

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

KATI OKSİT YAKIT PİLLERİNDE KULLANILAN
LSM VE LSCF KATOT MALZEMELERİNDE
İLETKENLİK-GÖZENEKLİLİK İLİŞKİSİ

Mert Akel

YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

Tez Danışmanı:
Prof. Dr. Ali Ata

GEBZE
2009

ÖZET:

TEZİN BAŞLIĞI: KATI OKSİT YAKIT PİLLERİNDE KULLANILAN LSM VE LSCF KATOT MALZEMELERİNDE İLETKENLİK- GÖZENEKLİLİK İLİŞKİSİ

YAZAR ADI: MERT AKEL

Hava elektrotu olarak da adlandırılan Katot, Katı Oksit Yakıt Pilleri'nin (KOYP) en önemli bileşenlerinden biridir. KOYP'nin performansları Katodik Oksijen Değiştirme Reaksiyonu ile doğrudan bağlantılıdır. Oksijenin Katot üzerinde yüzeyde izleyeceği yol, adsorpsiyonu, oksijenin parçalanması ve iyonlaşması işlemleri katot üzerinde üçlü faz adı verilen bölgede yer alır. Genel olarak sistem içerisinde ise oksijenin çözünmesi ve ilerlemesi sağlanır. KOYP'nin performansı katottaki ohmik direnç, aktivasyon direnci ve yoğunluğa bağlı dirençlerden dolayı düşer. Katotlar için en büyük performans kaybının sebebi ohmik dirençtir. Ohmik direnç, oksijen anyonları ve elektronların katot içerisindeki hareketinden kaynaklanmaktadır.

Bu tez çalışmasında, KOYP'inde yaygın olarak kullanılan Lantanyum-stronsiyum-mangan oksit (LSM) ve yapısına 20- 40 mol% civarında kobalt ve demir zerk edilmiş Lantanyum-stronsiyum-mangan-kobalt-demir oksit (LSCF) katotlar Plazma Sprey yöntemi ile üretilmiştir. Ardından 1000-1300°C arasındaki derecelerde sinterlenerek farklı oranlarda gözeneklilik ve partikül boyutlarında ohmik direnç ilişkisi incelenmiştir. Sinterlenen numunelerin mikro yapıları SEM kullanılarak incelenmiş ve 4 noktalı elektrik probu ile iletkenlikleri gözlemlenmiştir. Ayrıca kullanılan numunelerin Minimum Sabit Katı Alanı (MSA) hesaplanarak literatürde var olan teorik hesaplamalarla uyumu gözlemlenmiştir.

SUMMARY:

TITLE OF THE THESIS: “INVESTIGATION OF POROSITY-CONDUCTIVITY RELATIONSHIP BETWEEN LSM AND LSCF SOLID OXIDE FUEL CELL CATHODE ELECTRODES”

AUTHOR: MERT AKEL

As it is known air electrode, cathode, is one of the most important components of Solid Oxide Fuel Cells. Cathodic performance effects the SOFC performance directly. Pathway of oxygen on the cathode surface, adsorption, dissociation and ionization of oxygen take place at three phase boundries. Inside of the system dissolution and diffusion of oxygen occurs. SOFC's performance decrease according to ohmic loss, activation resistance and density. For cathodes the largest performance loss is because of ohmic losses and it occurs because of the movement of anions and electrons inside the cathode material.

At this thesis, widely used as SOFC cathode materials Lantanium-stronsium-mangan oxide (LSM) and 20- 40 % cobalt and iron doped Lantanium-stronsium-mangan-cobalt-iron oxide (LSCF) cathodes are produces by plazma spray method. After all the powders are pressed and sintered between 1000–1300°C. Acording to different porosity ratios and particle size, ohmic resistance relationship was investigated. The sintered samples microstructure was investigated with SEM and four point probe. Add to all the samples' Minimum Solid Areas (MSA)'s was calculated and compared the accordance with the theoretical formulas and previous studies.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca bilgi, destek ve tecrübelerini hiçbir zaman esirgemeyen danışmanlığımı yürüten değerli hocam sayın Prof. Dr. Ali Ata'ya, kıymetli tecrübelerinden faydalandığım Dr. Frank Tietz, Doç. Dr. Ömer Yıldız, Doç. Dr. Ahmet Çapoğlu olmak üzere tüm hocalarıma, çalışmalarım boyunca bana maddi ve manevi destek veren canım kardeşim sevgili Ali Murat Soydan ile birlikte Eyüp Şimşek, Ünal Şen, Ezgi Demiralp ve diğer çalışma arkadaşlarıma, manevi desteğini benden esirgemeyen sevgili Işılray Ulusoy ve Fatih Ay'a, özellikle hiçbir zaman desteğini benden esirgemeyen ve her zaman yanımda olan ve kaybettiğim babamın yokluğunu hiçbir zaman bana hissettirmemeye çalışan annem Mukaddes Akel'e teşekkürü bir borç bilirim. Bu çalışmayı 2005 yılında elim bir trafik kazasında kaybettiğim beni kendisi gibi iyi bir insan iyi bir kimyager olarak yetiştirmeye çalışan babam Orhan Akel'e ithaf ederim.

Ağustos, 2009

Malzeme Mühendisi Mert Akel

İçindekiler

Sayfa No:

ÖZET	iv
SUMMARY	v
DİZİNİ	vii
ŞEKİL DİZİNİ	ix
TABLO DİZİNİ	xi
SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ ve AMAÇ	1
2. LİTERATÜR TARAMASI	9
2.1. Teknolojiyi Gözden Geçirme	9
2.1.1. Yakıt Hücresi Temelleri	9
2.1.2. Yakıt Hücrelerinin Tarihsel Gelişimi	9
2.1.3. Yakıt Hücrelerinin Çeşitleri ve Karşılaştırılması	10
2.2. Katı Oksit Yakıt Pilleri	13
2.2.1. Katı Oksit Yakıt Pilleri (KOYP) Tanımı ve çalışma Prensibi	13
2.2.2. Katı Oksit Yakıt Hücresi Elemanları ve Kullanılan Malzemeler	15
2.2.2.1.Katot	15
2.2.2.2.Elektrolit	15
2.2.2.3.Anot	17
2.2.2.4.Akım Toplar	17
2.2.3.KOYP Üretiminde Kullanılan Yöntemler	19
2.3. Katot	22
2.3.1. Kimyasal Yapısı ve Meydana Getirilebilecek Değişiklikler	24
2.3.2 Kompozit Yapıların Şekillendirilmesi ve Katot Performansına Etkisi	19
2.3.3. Mikro Yapısal Değişiklikler ve Katot Performansına Etkisi	30
3. DENEYSEL METODLAR	37
3.1.Kullanılan Hammaddeler	37
3.1.1. Zeta Potansiyel Ölçümü	37
3.1.2.Tane Boyut Dağılımı Ölçümü	37
3.2. LSM-LSCF Üretim Süreçleri	37
3.3.Hammaddelerin Karıştırılması	38
3.4.Plazma Sprey Metodu	40
3.5. Tozların Preslenmesi ve Sinterleme	42

3.6. Karakterizasyon	42
3.6.1.Faz Analizi	42
3.6.2.Yoğunluk Ölçümü	43
3.6.3. Mikroyapı incelenmesi	43
3.6.4. Elektriksel iletkenlik	44
4. DENEYSEL SONUÇLAR ve İRDELEME	45
4.1. Zeta Potansiyeli ve Tane Boyutu Dağılımı Ölçüm Sonuçları	47
4.2. BET Analiz Ölçüm Sonuçları	48
4.3. Sinterleme Sıcaklığı ve Yoğunluk Sonuçları	48
4.4. XRD Verilerinin Değerlendirilmesi	49
4.5. Mikroyapı Analiz Sonuçları	50
4.6. Elektriksel Analiz Sonuçları	53
5. GENEL SONUÇLAR	60
KAYNAK DİZİNİ	64
ÖZGEÇMİŞ	74

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa No</u>
1.1. Siemens-Westinghouse Yakıt Hücresi Sistemi	2
1.2. UPS için dizayn edilen bir sistem	3
1.3. Yenilenebilir olmayan konvansiyonel ihtiyaçlar için enerji verimliliklerinin KOYP ve PEM sistemleri açısından elektrik ve toplam enerji tüketiminin kıyaslanması	4
1.4. E-MATIANT döngüsü	6
1.5. KOYP'nin yerleşik uygulamalar için farklı yakıt hücresi modelleri	8
2.1.3.1. PEM tipi yakıt hücresinin şematik gösterimi	10
2.1.3.2. FAYP tipi yakıt hücresinin şematik gösterimi	11
2.1.3.3. EKYP tipi yakıt hücresinin şematik gösterimi	11
2.1.3.4. AYP tipi yakıt hücresinin şematik gösterimi	12
2.1.3.5. DMYP tipi yakıt hücresinin şematik gösterimi	12
2.1.3.6. DKYP tipi yakıt hücresinin şematik gösterimi	13
2.2.1.1. Katı oksit yakıt hücresinin çalışma prensibinin şematik gösterimi	13
2.2.1.2. KOYP'lerde kullanılan farklı dizaynlar (Tüp ve Düzlemsel dizayn)	14
2.2.1.3. KOYP'lerde kullanılan Monolitik dizayn	14
2.2.1.4. KOYP'lerde kullanılan farklı konfigürasyonlar	15
2.2.2.2.1. Elektrolit içerisinde gerçekleşen iyon hareketi	16
2.2.2.1. KOYP'lerde kullanılan malzemelerin özellikleri ve işlevleri	18
2.2.3.1. Mikro işlem ile üretilmiş ve güçlendirilmiş bir KOYP'nin şematik gösterimi	20
2.2.3.2. Karışık Gaz Yakıt Hücresinin şematik gösterimi (KGYP)	20
2.2.3.3. Oksijen yoğunluğu farkını kullanarak voltaj üreten yakıt hücresi	21
2.2.3.4. ZEBRA pili ve orta sıcaklıkta çalışan KOYP hibrit sisteminin şematik görüntüsü	22
2.3.1. (a)Yüzeyde iyonlarına ayrılan ve (b) elektrolite kadar ilerleyen oksijen elementi	22
2.3.2. Sonlu elemanlar metodu ile modellenmiş katot iletimi	24
2.3.1.1. (a) Bünyesinde bakır barındıran sistem ve (b) ekstra bir modifikasyona uğramamış LSM katot	26
2.3.2.1. Farklı Pt/LSCF oranları arasındaki iletkenlik farkları	29
2.3.2.2. LSCF-Pt kompozit tozlarını kimyasal çökeltme yoluyla sentezleme	30
2.3.3.1. Tipik bir EPD hücresinin şematik gösterimi	31
2.3.3.2. Düşük basınçlı RF Plazma sistemi	32
2.3.3.3. Çok tabakalı YSZ, LSM and LSCo katotun farklı oranlara göre değişen kompozisyonları L1-L9 ağırlıkça farklı oranlardaki katmanları göstermektedir	33

2.3.3.4. Alev destekli buhar depozisyonu sisteminin şematik gösterimi	33
2.3.3.5. Fonksiyonel seviyelerde hazırlanmış KOYP'nin şematik gösterimi	34
2.3.3.6. YBD ile üretilmiş fonksiyonel seviyelerde hazırlanmış katot malzemeler	34
2.3.3.7. Farklı geometriler için hesaplanmış MSA'lar	36
3.2.1. Deneylerde takip edilen akış şeması	38
3.4.1. Plazma Sprey cihazının şematik olarak gösterilişi	40
3.4.2. Plazma Sprey cihazı çalışırken	40
3.4.3. Plazma spreyn çalışma prensibi	40
3.4.4. İşlem bittikten sonra cihazın içerisinde girip sentezlenen tozların alınması	41
3.4.5. Sinterleme Grafiği	42
3.6.4.1. Dört nokta probun çalışma prensibinin şematik gösterimi	44
4.1.1. LSCF için Zeta potansiyel grafiği	45
4.1.2. LSM için Zeta potansiyel grafiği	45
4.1.3. LSCF için parçacık boyutu analizi	46
4.1.3. LSM için parçacık boyutu analizi	46
4.2.1. LSCF için yüzey alanı analizi	47
4.2.2. LSM için yüzey alanı analizi	47
4.3.1. Sıcaklığa bağlı olarak elde edilen yoğunluk değişimi	48
4.4.1. Numunelerin X-ray analizi	49
4.5.2. 1200 °C sıcaklıkta sinterlenmiş (a)LSCF ve (b)LSM numunelerinin görüntüsü	51
4.5.3. Parlatıldıktan sonra LSCF numunelerinde mikro yapı	52
4.5.4. Parlatıldıktan sonra LSM numunelerinde mikro yapı	52
4.6.1. Farklı çalışma sıcaklıklarında iletkenlik değeri değişmeyen farklı yoğunluk oranlarındaki LSM	54
4.6.2. Farklı sıcaklıklarda iletkenlik değeri değişen farklı yoğunluk oranlarındaki LSCF	55
4.6.3. Farklı yoğunluklarda olan LSM numunelerinin farklı sıcaklıklardaki elektrik iletkenlikleri	57
4.6.4. Farklı yoğunluklarda olan LSCF numunelerinin farklı sıcaklıklardaki elektrik iletkenlikleri	58
4.6.5 LSM numunenin oda sıcaklığından itibaren iletkenlik değerleri	59
5.1 Malzemenin farklı yoğunluk oranlarında göstereceği farklı iletkenlik değerleri	62

TABLO DİZİNİ

Tablo

Sayfa No:

1.1. Bazı firmalar ve ticari KOYP uygulamaları	5
1.2. Model çalışmanın sonuçları, binalarda kullanılmak üzere merkezi olmayan sistemlerin farklı CO₂ emisyon değerleri	6
2.2.2.1. KOYP’lerde kullanılan malzemeler için genel alternatiflerin özeti	19
2.3.1.1. Farklı metallerle elde edilmiş perovskite malzemelerin iletkenlik değerleri	26
3.3.1. Hammadde olarak kullanılan tozlara ait yoğunluklar	38
3.3.2. LSCF sentezi sırasında reaksiyona giren madde miktarları	39
3.3.3. LSM sentezi esnasında reaksiyona giren madde miktarları	39
3.4.1. Kullanılan plazma cihazı parametreleri	41
4.4.1. X-ray sonuçlarına göre teorik yoğunluk	50

SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simge</u>	<u>Açıklaması:</u>
°	Derece
°C/dak	Derece Santigrat/Dak
°C	Derece Santigrat
g	Gram
T	Sıcaklık
t	Zaman
kW	Kilowatt
MW	Megawatt
V	Volt
KOYP	Katı Oksit Yakıt Pili
KİEİ	Karışık İyonik Ve Elektronik İletken
UPS	Kesintisiz Güç Kaynağı
PS	Plazma Sprey
SECA	Katı Hal Enerji Dönüşüm Antlaşması
ACH	Adsorpsiyon Chiller Isıtıcı
ECH	Elektrik Chiller Isıtıcı
LNG	Sıvılaştırılmış Petrol Gazı
PVD	Plazma Buhar Depozisyonu
KGYP	Karışık Gaz Yakıt Hücresi
ELD	Elektrolitik Deposizyon
ADBBDT	Ateş Destekli Buhar Depozisyon Tekniği
APU	Dahili Yardımcı Güç Ünitesi
PBD	Patlamalı Buhar Depozisyonu
EPD	Elektrophoretik Deposizyon
CET	Karbon Enerji Topluluğu
AC	Alternatif akım
DC	Doğru Akım
TIG	Tümleşik Isı ve Güç Sistemleri
DOE	Amerika Enerji Bakanlığı
CPOX	Katalitik Kısmi Oksitleme Düzenleyicisi
LSM	Lantanyum Stronsiyum Mangan Oksit

LSCF	Lantanyum Stronsiyum Cobalt Ferrit Oksit
LSF	Lantanyum Stronsiyum Ferrit Oksit
LSC	Lantanyum Stronsiyum Kobalt Oksit
CBO	Seryum Bizmut Oksit
LSCu	Lantanyum Stronsiyum Bakır Oksit
LSFN	Lantanyum Stronsiyum Ferrit Nikel Oksit
LBC	Lantanyum Bizmut Kobalt Oksit
PEM	Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Hücresi
AYP	Bazik (alkali) Yakıt Hücresi
FAYP	Fosforik Asit Yakıt Hücresi
EKYP	Eriyik Karbonat Yakıt Hücresi
YSZ	Yitriyum katkılı Zirkonya
e	Elektron
SSZ	Skandiyum Katkılı Zirkonya
CaSZ	Kalsiyum Katkılı Zirkonya
GDC	Gadalyonyum Katkılı Seryum
SDC	Skandiyum Katkılı Seryum
YDC	Yitriyum Katkılı Seryum
LSGM	Lantanyum Stronsiyum Galyum Magnezyum Oksit
CH ₄	Metan
CO ₂	Karbondioksit
H ₂ O	Su
ABSOLUTE	“Advanced Battery Solid Oxide Fuel Cell Linked Unit to Maximise Efficiency” Yüksek Verimi için KOYP Kullanan İleri Pil Sistemi
ZEBRA	Sodyum Klorolalüminat (NaAlCl ₄)eriyiği kullanan bir çeşit pil
YBD	Yanmalı Buhar Depozisyonu
Pt	Pilatin
σ_R	Bağıl Direnç
σ_e	Sinterlenmiş Ve Gözeneksiz Yapının Direnci
σ_0	Yoğun Malzemenin Direnci
Φ	Elektrik alanı
∂	Türev
μm	Mikrometre

λ	Gözenekli Yapının İletkenliğini
λ_0	Tamamiyle Yoğun Malzemenin İletkenliğini
θ	Gözeneklilik
ρ	Gözenekli Metalin Elektriksel Direnci
ρ_0	Gözeneksiz Metalin Elektriksel Direnci
n	Mol Sayısı
M_A	Molekül Kütlesi
S	Siemens (iletkenliknirimi)
RF	Radyo Frekansı
MSA	Minimum Sabit Alan
La_2O_3	Lantanyum Oksit
$SrCO_3$	Stronsiyum Karbonat
MnO_2	Mangan Oksit
Fe_2O_3	Demir Oksit
CoO	Kobalt Oksit
A	Akım
V	Volt
g/sn	Gram/Saniye
Mj/Kg	Milyonjoule/kilogram
$ZrSiO_4$	Zirkonyum Silikat
Mpa	Mega Paskal
$dak.$	Dakika
m^2/g	Metrekare/gram
D	Difüzyon
Q	Aktivasyon Enerjisi

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Günümüzde yakıt pili teknolojisi konusundaki araştırmalar artan bir hızla 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 çeşidi vardır.

Günümüz dünyasının arayışı enerji tasarrufu sağlayan ve CO₂ emisyonunu düşürmeye yönelik enerji çevrim sistemleridir. Bu gereksinimler enerji taşınımı ve çevriminde yüksek verimli teknolojiler arayışı olarak özetlenebilir. Geleceğin teknolojisi olarak KOYP'ler, gaz türbinleriyle birleştirilerek sabit uygulamalarda çalışıldığında, fosil yakıtlardan %60-70 civarında bir verimlilikle çok yüksek elektrik üretimini gerçekleştirebilmektedirler [1].

KOYP ile ilgili çalışmalar teknolojik altyapının geliştirilmesi ile artan bir hızla devam etmektedir. KOYP'nin ticarileştiğini gösteren hali hazırda pek çok örnek vardır. Enerjide dünyanın önde gelen firmalarından Siemens-Westinghouse, Mitsubishi Ağır Endüstri LTD. KOYP teknolojilerinin ticarileşmesi için milyonlarca dolar yatırmışlardır [2]. Artan enerji fiyatları ve malzeme teknolojilerindeki ilerleme, firmaların bu teknolojiye yatırım yapmaları için daha cesur davranmalarına sebep olmuştur. Son olarak 40'tan fazla şirketin KOYP teknolojisi üzerinde çalıştığı rapor edilmiştir [3]. İlk ticari Yakıt hücresi Siemens Westinghouse tarafından üretilmiş 140 kW lık azami kapasiteye sahip bir kojenarasyon sistemi olup Hollanda da halen uygulanmaktadır (Şekil 1.1). Bu sistem 16,600 saat üzeri çalışmış olup dünyada en uzun süre çalışan yakıt hücresi olma özelliğini taşımaktadır Başka bir örnek; Cermatec-Advance Ionic Teknolojileri şirketi, 10 kW kapasiteye sahip dizel yakıt ile çalışan mobil güç üretim sistemini ticarileştirmişlerdir. Birleşik Devletler Enerji Bakanlığı'nın bildirisine göre, Nisan 2000'den beri Ulusal Yakıt Hücreleri Araştırma Merkezi ve Southern California Edison şirketi tarafından KOYP-Mikro Türbin ortak üretim birimleri oluşturulmuştur. Northern Araştırma ve Mühendislik Şirketi tarafından üretilen mikro türbinler 5000 saatten fazla çalışması için faal duruma geçirilmiştir. Bir yıl içindeki gerçek operasyon durumlarında, doğal gazla çalışan 220 kW lık bir KOYP, %60 verimle çalışmayı başarmıştır. Halen operasyon halinde ki KOYP'ler yaklaşık 8 yıldır hala geçilemeyen bir

dünya rekoruna sahiptir ve prototip hücreler, 100 termal döngüye dayanma yeteneği ve 1000 saatte %0.1 den daha az bir verim kaybı gibi iki kritik başarıyı ispatlamıştır [4].



Şekil 1.1. Siemens-Westinghouse Yakıt Hücresi Sistemi [8]

KOYP'nin avantajları yanında kullanımında bazı kısıtlamalar da mevcuttur. Günlük hayatta kullanımda yüksek verim, düşük emisyon ve çeşitli avatanjlar sunan KOYP teknolojisinde, üç anahtar kelime: “maliyet, maliyet, maliyet” dir. KOYP için en verimli çalışma sıcaklığı 1000 °C civarındır. Oksijen iyon akışından doğan iç dirençten dolayı çalışma sıcaklığında %10 luk bir düşüş hücre performansında %12 lik bir düşüşe neden olur [5]. Maalesef, KOYP'nin gereksinim duydukları bu yüksek sıcaklık hücre ömrünü azaltır. Sistemin sürekliliğini sağlamak için hücre yığımında kullanılan yüksek sıcaklığa dayanıklı alaşımlar ve akımtoplar olarak kullanılan pahalı iletken seramikler malzeme maliyetini ve dolayısıyla yakıt hücresi maliyetini artırır. Düşük operasyon sıcaklığı, düşük maliyetli KOYP için anahtar kelime olarak lanse edilmektedir. Sıcaklıktaki azalma, ardından daha ucuz bağlantı bileşenleri ve paslanmaz çelik veya grafit gibi kolay temin edilebilen bileşenlerin kullanımı maliyetlerde keskin düşüşler getirebilir. Daha düşük sıcaklık ayrıca sistemin toplam veriminin iyileştirilmesi ve aktif seramik yapısındaki termal gerilimlerin giderilmesini sağlayarak sistemin beklenenden daha uzun bir ömre sahip olmasını sağlayabilecektir [5].

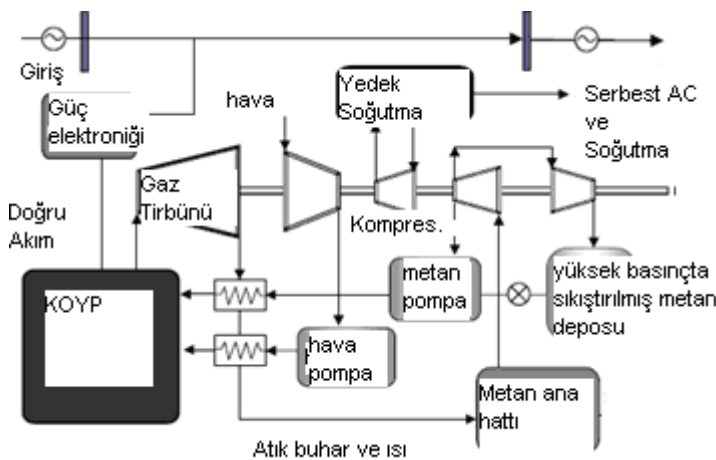
Bugün 800 °C de çalışan 0,5 W/cm² lik enerji için KOYP malzemelerinin ortalama maliyeti 250\$/kW'dır [6]. Bu sadece kullanılan malzemeler için ortalama bir değerdir, KOYP komple sistemi için toplam maliyet 1000 \$/kW mertebesinde. Buna rağmen Amerika'da 2010'a kadar yaklaşık 50-100 bin ünite/yıl olması beklenmektedir [7].

KOYP teknolojisinde yatırım yapmaktaki ısrarın sebebi, mobil ve yerleşik uygulamalar için ve sivil ve askeri teknolojiler içinde geniş bir uygulama yelpazesi sunabilmesidir. Mobil uygulamalar için, KOYP, uzun başlangıç süresi ve termal döngülerin sınırlı olmasından dolayı çok da uygun değildir. Polimer Elektrot Membranlı (PEM) yakıt

hücreleri genellikle ulaşım ve askeri uygulamalar için daha uygun bir seçenek olarak görülmektedir. KOYP'nin ulaşım sektöründeki ilk uygulaması ağır iş kamyonlarında ve günlük ticari uygulaması ise dahili yardımcı güç üniteleri (APU) dir [8].

Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bakanlığı verilerine göre, yıllık 1 milyar \$ değerinde dizel yakıt araçlar rölantide çalışırken tüketilmektedir ve buna ilaveten 1 milyar \$ değerindeki motor yağının da israf edildiği tahmin edilmektedir [9]. Kamyon üreticileri bu teknoloji yardımı ile ağır kamyon yakıtı ve motor yağı tüketimini ciddi bir şekilde azaltmayı düşünmektedirler. Önümüzdeki 2 yılda beklenen maliyete ulaşmak hedeflenmiş ve bu sayede de %5-20 lik emisyon düşüşü sağlanabileceği öngörülmüştür [10]. Yerleşik uygulamalar için, KOYP, daha geniş bir kullanım yelpazesine sahiptir. Konut uygulamaları için (10kW'dan daha az) küçük enerji santralleri, endüstriyel ve ticari uygulamalar için (10-300 kW) orta/büyük enerji santralleri ve bazı uygulamalar için (20 MWdan fazla) büyük enerji santralleri örnekleri vardır. Bunlardan biri Siemens Westinghouse'un kurduğu 100 kW lık bir güç üretim sistemidir [11]. 2.2 m yarıçapında ve 150 cm boyunda hücrelerden müteşekkil bu sistem 1152 hücre içermektedir. Toplamda 12 sıra, her bir sırada 4 hücre yığını ve her bir yığında 24 hücreden oluşmaktadır. Hollanda'da 2 senedir performansında herhangi bir önemli azalma olmaksızın, doğal gazın sülfürden temizlenmesi için kullanılmaktadır. Bu sistem %47 verimlilikte, 108 kW lık bir AC elektrik üretimini ve yerel mahallerde ısınma sistemlerinde kullanılmak için yaklaşık olarak 85 kW lık sıcak suyun üretimi sağlar [8].

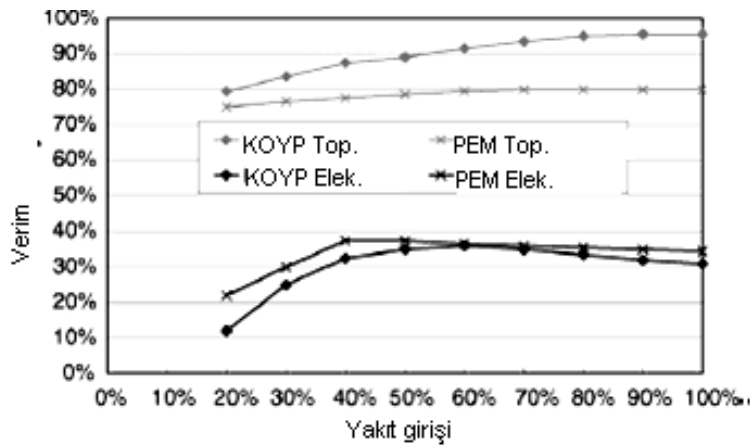
Bir diğer uygulama örneği olarak kesintisiz güç kaynağı (UPS) verilebilir (Şekil 1.2). Hastane, polis ve askeri tesislerde yıllardır dizel jeneratörler acil enerji sağlayıcı olarak kullanılmaktadır. Yüksek teknoloji üreticileri ve finansal kuruluşlar voltaj ya da güç faktörlerindeki kesilmeden kaynaklanan ağır faturaların önünü bu sayede alabilirler.



Şekil 1.2. UPS için dizayn edilen bir sistem [12]

KOYP, evlerde, ısı ve güç üreticilerinin mikro düzeyde birleşmesiyle kullanılabilir. U.K da 13.5 milyon ev bulunmaktadır ve tüm bu evlerin enerjisi özerk olarak üretilirse ulaşım ve dağıtım kayıplarının önlenmesi ve artık ısının hava ve su ısıtmada kullanılması durumunda enerji verimliliğinin %5-15 oranında artacağı hesaplandığı bir çalışma mevcuttur [13].

Çalışmalar gösteriyor ki, evler için kullanılan kombine mikro sistemler geleneksel sistemlere nazaran daha verimlidir [14-16]. Ayrıca Şekil 1.3'te de görülebileceği gibi KOYP kombine olarak kullanıldığında diğer yakıt pilleri çeşitlerine göre daha yüksek verim sunmaktadır.



Şekil 1.3. Yenilenebilir olmayan konvansiyonel ihtiyaçlar için enerji verimliliklerinin KOYP ve PEM sistemleri açısından elektrik ve toplam enerji tüketiminin kıyaslanması [17].

Birleşik Devletler Enerji Bakanlığı Fosil Enerji (FE) ve Doğal Enerji Teknoloji Laboratuvarı (NETL) dairesi KOYP'nin verimlilik/maliyet oranının her geçen gün arttırmaktadır. Katı Hal Enerji Dönüşüm Antlaşması (SECA) ki bunların alt kolu DOE FE, 2010'a kadar KOYP sisteminin maliyetini kW başına 400 \$ ın altına düşürmeyi planlamaktadır. 2020 deki amaç yakıt hücresi güç sistemlerinin daha çok gelişmesi(>100 MW) ki kömürden %60 verimlilikte entegre edilmiş kömür gazlaştırma ve CO₂ ayrıştırma prosesi yardımı ile %90 miktarında azaltılmış CO₂ emisyonunu yakalamış çevre dostu AC elektrik enerjisi üretmektir [18].

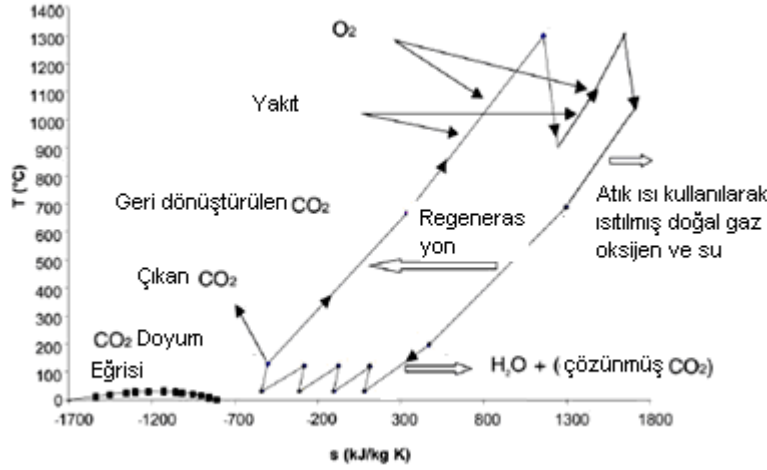
Bu gelişmeler KOYP teknolojisinin önemini ekonomik açıdan arttırmaktadır. Tablo 1 de, KOYP yatırımı ve üretimi yapan şirketlerin ve ürünlerinin bir listesi vardır.

Tablo 1.1. Bazı firmalar ve ticari KOYP uygulamaları[17]

İmalatçı	Güç (Kw)	Yakıt	Prototip Üretimi	Uygulama Alanları
Siemens-Westinghouse	1000	Doğal Gaz	Var	Yedek Güç
Siemens-Westinghouse	300	Doğal Gaz	Var	Ticari
Siemens-Westinghouse	250	Doğal Gaz	Var	Ticari
Siemens-Westinghouse	25	Doğal Gaz	Var	Evsel
ZTEK	1/25	-	Var	Lokal
Sulzer/Hexis	1/5	Doğal Gaz	Var	Lokal
Sulzer/Hexis	200	Doğal Gaz	Var	Ticari
Mitsubishi Heavy	5	-	Var	Evsel
Mitsubishi Heavy	25	-	Var	Lokal
Fuji	1	Hidrojen	Var	Lokal
SOFCo	1/4	Doğal Gaz	Var	Evsel
SOFCo	10/50	Motorin	Var	Yedek Güç

Kyoto protokolü insanlığın sera etkisine karşı aldığı en büyük önlemlerden birisidir. 21. Yy. ilk yarısında 1990'ların değerlerinden daha az bir CO₂ emisyonu beklenmektedir. Yenilenebilir olmayan fosil kaynakların verimsiz bir şekilde kullanımını denetlemek sebebiyle oluşturulan Karbon Enerji Topluluğu (CET) CO₂ emisyon değerlerinin azaltılması için ayrı bir itici güçtür. Kyoto protokolü, 2010 yılında, CO₂ emisyon değerinin %5 azalacağını tahmin etmektedir [19].

CO₂ emisyonunu azaltmak için Kyoto protokolünün öngördüğü çalışmalardan biri E-MATIANT döngüsüdür. E-MATIANT döngüsünde oksijen-yakıt denilen oksijen zengin yakıt kullanılır. Ardından kullanılan yakıt bir gaz ayrıştırıcısından geçirilerek kullanılmamış fosil yakıt karışımı geri kazanılır. Yanma ürünü genelde, su, atık ısı ve CO₂ 'dir. Su yoğunlaşma ile geri kazanılır, CO₂ üretilir ve dışarı atılır. Kompresörlerde süper kritik CO₂ ayrıştırılır ve CO₂'nin tekrar kullanımı (örnek olarak, petrol kuyusundan petrolün yeniden kazanımı geliştirilmesi için ya da kömür yataklarından metan eldesi) sağlanır [20]. Bu döngü içerisinde oksijen-yakıtın verimli kullanımı, atık ısının geri dönüşümü ve CO₂'in geri kazanımı için KOYP'ler çok geniş bir imkan sunmaktadır.



Şekil 1.4. E-MATANT döngüsü

Tokyo’da çalışılan bir modelde de, KOYP ile birlikte adsorpsiyon chiller ısıtıcı(ACH) ve elektrik çiller ısıtıcı (ECH) kombine sistemi kullanılmıştır. Tamamen merkezi ve merkezi olmayan sistemler için hibrit sistemlerin boyutlarıyla birlikte 5 farklı durum incelenmiştir [21]. Tablo 1.2’de bu çalışmanın sonucu verilmiştir ve KOYP ile çalışan tümleşik sistemlerin verim açısından oldukça yüksek emisyon değeri açısından da oldukça düşük değerler sunduğu gözlemlenmiştir.

Tablo 1.2. Model çalışmanın sonuçları, binalarda kullanılmak üzere merkezi olmayan sistemlerin farklı CO₂ emisyon değerleri [21].

Durum	CO ₂ Emisyon değerleri (CO ₂ Ton/yıl)	KOYP (kW)	Adsorpsiyon Chiller Isıtıcı (kW)	Elektrikli Chiller Isıtıcı (kW)
1	1126	0	0	750
2	871	530	0	750
3	737	551	606	144
4	735	551	606	144
5	731	575	633	117

Ülkelerin çoğu, milli stratejilerine bağlı olarak KOYP konusunda yatırım yapma kararı almıştır. Yakıt hücresi teknolojileri hakkında, gerek hükümetin gerekse özel sektörün USA, Avrupa, Japonya ve Avustralya’nın çeşitli beklentileri ve stratejileri vardır. Geçen on yılda Japonya endüstrisi, CO₂ emisyon değerinin %5 azalmasına rağmen, %20 nin üzerinde büyüme göstermiştir. 2030 yılına kadar Japonya’da beklenen evlerin çoğunda solar

enerji ve diğer alternatif enerjileriyle birlikte yakıt hücresi güç üretim teknolojilerinin merkezi olmayan sistemlerde kullanılacak olmasıdır [22].

Ulaşım sektöründe, benzin-elektrikle çalışan arabaların yerini yakıt hücresiyle çalışan araçlar alacaktır [23]. Fukushima ve arkadaşları 2000–2050 yılları arasındaki KOYP teknolojisinin Japon toplumuna giriş senaryolarını incelemişlerdir [24]. Bunlar sadece KOYP nin uygulanabilirlik oranına değil, aynı zamanda dağıtıcı ve merkezi güç sistemlerinin her ikisini de içeren, enerji sistemi için CO₂ emisyonu, maliyet ve enerji güvenliği gibi ihtiyaçları da incelemişlerdir. Bu çalışmada Japon güç sistemlerinde KOYP nin başarılı bir şekilde piyasaya girilebilmesi için, teknolojik buluşlar, geri dönüşüm, malzemelerin güvenliği ve üretim kalitesi gibi farklı teknik ve politik alternatiflerle izah edilmiştir. Japonya’da nükleer ve güneş enerji sistemlerine nazaran KOYP teknolojisinin enerji üretiminde hayli fazla bir hisse alacağı gözükmemektedir. İlginç olan ise KOYP’nin yaygınlaşmasının önündeki engellerden birinin nadir toprak alkali element rezervleri ile sınırlı olmasıdır.

Avustralya, coğrafya, popülasyon dağılımı ve enerji kaynakları konusunda tek bir kıta olarak ele alınabilir. Dünya üzerinde ki 6.nci büyük ülke ve 14.ncü büyük ekonomiye sahiptir. Petrol ve doğal gaz boldur ancak komşu ülkelerden LNG ve petrol ithal etmek daha ekonomiktir. Yakıt hücreleri konusunda üniversitelerin araştırmalarının artması, endüstrinin konuya duyduğu ilgiyi arttırmaktadır. Seramik Yakıt Hücreleri Ltd. düzlemsel KOYP teknolojilerinde tekeldir ve çeşitli uygulama alanlarına hâkimdir ve Batı Avustralya’da yer alan Perth LTD. PEM ile çalışan otobüslerin pilot uygulamasını gerçekleştirmiştir. Yakıt hücresi Avustralya’da gelişmektedir. 1998’den beri, Sydney teknoloji parkında 200kW lık fosforik asit yakıt hücresi ile çalışan bir sistem vardır. Global yakıt hücresi pazarında, çeşitli şirketler yer almaya başlamıştır.[25]

Avrupa’da, KOYP teknolojisi üzerine yüksek bir ilgi vardır. İngiltere Enerji White Paper’in hükümet tarafından yayımlanan raporuna göre, 2050 ye kadar, enerji sağlayan sistemlerin güvenilirliğinin sağlanmasında, tavsiye edilen emisyon değerlerine ulaşabilmek için CO₂ miktarının %60 oranında azaltılması gerekmektedir [26]. Küçük ve orta ölçekte konut uygulamalarında KOYP tabanlı mikro Tümlşik Isı ve Güç sistemleri (TIG) etkili bir yatırım olmaya başlamıştır [27]. Avrupa’da yakıt hücrelerine yatırım yapan şirketlerinin ticari gelişimi oldukça olumludur. Imperial College London’da 5 yıldan fazla bir zaman geçiren KOYP şirketlerinden CERES POWER gelişmektedir. 10 yılı aşkın süredir Imperial College da temel çalışmalar yapan şirket, sonunda teknolojilerini ticarileştirme kararı alarak ortaya çıkmıştır. Barcelona da 2001 Haziranında IESE de “Avrupa Yılın İş Planı” ödülünü kazanmışlar ve 2001 Haziranından itibaren de CERES Power Ltd. olarak doruğa

ulaşmışlardır. Orta sıcaklıkta çalışan 1-25 kW lık uygulamaları geliştirmekte, kendi çizgileri içinde başarılı bir şirkettir [28].

Kuzey Amerika’da da dünyanın geri kalan kısmı gibi KOYP üzerine çeşitli çalışmalar ve yatırımlar yapılmaktadır. Enerji Bakanlığı Amerika’da yakıt hücreleri teknolojilerine en fazla fon sağlayan kurumdur. Enerji Bakanlığı verilerine göre, 5 kW lık bir KOYP sistemi kW başına 400 \$ lık makul bir üretim hacmine ulaşmıştır [29]. Hükümet laboratuvarları ve araştırma merkezleri kadar özel laboratuvarlar da yatırım amaçlı yüksek miktarlarda fon vermektedirler. SiemensWestinghouse 1970 lerden beri KOYP için tubular dizayn üzerine çalışmaktadır. General Elektrik 5 kWlık doğalgaz yakıtlı ilk sistemi çalışmışlar, Cummins ve SOFCo şirketleri 10kW’lık çalışan bir aracı propan yakıtını katalitik kısmi oksitleme reformer (CPOX) kullanarak ilerleyen bir hale getirmişlerdir. Şekil 1.5’te Fuel Energy şirketinin farklı güçlerde KOYP ile çalışan santralleri ve modelleri mevcuttur.



Şekil 1.5. FuelCell Energy nin yerleşik uygulamalar için farklı yakıt hücresi modelleri [30].

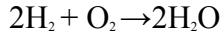
Ülkemizde yurt dışındaki örnekler kadar kapsamlı olmasa da benzeri yakıt hücresi çalışmaları vardır. Vestel 20 milyon dolar harcayarak geliştirdiği hidrojenli yakıt pili teknolojisi ürünlerini vitrine çıkarmış ve KOYP ile evlerin ısınma ve aydınlatma ihtiyaçları ilk aşamada yüzde 85’i oranında azaltabileceklerini tahahüt etmişlerdir [31]. Bu tez çalışması da ülkemiz ve dünyada KOYP çalışmalarına ek teşkil edecek bir araştırmadır. Bu çalışmada KOYP’ler konusunda yeni bir teknoloji olan Plazma Sprey tekniği ile üretilmiş LSM ve LSCF katot malzemelerin farklı sıcaklıklarda ve sinterlenme oranlarında elektriksel davranışı gözlemlenmiştir.

2. LİTERATÜR TARAMASI

2.1. Teknolojiyi Gözden Geçirme

2.1.1. Yakıt Hücresi Temelleri

Yakıt hücresi teknolojisi mantık olarak spesifik bir yakıt (Hidrojen, metan, metanol vs.) kullanarak elektron, proton, enerji ve su açığa çıkarırlar. Bu esnada patlamalı motorlar gibi doğrudan yanma olmaz. Basitçe bir yakıt hücresi çalışma prensibini aşağıdaki eşitlikte verilen basit indirgenme-yükseltgenme reaksiyonu üzerine temellendirilebilir.



Bu reaksiyonda doğrudan yanma olayından farklı olarak elektronlar düzenli ve kontrollü bir şekilde devreden geçirilmekte, iyonlar ise membran denilen iyon geçiren ancak molekül geçirmeyen bir tabakadan geçirilmektedir. Genel olarak yakıt hücreleri membran yani elektrolit ve elektrotlardan oluşur. Bu elektrotlarda oksijen ve yakıtı iyonlaştırarak elektron iletimini sağlarlar. Elektrotların yüzeyi ne kadar geniş olursa o oranda katalitik aktivite gösterirler. Bu yüzden elektrotların yüzey alanının yüksek olması oldukça önemlidir. Membran yani elektrolitte ise bu iyonlar hareket ederler, Elektrotlar arasındaki mesafe ne kadar kısa olursa elektrolit boyunca o oranda düşük direnç uygulanır. Yüksek gözenekliliğe sahip elektrotlar ve ince kararlı bir elektrolitten oluşan yakıt hücresi yüksek enerji açısından optimum değerlerin elde edilmesine yardımcı olur [32].

2.1.2. Yakıt Hücrelerinin Tarihsel Gelişimi

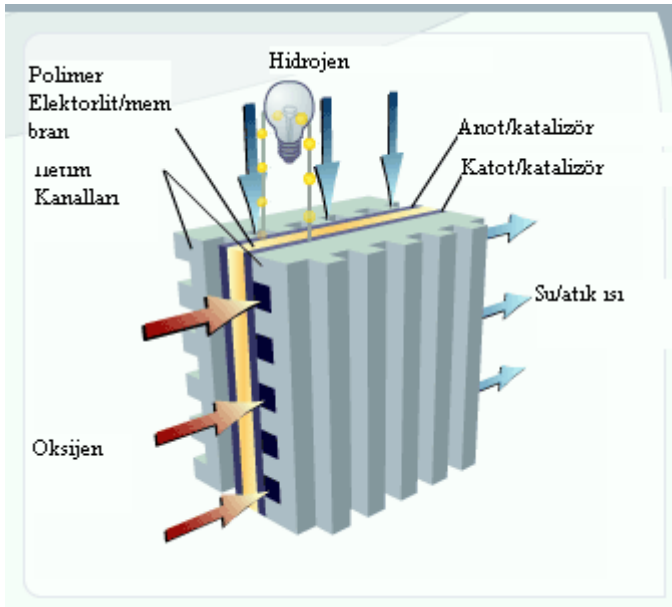
Yakıt hücresinin temelleri bundan yaklaşık 160 yıl öncesine dayanır. 1938 yılında Schönbein (1799-1868) Basel üniversitesi'nde yaptığı deneylerde hidrojenin oksijen veya klorla reaksiyona girdiğinde elektrik meydana getirdiğini tespit etmiştir. Yine aynı yıllarda Sir William Robert Grove, sıvı piller üzerine yaptığı araştırmalarını ve bilgilerini kullanarak elektrolizle suyu hidrojen ve oksijene ayırmıştır ve bunun tam tersi bir reaksiyonla da Elektrik üretilbileceği sonucunu çıkarmıştır. Bu hipotezi kullanarak hidrojen ve oksijeni birleştirerek elektrik üreten bir cihaz geliştirmiştir. Böylece Grove ilk Gaz Pili geliştirmiştir. Ardından Ludwig Mond (1839-1909) ve asistanı Carl Langer ile birlikte hidrojen yakıt hücresi üzerine deneyler yapmış, 0,73 V voltaj üretmişlerdir. Mond ve Langer sıvı fazda bir elektrolit kullanmaktaydılar ve bu bazı sorunlara yol açmıştı. Fiziksel kimyanın kurucularından biri olan Friedrich Wilhelm Ostwald (1853-1932) deneysel olarak yakıt hücrelerinde kullanılan yapısal bileşenlerin (elektrotlar, elektrolit, oksitlenme ve indirgenme reaksiyonları, anyonlar ve katyonlar) arasındaki bağlantıyı hesaplamıştır. Ostwald'ın

alışmaları yakıt hücreleri araştırmalarında yeni bir alanın kapılarını açmıştır. 20. yüzyılın ilk yarısında, Emil Baur (1873–1944) yüksek sıcaklıktaki yakıt hücreleri üzerine geniş araştırmalar yapmıştır ve bu hücrelerde elektrolit olarak erimiş gümüş kullanılmıştır. Francis Thomas Bacon (1904–1992) yüksek basınçtaki yakıt hücrelerinde önemli gelişmeler elde etmiştir. Bacon nikel elek (gauze) elektrotlar kullanarak, 3000 Psi'nin üzerinde basınçta çalışabilir hale getirmiştir. Bacon'un bu alışmaları 2. Dünya Savası sırasında Royal Navy adında bir denizaltında kullanılmak üzere geliştirilmiştir. Bacon'ın çalışmaları ayrıca uzay araçlarında kullanıma ve birçok araştırma ve geliştirme alanında yol gösterici önemli gelişmelere sebep olmuştur [32].

2.1.3. Yakıt Hücrelerinin eşitleri ve Karşılaştırılması

Yakıt hücreleri farklı sınıflandırmalara tabi tutulabilir. Yaygın olarak, yakıt hücreleri kullanılan elektrolitin çeşidine göre sınıflandırılır. Bunların baslıcaları; polimer elektrolit membranlı yakıt hücresi (PEM), bazik (alkali) yakıt hücresi (AYP), fosforik asit yakıt hücresi (FAYP), eriyik karbonat yakıt hücresi (EKYP) ve katı oksit yakıt hücresidir (KOYP).

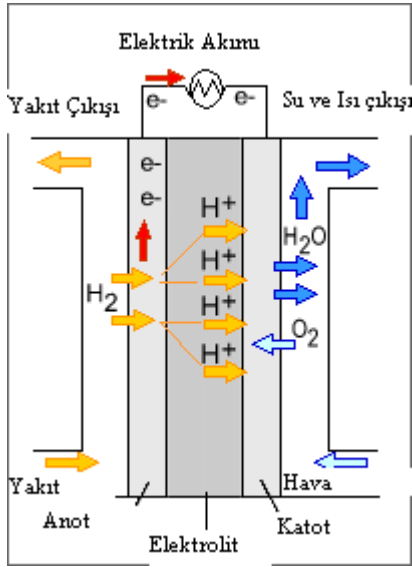
Polimer elektrolit membranlı hücreler Nafion ve benzeri polimer elektrolit kullanılır. Çalışma sıcaklıkları 50 C civarındadır, iletilen iyon ise H^+ iyonudur. Yakıt olarak H_2 kullanır ve yakıt toleransı düşüktür [33].



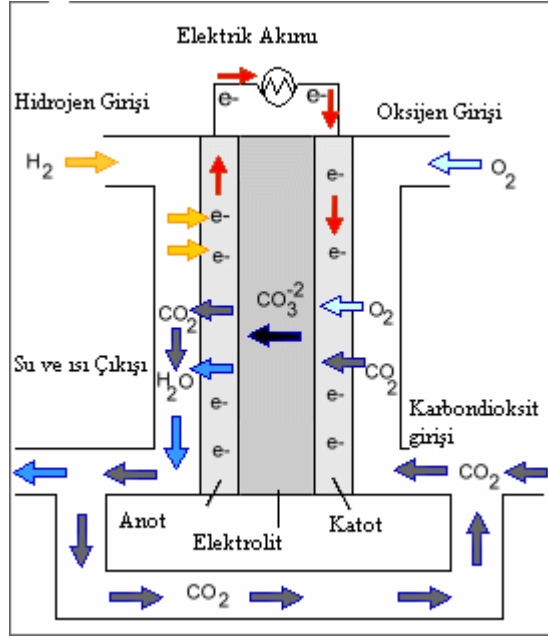
şekil 2.1.3.1. PEM tipi yakıt hücresinin şematik gösterimi [33]

Fosforik asit yakıt hücreleri ise elektrolit olarak fosforik asit kullanır (Şekil 2.1.3.2). Çalışma sıcaklıkları 200 °C civarındadır. İletilen iyon ise H^+ iyonudur. Yakıt olarak H_2 kullanır ve yakıt toleransı yüksektir [33].

Eriyik karbonat yakıt hücreleri elektrolit olarak eriyik karbonatları kullanır (Şekil 2.1.3.3). Çalışma sıcaklıkları 650 °C civarındadır, iletilen iyon ise $(CO_3)^{2-}$ iyonudur. Yakıt olarak H_2 ve CO kullanabilir ve yakıt toleransı yüksektir [33]

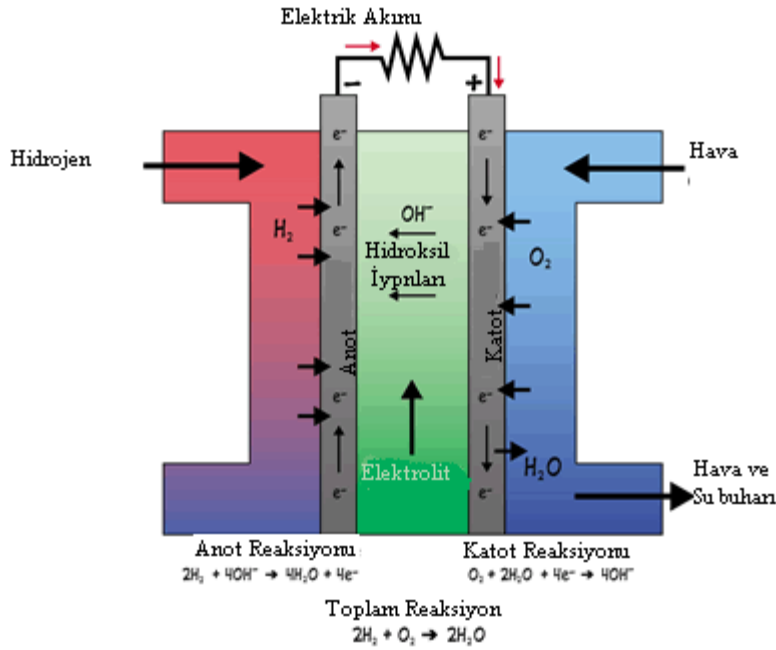


Şekil 2.1.3.2. FAYP tipi yakıt hücresinin şematik gösterimi [33]



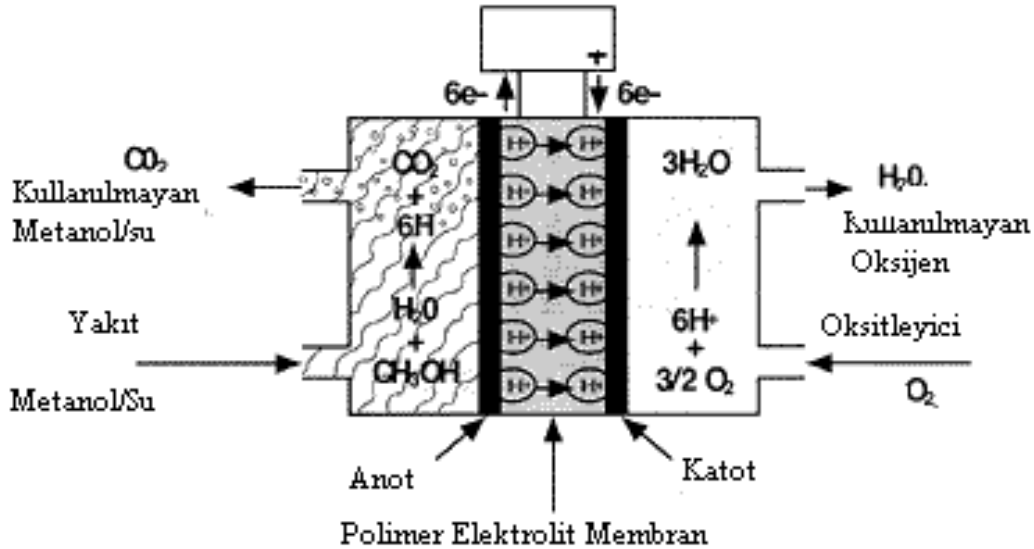
Şekil 2.1.3.3. EKYP tipi yakıt hücresinin şematik gösterimi [33]

Alkali yakıt hücreleri elektrolit olarak potasyum hidroksit sodyum hidroksit gibi bazik alkalileri kullanırlar. Çalışma sıcaklıkları 80 °C civarındadır, iletilen iyon ise $-OH$ iyonudur. Yakıt olarak H_2 ve CO kullanabilir ve yakıt toleransı yoktur, mutlaka saf olarak kullanılması gerekmektedir [33].



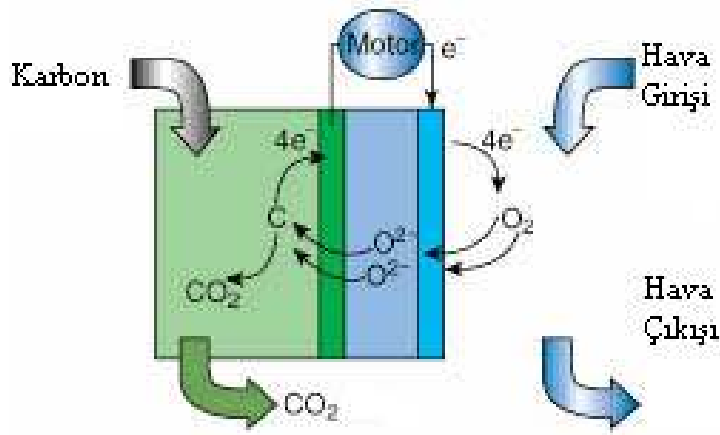
Şekil 2.1.3.4. AYP tipi yakıt hücresinin şematik gösterimi [33].

Bu sınıflandırmaya paralel olarak, bazı yakıt hücreleri kullanılan yakıt tipine göre de sınıflandırılabilir. Doğrudan Alkol Yakıt Pillerinde (DAYP) ya da daha Yaygın olarak kullanılan Doğrudan Metanol Yakıt Pillerinde (DMYP) alkol yeniden biçimlendirme olmadan kullanılır. Genellikle, PEN tipi yakıt hücreleri gibi çalışır ancak yakıt olarak metanol ve diğer alkoller doğrudan kullanılabilir. Özellikle portatif sistemlerde kullanılmaktadır.



Şekil 2.1.3.5. DMYP tipi yakıt hücresinin şematik gösterimi [33].

Doğrudan karbon yakıt hücrelerinde (DKYP) katı karbon doğrudan anotta kullanılır. Böylece ara gaz haline gelme adımı gerçekleşmemiş olur. DKYP 'nin termodinamik Reaksiyonları çok yüksek verim dönüşümlerine izin vermektedir [34].



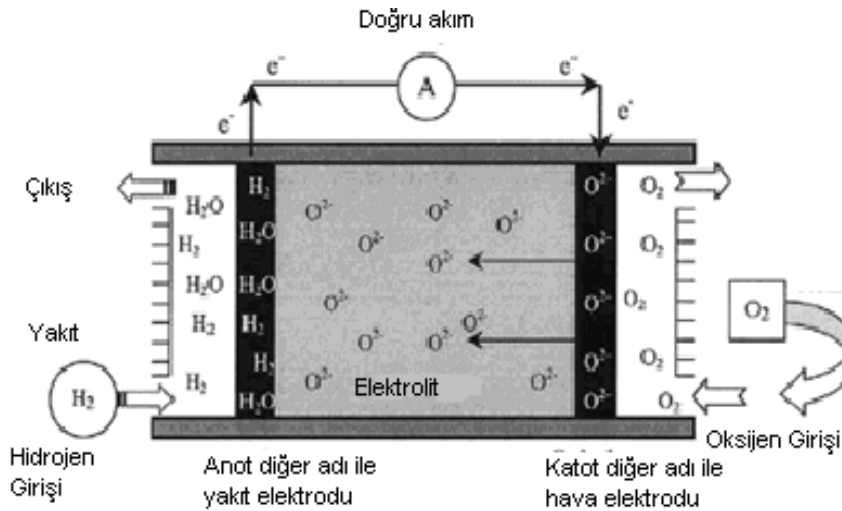
Şekil 2.1.3.6. DKYP tipi yakıt hücresinin şematik gösterimi [33].

Katı oksit yakıt pilleri ise aşağıdaki maddelerde ayrıntılı olarak ele alınacaktır.

2.2. Katı Oksit Yakıt Pilleri

2.2.1. Katı Oksit Yakıt Hücresi (KOYP) Tanımı ve çalışma Prensibi

Yakıt pillerinin ekonomik olarak uygulanabilirliği ve çevresel açıdan faydaları incelendikten sonra teknik detayları ele alınabilir. Katı oksit yakıt pilleri genel olarak seramik bir elektrolit kullanırlar ve diğer yakıt pillerine nazaran daha yüksek sıcaklıklarda çalışırlar (600–1000°C). Katı oksit yakıt pillerinin genel olarak yapısında iki tarafta gözenekli elektrotlar ve bu elektrotları ayıran iyonik iletimi sağlayan yoğun seramik bir elektrolit mevcuttur.

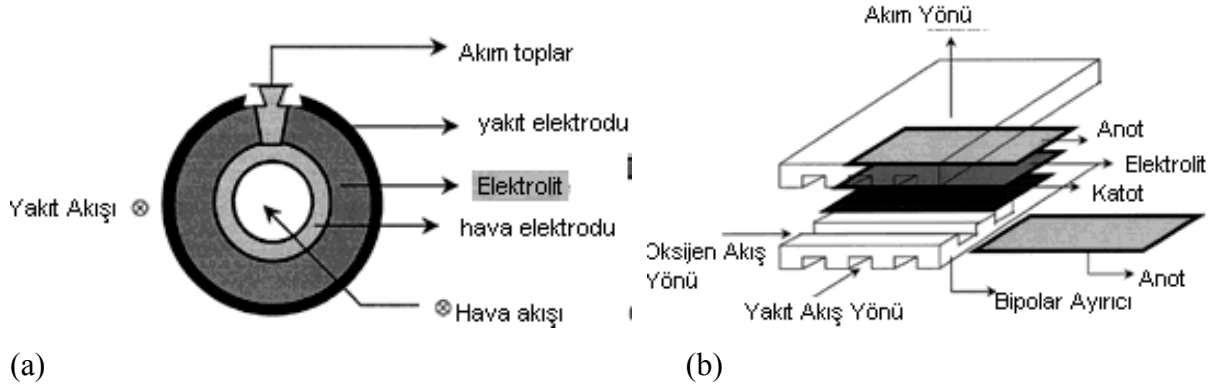


Şekil 2.2.1.1. Katı oksit yakıt hücresinin çalışma prensibinin şematik gösterimi [31]

Genel olarak hücreler 2 ana yapıda şekillendirilirler:

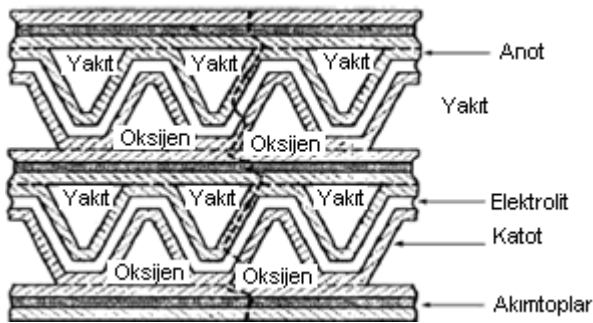
1-Tüp biçimli veya yuvarlak şekilli: Westinghouse Elektrik firması tarafından 1950 lerin sonunda yapılmıştır,

2- Düz şekilliler, genel olarak deneysel yapılan çalışmalarda ve diğer araştırmacılar tarafından kullanılmaktadır [31]



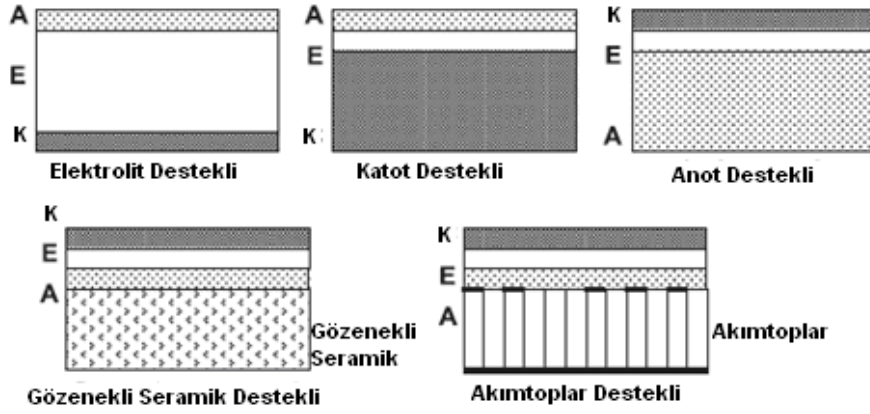
Şekil 2.2.1.2 KOYP'lerde kullanılan farklı dizaynlar (a) Tüpsel dizayn ve (b) Düzlemsel dizayn [31]

Bu dizaynlara ek olarak yeni yapılan dizaynlarda kullanılan monolitik yapı da mevcuttur. Bu tip hücrelerde bir kanaldan yakıt geçerken diğer taraftan oksijen geçirilmektedir. Bu tip hücreler elektrolit destekli olmaktadır [32].



Şekil 2.2.1.3 KOYP'lerde kullanılan Monolitik dizayn [32].

Katı oksit yakıt hücreleri; seramik ve metal tabakaların birleştirilmesi ile oluşturulurlar. Bu tabakalar sadece iyonik sadece elektronik veya hem iyonik hem elektronik iletme sahipken ayrıca tüm mekanik yükü de taşıyabilecek şekilde dizayn edilebilirler. Bu konuda farklı konfigürasyonları Şekil 2.2.1.4'te gösterilmiştir.



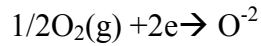
Şekil 2.2.1.4. KOYP’lerde kullanılan farklı konfigürasyonlar. Mekanik yükü taşıyan kısımlara göre anot destekli, katot destekli vs. şeklinde adlandırılabilirler [32].

Şekillerden de anlaşılabileceği gibi basit olarak KOYP lerin 4 ana bileşeni vardır. Bunlar; anot, katot, elektrolit ve akım toplayıcıdır. Bunlara ilave olarak yapıda “stak” yani baca yer almaktadır. Burada her birinin ana kullanımı ve özelliğine kısaca değineceğiz ardından katodu daha ayrıntılı bir şekilde inceleyeceğiz.

2.2.2. Katı Oksit Yakıt Hücresi Elemanları ve Kullanılan Malzemeler:

2.2.2.1. Katot:

Katot ayrıca hava elektrotu olarak ta adlandırılır. Oksitleyici bir ortamda görev yapar ve oksijen indirgeme reaksiyonunda görev yapar.

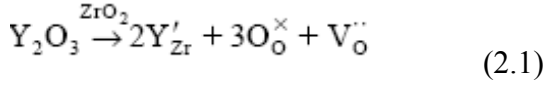


Hava elektrotu yani katot verimli bir enerji çevrimini sağlayabilmek için şu aşağıdaki özellikleri sağlamalıdır:

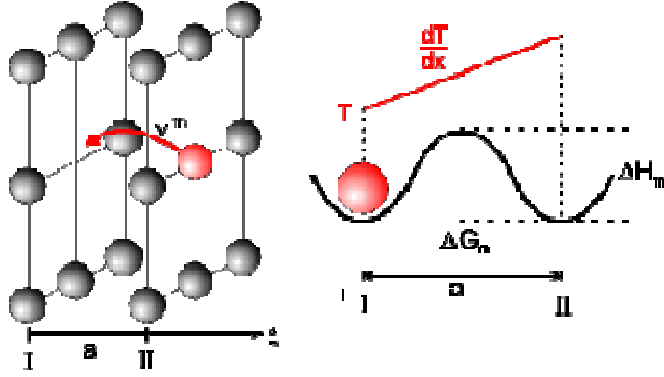
- Yüksek elektronik iletimi
- Kimyasal ve boyutsal dayanıklılık ve kararlılık.
- Gaz geçişi için yüksek gözeneklilik ve yüksek yüzey alanı
- KOYP’nin diğer bileşenleri ile uygun termal genleşme katsayısı
- Oksijeni indirgemek için uygun reaktivite

2.2.2.2. Elektrolit:

KOYP’nin ana çalışma prensibi oksijen iyonlarının iletilmesi ve yakıt molekülleriyle birleştirilmesidir. Oksijen iyonları hava elektrotundan yakıt elektrotuna doğru bir yol izler ve bu yolu elektrolit üzerinden takip ederler. Elektrolit olarak kullanılabilecek pek çok alternatif malzeme vardır ancak genel olarak kullanılan malzemelerin başında Yitria ile stabil edilmiş zirkonya kullanılmaktadır.



Eşitlik 2.1’de formüle edilen notasyon YSZ için kullanılabilecek Kroger-Vink notasyonudur. Genel olarak Zirkonya %10 Yttria ile stabil hale getirilmiştir. YSZ’nin 1000°C’de iyonik iletkenliği 0.1 S/cm dir [35].

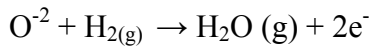


Şekil 2.2.2.2.1 Elektrolit içerisinde gerçekleşen iyon hareketi. Sol tarafta ki şekilde düzenli yapısı kontrollü şekilde bozulmuş kristal, sağ tarafta ise iletilen iyonunu geçtiği enerji bariyerleri [131].

Şekil 2.2.2.2.1 iyonun kristal yapısı kontrollü bir şekilde bozulmuş katı maddenin içerisinde ki hareketi göstermektedir. Burada iyon parçacığı her bir boşluktan devamlı bir surette diğerine sıçrayarak gider. Bu durumda katedeceği mesafe ne kadar az olursa karşılaşacağı dirençte o nispette azalır. Daha önce de belirtildiği gibi KOYP’ler geç başlama zamanı conta sızıntıları ve yüksek sıcaklıkta çalışma şartlarının getirdiği korozyon ve dayanımdan muzdariptir. Seramiklerin esnekliğe yer vermeyen yapıları hızlı çalışmaya başlamayı ve ayrıca sistemin defalarca açılıp kapanmasını engeller [37]. KOYP ‘nin elektrolitinin kalınlığının 200 µm den 15 µm ye indirilmesi çalışma sıcaklığını yaklaşık olarak 200 °C düşürür [38]. Elektrolit inceliğin düşürmek dolayısıyla çalışma sıcaklığını düşürmek sistemin çalışmaya başlangıç zamanını da kısaltır. Sadece kalınlık değil elektrolitin kimyasal bileşimini değiştirmekte iyon iletim direncini düşürerek çalışma sıcaklığının düşmesine yardımcı olur. Elektrolit olarak yittrium katkılı zirkonya yerine Gadalonium katkılı Seryum kullanırsak çalışma sıcaklığını 200 °C daha düşürmek mümkün olur ki bu sıcaklık 500-600 °C’ye tekabül eder. Bu sıcaklıklarda da arzu edilen düşük maliyetli malzemelerin kullanımına imkân verir.

2.2.2.3 Anot:

Anot'ta katot gibi oksitleyici bir ortamda çalışmaktadır, bu yüzden katot tarafından sağlanan tüm koşulların anot tarafından da sağlanması gerekmektedir. Elektrolit/anot ara yüzeyinde şayet hidrojen kullanılırsa aşağıdaki 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. Aşağıdaki eşitlikte örnek olarak hidrojenin yanma reaksiyonu verilmiştir. Gerçekleşen reaksiyon dışında anotunda katot ile benzer özellikler taşıması beklenir.



2.2.2.4. Akımtoplar:

Akımtopların amacı anot ve katoda gelen hava ve yakıt dağılımını gerçekleştirmek ve ayrıca elektrik akımını toplamaktır. Ayrıca anot ve katoda analog olarak enerji dönüşümüne de kısmen yardım edebilir [35]. Akımtopların taşıması gereken özellikler şunlardır:

Yaklaşık %100 e varan elektriksel iletim

Oksitleyici ve indirgeyici atmosferde kimyasal ve şekilsel dayanımını sürdürebilmesi

Isıl genleşme katsayısının kullanılan diğer seramik malzemeler ile uyumlu olması

Yüksek sıcaklıklarda diğer anot ve katot malzemeleri ile kimyasal tepkime vermemesi gerekmektedir.

Akımtoplar malzemeler olarak hem metal hem de seramik akımtoplar kullanılabilir. Bu konuda yapılan ilk çalışmalarda seramik akımtoplar önemli bir yer tutmuş şu anki çalışmalarda da tübular tasarımlar için önemli yer tutmaktadır fakat yeni yapılan düzlemsel çalışmalar için metalik akımtoplar tercih edilmektedir [39]. Çalışma sıcaklığının düşürülmesi kullanılan parçaların kimyasal ve fiziksel dayanımının artırılabilmesi içinde önem arz etmektedir. Zira KOYP'nin çalıştığı ortam yüksek sıcaklıkta oksitlenmeye ve indirgenmeye tamamen açık, ayrıca kullanılan parçaların birbiri ile temas etmesi ve tepkimeye girmesi de söz konusudur. Bu temaslardan veya istenmeyen oksitlenme ve korozyonlardan doğacak KOYP bileşenleri arasındaki farklı fazlar bir süre sonra hücremizi işlevsiz kılmaktadır. Bu yüzden çalışma sıcaklığını düşürmek her zaman uzun ömür ve ucuz malzeme seçimi anlamına gelmektedir [40].

KOYP'nin piyasada alıcı bulabilmesi için yüksek maliyet getiren işleme işlemlerinin düşürülmesi gerekmektedir. Ucuz hammadde, düşük maliyetli prosesler ve uzun ömür KOYP'nin piyasada alıcı bulabilmesi için aşması gerekli engellerdir. Kısaca özetlersek

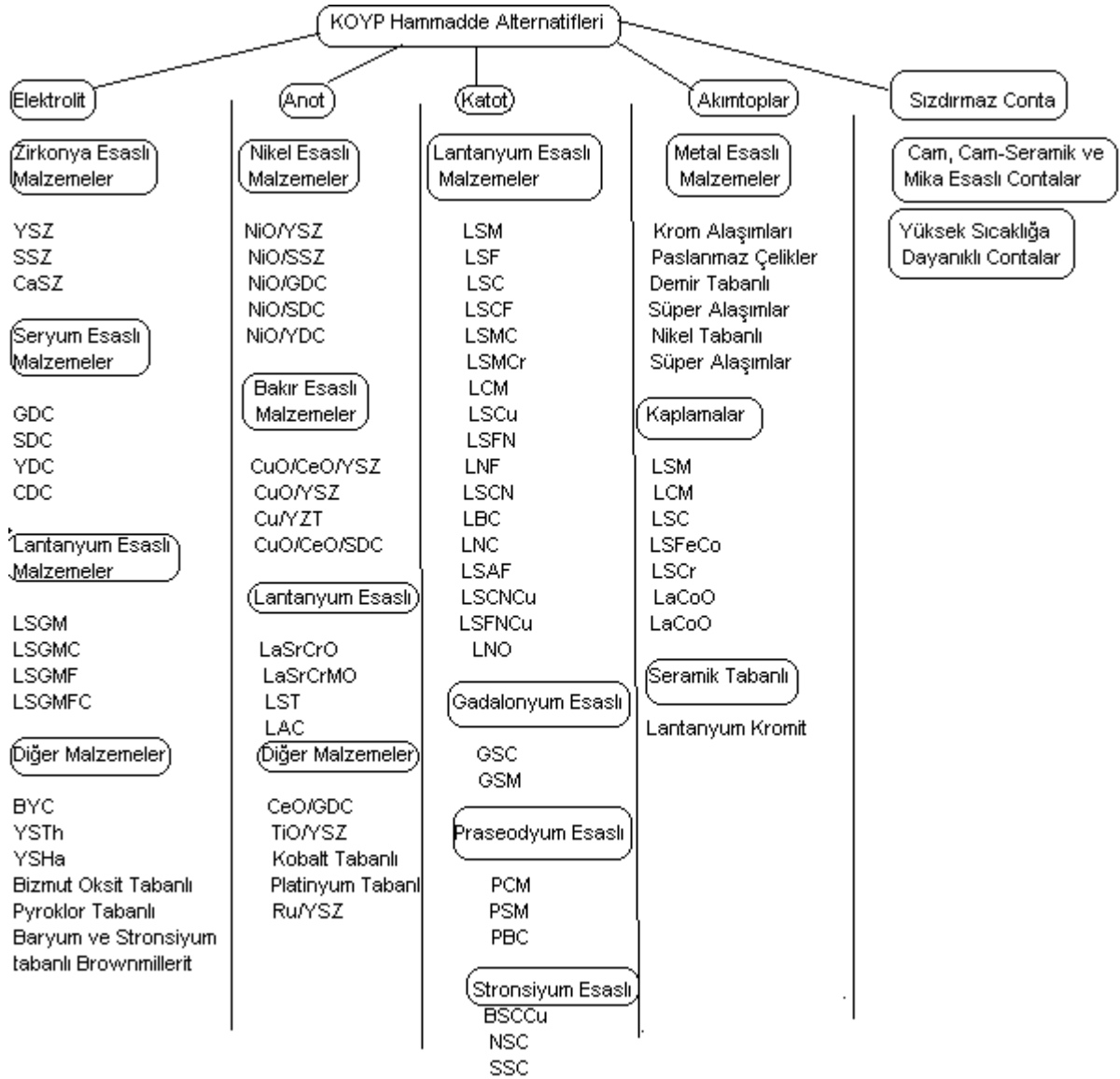
çok katlı bir KOYP gözenekli gaz geçirgenliğine sahip ve elektronik iletimi iyi olan taşıyıcı bir yapıya, aynı özelliklere sahip anot ve katoda, gaz geçişine izin vermeyen yoğun, iyonik iletimi yüksek bir elektrolite sahip olmalıdır [41]. Şekil 2.2.2.1. genel olarak KOYP'nin çok katmanlı yapıları özetlenmiştir:

<u>Kullanılan Malzeme</u>	<u>Şematik gösterimi ve Adı</u>	<u>İletkenlik Özelliği</u>	<u>Termokimyasal Özelliği</u>
Cam veya Yumuşak Metal	Sızdırmaz Conta		Gaz sızdırmaması, kimyasal ve termal kararlılık
Krom barındıran alaşımlar	Akım Toplar	Yüksek Elektrik İletkenliği	Kullanılan seramik malzeme ile uyumlu düşük ısısal genleşme katsayısı
Stronsiyum katkılı Lantanyum mangan oksit (La,Sr)MnO ₃	Katot	Yüksek Elektrik ve İyonik İletkenlik ($\sigma_{el} + \sigma_{ion}$) Katalitik Reaktivite	Gözeneklilik Düşük genleşme katsayısı
Yttrium katkılı Zirkonya oksit (YSZ)	Elektrolit	Yüksek iyonik iletkenlik düşük elektrik iletkenliği $\sigma_{ion} \gg \sigma_{el}$	Yüzeyle uyum gösterme ve kimyasal ve termal kararlılık Gaz sızdırmaması, kimyasal ve termal kararlılık
Nikel-YSZ Matrixi (Hidrojen yakıtı için)	Anot	Katalitik Reaktivite Yüksek Elektrik ve İyonik İletkenlik ($\sigma_{el} + \sigma_{ion}$)	Yüzeyle uyum gösterme ve kimyasal ve termal kararlılık Gözeneklilik Düşük genleşme katsayısı
Krom barındıran alaşımlar	Akım Toplar	Yüksek Elektrik İletkenliği	Kullanılan seramik malzeme ile uyumlu düşük ısısal genleşme katsayısı
Cam veya Yumuşak Metal	Sızdırmaz Conta		Gaz sızdırmaması, kimyasal ve termal kararlılık

Şekil 2.2.2.1. KOYP'lerde kullanılan malzemelerin özellikleri ve kısımları [42].

Yapılan çalışmalar göstermiştir ki anot, katot, elektrolit ve akımtoplar olarak kullanılan malzemelerde pek çok alternatif mevcuttur. Bu malzemeler genel olarak Tablo 2.2.2.1 de verilmiştir.

Tablo 2.2.2.1. KOYP’lerde kullanılan malzemeler için genel alternatiflerin özeti [43]

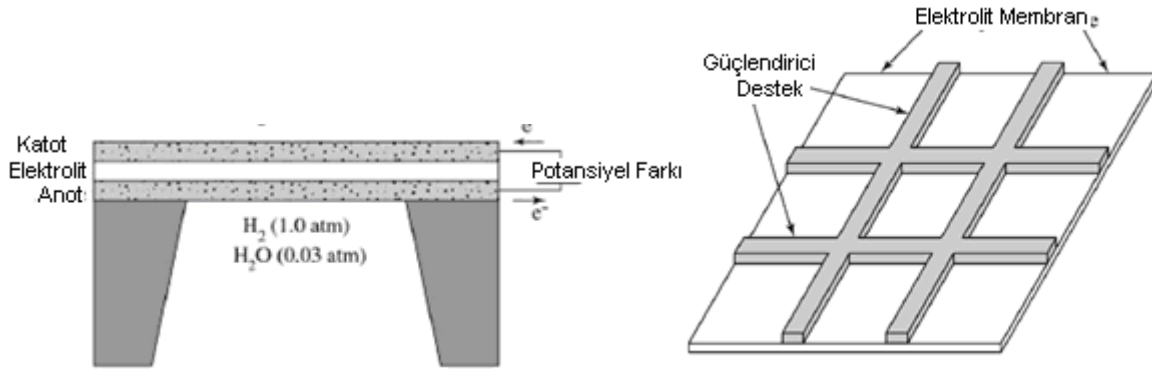


2.2.3. KOYP Üretiminde Kullanılan Yöntemler

KOYP üretimi için pek çok yöntem ve alternatif malzeme seçeneği vardır. Muzitani ve arkadaşlarının tamamıyla nadir toprak elementleri kullanarak yaptıkları 1kw gücünde ki KOYP sistemi buna örnektir [44]. Bu çalışmada skandiyum katkılı zirkonya ve Yttria katkılı zirkonya tozları birlikte sıkıştırma yöntemi ile hazırlanmışlardır. Ni- skandiyum katkılı zirkonya anot NiO tozu ve skandiyum katkılı zirkonya tozlarının birlikte bilyeli değirmende öğütülmesi ile hazırlanmışlardır. Perovskite katot tozları (LSCF, LSM) LSCF: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ‘den müteşekkil ve LSM: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ den müteşekkil olmak üzere glisin nitrat yöntemi ile hazırlanmışlardır. Elektrolit tabakalar skandiyum katkılı zirkonya karışımından Doktor Blade yöntemi ile hazırlanmış ve sinterlenmiştir. Anot ve katot yüzeye

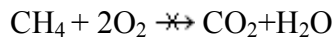
ipek baskı yöntemi ile uygulanmıştır. Bu yöntemle elde edilen düzlemsel KOYP yığınları 68 adet hazırlanmıştır. Paslanmaz çelik gaz dolaşım kanalları ile birbirine bağlanmıştır. Bu yöntem bizlere klasik olarak hazırlanan bir üretim yöntemini özetlemektedir.

Daha küçük ve taşınabilir uygulamalar için yeni geliştirilen pek çok teknoloji vardır. Bunlardan biri de, mikro işlenmiş KOYP lerdir. Burada amaç mikroeletromekanik (MEMS) sistemler için geliştirilen mikro ölçekte ki cihazları ve üretim sistemleri KOYP'lere uygulamaktır. KOYP'ler silikon mikro üretimi yapan makinelerde işlenebilirler. Burada elektrolit kalınlığı 1.2 µm'ye, anot kalınlığı 0.5 µm ve katot kalınlığı da 0.8 µm kadar düşebilir ve tüm bu sistem 0.5 mm kalınlığında silikon platform üzerine yerleştirilebilir [45].

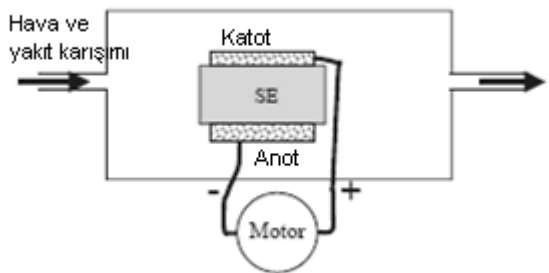


Şekil 2.2.3.1. Mikro işlem ile üretilmiş ve güçlendirilmiş KOYP'nin şematik gösterimi [45].

Tüm bu ilerlemeler yanında farklı bir dizaynı da getirmiştir. Bu tip yakıt hücrelerinin adı Karışık Gaz Yakıt Hücreleridir (KGYP). Burada oksijen ve yakıt sisteme karışık olarak verilir. Burada önemli olan nokta yakıtın ve oksijenin normal olarak tepkimeye girmemesidir. Bu sıcaklıkta metan ve oksijenin tepkime vermemesi gerekmektedir [46].



Burada oksijen ve yakıt elektrotları seçici davranmalıdır. Elektrotlarda gerçekleşen doğrudan reaksiyonlar açık devre voltajının 0'a düşmesine sebep olur. Böyle bir hücrenin şematik görüntüsü Şekil 2.2.3.2.'de görülebilir.

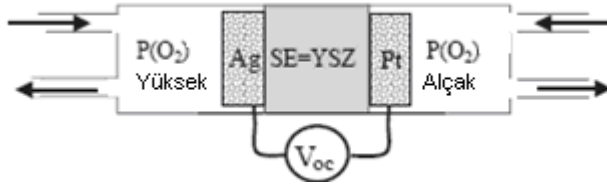


Şekil 2.2.3.2.. Karışık Gaz Yakıt Hücresinin şematik gösterimi (KGYP) [46]

KOYP'ler oksijen pompası olarak iş görebilirler. Bunun yanında herhangi bir yakıt olmadan da enerji üretebilirler. Sadece oksijeni kullanarak ve oksijenin farklı yoğunlukları arasındaki potansiyel farkından faydalanılarak voltaj üretmek mümkündür:

$$V = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P(O_2)^{\text{Yüksek}}}{P(O_2)^{\text{Alçak}}} = V_{\text{Nernst}} \quad (2.2)$$

Eşitlik 2.2 de farklı kısmi basınçlarda ki oksijenlerin aralarında oluşturulabilecek potansiyel farkı açıklanmıştır. Böyle bir sistem de şekil 2.2.3.3'de şematik olarak gösterilmiştir.

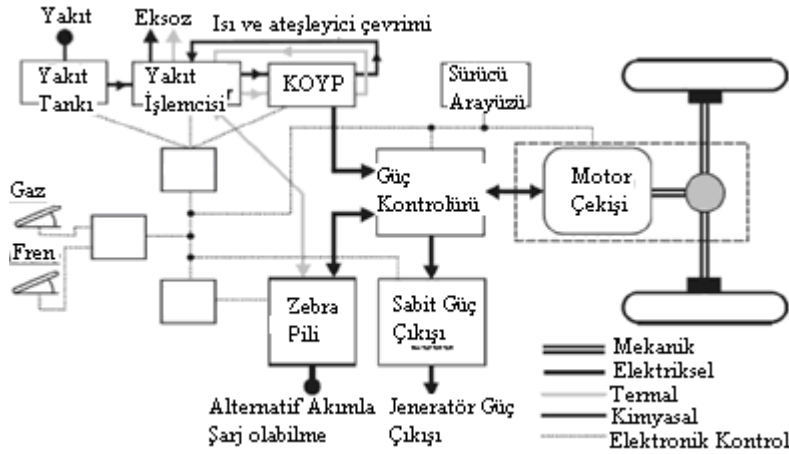


Şekil 2.2.3.3. Oksijen yoğunluğu farkını kullanarak voltaj üreten yakıt hücresi [46].

Sistem mühendisliği açısından düşünürsek termodinamik analizler göstermiştir ki KOYP ile birlikte çalışan sistemlerde % 80'e varan verime ulaşılabilir. Bu teorik verim Amerika Enerji bakanlığının KOYP-Gaz Türbini birleşik sistemler için ulaşmak istediği rakamdır. Şu anda halen çalışan sistemlerde %60 - %70 elektrik verimliliğine ulaşabilmektedir [47]. KOYP –Gaz türbünü birleşik sistemlerin enerji verimliliği atık olarak çıkan enerjinin tekrar sistemde kullanılması ile artar. Burada pek çok gaz türbün sistemi kullanılabilir:

Buhar Enjeksiyonlu Gaz Türbün Çevrimi, Gaz Türbünü-Buhar Türbünü ve nemli hava türbünü gibi pek çok sistem kullanılabilir [48]. Buhar türbün çevrimleri her seferinde toplam verimliliği arttırmalar. Çalışmalar göstermiştir ki herhangi bir sistem eklenmeden çalışan bir KOYP 50.3% verimlilikte çalışmakta ve herhangi bir buhar türbin eklendiğinde toplam verim 56.1% olmaktadır [49, 50]

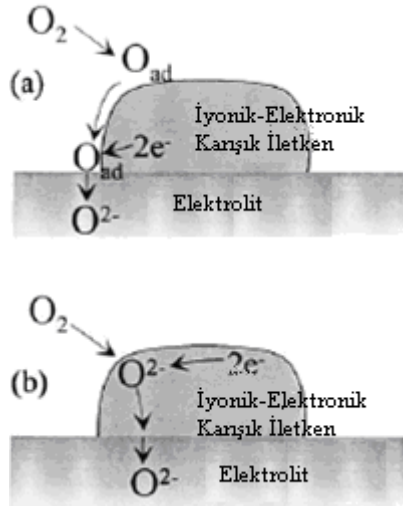
Büyük güç santralleri yanında KOYP leri hareketli araçlara da uygulamak mümkündür. Winkler ve arkadaşları tubular KOYP teknolojisi, mikro türbinler ve stirling motoru kullanarak böyle bir uygulama yapmışlardır [51]. Yaptıkları çalışmada orta sınıf bir arabada bu tarz bir sistem için yeterli alanın varolduğunu göstermiştir. Bu tarz bir sistemin enerji verimi 55%'in üzerinde olmaktadır. Sadece GT hibrit sistemleri değil fakat farklı hibrit sistemleri ile de KOYP'leri çalıştırmak mümkündür. Kısaca ABSOLUTE (Advanced Battery Solid Oxide Fuel Cell Linked Unit to Maximise Efficiency) adı verilen bu proje KOYP'ler ile ZEBRA pillerinin hibrit kullanımını öngörür [52]. Bu projeye göre 300 °C de çalışan ZEBRA pilleri ile 500–800 °C de orta sıcaklıkta çalışan KOYP teknolojisi beraber kullanılmaktadır.



Şekil 2.2.3.4. ZEBRA pili ve orta sıcaklıkta çalışan KOYP hibrit sisteminin şematik görüntüsü [52].

2.3 Katot:

KOYP’lerde ki elektrokimyasal performans genel olarak katottaki oksijen yer değiştirme reaksiyonuna bağlıdır. Katot yüzeyinde oksijenin iyonlaşması ve atomların birbirinden ayrılma reaksiyonu gerçekleşir. Bu reaksiyon 3’lü faz sınırı denen bölgelerde gerçekleşir. Ardından katot içerisinde iyon transferi başlar ve elektrolite kadar devam eder.



Şekil 2.3.1. Yüzeyde iyonlarına ayrılan (a) ve elektrolite kadar ilerleyen oksijen elementi (b) görülmektedir [53].

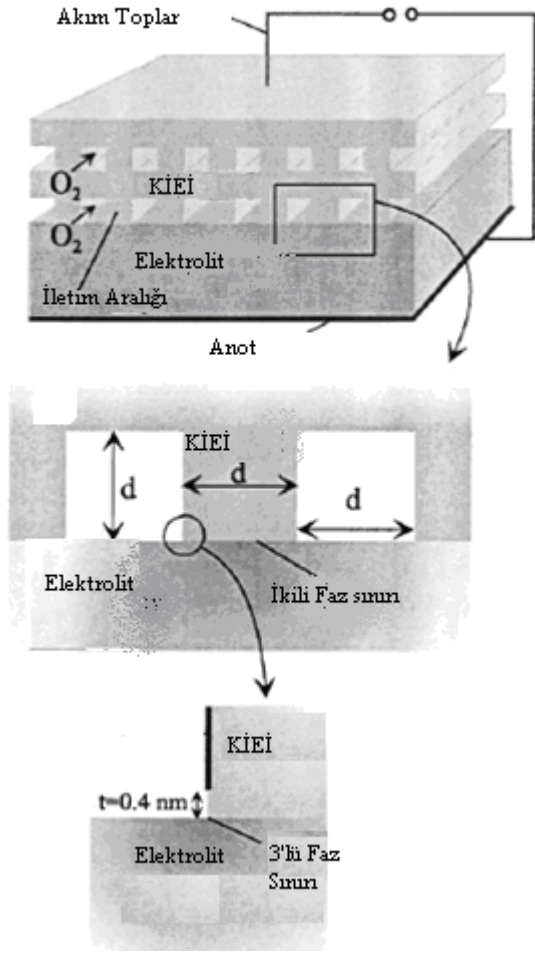
Şematik olarak katodun görevini bu şekilde özetleyebiliriz. katodun hem elektronları hemse iyonize olmuş oksijen atomlarını üstün bir şekilde iletme özelliği olmasından dolayı Karışık iyonik ve elektronik iletken (KİEİ)’de denmektedir [53].

İyonik veya elektronik iletim için olsun akım yoğunluğunun en fazla olduğu bölgeler Üçlü faz bölgeleridir, zira burada tüm geçen toplam akım elektrot parçacık

boyutunun ancak yüzde birkaçı kadar olan bölgelerden geçmek zorundadır. Bu yüzden katodun göstereceği dirençte doğrudan üçlü faz bölgelerinin uzunluğu ile orantılıdır [53].

KOYP'nin ticari olarak piyasada yer almasında katot malzemenin yüksek elektrokimyasal performansı ve uzun süren stabilizesi büyük rol oynar. Önceki çalışmalarda belirtilen malzemeler içerisinde en yaygın olarak kullanılan malzemeler, (La,Sr)MnO₃ (LSM) yapıdaki perovskitlerdir. Bu oksitler yüksek dayanım göstermesi ve yüksek elektro katalitik etkisinden dolayı yüksek sıcaklıklarda O₂ indirgenmesi için üzerinde en çok çalışan malzemelerden birisi olmuştur [54]. Büyük çabalara ve uzun süren araştırmalara rağmen halen KOYP çalışırken ki O₂ indirgenmesi mekanizması ve kinetiği konusunda açıklanmayı bekleyen pek çok nokta vardır. Brichzin ve arkadaşları katot potansiyelinin parçacık morfolojisi ve geometrisi ile bağlantısını incelemiş ve polarizasyon direncinin elektrot yüzey alanı ile ters ilişkisi gözlemlemişlerdir [55]. Bu ters orantının nedeni reaksiyon hızını belirleyen adımın doğrudan oksijenin indirgendiği yüzeyle veya LSM/Elektrolit ara yüzeyinde ki değişim bölgesinin alanıyla orantılı olmasından kaynaklanmaktadır. Kuznecov ve arkadaşları O₂ nin indirgenmesinin doğrudan LSM içerisinde ki oksijen iyonu iletimi ile ilişkili olduğunu ortaya çıkarmıştır. [56]. Mitterdorfer ve Gauckler katodun polarizasyon direncinin doğrudan LSM ve YSZ elektrolit arasındaki kimyasal etkileşimden oluşan yüksek dirençli lanthanyum zirkonat fazının oluşması ile arttığını tespit etmişlerdir [57].

Katot malzemelerin taşınması gereken 3 özellik, oksijeni indirgeyebilmesi ve O⁻² iyonuna dönüştürebilmesi, O⁻² iyonunu iletebilmesi ve iyi bir elektron iletkeni olmasıdır. İstenen sonuçların sağlanması için yapılan değişiklikler genel olarak 3 farklı şekildedir; katodun kimyasal yapısını değiştirmek, katodu oluşturan parçacıkların fiziksel yapısını değiştirmek veya iyi elektronik ve iyonik iletkenlerin her ikisinde maksimum özelliğinden faydalanılacak şekilde kompozit yapılar geliştirmek.



Şekil 2.3.2. Sonlu elemanlar metodu ile modellenmiş katot iletimi, her seferinde ölçek 10 ar kat arttırılmıştır [53].

2.3.1 Kimyasal Yapısı ve Meydana Getirilebilecek Değişiklikler

Katot malzemeler içerisinde en yaygın olarak kullanılan Lantanyum-stronsiyum-mangan (LSM) oksit kimyasal bileşimindeki perovskitlerdir [58]. Lee ve arkadaşları $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ Perovskite yapılı katotların minimum iyon transfer direnci, maksimum elektrik iletimi ve elektrolitle tepkime vermemesi için içerisinde ki optimum Sr oranı için çalışmalarda bulunmuşlardır. Bunun yanında üç adet geçiş metali (Cr, Mn ve Co) $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{BO}_3$ yapısında Ba'nin yerine konularak AC empedansı ile elektrokimyasal analizleri yapılmıştır. Elektrik iletimi ve iyonik geçiş direnci Sr 'nin artışı ile düşmüş ve en düşük noktasına %50 mertebesinde ulaşmıştır. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{BO}_3$ (B = Cr, Mn, Co)'ni kimyasal etkileşimi de incelenmiş ve iyon iletimi için yalıtkan bir faz olan $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 'nin oluşmadığı gözlemlenmiştir. Sonuç olarak $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ elektrotların deneylerinde kullandıkları sistem için en uygun katot malzemesi olduklarına karar vermişlerdir [59].

20 and 40 mol% civarında Co ve Fe eklenmesinin $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{MnO}_3$ katotlarına etkisi Kuharuangrong ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. Fe'nin eklenmesi ile elektrik iletimi ve katalitik aktivite artmıştır [60]. Demir ve kobaltın katotlar üzerinde iyileştirici etkisi gözden kaçmamış ve $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$ ($x=0.2$ and 0.4 ; $y=0$ and 0.05), $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-d}$, $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$ ve $\text{Ce}_{0.05}\text{Sr}_{0.95}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$ farklı yapılar elektrokimyasal özelliklerin ve elektrik iletimin arttırılabilmesi için incelenmiştir [61]. Bu çalışmalar sonucunda $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$ diğerlerine nazaran çok daha yüksek akım yoğunluklarına sahip olduğu tespit edilmiştir. Küçük A-konumu noksanlığı ve yüksek stronsiyum bileşiminin hücre performansını arttırıcı etkileri tespit edilmiştir. Elde edilen akım yoğunluğu LSM/YSZ kompozit katotlarının iki katı kadardır [61].

Shelton ve arkadaşları Sr katkılı lanthanyum ferrit (LSF) katotları ve Sm katkılı Seryum (SDC) elektrolitli KOYP'leri incelemiş katot performansı ve elektrolit ile aralarında oluşabilecek kimyasal etkileşimi ve yapıyı incelemişlerdir. [62]. Gözlemledikleri performans kabul edilebilir ölçekte ve 30 saatlik çalışma sonucunda dahi negatif etkili herhangi bir kimyasal reaksiyon gözlemlenmemiştir.

Petric ve arkadaşları perovskite yapıli toprak-alkali barındıran lanthanum kobaltitleri incelemiş, yüksek elektronik ve iyonik iletkenliklerini tespit etmiş ancak bunların KOYP ve gaz ayırıcı zarlar açısından kullanımının yüksek genleşme katsayısına sahip olduğu için kısıtlı olacağını öngörmüştür [63].

Kimyasal yapıdaki değişikliğin iletkenlik değerlerini ne oranda değiştirebileceği açısından fikir verebilmek için farklı metaller ile hazırlanan oksit kompozisyonları Tablo 2.3.1.1.1'de sunulmuştur.

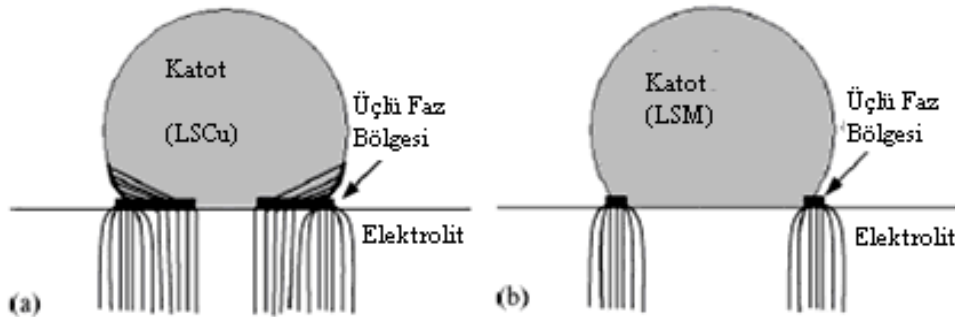
Badwal ve arkadaşları LSM içerisinde gaz difüzyonunu manometrik metotlar kullanarak ölçmüşler, ayrıca sonuçlarını Fe ve Co kullanarak karşılaştırmışlardır. (La , Sr) MnO_3 tarzı bileşiklerde B-konumu'nda molce %25-40 oranında Co ve Fe kimyasal difüzyon hızını arttırmıştır [64].

LSM ve LSCF gibi malzemelere soy metaller eklenmesi de katot performansını arttıran yöntemlerden bir başkasıdır. $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$, $\text{Ln}=\text{La}, \text{Sm}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}$ olduğu tipli Perovskite malzemeler ve $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{M}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$, $\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$, olduğu Perovskite malzemeler $\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}$ ve $\text{M}=\text{geçiş metali}$ ve diğer gruplarında ABO_3 tarzı perovskitleri, $\text{A}=\text{Lantanid}$, $\text{B}=\text{+2, +3, +4, veya +5 kanyonudur}$ [65].

Tablo 2.3.1.1. Perovskit yapıdaki çeşitli malzemelerin iletkenlik değerleri [65–69].

Çalışma Sıcaklığı(K)	İletkenlik $\sigma(S\text{ cm}^{-1})$	Bileşimi	Referans Numarası
1104	15.8	$\text{LaCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$	69
1073	14.8	$\text{LaCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$	69
1083	17.9	$\text{LaCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.1}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$	69
1109	16.6	$\text{LaCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$	69
1099	20.2	$\text{LaCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$	68
1053	17.8	$\text{LaCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$	68
1119	15.4	$\text{LaCo}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_3$	68
1107	13.4	$\text{LaCo}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_3$	68
1083	12.7	$\text{LaCo}_{0.7}\text{Cr}_{0.3}\text{O}_3$	68
1166	9.3	$\text{LaCo}_{0.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_3$	68
1085	580	$\text{LaCo}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_3$	66
1079	8.6	$\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$	67
1073	180	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$	68

$\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ (LSCF) ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}; x = 0.2, 0.3; 0 < y < 1$) tarzı malzemeler [70], $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ (LSCuF) $0.2 < x < 0.3$ ve $0 < y < 0.4$ tarzı bakır içeren malzemeler [71–73] denenmiş ve özellikle bakır barındıran örneklerin $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$ ‘den 2–3 kat, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ ‘den de 10 kat kadar fazla akım yoğunluğuna sahip olduğu test edilmiştir. Bu kadar yüksek akım yoğunluğuna sahip olmasının sebebi Şekil 2.3.1.1.’de anlatılmıştır. Şekilde Üçlü Faz bölgesinin eklenen bakır ile ne kadarda genişlediği görünmektedir.



Şekil 2.3.1.1. (a) Bünyesinde bakır barındıran sistem ve (b) ekstra bir modifikasyona uğramamış LSM katot [74].

$\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ (Ln = Ce, Sm, Gd, Dy) Gao ve arkadaşları tarafından [75], $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-x}\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ (BSCF-xSDC, x=0–60 wt.%) kompozit katotlar Wei ve arkadaşları tarafından üretilmiştir. Bu katotlarla LSM'e göre 5.5 kat daha yüksek akım yoğunluğu ve %15 polarizasyon direnci elde edilmiştir [76]. $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ (SSC) ve $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ (LSC) nano tozları LSM'e alternatif birer katot malzemesi olarak incelenmiştir [77].

Düşük sıcaklıklarda çalışan KOYP'ler için La katkılı BaCoO_3 denenmiş ve BaCoO_3 'in elektrik iletkenliği Ba yerinde artan La ile arttığı gözlemlenmiştir. $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{CoO}_3$ X=0.3–0.4 olduğunda maksimum akım yoğunluğuna ulaşılmıştır [78]. the $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ (BSCF) ile yapılan denemelerde ise bu katot malzemesinin GDC ile kimyasal uyumluluğu olmasına karşın YSZ ile yüksek sıcaklıklarda kimyasal tepkime verdiği tespit edilmiştir [79]. Bu kimyasal tepkimenin önüne geçebilmek için $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ yapıları katot malzemeler geliştirilmiştir. Burada $\text{LaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ 'a Al eklenmesi katotun YSZ ile verdiği tepkimeyi azaltmaktadır. Sr eklenmesi $\text{LaFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ 'ta Fe^{4+} anyon boşluğunun doğmasına yol açar. Sr eklenmesi ise $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ oluşumunu engeller fakat y=0.2 olduğu durumda $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3/\text{YSZ}$ ara yüzünde SrZrO_3 oluşumu gözlemlenmiştir [80].

$\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ (PSC) ve $\text{Gd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ (GSC) katotları GDC ile kimyasal uyum açısından oldukça iyi olduğu ve elektrik özelliklerinin de eşsiz olduğu saptanmıştır [81]. Strontium-katkılı samarium kobaltite $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ (SSC)'un da düşük sıcaklıklarda çalışan KOYP'ler için önemli bir katot malzemesi olduğu tespit edilmiştir. [82]. İki farklı seri $\text{Pr}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ (x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) ve $\text{Sr}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_3$ (y=0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2) örnekleri sinterlenmiş ve denenmiştir. La Sr MnO katotlara göre, Pr Sr MnO katotların daha yüksek elektrik iletimi tespit edilmiştir [83].

Kobalt-katkılı lanthanyum–nikel okside sistemi, $\text{La}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{10}$ ($0.0 \leq x \leq 3.0$, $\Delta x=0.2$), Amow ve arkadaşları tarafından incelenmiş ve düşük sıcaklıklarda çalışan KOYP'ler için başka bir alternatif malzeme örneği olmuştur. Halen kullanılan ve bilinen $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{9.78}$ lere göre oldukça yüksek bir performans elde edilmiştir [84]. Fontaine ve arkadaşları da $\text{La}_{2-x}\text{NiO}_4$ ($x \geq 0$) katotlar üzerine çalışmıştır. Düşük sıcaklıkta yüksek akım yoğunluğuna ulaşamamış ise de kimyasal uyum ve termal katsayısı uyumu gözlemlenmiştir [85].

$\text{Nd}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($0 < y < 0.5$) tarzı oksitlerin muhtemel orta sıcaklıkta çalışan KOYP'ler için kullanımı araştırılmış ancak bilinen nominal değerlere ulaşamamıştır. “y” düşme eğilimi gösterdikçe elektrik iletimi de düşme eğilimi göstermiştir [86].

2.3.2 Kompozit Yapıların Şekillendirilmesi ve Katot Performansına Etkisi

Kimyasal yapıyı değiştirmek yanında kompozit elektrotlar oluşturarak daha yüksek iyonik ve elektron iletim değerlerine ulaşmak mümkündür. İyi bir elektronik ve iyonik iletken olan LSM, YSZ ile kompozit yapılar kullanılabılır. $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3\text{--}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{ZrO}_2)_{0.92}$ LSM–YSZ ve $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3\text{--}\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.01}(\text{ZrO}_2)_{0.89}$ (LSM–SYSZ) kompozit elektrotların iletkenlik değerleri incelenmiş ve artan LSM miktarının elektronik iletkenliği arttırdığı ancak iyonik iletkenliği oldukça düşürdüğü görülmüştür [87].

Barbucci ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada LSM/YSZ hacimsel oranı 1'e eşit olacak şekilde bir kompozit yapılmış ve bu sonuca göre oksijen absorpsiyonu ve iyonik iletimin katodik işlemler için temel parametre olduğu ve bununla iyon iletimini olumlu yönde etkileyen YSZ ile arttığı tespit edilmiştir [88]. Ancak YSZ ile birlikte kullanılan LSM katotların zaman içerisinde pyroklor fazı olan $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ oluşturduğu görülmüştür ki bu faz hem elektronik hem de iyonik olarak yalıtıcıdır [89]. La(Sr)CoO (LSC) katotların kullanımı LSC ile YSZ arasında istenmeyen reaksiyonlara yol açtığı için arada samaria-doped ceria (SDC) arayüzleri kullanılmıştır. Bu sayede kimyasal reaksiyonların önüne geçilmiş yalıtıcı ara fazlar oluşmamıştır [90]. LSM katotların YSZ ile reaksiyona girme eğilimi YSZ yerine farklı elektrolit malzemeler kullanma arayışına itmiştir. GDC, katotlar da kompozit malzeme olarak kullanılan yapılardan biridir. Ağırlıkça 0–60% LSM–GDC katotları 600–750°C sıcaklık aralığında 10^{-3} ve 1 atm kısmi oksijen basınç aralığında denenmişler ve en iyi performansın %50 GDC ile sağlandığı görülmüştür [91].

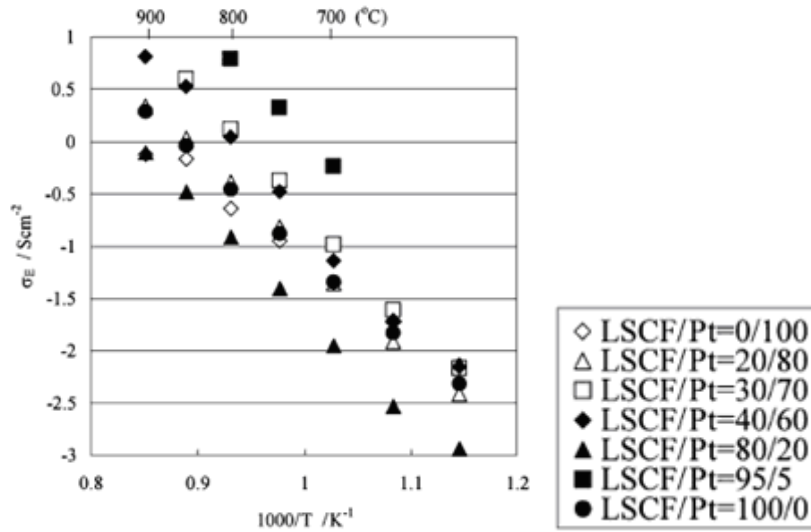
Orta sıcaklıkta çalışan KOYP için farklı bir kompozit kompozisyonu $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3\text{--}\text{Ce}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{O}_2$ (LSM–CBO) Zhao ve arkadaşları tarafından denenmiştir. Elektrot performansı 700°C altındaki sıcaklıklarda denenmiş ve sistemde reaksiyon hızını belirleyen adımın oksijen adsorpsiyon süreci olduğu tespit edilmiştir. Polarizasyon direnci içerisindeki CBO miktarı düşmesine karşın CBO katalitik reaktivite konusunda önemli bir rol oynamaktadır [92]. $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3\text{--}10\text{ mol\% Sc}_2\text{O}_3\text{--stabilized ZrO}_2\text{ co-doped CeO}_2$ (ScSZ) kompozit katotları Wang ve arkadaşları tarafından incelenmişlerdir. ScSZ elektroliti LSM ile birlikte güzel kimyasal uyumluluk sergilemiştir. ScSZ içerisinde CeO_2 miktarını arttırmak polarizasyon direncini arttırmıştır. Edinilen izlenimler $5\text{Ce}10\text{ScZr}$ formülünün denenilen örnekler arasında en uygun sonucu verdiğini göstermiş en düşük ohmik direnç ve polarizasyon direncinde de ani düşüşler tespit edilmiştir. Düşük çalışma sıcaklıklarında elektrot polarizasyon direnci kayıplarının ohmik kayıplardan çok daha önde olduğu tespit edilmiştir [93].

Katotları sadece iyonik iletkenlerle değil elektronik iletkenlerle de kompozitler oluşturarak performansını arttırmak mümkündür. Örneğin, Cr-5Fe- Y_2O_3 ve Pt ile yapılan

denemelerde LSM ile sonucun Pt ile daha yüksek verimde olduğunu, LSM ile platinin herhangi bir kimyasal reaksiyon vermediği gibi platinin de oksitlenmediği gözlemlenmiştir [94]. LSCF–SDC–Ag katot Hang ve arkadaşları tarafından sentezlenmiş ve denenmiştir. LSCF, SDC ve AG arasında herhangi bir kimyasal tepkime gözlemlenmemiştir. Ancak Ag atomunun ortamda bulunması performansı inanılmayacak ölçüde arttırmıştır [95].

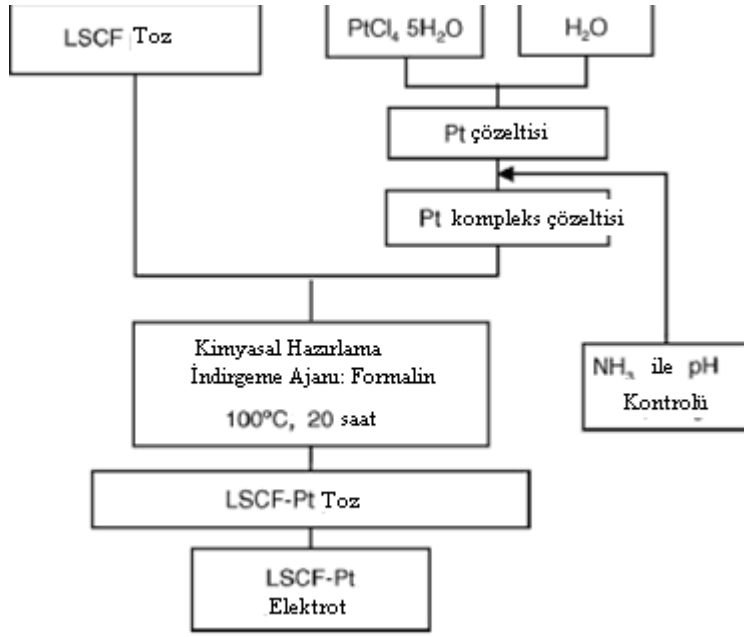
Sazaki ve arkadaşları tarafından LSCF ve Pt kompozit katotların arasındaki etkileşim ve performans artışı irdelenmiştir. Düşük ve yüksek LSCF/Pt değerleri arasındaki aktivasyon kayıpları iletkenlik değerleri incelenmiş ve artan Pt oranı ile istenilen değerlerin arttığı tespit edilmiştir. Şekil 25’te bu değerlerin nasıl artış gösterdiği incelenebilir. [96].

Hwang ve arkadaşları tarafından pek çok farklı LSCF, LSCF–GDC, LSCF–platinum (Pt) ve LSCF–GDC–Pt kompozisyonundaki katotlar üretilerek orta sıcaklıkta çalışan KOYP’ler için alternatif katot seçenekleri incelenmiştir. Genel olarak LSCF–GDC ve LSCF–Pt kompozit elektrotları klasik LSCF elektrotlarına göre daha iyi oksijen indirgenmesi gözlemlenmiştir. Ortalama Pt yüklemesi yapılmasında düşük polarizasyon dirençleri görülmüş 800 °C de ulaşılabilen akım yoğunluğu ve verime 600 °C ve daha düşük sıcaklıklarda ulaşılabilmektedir. Pt oksijen adsorpsiyonunu hızlandırırken GDC hızlı iyon transferi ile çalışma sıcaklığını düşürmektedir [97].



Şekil 2.3.2.1. Farklı Pt/LSCF oranları arasındaki iletkenlik farkları [96].

Barbucci ve arkadaşları iki farklı kompozitin birbirlerine göre performanslarını karşılaştırmışlardır. Bunlar Pt/YSZ ve LSM/YSZ dir. Polarizasyon direnci (R_p⁻¹) LSM barındıran kompozisyonda Pt ye göre oldukça büyüyük ölçülmüştür, sırası ile 22 vs. 1.5 Scm⁻² [98].



Şekil 2.3.2.2 LSCF-Pt kompozit tozlarını kimyasal çökelme yoluyla sentezleme [97].

Haanappel ve arkadaşları tarafından Pd, Ag, ve Pt eklenilerek farklı kompozisyonlarda kompozit katotlar oluşturulmuştur. Bu soymetallerin eklenmesinde dört farklı rota izlenmiştir: katotu Pd çözeltisi içerisinde infiltirasyondan geçirmek, Pt'yi elektrolit yüzeyine deposite etmek ve LSM ve YSZ katotları farklı metal prekürsörleri ile denendi. Bunlar Pt ve Pd karası, aktif karbon üzerinde Pd, Ag₂O, Ag asetat, Ag sitrat, Ag₂CO₃, kolloidal Ag, AgNO₃ gibi bileşiklerdi [99].

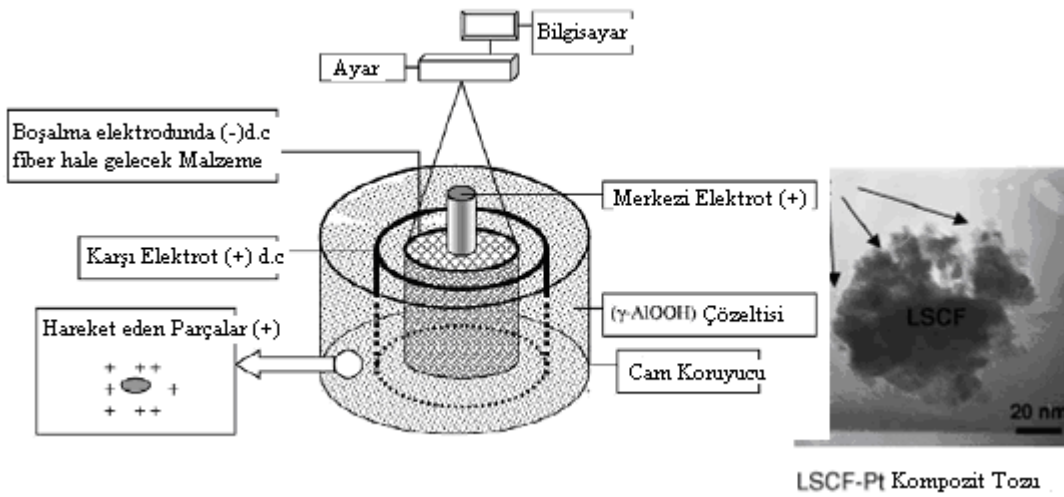
2.3.3. Mikro Yapısal Değişiklikler ve Katot Performansına Etkisi:

Katotların kimyasal bileşimi veya kompozit kompozisyon oranları dışında mikro yapıyı da değiştirerek performansını yükseltmek mümkündür. Farklı üretim yöntemleri ve süreçleri ile katotun kimyasal bileşimi, kompozit kompozisyonu ve mikro yapısı değiştirilebilir. Yapılan literatür araştırmasında LSM ve LSCF tarzı kimyasal bileşimleri de barındıran pek çok yöntem incelenmiş ve tezimde yer verilmiştir.

Bu yöntemlerin uygulanma yollarından biri RF Magnetron Sputtering yöntemidir. İnce, yoğun La_{0.7}Sr_{0.3}CoO₃ tabakaları YSZ hedefler üzerine RF magnetron sputtering ile gönderilmiştir. Elektrokimyasal davranışlar 300–530 °C sıcaklık arasında impedansmetre ile gözlemlenmiştir. Düşük oksijen basıncında, 475°C den yüksek sıcaklıklarda gaz fazı difüzyonunda polarizasyonunu arttığı görülmüştür [100].

Koep ve arkadaşları YSZ elektrolitler üzerine mikrofabrikasyon tekniği ile başarılı bir şekilde katot malzeme yerleştirmişlerdir. LSM mikro elektrotları TiO_2 başlıklar üzerinde fırlatılmış, böylece bazı yerlerde yalıtkan yerler oluşturularak reaksiyonlar bloklanmıştır. Bu sayede elektrokimyasal reaksiyon mekanizması araştırılmıştır [101].

Elektrodepozisyon yöntemi seramik işleme teknikleri arasında ilgi çeken bir yöntemdir. Elektroporetik deposizyon yöntemi içerisinde iki ileri ve farklı yöntemi barındırır elektrophoretik deposizyon (EPD) ve elektrolitik deposizyon (ELD). Bu yöntemlerle elektrotlar, ince filmler, fiber yapılar ve ileri seramik kompozitlerinin yanında elektronik, biomedikal, optik, katalitik ve elektrokimyasal uygulamalar için nanomalzemeler üretilebilir. Şekil 2.3.3.1’de sistemin nasıl çalıştığı ile ilgili bir şema mevcuttur [102]. Bu yöntem kullanılarak 20 nm çapında LSCF toplulukları oluşturulmuş, mikro yapının nano ölçekte değişken kılınması performans açısından oldukça olumlu sonuçlar doğurmuştur.



Şekil 2.3.3.1. Tipik bir EPD hücresinin şematik gösterimi. Bu sistem ile tubular metal fiberlerle güçlendirilmiş alümina matrisli kompozitler üretilmektedir [100].

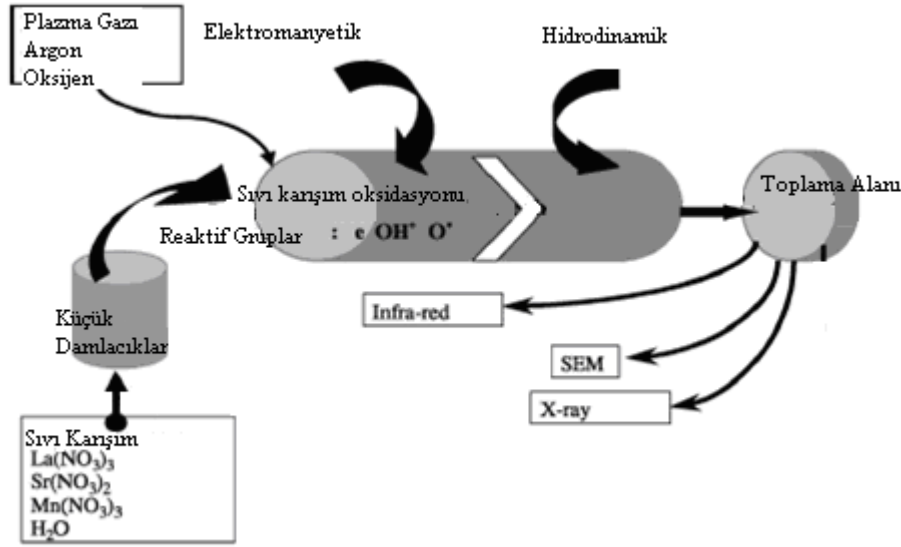
Perovskite yapılı LaMnO_3 en yaygın kullanım alanına sahip katot malzemeleridir ancak plazma sprej methodu ile uygulandığında genellikle dekompozisyon görülür. Bu çalışmada LaMnO_3 perovskite yapıyı bozmadan plazma sprej kullanılarak optimum şartlar ayarlanmıştır. Süspansiyon plazma sprej yöntemi ile mekanik olarak enjektörlere verilen süspansiyon mikrometre ölçeğinde doğru akım jet plazması ile püskürtülür. Elektrosterik itmeyi sağlamak için parçacıklar etanol içerisinde çözünmüşlerdir. 300 mikron ölçeğinde damlalar plazma jet akışı ile birkaç mikron mertebesine iner. Solvent buharlaştırılır ve katı parçacıklar peroksit damlacıkları halinde hedefin üzerine yollar. Ancak parçacık boyutuna göre perovskit yapı bozulabilir bu da bu tarz bir plazma sisteminde, normal sprejlere göre yapının neden bozulduğunu açıklamaktadır. Kullanılan süspansiyonda

ağırlıkça %5 oranında partikül kullanılmış geri kalanı akışkan solventtir. 20 mol% oranında MnO_2 , ve ortalama parçacık boyutu 3 μm dir. Argon plasma-şekillendirici gaz (60 slm) 300 A akım yoğunluğunda 6-mm-iç çapı olan anot uçtan zerk edilmiştir [103]. Bu çalışma sonucunda da yüksek yüzey alanlı katotlar imal edilmiş ve normal yöntemlere göre hazırlanan katotlara göre oldukça yüksek performans elde edilmiştir.

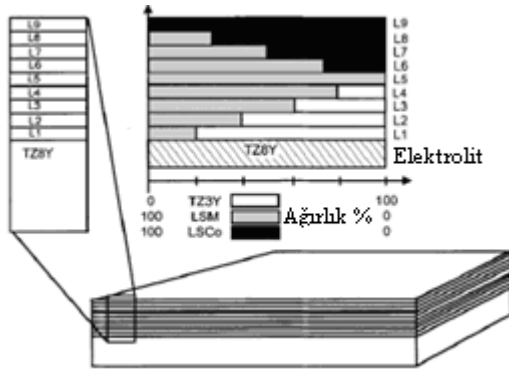
Tek kademe düşük basınç altında RF plasma yöntemi ile perovskite yapıları LSM katotlar elde edilebilmiştir. Analizler numunelerin rhombohedral yapıda olduklarını göstermiştir. Nitratlı bileşikler kullanılarak başlanılan bu sentezde perovskit yapıya dönüşmesi için oksijen ve hidroksil radikallarının en önemli reaktif gruplar olduğu belirlenmiştir [104].

Holtappels ve arkadaşları çok katmanlı KOYP katotu sistemini denemişlerdir. LSM kullanılan bu denemede YSZ elektrolitler üzerinde çalışılmış ve her bir katot sprey boyama yöntemi ile hazırlanmıştır. Şekil 2.3.3.3'de bu yöntem ile hazırlanan katotların kompozisyonları ve farklı oranda kompozit oranları ele alınmıştır. Şekil 2.3.1.3.3.'de bu farklı kompozisyonları göstermektedir [105]. Liu ve arkadaşları PVD tekniği ile katot üretmeyi denemişlerdir. Bulgularına göre ayrışma sıcaklığı katot bünyesinde içsel dirençlere göre daha fazla daha fazla etki göstermektedir. $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ (SSC) $\text{Sm}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_2$ (SDC) komposite katotları GDC elektrolit üzerinde denenmiş ve performansı optimize edilmiştir [106].

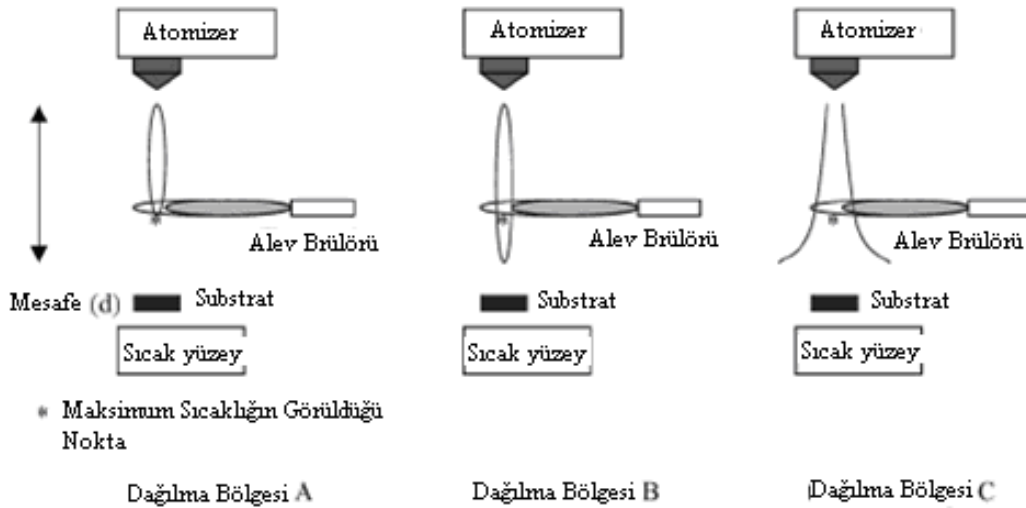
Ateş Destekli Buhar Depozisyon Tekniği (ADBDT) ile LSM katot üretimi kullanılan bir diğer prosestir. Bu yöntem ile alev sentezi ve buhar depozisyon methodları birleştirilerek başlangıçta sıvı olan hammadde önce buharlaştırılır ve ardından hızlı yanma yardımı ile oksite dönüştürülmektedir. Proses parametrelerine göre elde edilen çıktılar yoğun veya gözenekli olabilir. Bu parametreler depozisyon sıcaklığı, yakıt olarak kullandığımız hammaddenin yoğunluğu ve enjektörün ucu ile üzerine gönderdiğimiz substrat arasındaki mesafedir [107]. Şekil 2.3.3.4 Alev destekli buhar depozisyonu sistemini göstermektedir.



Şekil 2.3.3.2. Düşük basınçlı RF Plazma sistemi [104].



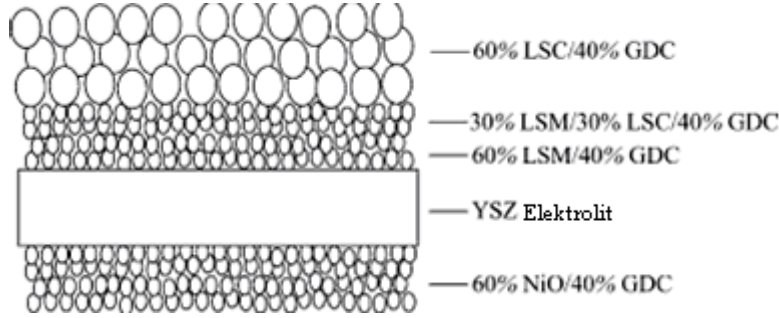
Şekil 2.3.3.3. Çok tabakalı YSZ, LSM and LSCo katotun farklı oranlara göre değişen kompozisyonları. L1-L9 ağırlıkça farklı oranlardaki katmanları göstermektedir [105].



Şekil 2.3.3.4. Alev destekli buhar depozisyonu sisteminin şematik gösterimi. Mesafe arttıkça substrat üzerinde dağılma yüzeyi artmakta yoğunluk azalmaktadır [107].

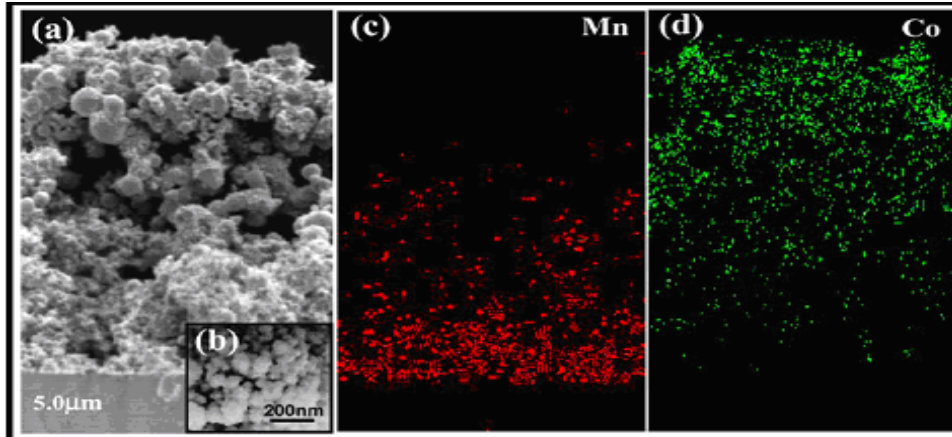
Yapılan bir diğer çalışmada ise nano yapıda kompozit katotlar patlamalı buhar depozisyonu (PBD) ile elde edilmişlerdir. Fonksiyonel olarak hazırlanmış katot yapılar

elektrot üzerindeki reaksiyonları hızlandırmış ve performans üzerinde kayda değer artışlar sağlamıştır. Düşük arayüz direnci ve yüksek güç yoğunluğu 600–850 °C sıcaklıkları arasında sağlanmıştır. Bu yöntemle düşük maliyetli nano yapıların üretimi gerçekleştirilebilecektir [108]. Şekil 2.3.3.5’te hazırlanan yapının şematik gösterimi mevcuttur.



Şekil 2.3.3.5. Fonksiyonel seviyelerde hazırlanmış KOYP'nin şematik gösterimi [108].

Patlamalı buhar depozisyonu ile elde edilen katmanlı fonksiyonel katotlar benzer şekilde Yanmalı Buhar Depozisyonu (YBD) yöntemi ile de üretilebilmiştir. Şekil 2.3.3.6’da bu yöntemle hazırlanmış katotun EDS analizi gösterilmektedir.



Şekil 2.3.3.6. Yanmalı buhar depozisyonu ile üretilmiş fonksiyonel seviyelerde hazırlanmış katot malzemeler. (a,b) yüksek büyütme oranında gözlemlenebilen nano yapılar, (c) EDS nokta analizi sistem içerisinde ki Mn oranını gösteriyor, (d) EDS nokta analizi içerisinde (Co) oranı [109].

Atmosferik Plazma Sprey de orta sıcaklıkta çalışan KOYP anotlarının üretimi için bir yöntemdir. YSZ elektrolitlerin LSCo katotlarının üretiminde kullanılır. Sprey parametreleri argon ve hidrojen debisin, toz besleme oranı gibi değişkenlere göre belirlenmektedir. Sprey parametreleri parçacık boyu küçülecek ve LSCo parçacıkları faz

yapılarını kaybetmeyecek şekilde ayarlanmış. 800 °C'de 50 saat çalışmanın neticesinde bile YSZ ile elektrotlar arasında herhangi bir kimyasal etkileşimin olmadığı gözlemlenmiş [110].

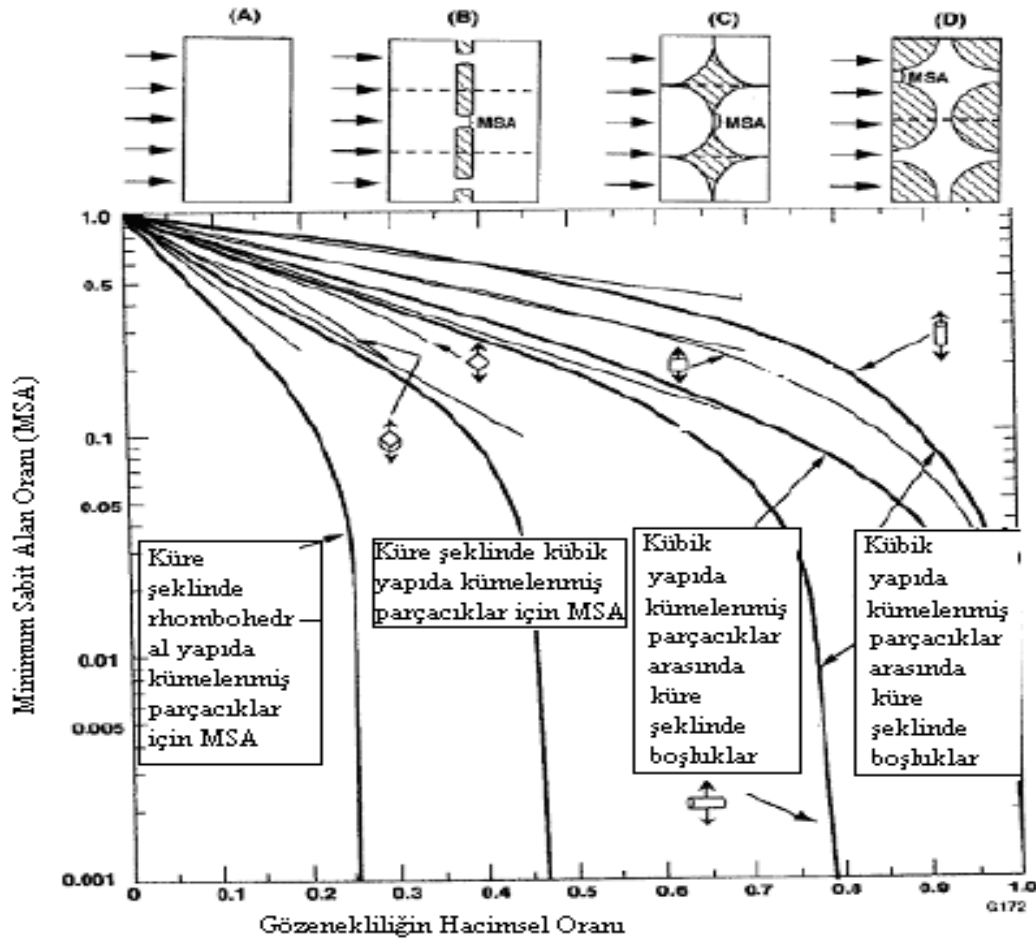
KOYP'nin performansı ohmik direnç, aktivasyon direnci ve yoğunluğa bağlı [111] dirençlerden dolayı düşer. Katotlar için en büyük performans kaybının sebebi ohmik dirençtir [112] . Ohmik direnç oksijen anyonları ve elektronların katot içerisinde hareket etmesinden kaynaklanır.

Fiziksel özellikleri üç gruba ayırabiliriz. Bunlardan birincisi gözenekliliğe bağlı olmayan özelliklerdir, molekül ağırlığı veya kaynama noktası gibi. İkinci grup ise sadece gözenekliliğin oranına bağlıdır, gözenek karakterine bağlı değildir. Bu özellikler hacimsel ısı kapasitesi, kırılma indisi ve dielektrik sabitidir. Gözenegin oranı, şekli ve dağılımına bağlı olarak değişen özellikler ise ısı ve elektrik iletimi, gerilme ve gerinim ilişkisi gibi çok yönlü tensörlerdir. Elektriksel iletim termal iletim, geçirgenlik, manyetik geçirgenlik ile analog özellikler taşır ve aynı kompozit konteks içerisinde ele alınabilir. Bazı teorik çalışmalar ve ısı iletiminin terminolojisi iletken sistemler için kullanılabilir.

$$H_i = -\partial\Phi/\partial X_i$$

$$q_i = k_{ij}H_{ij}$$

X kartezyen koordinat sistemini göstermektedir, Φ sıcaklık veya elektrik alanını k ise simetrik iletkenlik tensörünü göstermektedir [113] elektrik akısı Minimum Sabit Alan (MSA) denilen bir değişkenle doğrudan orantılıdır. Bu yüzden sadece gözeneklilik değil, ayrıca gözeneklerin şekilleri, dağılımı ve sıralanışı iletkenlikle doğrudan orantılıdır [114]. Gözenekli malzemelerin elektrik iletkenliği konusunda perkolasyon teorisi gibi pek çok teorik çalışma mevcuttur [115-118].



Şekil 2.3.3.7. Farklı geometriler için hesaplanmış MSA'lar [114]

LSM ve LSCF daha önce de belirtildiği gibi en yaygın olarak kullanılan perovskit kristal yapıları katot malzemeleridir. Farklı kimyasal kompozisyonlarda ve fiziksel özelliklerde pek çok çalışmada kullanılmışlardır, bu yüzden gözeneklilik-iletkenlik ilişkisi içerisinde bu iki oksiti incelemek için kullandık.

3. DENEYSEL METODLAR

$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$ ve $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$ kimyasal bileşimine sahip tozlar Plazma Sprey methodu ile mikron altı ölçekte elde edilmiş ardından 900 °C kalsine edilmiştir. Ardından; 4X4X40 mm ölçeğinde LSM ve LSCF çubuklar uniaksial soğuk presle basılmışlar, farklı sıcaklıklarda sinterlenmiştir.

3.1. Kullanılan Hammaddeler

Plasma Sprey yöntemi kullanılarak elde edilen LSCF ve LSM tozlarının başlangıç hammaddeleri olan La_2O_3 ($d_{50}= 31.2\mu\text{m}$), SrCO_3 ($d_{50}= 8.07 \mu\text{m}$) , Fe_2O_3 ($d_{50}= 1.11 \mu\text{m}$), CoO ($d_{50}= 2.02 \mu\text{m}$), MnO_2 ($d_{50}= 1.24 \mu\text{m}$) tane boyutlu tozlar Alfa Aesar ve Sigma Aldrich firmalarından temin edilmiştir.

3.1.1. Zeta Potansiyel Ölçümü

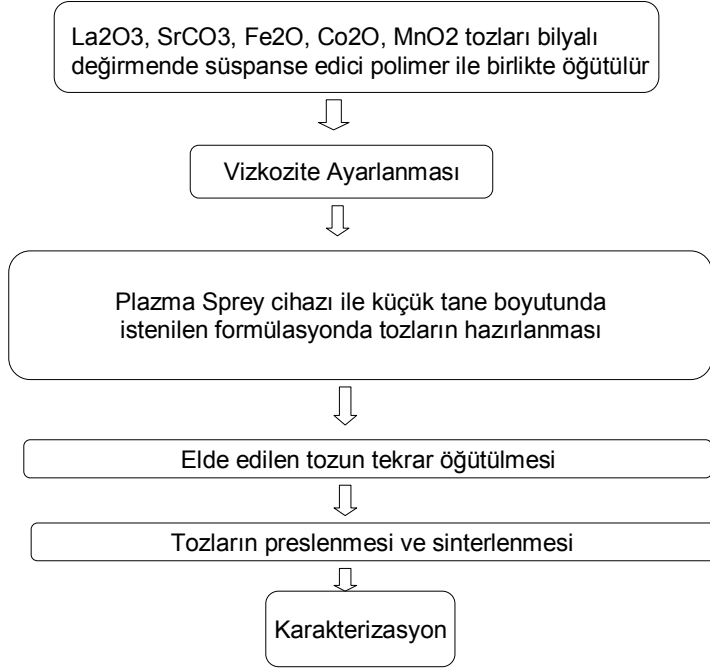
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$ ve $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$ tozlarının zeta potansiyel ölçümleri, Malvern Zetasizer Nano ZS cihazıyla yapılmıştır. Zeta potansiyel ölçümleri seyreltik çözeltilerle yapılabilmektedir, ölçümler için saf suda seyreltilmiş karışım hazırlanmıştır. Her bir veri için üçer ölçüm yapılmış hata payı en aza indirgenip, ölçümlerin güvenilirliği sağlanmıştır. pH ayarı, istenen pH değeri elde edilinceye kadar HNO_3 veya NH_4OH eklenerek yapılmıştır.

3.1.2. Tane Boyut Dağılımı Ölçümü

Tane boyut dağılımı ölçümleri, zeta potansiyel eğrisi üzerinde seçilen süspansiyonun kararlı olduğu pH değerine göre yapılmıştır. Tane boyut dağılımı ölçümleri Malvern PSA cihazıyla yapılmıştır.

3.2. LSM ve LSCF Üretim Süreçleri

Şekil 3.2.1'deki akış şemasında detaylı olarak üretim süreci gösterilmektedir. Bu tezdeki deneysel çalışmalar, Şekil 3.2.1'de gösterilen şemaya uygun olarak ilerler;



Şekil 3.2.1. Deneylerde takip edilen akış şeması

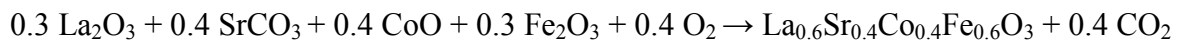
3.3. Hammaddelerin Karıştırılması

Bu çalışmada kullanılan La_2O_3 ($d_{50}= 31.2\mu\text{m}$), SrCO_3 ($d_{50}= 8.07 \mu\text{m}$) , Fe_2O_3 ($d_{50}= 1.11 \mu\text{m}$), CoO ($d_{50}= 2.02 \mu\text{m}$), MnO_2 ($d_{50}= 1.24 \mu\text{m}$) tozlarına ait yoğunluklar Tablo 3.3.1’de gösterilmiştir.

Tablo 3.3.1 Hammadde olarak kullanılan tozlara ait yoğunluklar

Malzeme Cinsi	Yoğunluk	Molar Ağırlığı
La_2O_3	6.5 g/cm ³	324 g/mol
SrCO_3	3.7 g/cm ³	147 g/mol
Fe_2O_3	5.1 g/cm ³	158 g/mol
CoO	6.2 g/cm ³	75 g/mol
MnO_2	5.0 g/cm ³	86 g/mol

Bu tozlar $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$ ve $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$ bileşiklerini verecek şekilde molar oranlarınca alınmıştır;



LSCF üretiminde yukarıdaki molar oranlar dikkate alınarak malzemeler hazırlanmıştır.

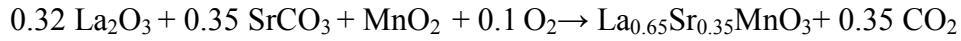
Bu durumda reaksiyona giren madde miktarları Tablo 3.3.2’de verilmiştir.

Tablo 3.3.2 LSCF sentezi sırasında reaksiyona giren madde miktarları

Malzeme Cinsi	Ağırlık
La ₂ O ₃	97.2 g
SrCO ₃	58.8 g
Fe ₂ O ₃	47.7 g
CoO	30 g
Toplam:	233.7 g

Her bir toz reaksiyon sonunda La(OH)₃ gibi hidroksit bileşiklerin oluşmaması için 150 °C’de 12 saat boyunca nemden arındırılmıştır.

233.7 g toplam malzeme aldıktan sonra ardından üzerine 766 g etanol eklenmiş ve ağırlıkça % 2 oranında Hidroksietil akrilat stabilizör olarak kullanılmıştır. 1 mm çapında 1 kg kadar ZrSiO₄ bilyeler kullanılarak 4 saat boyunca bilyalı değirmende öğütülmüştür.



LSM üretiminde yukarıdaki molar oranlar dikkate alınarak malzemeler hazırlanmıştır

Bu durumda reaksiyona giren madde miktarları

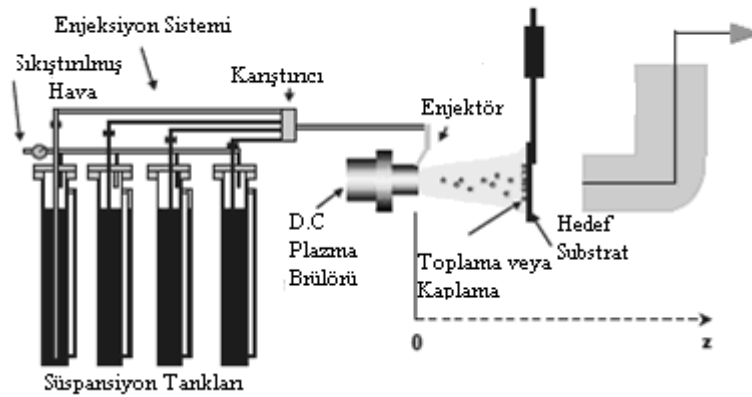
Tablo 3.3.3 LSM sentezi esnasında reaksiyona giren madde miktarları

Malzeme Cinsi	Ağırlık
La ₂ O ₃	103.6 g
SrCO ₃	51.5 g
MnO ₂	47.7 g
Toplam	202,8 g

202,8 g toplam malzeme alındıktan sonra üzerine 797 g etanol eklenmiş ve ağırlıkça % 2 oranında Hidroksietil akrilat stabilizör olarak kullanılmıştır. 1 mm çapında 1 kg kadar ZrSiO₄ bilyeler kullanılarak 4 saat boyunca bilyalı değirmende öğütülmüştür.

3.4 Plazma Sprey Methodu

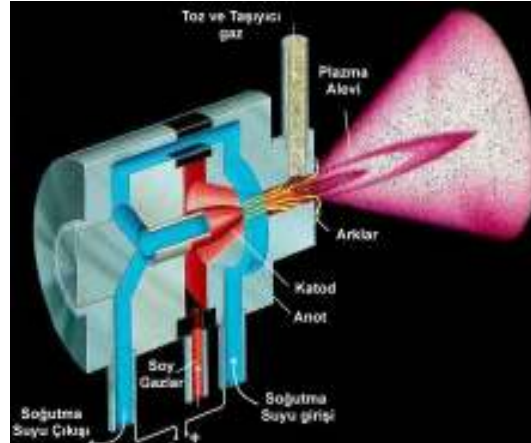
Plazma sprej prosesi termal sprej methodunun altında incelenebilir. Bu yöntemde suni bir plazma oluşturularak yüksek sıcaklığa ulaşılır. Plazma, brülör içerisinde su soğutmalı bakır anod ile toryumlu katod arasında oluşturulan yüksek voltaj arkı (doğru akım) içerisinde plazma gazlı olarak isimlendirilen Ar gazının geçirilmesiyle elde edilir. Plazma gazının oluşturduğu elektrik arkı içinde sıcaklık 20.000°K kadar çıkabilir ve bu yöntemle istenilen oksitler elde edilmiştir.



Şekil 3.4.1. Plazma Sprey cihazının şematik olarak gösterilişi [103].



Şekil 3.4.2. Plazma Sprey cihazı çalışırken



Şekil 3.4.3. Plazma spreyn çalışma prensibi [130]

6 mm uzunluğunda 300 mikron çapında oksijen barındırmayan ultra-saf bakır sprej ucu kullanılmıştır. Spray sistemi istenilen süspansiyonların ve solventin konulduğu tanklardan oluşmaktadır. Sistemde solvent depo edilmiş tank deneye başlamadan önce ve sonra saf etanol püskürtürerek ince sprej ucunu temizlemektedir. Deney yapılan sistem PTF4 Sulzer Metco Endüstriyel plazma sprej cihazıdır. Kullanılan ark amperi 400-600 Amper

arasında değişmektedir. Parçacıklar ortalama 3m/s hızla çıkmaktadır. Cihaz parametreleri tablo Tablo 3.4.1’de verilmiştir.

Tablo 3.4.1 Kullanılan plazma cihazı parametreleri

Kullanılan Plazma Gazı	Ar
Akım (A)	400-600
Voltaj (V)	28
Argon Akış Hızı (g/sn)	1.36
Entalpi (Mj/Kg)	4.04
Termal Verim (%)	48
Süspansiyona Yüklenen Elektriksel Güç(kW)	5.4
Sprey Mesafesi (mm)	40

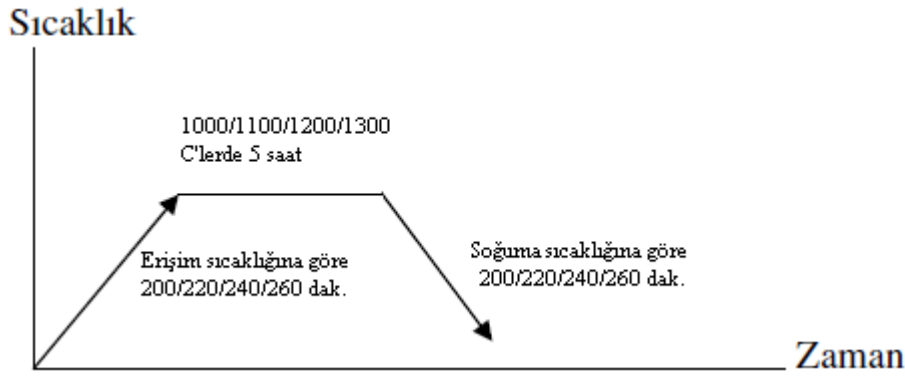


Şekil 3.4.4. İşlem bittikten sonra cihazın içerisinde girip sentezlenen tozların alınması. Mikron altı parçacıklar insanın cildinden bile nüfuz edebildiği için oldukça korunaklı kıyafetler maskeler ve eldivenler giyinmeli

Ardından 2,3 cm eninde 7,8 cm boyunda 316 L çeliğinden mamül hedefin üzerinde toplanan tozlar 1 mm çapında 1 kg kadar $ZrSiO_4$ bilyeler kullanılarak 10 saat boyunca bilyalı değirmende öğütülmüştür. Ardından kalsine işlemi gerçekleştirilmiştir. Kristalizasyonda farklılık olabileceği göz önüne alınarak uzun süreli kalsinasyon işlemi gören tozlarda deneyde kullanılmıştır.

3.5 Tozların Preslenmesi ve Sinterleme

Elde edilen tozlar 25 MPa da uniaxial pres altında ölçüleri 4X4X40 mm olacak şekilde basılmıştır. Ardından LSCF ve LSM numuneleri 1000°C/1100°C/1200°C ve 1300°C sıcaklıklarda 5°C/dak hızda artırılarak ve verilen sıcaklıklarda 5'er saat tutularak farklı sinterlenme oranları elde edilmiştir. Ardından başka numuneler bu numunelerle kristalizasyon farklılıklarını görmek için tekrar tekrar aynı işleme tabi tutulmuşlardır. Şekil 3.4.5'te sinterleme grafiği verilmiştir.



Şekil 3.4.5 Sinterleme Grafiği

3.6 Karakterizasyon

3.6.1. Faz Analizi

Sprey plazma sonrasında kalsine edilen tozlar ve sinterleme sonrasında sistemde istenilen fazların ve bunların yanında başka kristal yapıların oluşup oluşmadığını kontrol etmek amacıyla farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin her birine X-ışını analiz metodu uygulanmıştır. Bu işlem için Rigaku - D/Max RINT 2200 Difraktometresi ve CuK_{α} ($\lambda=1,5405\text{\AA}$) X-ışını kırınım cihazı kullanılmıştır. Numuneler 2°/dakika tarama hızında ve 0,02 tarama kademesinde 20°-70° tarama aralığında taramaya tabi tutulmuştur.

3.6.2. Yoğunluk Ölçümü

Sinterlenen numunelerinin yoğunlukları Arsimet tekniği kullanılarak eşitlik (3.1)'de gösterilen şekilde hesaplanmıştır. Yoğunluk ölçümü yapılırken 0,1 mg hassasiyetli terazide kuru ağırlıkları alınmıştır. Islak ve su içindeki ağırlıkları ölçmek için numuneler saf su içerisine koyularak ve vakum desikatörü yardımıyla bünyelerinde bulunan açık gözeneklere su dolması sağlanmıştır. Vakum ortamından alınan numuneler sıvı içinde askıda kalacak şekilde tartılmış ve sıvıdaki ağırlıkları alınmıştır. Islak bir kâğıt havlu ile üzerindeki fazla su alınarak, yaş ağırlıkları ölçülmüştür. Kuru, yaş ve suda ağırlıkları alınan numunelerin yoğunluk hesaplamaları eşitlik 3.1'de formalize edildiği gibi yapılmıştır.

$$\rho = [m_{\text{kuru}} / (m_{\text{Islak}} - m_{\text{suda}})] \times \rho_{\text{saf su}} \quad (3.1)$$

Bu formülasyonda;

m_{kuru} = Numunenin kuru haldeki kütlesi (g)

m_{Islak} = Numunenin ıslak haldeki kütlesi (g)

m_{suda} = Numunenin su içindeki kütlesi (g)

$\rho_{\text{saf su}}$ = Saf suyun deney esnasındaki sıcaklıkta ki yoğunluğu

Numunelerin yoğunluğu hakkında % göreceli yoğunluk hesabı yapılmıştır, formülasyon Eşitlik 3.2'de verilmiştir.

$$\% \text{ göreceli yoğunluk} = (\rho_{\text{deneysel}} / \rho_{\text{teorik}}) \times 100 \quad (3.2)$$

ρ_{deneysel} = Sinterleme sonrasında ölçülen parçacığın yoğunluğu (g/cm^3)

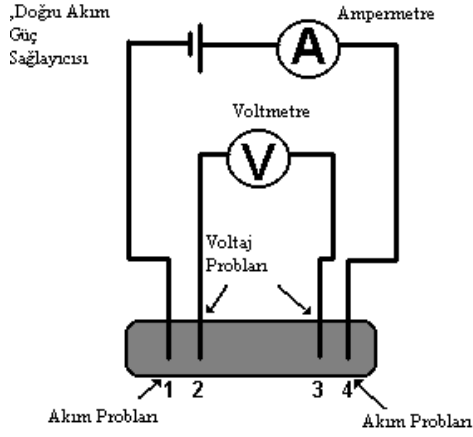
ρ_{teorik} = Malzemenin teorik yoğunluğu (g/cm^3)

3.6.3. Mikroyapı Analizi

Mikroyapısal analizler için, hazırlanan numuneler altınla kaplanarak kesitten ve yüzeyden Phillips XL 30 SFEG marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak mikro yapıları incelenmiştir. SEM çalışması esnasında elektron demetinin yüzeyde yüklenip kalmasını engellemek ve yüzey iletkenliğini sağlamak amacıyla altın ile kaplama işlemi yapılmıştır. Bu işlem Polaron-SC7610 Sputter Coater marka kaplama cihazıyla gerçekleştirilmiştir.

3.6.4. Elektriksel İletkenlik

Elektrik iletkenliği testleri Kemotron marka dört nokta probu ile yapıldı. 3.5’te elde edilişi bahsedilen numuneler elektrik iletkenlik testine tabi tutuldular.

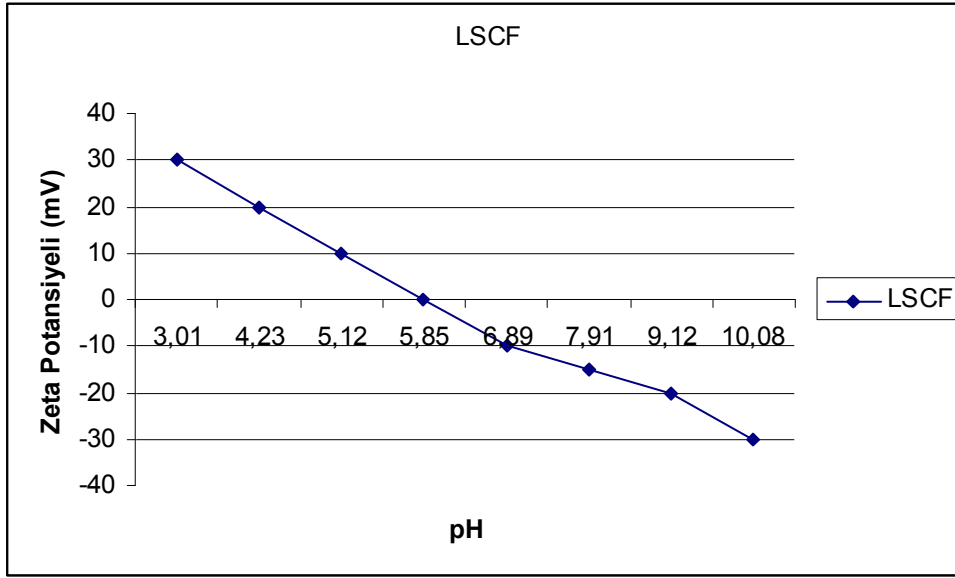


Şekil 3.6.4.1 Dört nokta probun çalışma prensibinin şematik gösterimi

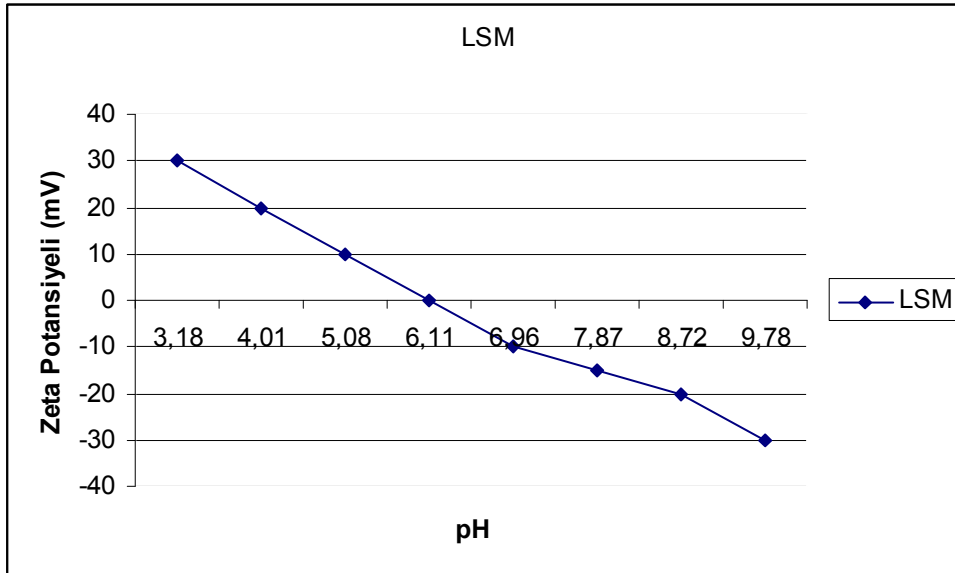
4. DENEYSEL SONUÇLAR ve İRDELEME

Bu bölümde, hazırlanan numunelerin sinterleme sıcaklığına bağlı yoğunluk ilişkisi, zeta potansiyeli sonuçları, plasma spray neticesinde elde edilen tozların sonuçları, tane boyut dağılımı, XRD verileri, mikroyapı analiz sonuçları ve elektriksel iletkenlik sonuçları hakkındaki yorumlara yer verilecektir.

4.1. Zeta Potansiyeli ve Tane Boyut Dağılımı Ölçüm Sonuçları



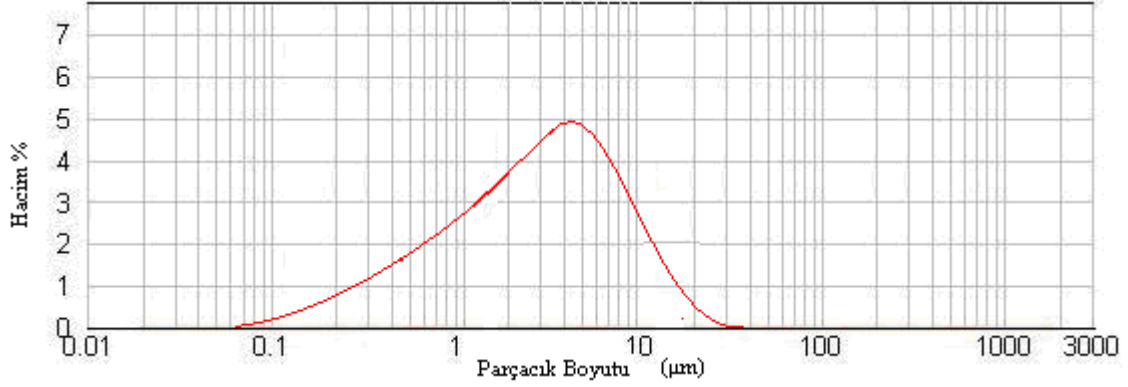
Şekil 4.1.1 LSCF için Zeta potansiyel grafiği



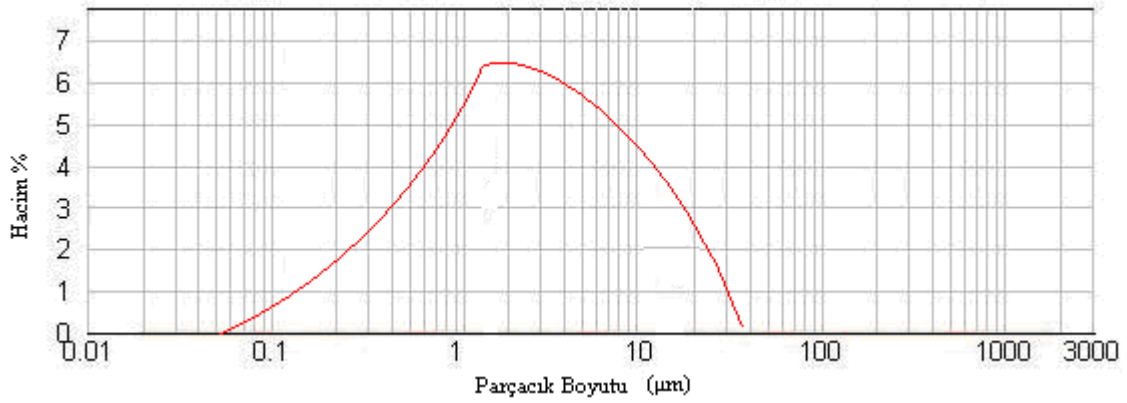
Şekil 4.1.2 LSM için Zeta potansiyel grafiği

Şekil 4.1.1’de LSCF’in Şekil 4.1.2 de ise LSM’in pH’a bağlı olarak tozlar arası elektriksel yük değişim grafiği görülmektedir. Bazık ve asidik bölgede zeta potansiyelinin 25mV ve üzeri

olduğu durumlarda %100 ayrışma olmaktadır. Her iki toz içinde asidik bölgede pH=3 ve bazik bölgede pH=9 kararlı süspansiyon hazırlamak için uygundur. LSCF'in izoelektrik noktası yaklaşık 5,85 LSM'in izoelektrik noktası ise 6.11 pH civarında bulunmuştur.



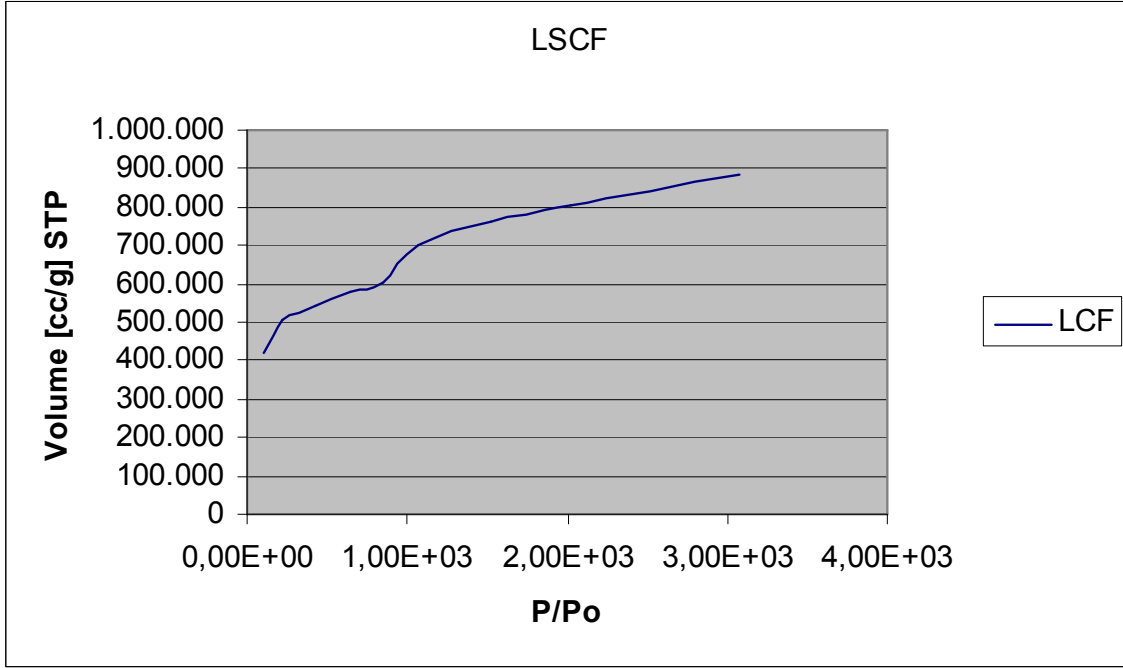
Şekil 4.1.3 LSCF için parçacık boyutu analizi



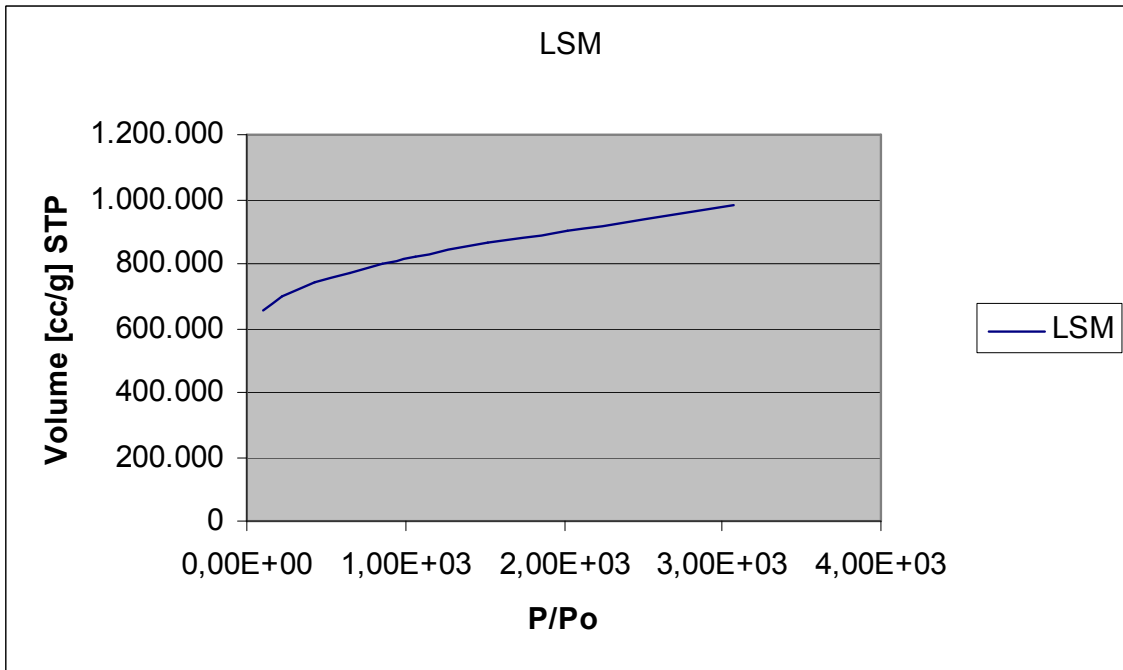
Şekil 4.1.3 LSM için parçacık boyutu analizi

Zeta potansiyel ölçüm sonuçlarına göre bazik bölgede kararlı olan LSCF ve LSM'in parçacık boyutları pH'ı 9,8 olan süspansiyonlar hazırlanarak ölçülmüştür. Yapılan ölçümlerde Şekil 4.1.2 ve 4.1.3'te görüldüğü gibi ortalama parçacık boyutu (d_{50}) LSCF için $\sim 3.2 \mu\text{m}$ ve LSM için ~ 2.1 bulunmuştur.

4.2. BET Analiz Ölçüm Sonuçları:



Şekil 4.2.1 LSCF için yüzey alanı analizi



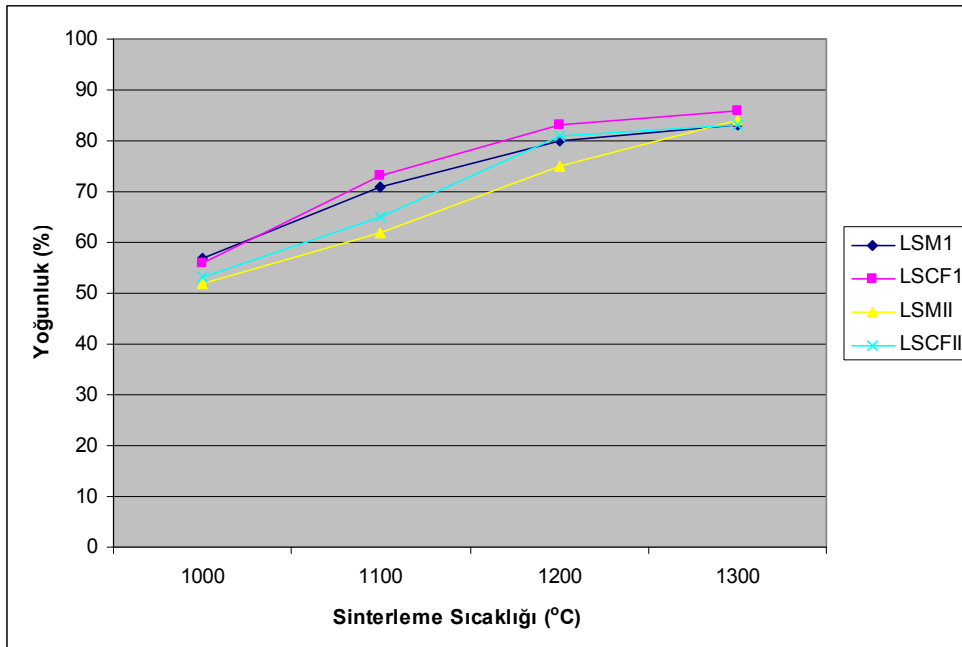
Şekil 4.2.2 LSM için yüzey alanı analizi

Şekil 4.2.1 ve şekil 4.2.2’de BET cihazında çok düşük sıcaklıklarda toz malzemenin üzerine azot gazı gönderilmekte. P/P_o gazın ilk gönderildiği basıncı ile sisteme geri dönen gazın

basıncının oranı. Bu yöntemle tozların yüzey alanı analiz edildiğinde sentezlediğimiz LSCF tozu $178 \text{ m}^2/\text{g}$ LSM ise $301 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur

4.3 Sinterleme Sıcaklığı ve Yoğunluk Sonuçları:

LSM ve LSCF prosese uygun olarak dikdörtgen prizmalar halinde pres ile şekillendirildikten sonra ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen numuneler farklı sıcaklıklarda sinterlenerek, yoğunluk değişimleri incelenmiştir. Numunelerin yoğunluğu Arşimet metoduyla hesaplanmıştır. Şekil 4.3.1’de sıcaklığa bağlı olarak elde edilen yoğunluk değişimi verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi, 1300°C ’de 5 saat boyunca sinterlenen numuneler maksimum yoğunluğa ulaşmıştır



Şekil 4.3.1 Sıcaklığa bağlı olarak elde edilen yoğunluk değişimi. LSM1 ve LSCF1 900°C de bir kez LSM2 ve LSCF2 900°C de iki kez kalsine edilmiştir.

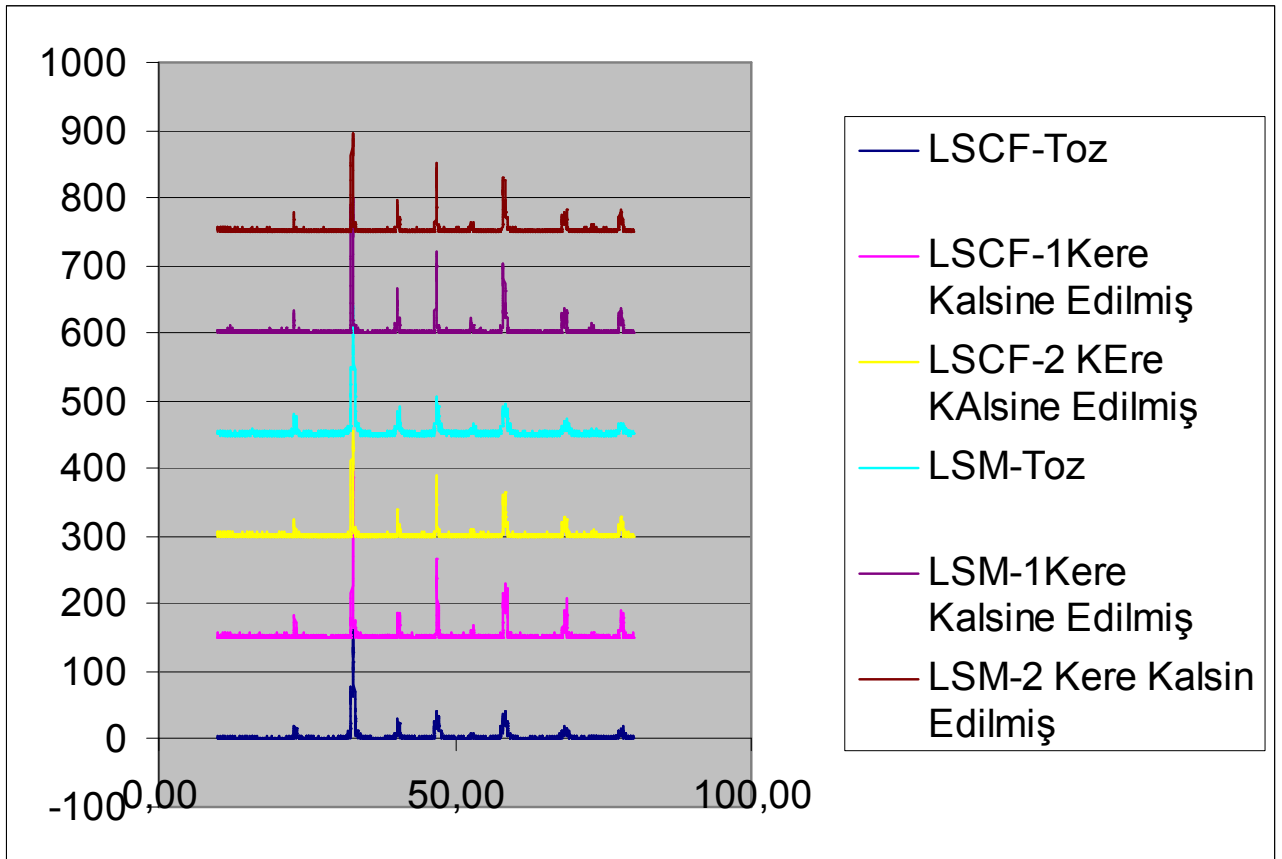
Sinterleme işlemi esas itibariyle üç parametreye bağlıdır. Bunlar sıcaklık, zaman ve parçacık boyutudur. Sıcaklık arttıkça Arrhenius tipi denklemlerle yayılım artmakta ve bunun sonucu olarak sinterleme hızı da artmaktadır. Zaman arttıkça da aynı şekilde bir artış söz konusudur, ancak parçacık boyutu ile ters orantılıdır. Eşitlik 4.1’de görüldüğü gibi bütün durumlarda sıcaklık eksponansiyel seklindedir ve küçük sıcaklık değişimleri bile yayımda büyük farklara sebep olmaktadır.

$$D = D_0 \exp[-Q/kT] \quad (4.1)$$

Eşitlik 4.1 ile verilen formülasyon difüzyon hızını ifade etmektedir. Burada, D (cm^2/s) yayılım, D_0 (cm^2/s) doğal yayılım katsayısı, Q yayılım için aktivasyon enerjisi (kcal), T sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$) ve k Boltzman sabitidir. Sinterleme hızının parçacık boyutu ile ters ve oldukça yüksek şekilde ilişkilidir. Zamanın sinterlemeye etkisi ise parçacık boyutu ve sıcaklığın yaptığı etkiye göre nispeten daha azdır. Bu işlemde grafikte görüldüğü gibi artan sıcaklık koşullarında numunelerimizde sinterlenme oranı yükselmiştir. Ancak uyguladığımız presleme yöntemi ile %90 üzerinde yoğunluğa sahip numuneler elde etmek oldukça zordur.

4.4. XRD Verilerinin Değerlendirilmesi:

X-ray analizleri hem ilk etapta sentezlediğimiz tozun ulaşmak istediğimiz kristal yapıdaki malzeme olup olmadığını tasdik hemde değişen sinterleme sıcaklıkları ve süreleri içerisinde kristal yapıda herhangi bir değişiklik meydana gelip gelmediğini kontrol için yapılmıştır.



Şekil 4.4.1 Numunelerin X-ray analizi

Şekil 4.4.1 kullanılan 6 adet numunenin X ışını cihazı ile alınmış sonuçlarını göstermektedir. Burada LSCF ve LSM tozları birer kere 900° C derecede 1 saat süre ile kalsine edilmiştir. LSM-1 ve LSCF-1 bu kalsine edilmiş tozlardan yola çıkılarak 1200° C derecede 5 saat kalsine edilmiştir. LSM-2 ve LSCF-2 tozları ise ilk önce 900° C derecede ki kalsinasyon işleminden sonra 1200° C’de iki kere kalsine edilmişlerdir. 1200° C’lik kalsinasyon işleminden sonra 900° C’de kalsine olan tozların grafiklerinde bir sivrileşme göze çarpmaktadır. Ancak 1200° C’de ikinci kalsinasyondan sonra büyük bir değişiklik olmamıştır. Yüksek sıcaklıkta kalsine edilen numunelerin kristalizasyonunun daha keskin olduğu aşıkardır.

Elde ettiğimiz kristal yapılar Perovskit kristal yapılardır ve ABO_3 yapı ile uyum gösterirler. Tablo 4.4.1’de teorik olarak malzemelerin %100 yoğunlukları X-ışınım analizi sonuçlarına göre veirlmiştir.

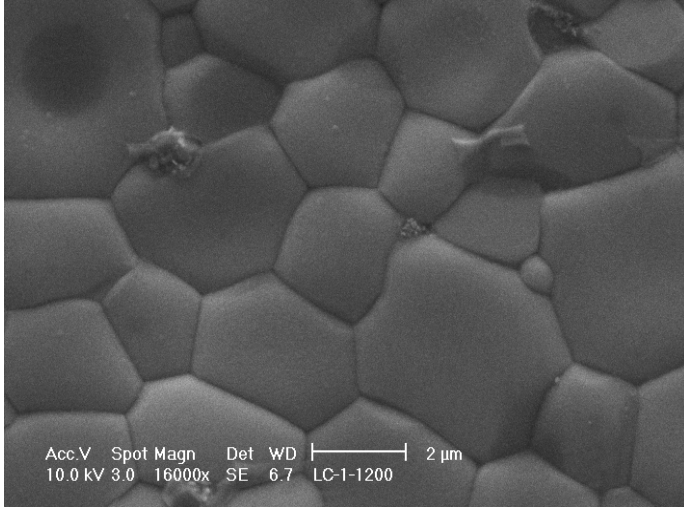
Tablo 4.4.1 X-ray sonuçlarına göre teorik yoğunluk

	Teorik Yoğunluk (g/cm^3)
$La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.4}Fe_{0.6}O_3$	6.12
$La_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$	5.98

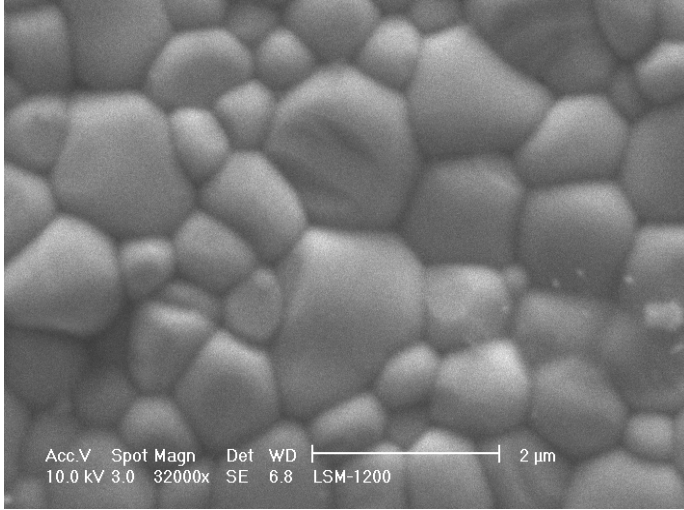
4.5. Mikroyapı Analiz Sonuçları:

Önceki bölümlerde yoğunluk ve X ışınları kırınım cihazıyla karakterize ettiğimiz numunelerin elektron mikroskobu görüntüleri detaylı olarak incelenmiştir. Öncelikle 1000°C, 1100°C, 1200°C ve 1300°C ’de 5 saat sinterlenen numunelerin herhangi bir cilalama veya işlem yapılmamışken ve parlatıldıktan sonra çekilen SEM görüntüleri Sekil 4.5.1’ de görüldüğü gibidir.

1000°C’de yogunlasma çok az olmakla beraber sıcaklık artışıyla açık gözeneklerin kapanarak daha yogun bir yapıya dönüştüğü gözlenmektedir. Arşimed yoğunluk hesaplamalarına göre ve bağıl yoğunluklar hesaplanmıştır. Şekil 4.5.2 parlatma işlemi gerçekleşmeden elektron mikroskobu görüntülerini, 4.5.3 ve 4.5.4 parlatma işlemi gerçekleştikten sonra ki elektron mikroskobu görüntülerini gösteriyor.



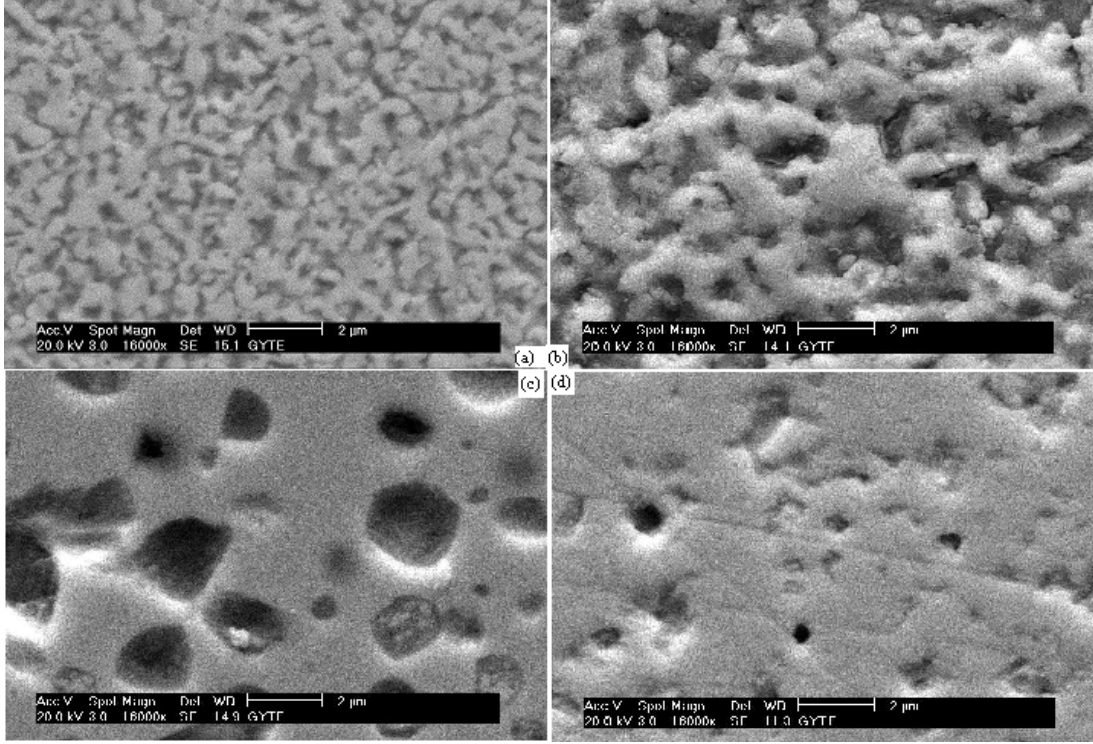
(a)



(b)

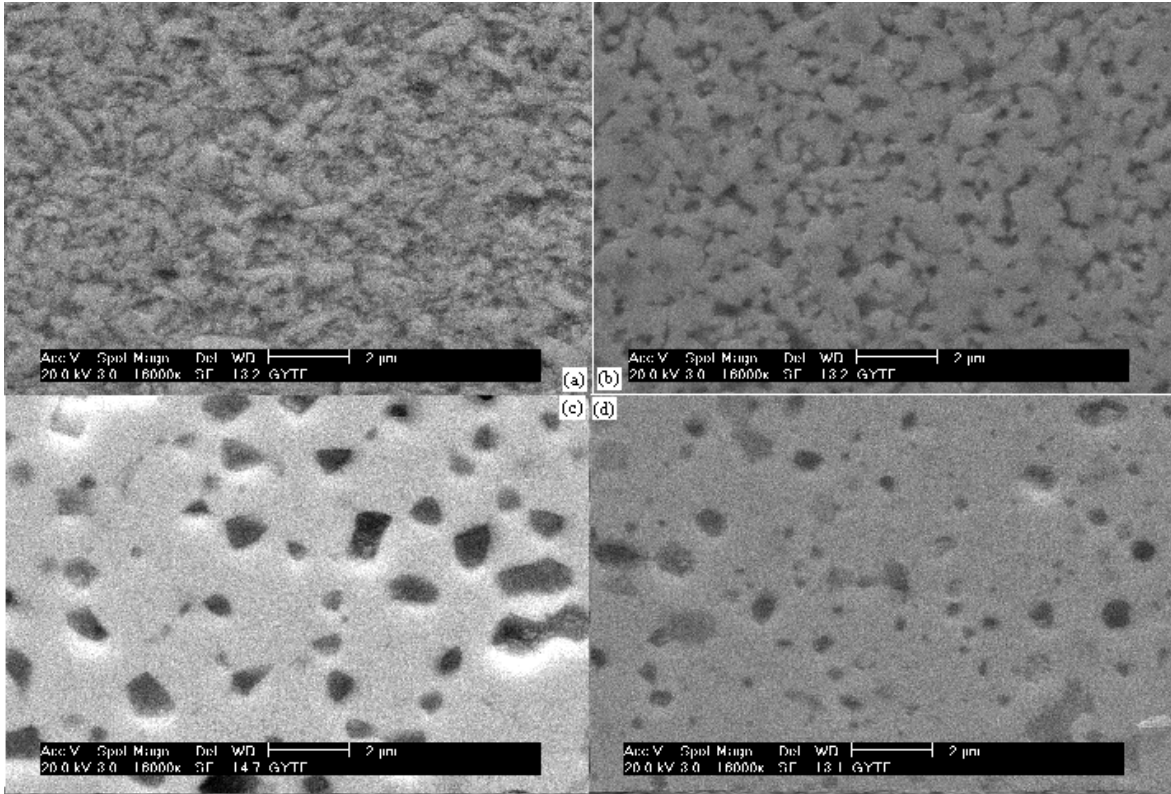
Şekil 4.5.2 1200 °C sıcaklıkta sinterlenmiş (a) LSCF ve (b) LSM numunelerinin görüntüsü

Şekil 4.5.2’de görülebileceği gibi malzeme cilalanmadan SEM görüntülerine bakılınca henüz 1200 °C sıcaklıkta malzeme nihai yoğunluğuna ulaşmış gibi görünüyor. Ancak parlatılma işleminden geçmiş numunelerde gözenekler açık bir şekilde görünüyor.



Şekil 4.5.3 Parlatıldıktan sonra LSCF numunelerinde mikro yapı.

Sırası ile (a) 1000 °C’de; (b) 1100 °C’de; (c) 1200 °C’de ve (d) 1300 °C’de sinterlenmiş



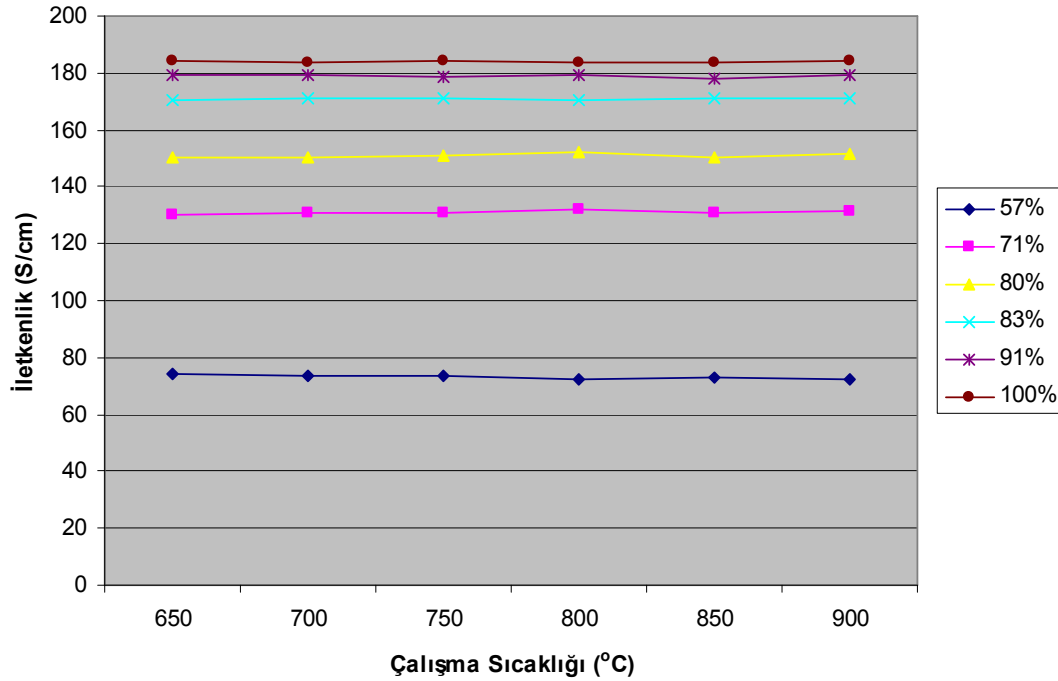
Şekil 4.5.4 Parlatıldıktan sonra LSM numunelerinde mikro yapı. Sırası ile (a) 1000 °C’de; (b)

1100 °C’de; (c) 1200 °C’de ve (d) 1300 °C’de sinterlenmiş

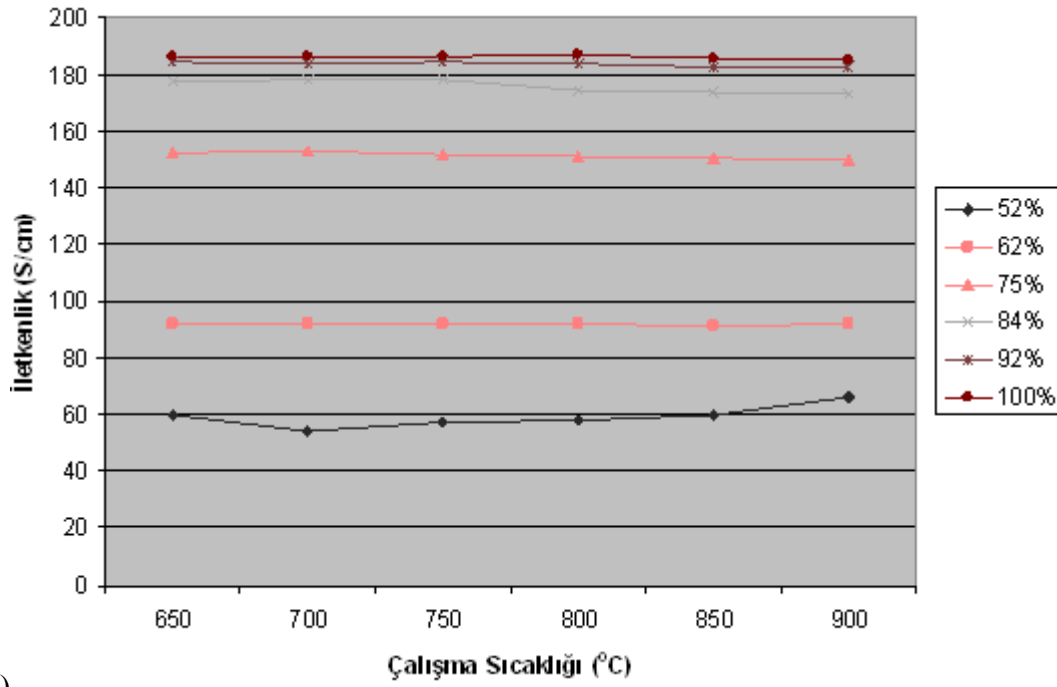
Şekil 4.5.3 ve 4.5.4'te görüldüğü gibi sinterlenme oranı sıcaklık ile yükselmiş, gözenekler kapanmış ve yoğunluk artmıştır. Ancak sinterlenene partiküllerde çekirdek büyümesi olmuş ve partiküller birleşerek büyük parçacıkları oluşturmuş ve sinterlenmeye devam etmişlerdir. Şekil 4.5.3.(a) ve 4.5.4(a) da mikron altında görülen parçacıklar ve gözenekler sinterlenmenin artması ile birleşerek büyük parçacıklar ve nisbeten büyük gözenekler oluşturmuşlardır. Ancak sinterlenme süresi arttıkça (d) olarak görünen numuneler arasında ki boşluk (c) olarak görülen numunelere nispeten hem sayı hemde boyut olarak azalmıştır.

4.6. Elektriksel Özellik Sonuçları

Dört noktalı prob ile yapılan gözlemlerde farklı sıcaklıklarda malzemenin sahip olduğu elektriksel iletkenlik ve yoğunluğuna göre karşılaştırmalı iletkenlik değerleri grafiklerde sırası ile verilmiştir. Bu grafikler daha önce formüle edilmiş teorik hesaplamalar ile ilişkilendirilecektir.



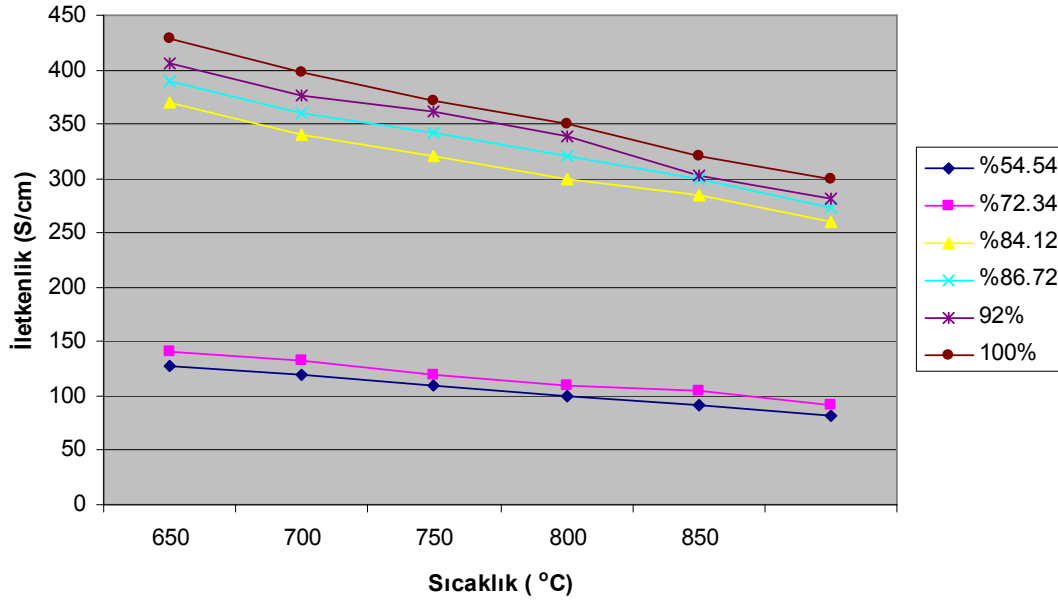
(a)



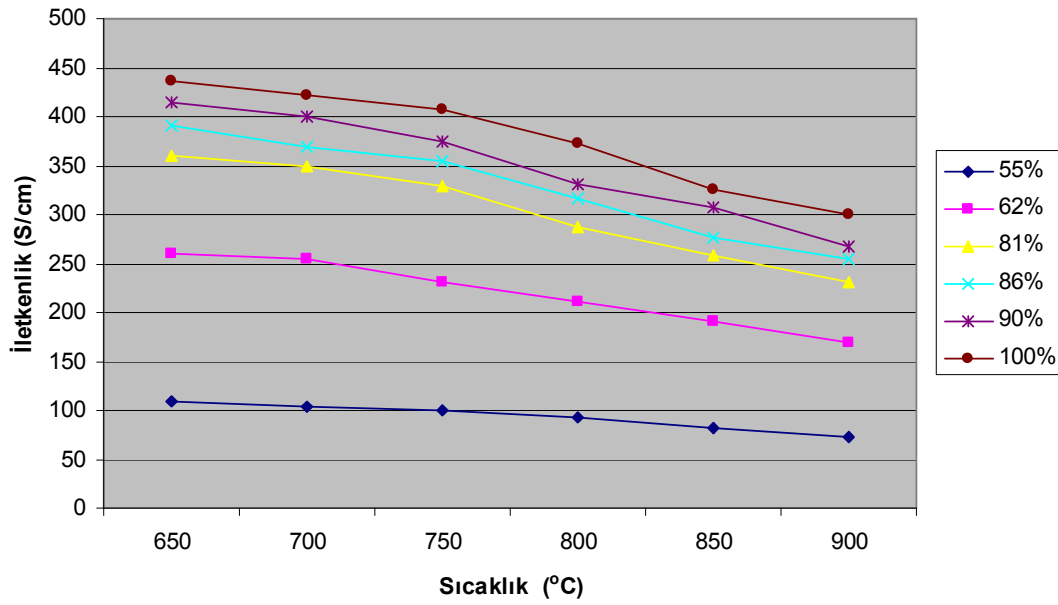
(b)

Şekil 4.6.1 Farklı çalışma sıcaklıklarında iletkenlik değeri değişmeyen farklı yoğunluk oranlarındaki LSM (a) bir kere kalsine edilmiş (b) iki kere kalsine edilmiş.

Şekil 4.6.1’de kullanılan tozlar 900° C derecede (a) bir kere kalsine edilmiş ve (b) 900° C ve 1200° C derecede olmak üzere iki kere kalsine edilmiştir. Bu da aralarında oluşabilecek kristalizasyon farklılıklarının iletim üzerinde doğurabilecekleri sonuçları irdellemek için yapılmıştır. Öncelikle LSM’in sıcaklık ile iletkenliğinin değişmediği gözlemlenmiştir. Bu da numunenin tam anlamı ile kararlı bir oksit yapıya sahip olduğunu erime sıcaklığı ya da faz dönüşümü sıcaklığına kadar iletkenliğinin değişmeyeceğini göstermektedir. Fazlardan bir kalsinasyon işlemi geçiren 2. numune ile 1. numune arasında %100 yoğunlukta hiçbir iletkenlik farkı gözlemlenememiştir. Bu durumda yaptığımız ekstra kalsinasyon herhangi bir faz ayırımına yol açmadığı sonucu çıkarılabilir.



(a)

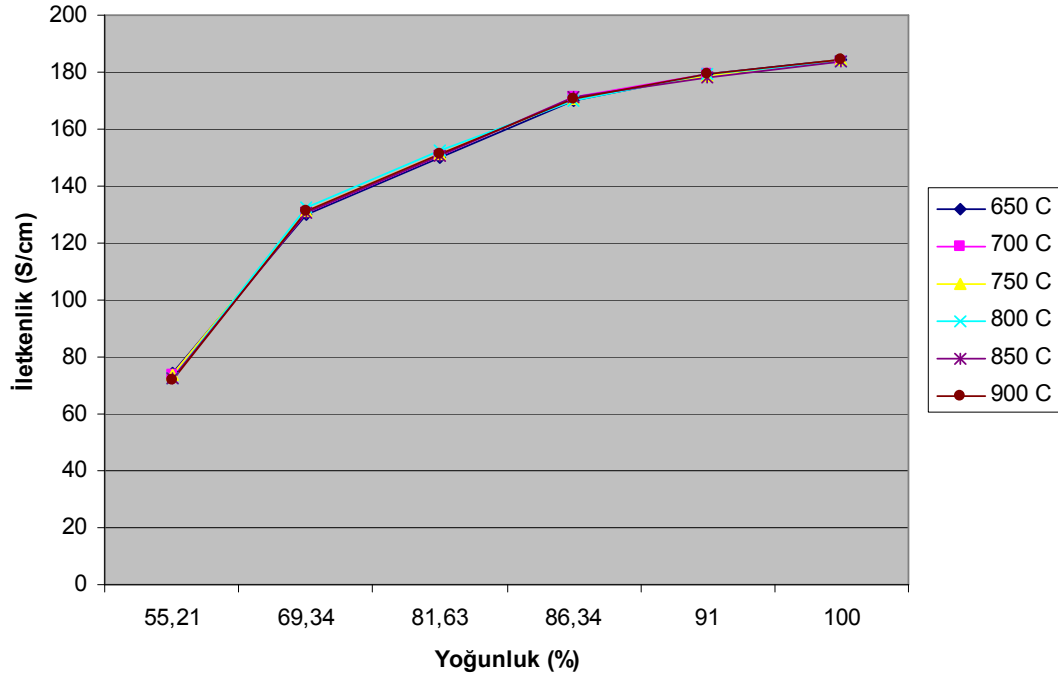


(b)

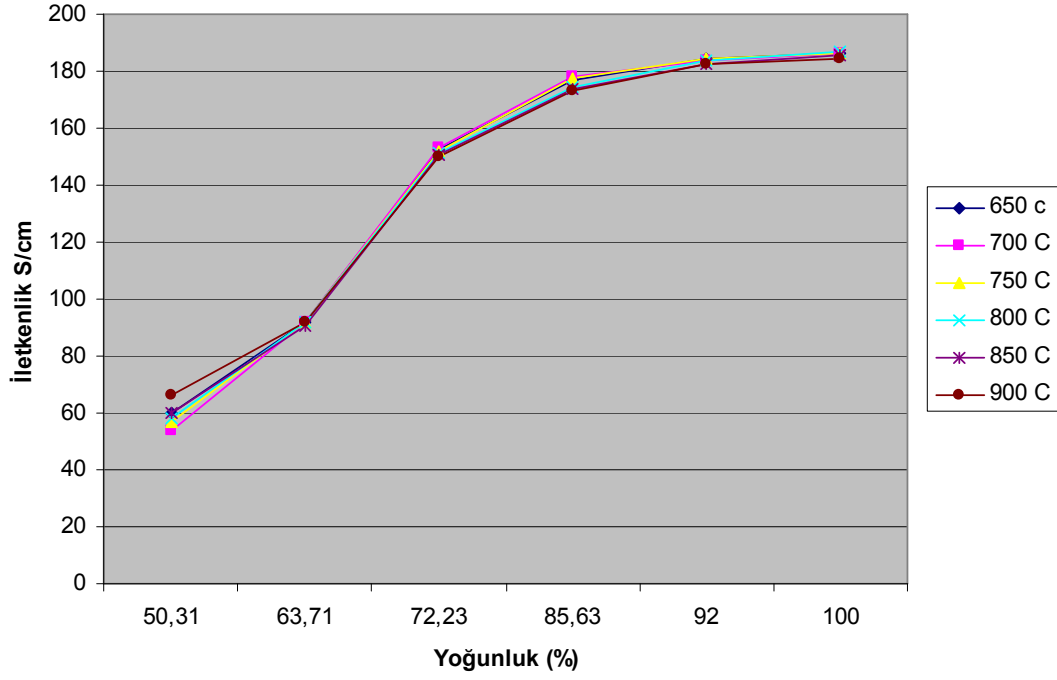
Şekil 4.6.2 Farklı çalışma sıcaklıklarında iletkenlik değeri değişen farklı yoğunluk oranlarındaki LSCF (a) bir kere kalsine edilmiş (b) iki kere kalsine edilmiş.

Şekil 4.6.2’de kullanılan LSCF tozlar 900° C derecede (a) bir kere kalsine edilmiş ve (b) 900° C ve 1200° C derecede olmak üzere iki kere kalsine edilmiştir. Bu da aralarında oluşabilecek kristalizasyon farklılıklarının iletim üzerinde doğurabilecekleri sonuçları irdelemek için

yapılmıştır. Öncelikle LSCF'in sıcaklık ile iletkenliğinin düştüğü gözlemlenmiştir. Tozların içerisinde ki Co ve Fe katkıları iyon ve elektronların hareketini kolaylaştırmış böylece kristal yapının metalik özelliğini arttırmıştır. Fazlardan bir kalsinasyon işlemi geçiren 2. numune ile 1. numune arasında %100 yoğunlukta hiçbir iletkenlik farkı gözlemlenememiştir. Bu durumda yaptığımız ekstra kalsinasyon herhangi bir faz ayırmasına yol açmadığı sonucu çıkarılabilir. Ancak %60-70 arasında bir iletkenlik farkı gözlemlenmiştir. Bu iletkenlik farklı parçacıkların kalsinasyon esnasında birbirleri ile birleşerek sinterlendiği anlamına gelir.



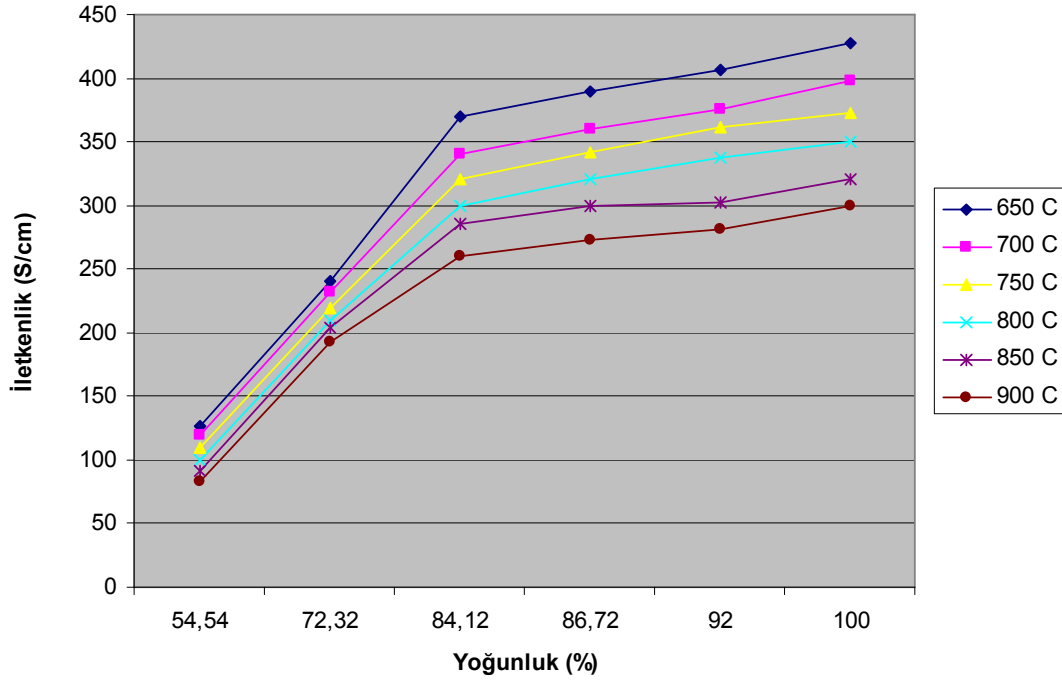
(a)



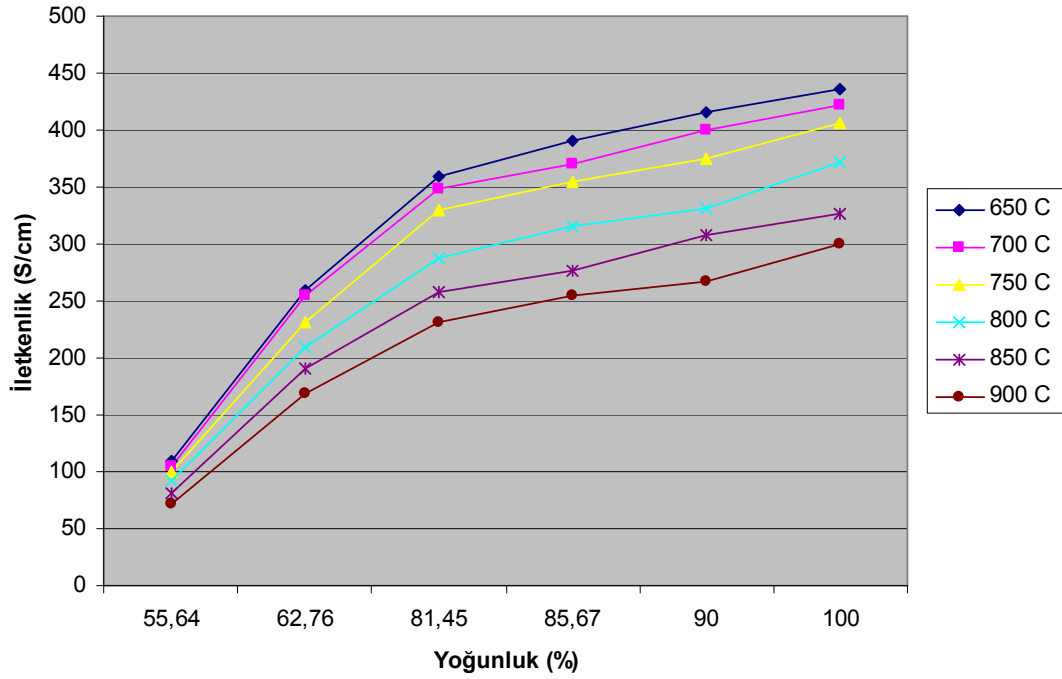
(b)

Şekil 4.6.3. Farklı yoğunluklarda olan LSM numunelerinin farklı sıcaklıklardaki elektrik iletkenlikleri (a) bir kere kalsine edilmiş (b) iki kere kalsine edilmiş.

Şekil 4.6.3'tende görülebileceği gibi LSM çalıştığımız sıcaklıklar arasında oldukça kararlı gözükmemektedir. Ancak 1 kere kalsinasyona uğramış numunelerin iletkenlik-yoğunluk grafikleri daha kamburken 2 kere kalsinasyona uğramış numunelerin iletkenlik-yoğunluk grafikleri daha çok bir S benzeri çizme eğiliminde. Minimum ve maksimum yoğunluklarda bir kere ve iki kere kalsine edilmiş numunelerin iletkenlikleri eşit. Bu durumda herhangi bir faz ayrışması veya değişiminden söz edemeyiz. Bu farklılığı burada doğuran neden kalsinasyon esnasında parçaçık boyutu büyümesi olmasıdır.



(a)

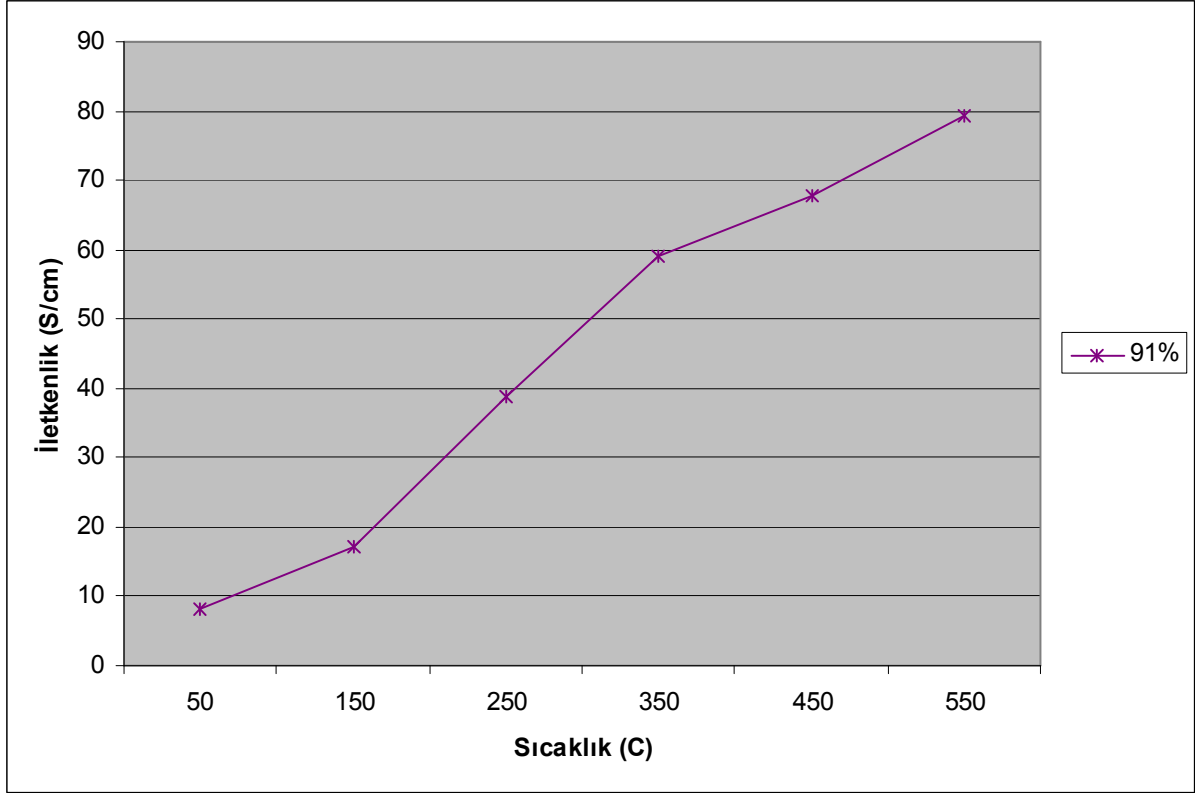


(b)

Şekil 4.6.4. Farklı yoğunluklarda olan LSCF numunelerinin farklı sıcaklıklardaki elektrik iletkenlikleri (a) bir kere kalsine edilmiş (b) iki kere kalsine edilmiş.

Şekil 4.6.4'te görüleceği gibi LSCF numunelerin iletkenliği sıcaklık arttıkça düşmüştür. Farklı şekilde kalsine edilmiş numuneler için iletkenlik değerleri aynıdır bu da bize bu sıcaklıklarda herhangi bir faz ayrımı veya değişimi olmadığını göstermektedir. Genel

olarak şekil 4.6.6 ile karşılaştırıldığında LSCF numunelerinin LSM'den daha yüksek elektrik iletkenliğine sahip olduğu görülmüştür, bu da LSCF'in katot olarak kullanmak için elektriksel açıdan daha uygun olduğunu göstermektedir. LSCF'in %80 yoğunluktan sonra yoğunluğa bağlı elektrik iletkenliği grafiği eğimiz azalmaktadır.



Şekil 4.6.5 %91 yoğunluğa sahip LSM numunenin oda sıcaklığından itibaren iletkenlik değerleri.

LSM düşük iletkenlik göstermesine karşın düşük sıcaklıklarda da aynı iletkenlik değerini gösterip göstermediği kontrol edilmiş ve göstermediği tespit edilmiştir. Sıcaklık oda sıcaklığına doğru yaklaştıkça oldukça keskin düşüşler yaşanmaktadır.

5. GENEL SONUÇLAR

İletkenlik hesaplamaları teorik olarak bazı formülasyonlar kullanılarak saptanabilir. Bunların içerisinde Odelevskii [119] aşağıda Eşitlik 5.1'i önermiştir:

$$\lambda = \lambda_0(1 - 3/2\theta) \quad (5.1)$$

Burada λ gözenekli yapının iletkenliğini, λ_0 tamamıyla yoğun malzemenin iletkenliğini ve θ de gözenekliliği ifade ediyor

Skorokhod [120] ise benzer terimlerle Eşitlik 5.2'yi önermiştir:

$$\lambda = \lambda_0(1 - \theta)^{3/2} \quad (5.2)$$

Holm ise bu bağlantıyı Eşitlik 5.3 ile malzemenin cinsine göre değişen bir katsayı ile düzenlemiştir [121]

$$\lambda = \lambda_0(1 - \theta)^{3/2} \xi \quad (5.3)$$

Argento ve arkadaşları çalışmalarında %100 yoğun bir maddenin olamayacağını öngörüp Eşitlik 5.4 ile ifade edilen bağlantıyı sunmuşlardır [122]

$$\lambda = \lambda_0 \left(1 - \frac{\theta}{\theta_0} \right)^{3/2 \theta_0} \quad (5.4)$$

Burada θ_0 ilk yoğunluk olarak kabul edilir

Şekiller ve parçaların birbiri ile etkileşimi Montes ve arkadaşlarının çalışmalarında Eşitlik 5.5 ile formülize edilmiştir [123]:

$$\lambda = \lambda_0 \left(1 - \frac{\theta}{\theta_0} \right)^2 \quad (5.5)$$

Burada θ_0 parçacıkların toprak gibi kabul edilip bir sürü topun bir kutuya boşaltıldığı gibi ve ardından sallandığı ve gözeneklerin rastgele dağıldığı değerlerin tümünün ortalamasını ifade eder.

Ondreck ve arkadaşları Eşitlik 5.6 ile sunmuşlardır. Bu eşitlik Skorokhod eşitliğine de tamamiyle uyar.

$$\rho = \frac{1}{(1 - \theta)^{3/2}} \rho_0 \quad (5.6)$$

p ve p₀ sırası ile gözenekli ve gözeneksiz metallerin elektriksel dirençlerini gösterir. Formül aslında Skorokhod'un formülün tersini gösterir. Tüm bu formüllerin üzerine kurulduğu, tarihsel süreç içerisinde bu formüllerin öncesinde Maxwell tarafından geliştirilmiş bir formül eşitlik 5.7 de yer alır [125]

$$\sigma_R = \sigma_e / \sigma_0 \quad (5.7)$$

σ_R = bağıl direnç

σ_e = sinterlenmiş ve gözeneksiz yapının direnci

σ_0 = yoğun malzemenin direnci

$$\lambda = [2(1 - \theta)/(2 + \theta)] \lambda_0 \quad (5.8)$$

Eşitlik 5.8 Maxwell tarafından açıklanmış oran olup, θ % olarak boşluğu gösterir.

Aynı terimlerle Fricke ve arkadaşlarının geliştirdiği formül eşitlik 5.9'da verilmiştir [126]

$$\lambda = (1 - \theta)/[1 - (1 - f) \theta] \lambda_0 \quad (5.9)$$

f, 1 ile 5 arasında değişen bir sayıdır. Burada yalıtkan fazın yani bir anlamda porozitenin hacimsel limitini belirtmektedir.

Loeb ve arkadaşları [127] aynı terimlerle Eşitlik 5.10'da belirtilen formülasyonu sunmuşlardır

$$\lambda = (1 - A\theta) \lambda_0 \quad (5.10)$$

Burada A malzemenin cinsine göre değişen bir katsayıdır.

Murabayashi [128] şu terimlerle formüle etmiştir

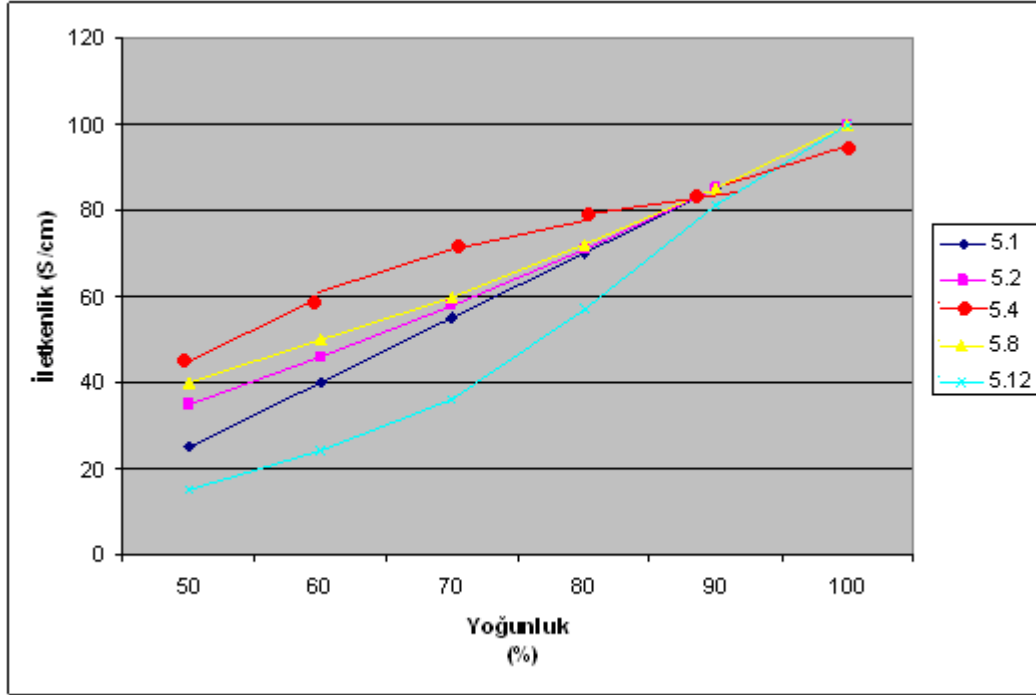
$$\lambda = [3(1 - \theta)^n - 1] \left(\frac{1 - \theta}{2 + \theta} \right) \lambda_0 \quad (5.11)$$

Burada n malzemenin cinsine göre değişen bir katsayıdır.

Koh [129] aynı terimlerle farklı bir formülasyon yapmıştır:

$$\lambda = [(1-\theta)/(1+10\theta^2)] \lambda_0 \quad (5.12)$$

Yukarıdaki tüm formüller, teorik olarak ortaya atılmış ve bilim adamlarının yaptığı deneylerle desteklenmiştir.



Şekil 5.1 Yukarıda verilen eşitliklere göre iletken bir malzemenin farklı yoğunluk oranlarında göstereceği farklı iletkenlik değerleri.

Yapılan gözlemlere göre ölçüm yaptığımız iletkenlik değerlerinin eşitlik 5.4'e uygun davrandığını gözlemledik. Ancak şekil 4.6.5'e bakılırsa aslında iletkenlik grafiğinin formülasyon 5.12 ile benzer özellikler taşıdığı gözlemlenebilir. Bu formüller ve daha önceki çalışmalar metalik yapılar için geliştirilmiştir ancak bizim çalıştığımız konular oksitleri kapsadığı için kısmi uyumsuzluklar söz konusudur. Bu çalışmada sıcaklık aralığı olarak 650 850° C derece olarak belirlenmiştir. Yapılan literatür çalışmaları oda sıcaklığında veya birkaç yüz selsius derecede ki çalışmaları kapsamaktadır. Literatürde ki formüllere ve grafik şekillerine birebir uymamasının sebeplerinden biriside budur. Ayrıca şekil 4.6.3'e bakılırsa LSM iletkenlik-yoğunluk grafiği formül 5.12 ile benzerlik gösterir. Formül 5.12 yapılan son çalışmalardan biridir, metal ve oksit iletkenliği için daha kapsamlı bir formülasyon niteliği

taşıır ve malzemenin iletkenlik özelliklerini daha iyi yansıtmaktadır. Şekil 4.6.4'e bakılırsa da LSCF in iletkenlik-yoğunluk grafiğı formül 5.4 ile uyum gösterir ki Co ve Fe katkıları kristal yapısını değıştirerek iyonların ve elektronların hareket kabiliyetini arttıırlar. Bu yüzden bu malzeme metalik özelliklere sahip olur. Formül 5.4 'ün alındığı makale de metal tozları için yapılan teorik ve deneysel çalışmalar sonucunda ortaya çıkmıştır ve bu malzeme de bu tip bir grafiğı uygundur.

Kaynak Dizini:

- [1] Dokiya, M. SOFC sistem and technology. Solid State Ionics 152– 153 (2002) 383– 392
- [2] W.L. Lundberg, S.E. Veyo, in: H. Yokokawa, S.C. Singhal, Proc. 7th Intl. Symp. SOFC, Tsukuba, The Electrochem. Soc., Pennington, NJ, USA, (June 3 – 8, 2001) 78– 87
- [3] Stambouli, A. B. , Traversa, E. Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy. Renewable and Sustainable Energy Reviews 6 (2002) 433–455.
- [4] National Museum of American History, Behring Center, Smithsonian Institution 2001.
- [5] Mc Evoy A. J. Laboratoire de Photonique et des Interfaces. Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Fuel cell technology status and prospects. June 1998.
- [6] Material Science and Research Inc. 2000 Fuel Cell Seminar, Portland, OR. October 30– November 02 2000.
- [7] California Energy Commission. November 2001.
- [8] S.C. Singhal. Solid oxide fuel cells for stationary, mobile, and military applications. Solid State Ionics 152–153 (2002) 405– 410
- [9] DoE, Don't idle your profits away, Office of Heavy Vehicle Transportation Brochure, Department of Energy, Washington, DC, 1999.
- [10] Semant Jain, Hsieh-Yeh Chen, Johannes Schwank. Journal of Power Sources (in Press)
- [11] S.C. Singhal, Mater. Res. Soc. Bull. 25 (2000) 16
- [12] Susan Krumdieck, Shannon Page, Simon Round. Solid oxide fuel cell architecture and sistem design for secure power on an unstable grid. Journal of Power Sources 125 (2004) 189–198
- [13] Adam Hawkes, Matthew Leach. Impacts of temporal precision in optimisation modeling of micro-Combined Heat and Power Energy 30 (2005) 1759–1779
- [14] V. Dorer, R. Weber, A. Weber. Performance assessment of fuel cell micro-cogeneration systems for residential buildings. Energy and Buildings 37 (2005) 1132–1146
- [15] Kari Alanne, Arto Saari, V. Ismet Ugursal b, Joel Good. The financial viability of an SOFC cogeneration sistem in single-family dwellings. Journal of Power Sources (in press) 2005
- [16] A.D. Hawkes, P. Aguiar, C.A. Hernandez-Aramburo, M.A. Leach, N.P. Brandon, T.C. Green, C.S. Adjiman. Techno-economic modelling of a solid oxide fuel cell stack for micro combined heat and power. Journal of Power Sources (in press) 2005

- [17] G. Cacciola, V. Antonucci, S. Freni. Technology up date and new strategies on fuel cells. *Journal of Power Sources* 100 (2001) 67–79
- [18] Mark C. Williams, Joseph Strakey, Wayne Sudoval. U.S. DOE fossil energy fuel cells program. *Journal of Power Sources* In Press (2006)
- [19] Massimo Gian Luca Santarelli. Carbon exergy tax: a thermo-economic method to increase the efficient use of exergy resources. *Energy Policy* 32 (2004) 413–427
- [20] Philippe Mathieu. Towards the hydrogen era using near-zero CO₂ emissions energy systems. *Energy* 29 (2004) 1993–2002
- [21] Ce'line Weber, Michihisa Koyama, Steven Kraines. CO₂-emissions reduction potential and costs of a decentralized energy sistem for providing electricity, cooling and heating in an office-building in Tokyo. *Energy* (in Press)
- [22] Ministry of the Environment, Japan, On Greenhouse Gas Emissions in the Fiscal Year 2001 see also: <http://www.kea.or.jp/center/haisyutu/ja2001.pdf>
- [23] Takanobu Kosugia, Koji Tokimatsub, Hajime Yoshida. Evaluating new CO₂ reduction technologies in Japan up to 2030. *Technological Forecasting & Social Change* 72 (2005) 779–797
- [24] Y. Fukushima, M. Shimada, S. Kraines, M. Hirao, M. Koyama. Scenarios of solid oxide fuel cell introduction into Japanese society. *Journal of Power Sources* 131 (2004) 327–339
- [25] A.L. Dicks, J. C. Diniz da Costa, A. Simpson, B. McLellan. Fuel cells, hydrogen and energy supply in Australia. *Journal of Power Sources* 131 (2004) 1–12
- [26] British Crown, Energy White Paper—Our Energy Future: Creating a Low Carbon Economy, DTI, London, 2003; <http://www.dti.gov.uk/energy/whitepaper/index.shtml>
- [27] Adam Hawkes, Matthew Leach. Solid oxide fuel cell sistems for residential micro-combined heat and power in the UK: Key economic drivers. *Journal of Power Sources* 149 (2005) 72–83
- [28] P. Bance, N.P. Brandon, B. Girvan, P. Holbeche, S. O'Deaa, B.C.H. Steele. Spinning-out a fuel cell company from a UK University—2 years of progress at Ceres Power. *Journal of Power Sources* 131 (2004) 86–90
- [29] M.C. Williams a, J.P. Strakey b, Subhash C. Singhal. U.S. distributed generation fuel cell program. *Journal of Power Sources* 131 (2004) 79–85
- [30] Singhal, in: M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa, S.C. Singhal (Eds.), *Solid Oxide Fuel Cells IV*, vol. PV95-1, The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ, 1995, pp. 195–207.

- [31] Enerji H₂aber. Sayı 3 Kasım 2007. Unido Ichet.
- [32] Demiralp, Ezgi. Yüksek Lisans Tezi, Katı Oksit Yakıt Hücrelerinde Kullanılacak Seramiklerin Üretilmesi Ve Karakterizasyonu, Haziran, 2009.
- [33] http://en.wikipedia.org/wiki/Fuel_cell
- [34] EG&G Technical Services, U.S Department of Energy Office of Fossil Energy and National Energy Technology Laboratory, Fuel Cell Handbook (Seventh Edition), P.O Box 880 Morgantown West Virginia (2004).
- [35] S.C. Singhal. Advances in solid oxide fuel cell technology. Solid State Ionics 135 (2000) 305–313
- [36] J.P.P. Huijsmans. Ceramics in solid oxide fuel cells. Current Opinion in Solid State and Materials Science 5 (2001) 317–323
- [37] H. Apfel a, M. Rzepka, H. Tüa, U. Stimming. Thermal start-up behaviour and thermal management of SOFC's. Journal of Power Sources 154 (2006) 370–378
- [38] D. Stolten, R. Spãh, R. Schamm, in: U. Stimming, S.C. Singhal, H. Tagawa, W. Lehnert (Eds.), Proc. 5th Int. Symp. Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-V), The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1997, p. 88
- [39] F. Tietz , H.-P. Buchkremer, D. Stöver. Components manufacturing for solid oxide fuel cells. Solid State Ionics 152– 153 (2002) 373– 381
- [40] S.P.S. Badwal. Stability of solid oxide fuel cell components. Solid State Ionics 143 (2001) 39–46
- [41] D. Stöver, H.P. Buchkremer, S. Uhlenbruck. Processing and properties of the ceramic conductive multilayer device solid oxide fuel cell (SOFC). Ceramics International 30 (2004) 1107–1113
- [42] André Weber, Ellen Ivers-Tiffée. Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications. Journal of Power Sources 127 (2004) 273–283
- [43] Keegan C. Wincewicz, Joyce S. Cooper. Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives. Journal of Power Sources 140 (2005) 280–296
- [44] Yasunobu Mizutani, Koji Hisada, Kenji Ukai a, Hirofumi Sumia, Misuzu Yokoyama, Yasuhisa Nakamura, Osamu Yamamoto. From rare earth doped zirconia to 1 kW solid oxide fuel cell sistem. Journal of Alloys and Compounds 408–412 (2006) 518–524
- [45] V.T. Srikar, Kevin T. Turner, Tze Yung Andrew, S. Mark Spearing. Structural design considerations for micromachined solid-oxide fuel cells. Journal of Power Sources 125 (2004) 62–69

- [46] Ilan Riess. The significance of impeded reactions in solid state electrochemistry. *Solid State Ionics* 176 (2005) 1667 – 1674
- [47] Wolfgang Winkler, Hagen Lorenz. The design of mobile and stationary solid oxide fuel cell-gas turbine systems. *Journal of Power Sources* 105 (2002) 222-227
- [48] Prapan Kuchonthara [a](#), Sankar Bhattacharya [b](#), Atsushi Tsutsumi. Combinations of solid oxide fuel cell and several enhanced gas turbine cycles. *Journal of Power Sources* 124 (2003) 65–75
- [49] Takuto Araki, Takahiro Ohba, Shinya Takezawa, Kazuo Onda, Yoshinori Sakaki. Cycle analysis of planar SOFC power generation with serial connection of low and high temperature SOFCs. *Journal of Power Sources* (2005) (in press)
- [50] Christoph Stiller, Bjørn Thorud, Olav Bolland, Rambabu Kandepu, Lars Imsland. Control strategy for a solid oxide fuel cell and gas turbine hybrid sistem. *Journal of Power Sources*. (2005) (in Press).
- [51] Wolfgang Winkler, Hagen Lorenz. Design studies of mobile applications with SOFC–heat engine modules. *Journal of Power Sources* 106 (2002) 338–343
- [52] D.J.L. Brett, P. Aguiar, N.P. Brandon, R.N. Bull, R.C. Galloway, G.W. Hayes, K. Lillie, C. Mellors, C. Smith, A.R. Tilley. Concept and sistem design for a ZEBRA battery–intermediate temperature solid oxide fuel cell hybrid vehicle. *Journal of Power Sources* (2006) (in press)
- [53] Flrig, J. On the width of the electrochemically active region in mixed ionic conducting solid oxide fuel cell cathodes. *Journal of Power Sources* 105 (2002) 228-238
- [54] S.P. Jiang. Issues on development of (La,Sr)MnO₃ cathode for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* 124 (2003) 390–402
- [55] V. Brichzin, J. Fleig, H.-U. Habermeier, J. Maier, *Electrochem. Solid State Lett.* 3 (2000) 403
- [56] M. Kuznecov, P. Otschik, K. Eichler, W. Schaffrath, *Ber. Bunseges. Phys. Chem.* 102 (1998) 1410.
- [57] A. Mitterdorfer, L.J. Gauckler, *Solid State Ionics* 111 (1998) 185.
- [58] S.P. Jiang. Issues on development of (La,Sr)MnO₃ cathode for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* 124 (2003) 390–402
- [59] Hong-Ki Lee. Electrochemical characteristics of La_{1-x}Sr_xMnO₃ for solid oxide fuel cell. *Materials Chemistry and Physics* 77 (2002) 639–646

- [60] S. Kuharuangrong, T. Dechakupt, P. Aungkavattana. Effects of Co and Fe addition on the properties of lanthanum strontium manganite. *Materials Letters* 58 (2004) 1964–1970
- [61] Andreas Mai, Vincent A.C. Haanappel, Sven Uhlenbruck, Frank Tietz, Detlev Stöcker. Ferrite-based perovskites as cathode materials for anode-supported solid oxide fuel cells Part I. Variation of composition. *Solid State Ionics* 176 (2005) 1341 – 1350
- [62] J.P. Shelton, V.L. Sprenkle, J.W. Stevenson. Development of lanthanum ferrite SOFC cathodes. *Journal of Power Sources* 113 (2003) 1–10.
- [63] Anthony Petric, Peng Huang, Frank Tietz. Evaluation of La–Sr–Co–Fe–O perovskites for solid oxide fuel cells and gas separation membranes. *Solid State Ionics* 135 (2000) 719–725
- [64] S.P.S. Badwal, S.P. Jiang, J.Love, J. Nowonty, M. Rekas, E. R. Vance. Chemical diffusion in perovskite-type cathodes of the SOFC: The Sr doped $\text{LaMn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ (M=CoFe) sistem. *Ceramics International* 27 (2001) 419-429.
- [65] Stephen J. Skinner. Recent advances in Perovskite-type materials for solid oxide fuel cell cathodes. *International Journal of Inorganic Materials* 3 (2001) 113–121
- [66] Chiba R, Yoshimura F, Sakurai Y. *Solid State Ionics* 1999;124:281–288
- [67] Kaus I, Anderson HU. *Solid State Ionics* 2000;129:189–200
- [68] Kharton VV, Kovalevsky AV, Tikhonovich VN, Naumovich EN, Viskup AP. *Solid State Ionics* 1998;110:53–60
- [69] Kharton VV, Viskup AP, Bochkov DM, Naumovich EN, Reut OP. *Solid State Ionics* 1998;110:61–8
- [70] L. Qiu, T. Ichikawa, A. Hirano, N. Imanishi, Y. Takeda. $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (Ln=Pr, Nd, Gd; $x=0.2, 0.3$) for the electrodes of solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* 158 (2003) 55– 65
- [71] Greg Coffey, John Hardy, Olga Marina, Larry Pederson, Peter Rieke, Ed Thomsen. Copper doped lanthanum strontium ferrite for reduced temperature solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* 175 (2004) 73–78
- [72] Ho-Chieh Yu, Kuan Zong Fung. LSCuO as new cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Material Research Bulletin* 38 (2003) 231-239
- [73] Ho-Chieh Yu, Feng Zhao, Anil V. Virkar, Kuan-Zong Fung. Electrochemical characterization and performance evaluation of intermediate temperature solid oxide fuel cell with $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CuO}_{2.5-\delta}$ cathode. *Journal of Power Sources* 152 (2005) 22–26

- [74] Ho-Chieh Yu, Kuan-Zong Fung. Electrode properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{2.5-\delta}$ as new cathode materials for intermediate-temperature SOFCs. *Journal of Power Sources* 133 (2004) 162–168
- [75] Jianfeng Gao, Xingqin Liu, Dingkun Peng, Guangyao Meng. Electrochemical behavior of $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Ce, Gd, Sm, Dy}$) materials used as cathode of IT-SOFC. *Catalysis Today* 82 (2003) 207–211
- [74] Bo Wei, Zhe Lü, Xiqiang Huang, Shuyan Li, Gang Ai, Zhiguo Liu, Wenhui Su. Electrochemical characteristics of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}\text{-Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ composite materials for low-temperature solid oxide fuel cell cathodes. *Materials Letters* 2006 [in press].
- [76] Narottam P. Bansal, Zhimin Zhong. Combustion synthesis of $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-x}$ and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-x}$ nanopowders for solid oxide fuel cell cathodes. *Journal of Power Sources* (2005) in press
- [78] Tatsumi Ishihara, Satoko Fukui, Hiroyasu Nishiguchi, Yusaku Takita. Mixed electronic-oxide ionic conductor of BaCoO_3 doped with La for cathode of intermediate-temperature-operating solid oxide fuel cell. *Solid State Ionics* 152–153 (2002) 609–613
- [79] Zaoshu Duan, Min Yang, Aiyu Yan, Zifang Hou, Yonglai Dong, You Chong, Mojie Cheng, Weishen Yang. $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ as a cathode for IT-SOFCs with a GDC interlayer. *Journal of Power Sources* 2006 (in press)
- [80] Danjela Kusćer, Janez Holc, Marko Hrovat, Drago Kolar. Correlation between the defect structure, conductivity and chemical stability of $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ cathodes for SOFC. *Journal of the European Ceramic Society* 21 (2001) 1817–1820
- [81] C. Rossignol, J.M. Ralph, J.-M. Bael, J.T. Vaughey. $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Gd, Pr}$) as a cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* 175 (2004) 59–61
- [82] Zhaolin Tang, Yongsong Xie, Howard Hawthorne, Dave Ghosh. Sol–gel processing of $\text{Sr}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{CoO}_3$ film. *Journal of Power Sources* (2005) In press
- [83] Xiqiang Huang, Li Pei, Zhiguo Liu, Zhe Lu, Yu Sui, Zhengnan Qian, Wenhui Su, A study on PrMnO_3 -based perovskite oxides used in SOFC cathodes. *Journal of Alloys and Compounds* 345 (2002) 265–270.
- [84] G. Amow, J. Au, I. Davidson. Synthesis and characterization of $\text{La}_4\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{10\pm\delta}$ ($0.0\leq x\leq 3.0$, $\Delta x=0.2$) for solid oxide fuel cell cathodes. *Solid State Ionics* 2006 (in press).

- [85] M.L. Fontaine, C. Laberty-Robert, F. Ansart, P. Tailhades. Composition and porosity graded $\text{La}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x \geq 0$) interlayers for SOFC: Control of the microstructure via a sol–gel process. *Journal of Power Sources* (2005) in Press
- [86] K.T. Lee, A. Manthiram. Characterization of $\text{Nd}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.5$) cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* 176 (2005) 1521 – 1527
- [87] Keiji Yamahara, Tal Z. Sholklapper, Craig P. Jacobson, Steven J. Visco, Lutgard C. De Jonghe. Ionic conductivity of stabilized zirconia networks in composite SOFC electrodes. *Solid State Ionics* 176 (2005) 1359 – 1364
- [88] A. Barbucci, P. Carpanese, G. Cerisola, M. Viviani. Electrochemical investigation of mixed ionic/electronic cathodes for SOFCs. *Solid State Ionics* 176 (2005) 1753 – 1758
- [89] Christopher Chervin, Robert S. Glass, Susan M. Kauzlarich. Chemical degradation of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ -stabilized ZrO_2 composite cathodes in the presence of current collector pastes. *Solid State Ionics* 176 (2005) 17–23
- [90] H. Uchida, S. Arisaka, M. Watanabe. High performance electrodes for medium-temperature solid oxide fuel cells: Activation of $\text{La}(\text{Sr})\text{CoO}$ cathode with highly dispersed Pt metal electrocatalysts. *Solid State Ionics* 135 (2000) 347–351
- [91] E. Perry Murray, S.A. Barnett. $\text{La,Sr/MnO} - \text{Ce,Gd/O}$ composite cathodes for solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* 143/2001.265–273
- [92] Hui Zhao, Lihua Huo, Shan Gao. Electrochemical properties of LSM–CBO composite cathode. *Journal of Power Sources* 125 (2004) 149–154
- [93] Zhenwei Wang, Mojie Cheng, Yonglai Dong, Min Zhang, Huamin Zhang. Investigation of $\text{LSM}_{1.1}\text{–ScSZ}$ composite cathodes for anode-supported solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* 176 (2005) 2555 – 2561
- [94] J. Q. Li. P. Xio. Fabrication and Characterisation of $\text{LaSrMO}_3/\text{Metal}$ Interfaces for Application in SOFCs. *Journal of European Ceramic Society* 21 (2001) 659–668
- [95] Jidong Zhang, Yuan Ji, Hongbo Gao, Tianmin Hea, Jiang Liu. Composite cathode $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}\text{–Sm}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}\text{–Ag}$ for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Alloys and Compounds* 395 (2005) 322–325
- [96] K. Sasaki, J. Tamura, H. Hosoda, T.N. Lan, K. Yasumoto, M. Dokiya. Pt–perovskite cermet cathode for reduced-temperature SOFCs. *Solid State Ionics* 148 (2002) 551– 555
- [97] Hae Jin Hwang, Ji-Woong Moon, Seunghun Lee, Eun A Lee. Electrochemical performance of LSCF-based composite cathodes for intermediate temperature SOFCs. *Journal of Power Sources* 145 (2005) 243–248

- [98] A. Barbucci, R. Bozzo, G. Cerisola, P. Costamagna. Characterisation of composite SOFC cathodes using electrochemical impedance spectroscopy. Analysis of Pt/YSZ and LSM/YSZ electrodes. *Electrochimica Acta* 47 (2002) 2183_ 2188
- [99] V.A.C. Haanappel, D. Rutenbeck, A. Mai, S. Uhlenbruck, D. Sebold, H. Wesemeyer, B. Röwekamp, C. Tropartz, F. Tietz. The influence of noble-metal-containing cathodes on the electrochemical performance of anode-supported SOFCs. *Journal of Power Sources* 130 (2004) 119–128
- [100] San Ping Jiang. A review of wet impregnation—An alternative method for the fabrication of high performance and nano-structured electrodes of solid oxide fuel cells. *Materials Science and Engineering A* 418 (2006) 199–210
- [101] Xingyan Xu, Zhiyi Jiang, Xing Fan, Changrong Xia. LSM–SDC electrodes fabricated with an ion-impregnating process for SOFCs with doped ceria electrolytes. *Solid State Ionics* (2006) in press
- [102] Erik Koep, Charles Compson, Meilin Liu, Zhiping Zhou. A photolithographic process for investigation of electrode reaction sites in solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* 176 (2005) 1 –8
- [103] C. Monterrubio-Badillo, H. Ageorges, T. Chartier, J.F. Coudert, P. Fauchais. Preparation of LaMnO₃ perovskite thin films by suspension plasma spraying for SOFC cathodes. *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 3743 – 3756
- [104] M. Nikravech, F. Rousseau, D. Morvan, J. Amouroux. Production of perovskite deposits for fuel cells by plasma process. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 64 (2003) 1771–1775
- [105] P. Holtappels, C. Bagger. Fabrication and performance of advanced multi-layer SOFC cathodes. *Journal of the European Ceramic Society* 22 (2002) 41–48
- [106] Ying Liu, William Rauch, Shaowu Zha, Meilin Liu. Fabrication of Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-d}/Sm_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-d} cathodes for solid oxide fuel cells using combustion CVD. *Solid State Ionics* 166 (2004) 261–268
- [107] S. Charojrochkul, K.L. Choy¹, B.C.H. Steele. Flame assisted vapour deposition of cathode for solid oxide fuel cells. 1. Microstructure control from processing parameters. *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 2515–2526
- [108] Ying Liu, Charles Compson, Meilin Liu. Nanostructured and functionally graded cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* 138 (2004) 194–198

- [109] Guangyao Meng, Haizheng Song, Qiang Dong, Dingkun Peng. Application of novel aerosol-assisted chemical vapor deposition techniques for SOFC thin films. *Solid State Ionics* 175 (2004) 29–34
- [110] R. Zheng, X.M. Zhou, S.R. Wang, T.-L. Wen, C.X. Ding. A study of Ni + 8YSZ/8YSZ/La_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃– ITSOFC fabricated by atmospheric plasma spraying. *Journal of Power Sources* 140 (2005) 217–225
- [111] Flrig, J. On the width of the electrochemically active region in mixed ionic conducting solid oxide fuel cell cathodes. *Journal of Power Sources* 105 (2002) 228-238
- [112] Chung, C. Chung, Y. Kim, Joosun. Lee, Jongho. Lee, Hae-Weon. Numerical modeling of micro single-chamber ceria-based SOFC. *J Electroceram* (2006) 17:959–964
- [113] Benvenitste, Y. Miloh, T. A generalized self consistent method for the effective conductivity of composites with ellipsoidal inclusion and cracked bodies. *Journal of Applied Physics* (1987) 63:3 789-798
- [114] Roy. W Rice. The physical properties of Materials: A Summary Review. *Key Engineering Materials* (1996) 115 1-20
- [115] Ioannidis, M. A Kwiecien, M. J. Chatzis, I. Electrical Conductivity and Percolation Aspects of Statistically Homogeneous Porous Media. *Transport in Porous Media* 29 (1997) 61–83
- [116] Yves-Patrick Pellegrini , Marc Barthe'le'my. Self-consistent effective-medium approximations with path integrals. *Physical Review E* (2000) 61 (4) 3547-3559
- [117] Sevostianov, I. Kachanov, M. Shafiro B. Explicit cross-property correlations for porous materials with anisotropic microstructures. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* (2001) 49 1–25
- [118] Sevostianov, I. Kachanov, M. Explicit cross-property correlations for anisotropic two-phase composite materials *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 50 (2002) 253 – 282
- [119] V. I. Odelevskii, “Calculating the generalized conductivity of a heterogeneous sistem,” *Zhurn. Tekhn. Fiziki*, 21, No. 6, 667-685 (1951)
- [120] Skorokhod , I. Continuum Theory of Sintering, I. Phenomenological Model Analysis of the Effect of External Forces on the Kinetics of Sintering. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* Volume 32, Number 1 / Januar 1993
- [121] R. Holm, *Die Technische Physik der Electrischen Kontakte*, Berlin (1941).

- [122] C. Argento and D. Bouvard. Modeling the effective thermal conductivity of random packing of spheres through densification. *Int. J. Heat Mass Transfer*.(1996) Vol. 39, No. 7 1343-135
- [123] J. M. Montes, J. A. Rodríguez and E. J. Herrera. Thermal and electrical conductivities of sintered powder compacts. *Powder Metallurgy* (2003) **46**, No. 3, 251-256
- [124] G. Ondracek and F. Thummler: *Proc. Euro. Symp. on Powder Metallurgy*, Vol. 1, 206–211; 1978, Stockholm, Jernkontoret.
- [125] J. C. Maxwell: *A Treatise on electricity and magnetism*; 1998, New York, Dover Publications Inc.
- [126] H. Fricke. The Electrical Conductivity of Suspension of Homogeneous Spheroids. *J. Phys. Rev.*, 1924, 24, 575
- [127] A. L. Loeb: *J. Am. Ceram. Soc.*, 1954, 37, (2), 96
- [128] M. J. MURABAYASHI: *J. Nucl. Sci. Technol.*, 1969, 6, 47
- [129] Koh. C. Y. Fortini, A. Thermal Conductivity and Electrical resistivity of Porous Material. NASA Topical Report 1971
- [130] 3. K. Smolka, “Thermisches Spritzen” DVS-Verlag, 50-57,1985
- [131] <http://www.uni-giessen.de/pci/Homepage/Graphik-Dateien/Brinkman.gif>

ÖZGEÇMİŞ:

Mert Akel

Pelin Cad. Pina Sok. Pina Yalı Apt. No: 3/6 Bayramoğlu – Kocaeli

Ev: +90 262 653 54 45 Cep: +90 505 336 15 21

E-mail: makel@gyte.edu.tr

Web: www.aresteknik.com

Kişisel Bilgiler

Doğum Tarihi ve Yeri: Ankara 30.09 1981

Medeni Hali: Bekar

Eğitim

01.2007-01.2008 Araştırma Görevlisi Jülich Forchungzentrum, Julich Almanya

09.2005-01.2008 Malzeme Mühendisliği Yüksek Lisans Programı, Gebze İleri teknoloji Enstitüsü, Kocaeli, Türkiye

09.1999- 08.2005 Malzeme Mühendisliği Lisans Programı, İstanbul, Türkiye

GPA: 2.00

1992- 1999 Çorum Anadolu Lisesi, Çorum, Türkiye

İş Deneyimi

01.2008-09.2009 Tübitak Proje Numarası: 780493 Yürütücü

Tübitak Proje Numarası: 3090175 Danışman

Tübitak Proje Numarası: 7081086 Danışman

Tübitak Proje Numarası: 7080368 Danışman

09.2005-01.2008 Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Araştırma Görevlisi, İzmit, Türkiye.

02.2007-03.2008 Tubitak Proje Asistanı (Proje No: 106M509) Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, İzmit, Türkiye.

01.2006-02.2007 Tubitak Proje Asistanı (Proje No: 105M095) Niğde Üniversitesi, Niğde, Türkiye.

2004- günümüze Akel Kimya nın kurucusu ve Sahibi

2003- 2004 Uzar Kimya Sanayii, İstanbul, Turkey

2002-2003 Brissa- Bridgestone Lastikleri , Kocaeli, Turkey (Yaz Stajı)

2001-2001 Ytong- Pendik , İstanbul, Türkiye (Yaz Stajı)

Yayınlar ve Bildiriler

“Electrospinning of Low Surface Energy-Quarternary Ammonium Salt Containing Polymers and Their Antifungal Activity” K. Acatay, E.  im ek, M. Akel, Y.Z. Menciloğlu, NATO-ASI, September 1-12, 2003 Antalya, Turkey. (Poster Presentation)

Stability and Performance of Sealing Materials for Planar SOFC. *Mert AKEL, Mahmut D. MAT, Yüksel KAPLAN*. 3rd Hydrogen Energy Congress

Patentler

Türk Standartları Enstitüsü Kurumu 19/88 numaralı 19/04/2007 tarihli tasdik edilmişKolay temizlenebilir lavabo ve sağlık gereçleri konusunda Marka Tescili, Türk Patent Enstitüsü kurumu 2007-67265 numarası ile patent başvurusu.

Beceriler

İngilizce (İleri Seviyede) Almanca (Başlangıç)

Kişisel bilgisayarlar kullanma becerisi, CAE, Microsoft Office, C++, Matlab,

STA (Simültane Termal Analizör), FT-IR (Fourrier Transform Infrared Spektrometre),

DMTA (Dinamik Mekanik Termal Analizör) SEM, TEM kullanma becerisi

Burslar ve ödüller

1999  ss sınavında 176. Olarak Sabancı Üniversitesi Onur Bursu

2009 JCI Bilim ve Teknoloji Jüri  zel  d l 

Araştırma Konular

Seramik malzemelerin üretim ve işleme süreçleri

Organik ve inorganik Sentez

Katı oksit yakıt Pilleri teknolojileri