

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ANOT DESTEKLİ YSZ/NiO-YSZ KATI
OKSİT YAKIT HÜCRELERİNİN SOĞUK
SİNERLEME İLE ÜRETİLMESİ

TUĞÇE UCUN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2021

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ANOT DESTEKLİ YSZ/NiO-YSZ KATI
OKSİT YAKIT HÜCRELERİNİN SOĞUK
SİNERLEME İLE ÜRETİLMESİ

TUĞÇE UCUN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. HÜSEYİN YILMAZ

GEBZE
2021

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

**PRODUCTION OF ANODE SUPPORTED
YSZ/NiO-YSZ SOLID OXIDE FUEL CELLS
BY COLD SINTERING**

TUĞÇE UCUN
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. HÜSEYİN YILMAZ

GEBZE
2021

GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ	YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU
----------------------------------	--------------------------------------

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 24/06/2021 tarih ve 2021/28 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 07/07/2021 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Tuğçe UCUN'un tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Hüseyin Yılmaz

ÜYE

: Dr. Öğr. Üyesi Aligül Büyükaksoy

ÜYE

: Prof. Dr. Cihangir Duran

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu tez çalışmasında, elektrolit olarak $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_2$ (YSZ) kullanılan anot destekli katı oksit yakıt hücrelerinin (KOYH) soğuk sinterleme tekniği ile üretimi araştırılmıştır. Soğuk sinterleme prosesi, konvansiyonel sinterlemeye göre enerji maliyeti, proses basitliği, ekipman gereksinimi gibi avantajlarının yanı sıra, düşük sıcaklık ve kısa süre sayesinde nano yapıli seramiklerin eldesine olanak sağlar. Soğuk sinterleme ile üretilen numuneler fiziksel ve kimyasal özelliklerini geliştirmek adına bilinenenden çok daha düşük sıcaklıklarda ikincil bir ısıli işleme (ikincil sinterleme) tabii tutulmuştur.

Soğuk sinterlenecek tozlar, belirlenen miktarlarda bir kalıp içine doldurularak 450 MPa'a kadar basınç altında 150-200°C sıcaklıklarda 1, 5 ve 12 saat boyunca preslenmiştir. Sonrasında, genellikle 1400-1500°C gibi yüksek sıcaklıklarda sinterlenen seramiklerin soğuk sinterlemeyi takiben ikincil bir sinterleme ile sırasıyla 1190, 1200 ve 1225°C sıcaklıklarda sinterlenebilirliği araştırılmıştır. KOYH'ların geleneksel yöntemlerle yüksek sıcaklıklarda sinterlenmesi, elektrokatalizör-iyonik iletken kompozit anotlarında tane büyümesine ve dolayısıyla kısa üçlü faz sınırına yol açarak düşük performansa sebebiyet verirken aynı zamanda maliyeti de arttırır. Soğuk sinterleme ile bilinenenden çok daha düşük sıcaklıklarda yüksek yoğunluklara ulaşmak mümkün olmuştur.

Bu tez çalışmasının en orijinal tarafı, YSZ elektrolit ve NiO-YSZ anot katmanlarının soğuk sinterleme ile birlikte üretilebilirliğinin ilk defa araştırılmasıdır. İki katmanın çekme uyumsuzlukları, çatlak, arayüz ayrışması, bükülme, uyumlanmış yoğunluk değeri gibi etkileri incelenip bu numunelerin KOYH uygulamaları için uygunluğu araştırılmıştır. Soğuk sinterleme ile yoğunlaştırılan KOYH'ların mikroyapısal, elektriksel ve elektrokimyasal özellikleri karakterize edilmiştir. KOYH'ların soğuk sinterleme ile üretilecek olması, maliyetlerinin düşürülmesini sağlayacak ve ticari olarak üretilmesine katkıda bulunabilecektir.

Anahtar Kelimeler: Soğuk Sinterleme, Katı Oksit Yakıt Hücreleri, Elektrolit, Anot, YSZ, NiO-YSZ.

SUMMARY

In this thesis, the production of anode supported solid oxide fuel cells (SOFC) using $\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_2$ (YSZ) as electrolyte by cold sintering process was investigated. Cold sintering process provides advantages in terms of energy cost, process simplicity, equipment requirement as compared to conventional sintering. Also, it allows producing of nano-structured ceramics thanks to low sintering temperatures and short duration. Cold sintered ceramics were subjected to a secondary sintering in order to improve their physical and chemical properties.

To be cold sintered powders were fed into a steel die in specified amounts and uniaxially pressed at pressures up to 450 MPa, at temperatures between 150 and 200°C for 1, 5 and 12 hours. Following the cold sintering process, YSZ electrolytes, that are normally sintered at high temperatures such as 1400-1500°C, were sintered at lower temperatures namely at 1190, 1200 and 1225°C. Sintering of SOFCs at high temperatures in conventional furnaces results in grain growth in electrocatalyst-ionic conductive composite anodes and degrades its performance due to decreased triple phase boundaries and also increases the cost of production.

The novelty of this study is that NiO-YSZ anode supported YSZ electrolyte SOFCs were produced via cold sintering process and electrically characterized for the first time. Effect of shrinkage mismatch, crack formation, delamination and densification between the layers was investigated of the bilayers. The microstructural, electrical and electrochemical characterization of SOFC components have been carried out. Production of SOFCs by cold sintering method could provide process simplicity, reduced costs and contribute to their commercial production.

Key Words: Cold Sintering, Solid Oxide Fuel Cells, Electrolyte, Anode, YSZ, NiO-YSZ.

TEŞEKKÜR

Başta, yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve tecrübesiyle bana yol gösteren, desteğini, anlayışını ve güler yüzünü hiç esirgemeyen saygıdeğer danışmanım Prof. Dr. Hüseyin Yılmaz’a,

Beraber çalışma imkanı bulduğum değerli laboratuvar arkadaşlarım Özge ULAŞAN ve Arş. Gör. Murat MURUTOĞLU’na,

Deneysel çalışmalarına katkılarından dolayı sayın Dr. Öğr. Üyesi Aligül BÜYÜKAKSOY, Arş. Gör. Emrah DEMİRKAL, Ahmet NAZIM ve Adem ŞEN’e,

Tez savunma jürimde yer alan değerli hocalarım sayın Dr. Öğr. Üyesi Aligül BÜYÜKAKSOY ve Prof. Dr. Cihangir DURAN’a,

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından “1001- Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Programı” 118M410 numaralı proje kapsamında desteklenmiş olup, finansal desteğinden dolayı TÜBİTAK’a

Beni bugünlere getiren, maddi ve manevi desteğini hiç esirgemeyen çok değerli aileme, en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
TABLOLAR DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	2
2. SİNERLEME PROSESİ	3
2.1. Sinterlemenin Temelleri ve Sinterleme Mekanizmaları	3
2.1.1. Sinterleme Mekanizmaları	4
2.1.1.1. Katı Hal Sinterlemesi	6
2.1.1.2. Sıvı Faz Sinterlemesi	7
3. SOĞUK SİNERLEME	12
3.1. Soğuk Sinterleme Mekanizmaları	13
3.2. Proses Değişkenlerinin Soğuk Sinterlemeye Etkisi	16
3.2.1. Sulu Çözeltinin Etkisi	16
3.2.2. Basınç, Sıcaklık ve Sürenin Etkisi	18
3.2.3. İkincil Sinterlemenin Etkisi	20
3.3. Soğuk Sinterleme için Sınırlamalar ve Geleceğe Yönelik Uygulamalar	22
3.3.1. Soğuk Sinterleme için Sınırlamalar	22
3.3.2. Soğuk Sinterleme için Geleceğe Yönelik Uygulamalar	22
4. KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİ	24
4.1. Katı Oksit Yakıt Hücrelerinin Temel Çalışma Mekanizması	25
4.2. Hücre Bileşenleri	27
4.2.1. Elektrolit	28
4.2.2. Katot	29
4.2.3. Anot	30

4.2.4. Ara Bağlantı Malzemeleri	32
4.2.5. Sızdırmalık Malzemeleri	33
5. DENEYSEL ÇALIŞMA	34
5.1. Deney Ekipmanları	34
5.2. Kristal Yapı Analizleri	37
5.3. Mikroyapı Analizleri	38
5.4. Dilatometre Analizleri	38
5.5. Elektriksel/ Elektrokimyasal Analizler	39
6. DENEYSEL SONUÇLAR	41
6.1. Satın Alınan Tozların XRD ve Tane Boyut Analizleri	41
6.2. YSZ Nanotozlarla Soğuk Sinterleme Çalışmaları	43
6.2.1. Soğuk Sinterlenmiş YSZ Elektrolitleri için Dilatometre Analizleri	43
6.2.2. YSZ Nanotozlarla Soğuk Sinterleme Deneyleri ve Yoğunluk Hesaplamaları	45
6.2.3. YSZ Elektrolitler için X Işını Kırınım Desenleri	52
6.2.4. YSZ Elektrolitler için SEM Analizleri	53
6.3. NiO-YSZ Nanotozlarla Soğuk Sinterleme Çalışmaları	54
6.3.1. NiO-YSZ Nanotozları için Dilatometre Analizi	55
6.3.2. NiO-YSZ Nanotozları için X Işını Kırınım Desenleri	56
6.3.3 NiO-YSZ Nanotozları için SEM Analizleri	57
6.4. YSZ/NiO-YSZ Çift Katmanlı Yapıları için Soğuk Sinterleme Çalışmaları	58
6.4.1. YSZ/NiO-YSZ Çift Katmanlı Yapıları için SEM Analizleri	61
6.5. Elektriksel/Elektrokimyasal Ölçümler	64
6.5.1. YSZ Elektrolitlerinin Elektriksel İletkenlik Ölçümleri	64
6.5.2. YSZ Elektrolitlerinin Açık Devre Potansiyeli Ölçümleri	65
6.5.3. NiO-YSZ Anotlarının Elektriksel İletkenlik Ölçümleri	66
6.5.4. YSZ/NiO-YSZ Çift Katmanlı Numunelerinin Yakıt Hücresi Ölçümleri	67
7. TARTIŞMA	70
KAYNAKLAR	73
ÖZGEÇMİŞ	78

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kisaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
ΔG	: Serbest enerji değişimi
ΔA	: Arayüz alanlarındaki değişim
$\Delta \gamma$	: Arayüz enerjisi
δ_{gb}	: Yüzey difüzyonunun kalınlığı
δ_L	: Sıvı köprü genişliği
γ_{sl}	Arayüzey gerilimi
$\emptyset$	: Faz kayması
Ω	: Ohm
σ	: İletkenlik
ϵ	: Doğrusal büzülme
λ	: Dalga boyu
θ	: X ışınının gelme açısı
μl	: Mikrolitre
μm	Mikrometre
$[A^{n+}]$	: Suda çözünmüş iyon konsantrasyonu
$A(g)$	: Geometrik faktör
ASR	: Alana Özgü Direnç
B	: Pik yüksekliğinin yarısındaki genişlik
$BaCO_3$	: Baryum Karbonat
$BaTiO_3$	: Baryum Titanat
CaO	: Kalsiyum Oksit
CIP	: Soğuk İzostatik Presleme
CSP	: Soğuk Sinterleme
cm	: Santimetre
D	: Toz Boyutu
d	: Kristalin atomik katmanları arasındaki mesafe
D_{gb}	: Tane sınırındaki atomların difüzyon katsayısı
D_L	: Tane sınırı ve sıvıdaki atomların difüzyon katsayısı
E	: Potansiyel

EDS	: Enerji Dağılımı Spektrometresi
eV	: Elektronvolt
ES	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
Et	: Zamana bağlı uygulanan voltaj
g	: Gram
FAST	: Alan Destekli Sinterleme Tekniği
FWHM	: Yarım maksimumda tam genişlik
HCl	: Hidroklorik Asit
H ₂ O	: Su
HP	: Sıcak presleme
HIP	: Sıcak İzostatik Presleme
It	: Zamana bağlı elde edilen akım
K	: Boltzmann sabiti
Ksp	: Çözünürlük sabiti
kHz	: Kiloherertz
kJ	: Tane sınırındaki atomların difüzyon katsayısı
k(G)	: Tane büyümesi için hız sabiti
KOYH	: Katı oksit yakıt hücreleri
L	: Kalınlık
l	: Sıvı
l _{tpb}	: Üçlü faz sınırı uzunluğu
LSC	: Stronsiyum Katkılı Lantanum Kobalt
LSCF	: Lantanum Stronsiyum Kobalt Demir
LSF	: Stronsiyum Katkılı Lantanum Ferrit
LSM	: Stronsiyum Katkılı Lantanum Manganez
LSGM	: Lantan stronsiyum magnezyum gallat perovskit
M	: Molar
MPa	: Megapaskal
m	: Metre
MS	: Mikrodalga sinterleme
ml	: Mililitre
mHz	: Megahertz
mV	: Milivolt

mm	: Milimetre
MgO	: Magnezyum Oksit
Mg(OH) ₂	: Magnezyum hidroksit
η	: Viskozite
NaCl	: Sodyum klorür
NaNO ₂	: Sodyum Nitrit
NASICON	: Sodyum süper iyonik konvertör
NiO	: Nikel Oksit
OCV	: Açık devre potansiyeli
nm	: Nanometre
ρ_i	: İlk yoğunluk
ρ_f	: Son yoğunluk
pH	: Hidrojenin gücü
R	: Gaz sabiti
rs	: Katı parçacığın yarıçapı
rst	: t anındaki tanelerin yarıçapı
rs ₀	: 0 anındaki tanelerin yarıçapı
s	: Katı
S	: Siemens
SD	: Yoğunlaşma için itici güç
S _r	: r yarıçaplı parçacığın çözünürlüğü
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu
SPS	: Spark Plazma Sinterleme
t	: Zaman
T	: Sıcaklık
TEC	: Termal genleşme katsayısı
TESS	: Tek Eksenli Soğuk Sinterleme
v	: Buhar
V	: Hacim
V(t)	: Voltaj
W	: Atomik hacim
w	: Açısal frekans
YSZ	: İtriyum Stabilize Zirkonya

Z : Toplam empedans
 ZrO_2 : Zirkonyum dioksit

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Sinterleme basamakları ve meydana gelen değişimler.	5
2.2: Sinterleme mekanizmaları.	6
2.3: Katı hal sinterlemesi.	7
2.4: Sıvı faz sinterlemenin üç aşamasını ve aşamalar arasındaki olası örtüşmeyi gösteren sinterleme süresi ve yoğunlaştırma eğrisi.	8
2.5: Temas noktalarında sıvı menisküs içeren katı küreleri gösteren iki küre modeli.	9
3.1: Su fazı diyagramındaki soğuk sinterleme koşulları (hidrotermal sıcak pres durumunda hava geçirmez şekilde kapatılmış bir bölmede basınç/sıcaklık diyagramı).	13
3.2: Soğuk izostatik preslemenin (SİP) şematik gösterimi.	14
3.3: Tek eksenli soğuk sinterlemenin (TESS) şematik gösterimi.	15
3.4: NaCl ve Mg katkılı NASICON için uygulanan basınca karşı nispi yoğunluk grafikleri.	18
3.5: Li _{1.5} Al _{0.5} Ge _{1.5} (PO ₄) ₃ için sıcaklığa karşı bağıl yoğunluk grafikleri.	19
3.6: 180°C'de soğuk sinterlenmiş ve 700°C ve 900°C'de ikincil sinterlemeye tabi tutulmuş BaTiO ₃ 'ün mikroyapı TEM görüntüleri.	20
3.7: (a) Soğuk sinterlenmiş ve kuru preslenmiş Mg katkılı NASICON numunelerinin sıcaklığına karşı bağıl yoğunluk grafiği (b) Soğuk sinterlemeyi takiben argon atmosferde ikincil sinterlemeden sonra ZnO numunesinin elektriksel iletkenliği.	21
4.1: Katı oksit yakıt hücrelerinin temel çalışma prensibi	26
4.2: Düzlemsel katı oksit yakıt hücresi tasarımı.	28
5.1: Oda sıcaklığından a) 150°C'ye ısıtılarak b) 200°C'ye ısıtılarak 1 saat süre ile gerçekleşen deneyler için ısıtma-soğutma grafiği.	34
5.2: Hidrolik pres sistemi.	35
5.3: Hidrolik pres sistemine ait önemli parçalar.	35
5.4: Elite marka tüp tipi KOYH sinterleme fırını.	36
5.5: KSL-110X marka organik asit uzaklaştırma fırını.	36

5.6:	Elektriksel-elektrokimyasal ölçüm düzenekleri.	37
6.1:	YSZ ve NiO tozları için X ışını kırınım desenleri	41
6.2:	150°C’de 450MPa altında a) 1 saat soğuk sinterlenen b) 5 saat soğuk sinterlenen c) 12 saat soğuk sinterlenen katkısız YSZ elektrolitlerinin dilatometre analizleri.	44
6.3:	150°C’de 450MPa altında a) 1 saat soğuk sinterlenen b) 5 saat soğuk sinterlenen c) 12 saat soğuk sinterlenen katkısız YSZ elektrolitlerinin dilatometre analizleri.	44
6.4:	200°C’de 450MPa altında 1 saat soğuk sinterlenen a) 5µl oleik asit içeren, b) 20µl maleik asit içeren c) 5µl laktik asit içeren YSZ elektrolitlerinin dilatometre analizleri.	45
6.5:	YSZ nanotozları ile soğuk sinterleme çalışmaları için özet şema.	46
6.6:	200°C 450 MPa basınç altında 1 saat soğuk sinterlenen YSZ elektrolitin X-ışını kırınım deseni (turuncu çizgi) ve soğuk sinterlemeyi takiben 1225°C’de 4 saat ikincil sinterlenen YSZ elektrolitin X-ışını kırınım deseni (mavi çizgi).	52
6.7:	a) 200°C’de 1 saat soğuk sinterlenmiş b) 1225°C’de 4 saat ikincil sinterlenmiş YSZ seramiklerinin kırık yüzeyden sırasıyla 5000x, 10000x, 20000x büyütmede SEM görüntüleri.	53
6.8:	1225°C’de 4 saat ikincil sinterlenmiş YSZ seramiklerinin parlatılmış yüzeyden sırasıyla 5000x, 10000x, 20000x büyütmede SEM görüntüleri.	54
6.9:	NiO-YSZ nanotozları ile soğuk sinterleme çalışmaları için özet şema.	55
6.10:	200°C 450MPa basınç altında 1 saat soğuk sinterlenen NiO-YSZ anotunun dilatometre analizi.	56
6.11:	200°C 450 MPa basınç altında 1 saat soğuk sinterlenen NiO-YSZ anotunun X-ışını kırınım deseni (mavi çizgi), 1225°C 4 saat ikincil sinterlenen NiO-YSZ anotunun X-ışını kırınım deseni (turuncu çizgi).	57
6.12:	a) 200°C 450 MPa basınç altında 1 saat soğuk sinterlenmiş b) 1225°C’de 4 saat ikincil sinterlenmiş NiO-YSZ anot seramiklerinin kırık yüzeyden 10000x ve 20000x büyütmede SEM görüntüleri.	58
6.13:	1225°C’de 4 saat ikincil sinterlenmiş NiO-YSZ anot seramiklerinin parlatılmış yüzeyden 5000x, 10000x ve 20000x büyütmede SEM görüntüleri.	58

6.14:	NiO-YSZ ve YSZ tozu kullanılarak soğuk sinterleme ile numune hazırlama prosedürü.	59
6.15:	Soğuk sinterleme öncesi, çamur haline getirilen YSZ elektrolit tozunun filtre kağıdı üzerine kaplandıktan sonraki görüntüsü.	60
6.16:	200°C'de 450MPa basınç altında 1 saat soğuk sinterlenen, 1225°C'de 4 saat sinterlenen YSZ/NiO-YSZ çift katmanlı numuneleri.	60
6.17:	200°C'de 450MPa basınç altında 1 saat soğuk sinterlenen, 1225°C'de 4 saat sinterlenen YSZ/ NiO-YSZ elektrolit/anot yapısının kırık yüzeyden sırasıyla 5000x, 10000x, 20000x büyütmede SEM görüntüleri..	61
6.18:	200°C'de 450MPa basınç altında 1 saat soğuk sinterlenen, 1225°C'de 4 saat sinterlenen YSZ/ NiO-YSZ elektrolit/anot yapısının parlatılmış yüzeyden sırasıyla 5000x, 10000x, 20000x büyütmede SEM görüntüleri.	62
6.19:	200°C'de 450MPa basınç altında 1 saat soğuk sinterlenen, 1225°C'de 4 saat sinterlenen dört farklı YSZ/NiO-YSZ elektrolit/anot yapısı için kaplama kalınlığı ölçümleri.	62
6.20:	YSZ/NiO-YSZ çift katmanlı yapıları için EDS analizleri.	63
6.21:	YSZ/NiO-YSZ çift katmanlı yapıları için faz haritası analizi.	63
6.22:	Soğuk sinterleme ile üretilmiş a) YSZ seramiklerinin 800°C'de, durağan hava ortamında elde edilen empedans spektroskopisi verileri ve b) YSZ seramiklerinin elektriksel iletkenliklerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi	64
6.23:	Soğuk sinterleme ile üretilmiş YSZ seramiklerinden elde edilen açık devre potansiyeli değerleri.	66
6.24:	Soğuk sinterleme ile üretilen Ni-YSZ anotlarının elektriksel iletkenliklerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.	67
6.25:	Ni-YSZ/YSZ/Ag-LSF hücrelerinden 700, 750 ve 800 °C'de elde edilmiş a) akım yoğunluğu-voltaj ölçümleri, b) Nyquist, c) Bode grafikleri ile gösterilen ES sonuçları ve d) alan özgül dirençlerin sıcaklıkla değişimi.	69
6.26:	YSZ/Ni-YSZ çift katmanlı numunesinin hidrojen altında indirgenmiş halinin SEM görüntüleri.	69

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
3.1: Alan destekli sinterleme tekniği (FAST)/Spark plazma sinterleme (SPS) ve soğuk sinterleme(CSP) ile üretilen ZnO numunelerinin nispi yoğunluklarının özeti.	19
4.1: Bazı elektrolit malzemelerin iyonik iletkenliği.	29
4.2: Bazı anot malzemeleri için elektronik iletkenlikler ($pO_2 \sim 10-20$) ve polarizasyon dirençleri.	31
6.1: Öncül tozların tane boyutları	42
6.2: 1, 5, 12 saat 150°C de soğuk sinterlenen, sonrasında 1200°C 'de 2 saat ikincil sinterlemeye tabi tutulan katkısız YSZ seramiklerinin yoğunlukları.	47
6.3: 1, 5, 12 saat 200°C de soğuk sinterlenen, sonrasında 1200°C 'de 2 saat ikincil sinterlemeye tabi tutulan katkısız YSZ seramiklerinin yoğunlukları.	48
6.4: 1, 5, 12 saat 200°C 'de soğuk sinterlenen, sonrasında 1200°C 'de 2 saat ikincil sinterlemeye tabi tutulan 5 μl laktik asitli YSZ seramiklerinin yoğunlukları.	48
6.5: 1, 5, 12 saat 200°C de soğuksinterlenen, sonrasında 1200°C 'de 2 saat ikincil sinterlemeye tabi tutulan 5 μl oleik asitli YSZ seramiklerinin yoğunlukları.	48
6.6: 1, 5, 12 saat 200°C de soğuk sinterlenen, sonrasında 1200°C 'de 2 saat ikincil sinterlemeye tabi tutulan 5 μl maleik asitli YSZ seramiklerinin yoğunlukları	49
6.7 1, 5, 12 saat 200°C de soğuk sinterlenen, sonrasında 1200°C 'de 4 ikincil sinterlemeye tabi tutulan 5 μl oleik asitli YSZ seramiklerinin yoğunlukları.	49
6.8: 1, 5, 12 saat 200°C de soğuk sinterlenen, sonrasında 1225°C 'de 4 saat ikincil sinterlemeye tabi tutulan katkısız YSZ seramiklerinin yoğunlukları.	50

- 6.9: 1, 5, 12 saat 200°C de soğuk sinterlenen, sonrasında 1225°C’de 4 saat 50
ikincil sinterlemeye tabi tutulan 5µl oleik asitli YSZ seramiklerinin
yoğunlukları.
- 6.10: 1, 5, 12 saat 200°C de soğuk sinterlenen, sonrasında 1190°C’de 4 saat 50
ikincil sinterlemeye tabi tutulan katkısız YSZ seramiklerinin
yoğunlukları.
- 6.11: 200°C ‘de 1 saat soğuk sinterlenen, sonrasında 1190°C’de 6 ve 8 saat 51
ikincil sinterlemeye tabi tutulan katkısız YSZ seramiklerinin
yoğunlukları.

1. GİRİŞ

Geleneksel olarak seramikler, klasik sinterleme teknikleriyle yüksek sıcaklıklarda ($>1200^{\circ}\text{C}$) sinterlenir. Genellikle oksitleyici ortamlarda gerçekleşen yüksek sıcaklıkta işleme yöntemleri, küçük tane boyutlarına ulaşmak, yüksek saflığı korumak, seramik, metal ve polimerleri entegre etmek için zorluklar yaratır [1]. Son zamanlarda, jeolojiden esinlenerek, seramik bileşenlerin $\leq 400^{\circ}\text{C}$ gibi nispeten düşük sıcaklıklarda yoğunlaştırılmasına olanak sağlayan yeni sinterleme yaklaşımları geliştirilmiştir [2]. Soğuk sinterleme prosesi, seramikler için yakın zamanda geliştirilmiş bir düşük sıcaklıkta yoğunlaştırma işlemidir. Bu yaklaşımı kullanarak, birçok seramik tozu, erime noktasının çok altındaki sıcaklıklarda yüksek yoğunluklu seramiklere dönüştürülebilir. Mevcut gözlemler, soğuk sinterlemenin sıvı faz sinterlemesine benzerlik gösteren bir yoğunlaştırma süreci olduğunu göstermektedir [3]. Soğuk sinterleme, enerji tüketimi açısından önemli avantajlarının yanında, diğer tekniklerle üretilmeyen malzemelerin ve kompozitlerin üretimine olanak sağlar. Seramikleri organik malzemelerle entegre etme imkanı, yeni bir hibrit (organik/inorganik) bileşen sınıfının üretilmesine izin verir. Tek bileşenlerden daha üstün özellik gösteren bu yapıların soğuk sinterleme ile üretilmesi oldukça ilgi çekicidir. Nihayetinde, farklı malzemeleri daha geniş bir özellik yelpazeyle entegre edebilme olanağı, önemli teknolojik ihtiyaçları karşılayan performans özelliklerine yol açar. Soğuk sinterlemenin bu hedefe ulaşmak için önemli bir yaklaşım olduğu düşünülmektedir [1]. Soğuk sinterleme, yarı iletkenler, iyonik iletkenler, seramikler, ferroelektrikler, Li-ion pil malzemeleri, katı oksit yakıt hücreleri, termoelektrikler, nanokompozitler gibi birçok araştırma alanında ilgi çekmiştir [4]. Sonuç olarak, soğuk sinterlemenin teknolojik açıdan güçlü bir etkiye sahip olması için, mekanizmaların ve süreç faktörlerinin derinlemesine anlaşılması gerekir. Dünya çapında soğuk sinterleme faaliyetleri ilerledikçe ve farklı gruplar işin içine girdikçe, akademik ve mühendislik alanlarında ilerleme ve gelişme göstermeye devam edecektir.

Katı Oksit Yakıt Hücreleri (KOYH), küçük ünitelerden büyük ölçekli elektrik santrallerine kadar çok çeşitli uygulamalar için verimli, temiz enerji üretimi sağlayan önemli teknolojilerden biridir. Yakıt hücreleri, bir yakıtın bir oksidanla elektrokimyasal kombinasyonu ile gaz halindeki bir yakıtı elektrik enerjisine ve ısıya

dönüştüren bir enerji dönüştürme ünitesidir. KOYH teknolojisi, ısı kaybı, sızıntı ve yağlama sorunlarını içeren geleneksel ısı motorlarının sınırlamalarından muaftır. Yüksek dönüşüm verimliliği ve çevresel kabul edilebilirliği nedeniyle, yakıt hücreleri kimyasal bileşenlerden elektrik üretmek için etkili bir teknoloji olarak kabul edilir [5]. KOYH'lar, diğer yakıt hücresi türlerine kıyasla birçok avantaja sahip olsalar da, yüksek çalışma sıcaklıkları, elektrolitler ve elektrotlar olarak kullanılacak malzeme seçimini daraltmıştır. Son yıllarda bu malzemelerin üretimi için alternatif ve düşük maliyetli yöntemler araştırılmaya başlanmıştır. Soğuk sinterleme yöntemi KOYH uygulamalarında kullanılan malzemeleri daha düşük sıcaklıklarda ve daha uygun maliyetlerde üretmeye olanak sağlayan efektif bir yaklaşımdır.

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Katı Oksit Yakıt Hücreleri (KOYH), yüksek enerji dönüşüm verimliliği, düşük kirlilik emisyonu ve çeşitli yakıtlarla çalışabilirliği ile dikkat çeken bir teknolojidir. İtiryum Stabilize Zirkonya (YSZ), $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{2-\delta}$, yüksek iyonik iletkenliği ve yüksek sıcaklıklarda iyi kimyasal ve mekanik kararlılığı nedeniyle KOYH elektroliti olarak en yaygın kullanılan malzemelerden biridir [5]. KOYH'lar genellikle anot ve elektrolit katmanlarının 1400-1500°C gibi yüksek sıcaklıklarda sinterlenmesiyle üretilir. Bu yüksek sıcaklıklar hem tane büyümesine hem de üretim maliyetinin artmasına sebep olmaktadır. Soğuk sinterlemenin konvansiyonel sinterlemeye göre enerji maliyeti, proses basitliği, tane boyutu kontrolüne olanak sağlaması gibi üstünlükleri KOYH uygulamalarında kullanılan anot, elektrolit gibi malzemelerin daha düşük sıcaklıklarda yüksek yoğunluklara ulaşmasına olanak tanır. Bu çalışmada YSZ elektrolit ve NiO-YSZ anot tozlarının soğuk sinterleme yöntemiyle bilinenden daha düşük sıcaklıklarda istenilen yoğunluklara ulaşması amaçlanmıştır. Bu çalışmanın nihai amacı elektrolit ve anot katmanlarını birlikte soğuk sinterleme ile üreterek tam bir yakıt hücresinin temelini atmaktır. Tozlar üst üste paketlenerek kalıba koyulmuş ve elektrolit/ anot çift katmanlı yapıları soğuk sinterleme ile birlikte üretilerek bu katmanlar arasındaki etkiler incelenip bu yapıların bilinenden düşük sıcaklıklarda istenilen yoğunluklara ulaşması için optimum şartlar araştırılmıştır.

2. SİNERLEME PROSESİ

Sinterleme terimi temel olarak, malzemenin gözenekler boyunca veya gözenekler çevresinde, uygun zaman, sıcaklık, basınç ve atmosfer koşulları altında kütle taşınımı olaylarıyla katı haldeki toz parçacıkları arasındaki temas alanının genişletilmesidir. Bu işlem mukavemetin artması ve sistem enerjisinin düşmesi ile sonuçlanır. Bir bardak sudaki buz küplerinin, su ve buz arasındaki sıcaklık farkından dolayı birbirine yapışması, en basit sinterleme örneği olarak görülebilir [6]. İlk sinterlenmiş ürünlerden bazıları, sağlamlıklarını arttırmak için açık ocak ateşinde ısıtılan tuğlalardır. Yine sinterleme, çoğu seramik, beyaz eşya, refrakter, tuğla, porselen, kesici aletler, aşındırıcılar ve inşaat malzemeleri üretiminde birincil işlemdir. Sinterleme üzerine ilk raporlar 1829'da platin malzemesi üzerine yayınlanmıştır. 1900'lerin başından itibaren sinterleme teorisi ve pratiğini oluşturmaya yönelik ilk adımlar atılmaya başlanmıştır. 1940'ların sonlarında, sinterlemeyle ilgili ilk analizler, katı faz sinterlemesi için Rhines ve sıvı faz sinterlemesi için Lenel tarafından öne sürülmüştür. 21. yüzyılın başlarından itibaren sinterleme, dental implantlar, roket nozulları, uçak kanadı ağırlıkları, ultrasonik dönüştürücüler, turboşarjlar, yarı iletken substratlar, golf sopaları gibi çok çeşitli bir ürün yelpazesinde kullanılmaktadır [7].

2.1. Sinterlemenin Temelleri ve Sinterleme Mekanizmaları

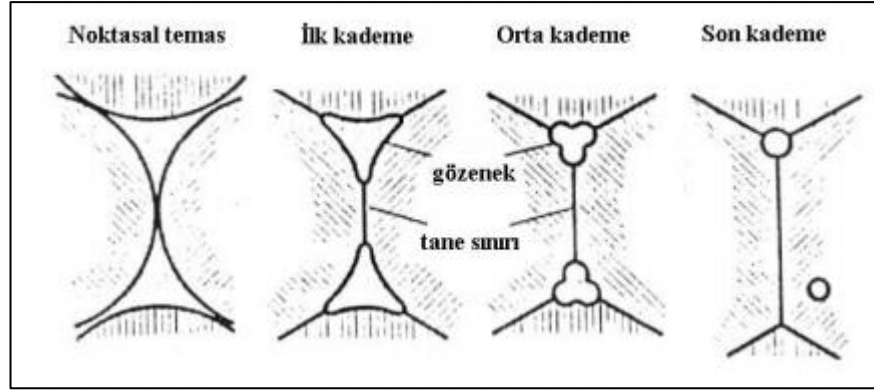
Sinterleme için itici güç, yüzey alanındaki azalmadan dolayı serbest enerjideki değişim ve katı-buhar arayüzlerinin ikame edilmesiyle yüzey serbest enerjisinin düşürülmesidir. Serbest enerji oluşumunda azalma ile yeni ve daha düşük enerjili katı-katı arayüzler oluşturulur. Mikroskobik ölçekte, malzeme taşınımı, basınçtaki değişiklikten ve serbest enerjideki farklılıklardan etkilenir. Parçacık boyutu küçükse, bu etkiler çok büyük hale gelir. Eğrilik yarıçapı birkaç mikrometreden daha az olduğunda enerjideki değişim çok daha yüksektir, bu da çoğu seramik teknolojisinin ince parçacıklı malzemelerin kullanımına dayalı olmasının ana nedenlerinden biridir [8].

Sinterleme geri dönüşü olmayan bir süreçtir. Toz bir kez ısıtıldığında, sinterlemeye eşlik eden önemli gözenek yapısı değişiklikleri nedeniyle toz haline

geri dönmeyecektir. Mukavemet, süneklik, iletkenlik, manyetik geçirgenlik ve korozyon direnci gibi mühendislik özellikleri, sinterleme sırasında önemli ölçüde gelişir. Bu özellikleri geliştirmek, sinterlemenin birincil gerekçesidir. Sinterleme özellikleri mikroyapıya bağlıdır. Uzun süreli sinterleme ile mikroyapı özellikleri zirve yaptığı bir noktaya kadar gelişir, sonrasında daha uzun süreler ve yüksek sıcaklıklarda sürekli ısıtma ile azalır. Sadece mukavemet büyük ölçüde artmakla kalmaz, aynı zamanda çekme nedeniyle kompakt yoğunluk artar. Parçacıklar, kılcal kuvvetler nedeniyle birbirlerini çeker, bu da gözeneklerin yok olmasına sağlar. Bu durum, küçük partiküllerin sinterlenmesinde yaygındır [9].

2.1.1. Sinterleme Mekanizmaları

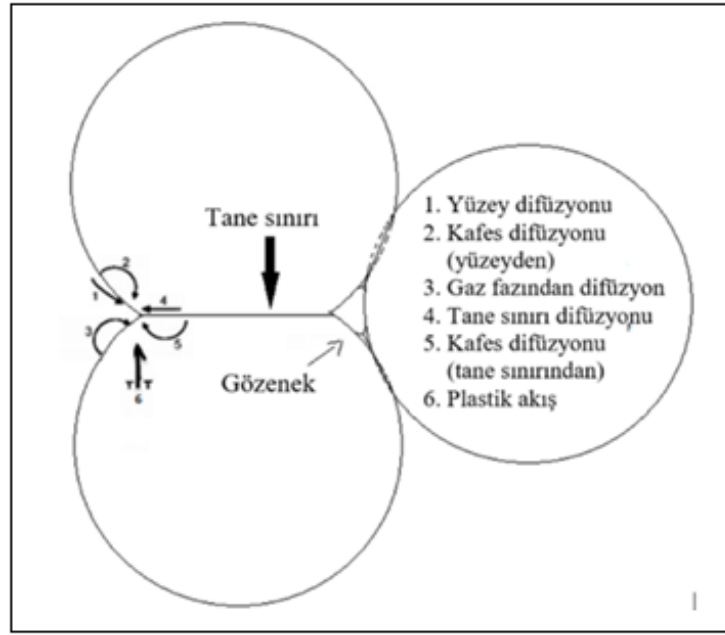
Sinterlemenin ilk aşaması, eğrilik gradyanlarının sinterleme davranışını belirlediği temas eden partiküller arasındaki boyun büyümesine karşılık gelir. Sinterlemenin ilk aşamasında parçacıklar arası boyun, boyun boyutu parçacık boyutunun üçte birinden daha küçük olduğu noktaya kadar büyür. Yoğunlukla çok az boyutsal değişiklik vardır, bu nedenle ilk aşamada en fazla %3 doğrusal büzülme görülür. İkinci aşama, gözeneklerin yuvarlaklaşması ve tane büyümesinin başlangıcına karşılık gelir. Boyunlar, parçacık boyutunun üçte birinden daha büyük ancak parçacık boyutunun yarısından daha küçüktür. Gözenekler boru şeklindedir ve dış yüzeye bağlanır. Sinterlemenin son aşaması, gözeneklerin artık dış yüzeye açık olmadığı ve son %8 gözenekliliğin ortadan kaldırıldığı aşamadır. Genellikle sinterlemenin son aşaması, bileşen %92'den fazla yoğun olduğunda başlar. Sinterleme, partikül boyutu, yüzey alanı, sıcaklık, zaman, yaş yoğunluk, basınç ve atmosfer gibi parametreleri içerir. Sinterleme sırasında meydana gelen değişimler Şekil 2.1'de verilmiştir [10], [11].



Şekil 2.1: Sinterleme basamakları ve meydana gelen değişimler.

Tipik olarak yüzey enerjisi, yüzey alanı ile değerlendirilir; daha küçük parçacıklar daha yüksek yüzey alanlarına ve birim hacim başına daha fazla enerjiye sahiptir, bu da daha hızlı sinterlemeyi destekler. Bu nedenle daha küçük tozlar için sinterleme daha hızlıdır veya daha düşük sıcaklıklarda ve daha kısa sürelerde meydana gelir [9]. Sinterleme, hem yoğunlaştırmanın hem de tane büyümesinin kontrolüdür. Yoğunlaştırma, bir numunedeki gözenekliliği azaltma ve böylece onu daha yoğun hale getirme eylemidir. Tane büyümesi, tane sınırı hareketini ve ortalama tane boyutunu artırmak, Ostwald olgunlaşması süreciyle gerçekleşir. Birçok özellik (mekanik mukavemet, elektriksel bozulma mukavemeti, vb.) Hem yüksek yoğunluktan hem de küçük tane boyutundan yararlanır. Tozların yoğunlaştırılması yüksek sıcaklıklar gerektirdiğinden, sinterleme sırasında doğal olarak tane büyümesi meydana gelir. Bu sürecin azaltılması, birçok mühendislik seramiği için kilit noktasıdır. Bazı durumlarda, sinterleme sırasında bazı taneler hızla büyüyebilir. Anormal tane büyümesi (Abnormal Grain Growth) olarak adlandırılan bu durum, sinterlenmiş malzemenin mekanik performansını etkiler. Yoğunlaştırmanın hızlı bir şekilde gerçekleşmesi, (1) büyük bir sıvı faz miktarına, (2) katının sıvı içinde neredeyse tamamen çözünebilir olmasına ve (3) katının sıvı tarafından ıslatılabilirliğine bağlıdır. Yoğunlaştırmanın arkasındaki güç, ince katı parçacıklar arasında bulunan sıvı fazın kapılar kuvvetinden kaynaklanmaktadır [8].

Sinterleme atomların difüzyonu ile gerçekleşir. Bu difüzyon, kimyasal potansiyel farkından kaynaklanır, atomlar daha yüksek kimyasal potansiyele sahip bir alandan daha düşük bir kimyasal potansiyele sahip bir alana hareket eder. Atomların bir noktadan diğerine geçmek için izlediği farklı yollar, sinterleme mekanizmalarıdır. Şekil 2.2’de sinterleme mekanizmaları gösterilmiştir [8], [12].



Şekil 2.2: Sinterleme mekanizmaları.

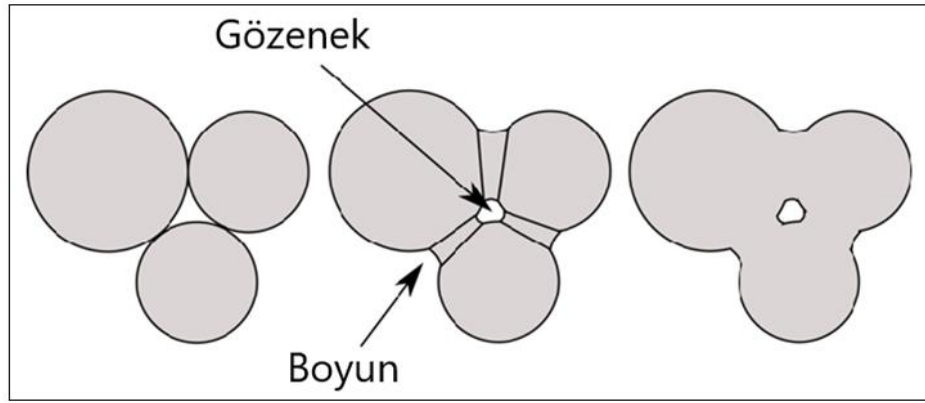
Malzeme taşıma mekanizmalarından bazıları yoğunlaşma ve küçülmeye katkıda bulunurken bazıları bulunmaz. Parçacıklar arası mesafe, yalnızca viskoz akış yoluyla veya atom hareketi yoluyla, tane sınırından malzeme taşınmasıyla azaltılabilir. Bu nedenle tane sınırları yoğunlaşma ve çekme için malzeme taşıma kaynağıdır [13].

2.1.1.1. Katı Hal Sinterlemesi

Katı hal sinterlemesinin başlaması için, seramiği oluşturan iyonların mikroyapıda yeterli hareketliliğe sahip olması gerekir. Bu hareketlilik, genellikle, seramiğin sıcaklığı erime sıcaklığının yaklaşık %80'inden daha yüksek olduğunda elde edilebilir. Katı hal sinterlemesinin ilk aşamalarında mikro yapı önemli ölçüde değişikliğe uğrar. Bu aşamadaki baskın difüzyon mekanizmalarından biri, iyonların dış bükey yüzeylerden partikül temas noktalarında eğriliği azaltan ve sistemin serbest enerjisini düşüren iç bükey yüzeylere difüzyonudur. Bu mekanizma yoğunlaştırmaya katkıda bulunmaz çünkü bu işlem yalnızca gözenek yüzeyine yakın bölgelerde kütle taşınımı ve gözenek şeklini değişmesiyle sonuçlanır [14], [10].

Genel olarak, katı hal sinterlemesi, difüzyon ile malzeme taşınımınıdır. Bu mekanizma için itici güç, boyun bölgesi ile tozun yüzeyi arasında meydana gelen

serbest enerji farkıdır. Daha yüksek enerjili katı-buhar ara yüzleri, daha düşük enerjili katı-katı ara yüzler (tane sınırları) ile değiştirildikçe yoğunlaşma meydana gelebilir. Yoğunlaşma, bu gözenekliliğin ortadan kaldırılmasıyla ilişkili olan serbest enerjideki değişiklik tarafından yönlendirilir. Tane sınırları, gözenek büzülmesini ve yoğunlaşmasını kolaylaştırmak için, iç düzensizlikleri nedeniyle boşluk gibi davranır. Gözenek yüzeylerinin ortadan kaldırılması ve yoğunlaştırmanın tamamlanmasının ardından sistemin serbest enerjisi, tane büyümesi yoluyla yüksek enerjili katı-katı arayüz alanı miktarını azaltarak daha da azaltılabilir. Bu nedenle yoğunlaşma, termodinamik açıdan kararsız gözeneklerin boyutunun küçültülmesi yoluyla gerçekleşir [14], [10], [15].



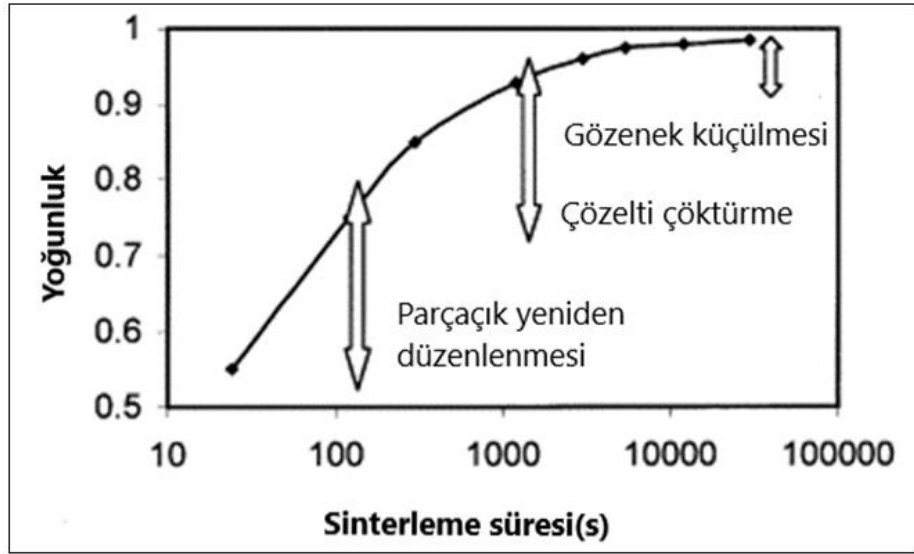
Şekil 2.3: Katı hal sinterlemesi.

2.1.1.2. Sıvı Faz Sinterlemesi

Sıvı faz sinterlemede, sıcaklık ve bileşim koşulları seramiğin tanecikleri arasında genellikle hacimce %5'in altında sıvı oluşacak şekilde seçilir [16]. Sinterleme sırasında ötektik bir sıvı oluşturmak için kristal katıların ısıtılmasına ve eritilmesine dayanır. Sıvı faz sinterlemede, kristal fazın çözünme işlemlerini kontrol etmek için bu sıvıda sınırlı bir çözünürlüğe sahip olması önemlidir. Bu durumda, iyonların yüksek enerjili bölgelerde çözüldüğü ve daha düşük enerjili yerlerde çökeldiği bir "çözelti çöktürme" işlemi malzeme taşınımı sağlar. Çözünmüş tanenin sıvı içinden taşınması, tanelerin daha yakın paketlenmesine ve taneler yeniden şekillendirilirken malzemenin yoğunlaşmasını sağlar. Sıvı faz sinterleme için gereksinimler, sıvının katı parçacıkları ıslatması, yeterli sıvının mevcut olması ve

katının sıvı içinde çözünür olmasıdır. Sıcaklık ötektik sıcaklığın üzerine çıktıkça, sıvının konsantrasyonunda ve katının sıvı içindeki çözünürlüğünde bir artış veya reaktivitede bir artış olur [17],[10].

Sıvı faz sinterlemesi sırasında yoğunlaşma çok aşamalı bir süreçtir. Başlangıçta oluşan sıvı kapiler kuvvetlerin etkisiyle seramik matriks boyunca dağılmaya başlar ve parçacıkların kesişme noktalarında toplanır. Partiküllerin yeniden düzenlenmesi, kesme gerilmelerine bağlı olarak oluşur ve ilk aşamada yoğunlaşmaya katkıda bulunur. Oluşan sıvı fazın kayganlaştırıcı etkisinden dolayı bu süreç kolaydır. Dışbükey parçacık yüzeylerinde bulunan malzeme çözmeye başlar ve artık sistem serbest enerjisini düşürmek için gözenek yüzeylerine göç edebilir. Bu noktada, tanecikler boş alanları doldurmak için şekil değiştirebilir. Katı bir üç boyutlu iskelet yapısı oluşmaya başlar ve yoğunlaşma çözelti-çöktürme ile devam eder. Kapalı gözenekler oluştuğunda sıvı fazın son aşamasına geçiş başlar ve katı hal sinterlemesinde olduğu gibi, izole gözeneklerin büzülmesi ve tane büyümesi gerçekleşir [17],[10], [18].



Şekil 2.4: Sıvı faz sinterlemenin üç aşamasını ve aşamalar arasındaki olası örtüşmeyi gösteren sinterleme süresi ve yoğunlaştırma eğrisi.

Sıvı faz sinterleme için itici güç sistemin ara yüzey serbest enerjisini en aza indirmektir. Genel olarak, bir katı-sıvı-buhar sisteminde bir konfigürasyondan diğerine geçerken serbest enerjideki değişim,

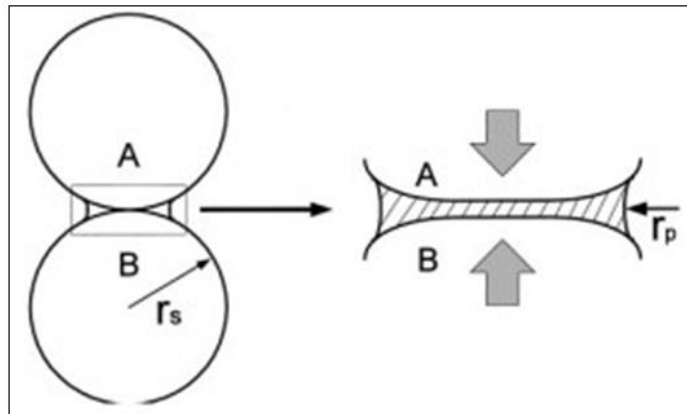
$$\Delta G = \Delta A_{sv} \gamma_{sv} + \Delta A_{ss} \gamma_{ss} + \Delta A_{sl} \gamma_{sl} + A_{lv} \gamma_{lv} \quad (2.1)$$

Burada ΔA_{sv} , ΔA_{ss} , ΔA_{sl} ve ΔA_{lv} , çeşitli arayüz alanlarındaki değişimlerdir ve γ_{sv} , γ_{ss} , γ_{sl} ve γ_{lv} , sırasıyla, karşılık gelen arayüz enerjileridir (alt simgeler s, l ve v, katı, sıvı ve buharı temsil eder). Katının bir sıvı ile iyice ıslatıldığı varsayılırsa, ΔA_{sv} ve ΔA_{ss} önemsizdir. Ayrıca, tane büyümesi olmadığında ΔA_{sl} ihmal edilebilir. Bu nedenle, “ $A_{lv} \gamma_{lv}$, sıvı faz sinterleme için itici gücün birincil ve en önemli bileşenidir [18]. Yeniden düzenlenme esnasında sıvı filmlili parçacıkların deformasyon hızı, sıvı-buhar yüzey alanını azaltmak için kesme gerilimi ile orantılıdır. Buna göre, yoğunlaştırma oranı,

$$\frac{d(\Delta p / p_0)}{dt} = A(g) \frac{\gamma_v}{\eta} r_s^{-1} \quad (2.2)$$

Burada ρ yoğunluk, t zaman, $A(g)$ geometrik faktör, η sıvı viskozite ve r_s katı parçacığın yarıçapıdır [18].

Parçacıkların yeniden düzenlenmesi çok yavaşladığında veya durduğunda, tanecik temas noktalarında katının çözünmesi ile ek yoğunlaştırma elde edilebilir. Bu da parçacıkların merkezlerinin yaklaşmasıyla sonuçlanır. Şekil 2.5'te temas noktasında sıvı menisküs bulunan iki küre modeli şematik olarak gösterilmiştir. Katının sıvıdaki çözünürlüğü, denklem (2.1) 'deki $A_{lv} \gamma_{lv}$ 'i en aza indirmek için katı parçacıkları bir araya getiren kılcal kuvvetlerden (Laplacian kuvvetleri) kaynaklanan tane temasındaki normal çekiş ile orantılıdır [19].



Şekil 2.5: Temas noktalarında sıvı menisküs içeren katı küreleri gösteren iki küre modeli.

Tanecik temas bölgesinden çözünen madde, sıvı fazdan difüzyon ve ardından çökeltme ile tanelerin sıkıştırılmamış tarafına aktarılır. Temas alanı arttıkça katının çözünme hızı azalır, çünkü temasta etkili gerilimde kademeli bir azalma olur. Buna göre yoğunlaştırma hızı, bir toz kompaktın yoğunluğu arttıkça azalır.

Katı parçacıklar arasındaki temaslar düzleştikçe, çözelti-çökeltme ile yoğunlaşma hızı azalır. Çözelti çökmesinin sonraki aşamasında, birbirine bağlı gözenek kanalları sistemin " $\Delta A_{lv}\gamma_{lv}$ "ni azaltmak için izole (kapalı) gözenekler oluşturmak üzere sıkıştırılır. Sıvı faz sinterlemenin son aşaması, istatistiki olarak %92 bir teorik yoğunluk değerine ulaşıldığında gözenek kapanmasından sonra başlar. Kapalı gözenekler genellikle sinterleme atmosferinden gelen gaz türlerini ve sıvıdan gelen buharı içerir. Gözenek kapanmasından sonra yoğunlaşma için itici güç:

$$SD = \frac{2\gamma_{lv}}{r_p} - \sigma_p \quad (2.3)$$

σ_p gözenek içindeki gaz basıncıdır. r_p ve σ_p küçük kalırsa ($SD > 0$) yoğunlaşma devam eder [20].

Gazlar kapalı gözeneklerde sıkışırsa, gazların gözeneklerden toz kompaktın yüzeyine yayılması yoğunlaşma oranını kontrol edebilir. Katılardan farklı olarak, gazların sıvılar içindeki çözünürlüğü çok yüksektir. Ayrıca sıvı, bir gözenek içinden diğer gözenek bölgelerine buharlaşır, aktarılır ve yoğunlaşır. Bu nedenle, sinterleme atmosferi son aşamadaki yoğunlaştırmayı önemli ölçüde etkileyebilir. Son aşamada sinterleme atmosferinin değişimi, gözeneklerde hapsedilmiş gazların transferi için itici gücün artmasıyla daha yüksek bir nihai yoğunluğun elde edilmesinde etkilidir [18].

Denklem (2.1)'de " $\Delta A_{lv}\gamma_{lv}$ " son aşamada minimum değerine yaklaşırsa, sistemin serbest enerjisi, " $A_{sl}\gamma_{sl}$ " yi minimize edilerek daha da azaltılabilir ve bu da tane büyümesine neden olur. Katı maddenin bir sıvıda çözünmesi yoğunlaşmaya katkıda bulunurken, farklı şekil ve boyutlardaki parçacıklar arasında farklı bir çözünme Ostwald olgunlaşmasıyla tane büyümesine neden olur. Küçük parçacıklar gittikçe küçülürken, iri parçacıklar büyür. Genel olarak, küresel parçacıkların tane büyüme kinetiği şu şekilde tanımlanabilir:

$$r_{st}^n - r_{s0}^n = k(G)t \quad (2.4)$$

Denklemden r_{st} ve r_{s0} sırasıyla t ve 0 anındaki tanelerin yarıçaplarıyken $k(G)$ tane büyümesi için hız sabitidir. Tane büyüme üssü n , hız kontrol mekanizmasına bağlı olarak değişir, burada difüzyon kontrolü için $n = 3$ ve arayüz-reaksiyon kontrolü için $n = 2$ dir [18].

Sıcak presleme (HP) ve sıcak izostatik presleme (HIP) gibi basınç destekli sinterleme teknikleri, sinterleme sıcaklığını düşürmek, daha yüksek bir nihai yoğunluk elde etmek ve daha homojen bir mikro yapı üretmek için kullanılabilir. Uygulanan basınç sıvı faz sinterlemenin tüm aşamalarında yoğunlaştırma için itici güçleri artırır [18].

3. SOĞUK SİNERLEME

Eski çağlardan beri insanlık seramikleri yüksek sıcaklık işlemleriyle üretmiştir. Seramiklerin çoğu tozlardan üretilmekte ve erigime sıcaklığının %50 ile %75'i arasında teorik yoğunluğun >%95'ine kadar sinterlenebilmektedir. Seramikler çoğunlukla >1200°C gibi yüksek sıcaklıklarda sinterlenirler. Geleneksel sinterleme uygulamaları, mikroyapıyı etkin bir şekilde kontrol etmekte sınırlıdır. Örneğin, sinterlemenin son aşamasındaki tane büyümesi nedeniyle nano yapıli malzemeler üretmek zordur. Soğuk Sinterleme (CSP), spark plazma sinterleme (SPS), mikrodalga sinterleme (MS) gibi çağdaş tekniklerden bazıları bu sorunu çözmeye yönelik tekniklerdir [21]. Seramik tozları, gelişmiş özellikler elde etmek için metaller, polimerler veya diğer seramiklerle entegre edilebilmektedir. Çok malzemeli sistemlerin birlikte sinterlenmesi, termal stabilite, çekme uyumsuzlukları ve yüksek sıcaklıklarda bileşenlerin fiziksel ve kimyasal uyumsuzlukları nedeniyle zordur. Sinterleme için birincil termodinamik itici kuvvet, yüzey serbest enerjisindeki azalmadır. Birçok yenilikçi sinterleme işlemleri proses sırasında 200 MPa'a kadar basınç uygulayarak parçacık-parçacık düzeyinde ısıtmayı hızlandıran alternatif, hızlı ısıtma stratejileri ile difüzyonel işlemleri geliştirerek yoğunlaştırma için itici gücü artırır, ancak bu işlemler katı hal difüzyonunun yavaş olmasından dolayı veya bir sıvı faz oluşturmak için yine de yüksek sıcaklık gerektirir [22].

Soğuk sinterlemenin diğer sinterleme işlemlerine göre avantajları şu şekilde özetlenebilir [23], [24], [25]:

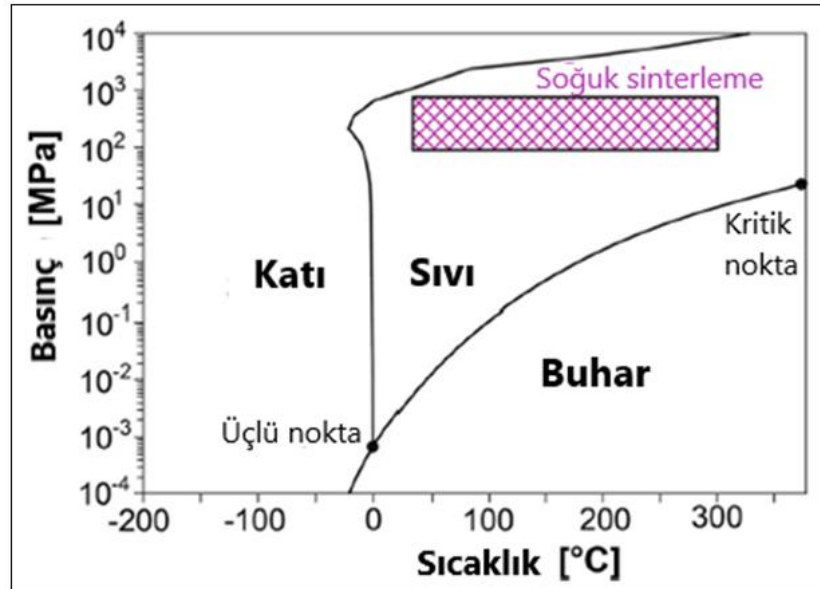
- Mekanik-kimyasal bağlantılarla kolaylaştırılmış kütle taşıma kinetiğinden dolayı ultra düşük sinterleme sıcaklığı
- Ultra düşük sinterleme sıcaklığı ve kısa süre sayesinde nano yapıli seramikler üretme imkanı
- Seramik, metal, polimer gibi farklı malzemeleri entegre edebilme potansiyeli
- Düşük enerji tüketimi ve basit ekipman kurulumu

Temel olarak soğuk sinterleme işlemi şu aşamaları içerir: ilk olarak çözünme ve taşıma kinetiğini hızlandırmak için seramik tozları az miktarda sulu çözelti, örneğin su veya asidik çözeltiler ile eşit şekilde ıslatılır. Belirli sıcaklık ve basınç

altında katı partiküller, sıvı fazın yardımıyla yeniden düzenlenir. Daha sonra seramik tozları, parçacıkların boyun bölgelerinde aşırı doymuş bir çözeltinin varlığında çözünme-çökeltme işlemi ile yoğunlaşır. Başlangıç partikül boyutu, sıvı miktarı, pH, çözünen ilavesi, basınç, uygulanan sinterleme sıcaklığı, bekletme süresi ve ısıtma oranları gibi soğuk sinterleme koşulları soğuk sinterlemeyi etkileyebilecek birçok faktörden bazılarıdır [26].

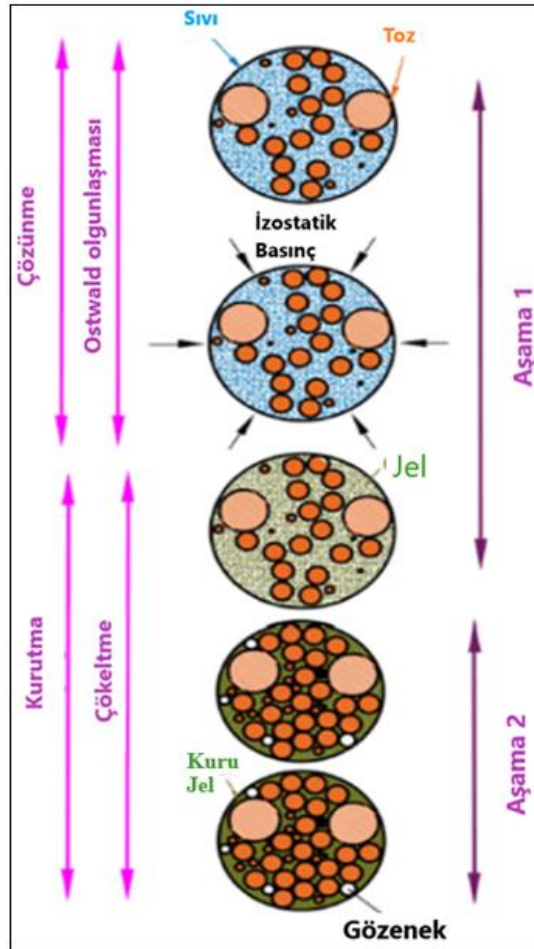
3.1. Soğuk Sinterleme Mekanizmaları

Soğuk sinterleme, bir sıvı faz ve uygulanan tek eksenli kuvvet ile düşük sıcaklıklarda yüksek yoğunluklara ulaşmayı sağlayan bir yaklaşımdır. Randall'a göre bu işlem sıvı faz sinterlemeyi andırmaktadır [24]. Soğuk sinterleme prosesinde sıcaklıklar genellikle suyun kaynama noktasının üzerindedir. Bununla birlikte, hava geçirmez şekilde kapatılmış bir bölmede, Şekil 3.1'deki faz diyagramında gösterildiği gibi uygulanan basınçla termodinamik olarak stabilize edildiği için su 100°C'yi aşan sıcaklıklarda sıvı olarak tutulabilir. Soğuk sinterleme çalışmalarının çoğu sıvı olarak suyu kullanır fakat organik ya da inorganik farklı solisyonlar da kullanılabilir [4].

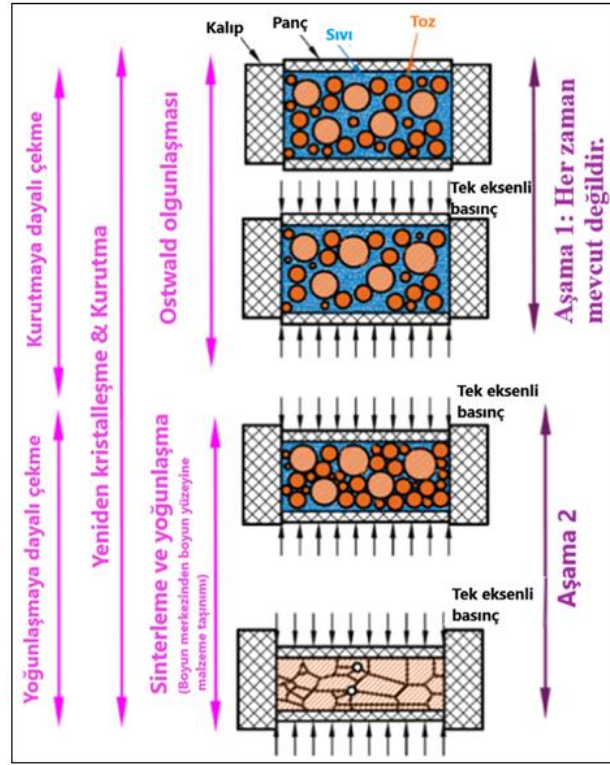


Şekil 3.1: Su faz diyagramındaki soğuk sinterleme koşulları (hidrotermal sıcak pres durumunda hava geçirmez şekilde kapatılmış bir bölmede basınç/sıcaklık diyagramı).

Soğuk sinterleme, sıvı faz içindeki partikül düzenlemesine bağlı olarak iki aşamaya ayrılabilir. Aşama I sırasında tozlar sert bir iskelet oluşturmaz ve bu aşama katı parçacıklar temas edene ve sürekli bir katı ağ oluşturan kadar devam eder. Aşama I, soğuk sinterlemede her zaman mevcut değildir, varlığı başlangıçtaki sıvı hacim oranının yaş gövdenin gözenekliliğini aşıp aşmadığına bağlıdır. Soğuk sinterleme sırasında meydana gelen farklı olayların şematik olarak gösterimi, izostatik ve tek eksenli basınç destekli sinterleme için Şekil 3.2 ve 3.3'te verilmektedir [4].



Şekil 3.2: Soğuk izostatik preslemenin (SİP) şematik gösterimi.



Şekil 3.3: Tek eksenli soğuk sinterlemenin (TESS) şematik gösterimi.

Aşama I sırasında dört ana olay meydana gelir: (i) malzeme sıvıda kısmen çözülür, (ii) Ostwald olgunlaşması gerçekleşir (iii) yeniden kristalleşme olayı meydana gelebilir (sıvıdan yeni kristallerin veya yeni fazların oluşması) ve (iv) numune kurumaya başlar.

Partiküllerin uygulanan basınçla sıkıştırılmasıyla sıvı faz partikül-partikül aralıklarını dolduracaktır. İkinci ve üçüncü aşamalarda sulu çözelti kaynama sıcaklığının üzerindeki bir sıcaklıkta buharlaşır ve partikül aralarındaki sıvı fazın çıkarılmasıyla beraber çözünme-çökme ve kristal büyümesi olayları meydana gelir. Sıvı fazın buharlaşması, parçacık aralıklarında aşırı doymuş bir duruma sebep olur ve temas alanındaki kimyasal potansiyel, kristal bölgelerdekinden daha yüksektir. Bu sebeple çözülmüş atomik kümeler kristal alanlarda çökecek ve seramiklerin yoğunlaşmasına katkıda bulunacaktır. İyi kristalleşmiş yapıların oluşumunun yanı sıra, yarı kararlı bileşik veya cam fazı gibi denge dışı fazlar meydana gelebilir. Bunun nedeni, yarı kararlı fazdaki çekirdeklenme oranının kararlı fazlardakinden daha yüksek olmasıdır. Bu durumda aşırı doymuş çözelti, daha az kararlı bir amorf fazı çekirdekletirecek ve kristalleşmeyi daha da baskılayacaktır. Enerji gereksinimi

açısından bakıldığında, sıvı fazda malzeme taşınımı Gibbs'in sinterleme için serbest enerji değişimi gereksinimini en aza indirir [27].

3.2. Proses Değişkenlerinin Soğuk Sinterlemeye Etkisi

Soğuk sinterleme prosesi, malzemelerin yoğunlaştırılması, sulu çözelti, uygulanan basınç, sıcaklık ve süre gibi çeşitli kimyasal ve fiziksel faktörlerden etkilenir. Her faktör, soğuk sinterlemenin farklı aşamalarında rol oynar ve farklı mekanizmalarla yoğunlaştırmayı kolaylaştırır. Her bir değişkenin malzemelerin yoğunlaştırılması ve özellikleri üzerindeki etkisinin anlaşılması, soğuk sinterleme prosesinin geliştirilmesi için önemlidir [27].

3.2.1. Sulu Çözeltinin Etkisi

pH değeri ve çözünen konsantrasyonu dahil olmak üzere uygun bir sulu çözelti oluşturmak, kimyasal reaksiyon için uygun bir ortam sağlar ve soğuk sinterlemenin ilk aşamalarında malzeme taşınımı için aktivasyon enerjisini azaltır. Soğuk sinterlemede sulu çözelti iyon taşınımını kolaylaştırır, bu da katı hal sinterlemesine kıyasla avantaj sağlar [28]. Katı ve sıvı fazdaki kütle taşınımı, katı hal sinterlemede tane sınırı difüzyonu için $D_{gb}\delta_{gb}$ ve sıvı faz sinterlemesinde $D_L\delta_L$ olarak temsil edilen difüzyon hızı ile açıklanabilir, burada D_{gb} ve D_L sırasıyla tane sınırı ve sıvıdaki atomların difüzyon katsayılarıdır. δ_{gb} , yüzey difüzyonunun kalınlığıdır ve δ_L sıvı köprünün genişliğidir. $\Delta_L \gg \delta_{gb}$ ve $D_L \gg D_{gb}$ olarak sıvı fazdaki malzeme taşınımı katı hal sinterlemeye kıyasla önemli ölçüde gelişmiştir. Soğuk sinterlemede iyonların kütle taşınımı için ön koşul, sulu bir çözelti içinde partikül yüzeylerinin çözünmesidir [16].

KH_2PO_4 , $NaNO_2$, $NaCl$, karbonatlar ve alkali molibdatlar (Li_2MoO_4 , Na_2) gibi higroskopik maddeler suda kolayca çözünür. Böylece, oda sıcaklığı kadar düşük bir sıcaklıktan $120^\circ C$ 'ye kadar soğuk sinterleme ile yüksek yoğunluklara ($>90\%$) kolayca yoğunlaştırılabilirler. Bir malzemenin su içindeki çözünürlüğü, çözünürlük ürün sabiti ile değerlendirilebilir. Örneğin, suda çözünmeyen bir A_aB_b elektrolit için denge koşulu ve K_{sp} şu şekilde temsil edilebilir [27]:

$$A_a B_b \leftrightarrow aA^{n+} + bB^{m-} \quad (3.1)$$

$$K_{sp} = [A^{n+}]^a [B^{m-}]^b \quad (3.2)$$

Burada, $[A^{n+}]$ ve $[B^{m-}]$ suda çözünmüş iyonların konsantrasyonlarıdır. Genel olarak, bir malzemenin suda çözünürlüğü, daha yüksek ayrılmış iyon konsantrasyonu, dolayısıyla daha yüksek K_{sp} değeri ile artar. Diğer bir deyişle, daha düşük K_{sp} 'ye sahip bir malzemenin suda çözünmesi daha zordur. İyonik konsantrasyonu azaltmanın bir yolu, düşük derecede ayrılmaya sahip zayıf bir elektrolit oluşturmak için iyonlardan biriyle reaksiyona girebilen başka malzemeler, örneğin asit, sağlamaktadır. Soğuk sinterlemede çözünmeyen malzemelerin çözünürlüğünü artırmak için asit ve alkali çözeltileri kullanılabilir. $Mg(OH)_2$ 'yi örnek olarak alırsak, $Mg(OH)_2$ bir tür çözünmez elektrolittir ama suda çözündürüldüğünde Mg^{2+} ve OH^- oluşturarak ayrışacaktır. HCl ilavesiyle OH^- , H_2O oluşturmak için HCl'nin ayrışmasıyla açığa çıkan H^+ ile reaksiyona girecektir. Bu reaksiyon, $Mg(OH)_2$ 'yi OH^- sağlamak için sürekli ayrılmaya zorlayacaktır. Bu mekanizma, çözünmeyen malzemelerin asit/alkali çözeltilerinde çözünmesini açıklar [27]. Asit/alkali çözeltilerine ek olarak, seramik tozlarının sulu çözelti içindeki çözünürlüğünü arttırmanın sıcaklığı arttırmak ve parçacık boyutunu küçültmek gibi başka yolları da vardır. K_{sp} artan sıcaklıkla arttığından, yüksek sıcaklık çözünmeyi bir dereceye kadar artırabilir. Katı fazın sıvıdaki çözünürlüğünün partikül boyutuna bağımlılığı Ostwald-Freundlich denklemi ile açıklanabilir [16].

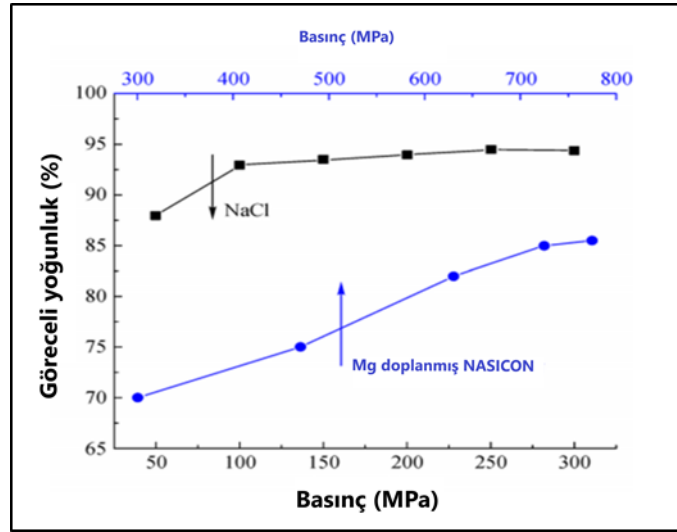
$$\ln \frac{S_r}{S_\infty} = \frac{2\Omega\gamma_{sl}}{kTr} \quad (3.3)$$

Burada S_r , r yarıçaplı parçacığın çözünürlüğü, S_∞ sonsuz yarıçaplı parçacığın çözünürlüğü, γ_{sl} arayüzey gerilimi, Ω atomik hacim, k Boltzmann sabiti ve T mutlak sıcaklıktır. Yukarıdaki denklem, nanopartiküllerin çözünürlüğünün (S_r) Gibbs-Thomson etkisine bağlı olarak büyük ölçüde artabileceğini göstermektedir. Sonuç olarak nanopartiküller soğuk sinterleme sırasında çözünme ve yoğunlaştırma için faydalıdır [29].

3.2.2. Basınç, Sıcaklık ve Sürenin Etkisi

Uygulanan basınç, sıcaklık, ısıtma hızı ve sinterleme süresi gibi işlem parametreleri, malzeme taşınımı için etkili bir itici güç sağlamada ve tane büyümesini kontrol etmede rol oynar. Basınç, soğuk sinterlemede çok önemli bir parametredir çünkü sıvı fazın dağılımına, partiküllerin yeniden düzenlenmesine, kaymasına ve sıkıştırılmasına katkıda bulunur, böylece daha yüksek yoğunluk oranlarına ve tane boyutlarının kontrolüne olanak sağlar [27].

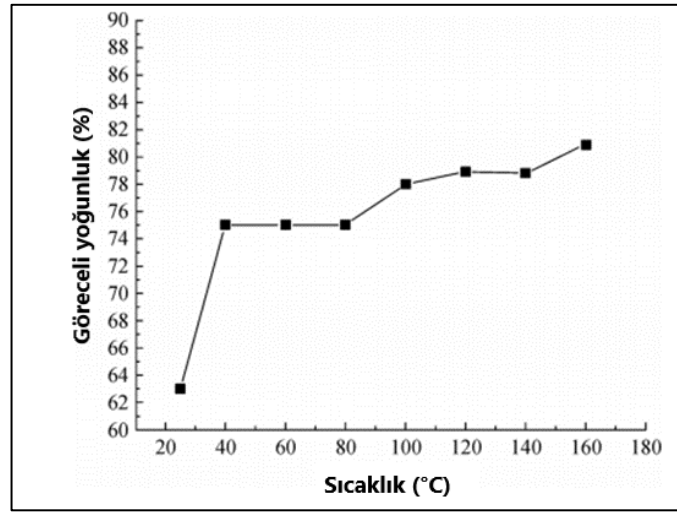
Soğuk sinterlemede basıncın yoğunluk üzerindeki etkisi NaCl [30] ve $\text{Na}_{3.256}\text{Mg}_{0.128}\text{Zr}_{1.872}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (Mg katkılı NASICON) [31] üzerinde araştırılmıştır. Uygulanan basınçla yoğunlukların arttığı tespit edilmiştir (Şekil 3.4). Gonzalez-Julian ve grubu [32], uygulanan basıncın artmasının, yoğunlaştırmanın başlangıç sıcaklığını azaltabileceğini ve böylece yoğunlaşma sırasında tane büyümesini sınırlayabileceğini bildirmiştir [30], [31].



Şekil 3.4: NaCl ve Mg katkılı NASICON için uygulanan basınca karşı nispi yoğunluk grafikleri.

Soğuk sinterlemede yüksek sıcaklık, malzeme taşınımı, sıvı faz buharlaşması ve tane büyümesi için enerji sağlar. Soğuk sinterlenmiş malzemelerin yoğunlaşma hızı, farklı sıcaklık aralıklarına göre değişir. Yoğunlaştırma oranı başlangıçta artan sinterleme sıcaklığıyla oldukça hızlı artar, ardından daha fazla artan sıcaklıkla kademeli olarak durgunlaşır (Şekil 3.5) [33]. Yoğunlaştırma hızının sıcaklıkla değişimi, farklı sıcaklıklarda sıvı fazın buharlaşma hızı ile ilişkilidir. Buharlaşma ile

su/çözelti miktarı azaldığı için yoğunlaştırma işlemi yüksek sıcaklıkta yavaşlayabilir [31].



Şekil 3.5: Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO₄)₃ için sıcaklığa karşı bağıl yoğunluk grafikleri.

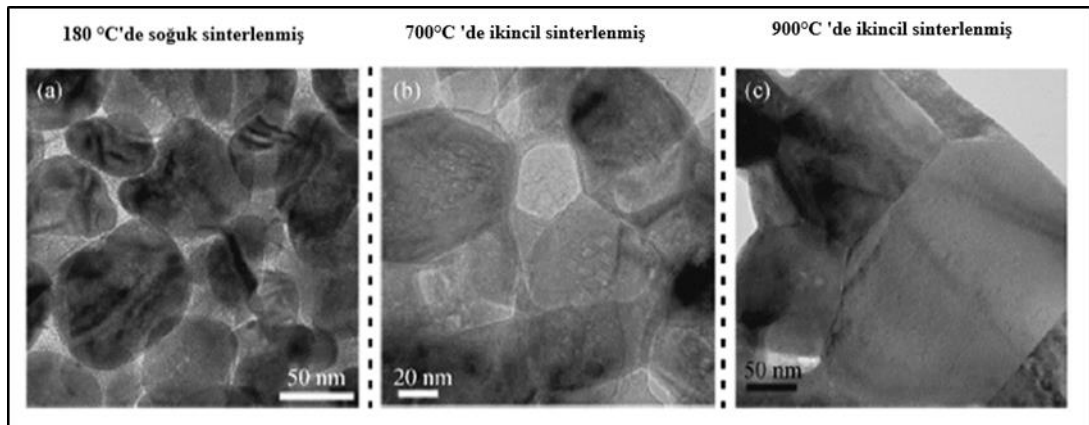
Gonzalez-Julian ve grubu [32], ısıtma hızının soğuk sinterlemede yoğunlaşma üzerindeki etkisini incelemiş ve yüksek sıcaklıkta hızlı ısıtma hızı ile daha fazla suyun tutulabileceğini ve bunun da yoğunlaşmayı arttırdığını öne sürmüştür (Tablo 3.1) [32]. Yoğunluk, sadece basıncı artırarak (150'den 300 MPa'ya) yükseltilmemiş, yavaş ısıtma hızı altında buharlaşmadan kaynaklanan erken su kaybını telafi etmek için sisteme iki kat su ekleyerek, % 93.4 gibi yüksek yoğunluklu ZnO başarıyla üretilmiştir [32]. Soğuk sinterleme sırasındaki su kaybı, sinterleme süresine göre yoğunlukta benzer değişikliğe neden olur. Çoğu seramiğin yoğunluğu genellikle ilk bir saat içinde artar ve bu süreden sonra düşer [34].

Tablo 3.1: Alan destekli sinterleme tekniği (FAST)/Spark plazma sinterleme (SPS) ve soğu sinterleme(CSP) ile üretilen ZnO numunelerinin nispi yoğunluklarının özeti.

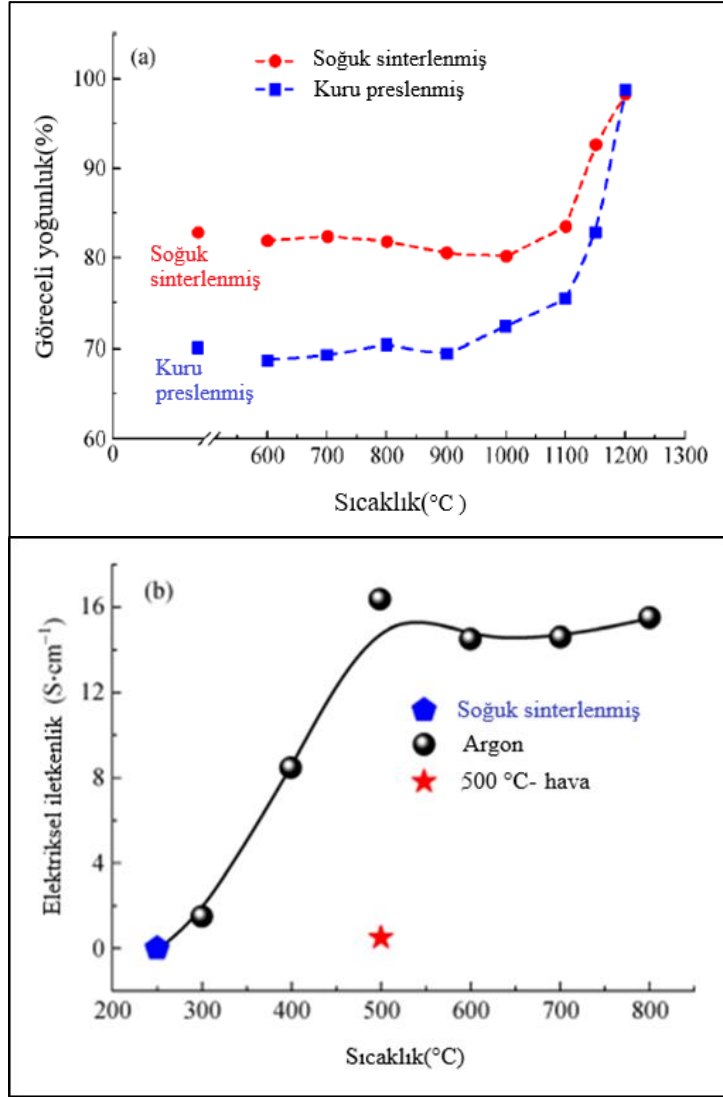
Teknik	Kompozisyon	Su içeriği (wt%)	Isıtma hızı (°C.min ⁻¹)	Basınc (MPa)	Tutuş süresi(dk)	Göreceli yoğunluk(%)
FAST/SPS	ZnO/H ₂ O	1.6	100	150	5	91.8
		1.6	20	150	5	87.9
CSP		1.6	20	300	5	88.0
		3.2	20	300	5	93.4

3.2.3. İkincil Sinterlemenin Etkisi

Bazı seramik malzemeler için yüksek yoğunluklu yapılar, tane sınırlarında amorf veya ikinci fazın sınırlı çözünmesi veya oluşumu nedeniyle sadece tek aşamalı soğuk sinterleme ile elde edilemeyebilir. Bu durumda, kristaliniteyi artırmak, amorf/ikincil fazı ortadan kaldırmak ve son olarak yoğunluğu arttırmak için soğuk sinterlemeyi takiben ikincil sinterleme işlemi gerekebilir. Örneğin, BaTiO_3 , soğuk sinterleme ile üretildiğinde, atmosferdeki Ba^{2+} ve CO_2 arasındaki reaksiyon nedeniyle soğuk sinterlenmiş numunede kristalin BaTiO_3 taneleri arasındaki tane sınırları boyunca ikinci bir faz olan BaCO_3 oluşmuştur (Şekil 3.6(a)) [24]. İkincil faz ve cam fazı ortadan kaldırmak için numuneler 700°C – 900°C 'de ikincil sinterlenmiştir [24]. 700°C 'de tavlama sonrasında camsı fazın içeriği önemli ölçüde azalmış (Şekil 3.6(b)) ve 900°C 'de tavlama sonrasında neredeyse tamamen ortadan kalkmıştır (Şekil 3.6(c)). Leng ve grubu [31], soğuk sinterleme ve geleneksel sinterlemeden(kuru pres) sonra ikincil sinterlemenin Mg katkılı NASICON'un yoğunluğu üzerindeki etkisini karşılaştırmıştır. Aynı sinterleme sıcaklığında ($<1200^\circ\text{C}$), soğuk sinterlemeden sonra ikincil sinterlenen numuneler, geleneksel sinterleme ile üretilenlere göre daha yüksek yoğunluk değerleri vermiş, bu da son yoğunluktaki soğuk sinterleme adımının önemini göstermiştir (Şekil 3.7(a)). İkincil sinterleme sıcaklığı, soğuk sinterleme sıcaklığından çok daha yüksek olmasına rağmen, yine de geleneksel sinterleme sıcaklığından daha düşüktür.



Şekil 3.6: 180°C 'de soğuk sinterlenmiş ve 700°C ve 900°C 'de ikincil sinterlemeye tabi tutulmuş BaTiO_3 'ün mikroyapı TEM görüntüleri.



Şekil 3.7: (a) Soğuk sinterlenmiş ve kuru preslenmiş Mg katkılı NASICON numunelerinin sıcaklığına karşı bağıl yoğunluk grafiği (b) Soğuk sinterlemeyi takiben argon atmosferde ikincil sinterlemeden sonra ZnO numunesinin elektriksel iletkenliği.

İkincil sinterlemenin, yoğunluk ve kristalliniteyi artırması nedeniyle soğuk sinterlenen seramiklerin performansını iyileştirmesi beklenmektedir. Jing ve grubu [35], argon atmosferde ikincil sinterleme ile soğuk sinterlenmiş ZnO seramiklerinin elektriksel iletkenliğinin geliştiğini bildirmiştir. 250°C'de 350 MPa altında 1 saat soğuk sinterlendikten sonra ZnO seramikler (%97,5) gibi bir yüksek yoğunluk vermiş ancak $0.0005 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ gibi çok düşük elektriksel iletkenlik göstermiştir. Argon atmosferinde 500°C'de ikincil sinterlemeden sonra elektriksel iletkenlik $16.4 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 'e yükselmiştir (Şekil 3.7(b)) [27].

3.3. Soğuk Sinterleme için Sınırlamalar ve Geleceğe Yönelik Uygulamalar

3.3.1. Soğuk Sinterleme için Sınırlamalar

Önemli avantajlarının yanında, soğuk sinterleme teknolojisi için bilimsel ve endüstriyel zorluklar da mevcuttur. Bu zorlukların en önemli sebebi, çözeltideki basınç, sıcaklık ve iyonların varlığındaki yoğunlaşma süreci ile ilgili henüz kesin yargılara ulaşılmamış olmasıdır. Bu kapsamda pek çok faktörün önemi ele alınmalıdır, bilinen örnekler arasında tane boyutu, tane morfolojisi, tane boyutu dağılımı, kalıp sızdırmazlığı, uygulanan basınç ve sıvı faz viskozitesi bulunmaktadır. Belirli malzemeler için bu faktörlerin bazıları anlaşılabilir olsa da, hala birçok bileşime uygulanabilecek genelleştirilmiş bir çerçevenin geliştirilmesi gerekmektedir. Özellikle, Ta_2O_5 gibi son derece düşük çözünürlüğe sahip ikili oksitler, $LaNbO_3$ gibi çok farklı katyon çözünürlüğüne sahip üçlü bileşikler ve MgO ve CaO gibi çok kararlı hidroksitlere ve karbonatlara sahip bileşikler önemli işlem zorlukları yaratır. Malzeme biliminde yüksek sıcaklık en etkili ve önemli işlem parametrelerinden biri olarak kabul edilir. Malzeme taşınımı, kimyasal reaksiyonlar ve kusur oluşumu için aktivasyon engellerinin üstesinden gelmek için enerji sağlar. Bu önemli parametrenin büyük ölçüde azaltılmasının, bahsedilen malzeme özelliklerine ulaşmada bir engel teşkil etmediğinin doğrulanması gerekmektedir [1].

3.3.2. Soğuk Sinterleme için Geleceğe Yönelik Uygulamalar

Soğuk sinterleme, kimyasal olarak reaksiyona girebilen, ayrışabilen veya uçucu hale gelebilen malzemeleri sinterleme fırsatları yaratır. Sonuç olarak, çoklu katmanlar ve kalın filmler geliştirmek için mükemmel olanaklar sağlar. İnorganikleri, nanomalzemeleri, biyomalzemeleri, polimerleri, kuantum noktalarını, 2-D malzemeleri, sıvı kristalleri, fosforları, Metal-organik çerçeveleri (MOF's) vb. kapsayabilir ve yeni kompozit ve cihaz tasarımlarında çok işlevlilik yaratabilir. Örnek olarak, Guo ve grubu [36], özellikle yoğun bir seramik matris içinde hacimce %1–30 polimer içeren kompozitler tasarlamak için seramik ve polimer malzeme teknolojilerinin soğuk sinterleme ile birleşebileceğini gösterdi. Seramik parçacıklarla

karıştırılabilen ve dağıtılabilen çok çeşitli termoplastik tozlar vardır. Soğuk sinterleme deneyleri, bu tür kompozitlerin elektronik ambalaj, elektrolitler, elektrotlar, elektrokimyasal sistemler, yarı iletkenler ve kompozitler için dielektrikler kadar ilgi çekici olduğunu göstermektedir [1].

4. KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİ

Yakıt hücreleri, kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürmek için yakıt oksidasyonundan yararlanan ve aynı zamanda oksidan miktarını azaltan elektrokimyasal cihazlar olarak tanımlanabilir. Katı oksit yakıt hücreleri, otomobiller ve ev aletleri ve birçok uygulama için maksimum elektrik verimliliği ile optimum güç üretim özellikleri sayesinde en yaygın kullanılan teknolojilerden biridir

Genel olarak bir KOYH, katot, anot ve elektrolit katmanından oluşur. Bu hücreler, daha yüksek derecede güç üretmek için elektriksel olarak birbirine bağlanmıştır. İki elektrottan, anotta yakıtın oksidasyonu, katotta ise oksijen redüksyonu gerçekleşir. Bu iki elektrot, yakıt gibi reaktanlar ile katı elektrolit arasında reaksiyon meydana getirir. Katı elektrolit, sadece O_2 iyonlarını taşıyan katot ve anot arasındaki boşluğu doldurur. Katot pozitif elektrot olarak çalışırken anot negatif elektrot olarak çalışır. Doğası gereği negatif olan oksijen iyonları, katot elektrot yüzeyine dağılmıştır. Anot, doğası gereği negatif olduğundan, hidrojen gazı yakıtından elde edilen pozitif iyonların tüm yüzeyine eşit olarak dağılmasına izin verir. KOYH, O^{2-} taşınması dışında proton taşınması için yüksek saflıkta hidrojen ile çalışabilir. Elektrolit malzeme olarak tasarlanmış birçok seramik malzeme vardır. İtriya stabilize zirkonya (YSZ), KOYH'larda katı elektrolit olarak en yaygın kullanılan malzemedir [37]. Tipik bir KOYH, itriyum ile stabilize edilmiş zirkonyadan (YSZ) yapılmış bir elektrolit, nikel ve itriyum stabilize zirkonyadan (Ni/YSZ) yapılmış gözenekli bir anot ve katkılı $LaMnO_3$ (LSM) içeren gözenekli bir katottan oluşur. Yeterli iyonik iletkenlik elde etmek için, YSZ'nin nispeten yüksek bir sıcaklıkta, tipik olarak $700^{\circ}C$ 'nin üzerinde çalışması gerekir. Tarihte ilk KOYH $1000^{\circ}C$ 'de çalıştırılmıştır. Bu sıcaklıkta, YSZ'nin protonik iletkenliği ihmal edilebilir, iyonik iletkenlik ise yaklaşık $15 S/m$ 'dir [38].

1990 yıllarının sonlarına kadar üretilen elektrotların zayıf mekanik özellikleri nedeniyle KOYH'ların elektrolit ile desteklenmesi gerekmektedir. Bu durum, çalışma sıcaklığını $1000^{\circ}C$ 'de sınırlayan ana faktördür. Elektrolit minimum gerekli kalınlığı nedeniyle ohmik direnç sebebiyet verir. 90'ların sonunda ve 2000'lerin başında, çoğunlukla üretim süreci için nano tozların geliştirilmesinden kaynaklanan iyi mekanik özellikler, elektrot destekli hücrelerin ortaya çıkarılmasını sağladı. Siemens-Westinghouse gibi bazı geliştiriciler tasarımlarını katot destekli bir yapıya

dayandırır da [39] birçok KOYH geliştiricisi artık anot destekli hücelere odaklanmaktadır. Elektrot destekli yapının bir sonucu olarak, elektrolit kalınlığı birkaç mikrona indirilebilir. Kalınlığın azaltılması ve buna bağılı olarak ohmik kayıpların azalması nedeniyle, daha düşük sıcaklıklarda ($\sim 800^{\circ}\text{C}$ ve aşağısı) elde edilebilen performans, 1000°C 'de çalışan elektrolit destekli hücelerinkiyile karşılaştırılabilir. Bu tip KOYH'lar ayrıca orta sıcaklık katı oksit yakıt hüceleri olarak da bilinir. Düşük sıcaklıkta çalışmanın avantajları şu şekilde özetlenebilir [38]:

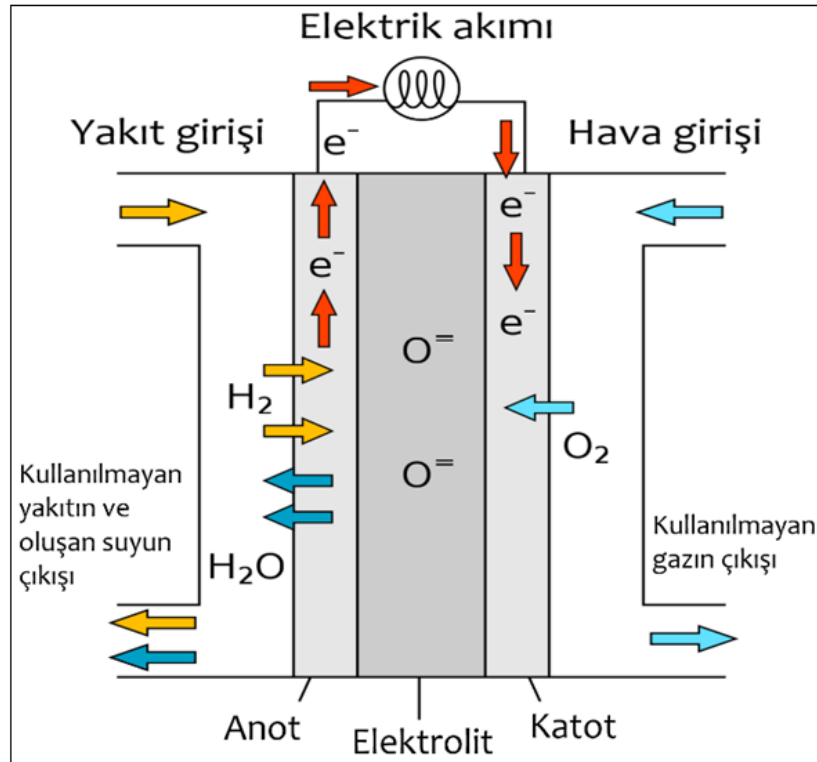
- (1) Sistemin karmaşıklığı ve maliyetinin azalması
- (2) Bileşenlerin iyileştirilmiş kimyasal stabilitesi
- (3) Bileşenlerin termal genleşmelerinin eşleştirilebilmesi böylece çatlak oluşumu olasılığının azalması
- (4) Başlatma ve kapatma sürelerinin kısılması

4.1. Katı Oksit Yakıt Hücelerinin Temel Çalışma Mekanizması

Şekil 4.1'de basitçe katı oksit yakıt hücelerinin temel çalışma mekanizması verilmiştir. Görüldüğü üzere elektrolit; anot ve katot elektrotları arasında bir ayırıcı katman görevi görmektedir. Genellikle KOYH'larda oksijen iyonları katottan anoda doğru hareket eder. Yakıt hücelerinin çalışma mekanizması anot ve katottaki gazların meydana getirdiği kimyasal potansiyel farkının elektriksel potansiyel farkı yaratması ve bu potansiyel farkından elektrik enerjisi üretilmesine dayanır. Oksijen ve yakıt gazları sırasıyla katot ve anot bölmelerine üflendiğinde, bu iki bölüm arasında bir kimyasal potansiyel farkı meydana gelir. Bu kimyasal potansiyel farkı, Nernst denklemi ([40], [41] Denklem (4.1)) ile ifade edilir. Elde edilen potansiyelin işe çevrilmesi için, hücreden akım çekilmesi gerekir. Akım çekilmesi, oksijen gazının katot katmanında oksit iyonuna indirgenmesi ile başlar. Katot katmanındaki oksijen indirgenmesi, gözeneklerden taşınan oksijen gazının elektrokatalizör ve iyonik iletken fazlarının birleştiği noktaya taşınmasıyla ve burada elektrokatalizör fazından alınan elektronlarla oksit iyonuna indirgenmesiyle gerçekleşir [40] [42].

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{p_{H_2} p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{p_{H_2O}} \right) \quad (4.1)$$

Denklem (4.2)'deki genel reaksiyona göre katotta moleküler oksijen elektronlarla indirgenerek O^{2-} oluşturur. Oksijen gazı katotta oksit iyonuna dönüştükten sonra elektrolite ulaşır. Bu katmanı meydana getiren elektrolit malzemeleri, düşük bir elektronik iletkenliğe fakat yüksek bir iyonik iletkenliğe sahip olmalıdır. Oksit iyonu, katoda benzer şekilde elektrokatalizör, iyonik iletken ve gözenek fazları olmak üzere üç fazdan oluşan anot katmanına, iyonik iletken fazıyla taşınır. Burada oksit iyonu, kendisini taşıyan iyonik iletken, elektrokatalizör (genellikle Ni kullanılır) ve yakıt gazının (hidrojen veya hidrokarbon) birleştiği üçlü faz sınırında yakıtı oksitleyerek elektron ve su oluşturur. Su, gözeneklerden sistemin dışına verilirken, iş yapılması için üretilen elektronlar da yüksek elektronik iletkenliğe sahip olan elektrokatalitik faz vasıtasıyla toplanır. Bu elektrokimyasal reaksiyon denklem (4.3)'de verilmiştir [42].



Şekil 4.1: Katı oksit yakıt hücrelerinin temel çalışma prensibi.

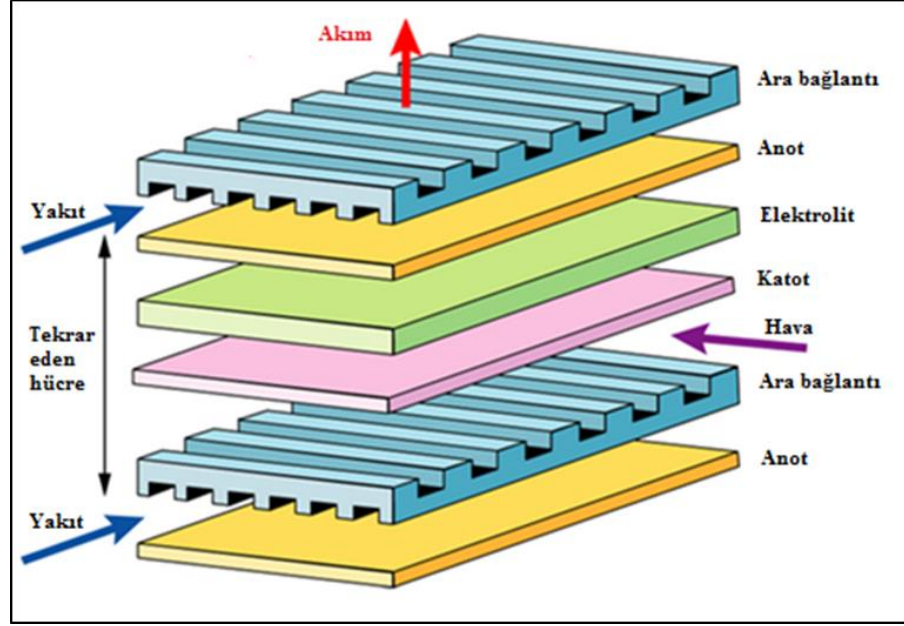


Elektrotlardaki oksijen indirgenmesi reaksiyonları elektrokatalizör, iyonik iletken ve gaz fazlarının birleştiği sınırdadır, yani üçlü faz sınırında meydana gelir. Asgari katot direnci elde edebilmek için, üçlü faz sınırının mümkün olduğunca uzun olması gerekir. Koide ve grubu [43], üçlü faz sınırı uzunluğunun elektrot direncine olan etkisini deneysel olarak belirlemişlerdir. Bu etki denklem (4.4)'deki formül ile ifade edilmiştir. Burada R_p toplam katot direnci, β uzunluğa özgü katot direnci, α empirik bir sabit, l_{tpb} ise üçlü faz sınırı uzunluğudur.

$$R_p = \frac{\beta}{l_{tpb}^\alpha} \quad (4.4)$$

4.2. Hücre Bileşenleri

Katı oksit yakıt hücreleri üçü seramik olmak üzere dört katmandan oluşur. Birbirine bağlanmış bu dört katmandan oluşan tek bir hücrenin kalınlığı birkaç milimetredir. KOYH'larda kullanılan seramikler çok yüksek sıcaklığa ulaşmaya kadar elektriksel ve iyonik olarak aktif hale gelmezler bu sebeple hücrenin 500°C ile 1000°C arasında değişen sıcaklıklarda çalışması gerekir. Oksijenin oksijen iyonlarına indirgenmesi katotta meydana gelir. Bu iyonlar daha sonra katı oksit elektrolit yoluyla yakıtı elektrokimyasal olarak oksitleyebilecekleri anoda yayılır. Bu reaksiyonda, yan ürün olarak su açığa çıkar. Elektronlar harici bir devreden akarlar. Döngü daha sonra bu elektronlar katot malzemesine girdikçe tekrar eder [38],[44], [45].



Şekil 4.2: Düzlemsel katı oksit yakıt hücresi tasarımı.

4.2.1. Elektrolit

Bir KOYH elektrolitinin yüksek oksijen iyonu iletkenliğine ($> 0.1\text{S/cm}$) sahip olması gerekir. Yüksek iyonik iletkenliğin yanı sıra, açık gözeneklilik içermeyen yüksek yoğunluğa sahip olmalıdır. Elektrolit hem hava hem de yakıt elektrotları ve sızdırmazlık malzemeleri ile temas halindedir ve bu malzemelere göre kimyasal olarak inert olmalı, aynı zamanda eşleşen termal genleşme katsayısına (TEC) ve iyi mekanik özelliklere sahip olmalıdır. Son derece oksitleyici ortamlara ve yakıt elektrodu tarafında yüksek oranda indirgeyici ortamlara maruz kaldığından kimyasal ve yapısal olarak yüksek dirence sahip olmalıdır. Aynı zamanda, yalnızca kullanım kolaylığı açısından değil, imalat ve hücre çalışması sırasında termal ve mekanik streslere dayanması için yüksek gerilme mukavemetine ve tokluğa sahip olmalıdır. Tamamen veya kısmen stabilize edilmiş zirkonya, katkılı seryum, katkılı LaGaO_3 ve katkılı Bi_2O_3 en yaygın kullanılan elektrolit malzemelerdir [44].

KOYH uygulamalarında en yaygın kullanılan sistem %3-10 mol aralığında Y_2O_3 konsantrasyonu ile $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ sistemidir. 1000°C civarında çalışma sıcaklığında, kübik yapıya sahip %8 mol Y_2O_3 katkılı ZrO_2 bileşimidir (8YSZ). %3 mol Y_2O_3 katkılı ZrO_2 (3YTZP) çok yüksek bir mukavemete sahiptir (oda sıcaklığında $\sim 1000\text{MPa}$ ve 500°C 'nin üzerinde 400MPa), ancak düşük iyonik

iletkenlik ve kararsız ve karmaşık faz yapısı kullanımını sınırlamaktadır (tetragonal fazın birçok varyasyonu ve monoklinik zirkonya). Bazı seçilmiş elektrolit bileşimlerinin belirtilen çalışma sıcaklıklarında iyonik iletkenlikleri Tablo 4.1’de vermektedir [46], [47].

Tablo 4.1: Bazı elektrolit malzemelerin iyonik iletkenliği.

Malzeme	$\sigma \cdot \text{Scm}^{-1} (\text{T}, ^\circ\text{C})$
3 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	0.058 (1000), 0.018 (800)
8 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	0.178 (1000), 0.052 (800)
10 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	0.136 (1000), 0.037 (800)
8 mol% $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	0.31 (1000), 0.12 (800)
9 mol% $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	0.34 (1000), 0.109 (800)
$(\text{Ce}_{0.7}\text{Gd}_{0.3})\text{O}_{1.85}$	0.25 (1000), 0.093 (800)
$(\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2})\text{O}_{1.9}$	0.25 (1000), 0.096 (800)
$(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	0.316 (1000), 0.121 (800)
$(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{Ga}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{O}_{3-\delta}$	0.17 (800)
25 mol% $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$	0.37 (700)

KOYH'ların çalışma sıcaklığını düşürmek, maliyeti ve malzeme bozulmasının şiddetini azaltmak için önemlidir. Ancak, 8YSZ'nin iyonik iletkenliği, çalışma sıcaklığını 1000°C'den 800°C'ye düşürdüğünde 0.178Scm⁻¹'den 0.052Scm⁻¹'e düşer. Bu nedenle, daha düşük sıcaklıklarda daha yüksek iyonik iletkenlik sunan alternatif malzemeler araştırılmaktadır. Yüksek iyonik iletkenlik için dikkate çeken diğer elektrolit malzemeler, Sc₂O₃-ZrO₂, katkılı Seryum, katkılı Bi₂O₃, lantan stronsiyum magnezyum gallat perovskittir(LSGM) [46], [44], [48].

4.2.2. Katot

Katı oksit yakıt hücresindeki bir katodun yüksek elektronik iletkenliğe, yüksek oksijen iyonu iletkenliğine, elektrolitle yakından eşleşen bir termal genleşme katsayısına (TEC) ve çalışırken kimyasal stabiliteye sahip olması gerekir. Oksijen molekülü ayrışması ve indirgenmesi için iyi katalitik özellikler göstermesi gerekir.

KOYH katodu, hücre voltaj kayıplarının önemli bir kısmından sorumludur ve bunun çoğu oksijen indirgenme reaksiyonu ile ilişkili olarak yüksek polarizasyon kayıplarından kaynaklanır. Katot için kullanılan en yaygın malzeme, 800°C - 1000°C'de çalışan yakıt hücreleri için $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM) bileşimli stronsiyum katkılı lantan manganittir. [44].

Özellikle düşük ve orta sıcaklıktaki katı oksit yakıt hücreleri için daha düşük sıcaklıklarda (<800°C) hava elektrot performansını artırmak için araştırmalar yapılmaktadır. Yüksek iyonik iletkenliğe sahip malzemeler katot olarak araştırılmaktadır. Bu malzemeler, oksijen indirgeme reaksiyonunun katot yapısı içinde veya hava/katot arayüzünde ilerlemesine izin verir ve böylece reaksiyon hızlarını artırır. Bu bağlamda, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ (LSF), $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (LSC) ve $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ (LSCF) gibi alternatif perovskit malzemeler araştırılmaktadır. Bu malzemeler oldukça iyi performans gösterirler ancak YSZ elektroliti ile katı hal reaksiyonları nedeniyle zayıf kimyasal stabiliteden muzdariptirler [49], [44].

4.2.3. Anot

KOYH anodunun en önemli görevi, yakıtın elektrokimyasal oksidasyonunu kolaylaştırmak ve oksidasyon reaksiyonu sırasında salınan elektronların akım toplayıcıya ulaşmasını sağlamaktır. KOYH anotunun en önemli özellikleri yeterli elektronik iletkenlik, elektrokatalitik aktivite, elektrolit ve akım toplayıcılarla faz uyumu, KOYH çalışma sıcaklığında mikroyapısal kararlılık ve diğer bileşenlerle uyumlu termal genleşmedir. Elektrokimyasal reaksiyon anot-elektrolit arayüzünde gerçekleştiğinden, reaktant/ürünlerin taşınmasına izin vermek için yeterli bir gözeneklilik (> hacimce% 30) gereklidir [41], [46].

YSZ elektrolitli KOYH'larda en yaygın kullanılan anot Ni ve YSZ'den oluşan gözenekli bir anottur. Genel olarak KOYH'larda NiO, YSZ ile karıştırılır ve anot üretiminden sonra bir NiO-YSZ sermet elde etmek için anot indirgeme işlemine tabi tutulur. Ni metali, KOYH çalışma sıcaklıklarında hidrojen ayrışma reaksiyonuna karşı mükemmel katalitik aktiviteye ve yüksek elektrik iletkenliğine (2×10^4 S/cm) sahiptir. Ayrıca NiO'nun yüksek erime noktası (1955°C), NiO/ YSZ anodunun üretim sıcaklığının oldukça üzerindedir. NiO-YSZ anottaki her iki faz da önemli bir rol oynar ve bu fazların miktarları arasındaki denge performans açısından büyük

önem taşır. Genel olarak Ni'nin YSZ fazına hacim oranı 35:65 ile 55:45 arasında değişir. Anoda YSZ fazının eklenmesi, hücre çalışması sırasında Ni partiküllerinin kabalaşmasını önler ve anodik reaksiyonlar için etkili reaksiyon bölgesini genişleterek ek üçlü faz sınırları sağlar. Yüksek elektronik iletkenlikler için yüksek Ni miktarlarının kullanılması gerekir (>%50 hacim Ni için 1000 S/cm'ye kadar). Bileşimin yanı sıra, parçacık boyutu ve parçacık şekli gibi başlangıç oksit tozlarının özelliklerinin KOYH üzerinde büyük bir etkisi vardır [44], [50].

Anot destekli KOYH'larda, anot hazırlamak için şerit döküm veya kalıp presleme gibi yöntemler kullanılabilir. Anot üzerinde ince bir elektrolit tabakası biriktirmek için birçok ince film biriktirme tekniği kullanılabilir. Elektrolit tabakasının anot üzerinde birikebilmesi için anot yeterince yoğun olmalı, aynı zamanda içinden gazın yayılmasına ve anot elektrolit arayüzüne ulaşabilmesine izin verecek kadar da gözenekli olmalıdır [44],[51],[52].

Tablo 4.2, polarizasyon direnci değerleriyle birlikte seçilen bazı anotların iletkenliklerini listelemektedir. Umut verici performans gösteren çeşitli alternatif anot malzemeleri olsa da NiO-YSZ anot en yaygın ve iyi performans gösteren malzemedir.

Tablo 4.2: Bazı anot malzemeleri için elektronik iletkenlikler (pO₂ ~10-20) ve polarizasyon dirençleri.

Anot	σ_e , S/cm	R _p , Ω -cm ²
Y _{0.2} Ce _{0.7} O _{2-δ}	10	0.1 (900°C)
CeO ₂	0.5-1	0.3-1
La _{0.4} Sr _{0.6} TiO ₃	~360	0.7 (800°C)
La _{0.4} Sr _{0.7} Co _{0.07} Ti _{0.93} O _{3-δ}	50	-
La _{0.35} Sr _{0.65} TiO ₃ - Ce _{0.7} La _{0.3} O ₂ (7:3 mol ratio)	40	0.2-0.4 (800°C)
La _{0.25} Sr _{0.7} Cr _{0.5} Mn _{0.5} O ₃	3	0.1-0.3 at 800°C
Sr _{0.88} Y _{0.08} TiO ₃	64	1-10 (800°C)
Pr _{0.4} Sr _{0.6} Co _{0.2} Fe _{0.7} Nb _{0.1} O _{3-δ}	-	0.16 (900°C)

Tablo 4.2: Devam.

$\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$	9	-
$\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$	8	-
$\text{Y}_{0.2}\text{Zr}_{0.62}\text{Ti}_{0.18}\text{O}_{1.9}$	0.15	1-10 (800°C)
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3+2\text{ wt\%Pd}$	-	0.8 in CH_4 (800°C)
YSZ-40 wt% $\text{CeO}_2+1\text{ wt\%Pd}$	-	0.26 (900°C)

4.2.4. Ara Bağlantı Malzemeleri

Bir KOYH'daki ara bağlantı malzemesinin amacı, bitişik hücreler arasında bir elektrik bağlantısı sağlamak, yakıt ve oksidan bölmelerini ayırmak, yakıt ve oksidantı sırasıyla her bir hücrenin anot ve katoduna düzgün bir şekilde dağıtmaktır. Ara bağlantı malzemeleri, yüksek termal iletkenlik, yüksek elektriksel iletkenlik ve hücrenin diğer bileşenleriyle eşleşen termal genleşme katsayıları gibi özelliklere sahip olmalıdır. Ayrıca, yakıt hücresinin çalışma ortamında gaz geçirmez olmalı, yüksek mekanik mukavemete ve faz kararlılığına sahip olmalıdır [52].

Seramikler, metaller ve metal/seramik kompozitlerin tümü, 800°C-1000°C ve 800°C'nin altındaki sıcaklık aralığında çalışan KOYH'lar için ara bağlantılar olarak kabul edilmiştir. Kullanılan en yaygın malzeme, KOYH çalışma ortamlarında gerekli elektriksel ve termal özellikleri ve kararlılığı elde etmek için Sr ve Ca gibi elementlerle katkılanmış perovskit tipi lantan kromittir (LaCrO_3) [53]. Havaya karışabilirlik ve YSZ ile uyumluluk açısından daha iyi olduğu düşünülen bir diğer malzeme de kalsiyum ve nikel katkıli itriyum kromitleridir. Bununla birlikte, seramik malzemelerin elektriksel ve ısı iletkenlikleri düşüktür. Ayrıca, seramik ara bağlantılar için malzeme ve üretim maliyetleri yüksektir [54]. Bu nedenle, metalik ara bağlantılar, yüksek elektriksel ve termal iletkenlikleri, termal gerilimleri sürdürme kabiliyetleri ve düşük imalat maliyetleri nedeniyle daha düşük sıcaklıklarda tercih edilebilmektedir. Fakat metalik ara bağlantılar, uzun vadeli korozyon (oksidasyon) sorunlarından, katot kirlenmesine neden olan krom buharlaşmasından ve hücrenin diğer seramik bileşenleriyle çekme uyumsuzluğundan

muzdariptir. En çok kullanılan ara malzemeler, KOYH'ların seramik bileşenleriyle yakından eşleşen çekme davranışları nedeniyle krom alaşımları ve ferritik paslanmaz çeliklerdir [52].

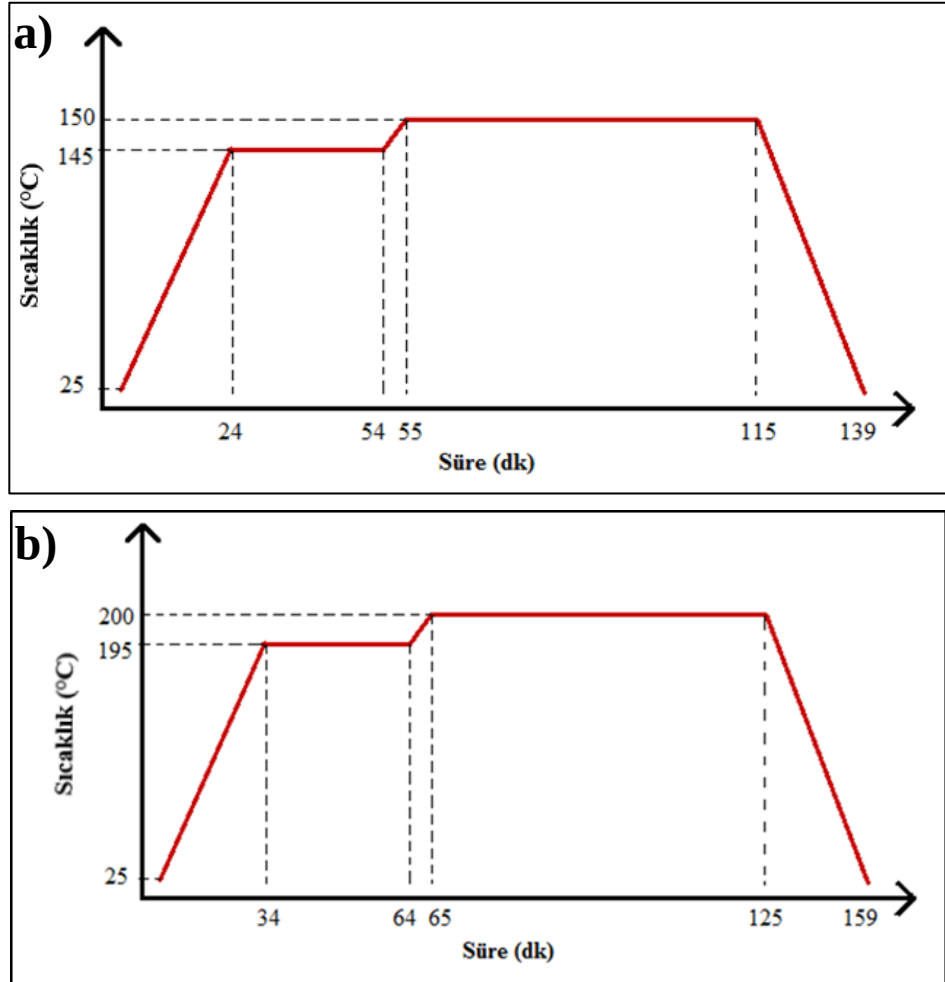
4.2.5. Sızdırmalık Malzemeleri

Sızdırmazlık malzemeleri, yakıt ve oksidanın karışmasını önlemek için bir bariyer görevi görür. Boru tipi KOYH'lerde sızdırmazlık kritik bir konu olmasa da, düzlemsel tasarımlar için oldukça önemli bileşenlerden biridir. Sızdırmazlık malzemeleri, elektrolit ile eşleşen termal genleşme katsayılarına sahip olmalı, KOYH bileşenleri ile temas halinde reaktif olmamalı ve termal stabiliteye sahip olmalıdır. KOYH'lar için bu malzemeler iki türe ayrılabilir; sıkıştırıcı contalar (mika levhalar veya metal contalar) ve sert contalar (cam / seramik veya cam kompozitler). Düşük maliyetli ve hava geçirmez contalar genellikle CaO-SiO_2 ve $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ gibi kompozit cam seramik contalardır [55]. Ayrıca bu malzemeler yüksek kimyasal dirence ve diğer baca bileşenlerine karşı daha az reaktiviteye sahiptir. Cam contalar, kısa ve orta vadeli operasyonlarda tipik KOYH çalışma koşullarında yeterli performans sergilemelerine rağmen, uzun vadeli stabiliteleri (> 20.000 saatlik çalışma) hala sorgulanabilir durumdadır. Öte yandan sıkıştırıcı contalar termal şoklara karşı çok daha dayanıklıdır ve uzun süreli kullanıma elverişlidir [56].

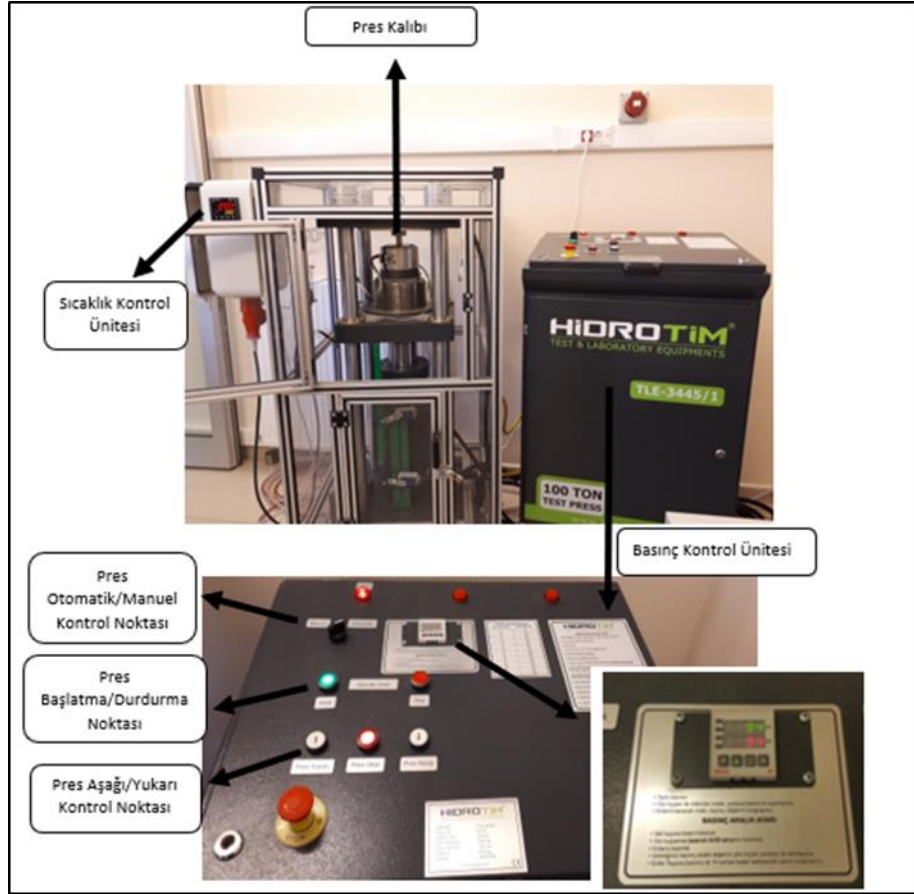
5. DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1. Deney Ekipmanları

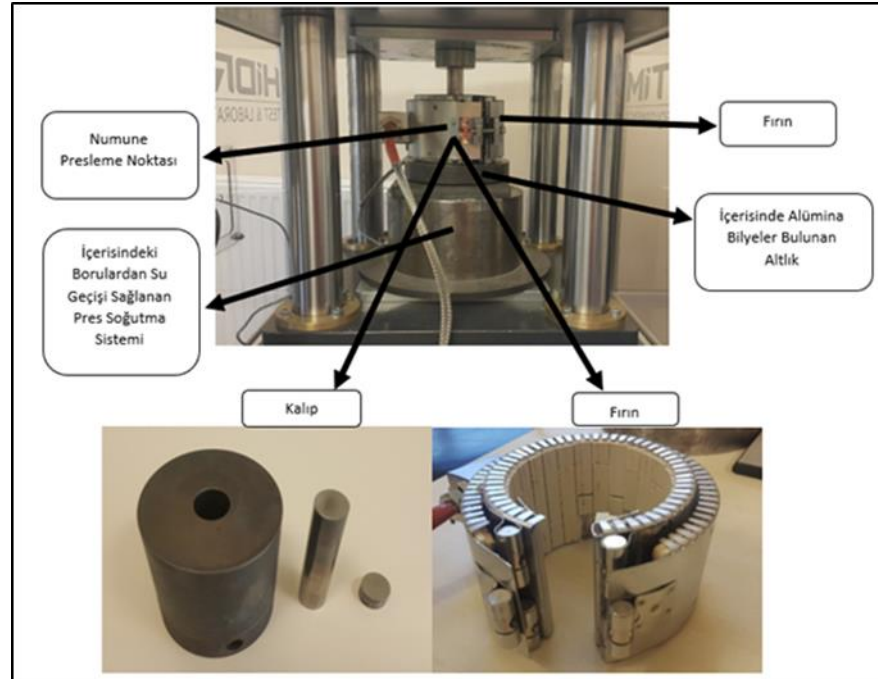
Deneyler, HİDROTİM marka 100 tonluk hidrolik pres ile 450 MPa basınçta 150°C ve 200°C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Soğuk sinterleme fırını 5°C/dk ısıtma hızı ile belirtilen sıcaklıklara ısıtılarak, 1, 5 ve 12 saat o sıcaklıklarda kalması sağlanmıştır. Soğutma hızı aynı şekilde 5°C/dk olup, hesaplanan sürelerde oda sıcaklığına soğuma sağlanmıştır. 150°C ve 200°C’de 1 saat süre ile gerçekleşen deneyler için örnek ısıtma grafikleri Şekil 5.1’de verilmiştir. Soğuk sinterleme deney ekipmanları Şekil 5.2 ve Şekil 5.6 aralığında verilmiştir.



Şekil 5.1: Oda sıcaklığından a) 150°C’ye ısıtılarak b) 200°C’ye ısıtılarak 1 saat süre ile gerçekleşen deneyler için ısıtma-soğutma grafiği.



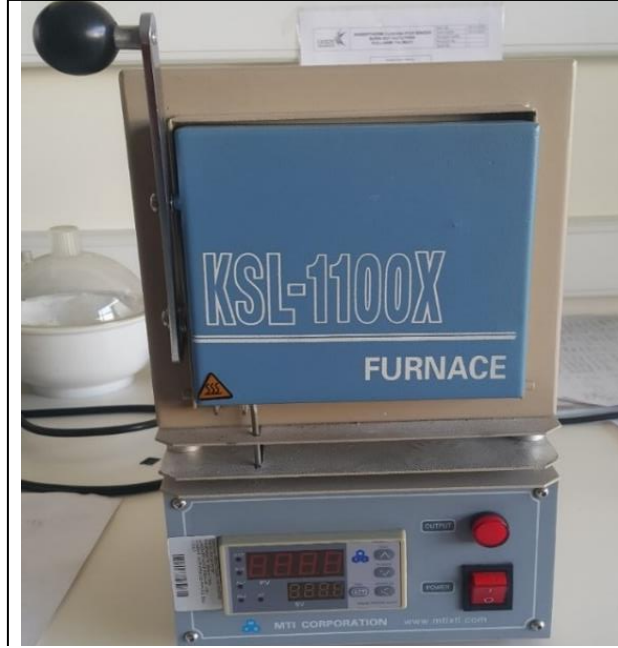
Şekil 5.2: Hidrolik pres sistemi.



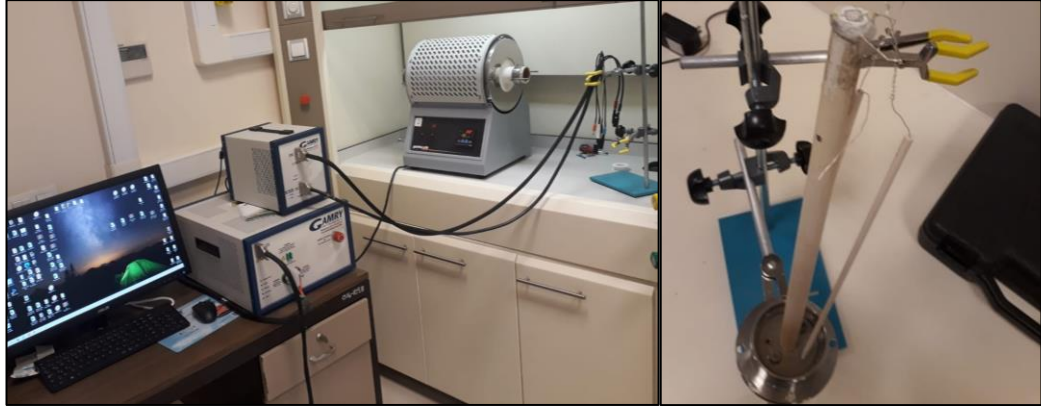
Şekil 5.3: Hidrolik pres sistemine ait önemli parçalar.



Şekil 5.4: Elite marka tüp tipi KOYH sinterleme fırını.



Şekil 5.5: KSL-110X marka organik asit uzaklaştırma fırını.



Şekil 5.6: Elektriksel-elektrokimyasal ölçüm düzenekleri.

5.2. Kristal Yapı Analizleri

Malzemelerin kristal yapı analizlerinde X ışını kırınım yöntemi (XRD) kullanılmıştır. XRD yöntemi, her kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırar, her bir kristalin faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar. XRD analiz yöntemi, Bragg kırınım yasasına dayanmaktadır. Buna göre, kırınım kristallerin yarı geçirgen ayna gibi davranan paralel yüzeylerinden yansıyarak oluşur ve düzlemler arası mesafe farkından dolayı ışın demetleri farklı uzunlukta yol katederler. Bu yol farkı dalga boyunun tam katları şeklinde olduğunda, Bragg yasası meydana gelir. Bragg yasası (Denklem (5.1)) ile ifade edilir. Burada d , kristalin atomik katmanlarının arasındaki mesafe, θ , x ışınının gelme açısı ve n , kırınımın mertebesidir.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (5.1)$$

XRD analizleri Cu K α anot malzemeli Rigaku D/max 2200 cihazı ile 1,54 Å dalga boyunda, Gebze Teknik Üniversitesi'nde gerçekleştirilmiştir. Analizler, satın alınan SkySpring marka YSZ nano tozları için $2\theta=25-60^\circ$ aralığında, satın alınan Aldrich marka NiO nano tozları için $2\theta=30-70^\circ$ aralığında, sentezlenen NiO-YSZ anot tozları için $2\theta=25-70^\circ$ aralığında, silikon standart tozları için $2\theta=25-75^\circ$ aralığında 2°C/dk hızla gerçekleştirilmiştir.

5.3. Mikroyapı Analizleri

Numunelerin mikroyapı analizleri ve kaplama kalınlıkları taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile tespit edilmiştir. SEM ile analiz yöntemi, yüksek enerjili elektronların numune ile etkileşmesiyle elektronların kopmasına ya da bu elektronların geri saçılmasına dayanır. Numuneden kopan ya da saçılan elektronlar, dedektör tarafından toplanır ve bu sinyallerin yazılımla işlenmesi sonucunda görüntüler elde edilir. İkincil elektronlar, malzeme topografisi hakkında, geri saçılan elektronlar, atom numarası ve atomik kompozisyon hakkında bilgi vermektedir. Ayrıca numunelerin, EDS dedektör ile noktasal, çizgisel veya bölgesel nitel ve nicel analiz ile elementlerin dağılım haritalaması yapılmıştır.

Soğuk sinterleme ile üretilen elektrolit, anot, ve anot/elektrolit çift katmanlı numunelerinin mikroyapı analizleri, Philips XL 30 SFEG marka Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile Gebze Teknik Üniversitesin’de gerçekleştirilmiştir.

5.4. Dilatometre Analizleri

Soğuk sinterlenen numunelerin küçülme, genleşme ve boyutsal değişimleri gibi sinterleme davranışları, numunelerin optimum sinterleme sıcaklıklarının saptanmasında yardımcı olması için, optik dilatometre ile ölçülmüştür. Dilatometre, numunenin sıcaklığın ya da zamanın bir fonksiyonu olarak boyut ölçülerindeki değişimini ölçer. Bu teknik malzemelerin doğrusal genleşme katsayılarının saptanmasında kullanılır.

Numunelerin optimum sinterleme sıcaklık aralıkları, grafiklerden maksimum çekme noktaları belirlenerek tayin edilmiştir. Analizler, 10°C/dk ısıtma hızında 1380°C’ye çıkılarak, Optik Dilatometre ve Isı mikroskobu MISURA 3 cihazı ile Gebze Teknik Üniversitesi’nde gerçekleştirilmiştir.

5.5. Elektriksel/Elektrokimyasal Analizler

Soğuk sinterleme ile üretilen anot/elektrolit çift katmanlı yapılarının KOYH uygulamalarında kullanılabilirliğinin tespiti için elektriksel ve elektrokimyasal ölçümler gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda elektrokimyasal empedans spektroskopisi (ES) ölçümleri, Gamry Potentiostat/Galvanostat/EIS, Referans 3000 analiz cihazı ile, numunelerin elektriksel iletkenlik ve açık devre potansiyeli (OCV) ölçümleri gerçekleştirilmiştir. ES, malzemelerin pek çok elektriksel özelliklerini elektrokimyasal karakterize eden ve simetrik yarı hücreler üzerinde gerçekleştirilen bir tekniktir. ES ölçümlerinde, sisteme farklı frekanslarda, düşük şiddette sinüzoidal bir voltaj uygulanır ve meydana gelen sinüzoidal akımın ve akım ile voltaj arasındaki faz farkı belirlenir. Empedansın uygulanan sinüzoidal voltaj ve elde edilen alternatif akım ve faz kaymasıyla ilişkisi denklem (5.2)'de verilmiştir.

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \sin(wt)}{I_0 \sin(wt+\phi)} = Z_0 \frac{\sin(wt)}{\sin(wt+\phi)} \quad (5.2)$$

Burada Z toplam empedans, E_t ve I_t sırasıyla zamana bağlı uygulanan voltaj ve elde edilen akım, ω açısal frekans ve ϕ faz kaymasıdır. Bu denkleme Euler dönüşümü uygulanarak Nyquist grafiği elde edilir (Denklem (5.3)). ES ölçümlerinden elde edilen Nyquist grafiklerinde tipik olarak görülen iki yarım-daire elektrotta meydana gelen elektrokimyasal prosesleri temsil etmektedir. Yarım dairelerin yatay eksenini ilk kestiği nokta, elektrolit içinde oksijen iyonu iletimine karşı olan ohmik dirence karşılık gelmektedir. Elektrolit direncinin hemen ardından beliren yarım dairenin x-ekseni boyunca uzunluğu toplam elektrot polarizasyon direncine karşılık gelir.

$$\exp(j\phi) = \cos\phi + j\sin\phi \quad (5.3)$$

Soğuk sinterleme ile üretilen numunelerin elektriksel iletkenlik ölçümleri, gümüş toz, alpha terpineol ve 2-butoksietanol karışımı ile elde edilmiş, gümüş pasta akım toplayıcı ve gümüş teller ile 450-800°C sıcaklık aralığında durağan hava koşullarında empedans spektroskopisi (ES) ölçümleri ile gerçekleştirilmiştir. ES

ölçümleri sırasında $\pm 10\text{mV}$ potansiyel açık devre koşullarında uygulanmış ve 50 mHz – 50 kHz frekans aralığı taranmıştır.

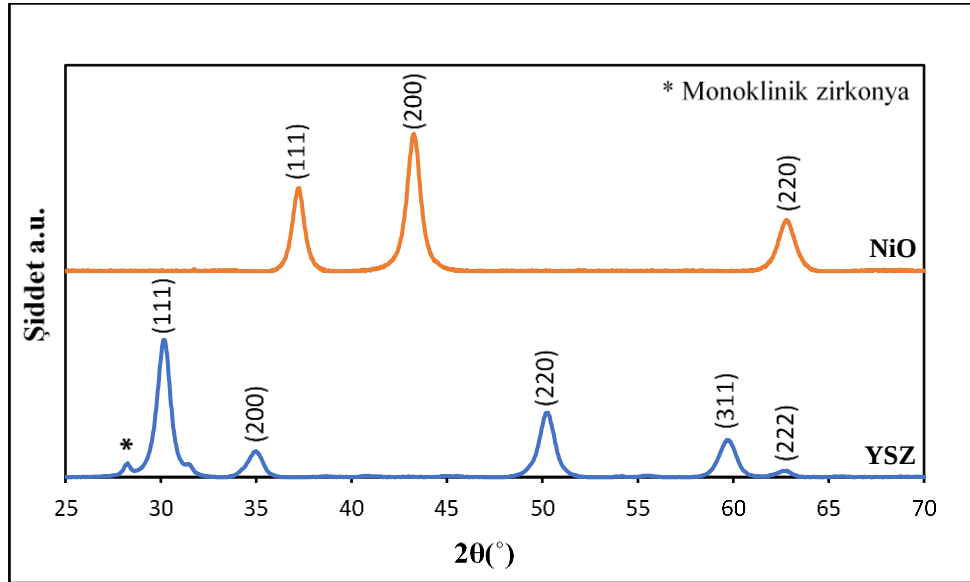
Soğuk sinterlenmiş numunelerin KOYH uygulamalarında kullanılabilmesi için yakıt gazı altında yeterli açık devre potansiyelini üretebilmesi de gerekmektedir. Açık devre potansiyeli ölçümleri için, soğuk sinterleme ile üretilen seramikler bir alümina tüpe Aremco Ceramabond adhesiv ile yapıştırılmış, daha sonra yine aynı markanın mühürleme camı macunu ile mühürlenmiştir. Şekil 5.6’de görülen bir açık devre potansiyeli ölçme düzeneğinde, elektrot olarak gümüş pasta kullanılmış, bağlantılar gümüş tel ile gerçekleştirilmiştir. Bir tarafta durağan hava, diğer tarafta nemli %10 H₂-%90 Ar gazı altında açık devre potansiyeli ölçümleri yapılmıştır.

Bu deneyler Gebze Teknik Üniversitesinde, sayın Dr. Öğr. Üyesi Aligül BÜYÜKAKSOY ve Araş. Gör. Emrah DEMİRKAL tarafından gerçekleştirilmiştir.

6. DENEYSEL SONUÇLAR

6.1. Satın Alınan Tozların XRD ve Tane Boyut Analizleri

Satın alınan SkySpring Nanomaterials marka YSZ tozları ve Aldrich marka ticari NiO tozları için X-ışını kırınım desenleri Şekil 6.1’de verilmiştir. Alınan X-ışını kırınım desenlerinin, JCPDS kart numaraları ile eşleştiği görülmüştür. Alınan X-ışını kırınım desenlerindeki piklerin çok geniş olması, satın alınan tozların tane boyutlarının çok küçük olduğunu doğrulamaktadır. Tozlar, soğuk sinterlemenin faydalarından en üst düzeyde faydalanabilmek için özellikle nano boyutta seçilmiştir. Tozların ortalama tane boyutları X-ışını kırınımı pik genişlemelerinden standart silisyum tozu kullanılarak hesaplanmıştır. Öncül tozların tane boyut analizleri X-ışını kırınım pik genişlemesi (Peak Broadening metodu) ve Scherrer formülasyonu kullanılarak hesaplanmış, elde edilen sonuçlar her iki toz için Tablo 6.1’de verilmiştir.



Şekil 6.1: YSZ ve NiO tozları için X ışını kırınım desenleri.

Öncül tozların tane boyut analizleri X-ışını kırınım pik genişlemesi (Peak Broadening metodu) ve Scherrer formülasyonu kullanılarak yapılmış (Denklem (6.1)), elde edilen sonuçlar bütün tozlar için Tablo 6.1’de verilmiştir.

$$D=(K \times \lambda)/(B \times \cos \theta) \quad (6.1)$$

Burada; D toz boyutu, K 0.8- 1.0 arasında değişen bir sabit, λ dalga boyu, B pik yüksekliğinin yarısındaki genişlik (FWHM) ve θ pikin açısı cinsinden pozisyonudur.

Tablo 6.1: Öncül tozların tane boyutları.

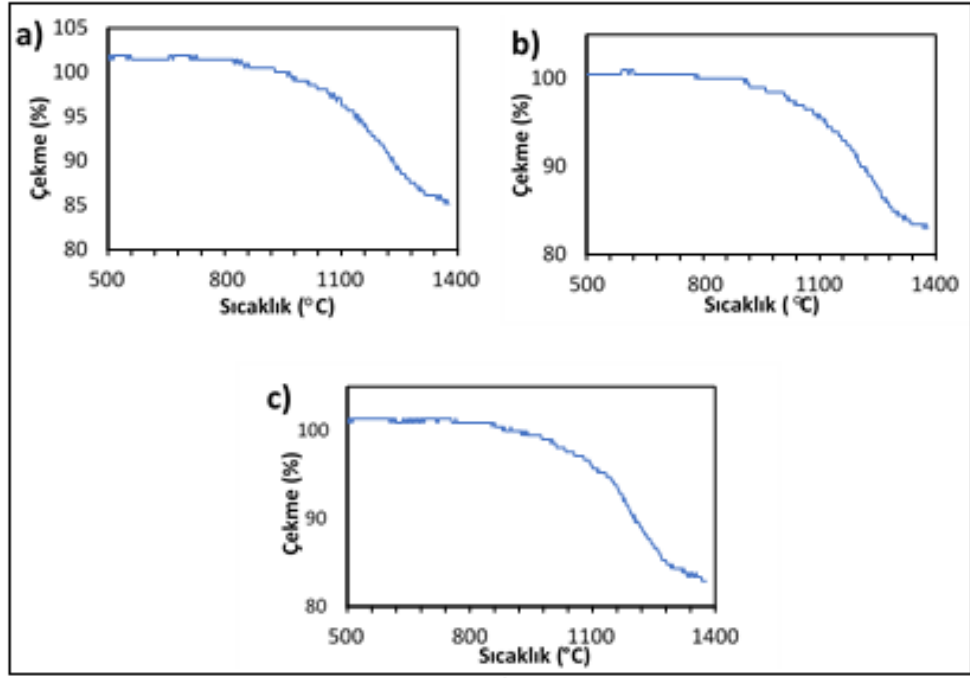
Toz	Üretici Firmaların Belirttiği Tane Boyutları	Peak Boardening Metodu ile Hesaplanan Tane Boyutları
YSZ	<20 nm	18-20 nm
NiO	<50 nm	49 nm

Tane boyutu analizi yapılacak öncül tozların, standart bir Silisyum tozu eşliğinde XRD ölçümleri alınmıştır. Pik genişliklerinin hesaplanması için PeakFit analiz programı kullanılmıştır. Önce Silisyum standart tozu yardımı ile XRD cihazından kaynaklı ‘broadening’ (genişleme) hesaplanmış daha sonra bulunan bu değer numunelerin pik genişliğinden çıkartılarak, öncül tozlardan kaynaklı FWHM değerleri hassas bir şekilde hesaplanmıştır. Buradan elde edilen FWHM ve θ değerleri Scherrer formülasyonunda denklem (6.1)’de yerine konularak tane boyut değerleri hesaplanmıştır.

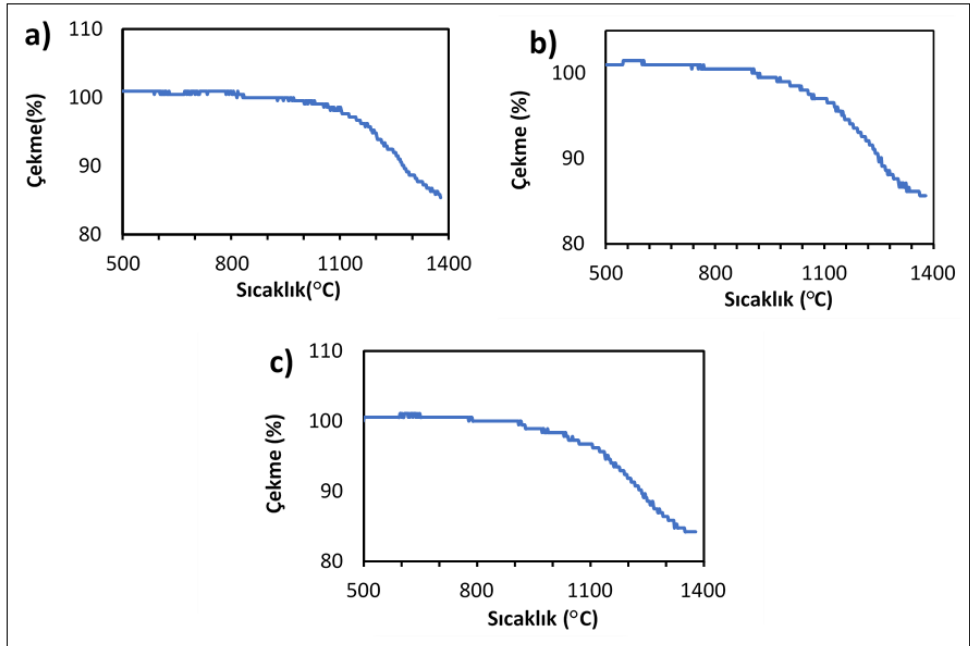
6.2. YSZ Nanotozlarla Soğuk Sinterleme Çalışmaları

6.2.1. Soğuk Sinterlenmiş YSZ Elektrolitleri için Dilatometre Analizleri

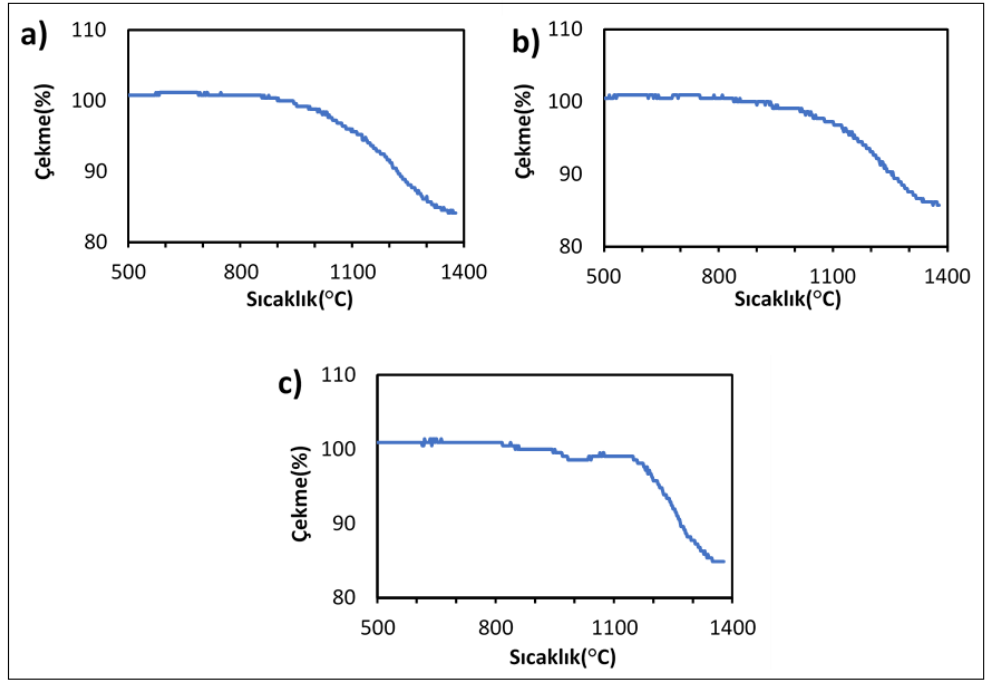
Katkılı ve katkısız YSZ elektrolitleri için optik dilatometre analizleri Şekil 6.2, Şekil 6.3 ve Şekil 6.4’de verilmiştir. Dilatometre cihazı iki kamera ile numunelerdeki boyut değişimini takip etmektedir. Bu sebeple numunenin minimum bir uzunluğu ve ölçüme uygun bir geometrisi (dikdörtgenler prizması) olması gerekmektedir. Bu istenen niteliklerde bir numune yapmak, soğuk sinterleme için kullandığımız düzenele oldukça zordur ve özel kalıplar gerektirmektedir. Cihaz ısı mikroskobu olarak kullanıldığında, numune boyutlarındaki değişim tek kameradan takip edilmektedir. Tek kameranın takip ettiği süreç fotoğraflanmakta ve numune boyutlarındaki değişimler ölçülmektedir. Dilatometre cihazından alınan fotoğraflar Image J programında analiz edilmiş ve alınan veriler işlenerek çekme grafikleri çizilmiştir. Organik asit katkılı ve katkısız YSZ elektrolitleri için dilatometre grafikleri incelendiğinde, maksimum çekme hızının gözlemlendiği sıcaklıkların 1200-1250°C arasında olduğu görülmektedir. Çalışmanın ilerleyen aşamalarında yapılan deneyler sonucunda belirlenen optimum sinterleme şartları, dilatometre analizlerinden alınan aralıkta bulunmuştur.



Şekil 6.2: 150°C’de 450MPa altında a) 1 saat soğuk sinterlenen b) 5 saat soğuk sinterlenen c) 12 saat soğuk sinterlenen katkısız YSZ elektrolitlerinin dilatometre analizleri.



Şekil 6.3: 150°C’de 450MPa altında a) 1 saat soğuk sinterlenen b) 5 saat soğuk sinterlenen c) 12 saat soğuk sinterlenen katkısız YSZ elektrolitlerinin dilatometre analizleri.

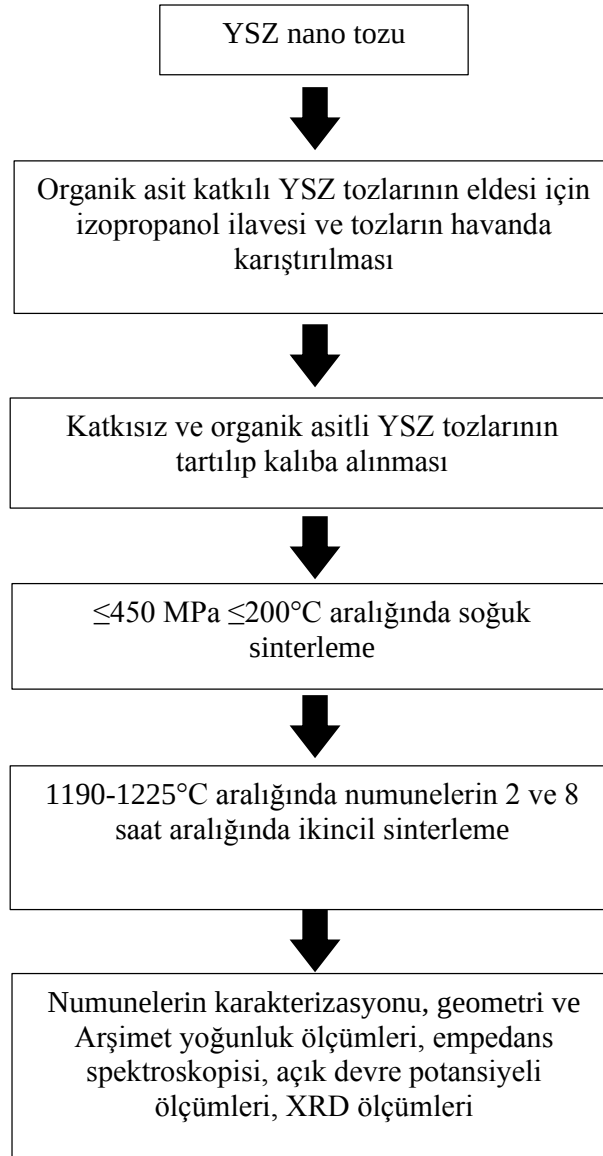


Şekil 6.4: 200°C’de 450MPa altında 1 saat soğuk sinterlenen a) 5µl oleik asit içeren, b) 20µl maleik asit içeren c) 5µl laktik asit içeren YSZ elektrolitlerinin dilatometre analizleri.

6.2.2. YSZ Nanotozlarla Soğuk Sinterleme Deneyleri ve Yoğunluk Hesaplamaları

SkySpring Nanomaterials marka YSZ tozları, 15.5 mm çaplı, 1.2379 Soğuk İş Takım Çeliği kalıbında, yaklaşık 1 gram tartılarak pres kalıbına yerleştirilmiş, hidrolik preste 150 ve 200°C sıcaklıklarda 1, 5 ve 12 saat süresince, 450MPa basınçta soğuk sinterlenmiştir. Ayrıca organik asitlerin etkisini araştırılmak için maleik asit, oleik asit ve laktik asit kullanılarak da soğuk sinterleme çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar, katkısız tozlardan elde edilen soğuk sinterleme sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır. İlk yapılan deneyler, tozlar pres kalıbına temas edecek şekilde, herhangi bir altlık/üstlük toz (spacer) kullanılmadan yapılmıştır. Fakat soğuk sinterlenen seramiğin, pres kalıbına yekpare olarak çıkarılamayacak şekilde yapıştığı görülmüştür. Bu nedenle soğuk sinterleme sırasında, sinterlenen tozların pres kalıbına yapışmasını engellemek için altlık/üstlük toz (spacer) kullanımına karar verilmiştir. Bu kapsamda, sürdürülebilir ve kolay bir yöntem olarak 1300°C’de 2 saat ısıtıl işlem görmüş iri taneli Tosoh marka YSZ tozlarının spacer olarak kullanımına karar verilmiştir. YSZ tozu kullanılarak soğuk sinterleme ile numune hazırlama

prosedürü, anlaşılabilir olması için, akış şeması şeklinde aşağıdaki diyagramda özetlenmiştir.



Şekil 6.5: YSZ nanotozları ile soğuk sinterleme çalışmaları için özet şema.

Ağırlıkça %5 oranında maleik asit içeren stok solüsyonu, maleik asit katı olduğundan suda çözündürülerek hazırlanmıştır. Transferpette marka pipet yardımıyla maleik asit solüsyonundan 20 µl, seyreltilmemiş oleik ve laktik asitten ise 5'er µl kullanılmış, saf tozlarla havanda karıştırılarak hazırlanmıştır. Katkısız ve organik asit katkılı tozlar pres kalıbında hidrolik preste 150 ve 200°C sıcaklıklarda 1, 5 ve 12 saat süresince, 450 MPa basınçta soğuk sinterlenmiştir. Soğuk sinterlemeyi takiben pres kalıbından çıkarılan numunelerin yüzeyi spacer tozlarından hafifçe

zımparalanarak arındırılmış, yaş yoğunlukları numune geometrisinden hesaplanmıştır. Teorik yoğunluk YSZ elektrolit için $5,96 \text{ g/cm}^3$ olarak alınmıştır. Organik asit ihtiva eden numuneler sinterleme öncesinde 600°C 'ye yavaş ısıtılarak uçucu maddelerden arındırılmıştır. $1190\text{-}1225^\circ\text{C}$ sıcaklıkları arasında ikincil sinterlenen numunelerin yoğunlukları hem geometriden hem de Arşimet metoduyla hesaplanmıştır.

Tablo 6.2'de, 150°C 'de soğuk sinterlenen sonrasında 1200°C 'de 2 saat ikincil sinterlenen numuneler için yoğunluk değerleri verilmiştir. Numunelerin yoğunlukları %90 yoğunluk değerinin üzerine çıkamamıştır. Elde edilen değerler KOYH uygulamaları için yetersiz bulunduğundan, deneylere 200°C 'de devam edilmiştir.

Tablo 6.2: 1, 5, 12 saat 150°C de soğuk sinterlenen, sonrasında 1200°C 'de 2 saat ikincil sinterlemeye tabi tutulan katkısız YSZ seramiklerinin yoğunlukları.

150°C'de oğuk sinterlenen, 1200°C'de 2 saat ikincil sinterlenen katkısız YSZ	Soğuk Sinterleme Yoğunluğu (%)	Geometriden (%)	Arşimet Metoduyla (%)
1 saat soğuk sinterleme	56	85	88
5 saat soğuk sinterleme	56	87	89
12 saat soğuk sinterleme	56	86	88

Akabinde deneylere YSZ tozuna organik asit katkıları yapılarak devam edilmiştir. 200°C 'de soğuk sinterlenen numuneler tüp tipi fırında 1200°C 'de 2 saat boyunca ikincil sinterlenmiştir. Sinterleme sonrası numunelerin hem geometrilerinden hem de Arşimet yöntemiyle yoğunluk ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen değerler Tablo 6.3, 6.4, 6.5 ve 6.6'de gösterilmiştir.

Tablo 6.3: 1, 5, 12 saat 200°C de soğuk sinterlenen, sonrasında 1200°C’de 2 saat ikincil sinterlemeye tabi tutulan katkısız YSZ seramiklerinin yoğunlukları.

200°C’de soğuk sinterlenen, 1200°C’de 2 saat ikincil sinterlenen katkısız YSZ	Soğuk Sinterleme Yoğunluğu (%)	Geometriden (%)	Arşimet Metoduyla (%)
1 saat Soğuk Sinterleme	56.5	89	91
5 saat Soğuk Sinterleme	57	88	91
12 saat Soğuk Sinterleme	57	89	92

Tablo 6.4: 1, 5, 12 saat 200°C’de soğuk sinterlenen, sonrasında 1200°C’de 2 saat ikincil sinterlemeye tabi tutulan 5µl laktik asitli YSZ seramiklerinin yoğunlukları.

200°C’de soğuk sinterlenen, 1200°C’de 2 saat ikincil sinterlenen 5 µl laktik asitli YSZ	Soğuk Sinterleme Yoğunluğu (%)	Geometriden (%)	Arşimet Metoduyla (%)
1 saat Soğuk Sinterleme	58	88.5	91
5 saat Soğuk Sinterleme	58	85	91.5
12 saat Soğuk Sinterleme	59	86	91

Tablo 6.5: 1, 5, 12 saat 200°C de soğuk sinterlenen, sonrasında 1200°C’de 2 saat ikincil sinterlemeye tabi tutulan 5µl oleik asitli YSZ seramiklerinin yoğunlukları.

200°C’de soğuk sinterlenen, 1200°C’de 2 saat ikincil sinterlenen 5 µl oleik asitli YSZ	Soğuk Sinterleme Yoğunluğu (%)	Geometriden (%)	Arşimet Metoduyla (%)
1 saat Soğuk Sinterleme	57	89	91
5 saat Soğuk Sinterleme	57	89.5	91
12 saat Soğuk Sinterleme	57	90	92

Tablo 6.6: 1, 5, 12 saat 200°C de soğuk sinterlenen, sonrasında 1200°C’de 2 saat ikincil sinterlemeye tabi tutulan 5 µl maleik asitli YSZ seramiklerinin yoğunlukları.

200°C’de soğuk sinterlenen, 1200°C’de 2 saat ikincil sinterlenen 5 µl maleik asitli YSZ	Soğuk Sinterleme Yoğunluğu (%)	Geometriden (%)	Arşimet Metoduyla (%)
1 saat Soğuk Sinterleme	55	83.5	86
5 saat Soğuk Sinterleme	55.5	83	86
12 saat Soğuk Sinterleme	56	86	89

Tablolar incelendiğinde katkısız ve oleik asit katkılı YSZ elektrolitlerinin 1200°C 2 saat sinterleme şartlarında %90 yoğunluk değerine oldukça yaklaştığı, fakat üzerine çıkamadığı görülmektedir. Bu deneyler doğrultusunda, elektrolit yoğunluğunu artırmak için ikincil sinterleme süresi 2 saatten 4 saate çıkarılmıştır. Sonuçlar Tablo 6.7’de verilmiştir.

Tablo 6.7: 1, 5, 12 saat 200°C de soğuk sinterlenen, sonrasında 1200°C’de 4 ikincil sinterlemeye tabi tutulan 5 µl oleik asitli YSZ seramiklerinin yoğunlukları.

200°C’de soğuk sinterlenen, 1200°C’de 4 saat ikincil sinterlenen 5 µl oleik asitli YSZ	Soğuk Sinterleme Yoğunluğu (%)	Geometriden (%)	Arşimet Metoduyla (%)
1 saat Soğuk Sinterleme	56	91	93.5
5 saat Soğuk Sinterleme	57	92.	94
12 saat Soğuk Sinterleme	57	92	93.5

1200°C’de 4 saat sinterleme sonucunda elde edilen yoğunluk değerleri, %90’ın üzerine çıkmış fakat bu sınıra yakın kalmıştır. KOYH uygulamaları için güvenli ve sürekli olması açısından sinterlenme sıcaklığı 1200°C’den 1225°C’ye yükseltilmiştir. 1225°C’de 4 saat sinterlenen numunelerden elde edilen yoğunluk değerleri Tablo 6.8 ve 6.9’da verilmiştir. Bu şartlarda numunelerden %94-95 gibi yüksek teorik yoğunluk değerleri elde edilmiştir.

Tablo 6.8: 1, 5, 12 saat 200°C de soğuk sinterlenen, sonrasında 1225°C’de 4 saat ikincil sinterlemeye tabi tutulan katkısız YSZ seramiklerinin yoğunlukları.

200°C’de soğuk sinterlenen, 1225°C’de 4 saat ikincil sinterlenen katkısız YSZ	Soğuk Sinterleme Yoğunluğu (%)	Geometriden (%)	Arşimet Metoduyla (%)
1 saat Soğuk Sinterleme	57	94	94
5 saat Soğuk Sinterleme	56	93	94
12 saat Soğuk Sinterleme	56	93	94

Tablo 6.9: 1, 5, 12 saat 200°C de soğuk sinterlenen, sonrasında 1225°C’de 4 saat ikincil sinterlemeye tabi tutulan 5 µl oleik asitli YSZ seramiklerinin yoğunlukları.

200°C’de soğuk sinterlenen, 1225°C’de 4 saat ikincil sinterlenen oleik asitli YSZ	Soğuk Sinterleme Yoğunluğu (%)	Geometriden (%)	Arşimet Metoduyla (%)
1 saat Soğuk Sinterleme	58	95	94
5 saat Soğuk Sinterleme	58	93	93
12 saat Soğuk Sinterleme	57	93	94

Sinterleme süresinin yoğunluğa etkisini gözlemlemek adına, soğuk sinterleme sonrası numuneler, 1190°C’de 4, 6 ve 8 saat süreyle ikincil sinterlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 6.10 ve 6.11’de gösterilmiştir.

Tablo 6.10: 1, 5, 12 saat 200°C de soğuk sinterlenen, sonrasında 1190°C’de 4 saat ikincil sinterlemeye tabi tutulan katkısız YSZ seramiklerinin yoğunlukları.

200°C’de soğuk sinterlenen, 1190°C’de 4 saat ikincil sinterlenen oleik asitli YSZ	Soğuk Sinterleme Yoğunluğu (%)	Geometriden (%)	Arşimet Metoduyla (%)
1 saat Soğuk Sinterleme	56	89	92
5 saat Soğuk Sinterleme	59	89	90
12 saat Soğuk Sinterleme	59	88	93

Tablo 6.11: 200°C 'de 1 saat soğuk sinterlenen, sonrasında 1190°C'de 6 ve 8 saat ikincil sinterlemeye tabi tutulan katkısız YSZ seramiklerinin yoğunlukları.

200°C'de 1 saat soğuk sinterlenen katkısız YSZ	Soğuk Sinterleme Yoğunluğu (%)	Geometriden (%)	Arşimet Metoduyla (%)
1190°C'de 6 saat ikincil sinterleme	56	91	93
1190°C'de 8 saat ikincil sinterleme	56	92	94

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, yukarıda adı geçen organik asit katkıların, elektrolitlerin yoğunluğu üzerinde kayda değer bir etkisi olmadığı görülmüş, katkısız YSZ tozlarının da organik asit katkılı YSZ tozları kadar yoğunlaşabildiği kaydedilmiştir. Bu nedenle, soğuk sinterleme prosedürünü basit tutmak adına, çalışmalara katkısız YSZ tozları kullanılarak devam edilmesine karar verilmiştir.

Benzer şekilde 1, 5 ve 12 saat olmak üzere farklı soğuk sinterleme sürelerinin, numunelerin yoğunlukları üzerinde kayda değer bir etkisi olmadığı gözlemlenmiştir. 1 saat soğuk sinterlenen numunelerin yoğunlukları, 5 ve 12 saat soğuk sinterlenen numunelere oldukça yakın olarak ölçülmüştür. Yoğunlaşmanın genellikle ilk bir saatte gerçekleştiği ve ilerleyen sürelerde azalan su/çözelti miktarına bağlı olarak yavaşladığı ya da tamamen durduğu düşünülmektedir. Dolayısıyla uzun proses sürelerinin gerekli olmadığına karar verilmiş, 1 saat süre ile yapılan soğuk sinterleme deneylerinin hedeflenen yoğunluk değerlerine ulaşmada yeterli olduğuna karar verilmiştir.

YSZ elektrolitlerin bilinen sinterlenme sıcaklıklarının çok daha altındaki sıcaklıklarda (~1200°C), $\geq 90\%$ teorik yoğunluklarının üzerinde sinterlenebilirlikleri araştırılmıştır. 1190°C'de 4, 6, ve 8 saat, 1200°C'de ise 2 ve 4 saat süre ile ikincil sinterleme çalışmaları yapılmış ve 90% teorik yoğunluğun az da olsa üzerine çıkmıştır. Bilindiği üzere, 90% teorik yoğunluk “son sinterlenme” aşamasının başlangıcı olarak kabul edilir ve seramik içindeki gözeneklerin izole olmaya başladığı bir durumu ifade eder [10], [12]. Dolayısıyla, bu sınır değerlerindeki teorik yoğunluklar uzun sinterleme zamanı gerektirdiği için KOYH uygulamaları için çok güvenilir bulunmamıştır. YSZ elektrolitler için 1225°C'de 4 saat sinterleme koşulları optimum koşullar olarak belirlenmiştir. Bu şekilde tekrar edilebilir, gaz geçirmez,

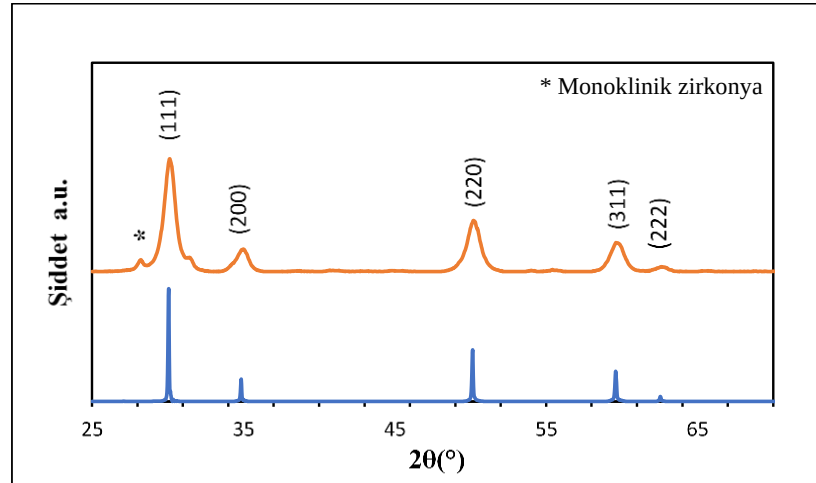
yüksek yoğunluklu (%94-95) YSZ elektrolitler soğuk sinterleme yöntemi ile üretilmiş ve çalışmalara bu üretim şartları ile devam edilmiştir.

1225°C'de 4 saat ikincil sinterlenen YSZ elektrolitlerinin soğuk sinterleme ve ikincil sinterleme sonrası çapları sırasıyla 15.53 ve 13.03 mm olarak ölçülmüştür. Numunelerin doğrusal çekme değerleri denklem (6.2)'deki eşitlik ile ölçülen yoğunluk değerlerinde hesaplanmış ve %~15 doğrusal çekme gösterdiği görülmüştür. Denklem (6.2) 'de ϵ doğrusal çekmedir ve ρ_i ve ρ_f sırasıyla ilk ve son yoğunluklardır. Bulunan değer, yukarıdaki tablolarda verilen yoğunluk değerleri ile uyumludur ve uzun soğuk sinterleme sürelerinin bu değeri önemli ölçüde etkilemediği görülmüştür.

$$(1 - \epsilon)^3 = \frac{\rho_i}{\rho_f} \quad (6.2)$$

6.2.3. YSZ Elektrolitler için X Işını Kırınım Desenleri

Şekil 6.6'da sırasıyla 200°C 450 MPa basınç altında 1 saat soğuk sinterlenen ve soğuk sinterlemeyi takiben 1225°C 4 saatte ikincil sinterlenen YSZ elektrolitin XRD analizleri verilmiştir.



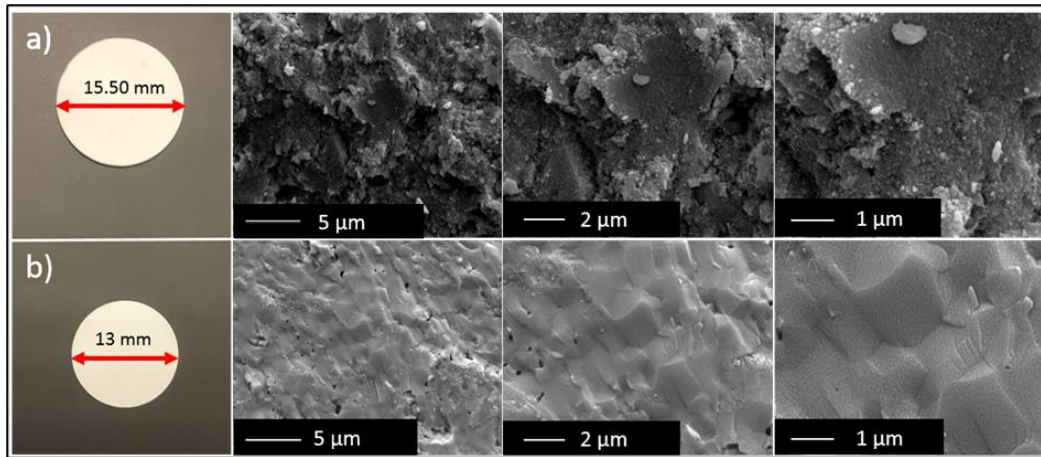
Şekil 6.6: 200°C 450 MPa basınç altında 1 saat soğuk sinterlenen YSZ elektrolitin X-ışını kırınım deseni (turuncu çizgi) ve soğuk sinterlemeyi takiben 1225°C'de 4 saat ikincil sinterlenen YSZ elektrolitin X-ışını kırınım deseni (mavi çizgi).

Soğuk sinterleme sonrasında YSZ elektroliti içinde monoklinik zirkonya fazının varlığını devam ettirdiği gözlenmiştir. İkincil sinterleme sonrası bu faz

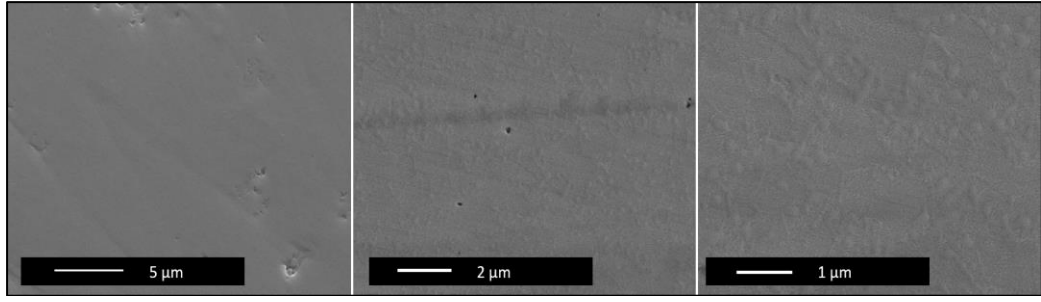
kaybolmuş ve başka herhangi bir ikincil faz oluşmamıştır. Soğuk sinterleme sonrası tane boyutu başlangıç tane boyutuna oldukça yakındır. Bu nedenle soğuk sinterleme sonrası elde edilen XRD piklerinin geniş, ikincil sinterleme sonrasında ise kristalinite de artışla birlikte piklerin dar olduğu görülmektedir. Bunun dışında soğuk sinterleme ile ikincil sinterleme sonrası alınan XRD analizleri arasında dikkate değer bir fark gözlenmemiştir.

6.2.4. YSZ Elektrolitler için SEM Analizleri

200°C’de 450MPa basınç altında 1 saat soğuk sinterlenen ve akabinde 1225°C’de 4 saat ikincil sinterlenen YSZ elektrolitlerinin mikroyapı görüntüleri kırık yüzeylerinden üç farklı büyütmede Şekil 6.7’de verilmiştir. Numuneler 400, 800, 1000 ve 2000 numaralı SiC zımparalar ile zımparalandıktan sonra 3µm, 1 µm elmas süspansiyonlarla keçe ile parlatılmıştır. YSZ elektrolitler için parlatılmış yüzeylerden alınan SEM görüntüleri Şekil 6.8’de verilmiştir. Toz boyutlarının nano olmasına rağmen soğuk sinterleme sırasında paketlemenin yoğun ve homojen olduğu görülmektedir. Tane boyutlarında farkedilir bir büyüme olmamıştır. 1225°C’de toz boyutlarında büyümeler kaydedilmiştir. SEM mikroyapı görüntüleri YSZ elektrolitlerin hesaplanan ve KOYH uygulamaları için hedeflenen yoğunluğa ulaştığını doğrular niteliktedir.



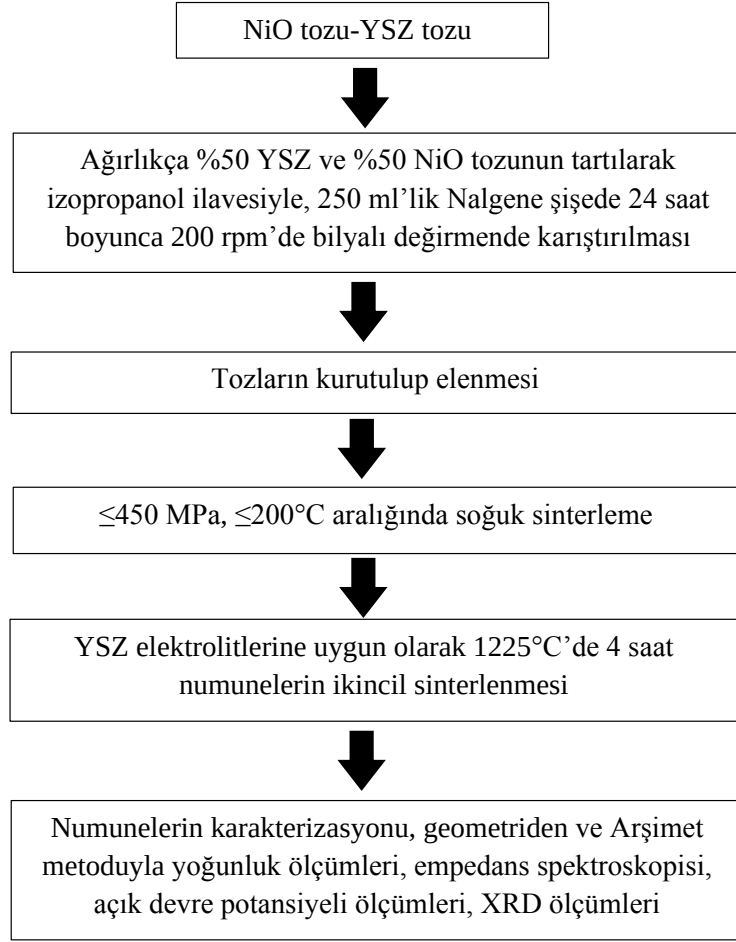
Şekil 6.7: a) 200°C’de 1 saat soğuk sinterlenmiş b) 1225°C’de 4 saat ikincil sinterlenmiş YSZ seramiklerinin kırık yüzeyden sırasıyla 5000x, 10000x, 20000x büyütmede SEM görüntüleri.



Şekil 6.8: 1225°C’de 4 saat ikincil sinterlenmiş YSZ seramiklerinin parlatılmış yüzeyden sırasıyla 5000x, 10000x, 20000x büyütmede SEM görüntüleri.

6.3. NiO-YSZ Nanotozlarla Soğuk Sinterleme Çalışmaları

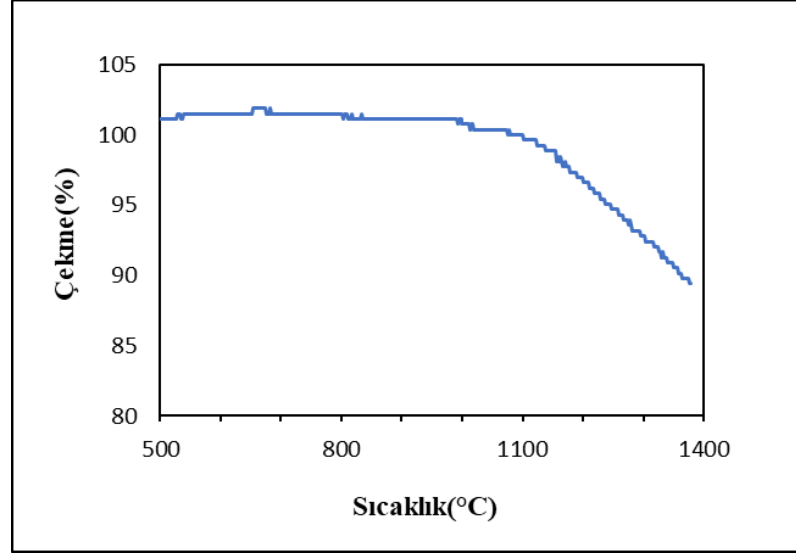
NiO-YSZ anot tozları, ağırlıkça %50-50 olacak şekilde, 40 gram NiO ve 40 gram YSZ tozları karıştırılarak hazırlanmıştır. Belirtilen ağırlıktaki tozlar, 250 cm³ Nalgene şişede, 100 ml Isopropanol ilave edilerek 24 saat bilyalı değirmende zirkonya seramik bilyelerle, 200 rpm hızda karıştırılmıştır. Elde edilen tozlar kurutulup elendikten sonra soğuk sinterlemeye hazır hale gelmiştir. NiO-YSZ anotlarının, YSZ elektrolitine uygun olacak şekilde 200°C’de 450MPa basınçta 1 saat soğuk sinterlenmesinin KOYH uygulamaları için hedeflenen yoğunluk değeri olan %70-80 aralığına ulaşmakta yeterli olduğu görülmüştür. NiO-YSZ anot numuneleri için teorik yoğunluk 6.38 g/cm³ olarak alınmıştır. NiO-YSZ anotların yaş yoğunlukları geometriden yaklaşık olarak %79 ±3 olarak ölçülmüştür. NiO-YSZ toz karışımı kullanılarak soğuk sinterleme ile anot hazırlama prosedürü, anlaşılabilir olması için, akış şeması şeklinde Şekil 6.9’da ifade edilmiştir.



Şekil 6.9: NiO-YSZ nanotozları ile soğuk sinterleme çalışmaları için özet şema.

6.3.1. NiO-YSZ Nanotozları için Dilatometre Analizi

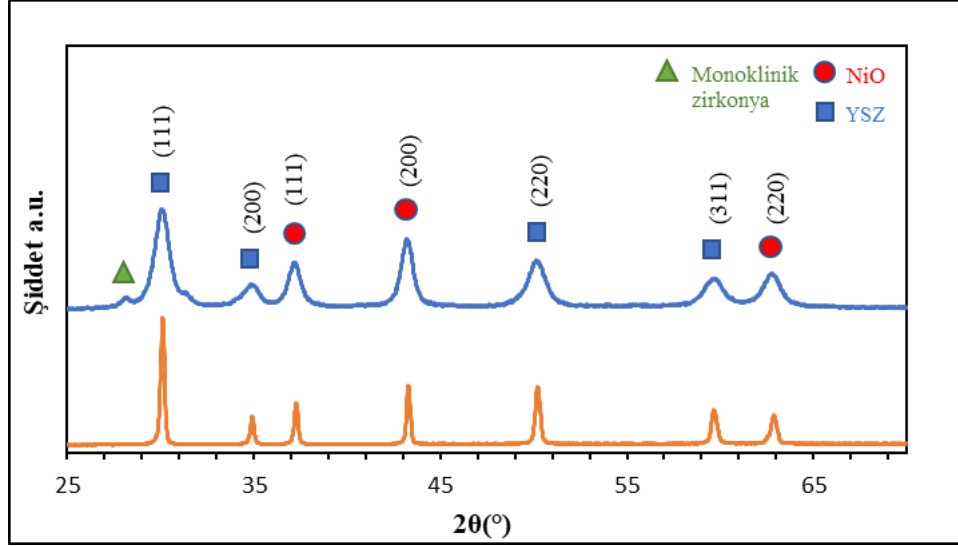
Anot üretimi kapsamında 200°C'de 450 MPa basınç altında 1 saat süreyle soğuk sinterlenen NiO-YSZ anotunun 10°C/dk hızında dinamik dilatometre analizi, Şekil 6.10'da gösterilmiştir. Grafik incelendiğinde, maksimum çekme hızının gözlemlendiği sıcaklığın 1200°C-1250°C civarında olduğu görülmektedir. Dilatometre bilgilerine istinaden ve YSZ elektrolitine uygun olarak, NiO-YSZ sinterleme sıcaklığı 1225°C olarak seçilmiştir.



Şekil 6.10: 200°C 450MPa basınç altında 1 saat soğuk sinterlenen NiO-YSZ anotunun dilatometre analizi.

6.3.2. NiO-YSZ Nanotozları için X Işını Kırınım Desenleri

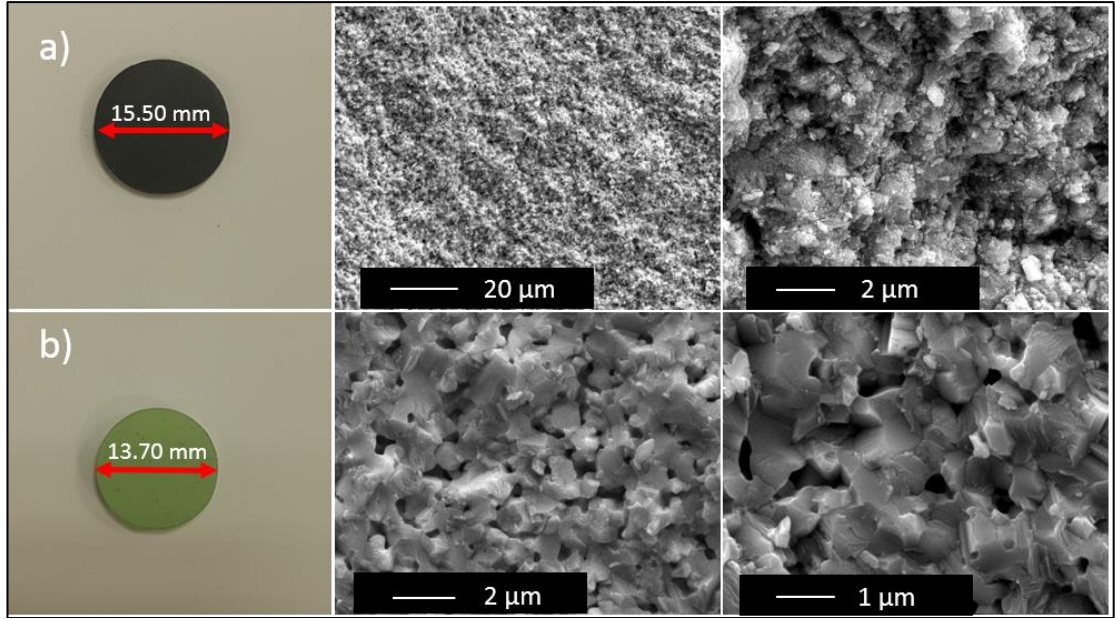
Şekil 6.11’de sırasıyla 200°C sıcaklık ve 450 MPa basınç altında 1 saat süreyle soğuk sinterlenen ve sonrasında 1225°C’de 4 saat ikincil sinterlenen NiO-YSZ anotun XRD analizleri verilmiştir. Soğuk sinterleme ve sonrasındaki ikincil sinterleme ile herhangi bir ikincil faz oluşmamıştır. Soğuk sinterleme sonrası tane boyutu başlangıç tane boyutuna oldukça yakındır. Bu nedenle başlangıçta XRD piklerinin geniş, ikincil sinterleme sonrasında kristalinite de artışla birlikte piklerin dar olduğu görülmektedir. Bunun dışında soğuk sinterleme ile ikincil sinterleme sonrası alınan XRD analizleri arasında belirgin bir fark gözlenmemiştir.



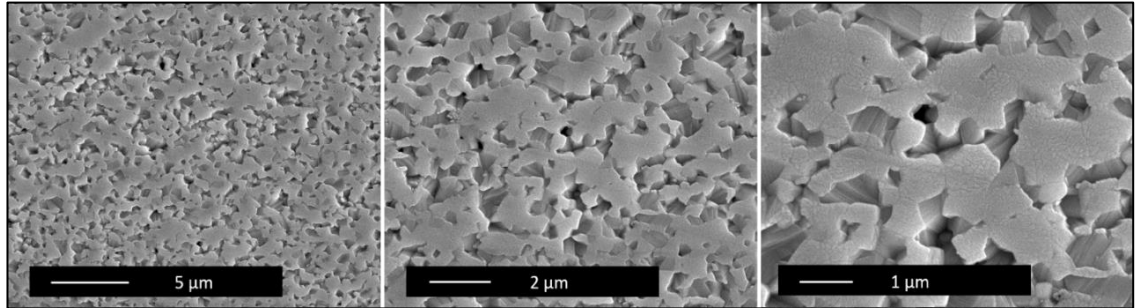
Şekil 6.11: 200°C 450 MPa basınç altında 1 saat soğuk sinterlenen NiO-YSZ anotunun X-ışını kırınım deseni (mavi çizgi), 1225°C 4 saat ikincil sinterlenen NiO-YSZ anotunun X-ışını kırınım deseni (turuncu çizgi).

6.3.3. NiO-YSZ nanotozları için SEM analizleri

Pres kalıbında 200°C’de 450MPa basınç altında 1 saat soğuk sinterlenen NiO-YSZ anodunun mikroyapı görüntüleri kırık yüzeylerinden iki farklı büyütmede Şekil 6.12 (a)’da verilmiştir. Toz boyutlarının nano olmasına rağmen soğuk sinterleme sırasında paketlemenin yoğun ve homojen olduğu görülmektedir. Şekil 6.12 (b)’de 1225°C’de 4 saat ikincil sinterlenen NiO-YSZ anodunun mikroyapı görüntüleri kırık yüzeylerinden iki farklı büyütmede verilmiştir. Numuneler 400, 800, 1000 ve 2000 numaralı SiC zımparalar ile zımparalandıktan sonra 3 µm ve 1 µm elmas süspansiyonlarla keçe ile parlatılmıştır. NiO-YSZ anotlar için parlatılmış yüzeylerden alınan SEM görüntüleri Şekil 6.13’de verilmiştir. İkincil sinterleme sonrası toz boyutlarında büyümeler kaydedilmiş fakat mikroyapı KOYH uygulamaları için hedeflendiği gibi gözenekli kalmıştır. Hidrojen altında nikel metalik hale indirgendiğinde, KOYH uygulamalarında performansı artıracak şekilde yoğunluk değerlerinde biraz daha düşüş olacaktır.



Şekil 6.12: a) 200°C 450 MPa basınç altında 1 saat soğuk sinterlenmiş b) 1225°C’de 4 saat ikincil sinterlenmiş NiO-YSZ anot seramiklerinin kırık yüzeyden 10000x ve 20000x büyütmede SEM görüntüleri.



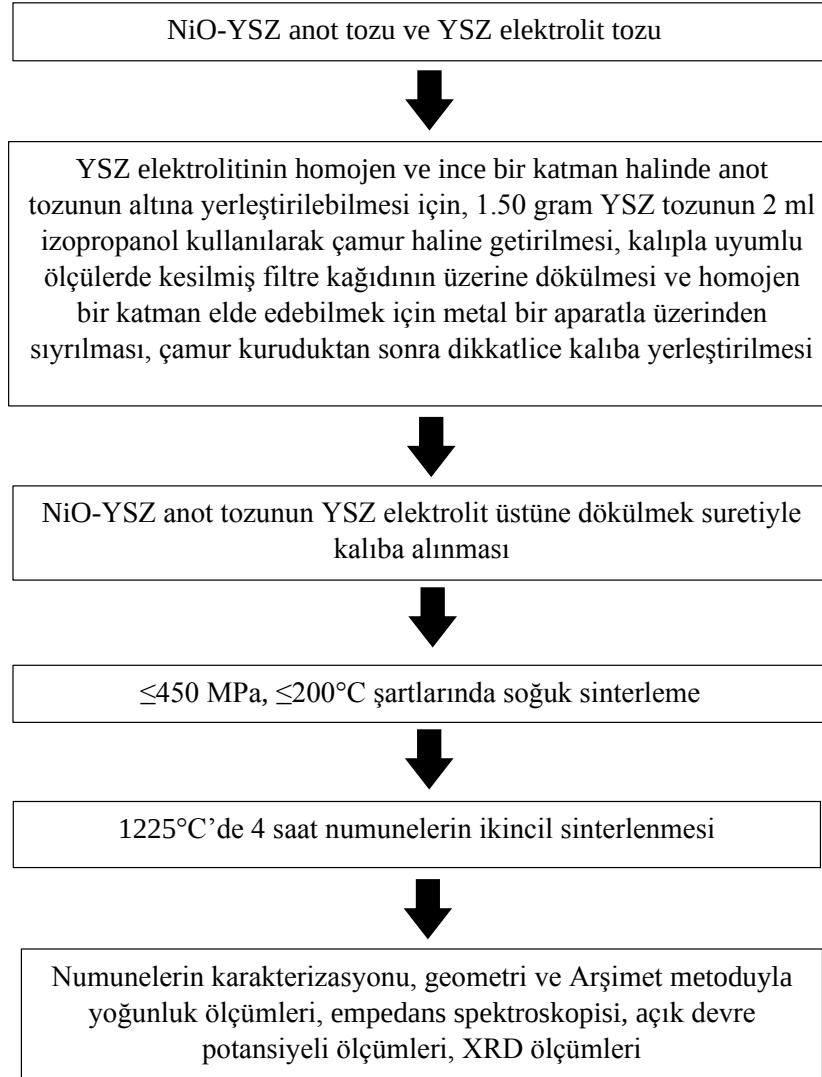
Şekil 6.13: 1225°C’de 4 saat ikincil sinterlenmiş NiO-YSZ anot seramiklerinin parlatılmış yüzeyden 5000x, 10000x ve 20000x büyütmede SEM görüntüleri.

6.4. YSZ/NiO-YSZ Çift Katmanlı Yapıları İçin Soğuk Sinterleme Çalışmaları

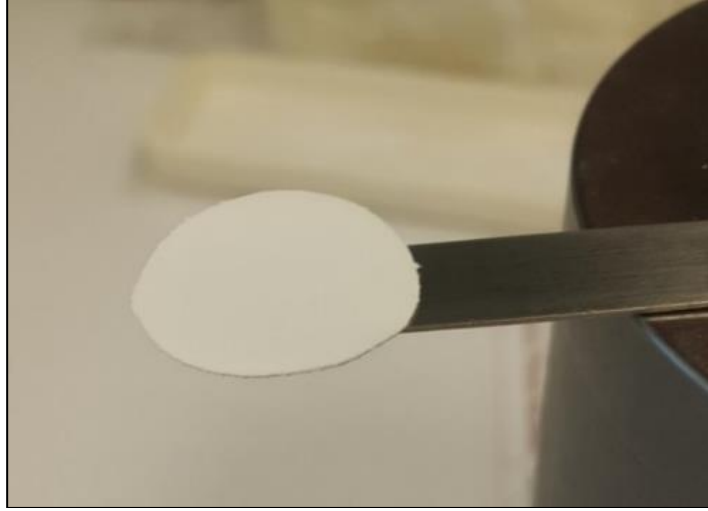
Anot destekli katı oksit yakıt hücrelerini soğuk sinterleme ile üretmek adına, YSZ ve NiO-YSZ tozları üst üste paketlenerek kalıba konulmuş ve 200°C’de 450 MPa basınç altında 1 saat soğuk sinterlenmiştir. Bu kapsamda, ince ve sürekli bir elektrolit kaplama elde edebilmek için filtre kağıdı kullanılmıştır. Filtre kağıdı ile kaplama yöntemi ile 100 µm ve daha ince kalınlıklara ulaşmak mümkün olmuştur.

Filtre kağıdı ile kaplama yöntemi Şekil 6.14’deki akış şemasında ayrıntılı olarak anlatılmıştır. 1225°C’de 4 saat ikincil sinterleme sonrası filtre kağıdı kalıntı

bırakmadan kaybolmaktadır. Böylece ince ve sürekli bir elektrolit kaplama elde edilebilmektedir. Bu deneyler, YSZ elektrolitinin belirlenen sinterleme sıcaklığı ve zamanı ile uyumlu olarak yapılmıştır.

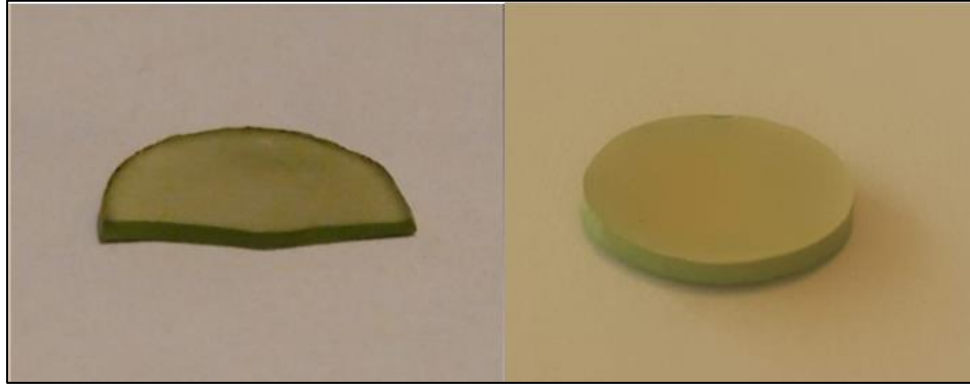


Şekil 6.14: NiO-YSZ ve YSZ tozu kullanılarak soğuk sinterleme ile numune hazırlama prosedürü.



Şekil 6.15: Soğuk sinterleme öncesi, çamur haline getirilen YSZ elektrolit tozunun filtre kağıdı üzerine kaplandıktan sonraki görüntüsü.

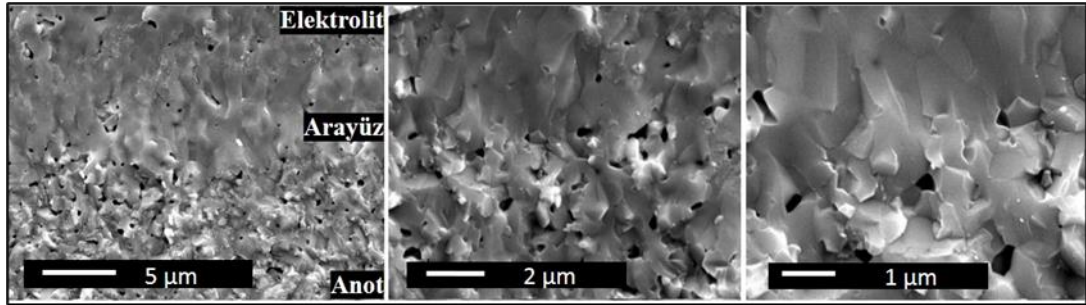
YSZ/NiO-YSZ çift katmanlı numuneleri, 200°C sıcaklık ve 450 MPa basınç altında 1 saat süreyle soğuk sinterlenmiş, akabinde 1225°C’de 4 saat sinterlenmiştir. Bu aşamada anot ve elektrolit arasında çekme uyumsuzluklarından kaynaklanan bükülmenin, katmanların kalınlığı kontrol edilerek en aza indirilebildiği, hatta tamamen ortadan kaldırılabilirdiği görülmüştür. Optimum miktarda tozlar ile, YSZ/NiO-YSZ çift katmanlı numuneleri bükülme, arayüz ayrışması, çatlak gibi etkiler olmadan başarıyla üretilmiştir.



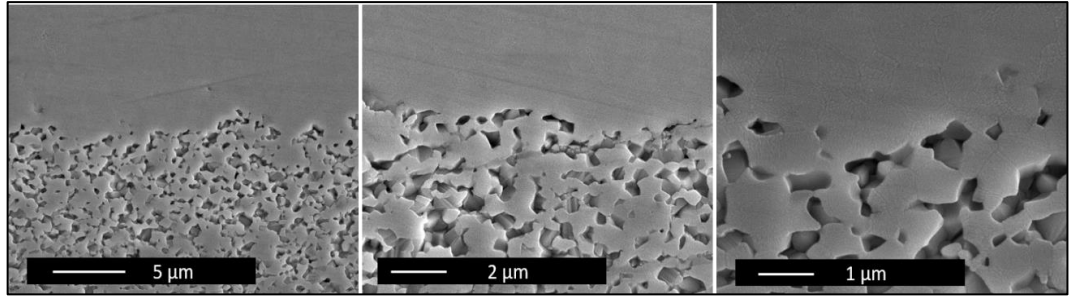
Şekil 6.16: 200°C’de 450 MPa basınç altında 1 saat soğuk sinterlenen, 1225°C’de 4 saat sinterlenen YSZ/NiO-YSZ çift katmanlı numuneleri.

6.4.1. YSZ/NiO-YSZ Çift Katmanlı Yapıları için SEM Analizleri

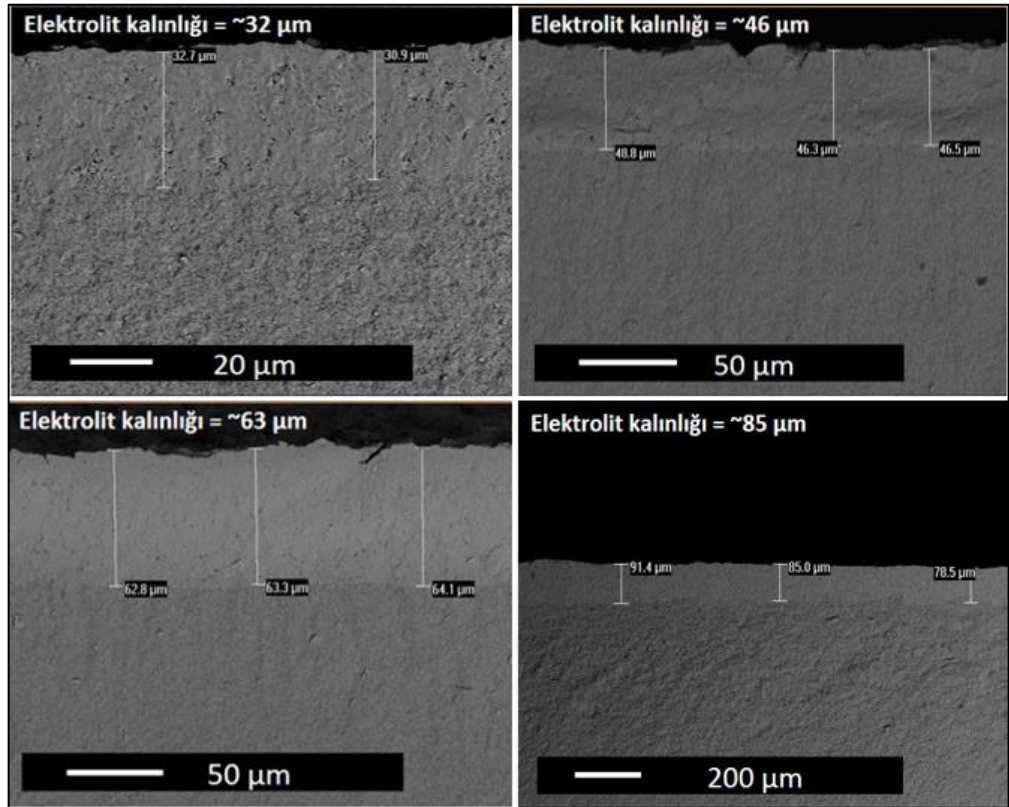
YSZ/NiO-YSZ çift katmanlı numunesinin mikroyapı görüntüleri kırık yüzeylerinden üç farklı büyütmede, Şekil 6.17’de verilmiştir. Numuneler 400, 800, 1000 ve 2000 numaralı SiC zımparalar ile zımparalandıktan sonra 3 μm , 1 μm elmas süspansiyonlarla keçe ile parlatılmıştır. NiO-YSZ anotlar için parlatılmış yüzeylerden alınan SEM görüntüleri Şekil 6.18’de verilmiştir. Bu görüntülerin en önemli tarafı anot ile elektrolit arasındaki sınırdaki ayrışma görülmemesidir. Hedeflendiği gibi elektrolit yüksek yoğunluklara sinterlenebilirken anot gözenekli kalmıştır. YSZ elektroliti anot üzerinde yekpare olarak sinterlenmiş ve çift katmanlı KOYH’ların soğuk sinterleme yöntemiyle başarılı bir şekilde üretilebileceğini doğrulamaktadır. Çift katmanlı numunelerin elektrolit kaplama kalınlığı Taramalı Elektron mikroskobu (SEM) ile ölçülmüş, kaplamanın filtre kağıdı yardımıyla 30 ile 100 μm arasında başarıyla yapılabildiği görülmüştür. Kaplama kalınlığı ölçümü Şekil 6.19’da SEM görüntüleri ile verilmiştir. Soğuk sinterleme yöntemi ile, elektrolit ve anot arasında temiz ve sürekli bir arayüz elde edilmiş, iki farklı malzeme birbirine entegre edilerek üretilebilmiştir.



Şekil 6.17: 200°C’de 450MPa basınç altında 1 saat soğuk sinterlenen, 1225°C’de 4 saat sinterlenen YSZ/NiO-YSZ elektrolit/anot yapısının kırık yüzeyden sırasıyla 5000x, 10000x, 20000x büyütmede SEM görüntüleri.



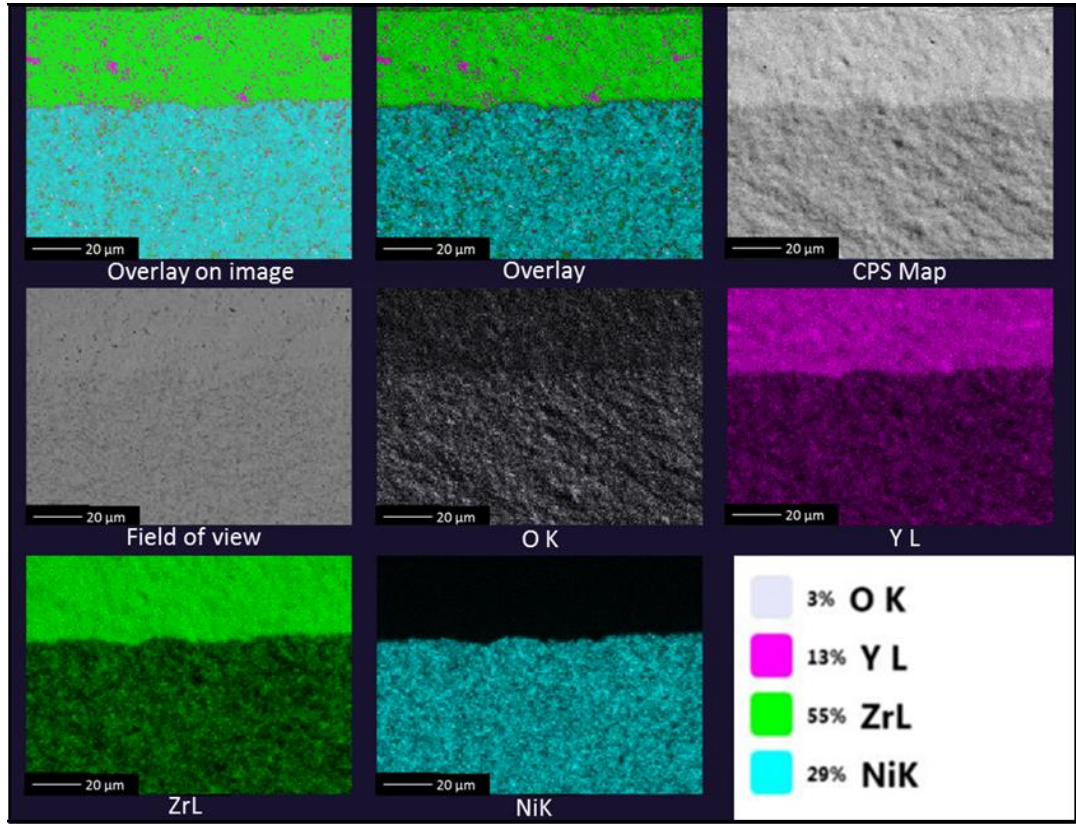
Şekil 6.18: 200°C’de 450MPa basınç altında 1 saat soğuk sinterlenen, 1225°C’de 4 saat sinterlenen YSZ/ NiO-YSZ elektrolit/anot yapısının parlatılmış yüzeyden sırasıyla 5000x, 10000x, 20000x büyütmede SEM görüntüleri.



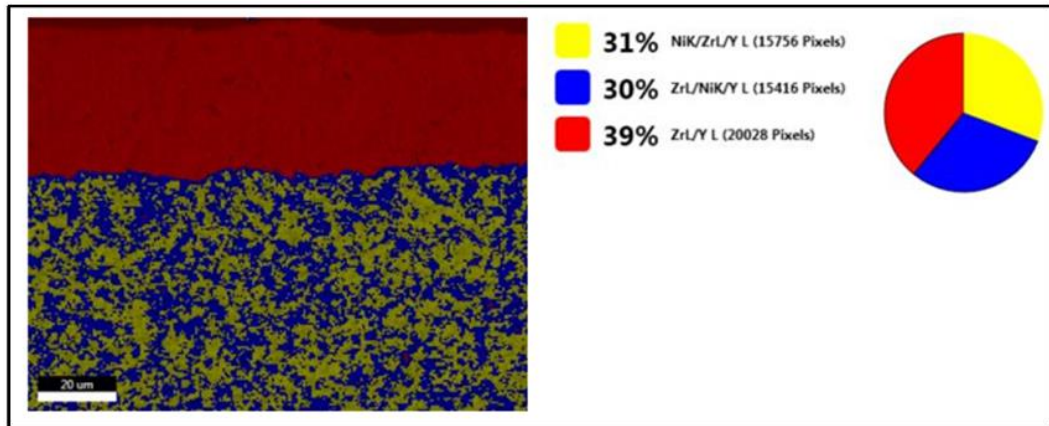
Şekil 6.19: 200°C’de 450MPa basınç altında 1 saat soğuk sinterlenen, 1225°C’de 4 saat sinterlenen dört farklı YSZ/NiO-YSZ elektrolit/anot yapısı için kaplama kalınlığı ölçümleri.

Elementlerin dağılımını incelemek için numunelerin kesit yüzeylerinden taramalı elektron mikroskobu-enerji saçınımlı X-ışınları spektroskopisi (SEM-EDS) analizleri de gerçekleştirilmiştir (Şekil 6.20, Şekil 6.21). Elde edilen görüntülerden, tüm elementlerin homojen olarak dağıldığı görülmektedir. Arayüzün her iki tarafında Y ve Zr tespit edilirken, Ni sadece arayüzün elektrot tarafında mevcuttur. Haritalama ayrıca iki katmanın sadece tozların birbirinin üzerine yayılmasıyla bir kalıba

yerleştirilmesine rağmen, anot ve elektrolit arasında temiz ve sürekli bir arayüz olduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 6.20: YSZ/NiO-YSZ çift katmanlı yapıları için EDS analizleri.



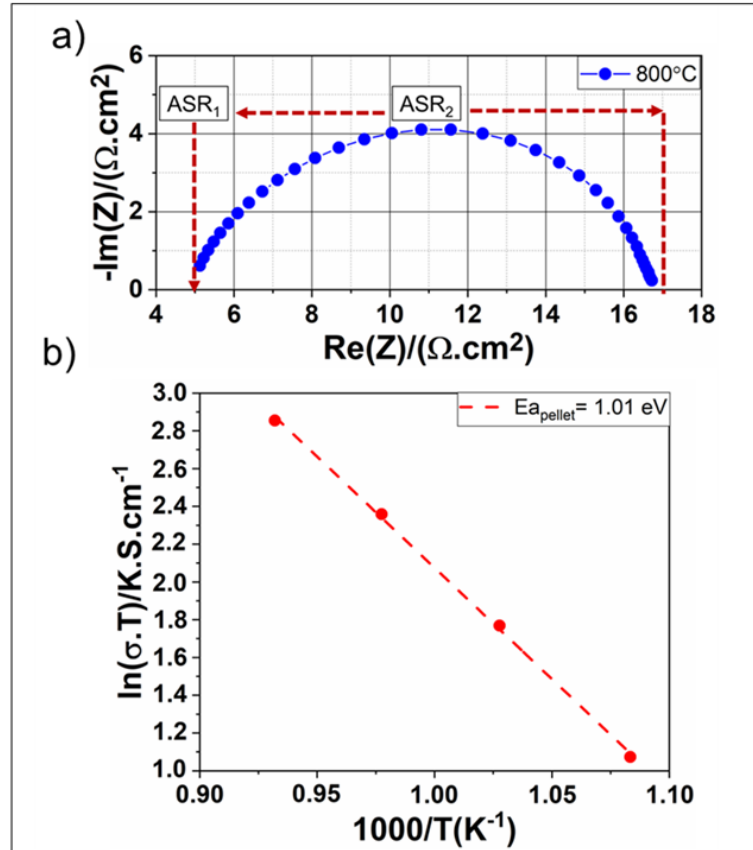
Şekil 6.21: YSZ/NiO-YSZ çift katmanlı yapıları için faz haritası analizi.

6.5. Elektriksel/Elektrokimyasal Ölçümler

6.5.1. YSZ Elektrolitlerinin Elektriksel İletkenlik Ölçümleri

Soğuk sinterleme ile üretilen YSZ seramiklerinin KOYH elektroliti olarak kullanılabilmesi için yeterli iyonik iletkenliğe sahip olması gerekmektedir. YSZ tamamen iyonik iletkenlik ve ihmal edilebilir derecede elektronik iletkenlik gösterdiği için elektriksel iletkenlik ölçümünden elde edilecek değerler iyonik iletkenlik değerlerine eşit olacaktır.

Soğuk sinterleme ile üretilen YSZ elektrolitlerinin 800°C’de ES ölçümlerinden elde edilen Nyquist grafikleri Şekil 6.22 (a)’da verilmiştir. Bu grafiklerde görülen yarım-daire iki elektrotta meydana gelen elektrokimyasal prosesleri temsil ederken, yarım dairelerin yatay eksenini ilk kestiği nokta ise, elektrolit içinde oksijen iyonu iletimine karşı olan ohmik dirence karşılık gelmektedir.



Şekil 6.22: Soğuk sinterleme ile üretilmiş a) YSZ seramiklerinin 800°C’de, durağan hava ortamında elde edilen empedans spektroskopisi verileri ve b) YSZ seramiklerinin elektriksel iletkenliklerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.

ES ölçümlerinden elde edilen elektrolit dirençleri, elektrot alanıyla çarpılarak, alan-özgü direnç (ASR) olarak verilmiştir. Bu durumda YSZ seramiklerinin'nin kalınlığı (L) hesaba katılarak elektriksel iletkenlik (σ) denklem (6.3) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\sigma = \frac{L}{ASR} \quad (6.3)$$

Bu hesaba göre, soğuk sinterlenen YSZ seramiklerin 800°C'deki elektriksel iletkenliği 1.70×10^{-2} S/cm olarak hesaplanmıştır. Literatürde YSZ seramiklerinin elektriksel iletkenlik değerleri Yang ve grubu tarafından geleneksel sinterleme ile üretilen numunelerden 750°C'de 1.6×10^{-2} S/cm olarak elde edilmiştir [57]. Bunun yanında Kwon ve grubu [58] aynı sıcaklıkta 3×10^{-2} S/cm elektriksel iletkenlik değeri bulmuştur. Soğuk sinterleme ile üretilen YSZ seramiklerinden alınan iletkenlik değerleri literatürde Yang ve grubu tarafından alınan değere yakındır. Elde edilen elektriksel ölçüm sonuçları literatürdeki değer aralıklarında olup soğuk sinterleme ile üretilen YSZ elektrolitlerini uygun bir KOYH elektroliti adayı yapabilecek niteliktedir.

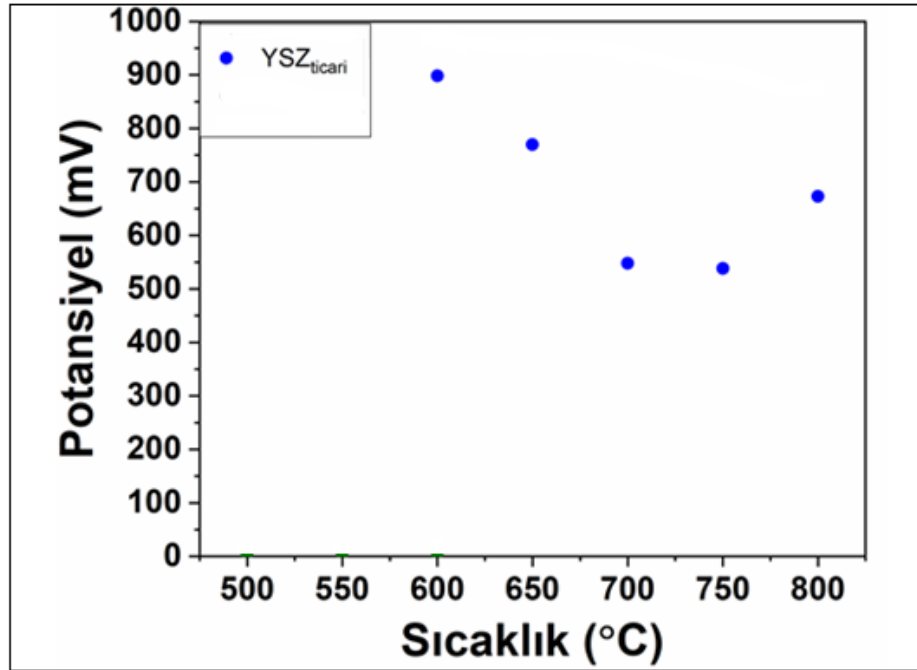
Elektriksel iletkenliğin ölçüm sıcaklığına bağlı olarak değişimi Şekil 6.22(b)'de verilmiştir. YSZ elektrolitlerinin elektriksel iletkenliklerinin Arrhenius tipi davranış gösterdiği ve aktivasyon enerjisinin 1.01 eV olduğu görülmüştür. Bu değer literatürde bildirilen (0.85-1.1 eV) değer aralığındadır [59], [60].

6.5.2. YSZ Elektrolitlerinin Açık Devre Potansiyeli Ölçümleri

Soğuk sinterleme ile üretilen elektrolitlerin KOYH'larda kullanılabilecek nitelikte olmasının en önemli göstergelerinden birisi de açık devre potansiyeli (OCV)'dir. Termodinamik olarak öngörülen seviyelerde OCV değerleri elde edilmesi yüksek güç yoğunluğu elde edilebilmesi için önemlidir.

YSZ numunesi 600°C'de 0.9 V gibi tatmin edici bir değere ulaşmasına rağmen, daha yüksek sıcaklıklarda bu değer beklenmedik derecede hızlı bir düşüş göstermiştir (Şekil 6.23). Sıcaklık arttıkça OCV değerinin düşmesi Nernst denkleminde (Denklem 4.1) göre beklenen bir durumdur. Fakat yüksek sıcaklıklarda beklenenden hızlı bir düşüş olması ölçüm alınan numunede bazı çatlaklar olabileceğine ya da ölçüm

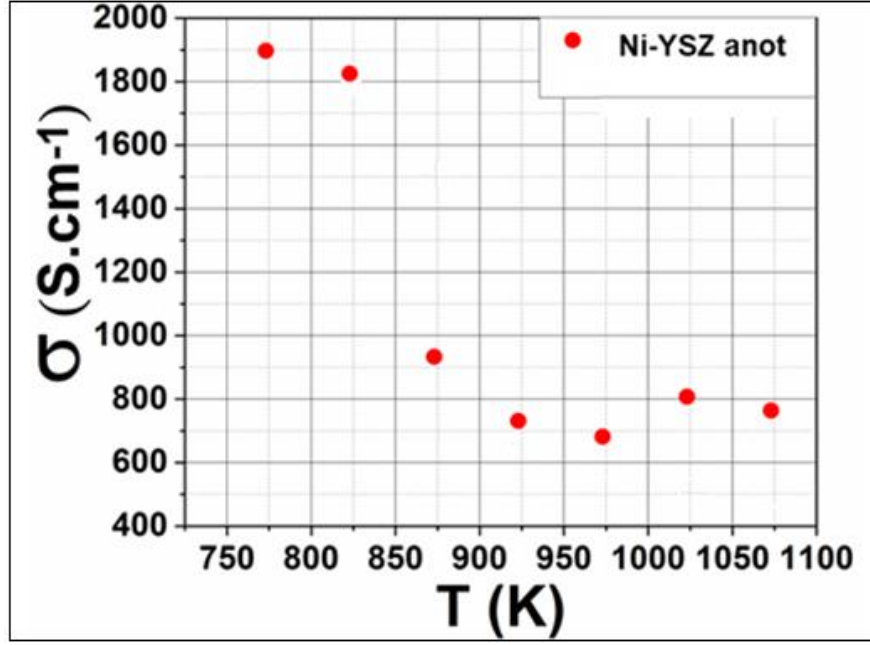
sırasında mühürlemede bir gaz sızdırması olabileceğine işaret etmektedir. YSZ elektrolitlerin soğuk sinterleme ile ulaştıkları yüksek yoğunlukları göz önüne alırsak, Nernst denklemine uymayan, düzensiz bir sıcaklık-OCV grafiği bu şekilde açıklanabilir. Bu sebeple bu numunelerin performansları YSZ/NiO-YSZ çift katmanlı numunelerinin yakıt hücresi ölçümlerinde tekrar incelenmiştir.



Şekil 6.23: Soğuk sinterleme ile üretilmiş YSZ seramiklerinden elde edilen açık devre potansiyeli değerleri.

6.5.3. NiO-YSZ Anotlarının Elektriksel İletkenlik Ölçümleri

Soğuk sinterleme ile üretilen NiO-YSZ anotlarının elektriksel iletkenlikleri 4-prob yöntemiyle 500-800 °C’de %10 H₂- %90 Ar gaz akışı altında ölçülmüştür. Şekil 6.24’de farklı sıcaklıklarda Ni-YSZ anotundan elde edilen elektriksel iletkenlik değerleri verilmiştir. Görüldüğü üzere Ni-YSZ anotlar 500-800°C’de 1900-490 S/cm aralığında elektriksel iletkenlik göstermiştir. Bu değer, literatürde bildirilen elektriksel iletkenlik değerleri civarındadır [61]. Sıcaklığın artmasıyla elektriksel iletkenlikteki azalma metalik Ni fazının kendi içinde bağlantılı olması ve elektriksel iletkenliği domine etmesi ile açıklanabilir.



Şekil 6.24: Soğuk sinterleme ile üretilen Ni-YSZ anotlarının elektriksel iletkenliklerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.

Diğer yandan, elektriksel iletkenlik metalik faz içinden elektron taşınımı mekanizmasıyla gerçekleştiğinde daha doğrusal bir sıcaklık – elektriksel iletkenlik beklenmelidir. Grafikte doğrusallıktan sapma görülmesi bu verilerin doğruluğunu teyit etmektedir. Sıcaklık– elektriksel iletkenlik ilişkilerindeki doğrusallıktan sapma, ölçüm sırasında mikroyapısal gelişmelerin (örn. Ni fazı kabalaşması, dolayısıyla bu fazın birbiriyle bağlantısının azalması) meydana gelmesi ile ilgili olduğu düşünülmektedir.

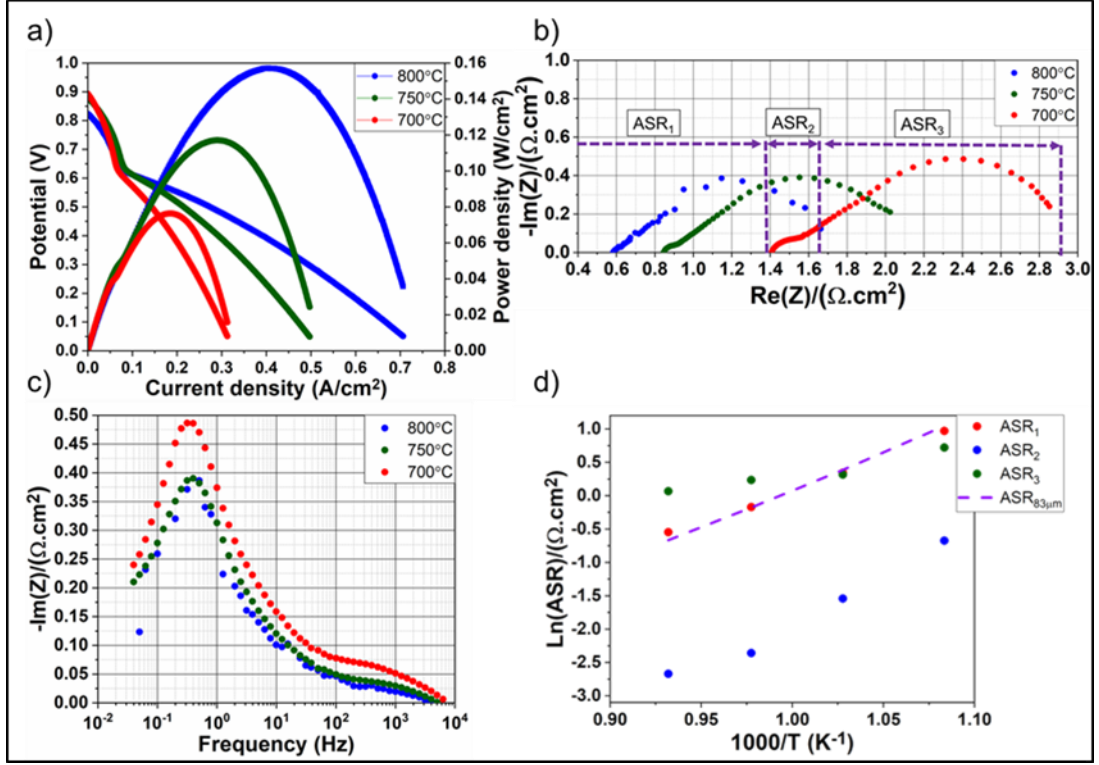
6.5.4. YSZ/NiO-YSZ Çift Katmanlı Numunelerinin Yakıt Hücresi Ölçümleri

Soğuk sinterleme yöntemi ile üretilen YSZ/NiO-YSZ çift katmanlı yapılarının yakıt ölçüsü ölçümleri bu çalışma ile ilk defa gerçekleştirilmiştir. Belirtilen numunenin elektrolitinin boş yüzeyine Ag tozları bir mürekkep fırça ile kaplanmış, 600°C’de ısıtıl işlem ile gözenekli bir iskelet oluşturulmuştur. Sonrasında sıvı $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3(\text{LSF})$ çözeltisi bu gözenekli Ag katmanına emdirilmiş/kurutulmuş, bu emdirme/kurutma işlemi 15 kez tekrarlanmış ve böylece anot/elektrolit/katot düzenindeki yakıt hücreleri elde edilmiştir. Yakıt hücrelerinin performans testleri için hücreler iki ucu açık alümina tüplerin bir ucuna Ceramabond seramik adhesiv ile

yapıştırılmış ve cam mühürleyici ile mühürlenmiştir (Şekil 5.6). Elektrik kontakları elektrotların üzerine uygulanan Ag akım toplayıcı mürekkepleri ve Ag teller kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

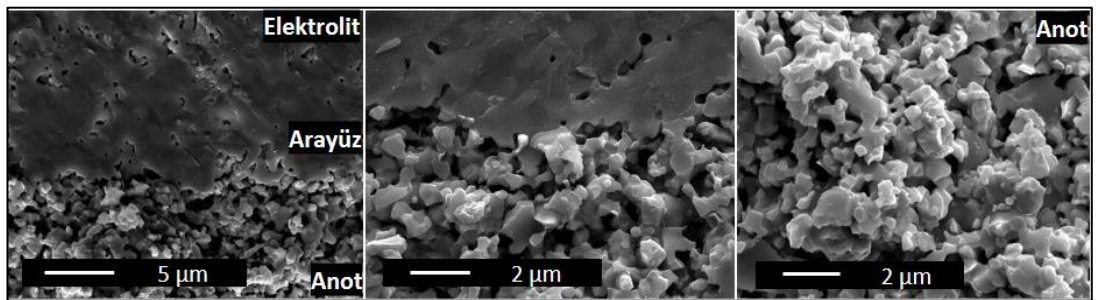
Anot destekli olarak soğuk sinterleme ile üretilmiş olan YSZ/NiO-YSZ temelli yakıt hücrelerinin 700, 750 ve 800°C'deki performans grafikleri Şekil 6.25 (a)'da verilmiştir. Bu sıcaklıklarda, elektrolit YSZ seramiklerinden yüksek sıcaklıklarda 700-800°C'de 0.90-0.82V gibi tatmin edici OCV değerleri elde edilmiş, 800°C'deki azami güç yoğunluğu 158 mWatt/cm² olarak tespit edilmiştir. Bu değer literatürle karşılaştırıldığında nispeten düşük olsa da ilk defa bu yöntemle üretilmiş bir numune için oldukça umut vadeden bir değerdir. Performansın yükseltilebilmesi için neler yapılması gerektiğinin tespit edilebilmesi için empedans spektroskopisi (ES) ölçümleri ± 10 mV voltaj ve 10⁻²-10⁴ Hz aralığında gerçekleştirilmiştir (Şekil 6.25 (b) ve (c)). Nyquist diyagramında 700-800 °C'deki ES sonuçlarının genel olarak iki yarım daireden oluştuğu, elektrolit direncine karşılık gelen ohmik direncin (ASR1) ve yüksek frekanstaki prosesin polarizasyon direncinin (ASR2) sıcaklık arttıkça azaldığı gözlenmiştir. (Şekil 6.25(b)). Diğer yandan düşük frekansta görülen ve empedansın genelini domine eden yarım daire ise (ASR3) sıcaklık arttıkça küçülmemiştir (Şekil 6.25(b)). Bu durum Bode diyagramında daha da net olarak görülmektedir (Şekil 6.25(c)).

Şekil 6.25(d), yakıt hücresinin ASR bileşenlerinin sıcaklıkla değişimini vermektedir. ASR3'ün sıcaklıkla değişmediği, ASR2'nin sıcaklığa oldukça bağlı olduğu ve elektrolit direncine karşılık gelen ohmik direncin (ASR1) soğuk sinterlenmiş YSZ'nin elektriksel iletkenliğinin 83 μ m civarında kalınlık kabul edildiğinde karşılık geleceği ASR değerleri ile örtüştüğü tespit edilmiştir (Şekil 6.25(d)). Sıcaklıkla değişmeyen ve anot destekli hücrelerde düşük frekanslarda görülen proses literatürde gaz difüzyonu polarizasyonu olduğu literatürde sıkça belirtilmiştir [61]. Bu prosesin polarizasyon direncinin azaltılması, anot ve elektrolit kalınlığının azaltılması, anotta gözenek yapıcı ajanların kullanılması gibi etkenlerle mümkündür [61]. Böylece daha yüksek güç yoğunluklarına ulaşmanın mümkün olabileceği öngörülmektedir.



Şekil 6.25: Ni-YSZ/YSZ/Ag-LSF hücrelerinden 700, 750 ve 800 °C’de elde edilmiş a) akım yoğunluğu-voltaj ölçümleri, b) Nyquist, c) Bode grafikleri ile gösterilen ES sonuçları ve d) alan özgül dirençlerin sıcaklıkla değişimi.

Şekil 6.26’da YSZ/Ni-YSZ numunelerinin hidrojen altında nikel metalik hale indirgendiğinde alınan SEM görüntüleri verilmiştir. Beklendiği gibi anotların yoğunluk değerlerinde biraz daha düşüş olmuş, porozite artmıştır.



Şekil 6.26: YSZ/Ni-YSZ çift katmanlı numunesinin hidrojen altında indirgenmiş halinin SEM görüntüleri.

7. TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, genellikle 1400-1500°C gibi yüksek sıcaklıklarda sinterlenen YSZ elektrolitlerinin soğuk sinterlemeyi takiben ikincil bir sinterleme ile 1225°C gibi düşük sıcaklıklarda ~%95 gibi yüksek yoğunluklara sinterlenmesi sağlanmıştır. Ardından 1:1 oranda üretilen NiO-YSZ tozları, YSZ elektrolitlerine uygun olarak aynı şartlarda soğuk sinterlenmiş ve takiben ikincil sinterlenmiştir. Bu tezin nihai amacı, elektrolit ve anot katmanlarını soğuk sinterleme ile beraber üreterek bilinenden düşük sıcaklıklarda tam bir yakıt hücresinin temelini oluşturmaktır. Bu kapsamda, anot ve elektrolit tozları üst üste paketlenerek kalıba konulmuş ve yüksek yoğunluklu YSZ elektrolitleri için belirlenen şartlarda soğuk sinterlenmiştir.

YSZ elektrolitleri, yüksek sinterleme sıcaklıklarını düşürmek adına önce 150 ve 200°C sıcaklıklarda 1, 5 ve 12 saat süresince ve 450 MPa basınçta soğuk sinterlenmiştir. Ayrıca organik asitlerin etkisini araştırmak üzere maleik asit, oleik asit ve laktik asit kullanılarak da soğuk sinterleme çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar, katkısız tozlardan elde edilen soğuk sinterleme sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır. 150°C’de soğuk sinterlenen, sonrasında 1200°C’de 2 saat ikincil sinterlenen numuneler için yoğunluk değerleri, %90 yoğunluk değerinin üzerine çıkamamıştır. Elde edilen değerler KOYH uygulamaları için yetersiz bulunduğundan, deneylere 200°C’de devam edilmiştir. YSZ tozuna yukarıda belirtilen organik asit katkıları yapılarak devam edilmiştir. 200°C’de 1, 5 ve 12 saat soğuk sinterleme ile hazırlanan numuneler tüp tipi fırında 1200°C’de 2 saat boyunca ikincil sinterlenmişlerdir. Sinterleme sonrası numunelerin hem geometrilerinden hem de Arşimet yöntemiyle yoğunluk ölçümleri yapılmıştır. Katkısız ve oleik asit katkılı YSZ elektrolitlerinin %90 yoğunluk değerine oldukça yaklaştığı, fakat üzerine çıkmadığı görülmüştür. Bu deneyler doğrultusunda, elektrolit yoğunluğunu artırmak için sinterleme süresi 2 saatten 4 saate çıkarılmıştır. 1200°C’de 4 saat sinterleme sonucunda elde edilen yoğunluk değerleri, %90 yoğunluk değerinin az da olsa üzerine çıkmış, fakat bu sınıra yakın kalmıştır. Bilindiği üzere, %90 teorik yoğunluk “son sinterlenme” aşamasının başlangıcı olarak kabul edilir ve seramik içindeki gözeneklerin izole olmaya başladığı bir durumu ifade eder [12],[10]. Dolayısıyla, bu sınır değerlerindeki teorik yoğunluklar uzun sinterleme zamanı gerektirdiği için

KOYH uygulamaları için çok güvenilir bulunmamıştır. Bu sebeple sinterleme sıcaklığı 1200°C'den 1225°C'ye yükseltilmiştir. 1225°C'de 4 saat sinterlenen numunelerden elde edilen yoğunluk değerleri ~%94-95 teorik yoğunluğa ulaştığından KOYH uygulamaları için güvenilir bulunmuş ve çalışmalara bu sıcaklıkta devam edilmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, yukarıda adı geçen organik asit katkıların, elektrolitlerin yoğunluğu üzerinde kayda değer bir etkisi olmadığı görülmüş, katkısız YSZ tozlarının da organik asit katkılı YSZ tozları kadar yoğunlaşabildiği kaydedilmiştir. Bu nedenle, soğuk sinterleme prosesini basit tutmak adına, çalışmalara katkısız YSZ tozları kullanılarak devam edilmesi uygun görülmüştür. Benzer şekilde 1, 5 ve 12 saat olmak üzere farklı soğuk sinterleme sürelerinin, numunelerin yoğunlukları üzerinde kayda değer bir etkisi olmadığı gözlemlenmiştir. Bir saat soğuk sinterlenen numunelerin yoğunlukları, 5 ve 12 saat soğuk sinterlenen numunelere oldukça yakın olarak ölçülmüştür. Bunun muhtemel sebebi, yoğunlaşmanın ilk bir saatte gerçekleşmesi ve ilerleyen sürelerde azalan su/çözelti miktarına bağlı olarak yavaşlaması ya da tamamen durmasıdır. Dolayısıyla uzun proses sürelerinin gerekli olmadığına karar verilmiş, 1 saat süreyle yapılan soğuk sinterleme deneylerinin hedeflenen yoğunluk değerlerine ulaşmada yeterli olduğuna karar verilmiştir. YSZ elektrolitler için 1225°C'de 4 saat sinterleme koşulları optimum koşullar olarak belirlenmiştir. Bu şekilde tekrar edilebilir, gaz geçirmez YSZ elektrolitleri soğuk sinterleme yöntemi ile üretilebilmiştir.

NiO-YSZ anotlar da, YSZ elektrolitlere uygun olarak 200°C'de 450 MPa basınç altında 1 saat soğuk sinterlenmiş, akabinde 1225°C'de 4 saat süreyle ikincil sinterlenmiştir. Sinterlenen NiO-YSZ anodun yoğunluğu geometriden yaklaşık %79 olarak ölçülmüştür. Bu değer KOYH uygulamaları için uygun bulunmuş, hidrojen altında nikel metalik hale indirgendiğinde KOYH uygulamalarında performansı artıracak şekilde yoğunluk değerlerinde biraz daha düşüş olacağı öngörülerek çalışmalara bu şekilde devam edilmiştir.

YSZ/NiO-YSZ tozları üst üste iki tabaka olarak filtre kağıdı yardımıyla kalıba konulmuş ve 200°C'de 450MPa basınç altında 1 saat soğuk sinterlenmiştir. Akabinde de 1225°C'de 4 saat ikincil sinterlenmiştir. Bu şekilde anot destekli yarım hücreler bilinenin yaklaşık 200°C altındaki sıcaklıklarda üretilmiştir. Elektrolit kaplama kalınlığı homojen olup, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile incelendiğinde, filtre kağıdı yöntemiyle 30 ile 100 µm arasında ve homojen

yapılabildiği görülmüştür. En önemlisi, bu analizlerden anot ile elektrolit arasındaki sınırdaki ayrışma görülmemesidir. Hedeflendiği gibi elektrolit yüksek yoğunluklara sinterlenebilirken anot gözenekli kalmıştır. YSZ elektroliti anot üzerinde yekpare ve hatasız olarak sinterlenebilmiş, elektrolit ve anot malzeme arasında temiz ve sürekli bir arayüz elde edilmiş, iki farklı malzeme birbirine entegre edilerek basit bir prosesle üretilebilmiştir. Bu aşamada, anot ve elektrolit arasında çekme uyumsuzlukları sinterlenme davranışları araştırılarak çekme uyumsuzluklarından kaynaklanan bükülmelerin katmanların kalınlığı ile kontrol edilebildiği ve optimum miktarda tozlarla minimuma indirilebildiği hatta neredeyse ortadan kaldırılabilirdiği görülmüştür.

Soğuk sinterlenmiş YSZ/NiO-YSZ çift katmanlarının yakıt hücresi ölçümlerinde gösterdiği güç yoğunluğu 158 mWatt/cm^2 olarak ölçülmüştür. Bu değer yeni bir yöntem için kabul edilebilir ve umut verici seviyelerdedir. ES ölçümleri göstermiştir ki toplam hücre direncinin çoğu kalın anottaki gaz difüzyonu polarizasyonundan ileri gelmektedir. Anot ve elektrolit katmanlarının inceltilmesi, anotta gözenek yapıcı ajanların kullanılması gibi etkilerle daha yüksek güç yoğunluklarına ulaşmak mümkündür. Bundan sonraki çalışmalar bu yönde devam edecektir.

KAYNAKLAR

- [1] Maria JP., Kang X., Floyd RD., Dickey EC., Guo H., Guo J., (2017), "Cold sintering: Current status and prospects", *Journal of Materials Research*, 32 (17), 3205-3218.
- [2] Vakifahmetoglu C, Karacasulu L., (2020), "Cold sintering of ceramics and glasses: A review", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 24 (1), 100807.
- [3] Guo J., Floyd R., Lowum S., Maria JP., Herisson De Beauvoir T., Seo JH., (2019), "Cold Sintering: Progress, Challenges, and Future Opportunities", *Annual Review of Materials Research*, 49, 275-295.
- [4] Biesuz M., Taveri G., Duff AI., Olevsky E., Zhu D., Hu C., (2020), "A theoretical analysis of cold sintering" *Advances in Applied Ceramics*, 119 (2), 75-89.
- [5] Laosiripojana N., Wiyaratn W., Kiatkittipong W., Arpornwichanop A., Soottitantawat A., Assabumrungrat S., (2009), "Reviews on solid oxide fuel cell technology", *Engineering Journal*, 13 (1), 65-84.
- [6] Walker Rf., (1955), "Mechanism of Material Transport During Sintering". *Journal of the American Ceramic Society.*, 38 (6), 187–197.
- [7] German RM., (2013), "History of Sintering: Empirical phase", *Powder Metallurgy*, 56 (2), 117-123.
- [8] Kingery WD., (1977), "Introduction to Ceramics", 1st Edition, Wiley Series on the Science and Technology of Materials.
- [9] McLean M., (1986), "Encyclopedia of materials science and technology", *International Metals Reviews*, 31(1), 289–290.
- [10] Fang ZZ., (2010), "Sintering of Advanced Materials", Woodhead Publishing Limited, Cambridge, UK.
- [11] German RM., (1984), "Powder Metallurgy Science", Princeton, NJ, Metal Powder Industries Federation.
- [12] Rahaman MN., (2007), "Sintering of ceramics", 1st Edition, CRC Press.
- [13] Kang S-JL., (2005), "Sintering: densification, grain growth, and microstructure", 1st edition, Butterworth-Heinemann.
- [14] Kingery WD., Francois B., (1990), "The Sintering of Crystalline Oxides, I. Interactions Between Grain Boundaries and Pores", *Sintering Key Papers*, 449-466

- [15] Hansen HN., Hattel JH., Pedersen DB., Mohanty S., Andersen SA., Nadimpalli VK., (2019), "Additive manufacturing of metal components - Process-material interaction in different process chains", IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 580 (1), 012006.
- [16] Rahaman MN., (2017), "Ceramic processing and sintering, second edition", CRC Press.
- [17] German RM., Suri P., Park SJ., (2009), "Review: Liquid phase sintering", Journal of Materials Science, 44, 1–39.
- [18] Mahi FT., Kwon O-H., (2016), "Liquid Phase Sintering: Ceramics", Reference Module in Materials Science and Materials Engineering.
- [19] Heady RB., Cahn JW., (1970), "An analysis of the capillary forces in liquid-phase sintering of spherical particles", Metallurgical Transactions, 1, 185–189.
- [20] Kang SL., Greil P., Mitomo M., Moon J -H., (1989), "Elimination of large Pores During Gas-Pressure Sintering of β' -Sialon", Journal of the American Ceramic Society 72 (7), 1166 - 1169.
- [21] Bordia RK., Kang SJL., Olevsky EA., (2017), "Current understanding and future research directions at the onset of the next century of sintering science and technology", Journal of the American Ceramic Society, 100 (6), 2314-2352.
- [22] Guo J., Guo H, Baker AL., Lanagan MT., Kupp ER., Messing GL., (2016), "Cold Sintering: A Paradigm Shift for Processing and Integration of Ceramics", Angewandte Chemie International Edition, 128 (38), 11629-11633.
- [23] Guo H., Bayer TJM., Guo J., Baker A., Randall CA., (2017), "Cold sintering process for 8 mol%Y₂O₃-stabilized ZrO₂ ceramics", Journal of the European Ceramic Society, 37 (5), 2303-2308 .
- [24] Guo H., Guo J., Baker A., Randall CA., (2016), "Hydrothermal-Assisted Cold Sintering Process: A New Guidance for Low-Temperature Ceramic Sintering", ACS Applied Materials & Interfaces, 8 (32), 20909-20915.
- [25] Zhao X., Guo J., Wang K., Herisson De Beauvoir T., Li B., Randall CA., (2018), "Introducing a ZnO–PTFE (Polymer) Nanocomposite Varistor via the Cold Sintering Process", Advanced Engineering Materials, 20 (7), 1700902.
- [26] Guo J., Baker AL., Guo H, Lanagan M., Randall CA., (2017), "Cold sintering process: A new era for ceramic packaging and microwave device development", Journal of the American Ceramic Society, 100 (2), 669-677.

- [27] Yu T., Cheng J., Li L., Sun B., Bao X., Zhang H., (2019). "Current understanding and applications of the cold sintering process", *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 13 (4), 654-664.
- [28] West G., (1994), "Modern ceramic engineering: properties, processing and use in design", *Composites Manufacturing*.
- [29] Guo H., Baker A., Guo J., Randall CA., (2016), "Protocol for Ultralow-Temperature Ceramic Sintering: An Integration of Nanotechnology and the Cold Sintering Process", *ACS Nano*, 10 (11), 10606–10614.
- [30] Hong W Bin., Li L., Cao M., Chen XM., (2018), "Plastic deformation and effects of water in room-temperature cold sintering of NaCl microwave dielectric ceramics", *Journal of the American Ceramic Society*, 101 (9), 4038–4043.
- [31] Leng H., Huang J., Nie J., Luo J., (2018), "Cold sintering and ionic conductivities of $\text{Na}_{3.256}\text{Mg}_{0.128}\text{Zr}_{1.872}\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ solid electrolytes", *Journal of Power Sources*, 391, 170-179.
- [32] Gonzalez-Julian J., Neuhaus K., Bernemann M., Pereira da Silva J., Laptev A., Bram M., (2018), "Unveiling the mechanisms of cold sintering of ZnO at 250 °C by varying applied stress and characterizing grain boundaries by Kelvin Probe Force Microscopy", *Acta Materialia*, 144 (1), 116-128.
- [33] Berbano SS., Guo J., Guo H., Lanagan MT., Randall CA., (2017), "Cold sintering process of $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte" *Journal of the American Ceramic Society*, 100 (5), 2123-2135.
- [34] Funahashi S., Guo J., Guo H., Wang K., Baker AL., Shiratsuyu K., (2017), "Demonstration of the cold sintering process study for the densification and grain growth of ZnO ceramics", *Journal of the European Ceramic Society*, 100 (2), 546–553.
- [35] Jing Y., Luo N., Wu S., Han K., Wang X., Miao L., (2018), "Remarkably improved electrical conductivity of ZnO ceramics by cold sintering and post-heat-treatment", *Ceramics International*, 44 (16), 20570-20574.
- [36] Guo J., Berbano SS., Guo H., Baker AL., Lanagan MT., Randall CA., (2016), "Cold Sintering Process of Composites: Bridging the Processing Temperature Gap of Ceramic and Polymer Materials", *Advanced Functional Materials*, 26 (39), 7115-7121.
- [37] Dwivedi S., (2020), "Solid oxide fuel cell: Materials for anode, cathode and electrolyte", *International Journal of Hydrogen Energy*, 45 (44), 23988-24013.

- [38] Bove R., (2007), "Solid oxide fuel cells: Principles, designs and state-of-the-art in industries", *Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology*, 267-285.
- [39] Minh NQ., Takahashi T., (1995), "Chapter 2 - Principles of operation", *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*, 15–40.
- [40] Singhal SC., Kendall K., (2003), "High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications", 1st Edition, Elsevier.
- [41] Islam S., Hill J.M., (2011), "Preparation of Cu-Ni/YSZ solid oxide fuel cell anodes using microwave irradiation," *Journal of Power Sources*, 196 (11), 5091-5094.
- [42] Haile SM., (2003), "Fuel cell materials and components", *Acta Materialia*, 51 (19), 5981-6000.
- [43] Koide H., Someya Y., Yoshida T., Maruyama T., (2000), "Properties of Ni/YSZ cermet as anode for SOFC," *Solid State Ionics*, 132 (3-4), 253-260.
- [44] Badwal SPS., Giddey S., Munnings C., Kulkarni A., (2014), "Review of progress in high temperature solid oxide fuel cells", *Journal of the Australian Ceramic Society*, 50, 23-37.
- [45] Chen D., He H., Zhang D., Wang H., Ni M., (2013), "Percolation theory in solid oxide fuel cell composite electrodes with a mixed electronic and ionic conductor", *Energies*, 6 (3), 1632-1656.
- [46] Badwal SPS., Ciacchi FT., (2000), "Oxygen-ion conducting electrolyte materials for solid oxide fuel cells", *Ionics (Kiel)*, 6(1-2), 1-21.
- [47] Badwal SPS., (1992), "Zirconia-based solid electrolytes: microstructure, stability and ionic conductivity", *Solid State Ionics*, 52 (1–3), 23-32.
- [48] Jacobson AJ., (2010), "Materials for solid oxide fuel cells", *Chemistry of Materials*, 22 (3), 660–674.
- [49] Vohs JM., Gorte RJ., (2009), "High-performance SOFC cathodes prepared by infiltration", *Advanced Materials*, 21 (9), 943-956.
- [50] Lee JH., Moon H., Lee HW., Kim J., Kim JD., Yoon KH., (2002), "Quantitative analysis of microstructure and its related electrical property of SOFC anode, Ni-YSZ cermet", *Solid State Ionics*, 148 (1-2), 15-26.
- [51] Tietz F., Buchkremer HP., Stöver D., (2002), "Components manufacturing for solid oxide fuel cells", *Solid State Ionics*, 152–153, 373-381.
- [52] Irshad M., Siraj K., Raza R., Ali A., Tiwari P., Zhu B., (2016), "A brief description of high temperature solid oxide fuel cell's operation, materials, design, fabrication technologies and performance", *Applied Sciences*, 6 (3),

- [53] Fergus JW., (2004), "Lanthanum chromite-based materials for solid oxide fuel cell interconnects", *Solid State Ionics*, 171 (1-2), 1-15.
- [54] Yoon K. J., Cramer C. N., Stevenson J. W., Marina O. A., (2010), "Advanced ceramic interconnect material for solid oxide fuel cells: Electrical and thermal properties of calcium- and nickel-doped yttrium chromites", *Journal of Power Sources*, 195 (22), 7587-7593.
- [55] Weil KS., (2006), "The state-of-the-art in sealing technology for solid oxide fuel cells", *JOM*, 58, 37-44.
- [56] Stolten D., Emonts B., (2012), "Fuel Cell Science and Engineering: Materials, Processes, Systems and Technology", John Wiley & Sons .
- [57] Liu M., Yang L., Wang S., Blinn K., Liu M., Liu Z., (2009), "Enhanced sulfur and coking tolerance of a mixed ion conductor for SOFCs: $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{-XYb}_{x}\text{O}_{3-\delta}$ ", *Science*, 326 (5949), 126.
- [58] Kwon OH., Choi GM., (2006), "Electrical conductivity of thick film YSZ", *Solid State Ionics*, 177 (35-36), 3057-3062.
- [59] Petrovsky V., Suzuki T., Jasinski P., Petrovsky T., Anderson HU., (2004), "Low-temperature processing of thin-film electrolyte for electrochemical devices", *Electrochemical and Solid State Letters*, 7 (6), A138.
- [60] Wachsman E., Ishihara T., Kilner J., (2014), "Low-temperature solid-oxide fuel cells", *Mrs Bulletin*, 39 (9), 773-779.
- [61] Sarikaya A., Petrovsky V., Dogan F., (2013), "Development of the anode pore structure and its effects on the performance of solid oxide fuel cells", *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (24), 10081-10091.

ÖZGEÇMİŞ

Tuğçe UCUN 2018 yılında Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünden mezun olmuştur. Aynı yıl Gebze Teknik Üniversitesi'nde Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans eğitime başlamıştır. Tez çalışması boyunca TÜBİTAK tarafından “1001- Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Programı” 118M410 numaralı proje kapsamında desteklenmiş olup proje asistanlığı yapmıştır. 2020 yılından itibaren Gebze Teknik Üniversitesi'nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.