



GÜÇLENDİRİLMİŞ İYON BOMBARDIMANI ve TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU ile KATI OKSİT YAKIT PİLİNİN ÜÇ BOYUTLU ANOT MİKRO YAPISININ OLUŞTURULMASI

Selahattin ÇELİK^{1,*}, Tolga ALTAN²

^{1,2} Makine Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Niğde, Türkiye

ÖZET

Katı oksit yakıt pillerinde (KOYP) hücre performansının düşmesinin en önemli nedenlerinden biri anot elektrotunun bozulmasıdır. Anot mikro yapısının iyileştirilmesi için çok uzun süreli deneyler yapılması gerektiğinin yanı sıra sayısal model geliştirilerek sonuçların tahmin edilmesi de mümkün olabilmektedir. Fakat sayısal modeller genelde makro ölçekte yapıldığı için mikro yapıyı tam olarak temsil edememektedir. Yeni bir teknik olan Güçlendirilmiş İyon Bombardımanı ve Taramalı Elektron Mikroskopunun (GİB-SEM) birlikte kullanılması ile KOYP anot mikro yapısının üç-boyutlu görüntüsü elde edilebilmektedir. Böylece gerçek mikroyapı üzerindeki sayısal çalışmaların yapılması mümkün hale gelmektedir. Bu çalışmada GİB-SEM tekniği kullanarak laboratuvar ölçeğinde imal edilmiş bir KOYP hücresinin anot elektrotunun üç-boyutlu mikro yapısının elde edilmiş basamakları gösterilmiştir.

Anahtar kelimeler: Katı oksit yakıt pili, Anot mikro yapısı, Güçlendirilmiş iyon bombardımanı, Taramalı elektron mikroskopu.

OBTAINING OF THREE DIMENSIONAL ANODE MICRO-STRUCTURE OF SOLID OXIDE FUEL CELL WITH FOCUSED ION BEAM-SCANNING ELECTRON MICROSCOPY

ABSTRACT

One of the main reasons for the performance loss in solid oxide fuel cells (SOFCs) is the degradation of the anode electrode. The optimization of the anode micro-structure requires many experimental works that take very long time. However, it is also possible to predict the results via numerical model developed. On the other hand, the modeling efforts generally consider macro-scale analyses and thus they do not exactly represent the micro-structure. The micro-structure of SOFC anode can now be obtained via a new technique called FIB-SEM (Focused Ion Beam- Scanning Electron Microscopy). This technology enables to perform numerical studies of the micro-structures. This paper presents the steps of obtaining 3-D microstructure of laboratory-scale SOFC anode by means of FIB-SEM technique.

Keywords: Solid oxide fuel cell, Anode micro structure, Focused ion beam, Scanning electron microscopy.

1. GİRİŞ

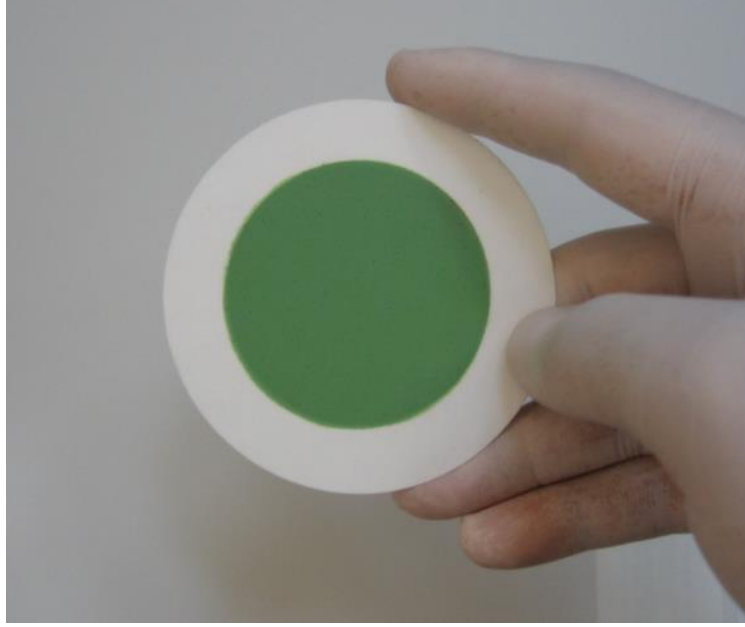
Bir KOYP hücresi membran elektrot grubu (MEG) olarak adlandırılan katı bir elektrolit ve membranla (elektrolit) ayrılmış iki elektrottan oluşmaktadır. Şekil 1 ve 2’de Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Prof. Dr. T. Nejat Veziroğlu Temiz Enerji Uygulama ve Araştırma Merkezi’nde üretilmiş KOYP MEG ve buna ait elektrot-elektrolit yapısının şematik yapısı gösterilmiştir. Katot bölgesinde havadan veya saf olarak sağlanan oksijen, oksijen iyonuna indirgenmektedir. Seramik tabanlı elektrolit bu iyonların iki elektrot arasında geçişine izin vermektedir. Anot bölgesinde ise hidrojen ve karbon monoksit, katottan gelen O⁻² iyonu ile oksitlenmektedir. Gözenekli elektrotlarda birçok fiziksel ve kimyasal olaylar aynı anda gerçekleşmektedir. Hidrojen, anottaki gözeneklerden nüfuz ederek elektrot, elektrolit ve gözenekğin birleşim noktası olan “üçlü faz bölgesi” olarak da adlandırılan bölgelere gelmektedir. Burada elektrokimyasal reaksiyona giren hidrojen, oksijen iyonları ile birleşerek suyu ve elektronları oluşturmaktadır. Bu esnada ayrışma sonrası elektronlar sistemdeki akış plakalarının yüzeye elektriksel teması ile katot tarafına geçmektedir. Katot bölgesindeki üçlü faz bölgelerinde ise bu elektronlar oksijen indirgenmesinde kullanılarak oksijen iyonlarının üretimini sağlamaktadır. Çevrimin tamamlanması için anot ve katot elektrotları dış bir devre ile

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: scelik@ohu.edu.tr

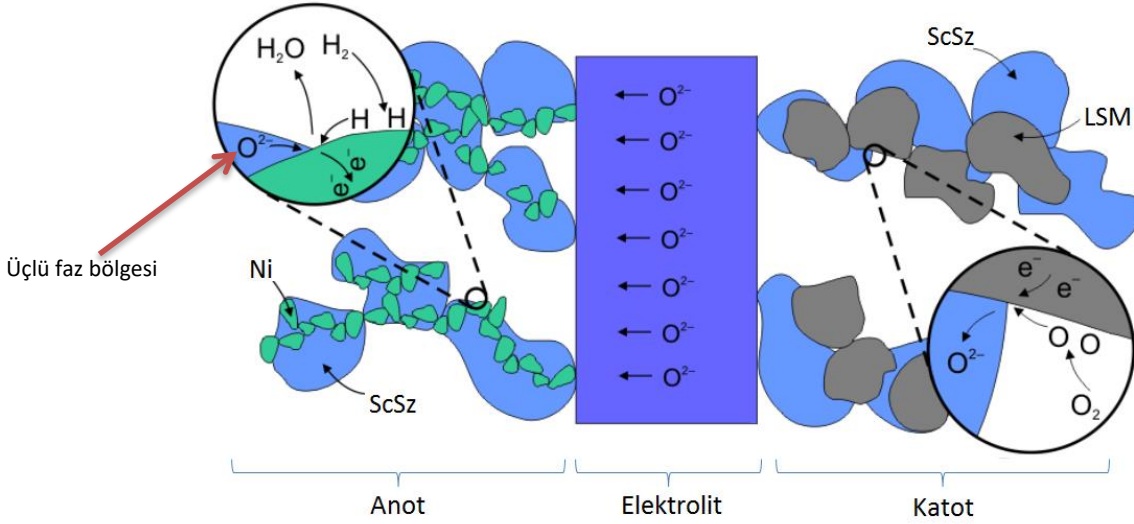
Geliş / Recieved: 21.08.2019 Kabul / Accepted: 26.10.2019 doi: 10.28948/ngumuh.608911

S. Çelik, T. Altan

interkonektör adı verilen akım toplayıcılar ile bağlanmaktadır. Bu döngü milisaniyelerde gerçekleşmekte ve anot-katot arasında dış devrede sürekli olarak dolaşan elektronlar ile elektrik enerjisi üretilmiş olmaktadır.



Şekil 1. Laboratuvarda imal edilmiş KOYP elektrolit-elektrot grubu fotoğrafı



Şekil 2. Katı oksit yakıt pili membran elektrot grubunun mikro yapısının şematik görünümü

Görüldüğü üzere sadece anot tarafında fiziksel, kimyasal, elektrokimyasal ve elektriksel olayların olduğu birçok bilim dalını ilgilendiren bir durum oluşmaktadır. Bu olayların oluşma hızının artması üçlü faz bölgesi sayısı ile doğru orantılı olup, bu durum sistemden birim zamanda daha çok elektron geçişine ve dolayısıyla performansın iyileşmesine yardımcı olacaktır.

Katı oksit yakıt pilleri için malzeme bilimi ve birçok farklı bilim dallarının ortak çalışmaları ile birçok elektrot malzemesi geliştirilmiştir. Literatürde en yaygın olarak kullanılan anot elektrot malzemesi gözenekli Nikel-YSZ karışımıdır. Bu karışım, yüksek performans için gerekli olan şartların çoğunu taşıdığı için yaygın olarak kullanılmaktadır. Anot elektrotunun sahip olması gereken en önemli özellikler; iyi bir katalitik aktivite, stabilite, iyonik iletkenlik ve gözeneklilik olarak sıralanabilir. Bu gereksinimlerin çoğunun davranışı parametrik deneysel çalışmalar ile araştırılarak geliştirilmesi mümkündür. Deneysel çalışmanın dışında daha pratik olan sayısal modeller çoğu zaman gerçeğin yerini tutmamaktadır. Bunun en önemli sebebi,

GÜÇLENDİRİLMİŞ İYON BOMBARDIMANI ve TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU ile KATI OKSİT YAKIT PİLİNİN ÜÇ BOYUTLU ANOT MİKRO YAPISININ OLUŞTURULMASI

elektrotların homojen olarak kabulünden gelmektedir. Gerçekte elektrot malzemeleri karmaşık bir yapıya sahiptir. Birebir bir elektrot modeli çıkarılması söz konusu olmadığı için modelleme çalışmaları genellikle makro boyutta yapılmıştır.

Son zamanlarda gelişen görüntüleme teknolojileri sayesinde KOYP elektrotları için X-RAY tomografi [1,2] ve genellikle GİB-SEM [3-11] teknikleri ile üç-boyutlu (3B) görüntüleme yapılabilmektedir. GİB-SEM tomografi tekniğinde fiziksel olarak kesilmiş bir hacimden GİB ve SEM birlikte kullanılarak kesit fotoğrafları toplanmakta ve bu kesit fotoğrafları hacim oluşturacak şekilde dijital ortamda birleştirilmektedir [6]. Bu görüntüleme tekniği çok yeni olmakla beraber literatürde KOYP için analizi yapılmış olan çalışmalar da bulunmaktadır. Bunlar arasında Clague ve ark. [12] KOYP için anot elektrotunu GİB-SEM metodu ile görüntülemiş ve tanecikler arasındaki gerilmeyi sayısal olarak çözümlenmişlerdir. GİB-SEM tekniği ile alınan görüntülerden sonra bu görüntülerin işlenerek 3B hale getirilmesi çok zahmet ve dikkat isteyen bir çalışma gerektirmektedir. Bu kapsamda Gunda ve ark. [13] KOYP için LSM katodun 3B GİB-SEM görüntülemesinin alınma tekniklerini ve analizin gerçek sonuca yaklaşması için dijital düzeltmelerin etkilerini incelemiştir.

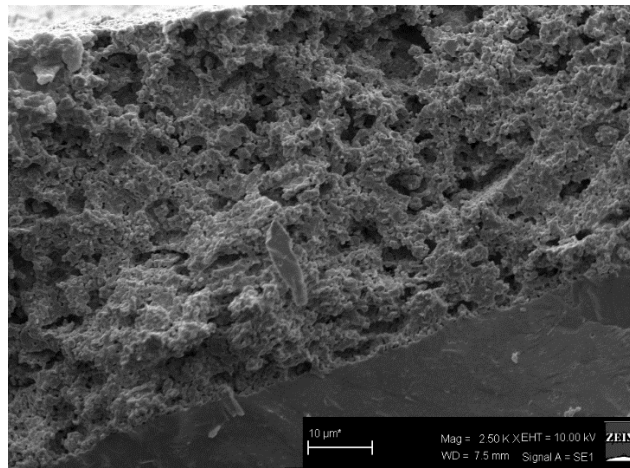
GİB-SEM tekniği ile 3B olarak alınan görüntüler farklı programlarda bir seri işlem ve kompozit karışımların elementlere göre renklendirilmesinden sonra katı hale dönüştürülebilmektedir. Resim formatından katı hale dönüştürülen mikro-yapı daha sonra sayısal simülasyon için de kullanılabilir. Carraro ve ark. [14] katot elektrotunu GİB-SEM metodu ile 3B olarak görüntüleyerek akış analizi yapmışlardır. Analizleri, 3B yapının yüksek performanslı bilgisayar gerektirdiği gerekçesiyle 1 boyutlu ve belirli aralıklardaki kesitlerden görüntüler alarak yapmışlardır. Analiz sonucunda oksijen iyon konsantrasyon dağılımları gösterilmiştir.

Bu çalışmada ise Niğde ÖHÜ Prof. Dr. T. Nejat Veziroğlu Temiz Enerji Uygulama ve Araştırma Merkezinde geliştirmiş olduğumuz KOYP'nin anot elektrotunun Güçlendirilmiş İyon Bombardımanı ve Taramalı Elektron Mikroskobu (Focused Ion Beam- Scanning Electron Microscopy (GIB-SEM)) kullanılarak gerçek mikro-yapısının oluşturulma süreci anlatılmıştır. Bu yöntem ile mikro-yapıdaki detaylar, karışım oranları, üçlü faz bölgeleri vb. özellikleri bakımından incelenmesine olanak sağlayacaktır. Ayrıca mikro-yapı bilgisayar ortamında sayısal simülasyon ile termal, elektrokimyasal ve mekanik olarak analiz edilebilecektir.

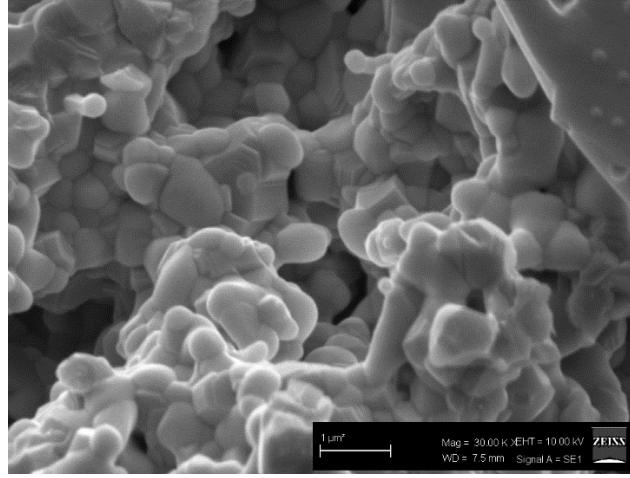
2. DENEYSEL ÇALIŞMA

2.1. 3B Görüntüleme İçin Numune Hazırlama

Görüntülemenin yapılacağı anot elektrotu Nikel oksit (NiO-indirgenmemiş) ve %8 mol itriyum oksit ile stabilize edilmiş zirkonyum oksit (8YSZ) karışımından oluşmaktadır. Laboratuvarımızda üretilen anot tabakası iki katmandan oluşmaktadır. Birinci katmanda kütlece %55 YSZ, %45 NiO varken, en üstteki ikinci katta %30 YSZ, %70 NiO bulunmaktadır. Şekil 3 ve Şekil 4'te KOYP membran elektrot grubunun Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi SEM laboratuvarında çekilmiş olan fotoğrafları gösterilmiştir.



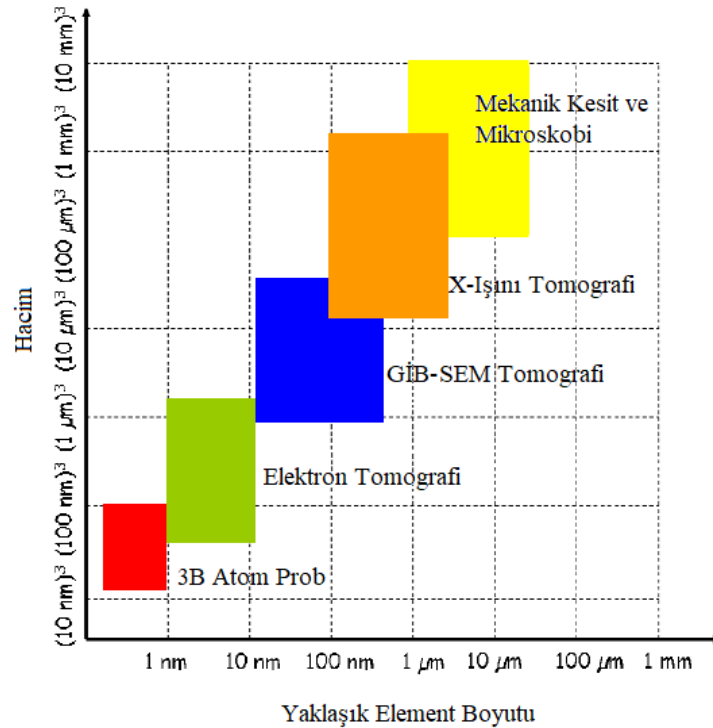
Şekil 3. KOYP anot/elektrolit kesiti SEM fotoğrafı



Şekil 4. KOYP anot elektrotu SEM fotoğrafı

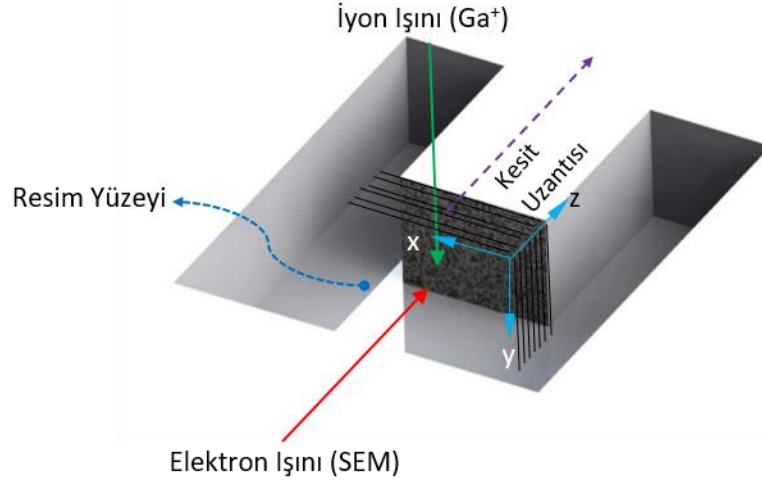
2.2. GİB-SEM Görüntü Alma

KOYP numuneleri laboratuvarında hazırlandıktan sonra Bilkent Üniversitesi UNAM’da “FEI” marka ve “Nova 600i Nanolab” model GİB-SEM cihazı kullanılarak 3B görüntüleme için analiz edilmiştir. 3B görsel haritalama tekniği ile GİB-SEM tomografi kullanılarak nano-metrik boyutta (~5-100 nm) çözünürlük elde edilebilmektedir (Şekil 5). Bu teknik ile 1000 μm^3 ’lük bir hacim için 3B yapının haritası çıkarılabilmektedir. GİB-SEM tekniği 2006 yılından bu yana 3B malzeme analizi için kullanılmaktadır. Şekil 6’da görüldüğü üzere belirli aralıklarla (~5 nm) GİB ile (Ga^+ iyonları ile) yapı dilimlenmektedir. Bu dilimlerin kesit fotoğrafları SEM tekniği kullanılarak fotoğraflanmaktadır. $10 \times 10 \times 10 \mu\text{m}^3$ hacim olacak şekilde z doğrultusunda yeterince fotoğraf toplandıktan sonra görüntüler dijital ortamda işlenerek sıralanmaktadır. Bu fotoğrafların sıraya dizilmesi ile hacimsel bir boyut oluşmaktadır. Şekil 7’de GİB-SEM tekniği kullanılarak 3B görüntü elde etme yöntemi şematik olarak gösterilmiştir.



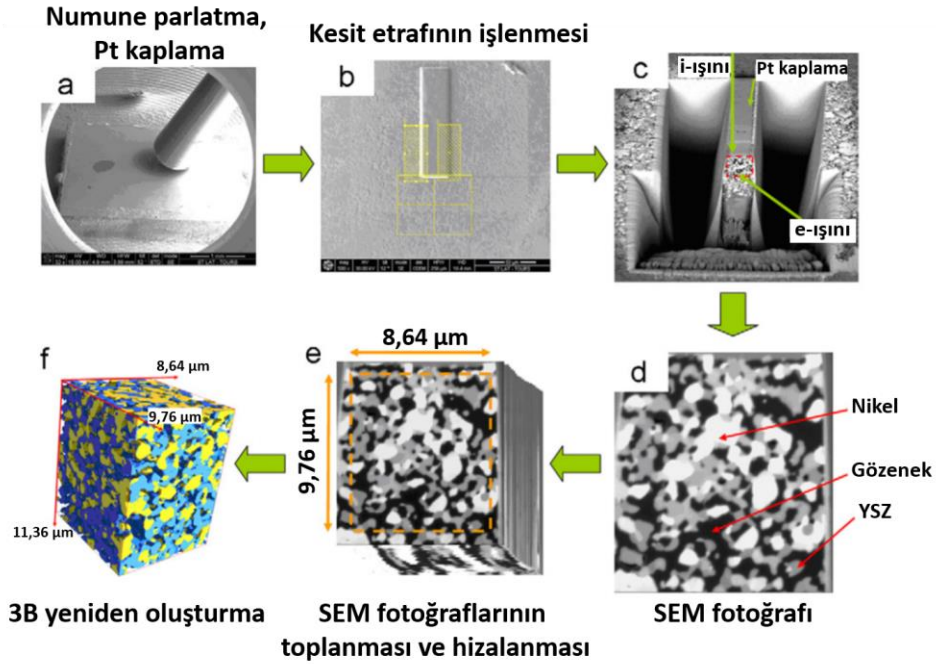
Şekil 5. Görüntüleme yöntemlerinin karşılaştırılması [15]

GÜÇLENDİRİLMİŞ İYON BOMBARDIMANI ve TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU ile KATI OKSİT YAKIT PİLİNİN ÜÇ BOYUTLU ANOT MİKRO YAPISININ OLUŞTURULMASI



Şekil 6. 3B GİB-SEM tomografi prensibi

GİB-SEM tekniği ile elde edilen 10 μm 'lik genişliğindeki KOYP anot elektrotunun fotoğraflarından bazıları Şekil 8'de gösterilmiştir. Daha sonra bu 2 boyutlu fotoğraflar Avizo 3D, Amira 3D, Simpleware, ParaView vb. bilgisayar programları yardımıyla 3B hale dönüştürülebilmektedir. Elde edilen 3B temsili mikro-yapının görüntü kalitesi birim hacim için ne kadar fazla fotoğraf elde edilirse o kadar fazla olmaktadır. Bu çalışma kapsamında belirtilen boyut için 5 nm ilerleme aralığı ile 200 adet fotoğraf toplanmıştır. Daha sonra Amira 3D ile fotoğraflar 3B step dosyasına dönüştürülmüştür. Şekil 9, 10 ve 11'de sırasıyla NiO, YSZ ve NiO-YSZ karışımından oluşan 3B görüntüler gösterilmiştir. Şekil 12'de mikro-yapıdaki gözenekler de belirginleşmesi için doldurulmuş ve renklendirilmiştir.

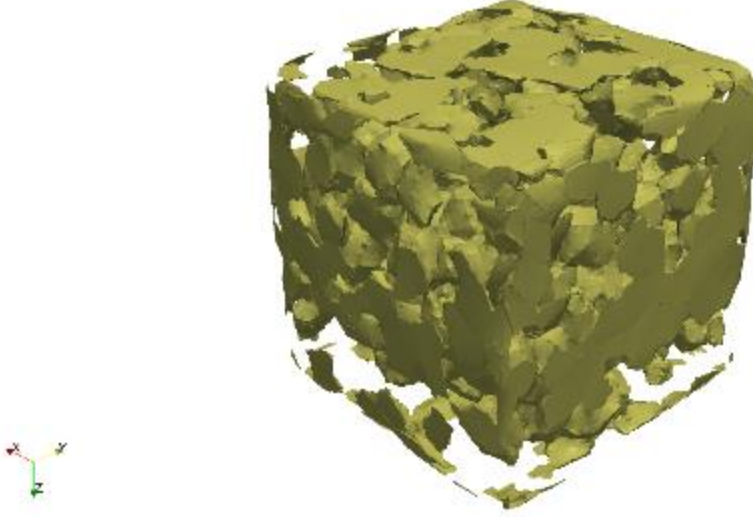


Şekil 7. GİB-SEM tomografi ile 3B görüntüleme aşamaları [7]

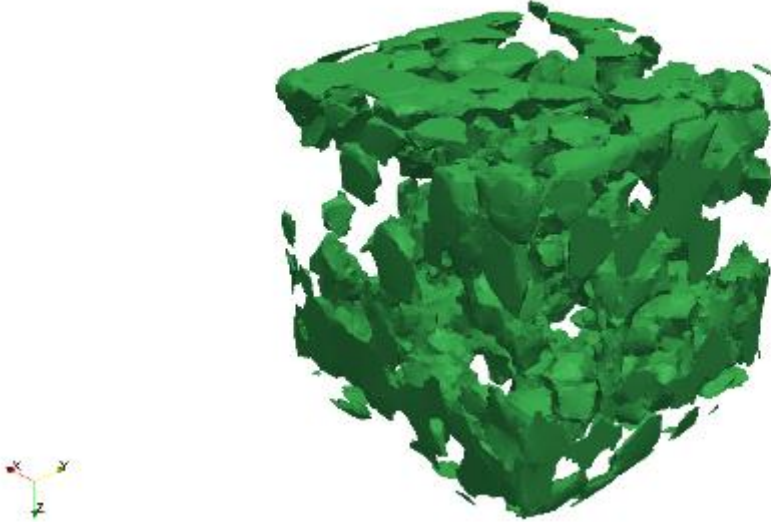


Şekil 8. GİB-SEM tekniği ile çekilmiş olan mikro-yapı fotoğrafları (üstten sırasıyla sayfa düzlemine dik olarak 0,5 µm aralıklarla kesitlerin 20 adet görüntü gösterimi)

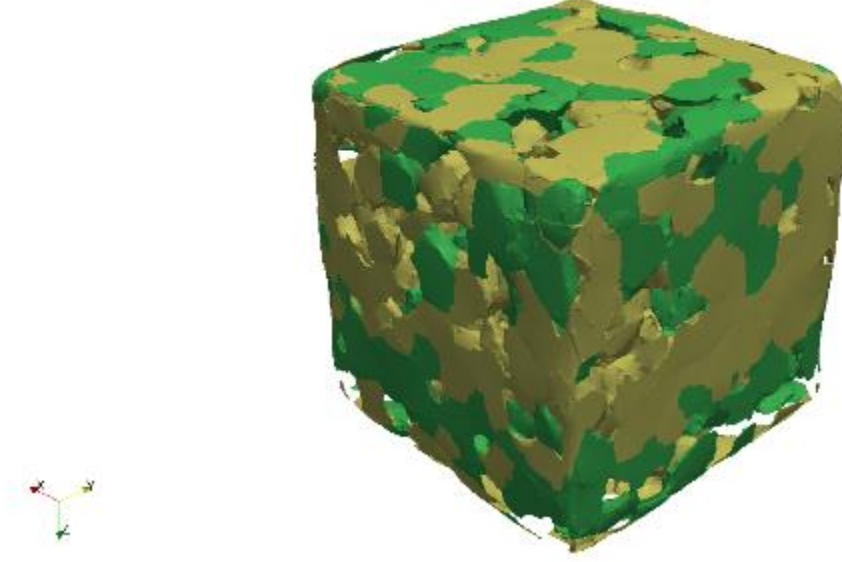
GÜÇLENDİRİLMİŞ İYON BOMBARDIMANI ve TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU ile KATI OKSİT YAKIT PİLİNİN ÜÇ BOYUTLU ANOT MİKRO YAPISININ OLUŞTURULMASI



Şekil 9. 3B Mikro-yapıda YSZ taneciklerinin görünümü



Şekil 10. 3B Mikro-yapıda Nikel oksit taneciklerinin görünümü



Şekil 11. 3B Mikro-yapıda NiO-YSZ taneciklerinin görünümü



Şekil 12. Gözeneklerin belirginleştirilmiş hali (Sarı: YSZ, Yeşil: NiO, Siyah: Gözenek)

3. SONUÇLAR

Bu çalışma ile GİB-SEM tomografi kullanılarak malzemelerde 3B mikro-yapının elde edilme basamakları anlatılmıştır. Ayrıca GİB-SEM tomografi kullanarak literatürde yapılan SOFC mikro-yapı görüntüleme çalışmaları kısaca özetlenmiştir. Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Prof. Dr. T. Nejat Veziroğlu Temiz Enerji Uygulama ve Araştırma Merkezinde üretilen katı oksit yakıt pili hücresinin anot elektrotunun GİB-SEM tekniği kullanılarak 5 nm aralıklarla 200 adet fotoğrafı iki boyutlu

GÜÇLENDİRİLMİŞ İYON BOMBARDIMANI ve TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU ile KATI OKSİT YAKIT PİLİNİN ÜÇ BOYUTLU ANOT MİKRO YAPISININ OLUŞTURULMASI

olarak fotoğraflanmıştır. Bu aşamadan sonra bu fotoğrafların bilgisayar ortamında birleştirilmesi ile üçüncü boyut oluşturulmuştur. Görüntüler birleştirilirken üç farklı malzemenin (Nikel, YSZ ve Gözenek) rengine göre ayrıştırılarak birleştirilmesi sağlanmıştır. Böylece her bir malzeme birbirinden bağımsız bir şekilde yapılandırılmıştır. Mikro-yapının 3B çıktısı stereolitografi (.stl) formatında oluşturulmuş olup her bir malzeme kendi hacmini oluşturmaktadır. Oluşturulan bu 3B mikro-yapı ile malzemelerin dağılımın önemli olduğu KOYP elektrotlarında görsel olarak madde dağılımını analiz edebilmenin yanı sıra yine KOYP için önemli olan üçlü faz noktalarının uzunluklarının da bilgisayar ortamında hesaplanması sağlanabilecektir. Ayrıca 3B mikro-yapının “.stl” formatı katı modele dönüştürülerek mikro yapının bilgisayar ortamında her türlü çoklu fizik (mekanik, çatlak, termal genleşme, elektrokimya vb.) çözümlerinin yapılarak, analizi yapılan elektrotların pahalı ve uzun süreli deneylere ihtiyaç duyulmadan iyileştirilmesi sağlanabilecektir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Prof. Dr. T. Nejat Veziroğlu Temiz Enerji Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan ekipmanların kullanılmasında destek sağlayan Vestel Savunma Sanayi A.Ş.'ye teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- [1] K. N. Grew, A. A. Peracchio, and W. K. Chiu, “Characterization and analysis methods for the examination of the heterogeneous solid oxide fuel cell electrode microstructure: Part 2. Quantitative measurement of the microstructure and contributions to transport losses,” *Journal of Power Sources*, vol. 195, no. 24, pp. 7943–7958, 2010.
- [2] J. R. Wilson, W. Kobsiriphat, R. Mendoza, H.-Y. Chen, J. M. Hiller, D. J. Miller, K. Thornton, P. W. Voorhees, S. B. Adler, and S. A. Barnett, “Three-dimensional reconstruction of a solid-oxide fuel-cell anode,” *Nature Materials*, vol. 5, no. 7, pp. 541–544, Nov. 2006.
- [3] S. Barnett, J. Wilson, W. Kobsiriphat, H. Chen, R. Mendoza, J. Hiller, D. Miller, K. Thornton, P. Voorhees, and S. Adler, “Three-Dimensional Analysis of Solid Oxide Fuel Cells, Using Focused Ion Beam – Scanning Electron Microscopy,” *Microscopy and Microanalysis*, vol. 13, no. S02, pp. 596–597, 2007.
- [4] D. Gostovic, J. R. Smith, D. P. Kundinger, K. S. Jones, and E. D. Wachsman, “Three-Dimensional Reconstruction of Porous LSCF Cathodes,” *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 10, no. 12, pp. B214–B217, 2007.
- [5] L. Holzer, B. Münch, B. Iwanschitz, M. Cantoni, T. Hocker, and T. Graule, “Quantitative relationships between composition, particle size, triple phase boundary length and surface area in nickel-cermet anodes for Solid Oxide Fuel Cells,” *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 17, pp. 7076–7089, 2011.
- [6] L. Holzer, B. Muench, M. Wegmann, P. Gasser, and R. J. Flatt, “FIB-Nanotomography of Particulate Systems—Part I: Particle Shape and Topology of Interfaces,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 89, no. 8, pp. 2577–2585, 2006.
- [7] N. Vivet, S. Chupin, E. Estrade, A. Richard, S. Bonnamy, D. Rochais, and E. Bruneton, “Effect of Ni content in SOFC Ni-YSZ cermets: A three-dimensional study by FIB-SEM tomography,” *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 23, pp. 9989–9997, 2011.
- [8] D. Kanno, N. Shikazono, N. Takagi, K. Matsuzaki, and N. Kasagi, “Evaluation of SOFC anode polarization simulation using three-dimensional microstructures reconstructed by FIB tomography,” *Electrochimica Acta*, vol. 56, no. 11, pp. 4015–4021, 2011.
- [9] N. Vivet, S. Chupin, E. Estrade, T. Piquero, P. Pommier, D. Rochais, and E. Bruneton, “3D Microstructural characterization of a solid oxide fuel cell anode reconstructed by focused ion beam tomography,” *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 18, pp. 7541–7549, 2011.
- [10] P. Shearing, Q. Cai, J. Golbert, V. Yufit, C. Adjiman, and N. Brandon, “Microstructural analysis of a solid oxide fuel cell anode using focused ion beam techniques coupled with electrochemical simulation,” *Journal of Power Sources*, vol. 195, no. 15, pp. 4804–4810, 2010.
- [11] U. Doraswami, P. Shearing, N. Droushiotis, K. Li, N. Brandon, and G. Kelsall, “Modelling the effects of measured anode triple-phase boundary densities on the performance of micro-tubular hollow fiber SOFCs,” *Solid State Ionics*, vol. 192, no. 1, pp. 494–500, 2011.
- [12] R. Clague, P. Shearing, P. Lee, Z. Zhang, D. Brett, A. Marquis, and N. Brandon, “Stress analysis of solid oxide fuel cell anode microstructure reconstructed from focused ion beam tomography,” *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 21, pp. 9018–9021, 2011.

S. Çelik, T. Altan

- [13] N. S. K. Gunda, H.-W. Choi, A. Berson, B. Kenney, K. Karan, J. G. Pharoah, and S. K. Mitra, “Focused ion beam-scanning electron microscopy on solid-oxide fuel-cell electrode: Image analysis and computing effective transport properties,” *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 7, pp. 3592–3603, Jan. 2011.
- [14] T. Carraro, J. Joos, B. Rüger, A. Weber, and E. Ivers-Tiffée, “3D finite element model for reconstructed mixed-conducting cathodes: I. Performance quantification,” *Electrochimica Acta*, vol. 77, pp. 315–323, 2012.
- [15] M. D. Uchic, L. Holzer, B. J. Inkson, E. L. Principe, and P. Munroe, “Three-Dimensional Microstructural Characterization Using Focused Ion Beam Tomography,” *MRS Bulletin*, vol. 32, no. 5, pp. 408–416, 2007.

