

T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
KOORDİNASYON BİRİMİ



**SİLİNDİRİK KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİNDE (SOFC) KATI
ELEKTROLİTİN PERFORMANSININ ANALİZİ**

Proje No: FBY-12-4083

Tez Projesi, Yüksek Lisans

SONUÇ RAPORU

Proje Yürütücüsü:

Doç. Dr. Nesrin DEMİR
Mühendislik Fakültesi/Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü

Prof. Dr. Hüseyin YAPICI
Mühendislik Fakültesi/Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü

Doç. Dr. Gamze GENÇ
Mühendislik Fakültesi/Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü

Temmuz 2015

KAYSERİ

TEŞEKKÜR

Bu proje çalışmasına maddi destek veren Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (Proje No: FBY-12-4083) teşekkür ederiz.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
TEŞEKKÜR	2
İÇİNDEKİLER	3
ÖZET	4
ABSTRACT	6
1. GİRİŞ	8
2. KONU VE KAPSAM	10
3. SİLİNDİRİK KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİNDE (SOFC) KATI ELEKTROLİTİN PERFORMANSININ ANALİZİ	13
4. SONUÇ VE ÖNERİLER	25
KAYNAKLAR	26

ÖZET

Sanayide üretim artışının sağlanması ve katma değer elde edilerek rekabet gücünün yükseltilmesi, gelişmiş ürünlerin üretimine gidilmesi, ancak teknoloji üretimi ile mümkün olmaktadır. Teknoloji üretemeyen ülkeler yeni Dünya düzeninde ayakta kalmakta zorlanacaklar ve çok nüfuslu, geliri artmayan fakir ülkeler sınıfında yer alacaklardır. Bugün, dünyada enerji konusunda yaşanan sıkıntılar nedeniyle bütün gelişmiş ülkeler kendi enerji kaynaklarını aramakta ve özellikle yenilenebilir ve temiz enerji kaynakları konusunda araştırmalar yaparak teknolojiler geliştirmektedirler. Bu gelişimde rekabet gücü ön plana çıkmakta, bunun da yolu daha fazla araştırma geliştirme (AR-GE) yapmaktan geçmektedir. AR-GE faaliyetleri dünyada yenilik merkezleri, teknoparklar ve teknoloji merkezlerinde yürütülen çalışmalar ile elde edilebilmektedir.

Dünyada hızla artmakta olan nüfusa bağlı olarak enerji ihtiyacı ve sanayi devriminin de bir sonucu olarak ortaya çıkan enerji gereksinimi fosil yakıtların tükenmeye başlaması ile enerjinin sürdürülebilirliği adına yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmeyi hızlandırmıştır. Günümüzde kullanılan başlıca enerji kaynaklarından olan hidrojen enerjisine yönelik çalışmalar da hızla artmakta ve hidrojenden elektrik üretimi için kullanılan en güzel yollardan birisi olan yakıt hücrelerine olan ilgi tükenen petrol rezervleri göz önüne alındığında çok iyi bir ivmelenme göstermiştir. Son otuz yıldır, hidrojen enerji sistemlerinin çeşitli yönleri ve uygulamaları giderek daha fazla araştırılmıştır. Hidrojen enerjisi birincil bir enerji kaynağı olmayıp bir enerji taşıyıcısı olarak petrol ve doğalgazın taşıdığı bütün özellikleri fazlasıyla taşımakta üstelik enerji dönüşümü esnasında çevreye herhangi bir emisyon yaymamaktadır. Birçok kullanım alanı bulunan yakıt hücreleri savunma, havacılık, uzay sanayi, ev uygulamaları ve daha genel olarak da sanayi uygulamalarında yaygın olarak kullanılmakta ve enerji üretimi konusunda çok iyi bir alternatif enerji kaynağı olarak anılmaktadır. Sanayi uygulamalarında tercih edilen Katı Oksit Yakıt Hücreleri (SOFC) yüksek verimleri, endüstriyel uygulamalarının yüksek oluşu ve kullanılan seramik malzemelerden dolayı hem daha düşük maliyet hem de dayanıklılık ve uzun ömürler sağlaması sebebiyle büyük avantaj sergilemektedirler.

Ülkemizin enerji ihtiyacının %62'sini ithal etmek zorunda kaldığı ve fosil yakıt kullanarak elektrik enerjisine dönüşüm sağlayan santrallerin toplam veriminin %30 olduğu göz önüne

alınırsa enerjinin alternatif, temiz yollardan ve verimli kullanımının önemi açıkça görülmektedir. Bu oranlar göz önüne alındığında proje kapsamında üretimi yapılacak olan ve SOFC'ler arasında en yüksek verime sahip olan silindirik SOFC sistemlerinin üretiminin ülkemiz enerji ihtiyacına yapacağı katkı göz ardı edilemez. Bu sayede ülkemizde Silindirik SOFC için kullanım alanı sunulan alanlardaki enerji ihtiyacının karşılanması için alternatif bir yol konusundaki teorik ve pratik deneyim sağlanarak geleceğin yaygın teknolojileri arasına girmiş olan bu sistemlerle dünya üzerindeki birçok ülkeye göre birkaç adım önde ilerlemiş olacağız. Siemens Westinghouse, General Electric gibi büyük kuruluşların yarıştığı, ithal edilmek zorunda kalınan ve en yeni teknolojilerden olan silindirik katı yakıt hücrelerinin üretimi konusu, ülkemiz için bu konuda atılmış olan güzel bir adım olacaktır. Milli sermayemizin korunması için ve ticarileşmesi içinde iyi bir kaynak sağlayacaktır.

Anahtar Kelimeler: Katı Oksit Yakıt Hücreleri; Kaplama

ABSTRACT

Providing increase in production and raising the power of competition with getting accretion value in industry, producing developed products, is only possible with manufacturing technology. The countries that cannot produce technology will have difficulty to stand against the new world adjustment and will take place in the class of the poor countries that are overpopulated and have constant revenue. Today, all developed countries are searching for their own energy sources and developing technologies by researching especially about renewable and clean energy sources because of the distresses about energy in the world. The power of competition is coming out in this development and it is possible with making more research and development (R&D). R&D activities are being gained by the works being executed in the innovation centers, technoparks and technology centers.

According to the population that growing fastly, the need for energy and the energy requirement that appeared as a result of industry revolution, and consuming fossil fuels accelerate the orientations to renewable energy sources in terms of the sustainability of energy. The works about hydrogen energy that is one of the mainly used energy sources today, are increasing fastly and the interest on the fuel cells that are one of the best ways to generate electrical energy from hydrogen, have shown a very good development when the consuming petroleum reserves are considered. For the last thirty years, different points and applications of hydrogen energy systems have been investigated more and more. Hydrogen energy is not a primary energy source, but as an energy transporter, it carries all the characteristics dreadfully that petroleum and natural gas have, and also it doesn't disperse any emission to the environment during the energy conversion. The fuel cells that have many uses, are being widely used in defense, aviation, space industry, house applications and more generally in industrial applications and they are being termed as a very good alternative energy source about producing energy. Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) that preferred in industrial applications, show big advantages about high efficiencies, high applicability for industry, and because of the ceramic materials used, lower cost, strength and longer life.

Considering that our country has to import 62% of energy demand and the total efficiency of the power stations that provide energy by using fossil fuels is 30%, the importance of the use of energy from alternative, clean and efficient ways can be seen obviously. In terms of these

rates, the production of tubular SOFC systems that will be produced as a part of this project and have the highest efficiency among the SOFCs will be very helpful about our country's energy need. With this way, theoretical and practical experience about an alternative way for energy need that has use of tubular SOFC in our country, will be provided. Thus, we will be well forward among the other countries on the world with these systems that are parts of future common technologies. The case of the production of tubular fuel cells that big companies like Siemens Westinghouse, General Electric compete for has to be imported, and one of the newest technologies, will be the best step about this subject for our country. This will provide a good reference to protect our national capital and commercialize the fuel cells.

Keywords: Solid Oxide Fuel Cells; Diffusion; Coating

1. GİRİŞ

Enerji ihtiyacını karşılamak için, fosil enerji kaynaklarının gün geçtikçe tükeniyor olması dünya çapında çeşitli ekonomik, çevresel ve güvenlik sorunlarına neden olmaktadır. Yüksek verime ve güç yoğunluğuna sahip ve kullanımı esnasında sera gazı etkisi yaratmayan yakıt pilleri ulaşım sektöründen taşınabilir cihazlara savunma sanayisinden güç santrallerine kadar geniş bir uygulama alanına sahip geleceğin en çok umut vaat eden güç kaynağı olarak bilinmektedir. Yakıt pilleri fosil yakıtların kimyasal özelliklerinden dolayı süregelen potansiyellerini direkt olarak elektriğe çevirirler ve bu yüksek dönüşüm değerleri onları gelecek nesil enerji sistemlerinde en güçlü aday haline getirmektedir. Günümüzde SOFC'ler ise geliştirilen bütün yakıt pillerine göre en yüksek verimliliğe sahiptir. SOFC'lerin enerji üretim verimliliğinin daha yüksek oluşunun yanı sıra endüstriyel uygulamasının daha kolay olması, katı elektrolit olarak kullanılan seramik hücrenin mekanik dayanıklılığının ve termal stabilizasyonun daha yüksek olması, sanayide daha fazla uygulama alanlarına sahip olması gibi birçok üstün yönleri bulunmaktadır. Ayrıca diğer ülkelerde yapılan endüstriyel uygulamalara bakıldığında, tüm yakıt pilli hücreleri yerine SOFC tipi hücrelerin kullanımlarının daha yaygın olduğu, özellikle elektrik üretim santrallerinde SOFC'nin tercihen kullanıldığı da anlaşılmaktadır. Sanayiye yönelik temiz ve yüksek verimde enerji üreten santraller kurulmasında özellikle SOFC türü yakıt hücreleri tercih edilmektedir [1-7].

Enerji kaynaklarına olan ilginin sürekli artmasına bağlı olarak, SOFC türlerinden hem düzlemsel plaka SOFC, hem de silindirik SOFC'leri geliştirmek ve ticarileştirmek için büyük girişimlerde bulunulmuştur. Düzlemsel plaka SOFC'ler ile kıyaslandığında silindirik SOFC'ler daha düşük teorik performansla sahip olmasına rağmen, önemli termal şok dayanımı ve sızdırmaz tasarıma olanak sağlayan benzersiz geometrik avantajları vardır [8]. Bu avantajları sayesinde daha dayanıklı ve uzun ömürlüdürler.

SOFC'lerde elektrolit olarak Y_2O_3 , CeO_2 , Bi_2O_3 ve $LaGaO_3$ v.b. maddeler kullanılır. Elektrolit malzemeleri yüksek iyonik geçirgenlik, düşük direnç, yüksek sıcaklıkta kararlılık, diğer elektrotlar ile uyumlu, düşük porozite gibi özelliklere sahip olmalıdır. Elektrolit olarak en yaygın yitriyum katkılanmış zirkonya (YSZ) kullanılmaktadır. Bunun nedeni termal ve mekanik şoklara karşı yüksek dayanıklılık, yüksek iyonik geçirgenlik, uzun kullanım ömrü ve diğer alternatiflere göre daha ucuz olmasıdır. SOFC'lerde anot olarak NiO , Ag_2O , Ag , Cu

v.b. maddeler kullanılır. Anot elektrotunun yüksek elektronik iletkenlik, porozluk gibi özellikleri olması gerekir. Anot olarak en yaygın NiO maddesi kullanılırken literatür çalışmalarında NiO-elektrolit karışımı (sermet) sistemleri de kullanılmaktadır. Bunun sebebi yüksek elektro-katalitik aktivitesi, indirgenme ortamında kararlı olması, kütle transferi kayıplarını önlemek için yeterince ince yapılabilir olması ve en önemlisi de diğer anot materyallerine göre maliyetinin az olmasıdır. SOFC’lerde katot olarak genellikle Lantan tabanlı perovskit malzemeler kullanılır. Katot elektrotunun yüksek elektronik ve iyonik iletkenlik (karma iletkenlik), porozluk gibi özellikleri olmalıdır. Katot elektrotu olarak en yaygın kullanılan malzeme ise Lantan stronsiyum mangan (LSM) perovskit’tir. Katot elektrotu olarak LSM maddesinin tercih edilmesinin nedeni yüksek sıcaklıklarda iyi bir elektronik ve iyonik (karma) iletkenlik göstermesi, elektrot polarizasyonunu düşürmesi, diğer ekipmanlarla uyumlu termal genleşme katsayısına sahip olması ve alternatiflerine göre daha ucuz olmasıdır [9-12].

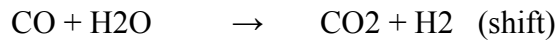
Silindirik SOFC’lerin üretilmesi için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bunlar daldırma kaplama, elektrokimyasal buhar depozisyonu, elektroforetik buhar depozisyonu, spreycaplama yöntemi ile kaplama, ultrasonik püskürtme kaplama, elektrostatik toz kaplama yöntemleridir. Bu proje kapsamında yakıt hücresi sisteminin düşük üretim maliyetli ve enerji üretim veriminin yüksek olması hedeflenmiştir. Hem ekonomik hem de yüksek performanslı bir ürün elde edebilmek amacıyla proje kapsamında 2 farklı kaplama tekniği denenmiştir. Yapılan literatür çalışması sonucunda maliyet açısından çok daha uygun ve bizlere yerli üretimde esneklik sunabilecek püskürtme ile kaplama yöntemi ve daldırma ile kaplama yöntemleri seçilmiştir.

2. KONU VE KAPSAM

Sayısal modelin oluşturulması

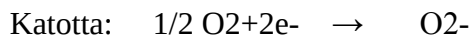
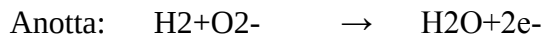
Matematiksel modeller ve sayısal benzetimler yakıt pillerinin tasarım ve optimizasyonlarında önemli rol oynamaktadır, böylece bu sistemler daha iyi bir şekilde geliştirilebilir ve analiz edilebilir. Sayısal çalışmalara temel oluşturacak SOFC'nin analitik modeli MATLAB kodu kullanılarak hazırlanmıştır.

Katı oksit yakıt hücrelerinde yakıt olarak saf H₂'nin yanı sıra hidrokarbonlar da kullanılabilir, yüksek sıcaklıkta gerçekleşen reforming prosesi sayesinde aşağıda görülen reaksiyonlar ile SOFC'lerin yüksek güç yoğunluklarında çalışmaları mümkün olmaktadır [13].



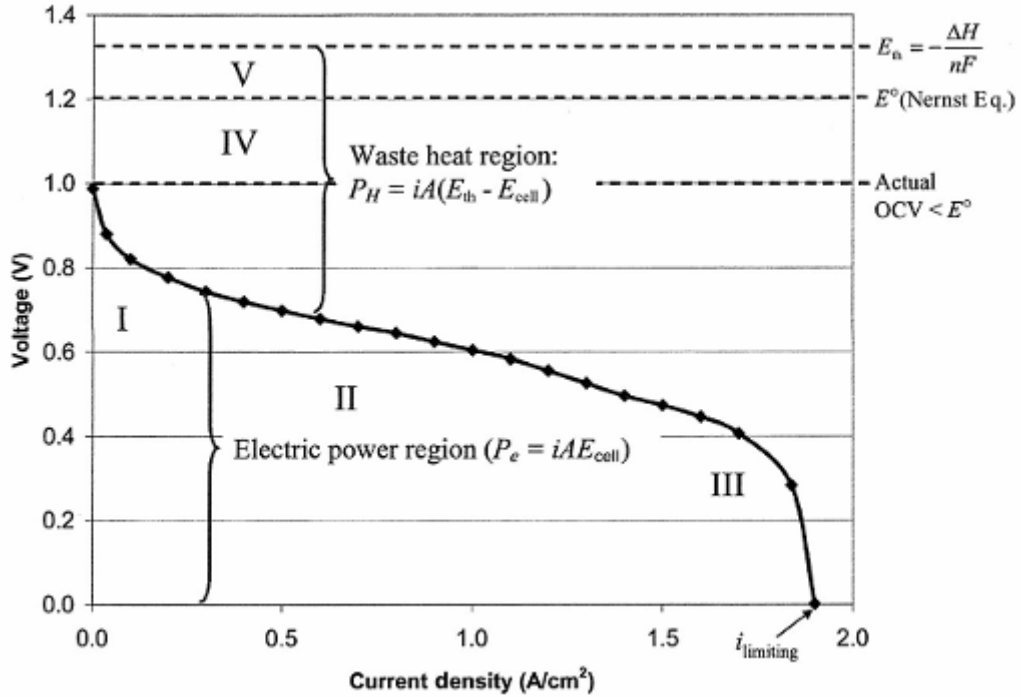
CH₄ gazı yüksek sıcaklıkta su buharı ile birleşerek CO ve 3 tane H₂ oluştururlar. Bu esnada çıkan CO gazı da H₂O(g) ile tekrardan reaksiyona girerek CO₂ ve H₂ oluştururlar. Yakıt hücresi içerisinde de H₂ gazı O₂ ile H₂O(g) oluştururlar.

Bir SOFC'de O₂ yakıt hücresinin katotunda yer alan üçlü faz bölgesinde iyonlarına ayrışarak O₂⁻ iyonları elektrolit tabakasından anota doğru yol alır. H₂ iyonları da anot tabakasından elektron açığa çıkarak bu elektronların dış devreden katota doğru yol alması sağlanır ve elektrik enerjisinin üretimini gerçekleştirirler.



Bir yakıt hücresinin performansını ve karakteristiğini belirlemek için voltaj-akım bağıntısı ile ifade edilen polarizasyon eğrisi kullanılmaktadır. Polarizasyon eğrisi geometrik elektrot alanına bağlı olarak çizilir voltaj ve böylece sonuçlar farklı boyuttaki hücrelere de

ölçeklenebilir. Şekil 1’de bir yakıt pili için tipik bir polarizasyon eğrisi (V-I) gösterilmektedir. Şekilden görüldüğü üzere bu eğri 5 bölgeden oluşmaktadır [14-16].



Şekil 1. Bir yakıt hücresi için polarizasyon eğrisi [1]

I bölgesinde, elektrotlardaki aktivasyon(kinetik) kayıpları baskındır.

II bölgesinde, yakıt pilinin ohmik kayıpları baskındır. Bu kayıplar, elektrolit, katalizör tabakalar, hücre bağlantıları ve arayüzeyleri boyunca oluşan tüm elektriksel ve iyonik kayıpları kapsar.

III bölgesinde reaktantların elektrotlardaki kütle transport sınırlamaları nedeniyle oluşan yakıt hücresi konsantrasyon kayıpları baskındır.

IV bölgesindeki kayıplar Nernts termodinamik denge potansiyelinden kaynaklanan kayıpları göstermektedir.

V bölgesindeki kayıplar entropi değişiminden kaynaklanan maksimum termal voltaj nedeniyle oluşmaktadır. Şekil 1 negatif ΔS 'e sahip bir yakıt hücresi için çizilmiştir. Eğer entropi değişimi pozitifse, Nernts voltajı termal voltajdan büyüktür ve entropi değişimiyle oluşan ısı üretimi negatiftir.

Şekil 1'deki I-III bölgelerinde baskın kinetik, ohmik ya da kütle transfer polarizasyonu ayrıık değildir. Bu, tüm kayıplar toplam akım aralığına etkir anlamına gelmektedir. Hücre akımında

üretileen elektriksel güç, hücre akımının yakıt hücresi voltajına bölümüdür, ısı üretimi de hücre akımının farklı bir voltaja bölümü, termal voltajdan bu voltaj değerine düşümüdür. Çünkü elektriksel enerjiye dönüşmeyen termodinamik olarak kullanılabilir enerji ısıya dönüşür, termodinamik verim bağıl voltaj potansiyelinin atık ısı ve elektriksel güce dönüşümü ile karşılaştırma yapılarak hesaplanabilir. Genel olarak bir yakıt hücresinin çalışma voltajı 1 nolu denklem kullanılarak bulunabilir.:

$$E_{cell} = E_0(T, P) - \eta_{a,a} - |\eta_{a,c}| - \eta_r - \eta_{m,a} - |\eta_{m,c}| - \eta_x \quad (1)$$

$E_0(T, P)$, Nernst bağıntısıyla hesaplanan, hücrenin teorik açık-devre potansiyelidir. Anot ve katottaki aktivasyon kayıpları, sırasıyla $\eta_{a,a}$ ve $\eta_{a,c}$ ile ifade edilir. IV bölgesindeki polarizasyon, yakıt ve oksitleyicinin elektrolitten geçişi ya da hücre içindeki kısa devrelerin bir sonucudur. Nernst denge voltajından uzaklaşma (η_x), geçiş akımı sonucu olarak modellenenebilir. Ohmik (direnc) kayıpları (η_r) ile gösterilir. Anot ve katottaki kütle transfer kayıpları sırasıyla $\eta_{m,a}$ ve $\eta_{m,c}$ ile gösterilir.

Nernst denklemleri bir yakıt pilinden üretilebilecek maksimum gücü tayin etmek amacıyla kullanılmaktadır. Bir yakıt hücresinde maksimum beklenen voltaj değeri olan termal voltajdan sonraki en büyük değer Nernst Voltajıdır. Teorik olarak bir hücreden beklenen voltaj değeri açık devre voltaj değeridir ve denklem 2'deki gibi ifade edilir.

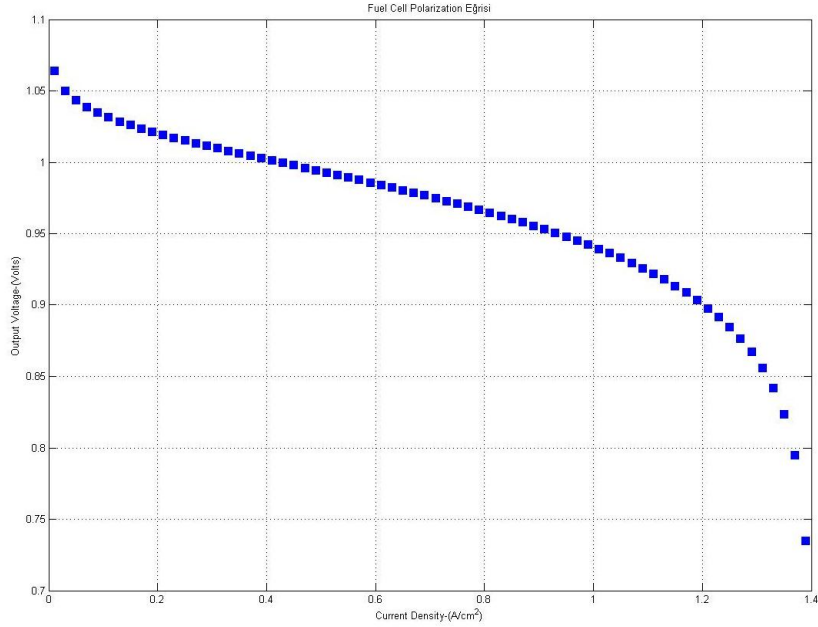
$$E(T, P) = E^0(T) + \frac{R_u \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \left[\frac{(y_{H_2} \cdot P_a) \cdot (y_{O_2} \cdot P_c)}{1} \right] \quad (2)$$

2 nolu denklemde R_u ideal gaz sabiti, T sıcaklık, n elektron sayısı, F Faraday sabiti, y_{H_2} H_2 'nin mol oranı, y_{O_2} O_2 'nin mol oranı, P_a anot basıncı, P_c katot basıncı ve E^0 tersinir voltajı göstermektedir. E^0 ifadesi 3 nolu denklemde verilmiştir.

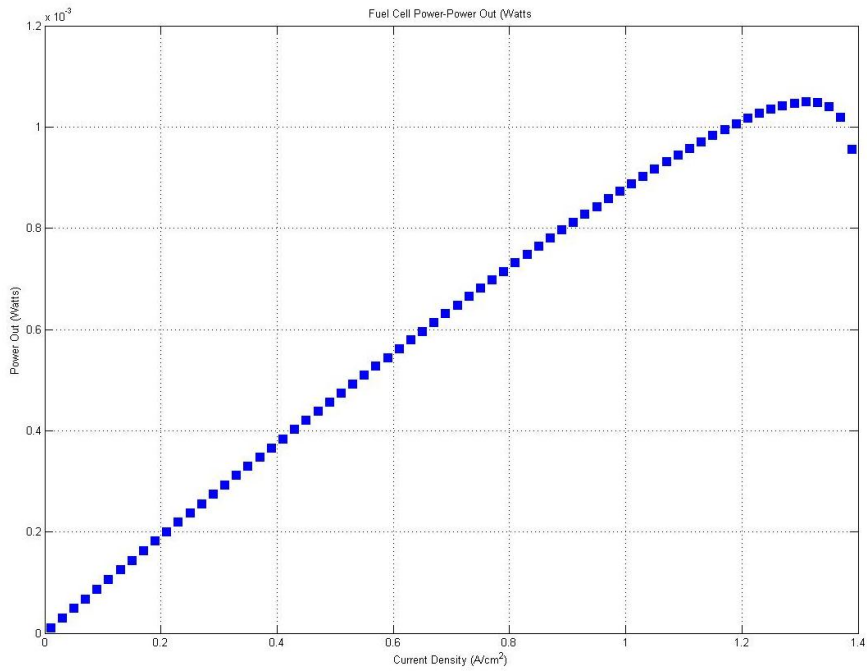
$$E^0 = -\frac{\Delta G}{n \cdot F} = -\frac{\Delta H - T \cdot \Delta S}{n \cdot F} \quad (3)$$

3 nolu denklemde ΔG Gibbs enerji değişimini, ΔH entalpi değişimini ve ΔS ise entropi değişimini göstermektedir.

Yapılan analitik çalışmalar sonucunda 1000 °C için elde edilen polarizasyon eğrisi ve güç yoğunluğu grafiği Şekil 2 ve Şekil 3’de verilmiştir.



Şekil 2. 1000 °C için elde edilen polarizasyon eğrisi



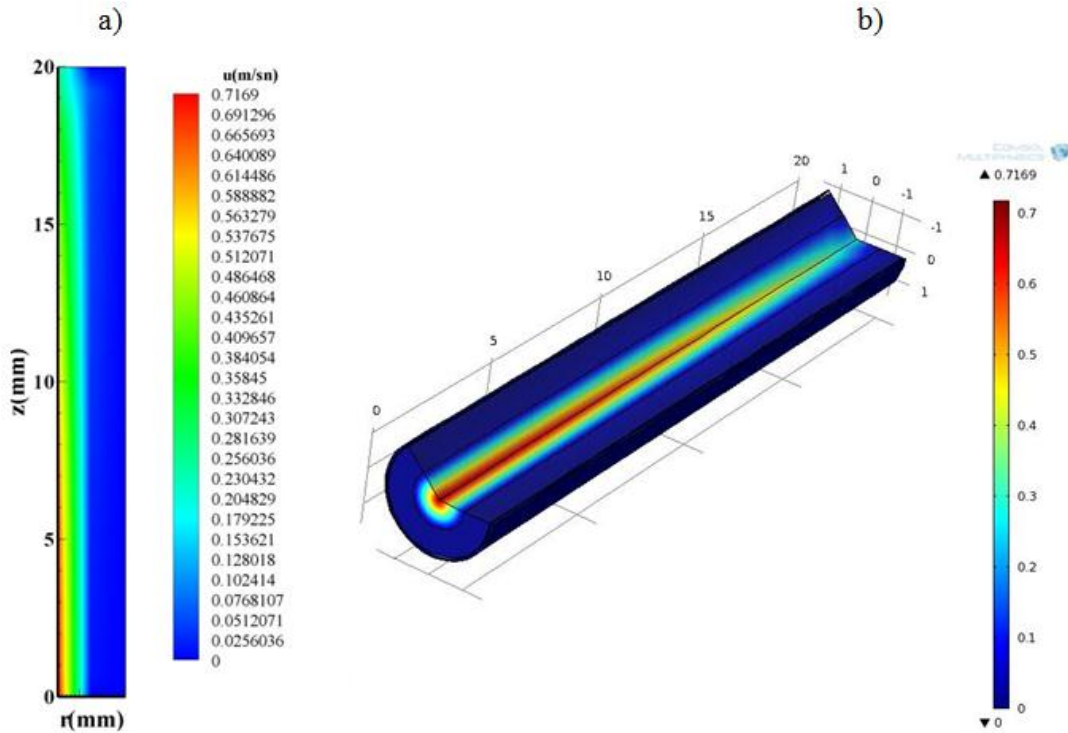
Şekil 3. 1000 °C için elde edilen güç yoğunluğu

3. SİLİNDİRİK KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİNDE (SOFC) KATI ELEKTROLİTİN PERFORMANSININ ANALİZİ

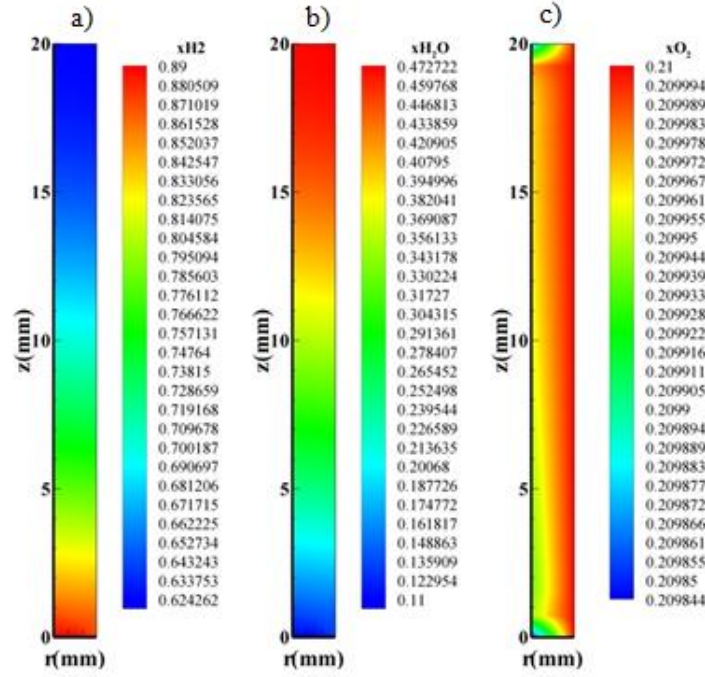
Yapılan çalışmada türlerin reaksiyonları, hücre içerisindeki molar dağılımlar, konsantrasyon dağılımları, akım dağılımı, elektriksel potansiyel dağılımı, hız dağılımı, basınç dağılımı incelendi. Ayrıca bazı parametrelerin hücre çalışma performanslarına etkileri incelenerek optimum çalışma şartları belirlendi. Sonuç olarak optimizasyon parametreleri ile tekrar bir çözüm yapılarak model giriş şartları ile optimizasyon parametreleri karşılaştırıldı [17-19].

Akış Davranışı ve Türlerin Dağılımları:

Şekil 4'de görüldüğü gibi poroz anot bölgesinde hız profilinin 0.7 m/sn'den 0.2 m/sn'ye doğru düştüğü görüldü. Sıcaklık sabit ve gazların sıkıştırılmaz olduğu kabul edilmesi -z yönünde hızın yavaşça düşmesine sebep oldu. Kanal merkezine doğru akış hızının 0.7 m/sn olduğu ancak kanal çıkışındaki atmosferik basınca doğru hızın sıfıra doğru yaklaştığı gözlemlendi. Hızın yüksek veya düşük oluşu kanal içerisinden poroz bölgeye olan reaktant transferini etkileyeceğinden dolayı KOYH performansını etkilemektedir, yüksek hızlar reaktant transferine ve difüzyona bağlı kayıpları azaltırken, yüksek hızlarda ise yakıt tüketimi sorunları ortaya çıkmaktadır.

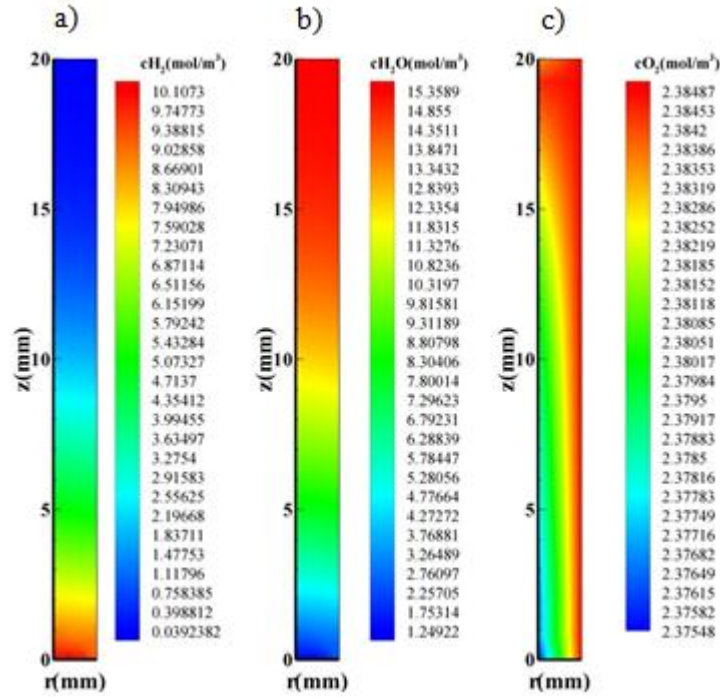


Şekil 4. a) 2D Olarak Hücre içerisindeki hız dağılımı; b) 3 D Olarak hücre içerisindeki hız dağılımı



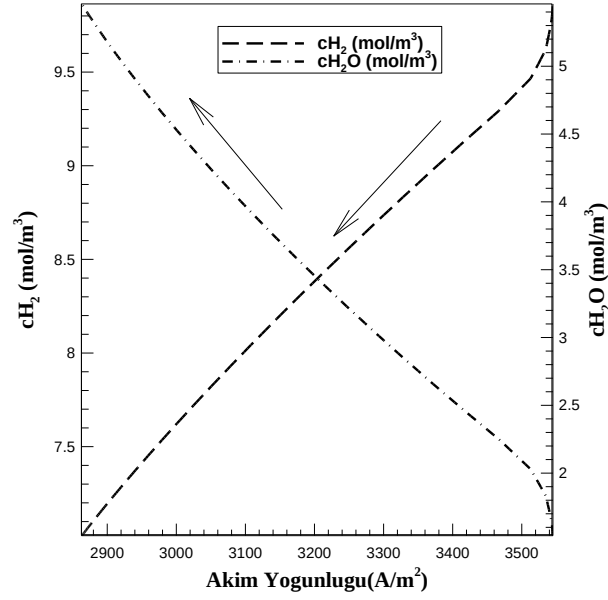
Şekil 5. a) Hücre içerisinde H_2 'nin molar oranının değişimi; b) Hücre içerisinde O_2 'nin molar oranının değişimi; c) Hücre içerisinde H_2O 'nun molar oranının değişimi

Şekil 5'de reaktantların hücre içerisindeki molar oranlarının değişimleri görülmektedir. Şekil 5a'da %89 molar oranla kanal içerisine yollanan H_2 'nin 2 cm'lik hücre içerisinde anot/elektrolit ara yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonlardan dolayı z yönünde 1.5 cm civarında molar oranının % 65'lere düştüğü görülmektedir. r yönünde ise bu düşüş çok yavaş olmakta ve anot gaz kanalına nemlendirilmiş olarak yollanan H_2 gazı, O_2 ile reaksiyona girerek tükendikçe yine anot-elektrolit tabakasındaki reaksiyonların etkisiyle kanal içerisinde H_2O 'nun molar oranı z yönünde %11'den %47'lere ulaşmaktadır. Katot tabakası boyunca hücre içerisine difüze olan O_2 miktarı ise her r yönünde özellikle H_2 'nin hücre içerisine girdiği bölgelerde net bir düşüş gösterirken anot tarafında azalan H_2 molar oranının etkisiyle z yönünde 1.5 cm civarında O_2 molar oranı katot/elektrolit ara yüzeyinde yükseldi. Bu sonuçlara göre anot gaz kanalından anot tabakasına difüze olacak olan reaktantların difüzyon hızlarının azalması daha az reaksiyon oranına yol açacağından hücre performansını da azaltacaktır, diğer bir deyişle hücre performansı anot destekli KOYH'de anot tarafından difüzyona uğrayan reaktant miktarına bağlıdır.



Şekil 6. a) hücre içerisindeki hidrojen konsantrasyonunun değişimi; b) hücre içerisindeki su konsantrasyonunun değişimi; c) Hücre içerisinde katot tarafındaki O_2 konsantrasyonunun değişimi

Şekil 6’da ise anot destekli KOYH modelinde ortaya çıkan konsantrasyon değişimleri görülmektedir. Konsantrasyon birim hacimdeki mol olarak nitelendirildiğinden konsantrasyon değişimleri de molar oranın değişimiyle benzer sebeplerle olmaktadır. Şekil 6c incelendiğinde indirgenme reaksiyonu sonucunda O_2 konsantrasyonu kanal içerisinde katot/elektrolit yüzeyinde H_2 ile reaksiyonuna paralel olarak 1.5 cm’lik bir bölgede oldukça azalmakta, $r=0$ civarında neredeyse tamamen tükenmektedir. Şekil 7’da hidrojenin konsantrasyonunun düşmesine bağlı olarak suyun konsantrasyonunun artışı grafiksel olarak ifade edildi.



Şekil 7. Hidrojen ve suyun konsantrasyonu ile akım yoğunluğu değişimi

Silindirik Katı Oksit Yakıt Pilinin Deneyisel Olarak Üretilmesi

Silindirik KOYH'lerin üretilmesinde ilk aşama anot tabakasının kaplanmasıdır. Proje başvurusunda da belirtildiği gibi KOYH için en uygun anot maddesi olarak NiO maddesi kullanılacaktır. Anot elektrotu olarak NiO-katı elektrolit sermet sistemlerinin kullanımının anot elektrotunun performansını arttırdığı için öncelikle anot elektrotu olarak NiO veya NiO-katı elektrolit sermet sistemi denemelerine yer verilmiştir.

Anot tabakasının hazırlanması:

Anot tabakasının hazırlanması sırasında takip edilen aşamalar genel olarak aşağıdaki gibidir:

- i. Destek tüpünün belirlenmesi
- ii. Çözeltinin hazırlanması
- iii. Çözeltinin destek tüpü üzerine kaplanması
- iv. Kaplamaların ön-sinterlenmesi/sinterlenmesi
- v. Elde edilen kaplamalara SEM analizinin yapılması

i. Destek Tüpünün Belirlenmesi:

Destek tüpü olarak ekonomik açıdan uygun olması nedeniyle ilk olarak mum kullanıldı. Yapılan deneyler sonucunda mum yüzeyinin yağlı olması nedeniyle çözeltinin mum yüzeyine tutunamadığı ve kaplama yüzeyi oluşturmadığı gözlemlendi (Şekil 8).



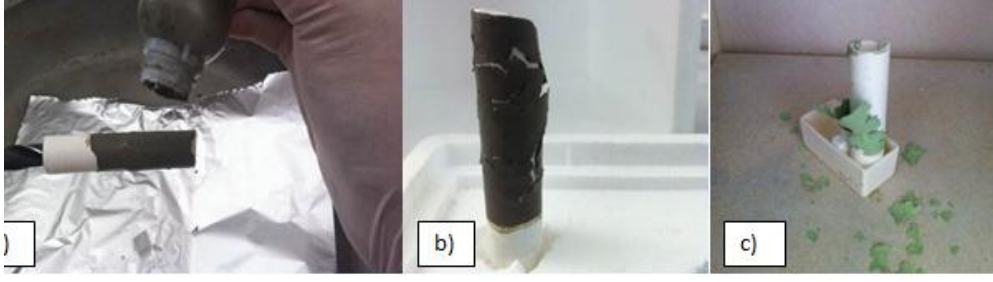
Şekil 8. Mum yüzeyine yapılan kaplama

İkinci destek tüpü olarak seçilen tebeşir üzerine yapılan kaplamada çözelti çamuru yüzeye iyi tutunduğu ancak ön sinterlemeden sonra yüzeyde çatlaklar oluşması ve tebeşirin gaz geçirgenliği sağlayan poroz yapısının çok az olmasından dolayı destek tüpü olarak kullanılması uygun görülmemiştir (Şekil 9).



Şekil 9. Tebeşir yüzeyine yapılan kaplama

Daha sonra gaz geçirgenliğinin sağlanması için destek tüpü olarak içi boş alümina poroz tüp seçildi. İçi boş alümina tüpün iç yüzeyinin kaplanmaması için mum eritilerek alümina tüpün içerisi dolduruldu. Çözelti çamuru alümina tüp üzerine kaplandıktan sonra oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Oda sıcaklığında kuruma esnasında kaplama yüzeyinde çatlaklar oluştuğu ve zamanla kırılarak dağıldığı gözlemlendi (Şekil 10).



Şekil 10. Alümina tüp yüzeyine yapılan kaplama

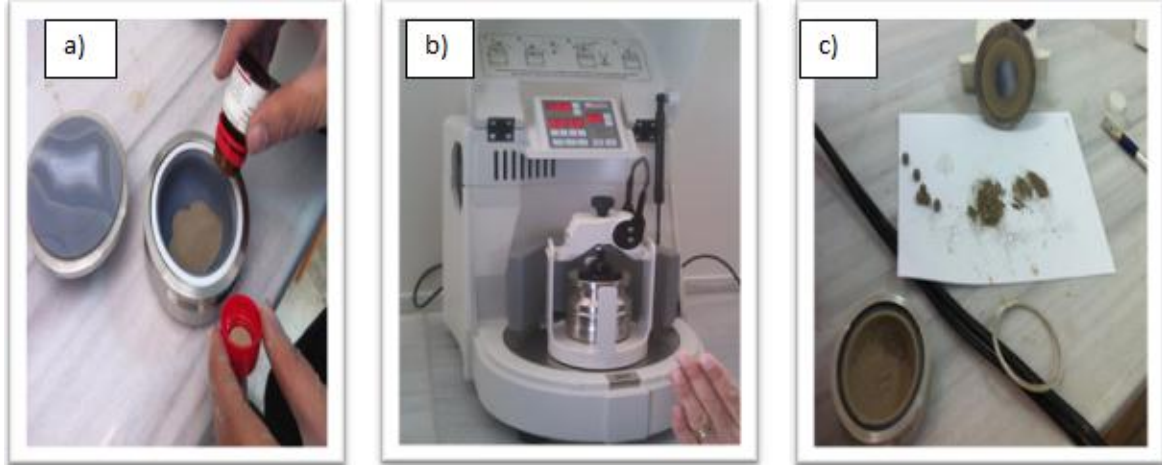
Son olarak destek tüpü olarak grafit çubuk yüzeyine kaplama yapıldı. Mum ve alümina tüp yüzeyine göre kaplama çamuru grafit çubuğa daha iyi tutundu. Bundan dolayı yapılan deneylerde destek tüpü olarak grafit seçilmiştir (Şekil 11).



Şekil 11. Grafit yüzeyine yapılan kaplama

i. Çözeltinin Hazırlanması

KOYH anotlarının gaz geçirgenliği ve elektriksel iletkenliği tanecik boyutu, porozite ve faz dağılımı gibi mikro yapısal parametrelere bağlıdır [9]. NiO-YSZ anot malzemelerinin üretiminde NiO-YSZ kompozit tozunun ortalama tanecik boyutu 0.4-0.7 μm olmalıdır [10]. Proje kapsamında anot malzemesi için satın alınan NiO-YSZ hazır tozu ağırlıkça %66 NiO ve %34 ($\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$) içermektedir, parçacık boyutu ise 0.7-1.2 μm (d50)'dir [11]. Tanecik boyutunu literatürde verilen değere yaklaştırmak için NiO-YSZ hazır tozu ball-mill içinde 6 agat bilye ile farklı devirlerde farklı süreler boyunca öğütülmüştür. Öğütme işlemi Şekil 12'da verilmiştir.



Şekil 12. NiO anot tozunun ball-millde öğütülmesi

KOYH anot tabakası üretimi için Tablo 4’de ağırlıkça oranları (çözücü, dağıtıcı, bağlayıcı, plastikleştirici ve öğütülmüş NiO-YSZ hazır anot tozları) verilen farklı çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler 750-1000 rpm aralığında manyetik karıştırıcıda 2-4 saat civarında kaplama viskozitesi kıvamına gelene kadar karıştırıldı (Şekil 13). Tabloda karışım oranı aynı gözükken çözeltilerin kaplama sonrasındaki proseslerinde farklılıklar vardır.

Tablo 1. Anot tabakasının üretimi için kullanılan malzemelerin ağırlıkça yüzdeleri [%]

Deney No	Ball-mill Devri [rpm]	Öğütme süresi [dk]	Etil Selüloz (Bağlayıcı)	Dibütül Ftalat (Plastikleştirici)	Etanol (Çözücü)	Toluen (Çözücü)	α -Terpinol (Dağıtıcı)	NiO-YSZ (Anot tozu)
1	250	35	1.956	1.141	16.978	60.166	0.196	19.563
2	250	60	2.169	1.139	16.942	60.035	0.195	19.520
3	250	60	2.169	1.139	16.942	60.035	0.195	19.520
4	250	60	2.169	1.139	16.942	60.035	0.195	19.520
5	250	60	2.169	1.139	16.942	60.035	0.195	19.520
6	250	60	2.591	1.134	16.868	59.776	0.194	19.436
7	250	60	2.381	1.136	16.904	59.903	0.199	19.477
8	250	60	2.411	1.055	15.696	62.573	0.181	18.085
9	250	60	2.562	2.242	16.679	59.106	0.192	19.218
10	250	60	2.770	2.237	16.644	58.980	0.192	19.177
11	300	60	2.562	2.242	16.679	59.106	0.192	19.218
12	300	60	2.770	2.237	16.644	58.980	0.192	19.177
13	350	60	2.562	2.242	16.679	59.106	0.192	19.218
14	350	60	2.562	2.242	16.679	59.106	0.192	19.218
15	400	60	2.562	2.242	16.679	59.106	0.192	19.218
16	400	360	2.144	2.252	16.751	59.360	0.193	19.300
17	400	360	2.144	2.252	16.751	59.360	0.193	19.300

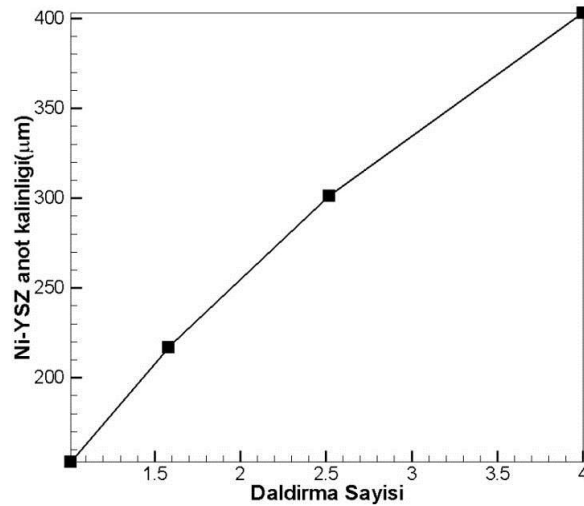
18	200	720	2.144	2.252	16.751	59.360	0.193	19.300
19	400	60	2.354	2.247	16.715	59.233	0.193	19.259
20	400	360	2.354	2.247	16.715	59.233	0.193	19.259
21	200	720	2.354	2.247	16.715	59.233	0.193	19.259



Şekil 13. Çözeltinin hazırlanması

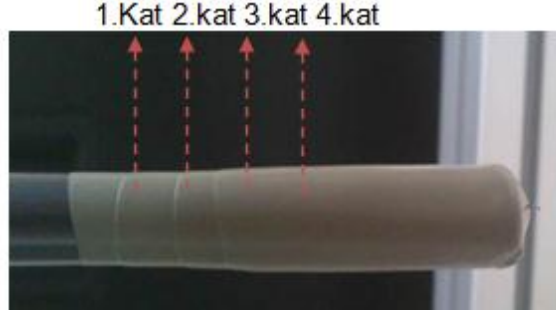
iii. Çözeltinin destek tüpü üzerine kaplanması

Hazırlanan çözeltiler destek tüpü olarak seçilen 8 mm kalınlığındaki grafit çubuklar üzerine daldırma kaplama tekniği ile kaplandı. 1. Gerçekleşme Raporunda da belirtildiği gibi kaplama kalınlığı çamurun katı yüklenmesiyle, katı yüklenmesi ise çözeltinin viskozitesiyle doğrudan ilgilidir. Katı yüklenmesi, daldırma kaplama hızı ve sayısı kaplama kalınlığını etkileyen en önemli parametrelerdir [12-14]. 800°C’de hidrojenle indirgenmiş Ni-YSZ anot tabakası kalınlığının daldırma sayısı ile değişimi Şekil 14’de verilmiştir.



Şekil 14. Ni-YSZ anot kalınlığının daldırma sayısı ile değişimi [14]

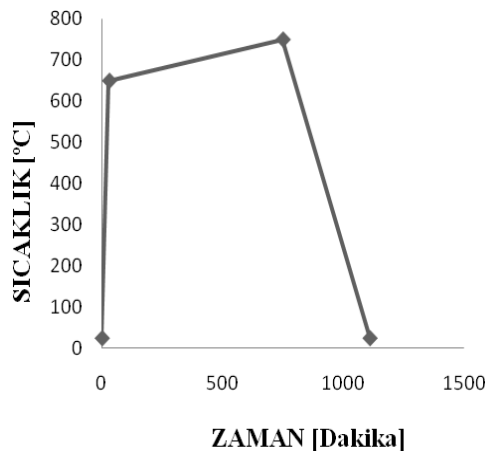
Daldırma kaplama cihazı ile kaplama yapılırken ilk deneyde grafit çubuk 150 mm/dk hızla çubuğun 40 mm'lik kısmı çözeltiye daldırıldı. 20 saniye çözelti içinde bekletildikten sonra 420 mm/dk hızla çözelti yüzeyinden 140 mm kadar yukarı kaldırıldı. Daha sonra 300 saniye açık havada oda sıcaklığında kurutuldu. Bu işlem 4 kez tekrarlanarak 4 kat anot yüzey kaplaması elde edildi.



Şekil 15. Daldırma kaplama cihazı ile yapılan 4 kat kaplama

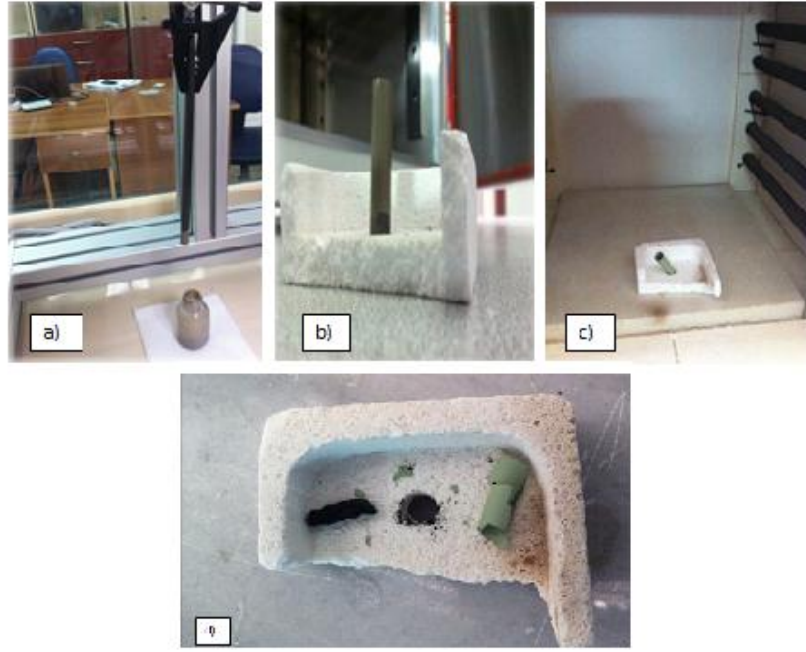
iv. Kaplamaların ön-sinterlenmesi/Sinterlenmesi

Hazırlanan çözeltiler anot destek tüpü üzerine kaplandıktan sonra grafitin uçurulması için ilk olarak ön sinterleme yapılır. Ön sinterleme işlemi sırasında ilk olarak 650°C'de 30 dk ve sonra 750°C'de 720 dk sinterlenerek fırın içerisinde oda sıcaklığına erişene kadar bekletildi. İşlem sırasında zamanla sıcaklığın değişimi Şekil 16'da verilmiştir.



Şekil 16. 1. Ön-Sinterleme işlemi sırasında zamanla sıcaklığın değişimi

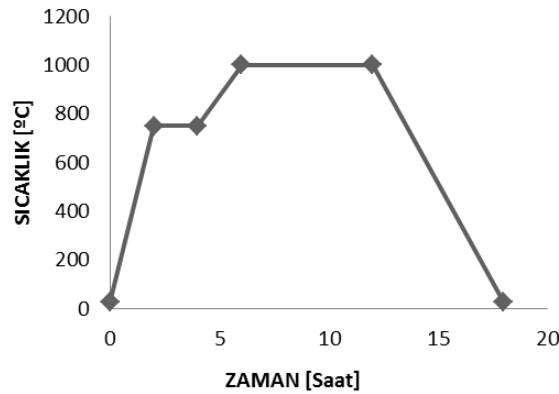
Çözeltinin destek tüpü üzerine kaplanması ve yukarıda verilen şekilde yapılan ön-sinterleme işlemi sonucu elde edilen anot tabakasının görünümü Şekil 17'de verilmiştir.



Şekil 17. Çözeltinin kaplanması ve ilk denenen ön-sinterleme işleminin sonucu

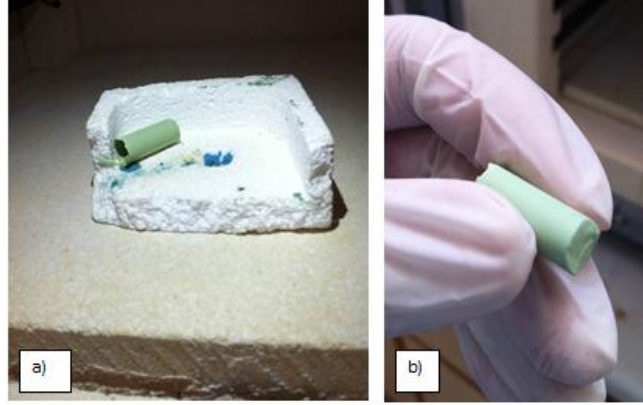
Bu ilk denenen ön-sinterleme işleminde grafit çubuğun tamamen yok olmadığı kül şeklinde kaldığı gözlemlendi. Sinterlendikten sonra malzeme rijit yapısını korumuştur ancak oda sıcaklığında dokunulduğunda dağılmıştır.

Grafit çubuğun tamamen uçması için ön-sinterleme sıcaklık-zamanı artırılarak başka bir deneme yapılmıştır. Şekil 18’te görüldüğü gibi 120 dk’da 750°C ye çıkartılarak bu sıcaklıkta 120 dk bekletildi. Daha sonra 120 dk’da 750°C’den 1000°C’ye çıkartılarak 1000°C’de 360 dk bekletilerek doğal soğumaya bırakılarak sinterleme işlemi yapıldı.



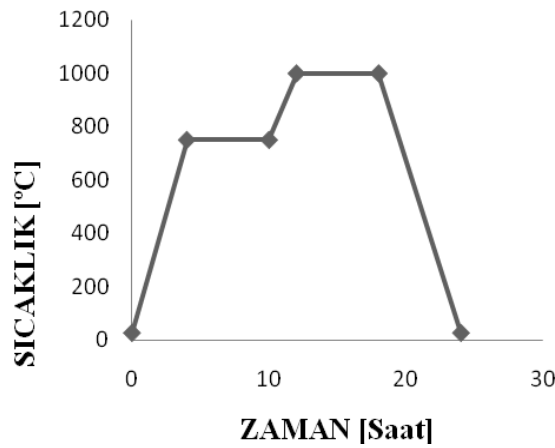
Şekil 18. 2. Sinterleme işlemi sırasında zamanla sıcaklığın değişimi

İkinci denenen ön-sinterleme işlemi sonucunda elde edilen anot tabakasının görünümü Şekil 19'da verilmiştir.



Şekil 19. İkinci denenen ön-sinterleme işlemi sonucu

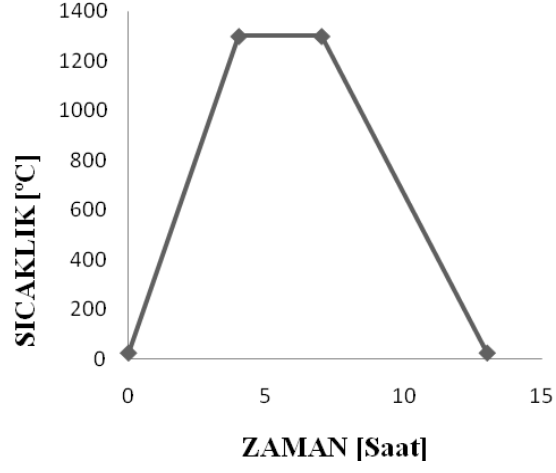
İkinci denenen ön-sinterleme işlemi sonucunda elde edilen anot tabakasının kırılmadığı görülmüştür. İçi boş ve ince bir silindirik kaplama olmasına rağmen tabakanın kırılmaya karşı dayanıklı olduğu ve şeklini koruduğu gözlenmiştir. Ancak, yapılan analizler sonucu 15. Deneye kadar olan numunelerde kırık ve çatlakların gözlemlendiği için mukavemet ve malzeme çekmesi artırmak amacıyla 15. Deneyden sonra yapılan çalışmalarda ön-sinterleme süresinin uzatılmıştır. Bu deneylerde yapılan ön-sinterleme sıcaklık-zaman değişimi Şekil 20'de verilmiştir.



Şekil 20. Ön sinterleme sıcaklık –zaman grafiği

Yapılan ön-sinterlemeden sonra mukavemeti artırmak için ön-sinterleme işleminden sonra daha yüksek sıcaklıklarda (1200°C, 1250°C ve 1300°C) ikinci bir sinterleme işlemi

uygulandı. Örnek olarak 1300°C’de yapılan sinterleme işleminin sıcaklık zaman grafiği Şekil 21’de verilmiştir.



Şekil 21. 1300°C’de yapılan sinterleme işleminin sıcaklık-zaman grafiği

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Projenin ilk aşamasında sayısal bir model hazırlanarak model literatürdeki çalışmalarla doğrulanmıştır. Bu esnada malzeme alımları aşamaları da tamamlanarak deneysel çalışmalara başlanmıştır. Deneysel çalışmalarda ilk olarak hazır tozlardan kaplama yapılması hedeflenmiş ve kaplama yüzeyi ile ilgili Ar-Ge çalışması yapılmıştır. Kaplama yüzeyinin belirlenmesinin ardından anot, elektrolit ve katot katmanları daldırma kaplama tekniği ile ayrı ayrı kaplanmıştır. Daha sonra bu malzemeler üst üste kaplanmaya çalışılmıştır. Bu aşamaya kadar kaplama yapılırken hazır tozlar kullanılırken daha sonra anot, elektrolit ve katot tozlarının sentezi yapılarak denemeler yapılmıştır. Üst üste kaplama çalışmaları esnasında literatürde var olan teknikler denenmiştir. Anot, elektrolit ve katot katmanları başarı ile kaplanarak KOYH üç tabaka halinde kırılğan olmayan bir yapıda elde edilmiştir.

Proje sonuçlarına bakıldığında hedeflenen performans ölçümleri dışında tüm iş paketleri tamamlanmıştır. Proje boyunca hem ekip olarak hem de bölüm olarak akademik anlamda birçok fayda sağlandı. Özellikle enerji alanında en yeni gelişmelerden olan KOYH'ler ve elektrokimyasal hücreler konusunda deneyim kazanıldı. Ayrıca bir AR-GE projesi adımları (proje hazırlama, savunma, sonuçlanma ve uygulamaya geçiş vs.) tekrar pekiştirilerek ileride yapılması planlanan çalışmalara ışık tutuldu.

KAYNAKLAR

1. Minh, N.Q., Am, J., 1993. Ceramic fuel cells. *Journal of the American Ceramic Society*, 76 (1993) : 563–588.
2. Zhang, Y., Zha, S., Liu, M., 2005. Dual-scale porous electrodes for solid oxide fuel cells from polymer foams . *Advanced Materials*, 17 : (2005) 487–491.
3. Singhal, S.C., 2000. Advances in solid oxide fuel cell technology. *Solid State Ionics*, 135 (2000): 305–313.
4. Tompsett, G.A., Finnerty, C., Kendall, K., Alston, T., Sammes, N.M., 2000. Novel applications for micro-sofcs. *Power Sources*, 86: 376–382.
5. Steele, B.C.H., 1999. Fuel-cell technology. *Nature*, 400: 619–621.
6. Doriya, M., 2002. SOFC system and technology. *Solid State Ionics*, 152 : 383–392.
7. Tu, H., Stimming, U., 2004. Advances, aging mechanisms and lifetime in solid-oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 127 : 284–293
8. Torabi, A., Etsell T.H., Sarkar P., 2010. Dip coating fabrication process for micro-tubular SOFCs, *Solid State Ionics*, 12075.
9. Tsukuda, H., Notomi A., Hisatome, N., 2000. Application of plasma spraying to tubular-type solid oxid fuel cells production, *Journal of Thermal Spray Technology*, 9, 364-368.
10. Rahman, A.H.M.E., Islam S., Kim, J.H., Lee, B.T., 2009. Fabrication and characterization of t-ZrO₂ supported small tubular SOFC, *Journal of the Ceramic Society of Japan* 117, 10, 1131-1133.
11. Kim, S.D., Hyun S.H., Moon, J., Kim, J.H, Song, R.H., 2005. Fabrication and characterization of anode-supported electrolyte thin films for intermediate temperature solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 139, 67-72.
12. Wincewicz, K.C., Cooper, J.S., 2005. Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives, *Journal of Power Sources*, 140, 280-296.
13. Bove, R., Ubertini, S. *Modelling solid oxide fuel cells methods procedures and techniques*, Springer, 14, 398 p.
14. Cui D, Liu L, Dong Y, Cheng M., 2007, Comparison of different current collecting modes of anode supported micro-tubular KOYH through mathematical modeling, *Journal of Power Sources*, 174(1-22), 246–254.

15. Pogorelyi, A.M., Tovstolytkin, A.I.;Yanchevskii, O.Z.;Pashkova, E.V.;V'yunov, O.I. (Vyunov, O.I.);Belous, A.G., Inorganic Materials (USSR) (see: Izv.Akad.Nauk, Neorg.Mater.), 39, 161 - 170, (2003)
16. Brueckel, T. Skowronek, R., Walter, J.M., Meuffels, P. Persson, J. Su, Y. Li, H.-F., Journal of Physics: Condensed Matter, 19, 0, (2007)
17. Ueki, M, Hayashi, M., Matsushima, Y., Ishizawa, N., Powder Diffraction, 11, 75 - 79, (1996)
18. Williams, J.M., Leung, P.C., Schultz, A.J., Horiuchi, H., Acta Crystallographica B (39,1983-), 40, 367 - 372, (1984)
19. García,R.T., Production of Micro-Tubular Solid Oxide Fuel Cells, University of Trento, Ph.D. Thesis, Italy, 143 p., 2011.