



## Tek Aşamalı Ortak Sinterleme Yapılarak Çeşitli Kalınlıklarda Üretilen Tek Odacıklı Anot Destekli Katı Oksit Yakıt Pillerinin Performansı

### Performance of Anode Supported Single Chamber Solid Oxide Fuel Cells Produced in Various Thicknesses by Single-step Co-sintering

Yunus Sayan<sup>1</sup>, Jung-Sik Kim<sup>2</sup>, Houzheng Wu<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Bitlis Eren Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 13100, Bitlis, Türkiye

<sup>2</sup>School of Aeronautical, Automotive, Chemical and Materials Engineering, Loughborough University, LE11 3TU, Loughborough, United Kingdom

Başyuru/Received: 16/11/2022

Kabul / Accepted: 10/01/2023

Çevrimiçi Basım / Published Online: 31/01/2023

Son Versiyon/Final Version: 31/01/2023

#### Öz

Bu çalışmada, tek aşamalı ortak sinterleme yöntemiyle yapılan anot destekli, düzlemsel tek odacıklı katı oksit yakıt pilinin performansı test edilmiştir. Ek olarak, azaltılmış elektrolit kalınlığının ve artırılan anot kalınlığının (sinterleme sırasında düşük eğrilik elde edilmesinde faydalı olduğu kanıtlandığından dolayı) pil performansı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Tüm piller katot, elektrolit ve anot olarak: gadolinyum katkılı seryum-lantan stronsiyum kobaltit ferrit CGO-LSCF, gadolinyum katkılı seryum (CGO) ve nikel oksit- gadolinyum katkılı seryumdan (NiO-CGO) oluşmuştur. Her bir pil farklı kalınlıkta ve farklı kalınlık oranlarında gözenekli ve çok katmanlı yapılar halinde yapılmıştır. Bu pillerin performansları 600°C sıcaklıkta tek haznede metan-oksijen karışımlarında test edilmiştir. Bu çalışma kapsamında anot kalınlığı 800 µm, elektrolit kalınlığı 20 µm ve katot kalınlığı 40 µm olan nihai düzlemsel pilin maksimum güç yoğunluğu ve açık devre voltajı, metan-oksijen oranı (R)'nin 1 olduğu ortamda sırasıyla 30.69 mW cm<sup>-2</sup> ve 0.71 V olarak elde edilmiştir.

#### Anahtar Kelimeler

"Katı Oksit Yakıt Pili, Tek Odacıklı, Ortak Sinterleme, Pil İmalatı, Pil Performansı"

#### Abstract

In this study, the performance of an anode supported planar single-chamber solid oxide fuel cell prepared by single-step co-sintering method is tested. Additionally, the effects of reduced electrolyte thickness and increased anode thickness (proven beneficial in achieving low curvature during sintering) on cell performance were investigated. All cells are composed of gadolinium-doped cerium-lanthanum strontium cobaltite ferrite (CGO-LSCF), gadolinium-doped cerium (CGO) and nickel oxide-gadolinium-doped cerium (NiO-CGO) as cathode, electrolyte and anode. Each cell is made of porous multi-layer structures with different thickness and thickness ratios. The performances of these cells were tested in methane-oxygen mixtures in a single chamber at 600°C. The maximum power density and open circuit voltage of the final planar cell with a thickness of 800:20:40 µm, anode: electrolyte: cathode, were obtained as 30.69 mW cm<sup>-2</sup> and 0.71 V respectively, in an environment with a methane-oxygen ratio (R) of 1.

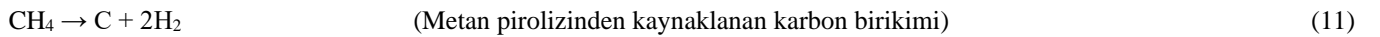
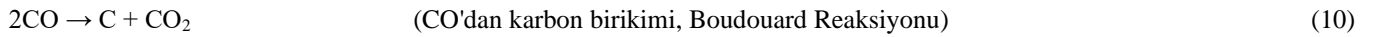
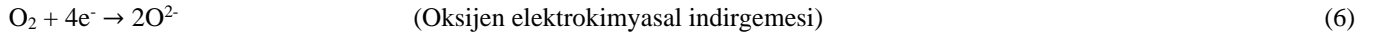
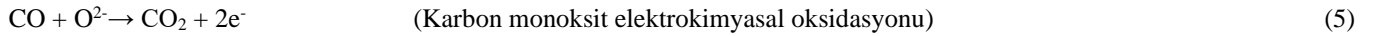
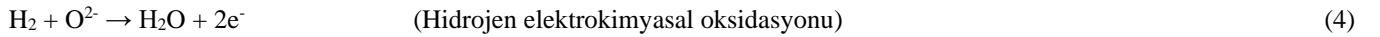
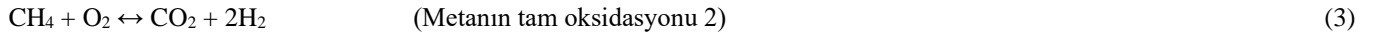
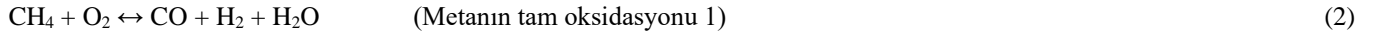
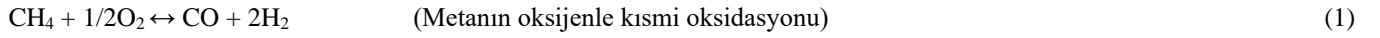
#### Key Words

"Solid Oxide Fuel Cell, Single Chamber, Co-Sintering, Cell Manufacturing, Cell Performance"

## 1. Giriş

Katı oksit yakıt pillerinin (KOYP) yeni bir konfigürasyonu olan tek odacıklı katı oksit yakıt pilleri (TO-KOYP), çift odacıklı KOYP'lerde (ÇO-KOYP) karşılaşılan gaz sızdırmazlık, karmaşık manifoldlama vb. gibi belirli sorunları azalttığı araştırmacılar tarafından belirtilmiştir (Kuhn & Napporn, 2010). Geleneksel KOYP'lerin aksine TO-KOYP'ler, yakıt ve oksitleyici gaz karışımını içeren sadece bir gaz bölmesinden oluşmaktadır (Hibino, Hashimoto, vd., 2000; Kuhn & Napporn, 2010; Suzuki, Jasinski, Petrovsky, Anderson, & Dogan, 2004; Yano, Tomita, Sano, & Hibino, 2007).

Bir TO-KOYP'nin çalışma prensibi geleneksel veya ÇO-KOYP'nin çalışma prensibinden farklıdır. Bir TO-KOYP'nin çalışması prensibinde anot ve katodun katalitik seçicilik özellikleri; yakıt-hava karışım oranına ve her bir gazın kısmi basıncına bağlıdır (Tian vd., 2013). Anot, reaksiyon (1)-(3) ile gösterildiği gibi, hidrokarbon bazlı yakıtların kısmi ve tam oksidasyonu sonucunda sentez gazı olarak CO, H<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O oluşur. Ayrıca, reaksiyon (4) ve (5) ile gösterildiği gibi, bu sentez gazlarının elektrokimyasal oksidasyonu için ideal olarak aktif olmalıdır. Bununla birlikte, oksijen elektrokimyasal indirgemesi düşük olmalıdır. Anotun aksine katot, reaksiyon (6)'da gösterildiği gibi oksijen indirgemesine aktif olmalı ve aynı zamanda yakıt oksidasyonu düşük olmalıdır (Tian vd., 2013; Viricelle, Udriou, Gadacz, Pijolat, & Pijolat, 2010; Zhu vd., 2010). Bir TO-KOYP'de, saf hidrojenin oksijen ile yüksek reaktivitesi nedeniyle yakıt olarak kullanılmasından kaçınılmalıdır. Bunun sebebi, hidrojen ve oksijenin belirli sıcaklık ve karışım oranlarında kendiliğinden tutuşmaya başlamasıdır. Bu nedenle metan, propan vb. hidrokarbonların TO-KOYP'lerde yakıt olarak kullanılması tercih edilmektedir. Bu yakıtların kısmi oksidasyonu yoluyla dahili olarak hidrojen oluşturulabilir (Briault, Rieu, Laucourmet, Morel, & Viricelle, 2014; Guo vd., 2013; Riess, 2008; Singhal & Kendall, 2003). Ancak hidrokarbon bazlı yakıt-hava karışımının yüksek sıcaklıktaki elektrokimyasal davranışı basit değildir. Meydana gelen reaksiyon sonucunda bileşenler ile kimyasal ürünler arasında birçok farklı kimyasal reaksiyonlar meydana gelebilmektedir. Örneğin: Denk. (7), (8) ve (9)'daki reaksiyonlar CO, H<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O gazlarının oluşumundan sonra anotta da oluşabilmektedir. Ek olarak; anot içinde karbon birikimini önlemek için (Reaksiyon (10) ve (11)) uygun akış hızları, sıcaklık ve gaz karışımı koşulları tanımlanmalıdır (Meunier, 2016).



TO-KOYP'ler, genellikle geleneksel KOYP'lerin faydaları ve zorluklarını içermektedirler. Bununla birlikte geleneksel KOYP'lere göre bazı avantaj ve dezavantajlara da sahiptirler. En büyük avantajlarından birisi ise, geleneksel KOYP'lere kıyasla TO-KOYP'lerin tek bir bölmede seyreltilmiş bir yakıt-hava gazı karışımında çalışması nedeniyle anot ve katot elektrotları arasında karmaşık manifoldlama ihtiyacı olmamasıdır. Bilindiği üzere ÇO-KOYP'lerde anot ve katoda gönderilen gazların birbirinden ayrılması gerektiğinden sızdırmazlık önlemleri alınmalıdır. Ancak TO-KOYP'lerde gaz sızdırmazlığı gerekmemektedir. Bu özellikler TO-KOYP'lerin karmaşık gaz manifoldu ve akış alanı yapıları gerektirmemesi sebebiyle basitleştirilmiş kompakt bir yapıya sahip olmalarını sağlamaktadır. Böylece geleneksel KOYP'lere kıyasla termal ve mekanik streslere karşı daha fazla dirençli olmaktadır. Bu da pilin daha kısa sürede başlatılması ve kapatılması ile sonuçlanmaktadır. TO-KOYP'nin bir diğer avantajı ise, yığın montajının geleneksel KOYP'lerden daha kolay olmasıdır (Kuhn & Napporn, 2010; M. Liu & Lü, 2013; Yin vd., 2015; Zhu vd., 2010). Bu basitleştirilmiş yapı aynı zamanda toplam sistem maliyetinde de önemli bir azalma sağlamaktadır. Bunlarında haricinde TO-KOYP'lerin aşağıda maddeler halinde verilen diğer faydalarından da söz edilebilmektedir.

1. Ekzotermik yakıt oksidasyon reaksiyonu sayesinde pilin sıcaklığı etkin bir şekilde yükseltilebilir, böylece elektrotların katalitik aktivitesinin yanı sıra iyonik iletkenlikleri de artmaktadır,

2. Gözenekli elektrolit uygulanabilmesinden dolayı çatlaklar ve mekanik kusurlar sistemde hava ve yakıt gazlarının karışmasını önlemeye gerek olmadığı için tolere edilebilmektedir.
3. Daha ucuz üretim yöntemlerinin kullanılmasına yol açmaktadır. Böylece üretim maliyetlerinin düşmesine neden olur.
4. CO veya CO<sub>2</sub> gazları oksijen gazının anotta C ile reaksiyonu sonucu meydana gelmektedir. Bunun sonucunda anotta daha az karbon koklaşması oluşur (Hao vd., 2006; Kuhn & Napporn, 2010; Yano vd., 2007).

Buna karşılık TO-KOYP'lerin verimliliği ve güç çıkışı aşağıda verilen nedenlerden dolayı geleneksel KOYP'lere kıyasla oldukça düşüktür:

1. Çok düşük yakıt kullanımı,
2. Katotta yakıtın kısmi oksidasyonu ve anotta oksijen indirgemesi gibi hem anot hem de katot taraflarındaki parazitik reaksiyon oluşumları,
3. Anot tarafından katot tarafına doğru sentez gazlarının (CO, H<sub>2</sub>) çapraz difüzyonu.

Yukarıdaki maddelere istinaden düşük yakıt kullanımı, hem anot hem de katot elektrotlarının sırasıyla yakıt oksidasyonuna ve oksijen indirgemesine yönelik seçiciliğinin düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca bu elektrotlardaki yüksek akış hızları da düşük yakıt kullanımına sebep olmaktadır. Bunların yanı sıra bu pillerde, yüksek çalışma sıcaklığında yakıt-hava karışımı için yanma benzeri patlama riskleri meydana gelebilmektedir (Riess, 2008; T. S. Zhao & Ni, 2013).

TO-KOYP'lerin uygulanmasında ki temel sorun düşük pil verimliliğidir. Bu nedenle, bu pillerin potansiyel kullanım alanlarında uygulanabilmesi için yukarıda belirtilen özelliklerden faydalanılmalıdır (Kuhn & Napporn, 2010). TO-KOYP'ler; enerji hasat uygulamaları olarak kullanılabilirler. Örneğin, motorların egzoz gazından güç üretilmesi gibi. Bu nedenle, bu pillerin düşük verimliliği atık gazlardan elektrik enerjisi üretimi ile telafi edilebilmektedir. Bu tür bir enerji dönüştürme cihazı, yanmamış hidrokarbonları ve karbon monoksiti elektriğe dönüştürerek kirlenici emisyonu da azaltabilmektedir (Briault vd., 2014; Kuhn & Napporn, 2010; Nagao vd., 2008). Ayrıca çoklu gaz koşullarında veya gaz karışımlarının yüksek sıcaklıklarda olduğu zorlu endüstriyel ortamlarda sıcaklık, basınç ve gaz sensörü olarak da çalışabilmektedirler (Kuhn & Napporn, 2010; Tomita, Namekata, Nagao, & Hibino, 2007; Van Rij, Le, Van Landschoot, & Schoonman, 2001). TO-KOYP'ler, herhangi bir ambalaj tasarımına gerek kalmadan elektrotları doğrudan gaz karışımına maruz bırakılarak bir baca veya gaz tüpünün içine fabrikasyon formatlarında gömülebilirler. TO-KOYP, kojenerasyon sistemi olarak ÇO-KOYP ile birlikte kullanıldığında TO-KOYP'lerden salınan ısı, ÇO-KOYP'lerin gaz akışını önceden ısıtmak için kullanılabilir (Kuhn & Napporn, 2010; Morel, Roberge, Savoie, Napporn, & Meunier, 2007). İlave olarak, hidrokarbon reform sistemi olarak çift odacıklı KOYP'lerle birlikte kullanılabilirler. Daha fazla fizibilite sağlamak, basitleştirilmiş pil düzenlemesinin faydalarından yararlanmak ve düşük performansın üstesinden gelmek için uygun şekilde ekonomik ve verimli imalat yöntemlerinin dikkate alınması gerekmektedir.

Önceki çalışmamızda (Sayan, Venkatesan, Guk, Wu, & Kim, 2018) anot destekli düzlemsel bir TO-KOYP, tek aşamalı ortak sinterleme yoluyla sinterlenmiştir. Bu yöntem, özellikle gözenekli bir elektrolit toleransından dolayı TO-KOYP'lerin üretilmesinde iyi sonuçlara sebep olmuştur. Normal şartlarda iki veya daha fazla aşamada sinterlenen pilin, tek aşamada sinterlenmesine olanak sağlamıştır. Tek kademeli ortak sinterleme ile anot destekli düzlemsel bir TO-KOYP elde etmek için anot kalınlığı artırılmış ve elektrolit kalınlığı azaltılmıştır. Bu işlemler ise tek başına yeterli olmamıştır. Bunlara ek olarak uygun sıcak presleme ve sinterleme koşulları belirlenmiştir. Ayrıca pilin kenarında eğrilik oluşumunu önlemek için sinterleme sırasında gözenekli düz bir seramik plakası pil üzerine yerleştirilmiştir. Dahası farklı düzenlemeler yapılarak farklı sinterleme sıcaklıklarına sahip olan anot, katot ve elektrolitin aynı anda birlikte ve belirli bir sıcaklıkta sinterlenmesi sağlanmıştır. Daha detaylı bilgi referans (Sayan vd., 2018)'de mevcuttur. Bu çalışmanın amacı: tek aşamada ortak sinterlenmiş anot destekli düzlemsel bir TO-KOYP'nin performansını test etmek, anot ve elektrolit kalınlık değişikliklerinin pil performansı üzerindeki etkisini; CH<sub>4</sub> - O<sub>2</sub>'nin çeşitli karışım oranlarında ve farklı akış hızlarında incelemektir.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Elektrotlar ve elektrolit malzemeleri

Anot, elektrolit ve katot malzemesi olarak sırasıyla; nikel oksit- gadolinyum katkılı seryum (NiO-CGO), gadolinyum katkılı seryum (CGO) ve lantan stronsiyum kobaltit ferrit (LSCF) malzemeleri kullanılmıştır. Anot: Elektrolit: Katot (A:E:K) malzemeleri ayrı ayrı olarak şerit döküm yöntemi ile elde edilen şerit rulolar halinde satın alınmıştır ("Maryland Tape Casting, 2017"). Her bir şeridin ortalama kalınlığı 20 µm'dir. Bu şerit rulolar daha sonra anot destekli düzlemsel TO-KOYP'lerin elektrotları ve elektrolitini istenilen kalınlığı vermek ve kalınlık oranlarında oluşturmak için kullanılmıştır. Şeritleri oluşturan çeşitli bileşenlerin bilgileri tedarikçi firma tarafından verilmiştir (Sayan vd., 2018). Burada dikkat edilmesi gereken önemli bir husus, anot ve elektrolit şeritleri için parçacık boyutu 0,3 µm iken, aksine katot şeridinin parçacık boyutu 1 µm olarak seçilmiştir. Bunun sebebi: Anot ve elektrolite göre daha düşük sinterleme sıcaklığına sahip olan katodun sinterlemesini geciktirerek, sinterleme sıcaklığını anot ve elektrolitin sinterleme sıcaklığına yaklaştırmaktır.

### 2.2. Pillerin hazırlanması

Pili oluşturmak için pilin her bir katmanı (anot, elektrolit ve katot) ayrı ayrı hazırlanmaktadır. Daha sonra bu katmanlar üst üste yerleştirilerek pil oluşturulur. İstenilen kalınlıkta anot elde etmek için, anot malzemesinden yapılan şerit arzu edilen boyutlarda anot

rulosundan kesilir. Fakat şerit rulonun ortalama kalınlığı 20 µm olduğundan, anota istenilen kalınlığı vermek için bu kesimlerden belirli sayılarda yapılmaktadır. Daha sonra kesilen her bir şerit üst üste konularak istenilen anot kalınlığı elde edilmektedir. Aynı işlemler elektrolit ve katot için de uygulanır. Arzu edilen kalınlıklarda anot, elektrolit ve katot oluşturulduktan sonra bu tabakalar üst üste sırası ile yerleştirilerek pil oluşturulur. Bu katmanlar daha sonra 60 °C sıcaklıkta ve 2 MPa basınçta sıcak preslenir (Carvel Heated Bench Top Hot Press, model: 3853CE-8, ABD). Bu tabakaların birleşmesi ve tam bir pil oluşturması için 5 dakika bekletilir (Sayan vd., 2018).

### 2.3. Farklı kalınlıklarda anot, elektrolit ve katot içeren TO-KOYP'lerin hazırlanması

Bir pildeki her bir bileşenin kalınlığı, ortak sinterleme yoluyla sinterlenmiş pilin performansı üzerinde doğrudan etkiye sahip olabilmektedir. Bu çalışma kapsamında söz konusu bu etkiyi değerlendirmek için Tablo 1'de listelendiği gibi farklı kalınlık kombinasyonlarına sahip 4 pil hazırlanmıştır. Tüm piller aynı koşullar altında sıcak preslenmiş, ardından bir ısıtma ve soğutma hızı profili altında 1 saatlik bekleme süresiyle 1200 °C'de şu şekilde sinterlenmiştir: Oda sıcaklığından 500 °C'ye 1 °C dak<sup>-1</sup>, 500 °C'den 900 °C'ye 2 °C dak<sup>-1</sup>, 900 °C'den 1200 °C'ye 1 °C dak<sup>-1</sup> ısıtma hızı; 1200 °C'den oda sıcaklığına kadar 3 °C dk<sup>-1</sup> soğutma hızı. Her pilin genişlik (G) ve uzunluğu (U) sırasıyla 40 mm x 40 mm'dir. Bu piller 50 mm × 50 mm GxU'ya sahip sıcak preslenmiş pillerden kesilmiştir.

İlk olarak pil 1, pil 2, pil 3 ve pil 4 başlangıçta herhangi bir kısıtlama olmaksızın sinterlenmiştir. Daha sonra pil 1, pil 2 ve pil 4 tekrar hazırlanarak bunların üzerlerine yerleştirilmiş 50 mm x 50 mm GxU'ya sahip (0.15 mm kalınlık; 1.28 g kütle) gözeneksiz alümina plakası ile sinterlenmesi yapılmıştır. Sonrasında Pil 4'den bir tane daha yapılarak üzerine bir önceki alümina ile aynı genişlik ve uzunluğa sahip gözenekli bir alümina plakası (%40 gözeneklilik) yerleştirilerek bu pilin sinterlenmesi yapılmıştır. Söz konusu bu gözenekli alüminanın kalınlığı 1 mm olup kütlesi ise 7.31 g'dir. Alümina plakasının amacı: Sinterleme sırasında pillerin kenarlarındaki eğrilik oluşumlarını bastırarak engellemektir.

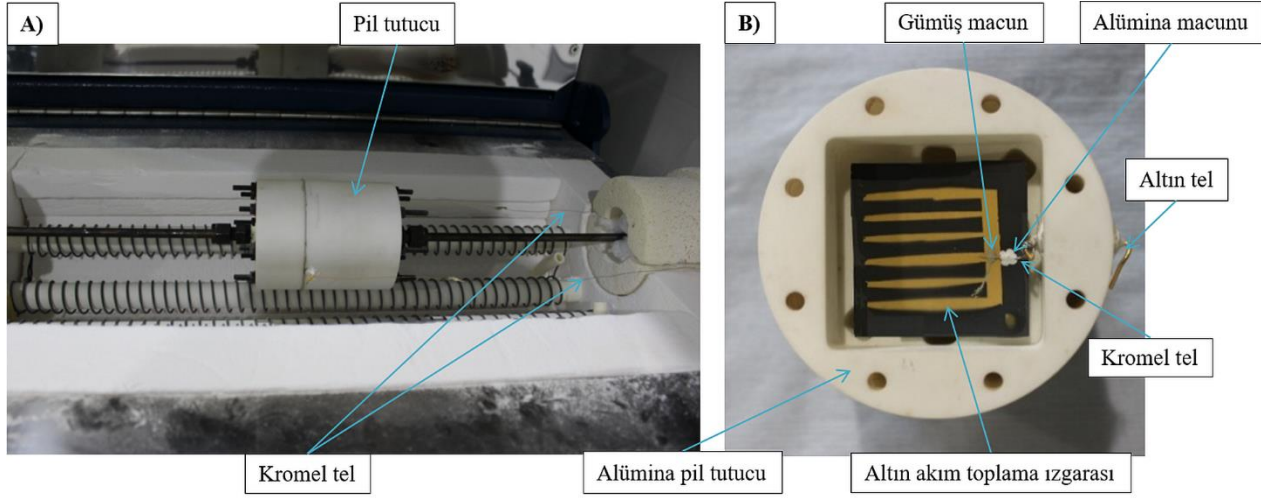
**Tablo 1.** Dört farklı düzlemsel anot destekli TO-KOYP, kalınlıkları ve kalınlık oranları

	Pil 1	Pil 2	Pil 3	Pil 4
Kalınlık Oranı A:E:K	10:2:2	20:2:2	20:1:2	40:1:2
Kalınlık (µm) A:E:K	200:40:40	400:40:40	400:20:40	800:20:40

### 2.4. Karakterizasyon ve performans test yöntemleri

Sinterlenmiş pillerin mikro yapısını karakterize edebilmek amacıyla taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope - SEM) ile enerji dağılımlı spektroskopisi (Energy Dispersive Spectroscopy - EDS) (Zeiss 1530-VP FEGSEM, Almanya) analizleri yapılmıştır. Ayrıca bu cihazlar ile Pil 4'ün kimyasal element haritalaması da yapılarak sinterleme sırasında herhangi bir yeni fazın oluşup oluşmadığı kontrol edilmiştir. Tüm görüntüler, 20 kV'lik bir hızlanma altında geri saçılan elektronlar (Back Scattered Electron -BSE) cihazı kullanılarak çekilmiştir. Görüntüleme sırasında elektronik şarjı önleyebilmek amacıyla, incelenen tüm yüzeylere bir Au-Pd alaşımı püskürtülmüştür. Tüm EDS spektrumları 20 kV'lik bir hızlanma voltajı uygulanarak elde edilmiştir. Sinterlenmiş bir pilin gözenek yapısını, tane boyutunu ve dağılımını doğru bir şekilde değerlendirebilmek amacıyla SEM ile görüntü almadan önce her bir pile özenle zımparalama ve parlatma işlemleri yapılmıştır. Bu işlemler için yarı otomatik Struers LaboSystem (Almanya) cihazı kullanılmıştır. Numuneler, bakalite monte edildikten sonra zımparalama ve taşlama işlemine tabi tutulmuştur. Bakalit işlemi ise Struers CitoPress 5 (Almanya) cihazı kullanılarak yapılmıştır. SEM ile görüntüler alındıktan sonra pillerdeki gözenekli yapıyı analiz edebilmek için ImageJ programından faydalanılmıştır.

Açık devre voltajı (Open circuit voltage -OCV) ve pillerin polarizasyonu, CorrWare®/CorrView™ elektrokimyasal paketi (Scribner Associates Inc.) ile uyumlu bir potansiyostat (Solartron Analytical 1280C) kullanılarak ölçülmüştür. Ayrıca altın, Q150T S/E/ES Turbo-Pumped Sputter Coater kullanılarak akım toplayıcı olarak her iki elektrot üzerine püskürtülmüş ve kromel, (%90 Ni, %10 Cr) teli aşağıda Şekil 1'de gösterildiği gibi altın ızgaralarına gümüş macun kullanılarak bağlanmıştır. Ek olarak gümüş macun ile pile bağlanan kromel telin pil yüzeyinden bağlantısının kopmaması için kromel tel pil yüzeyine alümina macunu (AREMCO Ceramabond 552) kullanılarak sabitlenmiştir. Piller tek odacık koşulunda test edilmiş ve Şekil 1'de gösterildiği gibi akış yönüne dik bir alümina pil tutucusuna yerleştirilmiştir. Pilleri test edebilmek amacıyla anot elektrotları önce sırasıyla 0,01 l dk<sup>-1</sup> ve 0,19 l dk<sup>-1</sup> akış hızıyla akan bir hidrojen (H<sub>2</sub>) ve nitrojen (N<sub>2</sub>) gaz karışımında 600 °C'de 1 saat indirgenmiştir. Daha sonra bu piller metan (CH<sub>4</sub>), oksijen (O<sub>2</sub>) ve N<sub>2</sub> gazlarının belirli oranlarda oluşturduğu gaz karışımlarında 600°C'de farklı akış hızlarında test edilmiştir.



Şekil 1. (A) Deney tertibatı resmi (B) Yatay bir tüp fırına yerleştirilmiş numune tutucu

### 3. Sonuçlar ve Tartışma

#### 3.1. Sinterleme sonuçları

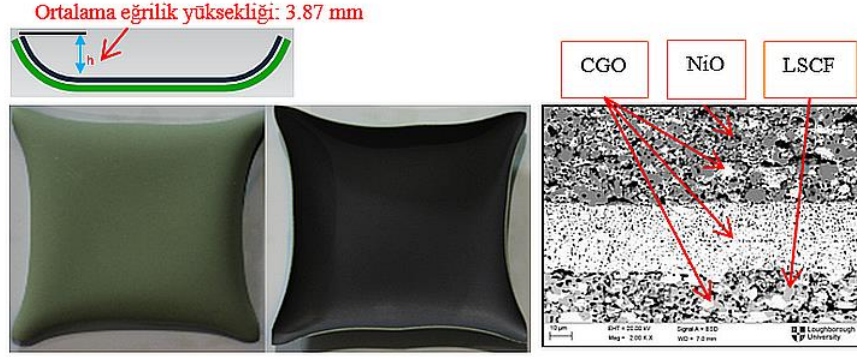
Anot destekli TO-KOYP'lerde anottan istenen özelliklerden bir tanesi, pile mekanik destek verecek şekilde yeterli kalınlığa sahip olmasıdır (Shimada vd., 2016; Shri Prakash, Senthil Kumar, & Aruna, 2014). Bu kalınlık aynı zamanda yakıt olarak metan kullanıldığı durumlarda  $CH_4$ 'ün reformuna ve bunun sonucunda oluşan reaksiyon gazları karbon monoksit (CO) ve  $H_2$ 'nin elektrokimyasal reaksiyonlarına izin verecek şekilde olmalıdır (Hao vd., 2006; Kuhn & Napporn, 2010). Yazarlar tarafından yürütülen önceki çalışmada (Sayan vd., 2018), uygun sıcak presleme koşullarının ve sinterleme profilinin tanımlanmasının tek aşamada tamamen düzlemsel anot destekli TO-KOYP'leri elde etmek için yeterli olmadığı deneysel sonuçlar ile gösterilmiştir. Sinterleme sırasında pildeki çatlama ve delaminasyon sorunlarının en aza indirilmesine veya ortadan kaldırılmasına rağmen pil kenarlarında eğrilik oluşumu önlenememiştir. Bu nedenle anot kalınlığının pil sinterlenebilirliği üzerindeki etkisinin yukarıda tanımlanan sinterleme koşullarında incelenebilmesi için kalınlığı 200  $\mu m$ 'den 400  $\mu m$ 'ye ve daha sonra 800  $\mu m$ 'ye yükseltilmiştir. Benzer amaçlar için elektrolit kalınlığı 40  $\mu m$ 'den 20  $\mu m$ 'ye düşürülmüştür. Elektrolit kalınlığının düşürülmesinin bir diğer sebebi ise ohmik kayıplarını azaltmaktır.

Şeki 2; pil 1, pil 2, pil 3 ve pil 4'ün (herhangi bir kısıtlama olmaksızın) tek aşamadaki sinterleme sonuçlarını BSE SEM görüntüleri ile birlikte göstermektedir. Anot kalınlığının artırılması ve elektrolit kalınlığının azaltılmasının pildeki eğrilik oluşumunu önemli ölçüde azalttığı görülmektedir. Ortalama eğrilik yüksekliği 3,87 mm'den 1,42 mm'ye düşmüştür (Sayan vd., 2018). Kalınlığı çok fazla artırmanın pil performansı üzerine negatif etkileri olabilmektedir. Bunun sebebi: Yakıtın elektrokimyasal reaksiyon bölgesine gidişinin ve bu bölgede reaksiyon sonucu meydana gelen yan ürün gaz çıkışlarının zorlaşmasıdır (konsantrasyon polarizasyonu). Bu nedenle eğrilik oluşumunu ortadan kaldırmak amacıyla anot kalınlığını sürekli artırmanın dışında başka yöntemlerin araştırılması zorunludur.

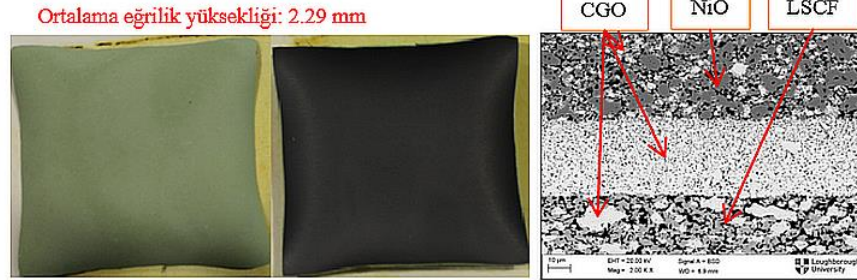
Bu nedenle sinterleme sırasında eğrilik oluşumunu fiziksel olarak sınırlamak için pil 1, pil 2 ve pil 4'ün üzerine 1.28 g kütlede gözeneksiz bir alümina seramik plaka (genişlik  $\times$  uzunluk  $\times$  kalınlık - 50 mm  $\times$  50 mm  $\times$  0.15 mm) yerleştirilerek pillerin sinterlenmesi yapılmıştır. Burada amaç: Alümina ağırlığından yararlanarak sinterleme işlemi sırasında eğrilik oluşumunu bastırmaktır. Bu sinterleme sonuçları Şekil 3'te görülmektedir. Şekilden görüleceği gibi anot destekli ince pilde (pil 1) önemli çatlaklar meydana gelmiştir. Aynı sinterleme koşulları altında pil 2, pil 1'e göre daha az çatlakla sahiptir. Bunun nedeni artan anot kalınlığının bir sonucu olarak çatlama karşı artan direnç olarak düşünülmektedir. Anot kalınlığı 800  $\mu m$ 'ye (pil 4) artırıldığında ve pil gözeneksiz alümina ile sinterlendiğinde (bkz. Şekil 3), çatlak oluşumunun önlenmesi ve ortalama eğrilik yüksekliğinin alümina plakası yerleştirilmeden sinterlenmiş pil 4'e kıyasla (bkz. Şekil 2) 1.42 mm'den 0.88 mm'ye düştüğü gözlemlenmiştir. Ancak önceki çalışmalarda belirtildiği ve tartışıldığı gibi, katkı maddelerinin buharlaşması kolay ve homojen değilse sinterleme sırasındaki ayrıştırma işleminin stres oluşumuna bazı etkileri olmaktadır (Sayan vd., 2018). Bu nedenle pil sinterlenirken üstünde gözeneksiz bir alümina tabakası bulundurmamak, buharlaşan gazın salınımını engelleyebilmekte ve tek aşamalı ortak sinterleme işlemi sırasında ekstra stres oluşumuna sebep olabilmektedir. Bu nedenle sinterleme sırasında homojenliği iyileştirmek ve oluşabilecek eğrilik oluşumunu bastırmak için pil 4'ün üstüne bu defa 7.31 g ağırlığında ve %40 gözenekliliğe sahip bir alümina plakası yerleştirilip öyle sinterlenmiştir. Bu sinterleme sonucu Şekil 3'te gösterilmiştir. Şekil 3'e bakıldığında pil 4'teki ortalama eğrilik yüksekliğinin 0.26 mm'ye kadar düştüğü görülmektedir. Bu deneysel sonuçları göz önüne alındığında daha ağır gözenekli bir alümina plakanın kullanılması durumunda ortalama eğrilik yüksekliğinin daha da düşeceği ve hatta sıfırlanabileceği öngörülmektedir. Özetlemek gerekirse iyi tanımlanmış optimum kalınlık, kalınlık oranı, sıcak presleme koşulu ve sinterleme profili ile birlikte pilin üstüne gözenekli bir alümina plakası yerleştirildiğinde neredeyse eğrilik içermeyen anot destekli düzlemsel bir pil (pil 4) tek aşamalı sinterleme yöntemi kullanılarak başarıyla üretilebilmektedir.

Tek aşamada sinterlenmiş TO-KOYP'lerinin mikro yapısı hakkında bilgi sahibi olmak ilgi çekicidir. Şekil 2 ve Şekil 3'teki SEM görüntüleri incelendiğinde tüm pillerin anot katmanlarının benzer parçacık boyutu ve dağılımına sahip olduğu görülmektedir. Benzer şekilde bu pillerin elektrolitlerinin parçacık boyutu ve dağılımları da birbirine benzemektedir. Bu benzer ilişki, pillerin katot katmanları içinde geçerlidir (Sayan vd., 2018). Tüm pillerde, anot-elektrolit ve katot-elektrolit katmanları arasında sürekli olarak iyi bir adezyon vardır. Fakat hepsinin elektrolitleri gözenekli bir yapıya sahiptir. Bu gözenekli yapı TO-KOYP'lerde kabul edilebilir bir durumdur. Dahası tüm pillerdeki katotların anotlardan daha iri tanelere sahip olduğu görülmektedir. Bu durumun katot tabakasının aşırı sinterlenmiş olmasından kaynaklandığına düşünülmektedir (LSCF katot sinterleme sıcaklığı yaklaşık 1000 °C). Tanecik boyutu arttıkça katotun gözenekliliği düşmekte, bu da elektrokimyasal reaksiyonların meydana geldiği aktif yüzey alanın azalmasına sebep olmaktadır. Bu durum, genel olarak pil performansı için faydalı olabilir. Çünkü katodun yakıtı karşı reaktivitesi aktif yüzey alanı azaldıkça düşürülebilir (Kuhn & Napporn, 2010). Ayrıca bu pillerin SEM sonuçları, anot tarafında NiO fazının ve katot tarafında LSCF fazının iyi bir bağlantı/ağ oluşturduğunu göstermektedir. Ancak hem anot hem de katot tarafında CGO'nun devamlılığı tüm pillerde gerektiği kadar iyi değildir. Ek olarak üzerine gözenekli bir alümina plakası yerleştirilerek sinterlenmiş pil 4'ün anot, elektrolit ve katotunun tahmini gözenekliliği sırasıyla %29.98, %15.67 ve %26.92 olarak hesaplanmıştır (Sayan vd., 2018).

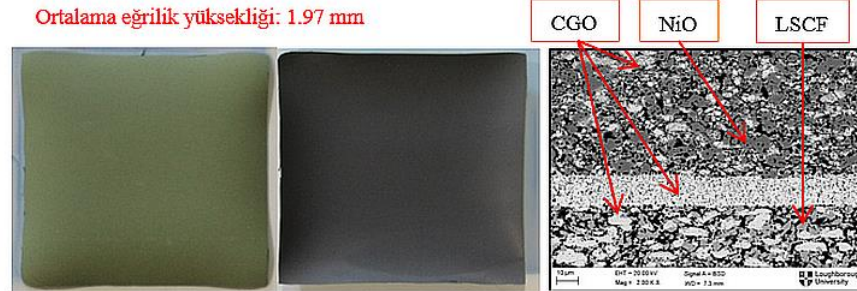
**Pil 1 40 mm x 40 mm GxU;10:2:2 kalınlık oranı; 200:40:40 µm kalınlık; kısıtlama olmadan sinterleme**



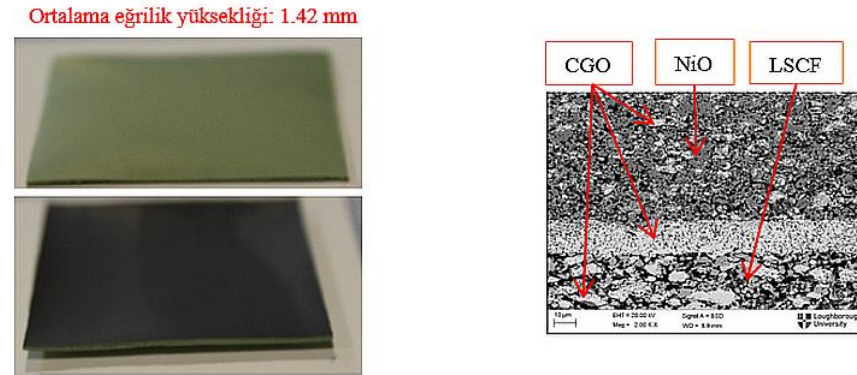
**Pil 2 40 mm x 40 mm GxU;20:2:2 kalınlık oranı, 400:40:40 µm kalınlık; kısıtlama olmadan sinterleme**



**Pil 3 40 mm x 40 mm GxU;20:1:2 kalınlık oranı; 400:20:40 µm kalınlık; kısıtlama olmadan sinterleme**



**Pil 4 40 mm x 40 mm GxU;40:1:2 kalınlık oranı, 800:20:40 µm kalınlık; kısıtlama olmadan sinterleme**

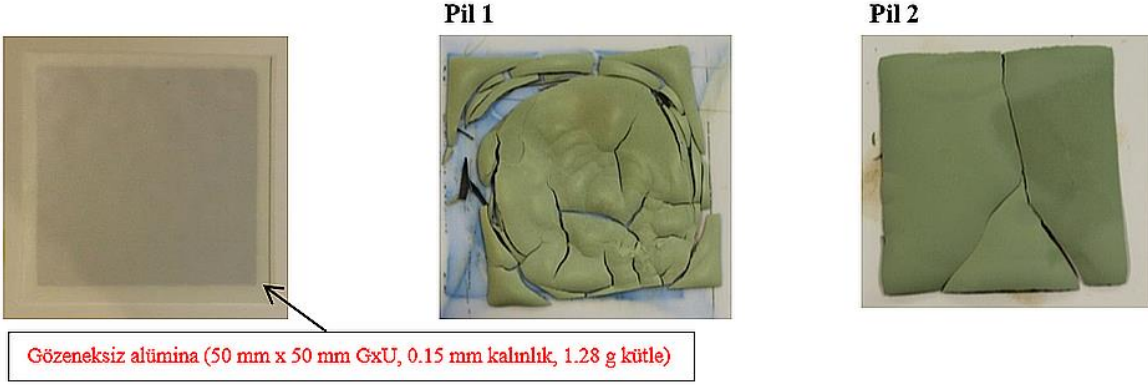


A) Sinterleme sonuçları

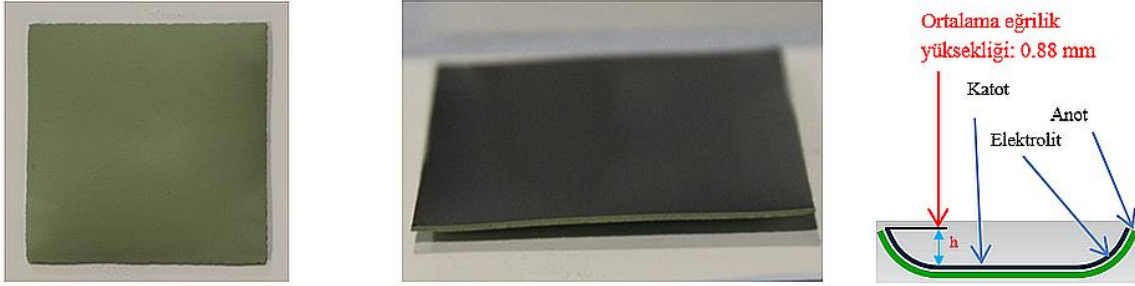
B) BSE SEM sonuçları

**Şekil 2.** (A) Sinterlenmiş pillerin fotoğrafları (Yeşil, anot; siyah, katot yüzeyini göstermektedir) (B) Enine kesit alınmış pillerin geri saçılmış elektron (BSE) SEM görüntüleri (Sayan vd., 2018)

**Pil 1, Pil 2 ve Pil 4 üzerine yerleştirilen gözeneksiz alümina kaplama plakasıyla sinterlenmiştir (50 mm x 50 mm GxU, 0.15 mm kalınlık, 1.28 g kütle)**

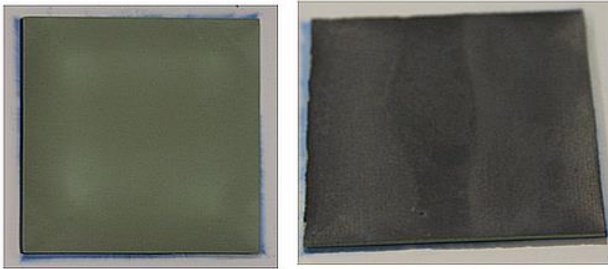


**Pil 4**

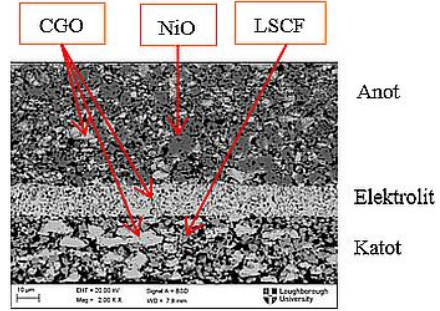


**Pil 4 üzerine yerleştirilen 40% gözenekli bir alümina kaplama plakasıyla sinterlenmiştir. (50 mm x 50 mm GxU, 1 mm kalınlık, 7.31 g kütle)**

**Tahmini gözeneklilik: Anot: %29.98 Elektrolit: %15.67 Katot: %26.32**



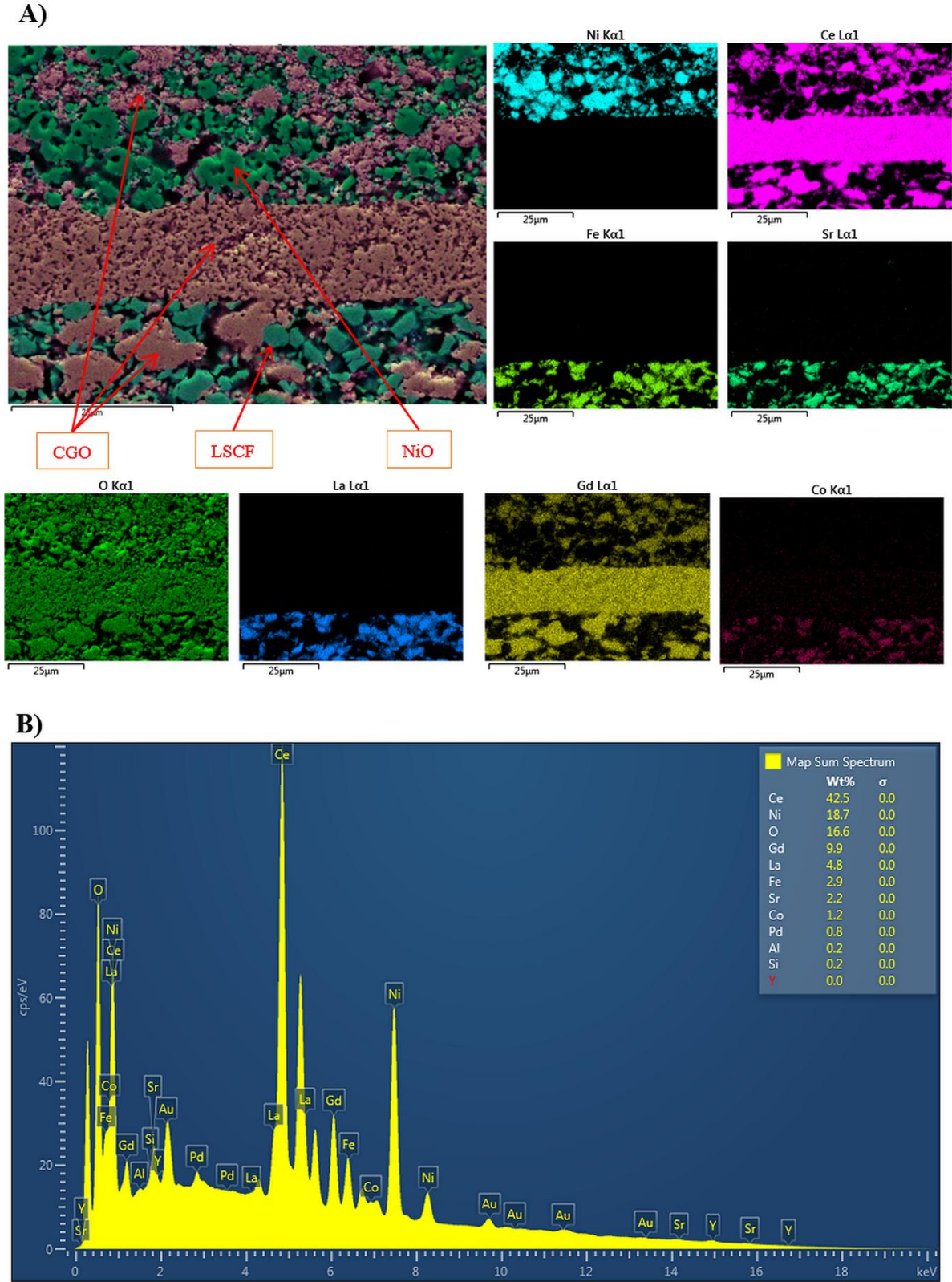
**Ortalama eğrilik yüksekliği: 0.26 mm;**



**BSE SEM görüntüsü**

**Şekil 3.** Pil 1, Pil 2 ve Pil 4 üzerine yerleştirilen gözeneksiz bir alümina kaplama plakasıyla sinterlenmiştir. Pil 4 üzerine yerleştirilen 40% gözenekli bir alümina kaplama plakasıyla sinterlenmiştir. Yeşil, anot; siyah, katot yüzeyini göstermektedir





**Şekil 4. (A)** Gözenekli bir alümina ile sinterlenmiş pil 4'ün EDS haritası **(B)** Pilin EDS haritalama spektrum sonuçları

Şekil 4, üzerine gözenekli bir alümina plakası yerleştirilerek sinterlenmiş pil 4'ün EDS haritalamasını ve spektrumunu göstermektedir. Şekil 4A'ya bakıldığı zaman bu pilin anot, katot ve elektrolitinde bulunması gereken nikel (Ni), seryum (Ce), demir (Fe), stronsiyum (Sr), oksijen (O), lantan (La), gadolinyum (Gd) ve kobalt (Co) elementlerinin dağılımları beklenen bölgelerdedir. EDS haritasına göre bu bölgelerde bu elementler dışında başka hiçbir yabancı madde görülmemektedir. Ancak bu sonuç tek başına pillerde istenmeyen elementlerin olmadığını gösteremez. Bunun nedeni: İstenmeyen yabancı element miktarının bir EDS haritalamasının yapabileceği hassasiyetin altında olabilmesidir. Ancak bunlar EDS spektrumunda görülebilmektedirler. Şekil 4B'ye bakıldığında pilin içerisinde

istenmeyen altın (Au), paladyum (Pd), silikon (Si) ve alüminyum (Al) gibi bazı yabancı maddelerin olduğu görülmektedir. Au ve Pd'nin bulunmasının sebebi: Bu elementlerin SEM analizinden önce (pili SEM analizi için iletken hale getirmek) pilin yüzeylerine püskürtülmesidir. Al, büyük olasılıkla sinterleme sırasında pil üzerine yerleştirilmiş gözenekli alümina plakasından gelmektedir. Si ise pilin hazırlanması, sinterlenmesi, parlatılması ve hatta karakterizasyonu sırasında pile geçmiş olabileceği düşünülmektedir. Çünkü Si her yerdedir ve bu aşamaların herhangi birinde Si elementi bulunabilir. Bu istenmeyen unsurlar pillerin performansını ciddi şekilde etkileyebilmektedir. Bu nedenle pil içinde bulunmaları engellenmeli veya bunların miktarı kabul edilebilir bir düzeye indirilmelidir. Şekil 4B'den görülebileceği gibi bu istenmeyen elementlerin miktarları oldukça küçüktür.

### 3.2. Pil performansı

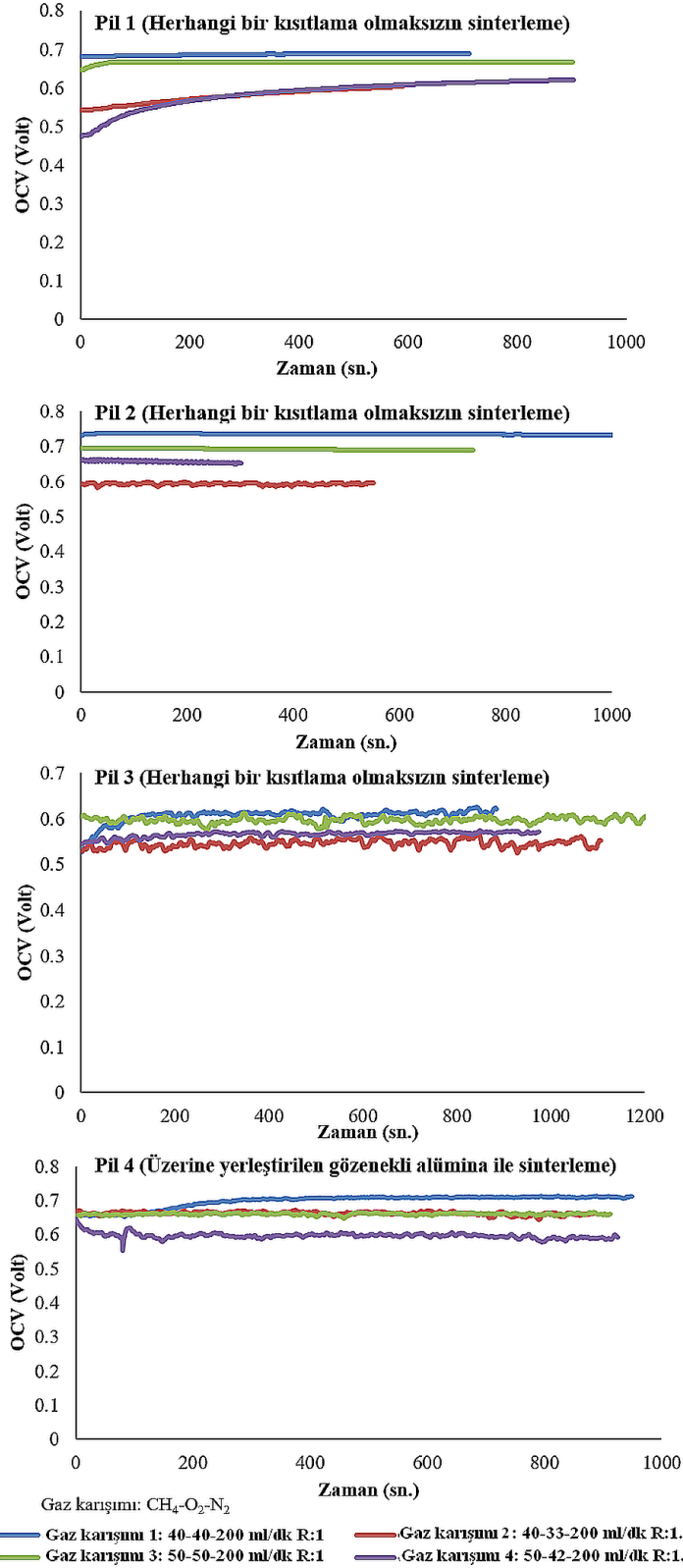
Pillerin performans testi iki amaçla gerçekleştirilmiştir: (a) sinterlenmiş numunelerin çalışan elektrokimyasal piller olarak işlevselliğini belirlemek (b) sinterleme sırasında pil kenarlarında meydana gelen eğriliğin azalmasında faydalı olan artan anot kalınlığının ve azaltılmış elektrolit kalınlığının pillerin performansı üzerine etkilerini incelemektir. Şekil 5 herhangi bir kısıtlama olmaksızın (serbest sinterleme) sinterlenmiş pil 1, pil 2 ve pil 3'ün OCV ölçümlerini ve üzerinde gözenekli bir alümina plakası yerleştirilerek sinterlenmiş pil 4'ün OCV ölçümlerini farklı akış hızlarında ve farklı gaz karışım oranlarında göstermektedir. Ek olarak Tablo 2, bu pillerin maksimum OCV ve güç yoğunluğu sonuçlarını özetlemektedir. Pil 1 ve pil 2 birbiriyle karşılaştırıldığında, hemen hemen tüm gaz karışımlarında (gaz karışımı 2 hariç) pil 2'nin OCV ölçümünün pil 1'den daha yüksek olduğu görülmektedir (bkz. Tablo 2). Bunun nedeni olarak artan anot kalınlığı sebebiyle anot tarafında metan reformunun iyileştirilmesinin bir sonucu olabileceği düşünülmektedir. Bu durum lokal olarak (anotta) oksijen kısmi basıncının düşmesine yol açmaktadır. Dolayısıyla elektrotlar boyunca (katot ve anot boyunca) oksijenin kısmi basınç farkı artmış olur. Bu da OCV'nin artmasına sebep olmaktadır. Bununla birlikte elektrolit kalınlığı azaldığında (pil 2 ve pil 3 karşılaştırıldığında) pil 3'ün tüm gaz karışımlarındaki OCV değerleri pil 2'nin ve hatta pil 1'in bu gaz karışımlarındaki OCV değerlerinin altında ölçülmüştür. Bu durum aşağıdakilerin bir sonucu olabileceği düşünülmektedir: (1) Elektrolit kalınlığının azalması elektrolitin daha iyi bir iyonik iletkenliğe sahip olmasına yol açar. Böylece oksijen iyonlarının ( $O^{2-}$ ) daha hızlı bir şekilde katottan anot tarafına geçişine izin verilmiş olur. Bu durum aynı zamanda oksijen indirgeme reaksiyonunun mevcut durum için hızlı bir oranda ilerlemesine olanak sağlar ve/veya (2) anot tarafındaki reaksiyon ürünleri ( $H_2$  ve  $CO$ ) katot tarafına gözenekli elektrolitten dolayı kolayca geçebilir ve oksijen ile reaksiyona girebilir. Her iki durumda da anot ve katot tarafları arasındaki oksijen kısmi basınç farkları azalır ve dolayısıyla OCV azalır. İkinci durum aynı zamanda yakıt kullanımını azaltır. Bunun nedeni:  $H_2$  ve  $CO$  gazlarının anotta elektrokimyasal reaksiyona girmek yerine katotta kimyasal reaksiyona girerek sadece ısı üretmesidir. Anot kalınlığı tekrar artırıldığında (pil 4) tüm farklı gaz karışımlarında OCV değerlerinde pil 3'e kıyasla iyileşmeler olduğu Tablo 2'den görülebilmektedir. Hatta bu değerler pil 2'nin OCV değerlerine yaklaşmıştır. Sonuç olarak elektrolit kalınlığındaki azalmaya bağlı OCV düşüşü anot kalınlığının artırılmasıyla belirli bir dereceye kadar telafi edilmiştir. Ayrıca bazı pillerin (pil 3, pil 4 ve hatta pil 2) OCV'lerinin salınımı (bkz. Şekil 5), anot yükseltgenme (oksidasyon) ve indirgenme döngüsüne ve ilgili sıcaklık dalgalanmasına bağlanabilir.

**Tablo 2.** Farklı gaz karışımlarında 600 °C'de test edilen pil 1, pil 2, pil 3 ve pil 4'ün OCV ölçümleri ve maksimum güç yoğunlukları

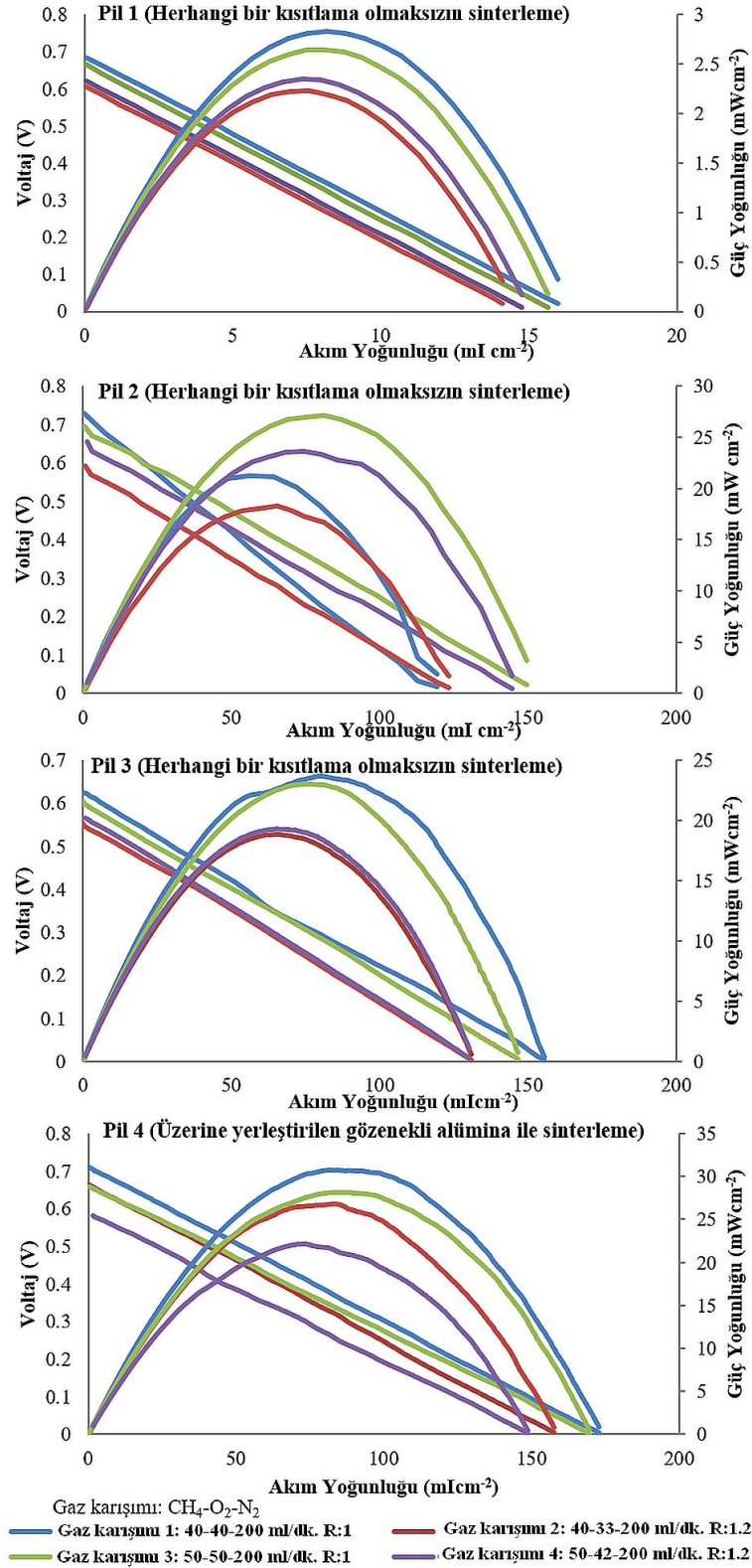
	Pil 1		Pil 2		Pil 3		Pil 4	
	Kalınlık 200:40:40µm A:E:K		Kalınlık 400:40:40 µm A:E:K		Kalınlık 400:20:40 µm A:E:K		Kalınlık 800:20:40 µm A:E:K	
	OCV (V)	Güç yoğunluğu (mW cm <sup>-2</sup> )	OCV (V)	Güç yoğunluğu (mW cm <sup>-2</sup> )	OCV (V)	Güç yoğunluğu (mW cm <sup>-2</sup> )	OCV (V)	Güç yoğunluğu (mW cm <sup>-2</sup> )
<b>Gaz karışımı: CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub></b>								
Gaz karışımı 1:40-40-200 ml dk <sup>-1</sup> R:1	0.69	2.82	0.73	21.15	0.62	23.64	0.71	30.69
Gaz karışımı 2:40-33-200 ml dk <sup>-1</sup> R:1.2	0.6	2.23	0.6	18.30	0.55	18.80	0.66	23.19
Gaz karışımı 3:50-50-200 ml dk <sup>-1</sup> R:1	0.67	2.65	0.69	27.12	0.6	23.01	0.66	28.19
Gaz karışımı 4:50-42-200 ml dk <sup>-1</sup> R:1.2	0.62	2.35	0.65	23.67	0.57	19.30	0.59	22.11

Şekil 6'da bu pillerin farklı gaz karışımlarında test edilmiş akım ve güç yoğunlukları gösterilmektedir. En yüksek güç yoğunluğu pil 1, pil 3 ve pil 4 için tüm gaz karışımları içerisinde gaz karışımı 1 iken elde edilmiştir. Bu sonuçlar pil 1, pil 3 ve pil 4 için sırası ile 2,82 mW cm<sup>-2</sup>, 23,64 mW cm<sup>-2</sup> ve 30,69 mW cm<sup>-2</sup>'dir. Fakat en yüksek güç yoğunluğu pil 2 için 27.12 mW cm<sup>-2</sup> olarak gaz karışımı 3 iken elde edilmiştir. Pil 1 ve pil 2 birbiriyle karşılaştırıldığında anot kalınlığının artırılması tüm gaz karışımlarında mevcut pil performansını önemli ölçüde artırmıştır. Bunun önemli sebeplerinden bir tanesi, artan anot kalınlığı ile birlikte metan reformunun daha iyi hale gelmesidir. Anot, katalizör ve iletken olan NiO malzemesinin yanı sıra, içerisinde iyonik iletken olan elektrolit malzemesini (CGO) içermektedir. Ayrıca anot gözenekli (gaz fazı olan) bir yapıya sahiptir. Elektronik iletken fazı, gaz fazı ve iyonik iletken fazının bir

arada bulunduğu bölgeye üçlü faz bölgesi (ÜFB) denir ve bu bölgeler anotun içlerine kadar yayılmıştır. Elektrokimyasal reaksiyonlar (anot için oksidasyon) bu ÜFB'lerde meydana gelmektedir. Bu nedenle kalınlıkla performansın artmasının diğer bir önemli sebebi ise bu ÜFB'lerin sayısının kalınlıkla artmasıdır. Sonuç olarak: Pilin anot kalınlığının artırılması sadece genel olarak pil OCV'sini iyileştirmek ve sinterleme sırasında eğrilik oluşumunu azaltmakla kalmaz, aynı zamanda pil güç yoğunluğunu da önemli ölçüde iyileştirir. Ayrıca elektrolit kalınlığı azaltıldığında ohmik kayıplardaki azalma nedeniyle pilden yüksek güç yoğunluğu elde edilmesi beklenir. Aynı anot kalınlığı için (pil 2 ve pil 3) elektrolit kalınlığının azalması, gaz karışımı 1 ve 2'de pil performansının artmasıyla sonuçlanmıştır. Pil 2'in güç yoğunluğu gaz karışımı 1 ve 2 için sırasıyla  $21.15 \text{ mW cm}^{-2}$  ve  $18.3 \text{ mW cm}^{-2}$  olarak elde edilirken bu değerler pil 3 için  $23.64 \text{ mW cm}^{-2}$  ve  $18.8 \text{ mW cm}^{-2}$  olarak elde edilmiştir. Ancak gaz karışımı 3 ve 4 için, pil 3'ün güç yoğunluğu pil 2'ye kıyasla azalmaktadır (sırayla  $27.12 \text{ mW cm}^{-2}$ 'den  $23.01 \text{ mW cm}^{-2}$ 'ye ve  $23.67 \text{ mW cm}^{-2}$ 'den  $19.3 \text{ mW cm}^{-2}$ 'ye) ( bkz. Tablo 2). Bu durum reaksiyon sonucu oluşan yan gazların ( $\text{CO}$  ve  $\text{H}_2$ ) anottan katot tarafına geçişinin pil performansı üzerine olumsuz etkisinin, ohmik kayıp azalmasının pil performansı üzerine pozitif etkisinden daha yüksek olmasıyla açıklanabilir. Bunlara ek olarak anot kalınlığının daha da artırılması (Şekil 6 veya Tablo 2, pil 4) pil performansını pil 3'e kıyasla daha da artırır. Pil 4'ün pil 3'e göre güç yoğunluğundaki artış gaz karışımı 1, 2, 3 ve 4'te sırayla %29,82, %42,5, %22,46 ve %14,55 olarak ölçülmüştür. Pil 2'ye kıyasla pil 4'ten daha fazla güç yoğunluğu, gaz karışımları 1,2 ve 3 ile test edildiğinde elde edilmiştir. Fakat bu durum gaz karışımı 4 için tam tersidir. Sonuç olarak: Artan anot ve azalan elektrolit kalınlığı yalnızca daha iyi sinterleme sonucu değil, aynı zamanda pillerin performansının genel olarak artmasını sağlamıştır.



Şekil 5. Farklı gaz karışımları ve akış hızı oranında pil 1, pil 2, pil 3 ve pil 4'ün OCV ölçümleri. (R, yakıt-oksijen oranı)



Şekil 6. Farklı gaz karışımları ve akış hızı oranında pil1, pil 2, pil 3 ve pil 4'ün polarizasyon eğrileri (R, yakıt-oksijen oranı).

Genel olarak pillerdeki hem toplam akım çekişi hem de güç yoğunluğu nispeten düşüktür. Pillerin performansı, yaygın olarak tüm pilleri etkileyen çeşitli nedenlerden olumsuz etkilenebilmektedir. Anot ve katotun katalizör olarak sırasıyla yakıt ve  $\text{O}_2$  gazlarına karşı düşük seçiciliği tüm TO-KOYP'ler için genel bir sorundur (Kuhn & Napporn, 2010; Riess, 2008) ve bu oldukça düşük pil performansı ve yakıt kullanımı ile sonuçlanmaktadır. Kalın ve gözenekli elektrolit daha fazla iyonik taşıma kayıplarına (ohmik kayıplar) sebep olur. Ayrıca elektrolitin gözenekli olması  $\text{O}_2$  gazının katottan anota,  $\text{CO}$  ve  $\text{H}_2$  gazlarının ise anottan katota geçmesine olanak sağlar. Bu durum gazların birbirleri ile kimyasal reaksiyona girmesine sebep olur. Bu da yakıtın boşa kullanılmasına sebep olurken aynı zamanda

OCV belirleyen elektrotlar arasındaki oksijen kısmi basınç farkının azalmasına sebep olmaktadır. Dahası CGO elektrolitinin indirgeyici koşullarda kullanılması (katot), bu elektroliti elektriksel olarak iletken hale getirir ve bu da pil içinde kısa devre akımı sağlar (Wang, Kobayashi, Dokiya, & Hashimoto, 2000). Ayrıca düşük çalışma sıcaklığı (600 °C) nedeniyle metan gazının kısmi oksidasyonu yeterli olmayabilir. Metanın uygun bir şekilde reform edilebilmesi için sıcaklığın 700 °C'nin üzerinde olması gerekmektedir. Bu durum düşük sıcaklık TO-KOYP'ler için kabul edilemez (Kuhn & Napporn, 2010; Zhang, Lin, Ran, & Shao, 2010). Ek olarak: Gaz fazındaki oksijen (O<sub>2</sub>) elektrolitten gelen oksijen iyonlarına kıyasla sentez gazlarıyla (H<sub>2</sub> ve CO) daha aktif bir şekilde reaksiyona girerek pil performansında düşüşe neden olur (Riess, 2008). Diğer bir husus LSCF perovskite katodunun HC/metan oksidasyonuna karşı katalitik olarak aktif olduğunun bilinmesidir (Li & Chuang, 2009; Kuhn & Napporn, 2010). Dolayısıyla bu durum katotta istenmeyen metan reformunun oluşmasına ve istenilen oksijen indirgememesinin azalmasına sebep olur. Oksijen indirgememesinin TO-KOYP'lerde OCV'yi oluşturmak için ilk adım olduğu düşünüldüğünde, katodun oksijen indirgememesine karşı daha seçici kalması önemlidir. Tüm pillerde 0.7 V seviyelerinde OCV elde edilmesi, H<sub>2</sub> ve CO gazlarının anotta elektrokimyasal oksidasyonunun hala gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca tüm pillerdeki katot mikro yapısının iri olması performansı olumsuz etkileyebilmektedir. Daha iri yapı aynı malzeme hacmi boyunca olası üçlü faz bölge sayısını azaltacaktır. Daha iyi elektriksel ve iyonik iletkenliği için tanecikler arasında iyi bir bağlantı olması da gerekmektedir (Leng, Chan, & Liu, 2008). Ancak CGO iletken yolları tüm elektrotlarda olması gerektiği kadar iyi değildir (bkz. pil 1, pil 2, pil 3 ve pil 4'ün SEM görüntülerine). Bu durum oksijen iyonlarının hareketlerinin kesintiye uğramasına sebep olabilmektedir. Yığılmış tanecikler arasındaki zayıf bağlantılar, elektron transferini zorlaştırdığı gibi oksijen iyonlarının taşınım direncini de gözenekli elektrotlar boyunca artırmaktadır (Ding vd., 2010).

Ayrıca metan gazının parçalanması (CH<sub>4</sub>'ün C+2H<sub>2</sub>'ye) nedeniyle katalizör yüzeylerinde karbon birikmesi, zamanla pil performansını bozabilmektedir (Hibino, Tsunekawa, Tanimoto, & Sano, 2000; Kuhn & Napporn, 2010). Bu karbon tabakası daha sonra şunlara neden olur: (1) Ni parçacıklarını birbirinden ayırarak anotta sürekli olmayan bir katalizör dağılımına sebep olmak ve (2) nikel yüzeyinde bir bariyer oluşturarak gazların reaksiyonlarını (özellikle arzu edilen heterojen elektrokimyasal reaksiyonlarını) engellemek (Singhal & Kendall, 2003). Ayrıca elektrolit ve elektrotlardaki yabancı maddeler de pil performansı üzerinde olumsuz etkiye sahiptir. Si elektrolit malzemesini zehirleyebilmekte ve dolayısıyla performansı düşürebilmektedir. Örneğin: Silikon elektrolit malzemesinin tane sınırlarından ayrılarak yalıtkan silisyum dioksit (SiO<sub>2</sub>) oluşturup iletkenliği azaltabilmektedir. Si'nin katot elektrotu üzerinde de zararlı etkisi bulunmaktadır. Özellikle nemli atmosferde önemli yüzey değişim katsayısı bozulmasına neden olabilmektedir (Bucher & Sitte, 2004, 2011; Bucher, Sitte, Klauser, & Bertel, 2012). Örneğin: Si, LSCF katotta Sr ile reaksiyona girerek katot bozulmasına neden olabilmektedir (Yang vd., 2017). Pil 4'ün EDS analizi, pilde az miktarda Si olduğunu göstermektedir (bkz. Şekil 4). Stronsiyum karbonat (SrCO<sub>3</sub>), O<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> bulunduğu ortamda LSCF katodu üzerinde meydana gelebilmektedir (Hayd, Dieterle, Guntow, Gerthsen, & Ivers-Tiffée, 2011; Z. Zhao vd., 2013). Böylece LSCF üzerindeki oksijen aktivitesi ve yüzey adsorpsiyonu azalmakta ve bu durum H<sub>2</sub>O'nun varlığı ile daha da kötüleşmektedir. CO<sub>2</sub> ile H<sub>2</sub>O'nun varlığı ayrıca LSCF katot üzerinde stronsiyum oksit (SrO) oluşmasına neden olmaktadır (R. R. Liu vd., 2011). Zhao vd. (Z. Zhao vd., 2013), H<sub>2</sub>O'nun varlığının karbon dioksitin perovskit oksit ile etkileşimini artırdığını göstermiştir. LSCF katot malzemesi üzerinde meydana gelebilecek bu reaksiyonlar katodun oksijen indirgeme reaksiyonunu azaltmaktadır. Bu çalışmada pillerin test edilmesinde yakıt olarak CH<sub>4</sub> kullanılmasından dolayı elektrokimyasal veya kimyasal reaksiyonlar sonucu CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O oluşumu yüksek bir olasılıktır. Sonuç olarak: SrCO<sub>3</sub> veya sülfür oksit (SO) yalıtım katmanlarının oluşumu daha düşük güç yoğunluğunun nedenleri olabilmektedir. Bunlara ek olarak pillerde az miktarda Al da tespit edilmiştir. Bu yabancı madde anot ve katotta reaksiyonların meydana geldiği aktif yüzey alanlarını bloke ederek performansı etkileyebilmektedir. Ni ayrıca çok az miktarda kükürt (S) içeren gaz karışımlarında kükürt bileşikleri tarafından zehirlenebilir (Singhal & Kendall, 2003). Bu çalışmada yakıt olarak %96 saflığa sahip metan kullanıldığından dolayı Ni anotunun zehirlenme olasılığı muhtemeldir. Bu durum da pil performansını negatif yönde etkileyen sebeplerden biri olarak düşünülmektedir.

Dahası pillerin alt ve üst yüzeylerinde bulunan altın ızgaralarla kromel telin bağlantısının gümüş macunla yapıldığı önceki bölümlerde bahsedilmişti. Burada dikkat çekilmesi gereken nokta gümüşün bir elektrottan diğerine elektrolitin gözenekliliğinden dolayı difüzyonla geçebileceğidir. Bu durum pil üzerinde kısa devre oluşması ile sonuçlanmaktadır. Gümüş difüzyonunun yanı sıra akım toplayıcı olarak her iki elektrot tarafına püskürtülen altın, nano boyutundan dolayı (250 nm) bir elektrottan diğerine difüze olmakta ve aynı şekilde kısa devreye neden olmaktadır. Pillerin test edilmesi aşamasında bu problemler gözlemlenmiştir. Deney sırasında gözlemlenen bir diğer problem ise akım toplayıcı olarak elektrot yüzeylerinde oluşturulan altın ızgaraların 600 °C buharlaşarak özelliğini yitirmesidir. Dolayısıyla zayıf akım toplama ve kısa devre sonucu pillerin performansı oldukça düşük ölçülmüş olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca test odası pillerin performansını etkileyebilmektedir. Çünkü dar gaz çıkış kesiti pil performansını negatif olarak etkileyen gaz durgunluğuna ve gazların birbirine karışmasına neden olmuş olabileceği düşünülmektedir. Piller test edilirken ideal çalışma parametreleri (gaz karışımı, sıcaklık, gaz akış hızı vb.) tam olarak belirlenmemiştir. Bu parametrelerin tam olarak belirlenmesi durumunda daha yüksek pil performansları elde edilebileceği ön görülmektedir.

#### 4. Sonuç

Bu çalışmada, tek aşamada ortak sinterleme yöntemi ile elde edilen anot destekli düzlemsel TO-KOYP'nin performansı test edilmiştir. Ayrıca anot, katot ve elektrolitin birlikte sinterlenmesinden dolayı pilde oluşan eğriliğin azaltılmasında faydalı olan anot kalınlığının artırılması ve elektrolit kalınlığının azaltılmasının pil performansı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Üretilen pillerin performansları farklı gaz karışımlarında 600 °C sıcaklıkta test edilmiştir. Maksimum OCV, pil 2'den 0.73 V olarak 40 ml dk<sup>-1</sup> CH<sub>4</sub>, 40 ml dk<sup>-1</sup> O<sub>2</sub> ve 200 ml dk<sup>-1</sup> N<sub>2</sub> gaz karışımında ölçülmüştür. Üzerine gözenekli alümina yerleştirilerek sinterlenen pil 4'ün maksimum voltaj ve güç yoğunluğu sırasıyla 0.71 V ve 30.69 mW cm<sup>-2</sup> olarak 40 ml dk<sup>-1</sup> CH<sub>4</sub>, 40 ml dk<sup>-1</sup> O<sub>2</sub> ve 200 ml dk<sup>-1</sup> N<sub>2</sub> gaz karışımında elde edilmiştir.

Elde edilen sonuçlar ışığında: artan anot kalınlığının (200  $\mu\text{m}$ 'den 400  $\mu\text{m}$ 'ye ve 800  $\mu\text{m}$ 'ye) ve azaltılan elektrolit kalınlığının (40  $\mu\text{m}$ 'den 20  $\mu\text{m}$ 'ye) pilin tek aşamada sinterlenmesini kolaylaştırmakla birlikte, pil performansını da arttırdığı görülmüştür. Bununla birlikte elde edilen güç yoğunlukları nispeten düşüktür. Bu da elektrolit stabilitesi, elektrolit gözenekliliği, akım toplama ve optimize edilmiş akış koşulları ile ilgili sorunlara çözüm bulmak için daha fazla çalışmaya ihtiyaç olduğunu göstermektedir.

## Referanslar

- Briault, P., Rieu, M., Laucournet, R., Morel, B., & Viricelle, J.-P. (2014). Anode supported single chamber solid oxide fuel cells operating in exhaust gases of thermal engine. *Journal of Power Sources*, 268, 356–364. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.06.061>
- Bucher, E., & Sitte, W. (2004). Defect chemical modeling of (La, Sr)(Co, Fe)O<sub>3- $\delta$</sub> . *Journal of Electroceramics*, 13(1–3), 779–784. <https://doi.org/10.1007/s10832-004-5192-x>
- Bucher, E., & Sitte, W. (2011). Long-term stability of the oxygen exchange properties of (La,Sr)<sub>1-z</sub>(Co,Fe)O<sub>3- $\delta$</sub>  in dry and wet atmospheres. *Solid State Ionics*, 192(1), 480–482. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.01.006>
- Bucher, E., Sitte, W., Klauser, F., & Bertel, E. (2012). Impact of humid atmospheres on oxygen exchange properties, surface-near elemental composition, and surface morphology of La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>CoO<sub>3- $\delta$</sub> . *Solid State Ionics*, 208, 43–51. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2011.12.005>
- Ding, C., Lin, H., Sato, K., Amezawa, K., Kawada, T., Mizusaki, J., & Hashida, T. (2010). Effect of thickness of Gd<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9</sub>O<sub>1.95</sub> electrolyte films on electrical performance of anode-supported solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 195(17), 5487–5492. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.03.075>
- Guo, Y., Bessaa, M., Aguado, S., Steil, M. C., Rembelski, D., Rieu, M., ... Farrusseng, D. (2013). An all porous solid oxide fuel cell (SOFC): a bridging technology between dual and single chamber SOFCs. *Energy & Environmental Science*, 6(7), 2119. <https://doi.org/10.1039/c3ee40131f>
- Hao, Y., Shao, Z., Mederos, J., Lai, W., Goodwin, D. G., & Haile, S. M. (2006). Recent advances in single-chamber fuel-cells: Experiment and modeling. *Solid State Ionics*, 177(19–25), 2013–2021. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.05.008>
- Hayd, J., Dieterle, L., Guntow, U., Gerthsen, D., & Ivers-Tiffée, E. (2011). Nanoscaled La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>CoO<sub>3- $\delta$</sub>  as intermediate temperature solid oxide fuel cell cathode: Microstructure and electrochemical performance. *Journal of Power Sources*, 196(17), 7263–7270. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.147>
- Hibino, T., Hashimoto, A., Inoue, T., Tokuno, J., Yoshida, S., & Sano, M. (2000). Single-chamber solid oxide fuel cells at intermediate temperatures with various hydrocarbon-air mixtures. *Journal of The Electrochemical Society*, 147(8), 2888–2892. <https://doi.org/10.1149/1.1393621>
- Hibino, T., Tsunekawa, H., Tanimoto, S., & Sano, M. (2000). Improvement of a single-chamber solid-oxide fuel cell and evaluation of new cell designs. *Journal of The Electrochemical Society*, 147(4), 1338. <https://doi.org/10.1149/1.1393359>
- Ii, J. C. F., & Chuang, S. S. C. (2009). Investigating the CH<sub>4</sub> reaction pathway on a novel LSCF anode catalyst in the SOFC. *Catalysis Communications*, 10(6), 772–776. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2008.11.035>
- Kuhn, M., & Napporn, T. W. (2010). Single-Chamber Solid Oxide Fuel Cell Technology – From its origins to today's state of the art. *Energies*, 3(1), 57–134. <https://doi.org/10.3390/en30x000x>
- Leng, Y., Chan, S. H., & Liu, Q. (2008). Development of LSCF-GDC composite cathodes for low-temperature solid oxide fuel cells with thin film GDC electrolyte. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(14), 3808–3817. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.04.034>
- Liu, M., & Lü, Z. (2013). Effect of stack configurations on single chamber solid oxide fuel cell, anode-cathode, anode-anode, and cathode-cathode configuration. *Electrochimica Acta*, 104, 64–68. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.04.092>
- Liu, R. R., Kim, S. H., Taniguchi, S., Oshima, T., Shiratori, Y., Ito, K., & Sasaki, K. (2011). Influence of water vapor on long-term performance and accelerated degradation of solid oxide fuel cell cathodes. *Journal of Power Sources*, 196(17), 7090–7096. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.08.014>
- Maryland Tape Casting Ltd, ABD. (2017). <http://www.marylandtapecasting.com/>

- Meunier, M. (2016). Performance and ageing of an anode-supported SOFC operated in single-chamber conditions. *Journal of Power Sources*, 153(1), 108–113. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.03.138>
- Morel, B., Roberge, R., Savoie, S., Napporn, T. W., & Meunier, M. (2007). An experimental evaluation of the temperature gradient in solid oxide fuel cells. *Electrochemical and solid-state letters*, 10(2), 2006–2008. <https://doi.org/10.1149/1.2398729>
- Nagao, M., Yano, M., Okamoto, K., Tomita, A., Uchiyama, Y., Uchiyama, N., & Hibino, T. (2008). A single-chamber SOFC stack: Energy recovery from engine exhaust. *Fuel Cells*, 8(5), 322–329. <https://doi.org/10.1002/fuce.200800017>
- Riess, I. (2008). On the single chamber solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 175(1), 325–337. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.09.041>
- Sayan, Y., Venkatesan, V., Guk, E., Wu, H., & Kim, J. S. (2018). Single-step fabrication of an anode supported planar single-chamber solid oxide fuel cell. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 15(6), 1375–1387. <https://doi.org/10.1111/ijac.13012>
- Shimada, H., Suzuki, T., Yamaguchi, T., Sumi, H., Hamamoto, K., & Fujishiro, Y. (2016). Challenge for lowering concentration polarization in solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 302, 53–60. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.10.024>
- Shri Prakash, B., Senthil Kumar, S., & Aruna, S. T. (2014). Properties and development of Ni/YSZ as an anode material in solid oxide fuel cell: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 36, 149–179. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.04.043>
- Singhal, S. C., & Kendall, K. (2003). *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, design and Applications*. (S. C. Singhal & K. Kendall, Ed.). Oxford: Elsevier Advanced Technology.
- Suzuki, T., Jasinski, P., Petrovsky, V., Anderson, H. U., & Dogan, F. (2004). Anode supported single chamber solid oxide fuel cell in CH<sub>4</sub>-air mixture. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(9), A1473–A1476. <https://doi.org/10.1149/1.1782141>
- Tian, Y., Lü, Z., Liu, M., Zhu, X., Wei, B., Zhang, Y., ... Su, W. (2013). Effect of gas supply method on the performance of the single-chamber SOFC micro-stack and the single cells. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 17(1), 269–275. <https://doi.org/10.1007/s10008-012-1865-6>
- Tomita, A., Namekata, Y., Nagao, M., & Hibino, T. (2007). Room-temperature hydrogen sensors based on an In<sup>3+</sup>-Doped SnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Proton Conductor. *Journal of the Electrochemical Society*, 154(5), 172–176. <https://doi.org/10.1149/1.2713702>
- Van Rij, L. N., Le, J., Van Landschoot, R. ., & Schoonman, J. (2001). A novel Ni-CERMET electrode based on a proton conducting electrolyte. *Journal of materials science*, 6, 1069–1076.
- Viricelle, J.-P., Udriou, S., Gadacz, G., Pijolat, M., & Pijolat, C. (2010). Development of single chamber solid oxide fuel cells (SCFC). *Fuel Cells*, 10(4), 683–692. <https://doi.org/10.1002/fuce.200900146>
- Wang, S., Kobayashi, T., Dokiya, M., & Hashimoto, T. (2000). Electrical and ionic conductivity of Gd-doped ceria. *Journal of The Electrochemical Society*, 147(10), 3606–3609.
- Yang, Z., Guo, M., Wang, N., Ma, C., Wang, J., & Han, M. (2017). A short review of cathode poisoning and corrosion in solid oxide fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(39), 24948–24959. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.057>
- Yano, M., Tomita, A., Sano, M., & Hibino, T. (2007). Recent advances in single-chamber solid oxide fuel cells: A review. *Solid State Ionics*, 177(39–40), 3351–3359. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.10.014>
- Yin, J.-W., Zhang, C., Yin, Y.-M., Shi, H., Lin, Y., Lu, J., & Ma, Z.-F. (2015). Anode-supported single-chamber solid oxide fuel cell based on cobalt-free composite cathode of Nd<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.8</sub>Cu<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>-Sm<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>1.9</sub> at intermediate temperatures. *Journal of Power Sources*, 286, 217–223. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.03.173>
- Zhang, C., Lin, Y., Ran, R., & Shao, Z. (2010). Improving single-chamber performance of an anode-supported SOFC by impregnating anode with active nickel catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(15), 8171–8176. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.12.164>
- Zhao, T. S., & Ni, M. (2013). *Solid Oxide Fuel Cell: From Materials to System Modelling*. (T. S. Zhao & M. Ni, Ed.) (The Royal). Cambridge: The Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/9781849737777>
- Zhao, Z., Liu, L., Zhang, X., Wu, W., Tu, B., Cui, D., ... Cheng, M. (2013). High and low temperature behaviors of La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub> cathode operating under CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-containing atmosphere. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(35),



15361–15370. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.09.089>

Zhu, X., Lü, Z., Wei, B., Zhang, Y., Huang, X., & Su, W. (2010). Fabrication and evaluation of a Ni/La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>Cr<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>O<sub>3-δ</sub> co-impregnated yttria-stabilized zirconia anode for single-chamber solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(13), 6897–6904. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.04.028>