

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SLİP DÖKÜM YÖNTEMİNİN KATI OKSİT YAKIT PİLLERİNDE
UYGULANMASI VE ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

RAŞİT SEZER

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
METALÜRJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ÜRETİM PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. AHMET EKERİM**

İSTANBUL, 2013

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SLİP DÖKÜM YÖNTEMİNİN KATI OKSİT YAKIT PİLLERİNDE
UYGULANMASI VE ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Raşit SEZER tarafından hazırlanan tez çalışması 22.01.2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Ahmet EKERİM
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Ahmet EKERİM
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Cemalettin YAMAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Burcu ÇORBACIOĞLU
Yıldız Teknik Üniversitesi

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarım boyunca gösterdiği her türlü destek ve yardımdan dolayı değerli hocam Prof. Dr. Ahmet EKERİM 'e,

Tez çalışmalarımın başından sonuna kadar her aşamasında yol gösteren Arş. Gör. Nilüfer EVCİMEN DUYGULU 'ya

Lisans ve yüksek lisans çalışmalarım süresince her türlü yardımı sağlayan arkadaşım Uzman Yahya BAYRAK 'a,

KTÜ'deki çalışmalarına yardımcı olan çalışma arkadaşım Arş. Gör. Fatih ERDEMİR 'e,

Tüm çalışmalarım boyunca desteklerimi esirgemeyip motive eden YTÜ ve KTÜ'deki değerli hocalarıma ve arkadaşlarıma,

Yaşamım boyunca her zaman yanımda olan ve bu günlere gelmemde büyük pay sahibi olan annem, babam ve kardeşime teşekkürlerimi sunarım.

Ocak, 2013

Raşit SEZER

İÇİNDEKİLER

Sayfa

KISALTMA LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	viii
ÇİZELGE LİSTESİ	x
ÖZET	xi
ABSTRACT	xiii
BÖLÜM 1.....	1
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	3
1.3 Hipotez	4
BÖLÜM 2.....	5
YAKIT PİLİ	5
2.1 Yakıt Pili Tanımı.....	5
2.2 Yakıt Pillerinin Sınıflandırılması.....	7
2.3 Yakıt Pili Türleri	8
2.3.1 Proton Değişim Membranlı Yakıt Hücresi (PEMFC)	8
2.3.2 Direkt Metanol Yakıt Hücresi (DMFC).....	10
2.3.3 Alkalın Yakıt Hücresi (AFC)	10
2.3.4 Fosforik Asit Yakıt Hücresi (PAFC)	12
2.3.5 Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi (MCFC)	13
2.3.6 Katı oksit Yakıt Hücresi (KOYP).....	14
2.3.7 Diğer Yakıt Hücresi Türleri	16
2.3.7.1 Biyolojik Yakıt Hücreleri	16
2.3.7.2 Metal Hava Hücreleri	16
2.3.7.3 Regeneratif Yakıt Hücreleri.....	17

BÖLÜM 3	18
KATI OKSİT YAKIT PİLİ.....	18
3.1 Hücre Bileşenleri	18
3.1.1 Elektrolit.....	18
3.1.2 Anot.....	23
3.1.3 Katot.....	27
3.1.4 Akım-toplar(interconnect)	29
3.2 KOYP Üretim Yöntemleri.....	30
3.2.1 Slip Döküm	30
3.2.2 Şerit Döküm	31
3.2.2 Presleme Metodu	32
3.2.3 Ekstrüzyon.....	33
3.2.4 Haddeleme (Calendering)	34
3.2.5 Merdane(Roller)/ Perde(Curtain) Metodları	35
3.2.6 Serigrafi (Screen Printing)	36
3.2.7 Daldırma Kaplama (Dip Coating).....	36
3.2.8 Elektroforetik Kaplama Yöntemi (EPD)	37
3.2.9 Atmosferik Plazma Sprey (APS).....	38
3.2.10 Buhar Biriktirme Yöntemleri	39
3.2.10.1 Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)	39
3.2.10.2 Elektron Demeti- Fiziksel Buhar Biriktirme (EB-PVD)	40
3.2.10.3 Elektrokimyasal Buhar Biriktirme (EVD)	41
BÖLÜM 4.....	42
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	42
4.1 Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar	42
4.2 Anot Üretimi	48
4.3 Katot Üretimi	50
4.4 Elektrolit Üretimi.....	52
4.5 Yapılan Testler.....	53
4.5.1 Hammaddelere Uygulana Testler	53
4.5.1.1 Tane Boyutu Dağılımı	53
4.5.1.2 Diferansiyel Termal Kalorimetri (DSC)	53
4.5.2 Üretilen Malzemelerin Karakterizasyonu	54
4.5.2.1 Yoğunluk Ölçümü	54
4.5.2.2 Boyut Küçülmesi	54
4.5.2.3 Tarama Elektron Mikroskobu (SEM).....	54
BÖLÜM 5.....	55
DENEYSEL SONUÇLAR	55
5.1 Tane boyutu Dağılımı	55
5.2 DSC Analizi	57
5.3 Porozite Oranları.....	57
5.4 % Alan Küçülmesi	58

5.5 SEM Analizleri	59
BÖLÜM 6.....	71
SONUÇ VE ÖNERİLER	71
KAYNAKLAR.....	74
ÖZGEÇMİŞ.....	78

KISALTMA LİSTESİ

AFC	Alkalın Yakıt Pili
ARGE	Araştırma geliştirme
MCFC	Erimiş Karbonat Yakıt Pili
DMFC	Direkt Metanol Kullanılan Yakıt Pili
KOYP	Katı Oksit Yakıt Pili
kW	Kilowatt
LSM	$\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$
LSGM	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_3$
NASA	Amerikan Ulusal Havacılık ve Uzay Dairesi
PAFC	Fosforik Asit Yakıt Pili
PEMFC	Proton Değişim Membranlı Yakıt Pili
UTC	Yardımcı güç kaynağı
YSZ	İtiryum ile stabilize edilmiş zirkonya

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1	Yakıt hücresinin çalışma prensibi [9]..... 5
Şekil 2.2	Yakıt hücrelerinin sınıflandırılması..... 8
Şekil 2.3	PEM yakıt pillerinin çalışma prensibi [18] 9
Şekil 2.4	Alkalin yakıt hücresinin çalışma prensibi [9] 11
Şekil 2.5	Fosforik asit yakıt hücresinin çalışma prensibi [21] 12
Şekil 2.7	KOYP çalışma prensibi 15
Şekil 3.1	Oksijen iyonu iletkenleri için sıcaklık elektrik iletkenliği ilişkisi [24] 19
Şekil 3.2	ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ faz diyagramı[15]..... 20
Şekil 3.3	Kaba Tanecik Sayısının Elektrik İletkenliğine Etkisi 25
Şekil 3.4	Nikel miktarının anot tarafındaki temas direncine ve toplam dirence etkisi 26
Şekil 3.5	Anodun üretim metoduna göre yakıt hücresinden elde edilen gücün değişimi 26
Şekil 3.6	Slip döküm yönteminin şematik gösterimi 30
Şekil 3.7	Şerit döküm yönteminin şematik gösterimi..... 32
Şekil 3.8	Presleme metodu..... 33
Şekil 3.9	Basit bir ekstrüzyon prosesinin şematik gösterimi 34
Şekil 3.10	Haddeleme yönteminin şematik gösterimi 35
Şekil 3.11	Merdane(Roller) yönteminin şematik gösterimi 35
Şekil 3.12	Perde(Curtain) yönteminin şematik gösterimi 36
Şekil 3.13	Dip coating yöntemi..... 37
Şekil 3.14	EPD yönteminin uygulanması 38
Şekil 3.15	APS yöntemi ile kaplama 38
Şekil 3.16	CVD metodu..... 39
Şekil 3.17	Elektron demeti- fiziksel buhar biriktirme metodu (EB-PVD)..... 40
Şekil 3.18	(a)EVD prosesinin şematik gösterimi (b) substrat yüzeyinde metal oksitlerin oluşması 41
Şekil 4.1	Malvern Mastersizer 2000 43
Şekil 4.2	DSC cihazı 43
Şekil 4.3	Tarama elektron mikroskobu 44
Şekil 4.4	Protherm 70/300/1000 tüp fırın..... 44
Şekil 4.5	Protherm PTF 12/100/700 tüp fırın 45
Şekil 4.6	Bilyalı değirmen..... 45
Şekil 4.7	MSE TC200 Tape Caster 46

Şekil 4.8	İş akış diyagramı	47
Şekil 4.9	Anot sinterleme rejimi	49
Şekil 4.10	Katot sinterleme rejimi	51
Şekil 5.1	8YSZ tozların tane boyutu dağılımı	55
Şekil 5.2	Ni/YSZ tozların tane boyutu dağılımı	56
Şekil 5.3	LSMYSZ tozların tane boyutu dağılımı	56
Şekil 5.4	DSC eğrisi.....	57
Şekil 5.5	1200 °C sinterlenen anotun kırık yüzey görüntüsü.....	59
Şekil 5.6	1200 °C sinterlenen katotun kırık yüzey görüntüsü.....	60
Şekil 5.7	1350 °C’de sinterlenen anotun kırık yüzey görüntüsü	61
Şekil 5.8	1350 °C’de sinterlenen katotun kırık yüzey görüntüsü	61
Şekil 5.9	1450 °C sinterlenen anotun kırık yüzey görüntüsü.....	62
Şekil 5.10	1450 °C sinterlenen katotun kırık yüzey görüntüsü	63
Şekil 5.11	1350 °C’de sinterlenen anot destekli yarı hücrenin elektrolit yüzey görüntüsü ve EDX analizi.....	64
Şekil 5.12	1350 °C’de sinterlenen anot destekli yarı hücrenin elektrolit kırık yüzey görüntüsü	65
Şekil 5.13	1350 °C’de sinterlenen katot destekli yarı hücrenin elektrolit yüzey görüntüsü ve EDX analizi.....	66
Şekil 5.14	1350 °C’de sinterlenen katot destekli yarı hücrenin elektrolit kırık yüzey görüntüsü	67
Şekil 5.15	1450 °C’de sinterlenen anot destekli yarı hücrenin elektrolit yüzey görüntüsü	68
Şekil 5.16	1450 °C’de sinterlenen anot destekli yarı hücrenin elektrolit kırık yüzey görüntüsü	68
Şekil 5.17	1450 °C’de sinterlenen katot destekli yarı hücrenin elektrolit yüzey görüntüsü	69
Şekil 5.18	1450 °C’de sinterlenen katot destekli yarı hücrenin elektrolit kırık yüzey görüntüsü	70

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1	PC25™ Sisteminin Performans Bilgileri	13
Çizelge 3.1	Zirkon temelli elektrolitlerde elektrik iletkenliği, eğme dayanımı ve termal genleşme katsayısı	21
Çizelge 4.1	Anot döküm çamuru bileşimi	49
Çizelge 4.2	Katot döküm çamuru bileşimi	50
Çizelge 4.3	Elektrolit döküm çamuru bileşimi	52
Çizelge 5.1	Anot ve Katot plakalarının porozite değerleri	58

**SLİP DÖKÜM YÖNTEMİNİN KATI OKSİT YAKIT PİLLERİNDE
UYGULANMASI VE ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Raşit SEZER

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ahmet EKERİM

Son yıllarda artan temiz enerji gereksinimi yakıt hücreleri teknolojisinde yapılan araştırmaların da artmasına sebep olmuştur. Hidrojen kaynağı olarak çeşitli yakıtların kullanıldığı yakıt pillerinde yüksek verimlilik ve sessiz çalışmanın yanı sıra çevre kirliliği olmaksızın enerji üretimine imkân vermesi sayesinde gelecekte yaygın bir uygulama alanına sahip olacaktır.

Bu tez çalışmasında Katı Oksit Yakıt Pili (KOYP) bileşenlerinin üretim yöntemlerine alternatif olarak slip döküm yöntemi denenmiştir. Şerit döküm ve haddeleme teknikleri uygulanarak üretilen anot ve katot plakalarının üzerine slip döküm yöntemiyle elektrolit katmanı üretilerek katı oksit yakıt pili üretiminde maliyeti uygun bir proses geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Katı oksit yakıt pillerinin (KOYP) sorunlarının başında yüksek sıcaklıkta çalışma ihtiyacı, üretim zorlukları ve yüksek maliyet gelmektedir. İleri teknoloji seramikleri olan KOYP bileşenlerinin üretim prosesleri pahalı ve zor tekniklerdir. Bu sebeple henüz yaygın kullanım alanı bulamamış ve ARGE çalışmaları genellikle maliyetleri düşürme yönünde olmuştur.

Ni/YSZ ve LSM/YSZ tozlarından üretilen anot ve katot plakalarının porozite miktarları Archimedes prensibiyle ölçülmüştür. 1200°C ve 1350°C’de sinterlenen anot ve katot plakalarının %20-40 aralığında poroziteye sahip olduğu görülmüştür. 0,75mm kalınlıkta üretilen anot ve katot plakaları 15mm*15mm boyutlarında kesilerek sinterlenmiş ve

daha sonra slip döküm yöntemiyle 8YSZ elektrolit katmanı uygulanmıştır. 1200°C, 1350°C ve 1450°C sıcaklıklarda sinterlenen yarı hücreler SEM analizi ile morfolojileri incelemiştir. SEM analizleri sonucunda üretilen numunelerin porozite boyutları ve dağılımları homojen olduğu görülmüştür. EDX analiziyle yarı hücrelerin elektrolit yüzeylerinde çizgisel analiz yapılarak yüzeyde elektrolit katmanının sürekli olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Katı Oksit Yakıt Pili, Slip Döküm, Anot, Katot, Elektrolit

**APPLICATION OF SLIP CASTING METHOD ON SOLID OXIDE FUEL CELLS
AND INVESTIGATION PROPERTIES**

Raşit SEZER

Department of Metallurgical and Materials Engineering

MSc. Thesis

Advisor: Prof. Dr. Ahmet EKERİM

In recent years, the growing of need for clean energy has led to an increase of researches in fuel cell technology. Various fuels are used as a source of hydrogen fuel cells, as well as high efficiency and quiet without environmental pollution in the field of energy production in the future will have a common field of application.

In this thesis study, slip casting method has been tested as an alternative production method for Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) components. It is aimed to develop an appropriate process in the cost of production of solid oxide fuel cell with slip casting method by producing the electrolyte layer on the anode and cathode plates that produced by applying tape casting and calendering techniques.

At the beginning of the problems of solid oxide fuel cells (SOFC) means the need to work at high temperature, difficulties and high cost of production. Productions processing of SOFC components which are advanced technology ceramics are expensive and difficult techniques. For this reason, yet has not found widespread use, so in research and development works generally has been to reduce costs.

The porosity ranges of anode and cathode plates are produced from Ni/YSZ and LSMYSZ powders are measured by Archimedes technique. The porosity of anode and cathode plates, sintered in 1200 °C and 1350 °C, are found to have the range of %20-

40. The anode and cathode plates, are produced 0,75 mm thick, are cut in the size of 15mm*15mm and sintered. After that 8YSZ electrolyte layer is applied with the slip casting technique. Morphologies of the half-cells, sintered at 1200°C, 1350°C and 1450°C, are examined by SEM analysis. As a result of SEM analysis the size and distribution of the porosity samples are observed as homogeneous. By performing linear analysis with EDX analysis on the electrolyte surface of the half-cell, is seen that the constant electrolyte layer has been.

Keywords: Solid Oxide Fuel Cell, Slip Casting, Anode, Cathode, Electrolyte

1.1 Literatür Özeti

Dünyanın giderek artan enerji gereksinimini çevreyi kirletmeden ve sürdürülebilir olarak sağlayabilecek en ileri teknolojinin hidrojen enerji sistemi olduğu kabul edilmektedir. Hidrojen enerjisinin insan ve çevre sağlığını tehdit edecek bir etkisi yoktur. Kömür, doğalgaz gibi fosil kaynakların yanı sıra sudan ve biyo-kütleden de elde edilen hidrojen, enerji kaynağından çok bir enerji taşıyıcısı olarak düşünülmektedir. Elektrik 20. yüzyılın, hidrojen ise 21. yüzyılın enerji taşıyıcısı diyen çevreler vardır. Hidrojen yerel olarak üretimi mümkün, kolayca ve güvenli olarak her yere taşınabilen, taşınması sırasında az enerji kaybı olan, ulaşım araçlarından ısınmaya, sanayiden mutfaklarımıza kadar her alanda yararlanacağımız bir enerji sistemidir. Hidrojen, içten yanmalı motorlarda doğrudan kullanımının yanı sıra katalitik yüzeylerde alevsiz yanmaya da uygun bir yakıttır. Ancak, son yıllardaki çalışmalar hidrojeninin yakıt olarak kullanıldığı yakıt pili teknolojisi doğrultusundadır [1].

Günümüzde yakıt pili teknolojisi konusundaki araştırmalar artan bir hızda devam etmektedir. Yakıtı (hidrojen, metan vs.) doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren bu cihazlar yüksek verim, düşük ses ve düşük emisyon değerleri dolayısı ile geleceğin enerji çevrim sistemlerinden biri olarak görülmektedir. Yakıt hücrelerinin pek çok çeşidi bulunmaktadır ve Katı Oksit Yakıt Pilleri (KOYP)'ler daha çok 1kW-1MW arasında güç üretebilen sabit jeneratörlerde kullanılmakta olup, taşınabilir uygulamalar ve mikro yakıt hücreleri gibi pek çok uygulamada yer almaktadır [2].

Will vd. (2000), yaptıkları çalışmalarda fiziksel buhar biriktirme (CVD) ve fiziksel buhar biriktirme (PVD) tekniklerini kullanarak anot destekli yarı hücre üretmeyi amaçlamışlardır. Yaptıkları çalışmada Ni/YSZ poröz anot başlangıç malzemesi üzerine malzemenin bir yüzeyine Argon koruyucu atmosferinde $ZrCl_4$ ve YCl_3 gazlarını püskürtmüşlerdir. Anot yüzeyinde zirkon ve itriyum biriktirtikten sonra anodun diğer tarafından O_2 gazı su buharı ile nemlendirilerek poröz yapı içerinden zirkon ve itriyum tabakalarını oksitlemiştir. Bu çalışma sonucunda anot yüzeyinde sürekli film halinde itriyumla stabilize edilmiş (YSZ) katman elde edilmiştir [3].

Hanifi vd. (2011), yaptıkları çalışmada katı oksit yakıt pili için yoğun YSZ katmanlar üretmeyi amaçlamışlardır. Yaptıkları çalışmada YSZ tozlarının polimetilmetakrilat (PMMA), hidroklorik asit (HCl), grafit ve su ile hazırlanan süspansiyon, alçı kalıba dökülerek 3 mm kalınlıkta tüpler üretilmiştir. Üretilen tüpler 1200 °C, 1350 °C, 1450 °C ve 1550 °C sıcaklıklarda sinterlendi. Sinterlenen numunelerin testleri yapılmıştır [4].

Jing vd. (2009), yaptıkları çalışmada slip döküm yöntemiyle YSZ elektrolit üretmeyi amaçlamışlardır. Akasya macunu (arabic gum) ve su ile hazırlanan slip döküm çamuru alçı kalıba dökülerek şekil alması sağlandı. Slip dökümden sonra oda sıcaklığında kuruyan malzemeler 1 MPa basınçta tek eksenli preste preslendi. Preslenen numuneler daha sonra 1350 °C, 1450 °C ve 1500 °C sıcaklıklarda sinterlendi. En düşük poroziteye sahip numunenin 1500 °C’de sinterlenen numune olduğu görülmüştür [5].

Minh ve Montgomery (2004), yaptıkları çalışmada şerit haddeme tekniği ile katı oksit yakıt pili hücresi üretmeyi amaçlamışlardır. Çalışmalarında NiO/YSZ ile anot ve 8YSZ ile elektrolit üretmek için hazırlanan hamur kıvamındaki karışımlarla haddeme (calendering) tekniği ile 0,25 mm kalınlığında şeritler üretilmiştir. Üretilen şeritler farklı sayılarda katmanlar halinde haddelenerek kesilmiştir. Kesilen anot destekli yarı hücreler sinterlendikten sonra serigrafi (screen printing) tekniği ile LSM katot uygulanmış ve tekrar sinterlenmiştir. Üretilen hücrelere yapılan testler neticesinde 1 A/cm^2 ‘ye varan değerlerde akım yoğunluğu elde edilmiştir [6].

Simwonis vd., (1999), yaptıkları çalışmada şerit döküm ve coat-mix© teknikleri ile Ni/YSZ anot substrat üretmeyi amaçlamışlardır. Sıradan bir şerit döküm çamuru hazırlanmış ve hazırlanan çamur su içerisine enjekte edilmiştir. Su içerisinde

granülleşen şerit döküm şerit döküm çamuru 50°C'de ısıtılarak kurutulmuş ve tek eksenli preste pelet halinde şekillendirilmiştir. 1400 °C'de sinterlenen peletlerde % 20-25 büzülme görülmüştür [7].

1.2 Tezin Amacı

Sanayileşme ve nüfus artışıyla birlikte fosil yakıtlarına olan talebin artması, beraberinde hava kirliliği, iklim değişikliği, küresel ısınma gibi ciddi sorunlar getirmiştir. Fosil yakıt rezervlerinin de sınırlı olması ve hızla tükenmesi alternatif enerji kaynakları arayışlarını artırmıştır. Fosil yakıtlarının yerini alabilecek ve gelecek vaat eden en iyi alternatif olarak hidrojen enerjisi gösterilmektedir.

Hidrojen enerjisinin uygulama alanları arasında son birkaç yıl çalışmaların yoğunlaştığı yakıt pili teknolojisi en verimli teknoloji olarak kabul görmüştür.

Yakıt pilleri genellikle türbinli veya pistonlu yanma motorlarına göre daha verimlidir. Bu sistemlerde elektrik üretiminde sistemin verimi Carnot çevrimi kriterlerinden etkilenirken, yakıt pili sistemlerinde bu etkileşim yoktur. Termal sistemlerde elektrik üretimindeki verim %35-40'ı geçemezken, yakıt pili sistemlerinde %70'e yakın verimle çalışılmaktadır.

Yakıt pilinde meydana gelen emisyon miktarı, diğer yakıtlara göre ihmal edilecek kadar azdır. Yan ürün olarak bir tek su oluşmaktadır. Yakıt pillerinde CO, NO_x, yanmamış hidrokarbonlar ve kirlletici diğer maddeler oluşmazken, oksitleyici olarak hava kullanıldığında ihmal edilecek kadar az miktarda azot oksitler, hidrokarbonlar kullanıldığında ise çok düşük miktarda CO₂ oluşur. Günümüzde çevre kirliliği ve insan sağlığı için birçok yasal kısıtlamaların uygulandığı bu zamanda, diğer teknolojilerde maliyeti çok fazla arttırmaktayken, bu sistemin çevre dostu olması çok değerli bir alternatif yakıt olmasına neden olmaktadır.

Yakıt pillerinin sistemi çok basit olduğu için çok az hareketli parça içerirler. Hareketli parçası az olduğu için oldukça sessiz çalışır ve aşınmanın olmamasını sağlayarak parçaların daha uzun ömürlü olmasını sağlar.

Yakıt pillerinde kullanılabilecek yakıt sayısı çok fazla olduğundan, fosil ve alternatif yakıtların kullanımının kolaylığı nedeniyle çok farklı alanlarda kullanılabilmektedir. Yakıt

pilleri istenilen büyüklükte ve kapasitede üretilebilir. Basit bir yapıya sahiptirler. Büyüklüklerine göre 10 W'tan 4,5 kW'a kadar olan bir güç yelpazesine sahiptirler. Boyutları bir el çantasında taşınabilecek kadar küçük veya buzdolabı kadar büyük olabilmektedir.

Modüler bir yapıya sahiptirler. Bundan dolayı gerekli olan enerji miktarına göre farklı dizaynlara gidilebildiği için her yerde kullanılabilir ve yerleştirilebilirler

1.3 Hipotez

Yakıt pilleri ilk olarak araştırmacılar tarafından yüksek verimli elektrokimyasal enerji dönüşümü olarak tanımlanmıştır. Bunu sağlamak için gerekli olan kimyasal reaksiyonlar için elektrot dizaynı, uygun elektrolit seçimi ve gerekli malzemelerin geliştirilmesi için çeşitli gelişmeler meydana gelmiştir [9].

Yeni enerji kaynağı olarak en büyük alternatif hidrojen ve yakıt pilleridir. Fosil yakıt tüketiminin azaltılması ve daha düşük emisyon değerlerine ulaşılması için verimli ve atık olarak sadece su ortaya çıkan temiz enerji dönüşüm sistemleri olan yakıt pilleri ile sağlanabilir. Bu da ancak yakıt pillerinin daha yaygın olarak kullanılmasıyla gerçekleşecektir. Yakıt pillerinin üretim yöntemlerinin kolaylaştırılmasına yönelik slip döküm yönteminin uygulanması yakıt pili kullanımını yaygınlaştırması öngörülmektedir.

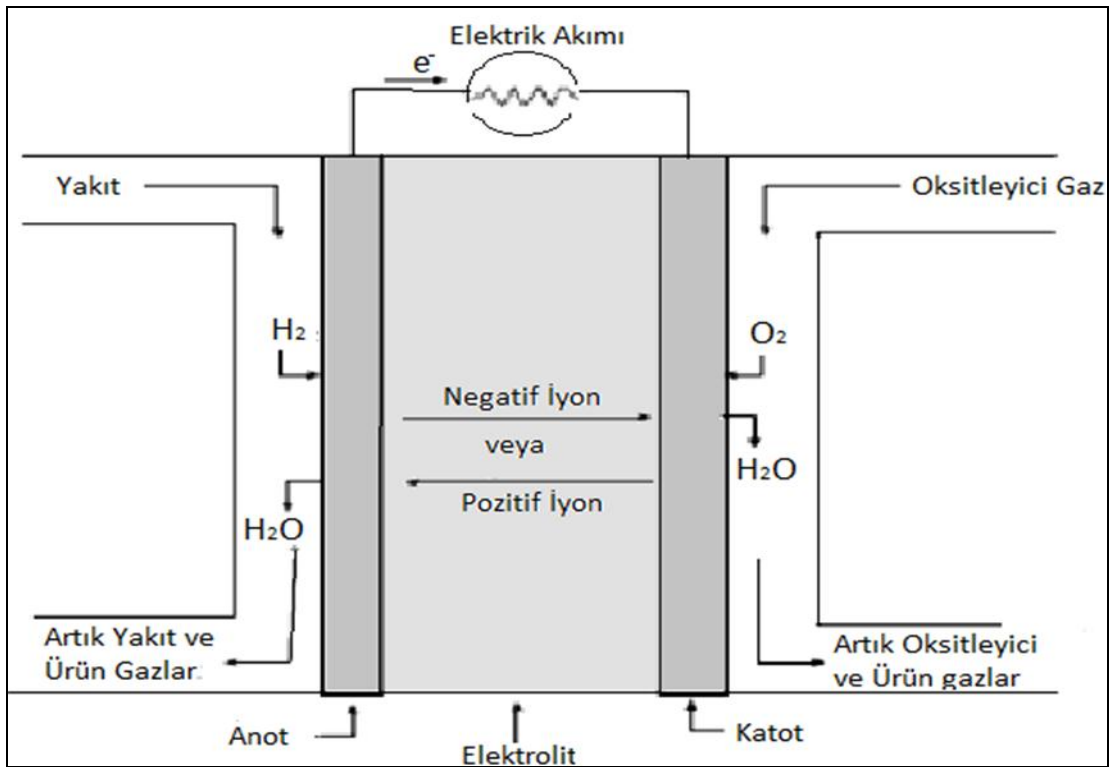
Yakıt pili üretim teknolojisi burada geliştirilerek slip döküm yöntemin uygulanması ispatlanmıştır. Slip döküm yöntemi uygulanarak anot ve katot üzerine slip döküm yöntemiyle elektrolit uygulanmıştır.

BÖLÜM 2

YAKIT PİLİ

2.1 Yakıt Pili Tanımı

Geniş bir uygulama yelpazesi için potansiyel enerji kaynağı olan yakıt hücreleri, elektrokimyasal süreçlerle yanma olmadan ve çevre kirliliği oluşturmadan elektrik enerjisi üreten cihazlardır [9].



Şekil 2.1 Yakıt hücresinin çalışma prensibi [9]

Bir yakıt hücresi; teknolojisi aşağıdaki (Eşitlik 1.1) basit yanma reaksiyonu dayanan, yakıt olarak hidrojen kullanarak elektron, proton, ısı ve su üreten bir aygıttır [10].



Açığa çıkan elektronların bir elektrik devresinde geçirilmesiyle elektrik enerjisi elde edilmektedir [11].

Teoride geniş bir yelpazede yakıt seçeneği olması rağmen pratikte genellikle hidrojen gazı indirgeyici olarak ve oksitleyici da olarak hava kullanılır. Yakıt hücreleri, yakıtın içerdiği kimyasal enerjiyi elektrokimyasal prosesler ile elektrik enerjisine dönüştürürler. Bir yakıt pilinin temel fiziksel yapısı, elektrolit tabakasının her iki yanında temas halindeki anot ve katottan oluşmaktadır. Temel olarak bir yakıt hücresinde reaktant ve ürün gazları ile elektrik akımının akış yönleri Şekil 2.1’de gösterilmiştir

Yakıt pili teknolojisinin temel prensipleri William Grove tarafından 1839 yılında ortaya konulmuştur. Ancak yakıt pillerine olan ilgi, uzay araştırmalarının yarattığı ivme sonrası son 30–40 yılda artış göstermiştir. Özellikle geçtiğimiz 10-15 yılda sera gazı emisyonlarındaki hızlı artış fosil yakıtlara alternatif enerji teknolojilerinin kullanımını zorunlu kılmaktadır [12].

Appleby ve Foulkes ‘un teorisine göre herhangi bir kimyasal oksidasyon özelliğine sahip akışkan, bir yakıt hücresinin anoduna beslendiği sürece yakıt davranışı göstererek galvanik olarak yanar [13].

Yakıt hücreleri, bileşenleri ve karakteristik özellikleri sebebiyle bataryalara benzemekle beraber ayırt edici bazı özellikleri vardır. Yakıt hücreleri bataryalar gibi enerji depolayan sistemler değildir. Bataryalar taşıdıkları kimyasal ürünler tükenene kadar enerji verirler. Yakıt pilleri ise yakıt ve oksijen beslendiği sürece enerji üretmeye devam eder. Kısacası bataryalar enerji depolarken yakıt pilleri enerji üretirler [11].

Bir yakıt pili sistem tasarımı yapılırken, yakıt pilinin performansı, hidrojen ve oksijen akışı, suyun taşınması ve çıkış gerilimi ve harici teçhizat bileşenleri kullanılarak optimize edilmelidir. Yakıt pili sistemleri yapılacak uygulamaya ve hedeflenen sistem verimine bağlı olarak çok karmaşık olabilecekleri gibi, çok basit bir yapıda da tasarlanabilirler. Genellikle daha büyük boyuttaki yakıt pili yığınları, daha karmaşık yakıt pili tesisi alt

sistemlerinden oluşur. Yeni sistemler oluşturularak daha verimli yakıt pili sistem tasarımları yapılabilir. Hava akışına uygun olan yakıt pili sistemi, temizleme özelliğine sahip bir filtre, nemlendirici modül ve bir basınç transduserinden oluşur. Ayrıca yakıt pili yığınının içine yeterli havayı temin etmek için bir pompa vardır. Hidrojen, yakıt pili yığınının içine basınçlı bir tank kullanılarak aktarılır. Bu sistemin, içerisine akış oranını gözlemlemek için bir kütle akış kontrolörü kurulmalıdır. Sistemin dışına çıkan hidrojen ve su boşaltılır, basınç ise sistemden çıkmadan önce gözlemlenir [14].

Yakıt veya oksitleyici gaz, anot veya katot yüzeyinde iyonlaştıktan sonra elektrolit tarafından iletilir. Elektrolit-elektrot ara yüzeyinde yakıtın oksitleyici gaz ile yanmasıyla oluşan elektrokimyasal reaksiyon sonucunda elektrik enerjisi açığa çıkar [11].

2.2 Yakıt Pillerinin Sınıflandırılması

İlk zamanlarda yakıt pilleri için birçok farklı sınıflandırma vardı. En çok kullanılan sınıflandırmalar; çalışma sıcaklığı, kullanılan yakıt türü ve elektrolit malzemesine göre yapılan ayrımlardır. Yakıt pilleri çeşitli şekillerde sınıflandırılabilir. Sınıflandırılabilir.

Çalışma sıcaklıklarına göre; Yüksek, Orta ve Düşük sıcaklıklarda çalışan yakıt pilleri olarak sınıflandırılabilirler.

Çalışma basıncına göre; Yüksek, Orta ve Düşük (Atmosferik) basınçlı sistemler olarak sınıflandırılabilirler.

Ayrıca kullandıkları yakıt ve/veya oksidanta göre;

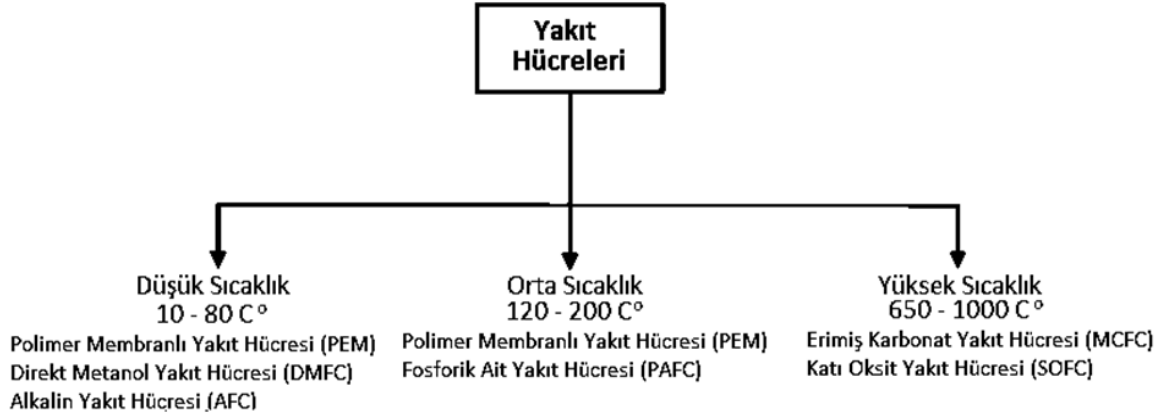
- Gaz reaktantlı (Hidrojen, amonyak, hava ve oksijen gibi)
- Sıvı yakıtlı (Alkoller, hidrazin, hidrokarbonlar)
- Katı yakıtlı (Kömür, hidritler)

yakıt pilleri olarak sınıflandırılabilirler [11].

Çoğunlukla yakıt pili sistemleri kullandıkları elektrolit tipine göre sınıflandırılmaktadır. Aşağıda yakıt pilleri kullanılan elektrolit cinsine göre sınıflandırılmıştır.

- Alkalın Yakıt Pilleri (Alkaline Fuel Cells-AFC)
- Erimiş Karbonat Yakıt Pilleri (Molten Carbonate Fuel Cells-MCFC)

- Katı Oksit Yakıt Pilleri (Solid Oxide Fuel Cells - KOYP)
- Proton Değişim Membranlı Yakıt Pilleri (Proton Exchange Membrane Fuel Cells - PEMFC)
- Fosforik Asitli Yakıt Pilleri (Phosphoric Acid Fuel Cells-PAFC)
- Doğrudan Metanol Kullanılan Yakıt Pilleri (Direct Methanol Fuel Cells - DMFC)



Şekil 2.2 Yakıt hücrelerinin sınıflandırılması

1960'lerden sonra uygulanan yakıt hücresi teknolojilerinin sınıflandırması Şekil 2.2'da görülmektedir. Bu tür sınıflandırmada yakıt pilinin çalışma sıcaklığı göz önünde bulundurulmuştur. Bunların dışında daha birçok farklı sınıflandırmalar mevcuttur.

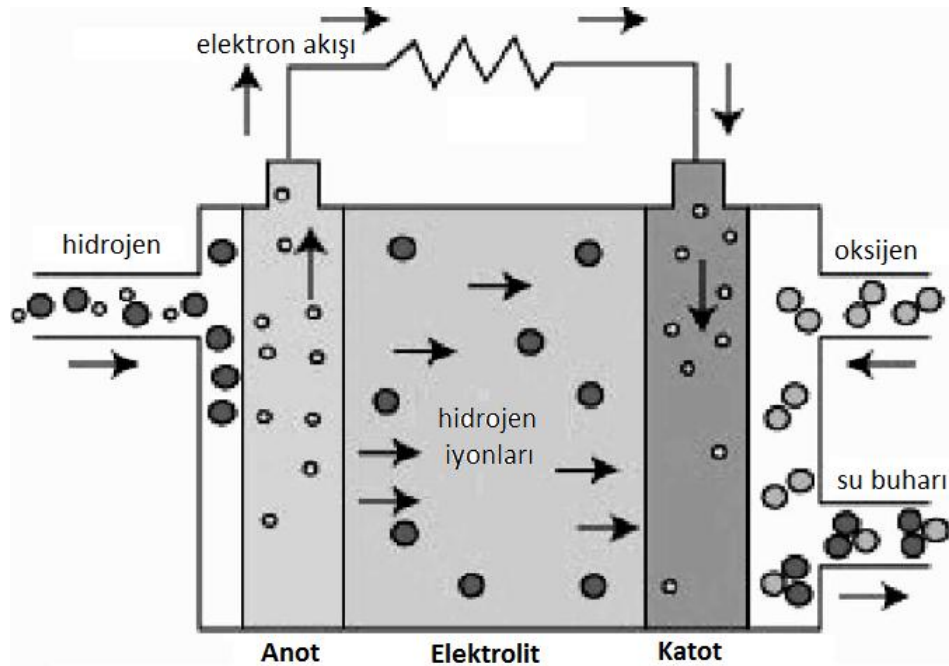
2.3 Yakıt Pili Türleri

Yakıt pillerindeki çeşitli sorunları çözmek için, birçok farklı yakıt hücre tipleri denenmiştir. Farklı olmasına rağmen yakıt hücre tipleri, genellikle kullanılan elektrolit ile ayırt edilirler.

2.3.1 Proton Değişim Membranlı Yakıt Hücresi (PEMFC)

Proton değişim membranlı yakıt pilleri ince ve geçirgen bir polimer elektrolit ile çalışır. Bu nedenle bu yakıt pilleri polimer elektrolit yakıt pilleri olarak da adlandırılmaktadırlar. Elektrolit olarak kullanılan polimer zarın kalınlığı 50-175 μm arasında değişmektedir. Çeşitli elektrolit malzemeleri bulunmakla beraber en çok kullanılan nafion'dur. Plaka içinde sadece pozitif iyonlar bulunur ve bu iyonlar

membran boyunca serbest olarak hareket edebilirler. Polimer elektrolit plakalı yakıt pillerinde, bu pozitif iyonlar hidrojen iyonları ya da protonlardır. Hidrojen iyonları plaka içerisinde sadece bir yönde (anottan katoda doğru) hareket edebilirler. Polimer elektrolit plaka, iyonik iletken olmasına rağmen organik doğası gereği elektronları geçirmez yani elektronik yalıtkandır. Bu durum ise yakıt pilinin çalışmasının diğer bir esasıdır. Plakadan geçemeyen elektronlar harici bir devre yardımıyla hücrenin diğer tarafına (katot) alınır ve devrelerini tamamlarlar [17].



Şekil 2.3 PEM yakıt pillerinin çalışma prensibi [18]

1960'ları başında NASA'nın Gemini Uzay araçlarında yardımcı enerji kaynağı (UTC) kullanılmasıyla ilk ticari uygulaması yapılan yakıt hücresi türü oldu. İlk yapılan PEMFC'lerin düşük güç yoğunluğu ($<100 \text{ mW/cm}^2$) ve kısa kullanım ömrü (2 hafta) gibi kötü performansları sebebiyle alkalın yakıt hücrelerine (AFC) tercih edilmeye başlandı. Daha sonra 1980'lerde PEMFC'lerde ARGE çalışmaları başladı. General Electric (GE) ve Dupont kimya şirketi tarafından geliştirilen yeni bir polimer elektrolit olarak uygulandı. Daha önceleri polisitren sulfonik asit (PSSA) yerine Nafion olarak adlandırılan bir perfluorosulfonik asit (PFSA) kullanılması sayesinde güç yoğunluğu 400 mW/cm^2 ye çıkarak kullanım ömrü on binlerce saate ulaşan uygulamalar mümkün oldu [16].

1980'lerin ikinci yarısından itibaren PEMFC, Kanada, Vancouver'da Ballard National Laboratory ve ABD'deki Los Alamos National Laboratory aldıkları destekler sayesinde

ticari uygulamalarda yaygınlaştı. Özellikle son yıllarda yapılan çalışmalar neticesinde, akım yoğunluğu yaklaşık 1 A/cm^2 ulaşırken, hücre üretiminde platin ihtiyacını yüzlerce kat azaltan maliyet düşürücü gelişmeler kaydedildi [19].

PEM yakıt pilleri ortalama 80°C sıcaklıklarda çalışabilir. Reaksiyonları hızlandırmak için polimer zarın her iki tarafında platin katalizör madde kullanılır. Hidrojen atomları anotta iyonize olurlar ve pozitif yüklü protonlar geçirgen zardan geçerek katoda yönelirler. Elektronlar ile anottan katoda harici bir yoldan ilerleyerek elektrik enerjisinin ortaya çıkmasını sağlarlar. Katotta elektronlar, hidrojen protonları ve havadan alınan oksijen birleşerek su meydana getirir. Bu tip yakıt pilinin çalışması için polimer zar, hidrojen protonlarının geçmesine izin verirken elektronların ve daha başka ağır gazların geçişini engellemelidir. Geçirgen polimer zarlı yakıt pillerinde verim %40-50 civarındadır. Metanol, benzin gibi yakıtlardan hidrojen elde etmek için harici bir ünite gereklidir [20].

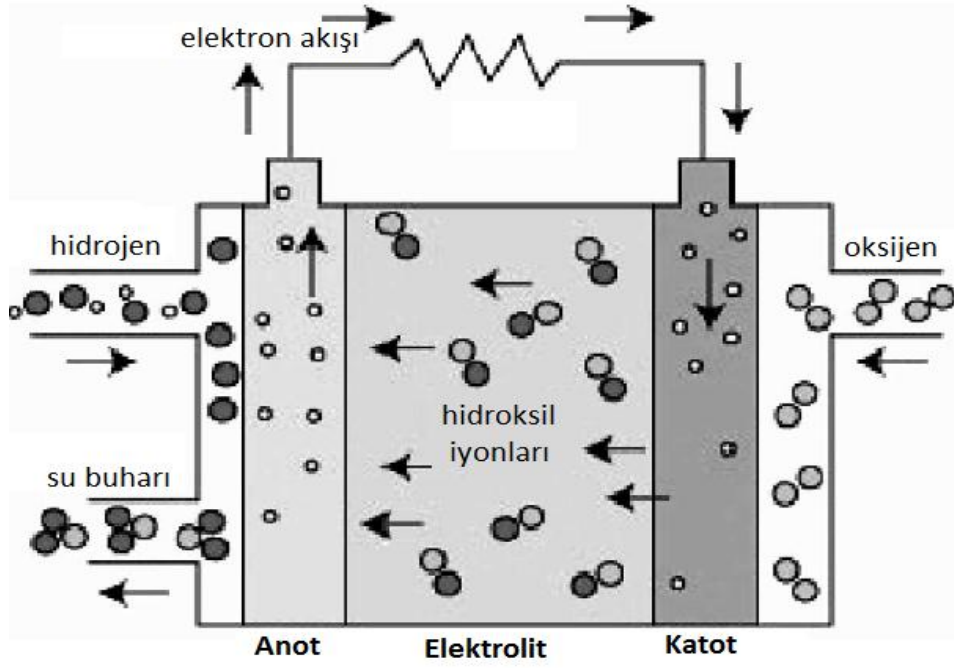
2.3.2 Direkt Metanol Yakıt Hücresi (DMFC)

Bu tip yakıt pilleri geçirgen polimer zarlı yakıt pillerine çok benzerler. Çünkü bu pillerde de elektrolit olarak polimer membran kullanılmaktadır. Ancak doğrudan metanol kullanılan bu tip pillerde hidrojen doğrudan sıvı metanolden elde edilmekte, böylece yakıt yakarak hidrojen elde etme ünitesine gerek kalmamaktadır.

Bu pillerin verimleri %40 oranlarındadır ve çalışma sıcaklıkları $50-100^\circ\text{C}$ arasındadır. Bu sıcaklık aralığı oldukça küçük olduğundan bu tür piller sadece dizüstü bilgisayarlar, cep telefonları gibi küçük elektronik uygulamalarda kullanıma olanak sağlamaktadır [18].

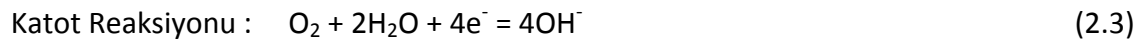
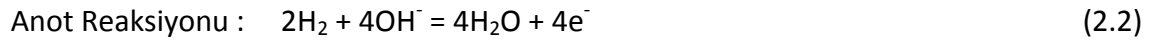
2.3.3 Alkalın Yakıt Hücresi (AFC)

Alkalın yakıt pili (AFC) Apollo ve Shuttle Orbiter uzay araçlarında kullanılmıştır. Çok yüksek miktardaki porozite ve platin katalizör ve de bazen oldukça yüksek çalışma basıncı ile yavaş reaksiyon hızı sorunun üstesinden gelindi. Geçmişte birçok önemli alkali yakıt hücresi (AFC) 200°C 'de çalışmış olmasına rağmen genellikle AFC'ler 100°C 'nin altında çalışmaktadır. Alkali yakıt hücrelerinin temel sorunu hava ve yakıt kaynaklarının saf olması veya CO_2 içermemesi mecburiyetidir [20].



Şekil 2.4 Alkalın yakıt hücresinin çalışma prensibi [9]

AFC ARGE çalışmaları, araştırmacıların alkalın elektrolitlerin uygulamalarda yer alabileceğini düşünmesiyle yaklaşık 80 yıl önce başladı. Kayda değer ilk yüksek güce sahip AFC Sir Francis Bacon tarafından geliştirildi. 240°C de çalışan bu pil 0,6 V potansiyelde 1,11 A/cm² akım yoğunluğu üretebiliyordu. Potasyum hidroksit (KOH) elektrolit, kullanım sıcaklığına bağlı olarak %35'ten (düşük sıcaklıklarda) %85'e kadar değişen oranlarda tamamen sıvı çözelti veya katı matris içerisinde stabil olarak kullanılabilir. Elektrolit matrisi olarak asbest, katalizör olarak ise genellikle nikel ve gümüş kullanılmasına rağmen soy metaller veya metal oksitler de kullanılabilir. Hidrojen ve oksijen PEMFC'lerindeki elektrotlara beslenir. KOH elektrolitin CO zehirlenmesine ve CO₂ ile reaksiyona girme eğiliminden dolayı hidrojen ve oksijenin saf olarak kullanılması gerekmektedir. AFC'lerinde taşıyıcı iyon OH⁻ katottan anoda geçerek H₂O oluşturur. Hücredeki reaksiyonlar aşağıdaki gibidir;



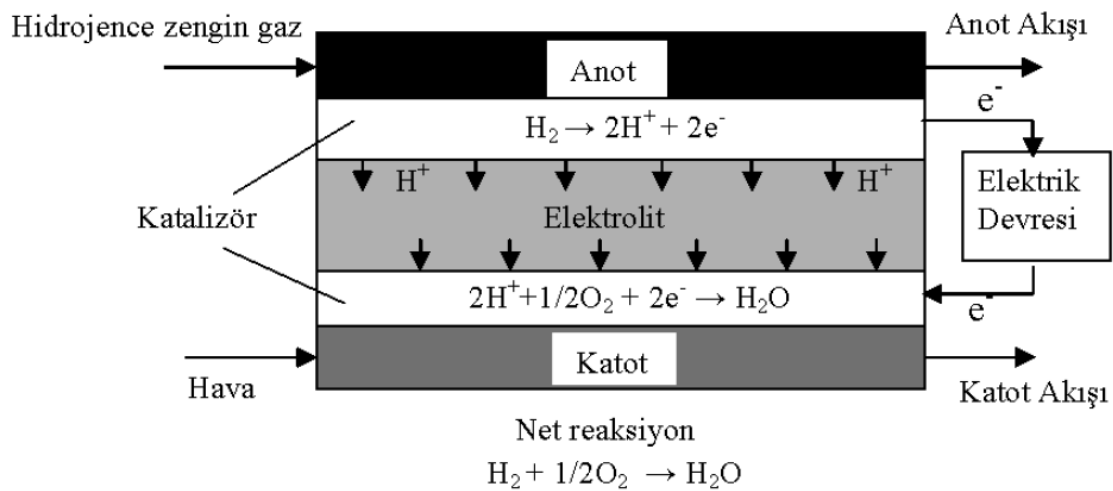
Beslenen hidrojen ve oksijenin saf olması kaçınılmaz olan AFC'ler için yapılan çalışmalar, genelde uzay araştırmaları ve askeri uygulamalar gibi bazı özel alanlarda

olmuştur. Az sayıda da olsa yeni nesil ulaşım araçlarında uygulanabilirliği yönünde de yapılan çalışmalar vardır. 1970’lerde sıvı KOH elektrolitle düşük sıcaklıkta sıvı hidrojen ve oksijenle çalışan bir yakıt pilinin kullanıldığı bir otomobil 3 yıl süreyle test edildi. 1998’de AFC ve alkalın magnezyum oksit-Çinko (RAMTM) batarya sistemine sahip gelişmiş pil versiyonu test edildi. Her iki sistem de 4000 saati aşan kullanım ömrüne sahip olmalarının yanı sıra üretim maliyetleri açısından günümüz içten yanmalı motor teknolojileri ile kıyaslanabilir seviyelerdeydi [9].

2.3.4 Fosforik Asit Yakıt Hücresi (PAFC)

Fosforik asit yakıt hücreleri(PAFC) orta ölçekli enerji istasyonları için yaygın ticari kullanımı görülen ilk yakıt hücresidir. PEMFC ile aynı olmasına karşın elektrolit olarak derişik fosforik asit (H_3PO_4) kullanılması sayesinde daha yüksek sıcaklıklarda çalışmaya imkân vermektedir. Tipik platin katalizör kullanarak elektrolit silisyum karbür matris içinde bulunmaktadır. [9]

Gözenekli elektrotlar, platin katalizör ve oldukça yüksek sıcaklık ($\sim 220^\circ C$) kullanılarak reaksiyon hızı makul seviyelere arttırılmıştır. Hidrojen ile ilgili yakıt sorunu doğalgazın (özellikle metan) hidrojen ve karbon dioksit dönüşümü ile çözüldü, ama bunu yapmak için gerekli donanım, ek maliyet, karmaşıklık ve yakıt pili sisteminin boyutunda artış gibi sorunlar doğurmuştur. Birçok PAFC sistemleri çok az bakımla bir yıl veya daha fazla periyotlarda insan müdahalesi gerektirmeden çalışabilmektedir [20].



Şekil 2.5 Fosforik asit yakıt hücresinin çalışma prensibi [21]

Günümüzde yaygın ticari uygulaması görülen 200kW'lık güç istasyonu PC25TM "United Technologies Corporation"ın bir birimi olan "UTC Fuel Cells" tarafından üretilmektedir. Her bir PC25TM ünitesi saatte 900.000 Btu ısı üretebilmektedir. Şu anda Dünya üzerinde 250'den fazla PC25TM kullanılmaktadır [9].

Çizelge 2.1 PC25TM Sisteminin Performans Bilgileri [9]

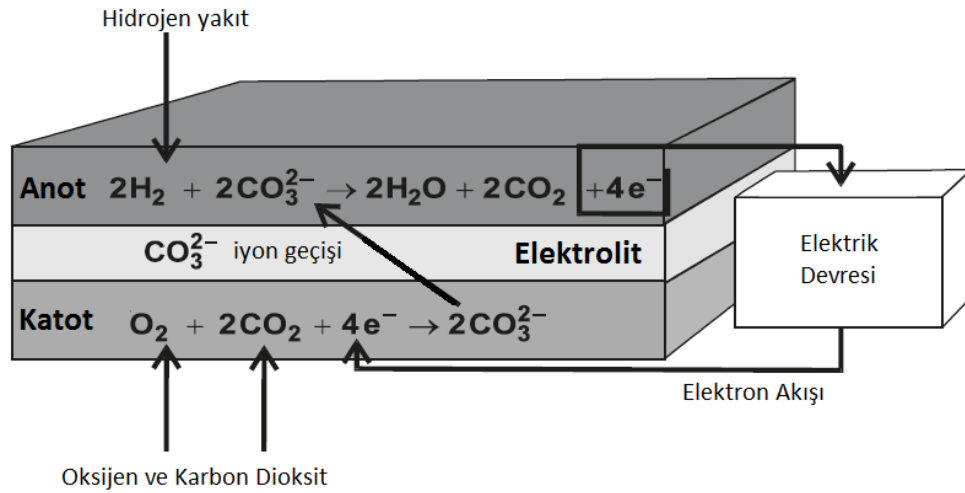
PC25TM Sistem Performans Bilgileri	
Elektrik Kapasitesi	200kW / 235kVA
Voltaj ve Frekans	482 / 277 V, 60 Hz, 3 faz
	400 / 230 V, 50 Hz, 3 faz
Yakıt Tüketimi	Doğalgaz 58 m ³ /saat @ 4-14" su basıncı
	Biyogaz 90,5 m ³ /saat @ %60 CH ₄
Verim	%90 Toplam, %40 Elektriksel, %50 Termal
Termal Enerji Kapasitesi	900.000 Btu 60°C
	450.000 Btu 60 °C + 450.000 Btu 120 °C
Hava Kirliliği	<2ppm CO, <1ppm No _x , ~0 SO _x (%15 O ₂ , kuru)
Ağırlık	18.150 kg Güç modülü + 770 kg Soğutma modülü

2.3.5 Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi (MCFC)

MCFC yakıt hücreleri, diğer yakıt hücrelerinin aksine hava ile karışık karbon dioksit gazına ihtiyaç duymaktadır. Nispeten ucuz bir katalizör olan nikel kullanılarak yüksek sıcaklıkta çalışması sayesinde yüksek reaksiyon hızına ve verimliliğe sahiptir. Nikel, elektrotun elektrik temelini oluşturur. Katı oksit yakıt pillerinde olduğu gibi hiçbir harici donanım gerektirmeksizin metan ve kömür gazları direkt olarak kullanılabilir [20].

Genellikle Lityum Alüminyum Oksit (LiAlO₂) matris içerisinde Lityum Karbonat (~%68) ve Potasyum karbonat (~%32) karışımı elektrolit kullanılan erimiş karbonat yakıt hücresi (MCFC) yüksek sıcaklıkta çalışan yakıt hücrelerindendir. Elektrokimyasal reaksiyonlarda hidrojen ve CO kullanılarak CO₂ ve su ürün olarak açığa çıkar. Tipik katalizör olarak nikel kullanılır. MCFC çalışma esnasında katoda beslenen CO₂ ve O₂ ortamdaki elektronlarla tepkime vererek iyonlaşır, oluşan karbonat iyonları (CO₃⁻²) anoda geçerek hidrojen ile

reaksiyona girer. Reaksiyon sonucunda oluşan su ve CO₂ dışarı atılırken elektronlar dış akım yoluyla anoda yönlendirilerek elektrik akımı elde edilir.



Şekil 2.6 Erimiş karbonat yakıt hücresinin çalışma prensibi [19]

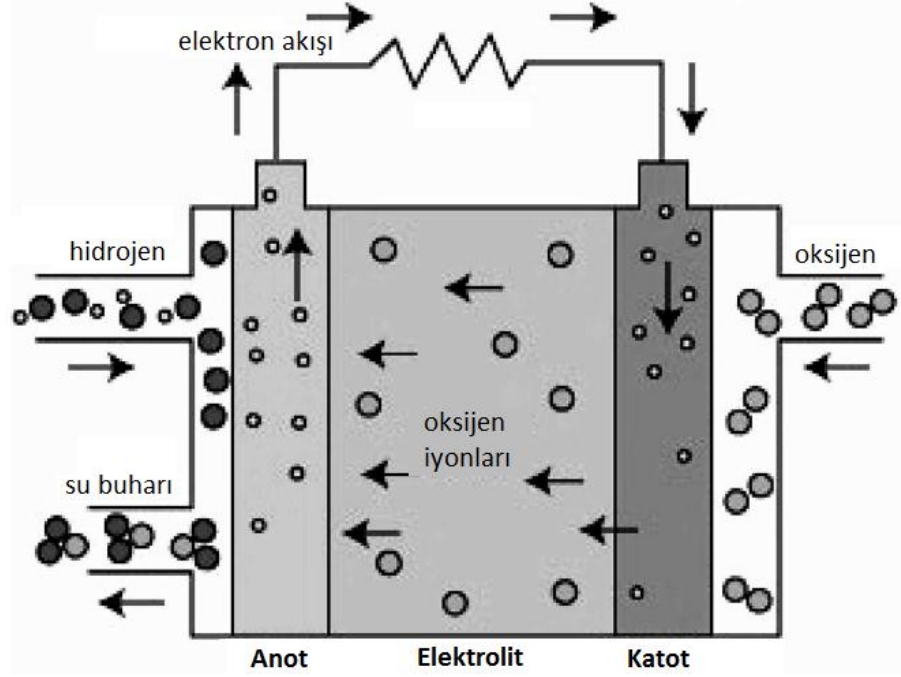
MCFC, PEMFC ve PAFC'ye göre yüksek sıcaklıkta (~650°C) çalışması sayesinde yakıtın doğrudan beslenebilmesini ve yüksek verimde çalışmasını mümkün kılmıştır. Enerji istasyonlarında kullanımı uygun olan MCFC'ler 1990'larda FuelCell Energy ve MC Power gibi şirketler tarafından geliştirilerek test sistemleri üretilmiştir. 1996'da Kaliforniya'da 2MW'lık bir MCFC enerji istasyonu üreten FuelCell Energy son yıllarda ABD, Avrupa ve Japonya'da MCFC sistemler kurmak için anlaşmalar imzalamaktadır [9].

2.3.6 Katı oksit Yakıt Hücresi (KOYP)

Katı Oksit Yakıt Hücreleri (KOYP) yüksek sıcaklıkta çalışan yakıt hücreleridir. Elektrolit ve elektrotlar tamamen metal-oksitlerdir (seramik). Yakıt ve oksitleyici olarak çeşitli kombinasyonların uygulanabilmesi sayesinde diğer yakıt hücresi türlerine göre avantaj sağlamaktadır. Yakıt olarak saf H₂ gazı yerine CH₄, metan, etan, doğalgaz, kok gazı, CO vb. yakıtlar uygulanabilir. Aynı şekilde oksitleyici olarak saf O₂ yerine hava, CO, CO₂ de kullanılabilir [22].

Her yakıt hücre tipinin diğerlerine üstünlükleri olmasına rağmen farklı zorluklara da sahiptir. Katı oksit yakıt hücresi (KOYP) 1000-600°C bölgesinde çalışmaktadır. Bunun sayesinde pahalı katalizörlere ve yakıt gazları ayrıştırılmaya gerek kalmadan gibi direkt kullanılarak yüksek reaksiyon hızlarında çalışılabilir. Böylece diğer yakıt hücrelerindeki

zorlukların üstesinden gelerek yakıt hücresi kavramında basitlik oluşturur. Fakat bu üstün özelliklerin yanı sıra seramik bileşenlerin pahalılığı, üretim süreçleri ve çalışma için ilave sistemler gerekmektedir. Bu sistemlerin başında yakıt ısıtma ünitesi ve karmaşık soğutma sistemleri gelmektedir. Bu nedenlerden dolayı ilk kurulumu nispeten zor yakıt hücresi türüdür [20].



Şekil 2.7 KOYP çalışma prensibi

Yakıt hücresinde temel reaksiyon $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ dur. Bu reaksiyon direkt oluşmak yerine anot ve katotlarda farklı aşamalarda gerçekleşmektedir. Oksijen redüksiyonu; katotta $O_2 + 4e^- = 2O^{2-}$ reaksiyonu sonucu oksijen ile elektronlar reaksiyona girerek Oksijen iyonları oluşur. Hidrojenin oksidasyonu; anotta $2H_2 + 2O^{2-} = H_2O + 4e^-$ reaksiyonu sonucunda elektrolit yoluyla gelen oksijen iyonları anoda beslenen hidrojen gazı tepkimeye girerek su ve elektronlar açığa çıkar. Açığa çıkan elektronlar dış akım devresi ile katoda geçer [23]. KOYP'nin çalışma prensibi Şekil 2.5'de görülmektedir.

KOYP'leri büyük güç santralleri ve kojenerasyon sistemlerinde kullanılır. Siemens-Westinghouse, Power Group tarafından geliştirilen 25 kW'lık KOYP sistemleri halen test amaçlı kullanılmaktadır. Bu sistemler 9.000 saat ve 13.000 saatlik testlerini sürdürmektedirler. En uzun test süresine sahip olan sistem 2000 yılında Almanya'da

Meteorit Park, Fuel Cell Pavilion'daki 100kW'lık KOYP sistemidir. Bu sistem yaklaşık 16.600 saatlik test periyodunu tamamladıktan sonra taşınarak başlatılmış ve halen çalışmaya devam etmektedir. 2007'de National Fuel Cell Research Center, California'da kurulan 220 kW'lık kojenerasyon sistemi çalışmaya devam etmektedir. 200 kW'lık KOYP ve 20kW'lık gaz tribününden oluşan sistemin verimi yaklaşık %55 civarındadır [24].

2.3.7 Diğer Yakıt Hücresi Türleri

Bir yakıt hücresi genellikle elektroda yakıt beslenmeye devam ettikçe yakıtı sürekli olarak elektrik enerjisine (ve ısı enerjisine) dönüştüren elektrokimyasal cihazlar olarak tanımlanır. Yukarıda anlatılan yakıt hücrelerinden başka, bazı araştırmacılar yakıt hücresi sınıfında tanımlanan fakat tamamen yakıt hücresi tanımına uymayan sistemler de vardır. Bunlar birçok kaynakta yakıt hücrelerinden bağımsız olarak tanımlanmaktadır [20].

2.3.7.1 Biyolojik Yakıt Hücreleri

Bu tip hücreler uzun süredir “biyolojik yakıt hücresi” veya “mikrobiyal yakıt hücresi” olarak anılmaktadır. Mikroorganizmaların katalitik reaksiyonu ile kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürürler. Anot odasında, yakıt mikroorganizmalar tarafından oksitlenerek elektron ve protonlar oluşur. Proton, polimer iyonik iletken membran zardan katot odasına geçerken elektronlar dış akım devresinden katoda iletilirler.

Biyolojik yakıt hücreleri günümüzde araştırma seviyesinde kalarak henüz ticari verimlilik uygulamalar yapılamamıştır [18].

2.3.7.2 Metal Hava Hücreleri

Metal-hava pillerinin en yaygın türü çinko-hava pilleridir. Alüminyum-hava ve magnezyum-hava pilleri de ticari ürün olarak geliştirilmiştir. Bazı durumlarda çinko yakıt hücresi vb. tanımlamalar yapılabilmektedir. Negatif elektrotta metalin alkalın elektrolitle reaksiyonu sonucunda metal-oksit ve su açığa çıkar. Elektronlar dış devre akım yoluyla hava katoduna geçer, oksijen ve suyla reaksiyonu sonucu OH^- iyonları oluşur. Metal-oksit veya su elektrolit içinde çözünmüş olmalıdır. Alüminyum veya

magnezyumun yakıt olarak kullanılması halinde elektrolit olarak tuzlu çözeltisi kullanılması verimi artıracaktır. Bu gruptaki birçok hücre çok iyi enerji yoğunluğuna sahiptir. Temel hücre reaksiyonu;



Düşük akımda uzun çalışma süresine sahip çinko-hava pilleri ticari olarak yaygın kullanım alanı bulmuştur. Anoda metal (yakıt) ilavesi yapılarak ve elektrolitteki biriken metal-oksit uzaklaştırılarak şarj edilmiş olur [20].

2.3.7.3 Rejeneratif Yakıt Hücreleri

Redoks akış hücresi olarak da tanımlanan rejeneratif yakıt hücrelerinde büyük kapasiteli tanklarda depolanan ürünler elektrotlara sirkülasyon pompası vasıtasıyla beslenir. RegenesysTM sistemlerinde negatif elektrot sodyum sülfid (Na_2S_2)- su çözeltisi, pozitif elektrotta sodyumtribromid ($NaBr_3$) çözelti yüklenmektedir. Negatif elektrottaki reaksiyon;



Elektronlar dış devre akımı ile Na^+ iyonları ise iyonik iletken membran ile pozitif elektroda geçerler. Pozitif elektrot reaksiyonu;



Sistemin deşarj sürecinde sodyum sülfid çözeltisi sodyumpolisülfid çözeltisine dönüşürken sodyum tribromid çözeltisi sodyum bromid çözeltisine dönüşür. Tekrar elektrik şarjı ile sistem ilk durumuna geri döner. Cambridgeshire'daki yeni kurulan 100 MWsaatlik enerji depolama kapasitesine (yaklaşık 240.000 kurşun-asit otomobil aküsüne denk) sahip Dünya'nın en büyük elektrokimyasal enerji depolama sistemidir [20].

KATI OKSİT YAKIT PİLİ

3.1 Hücre Bileşenleri

Temel bir KOYP hücresi; elektrolit, anot ve katottan oluşmaktadır. Birim hücreleri seri veya paralel bağlayarak yakıt pili sistemlerinde (stack) oluşturmak hücreleri birbirine bağlayan akım toplan (interkonnektör) kullanılır. Elektrolit hücrede oksijen iyonlarının katottan anoda iletilmesinden sorumlu iyonik iletken seramiklerden yapılır. Gözenekli yapıdaki anot ve katotlar genel itibariyle seramik-metal (sermet) kompozit sayılabilecek yapıya sahiptir. Elektrotlarda iyonlaşma sonucunda açığa çıkan elektronları ileten metalik yapı, seramik iskelet ile elektrolite bağlıdır. İnterkonnektörler elektrotlardan topladığı elektronları (elektrik akımı) dış akım devresine ileten seramik ve metalik yapıda elektriksel iletkenliği olan malzemelerdir [25].

3.1.1 Elektrolit

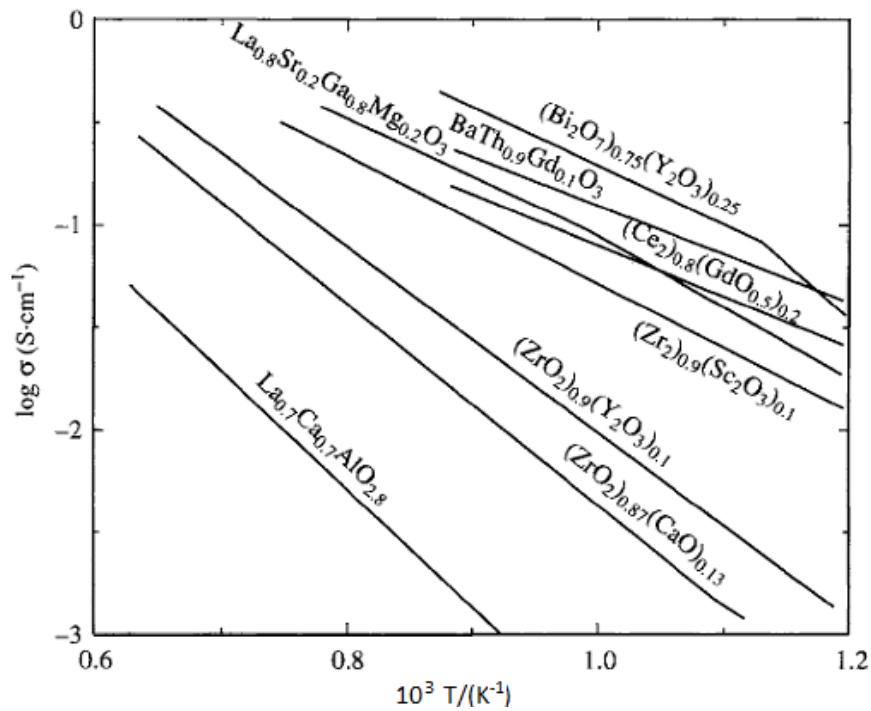
Temel özelliği iyon iletkenliği olan elektrolit için YSZ en çok tercih edilen malzemedir. Bunun yanı sıra farklı uygun malzeme arayışı sürmektedir. Çalışmalardaki temel hedef düşük sıcaklıkta yüksek iyonik iletkenliğe sahip farklı malzeme ikamesidir. Genel olarak malzeme sistemleri ZrO_2 , CeO_2 ve $LaGaO_3$ 'dir [26].

Katı oksit yakıt hücresi için bilinen en eski elektrolit malzemesi YSZ'dir. %8 mol Y_2O_3 ile stabilize edilmiş ZrO_2 , YSZ veya 8YSZ ile gösterilir. Saf ZrO_2 üç farklı faza sahiptir; oda sıcaklığında monoklinik, 1170-2370°C arasında tetragonal ve 2370-2680°C arasında kübik formadadır [18]. Y_2O_3 , CaO, MgO, Sc_2O_3 , Nd_2O_3 vb. bileşenler ile tetragonal ve kübik fazlar oda sıcaklığında stabil hale getirilir [27].

Katı oksit yakıt pillerinde elektrolitin yüksek işlem sıcaklıklarında oksitleyici ve redükleyici ortamlara karşı kararlı olması ve yüksek iyonik iletkenlikle birlikte düşük elektronik iletkenliğinin gerekli seviyede olması gerekir. Bunun yanında, malzemenin gaz sızıntısı olmayacak şekilde ince sert bir film haline getirilebilmesi gerekir [24].

Katı elektrolit için istenen iyon geçirgenliğinin yüksek olması ve elektron iletiminin minimum olmasını sağlamak için iyonik ve elektronik yük taşıyıcılarının değişkenliğinin ve konsantrasyonunun kontrol edilmesi gerekir. Elektrolit malzemelerinin yapısındaki ve kompozisyonundaki taşıma özelliklerinin kontrolü için çeşitli yaklaşımlar vardır. Ayrıca elektrolit malzemesinin diğer bileşenlerle kimyasal ve mekanik açıdan birbirleriyle uyumlu olması gerekir. Yeni elektrolit malzemelerin gelişmesindeki en büyük ilerleme, işlem sıcaklıklarının 500-800°C'ye düşürülmesidir [22].

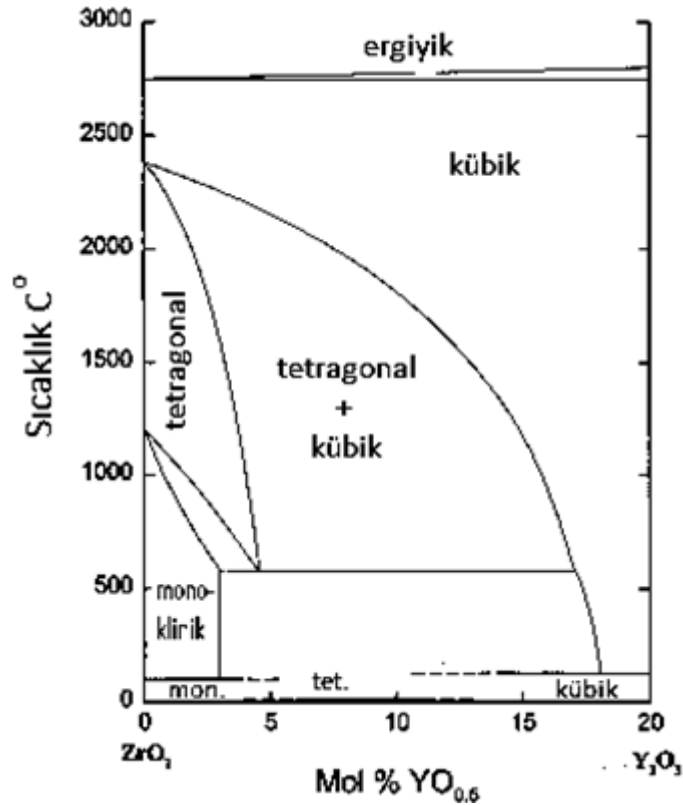
Şu ana kadar, katı oksit yakıt pilleri için en çok kullanılan elektrolit malzemesi florit yapı gösteren itriyum (Y_2O_3) katkılı stabilize zirkondur (ZrO_2). Diğer iyon ileten florit yapıli oksitler özellikle 600-800°C'de düşük sıcaklıklarda elektrolit malzemesi olarak önerilebilir. Son zamanlarda perovskitler, bownmilleritler ve hekzagonal yapıli oksitler iyi iyonik iletkenlik sağlayan diğer elektrolit malzemeleri olarak sıralanmaktadır [24].



Şekil 3.1 Oksijen iyonu iletkenleri için sıcaklık elektrik iletkenliği ilişkisi [24]

Oksijen iyonu iletkenliği ilk olarak Nernst tarafından %15 Y_2O_3 içeren ZrO_2 'da (İtriyum katkılı zirkon, Yttria stabilized zirconia,YSZ) gözlemlenmiştir. 1937'de Baur ve Preis bu elektrotu kullanarak ilk katı oksit yakıt pilini imal etti. Bu zamandan beri katı oksit yakıt pilleri için elektrolit olarak birçok oksit sistemi incelenmiştir. Şekil 3.1'de YSZ'den iletkenliği daha iyi olan seramiklerin iyonik iletkenliklerinin sıcaklıkla ilişkisi gösterilmiştir [24].

600°C'nin altında bizmut oksit kompozisyonları iletkenlikte ve birçok özellihte YSZ'ye göre daha iyidir. Bununla birlikte diğerk oksitler elektron iletkenliği, yüksek maliyet ve üretim zorluklarından dolayı dezavantajlara sahiptirler. Elektrolit malzeme olarak aday olabilecek en önemli iki yapı YSZ gibi florit yapılı olanlar ve lantan gallat ($LaGaO_3$) gibi perovskit yapılı olanlar verilebilir [24].



Şekil 3.2 ZrO₂-Y₂O₃ faz diyagramı[15]

Saf zirkon 2370°C ve ergime sıcaklığı (2680°C) arasında Şekil 3.2'de görüldüğü gibi kübik yapı gösterir. Oda sıcaklığında monoklinik yapıda, 1170°C'nin üzerinde tetragonal yapıda ve 2370°C'nin üzerinde kübik florit yapıya sahiptir. Bununla birlikte bunun üzerine az miktarda CaO, MgO veya Y₂O₃ gibi stabilizatörlerin ilavesiyle kübik faz daha

düşük sıcaklıklarda oluşturulabilir. Faz diyagramında kübik ZrO_2 fazı oda sıcaklığında stabil değildir. Fakat yüksek katkı oranı ve hızlı soğuma ile yarı kararlı faz oluşturulmaktadır [29].

Seryum düşük işlem sıcaklığında çalışan katı oksit yakıt pilleri için alternatif bir elektrolit olarak önerilebilir. Seryum temelli elektrolitler için elektrik iletkenliği ve mekanizması hakkındaki incelemeler Mogensen ve Steele tarafından yayınlanmıştır. Seryum stabilize zirkon gibi florit yapıdadır. Katkılı seryum sistemlerinin iletkenliği katkının çeşidine ve konsantrasyonuna göre değişir [2].

Seryum temelli oksijen iyon iletkenlerinin yüksek kısmi oksijen basıncında yüksek iyonik iletkenliklere sahiptirler. Düşük kısmi oksijen basıncında KOYP'nin anot bölgesinde etkili olarak bu malzemelerin kısmen indirgenmesine sebep olur. Bu elektrolitte geniş bir alanda özellikle anot bölgesinde elektron iletkenliğine sebep olur. Bu da toplam voltajın teorik voltajdan daha düşük olmasına sebep olur [24].

Çizelge 3.1 $CeO_2-Ln_2O_3$ 'in elektrik iletkenliği ve aktivasyon enerjisi [15]

Ln_2O_3	Mol%	İletkenlik (S/cm)		Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
		700°C	500°C	
Sm_2O_3	10	3.5×10^{-2}	2.9×10^{-3}	68
	10	4.0×10^{-2}	5.0×10^{-3}	75
Gd_2O_3	10	3.6×10^{-2}	3.8×10^{-3}	70
Y_2O_3	10	1.0×10^{-2}	0.21×10^{-3}	95
CaO	5	2.0×10^{-2}	1.5×10^{-3}	80

Katkılı zirkon ve seryum gibi florit yapıli elektrolitlere ek olarak florit yapıli olmayan oksitler de KOYP için uygulanabilir. Bunlar lantan gallat (lanthanum gallate), kalsiyum titanat gibi perovskit yapıdadırlar. Alternatif oksitler itrium zirkonat(YZr_2O_7) ve gadolinyum zirkonat gibi piroklorlar da araştırılmaktadır. Fakat bunlar sadece çok sınırlı oksijen kısmi basınçları aralığında elverişlidirler [24].

Perovskit yapı genel formülü ABO_3 şeklinde olan üçlü bileşiklerin A ve B katyonlarının boyutları birbirinden farklı olmak kaydıyla oluşturdukları yapıya denir. “Yapı hacim olarak daha büyük olan A katyonu ve oksijen atomlarının birlikte KYM kafesi

oluşturduğundan dolayı KYM türevli bir yapı olarak tanımlayabiliriz. Daha küçük olan B katyonu KYM düzenindeki oktahedral bölgelere ve sadece oksijen atomuna en yakın bölgelere yerleşirler. Perovskit ailesi BaTiO_3 , CaTiO_3 gibi elektroseramik uygulamalarda kullanılan titanatlar, PbZrO_3 ve BaZrO_3 gibi zirkonatlar ve LaGaO_3 , LaAlO_3 gibi bileşikleri içerir [29].

Bu bileşikler ferroelektriklerde, süper iletken malzemelerde ve katı oksit yakıt pillerinde kullanılırlar. Çünkü A ve B nin toplam yükü (+6) değişik kombinasyonlarda 1+5, 2+4, 3+3 gibi değerlikler alarak ve $\text{Pb}(\text{B}'_{1/2}\text{B}''_{1/2})\text{O}_3$ düzeninde $\text{B}'=\text{Sc}$ veya Fe ve $\text{B}''=\text{Nd}$ veya Ta veya $\text{A}'_{1/2}\text{A}''_{1/2}\text{TiO}_3$ düzeninde $\text{A}'=\text{Li}$, Na ve $\text{A}''=\text{La}$, Pr gibi çok kompleks yapılar oluşturarak elde edilir. Kristal yapının yüksek stabilitesi ve katyon çeşitliliğinden dolayı perovskitler çok çeşitli özellikler sergilerler. İyonik ve elektronik iletkenliğinden faydalanılarak KOYP elektrotlarında kullanılabilirler [24].

Sr ve Mg katkılı LaGaO_3 'ün oksijen iyonu iletkenlikleri YSZ veya seryum temelli elektrolit malzemelere göre daha yüksek, Bi_2O_3 temelli oksitlere göre daha düşüktür. Bununla birlikte Bi_2O_3 temelli elektrolitlerde elektron iletkenliği ve termal dayanıksızlık problem teşkil eder. Çift katkılı LaGaO_3 iyonik iletkenlik açısından katı oksit yakıt pillerinde elektrolit malzemesi olarak umut vericidir [2][24].

LSGM katkı ilavesiyle çok çeşitli yöntemlerle geliştirilebilir. Sr ve Mg yerine Ba ve Mg ilave edildiğinde benzer iletkenlik değerleri görülür. İletkenlik Ca, Ni ve Fe ilavesi ile artmış, Cu ve Mn ilavesiyle azalmıştır. N tipi iletkenlik büyük oranda Mn ve Ni ilavesiyle artmış, p tipi iletkenlik ise Cu ilavesiyle artmıştır [24].

Bir başka perovskite benzeyen yapı $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$ veya $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_5$ genel formüllerine sahip olan yapılardır. Bu yapılar [101] doğrultusunda oksijen boşluklarının düzeniyle peroksit olarak görülebilir. a ve c doğrultusundaki kafes parametreleri ideal peroksit yapıya göre iki kat fazla, b parametresi ise benzerdir. Bazı durumlarda oksijen boşlukları düzenli değildir. Bu yüzden brownmilleritlerde yüksek oksijen iyonu iletkenliği beklenir [24].

Bilinen en hızlı iyon iletkenleri ya kübik yapıda ya da yalancı kübik yapıya sahiptir. Bu yüzden yüksek iyon iletimi için gerekli olan en temel esas kafeste simetri olması gerekir. Literatürde kübik olmayan oksitler hakkında fazla bilgi yoktur. Birkaç istisna

dışında oksijen iyonu iletkeni olarak hekzagonal mineraller ilgi çekicidir. $\text{Nd}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ bileşikleri bu yapıdadırlar [24].

600°C'nin altında $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ 'in iletkenliği klasik oksijen iyonu iletkenlerine göre daha yüksektir. $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ 'de oksijen kanalları şeklinde yapılar mevcuttur. Bu kanallar ile yüksek oksijen iyonu iletimi sağlanabilir. Bunun yanında oksijen kısmi basıncı sınırlayıcı bir rol oynamaktadır. La_2GeO_5 'de daha geniş kısmi oksijen basıncı aralığında yüksek oksijen iyonu iletkenliği sağlamaktadır. La_2GeO_5 monoklinik kristal yapıdadır. Bu iki tip oksijen içerir. Birincisi Ge ile kovalent bağ yaparak tetragonal yapıdaki GeO_4 'leri oluşturur. Diğeri La ile GeO_4 arasında köprü oluşturur. Bu bağları düşündüğümüzde hareket eden oksijen atomu köprü oluşturan oksijen atomu olduğu görülür. İletkenlik La eksikliği arttıkça artar ve $\text{La}_{2-x}\text{GeO}_{5-\delta}$ 'te $x=0.39$ olduğu durumda bir maksimuma ulaşır [2].

3.1.2 Anot

KOYP'lerde yakıt elektrotu malzemeleri yakıttaki redükleyici ortamlara karşı kararlı olması, elektron iletiminin ve porozitenin yakıtın reaksiyon yüzeyine taşınmasına izin verecek ve oksitlenen yakıt ürünlerinin çıkışına izin verecek yeterlilikte olması beklenir. Yakıtın oksitlenme reaksiyonları.



Katı oksit yakıt pillerinde anot metalik nikel ve YSZ iskeletten yapılan bir sermetten oluşur. Zirkon metal parçaların sinterlenmesini önler ve termal genleşme katsayısının elektrolitle uyumluluğunu sağlar. Anot yüksek poroziteye (%20-40) sahiptir. Bu yüzden girenlerle ürünlerin kütle transferi önlenemez. Burada anot ve elektrolit yüzeylerinde bir miktar ohmik kutuplaşma kayıpları vardır. Bunu azaltmak için anodun iki yüzeyinde bazı geliştiriciler kullanılır. Çok az miktarda anot sermetine seryum ilave edilir. Bu anot sıcaklık çevrimi ve redoks toleranslarını geliştirir. YSZ' nin tane boyutu kontrol edilerek redükleyici atmosfer şartları altındaki anodun kararlılığı geliştirilebilir. Son zamanlarda metanın doğrudan oksidasyonunu artıran yeni seramik anotlar dikkatleri çekmiştir. Örnek olarak Zr ve Y ile karıştırılarak elde edilen Gd katkılı seryum ve çeşitli TiO_2 temelli sistemler verilebilir. Bunun gibi anotlarda elektron ve oksijen iyonunun her ikisinin de

iletkenliği karışır. Anotlarda karma iletkenlik kullanılmasının avantajı reaksiyona giren anot elektrolit arasındaki üçlü faz sınırını uzatması verilebilir [20][27].

Elektrolit/anot ara yüzeyinde şayet hidrojen kullanılırsa aşğıdaki reaksiyon gerçekleşir. Burası yakıt elektrotu olarak da adlandırılır ve elektrolitten geçen iyon buraya gelerek yakıt olarak her ne kullanılıyor ise (hidrojen, etan, metan vs.) onu oksitler. Aşğıdaki eşitlikte örnek olarak hidrojenin yanma reaksiyonu verilmiştir.



Katı oksit yakıt hücrelerinde anot malzemesi olarak çeşitli katalizörler kullanılmaktadır. Günümüzde en yaygın olarak kullanılan anot malzemesi Ni/YSZ Sermet'tir. Bunun dışında nadir toprak metal elementlerle desteklenmiş Seria'da bir başka yaygın kullanılan anot malzemesidir. Çeşitli kurumlar bu iki temel malzemenin üzerine desteklenen malzemenin miktarını değiştirerek bu anot malzemelerini optimize etmeye çalışmaktadırlar. Ayrıca bu iki yaygın kullanılan malzemenin dışında da birçok malzeme denenmektedir [2][16].

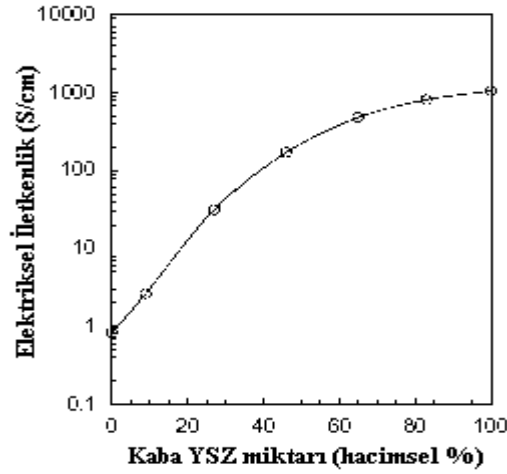
Ni/YSZ ucuz olmasından dolayı en çok kullanılan anot malzemesidir. Yüksek sıcaklıklarda indirgeme atmosferine kimyasal olarak dayanıklı olması bu anot malzemesini bir diğer önemli artısıdır. Bu anot malzemesi daha çok YSZ tipi elektrolitle beraber kullanılmaktadır, çünkü bu durumda anot malzemesi ile elektrolitin ısıl genleşme katsayıları birbirine yakındır. Nikelin saf değil de YSZ ile beraber kullanılma sebeplerinden biri de budur. Bu malzemenin elektrokatalitik aktivitesi ile ilişkili olan yük taşımaya karşı olan iç direnç düşüktür. Nikel ve YSZ çok geniş bir sıcaklık aralığında birbiriyle karışmayan ve reaksiyona girmeyen malzemelerdir.

Burada nikel hidrojenin elektrokimyasal oksitlenmesi için harika bir katalizör görevi görmektedir. Aynı zamanda anodun elektron iletkenliğini de nikel sağlamaktadır. YSZ ise nikel taneciklerinin homojen bir şekilde dağılmasını sağlamak amacıyla kullanılan bir destektir. YSZ aynı zamanda nikel taneciklerinin yakıt hücresi birleştirilirken ve daha sonra çalıştırılırken korozyona uğramasını önlemektedir. Son olarak genel iletkenliğe iyonik açıdan yardımda bulunur ve üç faz sınırlarının (Ni-YSZ-Yakıt arasındaki) genişlemesini sağlar. Yakıtların ve ürünlerin düzgün olarak reaksiyon bölgesine gelip uzaklaşması için anot tabakasının hacimsel olarak %30 kadar gözenekli olması

gerekmektedir. Bu anot malzemesi yaygın olarak kullanılmakta olan sinterleme yöntemi ile hazırlanır [2].

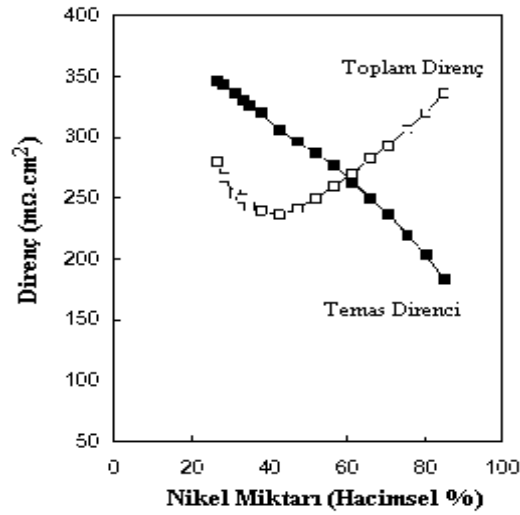
Anotta doğru malzeme ve yakıt seçiminin anotta oluşan gerilim kaybına ve elektrik iletkenliğine yani elektriksel dirence çok büyük etkisi vardır. Ni-YSZ malzemesi için karışımda bulunan Ni oranı, YSZ tozu taneciklerinin kaba veya iyi işlenmiş oluşu, anot tabakasındaki Ni oranına, üretim metoduna, işleme parametreleri ve sinterleme sıcaklığına, yakıtın nemliliği ve akış hızına bağlıdır.

Ni-YSZ karışımı % 40 – 45 oranında nikel ile sahip olduğunda en düşük gerilim kaybı gözlemlenmektedir YSZ tozu taneciklerinin arasındaki kaba tanecik sayısı arttıkça elektriksel iletkenlik artmaktadır. Bu değişim Şekil 3.3’de gösterilmektedir.



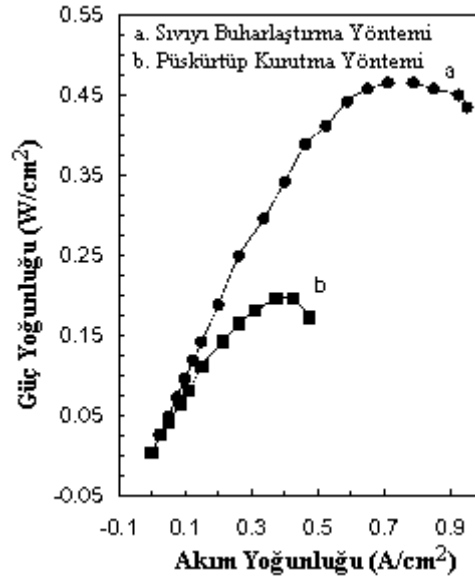
Şekil 3.3 Kaba Tanecik Sayısının Elektrik İletkenliğine Etkisi

Anot tabakasının iç elektriksel direnci çok düşüktür. Ancak temas direnci yüksektir. Temas direnci düşürmek amacıyla bir takım çalışmalar yapılmıştır. Temas direncinin nikel oranının artması ile azaldığı gözlemlenmiştir. Bunun için anot tabakası iki kademedan oluşturulmuştur. Yüzeydeki yakıtla temas eden kademe nikel açısından daha zengin bir kademe (Ni:YSZ oranı 61:39), içerde bulunan kademe nikel açısından daha fakir tutularak (Ni:YSZ oranı 40:60) en az elektriksel direnç sağlanmıştır. Nikelin temas direncine ve toplam dirence etkisi Şekil 3.4’de gösterilmiştir [30].



Şekil 3.4 Nikel miktarının anot tarafındaki temas direncine ve toplam dirence etkisi

Püskürtüp Kurutma metoduyla üretilen yakıt hücrelerinde Sıvı Buharlaştırma metoduna göre çok büyük performans kayıpları gözlemlenmektedir. Bunun nedeni püskürtüp kurutma metoduyla topaklanma, yetersiz gözeneklilik ve 3 faz sınırlarında temas sorunları gibi istenmeyen mikro yapılar elde edilmesindendir. Bu iki yöntem arasındaki fark Şekil 3.5’de deneysel olarak gösterilmiştir [2].



Şekil 3.5 Anodun üretim metoduna göre yakıt hücresinden elde edilen gücün değişimi

Daha önceden yapılan birçok çalışmada Seria'nın metan gazının oksitlenmesi için harika bir katalizör olduğu belirtilmiştir. Anot malzemesi olarak Seria kullanılmasının asıl

amacı yakıt olarak doğrudan metan gazı kullanmaktır. Seria malzemesinin diğer özellikleri aşağıda sıralanmıştır.

Hem desteklenmiş hem de desteklenmemiş Seria oksijen kısmi basıncının düşük olduğu durumlarda çok iyi iyonik ve elektronik iletkenlik özelliği göstermektedir. Buna karşın Seria malzemesinin en kötü özelliği oksijen kısmi basıncının düşük olduğu ortamlarda kafes yapısındaki genişlemeden dolayı Ce^{+4} iyonunun Ce^{+3} iyonuna dönüşmesidir. Bu durum, özellikle YSZ elektroliti kullanılıyorsa, çatlaklar oluşmasına ve böylece anot tabakasının elektrolitten ayrılmasına neden olmaktadır. Bunu engellemek için Seria nadir toprak metaller ile desteklenir. Sıkça kullanılan nadir toprak metal katyonları, Gd^{+3} , Sm^{+3} , Y^{+3} 'tür.

Diğer alternatifler niobat ve titanat perovskitleri ile $(Ba/Sr/Ca/La)_{0.6}M_xNb_{1-x}O_{3-\delta}$ (M: Mg, Ni, Mn, Cr, Fe, In, Sn)'tur. Bunlar da ihtimal içersinde olup, şu an için bir takım sorunları vardır.

En çok kullanılan anot malzemesi Ni/8YSZ nikel-oksit ve YSZ tozlarının karışımı ile hazırlanır. Kullanım sürecinde nikel-oksit yakıt gaz atmosferinde nikel redüklenerek hücrenin çalışması için katalizör görevi yapar[20]. Westinghouse Elektrik şirketi tarafında yapılan çalışmalarda geliştirilen anot malzemeleri arasında 8YSZ elektrolit ile en iyi termal uyum sağlayan anot malzemesinin Ni/YSZ olduğu tespit edilmiştir. YSZ yalıtkan bir malzemesi olmasından dolayı anot için gerekli iletken yolu kompozit içindeki %40-60 konsantrasyona sahip Ni sağlamaktadır [31].

3.1.3 Katot

Katı oksit yakıt hücrelerinde (KOYP) katotlar yüksek elektriksel iletkenlik, oksijen redüklemesi için yüksek katalitik aktivite ve diğer hücre bileşenleri ile uyumluluk gibi birçok özelliklere sahip olması gerekmektedir. İlk aşamalarında diğer uygun malzemeler mevcut değilken, platin katot olarak kullanılmıştır. Ancak, platin pahalı ve maliyet/etkin ticari KOYP ile enerji üretimi için kendi kullanımı pratik değildir. Daha az pahalı ve aynı zamanda gerekli özelliklere sahip perovskit bu nedenle çok ilgi çekmiştir. 1969 yılında, $LaCoO_3$ ilk defa test edildi ve performansı iyiydi. Fakat uzun kullanım süreleri sonunda YSZ elektrolit ile etkileşimi sonucu bozulmalar meydana geldi. Bunun üzerine çalışmalar

Lantal Manganit (LaMnO_3) bazlı malzemeler üzerine yoğunlaştı. Günümüzde en yaygın olarak kullanılan katot malzemesi $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ (LSM)'dir. LSM oksijen iyon iletkenliğine sahip olmadığı için oksijen gazının elektrolite ulaşmasını sağlamak amacıyla gözenekli yapıda üretilmektedir [32].

Katot elektrotu 1000°C 'de oksijen veya havanın oksitleyici ortamında çalışır ve oksijen indirgeme reaksiyonu;



Burada gaz fazındaki oksijen indirgenip iki elektronunu vererek oksijen iyonuna dönüşür. Katot elektrodunda aşağıdaki niteliklerin olması gerekmektedir:

- Yüksek elektrik iletkenliği
- İşlem sırasında kimyasal ve boyutsal kararlılık
- Termal genleşme katsayısının diğer hücre bileşenleriyle uyumluluğu
- Katot elektrotu ile elektrolitin ve akım-toplar malzemesinin uyumluluğu ve minimum reaktifliği
- Porozitenin hava elektrotu/ elektrolit ara yüzeyine oksijen moleküllerinin transferinin kolaylaştıracak yeterlilikte olması

Bu gereklilikleri sağlamak için alkalın ve nadir elementlerle katkılı lantan manganit diğer hücre bileşenlerinin üzerinde gözenekli bir tüp şeklinde üretilir. Lantan manganit tersinir oksidasyon-redüksiyon davranışı gösteren bir p-tipi perovskit oksittir. Malzemede ortamın oksijen kısmi basıncına ve sıcaklığa bağlı olarak oksijen fazlalığı ve eksikliği olabilir. Hava ve oksitleyici ortamda kararlı olmasına rağmen 1000°C 'de <10 - 14 atm oksijen basıncında ayrışır. Lantan oksitin elektronik iletkenliği Mn 'ın $+3$ ve $+4$ değerlikli bölgeleri arasındaki elektron boşluklarının geçişinden kaynaklanır. Bu iletkenlik kalsiyum ve stronsiyum gibi iki değerlikli katkılar ile artırılır [3][24].

Tüp şeklindeki KOYP'nin %90'nın üzerinde ağırlığı katkılı lantan manganit katot elektrotundan gelmektedir. Şimdilik katot elektrot malzemeleri La_2O_3 ve MnO_2 gibi yüksek saflıktaki bileşik oksitlerden sentezlenmektedir. Hava elektrotu maliyeti daha az nadir element kullanılarak da azaltılabilir [24].

3.1.4 Akım-toplar(interconnect)

Akım-toplar katı oksit yakıt pili bataryalarında birim hücreleri birbirinden ayıran plakalardır. Bir KOYP sisteminden akım-toplardan beklenen özellikler;(i) iyi elektriksel iletkenlik,(ii) gaz geçirimsizliği, (iii) diğer hücre elemanlarıyla kimyasal uyumluluk,(iv) reaksiyon gazlarına karşı yüksek korozyon dayanımı, (v) diğer hücre elemanlarıyla termal genişleme uyumu ve(vi) kabul edilebilir maliyet. Bu özellikleri karşılayan genel olarak iki sınıf malzeme grubu vardır, seramik ve metalik. Genel olarak seramik malzemeler tercih edilmektedir. Bunların başında LaCrO_3 tipi malzemeler gelir [26].

Akım-toplar malzemelerinde olması gereken özellikler:

- Düşük iyonik iletkenlikle birlikte yüksek elektrik iletkenliği
- Yakıt ve havaya karşı kimyasal stabilite
- Termal genişmesinin diğer parçalarla aynı olması
- Yüksek mekanik dayanım
- Yüksek termal iletkenlik

Akım-toplar malzemelerinin KOYP lerinde iki önemli rolü vardır. Bunlar hücreler arası iletkenliği sağlamak ve hücre yığınları içerisinde gaz ayrımını sağlamaktır. Bu yüzden akım-toplar malzemelerinin diğer hücre bileşenleriyle uyumlu olması ve oksitleyici ve redükleyici gazlara karşı kararlı olması gerekir [24][33].

Akım-toplar malzemesi olarak kullanılan iki tip malzeme vardır. Bunlar yüksek sıcaklıklarda kullanılan seramik malzemeler ve orta sıcaklıklarda da kullanılan metalik malzemelerdir. Seramik akım-toplar malzemeleri olarak öncelikle katkılı lantan (La , Sr , Ca)(Cr , Mg) O_3 ve itriyum kromit (Y , Ca) CrO_3 kullanılır. Bu malzemelerin elektrik iletkenlikleri artan sıcaklıkla birlikte artar. Kullanılan katkılar kimyasal stabiliteyi ve istenen termomekanik özellikleri sağlar. Seramik malzemelerin en büyük dezavantajı ise yüksek maliyet ve kırılganlığını artıran diğer malzemelere göre rijitliğinin daha yüksek olması verilebilir. Düşük işlem sıcaklıklarında metalik malzemelerin kullanımı daha uygundur. Seramik malzemelere göre metal alaşımları daha ucuz ve uygulanması daha kolaydır. En uygun metalik akım-toplar malzemeleri ferritik paslanmaz çeliklerdir. Çünkü termal genişmesi zirkon elektrolite yakındır. Yüksek işlem sıcaklıklarında

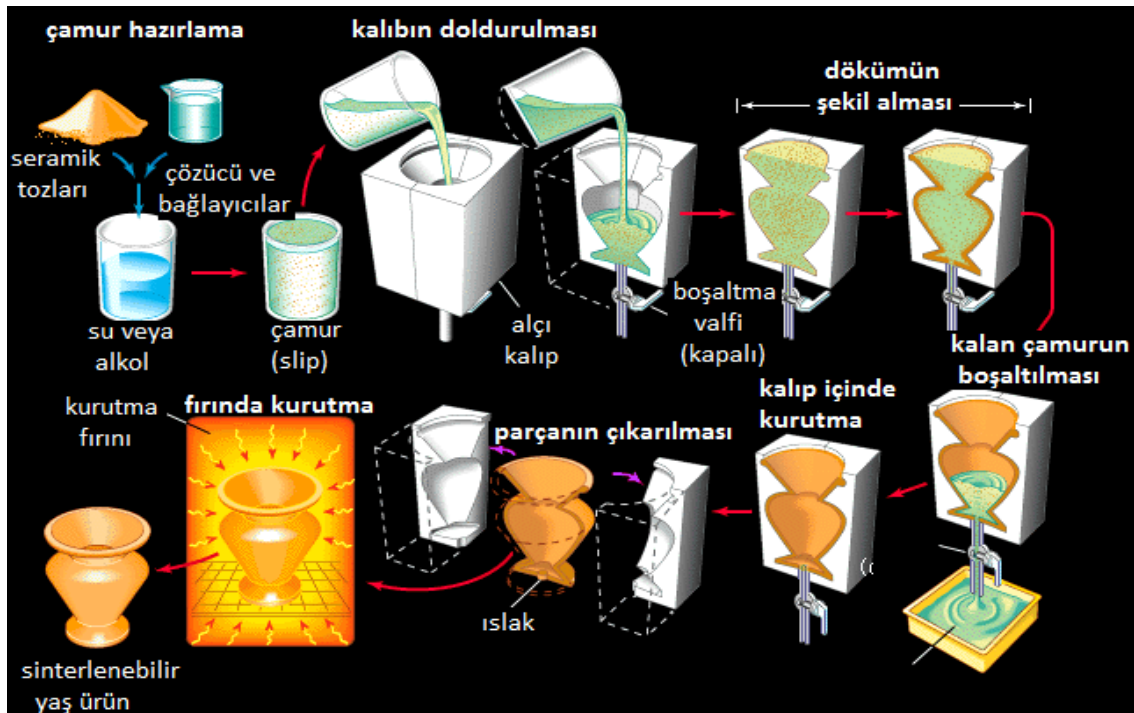
metalik malzemelerin en büyük problemi korozyondur. Bunu önlemek için krom kullanılır. Fakat yüksek sıcaklıklarda kromun buharlaşması söz konusudur. Dolayısıyla elektrot zehirlenmesi görülür. Bu da lantan stronsiyum katkılı mangan veya kobalt gibi perovskit ile akım-toplar malzemesinin kaplanmasıyla önlenabilir [33][34].

3.2 KOYP Üretim Yöntemleri

Katı oksit yakıt pilleri (KOYP) genellikle pahalı ve ileri teknoloji proseslerle üretilmektedir. İlk zamanlar biriktirme teknikleri, presleme ve spreyci teknikleri uygulanırken, son yıllarda serigrafi, daldırma kaplama ve döküm yöntemleri uygulanmaya başlanmıştır.

3.2.1 Slip Döküm

Slip döküm yöntemi, basit bir yöntem olup esas olarak her boyut ve şekildeki parça üretimi için uygundur. Ancak, pişme esnasında çekme miktarı tipik olarak %25–30 mertebesinde olup; bu durum nihai ürünün boyut tahmininde güçlük yaratmaktadır. Slip döküm yöntemiyle oksijen sensör üretimi, laboratuvar çaplı araştırmalar için gerçekleştirilmektedir.



Şekil 3.6 Slip döküm yönteminin şematik gösterimi

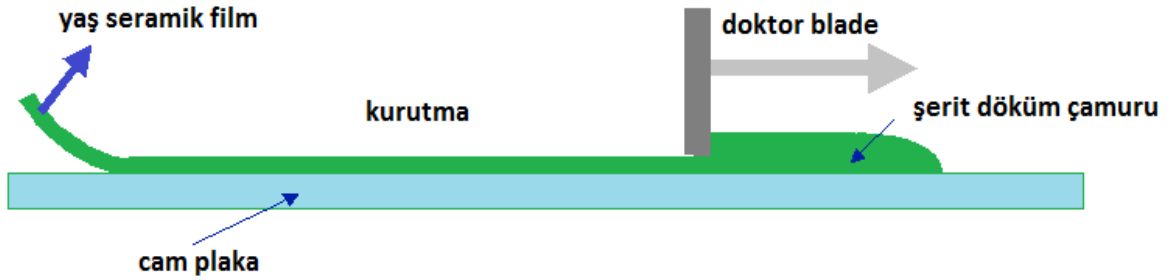
Slip döküm seramiğe has bir kalıplama yöntemi olup çok uzun bir kullanım tarihine sahiptir. Slip döküm ile şekillendirme prosesinde, hazırlanan çamur, alçı kalıplara dökülmektedir. Çamurdaki su, gözenekli alçı kalıp tarafından emilmektedir. Slip dökümde çamur, seramik toz, sıvı (su veya organik) ve prosese yardımcı olacak katkıları bilyalı öğütücü veya bir başka karıştırıcıda karıştırılarak hazırlanır. Bu şekilde en yüksek oranda katı içeren ve yeterli akıcılığa sahip çamur hazırlanmış olur. Slip hazırlamada kullanılan tozun tane iriliği ve dağılımı önemli faktörler olduğundan iyi kontrol edilmesi ve aglomerasyonun olmaması istenir. Bunu sağlamak için slip birkaç saat süreli ultrasonik işleminden geçirilmeli, iyi bir asıltı elde edilmesi için uygun elektrolit ilavesi yapılmalıdır.

Slip döküm birkaç aşama gerektiren yavaş bir proses olduğundan yöntem prototip çalışmalarda ve kısa süreli üretim dönemlerinde kullanılmaktadır. Slip dökümü hızlandırmak için basınç uygulanabilir. Bu durum basınçlı slip döküm adını alır. Bu yöntemle şekillendirilen parçalar daha az su içerdiğinden kuruma küçülmeleri daha az olmakta döküm süresi ise 1–2 saatten 20 dakikaya kadar düşmektedir. Şekil 4.1 'de slip döküm yöntemi ile şekillendirmenin şematik gösterimi verilmiştir [35].

3.2.2 Şerit Döküm

Günümüzde ince şerit veya plaka halindeki seramiklerin üretiminde kullanılan şerit döküm yöntemi elektronik seramik endüstrisinin en önemli proseslerinden birisidir. Şerit-döküm yönteminde bileşim, seramik toz çözücü, dağıtıcı, plastikleştirici ve bağlayıcıdan oluşmaktadır. Önce seramik toz, çözücü, dağıtıcı ve yüzey ıslatıcı maddeler 24 saat karıştırılarak düşük viskoziteli çamur elde edilir. Daha sonraki karıştırma ve homojenleştirme aşamasında plastisiteyi artırıcı katkı maddeleri ve bağlayıcı malzeme katılarak 24 saat daha karıştırma işlemi yapılır. İki aşamalı karıştırma dağılımının iyi olması ve bağlayıcı sistemin özelliklerinin bozulmasını önlemek için uygulanır. Karıştırma işlemi sonunda çamur ısıtılır, süzülür, havası alınarak çözücüde çözünmeyen, düz bir yüzeye yayılır ve solvent uçurularak bünyeden uzaklaşması sağlanır. Bu işlemler üretim ölçeğinde içinde hareketli bir konveyör sistemi, hava üfleyen kurutma sistemi, ısıtıcı sistemi, döküm ünitesi, şeridi sıyıran sistem ve şeridi saran makara ihtiva eden

sürekli döküm makinesinde gerçekleştirilir. Kurutma işleminden sonra, şerit ya makaraya sarılır veya kullanım amacına uygun boyutlarda kesilir.

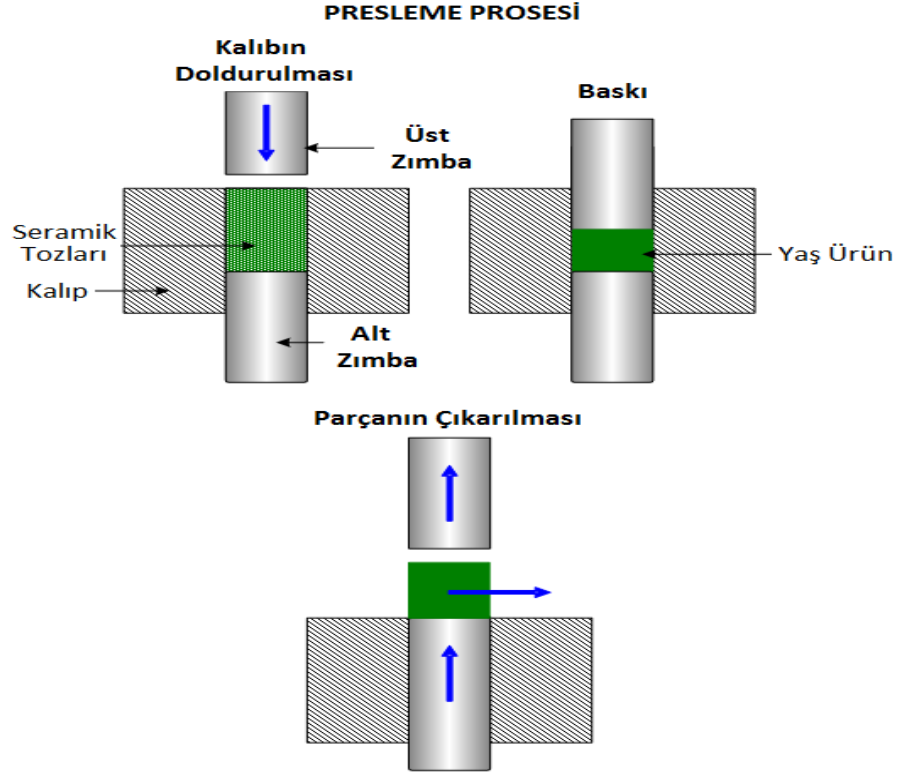


Şekil 3.7 Şerit döküm yönteminin şematik gösterimi

Bu yöntem 0.01-1 mm inceliğinde çok tabakalı elektronik paketlerin, elektronik devre altlıkları ve çok tabakalı kapasitörlerin üretiminde kullanılmaktadır. İki boyutlu parça üretimine imkan sağlaması, yüzey parlaklığı kontrolünün zor olması, pişirme sırasında organik bağlayıcının buharlaşarak yüzeyde pürüzler oluşturması yöntemin dezavantajlarıdır. Şekil 3.7’de şerit döküm yöntemi görülmektedir [35].

3.2.2 Presleme Metodu

Seramik üretim yöntemleri arasında CIP (soğuk izostatik presleme) ve HIP (sıcak izostatik presleme) gibi yüksek yoğunluklu malzeme üretimine olanak olmasına karşın son zamanlarda KOYP üretimi için pek tercih edilmemektedir. Bunun diğer bir nedeni de üretim maliyetlerini düşürecek ve verimliliğini artırmak amacıyla KOYP bileşenlerinin artık daha düşük kalınlarda üretilmesidir. Örneğin anot destekli bir hücre için bundan 10 yıl öncesine kadar 1 mm kalınlıkta üretilen anot tabakası artık ~300 μm ’ye varan incelikte üretilmektedir. 800 μm ’den daha kalın üretilen seramik tabakaları için presleme uygun iken daha ince uygulamalar için şerit döküm prosesiyle üretim daha uygundur. Fakat büyük pil sistemleri (stack) için üretilen destek katmanları kimi zamana 1-1,5 mm kalınlarda olduğundan özel geliştirilmiş toz karışımları ile 100°C de yapılan presleme işlemleri daha etkili olacaktır [31].



Şekil 3.8 Presleme metodu

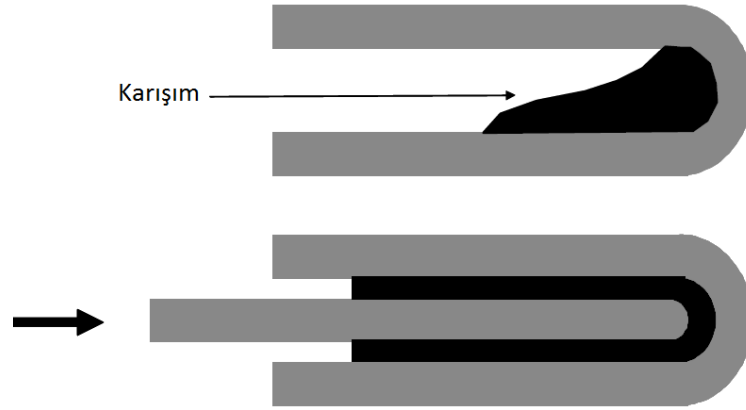
Yüksek yoğunluklu seramik üretim yöntemlerinden olan preslemenin sıcak, soğuk, soğuk izostatik (CIP) ve sıcak izostatik (HIP) gibi uygulama türleri vardır. Diğer KOYP üretim yöntemlerine göre ısıtma, kalıplama, presleme ve kalıptan çıkarma gibi ayrı işlem basamaklarına gerek olmasından dolayı külfetli bir prosestir.

3.2.3 Ekstrüzyon

Seramik endüstrisinde tek eksenli sürekli formada uzayan yapıların üretiminde sıklıkla kullanılan ekstrüzyon tekniği borular, tüpler, üçgen, dörtgen vb. prizmaların üretiminde sıklıkla uygulanmaktadır. KOYP üretiminde ekstrüzyon genellikle Siemens tarafından geliştirilen tübüler katot destekli hücreler ve Rolls-Royce tarafından geliştirilen flat tübüler dizayndaki hücrelerin üretiminde uygulanmaktadır. Planar KOYP bileşenlerinde uzunluk/kalınlık oranının kısıtlı olmasından dolayı uygulanması pek mümkün değildir.

Genelde su bazlı plastiklerde karıştırılan tozların şekillendirilmesi sonra kuruma aşamasının mümkün olduğunca kısa olması için su miktarının azaltarak metilselüloz, poliakrilamid, polivinil-alkol vb. suda çözünen bağlayıcılar kullanılır. Ekstrüzyonla

döküm yöntemleri arasındaki temel fark hazırlanan bileşimin viskozitesidir. Ekstrüzyon hazırlanan karışımın viskozitesi döküm yöntemlerindeki yüzlerce katı mertebesinde fazladır [26].

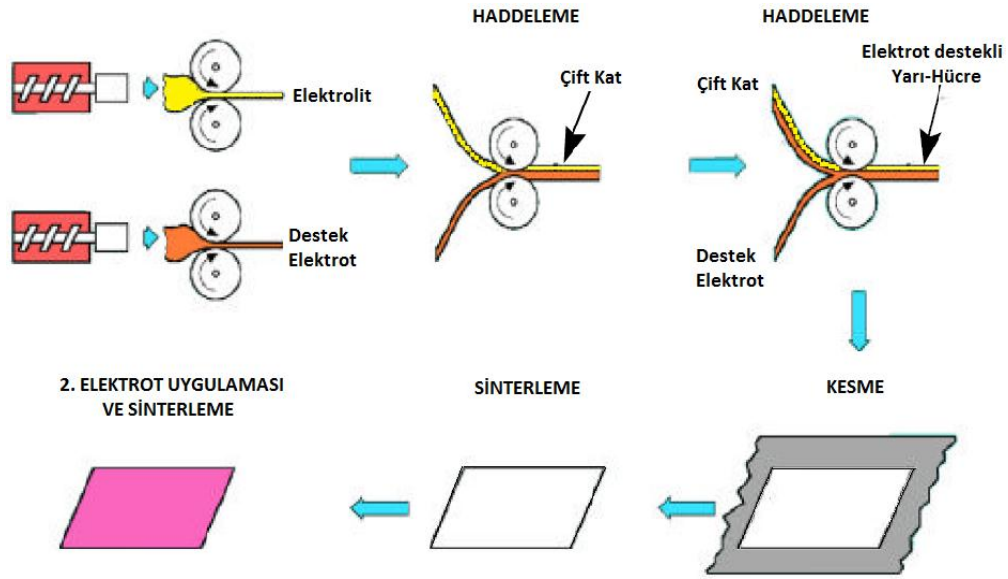


Şekil 3.9 Basit bir ekstrüzyon prosesinin şematik gösterimi

Şekil 3.9’da görülen ekstrüzyon prosesinde hazırlanan ekstrüzyon karışımı kalıbın içerisine uygun miktarda yerleştirilir. Mandrelin itilmesiyle kalıp ve mandrel arasında kalan karışım içi boş tüp şeklini alır. Oda sıcaklığında kurutulan yaşı parça sinterlenerek istenilen katman üretilir [37].

3.2.4 Haddeleme (Calendering)

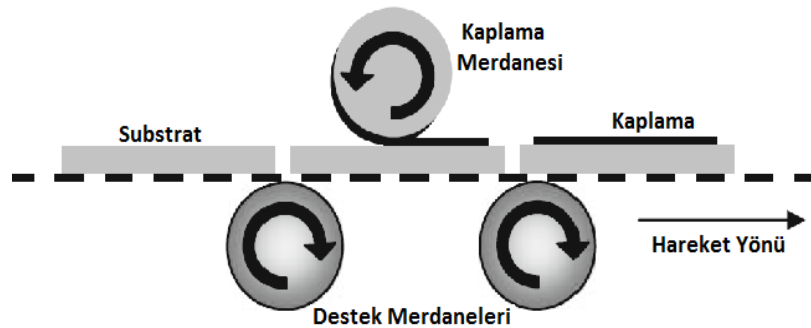
Haddeleme iki ya da fazla plaka ve şeridin en az iki merdane arasında sıkıştırılarak birleştirmesidir. Şerit döküm veya benzeri bir metotla üretilmiş farklı bileşim veya özellikteki substrat veya fonksiyonel tabaka şeritleri merdaneler arasında haddelenerek tek bir sürekli katman elde edilir. Normalde farklı kalınlıklarda Bu teknikte farklı yapıdaki elektrot plakaları birleştirilerek elektrotun özellikleri geliştirilebileceği gibi elektrot ve elektrolit şeritleri birleştirilerek tek sinterlemeyle yarı hücre üretilebilir [26].



Şekil 3.10 Haddeleme yönteminin şematik gösterimi

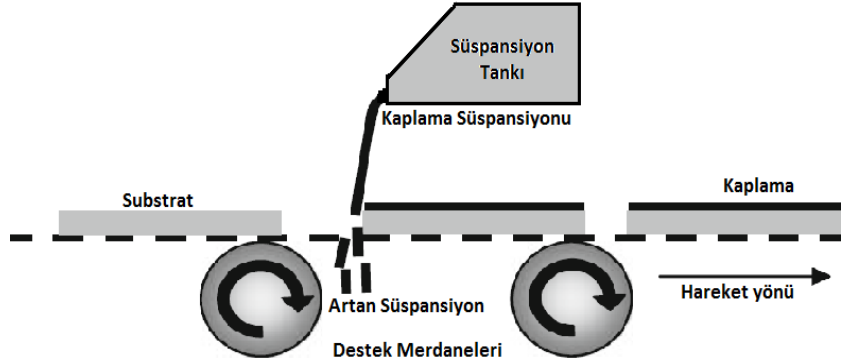
3.2.5 Merdane(Roller)/ Perde(Curtain) Metodları

Seramik üretim yöntemleriyle üretilmiş substrat tabakası üzerine elektrot veya fonksiyonel katman kaplanması için uygulanan seri imalat prosedir. Merdane kaplama yönteminde önceden üretilmiş (genellikle şerit döküm yöntemiyle) substrat destek merdaneleri üzerinde sabit hızla hareket eder. Substrat yüzeyi seviyesinde bulunan genellikle metalden yapılmış ve plastik geçirgen tabakayla kaplanmış olan silindirik kaplara da kaplama merdanesi denilir. Kaplama merdanesi altından geçen substrat yüzeyi merdane içindeki süspansiyonla kaplanır. Substratın hareket hızı, kaplama merdanesinin çapı ve süspansiyonun viskozitesine bağlı olarak kaplama kalınlığı 5-50 μm arasında ayarlanabilir.



Şekil 3.11 Merdane(Roller) yönteminin şematik gösterimi

Perde (Curtain) kaplama yönteminde destek merdaneleri üzerinde hareket eden substrat üzerine belirli bir mesafeden kaplama süspansiyonu dökülerek substratın kaplanması sağlanır. Substratın yanlarından dökülen fazla süspansiyon destek merdanelerinin altındaki bir haznede toplanır [26].



Şekil 3.12 Perde(Curtain) yönteminin şematik gösterimi

3.2.6 Serigrafi (Screen Printing)

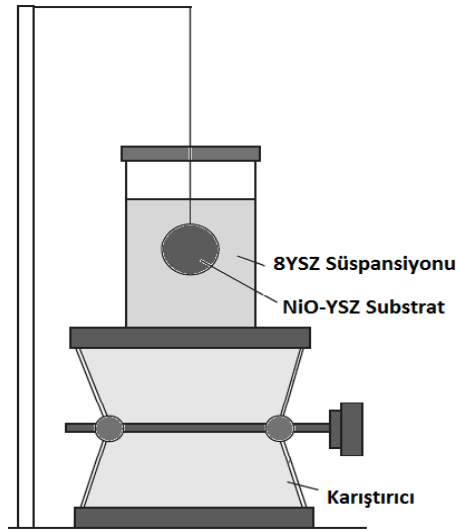
Çok eski ve basit bir yöntem olan serigrafi son yıllarda ileri teknoloji seramikleri üretimde uygulanmaktadır. Viskozitesi oldukça bir seramik süspansiyon çözücü, bağlayıcı ve plastikleştirici gibi organik bileşenlerle karıştırılır. Çözücü olarak su veya alkol kullanılır. Terpeneol, etil selülöz, polivinil bütral vb. bağlayıcı ve plastikleştiriciler kullanılmaktadır [38].

Yüksek viskoziteye sahip süspansiyon gözenekli bir örtü üzerinden sert bir plaka ile örtünün altındaki substrat yüzeyine geçmeye zorlanır. Substrat yüzeyinden biriken süspansiyon kurutulup sinterlenir. Serigrafinin tekrar sayısı ile kalınlık kontrolü sağlanabilir. Yapılan çalışmalarda 30 μm – 100 μm arası kalınlıklarda elektrolit katmanı elde edilmiştir [39].

3.2.7 Daldırma Kaplama (Dip Coating)

Yaş kaplama tekniklerinden Dip Coating uygun maliyetli ve kolay uygulanabilir olması sayesinde yaygın kullanılan bir tekniktir. Gözenekli substrat kaplanacak tozların uygun bir çözeltide dağıtılmasıyla hazırlanan süspansiyon içine daldırarak kaplanır. Süspansiyondaki sıvı substratın gözeneklerinden geçerken kapılar kuvvetler sebebiyle partiküller yüzeydeki gözeneklerde birikir. Kaplama tozlarının tane boyunun

küçültülmesi kaplama özelliklerini geliştirir. Nano tozların kullanılması anot destekli KOYP’lerde üç faz bölgesinin arttırdığı yapılan çalışmalarda görülmüştür [41].



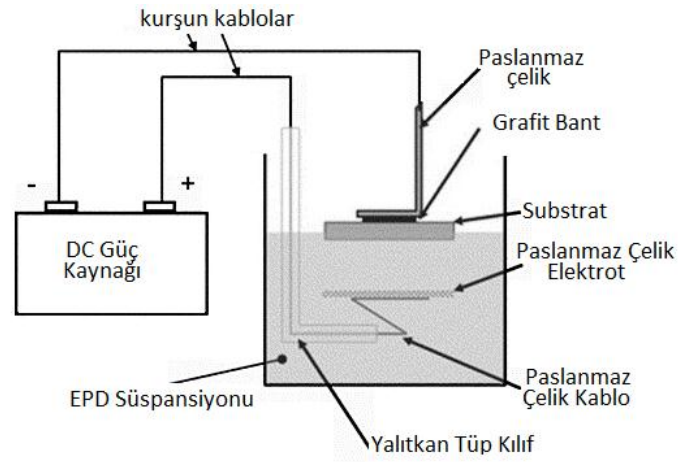
Şekil 3.13 Dip coating yöntemi

Çözücü sıvı içerisindeki bir miktar dispersant ve bağlayıcı gibi organiklerle karıştırılan kaplama tozları ile süspansiyon hazırlanır. Hazırlanan süspansiyon içerisindeki toz partiküllerinin çökmemesi için ultrasonik veya benzeri bir yöntemle sürekli olarak hareketli tutulur. Kaplanması istenilen poroz substrat banyo içine daldırılarak istenilen kaplama kalınlığı elde etmeye yetecek kadar bekletilir. Substratın tek yüzeyinin kaplanması istenildiğinden diğer yüzeyi mum veya bant benzeri bir malzeme ile kaplanarak süspansiyon ile teması engellenir. Yeterli süre süspansiyonda bekletilen substrat çıkartılarak kurutulur. Organik yakma ve sinterleme işlemlerinden sonra istenilen morfoloji elde edilir. Organik yakma işleminde kaplama süspansiyonundan gelen organikler ve substrat yüzeyindeki bant/mum yakılarak uzaklaştırılır [42][43].

3.2.8 Elektroforetik Kaplama Yöntemi (EPD)

Koloidal üretim prosesi olan elektroforetik kaplama yönteminin en önemli avantajı kısa proses süresi ve kaplanacak substratın geometrisinin önemli olmamasıdır. Seri üretime uygun bu teknikte süspansiyon içindeki elektrik yüklü toz parçacıklar doğrusal akımla iletken bir yüzeyde biriktirilirler. Hazırlanan süspansiyonda genellikle organik bağlayıcılar kullanılmayarak sadece aseton veya alkol türevi çözücülerle hazırlanır. Bunun sayesinde sinterleme öncesinde bağlayıcı yakma işlemine gerek yoktur.

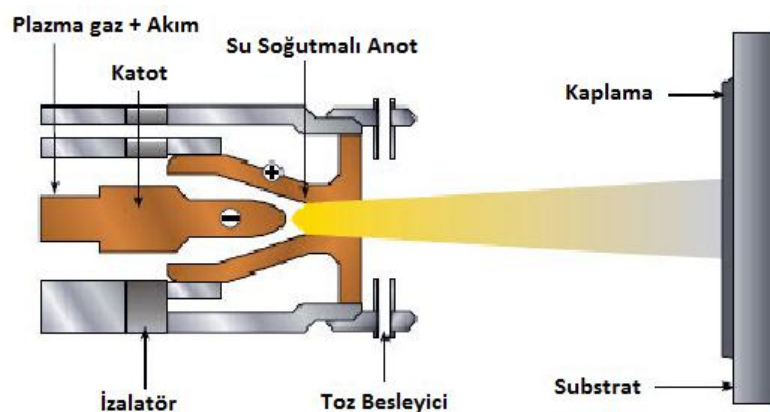
Potansiyel farkı değiştirilerek kaplama kalınlığı ve hızı kontrol edilebilir. 1 mm/dk. gibi yüksek biriktirme hızlarına ulaşılabilir [44][45][47].



Şekil 3.14 EPD yönteminin uygulanması

3.2.9 Atmosferik Plazma Sprey (APS)

Atmosferik Plazma Sprey (APS) yöntemi diğer üretim yöntemlerine göre hızlı ve uygulanması kolay bir procestir. Konvensiyonel kaplama tekniklerinin aksine yüksek sıcaklıkta sinterleme işlemine gerek yoktur. Böylelikle üretim süresi kısılırken farklı katmanlar arasında istenmeyen fazların oluşması engellenmiş olur. Spreyleme parametrelerini kontrol edilerek kaplama kompozisyonu ve morfolojisi ayarlanabilir, istenildiğinde daha geniş yüzeylerde kaplama yapılabilir [47].



Şekil 3.15 APS yöntemi ile kaplama

Zaman kaybettirren sinterleme aşamasına gerek olmamasına rağmen APS yöntemiyle ne tam yoğun(porozitesiz) elektrolit üretmek ne de istenilen homojen porozite

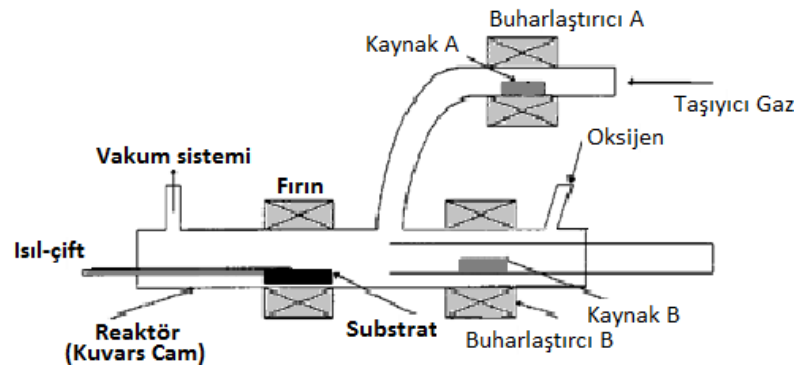
dağılımına sahip elektrot üretmek kolay değildir. Bu prosesle üretilen malzemelerin içinde mikro çatlak oluşumu ve heterojen dağılımlı porozite oluşumu kaçınılmazdır [48][49].

APS ile üretilen KOYP hücrelerinin elektro-kimyasal performansı genellikle 200 mW/cm²'yi geçmemektedir. Ancak 2007 yılında Vaßen vd. tarafından yapılan çalışmada FeCr alaşımı üzerine APS ile uygulanan Ni/YSZ-YSZ KOYP hücresiyle 500 mW/cm² ye ulaşan performans değerleri elde edildi [50].

3.2.10 Buhar Biriktirme Yöntemleri

3.2.10.1 Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)

Kimyasal buhar biriktirme (CVD) adından da anlaşıldığı gibi en az bir buhar fazının kimyasal olarak biriktirildiği kaplama prosesidir. Buhar fazındaki ürün gaz kaplanacak altlık malzemesi(substrat) yüzeyine yönlendirilir. Substrat tarafından adsorbe edilen kaplama malzemesi kimyasal reaksiyon sonucunda yüzeyinde katı bir kaplama tabakası oluşturur. CVD elektronik malzemelerin üretiminde sıklıkla kullanılan üretim metodu olmasının yanında yapılan geliştirmeler sayesinde KOYP bileşenleri üretiminde de sıklıkla uygulanmaktadır.



Şekil 3.16 CVD metodu

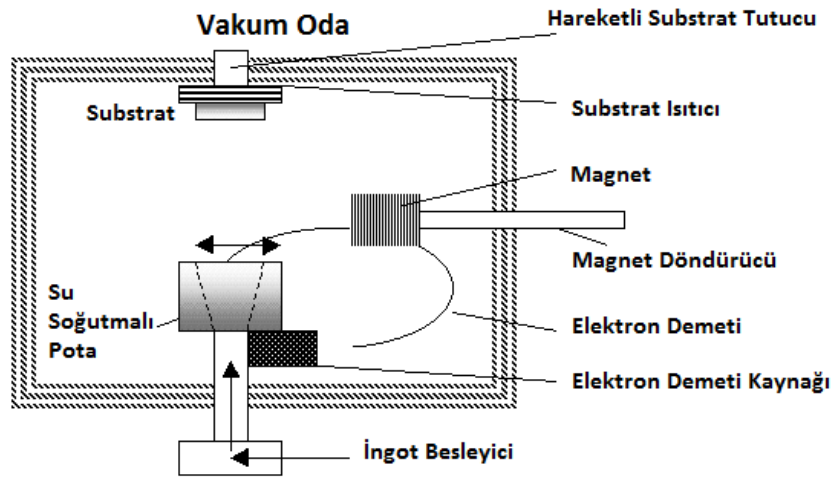
ZrCl₄ ve YCl₃ gibi halojenler veya metal-alkoksitler ve β-diketonlar gibi organik bileşikler de başlangıç malzemesi olarak kullanılabilirler. Kaplanan film kalınlığı substrat sıcaklığı ve buharlaşma oranına bağlı olarak 1-10 µm/saat hızlarda olabilmektedir. CVD pahalı bir teknik olmasına rağmen uniform, saf ve yapışma kabiliyeti yüksek kaplamalar üretmek için verimli bir tekniktir. Diğer biriktirme tekniklerine nazaran uygulaması

daha kolay bir tekniktir. Fakat yüksek sıcaklık gereksinimi, halojenlerin gibi korozyif gazların oluşması ve düşük imalat hızı gibi olumsuz özellikleri sebebiyle genellikle diğer üretim yöntemleri tercih edilmektedir [3].

3.2.10.2 Elektron Demeti- Fiziksel Buhar Biriktirme (EB-PVD)

Fiziksel buhar biriktirme yöntemleri stikometri, porozite ve mikro yapı iyi kontrol edildiği ince film kaplamalara olanak tanınmasına karşın oksit filmlerde düşük kaplama hızı gibi önemli bir dezavantaja sahiptir. Fakat Elektron Demeti-Fiziksel Buhar Biriktirme tekniği bu sorunun üstesinden gelmiştir. Elektron demeti gücü, proses basıncı, substrat sıcaklığı vb. birçok parametre ile kaplamanın yapısı değiştirilebilir [52][53].

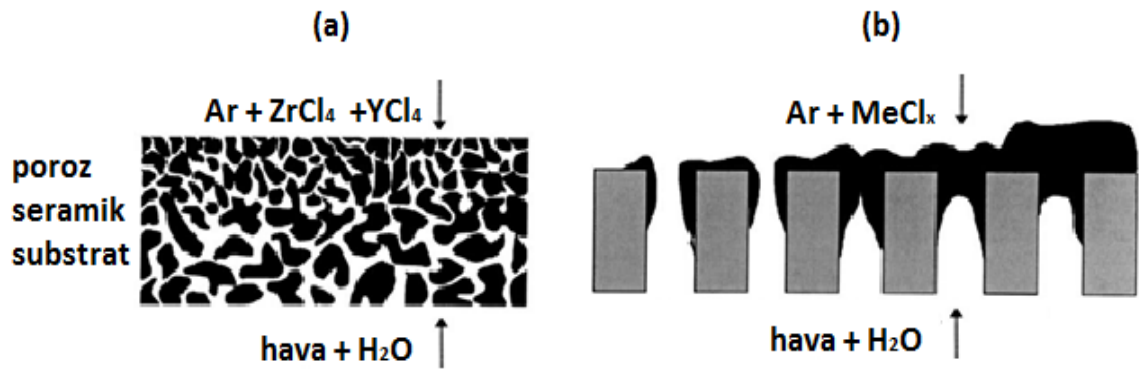
Tipik bir kaplama metodu olan EB-PVD(Electron Beam–Physical Vapor Deposition) tekniği E.D. Paton Welding Institute tarafından maliyeti 40 yıl öncesine göre 1/10 oranına indirilen ekipmanlar sayesinde [51] mikro-poröz kaplamalar için uygun bir teknik haline gelmiştir. Yüksek biriktirme oranıyla substrat yüzeyine yapışma kabiliyeti yüksek kaplamalar geniş alanlara uygulanabilmektedir. Bu özellikleri sayesinde EB-PVD geleneksel yaş kimyasal tekniklere alternatif olmuştur. EB-PVD tekniğiyle Ni-YSZ anot kaplama yapılırken Ni ve YSZ ingotlar kullanılarak %5-15 oranında porozite elde edilmiştir [54].



Şekil 3.17 Elektron demeti- fiziksel buhar biriktirme metodu (EB-PVD)

3.2.10.3 Elektrokimyasal Buhar Biriktirme (EVD)

Westinhouse tarafından geliştirilen EVD tekniği aslında modifiye edilmiş bir CVD prosesidir. İki aşamalı proseste poroz substrat proses hücrelerini ikiye ayırmaktadır. Substratın bir tarafında metal bileşikleri, diğer tarafında ise oksitleyici (genellikle su buharı) gaz yüklenir. Normal bir CVD prosesi olan ilk aşamada metal klorür gazları substrat yüzeyindeki boşlukları doldurarak yüzeydekati bir katman oluşturur. Substratın diğer tarafından gelen oksitleyici gaz ortamından kaplama içine yayılan O^{-2} iyonları kaplama tabakasını oksitleyerek yüzey sürekli bir oksit filmi oluşmasını sağlar.



Şekil 3.18 (a) EVD prosesinin şematik gösterimi (b) substrat yüzeyinde metal oksitlerin oluşması

Şekil 3.18’de görülen EVD prosesinde yüzeyde yoğun YSZ tabakası sğalanmıştır. Proses sıcaklığı, substrat gözeneklerinin morfolojisi ve kimyasal parametrelere bağlı olarak kaplama kalınlığı hızı 2,8-52 μm /saat aralığında olabilmektedir [3].

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar

Elektrolit üretimi için %8 mol Y_2O_3 ile stabilize edilmiş ZrO_2 karışımı, “8YSZ” tozları ABD’de yakıt pili cihazları ve malzemeleri satan Fuel Cell Materials firmasından tedarik edildi.

Anot üretimi için, Fuel Cell Materials, ABD firmasından alınan ağırlıkça %40 NiO ve %60 8YSZ ‘den oluşan “Ni/YSZ” tozları kullanıldı.

Katot tozları olarak Fuel Cell Materials, ABD firmasından “LSMYSZ-P” tozları kullanıldı. LSMYSZ tozları ağırlıkça %50 $(La_{0.80}Sr_{0.20})_{0.95}MnO_3$, %50 8YSZ’den oluşmaktadır.

Şerit döküm solüsyonu Materials Science Engineering (MSE), Gebze firmasından tedarik edilen “TC-S1” kullanıldı.

Anot ve katot yapısında porozite oluşturmak için mısır nişastası anot ve katot döküm çamurlarına ilave edildi.

Karadeniz Teknik Üniversitesi’nde Malvern Mastersizer 2000 cihazı ile tane boyutu analizleri yapıldı. Çözücü olarak saf su kullanıldı.



Şekil 4.1 Malvern Mastersizer 2000

Diferansiyel taramalı kalorimetrik test için Yıldız Teknik Üniversitesi'nde Perkin Elmer marka Pyris 6 Differential Scanning Calorimeter DSC cihazı kullanıldı.



Şekil 4.2 DSC cihazı

Sinterlenen tüm numuneler Karadeniz Teknik Üniversitesi'nde Zeiss marka EVO LS10 tarama elektron mikroskobu (SEM) ile yüzey ve kırık yüzey yapısı incelendi ve Bruker 1,23 eV EDX sistemiyle EDX analizi yapıldı.



Şekil 4.3 Tarama elektron mikroskobu

Sinterleme işlemleri 1200 C°'ye kadar ısıtma rejimi kontrol edilebilen Protherm PTF 12/100/700 tüp fırında, 1350 ve 1450 C° sinterlemeleri ısıtma rejimi kontrol edilmeksizin Protherm 70/300/1000 tüp fırında yapıldı.

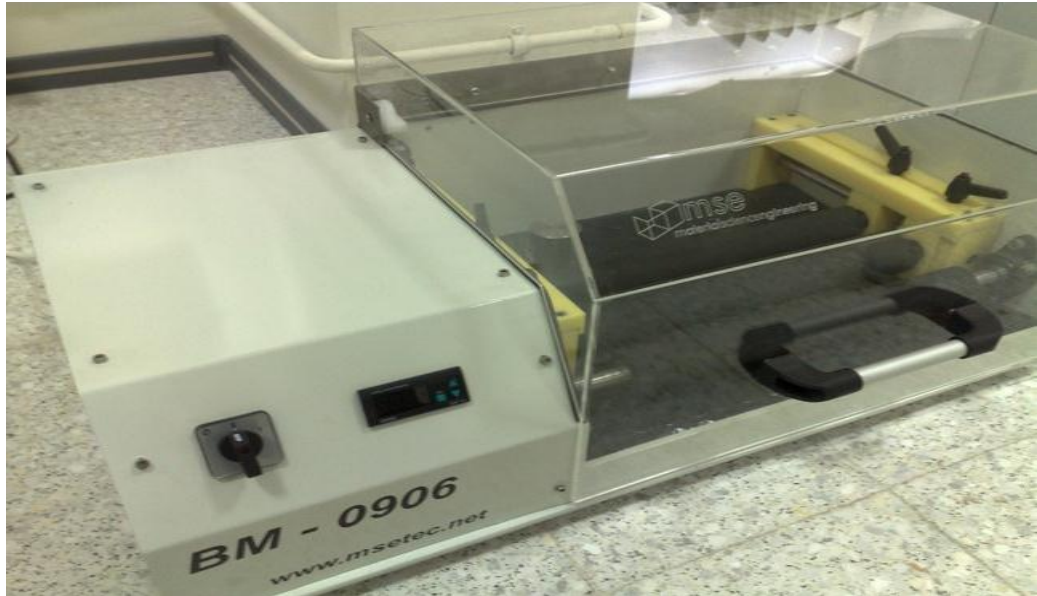


Şekil 4.4 Protherm 70/300/1000 tüp fırın



Şekil 4.5 Protherm PTF 12/100/700 tüp fırın

Döküm çamurları Yıldız Teknik Üniversitesi'nde MSE marka bilyalı değirmende 3 mm çaplı zirkon bilyeler kullanılarak karıştırıldı.



Şekil 4.6 Bilyalı değirmen

Şerit döküm Yıldız Teknik Üniversitesi'nde MSE marka TC-200 Tape Caster şerit döküm cihazında polietilen film üzerinde yapıldı.



Şekil 4.7 MSE TC200 Tape Caster

Tez kapsamında yapılan çalışmalarda “Ni/YSZ anot – YSZ elektrolit” (anot destekli) ve “LSM-YSZ katot – YSZ” (Katot destekli) şeklinde 2 farklı yarı hücre üretilerek bu bileşenlerin özellikleri araştırılmıştır. Destek katmanları anot ve katot plakaları şerit döküm yöntemiyle üretilmiştir. 3 farklı sıcaklıkta sinterlenen substratlar üzerine %8 mol Y_2O_3 ile stabilize edilmiş Zirkonya (8YSZ-n, Fuel Cell Materials, USA) slip döküm yöntemi uygulanarak kaplanmıştır. Elektrolitlerin kaplanması için uygulanan slip döküm yönteminde kalıp yerine substratın gözenekli yapısından faydalanılmıştır. Her bir yarı hücrenin üretimde uygulanan iş akış diyagramı Şekil 5.8’de görülmektedir. Diyagramın son 2 basamağı elektrolit üretim aşamasını kapsamaktadır.



Şekil 4.8 İş akış diyagramı

Döküm Çamuru Hazırlama: Anot ve katot üretimi için seramik tozları, bağlayıcı ve çözücü sistemi olan TC-S1 solüsyonu ile etil alkol ve mısır nişastası uygun oranlarda karıştırılarak şerit döküm çamuru hazırlanmıştır.

Değirmende Karıştırma: Hazırlanan döküm çamuru plastik bir kaba konularak kabın 2/3'ü 3mm çapta zirkon bilya olacak şekilde bilyalı değirmende 4 saat boyunca karıştırılmıştır.

Ultrasonik Gaz Giderme: Bilyalı değirmenden alınan çamur bilyalardan ayrıldıktan sonra ultrasonik karıştırıcıda 5dk. Hava kabarcıklarının uzaklaşması için bekletilmiştir.

Şerit Döküm: Hazırlanan şerit döküm çamuru, şerit döküm cihazında polietilen film üzerine dökülmüştür. Doktor bıçağın bıçak açıklığı 40µm, ilerleme hızı da 4m/dk. Olarak ayarlanmıştır.

Isıtma: Şerit döküm sonrasında bir gece boyunca oda sıcaklığında kuruması için bekletilen şeritler polietilen filminden ayrıldıktan sonra 28 kat olacak şekilde üst üste konulmuştur. Şeritlerin birbirleriyle yapışması için etüvde 80°C'de 30 dk. bekletilmiştir.

Haddeleme: Üretilen film katmanları nihai kalınlık 0,75mm olacak şekilde 4 paso haddelenerek 15 mm * 15 mm ebatlarında kesilmiştir.

Sinterleme: Kesilen plakalar 1200°C'de ısıtma rejimi kontrollü olarak tüp fırında sinterlenmiştir. 1200°C'de sinterlenen plakaların bir kısmı 1350°C ve 1450°C sinterlenmiştir.

Slip Döküm: Üretilen anot ve katot plakaları üzerine hazırlanan slip döküm çamuru dökülerek elektrolit katmanı oluşturulmuştur. Oda sıcaklığında kurutulduktan sonra 30 dk. 120°C'de ısıtılmıştır.

Sinterleme: Slip döküm ile üretilen yarı hücreler 1200°C'de kontrollü rejimde sinterlendikten sonra 1350°C ve 1450°C'de sinterlenmiştir.

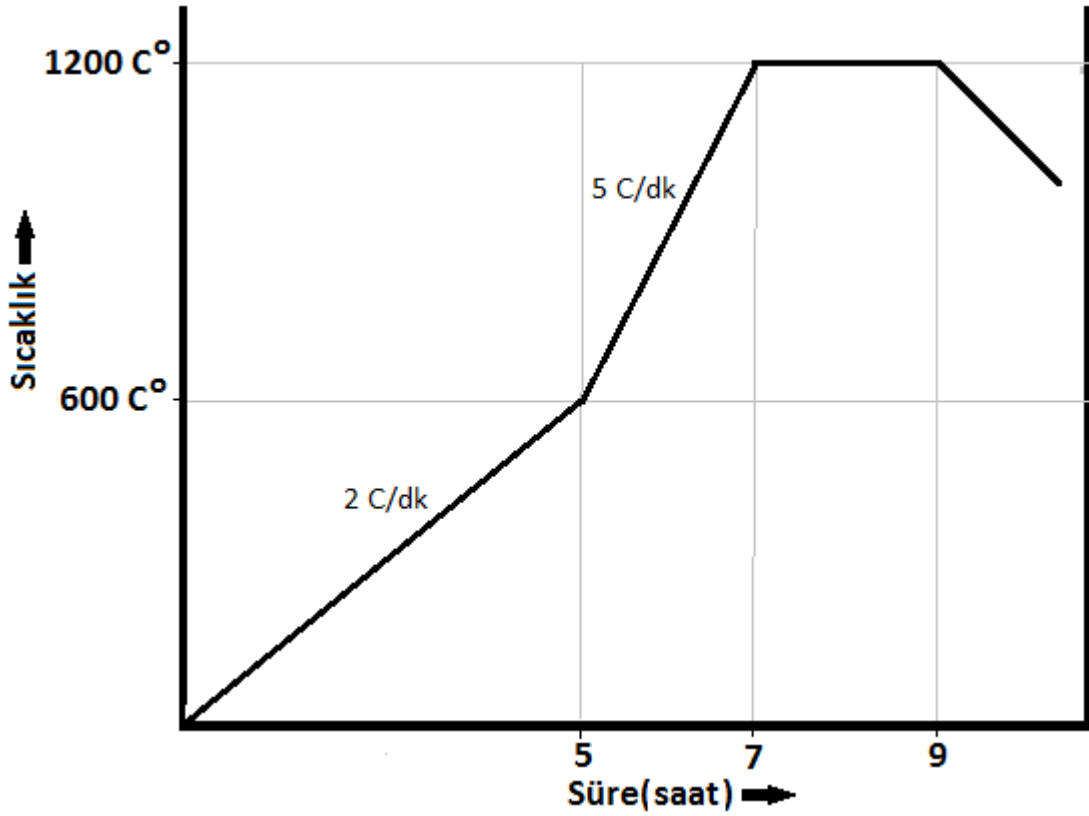
4.2 Anot Üretimi

Anot destekli yarı hücrelerin üretilmesi için ilk aşama olarak şerit döküm yöntemiyle poroz anot plakaları üretildi. Döküm çamuru hazırlanırken döküm başına 30 gram %40 NiO %60 YSZ içeren Ni/YSZ (Fuel Cell Materials, USA) tozları kullanıldı. Anot tabakasından istenilen poroziteyi sağlamak amacıyla 1,5 gram mısır nişastası çamura ilave edildi. Çamurda çözücü olarak 30 gram etil alkol, bağlayıcı ve plastikleştirici karışımı şerit döküm solüsyonu (TC-S1, Material Science Engineering, Gebze) birlikte karıştırıldı. Çamur bileşimindeki tüm malzemeler plastik bir kaba konularak 3 mm çaptaki zirkon bilyalar ile 4 saat karıştırıldı. Bilyalı değirmende karıştırılan döküm çamuru elek yardımıyla bilyalardan ayrıldıktan sonra içerisindeki hava kabarcıkların uzaklaştırılması amacıyla 15 dakika ultrasonik karıştırıcı bekletildi.

Çizelge 5.1 Anot döküm çamuru bileşimi

Malzeme	Ağırlık (gr)
Ni/YSZ	30
Mısır nişastası	1,5
TC-S1	20
Etil alkol	30

Viskozitesi metal kaşık ile kontrol edilen çamur şerit döküm makinasında doctor blade'in haznesine dolduruldu. Doctor blade'in bıçak açıklığı 40µm olarak ayarlanarak 4m/dk. hızla polietilen film üzerine döküldü. Dökülen şeritler kuruması için 1 gece boyunca şerit döküm cihazı içerisinde bekletildi.



Şekil 4.9 Anot sinterleme rejimi

Şerit döküm cihazından çıkarılan filmler kesilerek 28 kat olacak şekilde anot katmanları oluşturuldu. Katmanlar kurutmak ve katmanların yapışması için etüvde 80 °C'de 30 dk. ısıtıldı. Daha sonra ikiz merdaneli haddede son çıkış kalınlığı 0,75mm olacak şekilde 4

paso haddelendi. Haddelenmiş anot plakaları 15mm*15mm boyutlarda kesilerek sinterlendi.

Sinterleme rejimi hazırlanan döküm çamurundaki organik bileşiklerin bünyeden ayrılırken yapıyı bozmaması için 2 °C/dk ısıtma hızıyla 600 °C 'ye kadar yavaş ısıtıldı. 600 °C'den 1200 °C'ye kadar 5 °C/dk ısıtma hızıyla ısıtıldıktan sonra 1200 °C'de 2 saat sinterlemek amacıyla bekletildi.

Sinterleme sıcaklığının anot yapısı üzerindeki etkisini incelemek ama amacıyla 2 farklı sıcaklıkta daha sinterleme işleme yapıldı. 1200 °C'de sinterlenen numunelerde seçilen bir grup 1350 °C'de 2 saat sinterlendi, başka bir grup ise 1450 °C'de 2 saat sinterlendi.

4.3 Katot Üretimi

Katot destekli yarı hücrelerin üretilmesi için ilk aşama olarak şerit döküm yöntemiyle poroz katot plakaları üretildi. Döküm çamuru hazırlanırken döküm başına 30 gram %50 ($\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_{3-x}$, %50 8YSZ içeren LSMYSZ (Fuel Cell Materials, USA) tozları kullanıldı. Anot tabakasından istenilen poroziteyi sağlamak amacıyla 1,5 gram mısır nişastası çamura ilave edildi. Çamurda bağlayıcı ve plastikleştirici karışımı şerit döküm solüsyonu (TC-S1, Material Science Engineering, Gebze) etil alkol ilave edilmeden kullanıldı.

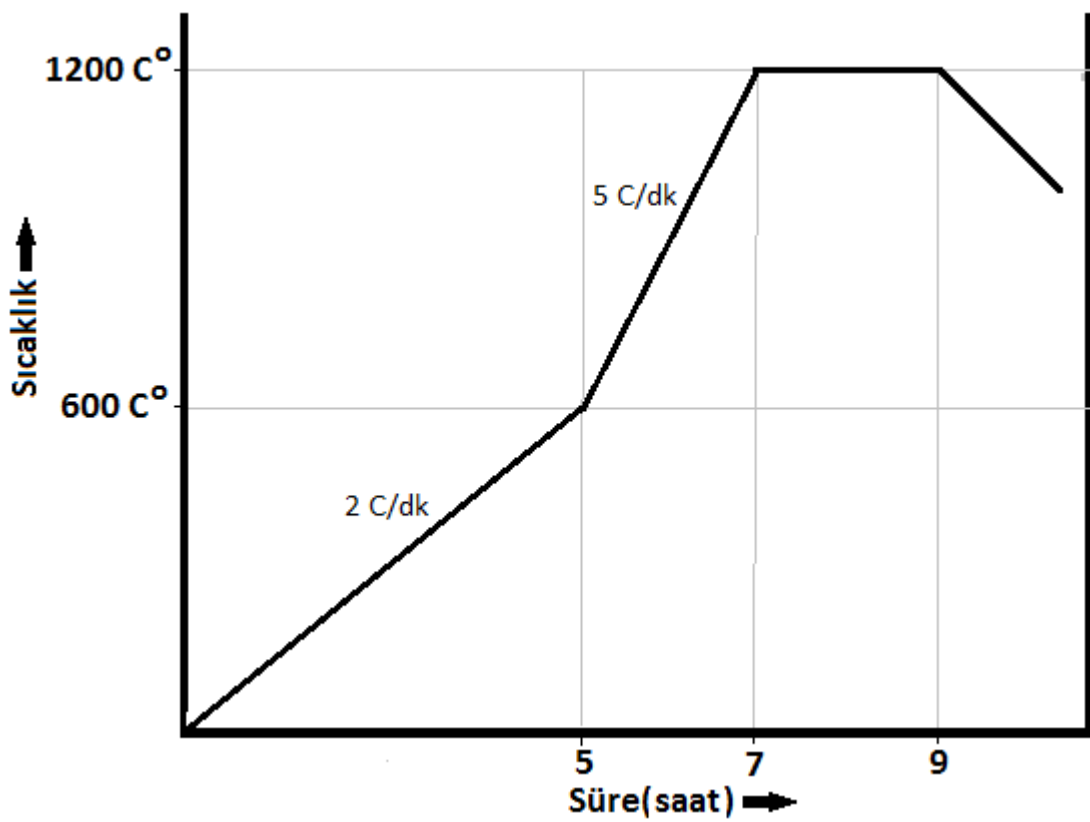
Çizelge 5.2 Katot döküm çamuru bileşimi

Malzeme	Ağırlık (gr)
LSMYSZ	30
Mısır nişastası	1,5
TC-S1	30

Çamur bileşimindeki tüm malzemeler plastik bir kaba konularak 3 mm çaptaki zirkon bilyalar ile 4 saat karıştırıldı. Bilyalı değirmende karıştırılan döküm çamuru elek yardımıyla bilyalardan ayrıldıktan sonra içerisindeki hava kabarcıkların uzaklaştırılması amacıyla 15 dakika ultrasonik karıştırıcı bekletildi. Vizikozitesi metal kaşık ile kontrol edilen çamur şerit döküm makinasında doctor blade'in haznesine dolduruldu. Doctor

blade'in bıçak açıklığı 40 µm olarak ayarlanarak 4 m/dk. hızla polietilen film üzerine döküldü. Dökülen şeritler kuruması için 1 gece boyunca şerit döküm cihazı içerisinde bekletildi.

Şerit döküm cihazından çıkarılan filmler kesilerek 28 kat olacak şekilde anot katmanları oluşturuldu. Katmanlar kurutmak ve katmanların yapışması için etüvde 80 °C'de 30 dk. ısıtıldı. Daha sonra ikiz merdaneli haddede son çıkış kalınlığı 0,75 mm olacak şekilde 4 paso haddelendi. Haddelenmiş anot plakaları 15 mm * 15 mm boyutlarda kesilerek sinterlendi.



Şekil 4.10 Katot sinterleme rejimi

Sinterleme rejimi hazırlanan döküm çamurundaki organik bileşiklerin bünyeden ayrılırken yapıyı bozmaması için 2 °C/dk ısıtma hızıyla 600 °C 'ye kadar yavaş ısıtıldı. 600 °C'den 1200 °C'ye kadar 5 °C/dk ısıtma hızıyla ısıtıldıktan sonra 1200 °C'de 2 saat sinterlemek amacıyla bekletildi.

Sinterleme sıcaklığının katot yapısı üzerindeki etkisini incelemek ama amacıyla 2 farklı sıcaklıkta daha sinterleme işleme yapıldı. 1200 °C’de sinterlenen numunelerde seçilen bir grup 1350 °C’de 2 saat sinterlendi, başka bir grup ise 1450 °C’de 2 saat sinterlendi.

4.4 Elektrolit Üretimi

Elektroilt üretimi için %8 mol Y_2O_3 ile stabilize edilmiş zirkon (8YSZ, Fuel Cell Materials, USA) tozları TC-S1 ve etilalkol ile karıştırılarak hazırlandı. 1200 °C ‘de sinterlenmiş anot ve katot plakaları üzerine hazırlanan slip döküm çamuru pipet yardımıyla döküldü. Anot ve katot substratların yapısındaki gözenekler çamur içerisindeki sıvıyı emerek substrat yüzeyinde katı partiküllerin birikmesini sağladı. Oda sıcaklığında 1-2 saat elektrolit katmanın kuruması için beklendikten sonra etüvde 120 °C’de 30 dk. bekletildi.

Çizelge 5.3 Elektrolit döküm çamuru bileşimi

Malzeme	Ağırlık (gr)
8YSZ	15
Etil alkol	15
TC-S1	3

Sinterleme rejimi hazırlanan döküm çamurundaki organik bileşiklerin bünyeden ayrılırken yapıyı bozmaması için 2 °C/dk. ısıtma hızıyla 600 °C ‘ye kadar yavaş ısıtıldı. 600 °C’den 1200 °C’ye kadar 5 °C/dk. ısıtma hızıyla ısıtıldıktan sonra 1200 °C’de 2 saat sinterlemek amacıyla bekletildi.

Sinterleme sıcaklığının yapı üzerindeki etkisini incelemek amacıyla 2 farklı sıcaklıkta daha sinterleme işleme yapıldı. 1200 °C’de sinterlenen numunelerde seçilen bir grup 1350 °C’de 2 saat sinterlendi, başka bir grup ise 1450 °C’de 2 saat sinterlendi.

4.5 Yapılan Testler

4.5.1 Hammaddelere Uygulana Testler

Deneysel çalışmalarda uygulanacak proses parametrelerini belirlemek amacıyla kullanılan hammaddelerin özellikleri araştırılmıştır. Bu amaçla kullanılan seramik tozlarının tane boyutu dağılımları ve kullanılan şerit döküm solüsyonun Diferansiyel Termal Kalorimetri (DSC) analizleri yapıldı

4.5.1.1 Tane Boyutu Dağılımı

Kullanılan seramik tozlarının tane boyutları, döküm çamuru için hazırlanan süspansiyondaki viskozite ve paketlenme kabiliyetinde en etkili parametre olmasından dolayı tane boyutu dağılımlarının bilinmesi gerekmektedir. Bu amaçla başlangıç malzemesi olan 8YSZ, Ni/YSZ ve LSMYSZ seramik tozlarının tane boyutları belirlemek amacıyla Karadeniz Teknik Üniversitesi'nde Malvern Mastersizer 2000 cihazı ile tane boyutu analizleri yapıldı. Çözücü olarak saf su kullanıldı.

4.5.1.2 Diferansiyel Termal Kalorimetri (DSC)

Sinterleme esnasında üretilen plakaların bünyesinde ulunan organik bileşenler muhtelif sıcaklıklarda yanarak yapıdan uzaklaşmaktadır. Bu yanma reaksiyonlarının hızlı olması durumunda yapıdan uzaklaşan gaz miktarı artarak sinterlenen plakaların kçatlamasına yapısının bozulmasına sebep vermektedir. Bu sebeple yanma reaksiyonlarının olduğu son sıcaklık belirlenerek bu sıcaklığın biraz üzerine kadar yavaş ısıtma hızının uygulanması kaçınılmazdır.

Sinterleme rejimini belirlemek döküm çamurlarında kullanılan TC-S1 solüsyonu içerdiği organik bileşiklerin yapıdan uzaklaşma sıcaklıklarının belirlenmesi gerekmektedir. Yıldız Teknik Üniversitesi'nde Perkin Elmer Pyris 6 Differential Scanning Calorimeter DSC cihazı ile kurutulmuş anot döküm çamuru analiz edildi. Analiz sırasında ısıtma hız 10 °C/dk olarak ayarlandı.

4.5.2 Üretilen Malzemelerin Karakterizasyonu

1200 °C, 1350 °C ve 1450 °C sıcaklıklarda sinterlenen anot ve katot plakaları özelliklerinin belirlenmesi için sinterleme sonrasındaki boyut değişiklikleri ve Archimedes prensibi ile porozite oranları ölçülmüştür. Üç farklı sıcaklıkta sinterlenen anot ve katot numunelerinin kırık yüzeyleri, slip döküm yöntemiyle elektrolit uygulanmış yarı hücrelerin de hem kırık yüzeyleri hem de elektrolit yüzeyleri SEM analizi yapılarak morfolojileri incelenmiştir.

4.5.2.1 Yoğunluk Ölçümü

Sinterlenen anot ve katot plakalar Archimedes prensibi [55] ile porozite ölçüldü. Porozite aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

Plakanın kuru ağırlığı: W1

Plakanın su içindeki ağırlığı: W2

Su emmiş plakanın ağırlığı: W3

Porozite: $P = (W3 - W1) / (W3 - W2)$

4.5.2.2 Boyut Küçülmesi

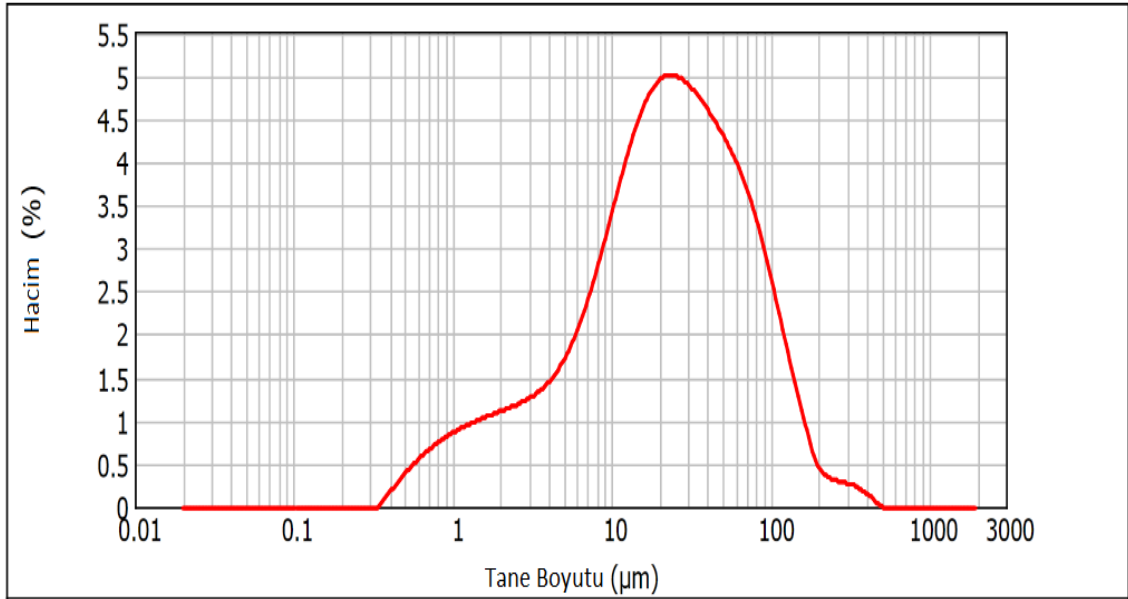
Anot ve katot üretim aşamalarından sonra 15 mm * 15 mm ebatlarında kesilen numuneler her bir sinterleme işleminden sonra boyutları ölçülerek % alan değişimleri hesaplandı.

4.5.2.3 Tarama Elektron Mikroskobu (SEM)

Sinterlenen tüm numuneler Karadeniz Teknik Üniversitesi'nde Zeiss marka tarama elektron mikroskobu (SEM) ile yüzey ve kırık yüzey yapısı incelenmiştir. Anot ve katot numunelerinin kırık yüzey görüntülerine bakılarak porozite boyutu, dağılımı ve miktarı gözlemlenmiştir. Yüzeyleri elektrolit ile kaplanan numunelerin yüzeylerinde çizgisel EDX analizi yapılarak kaplamanın sürekliliği kontrol edilmiştir.

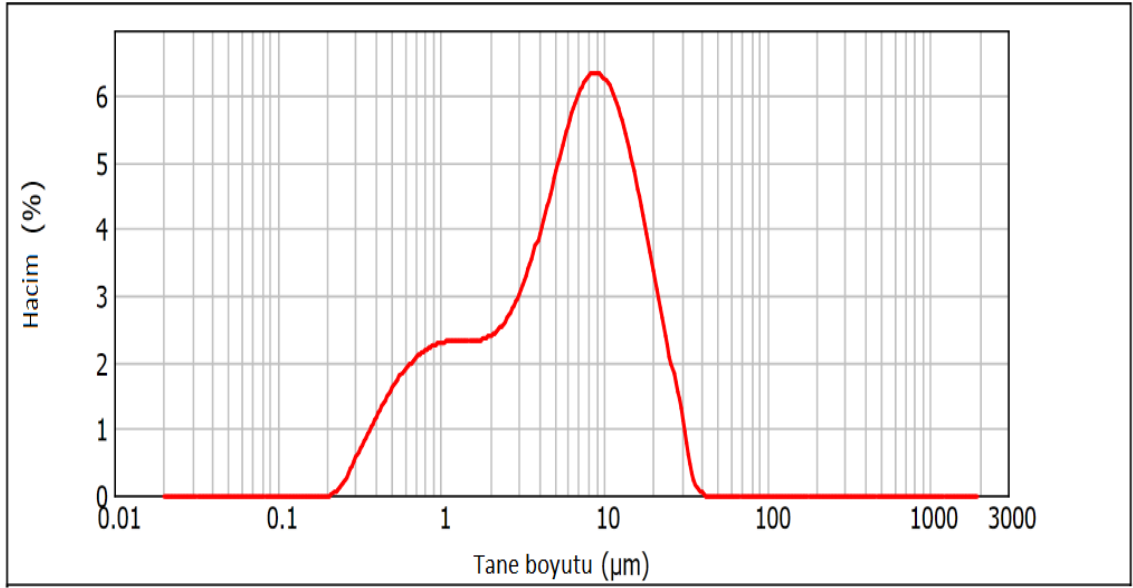
DENEYSEL SONUÇLAR**5.1 Tane boyutu Dağılımı**

Kullanılan Ni/YSZ, 8YSZ ve LSMYSZ seramik tozlarının tane boyutu dağılımları analizleri yapılarak ortalama tane boyutu değerleri belirlenmiştir.



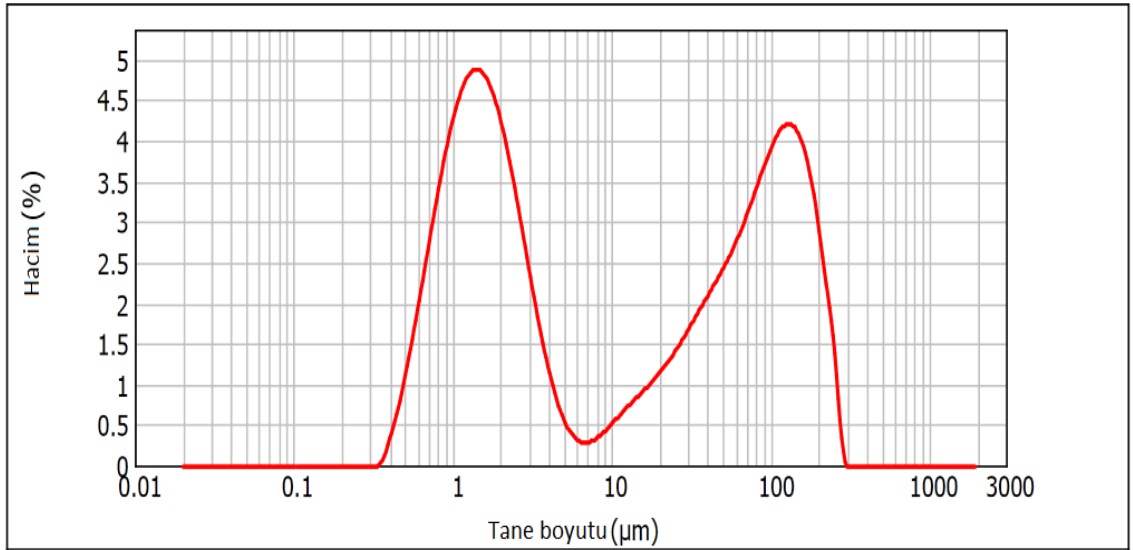
Şekil 5.1 8YSZ tozların tane boyutu dağılımı

Şekil 5.1'de tane boyutu dağılımı görülen elektrolit başlangıç tozu 8YSZ'nin ortalama tane boyutu $d(0,5)$ 22.052µm olarak belirlendi. Bu tane boyutu dağılımına sahip 8YSZ tozları elektrolit üretimi için kullanılacak slip döküm çamurunda kullanılmıştır. Tane boyutu dağılımının dar bir aralıkta olmaması slip döküm sonrasındaki yapının daha iyi paketlenerek yoğun bir yapı elde edilmesine imkân tanımıştır.



Şekil 5.2 Ni/YSZ tozların tane boyutu dağılımı

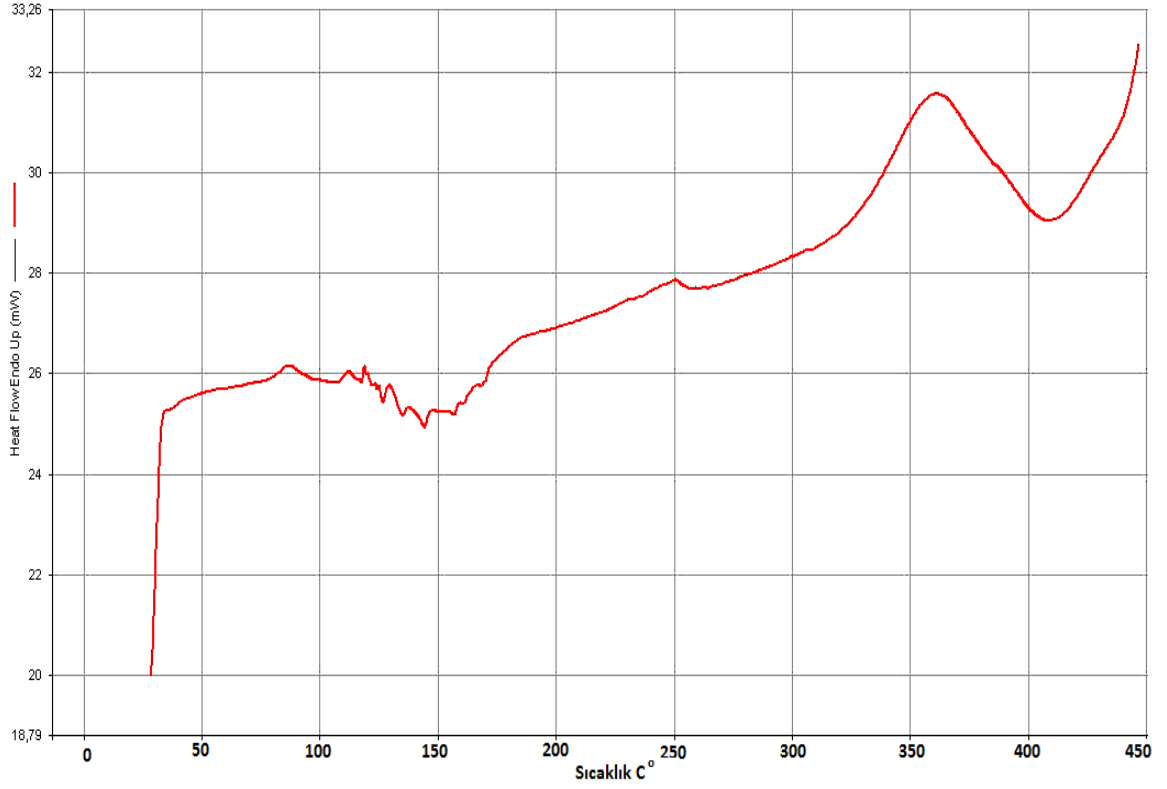
Şekil 5.2’de tane boyutu dağılımı görülen anot başlangıç tozu Ni/YSZ’nin ortalama tane boyutu $d(0,5)$ $6.078\mu\text{m}$ olarak belirlendi. Anot plakası üretiminde kullanılan Ni/YSZ tozlarının ortalama tane boyutunun $10\mu\text{m}$ altında olduğu görülmüştür.



Şekil 5.3 LSMYSZ tozların tane boyutu dağılımı

Şekil 5.3’de tane boyutu dağılımı görülen anot başlangıç tozu LSMYSZ’nin ortalama tane boyutu $d(0,5)$ $10,270\mu\text{m}$ olarak belirlendi. LSMYSZ tozlarının tane boyutu dağılımının iki farklı alanda olduğu görülmüştür.

5.2 DSC Analizi



Şekil 5.4 DSC eğrisi

DSC analizi neticesinde grafikte (Şekil 5.4) okunan son pik yaklaşık 450 °C’de görüldü. Bu grafikten de görüldüğü gibi önemli reaksiyonların 320 °C’de başladığı görülmüştür. Sinterleme sürecinde 320 °C – 550 °C arasındaki sıcaklıklarda bünyeden gaz çıkışının yoğun olacağı belirlenmiştir. Bu sebeple yaklaşık 500 °C’nin üzerinde yapıdan gaz çıkışı olmayacağı belirlendi.

5.3 Porozite Oranları

Anot ve katot plakalarında porozite oranları yakıt hücresinin çalışması esnasında gaz geçişinin verimli olmasını etkilediği gibi yapılan tez çalışmasın slip döküm parametrelerini de etkilemektedir. Bu çalışmada elektrot üretimin de slip döküm yöntemi uygulanırken kalıp vazifesi gören anot veya katot plakaların porozite oranlarının artması slip döküm çamuru içerisindeki sıvı çözücülerin daha hızlı emilmesini sağlamıştır.

Archimedes prensibine göre hesaplanan poroziteler Çizelge 5.4’de verilmiştir.

Çizelge 5.4 Anot ve Katot plakalarının porozite değerleri

Plaka	Porozite %
1200 °C'de sinterlenmiş anot	42
1350 °C'de sinterlenmiş anot	41
1450 °C'de sinterlenmiş anot	37
1200 °C'de sinterlenmiş katot	35
1350 °C'de sinterlenmiş katot	32
1450 °C'de sinterlenmiş katot	14

5.4 % Alan Küçülmesi

Anot plakaları 1200°C'de sinterlendikten sonra boyutları ortalama 14,5 mm*14,5mm olarak ölçüldü. Katot plakalarının 1200°C'de sinterlenmesinden ölçülen boyutları ortalama 12,85mm*12,85mm olarak hesaplandı.

1350°C ve 1450°C sinterlemeleri sonrasında kayda değer küçülme görülmemiştir.

Anot plakalarının sinterleme işlemleri sonrası boyut küçülmeleri %6,5, katot plakalarının ise %26,6 olarak hesaplandı.

Anot plakalarının ilk sinterleme sonrasındaki boyut küçülmesi yapı içerisindeki organik bileşenlerin yapıdan ayrılması sonucu olmuştur. Ayrıca başlangıçta Ni/YSZ içerisinde NiO formunda olan nikelin sinterleme esnasında redüklenerek metali nikele dönüşmesinin de boyut küçülmesine sebep olduğu öngörülmüştür.

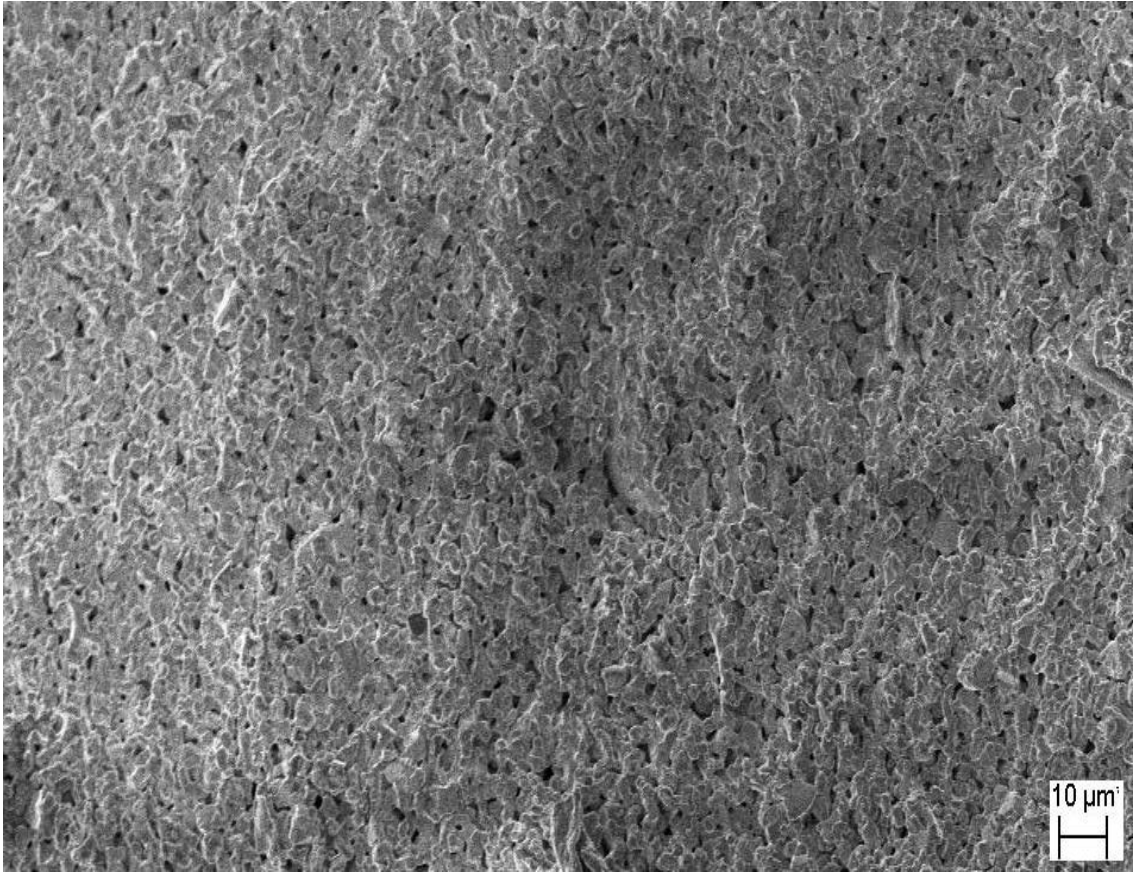
Katot plakalarındaki aşırı küçülme hazırlanan şerit döküm çamurundaki organik bileşen miktarının anoda kıyasla fazla olmasından kaynaklandığı fark edilmiştir.

5.5 SEM Analizleri

Üretilen anot ve katot plakalarının 1200°C, 1350°C ve 1450°C sıcaklıklarda sinterlenen numunelerinin kırık yüzeylerinde SEM analizi yapılarak morfolojileri incelenmiştir.

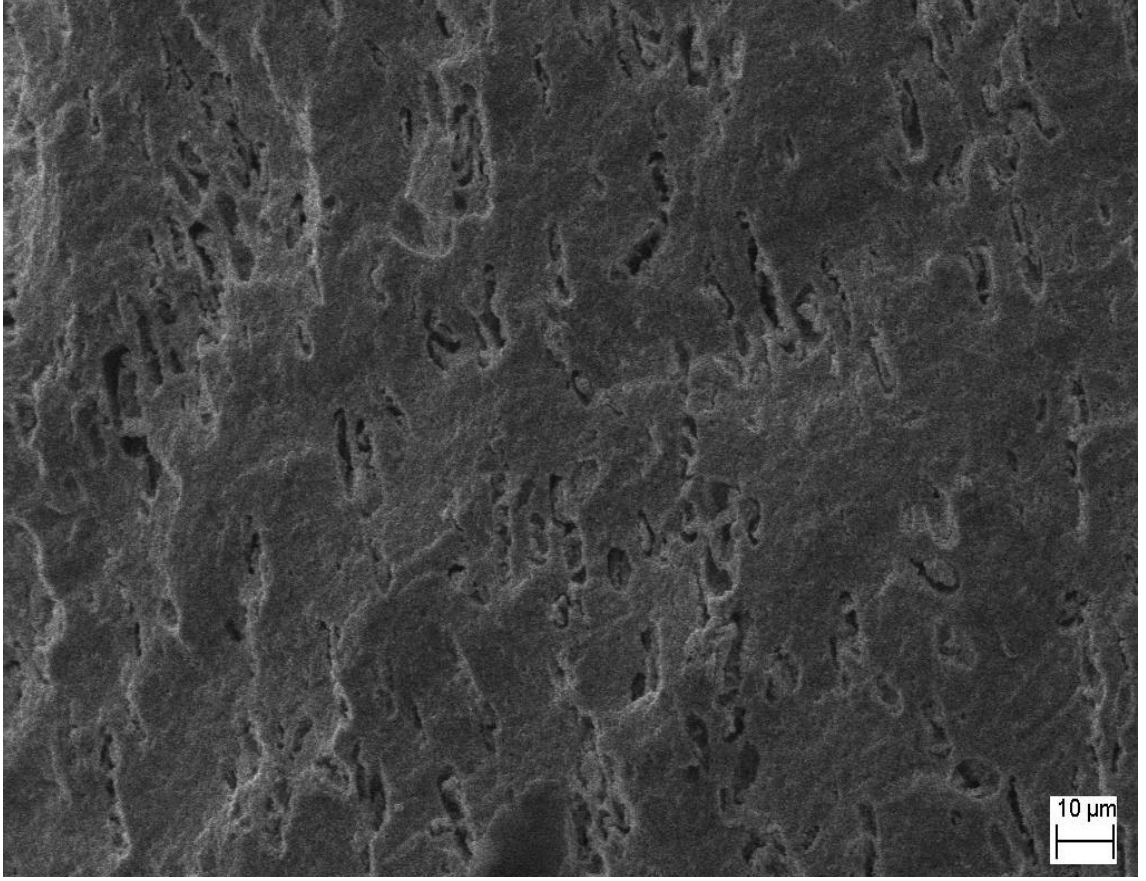
Anot ve katot destekli yarı hücrelerin 1350°C ve 1450°C sıcaklıklarda sinterlenen numunelerinden kırık yüzey ve elektrolit yüzeylerinden SEM analizi yapılarak morfolojileri incelenmiştir.

1350°C'de sinterlenen anot ve katot destekli hücrelerin numunelerin elektrolit yüzeylerinde çizgisel EDX analizi yapılarak yüzeydeki elektrolit tabakasının sürekliliği incelenmiştir.



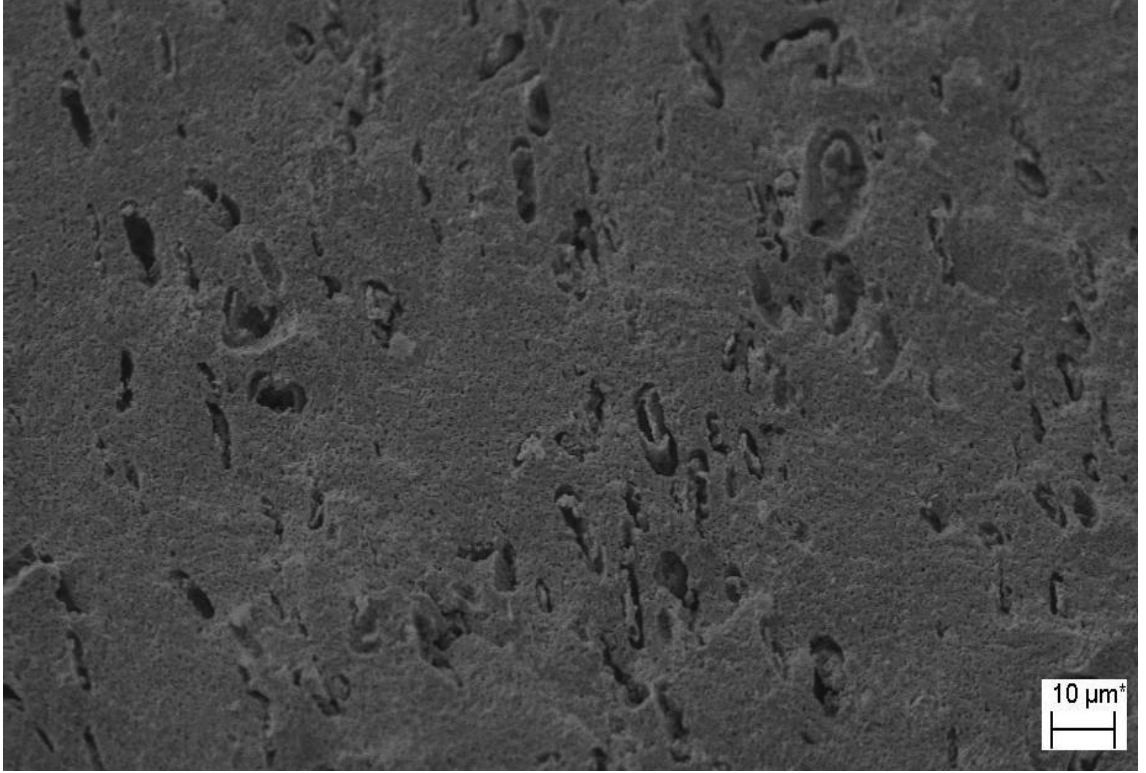
Şekil 5.5 1200 °C sinterlenen anotun kırık yüzey görüntüsü

İlk aşama sinterleme olan 1200 °C'de sinterlenen Ni/YSZ anot plakasının kırık yüzeyinden 1200X büyütmede ikincil elektron (SE) detektörü ile alınan görüntü Şekil 5.5'de görülmektedir. Porozitelerin homojen dağılımlı ve büyüklerinin 1-5 μm aralığında olduğu görülmektedir. Poroziteler şekil itibariyle dairesele yakın ve büyüklükleri birbirine yakındır.

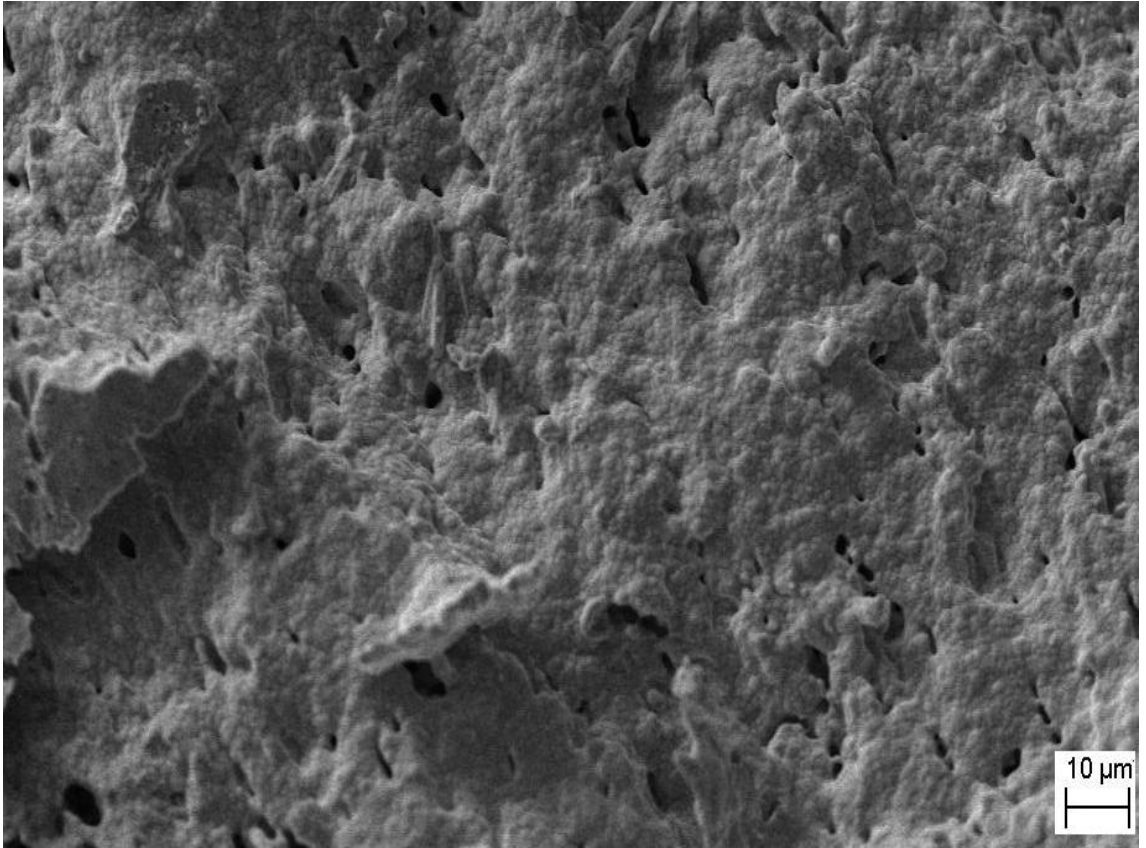


Şekil 5.6 1200 °C sinterlenen katotun kırık yüzey görüntüsü

1200 °C’de sinterlenen katodun SE detektörü ile alınan kırık yüzey görüntüsünde (Şekil 5.6) porozitlerin homojen olduğu fakat büyüklüklerinin değişiklik gösterdiği gözlemlenmiştir. Taneler arasında sinterlemenin tamamlandığı yapıda herhangi bozulmanın oluşmadığı görülmüştür. Aynı sıcaklıkta sinterlenen anot numunesine göre kattodaki açık porozite miktarının daha düşük olduğu ve porozitelerin yapılarının anottaki dairesel yapının aksine yayvan yapıda olduğu görülmüştür.



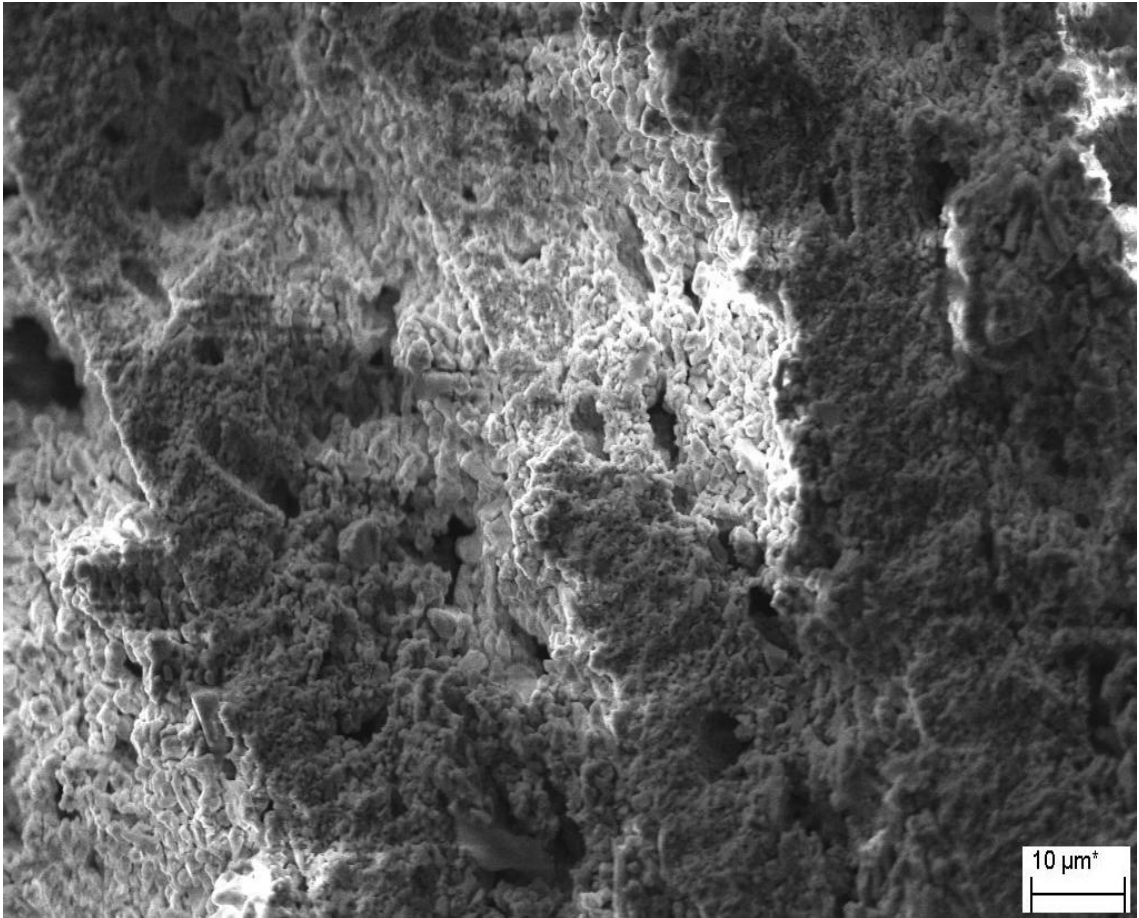
Şekil 5.7 1350 °C'de sinterlenen anotun kırık yüzey görüntüsü



Şekil 5.8 1350 °C'de sinterlenen katotun kırık yüzey görüntüsü

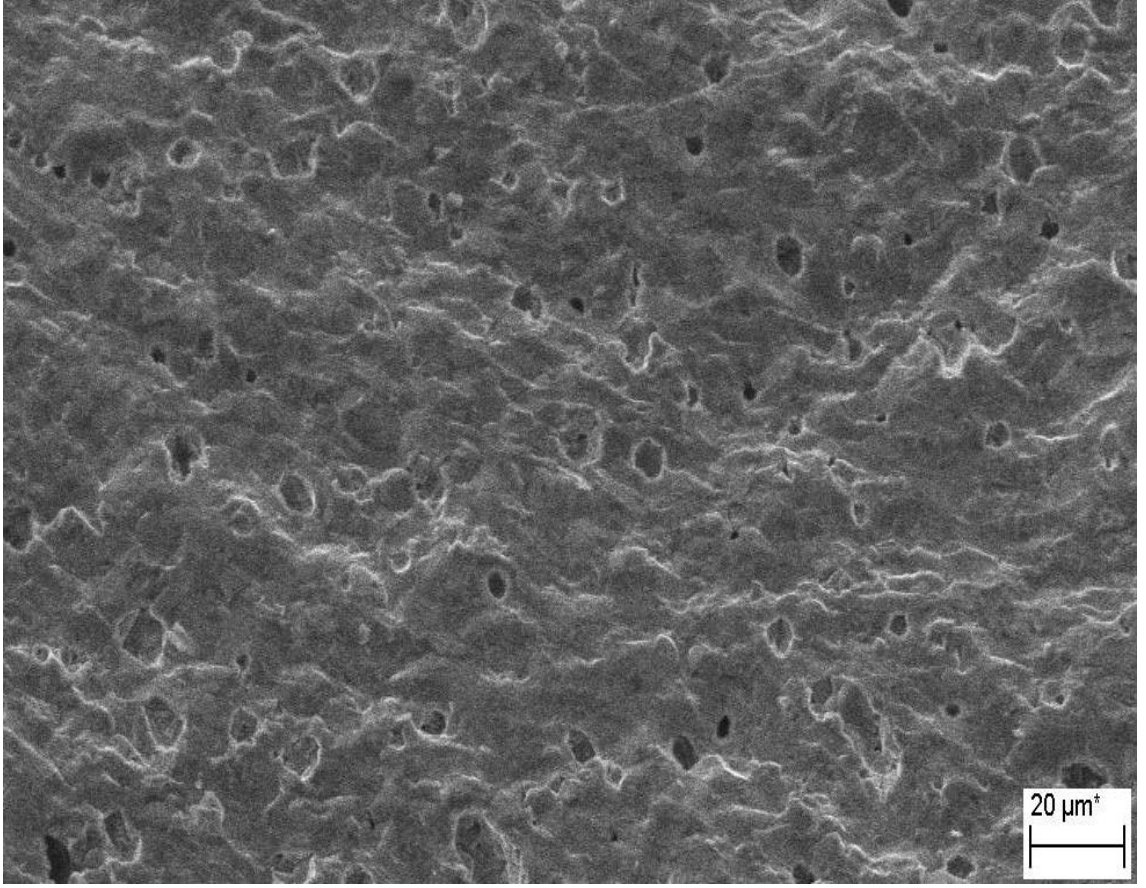
1350 °C'de sinterlenmiş anottan alınan numunenin kırık yüzeyinden SEM ikincil elektron (SE) dedektörü ile alınan görüntü 1500X büyütme görüntü alındı (Şekil 5.7). SEM görüntülerine bakılarak gözeneklerin homojen sayılabilecek dağılımda olduğu görülmektedir.

Katot plakalarının 1350 °C'de sinterlenen numunelerden alınan SEM SE görüntüsü Şekil 5.8'da görülmektedir. Gözeneklerin az sayıda ve küçük boyutlu olduğu görüldü. Katot plakalarındaki gözeneklerin 1200 °C'de sinterlenenlere nazaran daireselleştiği ve boyutlarının daha dengeli olduğu tespit edildi.



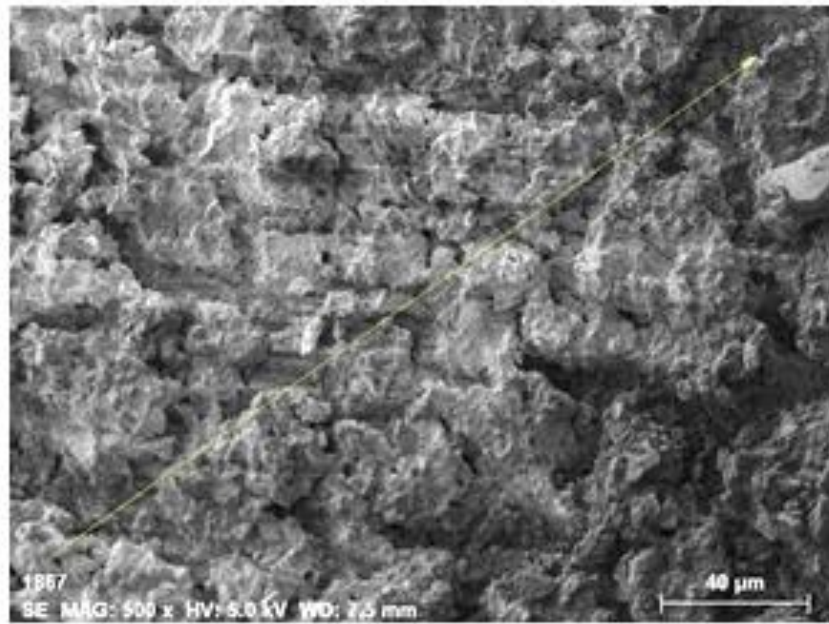
Şekil 5.9 1450 °C sinterlenen anotun kırık yüzey görüntüsü

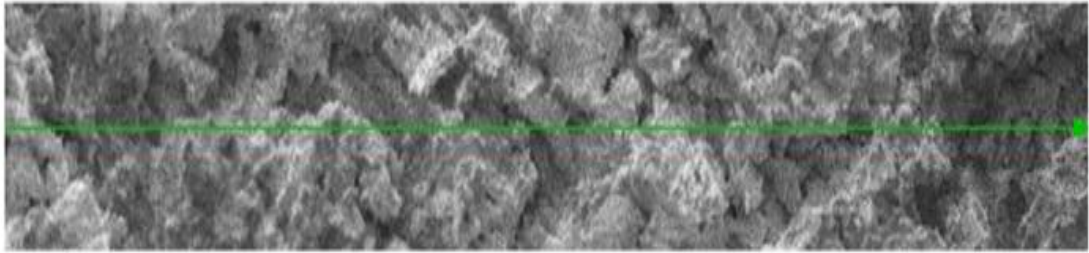
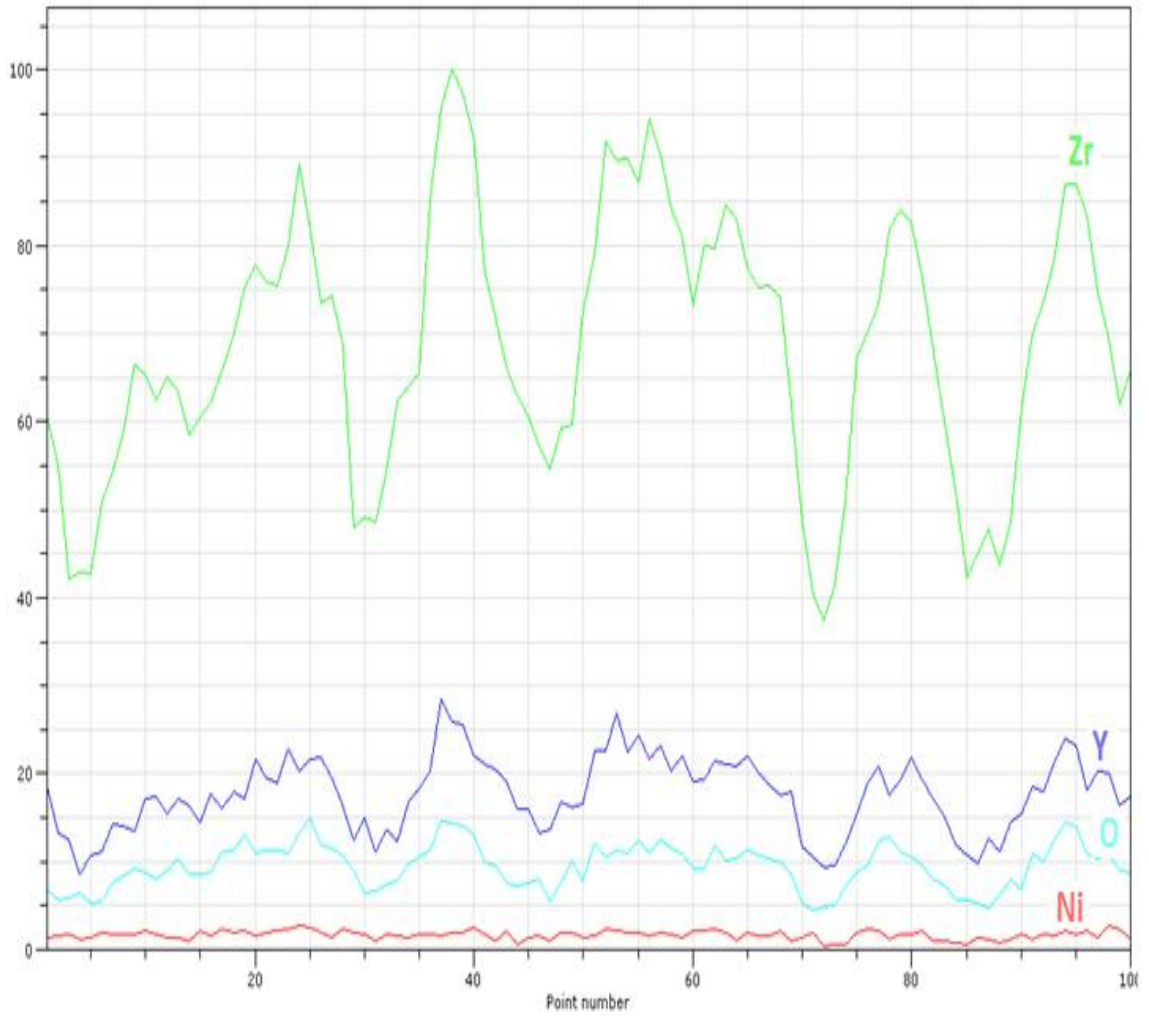
1450 °C'de sinterlenen anot plakasında gözeneklerin diğer sıcaklıklarda sinterlenen yapılardan çok büyük fark göstermeyerek homojen dağılımda ve dairesel yakın olduğu Şekil 5.9'da görülmektedir.



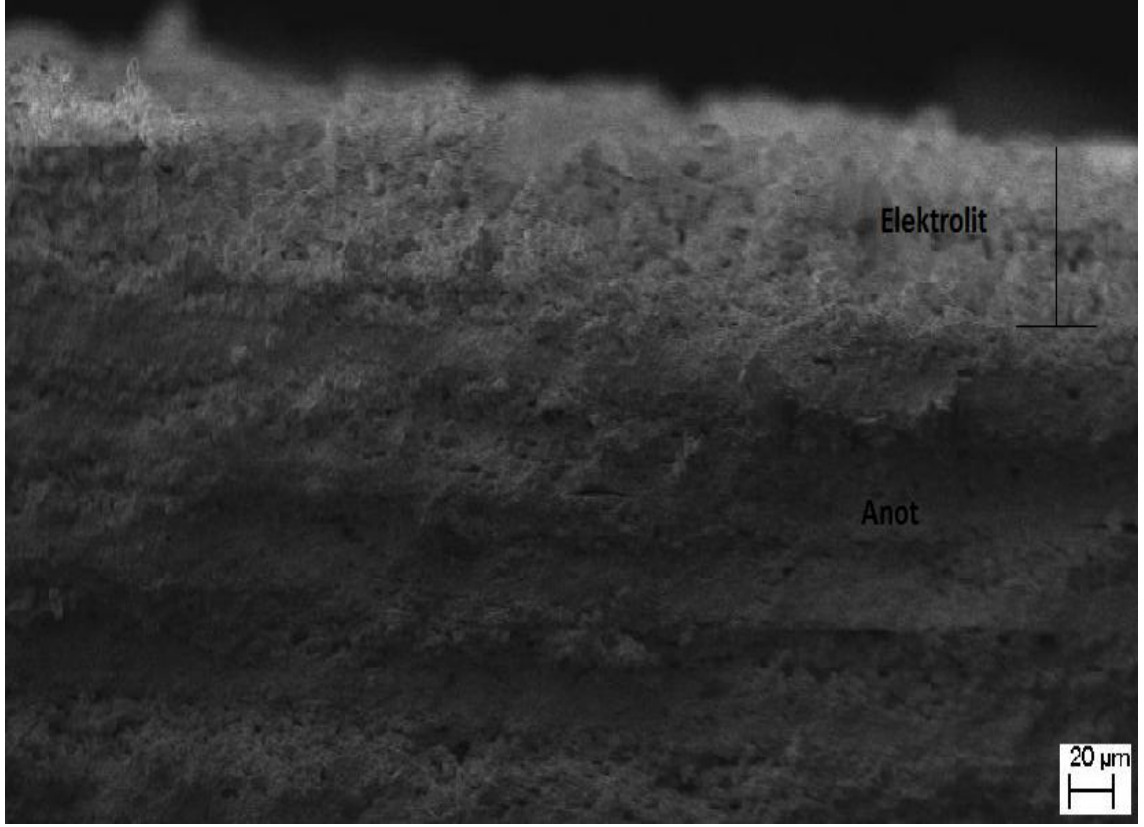
Şekil 5.10 1450 °C sinterlenen katotun kırık yüzey görüntüsü

Yüksek sıcaklıkta sinterlenen katot görüntüsü Şekil 5.10’da gösterilmektedir. Yapıdaki bozulmalar ve gözeneklerin kapanmaya başladığı görülmüştür.





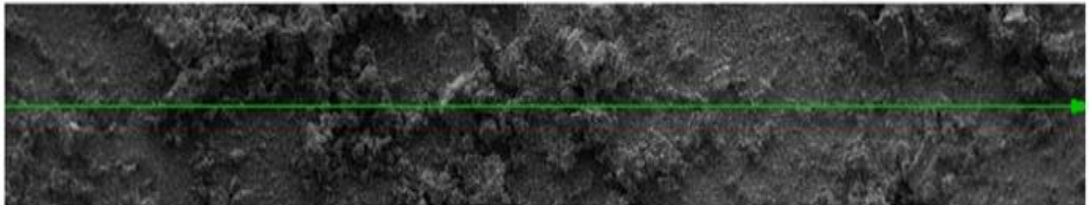
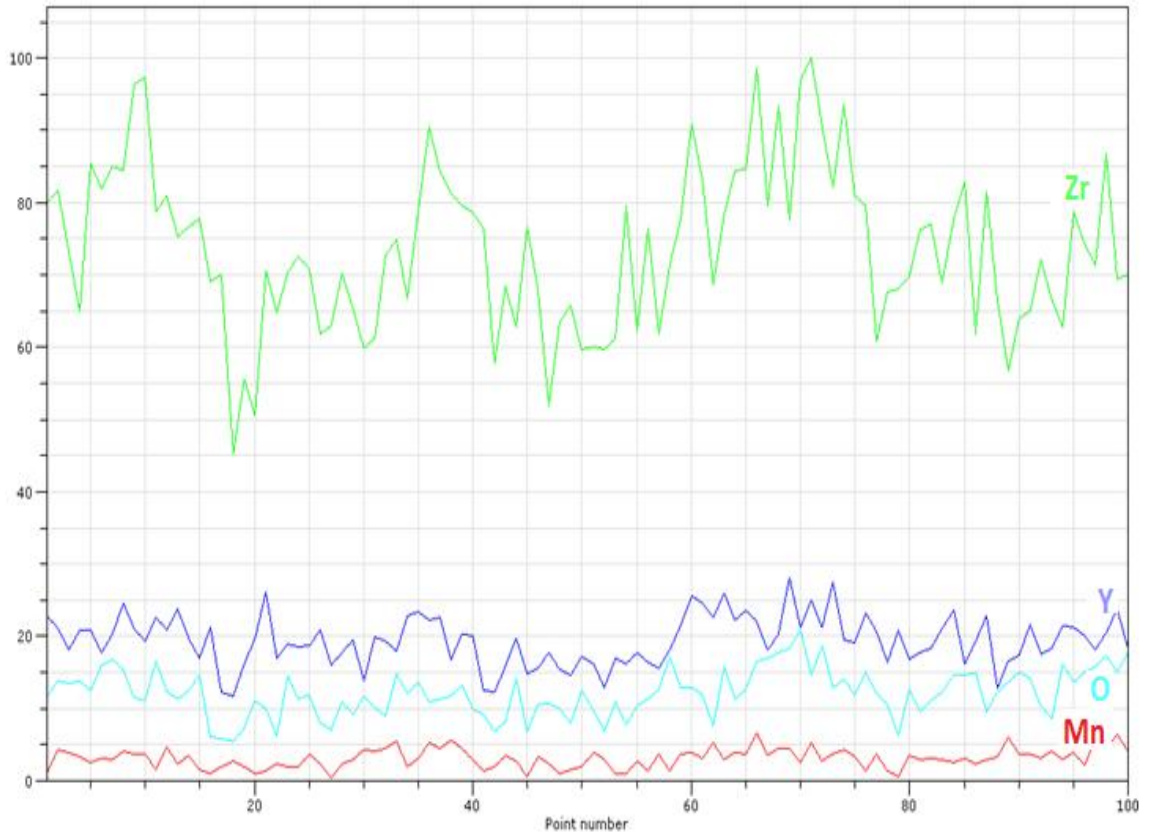
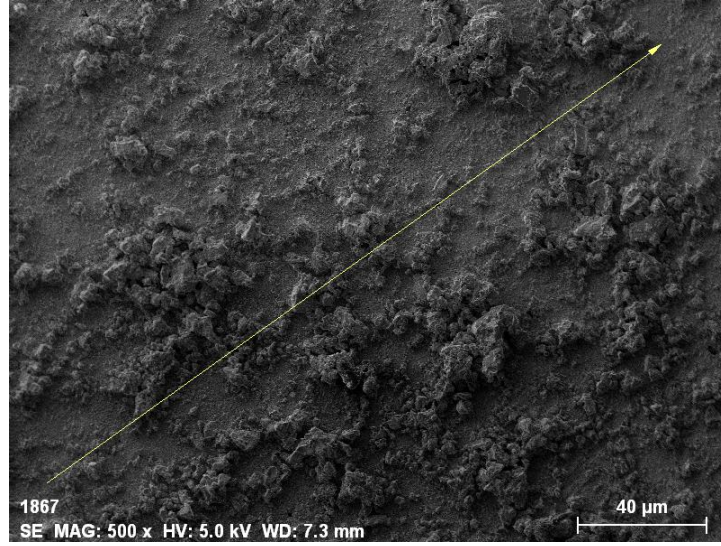
Şekil 5.11 1350 °C'de sinterlenen anot destekli yarı hücrenin elektrolit yüzey görüntüsü ve EDX analizi



Şekil 5.12 1350 °C’de sinterlenen anot destekli yarı hücrenin elektrolit kırık yüzey görüntüsü

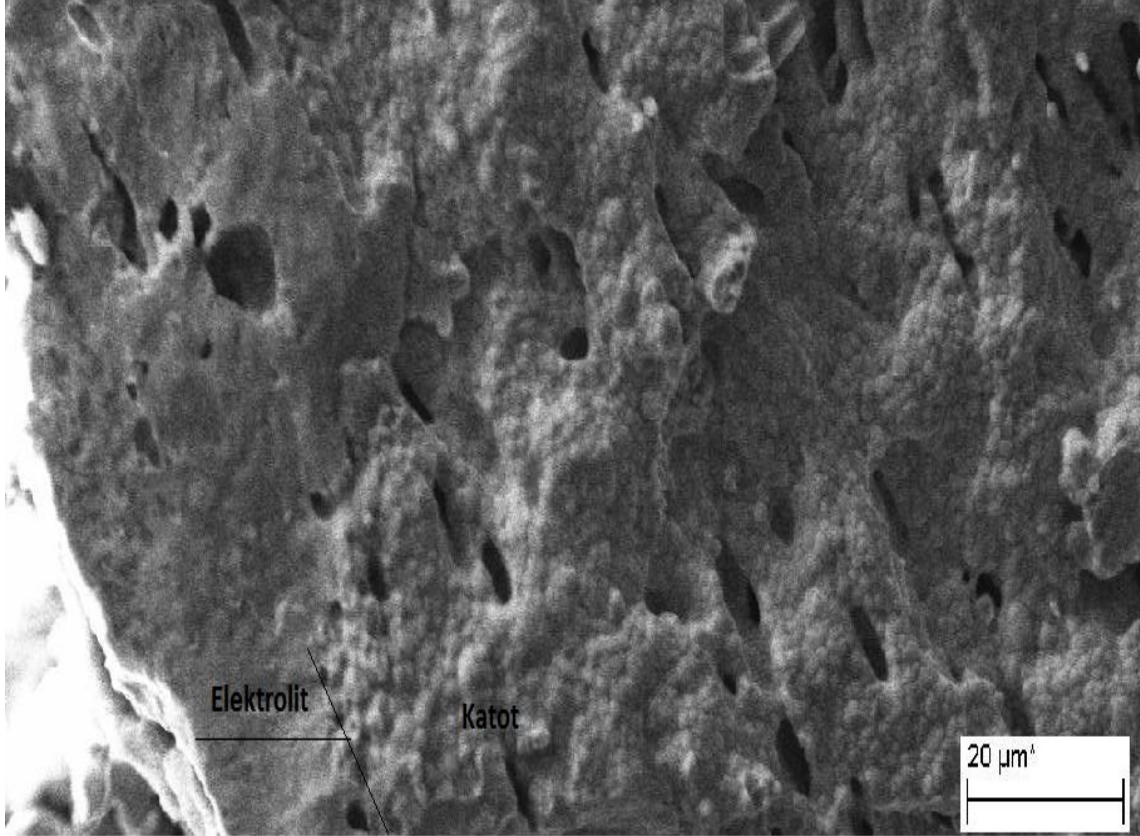
1350 °C’de sinterlenen anot destekli yarı hücrenin kırık yüzeyinden çekilen SEM fotoğrafında (Şekil 5.12) elektrolit yapısının özellikleri incelendi. Elektrolit ve anot tabakalar arasında yapışmanın iyi olduğu görüldü. YSZ elektrolit katmanının yapısının sinterleme ile taneler arası bağın iyi olduğu görüldü. Elektrolit katmanında porozitenin varlığı tespit edilmiştir.

Slip döküm yöntemiyle üretilerek 1350 °C’de sinterlenen anot destekli yarı hücreden alınan numunenin elektrolit yüzey görüntüsüne (Şekil 5.11) bakıldığında yüzey kalitesinin kötü olmamasına rağmen elektrolit yüzeyinde yükselti farklılıklarının varlığı tespit edildi. EDX çizgisel analizi ile yüzey boyunca Ni taraması yapılarak yüzeyde elektrolit tabakasının sürekliliği kontrol edildi. EDX analizde tarama yapılan hat boyunca Ni’e rastlanmadı. SEM fotoğrafına bakıldığında yüzeyde çukurcuk ve gözeneklerin çok sayıda varlığı yapının olumsuz yönde etkileneceğine işaret etmektedir.



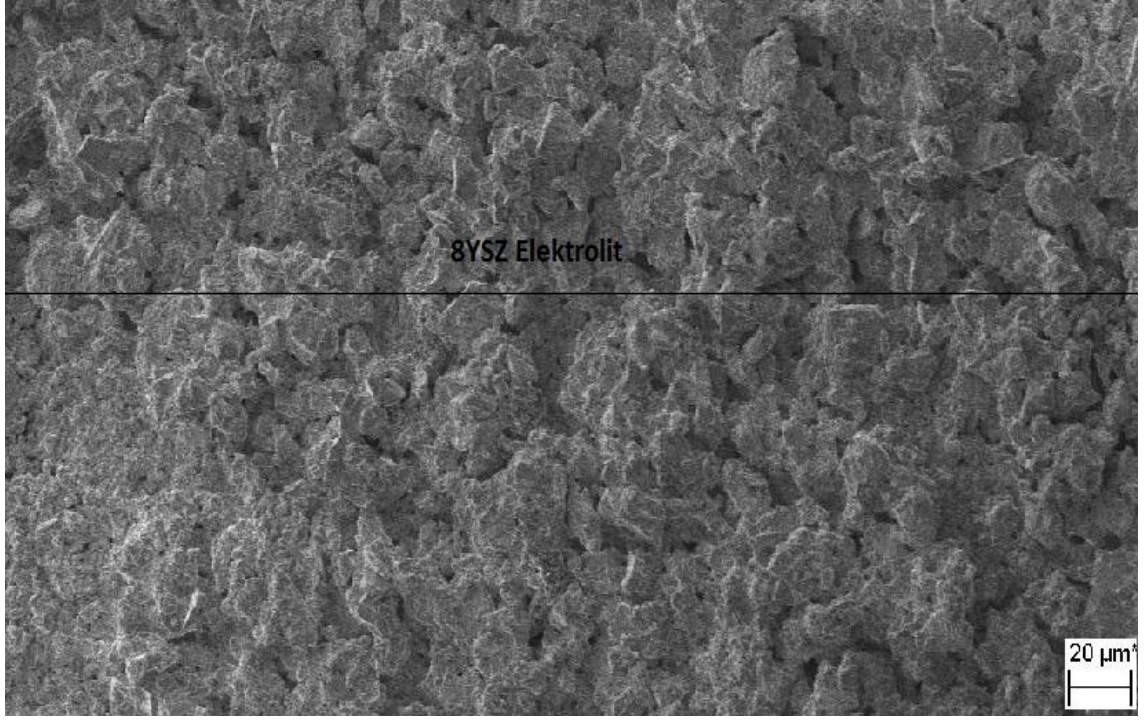
Şekil 5.13 1350 °C'de sinterlenen katot destekli yarı hücrenin elektrolit yüzey görüntüsü ve EDX analizi

1350 °C’de sinterlenen katot destekli yarı hücrenin elektrolit yüzeyinden alınan SEM fotoğrafı ve EDX analizinden (Şekil 5.13) yüzeydeki elektrolit özellikleri araştırıldı. SEM fotoğrafında yüzeydeki yükselti farklılıklarının çok fazla olduğu görüldü. EDX çizgisel analizinde LSM içerisindeki Mn taraması yapıldı. Yüzeydeki Mn taraması sonucunda YSZ elektrolit tabakasının sürekli olduğu görüldü.



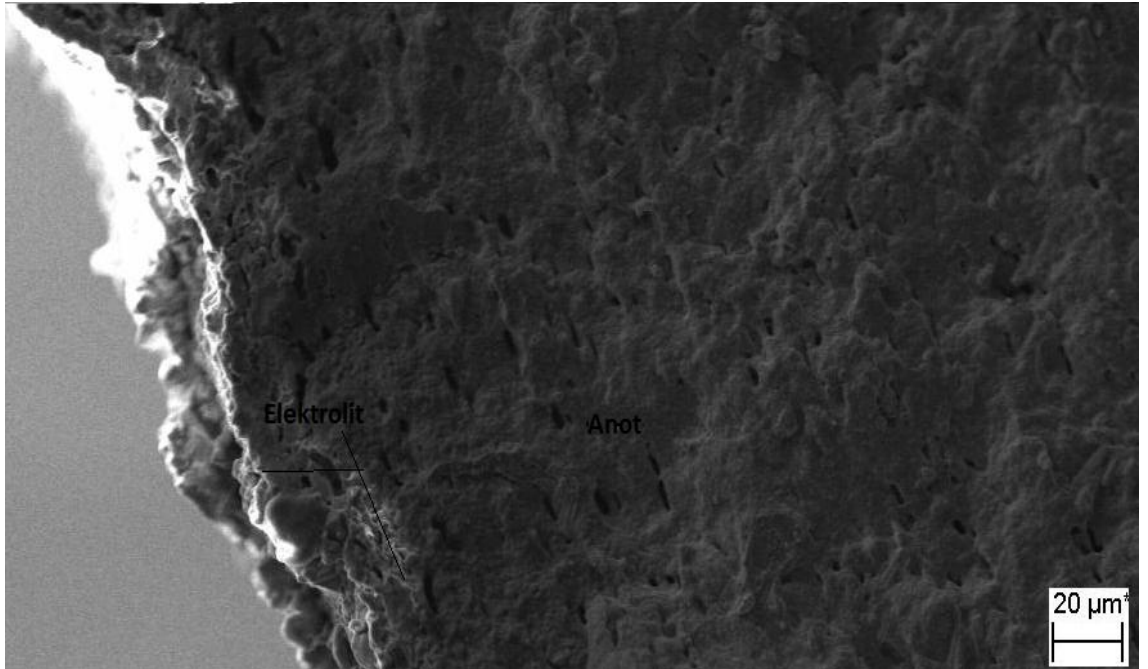
Şekil 5.14 1350 °C’de sinterlenen katot destekli yarı hücrenin elektrolit kırık yüzey görüntüsü

Şekil 5.14’de görülen 1350 °C’de sinterlenmiş katot destekli yarı hücrenin kırık yüzeyinin SEM görüntüsünde sol tarafta YSZ elektrolit tabakası görülmektedir. Elektrolit tabakasının iyi sinterlendiği ve anot tabakası ile yapışmasının iyi olduğu tespit edilmiştir. Porozitelerin büyük olasına rağmen az sayıda olduğu görülmüştür.



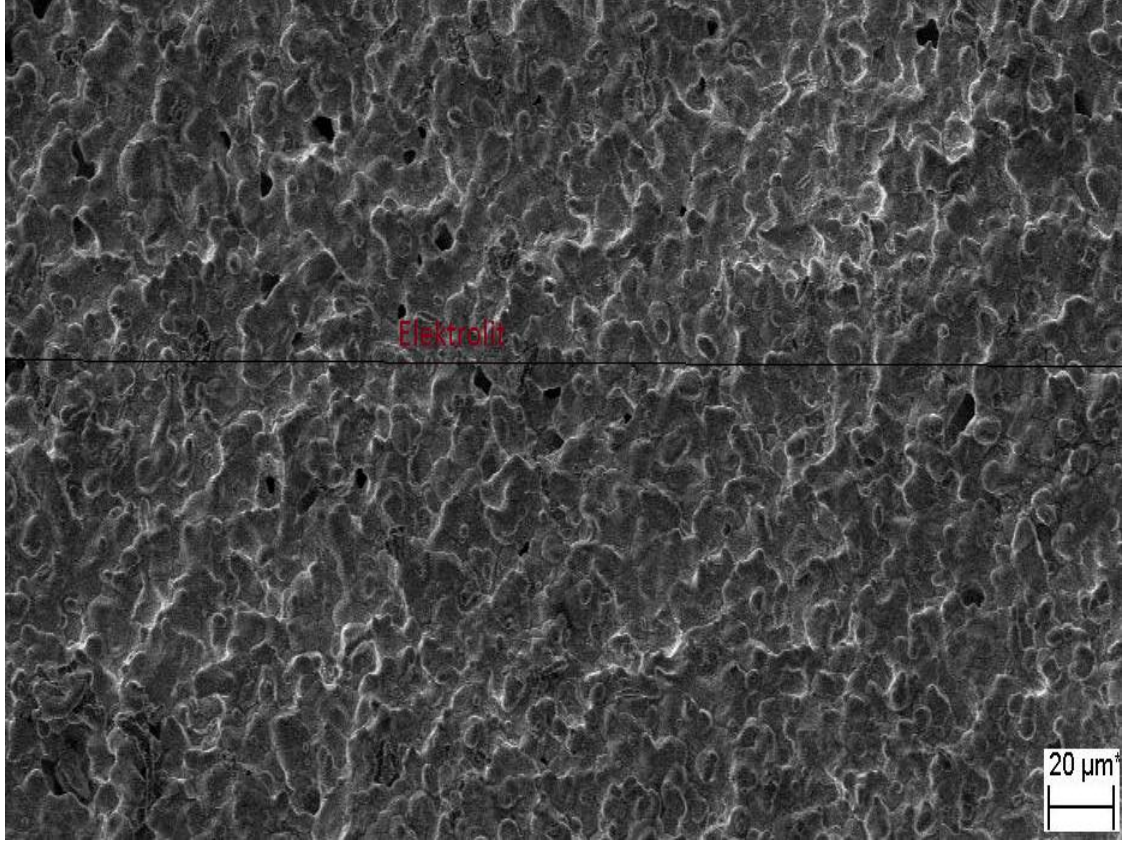
Şekil 5.15 1450 °C’de sinterlenen anot destekli yarı hücrenin elektrolit yüzey görüntüsü

Yüksek sıcaklıkta (1450 °C) sinterlenen anot destekli yarı hücrenin elektrolit yüzey görüntüsünden (Şekil 5.15) sinterlemenin verimli olduğu, yüzeyde görünen çukurların olmasına rağmen yapının dengeli olduğu görülmektedir.



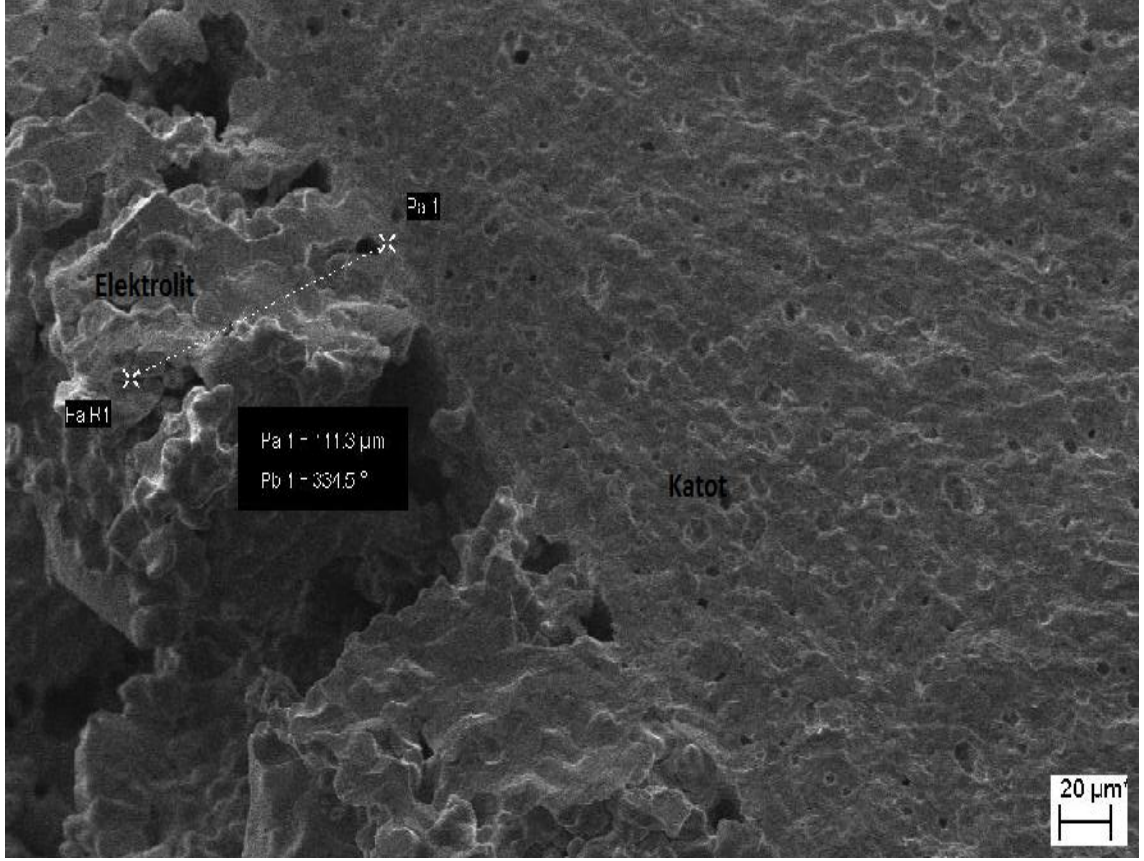
Şekil 5.16 1450 °C’de sinterlenen anot destekli yarı hücrenin elektrolit kırık yüzey görüntüsü

1450 °C’de sinterlenen anot destekli yarı hücrenin kırık yüzey görüntüsünde (Şekil 5.26) anot tabakası ile elektrolit tabakasının iyi bağlandığı ve elektrolit tabakasındaki porozitelerin kabul edilebilir olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 5.17 1450 °C’de sinterlenen katot destekli yarı hücrenin elektrolit yüzey görüntüsü

1450 °C’de sinterlenmiş katot destekli yarı hücrede LSM ile elektrolit tabakasındaki YSZ arasında üçüncü fazların oluştuğu ve YSZ elektrolit yapısının deforme olduğu görüldü. LSM ve YSZ bileşenlerinin yüksek sıcaklıkta kararlılığının bozulması sonucunda katot içerisindeki LSM hem katot içerisindeki YSZ taneleriyle hem de elektrolit katmanındaki YSZ ile etkileşime girerek her iki katmanında deformasyonuna sebep olmuştur.



Şekil 5.18 1450 °C’de sinterlenen katot destekli yarı hücrenin elektrolit kırık yüzey görüntüsü

Yüksek sıcaklıkta LSM ve YSZ arasında oluşan fazlar sebebiyle yapıdaki porozitelerin değiştiği Şekil 5.18’de görülmektedir. LSM ve YSZ arasında etkileşim sonucunda yapıda üçüncü fazların oluşması sebebiyle yapıdaki açık poroziteler kapanmıştır. Yapının bozulması sebebiyle elektrolit-katot arasındaki poroziteler açılarak büyük boşlukların oluşmasına yol açmıştır.

SONUÇ VE ÖNERİLER

Farklı üç seramik tozunun geniş tane boyutu dağılımına sahip olması döküm aşamasında paketlenmeyi kolaylaştırmıştır. Bunun sayesinde hem slip döküm sonrasında hem de şerit döküm sonrasında üretilen malzemeler içindeki tozlar sıkı ve yoğun olarak şekil almışlardır. Özellikle 8YSZ'nin elektrolit katmanı için istenilen yoğun sıfır poroziteye yakın yapı elde edilmesine yardımcı olmuştur.

DSC analizinde en son pikin 450 °C'de görülmesi yaklaşık 550 °C'den sonra bünyeden gaz çıkışının olmayacağına işaret etmiştir. Farklı üç seramik başlangıç tozunda bulunan 8YSZ (%8 mol İttriyumoksit- Zirkonoksit) nin faz dönüşüm sıcaklığı 520 °C sinterleme hızında önemli bir sınırdır. Şerit döküm solüsyonundaki organik bileşenlerin yanmasından kaynaklanan gaz çıkışının dengelemek için 600 °C'ye kadar yavaş ısıtma rejimi uygulanmıştır. Sinterleme esnasında yapı dengesinin bozulmaması için sinterlemenin 600 °C'ye kadar 2 °C/dk. 600 °C'den sonra 5 °C/dk. 'de yapılması gerekli olduğu görülmüştür.

Çalışma kapsamında Ni/YSZ anot ve LSMYSZ katot substratlar 1200 °C, 1350 °C ve 1450 °C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta sinterlenmiştir. 1200 °C'de yapılan sinterleme işlemi sonrasında %alan küçülmeleri anot substrat için %6,5 katot içinse %26,6 olarak hesaplanmıştır. 1200 °C'de sinterlendikten sonra 1350 °C ve 1450 °C sinterlemeleri sonrasında yapılarda kayda değer bir alan küçülmesi görülmemiştir. Tüm numuneler haddeleme işlemi sonrasında nihai kalınlıkları 0,75 mm olarak belirlenmiştir. Yapılan tüm sinterleme işlemleri sonrasında ölçülen kalınlıklar incelendiğinde kalınlık değişimlerin sıfıra yakın olduğu görülmüştür.

1200 °C, 1350 °C ve 1450 °C sıcaklıklarda sinterlenen anot plakalarının açık poroziteleri sırasıyla %42, %41 ve %37 olarak ölçülmüştür. Bu oranlar literatürde belirtilen uygun değerlerde olduğu görülmüştür.

1200 °C ve 1350 °C sıcaklıklarda sinterlenen katot plakalarının açık porozite oranları sırasıyla %35 ve %32 olarak ölçülmüştür. Fakat 1450 °C’de sinterlenen katot plakasının açık porozite oranı %14 olarak ölçülmüştür. 1200 °C ve 1350 °C’de sinterlenen katot plakaların açık porozite oranları literatürde belirtilen oranlara uygun olmasına rağmen 1450 °C’de sinterlenen katot plakasının açık porozitesinin yetersiz olduğu görülmüştür.

1200 °C ve 1350 °C’de sinterlenen anot ve katot plakalarının Archimedes prensibiyle ölçülen açık porozite ve SEM görüntülerinde görülen porozitelerin yeterli oranda olduğu anlaşılmıştır. Artan sinterleme sıcaklıklarında açık porozitelerin oranında çok az değişiklikler görülmüştür.

1450 °C’de sinterlenen anot plakalarının açık porozite miktarı uygun olduğu tespit edilmiştir. Yüksek sıcaklıkta sinterlenen katot plakalarının ise poroziteleri kısmen kapanmıştır. Üçüncü fazların oluşmasıyla yapının bozulduğu görülmüştür.

Anot ve katot substratlar üzerine slip döküm yöntemiyle uygulanmış YSZ elektrolit tabakası 1200 °C’de 2 saat sinterlenmesi sonucu incelen yapıda YSZ’nin sinterlenmediği tespit edilmiştir.

1350 °C’de yapılan sinterleme sonucunda hem anot destekli hem de katot destekli yarı hücrelerin yeterince sinterlendiği ve elektrolit tabakalarının anot veya katot tabakasıyla bağlandı görülmüştür. Yapılan EDX analizlerine bağlı olarak yüzeydeki elektrolit tabakalarının sürekli olduğu tespit edilmiştir.

1450 °C’de sinterlenen anot destekli yarı hücreler diğer sıcaklıklarda sinterlenen hücrelere göre daha uygun yapıya sahip olduğu gözlenmiştir. Elektrolit ve anot tabakalar arasındaki bağ yapışmasının ve elektrolit yüzey kalitesinin iyi olduğu tespit edilmiştir. Elektrolit yapısındaki poroziteler kabul edilebilir seviyededir. Katot destekli yarı hücrelerin yüksek sıcaklıkta sinterlenmesiyle elde edilen yapıda LSM-YSZ arasında oluşan üçüncü fazlar yapıyı olumsuz yönde etkilemiştir.

Yapılan alışmalar sonucunda anot plakalarının sinterlemesi için 1200  C, 1350  C ve 1450  C uygun olurken, katot plakalarının sinterlenmesi için 1200  C ve 1350  C uygundur. Katot plakaların 1450  C’de sinterlenmesi esnasında LSM-YSZ arası üçüncü fazların oluşması uygulamayı imk nsız kılmıştır. Slip döküm yöntemiyle yarı hücrelerin üretimi için 1350  C her iki tür içinde uygundur. 1450  C’de anot destekli yarı hücreler en uygun yapıyı gösterirken, katot destekli plaklar için 1450  C LSM-YSZ yapısının bozulmasına sebep vermektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Hanifi, A.R., Shinbine, A. ve Etsell, T.H., (2011). "Development of Monolithic YSZ Porous and Dense Layers through Multiple Slip Casting for Ceramic Fuel Cell Applications", International Journal of Applied Ceramic Technologies, 9(6):1011-1021.
- [2] Soydan, A.M., (2009). Katı Oksit Yakıt Hücreleri İçin Düşük ve Orta Sıcaklıklarda Çalışan Yeni Anot Malzemelerinin Geliştirilmesi ve Performans Analizleri, Yüksek Lisans Tezi, GYTE Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Gebze.
- [3] Will, J., Mitterdorfer, A., Kleinlogel, C., Perednis ve D., Gauckler, L.J., (2000). "Fabrication of thin electrolytes for second-generation solid oxide fuel cells", Solid State Ionics, 131:79-96.
- [4] Jing, D., Hepinga, L., Liping, X., Leia, Z. ve Guangwei, W., (2009). "Preparation of YSZ solid electrolyte by slip casting and its properties", Rare Metals, 28(4):372-377
- [5] Minh, N., ve Montgomery, K., (2004). "Tape Calendering Manufacturing Process for Multilayer Thin-Film Solid Oxide Fuel Cells", Amerika Hibrid Enerji Çağı Final Raporu, Kasım 2004.
- [6] Simwonis, D., Thülen, H., Dias, F.J., Naoumidis, A., Stöver, D., (1999). "Properties of Ni/YSZ porous cermets for SOFC anode substrates prepared by tape casting and coat-mix® process", Journal of Materials Processing Technology, 92-93:107-111.
- [7] Hoogers, G., ve Eric, C., (2003). Fuel Cell Technology Handbook, CRC Press, Florida.
- [8] Kurtuluş, G., Tabakoğlu, F.Ö. ve E. Türe, (2006). "Türkiye'de Hidrojen Enerjisi Çalışmaları ve UNIDO-ICHET", Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi Türkiye 10. Enerji Kongresi, 2006 İstanbul.
- [9] Lee, S., Speight, J.G., ve Loyalka, S.K., (2007) Handbook of Alternative Fuel Technologies, CRC Press, Florida.
- [10] Rayment, C. ve Sherwin, S., (2003). "Introduction to Fuel Cell Technology". Department of Aerospace and Mechanical Engineering University of Notre Dame, Indiana.

- [11] Read, C. ve Williams, M.C., (2004). Fuel Cell Handbook, 7th Edition, EG&G Services Parsons, Inc. Science Applications International Co., West Virginia.
- [12] Başyazıcı, İ.U., (2009). “Yakıt Pili Teknolojisinin Ticari Binalarda Kullanabilirliğinin Sürdürülebilirlik Perspektifiyle Değerlendirilmesi”, 9. Ulusal Tesisat Mühendisliği Kongresi ve Sergisi, 6-9 Mayıs 2009, İstanbul, 19-31.
- [13] Appleby, A.J. ve Foulkes, F.R., (1989). Fuel Cell Handbook, Van Nostrand Reinhold Co. Inc., New York.
- [14] Ural, Z. ve Gençoğlu, M.T., (2010). “Yakıt pillerinin konutsal uygulamalarda kullanımı”, Kaynak Elektrik Dergisi, 251:120-124.
- [15] Srinivasan, S. ve Ogden, J., (2006). Fuel Cells,, Springer US., New York, 375-438.
- [16] Lee, M.F. ve Loyalka, S.K., (2007). Handbook of Alternative Fuel Technologies, CRC Press, Florida.
- [17] Şenol, R., Üçgül, İ., ve Acar, M., (2006). “Yakıt pili teknolojisindeki gelişmeler ve taşıtlara uygulanabilirliğinin incelenmesi”, Mühendis ve Makine Dergisi. 563:37-50.
- [18] Sammes, N., (2006). Fuel Cell Technology - Reaching Towards Commercialization, Springer, Almanya.
- [19] Brandon, N. ve Thompson, D., (2005). Fuel Cell Compendium, Elsevier, Oxford.
- [20] Larminie, J. ve Dicks, A., (2003). Fuel Cell Systems Explained (2nd Edition), John Wiley & Sons Ltd., West Sussex.
- [21] Bıyıkoglu, A., (2003). “Yakıt Hücrelerinin Tarihsel Gelişimi, Çalışma Prensipleri ve Bugünkü Durumu”, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 16(3):523-542.
- [22] Liu, M., Lynch, M.E., Blinn, K., Alamgiri, F.M. ve Choe, Y.M., (2011). “Rational SOFC material design: new advances and tools”, Materials Today, 14(11):534-546.
- [23] Stöver D., Buchkremer, H.P. ve Uhlenbruck, S., (2004). “Processing and properties of the ceramic conductive multilayer device solid oxide fuel cell (SOFC)”. Ceramics International, 30(7):1107-1113.
- [24] Singhal, S.C. ve Kendall, K., (2006). High Temperature Solid Oxide Fuel Cell, Elsevier Limited, Amsterdam.
- [25] Singhal, S.C., (2000). “Advances in solid oxide fuel cell technology”, Solid State Ionics, 135:305-313.
- [26] Menzler, Frank Tietz, N.H., Uhlenbruck, S., Buchkremer H.P. ve Stöver, D., (2010). “Materials and manufacturing technologies for solid oxide fuel cells”, Journal of Materials Science, 45(12):3109-3135.
- [27] Basu, R.N., (2007). “Materials for Solid Oxide Fuel Cells”, Derleyen: Basu, S., Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology, Anamaya Publishers: New Delhi.
- [28] Fergus, J.W., (2006). “Electrolytes for solid oxide fuel cells”, Journal of Power Sources, 162(1):30-40.

- [29] Somiya, S., Fleigh, J., Kreuer, K.D., ve Majer, J., (2003). Handbook of Advanced Ceramics, Volume:2, Elsevier, London.
- [30] Thyden, K., (2008). "Microstructural characterization of SOFC Ni-YSZ anode composites by low-voltage scanning electron microscopy", Solid State Ionics, 178(39-40):1984-1989.
- [31] Ralph, J.M., Scholze, A.C., ve Krumpelt, M., (2001). "Materials for lower temperature solid oxide fuel cells", Journal of Materials Science, 36:1161-1172.
- [32] Huang, K., Wan, J., ve Goodenough, J.B., (2001). "Oxide-ion conducting ceramics for solid oxide fuel cells", Journal of Materials Science, 36:1093-1098.
- [33] Timurkutluk, B., Mat, M.D. ve Kaplan, Y., (2006). "Katı Oksit Yakıt Pillerinde Kullanılan İnterkonnektör Malzemelerinin Araştırılması", Ulusal Hidrojen Kongresi (UHK), 17 Temmuz 2006, İstanbul.
- [34] Gregor, H., (2002). Fuel Cell Components and Their Impact on Performance, in Fuel Cell Technology Handbook. CRC Press, Florida.
- [35] Rice, R.W., (2003). Ceramic Fabrication Technology, Marcel Dekker Inc., Virginia.
- [36] Fergus, J.W., Hui, R., Xianguo, L., Wilkinson, D.P. ve Zhang, J., (2009). Solid Oxide Fuel Cells, CRC Press, Florida.
- [37] Zhang, Y., Lü, Z., Huang, X., An, M., Wei, B. ve Su, W., (2010). "Fabrication and performance test of solid oxide fuel cells with screen-printed yttria-stabilized zirconia electrolyte membranes", Journal of Solid State Electrochemistry, 15(11-12):2661-2665.
- [38] Ried, P., Lorenz, C., Brönstrup, A., Graule, T., Menzler, N.H., Sitte, W. Ve Holtappels, P., (2008). "Processing of YSZ screen printing pastes and the characterization of the electrolyte layers for anode supported SOFC", Journal of the European Ceramic Society, 28(9):1801-1808.
- [39] Xia, C., Chen, F., ve Liu, M., (2001). "Reduced-Temperature Solid Oxide Fuel Cells Fabricated by Screen Printing", Electrochemical and Solid-State Letters, 4(5):A52.
- [40] Hansch, R., Chowdhury, M.R.R. ve Menzler, N.H., (2009). "Screen printing of sol-gel-derived electrolytes for solid oxide fuel cell (SOFC) application", Ceramics International, 35(2):803-811.
- [41] Tikkanen, H. Suci, C., Wærnhus, I. ve Hoffmann, A.C., (2011). "Dip-coating of 8YSZ nanopowder for SOFC applications", Ceramics International, 37(7):2869-2877.
- [42] Zhang, Y. Gao, J., Meng, G. Ve Liu, X., (2004). "Production of dense yttria-stabilized zirconia thin films by dip-coating for IT-SOFC application", Journal of Applied Electrochemistry, 34:637-641.
- [43] Kim, S.-D., (2007). "Effects of anode and electrolyte microstructures on performance of solid oxide fuel cells", Journal of Power Sources, 169(2):265-270.

- [44] Cherng, J.S., Ho, M.Y., Yeh, T.H. ve Chen, W.H., (2012). "Anode-supported micro-tubular SOFCs made by aqueous electrophoretic deposition", *Ceramics International*, 38:S477-S480.
- [45] Yamaji, K., Kishimoto, H., Xiong, Y., Horita, T., Sakai, N. ve Yokokawa, H., (2004). "Performance of anode-supported SOFCs fabricated with electrophoretic deposition techniques", *Fuel Cells Bulletin*, 2004(12):12-15.
- [46] García, P., Ferrari, B., Moreno, R., Sánchez-Herencia, A. J. ve Colomer, M.T., "YSZ/Ni-YSZ semi-cells shaped by electrophoretic deposition", *Journal of the European Ceramic Society*, 27(13-15):4241-4244.
- [47] Yang, Y.-C., Chang, T.-H., Wu, Y.-C. ve Wang, S.-F., (2012). "Porous Ni/8YSZ anode of SOFC fabricated by the plasma sprayed method", *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(18):13746-13754.
- [48] Vaßen, R., Kaßner, H., Stuke, A., Hauler, F., Hathiramani, D. ve Stöver, D., (2008). "Advanced thermal spray technologies for applications in energy systems". *Surface and Coatings Technology*, 202(18):4432-4437.
- [49] Li C.-X., Li, C.-J. ve Guo, L.-J., (2010). "Effect of composition of NiO/YSZ anode on the polarization characteristics of SOFC fabricated by atmospheric plasma spraying", *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(7):2964-2969.
- [50] Vaßen, R., Hathiramani, D., Mertens, J., Haanappel, V.A.C. ve Vinke, I.C., (2007). "Manufacturing of high performance solid oxide fuel cells (SOFCs) with atmospheric plasma spraying (APS)". *Surface and Coatings Technology*, 202(3):499-508.
- [51] Movchana, B.A. ve Lemkey, F.D., (2003). "Some approaches to producing microporous materials and coatings by EB PVD", *Surface and Coatings Technology*, 165:90-100.
- [52] Meng B., Sun, Y., He, X.D. ve Peng, J.H., (2009). "Fabrication and characterization of Ni-YSZ anode functional coatings by electron beam physical vapor deposition", *Thin Solid Films*, 517(17):4975-4978.
- [53] Laukaitis, G., Dudonis, J. Ve Milcus, D., "Morphology and growth of e-beam deposited YSZ thin films", *Journal of Vacuum*, 81(10):1288-1291.
- [54] Gannon, P., Deibert, M., White, P., Smith, R., Chen, H., Priyantha, W., Lucas, J. Ve Gorokhovskiy, V., (2008). "Advanced PVD protective coatings for SOFC interconnects", *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(14):3991-4000.
- [55] ASTM C373 – 88 (2006) "Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products", ASTM International, C0373-88R06, West Conshohocken.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı :Raşit SEZER
Doğum Tarihi ve Yeri :09.06.1984 Giresun
Yabancı Dili :İngilizce
E-posta :rsezer@ktu.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Metalürji ve Malzeme Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2008
Lise		Balıkesir Fen Lisesi	2002

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2012-halen	Karadeniz Teknik Üniversitesi	Araştırma Görevlisi
2011-2012	İznik Çini ve Seramikleri	ARGE Mühendisi
2010-2011	Temsi Döküm ve Makina	Vardiya Mühendisi

YAYINLAR

Bildiri

1. Evcimen N., Sezer R., Ekerim A., (2010). "Characteristic Investigation of YSZ Electrolyte for KOYP", International Conference on Hydrogen Production-2010, İstanbul, Türkiye
2. Ekerim A., Evcimen N, Sezer R., (2010). "Toplam Verimli Bakımın Ekonomik Analizi", 15.Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, İstanbul, Türkiye
3. Bayrak, Y., Sezer, R., Ekerim, A., (2009). "Süper Plastik Şekil Değiştirmenin Alüminyum Malzeme Özelliklerine Etkisi", 5. Uluslararası İleri Teknolojiler Sempozyumu (IATS'09), Karabük, Türkiye