



# Katı oksit yakıt pillerinde elektrolit-elektrot arayüzey iyileştirilmesi

## Enhancement of electrolyte-electrode interfaces in solid oxide fuel cells

Çiğdem Timurkutluk<sup>1,2\*</sup> 

<sup>1</sup> Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Enerji Bilimi ve Teknolojileri Anabilim Dalı, 51240, Niğde, Türkiye

<sup>2</sup> Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Prof. Dr. T. Nejat Veziroğlu Temiz Enerji Uygulama ve Araştırma Merkezi, 51240, Niğde, Türkiye

### Öz

Bu çalışmada şerit döküm yöntemi ile imal edilen katı oksit yakıt pili (KOYP) elektrolit tabakaları metal bir elek ile birlikte farklı izostatik pres basınçları (10-60 MPa) altında preslenerek elektrolit üzerinde yüzey desenleri oluşturulmuştur. İzostatik pres basıncının etkileri; profilometre, performans, empedans ve mikroskop analizleri ile incelenmiştir. Elektrokimyasal ölçümler desenli elektrolite sahip bütün hücrelerin referans hücreden daha yüksek bir performans ortaya koyduğunu göstermiştir. Gerçekleştirilen analizler hücre performansındaki iyileşmenin desenleme ile artan elektrolit-elektrot arayüzey alanlarının yanı sıra lokal olarak azalan elektrolit kalınlığının da bir sonucu olduğunu ortaya çıkarmıştır. 0.373 W/cm<sup>2</sup> ile en yüksek performansı ise 30 MPa basınçta preslenen desenli elektrolite sahip hücre sergilemiştir. Referans hücre için bu değer 0.320 W/cm<sup>2</sup> olarak ölçülmüştür. Daha yüksek pres basınçlarında ise artan desen derinliğine bağlı olarak özellikle katot bölgesinde elektrolite kadar uzanan çatlaklar tespit edilmiştir. Bu çatlaklar, arayüzey alanındaki artışla artması beklenen elektrokimyasal reaksiyon bölgelerindeki iyileşmeyi sınırlayarak performans kayıplarına neden olmuştur.

**Anahtar kelimeler:** Katı oksit yakıt pili, Elektrolit-elektrot arayüzey, Yüzey desenleme

### 1 Giriş

Membran elektrot grubu (MEG) olarak adlandırılan ve yoğun bir katı elektrolitin farklı iki yüzeyine kaplanmış gözenekli anot ve katot elektrotlarından oluşan bu yapı KOYP sisteminin elektrik üreten birimidir. Elektrokimyasal reaksiyonlar ise katalizör, elektrolit ve gaz fazlarının bir arada bulunduğu sınırlarda gerçekleşmektedir. Üçlü faz sınırları (ÜFS) olarak bilinen bu bölgelerin sayısı ve uzunluğu hücre performansı ile doğrudan ilişkili olduğundan ÜFS yoğunluğunun artırılması adına anot ve katot elektrotları; bir miktar elektrolit malzemesinin ilgili katalizörle karıştırılması yolu ile üretilmektedir. Bu yaklaşım elektrokimyasal reaksiyonların bütün anot ve katot hacminde gerçekleşebilmesinin önünü açsa da literatürde yer alan bilimsel çalışmalar söz konusu reaksiyonların esasında elektrolit-elektrot arayüzeyleri yakınlarında meydana geldiğini ortaya koymuştur [1-5]. Bu nedenle KOYP performansı açısından bu arayüzeyler kritik bir öneme sahip

### Abstract

In this study, solid oxide fuel cell (SOFC) electrolyte layers produced by tape casting method are pressed together with a metal mesh under different isostatic press pressures (10-60 MPa) to form surface patterns on the electrolyte. Effects of isostatic press pressure are investigated via profilometer, performance, impedance and microscopic analyses. Electrochemical measurements show that all cells with patterned electrolyte outperform the reference cell. The analyzes performed reveal that the improvement in cell performance is a result of the locally reduced electrolyte thickness as well as the increased electrolyte-electrode interface areas with surface patterning. The cell with patterned electrolyte pressed at 30 MPa pressure shows the highest peak performance of 0.373 W/cm<sup>2</sup>. For the reference cell, this value is measured as 0.320 W/cm<sup>2</sup>. At higher pressing pressures, cracks extending to the electrolyte are detected, especially in the cathode region, depending on the increased pattern depth. These cracks cause performance losses by limiting the improvement in the electrochemical reaction zones, which are expected to increase with the increase in the interfacial areas.

**Keywords:** Solid oxide fuel cells, Electrolyte-electrode interface, Surface patterning

olmaktadır. Bu kapsamda KOYP elektrolit-elektrot arayüzeylerinin yüzey alanlarının artırılması ve bu sayede ÜFS yoğunluğunun ve dolayısı ile KOYP performansının iyileştirilmesi literatürde birçok çalışmaya konu olmuştur. Bu çalışmalarda elektrolit veya anot yüzeylerinin farklı tekniklerle modifiye edildiği dikkat çekmektedir.

Elektrolit yüzey desenlenmesinin ele alındığı çalışmalar arasında Dai vd. [6] sentezledikleri itriyum oksit ile stabilize edilmiş zirkonyum oksit (YSZ) tozlarını kullanarak toz presleme yöntemi ile YSZ elektrolit destekler üretmiştir. 1450 °C sıcaklıkta 2 saatlik bir sinterlemenin ardından 20 mm çapa ve 1 mm kalınlığa sahip bu desteklerin yüzeylerine hazırlanan bir YSZ çözümü kullanılarak sprey yöntemi ile çukurlu bir YSZ tabakası biriktirilmiştir. Elektrokimyasal performans ölçümleri, modifiye edilmiş YSZ elektrolit desteğe sahip hücrelerin geleneksel olanlara kıyasla üç katından daha büyük bir maksimum güç yoğunlukları sergileyebileceğini ortaya koymuştur. Elde edilen yüksek

\* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: cigdemtimurkutluk@ohu.edu.tr (Ç. Timurkutluk)  
Geliş / Recieved: 13.09.2022 Kabul / Accepted: 19.10.2022 Yayınlanma / Published: 15.01.2023  
doi: 10.28948/ngumuh.1174595

hücre performansı elektrot ve elektrolit arasındaki arayüzey alanlarındaki genişlemeyle artan ÜFS ile açıklanmıştır. Benzer bir çalışmada Wang vd. [7] üretimi tamamlanmış düz YSZ elektrolitin bir yüzeyine alev püskürtme tekniği ile YSZ parçacıkları biriktirmiştir. Bu yüzeyin katot ile kaplandığı hücrenin performansı düz elektrolitli olan referans hücre ile karşılaştırılmış ve katot polarizasyon direncinde %43'e varan iyileşmelerin olduğu tespit edilmiştir. Bu durum yine elektrolitin etkin yüzey alanının iyileştirilmesine bağlı olarak artan ÜFS'ye dayandırılmıştır. Bir başka elektrolit-katod arayüzey modifikasyonu çalışmasında Lee vd. [8] litografi yöntemi yardımı ile YSZ elektrolitin bir yüzeyinde piramit, çizgi ve prizma desenleri oluşturmuştur. Gerçekleştirilen testler, çizgi desenli elektrolit içeren hücrenin en yüksek performansı sergilediğini gösterirken bu performansın referans hücrenin iki katından daha büyük olduğu dikkat çekmektedir. Xu vd. [9] ve Tsumori vd. [10] ise KOYP elektrolit üzerinde benzer mikro ölçekli desenlerin mikro toz baskı yöntemi ile de üretilebileceğini rapor etmiştir. Kum püskürtme [11, 12], mürekkep püskürtmeli baskı [13, 14], lazer işleme [15] ve spin kaplama [16] artırılmış yüzey alanına sahip KOYP elektrolit üretimi için literatürde kullanılan diğer yöntemler olarak dikkat çekmektedir.

KOYP anot yüzey modifikasyonuna odaklanan çalışmalar arasında Seo vd. [17] toz presleme yöntemi ile imal ettikleri NiO-YSZ anot destek üzerine eklemeli imalat yolu ile oluklu bir NiO-YSZ tabakası oluşturmuştur. Daha sonra bu tabakanın elektrolit ve katotla kaplanması sonucunda üretilen hücre test edilmiş ve düz anot destek içeren hücreye göre yaklaşık %40 daha yüksek bir performans sergilediği bulunmuştur. Empedans ölçümleri artan hücre performansının %13,5 civarında genişletilen elektrolit-elektrot arayüzey alanının bir sonucu olarak azalan ohmik ve aktivasyon dirençlerinden kaynaklandığını göstermiştir. Zhang vd. [18] şerit döküm ile imal edilen NiO-YSZ anot destek yüzeyini lazer işleme ile pürüzlendirmiştir. Lazer gücü ile farklı derecelerde yüzey pürüzlülüğü kazandırılmış anot destek içeren hücrelerin performansının pürüzlülükle arttığı belirlenmiş ve elde edilen en yüksek pürüzlülükteki performans iyileşmesinin 800 °C çalışma sıcaklığında %47 olduğu görülmüştür. Aynı metotla anot destek üzerinde çukurlar da oluşturulmuş olup bu destek kullanılarak üretilen hücre performansındaki artışın ise yine 800 °C çalışma sıcaklığında %55 olduğu sonucuna varılmıştır. Benzer bir çalışmada Jang vd. [19] NiO-GDC (gadolinium katkılanmış seryum oksit) anot işlevsel tabaka yüzey pürüzlendirilmesine odaklanmıştır. CeO<sub>2</sub>-GDC anot destek üzerine daldırma kaplama yöntemi ile kaplanan işlevsel tabakadaki pürüzlülük, 10 µm'den daha büyük karbon partiküllerin ilgili solüsyona eklenmesi ile elde edilmiştir. Performans ölçümleri, pürüzlü anot işlevsel tabaka içeren hücrenin referans hücrenin yaklaşık iki katı kadar bir güç yoğunluğu üretebildiğine işaret etmiştir. Elde edilen yüksek performans elektrolit ve anot işlevsel tabaka kontak alanındaki artışla açıklanmıştır.

Yukarıda özetlendiği gibi literatürde yer alan KOYP elektrolit-elektrot arayüzey iyileştirilmesi konulu çalışmalarda gerçekleştirilen yüzey modifikasyonları, anot veya elektrolit üretiminin ardından ek bir ekipman / cihaz /

proses ile sağlanmaktadır. Bu durum ekstra zaman ve maliyeti de beraberinde getirmektedir. Bu çalışmada ise şerit döküm ile imal edilmiş elektrolit yüzeyi piyasadan kolayca temin edilebilecek metal bir elek ile zaten üretim için gerekli aşamalardan biri olan laminasyon esnasında desenlendirilmiştir. Bu kapsamda izostatik pres için basınç değerlerinin desen oluşumu ve hücre performansına olan etkisi deneysel olarak incelenmiştir.

## 2 Materyal ve metot

### 2.1 Elektrolit destek üretimi ve desenlendirilmesi

Bu çalışmada elektrolit malzemesi olarak literatürde de sıklıkla kullanılan YSZ ((Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0,08</sub>(ZrO<sub>2</sub>)<sub>0,92</sub>) seçilmiştir. Elektrolit destekler, şerit döküm yöntemi ile üretilmiş olup bu amaçla öncelikle uygun bir döküm solüsyonu hazırlanmıştır. Satın alınan YSZ tozlarına (Tosoh, Tokyo, Japonya) uygun miktarda ayırıcı (balık yağı, Sigma-Aldrich, Münih, Almanya) ve çözücü (etanol ve metil etil keton karışımı, Sigma-Aldrich) eklenmiştir. Yüksek yoğunluklu polietilen şişeler içerisinde zirkonyum bilyeler eşliğinde 24 saatlik bir bilyeli değirmen uygulamasının ardından karışıma belli miktarlarda bağlayıcı (Butvar, Sigma-Aldrich) ve plastikleştirici (PEG, Sigma-Aldrich) ilave edilmiştir. İkinci kez 24 saat boyunca bilyeli değirmene maruz bırakılan karışım daha sonra manyetik karıştırıcıya aktarılarak döküm için istenilen viskoziteye getirilmiştir. Hazırlanan elektrolit bulamacı bir şerit döküm cihazı yardımı ile 190 µm bıçak aralığında Mylar tabaka üzerine dökülmüş ve oda koşullarında 30 dakika boyunca kurutulmuştur. Yaklaşık 40 µm kalınlığındaki kurutulmuş YSZ şeritleri bir maket bıçağı yardımı ile istenilen boyutlarda kesilerek spatül kullanılarak Mylar film üzerinden alınmıştır. Referans hücrede elektrolit destek olarak kullanılmak üzere; elde edilen 8 adet elektrolit film üst üste konulmuş ve tek eksenli bir pres cihazında 20 MPa basınç altında 4 dakika boyunca preslenmiştir. Laminasyon işlemi, 50 MPa basınç ve 50 °C sıcaklıkta 4 dakika boyunca gerçekleştirilen izostatik presleme ile tamamlanmıştır. Laminasyon sonrasında elektrolit destekler bir lazer kesme cihazı yardımı ile 30 mm çapında diskler halinde kesilmiştir.

Desenli elektrolitlerin üretiminde ise 8 adet YSZ elektrolit şeritlerinin üzerine izostatik presleme adımı metal bir örgü elek (tel çapı: 0,575 mm, elek aralığı: 2 mm x 2 mm, Magnex, Japonya) yerleştirilmiştir. İzostatik pres basıncının desenleme ve hücre performansı üzerindeki etkisinin incelenmesi adına farklı basınçlarda (10-60 MPa) preslenmiş desenli elektrolit destekler imal edilmiştir. Pres sıcaklık ve süresi ise düz elektrolite benzer şekilde sırası ile 50 °C ve 4 dakika olarak sabit tutulmuştur. Gerek düz gerekse de desenli elektrolit desteklerin sinterlenmesi 1400 °C sıcaklıkta 5 saat bekletme ile sağlanmıştır. Farklı basınçlar altında desenlenen elektrolit destekler, bu basınçlara uygun olarak E10-E60 olarak adlandırılmıştır.

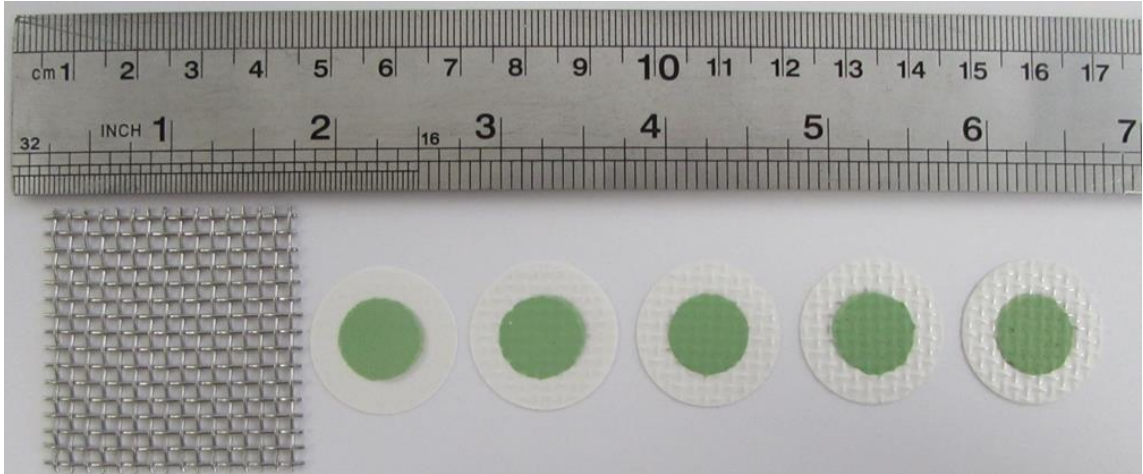
### 2.2 MEG ve hücre imalatı

Hazırlanan desenli ve referans elektrolit destekler üzerine her ikisi de işlevsel ve akım toplayıcı olmak üzere iki tabakadan oluşan anot ve katot elektrotları ipek baskı tekniği ile kaplanarak KOYP MEG'ler üretilmiştir. Anot işlevsel

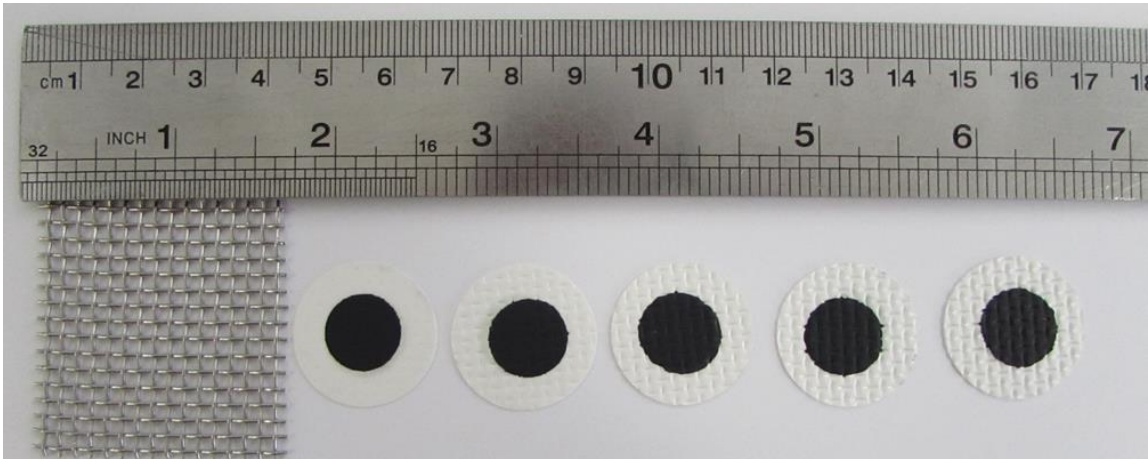
tabaka olarak ağırlıkça eşit oranda NiO (NiO-F, Novamet, New Jersey, ABD) ve YSZ tozları tartılarak etil selüloz bağlayıcı ve terpineol (her ikisi de Sigma-Aldrich) çözücü ile karıştırılmıştır. 18 saat bilyeli değirmende karıştırılan solüsyon daha sonra üç milli değirmenden geçirilerek homojenize edilmiştir. Elde edilen anot işlevsel tabaka ipek baskı pastası elektrolit desteklerin elek konulmamış yüzeylerine bir ipek baskı cihazı yardımı ile kaplanmıştır. 100 °C sıcaklıkta kurutulan anot işlevsel tabaka üzerine benzer şekilde hazırlanan NiO-YSZ (kütlece %80-%20) anot akım toplayıcı tabaka ipek baskı yöntemi ile uygulanmıştır. Her iki anot tabakası daha sonra 1250 °C sıcaklıkta 3 saat boyunca sinterlenmiştir. Anot tabakalarına benzer şekilde LSM( $[La_{0.80}Sr_{0.20}]_{0.95}MnO_{3-x}$ , Nexceris, Ohio, ABD)-YSZ (kütlece %50-%50) katot işlevsel ve LSM-YSZ (kütlece %90-%10) katot akım toplayıcı tabakalar sırası ile elektrolitin elek preslenmiş yüzeyine ipek baskı tekniği ile kaplanmıştır. Katot tabakalarının sinterlenmesi 1050 °C sıcaklıkta 2.5 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Deneysel hataları en aza indirmek adına bütün elektrolitler aynı anot ve katot pasta ile kaplanmış olup kaplamalarda aynı miktarda pasta kullanılmıştır. MEG'lerin aktif alanı 1 cm<sup>2</sup> olarak ayarlanmıştır. Elektrolit desteklere uygun şekilde desenli elektrolite sahip MEG'ler, M10-M60 olarak adlandırılmıştır.

### 2.3 Test ve karakterizasyon

E10-E60 elektrolit desteklerin 10 mm x 10 mm alanındaki yüzeyleri bir profilometre (Bruker Nano Surfaces Dektak XT, Santa Barbara, ABD) yardımı ile taranmış ve yüzey özellikleri belirlenmiştir. MEG'lerin genel yapıları bir stereoskopik mikroskop (Leica EZ4 W, Leica Microsystems, Almanya) ile detaylı bir şekilde belirlenirken MEG performansları 0.3 NL/dak hidrojen ve 0.6 NL/dak hava altında 800 °C sıcaklığındaki bir test fırınında ölçülmüştür. Performans ölçümlerinde referans MEG ve M10-M60, üzerlerinde akış kanalları bulunan Crofer 22 APU'dan (ThyssenKrupp, Germany) imal edilmiş iki son plaka arasına yerleştirilmiştir. Crofer elek (tel çapı: 0.2 mm, kalınlık: 50 (tabaka/inç), Magnex, Japonya) ve gözenekli nikel (%50 gözeneklilik, Magnex, Japonya) sırası ile katot ve anot akım toplayıcı elek olarak kullanılmış olup sızdırmazlık Thermiculite (Flexitallic, Cleckheaton, Birleşik Krallık) ile sağlanmıştır. Elektrolit desteklere uygun şekilde desenli elektrolite sahip hücreler H10-H60, desensiz elektrolit içeren hücre ise referans hücre olarak adlandırılmıştır. Performans ölçümlerini takiben hücrelerin empedans dataları da açık devre altında 0.1 Hz ile 250 kHz arasındaki frekanslarda elde edilmiştir.



(a)

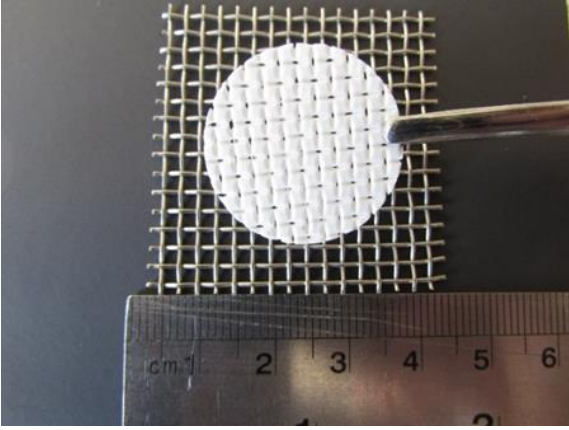


(b)

Şekil 1. Desenli elektrolit içeren MEG'lerin anot (üst) ve katot (alt) yüzey fotoğrafları (soldan sağa M10-50)

### 3 Bulgular ve tartışma

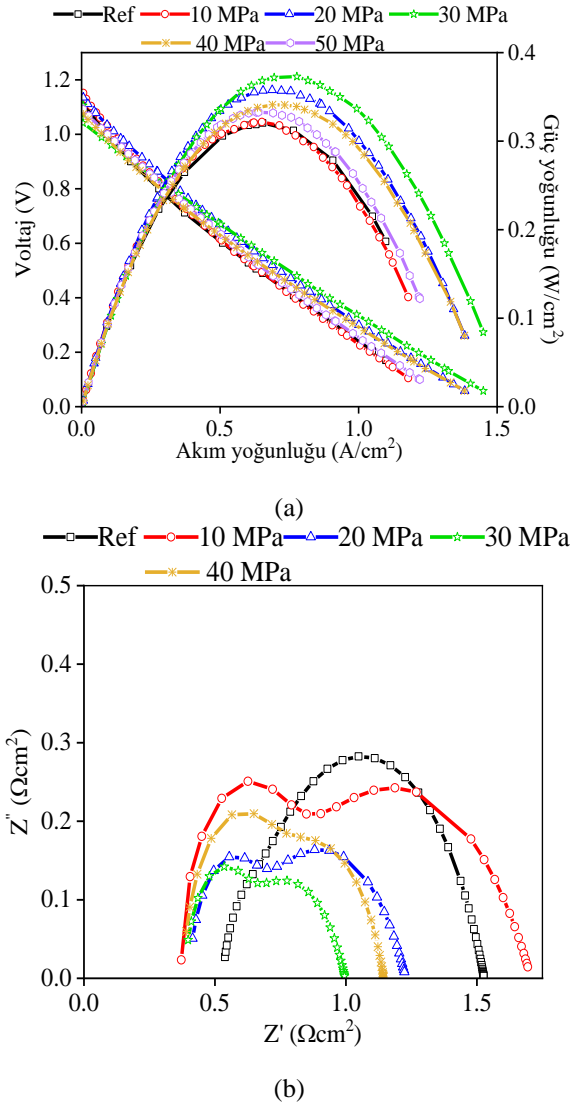
Üretimi tamamlanan M10-M50 fotoğrafları ise kullanılan metal örgü eleklerle birlikte Şekil 1’de verilmiştir. E10-E50’nin elek uygulanmış (ön yüz) ve uygulanmamış (arka yüz) yüzeylerine ait haritalar ise Şekil 4’te verilmiştir. 60 MPa basınç altında şekillendirilen E60’da ise yırtılmalar meydana geldiği için (Şekil 2) bu desteği içeren MEG ve hücre üretimi yapılmamıştır. Bu durum 60 MPa ve üzeri izostatik presleme basınçlarında bu çalışmada incelenen şerit döküm kalınlığı ve şerit sayısı gibi parametreler altında hasarsız bir elektrolit destek üretilmeyeceğini ortaya koymaktadır. Söz konusu yırtılmalar yüksek presleme basıncına bağlı olarak örgü elekteki çıkıntılarının elektrolit şeritlerini delmesiyle açıklanmıştır. Diğer örneklerde ise gerek izostatik pres gerekse de sinterleme sonrasında gözle görünür bir sorun olmadığı tespit edilmiştir.



Şekil 2. İzostatik pres sonrasında E60 fotoğrafı

Her ne kadar izostatik pres sırasında elektrolitin tek bir yüzeyine elek yerleştirilmiş olsa da elektrolitin her iki yüzeyinde de düzgün desenlerin oluştuğu görülmektedir. Bu durum presleme sırasında elek yapısından kaynaklanan moment etkisiyle açıklanabilir. Fakat eleklerle temas eden yüzeyde çalışılan bütün pres basınçları altında beklenildiği gibi daha yüksek pürüzlülük değerleri elde edilmiştir. Öte yandan artan pres basıncı ile her iki elektrolit yüzeyinin pürüzlülük değerleri artmaktadır. Bu durum elektrolit yüzey alanının da pres basıncı ile arttığına işaret etmektedir. Bu nedenle yüksek pürüzlülüğe sahip elektrolit destekler üzerine inşa edilen hücrelerin daha yüksek bir performans ortaya koyması beklenmektedir. Fakat Şekil 3’te verilen performans sonuçlarında daha farklı bir davranış gözlemlenmektedir.

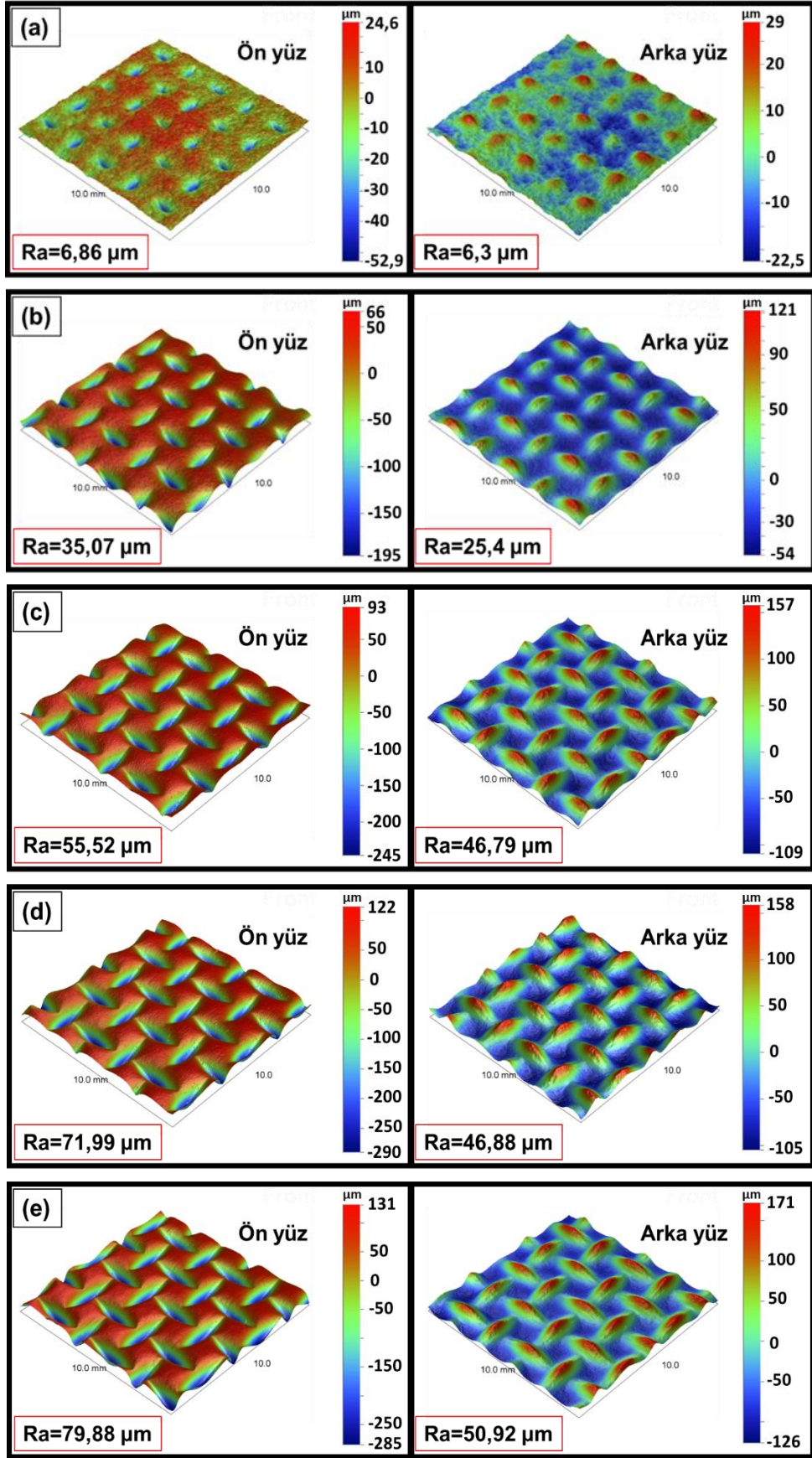
Bütün hücrelerin açık devre potansiyellerinin teorik değere yakın olduğu görülmektedir. Bu nedenle eleklerle desenlendirmenin 60 MPa altındaki preslemelerde istenilen yoğun bir elektrolit üretimine engel olmadığı ve hücrelerin sızdırmazlığının iyi bir şekilde sağlandığı belirlenmiştir. Desenlendirilmiş elektrolit içeren bütün hücrelerin referans hücresinden daha yüksek performanslar sergilediği de net bir biçimde görülmektedir. Bu durum artan elektrolit yüzey alanına bağlı olarak iyileşen anot ve katot elektrokimyasal



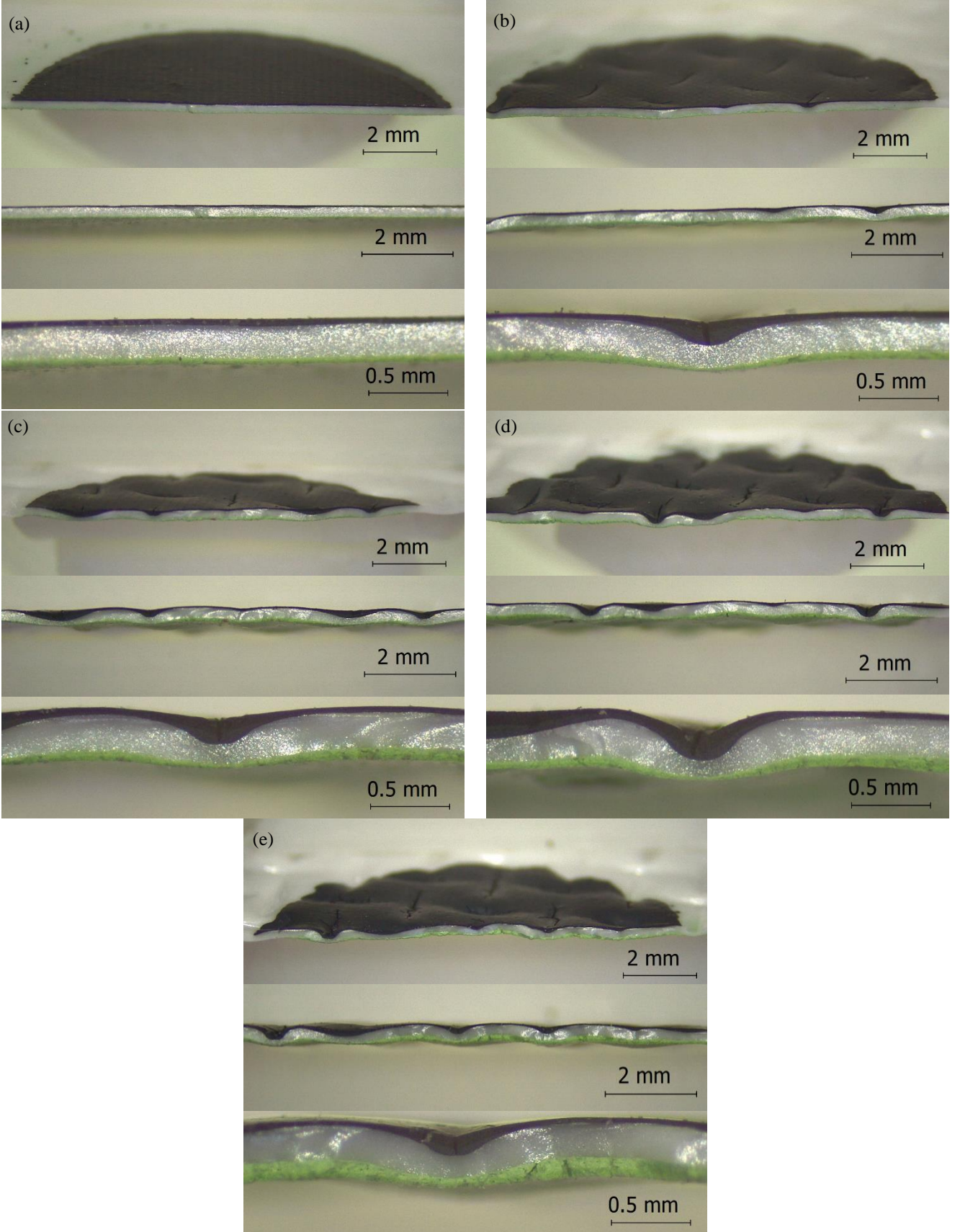
Şekil 3. H10-H50 performans (a) ve empedans (b) sonuçları

reaksiyon bölgelerinden kaynaklanmaktadır. Artan pres basıncı ile her ne kadar daha yüksek elektrolit yüzey alanı oluşturulsa da Şekil 4’de verilen yüzey pürüzlülük verilerinden de anlaşılacağı üzere bu durum aynı zamanda oluşturulan desenlerin derinliklerinin de pres basıncı ile artması anlamına gelmektedir. Şekil 5’te verilen mikroskop görüntülerinde söz konusu derinlik artışı net bir şekilde görülmektedir. Ayrıca, bu bölgeler anot ve katot ile kaplandıkları için artan pres basıncı ile daha kalın anot ve katot tabakaları ortaya çıkmıştır.

20 MPa ve üzeri pres basınçlarında özellikle katot yüzeylerinde çatlaklar oluştuğu, 30 MPa üzeri pres basınçlarında ise bu çatlakların elektrolit yüzeyine kadar ilerlediği tespit edilmiştir. Elektrolitlerin nispeten daha düşük yüzey pürüzlülüğüne sahip yüzeylerine kaplanan anot bölgesinde ise daha düşük desen derinlikleri söz konusu olduğu için sadece 50 MPa pres basıncında benzer çatlakların oluştuğu belirlenmiştir



Şekil 4. E10-E50 (a-e) yüzey profilleri



Şekil 5. M10-M50 (a-e) kesit detayları

Ortaya çıkan bu çatlaklar ÜFS azalması ve dolayısı ile elektrolit-elektrot arayüzey alanlarındaki iyileşmenin doğrudan performansa yansıtılamaması ile sonuçlanmıştır. Şekil 3(a)'da verilen performans sonuçlarından da 30 MPa üzeri pres basınçlarında bu hasarların artan elektrolit-elektrot yüzey alanını baskıladığı açıkça anlaşılmaktadır. Bu nedenle desenli hücrelerin performansı 30 MPa pres basıncına kadar iyileşen arayüzey alanına bağlı olarak düzenli bir şekilde artarken, daha yüksek pres basınçlarında artan çatlaklar nedeni ile hücre performanslarında düzenli bir azalma meydana gelmiştir. Anot ve katot tabakalarında meydana gelen çatlamlar ise artan tabaka kalınlıklarına bağlanmıştır. Elektrotların kaplanmasında kullanılan ipek baskı yönteminin özellikle derinliğin yüksek olduğu bölgelerde tam bir dolgu sağlamadığı düşünülmektedir. Başka bir ifade ile elektrot kaplama sırasında ragle, ipek baskı eleğinden geçen elektrot solüsyonlarına derin kısımlarda elek esnekliğine bağlı olarak yeterli baskıyı uygulayamamakta ve bunun sonucunda sinterleme sırasında çatlamlar meydana gelmektedir. Referans hücre ve H10-H50'nin 800 °C çalışma sıcaklığındaki maksimum güç yoğunlukları sırası ile 0,320 W/cm<sup>2</sup>, 0,322 W/cm<sup>2</sup>, 0,358 W/cm<sup>2</sup>, 0,373 W/cm<sup>2</sup>, 0,341 W/cm<sup>2</sup> ve 0,332 W/cm<sup>2</sup> olarak ölçülmüştür. En yüksek performansı ortaya koyan H30'daki performans iyileşmesi ise referans hücreye göre ~ %16 olarak hesaplanmıştır. Bu kapsamda bu çalışmada önerilen basit, maliyet etkin ve uygulanabilir bir yöntemle önemli bir performans iyileşmesi elde edilebileceği anlaşılmaktadır.

H10-H50'ye ait empedans dataları ise Şekil 3(b)'de sunulmuştur. Karşılaştırma amaçlı olarak referans hücreden elde edilen sonuçlar da şekilde verilmiştir. Toplam dirençlerin hücre performansları ile uyumlu olarak değiştiği görülmektedir. Eğrilerin x-eksenini yüksek frekansta ilk kestiği kısım olan ohmik dirençler göz önüne alındığında ise elek ile preslenmiş elektrolitlere sahip hücrelerin referans hücreye göre daha düşük ohmik direnç değerleri sergilediği belirlenmiştir. Bu durum Şekil 5'te net bir şekilde görülen ve lokal olarak azalan elektrolit kalınlığından kaynaklanmaktadır. Bu kapsamda desenli elektrolite sahip hücrelerin performansları, iyileşen arayüzey alanının yanı sıra incelen elektrolit kalınlığının da etkin olduğu düşünülmektedir. 30 MPa pres basıncına kadar artan elektrolit-elektrot yüzey alanına bağlı olarak eğrilerin x-eksenini kestiği iki nokta arasındaki mesafe ile ifade edilen elektrot dirençlerinde düzenli bir azalma oluşurken, pres basıncının daha yükseklere çıkması ile artan çatlakların daha etkin olmasının bir sonucu olarak elektrot dirençleri de artmaktadır. Öte yandan bütün MEG'lerin düşük frekansta en sağdaki eğri olarak ortaya çıkan gaz difüzyon direncinin nispeten yüksek olduğu da dikkat çekmektedir. Bu durum gerek anot gerekse de katot gözenek yapısının iyileştirilmesi gerektiğine işaret etmektedir.

#### 4 Sonuçlar

Bu çalışmada ek bir cihaz, proses veya yüksek maliyetli bir kalıp gerektirmeyen basit bir yöntemle KOYP elektrolit desteklerin desenleme yolu ile yüzey alanlarının artırılması konu edilmiştir. Şerit döküm yolu ile imal edilen

elektrolitlerin bir yüzeyine örgü elek yerleştirilerek izostatik preslenmesine dayanan bu teknikte artan elektrolit-elektrot arayüzey alanları sayesinde hücre performanslarının da iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda izostatik pres basıncının desenleme, hücre yapısı ve elektrokimyasal performans üzerindeki etkileri deneysel olarak incelenmiştir. Profilometre sonuçları artan pres basıncı ile yüzey pürüzlülüğünün ve dolayısı ile yüzey alanındaki iyileşmenin arttığını ortaya koymuştur. Bu nedenle performans ölçümlerinde desenli elektrolite sahip olan bütün hücreler, referans hücreden daha yüksek bir performans ortaya koymuştur. Empedans sonuçları ise artan arayüzey alanına bağlı olarak şarj transfer direncinin yanı sıra mikroskop incelemeleri ile de doğrulanan lokal olarak azalan elektrolit kalınlığının bir sonucu olarak ohmik dirençteki azalmayı da işaret etmektedir. Fakat 30 MPa üzerindeki pres basınçlarında hücre performansları azalan bir eğilim sergilemiştir. Gerçekleştirilen stereoskopik mikroskop analizleri bu basınç üzerindeki preslemelerde özellikle katot yapısında elektrolite kadar uzanan çatlamlar olduğunu ortaya çıkarmıştır. Bu çatlaklar iyileşen arayüzey özelliklerini baskılayarak yüksek pres basınçlarında imal edilen hücrelerde performans kayıplarına neden olmuştur. Bu kapsamda 0.373 W/cm<sup>2</sup>'lik en yüksek performansı elektrolit tabakası 30 MPa basınçta elek ile birlikte preslenen desenli elektrolite sahip hücre sergilerken bu değer referans hücreden ~ %16 daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Özellikle katot ipek baskı çamurunun ve/veya ipek baskı proses parametrelerinin optimize edilmesi ile katotta oluşan çatlakların ortadan kaldırılarak daha yüksek performans değerlerine ulaşılması mümkün görülmektedir. İzostatik pres sıcaklığı ve süresi de optimize edilmesi gerek diğer parametreler olarak ön plana çıkmaktadır.

#### Çıkar çatışması

Yazarlar çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

#### Benzerlik oranı (iThenticate): %5

#### Kaynaklar

- [1] M. Brown, S. Primdahl and M. Mogensen, Structure/performance relations for Ni/yttria-stabilized zirconia anodes for solid oxide fuel cells. Journal of The Electrochemical Society, 147, 475-485, 2000. <https://doi.org/10.1149/1.1393220>.
- [2] M. Kishimoto, H. Iwai, M. Saito and H. Yoshida, Characteristic length of oxide-ion conduction for prediction of active thickness in SOFC anode. ECS Transactions, 57, 2515-2525, 2013. <https://doi.org/10.1149/05701.2515ecst>.
- [3] K. Yuan, Y. Ji and J.N. Chung, Physics-based modeling of a low-temperature solid oxide fuel cell with consideration of microstructure and interfacial effects. Journal of Power Sources, 194, 908-919, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.05.045>.
- [4] T. Kenjo, S. Osawa and K. Fujikawa, High temperature air cathodes containing ion conductive oxides. Journal of The Electrochemical Society, 138, 349-355, 1991. <https://doi.org/10.1149/1.2085587>.

- [5] A. Konno, H. Iwai, M. Saito and H. Yoshida, Effect of characteristic lengths of electron, ion, and gas diffusion on electrode performance and electrochemical reaction area in a solid oxide fuel cell. *Heat Transfer*, 41, 700-718, 2012. <https://doi.org/10.1002/htj.20373>.
- [6] H. Dai, S. He, H. Chen and L. Guo, A novel method of modifying electrolyte surface at mesoscale for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Ceramics International*, 42, 2045-2050, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.09.057>.
- [7] X. M. Wang, C. J. Li, C. X. Li and G. J. Yang, Microstructure and electrochemical behavior of a structured electrolyte/LSM-cathode interface modified by flame spraying for solid oxide fuel cell application. *Journal of Thermal Spray Technology*, 19, 311-316, 2010. <https://doi.org/10.1007/s11666-009-9373-7>.
- [8] C. Lee, S. S. Shin, J. Choi, J. Kim, J. W. Son, M. Choi and H. H. Shin, A micro-patterned electrode/electrolyte interface fabricated by soft-lithography for facile oxygen reduction in solid oxide fuel cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 8, 16534-16541, 2020. <https://doi.org/10.1039/D0TA03997G>.
- [9] Y. Xu, F. Tsumori, T. Osada and H. Miura, Improvement of solid oxide fuel cell by imprinted micropatterns on electrolyte. *Micro & Nano Letters*, 8, 571-574, 2013. <https://doi.org/10.1049/mnl.2013.0310>.
- [10] F. Tsumori, Y. Xu, Y. Tanaka, T. Osada and H. Miura, Micrometer-scale imprinting process for ceramic sheet from powder compound material. *Procedia Engineering*, 81, 1433-1438, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.10.169>.
- [11] A. Konno, H. Iwai, K. Inuyama, A. Kuroyanagi, M. Saito, H. Yoshida, K. Kodani and K. Yoshikata, Mesoscale-structure control at anode/electrolyte interface in solid oxide fuel cell. *Journal of Power Sources*, 196, 98-109, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.07.025>.
- [12] H. Iwai, A. Kuroyanagi, M. Saito, A. Konno, H. Yoshida, T. Yamada and S. Nishiwaki, Power generation enhancement of solid oxide fuel cell by cathode-electrolyte interface modification in mesoscale assisted by level set-based optimization calculation. *Journal of Power Sources*, 196, 3485-3495, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.12.024>.
- [13] N. M. Farandos, L. Kleiminger, T. Li, A. Hankin and G. H. Kelsall, Three-dimensional Inkjet Printed Solid Oxide Electrochemical Reactors. I. Yttria-stabilized Zirconia Electrolyte. *Electrochimica Acta*, 213, 324-331, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.07.103>.
- [14] F. Salari, A. B. Najafabadi, M. Ghatee and M. Golmohammad, Hybrid additive manufacturing of the modified electrolyte-electrode surface of planar solid oxide fuel cells. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 17, 1554-1561, 2020. <https://doi.org/10.1111/ijac.13527>.
- [15] J. A. Cebollero, R. Lahoz, M. A. Laguna-Bercero, J. I. Peña, A. Larrea and V. M. Orera, Characterization of laser-processed thin ceramic membranes for electrolyte-supported solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 13939-13948, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.12.112>.
- [16] W. P. Pan, Z. Lü, Y. H. Zhang, X. Q. Huang, B. Wei, Z. H. Wang and W. H. Su, Improved electrodes/electrolyte interfaces for solid oxide fuel cell by using dual-sized powders in electrolyte slurry. *Fuel Cells*, 12, 732-738, 2012. <https://doi.org/10.1002/fuce.201100205>.
- [17] H. Seo, H. Iwai, M. Kishimoto, C. Ding, M. Saito and H. Yoshida, Microextrusion printing for increasing electrode-electrolyte interface in anode-supported solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 450, 2020, 227682. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227682>.
- [18] Y. Zhang, G. Cai, Y. Gu, L. Ge, Y. Zheng, H. Chen and L. Guo, Modifying the electrode-electrolyte interface of anode supported solid oxide fuel cells (SOFCs) by laser-machining. *Energy Conversion and Management*, 171, 1030-1038, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.06.044>.
- [19] I. Jang, C. Kim, S. Kim and H. Yoon, Fabrication of thin films on an anode support with surface modification for high-efficiency intermediate-temperature solid oxide fuel cells via a dip-coating method. *Electrochimica Acta*, 217, 150-155, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.09.065>.

