

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

KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİ İÇİN
YENİ NESİL ANOT, KATOT VE ELEKTROLİT NANO
TOZLARI ÜRETİMİ

DUYGU AKIN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2013

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

KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİ İÇİN
YENİ NESİL ANOT, KATOT VE
ELEKTROLİT NANO TOZLARI ÜRETİMİ

DUYGU AKIN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. ALİ ATA
II. DANIŞMANI
DOÇ. DR. ÖMER YILDIZ

GEBZE
2013



**GEBZE YÜKSEK
TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve/..... sayılı kararıyla oluşturulan
jüri tarafından 28.08.2013 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Duygu AKIN'ın tez
çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS
tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Ali ATA *Ali ATA*

ÜYE : Prof. Dr. Metin USTA *Metin USTA*

ÜYE : Yrd. Doç. Dr. İlyas KANDEMİR *İlyas KANDEMİR*

ONAY

GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Hızla artan dünya nüfusu ve enerji tüketimi beraberinde enerji sektörü için değerli olan petrol ve kömür gibi rezervlerin azalmasına sebep olmuştur. Her geçen yıl sürekli artan enerji talebi ve azalan fosil yakıt rezervleri beraberinde insanlığı farklı yollardan enerji üretimi arayışlarına sevk etmiştir. Son yıllarda tercih edilen yeni enerji üretim yollarından bir tanesi de yakıt hücreleridir. Yakıt hücresi çeşitleri arasında Katı Oksit Yakıt Hücreleri (KOYH); çok yüksek enerji üretim kapasiteleri ve verimlilikleri, düşük emisyon miktarları ve geniş bir yelpaze de yakıt beslenebilme özellikleriyle araştırmacıların ilgisini çekmeye devam etmektedir.

Bu tez çalışmasında iyi termal şok direncine, yüksek mekanik mukavemete, kolay sızdırmazlığa ve yüksek hacimde üretime uygun özellikteki boru şeklinde ki KOYH çeşidi için kullanılmak amacıyla yeni nesil anot, katot ve elektrolit tozları sentezlenmiştir. Glisin Nitrat Prosesi (GNP) ile farklı kompozisyonlara sahip tozlar sentezlenmiştir. Sentezlenen tozların karakterizasyonu XRD (X-Ray Diffraction), SEM (Scanning Electron Microscopy), TEM (Transmission Electron Microscopy), DSC (Differential Scanning Calorimetry) , TGA (Thermo Gravimetric Analysis) ve Tane Boyu ölçüm cihazlarıyla gerçekleştirilmiştir. Elde edilen tozların yüksek homojeniteye sahip oldukları ve tane boyutlarının da oldukça küçük olduğu gözlemlenmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmalarının sonuçları ise çalışmada detaylı bir şekilde sunulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Glisin Nitrat Prosesi (GNP), Katı Oksit Yakıt Hücresi, (KOYH), Toz Sentezi.

SUMMARY

Rapidly growing world population and parallelly energy consumption has been causing a lack in reserves such as oil and coal. Day by day, along continually increasing energy demand and declining reserves of fossil fuels has led people to seek production of energy in different ways. Fuel cell is one of the preferred ways of energy production in recent years. Among the types of fuel cells Solid Oxide Fuel Cells (SOFC) that has a very high-energy production capacity and efficiency with low emissions and a fuel can be supplied in a wide range of features, still attracts the researchers.

In this study anode, cathode and electrolyte powders were synthesized for using tubular type of SOFC that have a good thermal shock resistance, high mechanical strength, easy sealing. Powders which have different compositions were synthesized by Glycine Nitrate Process (GNP). Characterizations of the synthesized powders were performed by XRD, SEM, TEM, DSC, TGA and Nano Sizer. The resulting powders were observed that has a high homogeneity and small grain size. The results of the characterization studies are detailed in the thesis.

Key Words: Glycine Nitrate Process (GNP), Solid Oxide Fuel Cell (SOFC), Powder Synthesis.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım sürecinde beni yönlendiren, literatür araştırmalarında ve deneysel çalışmalarda desteklerini esirgemeyen, karşılaştığım sıkıntılarda bilgi ve tecrübelerini paylaşan değerli danışman hocalarım Prof. Dr. Ali ATA ve Doç. Dr. Ömer Yıldız'a teşekkürü bir borç bilirim.

Nanoteknoloji Araştırma Merkezinde birlikte çalışma şansı yakaladığım değerli abim Ali Murat SOYDAN başta olmak üzere; çalışma arkadaşlarım Erdem Fettah İpçizade, Özlem Uçak ve tüm Nanoteknoloji Araştırma Merkezi bünyesinde çalışan arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Karakterizasyon işlemlerinde değerli zamanlarını benim için harcayan Malzeme Bölümünde ki uzmanlarımız Adem ŞEN, Ahmet Gül ve Ömer Faruk Deniz' e teşekkür ederim.

Hayatımın her anında maddi ve manevi olarak hep yanımda olan değerli ailem ve varlıklarıyla motivasyon kaynağım olan sevgili dostlarıma teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. YAKIT HÜCRELERİ	2
2.1. Yakıt Hücresi Tarihi	2
2.2. Yakıt Hücrelerinin Yapısı ve Çalışma Prensipleri	4
2.3. Yakıt Hücrelerinin Sınıflandırılması	5
2.3.1. Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Hücresi (PEMYH)	6
2.3.2. Alkali Yakıt Hücreleri (AYH)	7
2.3.3. Fosforik Asit Yakıt Hücreleri (FAYH)	8
2.3.4. Erimiş Karbonat Yakıt Hücreleri (EKYH)	9
2.3.5. Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi (DMYH)	10
2.3.6. Katı Oksit Yakıt Hücreleri (KOYH)	11
2.4. Katı Oksit Yakıt Hücresinin Yapısı ve Çalışma Şekli	11
2.5. Katı Oksit Yakıt Hücrelerinin Sınıflandırılması	13
2.5.1. Boru Tipi Katı Oksit Yakıt Hücreleri	14
2.5.2. Plaka Şeklindeki Katı Oksit Yakıt Hücreleri	15
2.6. KOYH 'inde Elektronik ve İyonik İletkenlik ve Membran Yapıları	16
2.6.1. Florit Yapılı Oksitler	17
2.7. KOYH 'nin Bileşenleri	18
2.7.1. Katot	18
2.7.2. Anot	19
2.7.3. Elektrolit	21
2.7.4. Akım Toplar	22

	<u>Sayfa</u>
2.7.5. Sızdırmazlık Elemanları	23
2.8. Anot, Katot ve Elektrolit Üretiminde Kullanılan Nano Kompozit Tozların Üretim Yöntemleri	24
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	26
3.1. GNP Yöntemi ile Tozların Üretimi	27
3.2. Anot Tozları Üretimi	29
3.2.1. Üretilen Tozların Kompozisyonları	29
3.2.2. Üretilen Anot Tozlarının Karakterizasyon Deney Sonuçları ve Yorumları	29
3.3. Katot Tozları Üretimi	37
3.3.1. Üretilen Tozların Kompozisyonları	37
3.3.2. Üretilen Katot Tozlarının Karakterizasyon Sonuçları ve Yorumları	38
3.4. Elektrolit Tozları Üretimi	45
3.4.1. Üretilen Tozların Kompozisyonları	45
3.4.2. Üretilen Elektrolit Tozlarının Karakterizasyon Deney 45 Sonuçları ve Yorumları	45
4. SONUÇLAR VE YORUMLAR	56
KAYNAKLAR	59
ÖZGEÇMİŞ	62

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Açıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
A°	: Armstrong
°C/dak	: Derece Santigrat/dak
°C	: Derece Santigrat
%	: Yüzde
α	: Termal Genleşme
T	: Sıcaklık
Mm	: Mikrometre
t	: Zaman
g	: Gram
kW	: Kilowatt
MW	: Megawatt
V	: Volt
W	: Watt
A	: Amper
ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
AYH	: Alkali Yakıt Hücreleri
Cm	: Santimetre
CTE	: Termal Genleşme Katsayısı
CBO	: Seryum Bizmut Oksit
CH ₄	: Metan
CO ₂	: Karbondioksit
CoO	: Kobalt Oksit
DMYH	: Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi
EKYH	: Erimiş Karbonat Yakıt Hücreleri
FAYH	: Fosforik Asit Yakıt Hücreleri
Fe ₂ O ₃	: Demir Oksit
GNP	: Glisin Nitrat Prosesi
GDC	: Gadalonyum Katkılı Seryum
H ₂ O	: Su

KOYH	: Katı Oksit Yakıt Hücresi
KOH	: Potasyum hidroksit
LSM	: Lantanyum Stronsiyum Mangan Oksit
LSCF	: Lantanyum Stronsiyum Cobalt Ferrit Oksit
LSF	: Lantanyum Stronsiyum Ferrit Oksit
LSC	: Lantanyum Stronsiyum Kobalt Oksit
LSCu	: Lantanyum Stronsiyum Bakır Oksit
LSFN	: Lantanyum Stronsiyum Ferrit Nikel Oksit
LSGM	: Lantanyum Stronsiyum Galyum Magnezyum Oksit
La ₂ O ₃	: Lantanyum Oksit
Mm	: Milimetre
MnO ₂	: Mangan Oksit
MT-KOYH	: Mikro Tübüler Katı Oksit Yakıt Hücresi
Nm	: Nanometre
NASA	: National Aeronautics and Space Administration
PEMYH	: Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Hücresi
Pt	: Platin
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SDC	: Skandiyum Katkılı Seryum
SrCO ₃	: Stronsiyum Karbonat
XRD	: X-Ray Difraksiyonu
TGA	: Termo Gravimetrik Analiz
SOFC	: Solid Oxide Fuel Cell
YSZ	: Yitiriyum stabilize edilmiş zirkonyum
YDC	: Yitriyum Katkılı Seryum

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Sir William Robert Grove.	2
2.2: Apollo'da kullanılan yakıt hücresi.	3
2.3: Ballard firmasının ürettiği ilk prototip otobüs.	3
2.4: Yakıt hücresi çalışma şematigi.	4
2.5: Yakıt Hücresi Çeşitleri.	6
2.6: PEM Yakıt Hücresi Yapısı.	7
2.7: AYH Şematik gösterimi.	8
2.8: FAYH Şematik gösterimi.	8
2.9: KEYH Şematik gösterimi.	9
2.10: Katı oksit yakıt pilinin genel yapısı.	11
2.11: KOYH Şematik gösterimi.	12
2.12: Borusal KOYH tasarımı.	14
2.13: Florit Kristal yapısı.	18
3.1: Sentezlerde kullanılan reaktör.	27
3.2: GNP ile Üretilen Anot Tozları.	28
3.3: Glisin Nitrat Yöntemiyle üretilmiş anot toz numunelerine ait SEM resimleri.	30
3.4: Anot nano tozlarının XRD analizleri	31
3.5: 8 No'lu kompozisyonun a) 250X ve b) 10000X büyütmeledeki görüntüleri.	32
3.6: 9 No'lu kompozisyonun a) 1000X ve b) 20000X büyütmeledeki görüntüleri.	32
3.7: 17 No'lu kompozisyonun a)1000X ve b) 10000X büyütmeledeki görüntüleri.	32
3.8: 19 No'lu kompozisyonun a) 250X ve b) 100000X büyütmeledeki görüntüleri.	33
3.9: 11 No'lu kompozisyonun 50000X büyütmedeki a) sinterleme öncesi ve b) sinterleme sonrası SEM görüntüleri.	34
3.10: 18 No'lu kompozisyonun sentezleme işlemi sonrası ortalama tane boyut grafiği.	35

3.11: 18 No'lu kompozisyonun öğütme işlemi sonrası ortalama tane boyut grafiği.	35
3.12: Seryum bazlı tozların DSC eğrileri.	36
3.13: 19 No'lu numuneye ait TEM görüntüleri.	37
3.14: GNP ile üretilmiş katot toz numunelerine ait SEM görüntüleri.	38
3.15: Üretilen Katot toz numunelerinin düşük büyütmelelerdeki SEM görüntüleri.	39
3.16: 12 No'lu kompozisyonun a) 5000X ve b) 10000X büyütmelelerdeki görüntüleri.	39
3.17: 8 No'lu numunenin a)sinterleme öncesi ve b)sinterleme sonrası SEM görüntüleri.	40
3.18: a)7 No'lu ve b) 4 No'lu kompozisyonların 50000X büyütmelelerdeki görüntüleri.	40
3.19: 4 Numaralı kompozisyona ait tane boyut analiz grafiği.	41
3.20: 5 Numaralı kompozisyona ait tane boyut analiz grafiği.	41
3.21: 10 numaralı kompozisyonun öğütme işlemi sonrasında ki tane boyut analiz grafiği.	42
3.22: 12 numaralı kompozisyonun TEM görüntüleri.	42
3.23: a) 12 No'lu ve b) 4 No'lu kompozisyonların öğütme işleminden sonraki tane boyut grafikleri.	43
3.24: 1,2,3 ve 5 numaralı kompozisyonlara ait DSC grafikleri.	44
3.25: Çeşitli kompozisyonlara ait DSC eğrileri.	44
3.26: 5 numaralı kompozisyonun ortalama tane boyut grafiği.	46
3.27: 2 numaralı kompozisyonun ortalama tane boyut grafiği.	46
3.28: 2 numaralı kompozisyonun öğütme işlemi sonrası ortalama tane boyut grafiği.	47
3.29: 8 numaralı kompozisyonun tane boyut grafiği.	47
3.30: 8 numaralı kompozisyonun öğütme işlemi sonrası tane boyut dağılımı.	48
3.31: 13 numaralı kompozisyonun öğütme işlemi.	48
3.32: a) 1 No'lu, b) 3 No'lu, c) 4 No'lu kompozisyonlara ait çeşitli büyütmedeki SEM görüntüleri.	49

3.33: a) 1No'lu, b) 2 No'lu ve c) 4 No'lu kompozisyonlara ait sinterleme sonrası görüntüler.	50
3.34: $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ (a) ve $\text{La}_x\text{Gd}_x\text{Ce}_{1-2x}\text{O}_2$ (b) kompozisyonlarına ait SEM görüntüleri.	51
3.35: 5 numaralı kompozisyona ait TEM görüntüleri.	51
3.36: 1-5-6-10 ve 12 No'lu kompozisyonlara ait XRD grafikleri.	52
3.37: 1 numaralı kompozisyon için farklı sıcaklıklarda ısıtılma işlemi görmüş XRD sonuçları.	53
3.38: 500 °C'de ısıtılma işlemi görmüş numunelerin XRD grafikleri.	53
3.39: 1000 °C'de ısıtılma işlemi görmüş numunelerin XRD grafikleri.	54
3.40: 1, 6 ve 12 Numaralı kompozisyonlara ait DSC eğrileri.	55
3.41: 1, 6 ve 12 Numaralı kompozisyonlara ait TGA eğrileri.	55
4.1: Cam Erlen içerisine aktarılan karışım.	56
4.2: GNP reaksiyonu öncesi karışımdan buhar çekilme işlemi.	57

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Yakıt Pili Çeşitleri ve Özellikleri.	5
2.2: Tüp ve düzlemsel tasarımların avantaj ve dezavantajları.	15
2.3: KOYH sızdırmazlığı için çeşitli malzemelerinin Termal Genleşme Katsayısı değerleri.	23
3.2: Üretilen katot tozlarının kimyasal kompozisyonları	37
3.3: Üretilen elektrolit tozlarının kimyasal kompozisyonları.	45

1. GİRİŞ

Her yıl artan enerji ihtiyacı ile birlikte temiz çevre bilinci ve dünyada var olan fosil kaynakların tükenmeye başlaması, insanlığı alternatif çevre dostu enerji kaynakları arayışına sevk etmiştir. Rüzgâr türbinleri, foto voltaik sistemler, mikro türbinler ve yakıt hücreleri gibi küçük ölçekli üretim sistemleri günlük hayatta kullanılmaya başlanmıştır.

Geçmiş neredeyse iki yüzyıla yaklaşan ancak 20. yüzyılın sonlarına doğru yeniden araştırmalarına başlanan hidrojen teknolojilerine olan ilgi 21. yüzyılın başlarında da artarak devam etmektedir. Dünya'nın %80'inin sudan oluştuğu ve bu suyun ise hidrojen ve oksijenden meydana geldiği düşünüldüğünde hidrojen kaynaklarının sonsuz olduğu görülmektedir. Bu sınırsız kaynağın etkili bir biçimde kullanılmasına olanak sağlayan yenilenebilir enerji aygıtlarından yakıt hücreleri, üstünde yoğunlaşılması gereken en önemli alanlardan biridir.

Yakıt hücreleri kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren bir sistemlerdir. Gaz halindeki yakıt ile oksidan gazın elektrokimyasal birleşiminden elektron, ısı ve su ortaya çıkmaktadır. Yakıt pilleri, geleneksel termo-mekanik sistemlere oranla daha fazla dönüşüm verimliliğine sahiptirler ve böylece aynı oranda beslenen yakıttan daha fazla elektrik enerjisi üretirler. Bunun yanı sıra çalışmaları sırasında yanma reaksiyonları içermediklerinden karbon salınımları minimum seviyededir ve çevre dostudurlar.

2. YAKIT HÜCRELERİ

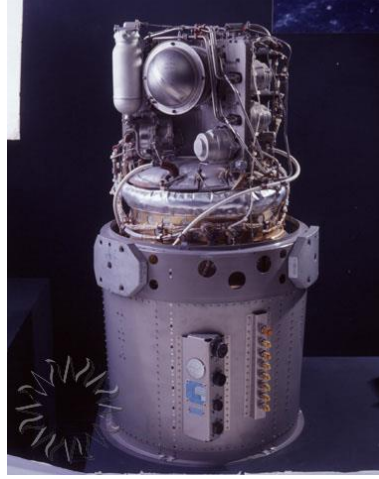
2.1. Yakıt Hücresi Tarihi

Yakıt hücreleri, çok eski tarihlerden beri bilinen önemli bir teknolojidir. Alessandro Volta (1745-1827) elektriksel taşınımları bilimsel bir temel üzerine kuran ilk bilim adamıdır. Elektrokimya'nın kurucusu olarak bilinen J.W. Ritter (1776-1810) ise elektriğin anlaşılması için çalışmalara devam etmiştir. 1802 yılında Sir Humphrey Davy, bir bileşiğe (C/H_2O , $NH_3/O_2/C$) dayanan zayıf bir elektrik şoku veren basit bir yakıt hücresi keşfetmiştir. Yakıt hücresi prensibinin bulunması, 1828 ve 1868 yılları arasında Bale Üniversitesinde profesörlük yapmış olan Christian Friedrich Schönbein tarafındandır. Bir İngiliz avukatı ve fizikçisi olan Sir William Grove [Web 1, 2013], 1839 yılında suyun ters elektrolizine dayalı ilk hücre tipini icat etmiştir.



Şekil 2.1: Sir William Robert Grove.

Seramik bazlı Katı Oksit yakıt hücreleri ise Nernst'in çalışmalarıyla (1899) daha geç bulunmuştur. 1945 yılı itibari ile üç araştırma grubu (ABD, Almanya ve eski USSR) endüstride gelişim amaçlı başlıca tip jeneratörleri için teknolojilerini geliştirmek üzerine çalışmışlardır. Bu çalışmalar gerçek kavramlarıyla Siemens ve Pratt & Whitney'de yapılmıştır.



Şekil 2.2: Apollo’da kullanılan yakıt hücresi.

NASA 1960 yılında bir uzay programı olan Apollo ile bağlantılı olarak, aya seyahat programı amacıyla hidrojen bazlı yakıt hücrelerinden elektrik sağlayan bir çalışma için on milyon dolar harcamıştır [Web 2, 2013]. 1980’li yılların ortalarından başlayarak, ABD, Japonya ve Kanada da devlet kurumları yakıt hücresi Ar-Ge çalışmaları için finansmanlarını önemli ölçüde arttırmışlardır. Yakıt hücresi yapımında bir lider olan Ballard 1990’lı yılların başlarından itibaren, sıkıştırılmış hidrojen beslenen yakıt hücreleri diziniyle çalışan prototip otobüsler üretmeye başlamıştır ve 1993 yılında ilk küçük otobüs basına sunulmuştur [Web 3, 2013].



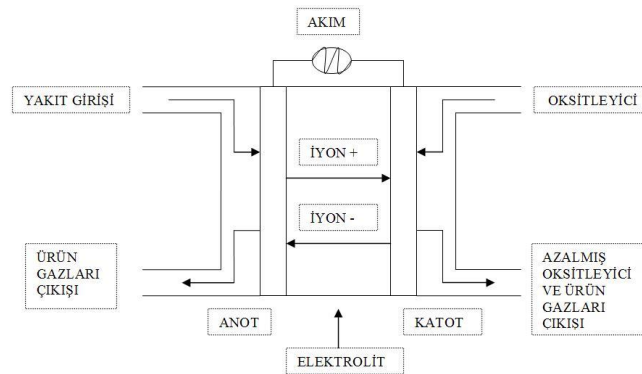
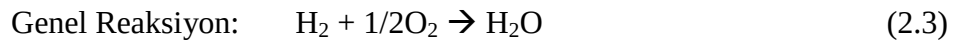
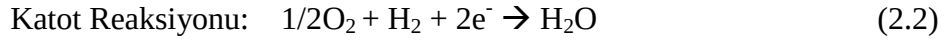
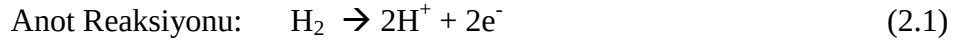
Şekil 2.3: Ballard firmasının ürettiği ilk prototip otobüs.

1990’ların sonuna doğru, Ballard tarafından yapılan altı adet transit otobüs Chicago ve Vancouver caddelerinde kullanıma sunulmuştur. Günümüzde yakıt hücreleri büyük ölçekli güç üretiminde, ev için güç üretiminde, taşınabilir güç

üretiminde, taşımacılıkta ve uzay uçuşları gibi birçok alan için kullanılmaktadır [Stambouli et al., 2002].

2.2. Yakıt Hücrelerinin Yapısı ve Çalışma Prensipleri

Yakıt hücresi temel olarak, ortada bulunan bir adet elektrolit tabakası ve bu tabakaya bağlı olan iki adet elektrot (anot ve katot) tabakasından oluşmaktadır. Çalışma sırasında yakıt, sürekli bir şekilde anot elektrotuna beslenirken oksijen ise katot elektrotuna beslenmektedir. Anot kısmında hidrojen pozitif ve negatif yüklü iyonlarına ayrışır. Hücre'nin ortasında ki elektrolit membran anot kısmından katot kısmına doğru sadece pozitif yüklü iyonların geçmesine izin verirken elektronlar için yalıtkan davranış gösterir. Bu serbest elektronlar sistemin kararlı bir hale gelebilmesi için dış bir elektrik devresi tarafından katot tarafına taşınır. Pozitif ve negatif iyonlar oksidant ile yeniden birleşerek saf su meydana getirirler. Aşağıda anot ve katotta gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar ile hücrenin genelinde gerçekleşen reaksiyonlar yer almaktadır [Kirubakaran et al., 2009].



Şekil 2.4: Yakıt hücresi çalışma şematiği.

2.3. Yakıt Hücrelerinin Sınıflandırılması

Üretim ve malzeme maliyetleri gibi pratik sorunları bir kenara bırakırsak yakıt hücrelerinde bulunan iki temel teknik problem şu şekildedir:

- Düşük akım ve güç çıkışına yol açan yavaş reaksiyon oranları,
- Hidrojenin kolayca kullanılabilir bir yakıt olmaması.

Bu problemleri çözmek için birçok farklı yakıt hücresi çeşidi denenmektedir. Yakıt hücreleri genellikle kullanılan elektrolite göre ayırt edilmektedir. Elektrolit farklılığının yanı sıra bu hücrelerin daha farklı önemli özellikleri de bulunmaktadır. Şuan ki durumda günümüzde kullanılan en yaygın sınıflandırma şeklinde hücreler altı ana gruba ayrılmaktadırlar. Bu altı farklı yakıt hücresi sistemi için temel bilgiler Tablo 2.1’de gösterilmektedir.

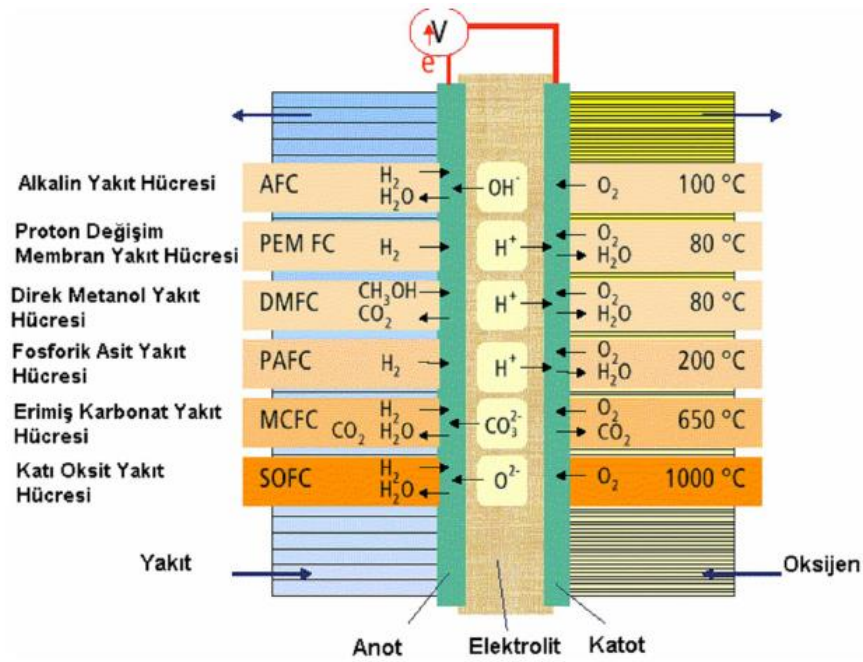
Tablo 2.1: Yakıt Pili Çeşitleri ve Özellikleri.

	Fosforik Asit Yakıt Pili	Katı Oksit Yakıt Pili	Erimiş Karbonat Yakıt Pili	Polimer Elektrolit Yakıt Pili	Alkali Yakıt Pili
Elektrolit	Fosforik Asit	Çinko Üzerine Tutturulmuş Yttria (YSZ)	Karbonat	Polimer İyon Değişim Filmi	Potasyum Hidroksit
Elektrolitteki Taşıyıcı	H^+	O_2^{-2}	CO_3^{-2}	H^+	OH^-
Hücre Materyali	Karbon	Seramik vb.	Nikel Paslanmaz Çelik, vb.	Karbon	Karbon
Güç Yoğunluğu (W/kg)	120-180	15-20	30-40	350-1500	35-105
Yakıt Türü	H_2 , Hidrokarbonlar Fosil Yakıtlar	H_2 Hidrokarbonlar	H_2 Hidrokarbon	H_2 Hidrokarbon	H_2
Sıcaklık	200 °C	1000 °C	600-700 °C	80 °C	80 °C
Güç Üretim Verimi	% 37-42	% 60-70	%45-60	%60	% 42-73

Yakıt Hücreleri; çalışma sıcaklıkları, kullanım alanları, verimlilikleri ve üretim maliyetleri açısından çok farklılık göstermektedirler. Genel ve yaygın olarak

kullanılan sınıflandırma çeşidi, yakıt ve elektrolit yapısı temel alınarak altı ana gruba ayrılmaktadırlar [Mekhilef et al., 2012], [Senol, 2007].

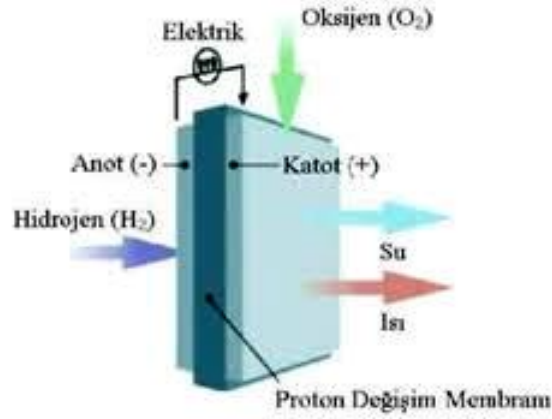
- Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Hücresi (PEMYH)
- Alkali Yakıt Hücreleri (AYH)
- Fosforik Asit Yakıt Hücreleri (FAYH)
- Erimiş Karbonat Yakıt Hücreleri (EKYH)
- Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi (DMYH)
- Katı Oksit Yakıt Hücreleri (KOYH)



Şekil 2.5: Yakıt Hücresi Çeşitleri.

2.3.1. Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Hücresi (PEMYH)

PEM yakıt hücresinin temel yapısı bir elektrolit membran ve membranın her iki yanında çiftleşmiş bir katalist tabakasına sahip bir çift gaz difüzyon elektrotunu ihtiva eder. Gaz difüzyon elektrotlarından biri (anot) hidrojen veya metanol formundaki yakıtla beslenir. Diğer gaz difüzyon elektrotu (katot) oksijen ya da hava formundaki bir oksidantla beslenir [Takuichi, 2004].

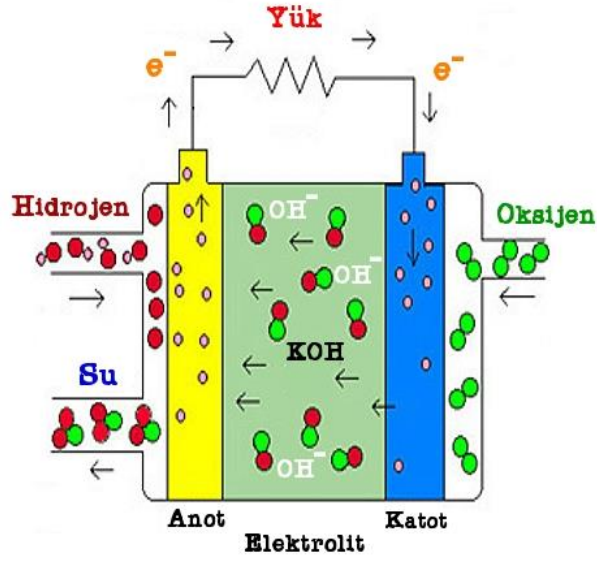


Şekil 2.6: PEM Yakıt Hücresi Yapısı.

Polimer elektrolit membran yakıt hücrelerinde, membranın görevi anot ile katot arasında bir gaz bariyeri oluşturmak ve anottan katoda doğru hidrojen iyonlarının taşınmasını sağlamaktır. Polimer elektrolit membran yakıt hücrelerinin en önemli elamanı proton iletim özelliğine sahip polimer zardır. Yakıt hücreleriyle ilgili yapılan çalışmaların başında polimer zarların geliştirilmesi yer almaktadır. Polimer zarların yüksek verimlilikte çalışabilmesi için su ile tamamen doyurulmuş olmaları gerekmektedir. Yapılan çalışmalarda zarın tam doygun olması durumunda yüksek iyonik iletkenliğe sahip olduğu görülmüştür. PEM yakıt pillerinde kullanılan zar yaklaşık 50 µm kalınlığındadır [Yıldızbilir, 2006].

2.3.2. Alkali Yakıt Hücreleri (AYH)

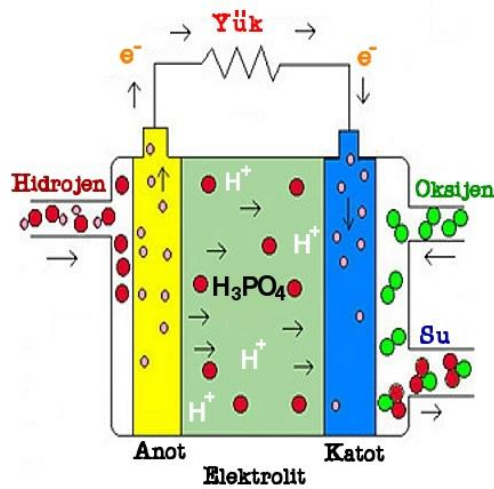
Elektrolit olarak potasyum hidroksit (KOH) kullanıldığı alkali yakıt hücresinin yakıt elektrotunda, hidrojen molekülleri elektron vererek hidrojen iyonları formuna dönüşür. Açığa çıkan elektronlar bir dış devre ile taşınırken, potasyum hidroksit elektrolitinden geçerek yakıt elektrotuna ulaşan hidrojen iyonları, oksijen molekülleri ile birleşerek suyu oluşturur. Şekil 2.7’de hücrenin çalışma şekli görülmektedir [Web 4, 2013]. AFC’lerin işletim sıcaklığı 80 °C civarındadır. Güç üretim verimlilikleri %42-73 arasındadır [Hayre, 2006].



Şekil 2.7: AYH Şematik gösterimi.

2.3.3. Fosforik Asit Yakıt Hücreleri (FAYH)

Elektrolit olarak bir inorganik asit olan derişik fosforik asit (%100) kullanan, 170 °C ile 210 °C arası sıcaklıkta ve 1-10 bar basınç aralığında çalışan bir hücre tipidir. Fosforik asit yeterli termal, kimyasal ve elektrokimyasal kararlılığa ve düşük uçuculuğa sahip olan en yaygın inorganik asittir [Larminie and Dicks, 2003].



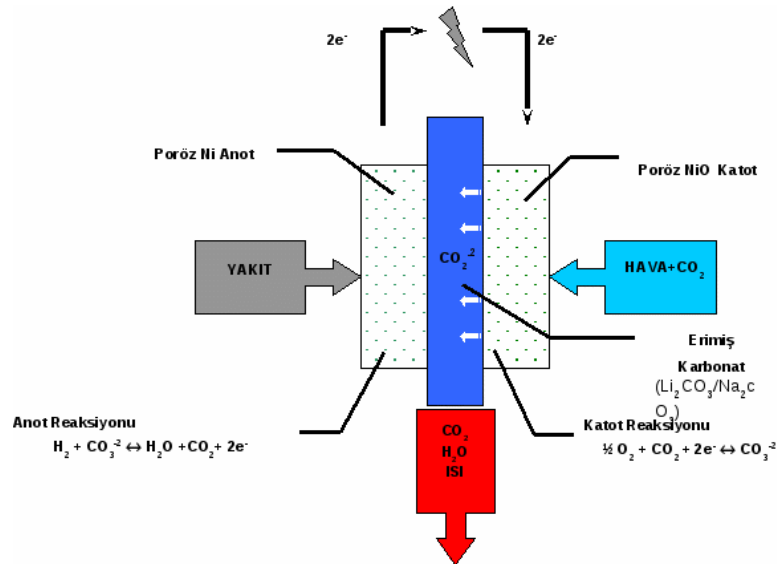
Şekil 2.8: FAYH Şematik gösterimi.

Basit dönüşüm sağladıkları ve düşük sıcaklıklarda çalıştıkları için en fazla gelişim gösteren yakıt hücreleridir. Diğer yakıt hücresi türlerine göre daha az verimlidirler (% 37-42) ve düşük sıcaklıkta çalışmaları nedeniyle atık ısıların kullanımı sınırlıdır. Şekil 2.8’de pilin çalışma şekli şematik olarak görülmektedir [Web 4, 2013].

FAYH’ lerinde elektrokimyasal reaksiyonlar, yüksek oranda dağılmış elektro katalizör parçacıklarıyla desteklenmiş karbon siyahı üzerinde oluşmaktadır.

2.3.4. Erimiş Karbonat Yakıt Hücreleri (EKYH)

Şekil 2.9’da görülmekte olan erimiş karbonat yakıt hücreleri yüksek verimlilikleri, kW başına daha düşük ilk yatırım maliyeti ve daha küçük tesis alanı gerektirmeleri, hızla inşa edilebilmeleri ve atık gazlardan ısının geri kazanılmasına uygun çalışma sıcaklığına (680°C) sahip olmaları nedeniyle, elektrik üretimi için oldukça uygundur [Web 5, 2013]. Güç üretim verimlilikleri % 50 civarındadır. LiKCO_3 ve LiNaCO_3 gibi karbonatlar, eridikleri zaman iyonik iletim gösterdiklerinden, bu tür yakıt hücrelerinde elektrolit olarak kullanılırlar. Yüksek sıcaklıkta çalıştıkları için, doğal gaz ve diğer hidrokarbon yakıtların EKYH içinde dönüşümü mümkündür. Ayrıca yakıt dönüşüm ünitesi gerektirmezler [Gözütok, 2007].

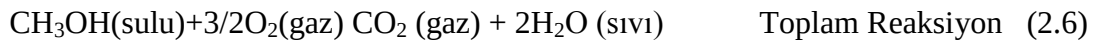
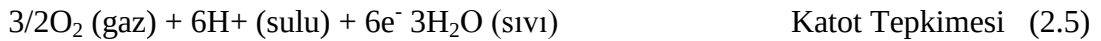
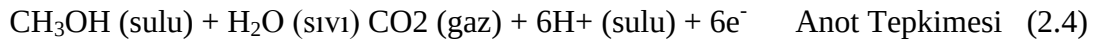


Şekil 2.9: EKYH Şematik gösterimi.

2.3.5. Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi (DMYH)

Doğrudan metanol kullanılan yakıt hücresi (DMYH), PEM yakıt hücrelerinin bir çeşididir. Proton değıştiren membran kullanan DMYH bir ön reformlamaya ve PEMYH' lerinde olduğu gibi yüksek hacimde hidrojen depolama sistemine ihtiyaç duyulmadan, metanolün doğrudan kullanımına imkân tanıyan bir yapıya sahiptir. Bu hücreler düşük sıcaklıklarda çalıştırılabilir [Larminie and Dicks, 2003].

Metanol, anotta CO₂ ve hidrojen iyonlarına dönüştürülür. Bu aşamadan sonra hidrojen iyonları standart PEM yakıt hücrelerinde izledikleri yoldan oksijen ile reaksiyona girer. DMYH tipi yakıt hücrelerinde anot ve katotta gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir;



Bu hücreler, PEM yakıt hücrelerinden daha yüksek bir çalışma sıcaklığına sahip olup, 120°C civarında çalışabilmektedirler. Verimleri ise % 40 civarındadır. Metanolün düşük sıcaklıkta karbondioksit ve hidrojene dönüşümü, PEM yakıt hücrelerinden farklı olarak, daha yüksek miktarda platin katalizörüne ihtiyaç duyulmasına neden olmaktadır. Platin katalizörün miktarındaki artış, fiyatta artışa neden olmakta ve bu özellik DMFC için önemli bir dezavantaj oluşturmaktadır. Sıvı yakıt kullanımına imkân sağlaması ve reformlama ünitesi olmadan çalışabilir olması ise önemli avantajlarıdır [Hayre, 2006].

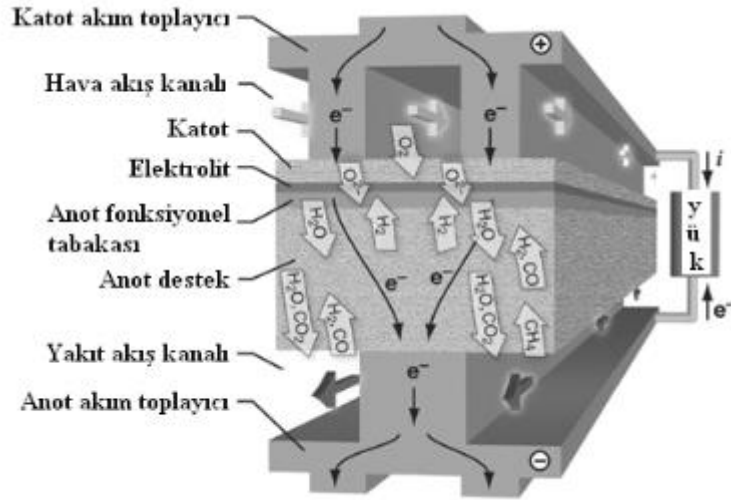
Nafyon gibi perflorosülfon iyonomer membranlar, günümüzde PEMYH uygulamalarında en çok kullanılan membran tipidir. Fakat bu membranların geniş alanlardaki uygulamaları yüksek maliyet ve istenmeyen metanol geçirgenliği nedeniyle sınırlanmaktadır. DMFC' lerdeki proton değıştiren membranın başlıca fonksiyonları; proton iletken olmaları, metanol bariyeri olmaları ve anot ve katot arasında mekanik ayırıcı özelliğe sahip olmalarıdır [Sengul, 2007].

2.3.6. Katı Oksit Yakıt Hücreleri (KOYH)

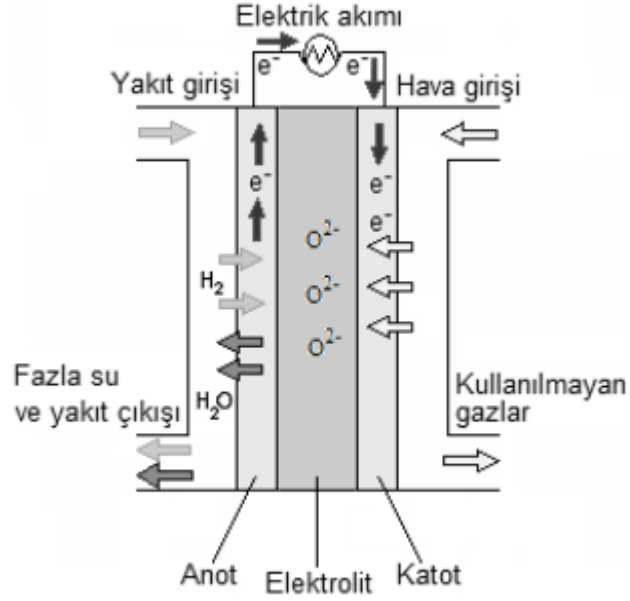
Katı Oksit Yakıt Hücreleri (KOYH) bir sonraki ana başlıkta detaylı bir şekilde ele alınacağı için burada üzerinde durulmamıştır. Yapılan kapsamlı literatür araştırmasına göre yakıt hücreleri üzerinde yapılan araştırmalar genellikle PEM ve düşük sıcaklıklarda çalışan KOYH üzerinde yoğunlaşmaktadır. KOYH sanayi ve evlerde kullanılmak amacıyla yaygın ve önemli bir yere sahiptir ve her geçen gün geliştirilmektedir.

2.4. Katı Oksit Yakıt Hücresinin Yapısı ve Çalışma Şekli

Katı oksit yakıt hücresi iyonik iletken elektrolit vasıtasıyla yakıt ve oksitleyicinin elektrokimyasal birleşimiyle elektrik üretilmesini sağlayan bir enerji dönüştürücü cihazdır. Şekil 2.10'da görüldüğü gibi yoğun elektrolit iki poroz yapıdaki anot ve katot elektrotlerinin arasına yerleştirilerek sandviç yapı oluşturmaktadır. (Anot/Elektrolit/Katot sandviç yapısı tek hücre olarak adlandırılır.) Yakıt anot kısmına beslenir, bu kısımda oksidasyon reaksiyonu gerçekleşir ve dış devreye elektron bırakır.



Şekil 2.10: Katı oksit yakıt pilinin genel yapısı.



Şekil 2.11: KOYH Şematik gösterimi.

Katot bölgesinde havadan veya direkt olarak sağlanan oksijen, denklem (2.7) deki reaksiyonu gerçekleştirerek oksijen iyonuna indirgenmektedir.



Elektrolit katot yapısında oluşturulan bu iyonların anot tarafına geçişine izin vermektedir. Elektrolit mikro yapısı için en önemli hususlardan birisi gaz sızdırmazlık özelliğidir. Anot bölgesinde ise hidrojen ve karbon monoksit, katottan gelen O^{2-} iyonu ile oksitlenmektedir.



Görüldüğü gibi hücrede karbon monoksitin oksitlenmesi sırasında da iki elektron açığa çıkmaktadır.

KOYH'lerinin çalışma sıcaklıkları genellikle 550 °C ve 1000 °C arasındadır. Bu tip hücrelerin ticarileşmesini engelleyen en büyük sorunlardan biri de bu yüksek çalışma sıcaklıklarıdır. Yüksek sıcaklıklarda çalışılması durumunda hücre yapısında termo mekanik uyumsuzlukların ortaya çıkması ve hücre bileşenlerinin korozyona uğramasına neden olmaktadır. Günümüzde bu çalışma sıcaklıklarını düşürmek için

büyük bir çaba sarf edilmektedir. 550 - 800 °C sıcaklık aralığında çalışan KOYH'leri bulunmaktadır. Bu tip hücreler orta sıcaklıklarda çalışan yakıt hücreleri olarak adlandırılmaktadırlar.

KOYH'lerinin çalışması ve performanslarının yüksek olmasında etken rol oynayan en önemli hususlardan biri, oksijen indirgenmesi ve hidrojen oksidasyonunun (redoks) yer aldığı üçlü faz bölgeleridir. Özellikle bu alanlar taşınmış elektron elektrolit vasıtasıyla hidrojen iyonu ile buluştuğu anot kısmında ki boşluklardır. Bu noktalarda dış bir devreye bağlanan nikel iletim bandı olmalıdır. Böylece anot kısmında su oluşturarak oksidasyon meydana gelir ve dış devrede kullanılmak üzere serbest elektronlar oluşur. Daha sonra bu elektronlar oksijen indirgenmesini kolaylaştırmak için katot kısmına geri akarlar.

Bu elektronlar, pozitif ve negatif elektrotlar arasında oluşan voltajla hareket etmektedirler. Bu gerilim Nernst denkleminin bir fonksiyonudur. Bu fonksiyon reaktant ve ürünlerin kısmi basınçlardaki hücre reaksiyonları için ideal standart potansiyelleri ve ideal denge potansiyelleri arasındaki bağlantıyı sağlar. Genel olarak hücre reaksiyonu, hücre potansiyeli artan kısmi basınçla, reaktantların artan gaz yoğunluklarıyla ya da ürünlerin artan kısmi basınçlarıyla artmaktadır.

KOYH'nin diğer yakıt hücresi tiplerine göre üç adet temel avantajı bulunmaktadır. İlk olarak, hücrede ısı ile ilgili kayıpları KOYH'nin ısı dönüşüm sistemine atfedilebilir ve hücreler eğer çalışıyorsa (işlem görüyorsa) ısısal bakımdan kendi kendini besleyebilir. Yani en azından çok daha verimli hale gelmektedirler. KOYH'nin ikinci avantajı ise; yüksek sıcaklıklarda anottaki Ni üzerinde yakıtın doğrudan reforme edilmesidir. KOYH'nin bu dahili reformasyon özelliği hidrokarbonlar gibi çok çeşitli yakıtların harici reformasyon sistemlerine gerek olmadan kullanılabilmesine olanak sağlar. Üçüncü avantajları ise iyi kalitede hücreler yapmak için kullanılan malzemeler diğer hücre çeşitlerinde olduğu kadar pahalı değildir [Çınar, 2011].

2.5. Katı Oksit Yakıt Hücrelerinin Sınıflandırılması

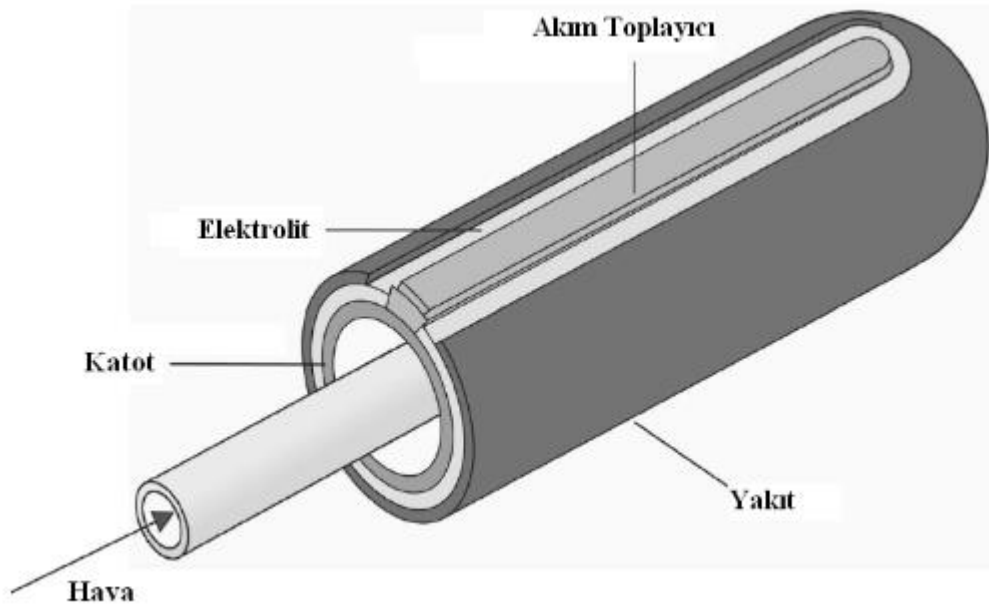
Yüksek çalışma sıcaklıkları ve katı halde ki yapıları KOYH'lerinin temel özellikleridir. Bu özelliklerin kombinasyonu bir takım kendine has karakteristiklere

yol açar ve üretim prosesleri, hücre-yığın dizaynlarında ki esnekliği içeren birçok avantaja sahiptir.

Tekli bir KOYH spesifik yığın, dizaynında temelde iki şekilde biçimlenebilir.

2.5.1. Boru Tipi Katı Oksit Yakıt Hücreleri

Boru tipi yakıt hücrelerinde hava veya oksijen borunun içinden yakıt ise borunun dışından beslenmektedir. Boru katot malzemesinden oluşur ve içine elektrolit ile anot ince film olarak kaplanmıştır. Akım toplayan levha ise boruyu dikine kesip anoda ve katoda temas edecek şekilde yerleştirilmiştir.



Şekil 2.12: Borusal KOYH tasarımı.

1990'lı yılların başlarında Kendall ve Singhal tarafından KOYH çalışmasında elektrolit olarak kullanılabilen, çeper kalınlıkları 100 ve 200 mikrometre arasında değişen ince YSZ seramik tüplerin ekstrüzyonu mikro-tüp şeklinde KOYH (MT-KOYH) araştırma alanını ortaya çıkartmıştır. Kendall ve grubu bu başarının hemen ardından ilk 20 hücreli, 200 hücreli ve 1000 hücreli kullanıma hazır reaktörleri ortaya çıkartmışlardır. Bu 1000 hücreli reaktör direkt olarak hücrelerden elektrik üretebiliyordu ve atık ısılarla suyu ısıtabiliyordu. Bu reaktör 40 adet modüler yığınların büyük ana yığınları oluşturmasından meydana getirilmiştir. Reaktöre sıcak havanın tek başına beslenmesinin hücrelerin çalışma sıcaklıklarına kadar

ısıtılmasında yeterli olduğu görülmüş ve bu hücrelerin 200 °C/dk. Sıcaklık artışlarında dayanım gösterdikleri raporlanmıştır. Bu reaktör sadece 82 mWcm⁻² güç üretebilmiş ama bu başarı MT-KOYH sisteminin uygulanabilir olduğunu kanıtlamıştır.

Bu günlerde, mikro-boru tipi yakıt hücreleri için en yaygın yapı, anot destekli MT-KOYH olarak adlandırılan, orijinal elektrolit destekli yapının değişiminden oluşan hücre çeşididir. Ohmik kayıpları ve iyonik iletme karşı direnci azaltmak için ince bir elektrolit tabakası anot' un üstüne yatırılmıştır. Bu durumda anot elektrolit'e göre çok daha kalındır ve elektrolit ve katotta oluşan yapıyı destekler. Hücre'nin bu formu da Kendall ve grubu tarafından bulunmuştur.

2.5.2. Plaka Şeklindeki Katı Oksit Yakıt Hücreleri

Yakıt hücrelerinde en çok kullanılan geometrik şekil plaka tipi yakıt hücreleridir. Anot, elektrolit, katot ve akım toplayıcı tabakaların üst üste dizilmesiyle oluşturulur. Plaka tipi katı oksit yakıt hücreleri düzlemsel plakalardan oluşur. Bu geometrik şeklin avantajı hücreler arasındaki elektrik bağlantıları çok basittir ve boru tipi katı oksit yakıt hücrelerinde bulunan dışarıdan akım toplayıcılar bu geometride gerekli değildir. Dik plaka tipi yakıt hücresinde oluşan elektriksel direnç boru tipi yakıt hücrelerinde akım toplanırken oluşan elektriksel dirençten daha azdır ve böylece daha yüksek performans elde edilir. Bu tip katı oksit yakıt hücrelerinden 2 W/cm² gibi çok yüksek güç yoğunluğu değerleri elde edildiği rapor edilmiştir [Nguyen, 1993], [Singhal, 2002].

Tablo 2.2: Tüp ve düzlemsel tasarımların avantaj ve dezavantajları.

	Avantaj	Dezavantaj
Tüp KOYH	Üretim Kolaylığı Sızdırmazlık Özelliği Isıl Genleşme	Düşük Güç Yoğunluğu Malzeme Maliyeti
Düzlemsel KOYH	Malzeme Maliyeti Kolay Akış Yüksek Güç Yoğunluğu	Sızdırmazlık Montaj Maliyeti

Bu tip yakıt hücrelerinde gaz sızıntısı en büyük sıkıntıdır. Conta malzemesi olarak kullanılabilecek malzemeler sınırlıdır ve şu an kullanılmakta olan izolasyon malzemelerinin büyük çoğunluğunda sızıntı problemi yaşanmaktadır [Çınar, 2011]. Bir diğer önemli sorun ise; farklı malzemelerin temas noktalarında yaşanan ısıl streslerdir.

Plaka tipi yakıt hücrelerinin ticarileşmelerinin önündeki en önemli engeller [Lundberg et al., 2001];

- Hücresinin Mekanik Dayanıklılığı
- Fazla Isının Sistemden Uzaklaştırılamaması
- Yüksek Termal ve Mekanik Stres
- Sızdırmazlık Sorununun Çözümünün zor olması

Plaka tipi katı oksit yakıt hücrelerinin üretimi zor ve seri üretimde problem çıkardan bir süreçtir. Şerit döküm, çamur şeklinde sinterleme, geçirgen ekranlı baskı ve plazma püskürtme gibi ucuz ve yaygın bir şekilde kullanılmakta olan yöntemler ile üretilmektedirler [Lundberg et al., 2001], [Report., 2001].

2.6. KOYH 'inde Elektronik ve İyonik İletkenlik ve Membran Yapıları

KOYH membranının da akım oksijen iyonlarının kristal yapı ile hareketi ile oluşmaktadır. Bu hareket elektrik akımı etkisi altında ısı etkisi ile aktif hale gelmiş oksijen iyonlarının kristal yapıda bir köşeden diğer bir köşeye sürüklenmesi ile gerçekleşir. İyonik iletkenlik büyük oranda sıcaklığın sonucu ortaya çıkmaktadır.

Sıcaklık altında katıların bu özelliği nasıl gösterdiğini anlamak için bazı temel özellikler gerekir. İlk olarak kristal yapıda oksijen iyonları tarafından işgal edilmiş alanlara karşılık boşlukların (vacancy) bulunması gerekmektedir. İkinci olarak, bir iyonun bir yerden boşluk bölgesine gidebilmesi için gerekli enerjinin 1 V'dan daha küçük olması gerekmektedir.

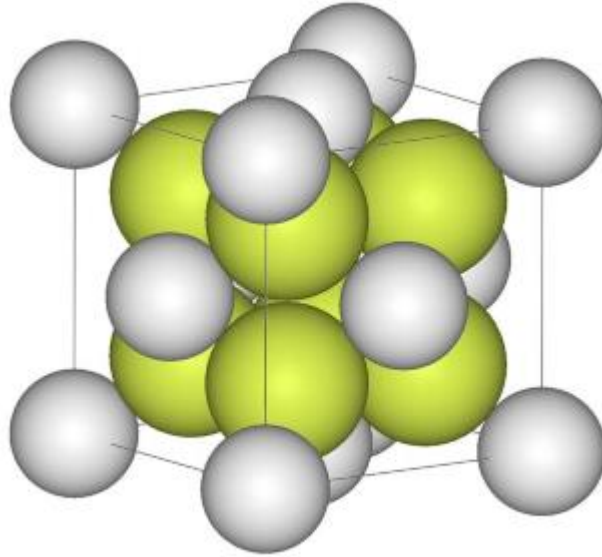
Bir oksijen iyon iletkenliği için, bu küçük engel aşılması zor olarak görülmektedir. Oksijen iyonları 1,4 Å çapları ile kafes yapının en büyük elemanlarıdır.

Bu durumda kafesin içinde bulunan daha küçük metal iyonlarının daha mobil olmaları beklenebilir. Fakat açık kristal yapıda elektrik alan altında sadece oksijen iyonları hareketli olmaktadır. Bu bilgilerden de anlaşıldığı gibi malzemenin oksijen iyon iletkenliği gösterebilmesi için yapısında kısmi olarak oksijen molekülü bulunan bir kristal yapıya sahip olması gerekmektedir.

Bir malzemenin saf oksijen iyon iletkeni olabilmesi için elektronik iletkenliğin toplam elektriksel iletkenliğe katkısının ihmal edilebilecek düzeyde olması gerekmektedir. Fakat bu özelliğin genellikle elde edilmesi zordur. Çok küçük elektronik taşıyıcı konsantrasyonu bile elektronik iletkenliğin çok önemli bir şekilde artmasına neden olabilmektedir. Bu nedenle çok azı hariç birçok oksijen iletkeni bileşik iletkenlerdir (iyonik ve elektronik). Ancak KOYH 'sinde her iki iletkende önemlidir [İbrahimoğlu, 2008].

2.6.1. Florit Yapılı Oksitler:

Florit kristal yapısına sahip oksitler klasik oksijen iyonu iletkenleridir ve bu oksitlerin özellikleri 1900'lü yıllardan beri bilinmektedir. Kristal yapı; koordineli bir şekilde merkezde oksijen atomlarının oluşturduğu basit kübik yapı ve oksijen atomlarını çevreleyen katyonların köşe ve yüzey merkezlerinde yer aldığı yüzey merkezli kübik birim hücreden oluşmaktadır (Şekil 2.13). Resimde görülen Küçük atomlar katyon ve büyük atomlar anyondur. Florit kristal yapılı oksitlerin genel formülleri A büyük tetravalent katyon olmak üzere AO_2 şeklindedir. Yarı iletken terminolojiye benzer olarak iyon değiştirme işlemine doping denilmektedir. Dop kafese daha düşük valans katyonların ilavesi ve oksijen boşluklarının oluşturulması işlemidir. Bu oksijen boşlukları oksijen iyonlarının hareketi için denk bölgeler oluşturmaktadır. Böylece toplam şarj nötrlüğü korunmuş olmaktadır. Florit yapının diğer önemli bir özelliği de büyük miktarda dopinge izin vermesi ve bu sayede oldukça düzensiz olan yapıyı tolere edebilmesidir [İbrahimoğlu, 2008].



Şekil 2.13: Florit Kristal yapısı.

Florit oksitlerin dop işlemi genellikle yapıda bulunan katyonların bir nadir toprak veya alkali toprak elementi ile yer değiştirmesi ile gerçekleştirilmektedir. Dop edilmiş zirkonyuma örnek genel formülü $Zr_{1-x}Y_xO_{2-s}$ olan yitiriyum stabilize edilmiş zirkonyumdur (YSZ). % 10 civarında Y ilave edilmiş kompozisyon 800 °C ve üzerinde çok büyük iyonik iletkenlik göstermektedir.

2.7. KOYH 'nin Bileşenleri

KOYH genel olarak Katot, Anot, Elektrolit, Akım Toplar ve Sızdırmazlık elemanlarından oluşmaktadırlar.

2.7.1. Katot

Katı oksit yakıt hücreleri için kullanılan katot malzemelerinin yüksek elektriksel iletkenliğe, oksijen indirgenmesi için yüksek katalitik aktiviteye ve diğer hücre bileşenleri ile termal uyumluluk gibi bir takım özellikleri sağlamaları beklenmektedir. KOYH çalışmalarının ilk zamanlarında platin kullanılmıştır. Ancak Pt oldukça pahalı bir malzemedir. Daha ucuz olan perovskitler de gerekli özelliklere sahip olduğundan son yıllarda dikkatleri üzerine çekmeyi başarmışlardır.

KOYH katot bileşeni olarak bir malzemenin birçok şartı sağlaması gerekmektedir. KOYH 'lerinde ki yüksek çalışma sıcaklıkları ve karışık yükseltgenme/indirgenme ortamları birçok aday malzemeye sınırlamalar getirmiştir. Katot malzeme seçiminde aşağıda sunulan kriterler göz önünde bulundurulmaktadır:

- Verimli oksijen aktarımı için gözenekli yapı.
- Oksijen indirgenmesi için yüksek elektro katalitik aktivite,
- Yüksek elektronik iletkenlik,
- Yükseltgeyici atmosferde ve yüksek sıcaklıkta kararlılık,
- Diğer hücre bileşenleri ile uyumlu termal genleşme.

LaCoO_3 1969'ta Tedmon ve arkadaşları tarafından denenmiş ve bu malzemenin başlangıç performansının iyi olduğu görülmüştür. Fakat yitrium stabilize zirkonyum (YSZ) elektrolit ile meydana gelen reaksiyonlardan dolayı artan işletim süreleri ile birlikte şiddetli bozulma problemleri yaşamıştır. Katotlarla ilgili araştırmalar daha sonra lantan manganit (LaMnO_3) bazlı malzemelere dönmüştür.

LaMnO_3 gibi ABO_3 perovskit yapısına sahip materyallerin katot malzeme olarak kullanılmasının uygun olduğu düşünülmektedir. Örneğin LaMnO 'e ait elektriksel iletkenlik Mn elementinin sahip olduğu 3d elektronları ile daha da artmaktadır. La_3 ve Mn^{3+} bölgelerinden bulunan düşük değerlik iyonlarının doplanması iletkenliği arttırabilmektedir. Tekniğin bilinen durumuna ait katot malzemelerinden biri Sr doplanmış LaMnO 'tir (LSM). Diğer birçok oksite kıyasla LSM, Sr doplanma yüzdesinin istenilen özelliklere göre ayarlanabilmesi yapıya alışılmadık bir tek faz bölgesi sağlar ve bu durum SOFC'ler de katot için gerekli şartları büyük ölçüde karşılanması yardımcı olur [Mutlu, 2007].

2.7.2. Anot

Anot'ta katot gibi oksitleyici bir ortamda çalışmaktadır, bu yüzden katot tarafından sağlanan tüm koşulların anot tarafından da sağlanması gerekmektedir. Anot, yakıt elektrotu olarak da adlandırılır ve elektrolitten geçen iyon bu kısma gelerek yakıt olarak her ne kullanılıyor ise (hidrojen, etan, metan vs.) o yakıtı

oksitler. Gerçekleşen reaksiyon dışında anotun da katot ile benzer özellikler taşıması beklenir.

Katı oksit yakıt hücrelerinde anot malzemesi olarak çeşitli katalizörler kullanılmaktadır. Günümüzde en yaygın olarak kullanılan anot malzemesi Ni/YSZ Sermet'tir. Bunun dışında nadir toprak metal elementlerle desteklenmiş Seria'da bir başka yaygın kullanılan anot malzemesidir. Çalışmalar bu iki temel malzemenin üzerine desteklenen malzemenin miktarını değiştirilerek bu anot malzemelerinin optimizasyonları üzerine yoğunlaşmaktadır. Ayrıca bu iki yaygın kullanılan malzemenin dışında da birçok malzeme denenmektedir.

Ni/YSZ ($\text{Ni-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$) Sermetler ucuz olmalarından dolayı en çok kullanılan anot malzemeleridir. Yüksek sıcaklıklarda indirgeme ortamlarında kimyasal olarak dayanıklı olması bu anot malzemesinin başka bir önemli artısıdır. Bu anot malzemesi daha çok YSZ tipi elektrolitle beraber kullanılmaktadır, bu malzemelerin ısı genleşme katsayılarının birbirlerine yakın olması bu tercihe yol açmaktadır. Nikelin saf değil de YSZ ile beraber kullanılma sebeplerinden biri de budur. Bu malzemenin elektrokatalitik aktivitesi ile ilişkili olan yük taşımaya karşı olan iç direnç düşüktür. Nikel ve YSZ çok geniş bir sıcaklık aralığında birbiriyle karışmayan ve reaksiyona girmeyen malzemelerdir.

Nikel hidrojenin elektrokimyasal oksitlenmesi için mükemmel bir katalizör görevi görmektedir. Bir taraftan da anodun elektron iletkenliğini de nikel sağlamaktadır. YSZ ise nikel taneciklerinin homojen bir şekilde dağılmasını sağlamak amacıyla kullanılan bir destektir. YSZ aynı zamanda nikel taneciklerinin yakıt hücresi birleştirilirken ve daha sonra çalıştırılırken korozyona uğramasını önlemektedir. Genel iletkenliğe de iyonik açıdan yardımda bulunur ve 3 faz sınırlarının (Ni-YSZ-Yakıt arasındaki) genişlemesini sağlar.

Daha önce yapılan çalışmalar incelendiğinde Serya'nın metan gazının oksitlenmesi üzerinde çok iyi etkiler yarattığını göstermiştir [Ringuede et al., 2001], [Macek et al., 2007], [Dongare et al., 2002]. Anot malzemesinde serya tercih edilmesinin asıl amacı doğrudan metan gazı kullanımına imkan sağlamasıdır.

Hem desteklenmiş hem de desteklenmemiş Seria oksijen kısmi basıncının düşük olduğu durumlarda çok iyi iyonik ve elektronik iletkenlik özelliği göstermektedir. Bunun yanı sıra Seria malzemesinin en kötü özelliği oksijen kısmi basıncının düşük olduğu ortamlarda kafes yapısındaki genişlemeden dolayı Ce^{+4} iyonunun Ce^{+3} iyonuna dönüşmesidir. Bu durum, özellikle elektrolit olarak YSZ

kullanılıyorsa, çatlaklar oluşmasına ve böylece anot tabakasının elektrolitten ayrılmasına neden olmaktadır [Priyatham and Bauri 2010], [Dongare et al., 2002]. Bunu engellemek için Seria nadir toprak metaller ile desteklenir. Sıkça kullanılan nadir toprak metal katyonları, Gd^{+3} , Sm^{+3} , Y^{+3} tür.

Alternatif olarak araştırılan anot malzemelerinde kükürt ve karbon kirlenmesine dayanıklı, perovskit yapıya sahip oksitler üzerinde durulmaktadır. Isıl ve kimyasal dayanıklılığından dolayı lantanyum kromat üzerinde bir takım çalışmalar yapılmıştır. Bu seramiğin kötü mekanik cevabı ve kafes genişlemesi dolayısıyla kendisi kullanılamamaktadır. Bu seramikten yola çıkılarak La yerine Sr ve Cr yerine Ti kullanılarak $SrTiO_3$ tipi malzemeler denenmiştir. Böylece iletkenlikte bir artış ve kafes genişlemesinde bir azalma görülmüştür [Rossmeisl and Bessler, 2008], [Dongare et al., 2002].

2.7.3. Elektrolit

Katı oksit yakıt hücrelerinde kullanılan elektrolit malzemede aranan başlıca özellikler; yeterli oksijen iyon iletkenliği ($>0,03 \text{ Scm}^{-1}$), ihmal edilecek kadar düşük elektriksel iletkenlik, yükseltgeyici ve indirgeyici koşullarda kararlılık ve hücrenin çalışması sırasında yoğunluk ve geçirmezliktir (Gong et al., 2006). Elektrolit malzeme ayrıca diğer yakıt hücresi bileşenleri ile kimyasal ve mekanik (termal genleşme) olarak uyumlu olmalıdır. Bu uyumluluk unsuru, bazı proseslerin mevcut çoklu bileşenlerle gerçekleştirilmesine ihtiyaç duymasından dolayı üretim proseslerini de etkilemektedir ki, bu durum parametrelerin (Örn. sıcaklık veya basınç) tüm bileşenler için uygun değerlere sınırlanmasına yol açmaktadır. Yeni elektrolit malzemelerin geliştirilmesinde önemli bir konu da orta sıcaklık katı oksit yakıt hücreleri (IT-SOFC) için işletim sıcaklığının $500^\circ\text{C} - 800^\circ\text{C}$ 'ye düşürülmesidir.

Bahsi geçen işletim sıcaklıkları yüksek sıcaklıkta işleme ait gereklilikleri esnetebileceği gibi yakıt kullanım esnekliğini de yeterince sağlayacaktır. Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda florit yapısını taşıyan stabilize zirkonyun, özellikle yitriyum stabilize zirkonyum KOYH'leri için en çok tercih edilen elektrolit olmuştur. Doplanmış seryum gibi diğer florit yapıli oksit iyon iletkenleri de düşük sıcaklıkta ($600^\circ\text{C} - 800^\circ\text{C}$) çalışan KOYH'leri için düşünülmüştür. Son zamanlarda

perovskitler, kahverengi mileritler ve hekzagonal yapılı oksitler de iyi iyonik iletkenliğe sahip olduğu görülmüştür [Mutlu, 2007].

2.7.4. Akım Toplar

Akım topların amacı anot ve katoda gelen hava ve yakıt dağılımını gerçekleştirmek ve bunun yanı sıra elektrik akımını toplamaktır. Ayrıca anot ve katoda analog olarak enerji dönüşümüne de kısmen yardım edebilir [Singhal, 2000]. Bir akım topların sahip olması gereken özellikler şu şekildedir:

- Oksitleyici ve indirgeyici atmosferde kimyasal ve şekilsel dayanımını sürdürebilmesi
- Yaklaşık %100 e varan elektriksel iletme sahip olması
- Isıl genleşme katsayısının kullanılan diğer seramik malzemeler ile uyumlu olması
- Yüksek sıcaklıklarda diğer anot ve katot malzemeleri ile kimyasal tepkime vermemesi gerekmektedir.

Akım toplar malzemeler olarak hem metal hem de seramik akımtoplar tercih edilebilmektedir. Bu konuda yapılan ilk çalışmalarda seramik akımtoplar önemli bir yer tutmuştur fakat şu anki çalışmalarda da borusal tasarımlar için önemli yer tutmaktadır. Ancak yeni yapılan düzlemsel çalışmalar için metalik akımtoplar tercih edilmektedir [Tietz et al., 2002]. Çalışma sıcaklığının düşürülmesi, kullanılan parçaların kimyasal ve fiziksel dayanımının artırılabilmesi açısından önemli bir maddedir [Handbook, 2004].

KOYH '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 KOYH bileşenleri arasındaki farklı fazlar bir süre sonra hücreyi işlevsiz kılmaktadır. Bu yüzden çalışma sıcaklığını düşürmek her zaman uzun ömür ve ucuz malzeme seçimi anlamına gelmektedir [Badwal, 2001].

2.7.5. Sızdırmazlık Elemanları

Düzlemsel KOYH konfigürasyonları verim ve güç açısından diğer konfigürasyonlara göre üstündür, ancak yakıt-oksidan karışımını önlemek ve yığınlar için elektrik yalıtımını sağlamak için sızdırmaz contalar gerektirmektedir. Bir KOYH için gerekli contalar metal-metal, seramik-seramik ve metal-seramik contalar olarak sınıflandırılabilir. Bu contalar arasında başlıca metal-seramik contalar malzeme seçimlerinde ciddi zorluğa sahiptirler. Diğer yakıt hücresi bileşenleri ile yakın termal genleşme katsayısına sahip olmaları ve çevresel ortama karşı kararlı olmalarından dolayı Cam'lar metal seramik contalarda yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Camlar KOYH bileşenlerinin sızdırmazlığı için iyi bir seçenek olsa da kendi yapıları gereği kırılabilirlik gösterirler. Cam contaların kırılabilirlikleri nedeniyle zamanla termal dönüşüm ve şok etkileriyle birlikte yapıda sızıntıya neden olan çatlaklar oluşabilir, bu durumda hücre performansında ve sistem verimliliğinde düşümlere neden olur. Neyse ki, katmanlı kompozit contalar ve kendi kendini onaran contalar gibi bazı yenilikçi yaklaşımlar kullanılarak bu sorunlar en aza indirilebilmektedir.

Tablo 2.3: KOYH sızdırmazlığı için çeşitli malzemelerinin Termal Genleşme Katsayısı değerleri.

Malzemeler	KOYH'de ki Kullanım Alanı	Sıcaklık Aralığı (°C)	α (ppm / °C)
Inkonel 600	Metalik Donanım	25-1000	16.7
SS 430	Metalik Donanım	25-1000	13
Haynes	Metalik Donanım	25-1000	14-15
Seramik Perovskit	Birleştirici eleman	25-1000	10.6-11.1
Alümina	Yalıtkan	25-1000	8.8
ZrO ₂ (dengelenmiş)	İyonik İletken	25-1000	10.0
8-YSZ	Elektrolit	25-1000	10-11
Soda Cam	Sızdırmazlık Contası	25-800	9.0
Li ₂ O-ZnO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (Cam-Seramik)	Sızdırmazlık Contası	25-900	5.5-12 (ZnO içeriğine bağlı)
CaO-SrO-ZnO-SiO ₂ -B ₂ O ₃ (Cam/Cam – Seramik)	Sızdırmazlık Contası	25-900	10-12 (kompozisyona bağlı)

Genel bir literatür taraması yapıldığında KOYH'leri için umut verici sızdırmazlık konseptlerinin ve malzemelerinin yer aldığı görülmektedir. Tablo 2.3'te

KOYH sızdırmazlığı için çeşitli metal, seramik ve cam malzemelerinin CTE (Termal Genleşme Katsayısı) değerleri görülmektedir. Contayı oluşturan metalik ve seramik malzemelerin CTE değerlerinin bir şekilde uyuşması gerekmektedir. Sızdırmazlık contalarının çoğunun doğada katı olarak bulunması ince bir elektrolit-elektrot üzerinde zararlı gerilmeler oluşturarak seramik bileşenler arasında çatlamalara yol açabilmektedir. Sonuç olarak, KOYH'lerinde hem kararlı durumlar için hem de termal geçiş durumları için içsel stresleri minimuma indirecek yeni konseptlerin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır.

2.8. Anot, Katot ve Elektrolit Üretiminde Kullanılan Nano Kompozit Tozların Üretim Yöntemleri

Nanomalzemeler; 1-100 nm tane boyutlarında olan, kimyasal, fiziksel, optik ve mekanik özellikleri nedeniyle sensör, yüzey kaplama ve mikro boyutlu malzemeler gibi birçok önemli alanda kullanılmaktadırlar.

Daha Yüksek mukavemet, sertlik ve tokluk, düşük yoğunluk, yüksek elektrik direnci, süper iletkenlik, özel spesifik ısı kapasitesi ve yüksek manyetik alan gibi özellikler ön plana çıkmaktadır. Nano Toz malzeme üretimi için geliştirilen önemli prosesler aşağıdaki şekilde sıralanabilir; [Yıldız, 2012]

- Lazerle Aşındırma/Parçalama Yöntemi,
- Plazma Sentezi,
- Kimyasal Buhar Ayrıştırma Yöntemi,
- Sol-Jel Yöntemi,
- Mekanik Alaşımlandırma Yöntemleri' dir.

Seramik tozlarını hazırlamak için geleneksel yöntem, oksitlerin ve karbonatların katı hal reaksiyonunu gerçekleştirmeleridir. Bu başlangıç malzemeleri, belirli bir bileşim oranında karıştırılırlar ve daha sonra uzun bir süre boyunca yüksek bir sıcaklıkta hava veya oksijen atmosferi altında kalsine edilirler. Saf safda ve homojen tozlar elde edebilmek için aralıklı olarak öğütme gereklidir. Geleneksel katı hal reaksiyonunun kullanımı nispeten daha basit olmasına rağmen oldukça zaman alan ve enerji tüketen bir yöntemdir.

Son zamanlarda yaş kimyasal yöntemlerin oldukça ince ve homojen nano seramik toz üretiminde oldukça etkili olduğu bildirilmiştir [Pankov et al., 1993], [Dias et al., 1997]. Ancak, karmaşık listeleri ve düşük üretim oranları bu kimyasal metodun ortak sorunlarıdır.

Patlama ile sentez yöntemiyle yukarıda bahsedilen yöntemlerin sakıncaları kısmen elimine edilebilmektedir. Patlatma yöntemi kullanılarak seramik, intermetalik ve kompozit olmak üzere çeşitli yüksek performans malzemeleri sentezi yapılabilmektedir [Avakyan et al., 1996], [Munir, 1988].

Bu yöntemlerin birçoğu çeşitli pahalı kimyasallara ve ekipmanlara ihtiyaç duyması bunların yanında veya bazı dezavantajlara sahip olması nedeniyle; nano boyutlu toz malzeme üretiminde düşük sıcaklıkta (200-300 °C) kendiliğinden yanma sonucu reaksiyon oluşumuna imkan sağlayan Glisin Nitrat Yöntemi (GNP) yaygın şekilde kullanılmaktadır [Yıldız, 2012].

Bu yöntemin sıklıkla tercih edilmesini sağlayan bazı avantajları vardır; çok ince kristalin toz üretimi, tane boyutunun nanometre ölçeğinde olması (2-100 nm), kimyasal homojenliğin yüksek olması, toz sentezinden sonra kırma öğütme gibi ikincil işlemlere ihtiyaç duyulmaması ve buna bağlı olarak öğütme işleminden kaynaklanan safsızlık oluşmaması, toz boyut dağılımının çok dar aralıkta olması (Gözenekli bir yapının elde edilebilmesi açısından çok önemli), ucuz ve işçiliği az olan basit bir yöntem olması, toz sentezinin pahalı olmaması, çok sayıda araç ve gerece ihtiyaç duyulmaması ve toz üretiminin çok kısa sürede gerçekleşmesi bu yöntemin kullanımında önemli tercihler olarak görülmektedir. Üretilen tozun fiziksel özellikleri, kullanılan bileşenlerin miktarları ile çok yakından ilişkilidir. Kullanılan Glisin miktarı arttıkça toz boyutu küçülmektedir. Glisin/Nitrat oranı arttıkça spesifik yüzey alanı artmaktadır. Toz sentezinin başlangıcından itibaren devreye giren bu gibi etkenler yapacağımız yakıt hücresinin performansını önemli ölçüde etkilemektedir. Bu yöntemde üretilen tozlar bir patlatma kabı sisteminde (reaktör) karıştırılır. Çözelti içerisindeki sıvının uçurulması sonrası aşağıdaki formülde verilen reaksiyonda olduğu gibi sistemde patlama meydana gelir ve yumuşak topraklara sahip homojen bir toz yapısı elde edilir [Stambouli and Traversa, 2002].

Çözelti patlatma proseslerinde glisin ve üre en sık kullanılan yakıtlardır. Glisin ve üre çözünürlüğü artırır ve yapıdaki suyun buharlaştırılması esnasında metal iyonlarının seçici çökmesini sağlar.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

“Katı Oksit Yakıt Hücrelerinde Yeni Nesil Anot, Katot ve Elektrolit Nano Tozlarının Üretimi” başlığı altında yapılan tez çalışmalarında temel amaç; orta sıcaklıklarda çalışan KOYH ’lerinde kullanabilmek amacıyla anot, katot ve elektrolit bileşenlerini oluşturan tozların üretimi ve bu tozların çeşitli fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelendiği yapısal ve morfolojik karakterizasyon çalışmalarının gerçekleştirilmesidir.

Bu hedefler doğrultusunda ilk olarak orta sıcaklık KOYH ’lerinde kullanılan anot, katot ve elektrolit bileşenleri için uygun malzemelerin üretimi amacıyla geniş bir literatür taraması yapılmıştır. Elde edilen veriler doğrultusunda sentezlenecek kompozisyonlar belirlenmiştir. Ardından yapılan araştırmalar sonucunda sentezlenmesi amaçlanan nano- kompozit tozların “ Glisin Nitrat Yanma Yöntemi” ile üretimine karar verilmiştir. GNP yöntemi tezin ilk bölümlerinde de bahsedildiği gibi hızlı ve kolay üretim koşullarına sahip olması ve istenilen nihai ürünün morfolojik ve yapısal özelliklerini sağlayabilmesi gibi çeşitli nedenlerden dolayı tercih edilmiştir. Toz üretim aşamasında çeşitli parametreler değiştirilerek elde edilen tozların karakteristiği üzerine olan etkileri incelenmiştir.

Üretilen tozların kristallliği ve kristal yapısının analizi için 1.54060 Å dalga boyuna sahip Cu-K_α radyasyonu kullanılan Rigaku Dmax 2200 marka kırınım ölçer cihazı ile XRD analizi yapılmıştır. Termal davranışları DSC analizi ile incelenmiştir. Partikül şekli, boyutu ve morfolojisi gibi mikroyapısal özellikleri SEM cihazı ile analiz edilmiştir. Partikül boyut ve dağılımı ise Malvern marka nano sizer cihazı ile ölçülmüştür.

3.1. GNP Yöntemi ile Tozların Üretimi

GNP yöntemiyle tozların güvenli bir şekilde üretilebilmesi için ilk olarak deneysel çalışmalara başlamadan önce Şekil 3.1’ de görüldüğü üzere özel tasarım paslanmaz çelikten silindirik bir yakma reaktörü tasarlanmıştır. Yanma reaksiyonuna girmeden önce çözelti bu reaktörün içine aktarılarak güvenli bir şekilde toz üretimi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1: Sentezlerde kullanılan reaktör.

Bu yöntemde ilk olarak önceden belirlenen nihai ürün (anot, katot, elektrolit) kompozisyonlarına göre uygun oranlarda metal nitrat ve mol oranına göre glisin miktarları belirlenir. Glisin/Nitrat molar oranları 1/1 ya da 1,5/1 gibi değişik oranlarla hazırlanabilir. Hazırlanan karışımda Glisin/Nitrat miktarlarını elde etmek istediğimiz nihai toz ürünün özelliklerine göre arttırarak ya da azaltarak değişik ayarlamalar yapılabilmektedir.

Glisin miktarına bağlı olarak reaksiyonda ulaşılan sıcaklık değişmektedir [Bansal and Zhong, 2006], [Kondakindi et al., 2012]. Glisin miktarı arttıkça reaksiyon sıcaklığı yükselmekte ve üretilen tozlar topaklanma eğilimi göstermektedirler. Glisin ve metal nitratlar yapılarından dolayı bünyelerine kolayca

ve çok hızlı bir şekilde rutubet aldığı için glisin/nitrat ölçümlerinde çok hassas davranılmalıdır. Bu yüzden deneylerde nitrata ayrı glisini ayrı ayrı çözerek çözeltiler hazırlandıktan ve kimyasal bileşimi belirlendikten sonra reaksiyon kabına katılmalıdır. Ancak bu şekilde deneylerde reaksiyona giren malzeme miktarından emin olunur.

Çözelti hazırlarken ilk aşamada, belirlenen miktarlardaki metal nitratlar tartılarak saf su içerisinde çözülmesi sağlanmıştır. Daha sonra 1:1 oranında belirlenen glisin ayrı bir beher içerisinde saf suda çözündürülmüştür. Tüm başlangıç malzemelerinin iyice çözülmesi beklendikten sonra (~30 dak.) glisin çözeltisi diğer beherin içine aktararak birleştirilmiştir. Çözelti yaklaşık 100 °C’ lerde ısıtılarak ve karıştırılarak içinde ki suyun buharlaştırılması sağlanmıştır. Su buharlaştıktan sonra jel yapıda olan karışım yanma reaktörüne aktarılmıştır. Reaktör yavaş yavaş 300 °C’ ye kadar ısıtılmış ve yanma reaksiyonu ~220 °C’de gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.2’ de yanma reaksiyonundan sonra elde edilen tozlar ve içinde bulunduğu kap görülmektedir.



Şekil 3.2: GNP ile Üretilen Anot Tozları.

3.2. Anot Tozları Üretimi

3.2.1. Üretilen Tozların Kompozisyonları

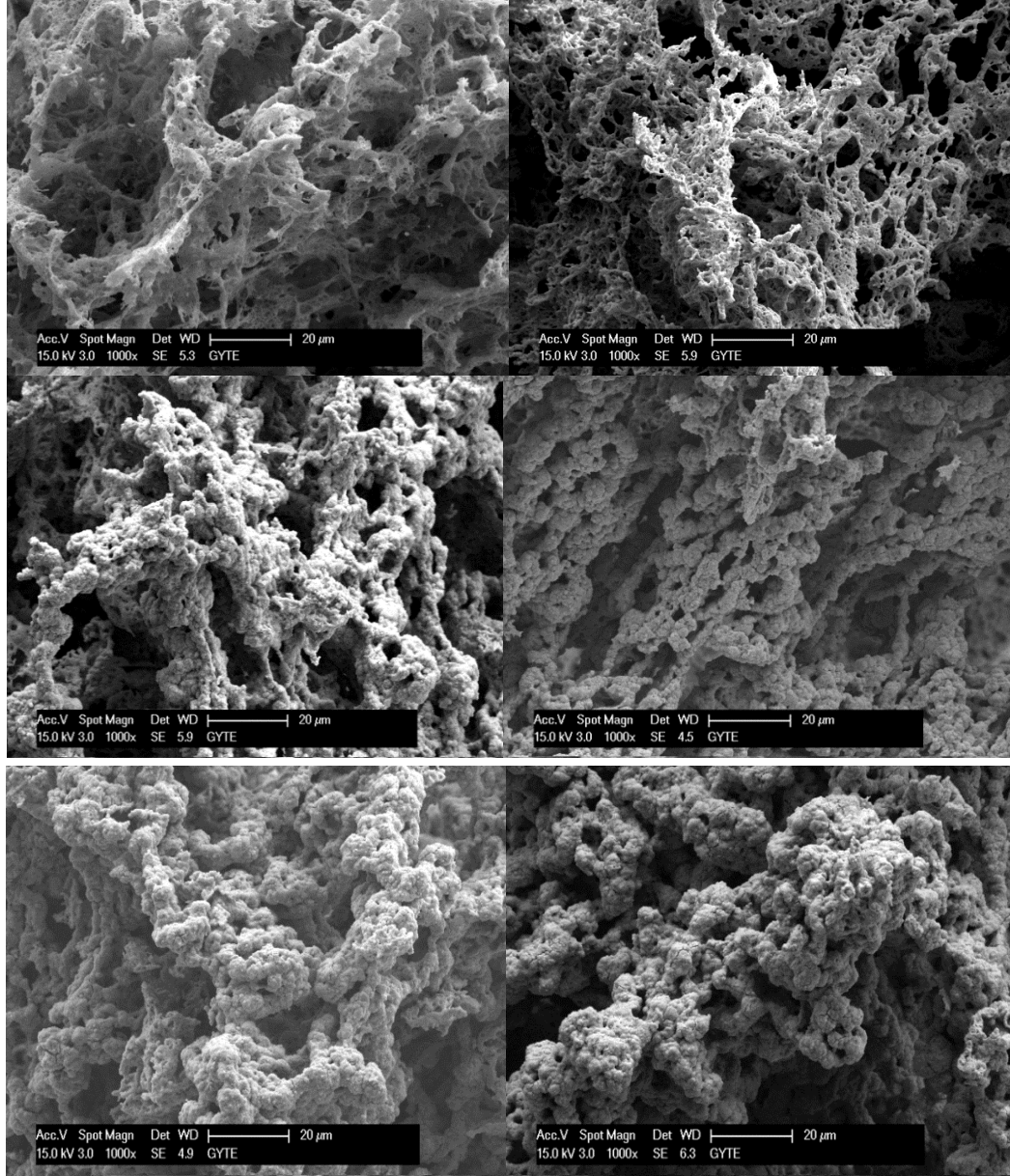
Tablo 3.1: Üretilen anot tozlarının kimyasal kompozisyonları.

No	Kompozisyon
1	$\text{Ce}(\text{Co}_{0.30}, \text{Ni}_{0.45}, \text{Cu}_{0.15}, \text{V}_{0.05}, \text{Fe}_{0.05})\text{O}_3$
2	$\text{Ce}(\text{Co}_{0.35}, \text{Ni}_{0.45}, \text{Cu}_{0.10}, \text{V}_{0.05}, \text{Fe}_{0.05})\text{O}_3$
3	$\text{Ce}(\text{Co}_{0.40}, \text{Ni}_{0.45}, \text{Cu}_{0.05}, \text{V}_{0.05}, \text{Fe}_{0.05})\text{O}_3$
4	$\text{Ce}(\text{Co}_{0.30}, \text{Ni}_{0.40}, \text{Cu}_{0.15}, \text{V}_{0.10}, \text{Fe}_{0.05})\text{O}_3$
5	$\text{Ce}(\text{Co}_{0.35}, \text{Ni}_{0.40}, \text{Cu}_{0.10}, \text{V}_{0.10}, \text{Fe}_{0.05})\text{O}_3$
6	$\text{Ce}(\text{Co}_{0.40}, \text{Ni}_{0.40}, \text{Cu}_{0.05}, \text{V}_{0.10}, \text{Fe}_{0.05})\text{O}_3$
7	$\text{Ce}(\text{Co}_{0.40}, \text{Ni}_{0.40}, \text{Cu}_{0.10}, \text{V}_{0.05}, \text{Fe}_{0.05})\text{O}_3$
8	$\text{Ce}(\text{Co}_{0.35}, \text{Ni}_{0.35}, \text{Cu}_{0.15}, \text{V}_{0.10}, \text{Fe}_{0.05})\text{O}_3$
9	$\text{Ce}(\text{Co}_{0.35}, \text{Ni}_{0.35}, \text{Cu}_{0.20}, \text{V}_{0.05}, \text{Fe}_{0.05})\text{O}_3$
10	$\text{Ce}(\text{Co}_{0.35}, \text{Ni}_{0.45}, \text{Cu}_{0.15}, \text{V}_{0.05})_x\text{O}_3$
11	$\text{Ce}(\text{Co}_{0.35}, \text{Ni}_{0.45}, \text{Cu}_{0.10}, \text{V}_{0.10})_x\text{O}_3$
12	$\text{Ce}(\text{Co}_{0.35}, \text{Ni}_{0.45}, \text{Cu}_{0.05}, \text{V}_{0.15})_x\text{O}_3$
13	$\text{Ce}(\text{Co}_{0.40}, \text{Ni}_{0.40}, \text{Cu}_{0.15}, \text{V}_{0.05})_x\text{O}_3$
14	$\text{Ce}(\text{Co}_{0.40}, \text{Ni}_{0.40}, \text{Cu}_{0.10}, \text{V}_{0.10})_x\text{O}_3$
15	$\text{Ce}(\text{Co}_{0.40}, \text{Ni}_{0.40}, \text{Cu}_{0.05}, \text{V}_{0.15})_x\text{O}_3$
16	$\text{Ce}(\text{Co}_{0.35}, \text{Ni}_{0.45}, \text{Cu}_{0.20})_x\text{O}_3$
17	$\text{Ce}(\text{Co}_{0.40}, \text{Ni}_{0.45}, \text{Cu}_{0.15})_x\text{O}_3$
18	$\text{Ce}(\text{Co}_{0.35}, \text{Ni}_{0.40}, \text{Cu}_{0.25})_x\text{O}_3$
19	$\text{Ce}(\text{Co}_{0.40}, \text{Ni}_{0.40}, \text{Cu}_{0.20})_x\text{O}_3$

Yukarıda ki tabloda da belirtildiği gibi 19 adet farklı kompozisyona sahip anot malzemeleri sentezlenmiştir.

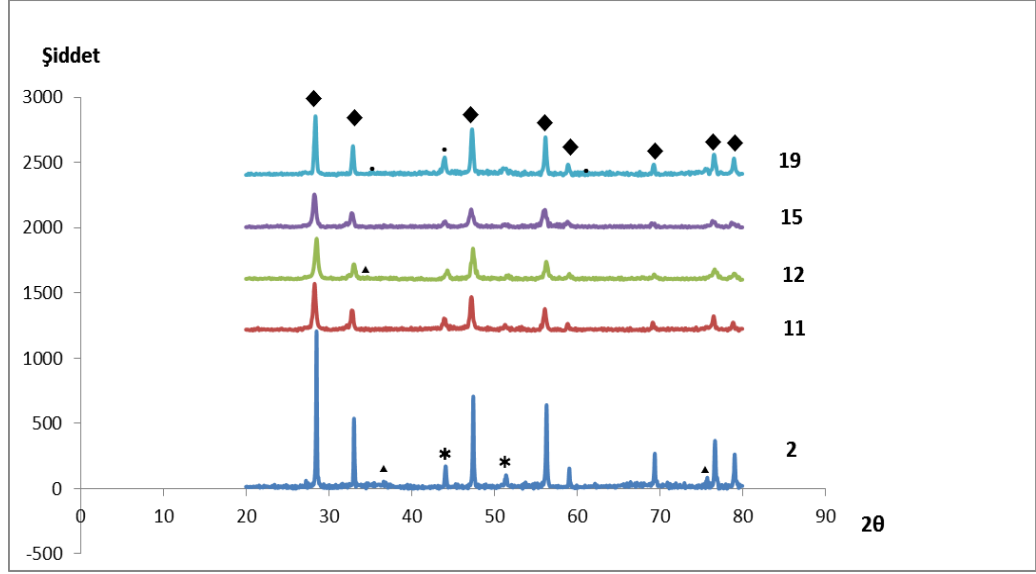
3.2.2. Üretilen Anot Tozlarının Karakterizasyon Deney Sonuçları ve Yorumları

Tez çalışmasının bu kısmında Cu, V ve Fe katkı malzemelerinin Co-Ni katkılı Seryum malzemesi üzerinde yarattığı morfolojik ve fiziksel özellikler araştırılmıştır. Glycine nitrat yöntemiyle üretilen tozların beklendiği gibi nano boyutlu taneciklerden meydana gelen mikrometre boyutunda oldukça yumuşak sadece el darbesi ile kolayca dağılabilen topaklanmalar şeklinde olduğu ve tozların bu karakteristiğinin tüm kompozisyonlar için aynı şekilde olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 3.3: Glisin Nitrat Yöntemiyle üretilmiş anot toz numunelerine ait SEM resimleri.

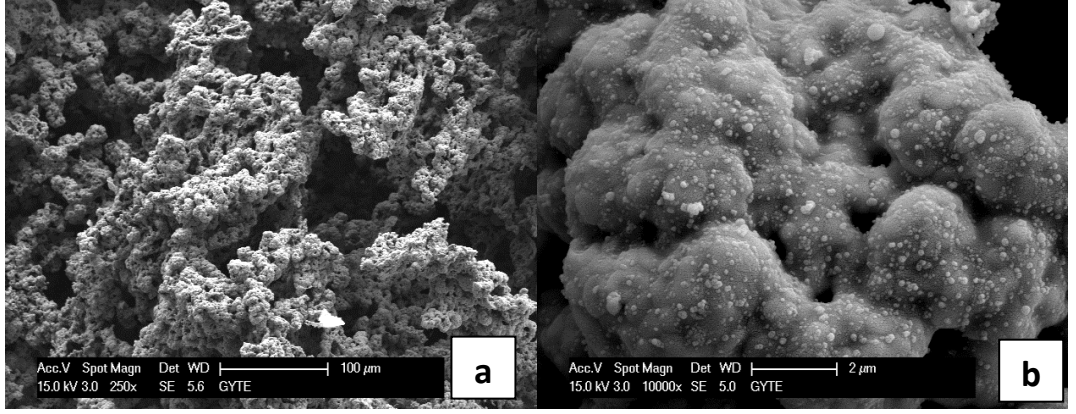
Normal koşullarda toz sentezi sırasında yaklaşık 250 °C'den sonra özellikle CeO_2 ' in kristalin halde sentezlenmesi beklenir [Deganello et al., 2009]. Deneylerin büyük çoğunluğunda sonuçlar bu şekilde gerçekleşmiştir. Ancak yapılan bazı çalışmalarda üretim şartlarına bağlı olduğu düşünülen kristalin yapıda malzeme oluşumu ve devamında kristal büyümesinin tam olarak gerçekleşemediği XRD analizleri sonucunda belirlenmiştir. XRD sonuçlarına bakıldığında; Serya'ya eklenmiş olan V, Ni, ve Cu katkılarının Serya'ya kristal yapısı içinde çözündüğü tespit edilmiştir. Fakat Fe ve V ilaveleri çeşitli metal, intermetalik (Co, FeNi_3) ve diğer oksitlerin (kobaltit, manyetit) oluşumuna neden olduğu görülmüştür (Şekil 3.4).



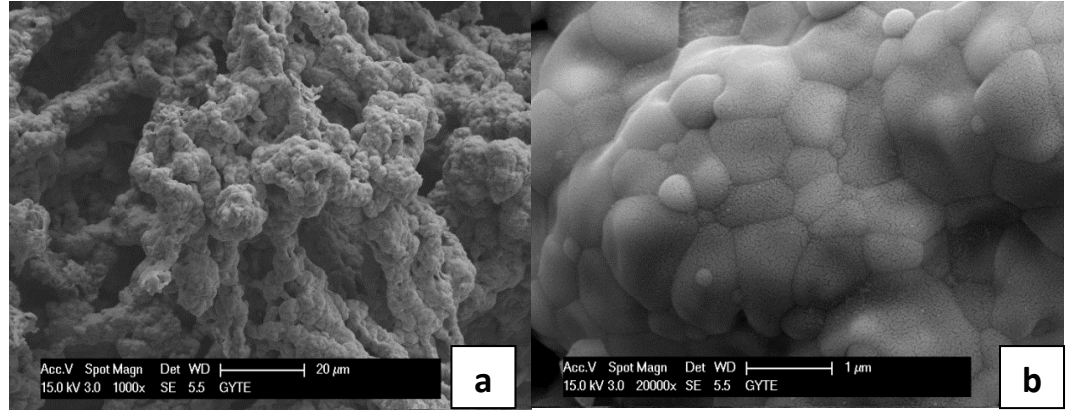
Şekil 3.4: Anot nano tozlarının XRD analizleri (◆: Doplanmış Ceria ya da GDC, *: Co, •: Ni-Co-Cu Oksit & ▲: intermetalikler).

Daha öncede bahsedildiği gibi Serya esaslı anot yapısına Co, Ni, Cu, V ve Fe gibi elementlerin dop edilmesinin üretilen tozların morfolojisinde önemli bir etkisi vardır (Şekil 3.3). Dopantların morfoloji üzerinde ki etkisi farklı iken genel olarak iri taneli bir toz oluşumu gözlemlenmiştir. Cu ilavesi ile sentezlenen tanelerin küresel bir yapıya sahip olduğu ve aynı şekilde Fe ilavesinin de tane yapısında aynı etkiyi gösterdiği saptanmıştır (Şekil 3.5 ve Şekil 3.6). Kompozisyonlarda Cu, V ve Fe yokluğunda çubuğumsu morfolojiye sahip ancak daha az yoğunlukta (büyük boyutlarda fazla miktarda gözeneklilik içeren) tüfe benzer bir yapı gözlemlenmiştir. (Şekil 3.7 ve Şekil 3.8) Küresel aglomera yapısına sahip olmasa da en küçük tane boyutuna sahip partiküller Cu ve V içeren kompozisyonlarda elde edilmiştir.

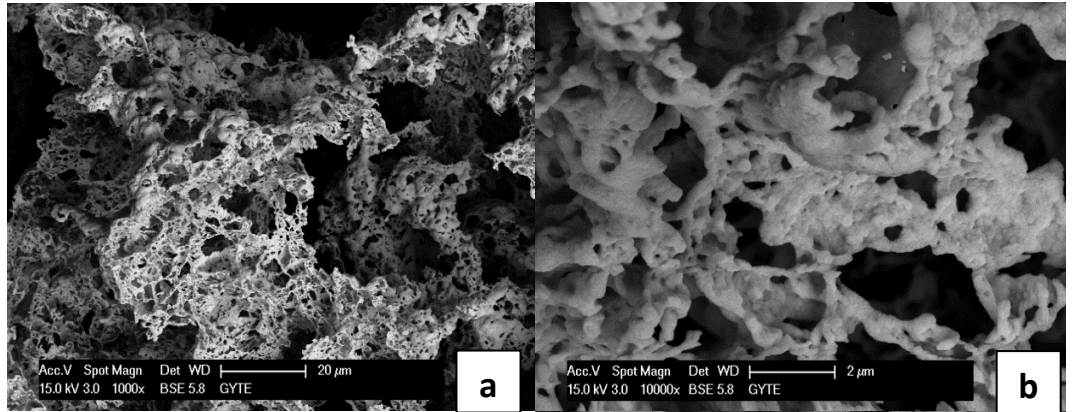
Kimyasal kompozisyona (başlangıç hammaddesi içerisindeki bileşenlere özellikle CuO ve/veya CoO oranının değişimine) bağlı olarak sentezlenen tozların yapısı ve morfolojisi değişmektedir. Dolayısıyla; şekillendirme ve sinterleme işlemi sonrasında belirgin yoğunluk farkların görülmesi beklenmektedir. Ancak; sentezlenen tozlar oldukça yumuşak aglomerasyon yapısına sahip oldukları için uygulanan basit bir öğütme işlemi sonrasında farklı morfolojik yapılara sahip olsalar da birbirine yakın tane boyutlarına ve hemen hemen birbirine eş değerde 19-21 m²/g gibi yüzey alanı büyüklüklerine sahip olmaktadır [Yıldız vd., 2012].



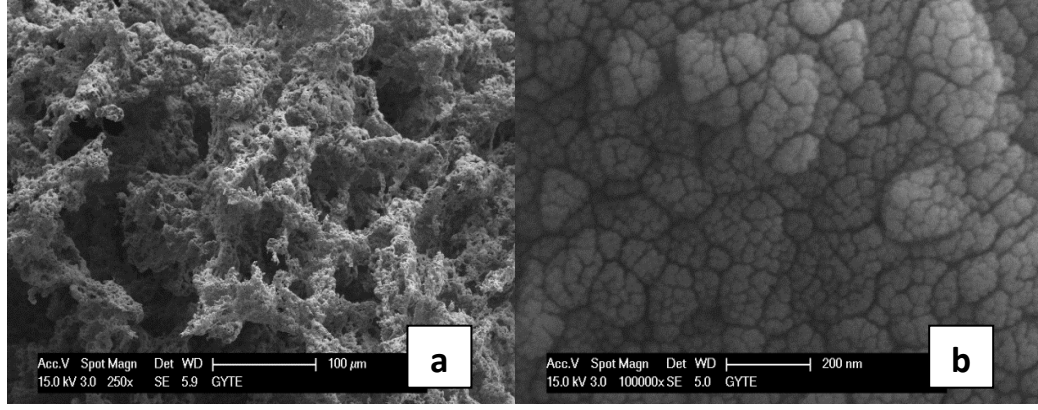
Şekil 3.5: 8 No'lu kompozisyonun a) 250X ve b) 10000X büyütme görüntüleri.



Şekil 3.6: 9 No'lu kompozisyonun a) 1000X ve b) 20000X büyütme görüntüleri.

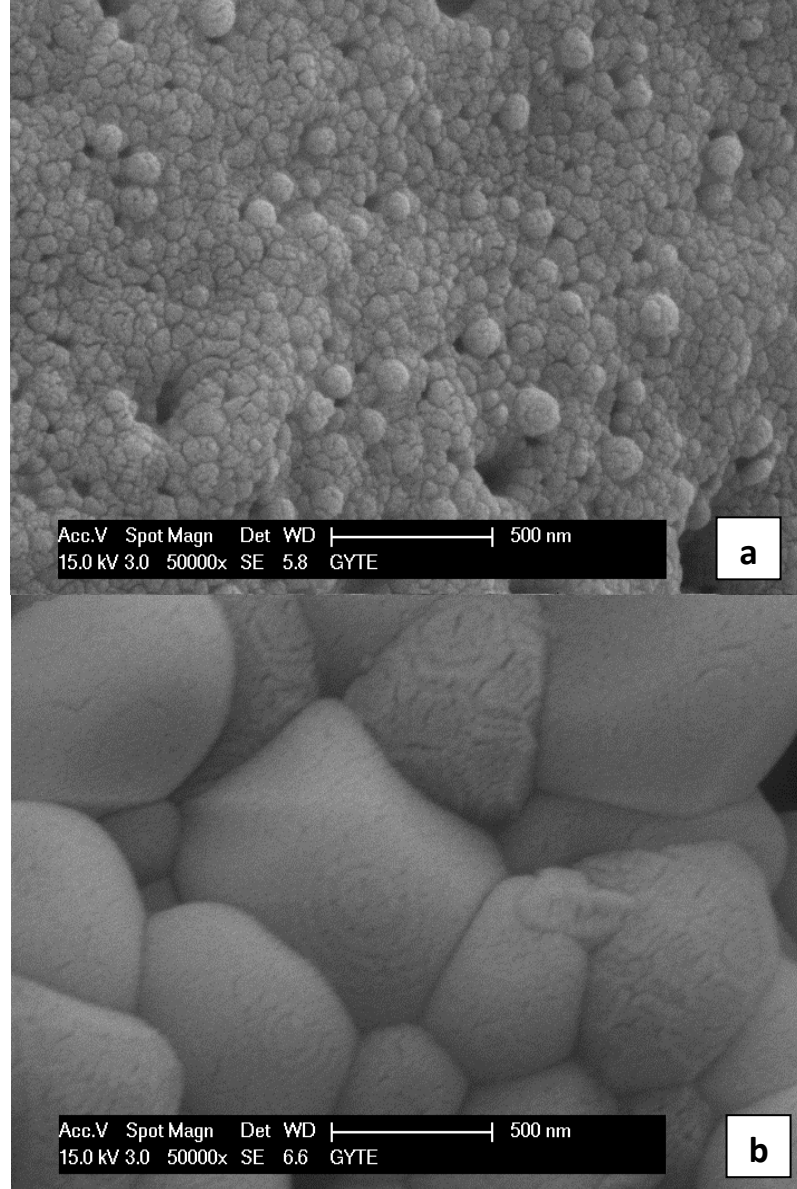


Şekil 3.7: 17 No'lu kompozisyonun a) 1000X ve b) 10000X büyütme görüntüleri.

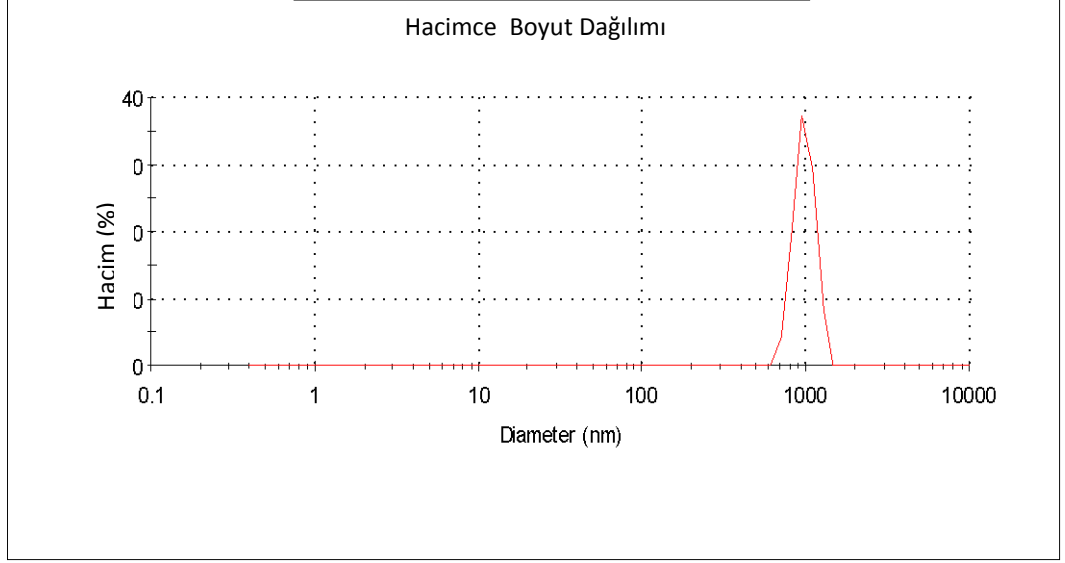


Şekil 3.8: 19 No'lu kompozisyonun a) 250X ve b) 100000X büyütmelerdeki görüntüleri.

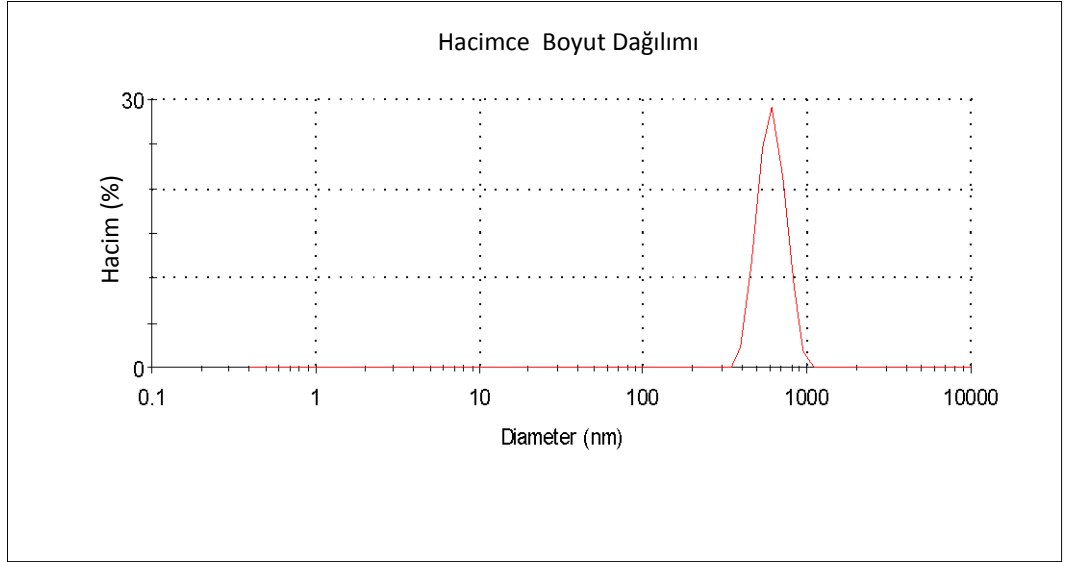
Tüm kompozisyonların 1200 °C'de ısıtıl işlem uygulandıktan sonra ki SEM görüntüleri alınmıştır. Sinterlenme sonrası tanelerin ne kadar büyüdüğü aynı büyütmelerdeki resimlerle rahat bir şekilde ayırt edilebilmektedir (Şekil 3.9).



Şekil 3.9: 11 No’lu kom pozisyonun 50000X büyütmedeki a) sinterleme öncesi ve b) sinterleme sonrası SEM görüntüleri.



Şekil 3.10: 18 No'lu kompozisyonun sentezleme işlemi sonrası ortalama tane boyut grafiği.

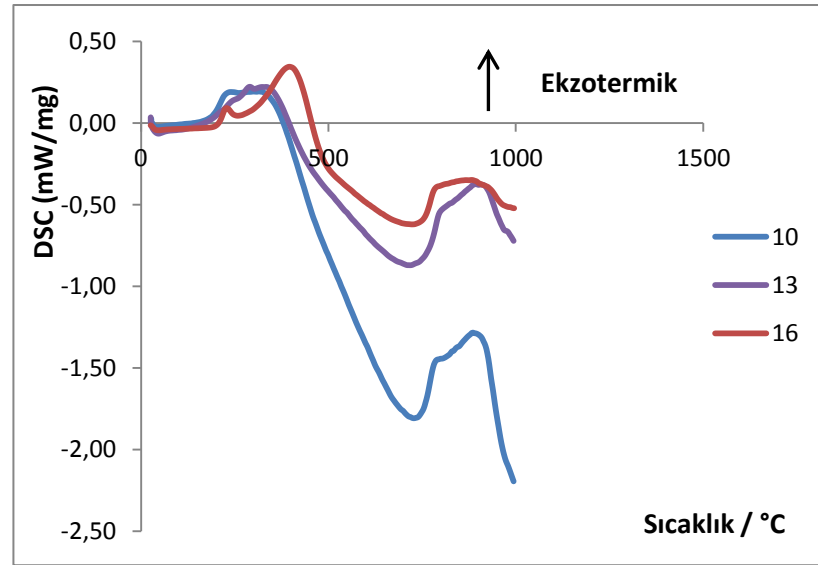


Şekil 3.11: 18 No'lu kompozisyonun öğütme işlemi sonrası ortalama tane boyut grafiği.

Elektrolit malzeme (GDC) üzerine kaplanan anot malzemenin homojen dağılımlı ve küçük boyutlu porozitelerden oluşan bir yapıya sahip olabilmesi için tozların nano boyutta olması büyük önem taşımaktadır. Nanosizer cihazında yapılan tane boyu analizlerinde öğütme öncesi sentezlenen tozların tane boyutlarının 1500 nm civarlarında olduğu görülmüştür (Şekil 3.10). Tozların akışkan ortam içerisinde pH ve Zetapotansiyel yük değerlerinden dolayı disperse olmamaları ve aglomera oluşturmaları nedeniyle böyle bir sonuç elde edilmiştir. Aglomera olmuş bu tozlara

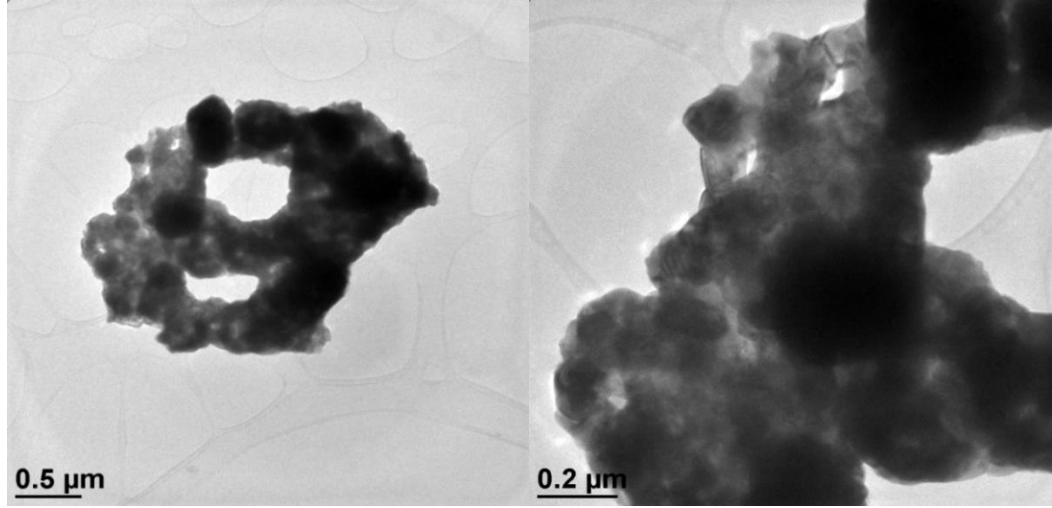
bilyeli değirmende alkol içerisinde uygulanan öğütme işleminden sonra nano sizer cihazında yapılan tane boyut analizinde tozların tamamına yakının 1000 nanometrenin altında tane boyutuna sahip olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 3.11).

Toplamda 19 adet DSC analizi yapılmış, analiz sonuçlarında Cu içeriğine göre 4 adet analizin sonucu Şekil 3.12’ de verilmiştir. DSC analiz sonuçlarına göre ısı işleme bağlı olarak malzeme yapısında ciddi anlamda belirgin olan bir kütle kaybı görülmemektedir. Bunun anlamı; sentezlenen tozlar organik bir bileşen içermemekle birlikte kısmi kristalin ya da amorf yapıda oksit malzeme olarak elde edilmiştir. Farklı malzemelerde farklı geniş aralıklarda ancak çoğunlukla tek bir ana reaksiyon olarak ekzotermik reaksiyonla büyük oranda ilk kristalleşmenin düşük sıcaklıklarda (~ 300 °C) gerçekleştiği ve malzeme kompozisyonuna bağlı olarak kristal büyümenin 400-700 °C arasında gerçekleştiği 900 °C den sonra herhangi bir değişimin olmadığı son dört numune üzerinde çalışırken bir kere daha görülmüştür (Şekil 3.12).



Şekil 3.12: Seryum bazlı tozların DSC eğrileri.

Şekil 3.9’deki yüksek büyütmelemlerde elde edilmiş SEM görüntülerinden de anlaşılacağı üzere üretilen tozlar aglomera yapısında olsa da tanecik olarak nano boyutludur. Bu husus Şekil 11’de de verilen TEM çok açık bir şekilde görülmektedir. TEM için toz numune hazırlamak bütün toz tanecikleri tek tek ayırarak görüntülerini almak çok zor olmakla birlikte elde edilen TEM görüntüleri üretilen tozların tane boyutunun Nanosizer cihazında elde edilen tane boyutlarından çok küçük olduğu açıkça görülmektedir (Şekil 3.13).



Şekil 3.13: 19 numaralı numuneye ait TEM görüntüleri.

3.3. Katot Tozları Üretimi

3.3.1. Üretilen Tozların Kompozisyonları

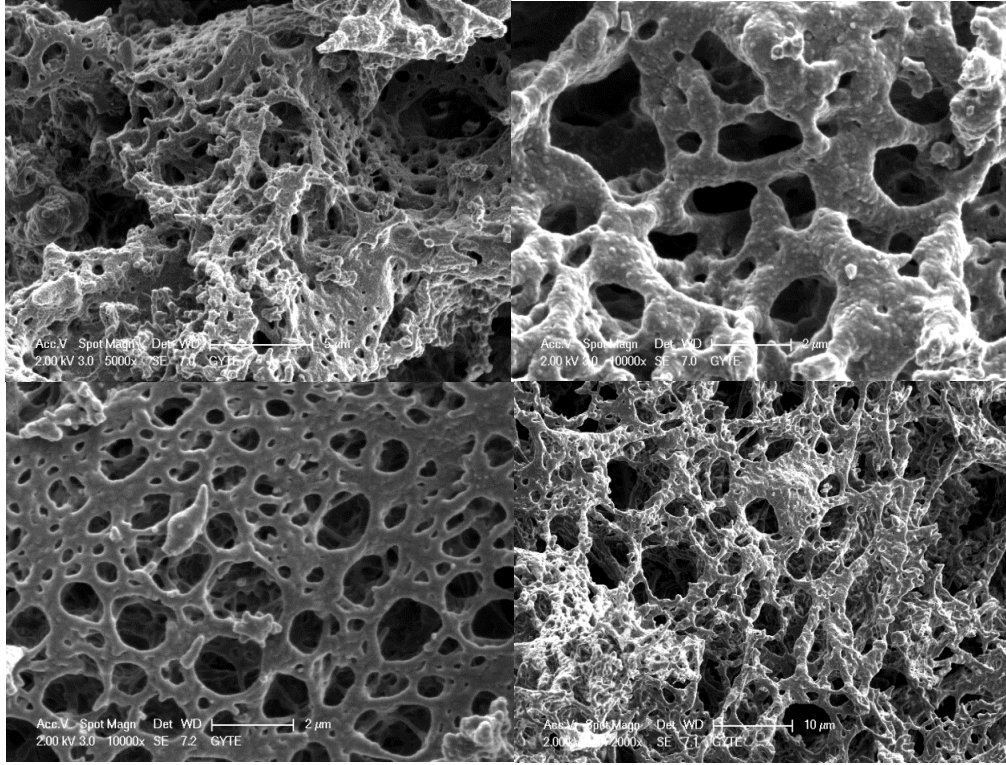
Tablo 3.1: Üretilen katot tozlarının kimyasal kompozisyonları.

No	Kompozisyon
1	$(\text{La}_{0,6}\text{Ce}_{0,0}\text{Sr}_{0,4})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})\text{O}_3$
2	$(\text{La}_{0,6}\text{Ce}_{0,2}\text{Sr}_{0,2})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})\text{O}_3$
3	$(\text{La}_{0,6}\text{Ce}_{0,4}\text{Sr}_{0,0})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})\text{O}_3$
4	$(\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,2}\text{Sr}_{0,3})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})\text{O}_3$
5	$(\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,4}\text{Sr}_{0,1})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})\text{O}_3$
6	$(\text{La}_{0,4}\text{Ce}_{0,4}\text{Sr}_{0,2})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})\text{O}_3$
7	$(\text{La}_{0,4}\text{Ce}_{0,6}\text{Sr}_{0,0})(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})\text{O}_3$
8	$(\text{La}_{0,6}\text{Ce}_{0,2}\text{Sr}_{0,2})(\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{0,4})\text{O}_3$
9	$(\text{La}_{0,6}\text{Ce}_{0,2}\text{Sr}_{0,2})(\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{0,6})\text{O}_3$
10	$(\text{La}_{0,6}\text{Ce}_{0,2}\text{Sr}_{0,2})(\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8})\text{O}_3$
11	$(\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,2}\text{Sr}_{0,3})(\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{0,4})\text{O}_3$
12	$(\text{La}_{0,4}\text{Ce}_{0,4}\text{Sr}_{0,2})(\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{0,4})\text{O}_3$

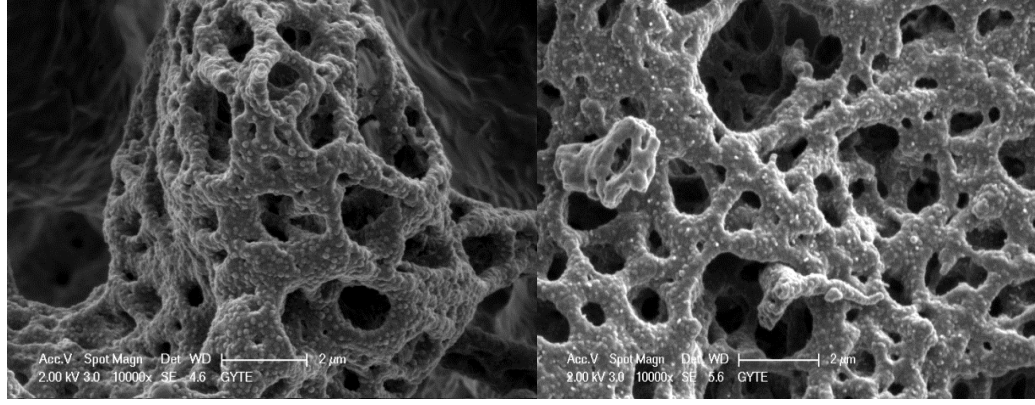
Yukarıda ki tabloda da belirtildiği gibi 12 adet farklı kompozisyona sahip katot malzemeleri üretilmiştir.

3.3.2. Üretilen Katot Tozlarının Karakterizasyon Deney Sonuçları ve Yorumları

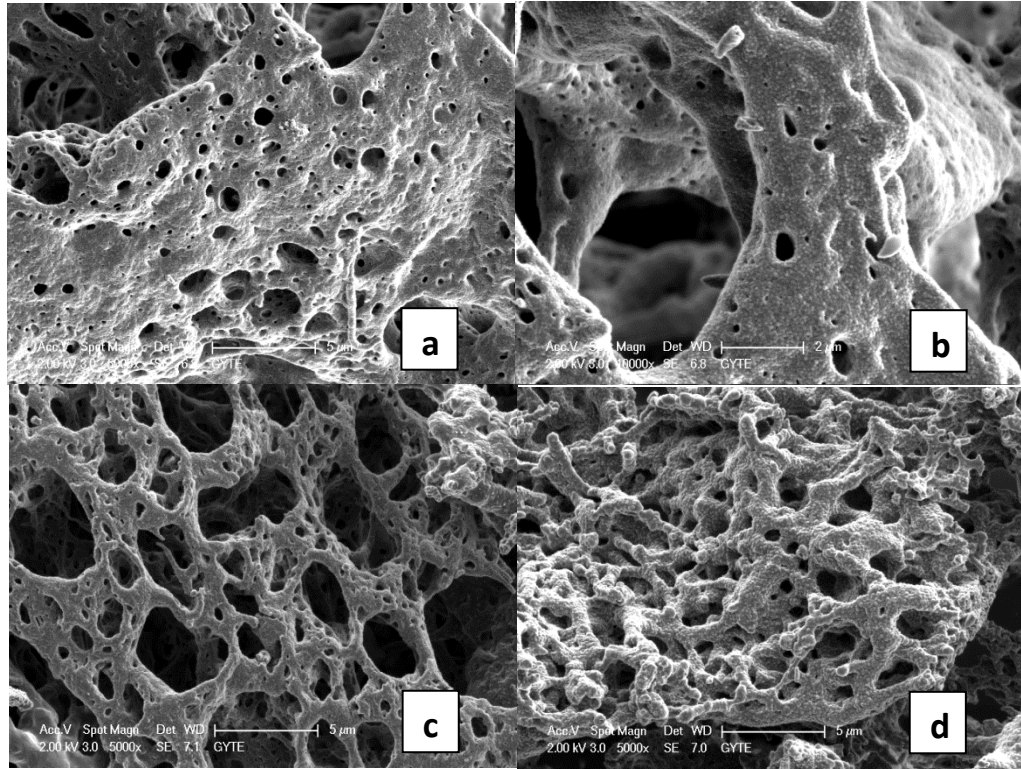
Farklı metal/nitrat katkı oranları ile elde edilen katot kompozisyonlarının üretiminde metal oranlarının tozların morfolojisi üzerine etkileri, aglomera yapısı ve değişimler SEM görüntüleri yardımıyla incelenmiştir. Çok büyük büyütmelerde ve yüksek kalitede elde edilen SEM görüntüleri incelendiğinde üretilen tüm kompozisyonların nano boyuta sahip tozlardan oluştukları açıkça görülmektedir (Şekil 3.14). Bazı kompozisyonlarda küçük büyütmelerde dahi üretilen tozların nano boyutta oldukları açıkça görülmektedir (Şekil 3.15).



Şekil 3.14: Glisin Nitrat yöntemiyle üretilmiş katot toz numunelerine ait SEM görüntüleri.

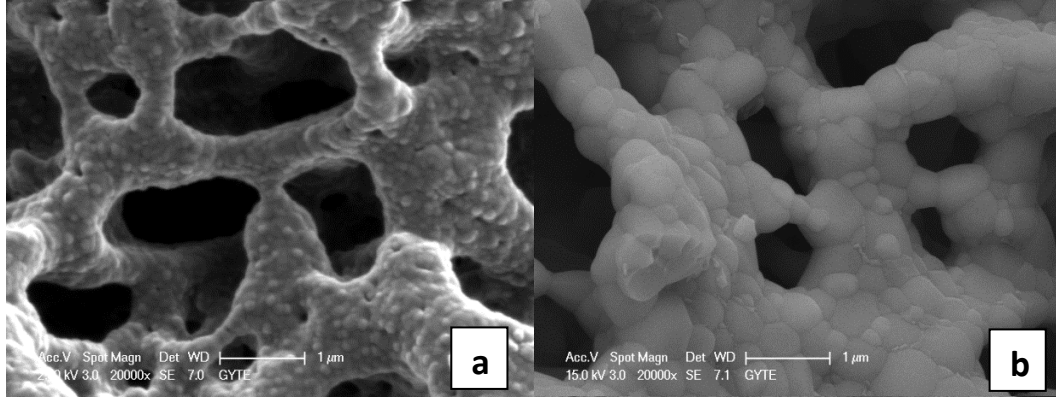


Şekil 3.15: Üretilen Katot toz numunelerinin düşük büyütmelelerdeki SEM görüntüleri

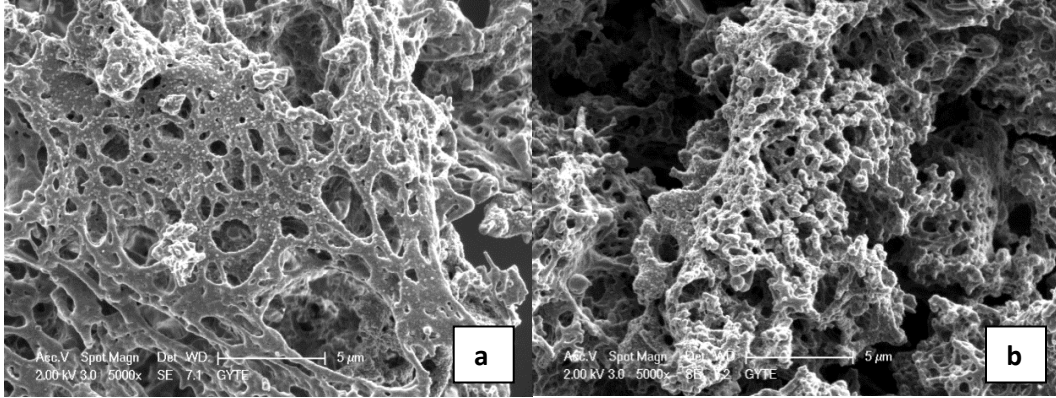


Şekil 3.16: 12 No'lu kompozisyonun a) 5000X ve b) 10000X büyütmelelerdeki görüntüleri, c) 1 No'lu ve d) 5 No'lu kompozisyonların 5000X büyütmedeki görüntüleri.

SEM analizleri sonucunda 12 no'lu kompozisyonun sahip olduğu porozite miktarının 1 ve 5 numaralı kompozisyonlara oranla daha az olduğu görülmektedir (Şekil 3.16). Üretilen tozlara 1200 °C'de yapılan sinterleme işlemi ardından alınan SEM analizleriyle karşılaştırıldığında, Şekil 3.17'de sinterleme sonrasında parçacık boyutlarında ki belirgin artış ve porozite miktarının oldukça azalmış olduğu görülmektedir.



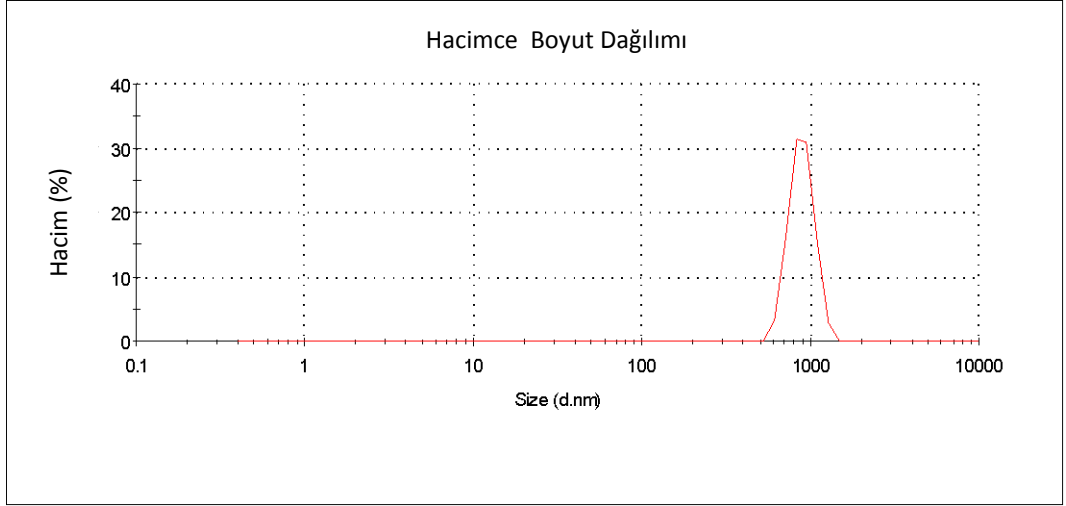
Şekil 3.17: 8 No'lu numunenin a) sinterleme öncesi ve b) sinterleme sonrası SEM görüntüleri.



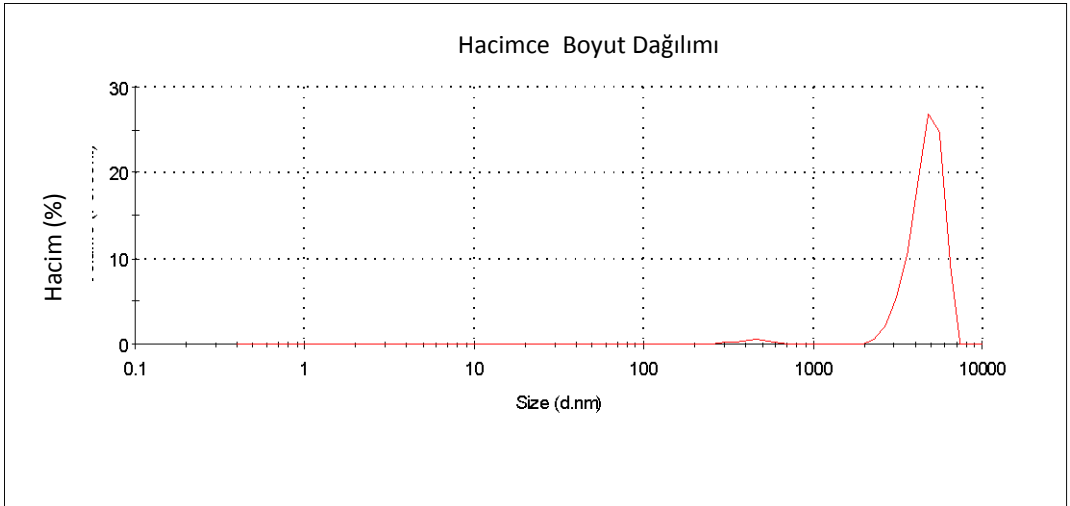
Şekil 3.18: a) 7 No'lu ve b) 4 No'lu kompozisyonların 50000X büyütmelerdeki görüntüleri.

İçerisinde Sr oranı yüksek olan kompozisyonların SEM sonuçlarına göre topaklanma morfolojilerinin oldukça farklı olduğu gözlemlenmiştir. Sr miktarı yüksek olan 4 numaralı kompozisyonun topaklanma şekli küresel bir yapıda iken yapısında hiç Sr doplanmamış 7 numaralı kompozisyonun çubuksu şekilde topaklanmalar oluşturduğu görülmektedir (Şekil 3.18). Kompozisyona katılan metal oksit katkıları arasında ergime sıcaklığı en düşük olan element 769 °C ile Sr'dur. Sr ergime sıcaklığı düşük bir element olduğu için genel kompozisyon yapısında topaklaşmalara neden olduğu düşünülmektedir. Üretilen tüm kompozisyonlara nano sizer cihazı ile yapılan tane boyu analizlerinde her bir kompozisyonun tane boyutunun ve tane boyut dağılımlarının beklenenden yüksek değerlerde yaklaşık olarak 1000nm' lere çıktığı görülmüştür (Şekil 3.19 ve Şekil 3.20). Bu durumun nedeni olarak yüksek yanma sıcaklıkları ve yüksek oranda ki topaklanmalar olduğu düşünülmektedir.

Üretilen tozlar çok daha küçük nano boyutlarda olmasına rağmen aglomerasyonun engellenememesinden dolayı bütün nano sizer ölçümlerinde tozların ortalama tane boyutu yaklaşık 400 ila 1000 nm arasında çıkmıştır. Halbuki tozların gerçek tane boyutu yaklaşık 5-300 nm arasındadır. Bu husus bazı toz numunelerinin TEM’de elde edilen görüntülerinde açıkça görülmektedir (Şekil 3.22).



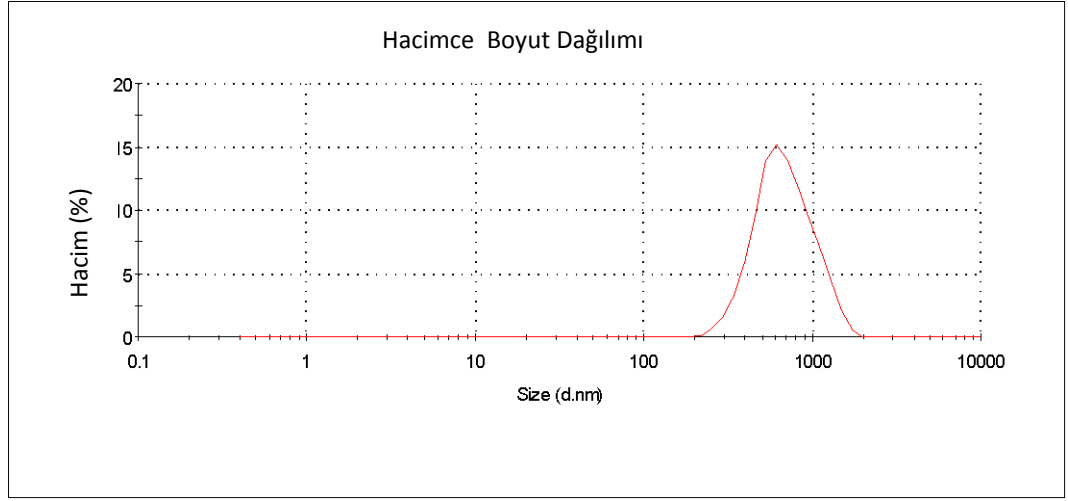
Şekil 3.19: 4 Numaralı kompozisyona ait tane boyut analiz grafiği.



Şekil 3.20: 5 Numaralı kompozisyona ait tane boyut analiz grafiği.

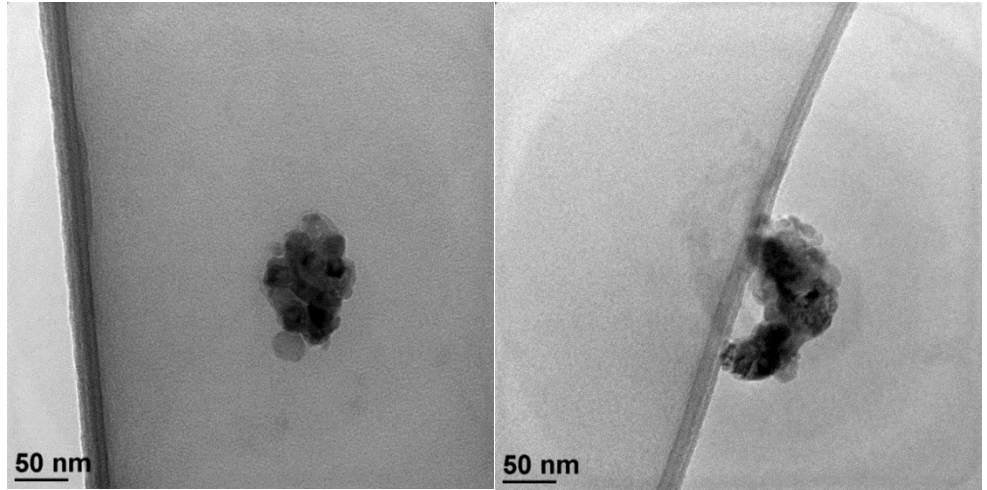
Nano partüküllerin topaklaşma oranı partikül boyutuna bağlıdır ve Vandervals enerji etkileşimleri ve partüküllerin termal kinetik enerjileri arasında ki denge ile açıklanmaktadır [Web 6, 2013]. Üretilen tozlara agat havanda 5 dakika boyunca yapılan basit bir öğütme işlemi sonrasında ise tane boyutları bir miktar düşmüştür ancak yine de beklenen düzeylere inilememiştir (Şekil 3.21). Öğütme sonrası

kompozisyonların sahip olduğu tane boyutları nano sizer cihazı analizlerinde 700 nm’lerde elde edilmiştir.

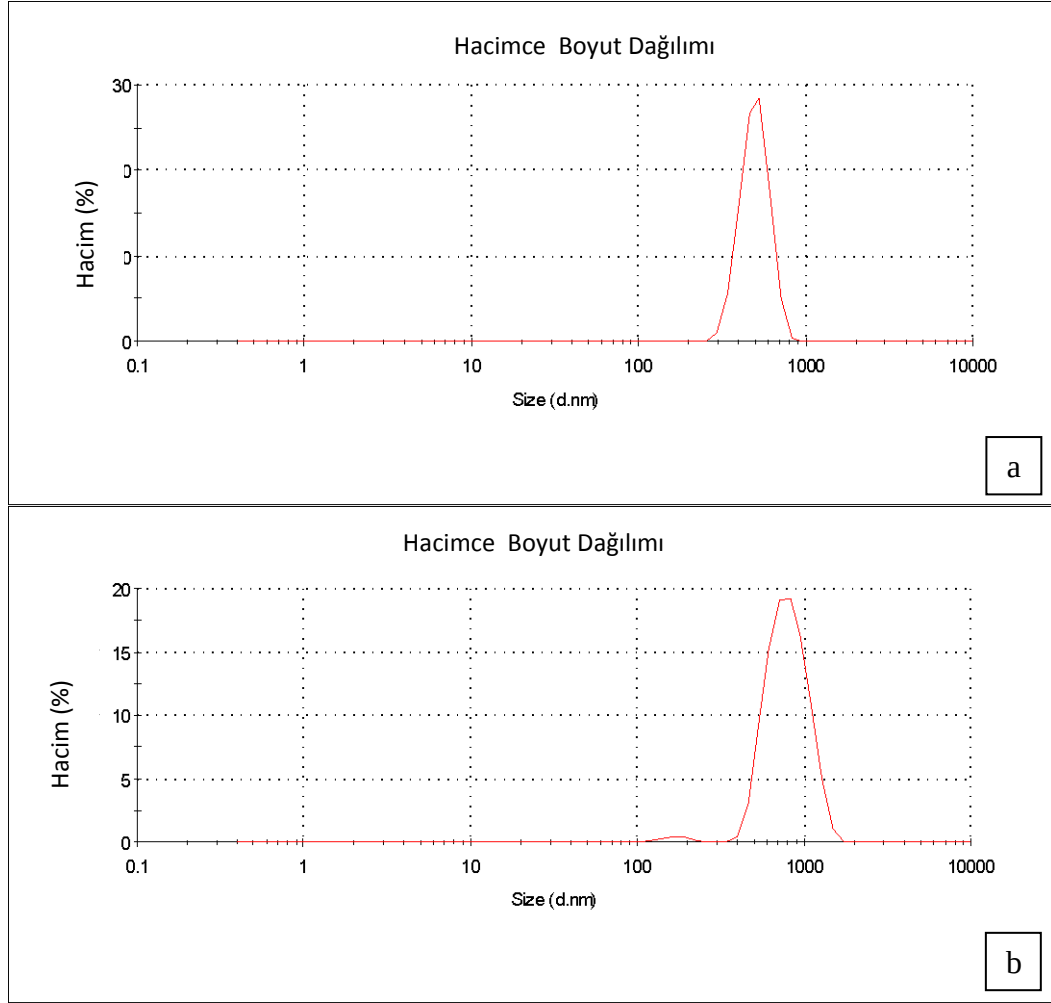


Şekil 3.21: 10 numaralı kompozisyonun öğütme işlemi sonrasında ki tane boyut analiz grafiğı.

Tüm tane boyu sonuçları incelendiğinde öğütme sonrası en küçük tane boyutunun 12 numaralı numuneye ait olduğu, en yüksek tane boyutunun ise 4 numaralı numuneye ait olduğu görülmüştür (Şekil 3.23).

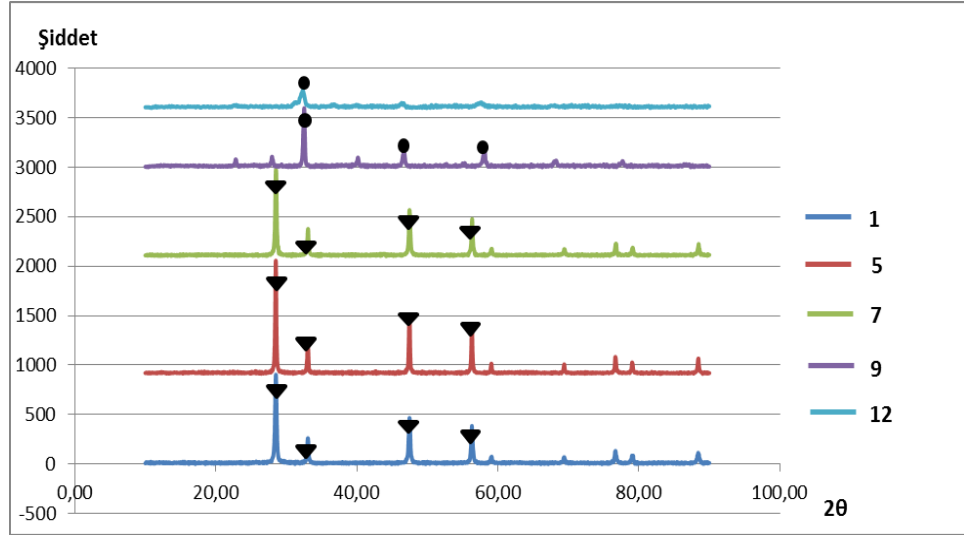


Şekil 3.22: 12 numaralı kompozisyonun TEM görüntüleri.

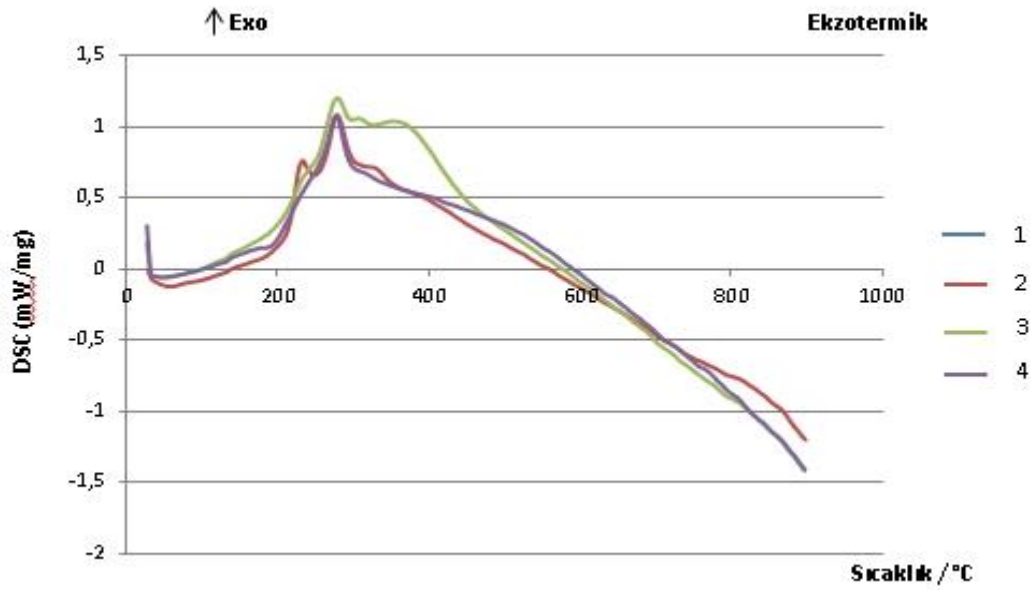


Şekil 3.23: a) 12 No’lu ve b) 4 No’lu kompozisyonların öğütme işleminden sonraki tane boyut grafikleri.

Üretilen tüm kompozisyonların XRD analizleri yapılmıştır. Şekil 3.24’te çeşitli kompozisyonların grafikleri görülmektedir. 9 ve 12 numaralı kompozisyonların kristalin yapı oluşumunun diğer kompozisyonlara oranla oldukça zayıf olduğu gözlemlenmektedir.



Şekil 3.24: 1, 2, 3 ve 5 numaralı kompozisyonlara ait DSC grafikleri (▼ Cerium IV Oxide ve ● Lanthanyum Cobalt Iron Oxide).



Şekil 3.25: Çeşitli kompozisyonlara ait DSC eğrileri.

Tüm kompozisyonların DSC analizleri yapılmıştır, analiz sonuçlarından ilk 4 kompozisyonun eğrileri Şekil 11’de gösterilmektedir. Nitratların 220 – 300 °C aralığında ki bozunma reaksiyonları ekzotermik pikler olarak görülmektedir.

3.4. Elektrolit Tozları Üretimi

3.4.1. Üretilen Tozların Kompozisyonları

Tablo 3.1: Üretilen elektrolit tozlarının kimyasal kompozisyonları.

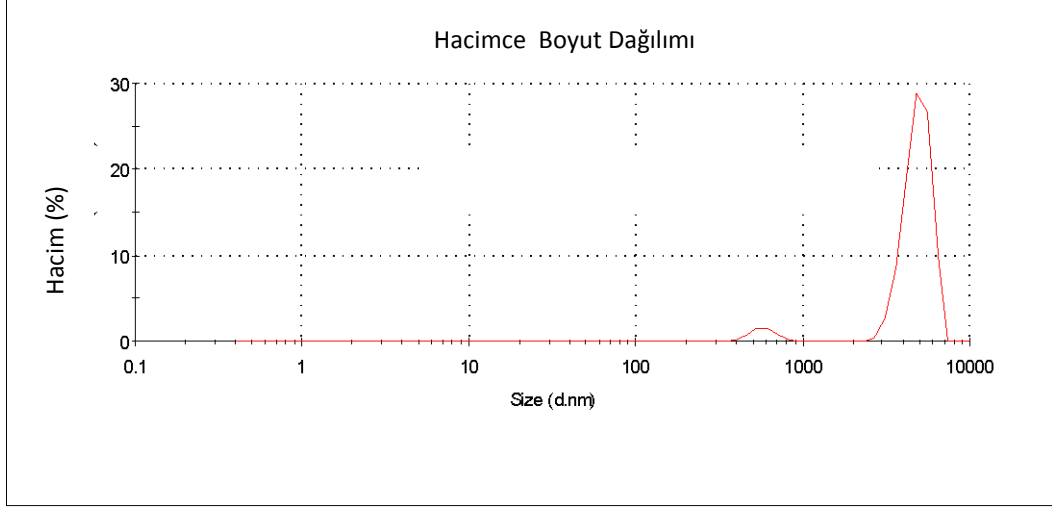
No	KOMPOZİSYON
1	$Gd_{0,05} Ce_{0,95} O_2$
2	$Gd_{0,08} Ce_{0,92} O_2$
3	$Gd_{0,10} Ce_{0,90} O_2$
4	$Gd_{0,15} Ce_{0,85} O_2$
5	$Gd_{0,20} Ce_{0,80} O_2$
6	$La_{0,05} Ce_{0,95} O_2$
7	$La_{0,08} Ce_{0,92} O_2$
8	$La_{0,10} Ce_{0,90} O_2$
9	$La_{0,15} Ce_{0,85} O_2$
10	$La_{0,20} Ce_{0,80} O_2$
11	$La_{0,05} Gd_{0,05} Ce_{0,90} O_2$
12	$La_{0,08} Gd_{0,08} Ce_{0,84} O_2$
13	$La_{0,10} Gd_{0,10} Ce_{0,80} O_2$

3.4.2. Üretilen Elektrolit Tozlarının Karakterizasyon Deney Sonuçları ve Yorumları

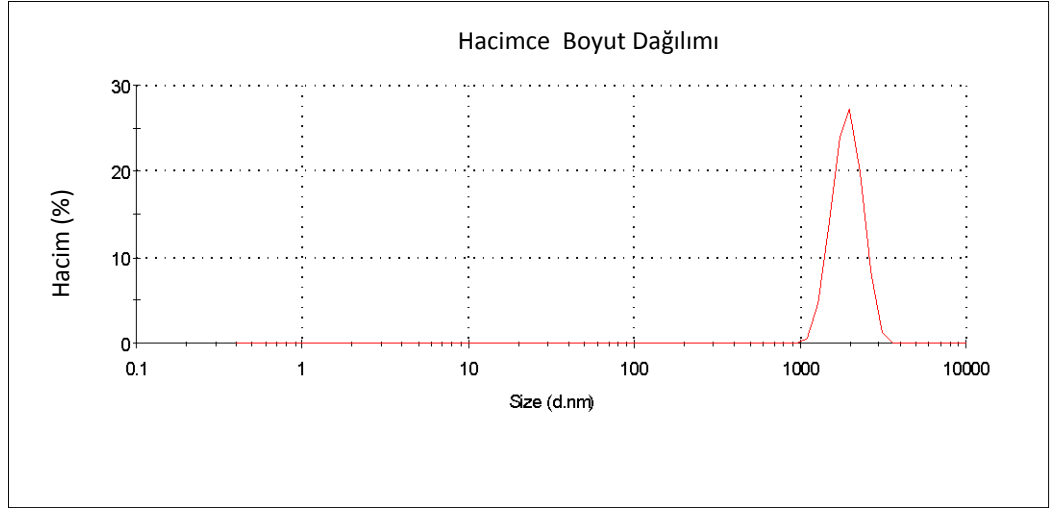
Tezin bu kısmında ki çalışmalarda, yukarıda ki Tablodan da görüldüğü üzere 13 farklı kompozisyona sahip malzeme üretimi yapılmıştır.

GNP ile sentezlenen Elektrolit tozlarının ilk olarak nano-sizer cihazında tane boyu incelenmiştir. Öğütme işlemi öncesi ve öğütme işlemi sonrasında büyük oranda tane boyu farklılıkları olduğu gözlemlenmiştir.

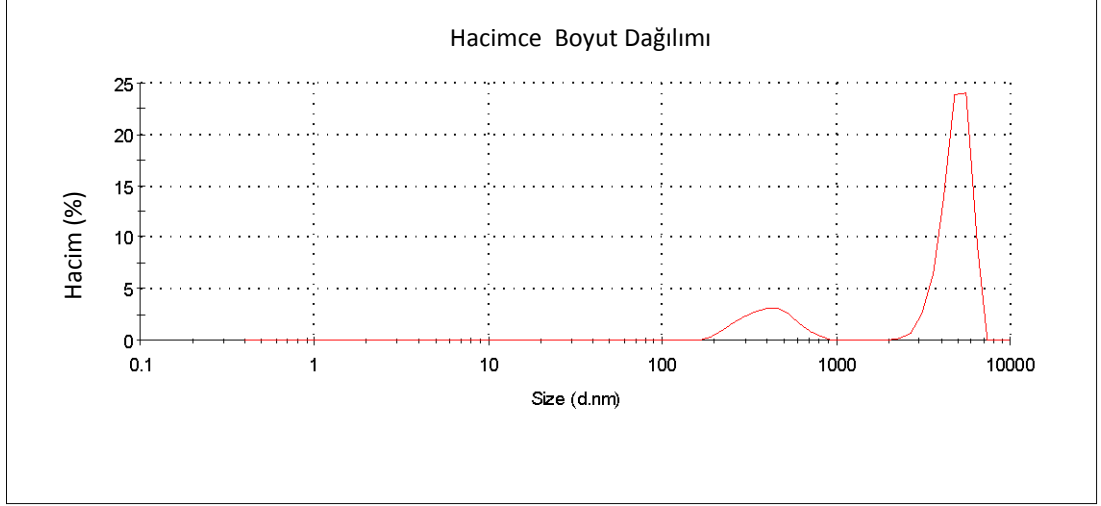
Elde edilen sonuçlar incelendiğinde; $Gd_xCe_{1-x}O_2$ kompozisyonlarına sahip olan numunelerin öğütme öncesi sahip oldukları tane boyut değerlerinin çok yüksek seviyelerde çıktığını görülmektedir. Öğütme işlemi öncesi Şekil 3.26'da görüldüğü gibi 1800 nm 'lerde olan tane boyut değerleri, minik agat havanda yaklaşık 5 dk bir öğütme işleminin ardından 400 nm değerlerine kadar düşmüştür (Şekil 3.27). Bu da bize GNP prosesi ile üretilen tozlarda yüksek miktarda topaklanmalar meydana geldiğini göstermektedir. Ancak bu topaklanmaların basit bir öğütme işlemiyle kolayca dağıldığı gözlemlenmiştir.



Şekil 3.26: 5 numaralı kompozisyonun ortalama tane boyut grafiği.

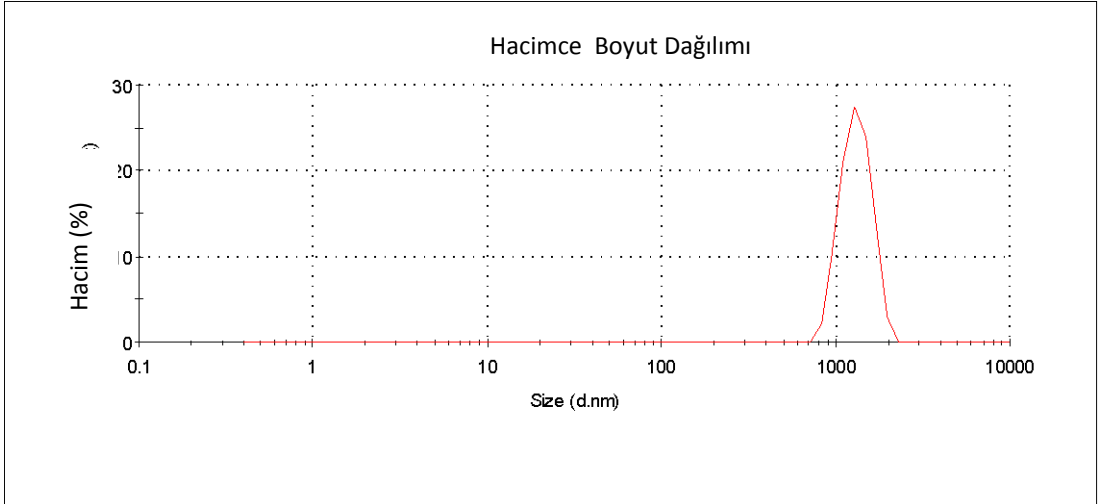


Şekil 3.27: 2 numaralı kompozisyonun ortalama tane boyut grafiği.

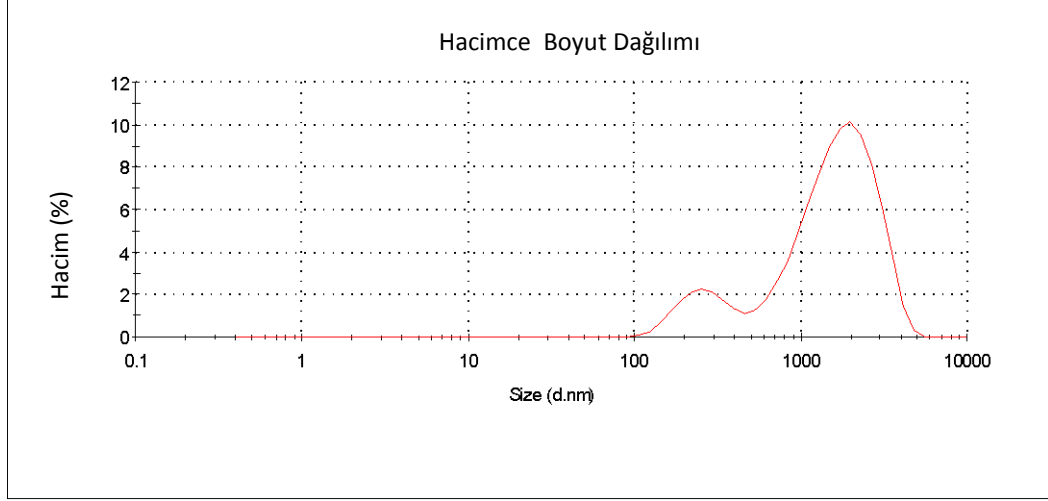


Şekil 3.28: 2 numaralı kompozisyonun öğütme işlemi sonrası ortalama tane boyut grafiği.

Sentezlenen kompozisyonlarda en düşük tane boyutunun yaklaşık olarak 300 nm değerlerinde olduğu görülmektedir (Şekil 3.28). Bu sentezlenen kompozisyonlar La doplanmış Ce içeren $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ kompozisyonlarıdır. Öğütme işlemi öncesi ise 1200 nm civarlarında bir tane boyutları vardır (Şekil 3.29).

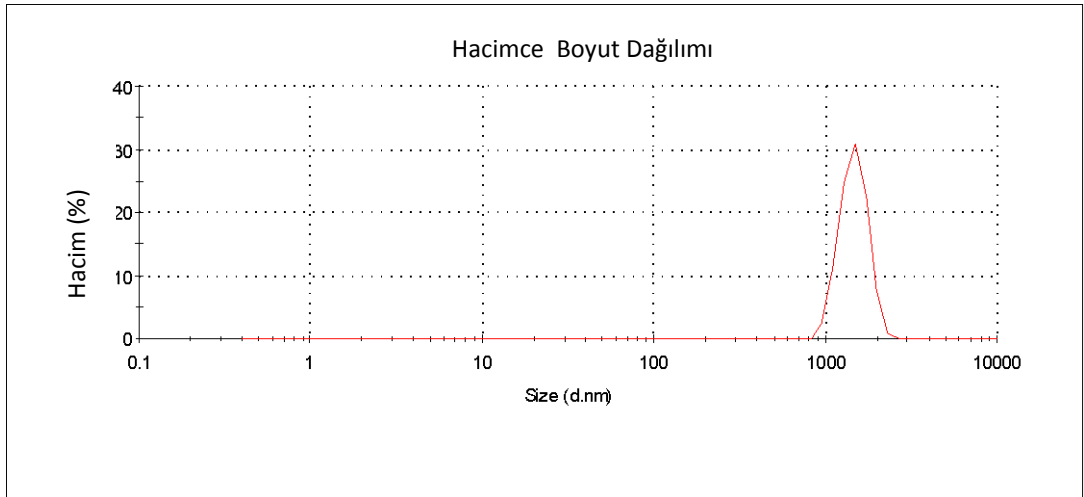


Şekil 3.29: 8 numaralı kompozisyonun tane boyut grafiği.



Şekil 3.30: 8 numaralı kompozisyonun öğütme işlemi sonrası tane boyut dağılımı.

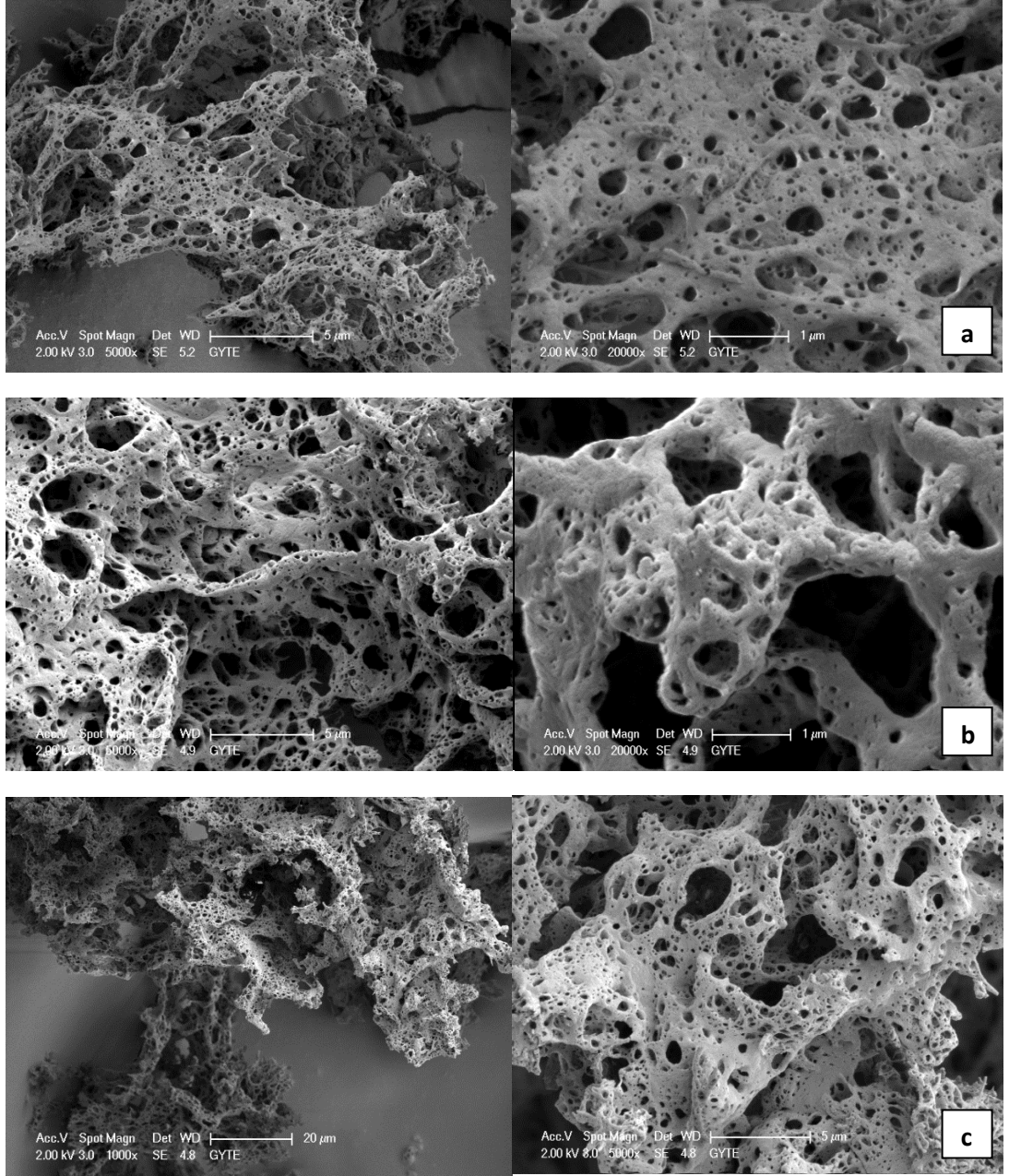
Elektrolit kompozisyonları arasında öğütme işlemi ardından en yüksek tane boyutuna sahip olan kompozisyonların hem La hem de Gd doplu olan kompozisyonlar olduğu görülmüştür. $\text{La}_x\text{Gd}_x\text{Ce}_{1-2x}\text{O}_2$ kimyasal formülüne sahip kompozisyonlar öğütme sonrasında ancak 1600 nm seviyelerine düşmüştür. Bu durum Şekil 3.30'da ki grafikte açıkça görülmektedir.



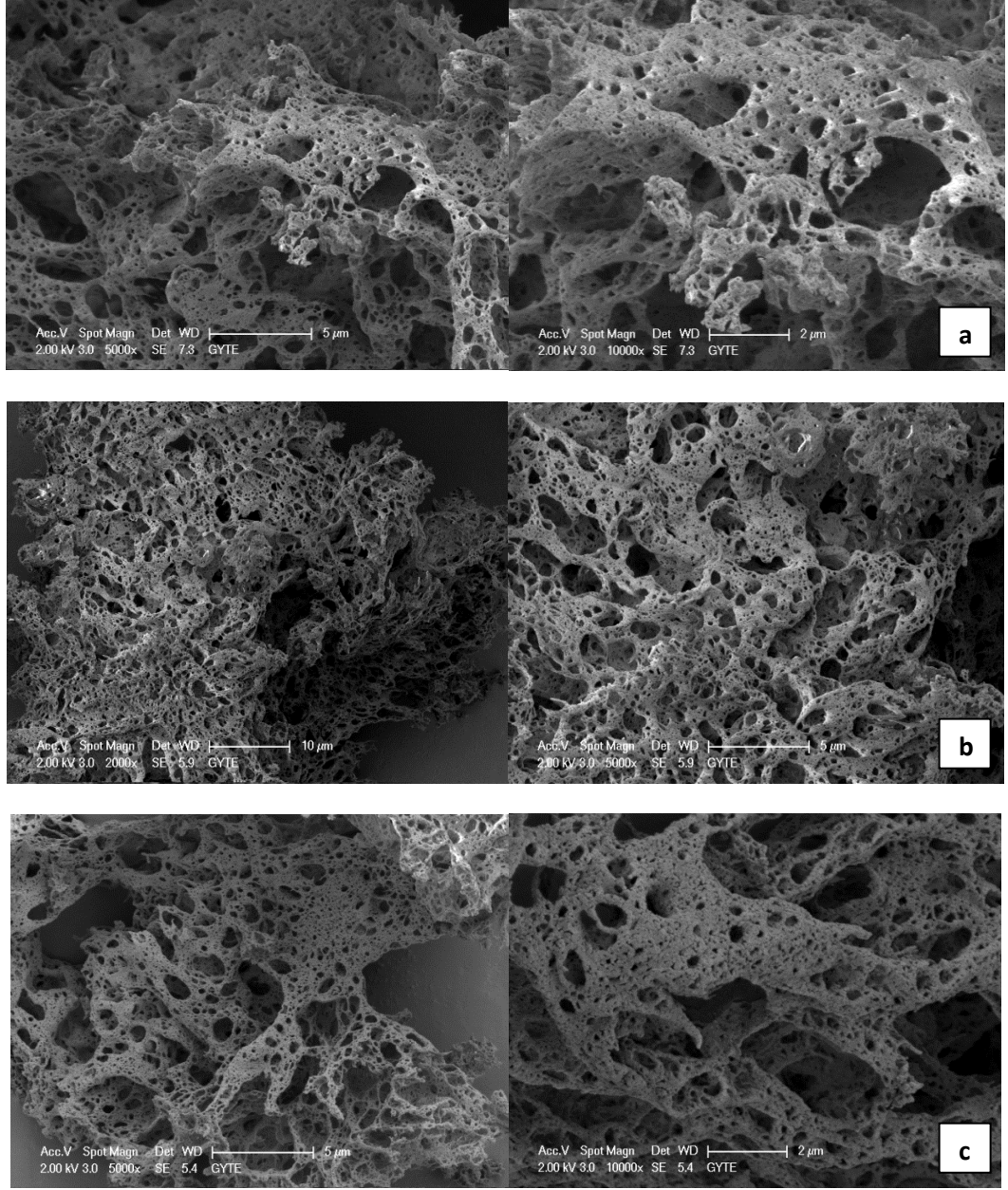
Şekil 3.31: 13 numaralı kompozisyonun öğütme işlemi.

Tüm kompozisyonların mikro yapı ve morfojik özelliklerinin anlaşılması amacıyla SEM cihazı ile üretilen ham tozların ve 1000°C 'de sinterlenmiş tozların görüntüleri alınmıştır. Şekil 3.32'de $\text{Gd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ kompozisyonlarına sahip numunelerin çeşitli büyütme ölçeklerinde ki görüntüleri görülmektedir. Şekil 3.33'te yine

aynı kompozisyona ait 1000 °C’ de sinterlenmiş numunelerin çeşitli büyütmelerdeki görüntüleri görülmektedir.



Şekil 3.32: a) 1 No’lu, b) 3 No’lu, c) 4 No’lu kompozisyonlara ait çeşitli büyütmedeki SEM görüntüleri.

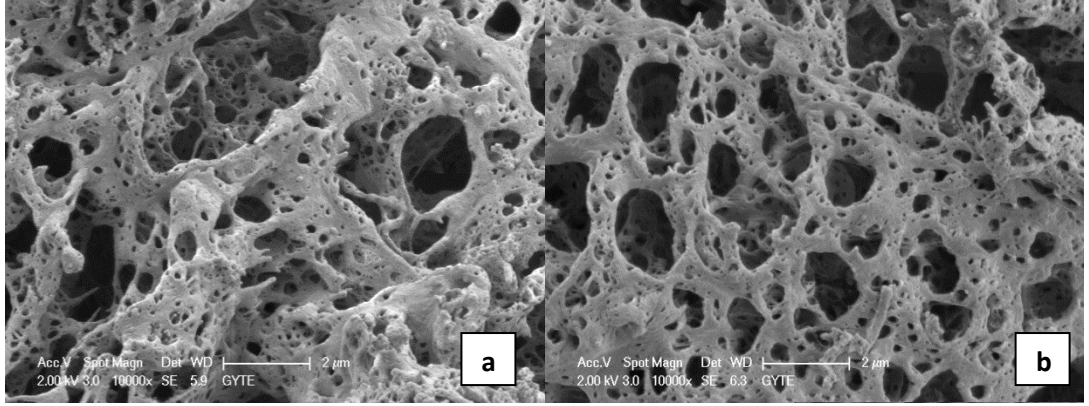


Şekil 3.33: a) 1No'lu, b) 2 No'lu ve c) 4 No'lu kompozisyonlara ait sinterleme sonrası görüntüler.

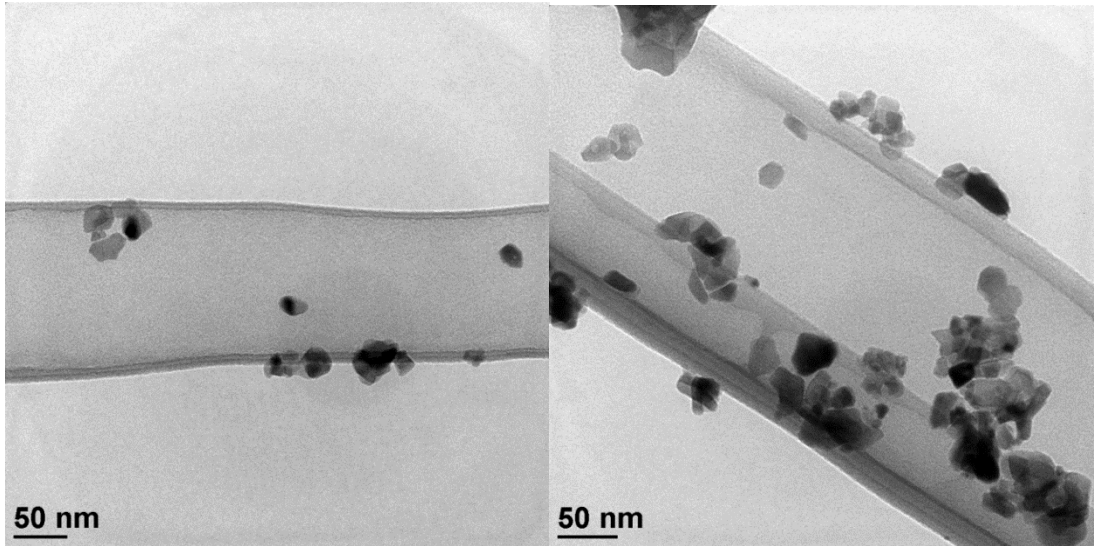
Yukarıda ki sinterlenme öncesi ve sonrası SEM görüntülerinden anlaşılacağı üzere, sinterlenme öncesi geniş çapta porozite oluşturmuş toz topaklanmalarının sinterlenme işlemi sonrasında ki fotolarda daha küçük çaplara düştüğü görülmüştür (Şekil 3.34). Sinterlenen partiküller genişleyerek birbirlerine kaynaşmışlardır.

Tane boyutlarında belirgin farklar tespit edilen $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ ve $\text{La}_x\text{Gd}_x\text{Ce}_{1-2x}\text{O}_2$ kompozisyonlarına ait numunelerin SEM görüntüleri Şekil 3.35'te görülmektedir. Kompozisyon genelinde partikül morfolojisi ve tane boyu dağılımının homojen olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 3.35'te üretilen 5 numaralı elektrolit kompozisyonuna

sahip tozların TEM görüntüleri görülmektedir. Bu görüntülerde de tozların morfolojik yapısı ve tane boyutları açıkça anlaşılmaktadır.

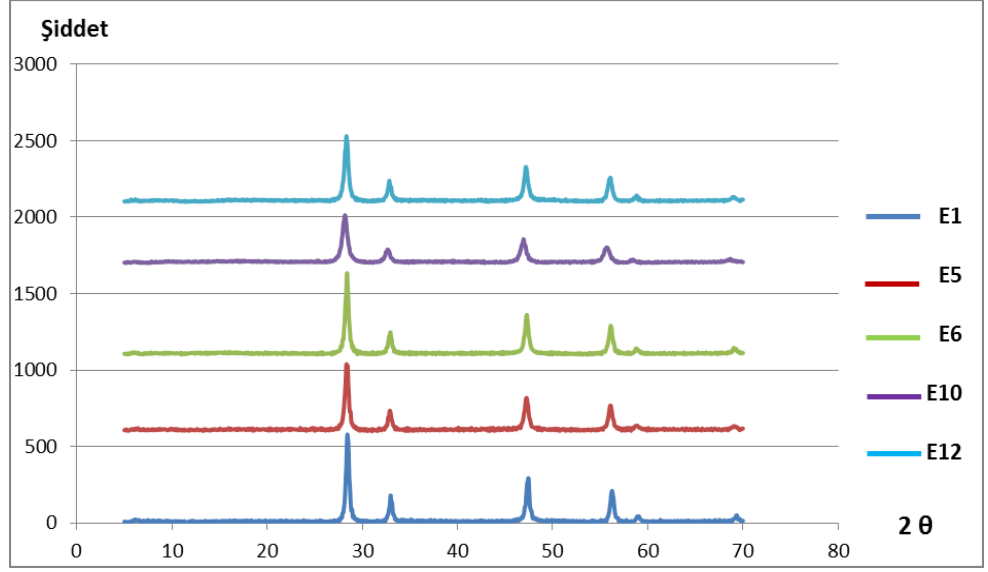


Şekil 3.34: a) $\text{LaxCe}_{1-x}\text{O}_2$ ve b) $\text{LaxGdxCe}_{1-2x}\text{O}_2$ kompozisyonlarına ait SEM görüntüleri.



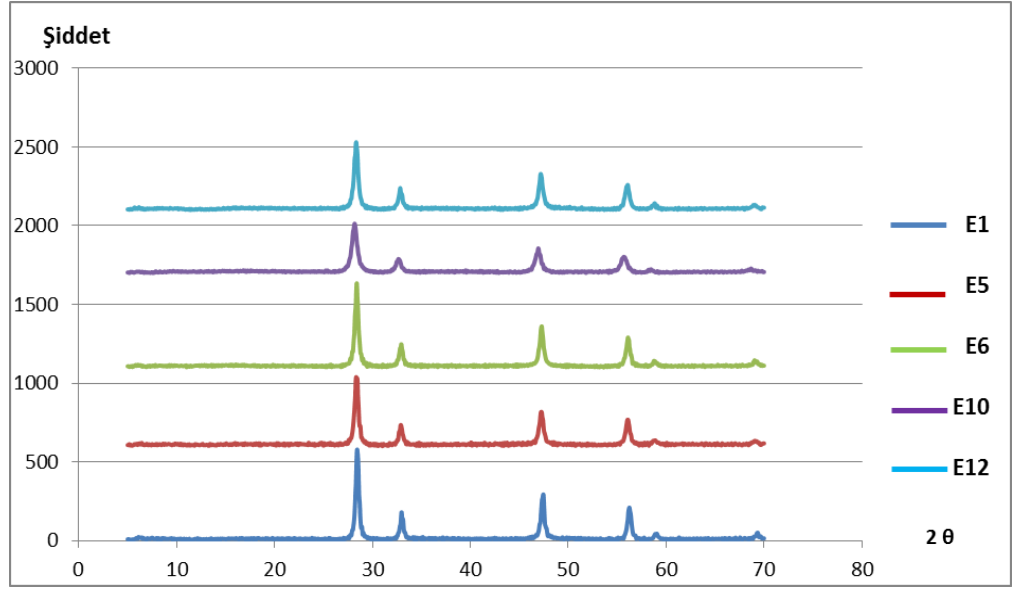
Şekil 3.35: 5 numaralı kompozisyona ait TEM görüntüleri.

Üretilen tozlara yapılan XRD analizleri sonucunda tüm kompozisyonların yapısında sadece CeO_2 fazı gözlemlenmiştir. Diğer eklenen katkı malzemelerinin XRD’de görülmemesinin nedeni olarak yapıya eklenen katkıların molar oranlarının yapı içinde ki genel olarak kütle oranının % 2’nin altında kalmış olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca herhangi intermetalik ve metal fazına saptanmamış olması da sentez reaksiyonunun tam anlamıyla başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir (Şekil 3.36).

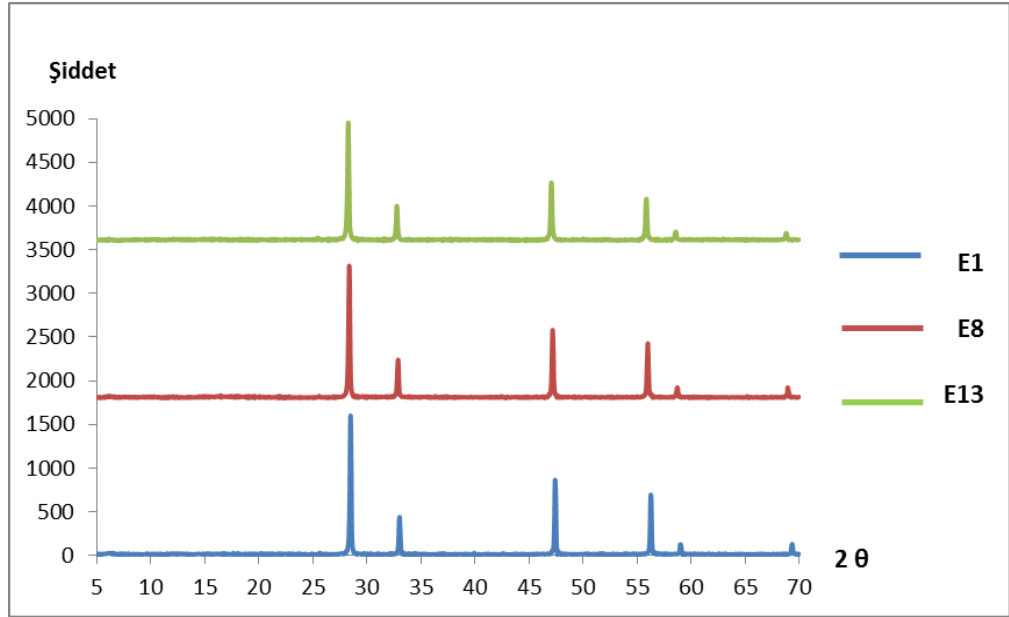


Şekil 3.36: 1-5-6-10 ve 12 No’lu kompozisyonlara ait XRD grafikleri.

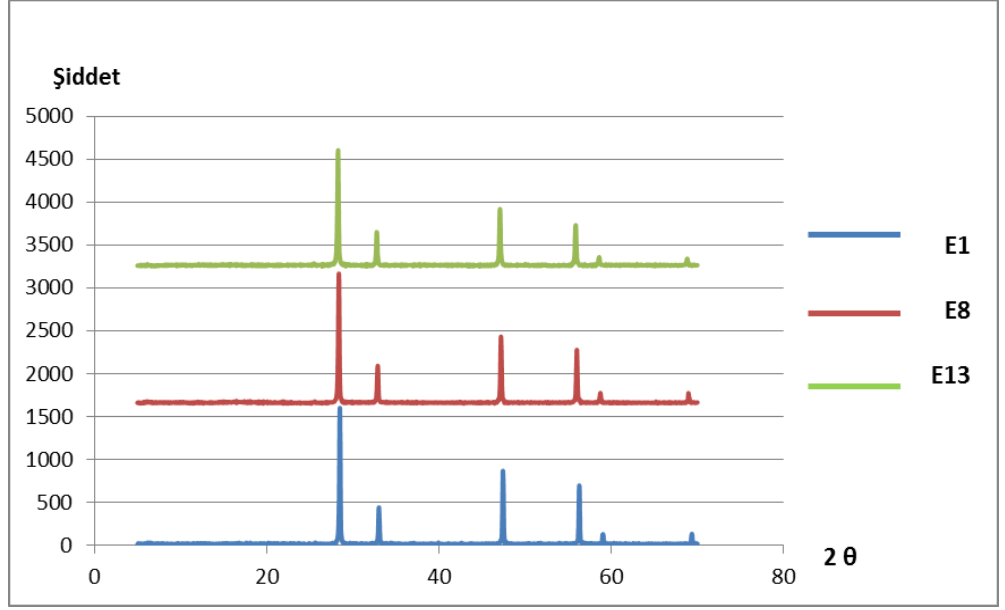
Sentezlenen tozlara 500 - 750 – 1000 ve 1250 °C ’lerde uygulanan ısıt işlemler sonucunda yapılan XRD analizlerinden elde edilen grafiklerdeki piklerin yapısı ve kristalit boyut verileri göz önüne alındığında, tozların artan sıcaklıkla orantılı bir şekilde artan kristalizasyona bağlı olarak şiddetlenen pikleri görülmektedir, Şekil 3.38’ de de seçilen kompozisyon için sahip olduğu pattern verilmiştir. Sonuçlardan gözlemlendiği kadarıyla sadece La katkılı kompozisyonların pik şiddetleri hem daha fazladır hem de pik çapları küçüktür, yani La katkısı ile sentezlenen tozların kristallik özellikleri daha baskındır. 1, 8 ve 13 numaralı farklı katkılarla üretilmiş olan kompozisyonların 500 °C ve 1250 °C sıcaklıklarda ısıt işlem görmüş grafikleri görülmektedir (Şekil 3.39).



Şekil 3.37: 1 numaralı kompozisyon için farklı sıcaklıklarda ısıtıl işlem görmüş XRD sonuçları.

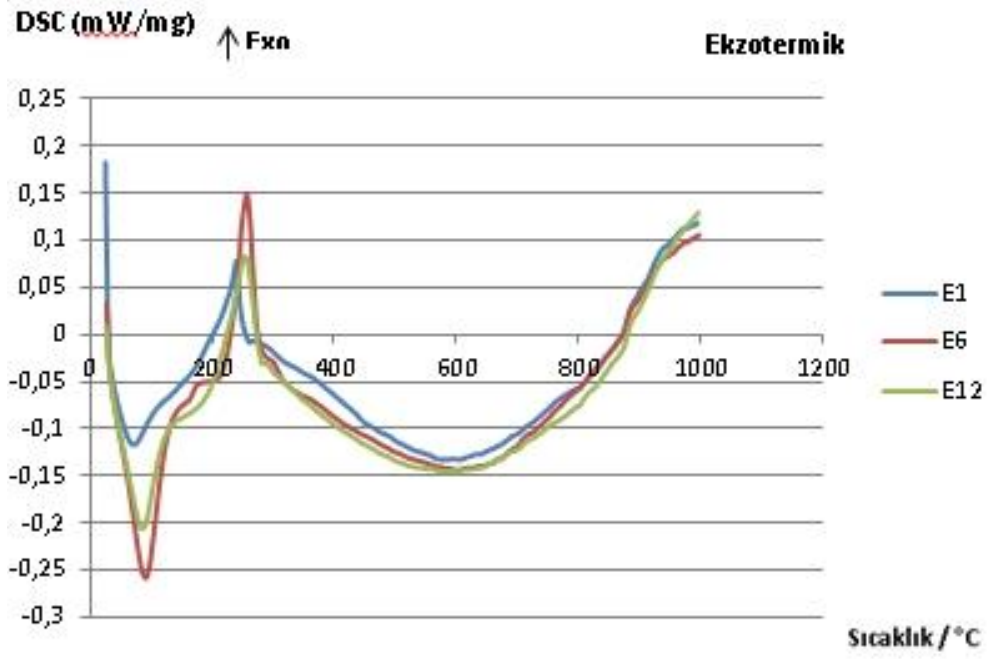


Şekil 3.38: 500 °C’de ısıtıl işlem görmüş numunelerin XRD grafikleri.

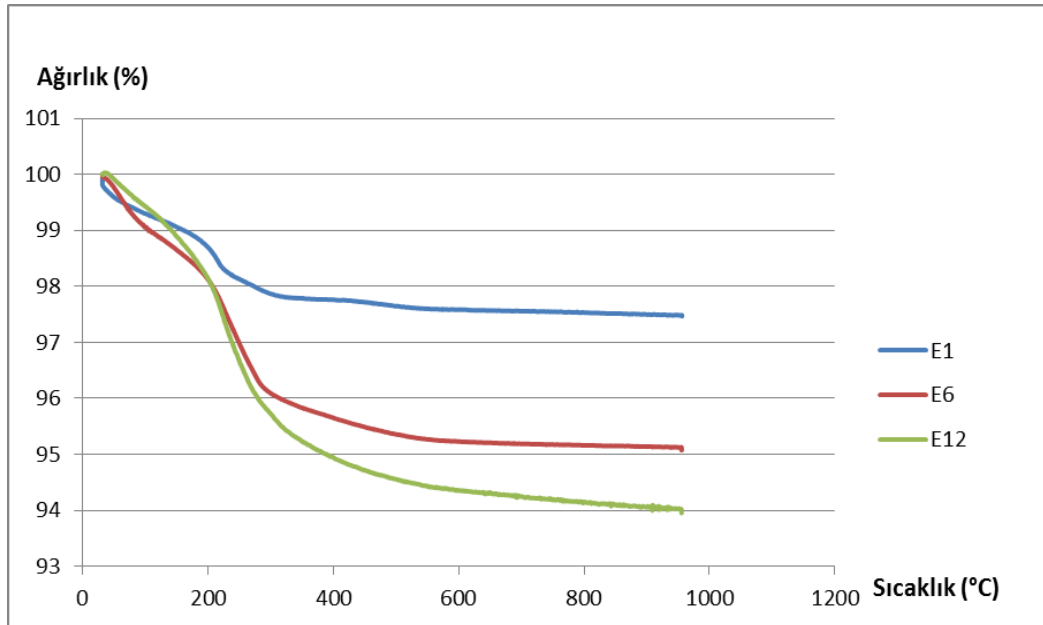


Şekil 3.39: 1000 °C’de ısıtılmış numunelerin XRD grafikleri.

1, 6 ve 12 numaralı numunelerin DSC-TGA analiz grafikleri incelenirse (Şekil 3.40) ısıtılma işlemine bağlı olarak malzeme yapısında ciddi anlamda belirgin olan bir kütle kaybı görülmemektedir (Şekil 3.41). Bu da sentezlediğimiz tozların organik bir bileşen içermemekle birlikte oksit malzeme olarak elde edildiğini göstermektedir. Farklı kompozisyona sahip malzemelerimizin ekzotermik bir reaksiyonla ilk kristallenme sıcaklıklarının düşük sıcaklıklarda gerçekleştiği (~250 °C) ve kristal büyümelerinin de 400 - 800 °C aralığında gerçekleştiği görülmektedir (Şekil 3.40). 800 °C’den sonra malzeme yapısında herhangi bir kütle değişimi gözlenmemiştir (Şekil 3.41).



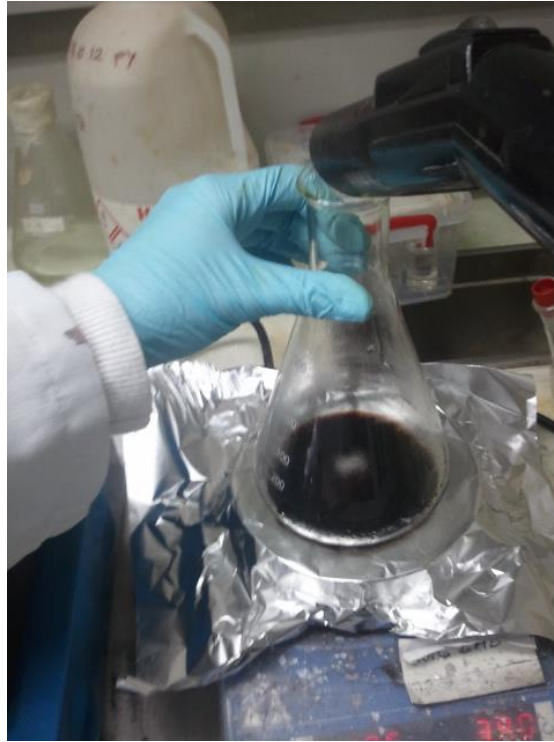
Şekil 3.40: 1, 6 ve 12 Numaralı kompozisyonlara ait DSC eğrileri.



Şekil 3.41: 1, 6 ve 12 Numaralı kompozisyonlara ait TGA eğrileri.

4. SONUÇLAR VE YORUMLAR

Tez çalışmasının laboratuvar ölçeğinde gerçekleştirilen ilk çalışmalarında yapılan Anot tozlarının üretimi bir önceki bölümde de belirtildiği üzere özel tasarım paslanmaz çelikten yapılmış bir reaktör içerisinde gerçekleştirilmiştir. Ancak üretilen tozların karakterizasyonu sonucunda GNP reaksiyonunun içerisinde yeterli miktarda oksijen bulunmayan kapalı ortama sahip reaktörde başarılı bir şekilde gerçekleştirilemediği görülmüştür. Bu durumun ana nedeni nin; reaktör ortamında yanma reaksiyonları için yeterli miktarda O_2 gazının bulunmaması olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, ağız sıkıca kapalı tutulan reaktörün içinde ısıtılan jelimsi karışımın içerisinde bulunan su ve alkol gibi akışkanların reaktör ortamında buharlaşarak yanma reaksiyonu öncesinde ortamda bir miktar nem ve yüksek basıncın oluşumuna sebep olması toz özelliklerini etkileyen önemli hususlar olduğu şeklinde düşünülmektedir.



Şekil 4.1: Cam Erlen içerisinde aktarılan karışım.

Katot ve Elektrolit nano tozlarının üretiminde de aynı olumsuzlukların yaşanmaması için farklı bir deney düzeneği hazırlanmıştır (Şekil 4.1). Resimde de

görüldüğü üzere, karışım tamamen jelleşmeden önce cam erlen içerisine aktarılmıştır. Isıtıcıli manyetik karıştırıcı üzerinde 300 °C’de karışım karıştırılarak ve ısıtılarak yapısındaki akışkanın hızlı bir şekilde buharlaşması sağlanmıştır. Karışımın jelimsi bir kıvama gelip kaynaması ve kabarması beklenirken bir taraftan da buharlaşan gazın vakumla cam beher ağzından alınması sağlanarak kap içine geri yoğunlaşması engellenmiştir (Şekil 4.2). Deneysel çalışmalar sürecinde kazanılan tecrübe ile yanma reaksiyonunun gerçekleşeceği zaman dilimi yaklaştığında 1500 ml’ lik cam beher manyetik karıştırıcının üzerine ters bir şekilde oturtulmuş ve reaksiyonun gerçekleştiği ana kadar ise hava sirkülasyonu ucunda ki açıklıktan devam ettirilmiştiir.



Şekil 4.2: GNP reaksiyonu öncesi karışımdan buhar çekilme işlemi.

Ancak revize edilen bu üretim şeklinin her defasında aynı şartları sağlayabilmesi noktasındaki çekincelerden dolayı sistemin optimize edilmesi ve yeni bir reaktör sisteminin geliştirilmesi gerektiği düşünülmektedir. Bu reaktörde oksijen giriş-çıkışını sağlayan kısımlar, ortam gaz basıncını belirleyen ve belli bir basınç artışında ortam basıncını dengeleyen sistem bulunmalıdır. Ayrıca kapak kısmına gerekli basınç ve sıcaklık göstergeleri eklenerek reaksiyon parametreleri işlem süresince takip edilebilmeli ve sistem üzerinde tam anlamıyla bir hakimiyet sağlanmalıdır.

Üretilen tüm tozların morfolojik yapıları ve termal davranışları genel olarak değerlendirildiğinde ise orta sıcaklıklarda çalışan katı oksit yakıt hücresinin ana bileşenleri olan anot, katot ve elektrolit üretimi için gerekli olan nano tozların üretiminde bu yöntemin oldukça iyi sonuçlar verdiği düşünülmektedir. Tozların sahip oldukları nano boyut ve küresel tane yapısı hücre çalışma sıcaklıklarının düşürülmesinde önemli bir etkiye sahiptir ve oluşturduğu hücre bileşeninin katalitik özelliklerini arttırmaktadır.

KAYNAKLAR

Avakyan P. B., Nersesya M. D., . Merzhanov A. G, (1996), Ame. Ceram. Soc. Bull. 75- 50.

Badwal S. P. S., (2001), “Stability of solid oxide fuel cell components”, Solid State Ionics, 143, 39–46.

Bansal N. P., Zhong Z., (2006), “Combustionsynthesis of $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-x}$ and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-x}$ nanopowdersforsolidoxidefuelcellcathodes”, Journal of powersources, 158, 148-153.

Boudghene Stambouli A., . Traversa E, (2002), “Fuel cells, an alternative to standard sources of energy”, Renewableand Sustainable Energy Reviews 6, 297–306.

Çınar Y., (2011), “Katı oksit yakıt pili kojenerasyon sistemlerinin konutlarda uygulanması.”, Yüksek Lisans Tezi, Nigde Üniversitesi.

Dias A., Moreira R. L., Mohallen N. D. S., Magn J., (1997), Mater. 172L9.

Deganello F., Marci G., Deganello G., (2009), “Citrate–nitrateauto-combustionsynthesis of perovskite-typen nanopowders: A systematicapproach”, Journal of the European Ceramic Society. 29, 439-450.

Fuel Cell Handbook (Seventh Edition), EG&G Technical Services, (2004), U.S. Department of Energy Office of Fossil Energyand National Energy Technology Laboratory P. O, Box 880 Morgantown West Virginia.

Gözütok B., (2007), “Polivinil Alkol (PVA) Bazlı Membranların Yakıt Hücrelerinde Uygulanabilirliğinin incelenmesi”,Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi.

Hayre O., Cha R. P., Colella S. W., Prinz W., F. B., (2006), “Fuel Cell Fundamentals”, John Wileyand Sons, 408, Newyork.

İbrahimoglu B., (2008) “ Hidrojenli Enerji Üreteçleri”, Nobel Yayın Dağıtım.

Kirubakaran A., Jain S., Nema R. K., (2009), “A review on fuel cell technologies and power electronic inter face”, Renewableand Sustainable Energy Reviews 13, 2430–2440.

Kondakindi R.R., Karan K., Peppley B.A., (2012), “A simple and efficient preparation of LaFeO_3 nanopowders by glycine–nitrateprocess: Effect of glycine concentration”, Ceramics International, 38, 449-456.

Larminie J., Dicks A., (2003), Fuel Cell Systems Explained. John Wileyand Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex.

Macek J., Novosel B., Marinsek M., (2007), “Ni–YSZ SOFC anodes—Minimization of carbon deposition”, *Journal of the European Ceramic Society*. 27, 487–491.

Mekhilef S., Saidur R., Safari A., (2012), “Comparativestudy of different fuel cell technologies”, *Renewableand Sustainable Energy Reviews* 16, 981– 989.

Mohan K. Dongare, Avinash M. Dongare, V. B. Tare, Erhard Kemnitz, (2002), “Synthesisandcharacterization of copper-stabilizedzirconia as an anodematerialfor SOFC”, *Solid State Ionics*, 152– 153 , 455– 462.

Munir Z. A., (1988), *Ceram. Bull.* 67-342.

Nguyen Q. M., (1993), “Ceramic Fuel Cells.”, *J. Am. Ceram. Soc.* 76(3), 563–88.

Pankov V. V., Pernet M., Germi P., Mollard P., Magn Magn J., (1993), *Mater.*120-69.

Priyatham T., Bauri R., (2010), “Synthesisandcharacterization of nanocrystalline Ni–YSZ cermetanodefor SOFC”, *Material Characterization*, 61, 54-58.

Raj N. Singh, (2007), “Sealing Technology for Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)”, *Int. J. Appl. Ceram Technol*, 134–144.

Report of California Energy Commission, (2001), November.

Ringuede A., Labrincha J.A., Frade J.R., (2001), “A combustion synthesis method to obtain alternative cermet materials for SOFC anodes”, *Solid State Ionics*, 549–557.

Rossmesl J., Wolfgang G. Bessler, (2008), “Trends in catalyticactivityfor SOFC anodematerials”, *Solid State Ionics*, 178, 1694–1700.

Sengül E., (2007), “In Partial Fulfilment of The Requirements”, *Middle East Technical Universty, The Degree of Master of Science*, 141, Ankara.

Senol R, Üçgül Ý, Acar M, (2007), “Yakıt Pili Teknolojisindeki Gelişmeler ve Tasıtlara Uygulanabilirliğinin İncelenmesi.”

Singhal S.C., (2000), “Advances in solid oxide fuel cell technology.” *Solid State Ionics*, 135, 305–313.

Singhal S.C., (2002), “Solid oxide fuel cells for stationary, mobile, and military applications.”, *Solid State Ionics* 152–153, 405–410.

Stambouli A. B., Traversa E., (2002), *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 6, 433–455.

Takuichi A., (2004), “Proton Conducting Material”, *Proton Conducting Membrane and Fuel Cell. United States Patent* 2004040180251.

Tietz F., Buchkremer H. P., Stover D., (2002), “Components manufacturing for solid oxide fuel cells.”, Solid State Ionics, 152– 153, 373– 381.

Yıldız Ö., (2012), “Glisin Nitrat Yöntemiyle (GNP) Nano Seramik Toz Üretimi” Ders Notları, Kocaeli Üniversitesi.

Yıldız Ö., Soydan A. M., Ata A., Tunaboylu B., Akın D., İpcizade E. F., (2012), “Properties of Ceria Based Novel Anode Nano Powders Synthesizedby Glycine-Nitrate Process”, ACTA Polonica Physica A.

Yıldızbilir F., (2006), “Yakıt Pili ile Elektrik Enerjisi Üretimi”, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi.

W. L. Lundberg, S. E. Veyo, H. Yokokawa, S. C. Singhal, (2001), Proc. 7th Intl. Symp. SOFC, Tsukuba, The Electrochem. Soc., Pennington, NJ, USA, (June 3 – 8, 2001) 78–87.

Web 1, (2013), http://en.wikipedia.org/wiki/William_Robert_Grove, (ErişimTarihi: 12/04/2013).

Web 2, (2013), <http://airandspace.si.edu/exhibitions/attm/a11.jo.fc.1.html>, (ErişimTarihi: 19/04/2013).

Web 3, (2013), <http://www.netinform.net/h2/h2mobility/Detail.aspx?ID=278>, (ErişimTarihi: 21/04/2013).

Web 4, (2013), <http://turevmak.com.tr/>, (ErişimTarihi: 12/04/2013).

Web 5, (2013), <http://okul.selyam.net/docs/index-17409.html>, (ErişimTarihi: 12/04/2013).

Web 6, (2013), <http://www.anthraxinvestigation.com/HelpNeeded.html>, (Erişim Tarihi: 12/04/2013).

ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında İstanbul’da doğmuştur. Ayvalık Anadolu Lisesinden 2005 yılında mezun olmuş, aynı yıl Dumlupınar Üniversitesi, Seramik Mühendisliği bölümünde lisans eğitimine başlamıştır. 2009 yılında aynı bölümü bitirip, Eylül 2010 tarihinde Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans programına başlamıştır.