

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİMERİK ÇÖZELTİ YÖNTEMİ İLE ÜRETİLMİŞ KOMPOZİT
KATI OKSİT YAKIT HÜCRESİ KATOTLARINDA GÖZENEK
BOYUTU VE MİKTARININ KONTROLÜ**

EMİNE AYCAN EKŞİOĞLU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2022

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİMERİK ÇÖZELTİ YÖNTEMİ İLE
ÜRETİLMİŞ KOMPOZİT KATI OKSİT
YAKIT HÜCRESİ KATOTLARINDA
GÖZENEK BOYUTU VE MİKTARININ
KONTROLÜ**

EMİNE AYCAN EKŞİOĞLU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
DOÇ. DR. ALİGÜL BÜYÜKAKSOY

GEBZE

2022

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**THE CONTROL OF THE PORE SIZE AND
AMOUNT IN COMPOSITE SOLID OXIDE
FUEL CELL CATHODES FABRICATED BY
POLYMERIC PRECURSOR METHOD**

EMİNE AYCAN EKŞİOĞLU

**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE**

DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
ASSOC. PROF. DR. ALİGÜL BÜYÜKAKSOY

GEBZE

2022

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 13/01/2022 tarih ve 2022/03 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 08/02/2022 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Emine Aycan Ekşioğlu'nun tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE
(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Aligül Büyükkaksoy

ÜYE : Doç. Dr. Neslihan Tamsü Selli

ÜYE : Prof. Dr. Sedat Akkurt

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/ sayılı kararı.

ÖZET

Katı Oksit Yakıt Hücreleri (KOYHlar) kullandıkları yakıtın kimyasal enerjisini çevreye zarar veren herhangi bir yan ürün oluşturmaksızın ve yüksek verimlilikte (%80'e varan) doğrudan kullanabilir elektrik enerjisine dönüştüren aygıtlardır. KOYHların uzun süreli çalışmalarında yapılarında yüksek çalışma sıcaklıkları (800-1000 °C) ile doğrudan ilişkili olan bozulmalar görülmektedir. Düşük çalışma sıcaklıkları elektrotlarda meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonların yavaşlamasına sebep olarak yüksek elektrot dirençlerine yol açacağı için düşük sıcaklıklarda herhangi bir bozunmaya uğramadan çalışabilen elektrot malzemeleri üretilmelidir.

KOYH elektrotları genellikle yüksek sıcaklıklar gerektiren tozların sinterlenmesi yöntemiyle üretilmektedir. Bu çalışmada yüksek üretim sıcaklığının beraberinde getirdiği mikroyapı kabalaşmasının (yani üçlü faz sınırlarının kısalması) önüne geçmek için etilen glikol temelli sıvı çözeltilerin kullanılmasına dayanan yenilikçi bir yöntem kullanılarak kompozit $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3\text{-Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ (LSF-SDC) katotları üretilmiştir. Yüksek sıcaklık gerektirmeyen bu yöntem istenen nanokompozit yapının eldesini mümkün kılar.

Üretilen ince film katotlarının mikroyapılarında rastgele ve kontrol edilemeyen bir gözeneklilik tespit edilmiştir. Mikroyapıda tespit edilen gözenekler reaksiyonların gerçekleştiği aktif alanların kaybedilmesine yol açabileceği için oluşum mekanizması iyi anlaşılmalıdır. Bu çalışmada mikroyapıda meydana gelen rastgele gözeneklerin oluşum mekanizması ve elektrokimyasal performans üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Üretilen ince film elektrotların kristalleşme davranışı x-ışını kırınımı ve diferansiyel termal analiz-termogravimetrik analiz kullanılarak araştırılmıştır. Katotların mikroyapı gelişimleri ise sırasıyla taramalı elektron mikroskopu ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Etilen glikol temelli sıvı çözeltiler, üçlü faz sınırı, gözeneklilik, elektrokimyasal performans

SUMMARY

Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) are devices that convert the chemical energy of the fuel they use into directly usable energy with high efficiencies (up to 80%) without forming any by-products that harm the environment. Deteriorations are observed at the electrodes which are directly related to high SOFC operating temperatures (800-1000°C). Since low operating temperatures lead to slow electrochemical reactions at the electrodes and cause high electrode resistances, electrode materials that can operate without any degradation should be fabricated.

SOFC electrodes are generally fabricated by sintering powders that require high temperatures. In this study, composite LSF-SDC cathodes were fabricated using a novel fabrication method based on the use of ethylene glycol-based liquid solutions to prevent microstructure coarsening (i.e., shortening of the triple phase boundaries) caused by high fabrication temperature. This method, which does not require high temperatures makes it possible to obtain the desired nanocomposite structure.

Random and uncontrollable porosity was detected in the microstructure of the fabricated thin film electrodes. The pore formation mechanisms should be well understood because the pores detected in the microstructure may lead to the loss of active sites. In present study, the formation mechanism of randomly dispersed pores and their effects on electrochemical performance were investigated. Crystallization behavior of thin film electrodes was investigated by X-ray diffraction and differential thermal analysis-thermogravimetric analysis. Microstructural evolution and electrochemical performance of cathodes were determined by scanning electron microscopy and electrochemical impedance spectroscopy, respectively.

Key words: Ethylene glycol-based liquid solutions, triple phase boundary, porosity, electrochemical performance.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans sürecim boyunca yanımda olarak daima desteğini hissettiren değerli danışmanım Doç. Dr. Aligül Büyükaksoy başta olmak üzere, deneysel çalışmalarına katkılarından dolayı sayın Ahmet Nazım ve Adem Şen'e, tez savunma sınavı jürimde yer alan değerli hocalarım Doç. Dr. Neslihan Tamsü Selli ve Prof. Dr. Sedat Akkurt'a, beraber çalışma imkânı bulduğum tüm laboratuvar arkadaşlarıma ve beni bugünlere getiren aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİ HAKKINDA GENEL BİLGİLER	2
2.1. Katı Oksit Yakıt Hücresi Nedir, Nasıl Çalışır?	2
2.2. Katı Oksit Yakıt Hücresi Elektrotlarının Üretilmesi	4
2.2.1. İnce Film Yöntemleriyle Elektrot Üretimi	6
3. ETİLEN GLİKOL TEMELLİ ÇÖZELTİLERLE ÜRETİLEN İNCE FİMLERDE KARŞILAŞILAN PROBLEMLER	13
4. BU ÇALIŞMANIN KONUSU VE ÖNERİLEN HİPOTEZ	15
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	16
5.1. Kompozit İnce Film Katotların Üretilmesi	16
5.2. Deneysel Yöntemler	17
5.2.1. X-ışını Kırınımı (XRD) Analizi	17
5.2.2. Diferansiyel Termal Analiz ve Termogravimetrik Analiz (DTA-TGA)	17
5.2.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Mikroyapı Analizi	18
5.2.4. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)	18
6.1. Faz Analizi	19
6.2. Termal Analiz	20
6.3. Mikroyapı Analizi	22
6.4. Elektrokimyasal Analiz	25
7. KONTROLLÜ GÖZENEK OLUŞTURMA	29
8. SONUÇ	32

KAYNAKLAR	33
ÖZGEÇMİŞ	37
EKLER	38



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Açıklamalar

Kısaltmalar

μm	: Mikrometre
nm	: Nanometre
Hz	: Hertz
kHz	: Kilohertz
mHz	: Milihertz
E	: Açık devre potansiyeli
E^0	: Reaktanların potansiyeli
F	: Faraday sabiti
R	: Elektriksel direnç
Ω	: Ohm
T	: Sıcaklık
ASR_{katot}	: Alana özgül katot direnci
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
KOYH	: Katı Oksit Yakıt Hücresi
LSC	: Lantan stronsiyum kobaltit
LSCF	: Lantan stronsiyum kobalt ferrit
LSM	: Stronsiyum katkılı lantanyum mangan oksit
LZO	: Lantan zirkonat
PEG	: Polietilen glikol
PLD	: Darbeli kaplama
SDC	: Samaryum katkılı seryum oksit
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu
SZO	: Samaryum zirkonat
TGA	: Termogravimetrik Analiz
XRD	: X-ışını Kırınımı
YSZ	: İtiryum dengeli zirkonya

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 : Hidrojen kullanılan bir katı oksit yakıt hücresinin bileşenlerinin ve çalışma prensibinin şematik gösterimi.	2
2.2 : Tek faz elektrokatalizör (a) ve elektrokatalizör-iyonik iletken fazdan oluşan temsili bir katotta üçlü faz sınırlarının şematik gösterimi.	4
2.3 : Birlikte sinterleme yönteminin şematik gösterimi.	5
2.4 : a) 1200, b) 1250 ve c) 1350 °C’de sinterlenmiş LSM katodunun SEM görüntüleri.	5
2.5 : a) Saçtırma ve b) darbeli lazer biriktirme yönteminin çalışma prensibinin şematik gösterimi.	6
2.6 : Silisyum üzerine biriktirilmiş LSCO ince filminin a) yüzey ve b) kesit SEM görüntüleri.	7
2.7 : CGO elektrolit üzerine biriktirilmiş gözenekli ve yoğun LSCF ince filminin ara kesit SEM görüntüsü.	8
2.8 : Polimerik çözeltilerin hazırlanması sırasında meydana gelen kimyasal reaksiyonların şematik gösterimi.	11
2.9 : Etilen glikol temelli sıvı çözeltiler kullanılarak kompozit katot üretiminin şematik gösterimi.	12
3.1 : Etilen glikol temelli sıvı çözeltiler kullanılarak üretilen a) LSM-SDC b) LSF-SDC ve c) LSCF-GDC kompozit katotlarının SEM görüntüleri.	13
5.1 : a) Simetrik bir yarı hücrenin şematik görüntüsü, b) gümüş tel bağlantıları yapılmış ve c) numune tutucuya tutturulmuş , LSF-SDC/YSZ-LSF-SDC yarı hücresinin görüntüsü.	19
6.1 : Etilen glikol temelli polimerik çözeltilerden elde edilen LSF-SDC ve nitrik asit ilave edilmiş LSF-SDC tozlarının 600,700 ve 800°C’de 4 saat ısıtıl işlemi sonrasında elde edilen x-ışını kırınımı desenleri.	20

6.2	: a) LSF-SDC, b) LSF, c) SDC, d) etilen glikol içermeyen LSF-SDC, nitrik asit eklenen e) LSF- SDC ve e) SDC çözeltilerinin kurutulmasıyla elde edilen jellerin 20°C/dk tarama hızıyla elde edilen DTA-TGA grafikleri.	22
6.3	: a) 20 kez kaplanmış LSF-SDC ince filminin yüzeyini, b) 10, c) 20 d) 30, e) 40 kez kaplanmış LSF-SDC ince filminin ara yüzeyini, f) 20 kez kaplanmış LSF-SDC + NA ince filminin yüzeyini, g) 10, h) 20, i) 30 ve j) 40 kez kaplanmış LSF-SDC + NA ince filminin ara yüzeyini gösteren SEM görüntüleri.	23
6.4	: Üretilen ince filmlerin a) kaplama sayılarına göre ortalama kalınlıkları ve filmlerin ortalama kalınlıklarına bağlı b) porozite ve c) ortalama gözenek çapı değişimi.	24
6.5	: 20 kat kaplanmış LSF-SDC ince filminin a) ara yüzeyinin SEM görüntüsü ve b) mikro yapısındaki gözeneklerin görüntü analiz programındaki görüntüsü.	25
6.6	: 800 °C'de ısıtıl işlem görmüş ve farklı kaplama sayılarına sahip simetrik a) LSF-SDC ve b) LSF-SDC+NA yarı hücrelerinin Nyquist ve Bode diyagramları.	26
6.7	: LSF-SDC ve LSF-SDC+NA ince filmlerinin ASR_{katot} değerlerinin a) ortalama kalınlık ve b) gözeneklilik ile değişimi.	28
7.1	: 800 °C'de 4 saat ısıtıl işlem görmüş LSF-SDC+NA katodunun a) yüzey, b) ara kesit, 0,22 gram PEG ilave edilmiş LSF-SDC+NA katodunun c) yüzey, d) ara kesit, 0,5 gram PEG ilave edilmiş LSF-SDC+NA katodunun e) yüzey, f) ara kesit ve 1 gram PEG ilave edilmiş LSF-SDC+NA katodunun g) yüzey, h) ara kesit SEM görüntüleri.	30
7.2	: 800 °C'de 4 saat ısıtıl işlem görmüş LSF-SDC+NA ve farklı miktarlarda PEG eklenmiş LSF-SDC+NA katotlarının 650°C ölçüm sıcaklığında elde edilen Nyquist diyagramları.	31

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo No:

Sayfa

2.1 : Farklı üretim yöntemleri ile üretilmiş LSCF ve LSC ince film elektrotlarının farklı ölçüm sıcaklıklarındaki performansları.

9

1. GİRİŞ

Dünya üzerindeki enerji ihtiyacının büyük bir çoğunluğu hidrokarbon temelli fosil yakıtların yakılması ile karşılanmaktadır. Fosil yakıtların yakılması sırasında atmosfere zararlı gazların salınması ve bunun yanı sıra fosil yakıt rezervlerinin kısıtlı olması, geleneksel olan bu enerji üretim yöntemine alternatif olabilecek enerji dönüşüm teknolojilerinin geliştirilmesi üzerine çalışmaların artmasına neden olmuştur.

Günümüzde özellikle yakıt hücresi çeşitlerinden biri olan katı oksit yakıt hücreleri, doğaya zararlı yan ürün oluşturmaksızın yüksek verimle çalışmaları (%80'e varan) sayesinde umut vaat eden alternatif enerji dönüşüm teknolojileri arasında yer almaktadır. KOYHlar yaygın olarak çalışılan bir konu olmalarına rağmen yüksek çalışma sıcaklarında (800-1000°C) yapılarında meydana gelen mikroyapısal ve kimyasal bozunmalar nedeniyle güç üretimi alanında henüz ticari bir ürün olarak yaygınlaşmamıştır.

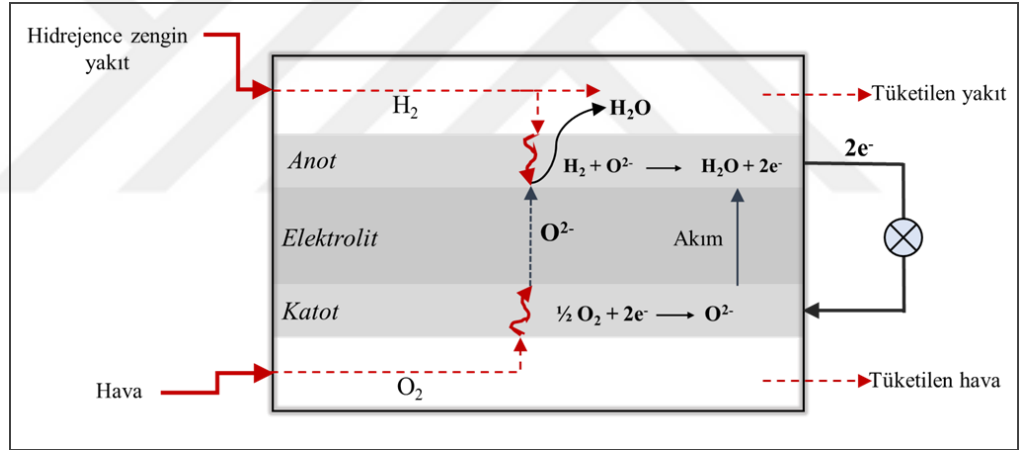
Yüksek çalışma sıcaklarının beraberinde getirdiği problemlerin önüne geçebilmek için çalışma sıcaklarının düşürülmesi gerekmektedir (~600°C). Fakat düşürülen sıcakların yüksek elektrot direncine ve dolayısıyla performans kaybına yol açması muhtemeldir. Bu nedenle düşük sıcaklıklarda mümkün olduğunca yüksek performans gösteren elektrot malzemeleri üretilmelidir. Bu amaçla, tozların yüksek sıcaklıklarda sinterlenmesi temeline dayanan elektrot üretim yöntemleri yerine daha uzun elektrokimyasal olarak aktif olan elektrokatalizör-iyonik iletken-gaz üçlü faz sınırları üretebilecek yenilikçi yöntem arayışları literatürde mevcuttur.

Yenilikçi elektrot üretim yöntemlerinin en etkililerinden birisi elektrokatalizör ve iyonik iletken malzemelerin katyonlarını ihtiva eden etilen glikol temelli polimerik çözeltilerin elektrolit altlıklara kaplanması ve düşük sıcaklıkta ısıtılmasıdır. Son yıllarda yapılan çalışmalar bu yöntemle üretilen elektrot kaplamalarının bazılarında film içinde rastgele dağılmış büyük gözeneklerin oluştuğunu göstermiştir. Bu çalışmada, etilen glikol temelli çözeltiler kullanılarak üretilen ince film katotların mikroyapılarında belirlenen bu rastgele gözeneklerin oluşma mekanizması ve bu gözenekliliğin katot performansı üzerindeki olası etkileri araştırılmıştır.

2. KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİ HAKKINDA GENEL BİLGİLER

2.1. Katı Oksit Yakıt Hücresi Nedir, Nasıl Çalışır?

Katı oksit yakıt hücreleri yüksek sıcaklıklarda (800-1000 °C) çalışan ve elektrotlarında (anot ve katot) meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar sayesinde kullandıkları yakıtın (hidrojen ve hidrokarbon temelli tüm yakıtlar) kimyasal enerjisini doğrudan kullanılabilir elektrik enerjisine yüksek verimlilikte (yaklaşık %80) dönüştürebilen enerji dönüşüm aygıtlarıdır. Katı oksit yakıt hücrelerine dair temel fikirler ve malzemeler ilk olarak Polonyalı Fizikçi Walther Nernst ve meslektaşları tarafından önerilmiştir [1-3]. Şekil 2.1’de yakıt olarak hidrojen kullanılan bir katı oksit yakıt hücresinin çalışma prensibi şematik olarak gösterilmiştir



Şekil 2.1: Hidrojen kullanılan bir katı oksit yakıt hücresinin bileşenlerinin ve çalışma prensibinin şematik gösterimi.

Hücreye katot kısmından hava içerisinde oksijen girişi sağlanırken anot kısmından ise genellikle hidrojen gazı verilir. Hücreye verilen hidrojen ve oksijen gazının kimyasal potansiyel farklarından kaynaklanan bir açık devre voltajı oluşur. Gazların kimyasal potansiyel farkları sonucunda oluşan bu elektrik voltajı Nernst voltajı olarak bilinir ve Nernst denklemi ile ifade edilebilir:

$$E = E^o + \left(\frac{RT}{2F}\right) \ln \left(\frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}}\right) \quad (2.1)$$

Denklemden yer alan E^o , reaktanların birbirlerine göre olan potansiyellerini ifade etmektedir. Reaktanların ve ürünlerin kısmi basınçlarının E^o 'a etki etmesi ile beraber açık devre potansiyeli (E) oluşur. Hücrenin açık devre potansiyeli Nernst denklemine uygun olarak sıcaklık ve denge sabitine bağlıdır.

İyonik iletken ve elektronik olarak yalıtkan olan elektrolit malzeme sayesinde anot ve katot kısmından hücreye verilen gazlar arasındaki kimyasal potansiyel fark, elektriksel potansiyel farka dönüşür. Devrenin kapatılması ve akım çekilmesi ile katotta meydana gelen oksijen indirgenme reaksiyonu sonucunda oluşan oksijen iyonları elektrolit üzerinden geçerek hücrenin anot kısmına ulaşır. Anotta ise oksijen iyonu ile hidrojenin reaksiyona girmesi ile yan ürün olarak su meydana gelir.

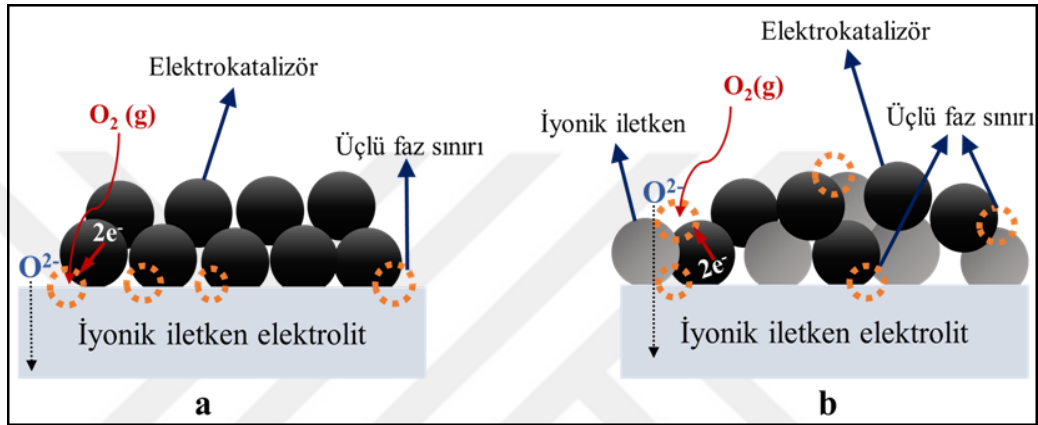
KOYHlarda bulunan her bir bileşenin ayrı bir görevi olduğu düşünülürse kullanılan malzemelerin ve yapıların da kendine özgü olması gerekir. Hücrenin elektrotları elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği yer olması nedeniyle oldukça önemlidir. Anot ve katotların gaz geçişlerine izin verebilmesi için gözenekli olması istenir. Bunun yanı sıra katotta (oksijen indirgenmesi) ve anotta (hidrojenin oksitlenmesi) meydana gelen reaksiyonlar için yüksek bir katalitik aktivite ve elektriksel iletkenliğe sahip olmalıdırlar.

KOYHlarda kullanılan elektrolit, elektrotlarda bulunan gazların birbirine karışmasını engelleyen, gaz sızdırmayan (yoğun) bir yapıda olmalıdır. İttriyum dengeli zirkonyum oksit (YSZ), KOYH'ların çalışma sıcaklıklarında yüksek iyonik iletkenlik göstermesinden dolayı en çok tercih edilen elektrolit malzemesidir.

KOYHlarda en yaygın kullanılan anot malzemesi Ni-YSZ seramik-metal kompozitidir. YSZ, oksijen iyonlarının nikel-gaz ara yüzeyine iletilmesini sağlar. Elektronik iletken faz olan nikel ise oksidasyon reaksiyonu ile oluşan elektronların iletilmesinden sorumludur.

Katot olarak geleneksel bir katot malzemesi olan elektrokatalizör stronsiyum katkılı lantanyum mangan oksit (LSM) ile iyonik iletken YSZ'den oluşan LSM-YSZ kompozit malzemesi yaygın olarak tercih edilir. Literatürde LSM-YSZ kompozit katotlarının yer aldığı çalışmalardan başarılı sonuçlar elde edilmiştir [4-6].

KOYH performansının iyileştirilmesinde kompozit elektrot malzemelerinin kullanılmasının önemi büyüktür. Kompozit malzemeler kullanılarak elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği üçlü faz sınırlarının (gaz-elektrokatalizör-iyonik iletken fazın kesiştiği sınır) elektrot boyunca uzatılması ve dolayısıyla performansın iyileştirilmesi söz konusudur. Şekil 2.2’de tek faz elektrokatalizörden ve elektrokatalizör-iyonik iletken fazdan oluşan katotlarda üçlü faz sınırları şematik olarak gösterilmiştir.



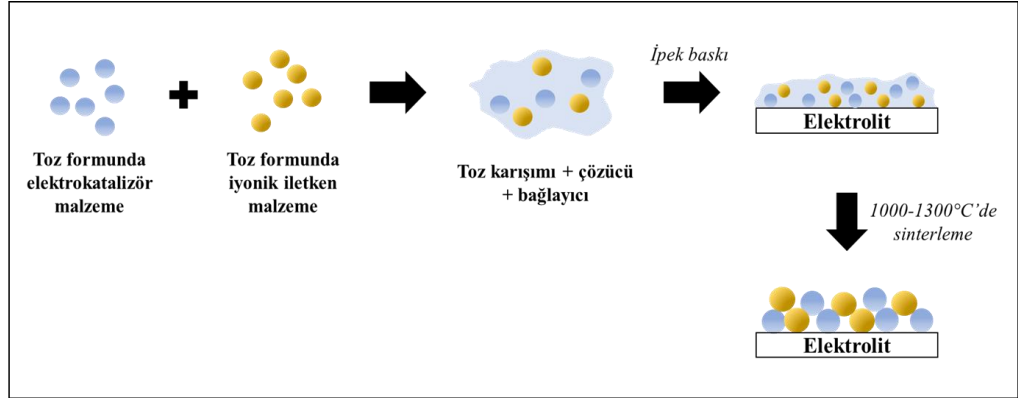
Şekil 2.2: a) Tek faz elektrokatalizör ve b) elektrokatalizör-iyonik iletken fazdan oluşan temsili bir katotta üçlü faz sınırlarının şematik gösterimi.

Tek faz elektrokatalizörden oluşan bir katotta üçlü faz sınırları yalnızca katot (elektrokatalizör faz) ile elektrolit (iyonik iletken faz) ara yüzeyinde görülür. Elektrokatalizör-iyonik iletken fazdan oluşan kompozit bir katotta ise bu üçlü faz sınırları katodun derinliklerine kadar uzatılabilir ve dolayısıyla yüksek performans elde edilebilir. Bu nedenle KOYHlarda kompozit anot ve katotlar yaygın olarak tercih edilmektedir.

2.2. Katı Oksit Yakıt Hücresi Elektrotlarının Üretilmesi

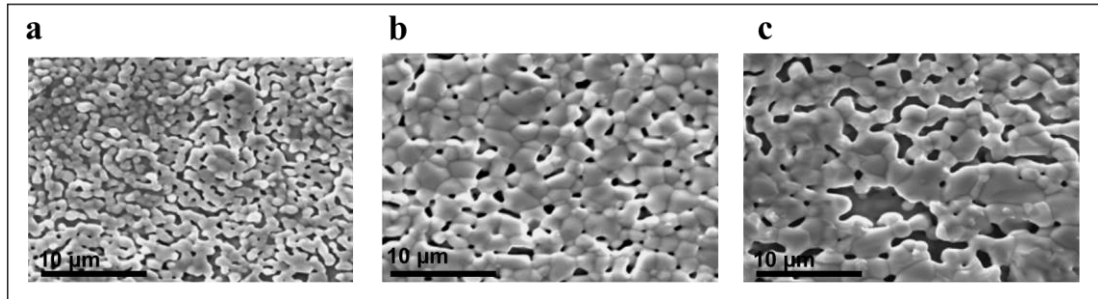
Genellikle katı oksit yakıt hücrelerinde kullanılan kompozit katotlar geleneksel bir yöntem olan *birlikte sinterleme yöntemi* ile üretilmektedir. Bu yöntem, elektrokatalizör ve iyonik iletken malzemelerin toz formunda karıştırılması ve daha sonra bu toz karışımına çözücü-bağlayıcı malzeme ekleyerek bir sıvı çamur elde

edilmesine dayanmaktadır. Elde edilen sıvı çamur genellikle ipek baskı yöntemi ile elektrolit üzerine uygulanır ve yüksek sıcaklıklarda (1000-1300°C) sinterlenir.



Şekil 2.3: Birlikte sinterleme yönteminin şematik gösterimi.

Bu yöntem yüksek sinterleme sıcaklıkları içerdiği için üretilen elektrot malzemesinde sıcaklığa bağlı mikroyapı kabalaşması ve dolayısıyla üçlü faz sınırında kısalma meydana gelir. Örneğin literatürde yer alan bir çalışmada tek faz LSM ve kompozit LSM-YSZ katotları tozların birlikte sinterlenmesi yöntemi ile üretilmiştir [7]. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen LSM katodunun mikroyapı görüntüleri Şekil 2.4'te gösterilmiştir [7].



Şekil 2.4: a) 1200, b) 1250 ve c) 1350 °C'de sinterlenmiş LSM katodunun SEM görüntüleri.

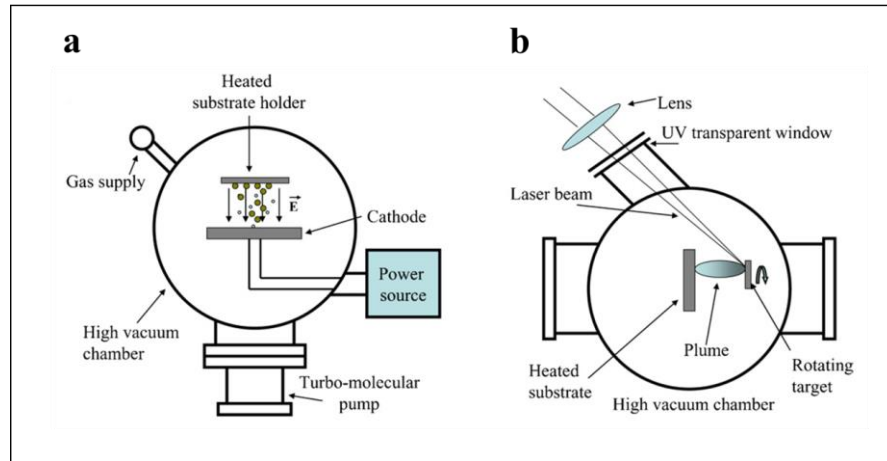
Sinterleme sıcaklığı arttıkça LSM parçacıklarının ve gözeneklerin büyüdüğü görülmektedir. 1200, 1250 ve 1300 °C'de sinterlenen LSM katotlarının 800 °C sıcaklıkta ölçülen katot polarizasyon dirençleri sırasıyla 0,39, 0,85 ve 1,20 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 'dir. Artan sinterleme sıcaklıklarıyla beraber LSM parçacıklarının büyümesi sonucunda

reaksiyonların gerçekleştiği aktif üçlü faz sınırları kısalmış ve bu da katot dirençlerinin artmasına neden olmuştur.

Yüksek sinterleme sıcaklıkları yapıda istenmeyen ikincil fazların oluşumuna da yol açmaktadır. Örneğin LSM ile YSZ'nin yüksek sıcaklıklarda beraber sinterlenmesi ile yüksek elektrik direncine sahip $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZO) ve SrZrO_3 (SZO) ikincil fazlarının oluştuğu rapor edilmiştir [8, 9]. Bu ikincil fazlar son derece yüksek dirençlere sahip oldukları için çok az miktarda olmaları bile üçlü faz sınırlarındaki önemli reaksiyonları bloke etmek için yeterlidir ve bu nedenle uzun vadede ciddi bozulmalara yol açarlar.

2.2.1. İnce Film Yöntemleriyle Elektrot Üretimi

Geleneksel üretim yönteminin beraberinde getirdiği yüksek sıcaklığa bağlı problemlerin önüne geçebilmek için yeni üretim yöntemleri geliştirilmektedir. Popüler bir yaklaşım ise yüksek ısı işlem sıcaklığı gerektirmeyen ince film kaplama yöntemlerinin KOYH katodu üretiminde kullanılmasıdır [10, 11]. Fiziksel buhar biriktirme yöntemlerinden olan saçtırma (sputtering) ve darbeli lazer biriktirme (PLD) yöntemleri ince film üretmek için kullanılan yöntemlerdir. Saçtırma ve darbeli lazer biriktirme yöntemlerinin temel çalışma prensipleri Şekil 2.5'te gösterilmiştir [12].



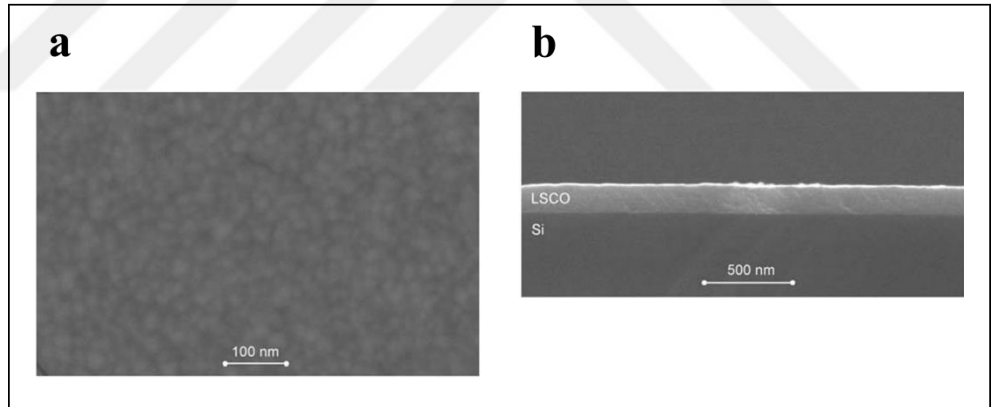
Şekil 2.5: a) Saçtırma ve b) darbeli lazer biriktirme yönteminin çalışma prensibinin şematik gösterimi.

Saçtırma işlemi sırasında kaplanması istenen altlık ve altlık üzerinde biriktirilmek istenen hedef malzeme soy gaz (genellikle argon) içeren bir vakum

odasına yerleştirilir. Hedef katota belli bir potansiyel uygulanır ve bu sayede Ar^+ iyonları hızlandırılır. Hızlanan iyonlar malzeme üzerine çarptırılarak momentum aktarımı sayesinde bir plazma oluşturulur. Oluşan plazma hedeften uygun açı ve uzaklığa yerleştirilen altlık üzerine işlem süresi boyunca biriktirilir (Şekil 2.5.a).

PLD işlemi, yüksek vakum ortamında genellikle ultraviyole dalga boyu aralığına sahip bir darbeli lazer ışınının altlık üzerine kaplanmak istenen ince film malzemesinden oluşan bir hedefe çarptırılması temeline dayanmaktadır. Malzeme plazma bulutu içerisinde hedeften buharlaştırılır ve altlık üzerinde ince film olarak biriktirilir (Şekil 2.5.b).

Saçtırma yöntemi kullanılarak ince film Ni-YSZ anotları yoğun YSZ elektrolitler üzerine üretilmiştir [13]. Bunun yanı sıra lantanyum stronsiyum kobalt oksit (LSCO) ince film katotları seryum gadolinyum oksit (CGO) kaplı silika (SiO_2) ve tek kristal YSZ üzerine saçtırma yöntemi ile başarıyla üretilmiştir [14]. Şekil 2.6'da silisyum üzerine saçtırma işlemi ile biriktirilmiş LSCO ince filminin yüzey ve kesit görüntüleri gösterilmiştir [14].

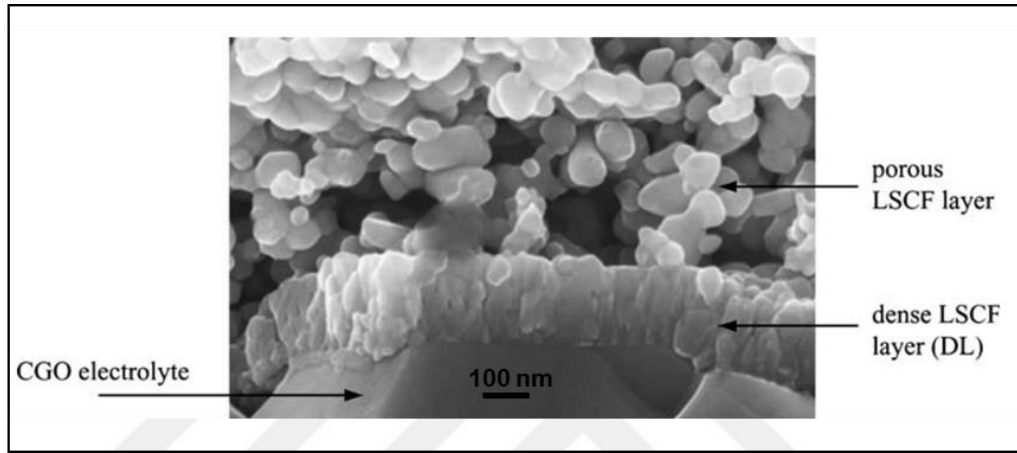


Şekil 2.6: Silisyum üzerine biriktirilmiş LSCO ince filminin a) yüzey ve b) kesit SEM görüntüleri.

Şekil 2.6'da görüldüğü gibi LSCO ince filmleri saçtırma yöntemi kullanılarak silisyum altlık üzerine homojen ve yoğun bir şekilde biriktirilmiştir [14].

PLD yöntemi tek bir hedeften çok bileşenli stokiyometrik filmlerin üretilmesine olanak tanıdığı için oldukça fazla ilgi görmektedir. Gözenekli ve yoğun perovskit elektrotlar [15-17], CGO [18], YSZ [19] gibi elektrolitler ve iki katmanlı elektrolitler [20] PLD kullanılarak üretilmiştir.

Prestat ve arkadaşları; PLD kullanarak CGO elektrolit üzerine yoğun LSCF (lantan stronsiyum kobalt ferrit) ince filmlerini üretmiştir. Daha sonra PLD ile kaplanmış ince film üzerine ipek baskı ile gözenekli LSCF filmi üreterek gözenekli ve yoğun elektrot üretmeyi başarmışlardır [17]. Şekil 2.7’de CGO elektrolit üzerine üretilmiş yoğun ve gözenekli LSCF filmlerinin mikroyapı görüntüsü gösterilmiştir [17].



Şekil 2.7: CGO elektrolit üzerine biriktirilmiş gözenekli ve yoğun LSCF ince filminin ara kesit SEM görüntüsü.

Sıvı çözeltilerin kullanıldığı ince film kaplama teknikleri, saçırtma ve PLD tekniklerine kıyasla daha düşük maliyetli ve basit düzenekler gerektirir. Dolayısıyla bu yöntem katı oksit yakıt hücrelerinde kullanılan ince film elektrotları üretmek için daha avantajlıdır. Tablo 2.1’de farklı üretim yöntemleriyle üretilmiş LSC [22, 24, 26, 28] ve LSCF [21, 23, 25, 27] katotlarının polarizasyon dirençleri gösterilmiştir.

Tablo 2.1: Farklı üretim yöntemleri ile üretilmiş LSCF ve LSC ince film elektrotlarının farklı ölçüm sıcaklıklarındaki performansları.

Yöntem	Katot Malzemesi	Katot Polarizasyon Direnci	Ölçüm Sıcaklığı
RF-Magnetron Sputtering	LSCF	122 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	600 °C
	LSC	10 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	550 °C
PLD	LSCF	8 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	600 °C
	LSC	0,1 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	750 °C
Toz Sinterleme	LSCF	1,54 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	600 °C
	LSC	12 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	810 °C
Sıvı Çözelti Yöntemi	LSCF	0,72 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	600 °C
	LSC	0,12 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	600 °C

Saıtırma ve PLD ile üretilen ince filmler daha yoğun olduğu için reaksiyonların gerçekteştiği aktif bölgeler azalmaktadır ve yüksek katot polarizasyon dirençleri görülebilmektedir. PLD ile üretilen ince film elektrotlardan düşük polarizasyon dirençleri elde edilen çalışmalar da vardır [24]. Fakat PLD pahalı bir sistem gerektirmesi nedeniyle diğeri yöntemlere kıyasla avantajlı değildir. Tozların yüksek sıcaklıklarda sinterlenmesi ile üretilen katotların mikroyapılarında ise yüksek sıcaklığa bağılı kabalaşma meydana geldiği için reaksiyonların gerçekteştiği aktif üçlü faz sınırları kısılır ve yüksek elektrot dirençleri görülür. Üretim yöntemleri arasında basit ve pahalı olmayan bir sisteme sahip olması nedeniyle sıvı çözeltilerin kullanıldığı yöntemler öne çıkmaktadır.

Sıvı çözeltiler püskürtme (spraying), daldırma (dipping) ve döndürerek (spinning) kaplama gibi temel yöntemler kullanılarak altlıklar üzerine uygulanabilir. Örneğin sprej piroliz tekniği ile katı oksit yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere YSZ elektrolitler üretilmiştir [29]. Elektrolitler üzerine yapılan bir çalışmada sprej piroliz

tekniki kullanılarak elektrolit üretimi detaylı olarak incelenmiş ve rapor edilmiştir [30].

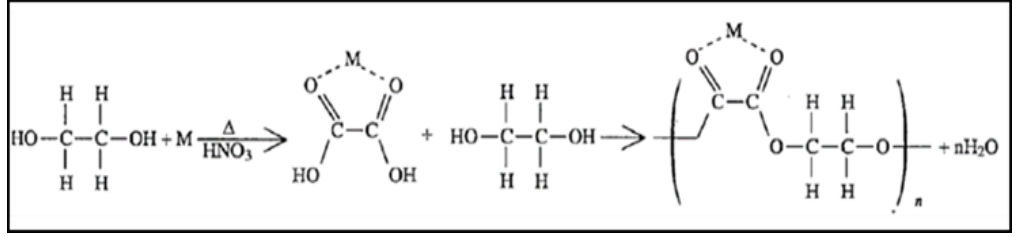
Daldırarak ve döndürerek kaplama yöntemleri çeşitli altlıklar üzerine ince seramik kaplamaların yapılmasında oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır ve bu yöntemler için kullanılabilen çok geniş bir öncül kimyasal yelpazesi vardır. Çeşitli yöntemler kullanılarak üretilen sıvı çözeltiler, daldırarak veya döndürerek kaplama yöntemleri ile istenen altlıklar üzerine kaplanarak ince filmler üretilmektedir.

Etilen glikol temelli polimerik çözelti yöntemi literatürde yenilikçi ve KOYH elektrotlarının üretilmesinde yaygın kullanım alanı bulan bir yöntemdir. Bu üretim yönteminin çıkış noktası 1967 yılında ilk kez Maggio Pechini tarafından önerilen Pechini yöntemidir.

Pechini yöntemi, sulu çözelti içerisinde çözdürülmüş metal katyonları ile bir hidroksikarboksilik asit (genellikle sitrik asit) arasında bir şelat oluşturulmasına dayanmaktadır. Katyonların şelatlanması (metal katyonları etrafında kompleks halka şeklinde bileşiklerin oluşması) sağlandıktan sonra polialkoller (genellikle etilen glikol) yardımıyla şelatlar çapraz bağlanır ve sonucunda esterleşme yoluyla jeller oluşturulur. Organiklerin uçurulmasıyla beraber ise nano-boyutta kristalin tozlar elde edilir.

H. U. Anderson, 1970'lerde perovskit tozları sentezlemek için Pechini yöntemini kullanarak bu yöntemin popüler olmasını sağlamıştır. Bunun yanı sıra 1986 yılında yaptığı bir çalışmada bu yöntemin modifiye edilmiş halinin Pechini'nin orijinal olarak önerdiğinden çok daha geniş bir oksit yelpazesinin hazırlanmasında kullanılabilir olduğunu göstermiştir [31].

1996 yılında H. U. Anderson 'un patentini aldığı çalışmayla Pechini yöntemi kullanılarak katı oksit yakıt hücresi elektroliti veya elektrotu olarak kullanılmak üzere ince, polikristalin metal oksit filmlerin üretilebileceği gösterilmiştir [32]. H. U. Anderson 'un patentini aldığı bu çalışma ile tamamen sıvı formdaki etilen glikol temelli polimerik çözeltiler kullanılarak katı oksit yakıt hücresi elektrotları düşük işlem sıcaklıklarında üretilmeye başlanmıştır. Anderson 'un çalışmasında etilen glikol temelli çözeltilerin hazırlanması katyonların su ve etilen glikol içeren bir sıvı çözelti içerisinde çözdürülmesi ve çözeltinin daha sonra ısıtılarak polimerleşmenin sağlanmasına dayanmaktadır. Şekil 2.8'de polimerik çözeltilerin hazırlanması sırasında meydana gelen kimyasal reaksiyon gösterilmiştir [32].

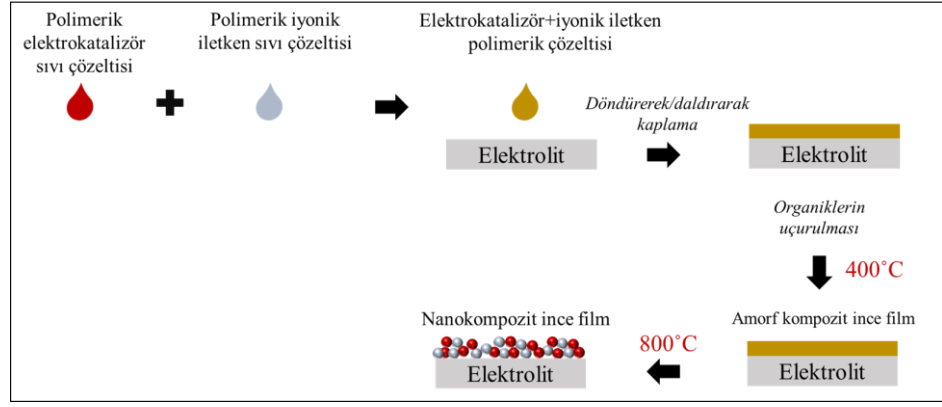


Şekil 2.8: Polimerik çözeltilerin hazırlanması sırasında meydana gelen kimyasal reaksiyonların şematik gösterimi.

Su içerisinde çözdürülen metal tuzlarından gelen nitrat iyonları su ile birleşerek nitrik asit oluşturur. Nitrik asit ile etilen glikolün reaksiyona girmesi sonucunda ise oksalik asit oluşmaktadır ve oluşan oksalik asit metal katyonlarını içeren bir polyesterin oluşmasını sağlar [32]. Her zaman dışarıdan ilave nitrik asit eklenmeden yalnızca metal tuzlarından elde edilen nitrik asit ile polimerleşme sağlanabilir.

Anderson 'un patentinde yer alan polimerleşme kimyası temel alınarak literatürde birden fazla fazdan meydana gelen kompozit kaplamaların da üretilebileceği gösterilmiştir. Bu yöntemde hedeflenen fazların ayrı ayrı polimerik çözeltileri hazırlanmış, kaplama öncesinde bu çözeltiler birbirleriyle karıştırılmıştır. Altlık üzerine ince filmler halinde kaplanan çözeltilerde, ısıtma işlemi sırasında katyonların tercihli olarak kümelenerek hedeflenen fazları meydana getirdiği görülmüştür [33, 34]. Moleküler seviyede karışmış olan katyonların bir araya gelerek hedeflenen fazları oluşturması yüksek sıcaklıklar gerektirmediğinden nanokompozit yapılar elde edilmiş, bu yapılar da uzun üçlü faz sınırı ihtiva ederek yüksek elektrokimyasal performans üretmişlerdir [33, 34]. Bu yöntem sayesinde etilen glikol temelli polimerik çözeltiler kullanılarak istenen nanokompozit yapılar elde edilmektedir [27, 33-35].

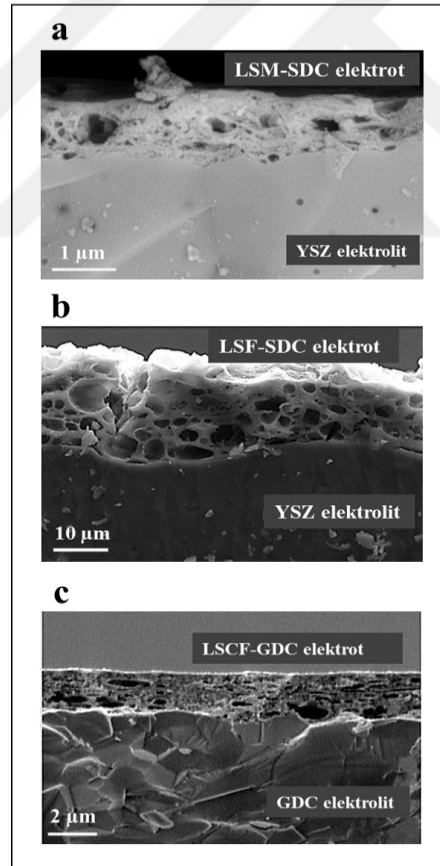
Şekil 2.9'da nanokompozit ince filmlerin etilen glikol temelli sıvı çözeltiler kullanılarak üretilmesi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.9: Etilen glikol temelli sıvı çözeltiler kullanılarak kompozit katot üretiminin şematik gösterimi.

3. ETİLEN GLİKOL TEMELLİ ÇÖZELTİLERLE ÜRETİLEN İNCE FİMLERDE KARŞILAŞILAN PROBLEMLER

Etilen glikol temelli çözeltiler kullanılarak üretilen KOYH katotlarının mikroyapılarında bazı durumlarda rastgele ve kontrolsüz bir gözeneklilik görülmektedir. LSM-SDC [33], LSF-SDC [36] ve LSCF-GDC [27] kompozit katotları etilen glikol temelli polimerik çözelti yöntemi ile üretilmiş ve mikroyapılarında rastgele bir gözeneklilik tespit edilmiştir. Şekil 3.1’te bu çalışmalarda üretilen kompozit katotların mikroyapı görüntüleri gösterilmiştir. Görüldüğü üzere etilen glikol temelli çözeltiler kullanılarak üretilen kompozit katotların mikroyapılarında çok sayıda büyük ve kontrol edilemeyen gözenek tespit edilmiştir.



Şekil 3.1: Etilen glikol temelli sıvı çözeltiler kullanılarak üretilen a) LSM-SDC b) LSF-SDC ve c) LSCF-GDC kompozit katotlarının SEM görüntüleri.

Mikroyapıda bulunan büyük gözenekler elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği aktif alanların kaybına ve dolayısıyla dūřuk performansa sebep olabilir. Bu nedenle mikroyapıda görülen bu gözeneklerin oluşum mekanizması iyi anlaşılmalıdır.



4. BU ÇALIŞMANIN KONUSU VE ÖNERİLEN HİPOTEZ

Etilen glikol temelli polimerik çözelti yöntemi katı oksit yakıt hücresi elektrotlarının üretiminde yeni kullanılmaya başlanmış ve umut verici sonuçlar elde edilmiştir. Fakat bu şekilde üretilen elektrotlarda rastgele dağılmış halde büyük gözenekler tespit edilmektedir. Bu çalışmada bu gözeneklerin neden oluştuğu ve bu gözeneklerin elektrokimyasal performans üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

Etilen glikol temelli çözeltilerde, sentezlenmesi hedeflenen oksit malzemenin katyonları Şekil 2.8’de verilen kimyasal reaksiyonlar vasıtasıyla polimer zincirlerine bağlanırlar. Burada etilen glikolün i) nitrik asit ile reaksiyona girerek katyonların bağlanacağı oksalik asidi oluşturmak ve ii) metal içeren oksalik asitleri birbirine bağlamak olmak üzere iki ayrı işlevi bulunmaktadır. Bu çalışmada kompozit katotların üretilmesi için iki ayrı polimerik çözelti hazırlanmış ve daha sonra her ikisi karıştırılarak nihai çözelti elde edilmiştir. Bu çözelti altlıklara kaplandıktan sonra, kurutma esnasında hızlı gerçekleşen bir yanma/bozunma reaksiyonu sonucunda ani bir gaz çıkışı olduğu ve bunun da büyük gözeneklerin oluşmasına sebep olduğu düşünülmektedir. Bu hipotezi test etmek için etilen glikolün şelasyon ajanı olarak işlev gören oksalik aside dönüşümünü kolaylaştıracak nitrik asidin ek olarak eklendiği ve eklenmediği çözeltiler hazırlanmış ve elektrolit altlıklara farklı kalınlıklarda kaplanmıştır. Eğer hipotez doğruysa, ilave nitrik asit içeren çözeltinin polimerleşmeyi kolaylaştırması, böylece ağırlık kaybını yavaşlatması ve büyük gözenek miktarını azaltması beklenmektedir.

Nitrik asit içeren ve içermeyen LSF-SDC polimerik çözeltilerinin ısıtılığında ısı alma/ısı salma ve ağırlık değişimi analizleri ısı analiz yöntemleriyle incelenmiştir. Bu çözeltiler kullanılarak YSZ elektrolit üzerinde üretilen farklı kalınlıklardaki LSF-SDC kaplamalarının faz içeriği x-ışınları kırınımı ve mikroyapıları taramalı elektron mikroskobu analizleri ile tespit edilmiştir. Bu elektrotların elektrokimyasal performansları ise simetrik yarı-hücreler üzerinde 450-650 °C’de gerçekleştirilen empedans spektroskopisi analizleri ile belirlenmiş ve elektrotların gözenek yapısı ile ilişkilendirilmiştir.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Kompozit İnce Film Katotların Üretilmesi

Kompozit $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3\text{-Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ (LSF-SDC) katotları etilen glikol temelli polimerik çözeltiler kullanılarak üretilmiştir. LSF ve SDC polimerik çözeltileri ayrı ayrı hazırlanmıştır.

LSF polimerik çözeltisi hazırlanırken lantanyum (III) nitrat hekzahidrat ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck >96%), stronsiyum nitrat ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, Sigma-Aldrich >99%) ve demir (III) nitrat nonahidrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich $\geq 98\%$) metal tuzları saf su içerisinde çözündürülmüştür. Daha sonra çözeltiye polimerleşmenin sağlanabilmesi için katyonların etilen glikole mol bakımından oranı 0,04 olacak şekilde etilen glikol eklenmiştir. Hazırlanan çözelti içerisindeki su tamamen uçana ve polimerleşme gerçekleşene kadar manyetik karıştırıcıda 80°C 'de ısıtılmıştır.

SDC polimerik çözeltisi de benzer şekilde, seryum (III) nitrat hekzahidrat ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Alfa Aesar >99.5%) ve samaryum (III) nitrat hekzahidrat ($\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Alfa Aesar >99.9%) metal tuzlarının saf su içerisinde çözündürülmesi ve çözeltiye etilen glikol (katyonların etilen glikole mol bakımından oranı 0,05 olacak şekilde) eklenmesi ile hazırlanmıştır. Çözelti içerisindeki su tamamen uçurulana kadar 80°C 'de ısıtılmıştır.

Elde edilen LSF ve SDC polimerik çözeltileri hacimce LSF:SDC oranı 60:40 olacak şekilde karıştırılmıştır. Elde edilen LSF-SDC polimerik çözeltisine son olarak tüm elektrolit yüzeyini ıslatabilmesi için 2-bütoksietanol (çözeltinin ağırlığı kadar) eklenmiştir.

LSF-SDC polimerik çözeltisinin yanı sıra nitrik asit eklenmiş LSF-SDC polimerik çözeltisi de hazırlanmıştır. Böylece nitrik asit ilavesinin mikroyapı ve performans üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Polimerik LSF ve SDC çözeltileri aynı şekilde hazırlanmış ve daha sonra yine hacimce LSF:SDC oranı 60:40 olacak şekilde karıştırılmıştır. Elde edilen LSF-SDC polimerik çözeltisine ilave nitrik asit (1 gram) eklenmiştir.

Hazırlanan LSF-SDC ve nitrik asit içeren LSF-SDC polimerik çözeltilerinin döndürerek kaplama yöntemi kullanılarak YSZ elektrolitler üzerine kaplanmasıyla sırasıyla LSF-SDC ve LSF-SDC+NA katotları üretilmiştir. Her bir kaplama adımı

2000 rpm döndürme hızında 30 saniye sürmüştür ve her kaplama adımından sonra YSZ elektrolitler 100-380°C sıcaklık aralığında kademeli olarak ısıtılmış ve soğutulmuştur. Farklı kaplama sayılarına sahip (10, 20, 30 ve 40) kompozit LSF-SDC ve LSF-SDC+NA katotları etilen glikol temelli polimerik çözeltiler kullanılarak üretilmiştir.

5.2. Deneysel Yöntemler

5.2.1. X-ışını Kırınımı (XRD) Analizi

Üretilen kompozit LSF-SDC ve LSF-SDC+NA katotlarının faz analizlerini gerçekleştirmek için x-ışını kırınımı (XRD) yöntemi kullanılmıştır. XRD analizinin ince filmler üzerinde yapılması durumunda YSZ elektrolitten de sinyal gelmesi ve dolayısıyla analizin doğru yorumlanmasının zorlaşması beklenmektedir. Bunun önüne geçebilmek için XRD analizi, ince filmleri temsil eden ve etilen glikol temelli polimerik çözeltilerin jel haline getirilip kurutulmasıyla elde edilen tozlar üzerinde gerçekleştirilmiştir.

XRD ölçümleri Cu k- α anot malzemeli Rigaku D/max 2200 cihazı kullanılarak Gebze Teknik Üniversitesinde gerçekleştirilmiştir. XRD ölçümlerinde 1,54 Å dalga boylu x-ışınları kullanılmıştır ve veriler 10-80° arasında 0,02 saniye aralıklarla alınmıştır.

5.2.2. Diferansiyel Termal Analiz ve Termogravimetrik Analiz (DTA-TGA)

Üretilen kompozit LSF-SDC ve LSF-SDC+NA katotlarındaki iyonik iletken faz ve elektrokatalizör fazın ısıtılma sıcaklıklarında nasıl davrandığının araştırılması için termal analizler gerçekleştirilmiştir. Termal analiz yöntemi olarak diferansiyel termal analiz ve termogravimetrik analiz (DTA-TGA) tercih edilmiştir. Böylece ağırlık kayıplarının hangi sıcaklıklarda meydana geldiği gibi bilgilerin edinilmesi ve çalışmanın hipotezinin araştırılması amaçlanmıştır.

DTA-TGA ölçümleri polimerik çözeltilerin kurutulmasıyla elde edilen jeller üzerinde 0-800°C sıcaklık aralığında ve 20°C/dk tarama hızıyla gerçekleştirilmiştir.

Gebze Teknik Üniversitesinde gerçekleştirilen DTA-TGA ölçümleri sırasında NETZSCH STA 449 F3 cihazı kullanılmıştır.

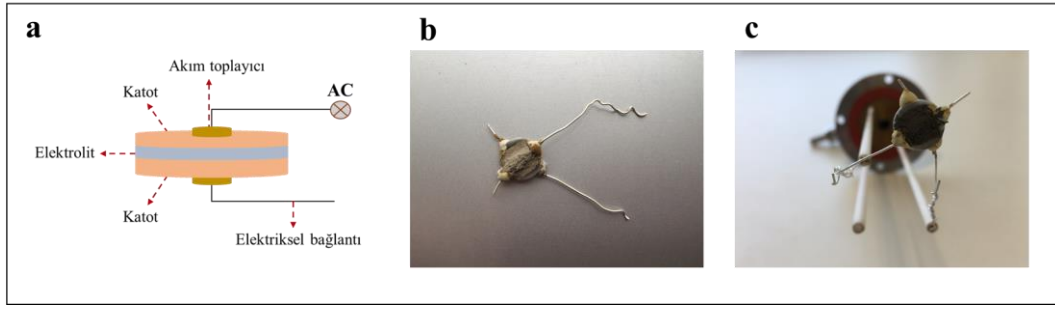
5.2.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Mikroyapı Analizi

Etilen glikol temelli polimerik LSF-SDC çözeltisi ve nitrik asit ilave edilmiş LSF-SDC çözeltisi kullanılarak üretilen ince film katotlarının mikro yapılarındaki gözeneklerin gelişimi ve katot kalınlığı ile gözeneklilik arasındaki ilişkinin belirlenebilmesi için mikro yapı analizleri gerçekleştirilmiştir. Mikro yapı analizleri için ikincil elektronların kullanıldığı taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Analizler Gebze Teknik Üniversitesi Taramalı Elektron Mikroskobu Laboratuvarında Philips XL 30 SFEG cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

5.2.4. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

Üretilen kompozit LSF-SDC ve LSF-SDC+NA katotlarının elektrokimyasal performans ölçümleri elektrokimyasal empedans spektroskopisi kullanılarak yapılmıştır. Bu yöntemin tercih edilmesinin sebebi EIS analizlerinin belirli frekans aralıklarında uygulanan sinüzoidal voltaja karşılık gelen bir sinüzoidal akımın elde edilmesine olanak tanınmasıdır. Farklı frekans aralıklarında tarama yapan EIS, farklı frekanslarda gerçekleşen elektrot dirençleri, elektrolit dirençleri ve ara yüzey kontak dirençleri hakkında bilgi sağlar. Bunun yanı sıra hücrenin çalışması sırasında hangi bileşenin bozunmaya uğradığına dair fikir sağlar.

Bu çalışmada EIS analizleri simetrik yarı hücreler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Simetrik yarı hücreler YSZ elektrolitin her iki yüzeyine de katot ince filmlerinin kaplanması ile hazırlanmıştır. Hazırlanan yarı hücrelerin üzerlerine belirli bir alana sahip olacak şekilde akım toplayıcı gümüş sürülmüştür ve daha sonra akım toplayıcı üzerine gümüş teller tutturulmuştur. Simetrik yarı hücrelerin üzerlerine tutturulan gümüş tellerin numune tutucu üzerindeki tellere sarılması ile beraber deney düzeneği tamamlanmıştır. Şekil 5.1’de simetrik bir yarı hücrenin şematik görüntüsü ve LSF-SDC/YSZ/LSF-SDC yarı hücrelerinin görüntüleri gösterilmiştir.

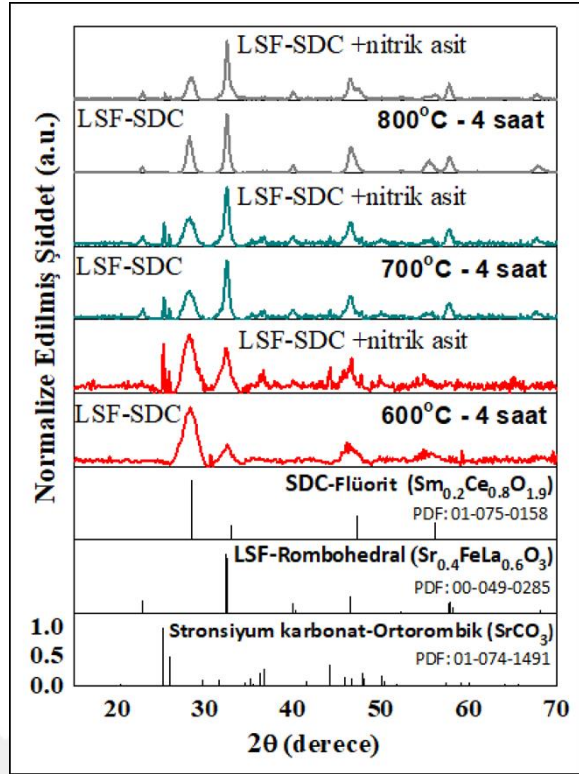


Şekil 5.1: a) Simetrik bir yarı hücrenin şematik görüntüsü, b) gümüş tel bağlantıları yapılmış ve c) numune tutucuya tutturulmuş , LSF-SDC/YSZ-LSF-SDC yarı hücresinin görüntüsü.

LSF-SDC/YSZ/LSF-SDC ve LSF-SDC+NA/YSZ/LSF-SDC+NA konfigürasyonundaki simetrik yarı hücrelerin empedans ölçümleri Biologic SP-150 marka potansiyostat kullanılarak açık devre koşullarında ve durağan hava ortamında yapılmıştır. Analiz sırasında frekans aralığı 500 kHz-50 mHz ve sıcaklık aralığı ise 450-650°C olacak şekilde ölçümler alınmıştır.

6.1. Faz Analizi

XRD ölçümleri sırasında altlıktan da sinyal gelmesi ve yorumlamanın zorlaşmasının önüne geçebilmek için ölçümler ince filmleri temsil eden tozlar üzerinde gerçekleştirilmiştir. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen tozların XRD desenleri Şekil 6.1’de gösterilmiştir. Ölçümde kullanılan tozlar polimerik çözeltilerin kurutulmasıyla elde edilen jellerin daha sonra belirli sıcaklıklarda (600, 700 ve 800°C) kalsine edilmesiyle hazırlanmıştır. 600 °C’de ısıtılma işlemi görmüş olan LSF-SDC jellerinde genellikle nano kristalin flüorit tespit edilirken, LSF fazının henüz kristalleşmemiş olduğu tespit edilmiştir (Şekil 6.1). Isıl işlem sıcaklığı arttıkça rombohedral LSF pikleri belirginleşmiştir (Şekil 6.1). Nitrik asit ilavesinin bu fazların oluşumuna önemli bir etkisi görülmemiştir (Şekil 6.1).



Şekil 6.1: Etilen glikol temelli polimerik çözeltilerden elde edilen LSF-SDC ve nitrik asit ilave edilmiş LSF-SDC tozlarının 600,700 ve 800°C’de 4 saat ısıtılması sonrasında elde edilen x-ışını kırınımı desenleri.

600°C’deki nitrik asit ilave edilmiş LSF-SDC tozlarının XRD analizinde yaklaşık $2\theta=25,40^\circ$ ’de stronsiyum karbonat piki gözlenmiştir. Aynı stronsiyum karbonat piki nitrik asit ilave edilmemiş LSF-SDC tozlarında ise 700°C’de görülmeye başlanmıştır. Nitrik asit ilavesiyle daha düşük sıcaklıkta görülmeye başlayan bu stronsiyum karbonat pikinin şiddeti her iki çeşit toz için de artan kalsinasyon sıcaklıkları ile gittikçe azalmıştır.

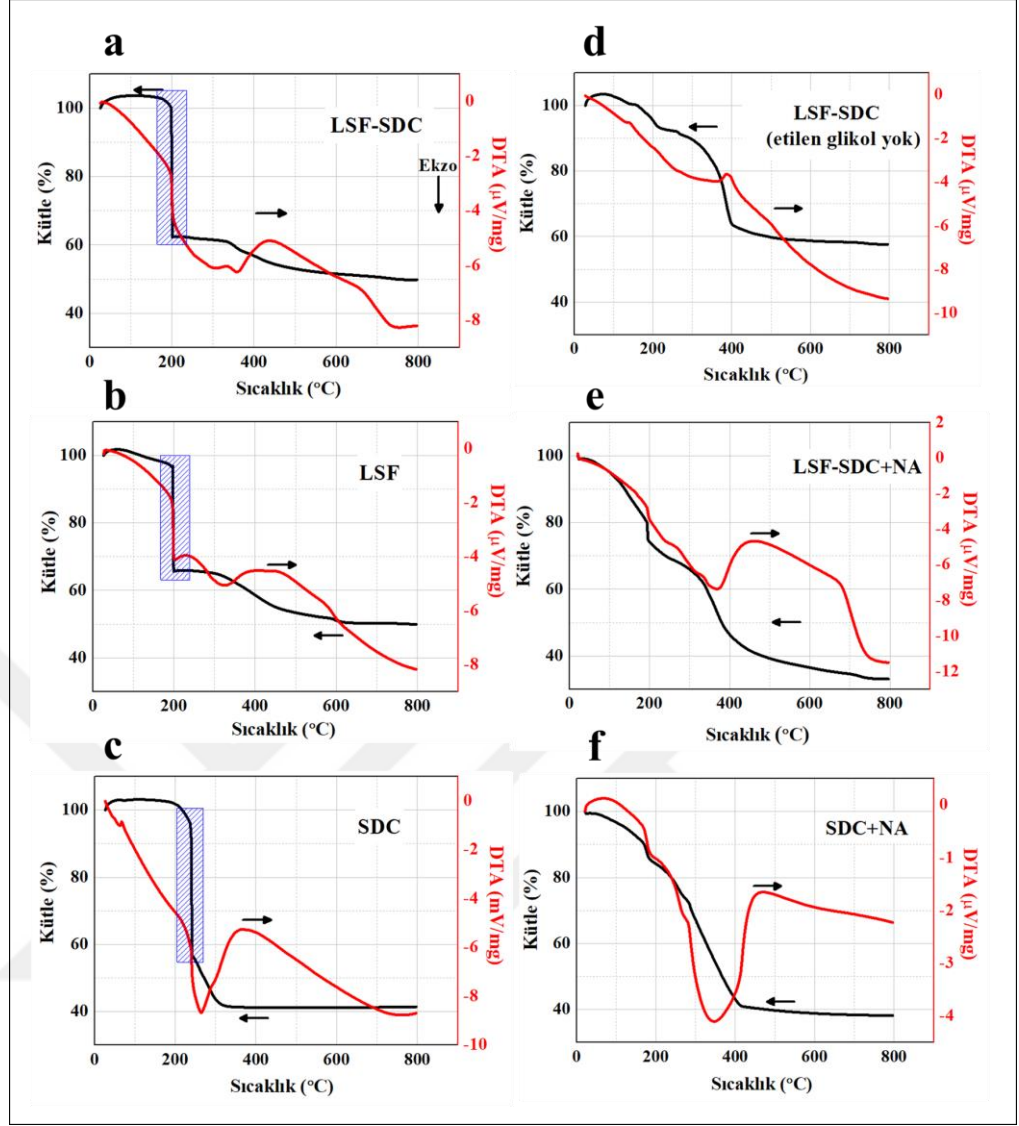
6.2. Termal Analiz

Çalışmada öne sürülen hipotezde bahsedildiği gibi fazlalık etilen glikolün kalma ihtimalinin ve nitrik asit ilavesinin ne gibi bir etki sağladığının araştırılması için polimerik LSF, SDC, LSF-SDC çözeltilerinin yanı sıra etilen glikol içermeyen LSF-SDC, LSF-SDC+nitrik asit ve SDC+nitrik asit çözeltileri de hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler kurutularak jel haline getirilmiş ve bu jeller üzerinde DTA-TGA analizleri

gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.2’de polimerik çözeltilerden elde edilen jellerin DTA-TGA grafikleri gösterilmiştir.

Etilen glikol temelli LSF-SDC çözeltisinden elde edilen jelin ısı analizine bakıldığında yaklaşık 200 °C’de sert bir kütle kaybına uğradığı görülmektedir (Şekil 6.2.a). Benzer bir kütle kaybı LSF ve SDC çözeltilerinden elde edilen jellerde de tespit edilmiştir (Şekil 6.2.b ve c). Etilen glikolün kaynama noktasının bu keskin kütle kayıplarının görüldüğü sıcaklıkla (~200 °C) örtüştüğü bilinmektedir [41]. Bu şiddetli kütle kaybının ilk bakışta oksalik asite dönüşmemiş veya oksalik asitleri birbirine bağlama görevi görmemiş fazlalık etilen glikolün kaynaması sebebiyle olduğu düşünülse de DTA eğrisinde kütle kaybına eşlik eden bir endotermik pikin gözlenmemesi bu ihtimali geçersiz kılmıştır. Yaklaşık 200 °C’de ekzotermik bir pikin eşlik ettiği kütle kaybının polimerizasyon ile ilişkisinin anlaşılması için etilen glikol içermeyen, sadece saf su içerisinde nitratların çözdürülmesiyle elde edilen LSF-SDC çözeltisinin kurutulması sonucu oluşan tozlar DTA-TGA analizlerine tabi tutulmuştur. Bu numunelerde etilen glikol içeren LSF-SDC jelinde görülen ciddi kütle kaybına rastlanmamıştır (Şekil 6.2.d). Bu durumda etilen glikol içeren çözeltilerde 200 °C’de gözlenen ani kütle kaybının polimerizasyon ile ilişkili olduğu söylenebilir. Aynı sıcaklıkta benzer bir ani kütle kaybı literatürde rapor edilmiş ve polimerizasyon ilerledikçe kütle kaybının yavaşladığı ve daha yüksek sıcaklıklara doğru kaydığı belirtilmiştir [42].

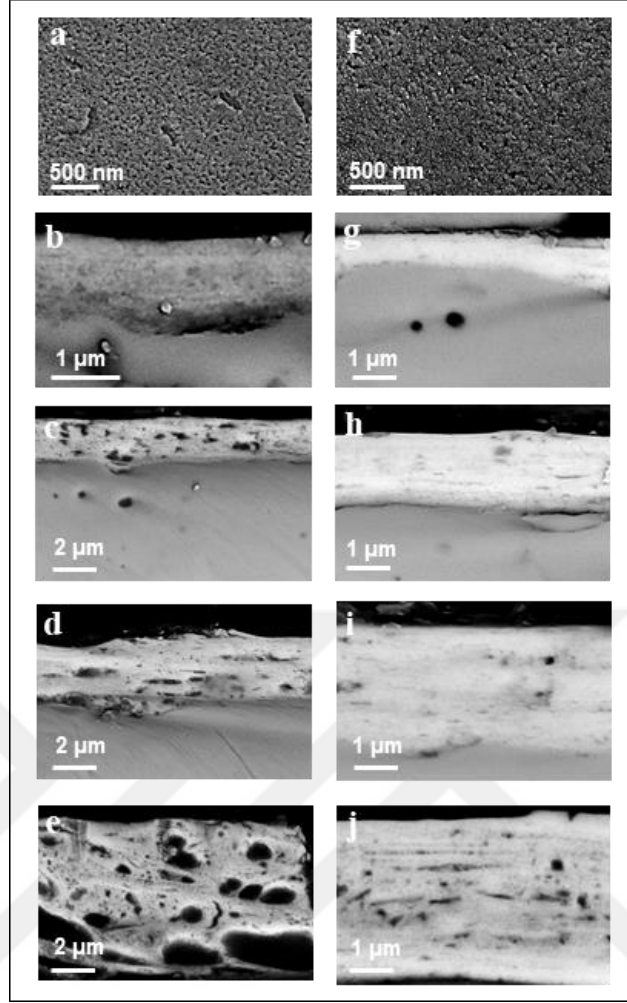
Bu kadar ani kütle çıkışı kaplamada gözenek ve çatlaklara sebep olabilir. Dolayısıyla bu ani kütle çıkışının önüne geçilmesi gerekmektedir. Nitrik asit ilavesi ile beraber polimerizasyonun desteklenmesi sonucunda gözlenen ani kütle kaybı yavaş ve aşamalı hale getirilebilir. Bu amaçla etilen glikol içeren LSF-SDC ve SDC çözeltilerine dışarıdan nitrik asit ilave edilmiş ve bu çözeltilerden elde edilen jeller üzerinde ısı analiz gerçekleştirilmiştir. Nitrik asit ilavesiyle beraber kütlede görülen keskin düşüş bu analizlerde tespit edilmemiştir (Şekil 6.2.e ve f).



Şekil 6.2: a) LSF-SDC, b) LSF, c) SDC, d) etilen glikol içermeyen LSF-SDC, nitrik asit eklenen e) LSF-SDC ve e) SDC çözeltilerinin kurutulmasıyla elde edilen jellerin 20°C/dk tarama hızıyla elde edilen DTA-TGA grafikleri.

6.3. Mikroyapı Analizi

Etilen glikol temelli polimerik LSF-SDC çözeltisi ve nitrik asit ilave edilmiş LSF-SDC çözeltisinin YSZ elektrolit üzerine kaplanması ile üretilen kompozit katotların (LSF-SDC ve LSF-SDC+NA) mikroyapısal analizleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Farklı kalınlıklarda üretilen ve 4 saat boyunca 800 °C'de ısıtılmış LSF-SDC ve LSF-SDC+NA katotlarının SEM görüntüleri Şekil 6.3'te gösterilmiştir.

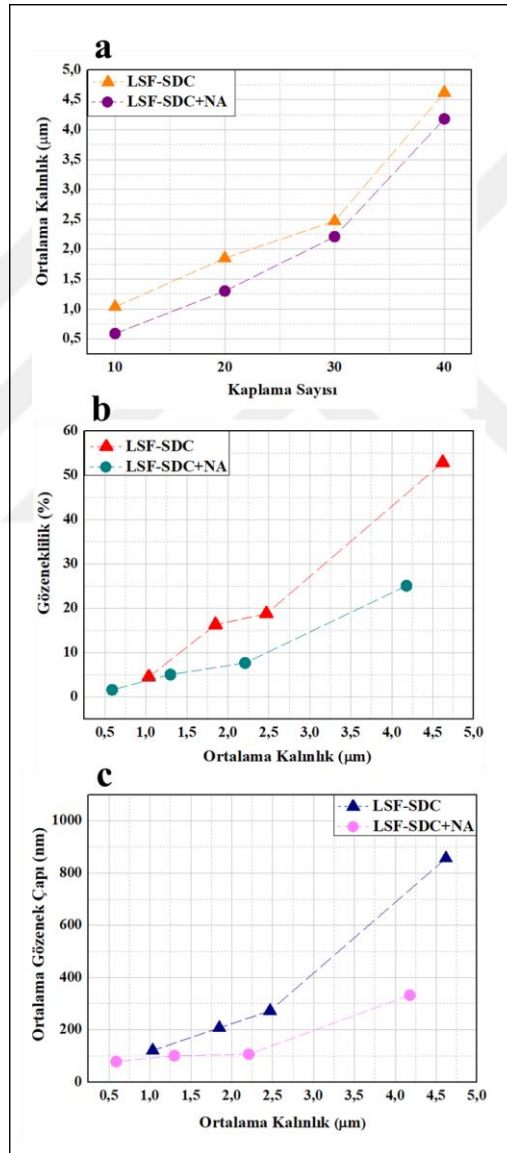


Şekil 6.3: a) 20 kez kaplanmış LSF-SDC ince filminin yüzeyini, b) 10, c) 20 d) 30, e) 40 kez kaplanmış LSF-SDC ince filminin ara yüzeyini, f) 20 kez kaplanmış LSF-SDC + NA ince filminin yüzeyini, g) 10, h) 20, i) 30 ve j) 40 kez kaplanmış LSF-SDC + NA ince filminin ara yüzeyini gösteren SEM görüntüleri.

20 kat kaplanmış (yani 20 kez kaplama/kurutma döngüsünden geçirilmiş) LSF-SDC filminin yüzeyinde yaklaşık 250 nm boyutlarında büyük gözenekler görülmüştür (Şekil 6.3.a). Bunun yanı sıra ince film kalınlığının artmasıyla beraber mikroyapıda gözlenen rastgele gözenek sayısı ve boyutu hızla artmıştır (Şekil 6.3.b, c, d ve e). 40 kat kaplanmış LSF-SDC ince filminin SEM görüntüsüne bakıldığında boyutları 4 μm 'ye kadar ulaşan büyük gözeneklerin mikroyapıda baskın olduğu tespit edilmiştir (Şekil 6.3.e).

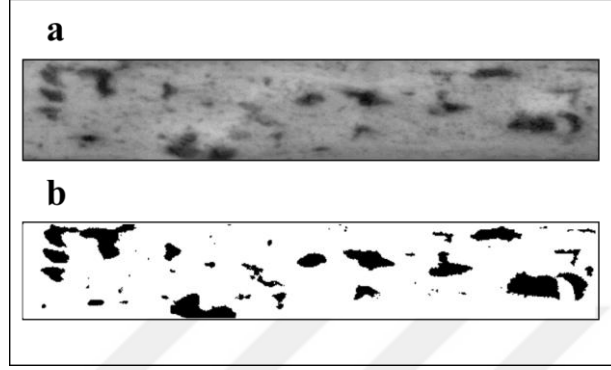
LSF-SDC+NA ince filminin yüzey görüntüsüne bakıldığında kristal yapının oluştuğu ve göze çarpan büyük gözeneklerin oluşmadığı görülmektedir (Şekil 6.3.f). Film kalınlığı arttıkça mikro yapıdaki gözeneklilik LSF-SDC ince filmine kıyasla daha yavaş artmıştır (Şekil 6.3.g, h, i ve j).

Nitrik asit ilavesi, LSF-SDC filmlerinin kaplama sayıları arttıkça mikro yapılarındaki porozitenin ve film kalınlıklarının artış hızının azalmasını sağlamıştır (Şekil 6.4.a ve b). LSF-SDC ince filmlerinin mikro yapılarındaki porozitenin LSF-SDC+NA ince filmlerine kıyasla daha hızlı ve kontrolsüzce arttığı görülmüştür (Şekil 6.4.b). Şekil 6.4.c’de her iki film için de ortalama gözenek çapının ortalama kalınlıkla beraber nasıl değiştiği gösterilmiştir. Nitrik asit ilave edilmemiş LSF-SDC ince filmlerinde gözenek boyutlarının hızlı ve kontrolsüzce arttığı görülmektedir.



Şekil 6.4: Üretilen ince filmlerin a) kaplama sayılarına göre ortalama kalınlıkları ve filmlerin ortalama kalınlıklarına bağlı b) porozite ve c) ortalama gözenek çapı değişimi.

İnce filmlerin mikro yapılarındaki gözeneklerin miktarını belirlemek için bir görüntü analiz programı (Image J) kullanılmıştır. Analiz programında kullanılan LSF-SDC ince filminin örnek bir ara kesit SEM görüntüsü ve gözeneklerin boyut ve miktar analizi için ImageJ ile tespiti Şekil 6.5’te gösterilmiştir.



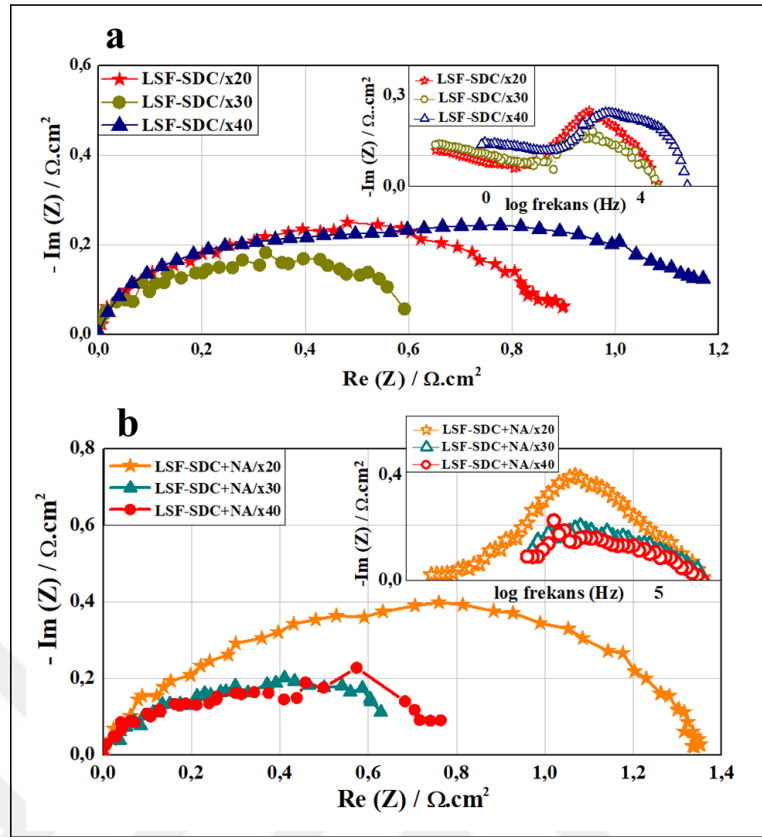
Şekil 6.5: 20 kat kaplanmış LSF-SDC ince filminin a) ara yüzeyinin SEM görüntüsü ve b) mikro yapısındaki gözeneklerin görüntü analiz programındaki görüntüsü.

6.4. Elektrokimyasal Analiz

Üretilen ince film katotların elektrokimyasal performansı elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) kullanılarak araştırılmıştır. Bu analiz yöntemi sayesinde farklı frekans aralıklarında tarama yapılabilir ve bu sayede farklı frekanslarda gerçekleşen mekanizmalar hakkında bilgi edinilebilir. EIS kullanılarak hücrelerin elektrolit direnci ve elektrot polarizasyon dirençleri belirlenir. EIS analizlerinden Nyquist ve Bode diyagramları olmak üzere iki temel diyagram elde edilir.

Nyquist diyagramının x-ekseni empedansın gerçek bileşenini ve y-ekseni ise sanal bileşenini göstermektedir. Standart tam bir hücrenin empedans ölçümünden elde edilen Nyquist diyagramındaki yarım dairenin x-eksenini ilk kestiği nokta elektrolit direncini ve x-ekseni boyunca uzunluğu ise toplam elektrot direncini göstermektedir. Bode diyagramı ise x-ekseninde logaritmik skalada frekans, y-ekseninde empedansın sanal bileşeninin çizdirilmesiyle elde edilir ve frekans bilgisi sağlar.

Farklı kalınlıklara (kaplama sayılarına) sahip LSF-SDC ve LSF-SDC+NA katotlarının empedans analizlerinden elde edilen Nyquist ve Bode diyagramları Şekil 6.6’da gösterilmiştir.



Şekil 6.6: 800 °C’de ısıtılmış ve farklı kaplama sayılarına sahip simetrik a) LSF-SDC ve b) LSF-SDC+NA yarı hücrelerinin Nyquist ve Bode diyagramları.

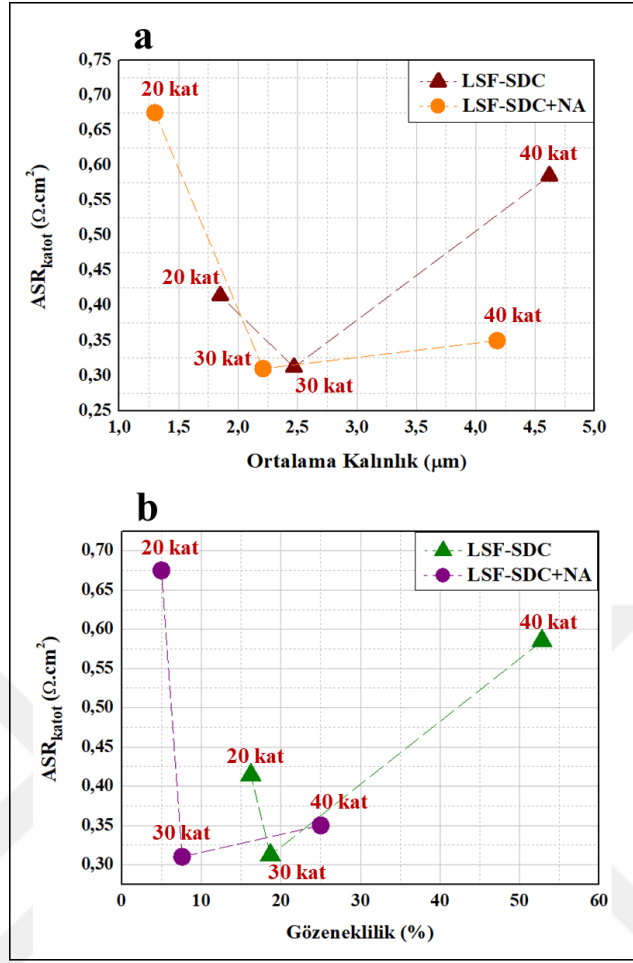
EIS analizleri simetrik yarı hücreler üzerinde gerçekleştirildiği için Nyquist diyagramındaki yarım dairenin çapının yarısı bize alana özgü katot polarizasyon direncini (ASR_{katot}) verecektir. Katot polarizasyon dirençlerinin rahat anlaşılabilmesi ve kıyaslanabilmesi için Nyquist diyagramlarında elektrolit dirençleri ihmal edilmiştir (x-ekseni sıfırdan başlatılmıştır).

LSF-SDC ince filmlerinin Nyquist diyagramına bakıldığında kaplama sayısı (kalınlık) arttıkça bir noktaya kadar katot direnci düşmüş ve daha sonra performans kötüye gitmiştir. En düşük ASR_{katot} değeri $0,3 \Omega.cm^2$ olarak 30 kat kaplanmış ince filmde elde edilmiştir. En yüksek katot polarizasyon direnci ise 40 kat kaplanmış LSF-SDC ince filmde $0,58 \Omega.cm^2$ olarak ölçülmüştür (Şekil 6.6.a). Bunun sebebi mikroyapı analizlerinde tespit edilen çok büyük ve sayıca fazla gözeneklerin varlığı ile ilişkilendirilebilir (Şekil 6.3.e). Mikroyapının büyük kısmını kaplayan bu büyük gözenekler elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği alanların kaybedilmesine ve dolayısıyla performansın olumsuz etkilenmesine sebep olmuştur.

LSF-SDC+NA ince filmlerinin EIS analizlerinde en yüksek katot direnci $0,67 \Omega \cdot \text{cm}^2$ olarak 20 kat kaplanmış ince filminden elde edilmiştir (Şekil 6.6.b). Kaplama sayısı 30 kata çıkarıldığında en düşük katot direnci olan $0,31 \Omega \cdot \text{cm}^2$ elde edilmiştir. Elde edilen bu katot direnci 30 kat kaplanmış LSF-SDC ince filminden elde edilen katot direnci ile neredeyse aynıdır. 40 kat kaplanmış LSF-SDC+NA ince filmi için $\text{ASR}_{\text{katot}}$ değeri ise fazla değişmemiş ve $0,35 \Omega \cdot \text{cm}^2$ olarak ölçülmüştür (Şekil 6.6.b). Dolayısıyla 30 kez kaplanmış LSF-SDC+NA ince filminden en düşük katot direnci elde edilmiş ve optimum kaplama sayısı belirlenmiştir.

Şekil 6.7’de LSF-SDC ve LSF-SDC+NA ince filmlerinin $\text{ASR}_{\text{katot}}$ değerlerinin ortalama kalınlıkla ve mikro yapıdaki gözeneklilik ile beraber nasıl değiştiği gösterilmiştir.





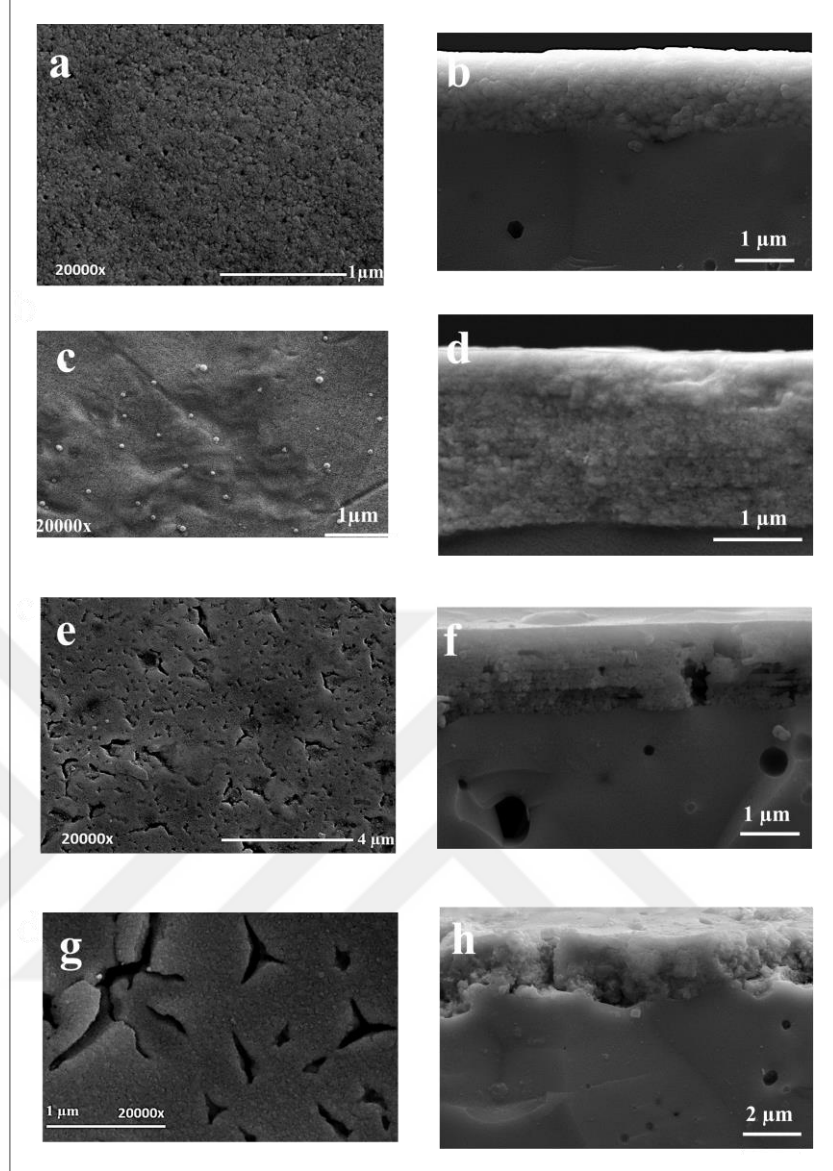
Şekil 6.7: LSF-SDC ve LSF-SDC+NA ince filmlerinin ASR_{katot} değerlerinin a) ortalama kalınlık ve b) gözeneklilik ile değişimi.

20 kat kaplanmış her iki ince filmin de kalınlıkları kıyaslandığında LSF-SDC+NA ince filminin kalınlığının ($\sim 1,3 \mu m$) LSF-SDC ince filminin kalınlığına ($\sim 1,85 \mu m$) kıyasla daha az olduğu görülmektedir (Şekil 6.7.a). 20 kat kaplanmış LSF-SDC+NA ince filminin katot direncinin LSF-SDC ince filmine göre daha yüksek çıkması katot kalınlığının çok daha az olması ile ilişkili olduğu tahmin edilmektedir. Kaplama sayısı 30 kata çıkarıldığında ise LSF-SDC+NA ince filminin kalınlığı $2,21 \mu m$ 'ye çıkmış ve katot polarizasyon direnci ise artırılan kalınlıkla beraber $0,31 \Omega.cm^2$ değerine düşmüştür (Şekil 6.6.b). 30 kat kaplanmış LSF-SDC ve LSF-SDC+NA ince filminin kalınlıklarının birbirine yakın olduğu görülmektedir (Şekil 6.7.a). İnce filmlerin gözenekliliklerine bakıldığında ise kalınlığın artması ile LSF-SDC ince filminin mikro yapısındaki gözeneklilik belirgin şekilde artmıştır (Şekil 6.7.b).

7. KONTROLLÜ GÖZENEK OLUŞTURMA

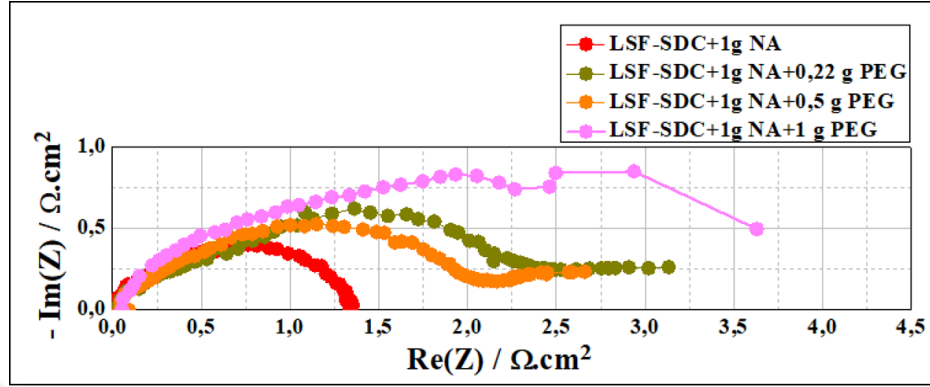
Literatürde gözenekli yapı oluşturmak için ajan olarak kullanılan polietilen glikol (PEG) bu çalışmaya da kontrollü gözenek oluşturmak için dahil edilmiştir. Nitrik asit ilave edilen çözeltilere farklı miktarlarda PEG 400 ilave edilerek mikroyapı ve performansları araştırılmıştır.

Şekil 7.1’de üretilen katotların SEM görüntüleri verilmiştir. LSF-SC+NA katodunun yüzey görüntüsüne bakıldığında parçacıkların homojen dağılım gösterdiği ve kristalleşmenin olduğu görülmektedir (Şekil 7.1.a ve b). Nitrik asit ilavesinin yanı sıra 0,22 gram PEG eklendiğinde LSF-SDC+NA+PEG katodunun yüzeyinde yaklaşık 125 nm boyutlarında parçacıklar tespit edilmiştir (Şekil 7.1.c). PEG miktarı daha da artırıldığında ise yüzeyde çatlak oluşumlarının meydana gelmeye başladığı görülmüştür (Şekil 7.1.e ve g).



Şekil 7.1: 800 °C’de 4 saat ısıtıl işlem görmüş LSF-SDC+NA katodunun a) yüzey, b) ara kesit, 0,22 gram PEG ilave edilmiş LSF-SDC+NA katodunun c) yüzey, d) ara kesit, 0,5 gram PEG ilave edilmiş LSF-SDC+NA katodunun e) yüzey, f) ara kesit ve 1 gram PEG ilave edilmiş LSF-SDC+NA katodunun g) yüzey, h) ara kesit SEM görüntüleri.

Şekil 7.2’de LSF-SDC+NA ve LSF-SDC+NA+PEG katotlarının EIS analizleri sonucu elde edilen Nyquist diyagramı verilmiştir. Eklenen PEG miktarı arttıkça katot polarizasyon direnci artmıştır. Performansın kötüleşmesi yüzeyde meydana gelen büyük çatlaklarla ilişkilendirilebilir.



Şekil 7.2: 800 °C’de 4 saat ısıtıl işlem görmüş LSF-SDC+NA ve farklı miktarlarda PEG eklenmiş LSF-SDC+NA katotlarının 650°C ölçüm sıcaklığında elde edilen Nyquist diyagramları.

8. SONUÇ

Bu çalışmada etilen glikol temelli çözeltiler kullanılarak üretilen ince filmlerin mikroyapılarında gözlenen rastgele gözenekliliğin oluşum mekanizması üzerine yoğunlaşmıştır. Mikroyapıda oluşan gözeneklerin üretim sırasında meydana gelen kısa polimer zincirleri ile ilişkili olduğu öngörülmüştür.

Önerilen hipotezin araştırılması için etilen glikol temelli çözeltiler kullanılarak üretilen kompozit LSF-SDC katotlarının yanı sıra nitrik asit ilave edilmiş çözeltileri kullanılarak LSF-SDC+NA katotları üretilmiştir. Dışarıdan nitrik ilavesi ile beraber polimerizasyonun desteklenmesi ve gözenek oluşumunun önlenmesi amaçlanmıştır.

Üretilen LSF-SDC katotlarının yüzey SEM görüntülerinde yaklaşık 250 nm boyutlarında büyük gözenekler tespit edilmiştir. Ayrıca mikroyapılarında kalınlık arttıkça rastgele ve kontrolsüz bir gözeneklilik oluşmuştur. Özellikle kalınlık yaklaşık olarak 4,6 μm 'ye ulaştığında yapıda mikron mertebesinde büyük gözenekler tespit edilmiştir. Öte yandan nitrik asit ilave edilmiş polimerik çözeltiler kullanılarak üretilen LSF-SDC+NA katotlarının mikroyapı analizlerinde büyük gözenekler gözlenmemiştir ve kalınlıkla beraber gözeneklilik ön görülebilir şekilde artmıştır.

İnce filmlerin elektrokimyasal performansları hazırlanan simetrik yarı hücreler üzerinde gerçekleştirilen EIS analizleri ile araştırılmıştır. LSF-SDC katotlarının polarizasyon dirençleri kalınlık 2,5 μm 'ye ulaşana dek azalmış daha sonra artmaya başlamıştır. LSF-SDC+NA katotlarının polarizasyon dirençleri de artan kalınlıkla beraber azalmıştır ve her iki elektrot için de en düşük katot direnci 0,3 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ olarak ölçülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] Nernst W., (1899), “On the electrolytic conduction of solid bodies at high temperatures”, Zeitschrift für Elektrochemie, 6 (2), 41-43.
- [2] Nernst W., (1897), “Verfahren zur erzeugung von elektrischen glülicht”, German Patent, No: 104872.
- [3] Nernst W., (1899), “Material for Electric-lamp Glowers”, American Patent, No: 685730.
- [4] Juhl M., Primdahl S., Manon C., Mogensen M., (1996), “Performance/Structure Correlation for Composite SOFC Cathodes”, Journal of Power Sources, 61, 173-181.
- [5] Clausen C., Bagger C., Bilde-Sørensen J. B., Horsewell ., (1994), “Microstructural and Microchemical Characterization of the Interface Between $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ and Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 ”, Solid State Ionics, (70-71), 59-64.
- [6] Jørgensen M. J., Primdahl S., Mogensen M., (1999), “Characterization of composite SOFC Cathodes using Electrochemical Impedance Spectroscopy”, Electrochim. Acta, 44 (24) , 4195-4201.
- [7] Piao J., Sun K., Zhang N., Xu S., (2008), “A study of process parameters of LSM and LSM–YSZ composite cathode films prepared by screen-printing”, Journal of Power Sources, 175 (1), 288-295.
- [8] Mitterdorfer A., Gauckler L. J., (1998), “ $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ formation and oxygen reduction kinetics of the $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Mn}_y\text{O}_3$, $\text{O}_2(\text{g})|\text{YSZ}$ system”, Solid State Ionics, 111 (3-4), 185-218.
- [9] Levy C., Zhong Y., Morel C., Marlin S., (2009), “Fused LSM: a novel powder limiting the formation of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and SrZrO_3 resistive phases at the interface with YSZ in SOFC cathodes”, ECS Transactions, 25 (2), 2815-2823.
- [10] Jiang Z., Xia C., Chen F., (2010), “Nano-structured Composite Cathodes for Intermediate-temperature Solid Oxide Fuel Cells via an Infiltration/Impregnation Technique”, Electrochimica Acta, 55 (11), 3595-3605.
- [11] Vohs J., Gorte R., (2009), “High-Performance SOFC Cathodes Prepared by Infiltration”, Advanced Materials, 21 (9), 943-956.

- [12] Beckel D., Bieberle-Hütter A., Harvey A., Infortuna A., Muecke U.P., (2007), "Thin Films for Micro Solid Oxide Fuel Cells", *Journal of Power Sources*, 173 (1), 325-345.
- [13] Tsai T., Barnett S.A, (1995), "Sputter Deposition of Cermet Fuel Electrodes for Solid Oxide Fuel Cells", *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 13 (3), 1073-1077.
- [14] Bieberle-Hütter A., Tuller H., (2006), "Fabrication and Structural Characterization of Interdigitated Thin Film $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (LSCO) Electrodes", *Journal of Electroceramics*, 16 (2), 151-157.
- [15] Imanishi N., Matsumura T., Sumiya Y., Yoshimura K., Hirano A., Takeda Y., Mori D., Kanno R., (2004), "Impedance Spectroscopy of Perovskite Air Electrodes for SOFC Prepared by Laser Ablation Method", *Solid State Ionics*, 174 (1-4), 245-252.
- [16] Chen X., Li J.R., Smith L., Wang Y.Q., Wu N.J., Ignatiev A., (1999), "Pulsed Laser Deposition of Conducting Porous La-Sr-Co-O Films", *Thin Solid Films*, 342 (1-2), 61-66.
- [17] Prestat M., Infortuna A., Korrodi S., Rey-Mermet S., Muralt P., Gauckler L.J., (2007), "Oxygen Reduction at Thin Dense $\text{La}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{Co}_{0.18}\text{Fe}_{0.82}\text{O}_{3-\delta}$ Electrodes", *Journal of Electroceramics*, 18 (1), 111-120.
- [18] Rupp J.L.M., Infortuna A., Gauckler L.J., (2006), "Microstrain and Self-Limited Grain Growth in Nanocrystalline Ceria Ceramics", *Acta Materialia*, 54 (7), 1721-1730.
- [19] Hobein B., Tietz F., Stöver D., Kreutz E.W., (2002), "Pulsed Laser Deposition of Yttria Stabilized Zirconia for Solid Oxide Fuel Cell Applications", *Journal of Power Sources*, 105 (2), 239-242.
- [20] Yan J., Matsumoto H., Akbay T., Yamada T., Ishihara T., (2006), "Preparation of LaGaO_3 -based Perovskite Oxide Film by a Pulsed-Laser Ablation Method and Application as a Solid Oxide Fuel Cell Electrolyte", *Journal of Power Sources*, 157 (2), 714-719.
- [21] Lee J.W., Liu Z., Yang L., Abernathy H., Choi S.H., Kim H.E., Liu M., (2009), "Preparation of Dense and Uniform $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) Films for Fundamental Studies of SOFC Cathodes", *Journal of Power Sources*, 190 (2), 307-310.

- [22] Ren H., Lee Y. H., Wu E. A., Chung H., Meng Y. S., Fullerton E. E., Minh N. Q., (2020), "Nano-Ceramic Cathodes via Co-sputtering of Gd-Ce Alloy and Lanthanum Strontium Cobaltite for Low-Temperature Thin-Film Solid Oxide Fuel Cells", *ACS Applied Energy Materials*, 3 (9), 8135-8142.
- [23] Plonczak P., Sogaard M., Bieberle-Hütter A., Hendriksen P.V., Gauckler L.J., (2012), "Electrochemical Characterization of $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ Thin Film Electrodes Prepared by Pulsed Laser Deposition", *Journal of the Electrochemical Society*, 159 (5), 471-482.
- [24] Januschewsky J., Ahrens M., Opitz A., Kubel F., Fleig J., (2009), "Optimized $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ Thin-Film Electrodes with Extremely Fast Oxygen-Reduction Kinetics", *Advanced Functional Materials*, 19 (19), 3151-3156.
- [25] Muhammed Ali S.A., Anwar M., Baharuddin N., Somalu M.R., Muchtar A., (2018), "Enhanced Electrochemical Performance of LSCF Cathode through Selection of Optimum Fabrication Parameters", *Journal of Solid State Electrochemistry*, 22 (1), 263-273.
- [26] Srdić V. V., Omorjan R. P., Seydel J., (2005), "Chemical Performances of $(\text{La,Sr})\text{CoO}_3$ Cathode for Zirconia-based Solid Oxide Fuel Cells", 116 (2), 119-124.
- [27] Sındıraç C., Ahsen A., Ozturk O., Akkurt S., Birss V.I., Buyukaksoy A., (2020), "Fabrication of LSCF and LSCF-GDC Nanocomposite Thin Films using Polymeric Precursors", 26 (1-2), 913-925.
- [28] Dos Santos-Gómez L., Porras-Vázquez, J. M., Martín F., Barrado J. R., (2016), "An Easy and Innovative Method based on Spray-Pyrolysis Deposition to Obtain High Efficiency Cathodes for Solid Oxide Fuel Cells", 319(1), 48-55.
- [29] Perednis D., (2003), "Thin Film Deposition by Spray Pyrolysis and the Application in Solid Oxide Fuel Cells", *Doktora Tezi*, Swiss Federal Institute of Technology Zurich.
- [30] Will J., Mitterdorfer A., Kleinlogel C., Perednis D., Gauckler L.J., (2000), "Fabrication of Thin Electrolytes for Second-Generation Solid Oxide Fuel Cells", *Solid State Ionics*, 131 (1-2), 79-96.
- [31] Eror N.G., Anderson H.U., (1986), "Polymeric Precursor Synthesis of Ceramic Materials", *MRS Online Proceedings Library*, 73 , 571-577.
- [32] Anderson H. U., Nasrallah M. M., Chen C. C., (1996), "Method of coating a substrate with a metal oxide film from an aqueous solution comprising a metal cation and a polymerizable organic solvent", *American Patent*, No: 5, 494, 700.

- [33] Eksioglu A., Colakerol-Arslan L., Sezen M., Ow-Yang C., Buyukaksoy A., (2019), "Formation of Nanocomposite Solid Oxide Fuel Cell Cathodes by Preferential Clustering of Cations from a Single Polymeric Precursor", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11 (51), 47904-47916.
- [34] Bilbey B., Sezen M., Ow-Yang C., Camic B.T., Buyukaksoy A., (2021), "Formation, Performance and Long-Term Stability of Nanostructured Ni-YSZ Thin Film Electrodes", *ACS Applied Energy Materials*, 4 (9), 9046-9056.
- [35] Petrovsky V., Suzuki T., Jasinski P., Anderson H.U., (2005), "Low-Temperature Processed Anode for Solid Oxide Fuel Cells", 8 (7), 341-343.
- [36] Goral L., (2020), "Katı Oksit Yakıt Hücreleri için $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ Temelli Kompozit Katotlarının Üretimi ve Karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi.
- [37] Liu Z., Jin Z., Li W., Qiu J., (2005), "Preparation of ZnO Porous Thin Films by Sol-gel Method using PEG Template", *Materials Letters*, 59 (28), 3620-3625.
- [38] Huang W., Lei M., Huang H., Chen J., Chen H., (2010), "Effect of Polyethylene Glycol on Hydrophilic TiO_2 Films: Porosity-driven Superhydrophilicity", *Surface & Coatings Technology*, 204 (24), 3954-3961.
- [39] Bu S.J., Jin Z.G., Liu X.X., Yang L.R., Cheng Z.J., (2005), "Synthesis of TiO_2 Porous Thin Films by Polyethylene Glycol Templating and Chemistry of the Process", *Journal of the European Ceramic Society*, 25 (5), 673-679.
- [40] Ryoji T., Satoshi S., Toshiaki S., Masanori S., Katsuyuki O., (2000), "Preparation of Microporous Silica Gel by Sol-Gel Process in the Presence of Ethylene Glycol Oligomers", *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 73 (3), 765-774.
- [41] Azmi W. H., Hamid K. A., Usri N. A., Mamat R., Sharma K. V., (2016), "Heat Transfer Augmentation of Ethylene Glycol:Water Nanofluids and Applications", *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 75 (1), 13-23.
- [42] Wang S., Awano M., Maeda K., (2002), "Temperature Synthesis of Gd-Doped Ceria Powder by Polymerized Precursor Solutions", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 110 (8), 703-709.

ÖZGEÇMİŞ

Emine Aycan EKŞİOĞLU 2011 yılında başladığı Gebze Teknik Üniversitesi Temel Bilimler Fakültesi Fizik Bölümünü 2016 yılında bitirdikten sonra 2016-2019 yılları arasında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimi almıştır. 2020 yılında ise Gebze Teknik Üniversitesi'nde Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında ikinci yüksek lisans eğitimine başlamıştır.



EKLER

EK A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar ve Bildiriler

Eksioglu E.A., Buyukaksoy A., ‘Polimerik Çözelti Yöntemi ile Üretilmiş Kompozit Katı Oksit Yakıt Hücresi Katotlarında Gözenek Boyutu ve Miktarının Kontrolü’, Sözlü Sunum, Gebze Teknik Üniversitesi Lisansüstü Araştırmalar Sempozyumu ve Tanıtım Günleri, 10-11 Haziran 2021, Kocaeli/Türkiye.

