KATI OKSİT YAKIT PİLLERİNDE ELEKTROT/ELEKTROLİT ARAYÜZEY DİNAMİĞİNİN İNCELENMESİ

Selahattin ÇELİK

DOKTORA TEZİ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AĞUSTOS 2013
ANKARA

Selahattin ÇELİK tarafından hazırlanan "KATI OKSİT YAKIT PİLLERİNDE ELEKTROT/ELEKTOLİT ARAYÜZEY DİNAMİĞİNİN İNCELENMESİ"
adlı bu tezin Doktora tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Beycan İBRAHİMOĞLU
Tez Danışmanı, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı …….....

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Makine Mühendisliği Anabilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Beycan İBRAHİMOĞLU
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, G.Ü. …….....

Prof. Dr. Şenol BAŞKAYA
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, G.Ü. …….....

Prof. Dr. Mahmut Dursun MAT
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Niğde Ün. …….....

Prof. Dr. Mecit SİVRİOĞLU
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, G.Ü. …….....

Prof. Dr. Mustafa İLBAŞ
Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı, G.Ü. …….....

Tez Savunma Tarihi: 23/08/2013

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Doktora derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Şeref SAĞIROĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdür

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Selahattin ÇELİK

KATI OKSİT YAKIT PİLLERİNDE ELEKTROT/ELEKTOLİT ARAYÜZEY DİNAMİĞİNİN İNCELENMESİ

(Doktora Tezi)

Selahattin ÇELİK

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ağustos 2013

ÖZET

Katı oksit yakıt pili (KOYP) çalışması sırasında hücre içinde meydana gelen homojen olmayan elektrokimyasal reaksiyonlar ve sınır koşulları hücre içerisinde sıcaklık farklılıklarının oluşmasına yol açmaktadır. Elektrolit ve elektrot malzemelerinin farklı ısıl genleşme katsayıları nedeniyle sıcaklık gradyenti durumunda gerilmeler oluşmakta ve hücre içerisinde ayrışma (delaminasyon) ve çatlaklar meydana gelmektedir. Bu çalışmada operasyon parametrelerinin sıcaklık dağılımına etkisi deneysel olarak araştırılmıştır.

Bu çalışmada endüstriyel boyutta bir KOYP hücresinde meydana gelen sıcaklık dağılımı ve sıcaklığa bağlı performans değişimi deneysel ve sayısal olarak incelenmiştir. Hücre içinde sıcaklık gradyentine neden olan en önemli etkinin akım yoğunluğu olduğu tespit edilmiştir. Sayısal sonuçlarla deneysel sonuçların uyum içinde olduğu anlaşılmıştır.

Yapılan deneyler hücre performansının çalışma sıcaklığına bağlı olarak zamanla düştüğünü göstermiştir. Hücre içinde performans düşüşünün temellerini araştırmak için elektrolit/anot ara yüzeyi, yeterince üçlü faz bölgesi ve gözenek içeren 5x5 mikrometre boyutlarındaki bir hücre kesintinde meydana gelen ısı transferi, elektrokimyasal reaksiyonlar ve gerilmeler sayısal olarak

incelenmiştir. Sayısal analizde kullanılan mikro geometri gerçek elektrot geometrisini temsil eden yapı Dream 3D programı ile üretilmiştir.

Enerji ve şarj korunum denklemleri gerilme ve elektrokimyasal reaksiyonları temsil eden denklemler COMSOL Akışkanlar Mekaniği yazılımı ile çözülmüştür. 2 boyutlu sayısal model deneysel verilerle yeterince örtüşmediği için sayısal çalışma 3 boyutlu gerçekleştirilmiştir. Sayısal sonuçlar elektrolit/anot arayüzeyinde ve üçlü faz sınırlarında ısıl genleşme farkından dolayı gerilmeler oluştuğu ve sıcaklık arttıkça gerilmelerinde arttığını ve kopma riski oluşturduğunu göstermiştir. Gerilmelerin elektrot yapısı içinde elektrolit malzemesinin ve gözeneklilik miktarının arttırılması ile azaltılabileceği tespit edilmiştir.

Bilim Kodu : **914.1.038**

Anahtar Kelimeler : **Katı oksit yakıt pili, sıcaklık dağılımı, sayısal ve matematiksel analiz, mikro yapı modelleme, ayrışma, termo akış, termo mekanik**

Sayfa Adedi : **127**

Tez Yöneticisi : **Prof. Dr. Beycan İBRAHİMOĞLU**

INVESTIGATION OF ELECTRODE/ELECTROLYTE INTERFACE DYNAMICS OF SOLID OXIDE FUEL CELLS

(Ph.D. Thesis)

Selahattin ÇELİK

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

August 2013

ABSTRACT

During the solid oxide fuel cell (SOFC) operation, the non-homogenous reactions and boundary conditions cause temperature gradient in the cell. The stress is generated due to the temperature gradient as a result of the thermal expansion mismatch of the electrolyte and electrodes and delamination and crack occur. In this study, the effects of the SOFC operation parameters on the temperature distribution are investigated experimentally.

In this study, the temperature distribution and the corresponding performance variation within the SOFC with industrial sizes are investigated both experimentally and numerically. The most effective parameter that creates a temperature gradient in the cell is found to be current density. The numerical results show good agreement with the experimental results.

The experiments show that the cell performance degrades with the operation time depending on the operation temperature. In order to examine the main reasons for the degradation of the cell performance, heat transfer, electrochemical reactions and stresses are numerically investigated for electrolyte/anode interfaces within a small volume of the cell with 5 µm x 5 µm

captured from the cell. The micro-geometry used in the numerical analysis, which mimics the real electrode structure, is generated via Dream 3D software.

The governing equations representing the conservation of energy and charge, mechanics and electrochemical reactions are numerically solved by COMSOL software. Since 2D model does not agree well with the experimental results, 3D geometry is used. The numerical results reveal that stress is generated at the electrolyte/anode interface and triple phase boundary edges due to the thermal expansion difference and the stress is found to increase with the temperature up to material limits. The stress is found to decrease with the increasing the electrolyte content in the anode and the porosity of the anode.

Science Code : **914.1.038**
Key Words : **Solid oxide fuel cell, temperature distribution, numerical and mathematical analysis, microstructurel modeling, delamination, thermofluid, thermomechanics**
Page number : **127**
Supervisor : **Prof. Dr. Beycan IBRAHIMOGLU**

TEŞEKKÜR

Bu projelerde beni görevlendiren ve her daim maddi ve manevi yanımda olan saygıdeğer hocam Prof. Dr. Mahmut D. Mat'a çok teşekkür ederim. Projelerde bizlerden desteğini esirgemeyen sayın danışmanım Prof. Dr. Beycan İbrahimoğlu'na ve Niğde Üniversitesinden Doç. Dr. Yüksel Kaplan'a teşekkür ederim. Bu tezin hazırlanmasında emeği geçen proje arkadaşlarım Serkan Toros, Bora Timurkutluk, Çiğdem Timurkutluk ve Tuğrul Yavuz Ertuğrul'a teşekkürlerimi sunar, akademik çalışmalarında başarılar dilerim.

Manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan sabırla destek olan anneme, babama, kardeşime ve bana doktora çalışmalarımda baba olma duygusunu yaşatan sevgili eşim Şeyma'ya çok teşekkür ederim.

Master ve Doktora çalışmalarım boyunca verdiği her türlü destekten dolayı TUBİTAK, Bilim Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı, Vestel Savunma A.Ş.'ye ve Niğde Üniversitesi Hidrojen Teknolojileri Laboratuvarına teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET 4
ABSTRACT 6
TEŞEKKÜR 8
İÇİNDEKİLER 9
ÇİZELGELERİN LİSTESİ 12
ŞEKİLLERİN LİSTESİ 13
RESİMLERİN LİSTESİ 18
SİMGELER VE KISALTMALAR 19
1. GİRİŞ 1
2. TEZİN AMACI VE ÖNEMİ 5
2.1. Literatür Taraması 11
3. KOYP'DE ELEKTROLİT VE ANOT ELEKTROTUN ÖZELLİKLERİ 16
3.1. Elektrolit 16
3.2. Anot Elektrot 20
4. DENEYSEL ÇALIŞMA 24
4.1. Seramik Membran Elektrot Grubu (MEG) İmalatı 24
4.2. Sıcaklık Dağılımı Deneyi 28
4.2.1. Deneysel düzenek 28
4.2.2. Deneysel sonuçlar 31
4.3. Çekme Testi 38
4.3.1. Weibull dağılım metodu 39
4.3.2. Deneysel sonuçlar 40
4.4. Uzun Süreli Çalışma Deneyi 43

Sayfa

4.5. FIB-SEM 3 Boyutlu Görüntüleme Metodu 46
5. MATEMATİKSEL MODEL VE SAYISAL ÇALIŞMA 52
5.1. Üç boyutlu Gerçek Model Analizi 52
5.2. İki Boyutlu Mikro Model Analizi 53
5.3. Üç Boyutlu Mikro Model Analizi 57
5.3.1. Ağ yapının belirlenmesi 63
5.4. Termo-Mekanik Gerilme-Gerinme Denklemleri 65
5.5. Termal-Akış Denklemleri 67
5.5.1. Süreklilik denklemi 67
5.5.2. Türlerin(maddenin) korunumu 67
5.5.3. Momentum denklemi 68
5.5.4. Enerji dengesi 69
5.6. Elektrokimyasal Denklemler 70
5.6.1. Genel korunum denklemleri 70
5.6.2. Şarj korunumu 70
5.6.3. Elektrokimyasal model 71
5.6.4. Elektrokimyasal reaksiyonlar 72
5.7. Sayısal Çalışma 72
5.7.1. Malzeme ve parametreler 72
5.7.2. Sayısal çözüm tekniği 77
5.8. Sınır Şartları 78
5.8.1. Termo-mekanik sınır şartları 78
5.8.2. Termal-akış ve elektrokimyasal sınır şartları 79
6. SAYISAL SONUÇLAR 80

Sayfa

6.1. Gerçek Boyutlu Sayısal Sonuçlar 80
6.2. İki Boyutlu Sayısal Sonuçlar 85
6.3. Üç boyutlu Sayısal Sonuçlar 91
6.3.1. Termal gerilme sonuçları 91
6.3.2. Elektrokimyasal sonuçlar 109
7. SONUÇ VE ÖNERİLER 111
KAYNAKLAR 115
EKLER 123
ÖZGEÇMİŞ 125

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 3.1. Bazı Zirkonyum Alaşımlarının Elektriksel ve Mekanik Özellikleri [42] 20

Çizelge 4.1. Membran Elektrot Grubuna ait teknik özellikler 27

Çizelge 5.1. Ağ yapı ve elemanların özelliklerine ait istatiksel veriler 57

Çizelge 5.2. Ağ elemanlarına ait boyutsal parametreler girdileri 63

Çizelge 5.3. Modelde kullanılan malzemelerin özellikleri [55, 80, 81, 84, 83] 74

Çizelge 5.4. Modelde kullanılan sayısal değerler 76

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 1.1. Katı oksit yakıt pili (KOYP)' nin temel elemanları ve çalışma prensibi [1] 4

Şekil 2.1. Hücrede gerçekleşen çeşitli çatlaklar [12] 7

Şekil 2.2. Katı oksit yakıt pili membran elektrot grubunun mikro şematik görünümü 9

Şekil 2.3. FIB-SEM tekniği ile elde edilmiş bir görüntü (Sarı:Nikel, Mavi:YSZ) [21] 11

Şekil 3.1. Florit (AO2) Oksit kafes yapısı..... 17

Şekil 3.2. Perovskit (ABO3) kafes yapısı 18

Şekil 4.1. Deneysel kurulum diyagramı 29

Şekil 4.2. İnterkonnektöre ait teknik detaylar 30

Şekil 4.3. Termo-elemanın gaz akış kanalında duruş pozisyonu 31

Şekil 4.4. Farklı Sıcaklıklardaki Güç-Akım karşılaştırması 33

Şekil 4.5. Farklı Sıcaklıklardaki Voltaj-Akım karşılaştırması 33

Şekil 4.6. Farklı sıcaklıklarda 40 A sabit akımda kanal boyunca sıcaklık dağılımları..... 34

Şekil 4.7. Farklı akım değerlerinde T2'deki sıcaklık değişimi 34

Şekil 4.8. Farklı akım değerlerinde kanal boyunca sıcaklık dağılımı (denge hali-40. Dakika) 35

Şekil 4.9. 20 Amper sabit akım değerinde kanal içindeki sıcaklıkların değişimi 36

Şekil 4.10. 40 Amper sabit akım değerinde kanal içindeki sıcaklıkların değişimi 36

Şekil 4.11. 80 Amper sabit akım değerinde kanal içindeki sıcaklıkların değişimi 37

Şekil 4.12. 80 Amper sabit akım değerinde kanal içindeki sıcaklıkların akışların yönüne göre karşılaştırılması 37

Şekil 4.13. Çekme deneyi aparatı (tüm birimler mm'dir)..... 39

Şekil 4.14. Çekme deneyi sonunda YSZ elektrolitlerinin kopma mukavemetleri 42

Şekil **Sayfa**

Şekil 4.15. Çekme testi sonuçlarından oluşan güvenirlik eğrisi 43

Şekil 4.16. Sabit akımda (20 A) uzun süreli çalışma deneyi 44

Şekil 4.17. Görüntüleme yöntemlerinin karşılaştırılması [70]..... 47

Şekil 4.18. 3 Boyutlu FIB-SEM tomografi prensibi 48

Şekil 4.19. FIB-SEM tomografi ile 3 boyutlu görüntüleme aşamaları [21]..... 49

Şekil 5.1. Modelde kullanılan geometri ve mesh yapısı 53

Şekil 5.2. KOYP modeli için kesit detayı 53

Şekil 5.3. SEM ile elde edilen anot/elektrolit kesitinin üçgensel ağ yapı (mesh) dağılımı (Mavi renk: YSZ, Siyah renk: Nikel)..... 55

Şekil 5.4. Ağ yapıdaki eleman boyutlarının dağılımı (µm) 56

Şekil 5.5. Ağ yapıdaki eleman dağılımı kalitesi 56

Şekil 5.6. Dream 3D ile oluşturulan sentetik mikro yapı (Yeşil: Nikel, Sarı: YSZ).. 59

Şekil 5.7. FIB-SEM tomografi kullanılarak elde edilen Ni-YSZ anot mikro yapı (25.722 µm x 11.624 µm x 6.572 µm: (Yeşil: Nikel, Sarı: YSZ)) [70] 60

Şekil 5.8. Farklı Nikel/YSZ/Gözenek oranları için ağ dağılımları (mavi: Nikel, gri: YSZ), (a) Standart dağılım (%35 Nikel, %30 YSZ ve %35 Gözenek) ağ yapısı, (b) YSZ oranının arttırılması (%20 Nikel, %50 YSZ ve %30 Gözenek), (c) Nikel oranının arttırılması (%50 Nikel, %20 YSZ ve %30 Gözenek), (d) Gözenek oranının arttırılması (%25 Nikel, %25 YSZ ve %50 Gözenek) 61

Şekil 5.9. Deneysel çalışmada kullanılan test hücresinin şematik gösterimi..... 62

Şekil 5.10. Ağ eleman sayısının karşılaştırılması (a) ~13.000 eleman (b) ~78.000 eleman (c) ~160.000 eleman (d) ~3.550.000 eleman..... 64

Şekil 5.11. Ağ eleman sayısına göre ortalama gerilmenin değişimi..... 65

Şekil 5.12. Sayısal çözümde kullanılan Yougn's Modul grafiği [77]..... 73

Şekil 5.13. Sayısal çözümde kullanılan CTE grafiği [78]..... 73

Şekil **Sayfa**

Şekil 5.14. Sayısal çözümlemede kullanılan YSZ'nin iletkenliğinin sıcaklık ile değişimi [79] 74
Şekil 5.15. Nikel-8YSZ anotun Young's ve Akma modulünün gözenekliliğe göre dağılımı [55] 75

Şekil 5.16. Mikro Model için mekanik sınır şartlarının şematik gösterimi 78

Şekil 6.1. Katot gaz kanalı boyunca oksijen tüketimi 81

Şekil 6.2. Anot gaz kanalı boyunca hidrojen tüketimi 81

Şekil 6.3. Anot gaz kanalı boyunca su oluşumu 82

Şekil 6.4. Anot gaz kanalı boyunca sıcaklık dağılımı (40 Amper) 82

Şekil 6.5. Anot interkonnektör yüzeyi boyunca sıcaklık dağılımı (40 Amper) 83

Şekil 6.6. Deneysel ve Sayısal sonuçların performans karşılaştırması 84

Şekil 6.7. Deneysel ve Sayısal sonuçların sıcaklık dağılımı karşılaştırması 84

Şekil 6.8. 700 ºC'de Nikel-YSZ arasındaki gerilme 87

Şekil 6.9. 800 ºC'de Nikel-YSZ arasındaki gerilme 87

Şekil 6.10. 900 ºC'de Nikel-YSZ arasındaki gerilme 88

Şekil 6.11. 800 ºC'de Nikel fazdaki gerilmeler 88

Şekil 6.12. 800 ºC'de YSZ fazındaki gerilmeler 89

Şekil 6.13. Elektrolit üzerinde iyon yollarının dağılımı 90

Şekil 6.14. Elektrolit üzerinde akım dağılımı 90

Şekil 6.15. 3 boyutlu standart mikro yapıda 800 ºC'de Nikel-YSZ arasındaki gerilme (Standart dağılım) 92

Şekil 6.16. Üç boyutlu mikro yapıda 800 ºC'de gerilmelerin kesitten görüntüsü 93

Şekil 6.17. 3 boyutlu mikro yapıda 700 ºC'de Nikel-YSZ arasındaki gerilme 93

Şekil 6.18. 3 boyutlu mikro yapıda 900 ºC'de Nikel-YSZ arasındaki gerilme 94

Şekil **Sayfa**

Şekil 6.19. 3 boyutlu mikro yapıda 800 ºC'de Nikel-YSZ arasındaki gerilme (Termal Genleşmenin Eşit olması durumunda) 94

Şekil 6.20. 3 boyutlu mikro yapıda 800 ºC'de Nikel-YSZ arasındaki gerilmenin delaminasyon bölgelerinin gösterilmesi 95
Şekil 6.21. z-ekseni boyunca merkezdeki gerilme dağılımı 95

Şekil 6.22. 700 ºC'de anot/elektrolit ara yüzeyindeki xy düzlemindeki kayma gerilmesi dağılımı 97

Şekil 6.23. 800 ºC'de anot/elektrolit arayüzeyindeki xy kayma gerilmesi dağılımı .. 97

Şekil 6.24. 900 ºC'de anot/elektrolit ara yüzeyindeki xy düzlemindeki kayma gerilmesi dağılımı 98

Şekil 6.25. xy düzleminde farklı sıcaklıklarda ara yüzeyde gerçekleşen kayma gerilmesi dağılımları 98

Şekil 6.26. 800 ºC'de toplam yer değiştirme dağılımı-mm (strain) 99

Şekil 6.27. Farklı sıcaklıklarda toplam yerdeğiştirme dağılımı (strain)..... 99

Şekil 6.28. YSZ oranının arttırılması (%20 Nikel, %50 YSZ ve %30 Gözenek).... 101

Şekil 6.29. Nikel oranının arttırılması (%50 Nikel, %20 YSZ ve %30 Gözenek)... 101

Şekil 6.30. Gözenek oranının arttırılması (%25 Nikel, %25 YSZ ve %50 Gözenek) 102

Şekil 6.31. Elektrot/Elektrolit ara yüzeyindeki taneciklerin karışım oranlarına ve sıcaklığa göre ortalama gerilme dağılımları 102

Şekil 6.32. Kayma gerilmesinin malzeme karışım oranlarına göre etkisi (a) Standart dağılım (%35 Nikel, %30 YSZ ve %35 Gözenek) ağ yapısı, (b) YSZ oranının arttırılması (%20 Nikel, %50 YSZ ve %30 Gözenek), (c) Nikel oranının arttırılması (%50 Nikel, %20 YSZ ve %30 Gözenek), (d) Gözenek oranının arttırılması (%25 Nikel, %25 YSZ ve %50 Gözenek) 103

Şekil 6.33. Elektrot/Elektrolit ara yüzeyindeki taneciklerin karışım oranlarına ve sıcaklığa göre ortalama kayma gerilmeleri dağılımları 104

Şekil 6.34. Sıkıştırma basıncının asal gerilmelere etkisi (Standart dağılım, %35 Nikel, %30 YSZ ve %35 Gözenek; 800 ºC) (a) 3 $kg.cm^{-2}$ (b) 5 $kg.cm^{-2}$ (c) 7 $kg.cm^{-2}$ (d) 11 $kg.cm^{-2}$ 106

Şekil **Sayfa**

Şekil 6.35. Sıkıştırma basıncının gözenekli elektrot üzerindeki gerilmelere etkisi . 106

Şekil 6.36. Farklı doğrultulardaki gerilmelerin karşılaştırılması (z-boyunca) 107

Şekil 6.37. Gerilmenin yönlere göre etkisinin karşılaştırılması 108

Şekil 6.38. Ara yüzeydeki kayma gerilmelerinin karşılaştırılması 108

Şekil 6.39. Elektrolit ve Elektrot üzerinde akım dağılımı (800 ^{o}C) 109

Şekil 6.40. Elektrolit üzerinde akım dağılımının ara kesitlerinin gösterimi 110

Şekil 6.41. Deneysel ve 3 boyutlu sayısal sonuçların karşılaştırılması..... 110

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim **Sayfa**

Resim 2.1. Anot/Elektrolit ve Katot/Elektrolit ara yüzeylerinin SEM görüntüsü [13] 8

Resim 4.1. Şerit döküm cihazı 25

Resim 4.2. MEG yapraklarının laminasyonunda kullanılan hidrolik baskı cihazı 25

Resim 4.3. Son baskı için kullanılan ısıtmalı izostatik baskı cihazı 26

Resim 4.4. Katı oksit yakıt pili membran elektrot grubu (aktif alan 81 cm2) 26

Resim 4.5. Laboratuvar ortamı ve deneysel düzeneğin fotoğrafı 29

Resim 4.6. Deneyde kullanılan Crofer 22 apu interkonnetör ve ölçüm bölgelerinin MEG ve kanal üzerinde gösterimi..... 30

Resim 4.7. Çekme deneyi için hazırlanmış YSZ numunesi..... 38

Resim 4.8. Çekme deneyi numunelerinin deney sonrası görünümü..... 42

Resim 4.9. Uzun süreli çalışma öncesi çekilen SEM fotoğrafı..... 44

Resim 4.10. Uzun süreli çalışma sonrası çekilen SEM fotoğrafları (a,b,c) 46

Resim 4.11. FEI marka FIB-SEM cihazı [71]..... 48

Resim 4.12. FIB-SEM tekniği ile kesitleri alınarak çekilmiş olan mikro yapı fotoğrafları..... 50

Resim 5.1. SEM ile elde edilen anot/elektrolit kesitinin orijinal görüntüsü [72] 54

Resim 5.2. SEM ile elde edilen anot/elektrolit kesitinin segmentasyon sonrası görüntüsü (Yeşil: Nikel, Sarı: YSZ, Siyah: Boşluk) 55

Resim 5.3. Dream 3D programı arayüzü [73]..... 58

Resim 5.4. Mikro yapıyı oluşturan taneciklerin özelliklerinin girildiği program [73]..... 58

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simge	**Açıklama**
ΔG	Gibbs serbest enerji değimi *(kJ/mol)*
ΔH	Entalpi
μ	Viskoziteyi
c_{h2}	Hidrojenin molar konsantrasyonu
$c_{h2,ref}$	Referans konsantrasyonlar (mol/ m^3)
c_{h2o}	Suyun molar konsantrasyonu
$c_{h2o,ref}$	Referans konsantrasyonlar (mol/ m^3)
C_p	Spesifik akış enerjisi *(J/kg.K)*
c_t	Türlerin toplam konsantrasyonu
E	Young modulu (GPa)
F	Dış kaynak kuvveti
F	Faraday sabiti (C/mol)
FIB	Focused ion beam
$i_{a,c}$	Anot ve katot için akım yoğunluğu
$i_{0,c}$	Katot akım yoğunluğu değişimi (A/m^2)
j	İyonik veya elektronik akım yoğunluğu
J_i	Difüzif kütle akısı *(m2/s)*
K	Elektrot geçirgenliği
k	Isıl iletkenlik katsayısı (W/mK)
KOYP	Katı oksit yakıt pili
LSCF	lantanyum strontiyum kobalt ferrit (katot malzemesi)
LSM	lantanyum strontiyum magnetit (katot malzemesi)
MEG	Membran elektrot grubu
M_j	Türlerin molekül ağırlığı
R	Gaz sabiti (J/(mol.K))
R_j	Kaynak terimi

Simge	**Açıklama**
S_c	Şarj kaynak terimi
ScSZ	Skandiyum oksit dop edilmiş zirkonyum oksit (elektrolit malzemesi)
SEM	scanning electron microscopy
T	Sıcaklık (K)
TGK	Termal genleşme katsayısı
V	Ortalama hız vektörü
V_{act}	Aktivasyon kaybı *(V)*
V_{cell}	Gerçek hücre voltajı *(V)*
V_{con}	Konsantrasyon kaybı *(V)*
V_{ohm}	Ohmik kayıp *(V)*
x_j	Maxwell-Stefan denkleminden hesaplanmış türlerin mol kesri
x_{o2}	Oksijenin molar kesiri
YSZ	Yittriyum oksit dop edilmiş zirkonyum oksit (elektrolit malzemesi)
ε	Gerinme tensörü (termal gerilme)
ε	Elektrotların gözenekliliğini (termal akış)
$\mathbf{I}$	Birim tensör
$\mathbf{f}$	Cisim kuvveti
$\mathbf{u}$	Yerdeğiştirme vektörü (m/s)
Q	Joule ısınma etkisi (W)
p	Statik basınç (Pa)
μ	Lame katsayısı
ρ	Yoğunluk (kg/m^3)
σ	Gerilme tensörü (MPa)
σ	İletkenlik $(ohm.m)^{-1}$
υ	Poisson oranı
ϕ	Elektrik potansiyeli

1. GİRİŞ

Dünyamızdaki teknolojik ve hayat standartlarındaki gelişmelerle birlikte insanların enerjiye olan talebi hızla artmaktadır. Petrol'ün bulunmasından sonra gelişen sanayi ile beraber enerji gereksinimi yaşamın her alanında yayılmış ve yayılmaya devam etmektedir. Dünya nüfusunun da hızla artması ile daha fazla fosil yakıt tüketilmekte ve daha fazla zararlı gaz atmosfere salınmaktadır. Bu zararlı gazların yanı sıra petrol ve doğal gaz rezervlerinin azalması da ülkeler arasında enerji savaşlarının olmasına neden olmaktadır.

Enerjide fosil yakıtlara olan bağımlılığın azaltılması için gelişmiş ülkelerde yenilenebilir enerji kaynaklarından ve daha verimli enerji dönüşüm teknolojilerinden yararlanılması gündeme gelmiştir. Son zamanlarda yaygın olarak kullanılmakta olan güneş ve rüzgâr enerjisinin yanı sıra evsel, mobil ve taşıma gibi yaygın ve geniş yelpazeli uygulamalarda kullanılmak üzere *Yakıt Pilleri*'nin geliştirilmesi ve kullanılması yaygınlaşmaktadır.

Yakıt pilleri, sisteme dışarıdan sağlanan yakıt (hidrojen, doğalgaz, propan, dizel vb.) ve oksitleyici (hava, oksijen) ile elektrokimyasal reaksiyon yolu ile kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik ve ısı formda kullanılabilir enerjiye çeviren güç üretim elemanlarıdır. İlk yakıt pili çalışmalarının 1938 yılında Sir William Grove tarafından yapılan deneyde suyun elektrolizinin ters reaksiyonu sonucunda sabit akım ve gücün üretilmesinin bulunması ile keşfedilmiştir. Yakıt Pilleri çok eski tarihlerde keşfedilmesine rağmen ilk kullanımı yirmi yıl sonra 1958 yılında NASA'nın uzay programında Apollo, Gemini ve Space Shuttle uzay gemilerinde enerji sağlamak için kullanılmıştır.

Geliştirilmekte olan birçok yakıt pili türü bulunmaktadır. Bunlar, kullandığı yakıt ve oksitleyici türü, yakıtın yakıt pilinin dışında (external reforming) veya içinde (internal reforming) işlenişi, elektrolit tipi, işletim sıcaklığı, yakıtın besleme biçimi vb. kriterlere göre çok değişik şekilde sınıflandırılabilir. Yakıt pillerinin en yaygın

sınıflandırması hücrenin içinde kullanılan elektrolitin tipine göre yapılan sınıflandırmadır.

Bu sınıflandırmaya göre 5 tür yakıt pili bulunmaktadır. Bunlar;

1. Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili (PEMYP)
2. Katı Oksit Yakıt Pili (KOYP)
3. Alkali Yakıt Pili (AYP)
4. Fosforik Asit Yakıt Pili (FAYP)
5. Erimiş Karbonat Yakıt Pili (EKYP)

PEM yakıt pili polimer membran kullanmakta, iyon transferi H^+ iyonları ile gerçekleşmektedir. Alkali yakıt pilinde sıvı (genellikle KOH çözeltisi) kullanılmakta ve yük taşınımı H^+ iyonları ile sağlanmaktadır. Fosforik asit yakıt pilinde katı fosforik asit elektrolit olarak kullanılırken yük transferi yine H^+ iyonları ile sağlanmaktadır. Erimiş karbonat yakıt pilinde iyon transferi CO^{-2} iyonları ile sağlanırken katı oksit yakıt pilinde O^{-2} iyon taşıyıcı olarak görev yapmaktadır.

Diğer yakıt pillerinin hepsinin bir diğerine göre avantajları olmasına rağmen son yıllarda hem verim hem maliyet hemde enerji dönüşüm verimi açısından en çok dikkat çeken yakıt pili katı oksit yakıt pilidir.

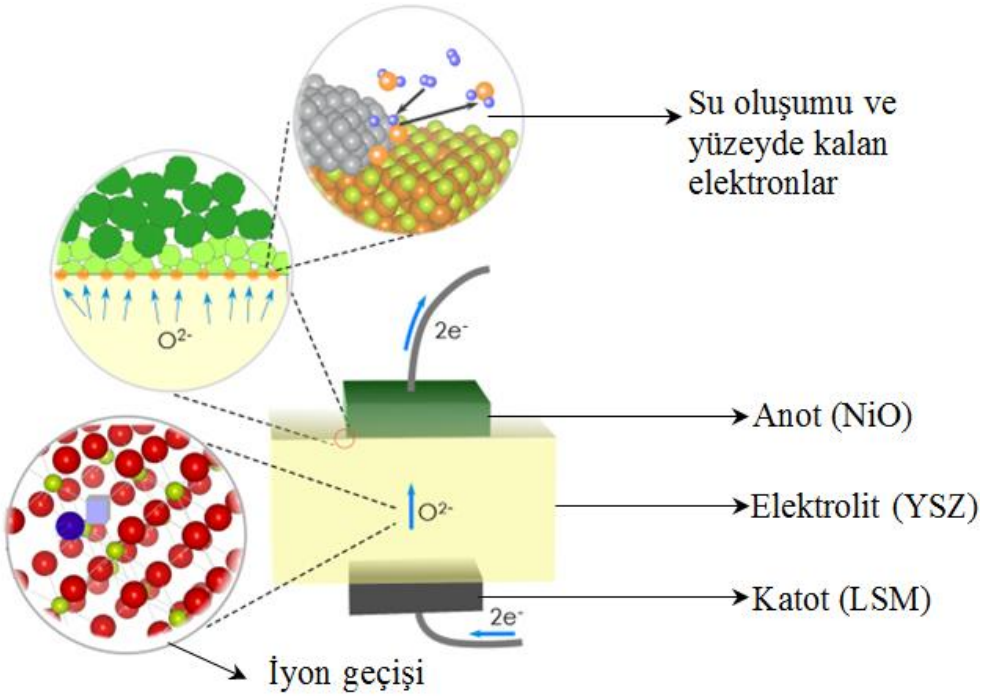
KOYP sisteminin diğer yakıt pillerine göre temel avantajları aşağıda sıralanmıştır.

- Hidrojen ile beraber diğer yakıt pillerinde zehirleyici etki gösteren karbon monoksiti yakıt olarak kullanabilmektedir.
- Yakıt kullanımı olarak çok esnektir. PEM yakıt pili gibi saf hidrojen kullanılmasına gerek yoktur. Doğal gaz ile çalıştırılan bir KOYP için çalışma sıcaklığı ve reaksiyon sonucu ortaya çıkan su buharı metanın sistem içinde ayrışmasına olanak vermektedir.
- Çalışma sıcaklığı yüksek olduğu için diğer yakıt pillerinde olduğu gibi platinyum, rutenyum gibi pahalı katalizörlere ihtiyaç yoktur.
- Sistem yüksek sıcaklıklarda çalıştığı için enerji dönüşüm verimleri yüksektir.

- Katı elektrolit kullanıldığı için yakıtın nemlendirilmesine gerek yoktur.
- KOYP sistemleri gaz türbini veya bir başka atık ısıyı değerlendiren sistemle entegre edildiklerinde verimleri %70-80'lere çıkabilmektedir. Diğer taraftan KOYP sistemlerinin ömrü diğer yakıt pillerine göre daha uzundur.

Şekil 1.1'de katı oksit yakıt piline (KOYP) ait temel elemanlar ve çalışma prensibi gösterilmiştir. Bir KOYP hücresi elektrolit membranla ayrılmış iki elektrottan oluşmaktadır. Katot bölgesinde havadan veya direk olarak sağlanan oksijen, oksijen iyonuna (O^{-2}) indirgenmektedir. Seramik tabanlı elektrolit bu iyonların iki elektrot arasında geçişine izin vermektedir. Anot bölgesinde ise hidrojen ve karbon monoksit, katottan gelen O^{-2} iyonu ile oksitlenmektedir.

Katı oksit yakıt pilinde temel elektrokimyasal reaksiyonlar gözenekli elektrot tabakalarında meydana gelmektedir. Gözenekli elektrot tabakaları hem katalizör görevi yapan elektronik iletken hem de iyonik iletken olan ve birbirlerine tane sınırlarında bağlanmış ısıl genleşme katsayıları farklı parçacıklardan oluşmaktadır. Parçacıkların sıcaklık gradyentleri veya farklı bir nedenden dolayı kırılmaları elektron ve iyon hareketini engellemekte ve performansı önemli ölçüde düşürmektedir. Tez çalışmasında, hücre içerisindeki sıcaklık dağılımını belirlemek için deneysel düzenek kurulmuş ve kanal boyunca sıcaklık değişiminin hücre akımına, yakıt ve oksidantın giriş yönüne ve debiye göre değişimleri parametrik olarak belirlenmiştir. Çalışma sonrasında yüzeydeki mikro çatlakların oluşumu taramalı elektron mikroskopu kullanılarak gösterilmiştir.



Şekil 1.1. Katı oksit yakıt pili (KOYP)' nin temel elemanları ve çalışma prensibi [1]

Sayısal çalışmada kanal içerisinde sıcaklık dağılımı ve madde dağılımları belirlenmiştir. Gözenekli elektrotlarda meydana gelen kırılmaların temel nedenlerinin anlaşılması için elektrotların üç boyutlu mikro yapıları oluşturulmuş ve ısıl gerilmeler sonucunda tanecikler arasındaki etkileşim sayısal olarak analiz edilmiştir. Literatürde bulunmayan bu çalışmanın sayısal verilerine eklemek için bazı mekanik deneyler yapılmış ve sonuçları raporlanmıştır.

2. TEZİN AMACI VE ÖNEMİ

Katı oksit yakıt pillerinin çalışması sırasında çevre koşullarına, sisteme giren yakıtın ve havanın giriş sıcaklığına, sınır koşullarına, kontrol edilemeyen yakıt ve hava dağılımına ve homojen olmayan elektrokimyasal reaksiyonlara bağlı olarak hücre ve hücre grubu (stack) içinde sıcaklık gradyentleri meydana gelmektedir. Yakıt pilinin ısıtılması veya soğutulması sırasında ayrıca dinamik yükleme (çekilen akımın veya çalışma voltajında ani değişimler) koşullarında da hücre içinde sıcaklık gradyentleri meydana gelmektedir. Katı oksit yakıt pili hücresi ısıl genleşme katsayıları birbirinden farklı birçok tabakadan oluşmaktadır. Örneğin yittirium oksit veya skandiyum oksit dop edilmiş zirkonyum oksitten yapılan elektrolit tabakasının genleşme katsayısı NiO'den oluşan anot ve genel olarak LSM'den oluşan katot malzemelerinden oldukça farklıdır. Hücreyi oluşturan malzemelerin ısıl genleşme katsayılarının farklı olması hücre içinde sıcaklık gradyenti olması durumunda özellikle elektrot/elektrolit ara yüzeyinde etkin olmakta ve sıcaklık gradyentinin büyük olması durumunda direk olarak ara yüzeyde çatlama ve kırılmalara neden olmaktadır. Sıcaklık gradyentinin çatlamaya neden olacak kadar büyük olmaması durumunda da ara yüzeyde meydana gelen genleşme ve büzüşme zamanla malzeme yorulmasına ve çatlaklara neden olmaktadır. Bu durum yakıt pillerinde kullanılan malzemelerin seramik tabanlı olması nedeniyle elastik deformasyon toleransının çok küçük olması ve oldukça kırılgan olmaları sebebiyle büyük önem arz etmektedir. Bu bozulmalar zamanla KOYP'nin ara yüzey bölgelerinde değişimlere neden olarak performansın düşmesine yol açacağı gibi seramik elektrolitin kırılmasına kadar varan bozulmalara sebep olabilmektedir. Sıcaklık gradyentine neden olan koşulların belirlenmesi KOYP elektrot/elektrolit ara yüzeyinde gerçekleşen gerilmelerin tahmini ve iyileştirme çalışmaları için önem arz etmektedir.

Katı oksit yakıt pillerinin termo elektrokimyasal davranışı sistemdeki malzemelerin mekanik özelliklerini de etkilemektedir. KOYP hücre grubu içerisinde elektriksel kontağın zayıf olduğu veya gazın yetersiz olduğu bölgelerde oluşan düzgün olmayan reaksiyonlarda, düzgün olmayan akım dağılımı ve sıcaklık gradyenti oluşumuna neden olmaktadır [2, 3]. Sıcaklık dağılımı, seramik malzemenin boyutuna,

geometrisine, yakıt ve oksidantın birbirlerine göre akış yönlerine göre farklılık arz etmektedir [4]. Hücre içinde sıcaklık gradyenti, farklı malzemelerden oluşan bölgelerde farklı uzama veya kısalmalardan dolayı termal gerilmelere ve aynı türden malzemelerin olduğu bölgelerdede malzemelerin bölgesel olarak farklı mekaniksel özellikler göstermesine neden olmaktadır. Termal gerilmelerin büyüklüğü çalışma sıcaklığına, ısıl genleşme katsayısına bağlı olarak değişmektedir. KOYP'de kullanılan malzemelerin ısıl genleşme katsayıları ve mekanik özellikleri sıcaklığa bağlı olarak önemli ölçüde değişim göstermektedir.

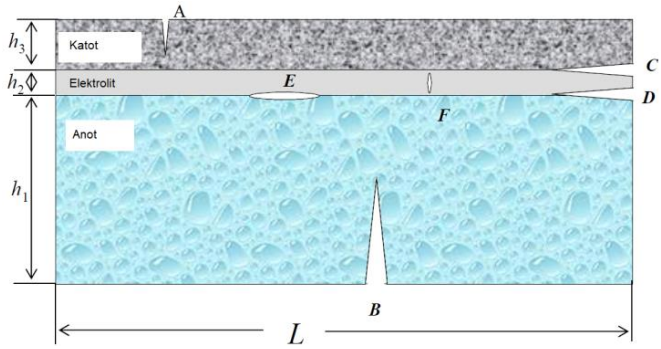
KOYP'lerin mekaniksel davranışını tahmin edebilmek için sıcaklık dağılımının bilinmesi gerekmektedir. Gerilmelerin yaklaşık olarak hesaplanmış olması yalnızca termal şartlardaki değişimler için nicel verilerin oluşmasını sağlamaktadır. Bu sebeple uygun parametrelerle ısı akısının şiddetinin ve oluşum mekanizmasının mümkün olduğunca doğru olarak tanımlanması gerekmektedir [4].

Literatürde KOYP için elektrokimyasal, termal akış ve termo mekanik olarak incelenmiş sayısal çalışmalar bulunmaktadır [5-11]. Termal akış ve elektrokimyasal tepkimelerin üç boyutlu çözümlendiği ve deneysel çalışma ile sıcaklık dağılımı belirlenmiş bir hücre ile karşılaştırmalı bir çalışmaya rastlanmamıştır. Tez kapsamında sıcaklık dağılımı ile ilgili deneysel bir düzenek kurulmuş ve hücre içerisindeki sıcaklık dağılımı deneysel olarak incelenmiştir. Deneysel çalışmalardan elde edilen veriler sayısal çalışma ile karşılaştırılmıştır.

Katı oksit yakıt pillerinde ayrışma (delaminasyon) ve kopmalar, farklı termal gerilme katsayılarına (TGK) sahip kompozit elektrot/elektrolit ara yüzeyinde. gerçekleşmektedir. Aynı zamanda elektrotu oluşturan Nikel ve YSZ taneleri arasında da ayrışma ve kopmalar oluşmaktadır. Bozulmalarının en çok gerçekleştiği bölge Termal genleşme katsayıları (TGK) arasındaki farkdan dolayı anot/elektrolit ara yüzeyi ve üçlü faz bölgeleridir. Nikel'den oluşan anot tabakasının TGK'sı $13,5x10^{-6}$ 1/K iken elektolitin TGK'sı $10,5x10^{-6}$ 1/K ve katotta $10,4x10^{-6}$ 1/K değerindedir. Bu farklılıktan dolayı tez çalışması anot/elektrolit ara yüzeyinde yoğunlaştırılmıştır.

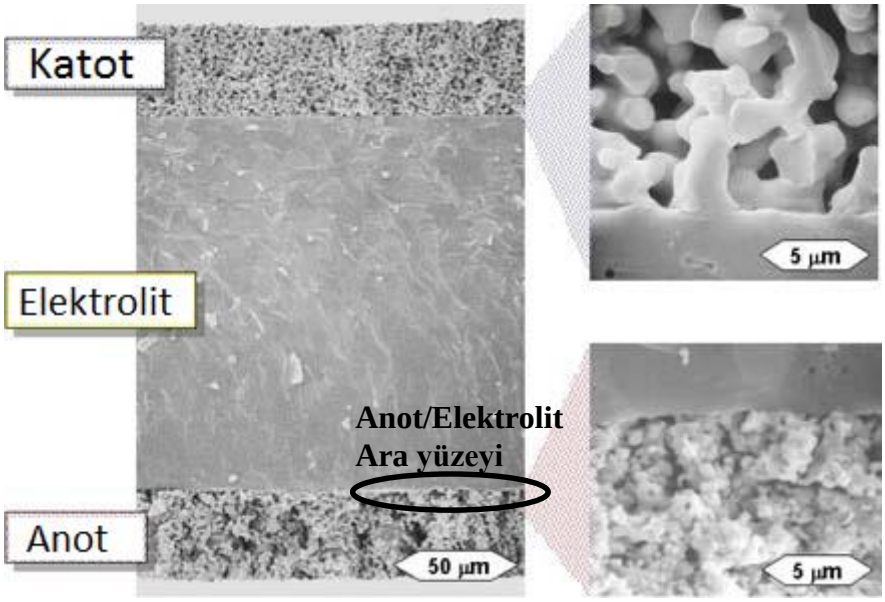
Resim 2.1'de ara yüzeylerin daha belirgin olduğu taramalı elektron mikroskopu (SEM) fotoğrafı gösterilmiştir.

KOYP'nin ticari olarak yaygınlaşması, hücre ve yığın yapılarının mukavemetine ve zamana karşı bozulma direncinin arttırılmasına bağlıdır. Bu nedenle ara yüzeydeki gerilmelerden dolayı oluşan bozulmaların en aza indirgenmesi, KOYP'nin zamana karşı bozulma dayanımı arttıracak ve ticarileşmesine engel teşkil eden bir problem çözülmüş olacaktır. Şekil 2.1'de gerilmelerden kaynaklanan muhtelif çatlakların oluştuğu bölgeler gösterilmektedir.



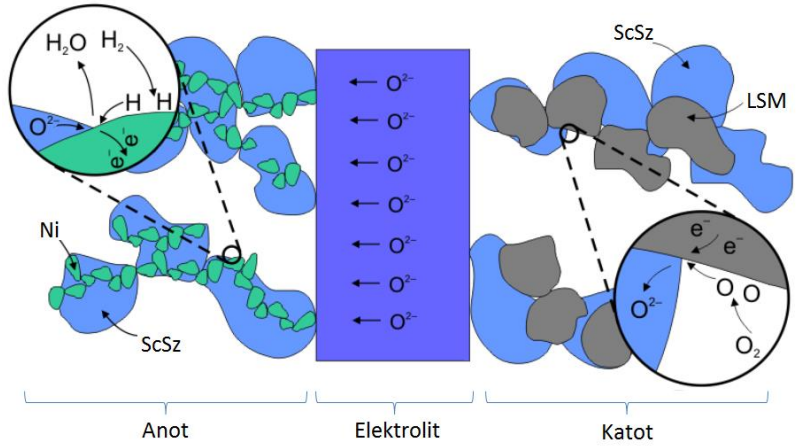
A: Katottaki çatlak
B: Anottaki çatlak
C: Katot ve elektrolit arasındaki delaminasyon çatlağı
D: Anot ve elektrolit arasındaki delaminasyon çatlağı
E: Anot-Elektrolit ara yüzeyindeki hava kabarcığı çatlağı
F: Elektrolit içindeki çatlak

Şekil 2.1. Hücrede gerçekleşen çeşitli çatlaklar [12]



Resim 2.1. Anot/Elektrolit ve Katot/Elektrolit ara yüzeylerinin SEM görüntüsü [13]

Katı oksit yakıt pilinde elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleşmesi için gaz, elektron ve iyonun aynı anda birarada olması gerekmektedir. Elektrolit/elektrot arayüzeyi bu üç bileşenin bir arada bulunduğu yüzeylerdir. Elektrokimyasal reaksiyonlar en fazla arayüzeylerde gerçekleşmektedir. Bu arayüzeyler "üçlü faz bölgesi" olarak adlandırılmaktadır. Katı oksit yakıt pilinde elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği bölgeleri arttırmak için hem anot hemde katotta elektrolite yakıt bölgelerdeki elektrot malzemesi içine bir miktar elektrolit malzemesi ilave edilerek üçlü faz bölgeleri arttırılmaktadır. Üçlü faz bölgelerinde ısıl genleşme katsayıları farklı olan elektrolit ve elektrot malzemesi olduğu için herhangi bir sıcaklık gradyentinde malzemelerin farklı uzama/kısalma göstereceği için gerilmeler meydana gelmektedir. Gerilme şiddetinin çok büyük olması durumunda zaten birbirine oldukça zayıf bir şekilde bağlanan elektrolit/elektrot ara yüzeyindeki tanelerin birleşim yerlerinde kırılmalar meydana gelebilmektedir. Bu durum elektron veya iyon iletim yollarında kesintiye dolayısı ile elektrokimyasal reaksiyonlarda azalmaya neden olmaktadır.



Şekil 2.2. Katı oksit yakıt pili membran elektrot grubunun mikro şematik görünümü

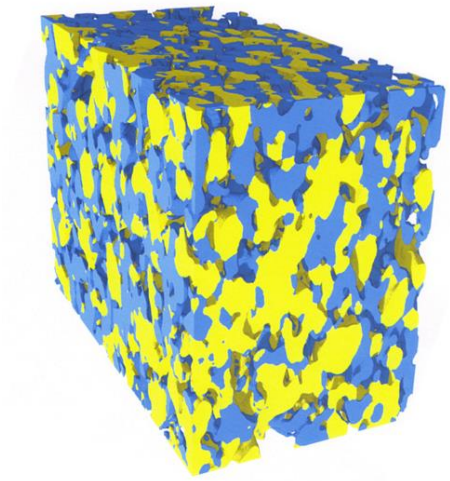
Görüldüğü üzere arayüzeylerde fiziksel, kimyasal, elektrokimyasal ve elektriksel olayların olduğu birçok bilim dalını ilgilendiren bir durum oluşmaktadır. Bu fiziksel olaylarının oluşma hızının artması, sistemden daha çok elektron geçişine ve performansın daha çok artmasına yardımcı olacaktır. Elektronların geçişini etkileyen en önemli parametrelerden biriside gözenekli elektrottur. Elektrotun gözenek boyutları, malzeme özellikleri, elektrot/elektrolit karışım oranları, tanecik boyutları vb. elektrokimyasal reaksiyonları, dolayısıyla yakıt pili performansını etkilemektedir. Bu özellikler iyon geçiş yollarını, üçlü faz bölgelerinin oluşumunu doğrudan etkilediği için elektrotun malzemesinin ve oranlarının optimize edilmesi gerekmektedir.

Katı oksit yakıt pilleri için malzeme bilimi ve birçok farklı bilim dallarının çalışmaları ile çeşitli elektrot malzemeleri geliştirilmiştir. Elektrotlardan yüksek elektrokimyasal aktivite, yüksek iyon ve elektron iletimi beklenirken yakıt veya havanın kolayca elektrokimyasal reaksiyon bölgelerine ulaşması ve üretilen reaksiyon ürünlerinin de hızlıca bu bölgeden uzaklaşması gerekmektedir. Literatürde en yaygın olarak kullanılan anot elektrot malzemesi gözenekli Nikel-YSZ karışımıdır. Bu karışımın yüksek performans için gerekli olan şartların çoğunu taşıdığı için yaygın olarak kullanılmaktadır. Anot elektrotu için en önemli olması gereken özellikler; yüksek katalitik aktivite, stabilite, iyonik iletkenlik, uygunluk ve gözenekli olmasıdır. Bu gerekliliklerin çoğunu parametrik deneysel çalışmalar ile

araştırılarak optimize edilmesi mümkündür. Deneysel çalışmanın dışında daha pratik olan sayısal modeller çoğu zaman gerçeğin yerinin tutmamaktadır. Bunun en önemli sebebi, elektrotların homojen olarak kabulünden gelmektedir. Gerçekte elektrot malzemeleri karmaşık bir yapıya sahiptir. Birebir bir elektrot modeli çıkarılması söz konusu olmadığı için modeller genellikle gerçek (makro) boyutta olmuştur.

Son zamanlar KOYP elektrotları için X-RAY tomografi [14,15] ve genellikle FIB-SEM (Focused Ion Beam- Scanning Electron Microscopy) [16-25] teknikleri ile 3 boyutlu görüntüleme yapılabilmektedir. FIB tomografi tekniğinde fiziksel olarak kesilmiş bir hacimden FIB ve SEM birlikte kullanılarak kesit fotoğrafları toplanmakta ve bu kesit fotoğrafları hacim oluşturacak şekilde dijital ortamda birleştirilmektedir [20]. FIB-SEM tekniği kullanılarak 3 boyutlu bir KOYP kesitinden bir örnek Şekil 2.3'de gösterilmiştir.

KOYP'de 3 boyutlu görüntüleme metodu yardımı ile bilgisayar ortamında daha hızlı ve daha düşük maliyet ile sayısal model geliştirilmesi mümkün olacaktır. Literatürde bu teknik KOYP elektrotları için maddelerin hacimsel dağılım oranları, üçlü faz bölgelerinin uzunlukları, gözenek oranlarının belirlenmesi için kullanılmıştır. Literatürde henüz elektrot/elektrolit arasında ve üçlü faz bölgelerinde gerilme dağılımı, madde dağılımı vb. sayısal hesaplamalar yapılmadığı görülmüştür. Bu tez kapsamında elektrot/elektrolit ara yüzeyinde stres dağılımı ve madde dağılımı için matematiksel model geliştirilmiş ve sayısal olarak çözümlenmiştir.



Şekil 2.3. FIB-SEM tekniği ile elde edilmiş bir görüntü (Sarı:Nikel, Mavi:YSZ) [21]

2.1. Literatür Taraması

Tez çalışmasında katı oksit yakıt pili deneysel olarak çalıştırılmış, performans ve sıcaklık bilgileri kayıt edilmiştir. Deneysel çalışma ile karşılaştırma yapmak için gerçek boyutlu sayısal çalışma yapılmıştır. Bu sayısal çalışmanın yanı sıra elektrot/elektrolit arayüzeyi mikron seviyede sayısal olarak modellenmiştir. Böylece model çalışması gerçek boyutta ve mikro boyutta olmak üzere iki farklı şekilde incelenmiştir.

Gerçek Boyutta Sayısal Çalışmalar

Literatürde KOYP tek hücre ve stak üzerine gerçek boyutta sıcaklık, akım yoğunluğu ve hücre içinde sıcaklık gradyentinden kaynaklanan gerilmeler ve bu gerilmelerin neden olduğu problemleri inceleyen çalışmalar bulunmaktadır.

Peksen, 36 hücreli KOYP yığını için termo-akış ve termo-mekanik özellikleri için modelleme yapmıştır. Modellemenin en önemli yanı cam-seramik conta ile akım toplayıcı eleklerin modellemeye katılarak hesap yapılmış olmasıdır. Araştırmada hücreler arası termo-mekanik özellikler rapor edilmiştir [30].

Yakabe ve ark. paralel ve karşı akışlı KOYP tek hücreleri için konsantrasyon dağılımı, sıcaklık profili, voltaj ve akım yoğunluğu dağılımlarını ticari bir program yardımı ile incelemiştir. Çalışmada aynı yönde (yakıt ve havanın hücre içerisinde aynı yönde akması) akış tasarımının pil içi sıcaklık gradyentini böylece termal stresleri azalttığı sonucuna varılmıştır [31].

Recknagle ve ark. düzlemsel KOYP tek hücresi için üç boyutlu ısı ve kütle transferini ticari bir program yardımı ile incelemiştir. Akış tasarımlarının, pil içi sıcaklık, akım yoğunluğu ve madde dağılımlarının üzerine olan etkisi ayrıca çalışılmıştır. Çapraz, paralel ve karşı akış tasarımları aynı kütle debisinde farklı akış sıcaklıklarında ele alınmıştır [32].

Wang ve ark. düzlemsel KOYP için temel kütle, momentum, enerji ve elektriksel şarj korunumuna dayanan detaylı bir sayısal çalışma sunmuştur. KOYP çalışma koşulları ve anot yapısının pil performansına olan etkisi incelenmiştir. Çalışmada elde edilen sonuçlar, aynı yönlü paralel tasarımının düşük sıcaklık gradyenti, daha düzgün sıcaklık ve akım yoğunluğu dağılımları ortaya koyduğunu doğrulamıştır. Ayrıca, daha ince ve daha gözenekli anot yapısının pil potansiyelini arttırdığı bulunmuştur [33].

Pasaogullari ve Wang elektrokimyasal kinetik ile çok boyutlu gaz dinamiği ve çok elemanlı madde transferini bir arada içeren üç boyutlu KOYP modeli geliştirmiştir. Geliştirilen model kullanıcı eklentilerine izin veren bir ticari programa aktarılmış ve çözülmüştür. Çalışmanın sonucunda aynı yönlü paralel akış tasarımının avantajı benzer olarak ortaya koyulmuştur [34].

Literatürde KOYP için geliştirilen modellerde genel olarak mekanik ve elektrokimyasal modelleme iki ayrı çalışma olarak yapılmıştır. Tez kapsamında elektrokimyasal özelliklerinin yanında mekanik dayanımı da modellenerek iki farklı anabilim dalının ayrı ayrı yaptığı çalışmaları tek bir çalışma ve bütünlük içinde yapılmış olması sağlanmıştır. Modelde bazı girdi parametreleri deneysel ortamda belirlenerek modelden daha doğru sonuçların çıkması sağlanmıştır. Ayrıca ara

yüzeydeki dinamiklerin incelenmesi için mikro yapı iki ve üç boyutlu olacak şekilde oluşturulmuştur. Böylece KOYP elektrot/elektrolit ara yüzeyindeki değişimler gerçek çalışma ortamına benzer şartlarda araştırılmıştır. Literatürde KOYP elektrot/elektrolit ara yüzeyinde gerçekleşen bozulmalara ait çalışmalar aşağıda verilmiştir.

Liu ve ark. anot ile YSZ elektrolit arasındaki bozulmayı TEM, SEM ve FIB (focused ion beam) tekniklerini kullanarak görüntülemiştir. Deneysel çalışmada kullanılan KOYP, 850 ^{o}C sabit sıcaklıkta 1800 saat %1-3 H_2O içeren H_2 gönderilerek 300 mA.cm^{-2} sabit yükte incelenmiştir. Bu çalışmada farklı görüntüleme teknikleri ile deneysel çalışma yapılmış ve bu yöntemler arasında en iyi sonucu nano seviyede analiz yapmaya imkân sağlayan FIB tekniği vermiştir. FIB tekniği inceleme sonucuna göre ham maddelerin safsızlığından kaynaklanan ara yüzeyde film tabakası oluşturan düşük miktarlı SiO_2 (100 ppm) olduğu tespit edilmiştir [31].

Nam ve ark. KOYP için, içinde akış ve reaksiyonların bulunduğu kapsamlı bir mikro model oluşturmuştur. Modelde elektrot/elektrolit ara yüzeyindeki tanecik sınırlarını ve üçlü faz bölgesini incelemiştir. KOYP'nin performansına etkiyen en önemli parametrelerden birinin tanecik çapı olduğu belirlenmiştir. Daha küçük tanecik çaplarında üçlü faz bölgesinin daha büyük olduğu ve bu nedenle aktivitasyon potansiyelinin azaldığı, kütle transfer direncinin arttığı ve daha küçük gözenek çap oluşması ile konsantrasyon kayıplarının artmakta olduğu belirlenmiştir [32].

Cai ve ark. üç boyutlu mikro yapı modeli kullanarak anot elektrot kalınlığının KOYP performansına etkisini araştırmıştır. 3 boyutlu mikro model, 3D Monte Carlo metodu kullanılarak oluşturulmuştur. Model sonucunda elektrot kalınlığının 5µm ile 15µm arasında ve anot gözenekliliği 0,21 olduğunda en iyi hücre performansına ulaşıldığı rapor edilmiştir [33].

Laurencin ve ark. anot destekli ve elektolit destekli hücrelerde sıcaklık dağılımından kaynaklanan ayrışmaları (delaminasyon) araştırmışlardır. Onların modelleme çalışmasında, elektrolit destekli KOYP hücresinde anot bölgesinde derin kanal

çatlakları oluşmuş ve elektrolit ile katotta bir çatlama olmadığı rapor edilmiştir [34]. Elektrolit kalınlığı 10 μm olarak optimizasyonu yapılan anot destekli hücrede ise önemli bir bozulma görülmediği bildirilmiştir. Ancak yüksek sıkıştırma kuvvetinin etkisiyle ince elektrolit ile anot tabakası arasında elastik enerji birikmesi olduğu rapor edilmiştir. Bu enerji birikiminin uygulamalarda ara yüzeydeki delaminasyonu arttırıcı etkide olduğu belirtilmiştir. Ayrıca hücrenin ortam sıcaklığı ile çalışma sıcaklığı arasında oksitlenmeden dolayı anodik hacim değişikliğinden kaynaklanan gerilmeler ve bu gerilmelerin anot destekli hücre için 0.05% ve 0.09% arasında, elektrolitin ise 0.12% ve 0.15% anotun hacimsel genişlemesi ile çatlayacağı rapor edilmiştir. Elektrolit destekli hücrede ise riskin anot/elektrolit ara yüzeyinde olduğunu ve 10 μm anot kalınlığı için anodik gerilmenin 0.3% ve 0.35% aralığında olduğu ve delaminasyonu önlemek için gerilmenin bu oranlar arasında olması tavsiye edilmiştir.

Mikro boyutta sayısal çalışmalar

Literatürde KOYP ve KOYP sistemi için farklı özellikler üzerine birçok çalışma mevcutken, KOYP çalışması sırasında pil içi sıcaklık ölçümü üzerine olan çalışmaların sınırlı olduğu gözlemlenmiştir. Bu ölçümler gerek farklı çalışma koşullarındaki pil içi sıcaklık dağılımının belirlenmesi gerekse sayısal ve matematiksel model çalışmalarının doğrulanması açısından son derece önemli olmaktadır. Tez çalışmasında, pil içi sıcaklık dağılımı, pil farklı çalışma koşullarında performansın ölçümü gibi verilerin sağlanması için deneysel düzenek kurulmuştur. KOYP için akış, pil içi sıcaklık ve madde dağılımlarını detaylı olarak ortaya koyabilen bir matematiksel model geliştirilerek sayısal olarak çözümlenmiştir. Deneysel ölçümler ile matematiksel modelin karşılaştırılması yapılmıştır.

Anot-elektrolit arasındaki ayrışmaların daha iyi anlaşılması için mikro yapıda inceleme imkânı sunan FIB-SEM görüntüleme tekniği ile mikro yapının haritası çıkarılabilmektedir. Bu görüntüleme tekniği çok yeni olmakla beraber literatürde KOYP için analizi yapılmış olan çalışmalar da bulunmaktadır.

FIB-SEM ile üçboyutlu görüntüleme tekniğinin yapılma aşamalarını tez içerisinde detayları ile anlatılmıştır. FIB-SEM görüntüleme tekniği ile KOYP mikro yapıya ait az sayıda çalışma bulunmaktadır. Clague ve ark. KOYP için anot elektrotunu FIB-SEM metodu ile görüntülemiş ve tanecikler arasındaki stresi sayısal olarak çözümlemişlerdir. Stres analizinin sonucunda maksimum temel gerilmenin Nikel fazında olduğu, minimum gerilmenin YSZ'de olduğu belirlenmiştir. Bu durumun YSZ matrisinde hata olma olasılığını arttırdığı rapor edilmiştir [35].
FIB-SEM tekniği ile alınan görüntülerden sonra bu görüntülerin işlenerek 3 boyutlu hale getirilmesi çok zahmet ve dikkat isteyen bir çalışma gerektirmektedir. Gunda ve ark. KOYP için LSM katodun 3 boyutlu FIB-SEM görüntülemesinin alınma tekniklerini ve analizin gerçek sonuca yaklaşması için dijital düzeltmelerin etkilerini incelemiştir. Dijital olarak düzleştirme filtresinin uygulanması ile görüntülerin yoğunluklarında artış olduğu rapor edilmiştir [36].

FIB-SEM tekniği ile 3 boyutlu olarak alınan ham görüntüler bilgisayar yardımıyla işlenmekte ve bilgisayar destekli analizleri yapılabilmektedir. Böylece gerçek mikro yapıya doğrudan CFD analizi yaparak sistemin işleyişi daha doğru modellenebilmektedir. Carraro ve ark. katot elektrotunu FIB-SEM metodu ile 3 boyutlu olarak görüntüleyerek CFD analizi yapmıştır. Analizleri, 3 boyutlu yapının yüksek performanslı bilgisayar gerektirdiği gerekçesiyle 1 boyutlu ve belirli aralıklardaki kesitlerden görüntüler alarak yapmışlardır. Analiz sonucunda oksijen iyon konsantrasyon dağılımları gösterilmiştir [37].

3. KOYP'DE ELEKTROLİT VE ANOT ELEKTROTUN ÖZELLİKLERİ

3.1. Elektrolit

Oksijen İyon İletiminin Temelleri

Oksijen iyonu iletken malzemelerde akım, oksijen iyonlarının kristal yapı içindeki oksijen boşluğunda hareketi ile gerçekleşmektedir. Bu hareket elektrik akımı etkisi altında ısı etkisi ile aktif hale gelmiş oksijen iyonlarının kristal yapıda bir köşeden diğer bir köşeye sürüklenmesi ile gerçekleşir. İyonik iletkenlik büyük oranda sıcaklığın bir fonksiyonudur.

Sıcaklık altında katıların bu özelliği nasıl gösterdiğini anlamak için bazı temellerin gözlenmesi gerekir. İlk olarak kristalin oksijen iyonları tarafından işgal edilmiş alanlarına eşdeğer işgal edilmemiş alanlarının bulunması gerekmektedir. İkinci olarak, bir yerden işgal edilmemiş diğer yere gidebilmek için gerekli enerjinin 1eV'dan daha küçük olması gerekmektedir [38].

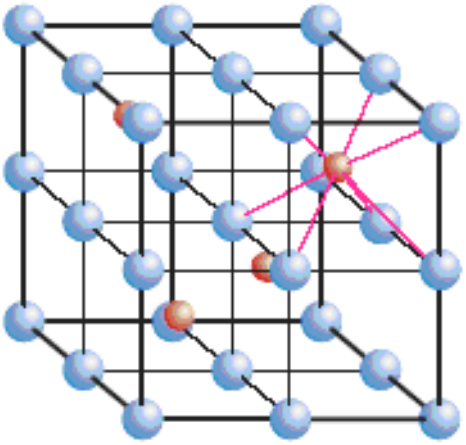
Oksijen iyonları 0.14 nm'lik yarıçapları ile kafes yapının en büyük elemanlarıdır. Bu durumda kafesin içinde bulunan daha küçük metal iyonlarının daha mobil olmaları beklenebilir. Fakat açık kristal yapıda elektrik alan altında sadece oksijen iyonları hareketli olmaktadır. Bu bilgilerden de anlaşıldığı gibi malzemenin oksijen iyon iletkenliği gösterebilmesi için yapısında oksijen molekülü bulunan özel bir kristal yapıya sahip olması gerekmektedir.

Bir malzemenin saf oksijen iyon iletkeni olabilmesi için elektronik iletkenliğin toplam iletkenliğe katkısının ihmal edilebilecek düzeyde olması gerekmektedir. Fakat bu özelliğin genellikle elde edilmesi zordur. Çok küçük elektronik taşıyıcı konsantrasyonu bile elektronik iletkenliğin çok önemli bir şekilde artmasına neden olabilmektedir. Bu nedenle çok azı hariç birçok oksijen iletkeni bileşik iletken (İyonik ve elektronik) dir. Fakat KOYP'de her iki iletkenlikte önemlidir. İyonik

iletkenler KOYP'de elektrolit ve elektrolitik oksijen ayırıcı olarak kullanılırken karma iletkenler elektrot olarak kullanılmaktadır.

Florit Yapılı Oksitler

Florit oksitler iyonik iletkenliği 1900'lu yıllardan beri bilinen klasik iletken malzemelerdir. Kristal yapı merkezde basit kübik oksijen kafesi ve etrafında yerleşmiş koordineli katyondan oluşmuştur (Şekil 3.1). Florit oksitlerin genel formüllerini A büyük tetravalent katyon (+4 değerlikli) olmak üzere AO_2 olarak gösterilebilir. Toryum dioksit (ThO_2) ve Serya (CeO_2) doğal yapıyı tutmak için çok küçük olmakla birlikte yüksek sıcaklıkta veya zirkonyum iyonlarının kısmi olarak daha büyük iyonlarla değiştirilmesi yollarıyla florit yapıya sahip olabilir. Yarı iletken terminolojiye benzer olması için bu iyon değiştirme işlemine doping (kısaca "dop") denilmektedir. Dop kafese daha düşük valans katyonların ilavesi ve oksijen boşluklarının oluşturması işlemidir. Bu oksijen boşlukları oksijen iyonlarının hareketi için denk bölgeler oluşturmaktadır. Böylece toplam şarj nötürlüğü korunmuş olmaktadır. Florit yapının diğer önemli bir özelliği de büyük miktarda doping'e imkân vermesi ve böylece oldukça düzensiz yapıyı tolere edebilmesidir.

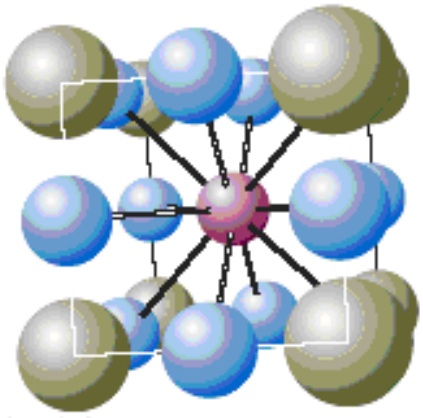


Şekil 3.1. Florit (AO2) Oksit kafes yapısı

Florit oksitlerin dop işlemi genellikle yapıda bulunan katyonların nadir olarak toprak veya alkali toprak elementi ile değiştirilmesi ile gerçekleştirilmektedir. Dop edilmiş zirkonyuma örnek genel formülü $Zr_{1-x}Y_xO_{2-\delta}$ olan yitriyum stabilize edilmiş zirkonyum oksit (YSZ) verilebilir. %10 civarında Y_2O_3 ilave edilmiş kompozisyon 800 ^oC ve üzerinde çok büyük iyonik iletkenlik göstermektedir. Dopant konsantrasyonunun arttırılması kafes yapıda daha fazla boşlukların oluşturulmasına ve dolayısıyla iletkenliğin daha da arttırılmasına neden olmaktadır. Fakat ilave edilecek dop miktarı malzemeye bağlı olarak sınırlı olmaktadır.

Perovskitler ve Perovskit Yapılı Oksitler

Perovskite ABO_3 stikiyometrisinde basit yapılı kristal yapılardır (Şekil 3.2). Genellikle A katonları (Nadir toprak elementleri) büyük ve kafes yapıda anyonlar tarafından çevrilmiştir. B katyonları ise genellikle küçük ve geçiş metallerinden oluşmaktadır. Yapıda altı koordinatlı BO6 oktahedran oluşmaktadır. Bu oktahedranın deformasyonu ile kübik simetriden uzaklaşma meydana gelmektedir. Perovskite oksitler düşük valans katyonlarını ilave edebilmek için iki katyon yerinin olması nedeniyle çok daha fazla oksijen boşluğu oluşturma imkânı tanıdığı için çok önemli bir kristal yapıdır.



Şekil 3.2. Perovskit (ABO3) kafes yapısı

Birçok perovskite oksitlerin saf iyon iletkenliği gösterdiği bilinmesine rağmen sadece lantanyum galet ($LaGaO_3$)'nin iyonik uygulamalar için uygun olduğu belirlenmiştir [39]. Bu araştırmalarda iyonik iletkenlik için birçok lantanyum alaşımı geliştirilmiştir. LSGM ($La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-\delta}$) in orta sıcaklıklardaki performansının aynı sıcaklık aralığında florit yapıdaki oksitlerden çok yüksek olduğu tespit edilmiştir. LSGM sayesinde KOYP çalışma sıcaklığını 1000 ^oC'lerden 600 ^oC'lere düşürmek mümkün olmuştur.

Çalışmalar perovskite yapıdaki $BaCeO_3$'ünde çok iyi iyon iletken olduğunu ortaya koymuştur [40,41]. Fakat bu malzeme için yapılan çalışmalar KOYP için uygunluğu konusunda yeterli değildir.

Orta Sıcaklık (600-800 ^oC) Katı Oksit Yakıt Pili Konusundaki Çalışmalar

Zirkonyum tabanlı oksitler hala KOYP uygulamaları için en iyi elektrolit olmaya devam etmektedirler. Özellikle Yittriyum oksit dop edilmiş Zirkonyum oksit (YSZ) yüksek iyonik iletkenliği, düşük elektronik iletkenliği ve indirgeyici ve oksitleyici ortamda yüksek kararlılığı nedeniyle KOYP uygulamalarında en fazla kullanılan elektrolit malzemesidir. Skandium oksit dop edilmiş Zirkonyum oksit (ScSZ), YSZ'den daha yüksek iyonik iletkenliğe sahip olmalarına rağmen özellikle yüksek sıcaklıkta erken yaşlanma ve daha pahalı olması nedeniyle pratik kullanımı sınırlı kalmıştır.

Düzlemsel KOYP uygulamaları için elektrolitin yüksek mukavemete ve kırılganlığa karşıda tok olması gerekmektedir. Çizelge 3.1'de bazı Zirkonyum alaşımlarının mekanik özellikleri, elektriksel iletkenlikleri ve ısıl genleşme katsayıları verilmiştir. 11SSZ' nin eğilmeye karşı direncinin 8YSZ ile benzer olduğu görülmektedir. Fakat 11SSZ' nin tokluğu 8YSZ den daha iyi olduğu belirlenmiştir. YSZ' nin eğilmeye karşı dayanımı içine Al_2O_3 katıldığında arttığı tespit edilmiştir [42]. Mizutani ve ark. [42] 11SSZ ve Al_2O_3 kompositinin orta sıcaklıklarda çok iyi iyonik iletkenlik

gösterdiğini aynı zamanda mekanik özelliklerinin de önemli ölçüde geliştiğini göstermişlerdir.

Literatürde KOYP için elektrolit ve elektrot geliştirme çalışmaları yoğun bir şekilde devam etmektedir. 2000'li yıllara kadar KOYP ile ilgili hammadde bulmanın dahi zor olduğu dönemden 2013'lü yıllarda KOYP için evsel uygulamaların bazı ülkelerde ticari hale gelmeye başladığını görebiliriz [43]. Son on yılda KOYP için kabul edilebilir şartları sağlayan ve ilk prototiplerin yapımında anot tarafında NiO, katot tarafında lantanyum strontiyum magnetit (LSM), lantanyum strontiyum kobalt ferrit (LSCF) elektrot ve elektrolit malzemesi olarak YSZ (8YSZ=%8 mol Y_2O_3 dop edilmiş zirkon) yaygın olarak kullanılmaktadır.

Çizelge 3.1. Bazı Zirkonyum Alaşımlarının Elektriksel ve Mekanik Özellikleri [42]

Malzeme	İletkenlik (S/cm)		Eğilme Dayanımı (MPa)	Isıl Genleşme Katsayısı (10^{-8}/K)
	1000°C	800°C		
3YTZP	0.056	0.018	1200	10.8
3YbTZP	0.063	0.014		
2.9STZP	0.09	0.031		
8YSZ	0.16	0.03	279	10.5
8SSZ	0.38	0.13	275	10.7
8YbSZ	0.20	0.63		
11SSZ	0.32	0.12	255	10.0
11SSZ1A	0.26		250	
11SSZ20A	0.15		365	10.1

3YTZP: 3 m/o Y_2O_3–ZrO_2, 3YbTZP: 3 m/o Yb_2O_3–ZrO_2, 2.9SSZ: 2.9 m/o Sc_2O_3–ZrO_2, 11SSZ1A:(11 m/o Sc_2O_3–ZrO_2)-1 w/o Al_2O_3, 11SSZ20A: (11m/oSc_2O_3–ZrO_2)-20 w/o Al_2O_3.

3.2. Anot Elektrot

Yapı itibari ile gözenekli olan KOYP anodunun sistem içindeki en önemli rolü; yakıt oksitlenmesi için elektro-kimyasal reaksiyon alanları oluşturmaktır. Yakıtın sisteme alınması ve kullanılmayan yakıtın ve elektro-kimyasal olarak tüketilen yakıt sonrası oluşan atık ürünlerin sistemden uzaklaştırılması görevini de üstlenmektedir. Ayrıca, KOYP anodu elektronların anot-elektrolit ara yüzünden interkonnektörlere ulaştırılmasında geçit işlevi görmektedir. Bütün bunların yanında, KOYP anodunun aşağıdaki özelliklere de sahip olması gerekmektedir:

- Yüksek elektronik iletkenlik yanında yüksek iyonik iletkenlik
- Diğer sistem elemanlarıyla kimyasal uyumluluk ve KOYP çalışma koşullarında kimyasal kararlılık,
- Diğer sistem elemanlarına yakın bir ısıl genleşme katsayısı (IGK),
- Yakıt gazlarına karşı yüksek katalitik aktivite,
- Karburizasyon ve kükürtlenme dayanıklılığı,
- Yakıt ve sıcaklık esnekliği,
- Kolay ve ucuz imalat.

Bunlardan en önemli olanı ve anot malzemesi tipini belirleyen yakıt ve sıcaklık esnekliğidir. Farklı sıcaklık ve/veya yakıt uygulamaları beraberinde farklı anot malzemelerini de gerekli kılmaktadır. Fakat yukarıda verilen özelliklerin hepsine sahip çalışan bir anot henüz geliştirilememiştir [44]. Yukarıdaki özellikler göz önüne alındığında bütün bu özelliklere sahip olabilecek en uygun anot malzemesi kompozit malzemeler olarak ön plan çıkmaktadır. Kompozit malzemelerin özellikleri ise tanelerin boyutu, kompozit içi dağılımı ve morfolojileri gibi mikro yapı özellikleriyle birebir ilişkilidir. Kompozit anot malzemeler ise genel olarak metal ve oksit malzemelerden oluşmaktadır. Metal malzeme, yakıt oksitlenme katalizörü görevini üstlendiği gibi anoda elektrik iletkenliği kazandırmakta, oksit malzeme ise anodun gözenekli yapısında iskelet görevini üstlenip oksit iyonlarının elektrolite geçmesini sağlamaktadır. Oksit malzeme aynı zamanda genellikle elektrolitle uyum içinde olması için elektrolit malzemesiyle aynı olarak seçilmektedir.

Yüksek sıcaklık KOYP'de (≥1000°C) anot malzemesi olarak en yaygın NiO-YSZ kompoziti kullanılmaktadır. YSZ fazı anoda iyonik iletkenlik, Ni fazı ise hem katalizör görevi yerine getirirken hem de elektronik iletkenlik kazandırmaktadır. Hidrojen yakıtlı KOYP çalışma koşullarında gerek çok iyi katalitik aktivite [45-51] gerekse de iyi bir kimyasal kararlık [52-55] gösteren NiO-YSZ anot, aynı zamanda ucuz [56-58] ve iyi bir akım toplayıcıdır [51, 55]. NiO-YSZ anodun bir başka dikkat çeken yönü ise elektro-katalitik aktiviteyle ilişkili olan Ni-YSZ yüzeyindeki şarj transfer direncinin düşük olmasıdır [44].

Tietz ve ark. ticari NiO-YSZ'leri yüzey alanı, tanecik boyutu dağılımı, morfoloji ve sinterlenme açısından geniş bir kapsamda ele almışlardır. Anot yapısını ve performansını etkileyen en önemli parametre tane boyut ve dağılımı olarak verilmiş, başlangıçta iyi bir malzeme seçimiyle yada ısıl işlemler sonrası bu özelliklerin istenilen çıtaya çekilebileceği ifade edilmiştir. Diğer parametreler anot sinterleme sıcaklığı, anot tabakası kalınlığı, Ni içeriği ve gözenek oluşturmak için kullanılan grafit malzemeler olarak ortaya konulmuştur [59]. Li ve ark. YSZ tane boyutunu ve yüzey alanını kalsinasyon uygulayarak değiştirmiş ve bu değişimin NiO-YSZ anodu üzerindeki etkisini incelemiştir. 900°C kalsine sıcaklığı gerek yeterli porozite gerekse de yüksek elektrik iletkenliği bakımından uygun bulunmuştur [52]. Başka bir çalışmada sıvı karışım tekniği ile üretilen Ni-YSZ kompozit anot, homojen bir dağılım ortaya koymuş ve böylece sinterlenebilmeyi geliştirmiştir [54]. Wanzenberg ve ark. ise NiO-YSZ anodun 1300-1400°C sıcaklık aralığındaki sinterlenmesi üzerinde çalışmış bu sinterlemenin YSZ elektrolit ile anot uyumunu nasıl etkilediğini gözlemlemiştir [60]. Elektrolit tavlama sıcaklığının anot sinterleme sıcaklığından çok fazla olduğu durumlarda, anot sinterlemesi sırasında elektrolitten daha fazla çekme gösteren anot, bu yüzden YSZ elektrolitten ayrılmıştır. Anot-elektrolit bağını zayıflatan bu ayrılma elektrokimyasal aktif bölgeyi de sınırlamaktadır.

Mor. ve ark. NiO-YSZ anoda Ti eklenmesinin etkisini incelemiştir. Yüksek mukavemet ve düşük polarizasyon gösteren bu malzeme azalan Ti içeriğiyle paralel olarak azalan elektrik iletkenliğine rağmen özellikle anot destekli KOYP için uygun bulunmuştur [61]. Benzer bir çalışmada Skarmoutsos ve ark. NiO-YSZ anoda TiO_2 eklemiş, geliştirilen anodun elektrik, ısıl ve mikroyapı özelliklerini incelemiştir. NiO-YSZ'ye göre yüksek elektrik iletkenlik ve daha iyi bir kararlılık gösteren yeni anodun IGK'sının da daha düşük olduğu tespit edilmiştir [45].

Müller ve ark. Ni ve YSZ içerik ve tane boyutu dolayısı ile porozitesi değişen üç tabakalı NiO-YSZ anodu geliştirmiştir. Anodun elektrolitten en uzak tabakası tane boyutu yüksek Ni ve YSZ'lerden oluşturulmuş, gaz geçişine imkan tanıyan yüksek porozite elde edilmiştir. Bu tabaka aynı zamanda interkonnektörle temas halinde olacağından iyi bir elektrik kontağı için Ni içeriği fazla tutulmuştur. Elektrolitle

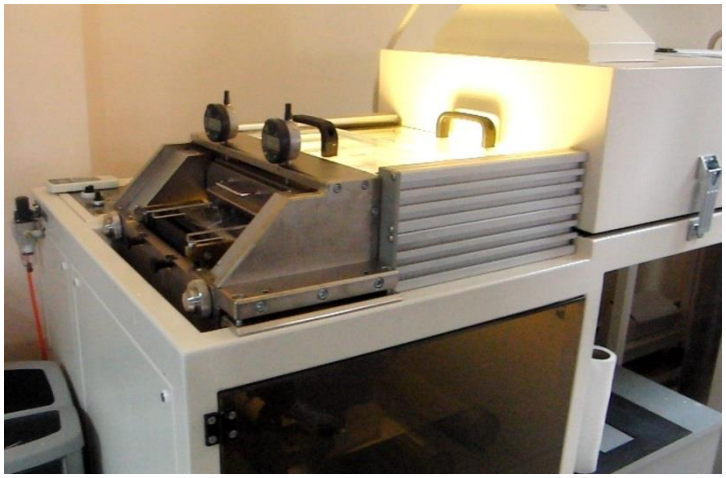
temas eden tabakada ise küçük tane boyutlu Ni ve YSZ'ler elektrolitle iyi bir tutunma sağlamış böylece düşük polarizasyon direncine ulaşılmıştır. Aynı zamanda üç faz bölgesinin genişlemesi de söz konusu olmuştur. Anot yüksek performans ve uzun süreli çalışma dayanımı göstermiştir [62].

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

Deneysel çalışmalar Niğde Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümünde Vestel Savunma A.Ş., Savunma Sanayi Müsteşarlığı, TUBİTAK ve FP6 destekleri ile kurulan katı oksit yakıt pili MEG imalatı ve test laboratuvarlarında yapılmıştır. Laboratuvarlarda sabit olarak 3 adet test istasyonu bulunmaktadır. Bunların dışında tez için gerekli olan deneysel düzenek Vestel Savunma A.Ş.'nin destekleri ile oluşturulmuştur.

4.1. Seramik Membran Elektrot Grubu (MEG) İmalatı

Ticari olarak satılmakta olan YSZ tozları şerit döküm metodu kullanılarak elektolit yaprakları haline dönüştürülmektedir. Resim 4.1'de laboratuvarda kullanılmakta olan şerit döküm cihazının fotoğrafı gösterilmiştir. Bu döküm için öncelikle 20 g YSZ tozu ($(Y_2O_3)_{0.08}$ $(ZrO_2)_{0.92}$) (Nextech Materials, Ohio, USA) kullanılmıştır. Bu tozlar karıştırma topları (zirkonyum toplar) ile değirmende 24 saat süreyle 1 g dispersent (balık yağı, Sigma Aldrich, Münih, Almanya) ve 20 g solvent (etanol, Sigma Aldrich) ile karıştırılmıştır. İkinci aşamada 5 g plastikleştirici (polietilen glikol, Sigma Aldrich) ve 5 g bağlayıcı (butvar, Sigma Aldrich) eklenerek 24 saat daha karıştırılmıştır. 48 saat sonunda elde edilen çamur laboratuvar ortamında 190 µm döküm kalınlığına sahip bıçak yardımı ile şerit döküm tezgahında mylar üzerine dökülmüştür. Döküm malzemesi atmosferik havada 30 dakika kuruduktan sonra 35 µm kalınlığına düşmüştür.



Resim 4.1. Şerit döküm cihazı

Elektrolit altı adet dökülmüş YSZ yapraklarının üst üste konulup hidrolik baskı presi ile birbirlerine yapıştırılmıştır (Resim 4.2). Baskı cihazından çıkarılan döküm numunesi lazer kesici ile son hali verildikten sonra izostatik pres ile daha homojen bir şekilde 50 ^{o}C'de 100 MPa basınçta 15 dakika boyunca preslenmiştir (Resim 4.3). Presten çıkan numunelere 1100 ^{o}C'de 2 saat ve 1450 ^{o}C'de 5 saat boyunca iki aşamada sinterlenmiştir. Sinterleme sonucunda elektrolit kalınlığı 200 μm'ye düşmüştür.

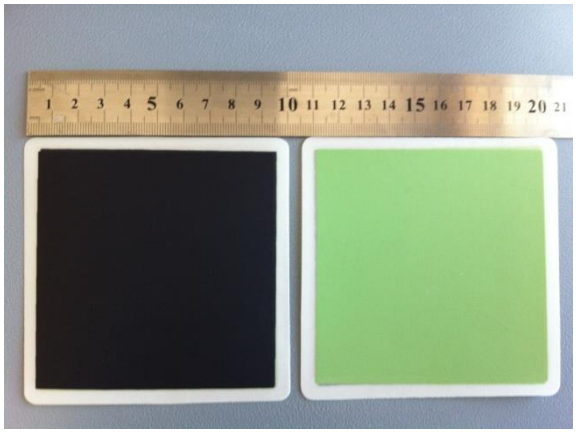


Resim 4.2. MEG yapraklarının laminasyonunda kullanılan hidrolik baskı cihazı



Resim 4.3. Son baskı için kullanılan ısıtmalı izostatik baskı cihazı

Elektrolit sinterleme sonunda, elektrolitin her iki yüzüne anot ve katot tabakaları sürülerek tekrar sinterlenmektedir. Anot tarafında Nikel Oksit – F (Novamet, New Jersey, USA)/ YSZ (wt.%:60/40) oranda fonksiyonel tabaka ve Nikel Oksit – A akım toplama tabakaları ipek baskı metodu ile uygulanarak 1300 ^{o}C'de 3 saat sinterlenmiştir. Benzer olarak katot tarafına LSM ($(La_{0.80}Sr_{0.20})_{0,95}MnO_{3-x}$, Nextech Materials)/YSZ (wt.%: 50/50) fonksiyonel tabaka ve akım toplama tabakası uygulanmış ve 1100 ^{o}C'de 3 saat sinterlenmiştir. Sinterlenen seramik tabakalar, ortada iyob geçirgen elektolit (membran) ve her iki tarafında bulunan elektrotlardan dolayı Membran Elektrot Grubu (MEG) olarak adlandırılmıştır. Resim 4.4'de sinterleme sonunda elde edilen 81 cm^2 aktif alana sahip membran elektrot grubu gösterilmiştir. Çizelge 4.1'de membran elektrot grubunun özellikleri listelenmiştir.



Resim 4.4. Katı oksit yakıt pili membran elektrot grubu (aktif alan 81 cm2)

Çizelge 4.1. Membran Elektrot Grubuna ait teknik özellikler

Tabaka	**Parametre**	**Çalışma aralığı**	**Optimum değer**
Elektrolit	Sinterleme sıcaklığı (°C)	1350-1425	1400
	Sinterleme süresi (saat)	3-7	5
	Kalınlık (µm)	160-280	200
Anot	Sinterleme sıcaklığı (°C)	1200-1300	1250
	Sinterleme süresi (saat)	2-3,5	2,5
	AİT kalınlığı (µm)	10-30	20
	AAT kalınlığı (µm)	10-30	20
	AİT gözenek yapıcı oranı (kütlece %)	0-15	0
	AAT gözenek yapıcı oranı (kütlece %)	10-20	15
	AİT toz içeriği (%NiO-%YSZ)	50-70;50-30	50-50
Katot	Sinterleme sıcaklığı (°C)	950-1100	1050
	Sinterleme süresi (saat)	2-3,5	2,5
	KİT kalınlığı (µm)	10-30	10
	KAT kalınlığı (µm)	10-30	20
	KİT gözenek yapıcı oranı (kütlece %)	5-15	5
	KAT gözenek yapıcı oranı (kütlece %)	10-20	20
	KİT toz içeriği (%NiO-%YSZ)	50-50;70-30	50-50

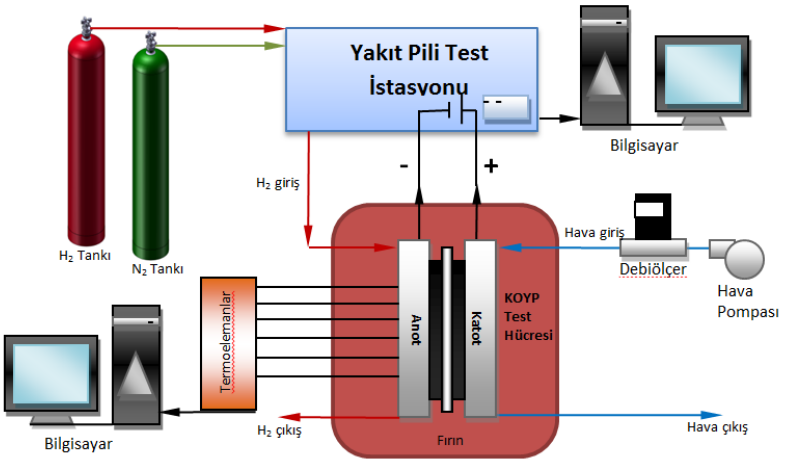
4.2. Sıcaklık Dağılımı Deneyi

4.2.1. Deneysel düzenek

MEG üretimi sonrası çeşitli koşullarla hücre performansı ve hücre içi sıcaklık dağılımının ölçülmesi için deneysel düzenek kurulmuştur. Geliştirilen deneysel düzeneğin şematik gösterimi Şekil 4.1'de verilmiştir. Deneysel sistem, akım-voltaj ölçümleri için yakıt pili test istasyonu, sistemi istenilen sıcaklığa ulaştırmak için sıcaklık kontrollü bir fırın, yakıt ve hava debilerini ölçmek için elektronik kontrollü debimetre, termoelemanlar ve data logger, hidrojen ve hava tankları ve veri toplanması için bir bilgisayardan oluşmaktadır. Resim 4.5'de deneysel düzeneğe ait bir fotoğraf gösterilmiştir. Performans ölçümleri Arbin Test istasyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık ölçümleri için 5 adet termoeleman anot akış plakası üzerine monte edilmiştir. Termo elemanlar anot girişi, çıkışı ve kanal üzerinde eşit mesafelerde yerleştirilmiştir. Termoelemanların anot akış kanalları üzerindeki konumları ve kanal tasarımına ait ölçüler sırasıyla Resim 4.6 ve Şekil 4.2'de gösterilmiştir.

Şekil 4.3'de termo elemanların gaz akış kanalındaki duruş pozisyonu kesit alınarak gösterilmiştir. Kesit derinliği 3 mm kesit genişliği ise 4 mm olacak şekilde imal edilmiştir. Bu tasarımda normal kanal kesitlerinden daha büyük bir kanal açılmıştır. Böylece akışın termo-eleman etrafında zorlanması engellenmiştir. Termo-eleman kanunlarına göre ölçülen sıcaklık sadece birleşim ucunun sıcaklığını göstermektedir. Görüldüğü üzere termo eleman ucu kanalın alttan derinliğin üçte biri kadar yukarı çıkacak şekilde konumlandırılmıştır. Böylece kanal içinde akan gazın sıcaklığı ölçülmüştür. Termo-eleman çifti K tipi (kromel-alümel) olmakla beraber dışında magnezyum oksit yalıtım malzemesi ve yalıtım malzemesini saran metal kılıftan oluşmaktadır. Metal kılıf ile akış plakası arasında cam-seramik yapıştırıcı doldurularak akış plakası ile teması kesilmiştir. Bununla beraber gazın kanaldan sızıntısı ve termo-elemanların sabit kalması için de kullanılmıştır. Termo-eleman çifti sıcaklıktan doğan mV mertebesindeki voltajın data logger ile yorumlanması ile sıcaklık ölçmektedir. Bu nedenle termo elemanların elektriksel akım toplama işlevi

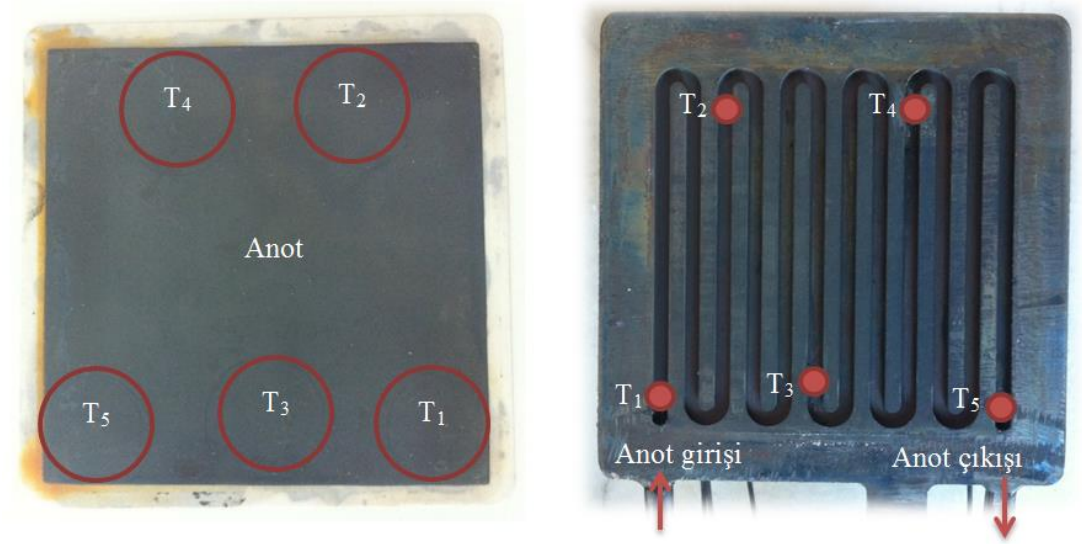
gören akış plakalarına temas etmemesi önemlidir. Kullanılan K tipi termo-elemanların hata payları maksimum 2.2 ˚C'dir [63].



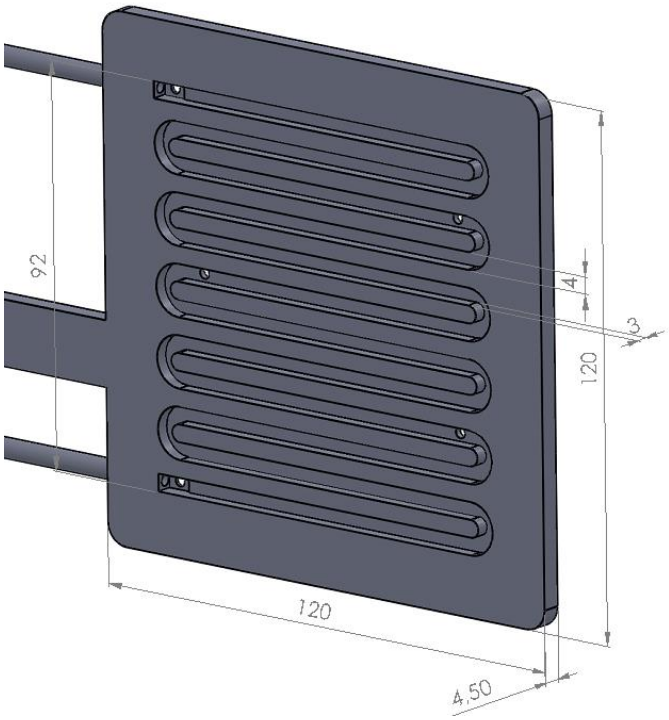
Şekil 4.1. Deneysel kurulum diyagramı



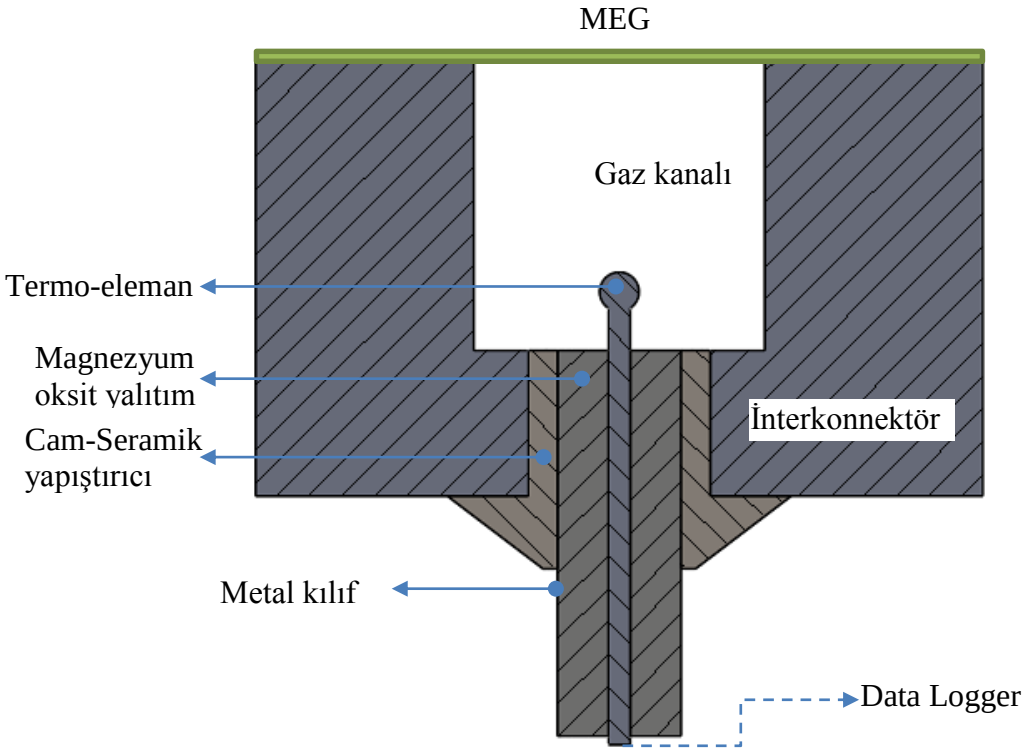
Resim 4.5. Laboratuvar ortamı ve deneysel düzeneğin fotoğrafı



Resim 4.6. Deneyde kullanılan Crofer 22 apu interkonnetör ve ölçüm bölgelerinin MEG ve kanal üzerinde gösterimi



Şekil 4.2. İnterkonnektöre ait teknik detaylar



Şekil 4.3. Termo-elemanın gaz akış kanalında duruş pozisyonu

4.2.2. Deneysel sonuçlar

Üretilen MEG'lere ait 700 °C, 750 °C ve 800°C sıcaklıklarındaki güç-akım ve voltaj-akım eğrileri Şekil 4.4 ve 4.5'de verilmiştir. Performansın beklendiği gibi sıcaklıkla arttığını görülmektedir. MEG 700 °C'de 25 Watt üretirken sıcaklık 800 °C'ye çıkarılınca güç 35 Watt'a çıkmaktadır. Grafiklerde ayrıca herbir güç eğrisine maksimum noktalarında güç yoğunluğu işaretlenmiştir. Görüldüğü gibi 81 cm^2'lik MEG 800 °C'de 0,40 W/cm^2 güç yoğunluğuna ulaşmıştır. Bu değer büyük boyutlu bir MEG için literatürde rapor edilen sonuçların üzerindedir.

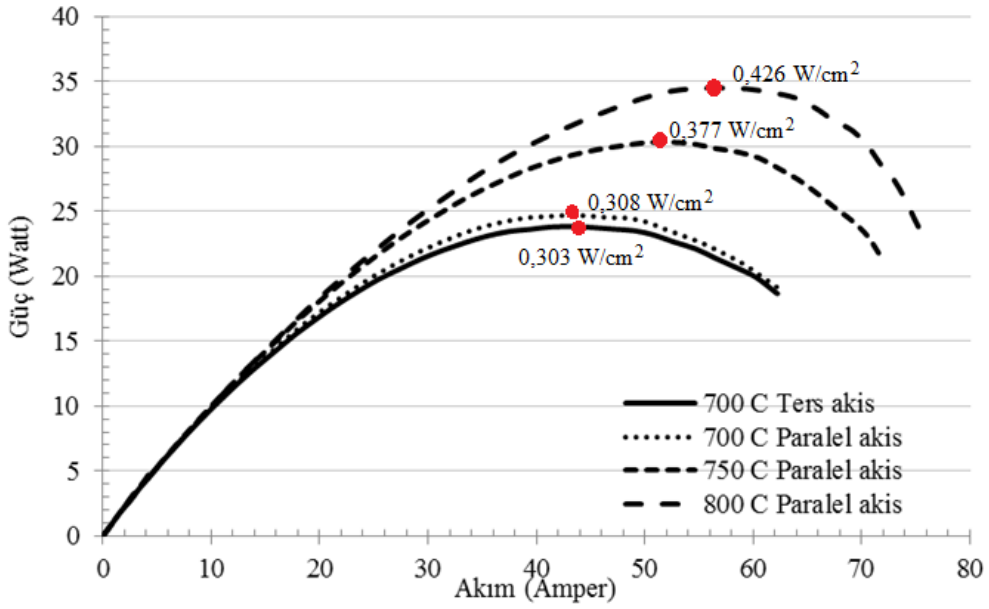
Bu çalışmada ayrıca akış yönünün performansa etkiside araştırılmıştır. Deney düzeneği hem paralel hemde ters akışa izin verebilmektedir. Görüldüğü gibi paralel akışta çekilen güç az da olza artmıştır. Maksimum güç 0,303 W/cm^2'den 0,308 W/cm^2'ye çıkmıştır. Bu artışın nedeninin akışkanların paralel olarak beraber ısınmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ters akışta her iki girişte de akışkanlar bir hücre sıcaklığından soğuk olduğu için hücre sıcaklığına çıkmaları belli bir

mesafeden sonra gerçekleşmektedir. Hücrenin her iki tarafındaki soğuk akışkan performansın bir miktar düşmesine neden olmaktadır. Bu nedenle tüm deneylerde paralel akış tercih edilmiştir.

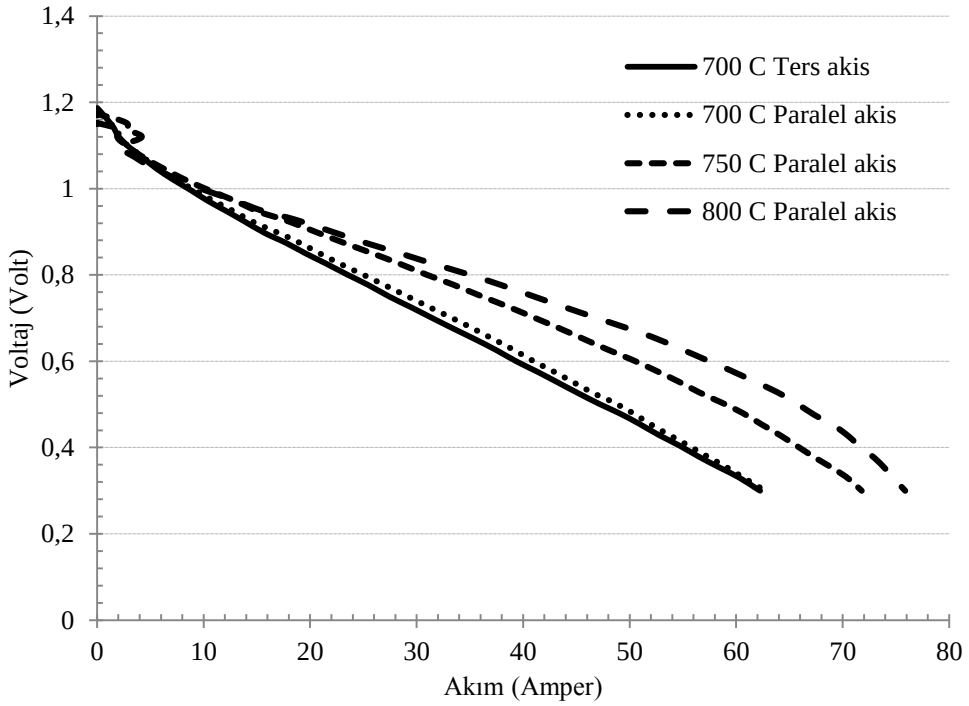
Tek hücreli KOYP çalışması sırasında anot gaz kanallarının 5 farklı bölgesinden sıcaklık verileri alınarak hücre içindeki sıcaklık dağılımı elde edilmiştir. Parametrik çalışmalar, termo elemanların bozulmasına engel olmak için fırın sıcaklığı 700°C sıcaklığına ulaştıktan sonra yapılmıştır. Diğer sıcaklıklarda ise sıcaklık dağılım rejiminin aynı olduğu Şekil 4.6'de görülmüştür.

Deney 700 ˚C'de farklı akım değerlerinde hücre içerisindeki sıcaklık dağılımın belirlenmesi için yapılmıştır. Deneyde hidrojenin debisi 500 mL/dk, havanın debisi 1500 mL/dk olarak gönderilmiştir. Kanal içerisinde 5 farklı noktadan alınan sıcaklık bilgileri ile akımın kanal boyunca sıcaklık artışına etkisi kayıt edilmiştir. Yakıt pili 700 ˚C'de açık devrede gazlar gönderilirken aniden sabit akım ile yüklenmiştir. Bu esnada her dakikada bir veri alacak şekilde 60 dakika boyunca sıcaklık verileri kayıt edilmiştir. Bu 60 dakikanın ilk 10 dakikası açık devrede, sonraki 30 dakikasında sabit akım uygulanmış ve son 20 dakikasında yük kaldırılarak açık devredeki durumuna getirilerek kayıt edilmiştir.

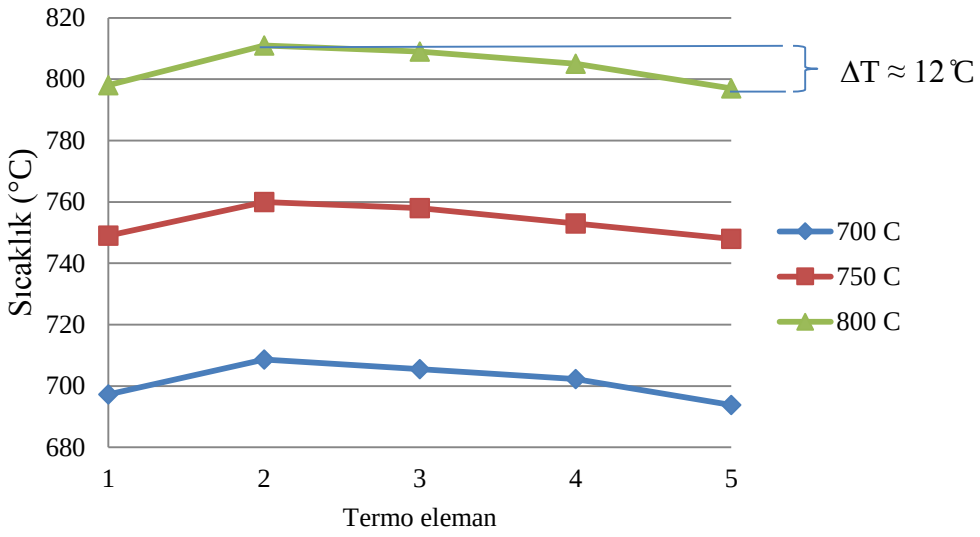
Şekil 4.7'de farklı akım değerlerinde KOYP hücresindeki tek bir noktadaki sıcaklığın zaman ile değişimi gösterilmiştir. Artan akım değeri ile beraber sıcaklık değerinin de 5 ˚C ile 40 ˚C arasında artış gösterdiği tespit edilmiştir. Şekil 4.8 ise akım değerlerinin kanal boyunca sıcaklık dağılımına etkisi gösterilmiştir. Dağılım eğiliminin birbirlerine benzer sonuçlar gösterdiği görülmüştür. Sıcaklık giriş bölgesinde yüksek, çıkış bölgesine doğru gittikçe azalmıştır. Giriş bölgesinde taze yakıt ve oksidantın yüksek konsantrasyonda olması ve kanal boyunca konsantrasyonun azalması ile çıkış bölgesinde daha az reaksiyon ve daha düşük ısı üretilmesine ve çıkış sıcaklığının orta bölgelere göre düşük olmasına neden olmuştur.



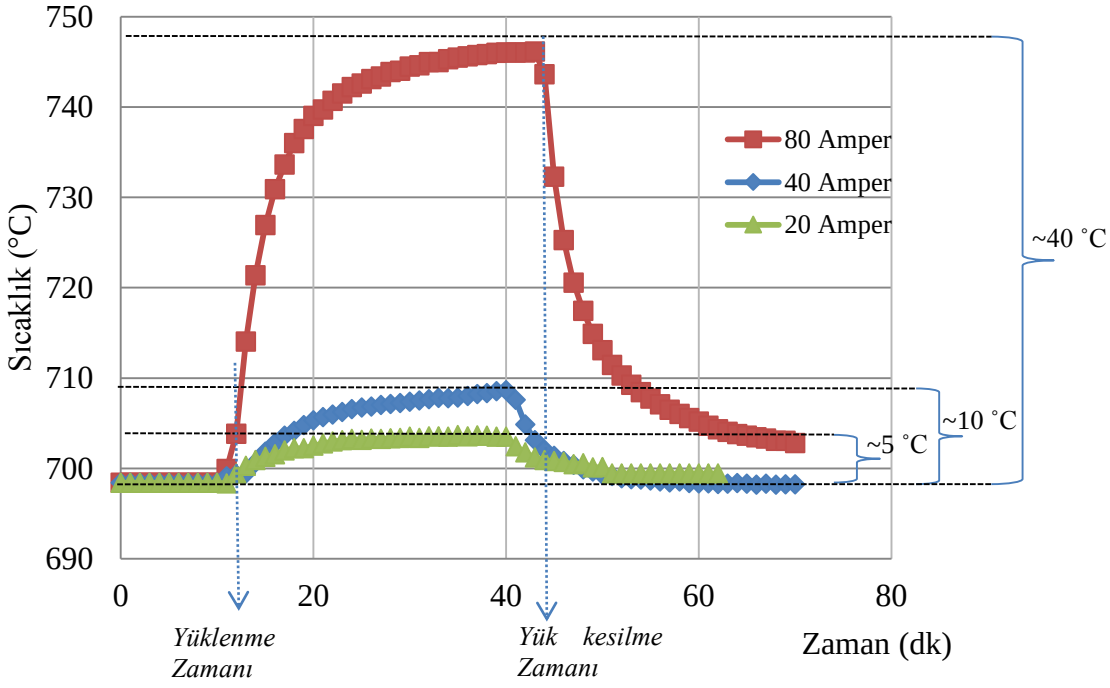
Şekil 4.4. Farklı Sıcaklıklardaki Güç-Akım karşılaştırması



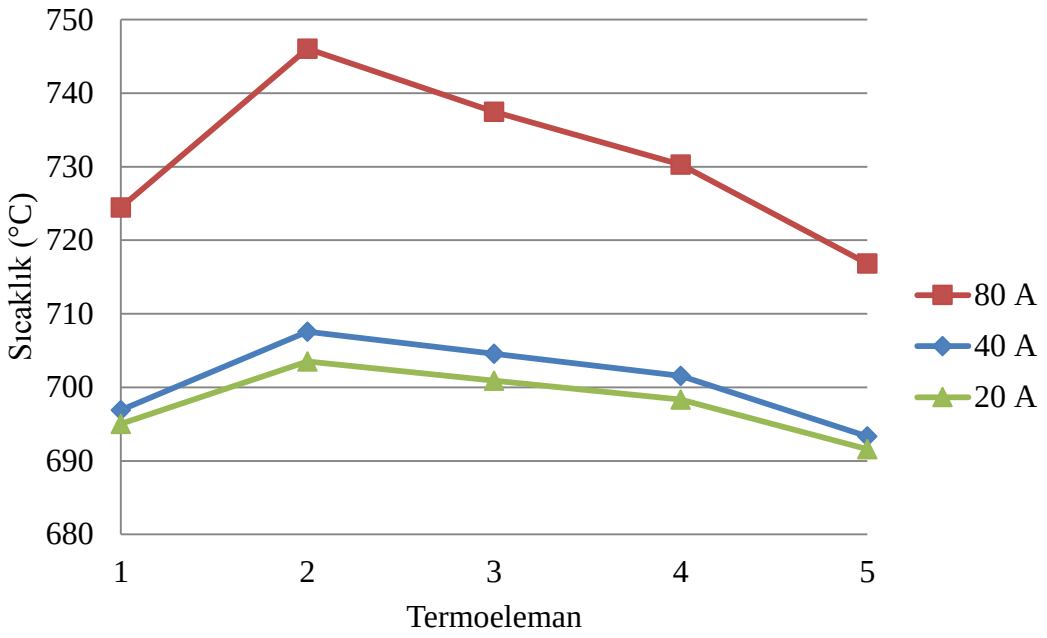
Şekil 4.5. Farklı Sıcaklıklardaki Voltaj-Akım karşılaştırması



Şekil 4.6. Farklı sıcaklıklarda 40 A sabit akımda kanal boyunca sıcaklık dağılımları



Şekil 4.7. Farklı akım değerlerinde T2'deki sıcaklık değişimi

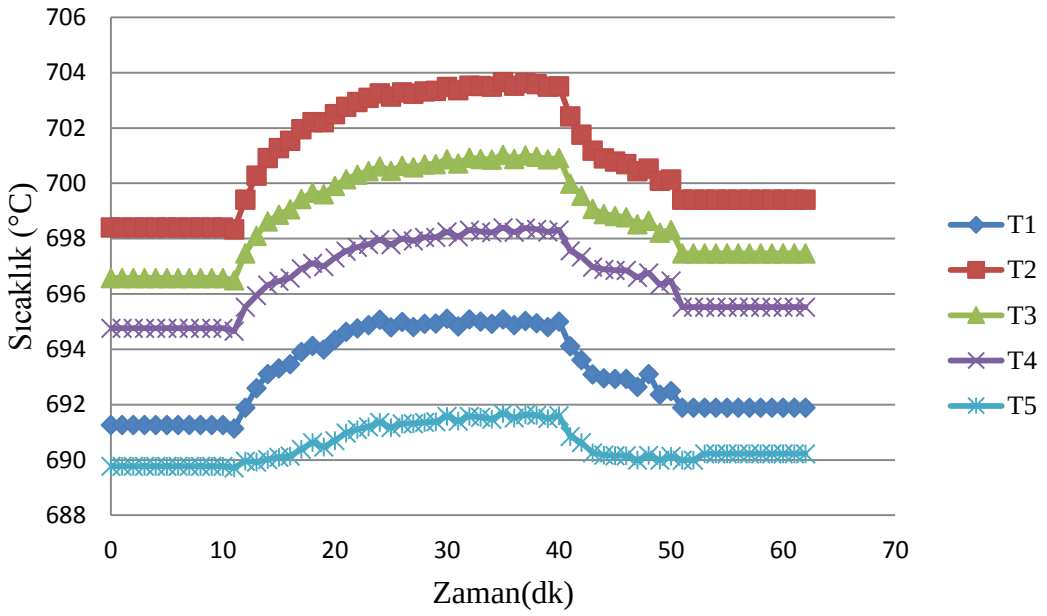


Şekil 4.8. Farklı akım değerlerinde kanal boyunca sıcaklık dağılımı (denge hali-40. Dakika)

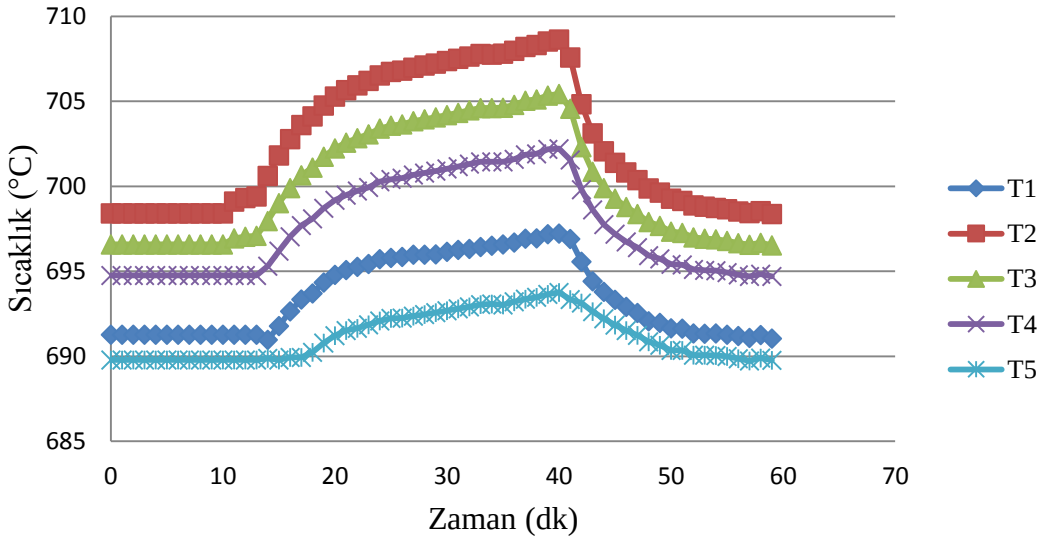
Şekil 4.9, 4.10 ve 4.11'de sırasıyla 20, 40 ve 80 amper değerlerindeki sıcaklık değerlerinin kanal boyunca dağılımları gösterilmiştir. Reaksiyon sonucu T1 noktasında oluşan dağılım rejimi diğer sıcaklık ölçüm noktalarındaki ile benzer dağılım göstermiştir. Buna göre akımın tüm bölgede ısıtma etkisi ile sıcaklık artışı oluşturduğu gösterilmiştir.

Şekil 4.12'de ise yakıt ve oksidantın akış yönleri değiştirilmesi durumunda kanal boyunca sıcaklık dağılımı gösterilmiştir. Ters akışta giriş bölgesindeki sıcaklık artmakta, çıkış bölgesindeki sıcaklıkta ise azalma olduğu görülmektedir. Genel olarak ortalama sıcaklık artışında bir değişiklik olmadığı tespit edilmiştir.

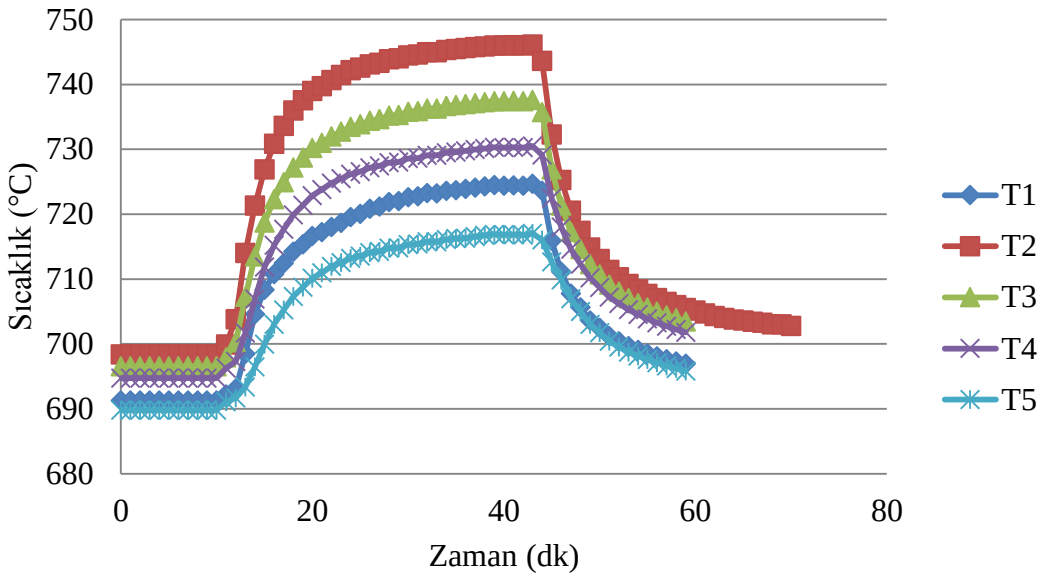
Sıcaklık dağılım deneyi ile KOYP hücresi içerisinde akıma bağlı olarak çok büyük sıcaklık farklılıklarının olabileceği ispat edilmiştir. Deneysel çalışmalardan elde edilen veriler ile sayısal çalışma yapılmış ve deneysel sonuçlar ile karşılaştırılmıştır (Bknz. Bölüm 6, Sayfa 80).



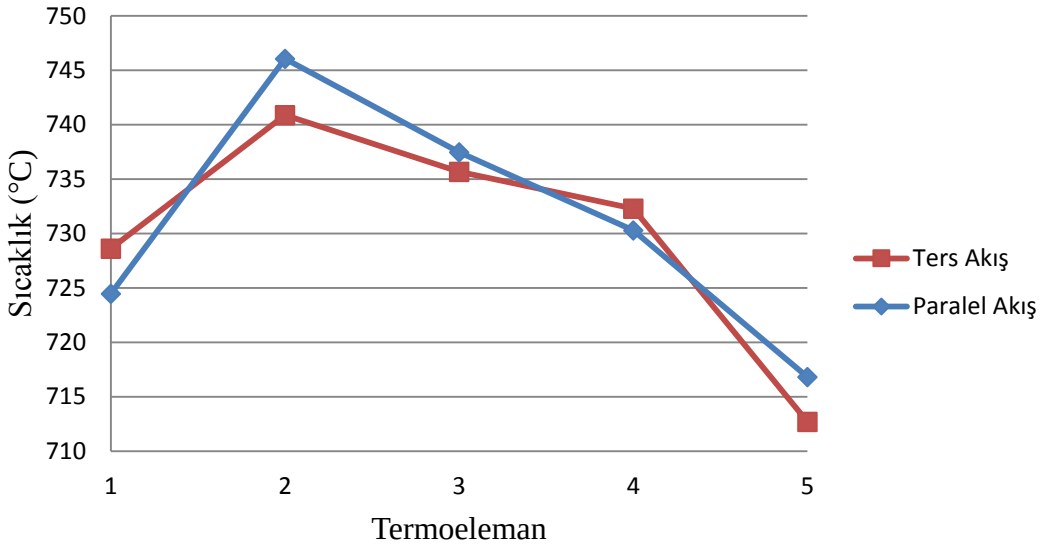
Şekil 4.9. 20 Amper sabit akım değerinde kanal içindeki sıcaklıkların değişimi



Şekil 4.10. 40 Amper sabit akım değerinde kanal içindeki sıcaklıkların değişimi



Şekil 4.11. 80 Amper sabit akım değerinde kanal içindeki sıcaklıkların değişimi



Şekil 4.12. 80 Amper sabit akım değerinde kanal içindeki sıcaklıkların akışların yönüne göre karşılaştırılması

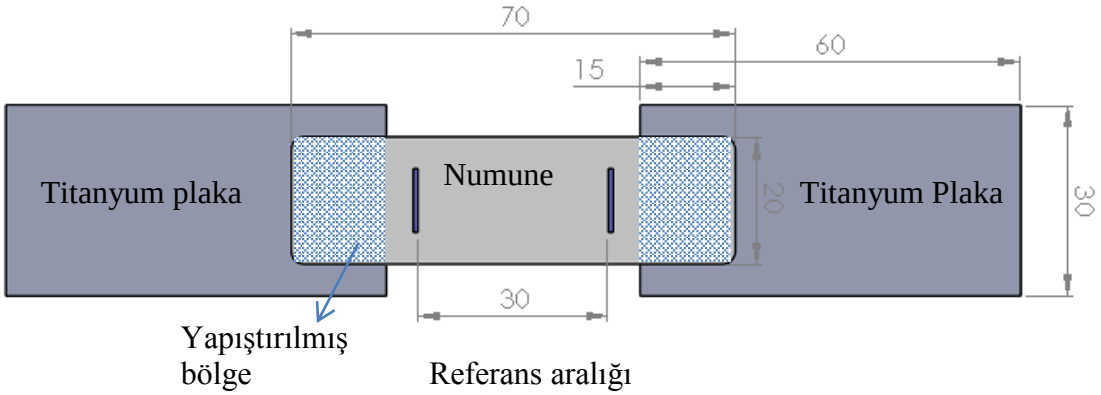
4.3. Çekme Testi

Literatürde YSZ'nin mukavemet değerleri ile ilgili birçok veri olmasına rağmen veriler arasında büyük farklar bulunmaktadır. Bu nedenle sayısal sonuçların deneysel verilerle doğrulanması için YSZ'nin mukavemet değerlerinin ölçülmesi gerekmiştir. Çekme testi için boyutları sinterleme sonunda 70 mm x 20 mm ve kalınlığı 150 μm olan YSZ numuneleri hazırlanmıştır (Resim 4.7). Çekme deneyinde malzemenin imalatından doğan hataları azaltmak için 30 adet çekme deneyi numunesi hazırlanmış ve numuneler kopana kadar çekme testi uygulanmıştır.

Çekme deneyinde YSZ numuneleri Şekil 4.13'de gösterildiği gibi titanyum plakalara yapıştırılmıştır. Benzer teknik Faes ve ark. [64] tarafından uygulanmıştır. Yapıştırma sonucunda elde edilen çekme deneyi numunesi çekme testi yapılacak olan cihazın (Shimadzu Autograph AG-IS, Kyoto, Japonya) çenelerine tutturulmuştur. Deneye başlamadan önce YSZ numunelerine extensometre tipi video ile deformasyon ölçümü yapmak için 30 mm genişliğinde iki adet referans çizgisi çekilmiştir. Bütün numuneler 1 mm/dakika çekme hızı ile çekilmiştir.



Resim 4.7. Çekme deneyi için hazırlanmış YSZ numunesi



Şekil 4.13. Çekme deneyi aparatı (tüm birimler mm'dir)

4.3.1. Weibull dağılım metodu

Weibull dağılımı olasılık dağılımları içinde önemli bir yere sahiptir. Profesör Waloddi Weibull tarafından bulunmuştur. Sürekli bir dağılım olan Weibull dağılımı kuvvet karakteristiği eğrisinin tüm bölgelerini karakterize edebilme yeteneğine sahip olduğundan güvenilirlik analizlerinde en yaygın olarak kullanılan dağılımlardan birisidir. Weibull dağılımı kullanım alanlarına göre iki veya üç parametreli olmak üzere uygulanabilen çok yönlü bir dağılımdır [65].

3 Parametreli Weibull Dağılım: Üç parametreli Weibull dağılımı için ihtimal yoğunluk fonksiyonu aşağıda verilmiştir [66]:

$$F(\sigma; a, b, c) = 1 - exp\left(-\left(\frac{\sigma - a}{b}\right)^{c}\right) \quad a \geq 0, b \geq 0, c \geq 0 \tag{4.1}$$

burada a, b, ve c sırasıyla konum, boyut ve şekil parametrelerini temsil etmektedir. 3 parametreli ihtimal yoğunluk fonksiyonu parametrelerin tahmininde yaşanan zorluklardan dolayı pek fazla tercih edilmemektedir.

2 Parametreli Weibull Dağılımı: Weibull dağılımının bu versiyonu özellikle malzeme biliminde seramiklerin [64, 67], polimer kompozitlerin [68] ve metal matrisli kompozitlerin [69] statik ve dinamik özelliklerinin belirlenmesinde yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Ayrıca rüzgâr hızı dağılımı ve değişimi ile ilgili bilgilere gerek duyulduğunda yine 2 parametreli Weibull dağılımı kullanılmaktadır.

Bu dağılıma ait olasılık yoğunluk eğrisi simetrik değil çarpıktır ve dağılım şekil ve ölçek değişkenleriyle belirtilir. Dağılımın altında kalan alanın toplam olabilirliği '1' dir. İki parametreli Weibull dağılımı için ihtimal yoğunluk fonksiyonu, üç parametreli Weibull dağılımı ihtimal yoğunluk fonksiyonunda a≡0 alınarak elde edilir.

$$F(\sigma; b, c) = 1 - exp\left(-\left(\frac{\sigma}{b}\right)^{c}\right) \quad b \geq 0, c \geq 0 \tag{4.2}$$

Bu çalışma kapsamında, F (σ, b, c) kırılma mukavemeti ile eşit ya da daha az σ olma olasılığını temsil etmektedir. $F(\sigma; b, c) + R(\sigma; b, c) = 1$ yazılabilmektedir. $R(\sigma; b, c)$ fonksiyonu eklenerek,
Güvenirlik:

$$R(\sigma; b, c) = exp\left(-\left(\frac{\sigma}{b}\right)^{c}\right) \tag{4.3}$$

bağıntısı ile ifade edilmektedir. a ve b parametreleri yapılacak çekme deney verilerinden lineer regresyon analizi ile belirlenmektedir.

4.3.2. Deneysel sonuçlar

Çekme deneyi sonunda 30 adet numune için kopma dayanımının 61 MPa ile 153 MPa arasında değiştiği gözlemlenmiştir. Çekme deneyinde kullanılan her bir YSZ numunesinin deney sonrası resimleri Resim 4.8'de verilmiştir. Çekme veya kopma mukavemetinin geniş bir aralıkta olmasının nedeni seramik elektrolitin üretiminden ve deneysel süreçteki hatalardan olduğu tahmin edilmektedir. Deneysel sonuçların güvenilirliği yukarıdaki bölümde anlatılan Weibull dağılım metodu ile analiz edilmiştir.

Weibull dağılım metodunda iki parametreyi hesaplamak için (Eş. (4.2) ve (4.3) içindeki b ve c değerleri) öncelikle kopma mukavemet değerleri küçükten büyüğe doğru sıralanmakta ve X ve Y değerleri Eşitlik (4.4) ve (4.5)'den hesaplanmaktadır;

$$(\mathrm{X},\mathrm{Y}) = \left(\ln(\sigma), ln\left[ln\left(\frac{1}{1-F(\sigma_i;b,c)}\right)\right]\right) \quad (4.4)$$

Burada $F(\sigma_i;b,c)$ değeri σ_i'nin ortalama değeridir ve aşağıdaki bağıntı ile hesaplanmıştır.

$$F(\sigma_i;b,c) = \frac{i-3}{n+4} \quad (4.5)$$

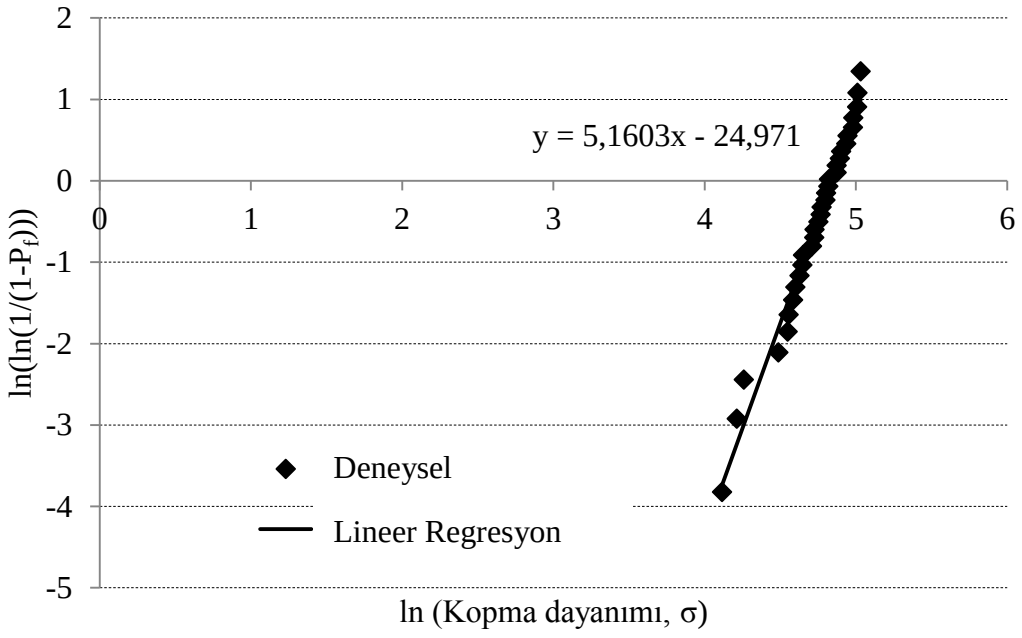
Bu denklemde i değeri deneysel sonuçların işlenmemiş değeri ve n ise malzemelere uygulanmış deneylerin toplam miktarıdır.
Bu değerler (X,Y) ile lineer regresyon çizgisi ile lineer regresyon modeli oluşturulmuştur (Şekil 4.14). Lineer regresyon eğrisindeki c ve b değerleri aşağıdaki denklem ile hesaplanmıştır.

$$b = e^{\left(\frac{-r}{c}\right)} \quad (4.6)$$

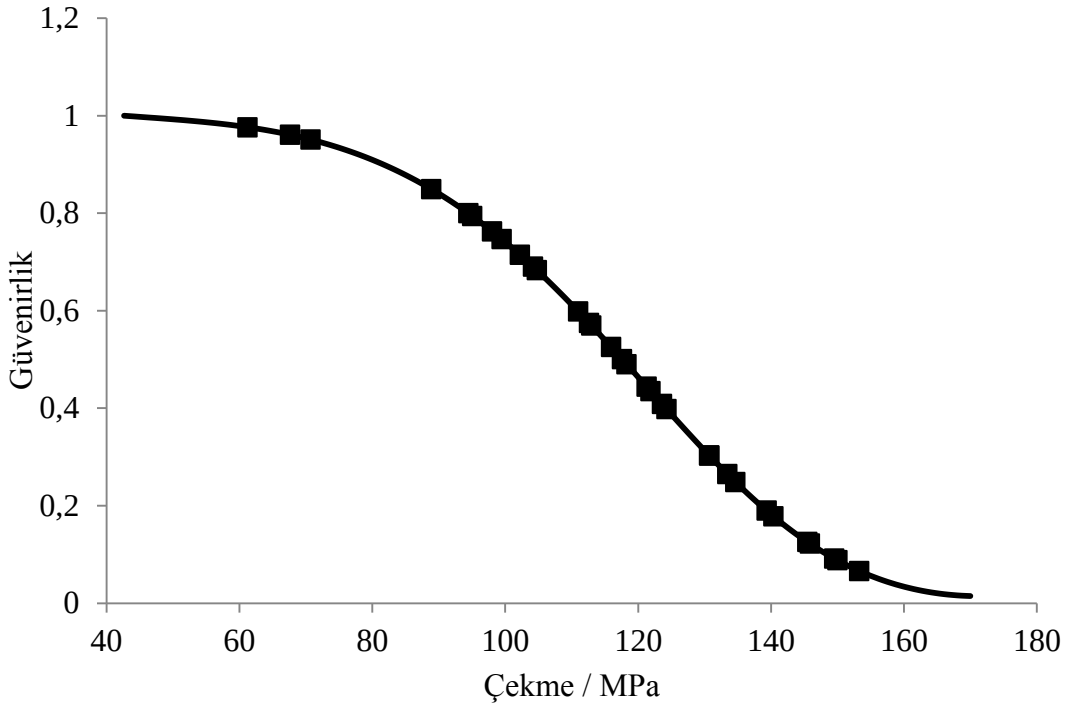
Şekil 4.14'den c ve r değerleri sırasıyla 5,1603 ve -24,961 olarak bulunmuştur. b değeri 126,287 olarak hesaplanmıştır. Çekme testi sonuçlarından oluşan güvenirlik eğrisi Şekil 4.15'de gösterilmiştir. Güvenilirlik testi sonucuna göre yüksek güvenilirlik durumunda kopma noktası 42 MPa ve üstü olduğu görülmüştür. Bu çalışmada 0,90 güvenilirlik katsayısına denk gelen kopma mukavemeti olan 80 MPa değeri alınmıştır. Tez çalışması çerçevesinde üretilen YSZ elektrolitleri 80 MPa değerinden sonra kopma eğiliminde olduğu kabul edilmiştir.



Resim 4.8. Çekme deneyi numunelerinin deney sonrası görünümü



Şekil 4.14. Çekme deneyi sonunda YSZ elektrolitlerinin kopma mukavemetleri



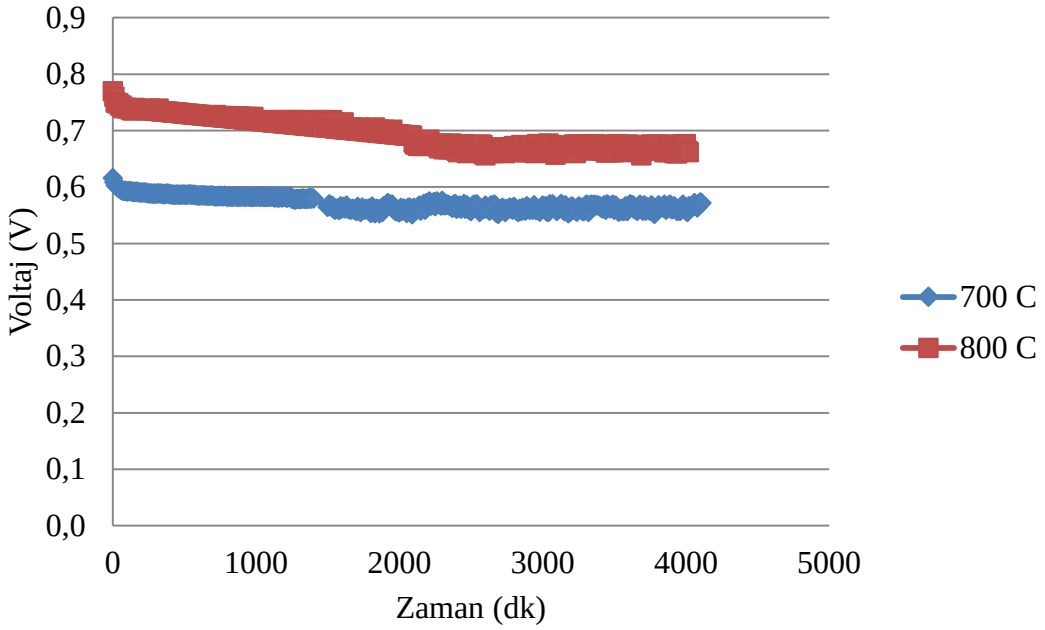
Şekil 4.15. Çekme testi sonuçlarından oluşan güvenirlik eğrisi

4.4. Uzun Süreli Çalışma Deneyi

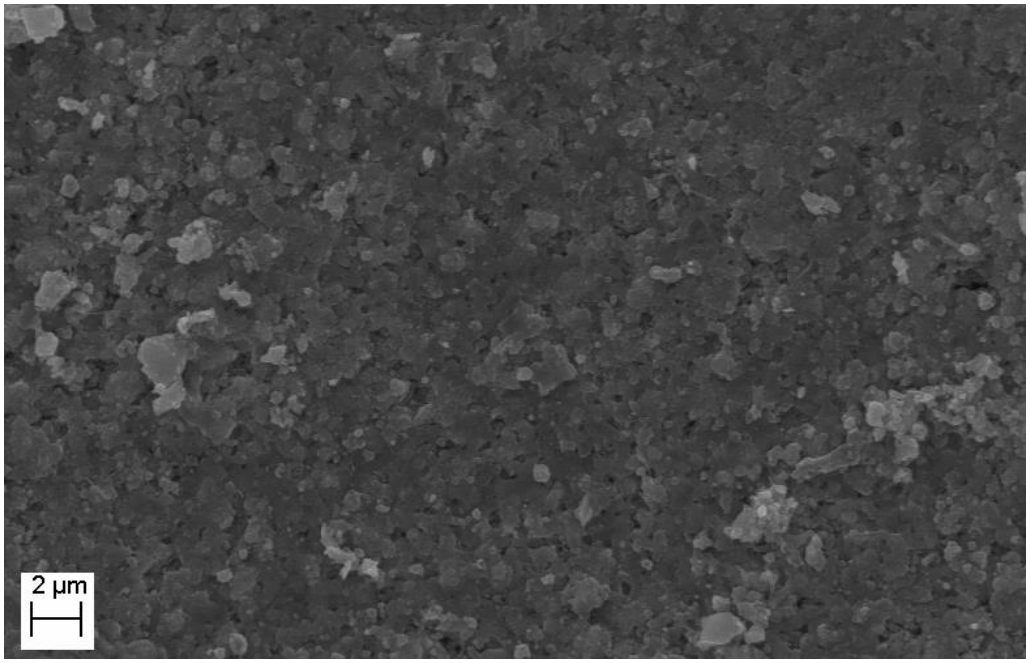
Katı oksit yakıt pili için bozulmanın sıcaklık ile bağlantısının anlaşılması için 4000 dakika boyunca sabit 20 A (0,25 A/cm^2) akım değerinde çalıştırılarak voltaj değişimleri incelenmiştir. Buna göre 700 ^{o}C ve 800 ^{o}C'lerde yapılan uzun süreli çalıştırma sonuçları Şekil 4.16'da verilmiştir. Grafikten KOYP hücresinin 800 ^{o}C'de çalışması durumunda daha çok performans kaybına uğradığı görülmektedir. Bu sonuçlardan hücrede meydana gelen güç kaybında çalışma sıcaklığının etkin bir faktör olduğu anlaşılmaktadır.

800 ^{o}C'de test edilen membran elektrot grubunun anot yüzeyinin deney öncesi ve sonrası SEM fotoğrafları Resim 4.9 ve 4.10'da verilmiştir. Görüldüğü üzere deney sonrası yüzeyde büyük mikro çatlaklar oluşmaktadır. Bu çatlaklar zamanla büyüyerek performansın düşmesine neden olmaktadır. Mikro çatlakların anot karışımındaki malzemelerin sıcaklık altında farklı genleşme davranışlarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Mikro boyutta sayısal çalışma sıcaklık etkisi ile anot

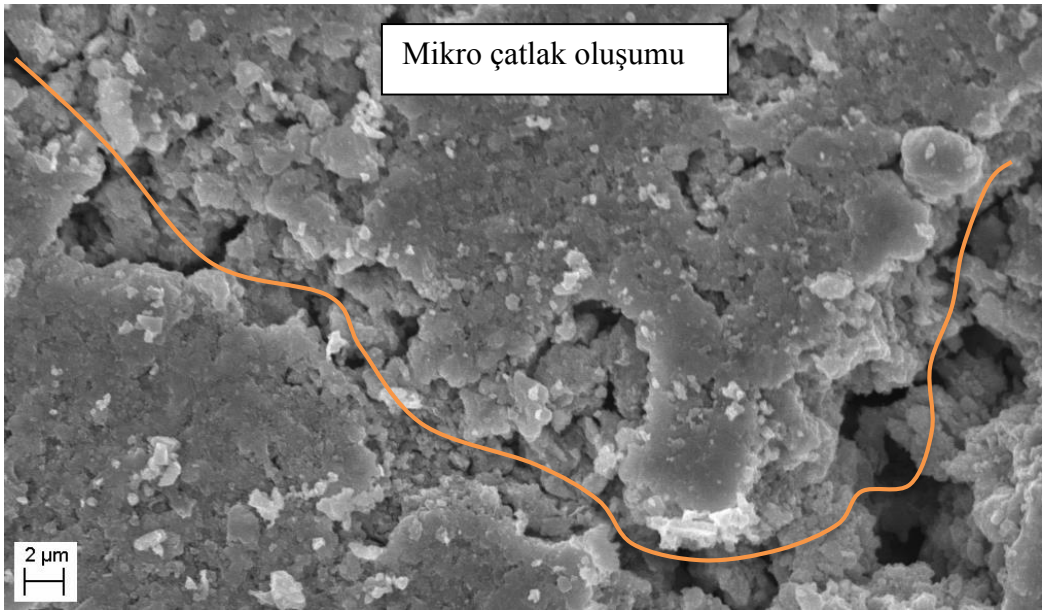
mikro yapısında meydana gelen değişimleri incelemek ve KOYP hücresinde meydana gelen performans kayıplarının nedenlerini anlamak için yapılmıştır.



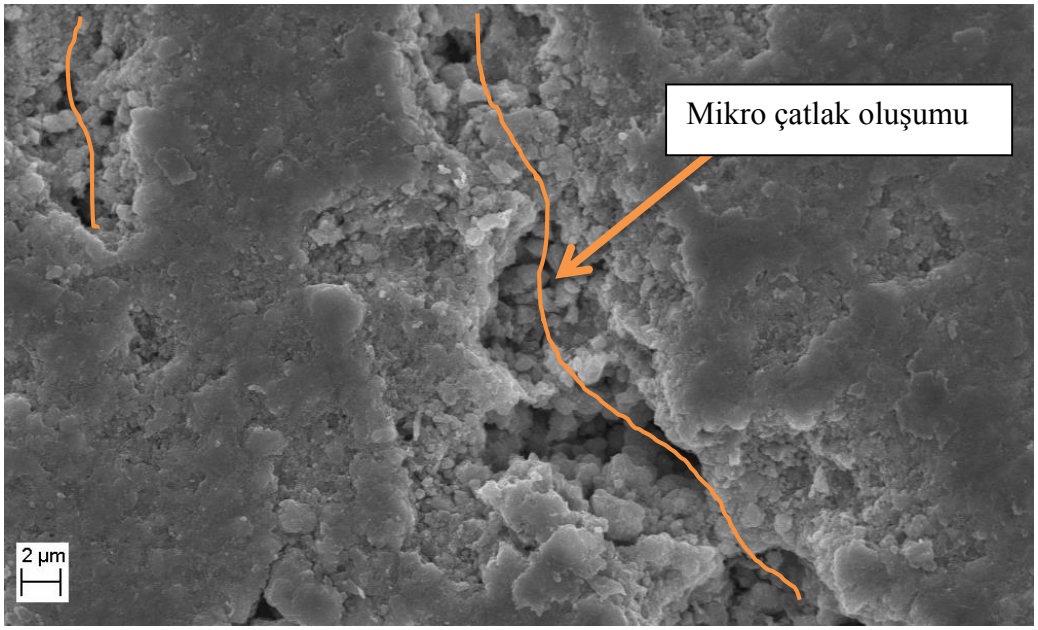
Şekil 4.16. Sabit akımda (20 A) uzun süreli çalışma deneyi



Resim 4.9. Uzun süreli çalışma öncesi çekilen SEM fotoğrafı

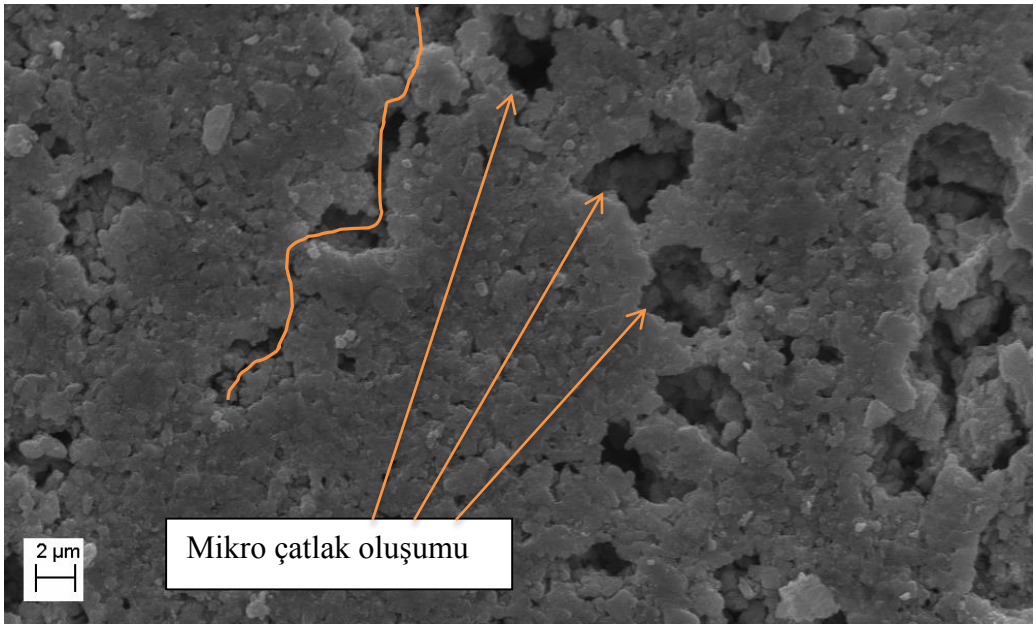


(a)



(b)

Resim 4.9. (Devam) Uzun süreli çalışma öncesi çekilen SEM fotoğrafı



(c)

Resim 4.10. Uzun süreli çalışma sonrası çekilen SEM fotoğrafları (a,b,c)

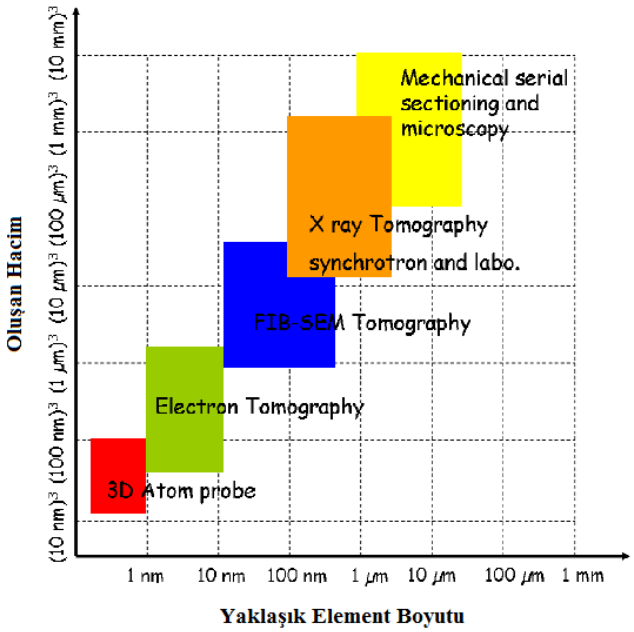
4.5. FIB-SEM 3 Boyutlu Görüntüleme Metodu

FIB-SEM tomografi tekniği ile malzemelerden nanometrik boyutta (~5-100 nm) çözünürlük elde edebilmekte ve bu teknik ile mikro yapıya ait 3 boyutlu görüntüleme yapılabilmektedir. Şekil 4.17'de FIB-SEM tomoğrafi ile diğer görüntüleme metotlarının karşılaştırılması gösterilmiştir.

Resim 4.11'de FIB-SEM tomoğrafi cihazına ait fotoğraf gösterilmiştir. FIB-SEM tekniği 2006 yılından bu yana 3 boyutlu malzeme analizi yapmak için kullanılmaktadır. Şekil 4.18'de görüldüğü üzere belirli aralıklar ile (~5 nm) FIB ile (Ga^+ iyonları ile) yapı dilimlenmektedir. Bu dilimlerin kesit fotoğrafları SEM tekniği kullanılarak fotoğraflanmaktadır. 5x5x5 μm^3 hacim oluşturacak şekilde z doğrultusunda yeterince fotoğraf toplandıktan sonra görüntüler dijital ortamda işlenerek sıralanmaktadır. Bu fotoğrafların sıraya dizilmesi ile hacimsel bir boyut oluşmaktadır. Böylece yapının içinin de temsil edildiği 3 boyutlu bir görüntü elde

edilmiştir. Şekil 4.19'da FIB-SEM tekniği kullanılarak 3 boyutlu görüntü elde etme yöntemi şematik olarak gösterilmiştir.

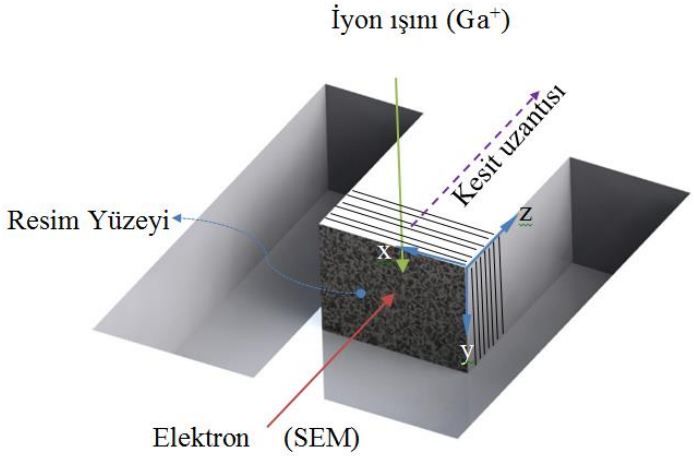
Tez çalışmasında FIB-SEM tomografi kullanılarak görüntü toplama işlemi yapılmıştır. Görüntüleme için numuneler Niğde Üniversitesi katı oksit yakıt pili MEG imalat laboratuvarında hazırlandıktan sonra Bilkent Üniversitesi UNAM'da "FEI" marka ve "Nova 600i Nanolab" model FIB-SEM cihazı kullanılarak 3 boyutlu görüntüleme için analiz edilmiştir. Resim 4.12'de FIB-SEM metodu ile görütüsü alınan kesite ait seri fotoğraflar verilmiştir.



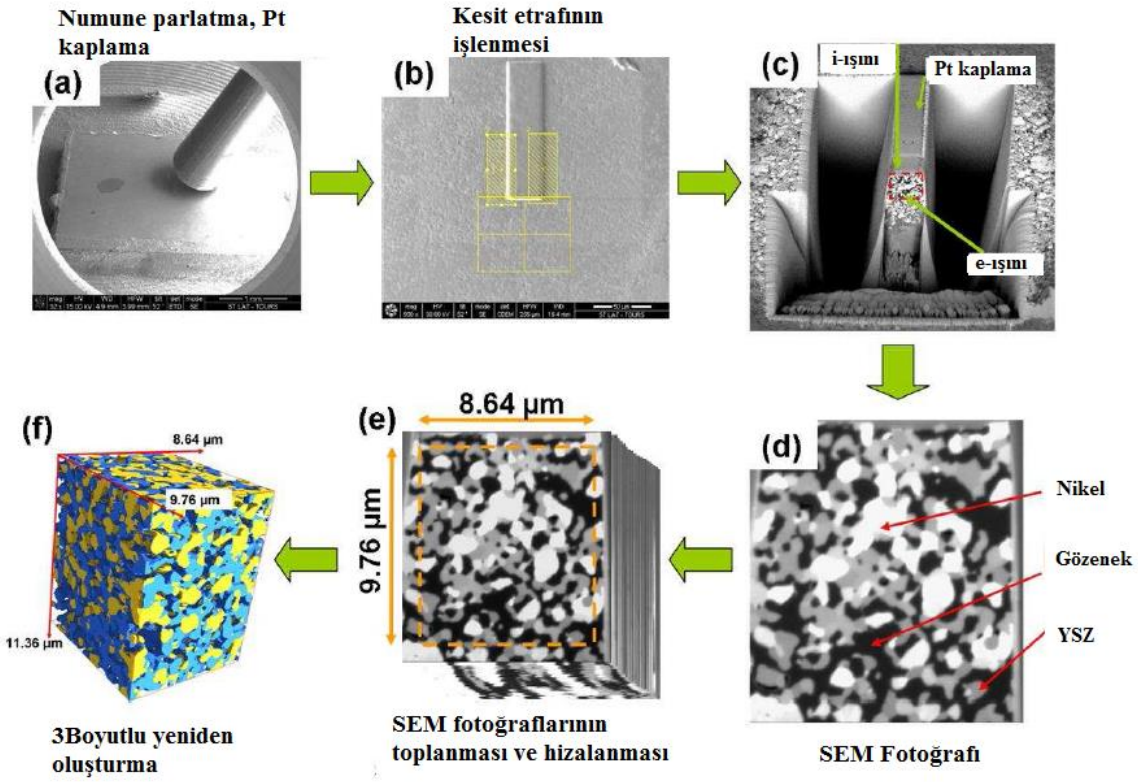
Şekil 4.17. Görüntüleme yöntemlerinin karşılaştırılması [70]



Resim 4.11. FEI marka FIB-SEM cihazı [71]



Şekil 4.18. 3 Boyutlu FIB-SEM tomografi prensibi



Şekil 4.19. FIB-SEM tomografi ile 3 boyutlu görüntüleme aşamaları [21]

FIB-SEM tekniği yeni bir teknik olmasıyla beraber malzeme biliminde (metalik alaşımlar, sement, polimer, SOFC elektrotları, PEM elektrotları, Li-iyon hücreleri), jeolojide (meteorit, petroloji, kayaç vb.) ve biyoloji/nöron biliminde (nöron ağları, kromozom, oste osit vb.) kullanılmaktadır.



Resim 4.12. FIB-SEM tekniği ile kesitleri alınarak çekilmiş olan mikro yapı fotoğrafları

FIB-SEM ile elde edilen ham görüntüler bundan sonraki aşamada 3 boyutlu hale getirilebilmesi için resim analiz programları ile renklendirilip sıralanacaktır. Ticari olarak satılan resim analiz programları ile bu işlem yapılabilmektedir. Fakat FIB-SEM tomografi ile görüntü elde edilmesi işlemi çok pahalı ve zaman almaktadır.

Daha fazla parametrik çalışma için mikro yapı tanecik boyutları ve karışım oranları gerçek yapıdan aktarılarak sentetik olarak oluşturulmuştur. Bu sayede aynı görüntüleri daha ucuza ve daha hızlı elde edilmiş ve sayısal simülasyonda analiz için kullanılmıştır. Konu ile ilgili detaylar devam eden bölümlerde açıklanmıştır.

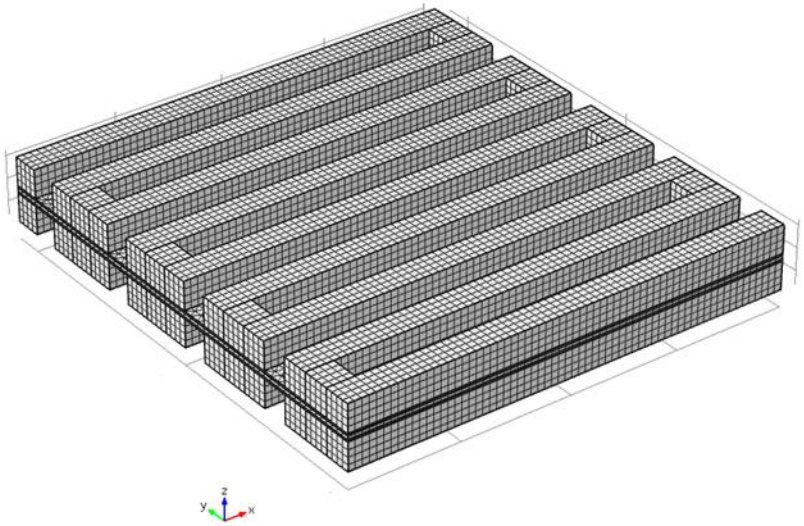
5. MATEMATİKSEL MODEL VE SAYISAL ÇALIŞMA

Sayısal çözümleme Comsol 4.3b akışkanlar mekaniği paket programı ile gerçekleştirilmiştir. Comsol paket programı bilinen diğer hesaplamalı akışkanlar mekaniği paket programlarından farklı olarak kontrol hacim metodu ile çözüm yerine sonlu elemanlar metodu ile sayısal çözümleme yapmaktadır. Comsol'un tercih edilmesinin en önemli nedeni akış problemleri ile beraber, ısı transferi, elektrokimya ve termomekanik gerilme problemlerini çözebilmesidir. Ayrıca bu problemleri diğer paket programlarına göre daha hızlı çözebilmektedir. Ana programda olmayan kaynak terimleri veya termofiziksel özellikler diğer programlara göre daha kolay bir şekilde kullanıcı arayüzeyi ile ana programa dahil edilebilmektedir. Diğer bir avantajı ise daha karmaşık tasarımlar için otomatik mesh uygulaması ve çözüm süresini optimize edebilmesidir. Bu özelliği ile doğrudan CAD ile tasarlanmış daha karmaşık bir model 3 Boyutlu olarak Comsol ile daha kolay çözümleme sağlamaktadır.

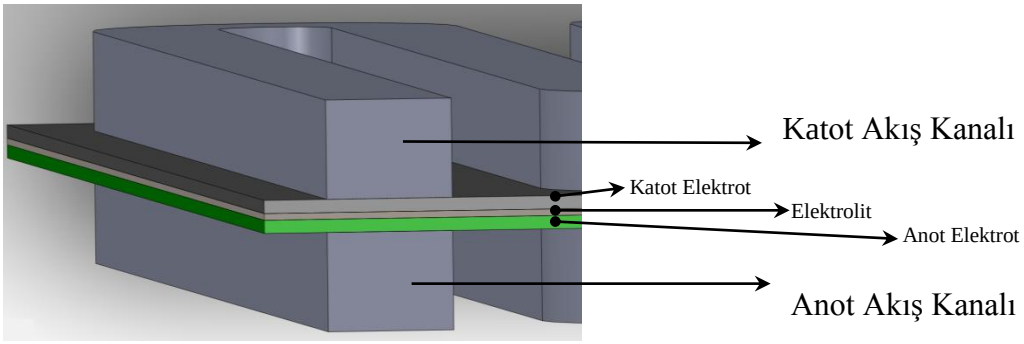
Sayısal çalışmada mikro ve gerçek boyutlu akış, elektrokimya, ısı transferi gibi fiziksel ve kimyasal denklemler çözdürülmüştür. Gerçek boyutlu çözümleme ile deneysel sonuçlarla elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. 2 ve 3 boyutlu mikro yapıya ait termal gerilmeler sayısal olarak analiz edilmiştir.

5.1. Üç Boyutlu Gerçek Model Analizi

Sayısal analizde incelenen KOYP tek hücresi Şekil 5.1'de verilmiştir. Sistem boyutları deneysel çalışmalarda kullanılan tek hücre ile birebir karşılaştırma yapmak için aynı seçilmiştir. Kanalların ve MEG yapısının detayları Şekil 5.2'de verilmiştir. Göz önüne alınan KOYP, 200µm kalınlıkta YSZ elektrolit, 30µm kalınlıkta NiO/YSZ anot tabakası, yine 30µm kalınlıkta LSM (lanthanum strontium manganite)/YSZ katot tabakası ve üzerine açılmış gaz kanallarına sahip anot ve katot katalizörleri ile temas içerisinde olan iki interkonnektörden oluşmaktadır.



Şekil 5.1. Modelde kullanılan geometri ve mesh yapısı

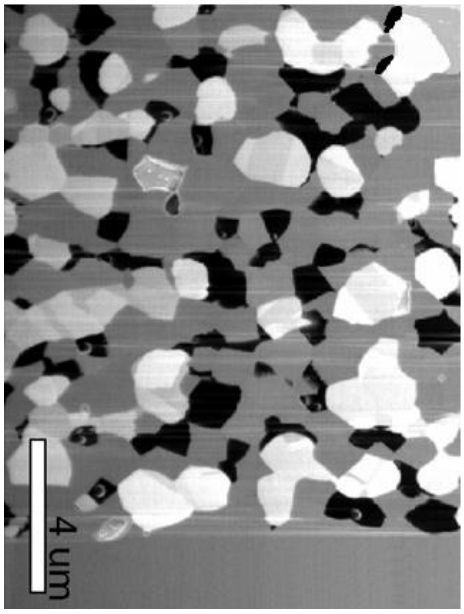


Şekil 5.2. KOYP modeli için kesit detayı

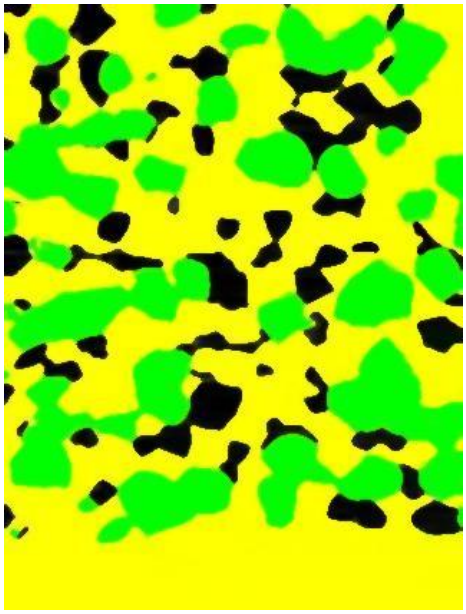
5.2. İki Boyutlu Mikro Model Analizi

Literatürde yakıt pilleri ile ilgili birçok model geliştirilmiştir [5]. Bu modeller gerçek boyutta olup, bir, iki ve üç boyutlu olarak çalışılmıştır. Son zamanlarda teknoloji ile beraber görüntüleme araçlarıda gelişmekte ve daha küçük boyutlarda görüntüleme yapılabilmektedir. Bu görüntüleme araçları kullanılarak katı oksit yakıt pili elektrotlarının kesitleri mikro ölçekte 2 ve 3 boyutlu olarak sayısal analizleri yapılabilmektedir.

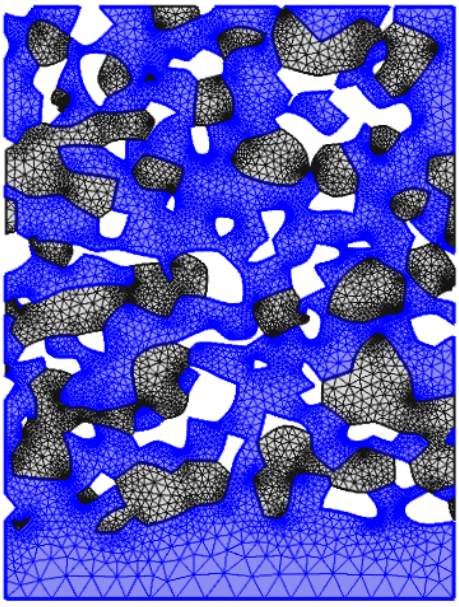
Resim 5.1'de 2 boyutlu bir membran elektrot grubunun anot/elektrolit kesitinin SEM fotoğrafı verilmiştir. Bu SEM fotoğrafı resim analiz programı (Image-Pro Plus v6.0.1) yardımı ile analiz edilerek (segmentasyon) üzerinde bulunan bölgelere göre renklendirilmiştir (Resim 5.2). Renklendirme işleminin sonunda yüksek kalitede vektörel resim datası haline ve sonrasında DXF (drawing exchange format) formatına dönüştürülerek COMSOL paket programına aktarılmıştır. SEM kesitinin DXF formatına dönüştürülüp COMSOL programı ile ağ yapısı (mesh) eklenmiş hali Şekil 5.3'de gösterilmiştir. Ağ yapısı COMSOL programı yardımı ile oluşturulmuş ve birleşim köşeleri yoğunlaştırılmıştır. Ağ boyutunun dağılımı ve ağ yapının kalitesi sırasıyla Şekil 5.4 ve Şekil 5.5'de gösterilmiştir. Ağ boyutunun dağılımında ise çözümün doğruluğunu arttırmak için keskin köşelerin ve birleşim yerlerinin daha yoğun ve küçük elemanlardan oluşturulmuştur. Böylece çözümün bu sınırlarda daha doğru olması sağlanmaktadır. Ağ yapısına ait istatiksel değerler Çizelge 5.1'de verilmiştir.



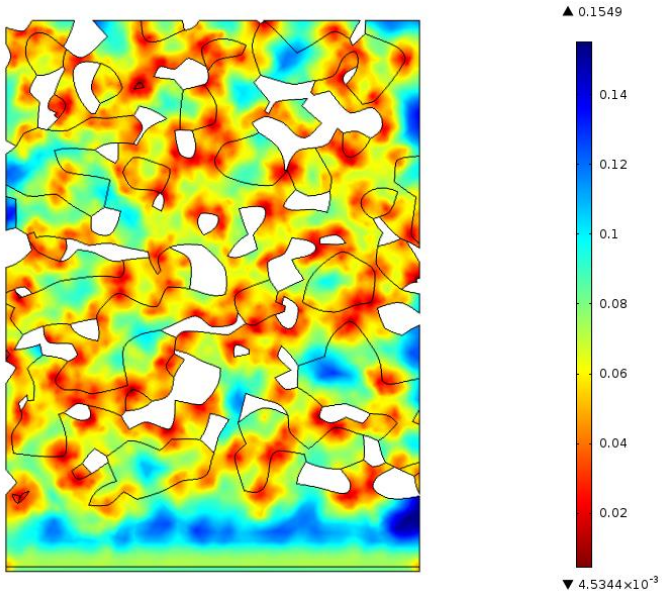
Resim 5.1. SEM ile elde edilen anot/elektrolit kesitinin orijinal görüntüsü [72]



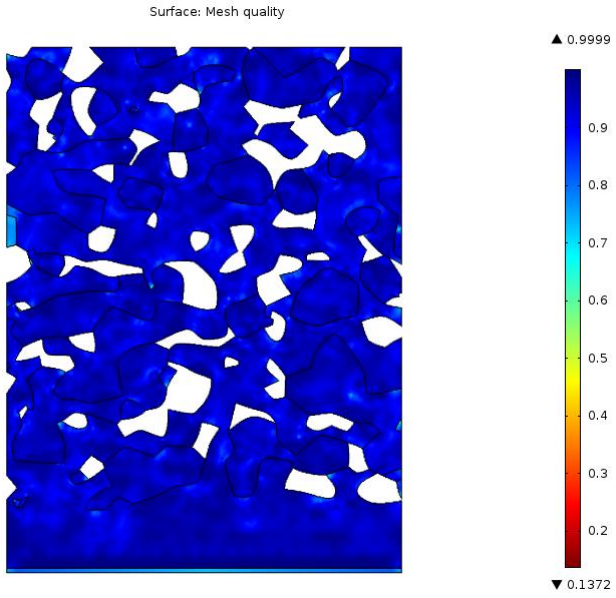
Resim 5.2. SEM ile elde edilen anot/elektrolit kesitinin segmentasyon sonrası görüntüsü (Yeşil: Nikel, Sarı: YSZ, Siyah: Boşluk)



Şekil 5.3. SEM ile elde edilen anot/elektrolit kesitinin üçgensel ağ yapı (mesh) dağılımı (Mavi renk: YSZ, Siyah renk: Nikel)



Şekil 5.4. Ağ yapıdaki eleman boyutlarının dağılımı (µm)



Şekil 5.5. Ağ yapıdaki eleman dağılımı kalitesi

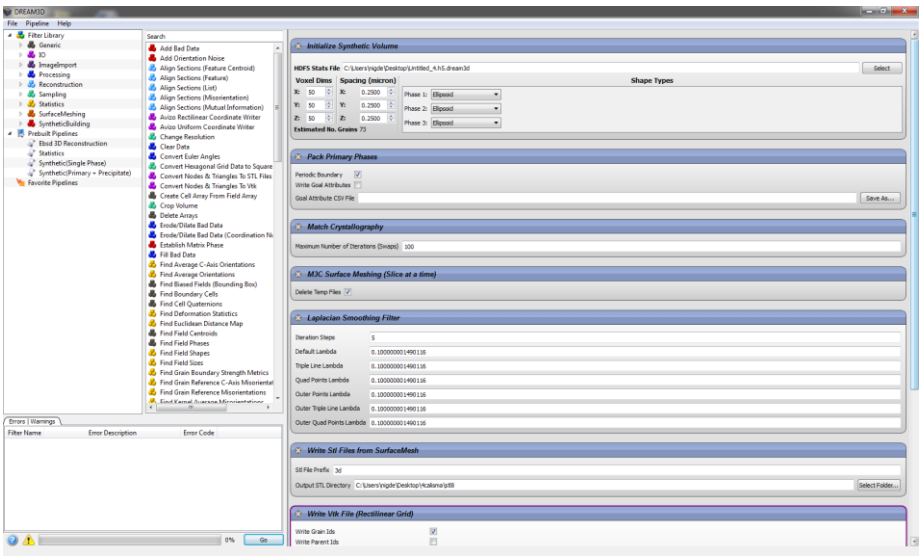
Çizelge 5.1. Ağ yapı ve elemanların özelliklerine ait istatiksel veriler

Üçgensel Elemanların sayısı	24342
Kenar elemanların sayısı	2586
Köşe elemanların sayısı	453
Toplam eleman sayısı	24342
Minimum eleman kalitesi	0,1372
Ortalama eleman kalitesi	0,9343
Eleman alan oranı	4,12E-4
Ağ alanı	22,71 μm^2

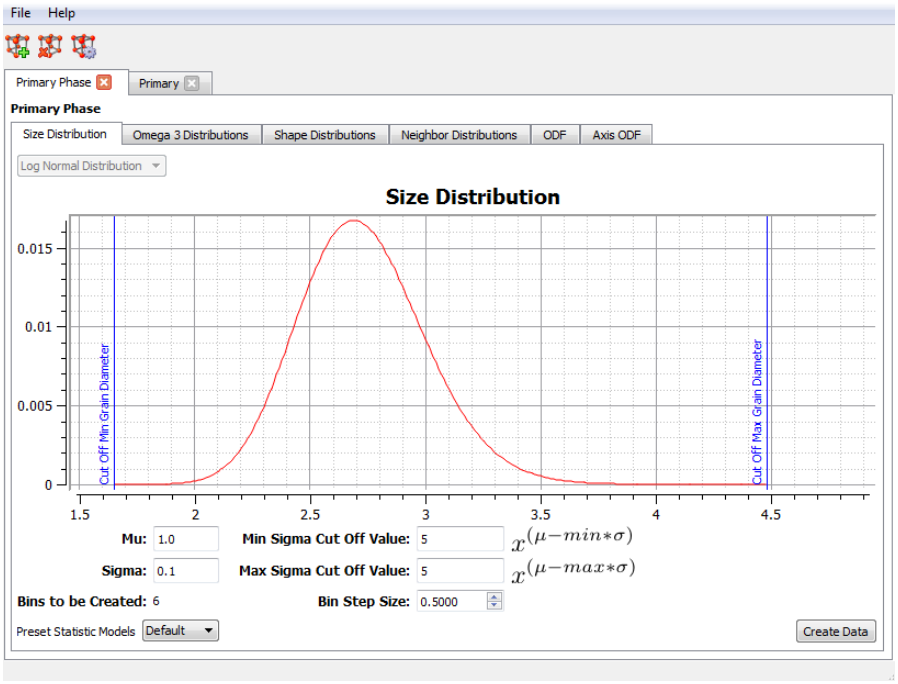
5.3. Üç Boyutlu Mikro Model Analizi

Elektrota ait kesiti FIB-SEM tomografi veya X-Ray tomografi ile 3 boyutlu gerçek mikro yapısı çıkarılabilmektedir. Üç boyutlu yapı çıkarılması için yapılan çalışmalar bir önceki bölümde özetlenmiştir. Mikro yapının FIB-SEM ile çıkarılması işlemi hem maddi olarak hem de zaman olarak çalışmanın amacının üzerine çıkmaktadır. Buna alternatif bir çalışma olarak son zamanlarda kullanılmaya başlanan sentetik olarak üç boyutlu mikro yapılar oluşturulabilmektedir. Sentetik mikro yapıda istenilen tanecik boyutlarında, farklı karışım oranları ve gözeneklilikte numune hazırlayıp analiz etmek hem daha ucuza hemde daha kısa sürelerde yapılabilmektedir. Hazırlanan numunelerin gerçek numune ile benzerlikleri oldukça yüksek olmaktadır. Böylece mikro yapı kullanılarak elektrot/elektrolit arasındaki gerilmeler ve buna bağlı sonuçları sayısal olarak araştırmak mümkün olabilecektir.

Mikro yapı oluşturmada ücretsiz olarak sunulan açık kod kaynaklı "*Dream 3D*" programı kullanılmaktadır [73]. Programın ara yüzü Resim 5.3'te gösterilmiştir. Programın en üst kısmında sentetik olarak oluşturulacak yapının boyutları, çözünürlüğü ve ayrı bir ara yüz programı ile tanımlanan tanecik boyutları ve faz özellikleri girilmektedir. Resim 5.4'te tanecik boyutlarının ayarlandığı programın ara yüzü de gösterilmiştir.



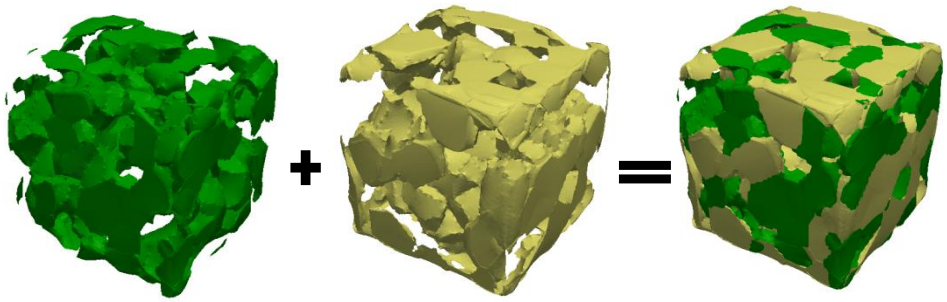
Resim 5.3. Dream 3D programı arayüzü [73]



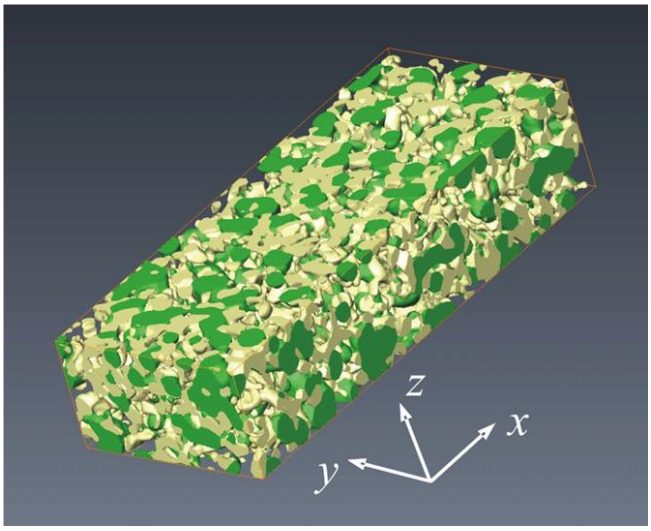
Resim 5.4. Mikro yapıyı oluşturan taneciklerin özelliklerinin girildiği program [73]

Sentetik mikro yapı programı kullanılarak 50x50x50 voxel boyutlu (volumetric pixel veya Volumetric Picture Element= Üç boyutlu yapıyı oluşturan en küçük kübik yapıların boyutlarıdır) ve 5x5x5 mikronluk hacimde 3 boyutlu anot elektrotu

oluşturulmuştur. Oluşturulan mikro yapının gerçeğe yakınlığının anlaşılması için Şekil 5.6'daki sentetik mikro yapı ve 5.7'de gerçek mikro yapı ile karşılaştırılmıştır. Sentetik olarak gerçeğe çok yakın sonuçlar elde etmek mümkün olduğu halde bilgisayar RAM gereksiniminden ötürü mikro yapının daha da basitleştirilmesi gerekmektedir. Dream 3D programında laplacian smooting ile taneciklerin daha yuvarlak köşelere sahip olması sağlanmaktadır. Bununla beraber oluşturulan mikro yapıda birçok düğüm noktası oluşmakta ve böylece daha güçlü bir bilgisayar ihtiyacı doğmaktadır. Bu tip analizlerin yapımında genellikle süper bilgisayarlar kullanılmaktadır. Makalelerde dahi bilgisayar gereksiniminden ötürü 3 boyutlu mikro yapılar oluşturulduktan sonra 2 boyutlu sayısal analizleri yapılmıştır [37]. Tez kapsamında hem iki boyutlu hem de 3 boyutlu analiz yapılmıştır. 3 boyutlu analizin yapılabilmesi için çözünürlük ve yuvarlaklaştırma özelliği azaltılmış ve daha az RAM (196 GB RAM) kullanılması sağlanarak çözümleme yapılmıştır.



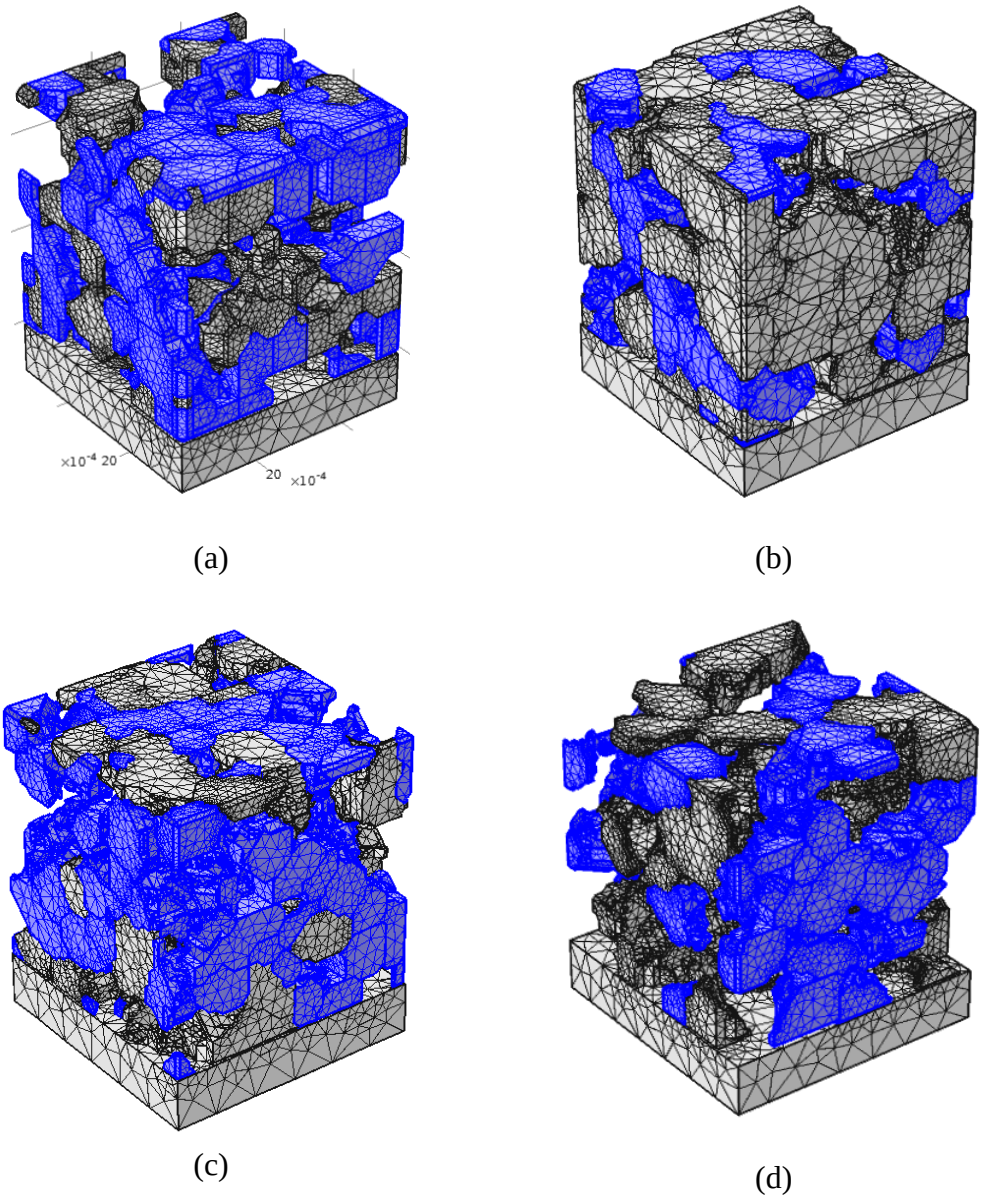
Şekil 5.6. Dream 3D ile oluşturulan sentetik mikro yapı (Yeşil: Nikel, Sarı: YSZ)



Şekil 5.7. FIB-SEM tomografi kullanılarak elde edilen Ni-YSZ anot mikro yapı (25.722 µm x 11.624 µm x 6.572 µm: (Yeşil: Nikel, Sarı: YSZ)) [70]

Üç boyutlu çalışma ile anot elektrotu içinde kullanılan iyonik faz/elektronik faz (NiO) ve gözenek oranlarının hacim içerisindeki değişiminin asal gerilmelere etkisi incelenmiştir. Literatürde en yaygın kullanılan Nikel/YSZ/Gözenek hacimsel dağılım sırasıyla %35/%30/%35 oranındadır. Sayısal çalışmada bu oranlar değiştirilerek asal gerilmelerin değişimi incelenmiştir. Sayısal çalışmada anot içerikleri aşağıdaki gibi değiştirilerek termal gerilmeler incelenmiştir.

1.Standart dağılım (%35 Nikel, %30 YSZ ve %35 Gözenek) - Şekil 5.8(a)
2.YSZ oranının arttırılması (%20 Nikel, %50 YSZ ve %30 Gözenek) - Şekil 5.8(b)
3.Nikel oranının arttırılması (%50 Nikel, %20 YSZ ve %30 Gözenek) - Şekil 5.8(c)
4.Gözenek oranının arttırılması (%25 Nikel, %25 YSZ ve %50 Gözenek)-Şekil 5.8(d)

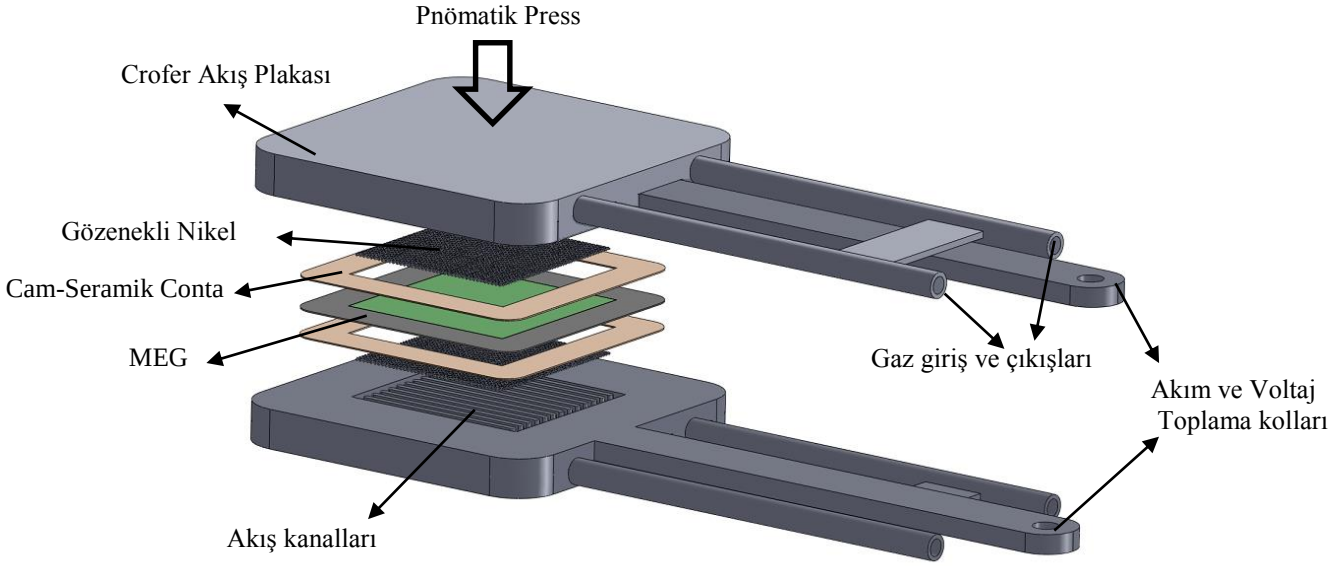


Şekil 5.8. Farklı Nikel/YSZ/Gözenek oranları için ağ dağılımları (mavi: Nikel, gri: YSZ), (a) Standart dağılım (%35 Nikel, %30 YSZ ve %35 Gözenek) ağ yapısı, (b) YSZ oranının arttırılması (%20 Nikel, %50 YSZ ve %30 Gözenek), (c) Nikel oranının arttırılması (%50 Nikel, %20 YSZ ve %30 Gözenek), (d) Gözenek oranının arttırılması (%25 Nikel, %25 YSZ ve %50 Gözenek)

Katı oksit yakıt pillerinde üretilen akımın etkin bir şekilde toplanabilmesi için aktif alan ile interkonnektör arasında iyi bir kontak sağlanması gerekmektedir. Deneysel çalışmalarda katı oksit yakıt pilleri pistonlu fırın düzeneği ile üstten sıkıştırılarak kontak sağlanmakta ve performans ölçümleri gerçekleştirilmektedir. Deneysel

çalışma ile belirlenen sıkıştırma basıncı gerçek KOYP'de membran ile akış plakaları ve akım toplayıcı eleklerin (mesh) birbirlerine kontak sağlayarak akımın yüzeylerden en az seviyede kayıpla toplanması sıkıştırma plakaları ve cıvata-somun bağlantısı ile sağlanmaktadır. Şekil 5.9'da deneysel düzeneğe ait şema resmi gösterilmiştir. Yakıt pili test istasyonunun yüksek sıcaklık odasında bulunan piston düzenekleri pnömatik olarak çalışmakta ve baskı kuvveti basınç regülatörü yardımı ile ayarlanabilmektedir. Çok fazla sıkıştırılan bir hücrede membran elektrot grubunda (MEG) kırılmalar olmakta, düşük kuvvetle sıkıştırılan hücrede ise zayıf kontaktan kaynaklanan performans kayıpları meydana gelmektedir. Bu sebeple sıkıştırma kuvvetinin optimize edilmesi yakıt pili hücre grubunun performanslı çalışması için önem arz etmektedir. Deneysel olarak belirlenmiş olan KOYP tek hücresine uygulanan basma kuvveti 1-3 kg/cm^2 arasında değişmektedir.

Sayısal çalışmada standart dağılıma sahip mikro yapının basınç ile değişimi sayısal olarak çözümlenmiş ve sonuçları rapor edilmiştir.



Şekil 5.9. Deneysel çalışmada kullanılan test hücresinin şematik gösterimi

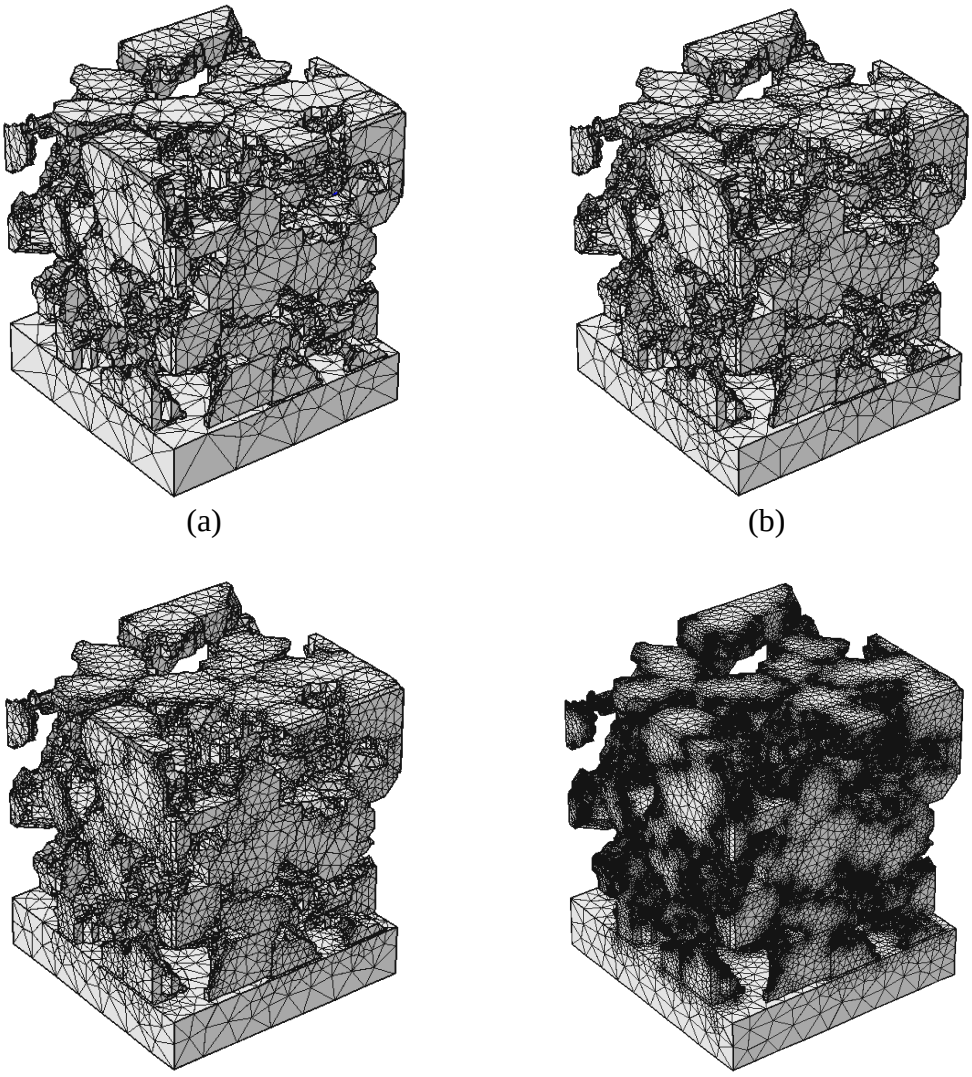
5.3.1. Ağ yapının belirlenmesi

Üç boyutlu mikro yapıda serbest tetragonal ağ yapısı (mesh) kullanılmıştır. Ağ yapısına ait özellikler Çizelge 5.2'de belirlenmiştir. Mikro yapıda oluşturulan ağ yapısı karmaşık tanecikler arasındaki sınırın belirlenmesinde ve çözümün yakınsamasında önemli rol oynamaktadır. Ağ yapısının sonuçlara etkisinin araştırılması için dört farklı ağ eleman sayısı üzerinden mikro yapı analizi karşılaştırmalı olarak yapılmıştır.

Ağ yapı kalitesinin belirlenmesi için tane sayısının az olması ve çözüm süresinin diğer mikro yapılara göre daha kısa olmasından dolayı Şekil 5.8-d'de verilen ağ yapısı üzerinde karşılaştırma yapılmıştır. Ağ yapıda bulunan elemanların sayısı sırasıyla 13.000, 78.000, 160.000, 300.000 ve 3.550.000 olacak şekilde sayısal çözüm yapılmıştır (Şekil 5.10). Sayısal çalışmada Şekil 5.10 (d)'de gösterilen ağ yapısı bilgisayar RAM gereksiniminin yetersiz kalmasından dolayı test edilememiştir (192 GB RAM kapasiteli bilgisayar kullanılmıştır). Mikro yapıda kullanılan ağ yapının gerilme analizi sonucunda aynı tane üzerindeki ortalama gerilme değerleri Şekil 5.11'de verilmiştir. Bu sonuca göre 160.000'den sonra ağ sayısının arttırılması sonuçları değiştirmemektedir. Bu nedenle sayısal çalışmada ağ sayısı çözüm zamanının kısaltılabilmesi ve RAM gereksinimini azaltmak için 160000 olarak seçilmiştir. Sayısal çalışmada kullanılan mikro yapılarda ortalama olarak mesh sayısı Çizelge 5.2'de verilen verilere göre çözümleme yapılmıştır.

Çizelge 5.2. Ağ elemanlarına ait boyutsal parametreler girdileri

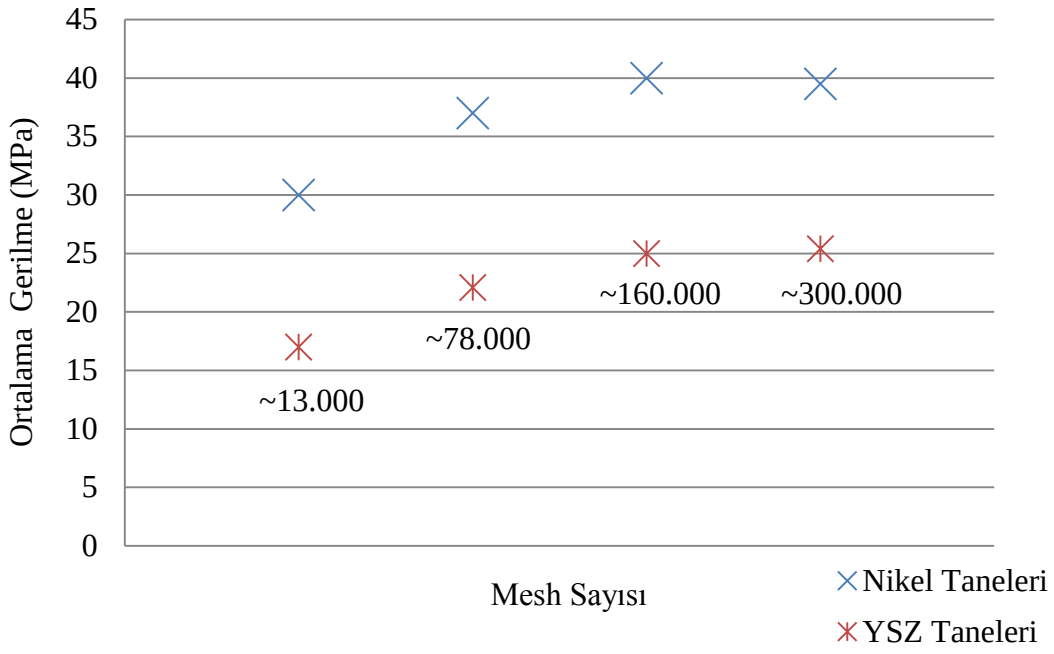
Maksimum Eleman Boyutu	0,242 mikron
Minimum eleman boyutu	5.1E-2 mikron
Maksimum eleman büyüme oranı	1,7
Eğim çözünürlüğü	0,8
Dar bölge çözünürlüğü	0,3



(a) (b)

(c) (d)

Şekil 5.10. Ağ eleman sayısının karşılaştırılması (a) ~13.000 eleman (b) ~78.000 eleman (c) ~160.000 eleman (d) ~3.550.000 eleman



Şekil 5.11. Ağ eleman sayısına göre ortalama gerilmenin değişimi

5.4. Termo-Mekanik Gerilme-Gerinme Denklemleri

Katı bölge için diferansiyel formda kuvvet dengesi aşağıdaki gibi yazılabilir [74]:

$$\frac{\partial^2(\rho \mathbf{u})}{\partial t^2} - \nabla . \sigma = \rho \mathbf{f} \tag{5.1}$$

Burada **u** yerdeğiştirme vektörü, ρ yoğunluk, **f** cisim kuvveti ve σ gerilme tensörünü temsil etmektedir. Gerilme tensörü ε, **u** cinsinden aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\varepsilon = \frac{1}{2}[\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T] \tag{5.2}$$

Hook kanunu, gerilme ve gerinme tensörü cinsinden aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$\sigma = 2\mu\varepsilon + \lambda \mathrm{tr}(\varepsilon)\mathbf{I} \tag{5.3}$$

Burada **I** birim tensörü, μ ve λ Lame katsayısıdır ve Young modulu (E) ve Poisson oranı cinsinden aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\mu = \frac{E}{2(1+\upsilon)} \tag{5.4}$$

ve

$$\lambda = \begin{cases} \frac{\upsilon E}{(1+\upsilon)(1-\upsilon)} & düzlemsel\ gerilme \\ \frac{\upsilon E}{(1+\upsilon)(1-2\upsilon)} & düzlemsel\ gerinme\ ve\ 3\ boyut \end{cases} \tag{5.5}$$

Gerilme tensörü aşağıdaki gibi yazılabilir [75]:

$$\sigma_{xx} = \frac{E}{(1-\mu^2)}\left\{\frac{\partial u}{\partial x} + \mu\frac{\partial v}{\partial y} - (1+\mu)\alpha T\right\} \tag{5.6}$$

$$\sigma_{yy} = \frac{E}{(1-\mu^2)}\left\{\frac{\partial v}{\partial y} + \mu\frac{\partial u}{\partial yx} - (1+\mu)\alpha T\right\} \tag{5.7}$$

(18)

$$\sigma_{xy} = \frac{E}{2(1+\mu)}\left\{\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right\} \tag{5.8}$$

u yer değiştirme vektörü kullanılarak kuvvet dengesi aşağıdaki gibi yazılabilir [74]:

$$\frac{\partial^2(\rho\mathbf{u})}{\partial t^2} - \nabla.\left[\mu\nabla\mathbf{u} + (\nabla\mathbf{u})^T + \lambda\mathbf{I}\mathrm{tr}(\nabla\mathbf{u})\right] = \rho\mathbf{f} \tag{5.9}$$

Problemin tanımlanması çözüm alanının uzayda ve zamanda belirlenmesi ve başlangıç ve sınır şartları ile tamamlanmaktadır. Başlangıç şartları sıfır zamanında u ve $\frac{\partial u}{\partial t}$'nin dağılımını içermektedir. Sınır şartları sabit veya zamanla değişen olarak aşağıdaki gibi olabilir:

1. Sabit yer değiştirme
2. Simetri düzlemi
3. Sabit basınç
4. Sabit sürtünme
5. Serbest yüzeyler

5.5. Termal-Akış Denklemleri

Oluşturulan model aşağıdaki prosesleri içermektedir:

- Gözenekli gaz difüzyon elektrotlarında akış (Brinkman denklemleri)
- Gözenekli elektrotlardaki gaz fazın kütle dengesi (Maxwell-Stefan Diffusion)
- Elektrokimyasal reaksiyonlar ve ohmik ısınma nedeniyle sıcaklık artışı
- Elektrokimyasal reaksiyonlar nedeniyle elektrik üretimi ve şarj dağılımı

5.5.1. Süreklilik denklemi

KOYP tek hücresinin bütün elemanları (anot, katot, elektrolit, interkonnektörler ve gaz kanalları) için süreklilik denklemi:

$$\frac{\partial(\epsilon\rho)}{\partial t} + \nabla.\left(\rho\vec{V}\right) = 0 \tag{5.10}$$

bağıntısı ile hesaplanmaktadır. Bu denklemde , ε elektrotların gözenekliliğini, $\vec{V}$ ortalama hız vektörünü ifade etmektedir. Anot ve katot reaksiyonları için kaynak terimleri homojen karıştığı kabul edilmiştir. Katotta oksijen anottan gelen elektronlar ile O^{2-} iyonuna dönüşüp tükenirken, anotta elektrolitten karşıya geçerek gelen oksijen iyonları ile birleşen hidrojen atomları suyu oluşturmakta ve elektron açığa çıkmaktadır.

5.5.2. Türlerin(maddenin) korunumu

KOYP'de türlerin transportu Maxwell-Stefan denklemi kullanılarak modellenmiştir:

$$\frac{\partial(\rho\epsilon w_j)}{\partial t} + \nabla.\left(J_i + \rho\vec{V}w_i\right) = R_j \tag{5.11}$$

denklemi yazılabilir. Bu denklemde $\vec{J}_j$ j maddesinin difüzif kütle akısını temsil etmekte ve aşağıdaki bağıntı ile hesaplanmaktadır:

$$J_i = -D_j^{Th}\frac{\nabla T}{T} - \rho w_j \sum_{k=1}^{n} \widetilde{D}_{jk} d_k \tag{5.12}$$

Birinci terim sıcaklık gradyentinin difüzyon üzerindeki etkisini temsil etmekte ve aynı zamanda Soret etkisi olarak da bilinmektedir. İkinci terim çok küçük olduğu için ihmal edilmektedir.

R_j kaynak terimi anot ve katot için $R_a = R_{H_2} + R_{H_2O}$ ve $R_c = R_{O_2}$ olarak yazılabilir. Burada;

$$R_{H_2} = -{i_a}/{(2F)M_{H_2}} \tag{5.13}$$

$$R_{H_2O} = -{i_a}/{(2F)M_{H_2O}} \tag{5.14}$$

$$R_{O_2} = -{i_c}/{(4F)M_{O_2}} \tag{5.15}$$

olarak yazılabilir. Burada $i_{a,c}$ anot ve katot için akım yoğunluğunu temsil etmektedir ve elektrokimyasal modelleme başlığı altında anlatılmıştır.

5.5.3. Momentum denklemi

Laminar akış kabulu ile momentum denklemi aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\frac{d}{dt}(\rho\vec{V}) + \rho\vec{V}.\nabla\vec{V} = \nabla.\left[-pI + \mu\left(\nabla\vec{V} + \left(\nabla\vec{V}\right)^T\right) - \frac{2\mu}{3}(\nabla\vec{V})I\right] \tag{5.16}$$

Burada μ viskoziteyi ve p statik basıncı simgelemektedir. Momentum denkleminde kullanılan yoğunluk ifadesi karışım yoğunluğunu temsil etmektedir:

$$\rho = \frac{P}{RT}\sum_j x_j M_j \tag{5.17}$$

x_j, Maxwell-Stefan denkleminden hesaplanmış türlerin mol kesri ve M_j ise türlerin molekül ağırlığıdır.

Elektrotlar için momentum denklemi gözenekli bölgedeki transportu hesaplamak için Brinkman denklemi kullanılmıştır:

$$\frac{d}{dt}\left(\rho\vec{V}/_{\varepsilon}\right)+\rho\vec{V}.\nabla\vec{V}=\nabla.\left[-pI+\frac{\mu}{\varepsilon}\left(\nabla\vec{V}+\left(\nabla\vec{V}\right)^{T}\right)-\frac{2\mu}{3}(\nabla\vec{V})I\right]-(\mu/_{K})\vec{V}+F \quad (5.18)$$

Denklemin sağ tarafında sondan bir önceki ifade gözenekli ortamdaki transportu temsil etmektedir. Bu denklemdeki K ifadesi elektrot geçirgenliğini temsil etmektedir. Brinkman denklemindeki kaynak terimde türlerin yakıt pili reaksiyonunda üretilmesi ve tüketilmesi için akışa dışarıdan bir kuvvet uygulanması gerekmektedir.

$$F=\begin{bmatrix}R_{a,c} & U\\ R_{a,c} & V\end{bmatrix} \quad (5.19)$$

Denklemdeki F ifadesi dış kaynak kuvvetini temsil etmektedir.

5.5.4. Enerji dengesi

Türlerin difüzyon etkisini içeren kararlı haldeki ısıl taşınım ve iletim denklemleri enerji dengesi ile hesaplanır. Enerjinin korunumu yasası aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\frac{d(\rho C_p T)}{dt}+\nabla.\left(-k\nabla T+\rho C_p T u+\sum_j h_i\, N_{D,j}\right)=Q \quad (5.20)$$

Bu denklemde C_p spesifik akış enerjisini, k ısıl iletkenlik katsayısı ve Q göz önüne alınan bölgeye bağlı olarak ohmik dirençten kaynaklanan Joule etkisi, elektrokimyasal reaksiyonlardan kaynaklanan ısıtma ve ışınım gibi ısı transferlerini içeren kaynak terimidir. Bir reaksiyon sırasında meydana gelen toplam enerji değişimi reaksiyonun formasyon entalpi değişimi (ΔH) ile teorik olarak elde edilebilecek maksimum enerjiyi ifade eden Gibbs serbest enerji değimi (ΔG) arasındaki farktır. Geriye kalan enerji ısı enerjisi olarak ortaya çıkmaktadır.

Ohmik ve aktivasyon kayıpları ekstradan bir kimyasal enerji gerektirmekte ve tersinir olmayan bu enerji de ısı enerjisi olarak ortaya çıkmaktadır. Bu yüzden, V bir elektrokimyasal reaksiyonun toplam ısıl kaynağını göstermek üzere, kayıplar aşağıdaki gibi hesaplanmaktadır:

$$Q = i\left(\frac{\Delta H}{nF} - V\right) \tag{5.21}$$

Elektrolit tabaka için ohmik ısınmadan kaynaklanan enerji kaynak terimi ise şöyle verilebilir:

$$Q = \frac{i^2}{k} \tag{5.22}$$

Denklemdeki C_p spesifik akış enerjisi aşağıdaki gibi hesaplanabilir;

$$C_{p,mix} = \sum_j w_j\, C_{p,j} \tag{5.23}$$

5.6. Elektrokimyasal Denklemler

5.6.1. Genel korunum denklemleri

Oluşturulan elektrokimyasal model aşağıdaki prosesleri içermektedir:

- Elektronik şarj dengesi (Ohm kanunu)
- İyonik şarj dengesi (Ohm kanunu)
- Butler-Volmer şarj transfer kinetikleri

5.6.2. Şarj korunumu

Şarj transferi için karakteristik zaman ölçeği ısı ve kütle geçişinden daha küçük olduğu için iyonik ve elektronik şarj korunum denklemleri kararlı hal durumunda çözülür [76]. KOYP hücresinde geçerli olan Ohm kanunu ve şarj korunumu denklemleri aşağıda verilmiştir:

$$\vec{j} = \sigma \nabla \phi \tag{5.24}$$

$$\frac{\partial \rho_e}{\partial t} + \nabla . \vec{j} = S_c \tag{5.25}$$

Bu denklemlerde $\vec{j}, \sigma$ and ϕ sırası ile iyonik veya elektronik akım yoğunluğu, iletkenlik ve elektrik potansiyelidir. S_c şarj kaynak terimi olup üçlü faz bölgesini içermeyen sistem elemanları için sıfıra eşittir. Başka bir deyişle, S_c elektrotlar için

Butler-Volmer denklemi ile hesaplanan anot veya katot akım yoğunluna eşitken sadece elektronik veya sadece iyonik iletkenliğe sahip interkonnektör veya elektrolit için sıfırdır. Fakat elektrotlar hem iyonik hem de elektronik iletkenliğe sahip olduğu için aşağıda verilen şarj dengesi denklemi çözülmelidir.

$$\vec{J}_{io} = -\vec{J}_{el} \tag{5.26}$$

İyonik şarj transferi anot, katot ve elektrolit için hesaplanırken elektronik şarj transferi sadece anot ve katot için hesaplanmaktadır.

5.6.3. Elektrokimyasal model

Gerçek hücre voltajı tersinir olmayan kayıplardan dolayı teorik değerinden bir miktar sapmaktadır. Ohmik, aktivasyon ve konsantrasyon kayıplarından kaynaklanan bu terimlerin teorik voltajdan çıkarılması ile gerçek hücre voltajı hesaplanmaktadır:

$$V_{cell} = V - \Delta V_{ohm} - \Delta V_{act} - \Delta V_{con} \tag{5.27}$$

Hücre içerisindeki lokal akım yoğunluğu ise Butler-Volmer denklemi ile bulunabilir:

$$i_{a,ct} = i_{0,a}\left[\frac{c_{\mathrm{h2}}}{c_{\mathrm{h2},ref}}\exp\left(\frac{0{,}5F}{RT}\eta\right) - \frac{c_{\mathrm{h2}o}}{c_{\mathrm{h2}o,ref}}\exp\left(-\frac{1{,}5F}{RT}\eta\right)\right] \tag{5.28}$$

Burada, $i_{0,a}$ anot akım yoğunluğu değişimi (A/m^2), c_{h2} hidrojenin molar konsantrasyonu, $c_{\mathrm{h2}o}$ suyun molar konsantrasyonu, c_{t} türlerin toplam konsantrasyonları (mol/ m^3), $c_{\mathrm{h2},ref}$ ve $c_{\mathrm{h2}o,ref}$ referans konsantrasyonlar (mol/ m^3), F faraday sabiti (C/mol), R gaz sabiti (J/(mol.K)), T sıcaklık (K), η kayıpları göstermektedir.

$$i_{c,ct} = i_{0,c}\left[\exp\left(\frac{3{,}5F}{RT}\eta\right) - x_{o2}\frac{c_{\mathrm{t}}}{c_{o2,ref}}\exp\left(-\frac{0{,}5F}{RT}\eta\right)\right] \tag{5.29}$$

Buradaki $i_{0,c}$ katot akım yoğunluğu değişimi (A/m^2), x_{o2} oksijenin molar kesirini göstermektedir.

5.6.4. Elektrokimyasal reaksiyonlar

Anot ve katotta meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar gözenekli yapının bütün yüzeylerinde meydana gelen hacimsel reaksiyonlar olarak tanımlanmıştır. Anot ve katot için elektrokimyasal reaksiyonlar sırası ile Eşitlik (5.30) ve (5.31)'de verilmiştir. Oksijen iyonu ise bulk madde olarak kabul edilmiştir.

Anot $$H_2 + O^{-2} \rightarrow H_2O + 2e^- \quad (5.30)$$

Katot $$O_2 + 2e^- \rightarrow O^{-2} \quad (5.31)$$

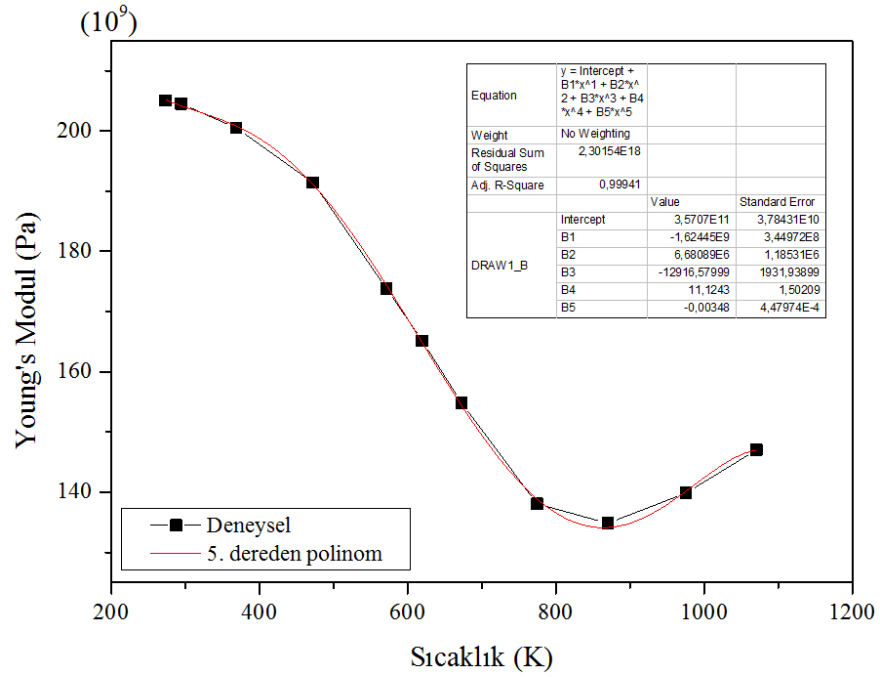
5.7. Sayısal Çalışma

5.7.1. Malzeme ve parametreler

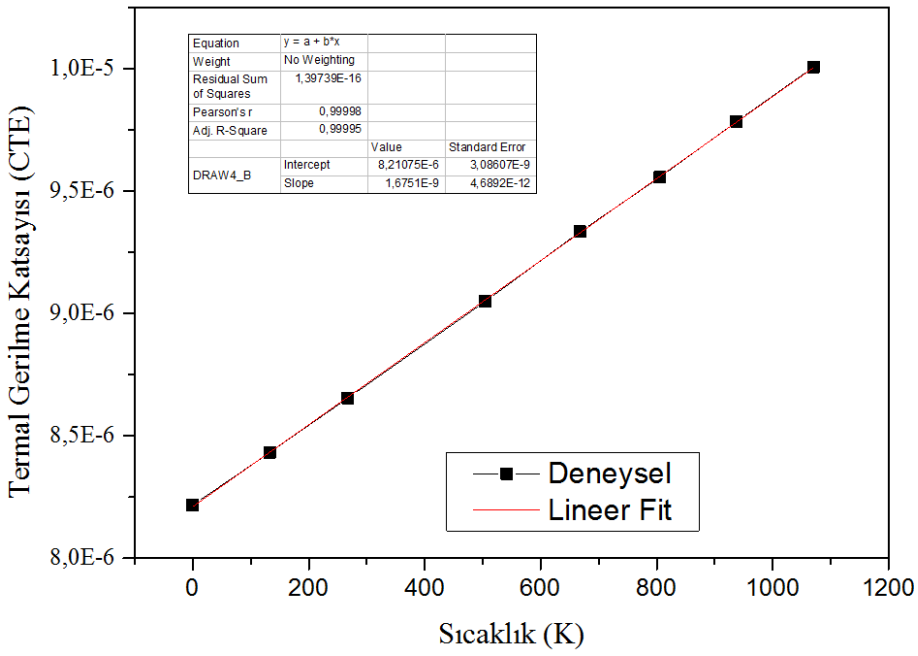
Termo-Mekanik

Şekil 5.12, 5.13 ve 5.14'de sırasıyla elastisite modülü, TGK ve termal iletkenliğin sıcaklık ile değişim eğrileri verilmiştir. Bu grafikler deneysel çalışma verileri olup makalelerde yayınlanmış bilgilerdir. Bu veriler kullanılarak eğri uydurma işlemi ile fonksiyonlar elde edilmiştir. Eğri uydurma işlemi Origin 9 programı ile gerçekleştirilmiştir. Eğri uydurma ile elde edilen fonksiyonlar Comsol 4.3b paket programında Nikel ve YSZ malzeme özelliklerinin içerisine fonksiyon olarak eklenmiştir. Sıcaklığa göre dağılım verisi bulunmayan fiziksel özellikler için 800 °C'deki değerleri ile çözümleme yapılmıştır.

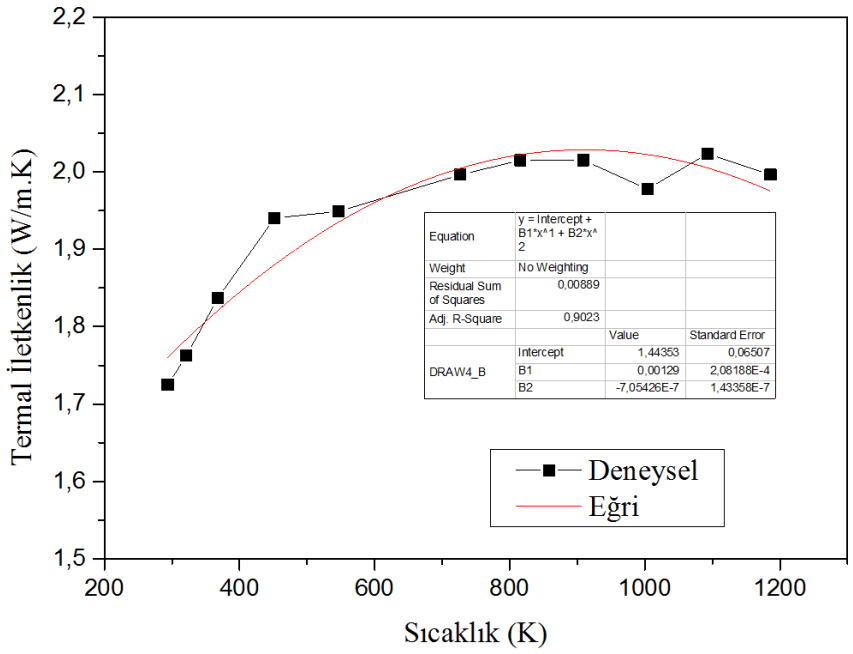
Sayısal çözümlemede kullanılan malzemelerin termofiziksel özellikleri Çizelge 5.3'de gösterilmiştir. Çizelgede Nikel ve YSZ için malzeme özellikleri verildiği gibi, NiO-YSZ ve hidrojen ortamında indirgenmiş Ni-YSZ için bilinen verilerde verilmiştir. Sayısal çalışmada indirgenmiş %30 gözenekli Ni-YSZ elektrotunun sayısal analizi yapılmıştır. Gözenekliliğe göre Ni-YSZ için elastik özellikler Şekil 5.15'de gösterilmiştir.



Şekil 5.12. Sayısal çözümde kullanılan Yougn’s Modul grafiği [77]



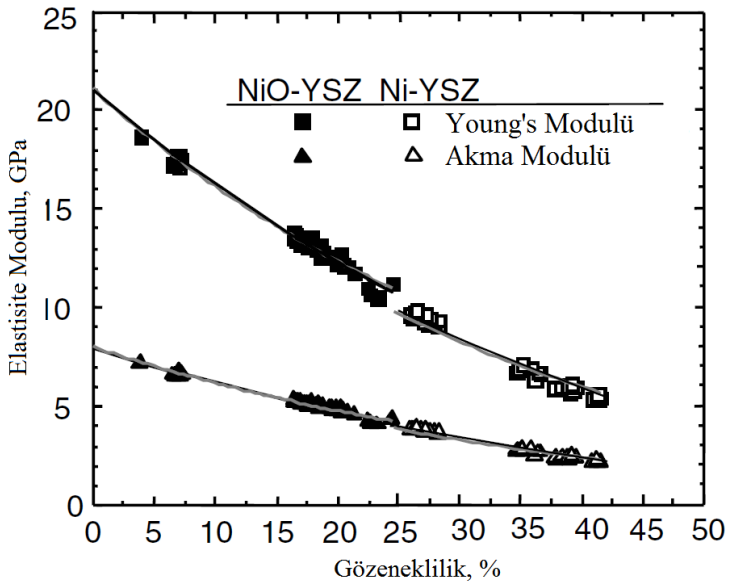
Şekil 5.13. Sayısal çözümde kullanılan CTE grafiği [78]



Şekil 5.14. Sayısal çözümlemede kullanılan YSZ'nin iletkenliğinin sıcaklık ile değişimi [79]

Çizelge 5.3. Modelde kullanılan malzemelerin özellikleri [55, 80, 81, 84, 83]

Mazleme	**Nikel**	**8YSZ**	**NiO-8YSZ**	**Ni-8YSZ (indirgenmiş)**
Sıcaklık (K)	1073	1073	298	298
E (Gpa)	207	157	112,3	56,8
Poisson Ratio (V)	0,31	0,313	0,284	0,258
Spesifik Isı Kapasitesi (J/kg.K)	450	460	-	-
Yoğunluk (kg/m3)	8800	5200	-	-
Isıl İletkenlik (W/mK)	60,7	2,1	-	-
Termal Genleşme Katsayısı ($\alpha x10^{-6}$)	13,5	10,5	12,5	12,5
Akma Mukavemeti (Mpa)	59	n/a	-	-
Çekme Mukavemeti (Mpa)	317	n/a	-	-



Şekil 5.15. Nikel-8YSZ anotun Young's ve Akma modulünün gözenekliliğe göre dağılımı [55]

Termal-Akış

YSZ elektrolit katı olarak, Ni-YSZ anot, LSM/YSZ katot gözenekli ortam kabul edilmiştir. Model ile ilgili veri detayları Çizelge 5.4'de verilmiştir. Sayısal ve deneysel çalışmada KOYP sistemine yakıt olarak nemli hidrojen (kütlece %3 su) ve oksitleyici olarak hava (kütlece %79 azot, %21 oksijen) kullanılmıştır. İnterkonnektör malzemesi olarak Crofer 22 Apu kullanılmış ve bu malzemeye ait özellikler modelde kullanılmıştır (Ek-1).

Çizelge 5.4. Modelde kullanılan sayısal değerler

Açıklama	**Değer**
Çalışma Basıncı	1(atm)
Çalışma Sıcaklığı	800 (ºC)
Viskosite (Hava)	3e-5 (Pa.s)
Anot spesifik yüzey alanı	$1x10^{9}$ (1/m)
Katot spesifik yüzey alanı	$1x10^{9}$ (1/m)
Anot Geçirgenlik	$1x10^{-10}(m^2)$
Katot Geçirgenlik	$1x10^{-10}$ (m^2)
Efektif elektrolit iletkenliği, anot	1 (S/m)
Efektif katı iletkenliği, anot	1000 (S/m)
Efektif elektrolit iletkenliği, katot	1 (S/m)
Efektif katı iletkenliği, katot	1000 (S/m)
Elektrolit iletkenliği	5 (S/m)
Akım toplayıcı iletkenliği	5000 (S/m)
Kinetik Hacim, H2	$6x10^{-6}$
Kinetik Hacim, O2	$16.6x10^{-6}$
Kinetik Hacim, N2	$17.9x10^{-6}$
Kinetik Hacim, H2O	$12.7x10^{-6}$
Molar kütle, H2	2 (g/mol)
Molar kütle, O2	32 (g/mol)
Molar kütle, N2	28 (g/mol)
Molar kütle, H2O	18 (g/mol)
Referans diffusivity	$3.16x10^{-8}$ (m^2/s)
Gözeneklilik	0.4
Giriş ağırlık kesri, H2 at anode	0.4
Giriş ağırlık kesri, O2 at cathode	0.15
Giriş ağırlık kesri, H2O at cathode	0.37
Toplam Molar Konsantrasyon	p_atm/(R_const*T)

5.7.2. Sayısal çözüm tekniği

Sayısal çözüm, zor kısmi diferansiyel denklemlerin (partial differential equations=PDEs) parçalara ayrılarak çözümün tahmin edilmesidir. Tez kapsamında sayısal analizde kullanılmak üzere COMSOL Multiphysic 4.3b programı kullanılmıştır. Bu program sonlu elemanlar metodu ile çözümleme yapmaktadır. "Sonlu Elemanlar Yöntemi" ya da "Sonlu Elemanlar Metodu", kısmi diferansiyel denklemlerle ifade edilen veya fonksiyonel minimizasyonu olarak formüle edilebilen problemleri çözmek için kullanılan bir sayısal yöntemdir. İlgilenilen bölge sonlu elemanlar (Finite Element) topluluğu olarak gösterilmektedir. Sonlu elemanlardaki yaklaşık fonksiyonlar, araştırılan fiziksel alanın nodal değer terimlerinde belirlenmektedir. Sürekli fiziksel problem, bilinmeyen nodal değerli kesikli sonlu eleman problemine dönüştürülmektedir. Bu yöntemin uygulanması için basit yaklaşım fonksiyonları oluşturulmalıdır. Sonlu Elemanlar Yöntemiyle, katı mekaniği, sıvı mekaniği, akustik, elektromanyetizma, biyomekanik, ısı transferi gibi alanlardaki problemler çözülebilir ve

- Karmaşık sınır koşullarına sahip sistemlere,
- Düzgün olmayan geometriye sahip sistemlere,
- Kararlı hal, zamana bağlı ve özdeğer problemlerine,
- Lineer ve lineer olmayan problemlere

uygulanabilir.

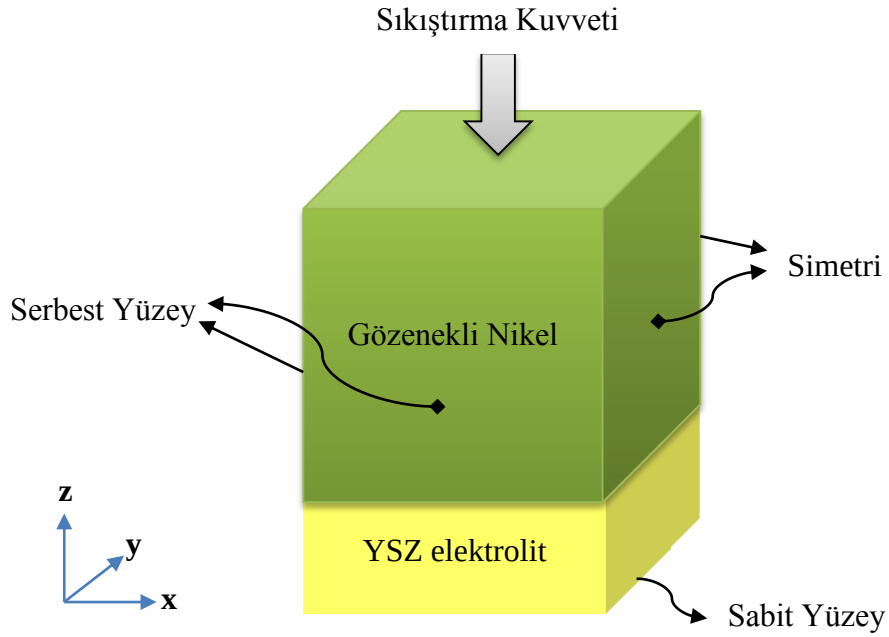
Bu çalışmada mekanik çözümleme, termal-akış ve elektrokimyasal çözümleme ayrı olarak çözülmüştür. Mekanik çözümlemede Comsol Paket Programının çözüm metodu olan MUMPS (**MU**ltifrontal **M**assively **P**arallel sparse direct **S**olver) kullanılırken termal-akış ve elektrokimyasal çözümlemede PARDISO (direct solver) çözümleme metodu kullanılmıştır. Tüm modellerde çözümlemeler parametrik olarak sıcaklığın ve polarizasyon kayıplarının değişimine göre gerçekleştirilmiştir.

Sayısal çözümlemede Niğde Üniversitesinde bulunan "*Dell Precision T7600"* işlemci ve "*196 GB RAM"* özelliklerine sahip iş istasyonu bilgisayar kullanılmıştır.

5.8. Sınır Şartları

5.8.1. Termo-mekanik sınır şartları

Yakıt pili gerçek şartlarda yüzeyler arasındaki kontağın iyi olması için üstten piston düzeneği ile sıkıştırılmaktadır. Bu sebeple 2 ve 3 boyutlu kesitlere üstten 1 kg/cm^2'lik sıkıştırma kuvveti uygulanmıştır. Her iki model için alt taraflara simetri sınır şartı uygulanmıştır. 2 boyutlu kesitin sağ ve sol kenarlarından birisi hareketsiz kabul edilmiş diğer taraf ise simetri kabul edilmiştir. Aynı şekilde 3 boyutlu tasarımın karşılıklı kenarlarından birisi sabit diğeri hareketli olarak kabul edilmiştir. Bu sayede kesit yapıdaki sayısal çözümlemenin tüm elektrotu temsil etmesi hedeflenmiştir [35]. Sınır şartlarına ait görsel açıklama Şekil 5.16'da gösterilmiştir.



Şekil 5.16. Mikro Model için mekanik sınır şartlarının şematik gösterimi

5.8.2. Termal-akış ve elektrokimyasal sınır şartları

Gerçek boyutlu modelin bütün duvarlarına kaymazlık sınır şartı uygulanmıştır. Bu yüzden bütün katı yüzeylerde hız sıfıra eşitlenmiştir.

$$\vec{V} = 0 \tag{35}$$

Madde geçişi açısından da bütün dış yüzeylerin geçirgenliği sıfır kabul edilmiştir.

$$\frac{\partial c_i}{\partial \vec{n}} = 0 \tag{36}$$

Göz önüne alınan mikro yapının bütün dış yüzeylerinden çevreye taşınım ve ışınım ile ısı kaybı olduğu kabul edilmiş ve aşağıdaki bağıntılar ile hesaplanmıştır.

$$-k\frac{\partial T}{\partial n} = h(T - T_\infty) + \varepsilon\sigma(T - T_\infty) \tag{37}$$

Hücreye fırın modeli uygulanmıştır. Fırın içerisinde sabit 800 ºC ortamda akım etkisiyle ısı üretilirken, dış ortamda ışınım ve taşınım olduğu kabul edilmiştir.

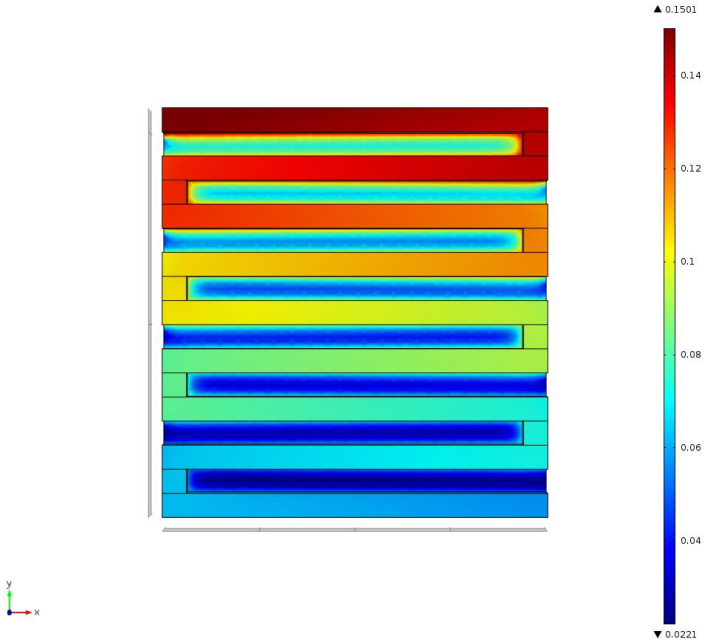
6. SAYISAL SONUÇLAR

6.1. Gerçek Boyutlu Sayısal Sonuçlar

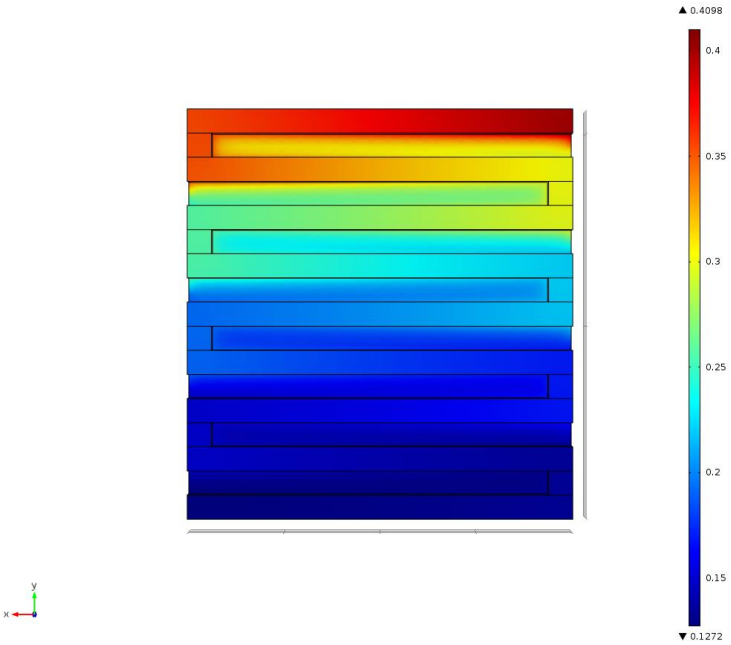
Katı oksit yakıt pili çalışma detaylarının anlaşılması amacıyla akış, akım, madde ve sıcaklık dağılımlarını belirlemek için geliştirilen matematiksel model sayısal olarak çözülmüştür. Hava ve hidrojen debileri sırası ile 2 L/dk ve 1 L/dk, çalışma sıcaklığı 700 ^{o}C ve 40 A çalışma akımındaki katot ve anot gaz kullanım dağılımları, anot gaz kanalı boyunca oluşan su dağılımı, anot gaz kanalı içi sıcaklık dağılımı ve interkonnetör içindeki sıcaklık dağılımları sırası ile Şekil 6.1 – 6.5'de verilmiştir.

Şekil 6.1'de katot kanalı boyunca oksijen dağılımı gösterilmiştir. Kanal boyunca oksijen değerinde önemli oranda bir tüketim olduğu görülmüştür. Şekil 6.2'de ise anot kanalı boyunca hidrojen tüketim miktarı gösterilmiştir. Aynı şekilde kanal boyunca hidrojen miktarının da azaldığı görülmüştür. Kanal boyunca reaksiyonların daha fazla olduğu, interkonnektörün temas bölgelerinde reaksiyonun daha az olduğu görülmüştür. Kanalın orta kısımlarında yüksek olan hidrojen konsantrasyonunun akım toplayıcı yakınında daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durum akım toplayıcı yakınında artan elektrokimyasal aktiviteye bağlanmıştır. Buradan MEG üzerindeki reaksiyonun homojen olması için kanal tasarımının da etkili olduğu sonucu çıkarılmıştır. Şekil 6.3'de kanal boyunca oluşan su miktarı gösterilmiştir. Yüksek sıcaklıkta suyun buharlaşması ayrıca bir su yönetimi ihtiyacı oluşturmamaktadır. Fakat KOYP gücü arttıkça oluşan su buharı miktarı da artacak ve ek donanımlar ile sistemdeki buharın tahliye edilmesi sağlanması gerekecektir.

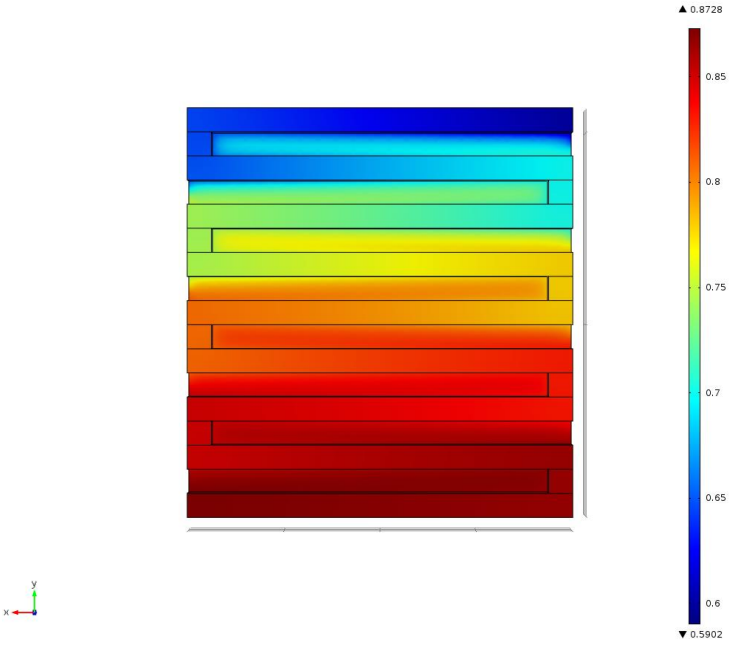
Şekil 6.4 ve 6.5'de sırasıyla kanal içi sıcaklık dağılımı ve tüm interkonnetördeki sıcaklık dağılımı gösterilmiştir. Elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda sıcaklık kanal boyunca giriş bölgesinden orta bölgelere doğru artmış çıkış bölgesinde ise bir miktar düşmüştür. Ayrıca interkonnektörün temas yüzeylerindeki sıcaklık değerleri daha yüksek çıkmıştır. Bu sonuç elektrokimyasal reaksiyonların etkisi ile joule ısınma etkisi olduğunu göstermiştir.



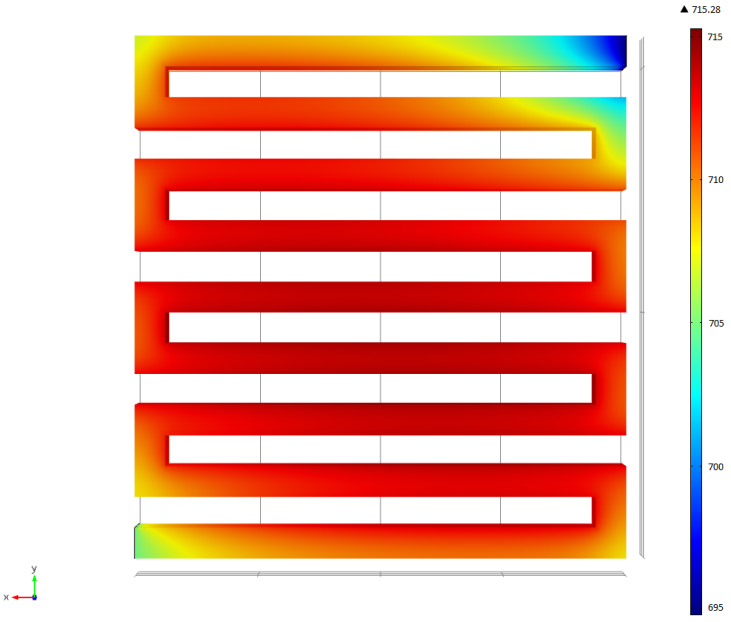
Şekil 6.1. Katot gaz kanalı boyunca oksijen tüketimi



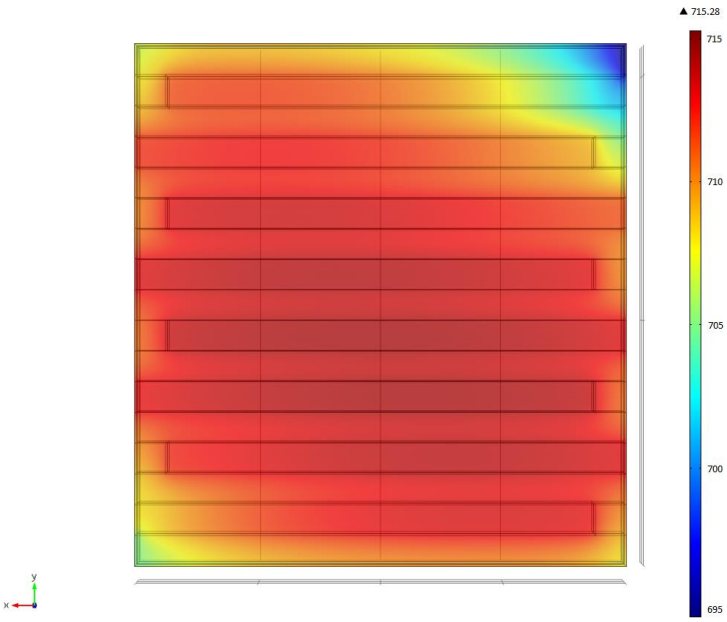
Şekil 6.2. Anot gaz kanalı boyunca hidrojen tüketimi



Şekil 6.3. Anot gaz kanalı boyunca su oluşumu



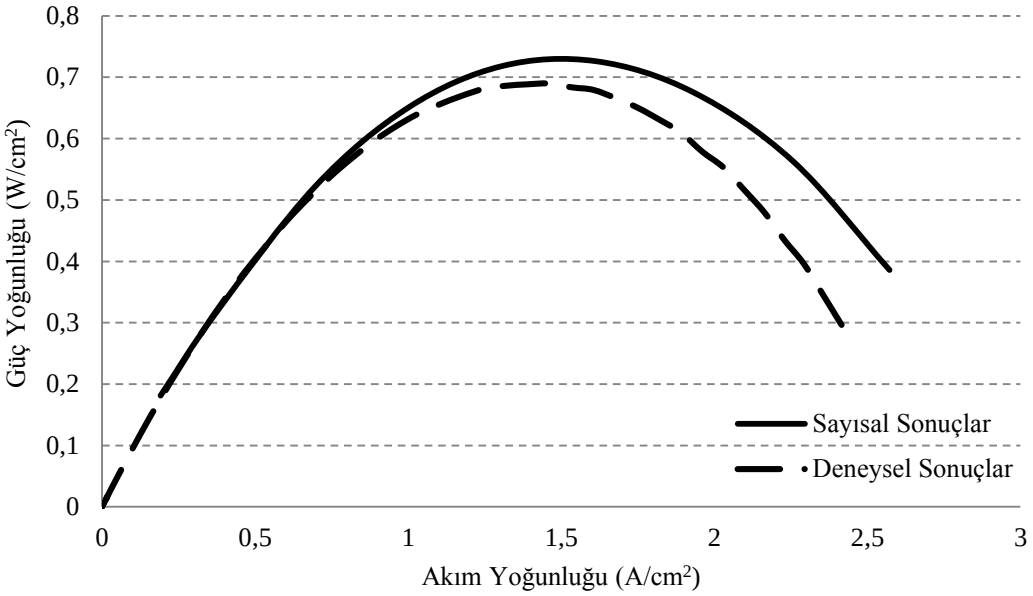
Şekil 6.4. Anot gaz kanalı boyunca sıcaklık dağılımı (40 Amper)



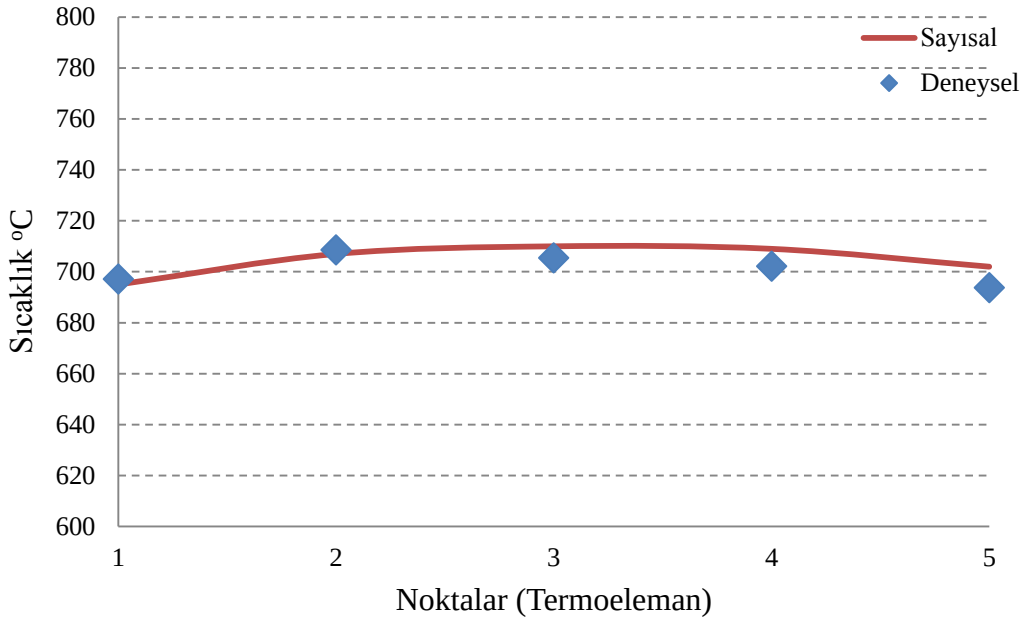
Şekil 6.5. Anot interkonnektör yüzeyi boyunca sıcaklık dağılımı (40 Amper)

Deneysel ve Sayısal Sonuçların Karşılaştırılması

Şekil 6.6 ve 6.7'de sayısal ve deneysel sonuçlara ait performans ve sıcaklık dağılımı karşılaştırmaları gösterilmiştir. Karşılaştırma sonuçlarına göre geliştirilen sayısal modelin deneysel sonuçlarla uyum içerisinde olduğu görülmüştür. Sayısal sonuç ile elde edilen güç akım grafinin değeri deneysel sonuçlara göre biraz daha büyük çıkmıştır. Aradaki farkın deneysel çalışmalardaki gerçek ortam şartlarına bağlı kayıplardan olduğu düşünülmüştür. Buna bağlı olarak kanal içerisindeki sıcaklık dağılımında da birkaç derece farklılık olduğu görülmüştür. Bu farklılıklar kabul edilebilir seviyelerde olduğu için sayısal sonuçlar ile deneysel sonuçların birbirleri ile aynı sonuçları verdiği görülmüştür. Özellikle sıcaklık dağılımının benzer bir sonuç vermesi sayısal ve deneysel çalışmanın fiziksel ve elektrokimyasal olarak aynı şartları sağladığını doğrulamıştır.



Şekil 6.6. Deneysel ve Sayısal sonuçların performans karşılaştırması



Şekil 6.7. Deneysel ve Sayısal sonuçların sıcaklık dağılımı karşılaştırması

6.2. İki Boyutlu Sayısal Sonuçlar

Nikel, 8YSZ ve gözenekten oluşan anot elektrotun gerçek SEM kesitinin gerilme sonuçları Şekil 6.8 – 6.12'de gösterilmiştir. Şekil 6.8, 6.9 ve 6.10'da ortam sıcaklığından sırasıyla 700 ^{o}C, 800 ^{o}C, ve 900 ^{o}C'lere çıkılması sonucu oluşan asal gerilmeler gösterilmiştir. Normal şartlarda çalışma sıcaklığı 800 ^{o}C olarak kabul edilen katı oksit yakıt pili hücresinde Nikel ile YSZ elektrolit arasındaki asal gerilmeler 200 MPa değerlerine ve hatta bazı bölgelerde 300 MPa değerlerine kadar çıktığı gözlemlenmiştir. Nikel fazın maksimum kopma dayanımının 317 MPa olduğu düşünülürse bu değerin 800 ^{o}C çalışma sıcaklığında bazı bölgelerde kritik olacağı görülmüştür.

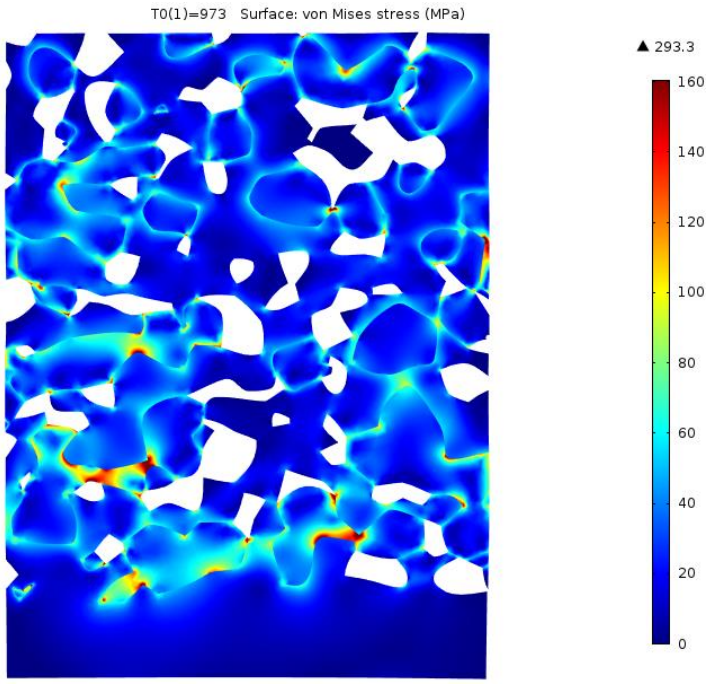
Çalışma sıcaklığının 700 ^{o}C değerinde olması durumunda Nikel ve YSZ tanelerinin arasındaki termal gerilmelerin önemli derecede düştüğü gözlemlenmiştir (Şekil 6.8). Termal farklılığın artması durumunda sınır bölgelerde asal gerilmelerinde arttığı ve bazı sınır bölgelerinde kopma noktasının da üzerinde olduğu bulunmuştur (Şekil 6.9 – 6.10).

Şekil 6.11'de en çok termal genişleme katsayısına sahip olan Nikel tanelerindeki gerilmeler gösterilmiştir. Nikel'in yüksek ısıl iletkenliği, elastisite modulu ve termal genleşme katsayısından dolayı Nikel tanelerindeki gerilmenin YSZ tanelerine göre daha fazla olduğu görülmektedir. Bunun yanı sıra YSZ'nin sınır bölgelerinin dışında kalan bölgelerde asal gerilmelerin 80 MPa değerinin altında olduğu görülmektedir (Şekil 6.12). Deneysel olarak çekme testinden elde edilen sonuca göre YSZ elektrolitlerin 700 ^{o}C - 800 ^{o}C sıcaklık aralığında kopma dayanımının altında olduğu belirlenmiştir (Şekil 6.12). Elektrolitin birbirinde ayrılmamasının en önemli yararı iyon iletim yollarının korunarak performansın korunmasının sağlanmış olmasıdır. Fakat daha yüksek sıcaklık değerlerinde nikel taneleri ile elektrolit taneleri arasındaki gerilmelerin kopmalara neden olarak üçlü faz bölgelerinin bozulmasına sebep olabileceği görülmektedir. Aslında performans düşüşünün en önemli nedeninin üçlü faz bölgelerinin kaybolmasından olduğu bilinmektedir. Bunun yanı sıra nikel

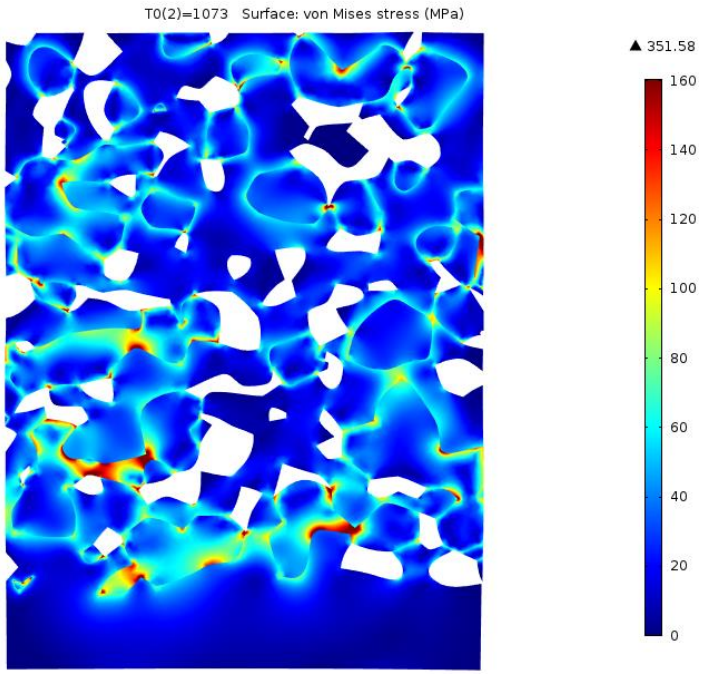
yapı içerisinde kopmaların olması ile elektriksel iletkenlikte sağlayan akım yolları azalarak performans kayıplarına neden olacaktır.

Elde edilen bu sonuçlara göre yakıt pili membran elektrot grubu ilk çalışmasında verdiği performans değerini 800 ^{o}C'nin üzerindeki sıcaklıklarda zamanla kaybetmeye başlayacaktır. Bunun en önemli sebebi olan tabakalar arasındaki ayrışma olduğu sayısal analiz sonuçları ile doğrulanmıştır. Deneysel olarak 700 ^{o}C ve 800 ^{o}C'lerde uzun süreli çalışma sonuçları Şekil 6.18'de gösterilmiştir. Buradan da anlaşılacağı üzere performans 800°C sabit sıcaklıktaki çalışma şartlarında daha fazla düşmektedir. Aynı şartlarda çalışan iki hücrenin arasındaki sıcaklık farklılığının artması ile performans daha çok düşmektedir. Mikro boyutlu sayısal analizde sonuçlara göre 800 ^{o}C'de daha fazla gerilme ve kopma dayanımını aşan bölgeler bulunmaktadır. Bu bölgelerin 800°C'de daha fazla olması ile performans daha çok düşmektedir. Performans düşüşleri kopmalar ile azalan üçlü faz bölgelerinin sayısının dengeye gelmesi ile belli bir süreden sonra azalmaktadır. Sayısal analize göre 800°C'de bazı bölgelerde mikro çatlak oluşma olasılığı çok yüksektir. Deneysel çalışma sonrasında elde edilen SEM görüntülerinde de mikro çatlaklar olduğu görüntülenmiştir. Böylece deneysel çalışma ile sayısal çalışmada bulunan sonuçlar dolaylı olarak doğrulanmıştır.

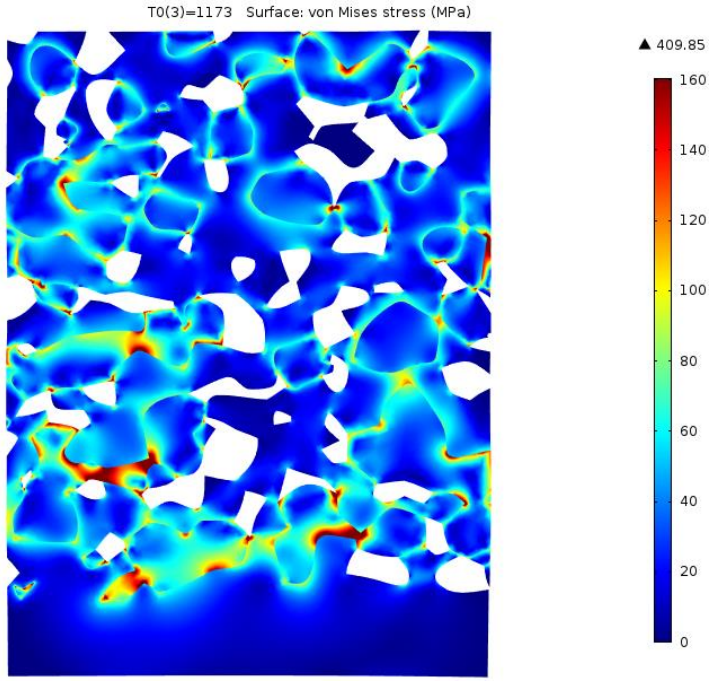
Sayısal sonuçlara göre 800 ^{o}C'nin üzerindeki sıcaklıklar kritiktir. Tez çalışmasında yapılan sıcaklık dağılımı deneylerinde yakıt pilinin çalışması sırasında 40 ^{o}C'lere varan sıcaklık farklılıkları oluştuğu gözlemlenmiştir. Yakıt pili sabit çalışma durumunda iç sıcaklık akımın etkisi ile daha yüksek sıcaklıklara çıkabilmektedir. Bu ani değişimler ve sıcaklık farklılıkları kopma dayanımının üzerine çıkmakta ve mikro yapıdaki yolların ilk durumuna göre farklılaşmasına neden olmaktadır.



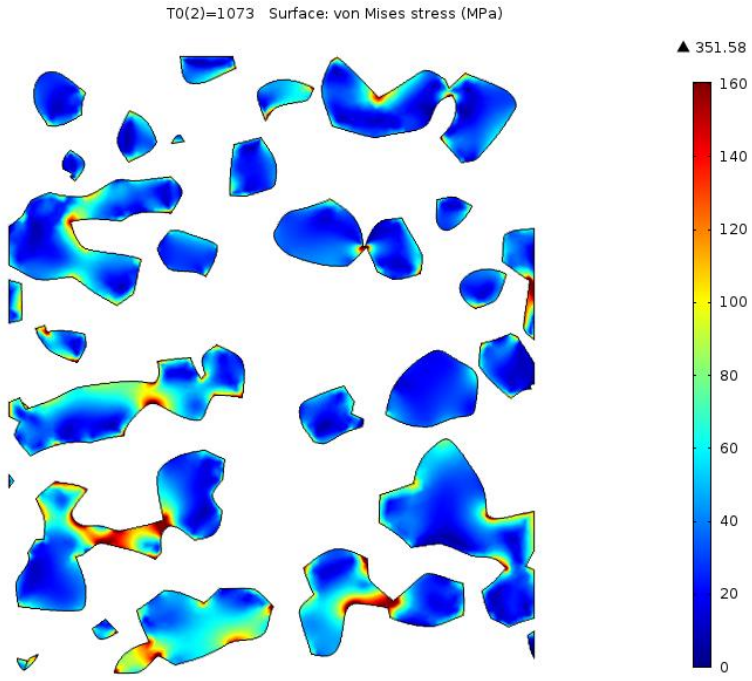
Şekil 6.8. 700 ^{o}C'de Nikel-YSZ arasındaki gerilme



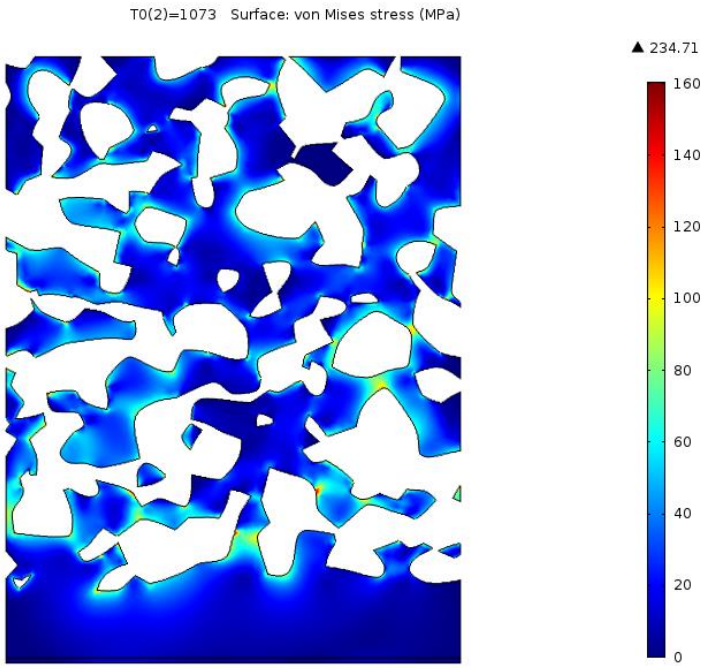
Şekil 6.9. 800 ^{o}C'de Nikel-YSZ arasındaki gerilme



Şekil 6.10. 900 ^{o}C'de Nikel-YSZ arasındaki gerilme



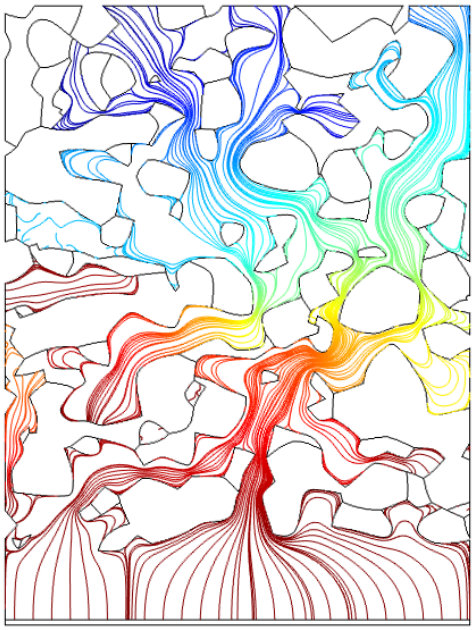
Şekil 6.11. 800 ^{o}C'de Nikel fazdaki gerilmeler



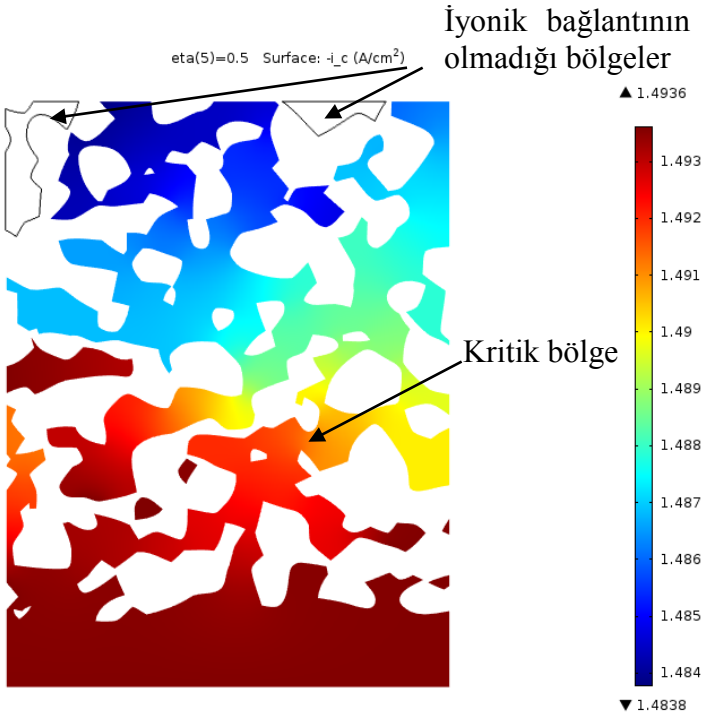
Şekil 6.12. 800 ^{o}C'de YSZ fazındaki gerilmeler

İki boyutlu mikro modelde termo mekanik analizin yanı sıra elektrokimyasal analiz de sayısal olarak çözülmüştür. Şekil 6.13'de elektrolit üzerinde iyon yollarının dağılımı gösterilmiştir. İyon dağılımını olumsuz etkileyen en önemli parametrenin heterojen tanecik dağılımı olduğu gözlemlenmiştir. Bazı bölgelerde iyonların geçiş yolları bulamadıkları ve üstlere bölgelere doğru ölü alanların oluştuğu gözlemlenmiştir.

Mikro yapıda elektrolit içerisinden geçen akım dağılımı Şekil 6.14'de gösterilmiştir. İyonik olarak bağlantının olmadığı bölgelerde akım geçişinin olmadığı gözlemlenmiştir. Akım yollarının olmaması durumunda bu bölgelerden yararlanmak mümkün olmayacaktır. Termo-mekanik analiz ile akım yollarında bozulma ihtimali olan bölgeler gösterilmiştir. Şekil 6.14'de gösterilen "kritik bölgede" termal gerilmeden dolayı kopma olması durumunda bu bölgeyle bağlantılı üst bölgeler ile olan iyonik iletim kesilecek ve üst bölgelerde akım geçmeyen alanlar artacaktır. Performans düşüşünün temel nedeni bu bağlantı yollarının ve üçlü faz bölgelerinin termal gerilme ile kopmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 6.13. Elektrolit üzerinde iyon yollarının dağılımı



Şekil 6.14. Elektrolit üzerinde akım dağılımı

6.3. Üç boyutlu Sayısal Sonuçlar

6.3.1. Termal gerilme sonuçları

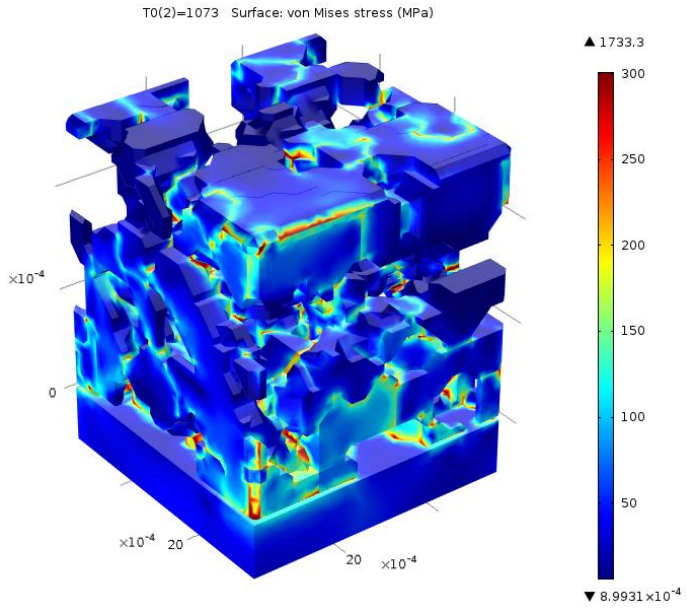
Sıcaklığın Etkisi

İki boyutlu mikro ölçekli modelde akım ve gerilme dağılımının gerçek boyuttaki gerçek elektrotu tam olarak temsil etmemektedir. Heterojen bir yapıya sahip olan elektrotta Şekil 6.14'de gösterilen kritik bölgenin üçüncü boyutta iyon yollarına daha sağlam bağlı olma ihtimali de olabilecektir. Aynı şekilde iyonik bağlantının olmadığı bölgeler üçüncü boyutta bağlantılı olma ihtimalleri bulunmaktadır.

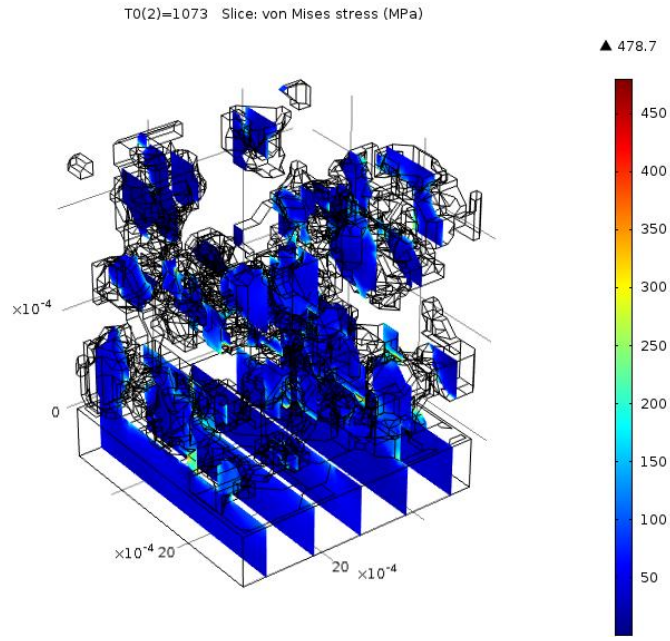
3 boyutlu elektrot/elektrolite mikro yapıdaki termal gerilmelerin çalışma sıcaklığına bağlı değişimi Şekil 6.15 - 6.20'de gösterilmiştir. Şekil 6.15 ve 6.16'da yüksek performanstan dolayı tercih edilen çalışma sıcaklığında (800 ^{o}C) oluşan termal gerilmeler gösterilmiştir. Tane sınırlarında termal gerilmelerin çok yüksek olduğu, bazı bölgelerde kopma dayanımının da (317 MPa) üzerinde olduğu belirlenmiştir. İki boyutlu analiz ile karşılaştırıldığında kritik noktalardaki asal gerilmelerin bazı bölgelerde 5 kat daha fazla olduğu belirlenmiştir. Fakat bu bölgelerin yüksek çıkmasının nedeni çok keskin köşelere sahip birleşme noktalarından olduğu tahmin edilmektedir. Gerilme alan ile ters orantılı olduğu için temas noktasındaki alanın keskin köşeli olması bu bölgelerde gerilmenin yüksek çıkmasına neden olmaktadır. Bu keskin köşelerin giderilmesi durumunda çok yüksek bilgisayar güçlerine gerek duyulduğu görülmüştür. Bu bölgelerin dışında çözümün geneli itibari ile dağılım iki boyutlu dağılıma benzer çıkmıştır. En fazla gerilme beklendiği gibi Nikel/YSZ tanelerinin birleşim sınırlarında çıkmıştır. Bunun en önemli nedeninin tanelerin termal gerilme farklılıklarından olduğu sayısal sonuçlarla gösterilmiştir.

Şekil 6.17 ve 6.18'de sırası ile 700 ^{o}C ve 900 ^{o}C oluşan termal gerilmeler gösterilmiştir. 700 ^{o}C'de çalışması durumunda elektrot/elektrolit malzemeleri arasındaki gerilmeler kopma değerlerinin altında kalmakta fakat 900 ^{o}C'de taneler arasındaki gerilmeler çok fazla belirgin olmaktadır. Şekil 6.19'da Nikel ile YSZ'nin

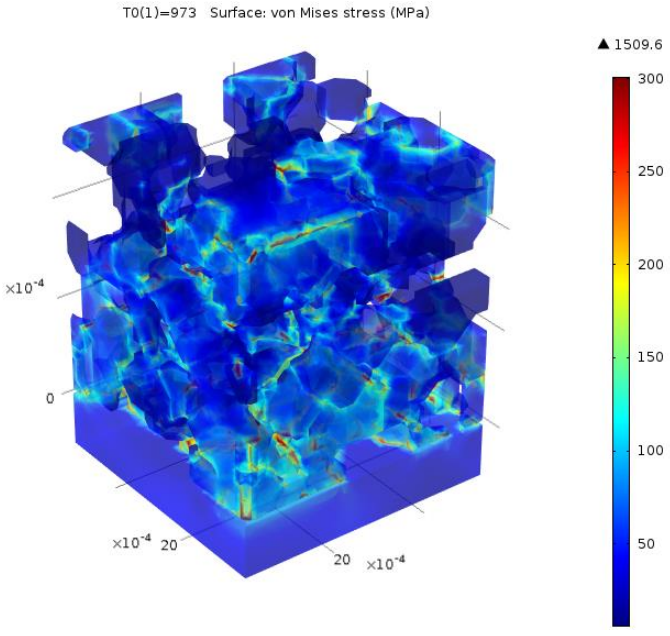
termal genleşme katsayılarının aynı olması durumundaki gerilme dağılımı gösterilmiştir. Şekil 6.20'de 800 ºC'de anot elektrot ile YSZ elektrolit arasındaki delaminasyon olma ihtimali olan bölgeler gösterilmiştir. Şekil 6.21'de ise z ekseni boyunda kübik yapının ortasındaki gerilme dağılımının sıcaklık ile değişimi gösterilmiştir. Grafikte x ekseninde 0,0025-0,0035 mm arasındaki mesafe elektrot/elektrolit ara yüzeyindeki gerilme değerini göstermektedir. Buna göre tam ara yüzeyde sıcaklık gradyentinden kaynaklanan bir gerilme olduğu açıkça görülmektedir. Grafik boyunca oluşan kesik bölgeler malzemenin olmadığı gözeneklerin olduğu bölgeleri göstermektedir. Sıcaklık değerinin artması ile gerilmede paralel bir artış olduğu görülmektedir.



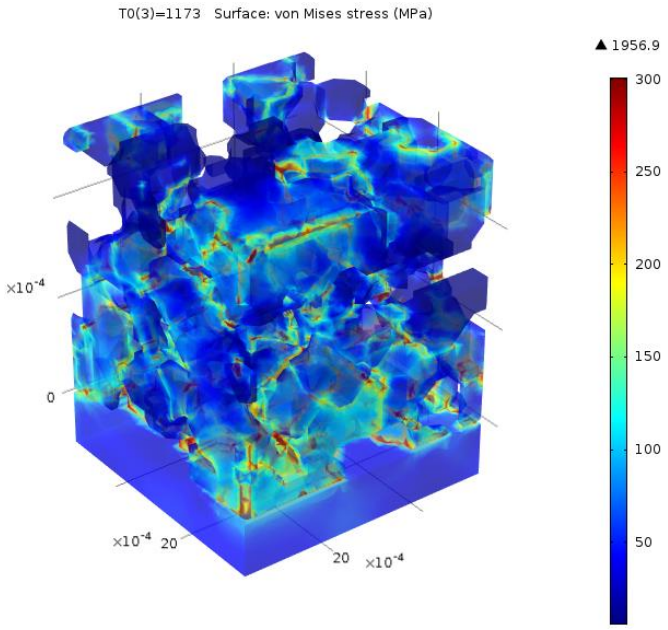
Şekil 6.15. 3 boyutlu standart mikro yapıda 800 ºC'de Nikel-YSZ arasındaki gerilme (Standart dağılım)



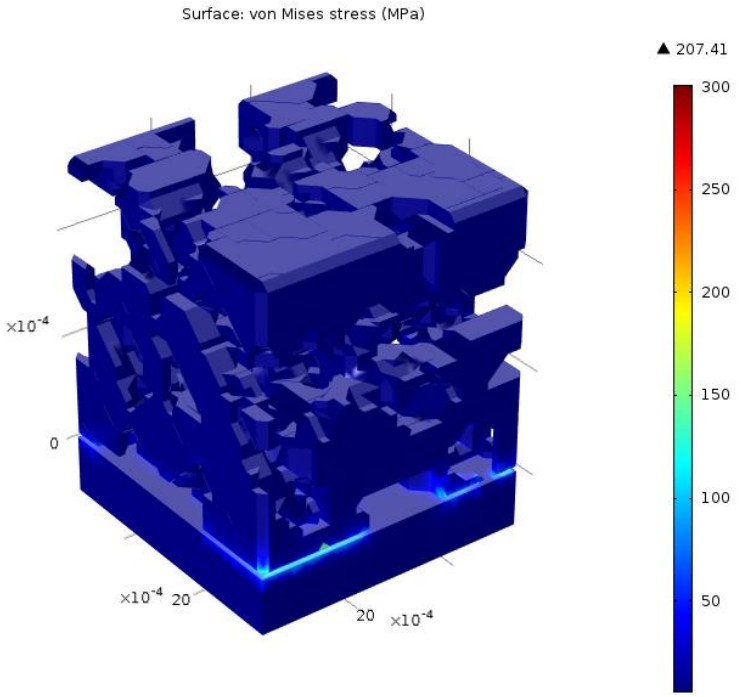
Şekil 6.16. Üç boyutlu mikro yapıda 800 ºC'de gerilmelerin kesitten görüntüsü



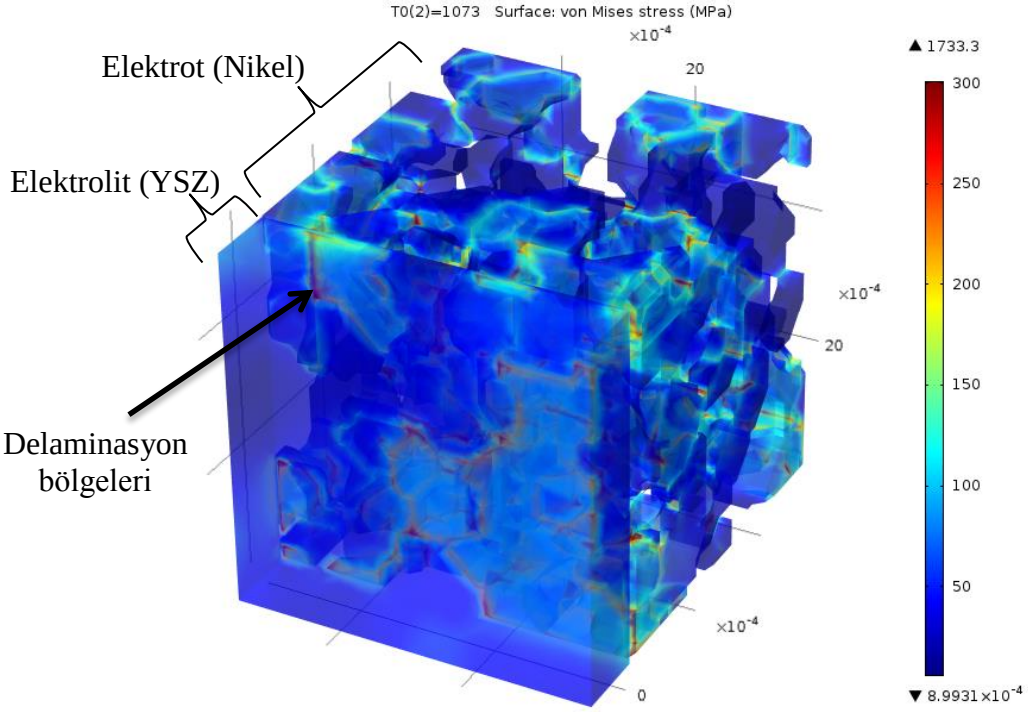
Şekil 6.17. 3 boyutlu mikro yapıda 700 ºC'de Nikel-YSZ arasındaki gerilme



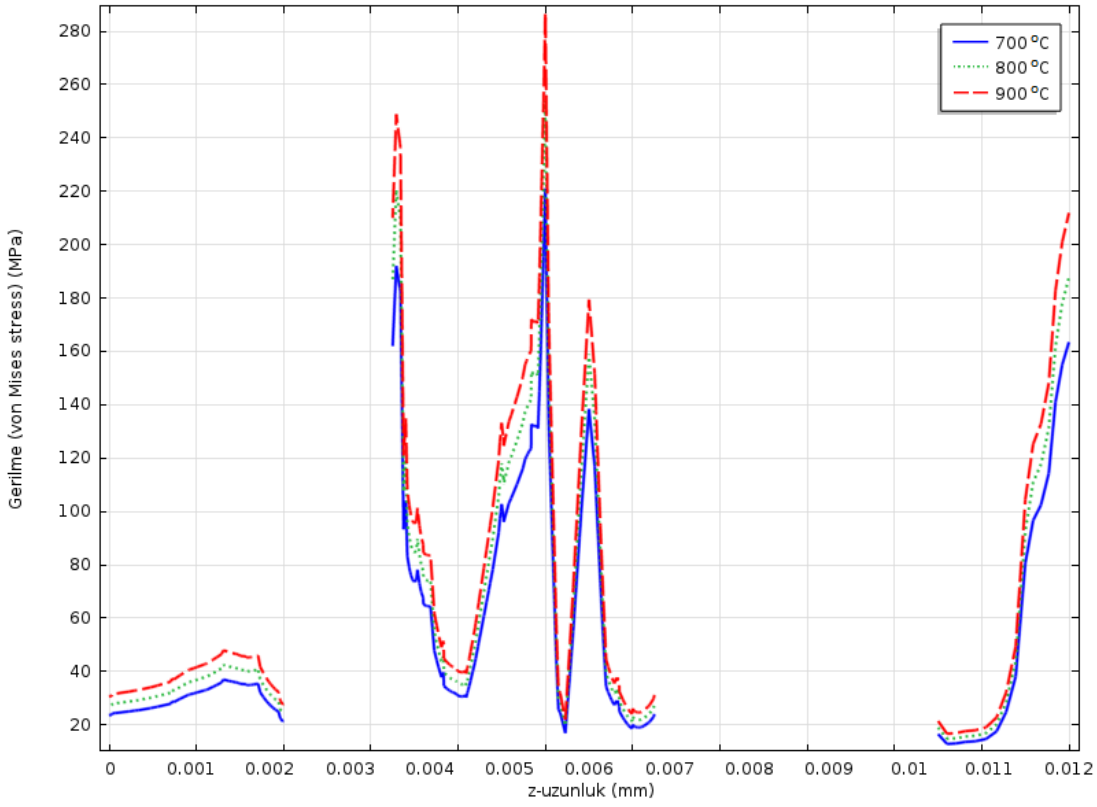
Şekil 6.18. 3 boyutlu mikro yapıda 900 ºC'de Nikel-YSZ arasındaki gerilme



Şekil 6.19. 3 boyutlu mikro yapıda 800 ºC'de Nikel-YSZ arasındaki gerilme (Termal Genleşmenin Eşit olması durumunda)



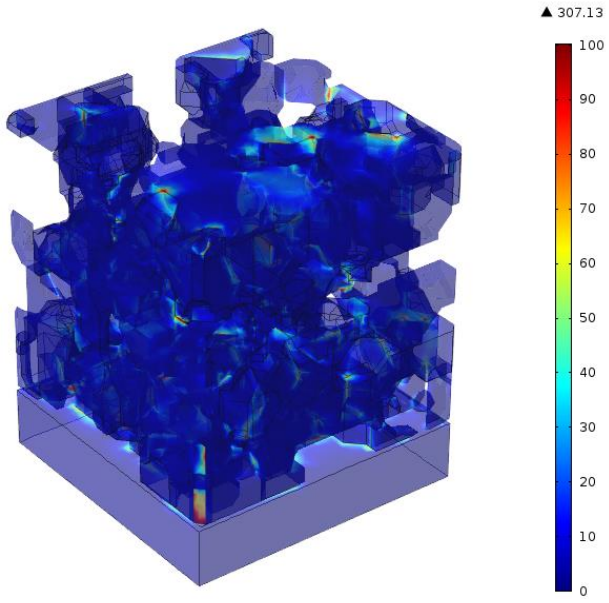
Şekil 6.20. 3 boyutlu mikro yapıda 800 ºC'de Nikel-YSZ arasındaki gerilmenin delaminasyon bölgelerinin gösterilmesi



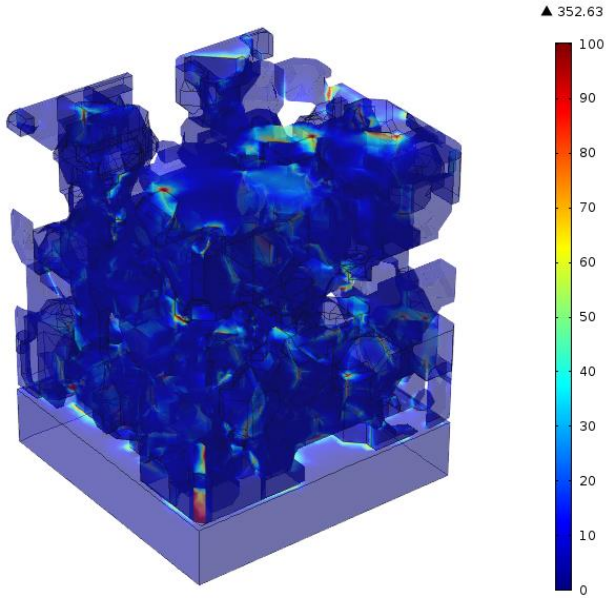
Şekil 6.21. z-ekseni boyunca merkezdeki gerilme dağılımı

Uzun süreli çalıştırma deneyinde performans belirli bir süre sonra dengeye gelmektedir. Bunun nedeninin elektrot içerisindeki tanecikler arasındaki gerilmelerin ve ayrışmaların dengeye gelmesi olduğu düşünülmektedir. Bu süreden sonra yakıt pili sabit çalışma koşullarında olduğu için bozulabilecek bir fiziksel etki olmadığı için performansta düşüş gözlemlenmemiştir (kısa süreli program için geçerlidir, uzun süreli programlarda farklı etkenler ortaya çıkmaktadır). Fakat performansı kalıcı olarak etkileyecek ayrı bir etken daha bulunmaktadır. Bu ise elektrolit/elektrot arasındaki kopmalardan kaynaklanan iyonik yolların ayrışmasıdır. Şekil 6.20'de elektrolit/elektrot arasındaki bağlantı noktalarında oluşan gerilmeler daha detaylı gösterilmiştir. Bazı bölgelerde asal gerilmelerin kopma noktasının üzerine çıktığı gözlemlenmiştir. Bu bölgelerdeki ayrışmalar çentik etkisi oluşturarak mikro çatlağın termal gerilmelerinde etkisi ile ilerlemesine neden olduğu Resim 3.6 ve 3.7'de çekilen deney öncesi ve sonrası SEM resimlerinde de net bir şekilde görülmektedir.

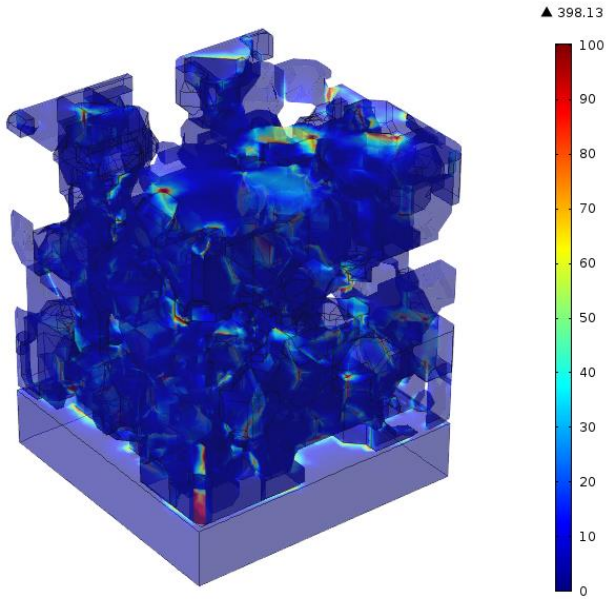
Şekil 6.22 – 6.24'de sırasıyla 700, 800 ve 900 ^{o}C'de elektrot/elektrolit arasındaki kayma gerilmesi dağılımları gösterilmiştir. Bazı bölgelerde kayma gerilmesi limitinin (59 MPa) üzerinde olduğu görülmektedir. Artan sıcaklık ile beraber kayma gerilmesi değeri de artmaktadır. Şekil 6.25'de elektrot/elektrolit ara yüzeyinde xy düzlemindeki kayma gerilmelerinin grafik olarak dağılımı gösterilmiştir. 800 ^{o}C'de bazı bölgelerde kayma gerilmesinin 59 MPa değerlerine çok yakın olduğu ve 900 ^{o}C'de ise kayma gerilmesinin üzerindeki değerlere ulaşıldığı gözlemlenmiştir. Bu bölgelerde yüksek kayma değeri görülmesinin nedeni zayıf Ni/YSZ birleşim noktaları ve mikro yapılarındaki keskin köşelerden oluşan çözüm hatalarından kaynaklanmaktadır. Şekil 6.26 ve 6.27'de termal gerilmeden kaynaklanan z yönündeki toplam yer değiştirme miktarları gösterilmiştir. Bu göre sıcaklıkların artması ile beraber toplam yer değiştirme miktarı 0.6 mikron seviyelerine kadar çıkmaktadır. Bu yer değiştirme oranı yeterli hareket alanı bulamadığı durumda yüksek gerilmelere neden olarak asal gerilmelerin artmasına neden olmaktadır.



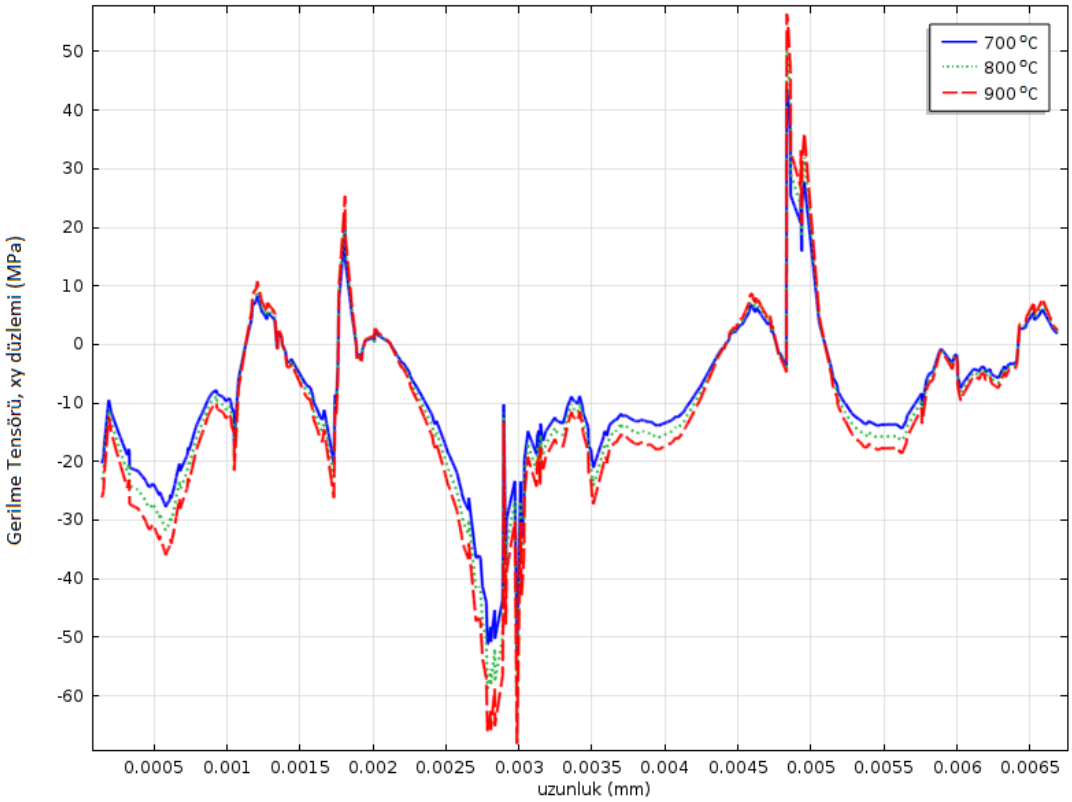
Şekil 6.22. 700 ºC'de anot/elektrolit ara yüzeyindeki xy düzlemindeki kayma gerilmesi dağılımı



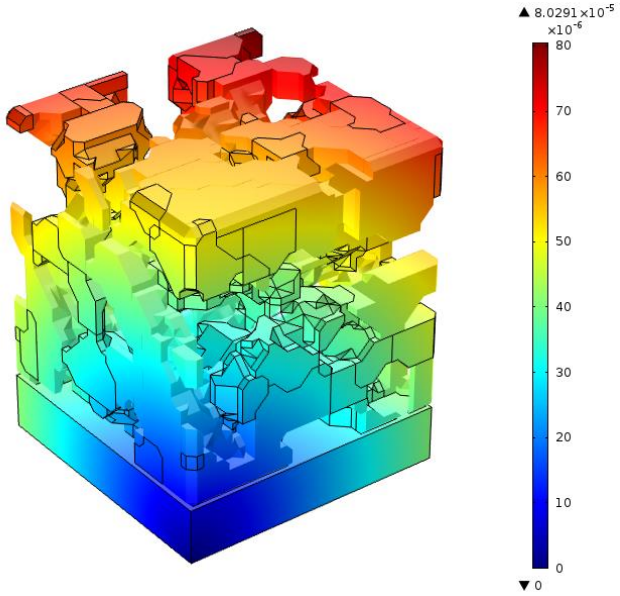
Şekil 6.23. 800 ºC'de anot/elektrolit arayüzeyindeki xy kayma gerilmesi dağılımı



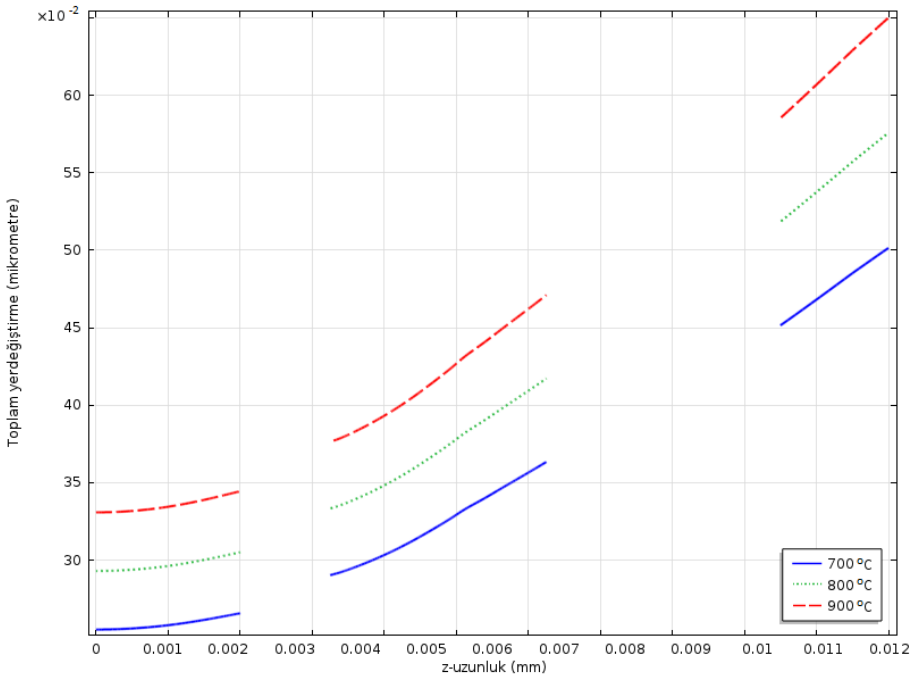
Şekil 6.24. 900 ^{o}C'de anot/elektrolit ara yüzeyindeki xy düzlemindeki kayma gerilmesi dağılımı



Şekil 6.25. xy düzleminde farklı sıcaklıklarda ara yüzeyde gerçekleşen kayma gerilmesi dağılımları



Şekil 6.26. 800 ^{o}C'de toplam yer değiştirme dağılımı-mm (strain)



Şekil 6.27. Farklı sıcaklıklarda toplam yerdeğiştirme dağılımı (strain)

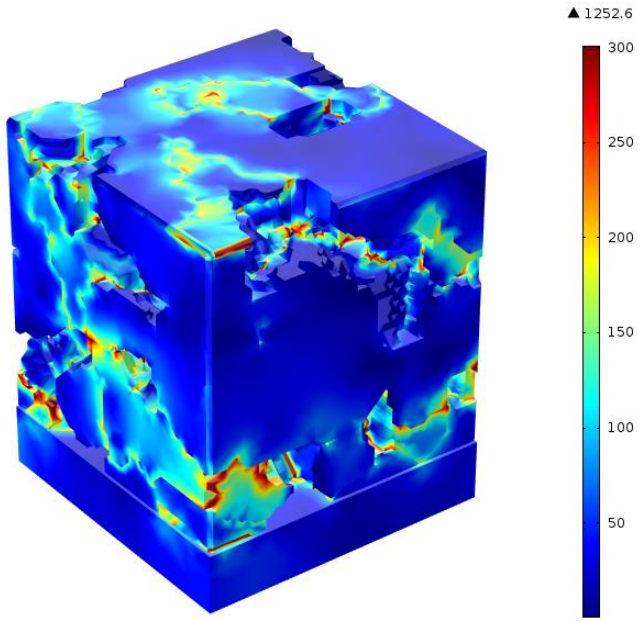
Anot Kompozisyonun Gerilmelere Etkisi

Katı oksit yakıt pilinde anot katalizörü elektronik iletken görevini gerçekleştiren Nikel, iyonik iletkenlik sağlayan YSZ ve gaz geçişini sağlayan gözeneklerden oluşmaktadır. Bu bölümde anot içindeki Nikel, YSZ ve gözenek oranları değiştirilerek meydana gelen gerilmeler incelenmiştir. Bu kapsamda incelenen durumlar;

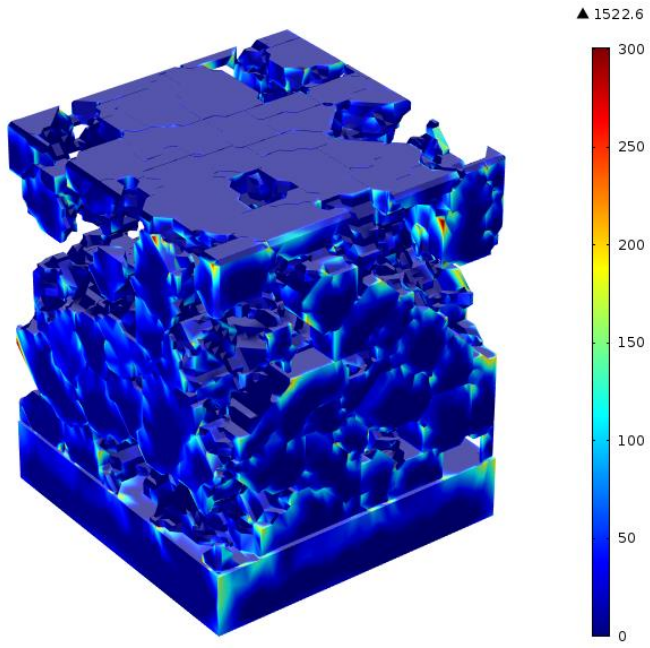
1. YSZ oranının arttırılması
2. Nikel oranının arttırılması
3. Gözenek oranının arttırılmasıdır.

Şekil 6.28 - 6.30'da sırasıyla 800 ^{o}C'deki YSZ oranının arttırılması (%20 Nikel, %50 YSZ ve %30 Gözenek), nikel oranının arttırılması (%50 Nikel, %20 YSZ ve %30 Gözenek) ve gözenek oranının arttırılması (%25 Nikel, %25 YSZ ve %50 Gözenek) durumunda oluşan termal gerilmeler gösterilmiştir.

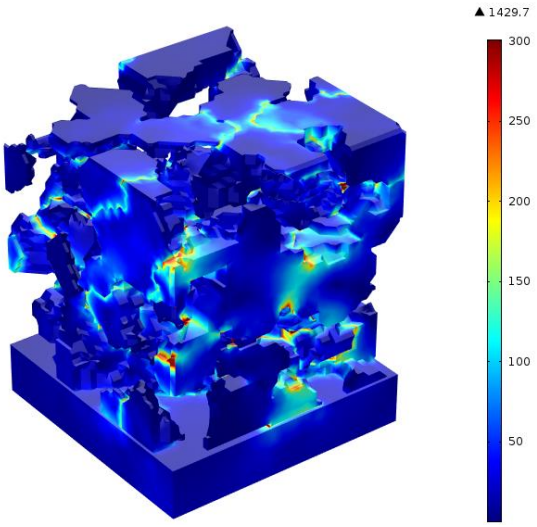
YSZ oranının artması ile standart karışıma göre termal gerilmelerde bir miktar azalmalar olmuştur (Şekil 6.28). Nikel oranının arması durumunda gerilme değerleri standart değere yakın sonuçlar vermiştir (Şekil 6.29). Gözenek oranının arttırılmasında ise tanecikler arasındaki gerilmelerin azalmasına neden olmuştur (Şekil 6.30). Anot kompozisyonuna göre elektrot/elektrolit ara yüzeylerinde bulunan taneciklere ait ortalama gerilmeye ait grafik Şekil 6.31'de verilmiştir. Bu grafikten gözenek oranının arttırılması ile ara yüzeydeki ortalama gerilmelerde azalmaların olduğu görülmektedir. Bunun sebebi olarak artan boşlukların termal genleşmeyi tolere ederek hareket alanı oluşturduğu tespit edilmiştir.



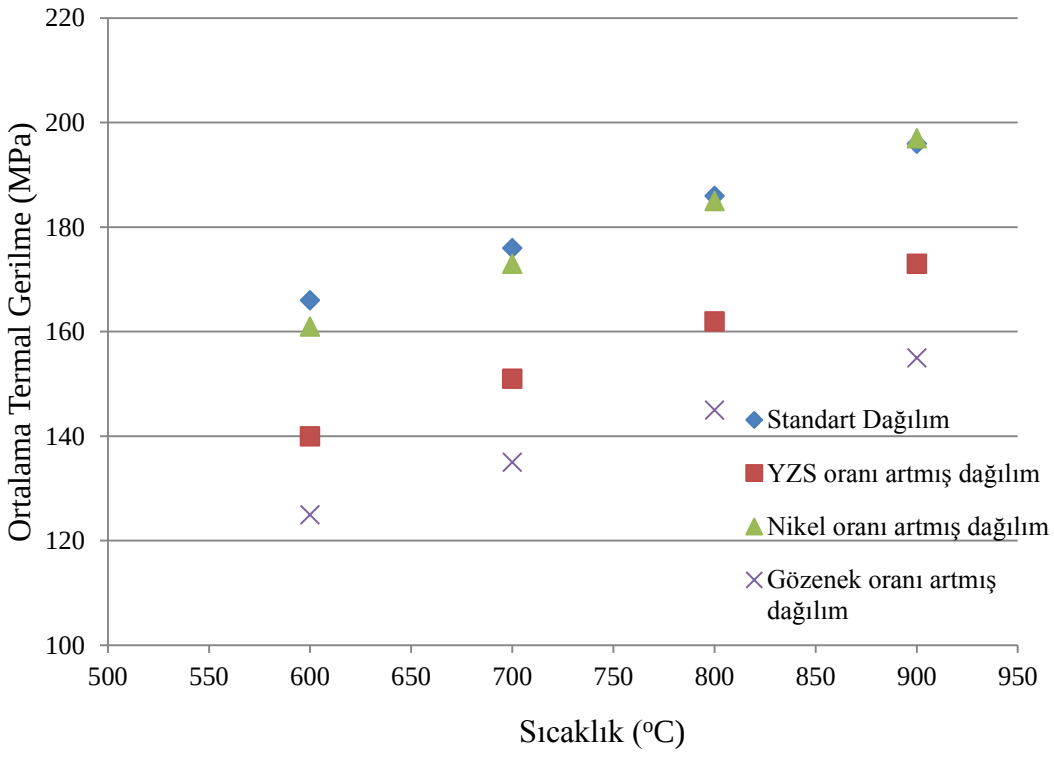
Şekil 6.28. YSZ oranının arttırılması (%20 Nikel, %50 YSZ ve %30 Gözenek)



Şekil 6.29. Nikel oranının arttırılması (%50 Nikel, %20 YSZ ve %30 Gözenek)

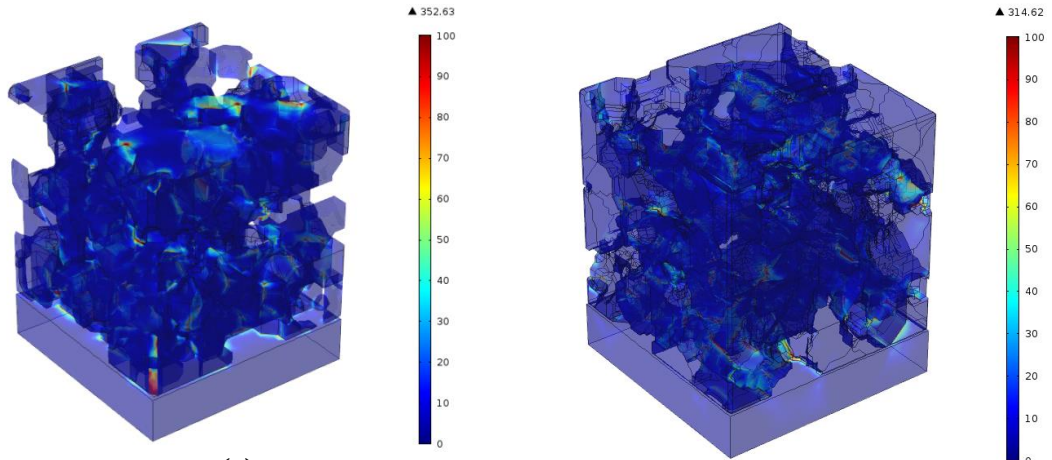


Şekil 6.30. Gözenek oranının arttırılması (%25 Nikel, %25 YSZ ve %50 Gözenek)



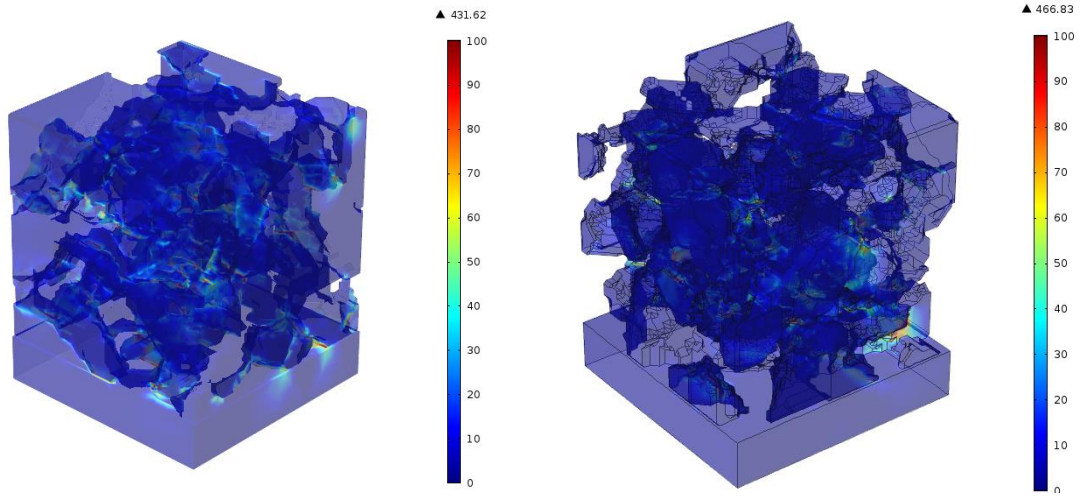
Şekil 6.31. Elektrot/Elektrolit ara yüzeyindeki taneciklerin karışım oranlarına ve sıcaklığa göre ortalama gerilme dağılımları

Ara yüzeydeki kayma gerilmelerinin, anot karışım oranlarına göre dağılımı Şekil 6.32'de gösterilmiştir. Şekilden kayma gerilmesinin standart dağılımda (a) ve gözenek oranı artırılması durumunda (d) daha fazla olduğu görülmektedir. Karışım oranlarındaki gözenekliliğin YSZ ve Nikel fazına göre daha fazla olması kayma gerilmesi değerinin daha çok artmasına neden olmuştur. Buna rağmen kayma gerilmesi değerlerinin kabul edilebilir limitler arasında olduğu belirlenmiştir. Şekil 6.33'de elektrot/elektrolit ara yüzeyinde, xy düzleminde x yönü boyunca gerçekleşen ortalama pozitif kayma gerilmeleri gösterilmiştir. Ortalama kayma gerilmeleri yalnızca 900 ^{o}C'de kayma limitine (59 MPa) erişebilmiştir. Çalışma sıcaklığı ve limit sıcaklığı olarak kabul edilen 800 ^{o}C'de kayma değerleri mikro yapıda bozulmalara neden olacak seviyede olmadığı belirlenmiştir. Fakat bu grafik ortalama kayma gerilmesi değeri alınarak çizdirilmiştir. Şekil 6.32'deki kırmızı bölgelerin olduğu yerlerde kayma değeri limitleri aşılmıştır. Bu bölgeler mikro yapının daha çok köşe bölgelerinde olduğu için sayısal olarak alanın küçülmesinden dolayı daha fazla gerilme değeri göstermektedir. Bu sebeple ortalama değerin daha yaklaşık sonuç verdiği kabul edilmektedir.



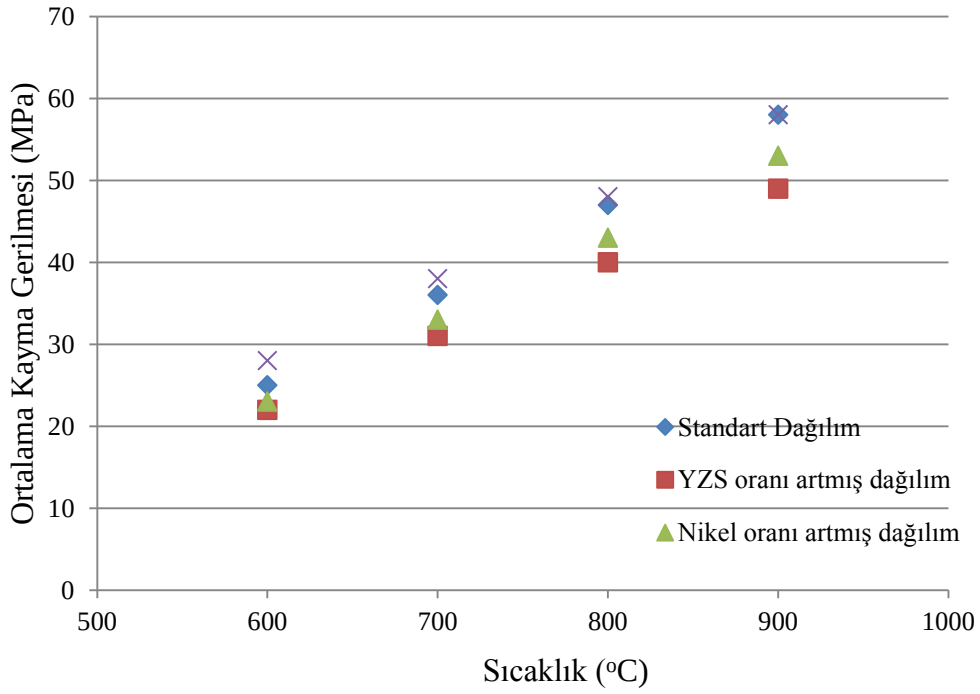
(a) (b)

Şekil 6.32. Kayma gerilmesinin malzeme karışım oranlarına göre etkisi (a) Standart dağılım (%35 Nikel, %30 YSZ ve %35 Gözenek) ağ yapısı, (b) YSZ oranının arttırılması (%20 Nikel, %50 YSZ ve %30 Gözenek), (c) Nikel oranının arttırılması (%50 Nikel, %20 YSZ ve %30 Gözenek), (d) Gözenek oranının arttırılması (%25 Nikel, %25 YSZ ve %50 Gözenek)



(c) (d)

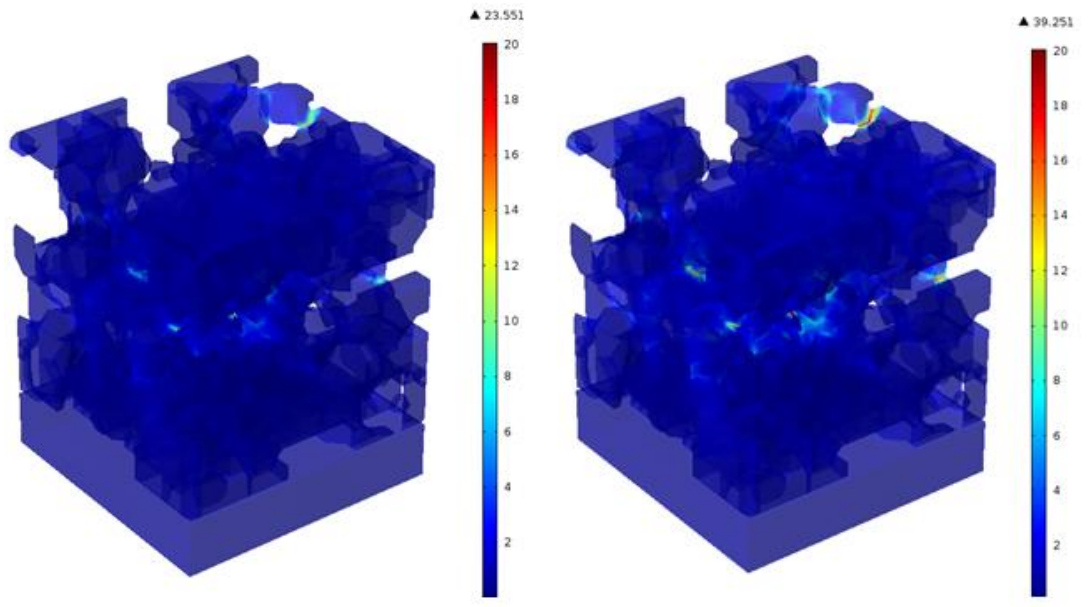
Şekil 6.32. (Devam) Kayma gerilmesinin malzeme karışım oranlarına göre etkisi (a) Standart dağılım (%35 Nikel, %30 YSZ ve %35 Gözenek) ağ yapısı, (b) YSZ oranının arttırılması (%20 Nikel, %50 YSZ ve %30 Gözenek), (c) Nikel oranının arttırılması (%50 Nikel, %20 YSZ ve %30 Gözenek), (d) Gözenek oranının arttırılması (%25 Nikel, %25 YSZ ve %50 Gözenek)



Şekil 6.33. Elektrot/Elektrolit ara yüzeyindeki taneciklerin karışım oranlarına ve sıcaklığa göre ortalama kayma gerilmeleri dağılımları

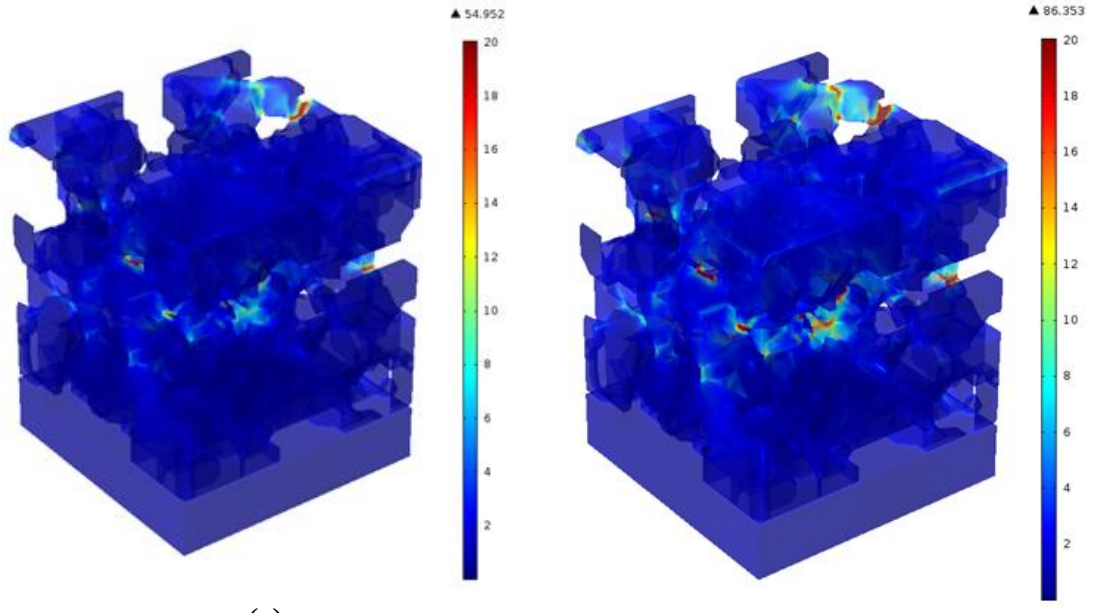
Sıkıştırma basıncının etkisi

KOYP hücresi interkonnektör plakalarının arasında sıkıştırılarak çalıştırılmaktadır. Sıkıştırma basıncının düşük olması durumunda yeterince kontak sağlanamamakta ve performans düşmektedir. Sıkıştırma basıncının çok yüksek olması durumunda ise hücre gözenekli metalik tabaka ezilerek gaz geçişini engelleyebilmekte hatta çok yüksek sıkıştırma basınçlarında hücreler kırılarak yakıt pilini çalışamaz hale getirmektedir. Sıkıştırma basıncı deneysel olarak deneme-yanılma metodu ile belirlenmiştir. Bu sayısal çalışmada standart dağılımda sırasıyla 3 $kg.cm^{-2}$, 5 $kg.cm^{-2}$, 7 $kg.cm^{-2}$ ve 11 $kg.cm^{-2}$ sıkıştırma basınçlarında oluşan mekanik gerilme dağılımı Şekil 6.34'de gösterilmiştir. Deneysel olarak sıkıştırma basıncı 5 $kg.cm^{-2}$ değerini geçmeyecek şekilde sıkıştırma uygulanmaktadır. Sayısal çalışmaya göre 5 $kg.cm^{-2}$ değerinin üzerindeki 7 ve 11 $kg.cm^{-2}$ değerleri ek olarak 80 MPa değerine kadar basınç uygulamaktadır. Bu ek sıkıştırma kuvveti termal gerilmeler ile birleşmesi durumunda membran elektrot grubunda kırılmalara neden olacaktır. Ayrıca merkezden z ekseni boyunca gerilme dağılımı Şekil 6.35'de gösterilmiştir.



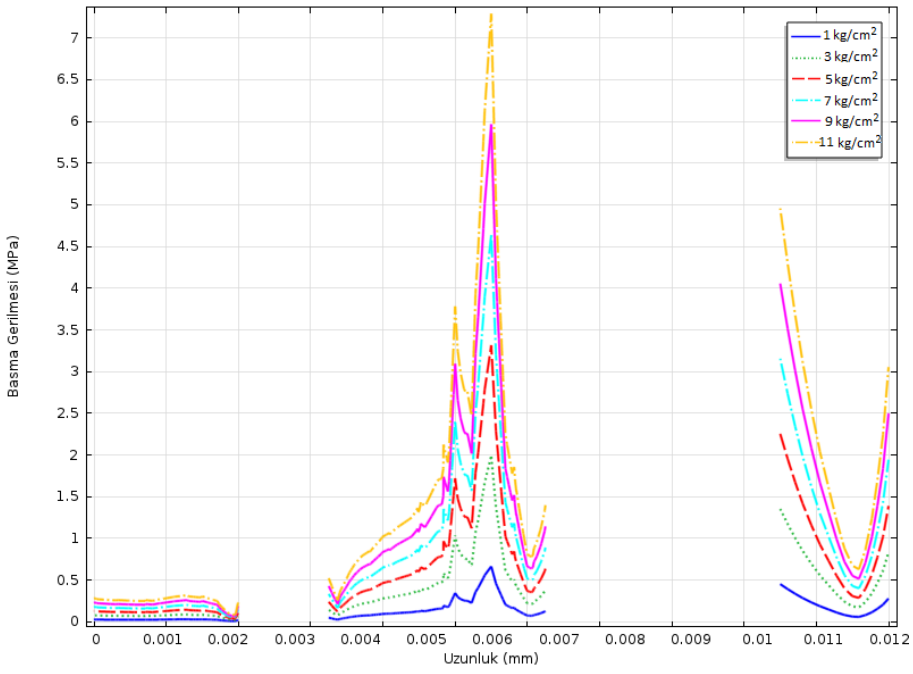
(a) (b)

Şekil 6.34. Sıkıştırma basıncının asal gerilmelere etkisi (Standart dağılım, %35 Nikel, %30 YSZ ve %35 Gözenek; 800 ^{o}C) (a) 3 $kg.cm^{-2}$ (b) 5 $kg.cm^{-2}$ (c) 7 $kg.cm^{-2}$ (d) 11 $kg.cm^{-2}$



(c) (d)

Şekil 6.34. (Devam) Sıkıştırma basıncının asal gerilmelere etkisi (Standart dağılım, %35 Nikel, %30 YSZ ve %35 Gözenek; 800 ºC) (a) 3 kg.cm^{-2} (b) 5 kg.cm^{-2} (c) 7 kg.cm^{-2} (d) 11 kg.cm^{-2}

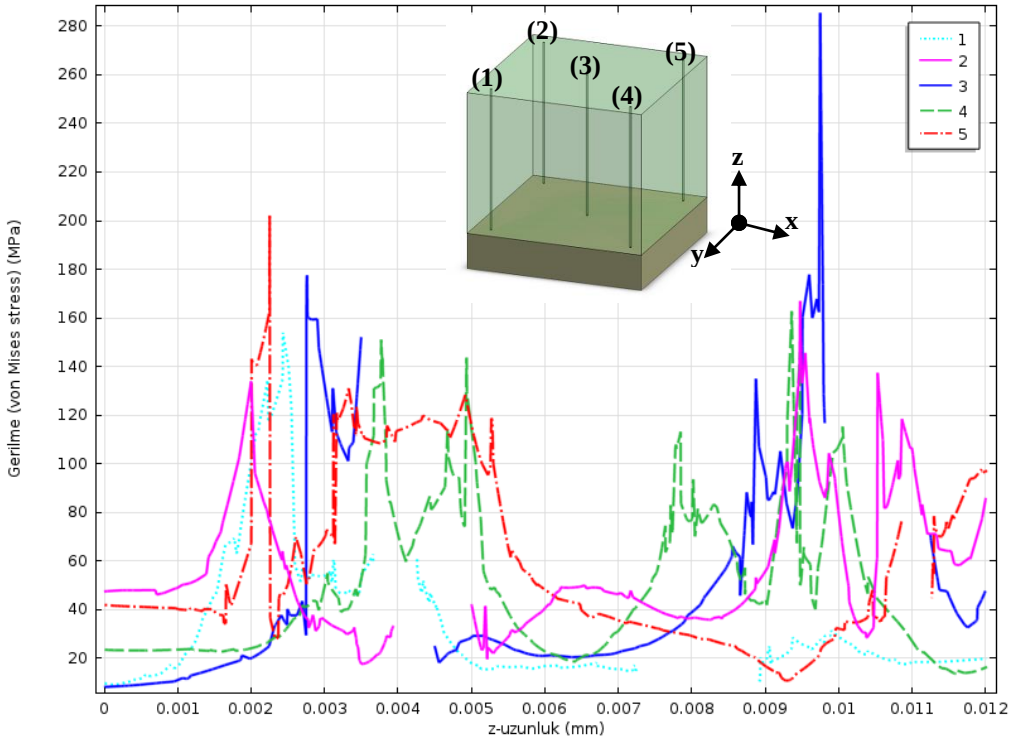


Şekil 6.35. Sıkıştırma basıncının gözenekli elektrot üzerindeki gerilmelere etkisi

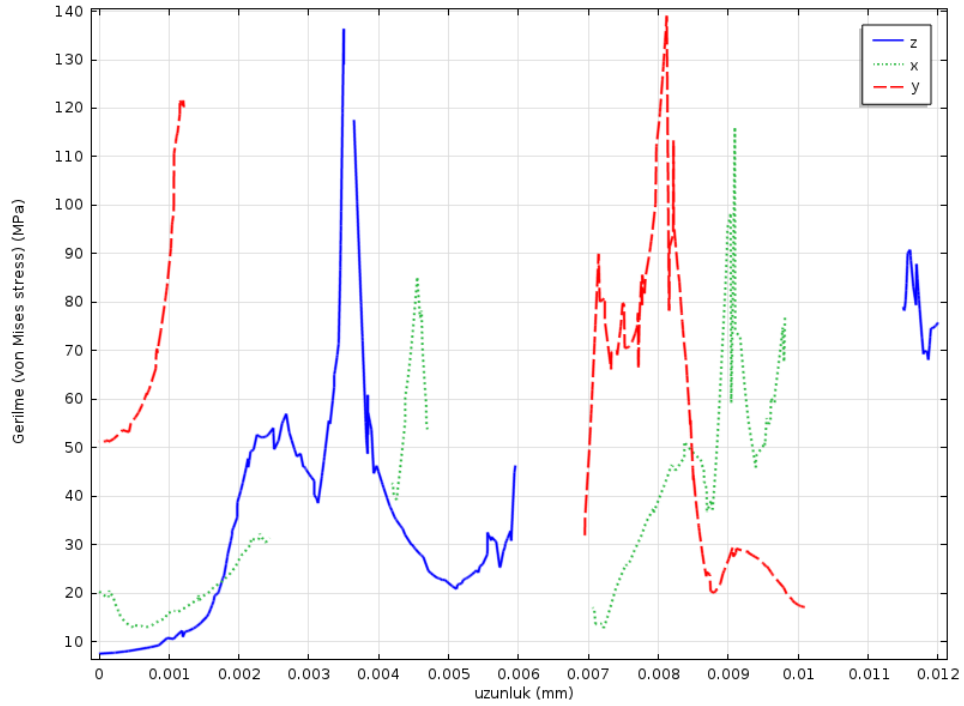
Mikro yapı üzerinde bazı gerilme grafikleri merkezden z ekseni boyunca çizdirilmiştir. Bunun dışındaki bölgelerde termal gerilmelerin durumları hakkında bilgi edinmek için Şekil 6.36'da köşelere yakın bölgeler ile merkezden alınan termal gerilmeler karşılaştırılmıştır. Grafik dağılımına göre gerilme dağılımları arasında büyük farklılık olmadığı görülmüştür.

Şekil 6.37'de ise merkezden x, y ve z yönündeki gerilmeler karşılaştırılmıştır. Yönlere göre dağılımda ise dağılım sonuçları arasında ortalama 10-20 MPa arasında farklılık olduğu gözlemlenmiştir. Bu farklılığın nedeni taneciklerin ve boşlukların oluşturduğu homojen olmayan yapıdan kaynaklanmaktadır.

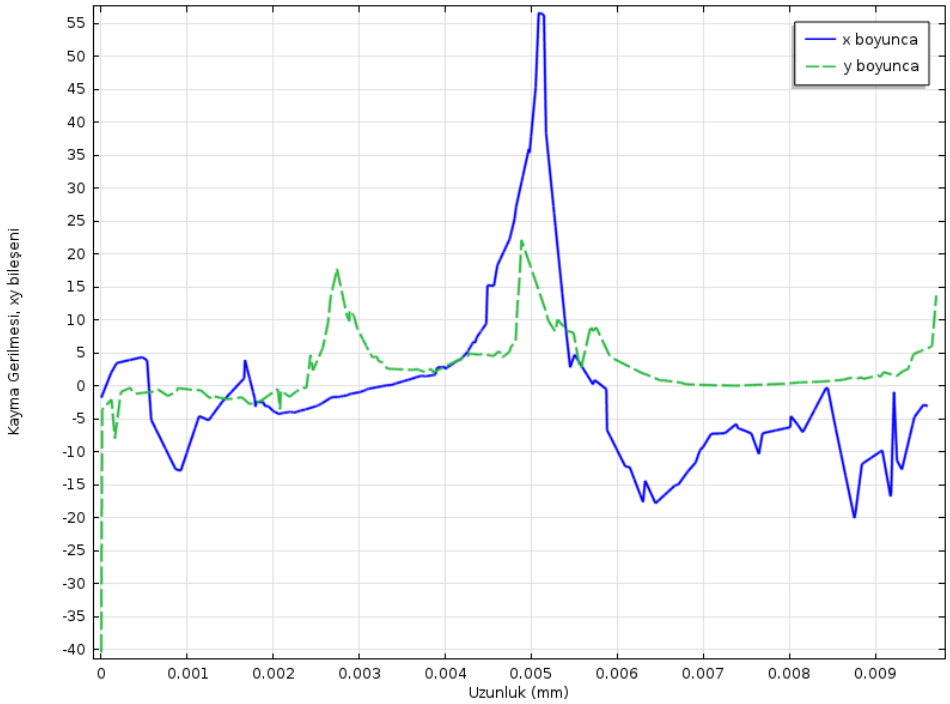
Şekil 6.38'de ise ara yüzeyde gerçekleşen kayma gerilmesinin xy düzleminde yönlere göre karşılaştırılması gösterilmiştir. Kayma gerilmesi değerleri birkaç noktadaki pik değerlerin dışında 20 MPa değerleri arasında kalmıştır.



Şekil 6.36. Farklı doğrultulardaki gerilmelerin karşılaştırılması (z-boyunca)



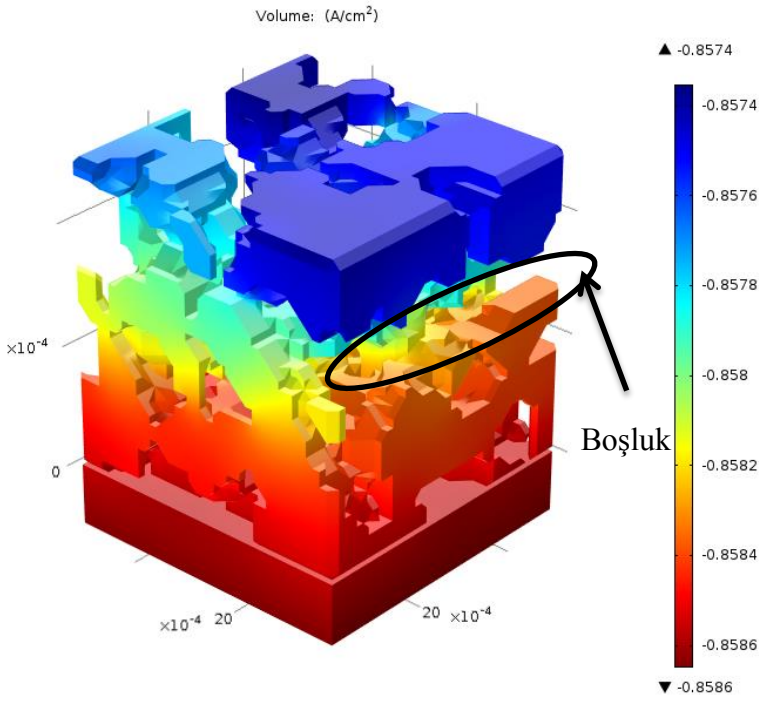
Şekil 6.37. Gerilmenin yönlere göre etkisinin karşılaştırılması



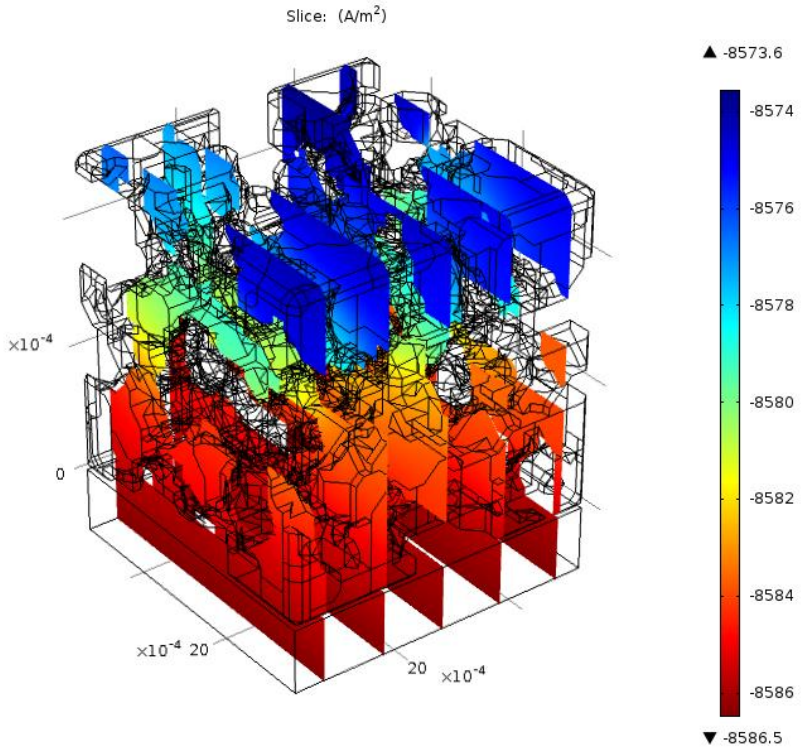
Şekil 6.38. Ara yüzeydeki kayma gerilmelerinin karşılaştırılması

6.3.2. Elektrokimyasal sonuçlar

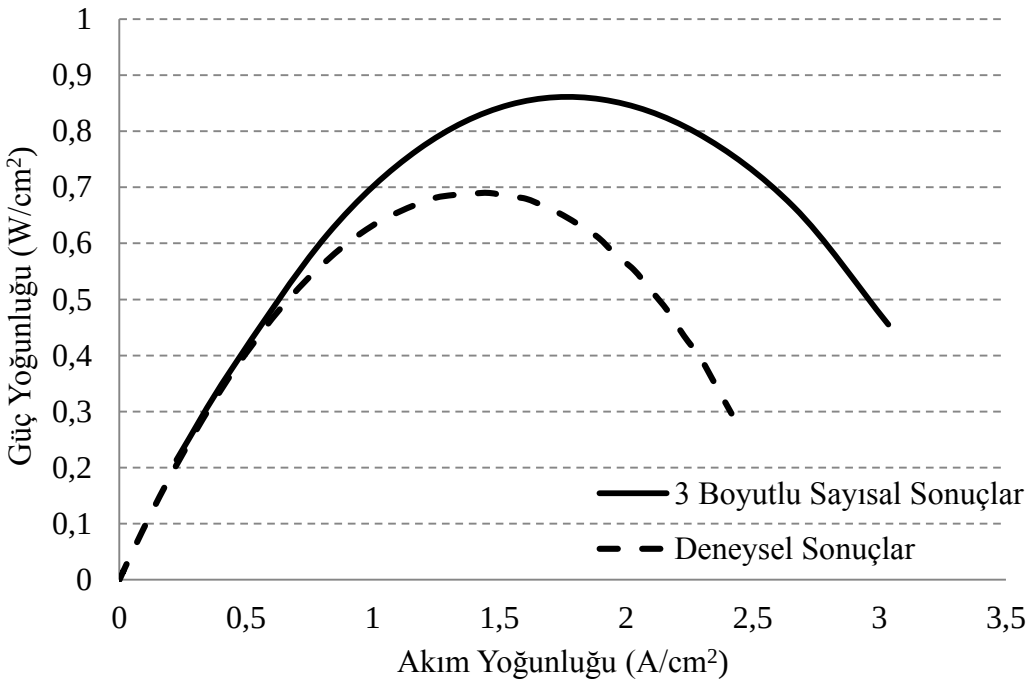
Şekil 6.39 ve 6.40'da ise üç boyutlu standart mikro yapıda oluşan akım dağılımı gösterilmiştir. Üst noktalarda akımın bazı bölgelere boşlukların kraterlere dönüşmesi nedeniyle ulaşamamasından kaynaklanan dağılım bozuklukları olduğu net bir şekilde görülmektedir. İki boyutlu mikro analize göre akım değeri daha düşük çıkmıştır. Bunun nedeni üçüncü boyutta artan iyon akış yollarından dolayı iyonik direncin artmasından olduğu düşünülmektedir. Diğer türlerin karışım oranları iyon geçişi için yeterli YSZ miktarlarına sahip olmadığı için sayısal çalışma da yakınsama olmadığı görülmüştür. Ayrıca gerçek çalıştırma ortamında kullanılan MEG yapısı standart karışım ile aynı karışım orantılarına sahiptir. Bu sebeple elektrokimyasal çözümleme sadece standart karışım ile yapılmıştır. Şekil 6.41'de ise deneysel sonuçlar ile 3 boyutlu sayısal sonuçtan elde edilen güç akım grafikleri karşılaştırılmıştır. Gerçek şartlarda yüzey alanının daha büyük olması ile daha fazla kayıp olduğundan performans sayısal çalışmaya göre daha düşük çıkmıştır.



Şekil 6.39. Elektrolit ve Elektrot üzerinde akım dağılımı (800 ^{o}C)



Şekil 6.40. Elektrolit üzerinde akım dağılımının ara kesitlerinin gösterimi



Şekil 6.41. Deneysel ve 3 boyutlu sayısal sonuçların karşılaştırılması

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, katı oksit yakıt pillerinde anot elektrot ile YSZ elektrolit ara yüzeyindeki performans düşmesine neden olan ayrışma (delaminasyon), kopma ve mikro çatlakların detayları deneysel ve sayısal olarak araştırılmıştır.

Deneysel programda, katı oksit yakıt pilinin gerçek çalışma şartlarında akış kanalı içerisindeki sıcaklık dağılımı incelenmiştir. Bu çalışmada kulanılan YSZ elektrolit destek, NiO/YSZ anot ve LSM/YSZ katot içeren 81 cm^2 aktif alanlı KOYP MEG'leri şerit döküm ve ipek baskı teknikleri ile imal edilmiştir. Üretilen MEG'lerin performansı farklı çalışma voltaj ve sıcaklıklarında ölçülmüştür. Ayrıca KOYP çalışması sırasında pil içi sıcaklık ölçümleri de yapılmıştır. Üretilen MEG'ler Crofer22APU© interkonnektör ile birlikte 700-800°C çalışma sıcaklığında oldukça iyi bir güç ortaya koymuştur. Bu çalışmada akım, debi ve akış yönü gibi parametreler değiştirilerek hücre içerisindeki sıcaklık değişimleri kaydedilmiştir. Deneysel çalışma 16 cm^2 ve 81 cm^2 olmak üzere iki farklı aktif alana sahip hücrelerde yapılmıştır. 16 cm^2'lik hücrede aktif alanın küçük olmasından dolayı çok büyük bir sıcaklık farklılığı görülmemiştir. Bu sebeple 81 cm^2'lik hücre ile deneysel çalışma tekrarlanmıştır. Deney sonucunda akış yönlerinin paralel ve ters olması sıcaklık dağılımında büyük bir etki yaratmamış fakat akım değerinin artması ile 40 ^oC'lere kadar çıkan sıcaklık artışı oluştuğu gözlemlenmiştir. Akımın etkisi ile oluşan bu sıcaklık farklılığı hücre içerisinde termal gerilmeler oluşturarak MEG'de mikro çatlaklara sebep olduğu belirlenmiştir.

Uzun süreli çalışma deneyi ile 700 ^oC ve 800 ^oC'lerde 4000 dakika sabit akımda çalıştırılarak performans kayıpları incelenmiştir. Aynı süre içerisinde 800 ^oC'de çalışan hücrede daha fazla performans kaybı olduğu gözlemlenmiştir. Bu çalışma sonucunda artan çalışma sıcaklığı ile termal gerilmelerin arttığı ve performansın yüksek sıcaklıklarda daha hızlı düştüğü tespit edilmiştir. Deneysel çalışmanın devamında ise membran elektrot grubunun deney öncesi ve deney sonrası anot

yüzeyinin SEM fotoğrafları çekilmiştir. Deneysel çalışma sonucunda anot yüzeyinde mikro çatlakların oluştuğu gözlemlenmiştir.

Diğer bir deneysel çalışma ise sayısal çalışmada gerekli olan mekanik verilerin elde edilmesi amacıyla yapılmıştır. Bunun için YSZ elektrolit numunelerine çekme deneyi testi yapılmıştır. Bu çalışmanın sonuçları ile elektrolitlerin mukavemetleri hakkında literatüre bilgi sağlanmıştır.

Sayısal çalışmada gerçek ve mikro seviyede iki farklı çalışma yürütülmüştür. Gerçek boyutta olan çalışmada aktif alanı 81 cm^2 olan hücrede madde, sıcaklık ve akım dağılımları gibi parametreler sayısal olarak incelenmiştir. Gerçek seviyedeki sayısal çalışma sonucuna göre elektrokimyasal reaksiyonların akım toplayıcı yakınında daha yoğun olduğunu ve bu yüzden sıcaklığın bu bölgelerde daha yüksek olduğunu görülmüştür. Ayrıca gerek akış doğrultusunda gerekse kanal derinliği doğrultusunda sıcaklık ve madde dağılımlarında değişmeler olduğunu belirlenmiştir. Yüksek sıcaklık farklılığının ve düşük çalışma voltajlarının MEG için zararlı olabilecek termal gerilmelere neden olacağı sonucuna varılmıştır. Ayrıca sayısal çalışma ile deneysel çalışma arasındaki ilişki karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir.

Mikro ölçekli çalışmada katı oksit yakıt pili hücresinin performansın düşüş nedenleri ve bunu çözebilmek için elektrotun mikro yapısının üç boyutlu analizinin gerekleri araştırılmıştır. Literatürde yeni bir teknik olan FIB-SEM tomografiden bahsedilmiş ve KOYP için elektrot yapısının 3 boyutlu görüntüleme çalışmaları özetlenmiştir. Ayrıca FIB-SEM tomografinin yapım aşamaları ve literatürdeki diğer çalışmalar verilmiştir. Mevcut KOYP hücresi için Bilkent Üniversitesi UNAM merkezinde bulunan FIB-SEM cihazı ile örnek bir çalışma yapılmıştır. Pahalı bir teknik olan bu çalışmaya alternatif olarak bilgisayar destekli model oluşturma tekniği geliştirilmiştir.

Mikro boyutta model çalışmada anot elektrot ile YSZ elektrolit arasında 125 μm^3'lük bir hacimde mikro model oluşturulmuştur. Oluşturulan model ile gerçek mikro

yapının sayısal olarak çözümlenebilmesi ve tanecikler arasındaki etkileşimin daha doğru anlaşılması sağlanmıştır. Mikro modelde termal genleşmeden kaynaklanan asal gerilmelerin dağılımı, kayma gerilmelerinin dağılımı, yer değiştirme miktarları farklı sıcaklık ve basma kuvvetlerinde sayısal olarak çözümlenmiştir. Ayrıca mikro yapıda anodu oluşturan Nikel, YSZ ve gözeneğin hacimsel karışım oranlarının termal gerilmelere etkisi araştırılmıştır. Sayısal çözümleme sonucunda limit sıcaklık 800 ^{o}C olarak belirlenmiştir. Bu sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda mikro yapı içerisindeki ortalama termal gerilmelerin kopma dayanımının üzerine çıktığı görülmüştür. Nitekim deneysel çalışma sonucunda elde edilen SEM görüntülerinde de 800 ^{o}C'de oluşan mikro çatlaklar gösterilmiştir. KOYP hücresinin 800 ^{o}C limit sıcaklığa set edilmiş bir fırında deney yapılması durumunda, akımın etkisi ile hücre içerisinde ek reaksiyon ısıları oluşmuş ve hücre içi sıcaklık 840-850 ^{o}C'lere kadar çıkmıştır. Akımın etkisi ile hücrede oluşan sıcaklık artışını da göz önüne alarak KOYP fırın sıcaklığının daha düşük sıcaklıklara ayarlanması gerektiği belirlenmiştir. Uzun süreli çalışma deneyinde 800 ^{o}C'nin daha çok performans kaybettiği gözlemlenmiştir. Bunun akım etkisiyle artan termal farklılıkların bölgesel termal gerilmelere neden olduğu ve buralarda mikro çatlaklar oluşturarak üçlü faz bölgelerinin azalmasına neden olduğu tespit edilmiştir.

Mikro model çalışmalarında gözenek oranı %50'ye arttırılmış olan mikro yapıda termal gerilmenin daha az olduğu belirlenmiştir. Bunun nedeni olarak, gözenekler genleşen nikel ve YSZ taneciklerine hareket alanı sağlayarak termal gerilmenin etkisini azalttığı görülmüştür. Gözenek oranı arttırılmış mikro yapıda kayma gerilmesi diğerlerine göre biraz büyük çıkmıştır. Bu sonuç malzemelerin genleşme ile boşluklara hareket ettiğini doğrulamaktadır. Diğer kompozisyonların karışım oranlarına ait kayma gerilmesi değerleri aynı gözenek oranına sahip olduklarından dolayı birbirlerine daha yakın çıkmıştır.

Anot elektrot ile elektrolit ara yüzeyindeki termal gerilmeler kompozisyonların eşit dağıldığı standart karışımda daha detaylı gösterilmiştir. Grafiklerden de anlaşıldığı üzere termal genleşmenin en çok ara yüzeyde etkili olduğu görülmüştür. Tüm

kompozisyonlar için limit sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda ara yüzeyde oluşan gerilmelerin delaminasyon bölgelerini arttırdığı belirlenmiştir.

Katı oksit yakıt pilinde elektrot/elektrolit ara yüzeyinde oluşan delaminasyonların azaltılması için mikro yapıdaki kompozisyonların karışım oranlarının çok önemli olduğu tespit edilmiştir. Mikro yapıda gözeneklilik arttırılarak yüksek sıcaklıklardaki ani performans kayıplarında iyileştirme yapılabileceği belirlenmiştir. Akımın etkisi ile oluşan sıcaklık etkisinin tüm yüzeyde eşit dağılması için kontak yüzeyinin düzgün olması, uygun akış alanı tasarımının geliştirilmesi ve yeterli sıkıştırma basıncı ile tüm yüzeyin eşit kontak sağladığından emin olunması gerekmektedir. Yakıt pili hücresi limit sıcaklığın altında çalıştırılmalı ve yakıt pili sistemleri için ani yüklenmelere karşı elektronik olarak koruma modülüne sahip olması gerektiği belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

1. İnternet: Mizusaki Laboratory "Laboratory of Solid State Ionic Devices" http://www.tagen.tohoku.ac.jp/labo/mizusaki/research.html, (2013).

2. Nakajo, A., Wuillemin, Z., Van herle, J., Favrat, D., "Simulation of thermal stresses in anode-supported solid oxide fuel cell stacks Part I: probability of failure of the cells", ***Journal of Power Sources***, 193(1): 203-215 (2009).

3. Nakajo, A., Wuillemin, Z., Van herle, J., Favrat D., "Simulation of thermal stresses in anode-supported solid oxide fuel cell stacks. Part II: loss of gas-tightness, electrical contact and thermal buckling", ***Journal of Power Sources,*** 193(1): 216-226 (2009).

4. Hasselman, D.P.H., "Thermal stress resistance of engineering ceramics", ***Materials Science and Engineering***,71: 251-264 (1985).

5. Bove, R., Ubertini, S., "Modeling solid oxide fuel cell operation: approaches, techniques and results", ***Journal of Power Sources,***159(1): 543-559 (2006).

6. Kakac, S., Pramuanjaroenkij, A., Zhou, X., "A review of numerical modeling of solid oxide fuel cells", ***International Journal of Hydrogen Energy***, 32 (7): 761-786 (2007).

7. Mench, M.M., "Advanced modelling in fuel cell systems: a review of modelling approaches, hydrogen and fuel cells", ***Wiley-VCH Verlag GmbH & Co***. KGaA: 89-113 (2010).

8. Secanell, M., Wishart, J., Dobson, P., "Computational design and optimization of fuel cells and fuel cell systems, A Review", ***Journal of Power Sources***, 196: 3690-3704 (2011).

9. Peksen, M., Peters, R., Blum, L., Stolten, D., "Numerical modelling and experimental validation of a planar type pre-reformer in SOFC technology", ***International Journal of Hydrogen Energy,*** 34: 6425-6436 (2009).

10. Peksen, M., Peters, R., Blum, L., Stolten, D., "3D coupled CFD/FEM modelling and experimental validation of a planar type air pre-heater used in SOFC technology", ***International Journal of Hydrogen Energy,*** 36: 6851-6861 (2011).

11. Peksen, M., Peters, R., Blum, L., Stolten, D., "Design and optimisation of SOFC system components using a Trio approach: measurements, design of Experiments, and 3D computational fluid Dynamics", ***Journal of the Electrochemical Society,*** SOFC-XI, 25(2): 1195-1200 (2009).

12. Qu, J., Fedorov, A., Haynes, C., "An Integrated Approach to Modeling And Mitigating SOFC Failure", ***Georgia Tech, Atlanta,*** GA 30332-30405 (2006).

13. İnternet: Karlsruhe Institute of Technology "Development and characterisation of materials and compound structures for the Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)"
http://www.iwe.kit.edu/english/mitarbeiter_sofc.php, (2013).

14. Shearing, P.R., Gelb, J., Brandon, N.P., "X-ray nano computerised tomography of SOFC electrodes using a focused ion beam sample preparation technique", ***J. of the Europ. Ceram. Soc.***, 30: 1809-1814 (2010).

15. Grew, K.N., Peracchio, A.A., Chiu, W.K.S., "Characterization and analysis methods for the examination of the heterogeneous solid oxide fuel cell electrode microstructure, Part 2 : Quantitative measurement of the microstructure and contributions to transport losses", ***Journal of Power Sources***, 195 (24): 7943-7958 (2010).

16. Wilson, J.R., Kobsiriphat, W., Mendoza, R., Chen, H.Y., Hiller, J.M., Miller, D.J., Thornton, K., Voorhees, P.W., Alder, S.B., Barnett, S.A., "Three dimensional reconstruction of a solid-oxide fuel-cell anode", ***Nature Materials***, 5: 541-544 (2006).

17. Barnett, S.A., Wilson, J.R., Kobsiriphat, W., Chen, H.Y., Mendoza, R., Hiller, J.M., Miller, D.J., Thornton, K., Voorhees, P.W., Alder, S.B., "Three dimensional analysis of solid oxide fuel cells using Focused ion beam-Scanning electron microscopy", ***Microsc. Microanal.***, 13: 596-597 (2007).

18. Gostovic, D., Smith, J.R., Kundinger, D.P., Jones, K.S., Washman, E.D., "Three-dimensional reconstruction of porous LSCF cathodes", ***Electrochem. Solid-State Lett.***, 10 (12): B214-B217 (2007).

19. Holzer, L., Munch, B., Iwanschitz, B., Cantoni, M., Hocker, T., Graule, T., "Quantitative relationships between composition, particle size, triple phase boundary length and surface area in Ni-cermet for Solid Oxide Fuel Cells", ***Journal of Power Sources,*** 196: 7076-7089 (2011).

20. Holzer, L., Muench, B., Wegmann, M., Gasser, P.H., Flatt, R.J., "FIB-nanotomography of particulate systems – Part 1 : Particle shape and topology of interfaces", ***J. Am. Ceram. Soc.***, 89: 2577-2585 (2006).

21. Viveta, N., Chupina, S., Estradea, E., Richardb, A., Bonnamyc, S., Rochaisa, D., Bruneton, E., "Effect of Ni content in SOFC Ni-YSZ cermets: A three-dimensional study by FIB-SEM tomography", ***Journal of Power Sources,*** 196: 9989-9997 (2011).

22. Kanno, D., Shikazono, N., Takagi, N., Matsuzaki, K., Kasagi, N., "Evaluation of SOFC anode polarization simulation using three-dimensional microstructures reconstructed by FIB tomography", ***Electrochimica Acta***, 56: 4015-4021 (2011).

23. Vivet, N., Chupin, S., Estrade, E., Piquero, T., Pommier, P.L., Rochais, D., Bruneton, E., "3D Microstructural characterization of a solid oxide fuel cell anode reconstructed by focused ion beam tomography", ***Journal of Power Sources***, 196: 7541-7549 (2011).

24. Shearing, P.R., Cai, Q., Golbert, J.I., Yufit, V., Adjiman, C.S., Brandon, N.P., "Microstructural analysis of a solid oxide fuel cell anode using focused ion beam techniques coupled with electrochemical simulation", ***Journal of Power Sources***, 195: 4804-4810 (2010).

25. Doraswami, U., Shearing, P., Droushiotis, N., Li, K., Brandon, N.P., Kelsall, G.H., "Modelling the effects of measured anode triple-phase boundary densities on the performance of micro-tubular hollow fiber SOFCs", ***Solid State Ionics,*** 192: 494-500 (2011).

26. Peksen, M., "A coupled 3D thermo fluide thermo mechanical analysis of a planar type production scale SOFC stack, ***International Journal of Hydrogen Energy,*** 36: 11914-11928 (2011).

27. Yakabe, H., Hishinuma, M., Uratani, M., Matsuzaki, Y., Yasuda, I., "Evaluation and modeling of performance of anode-supported solid oxide fuel cell", ***Journal Power Sources,*** 86: 423–31 (2000).

28. Recknagle, K. P., Williford, R. E., Chick, L. A., Rector, D. R., Khaleel, M. A., "Three-dimensional thermo-fluid electrochemical modeling of planar SOFC stacks", ***Journal of Power Sources,*** 113: 109-114 (2003).

29. Wang, Y., Yoshiba, F., Watanabe, T., Wang, S., "Numerical analysis of electrochemical characteristics and heat/species transport for planar porous-electrode-supported SOFC", ***Journal of Power Sources***, 170: 101-110 (2007).

30. Pasaogullari, U., Wang, C.Y., "Computational Fluid Dynamics Modeling of Solid Oxide Fuel Cells", ***in Proceedings of SOFC-VIII***, Eds. S.C. Singhal and M. Dokiya, 1403-1412 (2003).

31. Liu, Y.L., Jiaob, C., "Microstructure degradation of an anode/electrolyte interface in SOFC studied by transmission electron microscopy", ***Solid State Ionics***, 176: 435-442 (2005).

32. Nam, J. H., Jeon, D. H., "A comprehensive micro-scale model for transport and reaction in intermediate temperature solid oxide fuel cells", ***Electrochimica Acta***, 51: 3446-3460 (2006).

33. Cai, Q., Adjiman, C. S., Brandon, N. P., "Investigation of the active thickness of solid oxide fuel cell electrodes using a 3D microstructure model", ***Electrochimica Acta***, 56: 10809-10819 (2011).

34. Laurencin, J., Delette, G., Lefebvre-Joud, F., Dupeux, M., "A numerical tool to estimate SOFC mechanical degradation: Case of the planar cell configuration", ***Journal of the European Ceramic Society,*** 28: 1857-1869 (2008).

35. Clague, R., Shearing, P.R., Lee, P.D., Zhang, Z., Brett, D.J.L., Marquis, A.J., Brandon, N.P., "Stress analysis of solid oxide fuel cell anode microstructure reconstructed from focused ion beam tomography", ***Journal of Power Sources,*** 196: 9018-9021 (2011).

36. Gunda, N. S. K., Choi, H.-W., Berson, A., Kenney, B., Karan, K., Pharoah, J. G., Mitra, S. K., "Focused ion beam-scanning electron microscopy on solid-oxide fuel-cell electrode: Image analysis and computing effective transport properties", ***Journal of Power Sources,*** 196: 3592-3603 (2011).

37. Carraro, T., Joos, J., Rüger, B., Weber, A., Ivers-Tiffée, E., "3D finite element model for reconstructed mixed-conducting cathodes: I. Performance quantification", ***Electrochimica Acta***, 77: 315-323 (2012).

38. Xia, C., "Electrolytes", Solid Oxide Fuel Cells Materials Properties and Performance 1. Ed., Jeffrey W. Fergus, Rob Hui, Xianguo Li, David P. Wilkinson, Jiujun Zhang, ***CRC Press***, Boca Raton, 2-64 (2009).

39. Feng, M., Goodenough, J. B., Huang, K., Milliken, C., "Fuel cells with doped lanthanum gallate electrolyte", ***Journal of Power Sources,*** 63(1): 47-51 (1996).

40. Norby, T., "Solid-state protonic conductors: principles, properties, progress and prospects", ***Solid State Ionics,*** 125: 1-11 (1999).

41. Sata, N., Yugami, H., Akiyama, Y., Sone, H., Kitamura, N., Hattori, T. and Ishigame, M., "Proton conduction in mixed perovskite-type oxides", ***Solid State Ionics***, 125 (1999) 383-387.

42. Mizutani, Y., Tamura, M., Kawai, M., Nomura, K., Nakamura, Y., Yamamaoto, O., Dokiya, M., Yamamoto, O., Tagawa, H., Singhal, S.C., "Characterization of the Sc2O3-ZrO2 system and it's application as the electrolyte in planar SOFC", ***Proceedings of 4th International Symposium on Solid State Fuel Cells***, Nagoya, Japan, 301 (1995).

43. Staffell, I., Green, R., "The cost of domestic fuel cell micro-CHP systems", ***International Journal of Hydrogen Energy,*** 38: 1088-1102 (2013).

44. Zhu, W.Z., Deevi, S.C., "A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells", ***Materials Science and Engineering,*** A362: 228-239 (2003).

45. Skarmoutsos, D., Tsoga, A., Naoumidis, A., Nikolopoulos, P., "5 mol% TiO -doped Ni–YSZ anode cermets for solid oxide fuel cells", ***Solid State Ionics,*** 135: 439-444 (2000).

46. Sauvet, A.L., Fouletier, J., "Catalytic properties of new anode materials for solid oxide fuel cells operated under methane at intermediary temperature", ***Journal of Power Sources,*** 101: 259-266 (2001).

47. Arias, A.M., Hungria, A.B., Garcia, M.F., Juez, A.I., Conesa, J.C., Mather, G.C., Munuera,G., "Cerium–terbium mixed oxides as potential materials for anodes in solid oxide fuel cells", ***Journal of Power Sources,*** 151: 43-51 (2005).

48. Irvine, J.T.S., Fagg, D.P., Labrincha, J., Marques, F.M.B., "Development of novel anodes for solid oxide fuel cells", ***Catalysis Today,*** 38: 467-472 (1997).

49. Esposito, V., Florio, D.Z., Fonseca, F.C., Muccillo, E.N.S., Muccillo, R., Traversa, E., "Electrical properties of YSZ/NiO composites prepared by a liquid mixture technique", ***Journal of the European Ceramic Society***, 25: 2637-2641 (2005).

50. Waldbillig, D., Wood, A., Ivey, D.G., "Electrochemical and microstructural characterization of the redox tolerance of solid oxide fuel cell anodes", ***Journal of Power Sources***, 145: 206-215 (2005).

51. Fu, Q.X., Tietz, F., Lersch, P., Stöver, D., "Evaluation of Sr- and Mn-substituted LaAlO3 as potential SOFC anode materials", ***Solid State Ionics***, 177: 1059-1069 (2006).

52. Jia, L., Lub, Z., Miao, J., Liu, Z., Li, G., Su, W., "Effects of pre-calcined YSZ powders at different temperatures on Ni–YSZ anodes for SOFC", ***Journal of Alloys and Compounds***, 414: 152-157 (2006).

53. Wang, S., Jiang, Y., Zhang, Y., Li, W., Yan, J., Lu, Z, "Electrochemical performance of mixed ionic–electronic conducting oxides as anodes for solid oxide fuel cell", ***Solid State Ionics***, 120: 75-84 (1999).

54. Mori, H., Wen,C.J., Otomo, J., Eguchi, K., Takahashi, K., "Investigation of the interaction between NiO and yttria-stabilized zirconia (YSZ) in the

NiO/YSZ composite by temperature-programmed reduction technique", ***Applied Catalysis A: General***, 245: 79-85 (2003).

55. Radovic, M., Curzio, E.M., "Mechanical properties of tape cast nickel-based anode materials for solid oxide fuel cells before and after reduction in hydrogen", ***Acta Materialia***, 52: 5747-5756 (2004).

56. Huanga, X., Liu, Z., Lu, Z., Pei, L., Zhu, R., Liu, Y., Miao, J., Zhang, Z., Su, W., "A Ni/YSZ composite containing Ce0.9Ca0.1O2−δ particles as an anode for SOFCs", ***Journal of Physics and Chemistry of Solids*** 64: 2379-2384 (2003).

57. Lee, K.R., Pyob, Y.S., Sob, B.S., Kim, S.M., Lee, B.K., Hwang, J.H., Kima, J., Lee, J.-H., Lee, H.-W., "Interpretation of the interconnected microstructure of an NiO-YSZ anode composite for solid oxide fuel cells via impedance spectroscopy", ***Journal of Power Sources***, 158: 45-51 (2006).

58. Horita, T., Kishimoto, H., Yamaji, K., Xiong, Y., Sakai, N., Brito, M.E., Yokokawa, H., "Materials and reaction mechanisms at anode/electrolyte interfaces for SOFCs", ***Solid State Ionics***, 177: 1941-1948 (2006).

59. Tietz, F., Dias, F.J., Simwonis, D., Stöver, D., "Evaluation of commercial nickel oxide powders for components in solid oxide fuel cells", ***Journal of the European Ceramic Society***, 20: 1023-1034 (2000).

60. Wanzenberga, E., Tietza, F., Panjanb, P., Stöver, D., "Influence of pre- and post-heat treatment of anode substrates on the properties of DC-sputtered YSZ electrolyte films", ***Solid State Ionics***, 159: 1-8 (2003).

61. Moria, M., Hiei, Y., Itoh, H., Tompsett, G.A., Sammes, N.M., "Evaluation of Ni and Ti-doped Y2O3 stabilized ZrO2 cermet as an anode in high-temperature solid oxide fuel cells", ***Solid State Ionics***, 160: 1-14 (2003).

62. Müller, A.C., Herbstritt, D., Tiffee, E.I., "Development of a multilayer anode for solid oxide fuel cells", ***Solid State Ionics***, 152-153: 537-542 (2002).

63. İnternet : Omega Engineering "Revised Thermocouple Reference Tables" http://www.omega.com (2012).

64. Faes, A., Frandsen, H. L., Kaiser A., Pihlatie M., "Strength of anode-supported solid oxide fuel cells", ***Fuel Cells*** 11: 682-689 (2011).

65. Elitok, Ö., "Weibull Dağılımı ve Uygulamaları", Yüksek Lisans Tezi, ***Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Kırıkkale, 17-18 (2006).

66. Ghosh A. A, "Fortran program for fitting Weibull distribution and generating samples", ***Computers & Geosciences,*** 25: 729-738 (1999).

67. De Smet, B.J., Bach, P.W., "Weakest-link uniaxial and failure predictions for ceramics III: biaxial bend tests on alümina", ***Journal of the European Ceramic Society,*** 10: 10-17 (1992).

68. Andersons, J., Joffe, R., "Estimation of the tensile strength of an oriented flax fiber-reinforced polymer composite", ***Composites Part A: Applied Science and Manufacturing,*** 42: 1229-1235 (2011).

69. Babu, A.S., Jayabalan, V., "Weibull probability model for fracture strength of aluminium (1101) e alumina particle reinforced metal matrix composite", ***J Mater Sci Technol***, 25: 341-353 (2009).

70. Iwai, H., Shikazono, N., Matsui, T., Teshima, H., Kishimoto, M., Kishida, R., Hayashi, D., Matsuzaki, K., Kanno, D., Saito, M., Muroyama, H., Eguchi, K., Kasagi, N., Yoshida, H., "Quantification of SOFC anode microstructure based on dual beam FIB-SEM technique", ***Journal of Power Sources***, 195: 955-961 (2010).

71. İnternet: Bilken UNAM "FIB SEM Laboratuvarı" http://www.nano.org.tr (2012).

72. Cronin, J.S., Wilson, J.R, Barnett, S.A, "Impact of pore microstructure evolution on polarization resistance of Ni-Yttria-stabilized zirconia fuel cell anodes", ***Journal of Power Sources***, 196: 2640-2643 (2011).

73. İnternet: Digital Representation Environment for Analyzing Microstructure in 3D, http://dream3d.bluequartz.net, (2013).

74. Jasak, H., Weller, H. G., "Application of the finite volume method and unstructured meshes to linear elasticity", ***Int. J. Numer. Meth. Engng.***, 48: 267-287 (2000).

75. Fryer, Y. D., Bailey, C., Cross M., Lai, C.-H., "A control volume procedure for solving the elastic stress-strain equations on an unstructured mesh", ***Applied Mathematical Modelling***, 15: 639-645 (1991).

76. Bhattacharyya, D., Rengaswamy, R., Finnerty, C., "Dynamicmodeling and validation studies of a tubular solid oxide fuel cell", ***Chemical Engineering Science***, 64: 2158-2172 (2009).

77. Giraud, S., Canel, J., "Young's modulus of some SOFCs materials as a function of temperature", ***Journal of the European Ceramic Society,*** 28: 77-83 (2008):

78. Vaidya, S., Kim, J.H., "Finite element thermal stress analysis of solid oxide fuel cell cathode microstructures", ***Journal of Power Sources***, 225: 269-276 (2013).

79. Schlıchtıng, K. W., Padture, N. P., Klemens, P. G., "Thermal conductivity of dense and porous yttria-stabilized zirconia", ***Journal Of Materials Science,*** 36: 3003-3010 (2001).

80. Wanga, L., Wanga, Y., Zhang, W.Q., Suna, X.G., He, J.Q., Pan, Z.Y., Wang, C.H., "Finite element simulation of stress distribution and development in 8YSZ and double-ceramic-layer La2Zr2O7/8YSZ thermal barrier coatings during thermal shock", ***Applied Surface Science***, 258: 3540-3551 (2012).

81. Atkinson, A., Ramos, T.M.G.M., "Chemically-induced stresses in ceramic oxygen ion-conducting membranes", ***Solid State Ionics***, 129: 1-4 259-269 (2000).

82. İnternet: Online Materials Information Resource, http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=e6eb83327e534850a062dbca3bc758dc&ckck=1, (2013).

83. Radovic, M., Lara-Curzio, E., "Elastic Properties of Nickel-Based Anodes for Solid Oxide Fuel Cells as a Function of the Fraction of Reduced NiO", ***J. Am. Ceram. Soc.***, 87 (12): 2242-2246 (2004).

EKLER

Ek-1 Crofer 22 APU kimyasal bileşeni (wt.%) ve fiziksel özellikleri

	Cr	Fe	C	Mn	Si	Cu	Al	S	P	Ti	La
min.	20.0	bal.		0.30						0.03	0.04
max.	24.0		0.03	0.80	0.50	0.50	0.50	0.020	0.050	0.20	0.20

Yoğunluk	7.7 g/cm³	0.278 lb/in.³
Erime Aralığı	1510 °C (katılaşma) - 1530 °C (sıvılaşma)	2750 °F (katılaşma) - 2786 °F (sıvılaşma)

Sıcaklık (T)		Spesifik Isı		Termal iletkenlik		Elektriksel Direnç (ρ)		Elastik Modul		Termal genleşme katsayısı	
°C	°F	J / kg · K	Btu / lb · °F	W / m · K	Btu · in. / ft² · h · °F	μΩ·cm	Ω·circ mil / ft	kN / mm²	10^3 ksi	10^{-6} / K	10^{-6} / °F
25	77	470	0.112	26	180	55	330	220	31.9		
200	392	520	0.124	23	160	70	421	210	30.5	10.3	5.7
400	752	610	0.146	23	160	90	541	195	28.3	10.8	6.0
500	932							183	26.5	11.2	6.2
600	1112					105	632			11.4	6.3
700	1292									11.6	6.4
800	1472	660	0.158	24	166	115	692			11.9	6.6
900	1652									12.3	6.8
1000	1832	650	0.155	27	187	120	722			12.7	7.1

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı	: ÇELİK, Selahattin
Uyruğu	: T.C.
Doğum tarihi ve yeri	: 13/06/1985 Ankara
Medeni hali	: Evli
GSM	: 0 (544) 319 03 82
e-mail	: selahattincelik@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Bilgileri	Mezuniyet Tarihi
Doktora	Gazi Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü	2013
Yüksek Lisans	Niğde Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü	2009
Lisans	Niğde Üniversitesi / Makina Müh. Bölümü	2006
Lise	İbn-i Sina Lisesi	2002

Yabancı Dil

İngilizce

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2011-2013	Development of a CHP System in Turkey, Funded by European Union (FP7) and UNIDO ICHET	Araştırma Asistanı (Doktora)
2011-2012	40W Taşınabilir Metanol Yakıt Pili Sistemi, Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı, Teknogirişim Sermayesi Desteği	Proje Yöneticisi
2009-2010	Askeri uygulamalar için 1 kW PEM yakıt pili sistem tasarımı; Savunma Sanayi Müsteşarlığı Projesi, TR-Teknoloji	Proje Mühendisi
2006-2009	TÜBİTAK, Doğrudan metanol yakıt pilleri için iki fazlı akışın deneysel ve numerik araştırılması; Proje Numarası: 106M059	Proje Asistanlığı

Yayınlar

1. Celik, S., Timurkutluk B., Mat, M.D., "Measurement of the Temperature Distribution in a Large SOFC Short Stack", ***International Journal of Hydrogen Energy***, 38: 10534-10541 (2013).
2. Ertugrul T.Y., Celik, S., Mat, M.D., "Effect of Binder Burnout on the Sealing Performance of Glass Ceramics for Solid Oxide Fuel Cells", ***Journal of Power Sources***, 242: 775-783 (2013).
3. Timurkutluk B., Celik, S., Timurkutluk, C., Mat, M.D., Kaplan, Y., "Novel Electrolytes For Solid Oxide Fuel Cells With Improved Mechanical Properties", ***International Journal of Hydrogen Energy***, 37: 13499-13509 (2012).
4. Timurkutluk B., Celik, S., Timurkutluk, C., Mat, M.D., Kaplan, Y., "Novel Structured Electrolytes for Solid Oxide Fuel Cells", ***Journal of Power Sources***, 213: 47-54 (2012).
5. Timurkutluk B., Celik, S., Toros, S., Timurkutluk, C., Mat, M.D., Kaplan, Y., "Effects of Electrolyte Pattern on Mechanical and Electrochemical Properties of Solid Oxide Fuel Cells", ***Ceramics International***, 38: 5651-5659 (2012).
6. Celik S., Mat, M.D., "Measurement and estimation of species distribution in a direct methanol fuel cell", ***International Journal of Hydrogen Energy***, 35: 2151-2159 (2010).

Bildiriler

1. Ertugrul T.Y., Celik, S., Mat, M.D., "The Electrical Stability Of Glass Ceramic Sealant In SOFC Stack Environment", ***10th European SOFC Forum***, 26 June – Friday, 29 June 2012 Kultur- und Kongresszentrum Luzern, Lucerne / Switzerland
2. Celik, S., Timurkutluk B., Mat, M.D., "Effects of operating conditions on the temperature distribution in a SOFC short stack", Abstract #356, 220th ECS Meeting, © 2011 ***The Electrochemical Society***
3. Celik, S., Timurkutluk B., Mat, M.D., Kaplan, Y., "Measurement and Prediction of Temperature Distribution in a SOFC Short Stack, Abstract #940, 219th ECS Meeting, © 2011 ***The Electrochemical Society***

4. Ertugrul T.Y., Bakal, A., Çelik, S., Mat, M.D., "Katı Oksit Yakıt Pillerinde Sızdırmazlığınn Performansa Etkisinin İncelenmesi", ***İleri Teknoloji Çaliştayi***, Bahçeşehir Üniversitesi, 09.12.2011 (ITÇ2011)
5. Celik, S., Timurkutluk B., Mat, M.D., "Katı Oksit Yakıt Hücresinde Sıcaklık Dağılımına Operasyon Şartlarının Etkisi", ***İleri Teknoloji Çalıştayı***, Bahçeşehir Üniversitesi, 09.12.2011 (ITÇ2011)
6. Celik, S., Mat, M.D., "Doğrudan Metanollu Yakıt Pillerinde Türlerin Dağılımının Deneysel ve Nümerik Olarak Ölçülmesi", ***4. Ulusal hidrojen enerjisi konferansı ve sergisi*** (UHK 2009)
7. Celik, S., Mat, M.D., "Theoretical and Experimental Investigation Two Phase Flow in Direct Methanol Fuel Cell", ***The 2nd International Hydrogen Energy Congress*** (IHEC 2007)