T.C.
ERCİYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

MİKRO YAPISAL ÖZELLİKLERİ İYİLEŞTİRİLMİŞ Gd_2O_3, Dy_2O_3 KATKILANMIŞ *fcc*-ZrO_2 TİPİ KATOT DESTEKLİ KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİNİN ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONLARI

Hazırlayan
Sebahattin ÇAYIR

Danışman
Prof. Dr. Orhan TÜRKOĞLU

Doktora Tezi

Ocak 2024
KAYSERİ

T.C.
ERCİYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

MİKRO YAPISAL ÖZELLİKLERİ İYİLEŞTİRİLMİŞ Gd_2O_3, Dy_2O_3 KATKILANMIŞ *fcc*-ZrO_2 TİPİ KATOT DESTEKLİ KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİNİN ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONLARI

(Doktora Tezi)

Hazırlayan
Sebahattin ÇAYIR

Danışman
Prof. Dr. Orhan TÜRKOĞLU

Ocak 2024
KAYSERİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

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

Sebahattin ÇAYIR

"Mikro Yapısal Özellikleri İyileştirilmiş Gd_2O_3 , Dy_2O_3 Katkılanmış *fcc*-ZrO_2 Tipi Katot Destekli Katı Oksit Yakıt Hücrelerinin Üretilmesi ve Karakterizasyonları " adlı Doktora tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi' ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Hazırlayan
Sebahattin ÇAYIR

Danışman
Prof. Dr. Orhan TÜRKOĞLU

Kimya ABD Başkanı

Prof. Dr. İlhan Özer İLHAN

TEŞEKKÜR

Bana çalışmalarım süresince her türlü yardımı ve fedakârlığı sağlayan, Doktora çalışmamda tez danışmanlığımı üstlenen, beni her konuda değerli bilgi düşünce ve deneyimleriyle yönlendiren Sayın Hocam Prof. Dr. Orhan TÜRKOĞLU'na en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımın her aşamasında bilgi, destek veren Sayın Hocam Doç. Dr. Esra YILDIZ'a, Sayın Hocam Doç. Dr. Handan ÖZLÜ TORUN'a ve çalıştığım laboratuvarda benden önce Yüksek lisans yapan ve bitiren destek ve rehberliklerinden dolayı Bilim Uzmanı Kimyager Yıldız TUT'a teşekkür ederim.

Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde gerçekleştirilen analiz çalışmalarında titizlik ve yakın ilgilerinden dolayı tüm çalışanlarına teşekkür ederim.

Sebahattin ÇAYIR

OCAK 2024, KAYSERİ

MİKRO YAPISAL ÖZELLİKLERİ İYİLEŞTİRİLMİŞ Gd_2O_3, Dy_2O_3 KATKILANMIŞ *fcc*-ZrO_2 TİPİ KATOT DESTEKLİ KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİNİN ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONLARI

Sebahattin ÇAYIR

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Doktora Tezi, Ocak 2024
Danışman: Prof. Dr. Orhan TÜRKOĞLU

ÖZET

Tez çalışmasında; katot destekli, *fcc*-ZrO_2 katı elektrolit tipi ve beş bileşnli katı oksit yakıt hücrelerinin spin coating yöntemi ile üretimleri ve karakterizasyonları araştırılmıştır. Üretilen yakıt hücrelerinde katkılanmış önce toz olarak devamında tabaka olarak üretilen $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$ (x=0.4, 0.4-LNF) perovskiti katot elektrodu olarak kullanılmıştır. *fcc*-ZrO_2 tipi katı elektrolitin faz kararlılığı ZrO_2 içerisine Gd_2O_3 veya Dy_2O_3 maddelerini Pechini yöntemiyle katkılayarak sağlanmıştır. Sinterleme ısıl işlemleri sonrasında *fcc*-GdSZ (Gd_2O_3 katkılayarak kararlı yapılmış *fcc*-ZrO_2) ve *fcc*-DySZ (Dy_2O_3 dope edilerek kararlı yapılmış *fcc*-ZrO_2) tiplerinde iki elektrolitin üretimi gerçekleştirilmiştir. Yakıt hücrelerinde 0.4-LNF + katı elektrolitten oluşan kompozit sistemi katot aktif tabaka, NiO + katı elektrolit kompozit sistemi ise anot aktif tabaka olarak kullanılmştır. Anot tabakası olarak ise NiO'in anot aktif tabaka üzerine kaplaması yapılmıştır. Yakıt hücresi performans ölçümleri katı elektrot tipine, sıcaklığa, tabaka kalınlıklarına ve gaz akış hızlarına göre kapalı devre sistemi üzerinden yapıldı. Yapılan ölçümler sonrasında en uygn O_2 ve H_2 gaz akış hızları sırasıyla 100 ve 80 mL/dak olarak belirlendi. *fcc*-GdSZ tipi yakıt hücresi sisteminin, *fcc*-DySZ tipi sistemine göre biraz daha yüksek elektrokimyasal enerji üretim performansı gösterdiği gözlendi. *fcc* tipi katı elektrolitine katkılanan safsızlık miktarının artırılmasının hücre performanslarını düşürücü yönde etkilediği bulundu. Ölçüm sonuçlarına göre en yüksek performans değerinin 15-GdSZ tipi yakıt hücresi için 700 ^oC'de ~675 mW/cm^2 olduğu gözlendi.

Anahtar Kelimeler: Katı Oksit Yakıt Pilleri, *fcc*-ZrO_2 Tabanlı Katı Elektrolit, Pechini Yöntemi, Yakıt Pilleri Performansı, Perovskit Tipi Katot Elektrotu, O^{2-} tipi iletkenlik.

THE PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF IMPROVED MICROSTRUCTURAL PROPERTIES OF CATHODE SUPPORTED Gd_2O_3, Dy_2O_3 DOPING *fcc*-ZrO_2 TYPE SOLID OXIDE FUEL CELL

Sebahattin ÇAYIR

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

PhD Thesis, January 2024

Supervisor: Prof. Dr. Orhan TÜRKOĞLU

ABSTRACT

In the thesis study; the production and characterization of cathode supported, *fcc*-ZrO_2 solid electrolyte type and five component solid oxide fuel cells were investigated. $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$ (x=0.4, 0.4-LNF) type perovskite layers were used as the cathode electrode for the production of fuel cells. The cathode and other layers of cells were fabricated with the sping coating system. The phase stabilization of *fcc*-ZrO_2 type solid electrolyte was carried out via the doping of Gd_2O_3 or Dy_2O_3 into ZrO_2 matrix by using of Pechini method. After heat treatments, two type solid electrolyte of *fcc*-GdSZ (*fcc*-ZrO_2 stabilized with Gd_2O_3) and *fcc*-DySZ (*fcc*-ZrO_2 stabilized with Gd_2O_3) were manufactured. In the fabricated fuel cells, 0.4-LNF+solid electrolyte and NiO+solid electrolyte composite materials were used as the cathode active and anode active thin layers respectively. Anode electrode of NiO was coated over the anode active thin layer in the cell systems. The electrochemical cell proformance data were obtained via closed electrical circuit assembly. The performances were measured depending on the solid electrolyte type, temperature, thickness of the layers and gas flow rates. According to the performance measurements results, the optimal gas flow rates of O_2 ve H_2 were determinated as 100 ve 80 mL/min respectively. The electrochemical energy production efficiency measurements also showed that *fcc*-GdSZ type cells has higher performance than that of *fcc*-DySZ type systems. 15-GdSZ type fuel cell showed the highest performance which is ~675 mW/cm^2 at ~700 ^{o}C.

Keywords: Solid Oxide Fuel Cells, *fcc*-ZrO_2 Based Solid Electrolyte, Pechini Method, The Performance of Fuel Cells, Perosckite Type Cathode Electrode, O^{2-} type electrical conductivity

İÇİNDEKİLER

MİKRO YAPISAL ÖZELLİKLERİ İYİLEŞTİRİLMİŞ Gd_2O_3 , Dy_2O_3 KATKILANMIŞ ZrO_2 TİPİ KATOT DESTEKLİ KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİNİN ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONLARI

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK ii
YÖNERGEYE UYGUNLUK ii
YÖNERGEYE UYGUNLUK SAYFASI iii
KABUL VE ONAY iv
TEŞEKKÜR v
ÖZET vi
ABSTRACT vii
İÇİNDEKİLER viii
KISALTMALAR ve SİMGELER xi
TABLOLAR LİSTESİ xiii
ŞEKİLLER LİSTESİ xv
GİRİŞ 1

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1.Yakıt Pilleri 4
1.2.Yakıt Pilleri Tarihçesi 4
1.3.Yakıt Pilinin Çalışma Prensibi 7
1.4. Yakıt Pili Çeşitleri 9
1.4.1. Katı Oksit Yakıt Pilleri (SOFC, KOYP) 10
1.4.1.1. Oksijen Anyonik Elektriksel İletkenlik Mekanizması 11
1.4.1.2. SOFC Fabrikasyon Tipleri 13
1.4.1.3. SOFC Çalışma Mekanizması 14
1.5. Katı Oksit Yakıt Hücresi Bileşenleri 18
1.5.1. Katot Elektrotu ve Özellikleri 19
1.5.2. Katot Aktif Tabaka ve Özellikleri 23
1.5.3. Katı Elektrolit Tabakası 24

1.5.3.1 ZrO_2 Tipi Katı Elektrolitinin Bazı Kristallografik Özellikleri 25
1.5.3.2. ZrO_2 Tabanlı Malzemenin İyonik Elektriksel İletkenlik Özellikleri 26
1.5.4. Anot/Anot Aktif Elektrotu 28
1.5.5. Gaz Kanalları (İnterkonnektörler) 31
1.6. Katı Oksit Yakıt Pili Üretim Yöntemleri 31
1.7. Hidrojen Enerjisi 32

2. BÖLÜM
MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal 34
2.1.1. Cihaz ve Ekipmanlar 34
2.1.1.1. Alümina Krozeler 34
2.1.1.2. Agat Öğütücü 35
2.1.1.3. Analitik Terazi 35
2.1.1.5. X- ışınları Toz Difraktometresi 37
2.1.1.6. Döner Kaplama (Spin Coating) Sistem 38
2.1.1.7. Manyetik Karıştırıcı ve Yatay Karıştırıcı/Öğütücü (Jar-Mill) Sistemleri 39
2.1.1.8. Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu FESEM Sistemi 40
2.1.1.9. Katı Oksit Yakıt Hücresi Performans Ölçüm Sistemi 41
2.2. YÖNTEM 49
2.2.1. Toz Malzemelerin Sentezlenmesi 49
2.2.1.1. Toz katot Elektrotların Sentezlenmesi 49
2.2.1.2. Toz Katı Elektrolitlerin Üretilmesi 51
2.2.1.3 Katot Aktif Kompozit Katı Karışımların Hazırlanması 52
2.2.1.4 Anot Aktif/Anot Elektrotu Kompozit Katı Karışımların Hazırlanması 53
2.2.2. Beş Bileşenli ve Katot Destekli Katı Oksit Yakıt Hücresinin Üretilmesi 53

2.2.2.1. Katot Elektrodu İnce Tabakalarının Üretilmesi 53
2.2.2.2. Katot Aktif İnce Tabakanın Kaplanması 59
2.2.2.3. Katı Elektrolit Tabakasının Kaplanması..... 60
2.2.2.4. Anot Aktif İnce Tabakanın Kaplanması..... 62
2.2.2.5. Anot Elektrot Tabakasının Kaplanması 64

3. BÖLÜM

BULGULAR ve DEĞERLENDİRME

3.1. *fcc*-GdSZ ve *fcc*-DySZ Toz Katı Elektrolit Sistemleri 67
3.1.1. *fcc*-GdSZ-tabanlı Katı Elektrolitinin X-Işınları Toz Difraksiyon (XRD) Ölçüm Sonuçları 67
3.1.2. *fcc*-DySZ-Tabanlı Katı Elektrolitinin X-Işınları Toz Difraksiyon (XRD) Ölçüm Sonuçları 72
3.2. Toz Katot Elektrotunun (0.4-LNF) X-Işınları Toz Difraksiyon (XRD) Ölçüm Sonuçları 78
3.3. SOFC Performans, SEM Ölçüm Sonuçları ve Değerlendirmesi 79
3.3.1. *fcc*-GdSZ Tipi ve Katot Destekli Katı Oksit Yakıt Hücresi Sistemi... 79
3.3.2. *fcc*-DySZ Tipi Katı Oksit Yakıt Hücresi Sistemi 93

4. BÖLÜM

TARTIŞMALAR VE GENEL DEĞERLENDİRME

4.1. *fcc*-ZrO_2 Katı Elektroliti..... 104
4.2. 0.4-LNF Katot Elektrodu..... 106
4.3. Performans Ölçümleri 106
KAYNAKÇA..... 109
ÖZGEÇMİŞ 120

KISALTMALAR ve SİMGELER

σT	Toplam Elektriksel İletkenlik
°C	Santigrat derece
Å	Angstrom
A.C.	Alternatif akım
Ag	Gümüş
CH_4	Metan gazı
cm	Santimetre
D.C.	Doğru akım
dk/dak	Dakika
Dy^{3+}	Disprozyum İyonu
Dy_2O_3	Disprozyum Oksit
DySZ	Disprozyum Oksit katkılanmış Zirkoyum Oksit (Dy_2O_3-ZrO_2)
Fe_2O_3	Demir (III) oksit
g	Gram
Gd^{3+}	Gadolinyum İyonu
Gd_2O_3	Gadolinyum Oksit
GdSZ	Gadolinyum Oksit katkılanmış Zirkoyum Oksit (Gd_2O_3-ZrO_2)
H^+	Hidrojen iyonu
H_2	Hidrojen gazı
Hz	Frekans birimi (Hertz)
kV	Kilovolt
kW	Kilowatt
La_2O_3	Lantan (III) oksit
LNF	$LaNi_{(1-x)}Fe_xO_3$
LPG	Sıvılaştırılmış Petrol Gazı (Liquified Petroleum Gas)
LSC	$La_xSr_{(1-x)}Co$
LSCF	$La_{(1-x)}Sr_xFe_yCo_{(1-y)}$
LSM	$La_xSr_{(1-x)}MnO_3$
M^{2+}, M^{3+}	Metal iyonları
mA	Miliamper
MHz	Frekans birimi (Megahertz)
mL	Mililitre
mm	Milimetre
mV	Milivolt

NASA	Milli Havacılık ve Uzay İdaresi (National Aeronautics and Space Administration)
Ni	Nikel
NiO	Nikel oksit
O^{2-}	Oksijen iyonu
O_2	Oksijen gazı
rpm	Birim dakikadaki devir sayısı
s	Saniye
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SOFC	Katı Oksit Yakıt Pili (Solid Oxide Fuel Cell)
TÜBİTAK	Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu
V_O^{2-}	Anyonik noktasal yapı kusuru
XRD	X-ışınları toz difraksiyonu
Zr^{4+}	Zirkonyum iyonu
$ZrCl_4$	Zirkonyum klorür
ZrO_2	Zirkonyum oksit
µL	Mikrolitre
µm	Mikrometre
σ_{el}	Elektronik iletkenlik
σ_{ion}	İyonik iletkenlik

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1.1. Yakıt Pili Çeşitleri ve Temel Özellikleri 9

Tablo 1.2. SOFC bileşenlerinde bulunması gereken genel özellikler 18

Tablo 1.3. Katı oksit yakıt hücresi yapımında katot elektrotu olarak kullanılan bazıperovskit tipi malzemeler 20

Tablo 1.4. Kübik, tetragonal ve monoklinik ZrO2' nin birim hücre parametreleri ve yoğunlukları 25

Tablo 2.1. Toz katot elektrotunun ısıl işlem süreleri 50

Tablo 2.2. LNF tabakalarının üretimi için belirlenen kaplama karışımı stokiyometrik oranları 55

Tablo 2.3. LNF tabakası üretimlerinde optimize edilerek belirlenen spin coating aplama parametreleri 56

Tablo 2.4. Katot aktif kaplama karışım stokiyometrik oranları 59

Tablo 2.5. Katot aktif tabakası üretimi için spin coating sisteminde uygulanan kaplama parametreleri 60

Tablo 2.6. Katı elektrolit kaplama karışımı stokiyometrik oranları 61

Tablo 2.7. Katı elektrolit tabakası üretimi için spin coating sisteminde kullanılan kaplama parametreleri 61

Tablo 2.8. Anot aktif tabaka kaplama karışım oranları 63

Tablo 2.9. Anot aktif tabakası üretimi için spin coating sisteminde kullanılan kaplama parametreleri 63

Tablo 2.10. Anot elektrodu kaplama karışım oranları 64

Tablo 2.11. Anot tabakası spin coating kaplama parametreleri 65

Tablo 3.1. Gd_2O_3 katkılanmış *fcc*-ZrO_2 fazının hesaplanan birim hücre sabitleri 69

Tablo 3.2. Dy_2O_3 katkılanmış *fcc*-ZrO_2 fazının hesaplanan birim hücre sabitleri 75

Tablo 3.3. 15-GdSZ-(1) yakıt pilinin performans ölçüm verileri (V_{O2}=100 mL/dak) 80

Tablo 3.4. 15-GdSZ-(1) yakıt pilinin performans ölçüm verileri (V_{O2}=150 mL/dak)..... 81

Tablo 3.5. 15-GdSZ-(2) yakıt pilinin performans ölçüm verileri (V_{O2}=100 mL/dak)..... 85

Tablo 3.6. 15-GdSZ-(2) yakıt pilinin performans ölçüm verileri (V_{O2}=150 mL/dak)..... 85

Tablo 3.7. 17-GdSZ yakıt pilinin performans ölçüm verileri (V_{O2}=100 mL/dak)..... 88

Tablo 3.8. 17-GdSZ yakıt pilinin performans ölçüm verileri (V_{O2}=150 mL/dak)..... 89

Tablo 3.9. 19-GdSZ yakıt pilinin performans ölçüm verileri (V_{O2}=100 mL/dak)..... 91

Tablo 3.10. 17-DySZ yakıt pilinin performans ölçüm verileri (V_{O2}=100 mL/dak)..... 94

Tablo 3.11. 19-DySZ yakıt pilinin performans ölçüm verileri (V_{O2}=100 mL/dak)..... 97

Tablo 3.12. 22-DySZ yakıt pilinin performans ölçüm verileri (V_{O2}=100 mL/dak)..... 100

Tablo 3.13. 25-DySZ yakıt pilinin performans ölçüm verileri (VO2=100 mL/dak)..... 103

Tablo 4.1. Literatürden alınan bazı gaz akış hızları verileri..... 108

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Yakıt hücresi (W. R. Grove) 5

Şekil 1.2. a. Ludwig Mond b. Charles Langer in tasarladığı c. yakıt hücresi 6

Şekil 1.3. NASA tarafından kullanılan yakıt pili 6

Şekil 1.4. PEM tipi yakıt pilinin mekanizması 8

Şekil 1.5. Katı oksit yakıt pili 10

Şekil 1.6. Schotty ve Frenkel kusuru ile oluşan O^{2-} anyonik boşlukları 12

Şekil 1.7. a) Saf zirkonyum-IV-oksit kristal örgüsü 12

Şekil 1.8. SOFC üretim tipleri: a. Tüp b. Düzlemsel c. Palet 13

Şekil 1.9. a. Katot b. Anot c. Elektrolit destekli, SOFC sistemleri 14

Şekil 1.10. Katı oksit yakıt hücresinin kısımları 14

Şekil 1.11. SOFC sisteminin çalışma mekanizması 15

Şekil 1.12. SOFC sistemine ait bileşenlerin elektriksel iletkenlik özellikleri 17

Şekil 1.13. LaxSr(1-x)MnO3 (LSM) elektrotunun sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenliği 21

Şekil 1.14. LaNi1-xFexO3 (LNF) elektrotunun sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenliği 22

Şekil 1.15. LNF sistemine ait literatürden alınan bazı XRD toz desenleri 23

Şekil 1.16. ZrO_2-M_xO_y sistemlerinde katkı oranına ve katkı maddesi türüne bağlı sabit sıcaklıkta iletkenlik değişimleri 27

Şekil 1.17. Döner kaplama (Spin Coating) yöntemi 32

Şekil 2.1. Yüksek sıcaklığa dayanıklı olarak üretilmiş alümina krozeler 34

Şekil 2.2. Elle öğütme işleminde kullanılan agat havan 35

Şekil 2.3. Analitik terazi 36

Şekil 2.4. a. Düşük sıcaklık kül fırınları 36

Şekil 2.4. b. Yüksek sıcaklık kül fırınları 37

Şekil 2.5. Panalytical marka Empyrean tipi XRD sistemi 38

Şekil 2.6. a. Eva programı b. Index programı 38

Şekil 2.**7**. Döner kaplama (spin coating) cihazı 39

Şekil 2.8. a. Manyetik karıştırıcı/ısıtıcı sistemi görüntüsü 40

Şekil 2.9. Zeiss marka Gemini 500 model taramalı elektron mikroskobu (FESEM) görüntüsü 41

Şekil 2.10. Tek hücreli yakıt hücresi ve bileşenleri 42

Şekil 2.11. Gaz kanalı oda hücreli plakalar 42

Şekil 2.12. Gaz sızdırmazlık contaları 43

Şekil 2.13. Contaların gaz kanalı üzerine sabitlenmiş halinin görüntüsü 43

Şekil 2.14. a. Akım toplayıcılar ve taşıyıcılar 44

Şekil 2.15. Gaz sızdırmazlık contaları ve Ag akım toplayıcı-taşıyıcının gaz kanalı sistemine yerleştirilmiş halinin görüntüsü 44

Şekil 2.16. Yakıt hücresinin gümüş levha üzerine yerleşimi (üst yüzey anot kısmı) 45

Şekil 2.17. a. Bütün halinde ölçüme hazırlanmış yakıt hücresi 45

Şekil 2.18. Fluke marka digital multimetre 46

Şekil 2.20. Katı oksit yakıt hücresi performans ölçüm sisteminin genel görüntüsü 47

Şekil 2.21. Su ile doldurulmuş yıkama şişesi 48

Şekil 2.22. a. SOFC tabakasının ölçüm sonrası görüntüsü (anot yüzeyi) 49

Şekil 2.23. Toz katot elektrotunun alümina krozeler içerisindeki görüntüsü (1195 ^{o}C'de ısıl işlem sonrası) 50

Şekil 2.24. a. Jel kıvamlı Katı elektrolit 52

Şekil 2.25. a. Katot elektrotunun kaplama sonrası substrat yüzeyindeki görüntüsü 56

Şekil 2.26. a. Katot elektrot ince tabakaların sinterleme öncesi görüntüsü 57

Şekil 2.27. LNF katot elektrotlarının ince film üretimlerinde uygulanan deneysel akış diyagramı 58

Şekil 2.28. Katot elektrot + katot aktif iki bileşenli ince tabakanın 1250 ^{o}C 15 saat sinterleme sonrası görüntüsü..... 60

Şekil 2.29. Katot elektrot + katot aktif + katı eletrolit üç bileşenli tabakanın spin coating sistemindeki görüntüsü..... 62

Şekil 2.30. Katot elektrot + katot aktif + katı eletrolit üç bileşenli tabakanın 1250 ^{o}C ‘de 15 saat sinterleme sonrası görüntüsü..... 62

Şekil 2.31. Dört bileşenli yığının 1250 ^{o}C ‘de 15 saat ısıl işlem sonrası görüntüsü (anot aktif yüzeyi) 64

Şekil 2.32. Anot tabakasının kaplanması sonrası (1350 ^{o}C, 12 saat ısıl işlem sonrası)anot yüzeyi görüntüsü 65

Şekil 2.33. Beş bileşenli yakıt hücresinin katot (siyah) ve anot (yeşilimsi) yüzey görüntüleri..... 65

Şekil 2.34. Beş bileşenli katot destekli 0.4-LNF (katot) | Katot aktif (0.4-LNF + katı elektrolit: fcc-GdSZ veya fcc-DySZ), kütlece %50:50 | Katı elektrolit (fcc-GdSZ veya fcc-DySZ) | Anot Aktif, hacimce %60:40, (NiO+ fcc-GdSZ veya fcc-DySZ) | Anot (NiO+aktif C) katı oksit yakıt hücresi üretim akış diyagramı. 66

Şekil 3.1. % 15 Mol Gd_2O_3 katkılanmış fcc-ZrO_2 fazının XRD toz deseni 67

Şekil 3.2**.** % 17 Mol Gd_2O_3 katkılanmış fcc-ZrO_2 fazının XRD toz deseni 67

Şekil 3.3. % 19 Mol Gd_2O_3 katkılanmış fcc-ZrO_2 fazının XRD toz deseni..... 68

Şekil 3.4. % 23 Mol Gd_2O_3 katkılanmış fcc-ZrO_2 fazının XRD toz deseni 68

Şekil 3.5. Gd_2O_3 katkılanmış fcc-ZrO_2 fazının hesaplanan birim hücre sabitlerinin katkı konsantrasyonuna bağlı değişimi 70

Şekil 3.6. 10-GdSZ katı elektrolitinin ince tabaka elektriksel iletkenliğinin sıcaklığa bağlı değişimi 71

Şekil 3.7. 19-GdSZ örneğine ait ölçülen bazı XRD toz desenleri 72

Şekil 3.8**.** % 17 Mol Dy_2O_3 katkılanmış fcc-ZrO_2 fazının XRD toz deseni 73

Şekil 3.9**.** % 19 Mol Dy_2O_3 katkılanmış fcc-ZrO_2 fazının XRD toz deseni 73

Şekil 3.10. % 22 Mol Dy_2O_3 katkılanmış fcc-ZrO_2 fazının XRD toz deseni 74

Şekil 3.11. % 25 Mol Dy_2O_3 katkılanmış fcc-ZrO_2 fazının XRD toz deseni 74

Şekil 3.12. Dy_2O_3 katkılanmış fcc-ZrO_2 fazının hesaplanan birim hücre sabitlerinin katkı konsantrasyonuna bağlı değişimi 76

Şekil 3.13. % 19 mol Dy_2O_3 katkılanmış ZrO_2'in XRD toz deseni 77

Şekil 3.14. $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$ perovskitinin 1195 ^oC'de 24 saat ısıl işlem sonrası ölçülen XRD toz deseni 78

Şekil 3.15. 0.4-LNF ince tabakasının sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik değişimi..... 79

Şekil 3.16. 15-GdSZ-(1) tipi yakıt pilinin arayüzey (kesit) SEM görüntüsü 82

Şekil 3.17. 15-GdSZ-(1) tipi yakıt pilinin anot tabakası SEM dış yüzey görüntüsü 83

Şekil 3.18. 15-GdSZ-(1) tipi yakıt pilinin katot tabakası SEM dış yüzey görüntüsü 83

Şekil 3.19. 15-GdSZ-(2) tipi yakıt pilinin arayüzey (kesit) SEM görüntüsü 86

Şekil 3.20. 15-GdSZ-(2) tipi yakıt pilinin anot tabakası SEM dış yüzey görüntüsü 87

Şekil 3.21. 15-GdSZ-(2) tipi yakıt pilinin katot tabakası SEM dış yüzey görüntüsü 87

Şekil 3.22. 17-GdSZ tipi yakıt pilinin arayüzey (kesit) SEM görüntüsü..... 90

Şekil 3.23. 17-GdSZ tipi yakıt pilinin anot tabakası SEM dış yüzey görüntüsü..... 90

Şekil 3.24. 17-GdSZ tipi yakıt pilinin katot tabakası SEM dış yüzey görüntüsü..... 91

Şekil 3.25. 19-GdSZ tipi yakıt pilinin arayüzey (kesit) SEM görüntüsü..... 92

Şekil 3.26. 19-GdSZ tipi yakıt pilinin anot tabakası SEM dış yüzey görüntüsü..... 93

Şekil 3.27. 19-GdSZ tipi yakıt pilinin katot tabakası SEM dış yüzey görüntüsü..... 93

Şekil 3.28. 17-DySZ tipi yakıt pilinin arayüzey (kesit) SEM görüntüsü..... 95

Şekil 3.29. 17-DySZ tipi yakıt pilinin anot tabakası SEM dış yüzey görüntüsü..... 95

Şekil 3.30. 17-DySZ tipi yakıt pilinin katot tabakası SEM dış yüzey görüntüsü..... 96

Şekil 3.31. 19-DySZ tipi yakıt pilinin arayüzey (kesit) SEM görüntüsü..... 98

Şekil 3.32. 19-DySZ tipi yakıt pilinin anot tabakası SEM dış yüzey görüntüsü..... 98

Şekil 3.33. 19-DySZ tipi yakıt pilinin katot tabakası SEM dış yüzey görüntüsü..... 99

Şekil 3.34. 22-DySZ tipi yakıt pilinin arayüzey (kesit) SEM görüntüsü..... 101

Şekil 3.35. 22-DySZ tipi yakıt pilinin anot tabakası SEM dış yüzey görüntüsü..... 101

Şekil 3.36. 22-DySZ tipi yakıt pilinin katot tabakası SEM dış yüzey görüntüsü..... 102

Şekil 3.37. 25-DySZ tipi yakıt pilinin arayüzey (kesit) SEM görüntüsü..... 103

Şekil 3.38. 25-DySZ tipi yakıt pilinin anot tabakası SEM dış yüzey görüntüsü..... 104

Şekil 3.39. 25-DySZ tipi yakıt pilinin katot tabakası SEM dış yüzey görüntüsü..... 104

GİRİŞ

İlk çağlardan itibaren insanoğlu için enerji vazgeçilmez temel yaşam kaynakları arasında olup, günümüzde teknolojik gelişmeler sayesinde önemini artırmıştır. İlköğretimden itibaren okullarda verilen eğitimlerde enerjinin önemi üzerinde durulmuştur. Dünyadaki ekonomik gelişmeler ile birlikte teknolojik gelişmeler, enerji ihtiyacıyla doğru orantılı artmıştır. Hız kesmeden gelişen teknolojiler sayesinde, devletlerin sürdürülebilir kalkınması, gelişmesi ve büyümeye devam etmesi için enerji kaynaklarına ihtiyaç vardır. Enerji kaynaklarına kolay ulaşmak için devletler arayışlarına devam etmektedir. Alternatif enerji kaynakları vadır. Enerjinin kullanım alanına ve ihtiyaçlara göre kömür, doğal gaz, petrol v.b. yakıtlardan karşılandığı bilinmektedir. Günümüzde dünya üzerinde fosil yakıtların kullanılmasına devam edilmektedir. Petrol, kömür ve doğal gaz (fosil yakıtlar) enerji ihtiyacının % 88 sağlamaktadır. Doğal gaz % 20, kömür %30 Petrol ise % 38 enerji ihtiyacını karşılamaktadır. Artan nüfus ile birlikte mevcut petrol tüketimi artacağından rezervlerin tahmini olarak 30-40 yıllık bir süre zarfında tükeneceği öngörülmektedir. Fosil yakıtlarının (karbon içerikli) yanması sonucu istenmeyen zehirli gazların oluşmasına sebep olmaktadır. Atmosferde yanma sonucu oluşan gazların artması çevresel sorunlara; sera etkisine ve asit yağmurlarına da sebep olmaktadır. Atmosferde artış gösteren karbondioksit gazları doğal sera etkisi göstermektedir. Bu etki ile güneşten gelen ışınları dünyanın atmosferinde tutarak küresel ısınmaya ve sıcaklık artışına yol açmaktadır. Bu sıcaklık artışlarının sonucunda kutup bölgeleri ısınır ve buzullar erimeye başlamış ve ekolojik denge bozulmaya başlamıştır. Ekoljik bozulma ile iklim değişiklikleri görülmeye başlamıştır. İklim değişikleri arasında kuraklık, aşırı yağış, fırtına, kasırga gibi felaketleri sayabiliriz. Günümüzde çevresel faktörler de dikkate alındığında alternatif yeni yakıtlara (yeni enerji kaynaklara) duyulan ihtiyaç daha da artmaktadır. Çevresel sorunları çözmek için kullanılacak yakıtın yüksek ısıl değer, zehirli olmaması, çevreyle uyumlu olması, farklı enerji dönüştürücülerinde kullanılabilmesi ve ekonomik olması çok önemlidir. Bu bakımdan alternatif enerji kaynakları arasında da en dikkat

çekici enerji türünün ise hidrojen yakıtı olduğu kabul edilmektedir. Yakıt pili ya da diğer bir ifadeyle yakıt hücresi teknolojik gelişmeler sayesinde hidrojen gazının kullanımında öncülük etmektedir. Yakıt pillerinin çalışma sistemi diğer çalışan enerji sistemlerine oranla çalışma sistemi de çok basit ve yoğundur. Yakıt pillerinde yanma işlemi olmadan, sadece kimyasal bir reaksiyon sonucunda (indirgenme-yükseltgenme) doğrudan elektrokimyasal enerji üretebilmektedirler. Tepkime sonucunda kimyasal yan ürün olarak saf su ve düşük miktarda ısı açığa çıkmaktadır. Yakıt pilleri arasında en verimli ve en yüksek güç üretimine sahip olan elektrokimyasal hücreler ise katı oksit yakıt pili sistemleridir. SOFC uygulamalarında yüksek güç üretiminden dolayı çoğunlukla uzay çalışmalarında, enerji üretim santrallerinde, endüstriyel sektörlerde kullanılmaktadır. SOFC 'de enerji üretim verimini etkileyen en önemli unsurlardan bir tanesi katı elektrolit materyalinin tipidir. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda düşük sıcaklıkta yüksek elektriksel iletkenlik gösterebilen ZrO_2 tabanlı katı elektrolitlerin katı oksit yakıt pili sistemlerinde uygulamalarının arttığı bilinmektedir [1-5].

Yapılan tez çalışması, araştırma grubumuzca daha önceden kısmen ön deneme çalışmaları yapılmış olan gadolinyum oksit (Gd_2O_3) ve disprozyum oksit (Dy_2O_3) katkılanmış ZrO_2-tabanlı ikili katı elektrolit sistemlerinin (GdSZ ve DySZ) yakıt hücresi uygulamalarının devamı niteliğinde olan araştırma çalışması olarak planlanmıştır. Bu yüzden tez çalışmasının amacı doğrultusunda, GdSZ ve DySZ olarak sentezlenen katı elektrolitler tiplerinin, karakterizasyonları sonrasında katı oksit yakıt uygulamaları için uygun olan katı elektrolit tipleri olabilecekleri sonucuna varılmıştır. Sentezlenen katı elektrolitlere uygun anot/katot elektrotları ile birleştirme denemeleri yapılarak, bütün halinde katı oksit yakıt hücrelerinin üretimleri gerçekleştirilmeye çalışılmıştır. Bu amaç doğrultusunda, ön çalışmalar sonrasında toz olarak sentezlenen, Gd_2O_3 katkılanmış ZrO_2 tipi ve Dy_2O_3 katkılanmış ZrO_2 tipi katı elektrolitlerin toz halinde çoğaltmaları, 0.4-LNF ($LaNi_{(1-x)}Fe_xO_3$, x=0.4) tipi toz katot elektrot çoğaltmaları yapıldıktan sonra beş bileşenli yakıt pili hücresi sistemlerimin yığın (stack) halinde üretimleri gerçekleştirilmeye çalışıldı. Katot, katot aktif, katı elektrolit, anot aktif ve anot tabakalarının (beş bileşenli yakıt hücresi) birleştirme çalışmaları yapılarak, beş bileşenli ve katot destekli yakıt hücrelerinin üretimleri yapılarak ilgili karakterizasyonları yapılmaya çalışılmıştır. Katot elektrodu ve yakıt hücresi yığınlarının üretimleri döner kaplama (spin coating) yöntemi ile kullanılarak gerçekleştirildi. Sentezlenen örneklerin

kristallografik özellikleri X-ışınları toz difraksiyon (XRD), mikroyapısal morfolojileri, tanecik boyutları taramalı elektron mikroskobu (SEM) yöntemleri ile araştırılmış; yakıt hücresi elektrokimyasal enerji üretim performansları ise araştırma laboratuvarımızda mevcut olan güç ölçümü test ünitesinde incelenmiştir.

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ÇALIŞMASI

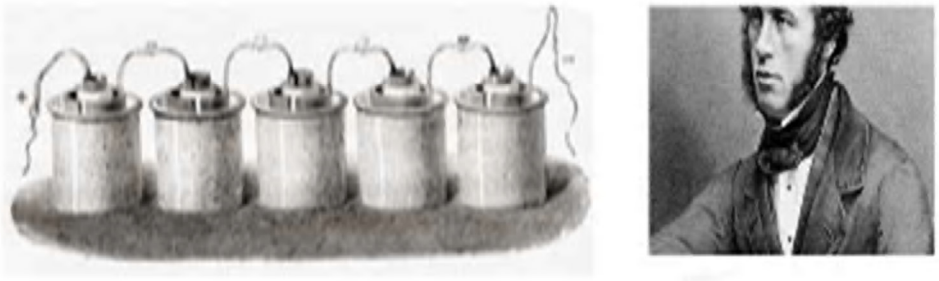
1.1.Yakıt Pilleri

Yakıt pilleri hidrojence zengin yakıtlardan elektrokimyasal olarak elektrik üreten cihazlardır. Yakıt pilleri birçok yönden bataryalara benzer yanları olsa da, bataryalar gibi depoladıkları enerji ile sınırlı değildirler. Dışarıdan yakıt ve oksitleyici beslendiği sürece güç üretmeye devam etmektedirler. Dışarıdan yakıt besleme sebebiyle gaz, yağ veya kömür ile çalışan jeneratörlerle karşılaştırılabilirler. Geleneksel jeneratörler yakıtı yakmaktadır ve bu yüzden verimleri termodinamiğin ikinci kanununa göre Carnot çevrimi ile sınırlı kalmaktadır. Yakıt pillerinde ise elektrokimyasal bir dönüşüm söz konusu olup verimleri bu kapsamda Carnot çevrimi ile kısıtlı değildir. Bu sebeple geleneksel jeneratörlerin elektrik dönüşüm verimleri %40'ın altında olmasına rağmen, yakıt pillerinin elektrik dönüşüm verimleri %60-70 seviyelerindedir. Yakıt pilleri modüler sistemler olup, gerekli güç ihtiyacını karşılamak için farklı sayıda hücreler stak adı verilen seri/paralel bağlı hücre yığınları haline getirilebilmektedir. Daha yüksek güç değerlerine ulaşmak için hücrelerin boyutları da büyütülebilir ancak, ısıtma oranı ve akım toplama yolu uzadığı için bu durum verimliliği düşürebilmektedir. Bununla birlikte, temiz (çevre dostu) ve sessiz çalışıyor olmaları, yakıt pillerinin çok geniş kullanım alanına sahip etkin cihazlar olduğunu göstermektedir [6,7].

1.2.Yakıt Pilleri Tarihçesi

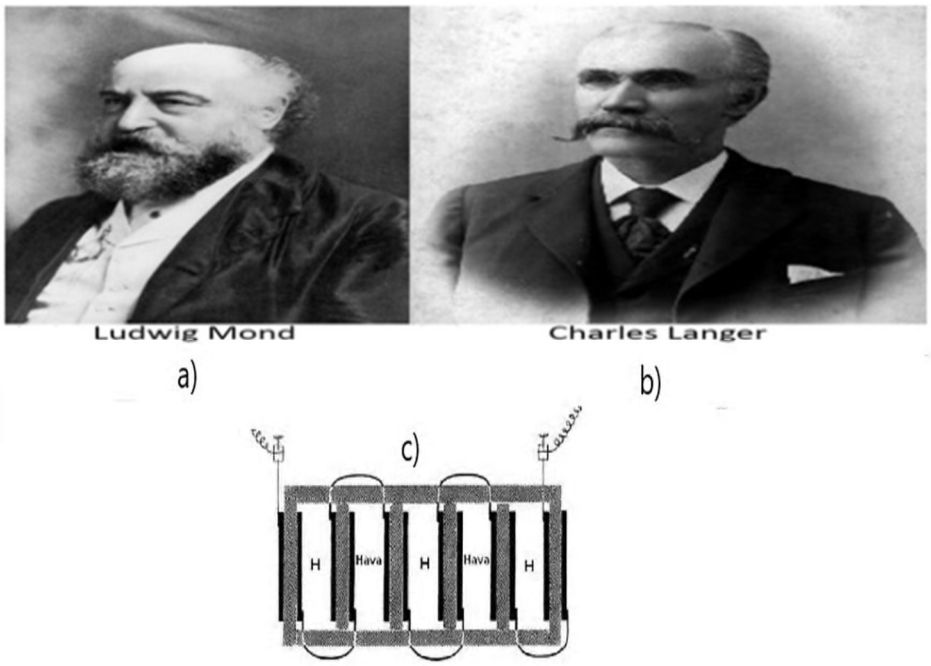
Yakıt pili ile ilgili ilk akademik çalışmayı 1838 yılında Alman asıllı kimyager Christian Friedrich Schönbein yapmıştır. Hidrojen yakıt pili konusunda ise yakıt hücrelerinin babası olarak tanınan William Robert Grove tarfından geliştirildiği için Grove hücresi ismini almıştır. Prosesinde kısaca çinko elektrot alınıp çinko sülfat bulunan kap içerisine ve platin elektrot alınıp nitrik asit bulunan farklı bir kap içerisine daldırılarak

sistemi oluşturmuştur. Yapılan ölçümler sonunda ~ 1.8 volt gerilim ve ~ 12 amperlik akım ürettiği gözlenmiştir. Bu çalışmalar ışığında Grove çalışmasını geliştirmiş ve platin elektrotları bu kez birini sülfürik asit kabına diğerini ise oksijen ve hidrojen kabına ilave ederek, sabit bir akımın keşfini yapmıştır. Sağlam yapılı kaplarda yapılan deneyde suların ve gazların biriktiği görülmüş ve gözlemler doğrultusunda akımın devamlı verilmesi durumunda tüplerde bulunan su seviyelerinin arttığı sonucuna varılmıştır. Bu çalışma sonucunda Grove, seri olacak şekilde birkaç elektrotu bağlamış ve suyun ayrıştığını keşfini de gerçekleştirmiştir. Bu prosesi Şekil 1.1.' de gösterilen ve gaz bataryası diye tanımlanmış bir düzenle akademik çalışmalarında devam etmiştir [8].



Şekil 1.1. Yakıt hücresi (W. R. Grove)

Bu çalışmalar ışığında 1800 yılların sonuna doğru kimyager Ludwing Mond ve Carl Langer deneysel çalışmalar gerçekleştirmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda yakıt pilinde 1.5 watt güç ve yaklaşık %50 verimle çalışan, kaynakları hava ve endüstriyel kömür gazı olan bir sistem kurarak yakıt pilinin gelişmesinde katkıları olmuştur. Şekil 1.2.'de L.Mond ve C.Langer'in deneylerde kurmuş olduğu yakıt pili sistemi görülmektedir.



Şekil 1.2. a. Ludwig Mond b. Charles Langer in tasarladığı c. yakıt hücresi

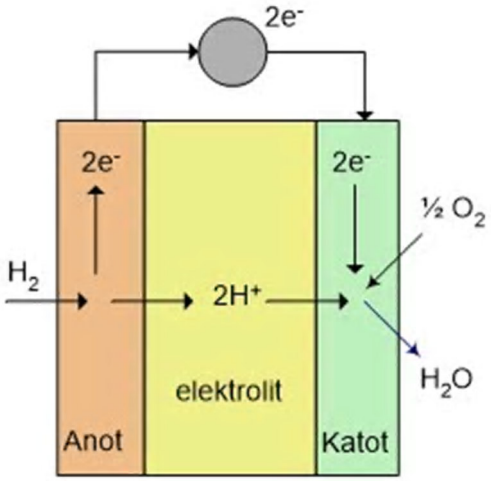
Francis Bacon ise 1950 yılında Cambridge Üniversitesinde 5 kW gücü olan ilk alkali yakıt pilini tanıtmıştır. NASA tarafından uzay araçlarında kullanılmak üzere üretimi yapılan alkali yakıt pillerinin güç tedarik edici sistemlerine entegrasyonları yapılmıştır.

Şekil 1.3. NASA tarafından kullanılan yakıt pili

İlk olarak Gemini uzay aracında General Elektrik tarafından üretilen proton değişimli membran (PEM, proton exchange membran) yakıt hücresi kullanılmıştır. Şekil 1.3.'de görülen PEM yakıt pili hücresi NASA tarfından uzay çalışmalarında kullanılmıştır. Amerikanın köklü firmalarından General Motor 1970 yıllarında AR-GE çalışmaları sonucunda ismini "Elektrovan" olarak tanımlanan ve araçlarda kullanılan yakıt hücresi yapmışlardır. Yakıt hücresi konusunda araştırma ve geliştirme olanaklarını hızlandırmak için devlet destekli ulusal laboratuvarlar kurmuşlardır. Kurulan laboratuvarların isimleri Brookhaven Ulusal Laboratuarı ve Los Alamos Ulusal Laboratuarıdır. Ayrıca bu destek federal ajanslar ve otomobil üreticileri tarafındanda araçlarda kullanılmak üzere yakıt hücresiyle çalışan motorların gelişimi konusunda çalışmalar sürmüştür. Bugünümüzde ise yakıt hücrelerinin teknolojik gelişmeler çerçevesinde güç kaynaklarının yerini almasıyla geleceğe yönelik araştırmalarında ışık tutacaktır. Teknolojik gelişmeler sayesinde ileride cep telefonlarında kullanılabilecek mikro yakıt hücrelerinin gelişiminden, endüstriyel alanlarda geniş çaplı araştırmalar kesintisiz sürecektir [9,10].

1.3.Yakıt Pilinin Çalışma Prensibi

Yakıt pillerinin çalışma prosesinde kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştürme sistemi vardır. Pile ya da akümülatöre benzeyen bu sistemler arasındaki önemli farklardan biri akümülatörde, elektriksel enerji kullanımından önce depolanmış durumdadır, yakıt hücresinde ise elektrik enerjisini üretebilmek için devamlı dışardan enerji sağlanması gerekmektedir. Yakıt pillerinin çalışma prensibi, elektroliz olayının tersi bir kimyasal reaksiyondur. Elektroliz reaksiyonunda bir kaba su doldurup akım uyguladığımız zaman, miktarsal hacimlerde hidrojen ve oksijene ayrışmaktadır. Elektrik enerjisi uygulandığında su bileşenlerine ayrıştığına göre, mantıksal olarak işlemin ters yönde düzenlenmesi halinde, yani oksijen ve hidrojenin reaksiyonu sonucunda su ve ısı elde edilirken, elektrik enerjisi alınmaktadır. Yakıt pilinde sadece saf hidrojen kullanılmaz aksine alternatif yakıt türleri arasında kendisinden hidrojen üretilebilen hidrokarbonlar da kullanılabilir. Deneysel çalışmalarda uygulandığında verimi düşürdüğü gözlendiği için tercih edilmemektedir. Şekil 1.4.'de yakıt pili çalışma prensibi görülmektedir.



Şekil 1.4. PEM tipi yakıt pilinin mekanizması

Yakıt pilinin mekanizma çalışmasına göre elektrotlar arasında oluşan potansiyel farkın sebebi yakıt pilinde katottaki oksijenin indirgenmesiyle beraber anottaki hidrojenin katalitik oksidasyonudur. Elektrolit katot elektrot ve anot elektrot arasında yalıtım sağlaması dışında iyonik kütle ve şarj geçişine olanak sağlarsa potansiyel fark oluşur. Dış bir devre bağlantısıyla potansiyel fark kullanılabilmektedir. Yakıt pilinde meydana gelen elektrokimyasal tepkimeler sayesinde su ürün olarak elde edilir. Yakıt pili reaksiyonlarında kimyasal enerji, direnç kaybı ve kutuplaşma sebebiyle, ısı ve elektrik enerjisi serbest kalmaktadır. Yakıt pilinde serbest kalan elektrik enerjisini değerlendirmek için anot elektrotu ve katot elektrotu arasına iletken ilave edilir. İletkenin dış devreden bağlantısının kurulmasıyla beraber yakıt pilinde oluşan elektrik enerjisi yakıt pili sistemden alınmış olur. DC karakterli elektrik enerjisi üretimi gerçekleşmiş olur. Yakıt pilinde üretimi gerçekleşen DC karakterli elektrik enerjisinin kaynağı iletken üzerinden geçişi sağlanan elektronlardır.

Yakıt pillerinde birçok yakıt çeşidi kullanılmaktadır. Alternatif yakıtlar arasında doğal gaz, hidrojen gazı, etanol veya metanol kullanılabilir. Ayrıca yakıt pillerinde oksidant olarak hava karışımı ya da oksijen alternatifler arasındadır. Yakıt pilinde yan ürün olarak saf su üretimi yapılabilmesi için yakıt tercihi hidrojen gazı olmalı ve oksidant tercihi oksijen gazı olmalıdır. Alternatif yakıt olarak hidrojen içeren bileşiklerde gaz halinde olması durumunda kullanılabilmektedir. Yakıt pillerinin titreşim seviyelerinin çok düşük olması, gürültü seviyesinin desibel olarak az olması, hareketli kısımlarının olmaması ve üretim maliyeti düşüklüğü avantajları olarak kabul görmektedir[11].

1.4. Yakıt Pili Çeşitleri

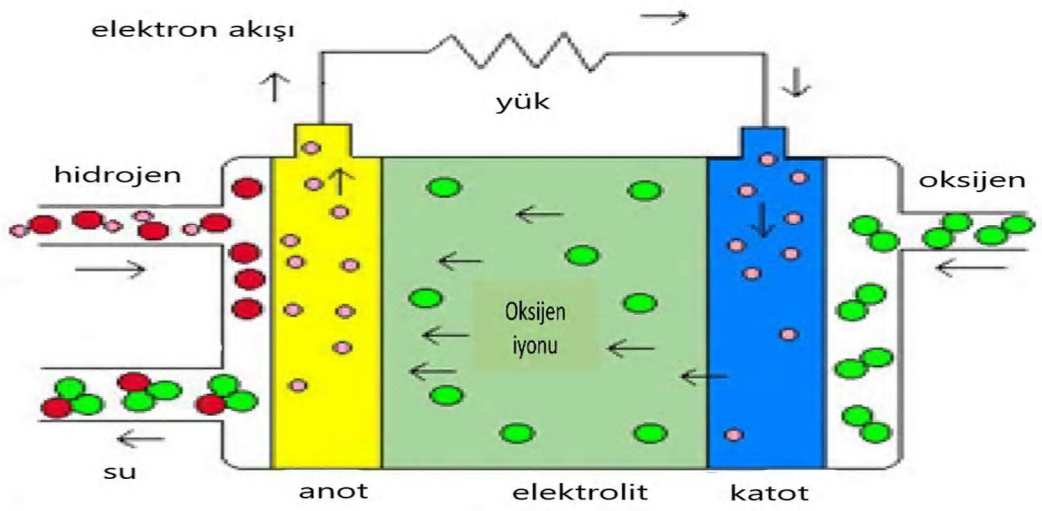
Yakıt pilleri üç bileşenden oluşur. Bunlar elektrolit, katot ve anottur. Uygulamada; elektrolit tipi, yakıt tipi ve çalışma sıcaklığına göre çeşitli isimler alırlar. Yakıt pillerinde anot elektrot ve katot elektrot arasında elektrolit vardır. Katot elektrotuna oksijen gazı geçtiği için oksijen elektrotu ismi verilir. Anot elektrottan ise yakıt geçtiği yakıt elektrotu ismi verilir. Yakıt pillerinin çalışma sıcaklığı ve çeşidi yakıt pilinde kullanılacak elektrolite göre farklılıklar gösterir. Aşağıdaki tabloda yakıt pillerinde kullanılan elektrolit, çalışma sıcaklığı, verim, dezavantajlar, avantajlar ve temel uygulama alanlarına göre sınıflandırma yapılmıştır [12,13].

Tablo 1.1 Yakıt Pili Çeşitleri ve Temel Özellikleri

Yakıt Pili Tipi	Elektrolit	Çalışma Sıcaklığı (^{0}C)	Verim (%)	Avantajı	Dezavantajı	Uygulama Alanları
Fosforik Asit	Fosforik Asit	150-220°C	37-42	Yüksek ömür, %1-2 CO toleransı	Pahalı Pt Katalizör, Elektrolit Kayıpları, Düşük Güç Yoğunluğu	Konjenerasyon, Sabit Güç, Taşıma
Eriyik Karbonatlı Yakıt Pili	Eriyik Karbonat	600-800°C	55-65	Ucuz Katalizör, CO Toleransı, Yakıt Esnekliği	Çok Uzun Başlangıç süresi, katota CO_2 Beslenmesi	Konjenerasyon, Sabit Güç
Polimer Elektrolit Yakıt pili	Polimer Membran	50-100 °C	50-60	Pahalı Katalizör, CO Zehirlenmesi	CO Zehirlenmesi, Pahalı Katalizör	Uzay, Taşıma
Alkali Yakıt Pili	Potasyum Hidroksit	60-250°C	50-60	Yüksek verim	Saf Oksijen kullanım zorunluluğu	Uzay, Sabit Güç
Katı Oksit Yakıt Pili	Zirkonyum Oksit, Bizmut Oksit, Seramik yapılar	600-1000°C	55-70	CO toleransı, Katalizör kullanmaz	600 °C Aşağısında çalışmama	Konjenerasyon, Sabit Güç

1.4.1. Katı Oksit Yakıt Pilleri (SOFC, KOYP)

SOFC (Katı oksit yakıt pili hücresi) sisteminde anot, katı elektrolit ve katot bileşenlerinden oluşmaktadır. Anot tarafına saf hidrojen ya da alternatif yakıt verildiğinde ve katota da oksijen verildiğinde, oksijen iyonları (katotta bulunan) katı elektrolit içinden geçer ve anotta hidrojen katyonuyla tepkimeye girmesi sonucunda elektronlar açığa çıkmasıyla beraber anot ve katot arasına eklenmiş olan dış devre iletkeni üzerinden geçerek elektrik enerjisini üretip katota geri dönerler. Şekil 1.5.'te görüldüğü gibi reaksiyona giren hidrojen ve oksijen gazlarından indirgenme-yükseltgenme sonrasında su oluşumu gerçekleşmektedir.



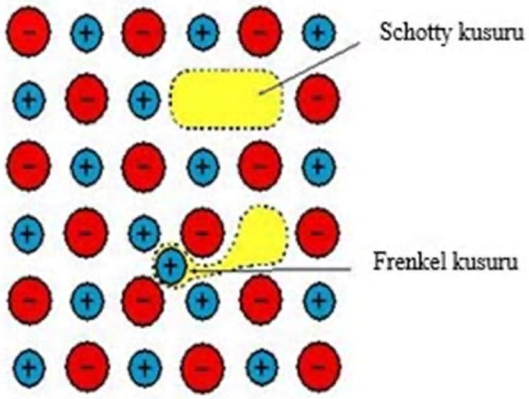
Şekil 1.5. Katı oksit yakıt pili

SOFC sisteminde hidrojen gazı dışında alternatif yakıtlarda tercih edilebilir. Hidrojen içeren hidrokarbonlarda (doğalgaz) katı oksit yakıt pilinin anot tarafına verilerek kimyasal reaksiyonun gerçekleşmesini sağlar. Katı oksit yakıt pili çalışması yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiği için hidrojen içeren (doğalgaz) yakıtlar hücre içerisinde kolayca hidrojen halinde reaksiyona girmektedir. Doğalgaz kullanımından dolayı olumsuzluk olarak tepkime aşamasında kükürt kirliliği oluşabilmektedir. Katı yakıt pili hücresinde yüksek çalışma sıcaklığından dolayı elektrotlardaki reaksiyon hızları çok yüksektir [14].

Erimiş karbonat yakıt pillerine benzer şekilde katı oksit yakıt pilleri de çok yüksek sıcaklıklarda faaliyet gösterdiğinden dolayı genelde kullanıldığı yerler büyük sabit santrallerdir. Elektrik üretimi yanı sıra yüksek sıcaklıktan dolayı açığa çıkan ısıdan dolayı kojenerasyonda kullanılabilmektedir. Katı oksit yakıt pilinden çıkan ısıdan dolayı teknolojik gelişmeler sayesinde buhar türbinlerinde kullanılabileceği öngörülerek 2002 yılında Siemens-Westinghouse tarafından toplam 1 MW kapasiteli yakıt pili ve kojenerasyon tesisi kurulmuş ve hizmete açılmıştır. Teknolojik gelişmeler ışığında ve Ar-Ge çalışmaları kapsamında katı oksit yakıt pilinin araçlardada kullanılabilme ihtimalinden dolayı, Almanyanın otomotiv sektöründe faaliyet gösteren BMW firması araçlarda yakıt olarak hidrojen ya da benzin ile beslenen katı oksit yakıt pilli aracı prototip olarak üretimini yapmıştır[15].

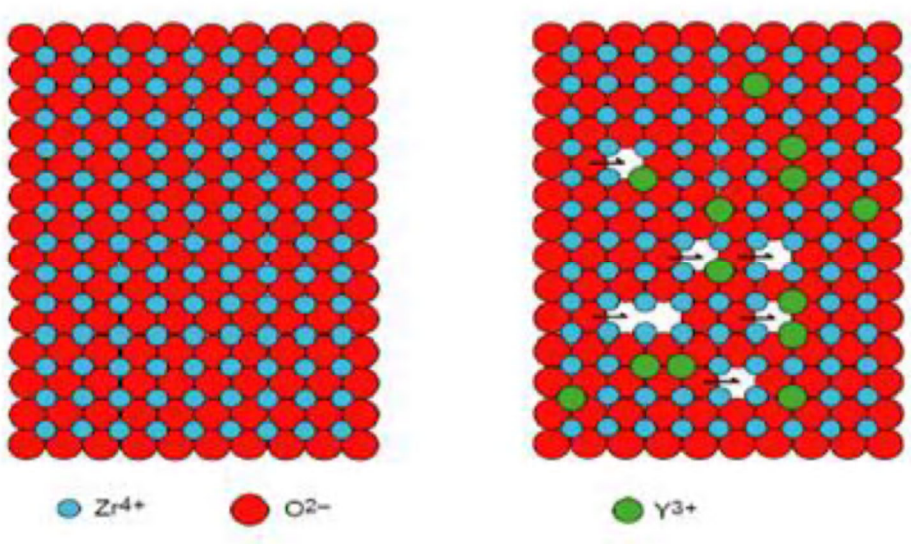
1.4.1.1. Oksijen Anyonik Elektriksel İletkenlik Mekanizması

Katı oksit yakıt pili bileşenlerinden katı elektrolit, oksijen iyonu iletilmesi iki mekanizma ile sağlanmaktadır. Oksijen iyonu iletilme mekanizması katı elektrolit tabakanın içinde bulunan yapıtaşları arasındaki uygun boşlukların doldurulması ya da kristal yapı içerisindeki oksijen iyonu boşlukları sayesinde gerçekleşmektedir. Oksijen iyonu iletilme mekanizmaları kristal örgüde bulunan yapı kusurlarının oranına bağlıdır. Bu yapı kusurlarını iki şekilde tanımlayabiliriz. Literatürde belirtildiği gibi oksijen iyonu boşlukları Schotty ve Frenkel kusuru ile (Şekil 1.6.) oluşmaktadır. Oksit anyonu boşluğu oluşturmanın en belirgin yöntemi kristal yapıya kristalde bulunan iyonlardan daha düşük yükseltgenme basamağına sahip iyonların katkılaması yapılarak sağlanır. Şekil 1.7.a.'da katkılanmamış saf zirkonyum-IV-oksit görülmektedir. Nadir toprak elementlerinden yitriyum, zirkonyum-IV-oksit katkılanması yapıldığında kristal yapıda yapı kusurları (Şekil 1.17.b) görülmektedir. Bu oluşan yapı kusurları sayesinde oksijen iyonları yüksek sıcaklık ve potansiyel farkı altında, kristal örgü boşlukları (O^{2-} boşlukları) boyunca göç/hareket etmektedirler [16-18].



Şekil 1.6. Schotty ve Frenkel kusuru ile oluşan O^{2-}anyonik boşlukları

Kristal yapıda bulunan pozitif ve negatif iyon çiftinin aynı anda eksik olması Schottky defect (kusuru), yer değiştirmiş iyonların olması ise Frenkel defect (kusuru) olarak tanımlanmaktadır.



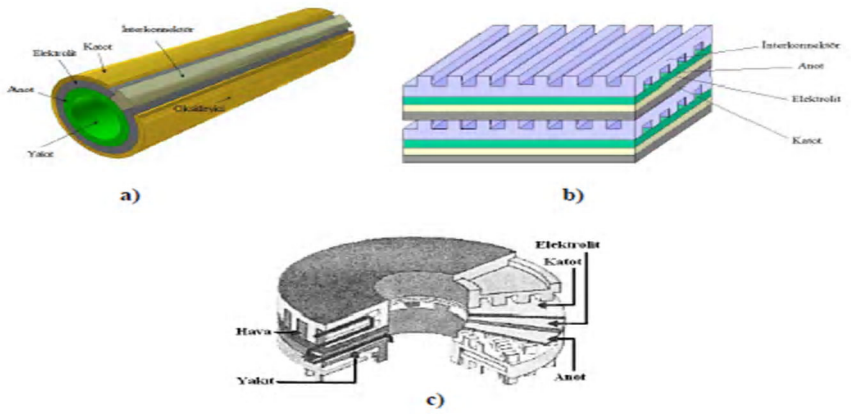
a) b)

Şekil 1.7. a) Saf zirkonyum-IV-oksit kristal örgüsü

b) Y^{3+} katkılanmış zirkonyum-IV-oksit kristal yapısı

1.4.1.2. SOFC Fabrikasyon Tipleri

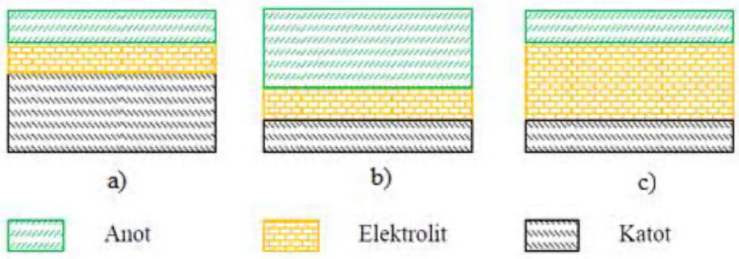
Endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak SOFC sistemlerinin palet, tüp ve düzlemsel üç farklı geomerik kullanımları görülmektedir. Tüp şekilli SOFC sistemi, düzlemsel tasarıma göre yüksek düzeyde sızdırmazlık ve interkonnektör (iç bağlantı) gerektirmemesi bakımlarından avantajlı olup, buna karşın üretim zorluğu ve yüksek maliyet gibi dezavantajları da bulunmaktadır (Şekil 1.8.a.). Düzlemsel katı oksit sistemleri ise tüp şekilli SOFC sistemlerine göre daha yüksek enerji üretim performansına sahiptirler (Şekil 1.8.b.). Ancak sistemi devreye alma veya devreden çıkarma süreleri tüp şekilli SOFC sistemlere göre daha uzun zaman almakta ve gaz sızdırmazlık özellikleri daha düşük olabilmektedir [19].



Şekil 1.8. SOFC üretim tipleri: a. Tüp b. Düzlemsel c. Palet

Geometrik düzlemsel olarak üretilen SOFC sistemleri elektrolit destekli ya da elektrot (katot veya anot) destekli olarak sentezleri yapılmaktadır (Şekil 1.9.a.b.c.). Anot elektrot ya da katot elektrot destekli hücrelerin dezavantajı kalın olarak üretilen (anot ya da katot) elektrotun yapısından oluşan kütle taşınım sorunlarının olmasıdır. Elektrolit destekli SOFC yapısının diğerlerine göre daha sağlam olması ve kırılma ihtimali de azdır. Elektrolit destekli yapınında kalın olmasından dolayı düşük elektriksel iletkenliğe sebep olmakta ve yüksek oranlarda enerji üretim performans kayıplarına sebep olmaktadır [20-22]. Geometrik tüp olarak üretilen SOFC sistemlerinin güç yoğunluğu düzlemsel olarak üretilene göre daha düşük güç yoğunluğu görülmesine

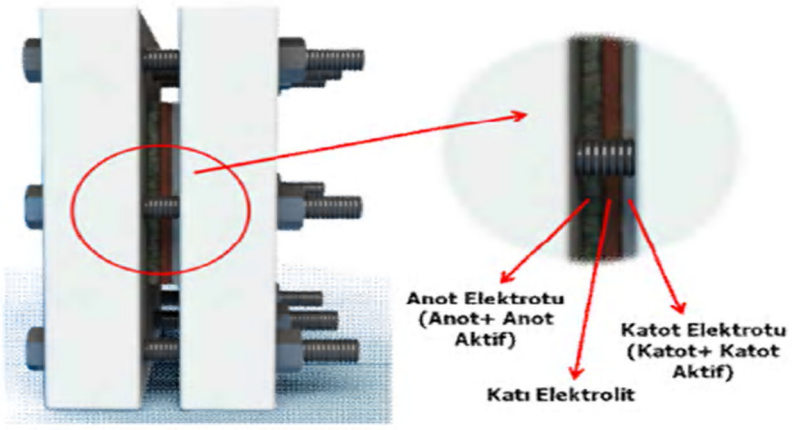
rağmen, kullanılan gazın sızdırmazlığı veya interkonnektör uygulaması bu tip sistemlerde daha kolay olmaktadır [6,23,24].



Şekil 1.9. a. Katot b. Anot c. Elektrolit destekli, SOFC sistemleri

1.4.1.3. SOFC Çalışma Mekanizması

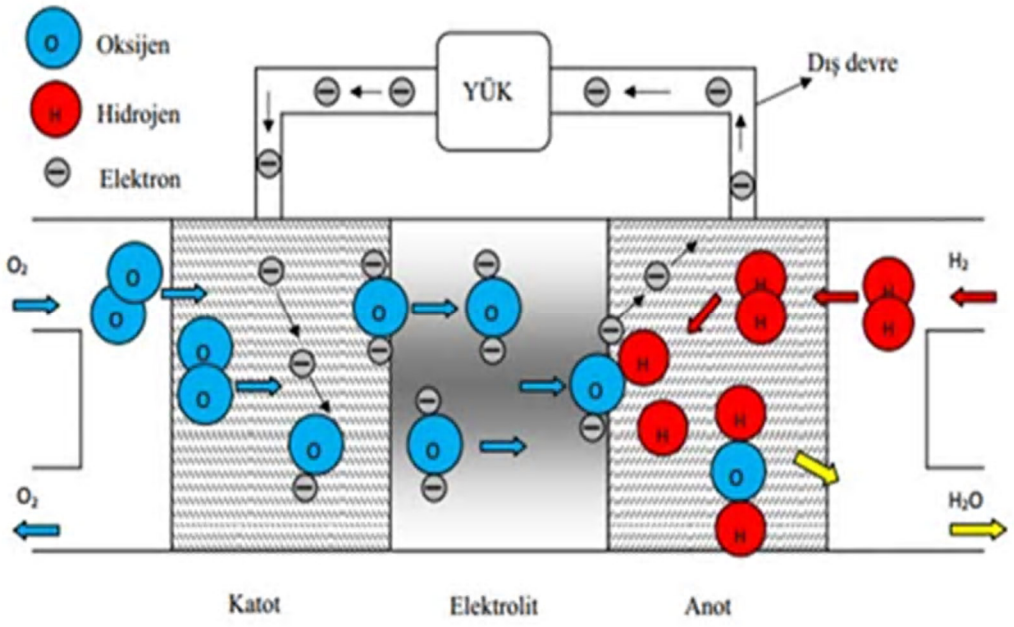
Yakıt pillerinin (SOFC) bileşenleri katot, katı elektrolit ve anottan oluşmaktadır. Şekil 1.10.'da görüldüğü gibi ilave iki bileşen daha eklenebilir. Eklenebilen bileşenlerden biri anot aktif tabaka olup, anot ve katı elektrolit arasında yer alır. Ayrıca direk anot elektrotu kullanılmadan anot aktif tabaka da kullanılabilmektedir. Anot aktif tabaka bileşeni belli oranlarda toz anot karışımı ve toz katı elektrolit karışımlarının homojen olarak karıştırılmasıyla ve kaplanmasıyla meydana gelir. Eklenebilecek ikinci bileşen ise katot aktif tabakasıdır. Katot aktif bileşeni ise katot ve katı elektrolit arasında yer alır. Katot aktif tabakasının eldesi katot elektrotu ile katı elektrolitin belirli miktarlarda karıştırılmasıyla elde edilmektedir.



Şekil 1.10. Katı oksit yakıt hücresinin kısımları

Seramik tabaka özelliğine sahip ve metal oksit bileşenlerden oluşan katı elektrolit tabaka bileşenleri aynı zamanda oksijen anyonik elektriksel iletkenliği sağlama özellikleri de vardır. Anot ve katot elektrot arasında bulunan katı elektrolit kararlı, bizmut oksit, seryum oksit, zirkonyum oksit gibi katı oksit bileşiğini içeren seramik bir malzemeden oluşmaktadır. Çoğunlukla katı oksit sistemlerinin çalışma sıcaklığı 600-1000 °C aralığındadır.

Katı oksit yakıt hücrelerinde alternatif yakıt gazı seçimi fazladır. Saf hidrojen dışında metan, doğalgaz gibi yüksek miktarda hidrojen bağı içeren yapıların gaz formu olması şartıyla, yakıt hücre sisteminde verilebilmektedir. Hidrojen gazı dışında kullanılan alternatif gazların çevresel faktör olarak CO toleransı oldukça fazladır. Katı oksit yakıt sistemi yüksek sıcaklıkta çalıştığı için hücre bileşenlerinin malzeme seçiminde dikkat edilmelidir. Hücrede kullanılacak malzeme korozyona ve yüksek sıcaklığa dayanıklı olmalıdır. Katot, anot ve katı elektrolit malzemesinin karakteristik özelliğine göre ~500 °C'nin üstünde O^{2-} iyonlarını yakıt pili hücresi içerisinde iletirler. SOFC sisteminin genel çalışma prensibi Şekil 1.11.'de görülmektedir [25,26,27].



Şekil 1.11. SOFC sisteminin çalışma mekanizması

SOFC pillerinin bileşenlerinde oluşan kimyasal tepkimeler aşağıda görülmektedir;

Katot yarı tepkimesi: $O_2(g) + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$

Anot yarı tepkimesi: $2H_2(g) + 2O^{2-} \rightarrow 2H_2O(g) + 4e^-$

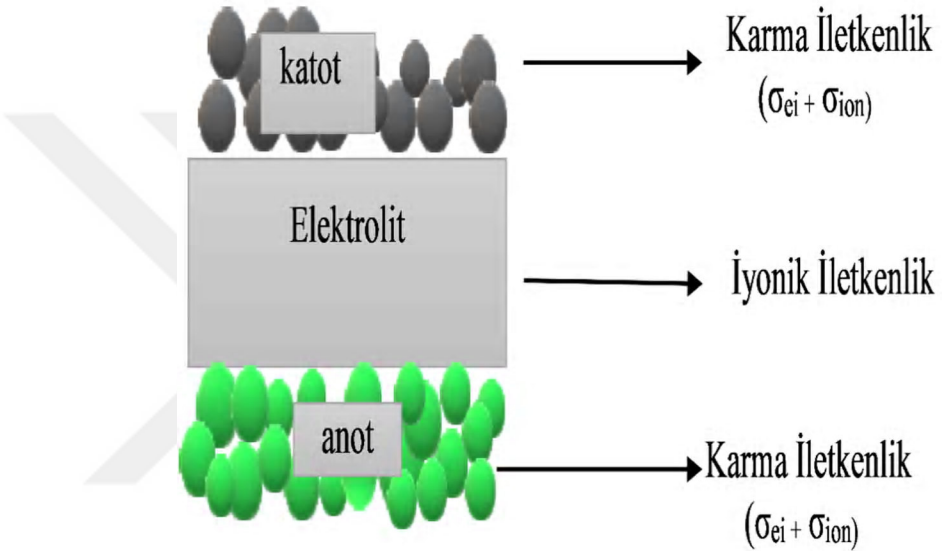
Pildeki Tüm tepkimeler: $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O(g)$ + D.C. potansiyel + Isı

Reaksiyon sonunda yüksek sıcaklıktan dolayı su buhar olarak sistemden çıkmaktadır [28]. Katı oksit yakıt pilinde anot tarafından verilen hidrojen gazı ile katot tarafından verilen oksijen gazları hücre içerisinde karşılaştıklarında (indirgenme/yükseltgenme reaksiyonları) elektrokimyasal tepkimeler meydana gelmektedir. Anot elektrotundan açığa çıkan elektronlar, yerleştirilmiş metalik iletken sayesinde katot elektrotuna doğru dış devre üzerinden hareket ederler. Bu elektronların dış devre üzerindeki hareketliliği sayesinde elektriksel enerjinin üretimi görülmüş olur. Yakıt hücresinde meydana gelen çalışma prensibine göre; yakıt hücresi dış devre üzerinde elektronik iletkenlik gözlenirken, yakıt hücresinin iç bölgesinde ise baskın olarak O^{2-} iyonik elektriksel iletkenliği gözlenmektedir. Aslında katot veya anot elektrotlarının özelliği elektronik iletkenliğin derecesini etkilemektedir. Diğer taraftan katı elektrolit tabakasının özelliklerinin farklı olmasıda O^{2-} iyonik elektriksel iletkenliğinin yüksekliğini etkilemektedir [12,13,29,30].

Katı oksit yakıt pili sisteminde katı elektrolitin, anot ve katot tarafları arasında elektriksel potansiyel fark oluşmaktadır. Bu potansiyel fark, katı elektrolit tabaka içinden geçen oksijen iyonlarının (O^{2-}) mobil hareketlerinin etkisiyle gerçekleşmektedir.

Yakıt pili hücresinde üretimi yapılan elektriksel akım, tepkimeye giren reaktiflerin elektrolit ve elektrotun temas ettiği reaksiyon alanıyla orantılıdır. Yüzey alanı iki katına çıkarıldığında akım yaklaşık iki katına çıkmaktadır. Bu dönüşüm sürecinde devamlı olarak dış devre üzerinden enerji transferi gerçekleşmektedir. Hücrede oluşan bu transfer, O^{2-} iyonları ile yakıtın elektrokimyasal reaksiyonları sonucu oluşan elektronların katot ve anot elektrotları arasındaki hareketiyle gerçekleşmektedir [29,31-33].

Katı oksit yakıt hücre tabakaları (içerisinde) boyunca indirgenme-yükseltgenme tepkimeleri gerçekleşmeyip, aksine tabakaların temas (kontak) yüzeyleri boyunca gerçekleşen tepkimelerdir. O nedenle, (Şekil 1.12) katı elektrolit tabakasının baskın olarak O^{2-} iyonik iletkenliğine sahip olması gerekirken, katot veya anot elektrotlarının karma iletkenlik kısaca hem elektronik iletkenlik hem de oksijen iletkenlik özellikleri veya davranışları göstermeleri gerekir [34,35].



Şekil 1.12. SOFC sistemine ait bileşenlerin elektriksel iletkenlik özellikleri

SOFC'nin performansı birçok faktöre bağlıdır. Bu faktörlerden bazıları sıraladığımızda anot ve katot elektrotunun aktif yüzey alanı, katı elektrolit ve elektrotların tabaka kalınlıkları, düşük sıcaklıkta yüksek iletkenlik özelliği gösterebilen katı elektrolit malzemesinin seçimi, hücreler arası iç bağlantılar (akım toplayıcılar), performansı artırıcı yönde etki yapan katot ve anot elektrotların kullanılması, tabaka boyutları gibi birçok etkene bağlıdır. Katı oksit yakıt hücre bileşenleri olan anot katot ve katı elektrolit tabakalarında kullanılmak üzere seçilecek malzemenin türünün özelliği, bileşenleri üretmek için kullanılan veya uygulanan deneysel yöntemler, bileşende kullanılan maddenin tanecik boyutları, katkı maddelerinin cinsi ve miktarları, ısıl işlem sıcaklıkları ve süreleri gibi birçok faktöre bağlı değişkenlik göstermektedir. Ayrıca katı oksit yakıt hücresinin iyi bir performans göstermesi için, tabakaların birbiriyle yüksek derecede grain bağlanmaları olmalı ve tabakaların uyumlu olması açısından çok önemlidir [36-39]. Bu etkenlerle ilgili veriler Tablo 1.2. de verilmiştir.

Tablo 1.2. SOFC bileşenlerinde bulunması gereken genel özellikler

	Katot	Elektrolit	Anot	Gaz kanalı (interkonnektör)
Elektriksel Özellikler	Elektronik iletkenlik göstermeli	İyonik iletkenlik göstermeli	Elektronik iletkenlik göstermeli	Elektronik iletkenlik göstermeli
Kimyasal Özellikler	Hava (oksitleyici) ortamda kararlı olmalı	Oksitleyici ve indirgeyici gazlara karşı kararlı olmalı	Kullanılacak yakıt içerisinde kararlı olmalı	Oksitleyici ve indirgeyici gazlara karşı kararlı olmalı
Mikroyapısal Özellikler	Çoklu üçlü faz bağları içermeli, Gözenekli olmalı, Sinterleme sırasında kararlı olmalı	Oksijen iyonlarının geçişine izin veren boşluklar olmalı	Çoklu üçlü faz bağları içermeli, Gözenekli olmalı, Sinterleme sırasında kararlı olmalı	Stacklar arasında ayırıcılığı iyi olmalı, gaz kanalları içermeli veya gözenekli olmalı
Termal Genleşme	Tabakalarla uyumlu olmalı özellikle elektrolit tabaka	Destek tabakasıyla ve diğer tabakalarla uyumlu olmalı	Tabakalarla uyumlu olmalı özellikle elektrolit tabaka	Tüm tabakalarla uyumlu olmalı
Kimyasal uygunluk	Elektrolit ve interkonnektör ile reaksiyon vermemeli	Anot ve katot tabakalarıyla reaksiyona girmemeli	Elektrolit ve interkonnektör ile reaksiyon vermemeli	Anot ve katot tabakalarıyla reaksiyona girmemeli

1.5. Katı Oksit Yakıt Hücresi Bileşenleri

Anot elektrot, katı elektrolit ve katot elektrot yakıt pili hücrelerini oluşturan temel bileşenlerdir.

1.5.1. Katot Elektrotu ve Özellikleri

Katot elektrot katı oksit yakıt pillerinde bulunan hücre bileşenlerinden biri olup, moleküler oksijenin indirgendiği elektrottur. Oksijenin elektronik ve iyonik iletkenliklerden oluşan, Karma iletkenlik özelliğine sahip olmasının sebebi hem iyonik hem de elektronik iletkenlik özelliği göstermesidir. Karma iletkenlik özelliği gösteren katot elektrot, moleküler oksijenin indirgenmesi sonrasında oluşan O^{2-} anyonlarının, katot elektrot tabakanın içerisinden (boyunca) katı elektolit tabakaya doğru geçişleri olmaktadır. Katı oksit yakıt sistemlerinde hücre performansı açısından katot destekli tabakanın elektronik iletkenlik özelliğinin etkisi çok önemli boyuttadır. Bunun yanında katı oksit yakıt hücre sisteminin enerji performansı katot ektrotunun mikroyapısal ve kristallografik özelliğine bağlı olrak değişkenlik göstermektedir [40,41].

Literatür çalışmalarına bakıldığında perovskit tabanlı malzemelerin yoğun olarak kullanıldıkları anlaşılmaktadır. Bunun sebebi katot elektrotunun SOFC sistemlerinde kullanılmak üzere üretim kolaylığı, moleküler oksijenin katalitik aktivitesi ve kararlılığı, mikro yapı özelliği avantajlarının olmasındandır. Çoğunlukla perovskit tipi oksitlerin formülü ABO_3 şeklinde yazılır. Formülde adı geçen; *A*: Pr, Nd, La gibi nadir elementlerini temsil eder. Yine formülde *B*: Fe, Co, Mn gibi geçiş metallerinden biri gelmektedir. Literatür çalışmalarından anlaşılacağı üzere perovskit tipi malzemelerin özelliklerinin olumlu yönde etkilenmesi için, taban malzemesi aynı kalması koşuluyla *A* ve *B* katyonlarının, ikişer farklı cinste pozitif yüklü iyonlar şeklinde kristal örgüye katkılamaları yapılarak ve bu şekilde sentezlenen katot elektrotlarının katı oksit yakıt hücre sisteminin performans etkisinin dahada artırdığı sonucuna varılmıştır. Formülde geçen *B* katyonlarının örgü noktalarında çeşitlendirilmesiyle SOFC sistemleri içi yüksek performans gösteren katot malzemelerinin üretimleri yapılmıştır. SOFC sisteminde son yıllarda üretilen perovsit tipi katot elektrotlarının yaygın olarak çokça kullanılmaya başladığı (Tablo 1.3.) literatür çalışmalarından anlaşılmaktadır [42].

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

Lantanyum Tabanlı Katot Elektrotları	(LSM) $La_xSr_{(1-x)}MnO_3$ (x~0.8) (LSF) $La_xSr_{(1-x)}FeO_3$ (x~0.8) (LSC) $La_xSr_{(1-x)}CoO_3$ (x~0.6–0.8) (LSCF) $La_{(1-x)}Sr_xFe_yCo_{(1-y)}O_3$ (x~0.4, y~0.2) (LSMC) $La_xSr_{(1-x)}Mn_yCo_{(1-y)}O_3$ (x~0.8) (LSMCr) $(La_xSr_{1-x})_{.91}Mn_yCr_{(1-y)}O_3$ (x~0.7, y~0.95) (LCM) $La_xCa_{(1-x)}MnO_3$ (x~0.5) (LSCu) $La_{(1-x)}Sr_xCuO_{2.5}$ (x~0.2) (LSFN) $La_xSr_{(1-x)}Fe_yNi_{(1-y)}O_3$ (x = 0.8, y = 0.8) (LNF) $LaNi_{(1-x)}Fe_xO_3$ (x~0.4) (LSCN) $La_xSr_{(1-x)}Co_yNi_{(1-y)}O3$ (x~0.6, y~0.98) (LBC) $La_xBa_{(1-x)}CoO_3$ (x~0.4) (LNC) $LaNi_{(1-x)}Co_xO_3$ (x~0.4) (LSAF) $La_xSr_{(1-x)}Al_yFe_{(1-y)}O3$ (x~0.8, y~0.2) (LSCNCu) $La_xSr_{(1-x)}Co_yNi_{(1-y-z)}Cu_zO_3$ (x~0.8, y~0.8, z~0.05) (LSFNCu) $La_xSr_{(1-x)}Fe_yNi_{(1-y-z)}Cu_zO_3$ (x~0.8, y~0.8, z~0.05) (LNO) $LaNiO_3$
Gadolinyum Tabanlı Katot Elektrotları	(GSC) $Gd_xSr_{(1-x)}CoO_3$ (x~0.8) (GSM) $Gd_{(1-x)}Sr_xMnO_3$ (x~0.3–0.6)
İterbiyum Tabanlı Katot Elektrotları	(YSCF) $Y_{(1-x)}Sr_xCo_yFe_{(1-y)}O_3$ (y = 0.7, x~0.3–0.8) (YCCF) $Y_{(1-x)}Ca_xCo_yFe_{(1-y)}O_3$ (x = 0.2, y~0.1–0.7 (YBCu) $YBa_2Cu_3O_7$
Stronsiyum Tabanlı Katot Elektrotları	(SSC) $Sm_xSr_{(1-x)}CoO_3$ (x~0.5) (NSC)$Nd_xSr_{(1-x)}CoO_3$ (x~0.8) (BSCCu) $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$
Prosedmiyum Tabanlı Katot Elektrotları	(PSM) $Pr_xSr_{(1-x)}MnO_3$ (x~0.65) (PCM) $Pr_xCa_{(1-x)}MnO_3$ (x~0.7) (PBC) $Pr_xBa_{(1-x)}CoO_3$ (x~0.5)

SOFC katot malzemesinden beklenilen özellikler;

•Yüksek düzeyde elektronik elektriksel iletkenliği

•Yüksek düzeyde oksijen anyonik elektriksel iletkenliği

•Kimyasal ve boyutsal dayanım ve kararlılık

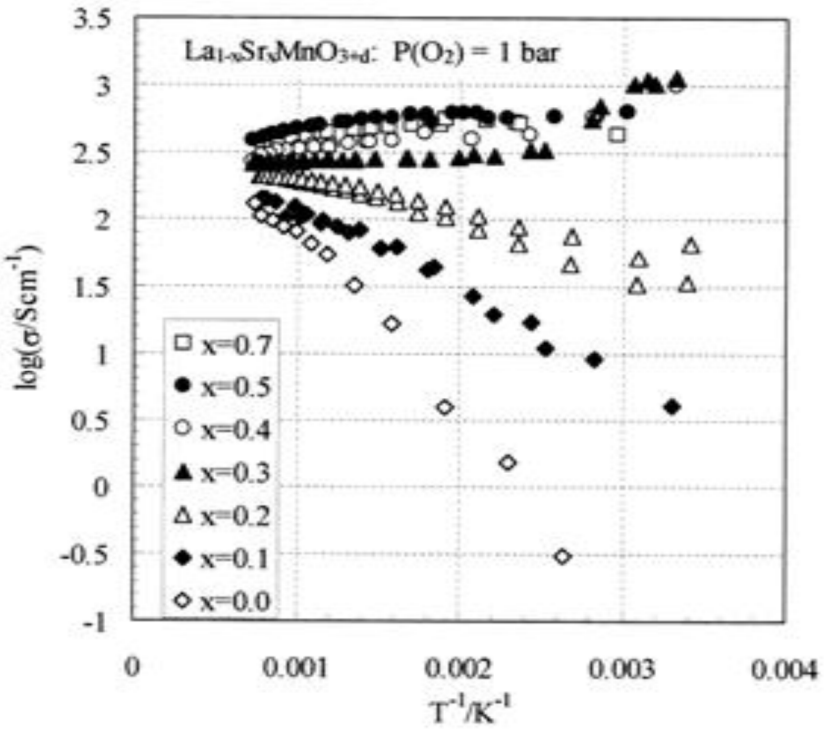
•Gözeneklilik

•Yakıt hücresinde bulunan diğer bileşenler ile termal genleşme katsayısı uyumu

•Oksijenin indirgenmesi için yüksek reaktiviteye sahip olması

Elektronik iletkenlik üçlü faz bağlarına yakın elektrolit ara yüzeylerinde dominant veya baskın şeklinde gözlenir. Katot bölgesinde üçlü faz bağları, O^{2-} iyonlarının geçişleri sırasında oksijen iyonları, katı elektrolit ve elektrot malzemesinin aynı anda zayıf elektrostatik çekim etkisiyle oluşturduğu çok kısa süreli anlık bağlardır [43].

Katot elektrot şeklinde kullanılan materyalin performansı ise sıcaklığa, kaplama süreçlerine, tanecik büyüklüğüne ve mikro yapısal özelliklere bağlıdır. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda iyileştirme yapılan katot elektrolarının çoğunun Mn, Fe ve Co esaslı perovskit tipi malzemeler olduğu görülmüştür. Sıkça kullanılan katot materyali olan $La_xSr_{(1-x)}MnO_3$ (LSM) tipi elektrot örnek olarak verilebilir. Yapılan çalışmalarda saf LSM malzemelerinin 800 ^oC' den daha düşük ısıl işlemlerinde yeterince katalitik aktiviteye sahip olmadığı için orta sıcaklık katı oksit yakıt pillerinde kullanılmaları pek mümkün görünmemektedir [44-50].

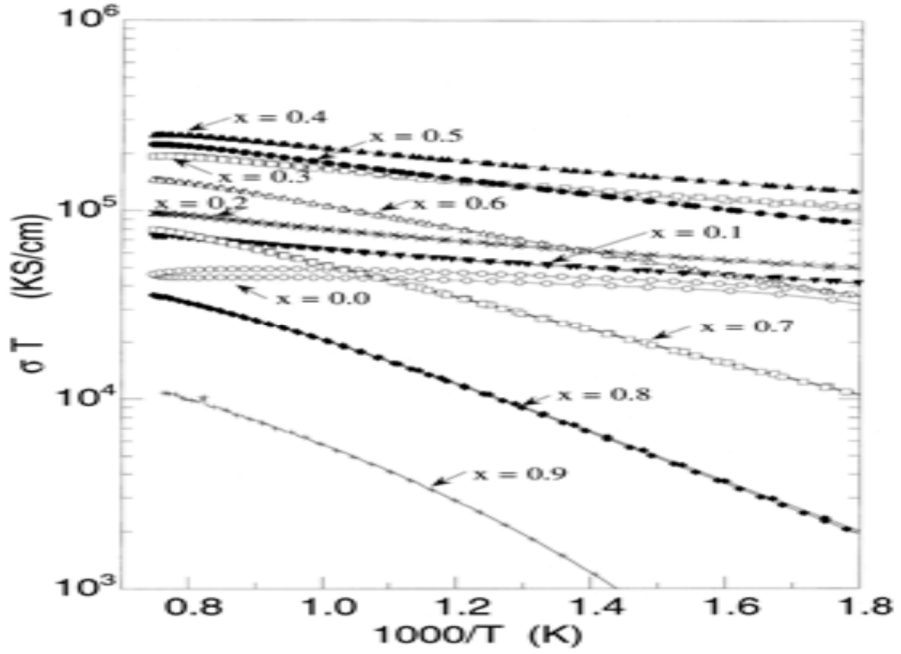


Şekil 1.13. LaxSr(1-x)MnO3 (LSM) elektrotunun sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenliği

Literatürde, diğer katot materyallerine örnek olarak, $La_{(1-x)}Sr_xFe_yCo_{(1-y)}$ (LSCF), SSC $SmxSr_{(1-\ x)}CoO_3$ (SSC), $La_xSr_{(1-x)}FeO_3$ (LSF), $LaNi_{(1-x)}Fe_xO_3$ (LNF) ve $La_xSr_{(1-x)}Co$ (LSC) elektrotlarına sıkça rastlanılmaktadır. Literatüre bakıldığında LNF elektrotunun

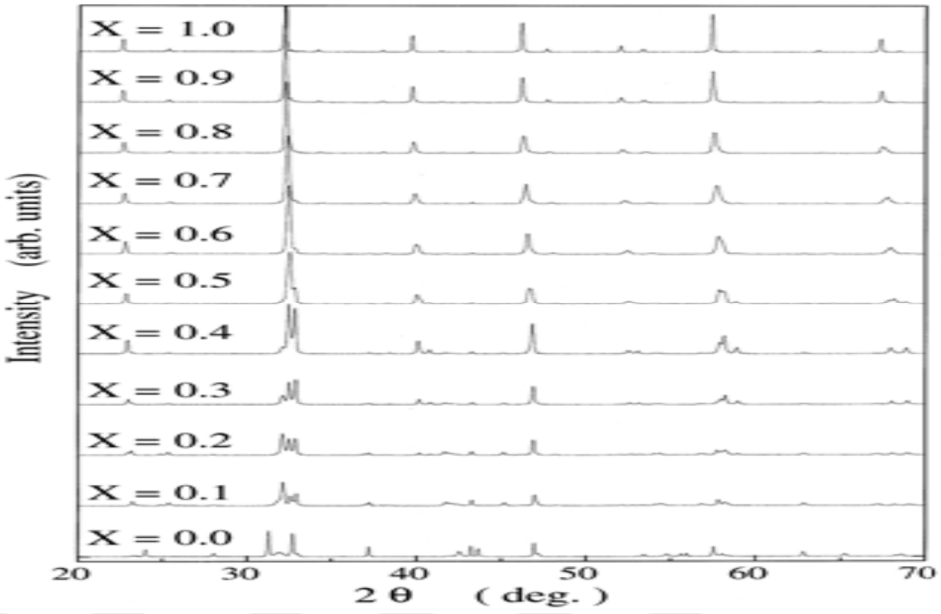
sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik değişimi Şekil 1.14.'de görülmektedir. Grafik incelendiğinde LNF sisteminde katkı konsantrasyonu için x=0.4 değerinin en yüksek elektriksel iletkenlik olduğunu göstermiştir.

Bilimsel çalışmalar eşliğinde perovskit tipi elektrotların daha da düşük sıcaklıklarda yüksek O^{2-} iyonik ve elektronik iletkenliği gösterebilen ayrıca oksijen indirgenmesi için en iyi katalitik aktiviteye sahip perovskit tipi elektrotların sentezlenmeleri doğrultusunda çalışmaların yapıldığı görülmektedir [48,49].



Şekil 1.14. LaNi1-xFexO3 (LNF) elektrotunun sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenliği

Katot malzemelerinin sentezlenmesinde; glisin nitrat, pechini, sol-jel ve katı hal tepkimeleri gibi yöntemler kullanılmaktadır. Yöntemdeki reaksiyonların çoğunlukla 1000 ile 1450 ^{o}C sıcaklık aralığında yapıldığı da bilinmektedir. Şekil 1.15.'de sentezlenmiş LNF sistemine ait katot materyallerinin bilimsel çalışmalarından alınan XRD toz desenlerinin sonuçları verilmiştir [50].



Şekil 1.15. LNF sistemine ait literatürden alınan bazı XRD toz desenleri

Bu tez çalışmasında katot elektrot için $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$ (LNF) malzemesinin kullanılması planlanmıştır. Daha önceden araştırma grubumuzca yapılan çalışmalar sonrasında x=0.4 stokiyometrik oranınına karşılık gelen LNF sistemini en iyi elektriksel iletkenlik (Şekil 1.14.) düzeyine sahip olması nedeniyle 0.4-LNF sisteminin katot elektrodu olarak sentezlenip ve kullanılması için çalışmalar yapılmıştır. Bu doğrultuda, toz ve tabaka halinde 0.4-LNF malzemesinin üretimi planlanmıştır.

1.5.2. Katot Aktif Tabaka ve Özellikleri

Yakıt pili hücre bileşenlerinden olan katot aktif tabakası, katot elektrot ile katı elektrolit arasında olup tabakalar arasında bağlanmayı kolaylaştırmaktadır. Ayrıca anyonik iyonların geçişinin daha yüksek verimde olmasını sağlar. Bu nedenle katot aktif tabaka toz katı elektrolitin ve toz katot elektrotun belirlenen oranlarında karıştırılmasıyla beraber oluşan bir tabakadır. Katot elektrotu destek elektrotu ise üzerine düşük mikron kalınlıklarda kaplaması yapılır. Katot aktif tabakanın mekaniksel ve termal kararlılığı arttırıcı yönde etkisi vardır. O^{2-} iyonlarının geçişini (difüzyon) kolaylaştırır, elektronik iletkenlik ve elektriksel iletkenlik (karma iletkenlik) özelliği gösterir. Katot aktif tabakanın yakıt hücresine olumlu katkıları vardır. Bu olumlu katkılardan bazılarını sıraladığımızda; katot ile elektrolit arasında oluşabilecek tepkimeleri engeller, üçlü faz

bağlarının sayısını artırarak ve oluşabilecek dirençleri azaltarak hücre performansı artmış olur [51,52].

1.5.3. Katı Elektrolit Tabakası

SOFC yakıt pili hücresinde en önemli bileşenlerden birisidir. Katı elektrolit malzemeler birçok yönden geliştirilmeye ihtiyaç duyulan yakıt hücresidir. Elektrolit malzemeler, sadece iyonik iletkenlik özellik gösterdiğinden dolayı yakıt hücrelerinin performansını birinci derecede etkilemektedir. Literatürden alınan verilere göre; katı oksit yakıt hücrelerinde çoğunlukla safsızlık katkılanmış Bi_2O_3-tabanlı tipi malzemeler, ZrO_2 gibi materyaller katı elektrolit bileşeni olarak yoğunca kullanılmaktadılar. Çoğunlukla kullanılmalarının en önemli sebeplerden birisi yüksek oksijen iyonik ve elektriksel iletkenlik özelliği göstermeleri ve yüksek termal kararlılığa sahip olmalarıdır. Bir katı elektrolit için yüksek iletkenlik derecesine sahip olması yeterli olmayıp, ilave olarak yapısal değişime uğramamaları ve diğer hücre bileşenleri ile kimyasal etkileşime girmemeleri gereklidir. Ayrıca sahip oldukları termal kararlılık, iletkenlik ve kristallografık özellikleri sayesinde uzun bir zaman aralığında kullanımlarından sonra da değişmeden kalması da önemli olmaktadır. Son zamanlarda, belirtilen özelliklerden dolayı ZrO_2 tabanlı katı elektrolit sisteminin diğerlerine göre biraz daha ön plana çıktığı anlaşılmaktadır. Bu nedenle ZrO_2 tabanlı katı elektrolit sistemlerinin sentezleme yöntemleri, elektriksel iletkenlikleri ve kristallografik özellikleri bilim insanları tarafından yoğunca araştırılmaktadır [16,17,29,30,53-57].

Katı elektrolit olarak ZrO_2 (zirkonya) içeren seramiklerin ileri teknoloji malzemeleri olarak kabul edilmelerinde birçok etkene bağlı olmakla beraber başlıca nedenleri şöyle sıralayabiliriz; termal kararlılığın yüksek olması, korozyona karşı sağlam durması, asidik kimyasal maddeler karşı direncinin yüksek olması, anot ya da katot ile etkileşime girmemesi, erime sıcaklığının yüksek olması, düşük termal genleşme katsayısına sahip olması (termal şoka dayanıklı olması), Termal kararlılığının yüksek olması, ayrıca İnce film mekanik sertliklerinin yüksek olması, yüksek sıcaklıkta oksijen iyonik iletkenliğe sahip olmasıdır [18].

ZrO_2 tipi katı elektrolitleri, teknolojik geliştirme alanlarında, bilimsel araştırmalarda ve endüstriyel saha uygulamalarında yer almaktadır. Örnek olarak aşınmaya dayanıklı

makine parçalarında, nanokompozitlerde, izolasyon malzemelerinde, heterojen reaksiyonların katalizlenmesinde, seramik refraktörlerinin üretiminde, ortamın oksijen gaz basıncına bağlı olarak iletkenliklerinin değişmesi nedeniyle oksijen dedektörü yapımında, kuvvetli mekanik özelliklerinden dolayı diş hekimliği ve biyomedikal uygulamalarında kullanılmaktadır [58-64]. Önemli kullanım alanlarından biride elektrokimyasal enerji üretmek amacıyla SOFC yapımında, örneğin Hidrojen-SOFC katı elektrolit olarak kullanılmasıdır [65-69]. Ayrıca katı elektrolitte kullanılan yüksek oksijen iyonik elektriksel iletkenlik özelliğine sahip olan ZrO_2 tipi elektrolitlerin foto iletkenlik, fotolüminesans, düşük band aralığı enerjisi, magneto optik, piezo elektrik, yüksek termal stabilite gibi özelliklerinden dolayı da modern katı hal teknolojisinde, elektronik ve seramik endüstrisinde de yaygın olarak özellikle tabaka veya çubuk şekline getirilerek kullandıkları bilinmektedir [22-24,76].

1.5.3.1 ZrO_2 Tipi Katı Elektrolitinin Bazı Kristallografik Özellikleri

Saf zirkonyum-IV-oksit, sıcaklığa bağlı olarak üç farklı faza (birim hücre tipine) sahiptir. Kübik faz ise 2370 ºC'nin üzerinde, tetragonal faz 1170 ºC ve 2370 ºC arasında, 1170 ºC'nin altında monoklinik fazın var olduğu bilinmektedir. ZrO_2'in polimorflarna ait birim hücre parametreleri Tablo 1.4'de verilmiştir [24].

Tablo 1.4. Kübik, tetragonal ve monoklinik ZrO2' nin birim hücre parametreleri ve yoğunlukları

Kübik	Tetragonal	Monoklinik
a =5.124 Å	a = 5.094	a = 5.156 Å
	b = 5.177 Å	b = 5.119 Å
		c = 5.304 Å
		β = 98.9 °
d = 6.090 g/cm^3	d = 6.100 g/cm^3	d = 5.830 g/cm^3

Tetragonal fazda bulunan zirkonyum-IV-oksit, monoklinik faza dönüşme sürecinde % 3-5 oranında hacim genişlemesi gözlenmektedir. Hacim genişlemesi sebebiyle kristal yapıda kırılmalar olmakta, sentezlenen materyalin soğuma süresince mekaniksel özelliğinde bozunmalar görüldüğü için ZrO_2 yapısal ve mekaniksel uygulamalar için kullanışsızdır. ZrO_2 kristal yapısına Y_2O_3, CaO, MgO gibi farklı oksitlerin katkılanması yapıldığında ise kristal yapıda dönüşümün yavaş olmasına ya da engel olmasına sebep

olmaktadır. Bu etkilere bağlı olarak yüksek sıcaklık kararlı *fcc*-ZrO_2 fazının safsızlık ilave edilip katkılanması sonucu, oda sıcaklığında da kararlı *fcc*-ZrO_2 sentezi görülmektedir. ZrO_2'in en kararlı allotropu *fcc*-ZrO_2 (kübik) kristal yapısıdır. Refraktör ve teknik malzeme olarak kullanılabilmektedir. Kübik yapıda, ısıtma ve soğutma ile faz geçişi olmaz. Termal olarak oldukça kararlı yapıdır [72-75].

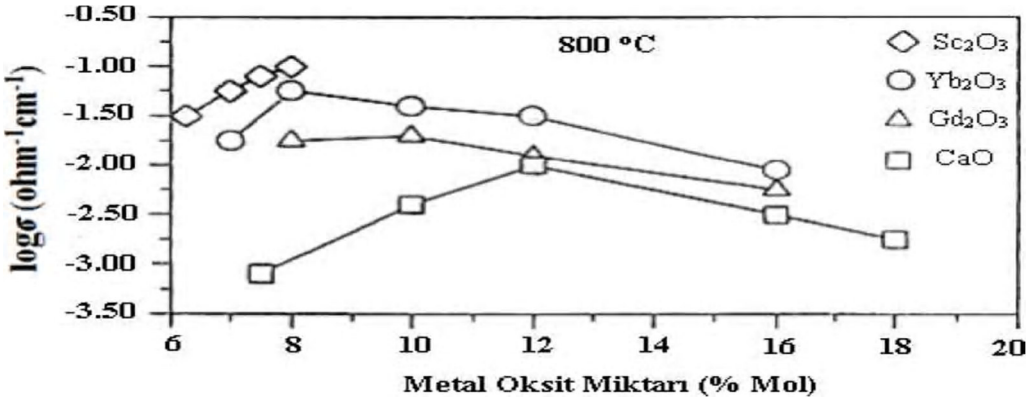
1.5.3.2. ZrO_2 Tabanlı Malzemenin İyonik Elektriksel İletkenlik Özellikleri

Tez çalışmasının başlangıcında yapılan literatür araştırmalarından, yukarıda maddeler halinde sıralanan avantajlarından dolayı katı oksit yakıt pili yapımında katı elektrolit bileşeni olarak safsızlık katkılanmış ZrO_2 malzemesinin günümüzde halen tercih edilmekte olduğu anlaşılmıştır. Bu doğrultuda safsızlık katkılanmış ZrO_2-tabanlı katı elektrolit sistemleri bilim insanları tarafından özelliklerini geliştirmek, iyileştirmek veya optimize etmek üzere; sentezleme yöntemleri, kristallografik, elektriksel iletkenlik gibi özellikleri halen araştırılmakta ve tartışılmaktadır [76].

fcc-ZrO_2'in katı elektrolit olarak kullanılabilmesi için M^{2+}, M^{3+} gibi daha düşük değerlikli oksitlerle katı çözeltilerinin oluşturması gerekmektedir. Çünkü katkı maddellerinin (M_xO_y) ZrO_2 ile katı çözelti oluşturabilmesi için M katyonunun uygun bir iyonik yarıçap değerine sahip olması gerekmektedir. Safsızlık olarak katkılanan iyonlar, Zr^{4+} atomları ile yer değiştirmesi esnasında Zr^{4+} iyonlarından daha küçük yüke sahip olduklarından dolayı kristal örgüde oksijen iyonu boşlukları oluşumuna yol açmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda oksijen iyonlarının komşu boş örgü noktalarına (O^{2-} boşluklar) hareket (hopping mekanizması) etmesiyle birlikte elektriksel iletkenlik sağlanmaktadır [77,78].

ZrO_2 tabanlı katı elektrolitler sıcaklığın yükselmesiyle beraber O^{2-} iyonik elektriksel iletkenliği gösterebilmektedirler. İletkenlik mekanizması oksijen iyonlarının kristal yapıdaki en yakın boş örgü noktalarına (O^{2-} örgü boşlukları) hareket (hopping mekanizması) etmesi sonucu gerçekleşmektedir. O^{2-} göçleri genellikle en yakın tetrahedral boşluklar arasında gerçekleşmektedir. Örneğin zirkonyum oksit yapısına Gd_2O_3 safsızlık olarak katkılanarak hem yüzey merkezli kübik yapı daha kararlı hale gelmekte hem de oksijen iyonu boşlukları oluşmakta ve buna bağlı olarak da elektriksel iletkenlik özelliklerinde iyileşmeler gözlenmektedir. ZrO_2 ile Gd_2O_3'in reaksiyonu

esnasında iki Gd^{3+} iyonu yine iki Zr^{4+} katyonu ile yer değiştirerek, yük denkliği gereği örgüde bir tane oksijen iyonu boşluğunun oluşumu gerçekleşmektedir [88,89]. *fcc*-ZrO_2 hücresine yerleşen her M^{3+} iyonu oksijen iyonu boşlukları oluşturarak elektriksel iletkenliğin artışına neden olmaktadır. Şekil 1.16.' da görülebileceği gibi, her ZrO_2 metal oksit sistemi için maksimum iletkenliğin elde edildiği bir katkı oranı mevcuttur. Genellikle, M_2O_3 (lantan oksit bileşiği) genel formülüne sahip lantanit grubu oksit bileşiklerin safsızlık olarak kullanılması durumunda, *fcc*-ZrO_2-tabanlı katı elektrolitininin yaklaşık % 7-10 stokiyometrik katkı aralığında, *M*O (toprak alkali metal oksit bileşiği) tipi maddenin safsızlık olarak kullanılması durumunda ise ~% 10–13 aralığında en yüksek oksijen iyonik elektriksel iletkenlik düzeylerinin oluştuğu anlaşılmıştır [90-93]. Gereğinden fazla stokiyometrik oranlarda katkılama yapılması ise iletkenlik düzeylerinin düşmesine yol açmaktadır. Bunun nedeni ise kristal kusuru çiftleri arasındaki etkileşim, boşlukların düzenli hale gelmesi ve diğer elektrostatik etkileşimlerdir. ZrO_2 tabanlı malzeme sistemlerinde iletkenliği etkileyen bir başka parametre de, ilave edilen stabilize edici oksit katyonların büyüklükleridir. Genel olarak katyonik çapı, Zr^{4+} iyonunun çapına yakın olan safsızlık maddeleri en yüksek iletkenlik değerlerinin gözlenmesine yol açmaktadırlar. Dolayısıyla artan katyon çapıyla birlikte iletkenlikte düşme eğilimi gözlenebilmektedir. Çünkü daha büyük katyonlar, oksijen boşluklarının hareketini etkin bir şekilde bloke (elektrostatik etkileşimler) edebilmektedirler. Bu açıdan bakıldığında, Şekil 1.16.'da verilen iletkenlik değerleri arasındaki büyük farklılıkların nedeni daha iyi anlaşılabilecektir [81-84].



Şekil 1.16. ZrO_2-M_xO_y sistemlerinde katkı oranına ve katkı maddesi türüne bağlı sabit sıcaklıkta iletkenlik değişimleri

1.5.3.3. Sol-Jel Yöntemiyle ZrO2 Toz Malzemelerinin Sentezi

Sol-Jel yönteminde, metal tozları veya alkoksit çözeltileri, hidroksitler, nitratlar ve oksitler gibi inorganik bileşikleri belirli oranlarda asit ve suyla tepkimeye sokularak bir solüsyon meydana getirilmektedir. Solüsyonun (sol) belirli sıcaklıklarda karıştırılmasıyla gerçekleşen hidroliz ve polikondenzasyon reaksiyonları ile solün viskozitesinin jel yapı oluşana kadar düşmesi sağlanmaktadır. Jel ıslak bir katı fazında olup, sanki iki fazdan oluşan sıvı ve katı seklinde düşünülebilir. Burada da katı faz bir ağ örgüsü şeklinde oluşur ve sıvı faz içinde kıpırdayamaz. Jel sıvı tabakasının katı gibi görünmesini sağlayacak kadar ıslak bir çözeltidir. Islak jelde alkol su gibi maddeler de vardır. Jel ısıtılarak su, organik çözücüler gibi maddelerden kurtulabilmektedir. Bu aşamada jel miktarında oldukça büyük bir azalma oluşmaktadır. Diğer eski yöntemlere göre oldukça düşük sıcaklıklarda cam veya seramiğe dönüştürülebilmektedir. Sol-jel yönteminin biraz değiştirilmiş hali pechini yöntemi olarak bilinmektedir. Sıvı fazda süspansiyon halinde bulunan katı partiküllerin (sol) su ya da alkol çıkışı sonucu farklı bir faz (jel) oluşturmaları esasına dayanan bir yöntemdir. Yüksek saflıkta ürün üretilebilmesi, kolay kontrol edilebilmesi, yüksek homojenite, düşük sinterleme sıcaklığı, basit ve etkili bir yöntem oluşu sebebiyle sık kullanılan bir yöntemdir [85].

Pechini yöntemi; metal tuzlarının polimerizasyon esasına dayanmaktadır. Tuzların sulu çözeltilerine şelatlama aracı olarak sitrik asit ilave edilir. Sitrik asit ilave edilmesinin sebebi kompleks (halkaların) yapıların metal katyonların etrafını sarmasıdır. Üzerine etilen glikol ilavesiyle yapılarak ısıtılarak böylece şelatların polimerize olması sağlanır. Polimerizasyonla beraber çapraz bağlanmalar oluşmakta ve ısı etkisiyle uzaklaşan sudan geriye polimerik bir jel kalmaktadır. Oluşan jel yapıyı organik yapılardan ayırmak için 500–900 ^{o}C'ta ısıl işlem uygulayarak metal oksitlerine dönüşmektedir. Pechini metodu kullanıldığında, nano boyutta ZrO_2 elde edebilmek için sitrik asit/etilen glikol mol oranının 2.4; sitrik asit/toplam metal iyon mol oranlarının ise 4.77 olması ve iyi bir karıştırma işlemi yapılması gerekmektedir [86-88].

1.5.4. Anot/Anot Aktif Elektrotu

SOFC sisteminde yakıt gazlarının gönderildiği hücre bileşeni yüzeyine anot elektrotu denilmektedir. Alternatif olarak birçok yakıt gazı bulunmaktadır. Yakıt gazı olarak

metan, doğal gaz, LPG, hidrojen, hidrazin gibi gazlar SOFC sisteminde direk kullanılabilmektedir. Ayrıca dolaylı olarak ön işlemden geçerek kömür, metanol, etanol, amonyak ve bazı hidrokarbonlarda katı oksit yakıt pillerinde kullanımında alternatif yakıt olarak seçilebilir. Alternatif yakıt gazları içinde uygulama esnasında yüksek verim yönünden yüksek saflıkta hidrojen gazı tercih edilmektedir. Yakıt gazı olarak hidrojen gazı kullanıldığında yan ürün olarak su buharı açığa çıkmakta ve çevreye zarar vermemektedir. Bunun yanısıra tutuşma yeteneği ve yüksek alev hızı, düşük ateşleme enerjisi gerektirmesi, geniş tutuşturma ve yanma sınırları, yüksek ısıl değer ve termal verim, egzoz gazından çıkan kirletici emisyonlarının düşüklüğü ve sahip olduğu yüksek oktan sayısı nedenleri ile vuruntuya karşı dirençli olması gibi özellikler hidrojen gazını yakıt olarak cazip olmasını sağlamaktadır [89].

Anot elektrot üzerinde yapılan çalışmalarda, anot elektrotunun iyonik ve dominant olarak elektronik elektriksel iletkenlik özelliğine sahip olması gerekmektedir. Yakıt pili temel bileşenlerinin seçiminde kısıtlamalara neden olan en önemli nokta, seçilen malzemelerin sistemin tamamına olan uyumluluğudur. Seçilen malzemenin hem sıcaklık hem de süreye bağlı olarak stabilitesinin oldukça yüksek olması gerekmektedir. Katı oksit yakıt pili sistemlerinin uygulamasında anot elektrotunun öncelikli görevi yakıtın elektrokimyasal oksidasyonunu sağlamasıdır. Kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonlar belli yüzeylerde ve ara yüzey bölgelerinde veya üçlü faz bağlarında gerçekleşmektedir. İlgili süreçlerin direnci veya anot polarizasyonu sadece oluşum ve yakıt oksidasyonuna karşı saf yüzeysel katalitik aktivitelerine değil aynı zamanda elektrot materyallerinin mikro yapısına, yüzey morfolojisine ve geçiş özelliklerine de bağlıdır. Etkin bir anot elektrodu geliştirilmesi; elektrot ve ara yüzey geçişi boyunca yük ve kütle transferi dikkate alınarak gerçekleştirilebilmektedir [90,91].

Literatürde, saflığı yüksek Co, Ag, Pt, Ni, NiO, Ni, Fe gibi maddelerin veya metal toz ve katı elektrolit karışımından oluşan malzemelerin (cermet sistemi) anot elektrotu olarak kullanılmaktadır. Sermet sistemleri, toz metal (Co, Ag, Ni v.s.) içerisine, yakıt hücresinin türüne bağlı olarak farklı derişimlerde katı elektrolit eklenerek üretilen elektrotlar olup, hücre performansını artırıcı yönde etkiledikleri belirlenmiştir. Performans yönünden, anot elektrotlarının porözlü, gözenekli ve SOFC sisteminin çalışma sıcaklığında yüksek iletkenlik özelliklerini sahip olmaları gerektiği de

bilinmektedir. Hücre performansı üzerinde etkili olan, anot ve anot aktif sistemleri ile ilgili diğer özellikler aşağıda kısaca belirtilmiştir [92].

1. Termal stabilite (kararlılık),

2. Katı elektrolit ve katot tabakasına termal genleşme katsayısının yakın sahip olması,

3. İyonik iletkenlik derecesi

4. Hidrojen gazı ortamında kararlılığının yüksek olması,

5. Tabaka yüzey düzgünlüğü ve homojenliği,

6. Üretim basamak sayısı az olması,

7. Tanecik boyutları,

8. Elektrotun porözlüğü,

9. Üretim maliyeti,

10. Tabaka kalınlığı,

11. Mekanik sağlamlık,

12. Yüksek aktif çalışma süresi,

13. SOFC sistemindeki bileşenlerle bozucu etki yapmamalı, katı elektrolitle uyumlu olmalı

14. Katı elektrolit tabakayla homojen ve sağlam temas yüzeyi yapması [93-96].

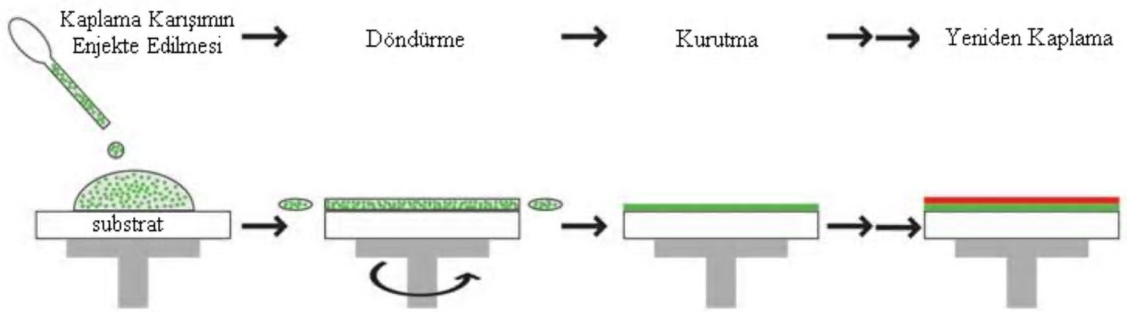
Literatürde, Anot | Anot Aktif (anot+katı elektrolit) sistemlerinin birleştirilmiş olarak veya yalnızca anot aktif tabakanın aynı zamanda anot elektrotu olarak da uygun olarak kullanılabileceğinden bahsedilmektedir [52,97,98]. Yapılan tez çalışmasında ise Anot | Anot Aktif (anot+katı elektrolit) iki bileşenli sistemin sırasyla anot elektrodu ve anot aktif tabaka olarak kullanılması ve üretilmesi planlanmıştır. Söz konusu iki bileşenin kullanımının üretimi yapılacak olan SOFC performanslarını artırıcı yönde etkileyebileceği tahmin edilmiştir.

1.5.5. Gaz Kanalları (İnterkonnektörler)

SOFC sistemi, temel olarak üzerinde katot ve anot elektrotlar bulunan seramik bir membran elektrolit ünitesi ve çok hücreli sistemlerde hücreleri birbirine bağlayan interkonnektörlerden meydana gelmektedir. İnterkonnektörler hem anot ve katot bölgesine yakıt ve oksijen dağıtımının yapıldığı hem de komşu hücrelerin elektriksel olarak seri bağlanmasına olanak verdiği için sistemin önemli elemanlarından biridir. Yaygın olarak seramik malzemelerden üretilmelerine rağmen, son zamanlarda yapılan bilimsel araştırma çalışmaları sonrasında katı oksit yakıt hücresinin çalışma sıcaklığının düşürülmesi, metalik malzemelerin de kullanılabilirliğini mümkün kılmıştır. Seramik interkonnektörler, yüksek elektrik iletkenliği sağladıkları gibi korozyona karşı da yüksek dayanım göstermektedirler. Dezavantajlı yönlerine baktığımızda ise ani sıcaklık değişimlerine karsı zayıf olmaları ve üretim zorluğunun olması sayılabilir. Metalik interkonnektörler avantajlı yönlerine bakıldığında ise; düşük maliyetinin olması, yüksek mekanik mukavemet sahip olması ve kolay işlenebilirlik özelliklerini sayabiliriz. İyi bir SOFC performans için interkonnektörlerin mekaniksel ve kimyasal olarak yüksek sıcaklıklarda dayanıklı olmalarını gerektirmektedir. İnterkonnektörler çeşitli malzemelerden üretilebilir. Genelde interkonnektör de farklı oranlarda Ni, Fe ve Cr içeren çelik alaşımları, lantan esaslı seramikler gelmektedir [99-101].

1.6. Katı Oksit Yakıt Pili Üretim Yöntemleri

Katı oksit yakıt pili bileşenlerinin tabakalar halinde kaplamaları yapılmaktadır. Kaplama teknikleri kullanılan yöntemlere göre farklılık göstermektedir. Bu yöntemlerden bazılarını sıraladığımızda; elektrokimyasal buharlaştırma screen print, batırmalı kaplama (dip coating), dönerek kaplama (spin coating), püskürtmeli kaplama, fiziksel buharlaştırma, vakum plazma sprey v.b. yöntemler bulunmaktadır.



Şekil 1.17. Döner kaplama (Spin Coating) yöntemi

Spin coating sistemi yakıt hücresi elektrotları ve elektrolitik malzemelerin üretilmesine uygun bir cihazdır. Ayrıca ince seramik üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Spin coating metodunun çalışma mekanizması Şekil 1.17.'de görüldüğü gibi hızı ve zamanı ayarlanan merkezkaç kuvvetinin etkisiyle kaplama çözeltisinin yüzey üzerine her yerde aynı kalınlıkta olacak şekilde kaplama yapılmasına dayanmaktadır. Metod, SOFC sistemlerinin üretimleri için de düşük maliyetli ve uygulanabilirliği kolay bir yöntemdir [102-108].

1.7. Hidrojen Enerjisi

Hidrojen; 1500 yıllarda keşfedilmiş olmasına rağmen ancak 1700 yıllarında yanabilme özelliğinin olduğu fark edilmiştir. Renksiz, kokusuz bir gaz olan hidrojen 2,016 $gmol^{-1}$ molekül kütlesine sahiptir. Evrende en çok bulunan element olsada gezegende saf halde bulunmamaktadır. Hidrojen daha çok su bileşiklerinde hidrokarbon bileşiklerinde fosil yakıtlarda ve diğer bileşiklerde bulunmaktadır. Yoğunluğu havanın yoğunluğundan on dört kat kadar daha küçüktür ve zehirsiz bir gazdır.

Hidrojen sembolü H olup periyodik cetvelde birinci element olarak yer alır. Yoğunluğu 0.0899 gram/litre, Atom ağırlığı 1.0079, erime noktası -259.06 °C, kaynama noktası -252.76 °C'dir. Hidrojen 20,3 °K'nin (atmosferik basınçta) altındaki sıcaklıklarda sıvı fazdadır ve birim kütle başına en yüksek enerji yoğunluğuna sahip moleküldür (ısıl değeri 141,9MJ/kg'dır).

Hidrojenin önemli özellikleri arasında, güneş enerjisinden, elektrikten üretilirken taşınırken depolanırken çevreye zararlı kirletici etkisi yoktur. Hidrojenin yanması veya yakıt pili sistemlerinde kullanılması sırasında ürün olarak saf su üretir.

Birincil enerji kaynaklarının işleme alınması ile ikincil enerji kaynakları elde edilir. İkincil enerji kaynaklarına enerji taşıyıcı adı verilmiştir. Hidrojenin gelecek yıllarda enerji taşıyıcı kullanılme özelliğinin olması, önemini daha da artırmıştır. Endüstride araçlarda konutlarda kullanım kolaylığı avantajları arasında sayabiliriz. Ayrıca hidrojen gaz şeklinde, sıvı şeklinde veya katı halde depolanabilmesi, boru hatları veya tankerler sayesinde uzak mesafelere taşınabilmesi ideal enerji olmasını sağlamaktadır. Temiz, kolaylıkla ısı, elektrik ve mekanik enerjiye dönüşebilmesi, karbon içermemesi, ekonomik ve hafif olması hidrojenin önümüzdeki yıllar boyunca ideal yakıt olarak kullanılması öngörülmektedir [109-115].

2. BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal

2.1.1. Cihaz ve Ekipmanlar

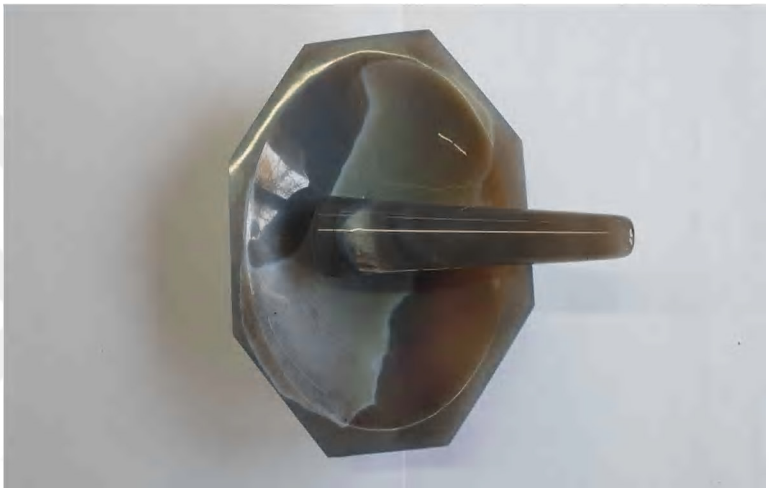
2.1.1.1. Alümina Krozeler

Özel olarak imal edilmiş yaklaşık 1600 °C sıcaklığa dayanaklı olup, kullanım şartlarına uygun olarak farklı ebatlara sahip alüminadan yapılmış krozelerdir. Şekil 2.1.'de görüldüğü gibi SOFC bileşenlerinden pechini yöntemiyle üretimleri gerçekleştirilen katı elektrolit malzemelerin yığın olarak çoğaltılması yapıldı. Ayrıca toz katot malzemenin katı hal reaksiyonları ile üretimleri ve yığın çoğaltma işlemlerinde kullanıldı.

Şekil 2.1. Yüksek sıcaklığa dayanıklı olarak üretilmiş alümina krozeler

2.1.1.2. Agat Öğütücü

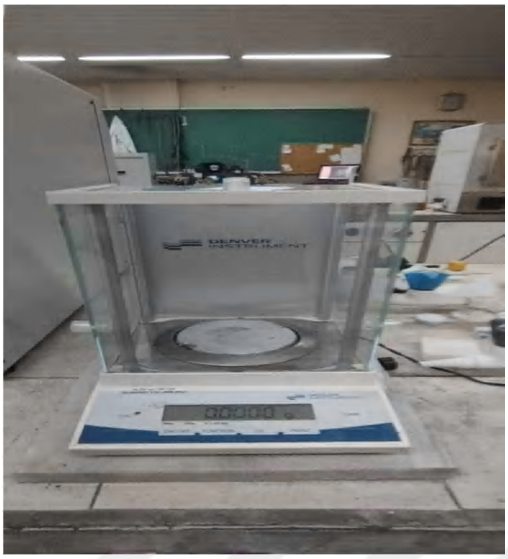
SOFC bileşenlerinin toz malzemlerinin üretilmesi sırasında ısıl işlem öncesi ve sonrası yüksek homojen yapının elde edilmesi ve toz katı malzemelerin tanecik boyutlarının uygunlaştırılması kapsamında öğütme işlemi yapılmıştır. Öğütme işlemi 30 dakika süresince Şekil 2.2.'de görüldüğü gibi elle agat havanda yapılmıştır. Agat havanda öğütme işlemleri elle 10 dakika sürekli olacak şekilde toplamda 30 dakikaya kadar uygulandı.



Şekil 2.2. Elle öğütme işleminde kullanılan agat havan

2.1.1.3. Analitik Terazi

SOFC bileşenlerinin toz malzemesi üretiminde ve Katı oksit yakıt hücresi bileşenlerinin ince tabaka (anot, anot aktif, katı elektrolit, katot aktif, katot) sentezlenmesinde malzemelerin hassas terazide ölçümleri alınarak yapılmıştır. Ölçümlere başlamadan önce analitik terazinin dengesi ayarlanmış ve etalon kütle setiyle doğrulama ölçümleri yapıldıktan sonra analitik terazi kullanılmaya başlanmıştır. Şekil 2.3.'de görülen dijital özellikli hassas analitik terazi ile yapıldı.



Şekil 2.3. Analitik terazi

2.1.1.4. Düşük ve Yüksek Sıcaklık Kül Fırınları

Katı hal reaksiyonları ve pechini yöntemi ile üretimleri gerçekleştirilen toz malzemelerin sentezleri, SOFC sistemlerinin üretilmeleri sırasında uygulanan çoklu sinterleme basamakları gibi bütün ısıl işlemler düşük ve yüksek sıcaklık kül fırınlarında yapıldı. Nabertherm marka fırın (Şekil 2.1.a.) 1000 ^{o}C ve altındaki sıcaklıklarda ısıl işlemler için kullanıldı. Tegra marka fırın (Şekil 2.4.b.) ise 1000 ^{o}C'nin üzerinde uygulanan ısıl işlemler (1000-1400 ^{o}C) için kullanıldı.

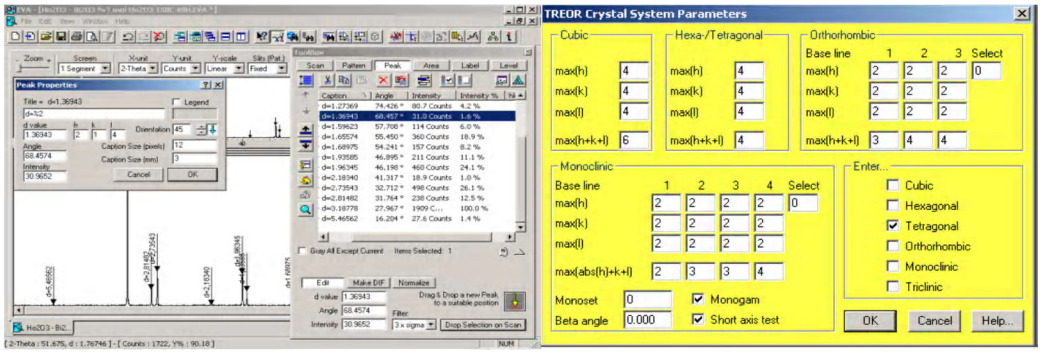
Şekil 2.2.a. Düşük sıcaklık kül fırınları

Şekil 2.4.b. Yüksek sıcaklık kül fırınları

2.1.1.5. X- ışınları Toz Difraktometresi

X-ışınları toz difraksiyon (XRD) ölçümleri; Erciyes Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Araştırma Merkezinde mevcut Şekil 2.5.'de görülen Panalytical marka Empyrean tipi XRD sistemi ile yapıldı. Ölçümler 40 kV ve 40 mA aralığında yapılmakta olup, grafit monokromatör ile elde edilen CuKα ışıması kullanıldı. Ölçümler 1 mm'lik giriş, 0.1 mm'lik çıkış silitleri ile $10^o \leq 2\theta \leq 90^o$ açı aralığında ve 0.002^o (2θ)'lik açı taramaları ile gerçekleştirildi. Laboratuvarımızda üretimlerini yaptığımız toz mazlemelerinin XRD sisteminden alınan verileri; literatür verileri ile karşılaştırılmaları, değerlendirilmeleri, yorumlanmaları, indisleme işlemleri, birim hücre tiplerinin belirlenmesi, birim hücre sabitlerinin hesaplanma çalışmaları, laboratuarımızda bilgisayarımızda bulunan Şekil 2.6.a.'da Bruker iffrac Plus Eva, Diffrac Plus Win-Index hazır paket programları kullanılarak yapıldı.

Şekil 2.5. Panalytical marka Empyrean tipi XRD sistemi



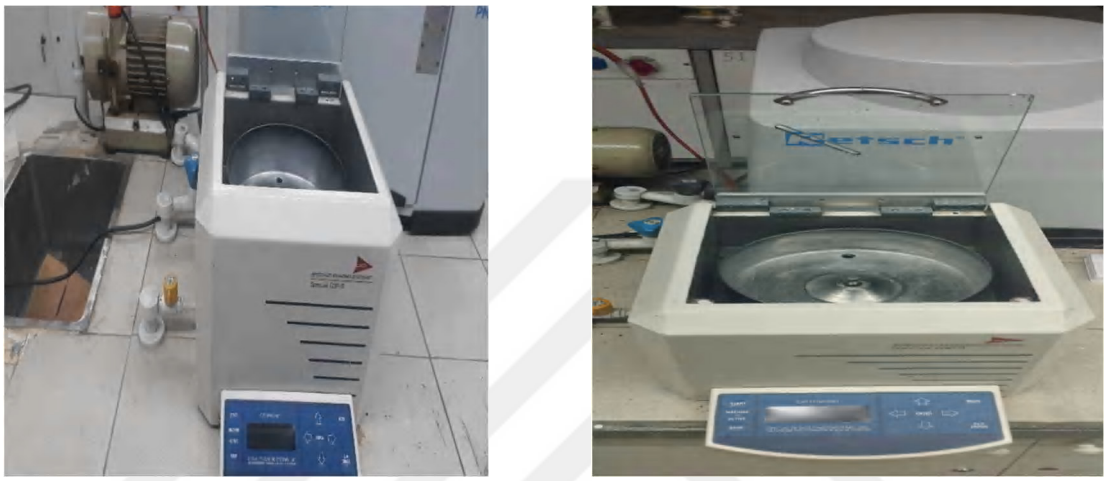
a. b.

*Şekil 2.6.*a. Eva programı b. Index programı

2.1.1.6. Döner Kaplama (Spin Coating) Sistem

Üretimleri gerçekleştirilen toz malzemelerinin kaplanmasında, yığın olarak üretilen katı oksit yakıt pili bileşenlerinin uygun bağlayıcı sistemi (α-terpinol, dibütil ftalat, etil selüloz ve etanol/toluen) ile ince tabaka veya film haline getirilmelerinde, şekil 2.7.'de görülen SCS Cookson marka G3-P8 Spin Coat Multi Dispense model döner kaplama sisteminden faydalanıldı. Sistemde, dönme hızı, enjeksiyon ve kaplama süreleri gibi

parametreleri ayarlanabilmekte ve birbirini takip eden çok aşamalı/stepli kaplamalar yapılabilmektedir. Cam malzeme üzerine veya substrat (katot elektrotu) üzerine yapılan kaplamalarda inert atmosfer için azot gazı kullanıldı. Döner kaplama sisteminde, substrat olarak kullanılan katot elektrotunun yüzeyine sırasıyla, katot aktif, katı elektrolit, anot aktif ve anot malzemelerin kaplamaları yapılarak, bütün halinde katot destekli SOFC sistemleri ince tabaka üretimleri gerçekleştirildi.



Şekil 2.7. Döner kaplama (spin coating) cihazı

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

Toz katı malzemelerinin sol-jel yöntemiyle üretiminde, Kaplama için hazırlanan çamurların uçurulmasında Şekil 2.8.a'da manyetik karıştırıcı kullanıldı. Behere alınan malzemeler manyetik balık ile belirli rpm hızında karıştırılarak homojenlik sağlandı. Araştırma grubumuz tarafından önceden tasarlanan ve özel bir firmaya istenilen ebatlarda imal ettirilen olan jar-mill sistemi, kaplama işlemlerinden önce toz malzemesinin tanecik boyutlarının iyileştirilmesi, homojenliği sağlanması, hava kabarcıklarının yok edilmesi ve kaplama çamurunun hazır hale getirilmesi amacıyla kullanılmıştır. Toz mazlemelerinin Şekil 2.8.b' de de görülen Jar-mill sisteminde kontaminasyon yapmayan ve kaplama karışımı ile etkileşmeyen plastik kaplar kullanarak hem öğütme hem de karıştırma işlemleri aynı anda uygulandı. Plastik şişeler içerisine kaplama karışımı ile birlikte konan agat bilyeler yardımıyla belli bir hızda yatay dönme esnasında öğütme işleminin de gerçekleşmesi sağlandı. Yapılan ön deneysel çalışmalar neticesinde kaplama esnasında topaklaşma, dibe çökme gibi

homojenliği engelleyici faktörlerin azaltılması ve jar-mill de kaplama çamurunun eldesi için uygun dönme-öğütme süresinin 12-15 saat aralığında olması gerektiği sonucuna varıldı. Böylelikle substrata kaplama enjeksiyonu sırasında topaklaşma ve enjektörün tıkanması engellendi.

a. b.

Şekil 2.3. a. Manyetik karıştırıcı/ısıtıcı sistemi görüntüsü

b. Karıştırıcı/öğütücü (jar-mill) sistemi görüntüsü

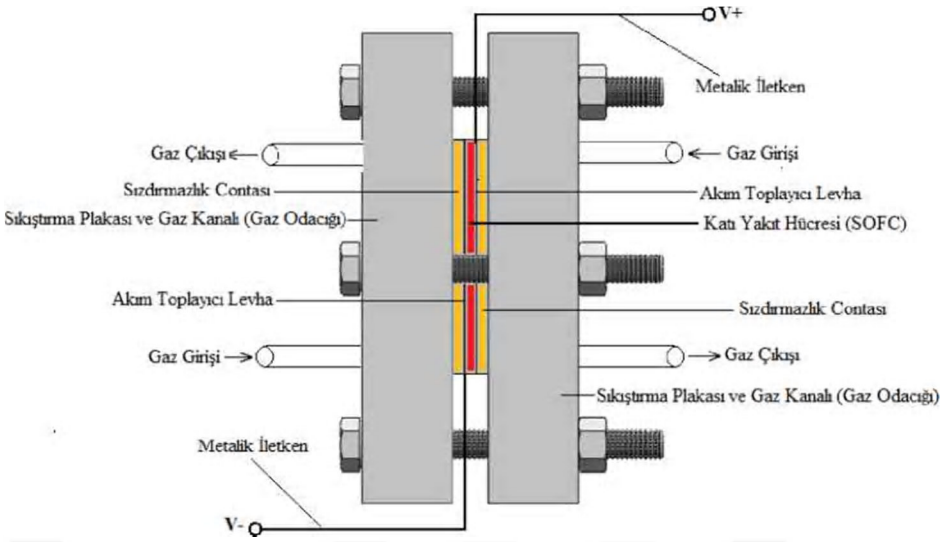
2.1.1.8. Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu FESEM Sistemi

Üretilen beş bileşenli yakıt hücresi Şekil 2.9.'da görülen Zeiss marka Gemini 500 model taramalı elektron mikroskobu (FESEM) sistemi ile mikro yapısal, tanecik boyutları, porözlükler ve tabaka kalınlarının analizlerine yönelik çalışmalar yapıldı. SEM görüntüleri ince tabaka halindeki katı oksit yakıt hücresi bileşenlerinin anot katot dış serbest ve ara kesit yüzeylerinden ölçümler alınarak elde edildi. Tabaka kalınlıklarını (thickness) belirlemek amacıyla yapılan SEM kesit yüzey ölçümlerinin yeterli olduğunun anlaşılması nedeniyle, ilgili ölçümler için başka bir yöntem kullanılmasına gerek duyulmamıştır.

Şekil 2.9. Zeiss marka Gemini 500 model taramalı elektron mikroskobu (FESEM) görüntüsü

2.1.1.9. Katı Oksit Yakıt Hücresi Performans Ölçüm Sistemi

Üretimi yapılan tek hücre yığınlarının performans öçümleri (V, I, R, P) daha önceden araştırma grubumuz tarafından geliştirilen test istasyonu ve diğer bileşenleri içeren tam donanımlı sistem ile yapılmıştır. Ölçüm verileri, hücreye sabit yük bağlanarak kurulan "kapalı devre sistemi" üzerinden alındı. Şekil 2.10.'da tek hücreli olarak kurulan yakıt pili sisteminin başlıca kısımları görülmektedir. Hücre sistemi, anot ve katot gaz kanalı sistemleri (gaz odacıkları/bölmeleri, serpentine), gaz sızdırmazlık contaları (sealings), akım toplayıcı Ag levhalar, yalıtılmış iletken teller, yüksek sıcaklığa dayanıklı gaz taşıyıcı borular, sıkıştırma/sabitleme vida ve somunlarından oluşmaktadır.



Şekil 2.10. Tek hücreli yakıt hücresi ve bileşenleri

Hücrelerin kurulmasında kullanılan gaz kanalları olarak daha önceden özel bir firmaya paslanmaz çelik-310 malzemesinden imal ettirilmiştir. Performans ölçümlerinde takip edilen deneysel işlem basamakları aşağıda özetlenmiştir.

Birinci basamakta yüksek sıcaklığa dayanıklı paslanmaz çelikten yapılmış gaz kanalı sistemlerinin (anot ve katot için) hazırlığı ve montaj için sabitlenmeleri yapılmıştır (Şekil 2.11.).

Şekil 2.11. Gaz kanalı oda hücreli plakalar

İkinci aşamada, katot ve anot elektrotları için gaz sızdırmazlık contalarının gaz kanalı sistemlerine yerleştirilmesi işlemi gerçekleştirilmiştir. Her bir gaz kanalı sistemi için biri ince diğeri kalın olmak üzere iki adet sızdırmazlık/sıkıştırma contaları kullanıldı (Şekil 2.12.a.b. Şekil 2.13.). Gaz kanalı sistemine sabitlenen ilk conta 0.1. mm kalınlığında ve dış boyutları 3x3 cm olacak şekilde hazırlanmıştr. İkinci conta ise 0.5 mm kalınlığında, boyutları 2.5 x 2.5 cm olarak hazırlanmış ve yerleştirilmiştir.

Yerleştirilen contalar özel olarak temin edilen Thermiculite 866 marka yüksek sıcaklıklara (1200-1500 ^{o}C) dayanıklı, yumuşak (flexible), sıkıştırılabilir (compressible) ve kolay kesilebilir özelliklerde malzemelerdir.

a. b.

Şekil 2.12. Gaz sızdırmazlık contaları

a. 0.1 mm kalınlık ve 3 cm x 3 cm boyut
b. 0.5 mm kalınlık ve 2.5 cm x 2.5 cm ebatlar

Şekil 2.13. Contaların gaz kanalı üzerine sabitlenmiş halinin görüntüsü

Gaz sızdırmazlık contaları, yakıt hücresi aktif yüzey alanı 0.8 cm x 0.8 cm olacak şekilde iç ölçülerde hazırlandı. %99.9 saflıkta ve 0.025 mm kalınlıkta Ag folyelerden, kullanım amacına uygun ebatlarda (1.8 cm x 1.8 cm) kesilerek hazırlandı. Akım taşıyıcı olarak ise ise 800 ^{o}C'de 2-3 saat ısıl işlem sonrasında çekme yapılarak inceltilen %99.9 saflıkta gümüş iletken teller akım toplayıcılar olarak kullanıldı. Katot ve anot elektrotları yüzeylerine gelecek şekilde yerleştirilen akım toplayıcılara Ag tellerin sabitlenmesi yine gümüş kontak/lehim yapılarak sağlanmıştır (Şekil 2.14.a.). Öte yandan çıplak Ag tellerin istenmeyen bir temas/kontak ile kısa devre yapmalarını

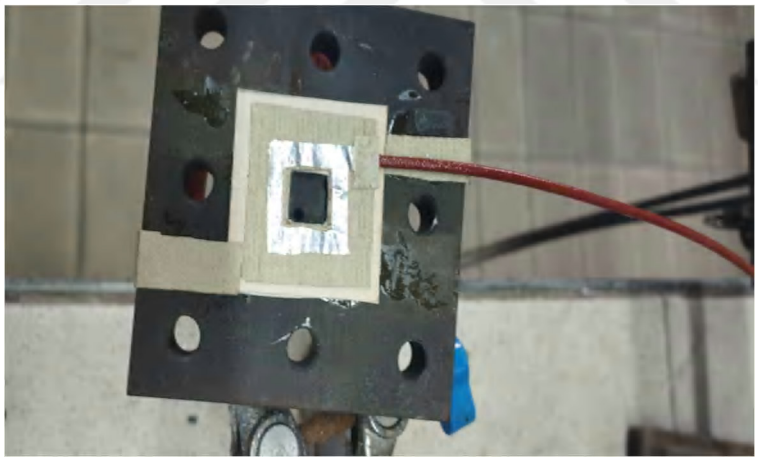
önlemek amacıyla, yumuşak/esnek yüksek sıcaklık makaronu yalıtım yapmak (Şekil 2.14.b.) üzere kullanıldı.

a. b.

Şekil 2.14. a. Akım toplayıcılar ve taşıyıcılar

b. Yalıtım makaronu

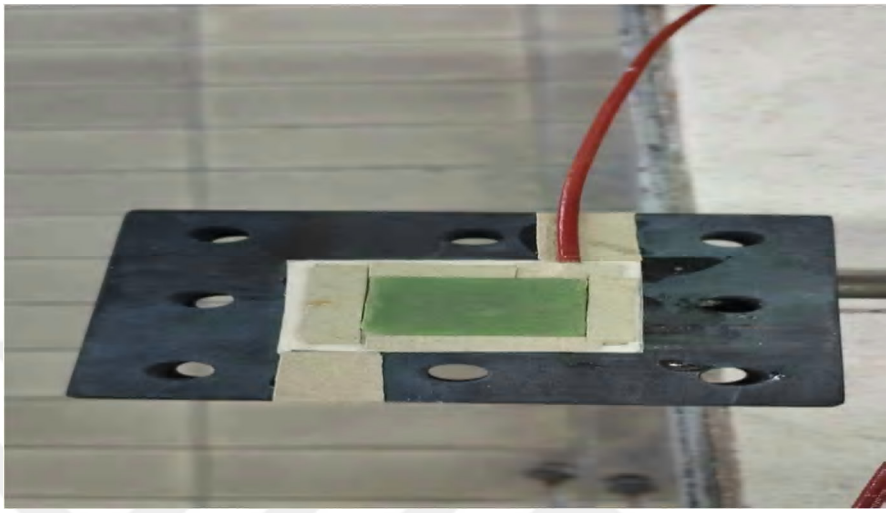
Diğer aşamada ise hazırlanan akım toplayıcı-taşıyıcı 0.5 mm kalınlıktaki gaz sızdırmazlık contasının üzerine Şekil 2.15.'de görüldüğü gibi monte edildi.



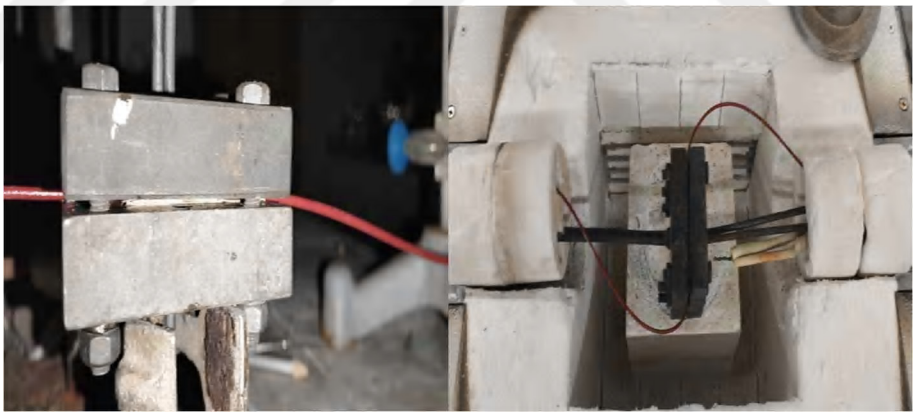
Şekil 2.15. Gaz sızdırmazlık contaları ve Ag akım toplayıcı-taşıyıcının gaz kanalı sistemine yerleştirilmiş halinin görüntüsü

Gümüş tel ve levha sistemi üzerine üretilen beş bileşenli yakıt hücresi (Şekil 2.16.) yerleştirildi. Kısa devre oluşmasını engellemek için, üstten gözle kontrol edilerek, baktığımızda gümüş levha ya da gümüş telin görülmeyecek şekilde yerleşimi sağlandı. Anot yüzeyine diğer hazırlanan gaz kanalı sistemi yerleştirilerek bütün halinde tekli hücrenin test ölçümlerine hazırlanması tamamlandı (Şekil 2.17.a.-b.). Anot yarı hücresinin yerleşiminden sonra gaz sızmalarını önlemek amacyla gaz kanalları üzerinde

mevcut olan vida ve somunların gerektiği oranda gaz sızdırmazlık contaları sayesinde sıkıştırılma işlemleri yapıldı. Ayrıca ölçümlere başlamdan önce gaz sızdırmazlık ve kısa devre testleri de yapıldı.



Şekil 2.16. Yakıt hücresinin gümüş levha üzerine yerleşimi (üst yüzey anot kısmı)



a. b.

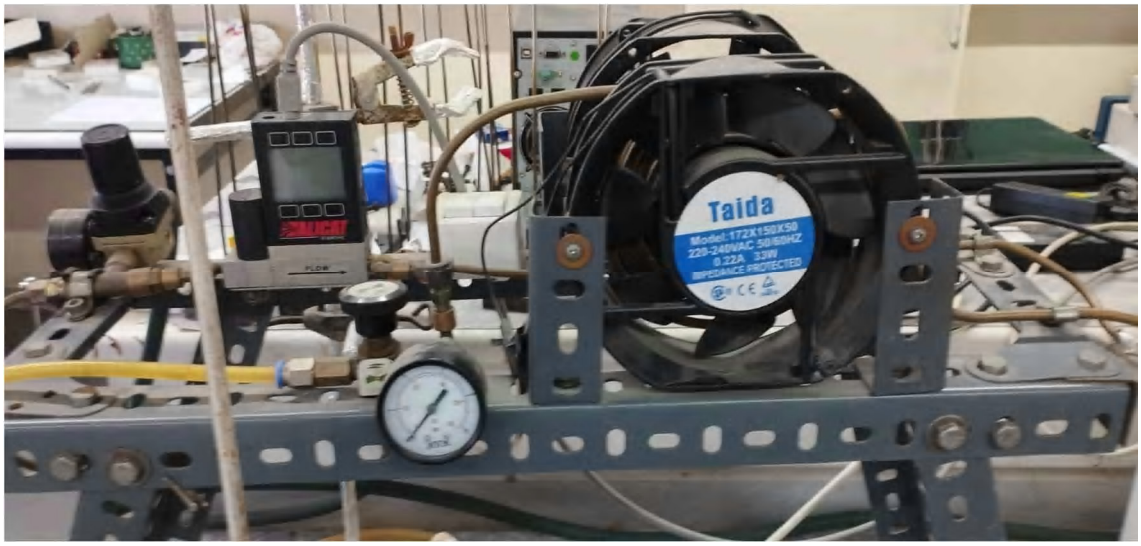
Şekil 2.17. a. Bütün halinde ölçüme hazırlanmış yakıt hücresi

b. Yakıt hücresinin yatay fırındaki görüntüsü

Beş bileşenli yakıt hücresinin kurulumu esnasında sürekli olarak multimetre (Şekil 2.18.) ile direnç ölçümleri yapılarak, gümüş akım toplayıcılar ve gümüş teller için herhangi bir kısa devre durumu olup olmadığı kontrol edildi.

Şekil 2.18. Fluke marka digital multimetre

Yakıt hücresi test sisteminde katot O_2 gazı akış hızı ve anot H_2 gaz akış hızlarının kontrolü/ayarlanması amacıyla yerleştirilmiş iki ayrı gaz akış ünitesi bulunmaktadır. Şekil 2.19.'da ünitelerden birinin görüntüsü verilmiştir. Ölçümler esnasında gaz akış hızları sisteme ilave olarak bağlı bilgisayar ile otomatik olarak ayarlanabilmekte olup, H_2 gaz akışının ayarlanmasında Alicat marka MC-500 SCCM-D model, O_2 gaz akış hızının kontrolünde ise MC-1 SLPM-D model flowmetreler kullanılmıştır. Gazı akış hızlarının kontrol edilmesinde (seçilmesinde) bahsedilen flowmetreler için hazırlanmış özel hazır paket programdan (Flow Vision-1.1.29.0) faydalanıldı. Performans test ölçümleri esnasında akış hızı taramaları yapılarak O_2 ve H_2 için optimize edilmiş gaz akış hızları (mL/dak olarak) belirlendi.



Şekil 2.19. Alicat gaz sistemi ünitesi

Uygun gaz akış debilerinin belirlenmesinin ardından performans ölçüm sıcaklık aralığı belirlendi. Ölçümlerin, 25-50 °C/15-20 dak sıcaklık artışlarıyla, ~300-850 °C aralığında yapılmasının en uygun olacağı belirlendi. Her sıcaklık kademesinde, hücreden geçen gazların akışkanlık ve termal dengenin kurulabilmesi için en az 5-10 dakika beklendi. Ayrıca her sıcaklık basamağında ölçüm cihazlarından (multimetereler üzerinden) en az 5-10 verinin alınması sağlandı. Her ölçüm öncesinde kullanılan ölçüm cihazında "ofset" (sıfırlama) ve fıltreleme yapılarak, hücre değerlerinin doğru olarak ölçülmesi sağlandı. Şekil 2.20.'de yakıt hücresi elektrokimyasal enerji üretim performanslarının ölçümünde kullanılan test sisteminin bütün kısımlarının görüntüsü verilmiştir.

Şekil 2.20. Katı oksit yakıt hücresi performans ölçüm sisteminin genel görüntüsü

Ölçümler oda sıcaklığında digital multimetre üzerinden ölçümler alınarak hücre iç dirençleri yaklaşık olarak belirlenmiştir. Yaklaşık olarak gözlenen iç dirençlere ugun yük/yükler bağlanarak kapalı devre sistemi oluşturulmuştur. Ayrıca oda sıcaklığına diğer direnç ölçümleri kurulan hücrelerde kısa devre olup olmadığı da kontrol edilmiştir. Şekil 2.21.'de görüldüğü gibi test sisteminde gaz çıkış yolları üzerine ayrı ayrı olmak üzere suyla doldurulmuş yıkama şişeleri bağlanmıştır. Ölçümler esnasında flowmetreler üzerinden net olarak takip edilen gaz akışlarının varlığı yıkama şişeleri üzerinden de (şişelerde oluşan kabarcıklar izlenerek) takip edilmiştir.

Şekil 2.21. Su ile doldurulmuş yıkama şişesi

Bağlantılar yapıldıktan sonra her ölçümden önce gaz sızdırmazlık testleri yapıldı. Bunun için anot ve katot bölmelerine ait yıkama şişelerinde oluşan kabarcıkların hareketleri izlendi. Önce katot bölmesine O_2 gazı gönderilerek (anot bölmesine gaz göndermeksizin) yıkama şişelerindeki gaz kabarcıklarının hareketleri izlendi. Anot bölmesine ait yıkama şişesinde gaz kabarcığı oluşmaması durumunda, katot bölmesinden anot bölmesine doğru gaz sızmasının olmadığı sonucuna varıldı. Aynı gaz sızdırmazlık testi diğer bölme olan anot yarı hücresi için de yapıldı. Anot hücresine H_2 gazı gönderilerek katot bölmesine gaz sızmasının olup olmadığı kontrol edildi. Sızma gözlenmesi durumunda, gaz kanalları üzerinde bulunan vida, rondela ve somunlar biraz daha sıkılarak gaz sızmaları önlenmeye çalışıldı. Sızdırmazlık sağlanamaması durumunda ise ölçümlere hiç başlamayıp, test hücresi tekrardan sökülerek sızdırmazlık contaları ve yakıt hücresinde herhangi bir çatlama olup, olmadığı kontrol edildi. Contaların yeterli olmadığının anlaşılması durumunda ise hücreye ilave sızdırmazlık contaları monte ederek veya yakıt hücresinin çatladığının anlaşılması durumunda ise yenisi ile değiştirilerek, test hücresi yeniden kurulup ölçümlere geçildi.

Ölçümler sonrasında gaz kanalı sisteminden çıkarılan (Şekil 2.22.a,b.) örnekler üzerinde, ölçümler esnasında tabakalarda çatlama olup, olmadığı kontrol edildikten sonra SEM ölçümleri gerçekleştirldi.

a. b.

Şekil 2.22. a. SOFC tabakasının ölçüm sonrası görüntüsü (anot yüzeyi)

b. Ölçüm sonrası sızdırmazlık contalarının görüntüsü

2.2. YÖNTEM

2.2.1. Toz Malzemelerin Sentezlenmesi

2.2.1.1. Toz katot Elektrotların Sentezlenmesi

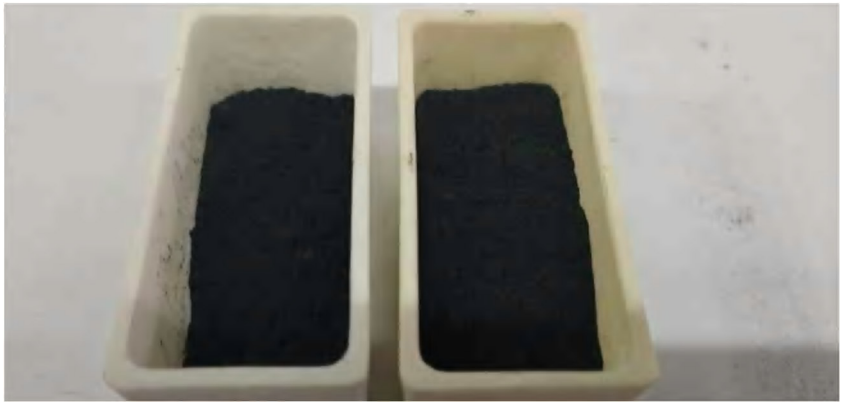
Daha önceden araştırma grubumuzca TUBITAK tarafından desteklenmiş olan 108T377 nolu proje çalışması kapsamında katot malzemesi olarak denemeleri yapılarak kullanılan La_2O_3-tabanlı $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$ (LNF x=0.4) perovskitinin yapılan tez çalışmasında da kullanılması uygun görülmüştür. Bu doğrultuda, TÜBİTAK projesinin yapılması esnasında belirlenen deneysel ısıl işlemlerin aynısı uygulanarak toz halinde katot malzemesinin üretimi ve çoğaltması yapılmaya çalışılmıştır. Kullanılması planlanan LNF katot malzemesinin seçiminde/tercihinde, katı elektrolitle uyumlu olması, düşük sıcaklıklarda yüksek elektriksel iletkenlik göstermesi, yüksek termal kararlılık, düşük üretim maliyeti ve diğer katı oksit yakıt hücre bileşenleri ile olumsuz etkileşimlere veya tepkimelere girmemesi gibi faktörler dikkate alındı.

Başlangıç çalışmalarında, toplam 5 gram olacak şekilde $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$ (x=0.4) perovskit malzemenin üretiminde, %99.99 saflıkta olan NiO, Fe_2O_3, La_2O_3 maddeleri analitik terazide ayrı ayrı uygun stokiyometrik oranlarda tartılıp, daha önceden iyice temizlenmiş (kontaminasyon oluşmaması için) agat havana alınarak 30 dakika boyunca öğütme/karıştırma işlemi yapıldı. Toz katı karışımın sinterleme işlemleri yapılması için,

yüksek sıcaklığa dayanıklı alüminadan yapılmış krozeler kullanılarak, düşük ve yüksek sıcaklıklarda katı hal reaksiyonları yapıldı. Araştırma grubumuz tarafından önceden ön denemelerle yapılmış yüksek sıcaklık değerleri ve XRD ölçümleri sonuçlarına göre, yüksek sıcaklardan itibaren (T>1000 ^{o}C) her ısıl işlem basamağından sonra öğütülen toz örneklerden XRD ölçümleri alındı. Üretimi amaçlanan perovskit malzemenin oluşup, oluşmadığı XRD toz deseni verileri alınıp, literatür verileri ile karşılaştırmaları yapılarak belirlenmeye çalışıldı. Malzemenin oluşmadığının belirlenmesi durumda reaksiyon süresinin artırılması veya bir üst sıcaklıkta ısıl işlemlerin yapılması denemeleri yapıldı. XRD ölçüm sonuçlarına göre üretim için uygun olan reaksiyon sıcaklık ve süreleri belirlendi. 0.4-LNF toz katot elektrotu üretim çoğaltmaları için tespit edilen en uygun sıcaklık ve ısıl işlem süresi parametreleri Tablo 2.1.' de toplu olarak yer almaktadır. Her ısıl işlemden sonra numunelerin karıştırma ve öğütme işlemleri agat havanda en az 30 dakika süre ile yapıldı.

Tablo 2.1. Toz katot elektrotunun ısıl işlem süreleri

Sıcaklık ^{o}C	700	900	1100	1190	1195	1195
Zaman(saat)	24	48	10	24	24	24

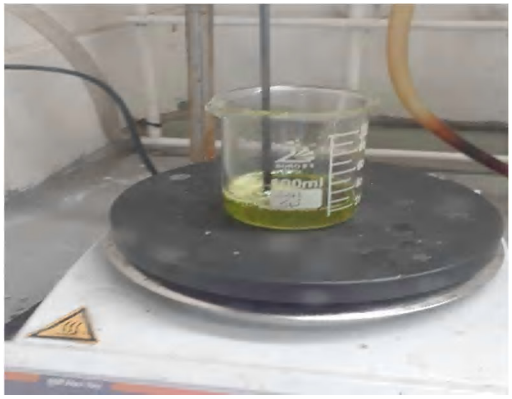


Şekil 2.23. Toz katot elektrotunun alümina krozeler içerisindeki görüntüsü (1195 ^{o}C'de ısıl işlem sonrası)

XRD ölçümleri ve verilerinin değerlendirilmesi sonucunda 0.4-LNF perovskitinin 1190 ^{o}C'de toplam 48 ssat süre ile yapılan ısıl işlem sonrasında oluştuğu belirlendi.

2.2.1.2. Toz Katı Elektrolitlerin Üretilmesi

SOFC uygulamalarında katı elektrolit olarak kullanılmak üzere, Pechini Yöntemiyle ZrO_2 içerisine Gd_2O_3 bileşiği safsızlık olarak katkılanarak, *fcc*-ZrO_2 tipi katı elektrolitinin faz stabilizasyonu sağlandı. $(ZrO_2)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$ ikili sisteminde oluşabilecek faz veya fazları üretmek için toplam kütle 3 g olacak şekilde $(ZrO_2)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$ ikili sisteminde; Gd_2O_3 mol kesri (x); x= 0.15, 0.17, 0.19 ve 0.23 stokiyometrisinde olacak şekilde laboratuvarımızda bulunan (% 99.5 saflıkta $ZrCl_4$ ve % 99.9 saflıkta $Gd(NO_3)_3.6H_20$ dijital analitik terazide tartımları yapıldı. Tartımlar sonrasında, oda sıcaklığında çeker ocakta önceden temizlenmiş (kontaminasyon olmaması için) 100 ml'lik behere alınarak saf suda çözünmeleri sağlandı. Çözeltinin manyetik karıştırıcıda karıştırılması esnasında üzerine yavaş yavaş sitrik asit ilavesi yapıldı. Sitrik asit tamamen ilave edildikten sonra etilen glikol ilavesi yapıldı. Elde edilen solüsyon (sol) 80 ^oC'de jel oluşumuna kadar (Şekil 2.24.a) karıştırıldı. Sentezlenen jeller etüvde 120 ^oC'de 24 saat kurutulduktan sonra (Şekil 2.24.b) alumina krozeler içerisine alındı. 900 ^oC'de 12 saat süreyle ön ısıl işleme tabi tutuldu. Ön ısıl işleminden sonra agat havanda elle öğütülen örneklere, 1000, 1100, 1150 ve 1195 ^oC ısıl işlem sıcaklıklarında 12 saat süreyle kül fırınlarında açık amosferde ısıl işlemler (Şekil 2.24.c) uygulandı. 1000 ^oC' den itibaren her ısıl işlem basamağından sonra malzemenin oluşabilecek faz veya fazların belirlenmesi için XRD ölçümleri yapılmıştır. XRD ölçümlerinden elde edilen veriler laboratuvarımızda bulunan paket programlar yardımıyla değerlendirmeye alınmıştır.



a.

b.

c.

Şekil 2.24. a. Jel kıvamlı Katı elektrolit

b. Jel kıvamlı Katı elektroliti (etüvde kurutulduktan sonra)

c. Toz katı elektroliti (900 ^{o}C'de ısıl işlem sonrası) görüntüleri

Yukarıda uygulaması yapılan sol-jel yönteminin deneysel işlem basamaklarının aynısı $(ZrO_2)_{(1-x)}(Dy_2O_3)_x$ ikili sistemi için de yapıldı. Yapılan deneysel işlemler ile Dy_2O_3 bileşiğinin ZrO_2 içerisine katkılaması yapılarak *fcc*-DySZ katı elektrolitinin faz stabilizasyonu sağlanmaya çalışıldı. $(ZrO_2)_{(1-x)}(Dy_2O_3)_x$ ikili sisteminde x = 0.17, 0.19, 0.22 ve 0.25 için toplam kütle 3 gram olacak şekilde, başlangıç maddelerinden (% 99.5 saflıkta $ZrCl_4$ ve % 99.9 saflıkta $Dy(NO_3)_3.5H_2O$) dört farklı stokiyometrik oran için tartımlar yapıldı. Hazırlanan dört ayrı çözelti için yukarıda bahsedilen Pechini sol-jel yönteminin deneysel işlem basamakları uygulandı. XRD ölçümleri sonrasında 1150 ^{o}C'de yapılan 12 saat işlem sonrasında tek fazlı *fcc*-DySZ katı elektrolitinin oluştuğu belirlendi.

2.2.1.3 Katot Aktif Kompozit Katı Karışımların Hazırlanması

Yakıt hücrelerinde *fcc*-GdSZ + 0.4-LNF ve *fcc*-DySZ + 0.4-LNF kompozit sistemleri katot aktif tabaka olarak kaplaması yapıldı. Başlangıçta, toz katot aktif karışımların hazırlanması aşamasında kütlece belirli oranlarda katot ve katı elektrolit tozları hazırlandı. Bunun için kütlece %50 oranında *fcc*-GdSZ elektrolitini ve %50 oranında x=0.4 LNF katot malzemesini içeren katı karışımlar agat havanda öğütülerek, homojenlikleri sağlandı. Aynı işlemler *fcc*-DySZ katı elektrolitini içeren katot aktif kompozit sisteminin hazırlanmasında da uygulandı. Toz katot aktif kompozitlerin beş bileşenli yakıt pili hücresi olarak üretilen hücre yığınında birinci bileşen olan katot tabakasnın üretiminden sonra üzerine ikinci bileşen olarak kaplamaları yapıldı.

2.2.1.4 Anot Aktif/Anot Elektrotu Kompozit Katı Karışımların Hazırlanması

Araştırma grubumuz tarafından daha önceden yapılmış bilimsel araştırma çalışmalarından elde edilen veriler doğrultusunda, toz anot aktif tabakası olarak stokiyometrik oran olarak hacimce; % 60 NiO + % 40 *fcc*-GSZ ve % 60 NiO + % 40 *fcc*-DySZ olacak şekilde hazırlanan kompozit sistemleri kullanıldı. Hacimsel olarak oranların kütle karşılılıkları belirlendikten sonra analitik terazide tartılmaları yapılarak, agat havanda öğütülmeleri yapılarak homojenlikleri sağlanmıştır. Hazırlanan anot aktif kompozit malzemelerinin, beş bileşenli hücre yığınında dördüncü bileşen olarak (katı elektrolit elektrot üzerine) kaplamaları yapıldı.

Anot elektrotu olarak, 4.5 gram NiO ve 0.3 gram aktif karbondan olan toz karışımından oluşan kompozit malzemesi kullanıldı. Belirtilen stokiyometrik oranlarda hazırlanan kat karışımın yakıt hücresi yığınına beşinci ve son bileşen (anot aktif yüzeyine) olarak kaplaması yapıldı.

2.2.2. Beş Bileşenli ve Katot Destekli Katı Oksit Yakıt Hücresinin Üretilmesi

2.2.2.1. Katot Elektrodu İnce Tabakalarının Üretilmesi

Tez çalışması kapsamında katot destekli beş bileşenli yakıt pili hücresinin ilk bileşeni olarak tek fazlı ve katı/toz olarak sentezlenen 0.4-LNF perovskitinin film veya tabaka olarak sentez çalışmaları yapıldı. Katot elektrodu tabaklarının üretimlerinde daha önceden araştırma grubumuz tarafından yapılmış olan 108T377 nolu TÜBİTAK projesi kapsamında belirlenen deneysel yöntemin aynısı uygulandı. Yapılan çalışma kapsamında kaplama çamurunun hazırlanmasında, aşağıda listelenmiş olan organik bağlayıcı sistemi ve toz LNF malzemeleri kullanıldı

1. α-terpinol (dispersant, homojenleştirici)
2. etanol/toluen (çözücü karışımı)
3. etil selüloz (organik bağlayıcı)
4. dibutil ftalat (DBF, plastikleştirici)
5. toz 0.4-LNF

Plastik 50 mL'lik plasitk numune kabı temizlenerek hazırlandıktan sonra, içerisine α-terpinol analitik terazide tartılarak eklendi. Manyetik karıştırıcıda üzerine etanol/toluen çözücüsü ilave edilerek ve karıştırılmaya başlandı. Etil selülöz, topaklaşma olmaması için yavaş yavaş eklendi ve tamamen çözününceye kadar beklendi. Daha sonra dibutil ftalat mikropipet yardımıyla eklenerek karıştırılmaya devam edildi. Toz katot elektrot olarak sentezlenen ve stokladığımız 0.4-LNF analitik terazide tartılıp bağlayıcı karışımına eklendi. Şişedeki balık alınıp içerisine 5 adet bilye(1 cm çaplı) eklendikten sonra kaplama çamurunun yatay karıştırıcı (jar-mill) sisteminde oda sıcaklığında karıştırma işlemi yapıldı. 100 mL'lik plastik kapta hzırlanmış olan karışımının, topaklaşma, dibe çökme olmaması için kaplama çamuru yaklaşık 12-15 saat süresince öğütme jar-mill de öğütme-karıştırma işlemi uygulandı. Uygun kıvama getirlen kaplama çamurunun substrata kaplama enjeksiyonu esnasında topaklaşması ve enjektörü tıkaması engellenmiş oldu. Kaplama karışımı behere alınarak çeker ocakta manyetik karıştırıcıda karıştırma işlemine (4-5 saat sireyle, 250 rpm dönme hızı) devam edildi. Böylelikle hava kabarcıklarının uçurulması yok olması sağlandı. Kaplama karışımı jelimsi özellikte uygun kıvama gelinceye kadar karıştırma işlemine devam edildi. Kaplamalar sırasında da manyetik karıştırıcıda sürekli karıştırma yapıldı. Önceden iyice temizlenmiş temperli cam döner kaplama (spin coating) sisteminde substrat olarak kullanıldı. Ön döneme çalışmaları sonrasında beklenen özelliklerde katot tabakasının üretilememesinden dolayı ince tabaka üretim parametrelerinin yeniden optimizasyonları yapıldı. Ön denemeler esnasında en etkili faktörün plastikleştirici ve organik bağlayıcı stokiyometrik oranları olduğu belirlendi. Plastikleştirici az ilave edildiğinde kaplama esnasında tabakanın substrattan kendiliğinden ayrılarak parçalar halinde dağılmasına, çok ilave edildiğinde ise substrattan zor ayrılmasına ve tabakanın yırtılmasına neden olduğu gözlendi. Bağlayıcı oranının çok ilave edildiğinde ısıl işlem sonrasında tabakalarda kabarmalara, az ilave edildiğinde ise eğilmelere, çatlamalara yol açtığı belirlendi. İnce tabaka üretimlerinde belirtilen olumsuz etkenler giderildikten ve optimizasyonlardan (ön kaplamalar) belirlenen kaplama çamuru hazırlanışında uygulanan stokiyometrik oranlar aşağıdaki tabloda toplu olarak görülmektedir.

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

Çözücü Etanol/Toluen (mL)	Bağlayıcı Etil Selüloz (g)	Dispersant α-terpinol (g)	Plastikleştirici DBF (µL)	Toz Katot 0.4-LNF) Miktarı (g)
13.5/48	1.21	0.135	750	13.5

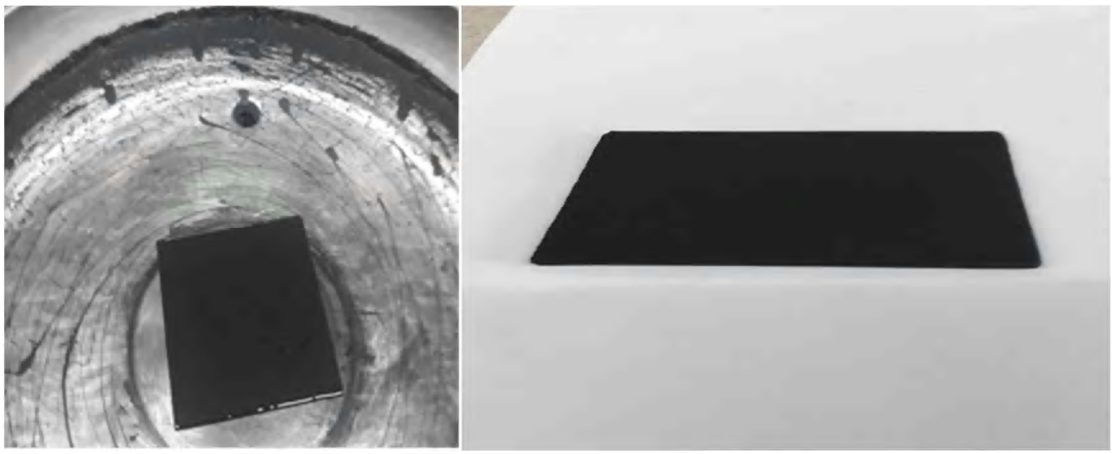
Tez çalışmasının ilerleyen aşamalarında daha önceki deneysel çalışmalardaki yöntemi tekrardan optimize edildikten sonra belirlenen deneysel işlem parametreleri değiştirilmeden uygulandı.

Döner kaplama (spin coating) sisteminde uygulanacak olan kaplama parametreleri de tekrar optimize edildi. Sentezi yapılacak olan katot tabakalarının ısıl işlem sonrasında ~2.1 cm x 2.1 cm boyutlarında olmalarının uygun olacağına karar verildi. Bu yüzden, ısıl işlem sonrası ham tabaka boyutlarında olan çekmeler de dikkate alınarak, 4.5 cm x 4.5 cm boyutlarında temperli camlar kaplamalarda substrat olarak kullanıldı. Kaplama işlemi sonrasında substrattan bistüri ile kesilerek alınan ham katot tabakadan dört adet üretimi sağlanmış oldu. Ön çalışmalar sonucunda 2.0 mL'lik çamur hacmi için kullanılan intraketin ve enjektörün önemli olduğu anlaşıldığından, geniş uçlu (2 mm x 45 mm) intraket kullanımı uygun görüldü. Böylelikle kaplamalar esnasında daha rahat enjeksiyonun sağlandığı gözlendi. Spin coater cihazında iki aşamalı (stepli) hızlanma uygun görüldüğünden, ikinci kademeye (step) gelmeden enjektördeki çamurun cam substrata belirli bir hızda tamamen enjekte edilmesi gerçekleştirildi. Ön çalışmalar sonucunda tekrardan optimize edileren belirlenen spin coating kaplama parametreleri aşağıdaki tabloda görülmektedir.

Tablo 2.3. LNF tabakası üretimlerinde optimize edilerek belirlenen spin coating aplama parametreleri

Aşama	Dönme Hızı (rpm/dk)	Hızlanma Süresi (s)	Çalışma Süresi (s)
1.aşama (step1)	250	2	6
2.aşama (step2)	1110	2	13

Her kaplamadan sonra (2.0 mL'lik enjeksiyon sonrası) kaplama çamurunun substrat yüzeyinde kuruması, kaplama işlemine devam etmeden önce 10-15 dakika bekleyip tabakanın kuruduğuna emin olduktan kaplamalara devam edildi. Kaplama çamurunun vizkozluğunun artması durumunda, tekrar uygun kıvam sağlamak üzere kaplama karşımına 2-3'er damla etanol ve toluen ilavesinden sonra kaplama işlemlerine ~15 kez civarında kaplama yapılarak devam edildi. Kaplama tamamlanıp (Şekil 2.25.a.) kuruma işlemi gerçekleştikten sonra 4 kenarından ~1-2 mm kesilerek (kaplama çapaklarını uzaklaştırmak üzere) tabakanın cam yüzeyden zedelenmeden, düzgün ve kolay bir şekilde ayrılması (Şekil 2.25.b.) sağlandı.



a. b.

Şekil 2.25. a. Katot elektrotunun kaplama sonrası substrat yüzeyindeki görüntüsü

b. Katot elektrotu substrattan ayrılmış durumdaki görüntüsü (ısıl işlem uygulanmamış)

Tabakanın camdan bistüri yardımıyla ayrılması ve 2.1 x 2.1 cm boyutlarına getirilmesi sırasında hafif eğilmeler veya bükülmeler görülebilmektedir. Bu nedenle kesilen ham tabakalar iki cam arasına alınıp üzerine kütleler (mermer taşı) konarak düzleşmesini sağlamak amacıyla 24 saat boyunca oda sıcaklığında bekletildi.

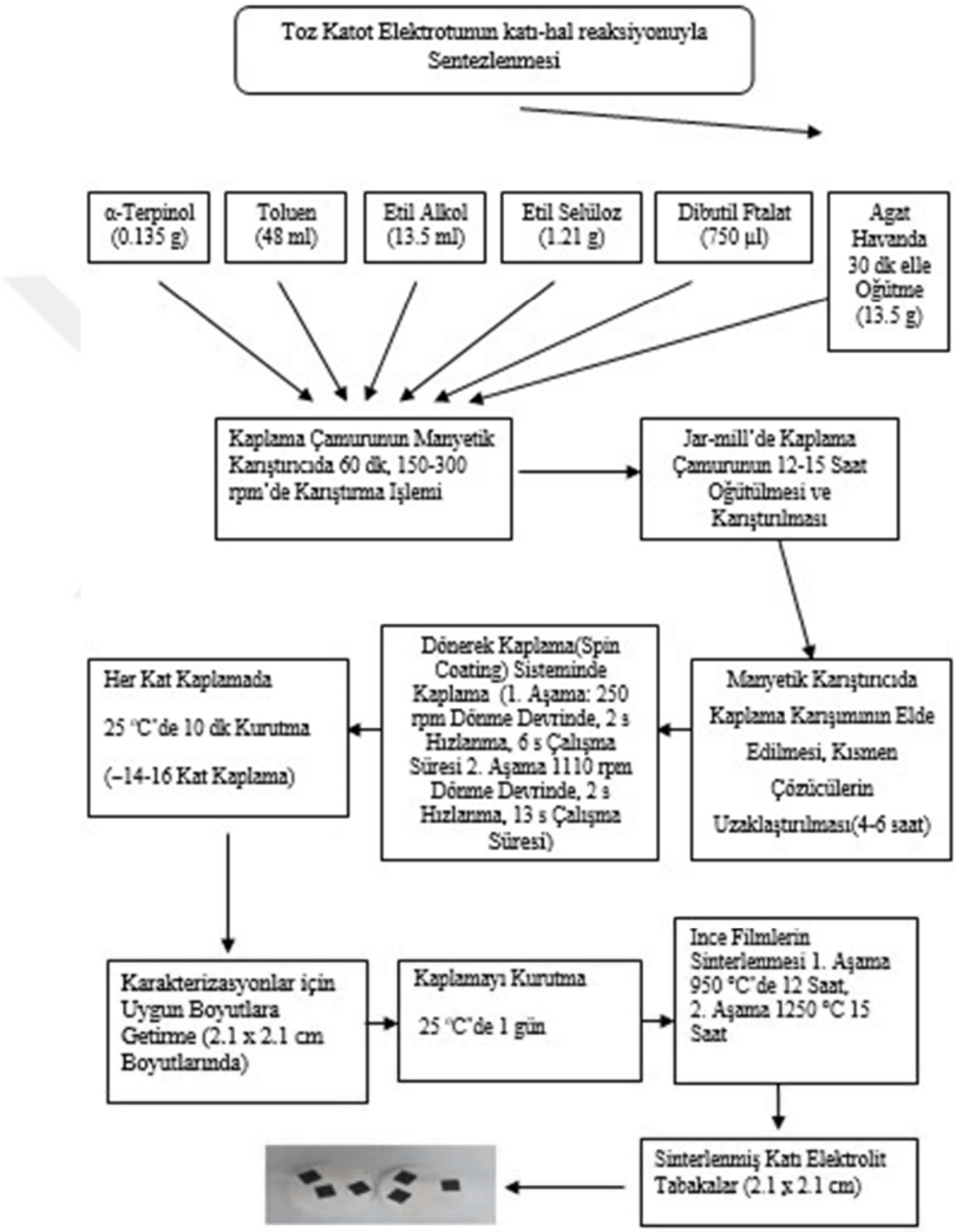
Katot elektrotu materyalinin ince tabaka üretiminin son basamağında ısıl işlem aşamasında; ısıl işlem sıcaklığı, sinterleme hızı, sinterleme süresi ve sinterleme yüzeyi (sinterleme tabakası) etkin olan faktörlerdir. Isıl işlem basamağı, organik bağlayıcı sisteminin uçurulması ve sonrasında başlangıçta toz olan LNF katot malzemesinin ince film haline dönüştürülmesini sağlamaktadır. İnce tabaka üretimleri için araştırma grubumuz tarafından özel olarak stokiyometerik oranları belirlenen ve üretimleri yapılan alümina sinterleme alt tablaları ve üst plakaları kullanıldı (şekil 2.26). 0.4-LNF katot elektrodu ince tabakalarının üretimlerinde çok aşamalı ısıl işlem uygulanması uygun görüldü. Birinci ısıl işlem başmağında, 950 °C'ye 4-5 °C/dak yükseliş hızıyla (3 saat 17 dakika) açık atmosferde 12 saat süreyle (Şekil 2.26.b.) ısıl işlem uygulandı. Belirtilen ısıl işlem basamağında organik bağlayıcı sisteminin tabakalardan uzaklaştırılması sağlanmıştır. Fırında kendi halinde soğuduktan sonra yapılan kontrollerde kırılma veya çatlama olamayan katot ince tabakaları seçilerek Tegra marka kül fırınında 1250 °C'de 15 saat süreyle sinterleme işlemi yapıldı.

a. b.

Şekil 2.26. a. Katot elektrot ince tabakaların sinterleme öncesi görüntüsü

b. Katot elektrot ince tabakaların sinterleme sonrası görüntüsü

Katot ince tabakalarının üretilmesinde ön denemeler ve optimizasyon sonrasında belirlenen bütün deneysel aşamaları içeren akış diyagramı aşağıdaki şekilde özetlenmiştir.



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

2.2.2.2. Katot Aktif İnce Tabakanın Kaplanması

Tez çalışmasında beş bileşenli yakıt pili hücresinin birinci bileşeni katot elektrot tabakası üretimi ve tabaka çoğaltmaları yapıldıktan sonra ikinci bileşeni olarak katot aktif tabakaların kaplanması aşamasına geçildi. Önceden 4.5 gram olarak hazırlanan katot aktif tozlarının (kütlece % 50 toz katot + % 50 toz katı elektrolit) kaplama karışımları hazırlandı. Kaplama karışım hazırlanmasında aşağıdaki tabloda görülen stokiyometrik oranlar uygulandı.

Tablo 2.4. Katot aktif kaplama karışım stokiyometrik oranları

Çözücü Etanol/Toluen (mL)	Bağlayıcı Etil Selüloz (g)	Dispersant α-terpinol (g)	Plastikleştirici DBF (µL)	LNF+ katı elektrolit Miktarı g (kütlece %50:50)
4.95/16	0.45	0.045	250	4.5

Katot aktif tabakası kaplanma işlemleri;

1. Hazırlanan kaplama karışımının 250 rpm de 60 dakika süreyle karıştırma işlemi,
2. Kaplama çamurunun jar-mill sisteminde karıştırılması 12- 15 saat,
3. Çözücü uzaklaştırma işleminin çeker ocakta uygulanması,
4. Kaplama karışımının spin coater sistemiyle katot elektrot üzerine enjekte edilmesi 0.5 mL, 2 kat,
5. Katot elektrotu + katot aktif elektrotu ince tabaka haline getirildikten sonra yapılan sinterleme işlemleri aşmalarından oluşmaktadır.

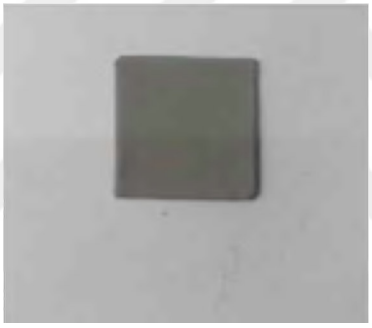
Kaplama çamuru belirtilen şartlarda hazırlanarak önceden üretilmiş (2.1 x 2.1cm) katot elektrot tabakası (substrat) yüzeyine Tablo 2.5'de verilen kaplama parametreleri kullanılarak, her defasında 0.5 mL enjeksiyon hacimleriyle iki kat/kez kaplamaları yapıldı. Kaplama çamurunun vizkozitesinin yüksek olması sağlanarak dağılmaların ve sızmaların önüne geçildi. Daha sonra katot + ham katot aktif olmak üzere birleşik olarak üretilen tabakalar (iki bileşenli) 950 ^{o}C'de 12 saat kalsinasyon ısıl işleminden sonra

1250 ^{o}C'de 15 saat süreyle ısıl işlemine tabi tutuldu. Katot aktif yüzeyi tabana gelecek şekilde ters çevrilerek (alümina tabaka yüzeyine yerleştirilerek) sinterlenmesi yapıldı.

Tablo 2.5. Katot aktif tabakası üretimi için spin coating sisteminde uygulanan kaplama parametreleri

Aşama	Dönme Hızı (rpm/dk)	Hızlanma Süresi (s)	Çalışma Süresi (s)
1.aşama (step1)	250	2	4
2.aşama (step2)	1110	2	8

Sinterleme sonrası iki bileşenli olarak üretilen ince tabakanın katot aktif yüzey görüntüsü aşağıdaki şekilde görülmektedir.



Şekil 2.28. Katot elektrot + katot aktif iki bileşenli ince tabakanın 1250 ^{o}C 15 saat sinterleme sonrası görüntüsü

2.2.2.3. Katı Elektrolit Tabakasının Kaplanması

Üretimleri plananan yakıt pili sistemlerinin üçüncü bileşeni olan katı elektrolit ince tabaka kaplamaları yapıldı. Önceden üretilmiş olan katot + katot aktif ince tabakasının yüzeyine üçüncü bileşeni olarak önceden sentezlenen ve çoğaltılıp stoklanan toz katı elektrolitler, 4.5 gram olacak şekilde agat havanda öğütülerek hazırlandı. Katı elektrolit kaplama karışımları oranları Tablo 2.6.'da topluca görülmektedir.

Tablo 2.6. Katı elektrolit kaplama karışımı stokiyometrik oranları

Çözücü Etanol/Toluen (mL)	Bağlayıcı Etil Selüloz (g)	Dispersant α-Terpinol (g)	Plastikleştirici DBF (µL)	Eklenen Katı Elektrolit Miktarı (g)
4.95/16	0.45	0.045	250	4.5

Tablo 2.7. Katı elektrolit tabakası üretimi için spin coating sisteminde kullanılan kaplama parametreleri

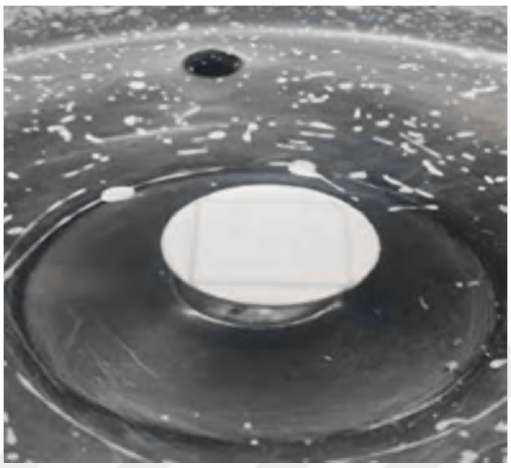
Aşama	Dönme Hızı (rpm/dk)	Hızlanma Süresi (s)	Çalışma Süresi (s)
1.aşama (step1)	250	2	4
2.aşama (step2)	1110	2	11

Katı elektrolit tabakasının kaplanmasında uygulanan başlıca deneysel işlem basamakları aşağıdaki sıralamada görülmektedir:

1. Hazırlanan kaplama karışımının 250 rpm de 60 dakika süreyle karıştırma işlemi,
2. Kaplama çamurunun jar-mill sisteminde karıştırılması 12-15 saat,
3. Çözücü uzaklaştırma işleminin çeker ocakta uygulanması,
4. Kaplama karışımının spin coater sistemiyle Katot elektrotu + katot aktif üzerine enjekte edilmesi 0.5 mL, 2-3 kat,
5. Katot elektrotu + katot aktif elektrotu + katı elektrolit üç bileşenli tabakanın sinterleme işlemleri.

Spin coating cihazına katot + katot aktif tabakası (substrat) yerleştirildi ve yüzeyine her seferinde 0.5 mL enjeksiyon hacmiyle iki yada üç kez kaplamaları (Şekil 2.29.) yapıldı. Tez çalışması kapsamında her bir yakıt hücresi yığınlarının en az iki paralel sayıda üretimleri planlandığından katı elektrolit kaplamaları yığınlarıdan birisine iki kez kaplama olarak uygulanırken, diğerine üç kat olacak şekilde gerçekleştirildi. Böylelikle

katı elektrolit ince tabaka kalınlığının farklı olması sağlanmış oldu. Katı elektrolit çamurunun kaplaması sonrasında ham tabakalara 950 ^{o}C'de 12 saat ön ısıl işlemin devamında 1250 ^{o}C 'de 15 saat olarak sinterleme işlemleri uygulandı.



Şekil 2.29. Katot elektrot + katot aktif + katı eletrolit üç bileşenli tabakanın spin coating sistemindeki görüntüsü

Şekil 2.30. Katot elektrot + katot aktif + katı eletrolit üç bileşenli tabakanın 1250 ^{o}C 'de 15 saat sinterleme sonrası görüntüsü

2.2.2.4. Anot Aktif İnce Tabakanın Kaplanması

Üç bileşenli tabaka yüzeyine (katı elektrolit yüzeyi) dördüncü bileşeni olan anot aktif ince tabaka olarak, katı elektrolit + anot kompozit karışımının kaplaması yapıldı. Daha önceden hazırlanmış olan anot aktif tozlarının Tablo 2.8.'de verilen stokiyometrik oranlarda kaplama karışımları hazırlandı. Tablo 2.8.'e göre hazırlanan anot aktif kaplama karşımlarının, Tablo 2.9.'da verilen parametreler seçilerek kaplama işlemi yapıldı.

Tablo 2.8. Anot aktif tabaka kaplama karışım oranları

Çözücü Etanol/Toluen (mL)	Bağlayıcı Etil Selüloz (g)	Dispersant α-Terpinol (g)	Plastikleştirici DBF (µL)	Eklenen NiO+ Toz Katı Elektrolit Miktarı Hacimce (%60+ %40) (g)
4.95/16	0.45	0.045	250	4.5

Tablo 2.9. Anot aktif tabakası üretimi için spin coating sisteminde kullanılan kaplama parametreleri

Aşama	Dönme Hızı (rpm/dk)	Hızlanma Süresi (s)	Çalışma Süresi (s)
1.aşama (step1)	250	2	4
2.aşama (step2)	1110	2	8

Anot aktif çamurları (karışımları) hazırlanma ve kaplama işlemleri aşağıdaki deneysel işlem basamaklarından oluşmaktadır.

1. Hazırlanan kaplama karışımının 250 rpm de 60 dakika süreyle karıştırma işlemi,
2. Kaplama çamurunun jar-mill sisteminde karıştırılması 12-15 saat süreyle,
3. Çözücü uzaklaştırma işleminin çeker ocakta uygulanması,
4. Kaplama karışımının spin coating sistemiyle katı elektrolit yüzeyine 0.5 mL hacimlerde iki kez enjekte edilmesi,
5. Katot elektrotu + katot aktif elektrotu + katı elektrolit + anot aktif elektrot ince dört bileşenli yığının sinterleme işlemleri.

Kaplama sonrasında üretilen dört bileşenli yığının 950 ^{o}C'de 12 saat ön ısıl işlem sonrasında 1250 ^{o}C 'de 15 saat süreyle sinterleme işlemi yapıldı.

Spin coating cihazına katot + katot aktif + katı elektrolit tabakası (substrat) yerleştirildi ve yüzeyine her seferinde 0.5 mL enjeksiyon hacmiyle iki kat kaplamaları yapıldı. Daha sonra dört bileşenli olarak üretilen (katot + katot aktif + katı elektrolit+ ham anot aktif) tabakaların ısıl işlem çalışmaları yapıldı. Sentezlenen ham tabakaların 950 ^{o}C'de

12 saat + 1250 ^{o}C ‘de 15 saat olarak sinterlemeleri yapıldı. Sinterleme sonrası dört bileşenli yığının görüntüsü aşağıda verilmiştir.

Şekil 2.31. Dört bileşenli yığının 1250 ^{o}C ‘de 15 saat ısıl işlem sonrası görüntüsü (anot aktif yüzeyi)

2.2.2.5. Anot Elektrot Tabakasının Kaplanması

Beş bileşenli katot destekli yakıt pili hücresinin beşinci bileşeni olarak anot elektrotunun anot aktif yüzeyine ince tabaka halinde kaplaması yapıldı. Önceden 4.5 g NiO ve 0.3 g aktif karbon katılarak öğütmeyle hazırlanan toz karışımın Tablo 2.10.’da verilen stokiyometrik oranlara uygun olarak kaplama karışımı hazırlandı. Karışım içerisine eklenen aktif karbon anot elektrot yüzeyinde yeterli porözlüğü sağlamak amacıyla kullanılmıştır. Tablo 2.11’de görülen kaplama parametreleri kullanılarak anot elektrodu kaplama çamurunun dört bileşenli yığın üzerine üç kez 0.5 mL’lik enjeksiyon hacimleriyle kaplamaları yapıldı.

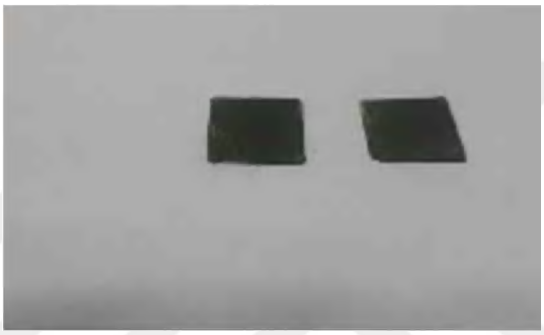
Tablo 2.10. Anot elektrodu kaplama karışım oranları

Çözücü Etanol/Toluen (mL)	Bağlayıcı Etil Selüloz (g)	Dispersant α-Terpinol (g)	Plastikleştirici DBF (µL)	Toz Anot Elektrot (NiO) (g)
4.95/16	0.45	0.045	250	4.5

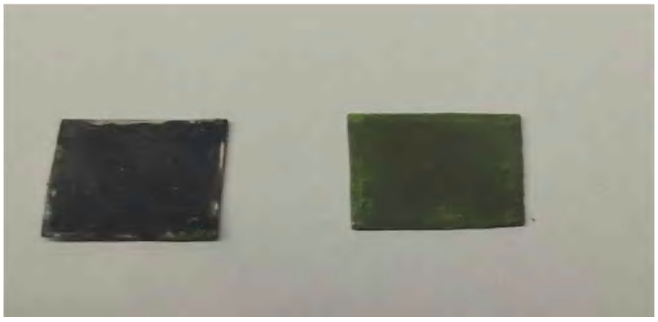
Tablo 2.11. Anot tabakası spin coating kaplama parametreleri

Aşama	Dönme Hızı (rpm/dk)	Hızlanma Süresi (s)	Çalışma Süresi (s)
1.aşama (step1)	250	2	4
2.aşama (step2)	1110	2	8

Anot elektrodu karışımının kaplanması sonrasında üretilen tabakalara sırasıyla 950 ^{o}C'de 12 saat, 1250 ^{o}C'de 15 saat ve 1350 ^{o}C'de 12 saat ısıl işlemleri uygulandı.

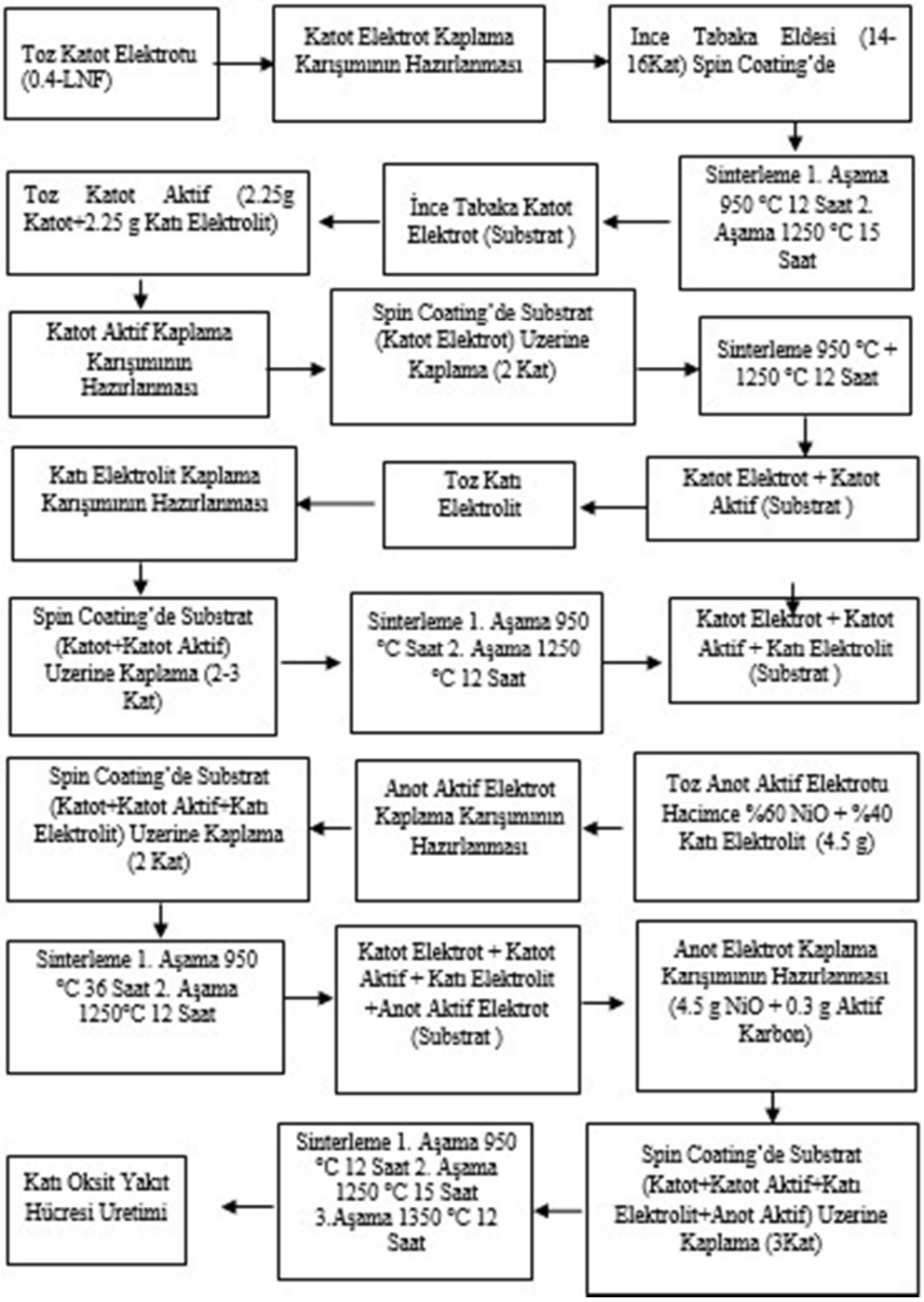


Şekil 2.32. Anot tabakasının kaplanması sonrası (1350 ^{o}C, 12 saat ısıl işlem sonrası)anot yüzeyi görüntüsü



Şekil 2.33. Beş bileşenli yakıt hücresinin katot (siyah) ve anot (yeşilimsi) yüzey görüntüleri

Katot destekli, beş bileşenli *fcc*-GdSZ veya *fcc*-DySZ tiplerinde sentezlenen; 0.4-LNF (katot) | Katot aktif (0.4-LNF + katı elektrolit: *fcc*-GdSZ veya *fcc*-DySZ), kütlece %50:50 | Katı elektrolit (*fcc*-GdSZ veya *fcc*-DySZ) | Anot Aktif, hacimce %60:40, (NiO+ *fcc*-GdSZ veya *fcc*-DySZ) | Anot (NiO+aktif C) elektrokimyasal hücrelerinin deneyel üretim akış diyagramı aşağıdaki diyagramda görülmektedir.



Şekil 2.34. Beş bileşenli katot destekli 0.4-LNF (katot) | Katot aktif (0.4-LNF + katı elektrolit: *fcc*-GdSZ veya *fcc*-DySZ), kütlece %50:50 | Katı elektrolit (*fcc*-GdSZ veya *fcc*-DySZ) | Anot Aktif, hacimce %60:40, (NiO+ *fcc*-GdSZ veya *fcc*-DySZ) | Anot (NiO+aktif C) katı oksit yakıt hücresi üretim akış diyagramı.

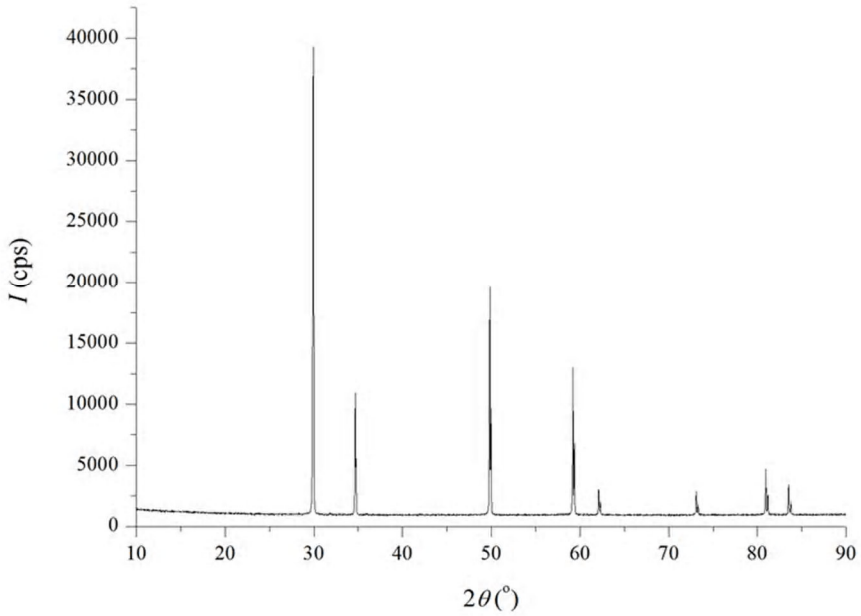
3. BÖLÜM

BULGULAR ve DEĞERLENDİRME

3.1. *fcc*-GdSZ ve *fcc*-DySZ Toz Katı Elektrolit Sistemleri

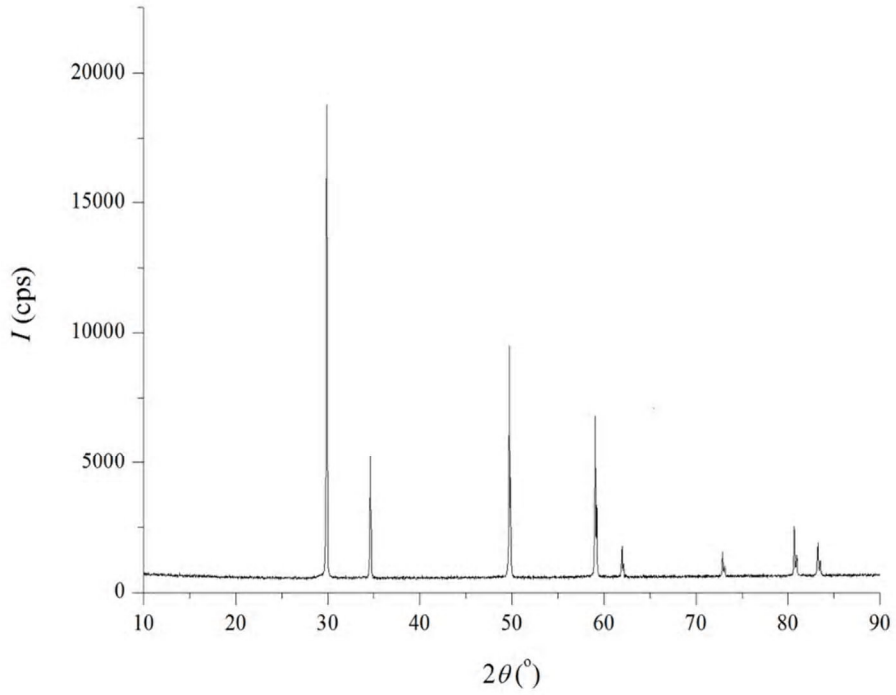
3.1.1. *fcc*-GdSZ-tabanlı Katı Elektrolitinin X-Işınları Toz Difraksiyon (XRD) Ölçüm Sonuçları

% 15, 17, 19 ve 23 mol Gd_2O_3 katkılanarak stabilize edilen *fcc*-ZrO_2 fazına ait dört farklı elektrolitin 1190 ^oC'de 12 saat ısıl işlem sonrası ölçülen XRD toz desenleri aşağıdaki şekillerde verilmiştir (Şekil 3.1-4).

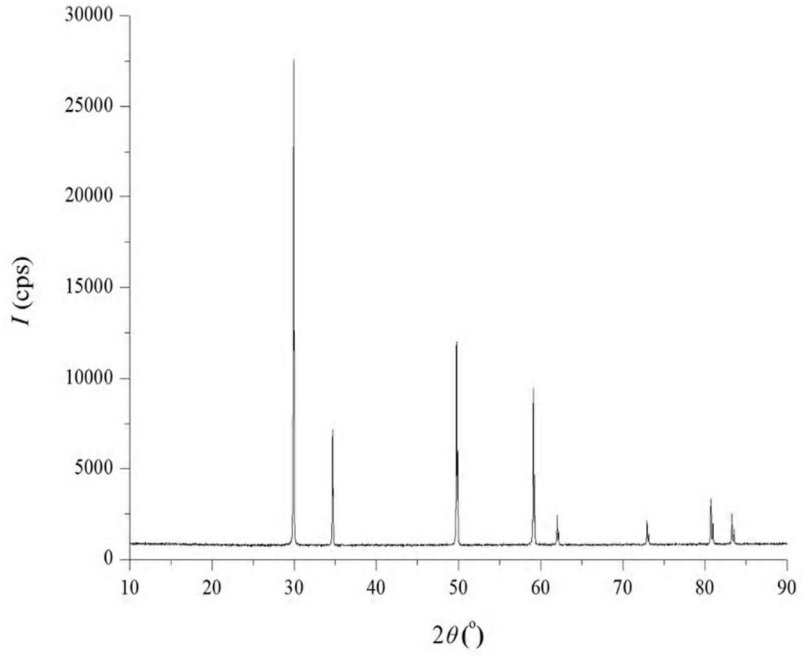


Şekil 3.1. % 15 Mol Gd_2O_3 katkılanmış *fcc*-ZrO_2 fazının XRD toz deseni

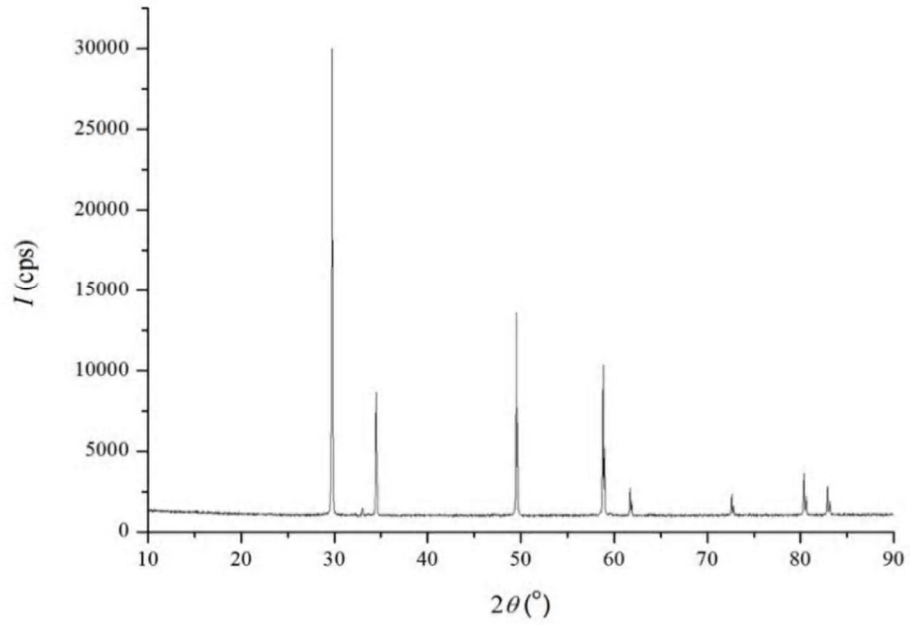
Yukarıdaki şekilde görülen XRD toz deseni verilerinden faydalınarak, XRD piklerinin tamamının *fcc* birim hücre tipinde indislemeleri yapılarak, birim hücre sabiti *a*=5.1722 Å olarak hesaplandı. Toz örneğin 1190 ^{o}C'nin altında yapılan ısıl işlem denemelerine ait XRD toz deseni verilerinin tek bir birim hücre tipinde indislemesi gerçekleştirilemedi. Buradan, tek faz oluşumunun ancak 1190 ^{o}C'de 12 saat süre ile yapılan ısıl işlem sonrasında gerçekleşebildiği sonucuna varıldı.



Şekil 3.2. % 17 Mol Gd_2O_3 katkılanmış *fcc*-ZrO_2 fazının XRD toz deseni



Şekil 3.3. % 19 Mol Gd_2O_3 katkılanmış *fcc*-ZrO_2 fazının XRD toz deseni



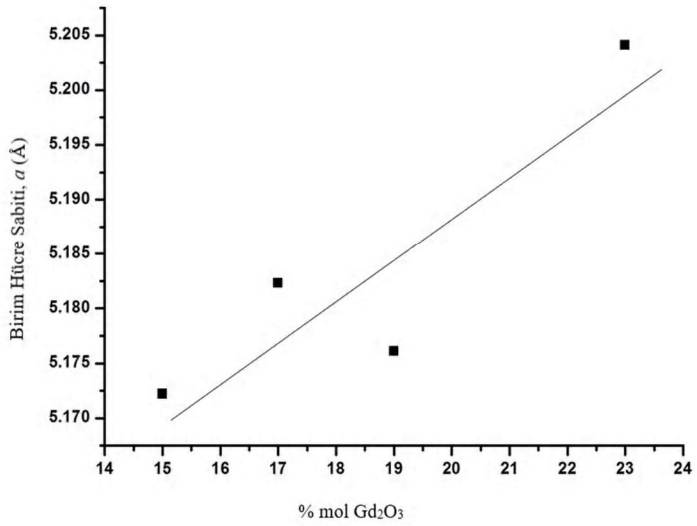
Şekil 3.4. % 23 Mol Gd_2O_3 katkılanmış *fcc*-ZrO_2 fazının XRD toz deseni

Diğer örneklerin de (%17, 19 ve 23 mol Gd_2O_3 katkılanmış *fcc*-ZrO_2) benzeri yolla XRD difraksiyon piklerinin tamamının *fcc* kristal örgü tipinde indislemeleri yapıldı. İndislemeler sonrasında hesaplanan birim hücre sabitleri Tablo 3.1.'de topluca verilmiştir.

Tablo 3.1. Gd_2O_3 katkılanmış *fcc*-ZrO_2 fazının hesaplanan birim hücre sabitleri

% Mol Katkı Konsantrasyonu	**Birim Hücre Tipi**	**Birim Hücre Sabiti, *a*(Å)**
15	*fcc*	5.1722
17	*fcc*	5.1822
19	*fcc*	5.1760
23	*fcc*	5.2004

Tabloda görülen birim hücre sabitlerinin grafiksel değişimi ise Şekilde 3.5'de görülmektedir. Grafiksel değişim incelendiğinde, katkı Gd_2O_3 katkı konsantrasyonu arttıkça birim hücre sabitlerinin de arttığı görülmektedir. Gözlenen değişimin literatürde bilinen katyonik yarıçaplarla uyumlu olduğu belirlendi (Zr^{4+} iyonik yarıçap 0.84 Å, Gd^{3+} iyonik yarıçap 0.94 Å) [116]. Buna göre; gerçekleştirilen katı hal reaksiyonları esnasında, Gd^{3+} iyonları kubik kristal örgüsünde var olan Zr^{4+} iyonları ile yer değiştirerek (sübstitüsyon katı hal tepkimesi), birim hücre sabitinde artışa yol açtığı sonucuna varıldı. Öte yandan, birim hücre sabitlerinin katkı miktarı ile dikkate değer oranda artması, çalışılan stokiyometrik aralıkta *fcc*-ZrO_2 tipinde tek fazlı bir katı çözelti aralığının oluştuğuna da işaret etmektedir.

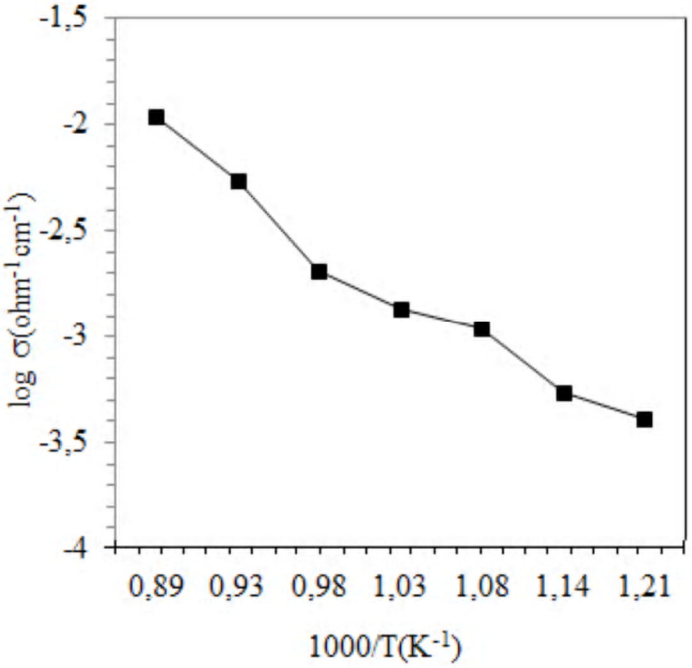


Şekil 3.5. Gd_2O_3 katkılanmış *fcc*-ZrO_2 fazının hesaplanan birim hücre sabitlerinin katkı konsantrasyonuna bağlı değişimi

Yük denkliği dikkate alındığında; Zr^{4+} katyonu için iki örgü noktasına (Zr^{4+} örgü noktaları) Gd^{3+} kayonlarının yerleşmesiyle birlikte bir tane O^{2-} anyonun terk etmesi, dolayısıyla bir tane O^{2-} anyonik boşluklarının oluşması gerektiği sonucuna varıldı. Buradan hareketle, üretilen *fcc*-ZrO_2 malzemesinin kristal yapı formülü:

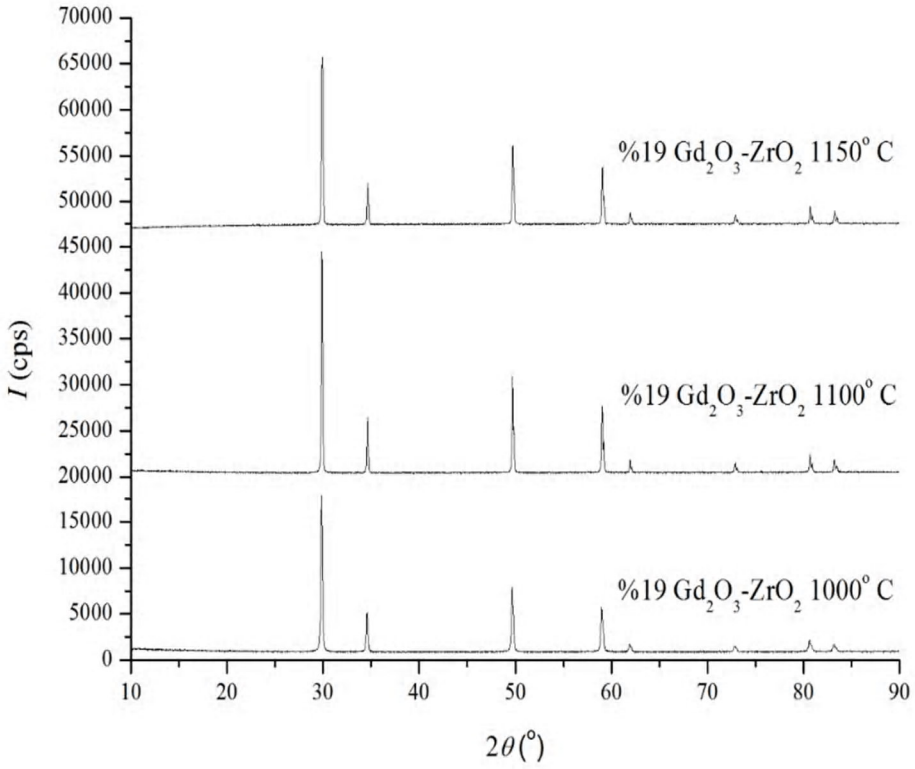
$Zr_{(1-2x)}Gd_{2x}O_{(2-x)}(V_O)_x$ V_O:O^{2-} anyonik boşluğu

olarak hesaplandı. Bu yüzden *fcc*-ZrO_2-tabanlı katı elektrolit sistemleri benzerlerine göre daha yüksek düzeylerde elektriksel iletkenlik özelliği gösterebilmektedir. Kristal örgüde oluşan O^{2-} anyonik boşluklara (tetrahedral boşluklar), termal etkiyle boşlukların en yakınındaki O^{2-} iyonları atlama yaparak oksijen anyonik tipinde elektriksel iletkenlik türü oluşabilmektedir. Örgüde, O^{2-} iyonları mobil tanecikler olup, yük taşıyıcıları olarak yer almaktadır. Araştırma grubumuzca daha önce yapılan bilimsel çalışmalar kapsamında ölçümü yapılan örnek bir sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik grafiği aşağıdaki şekilde (Şekil 3.6.) görülmektedir [117]. Grafikteki veriler incelendiğinde, ~850 ^oC'de iletkenlik düzeyinin ~1.41 x 10^{-2} $ohm^{-1}cm^{-1}$ olduğu ve gözlenen düzeyin literatürdeki benzeri sistemlerle uyumlu olduğu belirlendi.



Şekil 3.6. 10-GdSZ katı elektrolitinin ince tabaka elektriksel iletkenliğinin sıcaklığa bağlı değişimi

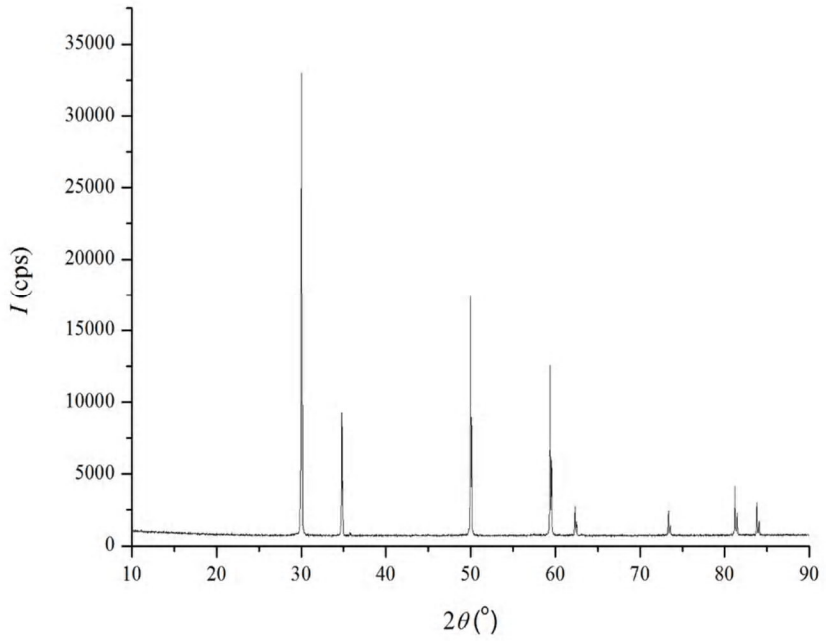
fcc- GdSZ sistemine ait deneysel ölçüm verileri doğrultusunda, katı hal reaksiyonları gerçekleştirilen Gd_2O_3-ZrO_2 ikili sistemi için x'in çalışılan stokiyometrik aralığı ($0.15 \leq x \leq 0.23$) için 1190 ^oC'de 12 saat süreyle yapılan ısıl işlem sonrasında fcc birim hücre tipinde substitüsyon katı çözelti niteliğinde tekli faz oluşumunun gerçekleştiği, 1190 ^oC'nin altında yapılan ısıl işlem denemleri sonrasında ölüçülen XRD toz desenlerinde gözlenen XRD piklerinin tek bir birim hücre tipinde indislenememesinden dolayı *fcc* tek faz oluşumunun gerçekleşmediği belirlendi. 1190 ^oC'nin altında yapılan ısıl işlem denemeleri sonrasında çoklu faz özelliğinde heterojen katı karışımların oluştuğu sonucuna varıldı. Aşağıdaki şekilde çoklu faz içeren 19-GdSZ örneğine ait ölçülen bazı XRD toz desenleri aşağıdaki şekillerde görülmektedir. Diğer örneklerin çok faz XRD desenlerinin şekilde verilen desenlere benzer oldukları tespit edildi.



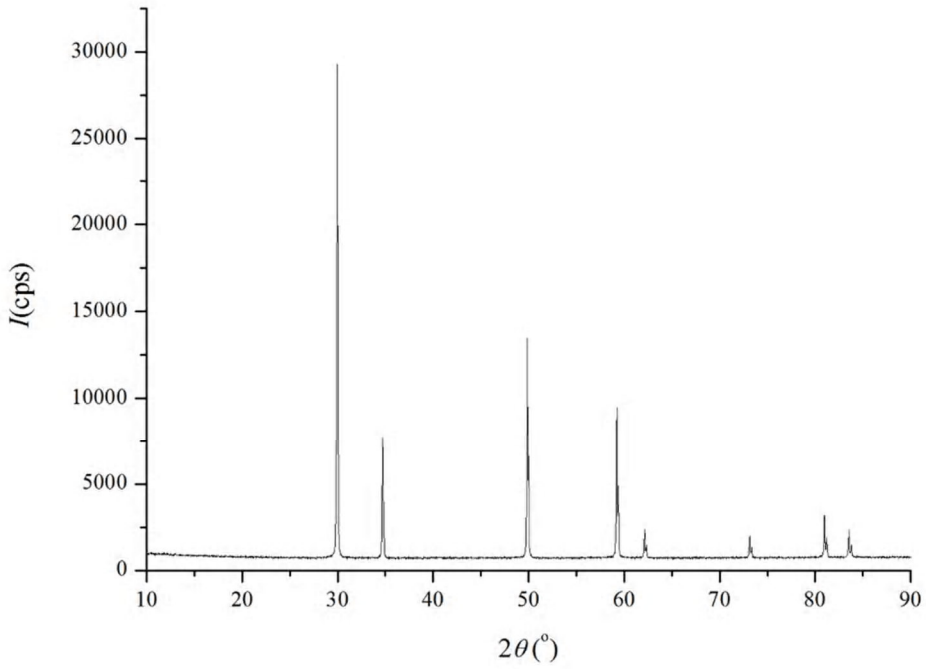
Şekil 3.7. 19-GdSZ örneğine ait ölçülen bazı XRD toz desenleri

3.1.2. *fcc*-DySZ-Tabanlı Katı Elektrolitinin X-Işınları Toz Difraksiyon (XRD) Ölçüm Sonuçları

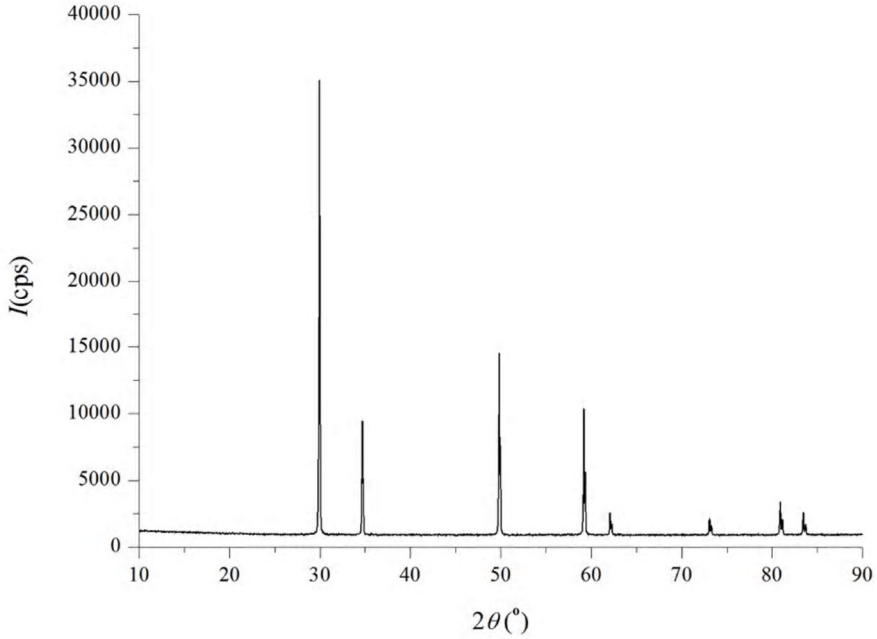
Tez çalışmasında, *fcc*-GdSZ katı elektrotine alternatif ve karşılaştma amaçlı olmak üzere *fcc*-DySZ tipi katı elektrolitinin de sentezi çalışıldı. Bu yüzden *fcc*-GdSZ sistemi ile yaklaşık aynı stokiyometrik katkılama aralığı olmasına dikkat edildi. Toz katı elektrolit sistemin dört farklı derişimde üretimleri yapıldı. % 17, 19, 22 ve 25 mol stokiyometrisinde Dy_2O_3'in ZrO_2 (Pechini yöntemi ile) içerisine katkılamaları yapılarak *fcc*-ZrO_2 fazının stabilizasyonu sağlandı. Aşağıdaki şekillerde (Şekil 3.8.-3.11.) 1150 ^oC'de ısıl işlem sonrası üretimi sağlanan *fcc* tipi katı elektrolitlerin ölçülen XRD toz desenleri görülmektedir.



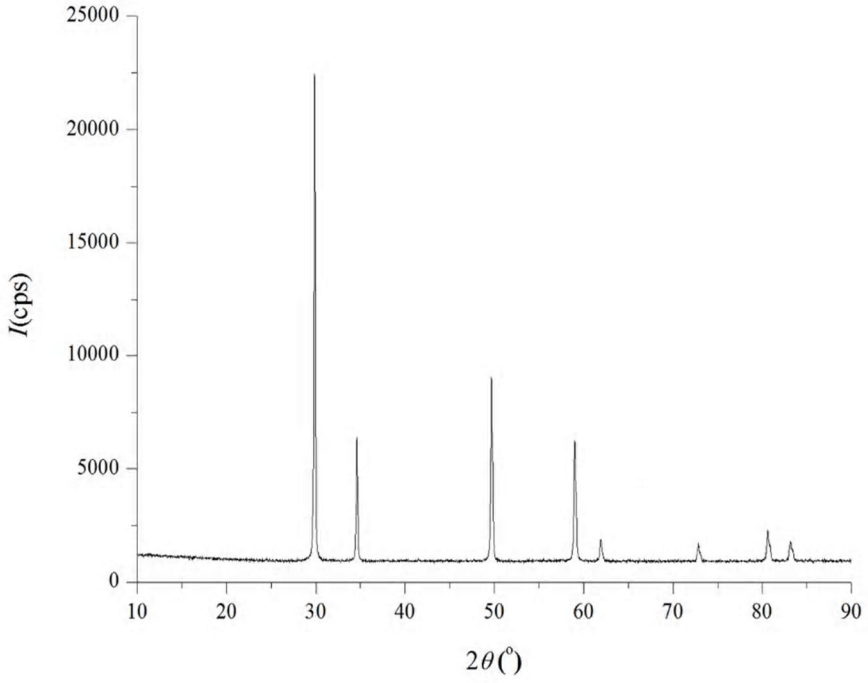
Şekil 3.8. % 17 Mol Dy_2O_3 katkılanmış *fcc*-ZrO_2 fazının XRD toz deseni



Şekil 3.9. % 19 Mol Dy_2O_3 katkılanmış *fcc*-ZrO_2 fazının XRD toz deseni



Şekil 3.10. % 22 Mol Dy_2O_3 katkılanmış *fcc*-ZrO_2 fazının XRD toz deseni



Şekil 3.11. % 25 Mol Dy_2O_3 katkılanmış *fcc*-ZrO_2 fazının XRD toz deseni

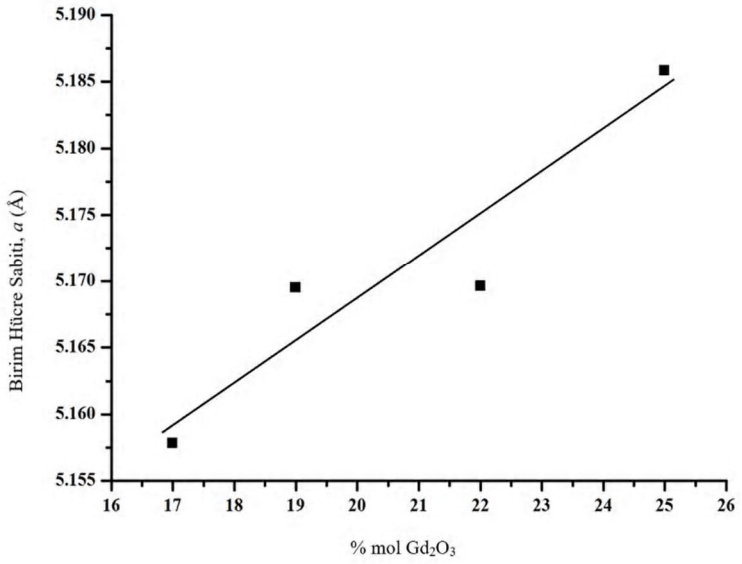
Şekillerde görülen XRD piklerinin tamamının fcc birim hücre tipinde indislemeleri yapılarak, her bir ikili sistemin birim hücre sabiti hesaplandı. Bulunan birim hücre sabitleri aşağıdaki tabloda topluca verilmiştir.

Tablo 3.2. Dy_2O_3 katkılanmış *fcc*-ZrO_2 fazının hesaplanan birim hücre sabitleri

%Mol Katkı Konsantrasyonu	**Birim Hücre Tipi**	**Birim Hücre Sabiti, *a*(Å)**
17	*fcc*	5.1578
19	*fcc*	5.1695
22	*fcc*	5.1696
25	*fcc*	5.1858

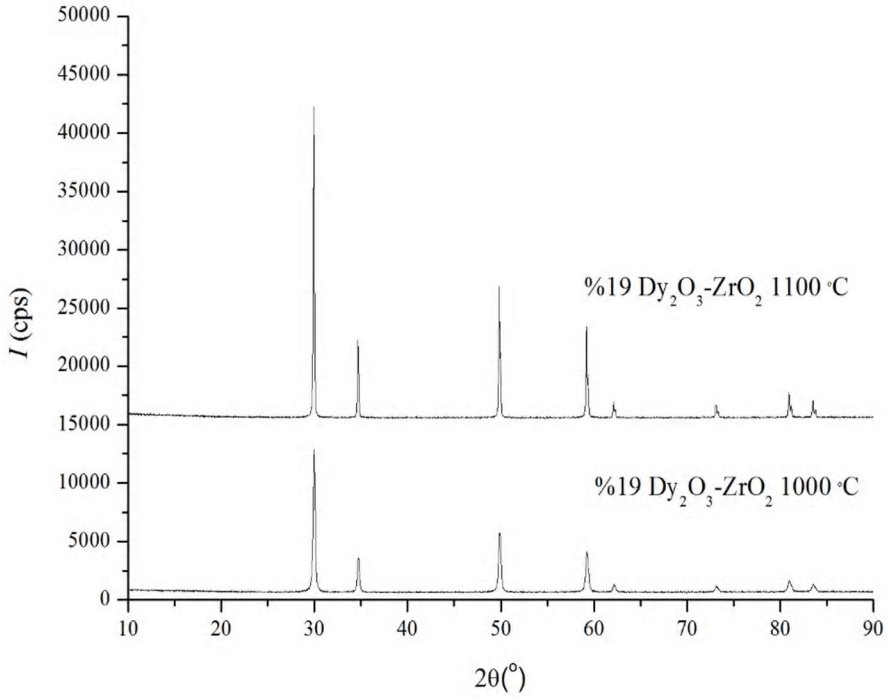
Tablodaki verilen % mol Dy_2O_3 katkı konsantrasyonuna bağlı grafiksel değişimi ise aşağıdaki şekilde görülmektedir. Değişimler incelendiğinde, Dy_2O_3 katkı konsantrasyonu arttıkça, birim hücre sabitinin belirgin olarak arttığı anlaşılmaktadır. Gözlenen artışın literatürdeki verilere göre iyonik yarıçap değerleri ile uyumlu olduğu sonucuna varıldı.

Şekilde 3.12.'de verilen grafiksel değişim incelendiğinde, katkı konsantrasyonu arttıkça birim hücre sabitlerinin de arttığı görülmektedir. Gözlenen değişimin literatürde bulunan katyonik yarıçaplarla uyumlu olduğu belirlendi (Zr^{4+} iyonik yarıçap 0.84 Å, Dy^{3+} iyonik yarıçap 0.91 Å) [116]. Buna göre; gerçekleştirilen katı hal reaksiyonları esnasında, Dy^{3+} iyonları kubik kristal örgüsünde var olan Zr^{4+} iyonları ile yer değiştirerek, birim hücre sabitinde yükselmeye yol açtığı ve yer değiştirme ile birlikte ZrO_2'in fcc fazının kararlı hale geldiği sonucuna varıldı. Öte yandan, birim hücre sabitlerinin katkı miktarı ile artış göstermesi, çalışılan stokiyometrik aralıkta *fcc*-ZrO_2 tipinde bir katı çözelti aralığının oluşumuna da işaret etmektedir.



Şekil 3.12. Dy_2O_3 katkılanmış *fcc*-ZrO_2 fazının hesaplanan birim hücre sabitlerinin katkı konsantrasyonuna bağlı değişimi

1150 ^{o}C'nin altında yapılan ısıl işlem denemeleri sonrasında yapılan XRD ölçüm sonuçlarından, tek fazlı *fcc*-DySZ katı elektrolotinin oluşmadığı, faz stabilizasyonu için ısıl işlem sıcaklığının yeterli olmadığı ve malzemelerin hetorojen katı karışım (karışık kristaller) niteliğinde oldukları bulgusuna ulaşıldı. İlgili bazı ölçülen XRD desenleri aşağıdaki şekilde görülmektedir. Diğer örneklerin toz desenlerinin şekilde görülen toz desenleri ile çok yakın benzerlik gösterdiği gözlenmiştir.



Şekil 3.13. % 19 mol Dy_2O_3 katkılanmış ZrO_2'in XRD toz deseni

fcc-GdSZ sistemine benzer doğrultuda, *fcc*-DySZ sisteminin öngörülen kristal formülü aşağıda verilmiştir:

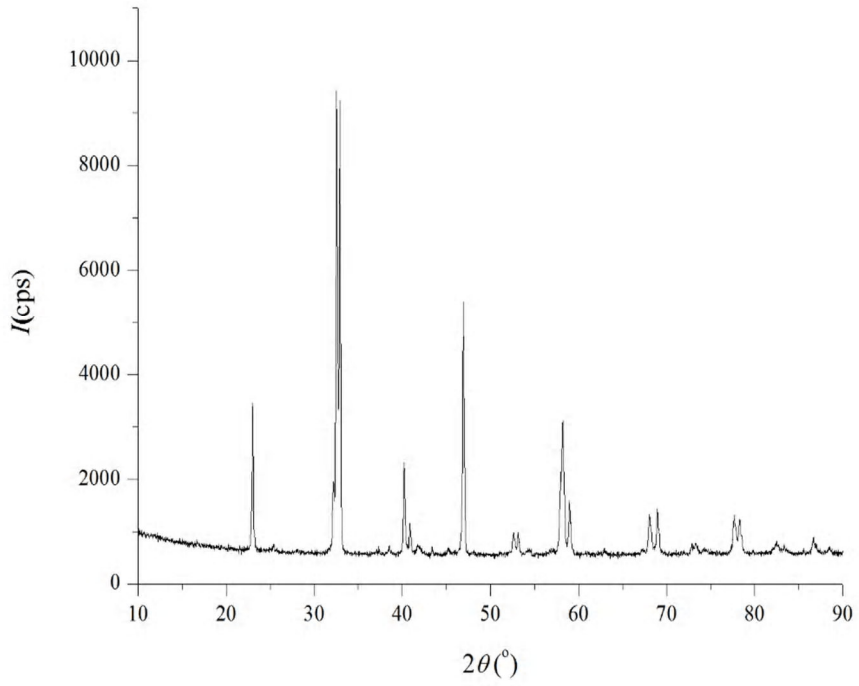
$Zr_{(1-2x)}Dy_{2x}O_{(2-x)}(V_O)_x$ V_O:O^{2-} anyonik boşluğu

Kristal örgüde tetrahedral konumlarda oluşan O^{2-} anyonik boşluklar nedeniyle sıcaklık etkisiyle oksijen anyonik elektriksel iletkenliği gösterebilmesi nedeniyle katı elektrolit niteliğinde olduğu sonucuna varıldı.

Faz stabilizasyonları sağlanarak üretimleri gerçekleştirilen *fcc*-GdSZ ve *fcc*-DySZ katı elektrolitlerinin SOFC uygulamalarının karşılaştırmalı olarak yapılması planlandı.

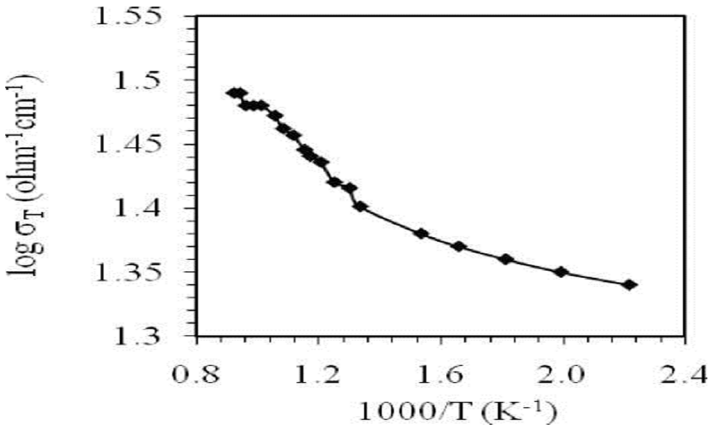
3.2. Toz Katot Elektrotunun (0.4-LNF) X-Işınları Toz Difraksiyon (XRD) Ölçüm Sonuçları

Katot elektrotu olarak düşündüğümüz 0.4-LNF perovskitinin toz olarak üretilmesi çalışmaları yapıldı. Başlangıç maddelerinden uygun stokiyometrik oranda hazırlanan katı karışımlara uygulanan her ısıl işlem basamağı sonrasın faz oluşumun gerçekleşip, gerçekleşmediğinin kontrolü amacıyla XRD ölçümleri yapıldı. XRD ölçüm verilerinin, literatürde yer alan XRD verileri ile sürekli olarak karşılaştırması yapıldı. Karşılaştırmalar sonrasında hexagonal birim hücre tipinde La_2O_3-tabanlı $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_3$ perovskit yapının 1195 ^oC'de 24 saat işlem sonrasında tek fazlı sistem olarak oluştuğu, belirtilen ısıl işlem sıcaklarının altında ise tek fazlı olarak oluşamadığı gözlendi.



Şekil 3.14. $LaNi_{1-x}Fe_xO_3$ perovskitinin 1195 ^oC'de 24 saat ısıl işlem sonrası ölçülen XRD toz deseni

Araştırma grubumuzca daha önceden TÜBİTAK (108T377 nolu) araştırma projesi kapsamında ölçümü yapılan 0.4-LNF ince tabakasının sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenliği aşağıdaki şekilde görülmektedir [118].



Şekil 3.15. 0.4-LNF ince tabakasının sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik değişimi

Şekilde verilen grafiksel değişim incelendiğinde, 0.4-LNF perovskitinin 840-850 ^{o}C sıcaklık civarında ~30.90 ohm^{-1}cm^{-1} civarında elektriksel iletkenlik düzeyi gösterdiği anlaşılmaktadır. İletkenlik düzeyinin yeterince yüksek olması nedeniyle 0.4-LNF tabakalarının üretimleri planlanan elektrokimyasal hücreler katot elektrodu olarak kullanılması öngörülmüştür.

3.3. SOFC Performans, SEM Ölçüm Sonuçları ve Değerlendirmesi

3.3.1. *fcc*-GdSZ Tipi ve Katot Destekli Katı Oksit Yakıt Hücresi Sistemi

Literatürde, farklı oranlarda akış hızları ve/veya farklı gaz karışımları denenerek performans ölçümleri için optimum şartların belirlendiği çalışmalar bulunmaktadır[119-122]. Tez çalışmasında da benzer şekilde beş bileşenli olarak üretilen elektrokimyasal yakıt hücrelerinin enerji üretim perfomans ölçüm parametreleri literatür bilgileri, daha önce araştırma grubumuz tarafından yapılan çalışmalar ve performans ölçüm sisteminde yapılan ön ölçümlerden elde edilen bulgular doğrultusunda optimize edilerek belirlendi. Buna göre, performans ölçüm sıcaklık aralığının ~400-850 ^{o}C, gaz akış hızlarının ise oksijen ve hidrojen gazları için sırasıyla 100-150 mL/dak, 80 mL/dak değerlerinde olmasının uygun olacağı öngörüldü. Performans sistemine kombine olarak bulunan yatay fırının sıcaklık kalibrasyonu ölçümlere başlamadan önce dışardan fırın hücresine ilave olarak monte edilen Ni-NiCr termal çifti ile gerçekleştirildi. Fırın sıcaklık artış hızları düşük tutularak, ~40-50 ^{o}C'lik bazı durumlarda 25 ^{o}C'lik sıcaklık artışları ile ölçümler alındı. Her sıcaklık basamağında sisteme gaz akış hızları sağlandıktan sonra en az 10 dakika beklenerek termal dengenin kurulması ve yakıt hücresinin tam aktif çalışır

duruma geçmesi sağlandı. Her ölçüm basamağında digital ölçüm sisteminden her bir değişken için en az beş ölçüm verisinin alınmasından sonra bir sonraki sıcaklık basamağına geçildi.

Aşağıdaki tabloda 15-GdSZ tipi katı yakıt hücresinin performans ölçüm sonuçları V_{O2} akış hızları 100 ve 150 mL/dak için sırasıyla Tablo 3.3-4'de sırasıyla verilmiştir. Performans ölçümleri sonrasında alınan SEM görüntüleri ise Şekil 3.16.-17-18. görülmektedir.

Tablo 3.3. 15-GdSZ-(1) yakıt pilinin performans ölçüm verileri (V_{O2}=100 mL/dak)

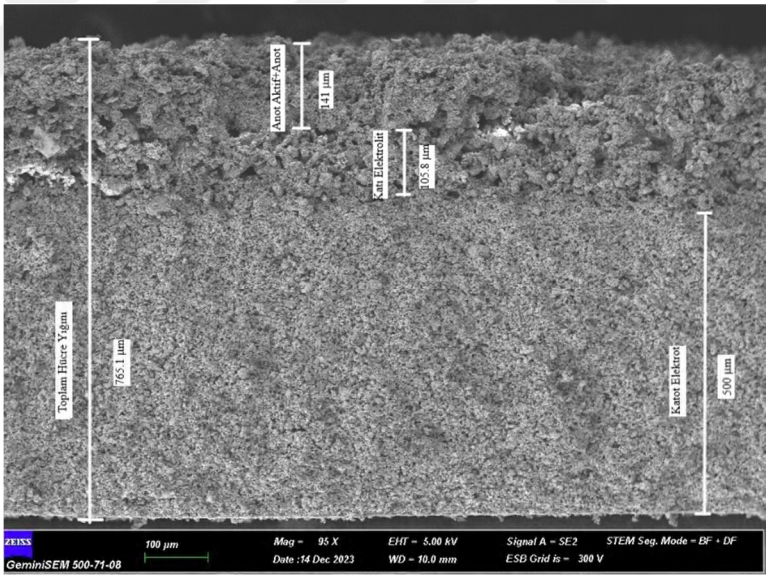
Hücre sıcaklığı ^{o}c	$V_{Hücre}$ (mV) V_{O2}=100 mL/dak V_{H2}=0	$I_{Hücre}$ (mA) V_{O2}= 100 mL/dak V_{H2}=0	$V_{Hücre}$ (mV) V_{O2}= 100 mL/dak V_{H2}= 80 mL/dak	$I_{Hücre}$ (mA) V_{O2}= 100 mL/dak V_{H2}=80 mL/ dak	Güç yoğunluğu (mW/cm^2)
400	2.56	$9.58x10^{-4}$	-	-	-
450	2.85	$1.30x10^{-3}$	57.50	0,26	1.50
500	2.55	$1.30x10^{-3}$	37.80	$1.93x10^{-2}$	0.73
550	2.68	$1.46x10^{-3}$	212.00	$1.15x10^{-1}$	24.43
600	1.29	$1.43x10^{-3}$	277.00	0.31	85.25
650	1.33	$1.56x10^{-3}$	368.00	0.43	159.24
675	1.43	$2.70x10^{-3}$	376.00	0.71	266.75
700	0.62	$1.24x10^{-2}$	140.00	2.80	392.00
725	0.24	$6.86x10^{-3}$	154.00	4.40	677.60
750	0.24	$1.00x10^{-2}$	99.00	4.13	408.38
800	0.30	$1.67x10^{-2}$	75.60	4.20	317.52

Tablo 3.4. 15-GdSZ-(1) yakıt pilinin performans ölçüm verileri (V_{O2}=150 mL/dak)

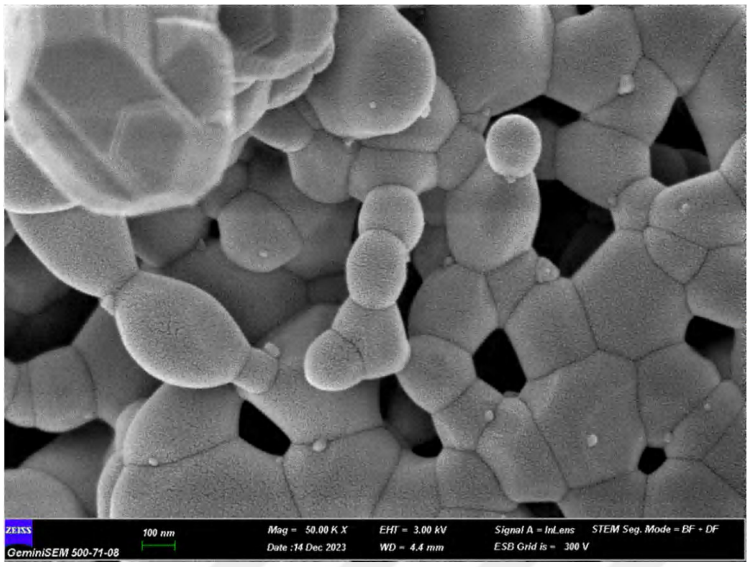
Hücre sıcaklığı ^{o}c	$V_{Hücre}$ (mV) V_{O2}=150 mL/dak V_{H2}=0	$I_{Hücre}$ (mA) V_{O2}= 150 mL/dak V_{H2}=0	$V_{Hücre}$ (mV) V_{O2}= 150 mL/dak V_{H2}= 80 mL/dak	$I_{Hücre}$ (mA) V_{O2}= 150 mL/dak V_{H2}=80 mL/ dak	Güç yoğunluğu mW/cm^2
350	2.56	$9.59x10^{-4}$	-	-	-
400	2.57	$9.62x10^{-4}$	-	-	-
450	2.51	$1.14x10^{-3}$	32.60	$1.48x10^{-2}$	0.48
500	2.88	$1.47x10^{-3}$	26.70	$1.36x10^{-2}$	0.36
550	3.17	$1.72x10^{-3}$	128.00	$6.96x10^{-2}$	8.90
600	1.28	$1.42x10^{-3}$	251.00	0.28	70.28
650	1.13	$1.33x10^{-3}$	152.00	0.18	27.18
675	1.27	$2.40x10^{-3}$	144.00	0.27	39.12
700	0.62	$1.24x10^{-2}$	27.60	0.55	15.24
725	0.20	$5.71x10^{-3}$	76.70	2.19	168.08
750	0.20	$8.33x10^{-3}$	19.00	0.79	15.04
800	0.22	$1.22x10^{-2}$	10.50	0.58	6.13

Tablolardaki veriler incelendiğinde 15-GdSZ-(1) tipi yakıt hücresi sisteminin; yaklaşık 650 ^{o}C'den itibaren dikkate değer oranlarda elektrokimyasal enerji üretmeye başladığı, en yüksek enerji üretim performansının ~725 ^{o}C'de, oksijen ve hidrojen V_{O2}=100 mL/dak, $V_{H2=}$ 80 mL akış hızları için 677.60 mW/cm^2 olduğu gözlenmiştir. Buradan yakıt hücresi aktif çalışma sıcaklık aralığının yaklaşık 600 ile 800 ^{o}C arasında olduğu belirlendi. Bu durum tablodaki ölçülen hücre potansiyeli verilerinden de anlaşılmaktadr. Her sıcaklık kademesinde yakıt hücresi sistemine sadece V_{O2}=100 mL/dak olacak şekilde (hidrojen yakıtı göndermeksizin) pil potansiyelleri ölçümü yapılmıştır. Oksijen akışı devam ederken hücre sistemine H_2 gazı gönderilip 5-10 dakika beklendikten sonra tekrar hücre potansiyeli ölçülmüştür. Örneğin 725 ^{o}C sıcaklıkta, $V_{Hücre}$ değerleri 0.24 mV (V_{O2}=100 mL/dak, V_{H2}=0) ve 154.00 mV (V_{O2}=100 mL/dak, V_{H2}=80 mL/dak) olarak gözlenmiştir. Yakıtın gönderilmesiyle birlikte hücre potansiyellerindeki

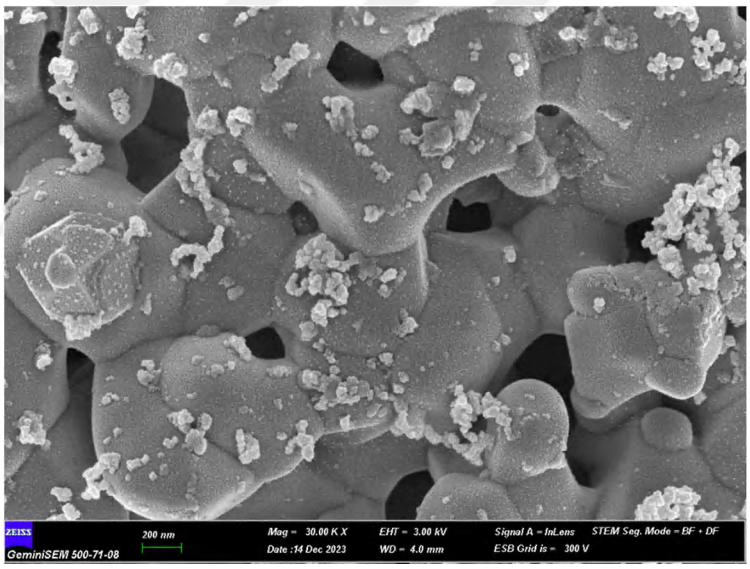
karşılaştırılamayacak kadar yüksek artışların gözlenmesi yakıt hücresinin aktif olarak çalışmaya başladığına işaret etmektedir. Bununla birlikte 750 ^{o}C'den itibaren daha yüksek sıcaklıklarda istenmeyen termal etkilerden dolayı (özellikle yakıt hücresi bileşenlerinin farklı termal genleşme göstermeleri, hücrenin mekanik kısımlarında oluşan olumsuzluklar, Ag-kontak bozulmaları v.s.) hücre performansının düşme eğilimi gösterdiği gözlendi. Diğer taraftan oksijen akış hızının performans düzeylerine etkisini gözlemlemek amacıyla her sıcaklık kademesinde oksijen gaz akışı 150 mL/dak değerine yükseltilerek aynı koşullarda tekrar perfomans ölçümleri yapılmıştır (Tablo 3.4.). Her iki tablodaki veriler kaşılaştırıldığında oksijen gaz akış hızının yükseltilmesinin hücre performanslarını düşürücü yönde etkilediği sonucuna varıldı. Araştırma grubumuzun daha önceki yapmış olduğu performans ölçüm denemeleri esnasında yakıt akış hızı 80 mL/dak olarak optimize edilmiş olduğundan, yapılan tez çalışmasında bütün performans ölçümlerinde hidrojen akış hızı değiştirilmemiştir.



Şekil 3.16. 15-GdSZ-(1) tipi yakıt pilinin arayüzey (kesit) SEM görüntüsü



Şekil 3.17. 15-GdSZ-(1) tipi yakıt pilinin anot tabakası SEM dış yüzey görüntüsü



Şekil 3.18. 15-GdSZ-(1) tipi yakıt pilinin katot tabakası SEM dış yüzey görüntüsü

Yukarıda verilen SEM görüntüleri incelendiğinde, hücre yığını toplam kalınlığının ~765 µm, katot elektrod tabaka kalınlığının ~500 µm, katı elektrolit tabakası için ~80-100 µm, katot aktif tabaka kalınlığı ~20 µm ve anot aktif +anaot elektrodu toplam tabaka kalınlığın ~140 µm olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 3.16.). Şekil 3.16.'da görülen görüntüden beş bileşenli hücre yığının bir bütün halinde oluştuğu, bileşen tabakaları arasındaki kaynaşmaların/kontakların/temasların oldukça iyi düzeyde olduğu ve beş bileşeninde tabakalar halinde hücre yığınında mevcut olduğu gözlenmektedir. Tabakalar arasındaki kaynaşmaların iyi düzeyde olması üretilen yakıt hücresi sisteminin mekanik

sertliğinin de yeterince yüksek olmasını sağlamıştır. Bu durum hücre yığınlarının performans ölçümleri sırasında montaj kolaylığı sağlamıştır. Öte yandan, elektorokimyasal hücre üretimleri esnasında uygulanan ısıl işlem sıcaklarının ve sürelerinin de uygun oldukları sonucuna varılmıştır.

Şekil 3.17.'de görülen SEM dış anot yüzeyi görüntüsü incelendiğinde, tanecik boyutlarının 300-500 nm arasında olduğu, grain bağlanmalarının oldukça kuvvetli olduğu ve hidrojen gaz akışkanlığı için gerekli olan tabaka porözlüğünün de yeterince yüksek olduğu gözlemlenmektedir. Buradan tabaka porözlüğünü sağlamak üzere aktif karbon kullanımının uygun olduğu sonucuna varıldı.

Şekil 3.18'de verilen SEM görüntüsünden, tanecik boyutlarının ~600-700 nm olduğu, tanecikler arası grain bağlanmalarının oldukça iyi düzeyde olduğu ve oksijen gaz difüzyonu için katot elektrodunun yeterli oranda porözlüğe sahip olduğu belirlendi. Yakıt hücresi üretimlerinin başlagıcında üretilen katot tabakası üretimi için uygulanan ısıl işlem parametrelerinin de uygun olduğu anlaşıldı.

Aşağıda verilen tablolarda ise V_{O2}=100 ve 150 mL/dak gaz akışkanlıkları için gözlenen parformans değerleri görülmektedir. Tablodaki veriler incelendiğinde, en yüksek performans değerinin V_{O2}=100 mL/dak akış hızında ve ~725-750 ^{o}C civarında 592.72 mW/cm^2 düzeyinde olduğu belirlendi. Gözlenen değerin 15-GdSZ-(1) yakıt hücresi sistemine göre yaklaşık 80-100 mW/cm^2 daha altında olduğu bulgulandı. Oksijen akış hızının daha da artırılmasının ise önceki hücre sisteminde olduğu gibi performansları düşürücü yönde etkilediği gözlendi (Tablo 3.6.).

Tablo 3.5. 15-GdSZ-(2) yakıt pilinin performans ölçüm verileri (V_{O2}=100 mL/dak)

Hücre sıcaklığı ^{o}c	$V_{Hücre}$ (mV) V_{O2}=100 mL/dak V_{H2}=0	$I_{Hücre}$(mA) V_{O2}= 100 mL/dak V_{H2}=0	$V_{Hücre}$ (mV) V_{O2}= 100 mL/dak V_{H2}= 80 mL/dak	$I_{Hücre}$ (mA) V_{O2}= 100 mL/dak V_{H2}=80 mL/ dak	Güç yoğunluğu mW/cm^2
400	3.27	$1,51x10^{-3}$	-	-	-
450	3.83	$2,86x10^{-3}$	6.54	$4.88x10^{-3}$	0.03
500	3.90	$3,04x10^{-3}$	32.00	$2.49x10^{-2}$	0.80
550	2.57	$3.10x10^{-3}$	52.30	$6.30x10^{-2}$	3.29
600	0.35	$7,61x10^{-4}$	14.10	$3.07x10^{-2}$	0.43
650	0.075	$3,00x10^{-4}$	9.64	$3.86x10^{-2}$	0.37
675	0.20	$1,26x10^{-3}$	10.90	$6.86x10^{-2}$	0.75
700	0.39	$2,89x10^{-3}$	244.00	1,81	441.64
725	0.31	$2.98x10^{-3}$	248.00	2,39	592.72
750	0.38	$4,84x10^{-3}$	390.00	4,97	1938.00
800	$5.3x10^{-3}$	*	*	*	*

(*): Yakıt hücresi kapalı devre sisteminde kısa devre hali gözlendiğinden veri alınmadı.

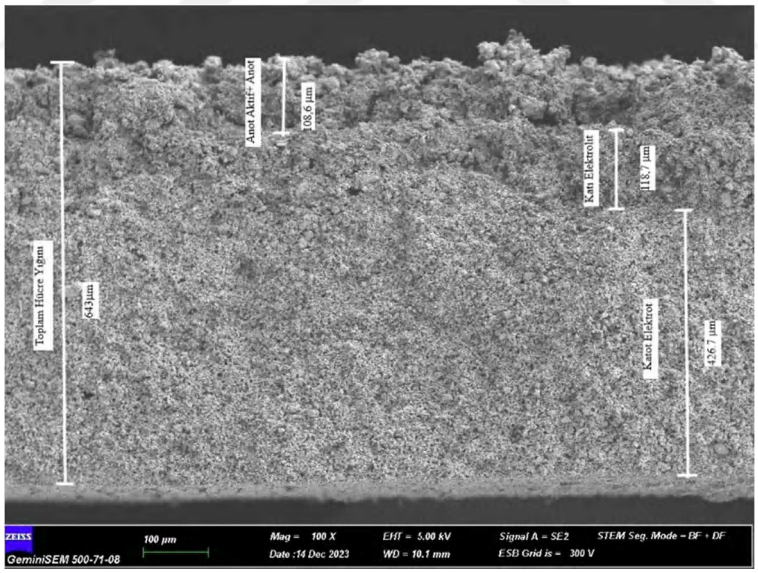
Tablo 3.6. 15-GdSZ-(2) yakıt pilinin performans ölçüm verileri (V_{O2}=150 mL/dak)

Hücre sıcaklığı ^{o}c	$V_{Hücre}$ (mV) V_{O2}=150 mL/dak V_{H2}=0	$I_{Hücre}$ (mA) V_{O2}= 150 mL/dak V_{H2}=0	$V_{Hücre}$ (mV) V_{O2}= 150 mL/dak V_{H2}= 80 mL/dak	$I_{Hücre}$ (mA) V_{O2}= 150 mL/dak V_{H2}=80 mL/ dak	Güç yoğunluğu mW/cm^2
400	3.19	$1.48x10^{-3}$	-	-	-
450	3.57	$2.66x10^{-3}$	5.77	$4.31x10^{-3}$	0.02
500	3.16	$2.47x10^{-3}$	37.50	$2.92x10^{-2}$	1.10
550	3.38	$4.07x10^{-3}$	73.27	$8.83x10^{-2}$	6.47
600	0.23	$5.00x10^{-4}$	9.55	$2.07x10^{-2}$	0.20
650	0.06	$2.40x10^{-4}$	5.50	$2.20x10^{-2}$	0.12
675	1.36	$8.55x10^{-3}$	4.40	$2.76x10^{-2}$	0.12
700	0.38	$2.81x10^{-3}$	8.00	$5.93x10^{-2}$	0.47
725	0.29	$2.79x10^{-3}$	16.50	$1.59x10^{-1}$	2.62
750	0.27	$3.44x10^{-3}$	125.00	1.59	198.75
800	$4x10^{-3}$	*	*	*	*

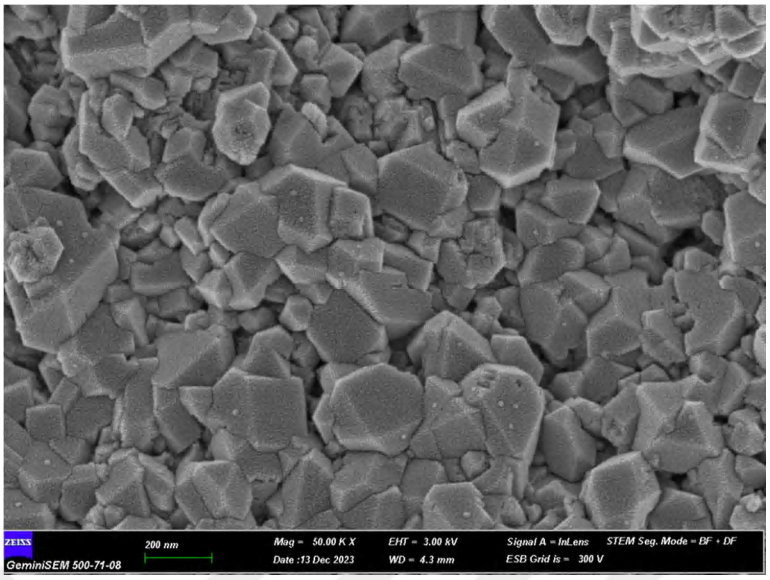
(*): Yakıt hücresi kapalı devre sisteminde kısa devre hali gözlendiğinden veri alınamadı.

Aşağıda görülen şekillerde (Şekil 3.19.-20.-21.) 15-GdSZ-(2) tipi elektrokimyasal hücreleri için SEM mikroyapı ölçüm görüntüleri bulunmaktadır. SEM ara yüzey ölçümlerinin değerlendirilmesi sonrasında; hücre yığını kalınlığının ~643.9 µm, katot elektrod tabaka kalınlığının ~426.7 µm, katı elektrolit tabakası için ~80-100 µm, katot aktif tabaka kalınlığı ~20 µm ve anot aktif +anaot elektrodu toplam tabaka kalınlığın ~108 µm olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 3.19.). Diğer taraftan ara yüzey görüntüsünden de anlaşılacağı üzere yakıt hücresi bileşen tabakaları arasında kaynaşmaların yeterince kabul edilebilir düzeyde olduğu görülmektedir.

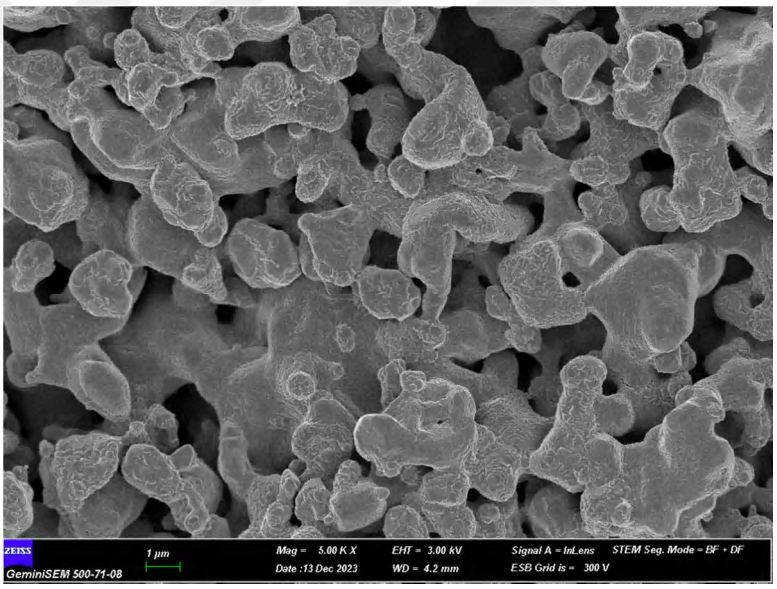
Tez çalışmasında, katot tabakasının kalınlığının hücre performansına etkisinin araştırılması da planlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda, diğer bileşenlere ait tabaka kalınlıkları sabit tutularak ve katot tabaka kalınlığı düşürülerek (kaplama sayısı 16'dan 13'e düşürülerek) üretilen 15-GdSZ-(2) yakıt hücresi performansına etkisi incelendi. Ölçüm sonuçları dikkate alındığında katot elektrodu kalınlığının düşürülmesinin (~75 µm düşmesi) hücre performanslarını genel olarak düşürücü yönde etkilediği gözlendi.



Şekil 3.19. 15-GdSZ-(2) tipi yakıt pilinin arayüzey (kesit) SEM görüntüsü



Şekil 3.20. 15-GdSZ-(2) tipi yakıt pilinin anot tabakası SEM dış yüzey görüntüsü



Şekil 3.21. 15-GdSZ-(2) tipi yakıt pilinin katot tabakası SEM dış yüzey görüntüsü

Şekil 3.20.-3.21.'de verilen dış yüzey görüntüleri incelendiğinde, her iki katot ve anot elektrodu tabakaları için porözlüklerin yeterli düzeydi olduğu gözlenirken, tanecikler arası grain bağlanmalarının biraz daha zayıf olduğu dikkat çekmektedir. Aynı zamanda hem anot hem de katot tabakaları için tanecik boyutlarının küçülerek ~1 µm civarında olduğu da gözlenmektedir. Tanecik boyutlarının gereğinden fazla küçük olmasının da hücre performanslarını düşürücü yönde etkilemiş olabileceği öngörüldü.

Aşağdaki tablolarda 17-GdSZ tipi yakıt pilinin performans ölçüm verileri görülmektedir. Tablolardaki veriler değerlendirildiğinde, sıcaklık artışı ile birlike performanslarında artma eğilimi gösterdiği, 800 ^{o}C, V_{O2}=100 mL/dak ve V_{H2}=80 mL/dak koşulları altında hücrenin en yüksek enerji üretim performansına (537.60 mW/cm^2) sahip olduğu ve oksijen akış debisinin yükseltilmesinin daha önceki yakıt hücresi sistemlerinde olduğu gibi performansları düşürücü yönde etkilediği sonuçları elde edildi. Bu yüzden çalışmanın ilerleyen aşamalarında oksijen debisinin 100 mL/dak olarak sabit kalmasına karar verildi.

Tablo 3.7. 17-GdSZ yakıt pilinin performans ölçüm verileri (V_{O2}=100 mL/dak)

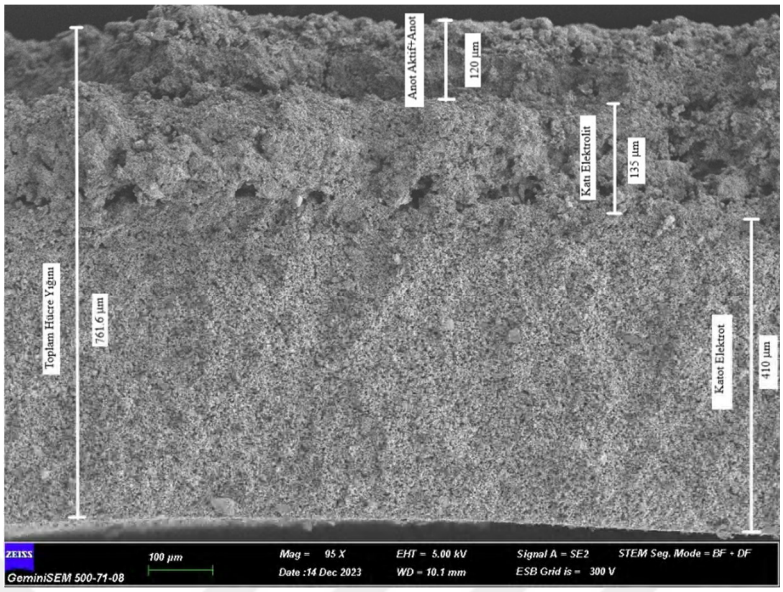
Hücre sıcaklığı ^{o}c	$V_{Hücre}$ (mV) V_{O2}=100 mL/dak V_{H2}=0	$I_{Hücre}$(mA) V_{O2}= 100 mL/dak V_{H2}=0	$V_{Hücre}$ (mV) V_{O2}= 100 mL/dak V_{H2}= 80 mL/dak	$I_{Hücre}$ (mA) V_{O2}= 100 mL/dak $_{H2}$=80 mL/ dak	Güç yoğunluğu mW/cm^2
400	0.49	$1.84x10^{-4}$	-	-	-
450	2.29	$8.58x10^{-4}$	4.14	$1.55x10^{-3}$	$6.42x10^{-3}$
500	3.32	$2.77x10^{-3}$	15.34	$1.27x10^{-2}$	0.19
550	5.07	$4.69x10^{-3}$	54.30	$5.03x10^{-2}$	2.73
600	0.32	$3.76x10^{-4}$	30.40	$3.58x10^{-2}$	1.09
650	0.77	$1.64x10^{-3}$	8.68	$1.85x10^{-2}$	0.16
700	0.65	$2.17x10^{-3}$	275.00	0.92	253.00
750	0.49	$3.77x10^{-3}$	246.00	1.89	464.94
800	0.69	$8.41x10^{-3}$	210.00	2.56	537.60
850	0.87	0.02	18.80	0.43	8.08

Tablo 3.8. 17-GdSZ yakıt pilinin performans ölçüm verileri (V_{O2}=150 mL/dak)

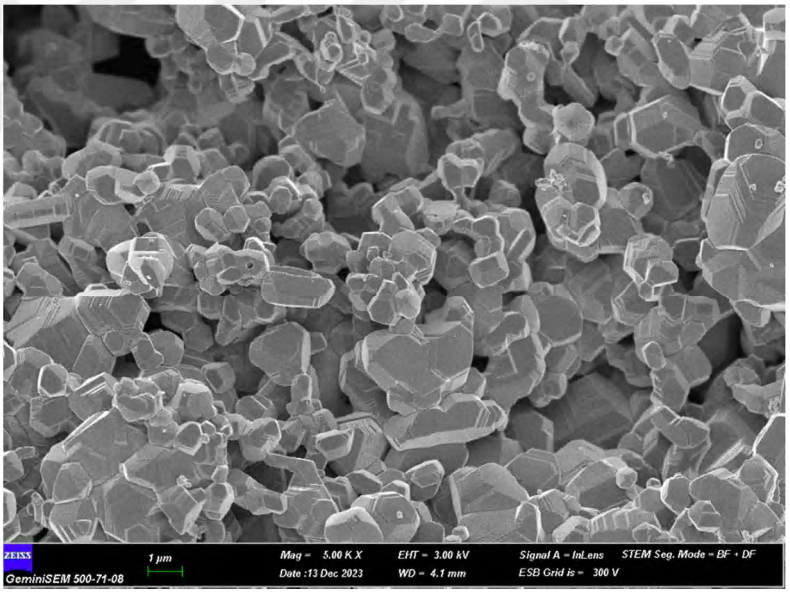
Hücre sıcaklığı ^{o}c	$V_{Hücre}$ (mV) V_{O2}=150 mL/dak V_{H2}=0	$I_{Hücre}$(mA) V_{O2}= 150 mL/dak V_{H2}=0	$V_{Hücre}$ (mV) V_{O2}= 150 mL/dak V_{H2}= 80 mL/dak	$I_{Hücre}$ (mA) V_{O2}= 150 mL/dak V_{H2}=80 mL/ dak	Güç yoğunluğu mW/cm^{2}
400	0.57	$2.13x10^{-4}$	-	-	-
450	2.46	$9.21x10^{-4}$	4.84	$1.81x10^{-3}$	$8.76x10^{-3}$
500	3.15	$2.63x10^{-3}$	13.79	$1.15x10^{-2}$	0.16
550	4.86	$4.50x10^{-3}$	0.06	$5.56x10^{-5}$	$3.34x10^{-6}$
600	0.34	$3.98x10^{-3}$	23.01	$2.71x10^{-2}$	0.62
650	0.68	$1.45x10^{-3}$	7.90	$1.68x10^{-2}$	0.13
700	0.54	$1.80x10^{-3}$	209.00	0.70	146.30
750	0.33	$2.54x10^{-3}$	208.00	1.60	332.80
800	0.86	$1.05x10^{-2}$	162.00	1.98	320.76
850	0.84	$1.93x10^{-2}$	8.40	0.19	1.62

Şekil 3.22.-3.23.-3.24.'de 17-GdSZ tipi hücre yığını için SEM ölçüm görüntüleri verilmiştir. SEM ara yüzey ölçümlerinin değerlendirilmesi sonrasında; hücre yığını kalınlığının ~761.6 μm, katot elektrod tabaka kalınlığının ~410 μm, katı elektrolit tabakası için ~135 μm, katot aktif tabaka kalınlığı ~20 μm ve anot aktif +anaot elektrodu toplam tabaka kalınlığın ~120 μm olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 3.22.). Diğer taraftan ara yüzey görüntüsünden de anlaşılacağı üzere yakıt hücresi bileşen tabakaları arasında yeterli düzeyde kaynaşmaların gerçekleştiği görülmektedir.

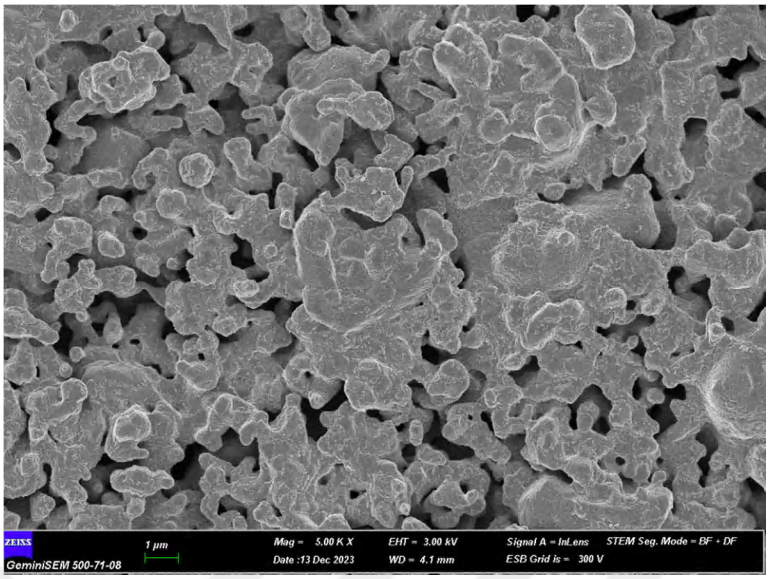
Şekil 3.23.-3.24.'de verilen dış yüzey görüntüleri incelendiğinde, her iki katot ve anot elektrodu tabakaları için porözlüklerin yeterli düzeyde olduğu gözlenirken, tanecikler arası grain bağlanmalarının yeterince oluştuğu anlaşılmaktadır. Diğer taraftan, hem anot hem de katot tabakaları için tanecik boyutlarının küçülerek ~1-2 μm civarında olduğu da gözlenmektedir.



Şekil 3.22. 17-GdSZ tipi yakıt pilinin arayüzey (kesit) SEM görüntüsü



Şekil 3.23. 17-GdSZ tipi yakıt pilinin anot tabakası SEM dış yüzey görüntüsü



Şekil 3.24. 17-GdSZ tipi yakıt pilinin katot tabakası SEM dış yüzey görüntüsü

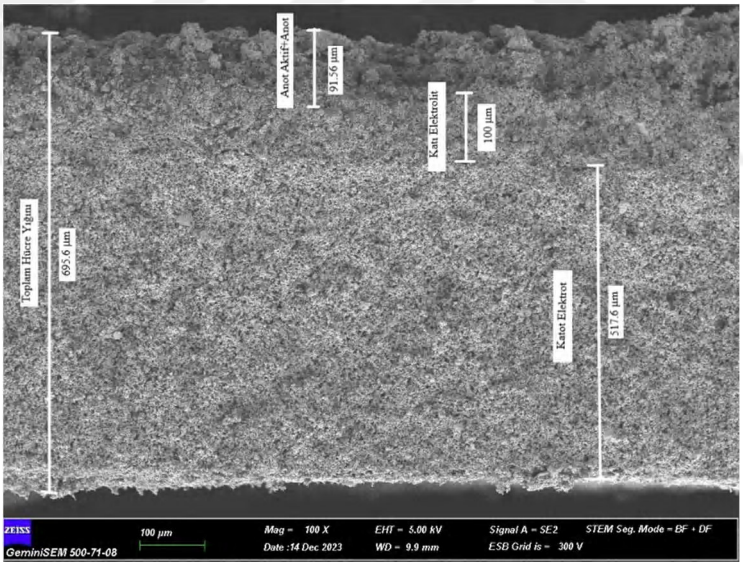
Tablo 3.9'da 19-GdSZ yakıt hücresi sisteminin performans ölçüm sonuçları verilmiştir. Ölçüm verilerinden, yakıt hücresinin 700 ve 750 ^{o}C çalışma sıcaklıklarında 405.12 ve 593.66 mW/cm2 değerleri ile en yüksek elektrokimyasal enerji üretim performansları gösterdiği belirlendi.

Tablo 3.9. 19-GdSZ yakıt pilinin performans ölçüm verileri (V_{O2}=100 mL/dak)

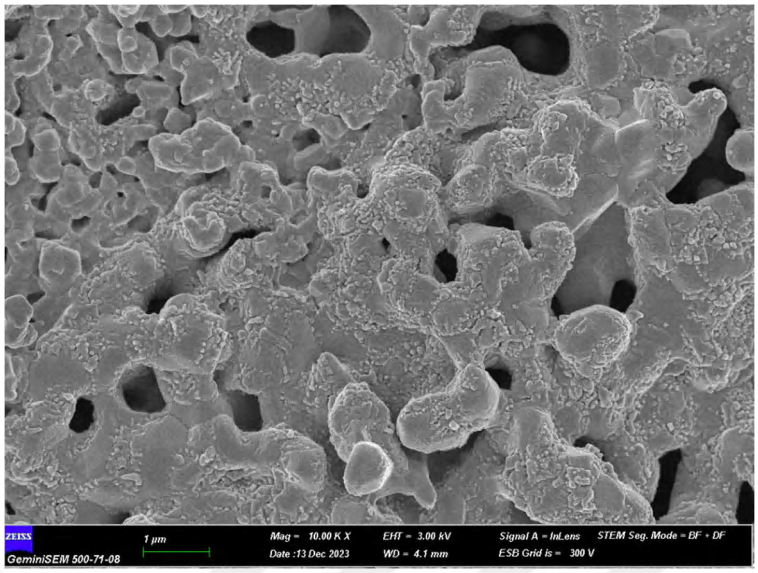
Hücre sıcaklığı ^{o}c	$V_{Hücre}$ (mV) V_{O2}=100 mL/dak V_{H2}=0	$I_{Hücre}$(mA) V_{O2}= 100 mL/dak V_{H2}=0	$V_{Hücre}$ (mV) V_{O2}= 100 mL/dak V_{H2}= 80 mL/dak	$I_{Hücre}$ (mA) V_{O2}= 100 mL/dak $_{H2}$=80 mL/ dak	Güç yoğunluğu (mW/cm^2)
400	1,14	$7.81x10^{-4}$	-	-	-
450	3,41	$2.89x10^{-3}$	18.27	$1.55x10^{-2}$	0.28
500	2.06	$1.81x10^{-3}$	77.01	$6.75x10^{-2}$	5.20
550	2.24	$1.12x10^{-2}$	305.00	0.61	186.80
600	2.22	$1.42x10^{-2}$	275.00	0.77	212.43
650	0.48	$4.14x10^{-3}$	285.00	1.32	376.04
700	0.44	$5.58x10^{-3}$	253.00	1.60	405.12
750	0.43	$8.11x10^{-3}$	175.60	2.58	593.66
800	0.21	$1.13x10^{-2}$	62.00	3.33	62.00
850	0.23	$1.44x10^{-2}$	28.50	1.78	24.51

Şekil 3.25-27'de yakıt pili sisteminin SEM ölçümleri sonrasındaki görüntüleri verilmiştir. Ara yüzey görüntüsünün değerlendirilmesi sonrasında; hücrenin kalınlığının ~695.6 µm, katot elektrod tabaka kalınlığının ~517.6 µm, katı elektrolit tabakası için ~80-100 µm, katot aktif tabaka kalınlığı ~20 µm ve anot aktif +anaot elektrodu toplam tabaka kalınlığın ~91.56 µm olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 3.25.). Diğer taraftan ara yüzey görüntüsünden de anlaşılacağı üzere yakıt hücresi bileşen tabakaları arasındaki bağlanmaların da iyi düzeyde olduğu belirlendi. Bu durum performans ölçümleri için hücre montajı esnasında gözlenen yakıt hücresi mekanik sertliğinden de anlaşılmıştır.

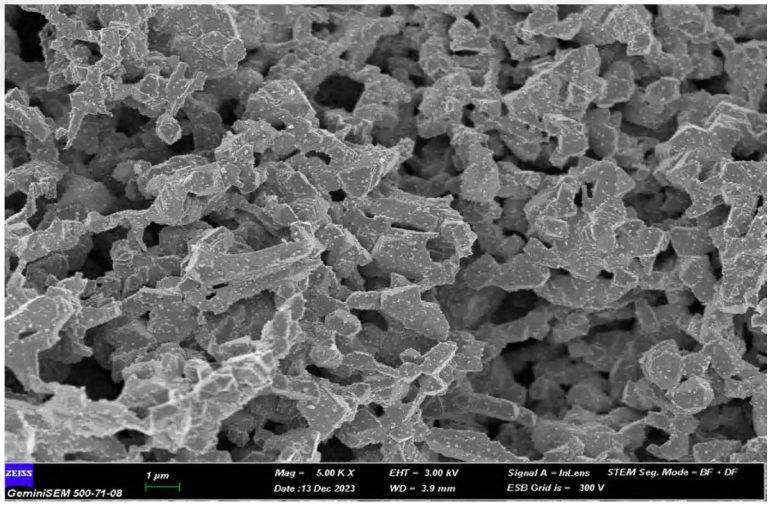
Dış yüzey görüntülerinden ise anot ve katot malzemeleri tanecik boyutlarının 1-2 µm olduğu, taneciklerin arası bağlanmaların oluştuğu ve her tabaka için yeterli düzeyde porözlükler gözlenmiştir.



Şekil 3.25. 19-GdSZ tipi yakıt pilinin arayüzey (kesit) SEM görüntüsü



Şekil 3.26. 19-GdSZ tipi yakıt pilinin anot tabakası SEM dış yüzey görüntüsü



Şekil 3.27. 19-GdSZ tipi yakıt pilinin katot tabakası SEM dış yüzey görüntüsü

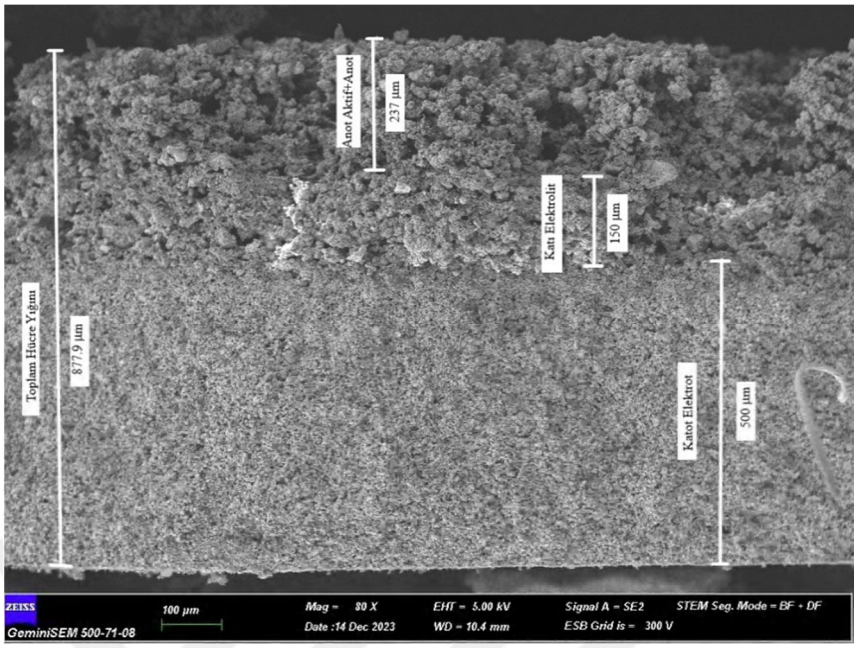
3.3.2. *fcc*-DySZ Tipi Katı Oksit Yakıt Hücresi Sistemi

Tez çalışmasının bir diğer aşamasında, Dy_2O_3 katkılanarak stabilize edilmiş *fcc*-ZrO_2 tipi yakıt hücrelerinin üretimleri ve karakterizasyonları üzerine yoğunlaşılmıştır. Üretilen *fcc*-DySZ tipi katı oksit yakıt pillerinin performans ve SEM ölçüm sonuçları, tablolar ve şekiller halinde aşağıda verilmiştir.

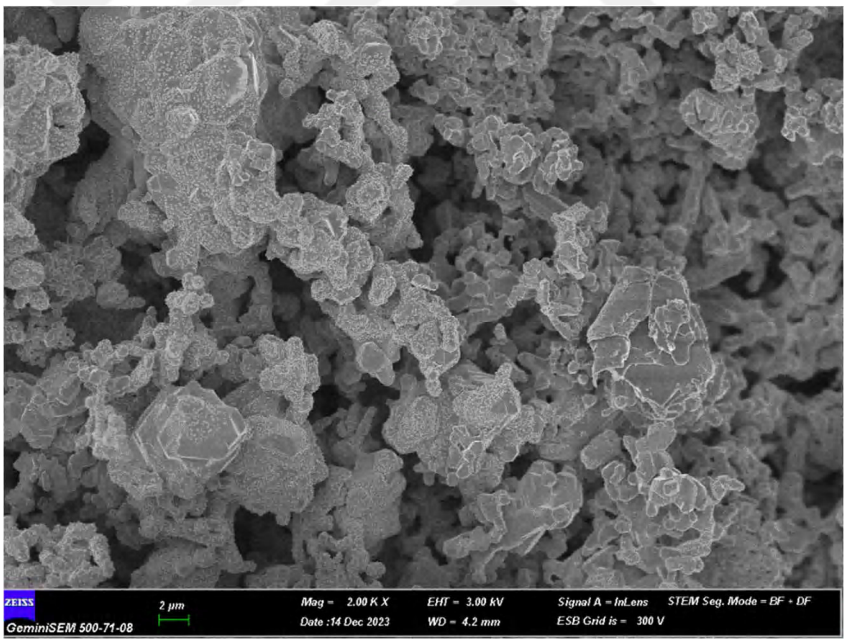
17-DySZ yakıt hücresinde, sıcaklık artışı ile birlikte performansın belirgin bir şekilde 725 ^{o}C'ye kadar artış gösterdiği, 750 ^{o}C'den itibaren ise düşme eğiliminde olduğu sonucu belirlendi. Yakıt hücresinde 700-800 ^{o}C sıcaklık aralığında birbirine yakın performans değerleri gözlenmiş olup, performansların ~500-550 mW/cm^2 düzeylerinde olduğu belirlenmiştir. *fcc*-GdSZ tipi yakıt hücresi sisteminde olduğu gibi hücre sıcaklığının çok yüksek olmasının, daha önceden de belirtildiği termal etkilerden kaynaklı bazı olumsuzlukların performanları düşürücü yönde etkilediği öngörüldü.

Tablo 3.10. 17-DySZ yakıt pilinin performans ölçüm verileri (V_{O2}=100 mL/dak)

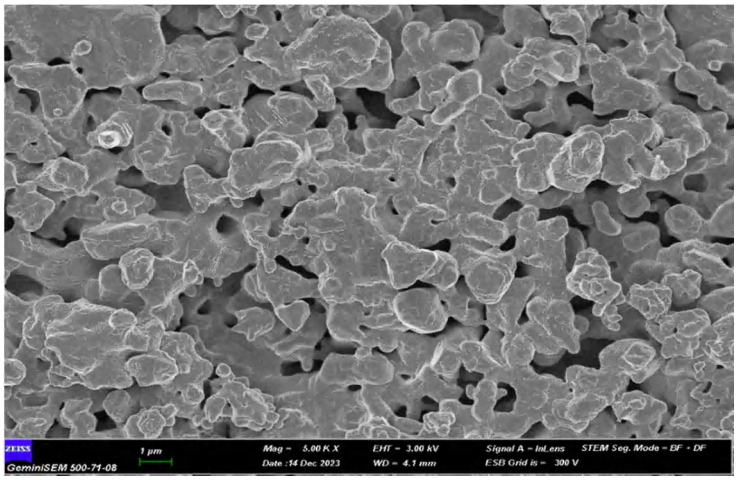
Hücre sıcaklığı ^{o}c	$V_{Hücre}$ (mV) V_{O2}=100 mL/dak V_{H2}=0	$I_{Hücre}$ (mA) V_{O2}= 100 mL/dak V_{H2}=0	$V_{Hücre}$ (mV) V_{O2}= 100 mL/dak V_{H2}= 80 mL/dak	$I_{Hücre}$ (mA) V_{O2}= 100 mL/dak V_{H2}=80 mL/ dak	Güç yoğunluğu mW/cm^2
400	1.48	$5.56x10^{-4}$	-	-	-
450	4.79	$1.79x10^{-3}$	6.94	$2.61x10^{-3}$	0.02
500	5.44	$2.18x10^{-4}$	70.90	$2.84x10^{-2}$	0.20
550	9.54	$5.61x10^{-4}$	62.00	$3.65x10^{-2}$	2.26
600	6.40	$1.18x10^{-3}$	37.00	$6.85x10^{-2}$	2.54
650	4.46	1.94x10-2	25.20	0.11	2.76
675	1.98	$1.41x10^{-2}$	195.00	1.41	275.54
700	1.94	$1.49x10^{-2}$	260.00	2.00	520.00
725	2.09	$1.9x10^{-2}$	245.00	2.23	546.35
750	1.30	$1.20x10^{-2}$	230.00	2.13	489.90
775	0.94	$1.57x10^{-2}$	153.00	1.55	390.15
800	0.58	$9.71x10^{-3}$	153.00	2.56	392.11
825	0.51	$1.06x10^{-2}$	127.00	2.65	336.02
850	0.32	$9.20x10^{-3}$	98.00	2.82	275.98



Şekil 3.28. 17-DySZ tipi yakıt pilinin arayüzey (kesit) SEM görüntüsü



Şekil 3.29. 17-DySZ tipi yakıt pilinin anot tabakası SEM dış yüzey görüntüsü



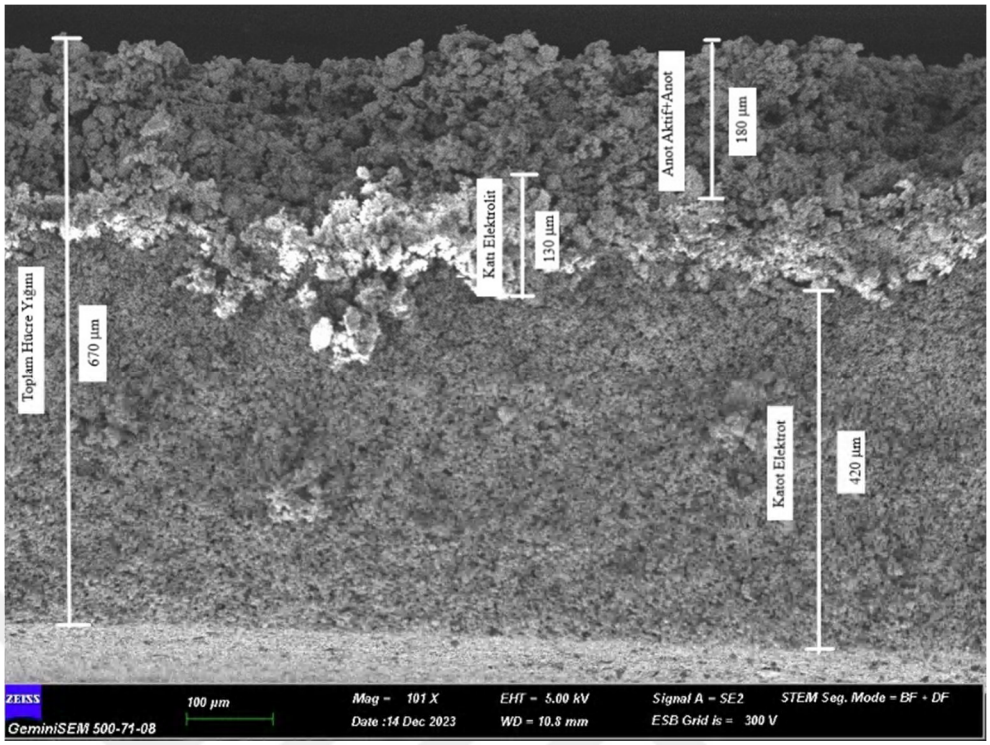
Şekil 3.30. 17-DySZ tipi yakıt pilinin katot tabakası SEM dış yüzey görüntüsü

Şekil 3.28'de verilen 17-DYZ katı elektrolitini içeren hücre yığının kesit yüzey görüntüsünden, hücre kalığının yaklaşık 877.9 µm, katot tabakas kalınlığının ~500 µm, katı elektrolit tabakası için ~150 µm, katot aktif tabaka kalınlığı ~20 µm ve anot aktif +anot elektrodu toplam tabaka kalınlığın 237 µm olduğu anlaşılmaktadır. Diğer taraftan ara yüzey görüntüsünden de anlaşılacağı üzere yakıt hücresi bileşen tabakaları arasındaki bağlanmaların orta düzeyde olduğu belirlendi. Şekil 3.29 ve 30'da bulunan görüntülerden katot ve anot tabakaları için tanecik boyutlarının 2-3 µm civarında olduğu belirlendi.

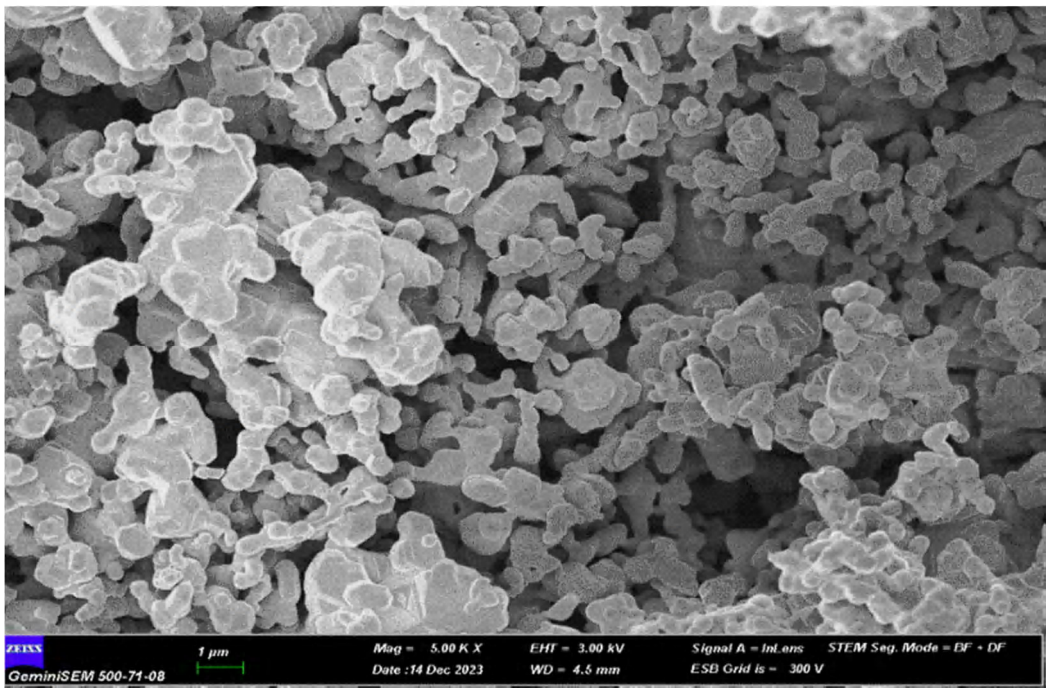
Tablo 3.14.'de 19-DySZ katı elktrolitle donatılmış yakıt hücresinin performans ölçüm sonuçlarından da anlaşılacağı üzere hücre sıcaklığı yükseldikçe genel olarak performanslarında artış gösterdiği, hücrenin 750 ^{o}C'de 233.10 mW/cm^{2} değerinde en yüksek performans düzeyi gösterdiği bulgulandı.

Tablo 3.11. 19-DySZ yakıt pilinin performans ölçüm verileri (V_{O2}=100 mL/dak)

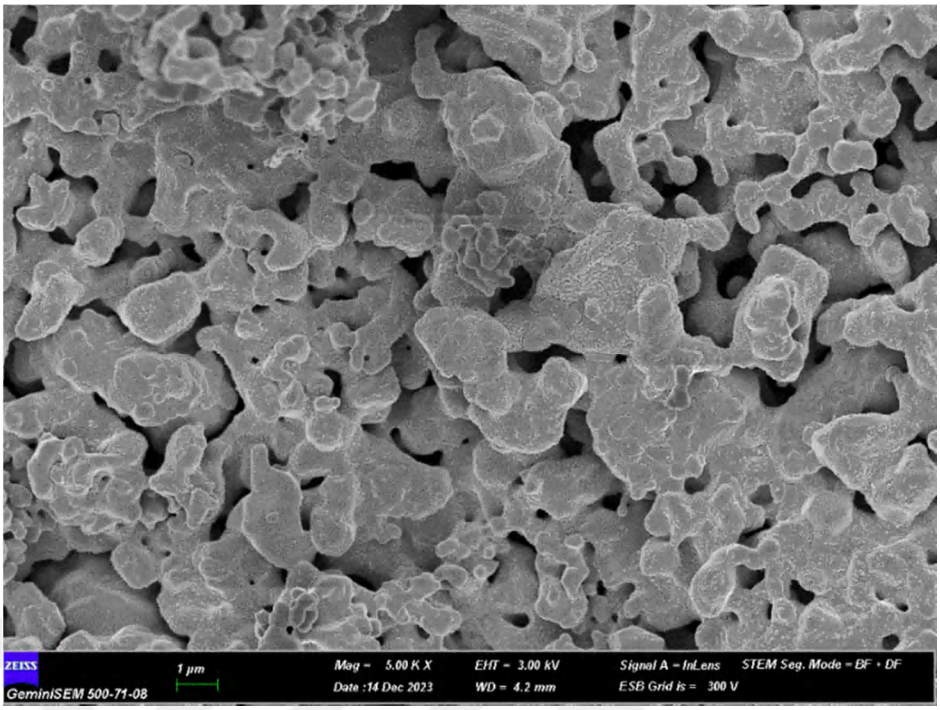
Hücre sıcaklığı ^{o}c	$V_{Hücre}$ (mV) V_{O2}=100 mL/dak V_{H2}=0	$I_{Hücre}$(mA) V_{O2}= 100 mL/dak V_{H2}=0	$V_{Hücre}$ (mV) V_{O2}= 100 mL/dak V_{H2}= 80 mL/dak	$I_{Hücre}$ (mA) V_{O2}= 100 mL/dak V_{H2}=80 mL/ dak	Güç yoğunluğu mW/cm^2
400	0.06	2.25x10-5	-	-	-
450	2.52	9.69x10-4	5.12	1.97x10-3	0.01
500	4.65	2.34x10-3	33.00	1.66x10-2	0.55
550	2.72	1.80x10-3	86.00	5.70x10-2	4.90
600	2.24	2.80x10-3	13.50	1.69x10-2	0.02
650	1.10	1.69x10-3	29.80	4.58x10-2	1.37
675	1.49	5.96x10-3	41.00	0.16	6.72
700	0.07	2.80x10-4	185.00	0.74	136.90
725	0.08	3.64x10-4	188.00	0.85	160.65
750	0.25	1.32x10-3	210.00	1.11	233.10
775	0.32	1.78x10-3	188.00	1.04	196.36
800	0.63	3.50x10-3	169.00	1.23	208.47
825	1.33	9.17x10-3	111.00	1.01	112.01
850	1.47	1.50x10-2	108.00	1.10	119.02



Şekil 3.31. 19-DySZ tipi yakıt pilinin arayüzey (kesit) SEM görüntüsü



Şekil 3.32. 19-DySZ tipi yakıt pilinin anot tabakası SEM dış yüzey görüntüsü



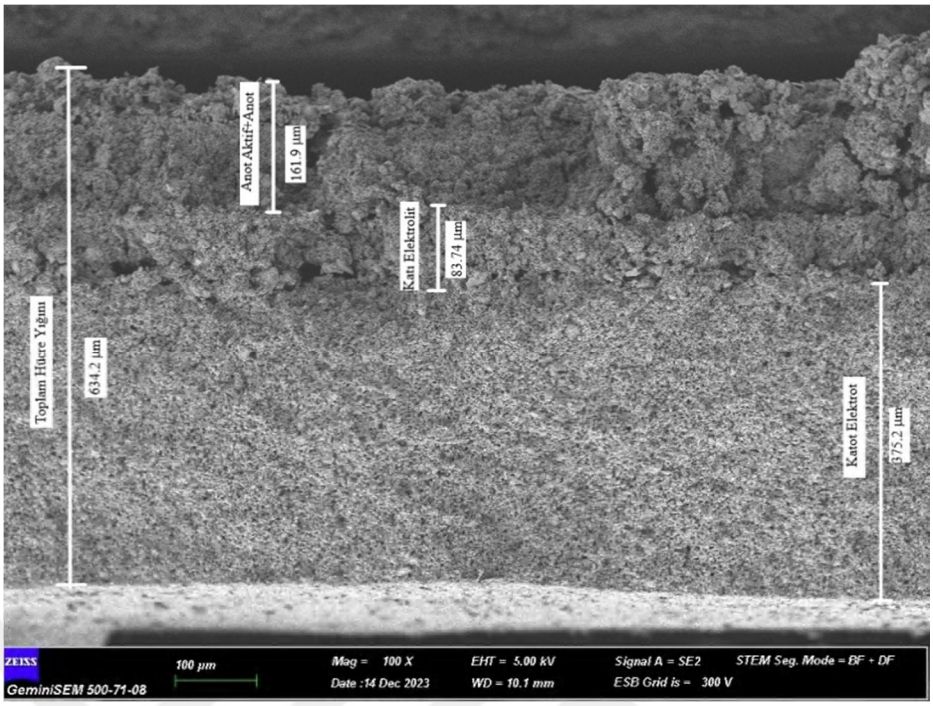
Şekil 3.33. 19-DySZ tipi yakıt pilinin katot tabakası SEM dış yüzey görüntüsü

19-DySZ tipi yakıt hücresinin SEM mikro yapı görüntülerinden; hücre yığını toplam kalığının ~670 µm, katot tabakası kalınlığının ~420 µm, katı elektrolit tabakası için ~130 µm, katot aktif tabaka kalınlığı ~20 µm ve anot aktif + anot elektrodu toplam tabaka kalınlığın 180 µm olduğu anlaşılmaktadır. Diğer taraftan ara yüzey görüntüsünden de anlaşılacağı üzere yakıt hücresi bileşen tabakaları arasındaki bağlanmaların özellikle katot | katot aktif | katı elektrolit yüzeyleri boyunca zayıf düzeyde olduğu ve tabaka kaynaşmalarındaki zayıflığın da hücre performansını düşürücü yönde etkilemiş olmasından dolayı düşük performansın (~230 mW/cm^2) gözlenmesinin bir nedeni olabileceği öngörüldü. Hücre yığınının düşük mekanik sertliğe sahip olması hücre performanlarını olumsuz yönde etkileyen diğer bir nedeni olarak bilinmektedir.

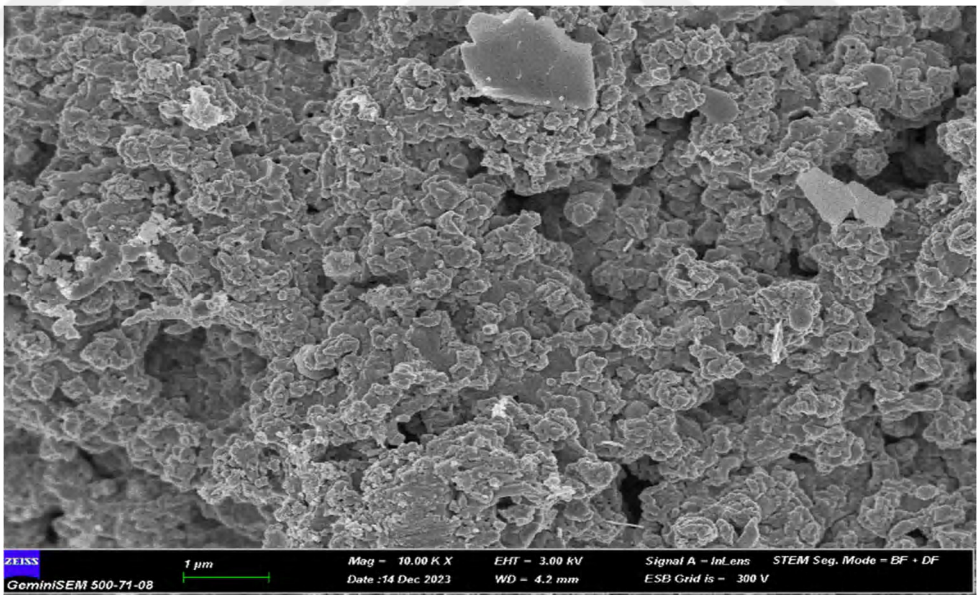
Tablo 3.12. 22-DySZ yakıt pilinin performans ölçüm verileri (V_{O2}=100 mL/dak)

Hücre sıcaklığı ^{o}c	$V_{Hücre}$ (mV) V_{O2}=100 mL/dak V_{H2}=0	$I_{Hücre}$ (mA) V_{O2}= 100 mL/dak V_{H2}=0	$V_{Hücre}$ (mV) V_{O2}= 100 mL/dak V_{H2}= 80 mL/dak	$I_{Hücre}$ (mA) V_{O2}= 100 mL/dak V_{H2}=80 mL/ dak	Güç yoğunluğu mW/cm^2
400	0.14	$5.26x10^{-5}$	-	-	-
450	4.80	$1.88x10^{-3}$	13.90	$5.42x10^{-3}$	0.08
500	22.96	$9.98x10^{-3}$	78.80	0.03	2.70
550	14.30	$6.81x10^{-3}$	82.00	0.04	3.20
600	2.24	$1.79x10^{-3}$	337.00	0.27	90.86
650	1.28	$1.05x10^{-3}$	320.00	0.26	83,93
675	0.63	$2.86x10^{-3}$	269.00	1.22	328.91
700	0.64	$3.20x10^{-3}$	286.00	1.43	408.98
725	1.56	$1.08x10^{-2}$	194.00	1.35	261.36
750	1.86	$1.77x10^{-2}$	186.00	1.77	329.49
775	0.41	$4.88x10^{-3}$	162.00	1.93	312.43
800	1.47	$2.10x10^{-2}$	147.00	2.10	308.70
825	1.06	$1.74x10^{-2}$	144.00	2.36	339.93
850	1.58	$2.98x10^{-2}$	120.00	2.26	271.70

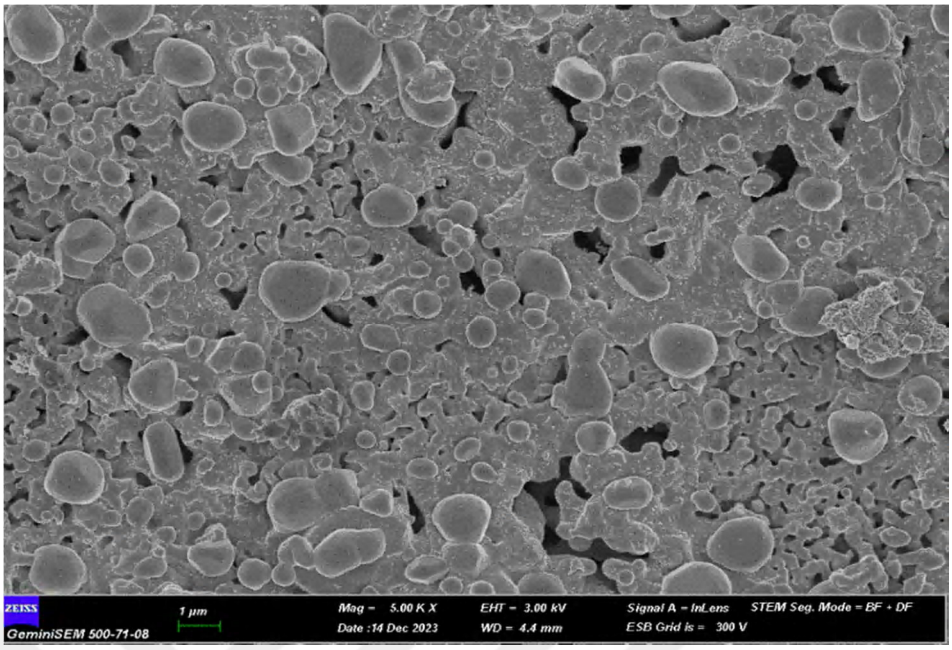
Tablo 3.12.'de görülen performans verilerinin değerlendirilmesinde 22-DySZ hücresinin 600 ^{o}C'den itibaren dikkate değer düzeylerde elektrokimyasal enerji üretmeye başladığı, 700 ^{o}C civarında maksimum performans (408.98 mW/cm^2) gösterdiği belirlendi.



Şekil 3.34. 22-DySZ tipi yakıt pilinin arayüzey (kesit) SEM görüntüsü



Şekil 3.35. 22-DySZ tipi yakıt pilinin anot tabakası SEM dış yüzey görüntüsü



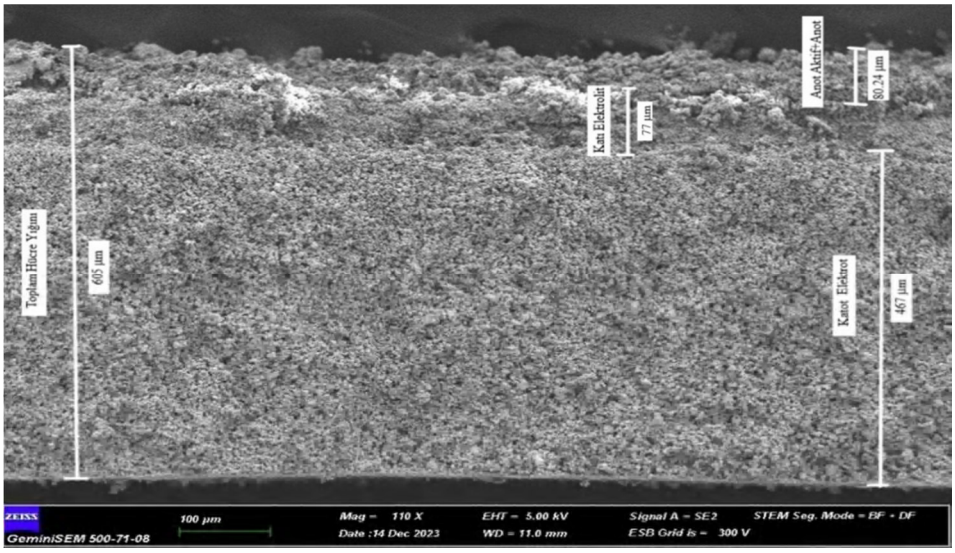
Şekil 3.36. 22-DySZ tipi yakıt pilinin katot tabakası SEM dış yüzey görüntüsü

22-DySZ tipi hücre yığınına ait SEM görüntülerinden (Şekil3.33-36.) hücre yığını toplam kalınlığının ~634.2 µm, katot tabakası kalınlığının ~375.2 µm, katı elektrolit tabakası için ~83.74 µm, katot aktif tabaka kalınlığı ~20 µm ve anot aktif + anot elektrodu toplam tabaka kalınlığın 161.9 µm olduğu tespit edildi. Diğer taraftan ara yüzey görüntüsünden de anlaşılacağı üzere yakıt hücresi bileşen tabakaları arasındaki bağlanmaların genel olarak oluştukları, bununla birlikte özellikle katot aktif | katı elektrolit yüzeyindeki bağlanmanın yeterli olmakla birlikte nispeten düşük olduğu belirlendi. Dış yüzey görüntülerinden, anot ve katot tabakaları tanecik boyutlarınn 1-2 µm civarında olduğu ve tabaklar içeresinde yeterli oranlarda porözlüklerin oluştuğu tespit edildi.

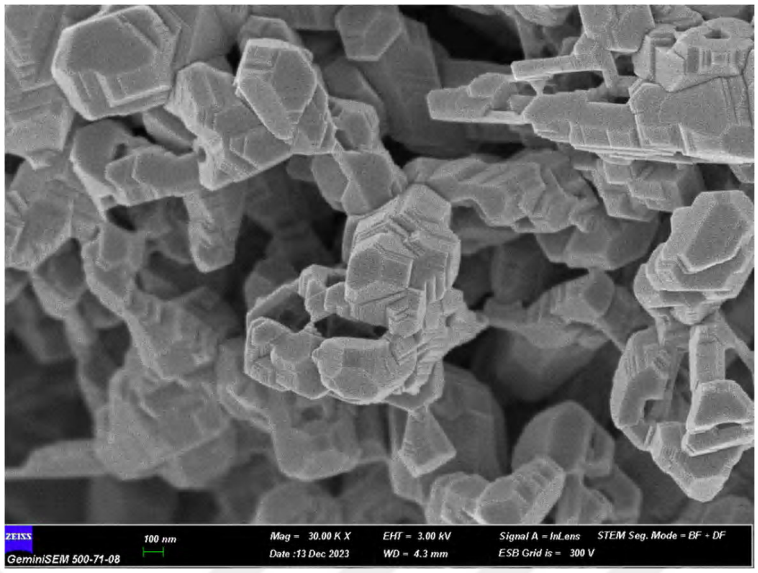
Aşağıdaki tabloda 25-DySZ tipi hücrenin performans verileri görülmektedir. Tablodaki verilerden hücre sisteminin en yüksek performansının 700 ^{o}C'de 450 mW/cm^{2} değerine karşılık geldiği anlaşılmaktadır.

Tablo 3.13. 25-DySZ yakıt pilinin performans ölçüm verileri (VO2=100 mL/dak)

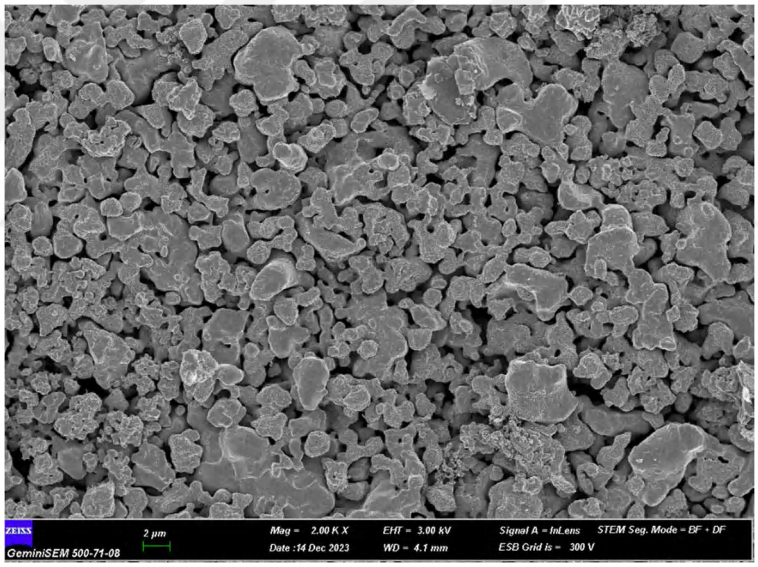
Hücre sıcaklığı ^{o}c	$V_{Hücre}$ (mV) V_{O2}=100 mL/dak V_{H2}=0	$I_{Hücre}$ (mA) V_{O2}= 100 mL/dak V_{H2}=0	$V_{Hücre}$ (mV) V_{O2}= 100 mL/dak V_{H2}= 80 mL/dak	$I_{Hücre}$ (mA) V_{O2}= 100 mL/dak V_{H2}=80 mL/ dak	Güç yoğunluğu mW/cm^2
400	3.34	$1.80x10^{-3}$	-	-	
450	4.27	$2.97x10^{-3}$	23.00	$1.60x10^{-2}$	0.37
500	2.88	$2.01x10^{-3}$	39.70	$2.78x10^{-2}$	1.10
550	3.33	$1.13x10^{-2}$	46.70	0.16	7.37
600	3.08	$1.62x10^{-2}$	33.50	0.18	5.91
650	1.84	$1.18x10^{-2}$	168.80	1.08	182.65
675	0.79	$9.29x10^{-3}$	185.00	2.18	402.65
700	0.14	$1.94x10^{-3}$	180.00	2.50	450.00
725	0.03	$4.23x10^{-4}$	176.00	2.48	436.28
750	0.35	$5.02x10^{-3}$	144.00	2.07	297.93
775	0.25	$7.81x10^{-3}$	96.60	2.50	241.75
800	0.14	$4.19x10^{-3}$	100.00	2.99	299.40
825	0.35	$1.94x10^{-3}$	65.70	3.65	239.81
850	0.30	$2.26x10^{-2}$	47.7	3.59	171.07



Şekil 3.37. 25-DySZ tipi yakıt pilinin arayüzey (kesit) SEM görüntüsü



Şekil 3.38. 25-DySZ tipi yakıt pilinin anot tabakası SEM dış yüzey görüntüsü



Şekil 3.39. 25-DySZ tipi yakıt pilinin katot tabakası SEM dış yüzey görüntüsü

Yukarıda Şekil 3.37-39'da verilen SEM görüntülerinden, hücre yığını kalınlığının ~605 µm, katot tabakası kalınlığının ~467 µm, katı elektrolit tabakası için ~77 µm, katot aktif tabaka kalınlığı ~20 µm ve anot aktif + anot elektrodu toplam tabaka kalınlığın 80.24 µm olduğu belirlendi. Diğer taraftan ara yüzey görüntüsünden de anlaşılacağı üzere yakıt hücresi bileşen tabakaları arasındaki bağlanmaların oldukça iyi kabul edilebilir düzeyde oldukları gözlendi.

4. BÖLÜM

TARTIŞMALAR VE GENEL DEĞERLENDİRME

4.1. *fcc*-ZrO_2 Katı Elektroliti

1. Saf ZrO_2'in karasız fazı olan *fcc*-ZrO_2 polimorfu, zirkonyum-IV-oksit içerisine Pechini yöntemi ile Gd_2O_3 ve Dy_2O_3 maddeleri safsızlık olarak katkılanarak kararlılık sağlanmış oldu. Katı elektrolit sentezi için kullanılan pechini yönteminin katı elektrolit üretimlerine uygun bir yöntem olduğu sonucuna varıldı. Kullanılan yöntem sayesinde sentez reaksiyon sıcaklığının düşmesi sağlanmış oldu.

2. $(ZrO_2)_{1-x}(Dy_2O_3)_x$ sisteminde faz oluşumu 1150 ^oC'de gerçekleşirken, Gd_2O_3 katkılanmış *fcc*-ZrO_2 ikili sisteminde 1190 ^oC'de gerçekleşmiştir.

3. XRD ölçümlerinden incelemesi yapılan iki sistemlerde her katkı maddesi içinde katkı konsantrasyonu arttıkça birim hücre sabitlerinin arttığı belirlenmiştir. Bu sonuç çalışılan stokiyometrik aralıklarda *fcc* kristal örgü tipinde katı çözeltilerin oluştuğuna işaret etmiştir.

4. *fcc*-ZrO_2 örgüsüne yerleşen substitue Gd^{3+} ve Dy^{3+} katyonları aynı zamanda kristal yapıda O^{2-} anyonik boşluklarının oluşumuna neden olmuştur. Bu yüzden sentezlenen malzemelerin oksijen anyonik elektriksel iletkenlik gösterebilmelerinden dolayı katı elektrolit niteliği taşıdıkları öngörüldü. Nitekim yakıt hücrelerinde belli bir sıcaklıktan sonra (özellikle 500 ^oC'den itibaren) dikkate değer performans değerleri gözlenmesi katı elektrolit olarak kullanabilme özelliğini doğrulamaktadır.

5. Katı elektrolit tabakasının kaplanmasında kullanılan spin coating parametreleri optimize edilmiştir. Kaplama sisteminde 2-4 arasında yapılan kaplamalar sonucunda hücre yığınında kalınlığı ~70-100 μm arasında değişen katı elektrolit tabaklarının oluştuğu gözlendi.

6. Katı eletrolit tabakasının hücre yığınında bulunan katot ve anot tabakalarına tam teması (kontak) ara tabaka olarak katot aktif ve anot aktif tabakaları ile sağlanmaya çalışıldı. SEM görüntülerinden katı elektrolit tabakasının genelde iyi bağlanma yaptığı, kontakların kabul edilebilir düzeyde olduğu sonucuna varıldı.

4.2. 0.4-LNF Katot Elektrodu

Araştırma grubumuzca öteden beri La_2O_3-tabanlı perovskit malzemesi katot elektrodu üretiminde kullanıldığından, yapılan tez çalışmasında da kullanılması planlanmıştır. 0.4-LNF tipi perovskit malzemesinin kullanımının tercih edilmesindeki en büyük etkenlerden birisi sentez reaksiyon sıcaklığının benzerlerine göre daha düşük olması, diğeri ise daha düşük sıcaklıklarda yüksek oranda karma elektriksel iletkenlik düzeyine sahip olmasıdır. Katot destekli katı oksit yakıt hücrelerinin üretimleri planlanmış olduğundan, tez çalışmasının başlangıcında katot tabakalarının üretimleri üzerinde yoğunlaşılmıştır. Spin coating sisteminde kaplama parametreleri değiştirilerek farklı kalınlıklarda 0.4-LNF tabakalarının üretimleri gerçekleştirilmiştir. SEM ölçümlerine dayalı olarak yapılan değerlendirmeler neticisinde pöröz özellikli, tanecik boyutları ~1-2 μm olan ve yeterli mekanik sertlikte katot tabaklarının üretimleri sağlanmıştır.

4.3. Performans Ölçümleri

1. *fcc*-GdSZ ve *fcc*-DySZ tiplerinde katot destekli olarak üretilen yakıt hücresi sistemlerinin performans ölçümleri sıcaklığa, gaz akış hızlarına, katkı konsantrasyonuna, hücre yığını mikroyapısal özelliklerine ve tabaka kalınlıklarına bağlı olarak ölçülmüştür.

2. Çalışılan yakıt hücre tiplerinden *fcc*-GdSZ tipi yakıt hücresi sisteminin, *fcc*-DySZ sistemine göre daha uygun mikroyapısal özellikler gösterdiği ve hücre performanslarının biraz daha yüksek olduğu belirlendi.

3. 15-GdSZ-(1) yakıt hücresi ~700-750 ^oC sıcaklıklarda ~675 mW/cm^2'lik elektrokimyasal enerji üretim performansı göstermiştir. Bu değer tez çalışması kapsamında ulaşılabilen en yüksek performans değeri olup, araştırma grubumuzca şimdiye kadar yaptığımız çalışmalar neticesinde ulaşılabilen en yüksek değerdir.

Öte yandan, literatür verileri dikkate alındığında gözlenen performans değerinin yakıt hücresi sistemleri için kabul edilebilir bir düzey olduğu anlaşılmıştır.

4. Tez çalışması kapsamında yapmış olduğumuz mikroyapı özelliklerindeki iyileştirmelerin ve optimizasyonların genel olarak bütün yakıt hücresi sistemlerinde performansları yükseltecek doğrultuda sonuç vermiştir. Bu sonuç özellikle 15-GdSZ-(2) yakıt pili sisteminin SEM ölçümlerinden net olarak anlaşılmıştır.

5. Öte yandan, literatür ile kıyaslandığında nisbeten biraz daha düşük sıcalıklarda (50-100 ^{o}C daha düşük) yüksek performans değerlerine ulaşılmıştır.

6. Ayrıca, 15-GdSZ-(2) sisteminde 1938 mW/cm^2 performans değeri gözlenmiş, ancak tekrar veya diğer yapılan ölçümler sonrasında belirtilen değere yakın değerler tekrardan gözlenemediğinden ölçüm sonucu güvenilir bulunmamıştır.

7. *fcc*-GdSZ sisteminde kullnılan katı elektrolitte katkı konsantrayonun artışı hücre performanslarını düşürücü yönde değiştirmiştir. Örneğin 19-GdSZ hücre yığını için performans düzeyi 750 ^{o}C'de 593.66 mW/cm^2 olarak gözlenmiştir.

8. Gd_2O_3 katkı konsantrasyonun artışının hücre yığınında mikroyapısal özelliklerde bozunmalara yol açmasından dolayı, performanslarda düşme eğilimi gözlendiği sonucuna varılmıştır.

9. Performans ölçüm sonuçlarının değerlendirilmesi sonrasında en uygun gaz akış hızlarının 1 cm^2'lik hücre aktif yüzey alanı için oksijen ve hidrojen gazları için sırasıyla 100 ve 80 mL/dak olduğu bulgulanmıştır. Özellikle oksijen gaz akış hızının yükseltilmesinin bütün çalışılan yakıt hücresi sistemlerinde performansı düşürücü yönde etkilediği gözlenmiştir.

10. *fcc*-DySZ tipi yakıt hücresi sistemlerinde ise en yüksek performans ~725 ^{o}C'de 546.35 mW/cm^2 olarak 17-DySZ tipi yakıt hücresinde gözlenmiştir. Katı elektrolite olan katkı konsantrasyonu arttıkça performans düzeyleri birbirine yakın gözlenmekle birlikte hafifçe düşme gösterdikleri belirlendi. SEM ölçümlerinde de anlaşılacağı üzere safsızlık miktarının artışı mikro yapısal özelliklerde bozunmalara neden olmaktadır.

11. Performans ölçüm testlerinde optimize edilerek belirlenen gaz akış hızlarının, literatürde benzeri araştırma çalışmalardaki gaz akış hızlarına oldukça yakın ve uyumlu olduğu tespit edildi [119-122]. Bununla birlikte yakıt ve yakıcı gazların yakıt hücresinde termal şok etkisi (anlık soğuma) oluşturma olasılığından dolayı, çalışmanın gelecekte yapılacak olan ilave kısımlarında, gaz akış hızlarının da yeniden optimize/minimize edilmesinin uygun olacağı planlanmıştır.

Tablo 4.1. Literatürden alınan bazı gaz akış hızları verileri

Katot Elektrodu Tipi	Katı Elektrolit Tipi	Yakıt gazı (mL/dak)	Yakıcı gaz mL/dak	Çalışma sıcaklığı (^oC)	Gözlene güç yoğunluğu (mW/cm)
$LaNi_{1-x}Fe_xO_3$ x=0.4	15-GdSZ	80	100	725	675*
$LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_3$-δ (LNF)	Gd-katkılanmış CeO_2	60 (H_2)	25.2 (O_2)	600	825 [119]
Lantan stronsiyum kobaltit ferrit (LSCF)	Gadolinyum katkılı seryum (NiO-CGO)	40 (CH_4)	40 (O_2)	600	30.69 [122]
$Sr_xCo_{0.8}Nb_{0.1}Ta_{0.1}O_3$-δ (x=0.90, 0.95, 1.00)	$Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$ (SDC)	100 (H_2)	Hava	600	332 [120]
La0.80Sr0.20)0,95MnO_3-x,	$(Y_2O_3)_{0.08}$ $(ZrO_2)_{0.92)}$	800 (H_2)	Hava	800	225[121]

(*): Tez çalışması kapsamında gözlenen değer

12. Yukarıda belirtilen nedenlerden dolayı gelecekteki araştırma çalışmalarında 15-GdSZ ve 17-DySZ tipi katı oksit yakıt hücrelerinin performanslarının yükseltilmesi çalışmalarına devam edilmesi öngörülmüştür. Söz konusu yakıt hücre sistemlerinin mikroyapısal özelliklerinde yapılacak iyileştirme ve optimizasyon çalışmalarına daha düşük sıcaklıklarda daha yüksek performans değerleri gösterebilecekleri sonucuna varıldı.

KAYNAKÇA

1. Inyoung, J., Sungmin, K., Chanho, K., Hyungjun L., Heesung, Y., Taeseup., Ungyu, P., 2019. Interface engineering of yttrium stabilized zirconia/gadolinium doped ceria bi-layer electrolyte solid oxide fuel cell for boosting electrochemical performance. **Journal of Power Sources, 435:** 226776.

2. Mudasir, A., Y., Faiza, H., Akhtar, H., Mohsin, J., Q., Sharique, A., Mohd, A., Ganayee, Z., A., 2023. Solid‐oxide fuel cells: A critical review of materials for cell components. 13:378–384.

3. Saddam, H., Li, Y., 2020. Review of solid oxide fuel cell materials: cathode, anode, and electrolyte 4:113–126.

4. Sigeng, C., Haixia, Z., Chuangang, Y., Hao, L., Mingcun, C., Xiaoshi, L., Kedi, C., 2023. Review of SOFC cathode performance enhancement by surface modifications: Recent Advances and Future Directions. 37, 3470–3487.

5. Zhang, Y., Wen, Y., Huang, K., Nicholas, J., D., 2020. Atomic layer deposited zirconia overcoats as on-board strontium getters for improved solid oxide fuel cell nanocomposite cathode durability. **Appl. Mater. Inter**: 3 (4), 4057–4067.

6. Stambouli A., B., Traversa, E., 2002. Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**: **6**, 433–455.

7. Singhal, S., C., Kendall, K., 2003. High Temparetures Solid Oxide Fuel Cell, Fundamentals, **Design and Application Published by Elsevier**. UK, 405 s.

8. Solomon, B.D. and Banerjee, A., 2006. A global survey of hydrogen energy research, development and policy, **Energy Policy**, **34** (7): 781-792.

9. Haraldsson, K., Alvfors, P., 2005. Effects of ambient conditions on fuel cell vehicle performance, **Journal of Power Sources**, **145** (2): 289-306.

10. Kim, S., Shimpalee, S., Van, Z., J.W., 2004. The effect of stoichiometry on dynamic behavior of a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) during load change, **Journal of Power Sources, 135** (1-2): 110-121.

11. Bıyıkoğlu, A. 2003. Yakıt Hücrelerinin Tarihsel Gelişimi, Çalışma Prensipleri ve Bugünkü Durumu. **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi. Sayı:16**. 523-542s.

12. Mench, M.M., 2008. Fuel Cell Engines, John Wiley and Sons, U.S.A., 516.

13. Brian ,C., Steele, H., 2001. Material for Fuel Cell Tecnologies, **Nature**, **414**: 345-352.

14. Ekmekçi, İ., Ermiş, K., 2003. Yakıt hücrelerinin önemi ve uygulama alanları. 3e **Electrotech Dergisi**, Sayı: 105.

15. Türker, B., İnan, A., Trabulus, S., 2004. Yakıt pili çeşitleri. 3e **Electrotech Dergisi**, Sayı:126.

16. Jha, K.P., Gill, J.K., Singla, G., Singh, K., Pandey, O.P., 2012. Structural, thermal, and electrical properties of $ZrO_2(100-x)Bi_2O_3(x)$ compound, **Ionics 18:** 759-767.

17. Zhang, Y.W., Sun, X., Xu, Gang, X., Yan, C. H., 2004. Doping effects of Gd^{3+} on the crystal structures, nanoparticle properties and electrical behaviors of ZrO_2 derived from a facile urea-based hydrothermal route, **Solid State Sciences, 6** (6): 523-531.

18. Lei, Z., Zhu, Q., 2005. Low temperature processing of dense nanocrystalline scandia-doped zirconia (ScSZ) ceramics, **Solid State Ionics, 176** (37-38): 2791- 2797.

19. Pastor, M., Maiti, S., Pandey, A., Biswas, K., Manna, 2009. Synthesis and characterization of nanocrystalline dysprosia stabilized zirconia based electrolyte for intermediate-temperature solid oxide fuel cell, **Journal of Alloys and Compounds, 475**, (1-2): 587–591.

20. Xu, X., Xia, C., Huang, S., Dingkun, P., 2005. YSZ thin films deposited by spincoating for IT-SOFCs, **Ceramics International, 31** (8): 1061–1064.

21. Carvalho, J.M., Lucas, C.V., Lasusarri, M., Nunes, L.A., Brito, H.F., 2012. Influence of titanium and lutetium on the persistent luminescence of ZrO_2, **Optical Materials, 2** (3): 331-340.

22. Blatz, M.B., Sadan, A., Kern M., 2003. Resin-ceramic bonding: a review of the literature, **The Journal of Prosthetic Dentistry, 89** (3): 268–274.

23. Nazarpour, S., Gandara, C.L., Ramos, F.M., Zamani, C., Cierra, A., Chaker, M., 2012. High temperature phase stability and chemical analysis of the highly doped yttria stabilized zirconia with alumina, **Ceramic International, 38** (2):4813-4818.

24. Wu, Y., Feng, T., 2010. Fabrication and mechanical reinforcement of piezoelectric nanocomposites with ZrO2 nanoparticles embedded in situ, **Journal of Alloys and Compounds, 49** (1-2): 452-455.

25. Mudasir, A., Y., Stephen, J., Skinner., 2022. Ruddlesden-popper phase materials for solid oxide fuel cell cathodes: **A short review:** 6-3747-3754.

26. Aritza, W.,M., Roberto, C., Aroa, M., 2020. Synthesis and processing of SOFC components for the fabrication and characterization of anode supported cells. **boletín dela sociedad espanola de cerámicay vidrio**, 61: 264-274.

27. Türkoğlu, O. Çakar, S., Bilir, N., 2011. Gd_2O_3, Dy_2O_3, Yb_2O_3 Nb_2O_5 ve Ta_2O_5 Dope Edilmis Bi_2O_3 Tabanlı Katı Oksit Yakıt Hücrelerinin (SOFC) Üretilmesi, TÜBİTAK (Proje No: 108T377) Projesi, Kayseri, 254 s.

28. Tu, EL, Stimming U., 2004. Advances, aging mechanisms and life time in solid-oxide fuel cells. **Journal of Power Sources, 127** (1-2) :284-293.

29. Singhal, S.C., 2000. Advances in solid oxide fuel cell technology. **Solid State Ionic, 135**: 305-313.

30. Ormerad, R.M., 2002. Solid oxide fuel cell. **Chemistry Society Rewiew, 32**:17- 28.

31. Vielstich, W., Gasteiger H.A., 2003. Handbook of Fuel Cells Fundamentals, Technology and Applications, Wiley, 3826 s.

32. Hoogers, G., 2003. Fuel Cells Technology Handbook, CRC Press, Danver, 300 s.

33. Yamada, K., 2000. Energy Resource Issue and Direct Methanol Type Fuel Cell Battery, SCEJ 33rd Fall Meeting, Hamamatsu, Japonya.

34. Kharton, V.V., Marques, F.M.B., Tsipis, E.V., 2004. Interfacial effects in electrochemical cells for oxygen ionic conduction measurements. **Solid State Ionics, 168**(1-2):137-151.

35. Fruth, V., Popa, M., Berger, D., 2004. Phases investigation in the antimony doped Bi_2O_3 system. **Journal of European Ceramic Society, 24**(6):1295- 1299.

36. Li X., 2005. Principles of Fuel Cells, CRC Press, Taylor Francis, 592 s.

37. Hirschenhofer, J.H., Stauffer, D.B., Engleman, R.R., 1998. Fuel Cell Handbook, (4th ed), CRC Press, West Virginia, 268 s.

38. Barbir, F., 2005. Pem Fuel Cells, California, Elsevier, 512 s.

39. Pastor, M., Maiti, S., Pandey, A., 2011. Effect of dysprosia doping on structural and electrical property of stabilized zirconia for107 intermediate- temperature SOFC, **Materials Chemistry and Physics, 125** (1-2):202-209.

40. Wei, M., Haojie, W., Wenlu, L., Juan, Z., Xiufu, S., Hanwen, Z., Shimin, W., 2021. Enhanced and stable strontium and cobalt free Asite deficient La1-xNi0.6Fe0.4O3 (x¼0, 0.02, 0.04, 0.06,0.08) cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. **international journal of hydrogen energy 46**: 36436-36444.

41. Benedict, M., Pigford, T.H., Levi, H. W., 1981. Nuclear Chemical Engineering, pp. 318-351 Mc Graw - Hill Book Company, USA.

42. Othmer, K., 1987. Zirconium and Zirconium Compounds, pp. 867-902Encyclopedia of Chemical Technology, 24, Jonh Wiley and Sons Inc., USA.

43. Boyapati, S., Wachsman, E.D., Chakoumakos, B.C., 2001. Neutron diffraction study of occupancy, positional order of oxygen ıons in phaze stabilized cubic bismuth oxide. **Solid State Ionics**, **138**: 293-304.

44. Moulson, A.J., Herbert, J.M., 1990. Infulence of CeO_2 Content on The Elektrical Properties of Y_2O_3 – TZP, Electroceramics materials, properties, applications, Chapman and Hall, London, 154 pp.

45. Buchanan, R.J., 1990. Ceramic materials for electronics, Marcel Dekker Inc., Newyork, 455 pp.

46. Doughty, G.R., Hınd, D., 1996. The applications of ion conducting trans tech publications, pp. 122-124:145-162, Key Engineering Materials, Switzerland.

47. Verweij, W., 1995, MoIecular dynamics simulations of yttria-stabilized zirconia. **Chemical Physics Letters, 247** (4-6): 386-390.

48. Joo, C.H., Choi, G.M., 2007. Electrical conductivity of thin film ceria grown by pulsed laser deposition. **Journal of the European Ceramic Society, 27** (13-15): 4273-4277.

49. Heitjans, P., Indiris, S., 2003, Difusion and ionic conduction in nanocrystalline ceramicsi. **Journal of Physics-Condensed Mauer, 15** (30): 1257-1289.

50. Aktaş, B., 2008. Baryum Oksit ve Lantanyum Oksit Katkılı Kübik Zirkonya Seramikte Mikroyapı, Mekanik Özellikler ve İyonik İletkenliğin İncelenmesi Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul, 236 s.

51. Huang, K., Wan, J., ve Goodenough, J.B., 2001. Oxide-ion conducting ceramics for solid oxide fuel cells. **Journal of Materials Science, 36** (5): 1093-1098.

52. Delgado, V.G., Cabrena M.I., Gasga, J., 2004. Structural study of zirconia nanoclusters by high-resolution transmission electron microscopy. **Materials Characterization, 52**, (3): 179– 186.

53. Singh, R.P., Singh, R.K., 2013. Structural characterization, electrical and dielectric relaxations in Dy-doped zirconia. **Journal of Alloys and Compounds, 549,** 238-244.

54. Abbas, H.A., Argirusis, C., Kilo, M., Wiemhöfer, H. D., Hanafı, Z. M., 2011. Preparation and conductivity of ternary scandia-stabilised zirconia. **Solid State Ionics, 184** (1): 6-9.

55. Ko, C., Kerman, K., Ramanathan, S., 2012. Ultra-thin film solid oxide fuel cells utilizing un-doped nanostructured zirconia electrolytes. **Journal of Power Sources, 213,** 343-349.

56. Patil, D.S., Prabhakaran, C., Gokhale, N.M., Samui A.B., Sharma, S.C., 2009. Synthesis of nanocrystalline 8 mol % yttria stabilized zirconia by the oleate complex route. **Ceramics International, 35** (1): 515-519.

57. Yamamura, EL, Matsusita, T., Nishino, EL, Kakinuma, K., 2002. Co-doping effect on electrical conductivity in the fluorite-type solid-solution systems Zro.$_7$(Scı. $_X$M$_X$)O.$_3$02-5 (M = Ca, Mg, Al, Gd, Yb). **Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 13,** 57-61.

58. Geçkinli, E.A., 1992. İleri Teknoloji Malzemeleri, İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası, İstanbul, 1-10, 29, 48-59, 105-112.

59. Korotcenkov, G., Han, S.D., Stetter, J.R., 2009. Review of electrochemical hydrogen sensors. **Chemical Reviews, 109** (3): 1402-1433.

60. Goscianka, J., Ziolek, M., Gibson, E., Daturi, M., 2010. Meso-macroporous zirconia modified with niobium as support for platinum acidic and basic properties. **Catalysis Today, 152** (1-4): 33 41.

61. Blatz, M.B., Chiche, G., Holst, S., Sadan, A., 2007. Influence of surface treatment and simulated aging on bond strengths of luting agents to zirconia, **Quintessence International, 38** (9): 745-753.

62. Fan, R., Huh, Y., Yan, Y., Arnold, J., Yang, P., 2008. Gated proton transport in aligned mesoporous silica films. **Nature Materials, 7** (2): 524-531.

63. Viazzi, C., Bonino, J.P., Ansart, F., 2006. Synthesis by sol-gel route and Characterization of yttria stabilized zirconia coatings for thermal barrier applications, **Surface Coatings Technology, 201** (7): 3889-3893.

64. Blatz, M.B., Sadan, A., Arch, G.H., Lang, B.R., 2003. In vitro evaluation of long-term bonding of Porcera allceram alumina restorations with modified resin luting cement. **The Journal of Prosthetic Dentistry, 89** (4): 381-387.

65. Piconic, C, Maccauro, G., 1999. Zirconia as a ceramic biomaterial. **Biomaterials, 20,** (1): 1-25.

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

67. Yamahara, K., Sholklapper, T.Z., Jacobson, C.P., Visco, S.J., Jonghe, L.C., 2005. Ionic conductivity of stabilized zirconia networks in composite SOFC electrodes. **Solid State Ionics,** 176(15-16): 1359-1364.

68. Pastor, M., Maiti, S., Pandey, A., Biswas, K., Manna, I., 2011. Effect of dysprosia doping on structural and electrical property of stabilized zirconia for intermediate- temperature SOFC. **Materials Chemistry and Physics 125** (1-2): 202-209.

69. Pastor, M., Maiti, S., Pandey, A., Biswas, K., Manna, 2009. Synthesis and characterization of nanocrystalline dysprosia stabilized zirconia based electrolyte for intermediate-temperature solid oxide fuel cell. **Journal of Alloys and Compounds, 475,** (1-2): 587-591.

70. Xu, X., Xia, C., Huang, S., Dingkun, P., 2005. YSZ thin films deposited by spin-coating for IT-SOFCs, **Ceramics International, 31** (8): 1061-1064.

71. Carvalho, J.M., Lucas, C.V., Lasusarri, M., Nunes, L.A., Brito, H.F., 2012. Influence of titanium and lutetium on the persistent luminescence of ZrO_2. **Optical Materials, 2** (3): 331-340.

72. Kharton V. V., Shaulo A. L., Viskup A. Avdeev P., M., Yaremchenko A. A., Patrakeev M. V., Kurbakov A. I., Naumovich E. N., Marques F. M. B. 2002.

73. Wincewicz, K. C., Cooper, J. S., 2005. Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives. **Journal of Power Sources, 140**, (2): 280-296.

74. Chiba, R., Yoshimura, F., Sakurai, Y., 1999. An investigation of LaNi1−xFe$_x$O$_3$ as a cathode material for solid oxide fuel cells. **Solid State Ionics, 124**, (3-4): 281-288.

75. Chiba, R., Yoshimura, F., Sakurai, Y., 2002. Properties of La$_{1-y}$SryNi$_{1-x}$Fe$_x$O$_3$ as a cathode material for a low-temperature operating SOFC, **Solid State Ionics,152**, 575-582.

76. Suescun, L., Dabrowski, B., Remsen, S., Mais, J. 2009. Synthesis and structural characterization of LaxSr1−xMnO2.6+δ (0.1<x<0.4) compounds displaying compressed octahedral coordination of Mn(4−5x)+. **Journal of Solid State Chemistry, 182**, (1):187-195.

77. Wang,s., Lin, B., Xie,K., Dong, Y., Liu, X., Meng, G., 2009. Low temperature sintering ability and elektrical conduktivity of SOFC interconnect materal La0.7Ca0.3Cr0.97O3. **Journal of Alloys and Compounds**, **468**, (1-2): 499-504.

78. Camaratta M.,, Wachsman E., 2007. Silver- bismuth oxide cathode for IT-SOFCs; Part I – Microstructural instability. **Solid State Ionics, 178** (19-20): 1242-1247.

79. Patro P.K., Delahaye T., Bouyer E., 2010. Development of Pr0.58Sr0.4Fe0.8Co0.2O3 − δ–GDC composite cathode for solid oxide fuel cell (SOFC) application. **Solid State Ionics**, **181** (29-30): 1378–1386.

80. Sun H., Ma W., Yu J., Chen X., Lın H., 2010. Preparation and characterization of La0.8Sr0.04Ca0.16Co0.6Fe0.4O3-δ-La0.9Sr0.1 Ga0.8Mg0.2O3 composite cathode thin film for SOFC by slurry spin coating. **Journal of Rare Earths**, **28**, (6): 917-921.

81. Sato K., Kinoshita T., Abe H., 2010. Performance and durability of nanostructured (La 0.85 Sr 0.15) 0.98 MnO3/ yttria-stabilized zirconia cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. **Journal of PowerSources, 195**, (13): 4114-4118.

82. Lü, S, Long G., Ji Y., Meng X., Sun C., 2010. Characterization of SmBaCoFeO5+δ−Ce0.9Gd0.1O1.95 composite cathodes for

intermediatetemperature solid oxide fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy, 35** (4): 7930-7935.

83. Ding X., Cui C., Guo L., 2009. Thermal expansion and electrochemical performance of La0.7Sr0.3CuO3−δ–Sm0.2Ce0.8O2−δ composite cathode for IT-SOFCs. **Journal of Alloys and Compounds, 481** (1-2): 845–850.

84. Suzuki, T., Funahashi, Y., Yamaguchi, T., Fujishiro, Y., Awano, M., 2008. Development of cube-type SOFC stacks using anode-supported tubular cells. **Journal of Power Sources**, **175**, 68–74.

85. Sahibzada, M., Steele, B.C.H., Hellgard, K., Barth D., Elendi, A., Mantzavinos, D., Metcalfe, I.S., 2000. Intermediate temperature solid oxide fuel cells operated with methanol fuels. **Chemical Engineering Science**, **55**, 3077-3083.

86. Weber, A., Ivers-Tiffée, E., 2004. Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications. **Journal of Power Sources**, **127,** 273–283.

87. Han, M.F., Yin, H.Y., Miao, W.T., Zhou, S., 2008. Fabrication and properties of anode-supported solid oxide fuel cell. **Solid State Ionics**, **179**, 1545–1548.

88. Song, C., 2002. Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century. **Catalysis Today**, **77**, 17–49.

89. Basu, R.N., Das Sharma, A., Dutta, A., Mukhopadhyay, J., 2008. Processing of high-performance anode-supported planar solid oxide fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, **33**, 5748-5754.

90. Yoshida, H., Yakabe**,** K., Ogasawara**,** T., Sakurai**,** 2006. Development of envelope-type solid oxide fuel cell stacks. **Journal of Power Sources ,157** (2): 775–781.

91. Brylewski, T., Nanko, M., T Maruyama, T., 2001. Application of Fe–16Cr ferritic alloy to interconnector for a solid oxide fuel cell. **Solid State Ionics 143** (2): 131–150.

92. Gregor, H,. 2003. Fuel Cell Technology Handbook, CRC press London, 360 pp.

93. EG,Technical Services,Inc., 2004. Fuel Cell Hanbook, Seventh editon, West Virginia. USA, 427 pp.

94. Bram, M., Reckers, St., Drinovac, P., Mönch, M. J.,Steinbrech, R. W., Buchkremer, H. P.,Stöver, D. 2004. Deformation behaviour and leakage tests of alternate

sealing materials for SOFC stacks. **Journal of Power Sources**, **138** (1-2): 111-119.

95. Huang, C.M., Shy, S.S., Huang,C., Lee, C.H., 2009. Performance Measurument of a Single-Cell Stack Using Various Desings of Flow Distributors for planar SOFC. **The Electrochemical Society, 25**, (2): 221-230.

96. Steil, M.C., Thevenot, F., Kleitm, M., 1997. Densification of yttria-stabiIized zirconia. impedance spectroscopy analysis. **Journal of theElectrochemical Society, 144** (1): 390-398.

97. Yang, W.D., Changb, Y.H., Huang, S.H., 2005. Influence of molar ratio of citric acid to metal ions on preparation of La0.67Sr0.33MnO3 materials via polymerizable complex process. **Journal of the European Ceramic Society, 25** (16): 3611–3618.

98. Li, C.-X., Li, C.-J., Guo, L.J., 2010. Effect of composition of NiO/GSZ anode on the polarization characteristics of SOFC fabricated by atmospheric plasma spraying. **International Journal of Hydrogen Energy, 35** (7): 2964 – 2969.

99. Beckel, D. , Bieberle-H¨utter ,A., Harvey, A., Infortuna, A., Muecke, U.P., Prestat, M., Rupp, J.L.M., Gauckler, L.J., 2007. Thin films for micro solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, **173** (1): 325–345.

100. Rose, L., Kesler**,** O., Tang, Z., Burgess, A., 2007. Application of sol gel spin coated yttria-stabilized zirconia layers for the improvement of solid oxide fuel cell electrolytes produced by atmospheric plasma spraying. **Journal of Power Sources, 167** (2): 340-348.

101. Dönmez, A., 2008. PN ve PIN Eklem Tipi Aygıtlarda Empedans Analizi. Muğla Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Muğla, 160 s.

102. Timurkutluk, Ç., 2010. Orta Sıcaklık Katı Oksit Yakıt Pillerindeki Oksijen İndirgenme Reaksiyonuna Etki Eden Parametrelerin Deneysel İncelenmesi, Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Niğde, 84 s.

103. Li, C.J., Li, C.X., Ning, X.J., 2004. Performance of YSZ electrolyte layer deposited by atmospheric plasma spraying for cermet-supported tubular SOFC, **Vacuum 73** (3) 699–703.

104. Zhou, L., Cheng, M., Yi, B., Dong, Y., Cong, Y., Yeng, W., 2008. Performance of an anode-supported tubular solid oxide fuel cell (SOFC) under pressurized conditions, **Electrochimica Acta 53** (16) 5195–5198.

105. Guo, W., Liu, J., 2008. The effect of nickel oxide microstructure on the performance of Ni–YSZ anode-supported SOFCs, **Solid State Ionics 179** (27) 1516–1520.

106. Bedard, X.J., Nappron, T.W., Roberge, R., Meunier, M., 2006. Performance and ageing of an anode-supported SOFC operated in single-chamber conditions. **Journal of Power Sources 153** (1) 108–113.

107. Madesn, B.D., Barnett, S.A., 2005. Effect of fuel composition on the performance of ceramic-based solid oxide fuel cell anodes. **Solid State Ionics 176** (35) 2545– 2553.

108. Huang, X., Zhao, H., Qui, W., Wu, W., Li, X., 2007. Energy Conversion and Management, Performances of planar solid oxide fuel cells with doped strontium titanate as anode materials. **Energy Conversion and Management 48** (2) 1678– 1682.

109. Noyan, Ömer F., 2003. Hidrojenin Özellikleri, II. Ulusal Hidrojen Kongresi, Ankara, s.41- 55.

110. Lü, F., 2003. Safety issues of hydrogen in vehicles. **International Association for Hydrogen Energy**: Technical Papers.

111. Penner, S. S., 2006. Steps toward the hydrogen economy. **Energy, 31**(1), 33-43.

112. Sherif, S. A., Barbir, F., & Veziroglu, T. N., 2005. Towards a hydrogen economy. **The Electricity Journal, 18**(6):62-76.

113. Dincer, I., (2002). Technical, environmental and exergetic aspects of hydrogen energy systems. **International Journal of Hydrogen Energy, 27**(3):265-285.

114. Veziroglu, T.N., 2004. Hydrogen energy system: a permanent solution to global problems. Clean energy research Institute, University of Miami, Coral Gables, FL, 33124. 119. Waegel, A., Byrne, J., Tobin, D., & Haney, B. (2006). Hydrogen Highways: Lessons on the Energy Technology-Policy Interface. **Bulletin of Science, Technology & Society, 26**(4):288-298.

115. Fettah, S., 2010. Katı Oksit Yakıt Pilinin Atık Isısından Elektrik Enerjisi Üretim Sisteminin Deneysel Analizi. Başkent Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 8-9 s.

116. Shanonn, R.D., 1976. Revised effective ionic radii and systematic studie of interatomic distances in halides and chalcogenide. **Acta Crystallographica, A32**: 751-767.

117. Durmuş,Ü., 2015. Gd_2O_3 Katkılanmış ZrO_2 Tabanlı Katı Elektrolit Bileşeninden Oluşan Katı Oksit Yakıt Hücrelerinin Üretilmesi ve Karakterizasyonları. Erciyes Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 93-94 s.

118. Yıldız, E., 2015. Sol-Jel yöntemiyle ZrO2 Tabanlı Katı Elektrolit Sistemlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Katı Oksit Yakıt Hücresi Uygulaması. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Kayseri, 146 s.

119. Nicollet, C.,Flura A.,Vibhu, V., Rougier, A., Bassat, J-M., Grenier, J-C., 2016. An innovative efficient oxyjen electrode for SOFC: Pr6O11 infiltrated into Gd-doped ceria backbone. **İnternational Journal of Hydrojen Enerjy, 41** (34), pp.15538-15544.

120. Ding, X., Gao, Z., Ding, D., Zhao, X., Hou, H., Zhang, S., Yuan, G., 2019. Cation deficiency enabled fast oxygen reduction reaction for a novel SOFC cathode with promoted CO2 tolerance, **Appied Catalysis B: Enviromental 243**; 546-555.

121. Alkan, M., Çelik, S., 2018. Katı oksit yakıt pilinde yakıt kullanım veriminin deneysel olarak incelenmesi, **Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 7** (2), 966-978.

122. Sayan, Y., Kim, J. S., Wu, H., 2023. Tek aşamalı ortak sinterleme yapılarak çeşitli kalınlıklarda üretilen tek odacıklı anot destekli katı oksit yakıt pillerinin performansı, **Uluslararası Mühendislik Araştırma ve Geliştirme Dergisi, 15** (1): 195-211.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Sebahattin ÇAYIR

Uyruğu: Türkiye (T.C)

EĞİTİM

Derece	**Kurum**	**Mezuniyet Tarihi**
Yüksek Lisans	Erciyes, Anorganik	2003
Lisans	Erciyes, Kimya	2000
Lise	Kayseri Lisesi, Kayseri	1990

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görev**
2008-Halen	Nevşehir Halk Sağlığı Laboratuvarı	15
1994-2008	Kayseri Devlet Hastanesi	14
1993-1994	Antalya Devlet Hastanesi	1

YABANCI DİL

Fransızca

YAYINLAR

1. Çayır, S., Türkoğlu O., 2022. Mikro yapısal özellikleri iyileştirilmiş Gd_2O_3 katkılanmış *fcc*-ZrO_2 tipi katot destekli katı oksit yakıt hücrelerinin üretilmesi ve karakterizasyonları, 190-195. *Savunma Sanayii Sempozyumu ve Sergisi'22,* 22 Ekim, Kayseri, Makine Mühendisler Odası, s/pp. 308.