ERİMİŞ KARBONATLI YAKIT HÜCRELERİNDE KULLANILAN KATI ELEKTROLİT YAPI MADDESİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI

Vecihe ERGENÇOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ İLERİ TEKNOLOJİLER

GAZİ ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

> MAYIS 2008 ANKARA

Vecihe ERGENÇOĞLU tarafından hazırlanan ERİMİŞ KARBONATLI YAKIT HÜCRELERİNDE KULLANILAN KATI ELEKTROLİTİK YAPI MADDESİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU ÇALIŞMALARI adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç.Dr. Göksel ÖZKAN Tez Danışmanı, Kimya Müh. Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile İleri Teknolojiler Anabilim Dalında. Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tarih: 02 / 05 / 2008

.....

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

Prof. Dr. Nermin ERTAN Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

Vecihe ERGENÇOĞLU

ERİMİŞ KARBONATLI YAKIT HÜCRELERİNDE KULLANILAN KATI ELEKTROLİT YAPI MADDESİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI (Yüksek Lisans Tezi)

Vecihe ERGENÇOĞLU

GAZİ ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Mayıs 2008

ÖZET

Alternatif enerji kaynaklarından biri olan H₂ enerjisi ve bu enerjiyi sağlayan yakıt hücreleri, geleceğin önemli enerji üretim prosesleri olarak karşımıza çıkacaktır. Bunun en önemli sebebi fosil kaynakların tükenmesi ve çevre kirliliğinin artması olarak gösterilebilir.

Bu çalışmanın ilk aşamasında özellikle sabit enerji üretim proseslerine alternatif olan Erimiş Karbonatlı Yakıt Hücresi (EKYH) sistemlerinin elektrolitik matriksi ve matriks hammaddesi olan LiAlO₂'ın sentez koşulları araştırılmıştır. Üç farklı lityum bileşiği (LiOH, LiNO₃ ve Li₂CO₃) ve iki farklı aluminyum bileşiği (Al₂O₃, Al(OH)₃ kullanılarak sentez çalışmaları yürütülmüştür. Sentezlerde her reaksiyon dört farklı pH'ta (1,5, 4, 9,5, 12) gerçekleştirilmiş ve üç farklı kalsinasyon sıcaklığında hava ortamında kalsine edilmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında ise sentezlenen LiAlO₂ numunelerinden, organik bileşenler kullanılarak sol-jel tekniği ile çamurların hazırlanması ve şerit döküm tekniği ile de matriks formlarının sentezleri yapılmıştır. Ayrıca Li₂CO₃- K₂CO₃-LiAlO₂ bileşenlerinin ötektik karışımlarından da bir matriks çalışması yapılmıştır ve bu ham şeritin kurutulduktan sonraki kalınlığı 0,4 mm olarak ölçülmüştür. Ayrıca oluşturulan ötektik karışımın yüzey alanı 57,24m²/g olarak ölçülmüştür.

Farklı girdi bileşenlerinden sentezlenen LiAlO₂ örneklerinin yüzey alanının kalsinasyon sıcaklığı ile değişiminin deneysel olarak incelendiği çalışmada faz dönüşümlerinin etkin olduğu üç sıcaklık seçilmiştir (650, 800, 950°C). Sonuçlarda orta sıcaklık bölgesinde yüzey alanının düştüğü (50-55m²/g) yüksek sıcaklıklarda, yapısal değişimden dolayı artış gösterdiği (55-80m²/g) gözlenmiştir.

Yürütülen karakteristik deneyler (TGA-DSC, XRD, BET analizleri) sonucunda Li_2CO_3 ve Al(OH)₃ kullanılarak elde edilen α fazında bulunan ve 650°C'de kalsine edilen LiAlO₂'ın uygun olduğu sonucuna varılmıştır. En yüksek yüzey alanı değeri 163,89m²/g ile yine Li₂CO₃ ve Al(OH)₃ kullanılarak elde edilen α fazında bulunan ve 650°C'de kalsine edilen LiAlO₂ bileşiğinde görülmüştür.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MOLTEN CARBONATE FUEL CELL SOLID ELECTROLYTE MATERIALS

(M. Sc. Thesis)

Vecihe ERGENÇOĞLU

GAZI UNIVERSITY INSTITUE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY May 2008

ABSTRACT

 H_2 as one of the alternative energy sources and fuel cells supplying this energy will be most common and important energy production processes. Running out of fossil energy sources and environmental pollution are the most important reasons of this fact.

As a first stage in this thesis, electrolytic matrices of EKYH systems and synthesis conditions of LiAlO₂ material of matrix have been researched particularly. Synthesis operations are executed by using three different kinds of lithium compounds (LiOH, LiNO₃ and Li₂O₃) and two different kinds of aluminum compounds (Al₂O₃, Al(OH)₃). The synthesis conditions for all reactions done in four different pH levels (1,5, 4,5, 9,5 and 12) and has been calcinated at three different calcination temperatures in the air.

At the second stage of the thesis, mud were prepared at proper amount of organic compounds of synthesized LiAlO₂ samples by using sol-gel technique and synthesizes of matrix samples were synthesized by using tape-casting technique. In addition, a matrix study has been realized with eutectic mixture of Li_2CO_3 - K_2CO_3 -LiAlO₂ compounds and thickness of this raw strip were measured as 0.4 mm after drying process. This mixtures' surface area was obtained as 57,24 m²/g.

For surface area studies and experiences $LiAlO_2$ examples were synthesized from different compounds, and three calcination temperatures (650, 800, 950°C) were chosen that was occured phase transformation. Consequently at the middle temperatures, the surface area was reduced (50-55m²/g). At the high temperatures it was increased (55-80m²/g) because of the changes its strucure.

As a result of thermal, structural and surface area characterization experiments (TGA-DSC, XRD and BET analyses), it is concluded that LiAlO₂ which is produced with Li₂CO₃ and Al(OH)₃, was in alfa phase and calcinated at 650°C is convenient. The largest surface area was obtained in LiAlO₂ compound that $163,89m^2/g$ which is produced with Li₂CO₃ and Al(OH)₃, was in alfa phase and calcinated at 650°C.

Science Code : 912.1.094 Key Words : Sol-gel method, catalyst characterization Page Number : 104 Adviser : Assoc. Prof. Göksel ÖZKAN

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren Sayın Hocam Doç. Dr. Göksel Özkan'a teşekkürlerimi sunarım. Yine çalışmalarım da gösterdikleri ilgi ve yardımlarından dolayı Yük. Kimya Müh. Emre Özçelik," G.Ü. Kimya Müh. Bölümü" Arş. Gör. Çetin Çakanyıldırım, Arş. Gör. Burcu Gözütok ve Arş. Gör. Nurgül Yiğit'e, ayrıca çalışmalarımda bana yardımcı olan arkadaşlarıma, manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen aileme yürekten teşekkür ederim.

Ayrıca her konuda bana destek olan Makine Mühendisi Mustafa Hayri İncirkuş ve Havacılık Mühendisi Bora Bolat'a da teşekkürü bir borç bilirim.

Karakterizasyon çalışmalarımda bana yardımcı olan "ODTÜ Kimya Bölümü" Yrd. Doç. Dr. Ayşen Yılmaz'a teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

| ÖZETi | v |
|--|----|
| ABSTRACT | /i |
| TEŞEKKÜR vi | ii |
| İÇİNDEKİLERi | X |
| ÇİZELGELERİN LİSTESİxi | ii |
| ŞEKİLLERİN LİSTESİ xii | ii |
| RESİMLERİN LİSTESİxv | V |
| SİMGELER VE KISALTMALAR xv | i |
| 1. GİRİŞ1 | |
| 2.ÇALIŞMANIN AMACI7 | , |
| 3.LİTERATÜR ARAŞTIRMASI8 | 1 |
| 3.1.Yakıt Hücreleri | 1 |
| 3.2. Yakıt Hücresi Türleri | |
| 3.2.1.Fosforik asit yakıt hücresi(FAYH)14 | |
| 3.2.2.Katı oksit yakıt hücresi(KOYH)15 | 1 |
| 3.2.3.Katı polimer yakıt hücresi (KPYH)16 |) |
| 3.2.4.Alkali yakıt hücreleri(AYH)17 | / |
| 3.2.5.Erimiş karbonatlı yakıt hücresi (EKYH)18 | |
| 3.3. Yakıt Hücrelerinde Kullanılan Alternatif Yakıtlar | , |
| 3.3.1. Hidrokarbonlar | |
| 3.3.2. Hidrojen |) |
| 3.4 Yakıt Hücrelerinin Uygulama Alanları23 | 1 |

Sayfa

| 3.4.1. Taşınabilir cihaz uygulamaları | 23 |
|---|-------|
| 3.4.2. Sabit cihaz uygulamaları | 24 |
| 3.4.3. Taşımacılık ve ulaşım | 24 |
| 3.4.4. Elektrik hizmet sektörü | 26 |
| 3.4.5. Ticari sektör | 26 |
| 3.4.6. Endüstriyel sektör | 27 |
| 4. ERİMİŞ KARBONATLI YAKIT HÜCRELERİ (EKYH) | |
| 4.1. Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi Anodu | 32 |
| 4.2. Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi Katotu | |
| 4.3. Erimiş Karbonatlı Yakıt Hücresi Elektrolitik Matriksi | |
| 5. TEORİ | 40 |
| 5.1. Sol- jel yöntemi | 40 |
| 5.2. Gözenek Dağılımı ve Yüzey Alanının Belirlenmesi | 41 |
| 5.3. X Işınları Analizi | 42 |
| 5.3.1. Elektrolitik matriks ana bileşeni LiAlO ₂ 'nin bazı yapısal özellikleri | 43 |
| 6. DENEYSEL ÇALIŞMA | 45 |
| 6.1. Sentez ve Karakteristik Özelliklerin Belirlenmesi | 45 |
| 6.2. LiAlO ₂ Sentezi | 45 |
| 6.2.1. Sentez deneylerinin yapılışı | 46 |
| 6.3. Ham Şerit Dökümü ve Matriksin Hazırlanması | |
| 6.3.1. Matriks ham şerit oluşturulması sırasında karşılaşılan sorun | lar51 |
| 6.4. Karakterizasyon Çalışmaları | 52 |

Sayfa

| 6.4.1.Elektron mikroskobu görüntülerinin alınması (SEM) |
|---|
| 6.4.2. TGA-DSC analizleri |
| 6.4.3. XRD analizleri |
| 6.4.4. BET yüzey alanı ölçümü53 |
| 7. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ54 |
| 7.1. TGA-DSC Analizleri |
| 7.2. LiAlO ₂ Örneklerinin XRD Analizleri |
| 7.3. Elektron Mikroskobu Analizleri63 |
| 7.4. Yüzey Alanı Analizleri |
| 8. TARTIŞMA VE YORUM74 |
| 9. ÖNERİLER |
| KAYNAKLAR |
| EK-1 SEM görüntüleri cekilmis olan serit matriksler 87 |
| EK-2 LiAlO ₂ örneklerinin ve bu örneklerden elde edilen serit matrikslerin vüzev |
| alanı ölcümü ve gözenek hacimleri ölcümlerinin ham data grafikleri |
| EK-3 XRD grafiklerinin kartları |
| |
| ÖZGEÇMİŞ104 |

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

| Çizelge | Sayfa |
|---|-------|
| Çizelge 3.1. Yakıt Hücresi Çeşitlerinin Temel Özellikleri | 14 |
| Çizelge 3.2. Santa Clara'da (ABD) Kurulan EKYH Sisteminin Özellikleri | 29 |
| Çizelge 4.1. Yıllara göre kullanılan anot malzemeleri | |
| Çizelge 4.2. Yıllara göre kullanılan katot malzemeleri | |
| Çizelge 4.3. Yıllara göre kullanılan elektrolitler ve karışım oranları | 34 |
| Çizelge 5.1. Hava atmosferinde α-LiAlO ₂ /γ-LiAlO ₂ ın ağırlıkça oranlarının sıcaklıkla ve zamanla değişimi | 44 |
| Çizelge 6.1. Her Reaksiyon İçin Kullanılan Stokiyometrik Oranlar | 46 |
| Çizelge 7.1.LiOH.H ₂ O + Al(OH) ₃ tan oluşan LiAlO ₂ için yapılan yüzey alanı ölçümü verileri | 66 |
| Çizelge 7.2. Li ₂ CO ₃ + Al(OH) ₃ tan pH=1,5 te sentezlenen LiAlO ₂ örneğinin yüzey alanı ölçümü verileri | 67 |
| Çizelge 7.3. Li ₂ CO ₃ + Al(OH) ₃ tan pH=9,5 ta sentezlenen LiAlO ₂ örneğinin yüzey alanı ölçümü verileri | 68 |
| Çizelge 7.4. Li ₂ CO ₃ + Al(OH) ₃ tan pH=4 te sentezlenen LiAlO ₂ örneğinin yüzey alanı ölçümü verileri | 68 |
| Çizelge 7.5. Li ₂ CO ₃ + Al(OH) ₃ tan pH=12 de sentezlenen LiAlO ₂ örneğinin yüzey alanı ölçümü verileri | 69 |
| Çizelge 7.6. Ticari LiAlO ₂ ın yüzey alanı ölçümü verileri | 70 |
| Çizelge 7.7. Her bir kalsinasyon sıcaklığında sentezlenen LiAlO ₂ ların pH değerlerine karşı yüzey alanı verileri | 71 |
| Çizelge 7.8. Matriks oluşumunda kullanılan ticari LiAlO ₂ 'tan hazırlanan matriks karışımı ve diğer saf bileşenelerinin yüzey alanı verileri. | 72 |
| Çizelge 7.9. Gözenek çapı ile yüzey alanı arasındak ilişkiyi gösteren tablo | 73 |

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

| Şekil Sayfa | l |
|---|---|
| Şekil 1.1. 1965-1998 yılları arasındaki dünya petrol fiyatları3 | |
| Şekil 1.2. 2001 yılında Türkiye'de kaynak bazında enerji tüketiminin ve üretiminin karşılaştırılması | |
| Şekil 1.3. Türkiye'de yıllara göre birincil enerji kaynakları talep ve üretim Tahminleri | |
| Şekil 3.1. Enerjinin dönüşüm şekli yönünden yakıt hücreleri ile konvansiyonel sistemlerin karşılaştırılması | |
| Şekil 3.2. Yakıt Hücreli Güç Üretim Sisteminin Şematik Gösterimi12 | |
| Şekil 4.1. EKYH'nin şematik gösterimi | |
| Şekil 6.1. Şekil 6.1. LiAlO ₂ ın lityum kaynakları ve alüminyum kaynaklarından sentezinin şematik gösterimi | |
| Şekil 6.2. Sol-jel tekniği ile şerit hazırlama işleminin gösterimi | |
| Şekil 7.1. LiOH.H ₂ O + Al(OH) ₃ ten elde edilen LiAlO ₂ 'tan hazırlanmış ham şeritin sıcaklığa karşı TGA-DTA grafiği | |
| Şekil 7.2. LiNO ₃ + Al(OH) ₃ ten oluşan LiAlO ₂ tan hazırlanmış ham şeritin sıcaklığa karşı TGA-DTA eğrisi | |
| Şekil 7.3. Li ₂ CO ₃ +Al(OH) ₃ ten sentezlenen LiAlO ₂ tan hazırlanmış ham şeritin sıcaklığa karşı TGA-DTA eğrisi | |
| Şekil 7.4. LiOH.H ₂ O+Al ₂ O ₃ ten sentezlenen LiAlO ₂ tan hazırlanmış ham şeritin sıcaklığa karşı TGA-DTA eğrisi | |
| Şekil 7.5. Ticari LiAlO ₂ tan elde edilen ham şerite ait TGA-DTA eğrisi | |
| Şekil 7.6. LiNO ₃ + Al(OH) ₃ ile 950°C'de elde edilen LiAlO ₂ 'ın XRD grafiği60 | |
| Şekil 7.7. LiOH.H ₂ O + Al(OH) ₃ ile 950°C'de sentezlenen LiAlO ₂ 'ın XRD eğrisi61 | |
| Şekil 7.8. LiOH.H ₂ O + Al ₂ O ₃ ile 800°C'de sentezlenen LiAlO ₂ 'ınXRD grafiği62 | |
| Şekil 7.9. Li ₂ CO ₃ + Al(OH) ₃ ile 650°C'de sentezlenen LiAlO ₂ 'ın XRD grafiği62 | |

Şekil

| Sekil 7.10. LiOH.H ₂ O + Al(OH) ₃ tan pH=12 de sentezlenen LiAlO ₂ 'ın kalsinasyon sıcaklığına karşı yüzey alanı değişimi |
|---|
| Sekil 7.11. Li ₂ CO ₃ + Al(OH) ₃ ten pH 1,5 ta sentezlenen LiAlO ₂ örneğinin kalsinasyon sıcaklığına karşı, yüzey alanı değişimi |
| Sekil 7.12 Li ₂ CO ₃ + Al(OH) ₃ ten pH=9,5 ta sentezlenen LiAlO ₂ in kalsinasyon sıcaklığına karşı yüzey alanı değişimi |
| Sekil 7.13 Li ₂ CO ₃ + Al(OH) ₃ ten pH=4 te sentezlenen LiAlO ₂ ın kalsinasyon sıcaklığına karşı yüzey alanı değişimi |
| Sekil 7.14 Li ₂ CO ₃ + Al(OH) ₃ ten pH=12 de sentezlenen LiAlO ₂ ın kalsinasyon sıcaklığına karşı yüzey alanı değişimi |
| Sekil 7.15. Ticari LiAlO ₂ ın kalsinasyon sıcaklığına karşı yüzey alanı değişimi70 |
| Sekil 7.16. Her bir kalsinasyon sıcaklığında sentezlenen LiAlO ₂ 'ların pH değerlerine karşı yüzey alanları71 |
| Sekil 7.17. Matriks oluşumunda kullanılan bileşiklerin ayrı ayrı ve karışım oluşturduktan sonraki yüzey alanı grafiği72 |
| ekil 7.18. Gözenek hacmi ile yüzey alanı arasındaki ilişkiyi gösteren grafik73 |

RESIMLERIN LISTESI

| Resim | Sayfa |
|------------|---|
| Resim 6.1. | LiAlO ₂ sentezinin yapıldığı deney sisteminin bir resmi49 |
| Resim 6.2. | Matriks şerit dökümünün yapıldığı deney sisteminin bir resmi50 |
| Resim 6.3. | Şerit Dökülen matriksin bir resmi |
| Resim 7.1. | Li ₂ CO ₃ +Al(OH) ₃ ten sentezlenen LiAlO ₂ tan hazırlanmış ham şeritin SEM görüntüsü |
| Resim 7.2. | Li ₂ CO ₃ +Al(OH) ₃ ten sentezlenen LiAlO ₂ tan hazırlanmış ham şeritin 730°C'de kalsine edilmesinin ardından çekilmiş SEM resmi |
| Resim 7.3. | Çalışma sonucu elde edilen LiAlO ₂ ham şeritin SEM görüntülerinin literatürdekilerle karşılaştırılması65 |

SİMGELER VE KISALTMALAR

Çalışmamız da kullanılan bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

| Simgeler | Açıklama |
|------------------|---|
| α | LiAlO ₂ bileşiğinin düşük sıcaklıkta meydana getirdiği faz |
| Y | LiAlO2 bileşiğinin yüksek sıcaklıkta meydana getirdiği faz |
| λ | X-ışını dalga boyu |
| d _{hkl} | Kristal düzlemleri arasındaki mesafe (hkl, Miller indisleridir) |
| θ | X-ışınının yansıma açısı (derece) |
| | |

Kısaltmalar Açıklama

| ABD | Amerika Birleşik Devletleri |
|------|---|
| AC | Alternatif Akım |
| AYH | Alkali Yakıt Hücresi |
| BCN | Hollandalılar Yakıt Hücresi Derneği |
| BET | Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı |
| BM | Birleşmiş Milletler |
| DC | Doğru Akım |
| DTA | Diferansiyel Termal Analiz |
| ECN | Hollanda Enerji Araştırma Kuruluşu |
| ЕКҮН | Erimiş Karbonatlı Yakıt Hücresi |
| ERC | Enerji Araștırma Derneği |
| FAYH | Fosforik Asit Yakıt Hücresi |
| IGT | Gaz Teknoloji Enstitüsü |
| КОҮН | Katı Oksit Yakıt Hücresi |
| КРҮН | Katı Polimer Yakıt Hücresi |
| MBB | Alman Uzay Araştırma Birliği |
| NASA | Amerikan Ulusal Havacılık ve Uzay İdaresi |

| Kısaltmalar | Açıklama | | | |
|-------------|---|--|--|--|
| VEDO | | | | |
| NEDO | Yeni Enerji ve Endüstriyel Teknoloji AraştırmaOrganizasyonu | | | |
| PDYH | Proton Değişim Yakıt Hücresi | | | |
| PEG | Polietilen Glikol | | | |
| PEM | Proton Geçirgen Membran | | | |
| PVB | Polivinil bütiral | | | |
| SEM | Taramalı Elektron Mikroskobu | | | |
| ТЕР | Ton Eşdeğer Petrol | | | |
| TGA | Termal Gravimetrik Analiz | | | |
| TÜBİTAK | Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu | | | |

1.GİRİŞ

Enerji, sanayi devriminden bugüne insanlığın hep peşinden koştuğu, uğruna savaşlar verdiği ve milletlerin birbiriyle yarıştığı bir konudur. Ekonomik kalkınmanın temel öğelerinden biri olan enerji, insanlığın en önemli ve vazgeçilmez gereksinimlerinden biridir. Dünyanın endüstrileşme sürecinde karşılaştığı ilk problemler hammadde ve enerji ihtiyacıydı. Günümüzde enerji, büyük oranda, fosil yakıtların yakılması ile üretilmektedir. 1995 yılında, dünyada 9.33 x 10 ⁹ ton fosil yakıt tüketilmiştir. Fosil yakıtların yanmasıyla atmosfere salınan kirletici gazlar (CO_X, SO_X, NO_X, CH), kurum, kül, katran damlacıkları ve diğer organik bileşikler hava kirliliğine neden olur. Bu kirleticiler, atmosferde güneş ışığı, su veya diğer atmosferik bileşikler tarafından uyarıldığında, kimyasal reaksiyonlara girebilir, formunu değiştirebilir ve ozon, aerosoller, çeşitli asitler vb. gibi ikincil kirleticiler haline gelebilir.

Kükürt ve azot oksitler, bulutların içinde çözünerek sülfürik asit ve nitrik aside dönüşür ve asit yağmurlarına neden olur. Yine, fosil yakıtların yanma ürünlerinden CO₂ ve azot oksitle, dünyanın atmosfere yaydığı kızılötesi enerjiyi absorblayıp bir kısmını tekrar dünyaya yaymak suretiyle, sıcaklık değişmelerine ve küresel sıcaklığın artmasına neden olur. Çok duyarlı ve kararlı bir dengede bulunması gereken dünya ortalama sıcaklığının, 1860 yılından bu yana 0,7 °C'lik artıs gösterdiği belirlenmiştir. Bu artışın 2025 yılında 1,25, 2050 yılında 2,2, 2075 yılında 3,5 ve 2100 yılında 5,4°C olacağı tahmin edilmektedir. İlk bakışta küçük gibi görünen bu sıcaklık artısı ne yazık ki küçük olmayıp, dünyadaki yaşamı alt üst edebilecek kadar büyüklüktedir. Çünkü her bir derecelik artış, kuzey ve güney yarım kürede iklim kuşaklarına 160 km'lik yer değiştirebilecek, 5 derecelik artış ise kutuplardaki buz erimeleri sonucu denizlerin 1 mm'den daha çok yükselmesine, göllerin kurumasına, tarımsal kuraklığa ve toprak erozyonuna neden olabilecektir. Bu doğal afetlerin önüne geçmek için ekolojik denge ile uyumlu temiz yakıtlara ve temiz enerji dönüşüm teknolojilerine gereksinim vardır [1].

Enerji ihtiyacını karşılayabilmek için ülkeler ellerinde bulunan yegâne kaynağa, katı yakıtlara yöneldiler. Ancak zamanla katı yakıtlar enerji ihtiyacını karşılayamaz oldu; petrole yöneliş bu zamanlarda başlamıştır.

Dünya enerji ihtiyacının %80'ni birincil enerji kaynaklarından (petrol, kömür ve doğal gaz) karşılanmaktadır. Birincil enerji kaynakları içinde kullanım oranı en fazla olan kaynak petroldür.

Dünyadaki petrol ve doğalgaz rezervlerinin yaklaşık 100 yıl, kömür rezervlerinin ise yaklaşık 230 yıl sonra tükeneceği tahmin edilmektedir [2].

Dünyadaki siyasi olayların petrol fiyatlarına büyük etkisi olmaktadır. Son 35 yıl içinde yaşanan Arap Ambargosu, İran Devrimi, İran- Irak Savaşı, Körfez Savaşı ve ABD ile İngiltere'nin Irak'a ikinci defa askeri operasyon düzenlemesi petrol fiyatlarını etkileyen önemli siyasal olaylardır. Şekil 1.1'de 1965-1998 yılları arasında petrol fiyatlarının tarihi olaylar ile olan ilişkisi görülmektedir.

Petrol fiyatlarındaki dalgalanmalar özellikle gelişmekte olan ülkeleri olumsuz yönde etkilemektedir. Gelişmiş ülkeler, birincil enerji kaynaklarındaki fiyat dalgalanmalarının neden olduğu ekonomik etkileri azaltmak için ilk adımda "Enerji Politikaları" oluşturmuşlardır. Bu çerçevede; sanayide, yapılarda ve günlük hayatta enerjinin verimli ve etkin kullanılması konusunda araştırmalar yapmış ve önlemler almışlardır. İkinci adımda ise alternatif enerji kaynaklarının bulunmasına ve geliştirilmesine önem vermiş ve desteklemişlerdir.



Şekil 1.1. 1965-1998 yılları arasındaki dünya petrol fiyatları [3]

Ülkemizde de enerjinin etkin kullanımı ve alternatif enerji kaynaklarının geliştirilmesi üzerinde araştırmalar yapılmaya başlanmıştır. Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) ve Türkiye Teknoloji Geliştirme Vakfı tarafından desteklenen Bilim-Teknoloji-Sanayi Tartışmaları Platformu'na bağlı olarak konu ile ilgili uzmanlardan oluşan bir çalışma grubu kurulmuştur. Enerji Teknolojileri Politikası Çalışma Grubu adıyla kurulan bu grup ilk toplantısını 1997 yılında yapmıştır. Aynı yıl içinde yapılan ikinci toplantısında üç alt grup oluşturulmuştur. Bu gruplar;

- Enerjinin etkin kullanımı ve enerji tasarrufu ile ilgili teknolojiler alt grubu,
- Enerji üretiminde verimliliği artırmaya ve çevreyi korumaya yönelik ileri teknolojiler alt grubu,
- Çevre dostu ve yenilenebilir enerji kaynakları ile ilgili teknolojiler alt grubu.

İlk adımda yapılan enerji tasarrufu çalışmaları, kısa sürede tamamlanabilen ve etkileri hemen gözlenen çalışmalardır. Fakat uzun vadede alternatif enerji

kaynaklarına geçilmesi kaçınılmaz olarak görülmektedir. Üzerinde en çok çalışma yapılan alternatif enerji kaynakları olarak;

- Güneş enerjisi,
- Rüzgâr enerjisi,
- Jeotermal enerji,
- Gel-git enerjisi,
- Biyogaz,
- Çöp yakacaklar,
- Nükleer enerji,
- Kimyasal enerji,
- Hidrojen enerjisi

gösterilebilir. Alternatif enerji kaynaklarının bir kısmının (güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, jeotermal enerji, gel-git enerjisi) kullanımı bölgesel şartlara bağlıdır.

Dünyadakine paralel olarak ülkemizde de birincil enerji kaynakları enerji ihtiyacının karşılanmasında ana kaynak durumundadır. Fakat birincil enerji kaynakları bakımından ülkemiz yeterli potansiyele sahip değildir. Diğer bir deyişle enerji konusunda dışa bağımlıdır. Enerji ve Tabi Kaynakları Bakanlığı verilerine göre ülkemizde birincil enerji kaynaklarının 2001 yılına ait üretim ve tüketim miktarlarının karşılaştırılması Şekil 1.2'de gösterilmiştir [3].



Şekil 1.2. 2001 yılında Türkiye'de kaynak bazında enerji tüketiminin ve üretiminin karşılaştırılması [3]

Yapılan istatistiki çalışmalar, enerji ihtiyacımızın her yıl %5 oranında artmakta olduğunu ve bu artış hızıyla 2020 yılında kullanacağımız toplam enerjinin %75'inin ithal edileceği sonucunu göstermiştir. Yıllara karşı enerji talebinin ve üretiminin değişim tahminlerine ilişkin bir istatistik Şekil 1.3'te verilmiştir [3].



Şekil 1.3. Türkiye'de yıllara göre birincil enerji kaynakları talep ve üretim tahminleri [3]

Son yıllarda yapılan araştırmalar motorlu taşıtlardan 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.

Temiz enerji ve çevre dostu enerji teknolojilerinin başında gelen yakıt pilleri ve bunlardan biri olan Erimiş Karbonatlı Yakıt Hücreleri (EKYH) özellikle küçük ve orta ölçekli sabit enerji sistemlerinin başında gelmektedir. Bu amaçla EKYH'lerinin geliştirilmesi yönünde bilimsel ve teknolojik pek çok çalışmalar yürütülmektedir. Bu çalışmada da Erimiş Karbonatlı Yakıt Hücrelerinin (EKYH) hücre elemanlarından biri olan katı elektrolit yapı maddesi üzerine araştırma yapılması amaçlanmıştır. Daha çok elektrolitik matriks diye adlandırılan yapının LiAlO₂ yapısı ve K₂CO₃ ile Li₂CO₃'ın ötektik karışımından oluşan anot ile katot arasına yerleştirilmiş önemli hücre elemanlarından biridir. Bu yapı üzerinde yürütülmesi amaçlanan çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

2. ÇALIŞMANIN AMACI

Çevresel kirlilik oranı çok az olan, küçük tesis alanı gerektiren, ilk yatırım maliyeti düşük olan, yüksek verimliliğe sahip ve özellikle elektrik hizmetleri ihtiyacını karşılamak için kullanılan EKYH'nin incelendiği bu çalışmada;

Erimiş Karbonatlı Yakıt Hücresinde kullanılan katı elektrolit yapı maddesi olan LiAlO₂ için uygun girdi bileşenlerinin seçilmesi,

Erimiş karbonatlı yakıt hücresinde elektrolit yapı maddesi olarak kullanılan LiAlO₂'ın sol-jel metodu ile sentezlenmesi ve karakterizasyonu,

Sentezlenen LiAlO₂'ın bant-döküm (tape-casting) metodu ile ham plakalar halinde döküm özelliklerinin incelenmesi ve karakterizasyonu,

Kurutma ve kalsinasyon işlemleri uygulanarak matriks oluşturulması ve matriksin özelliklerinin belirlenmesi çalışmalarının yürütülmesi amaçlanmıştır.

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

3.1. Yakıt Hücreleri

Yakıt hücreleri yanma olmaksızın ve herhangi bir ara eleman kullanmaksızın girdi yakıtın kimyasal enerjisini, elektrik ve ısı formunda kullanılabilir enerjiye çeviren güç elemanlarıdır. Elektrik üretimini, sürekli olarak yakıt beslendiğinde sürdürebilen böyle bir sistem, konvansiyonel bir güç üretim sistemi olarak düşünülebilir, ancak yakıt hücreli güç sistemlerinin türbin gibi hareketli kısımlarının olmaması ve elektrokimyasal prensiple çalışmaları nedeniyle konvansiyonel güç üretim sistemlerinden farklıdır.

Yakıt hücreleri sürekli çalışan piller olarak düşünülebilir. Yakıt beslenmeye devam edildiği sürece hücreden akım elde etmek mümkündür. Şarj edilmeleri gerekmez.

Yakıt hücreleri ilk defa 19. Yüzyılın sonunda geliştirilmiştir. İlk pratik yakıt hücreleri Apollo uzay programı için 1960'larda yapılmıştır, günümüzde de hala uzay projelerinde yakıt hücrelerinin kullanımı devam etmektedir. 1839 yılında Sir William Grove seyreltik sülfirik asit çözeltisine daldırılmış iki platin elektrotdan oluşmuş bir sistemde hidrojen ve oksijen üretmeyi başarmıştır. Daha sonraki yıllarda Grove, önceki çalışmasında kullandığı sistemden elli tanesini birleştirerek oluşturduğu bir sistemde daha fazla elektrik akımı üretmeyi başarmıştır [4].

Ludwing Mond ve Charles Langer, 1889 yılında hava ve endüstriyel kömür gazını kullanarak ilk pratik yakıt hücresini oluşturmak üzere girişimde bulunmuşlardır. Kömür ve karbonu doğrudan elektriğe çevirebilecek yakıt hücrelerinin yapımı, malzeme ve elektrot kinetiği konularının anlaşılamaması nedeniyle 20. yüzyılın başlarına kadar başarısız olmaya devam etmiştir. Ayrıca petrolün keşfedilmesi ve kullanımının yaygınlaşması, içten yanmalı motorların geliştirilmesi, enerji üretiminde kullanılan elektrokimyasal yaklaşımları geri plana itmiştir [1].

Yakıt hücreleri ile ilgili çalışmalar 1930'lu yılların başlarında Cambridge Üniversitesi'nde kimya mühendisi olan Francis Bacon'un çalışmaları ile tekrar hız kazanmıştır. Bacon ve arkadaşları 1959 yılında, bir kaynak makinesine güç sağlayan, 5kW'lik pratik bir sistem kurmayı başarmışlardır [1]. Aynı yıl Allis-Chalmers Manufacturing Company'de çalışan Harry Karl Ihring, 20 beygir gücünde yakıt hücresi ile çalışan traktörü çalıştırma işlevini gerçekleştirmişlerdir.

1950'lerin sonlarında Amerikan Ulusal Havacılık ve Uzay İdaresi (NASA, National Aeronautics and Space Administration), insanlı uzay araştırmaları için enerji sağlayıcı aramaya başlamıştır. Burada ön plana yakıt hücreleri çıkmıştır. NASA, geliştirdiği yakıt hücresi ile 1968 yılındaki Ay'a ilk insanlı uçuşta başarı sağlanmıştır. Bu uçuşta temel elektrik sağlayıcı olarak yakıt hücresi kullanılmıştır [1].

Karl Kordesch, 1970 yılında yakıt hücresi sistemiyle çalışan 4 kişilik bir prototip araç yapmış ve bu aracı 3 yıl boyunca şehir trafiğinde kullanmıştır [5].

1970'lerin ortalarında yakıt hücresi teknolojisini yönü, uzay çalışmalarının katkısıyla gelişimi en yüksek seviyeye ulaşan alkali yakıt hücrelerinden (AYH) fosforik asit yakıt hücrelerine (FAYH) kaymıştır. FAYH sabit güç istasyonları için daha uygun sistemlerdir. Japonya ve ABD'de pek çok güç istasyonu kurulmuş ve ekonomik hücre ömrüne ulaşılmıştır.

1980'lerde, yüksek verimde çalışan erimiş karbonatlı yakıt hücreleri (EKYH), katı oksit yakıt hücreleri (KOYH) ise 1990'larda geliştirilmiş ve pek çok çalışmanın konusu olmuştur.

1990'lı yıllar yakıt hücresi teknolojisinde bir dönüm noktası olmuştur. 1960'lı yıllarda bilinmesine rağmen iyi sonuçlar alınamayan membran yakıt hücreleri, yeni membran ve katalizörlerin geliştirilmesiyle 1990'larda diğer hücrelerin önüne geçmiştir [3].

Staxon firması, 2006 yılında ucuz yakıt hücresi sloganıyla birçok şirkete fason üretim sağlayıp kendi ismiyle dünya piyasasına girmiştir. Bu gelişmeyi İngiltere merkezli Angstrom Power şirketi benimseyip portatif ve kullanışlı "micro hydrogen" marka yakıt hücreleri ile uzay ve havacılık şirketleri, askeri şirketler, doğa ve doğa sporlarıyla uğraşan şirketler içinde büyük satış değerleri elde etmiştir.

Günümüzde pek çok ülke ve şirket yakıt hücresi geliştirme konusunda araştırma yapmaktadır.

Yakıt hücrelerinin konvansiyonel sistemlerden en büyük farkı; kimyasal enerjini herhangi bir ara birim veya ekipman kullanılmadan doğrudan elektrik enerjisine çevrilebilmesidir. İki sistemin karşılaştırılması Şekil 3.1'de verilmiştir.



Yakıt hücreli sistemler

Şekil 3.1. Enerjinin dönüşüm şekli yönünden yakıt hücreleri ile konvansiyonel sistemlerin karşılaştırılması [3]

Yakıt hücrelerinde; hidrojen ve oksijen arasındaki elektrokimyasal bir reaksiyon sonucu elektrik elde edilir. Hidrojen, doğal gaz, metanol, kömür gibi çeşitli yakıtlardan elde edilebilir. Oksijen kaynağı olarak genellikle hava kullanılmaktadır. Hidrojen havanın oksijeni ile yanarak Eş. 3.1 ile verilen reaksiyon gereğince su oluşturur. Egzotermik olan bu reaksiyon sonucu, suyun yanı sıra ısı da açığa çıkar.

Reaksiyon:
$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$$
 (3.1.)

Yakıt hücresindeki kimyasal reaksiyonda tamamen aynıdır. Fakat ışık ve ısı enerjisi yerine elektrik enerjisi üretilir.

Her bir yakıt hücresi, anot (negatif elektrot), katot (pozitif elektrot) ve bunları birbirinden ayıran bir elektrolitten oluşmuştur. Oksijen katot yüzeyi üzerinden geçerken, hidrojen zengini gaz da, anot yüzeyinden geçer ve aşağıda sıralanan işlemler gerçekleşir.

- Anotta, hidrojen molekülleri elektron verir ve hidrojen iyonları formuna dönüşür.
- Elektronlar bir dış devre ile katota doğru hareket eder.
- Hidrojen iyonları, yakıt hücresinin tipine göre farklılık gösteren elektrolitten geçerek katota ulaşır ve oksijen molekülleri ile birleşerek su oluşturur.
- Hidrojen iyonlarının oksitlenme ve su oluşturma eğilimi, faydalı iş ve elektrik üretimini sağlar
- Hiçbir kirletici üretilmez yan ürünler sadece su ve ısıdır.

Her bir yakıt hücresinden, 0,5-1,0 V arasında gerilim elde edilebilir. Ancak, yakıt hücreleri paralel veya seri bağlanarak yığın hale getirilir ve değişik boyutlarda güç sistemleri oluşturulabilir. Hücreleri yığın hale getirirken, hücre gruplarının çıkış gerilimlerini artırmanın iki yolu vardır. Bunlar; hücre sayısını artırmak ve hücre alanını genişletmektir.

Bir yakıt hücresi güç üretim sistemi Şekil 3.2'de görüldüğü gibi metanol veya doğal gaz, kömür gibi fosil yakıtlardan hidrojen zengini gaz üreten bir yakıt işleme ünitesi, yakıt hücre grubu, hücrede üretilen DC gerilimini, ticari kullanım için AC gerilimine çeviren bir dönüştürücü ve ısı geri kazanım ünitesinden oluşmaktadır.



Şekil 3.2 Yakıt hücreli güç üretim sisteminin şematik gösterimi [1]

Yakıt hücreli güç tesisleri, konvansiyonel sistemlere göre daha küçük boyutta olup, daha verimli şekilde elektrik enerjisi üretirler. Büyük kömür, petrol ve doğal gaz güç istasyonlarında enerjinin % 35'i elektriğe dönüşüp, % 65'i ısı olarak atılmaktadır. Yine dizel veya gaz türbinli kombine ısı ve güç sistemlerinde, enerjinin % 30'u elektriğe dönüşürken, % 50'si ısıya dönüşür ve % 20'si sistemin çalıştırılmasında kullanılır. Yakıt hücreli kombine ısı ve güç üretim sistemlerinde ise, enerjinin % 40-45'i elektrik enerjisine dönüşürken, % 40'ı ısıya dönüşür ve % 20'si sistemin çalıştırılmasında kullanılır. Oluşan atık ısı, değişik amaçlar için kullanılabilir. Bir siteye monte edilen bir yakıt hücresinin atık ısısından su ısıtmada, binanın ısıtılması veya soğutulmasında faydalanılabilir. Kwakami (1997), her biri 137,5 m² olan 40 dairelik bir apartmana kurulan 40 kW'lık yakıt hücreli sistemin atık ısısından faydalanmak üzere yaptığı çalışmada, soğutma ısı kapasitesini 7 kW, sıcak su üretme kapasitesini 50 kW olarak saptamış ve çalışmanın sonunda binanın ısıtılması soğutulmasında konvansiyonel bir sisteme göre %23,3 oranında bir enerji tasarrufu sağlandığını göstermiştir [1].

Yakıt hücreleri, boyutlarının küçük olması, yüksek verimle çalışmaları ve atık ısılarının kullanılabilir olmasının yanı sıra şu özellikleri nedeniyle de diğer güç sistemlerine göre daha üstündürler;

- Modüler olmaları
- Kullanıcıya yakın inşa edilebilmeleri
- Yakıt olarak doğal gaz, metanol veya kömür gazlarının kullanılabilmesi
- 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 problemlerinin olmaması
- Kesintisiz güç sağlayabilmeleri.

Yakıt hücresi tipik bir pildekine benzer bileşenlere ve karakteristiğe sahip olduğu halde, bir çok bakımdan ayrı özellikleri bulunmaktadır. Bilinen piller enerji depolama aletleridir. Verebilecekleri maksimum enerji ise pilin içine depolanmış kimyasal maddelerin miktarı ile belirlenmektedir. Pilin içindeki kimyasal maddelerin dönüşümü bittiğinde pilin ömrü bitmekte yani atılmaktadır [1].

3.2. Yakıt Hücresi Türleri

Yakıt hücreleri, bünyesinde kullanılan elektrolitin cinsine göre çeşitli isimler alır. Her ne kadar çalışma prensipleri benzer olsa da, çalışma koşulları ve uygulama alanları farklılık göstermektedir. Aşağıda sıralanan yakıt hücresi çeşitlerinin temel özellikleri Çizelge 3.2'de gösterilmiştir.

- Fosforik asit yakıt hücresi
- Katı oksit yakıt hücresi
- Erimiş karbonat yakıt hücresi
- Katı polimer yakıt hücresi

• Alkali yakıt hücresi

| Cizelge 3.1 | Yakıt hücresi | cesitlerinin | temel | özellikleri | [4] |
|-------------|---------------|--------------|-------|-------------|-----|
| | | | | | 4 I |

| | Fosforik Asit Yakıt Pili | Katı Oksit Yakıt Pili | Erimiş Karbonat Yakıt Pili | Polimer Elektrolit Yakıt Pili | Alkali Yakıt Pili |
|----------------------------|---|---|--|--------------------------------------|-----------------------|
| Elektrolit | Fosforik Asit | Çinko üzerine tutturulmuş Yittria (YSZ) | Karbonat | Polimer iyon değişim filmi | Potasyum hidroksit |
| Elektrolitteki Taşıyıcı | H+ | 02 ⁻² | CO3-2 | H+ | OH |
| Hücre Materyali | Karbon | Seramik vb. | Ni, Paslanmaz Çelik, vb. | Karbon | Karbon |
| Güç Yoğunluğu (W/kg) | 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 | H2 |
| Sıcaklık | 200 °C | 1 000 °C | 600-700 °C | 80 °C | 80 °C |
| Güç Üretim Verimi | % 37-42 | % 60-70 | % 45-60 | % 60 | % 42-73 |
| Uygulama Alanları | Ticari Uyg. (Oteller, Hastaneler vs) | Ticari Uyg., Sanayi Uyg., Elektrik Santralları | Elektrik Santralları | Ulaşım Araçları, Askeri Sistemler | Uzay Çalışmaları |

3.2.1 Fosforik asit yakıt hücresi (FAYH)

Elektrolit olarak derişik fosforik asit kullanan, 170°C ile 200°C arası sıcaklıkta ve 1-10 bar basınç aralığında çalışan bir hücre tipidir. Basit dönüşüm sağladıkları ve düşük sıcaklıkta çalıştıkları için en fazla gelişim gösteren yakıt hücreleridir. Diğer yakıt hücrelerine göre daha az verimlidir (%37-42) ve düşük sıcaklıkta çalışmaları nedeniyle, atık ısılarının kullanımı sınırlıdır [3]. FAYH elektroliti asit olduğundan, CO₂ nedeniyle elektrolitte bozulma meydana gelmemektedir. Böylece CO₂'in, hücre yapısına ters bir etkisi olmamaktadır. Metanol, nafta veya doğal gaz, kömür gibi fosil yakıtlardan elde edilen, küçük miktarlarda CO₂, hidrojen zengini gaz, yakıt olarak kullanılabilir. Hücre ömrünün 40000 saate (yaklaşık 5 sene) ulaşacağı tahmin edilmektedir. Genellikle hücre performans kaybı, hücre materyali olan karbonun korozyonu ve elektrolit sızıntısı nedeniyle oluşmaktadır. Hücre ömrü, işletme sıcaklığı ve basıncı gibi işletme koşullarına bağlıdır. Sık sık çalıştırılıp durdurma, ani yük değişimleri de hücre ömrünü etkiler [1].

FAYH konusunda Osaka Gas Co. ve Kansai Electric gibi hizmet kullanıcı firmalar ile Fuji Electric Co. Ve Mitsubishi Electric gibi şirketlerin önderlik yaptığı Japonya'da ,1997 yılı itibarı ile kapasiteleri 50 kW ile 500 kW arasında değişen 100'ü aşkın FAYH tesisi geliştirilmiş ve son 10 yıl içinde işletmeye alınmıştır [1].

3.2.2. Katı oksit yakıt hücresi (KAYH)

Yüksek sıcaklıkta (1000°C) çalışırlar. Bugüne kadar ticari alanda en az gelişme gösteren yakıt hücresi olmasına rağmen NEDO'ya göre, geleceğin en verimli yakıt hücresidir. Güç oluşum istasyonları için büyük potansiyele sahiptirler. Güç üretim verimleri %60'a kadar ulaşmıştır. Ticari, endüstriyel ve günlük kullanımlar gibi geniş bir yelpazeye hizmet vermeleri için çalışmalar devam etmektedir. Bununla birlikte, taşımacılık alanında da kullanılması yolunda araştırmalar yürütülmektedir [3].

Katı elektrolit çok kararlı olduğundan, hücrenin çalışma koşullarında diğer elektrolitler gibi sorunlar çıkmaz. Ayrıca katı oksit hücreler, aşırı yüke, az yüke ve hatta kısa devreye karşı bile çok iyi bir toleransa sahiptirler [4].

Katı oksit yakıt hücreleri, erimiş karbonatlı yakıt hücreleri ile benzer amaca yönelik olarak geliştirilmekte olup, çalışmaların esas hedefi gerekli performansı sağlamak ve daha düşük maliyet ile teknolojiyi kullanmaktadır [1]. Katı oksit yakıt hücreleri, yüksek sıcaklıkta çalıştıkları için doğalgazın veya diğer yakıtların hidrojene dönüşmesi için, ayrı birim ve dışarıdan ısı veya buhar verilmesine gerek yoktur. Yüksek sıcaklıktaki hücre içerisindeki yakıt, hidrojen ve karbon monoksite dönüşerek elektrik oluşumu sağlanır. Verimliliği %70'den fazladır. Ayrıca, atık ısısı verimli bir şekilde değerlendirilebilir. Hücreler genellikle, seramikten ve 1000°C'de oksijen iyonlarını harekete geçiren bir elektrolitten (yttria/çinko karışımı) oluşturulur. Hücre üretimi zor ve maliyeti oldukça yüksektir [1].

3.2.3. Katı polimer yakıt hücresi (KPYH)

Çok ince olmaları (bu nedenle "membran" da denilmektedir) ve hidrojen iyonlarının proton etkisi göstermeleri nedeniyle proton değişim yakıt hücreleri (PDYH) de denilir. Yüksek performans polimerlerin bulunmasından sonra, uzay çalışmalarında ve özellikle askeri sistemlerde uygulanmak amacıyla geliştirilmiştir. Bu tip yakıt hücrelerinde katı elektrolit kullanıldığı için elektrolit sızıntısı problemi yoktur. Hücrelerin akım yoğunluğu yüksek ve ömürleri uzundur. Düşük sıcaklıkta çalıştıklarından, ulaşım araçları için uygun bir yakıt hücresi tipidir [6].

Katı polimer yakıt hücresinin başlıca avantajları;

- Hücreyi üretmek basittir,
- Büyük basınç farklılıklarına karşı dayanıklıdır,
- Düşük sıcaklıkta diğer yakıt hücrelerinden daha yüksek güç yoğunluğuna sahiptir,
- Uzun ömürlüdür.

Katı polimer yakıt hücresinin başlıca dezavantajları;

- Florlu polimer elektrolitler pahalıdır ve hücre maliyetleri yüksektir,
- CO toleransı zayıftır,

• Uzun süreli, yüksek performanslı ve katalizör miktarı az olan elektrotların geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır [6].

Yakıt hücreleri olarak büyük umut vadeden KPYH'leri, düşük sıcaklık hücreleri olduğundan reaksiyonun hızlanması için elektrotlar platin bir katalizör gerektirirler. Bunula birlikte İngiltere'deki Johnson Mattley de dahil olmak üzere çok sayıdaki araştırma grubu çok az miktarda platin kullanan, yüksek performanslı elektrot üretiminde büyük bir ilerleme sağlamışlardır. Maliyetler ile ilgili temel araştırmalar proton değişim membranı (PEM) olarak bilinen elektrotlar üzerinde ve bipolar levhalar üzerinde yoğunlaşmıştır.

3.2.4. Alkali yakıt hücreleri (AYH)

Güç üretim verimlilikleri % 42-73 arasında olan bu hücreler, NASA tarafından uzay çalışmalarında kullanılmıştır. Yakıt kaynağı olarak saf H₂ kullanılan bu tür yakıt hücrelerinde elektrolit olarak potasyum hidroksit kullanılır. Son yıllara kadar ticari uygulamaları çok pahalı olan bu tür yakıt hücreleri üzerine bir çok şirket maliyetin düşürülmesi ve işletim kolaylığının sağlanması için çalışmalar yapmaktadır [1].

Alkali yakıt hücresi işletim sıcaklığı 80°C civarındadır. Bu nedenle atık su kullanımı mümkün değildir.

Yüksek güç yoğunluğu ve yan ürün olarak su üretiliyor olmasının anlamı yakıt hücrelerinin mümkün olan diğer kaynaklara üstünlüğü anlamındadır. Bununla birlikte, bu tür yakıt hücrelerinde, yüksek güç elde etmek için, elektrotların üzerine platin yüklenmesi maliyetlerin yüksek olmasına neden olur. Ayrıca potasyum karbonat oluşturmak üzere KOH elektrolitin CO₂ ile reaksiyona girmesi, sadece elektroliti yavaş yavaş azaltması değil, aynı zamanda elektrotun kutupları üzerinde çökelek oluşturarak, aktifliğini yitirmesine de neden olmaktadır. CO₂ havanın içerisinde bulunduğundan, yakıt hücreleri saf O₂ ile beslenmelidir ki, bu da herhangi bir uygulamada, bu tür yakıt hücrelerinin ekonomik olmayacağı anlamına

gelmektedir. AYH'nin, dünyadaki yakıt hücreleri pazarında, uzay araçlarında kullanılan güç kaynaklarının dışında çok küçük bir payı vardır.

3.2.5. Erimiş karbonatlı yakıt hücresi (EKYH)

Erimiş karbonatlı yakıt hücreleri (EKYH), yüksek verimlilikleri, kW başına daha düşük ilk yatırım maliyetleri ve daha düşük tesis alanı gerektirmeleri, hızla inşa edilebilmeleri ve atık gazlardan ısının geri kazanılmasına uygun çalışma sıcaklığına (680°C) sahip olmaları nedeniyle, elektrik hizmetleri ihtiyacını karşılamak için, özellikle uygundur. Güç üretim verimleri %50 civarındadır. Li/K₂CO₃ ve Li/Na₂CO₃ gibi karbonatlar, eridikleri zaman iyonik iletim gösterdiklerinden, bu tür yakıt hücrelerinde elektrolit olarak kullanılmaktadırlar. EKYH'de yakıt olarak doğal gaz kullanıldığı gibi, kömür gazı gibi saf olmayan gazlar da kullanılabilmektedir. Yüksek sıcaklıkta çalıştıkları için, doğal gaz ve diğer hidrokarbon yakıtların EKYH içinde dönüşümü mümkündür. Ayrıca yakıt dönüşüm ünitesi gerektirmemektedirler [1].

3.3. Yakıt Hücrelerinde Kullanılan Alternatif Yakıtlar

Yakıt hücresinde yakıt olarak saf hidrojen kullanılmaktadır. Yakıt hücrelerinde kullanılan hidrojenin üretilmesi için kömür, petrol ve doğalgaz, LPG, benzin, metanol/etanol, su, hidrürler ve biyogaz gibi çok sayıda farklı kaynaklar yakıt olarak kullanılabilmektedir [1, 4, 7].

3.3.1. Hidrokarbonlar

Hidrokarbon çeşitleri aşağıda verilmiştir:

- 1- Doğalgaz
- 2- Metanol
- 3- Etanol
- 4- Benzin.

<u>Doğalgaz (Metan)</u>

Doğalgaz yeraltından çıktığı haliyle birçok bileşiği içermektedir. Önemli bileşen genellikle metandır. Bununla birlikte su, diğer hidrokarbonlar, hidrojen sülfür, azot ve CO₂'de fazla miktarda olabilir. Doğalgazda hidrojen atomları hidrokarbon molekülünden ayrılır ve elektrik üretmek üzere yakıt hücresinde kullanılmaktadır.

Doğalgaz hidrojende olduğu gibi depolama problemlerine sahiptir. Doğalgaz hidrojenden daha ağır olduğu için depolamaya daha uygundur. Ancak basınçlı tanklar yine oldukça ağırdır. Çoğu yerde doğalgaz boru hattı ile taşınmaktadır ve bu şekilde depolama ihtiyacı azalmaktadır. Boru hattı ile taşıma, güç üretimi için hareketsiz yakıt hücresine uygundur, ancak taşıtlar için uygun değildir, basınçlı tüpler gerekmektedir.

<u>Metanol</u>

Üretim tekniği ve CO₂ emisyonu ile metana çok benzer karaktere sahiptir. Metanol, depolamada ve taşımada önemli avantajlar sunmaktadır. Metanolün benzine benzer şekilde dağıtımı da sağlanabilir. Benzinden az alevlenebilir özelliğe sahip ve kaza durumunda daha az tehlikelidir. Metanol yakıt hücreli otomobiller için tercih edilen yakıt olarak görülmektedir.

<u>Etanol</u>

Daha basit molekül yapısına sahip olduğundan, yakıt hücresinde kullanılmak üzere benzinden ve diğer bir çok hidrokarbonlardan çok daha kolay hidrojene dönüştürülebilmektedir. Depolama ve taşımada diğer yakıtlara göre çok daha avantajlıdır. Var olan benzin istasyonlarında yapılacak ufak değişiklerle bu istasyonlar kullanılabilir, ayrıca benzin satıcıları ve taşıyıcıları için de tanıdık ve hakkında deneyim sahibi oldukları bir maddedir.
<u>Benzin</u>

Günümüzde yakıt hücresinde benzin kullanmak dünyada pek çok yerden sağlanabileceğinden tüketiciye belirgin avantajlar sağlar. Ayrıca benzin metanolden daha yüksek enerjiye sahiptir.

Petrol rezervlerinin tükenmesi ile petrol krizi ortaya çıkacaktır. Ayrıca benzin yüksek alevlenme özeliğinden dolayı çoğu aracın yanmasına neden olmaktadır. Benzinin kaza ile dökülmesi toprak ve yer altı suyunu kirletmektedir. Bu nedenle ulaşım alanındaki kullanımı tartışma konusudur.

3.3.2. Hidrojen

Hidrojen elektroliz ile sudan elde edilebilmesi nedeniyle sonsuz bir enerji kaynağı olarak görülmektedir.

Hidrojenin yanma ısısı oldukça yüksektir ve zehirli etkisi yoktur. Yanma sonucunda ise sadece su buharı meydana gelir. Özetle yakıt hücresinde hidrojen kullanımının üç avantajı vardır: verim, ekonomi ve sıfır emisyon. Ancak saf hidrojen yakıt hücresi için en iyi yakıt olmasına karşın dağıtım ve depolama güçlükleri kullanımı güçleştirmektedir [8].

Yakıt hücresinde hidrojen kullanımı özellikle düşük sıcaklıklarda çok etkindir. Bu nedenle yakıt hücresi işletimi en iyi 100°C den küçük sıcaklıklarda gerçekleşir. Oluşan atık ısı, ortam ısıtma ve evsel amaçlar için uygundur. Metanın doğrudan oksidasyonu yüksek sıcaklıklarda da etkin olduğu için oluşan atık ısı pek çok amaçla kullanılabilmektedir.

Hidrojenin depolanması ve taşınması

Günümüzde hidrojen genellikle sıkıştırılmış gaz hidrojen ve sıvı hidrojen olarak depolanmaktadır. Depolanmış hidrojenin dağıtımı için ise üç geleneksel seçim bulunmaktadır. Bunlar;

- Boru hatları ile gaz hidrojenin taşınması
- Tankerlerle/ raylı sistemlerle sıvılaştırılmış hidrojen taşınması
- Tüplerde sıkıştırılmış hidrojen gazı taşınmasıdır.

Hidrojenin doğal gaz benzeri borularla taşınması pratik uygulama olarak görülmemektedir. Tankerlerle sıvı hidrojenin taşınması alternatifi araba/ev gibi yaygın kullanımda uygulanabilecek bir yöntem değildir. Ayrıca, sıvı hidrojenin arabalarda ve evlerde tutulması ciddi güvenlik riski yaratacaktır.

Hidrojen enerjisinin avantajları

- Hidrojen kaynakları evrende son derece bol ve yaygındır
- Hidrojen petrol yakıtlarına göre ortalama 1,33 kat daha verimli bir yakıttır
- Hidrojen zararsız bir gaz olup, hidrojenin enerjiye dönüşmesinde ısı ve suyun dışında başka bir yan ürün oluşturmaz
- Hidrojenden enerji elde edilmesi esnasında çevreyi kirletici ve sera etkisini artırıcı hiçbir gaz ve zararlı kimyasal madde üretimi söz konusu değildir. Bu özelliği nedeniyle hidrojen enerjisine temiz enerji de denir.
- Atık ısı geriye kazanılabilir (kojenerasyon)
- Katı atık ve gürültü problemi yoktur
- Düşük sıcaklık ve basınçta çalışabilir [8].

Hidrojen enerjisinin dezavantajları

- Doğada son derece bol olmasına karşın enerji üretiminde kullanılan hidrojen gazının son derece saf olması gerekir. Saflaştırma işlemi maliyeti artıran en önemli süreçtir. Bu nedenle saf hidrojen üretiminin maliyeti petrol ve doğalgaza göre yaklaşık 4 kat daha yüksektir.
- Hidrojen enerjisinden yararlanırken uygulamada bazı zorluklarla karşılaşılmaktadır. Örneğin; enerjinin üretildiği yakıt hücreleri ve hidrojenin depolandığı tankların hacmi geniş yer kaplamaktadır. Hidrojen petrole göre 4 kat fazla hacim kaplar; hidrojenin kapladığı hacmi küçültmek için hidrojeni sıvı halde depolamak gerekir. Bunun için de yüksek basınç ve soğutma işlemine ihtiyaç vardır. Bu da maliyeti arttırmaktadır.
- Bir başka temel problem yakıt hücresi ile çalışan araçlar yakıt takviyesi yapmak istedikleri zaman ortaya çıkacaktır. Petrol istasyonlarında yakıt hücreleri için hidrojen, yani yakıt malzemesi bulmak bir sorun olabilir [8].

<u>Sıkıştırılmış gaz</u>

Hidrojeni sıkıştırılmış gaz olarak depolamak çok pahalı yüksek basınç tüplerini gerektirir ve yalnızca küçük miktarlar için pratiktir. Günümüzde tüplerle sıkıştırılmış hidrojen taşıma yaygınca kullanılmaktadır; ancak yüksek basınçlı tanklar çok ağırdır ve çok az hidrojen depolayabilir.

<u>Sıvı hidrojen</u>

Hidrojen genellikle uzak mesafelerle taşınmada fiyatını düşürmek için sıvılaştırılır. Sıvılaştırma yalnızca büyük ölçekte ve düşük fiyatlı enerji kullanıldığında ekonomiktir. Hidrojen çok düşük sıcaklıkta (-253 °C) sıvılaştırılabilir ve yalıtımlı tanklarda düşük basınçta depolanmaktadır. Sıvı hidrojen -250°C da tutulmalıdır. Bu ise enerji tüketicidir ve tehlikelidir. Bu durumda hidrojenin sıvılaştırılması ayrı bir maliyet gerektirir; fakat depolama tankları daha az pahalıdır. Sıvı hidrojen depolama uzay uygulamaları gibi fazla depolama için tercih edilen teknolojidir.

3.4. Yakıt Hücrelerinin Uygulama Alanları

Yakıt hücreleri günümüzde verimli, ekonomik, sessiz ve çevreye uyumlu yeni bir enerji üretim teknolojisi olarak daha geniş uygulama ve kullanım alanı bulmaktadır. Yakıt hücrelerinin uygulama alanları üç kısımda incelenebilir: taşınılabilir cihazlar, sabit cihazlar, taşımacılık ve ulaşım. Yakıt hücresi kullanım alanları ayrıca elektrik hizmet sektörü, ticari sektör, endüstriyel sektör ve ulaşım sektörü biçiminde de sınıflandırılabilir.

3.4.1.Taşınabilir cihaz uygulamaları

Bu uygulamalar ana olarak cep telefonlarını (enerji tüketimi ortalama 400mW olan, beklemede 50 mW ve görüşme sırasında 1mW) ve dizüstü bilgisayarları (ortalama 10W) içermektedir. Her iki uygulamada da en büyük problem kullanılacak bataryanın ömrüdür. (en verimli olduğu söylenen Lityum-iyon bataryaları da dahil). Li-İon bataryaların yaklaşık 160 WH/kg'lık bir enerjisi vardır. Bu, telefon için birkaç günlük, dizüstü bilgisayar için, 3 saatlik bir enerji demektir. Günümüzde, tüketiciler bunun 3-5 kat daha fazlasını istemektedir. Ancak elektrokimyasal piller zaten şu anda ulaşabilecekleri tüm sınırları zorlamış durumdadırlar.

Ortaya konan durumun büyüklüğünü anlamak için sadece "taşınabilir cihaz" pazarına bakmak yeter: tüm dünyada 1999 yılı sonunda 300 milyon adet cep telefonu satıldı. Şu anda ayrıntılı bir şekilde üzerinde çalışılan ve üretilmeye çalışılan çözüm, daha iyi enerji sağlayan, yakıt hücresi destekli şarj edilebilir, küçük boyutlu pillerdir. Bu durumda pilin ömrü sadece taşınan hidrojen veya metanol tankının büyüklüğü ile sınırlandırılacaktır. Kullanıcı cihazını sanki çakmağını ya da dolmakalemini doldururmuş gibi birkaç saniyede dolduracak ve her dolum günümüz pilerinden 3-5 kat daha fazla enerji sağlayacaktır fakat en önemlisi her ikisinin de aynı oranda yer kaplamasıdır [9].

3.4.2. Sabit cihaz uygulamaları

Çalışmalar iki ana uygulama alanında yoğunlaşmaktadır. Toplu üretim (200kW'tan birkaç MW'a kadar güç gerektiren) ve konutsal üretim (2 ile 7kW arası güç gerektiren). İki endüstri merkezi, Kanada firması Ballard bünyesinde oluşturulmuştur. Bu merkezlerin amacı PEM tipi yakıt hücresi kullanan (elektrikısı) jeneratörleri dağıtmaktır.

Dört Alman ortağın (Bewag, HEW, Preussen Elektra ve VEA) bir Avrupa projesi olarak deneme jeneratörü Berlin' in dışında Treptow adlı bir bölgede test edilmiştir. Ayrıca ONSI Corp. Adında bir Amerikan firması 200 kW PEM tipi yakıt hücresinin pazarlamasını yapmaktadır. İlk model Fransa' da 2000 yılı başında Chelles ' de (Seine-et-Marne) Fransa meclisine ait bir grup lojmanı desteklemek amaçlı olarak kurulmuştur.

Konutlarda yakıt hücresi uygulaması olarak birkaç proje üretilmektedir. Bir Amerikan şirketi Plug Power LLC, General Electric ile 7 kW' lık model üretimi için bir araya gelmiştir. Aynı tür fakat daha dar çerçeveli çalışmalar Amerikan şirketleri Northwest Power Systems (şu anda Idatech) ve Avista Labs tarafından da başlatılmıştır. Bu aletler, PEM tipi teknoloji kullanarak, elektrik ve ısıtma (ısıtma ve sıcak su amaçlı, 60°C'de) sağlamaktadır. Bunlar geleneksel yakıtlarla desteklenmektedir. Bir dönüştürücü (reformer) hidrokarbon yakıtı (genelde doğalgaz), hidrojene dönüştürmektedir [9].

3.4.3. Taşımacılık ve ulaşım

Dünyada 500 milyondan fazla otomobilin bulunduğu ulaşımve taşımacılık sektöründe içten yanmalı motorların emisyonlarının yarattığı küresel kirlilik ve sera etkisi önemli boyutlara ulaşmıştır. Avrupa topluluğu ülkelerinde NO_x emisyonlarının %60'ı, hidrokarbon (HC) ve CO emisyonlarının ise büyük bir bölümü ulaşım sektöründen kaynaklanmaktadır.

Ulaşım sektöründeki artan talebi karşılamanın en iyi yolu, kirletici emisyonları oldukça düşük, yenilebilir enerji kaynakları kullanan, ekonomik araçlar üretmektir. Yüksek verim karakteristikleri ve çok düşük emisyonları nedeni ile yakıt hücreleri, bu alanda ümit vadeden bir teknolojidir.

Bugün, General Motors, Ford, Chrysler, Toyota, Honda, BMW, Renault yakıt hücreleri ile çalışan otomobiller üreteceklerini rapor etmişler ve bazı modellerini üretmeye başlamışlardır. Daimler, Benz yıllardır yakıt hücreli sistemlerle çalışan ulaşım araçları (otobüsler, karavanlar ve şimdi de otomobiller) geliştiren Kanada'daki Ballard Power System ile yakın işbirliği içindedir. General Motors 1990'dan beri, bünyesindeki enerji bölümünde, yakıt hücreleri konusundaki çalışmalarına devam etmektedir. Hizmet araçları için bir güç sistemi geliştirmişlerdir. Ford, pek çok yakıt hücresi üreticisi ile ortak çalışmalar yürütmektedir. Doğrudan hidrojenle çalışan, yakıt hücreli, orta boy bir otomobil geliştirmişlerdir [1].

Ulaşım ve taşımacılıkta kullanılan hafif araçlar üzerine 1993'ten bu yana çok sayıda çalışma yapılmıştır. En son yapılanı 1999 yılında Alman Daimler Chrysler'in ürettiği, yakıt hücresini Ballard'dan sağladığı, NECAR 4 (sıvı hidrojenle çalışır) adlı bir araçtır. 2000 yılı kasım ayında metanol dönüştürücülü NECAR 5' inde ön üretimi gerçekleştirilmiştir. Amerika'da da çalışmalar yapılmıştır. Örneğin General Motors Opel, "Zafira" adı verilen ve 75 kW' lık Ballard " tescilli" yakıt hücresi taşıyan bir araç üretmiştir. Ford çeşitli "Think FC5" ler üretmiştir. Japonya'da ise Toyota tarafından iki adet "RAV-4" üretilmiştir. Ayrıca Nissan tarafından "R'nessa" ve Mitsubishi, Daihatsu, Honda ve Mazda ortaklığı ile "Demio FCEV" üretilmiştir.

Benzer şekilde taşımacılığa yönelik olarak 1993'ten beri birçok yakıt hücreli otobüs çalışması yapılmıştır. Kanada firması Ballard 6 otobüsle (200 kW hücreli) bu işe öncülük etmiştir ki şu anda Vancouver ve Chicago'da düzenli işlemleri takip eden deneme sürecini tamamlamışlardır. Ballard 2002 yılında ticarileştiğini duyurdu. Ballard'la aynı teknolojiyi kullanan Alman Daimler ve Chrysler 1997'de yakıt hücreli otobüs yapmayı başardı (NEBUS) ve şu anda Avrupa'nın birçok kentinde

görülebilecek olan 30 adet otobüsün ön üretiminin tamamlandığını duyurdu. Beklenen servis ömrü sağlandığında, ekonomik şartlar aynen sabit cihaz sektöründe olduğu gibidir.

Yol uygulamalarının yanında bazı üreticiler (Fransa'da RVI ve Iris-bus) üstünde enerji hattı olmayan yakıt hücresi kullanan, temiz tramvay projesi üzerinde çalışmaktadırlar. Gemi ve denizaltı üreticileri de MW veya daha yüksek seviyede erimiş karbonat türü yakıt hücrelerine özellikle sessiz çalışma nedeniyle askeri uygulamalarda tercih etmektedirler ve bu konuda araştırmalar devam etmektedir [9].

3.4.4. Elektrik hizmet sektörü

ABD'de 1992 yılı itibariyle 685 GW olan elektrik üretim kapasitesinin 2030 yılında 1.295 GW olacağı tahmin edilmektedir. Bu süreç içerisinde elektrik üretici firmalar verimli, ucuz ve çevreye dost tesislerde elektrik üretmenin yollarını arayacaklardır. Yakıt hücreli tesisler yüksek verimlilikleri, çevresel uyumları, çok düşük emisyonları, daha hızlı şekilde ilave kapasite uygulanabilirliğinin yanı sıra işlem kolaylığı, değişik yakıtları kullanabilme esnekliği ve aynı anda ısı ve güç oluşumuna uygunluğu nedeniyle gelecekte elektrik hizmet sektöründe önemli yer tutacaktır. Yakıt hücrelerinin enerji piyasasına 1500 \$/ kW maliyetle girebilmiştir. Fakat, 2010 yılına kadar tahmin edilen güç ve doğal gaz fiyatları ile rekabet ederek bu piyasada pay edinebilmek için FAYH veya KOYH 800 \$/ kW 'dan veya EKYH' nin de 1000 \$/ kW 'tan (maliyet farkı ısı hızındaki farklılıktan kaynaklanmaktadır) piyasaya sunulabilmesi gerekmektedir [1].

3.4.5. Ticari sektör

Yakıt hücresi teknolojisi içinen cazip uygulamalardan biri, tesislerde ısı ve elektriğin birlikte oluşturulmasıdır. Bu uygulamada yakıt hücreli güç tesisi, kullanıcının bulunduğu alana kurulmaktadır. Tesisler için yakıt hücresi sistemleri, ofislerde, restorantlarda, marketlerde, otellerde, apartman ve hastanelerde enerji ihtiyacını karşılamaktadır. Bu uygulama sonucu elde edilen atık ısı, su ısıtılması, alan ısıtması

ve buhar oluşturmada kullanılır. Bu tip yakıt hücreleri yaklaşık % 80 toplam verim ile projelendirilebilmektedir. Tesis yakıt hücresinde yakıt olarak, şebekesel dağıtım nedeni ile doğalgaz kullanımı tercih edilmektedir. Ancak, kömür türevli gazlar ve sıvılar, metanol, biyogaz ve propan gibi yakıtlar da kullanılabilmektedir [1].

Yakıt hücrelerinin bir diğer uygulama alanı ise kesintisiz güç kaynaklarının kullanıldığı yerlerdir. Bu amaçla kullanılan proton değişim membranlı yakıt hücresi 25-39 V gerilime, 500 W çıkış gücüne sahiptir.

Burada kullanılan süper kapasitörün görevi; yakıt işlemcisinin yavaş tepkisi, aşırı yük, ani güç dalgalanmaları gibi durumlarda devreye girerek hastane gibi hayati önem taşıyan yerlerde elektrik kesintisini önlemektir [10].

3.4.6. Endüstriyel sektör

Endüstriyel ısı ve güç sistemlerinin büyük bir çoğunluğu 1-20 mW güç aralığında yakıt hücreleri gerektirir. Bu yakıt hücrelerinin su arıtma tesislerinde, içki, kağıt, petrol, metal işleme sanayi ve klor alkali üretiminde kullanılması beklenmektedir. Başlangıçta FAYH sistemlerinin endüstriyel uygulamalar için uygun olduğu düşünülmüştür. Fakat düşük kalitede ısı vermesi konvansiyonel teknolojilerin (basit döngü ve su buharı enjeksiyonlu gaz türbinleri, buhar türbinleri, kombine döngülü güç tesisleri gibi) güçlü rekabeti nedeniyle FAYH teknolojilerinin uygulanması sınırlıdır. Endüstriyel sektör, aynı zamanda yüksek verimde elektrik üretimi, çok yüksek ısı ve elektrik enerji ihtiyacına sahip olarak karakterize edilir EKYH ve KOYH gibi daha yüksek sıcaklıkta çalışan yakıt hücrelerinin, bu sektörde daha avantajlı olacağı düşünülmektedir [1].

4. ERİMİŞ KARBONATLI YAKIT HÜCRELERİ (EKYH)

Uygulamada daha çok sabit enerji üretim sistemlerinde önerilen ve gelecekte termik santrallerin yerini alması ihtimali olan Erimiş karbonatlı yakıt hücreleri elektrik üretim amaçlı öngörülen temiz enerji üretim sistemlerinin başında gelir. Daha çok kullanıldığı yakıt açısından esnekliği ve orta seviyelerdeki çalışma sıcaklığı (650-680°C), güç üretim veriminin de geleneksel sistemlere göre daha iyi olması yönüyle bu tip sistemler üzerinde araştırma ve geliştirme faaliyetleri özellikle son yıllarda hız kazanmaya başlamıştır.

Erimiş karbonatlı yakıt hücrelerinin uygulamada karşılaşılan bazı avantaj ve dezavantajları şöyle sıralanabilir;

Erimiş karbonatlı yakıt hücrelerinin avantajları;

- Hücre yaygın olarak bulunabilen metal levhalardan baskı tekniği ile üretilebilir,
- Hücre reaksiyonlarında pahalı olan değerli metal katalizörler yerine Ni ve NiO katalizör yeterli olmaktadır,
- CO doğrudan kullanılabilen bir yakıt türüdür,
- Hücrede açığa çıkan ısı buhar türbinlerinde veya kojenerasyon uygulamalarında kullanılabilecek kadar yüksektir,
- Biyo yakıtlardan elde edilmiş gaz yakıtlarda olduğu gibi CO₂ içeren yakıtlarla da verimli bir şekilde işletilebilmektedir.

Erimiş karbonatlı yakıt hücrelerinin dezavantajları;

- Yüksek sıcaklık hücre bileşenlerinin ömrünün azalmasına yol açmaktadır,
- İşletimde hücrenin destek malzemesi olarak metalik malzemelerin kullanılmasının gerekliliğidir.

Erimiş karbonat yakıt hücre teknolojisinin gelişimine Energy Research Corp. (ERC) öncülük etmiştir. Küçük çaplı çalışmalar (20kW'a kadar) ERC tarafından test edilmekte olup kabul edilebilir performansa (doğal gazda %56 verimlilik ve 3 MW/ 1000 saat bozunum oranına) ulaşılmıştır.

Santa Clara Tanıtım Projesi ile, karbonatlı yakıt hücrelerinin tam boyutlu güç tesislerine uygulanabilen ilk modeli gerçekleştirilmiştir. California eyaletindeki Santa Clara kentine elektrik sağlayan karbonatlı yakıt hücresi tesisi, 2MW güce sahip olup, montaj dahil 46 milyon dolara mal olmuş ve 2 yılda tamamlanmıştır. Yakıt olarak doğal gazın kullanıldığı bu sistemin tasarım ve performans değerleri Çizelge 3.2'de sunulmuştur [1].

| Nominal Kapasite MW | 2 |
|---|---------|
| Hizmet Kapasitesi MW(AC) | 1,8 |
| Isı Hızı, kcal/kWh | 1725 |
| Emisyon, kg/MWh | |
| SO _x | 0.00014 |
| NO _x | 0.00019 |
| CO ₂ | 384 |
| 100 m'de gürültü, dB(A) | 200 |
| Yakıt hücresi ömrü (550°C'ın üzerindeki | |
| işlem sıcaklığı temelinde), saat | 10000 |

Cizelge 3.2. Santa Clara'da (ABD) kurulan EKYH sisteminin özellikleri [1]

Japonya'da pek çok şirket EKYH'lerin geliştirilmesi üzerine çalışmaktadır. EKYH, merkezi Tokyo'da bulunan New Energy And Industrial Technology Development Organisation(NEDO), 1993 yılında başlattıkları bir proje ile 1000 kW'lık bir pilot tesis kurmuşlardır [1].

Chicago'da Institue of Gas Technology (IGT) tarafından kurulan MC-Power Corporation, 250 kW'lık iki adet Erimiş karbonatlı yakıt hücresi tesisi kurmuşlardır. Bunlardan bir tanesi Unocal, diğeri San Diego Gas and Electric Co. tarafından kullanılmaktadır.

Hitachi ve Mitsubishi Electric Co. başta olmak üzere, Ishikawajima-Harima Heavy Industries, Toshiba Corp., Ebara Corp. Ve Kawasaki Heavy Industries gibi güç üretici şirketler EKYH'leri ile ilgili çalışmalar yapmaktadır.

Avrupa'da Erimiş karbonatlı yakıt hücresi gelişimi Hollanda, Almanya ve İtalya'da olmuştur. Hollanda'da 1996 yılında, ileri erimiş karbonatlı yakıt hücresi programı Netherlands Energy Research Foundation (ECN) önderliğinde Dutch Fuel Cell Corporation (BCN) tarafından başlatılmıştır. EC-JOULE III İtalya'da, 1997 yılında, 100 kW'lık bir tesis kurulması için girişimde bulunmuştur. Almanya'da ise MBB Deutsche Aerospace önderliğindeki bir konsorsiyum, Erimiş karbonatlı yakıt hücresi teknolojisinin Avrupa'da kullanımı ve yaygınlaşması için çalışmalar yapmaktadır [1]

Tipik bir erimiş karbonatlı yakıt hücresinin çalışma prensibi Şekil 4.1'de verilen bir hücre modeli üzerinde açıklanacak olursa, hücre temel olarak anot, katot, elektrolit ile dağıtıcı plakalar ve akım toplayıcı ekipmanlardan oluşmaktadır. Oksijen ve karbondioksitten oluşan besleme akımı hava elektrodu da denilen katota beslenir. Katotta CO_2 ve O_2 gazları dış devreden sağlanan elektronlar yardımıyla Eş. 4.1 ile verilen reaksiyon ile karbonat (CO_3^{-2}) iyonları oluşmaktadır. Oluşan CO_3^{-2} iyonları yakıt elektrodu da denilen anoda doğru hareket eder. Anot tarafından beslenen H₂ akımı ile CO_3^{-2} iyonları anotta Eş. 4.2 ile verilen reaksiyonu verir ve Eş. 4.3 ile verilen reaksiyondan ürün olarak su oluşur. Elektronlar katota bir dış devre ile taşınır ve reaksiyonun tekrarlanmasıyla sürekli elektrik oluşumu sağlanır.

| Katot Reaksiyonu; | $\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{-2}$ | (4 | .1) |
|-------------------|--|----|-----|
| | | (| • / |

Anot Reaksiyonu; $H_2 + CO_3^{-2} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$ (4.2)

Toplam Reaksiyon; $\frac{1}{2}O_2 + H_2 \rightarrow H_2O$ (4.3)



Şekil 4.1. Erimiş karbonatlı yakıt hücresinin şematik gösterimi [11]

Erimiş karbonatlı yakıt hücresinin ticari uygulamalarının önündeki en büyük engellerinden birisi hücre ömrünün çok uzun olmaması olarak görülmektedir. Bir hücrenin ekonomik olması için hücre ömrü 40 bin saatin üzerinde olmalıdır [1].

Hücre ömrünün uzun olmamasının en önemli sebeplerinin başında anot ve katot malzemelerindeki aşınma ve diğer bir deyişle uzun süreli kullanımlarda gözenekliliklerin azalması ile deaktivasyon gibi problemlerdir. Ayrıca anot ve katot da yaşanan problemlere benzer olarak elektrolitik matriks yapısında da bazı sorunlar yaşanmaktadır. Bunların başında yapıda önemli destek görevi gören LiAlO₂'ın yapısal değişikliklere uğraması, dolayısıyla gözenekliliği ve gözenek boyutunda değişimlerin yaşanması gibi sorunlar yaşanmaktadır. Yapısal değişikliklerinde daha çok kristal yapıları arasında (α , β , γ) olduğunu araştırmalar göstermiştir. Bu ve benzeri nedenlerle günümüzde EKYH'lerinin tüm elemanları üzerinde hala yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Özellikle LiAlO₂ ın kararlılığının geliştirilmesi yönünde araştırmalar yoğunlaşmıştır. Literatürde EKYH'lerinin anot, katot ve elektrolitik matriksi üzerine yapılan araştırmalardan bazıları aşağıda özetlenmiştir.

4.1. Erimiş Karbonatlı Yakıt Hücresi Anodu

Erimiş karbonatlı yakıt hücresinin katotuna hava ve karbondioksit beslemeleri sonucunda üretilen karbonat iyonları, yakıt elektrodu olarak adlandırılan anoda gelir ve anotta Eş. 4.1 ile verilen yükseltgenme reaksiyonu meydana gelmektedir.

Erimiş karbonatlı yakıt hücresi anodu; gözenekli bir yapıda olup anot materyali olarak 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 sıcaklık çalışmalarında çözünmesi, ikincisi ise katot gözeneklerinin küçük olması durumunda anot gözeneklerinin polarize olmasıdır.

Anot yüzeyinde küçük gözenekler hava bariyerleri olarak adlandırılır. Bunlar koruma görevi yaparlar. Erimiş karbonatlı yakıt hücrelerinde 0,5-0,8 mm kalınlığında % 60 gözeneklilikte sinterlenmiş nikel ve nikel alaşımları kullanılmaktadır. Anotta meydana gelen sorunları çözebilmek amacıyla anot malzemeleri üzerinde yoğun araştırmalar yapılmaktadır [3].

Bu araştırmalarda anot malzemesine krom ek malzemeler katılmış veya yüzeyleri seramik, LiFeO₂ ve LiFeO₂ ile Mn ve Nb gibi maddelerle kaplanarak çözünürlük, gözeneklilik ve yüzey alanı sorunları azaltılmaya çalışılmıştır. Geçmişten günümüze kadar kullanılan anot materyalleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

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

Çizelge 4.1. Yıllara göre kullanılan anot malzemeleri [3]

4.2. Erimiş Karbonatlı Yakıt Hücresi Katotu

Erimiş karbonatlı yakıt hücrelerinde katot malzemesi olarak genellikle gözenekli nikel oksit plaka kullanılmaktadır. Bu elektrot üzerinde hücre reaksiyonlarından oksijen ile karbondioksitin oluşturduğu Eş. 4.2 ile verilen reaksiyon gözlenir.

Erimiş karbonatlı yakıt hücresinde kullanılan katot materyallerinde tarihsel bir değişim süreci görülmüştür. Geçmişten günümüze kadar kullanılan katot materyalleri Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Yıllara göre kullanılan katot malzemeleri

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

Erimiş karbonatlı yakıt hücresinde karşılaşılan önemli sorunlardan biri katotta bulunan nikelin Eş. 4.4 ile verilen reaksiyon sonucu çözünerek zamanla kullanılamaz hale gelmesidir. Nikel oksitin çözünmesini önlemek amacıyla çeşitli araştırmalar yapılmıştır ve genellikle bir metal bileşiği ile kaplama yoluna gidilmiştir.

4.3 Erimiş Karbonatlı Yakıt Hücresi Elektrolitik Matriksi

Erimiş karbonatlı yakıt hücresi'nde elektrolit oda sıcaklığında katı, çalışma sıcaklığında ise erimiş halde bulunmalıdır, elektrolit madde olarak genellikle alkali

metal karbonat bileşimleri kullanılır. Karbonatı sağlamak amacıyla kaynak olarak lityum karbonat ve potasyum karbonat kullanılmaktadır. Geçmişten günümüze kadar kullanılan karbonat elektrolitler ve karışım oranları Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3. Yıllara göre kullanılan elektrolitler ve karışım oranları [3]

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

Erimiş karbonatlı yakıt hücresinin uzun ömürlü olabilmesi için matriks içerisindeki elektrolitin miktarı ve seviyesi önemlidir. Matriks; katot ve anot arasında gaz bariyeri ve elektronik izolasyon tabakası oluşturarak iyonların belli yönde hareket etmesine yardımcı olur. Lityum alüminat (LiAlO₂)'tan oluşturulan seramik yapı içerisine Li_2CO_3 ve K_2CO_3 belli oranlarda (ötektik karışım oranlarında) yerleştirilerek elektrolitik matriks oluşturulmaktadır.

Temel olarak elektrolit ve bu elektroliti taşıyan destek ve iyonları yönlendirici görevi yapan LiAlO₂'tan oluşan elektrolitik matriksin çalışma sıcaklığı ortalama 650°C dir. Bu sıcaklıkta uzun süreli çalışmalarda erimiş karbonatlı yakıt hücrelerinde oluşan en önemli problemlerden biri, çalışma sıcaklığına bağlı elektrolit matriksin yapısal bozunması problemleridir. Bu bozunma sonucunda elektrolit matriks sızıntılara ve kısa devreye neden olabilmektedir. Bu nedenle yapılan araştırmalar, bu yapının ana bileşiği olarak genellikle lityum alüminat (LiAlO₂) kullanılmasının uygun olacağını göstermiştir. Ancak LiAlO₂'ın kristal halinin kararsızlığı ve partiküllerinin zamanla büyümesi de görülen problemlerden bazılarıdır.

Erimiş karbonatlı yakıt hücrelerinin elektrolit bileşimlerinden Li ve K'un alkali tuzları karışımı ve desteği hücrenin en kritik bileşenlerinden biri olarak görülür. Çünkü anot ve katot arasında gaz taşıyıcılığı ve iyon iletkenliğini sağlar aynı zamanda hücrenin iki elektrodu arasında elektronik izolasyon tabakası oluşturur. Bu nedenle matriks kendi porozimetrik yapısına göre belli bir tutma kapasitesine sahip olmalıdır. γ -LiAlO₂ tozları erimiş karbonatlı yakıt hücresinde matriks üretiminde en yaygın kullanılan maddelerdir. Fakat uzun süreli hücre çalışmalarında matriksin kararlılığını sınırlıyor olması bu maddelerin dezavantajı olarak görülmektedir. Bunun için yeni arayışlara girilmiş ve γ -LiAlO₂'ın allotropu olan α -LiAlO₂'ın özellikleri araştırılmaya başlanmıştır. Literatürde beta fazı ile ilgili çalışmalara rastlanmazken daha çok α ve γ yapıya ait çalışmalar göze çarpmaktadır. Bu iki faz farklı yoğunluklara sahip olduğu için faz dönüşümü ile gözenek boyutunda dolayısıyla da erimiş karbonatlı yakıt hücresi matriksinin gözenekliliğinde bir değişikliğe sebep olabileceği düşünülmektedir. Son yıllarda araştırmalar bu yönde yoğunlaşmaya başlamıştır.

Yapılan bir araştırmada erimiş karbonatlı yakıt hücresi matriksinde, kristal hal ve partikül boyutundaki kararsızlıkların hangi koşullarda oluştuğu incelenmiş ve sıcaklık, gaz kompozisyonu, karbonat kompozisyonu koşullarından kaynaklandığı sonucu rapor edilmiştir. Ayrıca matriksin çözünürlüğü ve kararlılığı arasındaki ilişki araştırılmış ve matriksin çözünürlüğünün düşürülmesiyle kararlılığın artacağı yönünde öneride bulunulmuştur [12].

Genellikle 40000 saat ve üzerinde çalışan yakıt hücrelerinin elektrolitinde faz dönüşümü ve partikül büyümesi görülmekte bu durum hücrenin çalışmasını olumsuz yönde etkilemektedir. Bir araştırmada matriks gözenekleri üzerinde oluşan tahribat ile kapiler etkinin azaltıldığı, dolayısıyla elektrolitin LiAlO₂ gözenekleri içerisine yapışıp kalmasına neden olduğu dolayısıyla gözenekleri tamamen iyon geçişini engelleyecek şekilde tıkadığı sonucuna bağlanmıştır [13].

Terada ve arkadaşları, matrikste oluşan partikül büyümesi, faz dönüşümü ve katkı maddelerinin matrikse etkilerinin çeşitli sıcaklığa, zamana, kullanılan havanın kompozisyonundaki değişimlere bağlılığını incelemiş değişimlerin deneysel sonuçlarını rapor etmiştir. Deneylerde alfa, beta ve gama lityum alüminatlar

kullanılmıştır. Aynı çalışmada alfa LiAlO₂'ın kararlılığının hava ortamında oldukça yüksek olduğu fakat 950°C ve üzerindeki sıcaklıklarda ve CO₂ ortamında az miktarda gama yapıya da rastlandığı sonucuna ulaşmışlardır [11].

Bergaglio ve arkadaşları, su buharının LiAlO₂ partiküler yapısının oluşumuna etkisi ve yüzey alanının değişimini incelemişler. Bunun sonucunda hava ortamında, hücrenin çalışması esnasındaki durumunda su buharının artmasıyla LiAlO₂ matriks yüzey alanının arttığını gözlemlemişlerdir [14].

Bir başka araştırmada LiAlO₂ partikül boyutunun farklı gaz atmosferlerinde sıcaklıkla değişimini incelemişler. 500 saat daldırma testi ve %10'dan büyük CO₂ gazı içeren gaz atmosferinde partikül büyümesinin sıcaklıktan etkilenmediğini gözlemişlerdir [15].

Lee ve arkadaşları, nemin lityum alüminat matriksinde partikül boyutuna etkisini incelemişler çalışmada nem oranı yüksek olduğunda partikül boyutunun giderek arttığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca seramik matriks sentezi üzerine çalışmışlar ve matriks sentezinde girdi bileşenlerinden Al₂O₃ yerine alüminyumun farklı organik bileşenlerini kullanarak matriks sentezlemişler ve Al asetattan sentezledikleri malzemelerin mekanik özelliklerini inceleyerek istenilen özellikte olduğunu gözlemlemişler [16].

Takizawa ve arkadaşları, γ ve α LiAlO₂ (toz halinde) sentezlemişler ve partikül boyutlarını karşılaştırmışlar, sonuçta α -LiAlO₂'ın γ -LiAlO₂ dan daha küçük partikül yapısına sahip olduğunu gözlemlemişlerdir [17].

Dicks ve Larminie, araştırmalarında erimiş karbonatlı yakıt hücresi üzerinde çalışan bir çok bilim adamının lityum ve potasyum karbonatın ötektik karışımının gözenekli destek malzemesi olan LiAlO₂ üzerine emdirilmesi ile katot ve anot arasında elektrolit ortamını sağladıklarından bahsetmiştir. Lityum ve potasyum karışımının yaklaşık erime noktası 550°C civarında olduğunu ve çalışma koşullarında eriyik fazda kaldığını belirtmişlerdir [18].

90'lı yıllarda, yakıt hücrelerindeki verimli çalışma süresini etkileyen en büyük sebeplerden birinin de lityum karbonat-potasyum karbonat karışımının hücre çalışmaya başladıktan bir süre sonra homojenlikten uzaklaşıp, katot kısmında potasyum birikmesinin olmaya başlaması ve bu birikmenin verimi oldukça düşürdüğü ileri sürülmüştür. Verimi uzun süre yüksek seviyede tutmak için Ang ve Sammels, elektrolit malzemesi olarak Li/K yerine Li/Na veya Li/Na/K'un karbonatlarının karışımlarının da kullanılabileceğini erime noktalarının Li/K karışımına yakın olduğunu belirtmişlerdir [19].

Morita ve arkadaşlarının, yaptıkları deneylerde Li-Na-K iyonlarıyla çalışılmış bu karışımlara katkı maddesi olarak eklenen Ca, Sr ve Ba gibi maddelerin çalışma şartlarını olumlu yönde etkilediğini gözlemlemişlerdir [20].

Danek ve arkadaşları, α -LiAlO₂'ın yüksek sıcaklık gibi zorlu çalışma koşullarında γ -LiAlO₂'a dönüştüğünü bu sebeple araştırmaların γ -LiAlO₂ üzerine yapılması gerektiğini savunmuşlardır [21]. Fakat Batra ve arkadaşları, araştırmalarında α -LiAlO₂'ın fabrikasyon olarak ekonomik bir şekilde elde edilebileceğini öne sürmüşlerdir. Batra α -LiAlO₂ ın ince bir film olarak polietilen glikol ve polivinil butiral in bütanol ve isopropanolün susuz çözeltisinde çözülüp ince bir bant üzerine dökümünden elde edilebileceğini öne sürmüştür. Bu yöntemle elde edilen matriksin 0,2 ile 0,9 µm arasında partikül boyutuna ve hacimce %70 gözenekliliğe sahip olduğunu bu sentezlenen matriksin 10 bin saate kadar çok iyi performans verdiğini göstermişlerdir [15].

Zhoua ve arkadaşları, erimiş karbonatlı yakıt hücresinin hizmet ömrünü belirleyen önemli parametrelerden birinin de elektrolit ömrü olduğunu dolayısıyla matriks ömrünün uzatılmasının yakıt hücresinin hizmet ömrü açısından gerekli olacağını savunmuşlardır. Matriks yapısını geliştirmek üzere yapılan çalışmalarında matriksin önemli ve hesaplanması gereken parametrelerinden gözenek çapı, gözenek boyut dağılımı, BET (Brunauer-Emmett-Teller) yüzey alanı, yüzey konfigürasyonuna dikkat çekmişlerdir, yaptıkları çalışmada matriks yüzey alanını 50m²/g olarak ölçmüşler aynı zamanda kalınlığını 0,89mm olarak belirlemişlerdir [22].

Hong ve arkadaşları, yaptıkları bir araştırmaya göre yakıt hücresinin anot ve katot kısımları arasında oluşan basınç farklarının matriksi deforme ettiği, bu durumun sistem performansını olumsuz yönde etkilediği görülmüştür. Bu sorunun matriksin optimum gözenek genişliği ve gözenekliliği sağlanarak veya elektrolitin korozifliği ve uçuculuğu azaltılarak sağlanabileceği öne sürülmüştür. Seramik matrikslerle bu ve buna benzer sorunlar seramiğin vermiş olduğu kararlılıkla kısmen aşılmıştır [23].

Gözenekli yüzey üzerindeki organik bileşiklerin yanması ve polivinilbutiralin uçmasıyla ölçüm yapılabilecek seramik gözenekli matriks elde edilmektedir. Bazı matrikslere erimis karbonat ivice emdirilip daha sonra Al₂O₃ krozeler icerisinde sinterlestirilir. karbonat emdirilmeden sinterlestirme Eğer erimis islemi gerçekleştirilirse o zaman mutlaka 650°C'de ve N2 atmosferi altında işlem yapılmalıdır, doğrudan atmosferle temas matriks oluşumuna ve yapısına zarar verebilmektedir. Sinterleşme işlemi sonunda matriks üzerine donarak yapışan karbonat tuzu matriksten asla ayrılmamalıdır, bu durumda gözeneklilik ve gözenek boyut dağılımını hesaplamak imkansız gibi görünse de Hato ve arkadaşlarının, önerdiği yöntemle bu sorunun önüne geçilebilmektedir. Mol miktarınca bire bir karışım oranıyla hazırlanmış asetik asit ve asetik anhidrit çözeltisi ilk etapta üzerinde donmuş karbonat parçacıkları bulunan matriksi yıkamada kullanılır, daha sonra bu matriks etanolle yine yıkanır. Kurumaya bırakılan matriks kuruduktan sonra gözeneklerin ortaya çıktığı ve toz halinde α -LiAlO₂ oluştuğu görülür [24].

Erimiş karbonatlı yakıt hücrelerinde kullanılabilecek özelliklere sahip elektrot üretmeyi amaçlayan Li ve arkadaşları, çözücü türü, bağlayıcı/plastikleştirici miktarlarını ve oranlarını, dağıtıcı miktarlarını değiştirerek şeritler üretmişlerdir. En uygun bağlayıcı/plastikleştirici oranını ağırlıkça %50 olarak belirlemişler [25].

Seo ve arkadaşları, su buharının bozunmaya olan etkilerini incelemişlerdir. Nemli hava ortamında yapılan çalışmalarda bozunma sıcaklığının kuru hava ortamında yapılan çalışmalara oranla daha düşük olduğunu belirlemişlerdir [26].

Song ve arkadaşları, polimerlerin molekül ağırlıklarının çamur üzerine olan olan etkilerini ve şeritten uzaklaşma davranışlarını incelemişlerdir. Bağlayıcı olarak polivinil butiral ve plastikleştirici olarak dibütil fitalat kullanılan çalışmada %75-25 PVB/DBP oranında en düşük relatif viskoziteye, en yüksek ham şerit yoğunluğuna ve en iyi esnekliğe ulaşmışlardır. Polimerlerin molekül ağırlıklarının artmasıyla daha yüksek sinterleme sıcaklığına çıkılması gerektiğini belirlemişlerdir [27].

Salam ve arkadaşları, polivinil butiral bağlayıcı (PVB) ve diğer organik maddelerin TGA-DTA ve FTIR yöntemlerini kullanarak incelemişlerdir. Farklı atmosfer şartlarında yapılan sinterlemelerde PVB bağlayıcının tamamen giderilemediğini tespit etmişlerdir [28].

Tseng ve arkadaşları, polimerik dağıtıcıların nikel terpinol sistemine olan etkilerini incelemişlerdir. Yedi adet ticari polimerik dağıtıcıyı nikele göre %0,5-10 arasında değişen oranlarda kullanarak iyonik fonksiyonel grup içermeyen dağıtıcıların daha etkin olduğunu saptamışlardır [29].

5. TEORİ

Ötektik Karışım, birbirleri içinde çözünebilen bir grup maddenin, en düşük sıcaklıkta sıvılaşacak biçimde düzenlenmiş karışımı. Bu tür maddelerden rasgele seçilmiş sıvı bir karışım soğultulduğunda, bileşenlerden birinin katılaşarak sıvı karışımdan ayrılacağı bir sıcaklığa ulaşılır. Sıcaklık daha da düşürüldüğünde, aynı bileşen katılaşmayı sürdürerek karışımdan ayrılacağı için geride kalan sıvı öbür bileşen açısından zenginleşir ve sonunda sıvının bileşimi, her iki maddenin katı bir karışım halinde ve aynı anda ayrılmaya başladığı bir değere ulaşır. Sıvının o andaki bileşimine "Birerim bileşimi?" katılaşmaya başladığı sıcaklığa da "Birerim sıcaklığı veya Birerim (Ötetik=Eutektik) noktası" denir. Soğutulan sıvı başlangıçta birerim bileşiminde ise, birerim sıcaklığına ulaşıncaya kadar herhangi bir katılaşma ve ayrılma olmaz; bu sıcaklık derecesine ulaşıldığında, katılaşan süresince gerek biriken katının, gerek arta kalan sıvının bileşimi ve sıcaklığı değişmez.

5.1. 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. Diğer yandan bu yöntemle üretilen tozların maliyetinin yüksek olması, proses esnasında büzülme miktarının yüksek olması, ince gözenekler yapıda yer alması, yapıda kalıntı hidroksit yer alması, yapıda kalıntı karbon kalabilmesi, işlem süresinin uzun olması sol-jel yönteminin dezavantajlarıdır. Yapılan araştırmalarda anot ve katot gibi hücre elemanlarının sentezinde başvurulan yöntemlerin başında sol-jel gelmektedir. Bu yöntemin bu alanda uygulamasında önce istenilen boyutta mekanik yolla öğütülerek toz haline getirilen metal (veya bileşikleri) ya da karışımları uygun bir çözücü ajan, plastikleştirici, homojen dağılımı sağlayan bir dağıtıcı ajan (genellikle polimerik maddeler) ve diğer katkı maddeleriyle düşük sıcaklıklarda karıştırılarak önce sol ardından jel formuna getirilmesidir. Daha sonra jelin şerit dökümü, kurutulması ve eğer matriks dökümü yapılacaksa matriks karışımının hazırlanması aşamalarını içermektedir [30].

5.2 .Gözenek Dağılımı ve Yüzey Alanının Belirlenmesi

Özellikle katalitik uygulamalarda önemli fiziksel parametrelerden biri olan birim katı ağırlığı başına katı yüzey alanının belirlenmesi kinetik verilerin değerlendirilmesi açısından oldukça önemlidir. Erimiş karbonatlı yakıt hücrelerini de katalitik reaksiyon gerçekleştiği için hazırlanan numunelerin yüzey alanları ölçümü elektrot etkinliğinin belirlenmesinde önemli bir parametredir.

Yüzey alanı belirlenmesinde ve gözenek dağılımının incelenmesinde adsorpsiyon izotermleri kullanılmaktadır. Adsorpsiyon bir fazda bulunan iyon ya da moleküllerin, bir diğer fazın yüzeyinde yoğunlaşması ve konsantre olması işlemi olarak tanımlanabilir. Fiziksel adsorpsiyon, moleküller arası düşük çekim kuvvetinden 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).

Yüzey alanı ölçümü ve gözenek dağılımı belirlenmesinde Quantachrome marka Nova 2200 model yüzey alanı ölçüm cihazı kullanılmıştır. Yukarıda belirtildiği gibi N₂'un fiziksel adsorbsiyonu prensibi ile çalışan cihazda BET izotermi yardımıyla katı maddelerin yüzey alanı ölçülmektedir. BET yüzey alanı ölçüm cihazı da denilen cihazın çalışma prensibi katı yüzeylerinden önce gaz N₂'u geçirmesi daha sonra bu azotu sıcaklık ortamını yoğuşma sıcaklığına kadar düşürerek katı maddenin mikro gözeneklerini dolduracak şekilde N₂ adsorblanmasını sağlamak ve adsorblanan azot miktarını ölçmek esasına dayanır. Cihaz ayrıca düşük kısmi basınçlarda veri alabildiği için mikro gözenek dağılımı hakkında da bilgi verebilmektedir. Cihazda herhangi bir örneğin yüzey alanının belirlenmesinde önce örnek 120°C sıcaklıkta 3 saat kurutulur sonra numune tartımı alınarak cam bir örnek hücresine konulur ve ölçümler adsodrpsiyon basamaklarında alınır [31].

Sistemde önce katı numune içindeki bütün gözenekler gaz giderme işlemiyle boşaltılmaktadır. Daha sonra numuneden azot gazı geçirilirken numune hücresi sıvı azot içerisine girer ve gözenekler içerisindeki azotun gözenek yüzeylerinde yoğunlaşarak adsorplanması sağlanır. Daha sonra bir dedektör yardımıyla azot gazı dedekte edilmekte ve uygun korelasyonlarla yüzey alanı ile gözenek dağılımı belirlenmektedir.

5.3. X Işınları Analizi

X ışınları analizi, bir metalin kristal yapısını, kristal parametrelerini ve düzlemler arası mesafeleri belirlemek için kullanılan bir tekniktir. Ayrıca bilinmeyen bir malzemenin X-ışınları analizi yapılarak, hangi malzeme olduğu tespit edilebilir.

X-ışınları analizinde dalga boyu (λ) bilinen X-ışınları kristal yapılı bir maddeye çarptığı zaman, bu X-ışınları kristal düzlemlerinde bulunan atomlar tarafından belirli bir açıda yansıtılırlar. Bilinen dalga boyuna sahip X-ışını θ açısı ile kristal düzlemindeki bir atoma çarparak, yine θ açısı yapacak şekilde yansır. Gönderilen X-ışınları, Bragg kanunu olarak bilinen Eş.5.1 ile verilen eşitliğe göre yansır:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \tag{5.1}$$

Burada; λ ; X-ışını dalga boyu, d_{hkl}; Kristal düzlemleri arasındaki mesafe(hkl, Miller indisleridir), θ ; X-ışınının yansıma açısı (derece) olarak gösterilmiştir.

En yaygın olarak kullanılan X-ışını analizi tekniğinde, kristal yapıya sahip toz halindeki partiküllerin sıkıştırılmasından oluşturulan numuneye, dalga boyu bilinen X-ışınları çarptırılır. Partiküller gelişigüzel dağıldığı için, mümkün olabilecek tüm kristal düzlemlerinden X-ışını yansıması meydana gelecektir. Böylece kristal yapılı partiküller için bir X-ışını yansıma şablonu oluşturulur. Numunelerdeki X-ışını yansımasının hangi yansıma açılarında meydana geldiğini belirlemek için, difraktometre kullanılır. Difraktometre içine yerleştirilen numuneye X-ışınları gönderilir. Gönderilen X-ışınları numunedeki kristal düzlemlerindeki atomlara çarpınca yansır. Yansıyan X-ışınları hareket halindeki dedektör tarafından 20 açılarında kayıt edilirler. Böylece o numuneye ait bir X-ışını şablonu oluşur. Günümüzde difraktometreye bağlı gelişmiş bilgisayar programları kullanılarak, bu analiz sonuçlarını güvenilir ve kolayca elde etmek mümkün olmaktadır [32].

5.3.1. Elektrolitik matriks ana bileşeni LiAlO₂'ın bazı yapısal özellikleri

Yapılan araştırmada LiAlO₂'ın üç tip kristal yapısına sahip olduğu belirlenmiştir. Bunlar;

- 1. Hegzagonal yapı; α-LiAlO₂
- 2. Monoklinik yapı; β-LiAlO₂
- 3. Tetragonal yapı; γ -LiAlO₂

Fazları şeklinde adlandırılmaktadır.

1.Hegzagonal yapı (α-LiAlO₂)

Hegzagonal kristalik yapıya sahip olan bu bileşen birim hücrede 6 molekül içerir. Bu yapı LiAlO₂'ın diğer yapılarına göre en kararlı yapıdır. 650-750°C sentezlenen LiAlO₂'larda sıcaklıklarda bu yapı daha baskın görülür.

Birim hücrenin kafes sabitleri; a=b= 2,800, c= 14,216°A olarak verilmiştir.

2.Monoklinik yapı (β-LiAlO₂)

Orta ve altındaki sıcaklıklarda (650°C'den düşük) sentezlenen LiAlO₂'larda daha az kararlı olan monoklinik kristal yapıya sahip bu yapının daha çok görüldüğü bilinmektedir.

Bu yapının birim hücresindeki kafes sabitleri; a = 5,280, b = 6,300, $c = 4,900^{\circ}$ A

3. Tetragonal yapı (y-LiAlO₂)

Birim hücrede 4 molekül içerir. 750°C ve üzeri sıcaklıklarda γ -LiAlO₂ yapıya daha çok rastlanır. Birim hücrenin kafes sabitleri; a=b= 5,169, c= 6,268°A dur.

Takizawa ve arkadaşları, yaptıkları bir araştırmada LiAlO₂'ın α ve γ yapılarının sıcaklıkla değişim oranlarını incelemiş ve sonuçlarını Çizelge 5.1'de özetlemişlerdir [17].

Çizelge 5.1. Hava atmosferinde α-LiAlO₂/γ-LiAlO₂'ın ağırlıkça oranlarının sıcaklıkla ve zamanla değişimi [17]

| Sıcaklık | (°C) | Süre (h) | Ürün | (α/γ ağırlık oranı) |
|----------|------|----------|-------|---------------------|
| 600 | | 100 | 100/0 | |
| 650 | | 100 | 100/0 | |
| 700 | | 200 | 100/0 | |
| 725 | | 100 | 100/0 | |
| 725 | | 200 | 99/1 | |
| 750 | | 50 | 100/0 | |
| 750 | | 55 | 0/100 | |
| 775 | | 25 | 99/1 | |
| 775 | | 50 | 92/8 | |
| 800 | | 10 | 94/6 | |
| 800 | | 25 | 0/100 | |

Bu çizelgeden 55 saat ve 750°C'nin üzerinde kristal yapıda alfa dan gama yapıya geçiş olduğu gözlenmiştir.

6. DENEYSEL ÇALIŞMA

Deneysel çalışmalar LiAlO₂ malzemesi sentezi, bu malzemeden ham şerit üretimi ve sentezlenen LiAlO₂ numunelerinin bazı karakteristik özelliklerinin ölçülmesi çalışmaları olmak üzere üç aşamada yürütülmüştür. Erimiş karbonatlı yakıt hücrelerinde elektrolitik matriks elemanı olarak kullanılan LiAlO₂'ın sentezinde lityum kaynağı olarak üç farklı lityum bileşiği (LiOH, LiNO₃, Li₂CO₃), aluminyum kaynağı olarak Al₂O₃ ve Al(OH)₃ bileşikleri kullanılmıştır.

6.1. Sentez ve Karakteristik Özelliklerin Belirlenmesi

Deneysel çalışma kapsamında farklı bileşenlerle LiAlO₂ sentezi ve bu sentezlerle elde edilen maddelerin çeşitli karakteristik analizleri yapılmıştır. Yapılan sentezler ve karakterizasyon çalışmaları aşağıda özetlenmiştir.

6.2. LiAlO₂ Sentezi

Erimiş karbonatlı yakıt hücrelerinde elektrolit yapı maddesi olarak kullanılan LiAlO₂, bir çözelti sentez yöntemi olan sol-jel tekniği ile sentezlenmiştir.

Sentezlerde beş farklı bileşen (LiOH.H₂O, Al₂O₃, Al(OH)₃, Li₂CO₃, LiNO₃) kullanılarak Eşitlik 6.1, 6.2, 6.3, 6.4 ile verilen dört farklı sentez reaksiyonu gerçekleştirilmiştir.

Her bir sentez önce 90 °C sıcaklıkta, dört farklı pH'ta gerçekleştirilmiş ve daha sonra yüksek sıcaklıklarda kalsine edilerek üretim gerçekleştirilmiştir. Yüksek sıcaklıktaki kalsinasyon işlemi kuru hava ortamında, üç ayrı sıcaklıkta (650, 800, 950°C) yirmi dört saatlik sürelerde yapılmıştır.

 $2 \operatorname{LiOH}_{H_2O} + \operatorname{Al}_{2O_3} \longrightarrow 2 \operatorname{LiAlO}_2 + 3 \operatorname{H}_2O \tag{6.1}$

 $LiOH.H_2O + Al(OH)_3 \longrightarrow LiAlO_2 + 3H_2O$ (6.2)

| $Li_2CO_3 + 2Al(OH)_3$ | > | $2\text{LiAlO}_2 + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ | (6.3) |
|---|---|---|-------|
| LiNO ₃ + Al(OH) ₃ | > | $LiAlO_2 + HNO_3 + 3H_2O$ | (6.4) |

6.2.1. Sentez deneylerinin yapılışı

Her bir gerçekleştirilen reaksiyon için 45 gr LiAlO₂ elde edilmesi amaçlanarak gerekli reaktanların miktarları stokiyometrik olarak hesaplanmış ve manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda 90°C'de 24 saat karıştırılarak sentezleme işleminin ilk aşaması gerçekleştirilmiştir. Her bir reaksiyon için kullanılan stokiyometrik miktarlar Çizelge 6.1'de özetlenmiştir.

Her bir reaksiyon için dört farklı pH (1,5, 4, 9,5, 12) değerinde aynı işlemler gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde çökelen LiAlO₂ etüvde 100°C de kurutulmuş ve oluşan bileşik havanda toz haline getirilmiştir. Her bir örnek 3 ayrı sıcaklıkta (650, 800, 950°C) kül firininda kalsine edilmiştir.

| Reaksiyon Kodu | Bileşen | Miktarı (gr) |
|-----------------|---------------------------------|--------------|
| | LiOH.H ₂ O | 28,636 |
| Set 1 (Eş. 6.1) | Al ₂ O ₃ | 34,731 |
| | H ₂ O | 318 |
| | | |
| | LiOH.H ₂ O | 28,636 |
| Set 2 (Eş. 6.2) | AI(OH) ₃ | 53,118 |
| | H ₂ O | 318 |
| | | |
| | Li ₂ CO ₃ | 25,197 |
| Set 3 (Eş. 6.3) | AI(OH) ₃ | 53,118 |
| | H ₂ O | 318 |
| | | |
| | Li ₂ NO ₃ | 46,989 |
| Set 4 (Eş. 6.4) | AI(OH) ₃ | 53,118 |
| | H ₂ O | 318 |

Çizelge 6.1. Her reaksiyon için kullanılan stokiyometrik miktarlar

Sentezler Çizelge 6.1'de miktarları verilen ve Şekil 6.1'de şematik gösterilen prosedüre göre dört pH değerinde tekrarlanmıştır. pH değerleri 2N HNO₃ ve NH₄OH çözeltileriyle bir pH-metre aracılığıyla ayarlanmıştır.

Reaksiyon sonucunda elde edilen kurutulmuş numuneler bir havan yardımıyla öğütüldükten sonra kalsine edilmiştir. Kalsinasyon işlemi ise sıcaklık kontrollü Protherm marka kül fırınında her bir numune için üç farklı sıcaklıkta (650, 800, 950°C) gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.1. LiAlO₂'ın lityum kaynakları ve alüminyum kaynaklarından sentezinin şematik gösterimi

6.3. Ham Şerit Dökümü ve Matriksin Hazırlanması

Elektrolitik matriksin hazırlanması bant döküm (tape casting) yöntemiyle yapılmıştır. Bu yöntemle toz halindeki LiAlO₂ parçacıkları organik bağlayıcılar yardımı ile plaka haline getirilmiştir (Resim 6.1).

Özellikle ince seramik, film şerit şeklinde plastik malzeme üretiminde yaygın olarak kullanılan bant-döküm (tape-casting) metodu özellikle yakıt hücresi elektrotları ve elektrolitik malzemelerinin hazırlanmasında da tercih edilen bir metotdur. Bu metodun esası ince (mikron seviyesinde veya mm altı) ve gözenekli bir plaka elde etmeye dayanmaktadır. Bu amaçla plakası hazırlanacak malzemenin öncelikle homojen dağılımlı toz formunda olması gerekmektedir. Metoda göre toz halindeki bu malzeme çoğunlukla organik bileşiklerden oluşan uygun bağlayıcı, çözücü, dağıtıcı, plastikleştirici ve köpük giderici adı verilen kimyasallarla belli oranlarda karıştırılarak önce sol, sonra jel kıvamında bir çamur oluşturulur. Bu çamur da Dr-Blade adı verilen bir şerit döküm aleti yardımıyla cam vb. düz bir plaka üzerine istenilen kalınlıkta şerit şeklinde dökülmektedir.

Yapılan deneysel çalışmada sentezlenen $LiAlO_2$ numunelerinin şerit dökümleri de ham şerit döküm yöntemiyle yapılmıştır. Deneylerde bağlayıcı madde olarak Polivinil-butiral (PVB, Merck), çözücü olarak mutlak etanol, plastikleştirici olarak polietilen-glikol (PEG, Merck), dağıtıcı olarak ise α -terpineol (Merck), kullanılmıştır.

Şerit çamurunun hazırlanması deneylerinde sentezlenen her bir numuneden 4,5 gr LiAlO₂ alınarak üzerine 1,2 mL α -terpineol ve 20 mL etanol eklenmiştir ve mekanik karıştırıcıda 100 rpm devirde 1 saat karıştırılmıştır. Bir saatlik sürenin ardından polietilen-glikol (PEG) ve poli-vinil-butiral (PVB) eklenerek 3 saat daha Resim 6.1'de verilen ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda karıştırma işlemine devam edilmiştir. Hazırlanan karışım hava kabarcıklarının giderilmesi amacıyla vakum firınında 15°C'de 30 dakika kadar gaz giderme işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen LiAlO₂ çamur numuneleri daha sonra Kimya Mühendisliği Bölümü Doktora öğrencisi Emre Özçelik tarafından tasarlanan ve Resim 6.2'de verilen "v" hız ayarlı, kurutma tünelli şerit döküm tezgahında, Dr-Blade cihazı ile ham şerit haline getirilmiştir. Şerit dökümü 10cm genişliğindeki poli etilen plastik şeridi üzerine yapılmıştır. Plastik şerit tezgahın makara ve motor sistemiyle 5cm/min hareket hızında çalıştırılmış ve 5cm³ hacimli bir kap yardımıyla çamur Dr-Blade aletinin bıçaklarının önüne beslenmiştir. Şeritlerin dökümünde bıçak açıklığı diğer bir deyişle şerit kalınlığı 1mm ye ayarlanmıştır. Plastik şerit üzerine dökülen numune hareket halinde iken kurutma tünelinden geçirilmiş ve bu tünelde bir aspiratör yardımıyla ön kurutma yapılmıştır. Her dökümde 5cm genişliğinde 30-40cm uzunluğunda, 1mm kalınlığında ham şeritler elde edilmiştir. Bunlardan birkaç tanesinin resmi Resim 6.4'te verilmiştir. Elde edilen ham şeritler plastik şeritle birlikte oda sıcaklığında ortalama 3-5 gün kurutulmuştur. Kurutulan numunelerin kalınlıkları bir mikrometre aracılığıyla ölçülmüştür.

Doğrudan sentezlenen LiAlO₂ numunelerinden hazırlanan ham şeritler yanında karşılaştırma amacıyla ticari LiAlO₂'ın şerit dökümü deneyleri de yürütülmüştür.



Resim 6.1. LiAlO₂ sentezinin yapıldığı deney sisteminin bir resmi



Resim 6.2. Matriks şerit dökümünün yapıldığı deney sisteminin bir resmi



Resim 6.3. Şerit dökülen matriksin bir resmi

6.3.1. Matriks ham şeriti oluşturulurken karşılaşılan sorunlar

Yaptığımız çalışmada oluşturulan matriks yapının kırılgan bir yapıda olması nedeniyle, LiAlO₂ şeridi yerine, LiAlO₂ ile elektrolit maddelerinin karıştırılmasıyla yapılmış, LiAlO₂ + K₂CO₃-Li₂CO₃ şeridinden üretilmiş matriks oluşturulmuştur. Bu amaçla literatürden belirlenen ağırlık oranları seçilmiş ve bu oranlar kullanılarak matriks şeritleri dökülmüştür. Şekil 6.2'de şematik olarak özetlenen deneyde de önce her bir numuneden alınan LiAlO₂ örnekleri ile ticari saf K₂CO₃ ve Li₂CO₃ ağırlıkça %62 Li₂CO₃, %38 K₂CO₃ (%ağırlıkça 0,46/0,54) olacak şekilde alınıp bilyeli bir değirmende 5 saat karıştırma ve öğütme işlemine tabi tutulmuştur.

Karıştırma sonucunda elde edilen karışım Bölüm 6.3'de özetlenen miktarlar ve prosedür kullanılarak ham matriks şeritleri dökülmüştür.



Şekil 6.2. Sol-jel tekniği ile şerit hazırlama işleminin gösterimi

6.4. Karakterizasyon Çalışmaları

Sentezlenen LiAlO₂ ve matriks şeritlerin kristal yapılarını, sentezin aşamalarını ve yüzey alanı gibi bazı karakteristik özelliklerini belirlemek amacıyla bu örneklerden alınan numunelerin XRD, SEM, TGA-DSC, BET yüzey alanı ölçümü çalışmaları yapılmıştır.

6.4.1. Elektron mikroskobu görüntülerinin alınması

LiAlO₂ ve matriks şeritlerinin kristal oluşumlarını daha iyi gözlemleyebilmek amacıyla taramalı elektron mikroskobunda (SEM) tarama yapılmış ve resimleri alınmıştır. SEM analizlerinde JEOL marka cihaz kullanılmıştır.

Dört farklı reaksiyonla ve LiOH, Li₂CO₃, LiNO₃, Al₂O₃, Al(OH)₃ reaktanları kullanılarak elde edilen kalsine edilmiş LiAlO₂'tan hazırlanan ham şerit numuneleri ile kalsine edilmiş ham şerit numunelerinden seçilen 5 adet tipik numunenin SEM görüntüleri alınmıştır. Örnekler SEM cihazının numune hücresine yapıştırılmış ve RF sputtering cihazında altın ile kaplandıktan sonra cihazın görüntüleme haznesine yerleştirilmiştir.

Daha sonra 7kV ivmeleme montajında 1000 büyültmeyle uygun görüntüler alınabilmiş ve bunların fotoğrafları çekilmiştir.

6.4.2. TGA-DSC analizleri

Hazırlanan ham şeritlerden alınan 0,5x0,5cm boyutlarındaki numunelerin hava ortamında sıcaklıkla gösterdiği reaksiyon basamaklarını belirleyebilmek amacıyla TGA-DSC analizleri yapılmıştır. Analizler tüm numuneler içerisinden seçilen dört numune için yapılmıştır. LiOH.H₂O-Al₂O₃ pH=12'de 800°C de kalsine edilmiş, LiOH.H₂O-Al(OH)₃ pH=4'te 950°C de kalsine edilmiş, Li₂CO₃-Al(OH)₃ pH=4'te 650°C de kalsine edilmiş, LiNO₃-Al(OH)₃ 950°C de kalsine edilmiş, pH=12 de sentezlenen LiAlO₂ ham şerit örnekleri seçilmiştir. Analizler Setrama marka

10011761 model TGA-DSC cihazında yapılmıştır. TGA ve DSC eğrileri hava ortamında, 25-730°C arasında, 15°C dakika⁻¹ ısıtma hızında elde edilmiştir.

6.4.3.XRD analizleri

Bu çalışmada sentezlediğimiz toz halindeki lityum aluminat bileşimlerinin hangi fazda olduklarını görebilmek amacıyla ve dönüşümün tam sağlanıp sağlanamadığını incelemek maksadıyla X-Ray Diffraction analizleri yapılmıştır.

950°C'de pH=12 de kalsine edilen LiNO₃ + Al(OH)₃, 950°C de pH=12'de kalsine edilen LiOH.H₂O + Al(OH)₃, 800°C de pH=4'te kalsine edilen LiOH.H₂O + Al₂O₃, 650°C de pH=4'te kalsine edilen Li₂CO₃ + Al(OH)₃ ten elde edilen LiAlO₂ örneklerinin XRD analizleri yapılmıştır.

XRD örnekleri 5°<2 θ <80° koşullarında, dakikada 1 derece ile, Minflex X-Ray Diffractometer / PW 3710 Cu.K α_1 model cihaz kullanılarak kaydedilmiştir.

6.4.4. BET yüzey alanı ölçümü

Yüzey alanı ölçümleri Eş. 6.1-Eş. 6.4 ile verilen her bir reaksiyonla elde edilen 4 pH'ta sentezlenmiş ve 3 farklı sıcaklıkla kalsine edilmiş toplam 26 adet numunelerin ayrıca hazırlanan ve 730° C'de kalsine edilen toplam 2 adet şeritten elde edilen matriksin yüzey alanları da BET metodu ile ölçülmüştür. Yüzey alanı ölçümü için Quantochrome marka Nova 2200 model yüzey ölçüm cihazı kullanılmıştır. Numuneler önce 120°C sıcaklıkta 3 saat kurutulduktan sonra soğutularak tartımları alınmış ve sistemin örnek hücresine konularak 0,05-0,3 relatif basınç (P/P₀) aralığında yedi noktadan ölçümler alınmıştır.

Ölçümlerden elde edilen relatif basınçlara karşı adsorblanan azot hacimleri, yüzey alanı ve gözenek dağılımı eğrisi verileri cihazın veri analiz programından hesaplanarak alınmıştır.

7. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRMESİ

Bu çalışmada, erimiş karbonatlı yakıt hücrelerinin (EKYH) temel yapı maddesi olan ve elektrolitik matriks olarak adlandırılan yapıyı oluşturan LiAlO₂ destek yapı maddesi, bu maddenin ötektik oranlarda Li₂CO₃/K₂CO₃ (%ağırlıkça 0,46/0,54) karıştırılarak üç maddeyi içeren matriks ham şeritlerinin sentezleri yapılmıştır.

Çalışmaların ilk aşamasında üç farklı lityum bileşiği (LiOH.H₂O, LiNO₃, Li₂CO₃) ve iki farklı aluminyum bileşiği (Al₂O₃, Al(OH)₃) kullanarak sol-jel tekniği ile reaksiyonları aşağıda tekrar yazılmış olan Eş. 6.1-Eş. 6.4 ile verilen reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir.

$$2 \operatorname{LiOH}.H_2O + Al_2O_3 \longrightarrow 2 \operatorname{LiAlO}_2 + 3H_2O$$
(6.1)

$$LiOH.H_2O + Al(OH)_3 \longrightarrow LiAlO_2 + 3H_2O$$
 (6.2)

$$LiAlO_3 + Al(OH)_3 \qquad \longrightarrow \qquad LiAlO_2 + HNO_3 + 3H_2O \qquad (6.4)$$

Matriks destek maddesi LiAlO₂'ın sentezi için dört farklı reaksiyon gerçekleştirmesinin temel sebebi; elektrolit taşıyıcı maddesi olarak da adlandırılan bu maddenin bilinen α , β , ve γ kristal yapılarının bulunmasıdır. Yapılan araştırmada EKYH'lerinde daha çok α -LiAlO₂'ın sıklıkla kullanıldığı belirtilmiştir [17]. Ancak bu maddelerin yüksek sıcaklıkta kullanımında özellikle α -LiAlO₂'ın faz dönüşümüne uğrayarak γ -LiAlO₂'a dönüştüğü dolayısıyla hücrede deformasyona neden olduğu ve bu deformasyonun daha çok gözenekliliğin değişmesiyle dolayısıyla da CO₃⁻² iyonlarının taşınımında sorunlara neden olduğu belirtilmiştir [13,14].

Faz geçişlerinin önüne geçilememesi nedeniyle son yapılan araştırmalarda α yapısı tercih edilmeye başlanmıştır [14, 15, 17].

Bu çalışmada dört farklı reaksiyon gerçekleştirilmesinin ana sebeplerinden biri faz yapısı açısından hangi bileşenlerle hangi faz yapılı LiAlO₂'ın elde edilebileceği olmuştur.

İkinci bir parametrik yaklaşım ile oluşan fazların ve faz geçişinde en etkin parametrenin sıcaklık ve pH olması nedeniyle aynı reaksiyonlar asidik ve bazik ortamda dört farklı pH değerinde sentezlenmiştir. Her bir sentezden elde edilen örnekler üç kısıma ayrılarak 650°C, 800°C ve 950°C sıcaklıklarda kalsine edilerek sıcaklıkla yapısal özelliklerin değişimi incelenmiştir.

Girdi bileşenleri, pH ve kalsinasyon sıcaklığı değiştirilerek elde edilen ürünlerin önemli karakteristik özelliklerinden biri olan yüzey alanları belirlenmiştir.

Çalışmanın ilk aşamasında dört farklı bileşen, dört farklı pH ve 3 farklı kalsinasyon sıcaklığında sentezlenen LiAlO₂ örneklerinin XRD, BET analizlerinden en uygun reaksiyon koşulları ve bileşenleri seçilmeye çalışılmıştır.

İkinci aşamasında ise sentezlenen $LiAlO_2$ numunelerinden EKYH teknolojisinde kullanılan üretilmiş elektrolit plaka bileşeni olan ve matriks olarak adlandırılan temel elektrolit maddesi karışımını (Li_2CO_3 ve K_2CO_3) da yapısında içeren $LiAlO_2$ matriksi ile sadece $LiAlO_2$ içeren matriksler sentezlenmiştir. Bu matriksler ham şerit olarak da adlandırılan organik katkılarla plastik şerit şeklinde üretilmiştir.

Deneysel çalışmalarda LiAlO₂ sentezi ve ham şerit üretiminde yüksek homojenlikte ve mikron altı boyutta madde üretiminde tercih edilen sol-jel yöntemi uygulanmıştır [31].

Sol-jel tekniği ile sentezlenen ve yine aynı teknikle matriks (ham şerit) haline getirilen LiAlO₂ numunelerinin bazı karakteristik özellikleri belirlenmiştir. Ham şerit malzemelerin elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri, ile TGA-DSC analizleri yapılmıştır.
7.1. TGA- DSC Analizleri

Eşitlik 6.1-6.4 ile verilen dört reaksiyonda sentezlenen (950°C'de kalsine edilen $LiNO_3 + Al(OH)_3$, 950°C'de kalsine edilen $LiOH.H_2O + Al(OH)_3$, 800°C'de kalsine edilen $LiOH.H_2O + Al_2O_3$, 650°C'de kalsine edilen $Li_2CO_3 + Al(OH)_3$ ten elde edilen $LiAlO_2$) ve bunlardan hazırlanan, tipik bir fotoğrafi Resim 6.4'te gösterilen ham şerit numunelerinden seçilen dört adet numunenin TGA analizleri yapılmıştır.

 $LiOH.H_2O + Al(OH)_3$ girdi maddelerinden pH=12'de hazırlanan 950°C'de kalsine edilen $LiAlO_2$ ham bileşenlerinden hazırlanan ham şeritin sıcaklığa karşı TGA eğrisi Şekil 7.1'de verilmiştir.



Şekil 7.1. LiOH.H₂O + Al(OH)₃ ten elde edilen LiAlO₂'tan hazırlanmış ham şeritin sıcaklığa karşı TGA-DSC grafiği

Ağırlık kaybı (TGA) eğrisinden 170-200°C arasında ilk ağırlık kaybının, 250-315°C ikinci önemli kaybın, 400-450°C arasında son ağırlık kaybının gerçekleştiği görülmüştür. Bunlardan ilki endotermik bir ısıl akış olduğundan daha çok yapıdaki suyun ve çözücü etanolün özellikle 175°C'den itibaren uzaklaşması şeklinde açıklanmıştır. İkinci bölgede ise şerit yapımında kullanılan bağlayıcı, plastikleştirici, dağıtıcı olarak kullanılan organiklerin bir kısmının bozunması şeklinde açıklanmış ve 350°C ve 450°C arasında iki egzoterm ısı akısından da özellikle organik yapının

oksidasyonla yanarak yapıdan uzaklaştığı ve bu arada 400°C'den itibaren 450°C'ye kadar LiAlO₂ sentezinin tamamlandığı şeklinde yorumlanmıştır.

LiNO₃ + Al(OH)₃ girdi maddelerinden pH=12'de hazırlanan 950°C'de kalsine edilen LiAlO₂ tan hazırlanan ham şeritin sıcaklığa karşı TGA ve DSC eğrisi ise Şekil 7.2'de verilmiştir. Li₂CO₃ + Al(OH)₃ girdi maddelerinden pH=4'te hazırlanan 650°C'de kalsine edilen LiAlO₂ ham bileşenlerinden elde edilen ham şeritin sıcaklığa karşı TGA ve DSC eğrisi Şekil 7.3'de, LiOH.H₂O + Al(OH)₃ girdi maddelerinden pH=4'te hazırlanan 800°C'de kalsine edilen LiAlO₂ ham bileşenlerinden elde edilen ham şeritin sıcaklığa karşı TGA ve DSC eğrisi ise Şekil 7.4'te gösterilmiştir.

Şekil 7.2 ile verilen TGA-DSC eğrisi incelendiğinde LiNO₃ ile LiOH kullanımının çok fark etmediği dolayısıyla Şekil 7.1 ile görülen sonuçlara benzer bir reaksiyon gelişimi gözlenmiştir.



Şekil 7.2. LiNO₃ + Al(OH)₃ ten oluşan LiAlO₂ tan hazırlanmış ham şeritin sıcaklığa karşı TGA-DSC eğrisi

Şekil 7.3'te verilen TGA-DSC eğrisi incelendiğinde ağırlık kaybı eğrisinden 170-250°C arasında ilk ağırlık kaybının, 300-325°C ikinci önemli kaybın, 450-500°C arasında ise son ağırlık kaybının gerçekleştiği görülmektedir. Bunlardan ilki endotermik bir reaksiyon olduğundan yapıda bulunan suyun uzaklaşması olarak yorumlanmıştır. İkinci kısımda ise şerit yapımında kullanılan organik bileşenlerden bir kısmının bozunması şeklinde açıklanmış, 330-500°C arasında iki egzotermik reaksiyon görülmektedir. Bu ısı akısının 330-400°C arasındaki kısmı kalan organik yapıların yanarak uzaklaştığı 400-500°C deki ise bu aralıkta LiAlO₂ sentezinin tamamlandığı şeklinde yorumlanmıştır.



Şekil 7.3. Li₂CO₃+Al(OH)₃ ten sentezlenen LiAlO₂ tan hazırlanmış ham şeritin sıcaklığa karşı TGA-DSC eğrisi

Şekil 7.4'te verilen TGA-DSC eğrisi incelendiğinde ağırlık kaybı eğrisinden 160-180°C arasında ilk ağırlık kaybının oluştuğu ve endotermik bir reaksiyon sonucu gerçekleştiğinden yapıdaki suyun 165°C den itibaren uzaklaşması şeklinde açıklanmıştır. 250-300°C arasındaki ikinci ağırlık kaybının ise yine endotermik bir reaksiyon sonucu oluştuğu DSC eğrisinden görülmekte olup yapıda bulunan organik maddelerin bir kısmının bozunması sonucu oluştuğu şeklinde yorumlanmıştır. Son olarak 350-500°C arasındaki sıcaklıklarda biri çok küçük olmakla beraber iki adet egzotermik reaksiyon görülmektedir. Bunlardan 350-400°C aralığındaki kayıp, yapıda kalan organik maddelerin yanarak yapıdan uzaklaşmaları olarak 425-500°C aralığındaki ağırlık kaybı ise LiAlO₂ sentezinin tamamlandığı aralık olarak yorumlanmıştır.



Şekil 7.4. LiOH.H₂O+Al₂O₃ ten sentezlenen LiAlO₂ tan hazırlanmış ham şeritin sıcaklığa karşı TGA-DSC eğrisi



Şekil 7.5. Ticari LiAlO₂ tan elde edilen ham şerite ait TGA-DSC eğrisi [33]

Şekil 7.5'te ise literatürden alınan saf haldeki LiAlO₂ tan elde edilen şerite ait TGA-DSC grafiği verilmiştir. Burada 200-252°C arasındaki ilk ağırlık kaybı endotermik olup yapıda kalan suyun uzaklaşması olarak yorumlanmıştır. 300-334°C arasındaki ağırlık kaybı ise yapıda kalan organik maddelerin bozunması olarak açıklanmıştır ve son olarak egzotermik bir reaksiyon olan 425-481°C arasındaki kayıp ise LiAlO₂ sentezinin tamamlandığı aralık olarak yorumlanmıştır.

7.2. LiAlO₂ Örneklerinin X-Işını Kırınım Analizleri (XRD)

Sentezlenen LiAlO₂ örneklerinin kristal yapılarını ve reaksiyonların gerçekleşme yüzdelerini belirleyebilmek amacıyla toz halinde sentezlenen dört numunenin X-ışını kırınım analizleri yapılmıştır.

Analizlerde ilk olarak Eş. 6.4 ile verilen LiNO₃ + Al(OH)₃ reaksiyonuyla pH=12'de 950°C'de elde edilen LiAlO₂'nin analizi yapılmış ve Şekil 7.6'da verilen saçılma açısına karşılık saçılma şiddeti eğrisi elde edilmiştir. Şekilden elde edilen eğriler Uluslar arası Kırınım Verileri Merkezi indeks kayıtlarından elde edilen verilerle karşılaştırılarak %68 oranında γ -LiAlO₂'a ait olduğu tespit edilmiştir (kart no: 73-1338). Sonuçta 950°C'de %68 oranında γ -LiAlO₂ fazının oluştuğu ve reaksiyonun tamamlanamadığı yapıda LiNO₃'a da rastlandığı sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 7.6. LiNO₃ + Al(OH)₃ ile pH=12'de 950°C'de elde edilen LiAlO₂'ın XRD grafiği

Benzer olarak LiOH.H₂O + Al(OH)₃'ten elde edilen (Eş. 6.2) ve pH=4'te 950°C'de sentezlenen LiAlO₂'ın XRD eğrisi Şekil 7.7'de verilmiştir. Aynı şekilde sistemde yapılan karşılaştırma sonucu malzemede %75 oranında γ -LiAlO₂ fazının oluştuğu ve bunun yanı sıra kübik yapıda olan Li₂Al₂O₄ (kart no: 01-1306) da %25 oranında bulunduğu, sonuçta dönüşümün tamamlanamadığı tespit edilmiştir.



Şekil 7.7. LiOH.H₂O + Al(OH)₃'ten pH=4'te 950°C'de sentezlenen LiAlO₂'ın XRD eğrisi

Şekil 7.8 ile ise LiOH.H₂O + Al₂O₃ ten elde edilen (Eş. 6.1) ve 800°C'de sentezlenen LiAlO₂'ın XRD grafiğinde %60 oranında Al₂O₃, %40 oranında ise hegzagonal yapıda olan α -LiAlO₂ (kart no: 74-2232) olduğu tespit edilmiştir. Aynı şekilde yüzde yüz dönüşüm sağlanamamıştır.



Şekil 7.8. LiOH.H₂O + Al₂O₃ ten pH=12'de 800°C'de sentezlenen LiAlO₂'ın XRD grafiği

Şekil 7.9 ile verilen $Li_2CO_3 + 2Al(OH)_3$ ten elde edilen (Eş. 6.3), 650°C'de sentezlenen LiAlO₂'ın XRD grafiğinde elde edilen veriler Uluslar arası Kırınım Verileri Merkezi indeks kayıtlarından elde edilen verilerle karşılaştırılarak %100 oranında α -LiAlO₂'a ait (kart no: 74-2232) olduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak tamamen dönüşümün sağlandığı saptanmıştır.



Şekil 7.9. Li₂CO₃ + 2Al(OH)₃ ten pH=4'te 650°C'de sentezlenen LiAlO₂'ın XRD grafiği

Stokiyometrik oranlar kullanılarak dört Li bileşiği ve iki farklı alüminyum bileşiğinden iki farklı pH ve üç farklı sıcaklıkta sentezlenen LiAlO₂ malzemelerinin en yüksek verim ve homojen kristal yapısında düşük sıcaklıkta ve pH=4'te Li₂CO₃ ve Al(OH)₃'ten elde edildiği sonucuna varılmıştır. Diğer bileşenlerde LiAlO₂ oluşumunun yüksek sıcaklıkta dahi tamamlanamadığı tespit edilmiştir.

7.3. Elektron Mikroskobu Analizleri

Matriks şeritlerinin kristal oluşumlarını daha iyi gözlemleyebilmek amacıyla taramalı elektron mikroskobunda (SEM) tarama yapılmış ve resimleri alınmıştır. SEM analizlerinde JEOL marka cihaz kullanılmıştır. SEM görüntüleri çekilmiş olan ham ve kalsine edilmiş şerit matriks örnekleri;

950°C de kalsine edilen LiOH.H₂O + Al(OH)₃ den pH=4'te sentezlenen LiAlO₂ 800°C de kalsine edilen LiOH.H₂O + Al₂O₃ den pH=12'de sentezlenen LiAlO₂ 650°C de kalsine edilen Li₂CO₃ + Al(OH)₃ den pH=4'te sentezlenen LiAlO₂ dan hazırlanan ham şeritler ve Resim 7.2'de gösterilmiş olan 650°C'de kalsine edilen Li₂CO₃ + Al(OH)₃ den pH=4'te sentezlenen LiAlO₂ dan hazırlanan ham şeritin 730°C'de kalsine edildikten sonraki SEM görüntüleri çekilmiştir.



Resim 7.1. Li₂CO₃+Al(OH)₃ ten sentezlenen LiAlO₂ tan hazırlanmış ham şeritin SEM görüntüsü

Resim 7.1'de LiAlO₂'ın partiküller arası ortalama uzaklığın 2,5-1,5µm arasında değiştiği görülmüştür.



Resim 7.2. Li₂CO₃+Al(OH)₃ ten sentezlenen LiAlO₂ tan hazırlanmış ham şeritin 730°C'de kalsine edilmesinin ardından çekilmiş SEM resmi

SEM analizlerinden elde ettiğimiz sonuçlara göre Resim 7.2 ile verilen resimde gözenekliliğin kalsine edilmemiş olanlara oranla daha fazla olduğu görülmektedir. Resim 7.1 de verilen resimdeki LiAlO₂'ın partikül aralığı uzaklığı 2,5-1,5µm olarak ölçülürken Resim 7.2 deki resimde verilen LiAlO₂'ın partikül arası uzaklığı 0,7-0,9µm olarak ölçülmüştür. Burada ham şeritin kalsinasyonundan sonra gözenek genişliğinin küçüldüğü dolayısıyla gözenekliliği ve porozitesinin küçüldüğü sonucuna varılmıştır. Bu sonuç ile oluşturulacak ham şerit içinde LiAlO₂ miktarının önemli olacağı ve bu parametrenin de dikkate alınması gerektiği belirlenmiştir. Elde edilen sonuçların Resim 7.3'te görüldüğü gibi Batra ve arkadaşlarının yaptığı çalışma sonuçlarına benzer bir dağılım gözlenmiştir.



(c)

(d)

Resim 7.3 Çalışma sonucu elde edilen LiAlO₂ ham şeritin SEM görüntülerinin literatürdekilerle karşılaştırılması a) Li₂CO₃+Al(OH)₃ ten sentezlenen LiAlO₂ tan hazırlanmış ham şeritin 730°C'de kalsine edilmesinin ardından 7 kV ivmeleme montajında ve 1000 büyültmedeki SEM resmi, b)Literatürde LiAlO₂ matriksinin kalsine edildikten sonraki 10 kV ivmeleme montajında ve 1000 büyültmedeki SEM resmi [15] c)Literatürde Toz LiAlO₂ ın 10 kV ivmeleme montajında ve 1000 büyültmedeki SEM resmi [15]

7.4. Yüzey Alanı Analizleri

Yüzey alanı ölçümleri Eşitlik 6.1, 6.2, 6.3, 6.4 ile verilen her bir reaksiyonla elde edilen 4 pH'ta sentezlenmiş ve 3 farklı sıcaklıkla kalsine edilmiş toplam 26 adet numunelerin ayrıca hazırlanan ve 730°C'de kalsine edilen toplam 2 adet şeritten elde edilen matriksin de yüzey alanları da BET metodu ile ölçülmüştür. Yüzey alanının

pH ve kalsinasyon sıcaklığı parametrelerine karşı değişimi incelenmiştir. (Çizelge 7.1-7.4)

Li₂CO₃ ve Al(OH)₃ kullanılarak Eş. 6.3 ile dört farklı pH ve üç farklı kalsinasyon sıcaklığında elde edilen LiAlO₂ örneklerinin BET yüzey alanlarının her bir pH'ta sıcaklıkla değişimleri Çizelge 7.2-7.5'te verilmiş eğrileri ise Şekil 7.11-7.14'te gösterilmiştir. Bunların tümünün bir özeti Çizelge 7.6'da ve karşılaştırması Şekil 7.16'da gösterilmiştir. Şekil 7.16'da görüldüğü gibi tüm pH değerlerinde sentezlenen LiAlO₂ örneklerinin 650°C'de yüksek alan (163,89m²/g) verirken 800°C'de düşük değerlere ulaştığı, 950°C'de ise bir artış eğilimi gösterdiği görülmüştür.

Çizelge 7.1. LiOH.H₂O + Al(OH)₃ tan pH=12 de sentezlenen LiAlO₂'ın kalsinasyon sıcaklığına karşı yüzey alanı değişimi

| Kalsinasyon Sıcaklığı (°C) | Yüzey Alanı (m²/g) |
|----------------------------|-----------------------|
| 650 | 92,12 |
| 750 | 88,49 |
| 950 | 88,93 |



Şekil 7.10. LiOH.H₂O + Al(OH)₃ tan pH=12'de sentezlenen LiAlO₂'ın kalsinasyon sıcaklığına karşı yüzey alanı değişimi

Şekil 7.10'da görüldüğü gibi pH=12'de sentezlenen LiAlO₂ örneğinin 650°C'de yüksek alan (92,12m²/g) verirken 800°C'de düşük değerlere ulaştığı, 950°C'de ise bir artış eğilimi gösterdiği görülmüştür.

Çizelge 7.2. Li₂CO₃ + Al(OH)₃ tan pH=1,5 te sentezlenen LiAlO₂ örneğinin yüzey alanı ölçümü verileri

| Kalsinasyon Sıcaklığı (°C) | Yüzey Alanı (m²/g) | |
|----------------------------|--------------------|--|
| 650 | 81,65 | |
| 850 | 63,97 | |
| 950 | 65,72 | |



Şekil 7.11. Li₂CO₃ + Al(OH)₃ ten pH 1,5 ta sentezlenen LiAlO₂ örneğinin kalsınasyon sıcaklığına karşı, yüzey alanı değişimi

Şekil 7.11'de görüldüğü gibi pH=1,5'te sentezlenen LiAlO₂ örneğinin 650°C'de yüksek alan (81,65m²/g) verirken 800°C'de düşük değerlere ulaştığı, 950°C'de ise bir artış eğilimi gösterdiği görülmüştür.

Çizelge 7.3. Li₂CO₃ + Al(OH)₃ tan pH=9,5 ta sentezlenen LiAlO₂ örneğinin yüzey alanı ölçümü verileri

| Kalsinasyon Sıcaklığı (°C) | Yüzey Alanı (m²/g) |
|----------------------------|--------------------|
| 650 | 163,89 |
| 850 | 57,78 |
| 950 | 125,36 |



Şekil 7.12. Li₂CO₃ + Al(OH)₃ ten pH=9,5 ta sentezlenen LiAlO₂ ın kalsinasyon sıcaklığına karşı yüzey alanı değişimi

Şekil 7.12'de verilen grafikte de pH=9,5'da sentezlenen LiAlO₂ örneğinin 650°C'de yüksek alan (163,89m²/g) verirken 800°C'de düşük değerlere ulaştığı, 950°C'de ise bir artış eğilimi gösterdiği görülmüştür.

Çizelge 7.4. Li₂CO₃ + Al(OH)₃ tan pH=4'te sentezlenen LiAlO₂ örneğinin yüzey alanı ölçümü verileri

| Kalsinasyon Sıcaklığı (oC) | Yüzey Alanı (m2/g) | |
|----------------------------|--------------------|--|
| 650 | 52,33 | |
| 800 | 25,55 | |
| 950 | 61,37 | |

Şekil 7.13'te görüldüğü gibi pH=4'te sentezlenen LiAlO₂ örneğinin 650°C'de yüksek alan (52,33m²/g) verirken 800°C'de düşük değerlere ulaştığı, 950°C'de ise bir artış eğilimi gösterdiği görülmüştür.



Şekil 7.13. Li₂CO₃ + Al(OH)₃ ten pH=4'te sentezlenen LiAlO₂ ın kalsinasyon sıcaklığına karşı yüzey alanı değişimi

Çizelge 7.5. Li₂CO₃ + Al(OH)₃ tan pH=12'de sentezlenen LiAlO₂ örneğinin yüzey alanı ölçümü verileri

| Kalsinasyon Sıcaklğı (oC) | Yüzey Alanı (m2/g) |
|---------------------------|--------------------|
| 650 | 99,96 |
| 800 | 56,89 |
| 950 | 66,79 |



Şekil 7.14. Li₂CO₃ + Al(OH)₃ ten pH=12'de sentezlenen LiAlO₂ ın kalsinasyon sıcaklığına karşı yüzey alanı değişimi

Şekil 7.14'te görüldüğü gibi pH=12'de sentezlenen LiAlO₂ örneğinin 650°C'de yüksek alan (99,96m²/g) verirken 800°C'de düşük değerlere ulaştığı, 950°C'de ise bir artış eğilimi gösterdiği görülmüştür.

Çizelge 7.6. Ticari LiAlO2 ın yüzey alanı ölçümü verileri

| Kalsinasyon Sıcaklığı (°C) | Yüzey Alanı (m²/g | |
|----------------------------|-------------------|--|
| 650 | 65,13 | |
| 750 | 54,89 | |
| 950 | 59,99 | |



Şekil 7.15. Ticari LiAlO2 ın kalsinasyon sıcaklığına karşı yüzey alanı değişimi

Yüzey alanı ölçüm sonuçlarından, 650° C de bütün pH değerlerinde yüzey alanının yüksek olduğu saptanmıştır. XRD çalışmalarından bu sıcaklıktaki LiAlO₂ fazının alfa yapıda olduğunu ve erimiş karbonatlı yakıt hücrelerinde optimum çalışma sıcaklığının 650°C olduğunu ve elektrolit destek maddesi olan LiAlO₂ ın yüzey alanının yüksek olmasının önemli bir parametre olduğunu göz önünde bulundurursak Li₂CO₃ + 2Al(OH)₃ ten sentezlenen alfa LiAlO₂ ın erimiş karbonatlı yakıt hücresinde kullanılan elektrolit destek maddesi olarak başarılı bir şekilde sentezlendiği düşünülmektedir. Elde edilen bulguların literatürde verilen değerlerle karşılaştırıldığında daha yüksek olduğu görülmüştür [22].

| рН | Kalsinasyon Sıcaklğı (oC) | Yüzey Alanı (m ² /g) |
|-----|---------------------------|---------------------------------|
| 1,5 | 650 | 81,65 |
| | 800 | 63,97 |
| | 950 | 65,72 |
| | 650 | 52,33 |
| 4 | 800 | 25,55 |
| | 950 | 61,37 |
| | 650 | 163,89 |
| 9,5 | 800 | 57,78 |
| | 950 | 125,36 |
| 12 | 650 | 99,96 |
| | 800 | 56,89 |
| | 950 | 66,79 |

Çizelge 7.7. Her bir kalsinasyon sıcaklığında Li₂CO₃ ve Al(OH)₃ bileşenlerinden sentezlenen LiAlO₂ ların pH değerlerine karşı yüzey alanı verileri



Şekil 7.16. Her bir kalsinasyon sıcaklığında sentezlenen LiAlO₂'ların pH değerlerine karşı yüzey alanları

Bu grafikten pH 9,5'ta ve 650°C'de sentezlenen LiAlO₂'ın en yüksek yüzey alanına sahip olduğu görülmektedir. Şekil 7.14'te gösterilen grafikte 800°C'den sonra yüzey alanında bir artış görülmektedir, bunun nedeninin bu sıcaklıklarda CO_3^{-2} lı

bileşiklerin CO₂'e, Al(OH) in de Al₂O₃ e dönüşerek su açığa çıkarması ve böylece yapıdan ayrılarak gözenek genişliğinin artması olarak düşünülmüştür.

| Numune | Yüzey Alanı (m²/g) | |
|---|-----------------------|--|
| | | |
| K ₂ CO ₃ | 51,93 | |
| Li ₂ CO ₃ | 51,53 | |
| LiAlO ₂ +K ₂ CO ₃ +Li ₂ CO ₃ | 57,24 | |

Çizelge 7.8. Matriks oluşumunda kullanılan ticari LiAlO₂'tan hazırlanan matriks karışımı ve diğer saf bileşenlerinin yüzey alanı verileri



Şekil 7.17. Matriks oluşumunda kullanılan bileşiklerin ayrı ayrı ve karışım oluşturduktan sonraki yüzey alanı grafiği

Şekil 7.17'de verilen grafikte matriks oluşumunda kullandığımız farklı bileşiklerden K_2CO_3 , Li_2CO_3 ve $LiAlO_2 + K_2CO_3 + Li_2CO_3$ dan oluşan karışımın ayrı ayrı yüzey alanı ölçümleri yapılmış ve sonuçta karışımın yüzey alanının 57,24m²/g olduğu görülmüştür.

EK.2. de verilen, cihazdan alınan ham verilerden alınan gözenek hacmi sonuçlarına göre Çizelge 7.9'da gösterilen veriler oluşturulmuştur.

| | Gözenek hacmi cm ³ /g | BET m ² /g |
|---|----------------------------------|-----------------------|
| Li ₂ CO ₃ + 2Al(OH) ₃ pH 1,5 | 0,07 | 163,89 |
| Li ₂ CO ₃ + 2Al(OH) ₃ pH 9,5 | 0,05 | 81,65 |
| Ticari LiAlO ₂ | 0,02 | 65,13 |

Çizelge 7.9. Gözenek hacmi ile yüzey alanı arasındaki ilişkiyi gösteren tablo



Şekil 7.18. Gözenek hacmi ile yüzey alanı arasındaki ilişkiyi gösteren grafik

Şekil 7.18'de beklenildiği gibi gözenek hacmi yüzey alanı ile doğru orantılı olarak değişmektedir.

8. TARTIŞMA ve YORUM

Bu çalışmada erimiş karbonatlı yakıt hücrelerinde elektrolit destek yapı maddesi olarak kullanılan LiAlO₂'ın sentezi ve bu sentezlerle oluşturulan EKYH elektrolit matriksi sentezleri ve karakterizasyonları yapılmıştır.

Sentezlerde iki parametreye özellikle önem verilmiştir. Bunlardan ilki kalsinasyon sıcaklığı ve diğeri pH dır. Faz geçişleri kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak değiştiği için her bir sentezden elde edilen örnekler üç kısıma ayrılmış 650°C, 800°C ve 950°C sıcaklıklarda kalsine edilerek hangi sıcaklıklarda hangi fazların oluştuğu incelenmiştir.

X-ışını kırınımı analizinden alınan sonuçlara göre 950°C'de sentezlenen LiAlO₂'ın γ -LiAlO₂ yapısında olduğu tespit edilmiş ancak bu sıcaklıkta tamamen dönüşümün elde edilemediği görülmüştür. Literatürde bu yapının daha çok 1000°C üzerinde oluştuğu saptanmıştır [34]. α -LiAlO₂ yapısı 650°C'de Li₂CO₃ + Al(OH)₃'ten pH=4'te sentezlenen LiAlO₂ ta görülmüş, bu reaksiyon ve sıcaklıkta oluşan yapının %100 α -LiAlO₂ olduğu ve dönüşümün tam olarak sağlandığı tespit edilmiştir. Yapılan sentezlerin XRD analizleri sonucunda β - LiAlO₂ bulunmamıştır. Buradan β -LiAlO₂'ın 650°C'den daha aşağıdaki sıcaklıklarda oluştuğu sonucuna ulaşılmıştır. Literatür de de benzer sonuca ulaşılmıştır [22].

LiAlO₂ örneklerinden hazırlanan şerit sentezlerinden sonra yapılan termogravimetrik analizler sonucunda ağırlık kaybının görüldüğü üç önemli bölge saptanmıştır. 170-250°C arasında ilk ağırlık kaybının, 300-325°C ikinci önemli kaybın, 450-500°C arasında ise son ağırlık kaybının gerçekleştiği görülmektedir. Bunlardan ilki DSC eğrisine bakıldığında endotermik bir reaksiyon olduğundan yapıda bulunan suyun uzaklaşması olarak yorumlanmıştır. İkinci kısımda ise şerit yapımında kullanılan organik bileşenlerden bir kısmının yapıdan uzaklaşması şeklinde açıklanmıştır. 330-500°C arasında iki egzotermik reaksiyon görülmüştür. Bu ısı akısının 330-400°C arasındaki kısmı kalan organik yapıların yanarak uzaklaştığı 400-500°C'deki ise LiAlO₂ sentezinin tamamlandığı şeklinde yorumlanmıştır. Elde edilen verilerin literatürle oldukça uyumlu olduğu görülmüştür [22].

Erimiş karbonatlı yakıt hücrelerinde elektrolit yapı destek maddesi olarak kullanılan LiAlO₂'ın önemli parametrelerinden biri de yüzey alanıdır [15, 22]. Bu amaçla Eş. 6.1-Eş.6.4'te verilen eşitliklere göre farklı sıcaklıklarda (650, 800, 950°C) ve farklı pH değerlerinde (1,5, 4, 9,5, 12) sentezlenen LiAlO₂ örneklerinin BET yüzey alanı ölçümleri sonucunda Li₂CO₃ + Al(OH)₃'ten pH 9,5'ta sentezlenen 650°C'de kalsine edilen LiAlO₂ örneğinin 163,89m²/g değeri ile maksimum yüzey alanına sahip olduğu görülmüştür. Diğer değerler ise bulduğumuz bu maksimum değerden çok fazla aşağıda ve literatürle uyum içerisindedir. Yüksek yüzey alanına sahip olan ve Li₂CO₃ + Al(OH)₃'ten sentezlenen örneğin XRD ve diğer karakteristik deneyleri yapılamamıştır. Bu nedenle yüzey alanı açısından uygun bileşen ve reaksiyon şartına ulaşılmış olmasına rağmen diğer özelliklerin belirlenmesi sonucunda kesin karar verilebileceği sonucuna varılmıştır. Ayrıca pH 9,5'ta diğer pH değerlerine oranla daha fazla yüzey alanına sahip olduğu gözlemlenmiştir. Aynı şekilde LiAlO₂'tan elde edilen ham şeritlerin de yüzey alanları 76,56m²/g olarak bulunmuştur. Literatürde genelde 25-80m²/g arasında değerlerde olduğu görülmektedir [33].

Ayrıca yüzey alanı ölçümü yanında örneklerin gözenek hacimleri ölçülmüş ve 0,02-0,07 cm³/g arasında değerlere ulaşılmıştır.

Şekil 7.17'de verilen grafikte matriks oluşumunda kullandığımız farklı bileşiklerden K_2CO_3 , Li_2CO_3 ve $LiAlO_2 + K_2CO_3 + Li_2CO_3$ dan oluşan karışımın ayrı ayrı yüzey alanı ölçümlerini yapılmıştır. Sonuçlar sırasıyla 51,93, 51,53, 57,24m²/g olarak ölçülmüştür. Değerlerin literatürdekiler ile uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir [22, 33].

Hemen hemen tüm kalsinasyon deneylerinde yüzey alanının 650°C'den sonra düştüğü, 800°C civarında en düşük seviyelere ulaştığı ve 950°C civarında ise bir artış gösterdiği görülmüştür. Özellikle 800°C civarında düşüşün ve tekrar bir artışın görülmesi öncelikle LiAlO₂'ın α fazdan γ faza geçişine bağlanmıştır. Faz geçişi esnasında kristal yapılar arasında mikro gözeneklerde artışa ve kristal örgüleri arasındaki muhtemel kalmış olabilecek az miktardaki CO_3 -²'ların ve Al(OH)₃'lerin de dönüşerek su ve CO₂ açığa çıkarmasına bağlanmıştır. Diğer bir yaklaşımla yapıda kalmış olabilecek az miktardaki CO₂ ve suyun uzaklaşırken gözenekleri açmasına bağlanılabilmiştir.

Yüzey alanı ile gözenek hacmi değerlerinin beklendiği gibi doğru orantılı değiştiği görülmüştür. Sentezlenen örneklerin gözenek hacimleri 0,02 ile 0,07cm³/g arasında değişmiştir. Literatürde bu değerler 0,6-1,29cm³/g olarak verilmiştir [35]. Gözenek hacimlerinin daha düşük çıkmasının nedeni gözenek dağılımına bağlanmıştır. Bu çalışmada gözenek hacmi BET metoduyla ölçülmüş ve bu metodun gereği düşük relatif basınçlarda mikro gözenekler ölçülmüştür. Dolayısıyla makro gözenekler ve hacimleri ölçülmemiştir. Yüzey alanı gözenek hacmi ilişkisiyle bakıldığında bu çalışmada ölçülen yüzey alanı değerlerin literatürde verilen değerlerden yüksek olması dikkate alındığında sentezlenen numunelerin makro gözenek hacimlerinin oldukça yüksek olduğu sonucuna varılmıştır.

Li₂CO₃ + K₂CO₃ + LiAlO₂ karışımından elde edilen matriksin kurutulduktan sonraki kalınlığı ölçülmüş ve 0,4mm olarak belirlenmiştir. Li Zhoua ve arkadaşları aynı şekilde ürettikleri matriksin kalınlığını 0,89mm olarak vermişlerdir [22]. Bu sonuçtan kullanılan organik maddeler ve oranları ile çok daha ince matriks şeritler elde edilebileceği sonucuna ulaşılmıştır.

XRD çalışmasıyla BET analizi arasında bir ilişki kurulduğunda XRD analizi sonunda %100 α -LiAlO₂'ın oluştuğu sıcaklık 650°C ve bu oluşumun sağlandığı madde Li₂CO₃ + Al(OH)₃ (Eş. 6.3) ten sentezlenen LiAlO₂ olarak görülmüştür. BET analizi sonucunda 650°C'de en yüksek yüzey alanı değerlerine ulaşılmıştır. Bu sonuçlardan hareketle α -LiAlO₂ sentezi için belirlediğimiz bileşenlerden en uygun bileşiklerin Li₂CO₃, Al(OH)₃ olduğu ve α -LiAlO₂ sentezi için uygun kalsinasyon sıcaklığının 650°C olduğu tespit edilmiştir.

9. ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında erimiş karbonatlı yakıt hücrelerinde kullanılan katı elektrolitik yapı maddesinin sentezi ve karakterizasyonu çalışmaları yapılarak bu konu ile ilgili yapılacak çalışmalara bilgi sağlamak amaçlanmıştır.

Bu maddeler üzerine yapılan karakterizasyon çalışmalarında yüzey alanının literatürdeki değerlerden fazla olduğu görülmüş fakat XRD çalışmalarının sınırlı olması nedeniyle bu malzemelerin faz değişimini incelemek mümkün olmamıştır. XRD çalışmaları daha fazla örnek için yapılabilir.

Şerit dökme işleminde LiAlO₂ örnekleri yerine LiAlO₂ ile birlikte Li-K'un karbonatlı bileşikleriyle şerit dökme işleminin yapılmasının istenilen özellikteki şerit matrikslere daha uygun olacağı düşünülmüş ve bu şekilde bir işlem gerçekleştirildi. Ancak daha fazla deneme yapma imkanı bulunamadı, bu işlem farklı LiAlO₂ miktarlarında denenebilir ve sonuçları karakterize edilebilir.

KAYNAKLAR

- 1. Ar.F., "Yakıt hücreleri: Tarihsel gelişimi, teknolojisi, çeşitleri ve dünyadaki uygulamaları", *Elektrik İşleri Etüt İdaresi Bülteni*, Ankara, 1-17 (1998)
- TUBİTAK, TTGV Bilim Teknoloji Sanayi Tartışmaları Platformu, "Enerji teknolojileri politikası çalışma grubu raporu", *TUBİTAK, TTGV*, Ankara, 1-150 (1998)
- 3. Özçelik, E., "Yakıt hücreleri ve pillerde kullanılan NiO ve LiCoO2 katot malzemelerinin sentezi, karakterizasyonu ve adsorpsiyon çalışmaları", Yüksek lisans tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 2-7, 24-26 (2004)
- Raistirict, I.D., "Modified gas difussion Electrode For Proton Exchange Membrane Fuel Cells", *Electrochemical Eng. EFCE. Pergamon Pess*, 51, 172 191 (1986)
- 5. Kordesch, K., Simader, G., "Fuel cells and their applications", 1st edition, *John Wiley&Sons*, New York, 1-165 (1996)
- 6. Cohen, R., "Gemini Fuel Cell System", *Proceedings 20th Power Sources Conference*, 21-24 (1996)
- 7. Sundmacher, K., Scott, K., "Direct methanol polymer electrolyte fuel cell: Analysis of charge and mass transfer in the vapour-liquid-solid system", *Chemical Engineering Science*, 54: 2927-2936 (1999)
- 8. Ültanır M.Ö., "Hidrojenin Yakıt Olarak Kullanımı ve Özellikleri", Çevre ve Enerji Kongresi, Ankara, 295- 315 (1997)
- 9. Kordesch, K., Simader, G., "Fuel cells and their applications", *VCH, Weinheim*, 4-67 (1996)
- Choi, W., Enjeti, P., Howze, J. W., "Fuel Cell Powered UPS Systems: Design Consideration", *Power Electronics Specialist Conference, IEEE 34th Annual*, 385-390 (2003)
- Terada, S., Nagashima, I., Higaki, K., Ito, Y., "Stability of LiAlO₂ as electrolyte matrix for molten carbonate fuel cells", *Journal of Power Sources*, 75: 223-229 (1998)
- Tanimato, K., Kojima, T., Yanagida, M., Nomura, K., Miyazaki, Y., "Optimization of the electrolyte composition in a (Li0,5.2Na0,48) 2-2. AE. CO3 (AE= Ca, and Ba) Molten carbonate fuel Cells." *Journal of Power Sources*, 123: 62 (1999)

- Terada, S., Higaki, K., Nagashima, I., Ito, Y., "Stability and solubility of electrolyte matrix support material for molten carbonate fuell cells", *Journal of Power Sources*, 83: 227-230 (1999)
- Bergaglio, E., Sabattini, A., Capobiance, P., "Research and development on porous components for molten carbonate fuell cells", *Journal of power Sources*, 149: 63-65 (2005)
- 15. Batra, S., Maudgal, S., Bali, S., Tewari, P.K., "Development of alpha lithium aluminate matrix for molten carbonate fuel cells", *Journal of Power Sources*, 112: 322-325 (2002)
- Lee, I., Kim, W., Moon, Y., Lim, H., Lee, D., "Influence of aluminum salt addition on in situ sintering of electrolyte matrices for molten carbonate fuel cells", *Journal of Power Sources*, 101: 90-95 (2001)
- 17. Takizawa, K., Hagiwara, A., "The transformation of LiAlO2 crystal structure in molten Li/K carbonate", *Journal of Power Sources*, 109: 127-135 (2002)
- Dics, A. Larminie, J., "Fuel Cell Systems Explained" 2nd Ed., John Willy and Sons., London, (2003)
- 19. Sammels, N., Smirnova A., Vasylyev O., "Fuel Cell Technologies", *Springer, Kiew*, 18 (2004)
- Morita, H., Komoda, M., Mugikura, Y., Izaki, Y., Watanabe, T., Masuda, Y., et al. "Performance analysis of molten carbonate fuel cell using a Li/Na electrolyte", *Journal of Power Sources*, 18: 112-509 (2002)
- Danek, V., Tarniowy, M., Suski, L., "Kinetics of the phase transformation in LiAlO₂ under various atmoshpheres within the 1073-1173 K temperatures range", *Journal of Material Science* 39: 2429-2435 (2004)
- 22. Lin Huaxin, Zhou Li, He Changqing, Kong Lianying, Zhang Enjun, Yi Baolian "A study on the dependence of the micro-pore configurations on the volatilization and the burn processes of the organic compounds in the matrix of molten carbonate fuel cells" *Electrochimica Acta*, 47: 1451–1459 (2002)
- 23. Veringa, H.J., "Journal of Material Science", *Springer US*, 26, 59885-5995 (1991)
- 24. K. Hato, J. Niikura, T. Iwaki, "Proceedings of the 54th Meeting of the Electrochemical Society of Japan", *Japan*, 81-89 (1987)

- Li, F., Wang, C., Hu, K., "Optimization of non-aqueous nickel slips for manufacture of MCFC electrodes by tape casting method", *Materials Research Bulletin*, 37: 1907-1921 (2002)
- 26. Seo, J. J., Kuk, S. T., Kim, K., "Thermal decomposition of PVB (polyvinilbutyral) binder in the matrix and electrolyte of molten carbonate fuel cells", *J. Power Sources*, 69: 61-68 (1997)
- 27. Song, J. K., Um, W. S., Lee, H. S., Kang, M. S., Chung, K. W., Park, J. H., "Effect of polymer molecular weight variations on PZT slip for tape casting", *J. Of the European Ceramic Society*, 20: 335-345 (2000)
- Salam, L. A., Matthews, R. D., Robertson, H., "Pyrolysis of polyvinylbutyral (PVB) binder in thermoelectric gren tapes" *J. Of the European Ceramic Society*, 20: 1375-1383 (2000)
- Tseng, W. J., Chen, C. N., "Effect of polymeric dispersant on rheological behaviour of nickel-terpineol suspensions", *Materials Science & Engineering* A, A347: 145-153 (2003)
- Hong, S., Oh, I., Lim, T., Nam, S., "Anode For MCFC Coated With Porous Ceramic Films", *Korea Institue of Science and Technology.*, U.S. Patents 6824913 (2004)
- 31. Smith, J.M., "Chemical Engineering Kinetics" 3rd edition, *McGraw- Hill*, New York, 280-284 (1981)
- 32. Uzun, H., Fındık, F., Salman, S., "Atomların Dizilişleri" Malzeme Biliminin Temelleri I, 1. Basım, *Değişim Yayınları*, İstanbul, 83-85 (2003)
- Tang, Z., Hu, L., Zhong, Z., Li, J., Luo, S., "Hydrothermal Synthesis of high Surface Area mesoporous Lithium Aluminate" *Material Letters*, 61: 570-573 (2007)
- 34. Tomimatsu, N., Ohzu, H., Akasaka, Y., Nakagawa, K., "Journal of *Electrochemical Society*", 144: 4182 (1997)
- 35. Erickson, D., Bernat, R., "Sol-casting of molten carbonate fuel cell matrices", *United States Patents*, 5983488 (1999)

EKLER

7kU X1,000 104m 0000 23 60 SEI

EK-1 SEM görüntüleri çekilmiş olan şerit matriksler

Resim 1.1. LiOH.H₂O+Al₂O₃ ten sentezlenen LiAlO₂ tan hazırlanmış ham şeritin SEM görüntüsü

EK-1 (Devam) SEM görüntüleri çekilmiş olan şerit matriksler



Resim 1.2. LiNO₃ + Al(OH)₃ ten oluşan LiAlO₂ tan hazırlanmış ham şeritin SEM görüntüsü



EK-2 LiAlO₂ örneklerinin ve bu örneklerden elde edilen şerit matrikslerin yüzey alanı ölçümü ve gözenek hacimleri ölçümlerinin ham data grafikleri

Şekil 2.1. 730 °C'de kalsine olmuş şerit matriksin yüzey alanı grafiği

Bu çalışmanın BET yüzey alanı 76,56 m²/g olarak ölçülmüştür, bu malzemenin yapısı set 3 e göre (Li₂CO₃ + 2Al(OH)₃) pH=12 ve 650°C'de sentezlenmiştir.



EK-2 (Devam) LiAlO₂ örneklerinin ve bu örneklerden elde edilen şerit matrikslerin yüzey alanı ölçümü ve gözenek hacimleri ölçümlerinin ham data grafikleri

Şekil 2.2. 730 °C'de kalsine olmuş şerit matriksin relatif basınca karşı adsorblanan azot hacimleri

Bu çalışmanın BET yüzey alanı 107,73 m²/g olarak ölçülmüştür, bu malzemenin yapısı set 2 ye göre (LiOH.H₂O + Al(OH)₃) pH=12 ve 950 °C'de sentezlenmiştir



EK-2 (Devam) LiAlO₂ örneklerinin ve bu örneklerden elde edilen şerit matrikslerin yüzey alanı ölçümü ve gözenek hacimleri ölçümlerinin ham data grafikleri

Şekil 2.3. LiNO3 + Al(OH)3'ten oluşan LiAlO2'ın yüzey alanı grafiği

Bu çalışmanın BET yüzey alanı 66,79 m²/g olarak ölçülmüştür, bu malzemenin yapısı set 4 e göre (LiNO₃ + Al(OH)₃) pH=12 ve 950 °C'de sentezlenmiştir



EK-2 (Devam) LiAlO₂ örneklerinin ve bu örneklerden elde edilen şerit matrikslerin yüzey alanı ölçümü ve gözenek hacimleri ölçümlerinin ham data grafikleri

Şekil 2.4. LiOH.H₂O + Al₂O₃ tan oluşan LiAlO₂ ın relatif basınca karşı adsorblanan azot hacimleri

Bu çalışmanın BET yüzey alanı 1,01 m²/g olarak ölçülmüştür, bu malzemenin yapısı set 1 e göre (LiOH.H₂O + Al₂O₃) pH=12 ve 800 °C'de sentezlenmiştir



EK-2 (Devam) LiAlO₂ örneklerinin ve bu örneklerden elde edilen şerit matrikslerin yüzey alanı ölçümü ve gözenek hacimleri ölçümlerinin ham data grafikleri

Şekil 2.5. LiOH.H₂O + Al(OH)₃ ten oluşan LiAlO₂ ın yüzey alanı grafiği

Bu çalışmanın BET yüzey alanı 25,55 m²/g olarak ölçülmüştür, bu malzemenin yapısı set 2 ye göre (LiOH.H₂O + Al(OH)₃) pH=4 ve 950 °C'de sentezlenmiştir



EK-2 (Devam) LiAlO₂ örneklerinin ve bu örneklerden elde edilen şerit matrikslerin yüzey alanı ölçümü ve gözenek hacimleri ölçümlerinin ham data grafikleri

Şekil 2.6. Li
2CO3 + 2Al(OH)3 ten oluşan pH 9,5 olan LiAlO2 ın gözenek hacmi ölçümleri

Bu grafikten çıkan sonuca göre 650 °C de $Li_2CO_3 + 2Al(OH)_3$ ten oluşan pH 9,5 olan $LiAlO_2$ ın gözenek hacmi 0,07 cc/g olarak ölçülmüştür.



EK-2 (Devam) LiAlO₂ örneklerinin ve bu örneklerden elde edilen şerit matrikslerin yüzey alanı ölçümü ve gözenek hacimleri ölçümlerinin ham data grafikleri

Şekil 2.7. 950 °C'de Li
2CO3 + 2Al(OH)3 ten oluşan pH 9,5 olan LiAlO2 ın gözenek hacmi ölçümleri

Bu grafikten çıkan sonuca göre 950 °C de Li₂CO₃ + $2Al(OH)_3$ ten oluşan pH 9,5 olan LiAlO₂ ın gözenek hacmi 0,05 cc/g olarak ölçülmüştür.



EK-2 (Devam) LiAlO₂ örneklerinin ve bu örneklerden elde edilen şerit matrikslerin yüzey alanı ölçümü ve gözenek hacimleri ölçümlerinin ham data grafikleri

Şekil 2.8. Ticari olan LiAlO₂ ın 650 °C de gözenek hacmi ölçümleri

Bu grafikte de ticari olan $LiAlO_2$ ın 650 °C de kalsine edildikten sonra gözenek hacmi ölçümü yapılmış ve 0,02 cc/g olarak bulunmuştur.
Cihazdan alınan ölçüm sonuçları;

Ticari olan LiAlO₂ in 650 °C de gözenek hacmi ölçümleri

Quantachrome NovaWin2 - Data Acquisition and Reduction for NOVA instruments ©1994-2003, Quantachrome Instruments version 2.1

Thermal Transpiration: offEff. mol. diameter (D): 3.5400 ÅEff. cell stem diam. (d): 4 Adsorbate Nitrogen Temperature 77.350K Molecular Wt.: 28.013 g/molCross Section: 16.200 Å²/molLiquid Density: 0.808 g/cc Critical Temp.: 126.200 KCritical Press.: 33.500 atm SuperCritic. K.: 1.000 Adsorbent Carbon Density: 2.246 g/cc DR. Exp (n): 2.000

Log2(P/Po)

Weight Adsorbed

(g/g)

1.575190e+00 1.2227e-03 1.312545e+00 1.5363e-03 1.012727e+00 2.0835e-03 6.489547e-01 3.2675e-03 4.989837e-01 4.0868e-03 3.507266e-01 5.2942e-03 2.791015e-01 6.1162e-03

DR method summary Surface Area = 65.11 m² Slope = Intercept = -5.363e-01 7.875e-03 Correlation factor = 9.933e-01 120.59Å Average pore width = Adsorption energy = 2.16 kJ/mol Micropore volume = 0.02 cc/g Micropore surface area = 65.11 m²/g

K₂CO₃ ın yüzey alanı sonucu,

Quantachrome NovaWin2 - Data Acquisition and Reduction for NOVA instruments ©1994-2003, Quantachrome Instruments version 2.1

Thermal Transpiration: offEff. mol. diameter (D): 3.5400 ÅEff. cell stem diam. (d): 4 Adsorbate Nitrogen Temperature 77.350K

Molecular Wt.: 28.013 g/molCross Section: 16.200 Å²/molLiquid Density: 0.808 g/cc

| Relative | Volume@STP | 1 / [W((Po/P) - 1)] |
|-------------|------------|-----------------------|
| P/Po | cc/g | |
| 5.72890e-02 | 1.7766 | 2.7368e+01 |
| 7.35260e-02 | 2.1948 | 2.8931e+01 |
| 9.99090e-02 | 2.9643 | 2.9960e+01 |
| 1.57547e-01 | 4.7083 | 3.1780e+01 |
| 1.97930e-01 | 5.9014 | 3.3458e+01 |
| 2.57066e-01 | 7.6955 | 3.5975e+01 |
| 2.97721e-01 | 8.9047 | 3.8092e+01 |
| | | |

| BET summary | | |
|----------------------------|------------|--|
| Slope = | 41.623 | |
| Intercept = | 2.544e+01 | |
| Correlation coefficient, r | = 0.996010 | |
| C constant= | 2.6 | |
| | | |

Surface Area = 51.93 m²/g

Li₂CO₃ yüzey alanı sonucu;

Quantachrome NovaWin2 - Data Acquisition and Reduction for NOVA instruments ©1994-2003, Quantachrome Instruments version 2.1

Thermal Transpiration: offEff. mol. diameter (D): 3.5400 ÅEff. cell stem diam. (d): 4 Adsorbate Nitrogen Temperature 77.350K

Molecular Wt.: 28.013 g/molCross Section: 16.200 Å²/molLiquid Density: 0.808 g/cc

| Relative | Volume@STP | 1 / [W((Po/P) - 1)] |
|-------------|-----------------------|-----------------------|
| P/Po | cc/g | |
| 5.65710e-02 | 1.9181 | 2.5013e+01 |
| 7.29410e-02 | 2.3872 | 2.6371e+01 |
| 9.99230e-02 | 3.2129 | 2.7647e+01 |
| 1.45547e-01 | 4.6319 | 2.9424e+01 |
| 2.07073e-01 | 6.5459 | 3.1921e+01 |
| 2.48062e-01 | 7.8128 | 3.3785e+01 |
| 3.07456e-01 | 9.6543 | 3.6793e+01 |
| | BET summary | |
| | Intercept = 2.287e+01 | |

Correlation coefficient, r = 0.998101 C constant= 3.0

Surface Area = 51.53 m²/g

Eşitlik 6.3 e göre 950°C de pH 1,5 te sentezlenmiş LiAlO₂ ın yüzey alanı ölçümü;

Quantachrome NovaWin2 - Data Acquisition and Reduction for NOVA instruments ©1994-2003, Quantachrome Instruments version 2.1

Thermal Transpiration: offEff. mol. diameter (D): 3.5400 ÅEff. cell stem diam. (d): 4 Adsorbate Nitrogen Temperature 77.350K

Molecular Wt.: 28.013 g/molCross Section: 16.200 Å²/molLiquid Density: 0.808 g/cc

| P/Po cc/g | |
|------------------------------|----|
| 4.68920e-02 4.5367 8.6770e+ | 00 |
| 7.38610e-02 5.7996 1.1003e+ |)1 |
| 9.94700e-02 7.0152 1.2598e+ |)1 |
| 1.56627e-01 9.7847 1.5186e+ |)1 |
| 1.97003e-01 11.6653 1.6827e+ | 01 |
| 2.56062e-01 14.4935 1.9001e+ | 01 |
| 2.96669e-01 16.4139 2.0561e+ | 01 |

| BET summary | | |
|------------------------------|-----------|--|
| Slope = 4 | 5.476 | |
| Intercept = | 7.517e+00 | |
| Correlation coefficient, r = | 0.991380 | |
| C constant= | 7.0 | |
| | | |

Surface Area = 65.72 m²/g

Ticari LiAlO₂ ın 650°C de kalsine edilmesinin ardından yapılan yüzey alanı ölçümü;

Quantachrome NovaWin2 - Data Acquisition and Reduction for NOVA instruments ©1994-2003, Quantachrome Instruments version 2.1

Thermal Transpiration: offEff. mol. diameter (D): 3.5400 ÅEff. cell stem diam. (d): 4 Adsorbate Nitrogen Temperature 77.350K

Molecular Wt.: 28.013 g/molCross Section: 16.200 Å²/molLiquid Density: 0.808 g/cc

| Volume@STP | 1 / [W((Po/P) - 1)] |
|------------|--|
| cc/g | |
| 2.3227 | 2.0274e+01 |
| 2.9184 | 2.1114e+01 |
| 3.9578 | 2.2101e+01 |
| 6.2069 | 2.3911e+01 |
| 7.7633 | 2.5223e+01 |
| 10.0568 | 2.7336e+01 |
| 11.6183 | 2.8994e+01 |
| | Volume@STP cc/g 2.3227 2.9184 3.9578 6.2069 7.7633 10.0568 11.6183 |

| BET summary | | |
|------------------------------|-----------|--|
| Slope = 3 | 34.987 | |
| Intercept = | 1.848e+01 | |
| Correlation coefficient, r = | 0.999046 | |
| C constant= | 2.9 | |
| | | |

Surface Area = 65.13 m²/g

Ticari LiAlO₂ ın 800°C de kalsine edilmesinin ardından yapılan yüzey alanı ölçümü;

Quantachrome NovaWin2 - Data Acquisition and Reduction for NOVA instruments ©1994-2003, Quantachrome Instruments version 2.1

Thermal Transpiration: offEff. mol. diameter (D): 3.5400 ÅEff. cell stem diam. (d): 4 Adsorbate Nitrogen Temperature 77.350K

Molecular Wt.: 28.013 g/molCross Section: 16.200 Å²/molLiquid Density: 0.808 g/cc

| Relative | Volume@STP | 1 / [W((Po/P) - 1)] |
|-------------|------------|-----------------------|
| P/Po | cc/g | |
| 5.67800e-02 | 1.9839 | 2.4278e+01 |
| 7.28290e-02 | 2.4708 | 2.5436e+01 |
| 9.95750e-02 | 3.3284 | 2.6584e+01 |
| 1.45150e-01 | 4.8023 | 2.8290e+01 |
| 2.06641e-01 | 6.8257 | 3.0532e+01 |
| 2.47533e-01 | 8.1481 | 3.2303e+01 |
| 3.06829e-01 | 10.1056 | 3.5046e+01 |
| | | |

BET summary Slope = 41.208 Intercept = 2.224e+01 Correlation coefficient, r = 0.998421 C constant= 2.9

Surface Area = 54.89 m²/g

Ticari LiAlO2 ın 950°C de kalsine edilmesinin ardından yapılan yüzey alanı ölçümü

Quantachrome NovaWin2 - Data Acquisition and Reduction for NOVA instruments ©1994-2003, Quantachrome Instruments version 2.1

Thermal Transpiration: offEff. mol. diameter (D): 3.5400 ÅEff. cell stem diam. (d): 4 Adsorbate Nitrogen Temperature 77.350K

Molecular Wt.: 28.013 g/molCross Section: 16.200 Å²/molLiquid Density: 0.808 g/cc

| Pressure | |
|---------------------|------------|
| P/Po cc/g | |
| 5.74490e-02 2.0899 | 2.3334e+01 |
| 7.32890e-02 2.6073 | 2.4269e+01 |
| 9.99720e-02 3.5180 | 2.5262e+01 |
| 1.45456e-01 5.0913 | 2.6750e+01 |
| 2.06871e-01 7.2252 | 2.8884e+01 |
| 2.47714e-01 8.6455 | 3.0474e+01 |
| 3.06871e-01 10.8187 | 3.2743e+01 |

| BET summary | | |
|------------------------------|-----------|--|
| Slope = 3 | 36.614 | |
| Intercept = | 2.144e+01 | |
| Correlation coefficient, r = | 0.999201 | |
| C constant= | 2.7 | |
| | | |

Surface Area = 59.99 m²/g

Eşitlik 6.2 ye göre 950°C de sentezlenmiş LiAlO₂ ın yüzey alanı ölçümü;

Quantachrome NovaWin2 - Data Acquisition and Reduction for NOVA instruments ©1994-2003, Quantachrome Instruments version 2.1

Thermal Transpiration: offEff. mol. diameter (D): 3.5400 ÅEff. cell stem diam. (d): 4 Adsorbate Nitrogen Temperature 77.350K

Molecular Wt.: 28.013 g/molCross Section: 16.200 Å²/molLiquid Density: 0.808 g/cc

| Relative Pressure | Volume@STP | 1 / [W((Po/P) - 1)] |
|----------------------|------------|-----------------------|
| P/Po | cc/g | |
| 5.19930e-02 | 4.5286 | 9.6898e+00 |
| 7.51220e-02 | 5.9008 | 1.1013e+01 |
| 9.89690e-02 | 7.4159 | 1.1851e+01 |
| 1.55547e-01 | 10.8402 | 1.3596e+01 |
| 1.95366e-01 | 13.2296 | 1.4684e+01 |
| 2.54599e-01 | 16.7802 | 1.6286e+01 |
| 3.06683e-01 | 19.8717 | 1.7810e+01 |
| | | |

| BET summary | | |
|------------------------------|-----------|--|
| Slope = 3 | 0.570 | |
| Intercept = | 8.591e+00 | |
| Correlation coefficient, r = | 0.995882 | |
| C constant= | 4.6 | |
| | | |

Surface Area = 88.93 m²/g

Eşitlik 6.3 e göre 650 °C de sentezlenmiş LiAlO₂ ın yüzey alanı ölçümü;

Quantachrome NovaWin2 - Data Acquisition and Reduction for NOVA instruments ©1994-2003, Quantachrome Instruments version 2.1

Thermal Transpiration: offEff. mol. diameter (D): 3.5400 ÅEff. cell stem diam. (d): 4 Adsorbate Nitrogen Temperature 77.350K

Molecular Wt.: 28.013 g/molCross Section: 16.200 Å²/molLiquid Density: 0.808 g/cc

| P/Po cc/g |)] |
|--------------------------------|----|
| | |
| 4.92540e-02 7.3273 5.6570e+00 | |
| 7.32750e-02 9.9524 6.3566e+00 | |
| 9.78470e-02 12.6473 6.8615e+00 | |
| 1.53895e-01 18.7987 7.7415e+00 | |
| 2.05289e-01 24.4023 8.4699e+00 | |
| 2.55770e-01 29.8878 9.2002e+00 | |
| 3.05881e-01 35.3207 9.9825e+00 | |

BET summary Slope = 16.125 Intercept = 5.124e+00 Correlation coefficient, r = 0.995783 C constant= 4.1

Surface Area = 163.89 m²/g

Eşitlik 6.3 e göre 950 °C de sentezlenmiş LiAlO₂ ın yüzey alanı ölçümü;

Quantachrome NovaWin2 - Data Acquisition and Reduction for NOVA instruments ©1994-2003, Quantachrome Instruments version 2.1

Thermal Transpiration: offEff. mol. diameter (D): 3.5400 ÅEff. cell stem diam. (d): 4 Adsorbate Nitrogen Temperature 77.350K

]

Molecular Wt.: 28.013 g/molCross Section: 16.200 Å²/molLiquid Density: 0.808 g/cc

| Relative Pressure | Volume@STP | 1 / [W((Po/P) - 1 | |
|----------------------|------------|--------------------|--|
| P/Po | cc/g | | |
| 5.61670e-02 | 4.8789 | 9.7592e+00 | |
| 7.28080e-02 | 5.9516 | 1.0557e+01 | |
| 9.94700e-02 | 7.9291 | 1.1146e+01 | |
| 1.57017e-01 | 12.3778 | 1.2040e+01 | |
| 1.97296e-01 | 15.4122 | 1.2760e+01 | |
| 2.56474e-01 | 20.0377 | 1.3774e+01 | |
| 2.96843e-01 | 23.1387 | 1.4598e+01 | |
| | | | |

| BET summary | | | | | |
|------------------------------|-----------|--|--|--|--|
| Slope = 1 | 8.730 | | | | |
| Intercept = | 9.051e+00 | | | | |
| Correlation coefficient, r = | 0.994466 | | | | |
| C constant= | 3.1 | | | | |
| | | | | | |

Surface Area = 125.36 m²/g



EK-3 (Devam) XRD grafiklerinin kartları

| Card No. : 73-1338 Quality : C | | | | | | | | | |
|--------------------------------|---------------------------|-----------------|-------------|-------------------------|--|--------|--|---------------------------------------|---|
| File N Formul | Name :Ino la :Li | rganic Al O2 | | | та на полити на полити на полити Поред и има на полити и полити на полити | | na niga kin ngiri Maginat Kini, 179, 5, 1 ; 5, 2 | | |
| Name | ato ili | 11.0 | | | | | | | |
| System | $113 \cdot 121$ 1 :Tet | ragonal | | | | | | ****** | an - 1996 - 1996 - 1996 - 1996 - 1996 - 1996 - 1996 - 1996 - 1996 - 1996 - 1996 - 1996 - 1996 - 1996 - 1996 - 1 |
| o jotom | a:5.10 | 59 | b:5.169 | | c:6.268 | | | | |
| . The second desperado are | alpha:90.0 | 00 | beta:90.000 | gam | ma:90.00 | 0 | | | |
| L | ambda:1.5 | 54050 T | arget:Cu | | | | | | |
| Relativ | e intensity | | | | | | | | |
| 1 | 00 | | : . | | | | | · · · · · · · · · · · · · · · · · · · | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | 80 | : | | | | | | | - |
| | | | | | | | | | - |
| | 60 | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| | ř | | | | | | | | |
| | 40 | | | | | | | | |
| | - | | | | | ţ | | | |
| | | 1 | | | | | | | |
| | 20 | 1 | | | | | | | - |
| | | | 1 | | | | | | - |
| | 0 | 000 | 40.00 | | | | | | 100 000 |
| | 20 | | 40.000 | , | 2theta | 3 | 80.0 | 00 | 100.000 |
| No. | 2theta | d-value | Intensity | h k | 1 No. | 2theta | d-value | Intensity | h k l |
| 2 | 22.274 | 3.988 | 100 | 1 0 | 1 26 : | 66.896 | 1.397 | 4 | $3 \ 2 \ 1$ |
| 3 | 24.333 | 3.157 | 22 | 1 1 | 1 28 | 70 179 | 1.375 | . 0 | 223 |
| 4 | 33.408 | 2.680 | 63 | 1 0 | 2 29 | 70.826 | 1.329 | 1 | $\frac{2}{3}$ 0 3 |
| 5 | 34.680 | 2.584 | 68 | 2 0 | 0 30 | 72.435 | 1.304 | 15 | 3 2 2 |
| 6 | 37.614 | 2.389 | 3 | 2 0 | 1 31 | 72.862 | 1.297 | 2 | 2 1 4 |
| 8 | 38.929 | 2.312 | 0 | 2 1 | $\begin{array}{c cccc} 0 & 32 \\ 1 & 33 \end{array}$ | 73.180 | 1.292 | 1 | 4 0 0 |
| 9 | 45.450 | 1.994 | 1 | $\frac{2}{2}$ 0 | 2 34 | 74.980 | 1.266 | 2 | |
| 10 | 46.862 | 1.937 | 2 | 1 0 | 3 35 | 75.822 | 1.254 | ĩ | 4 1 0 |
| 11 | 48.920 | 1.860 | 15 | 2 1 | 2 36 | 77.600 | 1.229 | 3 | 4 1 1 |
| 12 | 49.858 50.257 | 1.827 | 7 | 22 | 0 37 | 78,432 | 1.218 | 9 | 1 0 5 |
| 14 | 52.086 | 1.754 | 0 | $\frac{1}{2}$ 2 | 1 39 | 70.432 | 1.218 | 9 | 3 3 0 |
| 15 | 55.246 | 1.661 | 2 | 3 0 | 1 40 | 80.710 | 1.190 | 2 | 2 2 4 |
| 16 | 56.231 | 1.634 | 8 | 3 1 | 0 41 | 81.020 | 1.186 | 1 | 1 1 5 |
| 17 | 56.598 | 1.625 | 4 | 2 0 | 3 42 | 81.328 | 1.182 | 1 | 3 2 3 |
| 18 19 | 58.288 58.408 | 1.582 | 8 | 5 1 | 1 43 | 82.869 | 1.164 | · 1 | 4 1 2 |
| 20 | 58.886 | 1.567 | . 11 . | $\tilde{0}$ $\tilde{0}$ | 4 45 | 83.586 | 1.159 | : 1 | - 4 2 0 |
| 21 | 59.596 | 1.550 | 1 | 2 1 | 3 46 | 85.325 | 1.137 | 2 | 4 2 1 |
| 22 | 61.350 | 1.510 | 33 | 3 0 | 2 47 | 85.837 | 1.131 | 3 | 3 1 4 |
| 23 | 64.212 | 1.449 | 1 | 3 1 | 2 48 | 86.143 | 1.128 | 2 | 2 0 5 |
| | 04.004 | 1.440 | 1 1 | | 4 49 | 88.691 | 1.102 | 2 | 2 1 5 |
| 25 | 65 001 | 1 121 | 1 : | 2 7 | 0 50 | 00 000 | 1 000 | ~ | 1 1 2 |

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

| Soyadı, adı | : ERGENÇOĞLU, Vecihe |
|----------------------|--------------------------|
| Uyruğu | : T.C. |
| Doğum tarihi ve yeri | : 11.02.1983, Yerköy |
| Medeni hali | : Bekar |
| Telefon | : 0 (358) 252 51 31 |
| e-mail | : vecihe1609@hotmail.com |

Eğitim

| Derece | Eğitim Birimi | Mezuniyet | tarihi |
|---------------|---------------------------------------|-----------|--------|
| Yüksek lisans | Gazi Üniversitesi /İleri Teknolojiler | Bölümü | 2008 |
| Lisans | Atatürk Üniversitesi Kimya Müh. Bo | ölümü | 2004 |
| Lise | Kırıkkale Süleyman Demirel Lisesi | | 2000 |

İş DeneyimiYılYerGörev2005-2007Çatak GIDA (Ankara)Sorumlu Yönetici2007-TKB Amasya İl Kontrol Lab.Kimya Müh.

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Basketbol, Seyahat etmek, İnternet, Kitap okumak