**THE PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF THE CATHODE
SUPPORTED SOLID OXIDE FUEL CELLS COMBINATED WITH Dy₂O₃
DOPED δ -Bi₂O₃-BASED SOLID ELECTROLYTE**

Nergis BİLİR

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

M. Sc. Thesis, December 2012

Supervisor: Prof.Dr. Orhan TÜRKOĞLU

ABSTRACT

In study, the fabrication of different types of the cathode supported solid oxide fuel cells which contain Dy₂O₃ doped δ -Bi₂O₃ (*fcc*) based solid electrolyte materials were investigated. δ -Bi₂O₃ phase was stabilized with the doping of Dy₂O₃ by using the solid state reaction techniques. The four probe d.c. electrical conductivity measurements indicated that the produced δ -phases had oxygen ionic electrical conductivity. The improved of the micro structural and electrical conductivity properties of the perovskite type LaNi_{1-x}Fe_xO₃ ($x=0.4$, LNF) material was used as the cathode electrode in the produced fuel cell systems. The composite of 60, 50, 80, 70 % Ag₂O, 40, 50, 20, 30 % δ -Bi₂O₃ and the cermet of 60 %Ag, 40% δ -Bi₂O₃ systems were used as the anode electrodes for the electrochemical cells. Thin films of the powder components were produced with the spin coating method. XRD, DTA/TG, SEM and four probe d.c. electrical conductivity characterizations were made for the produced sheets. The improved of the micro structural and electrical conductivity properties of the components were coated on the substrate of the LNF, order of cathode active, solid electrolyte and anode electrode respectively. The power density characterizations were made by using O₂ and CH₄ as the oxidant gas and fuel gas respectively. Gas transfer systems were fabricated from the stainless steel-310 materials. According to the performance measurements results; the ideal thicknesses of the SOFC's components were determinated ~40-50 μ m, ~50-60 μ m, ~700-800 μ m and 20-30 μ m for solid electrolyte, anode, cathode and cathode active sheets respectively. The highest performance appeared stack of "Cathode (LNF) | Cathode Active (%14 δ -DSB+LNF) | Solid Electrolyte (%14 mol δ -DSB) | Anode (Mass Ratio:60% Ag+40% δ -DSB +0.3 g Active Carbon)". The maximum electrochemical cell performance was observed as ~350 mW.cm⁻².

Keywords: Solid Oxide Fuel Cell (SOFC), δ -Bi₂O₃ Based Solid Electrolyte, Ag Sermet Anode and Ag₂O Kompozit Anode, Fuel Cell Performance and Power Density, Perovskit Type Cathode.

İÇİNDEKİLER

Dy₂O₃ DOPE EDİLMİŞ δ -Bi₂O₃ KATI ELEKTROLİT İÇEREN KATOT DESTEKLİ KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİNİN ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONLARI

	<u>Sayfa</u>
BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK SAYFASI.....	i
YÖNERGEYE UYGUNLUK SAYFASI	ii
KABUL VE ONAY SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
KISA ÖZET.....	v
ABSTRACT	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
KISALTMA ve SİMGELER LİSTESİ.....	xiv
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xvi
TABLolar LİSTESİ.....	xxv
GİRİŞ.....	1

1. BÖLÜM: GENEL BİLGİLER

1.1. Yakıt Pilleri.....	4
1.2. Yakıt Pillerinin Tarihçesi.....	5
1.3. Yakıt Pili Yapısı ve Çalışma Prensibi.....	8
1.4. Yakıt Pili Çeşitleri.....	9
1.5. Katı Oksit Yakıt Pili (SOFC).....	11
1.5.1. Katı Oksit Yakıt Hücresinde Kullanılan Katı Elektrolitler...	15
1.5.2. Katı Oksit Yakıt Hücrelerinde Kullanılan Katot Elektrotu...	19
1.5.3. Katı Oksit Yakıt Hücrelerinde Kullanılan Katot Aktif	
Tabakası ve Özellikleri	25
1.5.4. Katı Oksit Yakıt Hücrelerinde Kullanılan Anot Elektrotu ...	25

2. BÖLÜM:

MATERYAL ve METOD

2.1. MATERYAL.....	28
2.1.1. Kullanılan Cihaz ve Ekipmanlar.....	28
2.1.1.1 Dijital Kül Fırınları.....	28
2.1.1.2. Otomatik Agat Öğütücü Sistemi.....	29
2.1.1.3. Yüksek sıcaklığa dayanıklı alumina krozeler.....	31
2.1.1.4. X-Işınları Toz Difraktometresi.....	31
2.1.1.5. Diferansiyel Termal Analiz ve Termal Gravimetri (DTA/TG). Ölçüm Sistemi.....	33
2.1.1.6. Manuel Hidrolik Pres Makinesi.....	33
2.1.1.7. Dört Nokta d.c. İletkenlik Ölçüm Sistemi.....	34
2.1.1.8. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sistemi.....	35
2.1.1.9. Döner Kaplama (Spin Coating) Sistemi.....	36
2.1.1.10. Manyetik Karıştırma ve Yatay Karıştırma/Öğütme (Jar Mill) Cihazları.....	36
2.1.1.11. Portatif Kesici (Freze) Cihazı.....	37
2.1.1.12. Katı Oksit Yakıt Hücresi Performans Ölçüm Sistemi..	38
2.1.1.13. Performans Ölçüm Test Hücresi ve Bileşenleri.....	42
2.2 METOT.....	46
2.2.1. Toz Malzeme Üretimleri.....	46
2.2.1.1. Toz Katı Elektrolitlerin Sentezlenmesi.....	46
2.2.1.2. Toz Katot Elektrotlarının Sentezlenmesi.....	47
2.2.1.3. Toz Katot Aktif Kompozit Katı Karışımların Hazırlanması.....	47
2.2.1.4. Toz Anot Aktif/Anot Elektrotu Kompozit/Cermet Katı Karışımların Hazırlanması.....	48
2.2.2. İnce Filmlerin Üretilmesi ve Karakterizasyonları.....	48
2.2.2.1. Katı Elektrolit İnce Tabakalarının Üretilmesi.....	48
2.2.2.1.1. Toz Katı Elektrolit Malzemelerin Tanecik Boyutları ile İlgili Yapılan Mekanik Öğütme İşlemleri.....	49

2.2.2.1.2. Kaplama Karışımının Manyetik Karıştırıcıda	
Ön Karıştırma İşlemi.....	49
2.2.2.1.3. Çözücü Uzaklaştırma İşlemi.....	50
2.2.2.1.4. Döner Kaplama Sisteminde (Spin Coater)	
Ham (Sinterlenmemiş) Elektrolit	
Tabakalarının Üretilmesi.....	50
2.2.2.1.5. Kaplama Karışımı Enjeksiyon Hacmi.....	52
2.2.2.1.6. Kaplama Sonrası Sinterleme İşlemleri.....	53
2.2.2.1.7. İnce Film Üretimi Prosesi.....	53
2.2.2.2. Katot Elektrotu İnce Tabakalarının Üretilmesi.....	55
2.2.2.3. Katot Aktif İnce Tabaka Uygulamaları.....	58
2.2.2.4. Ag/ δ -Bi ₂ O ₃ , Ag ₂ O/ δ -Bi ₂ O ₃ Tipi Anot Elektrotu İnce	
Tabakalarının Üretilmesi.....	60
2.2.3. Katı Oksit Yakıt Hücresinin (SOFC) Üretilmesi.....	63
2.2.4. Üretilen Yakıt Hücrelerinin Performanslarının Ölçülmesi.....	68

3. BÖLÜM:

BULGULAR

3.1. Katı Elektrolitlerin Sentezi ve Karakterizasyonu Sonuçları.....	69
3.1.1 Dy ₂ O ₃ Katkılanmış δ -Bi ₂ O ₃ Tipi Katı Elektrolitlerin Toz ve İnce	
Tabakalarının Üretilmesi, Karakterizasyonları	69
3.1.1.1. δ -DSB Toz Katı Elektrolitinin XRD Ölçümleri.....	70
3.1.1.2. δ -DSB Toz Katı Elektrolitinin Birim Hücre Sabitlerinin	
Değişimi	73
3.1.1.3. δ -DSB Katı Elektrolit İnce Tabakalarının Üretilmesi ...	74
3.1.1.4. İnce Tabakaların SEM Ölçümleri	75
3.1.1.5. İnce Tabakaların Elektriksel İletkenlik Ölçümleri	78
3.2 Katot Elektrotu Sentez ve Karakterizasyonu.....	80
3.2.1. LaNi _{1-x} Fe _x O ₃ Tipi Toz Katot Elektrotunun Sentezi.....	80

3.2.2. LNF Katot Elektrotunun İnce Tabaka Karakterizasyonları....	81
3.2.2.1. $x=0.4$ LNF İnce Tabakasının XRD Karakterizasyonu...	82
3.2.2.2. $x=0.4$ LNF İnce Tabakasının SEM Ölçümleri.....	82
3.2.2.3. $x=0.4$ LNF İnce Tabakasının Elektriksel İletkenlik Ölçümü.....	83
3.3. Katot Aktif Kompozit Malzemesinin Karakterizasyonları.....	84
3.3.1. XRD Ölçümleri.....	84
3.3.2. Katot Aktif İnce Tabakalarının SEM Karakterizasyonları.....	86
3.4. Anot Aktif Kompozit/Sermet Malzemelerin Karakterizasyonları.....	89
3.4.1. δ -Bi ₂ O ₃ /Metalik Ag Sermet Sistemi.....	89
3.4.1.1. XRD Ölçümleri.....	89
3.4.1.2. DTA/TG Ölçümü.....	91
3.4.2. δ -Bi ₂ O ₃ /Ag ₂ O Kompozit Sistemi.....	91
3.4.2.1. XRD Ölçümleri.....	91
3.4.2.2. DTA/TG Ölçümü.....	93
3.4.2.3. Anot Tabakalarının SEM Karakterizasyonları.....	94
3.5. Katı Oksit Yakıt Hücresi Yapım Çalışmaları ve Karakterizasyonları	101
3.5.1. Birleştirilmiş İki Bileşenli, Katot Elektrotu Katot Aktif Tabakasının. Üretilmesi.....	101
3.5.2. Birleştirilmiş Üç Bileşenli, Katot Elektrotu Katot Aktif Tabakası Katı Elektrolit Tabakasının Üretilmesi.....	102
3.5.3. Birleştirilmiş Dört Bileşenli, Katot Elektrotu Katot Aktif Tabakası Katı Elektrolit Anot Elektrotu Yakıt Hücresinin Üretilmesi.....	103
3.6 Katot Destekli ve δ -Bi ₂ O ₃ Katı Elektrolit Tabanlı Yakıt Hücrelerinin. Güç Yoğunluğu Ölçümleri.....	106
3.6.1. Güç Yoğunluğu Ölçüm Sonuçları ve Değerlendirmesi.....	107

4. BÖLÜM: TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1. δ-DSB İnce Tabaka Sistemine Ait Sonuçların Genel Değerlendirmeleri	115
4.2. LNF Katot Elektrotunun Genel Değerlendirmesi.....	115
4.3. Katot Aktif Elektrotunun Genel Değerlendirmesi.....	116
4.4 Anot Elektrotunun Genel Değerlendirmesi.....	117
4.5 Hücre Birleştirme (Stack) Çalışmalarının Genel Değerlendirmesi.....	119
4.6 Güç Yoğunluğu Ölçümlerinin Genel Değerlendirmesi.....	120
KAYNAKLAR	123
ÖZGEÇMİŞ	129

KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ

SOFC Katı Oksit Yakıt Pili (Solid Oxide Fuel Cell)

DSB Dysprosium (III) oksit ile stabilize edilmiş Bizmut oksit ($\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$)

LNF $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$

Fe_2O_3 Demir (III) Oksit

SrCO_3 Stronsyum karbonat

LSM $\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{MnO}_3$ ($x \sim 0.8$)

LSC $\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{CoO}_3$ ($x \sim 0.6\text{--}0.8$)

LSCN $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Ni}_{(1-y)}$

LCN $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}$

LSGM $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Ni}_{(1-y)}$

LSF $\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{FeO}_3$ ($x \sim 0.8$)

NiO Nikel oksit

Ni Nikel

Ag Gümüş

Ag_2O Gümüş (I) oksit

Pt Platin

Fe Demir

Co Kobalt

σ_T Toplam Elektriksel İletkenlik

α Bi_2O_3 'in Monoklinik Fazı

β Bi_2O_3 'in Tetragonal Fazı

δ Bi_2O_3 'in Yüzey Merkezli Kübik Fazı

γ Bi_2O_3 'in Hacim Merkezli Kübik Fazı

XRD X-Işınları Toz Difraksiyonu

SEM Taramalı Elektron Mikroskobu

DTA Diferansiyel Termal Analiz

TG Termal Gravimetri

BiO Bi_2O_3 Bileşikleri

rpm Birim Dakikadaki Devir Sayısı

g Gram

mL Mililitre

dk Dakika

°C Santigrat Derece

H₂ Hidrojen gazı

CH₄ Metan gazı

TÜBİTAK Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Yakıt pilinin genel avantajları.	5
Şekil 1.2	William Robert Groove tarafından geliştirilen yakıt hücresi.	6
Şekil 1.3	Mond ve Langer'ın tasarladığı yakıt pili.	6
Şekil 1.4.	Gemini uzay aracında kullanılan proton değişim zarlı yakıt pili.	7
Şekil 1.5.	Yakıt pili.	8
Şekil 1.6.	Yakıt pili hücresi ve temel bileşenleri.	9
Şekil 1.7.	Katı oksit yakıt hücresi (SOFC) çalışma mekanizması.	12
Şekil 1.8.	SOFC hücresine ait bileşenlerin elektriksel iletkenlik özellikleri	12
Şekil 1.9.	Katı oksit yakıt hücresi bileşenlerinin porözlük özellikleri.	13
Şekil 1.10.	SOFC üretim tipleri	
	a. düzlemsel şekilli SOFC sistemi,	
	b. tüp şekilli SOFC sistemi.	14
Şekil 1.11.	SOFC sistemlerinde yaygın olarak kullanılan bazı katı elektrolit	
	Tipleri ve sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik değişimleri.	16
Şekil 1.12.	Florit (CaF_2) kristal örgüsü.	17
Şekil 1.13.	$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ bileşiğinin öngörülen kristal yapıları:	
	gattow modeli.	18
Şekil 1.14.	$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ bileşiğinin öngörülen kristal yapıları:	
	sillen modeli.	18
Şekil 1.15.	$\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{MnO}_3$ (LSM) elektrotunun sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenliği.	22
Şekil 1.16.	$\text{La}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (LNF) elektrotunun sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenliği.	23
Şekil 1.17.	Literatürden alınan XRD toz desenleri:	
	a. LSC, LSCN ve LCN,	
	b. LSGM, LGO, LSF, LFO, LSC ve LCO sistemleri.	24
Şekil 1.18.	LNF sistemine ait literatürden alınan XRD toz desenleri.	25
Şekil 2.1.	Katı hal reaksiyonları için kullanılan düşük sıcaklık kül	

	fırınlardan bazılarının görüntüleri.	29
Şekil 2.2.	Yüksek sıcaklık ısıt işlemleri için kullanılan kül fırının görüntüsü.	29
Şekil 2.3.	Öğütme işleminde kullanılan aletler: a. otomatik agat öğütücü sisteminin görüntüsü, b. elle yapılan öğütmelerde kullanılan agat havanın görüntüsü.	30
Şekil 2.4.	Yüksek sıcaklığa dayanıklı özel üretilmiş alümina dikdögen krozeler.	31
Şekil 2.5.	Bruker AXS D8 advanced tipi XRD sisteminin görüntüsü.	32
Şekil 2.6.	XRD sonuçlarının değerlendirilmesinde kullanılan paket programlarından alınan bazı görüntüler: a. bruker diffrac plus eva programı, b. bruker diffrac plus win-index programı.	32
Şekil 2.7.	Perkin elmer DTA/TG ölçüm sisteminin görüntüsü.	33
Şekil 2.8.	Manuel hidrolik pres makinesi ve paletlendikten sonra sinterlenmiş bazı katı elektrolitlerin görüntüleri.	34
Şekil 2.9.	Bilgisayar kontrollü elektriksel iletkenlik ölçüm sistemi: a. ölçüm cihazları, b. özel tasarım alümina iletkenlik ölçüm kiti.	35
Şekil 2.10.	Taramalı elektron mikroskobu (SEM) sisteminin görüntüsü.	35
Şekil 2.11.	Döner kaplama (spin coating) sisteminin görüntüsü.	36
Şekil 2.12.	Manyetik karıştırma ve yatay karıştırma/öğütme (jar mill) cihazları.	37
Şekil 2.13.	Portatif kesici (freze) aletinin görüntüsü.	38
Şekil 2.14.	SOFC performans ölçüm sisteminin genel görüntüsü.	40
Şekil 2.15.	SOFC performans ölçüm sistemine ait yatay fırın ünitesinin görüntüsü.	40
Şekil 2.16.	SOFC performans ölçüm sistemine ait H ₂ /CH ₄ gaz akış hızı kontrol ünitesinin görüntüsü.	41

Şekil 2.17.	Tek hücreli yakıt hücresi ve bileşenleri.	42
Şekil 2.18.	4 cm x 4 cm ebatlarında tasarlanmış olan gaz kanalı sisteminin görüntüsü	43
Şekil 2.19.	Çelik-310'dan üretilmiş gaz besleme hücrelerinden bazılarının görüntüleri.	44
Şekil 2.20.	Çelik-310'dan üretilmiş gaz besleme hücresinin arka yüzey görüntüsü	45
Şekil 2.21.	Gaz sızdırmazlık contaları ve Ag akım toplayıcılardan bazılarının görüntüsü.	45
Şekil 2.22.	Spin coater sisteminde optimize edilen dönme hızı ve dönme süresi grafiği.	51
Şekil 2.23.	Spin coating sisteminde yapılan düzgün ve hatalı kaplamalara örnek görüntüleri.	52
Şekil 2.24.	45 x 45 mm temperli cam substrat yüzeyine kaplama karışımının enjeksiyonu.	53
Şekil 2.25.	Katı elektrolit ince tabaka üretimlerinde kullanılan deneysel akış diyagramı.	54
Şekil 2.26.	Üretilen ince tabakalar için yapılan karakterizasyonlar.	55
Şekil 2.27.	LNF katot elektrotlarının ince tabaka üretimlerinde uygulanan deneysel akış diyagramı.	58
Şekil 2.28.	Katot aktif ince tabakasının üretimi ve katot yüzeyine kaplanması ile ilgili deneysel akış diyagramı.	60
Şekil 2.29.	Anot ince tabaka üretimi deneysel proses şeması.	62
Şekil 2.30.	Seri bağlanmış çok hücreli tabaka (planar) şekilli SOFC sistemi	63
Şekil 2.31.	x=0.4 LNF katot tabakalarının üretimi: a. 60 mm x 60 mm ham tabaka, b. 26 mm x 26 mm ham tabaka, c. alümina sinterleme tablası, d. 25 mm x 25 mm sinterlenmiş tabaka.	66
Şekil 2.32.	SOFC üretimleri için optimize edilerek yeniden geliştirilen/üretilen sinterleme tablaları.	67
Şekil 2.33.	Katı oksit yakıt hücresi üretimi deneysel akış diyagramı.	68

Şekil 3.1.	% 10 δ -DSB sisteminin ölçülen XRD toz deseni: (700 °C 48 saat ısıtıl işlem sonrası)	71
Şekil 3.2.	% 12 δ -DSB sisteminin ölçülen XRD toz desenleri: a. 700 °C 48 saat ısıtıl işlem sonrası, b. 750 °C 48 saat işlem sonrası, c. 800 °C 24 saat işlem sonrası.	71
Şekil 3.3.	% 13 δ -DSB sisteminin ölçülen XRD toz desenleri: a. 700 °C 48 saat ısıtıl işlem sonrası, b. 750 °C 48 saat işlem sonrası, c. 800 °C 24 saat işlem sonrası.	72
Şekil 3.4.	% 15 δ -DSB sisteminin ölçülen XRD toz desenleri: a. 750 °C 48 saat işlem sonrası, b. 800 °C 24 saat işlem sonrası.	72
Şekil 3.5.	800°C’de 24 saat ısıtıl işlem sonrası sentezlenen δ -DSB örneklerinin birim hücre sabitlerinin katkı konsantrasyonuna bağlı değişimi	73
Şekil 3.6.	% 14 mol δ -DSB katı elektrolitlerinin ölçülen bazı XRD toz desenleri : a. 750 °c 48 saat ısıtıl işlem sonrası (toz), b. 800 °c 24 saat ısıtıl işlem sonrası (toz), c. sinterleme sonrası ince tabaka.	75
Şekil 3.7.	Sinterleme sonrası δ -DSB ince tabaka katı elektrolitlerinin ölçülen SEM dış yüzey görüntüleri: a. % 11 mol δ -DSB, b. % 14 mol δ -DSB, c. % 23 mol δ -DSB, d. % 24 mol δ -DSB.	76

- Şekil 3.8. Sinterleme sonrası δ -DSB ince tabaka katı elektrolitlerinin ölçülen SEM kesit yüzey görüntüleri:
- a. % 12 mol δ -DSB,
 - b. % 14 mol δ -DSB.
- 77
- Şekil 3.9. δ -DSB ince tabaka örneklerinin sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik değişimleri:
- a. % 11 mol δ -DSB,
 - b. % 14 mol δ -DSB.
- 78
- Şekil 3.10. δ -DSB ince film katı elektrolitinin elektriksel iletkenliğinin Dy_2O_3 katkı konsantrasyonuna bağlı değişimi.
- 80
- Şekil 3.11. $x=0.4$ LNF örneğinin ölçülen bazı XRD toz desenleri:
- a. 1200 °C’de 12 saat,
 - b. 1250 °C’de 12 saat,
 - c. 1300 °C’de 12 saat,
 - d. 1350 °C’de 12 saat ısıtılma sonrası
- 81
- Şekil 3.12. $x=0.4$ LNF örneğinin ölçülen XRD toz desenleri:
- a. toz örnek,
 - b. ince tabaka örneği
- 82
- Şekil 3.13. $x=0.4$ LNF ince tabaka perovskitin SEM görüntüleri:
- a. serbest dış yüzey,
 - b. iç kesit yüzey ($\sim 210 \mu\text{m}$),
- 83
- Şekil 3.14. $x=0.4$ LNF ince tabakasının sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik değişimi.
- 84
- Şekil 3.15. $x=0,4$ LNF ve % 13 mol δ - Bi_2O_3 malzemelerinden oluşan katot aktif kompozitinin ve diğer örneklerin XRD desenleri:
- a. katot aktif örneği (750 °C’de 12 saat ısıtılma sonrası),
 - b. $x=0,4$ LNF katot elektrotu (1350 °C’de 12 saat ısıtılma sonrası),
 - c. %13 mol %14 δ -DSB ve Ag_2O içeren (kütleye; % 60:40) 0.2 g aktif karbon eklenmiş kompozit sistemine ait SEM serbest yüzey görüntüsü (7katı elektroliti (800 °C’de 24 saat ısıtılma sonrası)).
- 86

Şekil 3.16.	%13-DSB içeren katot aktif tabakasına ait SEM dış yüzey görüntüleri.	87
Şekil 3.17.	Katı oksit yakıt hücresinde üçlü faz bağlanmalarının oluşum modeli.	88
Şekil 3.18.	LNF %14-DSB+LNF(katot aktif) %14-DSB katı elektrolit üç bileşenli sistemin ara yüzey görüntüsü.	89
Şekil 3.19.	δ -DSB ve metalik Ag içeren (hacimce; % 20:80) sermet sistemine ait XRD toz desenleri: a. δ -DSB, b. saf Ag c. δ -DSB +Ag sermet sistemi (ısıtıl işlem uygulanmamış) d. δ -DSB +Ag sermet sistemi (750 °C 12 saat ısıtıl işlem sonrası)	90
Şekil 3.20.	Saf Ag'ün ölçülen DTA/TG diyagramı.	91
Şekil 3.21.	δ -DSB ve Ag ₂ O içeren (hacimce; % 20:80) kompozit sistemi ve diğer örneklerle ait XRD toz desenleri: a. δ -DSB, b. saf Ag ₂ O, c. δ -DSB +Ag ₂ O kompozit sistemi (750 °C'de 12 saat ısıtıl işlem sonrası).	92
Şekil 3.22.	Saf Ag ₂ O'ün ölçülen DTA/TG diyagramı.	93
Şekil 3.23	δ -DSB ve Ag içeren (hacimce; % 30:70) sermet sistemine ait SEM serbest yüzey görüntüsü (750 °C'de 5 saat ısıtıl işlem sonrası),	94
Şekil 3.24.	Saf Ag ₂ O tabakasının 750 °C'de 12 saat ısıtıl işlem sonrası ölçülen SEM serbest yüzey görüntüsü.	95
Şekil 3.25.	Anot tabakalarının ölçülen bazı SEM kesit (ara) yüzey görüntüleri: a. DSB ve Ag içeren (hacimce; % 30:70) sermet sistemi (750 °C'de 5 saat ısıtıl işlem sonrası), b. DSB ve Ag ₂ O içeren (hacimce; % 30:70) kompozit sistemi (750 °C'de 5 saat ısıtıl işlem sonrası).	96

- Şekil 3.26. Anot tabakalarının ölçülen bazı SEM serbest dış yüzey görüntüleri:
 a. δ -DSB ve Ag_2O içeren (hacimce; % 10:90) kompozit sistemi (700°C 'de 5 saat ısıtıl işlem sonrası),
 b. δ -DSB ve Ag_2O içeren (hacimce; % 10:90) kompozit sistemine (700°C 'de 5 saat ve ardından 750°C 'de 5 saat ısıtıl işlem sonrası). 97
- Şekil 3.27. Anot tabakalarının ölçülen bazı SEM serbest dış yüzey görüntüleri:
 a. δ -DSB ve Ag_2O içeren (hacimce; % 10:90) kompozit sistemi (700°C 'de 5 saat ve ardından 12 saat ilave ısıtıl işlem sonrası),
 b. δ -DSB ve Ag_2O içeren (hacimce; % 10:90) kompozit sistemine (750°C 'de 5 saat ve ardından 24 saat ilave ısıtıl işlem sonrası). 97
- Şekil 3.28. %11 δ -DSB ve Ag_2O içeren (kütlece; % 50:50) 0.2 g aktif karbon eklenmiş kompozit sistemine ait SEM serbest yüzey görüntüsü (750°C 'de 18 saat ısıtıl işlem uygulanmış). 98
- Şekil 3.29. %14 δ -DSB ve Ag_2O içeren (kütlece; % 60:40) 0.2 g aktif karbon eklenmiş kompozit sistemine ait SEM serbest yüzey görüntüsü (750°C 'de 18 saat ısıtıl işlem uygulanmış). 99
- Şekil 3.30. $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, 0.3 g Aktif Karbon ve Ag İçeren (Hacimce; % 40:60) Sermet Sistemi SEM Görüntüsü 99
- Şekil 3.31. Katot (LNF) | katot aktif (%14DSB + LNF) | katı elektrolit (%14 mol δ -DSB) | anot (kütlece: %50 Ag_2O + %50 δ -DSB + 0.3 g aktif karbon) olarak birleştirilmiş dört bileşenli hücre yığınının sem kesit yüzey görüntüsü. 104
- Şekil 3.32. Katot (LNF) | katot aktif (%11DSB + LNF) | katı elektrolit (%11 mol δ -DSB) | anot (kütlece: %60 Ag_2O + %40 δ -DSB + 0.3 g aktif karbon) olarak birleştirilmiş dört bileşenli hücre yığınının sem

	kesit yüzey görüntüsü.	105
Şekil 3.33	%14 δ -DSB Ag_2O kompozit anot elektrotundan oluşan yakıt hücrelerinin Ölçülen Güç yoğunlukları: Katot (LNF) Katot Aktif (%14 δ -DSB+LNF) Katı Elektrolit (%14 mol δ DSB Anot (Kütlece:%50 Ag_2O +%50 δ -DSB +0.3 g Aktif Karbon) Yakıt Hücresi	108
Şekil.3.34.	%11 δ -DSB ve %14 δ -DSB katı elektrolit tabanlı yakıt hücrelerinin ölçülen güç yoğunlukları: a. Katot (LNF) Katot aktif (%11 δ -DSB+LNF) Katı elektrolit (%11 mol δ -DSB) Anot (kütlece:%60 Ag+%40 δ -DSB +0.3 g aktif karbon) yakıt hücresi, b. Katot (LNF) Katot aktif (%14 δ -DSB+LNF) Katı elektrolit (%14 mol δ -DSB) Anot (kütlece:%60 Ag+%40 δ -DSB +0.3 aktif karbon) yakıt hücresi.	108
Şekil 3.35.	%14 δ -DSB katı elektrolit tabanlı yakıt hücrelerinin ölçülen güç yoğunlukları: Katot (LNF) Katot aktif (%14 δ -DSB+LNF) Katı elektrolit (%14 mol δ -DSB) Anot (kütlece:%60 Ag_2O +%40 δ -DSB +0.3 g aktif karbon) yakıt hücresi,	109
Şekil 3.36.	%14 δ -DSB katı elektrolit tabanlı yakıt hücrelerinin ölçülen güç yoğunlukları: Katot (LNF) Katot Aktif (%14 δ -DSB+LNF) Katı Elektrolit (%14 mol δ DSB) Anot (Kütlece: %60 Ag_2O +%40 δ -DSB +0.3 g Aktif Karbon) yakıt hücresi.	110
Şekil 3.37.	%14 δ -DSB katı elektrolit tabanlı yakıt hücrelerinin ölçülen performansları: a.Katot (LNF) Katot Aktif (%14 δ -DSB+LNF) Katı Elektrolit (%14 mol δ DSB) Anot (Kütlece:%60 Ag+%40 δ -DSB +0.3 g Aktif Karbon) yakıt hücresi, b.Katot (LNF) Katot Aktif (%14 δ -DSB+LNF) Katı Elektrolit (%14 mol δ -DSB) Anot (Kütlece:%60 Ag_2O +%40 δ -DSB +0.3 g Aktif Karbon) yakıt hücresi.	111

Şekil 3.38. %14 δ -DSB katı elektrolit tabanlı yakıt hücrelerinin ölçülen performansları:

Katot (LNF) | Katot Aktif (%14 δ -DSB+LNF) | Katı Elektrolit (%14 mol δ DSB) | Anot (Kütlece: %60 Ag+ %40 δ -DSB +0.3 g Aktif Karbon) yakıt hücresi.

TABLÖLER LİSTESİ

Tablo 1.1.	Yakıt pili türleri ve karşılaştırmalı özellikleri.	10
Tablo 1.2.	Katı oksit yakıt hücresi yapımında katot elektrotu olarak kullanılan bazı perovskit tipi malzemeler.	20
Tablo 2.1.	Spin Coater sisteminde optimize edilen parametreler ve değerleri.	50
Tablo 2.2.	LNF tabakalarının üretimi için belirlenen kaplama karışımı hazırlama oranları.	56
Tablo 2.3.	Katot tabakası üretimi için spin coater sisteminde optimize edilen parametreler ve değerleri.	56
Tablo 2.4.	Katot aktif ince tabaka üretimi için belirlenen kaplama karışım oranları.	59
Tablo 2.5.	Katot aktif tabakası üretimi için spin coater sisteminde optimize edilen parametreler ve değerleri.	59
Tablo 2.6.	Anot ince tabaka üretimi için belirlenen en uygun stokiometrik oranlar.	61
Tablo 2.7.	Anot aktif tabaka için spin coater sisteminde optimize edilerek belirlenen kaplama parametreleri.	61
Tablo 3.1.	$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_x$ sisteminde gözlenen tekli ve çoklu fazlar (x 'in değeri; $0.10 \leq x \leq 0.15$).	70
Tablo 3.2.	Katı elektrolit tabakası kaplama karışım hazırlama oranları	74
Tablo 3.3.	δ -DSB ince film katı elektrolit sisteminde SEM kesit ölçümleri	77
Tablo 3.4.	Spin Coating sisteminde katı elektrolit malzemelerinin kaplama parametreleri.	102
Tablo 3.5.	Anot elektrotu için kaplama karışım hazırlama oranları.	104
Tablo 3.6.	Spin Coating sisteminde anot kompozitlerinin kaplama parametreleri.	104

GİRİŞ

Enerji, insana yönelik tüm faaliyetlerin ve üretim basamaklarının gerçekleşmesi için gerekli temel kaynaktır. Sürdürülebilir kalkınmanın ekonomik, sosyal ve çevresel boyutlarının tartışılmasında önemli bir faktördür. İnsanlığın gelişimi ile birlikte enerji ihtiyacı da sürekli olarak artmaktadır. Günümüzde gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerin en önemli gereksinimi enerjidir. Her ne kadar tam bir ölçüt olmasa da ülkelerin gelişmişlik düzeyleri, üretip tükettikleri enerji ile ölçülür. Endüstrileşme ile baş gösteren buhar gücü gereksinimi ile kömür kullanımı büyük bir hızla artmıştır. Daha sonraları elektrik enerjisinin kullanılmaya başlanması ve içten yanmalı motorların kullanım alanının genişlemesi, elektrik üretiminde kömür ve petrol kullanımını büyük bir hızla artırmıştır. Sonunda endüstri ve yaşam için en önemli ham madde, fosil yakıtlar olmuştur.

Bu yakıtların tükenmesi ve fiyatlarının devamlı artması, enerji üretimi fosil yakıtla bağlı olan bir ülke için çok büyük bir problemdir. Fosil yakıtta dışa bağımlılık, fosil yakıt ile üretilen enerjide dışa bağımlılık demektir ve bu da enerjide dışa bağımlılık anlamına gelir. Kullanılan enerjide dışa bağımlılık ülke ekonomisine çok büyük zararlar verir. Bu durumda, fosil yakıtlara alternatif olabilecek, yeni, yenilenebilir enerji kaynaklarına ihtiyaç önem arz eder. Alternatif enerji kaynakları arasında en çok dikkati çeken hidrojen enerjisinin yakıt olarak kullanıldığı yakıt pilleridir.

Yakıt pilleri hidrojen ekonomisi için önemli bir teknoloji olup petrol ve diğer fosil yakıtlara göre daha temiz ve daha yüksek verimlilikte alternatifler sunarak dünyadaki enerji üretim tekniklerini büyük ölçüde değiştirme potansiyeline sahiptir. Yakıt pili sisteme dışarıdan sağlanan yakıt ve elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleşmesini sağlayacak olan oksitleyicinin kimyasal enerjisini doğrudan elektrik ve ısı formunda kullanılabilir enerjiye çevirebilen güç aletidir. Bir yakıt pilinde yakıt (örneğin H_2) anot

yüzeyine uygulanır ve burada yükseltgenerek dış devreye hareket eden elektronlar açığa çıkar. Yükseltgeyici (O_2) katoda uygulanır ve burada dış devreden gelen elektronlarla indirgenir. Bu şekilde elektronların dış devre kanalıyla anottan katoda akışı sonucu doğru-akım elektriği üretilir. İki elektrot arasına iyonların (örneğin O^{2-}) iletimini sağlayan bir elektrolit yerleştirilir. Yakıt kullanımındaki yüksek verim nedeniyle, bu elektrokimyasal reaksiyondan çıkan yan ürün sadece su ve ısıdır. Bu sistemi pilden ayıran en büyük özellik, güç üretimi için şarja gereksinim olmaması ve yakıt sağlandığı sürece güç üretiminin devamlı olacak olmasıdır. Yakıt pilleri oldukça yüksek pazar potansiyeline sahiptir. Gelecek on yıl içerisinde özellikle Elektrik Güç Jeneratörleri ve Taşınabilir Güç Araçları için ana güç kaynağı olarak yakıt pillerinin kullanılması beklenmektedir. Dünyanın gelişmiş ülkeleri ve önde gelen otomotiv şirketleri yakıt pillerinin araştırılması ve geliştirilmesi için çok yüksek miktarlarda para ve zaman harcamaktadırlar.

Yakıt pilleri yakıt ve oksitleyicinin bileşimine, yakıtın doğrudan veya dolaylı beslenmesine, kullanılan elektrot ve elektrolit cinsine ve operasyon sıcaklığına bağlı olarak farklı kombinasyonlarda bulunabilir. Katı Oksit Yakıt Pili (Solid Oxide Fuel Cells, SOFC), hidrokarbon yakıtlardan elektrik üretiminde en çok kullanılan yakıt pili çeşididir. Bunun en önemli nedeni yüksek operasyon sıcaklığına bağlı olarak yüksek verim sağlamasıdır. Ayrıca yapısının diğer yakıt pil çeşitlerine göre daha basit oluşu, safsızlıklara karşı daha tolere olabilmesi, dışarıdan bir yakıt reform ünitesine ihtiyacı olmaması ve modüler oluşu gibi özellikleri de üstünlükleri arasında sıralanabilir. SOFC'in kullanımında en temel sorun yüksek operasyon sıcaklığı ile alakalı olarak materyal seçiminin sınırlı olmasıdır. Bu nedenle uygun materyallerin geliştirilmesi ve seramik yapıların fabrikasyonu SOFC'in ticari olarak daha yaygın hale gelebilmesi için gerçekleştirilmesi gereken en önemli basamaklardır.

Katı Oksit Yakıt Pillerinin üretimini hızlandırabilmek için öncelikle maliyetin düşürülmesi gerekmektedir. Bunun en etkili yöntemi ise yakıt pilinin çalışma sıcaklığının düşürülmesidir. Mevcut katı oksit yakıt pilleri $1000^{\circ}C$ civarında bir çalışma sıcaklığına sahiptir ve bu sıcaklık hem pil materyalleri arasında istenmeyen tepkimelere neden olur hem de maliyeti arttırır. Bu nedenle son yıllardaki çalışmalar katı oksit yakıt pilinin sıcaklığını $800^{\circ}C$ 'nin altına çekmeye yöneliktir. Orta sıcaklık katı oksit yakıt

pilllerinin geliştirilmesinde önem arz eden başlıca husus istenilen çalışma sıcaklık aralığında istenilen özelliklere sahip malzemenin üretilmesidir. Bu bağlamda gerek katı elektrolit, gerek elektrot olarak kullanılabilecek malzemelerin üzerine yapılan çalışmalar her geçen gün hızla artmaktadır.

Katı elektrolit, katı oksit yakıt hücrelerinin en önemli bileşenlerinden birisidir. Yakıt hücresinin üretiminde, katkılanmış ZrO_2 , CeO_2 ve Bi_2O_3 tabanlı malzemelerin katı elektrolit bileşenleri olarak kullanıldıkları bilinmektedir. Özellikle δ - Bi_2O_3 tipi katı elektrolit sistemlerinin düşük termal kararlılığa sahip olmalarına karşın, düşük sıcaklıklarda yüksek derecede O^{2-} iyonik elektriksel iletkenlik özelliği gösterdikleri anlaşılmaktadır.

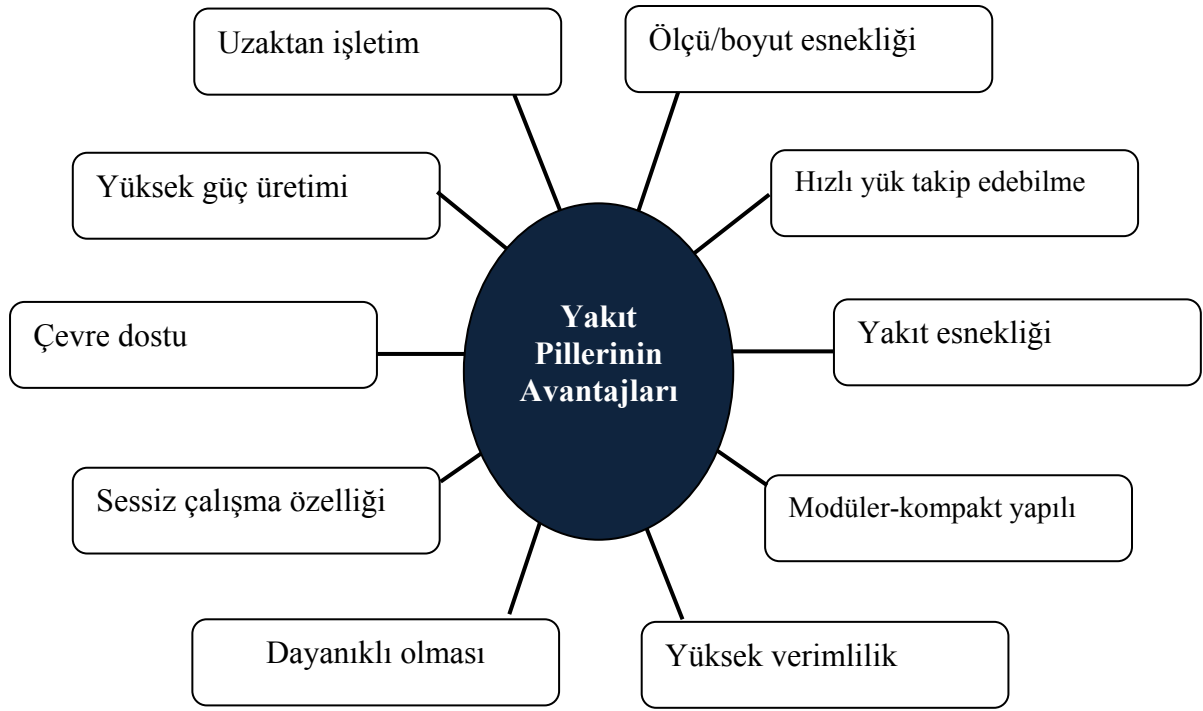
Bu tez çalışmasında, Dy_2O_3 katkılanmış Bi_2O_3 tabanlı olarak sentezlenen katı elektrolitlerin ince filmleri üretilerek karakterize edilmiştir. Karakterizasyonlar sonucunda SOFC uygulamaları için en uygun olan katı elektrolit tipleri belirlenmiş ve sentezlenen katı elektrolitlere uygun anot/katod elektrotları ile birleştirme denemeleri yapılarak, bütün halinde katı oksit yakıt hücrelerinin üretimleri gerçekleştirilmeye çalışılmıştır. Bu amaç doğrultusunda, 108T377 nolu TÜBİTAK projesi kapsamında daha önceden ön çalışmaları sonrasında toz olarak sentezlenen, Dy_2O_3 katkılanmış δ - Bi_2O_3 tipi katı elektrolitlerin ince tabakaları döner kaplama (spin coating) yöntemi ile üretilerek, ilgili karakterizasyonları yapılmıştır. Toz ve ince tabaka örneklerin kristallografik özellikleri x-ışınları toz difraksiyon (XRD), termal özellikleri diferansiyel termal analiz/termal gravimetri (DTA/TG), yüzey morfolojileri ve tanecik boyutları taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve elektriksel iletkenlik özellikleri dört nokta d.c. elektriksel iletkenlik ölçüm metotları ile araştırılmıştır. Karakterizasyon sonuçlarına göre; SOFC sisteminde kullanılabilecek en uygun katı elektrolitler tipleri belirlenmiştir. Belirlenen uygun katı elektrolitler için uygun katot/anot elektrotlarının toz ve ince filmlerinin üretilerek, karakterizasyonları katı elektrolitlere benzer şekilde yapılmıştır. Katot, katot aktif, katı elektrolit ve anot (anot aktif) tabakalarının birleştirme (kontak, temas) çalışmaları yapılarak, bütün bileşenleri içeren katot destekli yakıt hücrelerinin üretimleri gerçekleştirilmiş ve karakterize edilmiştir. Birleştirilen tek hücrelerin performans ölçümleri gerçekleştirilerek SOFC üretimi için uygun olup/olmadıkları bulgulanmıştır.

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

1.1 Yakıt Pilleri

Yakıt pili, yakıtın kimyasal enerjisini doğrudan kullanılabilir elektrik ve ısı enerjisine dönüştüren elektrokimyasal bir cihazdır. Dışarıdan sağlanan yakıt (anot tarafı) ve oksitleyici (katot tarafı) ile elektrik enerjisi üretilir. Bunlar bir elektrolit/elektrot ünitesinde reaksiyona girerler. Genellikle, reaksiyona girecek olanlar hücreye giriş yapırlarken, reaksiyon ürünleri hücreyi terk eder. Yakıt hücreleri, gerekli yakıt ve oksitleyici akışı sağlandığı sürece çok uzun süreli olarak çalışabilirler. Bir yakıt pili, tipik bir pildekine benzer bileşenlere ve karakteristiğe sahip olduğu halde, birçok bakımdan ayrı özellikleri bulunmaktadır. Bilinen piller, enerji depolama özelliğine sahip olup, verebilecekleri maksimum enerji ise pilin içine depolanmış kimyasal maddelerin miktarı ile belirlenmektedir. Pilin içindeki kimyasal maddelerin dönüşümü (reaksiyonu) bittiğinde pilin ömrü bitmekte, yani atılmaktadır. İkincil piller de ise kimyasallar tekrar yükleme yapılmak suretiyle dejenere edilmektedir (reaksiyon geri çevrilmektedir) ki bu da pilin içine dış bir kaynaktan enerji yüklemek anlamına gelmektedir. Öte yandan, yakıt pili teorik olarak elektrotlara yakıt ve oksitleyici beslendiği sürece elektrik üretme kapasitesine sahip enerji dönüşüm sistemleridir. Gerçekte, performansta zamanla azalma, korozyon, bileşenlerin ömrü gibi nedenlerle yakıt pillerinin de işletim ömürleri sınırlı olsa da uzundur. Dışarıdan sürekli yakıt verildiğinde elektrik üretimini devam ettiren böyle bir sistem konvansiyonel güç üretim sistemi olarak bilinmektedir. Bu da onun çevre dostu yani yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak kullanılmasına imkân vermektedir. Yakıt hücreleri diğer güç üretim sistemlerine göre aşağıdaki üstünlüklere sahiptir[1,2].

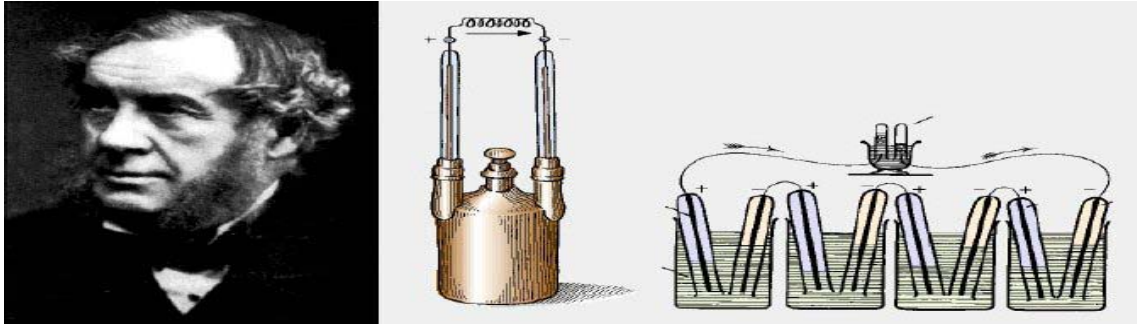


Şekil 1.1. Yakıt pillerinin genel avantajları[3-5].

1.2.Yakıt Pillerinin Tarihçesi

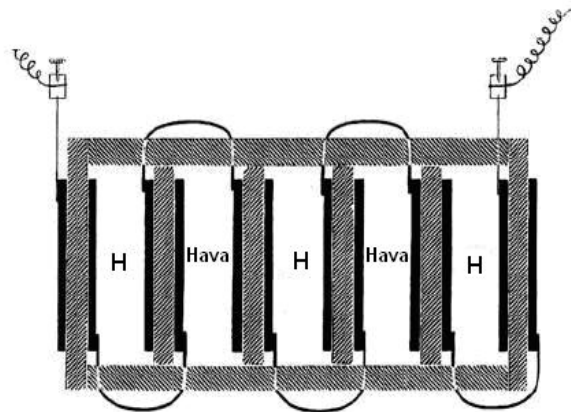
Yakıt pilleri ilk defa 19. yüzyılın sonunda geliştirilmiştir. İlk pratik yakıt pili Apollo uzay programı için 1960’larda yapılmıştır. Günümüzde de hala uzay projelerinde yakıt pillerinin kullanımı devam etmektedir.1838 yılında William Robert Groove (yakıt hücrelerinin babası olarak bilinir) yakıt hücrelerinin temel çalışma prensibi olan su elektrolizinin tersine çevrilmesiyle hidrojen ve oksijenden elektrik enerjisi üretmeyi başarmıştır. Groove hücresi olarak adlandırılan hücre, çinko sülfat içerisinde çinko elektrot ve nitrik asit içerisinde platin elektrot daldırılarak oluşturulmuş ve yaklaşık 1.8 volt civarında gerilim ve 12 amperlik akım üretilmiştir. Groove, elektrotlardan biri sülfürik asit kabına diğeri oksijen ve hidrojen kabına daldırılan iki platin elektrotu düzenleyerek, elektrotlar arasında sabit bir akım akacağını keşfetmiştir. Sızdırmazlığı sağlanan kaplar hem suyu hem de gazları tutmuşlardır. Groove, akım aktığı sürece, su seviyesinin her iki tüpte de arttığını belirlemiştir. 1800’de, İngiliz bilim adamları Willam Nicolas ve Anthoney Carlisle, elektrik yardımıyla suyun hidrojen ve oksijene ayrılabilceğini ispatlamışlardır. Fakat iki gazın birleştirip su ve elektrik enerjisi

üretilebileceğini çözememişlerdir. Grove, birkaç elektrotu seri devreyle bağlayarak bileşimini ayarlamak suretiyle suyun ayrıştırılmasını etkileyebileceğini keşfetmiştir. Bunu gaz bataryası adını verdiği ve ilk yakıt pili olarak tanımlayabileceğimiz Şekil 1.2. de gösterilen aygıtla başarmıştır[3,4].



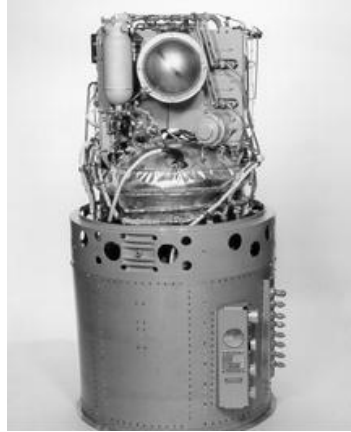
Şekil 1.2. William Robert Grove tarafından geliştirilen yakıt hücresi[5].

Grove'den sonra birçok bilim adamı yakıt pili gelişimi için çaba harcamıştır. 1882 yılında Lord Rayleigh tarafından platin elektrotların verimini arttırmak için çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bunun için katı elektrot, gaz ve sıvı arasındaki işlem yüzeyini arttırmış hidrojenin yanı sıra kömür gazı da kullanmıştır. 1889'da kimyager Ludwing Mond ve Carl Langer tarafından Grove'un çalışmaları tekrarlanarak; oksijen kaynağı olarak havayı, hidrojen kaynağı olarak da endüstriyel kömür gazını kullanarak 1.5 watt güç üreten ve %50 verimle çalışan bir yakıt pili geliştirilmiştir. Yakıt pilinden 1.47 volt gerilim elde edilmesi beklenmiş ancak bu değer 0.97 volt olarak ölçülmüştür. Şekil 1.3.'de Mond ve Langer'in tasarladığı yakıt pili görülmektedir.



Şekil 1.3. Mond ve Langer'in tasarladığı yakıt pili.

1894’de Wilhwm Oswalt kömür türevli yakıtlar ile çalışan bir elektrokimyasal pil yapmıştır. 1932’de Francis T. Bacon ilk başarılı yakıt pilini geliştirmiştir. Bu yakıt pilinde hidrojen-oksijen hücre ve alkalın elektrolit kullanılmıştır. Bu projenin önemini kavrayan Partt&Whitney şirketi bu projeye lisans vererek NASA programlarında kullanılmasını sağlamıştır. 1959’da Bacon ve arkadaşları 5 kW’lık güç üreten bir yakıt pili yapmışlardır. Aynı yılın sonunda Harry Karl Ihring 20 beygir (yaklaşık 15 kW) gücünde yakıt piliyle çalışan traktör tasarlamıştır. Bu buluş günümüzdeki modern yakıt piliyle çalışan makinelerin başlangıcı olmuştur. 1950 yılı sonları ve 1960’lı yıllarda NASA yakıt hücresi teknolojisine oldukça ciddi yatırımlar yapmıştır. Yakıt hücreleri hafif olmaları ve yan ürün olarak su üretmelerinden dolayı uzay uygulamaları için düşünülmeye başlanmıştır. Uzay çalışmalarında yakıt hücrelerinin kullanılması; yüksek verim, düşük gürültü ve titreme, yüksek enerji yoğunluğu gibi avantajlar sağlamaktadır. İlk olarak Gemini uzay aracında General Elektrik tarafından üretilen proton değişim zarlı yakıt hücresi kullanılmıştır. Şekil 1.4. de NASA çalışmalarında kullanılan Gemini uzay aracında kullanılan proton değişim membranlı yakıt hücresi görülmektedir[6,7].



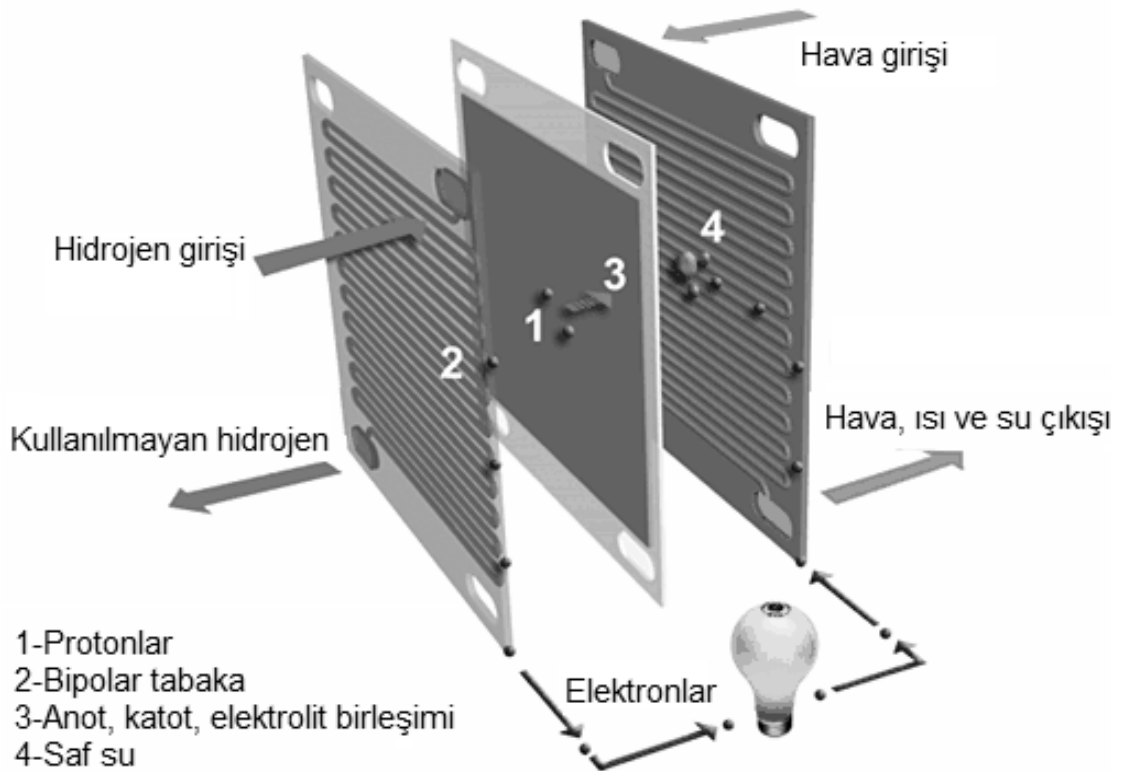
Şekil 1.4. Gemini uzay aracında kullanılan proton değişim zarlı yakıt pili.

1970’li yıllarda General Motor “Elektrovan” adlı yakıt hücresiyle çalışan bir araç geliştirmiştir. 1970’li yıllarda devlet destekli yakıt hücresi araştırmaları başlamış ve bu amaçla Los Alamos Ulusal Laboratuvarı ve Brookhaven Ulusal Laboratuvarları kurulmuştur. Son birkaç on yılda, büyük otomobil üreticileri ve federal ajanslar yakıt

hücreli otomobiller ve diğer uygulamalarda kullanılmak üzere yakıt hücresi teknolojilerinde gelişmeye destekleri devam etmiştir. Şimdilerde ise gelecek için yakıt hücrelerinin geleneksel güç kaynaklarının yerinin alması beklenmektedir. Cep telefonlarında kullanılabilecek mikro yakıt hücrelerinden motor sporlarında kullanılabilecek büyük güçlü yığın yakıt hücrelerine kadar geniş çaplı çalışmalar sürmektedir [8-10].

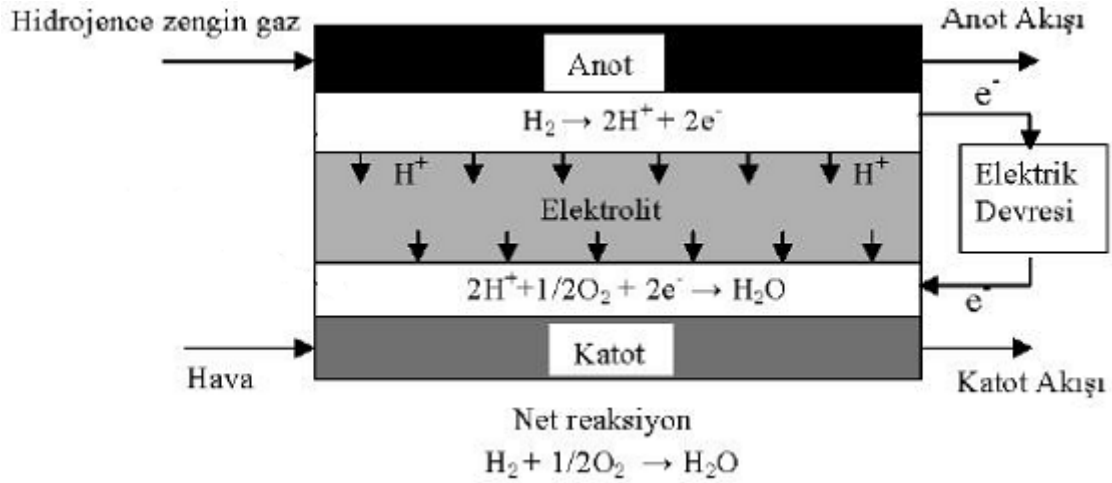
1.3. Yakıt Pili Yapısı ve Çalışma Prensibi

Tipik bir yakıt pili, basitçe anot ve katot olarak adlandırılan iki elektrot ve bunların arasına sıkıştırılmış elektrolitten oluşur. Bu iki uç elektrot tabaka içerisinde oksijen ve hidrojeni dağıtmak için kanallara sahiptirler. Kullanılacak yakıt, pilin anoduna beslenir. Oksijen (ya da hava) yakıt pilinin katoduna verilir. Bir katalizörün işlemi kuvvetlendirmesiyle yakıt, proton ve elektrona ayrıştırılır. Bu iki parça yakıt pilinin içinde katoda doğru ayrı rotalardan gider. Proton elektrolitin içinden geçer. Yakıt pilinin genel bir şeması Şekil 1.5.'de verilmiştir[11-13].



Şekil 1.5. Yakıt pili[14].

Elektronlar dış devrede farklı bir yol izleyerek katoda dönüp oksijen ile birleşip su molekülüne dönüşmeden önce faydalanılabilir bir elektrik enerjisi üretirler (Şekil 1.6.). Tamamen kimyasal bu süreç sonucunda yakıt pili neredeyse hiç kirletici açığa çıkarmamaktadır. Bu nedenle yakıt pilleri sıfır emisyonlu motorlar olarak da adlandırılırlar. Yakıt pili sistemi bir yanma reaksiyonu vermediği için çok daha fazla elektrik üretmektedir. Bu sistemi, pilden ayıran en büyük özellik, güç üretimi için şarja gereksinim olmaması ve yakıt sağlandıkça güç üretiminin devam edecek olmasıdır. Tüm yakıt pillerinde su, pil çalışma sıcaklığına göre sıvı veya buhar şeklinde ürün olarak açığa çıkar. Oksitleyici olarak oksijen kullanılıyorsa su, hava kullanılıyorsa azot ve su, bileşimde karbon bulunan yakıt kullanılması durumunda ise karbon dioksit oluşur. Su pili terk eder ve böylece pil kendini soğutmuş olur. Ancak çok yüksek sıcaklıkta çalışan pillerde soğutma ekipmanı kullanılması gerekir[15].



Şekil 1.6. Yakıt pili hücresi ve temel bileşenleri [16-19].

1.4. Yakıt Pili Çeşitleri

Geliştirilmekte olan birçok yakıt pili türü vardır. Bunlar elektrolit tipi, işletim sıcaklığı, yakıtın besleme biçimi vb. gibi çok değişik şekillerde sınıflandırılabilir. Yakıt pilinin çalışma sıcaklığı 150 °C 'den düşükse, “düşük sıcaklık yakıt pili”, 500-1000 °C arasında ise “yüksek sıcaklık yakıt pili” olarak adlandırılmaktadır. Yüksek sıcaklık yakıt pillerinde hidrokarbon yakıt ve daha ucuz katalizör kullanılabılırken, düşük sıcaklık

yakıt pillerinde hidrojen gibi basit yakıt ve platin gibi iyi ve pahalı katalizör kullanılmaktadır. Yakıt pilinin en yaygın sınıflandırılması hücrenin içinde kullanılan elektrolitin tipine göre yapılan sınıflandırmadır[4].

Buna göre beş farklı yakıt pilleri vardır:

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

Tablo 1.1.'de yaygın olarak bilinen yakıt pili türlerinde kullanılan elektrolitler ve çalışma sıcaklıkları topluca verilmiştir.

Tablo 1.1. Yakıt pili türleri ve karşılaştırmalı özellikleri[6].

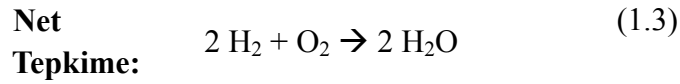
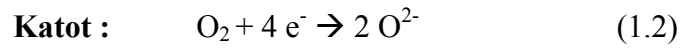
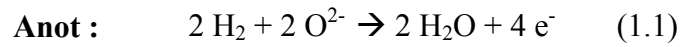
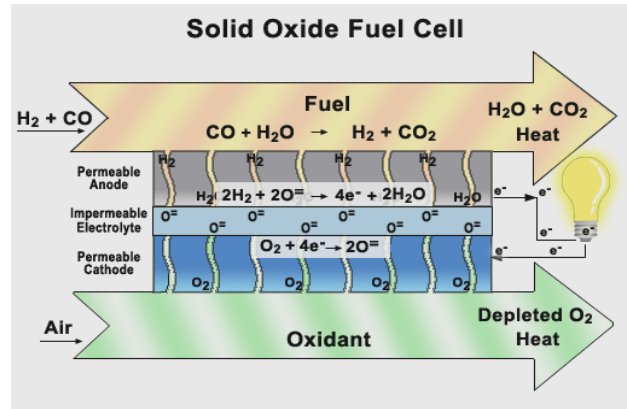
	Elektrolit	Taşınan Yük	Çalışma Sıcaklığı (°C)	Katalizör	Verim (%)	Pil Bileşenleri	Yakıt Çeşitleri	Uygulamalar
Fosforik Asit Yakıt Pili (FAYP)	Fosforik Asit (H ₃ PO ₄)	H ⁺	150 220	Platin	37-42	Karbon Yapılı	H ₂ , Metanol	Kojenerasyon Sabit Güç, Taşıma
Erimiş Karbonat Yakıt Pili (EKYP)	Eriyik Karbonat	CO ₃ ²⁻	600 700	Nikel	55-65	Paslanmaz Çelik Yapılı	H ₂ , Doğalgaz	Kojenerasyon Sabit Güç
Alkali Yakıt Pili (AYP)	Potasyum Hidroksit (Sıvı KOH)	OH ⁻	120 250	Platin v.b.	45-60	Karbon Yapılı	H ₂	Uzay, Sabit Güç
Polimer Elektrolit Yakıt Pili (PEMYP)	Polimer Membran	H ⁺	50 100	Platin	40-55	Karbon Yapılı	H ₂ , Metanol	Uzay, Taşıma
Katı Oksit Yakıt Pili (KOYP)	Seramik (ZrO ₂ , CeO ₂ , Bi ₂ O ₃ v.b.)	O ²⁻	650 1000	Katalizör Kullanılmaz	55-70	Seramik Yapılı	H ₂ , CH ₄ , Doğalgaz	Sabit Güç, Kojenerasyon Ticari ve Sanayi Uygulama

1.5. Katı Oksit Yakıt Pili (SOFC)

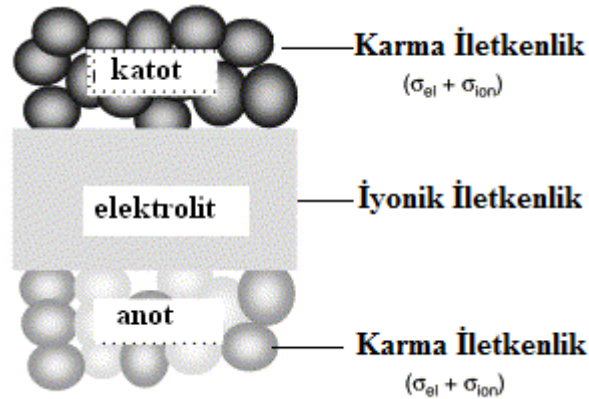
Katı Oksit Yakıt Pili (Solid Oxide Fuel Cells, SOFC), hidrokarbon yakıtlardan elektrik üretiminde en çok kullanılan yakıt pili çeşididir. Bunun en önemli nedeni yüksek operasyon sıcaklığına bağlı olarak yüksek verim sağlanmasıdır. Yüksek çalışma sıcaklığı nedeniyle değerli metal katalizörlere ihtiyaç yoktur. Ayrıca yapısının diğer yakıt pili çeşitlerine göre daha basit oluşu, safsızlıklara karşı daha tolere olabilmesi, dışarıdan bir yakıt reform ünitesine ihtiyacı olmaması ve modüler oluşu gibi özellikleri de üstünlükleri arasında sıralanabilir[20].

Katı oksit yakıt pilinde çalışma sıcaklığının çok yüksek olması nedeniyle malzeme seçimi önemlidir. İyi bir iyon, elektron iletkeni olmasının yanında başka özellikler de vardır. Bunlar malzemelerin, hücrenin kararlılığı ve birlikte uzun süreli çalışmanın sağlanabilmesidir. Malzemelerin dayanıklılığı haricinde elektrot, elektrolit ve ara bağlantıların termal genleşmeleri benzer olmalıdır. Elektrolit ve ara bağlantılar, gaz karışımını önleyecek kadar yoğun ve elektrotlar gaz taşınmasını sağlayacak kadar gözenekli olmalıdır. Diğer önemli özellikler, üretim kolaylığı ve düşük maliyettir.

Katı oksit yakıt hücrelerinin yapımında kullanılan temel bileşenler üç sınıfta toplanabilir. Bunlar; katı elektrolit, anot ve katot elektrotlarıdır (Şekil 1.7.). Temel olarak bir yakıt hücresinde, gaz fazındaki yakıtların anottan devamlı olarak beslenmesi esnasında, oksitleyici gazlar da katottan sürekli olarak gönderilir. Katot elektrotu, katı oksit yakıt hücrelerinde (SOFC) moleküler oksijen indirgendiği elektrot olup, oksijenin indirgenmesi ile oluşan O^{2-} iyonları katı elektrolit tabakasına doğru hareket ederler. Katot elektrotunda indirgenmeyle oluşan O^{2-} anyonlarının anot elektrotuna doğru transferleri ise katı elektrolit sayesinde sağlanmış olur. Anot elektrotunda ise moleküler hidrojenin (veya diğer yakıt gazlarının) yükseltgenmesi ve katı elektrolit tarafından iletilen O^{2-} iyonları birleşme sonrasında suyun oluşumu gerçekleşir [21-24]. Bahsedilen indirgenme-yükseltgenme reaksiyonları SOFC tabakaları boyunca (içerisinde) gerçekleşmeyip, tabakaların temas (kontak) yüzeyleri boyunca gerçekleşen reaksiyonlardır. Bu yüzden, katı elektrolit tabakasının baskın olarak O^{2-} iyonik iletkenliğine sahip olması gerekirken, anot/katot elektrotlarının aynı anda hem oksijen iyonik hem de elektronik iletkenlik (karma iletkenlik) özellikleri/davranışları göstermeleri gerekmektedir (Şekil 1.8).



Şekil 1.7. Katı oksit yakıt hücresi (SOFC) çalışma mekanizması.

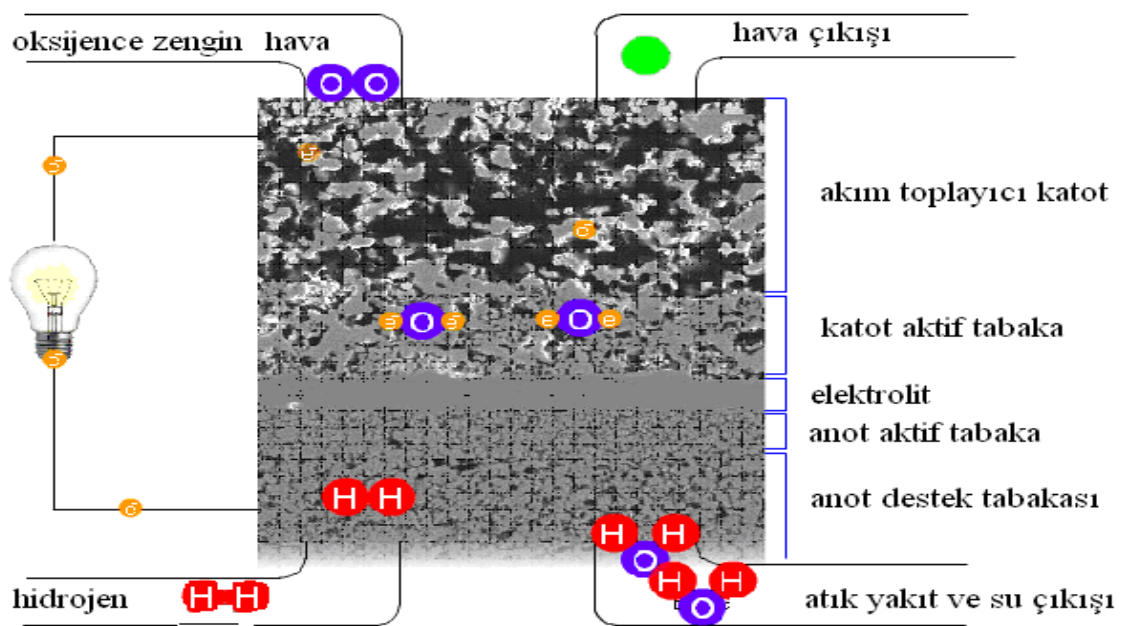


Şekil 1.8. SOFC hücresine ait bileşenlerin elektriksel iletkenlik özellikleri.

SOFC'nin performansını birçok parametre etkilemektedir. Bunlardan bazıları düşük sıcaklıkta yüksek iletkenlik özelliği gösterebilen katı elektrolit malzemesinin seçimi, performansı artırıcı yönde etki yapan katot ve anot elektrotların kullanılması, katı elektrolit ve elektrotların tabaka kalınlıkları, hücreler arası iç bağlantılar (akım toplayıcılar ve interconnection), tabaka boyutları, anot ve katot elektrotunun aktif yüzey alanı gibi faktörlerdir. Katı oksit hücresi bileşenlerinin (katot, katı elektrolit, anot)

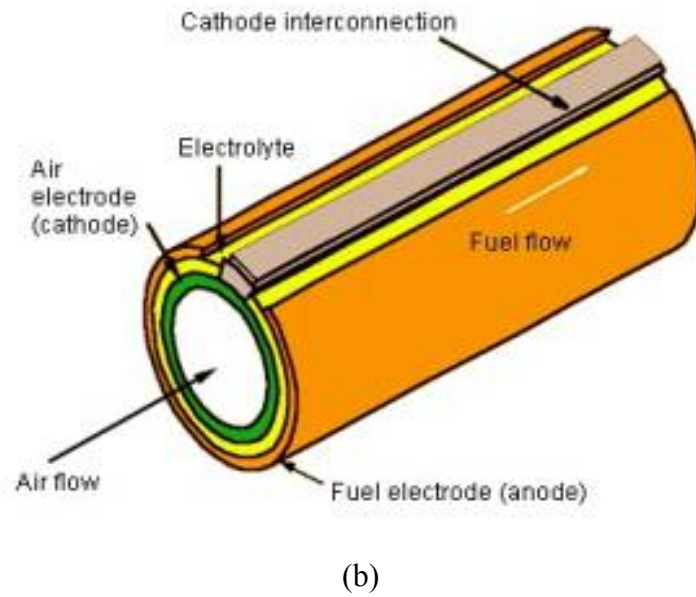
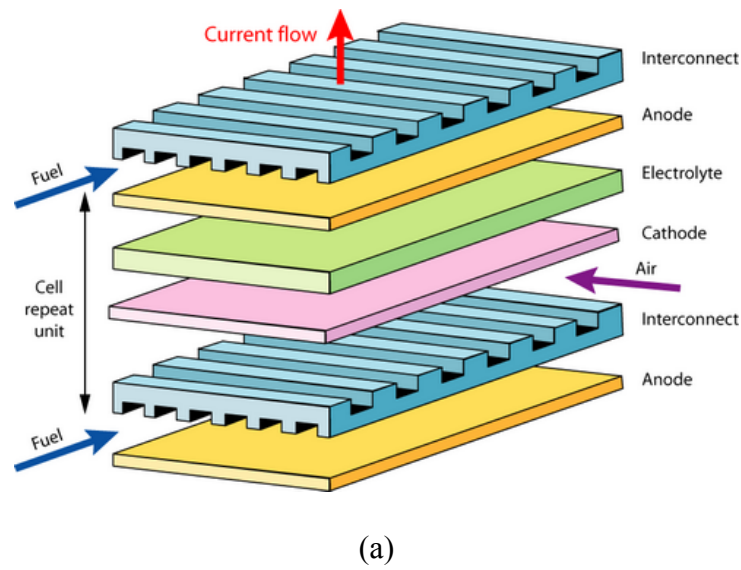
özellikleri üzerinde ise kullanılan malzeme/maddelerin türü, bileşenlerin üretiminde uygulanan deneysel işlem yöntemleri, tanecik boyutları, ısıtma işlem sıcaklıkları, süreleri, katkı maddelerinin cinsi ve miktarları gibi çok sayıda parametre belirleyici olmaktadır. Ayrıca iyi bir SOFC performansı açısından, tabakaların birbiriyle uyumlu olması ve aralarında yüksek derecede bağlanmalarının (grain bağlanmalarının) oluşumu da önemli oranda etkili olmaktadır [25-28].

Katı elektrolitin oksijen iyonik elektriksel iletkenlik derecesi, SOFC performansı açısından en etkin faktörlerden birisidir. Oksijen iyonlarının katı elektrolit içerisinde hareketi (mobil) esnasında elektrolitin bir kutbu ile diğer kutbu (katot ile anot elektrotları arasında) arasında elektriksel potansiyel fark oluşmaktadır. SOFC’de üretilen elektriksel akım tepkimeye giren reaktiflerin elektrot ve elektrolitin birleştiği yüzey alanıyla (reaksiyon alanı) orantılıdır. Yakıt pilinin aktif yüzey alanı iki katına çıkarıldığında, üretilen akım da yaklaşık olarak iki kat artış gösterebilmektedir. Bu dönüşüm sürecinde sürekli olarak dış devre üzerinden enerji aktarımı gerçekleşmektedir. Bu transfer ise hücrede kullanılan yakıtın O^{2-} iyonları ile elektrokimyasal tepkimesi sonucu oluşan elektronların anot ve katot elektrotları arasındaki akışıyla sağlanmaktadır (şekil 1.9.) [29-34].



Şekil 1.9. Katı oksit yakıt hücresi bileşenlerinin porözlük özellikleri.

Şekil 1.10’da görüldüğü gibi katı oksit yakıt pili uygulamalarında en çok kullanılan iki tip yakıt pili modülü vardır. Bunlar, düzlemsel (plaka) veya tüp (çubuk) şekilli olarak tasarlanarak, üretilmekte ve kullanılmaktadırlar. Bunlardan düzlemsel şekilli yakıt hücrelerinin taşınabilir uygulamalarda kullanımları daha çok tercih edilmektedir. Tüp şekilli SOFC sistemlerinin üretimlerinin diğerine göre biraz daha zor ve maliyetli olmasına karşın, yüksek güçte elektrik enerjisi üreten santrallerde kullanımlarının daha çok tercih edildiği bilinmektedir.

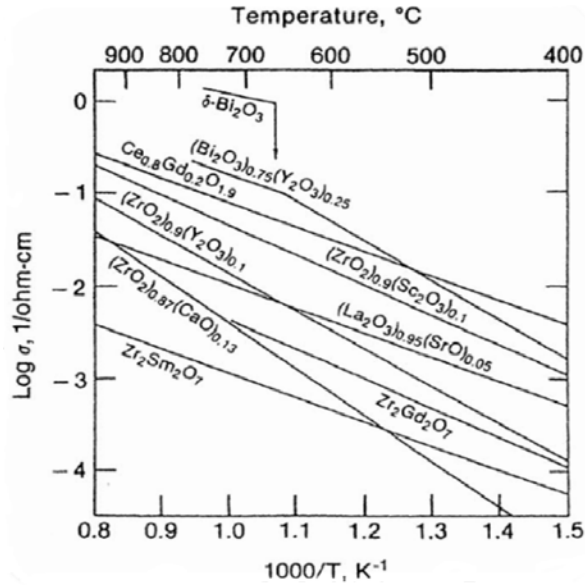


Şekil 1.10. SOFC üretim tipleri:
a. Düzlemsel şekilli SOFC sistemi,
b. Tüp şekilli SOFC sistemi.

1.5.1. Katı Oksit Yakıt Hücresinde Kullanılan Katı Elektrolitler

Katı elektrolit hem çözünmüş reaksiyon gazlarını hem de iyonik yükleri elektrotlar arasında taşımaktadır. Böylece hücre elektrik devresini de tamamlamaktadır. Ayrıca, elektrolit yakıt ve oksitleyici gaz akımlarının doğrudan taşınmasını önleyecek fiziksel bir engel görevi de görmektedir. Katı elektrolitlerde oksijen iyonlarının iletimi kristal birim hücrede sıcaklığın etkisiyle oksijen iyonlarının komşu boş örgülere hareketiyle (hopping mekanizması) sağlanır. Katı elektrolitlerde baskın O^{2-} kusurları içeren kristal yapıya sahip bileşikler kullanılır. Literatürden edindiğimiz bilgilere göre; katı oksit yakıt hücrelerinde çoğunlukla safsızlık katkılanmış ZrO_2 , CeO_2 , ve Bi_2O_3 tabanlı malzemelerin katı elektrolit bileşeni olarak tercihen kullanıldıkları anlaşılmaktadır. Bahsedilen malzemelerin tercih edilmelerindeki en önemli etkenlerden birisi yüksek oksijen iyonik iletkenlik özelliği göstermeleri ve yüksek termal kararlılığı sahip olmalarıdır. Bir katı elektrolit için yüksek iletkenlik derecesine sahip olması yeterli olmayıp, ilave olarak diğer hücre bileşenleri ile kimyasal etkileşime girmemeleri ve yapısal (kristallografik) değişime uğramamaları zorunludur. Ayrıca sahip oldukları iletkenlik, termal ve kristallografik özelliklerinin uzunca bir süre kullanımlarından sonra da değişmeden kalması da önemli olmaktadır. Son zamanlarda, belirtilen özelliklerden dolayı ZrO_2 ve $\delta-Bi_2O_3$ tabanlı katı elektrolit sistemlerinin, diğerlerine göre biraz daha ön plana çıktıkları anlaşılmaktadır. Bununla birlikte, Şekil 1.11'den de görüleceği üzere, $\delta-Bi_2O_3$ -tabanlı (kübik, *fcc*) katı elektrolit sisteminin ZrO_2 -tabanlı sistemlere daha yüksek derecede elektriksel iletkenlik (baskın olarak O^{2-} iyonik iletkenliği) özelliğine sahip olduğu gözlenmektedir. Bu özellik, $\delta-Bi_2O_3$ -tabanlı katı elektrolit içeren bir SOFC sisteminin daha düşük sıcaklıklarda ($\sim 700-800$ °C) çalışmasına, enerji üretmesine ve performansın yüksek olmasına olanak sağlamaktadır. ZrO_2 veya CeO_2 -tabanlı malzemelerden oluşan sistemler için ise SOFC operasyon sıcaklığı 1000 °C ve üzeri sıcaklıklara kadar çıkabilmektedir. Bu açıdan $\delta-Bi_2O_3$ -tabanlı katı elektrolit sistemlerinin, diğerlerine göre daha avantajlı olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır. Ancak, belirtilen avantajına karşın $\delta-Bi_2O_3$ tipi katı elektrolitlerin düşük termal kararlılık göstermeleri, yüksek sıcaklıklarda (özellikle 750 °C ve üzeri sıcaklıklar) diğer hücre bileşenleri ile kimyasal olarak etkileşime girmeleri şeklinde bazı dezavantajlara sahip oldukları da bilinmektedir. Söz konusu olumsuz etken SOFC sisteminin 750 °C'nin altındaki çalıştırılmasıyla, kısmen de olsa giderilebilmektedir. Ayrıca, ilgili yapılan

araştırma çalışmalarının çoğunda Bi_2O_3 içerisine farklı tipte ve miktarlarda yabancı maddeler katkılanarak, elektrolitin özelliklerinin iyileştirilmeye çalışıldığı da bilinmektedir [30,34-38].



Şekil 1.11. SOFC sistemlerinde yaygın olarak kullanılan bazı katı elektrolit tipleri ve sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik değişimleri.

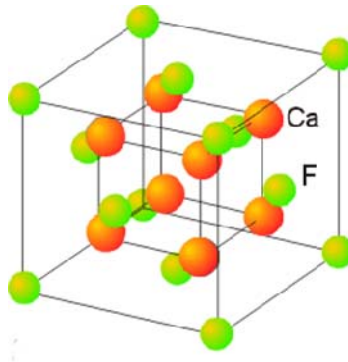
Bi_2O_3 'ün son yıllarda yapılan çalışmalar sonucu altı farklı kristallografik modifikasyonu belirlenmiştir. Bunlar; monoklinik (α - Bi_2O_3) fazı, tetragonal (β - Bi_2O_3) fazı, yüzey merkezli kübik (δ - Bi_2O_3) (*fcc*), iç merkezli kübik (γ - Bi_2O_3) (*bcc*), triklinik (ω - Bi_2O_3), ortorombik (ε - Bi_2O_3) fazlarıdır.

Bu fazlardan α -fazı oda sıcaklığı kararlı fazı iken, δ - Bi_2O_3 fazı yüksek sıcaklıkta kararlı olan fazıdır. Diğer fazlar (β ve γ) ise ara sıcaklıklarda oluşan, ancak düşük sıcaklıklarda tekrar α -fazına dönüşen kararsız (metastable) fazlardır. Şayet saf α - Bi_2O_3 730 °C'ye kadar ısıtılırsa bu sıcaklıkta bir faz dönüşümü ile α - Bi_2O_3 yüksek sıcaklık fazı olan δ - Bi_2O_3 fazına dönüşür. Oluşan bu faz fırında kendi halinde soğutulacak olursa histerisiz etkisinden dolayı tekrar kararsız olan diğer fazlara dönüşebilir.

Literatür bilgileri sonucu Bi_2O_3 polimorflarının düşük sıcaklıklarda (200-500 °C) hem elektronik hemde iyonik iletkenliğin olduğu yüksek sıcaklıklarda (500-820°C) oksijen iyonik iletkenliğin elektronik iletkenliğe göre çok büyük olması nedeniyle yüksek

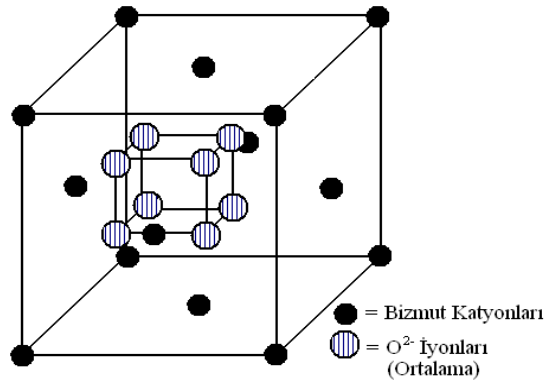
sıcaklıkta bu malzemelerde oksijen iyonik iletken malzemeler denir. Bi_2O_3 maddesinin kristal örgü de oksijen iyon boşluğu bulunması nedeniyle bu maddenin iletkenlik tipinin oksijen iyonik iletkenlik tipinde olduğundan bahsedilmektedir. Bizmut trioksit maddesinin iletkenliğini etkileyen en önemli faktörler sıcaklık ve safsızlık konsantrasyonudur. Bizmut trioksit'in yüzey merkezli kübik formu olan δ -fazı yüksek sıcaklıkta kararlı olan faz olup, $730\text{ }^\circ\text{C}$ ile $825\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında var olabilmektedir. Yüksek sıcaklık kararlı olan δ -fazı, katı hal reaksiyonları ile yüksek sıcaklıklarda katkılama (doping) yapılarak oda sıcaklığında da kararlı hale getirilebilmektedir. Yapılan çalışmalar sonucu Bi_2O_3 polimorfları arasında δ - Bi_2O_3 fazı en yüksek oksijen iyonik iletkenlik değerlerine sahip olan fazdır[38,39].

Yukarıda bahsedildiği gibi Bi_2O_3 yapısında yer alan oksijenlerin gösterdiği iyonik iletkenlikte Sillen Gattow ve Willis olmak üzere üç farklı model kabul edilmektedir. δ - Bi_2O_3 fcc ve β - Bi_2O_3 tetragonal yapıları birine benzer kristal düzenine sahip olup, örgü yapısı Florit yapının bozulmuş haliyle aynıdır. Florit yapı okside elektrolit sınıfının en fazla çalışılan sınıfıdır. Florit yapıda tüm örgü noktaları doludur ve kübiktir. Bozulmuş florit yapı ise yapının alt örgüsündeki bazı noktalar boştur ve örgüde iyon eksikliğinden ileri gelen kusur vardır. Aşağıdaki florit yapının köşelerinde ve yüzeylerinde toplam dört adet Ca^{2+} iyonu, dörtgen prizma biçimindeki altörgüde ise sekiz adet F^{1-} anyonları vardır [39]. Bi_2O_3 yapısı bozuk florit yapısıyla aynı olduğundan bahsedilmiştir ve aşağıdaki yapının köşelerinde sekiz adet Bi atomuna karşılık altı adet O atomu yerleşmiştir.



Şekil 1.12. Florit (CaF_2) kristal örgüsü.

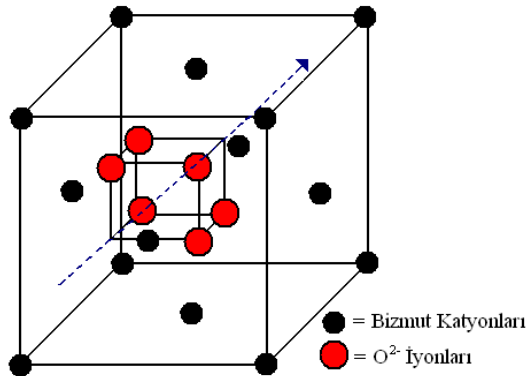
Kristaldeki tetrahedral konumlara, O^{2-} iyonları ve boşlukların yerleşimleri bakımından farklı görüşler ve modeller öne sürülmektedir. Öngörülen modellerden bazıları aşağıdaki şekillerde kısaca özetlenmiştir.



Şekil 1.13. δ -Bi₂O₃ bileşiğinin öngörülen kristal yapıları: Gattow modeli.

Gattow Modeli:

- $Fm\bar{3}m$ uzay grubu
- Bi³⁺ konumları → köşeler ve yüzey merkezleri
- 6 O²⁻ pozisyonları → 8 tane tetrahedral boşluğun 6 tane O²⁻ iyonları tarafından doldurulma olasılığı eşittir. Bu yüzden; 6 tane O²⁻ iyonu 8c tetrahedral interstitial örgü boşluklara ortalama (gelişigüzel, random) yerleşirler.
- 2 O²⁻ örgü boşluk konumları → ortalama 8c tetrahedral boşluklar, gelişigüzel yerleşim



Şekil 1.14. δ -Bi₂O₃ bileşiğinin öngörülen kristal yapıları: Sillen modeli

Sillen Modeli:

- $Pn\bar{3}m$ uzay grubu
- Bi³⁺ konumları → köşeler ve yüzey merkezleri
- 6 O²⁻ pozisyonları → 8c tetrahedral interstitial örgü boşlukları (düzenli yerleşim)
- 2 O²⁻ örgü boşluk konumları → $\langle 111 \rangle$ doğrultusu (8c oksijen iyon boşlukları ve düzenli yerleşim)

Son zamanlarda yapılan Bi_2O_3 tipi katı elektrolitler ile ilgili yapılan bilimsel araştırma çalışmalarının, daha çok katı elektrolitlerin iletkenlik özelliklerini iyileştirmeye yönelik olduğu bilinmektedir. Çalışmaların daha düşük sıcaklıklarda, daha yüksek oksijen iyonik iletkenlik özelliğine sahip yeni elektrolitlerin sentezlenmesi, karakterize edilmesi, performansı daha yüksek SOFC hücresinin üretilmesi gibi konularda yoğunlaştığı ve hala günümüzde de güncelliğini koruduğu anlaşılmaktadır [40].

1.5.2.Katı Oksit Yakıt Hücrelerinde Kullanılan Katot Elektrotu

Katı oksit yakıt hücreleri için kullanılan katot malzemeler yüksek elektriksel iletkenlik, oksijen indirgenmesi için yüksek katalitik ve diğer hücre bileşenleri ile uyumluluk gibi birçok özelliği taşımalıdır. Katı oksit yakıt hücrelerinin temel bileşenlerden biri olan katot elektrotu, moleküler oksijenin indirgendiği elektrot olup, oksijen iyonik ve elektronik iletkenliklerden oluşan, karma iletkenlik özelliğine sahiptir. Katot elektrotunun karma iletkenlik özelliğine sahip olması nedeniyle, moleküler oksijenin indirgenmesi sonrasında oluşan O^{2-} anyonlarının, elektrot içerisinden geçerek katı elektrolit tabakasına doğru transferleri sağlanabilmektedir.

Katot destekli SOFC sistemlerinde katot elektrotunun elektronik iletkenlik özellikleri ve derecesi hücre performansı bakımından önemlidir. Ayrıca SOFC enerji üretim performansını katot elektrotu ile ilgili diğer kristallografik ve mikro yapısal özellikler de etkilemektedir. Aşağıda iyi bir hücre performansı için katot elektrotunda bulunması gereken genel özellikler sıralanmıştır:

- ◆ Yüksek elektronik ve iyonik iletkenlik derecesine sahip olmalı,
- ◆ Kimyasal olarak elektrolit ile uyumlu olmalı,
- ◆ İnce (kalınlık) ve gözenekli yapı oluşturabilmeli (kütle transfer kaybından kaçınmak ve akımı yaymak için yeterli incelikte olmalı),
- ◆ Kaplamalar veya ince tabaka çalışmaları sonrasında düzgün, homojen ve mekanik sağlamlığı yüksek tabakalar olarak üretilebilir olmalı,
- ◆ Çok sayıda üçlü faz bağları içermeli,
- ◆ Diğer SOFC bileşenlerine (anot ve katı elektrolit) yakın termal genişleme katsayısına sahip olmalı,
- ◆ SOFC sistemlerinde çalışma sıcaklıklarının yüksekliğinden dolayı, termal

kararlılığı yüksek olmalı,

◆SOFC sistemlerinde aktif kullanım sürelerinin uzun olması, zamanla SOFC performansını düşürücü yönde etki yapmaması,

◆Katot|Katı Elektrolit temas yüzeyi boyunca katı elektrolit ile düzgün, homojen, temas yüzeyi boyunca mikro yapısal kusurlar oluşturmayacak şekilde ve olabildiğince kuvvetli bağlanmalar (grain bağlanmaları) oluşturabilmeli,

◆Üretim maliyetinin düşük olması ve fabrikasyon için pahalı olmayan başlangıç maddelerinden üretilabilir olması,

◆Üretiminin kolay ve üretim süresinin olabildiğince kısa olması, bunun için deneysel sentez basamak sayısının az sayıda olması, gibi belli başlı özellikler olarak sıralanabilir.

Literatürde çok fazla sayıda perovskit tipi malzemeler var olup, bunların yüksek O^{2-} iyonik iletkenlik ve yüksek elektronik iletkenlik göstermeleri yanında, yüksek katalitik aktivite, süper iletkenlik, ferro elektrik ve manyetizma gibi diğer özellikleri de sahip oldukları bilinmektedir[41,42].

Tablo 1.2. Katı oksit yakıt hücresi yapımında katot elektrotu olarak kullanılan bazı perovskit tipi malzemeler

Lantanyum Tabanlı Katot Elektrotları	(LSM) $La_xSr_{(1-x)}MnO_3$ ($x \sim 0.8$) (LSF) $La_xSr_{(1-x)}FeO_3$ ($x \sim 0.8$) (LSC) $La_xSr_{(1-x)}CoO_3$ ($x \sim 0.6-0.8$) (LSCF) $La_{(1-x)}Sr_xFe_yCo_{(1-y)}O_3$ ($x \sim 0.4$, $y \sim 0.2$) (LSMC) $La_xSr_{(1-x)}Mn_yCo_{(1-y)}O_3$ ($x \sim 0.8$) (LSMCr) $(La_xSr_{1-x})_{.91}Mn_yCr_{(1-y)}O_3$ ($x \sim 0.7$, $y \sim 0.95$) (LCM) $La_xCa_{(1-x)}MnO_3$ ($x \sim 0.5$) (LSCu) $La_{(1-x)}Sr_xCuO_{2.5}$ ($x \sim 0.2$) (LSFN) $La_xSr_{(1-x)}Fe_yNi_{(1-y)}O_3$ ($x = 0.8$, $y = 0.8$) (LNF) $LaNi_{(1-x)}Fe_xO_3$ ($x \sim 0.4$) (LSCN) $La_xSr_{(1-x)}Co_yNi_{(1-y)}O_3$ ($x \sim 0.6$, $y \sim 0.98$) (LBC) $La_xBa_{(1-x)}CoO_3$ ($x \sim 0.4$) (LNC) $LaNi_{(1-x)}Co_xO_3$ ($x \sim 0.4$) (LSAF) $La_xSr_{(1-x)}Al_yFe_{(1-y)}O_3$ ($x \sim 0.8$, $y \sim 0.2$) (LSCNCu) $La_xSr_{(1-x)}Co_yNi_{(1-y-z)}Cu_zO_3$ ($x \sim 0.8$, $y \sim 0.8$, $z \sim 0.05$) (LSFNCu) $La_xSr_{(1-x)}Fe_yNi_{(1-y-z)}Cu_zO_3$ ($x \sim 0.8$, $y \sim 0.8$, $z \sim 0.05$) (LNO) $LaNiO_3$
--------------------------------------	--

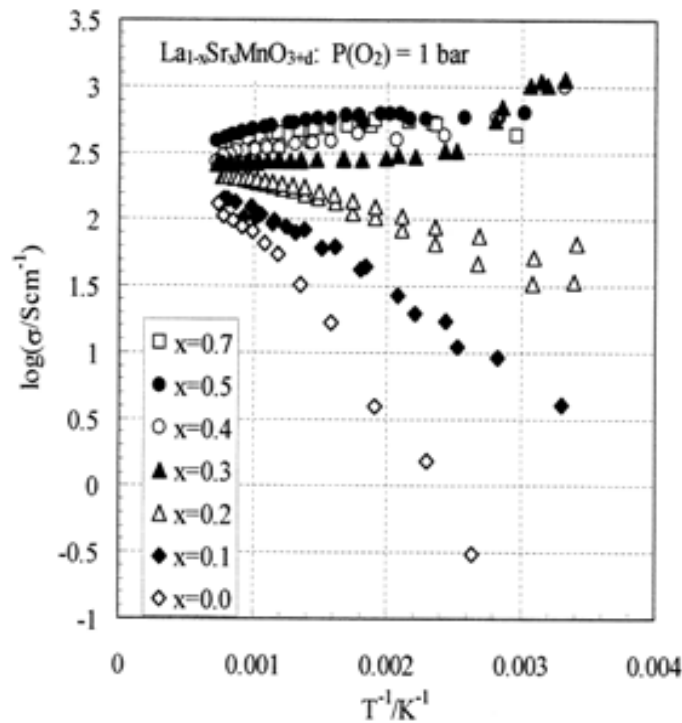
Gadelenyum Tabanlı Katot Elektrotları	(GSC) $\text{Gd}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{CoO}_3$ ($x \sim 0.8$) (GSM) $\text{Gd}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x \sim 0.3-0.6$)
Yiterbiyum Tabanlı Katot Elektrotları	(YSCF) $\text{Y}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{(1-y)}\text{O}_3$ ($y = 0.7, x \sim 0.3-0.8$) (YCCF) $\text{Y}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{(1-y)}\text{O}_3$ ($x = 0.2, y \sim 0.1-0.7$) (YBCu) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$
Stronsiyum Tabanlı Katot Elektrotları	(SSC) $\text{Sm}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{CoO}_3$ ($x \sim 0.5$) (NSC) $\text{Nd}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{CoO}_3$ ($x \sim 0.8$) (BSCCu) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$
Prasedyum Tabanlı Katot Elektrotları	(PSM) $\text{Pr}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{MnO}_3$ ($x \sim 0.65$) (PCM) $\text{Pr}_x\text{Ca}_{(1-x)}\text{MnO}_3$ ($x \sim 0.7$) (PBC) $\text{Pr}_x\text{Ba}_{(1-x)}\text{CoO}_3$ ($x \sim 0.5$)

Perovskit tipi oksitler genel olarak ABO_3 şeklinde formülüne edilirler. Formülde görülen; A :La,Nd,Pr gibi nadir elementlerinden birisi iken, B :Mn,Co,Fe, gibi geçiş metallerinden birisi olabilmektedir. Son zamanlarda yapılan bazı araştırma çalışmalarından, perovskit tipi malzemelerin özelliklerinin iyileştirilebilmesi amacıyla, taban malzemesi aynı kalarak A ve B katyonlarının, ikişer farklı cinsten pozitif yüklü iyonlar şeklinde kristal örgüye dope edildikleri ve bu yolla üretilen katot elektrotlarının SOFC performansını artırıcı yönde etkilediği anlaşılmaktadır.

Özellikle B örgü noktalarındaki katyonlar çeşitlendirilerek, katı oksit yakıt pilleri için yüksek performanslı katot materyallerinin üretimleri gerçekleştirilmektedir. Tablo 1.2’de son yıllarda sentezlenen ve SOFC sisteminde katot elektrotu olarak kullanımlarının yaygınlaştığı bazı perovskit tipi malzemeler topluca görülmektedir.

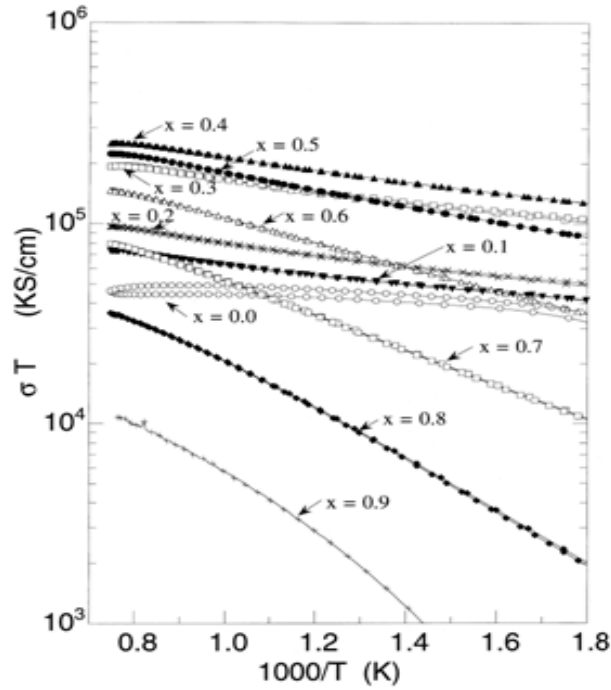
Son yıllarda, bilimsel çalışmaların performansı artırmak amacıyla SOFC işletim sıcaklığını 1000°C civarı yüksek sıcaklıklardan daha düşük sıcaklıklara doğru ($600-800^\circ\text{C}$ civarı orta sıcaklıklar) düşürme doğrultusunda yoğunluk kazandığı da bilinmektedir. Bu durum SOFC bakımından birçok avantaj sağlamaktadır. Örneğin işletim sıcaklığının düşük olması, SOFC bileşenlerinin uzun süre kararlılığını arttırmakta, polarizasyon kaybını önlemekte ve enerji üretim veriminin yüksek olmasını sağlayabilmektedir. Diğer taraftan, düşük işletim sıcaklıklarında, katı elektrolit ve elektrot bileşenlerinin elektriksel iletkenlikleri düşük olabilmektedir. Bu yüzden, düşük sıcaklıklarda düşük

sıcaklıklarda yüksek iyonik iletkenlik özelliği gösterebilen katı elektrolit/elektrot bileşenlerinin üretilmesi ve SOFC sistemlerinde kullanımları, enerji üretim veriminin yüksek olabilmesi bakımından zorunlu hale gelmektedir. Katot olarak kullanılan malzemelerde polarizasyon kaybı, orta sıcaklık katı oksit yakıt hücrelerindeki toplam kaybın %65'i oranı kadar yüksek olabilmektedir. Bu kayıp yüksek aktivasyon enerjisi ve oksijen indirgenme reaksiyonunun kinetiğinden kaynaklanmaktadır. Sonuç olarak yüksek performanslı ve kararlılığı yüksek katot elektrotlarının üretilmesi, orta sıcaklıklarda çalışabilen katı oksit yakıt hücre teknolojisinin geliştirilmesinde önemlidir. Katot olarak kullanılan materyalin performansı ise sıcaklığa, tanecik büyüklüğüne, mikro yapısal özelliklere ve kaplama süreçlerine bağlıdır. Son dönemlerde üzerinde iyileştirme yapılan katot elektrotlarının çoğu; mangan, kobalt ve demir esaslı perovskit tipi malzemeler olduğu bilinmektedir. Sıkça kullanılan katot materyali olan $\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{MnO}_3$ (LSM) tipi elektrot örnek olarak verilebilir. Ancak saf LSM materyalleri 800°C 'den daha düşük işletim sıcaklıklarında yeterli katalitik aktiviteye sahip olmadığı için orta sıcaklık katı oksit yakıt pillerinde kullanılmaları pek mümkün görünmemektedir [43,44].



Şekil 1.15. $\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{MnO}_3$ (LSM) elektrotunun sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenliği.

Literatürde, diğer katot materyallerine örnek olarak, $\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{FeO}_3$ (LSF), SSC $\text{Sm}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{CoO}_3$ (SSC), $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{(1-y)}$ (LSCF), $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (LNF) ve $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}$ (LSC) elektrotlarına sıkça rastlanılmaktadır. Şekil 1.16’da LNF elektrotunun literatürden alınan sıcaklığa elektriksel iletkenlik değişimi görülmektedir. Grafikten de görülebileceği gibi $x=0.4$ katkı konsantrasyonu için LNF sisteminde en yüksek iletkenlik gözlenmektedir.

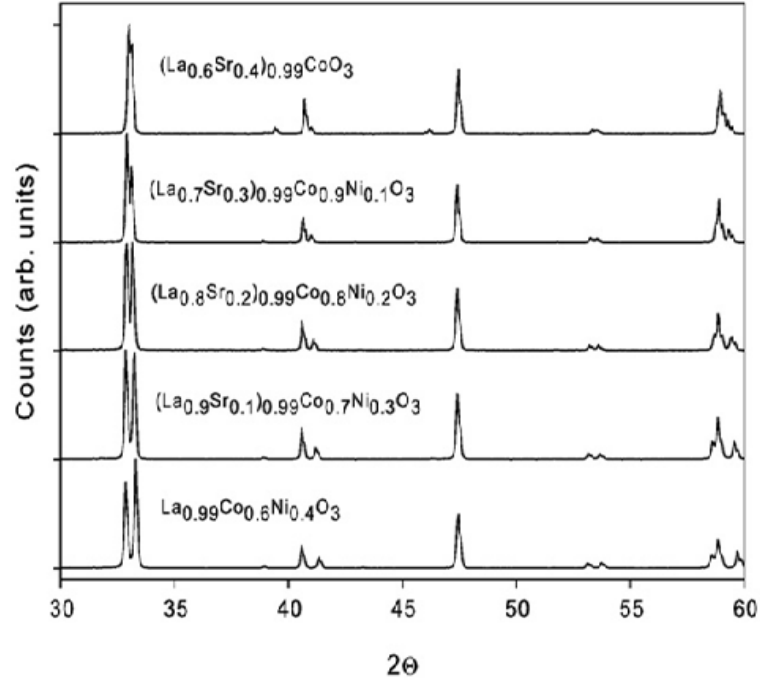


Şekil 1.16. $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (LNF) elektrotunun sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenliği.

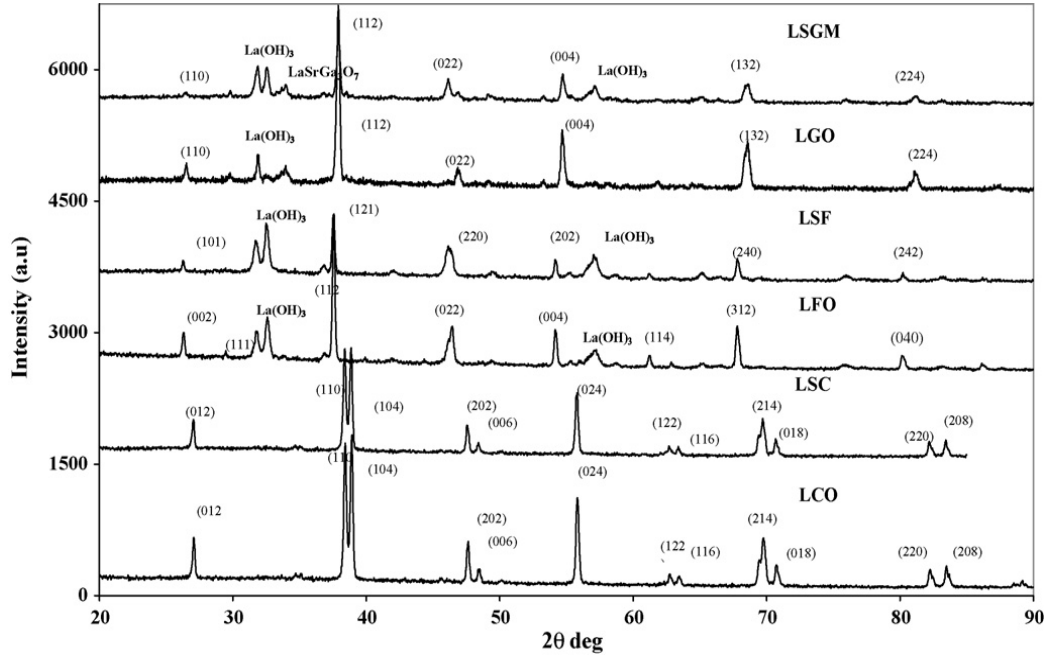
Katot materyallerinin üretilmesinde, sol-jel, glisin nitrat, pechini ve katı hal reaksiyonları gibi yöntemler kullanılmaktadır. Reaksiyonların genellikle 1000 ile 1450 °C arasındaki sıcaklıklarda yapıldığı da bilinmektedir. Şekil 1.17 ve 1.18’de bilinen bazı katot malzemelerinin literatürden alınan örnek XRD toz desenleri verilmiştir.

108T377 nolu TÜBİTAK projesi dahilinde birden fazla tipteki katot maddelerinin sentezi ve karakterizasyonları yapılmış ve kullandığımız katı elektrolit için en uygun katot elektrotu olarak $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ sistemi olduğu belirlenmiştir. $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (LNF) sisteminin diğer lantan tabanlı sistemlere göre en önemli özelliği orta sıcaklık olarak bilinen 600-900 °C’de yüksek elektriksel iletkenlik değeri ve bu sıcaklık aralığında

yüksek kararlılık özelliğidir. Tez çalışmasında kullanılan katı elektrolitin çalışma sıcaklığının 650-830°C olduğu göz önüne alınacak olursa bu katot maddesinin bu çalışma sıcaklıkları için en uygun katot maddesi olacağı belirlenmiştir.



(a)

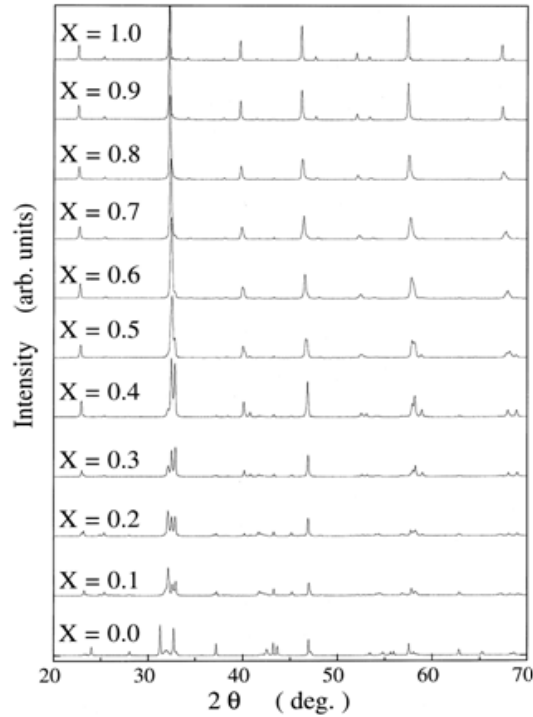


(b)

Şekil 1.17. Literatürden alınan XRD toz desenleri:

a. LSC, LSCN ve LCN,

b. LSGM, LGO, LSF, LFO, LSC ve LCO sistemleri.



Şekil 1.18. LNF sistemine ait literatürden alınan XRD toz desenleri.

1.5.3. Katı Oksit Yakıt Hücrelerinde Kullanılan Katot Aktif Tabakası ve Özellikleri

Katot aktif tabakalar katot elektrotun ve katı elektrolitin önceden belirlenmiş çeşitli oranlarda homojen bir şekilde karıştırılmasıyla üretilmektedir. Bu katot aktif tabaka katot elektrotu ile katı elektrolit arasındaki bağlanmayı kaynaşmayı kolaylaştırır. Kompozit katot aktif tabaka polarizasyon direncini katot tabakasına göre azaltarak, özellikle iyonik transferlerin daha verimli gerçekleşmesine neden olmaktadır. Daha önce de belirtildiği gibi polarizasyon direncinin düşük olması, SOFC performansına artırıcı yönde etki yapmaktadır. Ayrıca, katot ile elektrolit tabakalarının doğrudan temasını (kontakını) engelleyerek, tabakalar arasında oluşması muhtemel ve istenmeyen kimyasal reaksiyonların/etkileşimlerin oluşumunu da engellemektedir[45].

1.5.4. Katı Oksit Yakıt Hücrelerinde Kullanılan Anot Elektrotu

Anot elektrodu yakıt pilinin bir diğer bileşeni olup yüzeyine yakıtın gönderildiği elektrottur. Yakıt pillerinde çok çeşitli yakıtlar kullanılabilir. Hidrojen, metan, doğal gaz, hava gazı, LPG, hidrazin gibi gazlar, yakıt piline doğrudan beslenerek yakıt olarak kullanılabilir. Yakıtın dolaylı olarak beslenmesinde ise yakıt hücreye

gönderilmeden önce ön işlem/islemler uygulanmaktadır. Yakıtın dolaylı beslenmesine örnek olarak, kömür, metanol, etanol, amonyak ve bazı hidrokarbonların kullanıldığı yakıt pilleri örnek verilebilir. Uygulamalarda, enerji üretim veriminin yüksek olması nedeniyle, saflığı yüksek hidrojen gazının doğrudan sisteme verilmesi tercih edilmektedir[46,47].

SOFC için anodun öncelikli fonksiyonu yakıtın elektrokimyasal oksidasyonunu desteklemektedir. Kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonlar belli yüzeylerde ve ara yüzey bölgelerinde veya üçlü faz bağlarında gerçekleşir. Elektrot süreçlerinin direnci veya anot polarizasyonu sadece oluşum ve yakıt oksidasyonuna karşı saf yüzeysel katalitik aktiviteler değil elektrot materyallerinin mikro yapısına, morfolojisine ve geçiş özelliklerine bağlıdır. Etkin bir anodun dizaynı elektrot ve ara yüzey geçişi boyunca yük ve kütle transferine dikkat edilerek en iyi uygun hale getirilir[25-29].

Tüm yakıt pillerinde H_2O , SOFC çalışma sıcaklığına bağlı olarak sıvı veya buhar fazında atık ürün olarak açığa çıkmaktadır. Oksitleyici olarak oksijen kullanılıyorsa su, hava kullanılıyorsa azot ve su, bileşimde karbon bulunan yakıt kullanılması durumunda ise karbon dioksit oluşmaktadır. Atık olarak açığa çıkan su, yakıt pilini yüksek sıcaklıkta buhar halinde terk etmektedir.

Daha öncede açıklandığı üzere, bir yakıt pili, anot, katot ve katı elektrolit temel bileşenlerinden oluşur. Katot elektrotunda indirgenmeyle oluşan O^{2-} iyonları katı elektrolitten geçerek, katı elektrolit anot sınır (temas) yüzeyine doğru göç ederler. Anot elektrotuna doğru beslenen hidrojen gazı ile birleşerek, su molekülünün oluşumuna neden olurlar. Böylece yükseltgenme esnasında açığa çıkan elektronlar ise dış devre yardımıyla katot elektrotuna doğru transfer edilmiş olmaktadır. Elektronların dış devre yoluyla hareketi aynı zamanda elektrokimyasal enerjinin üretilmesini sağlamış olur. Yakıt kullanımındaki yüksek verim nedeniyle, elektrokimyasal işlemde çıkan yan ürün sadece su ve ısıdır. Yakıt pili sistemi bir yanma reaksiyonu vermediği için gücü yüksek elektrik enerjisi üretimi gerçekleştirebilmektedir. Bu sistemi, normal bir pilden ayıran en büyük özellik, güç üretimi için şarja gereksinim olmaması ve yakıt sağlandıkça, güç üretiminin devam (sürekli) etmesidir. Anot elektrotuna ulaşan oksijen iyonları, hidrojen gazı ile reaksiyon vererek su ve serbest elektronlar oluşumunu sağlamaktadırlar [17-22].

Anot elektrotunun çalışma mekanizması dikkate alındığında, elektrotun iyonik ve baskın olarak elektronik olmak üzere karma elektriksel iletkenlik özelliğine sahip olması zorunludur. Yakıt pili temel bileşenlerinin seçiminde kısıtlamalara neden olan en önemli nokta, seçilen malzemelerin sistemin tamamına olan uyumluluğudur. Seçilen malzemenin hem sıcaklık hem de süreye bağlı olarak stabilizesinin oldukça yüksek olması gerekmektedir. Anot elektrotu üretiminde; SOFC çalışma sıcaklığına, elektrolitin ve katot elektrotunun cinsine, hücrenin anot veya katot destekli olmasına bağlı olarak değişik malzemelerin kullanımları tercih edilmektedir.

Hücre performansı üzerinde etkili olan, anot ve anot aktif sistemleri ile ilgili özellikler aşağıda kısaca belirtilmiştir [1,48,49].

- ◆ Elektrotun porözlüğü,
- ◆ Tanecik boyutları,
- ◆ Tabaka kalınlığı,
- ◆ Elektronik (baskın) ve iyonik iletkenlik derecesi, Tabakanın, katot ve katı elektrolit tabakasına yakın termal genleşme katsayısına sahip olması,
- ◆ Mekanik sağlamlık,
- ◆ Termal kararlılık (stabilize),
- ◆ Üretim maliyeti,
- ◆ Hücrede kullanılan katı elektrolitle olan uyumluluğu ve diğer hücre bileşenlerine bozucu etki yapmaması,
- ◆ Hidrojen gazı atmosferinde kararlılığının yüksek olması,
- ◆ Tabaka yüzey düzgünlüğü ve homojenliği,
- ◆ Aktif çalışma süresinin olabildiğince yüksek olması,
- ◆ Katı elektrolitle düzgün, homojen ve sağlam temas/kontak yüzeyi oluşturabilmesi,
- ◆ Deneysel üretim basamak sayısının az sayıda olması gibi özellikler olarak bilinmektedir.

Çalışmalarda, Anot Anot Aktif (anot+katı elektrolit) sistemlerinin birleştirilmiş olarak veya sadece anot aktif tabakanın aynı zamanda anot elektrotu olarak kullanıldığı bilinmektedir. Anot sistemi olarak sadece anot aktif tabaka kullanımının hücre performansını artırıcı yönde etkilediği ve daha uygun olduğundan da bahsedilmektedir.

2. BÖLÜM

MATERYAL ve METOD

2.1. MATERYAL

2.1.1. Deneyisel Çalışmalarda Kullanılan Cihaz ve Ekipmanlar

Bu bölümde, katı oksit yakıt hücresinin birleşenleri olan katot, anot ve katı elektrolitlerin sentezi, çoğaltılması, ince film üretimleri, karakterizasyonları, hücre birleştirme çalışmaları ve güç yoğunluğu ölçümleri için kullanılan cihazlardan bahsedilmiştir.

2.1.1.1 Dijital Kül Fırınları

Tez çalışmasında, katı hal reaksiyonları yardımıyla toz malzemelerin (katı elektrolit, katot, anot, katot aktif v.b...) sentezleri, tabakaların sinterlenmesi ve ilgili diğer bütün ısıt işlemler Nabertherm (dört adet) marka düşük sıcaklık (25-1000 °C) ve Tegra marka (iki adet) yüksek sıcaklık (25-1500 °C) kül fırınları içerisinde yapıldı. Tegra marka yüksek sıcaklık fırınları, iç piyasadan özel bir üretim firmasına siparişle (daha düşük maliyetle), amacımıza uygun olarak tasarlanıp, yaptırılarak temin edilmiştir. Bütün ısıt işlemler öncesinde, fırınların sıcaklık kalibrasyonları yapıldı. Kalibrasyonlar sonucunda fırın set sıcaklıklarının, $\sim \pm 1$ °C sapma ile doğru oldukları belirlendi. Tez çalışması boyunca yapılan bütün ısıt işlemler açık hava atmosferinde gerçekleştirildi. Isıt işlemlerin yapıldığı kül fırınlarından bazılarının resimleri aşağıdaki şekillerde görülmektedir.



Şekil 2.1. Katı hal reaksiyonları için kullanılan düşük sıcaklık kül fırınlarından bazılarının görüntüsü.

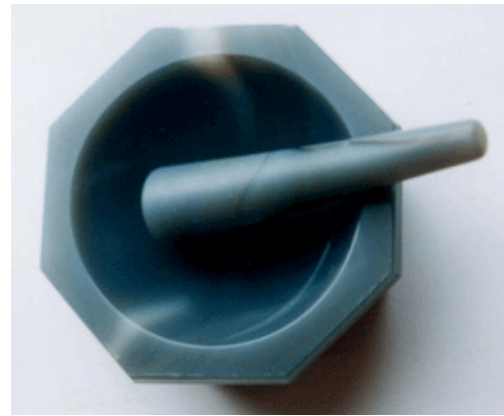


Şekil 2.2. Yüksek sıcaklık ısıt işlemleri için kullanılan kül fırınının görüntüsü.

2.1.1.2. Otomatik Agat Öğütücü Sistemi

Tez çalışması süresince hazırlanan bütün toz katı karışımların (katı elektrolit, katot, anot v.b.) hem reaksiyon öncesi, hem de reaksiyon sonrası yapılan bütün öğütme işlemleri için Retsch marka PM 100 model, agattan yapılmış tek hücreli otomatik öğütücü sisteminden faydalanıldı (Şekil 2.3.a). Öğütmelerde, yeteri oranda homojenliğin sağlanması ve SOFC sisteminde kullanılan bileşenlerin tanecik boyutlarının uygunlaştırılması amaçlandı. Bunun için öğütücüde, bileşenin cinsine bağlı olarak farklı

öğütme süresi ve parametreleri kullanıldı. Öğütme işlemlerinde öğütücü sistemine set edilen parametreler, ön denemeler ve sonrasında yapılan SEM (taramalı elektron mikroskobu) ölçüm sonuçlarına göre belirlendi. Genelde öğütmeler, kaplama karışımlarının hazırlanması öncesindeki toz katı örnekler için 10-12 saat, kaplama sonrası ısıt işlemler uygulanarak tekrardan üretilen geri dönüşüm örnekleri (kaplama sonrası artan bütün kaplama karışımları, çatlamış/bozuk olan tabakalar) ise 4-5 saat sürelerle ve toz malzemenin cinsine bağlı olarak 300-400 rpm arasında değişen dönme hızlarıyla yapıldı. Öğütmeler, agat bilyeler (8-10 adet) kullanılarak, 10-50 gram arasında değişen toz örnek miktarları ile yapıldı. Öğütmeyi kolaylaştırmak amacıyla hücre içerisine, toz örnek miktarına bağlı olarak ~30-50 mL arasında değişen hacimlerde etil alkol ilave edildi. Öğütme sürelerinin uzunluğu, uçuculuğunun normal düzeyde olması (çok uçucu olmaması) ve toz örneklerle kimyasal etkileşime girmemesi gibi etkenler dikkate alınarak, öğütmelerin etil alkollü ortamda (yaş ortam) yapılması tercih edildi. Öğütme sonrasında, agat öğütme hücresinin ve bilyelerin temizliği çok seyreltik HNO_3 çözeltisi ile yapıldı. Öte yandan toz örneklerin otomatik öğütücüde yapılan öğütmeler öncesinde, normal agat havan içerisinde (Şekil 2.3.b) elle ön öğütmeleri yapılarak, daha küçük parçalara/toz haline dönüşmeleri sağlandı. Toz örneklerle yapılan bütün öğütme işlemlerinde malzemelere, öğütmelerden kaynaklı safsızlık (kontaminasyon) karışmamasına dikkat edilmiştir.



(a)

(b)

Şekil 2.3. Öğütme işleminde kullanılan aletler:

- a. Otomatik agat öğütücü sisteminin görüntüsü,
- b. Elle yapılan öğütmelerde kullanılan agat havanın görüntüsü.

2.1.1.3 Yüksek Sıcaklığa Dayanıklı Alumina Krozeler

Hazırlanan katı karışımların katı hal reaksiyonları, ince tabaka üretimleri için tek fazlı katı elektrolit örnekler çoğaltılması ve katot malzemelerinin sentezleri ve çoğaltılması işlemlerinde özel imalat yüksek sıcaklığa dayanıklı ($\sim 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$) alümina krozeler (Şekil 2.4) içerisine konularak yüksek sıcaklık kül fırınlarında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.4. Yüksek sıcaklığa dayanıklı özel üretilmiş alümina dikdörtgen krozeler.

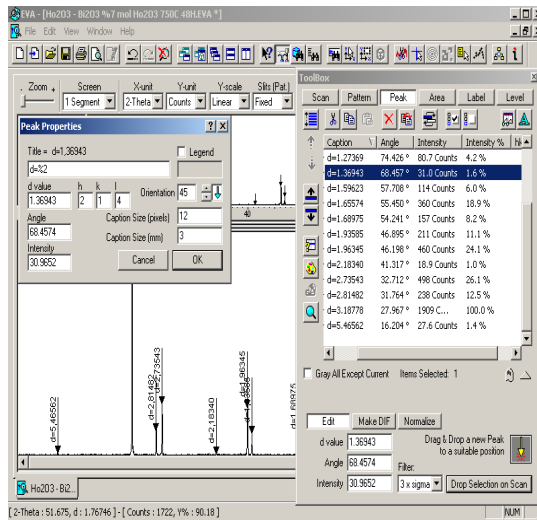
2.1.1.4. X-Işınları Toz Difraktometresi

X-ışınları toz difraksiyon (XRD) ölçümleri; Erciyes Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Araştırma Merkezinde mevcut olan Bruker AXS Marka D8 Advanced tipi XRD sistemi (Şekil 2.5) ile yapıldı. Bilgisayar kontrollü olan XRD sistemi Bragg-Brentano geometrisine göre çalışan difraktometre sistemi olup, ölçümlerde 40 kV ve 40 mA'de, grafit monokromatör ile elde edilen $\text{CuK}\alpha$ ışınması kullanıldı. Ölçümler 1 mm'lik giriş, 0.1 mm'lik çıkış silitleri ile $10^{\circ} \leq 2\theta \leq 90^{\circ}$ açı aralığında ve $0.002^{\circ}(2\theta)$ 'lik açı taramaları ile gerçekleştirildi. Sistemden elde edilen toz desenleri ve verilerinin; değerlendirilmeleri, yorumlanmaları, literatür verileri ile karşılaştırılmaları, indislemeleri, birim hücre tiplerinin belirlenmesi, birim hücre sabitlerinin hesaplanması gibi çalışmalar, laboratuvarımızda bulunan Bruker Topas-2, Bruker Diffrac Plus Eva, Diffrac Plus Win-Index hazır paket programları kullanılarak yapıldı (Şekil 2.6) (Sayfa 37). Paket programlar ile XRD toz desenlerinde zemin, sıfır noktası ve difraksiyon pik açısı düzeltmeleri, birim hücre tipinin belirlenmesi, örgü sabitlerinin ve h k l

değerlerinin hesaplanması gibi işlemler otomatik olarak yapılabilmektedir. İndislemelerde maksimum ve minimum tolerans değerleri (hata oranları) otomatik olarak tanımlanabilmektedir.



Şekil 2.5. Bruker AXS D8 Advanced tipi XRD sisteminin görüntüsü.



Şekil 2.6. XRD sonuçlarının değerlendirilmesinde kullanılan paket programlarından alınan bazı görüntüler:
a. Bruker Diffrac Plus Eva programı,
b. Bruker Diffrac Plus Win-Index programı.

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

Özellikle tek faz olarak sentezlenen malzemelerin faz dönüşüm sıcaklıkları, termal kararlılıkları ve diğer ilgili termal özellikleri, DTA/TG sisteminde ölçümler yapılarak belirlenmeye çalışıldı. Bu ölçümlerde, simultan (eş zamanlı) olarak çalışabilen Perkin Elmer marka DTA/TG sisteminden (Şekil 2.7) faydalanıldı. Analizler, 10 °C/dakika ısıtma hızı ile oda sıcaklığından itibaren, ~800-900 °C sıcaklıklara kadar, dinamik inert gaz atmosferinde, platin numune kapları içerisinde, α -Al₂O₃ inert referansı ve yaklaşık 11-12 mg'lık örnek miktarları ile yapıldı.



Şekil 2.7. Perkin Elmer DTA/TG ölçüm sisteminin görüntüsü.

2.1.1.6. Manuel Hidrolik Pres Makinesi

Tek fazlı malzemelerin toz elektriksel iletkenliklerini ölçmek için, toz örneklerle ~7-10 ton basınç uygulanarak, 10 mm çap, ~0.5 mm kalınlığında, paletler (disk) haline getirildiler. Presleme işlemleri Şekil 3.8'de görülen Specac marka hidrolik pres makinesinde ve özel presleme kalıbı kullanarak yapıldı. Preslenen örnekler sentez sıcaklığının biraz altında sinterleme işlemine tabi tutulduktan sonra iletkenlik ölçümlerine hazır hale getirildiler.



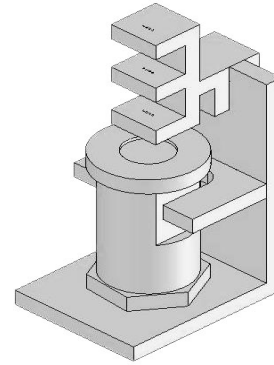
Şekil 2.8. Manuel hidrolik pres makinesi ve paletlendikten sonra sinterlenmiş bazı katı elektrolitlerin görüntüleri.

2.1.1.7. Dört Nokta d.c. İletkenlik Ölçüm Sistemi.

Üretilen toz, ince film maddelerinin elektriksel iletkenlik ölçümleri, dört nokta d.c. sistemi ile yapıldı. Ölçüm sistemi; PC, IEEE-488.2 Bus, Interface kart, scanner kartlı multimetre (Keithley marka 2700 model), programlanabilir akım kaynağı (Keithley marka 2400 model) ve bu amaç için özel olarak hazırlanmış paket programlardan oluşmaktadır. Bütün ölçümler DAQ (Data Acquisition) kontrol sistemi ile yapıldı. Katı elektrolitlerin elektriksel iletkenlikleri (toz ve ince tabaka) iletkenlik ölçümleri sıcaklığa ve doping konsantrasyonuna bağlı olarak, ~ 200 °C ile ~ 750 °C sıcaklık aralığında, katot malzemelerinin iletkenlikleri ise ~ 900 °C sıcaklığa kadar, bilgisayar kontrollü olarak yapıldı. İletkenliği ölçülen örneğin gerçek sıcaklığını belirlemek amacıyla örneğe 2-3 mm mesafede olacak şekilde termal çift yerleştirildi. Yükseltile her sıcaklık basamağında örneğin termal dengeye gelmesi için belli bir süre (15-30 dakika) bekledikten sonra veri alınması sağlandı. Sıcaklık yükseltmesi genellikle 20 °C olarak set edildi. Ancak, muhtemel faz dönüşüm sıcaklığına yakın sıcaklıklarda, sıcaklık yükseltme miktarları mümkün olduğu kadar düşük tutuldu. Her ölçüm sıcaklığında 10 verinin ortalaması alınarak, numunenin o sıcaklıktaki iletkenlik değeri belirlendi. İletkenlik ölçümleri için araştırma grubumuzca özel olarak tasarlanan ve üretilen seramik iletkenlik ölçüm kiti (Şekil 2.9) kullanıldı. İletkenlik ölçümleri sırasında paletler ve ince tabaka örnekleri (düzlemsel şekilli) üzerine yaklaşık 0,5 mm çaplı platin teller, teller arasında 2 mm mesafe olacak şekilde dört ayrı noktasına temas ettirilerek direk kontak yapmaları sağlandı. Ölçümlerde, kontak direncini minimize etmek amacıyla bağlayıcı pasta (Ag pasta veya Pt pasta) kullanılmaksızın, doğrudan kontak sağlanması tercih edilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 2.9. Bilgisayar kontrollü elektriksel iletkenlik ölçüm sistemi:
a. Ölçüm cihazları,
b. Özel tasarım alümina iletkenlik ölçüm kiti.

2.1.1.8. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sistemi

Tez çalışması kapsamında, mikro yapısal, tanecik boyutları, porözlükler ve tabaka kalınlıklarının belirlenmesine yönelik çalışmalar, LEO 440 marka Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) sistemi ile yapıldı (Şekil 2.10). SEM görüntüleri tablet veya ince tabaka halindeki katı oksit yakıt hücresi bileşenlerinin dış serbest ve ara kesit yüzeylerinden ölçümler alınarak elde edildi. Ölçümler ayrıca bir bütün/yığın olarak üretilen SOFC sistemleri için de yapıldı. Tabaka kalınlıklarını (thickness) belirlemek amacıyla yapılan SEM kesit yüzey ölçümlerinin yeterli olduğunun anlaşılması nedeniyle, ilgili ölçümler için başka bir yöntem kullanılmasına gerek duyulmamıştır.



Şekil 2.10. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) sisteminin görüntüsü

2.1.1.9. Döner Kaplama (Spin Coating) Sistemi

Katı oksit yakıt hücresi bileşenlerinin uygun bağlayıcı sistemi ile ince tabaka halinde üretimlerinde, SCS Cookson marka G3-P8 Spin Coat Multi Dispense model spin coating sistemi kullanıldı (Şekil 2.11 Sayfa 39). Aynı sistemde, katot elektrotunun yüzeyine sırasıyla, katot aktif, katı elektrolit ve anot tabakalarının kaplamaları yapılarak, bütün halinde katot destekli SOFC sistemlerinin üretimleri de gerçekleştirildi. Sistem tamamen otomatik bir sistem olup, kaplama işlemleri için on ayrı program kullanılabilmekte ve cihazın hafızasına depo edilebilmektedir. Sistemde, dönme hızı, enjeksiyon ve kaplama süreleri gibi parametreler ayarlanabilir/seçilebilir olup, birbirini takip eden çok aşamalı/stepli kaplamalar da yapılabilmektedir. SOFC bileşenlerinin bağımsız olarak ince tabaka olarak ve yakıt hücresinin kendisinin üretimi için ön denemeler ve taramalar yapılarak, spin coating sistemi kaplama parametreleri optimize edildi. Yapılan ön deneysel çalışmalar ve optimizasyonlar ile ilgili detaylı bilgiler bir sonraki “yöntem” kısmında verilmiştir.



Şekil 2.11. Döner kaplama (Spin Coating) sisteminin görüntüsü.

2.1.1.10. Manyetik Karıştırma ve Yatay Karıştırma/Öğütme (Jar Mill) Cihazları

Toz örnek ve bağlayıcı sisteminden oluşan kaplama karışımlarının ilk hazırlanmaları, düşük hızda manyetik karıştırıcılarda, homojenlikleri sağlanıncaya kadar karıştırma yapılarak gerçekleştirildi. Ayrıca, jar millde yapılan işlem sonrasında, kaplama

karışımlarının uygun kıvama getirilme işlemleri de manyetik karıştırıcılar yardımıyla yapıldı. Kaplama karışımı içerisinde bulunan toz malzemenin tanecik boyutlarının daha da iyileşmesi, karışımın homojenleşmesi ve karışım içerisinde muhtemelen bulunabilecek hava kabarcıklarının yok edilmesi için jar mill sisteminde hem öğütme hem de karıştırma işlemleri aynı anda yapıldı. Bunun için oval şekilli ve kaplama karışımı ile etkileşmeyen (kontamine olmayan) özel olarak temin edilmiş plastik şişelerden faydalanıldı. Plastik şişeler içerisine kaplama karışımı ile birlikte konan agat bilyeler (toplar) yardımıyla belli bir hızda yatay dönme esnasında öğütme işleminin gerçekleşmesi de sağlandı. Tez çalışmasında kullanılan Jar Mill sistemi araştırma grubumuz tarafından ön demelerde kullanılmak üzere yapılmıştır. Ancak, tez çalışmasının ilerleyen aşamalarında özel bir firmaya sipariş edilerek, cihaz daha büyük ebatlarda, kullanışlı ve pratik hale getirilerek geliştirilmiştir. Yapılan düzenlemelerle döndürme hızı ve süresi gibi parametreler ayarlanabilir/seçilebilir ve programlanabilir duruma getirilmiştir (Şekil 2.12). Ön denemeler sonrasında, kaplamalarda topaklaşma, dibe çökme gibi homojenliği engelleyici faktörlerin azaltılması ve jar millde kaplama çamurunun eldesi için uygun dönme/öğütme süresinin 12-15 saat aralığında olması gerektiği sonucuna varıldı. Böylelikle substrata kaplama karışımının enjeksiyonu esnasında topaklaşma ve enjektörün tıkanması engellenmiş oldu.



Şekil 2.12. Manyetik karıştırma ve yatay karıştırma/öğütme (jar mill) cihazları.

2.1.1.11. Portatif Kesici (Freze) Cihazı

Şekil 2.13’de resmi görülen freze cihazı, araştırma grubumuz tarafından özel olarak tasarlanıp, özel bir firmaya yaptırılarak temin edildi. Kesme hızı ayarlanabilen sistem,

düzlemsel tabakanın dört kenarı boyunca hareket ederek, milimetrik kesme yapacak şekilde dizayn edilmiştir. Sinterlemeler sonrasında karakterizasyonlar için üretilen katot, anot ve katı elektrolit tabakalarından bazılarının ebatlarında oluşan milimetrik düzeylerdeki hafif sapmalar/bozukluklar freze ile kesme yapılarak düzeltildi. Böylelikle tabaka boyutlarının tam düzgün ve standart hale gelmeleri sağlandı. Öte yandan, bütün bileşenleri (katot, katot aktif, elektrolit ve anot) katot tabakasından başlamak üzere kaplama yapılarak yığın halinde üretilen yakıt hücrelerinin üretimleri esnasında, kaplama yüzeylerinden kenarlara doğru (kesitler boyunca) çok az da olsa sızmaların/sıçramaların olduğu gözlemlendi. Sinterlemelerden sonra katı oksit tabakalarının kesit kenarları milimetrik olarak kesilerek, sızan kısımlar veya çapaklar uzaklaştırıldı. Yapılan işlem ile anot katot elektrotlarının kenarlardan kısa devre olmaları engellenmiş oldu. Ayrıca yakıt hücrelerinin performans ölçümleri için gaz kanalı hücrelerine tam düzgün yerleştirilebilmeleri için ihtiyaç duyulması durumunda, tabakaların kesme ve düzeltmeleri gerçekleştirildi.



Şekil 2.13. Portatif kesici (freze) aletinin görüntüsü.

2.1.1.12. Katı Oksit Yakıt Hücresi Performans Ölçüm Sistemi.

Şekil 2.14’de üretimlerini yapmış olduğumuz SOFC sistemlerinin enerji üretim performanslarını ölçmek üzere faydalanılan, performans ölçüm sisteminin genel

görüntüsü verilmiştir. Sistem tamamen araştırma grubumuz tarafından tasarlanmış olup, yurt içinde faaliyet gösteren özel firmalarla ortak çalışarak bütün üniteleriyle birlikte, tam kontrollü sistem olarak yapıldı. Sistem de görülen fırın Tegra marka olup, yakıt hücresi sisteminin gaz kanalları ve taşıyıcı metal boruları ile birlikte kolay yerleştirilebilmesi amacıyla, yatay, üstten açılabilir ve iki bölgeyi ısıtma yapabilecek şekilde özel siparişe temin edildi. Fırında hem süre ve hem de sıcaklıklar digital olarak programlanabilir olup, on farklı ısıtma işlemi ve kademesi sistemin hafızasına yüklenerek gerçekleştirilebilmektedir. İki bölgeyi ısıtma hücresine iki adet termal çift yerleştirilerek, fırın hücresindeki sıcaklık dağılımı homojenliğinin ve kontrolünün tam olması sağlandı. Fırın ısıtma hücresine yerleştirilen yakıt hücresi sistemine ~1mm mesafede olacak şekilde dışarıdan ilave termal çift yerleştirilerek üç kez fırının sıcaklık kalibrasyonu yapıldı. Yapılan kalibrasyonlar sonucunda, fırında gözlenen sıcaklıkların ± 2 °C'lik sapma/hata oranları ile doğru olduğu belirlendi. Fırın ısıtma hücresinde kullanılan ısıtıcı rezistanslar kuvarzdan yapılmış cam borularla izole edilerek/donatılarak, ısıtma esnasında rezistanslarda muhtemel oluşabilecek istenmeyen elektriksel/manyetik alanın, yakıt hücresi sistemi ile etkileşmesi ve bozucu etki yapması engellendi (Şekil 2.14 ve 2.15). Performans ölçümleri yakıt hücrelerinin (stack) santimetre karesi başına enerji yoğunluğu (miliwatt/cm²) olarak belirlendi. Bunun için performans ölçüm sistemi, μ A ve μ V düzeylerine kadar akım-gerilim ölçüm hassasiyetine sahip, Keithley Marka 6514 model digital elektrometre, Keithley Marka 2000 model digital multimetre ve Fluke Marka 8842A model digital multimetre cihazları ile donatıldı.

Enerji üretim yoğunlukları yakıt olarak kullanılan gazların ve oksijen gazının akış hızlarına (debilerine, hacimsel) bağlı olarak da ölçüldü. Bu ölçümler için performans ölçüm sistemi H₂/CH₄ gazları ve O₂ gazı için ayrı olmak üzere iki adet gaz besleme ünitesi ile donatıldı. Bunlardan H₂ veya CH₄ yakıt besleme ünitesinin genel görüntüsü Şekil 2.16'da (Sayfa 45) verilmiştir. Her bir gaz besleme ünitesi başlıca, digital otomatik kontrol valfine sahip debimetre (mass/volume flow meter), debimetre öncesi ve yakıt hücresi gaz çıkışı valfleri (elle ayarlanabilir), hücre gaz çıkışı basınçölçeri, bakır gaz taşıyıcı boruları ve gaz soğutma kısımlarından oluşmaktadır.



Şekil 2.14. SOFC performans ölçüm sisteminin genel görüntüsü.



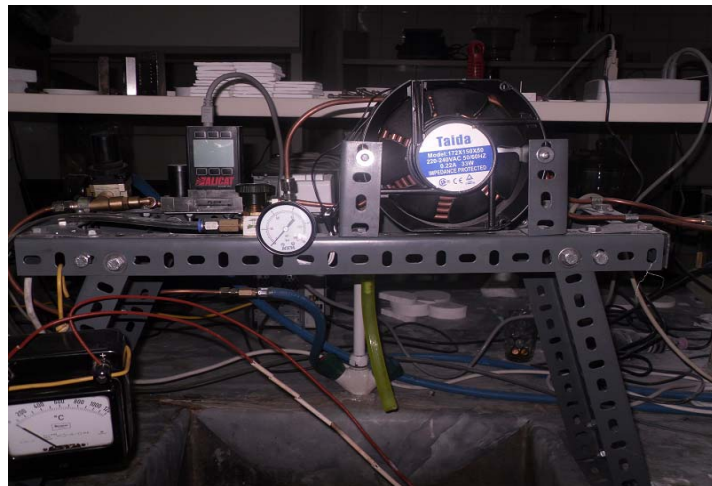
Şekil 2.15. SOFC performans ölçüm sistemine ait yatay fırın ünitesinin görüntüsü.

Enerji üretim yoğunlukları yakıt olarak kullanılan gazların ve oksijen gazının akış hızlarına (debilerine, hacimsel) bağlı olarak da ölçüldü. Bu ölçümler için performans ölçüm sistemi H_2/CH_4 gazları ve O_2 gazı için ayrı olmak üzere iki adet gaz besleme ünitesi ile donatıldı. Bunlardan H_2 veya CH_4 yakıt besleme ünitesinin genel görüntüsü Şekil 3.16'da verilmiştir. Her bir gaz besleme ünitesi başlıca, dijital otomatik kontrol

valfine sahip debimetre (mass/volume flow meter), debimetre öncesi ve yakıt hücresi gaz çıkışı valfleri (elle ayarlanabilir), hücre gaz çıkışı basınçölçeri, bakır gaz taşıyıcı boruları ve gaz soğutma kısımlarından oluşmaktadır.

H₂ veya CH₄ gazı besleme ünitesinde, kütleli/hacimsel debi ölçümleri/kontrolü için Alicat marka MC-500 SCCM-D (SCCM; dakika başına standart santimetre küp gaz akış hızı, mL/dak) model digital debimetreden faydalanıldı. Debimetre ile dakika başına olmak üzere 0-500 cm³ aralığında gaz akışı sağlanarak ölçüm yapılabilmektedir. O₂ gazı besleme ünitesinde, gaz akış hızının ölçümü ve kontrolü için ise yine Alicat marka MC-1 SLPM-D (SLPM; dakika başına standart litre gaz akış hızı L/dak) model digital debimetreden faydalanıldı. Debimetrelerde gaz akış hızları, süresi, gaz türü gibi parametreler manüel olarak veya bilgisayar ortamında hem ayarlanabilmekte, hem de istenen debiye set edilebilmektedir. Böylelikle, istenen debi/debilerde yakıt hücresinden sabit bir gaz akış hızı sağlanabilmektedir. Yakıt hücresinden geçen gaz akış hızları ise hem kütleli, hem de hacimsel olmak üzere aynı anda (simultan) olarak ölçülebilmektedir. Debimetreler aynı zamanda sıcaklık ölçme özelliğini de sahip olup, ölçümler esnasında anot ve katot bölmelerinden geçen gazların sıcaklıkları da takip edilebilmektedir.

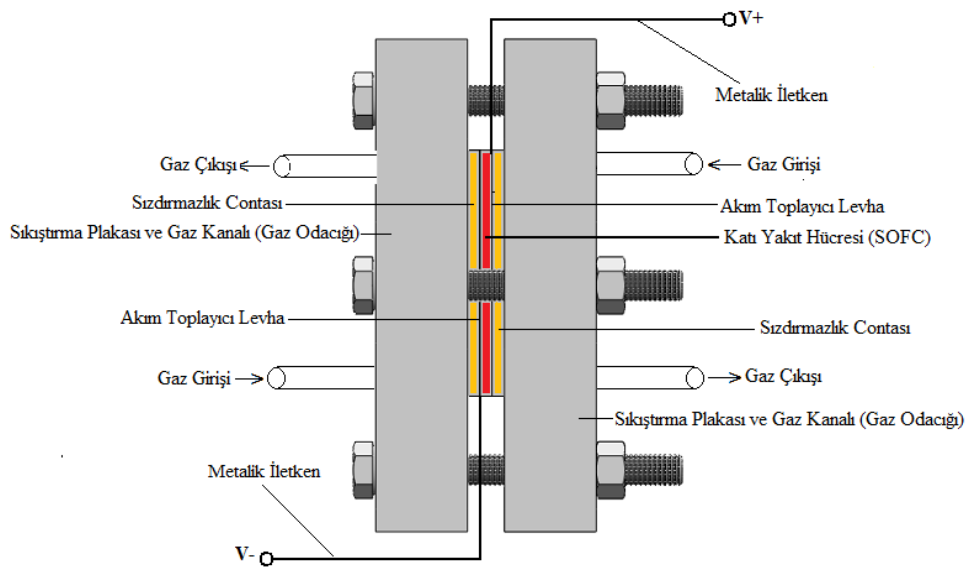
Performans ölçümü test hücresi ve diğer bileşenleri (gaz kanalı, gaz taşıyıcı boruları, sızdırmazlık contaları, akım toplayıcı plakalar ve iletken teller) ile ilgili bilgiler aşağıda detaylı olarak açıklanmıştır.



Şekil 2.16. SOFC performans ölçüm sistemine ait H₂/CH₄ gaz akış hızı kontrol ünitesinin görüntüsü.

2.1.1.13. Performans Ölçüm Test Hücresi ve Bileşenleri

Performans ölçümleri için tek hücre olarak yapımını gerçekleştirmiş olduğumuz test sistemi başlıca; anot ve katot gaz kanalı sistemi (gaz odacıkları/bölmeleri, serpentine), gaz sızdırmazlık contaları (sealings), akım toplayıcı levhalar, yalıtılmış iletken teller, yüksek sıcaklığa dayanıklı gaz taşıyıcı borular, sıkıştırma/sabitleme vida ve somunlarından oluşmaktadır (Şekil 2.17).

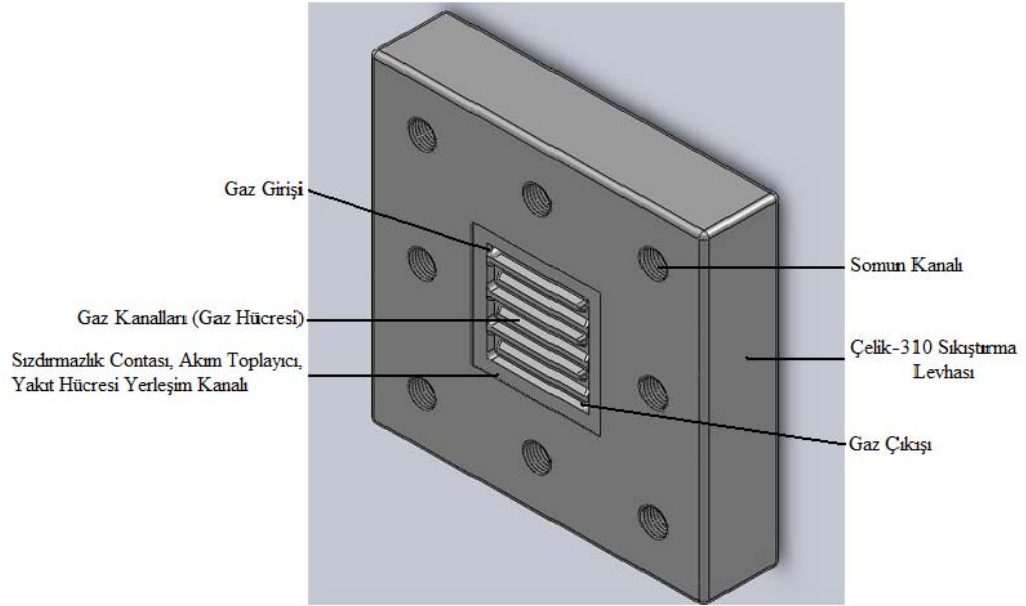


Şekil 2.17. Tek hücreli yakıt hücresi ve bileşenleri.

Test hücresinde kullanılan gaz kanalı sistemlerinin, çelik-315 ve çelik-310 kodlu malzemelerden üretimleri gerçekleştirildi. Ancak yapılan testler esnasında çelik-315'in yüksek sıcaklarda daha fazla genleştiği ve gaz sızmalarına yol açtığı belirlendi. Ayrıca, malzemenin aşırı derecede paslanmaya uğradığı ve bu yüzden de yüzeyinde atmalar/dökülmeler olduğu gözlemlendi. Bu yüzden çelik-315'den imal edilmiş gaz odacığı sistemlerinin kullanımlarından vazgeçildi. Bahsedilen olumsuzlukların çelik-310'dan yapılmış sistemlerde çok daha az olduğunun gözlenmesinden dolayı, gaz odacıklarının çelik-310'dan üretilmesine karar verildi. Malzemenin daha yüksek sıcaklığa kadar dayanıklı olduğu, termal genleşmesinin daha düşük olması nedeniyle de gaz sızmalarına neden olmadığı belirlendi.

Paslanmaz çelik-310 malzemesini kullanarak temin edilen gaz odacıkları, yine yurt içinde özel bir firmayla ortaklaşa çalışarak, bilgisayar donanımlı torna tezgâhında (CNC

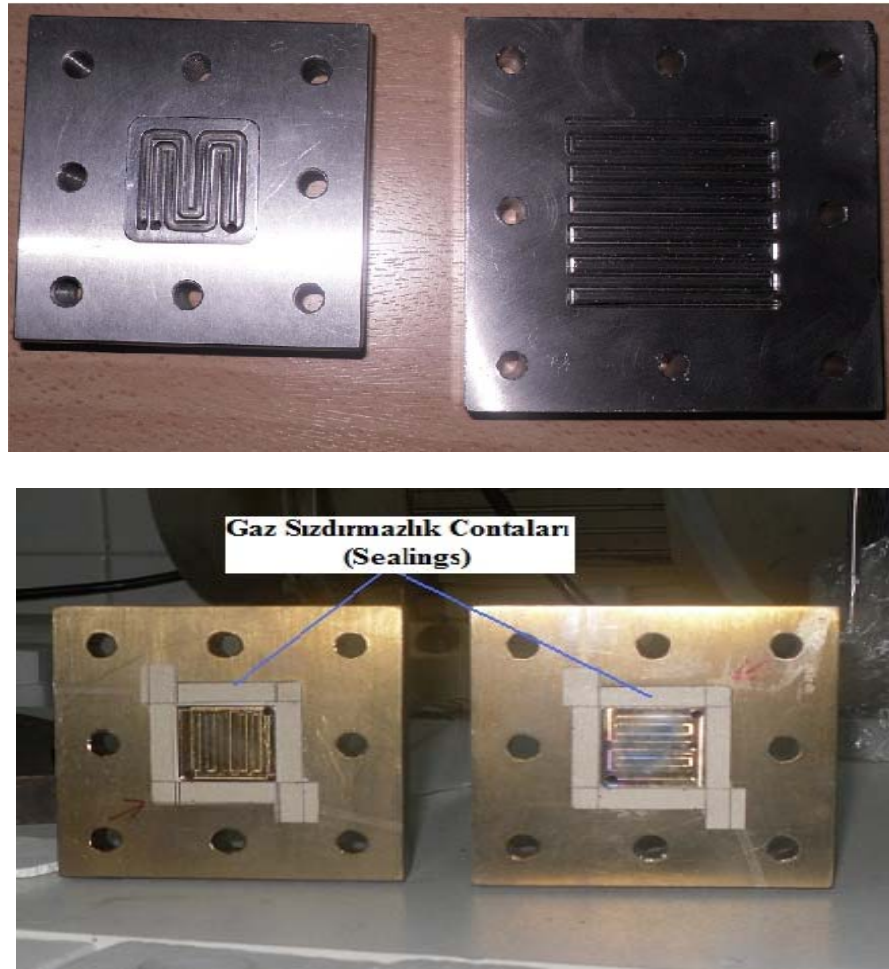
sistemi) imal edildi. Üretim öncesinde, gaz kanalları ile ilgili çok sayıda tasarımlar yapıldı. Tasarımlar için “solid works” adlı hazır paket programından faydalanıldı. Çok sayıda yapılan tasarımların değerlendirilmesi ve yorumlanması ise yine özel olarak geliştirilmiş “fluent” adlı hazır paket programı yapıldı. Söz konusu model programdan, deneysel olarak testler yapmaksızın tasarlanan gaz kanalı sisteminde gaz akış hızları ile verimin ve toplam gaz sarfiyatının, hücreye giriş ve çıkış esnasındaki gaz debilerinin ne olacağı gibi konularda, önceden kantitatif bilgiler elde edilebilmektedir. Bu sayede, yapılan çok sayıda tasarımlarından bazıları elemine edildikten sonra geriye kalan tasarımlar üzerinde yoğunlaşarak gaz akışkanlığını iyileştirmeye yönelik çalışmalar yapıldı. Yapılan çalışmalar sonrasında gaz kanalı sistemleri ile ilgili toplam gaz kanalı boyutları ve şekli, gaz kanalındaki her bir kanalın şekli, genişliği, derinliği, kanallar arası boşluk mesafesi, sızdırmazlık contalarının yerleştirileceği kanalın şekli ve derinliği gibi konularda kesin ölçülendirmeler gerçekleştirildi. Şekil 2.18’de 4cm x 4cm ebatlarında tasarlanmış sistemin örnek görüntüsü verilmiştir.



Şekil 2.18. 4 cm x 4 cm ebatlarında tasarlanmış olan gaz kanalı sisteminin görüntüsü

Benzeri tasarımlar, 3 cm x 3 cm (4 cm²'lik; hücre aktif yüzey alanı), 2,5 cm x 2,5 cm (2.25 cm²'lik; hücre aktif yüzey alanı) ve 2 cm x 2 cm (1 cm²'lik; hücre aktif yüzey alanı) ebatları için de yapılarak, “fluent” programı ile değerlendirilmeleri

gerçekleştirildi. Yukarıda bahsedildiği gibi tasarlanan ve değerlendirmeler sonucunda tercih edilen gaz kanalı sistemleri, öncelikli olarak çelik-310 malzemesinden, özel bir firmaya sipariş edilerek ve ortaklaşa çalışarak, takım olarak (her bir ebattan en az iki takım olmak üzere anot/katot için birer çift gaz kanalı sistemi) imal edildiler. Gaz hücrelerinin sıkıştırılma/sabitleniş işleminde kullanılan vida ve somunlar da allen ve düz başlıklı olmak üzere yine çelik-310 malzemesinden üretildi. Özel olarak üretilen gaz kanalı sistemlerinden bazıları Şekil 2.19’de görülmektedir.



Şekil 2.19. Çelik-310’den üretilmiş gaz besleme hücrelerinden bazılarının görüntüleri.

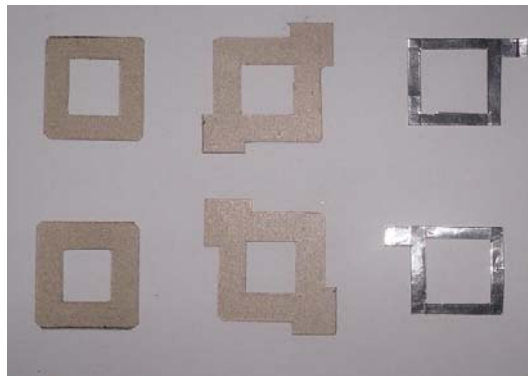
Şekil 2.20’de (Sayfa 49) ise gaz hücresi sistemlerinden birisinin arka taraftan çekilmiş görüntüsü verilmiştir. Sanayide ismi “TİK” kaynağı olarak geçen yüksek sıcaklığa dayanıklı özel kaynakla, gaz taşıyıcı borularının gaz hücrelerine bağlantısı/sabitlenmesi yapıldı. Gaz taşıyıcı boruları olarak, iç piyasadan temin edilen Ni-Cr alaşımından yapılmış 310s kodlu, yüksek sıcaklığa dayanıklı ve bükülebilir (yumuşak) özellikli, 4

mm dış ve 2 mm iç çaplarında paslanmaz borular kullanıldı. Gaz besleme ve çıkış ünitelerine bağlantı sağlamak için kullanılan somunların, gaz taşıyıcı metal borulara sabitlenmesi ise özel bir firmaya Ag kaynak yaptırılarak sağlandı.



Şekil 2.20. Çelik-310'dan üretilmiş gaz besleme hücresinin arka yüzey görüntüsü.

Şekil 2.21'de (Sayfa 49) yakıt hücresi sisteminde kullanılan gaz sızdırmazlık contaları (sealings) ve akım toplayıcılardan bazıları görülmektedir. Gaz sızdırmazlığını önlemek için yurt dışından büyük ebatlarda (12 cm x 12 cm) ve üç farklı kalınlıkta (0.3, 0.5 ve 0.7 mm thickness) temin edilen, yüksek sıcaklığa dayanıklı, yumuşak (flexible), sıkıştırılabilir (compressible) ve kolay kesilebilir özelliklerde, Thermiculite 866 marka contalar kullanıldı.



Şekil 2.21. Gaz sızdırmazlık contaları ve Ag akım toplayıcılardan bazıının görüntüsü.

2.2 METOT

2.2.1. Toz Malzeme Üretimleri

2.2.1.1. Toz Katı Elektrolitlerin Sentezlenmesi

Bu tez çalışmasında, Katı Oksit Yakıt Pilleri uygulamalarında katı elektrolit olarak, saf Bi_2O_3 içerisine safsızlık olarak farklı stokiyometrik oranlarda Dy_2O_3 bileşiği, katı hal reaksiyonları ile dope edilmesinin denemeleri yapıldı. Daha önceki deneyimlerimizden ve literatür bilgileri değerlendirildiğinde Bi_2O_3 fazları içinde en yüksek oksijen iyonik iletkenliğin δ - Bi_2O_3 fazına ait olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, Bi_2O_3 'ün diğer polimorfları olan γ (kübik, *bcc*), β (tetragonal) fazlarının (elektrolitlerinin) sentez ve karakterizasyonları yapılmamıştır.

$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_x$ ikili sisteminde oluşabilecek faz/fazları sentezlemek için farklı stokiyometrik oranlarda saf Bi_2O_3 ve Dy_2O_3 bileşiklerini içeren 5 adet toz katı karışım hazırlandı. Bunun için, Dy_2O_3 'ün mol kesri (x); $0.10 \leq x \leq 0.15$ stokiyometrik aralığında olacak şekilde başlangıç maddelerinden analitik terazide tartıldıktan sonra agat havanda homojenlikleri sağlanıncaya kadar öğütme işlemi yapılarak stok toz karışımlar hazırlandı. Öğütme işlemlerinin tamamı kontaminasyonu önlemek amacıyla agat havanda yapıldı. Ayrıca, reaksiyon hızını arttırmak ve homojenliği sağlamak için her ısıl işlem öncesi ve sonrası öğütme işlemleri tekrarlandı. Hazırlanan Bi_2O_3 tabanlı katı karışımlar, ayrı ayrı alumina krezeller içerisine alınarak 650°C 'de 48 saat süreyle ön ısıl işleme tabi tutuldu. Ön ısıl işleminden sonra tekrar öğütülen örneklerle, 50°C 'lik sıcaklık artışlarıyla açık atmosfer kül fırınlarında ısıl işlemler uygulandı. Sırasıyla 700 ve 750°C ısıl işlem sıcaklıklarında 48'er saat ve 800°C 'de 24 saat süreyle ısıl işlemler uygulanarak, karışımların katı hal reaksiyonları gerçekleştirildi. Katı hal tepkimelerinde, reaksiyon hızının hem sıcaklıkla hem de tepkiyen taneciklerin temas yüzeyleri ile orantılı olması nedeniyle, her ısıl işlem basamağından sonra yeteri kadar öğütülmeleri sağlandı. Ayrıca her ısıl işlem sonrasında oluşabilecek faz/fazların belirlenmesi amacıyla x-ışınları toz difraksiyon (XRD) ölçümleri yapıldı. XRD ölçümlerinde elde edilen toz desen verileri, araştırma laboratuvarımızda mevcut olan paket programlar yardımıyla değerlendirildi.

2.2.1.2. Toz Katot Elektrotlarının Sentezlenmesi

Bu tez çalışmasında, Katı Oksit Yakıt Pilleri uygulamalarında katı elektrot olarak kullanılmak üzere, $x=0.4$ stokiyometrik oranında olacak şekilde $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (LNF) toz katot malzemesinin sentezi gerçekleştirildi.

$\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0.4$) perovskit malzemenin üretiminde, %99.99 saflıkta olan La_2O_3 , Fe_2O_3 , ve NiO başlangıç maddeleri olarak kullanıldı. Başlangıç maddelerinden uygun stokiyometride tartılan bileşiklerin ahat havanda öğütme işlemi yapılarak toz katot karışımı hazırlandı. Toz katı karışımın, yüksek sıcaklığa dayanıklı alümina'dan yapılmış kroze içerisinde yüksek sıcaklıkta katı hal reaksiyonları yapıldı. Yüksek sıcaklıklarından itibaren ($T>900$ °C) her ısıl işlem basamağından sonra öğütülen toz örneklerden XRD ölçümleri alındı. Ölçülen XRD toz deseni verilerinin literatür verileri ile karşılaştırmaları yapılarak, üretimi amaçlanan perovskit malzemenin oluşup, oluşmadığı kontrol edildi. Malzemenin oluşmaması durumunda reaksiyon süresinin artırılması veya bir üst sıcaklıkta ısıl işlem/işlemlerin yapılması denemelerine geçildi. XRD ölçüm sonuçları neticesinde sentez için uygun olan reaksiyon sıcaklık ve süreleri belirlendi. LNF katot elektrotu sentezi için belirlenen en uygun sıcaklık ve süre parametrelerinin sırasıyla; 700°C 24 saat, 900°C 48 saat, 1100°C 10 saat, 1200°C 12 saat, 1250°C 12 saat, 1300°C 12 saat ve 1350°C 12 saat olarak belirlendi. Katot elektrotu üretiminde, TÜBİTAK projesinde yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen bulgulardan da faydalanılmıştır. Sentezlenen katot malzemesinin XRD karakterizasyonları yanında, SEM ve elektriksel iletkenlik ölçümleri de yapıldı.

2.2.1.3. Toz Katot Aktif Kompozit Katı Karışımların Hazırlanması

Bu tez çalışmasında, Katı Oksit Yakıt Pilleri uygulamalarında, katot yüzeyine kaplanacak olan katot aktif tabaka öncelikle toz olarak hazırlandı.. Bunun için kütlege %50 oranında δ -DSB (Dy_2O_3 dope edilerek stabilize edilmiş δ - Bi_2O_3) katı elektroliti ve %50 oranında $x=0.4$ LNF katot malzemelerini içeren katı karışımlar agat havanda öğütülerek, homojenlikleri sağlandı. Hem katı elektrolitin hem de katot tozlarının daha önceden ball mill sisteminde yeterince öğütülmeleri (her birinin sentez basamağı sonrasında yapılan öğütme işlemleri) nedeniyle, hazırlanan katot aktif tozları için otomatik öğütücüde ilave öğütme yapılmadı. Kaplama öncesinde, toz olarak

hazırlanan katot aktif malzemelerin kompozit özelliğini gösterip, gösteremeyeceğinin, başka bir ifade ile faz kararlılığının kontrol edilmesi amacıyla bazı ön denemeler yapıldı. Bu amaç doğrultusunda, toz katot aktif örnekler 750 °C’de 12 saat ısıtılma işlemi uygulandıktan sonra XRD ölçümleri yapıldı.

2.2.1.4. Kompozit ve Sermet Toz Anot Aktif/Anot Elektrotu Katı Karışımların Hazırlanması

Bu tez çalışmasında, Katı Oksit Yakıt Pilleri uygulamalarında anot elektrodu olarak kullanılmak üzere, daha önceden sentezleyerek stoklamış olduğumuz katı elektrolit tozları (δ -DSB) içerisine Ni, NiO, Ag ve Ag₂O maddelerinden birisini katarak en uygun özellikli anot aktif sistemi/anot elektrotu belirlenmeye çalışıldı.

Literatür bilgileri doğrultusunda sermet (seramik toz elektrolit + metalik toz karışımı) ve kompozit (seramik toz elektrolit + toz metal oksit bileşiği karışımı) karışımların, hacimsel stokiometrik oranlarda hazırlanması tercih edildi. Hacimsel stokiometrik taramalar; %50-80 (Ni, NiO, Ag veya Ag₂O maddelerinin hacimsel oranı) aralığında, genelde %50, 60, 70 ve 80 hacimsel karıştırma oranlarında yapıldı. Katı karışımların hazırlanmasında, belirtilen hacimsel oranların kütleli karşılıkları hesaplanıp, terazide tartılmaları ve agat havanda homojenleşme sağlanıncaya kadar öğütülmeleri işlemleri uygulandı. Ayrıca, ince tabaka çalışmalarından önce, hazırlanan toz katı karışımlara belli sıcaklıklarda ve sürelerde (750 °C, 12-20 saat) ısıtılma işlemleri uygulandıktan sonra XRD ölçümleri yapıldı. Böylelikle anot aktif tabaka hazırlanmasında kullanılan maddelerin, termal etkiyle katı elektrolite bozucu bir etki oluşturup, oluşturmadıkları bulgulanmaya çalışıldı. Öte yandan, porözlük, mikro yapı, tanecik boyutları gibi özellikler hücre performansını büyük oranda etkilediğinden, ilgili özelliklerin karakterizasyonları ve optimizasyonları yapıldı.

2.2.2. İnce Filmlerin Üretilmesi ve Karakterizasyonu

2.2.2.1. Katı Elektrolit İnce Tabakalarının Üretilmesi

Tek fazlı ve toz olarak sentezlenen katı elektrolit niteliğindeki örnekler ince tabaka olarak elde edilmeye çalışıldı. Bunun için tez çalışmasında, literatür bilgileri

doğrultusunda daha önceden belirlenen organik bağlayıcı sistemi ile çok sayıda denemeleri yapıldı. Katı elektrolitler için etil selüloz temelli organik bağlayıcı sistemi kullanıldı. Bağlayıcı olarak etil selüloz kullanıldığında, sinterleme sonrasında ortamdan tamamen uzaklaştığı, kaplama sonrası oda sıcaklığında kısa sürede kuruduğu, çok kez kaplamaya uygun olduğu, toz örneklerin kristal yapısında bozunmaya yol açmadığı, yüzey düzgünlüğünün oldukça iyi olduğu, tabakada çatlaklık, pürüzlülük v.b. gibi olumsuzluklara neden olmadığı gözlemlendi. Ayrıca, elde edilen elastik ham ince filmin kaplama substratından kolayca ayrılabilirdiği belirlendi.

2.2.2.1.1. Toz Katı Elektrolit Malzemelerin Tanecik Boyutları ile İlgili Yapılan Mekanik Öğütme İşlemleri

Toz elektrolitlere, kaplama yapmadan önce tanecik boyutlarını uygun boyutlara getirmek, tanecik boyutlarında homojen dağılımı sağlamak ve elektriksel iletkenliklerini iyileştirmek için otomatik öğütücü sisteminde, etil alkollü ortamda 12 saat süreyle ve 300-350 rpm hızında öğütme işlemleri uygulandı. Otomatik öğütücüde 1 cm çaplı agat bilyeler kullanıldı. Bilye sayısı ve etil alkol hacmi toz örneğin hacmine göre belirlendi. Otomatik öğütücünün dönme hızı ise literatürden yararlanarak belirlendi. Öğütme işlemi tamamlandıktan sonra agat hazne içerisindeki toz örnek/alkol karışımı beher içerisine alındı. 80 °C’ de 5 saat etüvde bekletilerek içerisindeki alkol uçuruldu. Daha sonra ahat havanda öğütülen örnekler kaplama karışımlarının hazırlanmasında kullanıldı. Elektrolit için tanecik boyutlarının ~10 µ civarında ve porözlüğün de az olmasının (anot ve katot elektrotları hariç) yakıt hücresi performansını artırıcı yönde etki yaptığı belirtilmektedir. Bu yüzden yapılan öğütme işlemlerinde katı elektrolitler için tanecik boyutlarının 10 µ civarında ve tanecik boyutu dağılımlarının homojen olmaları göz önünde bulunduruldu. SEM ölçümleri ile de belirtilen özellikler kontrol edildi.

2.2.2.1.2. Kaplama Karışımının Manyetik Karıştırıcıda Ön Karıştırma İşlemi

Kaplama karışımının ön karıştırma işlemi için 50 ml beher veya 50 ml lik plastik şişeler içerisinde öncelikli olarak dispersant (α - Terpinol) tartıldı. Üzerine çözücüler olarak etanol ve toluen eklendi. Çözücüler manyetik karıştırıcı üzerinde ~5 dk karıştırıldıktan sonra bağlayıcı olarak kullanılan etil selüloz topaklaşmayı önlemek amacıyla yavaşça eklendi. Etil selüloz tamamen çözüldükten sonra elektrolit ve son olarak plastikleştirici

eklenerek 10 dk daha manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Daha sonra kaplama karışımı, içerisinde 1 cm çaplı 4 adet agat bilye eklenen 50 ml plastik şişelere alındı ve yatay karıştırıcıya (jar mill) konuldu.

2.2.2.1.3. Çözücü Uzaklaştırma İşlemi

Uygun kıvamda (jelimsi, çamurumsu) kaplama karışımı elde edilmesi ve hava kabarcıklarının uçurulması amaçlarıyla, kaplama karışımlarının manyetik karıştırıcıda belli bir süre ile tekrardan karıştırılmaları sağlandı. Denemeler esnasında karışımda bulunan çözücünün bir kısmının uçurulması, mümkün olduğunca homojen ve çamurumsu kaplama karışımının elde edilebilmesi için gereken optimum karıştırma süresi belirlenmeye çalışıldı. Viskozluğu yüksek kaplama çamuru çeker ocak içerisinde manyetik karıştırıcı üzerinde ~100 rpm dönme hızında ve 3 saat süreyle karıştırılarak elde edildi. Öte yandan karıştırma süresinin fazla olmasının aşırı derecede viskozluğa sebebiyet verdiği saptandı. Aşırı viskoziteye sahip kaplama çamurunun ise kaplama esnasında hava kabarcıklarına yol açtığı, homojen kaplamayı engellediği gözlemlendi. Kaplama esnasında uygun viskozluğun korunması ve topaklaşmaması için belli aralıklarla birkaç damla toluen ve etanol ilavesi yapıldı.

İnce tabaka üretimleri için kaplama ve sonrasında yapılan sinterleme işlemleri ile ince tabakaların doğrudan (substrat ve tabakaları birbirinden ayırmaksızın) üretimleri planlandı. Bu yüzden 45x45 mm ebatlarında ~1 mm kalınlığındaki temperli cam yüzeylerinde kaplama denemeleri gerçekleştirildi.

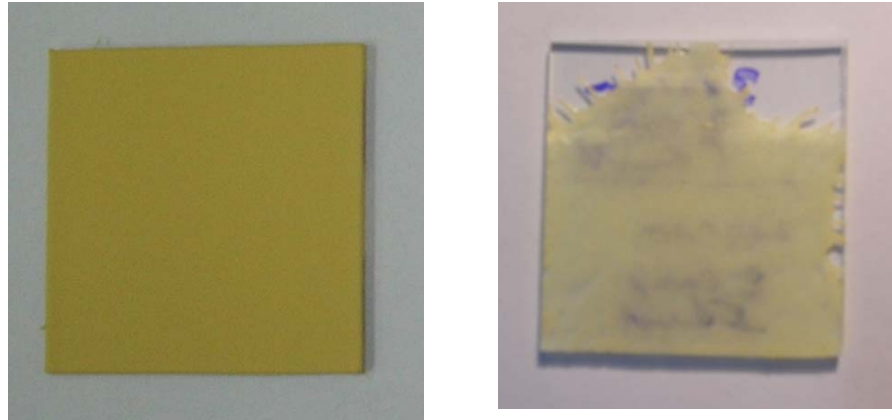
2.2.2.1.4. Döner Kaplama Sisteminde (Spin Coater) Ham (Sinterlenmemiş)

Elektrolit Tabakalarının Üretilmesi

Aşağıda iki aşamalı ve çok kez kaplamalar için en iyi kaplama sonuçlarının elde edildiği dönme hızı, hızlanma süresi ve çalışma süresi parametreleri Tablo 2.1 ve Şekil 2.22' da verilmiştir.

Tablo 2.1. Spin Coater sisteminde optimize edilen parametreler ve değerleri.

Aşama	Dönme Hızı (rpm/dk)	Hızlanma Süresi (s)	Çalışma Süresi (s)
1.Aşama (Step)	250	2	5
2.Aşama (Step)	1110	2	7



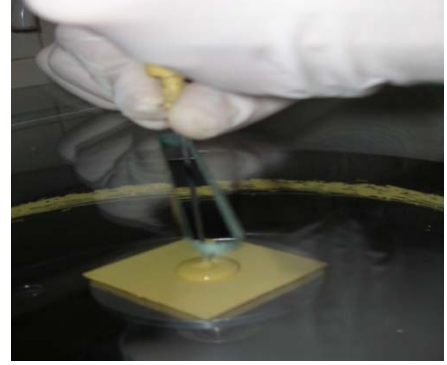
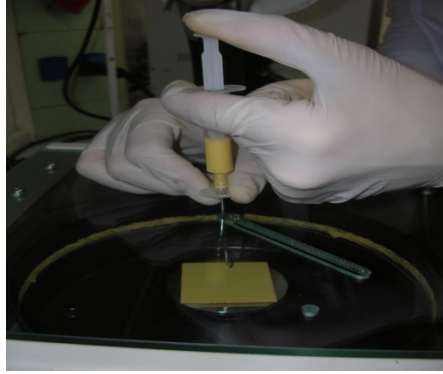
Şekil 2.23. Spin Coating sisteminde yapılan düzgün ve hatalı kaplamalara örnek görüntüler.

Her kaplamadan sonra kaplama çamurunun substrat yüzeyinde kuruması, bir sonraki tabakanın kaplanmasına hazır olması ve homojen dağılması için beklendi. Çözücü olarak uçucu özelliğe sahip olan etanol ve toluen kullanılması kaplamalar arası bekleme süresini kısaltmıştır. Her kaplamadan sonra ~15-20 dk beklenerek, yapılan kaplamaların kuruması sağlandı. Benzer deneysel işlem diğer tabakaların üretimleri için de uygulandı.

2.2.2.1.5. Kaplama Karışımı Enjeksiyon Hacmi

İnce tabaka üretiminde, substrat yüzeyine eklenen örnek hacmi de etkili olan diğer bir faktördür. Enjeksiyon hacminin düşük olması durumunda, substrat yüzeyinin tamamen kaplanmadığı, lokal olarak boşlukların olduğu veya homojen bir kaplamanın gerçekleşmediği gözlemlendi. Ekleme hacminin gereğinden fazla olması durumunda ise kaplama yüzeyinde dağılımın homojenleşmediği, lokal olarak kümeleşmelerin, kaplama hatalarının ve yüzeyde dalgalanmaların olduğu gözlemlendi.

Enjeksiyon için 2,5 ve 9 cm'lik (268 ml/dk'lık geniş ağızlı anjiyokat) iğne uçları kullanılmıştır. 45x45 mm'lik temperli cam üzerine 1.0 mL kaplama karışımı enjekte edilerek kaplamaları yapıldı. Substrat için 1.0 mL enjeksiyon hacimlerinin yeterli olduğu belirlendi ve her kaplamada bu miktarda verilmeye çalışıldı. Böylelikle ince film üretim çalışmalarında fazla malzeme kaybı da engellenmiş oldu. Amaca uygun kalınlıkta ince tabaka üretimi için ise belirlenen hacimde ~12 kez kaplama işlemi tekrarlandı.



Şekil 2.24. 45 x 45 mm temperli cam substrat yüzeyine kaplama karışımının enjeksiyonu.

2.2.2.1.6. Kaplama Sonrası Sinterleme İşlemleri

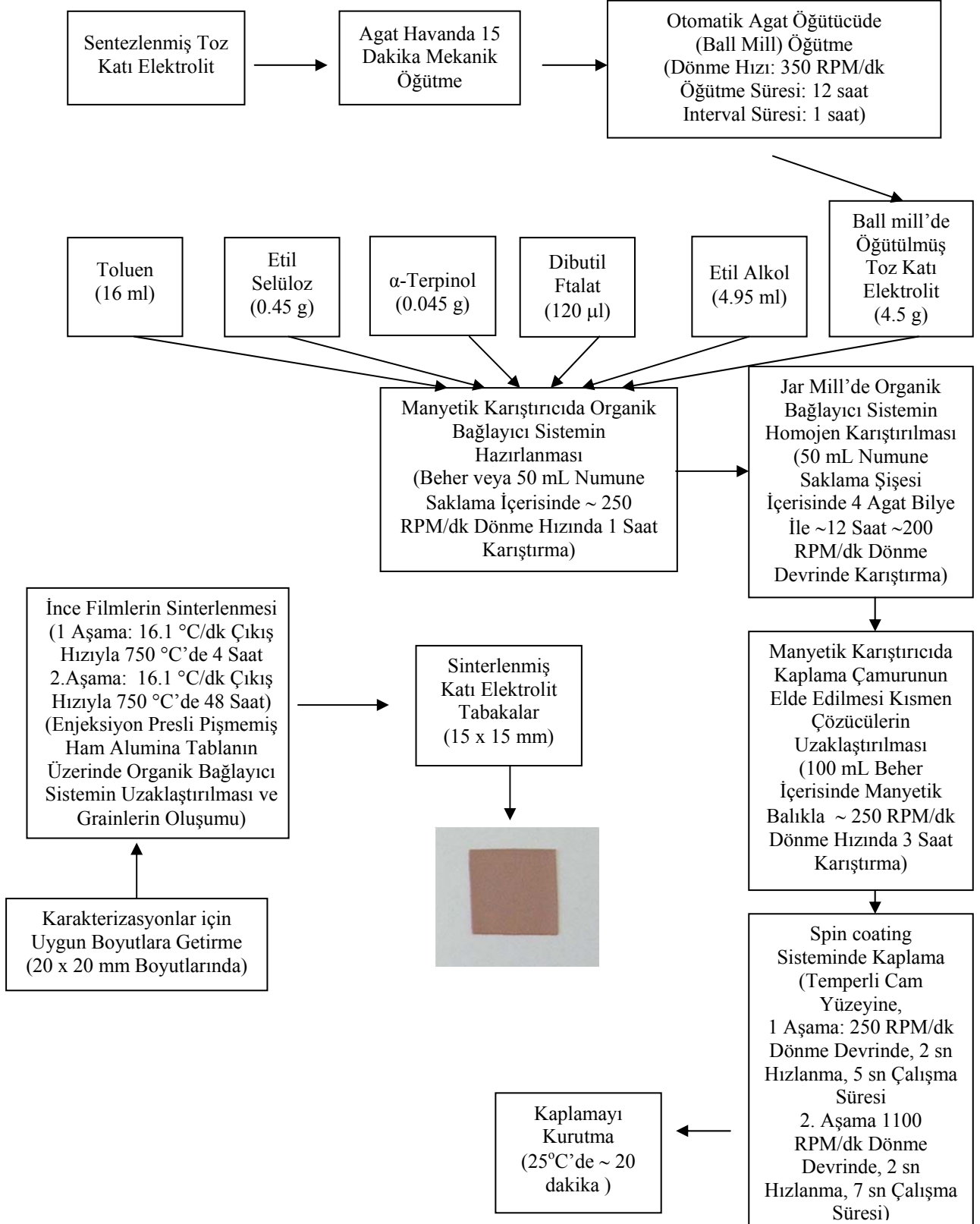
İnce tabaka üretiminin en önemli ve son aşaması olan sinterleme basamağında; sinterleme sıcaklığı, ısıtma hızı, ısıl işlem süresi ve sinterleme yüzeyi (sinterleme tabakası) etkin olan faktörlerdir. Sinterleme basamağı, organik bağlayıcı sisteminin uçurulması ve devamında başlangıçta toz olan örneklerin tabaka haline gelmesini içermektedir. Bu nedenle organik bağlayıcının uygun bir sıcaklıkta ve hızda uçurulması önemlidir. Çünkü bu işlemin devamında toz tanecikler arasında (poli kristaller) kimyasal bağlanmalar (grain boundary oluşumları) ile ince tabakanın üretimi gerçekleşmektedir.

Örneğin; organik bağlayıcının hızlıca uçurulması, grain oluşumu için yeterli süre olmadığından tabakaların tekrar toz şeklinde dağılmalarına neden olabilmektedir. Öte yandan sinterleme süresinin gereğinden fazla olması, tanecik boyutlarının (grainler arası uzunluk) artmasına yol açabilmekte, bu yüzden de kaplama deneylerinin başlangıcında yapılan bütün öğütme işlemlerinin anlamsız hale gelmesine neden olabilmektedir. Katı oksit yakıt hücresi yapımında kullanılacak olan ince tabaka katı elektrolitin özellikle kalınlığının yanı sıra tabakalardaki tanecik boyutları da yakıt hücresi verimini önemli ölçüde etkilemektedir. Bu nedenlerden dolayı sinterleme sıcaklıkları, ısıtma hızı ve süresi belirtilen özellikleri dengeleyecek şekilde optimize edilmeye çalışıldı.

2.2.2.1.7. İnce Film Üretimi Prosesi

Bütün toz katı elektrolitlerin tabaka haline getirilmelerinde aşağıda genel diyagramı

(Şekil 2.25) görülen deneysel işlemler uygulandı.



Şekil 2.25. Katı elektrolit ince tabaka üretimlerinde kullanılan deneysel akış diyagramı

Şekil 2.26. Üretilen ince tabakalar için yapılan karakterizasyonlar

2.2.2.2. Katot Elektrotu İnce Tabakalarının Üretilmesi

Kaplama deneyleri için etil selüloz (organik bağlayıcı), α -terpinol (dispersant, homojenleştirici), dibutil ftalat (DBF, plastikleştirici) etanol/toluen (çözücü karışımı) ve sentezlenen tek fazlı toz katot malzemelerinin karışımından oluşan kaplama çamurları (kaplama karışımları) hazırlandı. Farklı karıştırılma oranlarında hazırlanan kaplama çamurları, dönerek kaplama (spin coater) sisteminde temperli cam yüzeyine (substrat) kaplanarak ince tabaka haline getirilmeye çalışıldılar.

Stokiyometrik taramalarda en belirleyici faktörün bağlayıcı ve plastikleştirici oranları olduğu gözlemlendi. Plastikleştirici oranının az olmasının kaplama esnasında tabakanın substrattan kendiliğinden ayrılarak parçalar halinde dağılmasına, fazla olması durumunda ise substrattan zor ayrılmasına ve tabakanın yırtılmasına neden oldukları gözlemlendi. Bağlayıcı oranının fazla olmasının sinterleme sonrasında tabakalarda kabarmalara, az olmasının ise eğilmelere, çatlamalara yol açtığı belirlendi.

Belirtilen deneysel gözlemlerin değerlendirilmesi sonucunda, LNF tozlarının ince tabaka üretimlerinde kullanılması öngörülen kaplama karışımı hazırlama oranları Tablo 2.2’de özetlenmiştir. Daha önceki çalışmalarımızdan edinilen tecrübeler doğrultusunda, her bir kaplamanın iki aşamalı (stepli) olarak yapılmasının ham tabakaların yapımında en

uygun sonuçlar verdiği gözlenmiştir. Katot elektrolarının ince tabaka üretimleri için de aynı yöntemle ait denemelerin yapılması kararlaştırıldı.

Tablo 2.2. LNF tabakalarının üretimi için belirlenen kaplama karışımı hazırlama oranları.

Toz Katot Türü	Toluen (mL)	Etanol (mL)	Etil Selüloz (g)	α -terpinol (g)	DBF (μ L)	Eklenen Katot Miktarı (g)
$x=0.4$ LNF	16	4.95	0.4050	0.04500	250	4.5000

Başlangıçta ilgili karakterizasyonların yapılabilmesi için üretilecek olan katot tabakalarının sinterleme sonrasında boyutlarının ~ 2.5 cm x 2.5 cm olmalarının yeterli olacağına karar verildi. Sinterleme sonrası ham tabaka boyutlarında olan çekmeler (küçülmeler) de dikkate alınarak, 8 cm x 8 cm boyutlarında temperli camlar substrat olarak kullanıldı. Böylelikle her bir kaplama işlemi sonrasında kesilerek elde edilen dokuz katot tabakası ile dokuz paralel ilgili deneylerin ve karakterizasyonların yapılması sağlanmış oldu. Substrat boyutlarının artırılmasından dolayı spin coater sisteminde kullanılacak parametreler, tarama yapılarak yeniden belirlendi. Ön denemeler sonrasında katı elektrolit kaplama parametrelerine göre; enjeksiyon hacmi, enjeksiyon süresi ve dağılma süresi (çalışma süresi) artırıldı. Ön çalışmalar sonucunda optimize edilerek belirlenen parametreler, Tablo 2.3’de verilmiştir. Katot tabakalarının üretimlerinin tamamında, tabloda belirtilen kaplama sistemi ilgili parametreler değiştirilmeksizin kullanılmıştır.

Tablo 2.3. Katot tabakası üretimi için spin coater sisteminde optimize edilen parametreler ve değerleri.

Aşama	Dönme Hızı (rpm/dk)	Hızlanma Süresi (s)	Çalışma Süresi (s)
1.Aşama (Step)	250	2	11
2.Aşama (Step)	1120	2	13

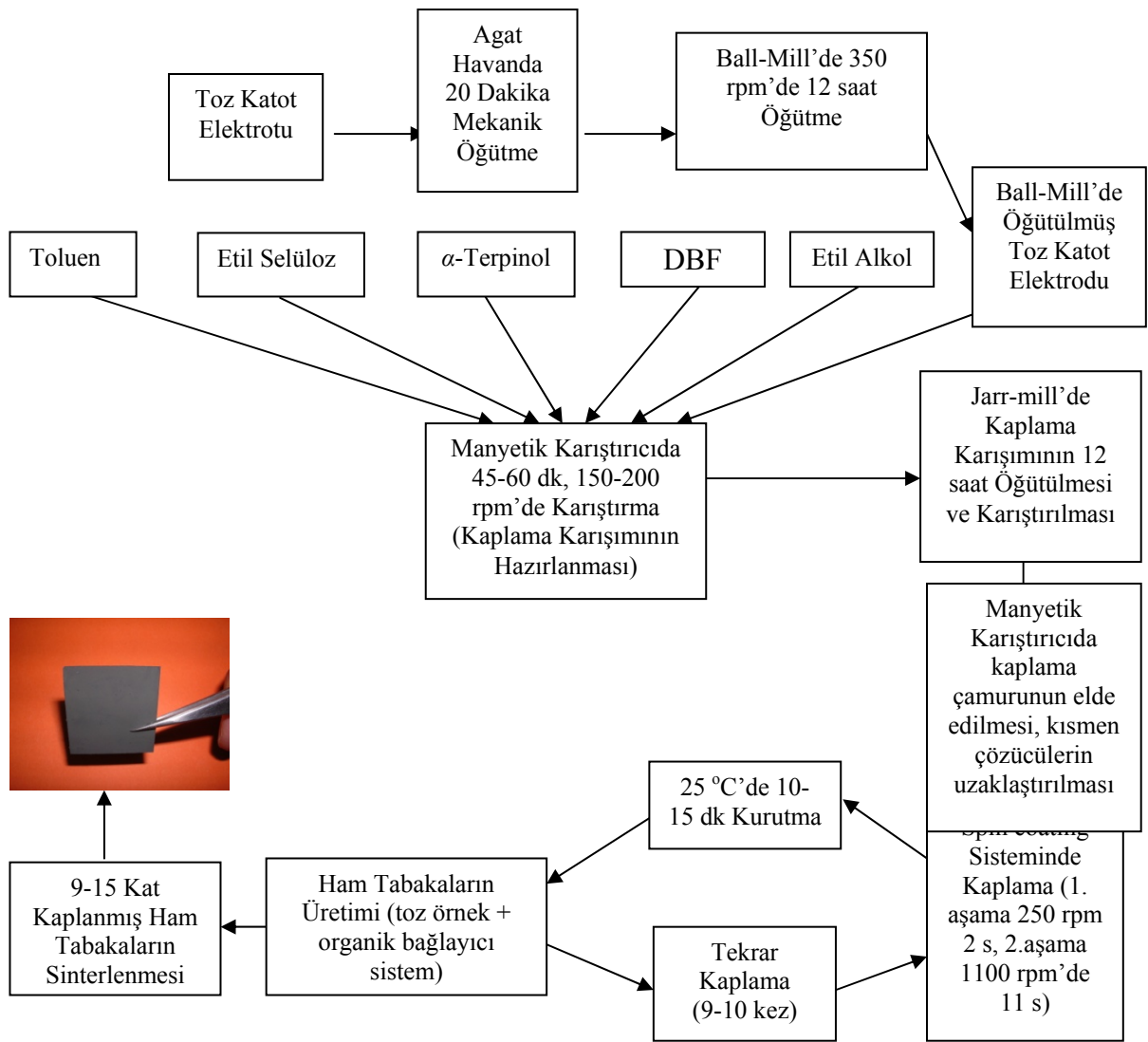
Katot elektrotu üretimlerinin üçüncü aşamasında, kaplama sisteminde üretilen ham tabakaların (organik bağlayıcı + toz örnek) sinterlemeleri yapıldı. Daha önceden yapmış olduğumuz DTA/TG ölçümleri sonucunda, ham tabakaların içermiş olduğu bağlayıcı sistemin $\sim 320-420$ °C aralığında ortamdan uzaklaştığı belirlenmişti. Sinterleme deneylerinde DTA/TG ölçüm sonuçları da dikkate alındı. Öte yandan, sinterlemeyi

üzerinde sinterleme yapılan tablanın (plakanın) türü, tabla kalınlığı, ısıtma hızı, sinterleme sıcaklığı ve süresi etkili olmaktadır. Denemelerde bahsedilen parametrelerin taraması yapıldı. Yapılan sinterleme denemeleri sonucunda, belli kalınlığa sahip ham alümina tabakaların (çok az süreyle ısıtma işlemi görmüş) en uygun olduğu belirlenmişti. Katot tabakaları için de ham alümina ısıtma plakaları sinterleme çalışmalarında kullanıldı.

Ham ince tabakalar kesilerek yaklaşık 2.5 cm x 2.5 cm boyutlarına getirildikten sonra oda sıcaklığında ve üzerlerine ağırlık konularak kurumaları için yaklaşık bir gün süreyle bekletildiler. Kurutulan ve iyice düzleştirilen tabakalara tabloda belirtilen sinterleme işlemleri uygulandı. Sinterlemelerin hepsinde organik bağlayıcı karışımının tamamen ortamdaki uzaklaştığı ve XRD ölçümlerinden de katot malzemeleri için herhangi bir bozucu etki yapmadığı gözlemlendi.

LNF katot elektrotlarının sinterlemesinde en uygun ısıtma sıcaklığının 1200 °C'ye 10 °C/dk çıkış hızıyla 6 saatlik ön ısıtma işlemi ardından 1250 °C'ye 10.4 °C/dk ısıtma hızıyla 12 saatlik uygulanan ısıtma işleminin en uygun olduğu sonucuna varıldı.

Yapılan deneyler sonunda üretilcek ince film katot elektrotu için deneysel akış diyagramı belirlendi. Şekil 2.27'de katot elektrotlarının ince tabaka olarak üretilmesinde; yapılan bütün deneysel işlemler ve basamakları sırasıyla verilmiştir. Sentezlenmiş toz katı elektrotlara uygulamış olduğumuz öğütme, organik bağlayıcı sistemi oluşturma, kaplama ve sinterleme yöntemleri kullanılarak oluşturulan kaplama diyagramı, aşamaları ile aşağıda görülmektedir.



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

2.2.2.3. Katot Aktif İnce Tabaka Uygulamaları

Daha önceden sentezleri gerçekleştirilerek stoklanan LNF katot ve δ -DSB toz elektrolit örneklerinin her birinden, kütlece %50 toz katot, % 50 elektrolit oranlarında toplam kütle 4.5 gram olacak şekilde tartımlar yapıldıktan sonra agat havanda öğütülerek katot aktif toz örnekleri hazırlandı. Ön denemeler sonrasında kaplama karışımının hazırlanması için belirlenen en uygun stokiyometrik oranlar (Tablo 2.4) görülmektedir. Tablo 2.5'de ise spin coater sistemi için optimize edilerek belirlenen kaplama parametreleri verilmiştir.

Tablo 2.4. Katot aktif ince tabaka üretimi için belirlenen kaplama karışım oranları.

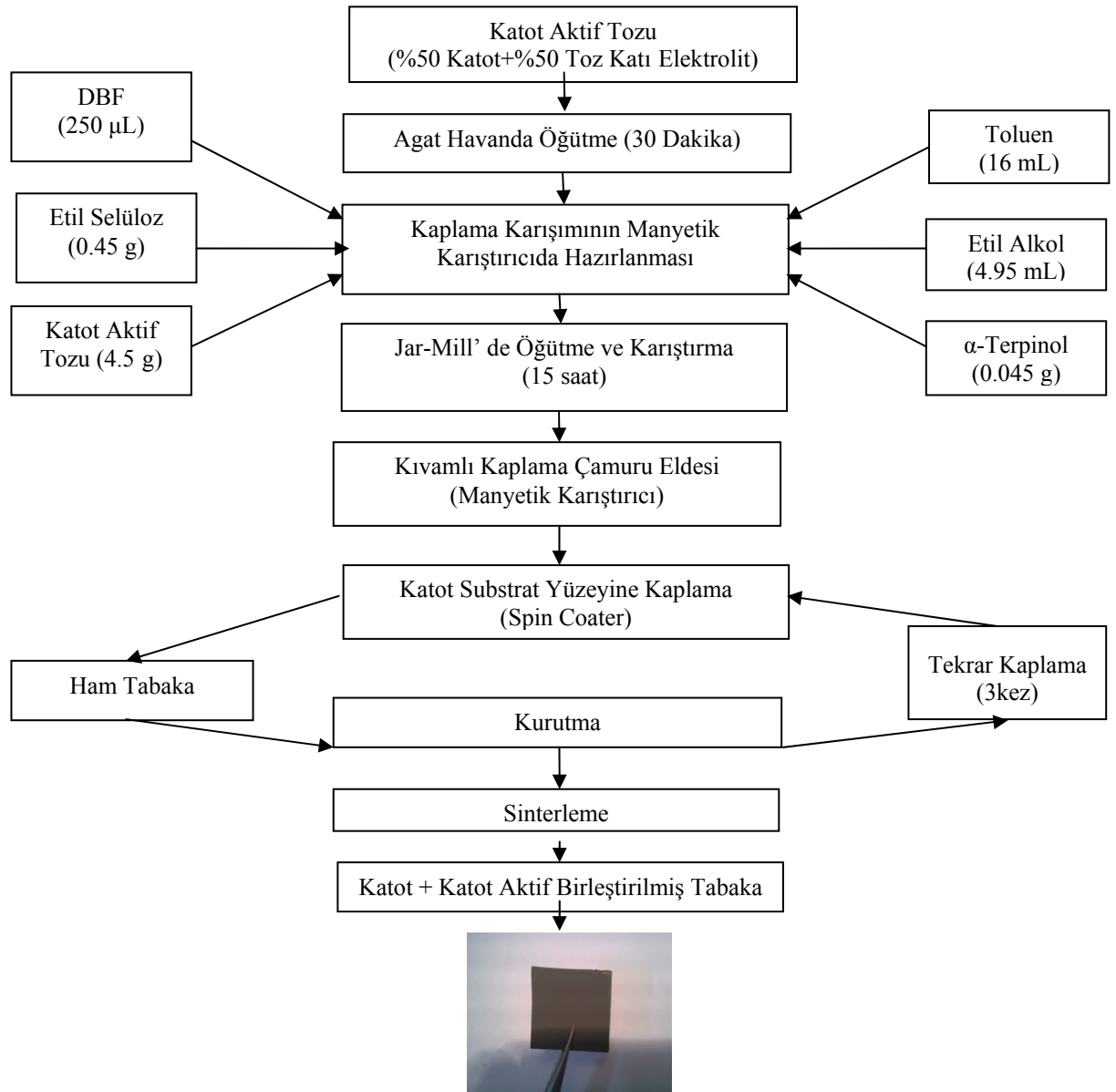
Toluen (mL)	Ethanol (mL)	α -terpinol (g)	Etil Selüloz (g)	DBF (μ L)	Katod Aktif (g)
16	4.95	0.045	0.45	250	4.5

Tablo 2.5. Katot aktif tabakası üretimi için spin coater sisteminde optimize edilen parametreler ve değerleri.

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

Katot aktif ince film yapımında farklı ebatlarda daha önceden sinterlenerek üretilmiş olan katot tabakaları substrat malzemesi olarak kullanıldı. Katot aktif karışımları, (çamurlarının) yukarıdaki tablolarda belirtilen koşullarda hazırlanarak katot tabakası yüzeyine her seferinde 0.5 mL enjeksiyon hacmiyle iki yada üç kez kaplamaları yapıldı. Daha sonra katot + ham katot aktif olmak üzere birleşik olarak üretilen tabakaların sinterleme çalışmaları yapıldı. Daha önceden katı elektrolit tabakalarının sinterleme sıcaklığının 750 °C olarak belirlenmesi ve katı elektrolitin (katot aktif içerisinde bulunan katı elektrolit) termal etki ile bozunma olasılığını engellemek için sinterlemelerin yine aynı sıcaklıkta yapılması öngörüldü. Özellikle 800 °C üzeri sıcaklıklar katı elektrolitlerde faz bozunmalarına neden olabilmektedir. Üretilen ham tabakaların 750 °C'de 18 saat süren sinterleme deneyleri sonucunda bütün katot aktif sistemlerinde beklenen özellikler doğrultusunda tabakaların oluştukları gözlemlendi. SEM kesit yüzey görüntüleri de değerlendirilerek 18 saatlik sinterleme süresinin yeterli olduğu sonucuna varıldı.

Katot aktif tabakanın deneysel üretim prosesi Şekil 2.28'de verilen diyagramda özetlenmiştir.



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

2.2.2.4. $\text{Ag}/\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\text{Ag}_2\text{O}/\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Tipi Anot Elektrotu İnce Tabakalarının Üretilmesi

Anot ince tabaka üretimi için, etil selüloz (organik bağlayıcı), α -terpinol (dağıtıcı), dibütil ftalat (plastikleştirici) etanol/toluen (çözücü) içeren organik bağlayıcı sistemi ve sentezlenen anot kompozit malzemesi kullanılarak kaplama karışımları hazırlandı. Kaplama çamurunda bulunan, organik bağlayıcı sistemi (bağlayıcı, dağıtıcı,

plastikleştirici, çözücü) ve anot kompozit malzemesi üretimi için Ag veya Ag₂O içerisine katı elektrolit eklenerek elde edilen toz karışımlar için hacimsel stokiyometrik oran taramaları yapıldı. Ancak çalışmanın ileriki aşamalarında, daha pratik ve doğru olması nedeniyle anot bileşenleri arasında kütle/kütle stokiyometrik oran ilişkisi kurularak toz karışımlar hazırlanmıştır.

Yapılan taramalar sonrasındaki gözlemlere dayalı olarak, anot kaplama karışımı için belirlenen en uygun oranların, Tablo 2.6’de özetlenen oranlar olduğu sonucuna varıldı. Anot elektrotu ile ilgili yapılan diğer bütün çalışmalarda (katı oksit hücre yapımında) tabloda verilen stokiyometrik oranlar kullanılmıştır. Daha önce de açıklandığı gibi sinterleme sonrası üretilen anot tabaklarında porözlüğün beklenen düzeyin çok altında gerçekleşmesi nedeniyle, tabloda belirtilen oranları belirtilen kaplama karışımları içerisine 0.3 g miktarda aktif karbon eklenmiştir. Karışım içerisine eklenen aktif karbon anot tabakası porözlüğünü artırmak amacıyla eklenmiş olup, ilave edilecek miktar yine tarama yapılarak belirlenmiştir.

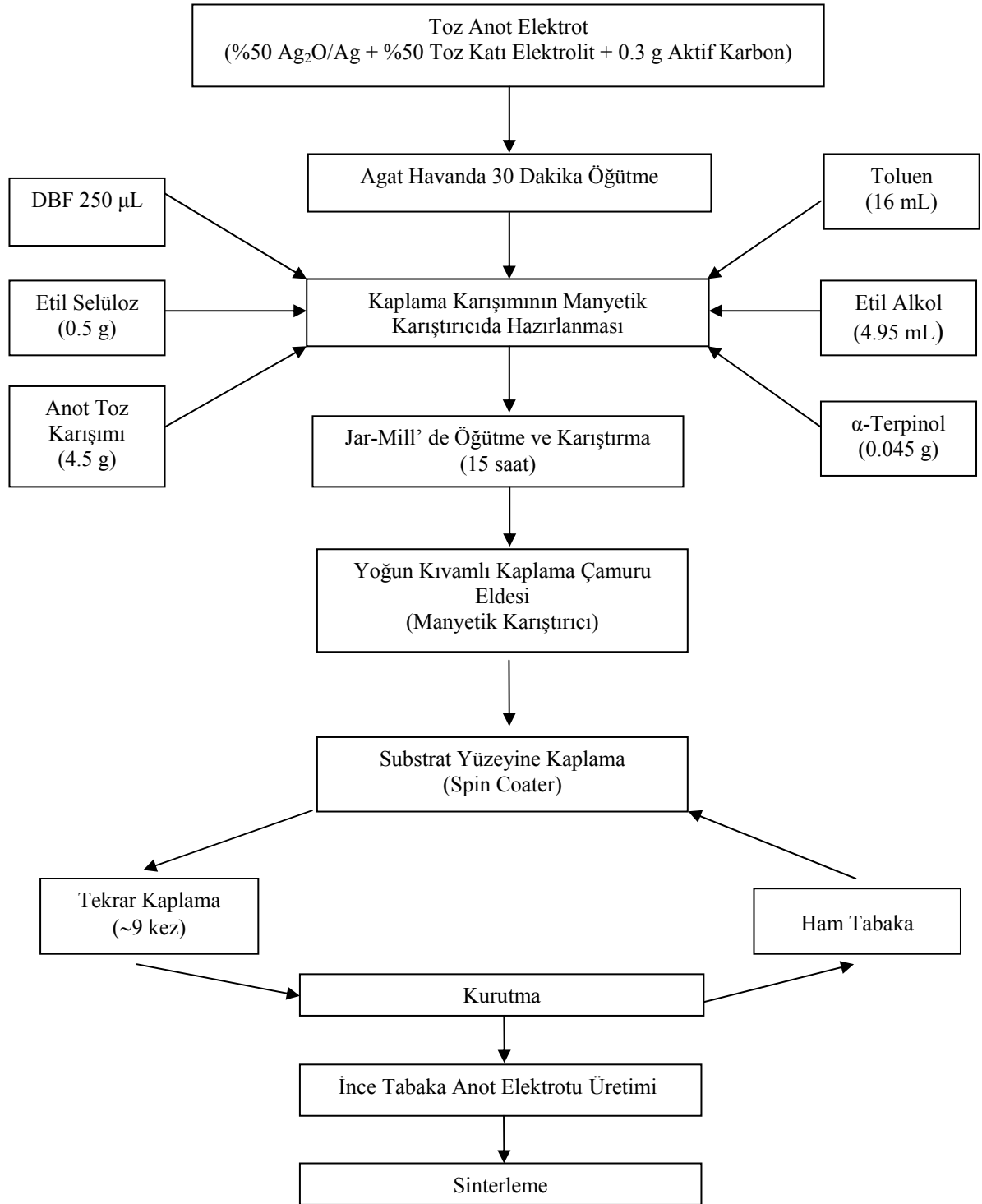
Diğer taraftan dönerek kaplama sistemiyle ilgili olan kaplama parametrelerinin de optimizasyonu yapıldı. Deneme sonuçlarına bağlı olarak belirlenen en uygun kaplama parametreleri aşağıdaki tabloda görülmektedir. Önceki kaplamalarda olduğu gibi kaplama karışımının substrat yüzeyine enjeksiyonu ve kaplama karışımının yüzeye homojen olarak yayılması/dağıtılması olmak üzere iki aşamadan oluşan (Tablo 2.7) ham tabaka üretimleri yapılmıştır. Üretilen ham tabakaların 750 °C’de 18 saat süren sinterleme deneyleri sonucunda bütün anot sistemlerinde beklenen özellikler doğrultusunda tabakaların oluştukları gözlemlendi. SEM kesit yüzey görüntüleri de değerlendirilerek 18 saatlik sinterleme süresinin yeterli olduğu sonucuna varıldı.

Tablo 2.6. Anot ince tabaka üretimi için belirlenen en uygun stokiyometrik oranlar.

Etanol (mL)	Toluen (mL)	Etil Selüloz (g)	α -Terpinol (g)	Dibütil Ftalat (μ L)	Toz Miktarı (g)
4.95	16.00	0.45	0.045	250	4.50

Tablo 2.7. Anot aktif tabaka için spin coater sisteminde optimize edilerek belirlenen kaplama parametreleri.

Aşama	Dönme Hızı (rpm/dk)	Hızlanma Süresi (s)	Çalışma Süresi (s)
1.Aşama (Step)	250	2	5
2.Aşama (Step)	1100	2	7



Şekil 2.29. Anot ince tabaka üretimi deneysel proses şeması.

Sinterleme sonrası üretilen anot tabakaları için SEM ölçümleri yapılarak, mikro yapısal özellikleri (tanecik boyutları, porözlük, tabaka kalınlığı v.s.) incelendi. Üretilen farklı tipteki anot elektrotlarının porözlüklerinin karşılaştırması yapıldı.

2.2.3. Katı Oksit Yakıt Hücresinin (SOFC) Üretilmesi

SOFC uygulamalarında; elektrolitlerin, tabaka şekline çubuk şekline veya disk şekline getirilerek kullanıldıklarından birinci bölümde bahsedilmişti. Bu türlerden üretim kolaylığından ötürü tabaka şekilli fabrikasyonu daha fazla tercih edilmektedir. Tabaka şekilli tekli hücreler arası seri bağlantılar (connections) yapılarak, gücü daha yüksek SOFC sistemlerinin (çok hücreli) üretimleri gerçekleştirilmektedir. (Şekil 2.30). Tez çalışması kapsamında ise tabaka şekilli hücrelerin yapılması planlanmış olup, ince tabaka üretim ve karakterizasyonu çalışmaları yaptığımız planlamalar doğrultusuna gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.30. Seri bağlanmış çok hücreli tabaka (planar) şekilli SOFC sistemi

Tek hücrenin üretiminde anot elektrotu, katı elektrolit ve katot elektrotu tabakaları farklı yöntemlerle birleştirilmektedir. Daha öncede bahsedildiği gibi hücrede bir tabaka destek tabakası olarak seçilmektedir. Örneğin katot elektrot destekli hücre üretimi gerçekleştiriliyorsa; katot elektrotu yeteri kadar kalın ($\sim 200-750 \mu$) üretilip tek başına sinterlendikten sonra diğer tabakalar (katot aktif tabaka, katı elektrolit ve anot elektrotu) katot elektrotu üzerinden büyütülmektedir. Burada katot elektrotu destek tabakası ve aynı zamanda substrat olarak kullanılmaktadır. SOFC hücresi üretiminde sinterleme işlemi (tabakaların birleştirilmesi) genellikle üç farklı şekilde yapılmaktadır;

1. Eğer anot / katot elektrotlarının ve katı elektrolitin sinterlenme sıcaklıkları birbirine çok yakın ise anot elektrotu, katot elektrotu veya katı elektrolit tabakalardan herhangi

biri üzerinde büyütme yapılarak tüm tabakalara aynı anda ısıtıl işlem uygulanarak sinterlenebilmektedir. Bu yöntem aynı zamanda tüm tabakaların ısıtıl işlem sonrasında gösterdikleri çekme katsayılarının da birbirine yakın olması durumunda kullanılır.

2. Eğer anot, katot ve katı elektrolit malzemelerinin sinterleme sıcaklıkları birbirine yakın ise organik bağlayıcı sistemi içeren anot elektrotu, katot elektrotu, katı elektrolit ve aktif tabakalar ayrı ayrı ince tabakaları üretildikten sonra düşük sıcaklıkta preslenerek (ısıtıl işlem uygulayarak) birleştirme sağlanmaktadır. Ardından tüm tabakaları içeren birleştirilmiş haldeki hücre tek seferde ve hepsi birlikte sinterlenerek hücrenin yapımı gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemde de yine tüm tabakaların ısıtıl işlem sonrasındaki çekme katsayıları birbirine yakın olması zorunluluğu vardır.

3. Eğer anot, katot, katı elektrolit malzemelerinin sinterleme sıcaklıkları birbirine yakın değil (termal bozunma sıcaklıklarının farklı olması) ise anot elektrotu, katot elektrotu veya katı elektrolit bileşenlerinden herhangi birisi tabaka şeklinde üretilmekte ve substrat olarak kullanılmaktadır. Destek tabakası olarak seçilen ve sinterlenen tabaka üzerinden büyütme yapılmaktadır. Her farklı tabakanın istenilen kalınlıklarda kaplama işlemi yapıldıktan sonra bileşenin termal bozunma sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda sinterleme işlemleri gerçekleştirilmektedir.

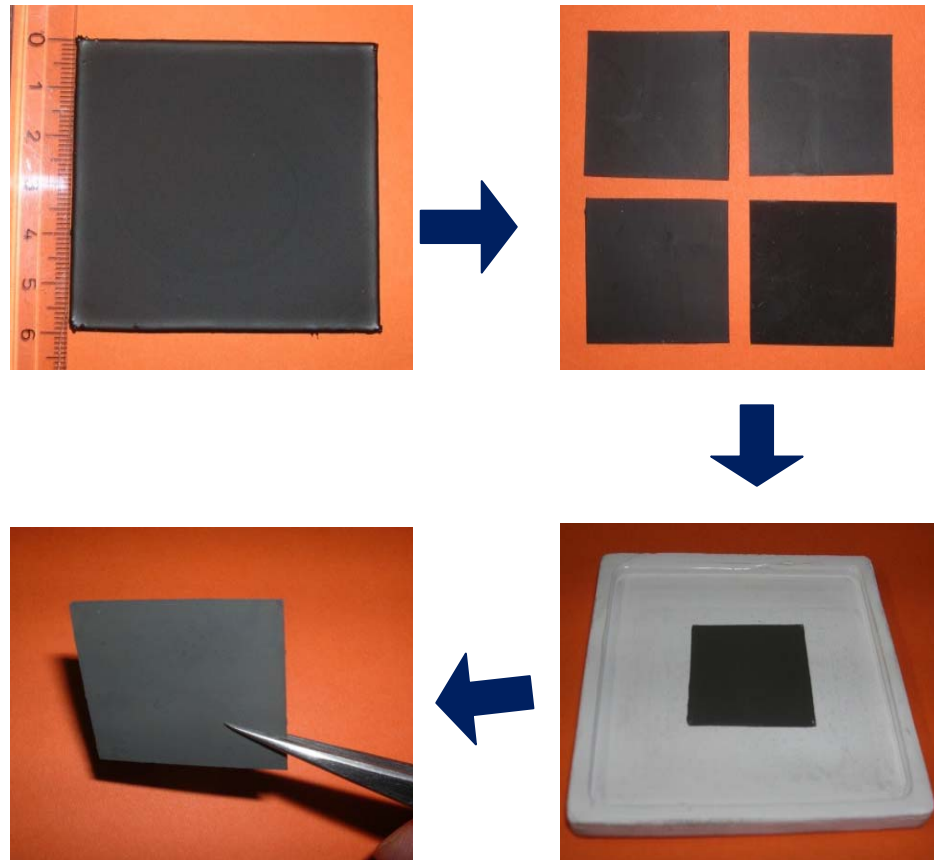
Tez çalışması kapsamında yapımını planlamış olduğumuz SOFC sisteminin katot destekli olmasına ve literatür çalışmalarında da olduğu gibi hücrede, katot aktif tabakasının kullanılmasına karar verildi. İlk aşama olarak kalınlığı biraz daha büyük olmak üzere önce katot tabakasının sinterlenerek elde edildi, üretilen katot tabakasının üzerini de katot aktif tabaka kalınlığı daha düşük olacak şekilde kaplandıktan sonra elde edilen katot|katot aktif tabakaların birlikte tekrar sinterlenmesinin yapıldı. Adından katot aktif tabaka yüzeyine katı elektrolit, elektrolit yüzeyine de anot aktif tabaka (aynı zamanda anot elektrotu) olacak sırada kaplamaların ve ilgili sinterlemelerin yapıldı. Hücre üretimi için kaplama sıralamasının bu şekilde olması, tabakaların sinterleme sıcaklıklarının farklılığından kaynaklı bir zorunluluk haline gelmiştir. Daha önceden de belirlendiği gibi LNF ham tabakasının sinterleme sıcaklığı 1250 °C'iken, katı elektrolit ham tabakalarının sinterleme sıcaklığı 750 °C civarındadır ve hücre katı elektroliti olarak kullanılacak olan Dy₂O₃ katkılanmış δ -Bi₂O₃ fazının erime sıcaklığı ise

~830 °C'dir. Anot elektrotu olarak hücrede yapılması düşünülen, metalik $\text{Ag}+\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ veya $\text{Ag}_2\text{O} + \delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ kompozit (sermet sistemi, seramik metal heterojen karışımı) sistemlerine ait sinterlemelerin, δ -fazına bozucu etki oluşmaması bakımından, 750 °C'de yapılmasının en uygun olacağı sonucuna varılmıştır. Hücre üretiminde kullanılması tasarlanan bileşenlerle ilgili ısıtma işlem sıcaklıkları göz önünde bulundurularak, özellikle $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ tabanlı katı elektrolit tabakasında oluşabilecek olan termal bozunmayı/parçalanmayı veya istenmeyen faz dönüşümlerini önlemek için daha öncede bahsedildiği gibi katot destekli hücre tipinin yapılmasının en uygun olacağı sonucuna varılmıştır.

Daha önce bahsedilen deneysel prosedür uygulanarak, $x=0.4$ LNF toz örneklerinden yaklaşık 1000 g civarında çoğaltma yapıldı. Katı hal reaksiyonları sonucunda çoğaltılan toz örnekler, ball mill sisteminde 12 saat öğütüldükten sonra yine daha önce verilen deneysel akış diyagramına göre, ~ 2.3 x 2.3 cm boyutlarında ve ~300-800 µm kalınlığında tabakalar haline getirildiler. Bunun için 80 mm x 80 mm temperli cam yüzeyine kaplama yapılarak üretilen ham LNF tabakalarından, üretilen yakıt hücresinin ebatlarına göre kesilerek elde edilen tabakalar sinterleme işlemine tabi tutuldu. Ham tabakaların kesilmesinde, sinterleme sonrasında gözlenen ~1-2 mm civarındaki küçülme (çekme) oranı da dikkate alındı. Yukarıda belirtilen boyutta, sinterlenmiş katot elektrotlarından çok sayıda üretilip, Katot Elektrotu → Katot Aktif Tabaka → Katı Elektrolit → Anot (anot aktif) Elektrotu sıralamasına göre, büyültme yaparak yakıt hücresi yığınının (stack), her elektrolit tipi için üretimleri yapıldı.

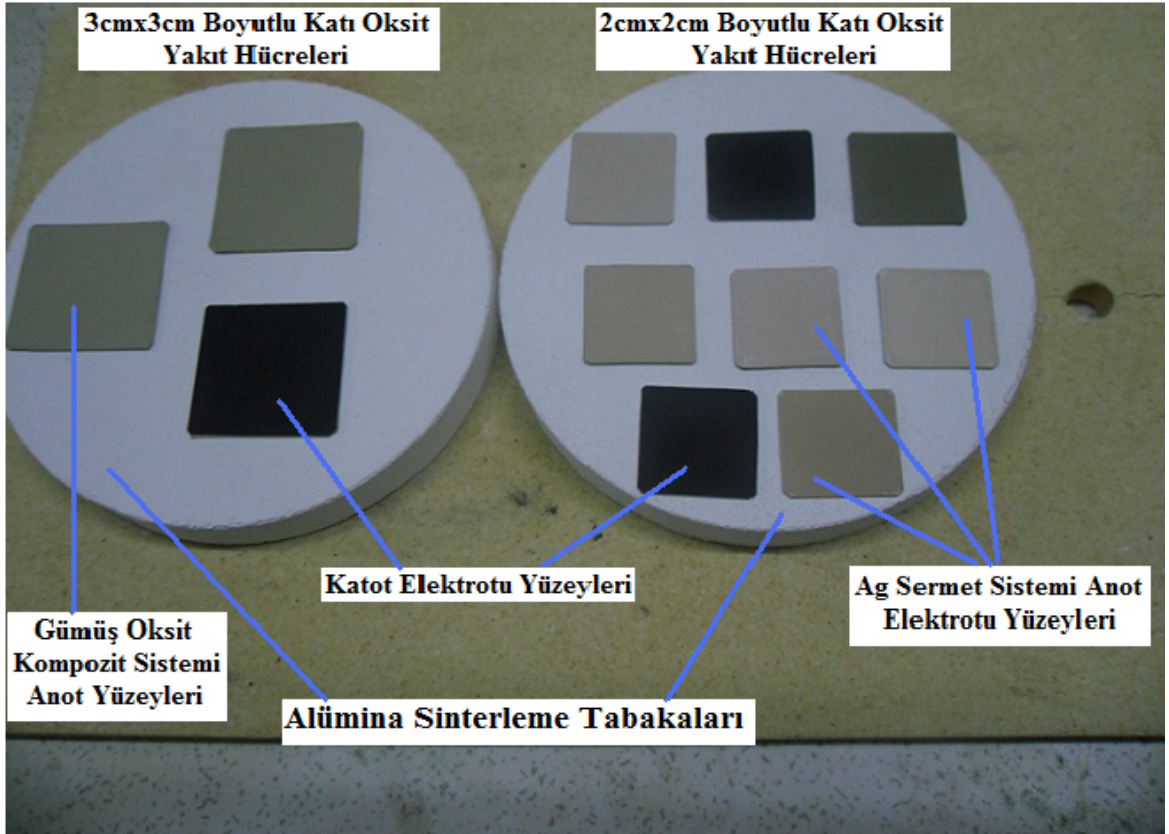
Diğer yandan daha önce araştırma grubumuzca geliştirilen sinterleme tabakalarının boyutları nedeniyle sinterlenme aşamasında zaman kaybına yol açmaları ve uzun süreli kullanımlarda (çok defa sinterlemelerde) şekillerinin bozulduğu, yamulma yaptıkları gözlemlendi. Bu yüzden stack üretim aşamasında sinterleme tablaları ile ilgili yeniden optimizasyonlar yapılarak, özelliklerinde ilave iyileştirmeler yapıldı. Kimyasal bileşimi (karıştırılma oranları) tarafımızdan geliştirilen alümina tablaların, 90 mm çapında ve 20 mm kalınlığındaki ebatlarda özel bir firmaya sipariş edilerek üretimleri gerçekleştirildi (Şekil 2.31). Firmadan ham (pişirilmemiş) olarak temin edilen tablalara, laboratuvarımızda 1200 °C'de kısa süreli (~2 saat) ısıtma işlemi uygulanıp, kontrolleri (çatlama, deformasyon, yamulma v.s...) yapıldıktan sonra sinterlemelere işlemlerine hazır hale getirildiler. Çok defa yapılan sinterlemeler (uzun süreli kullanım) sonrasında,

tabakaların porözlüklerinde önemli bir azalma ve geometrik şekillerinde de herhangi bir deformasyon oluşmadığı gözlemlendi. Hem sinterleme yüzey alanının artırılması, hem de tablaların üst üste fırın içerisine yerleştirilebilmesi (çok katlı) nedeniyle, tek bir seferde çok sayıda yakıt hücresi tabakasının aynı anda sinterlemelerinin yapılabilir duruma gelmesi gerçekleştirildi. Böylelikle, hücrelerin çok daha düzgün yüzeylerde, standardize edilmiş ebatlarda ve eskisine göre daha kısa sürede üretilabilir olmaları yanında sinterleme tablalarının seri üretimler (fabrikasyon) için de kullanılabilmesi sağlanmış oldu. SOFC üretimlerinde, her sinterleme aşaması (her aşamalı kaplamalar sonrası) için ayrı sinterleme tablaları kullanılarak, tabakalara (katot/katot aktif/elektrolit/anot) sinterleme tablasından kaynaklı olabilecek kontaminasyonlar önlenmiş oldu.

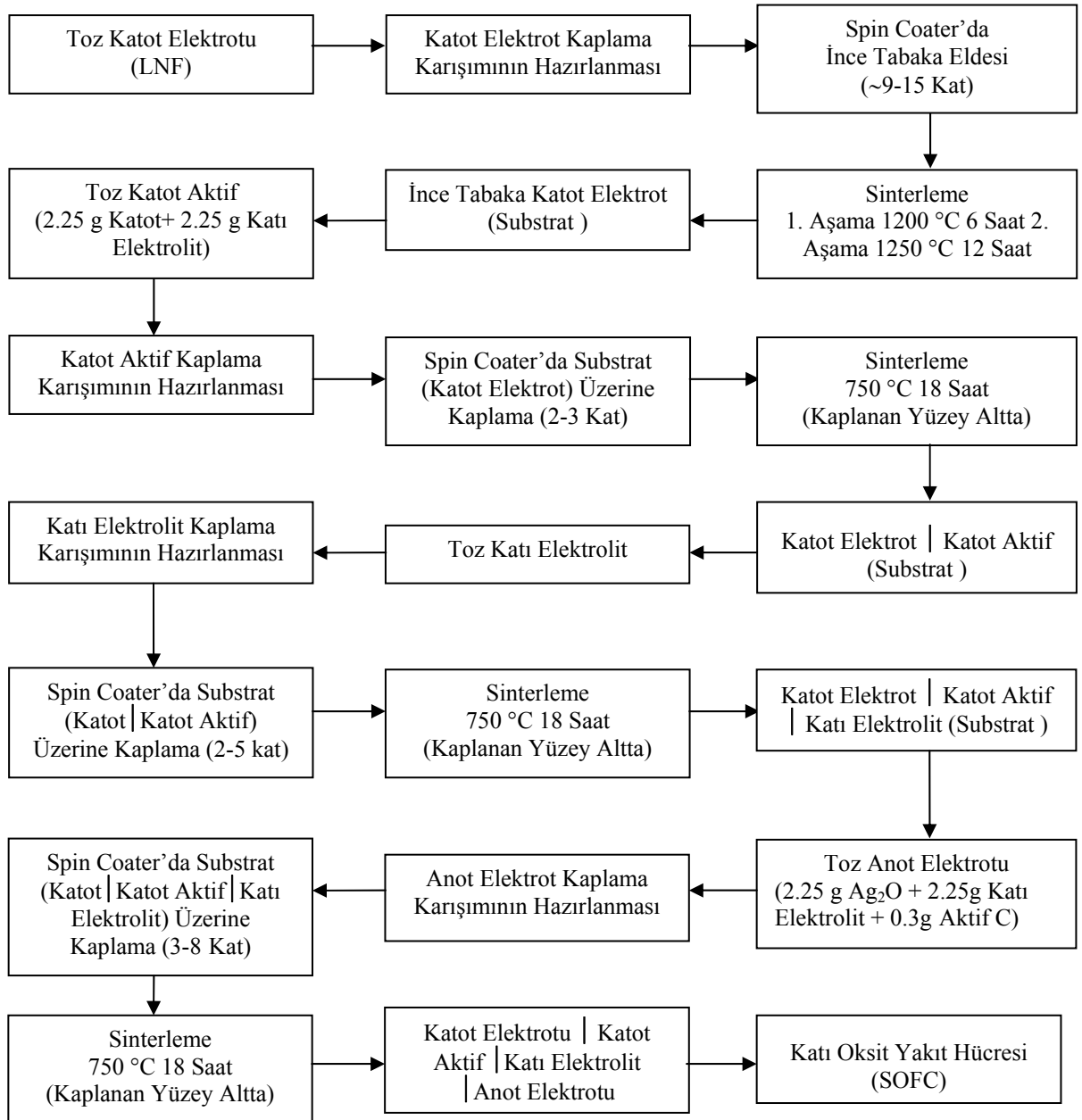


Şekil 2.31. $x=0.4$ LNF katot tabakalarının üretimi:

- a. 60 mm x 60 mm ham tabaka,
- b. 26 mm x 26 mm ham tabaka,
- c. Alümina sinterleme tablası,
- d. 25 mm x 25 mm sinterlenmiş tabaka.



Şekil 2.32.SOFC üretimleri için optimize edilerek yeniden geliştirilen/üretilen sinterleme tablaları.



Şekil 2.33. Katı oksit yakıt hücresi üretimi deneysel akış diyagramı.

Tez çalışmasında, yakıt hücresi üretimleri için şekilde verilen deneysel işlem sırası ve parametreleri uygulanmıştır.

2.2.4. Üretilen Yakıt Hücrelerinin Performanslarının Ölçülmesi

Bu tez çalışması kapsamında üretilen tek hücrelerden birkaçı seçilmiş ve performans ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Performans ölçümleri için materyal bölümde geniş bir şekilde bahsedilmiştir.(sayfa 41)

3. BÖLÜM

BULGULAR

3.1. Katı Elektrolitlerin Sentezi ve Karakterizasyonu Sonuçları

3.1.1 Dy₂O₃ Katkılanmış δ -Bi₂O₃ Tipi Katı Elektrolitlerin Toz ve İnce Tabakalarının Üretilmesi, Karakterizasyonları

(Bi₂O₃)_{1-x}(Dy₂O₃)_x ikili sisteminde farklı stokiometrik oranlarda ($x=0.10-0.15$) saf Bi₂O₃ ve Dy₂O₃ bileşiklerini içeren beş adet toz katı karışım hazırlandı. Bunun için Dy₂O₃ başlangıç maddelerinden (%99.99 saflıkta Bi₂O₃ ve Dy₂O₃) analitik terazide tartıldıktan sonra agat havanda homojenlikleri sağlanıncaya kadar öğütülerek stok toz karışımlar olarak hazırlandı. Öğütme işlemlerinin tamamı kontaminasyonu önlemek amacıyla agat havanda yapıldı. Reaksiyon hızını arttırmak ve homojenliği sağlamak için her ısıtım işlem öncesi ve sonrası öğütme işlemleri tekrarlandı. % 10-15 mol Dy₂O₃ içeren Bi₂O₃ toz katı karışımları, alümina krezeller içerisine alınarak 650 °C’de 48 saat süreyle ön ısıtım işleme tabi tutuldu. Ön ısıtım işleminden sonra tekrar öğütülen örneklerle, 50 °C’lik sıcaklık artışlarıyla açık atmosfer kül fırınlarında ısıtım işlemleri uygulandı. Sırasıyla 700 ve 750 °C’de 48’er saat, 800 °C’de önce 24 saat ısıtım işlemleri uygulanarak karışımların katı hal reaksiyonları gerçekleştirildi. Bütün karışımların, her ısıtım işlem öncesinde ve sonrasında analitik terazi ile tartımları yapılarak kütlelerinde meydana gelen değişimler kontrol edildi. Ayrıca her ısıtım işlem basamağından sonra oluşabilecek faz/fazların belirlenmesi amacıyla x-ışınları toz difraksiyon (XRD) ölçümleri yapıldı. XRD ölçümlerinde elde edilen toz desen verileri, paket programlar yardımıyla değerlendirildi. Isıtım işlem parametrelerinin değiştirilmesi ve stokiometrik katkı aralığının genişletilmesinden sonra sentezlenen tekli ve çoklu faz aralıkları tablo 3.1.’de topluca görülmektedir.

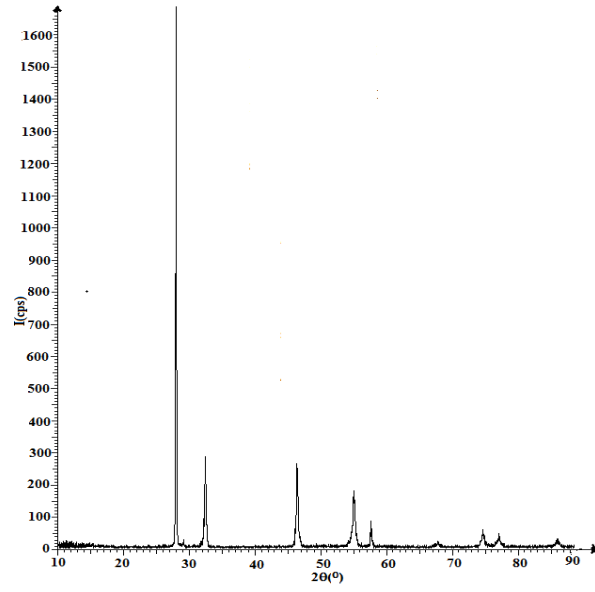
Tablo 3.1. $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_x$ sisteminde gözlenen tekli ve çoklu fazlar (x 'in değeri; $0.10 \leq x \leq 0.15$).

% Mol Katkılanmış Dy_2O_3						
Sıcaklık (°C)	10	11	12	13	14	15
700 (48 saat)	$\beta + \delta$	$\beta + \delta$	$\beta + \delta$	$\beta + \delta$	$\beta + \delta$	$\beta + \delta$
750 (48 saat)	$\beta + \delta$	$\beta + \delta$	$\beta + \delta$	$\beta + \delta$	$\beta + \delta$	δ
800 (24 saat)	δ	δ	δ	δ	δ	δ

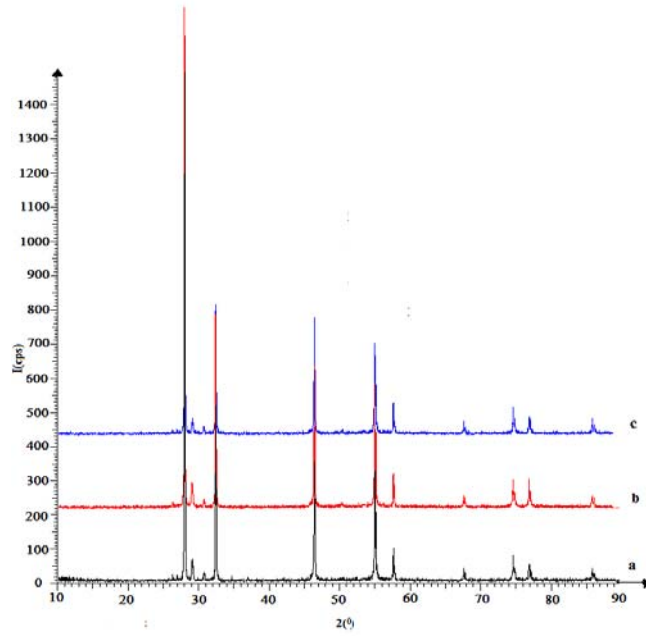
XRD sonuçlarına göre; oluşum aralığını genişletmeyi amaçladığımız δ tipi fazın (δ -DSB, Dy_2O_3 ile stabilize edilmiş δ - Bi_2O_3) geniş bir stokiometrik katkı aralığında oluşabildiği gözlemlendi.

3.1.1.1. δ -DSB Toz Katı Elektrolitinin XRD Ölçümleri

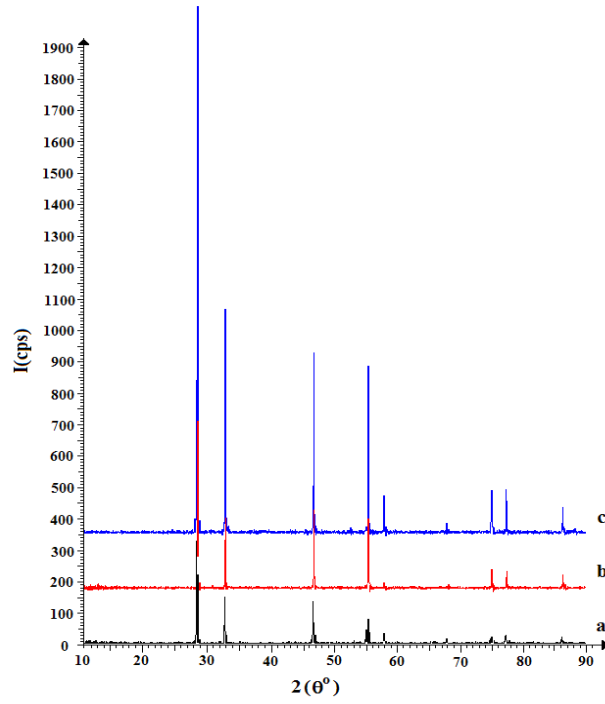
Faz tablosundan da anlaşılacağı gibi katı hal reaksiyonları ile gerçekleştirilen $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_x$ ikili sisteminde, %10-15 mol katkı konsantrasyon aralığında baskın olan tek fazlı sistemin δ -fazı olduğu anlaşılmaktadır. 700 °C 48 saat ısıtıl işlem sonrasında % 10-15 mol Dy_2O_3 katkılanmış Bi_2O_3 katı karışımlarında tek fazın oluşmadığı, tamamen çoklu faz bölgelerinin (heterojen katı karışım sistemi) oluştuğu bulguları. 800 °C 24 saat ısıtıl işlemler uygulandıktan sonra δ -fazlı bölgenin genişlediği bulguları. 750 °C'de 48 saat ve 800 °C'de 24 saat ısıtıl işlem sonrasında elde edilen δ -fazına ait ölçülen örnek XRD toz desenlerinden bazıları aşağıda görülmektedir.



Şekil 3.1. % 10 δ -DSB sisteminin ölçülen XRD toz deseni (700 °C 48 saat ısıtıl işlem sonrası).

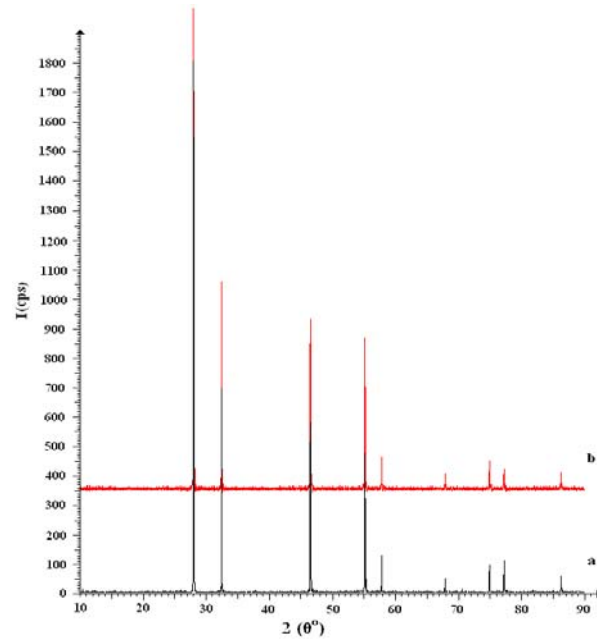


Şekil 3.2. % 12 δ -DSB sisteminin ölçülen XRD toz desenleri:
a. 700 °C 48 saat ısıtıl işlem sonrası,
b. 750 °C 48 saat işlem sonrası,
c. 800 °C 24 saat ısıtıl işlem sonrası.



Şekil 3.3. % 13 δ -DSB sisteminin ölçülen XRD toz desenleri:

- a. 700 °C 48 saat ısıtıl işlem sonrası,
- b. 750 °C 48 saat işlem sonrası,
- c. 800 °C 24 saat ısıtıl işlem sonrası.

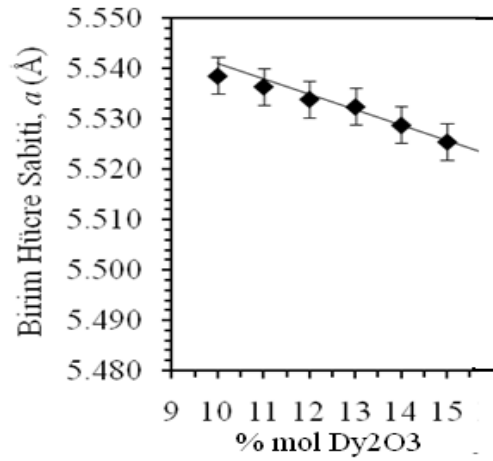


Şekil 3.4. % 15 δ -DSB sisteminin ölçülen XRD toz desenleri:

- a. 750 °C 48 saat ısıtıl işlem sonrası,
- b. 800 °C 24 saat işlem sonrası.

3.1.1.2. δ -DSB Toz Katı Elektrolitinin Birim Hücre Sabitlerinin Değişimi

İkili sistemde oluşan δ tipi tek faz bölgelerinde ölçülen XRD toz desenlerindeki difraksiyon piklerinin tamamı *fcc* birim hücre tipinde indislendi. İndislemeler sonucunda hesaplanan birim hücre sabitlerinin literatür verileri ile uyumlu oldukları belirlendi. Bulunan birim hücre parametrelerinin katkı konsantrasyonuna bağlı değişimi Şekil 3.5.'de görülmektedir.



Şekil 3.5. 800°C'de 24 saat ısıtılma sonrası sentezlenen δ -DSB örneklerinin birim hücre sabitlerinin katkı konsantrasyonuna bağlı değişimi.

Grafikte de görüldüğü gibi δ -DSB fazının birim hücre sabitlerinin, Dy₂O₃ katkı miktarı arttıkça devamlı ve düzenli olarak küçüldüğü anlaşılmaktadır. Değişimlerin literatürde verilen iyonik yarıçaplarla da (koordinasyon sayısı 6 için iyonik yarıçaplar; O²⁻: 1.40 Å, Bi³⁺: 1.02 Å, Dy³⁺: 0.91 Å) uyum içinde olduğu anlaşılmaktadır. Buna göre δ -Bi₂O₃ içerisine Dy₂O₃ katkısı arttıkça, kristal örgü noktalarına daha düşük iyonik yarıçapa sahip Dy³⁺ katyonlarının yerleşmesi birim hücre sabitlerinde düzenli küçülmeye neden olmaktadır. XRD toz desenlerinin tek bir birim hücre tipine ait olması ve birim hücre sabitlerindeki düzenli küçülme; δ -fazının kararlı hale geldiğini ve yüksek katkı konsantrasyonlarında δ -Bi₂O₃ tipi katı çözelti bölge/bölgelerinin oluştuğuna işaret etmektedir. Düşük safsızlık konsantrasyonu ise δ -Bi₂O₃ tipi katı çözelti aralığının oluşmasına ve kararlı hale gelmesine neden olmaktadır.

3.1.1.3. δ -DSB Katı Elektrolit İnce Tabakalarının Üretilmesi

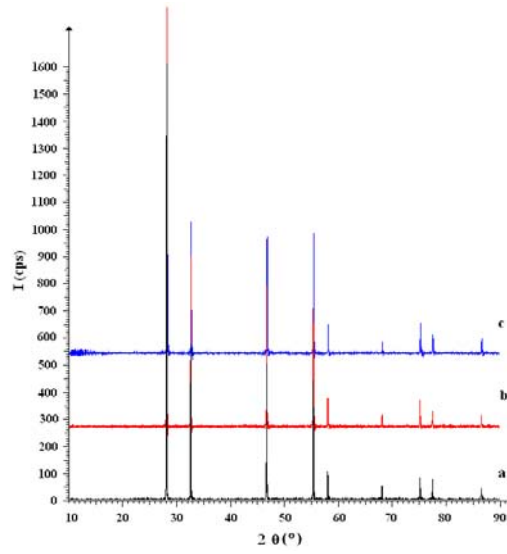
Tez çalışması kapsamında, öncelikli olarak δ -DSB tipi toz örneklerin doğrudan ince tabakalarının üretilmesi ve ilgili bütün karakterizasyonların ince tabaka örnekleri üzerinden yapılması planladı Bu doğrultuda, δ -DSB tipi örneklerin ($0.10 \leq x \leq 0.15$) daha önceki ısıtma işlem parametrelerinin aynısı uygulanarak çoğaltılmaları (her birinden ~50 g civarı) gerçekleştirildi. Çoklu faz içeren örneklerin ince tabakalarının üretilmesi tez çalışması kapsamı dışında tutuldu. Çoğaltma işlemi sonrasında toz katı elektrolitlerin her biri, son ısıtma işlem basamağından sonra otomatik agat öğütücü sisteminde, ~12 mL etanol eklendikten sonra 12 saat süreyle öğütüldü. Öğütme işlemleri ile ince tabaka üretimleri için tanecik boyutlarının uygunlaştırılması, tanecikler arası boşlukların azaltılması ve maksimum düzeyde tanecikler arasında grain bağlarının oluşturulması amaçlandı. Öğütme sonrasında tanecik boyutları uygunlaştırılan toz katı elektrolit ve organik bağlayıcı sisteminden aşağıdaki Tablo 3.2 de verilen oranlarda kaplama karışımları hazırlandı ve ince tabakaları üretildi.

Tablo 3.2. Katı elektrolit tabakası kaplama karışım hazırlama oranları.

Katı Elektrolit Sistemi	Etanol (mL) (Çözücü)	Toluen (mL) (Çözücü)	Etil Selüloz (g) (Bağlayıcı)	α -Terpinol (g) (Dağıtıcı)	Dibütil Ftalat (μ L) (Plastikleştirici)	Toz Katı Elektrolit (g)
δ -DSB	4.95	16.00	0.55	0.050	250	4.50

Kaplama deneyleri sonrasında üretilen ince tabakalar uygun ebatlara getirilerek (2 cm x 2 cm sinterleme sonrası), XRD, SEM ve elektriksel iletkenlik karakterizasyonları yapıldı. Karakterizasyon sonuçları topluca değerlendirilerek SOFC yapımı için uygun katı elektrolit/elektrolitler belirlenmeye çalışıldı.

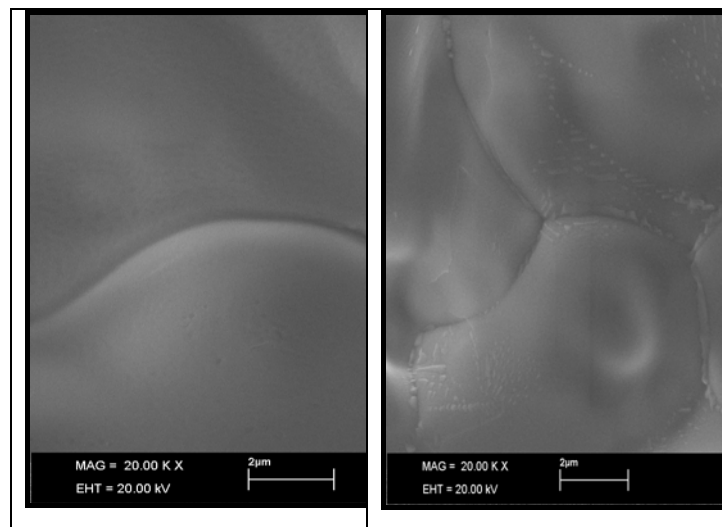
Üretilen ince tabakalardan bazılarının, XRD ölçümleri yapılarak; organik bağlayıcı sistemin ve sinterleme ısıtma işlemlerinin tek fazlı katı elektrolite bozucu etkisinin olup olmadığı da incelendi. Ölçüm sonucunda, organik bağlayıcı sistemin katı elektrolitten uzaklaştığı, δ -DSB fazında herhangi bir bozunmanın oluşmadığı anlaşıldı. Çakıştırılmış XRD toz desenlerinden bazıları Şekil 3.6'da görülmektedir.



Şekil 3.6. % 14 mol δ -DSB katı elektrolitinin ölçülen bazı XRD toz desenleri:
 a. 750 °c 48 saat ısıtım sonrası (toz),
 b. 800 °c 24 saat ısıtım sonrası (toz),
 c. sinterleme sonrası ince tabaka.

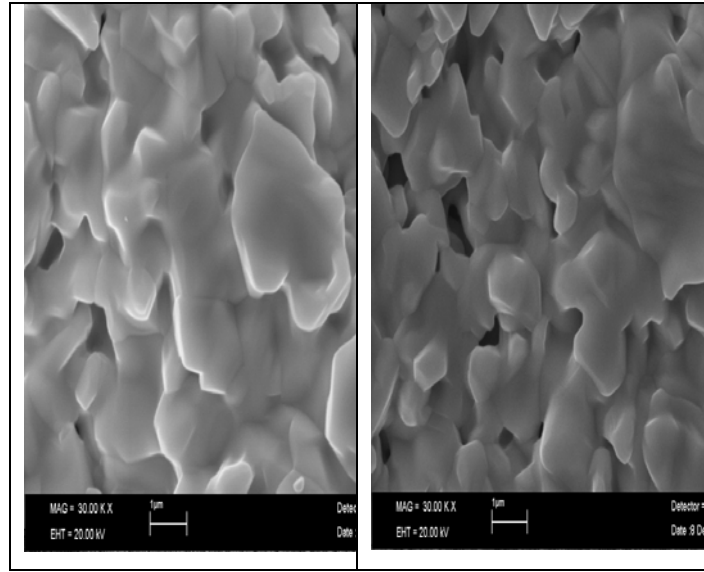
3.1.1.4. İnce Tabakaların SEM Ölçümleri

Üretilen ince filmlerin, tanecik boyutlarının, mikro yapı özelliklerinin ve kalınlıklarının belirlenebilmesi için SEM ölçümleri yapıldı. Ölçümlerden elde edilen bazı SEM dış yüzey görüntüleri Şekil 3.7’de görülmektedir.



(a)

(b)

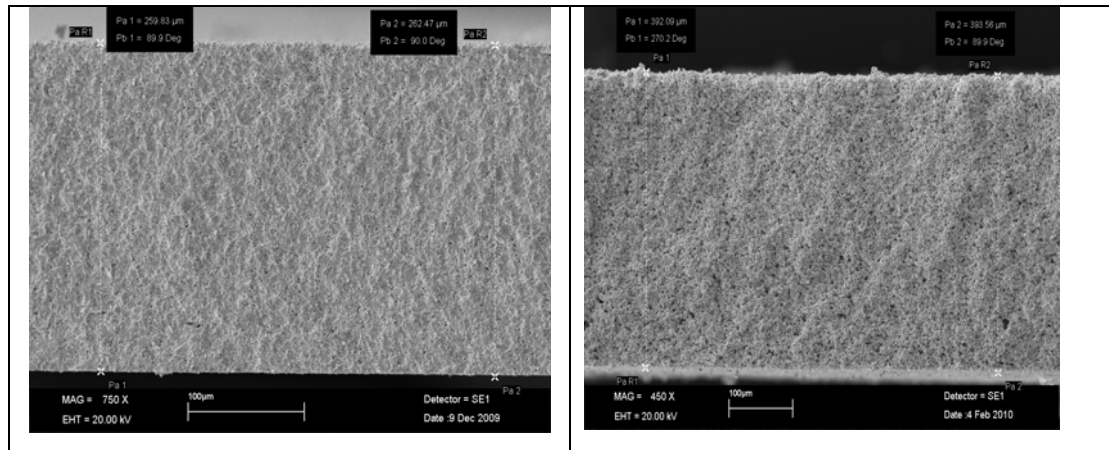


(c)

(d)

Şekil 3.7. Sinterleme sonrası δ -DSB ince tabaka katı elektrolitlerinin ölçülen SEM dış yüzey görüntüleri:
 a. % 11 mol δ -DSB, b. % 14 mol δ -DSB
 c. % 23 mol δ -DSB, d. % 24 mol δ -DSB.

Şekilde verilen SEM görüntüleri incelendiğinde tanecik boyutlarının $\sim 5\text{-}10\ \mu\text{m}$ civarında olduğu ve katkı konsantrasyonu arttıkça düştüğü gözlenmektedir. Diğer taraftan katkı konsantrasyonunun artışı ile birlikte porözlüğün arttığı, grain oluşum keskinliğinin ve kristallik derecesinin azaldığı anlaşılmaktadır. Gözlenen mikro yapısal özelliklerin, toz elektrolit SEM görüntüleri ile karşılaştırıldığında tanecik dağılımlarının daha homojen olduğu ve tanecikler arası boşlukların daha da azaldığı anlaşıldı. Bu bahsedilen özellikleri daha net görebilmek için % 23 mol δ -DSB, % 24 mol δ -DSB örneklerine yer verilmiştir. Bir sonraki bölümde açıklanan elektriksel iletkenlik ölçümlerinde, katkı konsantrasyonu arttıkça elektriksel iletkenliklerde düşme gözlenmesi sonucunun, bahsedilen mikro yapısal özellik değişimleri ile uyumlu olduğu belirlendi. Aşağıdaki şekilde ara yüzeylerden alınan SEM fotoğrafları görülmektedir. Kesit ölçümleri ile yapılan değerlendirmelere göre; 10-15 kat (10-15 defa kaplama) arasında gerçekleştirilen kaplamalar sonucunda üretilen ince film katı elektrolitlerin kalınlığının $\sim 160\text{-}260\ \mu\text{m}$ aralığında değiştiği görüldü. Bu aralığın yapılacak karakterizasyonlar için yeterli olduğu anlaşıldı.



(a)

(b)

Şekil 3.8. Sinterleme sonrası δ -DSB ince tabaka katı elektrolitlerinin ölçülen SEM kesit yüzey görüntüleri:

a. % 12 mol δ -DSB, b. % 14 mol δ -DSB.

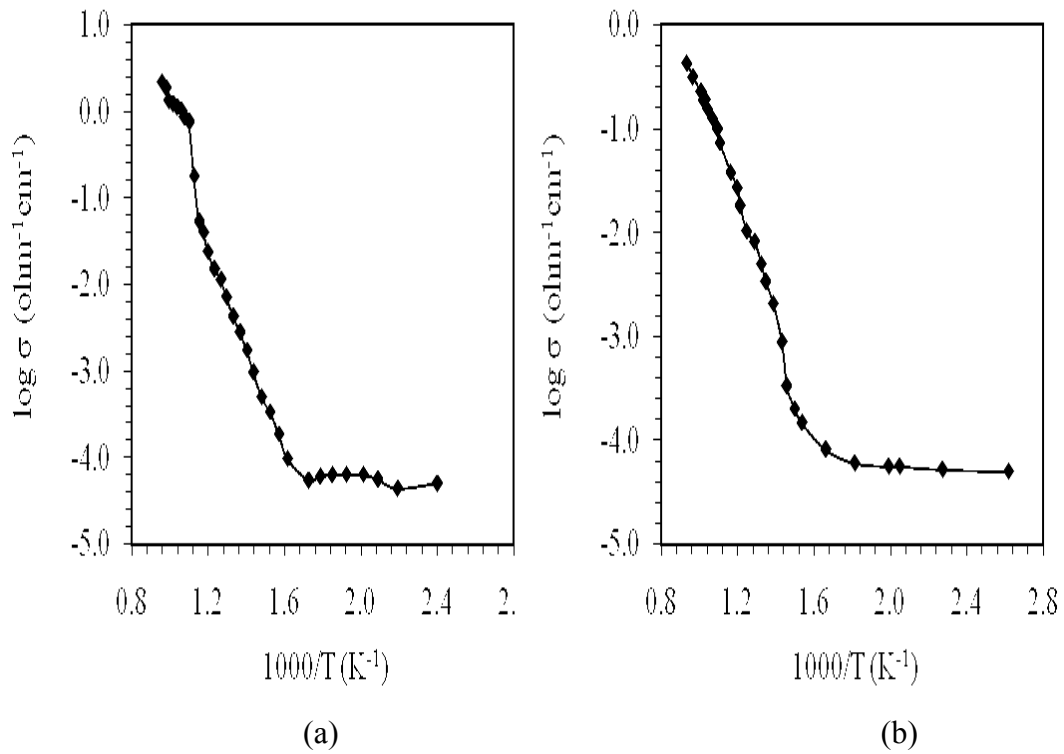
Dört farklı noktadan ölçülen kesit kalınlıkları incelendiğinde, farkın çok az olduğu dolayısıyla kaplamanın homojen gerçekleştirildiği anlaşıldı. Dört nokta d.c. elektriksel iletkenlik ölçüm sisteminde, ölçüm sonuçlarının doğru değerlendirilebilmesi için iletkenlik ölçümü alınan ince film katı elektrolitinin kalınlık ve boyutlarının belirlenerek geometrik yapı faktörünün hesaplanması gerekmektedir. Bu nedenle SEM Image programı kullanılarak kesit yüzeylerin dört farklı noktasından kalınlıkları ölçüldü ve ortalaması alındıktan sonra elektriksel iletkenlik ölçümleri için geometrik yapı faktörleri hesaplandı (Tablo 3.3). Ayrıca sinterleme sonrasında ince film boyutlarının ~ %10-20 oranında, 2.3cm x 2.3 cm ebatlarından, ~2cm x 2cm boyutlarına düştüğü gözlemlendi.

Tablo 3.3. δ -DSB ince film katı elektrolit sisteminde SEM kesit ölçümleri.

% mol (Dy_2O_3)	Isıl İşlem Öncesi Boyut (mm) (a)	Isıl İşlem Öncesi Boyut (mm) (b)	Sonrası Boyut (iletkenlik ölçülen) (mm)	Sonrası Boyut (iletkenlik ölçülen) (mm)	Isıl İşlem Sonrası Kalınlık (SEM ile) (μ)	Ölçüm -1 Isıl İşlem Sonrası Kalınlık (SEM ile) (μ)	Ölçüm -2 Isıl İşlem Sonrası Kalınlık (SEM ile) (μ)	Ölçüm -3 Isıl İşlem Sonrası Kalınlık (SEM ile) (μ)	Ölçüm -4 Isıl İşlem Sonrası Kalınlık (SEM ile) (μ)	ORTALAMA
10	20.0	10.0	15.0	7.0	203.21	202.78	205.41	205.85	204.31	
11	20.0	10.0	15.0	7.0	219.89	219.08	217.70	218.15	218.71	
12	20.0	10.0	15.0	7.5	267.90	267.90	254.74	256.26	261.70	
13	20.0	10.0	15.0	7.5	201.46	202.78	204.53	204.53	203.33	
14	20.0	10.0	15.5	8.0	206.60	207.83	206.56	206.56	206.89	
15	20.0	10.0	15.0	8.0	245.95	247.83	247.83	244.53	246.54	

3.1.1.5. İnce Tabakaların Elektriksel İletkenlik Ölçümleri

δ -DSB örneklerinin sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik ölçümleri dört nokta d.c. iletkenlik ölçüm sistemi ile yapıldı. Ölçümler sonrasında elde edilen grafiklerden bazıları Şekil 3.9'da görülmektedir. Diğer örneklerin iletkenliklerindeki değişimlerin şekilde görülen değişimlerle çok yakın benzerlik gösterdikleri gözlemlendi.



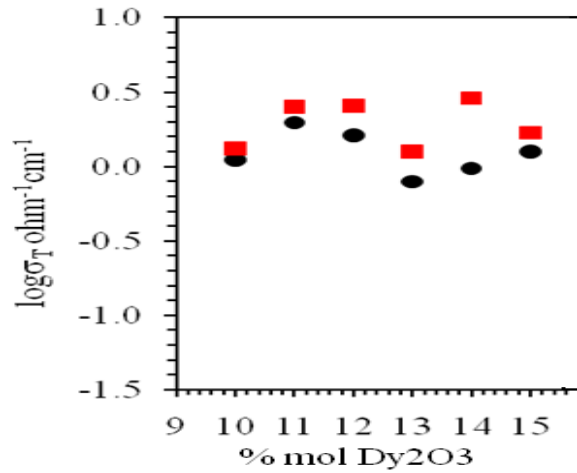
Şekil 3.9. δ -DSB ince tabaka örneklerinin sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik değişimleri:

- a. % 11 mol δ -DSB,
- b. % 14 mol δ -DSB.

Grafiklerdeki değişimlerden de görüldüğü gibi δ -DSB ince film katı elektrolitlerinin, ~300 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda $\log \sigma_T - (1/T)$ ilişkisinin doğrusal değişim niteliğinde olduğu gözlenmektedir. İnce film katı elektrolitlerin iletkenlik ölçümlerinde gözlenen lineer değişimden dolayı Arrhenius tipi ($\sigma_T = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$) elektriksel iletkenlik davranışına sahip oldukları sonucuna varıldı. Diğer örneklere ait iletkenlik değişim grafiklerinin şekil 3.9'da verilen grafiklere çok yakın benzer oldukları belirlendi. Öte yandan, ~300 °C'nin altındaki sıcaklarda, iletkenlik düzeylerinin çok

düşük olduğu ($\sim 10^{-4} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$) gözlenmektedir. Düşük sıcaklıklarda, örgüdeki O^{2-} iyonlarının termal aktivitelerinin sağlanamaması nedeniyle, henüz hareketli (mobil) tanecikler haline gelemediklerine işaret etmektedir. Bu yüzden, δ -DSB tipi katı elektrolitlerde, düşük sıcaklık bölgesinde baskın olarak elektronik iletkenlik tipinin var olduğu ($\sigma_{\text{elektronik}} > \sigma_{\text{iyonik}}$) sonucuna varıldı. Elektronik iletkenliğinde, Bi^{3+} katyonuna ait $6s^2$ elektronlarına bağlı olarak gözlenmesi ve ilgili elektronlarında zayıf delokalizasyon göstermeleri nedeniyle de düşük elektronik iletkenlik düzeyi gösterdikleri öngörüldü. Diğer taraftan, $\sim 300^\circ\text{C}$ 'den itibaren $\sigma_{\text{iyonik}} > \sigma_{\text{elektronik}}$ olması nedeniyle, δ -DSB katı elektrolit sistemlerinde baskın olarak O^{2-} iyonik elektriksel iletkenliğinin gözlemlendiği anlaşılmaktadır. Sıcaklığın yeterince yüksek olması ile birlikte, O^{2-} iyonlarının en yakınlarındaki O^{2-} anyonik boşluklarına atlamaları/sıçramaları (hoping elektriksel iletkenlik mekanizması) için gerekli olan termal aktivasyon enerjisinin sağlanmasından dolayı, oksijen iyonlarının hareketli/mobil hale geldikleri sonucuna varıldı. Sıcaklığın daha da yükseltilmesi ile O^{2-} iyonlarının mobilitelerindeki artışın gözlenen toplam elektriksel iletkenliklerin ($\sigma_T = \sigma_{\text{iyonik}} + \sigma_{\text{elektronik}}$) daha da yükselmesine yol açtığı bulgulandı. δ -DSB ince film katı elektrolit sistemlerinin $\sim 700^\circ\text{C}$ ve üzeri sıcaklarda $\sim 10^{-1}$, $10^0 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ elektriksel iletkenlik düzeylerine sahip oldukları gözlemlendi.

δ -DSB ince film katı elektrolitinin katkı miktarına bağlı elektriksel iletkenlik değerleri grafiğe geçirildiğinde artan Dy_2O_3 miktarına paralel olarak iletkenlik derecesinin azalma eğilimi gösterdiği anlaşıldı (Şekil 3.10). Gözlenen azalmanın, daha önce tartışılan mikro yapı özelliklerinden kaynaklanmış olabileceği sonucu bulgulandı. SEM ölçümlerinde de görüldüğü üzere katkı miktarı attıkça grain oluşumunun zayıfladığı, kristalinitinin ve tanecik boyutlarının düştüğü bunlara bağlı olarak da iletkenlik değerlerinde azalma oluştuğu gözlemlendi. Çalışılan elektrolit sisteminde yüksek iletkenlik değerlerinin, $\sim 11-15$ mol aralığında Dy_2O_3 katkılanmış δ -DSB elektrolitlerinde gözlemlendiği ve iletkenliklerin $\sim 10^1 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ mertebesinde olduğu belirlendi. Bu değer SOFC uygulamaları için kabul edilebilir bir iletkenlik düzeyi olmasından dolayı, $\sim 11-15$ mol δ -DSB katı elektrolitlerinin SOFC üretiminde kullanılabilecekleri sonucuna varıldı.



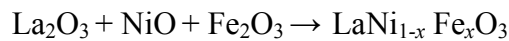
Şekil 3.10. δ -DSB ince film katı elektrolitinin elektriksel iletkenliğinin Dy_2O_3 katkı konsantrasyonuna bağlı değişimi (● : 700 °C, ■ : 740 °C).

3.2 Katot Elektrotu Sentez ve Karakterizasyonu

3.2.1. $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ Tipi Toz Katot Elektrotunun Sentezi

Katot elektrotu üretimi olarak LNF tipi perovskit malzemelerin sentez ve karakterizasyonu üzerinde çalışıldı. Literatürden edindiğimiz bilgilere göre; LNF tipi perovskitlerin elektriksel iletkenlik derecesinin, diğer sistemler olan LSM, LSC ve LSCO perovskitlerinden daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Bu tez çalışmasında LNF sisteminin daha detaylı ve yoğun olarak çalışılmasına karar verildi.

LNF sentezinde her bir ısıtma basamağı sonrasında beklenen perovskit yapının oluşup oluşmadığının belirlenmesi amacıyla sürekli olarak XRD ölçümleri alınarak, literatürde verilen desenler ve verileri ile karşılaştırmaları yapıldı. Aşağıdaki şekillerde bazı ölçülen XRD toz desenleri görülmektedir.

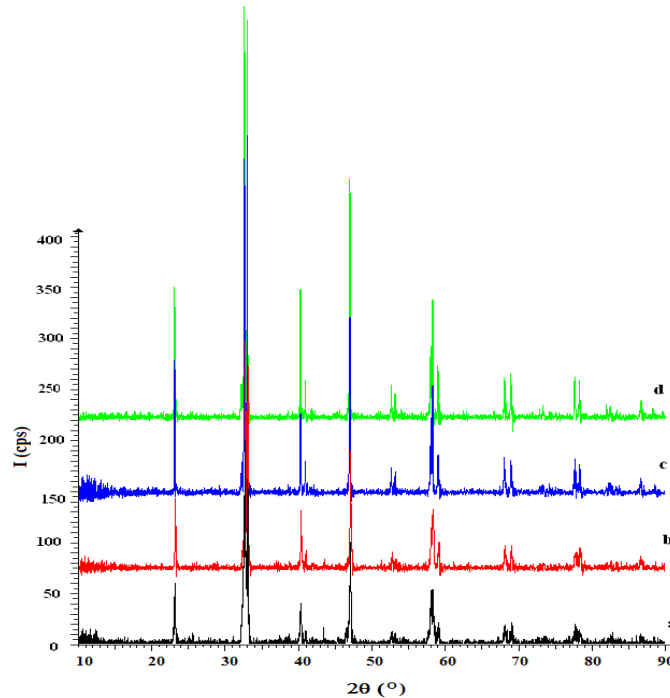


Öncelikle toz katı karışımların hazırlanma işlemleri yapıldı. Katı karışımların 700 °C'de 24 saat süreyle yapılan kalsinasyonları sonrasında, sırasıyla 900 °C'de 48 saat, 1100 °C'de 10 saat ve 1200, 1200, 1250, 1300, 1350 °C'de 12'şer saat süreyle ısıt

işlemleri yapıldı. Daha önceki ısı denemelerde olduğu gibi her ısıtma işlemi basamağından sonra öğütölmeleri sağlandı. 1350 °C’de 12 saat ısıtma işlemi sonrasında, aşağıdaki kimyasal reaksiyon stokiometrisine uygun olarak LNF perovskit yapının oluştuğu sonucuna varıldı. 1300 °C’nin altında olan ısıtma sıcaklıklarında ise, muhtemelen yeterince tanecik difüzyon hızı/hızları sağlanamadığından yukarıdaki reaksiyon tam olarak gerçekleşmemekte ve bunun sonucu olarak da tek fazlı perovskit yapı oluşmamaktadır.

3.2.2. LNF Katot Elektrotunun İnce Tabaka Karakterizasyonları

$x=0.4$ LNF örneği için daha önceden optimize ettiğimiz deneysel parametrelerin aynı kullanılarak, çok sayıda sinterlenmiş ince tabakalar üretildi. Katot destekli yakıt hücresi yapımını planlamış olduğumuzdan, 9-15 arası kat kaplama yaparak tabaka kalınlığının ve sağlamlığının yüksek olması sağlandı. Üretilen tabakalara ilave bir işlem uygulamaksızın aşağıda belirtilen karakterizasyonlar yapıldı.

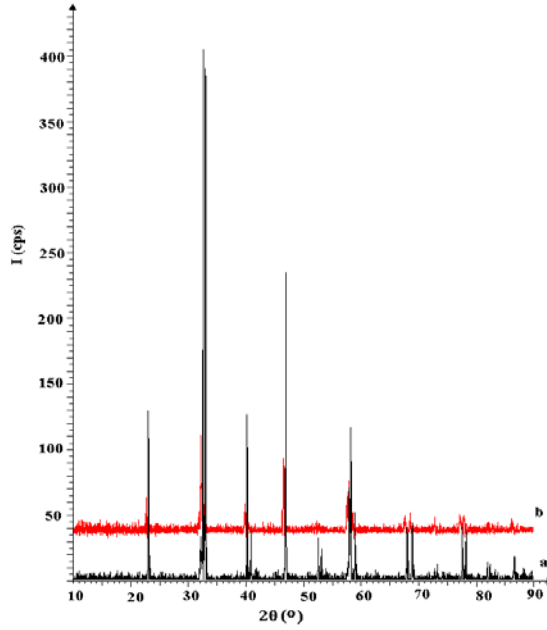


Şekil 3.11. $x=0.4$ LNF örneğinin ölçülen bazı XRD toz desenleri:

- a. 1200 °C’de 12 saat,
- b. 1250 °C’de 12 saat,
- c. 1300 °C’de 12 saat,
- d. 1350 °C’de 12 saat ısıtma işlem sonrası.

3.2.2.1. $x=0.4$ LNF İnce Tabakasının XRD Karakterizasyonu

Şekil 3.12’de $x=0.4$ LNF örneğinin çakıştırılmış toz ve ince film XRD toz desenleri görülmektedir. XRD sonuçları değerlendirildiğinde, her iki toz deseninin çok yakın benzerlik gösterdikleri anlaşılmaktadır. Yapılan indisleme çalışmaları, ince tabaka toz desenindeki difraksiyon piklerinin tamamının toz örnekte olduğu gibi yine hekzagonal birim hücre tipinde indislenebildiğini göstermiştir. Bu gözlemler, tabaka üretimi esnasında uygulanan deneysel işlemlerin (öğütmeler, sinterleme sıcaklıkları, alümina sinterleme tabakası, ısıtıl işlem süreleri, v.s.) ve organik bağlayıcı karışımının (çözücüler, etil selüloz, DBF, v.s.) fazın kararlılığı üzerinde bozucu etki/etkiler yapmadığını, hekzagonal kristal örgüsünün aynı kaldığına işaret etmektedir.

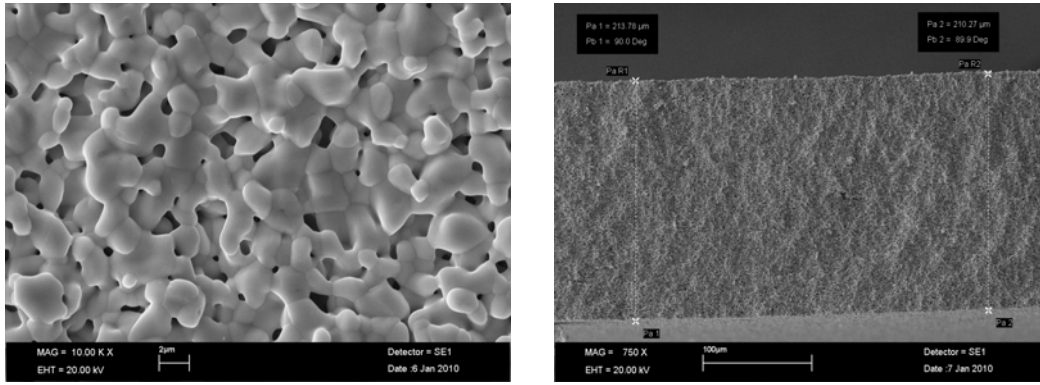


Şekil 3.12. $x=0.4$ LNF örneğinin ölçülen XRD toz desenleri:
a.Toz örnek,
b.İnce tabaka örneği.

3.2.2.2. $x=0.4$ LNF İnce Tabakasının SEM Ölçümleri

Şekil 3.13’de $x=0.4$ perovskit örneğine ait ölçülen SEM dış yüzey ve ara yüzey görüntüleri verilmiştir. Dış serbest yüzey görüntüsünden de anlaşılabacağı üzere, tanecik boyutlarının ~2-3 mikron civarında ve tanecik dağılımlarının oldukça homojen olduğu

gözlenmektedir. Aynı görüntüden, porözlüğün de iyi olduğu ve homojen dağıldıkları belirlendi. Kesit görüntüsünden kaplama kalınlığının $\sim 210 \mu\text{m}$ veya kaplama kalınlığı biraz daha artırılmış tabakada $\sim 320 \mu\text{m}$ civarında olduğu bulguları. Ölçülen SEM görüntülerinden, $x=0.4$ LNF örneğinin beklentilerimiz doğrultusunda mikro yapısal özellikler gösterdiğini, uygulanan deneysel işlemlerin ve seçilen parametrelerin ince tabaka üretimi için uygun oldukları belirlenmiş oldu. Gözlenen morfolojik özelliklerin, literatürde belirtilen özelliklere (yüksek performanslı SOFC katot elektrotu özellikleri) çok yakın olması nedeniyle, çalışılan LNF örneğinin SOFC yapımında kullanılmasının uygun olacağı sonucuna varıldı.

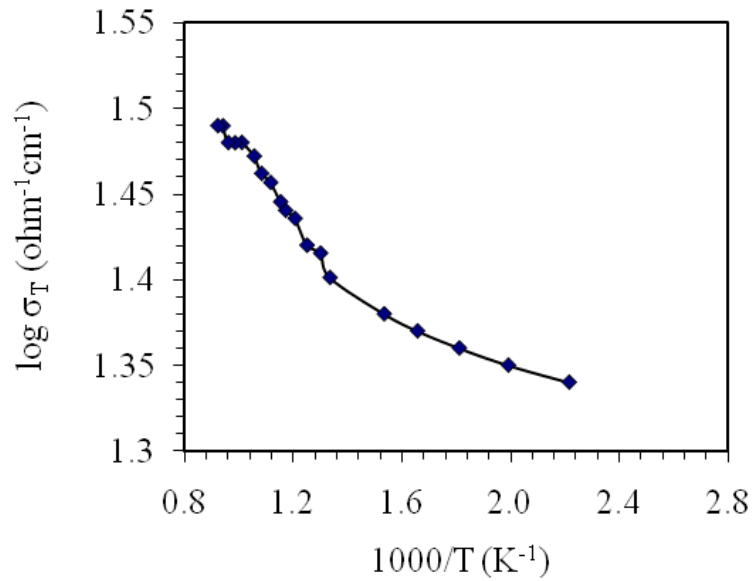


(a) (b)
Şekil 3.13. $x=0.4$ LNF ince tabaka perovskitinin SEM görüntüleri:
a. serbest dış yüzey,
b. iç kesit yüzey ($\sim 210 \mu\text{m}$).

3.2.2.3. $x=0.4$ LNF İnce Tabakasının Elektriksel İletkenlik Ölçümü

$x=0.4$ LNF örneğinin ince tabaka elektriksel iletkenliğinin sıcaklığa bağlı değişimi Şekil 3.14’de görülmektedir. Grafikten, sıcaklık artışına bağlı olarak, iletkenliklerin de düzenli olarak artış gösterdiği anlaşılmaktadır. Elektrotun $\sim 750 \text{ }^\circ\text{C}$ ’deki ince tabaka iletkenliği; $\sigma_T = 28.840 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ olarak gözlenmiştir. Deneysel sonuçların literatür bilgileriyle de uyum halinde olduğu belirlendi. Diğer benzeri perovskit sistemlerinde olduğu gibi LNF sistemi de karma iletkenlik özelliğine sahip olup, özellikle yüksek sıcaklıklarda ($\sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$ den itibaren) oksijen iyonik iletkenliği, elektronik iletkenliğine göre, baskın hale gelmektedir. Buna bağlı olarak, yüksek sıcaklıklarda oksit iyonlarının mobilitelerindeki yüksek artışlar, iyi bir iletkenlik özelliği göstermesine neden

olmaktadır. Daha önceden de bahsedildiği gibi katot elektrotunun mikro yapı ve elektriksel iletkenlik özellikleri SOFC performansını önemli ölçüde etkilemektedir. Yukarıda bahsedilen nedenden dolayı, üretilen LNF perosvkitinin katot tabanlı hücrede elektrot olarak kullanılmasının avantajlı olabileceği sonucuna varıldı. Bu yüzden yakıt hücresi yapımında, $x=0.4$ LNF sisteminin katot elektrotu olarak kullanılmasına karar verildi.



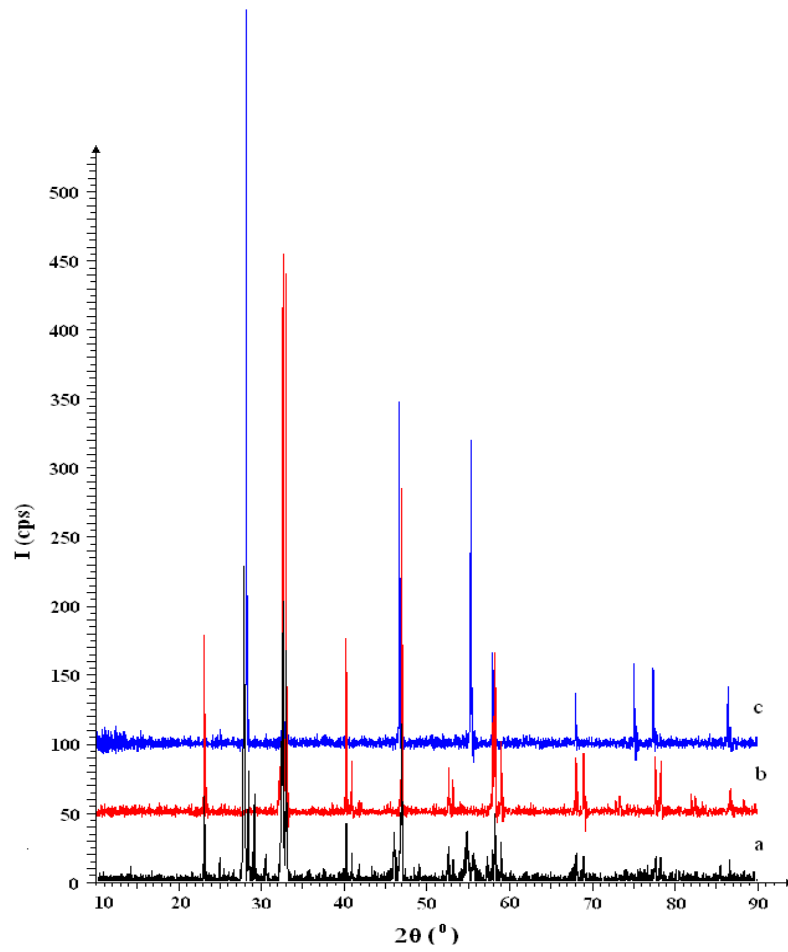
Şekil 3.14. $x=0.4$ LNF ince tabakasının sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik değişimi.

3.3. Katot Aktif Kompozit Malzemesinin Üretimi ve Karakterizasyonu

3.3.1. XRD Ölçümleri

Farklı δ -Bi₂O₃ tipi katı elektrolit içeren katot aktif toz katı karışımları, kütlece %50 toz katot, % 50 elektrolit oranlarında toplam kütle 4.5 gram olacak şekilde tartımlar yapılarak ve öğütülerek hazırlandı. Toz olarak hazırlanan katot aktif malzemelerin kompozit özelliğini gösterip, gösteremeyeceğinin, başka bir ifade ile faz kararlılığının kontrol edilmesi amacıyla bazı ön ısıtıl işlem denemeleri yapıldı. Bu amaç doğrultusunda, toz katot aktif örnekler 750 °C'de 12 saat ısıtıl işlem uygulandıktan sonra XRD ölçümleri yapıldı. Ölçülen XRD toz desenlerinden bazıları Şekil 3.15 görülmektedir. Her bir katot aktif örneğine ait XRD toz deseninin, daha önceden ölçülmüş olan katot ve ilgili katı elektrolitin XRD toz desenleriyle karşılaştırmaları ve her bir faza ait XRD deseninin, katot aktif örneğinin XRD deseni ile karşılaştırması yapıldı.

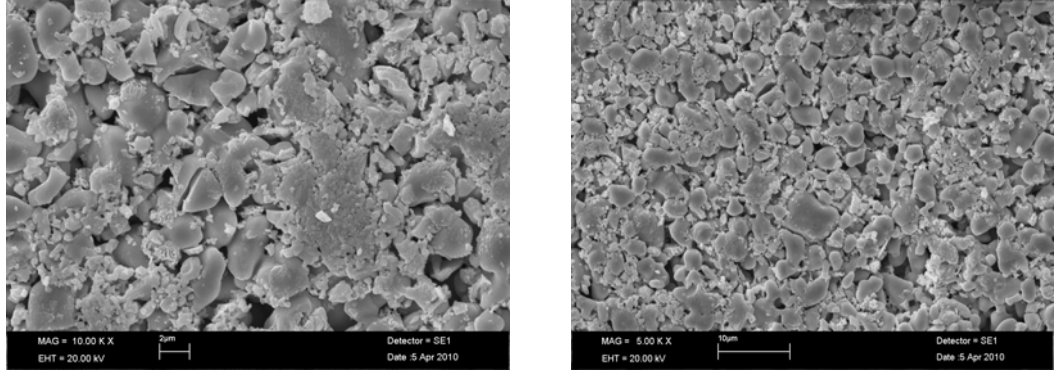
Karşılaştırmalarda, katot ve elektrolit fazlarına ait olan difraksiyon piklerinin (çoğunlukla şiddetleri yüksek difraksiyon pikleri), ısıtma işlemi sonrası ölçülmüş olan katot aktif XRD toz desenlerinde tekrar gözlenip gözlenmedikleri izlenerek, faz analizleri gerçekleştirildi. Faz analizleri sonucunda, katot veya katı elektrolit fazlarında her bir bozunmanın/faz değişikliğinin veya katot ile katı elektrolit arasında istenmeyen etkileşimlerin/reaksiyonların oluşup oluşmadığı belirlenmeye çalışıldı. Diğer katı elektrolitleri içeren katot aktif sistemlerine ait XRD toz desenlerinin, şekillerde verilen desenler ile çok yakın benzerlik gösterdikleri belirlendi. Örnek olarak verilen XRD spektrumları incelendiğinde, katot aktif örneklerinde gözlenen difraksiyon piklerinin tamamının ya katı elektrolite ya da katot malzemesine ait difraksiyon pikleri ile örtüşme yaptıkları ve difraksiyon pik açıları da önemli bir değişiklik/kayma olmadığı gözlenmektedir. Katot ve katı elektrolit fazlarını ait bazı az sayıda difraksiyon pikinin çok düşük şiddetli olmalarından dolayı, katot aktif XRD toz deseninde var olmadıkları belirlendi. Diğer taraftan, katot aktif XRD piklerinden bir kaçının hem katı elektrolite ve hem de katot örneğine ait oldukları anlaşılmaktadır. Bu tür difraksiyon piklerinin tesadüfen yaklaşık aynı açılarda gözlenen elektrolit ve katot sistemlerine ait ortak pikler oldukları sonucuna varıldı. Yapılan faz analiz sonuçları, katot aktif örneklerde uygulanan ısıtma işleminin, herhangi bir bozucu etkiye yol açmadığını göstermektedir. Hekzagonal birim hücre tipine sahip LNF katot veya *fcc* örgü tipine sahip katkılanmış δ - Bi_2O_3 tabanlı elektrolit sistemlerinin her ikisinde de herhangi bir faz dönüşümünün/faz bozunmasının oluşmadığı anlaşılmaktadır. Öte yandan termal etki sonrasında, katot ve elektrolit bileşenleri arasında istenmeyen kimyasal etkileşimlerin olmadığı sonucunu da işaret etmektedir. Elde edilen bulgular doğrultusunda, üzerinde çalışılan katot aktif örneklerinin aynı anda hekzagonal (katot) ve *fcc* (katı elektrolit) kristal sistemlerini içeren heterojen katı karışım niteliğinde olan, kompozit malzemelerine benzer sistemler oldukları sonucuna varıldı. Deneysel sonuçların beklentilerimiz doğrultusunda gerçekleşmesi ve olumlu olmaları nedeniyle, her bir katı elektrolite ait olacak şekilde hazırlanan katot aktif toz örneklerinin ince tabaka olarak uygulamalarının yapılmasına karar verildi. Katot aktif malzemelerin, mikroyapısal özellikler bakımından katot ve elektrolit tabakalarına ne yönde etki yaptıklarının incelenmesi (özellikle tabakalar arasında bağlanmayı sağlayıp, sağlamadıkları) ise ince tabaka uygulamaları sonrasına bırakıldı.



Şekil 3.15. $x=0,4$ LNF ve % 13 mol δ - Bi_2O_3 malzemelerinden oluşan katot aktif kompozitinin ve diğer örneklerin XRD desenleri:
 a. katot aktif örneği (750 °C’de 12 saat ısıtım işlem sonrası),
 b. $x=0,4$ LNF katot elektrotu (1350 °C’de 12 saat ısıtım işlem sonrası),
 c. %13 mol δ - Bi_2O_3 katı elektroliti (800 °C’de 24 saat ısıtım işlem sonrası).

3.3.2. Katot Aktif İnce Tabakalarının SEM Karakterizasyonları

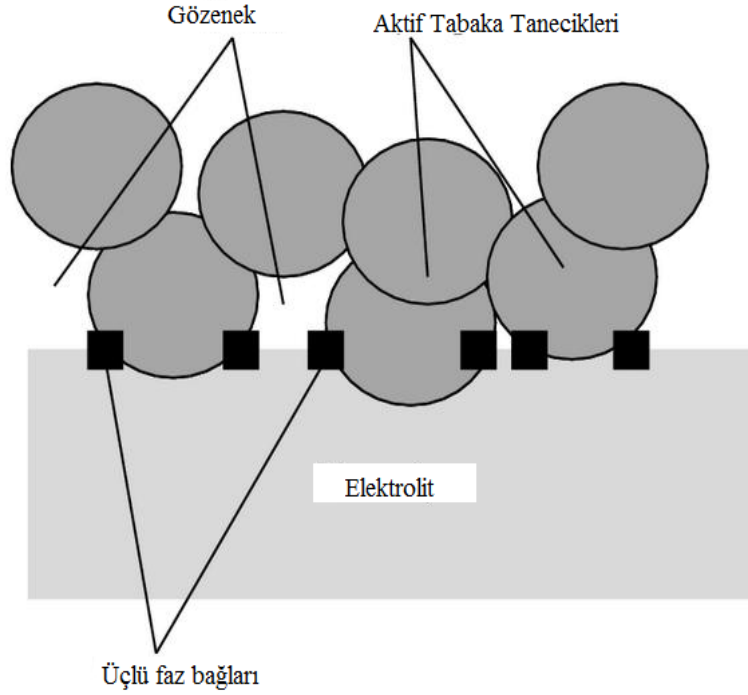
Farklı δ - Bi_2O_3 tipi katı elektrolit içeren katot aktif tabakaların üretimleri gerçekleştirildi. Tabakaların mikro yapı özellikleri taramalı elektron mikroskobu ile incelendi. Serbest dış yüzey görüntüleri, LNF | Katot Aktif (%50LNF+%50 δ -DSB) olarak birleştirilmiş tabakanın katot aktif yüzeyinden taramalar yapılarak alındı. Elde edilen görüntülerden bazıları aşağıda şekillerde verilmiştir. Mikro yapılarda, gözenekliliğin ve özellikle kompozit sistemlerin oluşup oluşmadığı incelendi.



Şekil 3.16. %11-DSB içeren katot aktif tabakasına ait SEM dış yüzey görüntüleri.

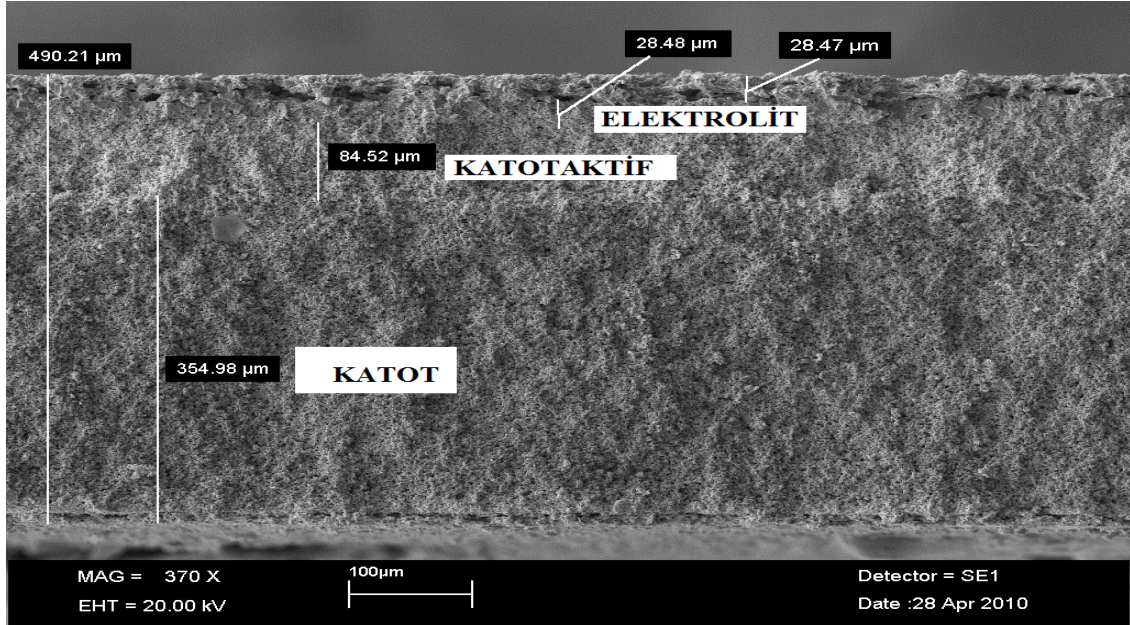
Yapılar incelendiğinde, katı elektrolit ve katot fazlarına ait taneciklerin çoğunlukla homojen dağıldıkları, sistemin heterojen özellikte olduğu, tanecikler arasında genel olarak grain bağlanmalarının oluşmadığı, kümeleşme (yığınlaşma) şeklinde dağıldıkları anlaşılmaktadır. Bu gözlem daha önce XRD ölçümlerinde de yorumlandığı gibi, katı elektrolit ile katot fazları arasında herhangi bir etkileşimin/kimyasal reaksiyonun olmadığına işaret etmektedir. Bu durum katot aktif sisteminin kompozit özellikli bir yapı gösterdiğini ortaya koymaktadır. Diğer taraftan katot aktif tabaka oluşumu ile birlikte tanecik boyutlarında dikkate değer bir değişimin olmadığı da gözlenmektedir. Katot aktif tabaka içersinde bulunan fazların tanecik boyutları LNF için $\sim 2\mu\text{m}$ iken katı elektrolit için ise $\sim 4\text{-}5\mu\text{m}$ civarında olduğu belirlendi. Gözlenen tanecik boyutlarının daha önceden belirlenen katot ve katı elektrolit (ayrı tabakalar) bileşenlerinin tanecik boyutları ile uyumlu olduğu sonucuna varıldı. Tanecik boyutlarının katı elektrolit için büyük, katot malzemesi için daha düşük olması, daha öncede belirtildiği gibi tabakaların kaynaşması esnasında üçlü faz bağlarının oluşumlarını kolaylaştırıcı yönde etki yapmaktadır (Şekil 3.17). Ayrıca gözenekli yapıların da üçlü faz bağlanmalarını artırıcı yönde etkilediği de bilinmektedir. Fazlar için tanecik boyutlarının tersi olması durumunda ise üçlü faz bağlarının oluşumu engellenerek, yakıt hücresi performansını düşürücü yönde bir etki ortaya çıkmaktadır. Mikro yapılardaki gözeneklilik incelendiğinde belirgin olarak gözenekliliğin oluştuğu da gözlenmektedir. Daha önce incelenen katot tabakalarına ait gözeneklilikle karşılaştırıldığında, katot aktif tabaka gözenekliliğinde az da olsa düşme olduğu anlaşılmaktadır. Gözeneklilikteki azalmanın, kompozit yapılardan dolayı taneciklerin homojen dağılımlarına karşın,

boyutlarının homojen dağılım göstermemesinden kaynaklanmış olabileceği sonucuna varıldı.



Şekil 3.17. Katı oksit yakıt hücresinde üçlü faz bağlanmalarının oluşum modeli.

Şekil 3.18.'de, birleştirilmiş tabakalara ait ara yüzey örnek SEM kesit görüntüsü verilmiştir. Birleştirilmiş Dört Bileşenli, Katot Elektrotu | Katot Aktif Tabakası | Katı Elektrolit | Anot Elektrotu Yakıt Hücresinin Üretilmesi (sayfa 134) bölümünde birleştirilmiş tabakalara ait çok sayıda kesit yüzey görüntüsü verildiğinden, bu kısımda diğer örneklerle ait görüntüler verilmedi. Örnek ara yüzey görüntüsünden de anlaşılabilir olduğu gibi; LNF katot | katot aktif | katı elektrolit tabakalarının birbiriyle kaynaştığı, tabaka yüzeyleri boyunca kontak sağlandığı anlaşılmaktadır. XRD sonuçları da dikkate alındığında, üretilen katot aktif sisteminin, LNF katot tabakası ile mikro yapısal özellikler bakımından uyumlu olduğuna işaret etmektedir. Diğer taraftan katot aktif tabaka kalınlıklarının, genellikle ~20-50 μm (2 kez kıvamlı kaplama) civarında olduğu belirlendi.



Şekil 3.18. LNF | %14-DSB+LNF(Katot Aktif) | %14-DSB katı elektrolit üç bileşenli sistemin ara yüzey görüntüsü.

Katot aktif tabakanın katot tabakası ile uygunluğu belirlendikten sonra katı elektrolit bileşeni ile uyumlu olup olmayacağının belirlenebilmesi ile ilgili ön denemler de yapıldı. Bu amaç doğrultusunda bu sefer katot aktif tabaka yüzeyine $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ tipi katı elektrolitlerinin kaplama ve sinterleme çalışmaları gerçekleştirildi. Şekilde görüldüğü gibi Katot Aktif | Katı Elektrolit ara yüzeyi boyunca, katot aktif ve elektrolit tabakalarının kontak/temas yaptıkları anlaşılmaktadır. Bu gözlem, kullanmayı planladığımız katot aktif kompozit malzemesinin katı elektrolit tabakası için de uygun olduğunu göstermektedir.

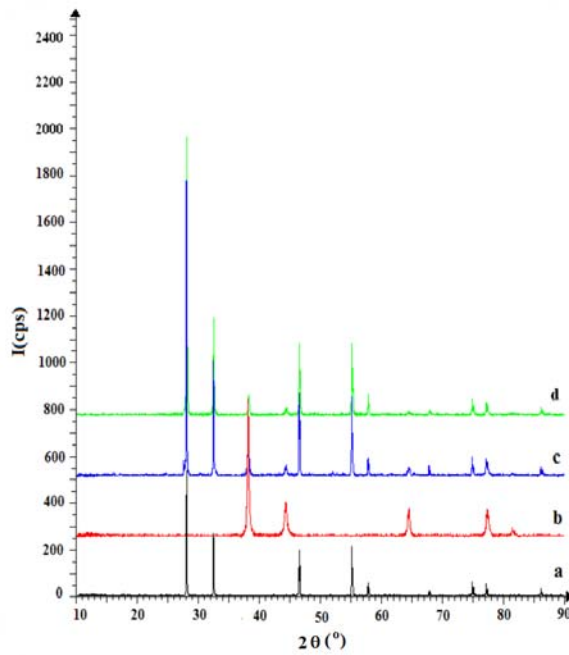
3.4. Anot Aktif Kompozit/Sermet Malzemelerin Karakterizasyonları

3.4.1. $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ /Metalik Ag Sermet Sistemi

3.4.1.1. XRD Ölçümleri

Bu tez çalışmasında öncelikle metalik Ag ball mill_sisteminde öğütülerek tanecik boyutlarının uygunlaşması sağlandı. Yapılan deneylerde, hacimce %80 oranında

metalik Ag ve %20 oranında δ -Bi₂O₃ tabanlı katı elektrolitlerinden birisini içerecek şekilde hazırlanan farklı sermet (seramik+metal karışımı) sistemlerinin çalışmaları gerçekleştirildi. Hazırlanan sermet sistemlerine 750 °C’de 12 saat süreyle ısıtıl işlem uygulandı. δ -Bi₂O₃ katı elektrolitini içeren sermet sisteminin ısıtıl işlem sonrasında ölçülen örnek XRD toz deseni Şekil 3.20.c ve d’de görülmektedir. Diğer sermet sistemlerine ait XRD desenlerinin şekilde verilen desenler (sermet sistemine ait) ile çok yakın benzer oldukları gözlemlendi.



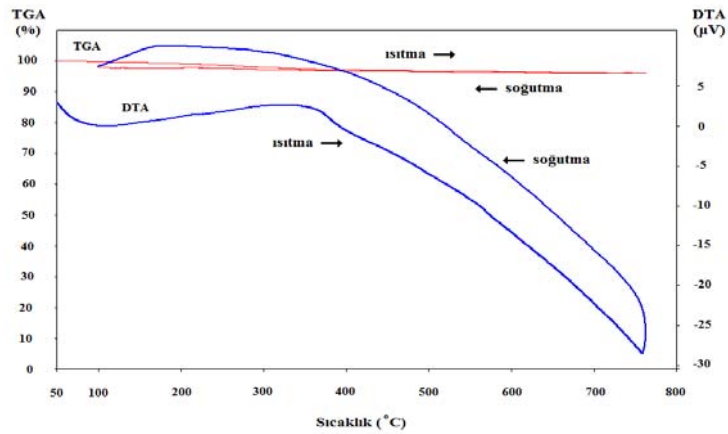
Şekil 3.19. δ -DSB ve metalik Ag içeren (hacimce; % 20:80) sermet sistemine ait XRD toz desenleri:
a. δ -DSB,
b. Saf Ag,
c. δ -DSB +Ag sermet sistemi (ısıtıl işlem uygulanmamış),
d. δ -DSB +Ag sermet sistemi (750 °C 12 saat ısıtıl işlem sonrası).

Şekil 3.19.da verilen toz desenleri incelendiğinde, ısıtıl işlem uygulanmış ve uygulanmamış sermet sistemine ait XRD toz desenleri arasında önemli bir farkın olmadığı, desenlerdeki difraksiyon piklerinin tamamının çakıştığı anlaşılmaktadır. Ayrıca ısıtıl işlem uygulanmış sermet sistemine ait XRD toz deseninde, saf Ag ve δ -DSB elektrolitine ait difraksiyon piklerinin tamamının aynı difraksiyon açılarında var oldukları, karıştırma oranlarından dolayı sadece pik şiddetlerinde değişimler olduğu gözlenmektedir. Bu durum; sermet sistemi içerisinde var olan Ag ve DSB fazlarının

birbirlerine ısı işlem esnasında bozucu etki yapmadıklarını, fazların stabilizasyonlarının oldukça iyi olduğunu ve her iki fazdan oluşan sermet bir sistemin oluştuğunu göstermektedir. Benzeri sonuçlar diğer katı elektrolitleri içeren sistemler için de gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar dikkate alınarak, Ag içeren sermet malzemelerinin mikro yapı özelliklerinin de uygun olması durumunda, katı oksit yakıt hücresinde anot elektrotu olarak kullanılabileceği sonucuna varıldı.

3.4.1.2. DTA/TG Ölçümü

Aşağıdaki şekilde metalik Ag'ün 800 °C'ye kadar ısıtma ve soğutma esnasında ölçülen DTA/TG grafikleri görülmektedir.



Şekil 3.20. Saf Ag'ün ölçülen DTA/TG diyagramı.

Şekilden de görüldüğü gibi 800 °C'ye olan hem ısıtma hem de soğuma esnasında, metalik Ag'de herhangi bir faz dönüşümünün, parçalanmanın veya oksidasyonun oluşmadığı anlaşılmaktadır. Bu gözlem, aynı zamanda literatürde Ag için belirtilen bilgilerle uyumlu olup, belirtilen sıcaklığa kadar termal olarak kararlı olduğunu göstermektedir.

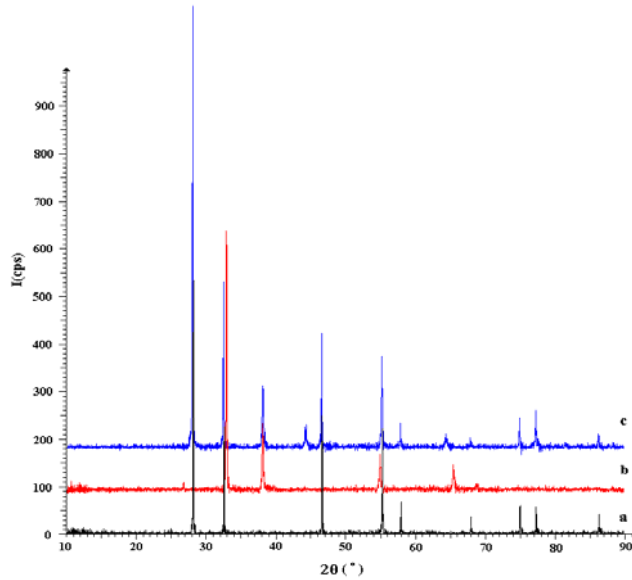
3.4.2. δ -DSB/Ag₂O Kompozit Sistemi

3.4.2.1. XRD Ölçümleri

Tez çalışmasının bu kısmında, Ag içeren anot elektrotuna alternatif olarak yapımını planladığımız Ag₂O içerikli anot malzemeleri üzerinde ön deneme çalışmaları yapıldı.

Bunun için öncekilere benzer şekilde, hacimsel olarak %80 Ag₂O (önceden öğütülmüş) ve %20 katı elektrolit içeren karışımlar öğütmeyeyle homojenize edilerek hazırlandılar. Farklı katı elektrolit tiplerini içeren toz karışımların 750 °C’de 12 saat ısıtılmalarından sonra XRD karakterizasyonları yapıldı.

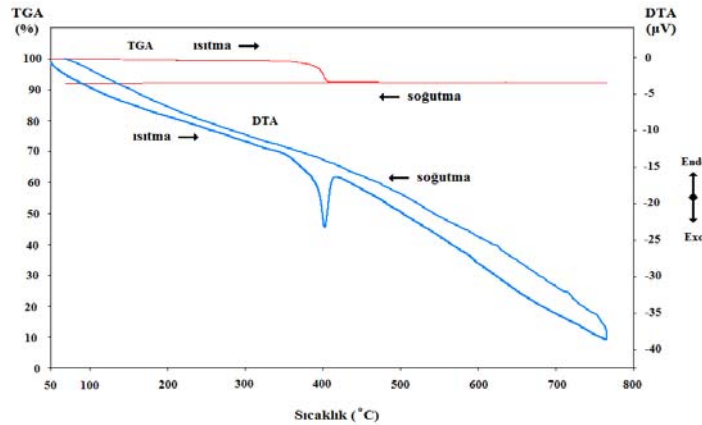
Ölçülen XRD desenlerinden örnek olarak seçilen, DSB ve Ag₂O’den oluşan sistemin toz deseni Şekil 3.21’de verilmiştir. Diğer sistemlerin XRD toz desenlerinin, şekilde verilen desene benzer oldukları belirlendi. Isıl işlem uygulanmış kompozit sistemine ait XRD toz deseninde, DSB katı elektrolitine ait difraksiyon piklerinin değişime uğramaksızın var oldukları gözlenmektedir. Bu sonuç, anot elektrotu yapımında kullanılan Ag₂O’in, DSB katı elektrolitine bozucu etki yapmadığını ve katı elektrolitin *fcc* kristal örgüsünde herhangi bir dönüşümün oluşmadığına işaret etmektedir. Bundan dolayı, Ag₂O ve DSB fazlarının ısıtılma esnasında birbiriyle reaksiyona girmeksizin heterojen katı karışım niteliğinde kompozit bir sistemin oluşumunu sağladıkları bulguları.



Şekil 3.21.DSB ve Ag₂O içeren (hacimce;% 20:80) kompozit Sistemi ve diğer örneklere ait XRD toz desenleri:
a. DSB,
b. Saf Ag₂O,
c. DSB +Ag₂O kompozit sistemi (750 °C’de 12 saat ısıtılma sonrası).

Daha önceden denemelerini yapmış olduğumuz NiO sisteminden farklı olarak Ag_2O 'ın katı elektrolite bozucu etki oluşturmamasının nedeni olarak, bileşiğin Ag^{1+} katyonlarını içermesinden kaynaklanmış olabileceği sonucuna varıldı. Daha önceden de belirtildiği gibi Bi_2O_3 'ün kararsız polimorflarını kararlı hale getirebilmek için saf Bi_2O_3 içerisine katı hal reaksiyonları ile çoğunlukla $2+$, $3+$ veya $5+$ yükseltgenme basamaklarına sahip ve genel formülleri MO , M_2O_5 veya M_2O_3 olan metal oksit bileşiklerinin katkılanmaları yapılmaktadır. Genel olarak, MO (M^{2+}) tipi oksit bileşiklerinin dope edilmesi $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ tipi fazın stabilizasyonunu sağlarken, M_2O_3 (M^{3+}) tipi maddelerin katkı maddesi olarak kullanılması, reaksiyon koşullarına bağlı olarak δ veya β fazlarının kararlı hale gelmelerine yol açmaktadır. Bu bilgilere dayalı olarak, anot elektrotunun üretilmesinde NiO bileşiğinin (Ni^{2+}) bozucu etki (daha önce yapılan denemelerde) gösterdiği, Ag_2O maddesinin ise Ag^{1+} katyonlarından dolayı katı elektrolit için bozucu etki oluşturmadağı sonucuna varıldı. Ön deneme sonuçları göz önünde bulundurularak, Ag_2O bileşiğinin de anot elektrotu yapımında kullanılabileceği öngörüldü ve ince tabaka çalışmalarının yapılması planlandı.

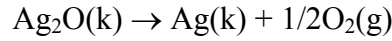
3.4.2.2. DTA/TG Ölçümü



Şekil 3.22. Saf Ag_2O 'ün ölçülen DTA/TG diyagramı.

Yukarıdaki şekilde ise Ag_2O için $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar olan ısıtma ve soğutma esnasındaki değişimler görülmektedir. Isıtma eğrisinde $\sim 350\text{-}400\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında madde de ekzotermik bir etkinin olduğu gözlenmektedir. Bu etkinin literatürde varlığı bilinen,

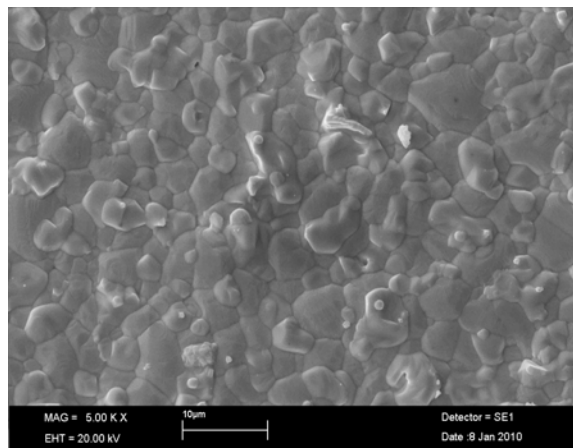
Ag_2O 'ın indirgenme/parçalanma dönüşümüne karşılık geldiği sonucuna varıldı. Buna göre; Ag_2O ~350-400 °C sıcaklık aralığında indirgenme reaksiyonu vererek, metalik Ag'e dönüşmektedir. Bu durum aynı zamanda maddenin ısıtma esnasındaki TG değişimindeki düşmeden de anlaşılmaktadır.



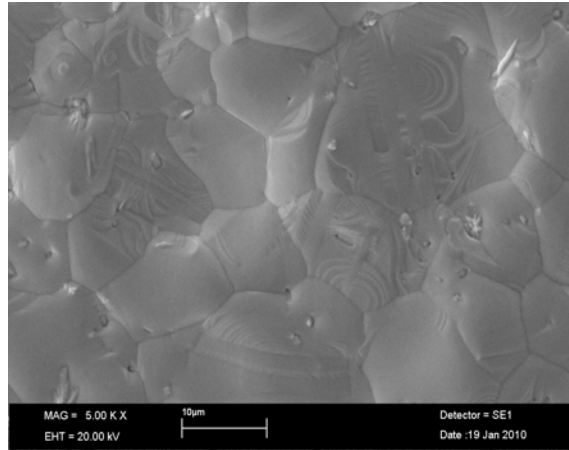
Öte yandan soğuma esnasında hem DTA ve hem de TG grafiklerinde herhangi bir değişim gözlenmemesi, indirgenmeyle oluşan metalik Ag'ün faz kararlılığını koruduğuna işaret etmektedir.

3.4.2.3. Anot Tabakalarının SEM Karakterizasyonları

Yapılan kaplamalar ve sinterlemeler sonrasında üretilen anot ince tabakalarının mikro yapı özelliklerini incelemek amacıyla SEM ölçümleri yapıldı. SEM görüntüleri tabakaların dış serbest ve kesit yüzeylerinden alındı. Örnek olarak verilen SEM görüntüleri incelendiğinde, kompozit sisteminde tanecik dağılımlarındaki homojenliğin ve densifikasyonun oldukça iyi olduğu ve tanecikler arası grain bağlanmalarının gerçekleştiği gözlemlenmektedir. Aşağıdaki şekillerde yapılan ölçümlerden örnek olarak seçilenlerinden bazıları görülmektedir.



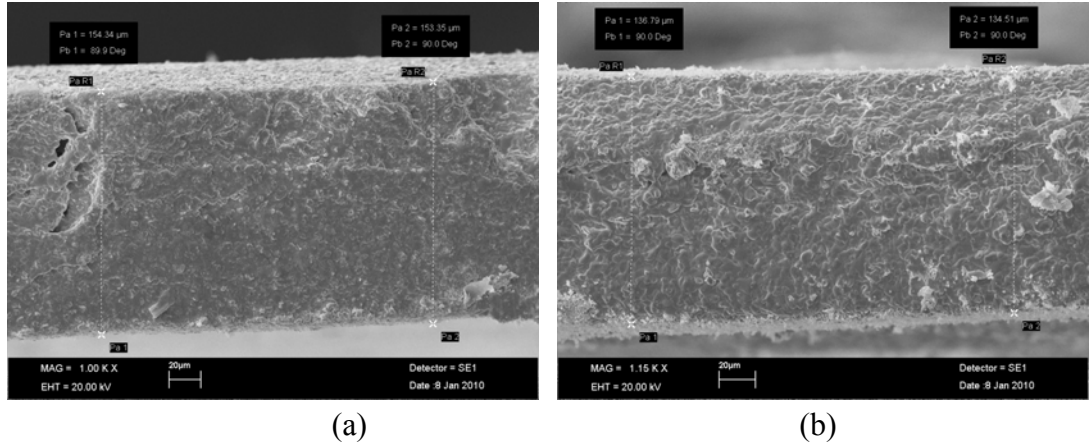
Şekil 3.23. δ -DSB ve Ag içeren (hacimce; % 30:70) sermet sistemine ait SEM serbest yüzey görüntüsü (750 °C'de 5 saat ısıtıl işlem sonrası).



Şekil 3.24. Saf Ag_2O tabakasının $750\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 12 Saat ısıtıl işlem sonrası ölçülen SEM serbest yüzey görüntüsü.

Tanecik boyutlarının $\sim 5\text{-}6\text{ }\mu\text{m}$ civarında dağılım göstermekle birlikte, $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fazının tanecik boyutlarının ($\sim 5\text{ }\mu\text{m}$) diğer fazın tanecik boyutlarına ($5\text{ }\mu\text{m}$ 'nin altında) göre; çok az büyük olduğu anlaşılmaktadır. Elektrolite ait tanecik boyutlarının diğer fazın tanecik boyutlarından büyük olmasının, yakıt hücresi performansını artırıcı yönde etkileyebilecek olumlu bir özellik olabileceği tahmin edildi. Görüntülerde katı elektrolit tanecikleri, sadece elektrolitten oluşan ince tabaka SEM görüntüleriyle karşılaştırmalar yapılarak diğer faza ait taneciklerinden ayırt edilmiş ve belirlenmiştir. Ayrıca tanecik türü karşılaştırmalarında, toz halden organik bağlayıcı kullanarak tabaka haline getirilen saf Ag_2O 'ın SEM görüntüsünden de faydalanılmıştır. Metalik Ag içeren sermet sisteminde ise tanecik boyutlarının, Ag_2O içeren kompozit sistemlerine göre daha küçük olduğu gözlenmiştir. Sermet sistemi için de her iki faza ait taneciklerin homojen dağılım gösterdikleri ve tanecikler arası grain bağlanmalarının oldukça iyi olduğu belirlendi. Bahsedilen olumlu mikro yapısal özelliklere karşın yapılarda porözlüğün hiç oluşmadığı anlaşılmaktadır. Daha öncede belirtildiği gibi anot elektrotu, yüzeyine yakıtın (H_2 gazı veya diğer gazların) gönderildiği elektrottur. Gaz geçişinin (difüzyonunun) kolaylıkla sağlanabilmesi için elektrotun belli oranda porözlüğe sahip olması zorunluluğu vardır. Diğer bir ifadeyle porözlüğün hiç olmaması yakıt hücresinin çok düşük performansla çalışmasına veya hiç enerji üretmemesine neden olmaktadır. Bu gerekçeden dolayı, çalışmada üretilen anot elektrotlarının mevcut yapısal özellikleriyle yakıt hücresi yapımında kullanılamayacakları ve tabakaların porözlüklerini artırıcı doğrultuda denemeler yapılması gerektiği sonucuna varıldı. Üretilen anot elektrotlarında porözlük

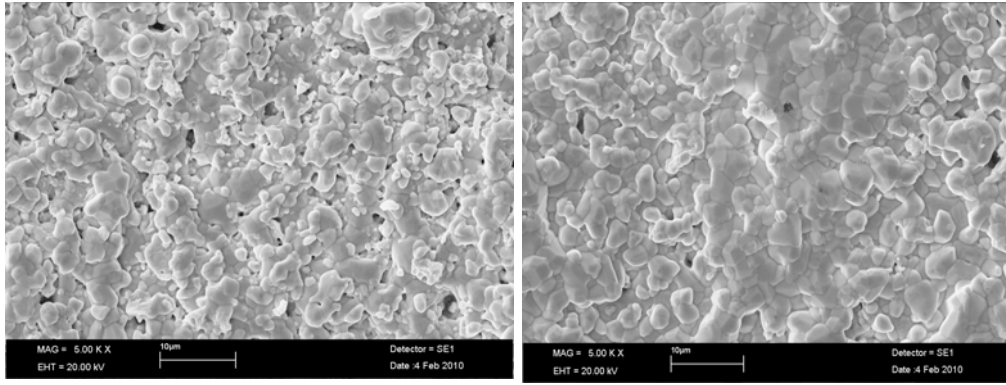
gözlenmemesine rağmen, kaplama kalınlıkları hakkında bilgi sahibi olabilmek amacıyla SEM ara yüzey ölçümleri yapıldı. Elde edilen görüntülerden bazıları Şekil 3.25’de verilmiştir.



Şekil 3.25. Anot tabakalarının ölçülen bazı SEM kesit (ara) yüzey görüntüleri:
a. DSB ve Ag içeren (hacimce; % 30:70) sermet sistemi
(750 °C’de 5 saat ısıtılma sonrası),
b. DSB ve Ag₂O içeren (hacimce; % 30:70) kompozit sistemi
(750 °C’de 5 saat ısıtılma sonrası).

Ölçüm yapılan tabaklar 750 °C’de 5 saat süreyle ısıtılma yaparak üretilen tabakalar olup, ısıtılma süresi yeterli olmadığından tabakaların beklenen derecede düzgün olmadıkları ve kırılmalıkların fazla olduğu belirlenmiştir. Ayrıca ara yüzey görüntülerinden de porözlüğün var olmadığı anlaşılmaktadır. Bu gözlem, ısıtılma süresinin düşürülmesinin porözlüğün oluşumunu fazlaca etkilemediğini göstermektedir. Görüntülerden de anlaşılabileceği gibi tabaka kalınlıklarının yaklaşık olarak 130-150 µm arasında değiştiği anlaşılmaktadır. Gözlenen kaplama kalınlıkları, spin coating sisteminde 9-10 kez kaplama ve sinterlemeler sonrasındaki tabaka kalınlıklarına karşılık gelmektedir. Diğer taraftan, tez çalışmasında katot destekli yakıt hücresinin yapılması planlanmış olduğundan, anot tabaka kalınlıklarının çok yüksek olduğu sonucuna varıldı. Bu yüzden spin coating sisteminde kaplama sayısı düşürülerek (3-4 kez kaplama) tabakaların inceltmesi (50-60 µm civarı) öngörüldü. Çalışılan anot elektrotlarının porözlüklerini iyileştirebilmek amacıyla ısıtılma sıcaklığı ve süresi ile ilgili bazı ilave deneysel işlemler yapıldı. Sinterleme sıcaklığı ve süresi azaltılarak poröz yapıların oluşup oluşmadığı kontrol edildi. Denemeler sonrasında elde edilen SEM

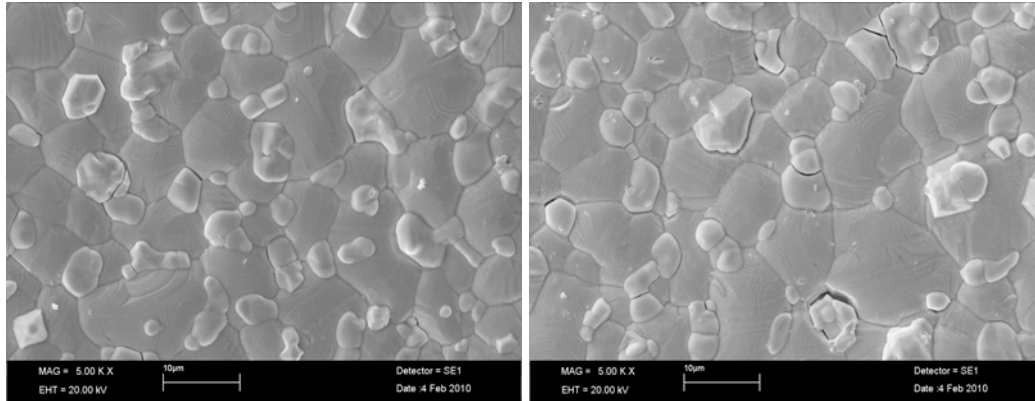
görüntülerinden bazıları aşağıdaki şekil 3.26-3.27’de verilmiştir. Görüntülerden de anlaşılacağı gibi tabakaların ısıtılma sıcaklığının düşürülmesi az da olsa porözlüğün oluşumunu sağlamaktadır. Düşük derecede porözlük oluşumuna karşın, 700 °C’de yapılan sinterleme işlemi bu defa tabaka sağlamlığının ve düzgünlüğünün düşmesine yol açmıştır. Ayrıca 700 °C’de gözlenen pöroz yapının malzemenin anot elektrotu olarak kullanılabilmesi için yeterli olmadığı sonucuna da varıldı.



(a)

(b)

Şekil 3.26. Anot tabakalarının ölçülen bazı SEM serbest dış yüzey görüntüleri:
a. DSB ve Ag₂O içeren (hacimce; % 10:90) kompozit sistemi (700°C’de 5 saat ısıtılma işlemi sonrası),
b. DSB ve Ag₂O içeren (hacimce; % 10:90) kompozit sistemine (700°C’de 5 saat ve ardından 750 °C’de 5 saat ısıtılma işlemi sonrası).



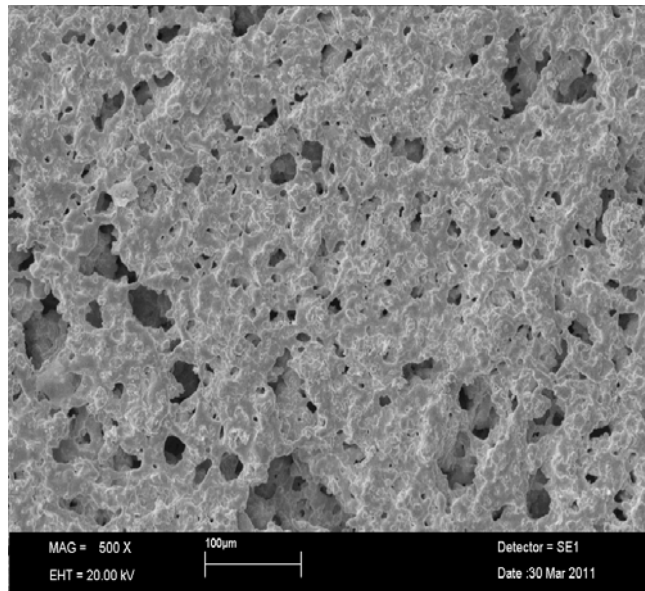
(a)

(b)

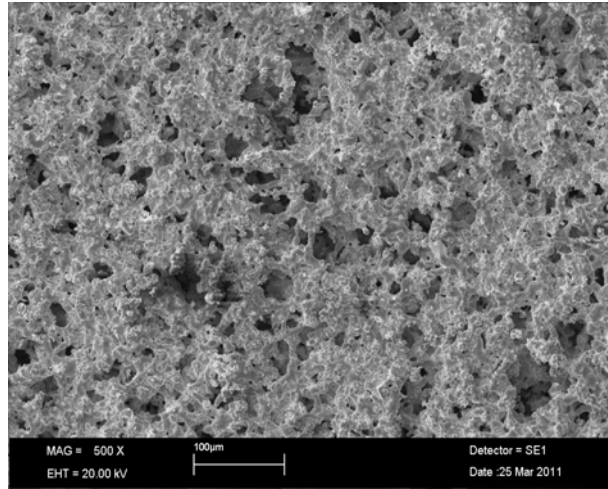
Şekil 3.27. Anot tabakalarının ölçülen bazı SEM serbest dış yüzey görüntüleri:
a.DSB ve Ag₂O içeren (hacimce; % 10:90) kompozit sistemi (700°C’de 5 saat ve ardından 12 saat ilave ısıtılma işlemi sonrası),
b.DSB ve Ag₂O içeren (hacimce; % 10:90) kompozit sistemine (750°C’de 5 saat ve ardından 24 saat ilave ısıtılma işlemi sonrası).

Anot sistemlerine ait hacimsel stokiyometrik oranların ve ısıtma süresinin değiştirilmesinin de porözlüğü değiştirmediği, artırıcı bir etki oluşturmadığı gözlemlendi. Isıtma süresinin porözlüğü değiştirmemekle birlikte katı elektrolit fazına göre; diğer fazın tanecik boyutlarının biraz büyümesine yol açtığı belirlendi.

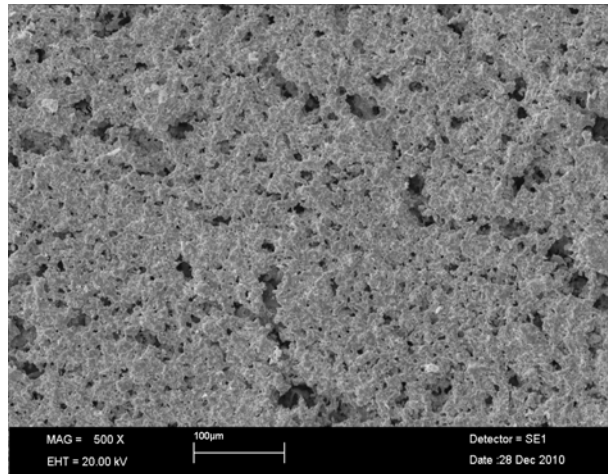
Anot sistemlerine ait hacimsel stokiyometrik oranların ve ısıtma süresinin değiştirilmesinin de porözlüğü değiştirmediği, artırıcı bir etki oluşturmadığı gözlemlendi. Anot tabakalarının porözlüklerini iyileştirmeye yönelik yapılan bütün deneysel işlemler sonucunda, katı oksit yakıt hücre yapımında kullanılabilir düzeyde poröz yapıların oluşmadığı belirlendi. Bu yüzden anot malzemeleri içerisine aktif karbon katılarak, poröz yapılar elde edilmeye çalışıldı. Bunun için anot kaplama karışımı içerisine 0.5 g aktif karbon katıldıktan sonra, anot ince tabakası üretimi için yapılan deneysel işlemler tekrardan uygulandı. 750 °C’de ham tabakaların sinterlenmesi sonrasında, poröz yapıların oluştuğu, SEM ölçüm sonuçlarına göre belirlendi. Aşağıdaki şekillerde üretimleri gerçekleştirilen poröz anot yapılardan bazıları görülmektedir.



Şekil 3.28. %11 δ -DSB ve Ag_2O içeren (kütleye; % 50:50) 0.2 g aktif karbon eklenmiş kompozit sisteme ait SEM serbest dış yüzey görüntüsü (750 °C’de 18 saat ısıtma işlemi uygulanmış).



Şekil 3.29. %14 δ -DSB ve Ag_2O içeren (kütlece; % 60:40) 0.2 g aktif karbon eklenmiş kompozit sistemine ait SEM serbest yüzey görüntüsü (750 °C’de 18 saat ısıtım uygulanmış).



Şekil 3.30. δ - Bi_2O_3 , 0.3 g aktif karbon ve Ag içeren (hacimce; % 40:60) sermet sistemi SEM görüntüsü.

Yapılan tüm denemeler sonucunda; anot elektrotu üretimi için Ag_2O -Katı Elektrolit-Aktif Karbon üçlü sisteminden oluşan kompozit sisteminin uygun olduğu ve yakıt hücresinde öncelikli olarak kullanılması öngörüldü. Başlangıçta ön deneme çalışmaları yapılan metalik Ag sisteminden oluşan sermet sisteminde, porözlüğün kompozit sistemine göre biraz daha az olduğu belirlenmiştir. Ayrıca sermet malzemesinin katı oksit yakıt hücresi yapımı için katı elektrolit yüzeyine kaplanması ve sinterlenmesi

sonrasında, katı elektrolit yüzeyi ile tam kaynaşma yapmadığı, bazen yüzeyden ayrıldığı veya kıvrılma yaptığı gözlemlendi.

Ag sermet sistemiyle ilgili belirtilen olumsuzluklar bu tez çalışmasında yapılan iyileştirmeler ve çalışmalar sonucunda giderilmiştir. İyileştirmelerde, sermet sisteminin hazırlanmasında kullanılan Ag tozu öğütülerek tanecik boyutları ve kaplama kıvamı düşürülerek, tabakaların kaplamaları gerçekleştirilmiştir. SOFC üretimleri esnasında hem Ag_2O 'den oluşan kompozit sisteminin hem de sermet sisteminin (iyileştirmelerden sonra) katı elektrolit tabakası ile uyum sağladığı, sinterlemeler ($750\text{ }^{\circ}C$ ve 18 saat) sonrasında yüzey boyunca temas/kontak sağladığı bulguları. Ön denemelerin olumlu sonuçlanmasından dolayı, tez çalışmasının bir sonraki aşamasında kompozit ve sermet anot sistemleri tek başına (bağımsız) tabakalar olarak üretilmeyip, doğrudan yakıt hücresinde katı elektrolit yüzeyine tabaka olarak kaplamaları ve sinterlemeleri yapılmıştır. Anot elektrotu üretimi ile ilgili değişik malzemelerin üretilmesi ve karakterizasyonları çalışılmış olup, Ag_2O , $\delta-Bi_2O_3$ tipi katı elektrolit, aktif karbon bileşenlerinden oluşan kompozit sistemi ve Ag, $\delta-Bi_2O_3$, aktif karbon bileşenlerinden oluşan sermet sisteminin SOFC üretiminde anot elektrotu olarak kullanılabilecekleri sonucuna varılmıştır. Yapılan deneyler esnasında Ag içerikli sermet sisteminin (hacimce %80:20) tabaka şekline getirilmesinden sonra rengi tam beyaz olarak gözlemlenmiştir. Ag_2O (orijinal rengi siyah) içeren kompozit sistemde (hacimce %80:20) ise tabaka renginde tam beyazlaşma (kısmen beyazlık) olmadığı, sermet sisteminden farklı renge sahip olduğu belirlenmiştir. Bu durum, kompozit sistemi içerisindeki Ag_2O 'in kısmen indirgendiğine işaret etmektedir. Çünkü tam indirgenmesi durumunda, ısıtma işlemi sonrası tabaka renginin aynı bileşimdeki sermet tabakası ile tam aynısı olmasa bile yakın renkte olması gerekirdi. Bu durum, her iki bileşenin de birim hücre tiplerinin (kübik) aynı olması ve XRD toz desenlerin çok yakın benzerlik göstermesi nedeniyle, XRD ölçümleriyle de netleştirilememiştir. Ancak gözlenen mikro yapı ve özelliklerinin farklılık göstermesi, Ag_2O 'in tamamen metalik Ag'ye dönüşmediğine işaret etmektedir. Bu aynı zamanda, kompozit sistemde gözlenen porözlüğün daha iyi olmasının nedeni olarak tahmin edilmiştir. Ag_2O 'in tamamen indirgenmemesinin nedeninin, bileşik içerisindeki O^{2-} iyonlarından bir kısmının, kompozit sistemin içerisindeki ve bir alt tabaka olan katı elektrolit tabakasında bulunan $\delta-Bi_2O_3$ tanecikleri ile olan grain

bağlanmalarına katılmış olmalarından da kaynaklanmış olabileceği, olasılığı da göz önünde bulundurulmuştur.

3.5. Katı Oksit Yakıt Hücresi Yapım Çalışmaları ve Karakterizasyonlar

Tez çalışmamızda, kullanılan katot, katot aktif tabakanın, katı elektrolitin ve anot malzemelerinin sinterlenme sıcaklıkları birbirine yakın olmadığından, katot destekli ve tabaka şekilli (kare) yakıt hücresinin yapılması öngörülmüştür. Bu doğrultuda, tabaka halinde katot elektrotu yapıldıktan sonra substrat olarak kullanılarak sırayla katot aktif tabaka, katı elektrolit ve anot elektrotu değişen kalınlıklarda kaplanmış ve her tabaka (katot aktif tabaka, katı elektrolit, anot elektrotu) kaplandıktan sonra her kaplama basamağı için ayrı sinterleme ısı işlemleri yapılmıştır. Başlangıçta, her sinterleme aşamasının devamında gerekli karakterizasyonları yapıldıktan sonra diğer tabakaların kaplanması işlemine geçilmiştir. SOFC üretiminin ilerleyen aşamalarında ise her tabaka için ayrı karakterizasyon yapılmamış olup, bütün (yığın, stack) olarak üretilen hücreler üzerinden ölçümler yapılmıştır. LNF destekli tabanlı SOFC sistemlerinin üretimlerinde daha önce belirlenen deneysel yöntemin aynısı uygulandı. Sinterlenmiş katot elektrotlarından çok sayıda üretilip, Katot Elektrotu → Katot Aktif Tabaka → Katı Elektrolit → Anot (anot aktif) Elektrotu sıralamasına göre büyültme yaparak, δ -DSB tabanlı ve katot destekli yakıt hücrelerinin (stack, yığın) üretimleri gerçekleştirildi. Üretilen yakıt hücrelerinin çoğunlukla SEM ve performans ölçümleri (miliwatt/cm^2 olarak) yapıldı.

3.5.1. Birleştirilmiş İki Bileşenli, Katot Elektrotu | Katot Aktif Tabakasının Üretilmesi

Daha önceden yapılan deneysel çalışmalar sonrasında optimize edilerek belirlenen deneysel yöntemin aynısı kullanılarak, katot aktif malzemelerinin, katot tabakalarının yüzeyine kaplamaları yapıldı. Katot aktif tabakaların oluşturulması, her bir katı elektrolit sistemi için ve her seferinde yeni LNF substratı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sinterlemelerden sonra katot | katot aktif olarak birleştirilmiş iki bileşenli tabakaların genelde elde edildiği gözlemlendi. Şekil 3.31 ve 3.32’de (sayfa 110) katot, katot aktif, elektrolit, anot olarak birleştirilmiş dört bileşenli hücre yığınının sem

kesit yüzey görüntüleri yer almaktadır. Örnek SEM görüntülerinden de anlaşılacağı gibi katot ve katot aktif tabakaları arasında tam kaynaşmanın/temasın sağlandığı anlaşılmaktadır. Ayrıca, kaplama sayısının az olması nedeniyle katot aktif tabaka kalınlığının, katot tabakasına göre düşük olduğu da görülmektedir. Katot aktif tabakanın porözlüğü ile özellikler önceki bölümde tartışılarak, yeterli oranda porözlüğün varlığı ile bilgiler ve örnek SEM yüzey görüntüleri verilmiştir. Tez çalışmasında yapılan bütün SEM kesit yüzey görüntüleri, tabakaları ortasından düzgünce keserek alınmıştır.

3.5.2. Birleştirilmiş Üç Bileşenli, Katot Elektrotu | Katot Aktif Tabakası | Katı Elektrolit Tabakasının Üretilmesi

İkili tabaka oluşturma çalışmalarında katot ve katot aktif tabakanın birleştirilmesi ve sinterlenerek sağlamlaştırılmasının ardından hücrenin üçüncü tabakası olan katı elektrolitin tabaka olarak kaplama çalışmalarına geçildi. Kaplama çalışmalarında, iki bileşenli tabaka (Katot | Katot Aktif tabakası) substrat olarak kullanıldı. Çoğaltılmış ve tanecik boyutları düşürülmüş $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ tabanlı toz katı elektroliti ve organik bağlayıcı sistemini içeren kaplama karışımları hazırlandı. Optimizasyonlar için daha önceden belirlenen oranlar referans alındı. Uygun stokiyometrik oranlarda hazırlanan koyu kaplama karışımları, substrat yüzeyine 3-5 kez olacak şekilde ve her seferinde ~0.5-0.7 mL enjeksiyon hacimleri ile kaplandılar. Spin coating sisteminde yapılan kaplama işlemleri bir önceki ince filmlerin üretilmesi başlığında anlatılan çalışma parametreleri göz önünde bulundurularak, yeniden optimize edildi

Tablo 3.4. Spin Coating sisteminde katı elektrolit malzemelerinin kaplama parametreleri.

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

Kıvamlı olarak enjekte edilen katı elektrolit tabakasının, kurutma esnasında substrat katot aktif yüzeyinden kendiliklerinden kıvrılarak kalktıkları gözlemlendi. Bu yüzden, katı elektrolit kaplama karışımlarının koyuluğu biraz düşürülerek (daha sıvımsı) hale getirilerek ve plastikleştirici oranı artırılarak (250 μL) kaplamalar yapıldı. Kendi

halinde kurutmalar sonrasında katı elektrolit tabakalarında kalkmanın/ayrılmanın oluşmadığı gözlemlendi. Üç bileşenli tabaka olarak üretilen malzemeler için 750 °C 18 saatte yapılan sinterleme yeterli olup katot aktif-katı elektrolit tabakaları arasında kaynaşmaların ve sağlamlaşmaların gerçekleştiği gözlemlendi. Yakıt hücresi olarak üretilmiş sistemlerin kesit yüzeylerinden alınan bazı örnek SEM görüntüleri aşağıda verilecektir. Örnek SEM görüntülerinden, katot aktif | katı elektrolit yüzeyi boyunca tam bir kaynaşmanın sağlandığı ve katı elektrolitin 3-5 kez kaplama sonrasında kalınlığının 50-70 µm civarında olduğu anlaşılmaktadır. Literatürden edindiğimiz bilgilere göre; katı oksit yakıt hücre sistemlerinde, O^{2-} iyon transfer veriminin yüksek olabilmesi için katı elektrolit kalınlığının düşük olması tercih edilmektedir. Bu yüzden önceki çalışmalarda yapılan 9-10 kez kaplama sayısı hücre üretimlerinde azaltılarak, tabaka kalınlığının düşmesi sağlanmıştır. Üç bileşenli tabakaların elde edilmesinden sonra anot elektrotunun (dördüncü tabaka), katı elektrolit yüzeyine kaplanması ve hücre yığınının (stack) yapılması çalışmalarına geçildi.

3.5.3. Birleştirilmiş Dört Bileşenli, Katot Elektrotu | Katot Aktif Tabakası | Katı Elektrolit | Anot Elektrotu Yakıt Hücresinin Üretilmesi

Son aşama olarak, anot tabakasının daha önce üç bileşenli olarak üretilen tabakaların katı elektrolit yüzeyine kaplama çalışmaları yapıldı. Kaplamalarda, bir önceki bölüm’de anot malzemesi için belirlenen deneysel koşulların aynısı uygulandı. Anot elektrotu olarak üretilen kompozit malzeme, literatürde bilinenlerden farklı olarak, yapılan tez çalışmasına özgün olarak özellikleri geliştirilmiş ve üretilmiştir. Kaplama çalışmaları için daha önce üretilen anot kompozit malzemelerinden çoğaltmalar yapıldı. Kompozit malzemeler kütlece iki farklı stokiometrik oranlarda hazırlandı. Bunlardan ilki; %60 Ag_2O , %40 katı elektrolit, ikincisi ise %50 Ag_2O ve %50 katı elektrolit oranlarına karşılık gelecek şekilde her katı elektrolit sistemi için hazırlandılar. Benzer karışım oranları Ag /katı elektrolit sermet anot elektrot sistemi için de uygulandı. Ayrıca her kompozit ve sermet sistemine 0.3 g aktif karbon ilave edildi. Toz karışımların homojenlikleri için otomatik öğütücüde uzun süreli öğütmeler yapıldı. Kaplama çamurunun hazırlanmasında daha önceden belirlenen işlemler sıra ile uygulandı. Substrat yüzeyinin ve boyutlarının değişmesinden dolayı kaplama parametreleri tekrardan değerlendirildi. Optimizasyonlar için daha önce belirlenen oranlar referans

alındı. Uygunlaştırmalardan sonra kesinleştirilen anot kompozit kaplama karışımı stokiometrik oranları aşağıdaki tabloda verilmiştir.

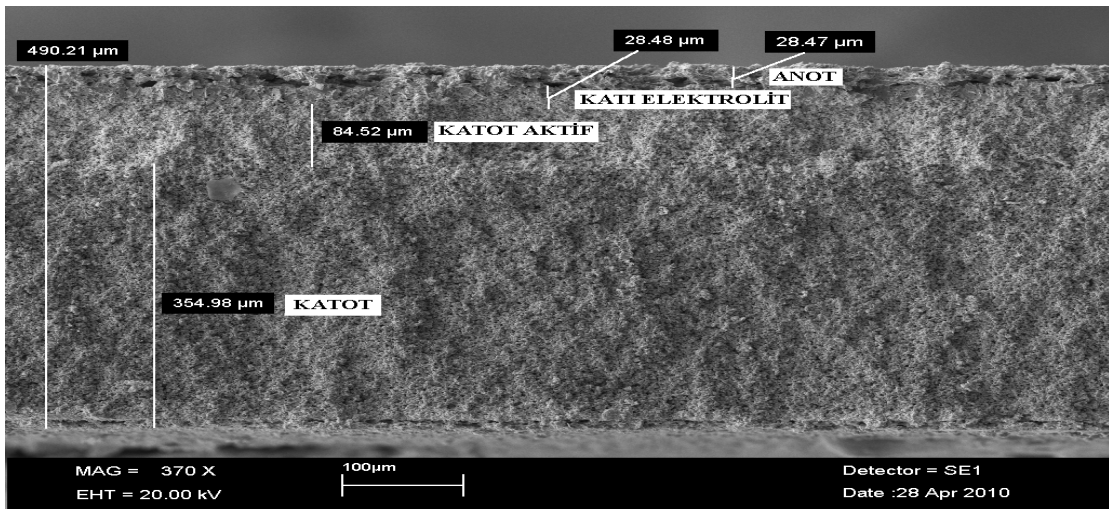
Tablo 3.5. Anot elektrotu için kaplama karışım hazırlama oranları.

Etanol (mL)	Toluen (mL)	Etil Selüloz (g)	α - Terpinol (g)	Dibütil Ftalat (μ L)	Kompozit Anot Elektrotu Toplam (4.8 g)		
					Ag ₂ O Miktarı (g)	Toz Katı Elektroli t (g)	Aktif Karb on (g)
4.95	16.00	0.50	0.045	250	2.25 (%50)	2.25 (%50)	0.3
4.95	16.00	0.50	0.045	250	2.70 (%60)	1.80 (%40)	0.3

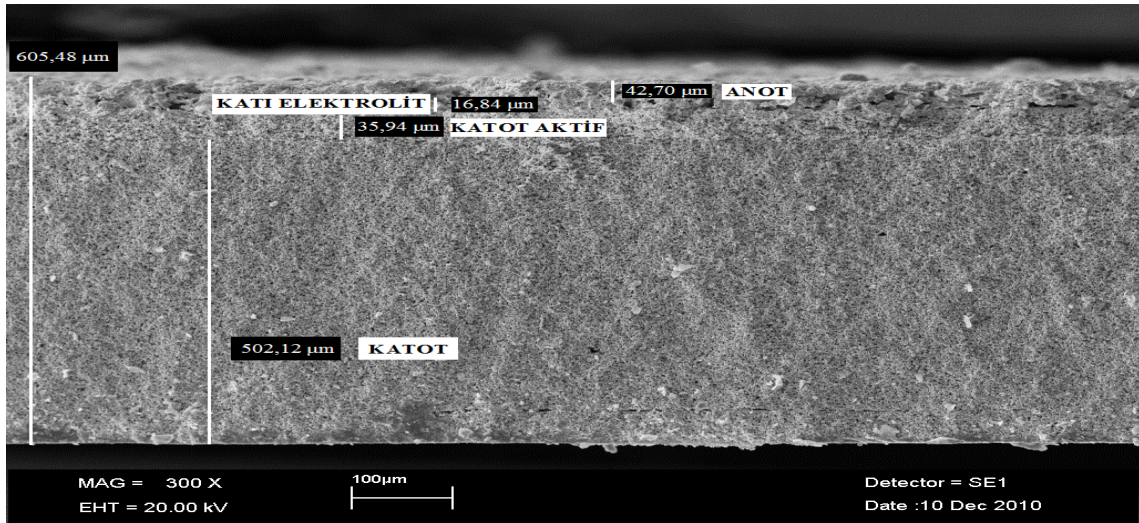
Substrat yüzeyi değişikliğinden dolayı, spin coating sisteminde yeniden belirlenen kaplama parametreleri Tablo 3.5’de görülmektedir.

Tablo 3.6. Spin Coating sisteminde anot kompozitlerinin kaplama parametreleri.

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



Şekil 3.31. Katot (LNF) | Katot Aktif (%14 DSB+LNF) Elektrolit (%14 mol δ -DSB) | Anot (Kütlece:%50 Ag₂O+%50 δ -DSB +0.3 g Aktif Karbon) olarak birleştirilmiş dört bileşenli hücre yığınının SEM kesit yüzey görüntüsü.



Şekil 3.32. Katot (LNF) | Katot Aktif (%11 DSB+LNF) | Katı Elektrolit (%11 mol δ -DSB) | Anot (Kütlece:%60 Ag_2O +%40 δ -DSB +0.3 g Aktif Karbon) olarak birleştirilmiş dört bileşenli hücre yığınının SEM kesit yüzey görüntüsü.

Katı oksit yakıt hücrelerinin bileşenler arasında ideal olarak beklenen kaynaşmaların/kontakların iyi oranda sağlandığı gözlemlendi. Stack toplam kalınlıklarının bütün sistemler için eşit olmamakla birlikte, kalınlıkların katot tabakası için ~500 μm civarında olduğu bulgulanıldı. Hücreyi oluşturan diğer bileşenler için de aynı durum söz konusu olup, kalınlıklar stack tipine bağlı olarak değişim göstermektedir. Genel olarak kalınlıkların: 300-350 μm (katot elektrotu), 40-50 μm (katı elektrolit tabakası) ve 40-50 μm (anot elektrotu) civarında oldukları göze çarpmaktadır. Ayrıca daha önceki bölümde üzerinde epeyce çalışılan anot tabakası porözlüğü oluşumlarının da gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Daha önceden de planlandığı gibi katot aktif tabaka kalanlığının, kaplama sayısı azaltılarak (iki kez kaplama) düşmesi sağlanmıştır. Katot aktif tabaka kalınlığı kıvamı azaltılmış kaplama karışımları için ~30-40 μm iken, daha önceden paralel tabaka çoğaltmaları esnasında daha kıvamlı karışımların kaplanması sonrasında üretilen tabakalar için 100-150 μm civarında gözlenmiştir. Kıvamın azaltılmasıyla düşürülen katot aktif tabaka kalınlıklarının henüz beklenen düzeye inmediği fark edilmiş olup, kaplama kıvamının biraz daha düşmesi gerektiği sonucuna varılmıştır. Çalışmanın sonraki aşamalarında, kaplama karışımının kıvamı biraz daha azaltılarak, tabakanın kalınlığının düşürülmesi öngörüldü. Kıvamın daha da azaltılması ile birlikte tabaka kalınlığının çoğunlukla 30 mikronun altına düştüğü gözlemlendi. Buna karşın, katot

tabakası için ise kaplama sayısının biraz daha artırılarak, tabaka kalınlığının biraz daha yükseltilmesi gerektiği sonucuna varıldı.

3.6. Katot Destekli ve $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Katı Elektrolit Tabanlı Yakıt Hücrelerinin Güç Yoğunluğu Ölçümleri

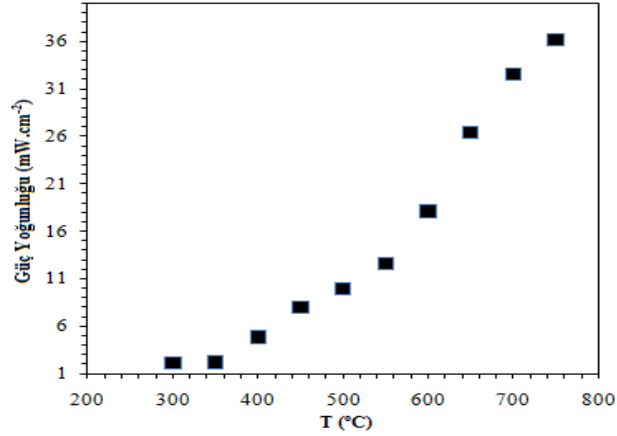
Tez çalışmasının son aşamasında, çok sayıda değişik boyutlarda ve farklı tiplerde üretilen yakıt hücrelerinin güç yoğunluğu karakterizasyonları gerçekleştirildi. Güç yoğunluğu ölçümleri, ikinci bölümde detaylı olarak açıklanan yöntem ve koşullar uygulanarak yapıldı. Güç yoğunluklarının düşük gözlenmesi durumunda, yakıt hücresi bileşenlerinin özelliklerinin (kaplama sayısı, tabaka kalınlığı, porözlük v.s...) iyileştirilmesi yoluna gidildi. Optimize edilerek yeniden belirlenen deneysel parametrelere göre, ikili sisteme ait hücrelerin yeniden ve en az 2-3 paralel sayıda olacak şekilde üretimleri yapılarak, yeniden çok sayıda performans ölçümleri yapıldı. Aşağıdaki şekillerde güç yoğunluğu ölçümlerinin tamamı gösterilmemiş olup, ölçümlerden dikkate değer olanları seçilerek verilmiştir. Güç yoğunluğu ölçümlerinde, hücre bileşenleri arasında istenmeyen etkileşimlerin ve termal parçalanmaların oluşma olasılıkları nedeniyle, 750 °C'nin üzerine çıkılmamıştır. Daha önceden, 750 °C'ye kadar olan sıcaklıklara kadar ise istenmeyen bozucu etki/etkilerin oluşmadığı, ilgili deneysel çalışmaları yaparak açıklanmıştı. Nitekim güç yoğunluğu ölçümleri sonrasında hücrelerde dikkate değer herhangi bir değişim (ölçümler esnasında bazı hücrelerde gözlenen çatlama hariç) olmadığı gözlenmiştir. Oksidant ve yakıt gazlarının da elektrotların yüzeylerinde herhangi bir değişime (renk değişimi veya diğer fiziksel değişimler) yol açmadıkları belirlendi. Ölçümler esnasında hücrelerde çatlama oluşup oluşmadığı, hem hücre direnç ölçümleri ile hem de gaz sızdırmazlık kontrolleri ile sürekli olarak izlenmiştir. Direnç ölçümleri, yakıt hücresinin anot ve katot yüzeylerine sıkıştırılarak yerleştirilmiş olan akım toplayıcı Ag levhalara kontak yaparak bağlanmış olan Ag teller (problar) üzerinden yapılmış olup, ölçümler güç yoğunluğu ölçümlerine başlamadan önce, güç yoğunluğu ölçümleri esnasında belli aralıklarla ve performans ölçümlerinin bitiminden hemen sonra yapılmıştır. Ölçümlerde gözlenen direnç değerleri hücrenin öz direncine veya ohmik empedans değerlerine karşın olmayıp, direnç ölçümleri genel bir fikre sahip olabilmek amacıyla yapılmıştır. Yapılan ölçüm sonuçlarına göre; hücre dirençlerinin güç yoğunluğu ölçümlerinin başlangıcında

(oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda) yüksek olduğu, güç yoğunluğu ölçümleri esnasında sıcaklığın yükseltilmesi ile beraber düşme eğilimi gösterdiği ve 750 °C civarında da en düşük düzeye ($\sim 5-10 \Omega$) indiği gözlemlendi. Öte yandan, güç yoğunluğu ölçümleri esnasında hücrelerde çatlamların oluşumu, hücre akım ve voltajındaki ani düşmeler veya yükselmelerin gözlenmesiyle de tahmin edilmiştir.

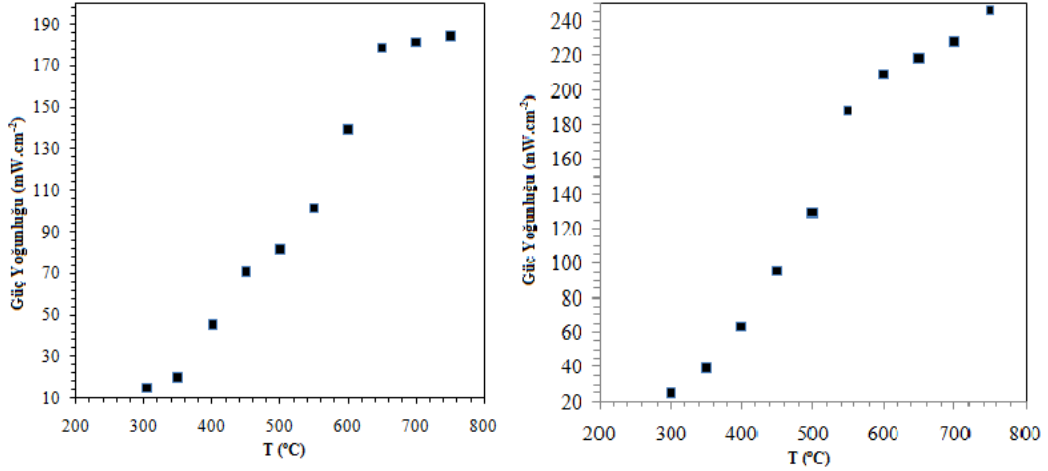
3.6.1. Güç Yoğunluğu Ölçüm Sonuçları ve Değerlendirmesi

Şekil 3.33’de katot destekli olarak üretilmiş yakıt hücresinin sıcaklığa bağlı güç yoğunluklarının değişimleri görülmektedir. Ölçümlerde, metan gazı yakıt, oksijen gazı ise oksidant olarak kullanılmıştır. Grafiklerden de görülebileceği gibi, sıcaklık artışı ile birlikte yakıt hücresinin güç yoğunluğu özellikle ~ 450 °C’den itibaren 750 °C sıcaklığa kadar artış göstermektedir. Kütlece: %50 Ag_2O +%50 δ -DSB sistemi için $\sim 700-750$ °C’de performansın 36 mW/cm^2 civarında olduğu gözlenmektedir. Artan sıcaklıkla birlikte güç yoğunluklarındaki artışın, bileşenlerin (özellikle katot ve katı elektrolit) sıcaklık artışına bağlı olarak, O^{2-} iyonik iletkenliklerindeki artıştan kaynaklı olabileceği sonucuna varıldı. Ayrıca, ölçümlerin başlangıcında (oda sıcaklığı) yakıt hücrelerine ait dirençlerin $\sim 10-100 \text{ k}\Omega$ arasında değişim gösterdiği belirlendi. Öte yandan genel olarak ve literatürle karşılaştırılarak değerlendirildiğinde, hücrelerde gözlenen performansların yeterince yüksek olmadığı anlaşılmaktadır. Buna, hücre bileşenlerinin kalınlıklarının yeterince yüksek olmamasının (katot: $\sim 300-400 \mu\text{m}$, anot: $\sim 30 \mu\text{m}$ ve elektrolit $20-30 \mu\text{m}$) ve hücrede kullanılan anot elektrotunun tipinin neden olmuş olabileceklere sonucuna varıldı. Bu yüzden, katot ve anot tabaka kalınlıklarının artırılmasına, katot aktif tabaka kalınlığının düşürülmesine öncelik verildi. Ayrıca, Ag_2O kompozit sistemi yerine, stokiyometrik oranı (% Ag oranı) biraz daha artırılmış Ag sermet sisteminin anot elektrotu olarak kullanılması planlandı. Aşağıdaki şekillerde (Şekil 3.34.), hücrelerin performans değişimleri görülmektedir. Ölçümlerde yakıt olarak metan gazı kullanılmıştır. Yakıt Hücresi tabaka kalınlıklarının (LNF: $\sim 700-800 \mu\text{m}$, anot: $\sim 50-60 \mu\text{m}$, elektrolit: $\sim 20-30 \mu\text{m}$) artırılması ile birlikte performanslarda dikkate değer oranlarda artışlar olduğu gözlenmektedir. Daha öncede açıklandığı gibi sıcaklık artışları özellikle ~ 450 °C’den itibaren 600 °C civarına kadar, performanslarda önemli oranlarda artışlara neden olmaktadır. 600 °C’nin yukarısındaki sıcaklıklarda ise yine artış gözlenmekle birlikte performanslardaki artış oranlarının daha az, 750 °C sıcaklığa

kadar performanslar arasındaki farkların oldukça az ve neredeyse sabit kalma eğiliminde oldukları göze çarpmaktadır.



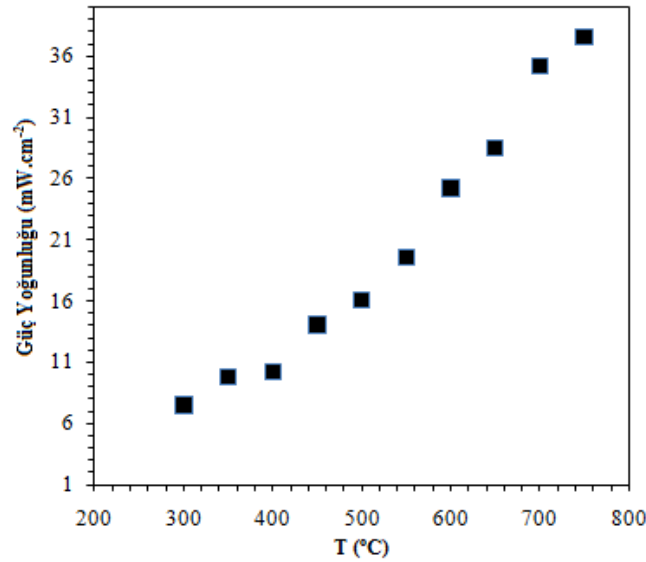
Şekil.3.33. %14 δ -DSB Ag_2O kompozit anot elektrotundan oluşan yakıt hücrelerinin ölçülen güç yoğunlukları:
Katot (LNF) | Katot Aktif (%14 δ -DSB+LNF) | Katı Elektrolit (%14 mol δ DSB | Anot (kütlece: %50 Ag_2O +%50 δ -DSB +0.3 g Aktif Karbon) yakıt hücresi.



Şekil 3.34. %11 δ -DSB ve %14 δ -DSB katı elektrolit tabanlı yakıt hücrelerinin ölçülen güç yoğunlukları:

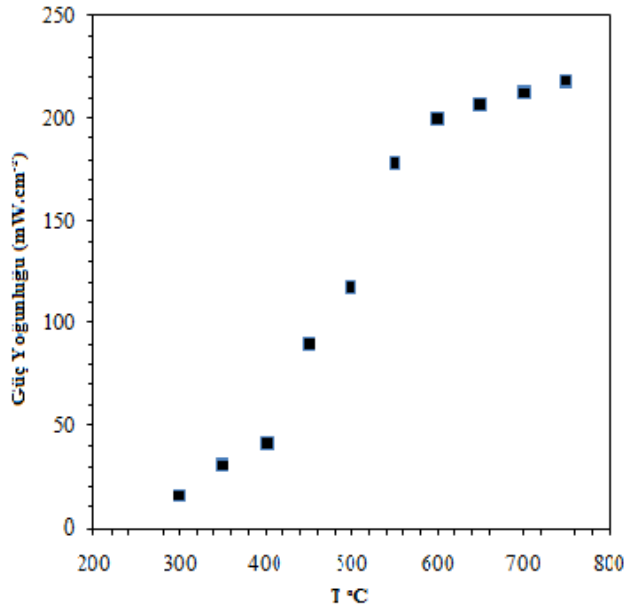
- Katot (LNF) | Katot Aktif (%11 δ -DSB+LNF) | Katı Elektrolit (%11 mol δ -DSB) | Anot (kütlece:%60 Ag+%40 δ -DSB +0.3 g Aktif Karbon) yakıt hücresi,
- Katot (LNF) | Katot Aktif (%14 δ -DSB+LNF) | Katı Elektrolit (%14 mol δ -DSB) | Anot (kütlece:%60 Ag+%40 δ -DSB +0.3 g Aktif Karbon) yakıt hücresi.

Hücre sistemleri içerisinde en yüksek performansa sahip elektrolit tipinin %14 δ -DSB elektrotu olduğu (700-750 °C’de $\sim 240 \text{ mW.cm}^{-2}$) bulgulanmıştır. Öte yandan, ölçümlerin başlangıcında (300 °C) hücre voltajlarının ~ 200 -300 mV civarında oldukları ve ölçümlerin bitimine kadar olan süre içerisinde 3-5 mV’a kadar düştükleri gözlemlendi. Hücre akım yoğunluklarının ise voltajın tam tersi yönde, hücre tipine bağlı olarak ~ 0.05 -0.5 mA.cm^{-2} düzeyinden, ~ 50 -75 mA.cm^{-2} düzeyine kadar artış gösterdikleri belirlendi. Bu değişimlerin ölçümlerin başlangıcında ve bitimine doğru yapılan direnç ölçüm sonuçları ile de uyumlu oldukları belirlendi. Başlangıçta (oda sıcaklığı) hücre dirençlerinin 1-5 $\text{M}\Omega$ civarında oldukları gözlenirken, 300 °C civarında azalarak ~ 1 -5 $\text{K}\Omega$ düzeyine düştükleri ve 750 °C’de ise sıfır değerine yaklaştıkları gözlenmiştir. Diğer taraftan, katı elektrolit sisteminde katkı konsantrasyonu arttıkça performanslar az da olsa yükselme ($\sim 30 \text{ mW/cm}^2$ ’lik artış) göstermektedir. Buna göre; hem sıcaklık ve hem de katkı konsantrasyonu artışının, O^{2-} iyonlarının mobilitelerindeki artışından dolayı, performanslarda artışlara neden olduğu sonucuna varıldı.



Şekil 3.35. %14 δ -DSB katı elektrolit tabanlı yakıt hücrelerinin ölçülen güç yoğunlukları:
 Katot (LNF) | Katot Aktif (%14 δ -DSB+LNF)
 Katı Elektrolit (%14 mol δ -DSB) | Anot (kütlece: %60 Ag_2O +%40 δ -DSB +0.3 g Aktif Karbon)
 yakıt hücresi.

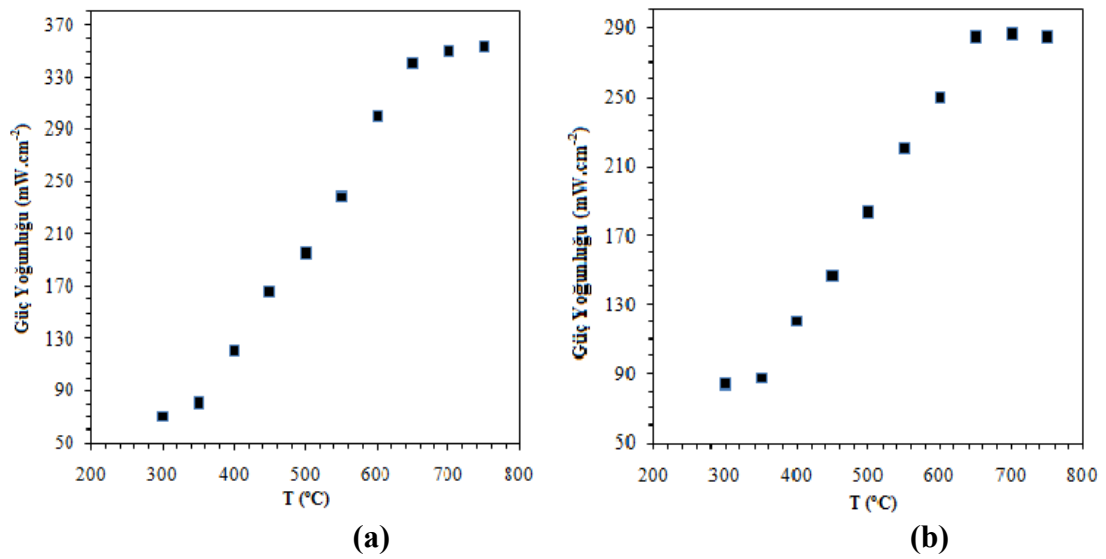
Ag sermet anot elektrotundan oluşan yakıt hücrelerinin üretiminde uygulanan deneysel işlemlerin aynısı, Ag_2O kompozit anot elektrotundan oluşan yakıt hücreleri için de uygulanarak çok sayıda birleştirilmiş hücre tabakalarının üretimleri yapıldı. Performans ölçümleri öncesinde (oda sıcaklığı) hücre dirençlerinin Ag sermet elektrotu içeren hücrelere göre daha yüksek ve $\sim 10 \text{ M}\Omega$ 'un yukarısında oldukları gözlemlendi.



Şekil 3.36. %14 δ -DSB katı elektrolit tabanlı yakıt hücresinin ölçülen performansı:
 Katot (LNF) | Katot Aktif (%14 δ -DSB+ LNF) | Katı Elektrolit (%14 mol δ -DSB) |
 Anot (kütlece: %60 Ag_2O +%40 δ -DSB +0.3 g Aktif Karbon) yakıt hücresi.

Grafikteki değişimlerden de anlaşılacağı üzere, Ag_2O kompozit anot elektrotu içeren yakıt hücrelerinde katot ve anot tabaka kalınlıklarının artırılması, daha önce performansları ölçülen benzeri hücre sistemlerine göre performansların artmasına neden olmuştur. Katot (LNF) | Katot Aktif (%14 δ -DSB+LNF) | Katı Elektrolit (%14 mol δ -DSB) | Anot (Kütlece: %60 Ag_2O +%40 δ -DSB +0.3 g Aktif Karbon) Yakıt Hücresi, aynı tip yakıt hücresinin Ag sermet anot elektrotu içerenine göre biraz düşük olduğu belirlendi. Benzeri sonuçlar performansı çok az düşük olmakla birlikte, %11 δ -DSB hücre sistemi için de gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, kesin emin olmamakla birlikte Ag sermet sisteminin anot elektrotu olarak δ -DSB tabanlı sistem için daha uygun olabileceği sonucuna varıldı.

Hücre performansının iyileştirilmesine yönelik olarak yaptığımız çalışmaların, genel olarak olumlu yönde sonuçlanması nedeniyle, çalışmaların devamında katot tabakasının kalınlığının yeterli düzeyde olduğu öngörülerek, anot (stokiyometrik bileşimi değiştirilmeksizin) ve katı elektrolit tabaka kalınlıklarının biraz daha artırılması planlandı. İlgili bileşenlerin kaplama sayıları (katı elektrolit için 4-5 kez kaplama, anot elektrotu için en az 6 kat kaplama) artırılarak, tabaka kalınlıklarının katı elektrolit için $\sim 40\text{-}50\text{ }\mu\text{m}$, anot elektrotu için $\sim 50\text{-}60\text{ }\mu\text{m}$ düzeylerinde olmaları sağlandı. Böylelikle toplam hücre kalınlıklarının ise $900\text{-}1000\text{ }\mu\text{m}$ civarına yaklaştıkları gözlemlendi. Aşağıdaki şekillerde, açıklanan iyileştirmeler sonrasında üretilen yakıt hücrelerine ait performans ölçümlerinden bazıları Şekil 3.37’de görülmektedir. Ölçümler öncesinde hücre dirençlerinin $20\text{-}30\text{ M}\Omega$ civarında olduğu ve Ag sermet anot elektrotunu içeren hücrelerde dirençlerin Ag_2O kompozit anotlu sistemlere göre, biraz daha düşük oldukları gözlemlendi.

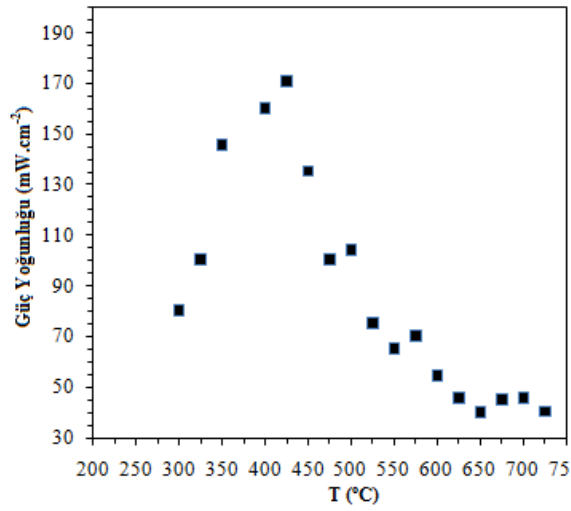


Şekil 3.37. %14 δ -DSB katı elektrolit tabanlı yakıt hücrelerinin ölçülen performansları:
a. Katot (LNF) | Katot Aktif (%14 δ -DSB+LNF) | Katı Elektrolit (%14 mol δ DSB) | Anot (kütlece:%60 Ag+%40 δ -DSB +0.3 g Aktif Karbon) yakıt hücresi,
b. Katot (LNF) | Katot Aktif (%14 δ -DSB+LNF) | Katı Elektrolit (%14 mol δ -DSB) | Anot (kütlece:%60 Ag_2O +%40 δ -DSB +0.3 g Aktif Karbon) yakıt hücresi.

Şekil 3.37 değerlendirildiğinde; yüksek performansa sahip hücre olan %14 δ -DSB tabanlı katı elektrolit ve %60 Ag içeren sermet anot elektrotu bileşenlerinden oluşan sisteminin performansı ise $\sim 350 \text{ mW.cm}^{-2}$ olarak gözlenmiştir. Elde edilen bulgular doğrultusunda, yakıt hücrelerinin mikro yapısal özellikleri ile yapılan iyileştirmelerin hücre performansını artırıcı yönde etki yaptığı sonucuna varıldı. Öte yandan, daha önceki veriler de dikkate alındığında, %60 Ag ve %40 δ -DSB fazlarından oluşan sermet anot elektrotunun, δ -DSB katı elektroliti için diğer kompozit sisteme göre daha uygun olduğu sonucuna varıldı. Bununla birlikte hem ölçümler esnasında, hem de hücre üretimleri esnasında sermet anot elektrotundan oluşan hücrelerin, kompozit anot elektrotlu sistemlere göre mekanik olarak daha sağlam oldukları, kırılabilirliklerinin daha az olduğu belirlendi. Buna ilave olarak, kompozit ve sermet sistemleri için belirlenen stokiometrik karıştırma oranlarının da uygun olduğu bulgulandı. Daha önce de açıklandığı gibi anot elektrotunun belli oranlarda hem oksijen iyonik iletkenliği ve hem de elektronik iletkenlik özelliği göstermesi gerekmektedir. Anot sistemleri içindeki Ag veya Ag_2O oranlarının artırılmasının, elektronik iletkenliği daha da fazla artıracığından hücre performansını olumsuz yönde etkileyebileceği öngörüldü. Ayrıca, tez çalışması kapsamında, %80,70 oranlarında Ag/ Ag_2O ve % 20,30 oranlarında δ - Bi_2O_3 -tabanlı katı elektrolitlerinden oluşan anot elektrotlarının da uygulamaları yapılmıştır. Uygulamalar sonrasında üretilen yakıt hücrelerine ait direnç ölçümlerinden, gözlenen dirençlerin oldukça düşük ($\sim 100 \Omega$ 'un altında) olduğu belirlenmiştir. Diğer taraftan yaptığımız çalışmalar neticesinde, hücrelerin oda sıcaklığı dirençlerinin düşük olması, hücre performansını olumsuz yönde etkilemektedir. Hücre aktif çalışma esnasında (yüksek sıcaklıklar) ise tam tersi direncin mümkün olduğunca küçük olması (1Ω 'un altında olması), hücre performansına artırıcı yönde etki yapmaktadır. Nitekim yukarıda bahsedilen anot elektrotlu hücrelerinden bir kaçının performans ölçümleri ile ilgili yapmış olduğumuz ön ölçümler sonrasında, ölçülen performansların dikkate değer olmadığı gözlenerek, daha yüksek sıcaklıklarda (750°C 'ye kadar) ölçümler yapılmamıştır. Bu yüzden, %60 Ag/ Ag_2O ve %40 δ - Bi_2O_3 katı elektrolit stokiometrisinin en uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Performans ölçümlerinin bir diğer aşaması olarak yakıtın türü değiştirilerek metan gazı yerine hidrojen gazı kullanılarak hücrelerin performans karakterizasyonları yapılmaya

çalışılmıştır. Ölçümlerde önceki bölümlerde bahsedilen ölçüm parametrelerinin ve koşullarının aynısı uygulandı. Metan gazının kullanımında olduğu gibi hücrenin yeterince sızdırmazlık özelliğine sahip olduğunun anlaşılmasından sonra ölçümlere geçildi. Çok sayıda yapmış olduğumuz, ön performans ölçüm denemeleri daha önceden edindiğimiz tecrübeler ışığında mikro yapısal özellikleri iyileştirilmiş, özellikle kalınlığı artırılmış ($\sim 40\text{-}50\text{ }\mu\text{m}$) δ -DSB katı elektrolit ve %60 oranında Ag veya Ag_2O 'dan oluşan sermet veya kompozit anot elektrotu bileşenlerinden oluşan yakıt hücreleri üzerinden yapılmıştır. Ön deneme ölçümleri sonucunda elde edilen performans ölçümlerinden örnek olarak Şekil 3.37'deki verilmektedir.



Şekil 3.38. %14 δ -DSB katı elektrolit tabanlı yakıt hücresinin ölçülen performansı:
 katot (LNF) | Katot Aktif (%14 δ -DSB+LNF) | Katı Elektrolit (%14 mol δ -DSB) | Anot (kütlece:%60 Ag+%40 δ -DSB +0.3 g Aktif Karbon) yakıt hücresi.

Şekil 3.38'de görülen değişim incelendiğinde, %14 δ -DSB tabanlı yakıt hücresi için sıcaklık artırıldıkça, yaklaşık 420 °C'ye kadar çok düzenli olmamakla birlikte hücre performansının $\sim 170\text{ mW.cm}^{-2}$ düzeyine kadar artış gösterdiği, $\sim 420\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'den itibaren ise aniden düzensiz olarak düşüşe geçtiği anlaşılmaktadır. Bahsedilen elektrolitin diğer katkı konsantrasyonlarına karşılık gelen yakıt hücresi sistemlerinde de H_2 gazının yakıt olarak kullanılması durumunda, benzeri değişimlerin varlığı belirlenmiştir. $\sim 400\text{-}500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar gözlenen performans değerlerinin, metan gazı kullanılması durumundaki performanslara daha yüksek olduğu da göze çarpmaktadır. Ancak, $\sim 400\text{-}500\text{ }^{\circ}\text{C}$

civarında gözlemiş olduğumuz performans düzeyleri de beklentilerimizin altında kalmaktadır. Hücre sistemlerinin ~400-500 °C'den itibaren inaktif konuma geçmeleri hiç beklemediğimiz bir problem olup, yüksek sıcaklıklarda performansların düşüklüğüne yol açmıştır. Diğer taraftan, performans ölçümleri sonrasında hücre tabakalarında herhangi bir çatlama gözlenmemekle birlikte, tabaka kırılgenliklerinin biraz arttığı, özellikle anot yüzeylerinde orijinal renklerine göre hafif koyulaşmış renk değişimlerinin olduğu ve tabaka dayanımının zayıfladığı belirlendi. Katot yüzeyinde ise herhangi bir değişikliğin oluşmadığı gözlemlendi. Ayrıca, aynı hücrelerin (değiştirmeksizin) tekrar performans ölçümleri yapılmaya çalışıldı. Ancak, montajları esnasında oluşan çatlamalardan dolayı ölçümler yapılamadı.

Beklentilerimizin dışında gelişen söz konusu problem üzerinde durulmuş, neden/nedenleri araştırılmaya çalışılmıştır. İlk etapta, karşılaşılan problemin anot elektrotun ve gaz kanalı sisteminden kaynaklı olabilecek tüm olasılıkların dikkate alınması planlandı. Bu olasılıklardan birisi olarak H₂ gazı yakıtı için kullanılan gaz kanalı taşıyıcı sisteminin uygun olmayabileceği doğrultusunda öngörüldü. İkinci olarak öngördüğümüz olasılıklardan birisi ise anot sermet veya kompozit bileşenlerinin (Ag, Ag₂O ve δ -Bi₂O₃) H₂ gaz ortamında kimyasal olarak kararlı olmamaları, birbirleriyle veya tek başlarına istenmeyen kimyasal etkileşimlere (istenmeyen indirgenme/yükseltgenme reaksiyonları) girmeleridir. Öngördüğümüz olasılıklarla ilgili çalışmalarımız halen devam etmekte olup, öncelikle metan gazı için taşıyıcı olarak kullanmış olduğumuz gaz kanalı sisteminin yeniden gözden geçirilerek, ihtiyaç duyulması durumunda yeniden tasarlanması ve üretilmesi planlanmıştır. İkincil olarak anot elektrotunun uygunlaştırılması ve özelliklerinin optimize edilmesi ile ilgili çalışmalar planlanmıştır. Bu doğrultuda öncelikle anot elektrotunun stokiyometrik bileşimi değiştirilerek ilgili denemeler yapılacak olup, bu denemelere paralel olarak performans ölçümleri sonrası anot elektrotu ile ilgili öngördüğümüz XRD ve SEM başta olmak üzere diğer ölçümler yapılarak karşılaşılan problemin esas kaynağı bulgulanmaya ve çözülmeye çalışılacaktır. Çalışmalarımızın olumsuz sonuçlanması durumunda ise anot elektrotunun tipi değiştirilerek, yeteri oranda performans sağlanıncaya kadar devam edilecektir.

4. BÖLÜM

TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1. δ -DSB İnce Tabaka Sistemine Ait Sonuçların Genel Değerlendirmeleri

1. Önceki bölümlerde bahsedilen yolları izleyerek sentezlenmiş olan toz δ -DSB örneklerinin ince tabakaları üretildi. Üretilen ince filmler karakterize edildi. Tabakaların kırılma indekslerinin oldukça düşük, homojenliklerinin ve düzgünlüklerinin iyi olduğu gözlemlendi.
2. δ -DSB ince tabaka katı elektrolitlerin bütün kristallografik, termal, mikro yapısal ve elektriksel iletkenlik karakterizasyonları tamamlandı.
3. İnce tabaka elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçlarına göre üretilen ince tabaka elektrolitlerden olan %11-15 mol δ -DSB malzemelerin SOFC yapımı için uygun özelliklere sahip olduklarını göstermiştir.
4. Mikro yapısal özelliklerde bazı az sayıda olumsuz etkenlerin varlığı bulgulandı. Bu etkenler, katı elektrolitlerin iletkenlerinde ciddi bir düşmeye neden olmamıştır.

4.2. LNF Katot Elektrotunun Genel Değerlendirmesi

1. Başlangıç olarak yapılan ısıtma işlemleri sonucunda; tek fazlı hekzagonal birim hücre türüne sahip toz halinde perovskit tipi malzemeler elde edildi.
2. LNF perovskit sistemlerinin ince tabaka üretimleri gerçekleştirildi.
3. Literatürde varlığı bilinen elektrotların toz halinde sentezlerinde ve ince tabaka olarak üretilmelerinde, literatürden farklı deneysel yöntemler ve parametreleri kullanılmıştır.
4. LNF örneklerinin hem toz ve hem de ince tabaka karakterizasyonları yapılarak, yakıt hücresi yapımında kullanılmak için uygunluğu belirlendi. Mikro yapısal ve elektriksel özellikleri gibi karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirildi.
5. Üretilen katot aktif tabakalarının XRD ölçüm sonuçları değerlendirildi, katı elektrolit

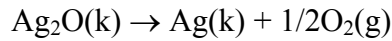
ve katot elektrotunun XRD toz desenleri ile karşılaştırılarak yapıldı. XRD değerlendirmeleri sonucunda katot aktif toz desenlerinin katı elektrolit ve katot elektrotunun toz desenlerine ait pikler ile uyum içinde olduğu belirlendi.

4.3. Katot Aktif Elektrotunun Genel Değerlendirmesi

1. Bu tez çalışmasında SOFC sisteminin katot destekli olmasında ve literatür çalışmalarında da olduğu gibi hücrede, katot aktif tabakasının kullanılmasına karar verildi. İlk aşama olarak kalınlığı biraz daha büyük olmak üzere önce katot tabakasının sinterlenerek elde edilmesi, üretilen katot tabakasının üzerini de katot aktif tabaka kalınlığı daha düşük olacak şekilde kaplandıktan sonra elde edilen katot|katot aktif tabakaların birlikte tekrar sinterlenmesinin yapıldı. Çalışmanın sonraki aşamalarında ise katot aktif tabaka yüzeyine katı elektrolit, elektrolit yüzeyine de anot aktif tabaka (aynı zamanda anot elektrotu) olacak sırada kaplamaların ve ilgili sinterlemelerin yapılması ön görüldü. Hücre üretimi için kaplama sıralamasının bu şekilde olması, tabakların sinterleme sıcaklıklarının farklılığından kaynaklı bir zorunluluk haline gelmiştir. LNF ham tabakasının sinterleme sıcaklığı 1250 °C' iken, katı elektrolit ham tabakalarının sinterleme sıcaklığı 750 °C civarındadır ve hücre katı elektroliti olarak kullanılacak olan katkılanmış δ -Bi₂O₃ fazının erime sıcaklığı ise ~830 °C'dir. Bu nedenle katot aktif tabakaların kaplanması ardından sinterlemeleri 750°C de gerçekleştirildi.
2. Üretilen katot aktif tabakalarının XRD ölçüm sonuçları değerlendirmesi, katı elektrolit ve katot elektrotunun XRD toz desenleri ile karşılaştırılarak yapıldı. XRD değerlendirmeleri sonucunda katot aktif toz desenlerinin katı elektrolit ve katot elektrotunun toz desenlerine ait pikler ile uyum içinde olduğu belirlendi.
3. Katot|katot aktif ikili birleşenlere ait SEM analizleri ait kesit görüntüleri incelendiğinde literatürde belirtilen kalınlıkların mevcut olduğu ve serbest yüzey görüntüleri incelendiğinde ise katot tanecikleri ile katot aktif taneciklerinin bir arada homojen dağıldıkları ve katot|katot aktif tabakalar arası kaynaşmaların tamamen olduğu gözlenmiştir.

4.4. Anot Elektrotunun Genel Değerlendirmesi

1. Bu tez çalışması kapsamında, metalik Ag ve δ -Bi₂O₃ tabanlı katı elektrolit ve aktif karbon birleşenlerinden hazırlanan farklı sermet (seramik+metal karışımı) sistemlerinin çalışmaları ve Ag içeren anot elektrotuna alternatif olarak yapımını planladığımız Ag₂O içerikli anot malzemeleri üzerinde çalışılması ön görülmüştür.
2. Öte yandan, literatürde Ag₂O'nun 300 °C'den itibaren aşağıdaki parçalanma reaksiyonuna göre; metalik Ag'e indirgendiğinden bahsedilmektedir.



3. Yapılan deneyler esnasında Ag içerikli sermet sisteminin (hacimce %80:20) tabaka şekline getirilmesinden sonra rengi tam beyaz olarak gözlenmiştir. Ag₂O (orijinal rengi siyah) içeren kompozit sisteminde (hacimce %80:20) ise tabaka renginde tam beyazlaşma (kısmen beyazlık) olmadığı, sermet sisteminden farklı renge sahip olduğu belirlenmiştir. Bu durum, kompozit sistemi içerisindeki Ag₂O'nun kısmen indirgendiğine işaret etmektedir. Çünkü tam indirgenmesi durumunda, ısıtma işlemi sonrası tabaka renginin aynı bileşimdeki sermet tabakası ile tam aynısı olmasa bile yakın renkte olması gerekirdi. Bu durum, her iki bileşenin de birim hücre tiplerinin (kübik) aynı olması ve XRD toz desenlerin çok yakın benzerlik göstermesi nedeniyle, XRD ölçümleriyle de netleştirilememiştir. Ancak gözlenen mikro yapı ve özelliklerinin farklılık göstermesi, Ag₂O'nun tamamen metalik Ag'ye dönüşmediğine işaret etmektedir. Bu aynı zamanda, kompozit sisteminde gözlenen porözlüğün daha iyi olmasının nedeni olarak tahmin edilmiştir. Ag₂O'nun tamamen indirgenmemesinin nedeninin, bileşik içerisindeki O²⁻ iyonlarından bir kısmının, kompozit sistemin içerisindeki ve bir alt tabaka olan katı elektrolit tabakasında bulunan (δ -DSB) tanecikleri ile olan grain bağlanmalarına katılmış olmalarından da kaynaklanmış olabileceği, olasılığı da göz önünde bulundurulmuştur.
4. Kompozit anot tabakasının oda sıcaklığı elektriksel direnç ölçümlerinden, direnç 2.3 cm x 2.3 cm anot yüzeyi için ancak ~1-2 ohm civarında olduğu gözlenmiştir. Elektriksel direncin çok düşük olması, tabakanın elektronik iletkenliğinin oldukça yüksek olduğu anlamını taşımaktadır. Kompozit sisteminin direncinin/öz direncinin çok düşük olması ve yüzeye elektriksel akım uygulanması esnasında kısa devre konumu olduğundan,

takaların sıcaklığa bağılı elektriksel iletkenlik ölçümleri yapılamamıştır. Ancak deneme ölçümlerinde kısa devre konumunun oluşması, tabakaların elektronik iletkenliklerinin çok iyi olduğunu göstermektedir.

5. Daha öncede açıklandığı gibi, anot elektrotlarının elektronik yanında bir miktar da iyonik iletkenlik özelliği göstermesi gerekmektedir. Yakıt hücresi yapımında kullanımı düşünülen kompozit sistemi içerisinde henüz kesin emin olmamakla birlikte kısmen indirgenmiş Ag_2O ve δ -DSB tipi katı elektrolit bulunması sistemin zaten kendiliğinden iyonik iletkenlik özelliğine sahip olacağını göstermektedir.
6. Diğer taraftan, katot aktif tabakaların değerlendirmelerinde anlatıldığı gibi anot elektrotu olarak hücrede anot ve aynı zamanda anot aktif tabaka olarak kullanılması planlanan, metalik $\text{Ag}+\delta$ -DSB veya $\text{Ag}_2\text{O} +\delta$ -DSB kompozit (sermet sistemi, seramik metal heterojen karışımı) sistemlerine ait sinterlemelerin, δ -fazına bozucu etki oluşmaması bakımından, $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de yapılmasının en uygun olacağı sonucuna varılmıştır. Hücre üretiminde kullanılması tasarlanan bileşenlerle ilgili ısı işlem sıcaklıkları göz önünde bulundurularak, özellikle δ -DSB tabanlı katı elektrolit tabakasında oluşabilecek olan termal bozunmayı/parçalanmayı veya istenmeyen faz dönüşümlerini önlemek için daha öncede bahsedildiği gibi katot destekli hücre tipinin yapılmasının en uygun olacağı sonucuna varılmıştır.
7. Anot tabakalarına ait XRD toz desenlerinin değerlendirilmesinde, anot olarak kullanılacak Ag , Ag_2O , δ -DSB tabanlı katı elektrolitin toz desenleri ile karşılaştırmaları yapıldı. XRD toz desenlerinin karşılaştırılması sonucunda anot elektrotunun katı elektrolit ve Ag veya Ag_2O 'lerin toz desenleri ile uyum içinde olduğu ve Sermet sisteminin oluştuğu anlaşılmıştır.
8. Anot elektrotuna ait SEM görüntülerinden kesit görüntülerini incelendiğinde literatürde katot destekli katı oksit yakıt pillerini için belirtilen kalınlık olan $70\text{-}120\text{ }\mu\text{m}$ kalınlığında olduğu belirlenmiştir. Anot elektrotuna ait SEM serbest yüzey görüntüleri incelendiğinde aktif karbon ilavesi ile porözlüğün arttığı ve istenilen düzeylerde olduğu Ag veya Ag_2O ile katı elektrolit taneciklerinin bir arada homojen dağıldıkları ve katı elektrolit ile anot elektrotu arasında kaynaşmaların tam olduğu belirlenmiştir.

4.5. Hücre Birleştirme (Stack) Çalışmalarının Genel Değerlendirmesi

1. Bu tez de Katot|Katot Aktif|Katı Elektrolit (δ -DSB)|Anot elektrotlarından oluşan katot destekli yakıt hücreleri yapılmıştır.
2. Katot aktif tabaka üzerinde çalışılmış, stack yapımında kullanılabilecek en uygun stokiometrik oran belirlenmiştir. Kütlece %50 oranında LNF ve %50 (δ -DSB) tipi katı elektrolit tozlarından oluşan kompozit sisteminin en uygun olduğuna karar verilmiştir. Verilen oranlarda hazırlanan kompozit tabakasının, Katot|Katot Aktif|Katı Elektrolit sisteminde tabakalar arasında bir ara tabaka olarak çok iyi bağlanma sağladığı gözlenmiştir. Ayrıca katot aktif kompoziti içerisinde bulunan katı elektrolit için bozucu herhangi bir etkinin de oluşmadığı belirlenmiştir. Katot|Katot Aktif ara yüzeyinde bağlanmaların iyi derecede oluştuğu gözlemlenmiştir.
3. δ -DSB katı elektrolitlerinin, her seferinde yeni Katot|Katot Aktif sistemi kullanarak substratın katot aktif yüzeyine kaplamaları yapılarak, ilgili bütün deneysel işlem parametreleri uygunlaştırılmıştır. Uygun katı elektrolit tabaka kalınlığı için gerekli olan kaplama sayısı belirlenmiştir.
4. Stack yapımında kullanılacak olan uygun özellikli anot elektrotunun yapımı gerçekleştirilmiştir. Başlangıçta poröz olmayan elektrot aktif karbon ilavesi ile porözlük sorunu giderilmiştir. Stack üretiminde kütlece %50 Ag_2O veya Ag , %50 oranlarında katı elektrolit (δ -DSB), ve 0.3 gram aktif karbon (kütlece % oranlara dâhil değildir); %60 Ag_2O veya Ag, %40 δ -DSB ve 0.3 gram aktif karbon; %70 Ag_2O veya Ag, %30 δ -DSB ve 0.3 gram aktif karbon; %80 Ag_2O veya Ag, %20 δ -DSB ve 0.3 gram aktif karbon içeren kompozit sisteminin anot elektrotu olarak kullanılmasına karar verilmiştir. Yapılan literatür taramalarında, geliştirilen kompozit anot elektronun varlığına rastlanılmamıştır.
5. Anot elektrotunun, katı elektrolit yüzeyine kaplanması ile ilgili deneysel koşullar optimize edilerek bulgulanmıştır.
6. Katot|Katot Aktif|Katı Elektrolit|Anot yakıt pilinin yapımı gerçekleştirilmiştir. Bir bütün halinde stack yapımı için gerekli olan bütün deneysel parametreler belirlenmiştir. Üretilen hücrelerin karakterizasyon işlemleri yapılmıştır.
7. Hücre birleştirme çalışmalarına ait SEM görüntüleri incelendiğinde daha önceden karakterizasyon çalışmalarında gözlenen SEM görüntüleri ile uyum içinde olduğu

belirlendi. Birleştirilen hücrelere ait SEM kesit görüntüleri incelendiğinde elektrotlar arası bağlanmaları tam olduğu ve uygun kalınlıklardaki hücrelerin üretildiği belirlenmiştir. Kesit görüntülerinden elde edilen kalınlıklar; katot elektrotu için 700-800 μm , katot aktif tabakaların 20-30 μm , katı elektrolit tabakasının 40-50 μm , anot elektrotunun 50-60 μm aralığında olduğu belirlendi. Bulunan bu kalınlık değerleri literatürdeki kalınlık değerleri ile benzer olduğu belirlenmiştir.

4.6 Güç Yoğunluğu Ölçümlerinin Genel Değerlendirmesi

1. Başlangıçta performansları düşük olan yakıt hücrelerine ait bileşenlerin özellikleri (kristallografik, mikro yapısal, porözlük, elektriksel iletkenlik v.s ...) optimize edilerek performansların kabul edilebilir düzeylere yükseltilmesi sağlanmıştır. Optimizasyonlar sonrasında bileşenlere ait ideal tabaka kalınlıklarının katı elektrolit, anot, katot ve katot aktif tabakaları için sırasıyla; ~40-50 μm , ~50-60 μm , ~700-800 μm ve 20-30 μm olmaları gerektiği sonucuna varıldı.
2. Üretimi gerçekleştirilen yakıt hücre sistemlerinin şimdilik metan gazı kullanımına daha uygun oldukları, metan gazı atmosferinde hem termal hem de kimyasal olarak kararlı oldukları belirlenmiştir. Ancak, H_2 gazının yakıt olarak kullanılması ile ilgili çalışmalarımız halen devam etmektedir. Bahsettiğimiz problemin büyük bir olasılıkla çözülebilir olduğunu öngörmekteyiz.
3. Çalışılan yakıt hücre sistemleri için en uygun olabilecek aktif çalışma sıcaklığının 600-750 $^{\circ}\text{C}$ aralığında daha uygun olabileceği belirlendi.
4. Üretilen SOFC sistemleri içerisinde en yüksek performansların ~350 mW.cm^{-2} düzeyinde oldukları gözlemlendi. Literatür bilgileri doğrultusunda, gözlenen performans değerlerinin kabul edilebilir düzeyde oldukları ve üretilen hücrelerin SOFC uygulamalarında kullanılabilir niteliklerde olabilecekleri öngörüldü. Çalışmalarını yaptığımız δ -DSB yakıt hücresi sistemleri için de en yüksek performansların Katot (LNF) | Katot Aktif (%14 δ -DSB+LNF) | Katı Elektrolit (%14 mol δ -DSB) | Anot (Kütlece:%60 Ag+%40 δ -DSB +0.3 g Aktif Karbon) bileşenlerinden oluşan hücreye ait olduğu (700-750 $^{\circ}\text{C}$ 'de ~350 mW.cm^{-2}) gözlemlendi. Bu yüzden, verilen hücrenin SOFC uygulamaları için en uygun sistem olabileceği sonucuna varıldı.
5. SOFC bileşenlerinden bir diğeri olan gaz kanalı sistemlerinin tasarımları yapılarak, üretimleri sağlanmıştır. Bu doğrultuda çelik-310'dan imal edilmiş gaz taşıyıcı

sistemlerinin ve vida/somunlarının yakıt hücrelerine uygulamaları yapılarak, hücre sistemlerine uygun oldukları belirlenmiştir. 750 °C'ye kadar olan ölçümler esnasında, malzemede bozulmaların/deformasyonların, pas atmaların oluşmadığı, yüksek sıcaklıklarda gaz sızdırmalarına yol açmadığı, termal genleşmesinin çok az olduğu ve çok kez performans ölçümleri için de uygun olduğu gözlenmiştir. Öte yandan, tekli yakıt ve çoklu yakıt hücreleri için kullanılabilir özellikli gaz kanalı sistemlerinin daha geliştirilmesi, alternatif olarak başka malzemelerden üretilmesi ilgili çalışmalarımıza da devam edilecektir. Özellikle tekli yakıt hücreleri için çalışmalarına daha önceden başladığımız alümina gaz kanalı sistemleri daha da geliştirilerek, hücrelerde kullanılabilir düzeye getirilmeye çalışılacaktır. Bu kapsamda, çoklu yakıt hücrelerinin üretimlerinde kullanılan “bipolar” plakaların tasarım ve üretimlerinin yapılması da planlanmıştır.

6. Yine performans ölçümlerinden, yukarıda bahsedilen kompozit sistemi öncelikli olmak üzere, Ag ve $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ bileşenlerinden oluşan sermet sisteminin de SOFC uygulamalarında alternatif olarak kullanılabilir özelliklere sahip olduğu belirlendi. Yapılan çalışmada, sermet sisteminin ince tabaka özellikleri ile ilgili bütün karakterizasyonlar gerçekleştirilmiştir.
7. Sıcaklık ve katı elektrolite olan katkı konsantrasyonu artışlarının özellikle oksijen iyonik elektriksel iletkenlik artışından dolayı, performansları artırıcı yönde etkiledikleri gözlemlendi. Gözlemin, daha önceden ölçmüş olduğumuz elektriksel iletkenlik sonuçlarıyla uyumlu olduğu belirlendi. Buna göre; katı elektrolit başta olmak üzere SOFC bileşenlerinin elektriksel iletkenliklerinin yüksek olması durumunda, genelde performanslarda yüksek olabilmektedir.
8. Öte yandan, anot sistemleri içindeki Ag veya Ag_2O oranlarının artırılmasının, elektronik iletkenliği daha da fazla artıracağından hücre performansını olumsuz yönde etkileyebileceği öngörüldü. Ayrıca, tez çalışması kapsamında, %80,70 oranlarında Ag/ Ag_2O ve % 20,30 oranlarında $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ -tabanlı katı elektrolitlerinden oluşan anot elektrotlarının da uygulamaları yapılmıştır. Uygulamalar sonrasında üretilen yakıt hücrelerine ait direnç ölçümlerinden, gözlenen dirençlerin oldukça düşük ($\sim 100 \Omega$ 'un altında) olduğu belirlenmiştir. Hücre aktif çalışması esnasında (yüksek sıcaklıklar) ise tam tersi direncin mümkün olduğunca küçük olması (1Ω 'un altında olması), hücre performansına artırıcı yönde etki yapmaktadır. Nitekim yukarıda bahsedilen anot elektrotlu hücrelerinden bir kaçının performans ölçümleri ile ilgili yapmış olduğumuz

ön ölçümler sonrasında, ölçülen performansların dikkate değer olmadığı gözlenerek, daha yüksek sıcaklıklarda (750 °C'ye kadar) ölçümler yapılmamıştır. Bu yüzden, %60 Ag/Ag₂O ve %40 δ -Bi₂O₃ katı elektrolit stokiyometrisinin en uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

1. Elektrik İşleri Etüt İdaresi Genel Müdürlüğü, **Hidrojen**, (Web sayfası: [www.eie.gov.tr /turkce/YEK/hidrojen/index_hidrojen.html](http://www.eie.gov.tr/turkce/YEK/hidrojen/index_hidrojen.html)., (Erişim Tarihi: Mayıs 2011).
2. Romm, J., 2006. The car and fuel of the future, **Energy Policy**, **34**: 2609-2614.
3. Solomon, B.D. and Banerjee, A., 2006. A global survey of hydrogen energy research, development and policy, **Energy Policy**, **34**, (7): 781-792.
4. Ahluwalia, R.K. and Wang, X., 2005. Direct hydrogen fuel cell systems for hybrid vehicles, **Journal of Power Sources**, **139**, (1-2): 152-164.
5. Pischinger, S., Schönfelder, C. and Ogrzewalla, J., 2005. Analysis of dynamic requirements for fuel cell systems for vehicle applications, **Journal of Power Sources**, **154**, (2): 420-427.
6. Haraldsson, K. and Alvfors, P., 2005. Effects of ambient conditions on fuel cell vehicle performance, **Journal of Power Sources**, **145** (2): 289-306.
7. Kim, S., Shimpalee, S. and Van Zee, J.W., 2004. The effect of stoichiometry on dynamic behavior of a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) during load change, **Journal of Power Sources**, **135**, (1-2): 110-121.
8. Hayashi, A., Kosugi, T. and Yoshida, H., 2005. Evaluation of polymer electrolyte fuel cell application technology R&Ds by gert analysis, **International Journal of Hydrogen Energy**, **30**, (9): 931-941.
9. Fıçıcılar, B., 2008. Yakıt Pili Türleri ve Yakıt Pilinin Çalışma Süreçleri, *Yakıt Pili Araştırma Merkezi, ODTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü*.
10. Tu, H., Stimming U., 2004. Advances, aging mechanisms and lifetime in solid-oxide fuel cell, **Journal of Power Sources**, **127** (1-2) :284-293.
11. Bove R., 2007. Solid oxide fuel cells: principles, designs and state-of-the-art in industries, pp. 276-285. *In: Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology* (Eds: Basu, S.,). Copublished by Springer. India.

12. Bozoklu, M., Turkoglu, O., Yılmaz, S., Arı, M., Belenli, I., 2010. Oxide ionic conductivity and crystallographic properties of tetragonal type Bi_2O_3 -based solid electrolyte doped with Ho_2O_3 , **Materials Science and Technology**, **26**, (10), 1239-1247.
13. Kharton, V.V., Marques F.M.B., Atkinson, A., 2004. Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review, **Solid State Ionics**, **174**, (1-4) 135-149.
14. Pischinger, S., Schönfelder, C. and Ogrzewalla, J., 2005. Analysis of dynamic requirements for fuel cell systems for vehicle applications, **Journal of Power Sources**, **154**, (2): 420-427.
15. Molenda, J., Swierczek, K., Zajac, W., Functional materials for the IT-SOFC, **Journal of Power Sources**, **173**, (2): 657-670.
16. Leontie, L., Caraman, M., Delibaş, M. and Rusu, G.I., 2001. Optical properties of bismuth trioxide thin films, **Material Research .Bulletin**, **36**, (9): 1629-1637.
17. Kulaksız, A.A., Akaya, R., 2004. Yakıt pili sistemlerinde güç elektroniği uygulamaları, *II.Ulusal Ege Enerji Sempozyumu ve Sergisi, 26-27-28 Mayıs 2004 Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya*.
18. Takeyama, T., Takahashi, N., Nakamura, T. and Ito, S., 2004. Growth of the high reflectivity Bi_2O_3 glass films by atmospheric pressure halide CVD, **Optical Materials**, **26**, (4): 413-415.
19. Çakar,S. 2011 Katı Oksit Yakıt Pillerinde Kullanılabilir Özellikli Nb_2O_5 Katkılanmış $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Tabanlı Katı Elektrolitlerin İnce filmlerinin Üretilmesi ve Karakterizasyonları, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 160 s.
20. Leontie, L., Caraman, M., Visinoiu, A. and Rusu, G.I., 2005. On the optical properties of bismuth oxide thin films prepared by pulsed laser deposition, **Thin Solid Films**, **473**, (2): 230-235.

21. Cabot, A., Marsal, A., Arbiol, J. and Morante, J.R., 2004. Bi₂O₃ as a selective sensing material for NO detection, **Sensors and Actuators B: Chemical**, **99**, (1): 74-89.
22. Kobayashi, K. and Tsunoda, T., 2004. Oxygen permeation and electrical transport properties of 60 vol. % Bi_{1.6}Y_{0.4}O₃ and 40 vol. % Ag composite prepared by the sol-gel method, **Solid State Ionics**, **175**, (1-4): 405-408.
23. Özlü, H. 2011 Yb₂O₃ Katkılanmış δ-Bi₂O₃ Tabanlı Katı Elektrolit Sisteminin Sentezi, Karakterizasyonu ve Katı Oksit Yakıt Hücresi (SOFC) Uygulaması, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 196 s.
24. Kharton, V.V., Marques, F.M.B., Tsipis, E.V., Viskup, A.P., Vyshatko, N.P., Patrakeeve, M.V., Naumovich, E.N. and Frade, J.R., 2004. Interfacial effects in electrochemical cells for oxygen ionic conduction measurements, **Solid State Ionics**, **168**, (1-2):137-151.
25. Kharton, V.V. and Marques, F.M.B., 2001. Interfacial effects in electrochemical cells for oxygen ionic conduction measurements I. the e.m.f. method, **Solid State Ionics**, **140**, (3-4): 381-394.
26. Fruth, V., Popa, M., Berger, D., Ionica, C.M. and Jitianu, M., 2004. Phases investigation in the antimony doped Bi₂O₃ system, **Journal of European Ceramic Society**, **24**, (6): 1295- 1299.
27. Harwig, H.A., 1978. On the structure of bismuthsesquioxide: the α, β, γ, and δ - phase, **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, **444**, (1): 151-166.
28. Harwig, H.A. and Gerards, A.G., 1978. Electrical properties of the α, β, γ, and δ phases of bismuth sesquioxide, **Journal of Solid State Chemistry**, **26**, (3): 265-274.

29. Medernach, J.W. and Snyder, R.L., 1978. Powder diffraction patterns and structures of the bismuth oxides, **Journal of American Ceramic Society**, **61**, (11-12): 494-497.
30. Chehab, S., Conflant, P., Drache, M., Boivin, J-C. and McDonald, G., 2003. Solid-state reaction pathways of sillenite-phase formation studied by high-temperature X-ray diffractometry and differential thermal analysis, **Material Research Bulletin**, **38**, (5): 875-897.
31. Dos Santos, T.O., Carvalho, J.F. and Hernandes, A.C., 2004. Synthesis and crystal growth of sillenite phases in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ system, **Crystal Research Technology**, **39**, (10): 868-872,.
32. Turkoglu, O., Arı, M., Soylak, M. and Belenli, I., 2005. Synthesis and properties of β type $\text{Bi(III)}_{2-2x}\text{Dy(II)}_{2x}\text{O}_{3-x} \square_x$ solid solution, **Journal of Material Science**, **40**, 2951-2957.
33. Crumpton, T.E., Francesconi, M.G. and Greaves, C., 2003. The structural chemistry of $\text{Bi}_{14}\text{MO}_{24}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) phases: bismuth oxides containing discrete MO_4 tetrahedral, **Journal of Solid State Chemistry**, **175**, (2): 197-206,.
34. Turkoglu, O. and Belenli, I., 2003. Electrical conductivity of $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ solid solution, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, **73**, (2): 1001-1012.
35. Takahashi, T., Esaka, T. and Iwahara, H., Oxide ion conduction in the sintered oxides of MoO_3 - doped Bi_2O_3 , **Journal of Application Electrochemistry**, **7**, 31-35, 1977.
36. Cahen, H.T., Van Den Belt, T.G.M., De Wit, J.H.W. and Broers, G.H.J., 1980. The electrical conductivity of $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ stabilized by isovalent rare-earth oxides R_2O_3 , **Solid State Ionics**, **1**: 411-423.
37. Miyayama, M., Katsuta, S., Suenaga, Y. and Yanagida, H., 1983. Electrical conduction in $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ doped with Sb_2O_3 , **Journal of American Ceramic Society**, **66**, (8): 585-588.

38. Takahashi, T., Iwahara H. and Nagai, Y., 1972. High oxide ion conduction in sintered Bi_2O_3 containing SrO, CaO or La_2O_3 , **Journal of Application Electrochemical**, **2**, 97–104.
39. Chiodelli, G., Magistris, A., Spinolo, G., Tomasi, C., Antonucci, V. and Giordano, N., 1994. Electrical properties in the Bi-rich part of the Bi, Mo/O system, **Solid State Ionics**, **74**, (1-2): 37–45.
40. A.R., West, 1988. Basic Solid State Chemistry, John Wiley, New York, 415 pp.
41. Turkoglu, O., Soylak, M. and Belenli, I., 2002. Synthesis and characterization of β type solid solution in the binary system of Bi_2O_3 - Eu_2O_3 , **Bullettin of Material Science**, **25**, (7): 583-588.
42. Ekhelikar, S. and Bichile, G.K., 2004. Synthesis and structural characterization of $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ solid solutions, **Bullettin of Material Science**, **27**, (1): 19-22.
43. Drache, M., Obbade, S., Wignacourt, J.P. and Conflant, P., 1999. Structural and conductivity properties of $\text{Bi}_{0.775}\text{Ln}_{0.225}\text{O}_{1.5}$ oxide conductors (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy) with rhombohedral Bi-Sr-O type, **Journal of Solid State Chemistry**, **142**, (2): 349-359.
44. Winter, M., Bismuth compounds: Dibismuth trioxide, (Web page: http://www.webelements.com/compounds/bismuth/dibismuth_trioxide.html) (Date accessed: April 2011).
45. V. V. Kharton, F. M. Figueiredo, A. V. Kovalevsky, A. P. Viskup, E. N. Naumovich, A. A. Yaremchenko, I. A. Bashmakov, F. M. B. Marques 2001. Processing, microstructure and properties of $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ ceramics, **Journal of the European Ceramic Society**, **21**, (13): 2301-2309.
46. V. V. Kharton, A. L. Shaulo, A. P. Viskup, M. Avdeev, A. A. Yaremchenko, M. V. Patrakeev, A. I. Kurbakov, E. N. Naumovich, F. M. B. Marques, 2002. Perovskite-like system $(\text{Sr},\text{La})(\text{Fe},\text{Ga})\text{O}_{3-\delta}$: structure and ionic transport under oxidizing conditions, **Solid State Ionics**, **150**, (3-4): 229-243.

47. K. C. Wincewicz, J. S. Cooper, 2005. Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives, **Journal of Power Sources**, **140**, (2): 280-296.
48. Drache, M., 2007. Structures, oxide mobility in Bi-Ln-O materials: heritage of Bi_2O_3 , **Chemical Reviews**, **107**, (1): 80-96.
49. Löfberg, A., Boujmiai, S., Capoen, E., Steil, M.C., Pirovano, C., Vannier, R.N., Mairesse, G., Bordes-Richard, E., 2004. Oxygen permeation versus catalytic properties of bismuth-based oxide ion conductors used for propene oxidation in a catalytic dense membrane reactor, **Catalysis Today**, **91-92**: 79-83.

ÖZ GEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı, Soyadı: Nergis BİLİR

Uyruğu: Türkiye (TC)

Doğum Tarihi ve Yeri: 12 Nisan 1988, İstanbul

Medeni Durumu: Bekar

Telefon: +90 554 424 92 67

Email: nergisbilir@hotmail.com

Yazışma Adresi: Mevlana Mah. Gözde. Sok Fulya Apt. No: 10/15 Talas/KAYSERİ

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bilim Dalı Anorganik Kimya A.B.D.	Kasım 2012
Lisans	Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü	Haziran 2010
Lise	Aydın Lisesi	Haziran 2005

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görev
08/2009-12/2010	Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi İnorganik Kimya-2 Araştırma Laboratuvarı (TÜBİTAK) destekli “Gd ₂ O ₃ , Dy ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅ ve Ta ₂ O ₅ Dope Edilmiş Bi ₂ O ₃ Tabanlı Katı Oksit Yakıt Hücrelerinin (SOFC) Üretilmesi” başlıklı 1001 Projesi.	Busiyer

YABANCI DİL

İngilizce,

YAYINLAR

1. **Nergis Bilir**, Soner Çakar, Özge Aksan, Orhan Turkoglu “The Production, Characterization and SOFC Application of Ag/ δ -DSB Cermet Anode Electrode” 9th International Electrochemistry Meeting in Turkey (Ege Üniversitesi, İzmir) (Uluslararası) (Poster Bildiri).

2. **Nergis Bilir**, Özge Aksan, Soner Çakar, Orhan Turkoglu, “Solid Electrolyte Based Solid Oxide Fuel Cell Systems”, Energy Challenges for Advanced Materials and Processes: Harvesting, Storage and Efficient EnCAMP 2011 Cappadocia TURKEY (Sözlü Bildiri).

3.Esra Korkmaz, **Nergis Bilir**, Özge Aksan, Orhan Türkoğlu, “LSM/ δ -YSB Katot Aktif Tabakasının Üretilmesi Karakterizasyonu ve SOFC Uygulaması”, III. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, On sekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale, Türkiye, 18-22 Mayıs 2011, (Poster Bildiri).

4.Özge Aksan, **Nergis Bilir**, Soner Çakar, Orhan Turkoglu, “Ag₂O/ δ -DSB Composite Anode Electrode Production, Characterization and SOFC Application” 9th International Electrochemistry Meeting in Turkey (Ege Üniversitesi, İzmir) (*Uluslararası*) (Poster Bildiri).

5.Esra Korkmaz, Özge Aksan, **Nergis Bilir**, Orhan Türkoglu, “Synthesis and Characterizations of La_{1-x}Sr_xMnO₃ Cathode Supported and Yb₂O₃ Doped δ -Bi₂O₃ Solid Electrolyte Based Solid Oxide Fuel Cell Systems” Energy Challenges for Advanced Materials and Processes: Harvesting, Storage and Efficient EnCAMP 2011 Cappadocia TURKEY (Poster Bildiri).