

**ERİMiŞ KARBONAT YAKIT HÜCRESi ANOT MALZEMESİ SENTeZİ
VE KAREKTERİZASYON ÇALIŞMALARI**

Uğur Can İYİDİR

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**OCAK 2007
ANKARA**

Uğur Can İYİDİR tarafından hazırlanan ERİMİŞ KARBONAT YAKIT HÜCRESİ ANOT MALZEMESİ SENTEZİ VE KAREKTERİZASYON ÇALIŞMALARI adlı bu tezin yüksek lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Yrd.Doç.Dr.Göksel ÖZKAN
Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof.Dr.Süleyman TEKELİ

Üye : Prof.Dr.Canan CABBAR

Üye : Doç.Dr.İrfan AR

Üye : Doç.Dr.Kemal ERŞAN

Üye : Yrd.Doç.Dr.Göksel ÖZKAN(Danışman)

Tarih : 05.01.2007

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

TEZ BİLDİRİMİ

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

Uğur Can İYİDİR

**ERİMİŞ KARBONAT YAKIT HÜCRESİ ANOT MALZEMESİ SENTEZİ
VE KAREKTERİZASYON ÇALIŞMALARI**
(Yüksek Lisans Tezi)

Uğur Can İYİDİR

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**
Ocak 2007

ÖZET

Enerji teminindeki politik kısıtlamalar, petrol fiyatlarındaki aşırı artışlar ve fosil yakıtların çevresel etkileri nedeniyle dünyadaki gelişmiş bütün ülkeler yenilenebilir, temiz enerji kaynakları arayışlarını hızlandırmışlardır. Fosil yakıtlara alternatif enerji kaynağı olarak düşünülen ve çevre dostu olan hidrojen enerjisi ile hidrojen enerjisinin en önemli uygulama alanı olan yakıt hücrelerinin geliştirilmesi çalışmaları günden güne artarak devam etmektedir.

Bu çalışmada hidrojen enerjisi kullanan yakıt hücrelerinin bir türü olan yüksek verimlerine sahip ve yerleşik uygulamalarda da kullanılanabilen erimiş karbonat yakıt hücresinin anot ve katot malzemeleri sentezlenmiş ve karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür.

Erimiş karbonat yakıt hücresi anot ve katot materyali için üç farklı şerit şerit-döküm (Tape-Casting) yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Bu şeritler nikel , %5 krom içeren nikel krom şerit ve %10 krom içeren nikel krom şeritlerdir.

Elde edilen yeşil nikel şerit 650°C atmosfer ortamında kalsine edilerek erimiş karbonat yakıt hücresi materyali olan NiO yapı elde edilmiştir. NiO yapının SEM görüntüsü çekilmiş ve TGA-DTA analizi yapılmıştır.

Anot malzemeleri sentezlemek amacıyla, nikel, %5 ve %10 krom içeren yeşil nikel-krom şeritler iki farklı sıcaklıkta (650-800°C) üç farklı hidrojen-azot gazı karışımı yüzdesinde (%30H₂, %50H₂, %100H₂) hidrojenasyona tabi tutulmuştur.

Hidrojenasyon sonucunda elde edilmiş olan anot materyallerinin SEM görüntüleri çekilmiş yüzey alanları BET cihazı ile ölçülmüştür. Elde edilen nikel anot yapının yüzey alanı; 2,83 m²/g, %5 krom içeren nikel-krom anot yapının yüzey alanı; 5,28 m²/g, %10 krom içeren nikel krom anot yapının yüzey alanı; 3,05 m²/g olarak bulunmuştur.

Sentezlenen anot malzemelerinin yüzey alanlarını arttırmak amacıyla, anot malzemeleri sol-jel yöntemiyle hazırlanmış olan alumina çözeltisine Emdirme-Daldırma (impregnation) yöntemi kullanılarak daldırılmış ve yüzey kaplama işlemi yapılmıştır.

Kaplama işlemi yapıldıktan sonra anot materyallerinin SEM görüntüleri çekilmiş yüzey alanları ve gözeneklilikleri belirlenmiştir. Alumina ile kaplanmış olan nikel anot yapının yüzey alanı; 3,71 m²/g, gözenekliliği 0,48, %5 krom içeren nikel-krom anot yapının yüzey alanı; 7,27, gözenekliliği 0,51, %10 krom içeren nikel-krom anot yapının yüzey alanı 4,07 m²/g, gözenekliliği 0,50 olarak bulunmuştur.

Bilim Kodu :912.1.092
Anahtar Kelimeler :Erimiş karbonat yakıt hücresi, Anot, Ni, Cr, Alumina
Sayfa adedi :98
Tez Yöneticisi :Yrd.Doç.Dr. Göksel ÖZKAN

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MOLTEN CARBONATE
FUEL CELL ANODE MATERIALS**

(M. Sc. Thesis)

Uğur Can İYİDİR

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

January 2007

ABSTRACT

The developed countries make more investment on (pay more attention to) reproducible, clean energy sources because of the political restrictions, increase in petrol prices and harmful environment effects of fossil fuels.

Hydrogen energy, known as environment friendly, is considered as an alternative to the fossil fuels. The studies on fuel cells which are important implementation of hydrogen energy increase day by day. The molten carbonate is a type of fuel cell which uses hydrogen energy. Since the molten carbonate has high energy potential, this energy source can be used in industrial applications. In this study, the anode and cathode of molten carbonate fuel cells are synthesized and characterized. Three different types of anode materials for molten carbonate fuelcells are synthesized using tape-casting method. These materials are nickel, nickel – chrome tape, including %5 chrome and nickel – chrome tape, including %10 chrome.

NiO which is a cathode material of molten carbonate fuel cell is obtained by calcination of green nickel tape at 650°C atmospheric

condition. SEM photography of NiO were taken and TGA-DTA analysis of NiO is carried out.

Nickel, nickel-chrome tape, including %5 chrome and nickel – chrome tape, including %10 chrome were hydoregenated by using three different hydrogen-nitrogen mixtures (%30H₂, %50H₂, %100H₂) at two different temperatures (650-800°C). The anode material is obtained as a result of hydrogenation.

The SEM photos of anode materials which were obtained from hydrogenation are taken. Also surface areas of anode materials were measured by using BET. The surface area of nickel was measured as 2,83 m²/g, the surface area of nickel – chrome tape, including %5 chrome was measured as 5,28 m²/g, the surface area of nickel – chrome tape, including %10 chrome was measured as 3,05 m²/g. In order to increase the surface area of synthesized anode materials, synthesized anode materials are dipped to Alumina solution which is prepared by sol-jel method using impregnation method and surface plating process is achieved. The SEM photos of anode materials which obtained from plating process were taken. Surface areas of anode materials were measured by using BET. The surface area of nickel was measured as 3,71 m²/g, the surface area of nickel – chrome tape, including %5 chrome was measured as 7,27 m²/g, the surface area of nickel – chrome tape, including %10 chrome was measured as 4,07 m²/g. Also Porosity of anode materials were measured. The Porosity of nickel was measured as 0,48, The Porosity of nickel – chrome tape, including %5 chrome was measured as 0,51, the Porosity of nickel – chrome tape, including %10 chrome was measured as 0,50.

Science Code	:912.1.092
Keywords	:Molten carbonate fuel cell,, Ni,Cr, Anode
Page Number	:98
Adviser	:Asist.Prof.Dr. Göksel ÖZKAN

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmam süresinde, bu sürenin tamamını benim verimli ve üretken mühendis olabilmem için kullanmaya çaba sarf eden ve bu çalışma için gerekli deneyimlerini benden esirgemeyen değerli hocam Yrd.Doç.Dr. Göksel ÖZKAN'a, benden yardımlarını esirgemeyen değerli Arş. Gör. Emre Özçelik'e bilgisine her daim başvurabileceğim değerli arkadaşım B.Beyhan AKGÜL'e, bana yardım etmenin en çok sabır gerektiren kısımlarında gösterdiği sabırlı tavırlarıyla değerli dostum Mustafa KILCI'ya, bu çalışma sırasında kendilerini çok ihmal etmeme rağmen beni anlayışla karşılayan dostlarıma ve bu süre içerisinde bütün sıkıntılarına rağmen kendime tek amaç olarak tezi görmem yönünde ellerinden geleni sonuna kadar yapmaya çalışan annem Hatice İYİDİR'e, babam Abdülkadir İYİDİR'e, abim Barış İYİDİR ve eşi Özlem TURHAN İYİDİR'e teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca çalışmalarımnda kullandığım kimyasallar ve karakteristik özellikleri belirlememde kullandığım spektrofotometrik aletleri (2001K120590) nolu projeyle üniversitemize sağlayan Devlet Planlama Teşkilatına (DPT) teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiii
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI.....	13
2.1.Yakıt Hücrelerinin Tarihsel Gelişimi	13
2.2.Yakıt Hücrelerini Yapısı ve Çalışma Prensipleri	15
2.3.Yakıt Hücrelerinin Tipleri ve Çalışma Prensipleri	17
2.3.1. Alkali yakıt hücresi (AYH).....	17
2.3.2. Polimer elektrot yakıt hücresi (PEM)	18
2.3.3. Fosforik asit yakıt hücresi (FAYH)	19
2.3.4. Katı oksit yakıt hücresi (KOYH).....	20
2.3.5. Erimiş karbonat yakıt hücresi (EKYH)	20
2.3.6. Yakıt hücrelerinin karşılaştırılması.....	28
3. TEORİ.....	30
3.1.Gözeneklilik.....	30
3.2.Gözenekli Malzeme Hazırlama Yöntemleri	30
3.2.1. Sol-jel yöntemi.....	31

Sayfa

3.3. Gözenek Yapısının Modifiye Edilme Yöntemleri	31
3.3.1. Emdirme-daldırma yöntemi	32
3.3.2. Analitik oksidasyon yöntemi	32
3.3.3. Kimyasal buhar yükleme yöntemi(CVD).....	33
3.3.4. ELP yöntemi (Elektroless Plating)	33
3.3.5. Püskürtmeli piroliz yöntemi.....	33
3.3.6. Pulvarizasyon yöntemi	34
3.4. Gözenek Dağılımı ve Yüzey Alanının Belirlenmesi	34
4. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	36
4.1. Ham Şeridin Üretilmesi.....	36
4.2. Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi Katodunun Sentezi	39
4.3. Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi Anodunun Sentezi	40
4.4. Sol-Jel Metodu ile Alümina Hazırlanması ve Kaplama İşleminin Yapılması.....	42
4.5. Karakterizasyon Çalışmaları	45
4.5.1. SEM analizleri	45
4.5.2. Yüzey alanı Ölçümleri	45
4.5.3. TGA-DTA analizleri	46
4.5.4. Ni ve Ni-Cr apının katı yoğunluğu, görünür yoğunluğu ve gözenekliliğin Belirlenmesi	46
5. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİLMESİ	47
5.1. Anot ve Katot için Gerekli Yeşil Şeridin Sentezlenmesi	47
5.2. Nikel Oksit Katot Plakanın Sentezi.....	50
5.3. Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi Anodu Sentezi	52

	Sayfa
5.4. Anot Malzemelerin Alumina ile Kaplanması	56
5.5. Katı Yüzey Alanı ve Gözeneklilik.....	62
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	65
KAYNAKLAR	68
EKLER	71
EK-1 Görünür yoğunluk, katı yoğunluk ve gözenekliliğin belirlenmesi	72
EK-2 BET analizleri.....	74
EK-3 Anot sentezlerinin SEM görüntüleri	92
EK-4 Sentezlerde kullanılan kimyasalların özellikleri	96
ÖZGEÇMİŞ	98

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1.1. Yıllara göre dünyadaki petrol tüketimi	4
Çizelge 1.2. Türkiye'nin enerji ve enerji kaynakları ithalatı.....	5
Çizelge 2.1. Geçmişten günümüze kullanılan anot materyalleri.....	22
Çizelge 2.2. Kullanılan katot materyalleri	25
Çizelge 2.3. Katot sentezinde kullanılan materyaller	28
Çizelge 2.4. Erimiş karbonat yakıt hücresinde kullanılan elektrolitler	28
Çizelge 2.5. Yakıt hücrelerinin karşılaştırılması	29
Çizelge 4.1. Kullanılan kimyasal maddeler	37
Çizelge 4.2. Anot sentezi için deneysel parametreler	41
Çizelge 5.1. Ham şeridin üretiminde kullanılan kimyasallar ve yüzdeleri	48
Çizelge 5.2. Al_2O_3 sol ile kaplama sonucunda anot malzemelerinin Al_2O_3 ile kaplanma yüzdeleri	57
Çizelge 5.3. Al_2O_3 jelin kullanımıyla anot malzemelerinin Al_2O_3 ile kaplanma yüzdeleri.....	57
Çizelge 5.4. Üretilen anot malzemelerinin katı yüzey alanları (alümina ile kaplanmamış).....	62
Çizelge 5.5. Üretilen anot malzemelerinin katı yüzey alanları (alümina sol ile kaplananlar)	63
Çizelge 5.6. Üretilen anot malzemelerinin katı yüzey alanları (alümina jel ile kaplananlar)	63
Çizelge 5.7. Alümina sol ile kaplanmış anotların ölçülen yoğunluk ve gözeneklilikleri	64

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Dünyada ki enerji kaynaklarının dağılımı.....	2
Şekil 1.2. Hidrojen üretimi	10
Şekil 2.1. Yakıt hücrelerinin şematik gösterimi.....	15
Şekil 2.2. NiO'in çözünürlük verileri.....	27
Şekil 4.1. Şerit döküm metodu ile ham şeridin sentezi.....	38
Şekil 4.2. Erimiş karbonat yakıt hücresi katot sentezi sisteminin şematik gösterimi	40
Şekil 4.3. Anot malzemelerinin kaplama işleminin şematik gösterimi.....	44
Şekil 5.1. Nikel şeridin TGA-DTA kalsinasyonu	51

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 4.1. Anot sentezinde kullanılan reaktör	41
Resim 4.2. Anot sentezinde çalışılan sistemin görünümünü	41
Resim 5.1. Ham nikel şerit için 15kV'de alınan SEM görüntüsü	49
Resim 5.2. Nikel-krom şerit için 15kV'de alınan SEM görüntüsü	49
Resim 5.3. NiO'in SEM görüntüsü	52
Resim 5.4. 650°C sinterlenmiş %5 krom içeren anot yapı	53
Resim 5.5. 800°C sinterlenmiş %5 krom içeren anot yapı	54
Resim 5.6. %10 krom içeren nikel-krom anodun SEM görüntüsü	55
Resim 5.7. Alümina ile kaplanmış yapı için örnek SEM görüntüsü	58
Resim 5.8. Alümina ile kaplanmış nikel anodu	59
Resim 5.9. Alümina ile kaplanmış %5 nikel-krom anodu	60
Resim 5.10. Alümina ile kaplanmış %10 nikel-krom anodu	61

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

μ

ε_p

η_Y

ρ_s

ρ_p

Açıklama

Mikrometre

Parçacık boşluk kesri

Yanma verimi

Katı yoğunluğu, g cm⁻³

Görünür parçacık yoğunluğu, g cm⁻³

Kısaltmalar

Açıklama

AC

AYH

BM

Cr

DC

DTA

EKYH

FAYH

IEA

KOYH

PEM

NASA

PAA

Alternatif akım

Alkali yakıt Hücresi

Birleşmiş milletler

Krom

Doğru akım

Diferansiyel termal analiz

Erimiş karbonat yakıt hücresi

Fosforik Asit Yakıt Hücresi

Uluslararası Enerji Ajansı

Katı Oksit Yakıt Hücresi

Polimer elektrolit yakıt hücresi

Amerikan Ulusal Havacılık ve Uzay İdaresi

Poliakrilik asit

Kısaltmalar**Açıklama****PEE**

Petrol eşdeğer enerjisi

PVB

Polivini bütral

SEM

Taramalı elektron mikroskopu

TGA

Termal Gravimetrik Analiz

TPAO

Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı

TÜBİTAKTürkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma
Kurumu**TSE**

Türkiye Standartları

US

Amerika birleşik devletleri standartları

1. GİRİŞ

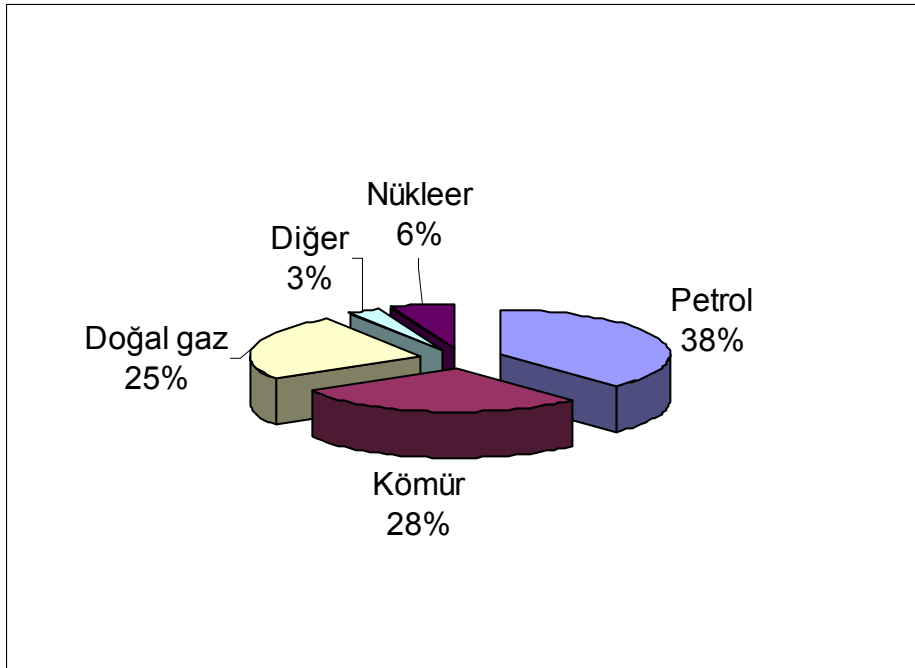
Enerji “iş yapma kapasitesi veya kabiliyeti” olarak tanımlanmaktadır. Enerji günümüzde karşımıza ısı enerjisi, ışık (radyant enerji), mekanik enerji, elektrik enerjisi, kimyasal enerji ve nükleer enerji gibi değişik formlarda çıkmaktadır. Enerji kaynakları ise günümüzde yenilenebilir ve yenilenemez enerji kaynakları olarak iki grup altında toplanmıştır. Yenilenebilir enerji kaynakları tekrar tekrar kullanılabilen enerjilerdir. Örneğin güneş enerjisi güneşten gelir ve elektrik veya ısı enerjisine dönüştürülebilir. Rüzgar enerjisi, yerküreden gelen jeotermal enerji, bitkilerden üretilen biyokütle ve sudan elde edilen hidro güç yenilenebilir enerji grubundadır. Yenilenmez enerji ise tekrar tekrar kullanılamayan ve kısa zaman aralığında yaratılamayan enerji olarak tanımlanır. Bunlar genelde petrol, doğal gaz ve kömür gibi fosil yakıtlardır.

Ülkelerin gelişmesi için enerji gerekmektedir. 19. yüzyılın sonu ve 20. yüzyıl içinde hızlı gelişme gösteren ülkelerin çok enerji tükettikleri açık bir gerçektir. Bu nedenle de enerji kaynakları ticari olması yanı sıra stratejik maddeler olarak sınıflandırılmaktadır.

Basit olarak bakıldığında; enerji ve tercih edilen enerji kaynağı değerlendirilirken kaynağın fiyatı, kaynağın elde edilme kolaylığı ve ayrıca çevre ve sağlık etkileri göz önüne alınır. 6.4 milyarlık dünya nüfusunun 2.4 milyarının hala ticari olmayan enerji kaynaklarına (odun, bitki-hayvan artıkları) bağlı olduğu, 1.6 milyara elektriğin ulaşmamış olduğu ve gelişmiş (endüstrileşmiş) ülkelerde kişi başına enerji tüketiminin gelişmekte olan ülkelere göre 7 katı yüksek olduğu bilinmektedir. Düşük enerji fiyatının ekonomik gelişmeyi tetiklediği ve yenilenebilir kaynakların fosil kaynaklara göre tüketici için genelde daha yüksek maliyetli olduğu bilinen gerçeklerdir. Diğer taraftan, enerji kaynakları tüm ülkelere eşit olarak dağılmış durumda değildir. Dünyada bazı ülkeler rezervlere sahip olup üretici konumundayken diğerleri bu enerji kaynaklarını elde etmeye çalışan tüketici konumundadırlar. Bu arada nüfus artarken ve ülkeler daha fazla enerji kullanarak gelişirken,

enerji kullanımından kaynaklanan çevre ve sağlık sorunları dünya gündemindedir. Bunların başında hava kirliliği, atmosferdeki hava kirliliği nedeniyle insan ölümleri ve atmosferdeki iklim değişikliğinden kaynaklanan olumsuzluklar gelmektedir.

1950'den beri dünya nüfusu 2 katından fazla artarken enerji talebi 6 kat artmıştır. Halen dünya nüfusu 6,4 milyar olarak tahmin edilmektedir ve nüfusun Birleşmiş Milletlerin tahminine göre 2015 yılında 7,2 milyar ve 2050 yılında 8,9 milyar olacağı öngörülmektedir. Gittikçe artan sayıda insan enerji kullanacaktır. Başta Çin olmak üzere gelişen ekonomiler daha fazla enerji tüketeceklerdir. Dünya devletleri arasında ABD'den sonra Çin en çok enerji tüketen ülke konumundadır. 2005 yılı içinde dünya birincil enerji tüketimi 10.2 milyar ton petrol enerjisi eşdeğeri (PEE) kadardır [1].



Şekil 1.1. Dünyada ki enerji kaynaklarının dağılımı(2005) [1].

2005 yılında dünyadaki enerji kaynakları incelendiğinde, enerjinin, %38'i petrolden, %28'i kömürden, %25'i doğal gazdan, %3'ü hidro güçten, hidrojen, rüzgardan ve %6'sı nükleerden karşılanmaktadır. 2004 yılında söz konusu

oranlar %39, 24, 24, 6 ve 6 olarak gerçekleşmiştir. Toplam enerji tüketiminde yenilenebilir enerjinin (jeotermal, güneş, rüzgar, odun, gibi) payı %1-2 olarak tahmin edilmektedir. Petrol ve doğal gaz dünya enerji tüketiminin %60'dan fazlasını, petrol, doğal gaz ve kömürden oluşan fosil kaynaklar ise %85'ini karşılamaktadır. Son 30 yıldaki tüketim eğilimi incelendiğinde, tüketimi en hızlı artan enerji kaynağının doğal gaz olduğu görülmektedir. Bu eğilimin süreceği ve doğal gazın toplam enerji tüketiminde %24 olan payının 2025-2030 civarında %26'ya artacağı düşünülmektedir.

2005 yılı içinde tüketilen birincil enerji kaynaklarının %23'ü ABD, %29'u Türkiye ile birlikte Avrupa ve Avrasya, %13.6'sı Çin, %6.5'i Rusya ve %5'i Japonya tarafından kullanılmıştır. Dünya birincil enerji tüketimi 2005'te %4.3 artmıştır. Çin'in bulunduğu Asya-Pasifik bölgesinde artış %8.9 olarak gerçekleşmiştir. Özellikle petrol fiyatının yüksekliğinden dolayı kömür en yüksek artış ile %6,3'lük bir oranı yakalamıştır. Petrol tüketimi %3,4, doğal gaz %3,3, hidroelektrik %5 ve nükleer enerji %4,4 artış göstermiştir.

Tüm enerji kaynakları (petrol, doğal gaz, kömür, nükleer enerji, alternatif enerji kaynakları) göz önüne alındığında dünyada her gün 205 milyon varil (28 milyon ton) PEE enerji tüketilmektedir. Enerji; konut sektöründe, endüstride, ulaşımda ve güç sektöründe kullanılmaktadır. Teknoloji, gittikçe enerjiyi daha verimli kullanmanın yollarını araştırmaktadır. Bu nedenle kişi başına enerji tüketimi yerine enerji başına üretim verimliliği (enerji yoğunluğu) ülkelerin gelişmişlik düzeylerini açıklamak amacıyla tercih edilmektedir.

Uluslararası Enerji Ajansı'nın (the International Energy Agency, IEA) tahminlerine göre 2015 yılında dünya enerji talebi 1/3 oranında artarak günde 240 milyon varil (33 milyon ton) PEE rakamına ulaşacaktır. Burada en kritik soru, bu talebin nasıl karşılanacağıdır.

Günümüzde (Rüzgar, dalga, güneş, biyokütle , jeotermal gibi.) yenilenebilir ve alternatif enerji kaynakları önerilmektedir. Teknolojilerindeki gelişmelerden

dolayı bu tür yenilenebilir enerji kaynaklarının maliyetleri gittikçe düşmekte olmasına rağmen (uygun koşullarda rüzgar ve jeotermalde 3-4 cent/kWh, biyokütlede 8 cent/kWh) ilk yatırım maliyeti ve rahat ulaşılamaması gibi nedenlerle hala fosil yakıtlarla karşılaştırılabilecek düzeyde değildir. Bunların gelecekte önemli enerji kaynakları olacakları konusunda kimsenin şüphesi yoktur. Bunlardan biri veya birkaçı gelecekte dünya enerji talebinin önemli bir kısmını karşılayacaktır. Fakat, bilinen gerçekler bu geleceğin en az 20 veya 30 yıl süreceği ve bunun pek yakın bir tarih olmadığını göstermektedir.

Dünyadaki enerji ihtiyacı günden güne artış göstermektedir. Bu da dünyadaki fosil yakıtlara duyulan ihtiyacı arttırmaktadır. Çizelge 1.1 incelendiğinde her geçen yıl gerekli petrol tüketiminin (1993 ve 2002 hariç) arttığı görülmektedir [1].

Çizelge 1.1. Yıllara göre dünyadaki petrol tüketimi [2].

YILLAR	TÜKETİM MİKTARI (Milyon Varil/Gün)	YÜZDE DEĞİŞME
1993	57,8	-
1994	57,5	-0,5
1994	58,5	1,7
1996	58,6	0,2
1997	60,3	2,9
1998	61,5	2,0
1999	63,2	2,8
2000	64,5	2,0
2001	65,2	1,0
2002	65,2	0,0
2003	65,4	0,3
2004	67,3	3,4
2005	69,2	2,2

Dünyada yapılan en iyi tahminlere göre 2050-2070 yıllarına kadar dünyadaki petrol rezervlerinin biteceği tahmin edilmektedir. Ülkemizdeki enerji durumu incelenecek olursa, Türkiye enerji kaynakları bakımından dışarıya bağımlıdır. Türkiye'nin enerji ithalatı Çizelge 1.2 de görülmektedir.

Çizelge 1.2. Türkiye'nin enerji ve enerji kaynakları ithalatı (Mton) [3].

	1990	%pay	2000	% pay	2004	% pay
Petrol	23399	75,6	32001	56,9	30680	58,2
Doğal gaz	2964	9,6	13487	24	14895	28,3
Kömür	4208	13,6	8744	15,5	5377	10,2
Kok	0	0	506	0,9	366	0,7
Petro kok	350	1,1	1216	2,2	989	1,9
Elektrik (PE Mton)	15	0,001	326	0,6	384	0,7
Toplam	30936	100	56280	100	52701	100

2005 yılında ise petrol miktarı 30016'ya gerilemiş, doğal gaz ise 27312 Mton olarak artışa geçmiştir[4]. Fosil yakıtların kullanımında her geçen gün artış devam etmektedir.

Çizelge 1.2 incelendiğinde Türkiye'nin enerji bakımından dışarıya bağlı olduğu görülmektedir. Özetle Türkiye, enerji kaynakları açısından net ithalatçı bir ülkedir. 2000 yılı itibariyle yılda tükettiği kömürün %85'ini kendi üretirken, 31 milyon ton ham petrolün %91'ini, 15,1milyar metreküp doğal gazın %96'sını ithal etmiştir. Keza, tükettiği 128 TWh'lık elektriğin 3 TWh'ını Bulgaristan ve Gürcistan gibi komşularından sağlamıştır. Bu nedenle ülkemiz yeni alternatif enerji kaynaklarını üretmek ve kullanmak zorundadır [3].

Dünyada ve Türkiye'deki enerji durumu incelendiğinde dünyadaki en büyük enerji kaynağı olan petrol rezervlerinin hızla azaldığı buna bağlı olarak petrol fiyatlarının hızla arttığı görülmektedir.

Fosil yakıtların tükenmesi ve yıldıan yıla artan fiyatları yanında bir olumsuz yanı da dünyayı çok büyük çevre felaketlerine sürüklemesidir. Son yıllarda yapılan araştırmalar fosil yakıtlardan kaynaklanan emisyonların hava kirliliğine olan etkisinin bilinenden çok daha büyük olduğunu göstermiştir. Bu etkinin büyüklüğü son 10 yılda egzoz emisyonları üzerine çalışmaların

yoğunlaşmasına ve hız kazanmasına sebep olmuştur. 1992 yılında Birleşmiş Milletler (BM) tarafından Brezilya'nın Rio de Janerio şehrinde yapılan “Çevre ve Kalkınma Konferansı'nda” bu konuya değinilmiş ve petrol gibi fosil yakıtların yerini alacak temiz ve güvenli teknolojilerin geliştirilmesi kararı alınmıştır. Fosil yakıtların çevreye verdiği zararlar şu şekilde sıralanabilir [5].

İklim değişikliği ve global ısınma; Fosil yakıtların yanması ve özellikle ormanların giderek azalmasıyla havadaki CO₂'in diğer bazı gazlarla birlikte sera etkisi yaparak, güneş ışınlarını yeryüzüne yakın bir yerde tutması ve bu suretle yerküreyi ısıtıp iklimi değiştirmekte olduğu artık kabul edilmektedir.

Asit yağmurları; 1970'li yıllarda birçok sanayileşmiş ülkede kentsel sinai hava kirleticilerin kontrolüne ilişkin tedbirlerin alınmasıyla, hava kirlenmesi azaltılmış olmakla birlikte, yüksek bacalar veya tedbir alınmamış kirleticilerin ayrıca sınır ötesinde etkiler yaratmasına sebep olmuştur. Bu kirlilikler çok uzun mesafelere atmosferik şartlara bağlı olarak taşınmakta göllere, topraklara, bitki ve hayvan topluluklarına zarar vermektedir. Böylelikle kirlilik sınır ötesi bir hal almaktadır. Neticede oluşan kirleticiler sülfürik ve nitrik asitler, amonyum tuzlarıdır. Bu maddeler ayrıca metalik yüzeyleri, binaları, taşıt araçlarını da etkilemektedir. Topraktaki asitleşme ile birlikte havadan gelen asitleşme etkisi bitki örtüsünü olumsuz olarak etkilemekte ve bazı bitki türlerinin tamamen yok olmasına sebep olmaktadır.

Kentsel hava kirliliği; 1960'lı yılların başından itibaren dünyanın her tarafında görülen hızlı nüfus artışı, kentleşme ve sanayileşme, ısınma, trafik, sinai faaliyetler ve buna bağlı elektrik üretimi için artan bir yakıt tüketimini de beraberinde getirmiştir. Fosil yakıt emisyonları arasında SO_x, NO_x, CO₂ ve çeşitli organik bileşikler, kurum ve partikül maddeler sayılabilir [5].

Fosil yakıtların tüm bu olumsuz etkileri neticesinde ülkemizde ve dünyada alternatif enerji kaynakları araştırılmaya başlanmıştır. Araştırılan ve kullanıma geçilen enerji kaynakları şu şekilde sıralanabilir;

- Hidroelektrik enerji
- Odun
- Rüzgar enerjisi
- Güneş enerjisi
- Jeotermal enerji
- Biokütle enerjisi
- Hidrojen enerjisi

Odun yenilenebilir enerji kaynağı olarak, önemli potansiyele sahip olmakla birlikte, tüketimi o derece artmıştır ki yenilenebilme kapasitesi oldukça düşmüştür. Odunun sanayi hammaddesi olarak kullanılması halindeki yararı çok yüksek olmasına rağmen, en verimsiz bir şekilde yakıt olarak yaygın kullanılmaktadır [5].

Hidroelektrik Enerji; yenilenebilir enerji kaynakları arasında odundan sonra ikinci sırayı almaktadır ve dünyada her yıl üretimi % 4 artmaktadır. Bugün hidroelektrik güçten oldukça yararlanılmasına rağmen, kullanılamayan potansiyel yine de çok fazladır. Hidroelektrik barajların ayrıca, büyük toprak alanlarını sular altında bırakması, ekolojik yapıda bitki ve hayvan türlerini değiştirmede de dolaylı etkisi gibi, pek fazla zararlı olmayan etkileri de bulunmaktadır. Ulusal kaynaklarımızdan ve işletme masrafları çok düşük olan ancak hala % 35'i kadarını değerlendirebildiğimiz hidroelektrik enerji santralleri yatırımları desteklenmeli, ancak özellikle büyük hidroelektrik santrallerin ekolojik ve sosyo ekonomik dengede oluşturduğu Çevresel Etki Değerlendirmesi (ÇED'i) yapılarak belirlenecek olumsuz etkilerini azaltacak tedbirler alınmalıdır [5].

Güneş Enerjisi; dünyanın global olarak halen pek fazla kullanmadığı, ancak geleceğin en fazla kullanılabilecek enerji kaynağı olmaktadır. Güneş enerjisinden elektrik üretimi doğrudan dönüşüm ve dolaylı dönüşüm olmak üzere iki ayrı yöntemle gerçekleştirilebilmektedir. Bazı ülkelerde kullanımı her

geçen yıl artmaktadır. Ancak yeterli değildir. Güneş enerjisi teknolojisindeki ilerlemeler ümit vermektedir. Çevresel etkileri yok denecek kadar az olan ve ülkemizde yararlanılması gereken enerji kaynaklarından biridir [5].

Rüzgar Gücü; çok eskiden beri bilinmesine ve uygulanmasına rağmen halen çok az kullanılmaktadır. Son yıllarda özellikle Kaliforniya ve İskandinavya'da yerel elektriğin rüzgar türbinleri ile üretilmesi uygulamaları yaygınlaşmıştır. Ülkemizde ağırlıklı olarak Ege ve Marmara olmak üzere çeşitli bölgelerde yer alan 7 ölçüm istasyonu tamamlanmış ve halen 14 ölçüm istasyonda ölçüm çalışmaları sürdürülmektedir. Yapılan uzay çalışmaları ile saptanan meteorolojik çalışmalar neticesinde ülkemizin rüzgar enerjisi bakımından zengin olduğu belirlenmiştir. Bu enerjinin de 21. yüzyılda elektrik üretim sistemleri ile rekabet edebileceği öngörülmektedir. Bu enerji türünün tek çevresel etkisinin gürültü olduğu belirtilmektedir [5].

Jeotermal Enerji; doğal yer altı ısı kaynaklarından gelen enerjinin kullanımı hızla artmaktadır. Sıcaklığın uygun olduğu şartlarda jeotermal enerjiden elektrik üretilmektedir. Bugün için dünyada toplam elektrik kurulu gücü 8274 MW'tir. Ülkemizde ise 20,4 MW' dir(Denizli-Kızıldere Jeotermal Elektrik Santrali). Ülkemizdeki jeotermal sahalardan 5 tanesi elektrik üretimine elverişlidir. Mevcut şartlara göre ülkemizde 2005 yılı hedefi 185 MW, 2010 yılı hedefi 500 MW ve 2020 yılı hedefi 1000 MW olarak öngörülmektedir. Ülkemizde uygun bir jeotermal kanunu çıkarılmalı jeotermal alanlar devlet tarafından araştırılmalı, MTA bu konuda desteklenmelidir. Rezervuar parametrelerinin korunması ve çevreye jeotermal akışkanın atılmaması için geri enjeksiyon mutlaka yapılmalıdır [5].

Biyokütle Enerjisi; ilk çağlardan günümüze değin odun ve bitki artıkları enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır. 1997 yılı verilerine göre yerli enerji üretiminin % 25,5'i odun ve tezekten sağlanmış, toplam birincil enerji tüketiminin ise % 9,8'i odun ve tezek ile karşılanmıştır. Ülkemizde biyogaz ile ilgili çalışmalar 1957 yılında başlanılmış ancak 1987 yılında kesilmiştir. Çalışmalar

günümüzde yeniden başlamış ve çöp termik santrallerin kurulması girişimleri hız kazanmıştır [5].

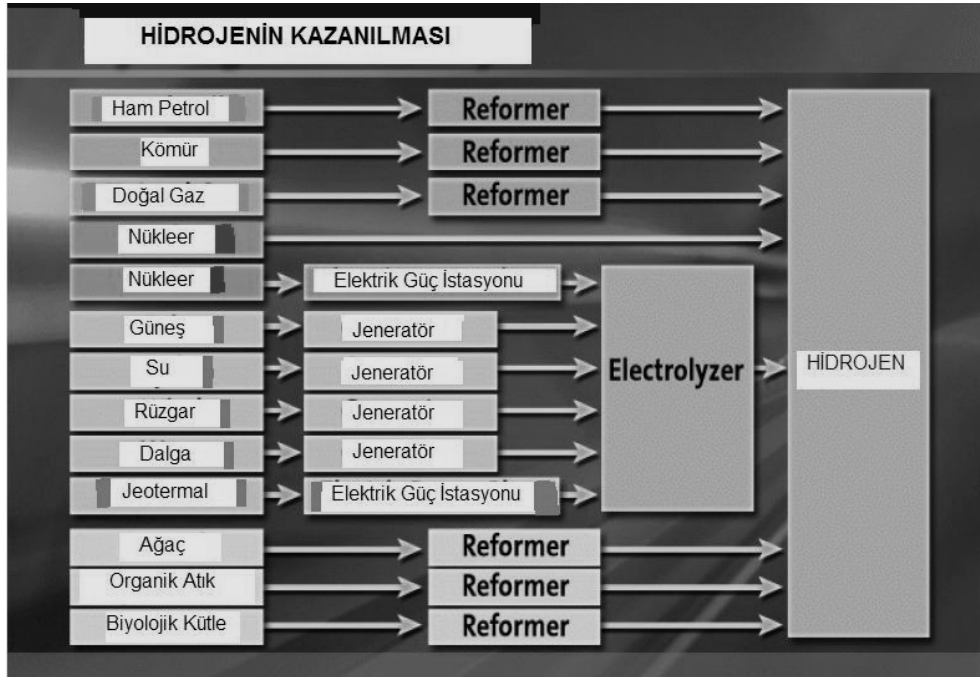
Deniz Enerjisi; deniz dalga, boğaz akıntıları, med-cezir ve deniz sıcaklık gradyenti gibi çeşitlidir. Türkiye’de bunlardan sadece deniz dalga ve boğaz akıntıları olanakları vardır. Üç tarafı denizlerle çevrili Türkiye’de deniz dalga konvektörleri ile bu enerjiden faydalanılması düşünülmelidir. Bu kaynağın değerlendirilmesi için dalga rasatlarına başlanılarak, teknik ve ekonomik incelemeler yapılmalıdır [5].

Hidrojen Enerjisi; aslında tam olarak yenilenebilir bir enerji kaynağı olamayan hidrojen, bir başka enerji tüketilerek elde edilen sentetik yakıt durumundaki enerji taşıyıcısıdır. 21. yüzyılın enerjisi olarak varsayılmaktadır. Giderek ağırlaşan çevre sorunu ve küresel ısınma, tükenen hidrokarbon kaynakları hidrojen gibi sentetik yakıtları cazip duruma getirmektedir. Hidrojen motor yakıtı olarak kullanılabildiği gibi, sanayide, elektrik üretiminde, konutlarda güvenle kullanılabilir durumdadır. Uygulamaya aktarılabilecek üretim, taşıma, dağıtım, kullanım teknolojileri geliştirilmiş, uluslararası standartlar çıkarılmıştır. Hidrojen çağına ekonomik koşullara göre 10-15 yılda girilmesi beklenmektedir

Hidrojen doğada bulunmayıp en çok su ve hidrokarbonlar gibi kimyasal bileşikler içinde bulunur. Günümüzde hidrojen dünyada en yaygın iki şekilde üretilmektedir. Bunlar,

- 1) Buhar Metan Biçimlendirmesi
- 2) Elektroliz

Çeşitli enerji kaynaklarından hidrojen üretiminin şematik bir gösterimi Şekil 1.2 de gösterilmiştir.



Şekil 1.2. Hidrojen üretimi [6].

Buhar Metan Biçimlendirmesi; buhar metan biçimlendirmesinde hidrojen, yüksek sıcaklıkta buharın metan ile reaksiyona girmesiyle üretilir ve hidrojenin en ekonomik elde edilme yöntemidir. Genellikle bu yöntem ile üretilen hidrojen yakıt olarak değil de endüstriyel bir proses içinde kullanılır. Bu metodun en büyük dezavantajı yan ürün olarak karbon monoksit açığa çıkmasıdır. Burada altı çizilmesi gereken diğer bir nokta da bu yöntem ile fosil yakıtlara bağımlılık devam etmektedir [6].

Elektroliz; en yaygın hidrojen üretme yöntemlerinden ikincisi elektrolizdir. Elektroliz yönteminde suyun içinden geçirilen akım ile su en temel elemanları olan hidrojen ve oksijene ayrıştırılır ve hidrojen negatif yüklenmiş katot, oksijen ise pozitif yüklenmiş anot elektrot'unda toplanır. Elektroliz yöntemi ile elde edilen hidrojen son derece saftır. Suyun bol ve yenilenebilir olması ve elektriğin bu şekilde doğal kaynaklardan üretiliyor olması; elektroliz yöntemini hidrojen eldesi için çok cazip kılmaktadır. Güneş, rüzgar, jeotermal ve hidroelektrik gibi yenilenebilir doğal enerji kaynaklarını kullanarak elektroliz yöntemi ile doğayı kirletmeden suyun ayrıştırılması ile elde edilen hidrojen,

taşıt uygulamaları, evsel uygulamalar, endüstriyel uygulamalarda yakıt hücreleri vasıtasıyla atmosferdeki oksijen ile birleşerek elektrik enerjisine dönüştürülebilmekte ve bu enerji dönüşümünde atmosfere verilen yan ürün ise su buharı olmaktadır. Bu döngüde su ile oksijenin atmosfer üzerinden değişimi daima denge oluşturur ve kirlilik oluşturmaz [6]. Verilen bir istatistiki araştırmaya göre uzun bir kıyı şeridi olan Karadeniz'in tabanında kimyasal biçimde depolanmış hidrojen bulunduğunu ileri sürülmektedir. Karadeniz suyu hidrojen sülfür(H_2S) içermektedir. 1000 m derinlikte 8 ml/l olan H_2S konsantrasyonu, tabanda 13,5 ml/l düzeyine ulaşmaktadır. Elektroliz reaktörü ve oksidasyon reaktörü gibi iki reaktör kullanılarak, H_2S 'den hidrojen üretimi konusunda çalışmalar sürdürülmesi gerektiği vurgulanmıştır [3].

Dünyadaki enerji kaynakları incelendiğinde günden güne fosil yakıtların tükenmesi ve çevresel etkileri nedeniyle temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarının bulunması gerekliliği ortaya çıkmıştır. Günümüzde yüksek enerji potansiyeli ve temiz enerji olması nedeni ile hidrojen enerjisi çağımızın enerji kaynağı olarak görülmektedir. Hidrojen enerjisinin en önemli uygulama alanı olan yakıt hücreleri de bu sebepten dolayı her geçen gün önemini arttırmaktadır. Özellikle uzay uygulamalarında, otomobil ve yerleşik enerji uygulamalarında yakıt hücreleri çok büyük önem kazanmıştır. Yakıt hücrelerinin bir çeşidi olan erimiş karbonat yakıt hücresi yüksek enerji potansiyeline sahip olması ve endüstriyel uygulamalarda kullanılması nedeni ile her geçen gün önem kazanmakta ve bu yöndeki araştırmalar çoğalmaktadır. Bu nedenle erimiş karbonat yakıt hücresinde karşılaşılan sorunları çözmek amacı ile erimiş karbonat yakıt hücresi elektrotları ve hücre uygulamalarıyla ilgili araştırmalar yoğunluk kazanmıştır.

Hidrojen enerjisi kullanan yüksek verimliliğe sahip erimiş karbonat yakıt hücresi incelendiğinde yapının anot, katot ve elektrolitten oluştuğu görülmektedir. Bu çalışmada erimiş karbonat yakıt hücrelerinde kullanılan anot ve katot maddelerinin sentezi yapılmış, anot malzemesinin gözeneklilik

ve yüzey alanının artırılması amaçlanmıştır. Bu amaca aşağıda sıralanan aşamalarda ulaşılması hedeflenmiştir.

1-Ermiş karbonat yakıt hücresi için gerekli anot ve katot malzemelerinden nikel, Ni-Cr ile NiO elektrot malzemelerinin sentezi için sol-jel yöntemi ile ham nikel ve nikel-krom şerit dökümlerin yapılması.

2-Ermiş karbonat yakıt hücresi anodunun sentezinde sıcaklığın ve hidrojenasyonda hidrojen oranının anot yapısı üzerine etkisinin incelenmesi.

3-Ermiş karbonat yakıt hücresi anodunun kaplanması amacı ile alumina sol ve jellerin hazırlanması.

4-Ermiş karbonat yakıt hücresi anodunun alimüna ile emdirme-daldırma(impregnasyon) metoduyla kaplanarak yüzey alanlarındaki ve yapıdaki farklılıkların belirlenmesi.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Hidrojen enerjisinin kullanıldığı en önemli yer yakıt hücreleridir. Yakıt hücrelerinin geleceğin enerji üretim sistemleri olacağına hemen hemen kesin gözüyle bakılmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynağı olarak en önemli atılımlar yakıt hücrelerine yapılmaktadır. Bu nedenle yakıt hücreleri tanınmaya çalışılacaktır.

2.1. Yakıt Hücrelerinin Tarihsel Gelişimi

Yüksek teknoloji görünümüne rağmen, yakıt hücreleri, aslında bilim tarafından 150 seneyi aşkın süredir bilinmektedir. Yakıt hücreleri, özellikle ikinci dünya savaşından beri yoğun bir araştırma ve geliştirme çalışmasının konusu olmuştur.

Yakıt hücresinin ilk icadı: William Robert tarafından 1838 de yapılmıştır. Grove hücresi olarak adlandırılan çinko-sülfat içerisine çinko elektrot ve nitrik asit içerisine platin elektrot daldırılarak ve yaklaşık 1,8 volt civarında 12 amperlik akım üretmiştir [7].

1800’de, İngiliz Bilim adamları Willam Nicholson ve Anthony Carlisle, elektrik yardımıyla suyun hidrojen ve oksijene ayrılabilceğini ispatlamışlardır. Bunun tersi olarak, elektrik ve su üretmek için gazların birleştirilmesi, Grove’un ifadesiyle "şimdiye kadar kaydedilmemiş ileri bir adım" olmuştur. Bunu, "gaz bataryası" adını verdiği ve ilk yakıt hücresi olarak tanımlayabileceğimiz aygıtla başarmıştır [7].

1889’da Mond [7], 0,73 Voltta elektrot metrekaresinde 6 ampere ulaşan hidrojen-oksijen yakıt hücresini ilk olarak oluşturmuştur. Hücrede, delikli platin ve ince elektrotlar kullanmışlardır. Sıvı elektrolit kullanımında

zorluklarla karşılaşmışlardır. Yalıtkan gözenekli bir malzemeye emdirilmiş yarı katı elektrolit kullanarak başarıya ulaşmışlardır. Buna verilen örnek, sulandırılmış sülfürik asit ile doydurulmuş toprak plakadır.

Ostwald [7], yakıt hücrelerinin çalışma prensibinin anlaşılmasında, pek çok teorik çalışma yapmış, 1893 yılında, yakıt hücresinin çeşitli bileşenlerinin (elektrot, elektrolit, okside edici ve indirgeyici maddeler, anyonlar ve katyonlar) bağlantılı işlevlerini deneysel olarak belirlemiştir. Grove, gaz bataryasındaki hareketin elektrot, gaz ve elektrolit arasındaki temas noktasında meydana geldiğini kuramsal olarak düşünmüştü, fakat bu düşüncesini daha ileri götürememiştir. Ostwald'in yakıt hücrelerinin kimyası hakkındaki açıklamaları, daha sonraki araştırmacılara temel teşkil etmiştir.

Jacques [7], 1896'da, karbon elektrot ile reaksiyona giren alkali elektrolit içerisine havanın enjekte edildiği bir karbon batarya yapmıştır. Bu buluş, %82 lik verime sahiptir.

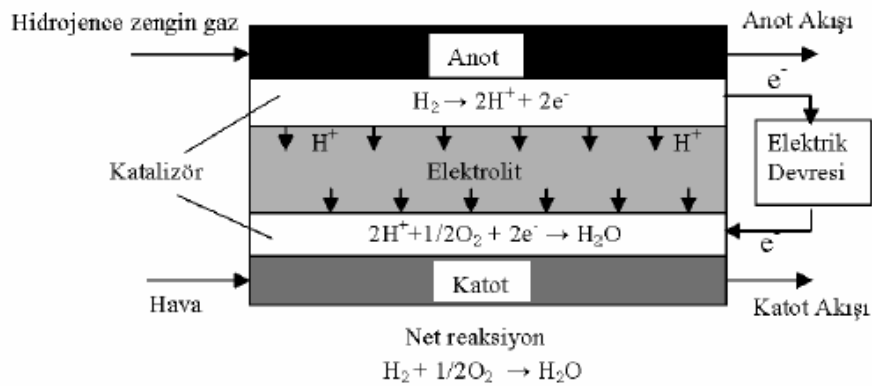
Bacon[7], nikel delikli kumaş elektrotlar kullanan ve 3000 psi basınç altında çalışan bir alkali yakıt hücresi yapmıştır. Ayrıca 10 inç çapında elektrodan oluşan alkali hücreyi çalıştırmayı başarmıştır. Pahalı olmasına karşın, Bacon'un yakıt hücresi, Pratt & Whitney firmasının dikkatini çekecek kadar güvenilir olduğunu ispatlamıştır. Şirket, Bacon'un yakıt hücresine, Apollo uzay aracında kullanılmak amacıyla lisans vermiştir.

1950'lerin sonunda NASA uzay görevinde kullanılmak amacıyla elektrik üretici kurmaya başladı. NASA yakıt hücre teknolojisi ile ilgili yüzlerce araştırmayı destekledi. Büyük araba üreticileri dahil bir çok üretici, çeşitli yakıt hücreli araçları ve diğer uygulamaların da olduğu yakıt hücre teknolojisini geliştirmeye yönelik araştırmaları desteklemeye devam etmektedir. Yakıt hücre enerjisinin cep

telefonlarında kullanılacak mikro yakıt hücrelerinden otomobil yarışlarında kullanılacak yüksek güçlü yakıt hücrelerine kadar değişen sahalarda geleneksel güç kaynaklarının yerini alması beklenmektedir [7].

2.2 . Yakıt Hücresinin Yapısı ve Çalışma Prensipleri

Yakıt hücresi denilince akümülatör veya pil akla gelmektedir. Her ikisi de kimyasal enerjiyi doğrudan elektriğe çevirir. Aralarındaki en önemli fark; akümülatörde, kimyasal enerji kullanımdan önce depolanmış durumdadır, yakıt hücresinde ise dış kaynaklardan enerji sağlandığı sürece elektrik üretilebilir. Yakıt hücresinin temel çalışma prensibi su-hidroliz reaksiyonunun ters çevrilmesinden ibarettir ve tipik bir yakıt hücresi Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1. Yakıt hücresinin şematik gösterimi

Şekil 2.1’de görüldüğü gibi yakıt hücresinin anot bölgesine hidrojen veya hidrojen zengin bir gaz beslenmekte, katot bölgesine ise oksijen kaynağı olarak hava beslenmektedir. Anottaki hidrojenin katalitik oksidasyonu ve katottaki oksijenin indirgenmesi elektrotlar arasında potansiyel farkı yaratmaktadır. Eğer elektrotlar arasında yalıtım sağlayan elektrolit, iyonik kütle ve şarj aktarımına izin verirse, bu potansiyel farkı dış bir devrede

kullanılabilmektedir. Ürün olarak su elde edilmekte ve bu reaksiyonun kimyasal enerjisi, kutuplaşma ve direnç kayıpları dolayısıyla, elektrik ve ısı olarak serbest bırakılmaktadır. Yakıt hücrelerinde yakıt olarak kullanılan hidrojen gazı, doğal gaz, metanol, etanol gibi organik bileşikler veya shift gazları kullanılabilmektedir. Eğer, hidrojen ve oksijen gazları yakıt-oksidan çifti olarak kullanılırsa ürün olarak saf su elde edilir. Hidrojence zengin gaz kullanımında hidrojen dönüşümünde verim kayıplarıyla karşılaşabilmektedir. Bu nedenle çoğu zaman yakıtın hidrojence zenginleştirilmesi gerekmektedir [7].

Yakıt hücreli güç tesisleri konvansiyonel sistemlere nazaran daha düşük boyutlu olup, daha yüksek verimde elektrik enerjisi üretirler. Büyük ölçekli konvansiyonel bir güç istasyonunda(kömür, doğal gaz gibi yakıt kullanan) enerjinin % 35'i elektriğe dönüşüp %65'i ısı olarak açığa çıkmaktadır. Oysa yakıt hücreli bir güç tesisinde %40-45'i elektriğe dönüşmekte %60'ı ise ısı olarak açığa çıkmakta ve %20'lik ısı sistemin çalışmasında kullanılmaktadır. Bu nedenlerden dolayı da konvansiyonel sistemlerden daha avantajlı olduğu görülmektedir. Yakıt hücreli sistemlerin fiziksel boyutlarının küçük olması, atık ısılarının kullanılabılır olması yanı sıra aşağıdaki özellikleri nedeniyle de konvaksiyonel güç sistemlerine göre daha avantajlıdır. Diğer avantajları;

- Taşınabilir olmaları,
- Kullanıcıya yakın inşa edilebilmeleri,
- Farklı yakıt türlerini kullanabilmeleri (doğal gaz, metanol, kömür gazı vb.),
- Sessiz çalışmaları,
- Minimum seviyede kükürt oksit ve azot oksit emisyonları,
- İnşa edilecek alanda çok az çevre kısıtlamaları gerektirmeleri ve kısa sürede inşa edilebilmeleri,
- Katı atık probleminin olmaması.

Bu avantajlarının yanında,

- Yüksek enerji potansiyelinin olmaması,

- Hidrojenin depolanması ve bazı türlerinin yüksek sıcaklıkta çalışması gibi dezavantajları da bulunmaktadır.

2.3. Yakıt Hücrelerinin Tipleri ve Çalışma Prensipleri

Uygulamalarda kullandıkları elektrolit cinsine bağlı olarak çalışma koşulları ve uygulama alanları farklılık gösteren beş farklı tip yakıt hücresi vardır. Bunlar:

- Alkali yakıt hücresi (AYH)
- Polimer elektrolit yakıt hücresi (PEM)
- Fosforik asit yakıt hücresi (FAYH)
- Katı oksit yakıt hücresi (KOYH)
- Erimiş karbonat yakıt hücresi (EKYH)

2.3.1. Alkali yakıt hücresi (AYH)

Güç üretim verimliliği %42-73 civarında olan bu yakıt hücresi NASA tarafından kullanılmıştır. Yakıt kaynağı olarak saf hidrojen kullanan bu hücreler elektrolit olarak konsantre KOH çözeltisi kullanırlar. İşletme sıcaklığı 80⁰C civarındadır ve karbondioksit zehirlenmesine karşı hassastır. Yakıt ve oksitlenme ortamı genellikle, alkali çözeltisiyle reaksiyona girerek karbonatları üreten karbondioksit içerir. Bu yüzden oksijen içeren hava kaynağı karbon-dioksitten arınmış olmalıdır. Diğer dezavantajı ise yüksek maliyetidir. Sivil amaçlar için ekonomik olarak gerçekleştirilebilecek bir yakıt hücresi kurmak için halen yoğun araştırmalar yürütülmektedir. Uzun dönemde, AYH 'lerin daha uygun teknolojik çözüm sağlayacağı düşünülmektedir ve uygulama sahasının gelişmesi, diğer yakıt hücre sistemlerine bağlıdır. Bu yakıt hücrelerinde, hidroksil iyonları (OH⁻) katottan

anota doğru hareket eder. Anotta, hidrojen iyonu OH^- iyonları ile girdiği reaksiyon sonucu su üretilir ve elektron salınımı olur. Anotta üretilen elektronlar dış bir devreye elektrik gücü sağlar ve sonra katotta geri dönerler. Alkali yakıt hücrelerinin verimleri %70 değerlerine kadar ulaşmaktadır ve diğer yakıt hücreleri gibi çok az kirlilik oluşturmazlar. Elektriğin yanı sıra içilebilir nitelikte su ürettikleri için uzay araçlarında kullanılmaktadırlar [7].

2.3.2. Polimer elektrolit yakıt hücresi (PEM)

Protonları anottan katoda ileten iyi bir iyon değişim membranı özelliği gösteren katı polimerleri, elektrolit olarak kullanan bu tip yakıt hücreleri 80-100°C sıcaklık aralığında çalışır. Hem PEM hem de AYH, elektrotlarında katalizör olarak platin kullanımını gerektiren sıcaklık seviyesinde çalışır. Bu sıcaklıklarda platin CO tarafından zehirlenmeye çok hassastır. Elektrolit olarak kullanılan proton ileten polimerik zar katı olduğu için elektrolit sızıntı problemi olmayan düşük sıcaklıkta çalıştılarından ulaşım araçları için daha uygun ve ömrü daha yüksek olan bir yakıt hücresidir. Bu avantajlarının yanında diğer avantajları da aşağıda verilmiştir;

- Korozyon problemleri yoktur,
- İşletmeleri basittir,
- CO_2 gazına toleranslıdır,
- Hidrojen ve işlenmiş yakıtlarla çalışabilir
- Yüksek güç yoğunlukları elde etmek mümkündür.

Bu avantajlarının yanında membran üretimin zor olması ve maliyetli olması en büyük dezavantajıdır. PEM hücresinin verimi yaklaşık % 40-50 arasındadır. Metanol veya benzin gibi yakıtların hidrojene dönüşümü, dış bir dönüştürücü

ile sağlanır. Halen 50 kW enerji üretim kapasiteli test üniteleri çalışmaktadır ve 250 kW gücündeki üniteler gelişme aşamasındadır [7].

2.3.3. Fosforik asit yakıt hücresi (FAYH)

Elektrolit olarak derişik fosforik asit asit kullanan, 1-10 bar basınç aralığında 200°C civarında çalışan hücrelerdir Elektrotlarda katalizör olarak genellikle platin ve platin alaşımları kullanılır. Hem FAYH hem de PEM CO₂ gazına toleranslıdır. Fosforik asitin kararlı bir asit olması ve temel metallerle çok çabuk reaksiyona girmesi nedeniyle sadece platin ve platin alaşımlar elektrotların yapımında kullanılabilmektedir.

FAYH'lerin önemli bir avantajları; kömür gazlarını yakıt olarak kullanılabilesidir. Ancak bu gazlarda platin zehirlenmesini önlemek için karbonmonoksit'in olması istenmemektedir. FAYH teknolojisi, 200 kW enerji seviyesine henüz ulaşmıştır. Şehirden uzak bölgelerde, küçük kapasiteli yerleşik güç üretiminde kullanımı avantajlıdır. Dünya çapında işletimde olan 200 kW enerji üretim kapasitesine sahip toplam 85 adet FAYH sistemi mevcuttur. Milan'da, 1,3 MW enerji üretim kapasiteli FAYH sistemi 1992 yılından buyana işletilmektedir. Japonya'da, 11 MWe enerji üretim kapasiteli FAYH ünitesi 1991 yılı sonundan beri kullanımdadır. Doğal gazla çalışan FAYH sistemlerinin ulaşılabilir en yüksek verimi, %47 civarında, hidrojenle çalışanlarıyla ise % 60 civarında gerçekleşmektedir.

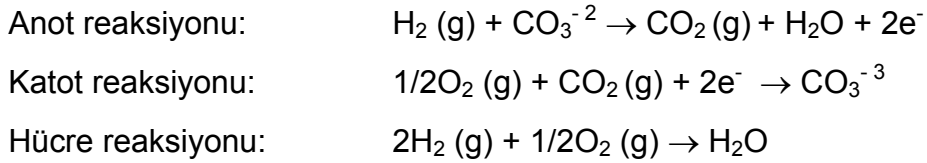
İşletim sıcaklıkları düşük olduğu için alt çevrim eklenerek verim artımı sağlanamamaktadır. Büyük çaplı güç üretimi yerine düşük sıcaklık kombine ısı ve güç üretiminde ve bölge ısıtmasında kullanımı daha uygundur [7].

2.3.4. Katı oksit yakıt hücresi (KOYH)

Genellikle elektrolit olarak, yüksek sıcaklıkta, oksijen iyonlarını katottan anoda aktaran yitria ile stabilize edilmiş kübik zirkonyum kullanılır. İşletim sıcaklığı 1000°C civarındadır. Bu sistemlerde hem elektrolit hem de elektrotlar seramik malzemedendir. Bu sıcaklıkta, doğal gaz kolaylıkla hidrojene dönüştürülebildiği için yakıtın hidrojene dönüştürülmesi gereksizdir ve dönüşüm hücrede gerçekleşir. Bu işlem süresince açığa çıkan yüksek ısı, yüksek kaliteli uygulamalarda işlem ısısı olarak kullanılabilir. 100 kW enerji üretim kapasitesine ulaşılmış durumdadır. Yüksek sıcaklık yakıt hücrelerinin her ikisi de (EKYH ve KOYH) yüksek elektrik verimi sağlamaktadır. Doğal gaz ile çalışan EKYH ve KOYH sistemleri, 2-20 MW enerji üretim kapasite aralığındaki yayılı güç, kombine ısı ve güç uygulamaları için en uygun yakıt hücre sistemleridir. Yakıt hücre toplam maliyetleri 2000 yılında 1800 \$/kW olan EKYH ve KOYH sistemlerinin 2010 yılına kadar 750-1000 \$/kW mertebelerine düşeceğini tahmin edilmektedir.. Bu yüzden, 2010 yılından önce yüksek sıcaklık yakıt hücrelerinin büyük boyutlu güç üretiminde kullanılması henüz yeterince yaygınlaşmamıştır [7].

2.3.5. Erimiş karbonat yakıt hücresi (EKYH)

Erimiş karbonat yakıt hücresinde alkali karbonat tuzları elektrolit olarak kullanılmaktadır. 650°C sıcaklığa kadar ısıtılan hücrede karbonat iyonlarını (CO_3^{-3}) anottan katoda iletilir. Anotta, hidrojen iyonlarıyla reaksiyona girerek su, karbon-dioksit gazı ve elektron üretilir. Dış bir elektrik devresinden geçen elektronlar elektrik gücü sağlayarak katoda geri dönerler. Burada, havadan gelen oksijen ve anottan tekrar çevrime sokulan karbon-dioksit gazları elektronlarla reaksiyona girerek elektroliti besleyen ve yakıt hücresinden akımını aktaran CO_3^{-3} iyonları oluşturur. Hücrede oluşan tüm reaksiyonlar aşağıda görülmektedir.



Yüksek sıcaklıkta EKYH'ler ya iç yada dış dönüştürücü kullanarak çeşitli yakıtlardan hidrojen elde edebilirler. Karbon-monoksit zehirlenme olasılığının düşük sıcaklık yakıt hücrelerindeki orana daha az olması, hücrelerinde kömür kökenli yakıt gazlarının da kullanılabilmesi erimiş karbonat yakıt hücrelerinin kullanımını daha cazip hale getirmektedir. EKYH'lerin de elektrot malzemesi olarak platinden daha ucuz olan nikel ve nikel alaşımları kullanılmaktadır. EKYH'lerin % 66'a varan verimleri vardır ve bu verim atık ısının kombine ısı-güç üretiminde kullanılması durumunda % 80'lere kadar ulaşabilmektedir.

Japonya'nın Kawagoe kentinde 1 MW elektrik üreten sistem faaliyet göstermektedir. Şu anda, test üniteleri 2 MW güce ulaşmışlardır. Ancak araştırmalar geliştikçe 50 ila 100 MW kapasiteli büyük üniteler içinde EKYH'lerinin uygulanabilir olduğunu göstermiştir [7].

Erimiş karbonat yakıt hücresi anodu

Hücresinin katodunda hava ve karbondioksit beslemeleri sonucunda üretilen karbonat iyonları yakıt elektrotu diye adlandırılan anoda gelir ve anotta Denklem 3.1 ile verilen yükseltgenme reaksiyonu gerçekleşir.



reaksiyonu olur.

Erimiş karbonat yakıt hücresi anodu; gözenekli bir yapıda olup anot materyali olarak genellikle gözenekli saf nikel yanında Ni-Cr ve Ni-Al alaşımları da kullanılır. Bu maddelerin düşük yüzey alanına sahip olması yanında iki dezavantajı daha bulunmaktadır. Bunlardan birincisi elektrot yapısındaki nikelin karbonatlar tarafından yüksek sıcaklıkta ki çalışmalarda çözünmesi, diğeri ise katot gözeneklerinin küçük olması durumunda anot gözeneklerinin polarize olmasıdır.

Anot yüzeyinde küçük gözenekler hava bariyerleri olarak adlandırılır. Bunlar koruma görevi yapar. Erimiş karbonat yakıt hücrelerinde 0,5-0,8 mm kalınlığında %60 gözeneklilikte sinterlenmiş nikel ve nikel karışımları kullanılmaktadır. Anotta meydana gelen sorunları çözebilmek amacıyla anot malzemeleri üzerinde yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Bu araştırmalarda anot malzemesine krom ek malzemeler katılmış, seramik, LiFeO_2 ve LiFeO_2 ile Mn ve Nb gibi maddelerle kaplanarak çözünürlük, gözeneklilik ve yüzey alanı sorunları azaltılmaya çalışılmıştır. Geçmişten günümüze kullanılan anot materyalleri Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Geçmişten günümüze kullanılan anot materyalleri

1965’den önce	1965-1975	Şimdi
Pt, Pd ve Ni	Ni-Cr %10’luk	Ni-Cr, Ni-Al gözenekli Mn,Nb,seramik malzemeler

Tagawa ve arkadaşları [8], yaptıkları çalışmada, alternatif anot üzerinde çalışmışlardır. Lantanyum ve samarium temel anot maddesi olarak denenmiştir. Bu çalışmada kompozit madde toz haline getirilerek denemeler yapmışlardır. Bu çalışma sonucunda anottan elde edilen akımın diğeri klasik

anot malzemelerine göre arttığını gözlemlemişlerdir. Fakat latanyum ve samarium malzemelerinin yüksek maliyetini dezavantaj olarak belirtmişlerdir. Hong ve arkadaşları [9], yapmış oldukları çalışmada erimiş karbonat yakıt hücresi anodu sentezlemek ve anodun problemlerini iyileştirmek amacıyla farklı nikel ve krom içerikli anot örnekler hazırlamışlardır. Saf nikel ve krom tozunu kullandıkları çalışmada hidrojenasyon sıcaklığının 700°C de uygun olduğunu gözlemlemişlerdir. Ayrıca elde ettikleri anodu Al_2O_3 ile emdirmе-daldırma metodu kullanarak kaplamışlar ve yüzey alanın %25 arttığı, ayrıca kaplama yapılması sonucunda anodun ıslanabilirliğinin arttığı sonucunu elde etmişlerdir.

Kim ve arkadaşları [10], Ni-Al anodu sentezlemişler ve elde etmiş oldukları anotların dayanıklılıklarını ve ıslanabilirliklerini incelemişlerdir. Çalışmalarında anot ana maddesi olarak 3 mikron boyutundaki nikel taneciklerini, organik bağlayıcı olarak ise polivinilbütrol ve dibütöl fatalatı kullanmışlar ve band döküm yapmışlardır. Bu malzemeleri şerit haline getirmişler ve 400-500°C da kalsine etmişlerdir. Ayrıca çalışmalarında anotların mekanik dayanımlarını incelemişler ve en dayanıklı bileşenin nikel olduğunu nikel alümina malzemesinin ise az dayanıklı olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca aşınım dayanımı açısından ise %5 Al içeren nikel yapının en az aşındığını belirlemişlerdir.

Yuh ve arkadaşları [11], anot sentezinde nikel tozlarını kullanmışlar ve sinterleme sıcaklığı ile sinterleme süresinin anot gözenekliliği ile kalınlığı üzerindeki etkisini incelemişlerdir. 1000-1100°C aralığında 30-120 dakika sürede elde edilen anodun %50-55 gözenekliliğe ve 250-400 micrometre kalınlığa sahip olduğunu göstermişlerdir. Ayrıca yüksek sıcaklığa çıkılmasının gözenekliliği arttırmadığı sonucuna varmışlardır.

Han ve arkadaşları [12], Ni-Al anodunu Ni ve Al tozlarının uygun oranlarda karıştırılıp sinterlenmesi ile elde etmişlerdir. Bu çalışmada yüksek sıcaklıklara çıkıldığında mikro yapıda bozulma olduğu ve gözenekliliğin azaldığı sonucuna varmışlardır. Bu problemi çözmek amacı ile yapıya %10 krom eklemişler ve

0.8 mm kalınlıkta, %50 gözeneklilikte 800°C ye kadar dayanıklı erimiş karbonat yakıt hücresi anodu elde etmişlerdir.

Kind ve arkadaşları [13], Ni-Al anodu üretim metodunu çalışmışlardır. Çalışmalarını kuvars ve pireks reaktör içersinde yapmışlar ve reaktöre vakum uygulamışlardır. Çalışmalarında alüminyum klorür kullanarak anot yapıyı kaplamışlardır. Fakat zamanla alüminyum klorürün, alüminyum oksite dönüşerek anodun aktifliğini ve ömrünü azalttığını belirtmişlerdir.

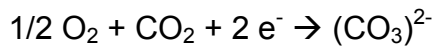
Donado ve arkadaşları [14], suda çözünen tuzlarla emdirme daldırma yöntemi kullanarak gözenekli metal anodu yüzeyini kaplama işlemini çalışmışlardır. Emdirme daldırma işlemi ile kaplanacak çözeltideki serbest su kullanılan çözelti cinsine göre 80-160°C sıcaklıkları arasında, hidrat bileşenlerini ise 650-700°C de uzaklaştırmışlardır. Elde ettikleri anot malzemesinin yüzey alanını 0,5-12 m²/g, gözenek çapınının ise 1-20 mikron arasında olduğunu belirtmişlerdir.

Doyon ve arkadaşları [15], sinterlenmemiş nikel alaşımına uygun destek malzemesi ekleyerek anot malzemesinin hücre içinde daha aktif hale gelmesini incelemişlerdir. Nikel tozlarına destek olarak başlıca alüminyum, magnezyum, titanyum, molibden, krom ve sezyum metallerini eklemişler ve bu metal çözeltilerini kullanarak emdirme-daldırma metoduyla nikel içerisine metalleri ilave etmişlerdir. Destek maddesi eklenmiş anodun kullanım süresinin %25 arttığını belirtmişlerdir. Wee ve arkadaşları[16], erimiş karbonat yakıt hücresi anodu olarak kütlece %10 Ni-Cr anodu Al₂O₃ jel ile kaplamanın anot üzerine etkilerini incelemişlerdir. SEM görüntülerini incelemişler ve yapının homojen olmasının yüzey alanını ve gözenekliliği etkilediğini belirtmişlerdir. Ayrıca sinterizasyon sıcaklığı 650°C olarak belirlemişler ve bu sıcaklığın üzerinde mikro gözenek yapısının bozulduğu belirtmişlerdir.

Jung-Ho [17], yapmış olduğu çalışmada nikel-krom anot yapıya sezyum ekleyerek yapıdaki porozite ve ortalama gözenek dağılımı incelemiştir. Yapmış olduğu çalışmada %3 sezyum, %90 nikel ve % 7 krom oranında porozitenin %62 olduğu ortalama çapın ise 2,80µm olduğunu belirlemişlerdir.

Erimiş karbonat yakıt hücresi katodu

Erimiş karbonat yakıt hücrelerinde katot malzemesi olarak genellikle gözenekli nikel oksit plaka kullanılmaktadır. Bu elektrot üzerinde hücre reaksiyonlarından denklem de verilen oksijen ile karbonat iyonlarının oluşturduğu reaksiyon gerçekleşir.

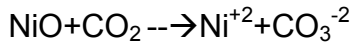


Erimiş karbonat yakıt hücresinde kullanılan katot materyallerine bakıldığında tarihsel bir değişim süreci görülmüştür. Bu süreç Çizelge 2.2 de özetlenmiştir [18].

Çizelge 2.2. Kullanılan katot materyalleri [18].

1965'den önce	1965-1975	Günümüzde
Ag ₂ O, NiO	Kaplanmış NiO	Kaplanmış gözenekli NiO

EKYH'de karşılaşılan önemli sorunlardan biri katotta bulunan nikelin aşağıdaki denklem ile verilen reaksiyonla çözünerek zamanla kullanılmaz hale gelmesidir. Nikel oksitin çözünmesini önlemek amacı ile çeşitli araştırmalar yapılmış ve genellikle bir metal bileşiği ile kaplama yoluna gidilmiştir [18].

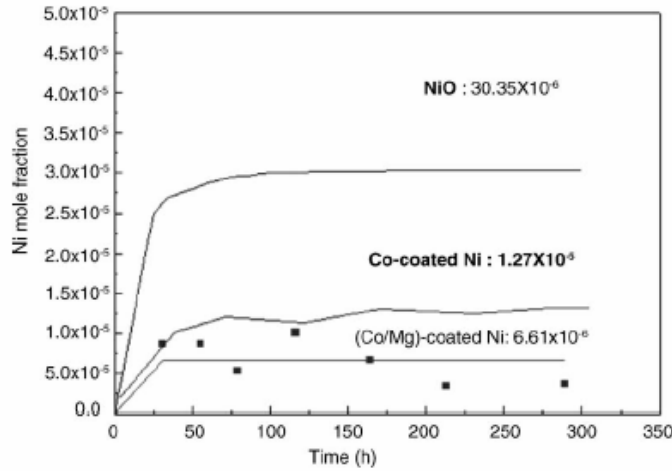


Jonghee ve arkadaşlarının [19], yapmış oldukları çalışmada, NiO'in LiCoO₂ ile kaplandıktan sonraki davranışını incelemişlerdir. Farklı basınç altında yapmış oldukları çalışmada basınç arttıkça nikelin çözünürlüğünün %51 den % 11'e düştüğünü gözlemlemişlerdir.

Durairajan ve arkadaşları [20], yapmış oldukları çalışmada; NiO mikrokapsüller halindeki kobalt ile muamele edilmiştir. Mikrokapsüllü NiO'in elektrokimyasal davranışı kaplanmamış olanla hemen hemen aynı olmuştur. Diğer taraftan, Co ile kaplanınan NiO'in çözünürlüğünün % 50 kadar azaldığını göstermişlerdir. Sonuç olarak kobalt kapsüllü NiO materyalinin yeni geliştirilerek EKYH'de katot olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Steering group [21], yapmış oldukları bir çalışmada NiO oksidin Li_xCo_xO₂ ile sinterlenerek geniş gözenekli yapıların elde edilmesinin önemli olduğu vurgulamıştır. Yaklaşık bir yıldır bu konu üzerinde çalışarak yeni materyali ürettiği ve kullandığı vurgulanmaktadır.

Eunjoo ve arkadaşları [22], yaptıkları çalışmada NiO in çözünmesi problemi ile ilgili çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmada NiO katot Li(NiCoMg)O₂ ve LiCoO₂ ile kaplamışlar ve kaplanmış nikel oksitlerin çözünürlük ölçmüşlerdir. Bulguları grafiksel olarak Şekil 2.2'de görüldüğü gibi vermişlerdir. En az çözünme miktarının Co/Mg kaplamada olduğunu göstermişlerdir.



Şekil 2.2. NiO'in çözünürlük verileri [22].

Bo ve arkadaşları [23], yapmış oldukları çalışmada katot materyali olan NiO in yüzey analizleri ve porozitesi hakkında çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmada katot materyaline alkali oksit eklenmiş ve yüzey ölçümleri yapılmış ve % 1 oranında alkali katılmasının optimum yüzey alanlı katot üretilebildiğini belirtmişlerdir.

Tsunefumi ve arkadaşları [24], yapmış oldukları çalışmada; erimiş karbonat yakıt hücrelerini bir fabrika portatifi üzerinde denemişler ve bunun sonucunda 1000kW değerinde enerji etmeyi başarmışlardır. Bu çalışma sırasında yüksek basınç ve sıcaklık uygulaması nedeniyle zorluklarla karşılaşmışlar ve gerçek bir fabrikaya uygulanması durumunda bu zorlukların aşılması gerektiğini belirtmişlerdir.

Fei ve arkadaşları [25], yapmış oldukları çalışmada katot sentezinde şerit döküm için optimum oranları bulmaya çalışmışlardır. Bu çalışmada farklı dağıtıcı ve plastikleştiriciler kullanarak homojen bir yapı elde etmeye çalışmışlardır. çalışmışlardır. Şerit dökümünde doktor bıçağı metodunu uygulamışlardır. Yapmış oldukları çalışmada uygun gördükleri dağıtıcı ve plastikleştiriciler Çizelge 2.3 belirtilmiştir.

Çizelge 2.3. Katot sentezinde kullanılan materyaller

Çözücüler	Plastikleştiriciler
Etanol	PVB
Bütanol	PEG
Dimetil bütan	PVA

Erimiş karbonat yakıt hücresi elektroliti

EKYH'de elektrolit olarak genelde karbonat çözeltileri kullanılır. Karbonatı sağlamak amacı ile kaynak olarak lityum karbonat ve potasyum karbonat kullanılmaktadır. Özellikle yüksek sıcaklıklarda karbonat iyonları asidik bir özellik gösterip NiO'un çözünmesine yol açmaktadır. Geçmişten bugüne kadar kullanılan karbonat elektrolitler ve yüzdeleri Çizelge 2.4 verilmiştir [18].

Çizelge 2.4. Erimiş karbonat yakıt hücrelerinde kullanılan elektrolitler

1965'den önce	1965-1975	Günümüzde
%52 Li-%48 Na	%62 Li-%38 K	%62 Li-%38 K %50 Li-%50 Na

2.3.6. Yakıt Hücrelerinin karşılaştırılması

Hemen hemen hepsinde endüstriyel uygulama olanağı olan yakıt hücrelerinin kullandıkları elektrolit yanında, çalışma sıcaklıkları elektrot türleri, hücre elemanları, kullandıkları yakıt türleri gibi özellikleri Çizelge 2.5'de toplu bir şekilde özetlenmeye çalışılmıştır.

Çizelge 2.5 incelendiğinde EKYH’de çalışma sıcaklığının yüksek olduğu görülmektedir. Bu nedenle EKYH genelde daha büyük proseslerde kullanılmaktadır. Ayrıca atık ısının kullanılması EKYH’de enerji tasarrufu sağlamaktadır.

Yakıt hücreleri içerisinde yakıt esnekliği yönüyle (katı fosil yakıtlardan elde edilen gazları kullanabilme) özellikle karbondioksit kullanımı (sera gazı) ile çevresel dostluğu ve platin gibi yüksek maliyetli elektrot malzemesi kullanmaması nedeniyle özellikle büyük prosesler için EKYH kullanımı uygundur.

Çizelge 2.5. Yakıt hücrelerinin karşılaştırılması

	Fosforik Asit Yakıt Hücresi	Katı Oksit Yakıt Hücresi	Erimiş Karbonatlı Yakıt Hücresi	Katı Polimer Yakıt Hücresi	Alkali Yakıt Hücresi
Elektrolit	Fosforik Asit	Çinko üzerine tutturulmuş yittria	Karbonat	Polimer iyon değişim filmi	Potasyum hidroksit
Elektrolitteki Taşıyıcı	H ⁺	O ₂ ⁻²	CO ₃ ⁻²	H ⁺	OH ⁻
Hücre Materyali	Karbon	Seramik vb.	Ni, Paslamaz çelik, vb.	Karbon	Karbon
Güç Yoğunluğu (W kg ⁻¹)	120-180	15-20	30-40	350-1500	35-105
Yakıt Türü	H ₂ , hidrokarbonlar, fosil yakıtlar	H ₂ , CO ₂ , Hidrokarbonlar	H ₂ , CO ₂ , Hidrokarbonlar	H ₂ , Hidrokarbonlar	H ₂
Çalışma Sıcaklığı (°C)	160-220	1000	600-700	80	80
% Güç Üretim Verim	37-42	60-70	45-60	60	42-73
Uygulama Alanları	Güç santralleri	Güç Santralleri	Güç santralleri	Uzay çalışmaları, taşınabilir uygulamalar	Uzay Çalışmaları

3. TEORİ

3.1. Gözeneklilik

Bir malzemenin gözenekliliği diğer bir deyişle boş hacim kesri o malzemenin tanecikleri arasındaki boş hacminin malzemenin toplam hacme oranı olarak ifade edilir. Matematiksel olarak ifade edilecek olursak;

$$\epsilon_p = \frac{\text{Gözenek Hacmi}}{\text{Toplam Hacim}} = \frac{V_p}{V_m}$$

ile ifade edilir.

Burada

ϵ ; gözeneklilik

V_p ; gözenek hacmi,

V_m ; toplam hacim olarak ifade edilir.

Genel olarak yarıçapı 50 μm ' den büyük yapılara makro gözenekli, 2 μm ile 50 μm arasındaki yapılara mezo, 2 μm den küçük yapılara ise mikro gözenekli yapılar olarak adlandırılır [26].

3.2. Gözenekli Malzeme Hazırlama Yöntemleri

Katı, gözenekli katalitik amaçlı malzemelerin metal, metal oksit gibi maddelerden hazırlanması, hazırlanan gözenekli katı maddelerin yüzeyinin bir başka maddeyle kaplanması gibi işlemler için literatürde çeşitli yöntem ve prosesler verilmektedir. Bu çalışmada anot malzemesinin hazırlanmasında en çok kullanılan yöntemlerden biri olan sol-jel metodu, anot malzemesinin yüzeyinin kaplanmasında ise emdirme-daldırma metodu kullanılmıştır. Yüzey kaplamasında literatürde, emdirme-daldırma metodu dışında analitik oksidasyon ve kimyasal buhar yükleme gibi metotlarda kullanılmaktadır.

3.2.1. Sol-jel yöntemi

Adından da anlaşıldığı gibi hazırlanmak istenen bir katı maddenin önce sol halindeki çözeltisi hazırlanır. Uygun fiziksel ve kimyasal işlemlerle oluşturulan sol daha sonra jel formuna dönüştürülür. Bu yöntemle hazırlanan çamur uygun kalıp teknikleriyle ya katı plaka şeklinde ya da toz şeklinde elde edilir. Katı ya da tozun elde edilmesinde kalsinasyon veya amaca göre farklı gaz ortamlarında da kurutma veya sinterleme tipi fiziksel işlemler yapılır.

Sol-jel tekniği diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında kolay uygulanabilen ve özellikle homojen dağılımlı, küçük partikül boyutunda katalitik malzeme elde edilmesinde ve ince yüzey kaplama proseslerinde oldukça yaygın kullanılan yöntemlerden biridir [9].

Yapılan araştırmalarda anot ve katot gibi hücre elemanlarının sentezinde başvurulan yöntemlerin başında sol-jel gelmektedir. Bu yöntemin esası önce istenilen boyutta mekanik yolla öğütülerek toz haline getirilen metal(veya bileşikleri) yada karışımları uygun bir çözücü ajan, plastikleştirici, metalin homojen dağılımı sağlayan bir dağıtıcı ajan (genellikle polimerik maddeler) ve diğer katkı maddeleriyle düşük sıcaklıklarda karıştırılarak önce sol ardından jel formuna getirilir. Daha sonra jelin şerit dökümü, kurutulması ve anodun hazırlanması aşamalarını içermektedir.

3.3. Gözenek Yapısının Modifiye Edilme Yöntemleri

Genellikle sol-jel tekniğiyle hazırlanmış anot malzemeleri yüzeyin arttırılması veya daha etkin kullanılması amacıyla ilave kaplama işlemlerine tabi tutulurlar. Yapılan araştırmalarda anot malzemesinin iyileştirilmesinde kullanılan metotların bazıları aşağıda özetlenmiştir.

3.3.1. Emdirme-daldırma yöntemi

Bu yöntem uygulanmasının kolay olması ,hızlı olması ve maliyetinin düşük olması nedeniyle çok sık kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde hazırlanmış olan anot malzemesi elde edilmiş olan sol ve jel yapıya daldırılır ve belirli bir süre beklenerek kaplanmış anot yapı çıkarılır. Literatürde genellikle 4-5 daldırma işlemi sonucunda kaplamanın tam olarak yapıldığı belirtilmiştir[14]. Genellikle bu yöntemde anot bileşeni olarak kullanılan malzeme üzerine bir katkı maddesi ekleneceği zaman başvurulur. Bir anot malzemesinde üzerine kaplanacak katkı miktarı çok önemlidir. Katkının tek kat olarak yüzeyde sıralanması istenmektedir. Bu yöntemde itici güç olmadığı için büyük gözenekli yapılarda tercih edilir. Katkı olarak kullanılacak malzemenin belirli miktarda sulu çözeltisi oluşturulup anot malzemesi bu çözelti içine daldırılarak çözeltinin emdirilmesi sağlanır. Sonra çökme işlemi uygulanır. Bu yöntemde en önemli nokta çözelti konsantrasyonudur. Çözelti konsantrasyonu birebir gözenek yapısını etkilediği için çok önemlidir [26].

3.3.2. Analitik oksidasyon yöntemi

Knudsen difüzyonu mekanizmasını kullanarak katalitik anodun kaplanmasında ve gözenek dağılımının istenildiği aralıkta olmasını sağlamak amacıyla kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde asidik olan bir çözelti içerisine anot bileşeni daldırılır. Bu yöntemde asidik çözeltinin pH ı önemlidir. Asidik olmayan veya asitlik derecesi uygun olmayan çözeltilerde uygun kaplama yapılması mümkün değildir. Uygun çözelti hazırlandıktan sonra anot bileşeni asidik ortamdaki çözeltiyle oksidasyon reaksiyonu gerçekleştirir. Bu reaksiyon sonucunda yüzeyde bir tabaka oluşarak gözenek dağılımı istenildiği gibi elde edilir. Bu metot da uygun çözeltinin bulunması ve pH ayarlamasında sorunlarla karşı karşıya kalınmaktadır [26].

3.3.3. Kimyasal buhar yükleme yöntemi (CVD)

Gözenekli katı maddelerin yüzeylerinin başka bir metal buharı veya bileşikle kaplanması uygulamalarında kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntemle maddenin uygun çözeltisi uygun sıcaklıklarda buharlaştırılır ve basınç altında katı madde içinden geçirilerek yoğunlaştırılır. Ters yönden iki gaz akımı şeklinde gözenekli malzemeye verilen buhar fazındaki madde ve gözenek içerisinde reaksiyona girerek bir katı oluşturur. Bu katı gözenek içerisinde tabaka halinde bulunur. Bu yöntemde gözenekğin tamamen kapanmaması için reaksiyonun ve gaz hızının dikkatli ayarlanması gerekmektedir [26].

3.3.4. ELP (Elektroless Plating) yöntemi

Bu metotta elektriksel yük kullanılmaktadır. Kaplanmak istenen malzemeye elektriksel şarj uygulanarak artı ve eksi yüklü kutupların meydana gelmesi sağlanır. Kutuplaşmış olan anot malzemesinde indirgenme reaksiyonu meydana getirilerek yüzeyin kaplanması sağlanmış olunur. Bu metotta uygulanacak akım miktarı kaplamaya ve gözenek dağılımı açısından en önemli parametredir [26].

3.3.5. Püskürtmeli piroliz yöntemi

Bu yöntemde diğer yöntemlerden farklı olarak; adında anlaşıldığı gibi uygun pH ve konsantrasyonda hazırlanmış olan metal tuzu çözeltisi anot maddesi üzerine püskürtülür ve kaplama işlemi yapılmış olur. Bu yöntemde püskürtme hızı ve süresi kaplama için önemli parametrelerdir. Bu yöntemde diğer yöntemlere göre kaplama oranı daha düşük olmaktadır. Bunun yanında; püskürtmeli piroliz yönteminde istenilen kalınlıkta kaplamalar elde edilmesi daha kolay olmaktadır. Ayrıca bu yöntemle tabaka halinde kaplama işlemi yapılması mümkün olmaktadır [26].

3.3.6. Pulvarizasyon yöntemi

Bu yöntemde malzeme üzerinden bir parça koparılıp kaplanmak istenilen malzeme içerisine yerleştirilmektedir. Bu işlem bombardıman yardımıyla yapılmaktadır. Bu sebeple teknik cihazlara gereksinim duyulmaktadır. Buda yöntemin maliyetini arttırmaktadır. Ayrıca bu yöntemle çok büyük miktarlarda kaplama yapılması mümkün olmamaktadır [26].

3.4. Gözenek Dağılımı ve Yüzey Alanının Belirlenmesi

Özellikle katalitik uygulamalarda önemli fiziksel para metrelerden biri olan birim katı ağırlığı başına katı yüzey alanının belirlenmesi kinetik verilerin değerlendirilmesi açısından oldukça önemlidir. Erimiş karbonat yakıt hücrelerinin anot ve katot elektrodlarında katalitik reaksiyon gerçekleştiği için hazırlanan numunelerin yüzey alanları ölçümlü elektrot etkinliğinin belirlenmesinde önemli bir parametredir.

Yüzey alanı bulunmasında ve gözenek dağılımının incelenmesinde adsorpsiyon izotermi kullanılmaktadır. Adsorpsiyon bir fazda bulunan iyon yada moleküllerin, bir diğer fazın yüzeyinde yoğunlaşması ve konsantrasyon olması işlemi olarak tanımlanabilir. Fiziksel adsorpsiyon, moleküller arası düşük çekim gücünden veya Van Der Waals' kuvvetlerinden dolayı meydana gelmektedir. Adsorbe olan molekül katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamıştır, yüzey üzerinde hareketli bir durumdadır. Bununla birlikte, adsorbat adsorbanın yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur. Fiziksel adsorpsiyon genellikle geri dönüşümlüdür (tersinir) [26].

Yüzey alanı ölçümü için Quantachrome marka Nova 2200 model yüzey ölçüm cihazı kullanılmıştır. Numuneler önce 120°C sıcaklıkta 3 saat kurutulduktan sonra numunenin tartımı alınmış ve sistemin örnek hücresine konulmuş ve deneyler yürütülmüştür. Önce katı numune içindeki bütün

gözenekler de-gas(gaz giderme) işlemiyle boşaltılır. Daha sonra numuneden nitrojen gazı geçirilirken numune hücresi sıvı azot içerirse girer ve gözenekler içerisindeki azotun gözenek yüzeylerinde yoğunlaşarak adsorplanması sağlanır. Daha sonra bir dedektör yardımıyla azot gazı dedekte edilir ve uygun korelasyonlarla yüzey alanı belirlenir. Ayrıca kullanılan cihaz adsorpsiyon aşamasında gönderilen azot miktarı ve kısmi basınçları ölçerek gözenek dağılımı hakkında bilgi vermektedir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

Yürütülen deneysel çalışmalarda erimiş karbonat yakıt hücresi anot ve katot malzemelerinin sentezleri yapılmış anot malzemesinin gözenekliliğini ve yüzey alanlarını arttırmak amacıyla yapıya krom eklenmiş ve anot yapılar alumina ile kaplanmıştır. Her malzemenin sentezlerinin yanında elde edilen malzemelerin bazı karakteristik (yüzey alanı, SEM görüntüsü, gözenekliliği, TGA-DTA) özellikleri belirlenmiştir. Bu amaçlar doğrultusunda çalışma 4 aşamada yürütülmüştür. Yürütülen çalışmalar sırasıyla aşağıda sıralanmıştır.

- 1-Anot ve katot sentezi için gerekli ham şeridin(Green Tape) üretilmesi.
- 2-Bir katot malzemesi olan nikel oksidin sentezi ve eldesi
- 3-Anot malzemesi olarak nikel, %5 krom içeren nikel-krom ve %10 krom içeren nikel-krom anot materyalinin hazırlanması ve Al_2O_3 ile kaplanması.
- 4-Yapılan tüm sentezlerin karakterizasyon çalışmaları.

4.1. Ham Şeridin Üretilmesi

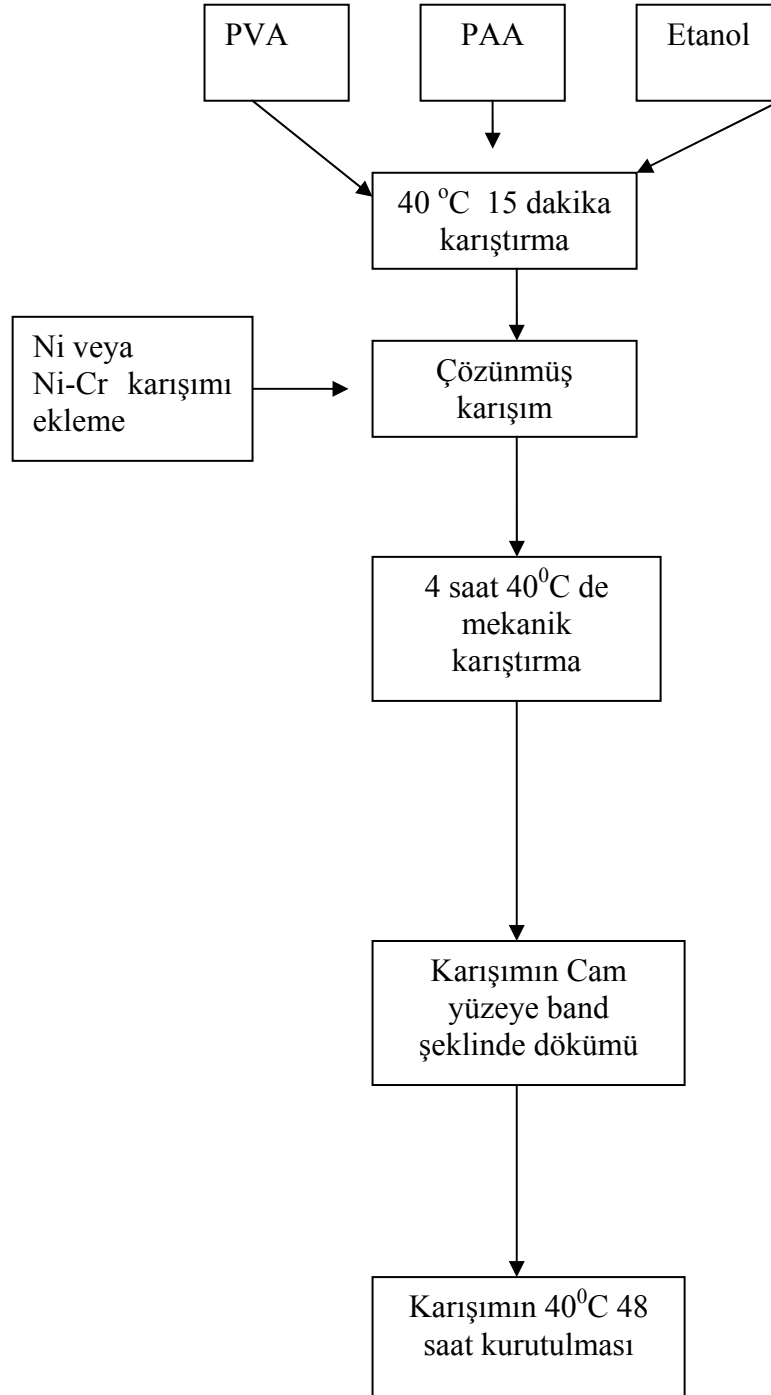
Erimiş karbonat yakıt hücresinin her iki elektrodunun (anot ve katot) plaka şeklinde sentezi için başlangıç maddesi olarak nikel tozu kullanılmış ve uygun bir polimerizasyon tekniği ile nikel şerit elde edilmiştir. Yapılan deneysel çalışmada 5-8µm partikül boyutundaki Merck marka saf nikel tozu kullanılmıştır. Nikel şeridin hazırlanması için gereken jel çözeltisinin hazırlanmasında bağlayıcı, çözücü, dağıtıcı gibi maddeler literatürde verilen temel plastik üretim malzemelerinden seçilerek kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan kimyasal bileşikler laboratuvar saflığında olup bunların üretici firmaları ve kimyasal özellikleri EK-4'te verilmiştir. Kullanılan kimyasallar ise Çizelge 4.1'de özetlenmiştir.

Çizelge 4.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Bağlayıcı	Çözücü	Dağıtıcı	Sentez maddesi
PVB (polivinil bütrol)	Etanol	PAA (poliakrilik asit)	Ni (nikel)
-	Bütanol	-	Cr (krom)

Ham şeridin üretilmesinde yöntem olarak şerit döküm (Tape-Casting) metodu kullanılmıştır. Şekil 4.1 de verilen özet prosedüre göre, toz halindeki PVB'den 1,5 gram tartılmış ve cam kap içerisine konulmuştur, daha sonra üzerine dağıtıcı olarak aynı miktarda sıvı PAA konumuş ve çözücü olarak 20 mL etanol bu yapının üzerine eklemiştir. Yapıda çözünmenin tam olması ve topaklaşmanın olmaması gereklidir. Bu amaçla elde edilen karışım 15 dakika 40°C da mekanik bir karıştırıcı ile karıştırılmıştır.

Elde edilen çözünmüş yapıya 5 gram nikel veya ağırlıkça %5 ve %10 Aldrich marka krom içeren nikel krom toz karışımı yavaşça eklemiş ve elde edilen çamurumsu karışım 15 rpm hızla çalışan mekanik karıştırıcı yardımıyla 4 saat 40°C'da karıştırılmış ve karıştırma işlemi sonucunda homojen bir yapı elde edilmiştir. Elde edilen karışım daha önceden 40°C'a getirilmiş olan polietilenle kaplı 10x6 cm boyutlarındaki cam plaka üzerine doktor bıçağı (Doktor Blade) yöntemiyle şerit şeklinde dökülmüştür. Daha sonra bu yapı 40°C'da 48 saat etüvde kurutulmuştur. Bu işlemler sonucunda 1,2 mm kalınlığında 10x6 cm boyutlarında ham şeritler elde edilmiştir.



Şekil 4.1. Şerit döküm metodu ile ham şeridin sentezi

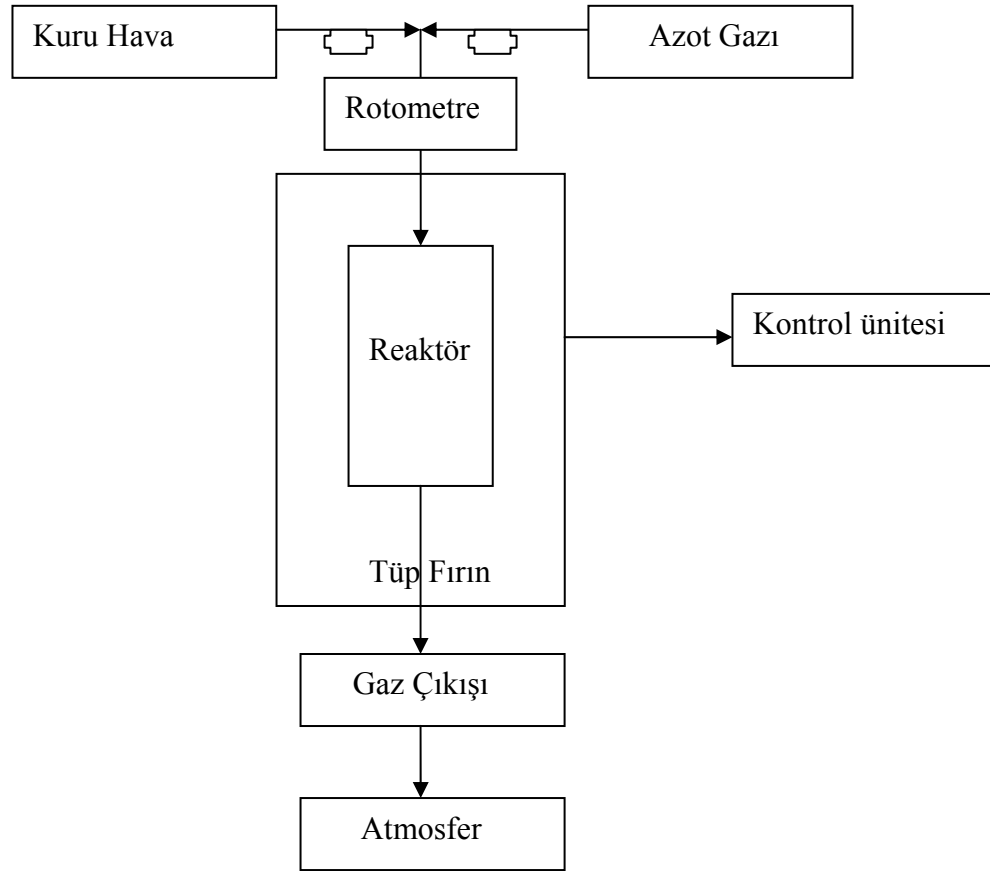
4.2. Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi Katodu Sentezi

Şerit döküm yöntemiyle 1,2 mm kalınlığında elde edilen ham, yeşil renkli nikel şerit plastik yapıda olup bu yapıdan bir makas yardımıyla 1,2 mm kalınlığında 2x2 cm boyutlarında 2 tane numune kesilerek 50°C'da 1 saat kurutulmuş ve sabit tartımı alınmıştır.

Bu numuneler Resim 4.1'de görülen iç çapı 3 cm, boyu 7,5 cm olan iç yüzeylerinde alumina yüzükler içeren paslanmaz çelik reaktör içerisine konulmuştur. Reaktör Şekil 4.2'de gösterilen deney düzeneğindeki tüp fırın içerisine yerleştirilmiş ve kalsinasyon işlemi yürütülmüştür.

Resim 4.2 de gösterilen deney sistemi, Carbolite marka Euroterm 2614 model değişken açılı bir tüp fırın, silindirik boyutlu çelik reaktör ve gaz tüpü ile 1/8" çelik boru, iğne vana ve rotametre içeren bağlantı elemanlarından oluşturulmuştur. Sisteme tüpten alınan kuru hava 1/8" çelik boru hattı ile verilmiştir. Daha sonra kalsinasyon deneyleri yürütülmüştür.

Bu sistemde gaz akış hızı(kuru hava) 25mL/min olarak ayarlanmış sistem 50°C dan 700°C'a kadar 5°C/min ısıtma hızında ısıtılmış ve 700°C da 2 saat kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Kalsinasyon sonucunda plaka şeklinde NiO yapı elde edilmiştir. Elde edilmiş olan NiO plaka tartılmış ve analizler için saklanmıştır.



Şekil 4.2. Erimiş karbonat yakıt hücresi katot sentezi sistemin şematik gösterimi

4.3. Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi Anodu Sentezi

Bölüm 4.1’de anlatılan ham nikel şerit döküm işlemlerinde, anot ham maddesi olarak nikel, %5 krom içeren nikel-krom ve %10 krom içeren nikel-krom şeritleri hazırlanmıştır. Bu şeritlerin hazırlanmasında krom tozu oranı ağırlıkça (Aldrich marka) %5 ve %10 olan , karışımın toplam ağırlığı 5 gr olan şeritlerin dökümü yapılmıştır. Elde edilen her üç şerit numunelerinden 1,5 cm çapında makasla dairesel kesitli örnekler kesilmiş ve bu örneklerden anot malzemeleri sentezlenmiştir. Anot malzemesi sentezinde de gene Şekil 4.2’de verilen deney sistemi kullanılmıştır. Bu sistemde kuru hava yerine %99,99’luk hidrojen gazı ve %99,9’luk nitrojen gazı kullanılmıştır. Sistemde nitrojen gazı inert gaz olarak kullanılmıştır. Anot sentezinde hidrojenasyon işlemi

yapılmıştır. Her bir numune için tekrarlanan hidrojenasyon deneylerinde Çizelge 4.2’de verilmiş olan gaz karışım yüzdeleri kullanılmıştır. Her iki gazın hızları toplamı gaz hızı 30mL/min olacak şekilde sisteme verilmiştir.



Resim 4.1. Anot sentezinde kullanılan reaktör



Resim 4.2. Anot sentezinde çalışılan sistemin görünümü

Çizelge 4.2. Anot sentezi için deneysel parametreler

Sıcaklık $^{\circ}\text{C}$	Hidrojen gazı Yüzdesi	Azot gazı Yüzdesi	Süre (saat)
500	% 100	-	0,5
650	% 50	% 50	1,0
800	% 30	% 70	1,5

Tüp fırının sıcaklığı Çizelge 4.2’de belirtilen sıcaklıklara getirilerek farklı bekleme sürelerinde hidrojenasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Tüp fırını istenilen sıcaklığa 5mL/min ısıtma hızıyla getirilmiştir. Hidrojenasyon işlemi sırasında sıcaklığın ve gaz akışının etkisi ile organik maddeler reaktör çıkışından uzaklaştırılmıştır. Her bir örnek için elde edilen anot malzemeleri (Ni,%5’lik Ni-Cr,%10’luk Ni-Cr) analizler ve Al_2O_3 ile kaplama deneylerinde kullanılmıştır.

4.4. Sol-Jel Metodu ile Alumina Hazırlanması ve Kaplama İşleminin Yapılması

Endüstriyel uygulamalarda saf nikel ve nikel-krom anotların yüzey alanı kısıtlamasından (düşük olduğu için) dolayı yüzey alanlarının artırılması amacıyla çeşitli yöntemler denenmektedir. Bu amaçla elde ettiğimiz anot malzemelerinin yüzeylerini Al_2O_3 ile kaplanması deneyleri yürütülmüştür.

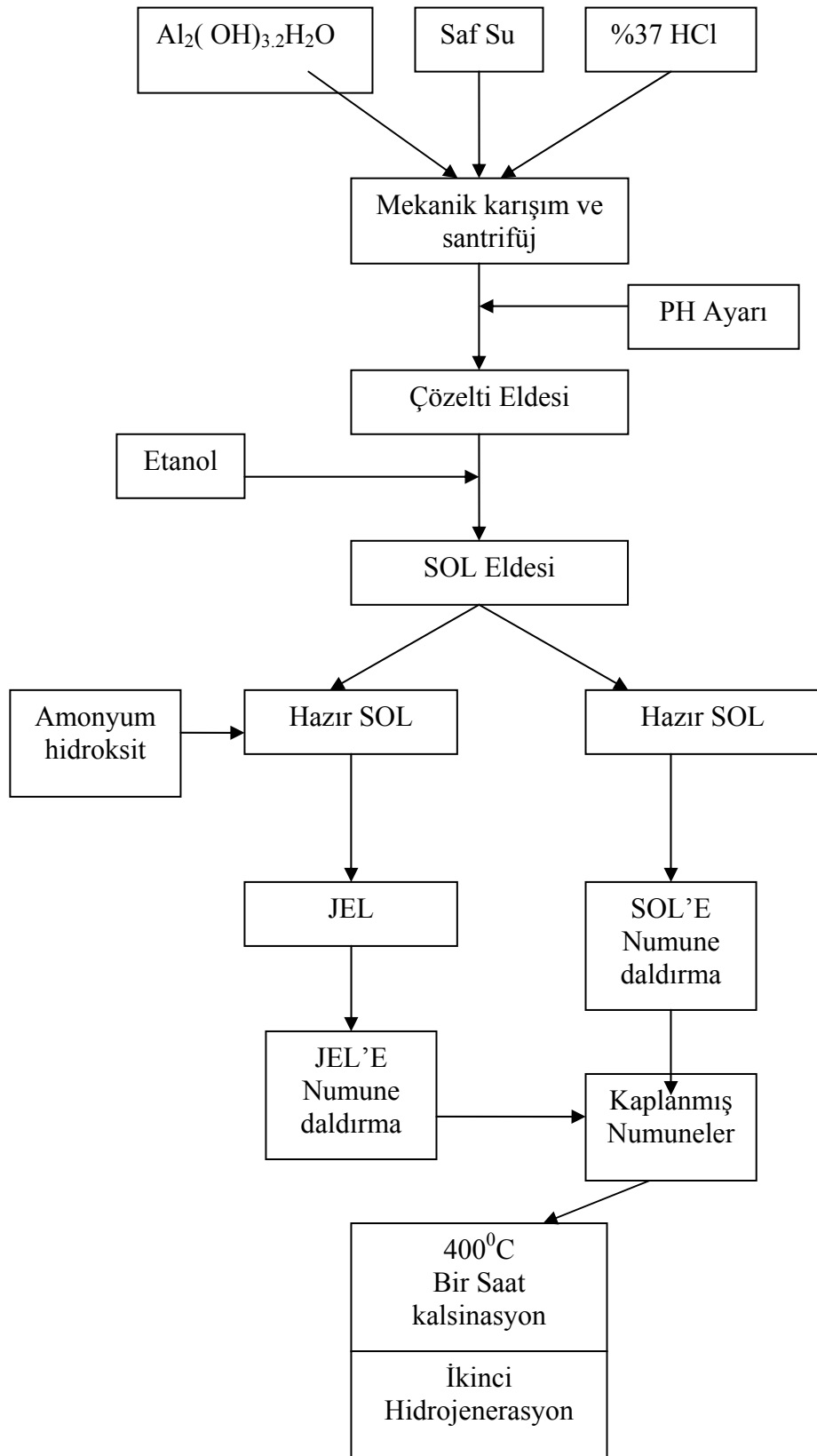
Nikel ve nikel-krom anotları kaplamak amacıyla önce sol-jel metodu kullanılarak aluminanın çözeltisi sentezlenmiştir. Başlangıç maddesi olarak toz halindeki Sigma marka, boemite ($Al_2(OH_3)2H_2O$) çözücü olarak saf su, etanol, asit ve hidroklorik asit kullanılmıştır.Yapılan deneysel çalışmanın yöntemi Şekil 4.3’de gösterilmiştir. Şekil 4.3’de verilen özet yöntemde gösterildiği gibi, 50 gram $Al_2O_3.H_2O$ tozu üzerine 2 mL %37’lik Aldrich Marka HCl ve 100 mL saf su konularak oda sıcaklığında mekanik karıştırıcı yardımıyla 10 rpm hızında 2 saat süreyle karıştırılmıştır. Daha sonra oluşan çözelti santrifüj edilmiş ve bulanık bir çözelti elde edilmiştir. Bu bulanık çözeltiye Fluka - Riedel-de marka saf (absolute) etanol eklenmiştir. Etanol eklenmesi sonucunda yapı sol halini almıştır. Etanol eklenmesi sırasında pH kontrolleri yapılmış ve çözeltinin bazik olması sağlanmıştır.

Elde edilen sol çözeltisi iki eşit parçaya bölünerek ikinci kısma 0,5 mL 0,02 M amonyum hidroksit ilave edilerek Al_2O_3 ’ün jelleşmesi sağlanmıştır. Daha sonra Bölüm 5.3’de anlatıldığı gibi hazırlanmış olan nikel, % 5 krom içeren

nikel-krom ve %10 krom içeren Nikel-krom anot materyallerinden 1x1 cm boyutlarında 2 şer numune alınmış 120°C'de 1 saat kurutulmuş ve sabit tartımı alınmıştır.

Numunelerden biri sol diğeri jel içerisine emdirme-daldırma(impregnation) metodu gereğince daldırılmıştır. Her bir numune hem sol hem de jel içerisinde 15 dakika bekletilmiş çıkarılmış tekrar 120°C'da kurutulmuş tekrar tekrar yapılan bu işlemle tartımları alınmış,tartımlar sabitlenene kadar devam edilmiş ve kaplama işlemi sonlandırılmıştır.

Kaplanan numuneler fırında 400°C atmosfer basıncında 1 saat hava ile kalsine edilmiştir. Bölüm 4.3'de anlatıldığı gibi ikinci kez hidrojenasyona tabi tutulmuştur.



Şekil 4.3. Anot malzemelerinin kaplanma işleminin şematik gösterimi

4.5. Karakterizasyon Çalışmaları

Erimiş karbonat yakıt hücresi anot ve katot malzemeleri Bölüm 4.1 ve 4.2’de anlatıldığı gibi sentezlendikten sonra yapılarını incelemek amacıyla SEM görüntüleri çekilmiş, yüzey alanları ölçülmüş, gözeneklilik, katı yoğunluğu, görünür yoğunlukları hesaplanmış ve TGA-DTA analizleri yapılmıştır. Sentezlenmiş olan her bir anot ve katot maddesinden 0,5x0,5 cm boyutlarında örnekler kesilerek analizlerde kullanılmıştır.

4.5.1. SEM analizleri

Anot olarak hazırlanmış olan Nikel, %5’lik Nikel-Krom ve %10’luk Nikel-krom alaşım plakalar ve alumina ile kaplanmış örneklerin mikro yapılarını daha iyi gözleyebilmek amacıyla taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. SEM analizlerinde JEOL marka 55/560 model cihaz kullanılmıştır. Örnekler çok küçük boyutlarda kesilerek (2mmx2mm) cihazın görüntüleme haznesine konulmuştur. Daha sonra 15kV ivmeleme voltajında SEM görüntüleri çekilmiştir.

4.5.2. Yüzey alanı ölçümleri

Kalsinasyon ve hidrojenasyon işlemleri sonucunda elde edilen numunelerin gözenek dağılımlarını ve yüzey alanlarını belirlemek amacı ile BET izotermi prensibine göre çalışan Quantochrome marka Nova 2200 model yüzey alanı analizörü kullanılmıştır. Bölüm 5.1’de anlatıldığı gibi hazırlanmış olan numuneler daha küçük parçalar halinde kırılarak sabit tartımları alınmıştır. Daha sonra cihazın analiz hücresine konulmuş 120⁰C sıcaklıkta 1 saat gaz giderme işlemi uygulanmıştır. Bu işlem sonrasında analiz hücreleri sıvı azot kabına daldırılmış ve hücre içerisine azot gazı gönderilmiştir. Analiz bilgisayar yardımıyla kontrol edilmiş ve analiz sonuçlarının grafiksel ve sayısal çıktıları alınmıştır. Bu çıktılar EK-2’de verilmiştir.

4.5.3. TGA-DTA analizleri

NiO sentezlerinde başlangıçtan itibaren reaksiyonların gelişimini incelemek amacıyla katot için kullanılacak nikel şeritten 0,5x0,5 cm boyutlarında örnekler alınmış ve örneklerin TGA ve DTA analizleri yapılmıştır. Analizler Setrama marka 10011761 model TGA-DTA cihazında yapılmıştır.

Şerit döküm yöntemiyle hazırlanan ham plakanın TGA ve DTA eğrileri hava ortamında, 25-850°C arasında, 5°C dakika⁻¹ ısıtma hızında elde edilmiştir. Nikel şeritten nikel oksit eldesi sentezinin, su ile organiklerin uzaklaşması, oksidasyon reaksiyonu ve madde oluşumunun tamamlanması olmak üzere üç aşamada gerçekleştiği gözlenmiştir.

4.5.4. Ni ve Ni-Cr yapının katı yoğunluğu, görünür yoğunluğu ve gözenekliliğinin belirlenmesi

Katı yoğunluğu, görünür yoğunluk ve gözeneklilik TS2244 ve TS 9179'e göre analitik olarak belirlenmiştir. Bu amaçla örnekleri kendini ıslatan ve ıslatmayan iki farklı sıvı içerisine daldırılmıştır. Sıvılarda oluşan hacim artışları kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır. Bu çalışmada 5 mL civa ve 5 mL etanol kullanılmıştır. Bu iki sıvı iki farklı mezura alınmış ve bölüm 5.1'de anlatıldığı gibi hazırlanmış ve alumina ile kaplanmış anot materyali (nikel, %5'lik Nikel-Krom ve %10'luk Nikel-Krom materyalleri) sırasıyla bu iki sıvı içerisine atılarak hacim artışları ölçülmüştür. Detaylı hesaplamalar EK-1'de verilmiştir.

5. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ

Erimiş karbonat yakıt hücresi için anot malzemesi olarak nikel, %5 ve %10 krom içeren nikel-krom plakalar ve bunların alumina ile kaplanmış örnekleri, katot malzemesi olarak nikel oksit plakların sentezlendiği çalışmanın ilk aşamasında ham nikel şerit sentezi yapılmıştır. Daha sonra ham şeritten katot malzemesi olarak NiO'in, anot materyali olarak nikel ve %5 ve %10 krom içeren nikel-krom anot malzemesi sentezlenmiştir. Hazırlanan anot plakaları daha sonra alumina ile kaplanmıştır. Anot ve katot malzemelerinin karakteristik özelliklerini belirlemek amacı ile SEM, BET, gözeneklilik ve TGA-DTA analizleri yapılmıştır. Bu bölümde elde edilen deneysel bulguların sonuçları değerlendirilmiştir.

5.1. Anot ve Katot için Gerekli Ham Şeridin Sentezlenmesi

Nikel ve nikel-krom bantların sentezlenmesi sırasında literatüre benzer olarak şerit-döküm(Tape-Casting) metodu kullanılmıştır [25]. Şerit döküm metodunun uygulanmasının kolay olması, maliyetinin düşük olması, homojen ve istenilen yapıda malzeme sentezlenmesini sağlaması nedeniyle sentez aşamasında bu metot kullanılmıştır. Bu metot sayesinde istenilen kalınlıkta, geometride ve düzgün yapıda şeritler elde edilmiştir. Bu sentez sırasında nikelin yoğunluğunun fazla olması nedeniyle nikel yapıda çökme görülmektedir. Bunu gidermek amacı yapıda PAA, balık yağı, endüstriyel dağıtıcılar PEG,PVB,PVA, plastikleştiriciler, etanol, bütanol ve n-Hekzan çözücüleri kullanılmıştır[25]. İlk olarak toz nikel yapıya eklenmeyerek uygun çözücü, plastikleştirici ve dağıtıcı bulunmaya çalışılmıştır. Literatürden farklı olarak oda sıcaklığı yerine 40°C yapılmış çözünme oranlarının daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır. Bir diğer farklılık ise literatürde bilyeli değirmen kullanılmasına rağmen, bu çalışmada mekanik karıştırma işlemi yapılmıştır. Bunun neticesinde toz halindeki nikel yapının karıştırıcıya yapışması önlenmiştir.

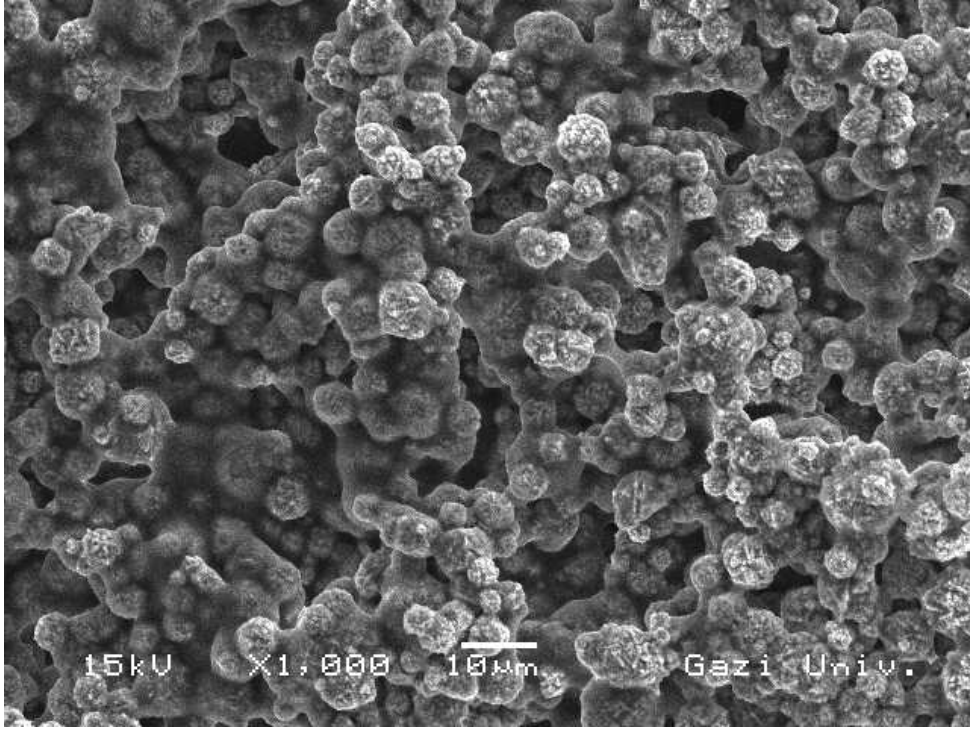
Katot için yapılan çalışmada sadece 5-8µm boyutlarındaki nikel kullanılmış, anot için ise nikel yanında 2-4µm boyutlarındaki krom ilave edildikten sonra şerit döküm (Tape-Casting) metodu kullanılarak ham bandın sentezi yapılmıştır. ham band dökümünde kullanılan jel bileşenleri ve ağırlıkça yüzdeleri Çizelge 5.1’de özetlenmiştir.

Çizelge 5.1. Ham şeridin üretiminde kullanılan kimyasal miktarları ve yüzdeleri

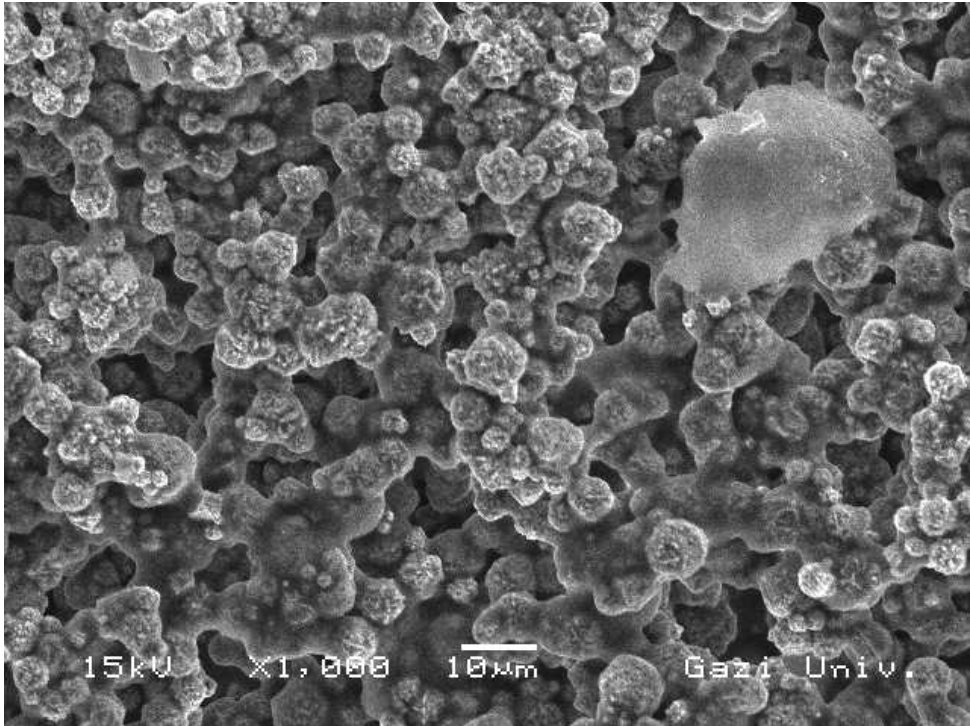
	%w/w	Miktar(g)
Nikel	21	5
PAA	6	1,5
PVB	6	1,5
Etanol	67	16
Toplam	100	24

Oluşturulan jel uygun karşıma geldiği anlaşıldıktan sonra önce vakum ortamında tutulmuş ve daha sonra etüvde 40°C’da 48 saat kurutulmuş ve yapıdaki etanol uzaklaştırılmıştır. Literatürde nikel oranının %50, dağıtıcı oranının %3, bağlayıcı oranının %6, çözücü oranının ise %41 olduğu görülmüştür [25]. Bu oranlardaki farklılığın kullanılan organik yapıların molekül ağırlıklarına ve çalışma sıcaklığından farklılık gösterdiği sonucuna varılmıştır.

Şerit dökümünde kullanılan kimyasalların türü ve miktarının uygun seçilip seçilmediğine şerit döküm işlemi yapıldıktan sonra alınan numunelerin elektron mikroskobundan alınan resimlerine bakılarak karar verilmiştir. Nikel şerit için alınan SEM görüntüsü Resim 5.1’de, %10 nikel-krom yanın SEM görüntüsü Resim 5.2’de verilmiştir.



Resim 5.1. Ham nikel şerit için 15 kV'de alınan SEM görüntüsü



Resim 5.2. Nikel-Krom şerit için 15 kV'de alınan SEM görüntüsü

Resim 5.1 ve Resim 5.2’de görülen SEM görüntüleri incelendiğinde, nikel partikülleri, krom partikülleri ve organik yapı görülmektedir. Şeritler üzerinde yapılan taramalarda lokal nikel ve krom yığılmaları görülmemiştir. Yapılan araştırmada anot ve katot malzemelerinin gözenekliliği ve yüzey alanının ayarlanmasında şerit döküm ile elde edilen şeritteki nikel ve krom dağılımıyla doğrudan ilgili olduğu belirlenmiştir [16]. SEM görüntüleri alınan şerit yapılarında nikel ve krom partiküllerin organik yapı içerisindeki dağılımının düzgün olduğu gözlemlenmiştir.

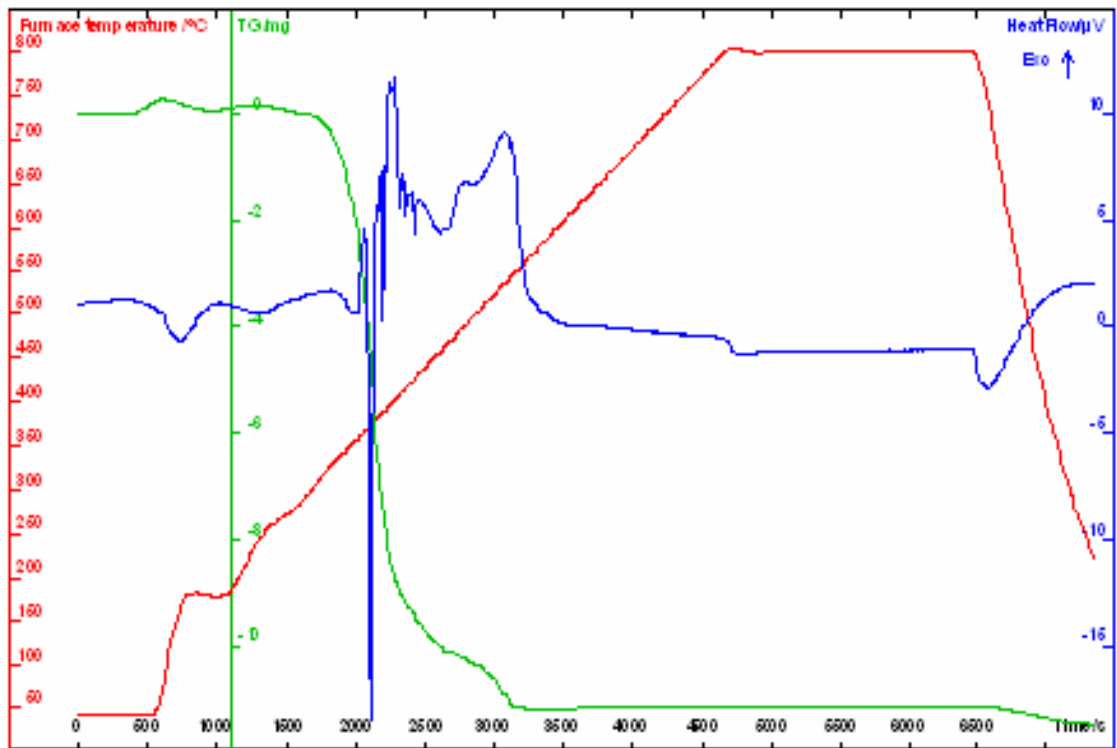
5.2. Nikel Oksit Katot Plakanın Sentezi

Yapılan literatür araştırması neticesinde erimiş karbonat yakıt hücresinde katot materyali olarak nikel oksit kullanıldığı görülmüştür [25]. Bölüm 4.1’de anlatıldığı gibi hazırlanmış olan nikel şeritten 1x1 cm boyutlarında iki numune alınmıştır. Bu numunelerden birisi bölüm 4.2’de anlatıldığı gibi kalsine edilmiş ve katot plaka elde edilmiştir. Diğer numune ise TGA-DTA cihazında kalsine edilmiştir.

Plaka halinde sentezlenmiş olan numunenin SEM görüntüsü Resim 5.3’de gösterilmiştir. Görüntü incelendiğinde yapıda kısmi sinterleşmenin gerçekleştiği açıkça görülmektedir. Ayrıca Şekil 5.3 incelendiğinde yapıdaki partikül boyutunun 6µm civarında olduğu, gözenekli yapının nikel oksit yapı üzerinde oluştuğu görülmektedir.

TGA-DTA analizöründe nikel oksit katot materyali sentezlenmiştir. Elde edilen TGA-DTA analiz sonucunda Şekil 5.1 de görüldüğü gibi, 100°C’ye kadar bir kütle kaybının ve ısı değişimin olmadığı görülmüştür. 100°C civarlarında yapıda %2-3 civarında bir kütle kaybının olduğu ve endotermik yönde ısı değişimin olduğu gözlenmiştir. Bu değişimin sebebinin PAA içerisinde bulunan suyun ortamdaki uzaklaşması olduğu sonucuna varılmıştır.

Yaklaşık 350°C kadar yapıda önemli bir kütle kaybının ve ısı değişimin olmadığı, 350-400°C arasında ise %10 civarlarında ani bir kütle kaybının olduğu ve yüksek miktarda ilk olarak endotermik sonra ekzotermik yönde ısınin açığa çıktığı görülmüştür. Yapıda buluna PAA ve PVB organik yapılarının bu sıcaklık aralığında önce bozulduğu ve daha sonra ortamdan ısı alarak uzaklaştığı sonucuna varılmıştır. Yapıda 600-650°C civarlarında ekzotermik yönde bir ısı değişimi olduğu ve çok az da olsa bir kütle artışı olduğu görülmüştür. Bu sıcaklık aralığında yapıda bulunan nikelin nikel oksit yapıya dönüştüğü sonucuna varılmıştır. TGA-DTA analizleri sonucunda nikel oksit yapının literatüre benzer şekilde 650°C dönüştüğü belirlenmiştir [25].



Şekil 5.1. Nikel şeridin TGA-DTA kalsinasyonu



Resim 5.3. NiO'in SEM görüntüsü

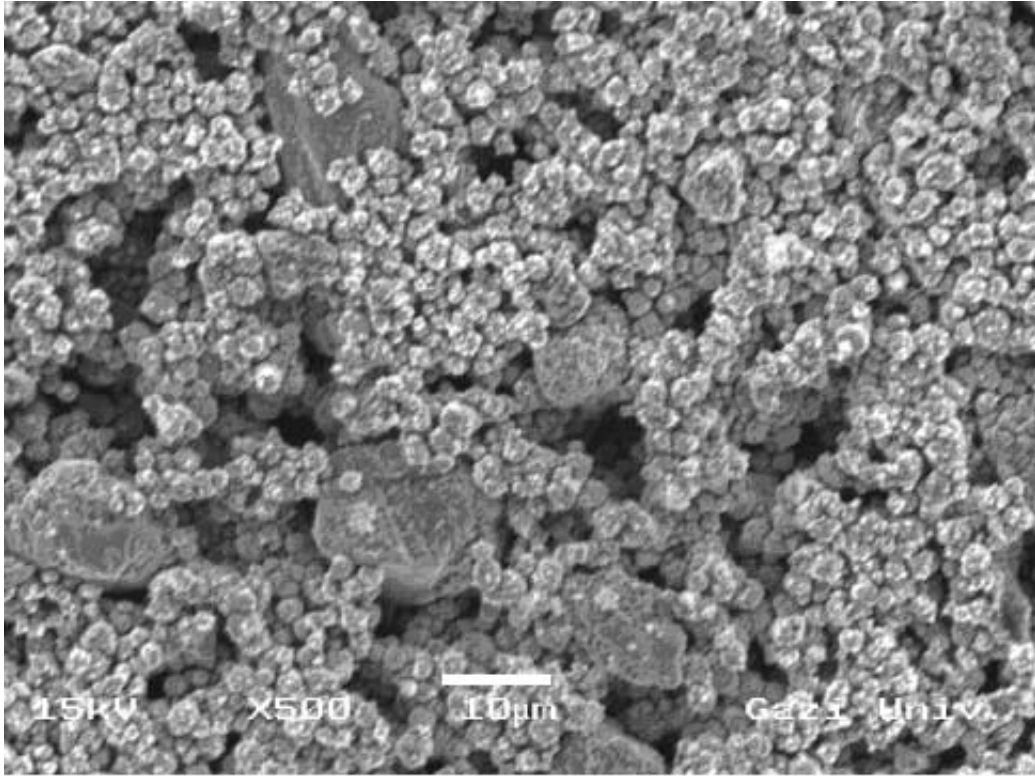
5.3. Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi Anodu Sentezi

Erimiş karbonat yakıt hücresinde anot malzemesi olarak Nikel ve iki farklı nikel yüzdesinde Nikel-Krom karışımları kullanılmış ve bu anot malzemelerinin alumina ile kaplanması deneyleri yürütülmüştür. Anot malzemelerinin plaka şeklinde sentezlenmesinde Bölüm 4.1'de verilen prosedür uygulanmıştır.

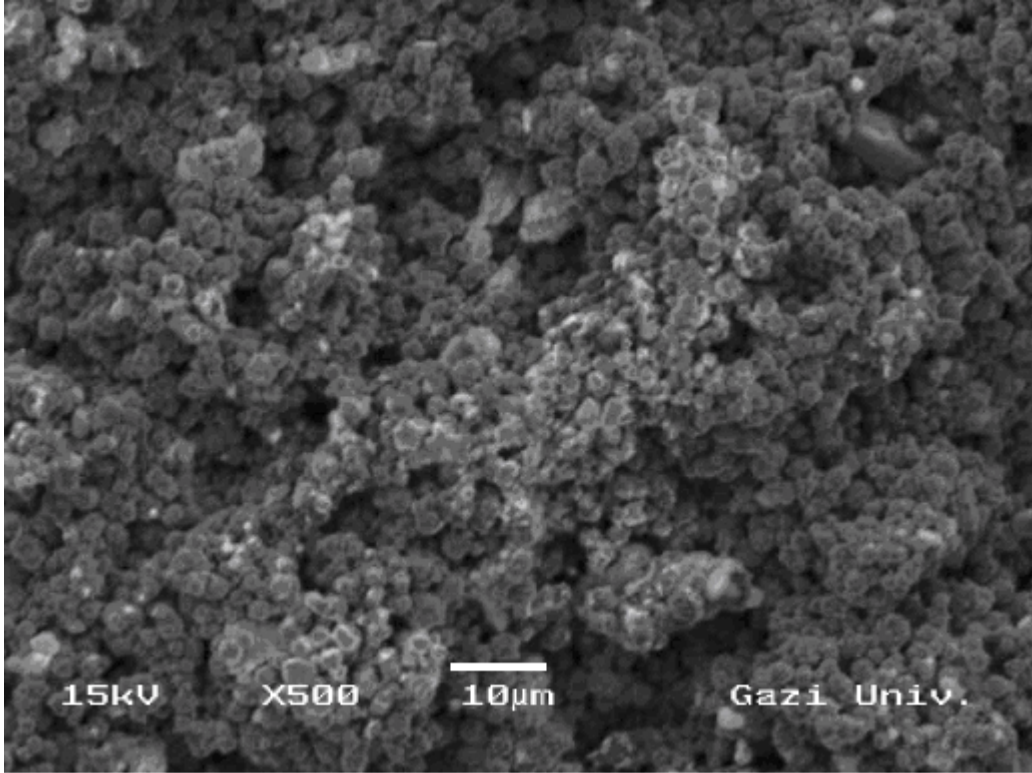
Yapılan literatür araştırmaları sonucunda nikel, nikel-krom şeritlerinden anot yapının elde edilmesinde çok iyi indirgen olan hidrojen gazının kullanıldığı, hidrojenasyon sıcaklığının 600-700⁰C civarında olduğu, hidrojenasyon için gaz bileşiminin %30 hidrojen, % 70 azot atmosferde yapıldığı görülmüştür [28]. Bu çalışmada benzer olarak 500-800⁰C arasındaki sıcaklıklarda hidrojenasyon yapılmış ve gaz bileşimi %30-%100 hidrojen olacak şekilde 3 farklı gaz bileşiminde hidrojenasyon deneyleri yürütülmüştür. Diğer

tarafından benzer deneyler alumina ile kaplanmış nikel ve nikel-krom örnekleri için de tekrarlanmıştır. Bu çalışmalardan elde edilen anot plakalardan alınan örneklerin SEM görüntüleri, BET yüzey alanları, nikel ve nikel krom anotların ayrıca görünür yoğunlukları ve poroziteleri hesaplanmıştır.

İlk olarak 650 ve 800°C sıcaklıklarda %5 ile %10 nikel-krom anot yapılarının hidrojenasyon denemeleri yapılmıştır. Bu çalışmalarda gaz hızı %30 Hidrojen, %70 Azot, 30 ml/dak olacak şekilde sürdürülmüştür. Elde edilen anot yapılarının SEM görüntüleri Resim 5.4 ve 5.5 de verilmiştir.



Resim 5.4. 650°C sinterlenmiş %5 krom içeren anot yapı



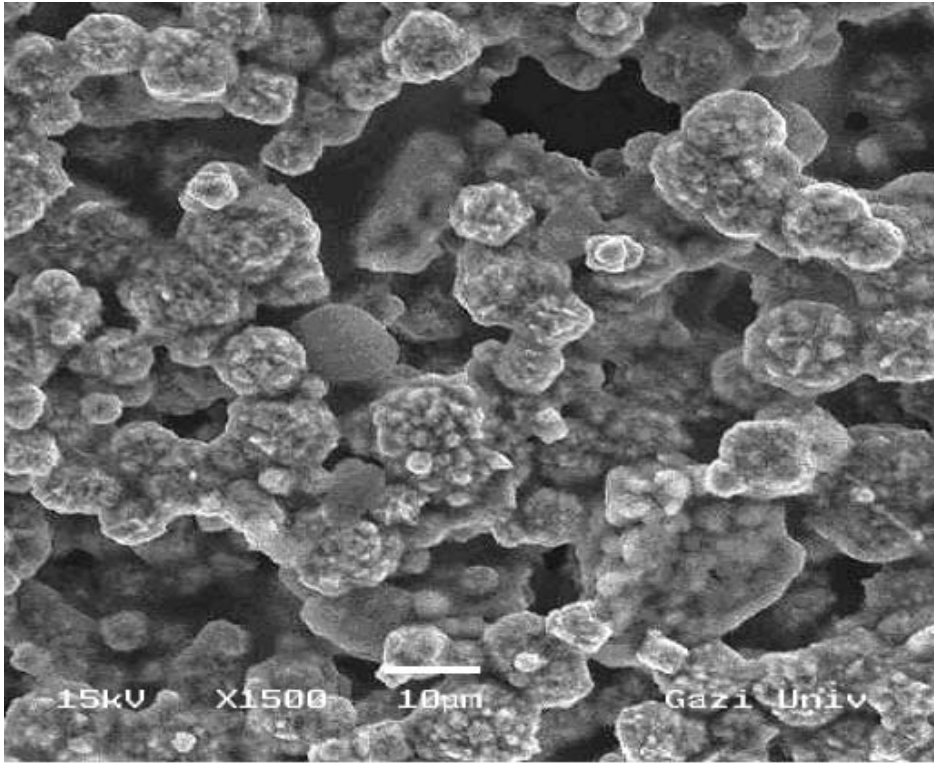
Resim 5.5. 800°C sinterlenmiş %5 krom içeren anot yapı

650 ve 800°C'da yapılan indirgenme ve sinterizasyon sonucunda elde edilen anot yapıda, organik malzemelerin tamamen uzaklaştığı ve sinterleşmenin tamamlandığı görülmüştür. Resim 5.4 ve 5.5 incelendiğinde sıcaklığın artmasıyla yapıda çok önemli bir değişikliğin olmadığı, hemen hemen aynı olduğu görülmüştür. Bu nedenle literatürle eş olarak 650°C sıcaklığın uygun olduğu gözlemlenmiştir [28]. Yapılmış olan çalışma sonrasında nikel, %5 krom içeren nikel, %10 krom içeren nikel-krom anotların SEM görüntüleri çekilmiştir. EK-3 incelendiğinde nikel anot sentezlenirken bazı noktalarda lokal yığılmalar görülmüş yer yer az da olsa organik yapının uzaklaşmadığı görülmüştür. Nikel anot yapının partikülleri arasında 1-10µm boşluklar olduğu görülmektedir. EK-3 Resim 3.3 ve 3.4 incelendiğinde düzgün bir yapının oluştuğu, organik yapının tamamen uzaklaştığı ve oluşan partiküller arasında 4-8µm arasında boşluklar olduğu görülmektedir.

Ayrıca EK-3 Resim 3.4 incelendiğinde makro gözenek yapısında yer yer görülmektedir. EK-3 Resim 3.5 ve 3.6 incelendiğinde ise yapıda makro gözenek yapının çok düşük olduğu ve partiküller arasında boşlukların görülmediği belirlenmiştir.

Krom içeriği %10 olan sinterlenmemiş şerit anoda ait elektron mikroskobu görüntüsü Resim 5.6 da verilmiştir. Resim 5.6 da görüldüğü gibi yapıda. Krom ve nikel yapının içersinde düzgün bir şekilde dağıldığı gözlenmiştir.

Bunun yanında Resim 5.6 incelendiğinde, yapıdaki partiküller arasındaki boşlukların yaklaşık 5µm civarında olduğu ve yapı üzerinde makro gözeneklerin oluştuğu gözlemlenmiştir.



Resim 5.6. %10 krom içeren nikel-krom şeridin SEM görüntüsü

5.4. Anot Malzemelerinin Alümina ile Kaplanması

Anot malzemelerinin katı yüzey alanları yanında gözeneklikleri (porozite) de özellikle hücrede gaz akışı ve basınç düşüşü açısından önemli bir karakteristik özelliktir. Yapılan araştırmalarda erimiş karbonat yakıt hücrelerinde kullanılan nikel ve nikel krom anot malzemelerinin metal ve metal alaşımı olmaları nedeniyle şerit döküm yönteminde yüzey alanlarının ve gözenekliliğin istenildiği kadar arttırılamadığı gözlenmiştir.

Anot reaksiyonlarında etkinliğin arttırılması, gaz akışı ve basınç düşüşü gibi parametrelerin geliştirilmesi amacıyla anot yüzeyinin iletkenliğini değiştirmeyecek oranda bir alkali oksit ile kaplanarak arttırılması yoluna gidildiği yada başka bir malzeme eklendiği görülmüştür. [9]. Bu nikel yapıya ek olarak krom katılmış ve çalışmada iyi bir yüzey alanı arttırıcı olan Al_2O_3 kaplama maddesi olarak seçilmiştir.

Kaplama deneylerde, $650^{\circ}C$ de hidrojenereasyona tabi tutulmuş olan nikel, %5 krom içeren nikel-krom ve %10 krom içeren nikel-krom anotları sol-jel metodu ile hazırlanan alumina çözeltisi kullanılarak yüzey kaplama işlemi yapılmıştır. Sol-jel metodu hem kolay,ucuz olması hem de kimyasal homojenliğinin yüksek olması nedeniyle tercih edilmiştir. Çalışmada Al_2O_3 'ün $Al_2(OH)_3 \cdot 2H_2O$ dan hazırlanan sol çözeltisi ve jel çözeltisi kullanılmıştır. Kaplama işleminde daldırma-emdirme (impregnation) metodu kullanılmıştır. Çalışmanın özet prosedürü Şekil 4.3 verilmiştir. Kaplama işlemi sıklıkla kullanılan literatürde Emdirme-Daldırma metodu kullanılarak yapılmıştır [9]. Emdirme-Daldırma metodu; kolay ve ekonomik olması,ve yüksek kaplama oranı elde edilmesi sebebiyle tercih edilmiştir.

Alumina Sol ve Jel hazırlanırken en önemli parametre pH tır. pH'ın uygun olmaması durumunda aluminanın jel yapıya dönüşmediği gözlenmiştir. pH 8,5-9,0 değerinde sol ve Jel yapının anot aktif yapısına kaplandığı görülmüştür.

Anot malzemelerinden alınan numuneler çözeltinin hem sol kısmıyla hem de Jel kısmıyla 5'er kere kaplamaya tabi tutulmuştur. Elde edilen kaplama sonuçları Çizelge 5.2 ve Çizelge 5.3'de özetlemiştir. Çizelgelerde her bir daldırma işleminde ulaşılan ağırlık artış yüzdeleri verilmiştir.

Çizelge 5.2. Al_2O_3 sol ile kaplama sonucunda anot malzemelerinin Al_2O_3 ile kaplanma yüzdeleri

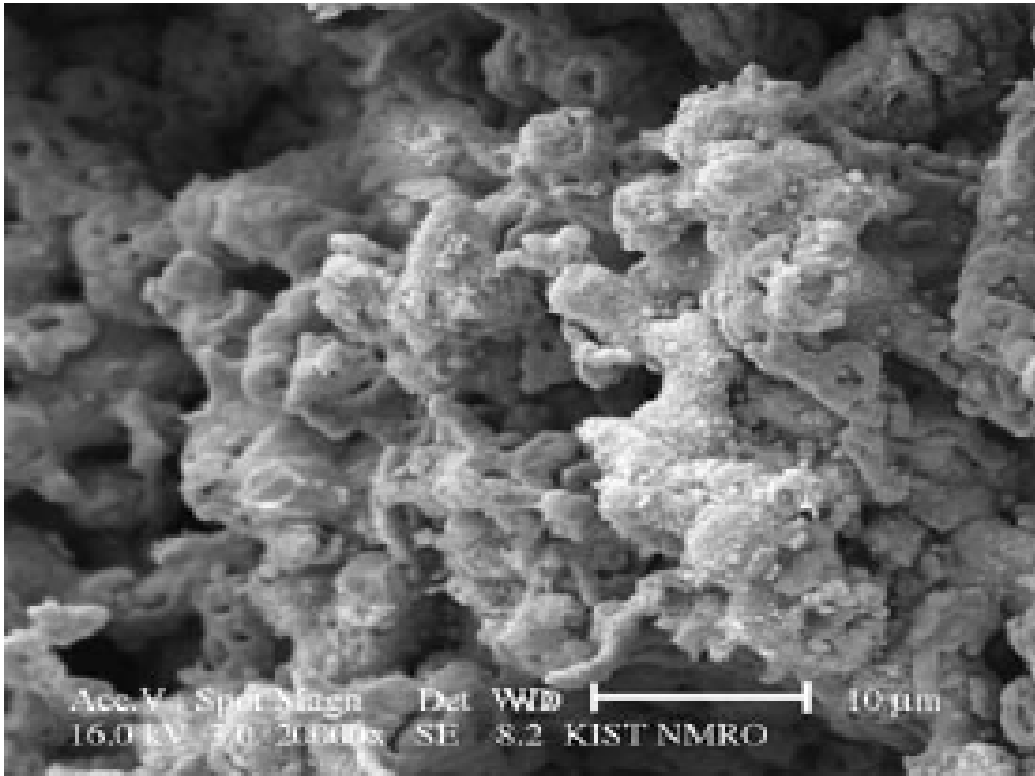
	Ağırlık artış yüzdeleri				
	1.kaplama	2.Kaplama	3.Kaplama	4.Kaplama	.Kaplama
Ni	1,09	1,61	2,86	4,29	4,29
%5 Ni-Cr	6,48	10,91	13,76	13,76	13,76
%10 Ni-Cr	1,45	2,91	4,97	5,32	7,87

Çizelge 5.3. Al_2O_3 jelin kullanımıyla anot malzemelerinin Al_2O_3 ile kaplanma yüzdeleri

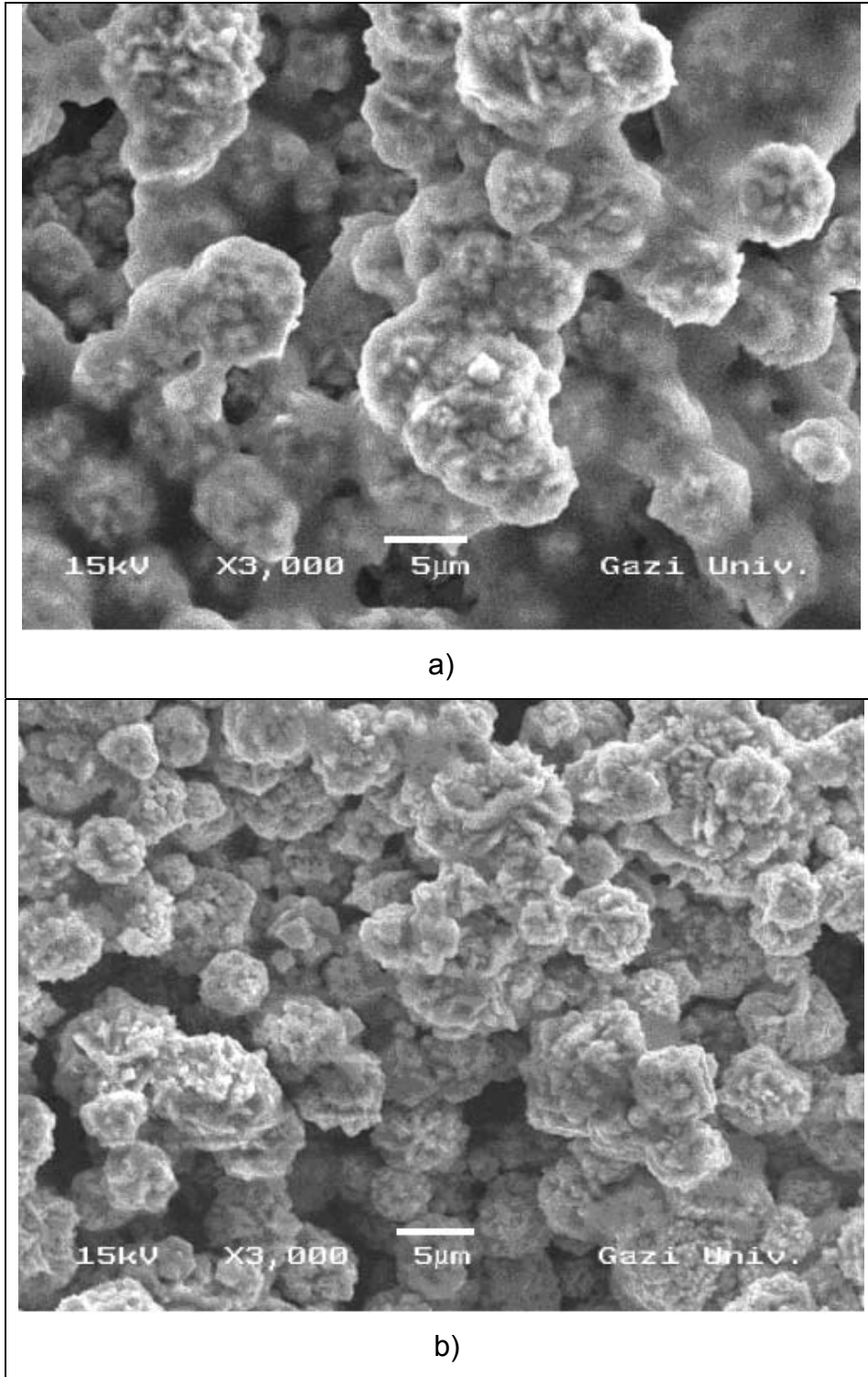
	Ağırlık artış yüzdeleri				
	1.kaplama	2.Kaplama	3.Kaplama	4.Kaplama	5.Kaplama
Ni	0,19	0,775	1,59	1,59	1,59
%5 Ni-Cr	0,73	1,34	1,56	1,96	1,98
%10 Ni-Cr	0,6	1,2	1,5	1,95	1,95

Çizelge 5.2 ve 5.3 incelendiğinde en yüksek kaplama oranının sol ile kaplanan % 5 krom içeren nikel yapıda olduğu görülmektedir. Jel yapıda ise kaplama oranlarının çok düşük olduğu görülmüştür. Jel yapının özellikle çok viskoz olması ve malzeme yüzeyine çok kuvvetli yapışması nedeniyle kaplamanın az olduğu sonucuna varılmıştır. Sol ile kaplama yapılmasının uygun olacağı sonucuna varılmıştır.

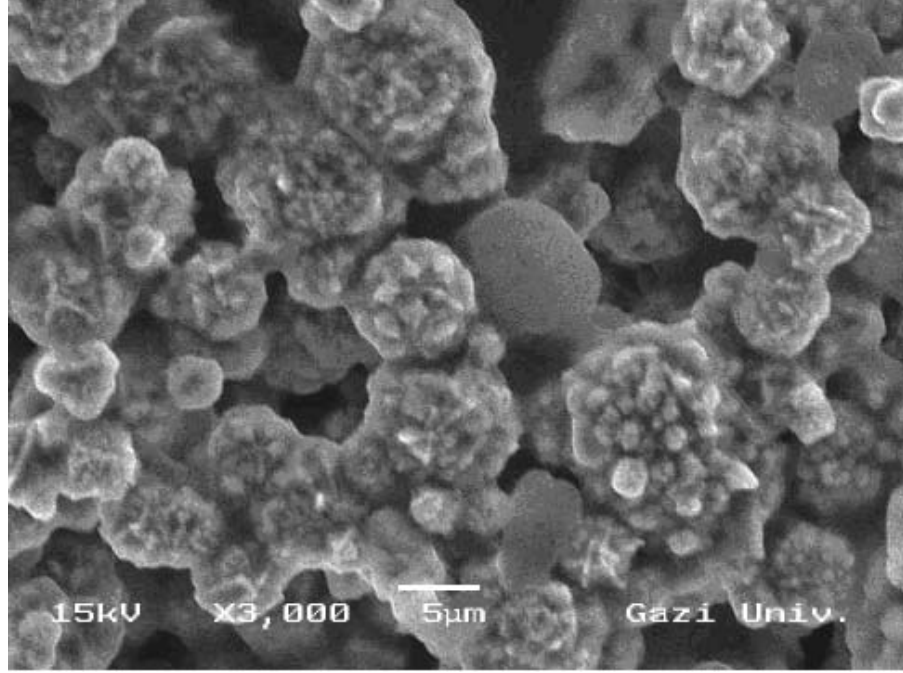
Alumina ile kaplanmış yapıların SEM görüntüleri Resim 5.8, 5.9 ve 5.10'da verilmiştir. Bu görüntülerin incelenmesi sonucunda en iyi kaplanmış yapının %5 krom içeren nikel-krom yapı olduğu sonucuna varılmıştır. Elde edilmiş olan SEM görüntüleri Ju ve arkadaşlarının [29] yapmış olduğu çalışma ile karşılaştırılmış ve elde edilmiş olan yapının literatürle uyumlu olduğu ve hatta Al_2O_3 'ün yüzeyde daha düzgün bir dağılım gösterdiği görülmüştür.



Resim 5.7. Alumina ile kaplanmış yapı için örnek SEM görüntüsü [29].



Resim 5.8. Alümina ile kaplanmış nikel anodu a)Jel ile b)sol ile

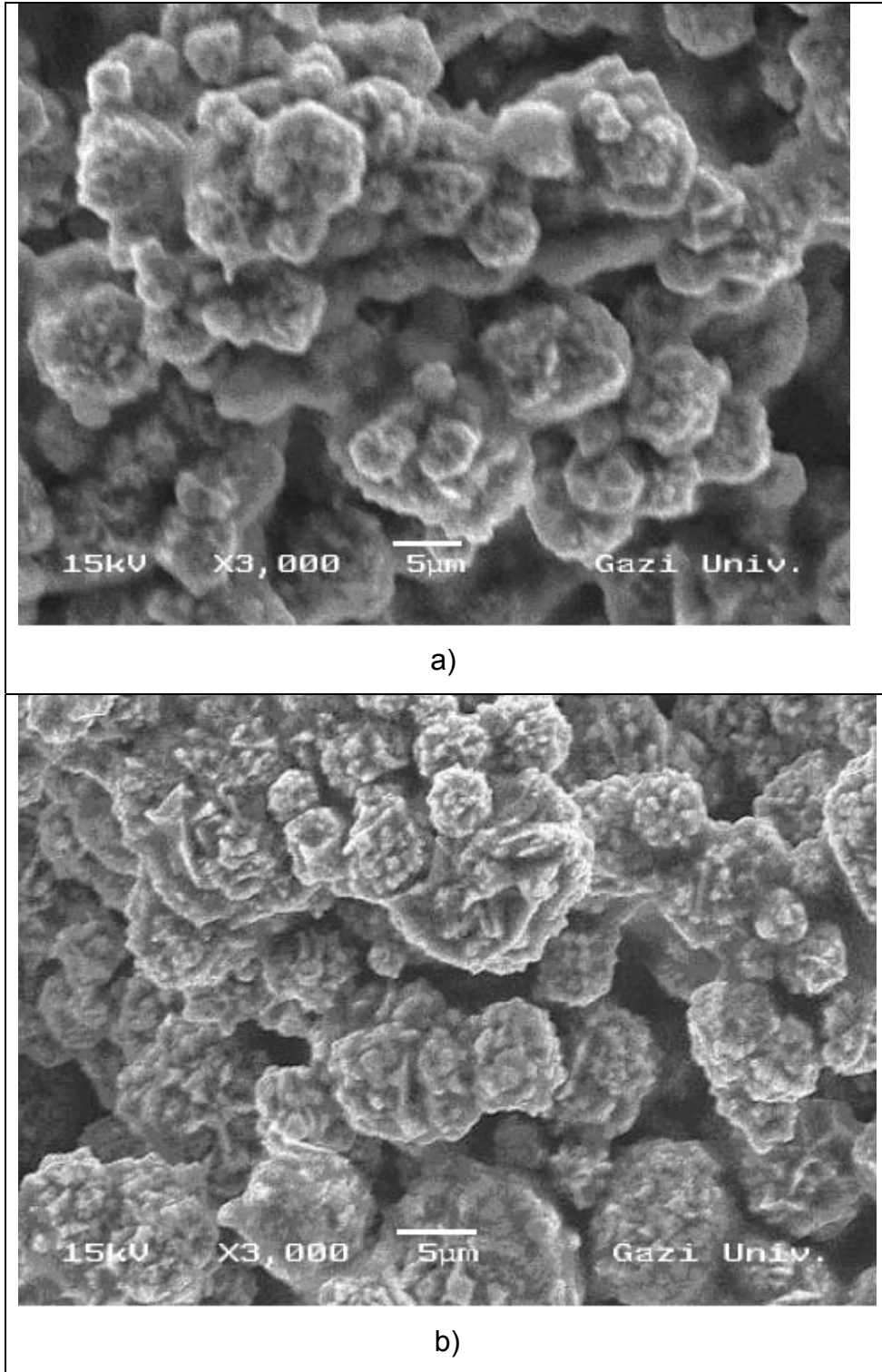


a)



b)

Resim 5.9. Alümina ile kaplanmış % 5 krom nikel-krom anodu
a)Jel ile b)sol ile



Resim 5.10. Alumina ile kaplanmış %10 krom içeren nikel-krom anodu
a)Jel ile b)sol ile

Resim 5.8, 5.9 ve 5.10 incelendiğinde alumina Jel kullanılarak yapılan kaplamalarda nikel ve nikel krom yapıların dış yüzeylerinin ve gözeneklerin tamamen kapandığı gözlenmiştir. Bu olay jel formundaki bloklaşmış Al_2O_3 'ün kaplama esnasında yüzeydeki gözenekli bölgelerde yoğunlaşmasına bağlanmıştır. Sol kullanımıyla kaplamalarda ise her üç kaplamanın da daha iyi olduğu ancak nikel ve %10 krom içeren nikel-krom anotlarında daha az olduğu ve alumina hazırlanırken kullanılan yapıların fazlasının yapıdan uzaklaşmadığı görülmüştür. % 5 krom içeren nikel-krom anodunda elde edilen görüntünün diğerlerine göre daha fazla alumina içerdiği ve literatürde verilen görüntüye nazaran daha iyi olduğu görülmüştür.

5.5. Katı Yüzey Alanı ve Gözeneklilik

Yürütülen deneysel çalışma sonucunda elde edilen anot malzemelerinin (nikel,%5'lik nikel-krom %10'luk nikel-krom ve alumina ile kaplanmış örnekler) anot reaksiyonu açısından önemli karakteristik özelliklerinden katı yüzey alanı ve poroziteleri ölçülmüştür. Yüzey alanları BET izoterm yaklaşımı kullanan ölçülen Nova 2200 marka cihazda ölçülmüştür. BET sonuçları ve grafikleri EK-2 Çizelge 2.1-2.9 ve EK-2 Şekil 2.1-2.9'da verilmiştir. Bu çizelgeler ve şekiller incelendiğinde 14 nokta alınarak hacime karşı relatif basıncın ölçüldüğü ve BET izotermi kullanılarak yüzey alanlarının hesaplandığı görülmektedir. Elde edilmiş olan yüzey alanı sonuçları Çizelge 5.4, 5.5 ve 5.6 de özetlenmiştir.

Çizelge 5.4. Üretilen anot malzemelerinin katı yüzey alanları (Alümina ile kaplanmamış)

	Ni Anot	%5 Ni-Cr anot	%10 Ni-Cr anot
Yüzey Alanı m^2/g	2,83	5,28	3,05

Çizelge 5.5. Üretilen anot malzemelerinin katı yüzey alanları
(Alümina sol ile kaplananlar)

	Ni Anot	%5 Ni-Cr anot	%10 Ni-Cr anot
Yüzey Alanı m ² /g	3,71	7,27	4,07

Çizelge 5.6. Üretilen anot malzemelerinin katı yüzey alanları
(Alümina jel ile kaplananlar)

	Ni Anot	%5 Ni-Cr anot	%10 Ni-Cr anot
Yüzey Alanı m ² /g	2,95	6,14	3,29

Analiz sonucunda nikel'in yüzey alanı 2,83 m²/g, % 5 nikel-krom yapının yüzey alanı 5,28 m²/g, ve %10 nikel-krom yapının yüzey alanı ise 3,05 m²/g, bulunmuştur. Sonuçlar incelendiğinde nikel yapıya % 5 oranında krom eklendiğinde yüzey alanının % 87, % 10 krom yapı eklendiğinde ise % 8 oranında arttığı görülmüştür. Krom miktarı artmasına rağmen yüzey alanının artmaması yapıda bulunan organik yapıların oranının krom miktarı artırılmasına rağmen artırılmamasına bağlanmıştır. Nikel anot yapıya % 5 oranında krom katılmasının uygun olacağı sonucu çıkarılmıştır.

Anot yapıların alumina ile kaplanması sonucunda ise, en yüksek yüzey alanının sol ile kaplanmış % 5 krom içeren nikel yapıda, 7,27 m²/g olduğu görülmektedir. Deneysel veriler sonucunda anot yapıların alumina ile kaplanmasının yüzey alanlarını %30 civarında arttığı sonucuna varılmıştır.

Anot ve katot malzemelerinin katı yüzey alanları yanında gözeneklikleri (porozite) de özellikle hücrede gaz akışı ve basınç düşüşü açısından önemli

bir karakteristik özelliktir. Çalışmada üretilen alumina ile sol ile kaplanmış nikel, %5'lik nikel-krom ve %10'luk nikel-krom anot malzemelerinin katı ve görünür yoğunlukları TS 2224 ve TS 9179 'a göre analitik olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.7'de özetlenmiştir. Hesaplamalarda kullanılmış olan yöntem ve hesaplamalar EK-1'de verilmiştir.

Çizelge 5.7. Alümina sol ile kaplanmış anotların ölçülen yoğunluk ve gözeneklileri

	Ni	%5 Ni-Cr	% 10 Ni-Cr
Katı yoğunluğu, ρ_s , g cm ⁻³	7,36	7,11	7,06
Görünür yoğunluğu, ρ_p , g cm ⁻³	3,76	3,52	3,41
Porozite, ε_p	0,48	0,51	0,50

Çizelge 5.7'deki sonuçlar literatür ile karşılaştırıldığında gözenekliliğin literatüre oranla %20 daha düşük ,görünür yoğunluğun ise literatüre oranla %10 daha düşük olduğu görülmüştür [17,30]. Sentezlenen yapının literatürden farklı olması, sentez yapılırken dağıtıcı ve çözücü oranlarının farklı olması, organik yapıların molekül ağırlıklarının farklı olması ve nikel partikül boyutunun literatürde kullanılan nikelden daha büyük olmasına bağlanmıştır.

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada çevre dostu, hidrojen enerjisi kullanan ve özellikle yerleşik sistemlerde kullanıma elverişli olan erimiş karbonat yakıt hücresinin anot ve katot sentezi yapılmış, elde edilen anot ve katot materyallerinin bazı karakteristik özellikleri belirlenmiştir. Ayrıca anot materyali olarak elde edilen nikel ve nikel-krom alaşımları alumina ile kaplanarak, anot materyallerinin gözeneklilik ve yüzey alanı özellikleri geliştirilmeye çalışılmıştır.

Yapılmış olan çalışmada anot ve katot malzemesi elde etmek amacıyla ham şeritler sentezlenmiştir. Bu sentezde sentez maddesi olarak nikel, dağıtıcı olarak PAA, bağlayıcı olarak PVB ve çözücü olarak etanol kullanılmıştır. Sentezde uygun yüzdeler nikel % 21, etanol % 67, PAA, % 6 ve PVB % 6 olarak bulunmuştur.

Katot sentezinde TGA-DTA analizleri yapılmış ve bu analizler sonucunda 400°C civarında yapıda bulunan organiklerin yapıdan bozularak uzaklaştığı ve 650°C ise katot ana malzemesi NiO'in oluştuğu anlaşılmıştır.

Anot ana malzemesi olarak ham yapıya % 5 ve % 10 oranında krom eklenmiştir. Anot malzemesinin SEM görüntüleri incelendiğinde 650°C'da hidrojenasyon işlemi sonucunda anot malzemesi sentezinin gerçekleştiği sonucuna varılmıştır.

Anot malzemelerinin gözenekliliğini ve yüzey alanını arttırmak amacıyla anot olarak sentezlenmiş yapılar Alumina ile kaplanmıştır. Bu işlem sırasında en fazla kaplama oranının %13,76 oranla sol ile kaplanmış %5 krom içeren nikel-krom yapıda olduğu görülmüştür.

Yapılmış olan yüzey alanı analizlerinde nikel anodun yüzey alanı 2,83 m²/g, % 5 nikel-krom yapının yüzey alanı 5,28 m²/g ve %10 nikel-krom yapının yüzey alanı ise 3,05 m²/g, bulunmuştur.

Anot yapılar alumina ile kaplandığında ise nikel anodun yüzey alanı 3,71 m²/g, % 5 nikel-krom yapının yüzey alanı 7,27 m²/g ve %10 nikel-krom yapının yüzey alanı ise 4,07 m²/g olarak bulunmuştur.

Alumina ile kaplanmış anot malzemelerin gözeneklilikleri, görünür ve katı yoğunlukları da hesaplanmıştır. Nikel anodun gözenekliliği 0,48, görünür yoğunluğu 3,76, katı yoğunluğu 7,36 olarak bulunmuştur. % 5 krom içeren anot malzemesinin gözenekliliği 0,51, görünür yoğunluğu 3,52, katı yoğunluğu 7,11 olarak, %10 krom içeren anot malzemesinin gözenekliliği 0,50, görünür yoğunluğu 3,41, katı yoğunluğu 7,06 olarak belirlenmiştir.

Elde edilen deneysel bulgular ışığında erimiş karbonat yakıt hücresiyle ilgili olarak gelecekte yapılması önerilen çalışmalar aşağıda sıralanmıştır:

Sentez aşamasında ilk olarak çözücü, bağlayıcı ve dağıtıcılar belirlenmiştir. Bu çalışmada etanol, bütanol çözücü olarak, PVB (polivinibütral) ve PEG (polietilen glikol) plastikleştirici olarak, PAA (poliakrilikasit) ise dağıtıcı olarak kullanılmıştır. Yapılacak farklı çalışmalarda farklı organik çözücüler, farklı PVA, polistiren gibi farklı plastikleştiriciler, balık yağı ve farklı kimyasal dağıtıcılar kullanılarak daha farklı yapılar elde edilebilir. Ham şerit sentezi esnasında bilyeli değirmen yerine mekanik karıştırma işlemi yapılmıştır. Sentez sırasında bilyeli değirmen kullanılarak karıştırmanın etkisi incelenebilir.

Anot aktif maddesi olarak nikel ve farklı oranlarda Ni-Cr yapıları kullanılmıştır. Farklı çalışmalarda nikel yapının yanında platin, titanyum ve sezyum gibi hidrojenasyon özelliği yüksek metaller kullanılabilir.

Değişik krom oranları eklendiğinde yapının mekanik dayanımında ve elektriksel iletkenliğinde meydana gelen değişimler uygun yöntemlerle ölçülebilir.

Anot sentezi yapılırken gaz akış hızı $30 \text{ cm}^3/\text{min}$ olarak ayarlanmıştır. Farklı deneysel hızlar ve daha yüksek süreler denenerek hidrojenasyon hızının ve süresinin maddenin yapısına etkisi incelenebilir.

Anot kaplaması yapılırken alumina sol ve jel hazırlanmış ve bu hazırlanmış olan sol ve jellerle kaplama işlemi yapılmıştır. Yapılacak başka çalışmalarda alumina jel yerine farklı farklı metalik ve polimerik sollar ve jeller hazırlanarak kaplamalar yapılabilir.

KAYNAKLAR

1. A.Satman, "Türkiye'de 1. Enerji ve Kalkınma Sempozyumu", **İstanbul Teknik Üniversitesi - Enerji Enstitüsü**, Türkiye, 5-6 (2005)
2. "Enerji Hammaddeleri Alt Komisyonu Petrol ve Doğal Gaz Çalışma Grubu Raporu" ,**Madencilik Özel İhtisas Komisyonu**, 16-18 (2003)
3. "Teknoloji Öngörüsü ve Ülke Örnekleri Çalışma Raporu" ,**Tübitak BPT01/03**, 9-12 (2001)
4. "Birincil Enerji Kaynakları Tüketim Raporu" , **T.C Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı**, Ankara, 28-31 (2006)
5. "Çevresel Etken Değerlendirme Raporu" , **T.C Çevre ve Orman Bakanlığı**, Ankara, 17-19 (2003)
6. Demir, A., "Borik Asit Katkılı Sülfolanmış Polistiren Membranın Polimer Elektrolit Yakıt Hücresinde Elektrolit Olarak Kullanılabilirliği", Y. Lisans Tezi, **G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 11-13 (2006)
7. Bıyıkoglu, A., "Yakıt Hücrelerinin Tarihsel Gelişimi, Çalışma Prensipleri Ve Bugünkü Durumu," **G.Ü. Fen Bilimleri Dergisi.**, 16(3): 523-542, (2003)
8. Tagawa,T., Yasane, A., Goto, S., Yamaguchi, M., Kondo, M., "Ceramic Anode Catalyst For Dry Methane Type Molten Carbonate Fuel Cell", **J.Power Sources** ., 126 (2): 1-7 (2003)
9. Hong, S., Oh, I., Lim, T., Nam, S., Ha, H., Yoon, S., Han, J., Kang, B., "Anode For MCFC Coated With Porous Ceramic Films", **Korea Institue of Science and Technology.**, United States Patent 6824913 (2004)
- 10.Kim, G., Youngjoon, M., Dokyol, L., " Preparation of creep-resistan Ni-5wt% Al anodes for molten carbonate fuel cells", **j.Power Sources**,104: 181-189 (2002).
- 11.Yuh, C., Li, J., "Anode support for carbonate fuel cells", **Fuelcell Energy Inc**, United States Patent 6719946 (2003)
- 12.Han, J., Singh, P., Benedict, M., "Method For manufacturing Ni-Al alloy anode for fuel cell using Ni powders", **Energy Research Corporation.**, United States Patent 6893481 (2005)

13. Kind, C., Hong, S., Oh, I., Lim, T., Nam, S., Ha, H., Yoon, S., Han, J., Kang, B., "Anode For MCFC Coated With Porous Ceramic Films", **Korea Institue of Science and Technology**, United States Patent 6824913 (2002).
14. Donado, B., Rafael, A., "Process for Producing Stabilized Molten Carbonate Fuel Cell Porous Anodes", **Institute of Gas Technology**, United States Patent 4752500 (1998)
15. Doyon, D., Joel, D., " Fuel cell anode and fuel cell ", **Energy Research Corporation** ., United States Patent 5558948 (1996)
16. Wee, J., Song, D., Jun, C., Lim, Tae-Hoon, Hong, S., Lim, H., Lee, K., "Evaluation of Ni-NiAl(5 wt.%) -Al(3wt.%) as an electrode for molten carbonate fuel cell. Part1: creep and sintering resistance, Part2: wetting and performance in a unit operation", **Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University**., 390 (1): 155-160 (2004).
17. Jung-Ho, W., "Effect of cerium addition to Ni-Cr anode electrode for molten carbonate fuel cells: Surface fractal dimensions, wettability and cell performance", **J. Power Sources**, 98 (2): 318-325 (2006).
18. Appleby, A.J, Foulkes, F.R., "Fuelcell Handbook" , 3rd edition, **McGraw-Hill**, New York, 140-161 (1998)
19. Jonghee, H., Seung-Goo, K., Sung P., Suk W., "Performance Of LiCoO₂ Coated NiO Cathode Under Pressurized Conditions", **J. Power Sources**., 106: 153-159 (2002).
20. Durairajan, A., Hector C., Bala H., White, R., Popov, B., "Electrochemical Characterization of Cobalt-Encapsulated Nickel as Cathodes for MCFC", **J. Power Sources**., 104: 157-158 (2002)
21. Research Trend, "Fuelcell Bulletin", **J. Power Sources**, 2003 (9): 13-14 (2004)
22. Eunjoo, P., Mingzi, H., Hyunsuk, L., Minhyuk, ., Keon, K., "A new candidate cathode material as (Co/Mg)-coated Ni powder for molten carbonate fuel cell" **J. Power Sources** , 143: 84-92 (2005)
23. Bo, H., Gang, C., Fei, L., Qing-chun, Y., Ke-ao, H., "Study of NiO cathode modified by rare earth oxide additive for MCFC by electrochemical impedance spectroscopy", **Electrochimica Acta** 49: 5055-5068 (2004)
24. Tsunefumi, I., Hiroo, Y., "Start-up, testing and operation of 1000 kW class MCFC power plant," . **J. Power Sources**, 86: 145-150 (2004)

25. Fei, L., Chung, M., Ke-ao H., "Optimization of non aqueous Nickel slips for manufacture of MCFC electrodes by tape casting method" **Material Research Bulletin**, 37: 1907-1921 (2002).
26. Smith, J., M., "Chemical Engineering Kinetics", 3rd edition, **McGraw- Hill**, New York, 280-284 (1981).
27. Wyer, C., McCarty P., L., "Chemistry For Environmental Engineering", 3rd Ed., **McGraw Hill Inc.**, Singapore, 519, (1978).
28. Jung-Ho, W., "Creep and sintering resistance of a Ce added anode electrode for molten carbonate fuelcell", **J.Power Sources**, 98 (1): 273-278 (2006).
29. Ju, Y., Sung, P., Jonghee, H., Suk, W., Tae, H., Seong-Ahn, H., Kwan, L., "Fabrication and characteristics of anode as an electrolyte reservoir formolten carbonate fuel cell" , **Fuel Cell Research Center.**, 157 (1): 121-127 (2005).
30. Zhitomorsky, I., Petric, A., "Electrophoretic deposition of ceramic materials for fuel cell applications", **Journal of the European Ceramic Society**, 20 (12): 2055-2061 (2000).
31. "Demir Cevheri Pelletleri Görünür Yoğunluk ve Gözeneklilik Ölçme Metotları", TS 2244, **Türk Standartları Enstitüsü**, (1976)
32. Katalizörler-Gözenek Hacim Dağılımının Tayini-Cıva Porozimetre Metodu", TS 9179, **Türk Standartları Enstitüsü**, (1991)
33. Özçelik, E., "Yakıt Hücreleri ve Pillerde Kullanılan NiO ve LiCoO₂ Katot Malzemelerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Adsorpsiyon Çalışmaları", Y. Lisans Tezi, **G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara 107-108 (2004)

EKLER

EK-1 Görünür yoğunluk, katı yoğunluk ve gözenekliliğin belirlenmesi

Ni yapıların katı yoğunluğu, görünür yoğunluğu ve gözenekliliği TS 2244 ve TS 9179 kullanılarak bulunmuştur. Ni yapının tüm gözeneklerine nüfuz edeceği kabul edilen etanol içerisine ağırlığı bilinen Ni yapıların parçaları atılmıştır. Oluşan hacim farkı kullanılarak parçacığın katı yoğunluğu hesaplanmıştır [31,32].

Görünür yoğunluğunun bulunması için parçacık içine nüfuz etmeyeceği ve sadece parçacık çevresini saracağı kabul edilen cıva kullanılmıştır. Cıva içerisine atılan nikel parçalarının neden olduğu hacim farkı kullanılarak görünür yoğunluk hesaplanmıştır. Ni yapıdaki parçacıkların gözenekliliğinin hesaplanması için görünür ve katı yoğunluğundan faydalanılmıştır.

Aşağıda katı yoğunluğunun, görünür yoğunluğun ve gözenekliliğinin hesaplanmasında kullanılan veriler ve hesaplamalar gösterilmiştir[33].

Örnek Hesaplama:

Etanol ve cıva içerisine daldırılan Ni yapının kütlesi;

$$M_{Ni}=1,875 \text{ g}$$

Etanol içinde oluşan hacim artışı;

$$\Delta V_{\text{etanol}}=0,254 \text{ cm}^3$$

Cıva içinde oluşan hacim artışı;

$$\Delta V_{\text{Hg}}= 0,498 \text{ cm}^3$$

Ni yapının katı yoğunluğu;

$$q_s = m_{Ni}/\Delta V_{\text{etanol}}=7,36$$

EK-1(Devam) Görünür yoğunluk, katı yoğunluk ve gözenekliliğin belirlenmesi

Ni yapının görünür yoğunluğu;

$$q_s = m_{ni}/\Delta V_{Hg} = 3,76$$

Parçacık boşluk kesri;(gözenekliliği)

$$E_p = (q_s - q_p)/q_s = (7,36 - 3,76)/7,36 = 0,48$$

Diğer örnekler için hesaplanan gözeneklilik değerleri Çizelge 6.7 de özetlenmiştir.

EK-2 BET analizleri

Erimiş karbonat yakıt hücresi anodu olarak kullanılan nikel, %5 nikel –krom ve %10 nikel-krom malzemelerin ve bunların alumina ile kaplanmış olan yapılarının yüzey alanları ölçülmüştür. Bu ölçümler Quantschrome marka nova 2200 model cihaz kullanılmıştır. Cihazda adsorbant olarak azot kullanılmıştır. Yüzey ölçümlerinde sıcaklık olarak 77,350 K(sıvı azot sıcaklığı) kullanılmış ve sıvı azotun yoğunluğu hesaplamalarda cihaz tarafından 0,808 g /ml olarak alınmış ve kullanılmıştır. Yüzey alanı hesaplamaları sırasında hem adsorpsiyon(kırmızı eğri) hem de desorpsiyon(mavi eğri) işlemi yapılmıştır. Cihaz tarafından hacme karşı relatif basınç grafikleri çizilerek yüzey alanı hesaplanmıştır. Cihaz tarafında elde edilen veriler Çizelge E.2.1-2.10 da, grafikler ise Şekil E.2.1-2.10 da verilmiştir

Çizelge 2.1. Nikel yapı için BET sonuçları

Relative Basınç P/Po	Hacim ml/g	$1 / [W((Po/P) - 1)]$
5,18850e-02	0,0545	8,0282e+02
1,03475e-01	0,0800	1,1549e+03
1,54421e-01	0,0942	1,5510e+03
2,04638e-01	0,1118	1,8407e+03
2,54545e-01	0,1340	2,0392e+03
3,04793e-01	0,1509	2,3240e+03

BET özeti

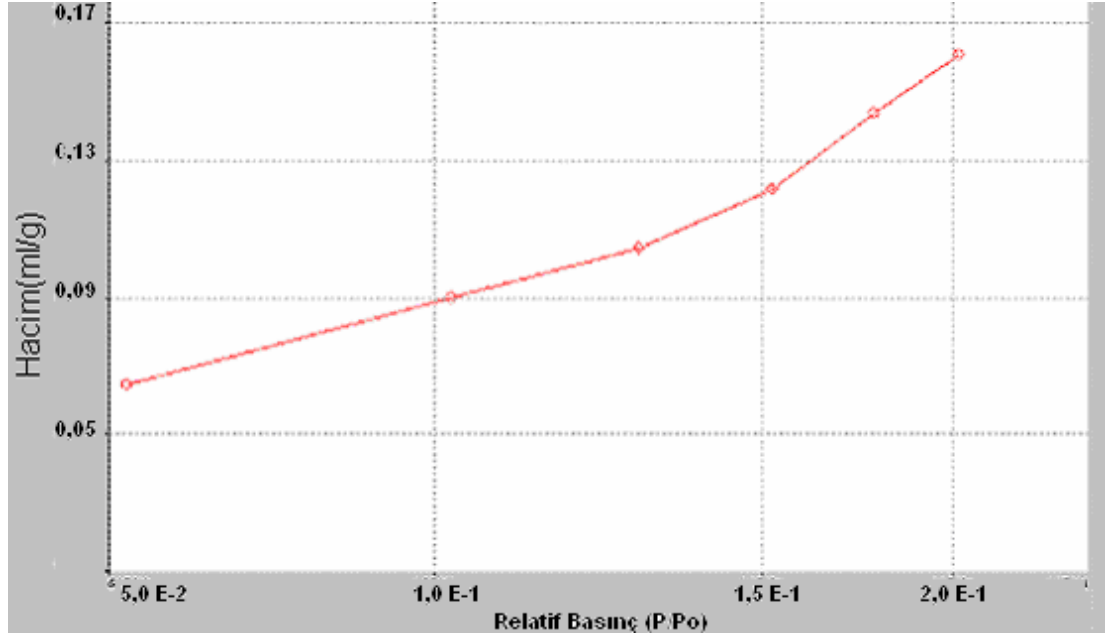
Eğim = 5969.979

Kayma = 5,504e+02

Korelasyon sabiti r = 0,994573

Yüzey alanı = 2,83 m²/g

EK-2(Devam) BET analizleri.



Şekil 2.1. Nikel yapının BET grafiği

EK-2(Devam) BET analizleri

Çizelge 2.2. Alumina sol ile kaplanmış nikel yapı için BET Sonuçları

Relative basınç P/Po	Hacim ml/g	$1 / [W((Po/P) - 1)]$
5.03180e-02	0.2310	1.8356e+02
7.74780e-02	0.2523	2.6632e+02
1.03657e-01	0,2633	3,5138e+02
1,52360e-01	0,3214	4,4750e+02
2,01349e-01	0,3858	5,2281e+02
2,50809e-01	0,4623	5,7938e+02
3,00802e-01	0,5417	6,3545e+02
2,51636e-01	0,4228	6,3625e+02
2,02438e-01	0,2939	6,9093e+02
1,52321e-01	0,1661	8,6559e+02
1,02730e-01	0,0360	2,5426e+03
7,38080e-02	-0,0584	-1,0916e+03
4,82390e-02	-0,1513	-2,6810e+02

BET özeti

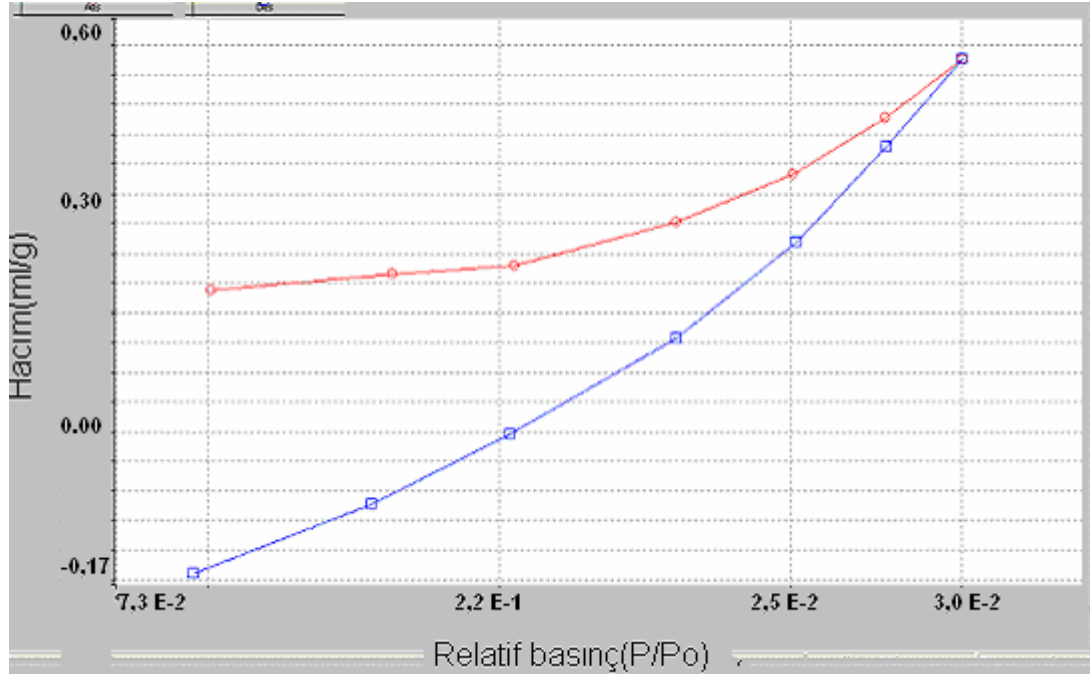
Eğim = 2520,926

Kayma= 1,078e+02

Korelasyon sabiti r = 0,264056

Yüzey alanı= 3,71 m²/g

EK-2(Devam) BET analizleri



Şekil 2.2. Alumina Sol ile kaplanmış nikel yapının BET grafiği

EK-2(Devam) BET analizleri

Çizelge 2.3. Alumina jel ile kaplanmış nikel yapı için BET sonuçları

Relative Basınç P/Po	Hacim cc/g	$1 / [W((Po/P) - 1)]$
4,55590e-02	0,1995	1,9144e+02
7,57070e-02	0,2195	2,9855e+02
1,02829e-01	0,2400	3,8206e+02
1,51253e-01	0,3236	4,4056e+02
2,00151e-01	0,4128	4,8498e+02
2,49808e-01	0,5089	5,2356e+02
2,99473e-01	0,6090	5,6165e+02
2,52229e-01	0,4608	5,8566e+02
2,03338e-01	0,3002	6,8017e+02
1,53413e-01	0,1350	1,0738e+03
1,03503e-01	-0,0294	-3,1462e+03
7,43130e-02	-0,1358	-4,7309e+02
4,87680e-02	-0,2295	-1,7876e+02

BET özeti

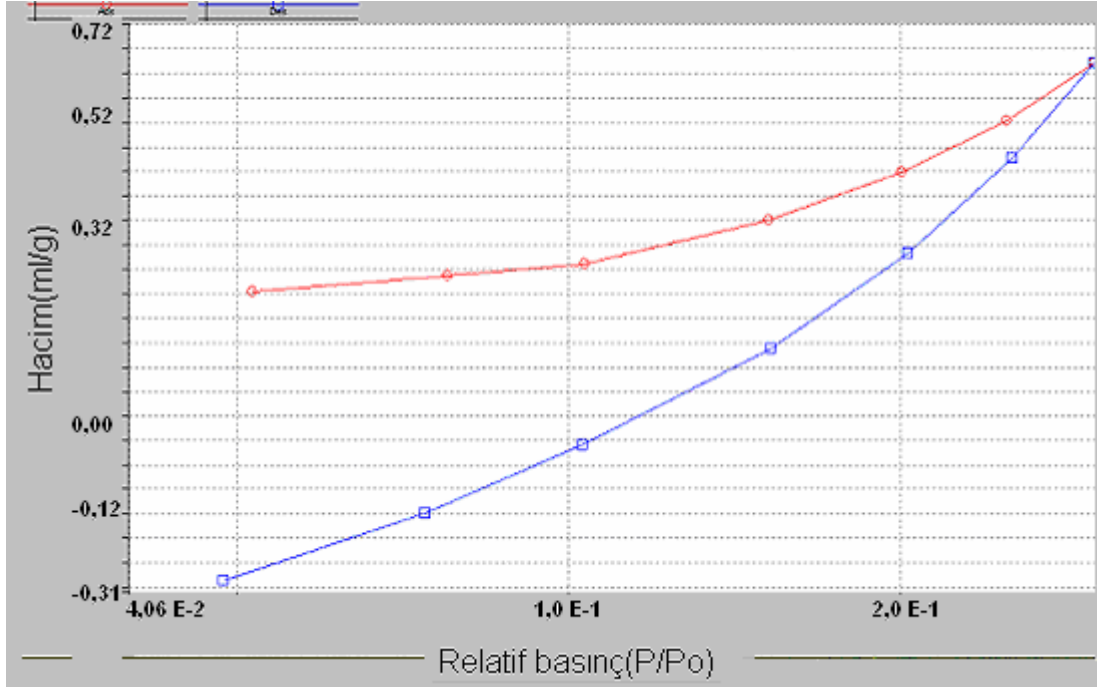
Eğim = 4707,979

Kayma= -6,004e+02

Korelasyon sabiti r = 0,376920

Yüzey alanı = 2,95 m²/g

EK-2(Devam) BET analizleri



Şekil 2.3. Alumina Jel ile kaplanmış nikel yapının BET grafiği

EK-2(Devam) BET analizleri

Çizelge 2.4. %5 Krom içeren Ni-Cr yapı için BET sonuçları

Relative basınç P/Po	Hacim ml/g	$1 / [W((Po/P) - 1)]$
4,80360e-02	0,1320	3,0589e+02
7,66710e-02	0,1532	4,3354e+02
1,03265e-01	0,1707	5,3988e+02
1,51402e-01	0,2478	5,7605e+02
2,00485e-01	0,3348	5,9928e+02
2,49861e-01	0,4311	6,1826e+02
2,99853e-01	0,5294	6,4722e+02
2,52772e-01	0,3624	7,4682e+02
2,03643e-01	0,1833	1,1162e+03
1,53789e-01	0,0073	1,9996e+04
1,03920e-01	-0,1682	-5,5165e+02
7,47150e-02	-0,2926	-2,2080e+02
4,90370e-02	-0,4093	-1,0080e+02

BET özetleri

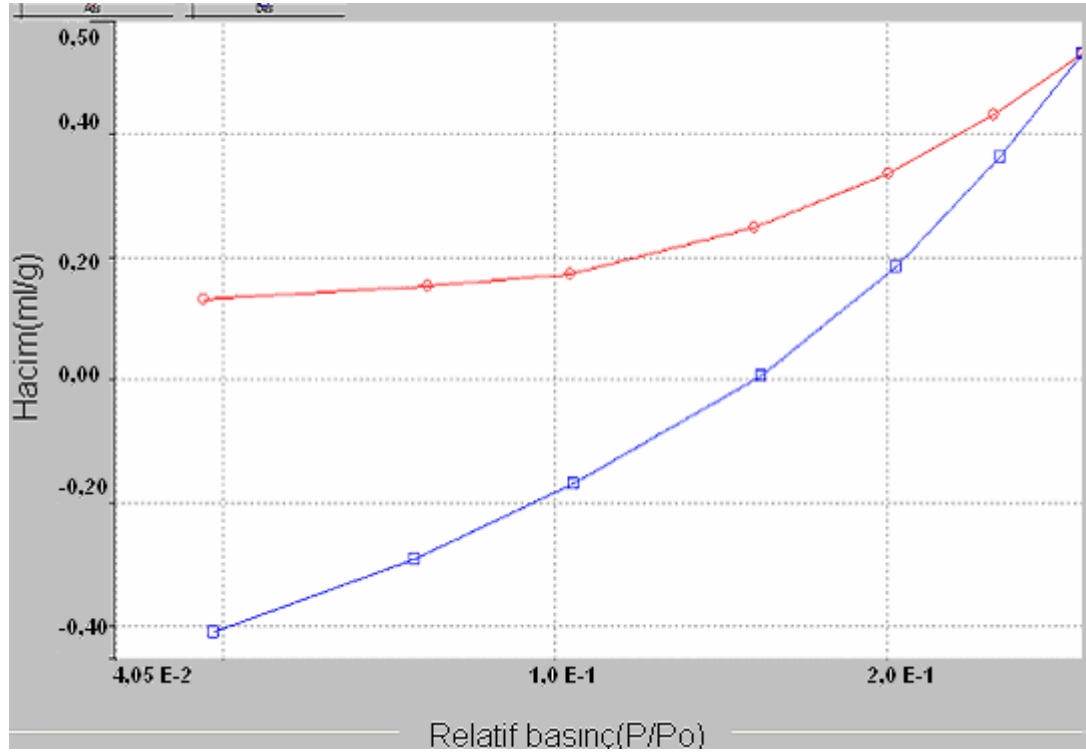
Eğim = 3948,108

Kayma= 1,303e+03

Korelasyon sabiti r = 0,060678

Yüzey alanı = 5,28 m²/g

EK-2(Devam) BET analizleri



Şekil 2.4. % 5 krom içeren nikel-krom yapının BET grafiği

EK-2(Devam) BET analizleri

Çizelge 2.5. Alümina sol ile kaplanmış %5 krom içeren Ni-Cr yapı için BET sonuçları

Relative basınç P/Po	Hacim ml/g	$1 / [W((Po/P) - 1)]$
4,96280e-02	0,2502	1,6698e+02
7,67350e-02	0,2843	2,3389e+02
1,03128e-01	0,3056	3,0106e+02
1,51312e-01	0,3804	3,7498e+02
2,00249e-01	0,4622	4,3344e+02
2,49562e-01	0,5527	4,8143e+02
2,98107e-01	0,6784	5,0095e+02
2,52104e-01	0,5323	5,0670e+02
2,03129e-01	0,3783	5,3918e+02
1,53255e-01	0,2209	6,5567e+02
1,03327e-01	0,0638	1,4453e+03
7,41770e-02	-0,0465	-1,3792e+03
4,87060e-02	-0,1524	-2,6879e+02

BET özeti

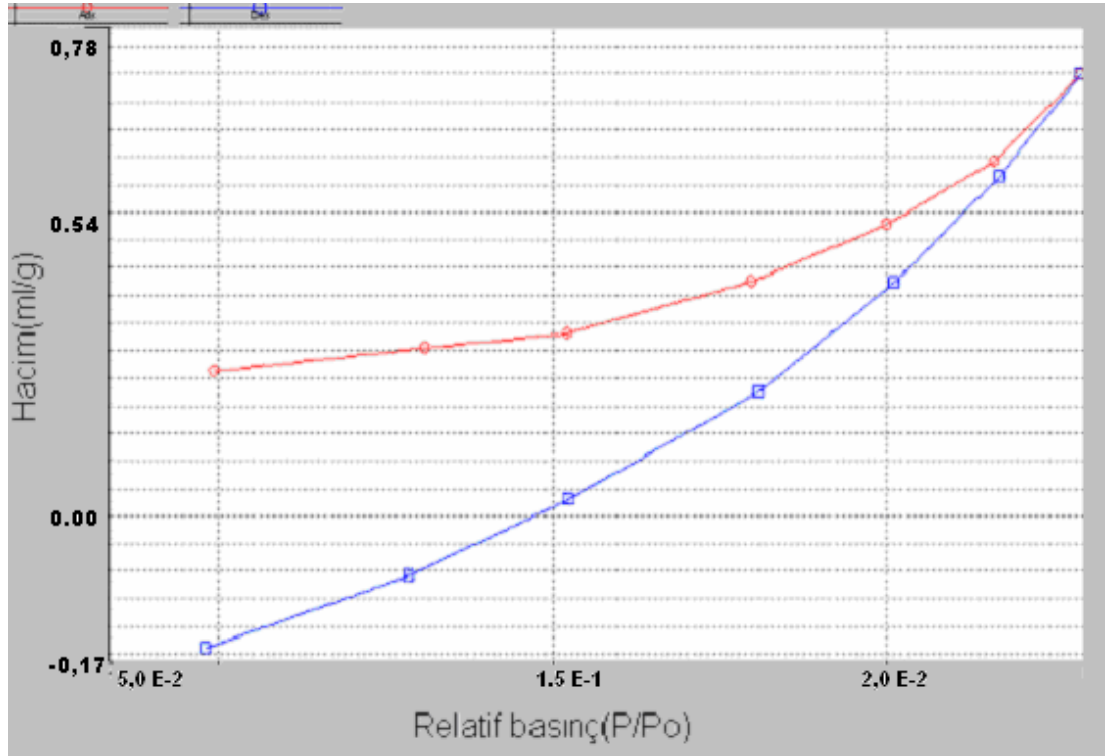
Eğim = 2865,667

Kayma= -1,258e+02

Korelasyon sabiti r = 0,377870

Yüzey alanı = 7,27 m²/g

EK-2(Devam) BET analizleri



Şekil 2.5. Alumina sol ile kaplanmış % 5 krom içeren yapının BET grafiği

EK-2(Devam) BET analizleri

Çizelge 2.6. Alümina jel ile kaplanmış %5 krom içeren Ni-Cr yapı için BET sonuçları

Relative basınç P/Po	Hacim cc/g	$1 / [W((Po/P) - 1)$
4,12360e-02	0,1126	3,1289e+02
5,56710e-02	0,1342	4,4854e+02
1,29265e-01	0,1807	5,2388e+02
1,51402e-01	0,2878	5,8605e+02
2,00485e-01	0,2348	5,1128e+02
2,49861e-01	0,3211	6,9826e+02
2,99853e-01	0,4694	6,7622e+02
2,52772e-01	0,3124	7,8726e+02
2,03643e-01	0,1833	1,2215e+03
1,53789e-01	0,0073	1,8675e+04
1,03920e-01	-0,1682	-5,52345e+02
7,47150e-02	-0,2926	-2,2080e+02
4,90370e-02	-0,4093	-1,0080e+02

BET özeti

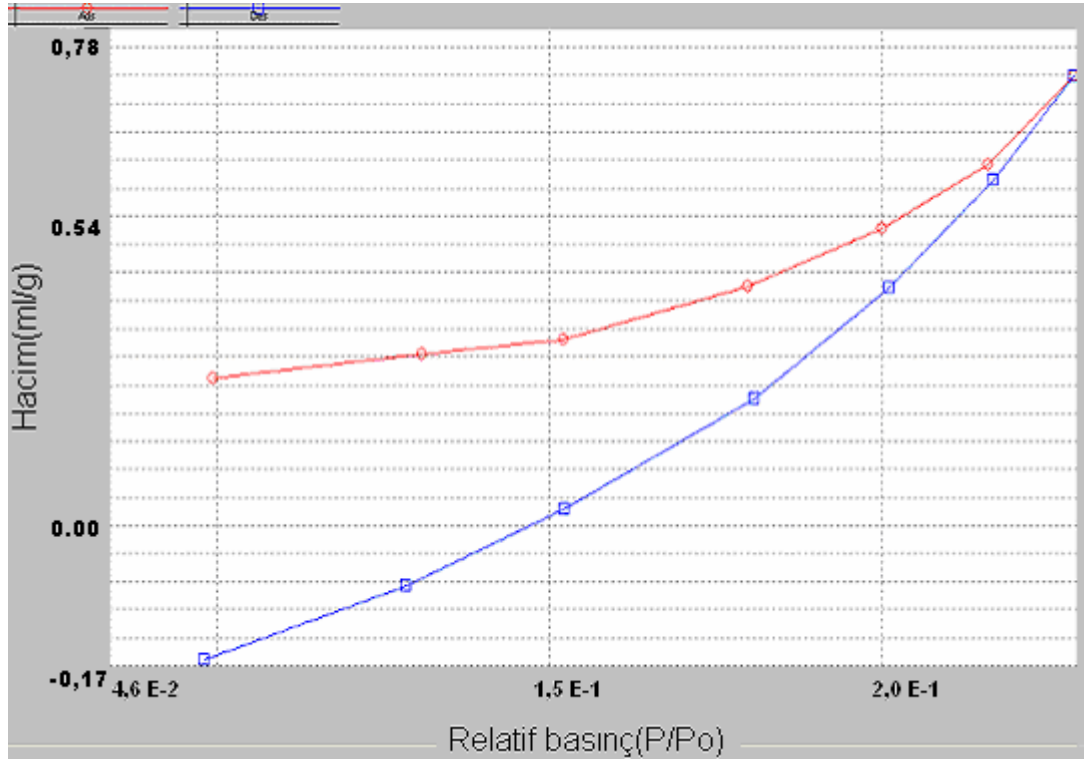
Eğim = 12218,113

Kayma= 1,287e+03

Korelasyon sabiti r = 0,041247

Yüzey alanı= 6,14 m²/g

EK-2(Devam) BET analizleri



Şekil 2.6. Alumina jel ile kaplanmış %5 krom içeren Ni-Cr yapı için BET grafiği

EK-2(Devam) BET analizleri

Çizelge 2.7. %10 krom içeren Ni-Cr yapı için BET sonuçları

Relative Basınç P/Po	Hacim Cc/g	$1 / [W((Po/P) - 1)]$
4,94910e-02	0,3432	1,2139e+02
7,64470e-02	0,3838	1,7257e+02
1,02573e-01	0,4155	2,2011e+02
1,50261e-01	0,5119	2,7641e+02
1,99062e-01	0,6159	3,2288e+02
2,47725e-01	0,7392	3,5642e+02
2,97853e-01	0,8606	3,9437e+02
2,52743e-01	0,6814	3,9715e+02
2,03528e-01	0,4950	4,1302e+02
1,53906e-01	0,3092	4,7069e+02
1,03970e-01	0,1238	7,4963e+02
7,46970e-02	-0,0039	-1,6448e+04
4,91080e-02	-0,1269	-3,2564e+02

BET özeti

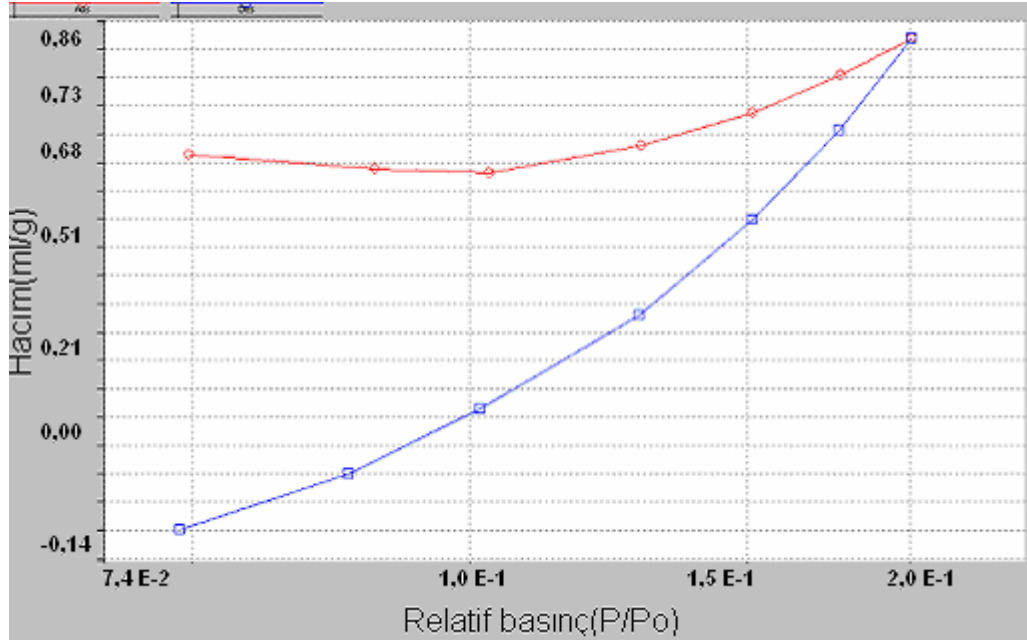
Eğim = 16711,751

Kayma= -3,512e+03

Korelasyon sabiti r = 0,298804

Yüzey alanı= 3,05 m²/g

EK-2(Devam) BET analizleri



Şekil 2.7. % 10 krom içeren nikel-krom yapının BET grafiği

EK-2(Devam) BET analizleri

Çizelge 2.8. Alümina sol ile kaplanmış %10 krom içeren Ni-Cr yapı için BET sonuçları

Relative basınç P/Po	Hacim cc/g	$1 / [W((Po/P) - 1)]$
5,18060e-02	0,2833	v1,5429e+02
7,77780e-02	0,3097	2,1785e+02
1,03573e-01	0,3284	2,8150e+02
1,51719e-01	0,4007	3,5715e+02
2,00483e-01	0,4790	4,1885e+02
2,49787e-01	0,5636	4,7272e+02
2,99509e-01	0,6566	5,2104e+02
2,52073e-01	0,5027	5,3641e+02
2,02822e-01	0,3464	5,8774e+02
1,52854e-01	0,1916	7,5366e+02
1,03172e-01	0,0338	2,7267e+03
7,42110e-02	-0,0795	-8,0716e+02
4,87330e-02	-0,1891	-2,1680e+02

BET özeti

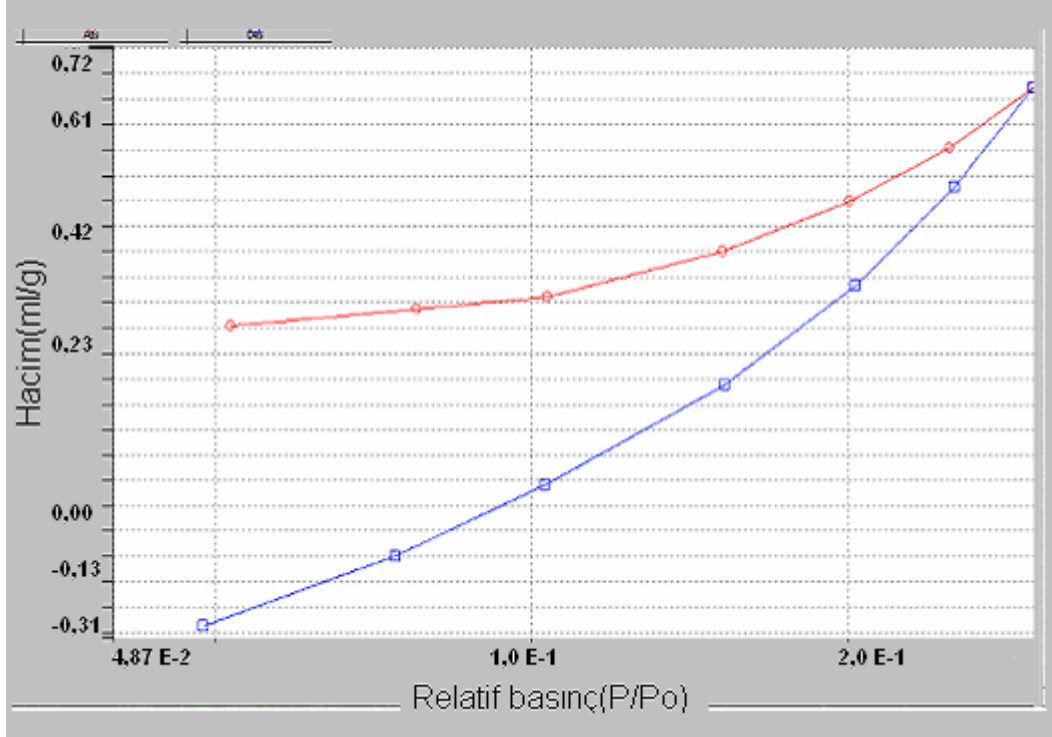
Eğim = 1654,070

Kayma= 2,114e+02

Korelasyon sabiti r = 0,174157

Yüzey alanı= 4,07 m²/g

EK-2(Devam) BET analizleri



Şekil 2.8. Alumina sol ile kaplanmış % 10 krom içeren Ni-Cr yapının BET grafiği

EK-2(Devam) BET analizleri

Çizelge 2.9. Alumina jel ile kaplanmış %10 krom içeren Ni-Cr yapı için BET sonuçları

Relative basınç P/Po	Hacim cc/g	$1 / [W((Po/P) - 1)]$
5,12061e-02	0,2745	1,5631e+02
7,46780e-02	0,3081	2,1894e+02
1,15523e-01	0,3398	2,8234e+02
1,67711e-01	0,4632	3,9821e+02
2,39483e-01	0,4961	4,1763e+02
2,41581e-01	0,5981	4,7356e+02
2,88539e-01	0,6456	5,3209e+02
2,21731e-01	0,5125	5,3839e+02
2,08122e-01	0,3456	5,7821e+02
1,44354e-01	0,1891	7,5478e+02
1,12172e-01	0,0423	2,7198e+03
7,31110e-02	-0,0891	-8,0873e+02
3,93309e-02	-0,1625	-2,2378e+02

BET özeti

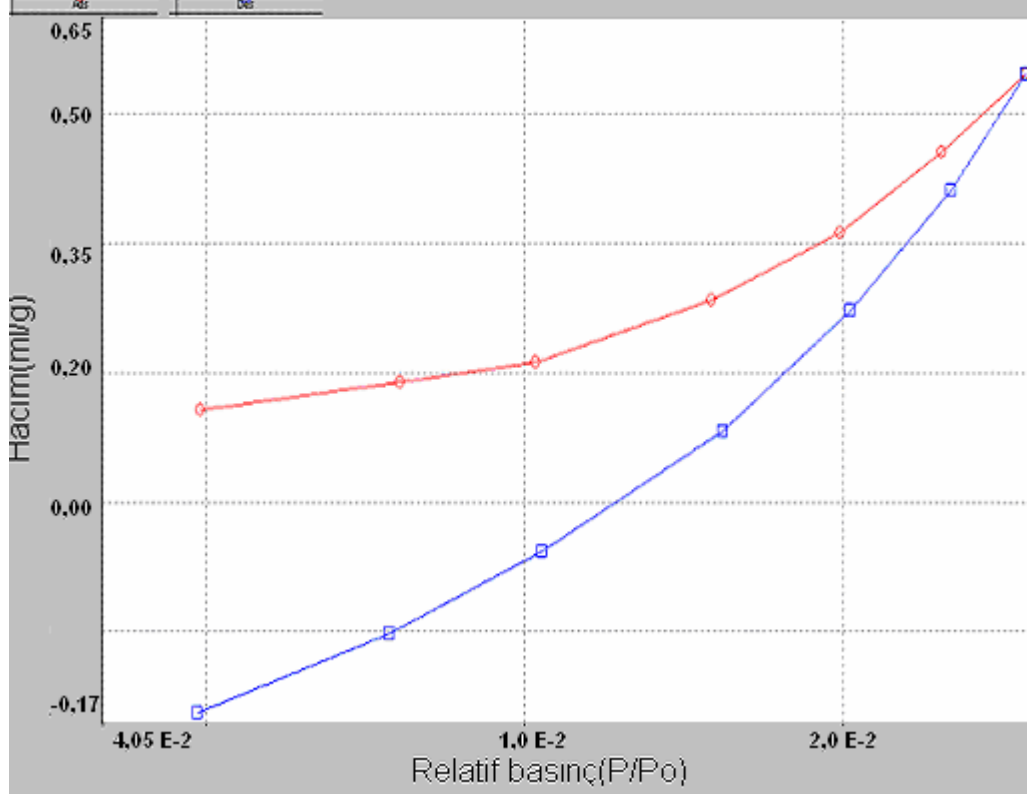
Eğim = 1541,090

Kayma= 2,2378e+02

Korelasyon sabiti r = 0,186189

Yüzey alanı = 3,29 m²/g

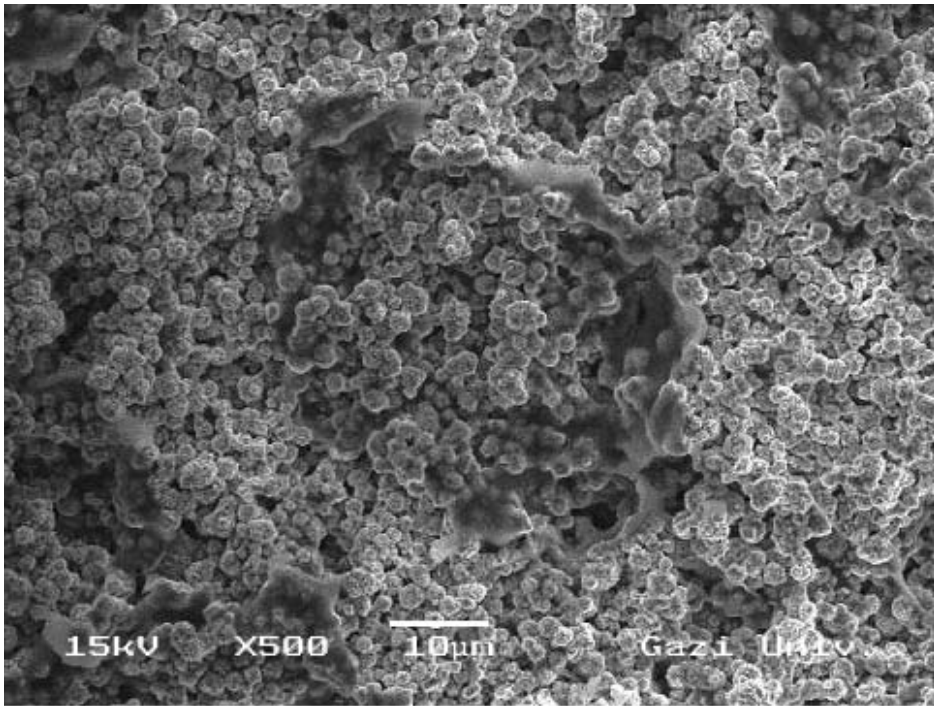
EK-2(Devam) BET analizleri



Şekil 2.9. Alumina jel ile kaplanmış % 10 krom içeren Ni-Cr yapının BET grafiği

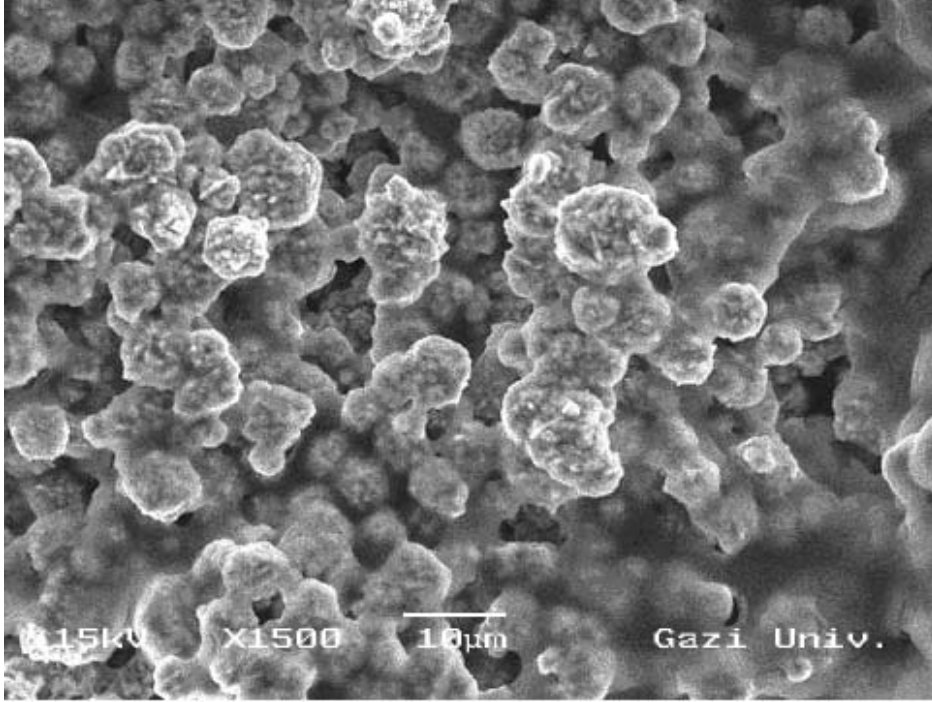
EK-3 Anot sentezlerinin SEM görüntüleri

Erimiş karbonat yakıt hücresinde kullanılan anot nikel,%5 krom içeren nikel-krom ve %10 krom içeren nikel-krom alaşımları sentezlendikten sonra yapısal özelliklerini görmek amacıyla farklı boyutlarda elektron mikroskobu ile farklı büyütme yüzdelerinde görüntüler çekilmiştir. Elde edilmiş olan görüntüler Resim E.3.1-3.6 da verilmiştir.



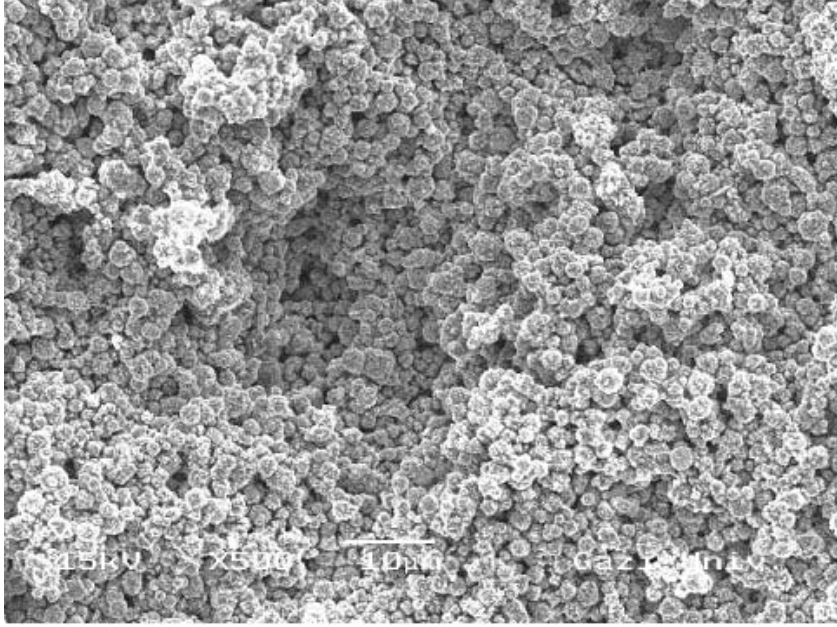
Resim 3.1. Nikel anodun 650°C da sinterlenmiş 500x büyütme oranındaki görüntüsü

EK-3(Devam) Anot sentezlerin SEM görüntüleri

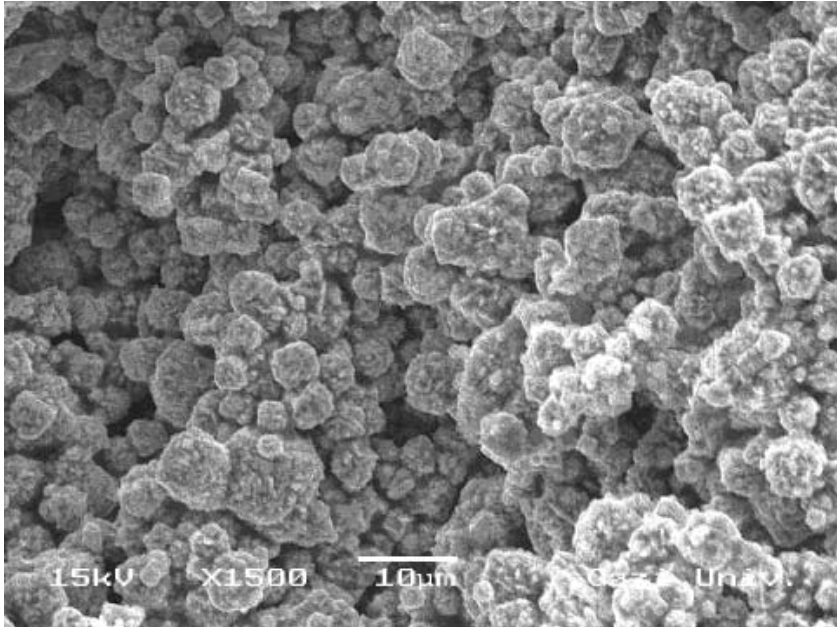


Resim 3.2. Nikel anodun 650°C da sinterlenmiş 1500x büyütme oranındaki görüntüsü

EK-3(Devam) Anot sentezlerin SEM görüntüleri

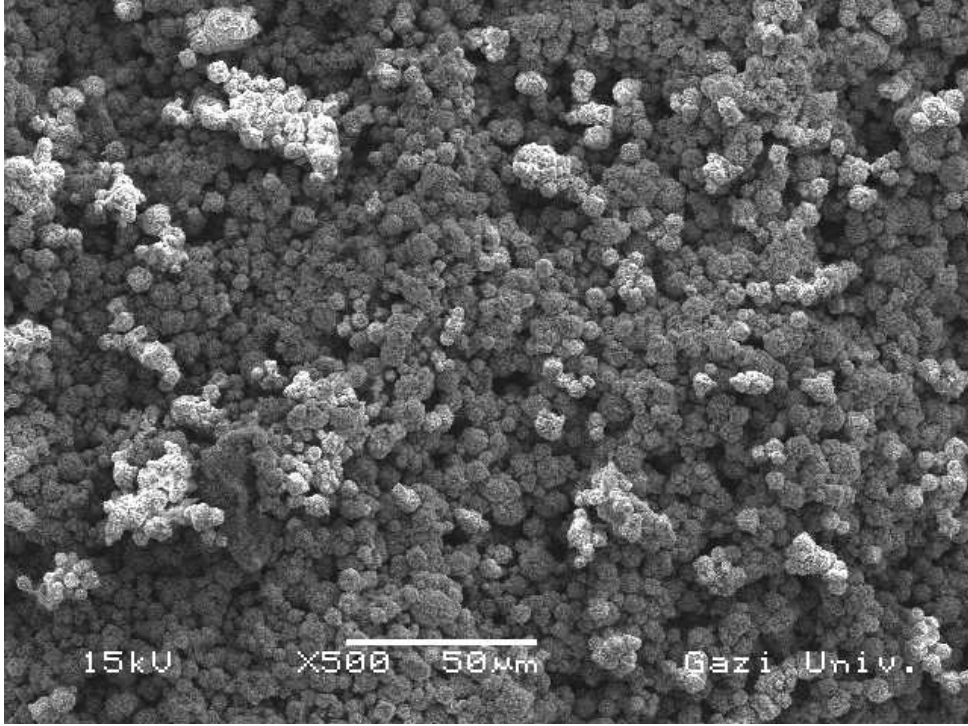


Resim 3.3 %5 krom içeren nikel-krom anodun 650°C da sinterlenmiş 500x büyütme oranındaki görüntüsü

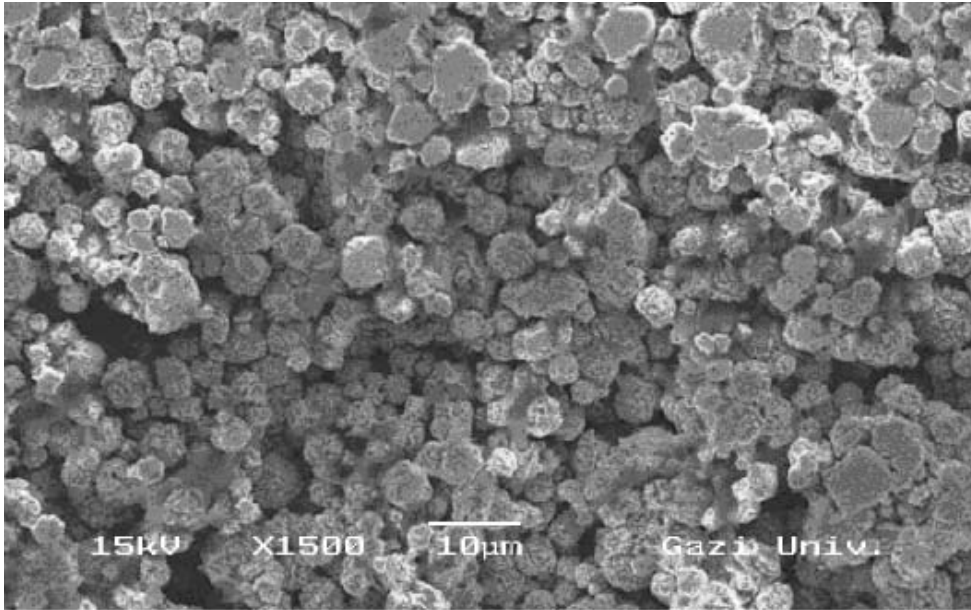


Resim 3.4.%5 krom içeren nikel-krom anodun 650°C da sinterlenmiş 1500x büyütme oranındaki görüntüsü

EK-3(Devam) Anot sentezlerin SEM görüntüleri



Resim 3.5. %10 krom içeren nikel-krom anodun 650°C da sinterlenmiş 500x büyütme oranındaki görüntüsü



Resim 3.6. %10 krom içeren nikel-krom anodun 650°C da sinterlenmiş 1500x büyütme oranındaki görüntüsü

EK-4 Sentezlerde kullanılan kimyasalların özellikleri

Erimiş karbonat yakıt hücresi anodu sentezlenmesinde farklı yapıda organik ve inorganik kimyasallar kullanılmıştır. Kullanılmış olan kimyasalların fiziksel ve kimyasal özellikleri bu bölümde özetlenmiştir.

Bohemit ($\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Toz halinde

Markası: Sigma

Lot No:93H0276

Nikel(Ni)

Toz halinde;

Markası : merck

Saflığı:99+

Molekül ağırlığı = 58,71 g/mol

Parçaçık boyutu: 5-8 μm

Lot No: K30647977-245

Etanol($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)

Absolute yapıda

Marka: Riedel-de Haën

Kaynama noktası 78-79° C

Yoğunluk:0,790-0,791 g/m³

Reflaktif indeksi: = 1,3614-1,3618

Molekül ağırlığı:46707 g/mol

Lot No:41680

EK-4(Devam) Sentezlerde kullanılan kimyasalların özellikleri

Poli(acrylic acid)(PAA)

%50 su karışımı içermektedir.

Markası:Acros Organics

Lot No: A014345201

Polivinil bütrol(PVB)

Toz halinde

Markası: Aldrich

Molekül ağırlığı: 90,000-120,000

Lot No: 27360-07-2

Krom (Cr)

Toz halinde

Markası: Aldrich

Saflığı: 99+

Parçaçık Boyutu: 2-4µm

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : İYİDİR Uğur Can
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 05.02.1981, Gaziantep
Medeni hali : Bekâr
e-mail : uiyidir@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Gazi Üniversitesi Kimya.Müh.Böl.	2004
Lise	Gaziantep Anadolu Lisesi.	1999

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2005	Monrol Nükleer Ürünler A.Ş	Üretim Müh.

Yabancı Dil

İngilizce