

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KATI OKSİT YAKIT PİLLERİ İÇİN DOĞAL KAYAÇ
BAZALT VE ATIK CAMLARDAN CAM-SERAMİK
CONTA MALZEMELERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tuğçe YAŞAR

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Şenol YILMAZ

Haziran 2021

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KATI OKSİT YAKIT PİLLERİ İÇİN DOĞAL KAYAÇ
BAZALT VE ATIK CAMLARDAN CAM-SERAMİK
CONTA MALZEMELERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tuğçe YAŞAR

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**

**Bu tez tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile
kabul edilmiştir.**

.....
Jüri Başkanı

.....
Üye

.....
Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim

Tuğçe YAŞAR

10.06.2021

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca çok değerli bilgi, fikir ve deneyimleriyle beni en doğru şekilde hep en güzeline yönlendiren, daima teşvik eden, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, tez çalışmamın başlangıcından sonuçlanmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, büyük saygı duyduğum değerli danışmanım Prof. Dr. Şenol YILMAZ'a üzerimdeki emekleri için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarımında her türlü imkanlarından yararlandığım Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanlığına, çalışmalarına destek sağlayan Arş. Gör. Dr. Eray ABAKAY, Arş. Gör. Dr. Derya KIRSEVER, Arş. Gör. Mustafa DURMAZ, Öğr. Gör. Fuat KAYIŞ ve Bölüm teknikerimiz Ersan DEMİR'e teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Isı Mikroskobisi ve dilatometre testlerinin yapıldığı Akcoat A.Ş.'ye ve Metalurji ve Malzeme Yüksek Mühendisi Süleyman Önder VARIŞLI'ya teşekkürlerimi bir borç bilirim. Ayrıca çalışmama destek sağlayan Metalurji ve Malzeme Yüksek Mühendisi Cansu KARAKAYA'ya çok teşekkür ederim.

Lisans ve Yüksek Lisans dönemimi en güzel hale getiren, her zaman yanımda ve destekçim olan biricik dostum Ecem BERBERİ'ye çok teşekkür ederim.

Ayrıca her daim bana inanan ve güvenen, yoluma ışık tutan, her zaman daha ileriye gitmem için elinden ne gelirse yapan, bana göre dünyanın en mükemmel abisi olan Anıl YAŞAR başta olmak üzere, her zaman maddi ve manevi destekleriyle yanımda olan, tüm zorlu zamanlarımı kolaya çeviren, evlatları olmaktan gurur duyduğum annem Nigar YAŞAR ve babam İzzet YAŞAR'a şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLolar LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xii
SUMMARY	xiii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ VE AMAÇ	1
BÖLÜM 2.	
YAKIT PİLLERİ	4
2.1. Giriş.....	4
2.2. Yakıt Pillerinin Tanımı.....	5
2.3. Yakıt Pillerinin Tarihçesi	9
2.4. Yakıt Pilinin Avantaj ve Dezavantajları.....	14
2.4.1. Yakıt pillerinin avantajları	14
2.4.2. Yakıt pilinin dezavantajları	17
2.5. Yakıt Pilleri Çeşitleri.....	17
2.5.1. Polimer elektrolit membranlı yakıt pili (PEMYP)	19
2.5.2. Alkalın yakıt pilleri (AYP).....	21
2.5.3. Fosforik asit yakıt pili (FAYP)	22
2.5.4. Erimiş karbonat yakıt pilleri (EKYP).....	24
2.5.5. Katı oksit yakıt pilleri (KOYP)	26
2.6. Yakıt Pilleri Çalışma Prensibi	28

2.7. Hidrojen Enerjisi	32
BÖLÜM 3.	
KATI OKSİT YAKIT PİLLERİ	34
3.1. Katı Oksit Yakıt Pilleri Bileşenleri ve Çalışma Prensipleri	35
3.2. Katı Oksit Yakıt Pillerinde Kullanılan Anot Malzemeler	37
3.3. Katı Oksit Yakıt Pillerinde Kullanılan Katot Malzemeler	39
3.4. Katı Oksit Yakıt Pillerinde Kullanılan Elektrolitler	42
3.5. Katı Oksit Yakıt Pillerinde Akım Toplayıcı Malzemeleri	43
3.6. Katı Oksit Yakıt Pillerinde Sızdırmazlık	46
3.6.1. Katı oksit yakıt pillerinde sızdırmazlık elemanı cam- seramikler	52
3.6.1.1. Bileşenlerin cam geçiş sıcaklığı ve yumuşama sıcaklığı üzerindeki etkileri	54
3.6.1.2. Bileşenlerin termal genişleme katsayısı üzerindeki etkileri	56
3.6.2. Cam-seramik üretim yöntemleri	60
3.6.2.1. Klasik cam-seramik üretim yöntemi	60
3.6.2.2. Toz yöntemi ile cam-seramik üretimi	63
3.6.2.3. Sol-Jel yöntemi ile cam seramik üretimi	63
3.6.3. Cam-seramik sistemleri	64
BÖLÜM 4.	
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	65
4.1. Giriş ve Amaç	65
4.2. Deney Akışı	66
4.3. Cam-Seramik Sızdırmazlık Contalarının Üretilmesi	68
4.3.2. Sızdırmazlık contalarının ergitilmesi ve döküm işlemi	70
4.4. Cam Tozlarının Altlık Malzemeye Kaplama İşlemi	72
4.4.1. Deneylerde kullanılan akım toplayıcı altlık malzemeler	72
4.4.2. Kaplama prosesi	72
4.4.3. Kaplanan cam tozlarına ısıl işlem prosesi	73

4.5. Analiz ve Karakterizasyonlar	74
4.5.1. X-Işını difraksiyon analizi (XRD).....	74
4.5.2. Diferansiyel termal analiz (DTA)	75
4.5.3. Isı mikroskobu analizleri	76
4.5.4. Dilatometre analizleri (termal genişleme).....	77
4.5.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	78

BÖLÜM 5.

SONUÇLAR VE İRDELEME.....	80
5.1. Giriş.....	80
5.1. Isı Mikroskobisi İncelemesi	80
5.2. Termal Genleşme Analizi (Dilatometre Analizi)	83
5.3. Diferansiyel Termal Analizi (DTA)	84
5.4. X-Işını Difraksiyon Analizi (XRD).....	85
5.4.1. Isıl işlem sıcaklığına göre XRD sonuçları.....	86
5.4.2. Bileşime göre XRD sonuçları	89
5.5. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi (SEM)	91
5.5.1. 430 ferritik paslanmaz çelik altlık- YB1, YB2 ve YB3 arayüzey incelemesi	92
5.5.2. Crofer ferritik paslanmaz çelik altlık- YB1, YB2 ve YB3 arayüzey incelemesi	94
5.5.3. 409 ferritik paslanmaz çelik altlık- YB1, YB2 ve YB3 arayüzey incelemesi	95
5.5.4. 441 ferritik paslanmaz çelik altlık- YB1, YB2 ve YB3 arayüzey incelemesi	97
5.5.5. 439 ferritik paslanmaz çelik altlık- YB1, YB2 ve YB3 arayüzey incelemesi	98

BÖLÜM 6.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER	100
6.1 Sonuçlar.....	100
6.2. Öneriler.....	103

KAYNAKLAR	105
ÖZGEÇMİŞ	115

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

2θ	: Tarama Açısı
λ	: Dalga Boyu
η_c	: Teorik Verim
ΔG	: Serbest Reaksiyon Entalpisi
ΔH	: Standart Reaksiyon Entalpisi
AYP	: Alkalın Yakıt Pilleri
CeO ₂	: Seryum Oksit
CTE	: Termal Genleşme Katsayısı
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
DSC	: Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi
EDS	: Enerji Dağıtıcı X-Işını Spektroskopisi
EKYP	: Erimiş Karbonat Yakıt Pilleri
FAYP	: Fosforik Asit Yakıt Pilleri
GDC	: Gadolinyum Katkılı Seryum Oksit
KOYP	: Katı Oksit Yakıt Pilleri
Kj	: Kilo joule
Kw	: Kilowatt
LaCrO ₃	: Katkılı Lantan Kromit
LAS	: LiO ₂ -Al ₂ O ₃ -SiO ₂ Sistemi
LSCM	: (La _{0.75} Sr _{0.25}) Cr _{0.5} Mn _{0.5} O ₃
LSGM	: Lantan Stronsiyum Galyum Magnezyum Oksit
LSM	: Stronsiyum Katkılı Lantan Manganit
MAS	: MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ sistemi
MEG	: Membran Elektrot Grubu
Mn	: Mangan
PEMYP	: Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pilleri

SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
Sr	: Stronsiyum
t	: Sıcaklık
TA	: Termal Analiz Metotları
TG	: Termogravimetri
T _g	: Cam Geçiş Sıcaklığı
T _p	: Kristalleşme Sıcaklığı
T _s	: Yumuşama Sıcaklığı
ÜFB	: Üç Fazlı Sınırlar
V	: Volt
YSZ	: Yittria Stabilize Zirkonya
ZrO ₂	: Zirkonyum
XRD	: X-Işını Difraksiyon Analizi
XRF	: X-Işınları Floresans Analizi
µm	: Mikrometre

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Yakıt pilinin genel yapısı çalışma prensibi	6
Şekil 2.2. Büyük otomobil üreticileri tarafından üretilen yakıt hücresi araçları (soldan itibaren saat yönünde: Honda FCX Clarity, Mercedes B Sınıfı F Hücresi, Genel Motor Equinox, Hyundai Tucson ix35 FCEV, Nissan X-Trail, VW Tiguan HyMotion, Kia Norego FCEV, Toyota FCHV)	8
Şekil 2.3. Yakıt pilleri ve geleneksel elektrik yöntemi karşılaştırılması	9
Şekil 2.4. Grove tarafından geliştirilen ilk yakıt hücresi -1839	10
Şekil 2.5. Thomas Francis Bacon ve Pratt & Whitney teknisyenlerinin Apollo uzay aracı için çalışma yaparken görüntüleri	12
Şekil 2.6. Yakıt hücresiyle çalışan ilk traktör- Harry Ihrig	13
Şekil 2.7. Hidrojen ile çalışan ilk otobüs	14
Şekil 2.8. Farklı kaynaklardan enerji üretiminde çıkan emisyon oranlarının karşılaştırılması	16
Şekil 2.9. Polimer elektrolit membran yakıt pilinin yapısı	20
Şekil 2.10. Alkalın yakıt pilinin yapısı	22
Şekil 2.11. Fosforik asit pili yapısı	23
Şekil 2.12. Erimiş karbonat yakıt pili yapısı	25
Şekil 2.13. Katı oksit yakıt pili çalışma prensibi	27
Şekil 2.14. Yakıt pili çalışma prensibi	29
Şekil 2.15. Yakıt pili çeşitleri ve meydana gelen reaksiyonlar	30
Şekil 2.16. Membran elektrot grubu	30
Şekil 2.17. Yakıt hücresi yığını	31
Şekil 3.1. Katı oksit yakıt pilleri çalışma prensibi	35
Şekil 3.2. Düzlemsel KOYP dizaynı	36
Şekil 3.3. a) Tüp tasarımlı KOYP b) Disk tasarımlı KOYP	37

Şekil 3.4. Perovskitlerin kübik yapıdaki iyon dizilim şeması	40
Şekil 3.5. KOYP' de akım toplayıcı malzeme	44
Şekil 3.6. KOYP tekli hücresi	46
Şekil 3.7. Cam-seramik üretiminde kullanılan bileşiklerin molekül yapıları	51
Şekil 3.8. BaO içeriği ile termal genleşme katsayısındaki değişim	57
Şekil 3.9. Cam-seramik ısıtım işlem prosesi	61
Şekil 3.10. Cam yapının kristal yapıya dönüşümünün gerçekleşmesi	62
Şekil 3.11. Çekirdeklenme ve kristal büyüme hız-sıcaklık grafiği	63
Şekil 4.1. Proses akış şeması	68
Şekil 4.2. Cam dökümü	71
Şekil 4.3. a)Grafite kalıba dökülen cam numune b)Suya dökülen cam granüller..	71
Şekil 4.4. Cam tozu ile kaplanan paslanmaz çelik altlıklar	74
Şekil 4.5. Isıtım işlem uygulanması için hazırlanmış numuneler	74
Şekil 4.6. Analizlerde kullanılan DTA cihazı	76
Şekil 4.7. Saçılan elektron ve x ışınları	79
Şekil 4.8. Cam-seramik conta-akım toplayıcı ara yüzey incelemelerinde kullanılan SEM cihazı	79
Şekil 5.1. YB1 bileşiminin sinterleme (sintering), yumuşama (softening), küre (sphere), yarım küre (half sphere) ve erime (melting) sıcaklıkları ve görüntüleri	81
Şekil 5.2. YB2 bileşiminin sinterleme (sintering), yumuşama (softening), küre (sphere), yarım küre (half sphere) ve erime (melting) sıcaklıkları ve görüntüleri	81
Şekil 5.3. YB3 bileşiminin sinterleme (sintering), yumuşama (softening), küre (sphere), yarım küre (half sphere) ve erime (melting) sıcaklıkları ve görüntüleri	82
Şekil 5.4. YB1, YB2 ve YB3 bileşimin termal genleşme katsayısı değerleri.....	84
Şekil 5.5. YB1, YB2 ve YB3 camlarının DTA analiz grafiği	85
Şekil 5.6. YB1, YB2 ve YB3 camlarının döküm sonrası XRD grafikleri	85
Şekil 5.7. YB1, YB2 ve YB3 numunelerinde, 850 °C'deki 2 saat ısıtım işlem sonucunda oluşan fazlar	88

Şekil 5.8. YB1, YB2 ve YB3 numunelerinde, 900 °C'deki 2 saat ısıtma işlemi sonucunda oluşan fazlar	88
Şekil 5.9. YB1, YB2 ve YB3 numunelerinde, 950 °C'deki 2 saat ısıtma işlemi sonucunda oluşan fazlar	89
Şekil 5.10. 850,900 ve 950°C'de, YB1 bileşiminde, 2 saat ısıtma işlemi sonucunda oluşan fazlar	90
Şekil 5.11. 850,900 ve 950°C'de, YB2 bileşiminde, 2 saat ısıtma işlemi sonucunda oluşan fazlar	91
Şekil 5.12. 850,900 ve 950°C'de, YB3 bileşiminde, 2 saat ısıtma işlemi sonucunda oluşan fazlar	91
Şekil 5.13. 430 Altlık malzeme ile cam seramik conta arayüzünün 850,900 ve 950°C'deki SEM conta-akım toplayıcı arayüz görüntüleri	93
Şekil 5.14. Crofer APU Altlık malzeme ile cam seramik conta arayüzünün 850,900 ve 950°C'deki SEM conta-akım toplayıcı arayüz görüntüleri	94
Şekil 5.15. 409 Altlık malzeme ile cam seramik conta arayüzünün 850, 900 ve 950°C'deki SEM conta-akım toplayıcı arayüz görüntüleri	96
Şekil 5.16. 441 Altlık malzeme ile cam seramik conta arayüzünün 850, 900 ve 950°C'deki SEM conta-akım toplayıcı arayüz görüntüleri	98
Şekil 5.17. 439 Altlık malzeme ile cam seramik conta arayüzünün 850, 900 ve 950°C'deki SEM conta-akım toplayıcı arayüz görüntüleri	99

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Yakıt pili çeşitleri ve arasındaki farklılıklar.....	18
Tablo 3.1. Lantanyum tabanlı katot elektrotları.....	41
Tablo 3.2. Gadelenyum tabanlı katot elektrotlar.....	41
Tablo 3.3. Yiterbiyum tabanlı katot elektrotlar.....	41
Tablo 3.4. Stronsiyum tabanlı katot elektrotlar.....	41
Tablo 3.5. Prasedyum katkıli katot elektrotlar.....	41
Tablo 3.6. Camsı contalardan beklenen özellikler.....	49
Tablo 3.7. Cam seramik sızdırmazlık contalarına bileşiklerin etkileri	58
Tablo 3.8. KOYP bileşenleri ve kullanılan malzeme grupları.....	59
Tablo 4.1. Bazaltın kimyasal analizi (% ağırlıkça).....	69
Tablo 4.2. Pencere camı kimyasal bileşimi (% ağırlıkça).....	70
Tablo 4.3. Hazırlanan cam bileşimlerinin kodları ve hammadde oranları (% ağırlıkça).....	70
Tablo 4.4. Akım toplayıcı çeliklerin kimyasal bileşimleri.....	72

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Katı Oksit Yakıt Pili, Sızdırmazlık, Conta, Cam-Seramik

Katı oksit yakıt pilleri (KOYP), yakıtın kimyasal enerjisini doğrudan elektrik ve önemli miktarda ısı enerjisine dönüştüren, çevre dostu elektrokimyasal cihazlardır. KOYP' de sızdırmazlığı sağlamada, cam-seramik malzeme grubu en iyi özelliklere sahiptir. Bu çalışmada doğal bir volkanik kayaç olan bazalt, atık pencere camı ve Na_2CO_3 kullanılarak KOYP'nde sızdırmazlık contası olarak kullanılmak üzere üç farklı bileşim geliştirilmiştir. Hazırlanan karışımlar 1500 °C'de ergitilerek suya ve grafit kalıba dökülmüştür. Grafit kalıba dökülen camlar, termal genleşme katsayısı tespiti için dilatometre analizinde kullanılmıştır. Suyu dökülen camlar ise, öğütülerek -53 μm 'ye getirilmiştir. Ardından belirli ön işlemlerden sonra, daldırma yöntemi ile Crofer, AISI 430, 409, 439 ve 441 paslanmaz çeliklere kaplanmıştır. Kaplama sonrası cam-seramik conta ile paslanmaz çelik altlık arasında kalıcı bir bağlanma ve sızdırmazlık sağlanması için 850, 900 ve 950 °C'de ısı işlem yapılmıştır. Isıl işlem sonucunda, camsı yapıdan cam-seramik yapıya dönüşüm meydana gelmiştir. Conta-altlık ara yüzey, bağlanma ve sızdırmazlık özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve X-ışını difraksiyon analizi (XRD) ile incelenerek, KOYP için uygunluğu araştırılmıştır.

DEVELOPMENT OF GLASS-CERAMIC SEALING MATERIALS FROM NATURAL ROCK BASALT AND WASTE GLASSES FOR SOLID OXIDE FUEL CELL

SUMMARY

Keywords: Solid Oxide Fuel Cell, Tightness, Seal, Glass-Ceramic

Solid oxide fuel cells (SOFC) are environmentally electrochemical devices that directly convert chemical energy to electricity and heat energy. Glass-ceramic material group has the best properties in providing sealing in KOYP. In this study, three different the mixtures including natural volcanic rock basalt, waste window glass and Na_2CO_3 were development for using as sealants. The prepared mixtures were melted at 1500°C and cast into the water and graphite mold. Glass cast into graphite mold were used in dilatometer analysis to determine the coefficient of thermal expansion. Glass cast into water were milled and sized $-53\ \mu\text{m}$ and after certain pretreatments, coated on Crofer, AISI 430, 409, 439 and 441 stainless steel by dip coating method. After the coating, heat treatment was performed at 850, 900 and 950°C in order to ensure permanent bonding and sealing between glass-ceramic sealing and steel substrate. As a result of the heat treatment, transformation from glassy structure to glass-ceramic structure occurred. The interface between glass-ceramic sealing and steel substrate, bonding and sealing properties were examined by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction analysis (XRD) to determine its suitability for SOFC.

BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Küreselleşme, yeni teknolojiler ve kentsel nüfusun enerji tüketimi nedeniyle, son 30 yılda yaşanan hızlı sanayileşme, enerji talebinde, özellikle de elektrik enerjisinde benzersiz bir artış ile sonuçlanmıştır. Bu da enerji sektöründe arz ve talep arasındaki açığın ortaya çıkmasına neden olmuştur. Bununla birlikte birincil enerji kaynağı ailesine dâhil olan petrol ve türevlerine de bağılılık artmıştır [1, 2].

Fosil yakıtlara bağılı olan petrol ve türevlerinin, kömürün ve doğalgazın yoğun kullanımı, benzeri görülmemiş çevre kirliliği, küresel ısınma ve asit yağmurları ile sonuçlanarak insanlara, çevreye ve tüm yaşayan organizmalara aşırı derecede zarar vermektedir. Ayrıca enerji kaynaklarının tükenmesi, küresel ısınma ve artan fosil yakıtların fiyatı gibi olumsuz etkiler, şimdilerde yakıtların kimyasal enerjisini elektrik enerjisine dönüştürmek için yeni, faydalı ve verimli enerji kaynaklarının araştırılmasına teşvik etmektedir. Bu açıdan bakıldığında yakıt hücresi teknolojisi, daha temiz bir çevre sağlayabilen ve gereken enerji talebinin bir kısmını karşılayabilecek umut verici bir alternatif enerji kaynağıdır [3-5].

Yakıt hücresi, yakıtın kimyasal enerjisini doğrudan elektrik ve ısı enerjisine dönüştüren elektro-kimyasal cihazdır. Yakıt hücreleri genellikle elektrolit türüne göre; Fosforik Asit Yakıt Pilleri (FAYP), Alkalın Yakıt Pilleri (AYP), Katı Oksit Yakıt Pilleri (KOYP), Erimiş karbonat yakıt Pilleri (EKYP) ve Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pilleri (PEMYP) olmak üzere beş gruba ayrılır. Her bir hücre, anot, katot, elektrolit, interkonnektör bağlantı elemanı ve sızdırmazlığı sağlayan conta bileşenlerinden oluşur. Tüm yakıt hücreleri arasında ise katı oksit yakıt pilleri, minimum sera gazı emisyonu ile temiz enerji üretimi, gürültüsüz çalışma, yüksek enerji verimliliği, ısı ve enerjiyi birlikte üretme olasılığı, yüksek güç yoğunluğu ve hidrokarbonlar, doğal gaz, hidrojen ve hatta belediye atığı gibi farklı yakıtları

kullanma esnekliği gibi avantajları nedeniyle çok fazla önem kazanmaktadır. Bu avantajlara rağmen, KOYP teknolojisinin ticarileşmesi ve fosil yakıtlarla sağlanan geleneksel enerji üretiminin yerini alabilmesi için uzun bir yol vardır [3, 6, 7].

Katı oksit yakıt pillerinin en büyük dezavantajı, çalışma için gerekli olan yüksek sıcaklıktır (~ 1000 ° C). Yüksek sıcaklık; daha uzun başlangıç sürelerine, bileşen malzemelerin bozulmasına ve ayrıca mekanik ve kimyasal uyumluluk problemlerine neden olmaktadır. Bir diğer problem ise, havayı ve yakıt gazlarını ayırmak ve SOFC bileşenlerini birleştirmek için kullanılan sızdırmazlık malzemelerinin (conta) geliştirilmesidir. Sızdırmazlık malzemeleri yüksek elektrik direncine sahip olmalı ve KOYP' deki diğer bileşen (anot, katot, elektrolit, interkonnektör bağlantı elemanı) malzemeleriyle termokimyasal ve mekanik olarak uyumlu olmalıdır. Bunların dışında çok sayıda ısıl çevrime karşı dayanıklı olmalı ve yüksek sıcaklıklarda uzun süreli çalışma için güvenilir olmalıdır [8-10].

Cam seramikler, camların kontrollü kristalizasyonu ile oluşan çok kristalli malzemelerdir. Geleneksel seramikler ve camlarla karşılaştırıldığında, ileri teknolojide, elektronik ve tıpta aşınmaya ve korozyona dayanıklı uygulamalar için elverişlidir ve çok sayıda üstün özelliklere sahiptir. Cam seramik malzemeler, oksitleyici ve atmosferik ortamlara karşı yüksek direnç gösterdikleri için KOYP'ler için yaygın olarak kullanılan sızdırmazlık malzemeleridir. Ayrıca bileşimin modifiye edilmesiyle birlikte sızdırmazlık için beklenen gereklilikleri karşılayabilmektedir [11-13].

Bazalt, magmatik hareket ve atmosferik koşullarda magmanın ani soğumasıyla oluşan koyu renkli (griden siyaha) ve ince taneli volkanik bir kayadır. Dünyada yaklaşık 2,5 milyon km² alanı kaplamaktadır. Bu sebepten dolayı ucuz ve kolay temin edilebilir bir malzemedir. Bazalt, sırasıyla yaklaşık %40–55 SiO₂ ve %10-20 Al₂O₃ olmak üzere Fe₂O₃, CaO, MgO ve K₂O ve TiO₂ gibi diğer oksitleri içerir. Bazaltlar, yüksek orandaki silika içeriği sayesinde cam seramik üretiminde kullanılabilirler ve bazalt bazlı cam seramikler iyi aşınma ve kimyasal dayanım sergilerler [14].

Bu tez çalışmasını amacı, KOYP için doğal kayaç bazalt ve atık camlardan cam-seramik conta malzemelerinin geliştirilmesidir. KOYP’ de genel olarak Crofer APU 22 interkonnektör (akım toplayıcı) malzeme kullanılmaktadır. Bu çalışmada hem Crofer APU 22 hem de Crofer APU 22’ye alternatif olabilecek daha az maliyetli ve daha kolay bulunabilen AISI 409, AISI 430, AISI 439 ve AISI 441 ferritik paslanmaz çelik altlık malzemeler kullanılmış ve KOYP için kullanılabilirliği araştırılmıştır. Doğal volkanik bazalt, atık pencere camı ve Na_2CO_3 kullanılarak sızdırmazlık contası olarak kullanılacak üç farklı cam-seramik bileşimi hazırlanmıştır. Hazırlanan karışımlar $1500\text{ }^\circ\text{C}$ ’de ergitilip suya dökülmüş ve sonrasında istenilen boyutlarda toz haline getirilmiştir. Cam tozları çeşitli ön işlemler ile KOYP’ de altlık (akım toplayıcı) malzeme olarak kullanılacak 5 farklı paslanmaz çelik üzerine kaplanmıştır. Conta-altlık arasında kalıcı bir bağlanma ve sızdırmazlık sağlanması için 850 , 900 ve $950\text{ }^\circ\text{C}$ ’de ısı işlemi yapılmış ve tozlar işlem sonrası camsı yapıdan cam-seramik formuna dönüştürülmüştür. Bazalttan geliştirilen cam seramik conta ve altlık ara yüzeyi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenerek KOYP için uygunluğu araştırılmıştır.

BÖLÜM 2. YAKIT PİLLERİ

2.1. Giriş

Enerji; insanın sosyo-ekonomik, sürdürülebilir gelişimini ve yaşam kalitesini iyileştirmesi için çok önemli bir faktör olup uluslararası ilişkiler ile çevre kirliliği açısından da stratejik bir öneme sahiptir. Ayrıca enerji tüketimi ile ekonomik kalkınma arasında yakın bir ilişki vardır. Kişi başına birincil enerji ve elektrik tüketimi, ülkelerin gelişmişlik düzeylerini belirlemek için uluslararası karşılaştırmalarda kullanılan önemli bir göstergedir.

Hızlı nüfus artışı, teknolojik gelişmeler, sanayileşme, kentleşme ve ticari faaliyetlerdeki hızlı artışlar tüm dünyada gelişmekte olan ülkelerin enerji taleplerini artırmaktadır. Bugüne kadar enerjiye olan ihtiyaç farklı kaynaklardan sağlanmıştır. Kömür, petrol ve doğal gaz gibi geleneksel enerji kaynakları başlıca fosil yakıtlardır. Ancak, artan dünya nüfusu ve ekonomik gelişmeler nedeniyle fosil yakıtlar hızla azalmakta ve yakın gelecekte tükenmesi muhtemeldir. Bunlara ek olarak fosil yakıtlar çevreye önemli oranda zarar vermekte ayrıca küresel ısınmaya neden olmaktadır. Karbon emisyonlarındaki artış ve istenilen düşük orandaki karbon ayak izi için fosil yakıtlara alternatif yeni enerji teknolojileri için araştırmalar yapılmaktadır [15-17].

Yenilenebilir enerji kaynakları doğadan elde edilebilir, kullanılabilir ve sürekli geri dönüştürülebilir kaynaklardır. Zengin ve temiz özelliklerinden dolayı şu anda umut verici alternatif enerji kaynaklarıdır. Bu nedenle, son on yıldan bu yana dünyada, yenilenebilir enerjinin kullanılması, geliştirilmesi, araştırılması için önemli ölçüde yatırımlar yapılmaktadır. Yenilenebilir enerji teknolojileri önemli bir temiz enerji kaynağıdır, ancak yenilenebilir enerji üretiminin öngörülemeyen doğası nedeniyle, üretim ve yük arasında bir uyumsuzluk ortaya çıkabilir. Bu sorunun üstesinden gelmek

için, yeni nesil teknolojilerin, beklenen ihtiyaçları karşılaması gerekmektedir. Bu da, beklenen talebin üretim kapasitesini aşmamasıyla, ihtiyaç duyulan elektrik frekansının korunabilmesiyle ve arz ile talebin sürekli uyumlu olması ile sağlanabilir. Bunun dışında yenilenebilir enerji kaynakları da karbon ayak izine bir miktar katkı sağlamaktadır ve bu durumu geliştirmek için birçok çalışma yapılmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarının karbon ayak izi, termal enerjinin, mekanik veya elektrik enerjisiyle eş zamanlı olarak üretilmesi ile en aza indirilebilir. Yakıt hücresi teknolojisi, bu açıdan bakıldığında büyük ilgi görmektedir. Enerji kayıplarının en aza indirilmesini ve atık ısının eş zamanlı üretimini mümkün kılmaktadırlar. Ayrıca tutarlı bir elektrik talebi sağlarlar [15, 17-19].

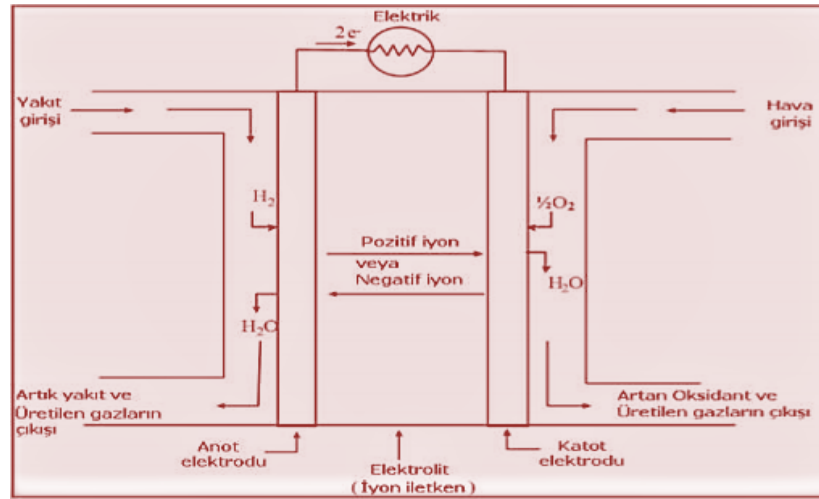
2.2. Yakıt Pillerinin Tanımı

Bir yakıt hücresi, yakıtın kimyasal enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal cihazdır. Genel olarak, yakıtlardan elektrik üretilmesi işlemi birkaç enerji dönüşüm adımını içerir:

- a) Yakıtın yanmasıyla birlikte, yakıtın kimyasal enerjisi ısıya dönüşür.
- b) Bu ısı daha sonra buhar üretmek için kullanılır.
- c) Buhar, termal enerjiyi mekanik enerjiye dönüştüren bir işlemde kullanılır.
- d) Son olarak mekanik enerji, elektrik üreten bir jeneratörü çalıştırmak için kullanılır.

Bir yakıt hücresi tüm bu işlemleri kapsayarak hareketli parçalara ihtiyaç duymadan, tek bir adımda, doğrudan ve yanma olmadan elektrik üretir. Yukarıda belirtilen diğer aşamalardan geçmediğinden dolayı yapısı daha basittir. Böylece daha ucuz ve çok daha verimlidir [20]. Enerji üretim aracı olarak yakıt hücreleri, fosil yakıtların azalması, çevre kirliliği ve küresel ısınma sorununa potansiyel bir çözüm olarak kabul edilmiştir. Sürekli enerji temini için temiz ve sürdürülebilir enerji sağlamada önemli bir rol oynamaktadır [21].

1839 yılında William Grove, suyun elektrolizini tersine çevirerek yakıt hücrelerinin temel çalışma prensibini keşfetmiştir. Keşfettiği prensip bugün de değişmemiştir. Bir yakıt hücresi, yakıt ve oksitleyici gaz sağlandığı sürece kimyasal enerjiyi sürekli olarak elektrik enerjisine ve bir miktar ısıya dönüştüren bir elektrokimyasal “cihazdır” (Şekil 2.1.) [22].



Şekil 2.1. Yakıt pilinin genel yapısı çalışma prensibi [23]

Elektrik üreten reaksiyonlar, elektrotlarda gerçekleşmektedir. Her yakıt hücresinde bir anot (pozitif elektrot) ve bir katot (negatif elektrot) olmak üzere iki elektrot vardır. Bunlar bir elektrolit bariyeri ile ayrılır. Yakıt anot tarafına gider, oksitleyici gaz ise katot tarafına gider. Bu kimyasalların her ikisi de elektrolit bariyerine çarptığında, reaksiyona girer, elektronlarını ayırır ve bir elektrik akımı oluşturur. Bir kimyasal katalizör burada reaksiyonları hızlandırır.

Yakıt hücreleri için kimyasal tepkimeye giren ürünler hidrojen ve oksijendir; Bununla birlikte, hiçbiri saf halde olmak zorunda değildir. Hidrojen, diğer gazlarla (CO_2 , N_2 ve CO gibi) bir karışımda olabilir veya doğal gaz, CH_4 gibi hidrokarbon halinde bulunabilir. Hatta metanol, CH_3OH gibi sıvı hidrokarbon halinde de bulunabilir. Yakıt pilleri, enerji üretiminde elektrokimyasal süreçten dolayı piller ile benzerlik gösterirler. Bir pil, içerisindeki tüm kimyasalları depolar ve elektrokimyasal reaksiyon ile elektrik üretir. Fakat kimyasallar tükendiğinde, pil biter. Bununla birlikte, bir yakıt hücresi kullandığı kimyasalları dışarıdan alır ve pilin aksine sürekli yakıt ve oksitleyici

gaz beslemesi gerektirir. Bu nedenle bir yakıt hücresi tükenmez ve kullanılacak yakıtı olduğu sürece neredeyse süresiz olarak enerji üretebilir. Bir yakıt hücresi ile bir pil arasındaki bir diğer bir fark ise, bir yakıt hücresinin yan ürün olarak atık ısı ve su üretmesidir. Bir pil de biraz ısı üretir ancak bu ısı çok daha düşük bir orandadır.

Tek bir yakıt pili, 1 V veya daha az miktarda gerilim üretir ve bir watttan yüzlerce kilowatt'a kadar güç üretebilir. Bu nedenle, elektrik üretimi gerektiren hemen hemen her uygulamada kullanılabilirler. Fazla elektrik enerjisi üretilmesi istendiğinde, piller birbirine seri olarak bağlanır. Yakıt pillerinin kullanılacağı alana göre, bağlantı şekli ve sayısı değişiklik göstermektedir.

Yakıt pilleri potansiyel uygulamalarının çeşitliliği bakımından benzersizdir. Yakıt pilleri bir elektrik santrali kadar büyük ve bir dizüstü bilgisayar kadar küçük sistemler için güç sağlayabilirler. Yakıt hücreleri, otomobillerde, scoterlerde, bisikletlerde, otobüslerde, kamyonetlerde, uzay sanayinde, uçaklarda, denizcilikte, sualtı araçlarda, nakliyede, sabit, taşınabilir ve acil durum yedek güç uygulamaları dahil olmak üzere çok çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır.

Sabit uygulamalara bakıldığında; dünya çapında hastanelere, yaşlı bakımı merkezlerine, otellere, ofislere ve okullara 2500'den fazla yakıt hücresi sistemi kurulmuştur. Elektrik şebekesine erişilemeyen yerlerdeki telekomünikasyon sistemlerinde yakıt pilleri 1 -5 kW arasında güç aralıkları için pillerle rekabet etmeye başlamıştır.

Taşıma uygulamalarına bakıldığında ise çoğu araç üreticisi şu anda araştırma, geliştirme ve test için yakıt hücreli araçları kullanmaktadır. 2007 yılında, araç üreticisi Honda, Los Angeles'da FCX Clarity modelini piyasaya sunmuştur. Bu model, 2008 yazından beri tüketici tarafından kullanılmaktadır. Bu, seri olarak üretilen dünyadaki ilk yakıt hücresi aracıdır. Büyük otomobil üreticileri tarafından üretilen yakıt hücresi araçları Şekil 2.2.'de verilmiştir.

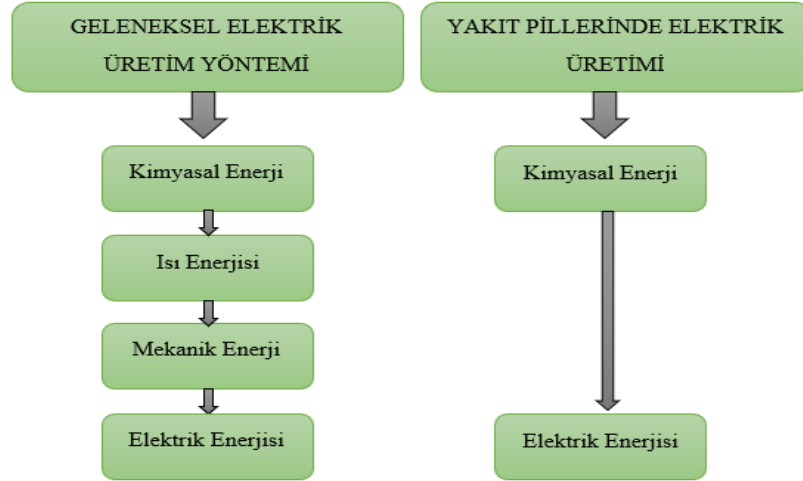
Taşınabilir uygulamalarda; yakıt hücreleri şebeke bağlantısının bulunmadığı yerlerde elektrik gücü sağlayabilir. Örneğin, açık havada bir tatil yerinde, zararlı emisyonlardan kaçınarak, dizel jeneratör yerine elektrik enerjisi için bir yakıt hücresinin kullanılması hem çevrenin korunmasına yardımcı olur hem de gürültüye neden olmaz. Ayrıca, elektrik kesintileri meydana geldiğinde destek birimi olarak kullanılmaktadır. Yakıt pilleri, askerler için özellikle savaş sırasında daha da önemli olan bataryalardan çok daha hafif ve daha dayanıklıdır.



Şekil 2.2. Büyük otomobil üreticileri tarafından üretilen yakıt hücresi araçları (soldan itibaren saat yönünde: Honda FCX Clarity, Mercedes B Sınıfı F Hücresi, Genel Motor Equinox, Hyundai Tucson ix35 FCEV, Nissan X-Trail, VW Tiguan HyMotion, Kia Norego FCEV, Toyota FCHV) [24]

Mikro güç uygulamalarında yakıt pilleri, çok daha fazla pil ömrüne sahip cep telefonlarında veya dizüstü bilgisayarlarda kullanılabilir. Motorola, Toshiba, Samsung, Panasonic, Sanyo ve Sony gibi şirketler yakıt hücrelerinin telekomünikasyon ekipmanlarına güç sağlayabildiğini göstermiştir. Örneğin, cep telefonlarının eşdeğer büyüklükte bir lityum pil kullanan pil ile karşılaştırıldığında iki kat daha uzun süre çalışabilmekte ve şarj etmek için 10 dakika gibi kısa bir süreye ihtiyaç duymaktadır.

Yakıt pilleri ara basamak olmadan ve enerji üretimini yanma olmaksızın gerçekleştirdiği için enerji kaybı yaşamayarak, diğer enerji üretim sistemlerine göre çok daha verimlidir (Şekil 2.3.).



Şekil 2.3. Yakıt pilleri ve geleneksel elektrik yöntemi karşılaştırılması [25]

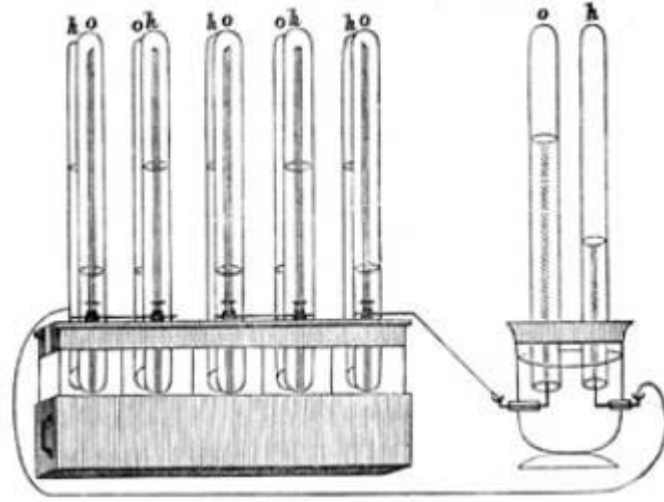
Yakıt hücreleri, yanmalı motorlardan daha yüksek verimlerde çalışabilir ve yakıttaki kimyasal enerjiyi %60'a varan verimlerle elektrik enerjisine dönüştürebilir. Bugüne kadar bildirilen en yüksek enerji verimliliği bu elektrik sistemi için %83' dür. Ayrıca yakıt pilleri yanmalı motorlardan daha düşük emisyonla sahiptir. Yakıt hücreleri hareketli parça içermediği için sessiz çalışırlar. Yan ürün olarak su ve ısı ürettiği için çevresel olarak temiz bir enerjidir (sıfır emisyon) ve zararlı gaz yaymazlar [20, 21, 26-31].

2.3. Yakıt Pillerinin Tarihçesi

Yakıt hücreleri, gelecekteki hidrojen ekonomisi için kilit teknolojilerden biridir. Son 20 yıldır, yakıt hücreleri, çoğunlukla içten yanmalı motorların yerini almakta ve sabit ve taşınabilir güç uygulamalarında güç sağlamaktadır. Ancak yakıt hücrelerinin tarihi yaklaşık iki yüzyıl öncesine dayanmaktadır. Yakıt hücreleri prensibini kimin keşfettiği konusunda oldukça fazla tartışma vardır. Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bakanlığı'na göre, 1838'de yakıt hücresi üzerine ilk bilimsel araştırmayı yapan ve Philosophical Dergisinin ocak ayı sayısında çalışmaları yayınlanan Alman kimyacı

Christian Friedrich Schönbein'di. Buna karşılık yazar, yakıt hücresi kavramını tanıtan kişinin Sir William Robert Grove olduğunu savunmuştur [26].

Elektroliz fikri, William Nicholson ve Anthony Carlisle tarafından 1800'lerin başlarında keşfedilmiştir. 1839 yılında ise William Robert Grove suyun elektrolizi deneyini tersten gerçekleştirip, yani oksijen ve hidrojen gazlarını reaksiyona sokarak elektrik üretmeyi denemesiyle yakıt pilini bulmuştur. Birkaç elektrotu seri bağlayarak “gaz bataryası” adlı ilk yakıt hücresini üretmiştir. Bu hücre yakıt pilinin atası olarak kabul edilmiştir (Şekil 2.4.) [32].



Şekil 2.4. Grove tarafından geliştirilen ilk yakıt hücresi -1839 [33]

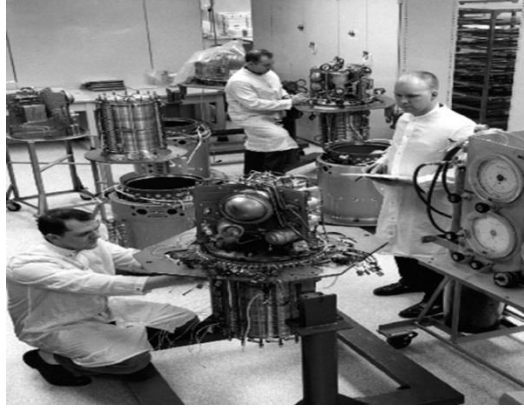
Grove'nin sülfürik aside batırılmış platin elektrottan oluşan hücresinde Pt elektrotunun küçük etkili alanının bir sonucu olarak ürettiği küçük akım Grove hücresini sınırlandırmaktaydı [6].

1889 yılında iki bilim adamı Ludwig Mond ve Charles Lander, hava ve kömür gazını kullanarak ilk gerçekçi yakıt hücresi tasarlamaya çalıştıkları sırada yakıt hücresi ifadesini kullanmışlardır. 1893 yılında kimya ve fiziğin kurucusu olarak kabul edilen Friedrich Wilhelm Ostwald, bir yakıt hücresinin çeşitli bileşenlerinin aralarındaki bağlantıları (görevini ve etkisini) deneysel olarak belirlemiştir ve yakıt hücrelerinde meydana gelen fiziksel ve kimyasal reaksiyonlarla ilgili çalışmalar yapmıştır. Daha sonra ise 1896 yılında William W. Jacques kömürün elektrokimyasal enerjisini

kullanarak, karbon elektrot ile reaksiyona giren alkali bir elektrolit içine havanın girmesini sağlamış ve %8'lik bir verim elde ederek ilk yakıt hücresini geliştirmiştir.

Her ne kadar 1900'lerin başında yakıt hücrelerini geliştirmek için ek çabalar başlatılmış olsa da, o yıllarda teknoloji bu amaca yetersiz kalmıştır. 1921 yılında Emir Baur ilk erimiş karbonat yakıt hücresini elde etmiştir ve 1930'lu yıllar boyunca yüksek sıcaklıkta katı oksit elektrolitleri için çalışmalar yapmıştır. Araştırmalarında kullandığı erimiş gümüş ve metal oksit katkılı katı elektrolit ile erimiş karbonat yakıt pilinin ve katı oksit yakıt pilinin geliştirilmesine katkıda bulunmuştur [6, 26, 34].

1933 yılının başlarına gelindiğinde ise Thomas Francis Bacon'un gelişmeleri sayesinde, yakıt hücresinin büyük bir ilerleme dönemine ulaştığı söylenebilir. Bacon, havayı ve yakıtı doğrudan elektriğe dönüştüren ilk pratik yakıt hücresini geliştirmiştir. Daha sonra Mond ve Langer'in modelini değiştirerek alkalın yakıt pilleri üzerine araştırmalar yapmıştır. 1939 yılında nikel gazlı, kumaş elektrotları kullanan ve 3000 psi'ye kadar basınç altında çalışan bir hücre inşa etmiştir. II. Dünya Savaşı sırasında Bacon, Kraliyet Donanması denizaltılarında kullanılabilecek bir yakıt hücresi geliştirmek için çalışmalar yapmış ve 1958'de Britanya Ulusal Araştırma Geliştirme Şirketi için 10 inç çaplı elektrot yığını kullanan bir alkali hücre çalıştırmayı başarmıştır. Pahalı olmasına rağmen Bacon'un yakıt hücreleri Pratt & Whitney Şirketi'nin dikkatini çekecek kadar güvenilir idi. Şirket, Bacon'un Apollo uzay aracı yakıt hücreleri için çalışmalarını lisanslamıştır (Şekil 2.5.). Bacon daha sonrasında ise daha uzun kullanım ömürlü ve elektrotlar arasında en yüksek voltajla en yüksek akım yoğunluğuna (daha yüksek verimlilik) sahip bir hücre oluşturmak istemiştir. 1959 yılında, Marshall Aerospace şirketinin desteğiyle, 5 kW'lık 40 hücreli ve %60 verimlilikte bir yakıt hücresi elde etmiştir [6, 26, 35].



Şekil 2.5. Thomas Francis Bacon ve Pratt & Whitney teknisyenlerinin Apollo uzay aracı için çalışma yaparken görüntüleri [32]

1955 yılında General Elektrik Şirketi (GE) çalışanı, kimyager Thomas Grubb, yakıt hücresinin tasarımını değiştirdi. Bunun için elektrolit olarak sülfatlanmış iyon değiştirici polistirenden yapılmış bir membran kullandı. Üç yıl sonra bir başka GE çalışanı kimyager Leonard Niedrach, zar üzerinde platin biriktirmenin bir yolunu tasarladı. Thomas Grubb ve Leonard Niedrach daha sonra su ve lityum hidrat karışımından ürettikleri hidrojen ile çalışan, proton değişim zarlı yakıt pilini (PEMYP) bulmuşlardır. Katalizör maliyeti yüksek olmasına rağmen, gürültüsüz çalışması ve yüksek verimliliğe sahip olması gibi avantajlarından dolayı NASA, Gemini uzay aracında PEM yakıt pilini kullanmıştır.

1959 yılında Harry Ihrig liderliğindeki ekip, traktörde kullanılmak üzere 15 kW'lık bir yakıt hücresi inşa etmiştir (Şekil 2.6.). 1960 ve 1970 yıllarında arasında genellikle yakıt hücrelerinde kullanılan elektrot ve elektrolitlerin geliştirilmesi için çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarla 1970 sonrasında katalizör maliyetlerinin azaltılması, verimliliğin artışı ve uzun ömür hedeflenmiştir.

1990 yılında, Güney Kaliforniya Üniversitesi ile NASA'nın Laboratuvarı bir metanol pili geliştirmiştir.



Şekil 2.6. Yakıt hücresiyle çalışan ilk traktör- Harry Ihrig [36]

2000’li yıllara gelindiğinde ise insanların daha bilinçlenmesiyle birlikte daha temiz ve daha verimli enerji ihtiyacı sebebiyle, yakıt pili için çalışmalar hız kazanmıştır. Böylece çok farklı nitelikte yakıt pili uygulamaları üzerinde çalışan birçok üretici olmuştur. Örneğin, otomotiv sektöründe doğrudan kullanılan yakıt hücrelerinin birçok kullanımı vardır. En yaygın kullanım uçaklarda, gemilerde, trenlerde, otobüslerde, arabalarda, motosikletlerde, kamyonlarda ve forkliftlerdedir. Öte yandan, cep telefonları, dizüstü bilgisayarlar ve taşınabilir elektrikli cihazlar için yakıt hücreleri için büyüyen bir pazar oluşmuştur. Daha büyük ölçekte, tesislerinde elektrik enerjisi üretmek için yakıt pili sistemine sahip hastaneler, polis karakolları ve bankalar bulunmaktadır. Su arıtma tesisleri ve atık dökümü, elektrik üretimi için üretilen metan gazının dönüştürülmesi işlemini gerçekleştirmek için yakıt hücrelerini kullanmaya başlamışlardır [26, 32, 36].

28 Ocak 2003'te ABD hükümeti hidrojen enerjisini bir özgürlük yakıtı olarak değerlendirmiş ve bu alanda yapılacak olan çalışmalarını desteklemek için 1.7 milyar dolar ayırdığını söylemiştir.

Günümüzde yakıt pilleri, güç üretiminin yerini büyük ölçüde almasalar da, küçük üretimlerde ve araçlarda kullanılabilir. PEM yakıt hücreleri, içten yanmalı motorlara göre %30-40 daha fazla enerji dönüşüm verimliliği sağladığı için otomotiv imalat sektörleri tarafından çok fazla ilgi görmektedir. Bir PEM yakıt hücresi ayrıca hızlı başlangıç süresine sahiptir. PEM yakıt hücreli araçlarda başarılı şirketler arasında

Hyundai, 2018'in başında üretimlerini 3600 adet Tucsonix35 ile birinci ve 2016 sonu itibariyle 2800'den fazla satılan Mirai ile Toyota ikinci sırada yer almaktadır. Toyota, hidrojenli yakıt hücresi elektrikli araç ailesine 3. olarak Sora'yı eklemiştir. Toyota Sora, ilk hidrojen ile çalışan otobüstür (Şekil 2.7.). PEM yakıt hücreli araçlarda ilerleme gösteren bir diğer otomotiv üreticisi, 2018 Clarity adlı modeliyle Honda'dır.



Şekil 2.7. Hidrojen ile çalışan ilk otobüs [37]

Ulaşım sektöründe, yakıt pili ile çalışan araçların geliştirilmesi, petrol tüketimini ve araçlardan kaynaklanan hava kirliliğini en aza indirecektir [37].

2.4. Yakıt Pili Avantaj ve Dezavantajları

Fosil yakıt rezervlerinin günden güne azalması ve fosil yakıtların kullanımıyla ortaya çıkan sera etkisi, yeni alternatif enerji kaynakları arayışına yol açmıştır. Yakıt pilleri ise bu arayışta arzu edilen özellikleri karşılamaktadır ve yakıt pillerinin diğer klasik sistemlere göre bazı avantajları ve dezavantajları vardır [37].

2.4.1. Yakıt pillerinin avantajları

Geleneksel olarak fosil yakıtlardan enerji üretiminde yanma mevcuttur ve bu sebepten dolayı da sistem termodinamik kanunlarla ilişkilidir. Verim, %35-40'lardadır. Sistem Carnot çevriminden etkilenir. Termal sistemlerde, malzemenin termal dayanıklılığı

son derece önemlidir. Termal sistemlerde teorik enerji verim aşağıdaki formül ile (Denklem 2.1) hesaplanmaktadır. (Formülde t_1 giriş, t_2 ise çıkış sıcaklığıdır.)

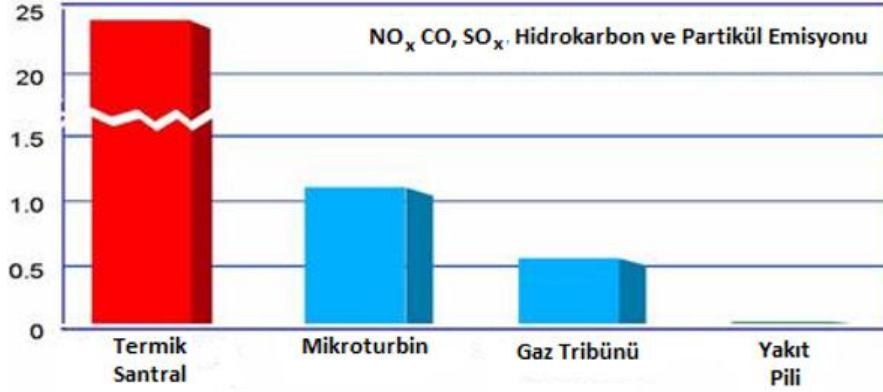
$$\eta_c = \frac{t_1 - t_2}{t_1} \cdot 100(\%) \quad (2.1)$$

Yakıt pillerinde ise kimyasal reaksiyonlar ile enerji üretilir. Verim, Gibbs serbest enerjisi ile bağlantılıdır. Yakıt hücreleri, içten yanmalı motor ve şarj edilebilir piller gibi geleneksel sistemlerin aksine, enerji dönüşüm adımlarına gerek kalmadan, %80'e varan verimle enerji dönüşüm yeteneğine sahiptir. Yakıt pili teorik verimi ise aşağıdaki formül ile (Denklem 2.2.) hesaplanmaktadır. Formülde ΔG , serbest reaksiyon entalpisi olup, ΔH ise standart reaksiyon entalpisidir.

$$\eta_c = \frac{\Delta G}{\Delta H} \cdot 100(\%) \quad (2.2)$$

İçten yanmalı motorlarda yüksek sıcaklıkta yanma işlemi, düşük verimliliğe, zararlı emisyon ve gürültüye sebep olur. Bir içten yanmalı motor, yanma odasında, oksitleyici ile yakıtın yanmasının gerçekleştiği bir ısı motorudur. Ortaya çıkan ısı ise, krank milini döndürmek için mekanik enerjidir. Meydana gelen dönüşümün verimi, ısı ve sürtünme kayıplarından önemli ölçüde etkilenmektedir. Fakat, yakıt hücreleri yakıtı verimli bir şekilde doğrudan elektrik enerjisine dönüştürür. Böylece, yakıt hücrelerinin içten yanmalı motorlara göre iki kat daha verimli olduğu ve yakıttan elde edilen gücün daha yüksek olduğu söylenebilir [25, 32].

Emisyon seviyesi yok denecek kadar azdır. Böylece çevresel olarak temizdir. Çevresel kirliliğe sebep olan CO, NO_x, yanmamış hidrokarbonların aksine yan ürün olarak sadece ısı ve su oluşmaktadır. Ayrıca yan ürün olarak oluşan ısı daha sonra enerji üretiminde (kojenerasyon) kullanılabilir (Şekil 2.8.) [25].



Şekil 2.8. Farklı kaynaklardan enerji üretiminde çıkan emisyon oranlarının karşılaştırılması [32]

Bunların dışında yakıt hücresi, içten yanmalı motordaki gibi hareketli parçalara sahip değildir. Bu da yakıt hücresiyle çalışan aracın, içten yanmalı motorla çalıştırılan araçlara kıyasla daha az arızaya sahip olabileceği ve daha sessiz çalışacağı anlamına gelir.

Bir pil, enerjisini elektrotlarında depolamaktadır ve elektrik elektrotları tüketerek üretilir. Buna karşılık, yakıt hücreleri harici bir depodan yakıt kullanarak elektrik üretir ve yakıt desteği sağlandığı sürece üretim olur. Yakıt deposu zamanla yeniden doldurulabilir.

Yapıları basittir, istenilen boyutta üretilebilirler. Talep edilen güç yoğunluğuna ulaşıncaya kadar bir yığın haline getirilirler. Bu sebepten dolayı da çok çeşitli alanlarda kullanılabilir.

Dayanıklı ve güvenilir sistemlerdir. Kesinti olmaksızın ve yüksek kalitede enerji sağlarlar. Kesintilerden etkilenen hassas cihazların, işlevselliği için imkân sağlamaktadırlar. Yakıt esnekliği vardır. Bu sebepten dolayı da birçok farklı alanda kullanılabilirler [32, 37, 38].

2.4.2. Yakıt pilinin dezavantajları

Diğer enerji üretim sistemleriyle karşılaştırıldıklarında, maliyetleri yüksektir. İstenilen boyutlarda üretilseler de boyut ve ağırlık problemleri tam olarak çözülememiştir. Dayanıklılık açısından hala istenilen seviyeye gelinememiştir.

Yakıt pili kullanımı, ileri teknolojiye ihtiyaç duyan bir sistemdir bu sebepten dolayı da yaygınlaşması için hala çalışmalar devam etmektedir (özellikle malzeme seçimi). Saf hidrojenin taşınması ve depolanmasından kaynaklanan maliyet problemleri söz konusudur. Saf yakıt kullanılmadığı takdirde, yakıtın saflaştırılması dikkate alınmalıdır. Hidrojen dışında yakıt kullanıldığında katalizör ve elektrolit bozulmasına bağlı performansta sorunlar meydana gelebilir [32, 37, 39].

2.5. Yakıt Pilleri Çeşitleri

Yakıt pilleri esas olarak kullandıkları elektrolit türüne göre sınıflandırılmaktadır. Elektrolit türündeki farklılık ise, her yakıt pili için farklı çalışma koşullarına neden olmaktadır. Buna bağlı olarak da çeşitli avantajları ve dezavantajları sahiptirler. Yakıt pilleri ayrıca çalışma sıcaklıklarına düşük (25-100C°), orta (100-500C°) ve yüksek (500-1000 °C) sıcaklık olarak, ayrıca kullanılan yakıt türüne göre sınıflandırılabilirler [40-42]. Yakıt Pili Çeşitleri ve arasındaki farklılıklar Tablo 2.1.'de verilmiştir.

Yakıt Pilleri kullanılan elektrolit tipine göre aşağıdaki şekilde sınıflandırılmaktadır:

- a. Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili (PEMYP)
- b. Alkali yakıt pilleri (AYP)
- c. Fosforik asitli yakıt pilleri (FAYP)
- d. Erimiş karbonat yakıt pilleri (EKYP)
- e. Katı oksit yakıt pilleri (KOYP) [43]

Tablo 2.1. Yakıt pili çeşitleri ve arasındaki farklılıklar [20, 32, 41]

YAKIT PİLLERİ	Alkali yakıt pilleri (AYP)	Polimer Elektrolit Yakıt Pilleri (PEYP)	Fosforik asit yakıt pilleri (FAYP)	Sıvı fosforik asit	Erimiş karbonat yakıt pilleri (EKYP)	Katı oksit yakıt pilleri (KOYP)
ELEKTROLİT	K- Hidroksit çözeltisi	Proton iletken elektrolit membran	Sıvı fosforik asit		Alkali karbonatlar Erimiş alkali metal karışımı	Çinko üzerine tutturulmuş Yittria (YSZ) Seramik (ZrO ₂ , CeO ₂ , Bi ₂ O ₃ v.b.)
ÇALIŞMA SICAKLIĞI °C	65- 220 °C	60-80 °C	205		600-700 °C	600-1000 °C
ELEKTROLİTTEKİ TAŞIYICI	OH ⁻	H ⁺	H ⁺		CO ₃ ²⁻	O ²⁻
GÜÇ YOĞUNLUĞU (W/Kg)	35-105	350-1500	120-180		30-40	15-20
GÜÇ VERİMİ	50-70%	35-60%	35-50%		40-55%	45-60%
YAKIT ÇEŞİDİ	H ₂	H ₂	H ₂		H ₂ , CO, CH ₄	H ₂ , CO, CH ₄
OKSİTLEYİCİ	O ₂	Hava/ O ₂	Hava/ O ₂		Hava/ O ₂	Hava/ O ₂
KATALİZÖR	Platin	Platin	Platin		Nikel	Perovskit
KULLANIM ALANLARI	Uzay	Ulaşım araçları ve askeri sistemleş	Kojenarasyon , sabit güç, ticari uygulamaları, (hastaneler oteller vb.)		Kojenarasyon , sabit güç, Elektrik santralleri	Kojenerasyon , sabit güç, ticari, sanayi uygulamaları. Elektrik santralleri

Yakıtların hidrokarbon türlerinden, hidrojen eldesi için bir aşamaya ihtiyacı vardır. Yüksek sıcaklıklar ise hidrokarbonların oksidasyonunu mümkün kılar. EKYP ve KOYP daha yüksek sıcaklıklarda çalıştığından dolayı, bu yakıtlar EKYP ve KOYP pillerinde doğrudan kullanılabilir. Bu nedenle, sistemin maliyeti önemli ölçüde azalmaktadır ve genel verimlilik artmaktadır. Hidrokarbonlarla çalışırken yüksek çalışma sıcaklığı avantajlı olmasına rağmen, pilde kullanılan malzemelerinin hızlı

bozulmasına da neden olabilir. Bu sebepten dolayı, pahalı, ısıya dayanıklı malzemeler kullanılmalıdır. Ayrıca yüksek sıcaklıklar pil başlangıç süresini yavaşlamasına sebeptir. Sonuç olarak, katı oksit yakıt pilleri için, çalışma sıcaklığının düşürülmesi önemli bir araştırma yapılmaktadır. Çalışma sıcaklığının düşürülmesiyle ilgili en büyük zorluklardan biri elektrolit direncindeki önemli artıştır. Çalışma sıcaklığını azaltmak için, geleneksel YSZ (%8 mol $Y_2O_3-ZrO_2$) elektrolit kalınlığını azaltarak ya da daha düşük sıcaklıklarda daha yüksek iyonik iletkenliğe sahip alternatif malzemeler kullanarak yoğun elektrolit membranların direncini azaltmak için yaygın olarak iki yaklaşım uygulanır. Ayrıca, her iki durum için de yüksek performanslı yeni bir elektrot malzemesinin kullanılması da önemlidir [44].

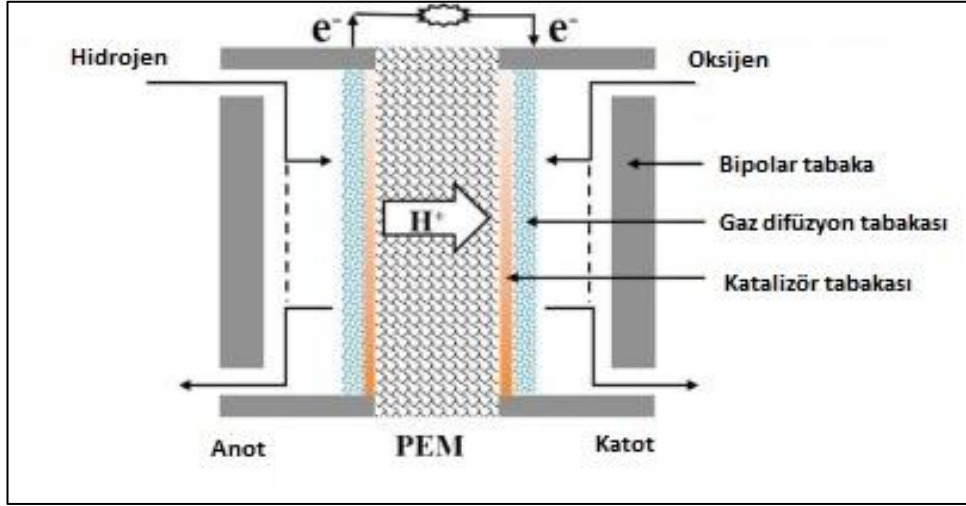
2.5.1. Polimer elektrolit membranlı yakıt pili (PEMYP)

Polimer elektrolit membranlı (PEM) yakıt pilleri, diğer yakıt pillerine kıyasla yüksek enerji yoğunluğu, yüksek verimlilik, düşük çalışma sıcaklığı, hızlı başlama süresi ve neredeyse sıfır emisyon gibi önemli özelliklere sahip, otomotiv ve sabit uygulamalarında kullanılan yakıt pildir. Hem ısı hem de güç aynı anda yüksek verimlilikle kullanılabildiğinden dolayı konut tipi enerji üretimi için de uygundur. Ayrıca PEMYP, yüksek enerji kapasitesi nedeniyle elektronik cihazlar gibi taşınabilir uygulamalar için de kullanılabilir. Bu pillerde kullanılan membran malzemesi nedeniyle, yaygın olarak proton değişim membranlı yakıt hücresi olarak da adlandırılırlar. $100^{\circ}C$ 'nin altındaki sıcaklıklarda, genel olarak $60-80^{\circ}C$ aralığında çalışmaktadır. Bu sıcaklıklarda reaksiyon hızı yavaş olduğundan dolayı katalizör kullanılması gereklidir ve Platin katalizör kullanılır [45, 46].

Diğer yakıt hücreleriyle karşılaştırıldığında, PEM teknolojisi çok yüksek akım yoğunluklarına sahiptir. Bu durum öncelikle kullanılan membrana bağlıdır. Yüksek güç yoğunluğu kapasitesi nedeniyle daha küçük ve daha hafif yığınlar mümkündür, bu pil türünde mümkün olmaktadır.

Pil elemanları, bipolar plaka, gaz difüzyon tabakası, katalizör tabakası ve polimer elektrolit membranından, anot ve katottan oluşmaktadır. Katoda hava (veya oksijen)

verilirken anoda hidrojen verilmektedir. Reaktif gazlar gaz difüzyon tabakasından akar, daha sonra katalizör tabakasında elektrokimyasal reaksiyonlar meydana gelir. Tek yan ürün sudur, bu nedenle yakıt hücresi oldukça çevre dostudur (Şekil 2.9.).



Şekil 2.9. Polimer elektrolit membran yakıt pilinin yapısı [46]

PEMYP'lerde standart elektrolit malzemesi, 1960'ların ortalarında uzay uygulaması için EI DuPont de Nemours tarafından üretilene benzer tamamen florlanmış Teflon bazlı aileye aittir. Nafion membranlar seçilmiş çalışma koşullarında ve elektrokimyasal uygulamalarda uzun ömürlüdür. Seçilen yakıt hücresi testlerinde ve su elektroliz sistemlerinde 50.000 saatin üzerinde kullanım ömrü bildirilmiştir. Protonları iletme yeteneğine sahiptirler. Membran, protonlara karşı geçirgendir fakat elektronlara karşı geçirgen değildir.

PEMYP'lerde su yönetiminin çözülmesindeki (su ile doyurulması) teknik zorluklar, yakıt pillerinin performansının iyileşmesini ve ticarileşmesine engel teşkil etmektedir. Su yönetimi PEMYP'ler için kritik konulardan biri olarak kabul edilmektedir. Membranın protonları verimli bir şekilde iletmesi için yeterli hidrasyon seviyesini koruması gerekmektedir [45, 46].

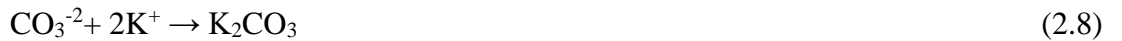
Pilde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar aşağıdaki (Denklem 2.3, 2.4 ve 2.5.) gibidir.



2.5.2. Alkalin yakıt pilleri (AYP)

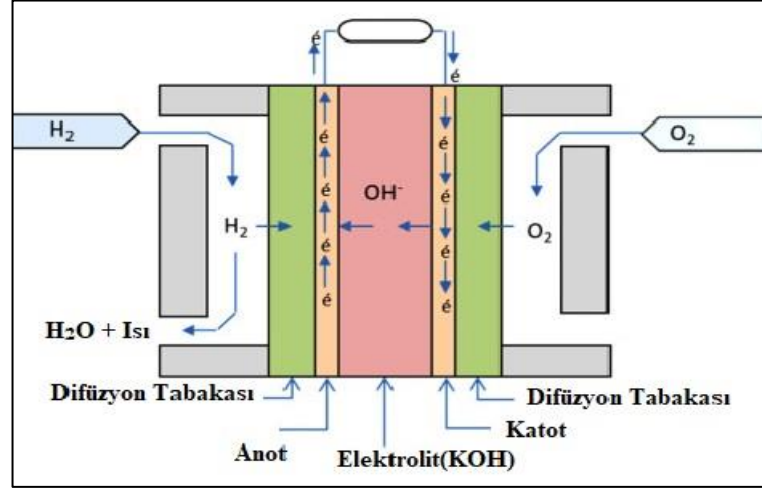
İlk alkalin yakıt hücresi, Grove'un yakıt pilini icat etmesinden 100 yıl sonra, İngiliz mühendis Francis T. Bacon tarafından 1939'da keşfedilmiştir. Alkalin yakıt pilleri (AYP) teknolojisinin avantajları, tüm dünyada kabul görmüş olup, 1950 ve 1960'larda bir dizi şirket (UTC, UCC vb.) AYP gelişimini üstlenmiştir. 1960'lardan beri NASA tarafından Apollo ve uzay mekiği programlarında kullanılmıştır. 1970'lerde yaşanan petrol krizi, yakıt pilleri gelişimini olumsuz yönde etkilemiş ve ilgiler yüksek sıcaklık yakıt pilleri teknolojisine yönelmiştir [47, 48].

Alkalin yakıt hücresi elektrolit olarak sıvı KOH çözeltisini kullanır. Bu pil türü hidrojen ve oksijen gibi saf gaz girişlerini gerektirir. Yakıttaki karbondioksit veya monoksit gibi safsızlıklar, katı bir karbonat oluşturmak için reaksiyona girer. Ortam havasındaki CO₂'ye karşı duyarlılık söz konusudur. Çünkü hidroksil iyonları denklem 2.6, 2.7 ve 2.8'de gösterildiği gibi CO₂ ile reaksiyona girebilir. Bu durum sonucunda ise, elektrokimyasal reaksiyon için hidroksil iyonlarını azaltır. Ayrıca, K₂CO₃ oluşur ve gözenekli elektrotta çökelir ve daha sonra iyon transferine engel olarak, alkalin elektrolitin performansının düşmesine sebep olur [49].



Atmosferik basıncın yakınında, çalışma sıcaklıkları genel olarak 80°C – 90°C'dir. Bununla birlikte, basınç altında ve yüksek konsantre elektrolit ile çalışma durumunda bu sıcaklık 250°C' ye kadar çalışabilmektedir. Elektrik üretim verimliliği ise % 70'lere kadar olabilir. AYP' ler üretilen en ucuz yakıt pilleridir. Bunun sebebi,

elektrotlar üzerinde gerekli olan katalizörün, diğer yakıt pilleri türleri için gereken katalizörlere kıyasla nispeten ucuz olmasıdır (Şekil 2.10.) [48].



Şekil 2.10. Alkalın yakıt pilinin yapısı [50]

Alkalın Yakıt Pilde gerçekleşen reaksiyonlar denklem 2.9, 2.10 ve 2.11'deki gibidir [51].

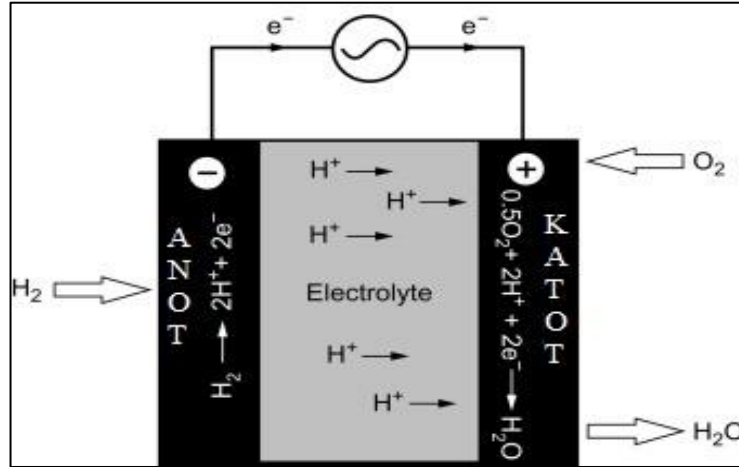


2.5.3. Fosforik asit yakıt pili (FAYP)

Fosforik asit yakıt pili, hidrojen-oksijen yakıt pilleri arasında ticari olarak en gelişmiş teknolojidir. Yüksek sıcaklıklı hidrojen yakıt hücresi üzerine araştırmalar 1960'larda FAYP'lerin gelişmesine yol açmıştır. FAYP diğer yakıt pili teknolojilerinden temel olarak, kullanılan elektrolit ve pil reaksiyonu için hidrojen üretme yöntemi bakımından farklılık gösterir. Bir silisyum karbür matrisinde dağılmış sıvı fosforik asit, elektrolit görevi görmektedir. Bu fosforik asit yakıt pillerinin 160-220°C aralığındaki sıcaklıklarda çalışmasını sağlar. Daha yüksek sıcaklıkta çalışma, su yönetimi, yüksek aktivasyon kayıpları ve yavaş reaksiyon kinetiği gibi düşük sıcaklıkta çalışan yakıt pilleri sınırlamalarının çoğunun üstesinden gelmesine yardımcı olmaktadır [52].

FAYP'ler genellikle atmosfer basıncında çalıştırılır, ancak daha yüksek basınçta çalışması da mümkündür. Bu, verimliliği artırır, ancak asidik elektrolitin reaktivitesini artırarak daha fazla hücre korozyon oranlarına yol açabilmektedir.

Hücre için elektrotlar, geniş bir yüzey alanı oluşturmak için ısıtılmış gözenekli, karbon kâğıttan yapılır ve daha sonra üzerine gaz halinde reaktanların emilebileceği ince bir platin ya da platin alaşımı tabaka ile kaplanır. Elektrotların arkasında, hidrojen veya oksijeni her hücreye taşıyan oluklar vardır. Karbon iyi bir elektrik iletkenidir, bu nedenle akımı hücrelerden taşımak için de kullanılabilir. Her hücre yaklaşık 0,65 V' luk voltaj üretir. İstenen akım ve voltaj çıkışı sağlamak için istifler paralel olarak bağlanır (Şekil 2.11.) [25, 41, 53].



Şekil 2.11. Fosforik asit pili yapısı [52]

Çoğu hücre, katalizörün zehirlenmeye duyarlılığını azaltmak ve hücre reaksiyonundan gelen tüm suyun buhar formunda üretilmesini sağlamak için, pratik olan en yüksek sıcaklıkta 200°C 'ye yakın çalışır. Bu sıcaklığın üzerinde elektrolit ayrışmaya başlar. Hücre çalışma sıcaklığında hidrojen-oksijen reaksiyonu, hücre çalışmasını sürdürmek için platin katalizör kullanılmaktadır. Bununla birlikte, hidrojen içindeki karbon monoksit konsantrasyonu, katalizör zehirlenmesini önlemek için %1.5 'in altında tutulmalıdır [53]. FAYP'de hidrojen en yaygın yakıttır ve oksitleyici gaz olarak atmosferik hava kullanılmaktadır. Hücre verimlilikleri %36 ila %42 arasındadır ve basınçlı çalışma ile daha yüksek verimler elde edilebilir. Hastane, ticari site ve ofis

blokları gibi kurumlarda güç ve ısı sağlamak için birçoğu kullanılırlar. Yedekleme kullanımını için de uygundurlar.

Hücrede gerçekleşen reaksiyonlar ise denklem 2.12, 2.13 ve 2.14'deki gibidir [53, 54].



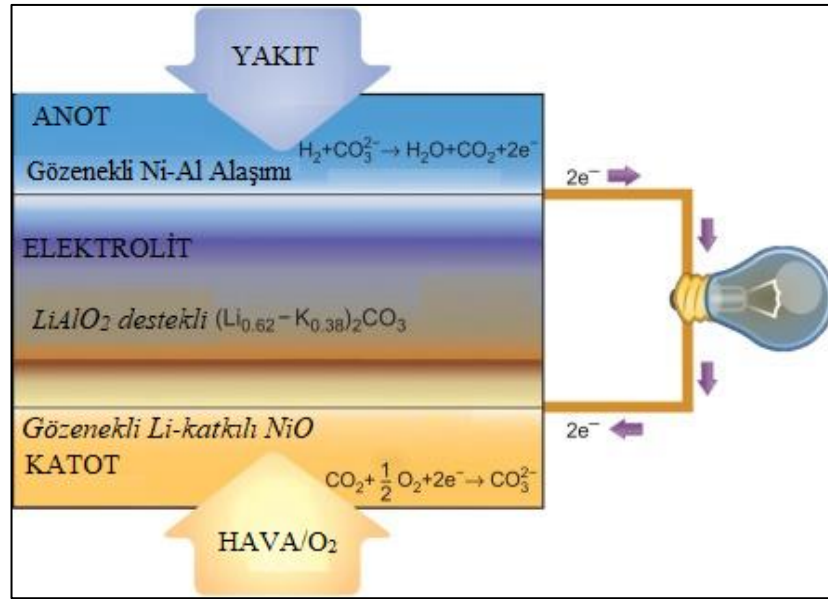
2.5.4. Erimiş karbonat yakıt pilleri (EKYP)

Erimiş karbonat yakıt hücreleri elektrolit olarak sıvı karbonat kullanımını nedeniyle ilgi çeken bir yüksek sıcaklık yakıt pilidir. Erimiş tuz elektrolitinin kullanılması, EKYP'yi diğer hidrojen-oksijen yakıt pillerinden ayırır. Ayrıca diğer yakıt pili türlerinden farklı olarak, yakıt olarak sadece hidrojeni değil, aynı zamanda doğal gaz, sıvı propan gazı (LPG) ve sentez gaz da kullanılabilir. Piller, mevcut sıvı doğal gaz boru hatlarını kullanan ünitelerden kolayca güç temin edilebildiği için özellikle merkezi olmayan güç jeneratörleri veya acil durum güç jeneratörleri olarak kullanışlıdır. Bu gibi avantajlardan dolayı, EKYP'ler günümüzde dünya çapında 300 MW'den fazla elektrik üretmektedir, ancak bu sistemlerin ömrü, uzun süreli çalışma sırasında elektrolit veya diğer elementlerin kaybı gibi çeşitli dezavantajlardan etkilenebilir.

Elektrolit kaybının ana etkisi, yük taşıma ortamının azlığında kaynaklı olarak iyonik iletkenlikte bir azalmadır. Elektrolit kaybının başka bir etkisi ise, matriste ek hücre performanslarının azaltılmasıdır. Elektrolit kaybı matrislerde mikro kırılmalara yol açabilir; bu tür sıcak noktalar da yakıt gazının ve oksitleyici gazın sızdırmazlığında kusurlara yol açarak daha fazla korozyona ve sonuç olarak birim hücrenin çatlamasına neden olabilir. EKYP'lerin uzun süreli çalışmasını iyileştirmek için, kaybı telafi etmek için ek elektrolitler kullanılabilir ya da işlem sırasında elektrolitin ötektik bir bileşimi tozlar halinde eklenebilir.

EKYP, yüksek enerji dönüşüm verimliliği (> %45), kojenerasyon potansiyeli, sessiz çalışma ve düşük çevresel etkiye sahip temiz ürünler nedeniyle özellikle orta ve büyük ölçekli enerji üretimi için önemli fırsatlar sunmaktadır. Diğer yakıt pili teknolojileriyle karşılaştırıldığında, EKYP' nin en dik polarizasyon eğrisi vardır. Bu, düşük akım yoğunluğunda avantajlı olduğu anlamına gelir, bununla birlikte nispeten düşük güç yoğunluklarına neden olur [55, 56].

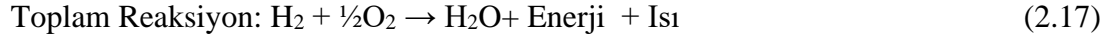
Anot olarak gözenekli Ni, katot olarak gözenekli Li-katkılı NiO kullanılır. Elektrolit ise Lityum, potasyum, sodyum karbonatlarından (%62 Li_2CO_3 %38 K_2CO_3 veya $\text{Li}/\text{K}_2\text{CO}_3$ ve $\text{Li}/\text{Na}_2\text{CO}_3$) oluşmaktadır. Erimiş karbonatlar iyonik iletkenliği sağlamaktadırlar. LiAlO_2 seramik matrisi, elektrolit yardımcı malzemesi olarak kullanılır. Çalışma sıcaklıkları 600-700 °C arasındadır. Bu sıcaklık aralıklarında erimiş karbonat elektrolitin, iletkenlik davranışı yüksektir (Şekil 2.12.).



Şekil 2.12. Erimiş karbonat yakıt pili yapısı [57]

Hücrede gerçekleşen reaksiyonlar ise denklem 2.15, 2.16 ve 2.17'de gösterildiği gibidir [32, 58].



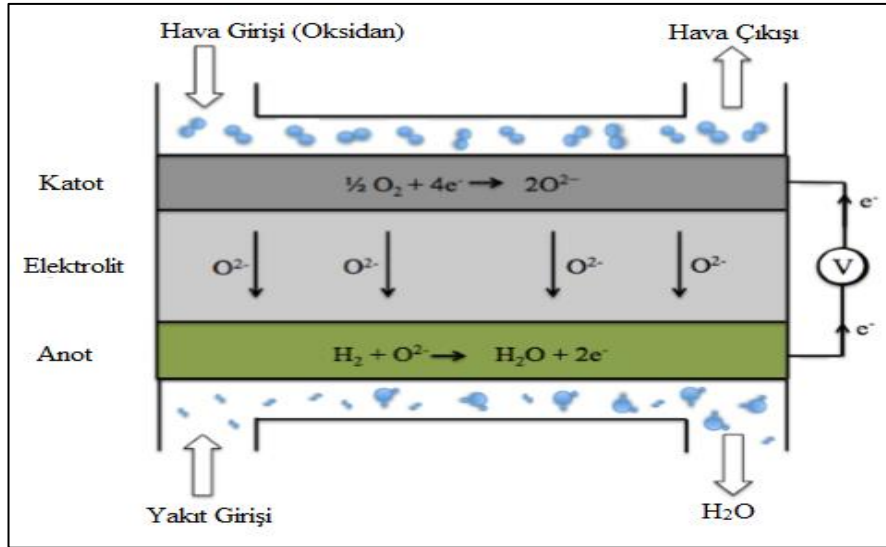


2.5.5. Katı oksit yakıt pilleri (KOYP)

Katı oksit yakıt pilleri (KOYP'ler) yakıtın kimyasal enerjisini, elektrik enerjisine ve ısıya dönüştürebilen elektrokimyasal hücrelerdir. Bu pillerin çalışma sıcaklığı 600-1000 °C arasındadır. Çok düşük çevresel emisyonunun yanı sıra, Carnot çevriminden etkilenmeyerek, elektrik enerjisi dönüşüm verimliliği de yüksektir. Ayrıca yakıt esnekliğine sahiptirler. Bu üç avantaj, KOYP teknolojilerini öne çıkarmaktadır ve son 10 yılda, çok ilgi görmüş olup gelişimi için araştırmalar önemli ölçüde artmıştır [59].

KOYP'lerin çalışması için yüksek sıcaklıklar gereklidir bu ise bir dezavantaj oluşturmaktadır. Çünkü yüksek sıcaklığa bağlı olarak çalışmaya başlangıç süreleri uzundur. Ayrıca yüksek sıcaklık, pil hücresinde mekanik ve kimyasal uyumluluk problemlerine neden olur. Katı oksit yakıt pilinin sınırlamalarından biri de sızdırmazlık malzemelerinin geliştirilmesidir. Yakıtın ve havanın doğrudan karışmasının engellenmesi sızdırmazlık malzemesinin görevidir. Ayrıca sızdırmazlık malzemeleri, sistemin diğer elemanlarıyla termokimyasal ve mekanik olarak uyum halinde olmalıdır. Elektrik dirençleri yüksek olmalıdır. Cam-seramik malzemeler ise bu beklentileri karşılamaktadır [9-11].

Şu anda, KOYP için kullanılan en yaygın malzemeler, elektrolit için oksit iyonu ileten yitria stabilize zirkonya (YSZ), katot için stronsiyum katkılı lantan manganit (LSM), anot için nikel / YSZ ve ara bağlantı için yüksek sıcaklık metallere (Şekil 2.13.) [60].



Şekil 2.13. Katı oksit yakıt pili çalışma prensibi [41]

Katı oksit yakıt pilinde gerçekleşen reaksiyonlar ise aşağıdadır [41].



Katı oksit yakıt pillerinin diğer yakıt hücreleriyle sağladığı avantajlar aşağıda verilmiştir:

- Daha yüksek verim sağlarlar.
- Daha uzun ömürlüdürler.
- Kolay elde edilebilirler, kompakt yapıdadırlar.
- Elektrolitlerin çalışmasında daha az problem ile karşılaşılır.
- Atıkların büyük oranda dönüştürülebilir (sistemden çıkış yapan ısının yeniden farklı uygulamalarda kullanılabilir olması)
- Yakıt esnekliği vardır [25].

Dezavantajlarına baktığımızda ise aşağıdaki gibidir:

- a. Yüksek sıcaklıklarda çalışmaya başlarlar ve buna bağlı olarak da başlangıç süreleri uzundur.
- b. Yüksek sıcaklıkta çalışmalarından dolayı uygun malzeme seçiminde zorlukların yaşanmaktadır.
- c. Yeni bir teknoloji olmaları ve buna bağlı olarak ticarileşemediğinden maliyetleri yüksektir [1, 61, 62].

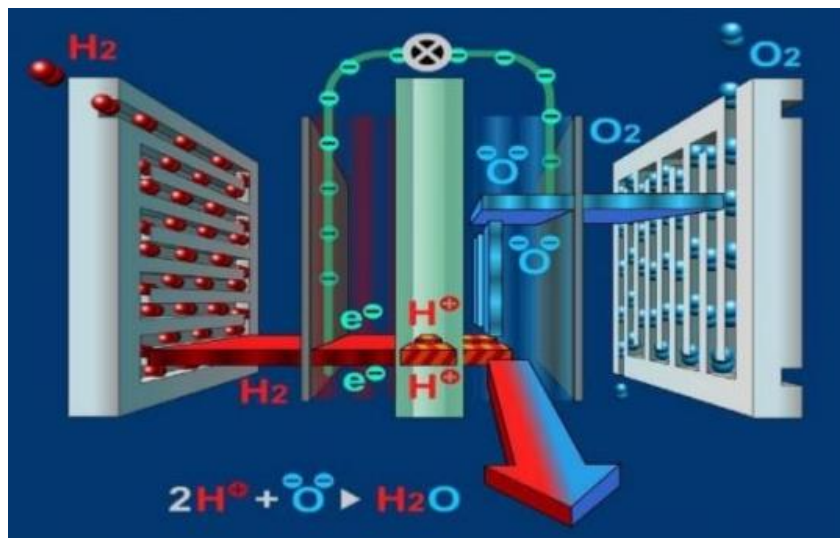
Katı oksit yakıt pilleri 3. Bölümde daha detaylı olarak işlenecektir.

2.6. Yakıt Pilleri Çalışma Prensibi

Yakıt pilleri yakıtın kimyasal enerjisini, ara basamak olmaksızın, elektrokimyasal reaksiyonlar ile elektrik enerjisi ve ısıya dönüştüren aygıtlardır. Elektrokimyasal reaksiyonlar ile elektrik üretimi bakımından pil, batarya ve akülerle benzerlik gösterirler. Fakat bir akü ya da pilde daha önceden depolanmış enerji, elektrik enerjisine dönüştürülmekte olup ve depolanmış enerji kadar çevrim devam etmektedir. Bu sebepten dolayı da ömürleri kısadır. Yakıt pillerinde ise dış kaynaklardan sisteme yakıt ve hava sağlandığı sürece elektrokimyasal reaksiyon gerçekleşip, çevrim devam etmektedir ve elektrik üretimi sağlanmaktadır. Bu sebepten dolayı ‘Sürekli Çalışan Piller’ olarak adlandırılırlar. Sistemde yakıt olarak hidrojen ve oksitleyici olarak oksijen kullanılması durumunda, atık olarak su ve ısı çıkar ve emisyon sıfıra yakın olur. Bu sebepten dolayı çevresel olarak temizdirler. Yakıt pillerinde verim yaklaşık olarak %45 ile %60 arasında değişmektedir. Fakat sistemdeki atık ısının da kullanılabilme imkanından dolayı verim %70-80'lere çıkabilmektedir.

Yakıt piline çalışma prensibi elektroliz olayının tersi şeklinde gerçekleşir. Elektrolizde suya elektriksel bir güç uygulanır, hidrojen gazı ve oksijen meydana gelir. Yakıt pilinde ise bu işlem tersten gerçekleşerek yani elektrolizde meydana gelen hidrojen ve oksijen birleştirilerek ve su meydana gelir.

Basit bir yakıt pili, gaz geçişlerinin iyi olması için gözenekli (poroz) anot ve katot olmak üzere iki elektrottan ve bunların arasında iyon iletimini sağlayan elektrolitten oluşmaktadır. Kullanılacak olan yakıtın girişi anot elektroda sağlanmakta olup, oksitleyici ise katot elektrotuna beslenmektedir. Yakıt olarak hidrojen, hidrokarbonlar, metanol, etanol kullanılabilir. Fakat genellikle, elektrokimyasal aktivitesi yüksek olduğundan dolayı hidrojen kullanılmaktadır. Oksitleyici olarak ise hava ya da oksijen kullanılır. Basit bir yakıt pilinin çalışma prensibin şematik resmi aşağıdadır (Şekil 2.14.) [11, 32, 38, 63-65].



Şekil 2.14. Yakıt pili çalışma prensibi [66]

Yukarıdaki şekilde görüldüğü gibi sistemde yakıt, elektrot-elektrolit ara yüzeyinde proton ve elektronlarına ayrılmaktadır. Daha sonrasında protonlar anottan katoda doğru ilerleyerek elektrolitten geçer. Elektronların rotası ise farklıdır. Dış devreden anottan katoda doğru ilerlerler ve oksijeni indirgerler. Bu esnada elektrik enerjisinin yanı sıra ısı ve su üretilmektedir [38, 64].

Reaksiyonlar aşağıdaki (Denklem 2.21, 2.22 ve 2.23) gibidir. Ayrıca yakıt pili çeşitleri ve meydana gelen reaksiyonlar Şekil 2.15.' de verilmiştir.

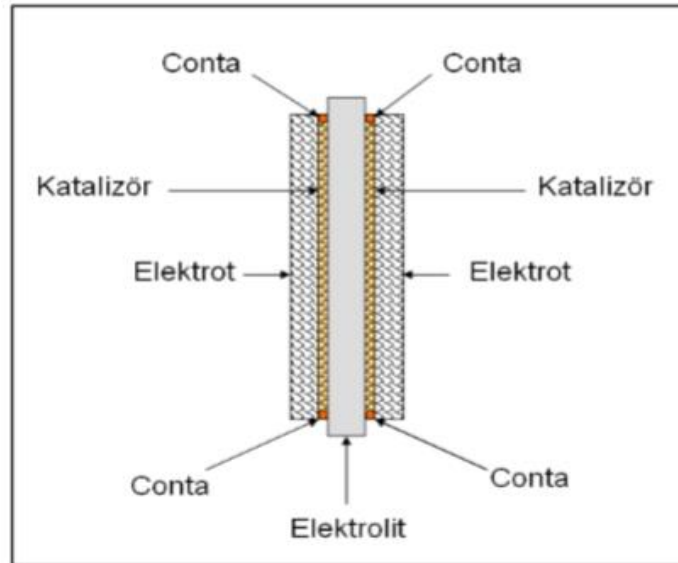


	AFC	PEM	PAFC	MCF	SOFC
Oksitleyici gaz	$\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ O_2	$\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ O_2 H_2O	$\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ O_2 H_2O	$\sim 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ CO_2 O_2	$\sim 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ O_2
Katot	↓	↓ ↑	↓ ↑	↓	↓
Elektrolit	OH^- ↓	H^+ ↑	H^+ ↑	CO_3^{2-} ↓	O_2^{2-} ↓
Anot	↑ ↓	↑	↑	↑ ↓	↑ ↓
Fuel Gaz	H_2 H_2O	H_2	H_2	H_2 H_2O CO CO_2	H_2 H_2O CO CO_2

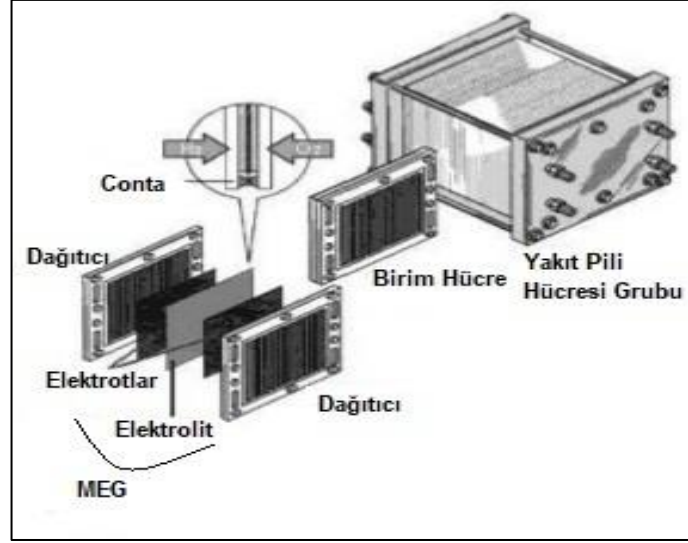
Akım
yük

Şekil 2.15. Yakıt pili çeşitleri ve meydana gelen reaksiyonlar [38]

Sistem sadece anot, katot ve elektrolitten oluşuyorsa bu sisteme Membran Elektrot Grubu (MEG) denilmektedir (Şekil 2.16.). Fakat tek bir yakıt pili, düşük voltajlı (1 Voltun altında) elektrik üretmektedir. Bu sebepten dolayı tekli hücreler daha fazla güç üretimi için seri olarak birleşerek yığınları (stack hücre) oluşturur (Şekil 2.17.). İki ya da daha fazla hücre birleştiği zaman yani yığın oluşturulduğunda sisteme interkonnektör (akım toplayıcı) malzemesi ve sızdırmazlık elemanı gerekmektedir. Akım toplayıcı malzemeler hücreler arasındaki bağlantıyı sağlarlar ve yakıt- hava akışını yönlendirirler [11, 38, 64].



Şekil 2.16. Membran elektrot grubu [67]



Şekil 2.17. Yakıt hücresi yığını [68]

Yakıt pillerinde ayrıca yakıt pillerini tamamlayan ya da bir sisteme dönüştüren üniteler kullanılmaktadır. Yakıt pili sistemi 4 temel üniteden meydana gelmektedir. Bunlar;

- a. Yakıt İşleme Ünitesi: Yakıt pilinde kullanılacak yakıt, doğrudan hidrojen değilse, yakıtın ayrıştırıldığı ve saflaştırıldığı ünitelerdir.
- b. Yakıt pili ünitesi: İstenilen güce ulaşılması için, yakıt pili gruplarının bir ya da birden fazlasının birleştirildiği ünitelerdir. Güç üretimi gerçekleşir.
- c. Güç Dönüşüm Sistemi: Hücrede üretilen doğru akımın, kullanım amacı doğrultusunda düzenleyicilerin ya da invertörlerin aracılığıyla alternatif akıma dönüştürüldüğü ünitelerdir.
- d. Kontrol Sistemi: Tüm sistemin denetlendiği ve kontrol edildiği ünitelerdir. Başlıca nemlendirme, sıcaklık kontrolü, gerilim-akım çıkış kontrolleri, yakıt ve havanın debi kontrolleri, atık su ve havanın kontrolü, soğutucu kontrolleri bu üniteye gerçekleşir [32].

2.7. Hidrojen Enerjisi

Günümüzde artan dünya nüfusuyla orantılı olarak her geçen gün enerji ihtiyacı da artmaktadır. Bu artan enerji ihtiyacı sonucunda ise gerek kömür, petrol gibi fosil yakıtların ise gerek tükenbilir olması durumu gerekse çevreye olumsuz etkilerinden dolayı alternatif enerji kaynağı araştırmaları son derece hız kazanmıştır. Alternatif yakıt ise çevreyle uyumlu olmalı, yüksek ısıl değere sahip olmalı, zehirli olmamalı, farklı enerji dönüştürücülerinde kullanılabilmeli ve aynı zamanda ekonomik olmalıdır. Hidrojen yakıtı ise bu özellikleri sağlayabilecek bir alternatif yakıt olabilme özelliğindedir.

Hidrojen bir proton ve bir elektrondan oluşan, evrende en çok bulunan ve en basit yapıya sahip olan periyodik tablonun ilk elementidir. 1500'lü yıllarda bulunmuştur ve sonrasında yanabilme özelliği keşfedilmiştir. Doğadaki en hafif (molekül ağırlığı: 2,016) element olan hidrojen, havanın on dördte bir yoğunluğuna sahiptir. Böylece havada kolayca dağılabilmektedir. Renksiz ve kokusuzdur. Oda sıcaklığında ve saf haldeyken iki atomlu gaz oluşturur [25, 65, 69, 70].

Hidrojen 1954 yılında ilk kez, yakıt olarak uçaklarda kullanılmıştır. Bu yıldan sonra üzerine araştırmalar yapılmıştır. 1974 yılında gerçekteşen Hidrojen Ekonomisi Miami Konferansında adını literatüre geçirmiştir.

Hidrojen, bilinen tüm yakıtlara göre birim kütle başına en yüksek (120,7 kJ/kg) enerji içeriğine sahiptir. Hidrojen $-252,77^{\circ}\text{C}$ 'de sıvı hale geçmektedir ve sıvı durumdaki hacmi, gaz durumdaki hacminin $1/700$ 'üdür. Hidrojen, petrol yakıtlarına göre ortalama %33 daha verimlidir. 1 kg hidrojen, 2,8 kg petrolün sahip olduğu enerjiye sahiptir.

Hidrojen üretiminde, buhar iyileştirme, atık gazların saflaştırılması, elektroliz, termokimyasal süreçler ve radyoliz gibi birçok farklı teknoloji mevcuttur. Üretilen hidrojen, boru hatlarıyla ya da tankerler ile taşınabilmektedir ve taşınmada engellerin olmayışı, kullanım kolaylığı sağlamaktadır.

Hidrojen, doğal bir yakıt değildir. Enerji, doğada bileşik halinde bulunan hidrojen gazının işlenmesi ve dönüştürülmesiyle elde edilir. Fosil yakıtlardan, kimyasal ürünlerden ve alternatif kaynaklardan elde edilebilir. Yakıt pili ve yakma teknolojilerinde enerji eldesi sağlamaktadır. Hidrojen, saf oksijenle yandığı durumda su ve ısı açığa çıkar. Hava ile yanması durumunda ise azot oksitler açığa çıkar. Diğer yakıtlar ile karşılaştırıldığında emisyon değerleri son derece azdır.

Hidrojen yakıtı fosil yakıtlar ile karşılaştırıldığında; Fosil yakıtlar sadece alevli yanmaya uygundur, hidrojen ise alevli yanma dışında katalitik yanmaya, direkt buhar üretimine, hibritleşme ile kimyasal dönüşüme ve yakıt hücresiyle elektrik enerjisi dönüşümüne uygundur. Hidrojen alevli yanma özelliği sayesinde içten yanmalı motorlarda ve gaz türbinlerinde, direkt buhara dönüşme özelliği ile buhar türbinlerinde kullanılabilir. Katalitik yanma özelliği ile mutfak ocakları, su ısıtıcıları gibi uygulamalarda kullanılabilir. Hibritleşme özelliğiyle de emniyetli bir şekilde depolanabilmektedir [64, 65, 68, 71]

BÖLÜM 3. KATI OKSİT YAKIT PİLLERİ

Gelişmekte olan ülkelerin çeşitli yeni enerji kaynaklarına erişimi, ekonomik gelişimleri için oldukça önemlidir ve yeni araştırmalar, bir ülkenin kalkınma düzeyi ile enerji kullanımı arasında doğrudan bir ilişki olduğunu göstermektedir. Fosil yakıtların sınırlı rezervi ve mevcut dünyadaki enerji tüketimi seviyesindeki artış dikkate alındığında, alternatif enerji üretimleri için arayışlar başlamıştır.

Gelecek nesiller için tasarruf etmenin ve insanlığın hayatta kalmasının tek yolu yenilenebilir enerjiler kullanmaktır. Son zamanlarda kullanılan yenilenebilir kaynaklardan biri Yakıt Hücreleri' dir. Kimyasal enerjiden elektriksel enerjiye dönüşüm içerirler. Bir yakıt hücresinde, hidrojen ve oksijen suya dönüştürülür ve bu süreçte de elektrik üretilir ve yakıt beslemesi gerçekleştiği sürece enerji üretimi devam eder [72].

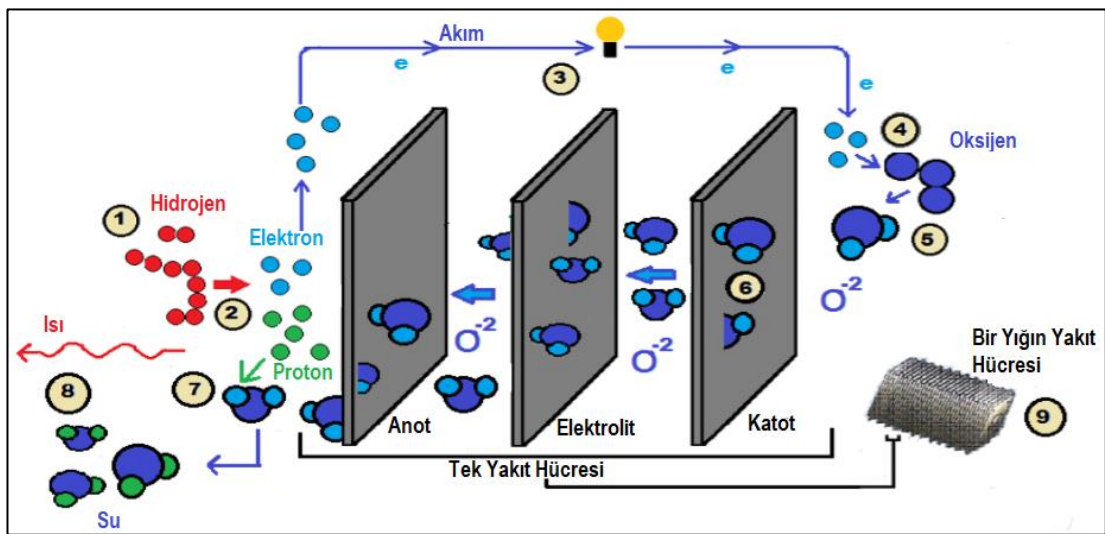
Çeşitli yakıt hücreleri arasında ise katı oksit yakıt pilleri (KOYP'ler), yüksek enerji dönüşüm verimliliği, düşük kirletici emisyonu, Carnot çevriminden etkilenmemeleri ve yakıt esnekliği nedeniyle oldukça dikkat çekmektedir. KOYP'ler, yakıtın kimyasal enerjisini elektrokimyasal reaksiyonla elektrik üreten enerjisine dönüştüren cihazlardır. Polimer elektrolit membran yakıt hücresi, alkalın yakıt hücreleri ve erimiş karbonat yakıt hücreleri gibi diğer yakıt hücrelerinden oldukça yüksek olan enerji dönüşüm verimliliğine (%65'e kadar) sahiptirler. KOYP'lerin avantajlı olan bir diğer özelliği de çalışma sırasında üretilen ısıyı elektrik enerjisi üretmek için kullanabilmesidir. Bu durum (kojenerasyon) KOYP'lerin genel verimliliğini ~%85'e kadar yükseltir. Böylece KOYP'ler gaz ve buhar türbinlerinde yanıcı olarak da kullanılabilir. Buhar dönüşüm reaksiyonu, çalışmalarını sürdürmek için önemli termal enerji gerektiren endotermiktir. Bu enerji ise KOYP'lerin yüksek çalışma sıcaklığı formunda mevcuttur. Endotermik reaksiyon yığını soğutur, böylece KOYP'leri

kombine ısı ve güç uygulamalarında kullanım için uyumlu hale getirir. Katı oksit yakıt pili teknolojisi, otomobiller ve ev cihazları için maksimum elektrik verimliliği ile optimum güç üretim özellikleri sayesinde modern çağın hareket akışını değiştirmek için itici güç olabilecek mükemmel bir teknolojidir.

KOYP'ler yüksek sıcaklık yakıt hücreleri olduğu için, platin gibi pahalı katalizörlerin kullanılmasına neredeyse hiç ihtiyaç yoktur. Ancak bununla birlikte, KOYP'lerin yüksek çalışma sıcaklığı, uzun başlama süresi, hücre bileşenleri arasında istenmeyen reaksiyonlar nedeniyle hücre ömrünün kısılması ve hücrenin toplam maliyetinde bir artışa yol açan daha yüksek bozulma oranı gibi bazı dezavantajlara sahiptir [73, 74].

3.1. Katı Oksit Yakıt Pilleri Bileşenleri ve Çalışma Prensibi

KOYP'ler esas olarak anot elektrot, katot elektrot ve elektrolit olarak üç bileşenden oluşur (Şekil 3.1). Elektrotlar, yakıtın ve oksijenin iyonlaştırılmasından ve taşınmasından sorumludur. Elektrolit, elektrotları izole etme, ancak aralarında iyonik bir köprü oluşturma rolüne sahiptir. Her bileşen, genel operasyondaki gereklilikleri yerine getirmek için belirli özelliklere sahip olmalıdır. Ek olarak, tüm bileşenler kimyasal ve mekanik stabilite için uyum içinde çalışabilmelidir. Bu nedenle, malzeme seçimi, KOYP'ler için çok önemlidir.



Şekil 3.1. Katı oksit yakıt pilleri çalışma prensibi [75]

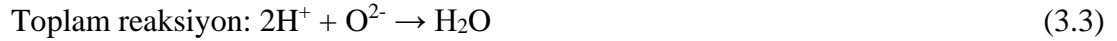
Katı oksit yakıt pilinde gerçekleşen reaksiyonlar denklem 3.1, 3.2 ve 3.3' te verilmiştir. Şekil 3.1' de görüldüğü gibi, 1. Kısımda hücreye hidrojen beslemesi gerçekleşir. Daha sonra (2.kısım) hidrojen, elektronlarına ve protonlarına ayrılır [25, 75].



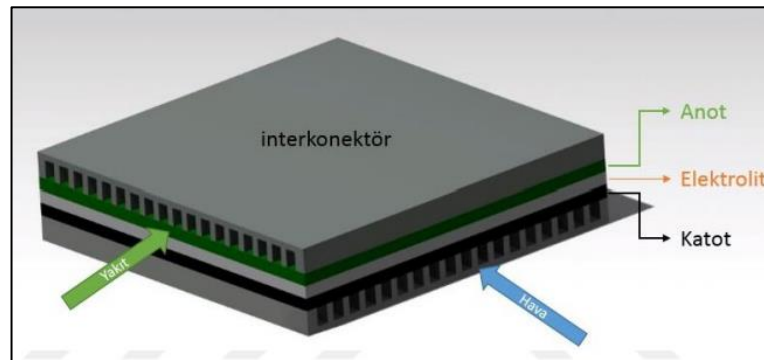
Elektronlar, dış devrede bir akım oluştururlar (3.kısım). Kimyasal işlemin iç devrede de devam etmesiyle akımın sürdürülebilirliği sağlanır. Dış devrede dolaşan elektrotlar katoda gelerek, katoda beslenmiş olan oksijen gazı (5. Kısım) ile birleşip O^{2-} iyonlarını oluştururlar.



Oksijen iyonları elektrolitten geçerek (6. Kısım), anotta hidrojen ile birleşir (7.kısım) ve suyu oluştururlar (8. Kısım). Böylece iç devredeki akım tamamlanmış olur (Hücreden daha fazla voltaj eldesi için oluşan stak görüntüsü 9.kısımdadır.) [75].

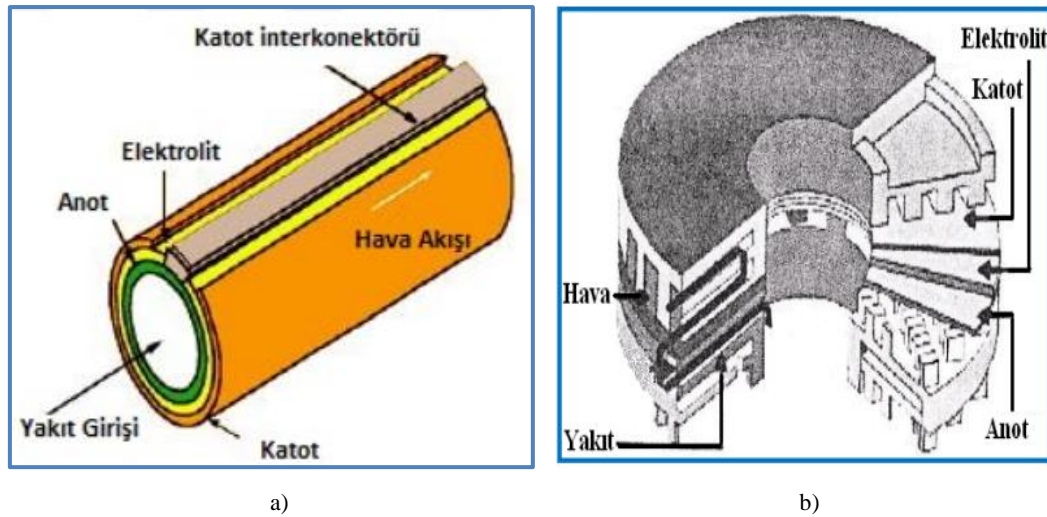


KOYP'ler endüstriyel uygulamalarda genel olarak, tabaka şeklinde (düzlemsel) (Şekil 3.2.) ya da çubuk şeklinde üretilmekte olup bunların dışında disk şeklinde üretimi de (Şekil 3.3.) mevcuttur. Hücre tasarımının farklı olması, kullanım alanının farklı olmasından dolayıdır. Düzlemsel tasarımlı pil hücreleri sabit uygulamalar için tercih edilirken, tüp tasarımlı olanlar taşınabilir uygulamalarda tercih edilir.



Şekil 3.2. Düzlemsel KOYP tasarımı [76]

Düzlemsel KOYP, tüp tasarımı olanlar ile karşılaştırıldığında verimi daha yüksektir ve yüksek akım yoğunluğuna ulaşılabilir. Tüp tasarımı KOYP üretimi zordur ve maliyeti yüksektir. Buna rağmen sağladıkları avantajlardan dolayı, yüksek güç üretim tesislerinde kullanımı mevcuttur. Tüp tasarımı KOYP'ler sızdırmazlık, mekanik ve termal dayanım açısından değerlendirildiğinde düzlemsel tasarımlı olanlara göre üstünlük sağlarlar. Aynı zamanda sistemi devreye almada ve çıkarmada da daha hızlı olarak düzlemsel olanlara göre avantaj sağlarlar. Bu avantajlara rağmen, tüp tasarımı KOYP'lerde akım yolları uzundur ve bu sebepten dolayı da ohmik kayıpları yüksektir. Bu da büyük bir dezavantajdır [32, 76].



Şekil 3.3. a) Tüp tasarımı KOYP b) Disk tasarımı KOYP [32, 62, 76]

3.2. Katı Oksit Yakıt Pillerinde Kullanılan Anot Malzemeler

Anot hücreye mekanik destek sağlayan pil elemanıdır. Yüzeyinde yakıtın yükseltgenmesi gerçekleşir. KOYP anot malzemesi, anoda gönderilecek yakıttan daha çok elektron koparılabilmesi için elektriksel olarak iletken, yakıt nakli için gözenekli (genellikle hacim olarak %30'dan fazla) ve yakıt oksidasyonu reaksiyonu için yüksek katalitik aktiviteye sahip olmalıdır. Bu özelliklerin dışında anot;

- İyonik olarak iletken olmalı,
- Katot ve elektrolit tabakasına yakın termal genleşme katsayısına sahip olmalı,
- Termal açıdan kararlı olmalı,

- d. Hücrede kullanılacak olan elektrolit ve diğer hücre bileşenleriyle uyumlu olmalı,
- e. Hidrojen gazı atmosferinde kararlılığı yüksek olmalı ve
- f. Aktif çalışma süresi yüksek olmalıdır [61, 62, 74, 76].

Anottaki oksidasyon reaksiyonu, üç fazlı sınırlar (ÜFB) adı verilen bölgelerde meydana gelir. Oksit iyonları taşıyan elektrolit, oksidasyon katalizörü olarak anot ve yakıt (gaz fazı) ÜFB' de buluşur. ÜFB' nin uzunluğu arttıkça, hücrenin verimliliği artar.

21. yy başlarında platin, altın gibi değerli metallerin yanında demir, nikel gibi geçiş metallerinin kullanıldığı anot malzemeleri denenmiştir. Platinin pildeki ömrü çok uzun olmayışı ve nikelin yüksek sıcaklıklardaki agregasyonu sebebiyle yakıt girişini engelleyişi nedenlerinden dolayı, nikel matris içinde yitrium stabilize zirkonyum elektrolit taneciklerinin karıştırılmasıyla kompozit anot geliştirilmiştir [32, 62, 76].

KOYP'ler için geleneksel olarak kullanılan ve en uygun olduğu düşünülen malzeme ise Nikel/YSZ kombinasyonudur. Ni, hem katalizör hem de elektriksel iletkenlik görevi görürken, YSZ oksijen iyonu iletkenliği sağlar, üçlü faz bölgesinin uzunluğunu artırır ve termal genleşme katsayısını ayarlayarak genleşme sorunlarına yardımcı olur. Ni/YSZ anotları yakıt olarak hidrojen kullanıldığında yüksek elektrokimyasal performans gösterir. Fakat hidrokarbon yakıtlar kullanıldığında, karbon birikimi ve sülfür zehirlenmesi geçirirler. Ni üzerindeki karbon birikimi, anot katalizör yüzeyi ve gözenekleri kapattığından dolayı anot performansını düşürmektedir. Bu sebepten dolayı, nikel yerine bakır kullanılması ve yeni anot malzemelerinin geliştirilmesi gibi bu sorunun üstesinden gelmek için bazı alternatifler önerilmiştir.

Seryum oksit (CeO_2), elektriksel iletkenlik kazandıran Ce^{+3} / Ce^{+4} 'ün redoks çifti olarak kabul edilir ve anot malzemesi olarak uygundur. Seryum oksit kullanımı sıklıkla karbon birikimini önlemekte ve hidrokarbon oksidasyonunu desteklemektedir. Aynı zamanda, herhangi bir metalik bileşeni olmayan seryum oksit bazlı anotlar, oldukça

düşük bir performans gösterir. Gadolinyum katkılı seryum oksit (GDC), ara sıcaklıklarda yüksek iyonik iletkenliği nedeniyle son yıllarda popüler hale gelmiştir.

Bakırın sahip olduğu düşük ergime noktası sebebiyle, performansları ve termal kararlılıkları düşüktür, bu sebepten dolayı da Cu alaşımları test edilir. Cu / CeO₂-YSZ gibi malzemeler karbon birikimini önlemek için geliştirilmiştir. Cu-Ni alaşımları, metanın yakıt pilinde doğrudan kullanımı için dikkate değer özellikler göstermiştir. Cu-Co bazlı anotlar H₂ ve bütanda (n-C₄H₁₀) 800°C'de iyi bir performans göstermektedir. Cu-Fe / CeO₂-YSZ bazlı anotlar da aynı şekilde H₂ ve bütan yakıtlarında iyi katalitik aktiviteye sahiptir.

(La_{0.75} Sr_{0.25}) Cr_{0.5}Mn_{0.5}O₃ gibi lantan bazlı anotlar (LSCM), kararlı, koklaşmaya karşı dirençli ve uygun termal genişlemeye sahip başka bir anot malzemesi grubudur, ancak iletkenlik ve katalitik aktivite, ara sıcaklıklarda bir KOYP anot malzemesi olarak verimli kullanım için düşüktür [44, 61, 75, 77, 78].

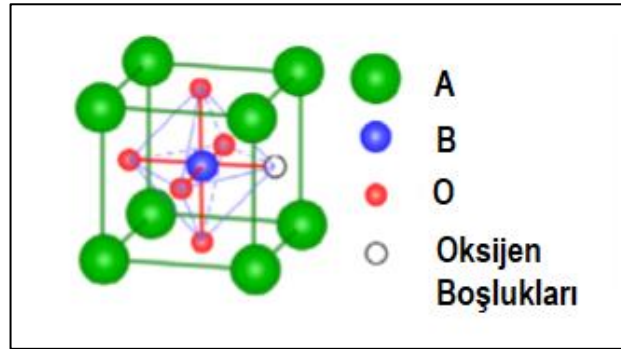
3.3. Katı Oksit Yakıt Pillerinde Kullanılan Katot Malzemeler

Katı oksit yakıt pillerinde (KOYP) katot, moleküler oksijenin indirgendiği elektrottur. İdeal bir KOYP katodu hem iyonik hem de elektriksel olarak iletkenliğe (karma iletkenlik), oksijen indirgemesi için yüksek katalitik aktiviteye, yeterli gözenekliliğe diğer sistem elemanlarıyla yakın termal genişleme katsayısına (CTE), yine diğer elemanlarla kimyasal uyumluluğa sahip olmalı, Çok sayıda üçlü faz bağları içermeli, termal kararlılığı yüksek, ucuz, kolay üretilebilir, Katot/Elektrolit temas yüzeyinde elektrolit ile homojen ve mikro yapısal kusurlara sebep olmayacak şekilde, kuvvetli bağlar oluşturabilmeli ve KOYP sıcaklık aralığında stabil olmalıdır. Perovskit malzemeler KOYP'lerde katot malzemeleri olarak yaygın olarak kullanılmaktadır [44, 78].

İlk zamanlarda katot olarak Pt, Ru, Pd, gibi soy metaller ve manyetitler kullanılmıştır. Fakat platinin pahalı oluşu, kolay bulunmayışı, kimyasal ve fiziksel bakımdan kararsız oluşları ve elektrolitle uyumsuzlukları gibi sebeplerden dolayı platine alternatif

malzeme arayışına girilmiştir. Araştırmalar sonucunda, perovskitlerin katot malzemesi için uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Adını Rus bilim adamı Count Lev Perovski'den alır. Süper iletkenler yani normal sıcaklıklarda bile direnç olmadan elektriği iletebilirler. Katalitik aktiviteleri ve kararlılıkları yüksektir. Ayrıca büyük oranda oksijen boşluğu tutabilme özelliklerine sahiptirler.

Perovskitler, ABO_3 şeklinde formülize edilmektedir. Burada A, alkali, toprak alkali ve Pr, Nd, La gibi elementleri belirtirken, 12 birleşim yapan katyondur. A katyonu ile oksijen iyonu aynı büyüklüğe sahiptir. B ise, 6 birleşim yapan katyondur. Mn, Fe, Co metalleri gibi geçiş metalleri ifade etmektedir (Şekil 3.4.).



Şekil 3.4. Perovskitlerin kübik yapıdaki iyon dizilim şeması [32]

A ve B katyonları tek element olarak ya da bazı elementlerin birlikte katılanmasıyla kullanılabilir. Böylece yüksek performansta elektrotlar üretilmektedir. A bölgesine katkı yapıldığında iyonik iletkenlik artmakta olup, B bölgesine yapıldığında, elektronik iletkenlik artmaktadır. Katkılarının ayrıca termal genleşme katsayıları üzerinde de etkisi vardır. Katı oksit yakıt pillerinde katot olarak kullanılan bazı perovskit malzemeler aşağıda tablolarda listelenmiştir (Tablo 3.1- 3.5.).

Tablo 3.1. Lantanyum tabanlı katot elektrotları [32, 62]

Terim adı	A	BO ₃ oksitler	Katkı mol miktarı
LSM	La _x Sr _(1-x)	MnO ₃	(x~0,8)
LSF	La _x Sr _(1-x)	FeO ₃	(x~0,8)
LSC	La _x Sr _(1-x)	CoO ₃	(x~0,6-0,8)
LSCF	La _(1-x) Sr _x	Fe _y Co _(1-y) O ₃	(x~0,4, y~0,2)
LSMC	La _x Sr _(1-x)	Mn _y Co _(1-y) O ₃	(x~0,8)
LCM	La _x Ca _(1-x)	MnO ₃	(x~0,5)
LSCu	La _(1-x) Sr _x	CuO _{2,5}	(x~0,2)
LSFN	La _x Sr _(1-x)	Fe _y Ni _(1-y) O ₃	(x = 0,8, y = 0,8)
LNF	LaNi _(1-x)	Fe _x O ₃	(x~0,4)
LSCN	La _x Sr _(1-x)	Co _y Ni _(1-y) O ₃	(x~0,6, y~0,98)
LBC	La _x Ba _(1-x)	CoO ₃	(x~0,4)
LNC	LaNi _(1-x)	Co _x O ₃	(x~0,4)
LSAF	La _x Sr _(1-x)	Al _y Fe _(1-y) O ₃	(x~0,8, y~0,2)
LSCNCu	La _x Sr _(1-x)	Co _y Ni _(1-y-z) Cu _z O ₃	(x~0,8, y~0,8, z~0,05)
LSFNCu	La _x Sr _(1-x)	Fe _y Ni _(1-y-z) Cu _z O ₃	(x~0,8, y~0,8, z~0,05)

Tablo 3.2. Gadelenyum tabanlı katot elektrotlar [32, 62]

GSC	Gd _x Sr _(1-x)	CoO ₃	(x~0,8)
GSM	Gd _(1-x) Sr _x	MnO ₃	(x~0,3-0,6)

Tablo 3.3. Yiterbiyum tabanlı katot elektrotlar [32, 62]

YSCF	Y _(1-x) Sr _x	Co _y Fe _(1-y) O ₃	(y = 0,7, x~0,3-0,8)
YCCF	Y _(1-x) Ca _x	Co _y Fe _(1-y) O ₃	(x = 0,2, y~0,1-0,7)
YBCu	YBa ₂	Cu ₃ O ₇	

Tablo 3.4. Stronsiyum tabanlı katot elektrotlar [32, 62]

SSC	Sm _x Sr _(1-x)	CoO ₃	(x~0,5)
NSC	Nd _x Sr _(1-x)	CoO ₃	(x~0,8)
BSCCu	Bi ₂ Sr ₂	CaCu ₂ O ₈	

Tablo 3.5. Prasedyum katkılı katot elektrotlar [32, 62]

PSM	Pr _x Sr _(1-x)	MnO ₃	(x~0,65)
PCM	Pr _x Ca _(1-x)	MnO ₃	(x~0,7)
PBC	Pr _x Ba _(1-x)	CoO ₃	(x~0,5)

LSM' deki M harfi, Mangan'ı (Mn) temsil eder. Yörüngesindeki 3d elektronları elektriksel iletkenliği artırır. S ise Sr'yi (stronsiyum) ifade eder. Sr katkısıyla tek faz bölgesi sağlanmakta olup, katot için gerekli şartların çoğunluğu karşılanmaktadır. LSM, yüksek sıcaklıklarda Sr katkılı olduğunda durumda yüksek elektronik iletkenliğe sahiptir. Fakat bazı yakıt pillerinde (çalışma sıcaklığı 800 °C' den düşük olanlarda) katalitik aktivitesini koruyamamaktadır ve düşük iyonik iletkenliklerinden dolayı (oksijen boşluklarının yeterli olmaması) her zaman tercih edilemez. Bu sebepten dolayı LSM' nin dışında LSF, SSC, LSC, LNF' de kullanılır [32].

3.4. Katı Oksit Yakıt Pillerinde Kullanılan Elektrolitler

Elektrolitler, oksijen iyonlarının katot tarafından anot tarafına taşınmasından sorumludur. Bu taşınmanın gerçekleşebilmesi için elektrolitin yüksek iyonik iletkenliğe sahip olması ve elektrik iletkenliğe sahip olmaması gerekmektedir. Ayrıca KOYP'de kullanılan diğer bileşenlerle tepki vermemesi için de yoğun olmalıdır. Termal genişleme katsayısı da diğer bileşenlerle uyumlu olmalıdır. Elektrot bölmeleri arasındaki bir elektrolitin kalınlığı, ideal performans için mümkün olduğunca ince tasarlanmalıdır. Buna rağmen, bir bütün olarak hücre düzenlemesine zarar vermemek için yeterli bir kalınlığa sahip olmalıdır.

Geleneksel elektrolitler, yüksek oksit-iyon iletkenlikleri sağlayan florit tipi (AO_2) kristal yapılara sahiptir. Zirkonyum (ZrO_2) ve seryum (CeO_2) bazlı floritler ve Bi_2O_3 , $LaGaO_3$ KOYP'lerde en sık kullanılan elektrolitlerdir [41, 79].

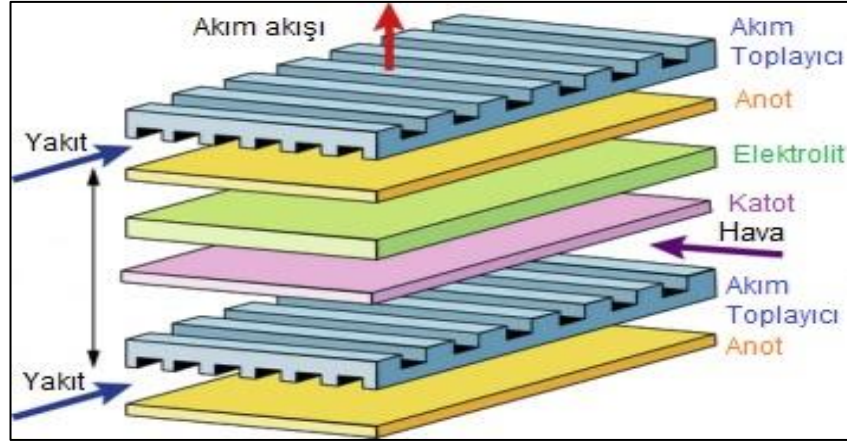
Katı oksit yakıt hücrelerinde kullanılan en yaygın kullanılan katı elektrolit malzemesi, yitriya stabilize zirkonya (YSZ) adı verilen %8 mol yitriya (Y_2O_3) katkılı zirkonyumdur. Yitriya iletken kübik florit fazını stabilize eder ve oksijen boşluğu konsantrasyonunu artırır, bu nedenle iyonik iletkenlik artar. ZrO_2 1000°C ve üzerindeki sıcaklıklarda yüksek iyonik iletkenliğe sahiptir. Ancak bununla beraber Bi_2O_3 elektrolit, 700°C- 800°C gibi daha düşük sıcaklıklarda kullanılabilir. Ayrıca bu sıcaklıklarda daha yüksek iyonik iletkenlik özelliğe sahiptirler ve diğer elektrolitlere kıyasla %5-15 oranında daha verimlidirler. Bir ZrO_2 tabanlı katı elektrolitten oluşan

KOYP'de verim en fazla %60'tır. Bi₂O₃ tabanlı elektrolitten oluşan KOYP'de %70'tir ve verim artırıcı elektrot üretimi, akım toplayıcı, ağırlık, elektrolit kalınlığı ve boyut gibi değişkenlerdeki iyileştirmeler ile %70'in üzerine çıkmaktadır. Fakat Bi₂O₃ tabanlı elektrolitlerin termal kararlılıkları düşüktür. Bu dezavantajın önüne geçmek için bilimsel çalışmalar yapılmaktadır. Bi₂O₃'ün daha düşük sıcaklıklarda yüksek iletkenlik özelliği gösterebilmesinden dolayı son yıllarda kullanımı (özellikle δ -Bi₂O₃) çoğalmıştır. Aynı zamanda Bi₂O₃ katot elektroduna katkılı olduğu durumda iletkenliği artırıcı yönde etki yapmaktadır [32, 44, 62, 74].

Son yıllarda, katkılı seryum elektrolitleri, ara sıcaklıklarda yitriya stabilize zirkonyadan (YSZ) daha yüksek iyonik iletkenlikleri nedeniyle potansiyel bir aday olarak kabul edilmektedir. Gd_{0.20}Ce_{0.80}O₂ - δ (GDC), elektrolit malzemesi olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Başka bir elektrolit malzemesi lantan stronsiyum galyum magnezyum oksittir (LSGM) [44, 62].

3.5. Katı Oksit Yakıt Pillerinde Akım Toplayıcı Malzemeleri

Akım toplayıcı (ara bağlantı) malzemeleri katı oksit yakıt pilleri için kritik bileşenlerden biridir. Tek hücre anot, elektrolit ve katottan oluşur. Güç talebi yüksek olduğunda, çok sayıda istif içeren birimlerde hücreler arasındaki bağlantı, uygun akım toplayıcıların kullanımı ile sağlanmaktadır. Akım toplayıcı malzemeleri ise tek hücreler arasına yerleştirilirler. Hücrede reaksiyon ürünlerinin reaktan gaz dağıtımından / uzaklaştırılmasından ve her hücre arasındaki elektrik bağlantısından sorumludurlar. Ayrıca, yakıt ve oksitleyici gazın doğrudan oksidasyonunu önlemek için fiziksel bir ayırıcı görevi görürler (Şekil 3.5.).



Şekil 3.5. KOYP'de akım toplayıcı malzeme [80]

Akım toplayıcı(interkonnektör) malzemeleri KOYP çalışma koşulları altında, aşağıdaki ana gereksinimleri karşılamalıdır.

- Yüksek elektronik iletkenlik,
- Yüksek kimyasal ve mekanik stabilite
- Reaktan gazlar için düşük geçirgenlik
- Diğer yığın bileşenlerininkine yakın bir termal genleşme katsayısı
- Yüksek ısı iletkenliği [80, 81]

Geleneksel olarak, güçlü kimyasal stabilite ve 1000°C' ye yakın yüksek sıcaklıkta mükemmel elektrik iletkenliği ile üstün bir ara bağlantı olan katkılı lantan kromit (LaCrO_3) gibi seramikler, yüksek sıcaklıklı SOFC için yaygın olarak kullanılmaktadır. Fakat çalışma sıcaklığı düşürüldüğünde LaCrO_3 için teknik zorluklar meydana gelmektedir. LaCrO_3 sıcaklık düştüğünde oksijen eksikliği gösteren p tipi bir yarı iletkenlerdir. Bu sebepten dolayı da katalitik oksijen aktivitesi azaldığı için elektrik iletkenliği azalmaktadır. Metalik ara bağlantı, düşük sıcaklıkta katı oksit yakıt hücresi için geleneksel ara bağlantının yerini almıştır. Metalik ara bağlantı malzemeleri, yüksek elektrik iletkenliğine uymalı ve oksidasyon ve indirgeme koşulları ile kimyasal ve fiziksel olarak uyumlu olmalıdır. Dolayısıyla, ara bağlantı elemanları aşağıdaki kriterlere uymalıdır.

- Yakıt ve oksijen karışmasını önlemek için yüksek sızdırmazlık

- b. Hem anot oksidasyonu hem de katot indirgeme reaksiyonunda kimyasal kararlılık
- c. Güç çıkış yoğunluğunu artırmak için iyi elektronik iletim
- d. Termal genleşme katsayısının yakıt hücresi bileşenlerinininki ile yakın olması
- e. İyi mekanik mukavemet ve dayanıklılık
- f. Eşit yığın sıcaklığı sağlamak için yüksek ısı iletkenliği
- g. Düşük maliyet

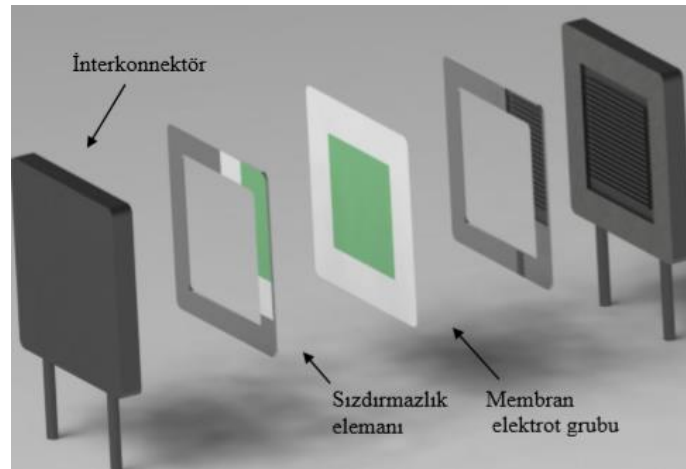
Günümüzde, mükemmel elektrik iletkenliği, yüksek mukavemeti, üretilebilirliği kolaylığı, düşük maliyeti ve KOYP çalışma koşullarında mükemmel mekanik özellikleri nedeniyle metalik ara bağlantılar tercih edilmektedir. Paslanmaz çelikler, geleneksel seramik ara bağlantılarının yerini almak üzere geliştirilmiştir. Metal karışımları veya alaşımları saf elementel metallere daha iyi malzeme özellikleri geliştirmek için ısıtılır veya işlenir. Cr bazlı alaşım, ferritik paslanmaz çelik, östenitik paslanmaz çelik, Fe-Ni-Cr bazlı alaşımlar ve Ni-Fe-Cr bazlı alaşım içeren alaşımlar, KOYP' de ara bağlantı malzemesi olarak uygulanan malzemelerdir. SOFC ara bağlantı uygulaması için uygun miktarda krom (~%16) gereklidir. Ferritik paslanmaz çelik, yeterli krom içeriği nedeniyle nihai adaydır. Bununla birlikte, yüksek sıcaklıkta uzun süreli maruz kalma ile paslanmaz çelik uygulanması krom zehirlenmesine neden olur [75, 77, 80].

Cr baz alaşımı ve ferritik paslanmaz çelikler, KOYP' de kullanılacak mevcut bağlantı malzemeleri için dikkat çekicidir. Her iki alaşım da ara bağlantı malzemelerinin SOFC gereksinimi için tam olarak uygun olan en iyi termal genleşme katsayısı değerini ($10-13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) gösterir. Ni-Cr bazlı alaşımlar dikkate değer oksidasyon direnci, olağanüstü elektrik iletkenliği ve daha yüksek süneklik ve daha iyi işlenebilirlik sağlar. Bununla birlikte, bu tip alaşımlar son derece yüksek termal genleşme katsayısı değerleri ve kabul edilemez üretim maliyeti ile sınırlanmaktadır. Sonunda, AISI430, Crofer 22 APU, AISI 441 gibi ferritik paslanmaz çelikler daha az maliyetiyle üretilebilirlik açısından en iyi adaydır. Bugün, ferritik paslanmaz çelikler çoğu metalik ara bağlantı uygulamasında en çok kullanılan alaşımdır. Ferritik paslanmaz çelikler düşük maliyetlidir, iyi şekillendirme kabiliyetine sahiptir ve çoğu seramik bileşenle

benzer termal genleşme katsayısına sahiptir. Örneğin, Ferritik paslanmaz çelik elektrolit 100-1000°C'de ($11.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), yitriya stabilize zirkonya ($10.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) ve lantan stronsiyum manganit (LSM) katoduyla karşılaştırıldığında ($11.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) farklı paslanmaz çelik türleri arasında benzer termal genleşme katsayısına sahiptir. Artan krom içeriği korozyon direncini arttırdığından krom içeriği çok düşük olmamalı, yine de krom zehirlenmesini kötüleştirdiği için çok yüksek olmamalıdır [80].

3.6. Katı Oksit Yakıt Pillerinde Sızdırmazlık

Katı oksit yakıt pilleri, Membran Elektrot Grubu (MEG), interkonnektör (ara bağlantı elemanları-akım toplayıcı) ve sızdırmazlık contalarından oluşmaktadır. MEG 'ler anot-katot elektrotları ve oksijen iyonunu ileten elektrolitten oluşmaktadır. Tek KOYP hücrelerini oluşturan pil elemanlarının şematik resmi aşağıdadır (Şekil 3.6.).



Şekil 3.6. KOYP tekli hücresi [82]

Katı oksit yakıt pilleri yüksek sıcaklıklarda (600-1000°C) çalıştılarından dolayı, çalışmaya başlamaları için belirli bir ısınma süresi söz konusudur. Isınma süresince, yığın tasarımı ve yığın elemanlarının sahip olduğu özelliklere göre, sıcaklık dağılımı oluşur ve malzemeler belli bir ısı şoka uğrarlar. Söz konusu bu sıcaklık farklarından dolayı pil elemanlarının, sıcaklık farklılıklarına karşı dirençli olması gerekmektedir. Sızdırmazlık elemanını sıcaklık farklılıklarından en çok etkilenen elemandır ve bu sebepten dolayı da performans bakımından önemlidir [82, 83].

Sızdırmazlık malzemeleri (contalar), yakıtı ve havayı verimli kullanabilmek, giren ve çıkan ürünlerin sızıntılarını/ doğrudan karışmalarını (yanmalarını) engellemek ve elektrik yalıtımını sağlamak amacıyla kullanılmaktadır. Yakıt pilindeki en ufak bir sızıntı pil performansını kötü yönde etkilemektedir. Çünkü yakıt ve oksitleyici gaz arasındaki şiddetli ekzotermik reaksiyon, sıcaklığı önemli ölçüde arttırmaktadır. Sıcaklık artışı da performans kaybına neden olabilmektedir.

KOYP'de kullanılan sızdırmazlık contası, interkonnektör (akım toplayıcı) ve seramik elektrolit arasında yer almaktadır. Sızdırmazlık malzemesi ile akım toplayıcı ve elektrolit malzemesinin termal genişleme katsayıları farklı olduğunda, pilde ısınma-çalışma-soğuma evrelerinde termal gerilmeler meydana gelmektedir. Bu durum da sızdırmazlık contasının çatlamasına ya da kırılmasına sebebiyet verebilmektedir. Termal gerilmeler, sıcaklık farkları nedeniyle mekanik özelliklerdeki değişimlerden kaynaklanmaktadır. Yani sıcaklık artışıyla beraber aynı sıcaklığa sahip fakat farklı termo-mekanik özellikler nedeniyle akım toplayıcı, sızdırmazlık contası ve elektrolit arasında gerilmeler oluşabilmektedir. Ayrıca hücrede yığın bileşenlerinin kimyasal reaksiyonu ile yüksek termal genişlemeye sahip yabancı fazlar meydana gelmişse, çatlaklar oluşabilir ve bu çatlaklar da gaz sızıntılarına neden olarak hücrede kısa devre oluşturabilmektedir. Yani Sızdırmazlık malzemeleri KOYP için önemli olan bileşenlerden biridir [43, 82].

KOYP yığınlarındaki contaların çeşitli gereksinimleri karşılaması gerekmektedir.

- a. Termal çevrim altında bile oksitleyici gaz ve yakıt gazlarının uzun süreli kararlı bir şekilde ayrılması (yakıt ve oksijenin karışmaması) sağlanmalıdır.
- b. KOYP bileşenleri ile termokimyasal ve termomekanik uyumluluk sağlanmalıdır.
- c. Sızdırmazlık malzemeleri kırılğan elektroliti ve ara bağlantı çeliğini etkilememeli veya bozmamalıdır. Ayrıca, ara bağlantılara bağlanırken kısa devreyi önlemek için elektrik yalıtımı gereklidir.
- d. Diğer hücre bileşenlerine yakın ($10-13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) termal genişleme katsayısı olmalıdır. Termal genişleme katsayısında uyumsuzluğun neden olduğu

mekanik gerilme, sızdırmazlık ara yüzünde çatlak oluşumuna yol açarak KOYP yığınlarının hava geçirmezliğini, güvenliğini ve ömrünü azaltır [82-84].

KOYP'nde çalışma sıcaklıkları yüksek olduğundan dolayı kullanılacak sızdırmazlık elemanı çeşitliliği sınırlıdır. Sızdırmazlık malzemeleri, binlerce termal çevrime karşı dayanıklı kalmalıdır. Bugüne kadar, sert cam, cam seramik ve elyaf takviyeli cam contalar, kompresif (basınçlı) mika contalar ve lehim alaşımları veya gümüş tel gibi metalik contalar dahil olmak üzere farklı KOYP contaları araştırılmıştır.

Metal lehimler, eriyik bir dolgu maddesine sahiptirler. Bu contaların imalatı kolaydır fakat elektriksel olarak iletkenler ve genellikle KOYP şartlarına uyum sağlayamazlar. Kompresif gruba giren mika esaslı sızdırmazlık contaları ısınma sırasında öz suyunu kaybederler ve bunun sonucunda ise gözenekli ve kırılabilir yapıya sahip olurlar yani dayanımları düşüktür. KOYP bileşenlerine sabitlenmiş değildir ve gaz sızıntısını önlemek için bir yüke (baskıya) ihtiyaçları vardır [32, 82, 85].

Cam esaslı sızdırmazlık contalarının KOYP hücrelerinde kullanılabilmesi için bazı özelliklere sahip olmaları gerekmektedir. Bu özellikler Tablo 3.6.' da verilmiştir. Oda sıcaklıklarında bu beklenen özellikleri karşılayabilen malzemeler bulunabilir fakat KOYP çalışma sıcaklıklarında bu özellikleri karşılayabilecek malzeme sınırlı sayıda [82].

Tablo 3.6. Camsı contalardan beklenen özellikler [82]

Özellik	Kullanıldığı aralık değerleri
Isıl genleşme katsayısı (CTE)	$9-12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Yumuşama Sıcaklığı (Ts)	550-750 °C
Elektrik direnci	2000-104 Ω -cm (800°C'de)
Vizkosite	106 -104 Pa s (çalışma sıcaklıklarında)
Islatma açısı	<90° (çalışma sıcaklıklarında)
Elektrolit ve interkonnektörle kimyasal etkileşimi	İhmal edilebilir
Kristalleşme eğilimi	İlk kristalleşmeden sonra ihmal edilebilir
Buharlaşma kayıpları	İhmal edilebilir
Sızdırma miktarı	10^{-7} Pa/s.cm (basınç farkı başına) veya 10^{-7} sccm/cm (basınç farkı başına)

KOYP'den beklenen özellikler göz önüne alındığında, cam-seramiklerin en uygun malzeme oldukları görülmektedir. Çünkü esnek malzemelerdir, yani hücreden beklenen gerekli özellikleri karşılayabilmesi için çok çeşitli kimyasal bileşikler karıştırılabilir. Gaz sızdırmazlığı ve kristalleşme fazı içeriğini kontrol ederek termal genleşme katsayılarını (CTE) diğer yığın bileşenlerine uyarlama potansiyeli sunarlar. Cam-seramikler, ısıtma işlemi yoluyla uygun camların kontrollü çekirdeklenmesi ve kristalleştirilmesi yoluyla hazırlanır. Sonuç olarak, cam seramik malzemeler camsı muadillerine göre üstün termo-kimyasal stabiliteye ve daha yüksek mekanik mukavemete sahiptir, böylece KOYP contaları için daha uygundur. Ayrıca basınçlı contaların aksine, harici yüke gerek yoktur [85-87].

KOYP'de yüksek sıcaklıklarda kullanılacak sızdırmazlık malzemeleri için termo mekanik özellikler (camın viskoz halinden katı hale geçtiği camsı geçiş sıcaklığı Tg, yumuşama sıcaklığı Ts ve termal genleşme katsayısı CTE) büyük önem taşımaktadır. Sızdırmazlık elemanının CTE değeri, KOYP pil elemanlarından daha düşük ise çalışma sırasında termal çekme gerilmeleri, yüksek olduğunda ise basma gerilmeleri meydana gelebilmektedir. Düşük değerlerde çatlak ve gözenekler oluşmaktadır. Yüksek değerlerde ise basma ve sürtünme gerilmeleri meydana gelip gaz kaçaqlarına sebebiyet vermektedir.

KOYP çalışma sıcaklığının, termal gerilmelerin ve çatlakların oluşmaması ve iyi bir sızdırmazlık sağlanması için Tg sıcaklığından yüksek ve Ts sıcaklığından düşük olması gerekmektedir. Çalışma sıcaklığı Tg sıcaklığından yüksek olduğunda, camlar ve cam-seramikler viskoz davranış gösterir. Yüksek sıcaklıklarda viskoz özellik, uygun sızdırmazlık malzemelerinin belirlenmesi için önemlidir ve çalışma sırasında yapısal bütünlük için camların ve cam seramiklerin yeterli seviyede akması gerekmektedir. Cam seramikler Tg sıcaklık değerinden düşük sıcaklıklarda kırılğan, üstündeki sıcaklıklarda ise viskoz özellik sergilerler.

Yüksek sıcaklıkta kullanılan (850-1000°C) KOYP'de Tg değeri 750-850°C, Ts değeri ise 900-1000°C olmalıdır. Orta sıcaklıklarda kullanılan (750-850°C) KOYP'de Tg değeri 650-750 ve Ts değeri 700-900°C aralığındadır. Düşük sıcaklıklarda kullanılacak (650-750°C) KOYP' de ise Tg, 450-650 ve Ts 500-700°C aralığında olması gerekmektedir. Buna ek olarak cam esaslı sızdırmazlık contalarında termal genişleme katsayısının diğer hücre bileşenleriyle gerilme oluşturmaması için akım toplayıcı ve elektrolit ile arasındaki fark ise $1 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ' den düşük olmalıdır [82].

Sızdırmazlık malzemeleri ile diğer hücre bileşenleri arasında termal genişleme uyumsuzluğu ve termal çevrimlerden kaynaklı olarak yaşanan termal gerilmelerden dolayı çatlaklar sızıntılara neden olabilmektedir. Cam-seramik sızdırmazlık malzemelerinde bu çatlaklar, Tg değerinin üzerindeki sıcaklıklarda (viskoz özelliğin görüldüğü) kendi kendine kapanabilmektedir. Kırılmaların oluşmadan iyi bir sızdırmazlık sağlanabilmesi için çalışma sıcaklıklarında viskozite değeri $\mu_{\text{cam}} > 10^9 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ olmalıdır. Genel olarak ise Tg için 10^{11} , Ts için ise $10^9 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ Vizkosite değerleri idealdir. Yani Tg sıcaklığı KOYP' nin çalışma sıcaklığına yakın veya çok az altındaki değerlerde olmalıdır. Yumuşama sıcaklığı ise çalışma sıcaklıklarında aşırı akışkanlık sağlamaması için Tg ve çalışma sıcaklığından yüksek, pil bileşenlerinin korozyona uğramaması için 1000°C den düşük olması gerekmektedir. Sonuç olarak aralık $Tg < T_{\text{KOYP}} < Ts < 1000^\circ\text{C}$ şeklindedir.

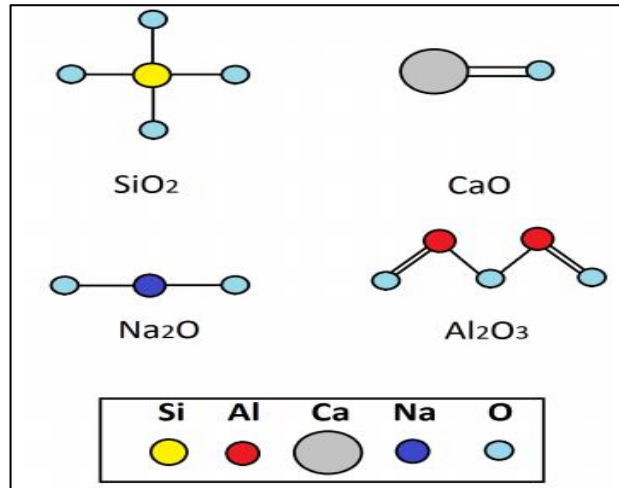
Mekanik davranışlar açısından bakıldığında ise; cam-seramik contalar, hücre pil bileşenleri ile yani elektrolit ve interkonnektör (akım toplayıcı) malzemeleriyle

oluşturdukları sıkı bağ kuvvetleriyle sızdırmazlığı sağlamaktadırlar. Pil bileşenlerinin ara yüzeylerindeki yüksek bağ kuvvetleriyle iyi bir sızdırmazlık sağlanır. Cam-seramik contalardaki yapışma mukavemeti; contanın kompozisyona, contaya uygulanan ısı işlemlere, ara yüzey morfolojisine göre değişim gösterebilmektedir. Bu sebepten dolayı farklı cam seramik kompozisyonlarıyla, farklı katkı maddeleriyle contaların mekanik dayanımlarının artırılması hakkında çalışmalar yapılmaktadır.

KOYP'lerde yaygın olarak kullanılmakta olan camsı malzemeler bileşen türleri bakımından üç gruba ayrılır. Bunlar;

- a. Silikatlar
- b. Boronlar
- c. Borosilikatlar'dır.

Beklenen T_g , T_s ve termal genişleme katsayısı değerleri bu gruplar ile sağlanabilmektedir. Sızdırmazlık elemanını oluşturan bileşikler, bu değerlerdeki etkileri bakımından, ağ yapıcılar, ağ düzenleyiciler, arabulucu oksitler ve katkılar olmak üzere farklı gruplardadırlar. Cam-seramik üretiminde kullanılan bileşiklerin molekül yapıları Şekil 3.7.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.7. Cam-seramik üretiminde kullanılan bileşiklerin molekül yapıları [82]

Cam esaslı sızdırmazlık elemanlarında temel yapıyı SiO_2 bileşikleri oluşturmaktadırlar. Kendi aralarından ortak oksijen kullanırlar. Yapıdaki oksijenleri kullanan CaO 'nun camın mekanik özellikleri üzerinde etkisi vardır. Na_2O (ağ bozucu) elektrik iletkenliğini düşürmek amacıyla kullanılmaktadır. Al_2O_3 ise katılma miktarına göre farklı etkiler meydana getirmektedir [32, 77, 82, 88].

3.6.1. Katı oksit yakıt pillerinde sızdırmazlık elemanı cam-seramikler

Sızdırmazlık malzemeleri KOYP'ler için yakıt ve havanın sızmasını ve doğrudan karışmasını önlemede kilit bir bileşendir. Önceki bölümlerde de bahsedildiği üzere sızdırmazlık malzemelerinin, KOYP'lerin termal çevrimleri sırasında sızdırmazlık ara yüzündeki mekanik gerilimi en aza indirmek için makul mekanik özelliklere ve akış davranışına sahip olmaları gerekmektedir. Termal genişleme katsayısında (CTE) uyumsuzluğun neden olduğu mekanik gerilme, sızdırmazlık ara yüzünde çatlak oluşumuna yol açarak KOYP yığınlarının hava geçirmezliğini, güvenliğini ve ömrünü azaltmaktadır. Özetle, sızdırmazlık malzemeleri kimyasal, termal ve hücre bileşenleri ile mekanik olarak uyumlu olmalıdır.

Cam-seramik sızdırmazlık malzemeleri bileşimi değiştirerek beklenen bu gereksinimleri karşılayacak şekilde tasarlanabildiklerinden dolayı KOYP'ler için uygun bir sızdırmazlık malzemesi olarak kabul edilmiştir. Camların kontrollü sinterlenmesi ve kristalizasyonu ile hazırlanabilen cam seramikler, KOYP çalışma sıcaklıklarında camlardan daha üstün mekanik özelliklere ve daha yüksek viskoziteye sahiptir. Ayrıca, cam seramikler, farklı kristal fazları ve nispi konsantrasyonları nedeniyle ana camdan çok farklı termal genişleme katsayılarına sahip olabilir. Bu sebepten dolayı uygun bir cam-seramik conta geliştirmek için, hücrenin diğer bileşenleri ile temas ettiğinde kristalleşme kinetiklerini, sızdırmazlık özelliklerini ve kimyasal etkileşimi anlamak büyük önem taşır [11, 84, 89].

Cam-seramikler malzemeler kristalleşmeye uygun olan camların, kontrollü kristalizasyonu ile üretilen malzeme grubudur. Kristalizasyon, dikkatli ve uygun bir

ıslıl işlem ile gerçekleşir. Cam içerisindeki kristal fazların çekirdeklenmeleri ve büyümelerini sağlar. Cam seramikler için önemli hususlar vardır.

- a. Her cam bileşimi, cam-seramik üretimi için uygun değildir, yani belirli cam bileşimleri uygundur. Örneğin, sıradan pencere camları gibi camlar oldukça kararlıdır ve kristalize olmaları zordur. Farklı diğer camlar ise kristalize olmaya elverişlidir. Bunun sonucunda ise kontrolsüz kristalizasyon ile istenmeyen mikro yapılar meydana gelebilir.
- b. Isıl işlem prosesi oldukça önemlidir. Çünkü cam seramik üretiminde seri bir ısıl işlem söz konusudur. Bu sebepten dolayı da özel cam bileşenleri için dikkatlice geliştirilmeli ve değiştirilmelidir.

Cam-seramikler tamamen kristalin değildir. Genellikle hacimce %50-95 oranında kristalin yapı, geriye kalan oranda ise kalıntı cam fazı içerirler. Isıl işlem sırasında meydana gelen kristalin fazın bileşenleri (bir ya da daha fazla faz) ana camından farklıdır. Dolayısıyla kalıntı camın bileşeni de ana camından farklıdır. Cam-seramikler içyapılarında boşluk, mikroçatlak ve porozite içermezler. Ana camda çökelen kristallerin boyutları yaklaşık olarak 1 μm ve 1 μm 'den daha az olarak, oldukça küçük değerlerdedir. Boyutlarının küçük olması malzemelerin tokluk, darbe dayanımı, aşınma gibi mekanik özelliklerinin iyileşmesine katkı sağlamaktadır. İstenilen boyutlarda ve düzende kristal oluşumunu için 1 cm^3 hacimde yaklaşık olarak 10^{12} - 10^{15} çekirdek oluşumu sağlanmalıdır. İstenilen bu yoğunluk eldesi için ise cam ergitme ve şekillendirme aşamalarında çeşitli çekirdeklendiriciler kullanılmaktadır. Bunlardan en önemlileri TiO_2 , Cr_2O_3 , ZrO_2 ve P_2O_5 ' dir. Çekirdeklendiricilerin camın kristalizasyonunda büyük görevleri vardır. Çekirdeklenme merkezi etkisi gösterirler. Böylece kristal fazlar burada büyüyerek kristalizasyon evresinde bir ya da daha fazla kristal fazın çökmesi gerçekleşir.

Cam-seramikler, bazı fiziksel özelliklerin kombinasyonlarına sahiptirler. Malzeme aynı kimyasal bileşime sahip olduğu durumda, ısıl işlem şartları değiştirildiğinde mevcut kristal fazlar değiştirilebilmekte ve farklı kristalografik bileşimler elde

edilebilmektedir. Cam-seramikler, termik santral atık uçucu küllerinden, yüksek fırın cüruflarından, hidrometalurjik tesis atıklarından, cam fabrikalarının atıklarından ve doğal volkanik kayalardan elde edilebilmektedir. Doğal ve atık malzemelerin değişik oranlarda birleşmeleriyle ve çekirdeklendirici ilavesiyle hazırlanırlar ve yeni kristal fazların elde edilmesine olanak sağlarlar. Metal malzemeler ile kıyaslandığında üstün aşınma ve korozyon dayanımı, cam malzemeler ile kıyaslandığında ise üstün tokluk ve darbe direncine sahiptirler [90].

KOYP'lerde arayüzey stabilitesi sızdırmazlık contasının bileşenlerine, akım toplayıcı elemanına ve pil hücresinin çalışma koşullarına bağlıdır. Toprak alkali oksit içeren borosilikat ve silikat camlar en çok araştırılan sızdırmazlık camlarıdır. BaO– CaO– borosilikat, SrO– CaO– borosilikat ve BaO– CaO– silikat cam sistemlerinde akım toplayıcılar, Cr₂O₃ ile reaksiyona girerek yüksek termal genleşme katsayısına sahip ($21\text{--}23 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) zararlı kromatların (BaCrO₄/SrCrO₄) oluşumuna neden olmaktadır. Bu oluşan kromatların termal genleşmesi, cam-seramik contanın termal genleşme katsayısından ($10\text{--}13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) ve akım toplayıcı interkonnektör malzemenin termal genleşme katsayısından ($\sim 11\text{--}13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) çok farklı olduğu için bağlanma mukavemetinde azalış meydana gelir ve ara yüzeyde çatlaklar oluşur. Bu sebepten dolayı son zamanlarda BaO ve SrO içermeyen sızdırmazlık malzemesi üzerinde çalışmalar yoğunlaşmıştır [91].

Yukarıda da bahsedilmiş olduğu gibi cam-seramik sızdırmazlık malzemeleri akım toplayıcı interkonnektör malzeme ve elektrot malzeme ile temas durumunda olduğu için bu pil bileşenleri ile termal olarak uyum içerisinde olmalıdırlar. Bu sebepten dolayı da cam geçiş sıcaklığı (T_g), yumuşama sıcaklığı ve erime sıcaklığı belirli değerlerde olmalıdırlar. Sızdırmazlık malzemesini oluşturan bileşenlerin beklenen önemli kriterlere etkileri aşağıdaki bölümlerde incelenmiştir [82].

3.6.1.1. Bileşenlerin cam geçiş sıcaklığı ve yumuşama sıcaklığı üzerindeki etkileri

Cam geçiş sıcaklığı ve yumuşama sıcaklığı, cam malzemelerin mekanik özellikleri üzerinde etkili olan sıcaklıklardır. Cam esaslı sızdırmazlık malzemelerini oluşturan

bileşikler cam geçiş sıcaklığı, yumuşama sıcaklığı ve termal genleşme katsayısında yaptığı etkilere göre farklı etki sınıflarında gruplandırılırlar. Bunlar;

- a. Ağ yapıcılar
- b. Modifiye ediciler
- c. Ara oksitler
- d. Katkı maddeleri'dir [82].

Sızdırmazlık malzemelerinde kullanılan bileşik miktarların ve bu bileşiklerin kullanıldığı cam sistemlerine bağlı olarak farklı davranışlar söz konusudur. Örneğin ağ yapıcılar, cam bileşenlerde oksijen köprüleri meydana getirirler buna bağlı olarak da Tg ve Ts değerlerinin artışına neden olmaktadır. SiO₂ içeriğinin artması genellikle Tg ve Ts sıcaklıklarını artırıcı yönde etki yaparlar. Yapılmış olan çalışmalarda silikat esaslı sızdırmazlık malzemeleri kullanıldığı durumlarda 675-775°C Tg, 725-875°C Ts sıcaklıkları elde edilmiş olup, borat esaslı sızdırmazlık malzemelerinde ise Tg değerinin 500-580°C aralığında olduğu görülmüştür. Bu bilgilere bağlı olarak düşük Tg sıcaklıkları için SiO₂'siz borat yapıda sızdırmazlık malzemeleri kullanılmaktadır.

Modifiye ediciler, Tg ve Ts değerlerinin düşürmek için kullanılmaktadırlar. Ara oksitler Tg ve Ts değerlerini düzenlemek amacıyla kullanılmaktadır. Al₂O₃ en yaygın kullanılan ara-oksittir ve Al⁺³ koordinat sayısına bağlı olarak iki farklı durum söz konusudur. Al⁺³ koordinat sayısı 4 olduğunda ağ yapıcı olarak değerlendirirler. Böylece Tg ve Ts sıcaklıklarında artış gözlenir, koordinat sayısı 5 ya da 6 olduğu durumda ise modifiye edici görevi görerek Tg ve Ts sıcaklıklarını düşürmektedirler. Katkı maddeleri ise cam esaslı sızdırmazlık malzemelerinde uygun Tg ve Ts sıcaklıkları için kullanılmaktadırlar. En yaygın olarak La₂O₃ olmak üzere ZrO₂, TiO₂, NiO, ZnO ve Y₂O₃ geçiş metal oksitleri katkı maddeleri olarak kullanılırlar ve bu katkı maddelerinin etkileri sızdırmazlık malzemesi içeriğine göre farklılık gösterirler [82].

3.6.1.2. Bileşenlerin termal genişleme katsayısı üzerindeki etkileri

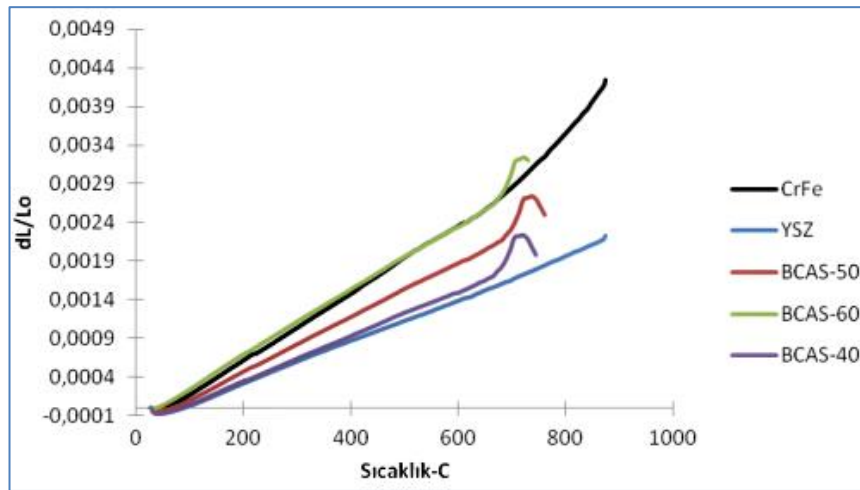
Termal genişleme katsayısı değeri de, yumuşama sıcaklığı ve cam geçiş sıcaklığındaki meydana gelen değişim gibi bileşik miktarına ve sızdırmazlık elemanı sistemine bağlı olarak değişiklik gösterebilmektedir. Önceki bölümlerde de bahsedildiği üzere sızdırmazlık elemanın termal genişleme katsayısı, diğer pil elemanlarıyla yakın değerlerde olmalıdır. Sızdırmazlık elemanının termal genişleme katsayısı (CTE) değeri, KOYP bileşenlerinin genişleme değerinden düşük olduğu durumda, çalışma sırasında sistemde termal çekme gerilmeleri meydana gelebilir. Düşük termal genişleme değerinden kaynaklı olarak sistemde çatlak ve gözenekler meydana gelebilir. Eğer termal genişleme değeri, pil bileşenlerinden büyük ise bu durumda da basma gerilmeleri meydana gelebilir. Yüksek termal genişleme durumunun sebebiyet verdiği basma ve sürtünme gerilmeleri de sistemde gaz kaçakları meydana getirebilir. KOYP bileşenlerinin termal genişleme değerleri aşağıda verilmiştir ve sızdırmazlık malzemesinin genişleme değeri de bu değerlere yakın aralıkta olmalıdır. Kullanılacak KOYP' nin bileşenlerine göre, istenilen aralıklarda termal genişlemeye sahip sızdırmazlık contası üretmek mümkündür [82].

- a. Elektrolit malzeme: $10,5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$
- b. Anot Malzeme: $10-14 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$
- c. Katot Malzeme: $12.4 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$
- d. İnterkonnektör (akım toplayıcı) malzeme: $11-15 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$

Termal genişleme katsayısı üzerinde yaptıkları etkilere göre, yumuşama ve cam geçiş sıcaklığında olduğu gibi, ağ yapıcıları, modifiye edicileri, ara oksitleri ve katkı maddelerini ayrı gruplarda değerlendirebiliriz.

Saf B_2O_3 $14.4 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ termal genişleme katsayısına sahiptir. Yüksek değeri ağ köprülerinin bozulmasına neden olur. Artan $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ değeriyle de $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sistemlerinde borosilikatlarda genişleme değeri $1-2 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ aralığında artış göstermektedir. Modifiye edicilere bakıldığında ise, termal genişleme katsayısı değerinin, modifiye edici kullanılmasına bağlı olarak artış gösterdiği

söylenbilir. Bu duruma modifiye edicilerin oksijen köprülerini bozmasıyla, sızdırmazlık contalarının ısı etkisi ile serbest hareketinin neden olduğunu düşünülmektedir. Örnek olarak BaO içeriği ile termal genleşme katsayısındaki değişim Şekil 3.8’de gösterilmektedir. BaO içeriği arttıkça genleşme katsayısındaki artış da görülmektedir. [82].



Şekil 3.8. BaO içeriği ile termal genleşme katsayısındaki değişim [82]

Ara oksitlerde durum katıldığı mol oranına bağlı olarak değişir. Yüksek oranlarda katıldığında, termal genleşme katsayısı değerini düşürmekte olup, düşük oranlarda katılmaları durumunda ise artırmaktadırlar.

Katkı maddelerine bakıldığında ise, durum değişiklik göstermektedir. Örneğin La_2O_3 BaO-borosilikatlarda ve SrO-borosilikatlarda oksijen köprülerini azaltırlar. Böylece termal genleşme katsayısı değerini $1 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ aralığında artırılırlar. Geçiş metalleri modifiye edici olarak kullanıldığında genleşme değerini artırırken, ağ yapıcı olarak kullanıldığında ise genleşme değerini azaltırlar. Katkı maddeleri ile sızdırmazlık malzemelerinin termal genleşme değerleri pil bileşenlerinin değerlerine yakınlştırılabilmektedir. Fakat sızdırmazlık elemanlarının pil bileşenleri (akım toplayıcı, elektrot ve elektrolit) ile kimyasal reaksiyonu sonucu genleşme değeri değişebilmektedir. Ara yüzey madde difüzyonu ve kimyasal reaksiyon sonucu cam seramik sızdırmazlık contaları ve diğer pil bileşenleri ile temasın sağlandığı ve bu

temas ile ara yüzeyler arasında istenmeyen ara yüzey tabakaları meydana gelebilmektedir. Böylece gözenek ve çatlaklar oluşabilmektedir [82].

Genel olarak özetlenirse cam-seramik sızdırmazlık malzemelerinde kullanılan bileşiklerin sistemde yaptığı etkiler aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 3.7. Cam seramik sızdırmazlık contalarına bileşiklerin etkileri [82]

Bileşikler	Etkileri
SiO ₂	Camsı yapıyı oluşturan temel bileşik
B ₂ O ₃	Vizkositeyi ve camın kimyasal ömrünü azaltır, ısıl genişmeyi artırır
Al ₂ O ₃	Kristalleşmeyi geciktirir, ısıl genişmeyi azaltır
La ₂ O ₃	Vizkositenin kontrolünü sağlar
CaO	Isıl genişmeyi artırır, çalışma sıcaklık aralığını kısaltır
ZnO	İndirgen madde, akmayı geliştirir
TiO ₂ , ZrO ₂ , Ni	Kristal çekirdek oluşturucu madde
CuO, MnO, NiO	Yapışmayı artırır
Cr ₂ O ₃ , V ₂ O ₅	Yüzey gerilimini azaltır
BaO, SrO	Akmayı ve ısıl genişmeyi artırır
MgO	Kimyasal direnci artırır
Na ₂ O, Li ₂ O, K ₂ O	Oksijen köprülerini parçalar, Elektriksel iletkenliği azaltır

Önceki bölümlerde de açıklandığı gibi genel olarak KOYP' de kullanılan anot, katot, elektrolit, sızdırmazlık malzemesi ve akım toplayıcı malzemeler Tablo 3.8.' de özetlenmiştir [92].

Tablo 3.8. KOYP bileşenleri ve kullanılan malzeme grupları [92]

ELEKTROLİT	ANOT	KATOT	AKIM TOPLAYICI	SIZDIRMAZLIK CONTASI
Zirkonya Esaslı Malzemeler	Nikel Esaslı Malzemeler	Lantanyum Esaslı Malzemeler	Metal Esaslı Malzemeler	*Cam- Cam Seramik ve Mika
*YSZ	*NiO/YSZ	*LSM *LSF	*Krom Alaşımları	Esaslı Contalar
*SSZ	*NiO/SSZ	*LSM *LSF	*Paslanmaz	
*CaSZ	*NiO/GDC	*LSC *LSCF	Çelikler	*Yüksek Sıcaklığa Dayanıklı Contalar
	*NiO/SDC	*LSCF *LSCu	*Demir Tabanlı	
	*NiO/YDC	*LSMC *LCM	Süper Alaşımlar	
		*LSFN *LNF	*Nikel Tabanlı	
		*LSCN *LBC	Süper Alaşımlar	
		*LSAF *LNC		
		*LSMcr *LNO		
		*LSCNCu		
		*LSFNCu		
Seryum Esaslı Malzemeler	Bakır Esaslı Malzemeler	Gadalyonyum Esaslı Malzemeler	Kaplamalar	
*GDC	*CuO/CeO/YSZ	*GSC	*LSM	
*SDC	*CuO/YSZ	*GSM	*LCM	
*YDC	*Cu/YZT		*LSC	
*CDC	*CuO/CeO/SDC		*LSFeCo	
			*LSCr	
			*LaCoO	
Lantanyum Esaslı Malzemeler	Lantanyum Esaslı Malzemeler	Praseodyyum Esaslı Malzemeler	Seramik Tabanlı	
*LSGM	*LaSrCrO	*PCM	*Lantanyum	
*LSGMC	*LaSrCrMO	*PSM	Kromit	
*LSGMF	*LST	*PBC		
*LSGMFC	*LAC			
Diğer Malzemeler	Diğer Malzemeler	Stronsiyum Esaslı Malzemeler		
*BYC	*CeO/GDC	*BSCCu		
*YSTh	*TiO/YSZ	*NSC		
*YSHa		*SSC		

3.6.2. Cam-seramik üretim yöntemleri

3.6.2.1. Klasik cam-seramik üretim yöntemi

Klasik yöntemle cam-seramik eldesi üç aşamadan oluşur. Bunlar;

- a. Homojen bir camın üretimi
- b. Şekillendirme işlemi
- c. Kontrollü bir ısı işlem prosesi ile cam-seramiğe dönüşüm

Cam-seramik üretiminin ilk adımı uygun özelliklerdeki camların üretimi ile başlamaktadır. Cam üretimi için çok çeşitli hammadde kullanılabilir. Fakat kullanılacak olan hammaddenin saflığı, maliyeti ve elde edilebilir olmasına dikkat edilmelidir. Bu hususlar dışında, hammaddelerin hazırlanması, karıştırılması ve ergime sıcaklıkları çok önemlidir [93].

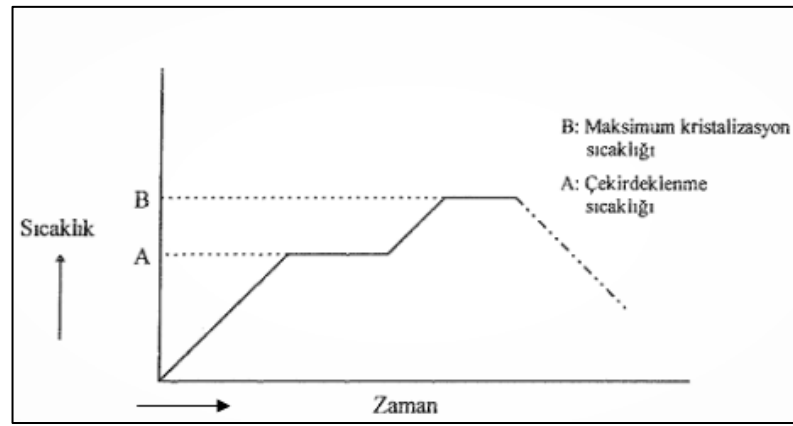
Cam-seramikte, cam bileşimi ile fiziksel ve mekanik özellikler kontrol edilebilmektedir. Bileşim düşük oranda empürite içerdiğinde bile camlar ve cam-seramikler özelliklerini etkileyebilmektedir. Bu sebepten dolayı da cam üretiminde kullanılacak olan hammaddelerde yüksek oranda saflık beklenmektedir. Temel cam yapıcı olarak SiO_2 (%99.5) ya da daha yüksek saflığa sahip olan kuvars kumu, silisyumun dışında ise alüminyum, bor, sodyum, potasyum, kalsiyum gibi elementlerin oksitleri de kullanılmaktadır [93].

Sonuç olarak hammaddeler tartılıp karıştırılır, sonrasında da cam ergitme fırınında eritilirler. Eğer üretim düşük miktarlarda olacaksa eritme potalarında, büyük miktarlarda olacaksa tank fırınlarında gerçekleştirilir. Sıcaklık bileşime bağlı olarak 1250-1600°C arasında gerçekleşir.

Camların şekillendirilmesinde kullanılan en basit yöntemi döküm yöntemidir. Bunun dışında haddeleme, üfleme ve presleme gibi yöntemler de kullanılmaktadır. Soğuma esnasındaki meydana gelebilecek gerilmelerin önlenmesi amacıyla, kristalizasyon ısı

işlem öncesinde gerilim giderme tavlama yapılmaktadır. Tavlama işleminin gerçekleştiği sıcaklıkta ise camın viskozitesi 10^{12} - 10^{14} poise'dir [93].

Son aşama olan kristalizasyon ısıl işlemi, camın sahip olduğu özelliklerden daha iyi özelliklere sahip olan mikrokristalli seramik yapıya dönüşüm amacıyla yapılır. Özellikle mukavemet ve aşınma özellikleri geliştirilmek istenir. Mukavemet özellikleri ise mikroyapı ile ilişkili olup, ince ve sık taneli mikroyapı oluşumuyla iyileştirilmesi gerçekleşir.



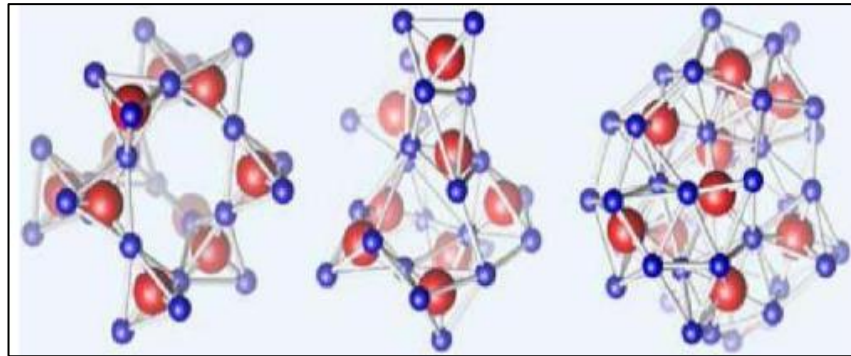
Şekil 3.9. Cam-seramik ısıl işlem prosesi [93]

Isıl işlemde çekirdeklenme aşaması büyük önem taşımakta olup ince ve sık taneli kristaller için bu aşamada kontrollü olunması gereklidir. Isıl işlemdeki ısıtma ve soğutma hızı da çok önemlidir ve dikkatli bir şekilde yapılmalıdır. Çünkü ısıl işlem sırasında meydana gelen kristal fazların yoğunluğu, ana cam fazına göre değişiklik gösterebilmektedir. Böylece cam ve kristal fazlar arasında gerilmeler meydana gelebilir. Gerilmelerin yol açacağı çatlama ve kırılmaların önüne geçmek için ısıtma hızlı yapılmamalıdır. Yavaş ısıtma yapılarak camın viskoz akışkanlığı ile bu gerilmelerin önüne geçilebilir.

Kristal yapının gerçekleşmesi için, ısıl işlem çekirdeklenme ve kristalizasyon olmak üzere iki kademe gerçekleşir. Bu kademelerdeki sıcaklıklar cam bileşimine göre değişiklik sağlamaktadır ve kontrolü oldukça önemlidir. İlk aşama, genellikle 2-10°C/dk ısıtma hızı ile yapılan çekirdeklenme sıcaklığına ısıtmadır. Viskozitenin 10^{11} - 10^{12} poise olduğu sıcaklık değerlerinde optimum çekirdeklenme meydana gelir.

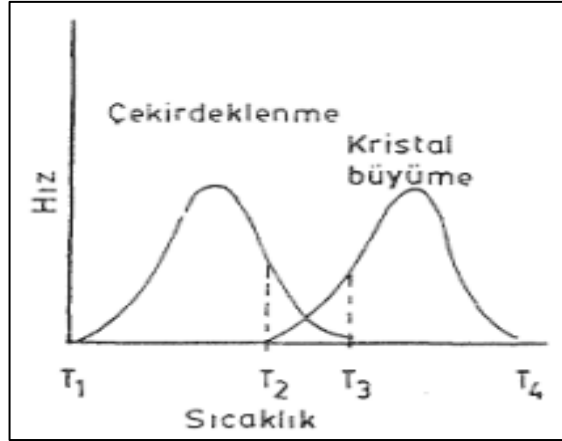
Genel olarak cam geçiş sıcaklığının 50°C üstü çekirdeklenme için uygun kabul edilmektedir. Çekirdeklenme sıcaklığında bekleme süresi ise genel olarak 0,5 ile 2 saat arasında değişmekte olup bu süre bileşime bağlı olarak 4-5 saate kadar çıkabilmektedir [93].

Isıl işlemdeki 2. aşama ise, yapıda oluşan çekirdeklenmiş kristallerin büyüdüğü aşamadır. Kristallerin büyümesi için çekirdeklenme sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklara kontrollü bir şekilde çıkılarak, belirli bir süre bekleme işlemi gerçekleştirir. Kristallerin büyüme sıcaklığı, maksimum seviyede kristalizasyonun gerçekleştiği ve aynı zamanda yapıda büyük oranlarda distorsiyon oluşturmayacak derecelerde olmalıdır. Uygulanan en yüksek sıcaklık, esas kristal fazların yeniden çözüldüğü sıcaklığın 25-50°C altındadır ve bu sıcaklık deneysel olarak belirlenmektedir. Cam yapıdan kristal yapıya dönüşümün gerçekleşmesi Şekil 3.10.'da şematik olarak gösterilmiştir [93].



Şekil 3.10. Cam yapının kristal yapıya dönüşümünün gerçekleşmesi[90]

Cam yapıdan cam seramik üretimi için uygulan ısı işlemde diferansiyel termal analiz (DTA) eğrisinden faydalanılarak, cam geçiş sıcaklığı, kristalleşme (T_p) ve yumuşama (T_s) sıcaklık değerleri belirlenmektedir. Kontrollü bir ısıl işlem ile cam yapıdan cam seramik eldesinde kristal varlığı, oluşan çekirdek sayısının miktarına, kristal büyüme hızına ve ayrıca camın viskozitesi son derece önemlidir. Çekirdeklenme ve çekirdeklenen kristallerin büyüme sıcaklıkları arasındaki fark kontrolün sağlanabilmesi için, olabildiğince birbirinden uzak olmalıdır.



Şekil 3.11. Çekirdeklenme ve kristal büyüme hız-sıcaklık grafiği [90]

3.6.2.2. Toz yöntemi ile cam-seramik üretimi

Klasik metoda alternatif bir diğer yöntem ise tozların preslenip sinterlenmesiyle cam seramik eldesidir. Geleneksel seramik üretim yöntemleriyle karşılaştırıldığında fark, başlangıçta tozların amorf yapıda oluşudur. Ergiyen sıvı cam, su içerisine dökülür ve hızlı bir şekilde soğuma işlemi gerçekleştirilir. Akabinde elde edilen küçük taneli camlara öğütme işlemi gerçekleştirilip ve toz haline getirilir. Bu yöntem ile cam-seramik üretiminde en önemli aşama sinterleme aşamasıdır ve iki farklı yöntem izlenebilir. İlk yöntemde preslenen cam malzemeye, camsı faz olacak şekilde sinterleme işlemi ve sonrasında kristalizasyon işlemi gerçekleşir. Yani bu yöntemde cam faz oluşturma ve ısıl işlem ayrı ayrı aşamalarda yapılmaktadır. İkinci yöntem ise, Sinterleme ve kristalizasyon aşamaları birlikte gerçekleşmektedir [93].

3.6.2.3. Sol-Jel yöntemi ile cam seramik üretimi

Cam-seramik üretiminde bir diğer yöntem ise soğuk metod olarak da bilinen sol-jel yöntemi ile üretimdir. Soğuk metod olarak bilinmesi, sıcak ergiyen cam yerine, oda sıcaklığında hazırlanmış olan çözeltilerden üretimin gerçekleştiğinden kaynaklanmaktadır. Alkolik asitler ve metal tuzlarının, su, alkol ya da asit ile karıştırılıp çözelti hazırlanır. Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları sonrasında jel oluşur. Oluşan jellere ısıl işlem gerçekleştirilir ve cam üretimi sağlanır. Cam tozundan cam seramik üretimi ise 3 yöntem ile yapılabilir [93].

- a. Presleme+ sinterleme+ ısıtma işlemi
- b. Presleme+ sinterleme
- c. Sıcak presleme

3.6.3. Cam-seramik sistemleri

Cam-seramik sistemleri başlıca bir konu olup başlıca aşağıdaki şekilde gruplandırılabilir. Sistemler arasındaki temel farklılıklar içerdiği ana kristal fazla ve bunlara bağlı olarak da sahip olacağı özelliklerdir.

- a. LiO_2 - Al_2O_3 - SiO_2 sistemi (LAS)
- b. MgO - Al_2O_3 - SiO_2 sistemi (MAS)
- c. LiO_2 - MgO - SiO_2 sistemi
- d. Alkali içermeyen yüksek ZnO' lu sistemler
- e. LiO_2 -ZnO- SiO_2 sistemi
- f. BaO- Al_2O_3 - SiO_2 cam seramik sistemi
- g. Değişik alümina silikat sistemlerinden türetilen cam seramikler
- h. Atıklardan ve doğal kayalardan üretilen cam-seramikler [94].

BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Giriş ve Amaç

Katı oksit yakıt pilleri, sağlamış olduğu pek çok avantajının yanında, yüksek sıcaklığın beraberinde getirmiş olduğu zorluklara sahiptir. Bunlarda birisi de tez çalışmasının ana konusu olan ve sıcaklık farklılıklarından oldukça etkilenen sızdırmazlık malzemesidir. Sızdırmazlık malzemesi olarak kullanılacak pil bileşeni, diğer pil bileşenleri ile uyum içerisinde ve diğer pil bileşenlerine yakın termal genleşme katsayısına sahip olmalıdır. KOYP' de genel olarak BaO ve SrO içeren sızdırmazlık contaları kullanılmaktadır. Bu içeriğe sahip conta malzemeleri ise yüksek sıcaklıktaki çalışma koşullarında, akım toplayıcı interkonnektör malzeme ile reaksiyona girerek, istenmeyen BaCrO₄ ve/veya SrCrO₄ bileşikleri oluşturmaktadırlar. Oluşan kromat bileşikleri de pil bileşenlerinden (conta ve akım toplayıcı) farklı termal genleşme katsayısına sahiptir ve bu durumda hücrede çatlamalara neden olarak sızdırmazlık performansını olumsuz yönde etkilemektedir.

Katı oksit yakıt pillerinde kullanılacak olan cam-seramik sızdırmazlık contaları genellikle saf oksitlerden üretilmekte olup, saf oksitlerin dışındaki üretimler için çok fazla çalışma bulunmamaktadır. Bu tez çalışmasında ana bileşeni doğal bir volkanik kayaç bazalt olan atık pencere camı katkılı cam-seramik contalar incelenmiştir. Böylece sızdırmazlık performansını kötü yönde etkileyen BaO ve SrO içermeyen bazalt esaslı contaların üretilebilirliği araştırılmıştır. Çalışmalarda kullanılacak olan bazalt kayaçları Konya yöresinden temin edilmiştir. Üretilen cam-seramik sızdırmazlık contalarının sahip olduğu özellikler ve diğer pil bileşenleri ile uyumu, kısacası KOYP için kullanılabilirliği incelenmiştir.

Ferritik paslanmaz çeliklerin pil bileşenlerinin termal genişleme katsayısı değerlerine yakın genişleme değeri ve yüksek oksidasyon direnci sergilediği bilinmektedir. KOYP çalışmalarında genel olarak Crofer APU 22 akım toplayıcı interkonnektör malzemesi kullanılmaktadır. Crofer APU 22' ye alternatif olarak bu çalışmada Crofer ile beraber ilave 4 farklı (AISI 430,409,439,441) paslanmaz çelik kullanılarak, sızdırmazlık contası ile etkileşimleri Taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışını difraksiyon analizi (XRD), diferansiyel termal analiz (DTA), dilatometre ve ısı mikroskobu analizleri incelenerek, KOYP için uygunluğu araştırılmıştır.

4.2. Deney Akışı

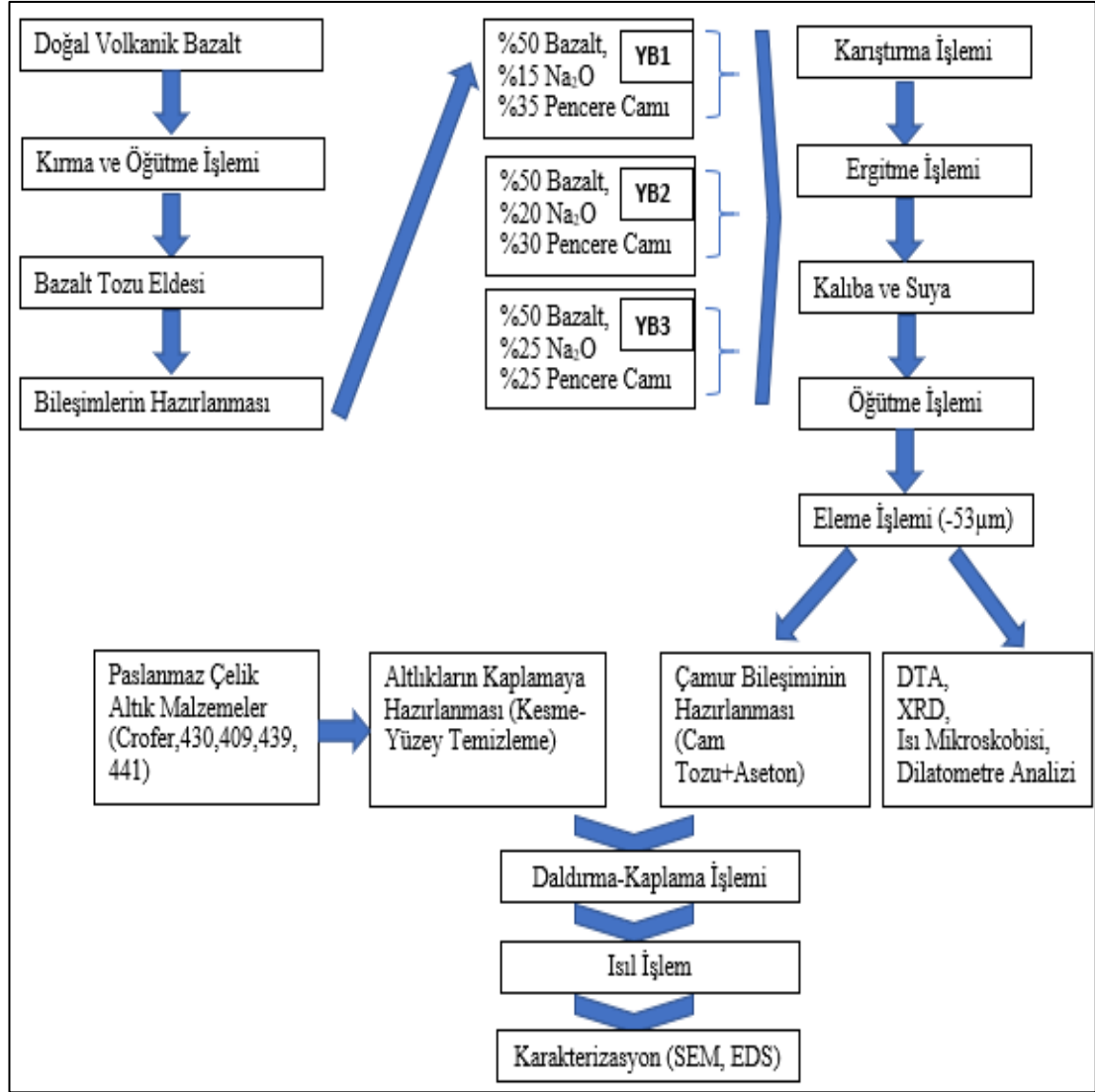
Bu tez çalışmasında, doğal volkanik kayaç olan bazalt Konya yöresinden temin edilmiş ve halkalı değirmende kırılmış ve sonrasında öğütme işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bazalt tozuna ilaveler (atık pencere camı ve Na_2CO_3) yapılarak YB1, YB2 ve YB3 olarak kodlanan üç farklı bileşim hazırlanmıştır. Bileşimler 200 devir/dk hızında, 2 saat karıştırma işlemine tabi tutulmuştur.

Katkı maddelerinin kullanılmasındaki amaç, KOYP için büyük önem taşıyan ve daha önceki bölümlerde de bahsedilmiş olan genişleme uyumunun araştırılmasıdır. Katkı maddeleri ile genişleme uyumu sağlanmaya çalışılmış ve ara yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi hedeflenmiştir. Akım toplayıcı interkonnektör malzeme için ise KOYP'lerde kullanılmakta olan Crofer APU22 ve alternatif olarak 4 ilave (AISI 430,409,439,441) ferritik paslanmaz çelik kullanılmıştır.

Bazalt tozu ve katkı maddeleriyle hazırlanmış cam bileşimleri, alümina potalara konularak elektrikli cam ergitme fırınında 1500°C 'de 2 saat bekletilerek ergitme işlemi gerçekleştirilmiştir. Ergitilen cam bileşimlerinin bir kısmı grafit kalıba, bir kısmı ise suya dökülerek granülleştirilmiştir. Grafit kalıba dökülen camlara gerilim giderme tavlaması ile iç gerilmelerin giderilmesi amaçlanmıştır. Bu numuneler termal genişleme katsayısının (CTE) belirlenmesi için dilatometre numunesi olarak kullanılmıştır. Suya dökülüp granülleşen camlara öğütme işlemi gerçekleştirilmiş ve sonrasında elenerek $-53\ \mu\text{m}$ boyutlarına getirilmiştir. Daha sonra cam tozlarına camsı

yapının mevcudiyeti için XRD, camsı geçiş sıcaklığı ve kristalleşme pik sıcaklıklarının belirlenmesi için Diferansiyel termal analiz (DTA) ve yumuşama sıcaklıklarının tespiti için ısı mikroskobu analizleri yapılmıştır.

İstenilen boyutlara getirilen cam tozları aseton ile karıştırılıp çamur elde edilmiştir. Uygun boyutlara getirilen (1 cm x 1 cm) 5 farklı ferritik paslanmaz elik yüzeylerine öncesinde kirden ve yağdan arındırma işlemi yapılarak daldırma işlemi ile cam kaplaması gerçekleştirilmiştir. Kaplanan altlık malzemeler 850, 900 ve 950°C de 2 saat bekletilerek kalıcı bir bağlanma ve sızdırmazlık için ısıl işleme tabi tutulmuştur. Sonrasında cam-seramik sızdırmazlık conta- akım toplayıcı interkonnektör malzeme ara yüzeyi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenerek KOYP için uygunluğu araştırılmıştır.



Şekil 4.1. Proses akış şeması

4.3. Cam-Seramik Sızdırmazlık Contalarının Üretilmesi

KOYP uygulamalarındaki zorluklardan biri daha önceki bölümlerde de bahsedildiği gibi sızdırmazlık malzemelerinin geliştirilmesidir. Sızdırmazlık malzemeleri, yakıtların ve havanın doğrudan karışmasını önlerler ve KOYP'ler için önemli bir bileşendir. Sızdırmazlık malzemeleri yüksek elektrik direncine sahip olmalıdır. Ayrıca diğer hücre bileşenleriyle termokimyasal ve mekanik olarak uyumlu olmalıdır. Bu açıdan değerlendirildiğinde cam-seramik malzemelerin KOYP'ler için uygun bir sızdırmazlık malzemesi olduğu düşünülmektedir, çünkü bileşimin uygun hale getirilmesiyle beklenen gereklilikleri karşılayabilmektedirler [9, 11].

Bazalt, magmatik hareket ve magmanın ani soğumasıyla oluşan, koyu renkli (griden siyaha), ince taneli volkanik bir kayadır. Dünyada yaklaşık 2,5 milyon km²'lik alan kapladığı için ucuz ve kolayca temin edilebilmektedir. Bazalt, sırasıyla yaklaşık % 40–55 ve % 10-20 SiO₂ ve Al₂O₃ olmak üzere Fe₂O₃, CaO, MgO ve K₂O ve TiO₂ gibi diğer oksitlerden oluşur. Yüksek silika içeriği sayesinde cam seramik üretiminde kullanılabilirler. Bazalt bazlı cam seramikler iyi aşınma ve kimyasal dayanım sergilemektedir [14].

Bu tez çalışmasında temel hammadde olarak volkanik bir kayaç olan bazalt kayacı kullanılmış olup Konya yöresinden temin edilmiştir. Bazalt kayacı Retch markalı halkalı değirmende 700 devir/ dk – 30sn boyunca işlem görerek kırma- öğütme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Sonrasında Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği laboratuvarında bulunan Octagon 200 Test Sieve Shaker elekte ergitme öncesi eleme işlemine tabi tutulmuş ve istenilen boyutlara (-53 µm) getirilmiştir. Eleme işlemi tamamlanmış 53 µm altında getirilmiş bazalt tozlarına KOYP pil bileşenleri ile uyumlu sızdırmazlık contası geliştirilmesi amacıyla farklı oranlarda atık pencere camı ve Na₂CO₃ katkıları yapılarak YB1, YB2 ve YB3 bileşimleri hazırlanmıştır. Kullanılan bazalt tozlarının ve atık pencere camının X-ışınları floresans analizi (XRF) ile kimyasal kompozisyonu belirlenmiş olup aşağıda Tablo 4.1. ve 4.2.'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Bazaltın kimyasal analizi (% Ağırlıkça)

Kimyasal bileşik	% bileşim
SiO ₂	45.88
Al ₂ O ₃	18.20
Fe ₂ O ₃	9.95
CaO	9.28
MgO	6.62
Na ₂ O	4.76
K ₂ O	1.64
P ₂ O ₅	1.04
KK	2.63

Tablo 4.2. Pencere camı kimyasal bileşimi (% ağırlıkça)

Kimyasal bileşik	% bileşim
SiO ₂	71,53
Al ₂ O ₃	1,60
Fe ₂ O ₃	0,09
TiO ₂	0,26
CaO	8,45
MgO	4,45
Na ₂ O	13,37
K ₂ O	0,25

Tablo 4.3.'de verilen oranlarda hazırlanan bileşimler homojen bir karışım eldesi için MSE markalı bilyeli değirmende alümina bilyeler kullanılarak 250 devir/dk da 1saat karıştırma/öğütme işlemlerine tabi tutulmuştur.

Tablo 4.3. Hazırlanan cam bileşimlerinin kodları ve hammadde oranları (% ağırlıkça)

Bileşim Kodu	Bazalt	Na ₂ O	Pencere Camı
YB1	50	15	35
YB2	50	20	30
YB3	50	25	25

4.3.2. Sızdırmazlık contalarının ergitilmesi ve döküm işlemi

Alumina potalar içerisine konulan YB1, YB2 ve YB3 bileşimleri asansörlü cam ergitme fırınında ergitilmiştir. 6 °C/ dk ısıtma hızı ile ısıtılan fırında potalar 1500 °C'de 2 saat bekletildikten sonra grafit kalıba ve suya cam döküm işlemi gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.2 – 4.3.). Daha sonra grafit kalıba dökülen monolitik camlar 600°C'de 1 saat boyunca gerilim giderme tavlmasına tabi tutulmuştur.



Şekil 4.2. Cam dökümü



a)

b)

Şekil 4.3. a) Grafit kalıba dökülen cam numune b) Suya dökülen cam granüller

Grafit kalıba dökülen camlar termal genişleme katsayısının belirlendiği Dilatometre analizinde kullanılmıştır. Suya dökülen cam granüller ise öğütülüp toz hale getirilerek cam-seramik contaların çelik altlıklarla kaplanmasında ve bazı analizlerde kullanılmıştır. Bu cam granüller bilyalı değirmende öğütülerek sonrasında eleme işlemine tabi tutulmuş ve 53 μm altında hazırlanmıştır.

4.4. Cam Tozlarının Altlık Malzemeye Kaplama İşlemi

Akım toplayıcı malzemeleri, pil hücresinde, gaz dağıtımından / uzaklaştırılmasından ve her hücre arasındaki elektrik bağlantısından sorumludurlar. Önceki bölümlerde de bahsedildiği gibi interkonnektörler (akım toplayıcı malzemeler) ve sızdırmazlık contalarının termal genişleme katsayılarının arasındaki uyum, yakıt pili için oldukça önemlidir. KOYP çalışma şartlarında (yüksek sıcaklık) çalışabilecek başlıca akım toplayıcı malzemeler Haynes, Crofer, lantanyum kromittir [76].

4.4.1. Deneyleerde kullanılan akım toplayıcı altlık malzemeler

Bu tez çalışmasında KOYP' llerde halihazırda akım toplayıcı olarak kullanılmakta olan Crofer APU 22 ile Crofer'e göre daha ekonomik ve kolay bulunur olan 4 farklı ferritik paslanmaz çelik kullanılmıştır. Bu malzemelerin kimyasal bileşimleri Tablo 4.4.'de verilmiştir. Verilen değerleri maksimum değerleri belirtmektedir [95-100].

Tablo 4.4. Akım toplayıcı çeliklerin kimyasal bileşimleri [95-100].

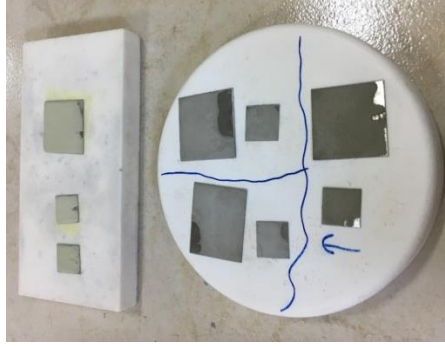
Kalite	Cr	C	Mn	Si	Cu	Al	S	P	Ti	La	Ni	N
Crofer	24,0	0,03	0,80	0,50	0,50	0,50	0,02	0,05	0,20	0,20	-	-
430	16-18	0,12	1,0	1,0	-	-	0,03	0,045	-	-	0,75	-
441	17,5 - 19,5	0,03	1,0	1,0	-	-	0,03	0,04	0,10- 0,50	-	1,0	0,03
439	17-19	0,03	1,0	1,0	-	0,15	0,030	0,040	0,75	-	-	0,030
409	10,5- 11,75	0,08	1,0	1,0	-	-	0,045	0,045	0,75	-	0,5	-

Çelik malzemelerin bir kısmı 1 cm x 1cm , 2 cm x 2 cm bir kısmı ise 2cm x 1 cm boyutlarında kesilerek kaplama işlemi için uygun hale getirilmiştir.

4.4.2. Kaplama Prosesi

Kaplama işleminde çamur metodu kullanılmıştır. Bu yöntemde iyonize su, etil alkol, aseton gibi sıvı çözücü ile çözülmesi istenen tozlar birleştirilmektedir. Bu tez çalışmasında çözücü olarak % 99 saflığa sahip aseton kullanılmıştır. Farklı kimyasal

kompozisyonlara sahip YB1, YB2 ve YB3 olarak kodlanmış -53 μm boyutlarına getirilmiş üç bileşimden 10'ar gramlık toz hazırlanmıştır. Her biri 50ml'lik beherlere konularak hazırlanan tozlara toz ilavesi miktarında (10 gr toza 10 ml aseton) çözücü ilavesi yapılmıştır. Manyetik karıştırıcıda homojen bir çözelti oluşana kadar karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Uygun boyutlara getirilmiş 5 farklı akım toplayıcı olarak kullanılacak paslanmaz çeliklere, kaplama işleminin daha iyi gerçekleşmesi için aseton ile yüzey temizliği gerçekleştirilmiştir. Kaplama prosesinde daldırma yöntemi kullanılmıştır. Kaplanacak olan altlık malzemeler köşelerinden cımbız yardımı ile tutularak, behere dik bir şekilde daldırılıp çıkartılmıştır (Şekil 4.4.).



Şekil 4.4. Cam tozu ile kaplanan paslanmaz çelik altlıklar

4.4.3. Kaplanan cam tozlarına ısıl işlem prosesi

Daldırma yöntemi ile kaplanan altlık malzemeler, asetonun buharlaşması ve cam tozlarının (conta tozları) altlık malzemeye mekanik bağlanmasının gerçekleşmesi için ısıl işlem öncesinde kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Tüm numuneler 75 °C'de 15 dk süreyle etüvde bekletilerek kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Kurutma işleminin ardından cam tozu ile kaplanan numuneler 6°C/dk ısıtma hızı ile ısıtılarak 850-900 ve 950 °C 'lerde 2 saat bekletilmek suretiyle ısıl işlem prosesi gerçekleştirilmiştir.

Isıl işlem sıcaklığını belirlemede, DTA analizi sonucundan elde edebileceğimiz kristalizasyon sıcaklıkları net tespit edilemediği için, ısı mikroskopisi analizinden elde edilen yumuşama sıcaklıklarından yararlanılmıştır.

4.5. Analiz ve Karakterizasyonlar

4.5.1. X-Işını difraksiyon analizi (XRD)

Dökümü gerçekleşmiş, üç farklı kimyasal bileşime sahip olan YB1, YB2 ve YB3 olarak kodlandırılmış numunelere, yapılarının cam özelliği taşıyıp taşımadığını tespit edilmesi için X-Işını difraksiyon analizi (XRD) gerçekleştirilmiştir. Ayrıca sızdırmazlık malzemesi olarak kullanılması hedeflenen üç bileşimden toz metalurjisi yöntemi ile sinter numuneler hazırlanmıştır (Şekil 4.5.). Bu numuneler 850, 900 ve 950 °C sıcaklıklarda 2 saat bekletilerek ısıl işleme tabi tutulmuştur. Isıl işlem sonrasında faz analizlerinin tespiti için XRD incelemesi yapılmıştır.



Şekil 4.5. Isıl işlem uygulanması için hazırlanmış numuneler

Gerçekleşen XRD çalışmaları dalga boyu $\lambda=1.54056$ olan $\text{CuK}\alpha$ ışın demeti kullanılarak ve tarama açısı (2θ), $0-90^\circ$ arasında olacak şekilde $2^\circ/\text{dk}$. tarama hızı ile gerçekleştirilmiştir. Analizde RIGAKU XRD D/MAX/2200/PC marka cihaz kullanılmıştır.

Düzlemler arası mesafe d değerinden yararlanılarak ,difraksiyon diyagramları üzerinden ölçme ve hesaplamalar yapılmış ve böylece yapıdaki var olan fazlar belirlenmiştir. Faz analizleri difraksiyonların MDI JADE 7.0 bilgisayar programında ASTM kartlarıyla karşılaştırılması ile gerçekleştirilmiştir.

4.5.2. Diferansiyel termal analiz (DTA)

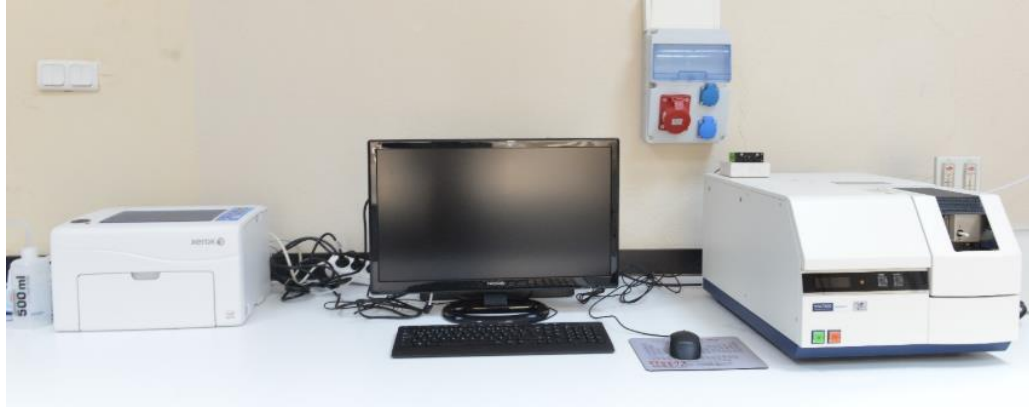
Bir malzemenin belirlenmiş bir sıcaklık programında, özelliklerinde meydana gelen değişimlerin incelenmesi, tepkimede absorplanan ya da adsorblanan ısıнын ölçüldüğü yöntemlerin tamamına termal analiz metotları (TA) denir. En çok kullanılan termal analiz yöntemleri;

- a. Termogravimetri (TG)
- b. Diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC)
- c. Diferansiyel termal analiz (DTA)'dir.

TGA / DTA eşzamanlı uygulanabilen tekniklerdir. Malzemede meydana gelen herhangi ağırlık değişimi (su kaybı, organik madde uzaklaşması vb.) termogravimetri (TG), reaksiyonlar sonucundaki (ekzotermik/ endotermik) sıcaklık değişimleri ise diferansiyel termal analiz (DTA) ile tespit edilebilir. DTA' da erime, kaynama, parçalanma noktaları kolaylıkla belirlenebilir. Bunların dışında, kristalleşme ve faz değişimleri de belirlenebilmektedir. Absorbsiyon, kristalizasyon, polimerleşme ve oksitlenme olayları ekzotermik olup, desorbsiyon, süblimleşme, erime, buharlaşma bozunma, dehidrasyon ve indirgenme olayları ise endotermiktir [101, 102].

DTA analizinde numune ve termal olarak inert referans bir malzemeye aynı sıcaklık programı uygulanarak, ikisi arasındaki fark, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülmektedir.

Bu tez çalışmasında KOYP' de sızdırmazlık contası olarak kullanılmak üzere araştırılması yapılan, farklı kimyasal oranlarda hazırlanmış üç bileşim için gerekli olan kristalleşme sıcaklıklarının tespiti amacıyla DTA analizi gerçekleştirilmiştir. Analiz için -53 µm boyutuna getirilmiş cam tozları kullanılmıştır. Analizler Bartın Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında Hitachi- STA 7300 cihazıyla 25 - 1200 °C sıcaklık aralığında 10 °C /dk ısıtma hızı ile yapılmıştır. Şekil 4.6.'da analizde kullanılan cihaz görülmektedir.



Şekil 4.6. Analizlerde kullanılan DTA cihazı

4.5.3. Isı mikroskobu analizleri

KOYP'nde kullanılacak olan sızdırmazlık malzemesinin hem pil bileşenleri (elektrolit/akım toplayıcı) ile iyi derecede bir bağ oluşturması hem de yüksek sıcaklıklarda yumuşayarak iyi bir sızdırmazlık sergilemesi gerekmektedir. İslanabilirlik, camı yapıdaki sızdırmazlık conta malzemesinin sıcaklık artışıyla sahip olacağı akışkanlık davranışıdır. Akışkanlığın sağlanabilmesi için sızdırmazlık malzemesinin viskozitesin belirli seviyelere ulaşması gerekmektedir. Bu noktada ise yumuşama sıcaklığı (Ts) oldukça önemlidir.

Isı mikroskobu, ısıtmaya bağlı olarak numunenin sinterleme, yumuşama, küre, yarı küre ve ergime sıcaklıkları gibi önem taşıyan sıcaklıklarının belirlendiği analizdir. Sinterleme sıcaklığında numunedeki partiküller birbirine bağlanmaya başlamaktadır. Yumuşama sıcaklığı, numunenin keskin kenarlarının yuvarlak hali almaya başladığı sıcaklıktır. Küreselleşme, numunenin yuvarlaklaşan keskin kenarlarının yüksekliğinin azalmaya başladığı sıcaklıktır. Yarım daire sıcaklığında numunenin başlangıç yüksekliği yaklaşık olarak yarıya düşmektedir ve akışkanlık sıcaklığında ise numune neredeyse sıvı haldedir [103].

Isı mikroskobu analizi sonuçları ile KOYP' de kullanılacak sızdırmazlık contasının uygunluğu hakkında sonuçlar çıkarılabilmektedir. Önceki bölümlerde bahsedildiği gibi KOYP, yüksek sıcaklıklarda (600 -1000 °C) çalışmakta olup buna bağlı olarak da ve ısıl genleşme uyumu açısından problemler yaşanmaktadır. Bu sebepten dolayı da

pilde kullanılacak sızdırmazlık contasının ısı işlem sıcaklığı oldukça önemlidir. Isıl işlem sıcaklığında ise yumuşama sıcaklığı önem taşımaktadır ve beklenen özellikler vardır. Yumuşama sıcaklığı çok yüksek olduğu durumlarda, akım toplayıcı interkonnektör malzeme ile olan ara bağlantı zarar görebilmekte, düşük olduğu durumda ise pilin çalışma sıcaklıklarında aşırı yumuşama veya erime gözlemlenmektedir.

Bu tez çalışmasında hazırlanmış olan üç sızdırmazlık conta numunelerinin yumuşama, sinterleme, ergime sıcaklığı gibi termal özellikleri ısı mikroskobu analizi ile belirlenmiştir. Analizler, Akcoat A.Ş.'de Misura marka cihazda gerçekleştirilmiştir.

4.5.4. Dilatometre analizleri (Termal Genleşme)

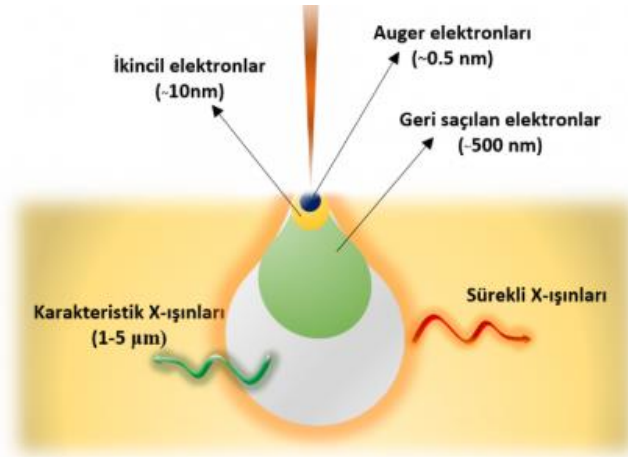
KOYP' de kullanılacak olan sızdırmazlık malzemeleri, elektrolit ve interkonnektör akım toplayıcı pil bileşenleriyle temas halindedir ve çalışma sıcaklıklarında termal ve kimyasal olarak kararlı olmalıdır. Hazırlanan cam tozlarının KOYP için uygun (gerilme ve çatlama meydana gelmeyen) sızdırmazlık malzemesi olabilmesi için termal genleşme katsayısının (CTE) diğer pil bileşenlerinininkine eşit ya da yakın olması gerekmektedir. Pil hücresinde meydana gelebilecek gerilmelerin önüne geçebilmek için conta ve diğer bileşenlerin termal genleşmeleri arasındaki fark $1 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 'den büyük olmamalıdır. Termal çevrimlerde (ısınma ve soğunma durumlarında), eğer bileşenlerin termal genleşme katsayıları birbirine yakın olmazsa sistede gaz kaçaqları meydana gelebilir ve pil hücresinin çalışmasına engel olup, güvenlik sorunları yaşanabilir.

Beklenen bu amaç doğrultusunda, grafit kalıba dökülen her üç bileşime ait camlar kesilip, zımparalama işlemi ile 25x5x5 mm boyutlarına getirilerek dilatometre analizi için uygun numuneler hazırlanmıştır. Analizler, Akcoat A.Ş. firmasında NETZSCH DIL402 markalı cihaz ile gerçekleştirilmiştir.

4.5.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), katı numunelerin yüzeyinde çeşitli sinyaller oluşturmak için hızlandırılmış yüksek enerjili elektronların odaklanmış bir ışınını kullanan analiz yöntemidir. Yüksek enerjili elektronların numune ile etkileşimi sonucu elektron ve foton (geri saçılan elektronlar, ikincil elektronlar, auger elektronları, X-ışının floresans fotonları ve diğer tür fotonlar) sinyalleri oluşur (Şekil 4.8). Elektronlar farklı açılarda saçılırlar ve dedektör tarafından toplanırlar. Sonrasında ise mikroskop yazılımı ile işlenerek, görüntüler elde edilir. SEM' de yaygın olarak kullanılan görüntüleme modları, ikincil elektron ve geri saçılmış elektronlardır (Şekil 4.7.). İkincil elektronlar görüntülemesinde, üretilen elektronlar yüzeye yakın bölgelerle etkileşime girdiğinden, örneklerin yüzey topografisini ve yüzey morfolojisini geniş bir şekilde resmeder. Geri saçılan elektron modunda ise elastik saçılma yoluyla numunedeki elektronları yansıtılır ve bir kompozisyondaki kontrastı göstermek için kullanılır. Geri saçılmış elektronların yoğunluğu, örneğin atom numarası ile güçlü bir şekilde ilişkili olduğundan, malzemedeki elementlerin ağırlık dağılımı hakkında bilgi sağlar.

Bu yöntemde elektron demeti nm boyutunda odaklanabildiği için çözünürlük çok yüksektir. 5-500.000 arasında büyütme sağlanabilir. Toz ya da bulk haldeki numuneye inceleme yapılabilir ve numune ilekten olmalıdır [41, 44, 61, 104, 105]. Çoğu SEM cihazı, kendisine entegre edilmiş bir X-ışını detektörüne, Enerji dağıtıcı X-ışını Spektroskopisine (EDS) sahiptir. EDS analizi, malzemenin elementel kompozisyonlarının hakkında bilgi sağlar [104].



Şekil 4.7. Saçılan elektron ve x ışınları [104]

Bu tez çalışmasında akım toplayıcı ile cam seramik sızdırmazlık conta ara yüzey özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve EDS ile incelenerek KOYP için uygunluğu araştırılmıştır. Analizlerde Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliğinde bulunan ve Şekil 4.8.'de gösterilen SEM cihazı (JEOL 6060 LV) kullanılmıştır.



Şekil 4.8. Cam-seramik conta-akım toplayıcı ara yüzey incelemelerinde kullanılan SEM cihazı.

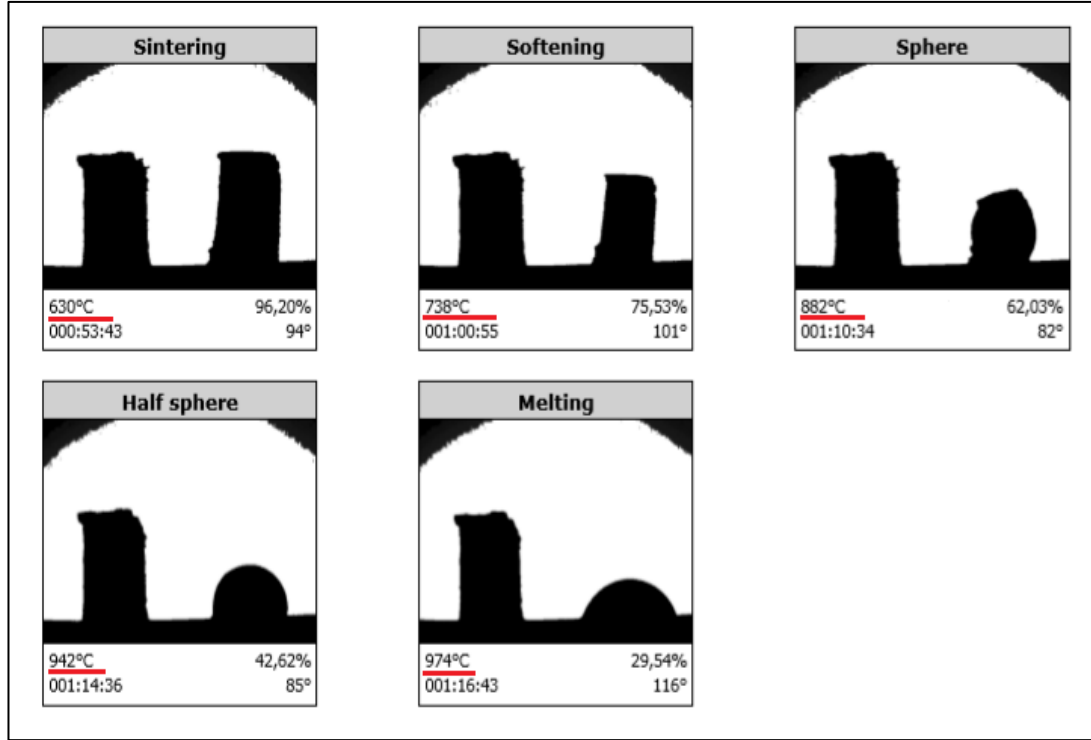
BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE İRDELEME

5.1. Giriş

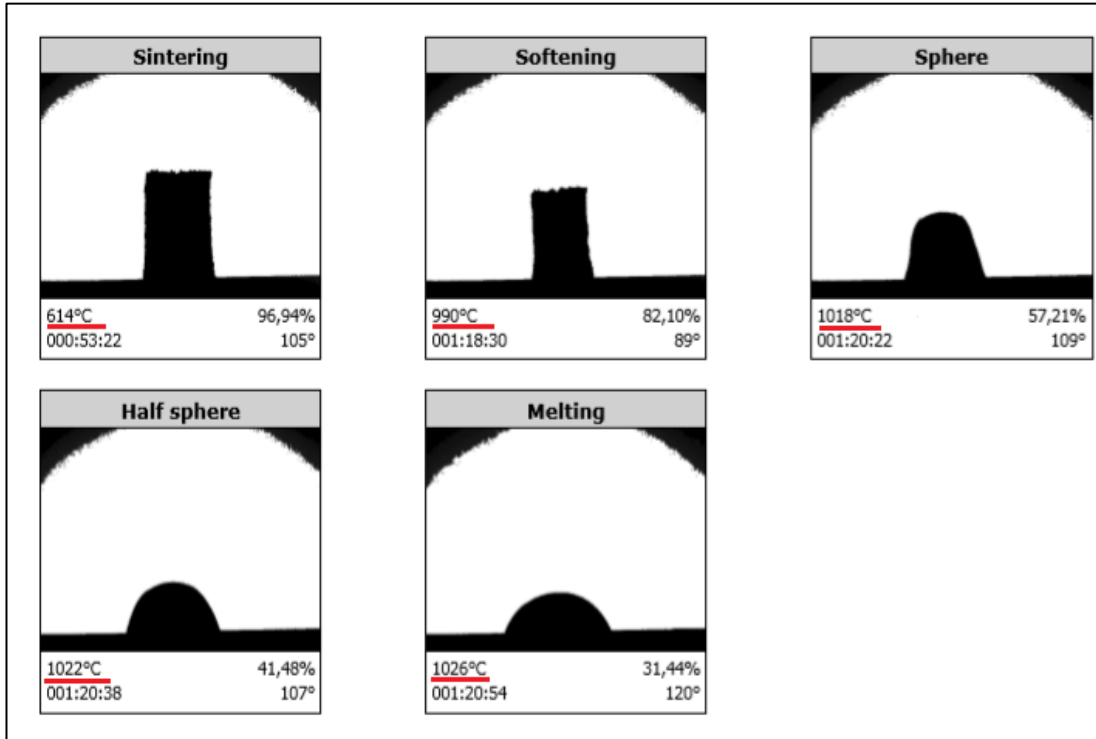
Bu tez çalışmasında temel hammadde olarak Konya yöresinden temin edilen doğal volkanik bazalt kayalar kullanılmış olup kırma, öğütme ve eleme işlemlerine tabi tutularak istenilen toz boyutlarına getirilmiştir. Sonrasında bazalta, atık pencere camı ve Na_2CO_3 katılarak üç farklı bileşim elde edilmiştir. Bu bileşimler asansörlü cam ergitme fırınında eritilip döküldükten sonra tekrar öğütme ve eleme işlemlerine tabi tutularak, kaplama için uygun toz boyutlarına getirilmiştir. Sonrasında cam tozları 5 farklı akım toplayıcı paslanmaz çelik üzerine kaplanarak ısı işlemleri gerçekleştirilmiştir. Isıl işlem ile hem kalıcı bağlanma sağlanmış hem de camdan cam-seramik dönüşümü gerçekleşmiştir. Conta ve akım toplayıcı-sızdırmazlık contası ara yüzey özellikleri çeşitli analiz yöntemleri ile incelenmiştir.

5.1. Isı Mikroskopisi İncelemesi

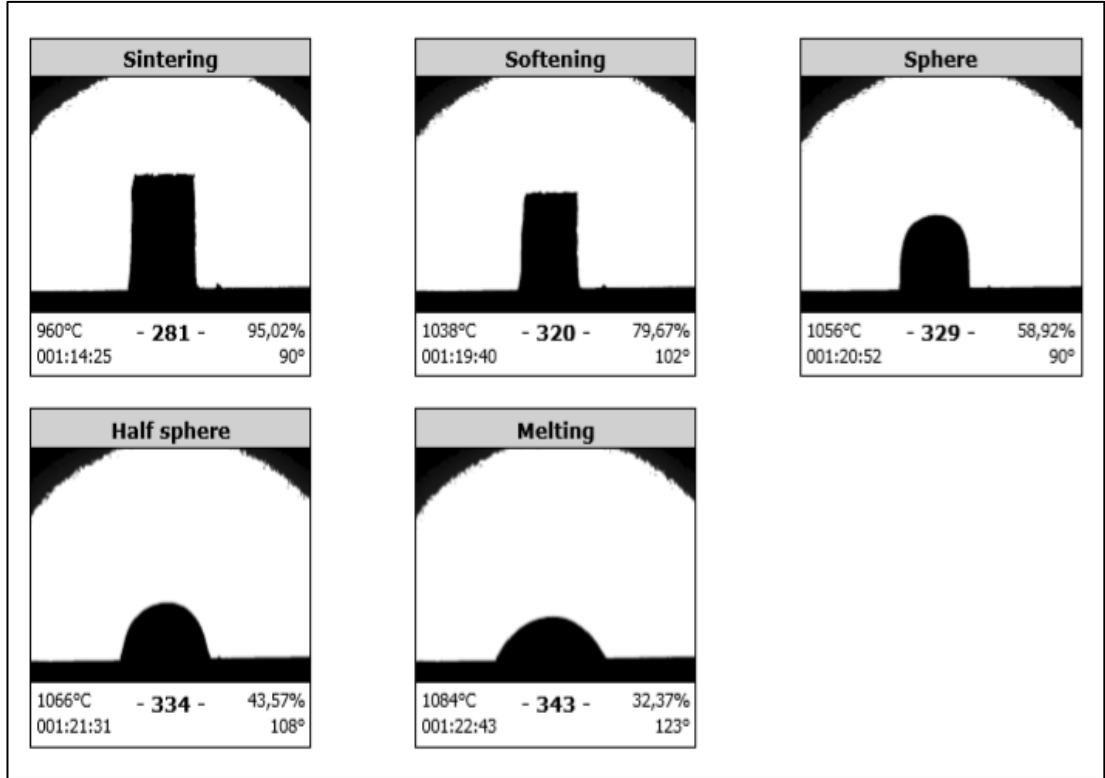
Isı mikroskopu analizi ile cam bileşimlerinin sinterleme sıcaklığı, yumuşama sıcaklığı, küre- yarım küre sıcaklığı ve erime sıcaklığı tespit edilebilmektedir (Şekil 5.1-5.3). Toz numunelere, $2^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ile 400°C ' den 1400°C ' ye kadar analiz yapılmış olup hacimsel ve boyutsal değişimleri incelenmiştir. Bu tez çalışmasında 3 farklı cam bileşimi (YB1, YB2 ve YB3) hazırlanmıştır. Bileşimler hazırlanırken ana bileşen olarak %50 bazalt oranı sabit tutularak, atık pencere camı ve Na_2CO_3 katkı maddelerinin oranları değiştirilmiştir. Üç bileşim için sinterleme sıcaklıkları sonuçları incelendiğinde YB1, YB2 ve YB3 için sırasıyla, 630, 614 ve 960°C olduğu görülmektedir.



Şekil 5.1. YB1 bileşiminin sinterleme (sintering), yumuşama (softening), küre (sphere), yarım küre (half sphere) ve erime (melting) sıcaklıkları ve görüntüleri.



Şekil 5.2. YB2 bileşiminin sinterleme (sintering), yumuşama (softening), küre (sphere), yarım küre (half sphere) ve erime (melting) sıcaklıkları ve görüntüleri.



Şekil 5.3. YB3 bileşiminin sinterleme (sintering), yumuşama (softening), küre (sphere), yarım küre (half sphere) ve erime (melting) sıcaklıkları ve görüntüleri.

Yumuşama sıcaklıkları (softening) KOYP'de akım toplayıcı ve conta arasındaki bağlanmada büyük önem taşımaktadır. Çünkü cam conta, şayet iyi bir yayınma gösterirse iyi bir bağlanma yani sızdırmazlık gerçekleşmektedir. Akışkanlığın sağlanabilmesi için sızdırmazlık malzemesinin viskozitesin belirli seviyelere ulaşması gerekmektedir. Bu amaçla bileşimler hazırlanırken alkali olarak Na_2O ilavesi yapılarak camın şebeke yapısını zayıflatarak daha düşük vizkosite elde edilmesi amaçlanmıştır [106, 107].

Analiz sonuçları değerlendirildiğinde, en düşük yumuşama sıcaklığının $738\text{ }^\circ\text{C}$ ile YB1 bileşimine ait olduğu görülmektedir. YB2 bileşimin yumuşama sıcaklığı $990\text{ }^\circ\text{C}$ ve YB3 bileşimin ise $1038\text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Yumuşama sıcaklığı, ne kadar düşük olursa akım toplayıcı ile conta arasındaki bağlantı sıcaklığı o kadar düşük olacak demektir. Yumuşama sıcaklığı çok yüksek olduğu durumlarda, akım toplayıcı interkonnektör malzeme ile olan ara bağlantı zarar görebilmektedir [82, 103].

Küre sıcaklıklarına bakıldığında, yumuşama sıcaklığında olduğu gibi en düşük sıcaklığın YB1 bileşiminde, 882 °C olduğu görülmektedir. YB2 bileşiminde 1018 °C, YB3 bileşiminde ise 1056 °C'dir. Yarım küre ve ergime sıcaklıklarında benzer durum görülüp üç bileşim arasında en düşük sıcaklıkların YB1 bileşiminde olduğu göze çarpmaktadır.

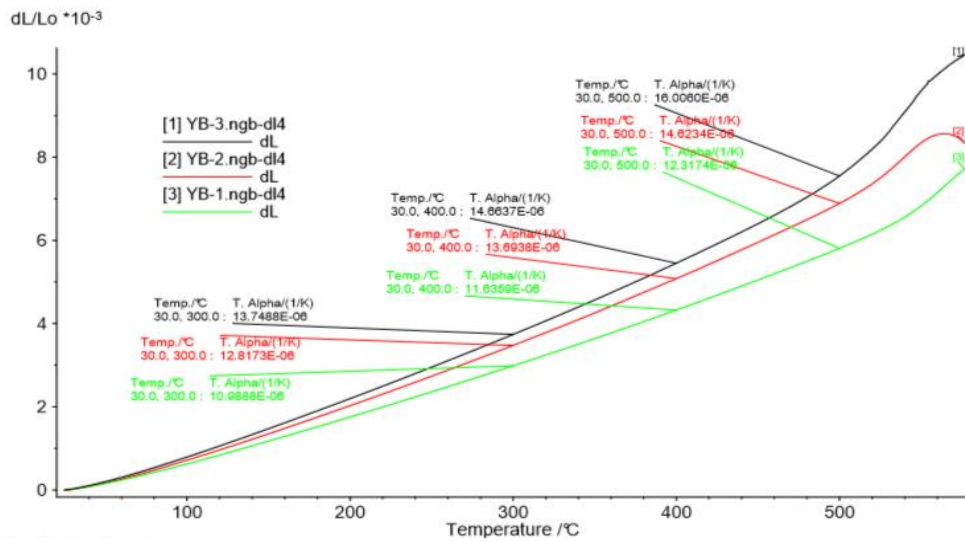
Daha önceki bölümlerde bileşimin, yumuşama sıcaklığına etkisinden bahsedilmişti. Camın şebeke yapısını zayıflatıp, daha düşük vizkosite değerine ulaşmak için eklenmiş olan Na₂O ilavesinin yumuşama sıcaklığını düşürdüğü bilinmektedir. Fakat artan Na₂O ilavesinin artması ile yumuşama sıcaklığı da artış göstermiştir. Bu duruma muhtemelen bileşime eklenen pencere camı katkısı sebebiyet vermiştir. Pencere camının içinde bulunan toprak alkali MgO ve CaO, düşük sıcaklıklarda vizkositeyi artırmaktadır. Ancak yüksek sıcaklıklarda iki oksit de vizkositeyi düşürmektedir. MgO ve CaO oksit içeren oksitlerin ilavesi ile T_g sıcaklığında 30- 270°C arasında, T_s sıcaklığında ise 60-300 °C kadar düşüş sağlanabilmektedir. Dolayısıyla en yüksek pencere camı katkısının bulunduğu YB1 bileşiminde en düşük sıcaklık değerlerinin elde edildiği düşünülmektedir [82, 106-108].

5.2. Termal Genleşme Analizi (Dilatometre Analizi)

YB1, YB2 ve YB3 camlarının termal genleşme analiz sonuçları aşağıda Şekil 5.4.'de verilmiştir. Termal genleşme katsayısı analizlerinde 400°C'deki genleşme değerleri referans olarak alınmıştır. Analiz sonuçlarına göre YB1 bileşiminin genleşme katsayısı $11,6359 \times 10^{-6}$, YB2 bileşiminin $13,6938 \times 10^{-6}$ ve YB3 bileşiminin ise $14,6637 \times 10^{-6}$ olarak tespit edilmiştir. Daha önceki bölümlerde sızdırmazlık contasının KOYP' de kullanılacak olan interkonnektör akım toplayıcı malzemenin genleşme değerine yakın olması gerektiği ve KOYP bileşenleri ile gerilimin meydana gelmemesi için bileşenler arasındaki farkın $1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 'den büyük olmaması gerektiği bahsedilmişti. Fark daha büyük olduğunda bağlanma mukavemeti azalmaktadır [80-82].

Kullanılacak 439,409,441,430 ve crofer paslanmaz çelik akım toplayıcı malzemelerin değerleri sırasıyla $\sim 10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\sim 12,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\sim 11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\sim 11,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ve $\sim 12,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 'dir. Sonuçlar incelendiğinde YB1 bileşiminin akım toplayıcı genişleme değerlerine daha yakın olduğu görülmektedir.

T_g ve T_s sıcaklıklarında olduğu gibi termal genişleme katsayısında da bileşimin etkisi söz konusudur. Na₂O ısıl genişleme katsayısını artırmakta, termal şok direncini de azaltmaktadır. Ayrıca Na₂O, camın kimyasal ve mekanik kararlılığını da azaltmaktadır. Böylece muhtemelen, artan Na₂O alkali ilavesiyle termal genişleme katsayısının da arttığı, ve en düşük genişleme katsayısının YB1 bileşimine ait olduğu düşünülmektedir [82, 108, 109].

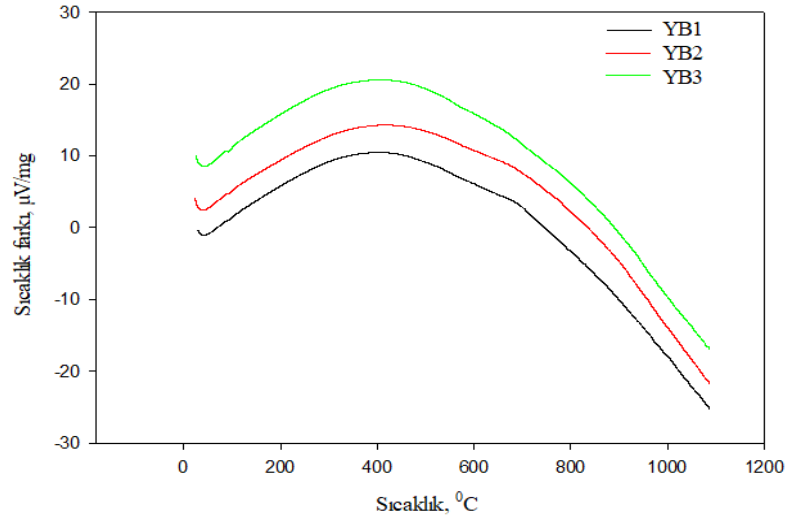


Şekil 5.4. YB1, YB2 ve YB3 bileşimin termal genişleme katsayısı değerleri

5.3. Diferansiyel Termal Analizi (DTA)

Tez çalışmasında ana bileşen bazalt, atık pencere camı ve Na₂CO₃ katkı maddeleriyle üretilen cam tozlarının ısıl işleme cam-seramiğe dönüşeceği ısıl işlem sıcaklıklarının tespiti için DTA analizleri gerçekleştirilmiştir. YB1, YB2 ve YB3 camlarının DTA analizleri Şekil 5.5 de verilmiştir. Analizlerin birkaç defa tekrarlanmasına rağmen, pikler belirgin olarak gözlemlenememiş olup, cam geçiş ve kristallenme sıcaklığının

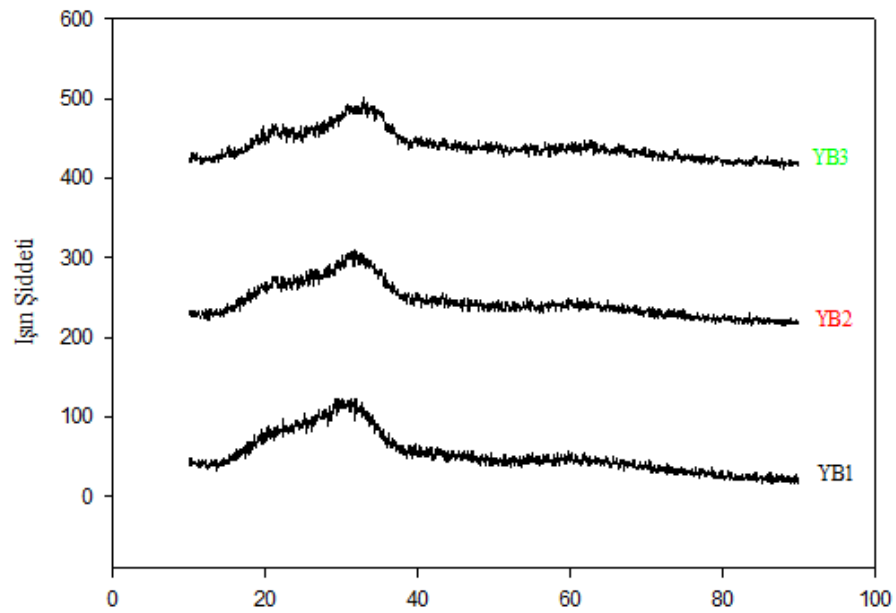
tespiti net bir şekilde yapılamamıştır. Bu sebepten dolayı uygulanacak ısı işlem sıcaklıklarında ısı mikroskopisi analizinden yararlanılmıştır.



Şekil 5.5. YB1, YB2 ve YB3 camlarının DTA analiz grafiği

5.4. X-Işını Difraksiyon Analizi (XRD)

YB1, YB2 ve YB3 kodlu cam numunelerin XRD analiz grafiği Şekil 5.6.'da verilmiştir. Grafik incelendiğinde her üç numunenin camlaştığı ve amorf yapıda olduğu görülmektedir.



Şekil 5.6. YB1, YB2 ve YB3 camlarının döküm sonrası XRD grafikleri

Isı Mikroskopisi analizinden elde edilen yumuşama sıcaklığı değerleri göz önünde bulundurularak YB1, YB2 ve YB3 bileşimlerine, 850, 900 ve 950 °C' de 2 saat ısıtım işlem uygulanmıştır.

-53 µm boyutlarına getirilen cam tozlarından sinter numuneler hazırlanarak, belirlenen sıcaklıklarda ve sürede ısıtım işlem gerçekleştirilmiştir. Uygulanan ısıtım işlem sonucunda cam-seramik yapı elde edilmiştir. Oluşan kristalin fazlarının tespiti için yeniden XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar işlem sıcaklığına ve bileşime göre ayrı ayrı değerlendirilmiştir.

5.4.1. Isıtım işlem sıcaklığına göre XRD sonuçları

YB1, YB2 ve YB3 bileşimlerinin 850, 900 ve 950 °C' de 2 saat süre ile gerçekleştirilen ısıtım işlem sonrasındaki XRD grafiği analizleri Şekil 5.7.-5.9.'dadır.

850 °C' de YB1 bileşiminde Magnesioferrite- $MgFe_2O_4$, Combeite- $Na_4Ca_4(Si_6O_{18})$, Akermanite- $(Ca_{1.53}Na_{0.51})(Mg_{0.39}Al_{0.41}Fe_{0.16})Si_{2.0}O_7$, Majorite- $Mg_3Fe_2Si_3O_{12}$ ve Nepheline- $Na_{6.65}Al_{6.24}Si_{9.76}O_{32}$ kristal fazları oluşmuştur.

850 °C' de YB2 bileşiminde Combeite- $Na_4Ca_4(Si_6O_{18})$, Sodium Aluminum Silicate- $(Na_2O)_{0.33}NaAlSiO_4$, Calcium Aluminum Oxide- $Ca_2(Al_2O_5)$ ve Sodium Aluminum Silicon Oxide- $Na_{1.65}(Al_{1.65}Si_{0.35}O_4)$ kristal fazları oluşmuştur.

850 °C' de YB3 bileşiminde Sodium Aluminum Silicate- $Na_{1.75}Al_{1.75}Si_{0.25}O_4$, Combeite- $Na_{5.27}Ca_3(Si_6O_{18})$ ve Pigeonite- $Ca_{0.10}Mg_{0.34}Fe_{0.56}SiO_3$ kristal fazları oluşmuştur.

900 °C' de YB1 bileşiminde Akermanite- $(Ca_{1.53}Na_{0.51})(Mg_{0.39}Al_{0.41}Fe_{0.16})Si_{2.0}O_7$, Augite- $(CaMg_{0.74}Fe_{0.25})Si_2O_6$, Combeite- $Na_{5.27}Ca_3(Si_6O_{18})$ ve Nepheline- $NaAlSiO_4$ kristal fazları oluşmuştur.

900 °C'de YB2 bileşiminde Pigeonite- $\text{Ca}_{0.10}\text{Mg}_{0.34}\text{Fe}_{0.56}\text{SiO}_3$, Sodium Aluminum Silicon Oxide- $\text{Na}_{1.52}(\text{Al}_{1.45}\text{Si}_{0.55}\text{O}_4)$ ve Combeite- $\text{Na}_{4.24}\text{Ca}_{3.8}(\text{Si}_6\text{O}_{18})$ kristal fazları oluşmuştur.

900 °C'de YB3 bileşiminde Sodium Aluminum Silicate- $\text{Na}_{1.75}\text{Al}_{1.75}\text{Si}_{0.25}\text{O}_4$, Combeite- $\text{Na}_{5.27}\text{Ca}_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})$ ve Pigeonite- $\text{Ca}_{0.10}\text{Mg}_{0.34}\text{Fe}_{0.56}\text{SiO}_3$ kristal fazları oluşmuştur.

950 °C'de ise YB1 bileşiminde Akermanite- $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ve Rankinite- $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ kristal fazları oluşmuştur.

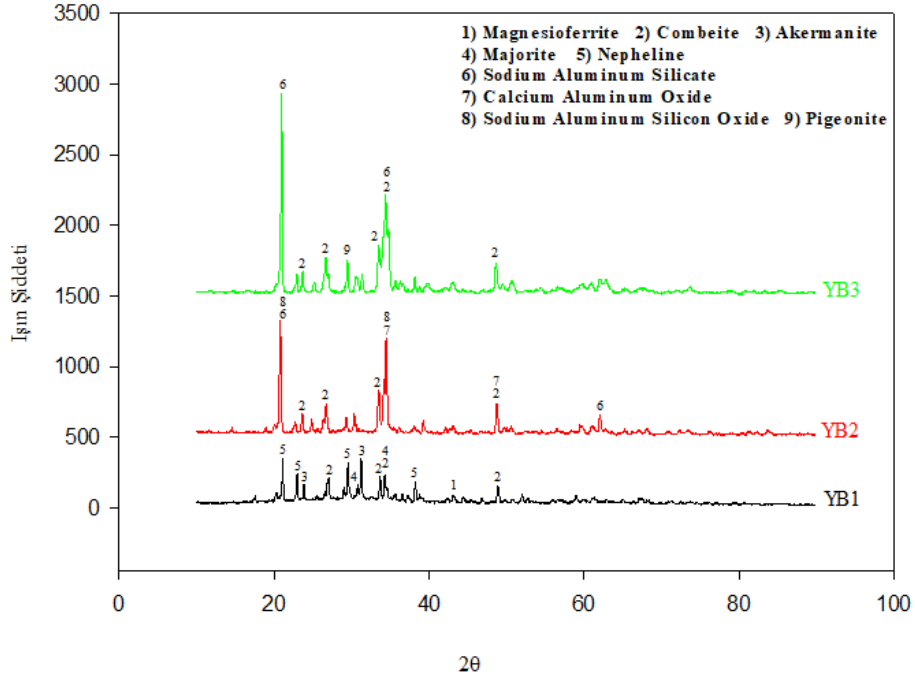
950 °C'de YB2 bileşiminde $\text{Mg}(\text{SiO}_3)$, Combeite- $\text{Na}_{5.27}\text{Ca}_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})$, Sodium Aluminum Silicon Oxide- $\text{Na}_{1.65}(\text{Al}_{1.65}\text{Si}_{0.35}\text{O}_4)$ kristal fazları oluşmuştur.

950 °C'de YB3 bileşiminde Sodium Aluminum Silicate- $\text{Na}_{1.75}\text{Al}_{1.75}\text{Si}_{0.25}\text{O}_4$, Combeite- $\text{Na}_{5.27}\text{Ca}_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})$, Pigeonite- $\text{Ca}_{0.10}\text{Mg}_{0.34}\text{Fe}_{0.56}\text{SiO}_3$ ve Sodium Magnesium Aluminum Silicate- $\text{Na}_3\text{MgAlSi}_2\text{O}_8$ kristal fazları oluşmuştur.

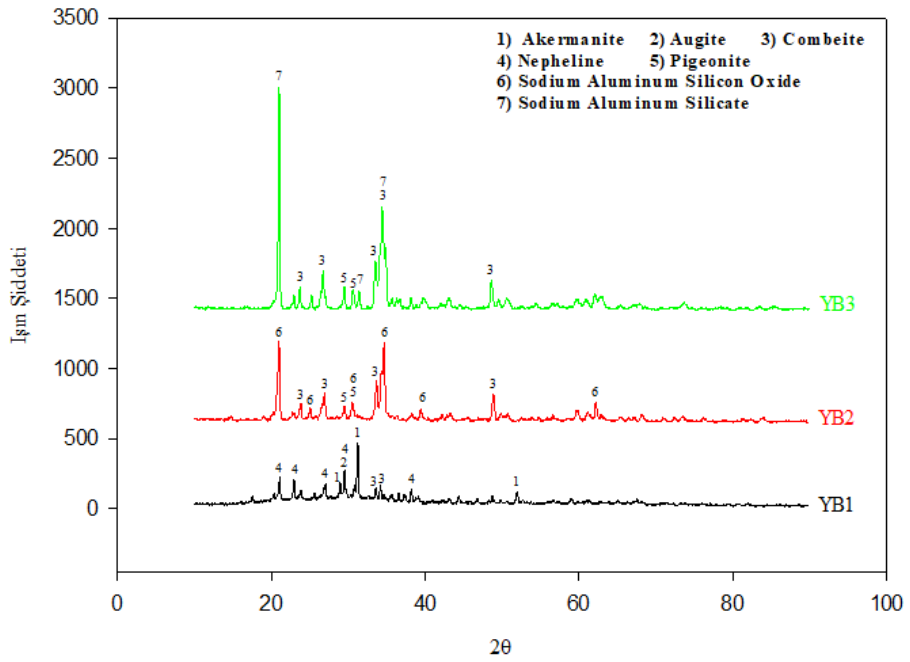
Bazalt bileşimindeki demiri, sırasıyla demir oksit II (FeO) ve demir oksit III (Fe_2O_3) oluşturan Fe^{2+} ve Fe^{3+} olmak üzere iki yükseltgenme durumunda ortaya çıktığını gözlemlemek mümkündür. $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ oranı, kimyasal bileşime ve bazaltik kayaç oluşum koşullarına bağlı olarak değişebilir. Demirin iki yükseltgenme durumunda da cam seramiklerin elde edilmesinde temel bir rol oynadığını öne sürülmektedir. Bazalt camlar ısıtma işlem gördüklerinde Fe_2O_3 mevcut olursa cam-seramik malzeme oluşturma olanağına sahiptir [110]. 600-650 °C'de Fe^{3+} iyonlarından manyetit kristalleri oluşur ve 700°C sonrasında yapıya Ca^{2+} , Mg^{2+} gibi diğer katyonlarda katılmaktadır [111].

Sinterleme sıcaklığı arttıkça FeO oksidasyonunun meydana geldiği ve bu da kristal fazların oluşumunda %15-20'lik bir azalmaya neden olduğunu bilinmektedir [110]. Bu durum üç bileşimde de gözlenmektedir. Örneğin YB1 bileşimde en yüksek sıcaklıkta, yaklaşık 33 derecedeki Akermanite fazı dışında çok kısa pikler mevcuttur.

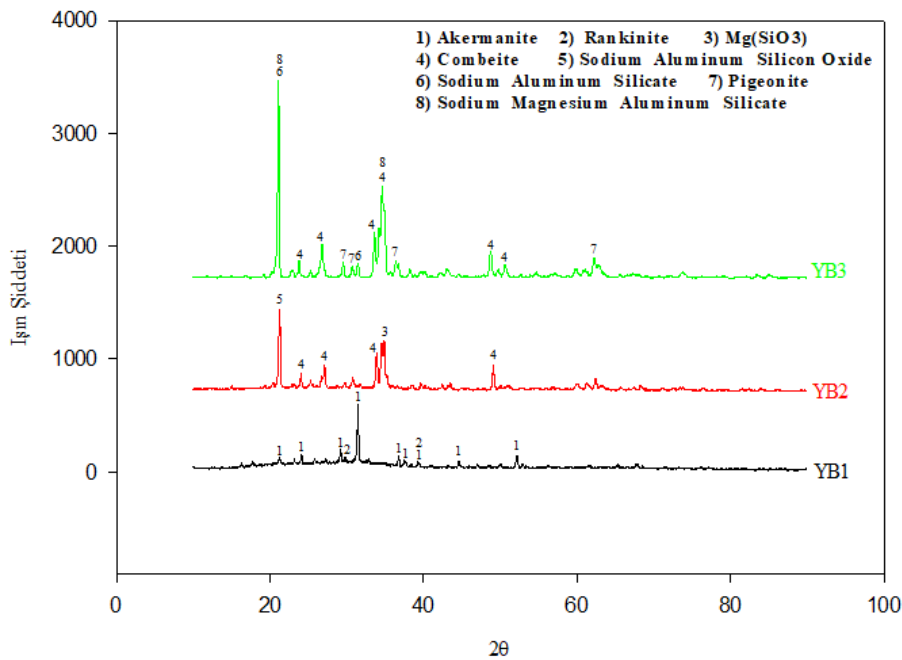
Oluşan fazlar arasında, bağlanma mukavemetinde azalışa neden olan yüksek termal genişlemeye sahip kromat fazı tespit edilmemiştir [91].



Şekil 5.7. YB1, YB2 ve YB3 numunelerinde, 850 °C'deki 2 saat ısıl işlem sonucunda oluşan fazlar



Şekil 5.8. YB1, YB2 ve YB3 numunelerinde, 900 °C'deki 2 saat ısıl işlem sonucunda oluşan fazlar



Şekil 5.9. YB1, YB2 ve YB3 numunelerinde, 950 °C’deki 2 saat ısıl işlem sonucunda oluşan fazlar

5.4.2. Bileşime göre XRD sonuçları

850, 900 ve 950 °C’de 2 saat süre ile gerçekleştirilen ısıl işlem sonrasında, YB1, YB2 ve YB3 bileşimlerinin XRD grafiği analizleri Şekil 5.7.-5.9.’dadır.

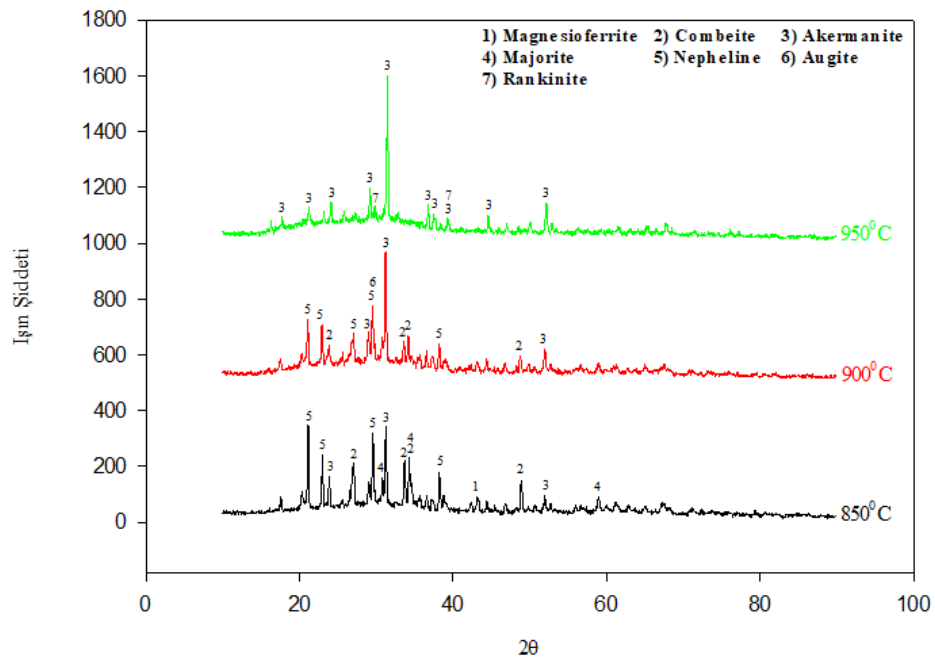
Bazalt ve katkı maddelerinin bileşimleri göz önüne alındığında, Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , iyonlarıyla çeşitli kristal fazlar meydana gelmiştir. Pencere camının daha yüksek oranda ilave edildiği YB1 bileşiminde Mg^{2+} içeren fazların daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Artan alkali ilavesi ile de Na içeren fazların artış gösterdiği görülmektedir.

YB1 bileşiminde 850, 900 ve 950 °C’de, Magnesioferrite- $MgFe_2O_4$, Combeite- $Na_4Ca_4(Si_6O_{18})$, Akermanite- $(Ca_{1.53}Na_{0.51})(Mg_{0.39}Al_{0.41}Fe_{0.16})Si_{2.0}O_7$, Majorite- $Mg_3Fe_2Si_3O_{12}$, Nepheline- $Na_{6.65}Al_{6.24}Si_{9.76}O_{32}$, Augite- $(CaMg_{0.74}Fe_{0.25})Si_2O_6$, Combeite- $Na_{5.27}Ca_3(Si_6O_{18})$, Nepheline- $NaAlSiO_4$, Akermanite- $Ca_2MgSi_2O_7$ ve Rankinite- $Ca_3Si_2O_7$ kristal fazları oluşmuştur. 850 °C’de, ilk olarak Na ve Al içeren fazlar oluşurken sıcaklık artışıyla Mg iyonu muhtemelen reaksiyona girerek Mg içerikli oksitlerde artış gözlenmiştir. YB2 ve YB3 bileşimlerinde de aynı durum söz konusudur. Sadece artan alkali ilavesi ile daha fazla Na içerikli oksitler mevcuttur.

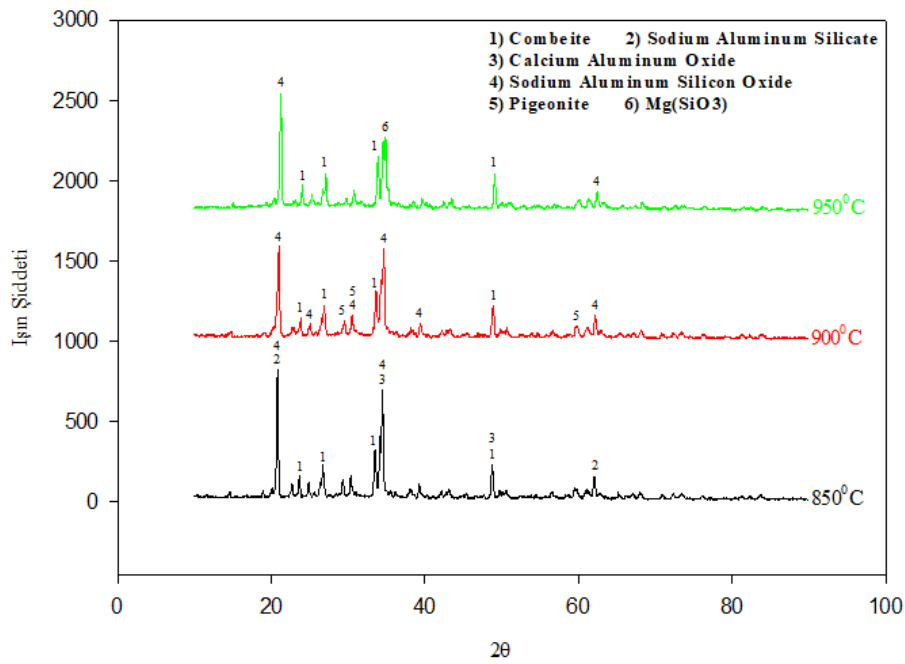
YB2 bileşiminde 850, 900 ve 950 °C’de, Combeite- $\text{Na}_4\text{Ca}_4(\text{Si}_6\text{O}_{18})$, Sodium Aluminum Silicate- $(\text{Na}_2\text{O})_{0.33}\text{NaAlSiO}_4$, Calcium Aluminum Oxide- $\text{Ca}_2(\text{Al}_2\text{O}_5)$, Sodium Aluminum Silicon Oxide- $\text{Na}_{1.65}(\text{Al}_{1.65}\text{Si}_{0.35}\text{O}_4)$, Pigeonite- $\text{Ca}_{0.10}\text{Mg}_{0.34}\text{Fe}_{0.56}\text{SiO}_3$, Sodium Aluminum Silicon Oxide- $\text{Na}_{1.52}(\text{Al}_{1.45}\text{Si}_{0.55}\text{O}_4)$, Combeite- $\text{Na}_{4.24}\text{Ca}_{3.8}(\text{Si}_6\text{O}_{18})$, $\text{Mg}(\text{SiO}_3)$, Combeite- $\text{Na}_{5.27}\text{Ca}_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})$ ve Sodium Aluminum Silicon Oxide- $\text{Na}_{1.65}(\text{Al}_{1.65}\text{Si}_{0.35}\text{O}_4)$ kristal fazları oluşmuştur.

YB3 bileşiminde 850, 900 ve 950 °C’de Sodium Aluminum Silicate- $\text{Na}_{1.75}\text{Al}_{1.75}\text{Si}_{0.25}\text{O}_4$, Combeite- $\text{Na}_{5.27}\text{Ca}_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})$ ve Pigeonite- $\text{Ca}_{0.10}\text{Mg}_{0.34}\text{Fe}_{0.56}\text{SiO}_3$ ve Sodium Magnesium Aluminum Silicate- $\text{Na}_3\text{MgAlSi}_2\text{O}_8$ kristal fazları oluşmuştur.

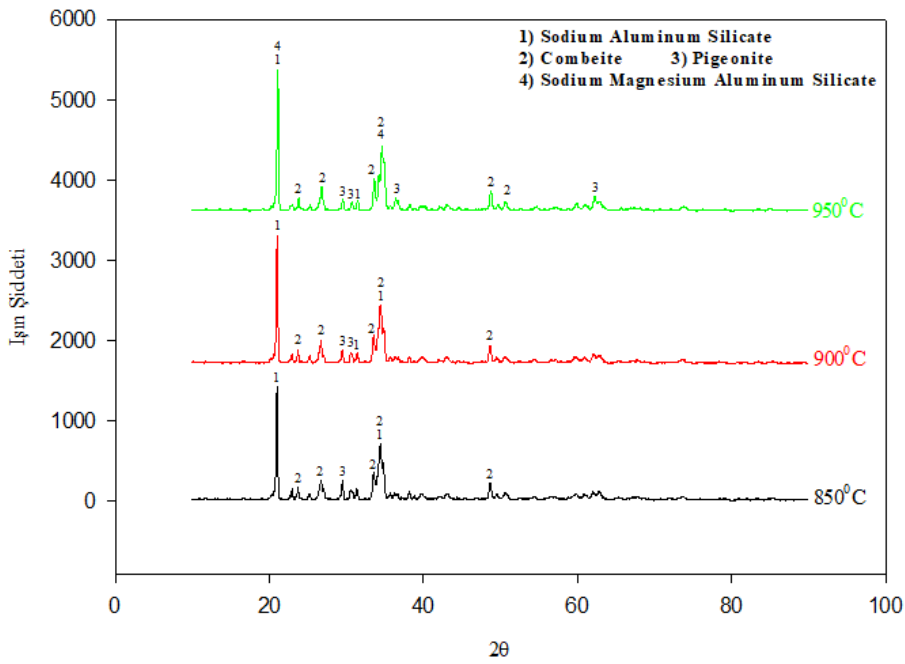
Oluşan fazlar arasında, bağlanma mukavemetinde azalışa neden olan yüksek termal genişlemeye sahip kromat fazı tespit edilmemiştir [91].



Şekil 5.10. 850,900 ve 950°C’de, YB1 bileşiminde, 2 saat ısıl işlem sonucunda oluşan fazlar



Şekil 5.11. 850,900 ve 950°C'de, YB2 bileşiminde, 2 saat ısıl işlem sonucunda oluşan fazlar



Şekil 5.12. 850,900 ve 950°C'de, YB3 bileşiminde, 2 saat ısıl işlem sonucunda oluşan fazlar

5.5. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi (SEM)

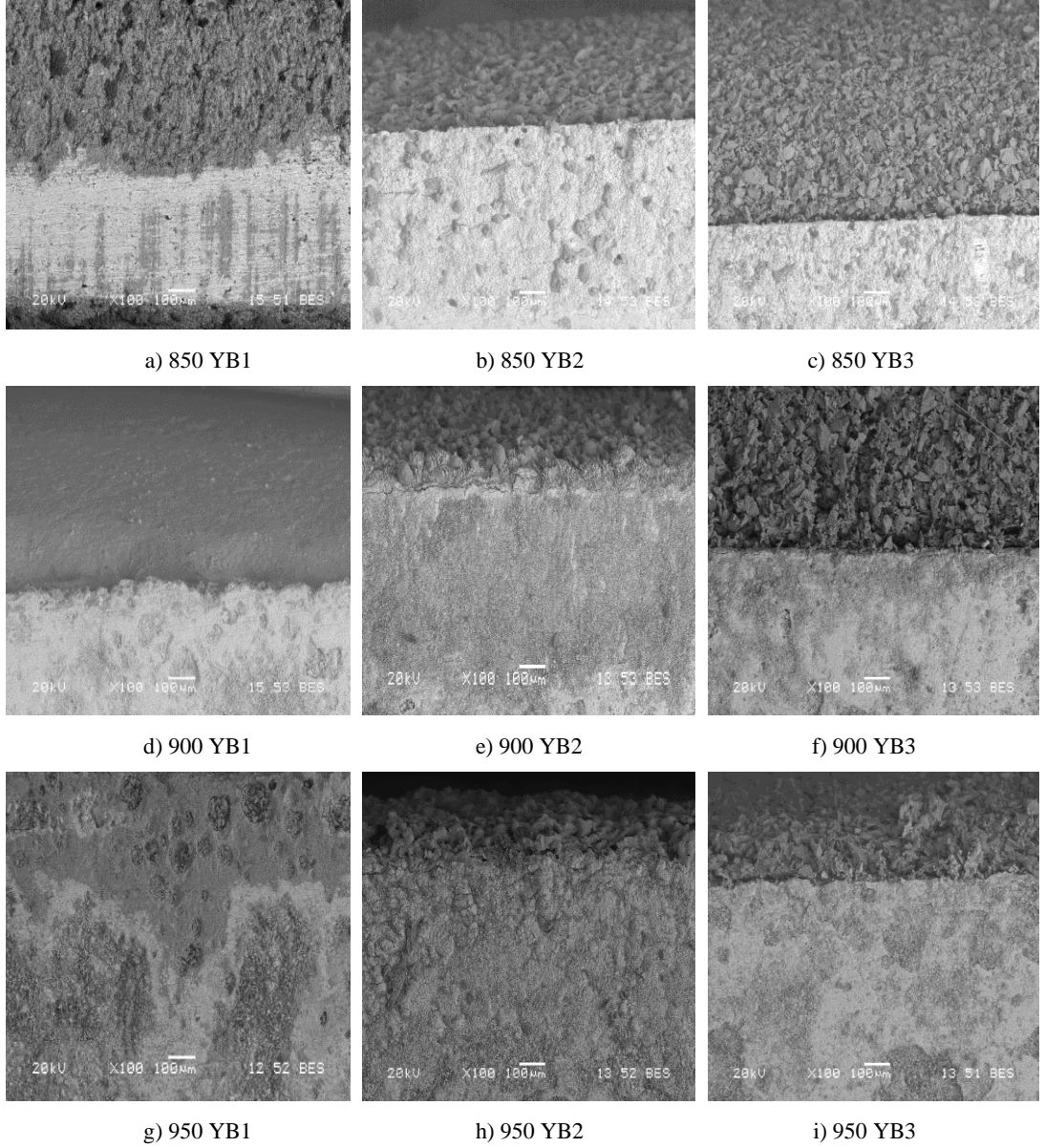
Bu tez çalışmasında, ana bileşen doğal volkanik kayaç bazalta, farklı oranlardaki atık pencere camı ve Na_2CO_3 katkılarıyla üç bileşim hazırlanmıştır.

KOYP’de conta malzemesi olarak kullanımının uygunluğu araştırılması amacıyla bu bileşimlere 850,900 ve 950 °C’de ısıtılma işlemi uygulanmasıyla camdan cam-seramik dönüşümü gerçekleştirilmiş ve cam-seramik contanın altlık yüzeye yapışması sağlanmıştır. YB1, YB2 ve YB3 kodlu contaların da akım toplayıcı interkonnektör malzemesiyle (439,409,441,430 ve crofer /5 farklı paslanmaz çelik) bağlanmalarının incelenmesi için, conta-akım toplayıcı ara yüzeylerine SEM analizi gerçekleştirilmiştir. Analiz öncesi incelenecek tüm numunelere zımparalama yapılarak oluşan oksit tabakası kaldırılmıştır.

5.5.1. 430 ferritik paslanmaz çelik altlık- YB1, YB2 ve YB3 arayüzey incelemesi

Termal genleşme katsayısı analizlerinin 400°C’deki genleşme değerleri, YB1 bileşiminin $11,6359 \times 10^{-6}$, YB2 bileşiminin $13,6938 \times 10^{-6}$ ve YB3 bileşiminin ise $14,6637 \times 10^{-6}$ olarak tespit edilmiştir. Kullanılacak 439,409,441,430 ve crofer paslanmaz çelik akım toplayıcı malzemelerin değerleri sırasıyla $\sim 10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\sim 12,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\sim 11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\sim 11,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ve $\sim 12,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ’dir. Önceki bölümlerde de bahsedildiği gibi pil bileşenlerin genleşme değerlerinin birbirine yakın olması gerektiği belirtilmişti. Bu sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda ise en iyi uyumun 430 altlık malzemesi ve YB1 bileşiminde olacağı öngörülmektedir.

YB1 bileşiminin üç farklı sıcaklıktaki SEM arayüzey görüntüleri incelendiğinde en conta akım toplayıcı arasında iyi yapışmanın 900 °C’de olduğu açıkça görülmektedir (Şekil 5.13. d). Isı mikroskobu analizinde en düşük yumuşama sıcaklığının (739 °C) YB1 bileşiminde olduğu belirlenmişti. Görüntülerden elde edilen sonuçların da hem termal genleşme katsayısı sonuçlarıyla hem de yumuşama sıcaklığı sonuçlarıyla uyumlu olduğu görülmektedir. 950 °C’de 430 paslanmaz çeliğin oksidasyon sıcaklığı aşıldığı için oksitlenmelerin meydana geldiği de göze çarpmaktadır. 430 Altık malzeme- YB1, YB2 ve YB3 SEM arayüzey inceleme sonuçları (850,900 ve 950 °C’) Şekil 5.13.’de verilmiştir.

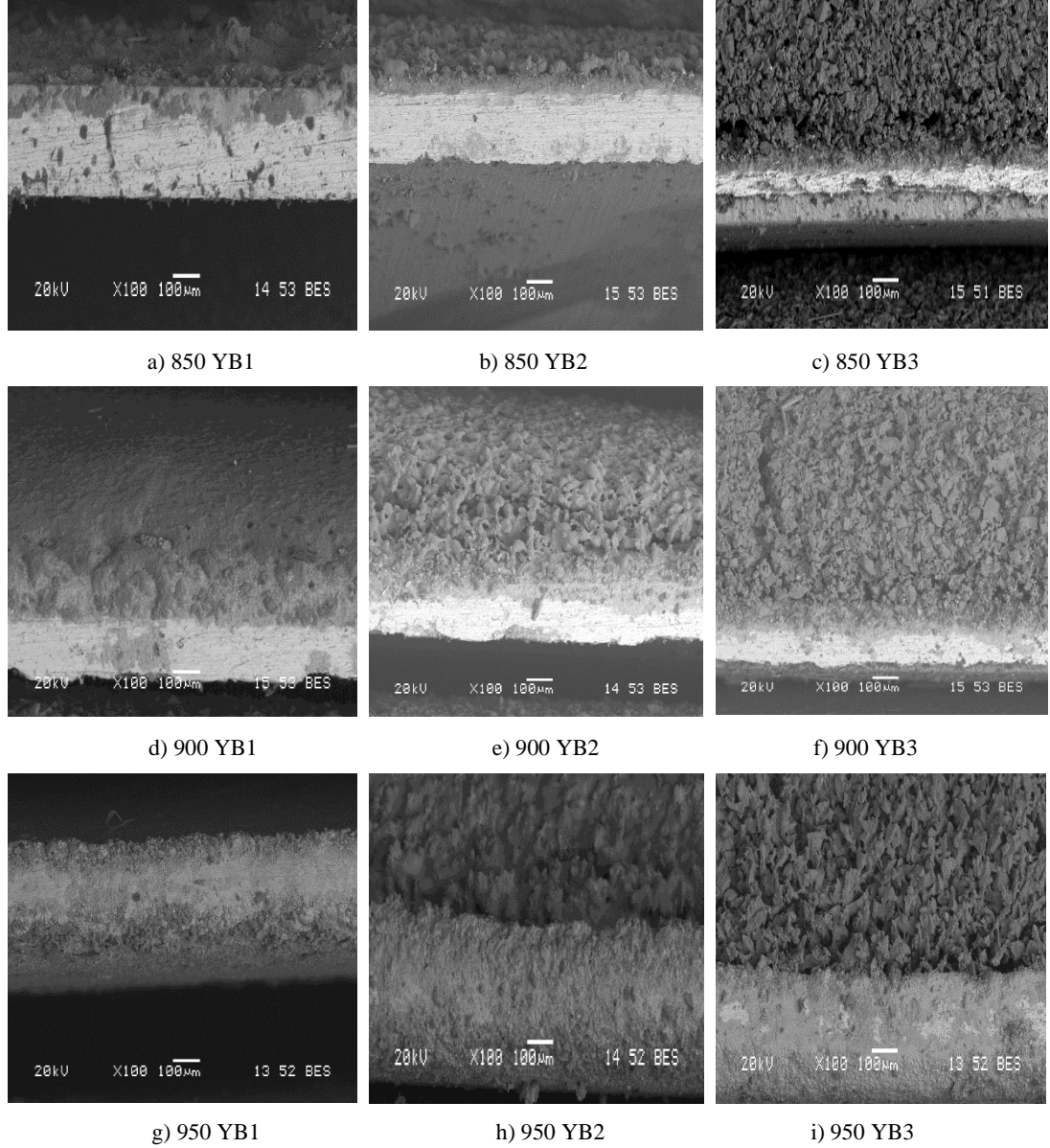


Şekil 5.13. 430 altlık malzeme ile cam seramik conta arayüzünün 850,900 ve 950°C’ deki SEM conta-akım toplayıcı arayüzey görüntüleri

YB2 bileşiminin 430 akım toplayıcı malzemesi ile arayüzeyi incelendiğinde ise, YB2 bileşiminin termal genleşme katsayısının 430 altlık malzemesinininkine yakın olmamasından dolayı iyi bir yapışma olmadığı görülmektedir. Yumuşama sıcaklıkları göz önünde bulundurulduğunda tanelerin YB1 bileşimine kıyasla daha iri kaldığı açıkça gözlenmektedir. YB3 bileşiminin üç farklı sıcaklıktaki sonuçları incelendiğinde ise YB2 sonuçlarına benzer şekilde tanelerin daha iri kaldığı ve iyi bir yapışma olmadığı söylenebilir.

5.5.2. Crofer ferritik paslanmaz çelik altlık- YB1, YB2 ve YB3 arayüzey incelemesi

Crofer altlık malzeme- YB1, YB2 ve YB3 SEM arayüzey inceleme sonuçları (850,900 ve 950 °C')Şekil 5.14.'da verilmiştir.



Şekil 5.14. Crofer APU altlık malzeme ile cam seramik conta arayüzeyinin 850,900 ve 950°C' deki SEM conta-akım toplayıcı arayüzey görüntüleri

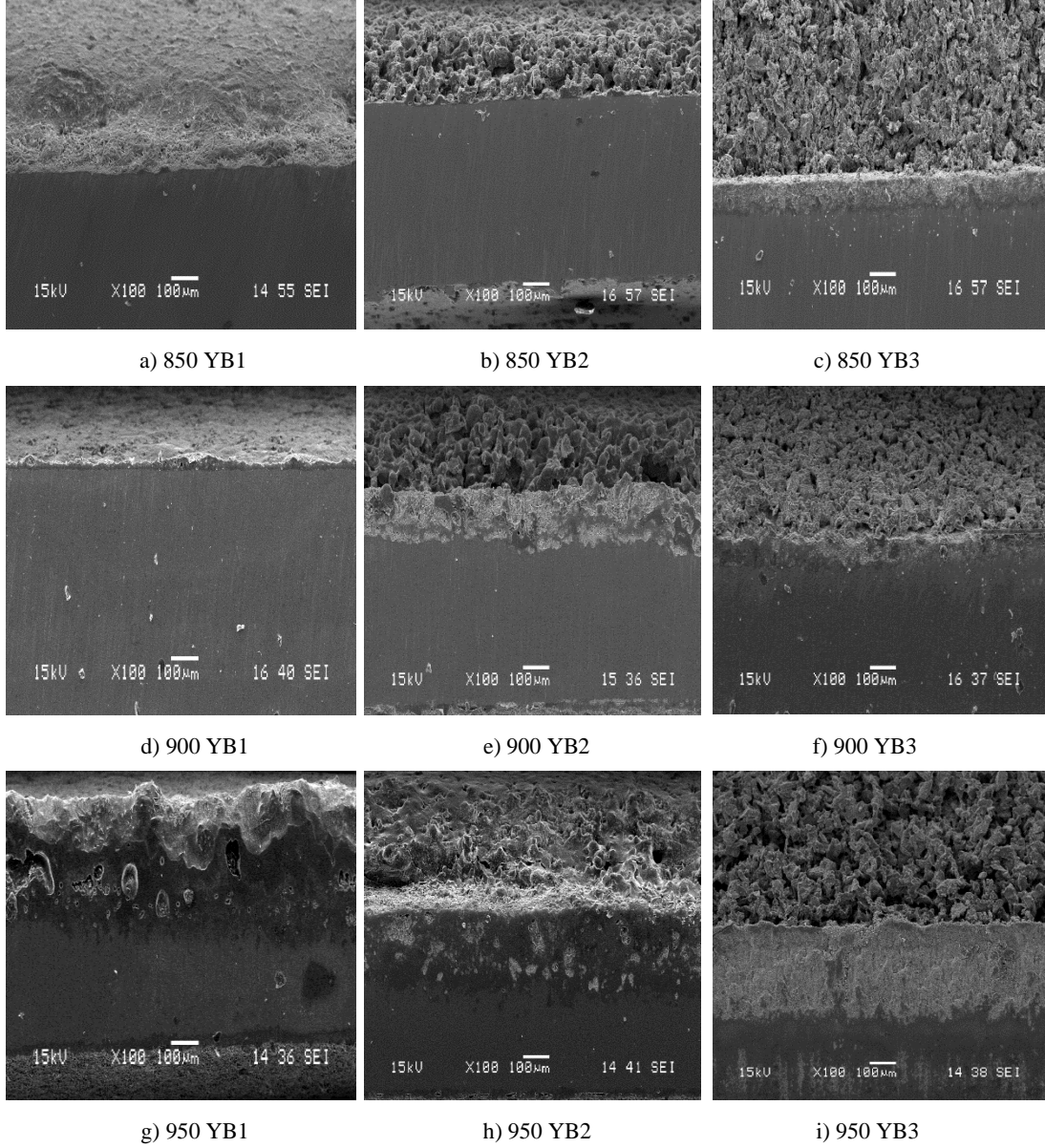
Crofer altlık malzemesi- conta arasındaki ara yüzeyler 430 altlık malzemesindeki sonuçlarla benzer şekildedir. 850 °C' deki sonuçlar incelendiğinde yeterli bir erime

gözenmemiştir. Üç farklı bileşim karşılaştırıldığında yumuşama sıcaklığıyla doğru orantılı olarak YB1 bileşimindeki erimenin ve bağlanmanın daha iyi olduğu görülmektedir.

900 °C' deki SEM görüntüleri incelendiğinde 850 °C'ye göre daha iyi bir bağlanma olduğu açıkça göze çarpmaktadır. Üç farklı bileşim karşılaştırıldığında en iyi bağlanmanın YB1 bileşiminde olduğu açıkça görülmektedir. Tanelerdeki erime 850°C 'ye kıyasla daha iyi gerçekleşmiştir. Fakat genel değerlendirme yapıldığında bu sıcaklık için YB3 için yeterli bir erime gerçekleşmemiştir. Bu sonuç yumuşama sıcaklığından elde edilen veriler ile uyum göstermektedir. YB3 bileşiminin yumuşama sıcaklığı 1038 °C'dir ve gerçekleşen ısı işlem sıcaklıkları bu bileşim için tanelerin erimesinde yeterli olmamıştır. 950 °C' deki SEM görüntüleri incelendiğinde ise yine oksitlenmenin hafif derece meydana geldiği görülmektedir.

5.5.3. 409 ferritik paslanmaz çelik altlık- YB1, YB2 ve YB3 arayüzey incelemesi

409 altık paslanmaz çelik malzeme- YB1, YB2 ve YB3 SEM arayüzey inceleme sonuçları (850,900 ve 950 °C') Şekil 5.15.'de gösterilmiştir.



Şekil 5.15. 409 altlık malzeme ile cam seramik conta arayüzünün 850, 900 ve 950°C’ deki SEM conta-akım toplayıcı arayüzey görüntüleri

409 altlık malzemesinde de Crofer ve 430 altlık malzemelerinin sonuçlarına benzer şekilde 850°C’ de yapılan ısıtma işlemi, üç bileşim arasında değerlendirme yapıldığında en iyi bağlanmanın YB1 bileşiminde olduğu net bir şekilde görülmektedir. YB2 ve YB3 bileşimlerinde taneler daha iri görünümündedir. Bu durum YB2 ve YB3 bileşimlerinde yumuşamanın daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır.

900 °C'deki SEM görüntüleri incelendiğinde 850 °C'ye göre daha iyi bir bağlanma gerçekleşmiştir. YB2 ve YB3 bileşimlerinde de 850 °C'ye kıyasla cam tozlarda daha iyi bir erime gerçekleşmiş olup yine de yeterli seviyelerde değildir. En iyi bağlanma ise YB1 bileşiminde gözlenmektedir. Bu sonuç, termal genleşme katsayısı verileriyle uyum göstermektedir.

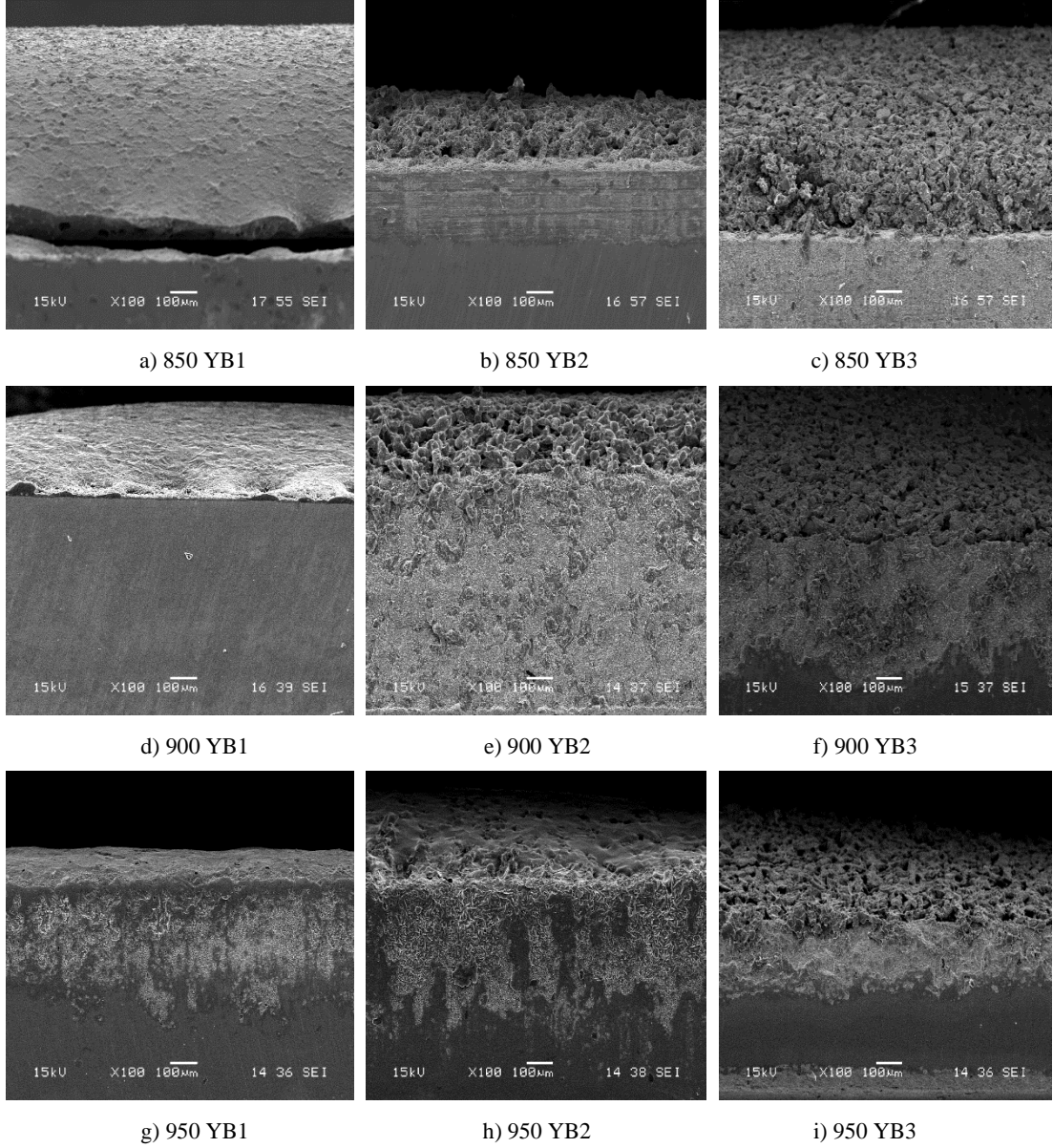
950 °C'deki SEM görüntüleri incelendiğinde ise diğer altlık malzemelere göre oksitlenmenin daha belirgin olduğu gözlenmiştir. Bu durum muhtemelen 409 akım toplayıcı malzemesinin oksitlenme sıcaklığının (815 °C), 430 (850 °C) ve Crofer'e (900 °C) göre daha düşük olmasından kaynaklanmaktadır [99, 112, 113]. En iyi yapışma YB1 bileşiminde gerçekleşmiştir ve YB2, YB3 bileşimlerinde taneler daha iri görünümündedir.

5.5.4. 441 ferritik paslanmaz çelik altlık- YB1, YB2 ve YB3 arayüzey incelemesi

441 altlık malzeme- YB1, YB2 ve YB3 SEM arayüzey inceleme sonuçları (850,900 ve 950 °C) Şekil 5.16.'da verilmiştir.

441 altlık malzemesinde diğer altlık malzemelerden farklı olarak 850 °C'de gerçekleşen ısı işlemde YB1 bileşiminde iyi bir bağlanma gerçekleşmemiş ve ayrılma gözlenmiştir. YB2 ve YB3 bileşiminde ise ısı işlem sıcaklığı tanelerin erimesi için yeterli olmamıştır. Sonuçlar, yumuşama sıcaklığı analizleri ile uyumludur.

900 °C'de YB1 bileşiminde iyi bir bağlanma meydana geldiği görülmektedir. YB2 ve YB3 bileşimindeki durum ise 850°C'de olana benzer şekildedir. 950 °C'de ise oksitlenmeler net bir şekilde görülmektedir.



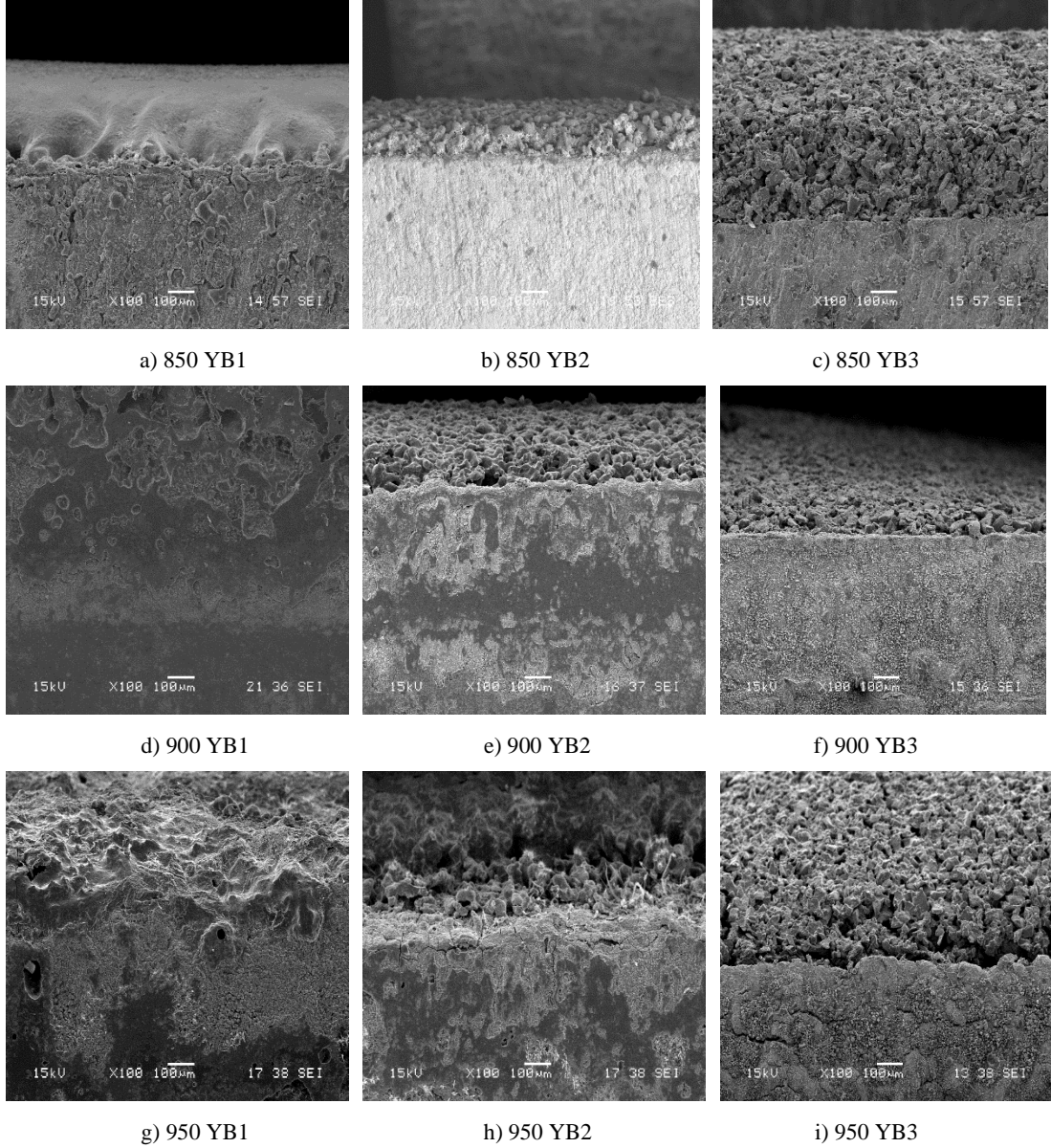
Şekil 5.16. 441 altlık malzeme ile cam seramik conta arayüzeyinin 850, 900 ve 950°C’ deki SEM conta-akım toplayıcı arayüzey görüntüleri

5.5.5. 439 ferritik paslanmaz çelik altlık- YB1, YB2 ve YB3 arayüzey incelemesi

439 altlık malzeme- YB1, YB2 ve YB3 SEM arayüzey inceleme sonuçları (850,900 ve 950 °C) Şekil 5.17.’de verilmiştir.

439 paslanmaz çeliğin termal genleşme katsayısı, diğer altlık malzemeler ile karşılaştırıldığında, bileşimler ile arasında en çok farklılık gösteren altlık malzemedir.

Bu durumda SEM mikroyapılarına yansımaktadır ve bu sebepten dolayı da her üç bileşim için iyi bir bağlanma oluşmadığı söylenebilir.



Şekil 5.17. 439 altlık malzeme ile cam seramik conta arayüzünün 850, 900 ve 950°C’ deki SEM conta-akım toplayıcı arayüzey görüntüleri

Üç sıcaklık ve üç bileşim arasındaki sonuçlar incelendiğinde en iyi bağlanmanın 850°C’de ısıl işlem yapılan YB1 bileşiminde olduğu görülmektedir. 439 altlık malzemesinin oksidasyon sıcaklığı 800-900°C’dir [114]. Bu sonuçla ilişkili olarak 900 ve 950 °C’de oksitlenmenin meydana geldiği tespit edilmiştir.

BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Sonuçlar

Bu tez çalışmasında iki konu üzerine araştırma yapılmıştır. Birincisi, ana malzemesi doğal volkanik kayaç olan bazaltdan üretilmiş sızdırmazlık conta malzemelerin KOYP kullanım için uygunluğunun araştırılmasıdır. Çalışmada, %50 bazalt oranı sabit tutularak farklı oranlarda atık pencere camı ve Na_2CO_3 ilavesiyle üç farklı bileşim hazırlanmıştır. İkincisi ise KOYP’nde akım toplayıcı interkonnektör malzeme olarak hâlihazırda kullanılan Crofer APU 22 malzemesine alternatif paslanmaz çelik araştırılmasıdır. Bu amaç için maksimum kullanım sıcaklıkları, kimyasal ve fiziksel özellikleri de göz önünde bulundurularak crofer dışında AISI 430,439,441, 409 paslanmaz çelikleri kullanılmış ve KOYP için uygunluğu araştırılmıştır.

Üç farklı bileşimdeki cam-seramik contalar, paslanmaz çelik interkonnektör akım toplayıcı malzeme üzerine daldırma yöntemi ile kaplanıp üç farklı sıcaklıkta (850,900 ve 950 °C) ısıl işleme tabi tutularak akım toplayıcı/cam-seramik bağlanması gerçekleştirilmiştir. Sonrasında cam-seramik conta ile akım toplayıcı malzeme arasındaki ara yüzey özellikleri incelenmiştir.

Deneysel çalışmalar sonunda elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- a. Bu tez çalışmasından doğal bir volkanik kayaç olan bazalt kayacından KOYP’nde kullanılmak üzere cam seramik sızdırmazlık contalarının üretilebilirliği/ uygunluğu araştırılmıştır. %50 bazalt oranı sabit tutularak değişik oranlarda Na_2CO_3 ve atık pencere camı ilave edilerek 3 farklı cam bileşimi hazırlanmıştır. Hazırlanan bileşimler 1500 °C’de ergitilip başarıyla

dökülmüştür. Dökülen cam numunelere XRD analizi yapılmış ve amorf yapıda oldukları tespit edilmiştir.

- b. Isı mikroskobu analizi sonucunda YB1, YB2 ve YB3 için sinterleme sıcaklıkları sırasıyla, 630, 614 ve 960° C olarak tespit edilmiştir. En düşük yumuşama sıcaklığı 738 °C ile YB1 bileşiminde, en yüksek de 1038 °C ile YB3 bileşiminde ölçülmüştür. YB2 bileşiminin yumuşama sıcaklığı ise 990 °C'dir. Küre sıcaklıkları ise YB1, YB2 ve YB3 için sırasıyla 882,1018 ve 1056 °C olarak tespit edilmiştir.
- c. DTA analiz sonuçları incelendiğinde, analiz birkaç kez tekrarlanmasına rağmen, cam geçiş sıcaklığı ve kristallenme sıcaklığı net bir şekilde tespit edilememiştir. Bu sebepten dolayı ısı işlem sıcaklığının tespitinde yumuşama sıcaklıkları değerlendirmeye alınmıştır.
- d. 3 farklı bileşimde hazırlanan tozlar daldırma yöntemiyle 5 farklı akım toplayıcı paslanmaz çelik malzeme üzerine başarıyla kaplanmıştır.
- e. Yumuşama sıcaklıkları ve KOYP çalışma şartları göz önünde bulundurularak kaplanan cam-altlık malzemeler sızdırmazlık oluşması ve bağlanma gerçekleşmesi için 850, 900 ve 950°C'de ısı işlemi tabi tutulmuştur. Ayrıca tozlardan presleme ile hazırlanan silindirik numunelere de aynı ısı işlemler uygulanmıştır. Isıl işlem sonrası yapılan XRD analizlerinde, amorf yapıdan cam-seramik dönüşümünün gerçekleştiği belirlenmiş ve yapıda kristal fazlar tespit edilmiştir.
- f. XRD sonuçları hem bileşime göre hem de sıcaklığa göre ayrı ayrı incelenmiştir.

YB1 bileşiminde, Magnesioferrite- $MgFe_2O_4$, Combeite- $Na_4Ca_4(Si_6O_{18})$, Akermanite- $(Ca_{1.53}Na_{0.51})(Mg_{0.39}Al_{0.41}Fe_{0.16})Si_2O_7$, Majorite- $Mg_3Fe_2Si_3O_{12}$ ve Nepheline- $Na_{6.65}Al_{6.24}Si_{9.76}O_{32}$, Augite- $(CaMg_{0.74}Fe_{0.25})Si_2O_6$, Combeite-

$\text{Na}_{5.27}\text{Ca}_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})$ ve Nepheline- NaAlSiO_4 , Akermanite- $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ve Rankinite- $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ kristal fazları oluşmuştur.

YB2 bileşiminde, Combeite- $\text{Na}_4\text{Ca}_4(\text{Si}_6\text{O}_{18})$, Sodium Aluminum Silicate- $(\text{Na}_2\text{O})_{0.33}\text{NaAlSiO}_4$, Calcium Aluminum Oxide- $\text{Ca}_2(\text{Al}_2\text{O}_5)$ ve Sodium Aluminum Silicon Oxide- $\text{Na}_{1.65}(\text{Al}_{1.65}\text{Si}_{0.35}\text{O}_4)$, Pigeonite- $\text{Ca}_{0.10}\text{Mg}_{0.34}\text{Fe}_{0.56}\text{SiO}_3$, Sodium Aluminum Silicon Oxide- $\text{Na}_{1.52}(\text{Al}_{1.45}\text{Si}_{0.55}\text{O}_4)$ ve Combeite- $\text{Na}_{4.24}\text{Ca}_{3.8}(\text{Si}_6\text{O}_{18})$, $\text{Mg}(\text{SiO}_3)$ ve Combeite- $\text{Na}_{5.27}\text{Ca}_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})$ kristal fazları oluşmuştur.

YB3 bileşiminde, Sodium Aluminum Silicate- $\text{Na}_{1.75}\text{Al}_{1.75}\text{Si}_{0.25}\text{O}_4$, Combeite- $\text{Na}_{5.27}\text{Ca}_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})$ ve Sodium Magnesium Aluminum Silicate- $\text{Na}_3\text{MgAlSi}_2\text{O}_8$ kristal fazları oluşmuştur.

Oluşan fazlar arasında termal genleşme katsayısı yüksek kromat fazına rastlanmamıştır.

- g. Termal genleşme katsayıları YB1, YB2 ve YB3 bileşimleri için sırasıyla $11,6359 \times 10^{-6}$, $13,6938 \times 10^{-6}$ ve $14,6637 \times 10^{-6}$ olarak tespit edilmiştir. Akım toplayıcı paslanmaz çelik altlıklar 439,409,441,430 ve crofer malzemelerin termal genleşmeleri de $\sim 10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\sim 12,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\sim 11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\sim 11,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ve $\sim 12,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 'dir. Sonuçlar değerlendirildiğinde hazırlanan bileşimlerden altlık malzemelere en yakın termal genleşmenin YB1 bileşimine ait olduğu görülmektedir.
- h. Her üç bileşimin aynı sıcaklık değerindeki SEM görüntüleri incelendiğinde, conta bileşimlerin bağlanma üzerinde büyük bir etkisi olduğu görülmektedir. Cam seramik conta- altlık arasındaki en iyi bağlanma, en düşük alkali oranına sahip YB1 bileşiminde gerçekleşmiş olup, alkali oranının artmasıyla taneler erimeyerek bağlanma zorlaşmış, tanelerin daha iri bir halde kaldığı gözlenmiştir. Bunun nedeninin muhtemelen, yüksek sıcaklık şartlarında

alkalilerin, daha yüksek ergime sıcaklığına sahip yeni fazlar oluşturduğu düşünülmektedir.

Her üç bileşimin farklı sıcaklık değerindeki SEM görüntüleri incelendiğinde ise, cam seramik conta- altlık arasındaki en iyi bağlanmanın 439 altlık malzemesi dışındaki tüm altlıklarda 900°C’de meydana geldiği görülmektedir. Taneler 850°C’de daha iri bir şekilde olup, erime istenilen seviyede gerçekleşmemiştir. 950°C’de ise oksitlenmeler meydana gelmiştir. Bunun sebebi çalışmadaki altlık malzemelerin kullanım sıcaklığının 800- 900°C aralığında olmasıdır. 439 altlık malzemesinde en iyi bağlanma ise 850°C’de olup, 900°C ve 950°C’de oksitlenmeler meydana gelmiştir.

- i. Her altlık malzeme kendi arasında değerlendirildiğinde ise, YB1 bileşiminin 900°C’de sıcaklıkta, Crofer, 430, 441 ve 409 altlık malzemelerinde daha iyi bir bağlanma özelliği göstermiştir. 439 altlık malzemesinde ise en iyi bağlanma YB1 bileşiminde 850°C’de görülmüştür. Altlık malzemelerin termal genleşme katsayılarının diğer pil bileşenlerin genleşme katsayısı değerlerine yakın olması gerektiği göz önünde bulundurulmalıdır ve değerler arasındaki fark $1 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ’den büyük olmamalıdır. 439 altlık malzemesinin ile conta bileşimlerinin termal genleşme katsayıları arasındaki en düşük fark YB1 bileşimi için $1,6 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ’dir. YB2 ve YB3 bileşiminde fark daha da artmaktadır. Bu sebepten dolayı da 439 altlık malzemesi kullanım için uygun görülmemiştir. Halihazırda kullanılan Crofer altlık malzemesinin yanında, çalışmadaki 3 farklı paslanmaz çelik de aday gösterilebilir. Fakat altlık malzemelerin, 950°C çalışma sıcaklığında meydana gelen oksitlenmelerden dolayı KOYP için kullanıma uygun olmayacağı düşünülmektedir.

6.2. Öneriler

- a. Çalışmada kullanılan bazalta farklı katkı maddeleri ilavesi ile, KOYP pil bileşimlerinin termal genleşme katsayısına yakın yeni bileşimler araştırılabilir.

- b. Konya yöresi dışında farklı bölgelerdeki bazalt malzemeleri ile çalışmalar yapılarak, sonuçların nasıl etkileneceği araştırılabilir.
- c. 950°C’ de de kullanıma uygun olabilecek farklı altlık malzemeler araştırılabilir.
- d. Yüksek sıcaklıkta oksitlenmeleri engelleyebilecek kaplamalar araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Bartolucci, L., ve ark., Hybrid renewable energy systems for household ancillary services. *International Journal of Electrical Power & Energy Systems*, 2019. 107: p. 282-297.
- [2] Tanç, B., ve ark., Overview of the next quarter century vision of hydrogen fuel cell electric vehicles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019. 44(20): p. 10120-10128.
- [3] Arshad, A., ve ark., Energy and exergy analysis of fuel cells: A review. *Thermal Science and Engineering Progress*, 2019. 9: p. 308-321.
- [4] Abdel-Rehim, A.A., The influence of electromagnetic field on the performance and operation of a PEM fuel cell stack subjected to a relatively low electromagnetic field intensity. *Energy Conversion and Management*, 2019. 198: p. 111906.
- [5] Talaat, M., M.A. Farahat, and M.H. Elkholy, Renewable power integration: Experimental and simulation study to investigate the ability of integrating wave, solar and wind energies. *Energy*, 2019. 170: p. 668-682.
- [6] Mohammed, H., ve ark., Direct hydrocarbon fuel cells: A promising technology for improving energy efficiency. *Energy*, 2019. 172: p. 207-219.
- [7] Sreedhar, I., ve ark., Recent advances in material and performance aspects of solid oxide fuel cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2019. 848: p. 113315.
- [8] Wang, S.-F., ve ark., Effect of additives on the thermal properties and sealing characteristic of BaO-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ glass-ceramic for solid oxide fuel cell application. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009. 34(19): p. 8235-8244.
- [9] Ayawanna, J., N. Kingnoi, and N. Laorodphan, Effect of bismuth oxide on crystallization and sealing behavior of barium borosilicate glass sealant for SOFCs. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2019. 509: p. 48-53.

- [10] Mejía Gómez, A.E., ve ark., Nanostructured La_{0.5}Ba_{0.5}CoO₃ as cathode for solid oxide fuel cells. *Ceramics International*, 2019. 45(11): p. 14182-14187.
- [11] Timurkutluk, B., S. Celik, and E. Ucar, Effects of solid loading on joining and thermal cycling performance of glass-ceramic sealing pastes for solid oxide fuel cells. *Ceramics International*, 2019. 45(10): p. 12845-12850.
- [12] Rodríguez-López, S., ve ark., Glass–ceramic seals in the system MgOBaOB₂O₃SiO₂ operating under simulated Sofc conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016. 41(34): p. 15335-15345.
- [13] Yılmaz, S., ve ark., Structural characterization of basalt-based glass–ceramic coatings. *Materials & Design*, 2006. 27(10): p. 1092-1096.
- [14] Ercenk, E., B. Guven, and S. Yilmaz, Crystallization kinetics of machinable glass ceramics produced from volcanic basalt rock. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2018. 498: p. 262-271.
- [15] Veluswamy, G.K., ve ark., Biohythane as an energy feedstock for solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019. 44(51): p. 27896-27906.
- [16] Zeren, F. and H.T. Akkuş, The relationship between renewable energy consumption and trade openness: New evidence from emerging economies. *Renewable Energy*, 2020. 147: p. 322-329.
- [17] Bouraiou, A., ve ark., Status of renewable energy potential and utilization in Algeria. *Journal of Cleaner Production*, 2019: p. 119011.
- [18] Longo, S., ve ark., Life cycle energy and environmental impacts of a solid oxide fuel cell micro-CHP system for residential application. *Science of The Total Environment*, 2019. 685: p. 59-73.
- [19] Lian, J., ve ark., A review on recent sizing methodologies of hybrid renewable energy systems. *Energy Conversion and Management*, 2019. 199: p. 112027.
- [20] Barbir, F., Chapter One - Introduction, in *PEM Fuel Cells (Second Edition)*, F. Barbir, Editor. 2013, Academic Press: Boston. p. 1-16.
- [21] Iqbal, M.Z., ve ark., Recent developments in graphene based novel structures for efficient and durable fuel cells. *Materials Research Bulletin*, 2020. 122: p. 110674.
- [22] Hooger, G., *Fuel Cell Technology Handbook*, Boca Raton, FL: CRC Press, . 2003.

- [23] Yilmaz, A., ve ark., Fuel Cell Technology. Technological Applied Sciences, 2017. 12.
- [24] Barbir, F., Chapter Ten - Fuel Cell Applications, in PEM Fuel Cells (Second Edition), F. Barbir, Editor. 2013, Academic Press: Boston. p. 373-434.
- [25] Dempsey, J., Hydrogen Fuel Cell Engines and Related Technologies Revision 0, December 2001 College of the Desert, Palm Desert, CA, USA Energy Technology Training Center
- [26] Andújar, J.M. and F. Segura, Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2009. 13(9): p. 2309-2322.
- [27] [http://www.chfca.ca/.](http://www.chfca.ca/), Erişim Tarihi: 06.12.2020.
- [28] [https://docplayer.biz.tr/6422588-Elektrik-yakit-hucreleri-ve-piller.html.](https://docplayer.biz.tr/6422588-Elektrik-yakit-hucreleri-ve-piller.html), Erişim Tarihi: 06.12.2020.
- [29] <https://muhendistan.com/yakit-pili-nedir/> , Erişim Tarihi: 06.12.2020.
- [30] <https://www.britannica.com/technology/fuel-cell> , Erişim Tarihi: 06.12.2020.
- [31] <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/fuel-cells> , Erişim Tarihi: 06.12.2020.
- [32] Erden, E., Kati Oksit Yakıt pilleri için Bi₂O₃ Katkılı Katı Elektrolit-Katot Elektrot Malzemelerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İleri Teknolojiler Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2019.
- [33] [http://yunus.hacettepe.edu.tr/~yilser/yakitpili.](http://yunus.hacettepe.edu.tr/~yilser/yakitpili), Erişim Tarihi: 20.12.2020.
- [34] Siwal, S.S., ve ark., Electrocatalysts for electrooxidation of direct alcohol fuel cell: chemistry and applications. Materials Today Chemistry, 2019. 14: p. 100182.
- [35] [https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/4510259.](https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/4510259), Erişim Tarihi: 20.12.2020.
- [36] [https://docplayer.biz.tr/87323292-Yakit-pilleri-mucahit-coskun.html.](https://docplayer.biz.tr/87323292-Yakit-pilleri-mucahit-coskun.html), Erişim Tarihi: 30.12.2020.
- [37] Radha, M.A., Synthesis And Characterization Of Hydrocarbon Based Nanocomposite Membrane For Pem Fuel Cells Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Doktora Tezi, 2018

- [38] http://bilsenbesergil.blogspot.com/p/6_70.html., Erişim Tarihi: 04.01.2021.
- [39] https://issuu.com/motorsitem/docs/yakitpili__1_., Erişim Tarihi: 04.01.2021.
- [40] Özdemir, Y., Cross-Linked Polybenzimidazole Membranes For High Temperature Pem Fuel Cells, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2018.
- [41] Fazlıoğlu, B., Manganese And Vanadium Impregnated Anode Systems For Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells, Boğaziçi University Fen Bilimleri Enstitüsü, Anorganik Kimya Ana Bilim Dalı 2018.
- [42] İNCE, A.C., System-Level Modeling And Simulation Of Direct Methanol Fuel Cells, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2019
- [43] Önbilgin, S., Katı Oksit Yakıt Pilleri İçin Pres Yöntemiyle İnterkonnektör Geliştirilmesi, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2019.
- [44] Yaraşan, Ö., Development Of Novel Electrolyte And Anode Materials For Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell Boğaziçi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2014.
- [45] Williams, M.C., Chapter 2 - Fuel Cells, in Fuel Cells: Technologies for Fuel Processing, D. Shekhawat, J.J. Spivey, and D.A. Berry, Editors. 2011, Elsevier: Amsterdam. p. 11-27.
- [46] Chang, Y., ve ark., Humidification strategy for polymer electrolyte membrane fuel cells – A review. Applied Energy, 2018. 230: p. 643-662.
- [47] Behling, N.H., Chapter 3 - History of Alkaline Fuel Cells, in Fuel Cells, N.H. Behling, Editor. 2013, Elsevier. p. 37-51.
- [48] Kalogirou, S.A., Chapter 7 - Industrial Process Heat, Chemistry Applications, and Solar Dryers, in Solar Energy Engineering (Second Edition), S.A. Kalogirou, Editor. 2014, Academic Press: Boston. p. 397-429.
- [49] Saebea, D., C. Chaiburi, and S. Authayanun, Model based evaluation of alkaline anion exchange membrane fuel cells with water management. Chemical Engineering Journal, 2019. 374: p. 721-729.
- [50] Abderezzak, B., 1 - Introduction to Hydrogen Technology, in Introduction to Transfer Phenomena in PEM Fuel Cell, B. Abderezzak, Editor. 2018, Elsevier. p. 1-51.

- [51] Salameh, Z., Chapter 4 - Energy Storage, in Renewable Energy System Design, Z. Salameh, Editor. 2014, Academic Press: Boston. p. 201-298.
- [52] Eapen, D.E., S.R. Suseendiran, and R. Rengaswamy, 2 - Phosphoric acid fuel cells, in Compendium of Hydrogen Energy, F. Barbir, A. Basile, and T.N. Veziroğlu, Editors. 2016, Woodhead Publishing: Oxford. p. 57-70.
- [53] Breeze, P., Chapter 7 - Fuel Cells, in Power Generation Technologies (Second Edition), P. Breeze, Editor. 2014, Newnes: Boston. p. 129-152.
- [54] Eapen, D.E., S.R. Suseendiran, and R. Rengaswamy, 2 - Phosphoric acid fuel cells.. in Compendium of Hydrogen Energy, F. Barbir, A. Basile, and T.N. Veziroğlu, Editors. 2016, Woodhead Publishing: Oxford. p. 57-70.
- [55] McPhail, S., ve ark., 7 - Molten carbonate fuel cells, in Materials for Fuel Cells, M. Gasik, Editor. 2008, Woodhead Publishing. p. 248-279.
- [56] Bae, J.K., ve ark., Study on LiI and KI with low melting temperature for electrolyte replenishment in molten carbonate fuel cells. International Journal of Hydrogen Energy, 2019. 44(47): p. 25930-25938.
- [57] Cassir, M., ve ark., 3 - Molten carbonate fuel cells, in Compendium of Hydrogen Energy, F. Barbir, A. Basile, and T.N. Veziroğlu, Editors. 2016, Woodhead Publishing: Oxford. p. 71-87.
- [58] Cassir, M., A. Ringuedé, and V. Lair, 17 - Molten Carbonates from Fuel Cells to New Energy Devices, in Molten Salts Chemistry, F. Lantelme and H. Groult, Editors. 2013, Elsevier: Oxford. p. 355-371.
- [59] Shu, L., ve ark., Advanced perovskite anodes for solid oxide fuel cells: A review. International Journal of Hydrogen Energy, 2019. 44(59): p. 31275-31304.
- [60] Minh, N.Q., Solid oxide fuel cell technology—features and applications. Solid State Ionics, 2004. 174(1): p. 271-277.
- [61] Darçın, A.E.Ç., Katı Oksit Yakıt Pilleri İçin Doğal Kayaçlardan Üretilen Cam-Seramik Contaların Arayüzey Özelliklerinin İncelenmesi Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2018
- [62] Çakar, S., Katı Oksit Yakıt Pillerinde Kullanılabilir Özellikli Nb₂O₅ Katkılanmış δ-Bi₂O₃ Tabanlı Katı Elektrolitlerin İnce Filmlerinin Üretilmesi ve Karakterizasyonları, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2011.

- [63] Mat, A., Katı Oksit Yakıt Pilleri İçin İletken Pasta Geliştirilmesi, Niğde Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2011.
- [64] Fettah, S., Katı Oksit Yakıt Pilinin Atık Isısından Elektrik Enerjisi Üretim Sisteminin Deneysel Analizi Başkent Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Enerji Mühendisliği (Enerji ve Güç Sistemleri) Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2010.
- [65] Çınar, Y., Katı Oksit Yakıt Pili Kojenerasyon Sistemlerinin Konutlarda Uygulanması, Niğde Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2011.
- [66] <https://muhendisgelisim.com/yakit-pilielektrokimyasal-unite-nedir/>, Erişim Tarihi: 29.01.2021.
- [67] <https://docplayer.biz.tr/2697566-T-c-zonguldak-karaelmas-universitesi-muhendislik-fakultesi-cevre-muhendisligi-bolumu-cev-346-yakit-pilleri-ders-notlari-prof-dr.html>, Erişim Tarihi: 17.02.2021.
- [68] <https://www.slideshare.net/acmtly/hibrit-motorlar-ve-hidrojen-yakitli-motorlar>, Erişim Tarihi: 17.02.2021.
- [69] Dawood, F., M. Anda, and G.M. Shafiullah, Hydrogen production for energy: An overview. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020. 45(7): p. 3847-3869.
- [70] Zhang, G., J. Zhang, and T. Xie, A solution to renewable hydrogen economy for fuel cell buses – A case study for Zhangjiakou in North China. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020.
- [71] <https://www.enerjiportali.com/hidrojen-enerjisi-nedir/>, Erişim Tarihi: 16.02.2021.
- [72] Yu, D., ve ark., A new LQG optimal control strategy applied on a hybrid wind turbine/solid oxide fuel cell/ in the presence of the interval uncertainties. *Sustainable Energy, Grids and Networks*, 2020. 21: p. 100296.
- [73] Kaur, P. and K. Singh, Review of perovskite-structure related cathode materials for solid oxide fuel cells. *Ceramics International*, 2020. 46(5): p. 5521-5535.
- [74] Dwivedi, S., Solid oxide fuel cell: Materials for anode, cathode and electrolyte. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020.

- [75] Özen, M.K., Katı Oksit Yakıt Pilleri İçin $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ho}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ Temelli Elektrolit Malzemesi Geliştirilmesi, Niğde Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı,Doktora Tezi, 2016.
- [76] Aydın, U., Anot Destekli Mikrotüp Katı Oksit Yakıt Pili Üretimi ve Mikroyapısının İncelenmesi, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalı,Yüksek Lisans, 2018.
- [77] Tıkız, İ., Katı Oksit Yakıt Pillerinde İşletme Parametrelerinin Pil Performansına Etkilerinin İncelenmesi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı,Doktora Tezi, 2015
- [78] Özkuzugüdenli, S., $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Katı Elektrolit İçeren $\text{La}(1-x)\text{Sr}_x\text{CuO}_{2.5}$ Katot Destekli Katı Oksit Yakıt Hücrelerinin Üretilmesi ve Karakterizasyonu, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı,Yüksek Lisans Tezi, 2014
- [79] Sarı, D., Combinatorial Development Of Lsc-113/Lsc-214 Cathode Materials For Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı,Yüksek Lisans Tezi, 2017
- [80] Tan, K.H., H.A. Rahman, and H. Taib, Coating layer and influence of transition metal for ferritic stainless steel interconnector solid oxide fuel cell: A review. International Journal of Hydrogen Energy, 2019. 44(58): p. 30591-30605.
- [81] Timurkutluk, B., ve ark., Determination of formability characteristics of Crofer 22 APU sheets as interconnector for solid oxide fuel cells. International Journal of Hydrogen Energy, 2018. 43(31): p. 14638-14647.
- [82] Bakal, A., Katı Oksit Yakıt Pillerinde Kompozit Cam-Seramik Sızdırmazlık Malzemesinin Dinamik Davranışlarının Deneysel ve Teorik İncelenmesi, Niğde Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı, 2014.
- [83] Bram, M., ve ark., Deformation behavior and leakage tests of alternate sealing materials for SOFC stacks. Journal of Power Sources, 2004. 138(1): p. 111-119.
- [84] Dong, Z., ve ark., A robust glass-ceramic sealing material for solid oxide fuel cells: Effect of $\text{Ba}_3\text{Nb}_2\text{O}_{10}$ phase. Journal of the European Ceramic Society, 2019. 39(4): p. 1540-1545.
- [85] Nguyen, X.-V., ve ark., Study of sealants for SOFC. International Journal of Hydrogen Energy, 2016. 41(46): p. 21812-21819.

- [86] Reis, S.T., ve ark., Crystallization and processing of SOFC sealing glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2010. 356(52): p. 3009-3012.
- [87] Puig, J., ve ark., Optimization of the synthesis route of a barium boron aluminosilicate sealing glass for SOFC applications. *Ceramics International*, 2017. 43(13): p. 9753-9758.
- [88] Ertuğrul, T.Y., Cam Seramik İşlem Koşullarının Katı Oksit Yakıt Pillerinde (Koyp) Sızdırmazlığa Etkilerinin Araştırılması Niğde Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2013.
- [89] Kaur, N., ve ark., Mechanical and thermal properties of SrO/BaO modified Y₂O₃-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ glasses and their compatibility with solid oxide fuel cell components. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2018. 118: p. 248-254.
- [90] Çetin, S., Deli Halil (Osmaniye) Bazaltik Pomzalarının Cam Seramik Yapımında Kullanım Olanakları ve Karakterizasyonu Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, 2012.
- [91] Mahapatra, M.K. and K. Lu, Seal glass compatibility with bare and (Mn,Co)₃O₄ coated Crofer 22 APU alloy in different atmospheres. *Journal of Power Sources*, 2011. 196(2): p. 700-708.
- [92] Wincewicz, K.C. and J.S. Cooper, Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives. *Journal of Power Sources*, 2005. 140(2): p. 280-296.
- [93] Yılmaz, Ş., Volkanik Bazalt Kayaçlarından Cam Seramik Malzeme Üretim Koşullarının Araştırılması ve Özelliklerinin İncelenmesi İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji Mühendisliği Ana Bilim Dalı Doktora Tezi, 1997.
- [94] Yılmaz, Ş., Toplan, Ö., Demirkıran, Ş. Seramik Malzemeler Ders Notu 2014-2015 Güz yarıyılı.
- [95] <http://turkish.stainlesssteel-sheetmetal.com/sale-11769892-1-4509-aisi-441-stainless-steel-data-sheet-custom-stainless-steel-panels.html>., Erişim Tarihi: 10.06.2021.
- [96] <https://www.paslanmazsacelikborufiyatlari.com/439-kalite-paslanmaz-celik/>., Erişim Tarihi: 10.06.2021.
- [97] <https://bircelik.com/tr/kategori/430-1-4016->., Erişim Tarihi: 10.06.2021.

- [98] <https://www.teknikmetal.com/tr/kaliteler/409/>, Erişim Tarihi: 10.06.2021.
- [99] <https://www.vdm-metals.com/>, Erişim Tarihi: 09.06.2021.
- [100] http://www.askaynak.com.tr/contents/34/20110704120329_paslanmaz-celikler.pdf, Erişim Tarihi: 11.06.2021.
- [101] <https://www.an-ka.com/termal-analiz-cihazlari-ve-yontemleri/>, Erişim Tarihi: 24.04.2021.
- [102] <https://artmer.beun.edu.tr/termogravimetrik-ve-diferansiyel-termal-analiz-cihaz-tga-dta.html>, Erişim Tarihi: 24.04.2021.
- [103] <http://www.optonom.com.tr/dilatometre.php>, Erişim Tarihi: 25.04.2021.
- [104] <http://nukbilimler.ankara.edu.tr/elektron-mikroskobu/>, Erişim Tarihi: 01.05.2021.
- [105] <https://www.slideshare.net/iuslu/taramal-elektron-mikroskobu>, Erişim Tarihi: 01.05.2021.
- [106] Salman, S.M., Salama, S.N., Abo-Mosallam, H.A., Contribution of some divalent oxides replacing Li₂O to crystallization characteristics and properties of magnetic glass-ceramics based on Li₂O-Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂, *Ceramics International*, 42,8650-8656,, 2016.
- [107] Zhao, L., Wei, W., Bai, H., Zhang, X., Cang, D., Synthesis of steel slag ceramics: chemical composition and crystalline phases of raw materials. *International Journal of Minerals Metallurgy and Materials*, 22, 325,333, 2015.
- [108] Güvel, Ş.B.A., Refrakter Kaynaklı Cam Hatalarının Fırın İçerisindeki Oluşum Yerlerinin Tespiti, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya, Yüksek Lisans Tezi, 2011.
- [109] <https://avesis.erciyes.edu.tr/>, Erişim Tarihi: 11.06.2021.
- [110] Lima, L.F.d., J.E. Zorzi, and R.C.D. Cruz, Basaltic glass-ceramic: A short review. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 2020.
- [111] Jurado-Egea, J.R., Owen, A.E., Bandyopadhyay, A.K., Electronic conduction in basalt glass and glass-ceramics - correlation with magnetite crystallization. *Journal of Materials Science*, 1987: p. 22: 3602-3606.
- [112] <https://celik.video.blog/paslanmaz-celik-sinif-409/>, Erişim Tarihi: 01.06.2021.

- [113] <https://www.karacapaslanmaz.com/430-1-4016-paslanmaz-celik.>, Erişim Tarihi: 01.06.2021.
- [114] <https://www.karacapaslanmaz.com/paslanmaz-439-439ti.>, Erişim Tarihi: 01.06.2021.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Tuğçe YAŞAR

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	Sakarya Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği	Devam
Lisans	Sakarya Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Metalurji ve Malzeme Mühendisliği	2017
Lise	Gemlik Lisesi	2012

İŞ DENEYİMİ

Yıl	Yer	Görev
2019-2021	Tursam Galvaniz	Kalite Şefi

YABANCI DİL

İngilizce

ESERLER (makale, bildiri, proje vb.)

1. Katı Oksit Yakıt Pilleri İçin Volkanik Bazalt Kayacı ve Atık Camlardan Cam-Seramik Conta Malzemelerinin Geliştirilmesi