



T.C.
NİĞDE ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ENERJİ BİLİMİ VE TEKNOLOJİLERİ ANA BİLİM DALI

İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT KATKISININ KATI OKSİT
YAKIT PİLİ ANOT PERFORMANSINA OLAN ETKİSİ

ABDULKADİR MUHİTTİN DOĞAN

ŞUBAT 2024

T.C.
NİĞDE ÖMER HALİSDEMİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ENERJİ BİLİMİ VE TEKNOLOJİLERİ ANA BİLİM DALI

İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT KATKISININ KATI OKSİT
YAKIT PİLİ ANOT PERFORMANSINA OLAN ETKİSİ

ABDULKADİR MUHİTTİN DOĞAN

Yüksek Lisans Tezi

Danışman

DR. ÖĞR. ÜYESİ ÇİĞDEM TİMURKUTLUK

ŞUBAT 2024

Abdulkadir Muhittin DOĞAN tarafından **Dr. Öğr. Üyesi Çiğdem TİMURKUTLUK** danışmanlığında hazırlanan “**İndirgenmiş Grafen Oksit Katkısının Katı Oksit Yakıt Pili Anot Performansına Olan Etkisi**” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Disiplinlerarası Enerji Bilimi ve Teknolojileri** Ana Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Selahattin ÇELİK
Yıldırım Beyazıt Üniversitesi

Üye : Prof. Dr. Recep ZAN
Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Çiğdem TİMURKUTLUK
Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi

ONAY:

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

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

Prof. Dr. Mustafa KARATEPE
MÜDÜR

TEZ BİLDİRİMİ

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

Abdulkadir Muhittin DOĞAN

ÖZET

İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT KATKISININ KATI OKSİT YAKIT PİLİ ANOT PERFORMANSINA OLAN ETKİSİ

DOĞAN, Abdulkadir Muhittin
Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Enerji Bilimi ve Teknolojileri Ana Bilim Dalı

Danışman : Dr. Öğr. Üyesi Çiğdem TİMURKUTLUK

Şubat 2024, 51 Sayfa

Katı oksit yakıt pili (KOYP) performansını artırmak amacıyla, indirgenmiş grafen oksit (rGO) ve nitrojen katkılı grafen oksit sentezlenmiş ve anot işlevsel tabakaya katkılanarak etkisi incelenmiştir. Bu çerçevede öncelikle rGO üretimi ve karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Daha sonra rGO, anot işlevsel tabaka ipek baskı solüsyonuna eklenerek rGO miktarı, anot tabaka kalınlığı ve sinterleme sıcaklıkları üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Benzer katılama nitrojen katkılı grafen oksit ile de gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar sunulmuştur. Gerçekleştirilen optimizasyonlar neticesinde en yüksek performans, tek katmanlı anot işlevsel tabakasına ağırlıkça %1 rGO eklenmiş ve 1250 °C sıcaklıkta sinterlenmiş hücreden elde edilmiştir. Bu hücre 800 °C çalışma sıcaklığında katkısız hücreden ~%17 daha yüksek maksimum güç yoğunluğu sergilemiştir.

Anahtar Sözcükler: Enerji; Yakıt pili; Katı oksit yakıt pili; Elektrot; Grafen; Hücre üretimi; Performans; Empedans.

SUMMARY

THE EFFECT OF REDUCED GRAPHEN OXIDE ADDITIVE ON SOLID OXIDE FUEL CELL ANODE PERFORMANCE

DOĞAN, Abdulkadir Muhittin

Nigde Omer Halisdemir University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Energy Science and Technologies

Supervisor : Asst. Prof. Çiğdem TİMURKUTLUK

February 2024, 51 pages

In order to improve the performance of solid oxide fuel cell (SOFC), reduced graphene oxide (rGO) and nitrogen doped graphene oxide are synthesized and added into the anode functional layer to investigate their effects. In this respect, first, rGO synthesis and characterization studies are carried out. Then, rGO is added to the anode functional layer screen printing solution and studies on the amount of rGO, anode layer thickness and sintering temperature are performed. Similar addition is performed with nitrogen doped graphene oxide and the results obtained are presented. As a result of the optimizations performed, the highest performance is obtained from the cell that has single layer anode functional layer with 1 wt% rGO addition sintered at 1250 °C. This cell exhibits ~17% higher maximum power density at 800 °C operating temperature than the reference cell.

Keywords: Energy; Fuel cell; Solid oxide fuel cell; Electrode; Graphene; Cell fabrication; Performance; Impedance.

ÖN SÖZ

Bu yüksek lisans tez çalışmasında indirgenmiş grafen oksit katkısının katı oksit yakıt pili anot performansına olan etkisi üzerinde yoğunlaşmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda performansı etkileyen parametreler belirlenmiştir.

Yüksek lisans tez çalışmamın yürütülmesi esnasında, çalışmama yön veren, bilgi ve yardımlarını esirgemeyen ve bana her türlü desteği sağlayan danışman hocam, Dr. Öğr. Üyesi Çiğdem TİMURKUTLUK’a en içten teşekkürlerimi sunarım. Grafen alanında yardımlarından dolayı Prof. Dr. Recep ZAN’a teşekkürlerimi sunarım. Ekipman ve malzeme desteği sağlayan Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Prof. Dr. T. Nejat Veziroğlu Temiz Enerji Uygulama ve Araştırma Merkezi’ne ve tezim süresince yardımlarını esirgemeyen merkezdeki değerli araştırmacılara ve son olarak MMT 2021/13-ÖNAP numaralı “Grafen Katkılı Katı Oksit Yakıt Pili Elektrot Gelişmesi” isimli BAP projesi kapsamında desteklerinden dolayı Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projesi Koordinasyon Birimi’ne çok teşekkürler ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
SUMMARY	v
ÖN SÖZ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
FOTOĞRAFLAR DİZİNİ	x
SİMGE VE KISALTMALAR	xi
BÖLÜM I.....	1
GİRİŞ	1
1.1 Genel Bilgiler.....	1
1.2 Yakıt Pilleri.....	1
1.3 Katı Oksit Yakıt Pilleri (KOYP).....	4
1.4 KOYP MEG Bileşenleri	5
1.4.1 Anot	7
1.4.2 Katot.....	8
1.4.3 Elektrolit	8
1.6 KOYP Geometrilere	9
1.6.1 Düzlemsel KOYP	9
1.6.2 Tüp KOYP	9
1.6.3 Mikro-tüp KOYP	10
1.7 Tezin Amacı.....	11
BÖLÜM II	13
LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	13
BÖLÜM III.....	22
DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	22
3.1 İndirgenmiş Grafen Oksit Sentezi (rGO).....	22
3.2 rGO Katkılı KOYP Hücre Üretimi	25
3.3. Nitrojen Katkılı Grafen Oksit Sentezi	28
3.6. Nitrojen Katkılı Grafen Oksit Eklenmiş Hücre İmalatı	31
3.7. Elektrokimyasal Performans Ölçümleri.....	31

BÖLÜM IV	33
4.1 rGO Katkılı Anot İşlevsel Tabakaya Sahip Hücre Performansları.....	33
4.2. Nitrojen Katkılı Grafen Oksit Eklenmiş Elektrotlara Sahip Hücre Performansları.	38
BÖLÜM V	40
SONUÇ.....	40
KAYNAKLAR	41
ÖZ GEÇMİŞ.....	51



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 Yakıt pilleri ve özellikleri (Dicks and Rand, 2018).....	3
Çizelge 3.1 Üretilen hücrelerin özellikleri.....	27



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Yakıt pilinin çalışma ilkesi	2
Şekil 1.4. (a) Katot destekli KOYP, (b) anot destekli KOYP, (c) elektrolit destekli KOYP ve metal/gözenekli yapı destekli (d) KOYP MEG tasarımları (Timurkutluk vd., 2016)	7
Şekil 1.5. Düzlemsel KOYP (a) ön yüzey, (b) arka yüzey	9
Şekil 1.6. Tüp KOYP (Timurkutluk,2019)	10
Şekil 1.7. Mikro-tüp KOYP	11
Şekil 3.1. Grafen oksit karışımı	23
Şekil 3.4. rGO katkılı anot işlevsel tabaka pastaları (Soldan sağa kütlece %1-5 rGO)..	26
Şekil 3.6. a) GO'ya ait AFM görüntüsü (6µm x 6µm) a) 3D AFM görüntüsü, b) 2D AFM görüntüsü c) ve d) film kalınlık grafiği	30
Şekil 3.7. KOYP tek hücre yapısı	32
Şekil 4.1. 800 °C çalışma sıcaklığında rGO içeriğinin hücre performansı (a) ve empedans spektroskopisi (b) üzerindeki etkisi	34
Şekil 4.2. rGO katkılı anot işlevsel tabaka ile kaplı hücreler kütlece %4 rGO katkılı (a) ve %5 rGO katkılı (b)	35
Şekil 4.3. Kütlece %1 rGO eklenmiş katot işlevsel tabaka kalınlığının hücre performansı (a) ve empedans spektroskopisi (b) üzerindeki etkisi	36
Şekil 4.4. Anot birlikte sinterleme sıcaklığının hücre performansı (a) ve empedans spektroskopisi (b) üzerindeki etkisi	37
Şekil 4.5. rGO-C1 hücresinin anot fonksiyonel tabakasına ait SEM görüntüsü	38
Şekil 4.6. Yapısında kütlece %1 katkılı grafen bulunan hücrelerin görüntüleri	38

SİMGE VE KISALTMALAR

Kısaltmalar	Açıklama
AYP	Alkalın yakıt pili
EKYP	Eriyik karbonat yakıt pili
KOYP	Katı oksit yakıt pili
KİT	Katot işlevsel tabaka
KAT	Katot aktif tabaka
AİT	Anot işlevsel tabaka
AAT	Anot aktif tabaka
LSM	Lantan stronsiyum mangan oksit
MEG	Membran elektrot grubu
PEMYP	Polimer elektrolit membran yakıt pili
YSZ	İttriyum stabilize zirkonyum
DMYP	Doğrudan metanol kullanan yakıt pili
NiO	Nikel oksit
MEG	Membran elektrot grubu
CO	Karbon monoksit

BÖLÜM I

GİRİŞ

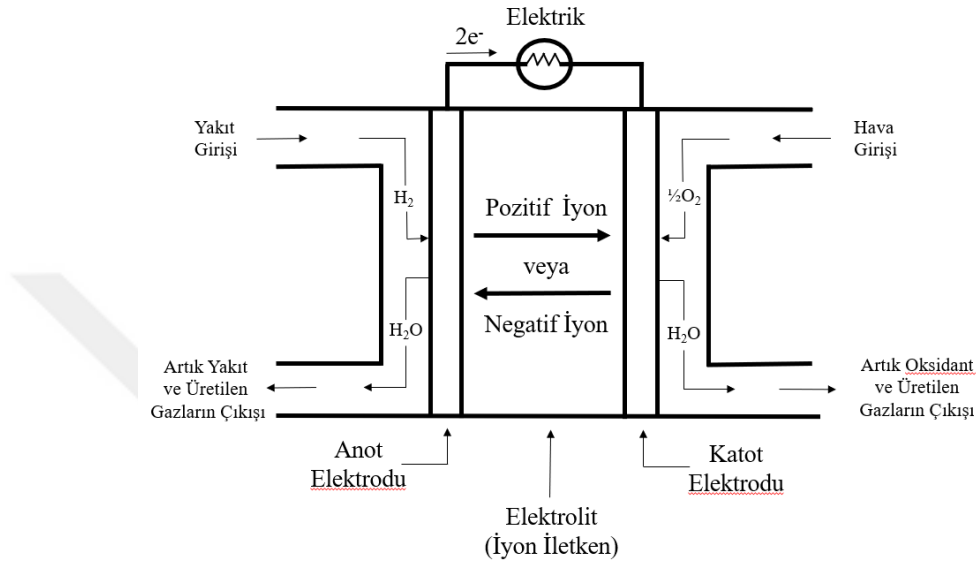
1.1 Genel Bilgiler

Enerjiye olan ihtiyaç artan dünya nüfusunun gelişen teknolojiye paralel olarak daha konforlu yaşam talebiyle her geçen gün artmaktadır. Bu ihtiyacın küresel ölçekte karşılandığı petrol, kömür, doğalgaz vb. fosil yakıt kullanımının sebep olduğu büyük meteorolojik afetler, iklim değişiklikleri ve küresel ısınma araştırmacıları alternatif enerji kaynakları arayışına itmiştir. Bu kapsamda gerekli enerjinin çevre dostu ve yenilenebilir enerji kaynaklarından sağlanması kaçınılmaz görünmektedir. Yenilenebilir enerji kaynakları olarak ilk akla gelen güneş, rüzgâr ve hidroelektrik gibi kaynaklardır. Fakat bu enerji kaynaklarının devreye alınma açısından yavaş olması, üretimdeki kesintiler ve bakım maliyetlerinin yüksek olması gibi olumsuzluklar talep edilen anlık enerji ihtiyacının karşılanmasında zorluklar çıkarmaktadır. Bu kapsamda hidrojen enerjisi ve yakıt pilleri ön plana çıkmaktadır. Yakıt pilleri doğada en çok bulunan, yüksek enerji yoğunluğu ve çevre dostu olan hidrojeni yakıt olarak kullanmaktadır. Ayrıca hareketli aksam içermediği için sessiz çalışma, kesintisiz enerji üretimi ve yüksek verimlilik gibi avantajları yakıt pillerini diğer yenilenebilir enerji kaynaklarından bir adım öne çıkarmaktadır.

1.2 Yakıt Pilleri

Yakıt pilleri; yakıt ve oksitleyicinin elektrokimyasal reaksiyonu ile elektrik enerjisi üreten sistemlerdir. Yakıt pilleri enerji üretimi için elektrokimyasal tepkimelerin kullanılmasıyla geleneksel pillere benzerdir. Şarj edilmesine gerek olmadan, yakıt ve oksitleyici beslendiği sürece enerji üretimine devam etmesiyle yakıt pilleri geleneksel pillerden ayrılmaktadır. Yakıt pilinin çalışma ilkesi bir yakıtın kimyasal enerjisinin doğrudan elektrik enerjisine dönüştürüldüğü ve bunun yanında yan ürün olarak su ve ısı üretilen enerji dönüşümüne dayanmaktadır. Yakıt pilinin en kritik elemanı her iki tarafında elektrotlarla temas halinde olan bir elektrolit tabakasından oluşan membran elektrot grubu (MEG) olarak dikkat çekmektedir. Anot elektrotuna sürekli olarak hidrojen yakıtı, katot elektrotuna ise sürekli olarak hava/oksijen beslenmektedir. Yakıt pili türüne bağlı olarak

anotta/katotta oluşan pozitif/negatif iyonlar elektrolit aracılığı ile diğer elektrota hareket etmektedir. Benzer şekilde ortaya çıkan elektronların harici bir dış devre aracılığı ile diğer elektrota aktarılması ile elektrik enerjisi üretilmektedir. Pozitif/negatif iyonlar ise ilgili elektrotta bu elektronlarla birlikte oksijen/hidrojenle birleşerek saf su oluşturmaktadır (Şekil 1.1.).



Şekil 1.1. Yakıt pilinin çalışma ilkesi

Yakıt pili tarihte ilk olarak Sir William Grove tarafından gaz halindeki voltaik hücre olarak tanımlanmıştır. Esasında 1838 yılında yapılan deneyde suyun elektrolizinin ters reaksiyonunun bulunması ile tesadüfen keşfedilmiştir (Appleby, 1990). Klasik çevrimle elektrik enerjisi elde edilen sistemlerin verimleri Carnot verimi ile sınırlanmaktadır. Yakıt pillerinde ise elektrokimyasal dönüşüm sağlandığı için bu sınırlama geçerli olmamaktadır. Öte yandan enerji dönüşümü ara basamaklar içermediği ve doğrudan gerçekleştiği için yakıt pilleri yüksek dönüşüm verimi sunmaktadırlar. Yakıt pili verimlerinin % 40-50 civarında değiştiği ve bu verimin ısı enerjisinin de kullanılmasıyla birleşik ısı ve güç sistemleri için %80-90 gibi çok yüksek değerlere ulaşabildiği literatürde bildirilmiştir (Önbilgin, 2021). Yüksek dönüşüm verimlilikleri, yakıt olarak saf hidrojenin haricinde metanol, doğal gaz gibi hidrokarbonların kullanılabilmesi, çevreye daha az emisyon salınımı ve sessiz çalışma özellikleri diğer önemli avantajları olarak ön plana çıkmaktadır (Dicks ve Rand, 2018). Yakıt olarak kullanılan hidrojenin depolama güçlüğü, batarya yerine kullanılan yakıt pili sistemlerinin boyut ve ağırlık gibi problemlerinin olması, araştırma ve geliştirme çalışmalarının devam etmesinden kaynaklı

olarak birim enerji maliyetinin yüksek olması ise yakıt pillerinin dezavantajlarından (Dicks ve Rand, 2018).

Çizelge 1.1. Yakıt pilleri ve özellikleri (Dicks and Rand, 2018)

Yakıt Pili	Elektrolit	Elektrolitteki Taşıyıcı	Çalışma Sıcaklığı (°C)	Elektriksel Verim (%)	Uygulama Alanları
Polimer Elektrolit Membran	Proton iletken elektrolit membran	H^+	Oda sıcaklığı - 80	20-30	Ulaşım araçları, askeri sistemler
Doğrudan Metanol	Polimer iletken elektrolit membran	H^+	Oda sıcaklığı - 130	40	Ticari uygulamalar
Alkali	Potasyum Hidroksit çözeltisi	OH	Oda sıcaklığı - 250	60-70	Uzay çalışmaları
Fosforik Asit	Sıvı fosforik asit	H^+	160 - 220	55	Ticari uygulamalar, sabit güç
Eriyik Karbonat	Alkali karbonatlar erimiş alkali metal karışımı	CO_2^{-2}	620 - 660	65	Kojenerasyon, elektrik santralleri
Katı Oksit	(YSZ) seramik (ZrO ₂ , CeO ₂ , Bi ₂ O ₃ v.b.)	O_2^{-2}	800 - 1000	60-65	Ticari uygulamalar, sabit güç, Kojenerasyon, elektrik santralleri

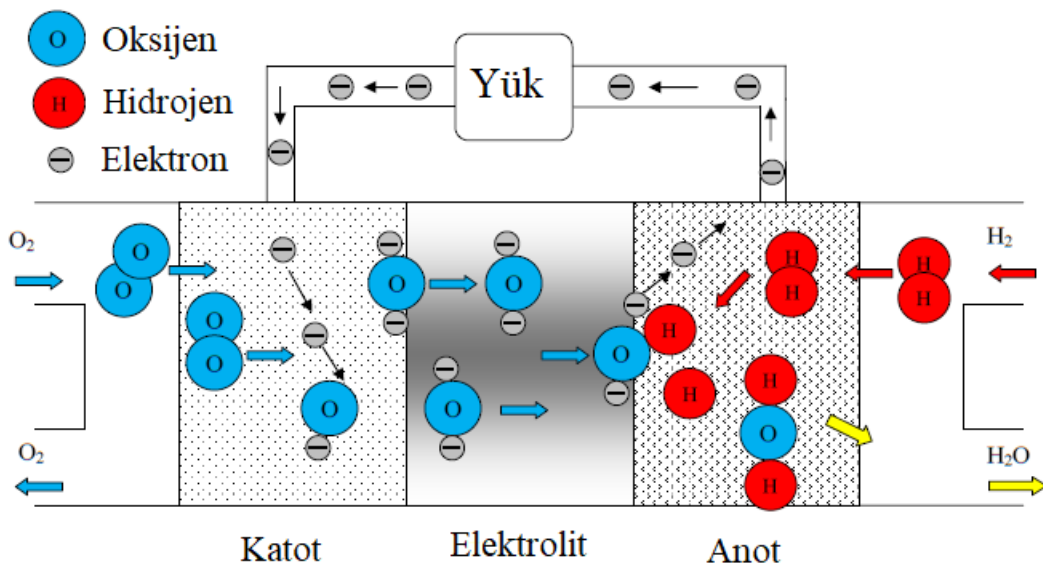
Yakıt pilleri çeşitli uygulamalar ve pazarlar için modüler yapılarıyla, verimli ve temiz elektrik üretme kabiliyetleriyle ön plana çıkmaktadır. Kullanılan elektrolit malzemelerine göre farklı gelişme aşamalarında olan yakıt pilleri aşağıda verilmiştir (Timurkutluk, 2019):

- Alkalın yakıt pili (AYP)
- Polimer elektrolit membran yakıt pili (PEMYP)
- Doğrudan metanol yakıt pili (DMYP)
- Fosforik asit yakıt pili (FAYP)
- Eriyik karbonat yakıt pili (EKYP)
- Katı oksit yakıt pili (KOYP)

Son yıllarda yakıt pilleri üzerine yapılan literatürde çalışmaları arasında KOYP ve PEMYP dikkat çekmektedir. Çalışma sıcaklığına göre KOYP seramik elektrot temelli bir hücre yapısına sahip olup yüksek sıcaklıklarda, PEMYP ise polimer elektrolit esaslı olup düşük sıcaklıklarda çalışmaktadır. Ticari olarak gelişimlerini tamamlamış PEM tipi yakıt pilleri birçok sektörde sabit veya mobil uygulamalar için enerji sağlayıcı olarak kullanılmaktadır. KOYP ise gelişimini tam olarak tamamlayamamış olup PEM yakıt pillerine kıyasla iyileştirme ve ticarileştirme çalışmaları devam etmektedir. Yakıt pillerinin genel karşılaştırılması Çizelge 1.1’de verilmiştir.

1.3 Katı Oksit Yakıt Pilleri (KOYP)

Yüksek sıcaklıklarda çalışması nedeni ile yüksek dönüşüm verimliliği ve saf hidrojenin yanında farklı hidrokarbonları yakıt olarak kullanılabilmesi gibi avantajları ile KOYP son yıllarda araştırmacıların ilgisini çekmektedir. KOYP’nin diğer avantajları arasında bu yeni nesil elektrik üreten cihazların kendinden daha erken ticarileşmiş olan PEMYP’de olduğu gibi değerli katalizör kullanımı gerektirmemesi, yüksek çalışma sıcaklıkları sayesinde yüksek kalitede ısıyı yan ürün olarak kullanılabilmesi sıralanabilir. Öte yandan fosil yakıtların kullanımı halinde açığa çıkan karbon monoksit (CO), PEM yakıt pillerinde katalizörü zehirleyerek hücrenin kısa süre içerisinde ömrünü tamamlamasına neden olmaktadır. KOYP’lerde ise CO yakıt olarak kullanılabilir.



Şekil 1.2. KOYP çalışma prensibi (Timurkutluk vd., 2016)

KOYP'ler düşük kapasitede çalıştıklarında %50 elektrik verimine ulaşabilirler ve KOYP temelli birleşik ısı-güç sistemi kullanılarak çalıştırıldıklarında sistemden elde edilen verim %80-90 seviyesine ulaşabilmektedir. Bu özellikleri bakımından cazip yanları olsa da yüksek çalışma sıcaklıkları, uzun devreye alma süreleri ve yüksek sıcaklığa dayanıklı sınırlı malzeme olması gibi dezavantajları da bulunmaktadır. Hidrojen yakıtlı bir KOYP'ye ait çalışma prensibi Şekil 1.2.'de verilmiştir. Katot bölgesinin oksijenle beslenmesi sonucunda oksijen gazı burada indirgenerek oksijen iyonlarına dönüşmektedir. Oluşan bu iyonlar iyon iletken elektrolitten difüzyon yolu ile anot bölgesine transfer edilmektedir. Anoda beslenen hidrojen, bu oksijen iyonları ile birleşerek elektronları ve suyu açığa çıkarmaktadır. Elde edilen bu elektronların dış bir devre yardımı ile katoda aktarılması ile devre tamamlanmakta ve elektron akışı sayesinde elektrik enerjisi üretilmektedir. Hidrojen ve oksijen ile çalışan tipik bir KOYP'de meydana gelen reaksiyonlar ise aşağıda verilmiştir:

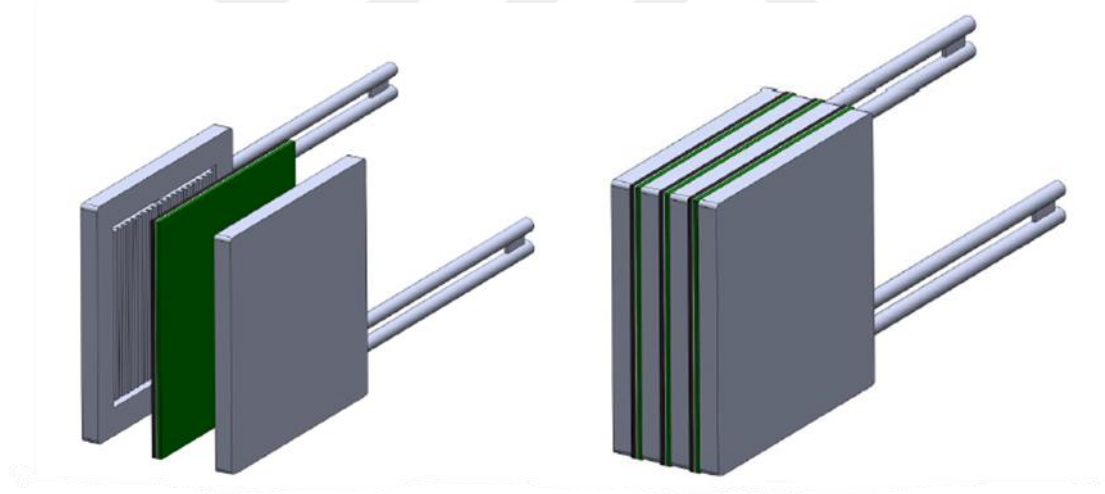


1.4 KOYP MEG Bileşenleri

Katı oksit elektrolitleri ilk olarak 1930'lu yıllarda E. Baur ve H. Preis isimli bilim adamları tarafından zirkonyum ve lantan gibi malzemeler kullanarak test edilmiştir. Alışlagelmiş diğer yakıt pillerinin aksine bu pillerde oksijen iyonlarını anottan katoda ileten bir elektrolit kullanılmaktadır. KOYP MEG yapısı, katı ve yoğun bir oksijen iyonu iletken seramik elektrolit tabakasının farklı yüzeylerine işlenmiş olan, sırasıyla yakıt ve oksijen katalizörlerini içeren gözenekli anot ve katot elektrotlarından oluşmaktadır. Bu elektrotlar da yine seramik esaslıdır (Timurkutluk, 2019). Akım toplama ve hücrenin katot ve anot tabakalarına gaz taşınımını gerçekleştirmek için interkonnektörler kullanılmaktadır. Aynı zamanda taşınan gazın hücre dışına sızmasını engellemek amacıyla kullanılan sızdırmazlık elemanları sistemin diğer parçalarıdır. KOYP'lerde

yüksek çalışma sıcaklıklarından dolayı pahalı ve özel alaşımlar interkonnektör olarak kullanılmaktadır. İnterkonnektörlerin elektrik iletken özel seramikler ya da metallere oluşması, kolay işlenilebilmesi ve yüksek mukavemet değerlerine sahip malzemeler olması gerekmektedir. Aynı zamanda yüksek sıcaklıkta çalışan KOYP'lerde enerji üretiminin gerçekleşmesi için kullanılan yakıt ve havanın reaksiyon bölgesinden sızmasını önlemek için kullanılan sızdırmazlık malzemelerinin de bu sıcaklıklara dayanması gerekmektedir.

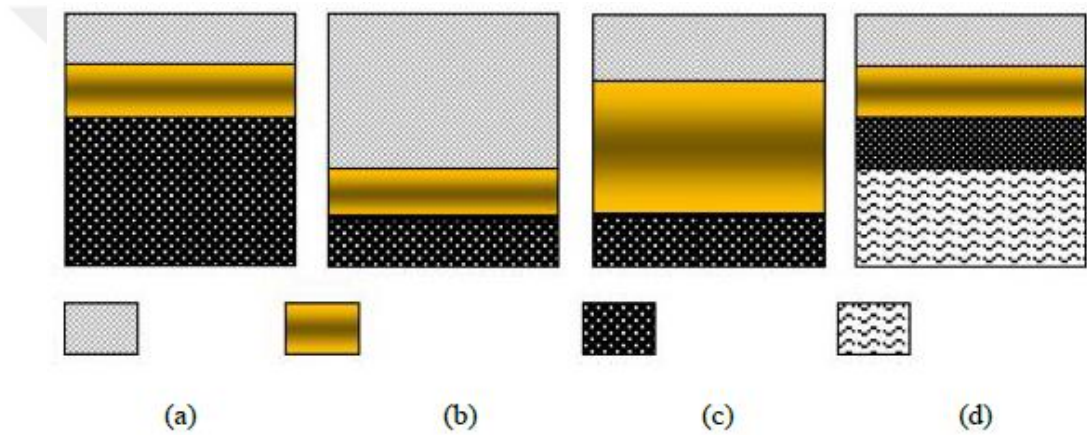
Bir KOYP'ye gerekli miktarda yakıt ve hava verildiği takdirde çalışma sıcaklığına bağlı olarak açık devrede 1,1-1,2V civarında voltaj üretmektedir. Hücreden çekilen akım miktarı arttıkça voltaj düşmektedir ve hücre en yüksek gücü genel olarak 0,5-0,6V civarında vermektedir. Dolayısı ile tek bir MEG'den elde edilecek voltaj/akım/güç sınırlı olmaktadır. Bu nedenle istenilen değerleri elde edebilmek için hücreler birbirlerine seri/paralel bağlanarak KOYP stak oluşturulmaktadır (Şekil 1.3.).



Şekil 1.3. Tek hücreli düzlemsel KOYP (sol) ve üç hücreli düzlemsel KOYP (sağ) stak
(Timurkutluk vd., 2016)

Seramik tabanlı malzemelerden üretilen KOYP MEG'deki bir hücre elemanı diğer hücre bileşenlerine mekanik destek sağlamaktadır. Başka bir ifade ile KOYP bu bileşenin üzerine inşa edilmektedir. Hücreler bu destek dikkate alınarak anot veya katot (elektrot) veya elektrolit destekli olarak adlandırılmaktadır. Ayrıca KOYP metal destekli olarak da imal edilebilmektedir. Fakat bu hücreler karmaşık yapılı ve üretim maliyetinin yüksek

olması ile bilinmektedirler. Şekil 1.4.'te katot, anot, elektrolit ve metal destekli KOYP MEG tasarımları verilmiştir. Elektrolit destekli MEG, anot ve katot destekli hücrelerden daha kalın bir elektrolit tabakasına sahiptir. Elektrolit destekli hücrelerin mekanik yapısı gaz geçişi için gözenekli olarak imal edilmesi gereken elektrot destek içerenlere göre daha güçlü olmasına rağmen elektrolit tabakanın kalın olması sonucunda hücre içerisinde oluşan yüksek iyonik direnç nedeniyle elektrolit destekli hücreler aynı çalışma koşullarında daha düşük bir performans sergilemektedir. KOYP katot malzemelerinin düşük sinterleme sıcaklıkları katot destekli hücre üretiminin önündeki engel büyük engel olup bu nedenle KOYP'ler yaygın olarak anot destekli tasarıma sahip olacak şekilde imal edilmektedir.



Şekil 1.4. (a) Katot destekli KOYP, (b) anot destekli KOYP, (c) elektrolit destekli KOYP ve metal/gözenekli yapı destekli (d) KOYP MEG tasarımları (Timurkutluk vd., 2016)

1.4.1 Anot

KOYP anot tabakasında sisteme beslenen yakıtın ilgili anot katalizörü eşliğinde elektrokimyasal oksidasyon reaksiyonu gerçekleşmektedir. Anot bölgesinde hidrojen katottan gelen O^{2-} iyonu ile oksitlenmektedir. Anot, katodun aksine yükseltgeyici bir ortamda çalışmaktadır. Anot malzemelerinin yüksek iletkenlik sunması ve kimyasal olarak kararlı bir yapıda olması gerekmektedir. Ayrıca elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu oluşan elektronların interkonnektörler vasıtasıyla toplandığı katmandır. Yakıt seçiminde kolaylık sağlarken aynı zamanda da kolay ve ucuz bulunan malzemeler KOYP anot olarak tercih edilmelidir. KOYP'de gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar üçlü faz sınırları olarak adlandırılan katalizör (elektronik iletken), elektrolit (iyon iletken) ve gözenek (yakıt gazı) uzunluklarda meydana gelmektedir. Bu nedenle KOYP anot ve katot

elektrotları ilgili katalizör ve elektrolit malzemelerinden oluşan gözenekli yapılardır. KOYP’lerde maliyet ve performans değerleri bakımından nikel oksit (katalizör) ve itriyum oksit ile stabilize edilmiş zirkonyum oksit (elektrolit) kompoziti en yaygın anot malzemesi olarak dikkat çekmektedir. Nikel yakıt oksidasyonu için mükemmel bir katalizör olmasına rağmen diğer hücre bileşenlerine yakın bir genleşme katsayısına sahip değildir. Bu yüzden ısı genleşme dengesini sağlamak için YSZ (itriyum oksit ile stabilize edilmiş zirkonyum oksit) elektrolit ile birlikte kullanılmaktadır. Bu durum aynı zamanda anot elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği üçlü faz sınırlarını bütün anot hacmine yayarak yüksek performansı da beraberinde getirmektedir.

1.4.2 Katot

KOYP’lerde katot, oksijenin indirgenmesiyle oksijen iyonlarının oluştuğu ve bunların iyon iletken elektrolit tabakaya ulaşmasının sağlandığı elektrottur. Bu bölgede havadan sağlanan veya beslenen saf oksijen, oksijen iyonlarına indirgenmektedir. Katot tabakası anotta olduğu gibi yüksek katalitik aktivitenin yanında yüksek iyonik ve elektronik iletkenlik sağlamalıdır. Benzer şekilde kimyasal ve termal kararlılık sunmalıdır. Bu nedenle KOYP anot gibi katalizör ve elektrolit malzemelerin bileşiminden oluşan gözenekli bir yapı olan KOYP katot, yaygın olarak LSM (lantan stronsiyum mangan oksit)-YSZ’den üretilmektedir.

1.4.3 Elektrolit

KOYP elektrolit; iyon iletimi sağlayan, yoğun ve gözeneksiz seramik bir yapı olup yaygın olarak YSZ’den imal edilmektedir. Elektrolit KOYP’lerin anot ve katot tabakalarının ayrılmasını sağlayarak yakıt ve oksitleyicinin doğrudan temasını engellemektedir. Temel olarak elektrolitin sahip olması istenilen özellikler şunlardır:

- Yüksek iyonik iletkenlik
- Çok düşük elektronik iletkenlik
- Yüksek mekanik mukavemet ve kimyasal kararlılık
- Kolay üretim ve ucuz maliyet

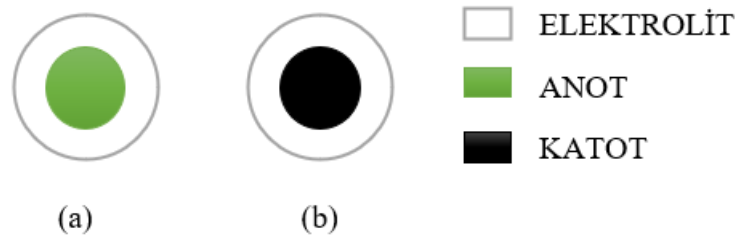
- KOYP'yi oluşturan diğer bileşenlerle uygun termal genleşme katsayısı

1.6 KOYP Geometrileri

1.6.1 Düzlemsel KOYP

KOYP'ler yaygın olarak düzlemsel ve tüp geometrisinde imal edilmekte olup düzlemsel KOYP verimi tüp KOYP'lere göre daha yüksek olmaktadır. Düzlemsel KOYP'lerin 500-1000°C sıcaklık aralığında 2kW/m^2 güç yoğunluğuna ulaşabildiği rapor edilmiştir (Kim vd., 1999; Hibino vd., 2002). Düzlemsel KOYP (Şekil 1.5.) üretim maliyetini düşürmek için şerit döküm (Kendall ve Singhal, 2003), yüzey boyama, plazma sprej kaplama (Lewis vd., 1997) gibi teknikler kullanılmaktadır. Ayrıca düzlemsel KOYP dünyada üzerinde en çok araştırma yapılan ve sabit uygulamalar için en çok gelecek vaat eden yakıt pili çeşididir. Düzlemsel KOYP'de karşılaşılan en büyük problemler ise aşağıda verilmiştir:

- Yüksek sıcaklıkta kullanılacak sızdırmazlık malzemeleri
- Hızlı ısınma ve soğumaya karşı dayanıksızlık
- Tek hücreden stak aşamasına geçerken karşılaşılan sorunlar



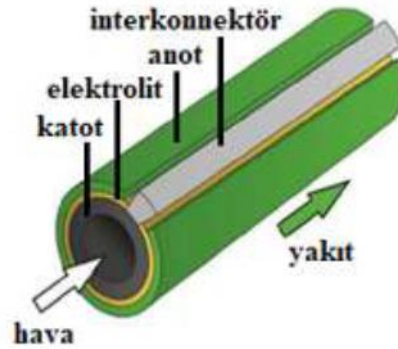
Şekil 1.5. Düzlemsel KOYP (a) ön yüzey, (b) arka yüzey

1.6.2 Tüp KOYP

Farklı yakıt pilleri geometrileri Rolls Royce ve Toto Ltd. (Japonya) gibi firmalar tarafından araştırılmasına rağmen, tüp KOYP ilk olarak Siemens-Westinghouse tarafından umut vaat edici bir teknoloji olarak görülmüştür. Siemens Westinghouse firması patent alarak (Minh, 1993) $0,25-0,30\text{ kW/m}^2$ güç değerine sahip tüp katı oksit yakıt pili geliştirilmiştir. 22 mm çapa ve 1,8 m uzunluğa sahip olan tüp KOYP destek

tabakası ekstrüzyon tekniği ile üretilmiş, elektrokimyasal buhar biriktirme (EVD) tekniği ile yüzeyi kaplanmıştır. Siemens daha sonra bu tüpü kullanarak farklı güç değerlerine sahip uygulamalarda denemiştir. EVD tekniğinin yüksek maliyeti sebebiyle, plazma sprej ile kaplama tekniği üzerine yoğunlaşmış ancak kırk yıldır henüz tam olarak istenilen başarıya ulaşamamıştır.

Tüp sistemler düzlemsel sistemlerle kıyaslandığında daha yüksek mekanik ve termal dayanım, daha kolay sızdırmazlık sağlayabilmesi gibi birçok avantaja sahiptir. Tüp KOYP'ler sızdırmazlığa sadece manifold ile tüplerin birleştiği noktalarda ihtiyaç duyar ve bu alan sıcak bölgenin dışında bırakılabilir (Du ve Sammes, 2004). Ayrıca hızlı ısıtma ve soğutmaya karşı yüksek dirençleri de farklı bir avantaj olarak göze çarpmaktadır (Suzuki vd., 2002). Ancak tüp KOYP'lerde akım toplama yolunun uzun olması sebebiyle ohmik kayıpların yüksek olması büyük bir dezavantajdır (Changjiu vd., 2006). Ayrıca tüp KOYP üretiminde kullanılan EVD tekniğinin pahalı olması (Singhal, 2002), akım toplamaların uygulama zorluğu tüp KOYP'lerin pazarda yerini almasının önündeki en büyük engellerdir. Tüp KOYP'lerin (Şekil 1.6.) ticarileşebilmesi için yüksek üretim maliyeti, düşük performans ve uzun akım toplama yolu ile yüksek sıcaklığa dayanıklı malzemelerin kısıtlı olması problemlerinin aşılması gerekmektedir.



Şekil 1.6. Tüp KOYP (Timurkutluk, 2019)

1.6.3 Mikro-tüp KOYP

Tüp KOYP güç yoğunluğu, kullanılan tüp çaplarının azalmasıyla artmaktadır (Kendall ve Singhal, 2003). Bu durum mikro-tüp KOYP kavramının doğması sağlamıştır (Şekil 1.7.). Bu kapsamda çapı 5 mm ve daha küçük olan tüp KOYP'ler literatürde mikro-tüp KOYP olarak adlandırılmaktadır. Mikro-tüp KOYP'lerin tüp ve düzlemsel KOYP'lere göre

birçok avantajı bulunmaktadır. En önemli karakteristiklerinden birisi, diğer yakıt pili türlerine göre oldukça yüksek hacimsel güç yoğunluğuna sahip olmasıdır. Hacimsel güç yoğunluğu mikro-tüp çapı daraldıkça artmaktadır. Ayrıca mikro-tüp KOYP daha az yardımcı malzemelere ihtiyaç duymakta, bu da sistem ağırlığının diğer KOYP türlerinden daha az olduğu anlamına gelmektedir. Bu özelliğin bir diğer artısı da hızlı ısınma ve soğumalara karşı düzlemsel KOYP'lere göre çok daha dirençli olmasıdır. Mikro-tüp KOYP'lerin düzlemsel KOYP'lere göre 1000 kat daha fazla termal şok direncine sahip olduğu literatürde bildirilmiştir (Kendall ve Palin, 1998, Kendall, 2009). Bu termal şok direnci mikro-tüp KOYP'lerin devreye girme süresinin önemli olduğu taşınabilir uygulamalar için daha uygun bir çözüm olmasını sağlamaktadır (Yashiro vd., 2002).



Şekil 1.7. Mikro-tüp KOYP

1.7 Tezin Amacı

Daha önce ifade edildiği gibi KOYP'de meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar anot ve katot tabakalarında yer alan gözenek, elektronik iletken ve iyonik iletken fazların bir arada bulunduğu ve üçlü faz sınırları olarak adlandırılan uzunluklarda gerçekleşmektedir. Başka bir ifade ile KOYP performansı bu bölgelerin miktarı ve uzunlukları ile doğrudan ilişkili olmaktadır. Bu nedenle KOYP anot ve katot tabakalarının mikroyapısı, KOYP performansı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. KOYP anot ve katot tabakalarının mikroyapısal iyileştirilmesi ile daha yüksek üçlü faz bölgeleri ve dolayısı ile daha yüksek

hücre performansı elde etmek mümkün olmaktadır. Son yıllarda grafen ve türevleri yüksek dayanım, elektronik ve termal iletkenlik gibi üstün özellikleri ile büyük ilgi görmektedir. Yakıt pili uygulamalarında ise polimer elektrolit membran yakıt pili (PEMYP), doğrudan metanol yakıt pili (DMYP) ve mikrobiyal yakıt pili (MYP) için grafen veya türevlerinin katalizör destek, elektrolit veya katalizör olarak kullanımına yönelik literatürde birçok çalışma yer almaktadır. Fakat grafen ve türevlerinin KOYP’de kullanımı üzerine oldukça sınırlı sayıda çalışma yapıldığı görülmektedir. Ayrıca bu çalışmalarda özellikle elektrolit tabakaya eklenmesi üzerinde çalışıldığı dikkat çekmektedir. Bu tez kapsamında ise indirgenmiş grafen oksit ve katkılı grafen oksit sentezlenerek KOYP hücre performansının artırılması adına elektrolit yerine farklı oranlarda anot tabakalarına katkılanmış ve etkileri incelenmiştir.

BÖLÜM II

LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Yenilenebilir enerji kaynaklarının kısıtlı yönlerinin olması nedeniyle hidrojen temelli enerji sistemlerinde yakıt pilleri, alternatif enerji kaynakları arasında dikkat çekmektedir. Dünyada giderek artan enerji ihtiyacını karşılayacak kaynak olarak hidrojen enerjisinin değerlendirilmesi çevreyi kirletmeden ve kesintisiz enerji üretimini sağlama avantajı sunmaktadır. Enerjiyi bir yerden başka bir yere taşıyabilme fırsatı sunması, hidrojenin alternatif yakıtlar içerisinde en verimli ve kullanışlı olmasının temel nedenidir. Hidrojenin, enerji taşıma potansiyelinin olması nedeniyle hidrojen enerjisi ile uyuşan teknolojilerden en önemlilerinden biri olan yakıt pilleri, geleceğin enerji ihtiyaçlarının karşılamasında en umut verici teknoloji olarak görülmektedir. Hidrojen, fosil yakıtlardan ve yenilenebilir enerji kaynaklarından da elde edilebilir olmasıyla yaygın üretim ve kullanım alanı da bulmaktadır. Güç üretme tesislerinde, ulaştırmada, mobil ve taşınabilir diğer uygulamalarda yakıt pilleri aracılığı ile kullanılmaktadır (Andújar ve Segura, 2009).

Yakıt pilleri elektrokimyasal dönüştürücülerdir. Yakıt pillerinde kimyasal enerji, ısı enerjisinin mekanik enerjiye dönüşümü olmadan elektrokimyasal tepkimeler sonucunda doğrudan elektrik enerjisine dönüştürülür. Bu pillerdeki kimyasal süreçte içten yanmalı motorlarda olduğu gibi yanma evresi olmadığından zararlı atık üretmezler bu nedenle temiz enerji kaynağıdır. Bir başka ifadeyle şarj olmaya ihtiyaç duymayan yaygın bir yakıtın kimyasal enerjisini yanma olmadan doğrudan düşük voltajlı doğru akım elektrik enerjisine dönüştüren cihazlardır. Termomekanik elektrik üretim metotlarıyla karşılaştırıldığında çok daha yüksek verimlilikle çalışmaktadırlar (Corbo ve ark., 2007).

Mevcut yakıt pilleri arasında KOYP; yüksek enerji dönüşüm verimi, farklı yakıt seçenekleri, temiz ve sessiz çalışma avantajlarından dolayı en çok çalışılan yakıt pillerinden birisidir. KOYP'leri diğer yakıt pillerinden ayıran ve farklı bir kategoriye yerleştiren en önemli özelliği ise yüksek çalışma sıcaklıklarıdır (600-1000°C). Yüksek operasyon sıcaklığına bağlı olarak yüksek verim sağlayan KOYP'ler modüler yapıları ve diğer yakıt pil çeşitlerine göre daha basit olması nedeniyle daha avantajlı bir konumda bulunmaktadır (Stambouli and Traversa, 2002). KOYP'lerin yüksek çalışma sıcaklıkları nedeniyle düşük sıcaklık yakıt pillerinde kullanılan Platin, Rutenyum veya Paladyum gibi

pahalı katalizörlere ihtiyaç duyulmadan yüksek reaksiyon kinetiğinin beraberinde getirdiği büyük miktarda kullanılabilir bir ısı enerjisini de sunmaktadır. KOYP'nin diğer bir avantajı CO, polimer elektrolit yakıt pilinde zehirleyici etkiye sahipken, KOYP'de yakıt olarak kullanılabilir. Böylece doğrudan veya küçük bir reformlama işlemi sonrasında çoğu hidrokarbon yakıtın kullanılmasını da mümkün kılmaktadır (Mat, 2011). Düşük seviyede çalıştırılsa bile KOYP'ler %50 elektrik verimine ulaşabilmektedir (Weber A., 2004). Egzoz gazlarının yüksek çıkış sıcaklıkları kojenerasyona imkân sağlamakta ve böylece ısı ve elektriği bir arada üreten sistemin toplam verimi %90'a kadar çıkabilmektedir (Tu. H., 2004).

Seramik malzemelerden oluşan ve elektriğin üretildiği birim, bir elektrolit tabakasının çeşitli yüzeylerine kaplanmış anot ve katot elektrotlarından meydana gelmektedir. Anodun temel görevi yakıt oksidasyonunu gerçekleştirmekken, katot oksijen indirgenmesini sağlamaktadır. Katot bölgesinde üretilen oksijen iyonları anot bölgesine transfer edilir. Bu karmaşık işleyiş, gaz geçişine izin vermeyen yoğun bir yapıya sahip elektrolit tabakası ile desteklenir. Anot ve katot elektrotlarındaki bu reaksiyonlar üzerine yapılan incelemeler, gaz, elektronik iletken ve iyonik iletken fazların birbirleriyle etkileşim içinde olması gerektiğini açıkça ortaya koymaktadır. Bu nedenle, bu reaksiyon bölgeleri "üçlü faz sınırları" olarak adlandırılmakta olup, bu bölgelerin sayısı ve uzunluğu, hücre performansı ile yakından ilişkilidir. Reaktant gazlarının bu bölgelere etkili bir şekilde ulaşabilmesi için, anot ve katodun elektrolit tabakasına nazaran gözenekli bir yapıda üretilmesi gerekmektedir. Elektronik iletkenlik görevini de yerine getiren anot ve katot katalizörü olarak kullanılan malzemeler, gerekli iyonik iletkenliğin sağlanması için elektrolit malzemesi ile birlikte kullanılmaktadır. Literatürde en sık tercih edilen KOYP MEG malzemeleri, Ni-YSZ anot, YSZ elektrolit ve LSM-YSZ katot olarak dikkat çekmektedir.

Karbon temelli nano malzemeler günümüzde oldukça stratejik bir konumda bulunmakta olup, bu malzemeler hem birçok araştırmanın odak noktası olmakta hem de çeşitli patent başvurularına konu olmaktadır. Öte yandan, endüstriyel alanlarda da yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu özel malzemeler arasında öne çıkanlardan biri olan grafen, karbon atomlarının tek düzlemde altıgen bir yapıda düzenlenmesiyle oluşan iki boyutlu bir karbon allotropudur. Grafen, sadece bir atom kalınlığında bir tabakadan ibaret olmasıyla öne çıkmaktadır (Rinaldi G., 2010). Grafenin üstün özellikleri, onu araştırmacıların ve

endüstrinin dikkatini çeken bir materyal haline getirmiştir. Yüksek taşıyıcı yoğunluğu ($20,000 \text{ cm}^2/\text{vs}$), dayanıklılığı (1 TP Young modülü), termal iletkenliği (5000 W/mK) ve ışık geçirgenliği (97%) gibi dikkate değer özelliklere sahip olması grafen için birçok uygulama alanında yüksek kullanım potansiyeli oluşturmaktadır.

Mekanik ayrıştırma, kimyasal buhar biriktirme, epitaksiyel gibi bilinen grafen üretim metotlarına ek olarak, grafenin yapısında çeşitli oranlarda karbon, oksijen ve hidrojen içeren grafen oksit (GO) elde etmek için kullanılan bir yöntem de kimyasal ayrıştırma yöntemidir. 19. yüzyılın başlarından bu yana Brodie, Staundenmaier, Offeman ve Hummers yöntemleriyle sentezlenmektedir (Chabot vd., 2014). GO, temelde grafit tabakalarının oksitlenerek birbirinden ayrılmış tek katmanlı bir halidir. Kimyasal ayrıştırma yöntemi, düşük maliyetli ve geniş ölçekte grafen elde etmenin en etkili yollarından biri olarak kabul edilir. Bu yöntemde, grafitte oksidasyon işlemi uygulanarak fonksiyonel gruplar (oksijen, karboksilik asit vb.) grafen yapısına eklenmekte, tabakalar arası mesafeyi artırmakta ve hidrofilik özelliklere sahip olan GO sentezlenmektedir (Yu vd., 2020). GO, grafitte benzer tabakalı bir yapıya sahiptir ancak grafenin aksine GO içindeki karbon atom düzlemi fazla miktarda oksijenli gruplar tarafından sarılmıştır. Grafen oksit üretimiyle ilgili yapılan çalışmalarda, modifiye Hummers metodu, üretim kolaylığı, maliyeti ve endüstriye uygulanabilirliği açısından en etkili teknik olarak belirlenmiştir (Zaaba vd., 2017). Literatürde, genellikle Hummers ve modifiye Hummers adı verilen yöntemler grafen oksit üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır (Muzyka vd., 2017). Grafen oksit (GO), grafene benzer özelliklere sahip olmasına rağmen neredeyse yalıtkan özellik gösterdiği için elektronik uygulamalarda doğrudan kullanılamaz (Eda vd., 2009). Bu durumun temel nedeni, karbon atomlarının yüksek derecede oksit gruplarıyla sarılmış olmasından kaynaklanmaktadır (Robinson vd., 2008). GO'ya istenilen elektriksel özellikler kazandırmak amacıyla kullanılan yaygın bir yöntem "indirgeme" olarak adlandırılır. GO'nun indirgenme işlemi, oksijen içeren grupların dekompozisyonuyla grafen oksidin sadece karbon içeren bir forma dönüştürülmesini içerir. İndirgeme işlemi ile GO'nun elektriksel özellikleri önemli ölçüde iyileştirilmektedir (Erickson vd., 2010). İndirgenmiş grafen oksit (rGO) sentezi için çeşitli yöntemler bulunsada kimyasal indirgeme yöntemi genellikle tercih edilmektedir. Kimyasal yöntemlerle grafen oksidin indirgenmesi için birçok yöntem ve bu yöntemlere bağlı olarak birçok indirgeyici ajan kullanılmaktadır (Feng vd., 2013). Bu bağlamda, çevre güvenliği, üretim avantajları ve yüksek indirgeme oranları gibi nedenlerle

genellikle hidrazin tercih edilmektedir. Hidrazin, yaygın olarak kullanılan bir indirgeyici ajan olup, rGO'nun sentezi sürecinde önemli bir rol oynamaktadır (Park vd., 2011).

rGO ve GO'ya ait elektriksel özellikleri iyileştirmek için önemli bir adım da katkılama işlemidir. Bu işlem, rGO/GO'nun yasak enerji aralığını ayarlamak için kullanılabilir (Zhu vd., 2010). Katkılama, bir malzemenin elektronik, kimyasal, optik ve manyetik özelliklerini iyileştirmek için bilinen en etkili yöntemlerden biridir ve özellikle yarı iletken teknolojilerinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Agnoli vd., 2016). Bu bağlamda, katkılama, rGO/GO'nun performansını artırmak ve özellikle elektriksel özelliklerini iyileştirmek için gereklidir. rGO/GO ve diğer karbon malzemelerin katkılanması amacıyla birçok farklı yabancı atom (katkıcı) kullanılabilir; ancak genellikle nitrojen ve bor tercih edilmektedir (Sandoval vd., 2014; Yuan vd., 2016). Nitrojen ve borun tercih edilmesinin temel sebepleri, atomik boyut ve ağırlıklarının karbon atomuna yakın olması ve valans bandında nitrojen ve bor için sırasıyla beş ve üç elektrona sahip olmalarıdır (Yadav vd., 2017).

Bu üstün özellikleri ile ön plana çıkan grafen, grafen oksit veya katkılı grafenin yakıt pillerinde kullanımı üzerine son dönemlerde yapılmış birçok bilimsel çalışma bulunmaktadır. Özellikle polimer elektrolit membran yakıt pili (PEMYP), doğrudan metanol yakıt pili (DMYP) ve mikrobiyal yakıt pili (MYP) üzerine yoğunlaşan bu çalışmalarda grafen veya türevlerinin katalizör destek, elektrolit veya katalizör olarak kullanımı dikkat çekmektedir. Bu kapsamda yapılan bir çalışmada PEMYP ve DMYP gibi polimer tabanlı membran içeren yakıt pillerinde yaygın olarak kullanılan Nafion membrana grafen oksit ve grafen-Pt katkısının etkisi araştırılmıştır (Lee vd., 2008). Nafion-grafen oksit membran, artan grafen oksit miktarıyla birlikte iyileşen su tutma özellikleri göstermiştir. Bu durum, grafen oksitin hidrofilik özelliğine bağlanmaktadır. Öte yandan, grafen ve Pt katkılı Nafion membran daha düşük su tutma kapasitesine sahip olmuştur, çünkü grafenin hidrofobik yapısı etkilidir. Çalışma kapsamında, bu membranları kullanan hücreler üretilmiş ve test edilmiştir. Grafen oksit içeren membran kullanılarak üretilen hücre, daha yüksek performans göstermiştir (0,6 V çalışma voltajı ve 80 °C çalışma sıcaklığında 1,27 A). Diğer taraftan, Pt ve grafen eklenen membran içeren hücre, Pt katkısının su tutma kapasitesini azaltması ve Pt'nin elektronik iletkenliğine bağlı olarak düşük performans sergilemiştir. Bu nedenle, grafen oksit ve grafenin Nafion membranına eklenmesinin düşük nemlendirme çalışma koşulları için

uygun olabileceği sonucuna varılmıştır. Benzer bir çalışmada grafen oksit PEMYP membranı olarak test edilmiştir (Tateishi vd., 2013). Bu çerçevede, Pt-grafen oksit-Pt yapısından oluşan bir hücre üretilmiştir. Test sonuçları, geliştirilen yapının hidrojen-oksijen PEMYP için uygun olduğunu göstermiştir. Ayrıca, performansın artırılabilmesi, Pt yerine Pt/C'nin katalizör olarak kullanılmasıyla belirlenmiştir. Grafen oksit membran, yüksek proton iletkenliğine sahip olmasına rağmen, gaz geçişi, bozunma ve yüzey işlevlerini kaybetme gibi sorunlar nedeniyle, geleneksel Nafion membrana göre daha düşük bir performans sergilemektedir (Chowdury vd., 2020). Bu sorunu çözmek adına, grafen oksit membran ve hidrojen geçirgen ince bir film içeren çift elektrolit yapısı önerilmiştir. Bu bağlamda, 12 µm kalınlığındaki grafen oksit membranın yüzeyine, DC magnetron püskürtme yöntemiyle 40 nm kalınlığında hidrojen geçirgen Pd ve Ni₆₄Zr₃₆ metal tabaka kaplanmıştır. Bu kaplanan tabaka aynı zamanda anot görevi görmektedir. Ancak, elde edilen performans sonuçları tipik bir PEMYP'ye kıyasla oldukça düşük güç değerleri (60 °C çalışma sıcaklığında 21mW/cm²) göstermiştir. Benzer bir çalışmada, grafen oksit membranın elektriksel, mekanik ve içerik karakterizasyonunun yanı sıra PEMYP için elektrolit olarak değerlendirilmesi de rapor edilmiştir (Bayer vd., 2014). Bu bağlamda, 0,5 cm² aktif alana sahip 16 µm kalınlığındaki grafen oksit membran, 0,3 mg Pt/cm² Pt yükündeki Pt/C katalizörü ile kaplanarak bir hücre üretilmiştir. Söz konusu hücre, 30 °C çalışma sıcaklığında 33,8 mW/cm² maksimum güç yoğunluğu sergilemiştir ve bu değerin Nafion membranla karşılaştırılabilir olduğu rapor edilmiştir.

İndirgenmiş grafen oksit destekli Pt ve Pt-Au nano partiküller de literatürde sentezlenmiştir (Beltrán-Gastélum vd., 2019). Bu iki malzeme, oksijen indirgeme katalizörü olarak PEM yakıt pilleri için test edilmiştir. Pt-Au içeren katalizörün, daha yüksek katalitik aktivitenin yanı sıra 50000 döngü sonrasında da bu aktivitesini koruduğu belirlenmiştir. Gaz difüzyon tabakalarına sprey yöntemi ile anot ve katot olarak uygulanan PEMYP hücresi de çalışmada imal edilip test edilmiştir. 60 °C çalışma sıcaklığında Pt-Au ile hazırlanan hücre, 70 mW/cm² maksimum güç yoğunluğu sergilerken, sadece Pt ile hazırlanan hücre için bu değer 20 mW/cm² olarak ölçülmüştür. Bu düşük değerler, gaz difüzyon tabakasındaki su birikimi nedeniyle azalan gaz geçişlerine bağlanmıştır.

He vd. (2014) polidopamin ile modifiye edilmiş grafen, PEMYP'de kullanılan elektrolit malzemelerinden biri olan SPEEK membranlar için nano dolgu malzemesi olarak

değerlendirmiştir. Yapılan analizler, bu dolgunun SPEEK membranının termal ve mekanik stabilitesini artırdığını ortaya koymaktadır. SPEEK ve katkı maddesi ara yüzeylerinde proton verici ve alıcıların yakın teması, bu çiftlerin polimer membranlardaki proton iletim mekanizmalarından biri olan proton sıçraması (proton hopping) mekanizması için alanlar oluşturduğunu göstermektedir. Bu etkileşim sayesinde, yeni membranın katkısız membrana kıyasla nemli ve kuru çalışma şartlarında yüksek proton iletkenliği sergilediği belirtilmektedir. Kütlece %5 polidopamin ile modifiye edilmiş grafen kullanılarak üretilen membran, hücrenin nemli koşullarda ve 120 °C çalışma sıcaklığında %38'lik maksimum güç yoğunluğu artışına katkı sağlamıştır. Bir başka çalışmada ise grafen destekli Pt katalizörü geliştirilmiş ve bu yeni katalizör, geleneksel Pt/C katalizörü ile karşılaştırılmıştır (Xin vd., 2011). Geliştirilen katalizöre ek olarak, bir ısıtma işlemi uygulanmıştır. Metanol oksidasyonu üzerine yapılan elektrokimyasal testler, geliştirilen Pt-grafen katalizörünün daha yüksek elektrokimyasal performans ve stabiliteye sahip olduğunu göstermiştir. Bu yüksek performansın arkasındaki etkenler arasında, ısıtma işlemiyle iyileşen grafen-Pt etkileşimi, artan grafen stabilitesi ve aktif Pt yüzey alanına bağlı olan faktörler bulunmaktadır.

Seo vd. (2014) nitrojen katkılı nano levha grafeni, nano boyutlu Pt katalizör desteği olarak incelenmiştir. Yapılan DTF hesaplamaları, %5,5 N katkısının grafen destek elektronik yapısını önemli ölçüde değiştirdiğini göstermiştir. Bu değişiklik, grafen destek ve Pt arasındaki kimyasal kontak direncini iyileştirmenin yanı sıra oksijen bağlanma mukavemetini azaltarak oksijen indirgeme reaksiyonunu artırdığı ifade edilmiştir. Benzer şekilde, yapılan deneysel doğrulama çalışmalarında, dar bir tane boyutu dağılımına sahip Pt'nin kütlece %60 oranlarında dahi N katkılı grafen destek içerisine homojen bir şekilde dağıldığı ve N katkılanmamış grafen desteğe kıyasla aktif Pt yüzey alanının yaklaşık %78 daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, katkılı grafen destek ve Pt ile hazırlanan katalizörün, hem oksijen indirgeme hem de metanol oksidasyonunda daha yüksek performans sergilediği belirlenmiştir. Xin vd. (2012) tarafından mikrodalga sentez yöntemi kullanılarak üretilen ve nitrojen içeriği kütlece %5,04 olan nitrojen katkılı grafen geliştirilmiş ve bu materyal Pt için destek malzemesi olarak test edilmiştir. Karşılaştırma amacıyla, katkısız grafen destek de üretilip test edilmiştir. Termogravimetri ve diferansiyel taramalı kalorimetre analizleri, nitrojen katkılı grafen destekli Pt'nin daha yüksek bir termal stabiliteye sahip olduğunu göstermiştir. Nitrojen katkılı grafen destek ve Pt elektrotunun yüksek aktif yüzey alanına sahip olması, metanole karşı yüksek

katalitik aktivite sergilemesi ve CO zehirlenmesine karşı yüksek tolerans göstermesi ön plana çıkmıştır. Elde edilen iyileşmeler, nitrojen katkısı ile azalan grafen kusurlarının, hem destek stabilitesi hem de iletkenlik açısından, Pt dağılımında ve grafen destek-Pt tutunmasındaki benzer iyileşmelerle açıklanmıştır. Qu vd. (2010) ise nitrojen katkılı grafenin alkali yakıt pillerinde tek başına oksijen indirgenme katalizörü olarak da kullanılabileceğini rapor etmiştir. Başka bir nitrojen katkılı grafen çalışmasında, amonyak ve melamin kullanılarak sırasıyla hidrotermal ve termal katı faz yöntemleri ile üretilen katkılı grafenlere Pt yüklenmiştir (Jafri vd., 2010). Geliştirilen katalizörler, PEMYP uygulamalarında oksijen indirgenme ve DMYP için metanol oksidasyon katalizörü olarak değerlendirilmiştir. Ticari Pt/C katalizörlerle yapılan performans karşılaştırmalarında, geliştirilen katalizörlerin metanol oksidasyonu için daha yüksek performans sergilediği belirlenmiştir. Ayrıca, yapıya çok duvarlı karbon nano tüp eklenmesiyle performansın iki katına çıkarılabileceği de gözlemlenmiştir. Başka bir çalışmada, tabakalı grafen ve nitrojen katkılı tabakalı grafen geliştirilmiş ve PEMYP'de Pt için oksijen indirgenme katalizörü desteği olarak test edilmiştir (Jafri vd., 2015). Her iki yapının katot olarak kullanıldığı hücrelerde, nitrojen katkılı tabakalı grafen destek içeren hücrenin 440 mW/cm² maksimum güç yoğunluğu sergilediği tespit edilirken, sadece tabakalı grafen katalizör destekli hücre için bu değerin 390 mW/cm² olduğu belirlenmiştir. Nitrojen katkısının, Pt katalizörünün tutunması için uygun alanlar oluşturduğu, elektrik iletkenliğini artırdığı ve grafen-Pt tutunmasını iyileştirdiği sonucuna varılmıştır.

Tabakalı grafen ve grafen oksitinin incelendiği bir diğer çalışmada bu malzemeler yüksek sıcaklık PEMYP için katalizör desteği olarak değerlendirilmiştir (Devrim vd., 2018). Gerçekleştirilen elektrokimyasal ölçümler tabakalı grafen-Pt katalizörün geleneksel Pt/C ve grafen oksit destekli Pt'ye göre daha yüksek bir performans sergilediğini göstermiştir. Başka bir çalışmada, yine PEMYP'de katot katalizörü olarak kullanılmak üzere demir katkılı grafen ve grafen oksit incelenmiştir (Sibul vd., 2020). Bu bağlamda, nitrojen ve demir katkılı grafen ile grafen oksit temelli katalizörler geliştirilmiştir. Yapılan ölçümler ve testler, demir ve nitrojen katkılı grafenin grafen oksite göre oksijen indirgenme reaksiyonu için daha yüksek elektrokatalitik aktiviteye sahip olduğunu göstermiştir.

He vd. (2013) grafen-karbon-grafen yapısını geliştirerek Pt katalizörü için destek olarak incelemiştir. Oluşturulan yapı oksijen indirgenme katalizörü olarak değerlendirilmiştir. Karşılaştırma amaçlı olarak ticari Pt/C katalizör ve grafen plaka destekli Pt katalizörler

de test edilmiştir. Yarım hücre oksijen indirgenme reaksiyon kütle aktivite analizleri, grafen-karbon-grafen destekli Pt katalizörünün 17,7 A/g ile grafen plaka destekli katalizörden 2,2 kat, ticari Pt/C katalizörden ise 3,8 kat daha yüksek aktiviteye sahip olduğunu göstermiştir. Öte yandan, grafen-karbon-grafen destekli Pt katalizörünün elektrokimyasal stabilitesinin de yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu bağlamda, grafen-karbon-grafen desteğin yüksek yüzey alanı, geçirgenliği ve elektronik iletkenliği sayesinde PEMYP katodunda Pt destek malzemesi olarak kullanılabileceği ifade edilmiştir.

Diğer yakıt pillerine kıyasla, grafen ve türevlerinin KOYP uygulamasına yönelik literatürde oldukça sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu bağlamda Jee vd. (2017) 350 °C ve daha düşük çalışma sıcaklıklarına sahip KOYP için nitrojen katkılı grafeni katot malzemesi olarak test edilmiştir. Pt ile katalizör ile 350 °C sıcaklıkta yapılan karşılaştırmada, nitrojen katkılı grafen ilk 8 saatlik çalışma süresince karşılaştırılabilir bir performans sergilese de 10 saat sonrasında ciddi bir performans kaybı yaşamıştır. Bu durum, grafendeki karbonun oksitlenmesiyle açıklanmıştır. Ancak çalışmada, alternatif sentez veya katkılama yöntemleri ile grafen türevlerinin daha yüksek çalışma sıcaklıklarında da KOYP katot katalizörü olarak kullanılabileceği ifade edilmiştir. Ahmad vd. KOYP anot malzemesi olarak farklı oranlarda grafen katkılı $Al_{0.1}Ni_{0.2}Zn_{0.7}$ oksit geliştirilmiş ve test edilmiştir. Hidrojen ve hava altında gerçekleştirilen testlerde, en yüksek performansı kütlece %1,3 grafen katkısı olan anot malzemesi sergilemiştir. Bu malzemeyi içeren hücre, 600 °C çalışma sıcaklığında 0,375 mW/cm² maksimum güç yoğunluğu ortaya koymuştur.

Mahanandia vd. (2014) yüksek kalitede birkaç tabakadan oluşan grafen plakaların elektrokimyasal yöntemle sentezini içeren bir teknik önermiştir. 800 °C sıcaklığa kadar kararlı olduğu belirlenen bu plakaların, KOYP'lerde gaz difüzyon tabakası veya katalizör desteği olarak kullanılabileceği ifade edilmiştir. Kurapova vd. (2019) ise YSZ'ye indirgenmiş grafen ekleyerek özelliklerini incelemiştir. Hava ortamında yapılan ısıtıl işlem sırasında, grafenin yapıdan uzaklaştığı tespit edilmiştir. Ancak, bu katkının tane büyümesini engellediği ve küçük tane boyutlu YSZ yapısının elde edilmesini sağladığı belirlenmiştir. Ayrıca, YSZ'nin tane içi ve taneler arası iletkenliğinin test edilen bütün çalışma sıcaklıklarında birbirine oldukça yakın olduğu da gözlemlenmiştir. Benzer bir indirgenmiş grafen oksit katkılı YSZ çalışmasında, kütlece %1'den büyük indirgenmiş

grafen katkılarında bile yapıda elektronik iletkenlik gözlemlendiği rapor edilmiştir (Glukharev vd., 2021). Düşük katkı miktarlarında, sadece iyonik iletken olan malzemede, artan indirgenmiş grafen oksit katkı miktarlarına bağlı olarak ortaya çıkan düşük iyonik iletkenlik, indirgenmiş grafenin tane sınırlarındaki varlığından dolayı bloklanan iyon geçişiyle açıklanmıştır. Ayrıca, kütlece %1'e kadar olan katkı miktarlarında oldukça homojen ancak iki modlu bir tane dağılımının olduğu belirlenmiştir. Kütlece %2 indirgenmiş grafen katkılı YSZ'nin düşük oksijen kısmı basınçlarında ($< 10^{-5}$ atm) kararlı olduğu ve yüksek iyonik ile elektronik iletkenlik gösterdiği bulunmuştur.

Benzer bir araştırmada Marinha ve Belmonte (2019) tarafından farklı hacim oranlarıyla katmanlı grafen ilave edilmiş YSZ geliştirilmiştir. Hacimce %7,1'den düşük katkılarda, elektriksel davranışın daha çok iyonik iletkenliğin etkisi altında olduğu ancak bu orandan sonraki katkılarda grafen ağının neden olduğu elektronik iletkenliğin etkin hale geldiği belirlenmiştir. Yapılan çalışma, bu kompozitlerin 600 °C'ye kadar inert gaz ortamında ve 800 °C'ye kadar indirgenme ortamında kararlı olduğunu göstermiştir. Bu bulgular, perovskit temelli malzemelerin alternatifi olarak kullanılabilecek potansiyeli ortaya koymaktadır.

Yukarıda ifade edildiği gibi literatürde yer alan grafen veya türevlerinin yakıt pillerine uygulama çalışmalarının PEM, DMYP veya MYP ağırlıklı olduğu, KOYP'de kullanımına yönelik çalışmaların ise son derece sınırlı olduğu görülmektedir. Bu nedenle bu tez kapsamında grafen ve katkılı grafen KOYP anot malzemesine katkılanarak etkisi incelenmiştir.

BÖLÜM III

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 İndirgenmiş Grafen Oksit Sentezi (rGO)

Grafen oksit (GO), grafit tabakalarının oksitlenerek birbirinden ayrılmış tek katmanlı yapıya sahip olduğu halidir. Grafen, bakırdan çok daha iyi elektrik iletken, mekanik olarak çelikten 200 kat daha güçlü, karbon nanotüpler ve elmadan daha iyi ısı iletken, yüksek yüzey alanlı ve yüksek optik geçirgenliğe sahip bir malzemedir. Grafen oksit, karbon/oksijen oranı 3'ten düşük ve tipik olarak 2'ye yakın olacak şekilde fonksiyonel gruplar içermektedir. Grafite benzer bir tabakalı yapıya sahiptir. GO'yu grafitten farklı kılan içerisindeki karbon atomları düzleminin çok miktarda oksijenli gruplar tarafından sarılmış olmasıdır. Grafen sentezinin literatürde birden fazla metodu bulunmaktadır. Bu metotların en çok bilinenleri; Brodie, Staundenmaier, Offeman ve Hummers'dir. Sentezlenen grafen okside uygulanan bu metotlar kuvvetli asit ve oksidantlarla grafitin okside edilmesi işlemine dayanmaktadır. Uygulanan oksidasyonun derecesi kullanılan yöntem, reaksiyon koşullarına ve grafitin özelliklerine göre değişkenlik göstermektedir. Grafit oksidasyonu işlemiyle fonksiyonel gruplar (oksijen, karboksilik asit. vb.) kazandırılmak istenilirse kimyasal yöntemler kullanılır. Ayrıca kimyasal yöntemde grafit tabakaları arası mesafe artar ve beraberinde hidrofilik özellik sağlanmış olur.

Literatürde yaygın olarak Hummers ve modifiye Hummers adı verilen yöntemler kullanılmaktadır. Hummers yönteminde bazı problemler ortaya çıkmaktadır. Genel anlamda geniş yüzey alanlarına sahip grafit tozlarının yükseltgenler ve oksidantlar ile ekzotermik reaksiyona girmesi, beklenmedik yüksek ısıların ortaya çıkması, zararlı gazların oluşması gibi tehlikeli işlemler içeren Hummers yöntemi; modifiye işlemler sayesinde güvenilir bir GO sentezi yöntemine dönüştürülebilmektedir. Modifiye Hummers yöntemiyle üretilen GO'nun kimyasal indirgeme reaksiyonları ile seri ve yüksek miktarda üretim yapılabilir. Bu nedenle bu çalışma kapsamında GO sentezi için modifiye Hummers yöntemi kullanılmıştır.

İndirgenmiş grafen oksit (rGO), GO'yu indirgeme işleminden geçirerek oluşturulmaktadır. Bu işlemin yapılmasındaki amaç GO'nun elektriksel özelliklerinin

(iletkenlik vb.) iyileştirilmesidir. Oksijeni içinde bulunduran grupları parçalanması ile sadece karbon içeren GO formuna dönüştürülmesi GO'nun indirgenmesi olarak tanımlanabilir. Birden fazla yöntem kullanılarak rGO sentezi gerçekleştirilebilmektedir. Bu yöntemler arasında öne çıkan kimyasal indirgenme yöntemidir. GO'nun indirgenmesi kapsamında birçok kimyasal metot ve indirgeyici ajan bulunmaktadır. Hidrazin üretim avantajları, çevre güvenliği ve indirgenme oranı gibi etmenler indirgenme işlemlerinde en çok tercih edilen bileşiktir.

GO sentezi için 100 mL beherin içine 8,5 mL sülfürik asit (H_2SO_4) ve 1,9 gr potasyum permanganat ($KMnO_4$) eklenerek belli bir süre karıştırılmış ve daha sonra karışıma grafit tozu eklenerek karıştırma işlemine devam edilmiştir. Kimyasal karışıma saf su eklenerek sentez adımlarına devam edilmiştir. Şekil 3.1.'de verilen koyu kahverengi karışım saf su ekleme işleminin ardından ortaya çıkmaktadır.



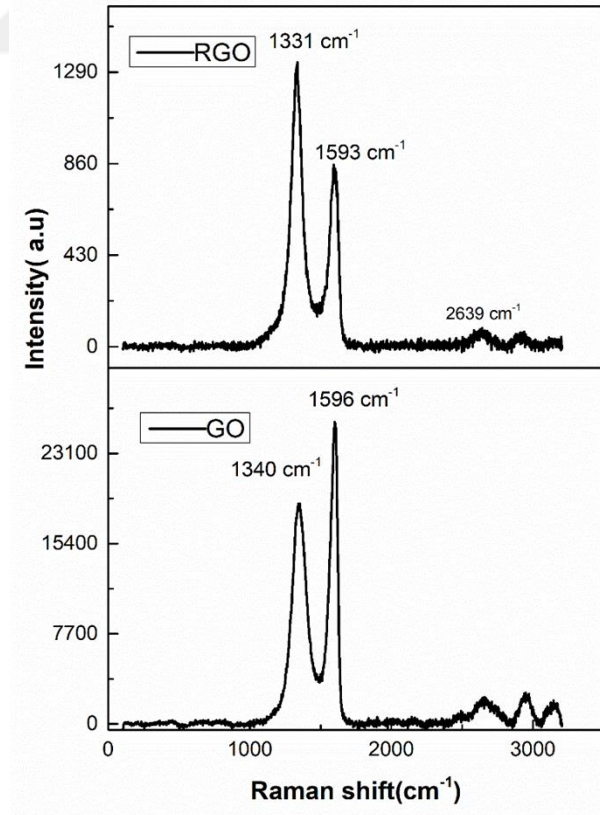
Şekil 3.1. Grafen oksit karışımı

Tüm adımlar sırasında sıcaklık kontrolü sentez sürecinin önemli adımını oluşturmaktadır ve sentez boyunca sıcaklık $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de sabit tutulmuştur. Sentez sürecinde son olarak eklenen kimyasal ise hidrojen peroksittir. Hidrojen peroksit eklenmesiyle Şekil 3.2.'de verilen açık sarı bir karışım elde edilmektedir ve daha sonra süzme işlemi uygulanarak grafit oksit oda sıcaklığında kurumaya bırakılmaktadır. Ultrasonik banyo kullanılarak 6 saat süreyle tabakalar arası ayrıştırılarak GO'ya dönüştürülmektedir.



Şekil 3.2. Hidrojen Peroksit eklenmesiyle elde edile grafit oksit karışımı ve süzülen grafit o oksit kurutma işlemi için beklemeye alınması

GO'yu sentezledikten sonraki adım ise indirgeme adımındır ve hidrazin ile indirgeme adımı gerçekleştirilmiştir. Öncelikle behere alınan GO daha sonra saf su konularak hidrosonik banyoya alınmaktadır. Yaklaşık 5-6 saat ultrasonik banyonun ardından hidrazin pipetle damlatılarak karıştırma işlemi devam etmektedir. Karıştırma işleminin ardından süzme adımı gerçekleştirilerek rGO sentezi gerçekleştirilmiş olmaktadır.



Şekil 3.3. GO (üst) ve rGO'ya (alt) ait Raman spektroskopisi

Raman karakterizasyonu GO ve türevleri için kullanılan en önemli karakterizasyon adımlarından birini oluşturmaktadır. Şekil 3.3.'te verilen ve sentezlenen GO'dan elde edilen Raman spektrumunda, literatür ile uyumlu olarak GO'ya ait D piki 1340 cm⁻¹ ve G piki 1596 cm⁻¹ bandında belirlenmiştir. İndirgeme işlemi sonrasında G piki yoğunluğunda azalma D piki yoğunluğunda ise artış görülmüştür. Bu durum indirgeme işleminin aynı zamanda GO yapısı içerisinde kusurların artışına neden olmasının dolayı beklenen bir durumdur. rGO için ise D bandı 1331 cm⁻¹ G piki 1593 cm⁻¹ bandında belirlenmiştir. Ayrıca ID/IG oranı GO yapısının hibritleşme durumu hakkında yorum imkanı sağlamaktadır. Bu kapsamda GO yapısının ID/IG oranı 1,5, rGO yapısının ID/IG oranı ise 0,9 olarak tespit edilmiştir. Bu durum indirgenme reaksiyonu sonucu uzaklaşan fonksiyonel grupların yerine yeni sp² yapılarının oluştuğunu ve düzenli yapı miktarının arttığına işaret etmektedir.

3.2 rGO Katkılı KOYP Hücre Üretimi

Hücrenin yapı iskeletini oluşturan YSZ elektrolit destek tabakası şerit döküm yöntemi ile imal edilmiştir. Ticari YSZ (YSZ8-TC, Nexceris, Amerika) tozuna çözücü olarak alkol bazlı etanol ve metil etil keton (Sigma-Aldrich, Münih, Almanya), dağıtıcı olarak da balık yağı (Sigma-Aldrich) belirli oranlarda eklenerek karışım hazırlanmıştır. Karışım içerisine zirkonya toprakları eklenerek 24 saat boyunca bilyalı değirmende karıştırılmıştır. Değirmenden alınan karışımın içerisine plastikleştirici olarak polietilen glikol (Sigma-Aldrich) ve bağlayıcı olarak butvar (Sigma-Aldrich) belirli oranlarda eklenerek tekrardan bilyeli değirmende 24 saat karışmaya bırakılmıştır. Bilyeli değirmenden alınan karışım şerit döküm öncesinde içerisindeki çözücünün bir miktar uzaklaştırılması ile viskozitesinin ayarlanması amacıyla manyetik karıştırıcıya bırakılmıştır.

Manyetik karıştırıcıdan alınan karışım şerit döküm cihazı kullanılarak Mylar film üzerine 190 µm bıçak aralığında dökülmüştür. 30 dakika boyunca kurumaya bırakılan YSZ şeritler daha sonra uygun ölçülerde kesilerek 6 kat olacak şekilde üst üste dizilmiştir. Hidrolik pres makinasında 5 MPa basınçta 4 dakika boyunca preslenmiştir. Ardından izostatik pres cihazında 50 MPa basınçta ve 60 °C sıcaklıkta 4 dakika boyunca presleme işleme tabi tutulmuştur. Bu sayede elektrolit destek tabakasının iki aşamalı laminasyonu sağlanmıştır. YSZ elektrolit destek tabakası disk formunda 1 cm² aktif alana sahip

hücrelerin üretilmesine olanak sağlayacak şekilde lazer kesim cihazı ile şekillendirilmiştir. Son olarak YSZ elektrolit destek yüksek sıcaklık fırınında 5 saat boyunca 1400 °C sıcaklıkta sinterlenmiş üretilimi tamamlanmıştır.

YSZ destek tabakasından sonra iki katmandan oluşan anot işlevsel tabaka ve anot akım toplama tabakası üretimine geçilmiştir. İlk katman olarak anot elektrotunun işlevsel tabakasında kullanılacak NiO (NiO-F, Novamet, New Jersey, USA) ve YSZ tozlarına (kütlece %50:50) belirli oranlarda terpinol çözücü ve etil selüloz bağlayıcı ekleyerek bir karışım hazırlanmıştır. Elektrolit destek tabakasında olduğu gibi karışımın içerisine zirkonya toprakları eklenerek bilyeli değirmende 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Karışım manyetik karıştırıcı yardımı ile istenilen viskoziteye getirilmiştir. YSZ elektrolit desteğin bir yüzeyine ipek baskı yöntemiyle anot işlevsel tabaka kaplanmıştır. Kaplanan elektrolit destek tabakası etüvde 100 °C’de kurutulmuştur. Anot akım toplama tabakası, anot işlevsel tabakaya benzer şekilde NiO ve YSZ tozları (kütlece %80:20) karışımı ile hazırlanmıştır. Hazırlanan anot akım toplama tabakası etüvde kurutulmuş anot işlevsel tabakanın üzerine ipek baskı yöntemiyle kaplandıktan sonra 100 °C’de kurutulmuştur. Yüksek sıcaklık fırınında 3 saat boyunca 1250 °C’de YSZ destek ile birlikte sinterlemesi yapılmıştır.



Şekil 3.4. rGO katkılı anot işlevsel tabaka pastaları
(Soldan sağa kütlece %1-5 rGO)

rGO katkısının etkisinin incelenmesi adına anot işlevsel tabakasına rGO eklenmiş hücreler de üretilmiştir. Bu kapsamda NiO-F ve YSZ tozlarına (kütlece %50:50) ile kütlece %1-5 oranlarında değişen rGO karıştırılıp 5 farklı anot işlevsel tabaka ipek baskı pastası hazırlanmıştır (Şekil 3.4.). 1 cm² aktif alana sahip olacak şekilde ipek baskılanan rGO katkılı anot işlevsel tabakalar 100 °C sıcaklıkta kurutulmuştur. Ardından anot akım

toplama tabaka pastası benzer şekilde kaplanarak her iki anot tabakası 3 saat boyunca 1250 °C’de birlikte sinterlenmiştir. Sinterleme işlemi, rGO’nun oksitlenmesinin önlenmesi için azot gazı ortamında gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon çalışmaları kapsamında grafen miktarı (kütlece %1-5), anot fonksiyonel tabaka kalınlığı (1-3 kat ipek baskı) ve anot sinterleme sıcaklığı (1100-1300 °C) deneysel olarak çalışılmış ve üretilen hücrelerin özellikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Üretilen hücrelerin özellikleri

Hücre	Katılan rGO miktarı (kütlece %)	Anot fonksiyonel tabaka kat sayısı	Anot sinterleme sıcaklığı (°C)
RC	-	1	1250
rGO-C1	1	1	1250
rGO-C2	2	1	1250
rGO-C3	3	1	1250
rGO-C4	4	1	1250
rGO-C5	5	1	1250
rGO-C6	1	2	1250
rGO-C7	1	3	1250
rGO-C8	1	1	1100
rGO-C9	1	1	1150
rGO-C10	1	1	1200
rGO-C11	1	1	1300

Hücrelerin katot işlevsel ve katot akım toplama tabakaları anot tabakalarına benzer şekilde ipek baskı yöntemi kullanılarak YSZ elektrolit desteğin diğer yüzeyine sırası ile kaplanmıştır. Bu amaçla LSM ((La_{0.80}Sr_{0.20})_{0.95}MnO_{3-x}: LSM20-HP, Nexceris)-YSZ tozları (kütlesele %50:50) karıştırılıp katot işlevsel tabaka ipek baskı pastası hazırlanmıştır. 1 cm² aktif alana sahip olacak şekilde ipek baskılanan katot işlevsel tabakalar 100 °C sıcaklıkta kurutulmuştur. Ardından LSM (LSM20-P: (La_{0.80}Sr_{0.20})_{0.95}MnO_{3-x}, Nexceris)-YSZ (kütlesele %90–10) karıştırılarak hazırlanan katot

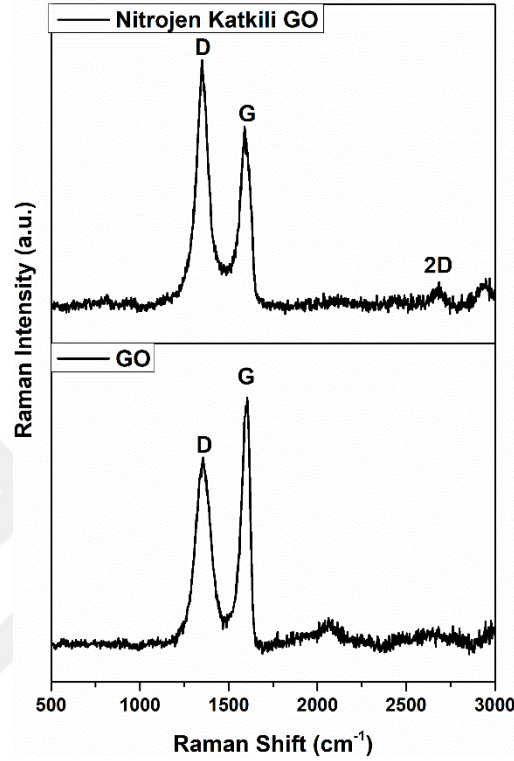
akım toplama tabaka pastası bu işlevsel tabaka üzerine kaplanmış ve her iki katot tabakası 1050 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle birlikte sinterlenmiştir.

3.3. Nitrojen Katkılı Grafen Oksit Sentezi

Önceki bölümde GO sentezi ve kullanılan yöntem (Modifiye Hummers) açıklanmıştır. Tez çalışmasının bu aşamasında nitrojen katkılanmış GO işleminde katı hal reaksiyonlarında nitrojen öncü maddesi olarak amonyak (NH_3) kullanılmıştır. Nitrojen katkılı GO sentezlemek amacıyla 1 gram GO 1 litre saf su içerisinde 8 saat süreyle ultrasonik banyo içerisinde bekletilmiştir. Bu sayede GO içerisindeki tabakalar arası mesafe açılarak nitrojen katkılanması için uygun hale getirilmesi planlanmıştır. Sonraki adımda 5 ml NH_3 karışım içerisine eklenerek 2 saat ultrasonik banyo içerisinde bekletilmiştir ve böylece katkılama adımına geçilmiştir. Daha sonra karışım döndürmeli ısıtıcı tabla üzerine alınarak nitrojen atomlarının karbon atomları ile olan interkalasyonunu arttırmak amacıyla 50 rpm döndürme hızıyla 100 °C sıcaklıkta 8 saat boyunca karıştırılmıştır. Elde edilen karışım süzildükten sonra 100 °C'deki fırına yerleştirilerek kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir.

Gerçekleştirilen nitrojen katkılı GO malzeme kalitesini korumak ve kontrol etmek amacıyla Raman spektroskopisi karakterizasyonuna devam edilmiştir. Grafen D, G, 2D olmak üzere 3 farklı Raman pikine sahiptir. D piki yapıda oluşan karbon atomlarının sp^3 hibritleşmesini göstermektedir aynı zaman kusuru temsil eden pikte D pikidir. Grafit için inaktif olan D bandı, kimyasal yöntem ile hazırlanan grafen oksit için aktif hale gelmektedir. Yapıdaki kusurlar ve safsızlıklarla ilişkilendirilen D bandının şiddetinin artması daha fazla sp^3 karbonunun varlığına işaret etmektedir. G piki karbon atomlarının sp^2 hibritleşmesini göstermektedir. Grafen yapısının ortaya koyan en önemli piklerden biri G pikidir. G pikinin belli bir oranda olması grafenin yüksek kristilanite değerini göstermektedir. Ayrıca kusursuz örgü yapısına sahip grafitte oldukça keskin olan G bandı, oksidasyon işleminden sonra genişlemekte ve D bandının şiddeti artmaktadır. 2D piki ise grafen katmanlarının iz piki olarak adlandırılabilir. Grafen katmanlarının artmasıyla doğru orantılı olarak 2D pikine ait maksimum yarı tam genişlik (FWHM) değeri de artmaktadır. Şekil 3.5.'te GO ve nitrojen katkılı GO'ya ait Raman spektrumu sonuçlarına göre GO için D piki 1355 cm^{-1} ve G piki 1607 cm^{-1} pozisyonunda

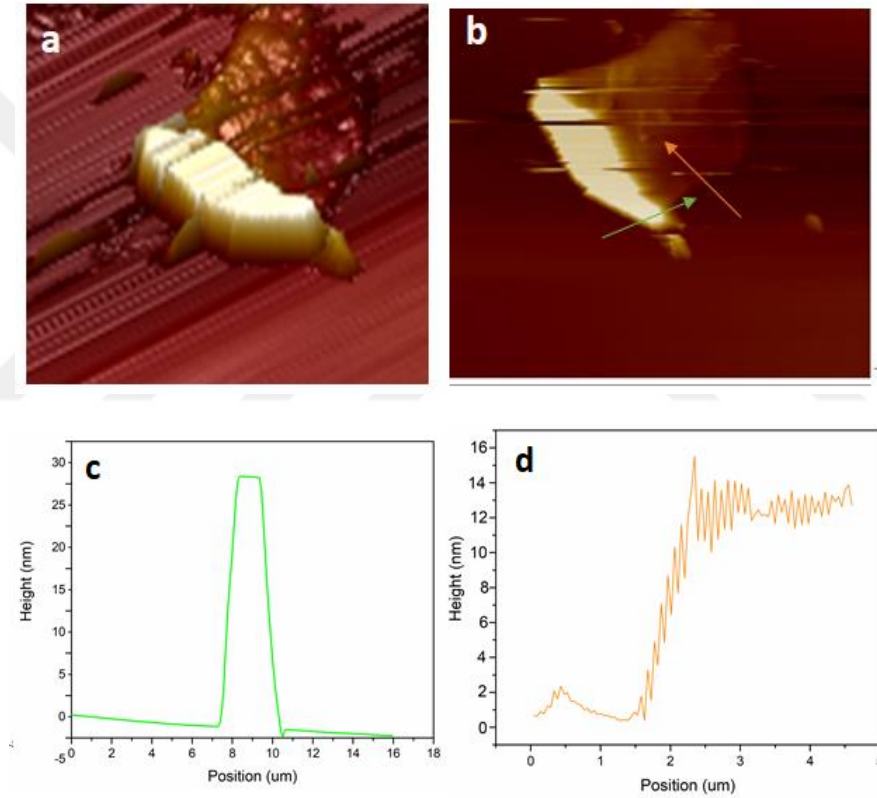
belirlenmiştir. GO'nun katkılama işlemi sonrasında elde edilen Raman spektrumunda G pikinin yoğunluğunda azalma D pikinin yoğunluğunda ise artış meydana gelmektedir. Nitrojen katkılı GO için pik pozisyonları D piki 1349 cm^{-1} ve G piki 1586 cm^{-1} olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.5. Nitrojen katkılı ve katkisız GO'ya ait Raman spektroskopisi sonuçları

Nitrojen katkılı GO'ya ait G piki pozisyonu katkisız GO'ya kıyasla hafif bir kayma göstermiştir. Nitrojen katkısı ile birlikte D pikinde de (1354 'ten 1349 cm^{-1} 'e) bir kayma gözlemlenmiştir. Bunun nedeni, grafen kafesindeki C-C ve C=C bağlarının bağ uzunluğundaki ve simetrisindeki değişiklik ve katkılama işlemi sırasında grafen üzerindeki sıkıştırma gerilimidir (BJ. Matsoso, vd.). GO ve nitrojen katkılı GO'nun G pikinin (1607 'den 1586 cm^{-1} 'e) asimetrik çizgi şekli ve kayması, yapıdaki nitrojenden kaynaklanıyor olabilir. Elde edilen Raman spektroskopisi sonuçları D ve G pik değişikliklerinin, kusurlar ve katkılı konsantrasyonundaki artışla ilişkili olduğunu göstermektedir. Kafes sabitinin bozulmasının veya değişiminin oldukça asimetrik olduğu, nitrojen katkısı ile çok az azaldığı gösterilmiştir elde edilen Raman spektroskopisi sonuçlarından yorumlanabilmektedir (Cooper DR, vd). Panchakarla ve ark. bor katkılı çift katmanlı azaltılmış grafen oksitte düzlemler arası ayrımın neredeyse %2,7 oranında

azaldığını, nitrojen katkılı çift katmanlarda ise neredeyse değişmeden kaldığını göstermiştir. Bununla birlikte, bor veya azot katkılanması ile G piki frekans kaymasında büyük bir düşüş ve hafif bir artış meydana gelir. Nitrojen katkılı GO'nun D pikinin yoğunluğu G pikine göre daha yüksektir. G ve D piki yoğunlukları katkılanmayla değişmiştir ve GO için I_D/I_G oranı 0.76 nitrojen katkılı GO'nun I_D/I_G oranı 1,38 olarak belirlenmiştir. I_D/I_G oranı, nitrojen katkılanmasıyla birlikte düzensizlik derecesinin arttığının göstergesidir. D pikini daha geniş genişliği, G pikini daha dar genişliği ve daha yüksek I_D/I_G oranı, nitrojen katkılı GO'nun kafesinde birçok kusurlu bölgeye ve farklı bağlanma yapılarına (örn. C-O, C-N) sahip olduğunu göstermektedir (J-h. Song, vd.)



Şekil 3.6 a) GO'ya ait AFM görüntüsü (6μm x 6μm) a) 3D AFM görüntüsü, b) 2D AFM görüntüsü c) ve d) film kalınlık grafiği

GO için bir diğer önemli karakterizasyon yöntemi ise yüzey morfolojisini belirlemek açısından atomik kuvvet mikroskopudur (AFM). Yüksek kalitede AFM görüntüsü almak amacıyla sentezlenmiş olan nitrojen katkılı GO'nun yüzeye homojen bir şekilde kaplanması gerekmektedir. Bu kapsamda GO çözücüsü olarak bilinen ve literatürde sıklıkla kullanılan Dimetilformamid (DMF) kullanılmıştır. Hazırlanan nitrojen katkılı

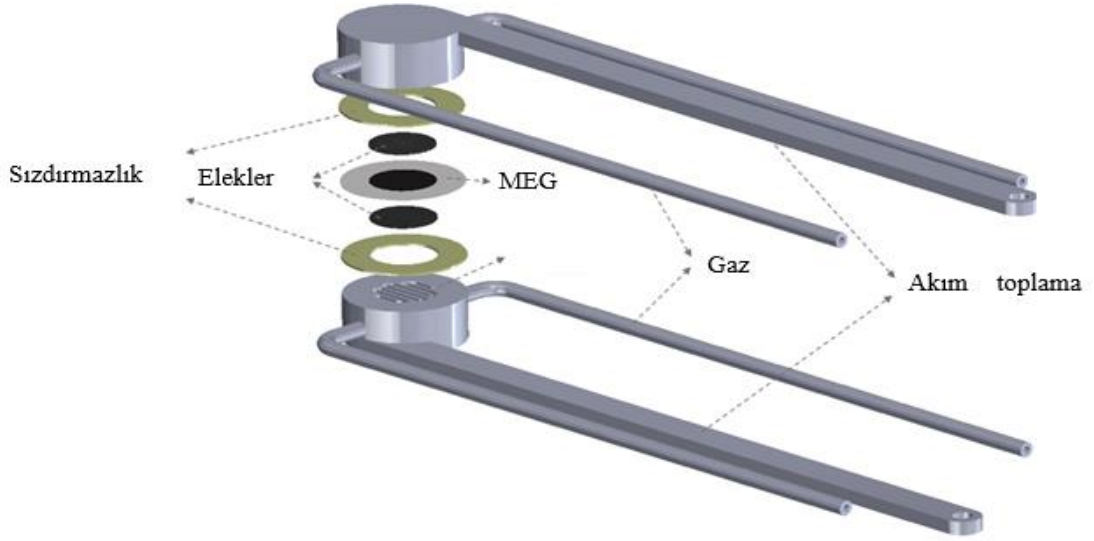
GO çözeltisi döndürmeli kaplama cihazı yardımıyla SiO₂ alttaş üzerine kaplanmıştır. Kaplama işlemi sonucunda Şekil 3.6.'da verilen AFM görüntüsü elde edilmiştir. Kaplanan nitrojen katkılı GO kalınlığı yaklaşık olarak 30 nm tespit edilmiştir. Film kalınlığının belirlenmesinde önemli parametreler arasında kullanılan çözücü türü, döndürme hızı, sentezlenen malzeme kalitesi gibi birçok parametre etkindir. Bu kapsamda elde edilen AFM görüntüsü yüzey yapısına ait bilgi vermesine karşın sentezlenen nitrojen katkılı GO'ya ait kristal yapı için sınırlı düzeyde bilgi vermektedir.

3.6. Nitrojen Katkılı Grafen Oksit Eklenmiş Hücre İmalatı

rGO katkılı elektrot içeren hücreleri test ve karakterizasyon çalışma sonuçları baz alınarak nitrojen katkılı GO, KOYP anot işlevsel tabaka çamuruna eklemiştir. Bu kapsamda nitrojen ile katkılanan grafen içeriği kütlece %1 olacak şekilde hazırlanan anot işlevsel tabaka ipek baskı solüsyonu hazırlanmıştır. Ardından önceki hücrelere benzer şekilde katkılı grafen eklenmiş anot işlevsel tabaka ve anot akım toplama tabakaları ipek baskı yöntemi kullanılarak elektrolit desteğin yüzeyine kaplanmıştır. YSZ elektrolit destek tabakası üzerine kaplanan iki anot tabaka daha sonra 1250 °C sıcaklıkta 3 saat boyunca birlikte sinterlenmiştir. Katot tabakalar da benzer şekilde elektrolit tabakasının diğer yüzüne iki katmanlı olacak şekilde ipek baskılanmış ve birlikte sinterlenmiştir.

3.7. Elektrokimyasal Performans Ölçümleri

İmalatı tamamlanan 1 cm² aktif alana sahip MEG'lerin elektrokimyasal performanslarının belirlenmesi için tek hücreler oluşturulmuştur. Üzerlerinde akış kanalları bulunan iki adet interkonnektör arasında yerleştirilmiş bir MEG'den oluşan tek hücrelerin genel yapısı Şekil 3.7.'de verilmiştir.



Şekil 3.7. KOYP tek hücre yapısı

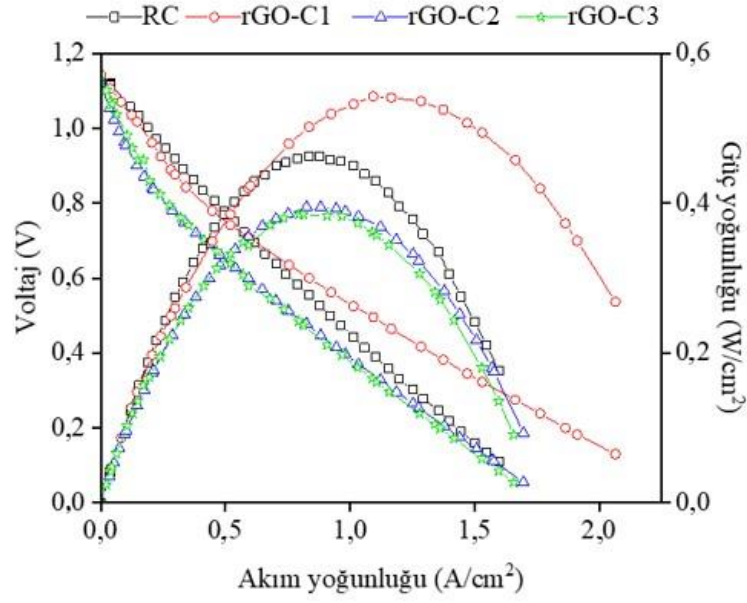
İnterkonnektörler Crofer® 22 APU malzemesinden (ThyssenKrupp VDM GmbH, Almanya) imal ettirilmiş olup hidrojen ve hava altında test edilen hücrelere gerekli gaz beslemeleri ve çıkışları interkonnektörlere kaynaklanmış gaz boruları yardımı ile sağlanmıştır. Hücrelerde üretilen akım ise yine interkonnektörlere kaynaklanmış barlar aracılığı ile toplanmıştır. Fakat etkin bir akım toplama adına interkonnektörler ile MEG anot ve katot bölgeleri arasına sırası ile gözenekli nikel ve Crofer akım toplayıcı elekler ve anot ve katot akım toplayıcı pastalar da uygulanmıştır. Hücrelerin sızdırmazlığı ise Thermiculite® (Flexitallic, Birleşik Krallık) ile sağlanmıştır. 800 °C sıcaklıkta test edilen hücrelerin anot bölgeleri 1 saat boyunca hidrojen altında indirgenmiştir. Daha sonra anot ve katoda sırası ile 0,1 L/dak hidrojen ve 0,2 L/dak hava beslenerek hücrelerin elektrokimyasal performansları bir test istasyonu (Arbin Instruments, ABD) ile ölçülmüştür. Bu ölçümlerin ardından 0,1 Hz ile 250 kHz arasında değişen frekanslar altında hücrelerin açık devre empedans dataları bir empedans cihazı (Solartron Analytical, 1260 A, Birleşik Krallık) yardımı ile elde edilmiştir.

BÖLÜM IV

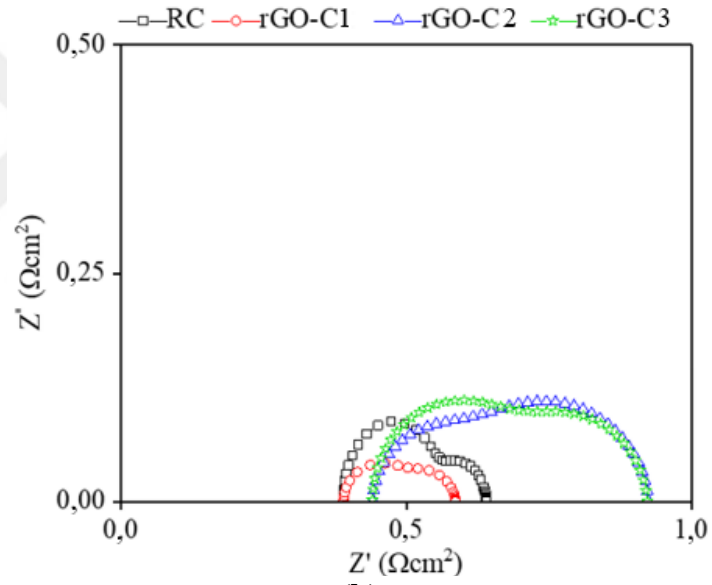
DENEYSEL SONUÇLAR

4.1 rGO Katkılı Anot İşlevsel Tabakaya Sahip Hücre Performansları

Üretimi tamamlanan 1 cm^2 aktif alana ve farklı miktarlarda rGO içeren anot işlevsel tabakaya sahip hücrelerin elektrokimyasal performans ve empedans spektroskopisi testleri gerçekleştirilerek anot işlevsel tabaka pastasına katılması gereken optimum rGO miktarı belirlenmiştir. Elektrolit destekli ve farklı miktarlarda rGO katkılı anot işlevsel tabakalı KOYP hücrelerinin elektrokimyasal performansları Şekil 4.1.(a)'da verilmiştir. Ayrıca referans hücre (RC)'nin performansı da karşılaştırma amacıyla sonuçlara eklenmiştir. Anot işlevsel tabaka pastası içerisine kütlece %1-5 rGO eklenerek hazırlanan rGO-C1–rGO-C5 hücrelerinden sırasıyla $0,542 \text{ W/cm}^2$, $0,394 \text{ W/cm}^2$ ve $0,385 \text{ W/cm}^2$ maksimum güç yoğunluğu elde edilmiştir. Öte yandan rGO katılmadan üretilen referans hücreden ise $0,462 \text{ W/cm}^2$ maksimum güç yoğunluğu elde edilmiştir. rGO-C1 hücresinin RC'ye kıyasla daha yüksek güç yoğunluğu sergilediği görülmektedir. Bu bağlamda sonuçlar incelendiğinde rGO-C1 hücresindeki iyileşme ~%17 oranında gerçekleşmiştir. Şekil 4.1.(b)'de anot fonksiyonel tabakasına rGO eklenen hücrelerin $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de ve açık devre voltajı (OCV) altında empedans analizi sonuçları verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, rGO-C1 hücresinin toplam polarizasyon direncinin diğer hücrelere kıyasla daha düşük olduğu belirlenmiştir. Bu durum elektrokimyasal performans testlerini doğrulamaktadır. Ek olarak Şekil 4.2.'de verilen hücreler incelendiğinde yüksek oranlarda rGO katkılı anot tabakasının sinterleme sonrasında elektrolit yüzeyine yapışmadığı ve kolaylıkla ayrıldığı görülmektedir. Anot işlevsel tabaka içerisine kütlece %3 üzerinde rGO eklenmesi sinterleme sırasında anot işlevsel ipek baskı pastası içerisinde bulunan fazla miktarda rGO'nun anot tabakada bozulmaya sebep olduğu düşünülmektedir.



(a)



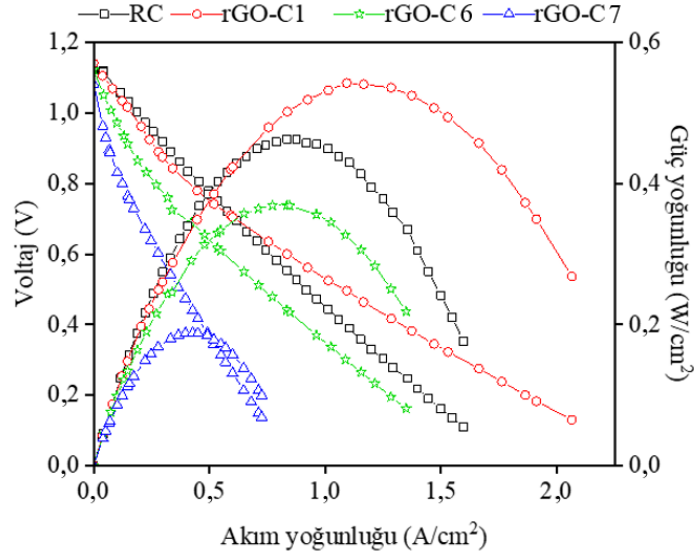
(b)

Şekil 4.1. 800 °C çalışma sıcaklığında rGO içeriğinin hücre performansı (a) ve empedans spektroskopisi (b) üzerindeki etkisi

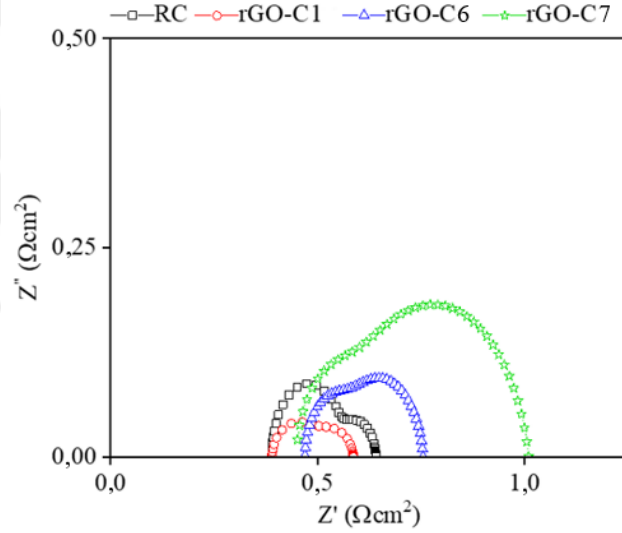


Şekil 4.2. rGO katkılı anot işlevsel tabaka ile kaplı hücreler kütlece %4 rGO katkılı (a) ve %5 rGO katkılı (b)

Anot işlevsel tabaka içerisine katılan rGO miktarı kütlece %1 olarak belirlenmesinin ardından belirlenen oranda rGO katkılı anot işlevsel tabaka kalınlığı deneysel olarak çalışılmıştır. Elde edilen elektrokimyasal performans sonuçları Şekil 4.3.(a)'da verilmiştir. Bu bağlamda ipek baskı aşamasında elektrolit destek tabaka üzerine rGO katkılı anot işlevsel tabaka farklı sayılarda (1-3 kat) kaplanmıştır. Şekil 4.3.(a)'da verilen sonuçlardan rGO-C1, rGO-C6 ve rGO-C7 hücrelerinden sırasıyla $0,542 \text{ W/cm}^2$, $0,37 \text{ W/cm}^2$ ve $0,188 \text{ W/cm}^2$ maksimum güç yoğunlukları elde edildiği görülmüştür. Bu bulgular incelendiğinde, anot işlevsel tabaka kalınlığı arttıkça hücre performansının düştüğü anlaşılmaktadır. rGO katkılı anot işlevsel tabaka kalınlığı arttıkça aktif elektrokimyasal reaksiyon bölgeleri yani üçlü faz sınırı yoğunluğunun artması beklense de, artan kalınlık sebebiyle gaz difüzyon direncinin arttığı Şekil 4.3(b)'de verilen empedans spektroskopisi sonuçlarında görülmektedir.



(a)

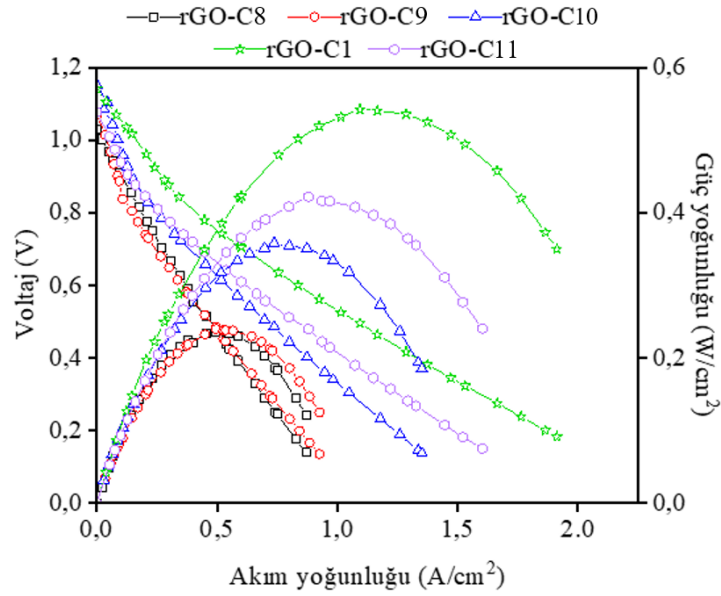


(b)

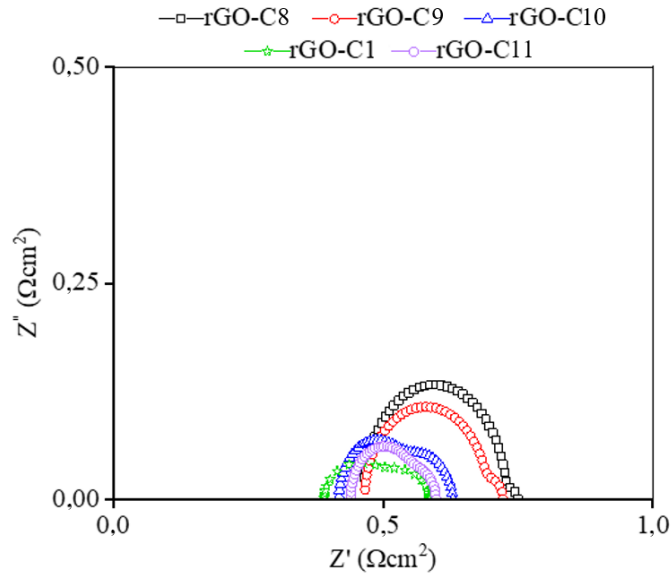
Şekil 4.3. Kütlece %1 rGO eklenmiş katot işlevsel tabaka kalınlığının hücre performansı (a) ve empedans spektroskopisi (b) üzerindeki etkisi

En yüksek elektrokimyasal performansı gösteren rGO miktarı ve rGO katkılı anot işlevsel tabaka kalınlığının belirlenmesinin ardından anot sinterleme sıcaklığının hücre performansı üzerindeki etkisi parametrik olarak çalışılmıştır. Şekil 4.4.(a) ve Şekil 4.4.(b)'de anot sinterleme sıcaklığının hücre performansı ve empedans spektroskopisi üzerine etkisi sırasıyla verilmiştir. 1100 °C, 1150 °C, 1200 °C, 1250 °C ve 1300 °C anot sinterleme sıcaklıklarında üretilen hücrelerden sırasıyla 0,236 W/cm², 0,24 W/cm², 0,358 W/cm², 0,542 W/cm² ve 0,422 W/cm² maksimum güç yoğunlukları elde edilmiştir. Anot sinterleme sıcaklığının 1250 °C'ye kadar artmasıyla polarizasyon

dirençlerinin azalma eğiliminde olduğu Şekil 4.4.(b)'de verilen empedans spektroskopisi eğrilerinde açıkça görülmektedir. Öte yandan 1250 °C üzerindeki katot sinterleme sıcaklıkları Ni parçacık boyutunda önemli bir artışa sebep olmasından dolayı polarizasyon dirençleri artan bir eğilim göstermektedir. Optimizasyonlar sonucunda nihai anot fonksiyonel katmanının mikroyapısı Şekil 4.5.'te verilmiştir.

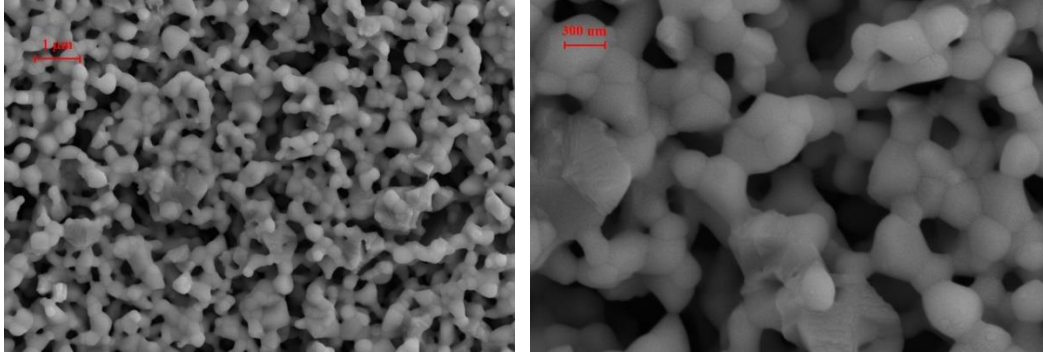


(a)



(b)

Şekil 4.4. Anot birlikte sinterleme sıcaklığının hücre performansı (a) ve empedans spektroskopisi (b) üzerindeki etkisi



Şekil 4.5. rGO-C1 hücresinin anot fonksiyonel tabakasına ait SEM görüntüsü

4.2. Nitrojen Katkılı Grafen Oksit Eklenmiş Elektrotlara Sahip Hücre Performansları

1250 °C sıcaklıkta sinterleme işleminin ardından nitrojen katkılı grafen eklenmiş anot tabaka Şekil 4.6.'da gösterildiği gibi elektrolit yüzeyinden soyularak uzaklaşmıştır. Bunun sebebinin katkılı grafenin içerisinde bulunan organik bileşenlerin yapıdan uzaklaşırken yapıda bozulmalara (çatlaklara) neden olması ve oluşan sinterleme anında oluşan termal genleşmeler ile yapıdaki bu bozulmalar büyüyerek elektrolit ile arasında yapışma problemi olduğu düşünülmüştür.



Şekil 4.6. Yapısında kütlece %1 katkılı grafen bulunan hücrelerin görüntüleri

Nitrojen atomları karbon atomları ile grafitik-N yapısını oluşturmaya karşın yüksek sıcaklıklardaki sinterleme sırasında karbon yapısında termal dekompozisyon ortaya çıkmaktadır. Böylece karbon atomları arasına yerleşen azot atomları koparak yapıdan uzaklaşmaktadır. Bağlar arasında meydana gelen kopma GO yapısının bozulmasına neden olabilmektedir. Ayrıca, katkısız grafende grafen tabaka uçlarına bağlı olan hidroksil ve benzeri gruplar ile yapıdaki muhtemel kusurların anotta kullanılan diğer

malzemelere bağlanmasını kolaylaştırdığı ve katkı sağladığı öngörülmektedir. Buna karşın, nitrojen katkılanması ile aktif bu uçların ve kusurların nitrojenle doyurulmuş olduğu göz önüne alındığında bu durum katkılı grafenin anot malzemelerine bağlanmasını zorlaştırdığı düşünülmektedir.



BÖLÜM V

SONUÇ

Bu çalışma kapsamında indirgenmiş ve nitrojen katkılı grafen oksit malzemeler sentezlenmiştir. 1cm^2 aktif alana sahip katı oksit yakıt pili hücrelerinin anot aktif tabakasına eklenen bu malzemeleri hücre performansı ve mikroyapısı üzerindeki etkileri incelenmiş ve bir dizi üretim parametreleri optimize edilmiştir. İndirgenmiş grafen oksit ile başarılı sonuçlar elde edilmiş olmakla birlikte nitrojen katkılı grafen oksit çalışmalarında ise tabakalar arasında ayrılmalar olduğu için başarılı sonuçlar elde edilememiştir. Farklı üretim parametrelerinin kapsamlı test ve karakterizasyon çalışmaları neticesinde optimizasyonu ile karşılaşılan delaminasyon probleminin giderilebileceği düşünülmektedir. Performans sonuçları indirgenmiş grafen katkılı anot işlevsel tabakaya sahip hücrenin geleneksel hücreden $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ çalışma sıcaklığında ~%17 daha yüksek maksimum güç yoğunluğu sergilediğini göstermiştir.

KAYNAKLAR

Agnoli S., Favaro M. “Doping graphene with boron: a review of synthesis methods, physicochemical characterization, and emerging applications”, *Journal of Materials Chemistry A.*, 4, 5002-25, 2016.

Aguadero A., Alonso J.A., Escudero M.J., Daza L., “Evaluation of the $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ system as SOFC cathode material with 8YSZ and LSGM as electrolytes”, *Solid State Ionics*, 179, 393–400, 2008.

Ahmad K., Ahmad M.A., Raza R., Khan M.A., Rehman Z.U., Abbas G., “Graphene Incorporated Nanocomposite Anode for Low Temperature SOFCs”, *J Electron Mater*, 48, 7507-7514, 2019.

ALTAN T. “Nikel Temelli Katı Oksit Yakıt Pili Anotlarındaki Redoks Davranışının Mikroyapısal İncelenmesi” Doktora Tezi, *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 2023.

Andújar J., Segura F., “History and Updating, A Walk Along Two Centuries”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13, 2309–2322, 2009.

Appleby, A., "From Sir William Grove to today: fuel cells and the future", *Journal of Power Sources*, 29(1-2), 3-11, 1990.

Bayer T., Bishop S.R., Nishihara M., Sasaki K., Lyth S.M., “Characterization of a graphene oxide membrane fuel cell”, *Journal of Power Sources*, 272, 239-47, 2014.

Beltrán-Gastélum M., Salazar-Gastélum M.I., Flores-Hernández J.R., Botte G.G., Pérez-Sicairos S., Romero-Castañón T. et al., “Pt-Au nanoparticles on graphene for oxygen reduction reaction: Stability and performance on proton membrane fuel cell”, *Energy*. 181, 1225-34, 2019.

Carrasco J.M., “Power-Electronic Systems for the Grid Integration of Renewable Energy Sources”, *A Survey. Industrial Electronics, IEEE Transactions*, 53(4), 1002- 1016, 2006.

Chabot V., Higgins D., Yu A., Xiao X., Chen Z., Zhang J., “A review of graphene and graphene oxide sponge: material synthesis and applications to energy and the environment”, *Energy & Environmental Science.*, 7, 1564-96, 2014.

Changjiu L.I., Chenxin L.I., Yazhe X., Yingxin X. and Huiguo L., “Influence of characteristics of stabilized zirconia electrolyte on performance of cermet supported tubular SOFCs” *Rare Metals*, 25, 273, 2006.

Chowdury M.S.K., Park S.B., Park Y.-I., “Graphene Oxide-Hydrogen Membrane Fuel Cell”, *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology*, 7, 669-81, 2020.

Cooper D.R., D’Anjou B., Ghattamaneni N., Harack B., Hilke M., Horth A. et al. “Experimental Review of Graphen”, *ISRN Condensed Matter Physics*, 2012.

Corbo P., Migliardini F., Veneri O., “Experimental Analysis and Management Issues of a Hydrogen Fuel Cell Systemfor Stationaryand Mobile Application”, *Energy Conversion and Management*, 48, 2365–2374, 2007.

ÇELİK S. “Katı Oksit Yakıt Pillerinde Elektrot/Elektrolit Arayüzey Dinamiğinin İncelenmesi” Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü*, 2013.

Çelik, S., "Kati oksit yakıt pillerinde elektrot/elektrolit arayüzey dinamiğinin incelenmesi ", Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 2013.

Devrim Y., Arica E.D., Albostan A., “Graphene based catalyst supports for high temperature PEM fuel cell application”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 11820-9, 2018.

- Dicks, A.L. and Rand, D.A., “Fuel cell systems explained”, **John Wiley & Sons**, 2018.
- Du Y. and Sammes N.M., “Fabrication and properties of anode-supported tubular solid oxide fuel cells” **Journal of Power Sources**, 136, 66-71, 2004.
- Eda G., Mattevi C., Yamaguchi H., Kim H., Chhowalla M., “Insulator to Semimetal Transition in Graphene Oxide”, **The Journal of Physical Chemistry C**, 113, 15768-71, 2009.
- Erickson K., Erni R., Lee Z., Alem N., Gannett W., Zettl A., “Determination of the Local Chemical Structure of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide”, **Advanced Materials**, 22, 4467-72, 2010.
- Feng H., Cheng R., Zhao X., Duan X., Li J., “A low-temperature method to produce highly reduced graphene oxide”, **Nature Communications**, 4, 1539, 2013.
- Glukharev A., Glumov O., Temnikova M., Shamshirgar A.S., Kurapova O., Hussainova I. et al., “YSZ-rGO composite ceramics by spark plasma sintering: The relation between thermal evolution of conductivity, microstructure and phase stability”, **Electrochim Acta**, 367, 137533, 2021.
- Gupta V.K., Yola M.L., Atar N., Üstündağ Z., Soak A.O., “Electrochemical studies on graphene oxide-supported metallic and bimetallic nanoparticles for fuel cell applications”, **Journal of Molecular Liquids**, 191, 172-6, 2014.
- He D., Cheng K., Peng T., Pan M., Mu S., “Graphene/carbon nanospheres sandwich supported PEM fuel cell metal nanocatalysts with remarkably high activity and stability”, **Journal of Materials Chemistry A**, 1, 2126-32, 2013.
- He Y., Wang J., Zhang H., Zhang T., Zhang B., Cao S. et al. “Polydopamine-modified graphene oxide nanocomposite for proton membrane fuel cell under anhydrous conditions”, **Journal of Materials Chemistry A**, 2, 9548-58, 2014.

Hibino T., Hashimoto A., Asano K., Yano M., Suzuki M. and Sano M., “An Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cell Providing Higher Performance with Hydrocarbons than with Hydrogen” *Electrochemical and solid state letters*, 5(11):A242- A244, 2002.

Hsieh S.H., Hsu M.C., Liu W.L., Chen W.J., “Study of Pt catalyst on graphene and its application to fuel cell”, *Applied Surface Science*, 277, 223-30, 2013.

Jafri R.I., Rajalakshmi N., Dhathathreyan K.S., Ramaprabhu S., “Nitrogen doped graphene prepared by hydrothermal and thermal solid state methods as catalyst supports for fuel cell”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 4337-48, 2015.

Jafri R.I., Rajalakshmi N., Ramaprabhu S., “Nitrogen doped graphene nanoplatelets as catalyst support for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cell”, *Journal of Materials Chemistry*, 20, 7114-7, 2010.

Jee Y., Karimaghloo A., Andrade A.M., Moon H., Li Y., Han J.-W. et al., “Graphene-based Oxygen Reduction Electrodes for Low Temperature Solid Oxide Fuel Cells”, *Fuel Cells*, 17, 344-352, 2017.

Jha N., Jafri R.I., Rajalakshmi N., Ramaprabhu S., “Graphene-multi walled carbon nanotube hybrid electrocatalyst support material for direct methanol fuel cell”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 7284-90, 2011.

Kendall K. and Palin M., “A small solid oxide fuel cell demonstrator for microelectronic applications”, *Journal of Power Sources*, 71, 268-270, 1998.

Kendall K. and Singhal S.C., “High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals”, Design and Applications, *Elsevier Ltd.*, İngiltere, 2003.

Kendall K., “Progress in microtubular solid oxide fuel cells” *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 7(1), 1–9, 2009.

Kordesch K., Oliveira J., Gruber C. and Winkler G., “Water Removal Studies on High Power Hydrogen-oxygen Fuel Cells with Alkaline Electrolyte European”, **Space Power Conference**, Madrid, 14, 915-925, 1989.

Kurapova O.Y., Glukharev A.G., Glumov O.V., Kurapov M.Y., Boltynjuk E.V., Konakov V.G., “Structure and electrical properties of YSZ-rGO composites and YSZ ceramics, obtained from composite powder”, **Electrochim Acta**, 320, 134573, 2019.

Lee C., Baek S.W., Bae J., “Cathodic behavior of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ perovskite oxide on YSZ electrolyte for intermediate temperature-operating solid oxide fuel cells”, **Solid State Ionics**, 179, 1465–1469, 2008.

Lee D.C., Yang H.N., Park S.H., Kim W.J., “Nafion/graphene oxide composite membranes for low humidifying polymer electrolyte membrane fuel cell”, **Journal of Membrane Science**, 452, 20-8, 2014.

Leng Y., Chan S.H., Liu Q., “Development of LSCF–GDC composite cathodes for low-temperature solid oxide fuel cells with thin film GDC electrolyte”, **International Journal of Hydrogen Energy**, 33, 3808–3817, 2008.

Li Q., Zhao H., Huo L., Sun L., Cheng X., Grenier J.C., “Electrode properties of Sr doped La_2CuO_4 as new cathode material for intermediate-temperature SOFCs”, **Electrochemistry Communications**, 9, 1508–1512, 2007.

Liu Y., Huang Y., Xie Y., Yang Z., Huang H., Zhou Q., “Preparation of highly dispersed CuPt nanoparticles on ionic liquid-assisted graphene sheets for direct methanol fuel cell”, **Chemical Engineering Journal**, 197, 80-7, 2012.

Lv Z., Chen Y., Wei H., Li F., Hu Y., Wei C., et al., “One-step electrosynthesis of polypyrrole/graphene oxide composites for microbial fuel cell application”, **Electrochim Acta**, 111, 366-73, 2013.

Mahanandia P., Simon F., Heinrich G., Nanda K.K., “An electrochemical method for the synthesis of few layer graphene sheets for high temperature applications”, **Chem Commun**, 50, 4613-4615, 2014.

Maiyalagan T., Dong X.C., Chen P., Wang X., “Electrodeposited Pt on three-dimensional interconnected graphene as a free-standing electrode for fuel cell application”, **Journal of Materials Chemistry**, 22, 5286-90, 2012.

Marinha D., Belmonte M., “Mixed-ionic and electronic conduction and stability of YSZ-graphene composites”, **Journal of the European Ceramic Society**, 39, 389-395, 2019.

Marinkas A., Arena F., Mitzel J., Prinz G.M., Heinzl A., Peinecke V., et al., “Graphene as catalyst support: The influences of carbon additives and catalyst preparation methods on the performance of PEM fuel cells”, **Carbon**, 58, 139-50, 2013.

MAT A. “Katı Oksit Yakıt Pilleri İçin İletken Pasta Geliştirilmesi” Doktora Tezi, **Niğde Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü**, 2011.

Matsoso B.J., Ranganathan K., Mutuma B.K., Lerthol T., Jones G., Coville N.J.J.R.A., “Time-dependent evolution of the nitrogen configurations in N-doped graphene films”, **RSC Advances**, 6, 106914-106920, 2016.

Muzyka R., Kwoka M., Smędowski L., Díez N., Gryglewicz G., “Oxidation of graphite by different modified Hummers methods”, **New Carbon Materials**, 32, 15-20, 2017.

Önbilgin, S., “Elektrolit destekli katı oksit yakıt pillerinde elektrolit şerit döküm kalınlığının mekanik özelliklere ve elektrokimyasal performansa etkisi”, Yüksek Lisans Tezi, **Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, 2021.

Panchakarla L., Subrahmanyam K., Saha S., Govindaraj A., Krishnamurthy H., Waghmare U., Rao C.J.A.M., “Synthesis, structure, and properties of boron-and nitrogen-doped graphene”, **Advanced Materials**, 21, 4726-4730, 2009.

Park S., An J., Potts J.R., Velamakanni A., Murali S., Ruoff R.S., “Hydrazine-reduction of graphite- and graphene oxide”, *Carbon.*, 49, 3019-23, 2011.

Park S., Shao Y., Wan H., Rieke P.C., Viswanathan V.V., Towne S.A. et al., “Design of graphene sheets-supported Pt catalyst layer in PEM fuel cells”, *Electrochemistry Communications*, 13, 258-61, 2011.

Pushkarev A.S., Pushkareva I.V., Grigoriev S.A., Kalinichenko V.N., Presniakov M.Y., Fateev V.N., “Electrocatalytic layers modified by reduced graphene oxide for PEM fuel cells”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 14492-7, 2015.

Qu L.T., Liu Y., Baek J.B., Dai L.M., “Nitrogen-Doped Graphene as Efficient Metal-Free Electrocatalyst for Oxygen Reduction in Fuel Cells”, *Acs Nano*, 4, 1321-6, 2010.

Rinaldi G., “Nanoscience and Technology: A Collection Of Reviews from Nature Journals”, *Assembly Automation*, 2010.

Robinson J.T., Perkins F.K., Snow E.S., Wei Z., Sheehan P.E., “Reduced Graphene Oxide Molecular Sensors”, *Nano Letters*, 8, 3137-40, 2008.

Sandoval S., Kumar N., Sundaresan A., Rao C.N.R., Fuertes A., Tobias G., “Enhanced Thermal Oxidation Stability of Reduced Graphene Oxide by Nitrogen Doping”, *Chemistry – A European Journal*, 20, 11999-2003, 2014.

Santoro C., Kodali M., Kabir S., Soavi F., Serov A., Atanassov P., “Three-dimensional graphene nanosheets as cathode catalysts in standard and supercapacitive microbial fuel cell”, *Journal of Power Sources*, 356, 371-80, 2017.

Seger B., Kamat P.V., “Electrocatalytically Active Graphene-Platinum Nanocomposites. Role of 2-D Carbon Support in PEM Fuel Cells”, *The Journal of Physical Chemistry C.*, 113, 7990-5, 2009.

Seo M.H., Choi S.M., Lim E.J., Kwon I.H., Seo J.K., Noh S.H. et al., “Toward New Fuel Cell Support Materials A Theoretical and Experimental Study of Nitrogen-Doped Graphene”, *ChemSusChem*, 7, 2609-20, 2014.

Sibul R., Kibena-Põldsepp E., Ratso S., Kook M., Sougrati M.T., Käär M. et al., “Iron- and Nitrogen-Doped Graphene-Based Catalysts for Fuel Cell Applications”, *ChemElectroChem*, 7, 1739-47, 2020.

Song J.-h., Kim C.-M., Yang E., Ham M.-H., Kim I.S.J.R.A., “The effect of doping temperature on the nitrogen-bonding configuration of nitrogen-doped graphene by hydrothermal treatment”, *RSC Advances*, 7, 20738-20741, 2017.

Stambouli A. B., Traversa E., “Solid Oxide Fuel Cells (SOFC), A Review of An Environmentally Clean and Efficient Source of Energy Renewable and Sustainable Energy Reviews”, *ScienceDirect*, 6, 433–455, 2002.

Tateishi H., Hatakeyama K., Ogata C., Gezuhara K., Kuroda J., Funatsu A. et al., “Graphene Oxide Fuel Cell”, *Journal of The Electrochemical Society*, 160, 1175-8, 2013.

Timurkutluk B., Timurkutluk C., Mat M.D., Kaplan Y. “A review on cell/stack designs for high performance solid oxide fuel cells”, *Renew Sust Energ Rev.*, 2016.

Timurkutluk Ç., “Mobil uygulamalar için mikro-tüp katı oksit yakıt pili membran elektrot grubu geliştirilmesi”, Doktora Tezi, *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 2019.

Tu H., Stimming U., “Advances, aging mechanisms and lifetime in solid-oxide fuel cells”, *Journal of Power Sources* 127, 284–293, (2004).

Wang H., Wang G., Ling Y., Qian F., Song Y., Lu X., et al., “High power density microbial fuel cell with flexible 3D graphene–nickel foam as anode”, *Nanoscale*, 5, 10283-90, 2013.

Wang R., Yan M., Li H., Zhang L., Peng B., Sun J., et al., “FeS₂ Nanoparticles Decorated Graphene as Microbial-Fuel-Cell Anode Achieving High Power Density”, ***Advanced Materials***, 30, 1800618, 2018.

Weber A., Tiffee E.I., “Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications”, ***Journal of Power Sources*** 127-273-283, 2004.

Wu H., Wexler D., Liu H., “Durability investigation of graphene-supported Pt nanocatalysts for PEM fuel cells”, ***Journal of Solid State Electrochemistry***, 15, 1057-62, 2011.

Wu Y.N., Wang L., Jin M., Kong F.Y., Qi H., Nan J., “Reduced graphene oxide and biofilms as cathode catalysts to enhance energy and metal recovery in microbial fuel cell”, ***Bioresource Technology***, 283, 129-37, 2019.

Xin Y., Liu J.-G., Jie X., Liu W., Liu F., Yin Y. et al., “Preparation and electrochemical characterization of nitrogen doped graphene by microwave as supporting materials for fuel cell catalysts”, ***Electrochim Acta***, 60, 354-8, 2012.

Xin Y., Liu J.-G., Zhou Y., Liu W., Gao J., Xie Y. et al., “Preparation and characterization of Pt supported on graphene with enhanced electrocatalytic activity in fuel cell”, ***Journal of Power Sources***, 196, 1012-8, 2011.

Yadav R., Dixit C.K. “Synthesis, characterization and prospective applications of nitrogen-doped graphene: A short review”, ***Journal of Science: Advanced Materials and Devices.***, 2, 141-9, 2017.

Yang H., Geng L., Zhang Y., Chang G., Zhang Z., Liu X. et al., “Graphene-templated synthesis of Palladium nanoplates as novel electrocatalyst for direct methanol fuel cell”, ***Applied Surface Science***, 466, 385-92, 2019.

Yu W., Sisi L., Haiyan Y., Jie L., “Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: a review”, ***Rsc Adv.***, 10, 15328-45, 2020.

Yuan B., Xing W., Hu Y., Mu X., Wang J., Tai Q. et al., “Boron/phosphorus doping for retarding the oxidation of reduced graphene oxide”, *Carbon.*, 101, 152-8, 2016.

Zaaba N.I., Foo K.L., Hashim U., Tan S.J., Liu W.-W., Voon C.H., “Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method”, *Solvent Influence. Procedia Engineering*, 184, 469-77, 2017.

Zhang L.S., Liang X.Q., Song W.G., Wu Z.Y., “Identification of the nitrogen species on N-doped graphene layers and Pt/NG composite catalyst for direct methanol fuel cell”, *Phys Chem Chem Phys*; 12, 12055-9, 2010.

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

Zhu Y., Murali S., Cai W., Li X., Suk J.W., Potts J.R. et al., “Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications”, *Advanced Materials*, 22, 3906-24, 2010.

ÖZ GEÇMİŞ

[] tarihinde [] doğdu. İlk ve orta öğrenimini []
[] tamamladı. [] yılında girdiği Necmettin Erbakan Üniversitesi
Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü'nden [] 'da mezun oldu. 2022' de Niğde
Ömer Halisdemir Üniversitesi Disiplinlerarası Enerji Bilimi ve Teknolojileri Bölümünde
başladığı Yüksek Lisans çalışmalarını Şubat 2024' te tamamlamıştır.



