

**T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİ İÇİN BİZMUT OKSİT İÇEREN
KOMPOZİT ELEKTROLİTLERİN ÜRETİLMESİ VE
KARAKTERİZASYONU**

**SELMA NUR BÜYÜKGÖZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

GEBZE

2023

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİ İÇİN
BİZMUT OKSİT İÇEREN KOMPOZİT
ELEKTROLİTLERİN ÜRETİLMESİ VE
KARAKTERİZASYONU

SELMA NUR BÜYÜKGÖZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
DOÇ. DR. ALİGÜL BÜYÜKAKSOY

GEBZE
2023

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

FABRICATION AND CHARACTERIZATION
OF BISMUTH OXIDE CONTAINING
COMPOSITE ELECTROLYTES FOR SOLID
OXIDE FUEL CELLS

SELMA NUR BÜYÜKGÖZ

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

THESIS SUPERVISOR
ASSOC. PROF. DR. ALİGÜL BÜYÜKAKSOY

GEBZE

2023



YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 12/01/2023 tarih ve 2023/03 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 23/01/2023 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Selma Nur Büyükgöz'ün tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Aligül Büyükaksoy

ÜYE

: Prof. Dr. Yahya Kemal Tür

ÜYE

: Dr. Öğr. Üyesi Derya Kırsever

ONAY

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

ÖZET

Katı oksit yakıt hücreleri (KOYH) kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine çeviren ve fosil yakıtlı kaynaklarla çalışan sistemlere göre çevre dostu olan cihazlardır. Yüksek verimlilikle (yaklaşık %80) çalışan KOYH cihazları, yüksek çalışma sıcaklıkları (800-1000 °C) sebebiyle yaygınlaşamamıştır. Yüksek çalışma sıcaklıkları kimyasal ve mikroyapısal bozunmalara bağlı olarak performans kayıplarına ve stabilite sorunlarına sebep olur. Bu problemlerin önüne geçebilmek için KOYH çalışma sıcaklıklarının ≤ 700 °C'ye düşürülmesi literatürdeki yaygın yaklaşımlardan birisidir. Bu amaca ulaşılabilmesi için KOYHların toplam direncinin düşük sıcaklarda dahi belirli bir seviyenin altında olması gerekmektedir. Bunun için yüksek iyonik iletkenlik gösteren yeni elektrolit malzemelerin geliştirilmesi gerekmektedir.

KOYH elektroliti olarak genellikle itriya ile kararlaştırılmış zirkonya (YSZ) kullanılmaktadır. Bu çalışma kapsamında, yüksek kimyasal kararlılığa sahip YSZ ve yüksek iyonik iletkenliğe sahip itriya ile katkılanmış bizmut oksit (YDB) kullanılarak infiltrasyon yöntemiyle YDB-YSZ kompozit elektrolitler üretilecektir. KOYH için infiltrasyon yöntemiyle kompozit elektrolit üretimi ilk kez bu çalışma kapsamında gerçekleşecektir. Üretilen YDB-YSZ kompozit elektrolitlerin YSZ'ye göre daha yüksek iyonik iletkenlik göstermesi ve sinterleme sıcaklığının düşürülmesi beklenmektedir. Bunlara bağlı olarak da KOYH verimliliğinin iyileşmesi hedeflenmektedir.

İnfiltrasyon yöntemiyle üretilen YDB-YSZ kompozit elektrolitlerin kristal yapılarını incelemek için x-ışınları kırınımı (XRD), mikroyapı analizlerini gerçekleştirmek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve elektrokimyasal davranışlarını incelemek için empedans spektroskopisi (EIS) yöntemleri kullanılacaktır.

Anahtar kelimeler: Katı Oksit Yakıt Hücresi, Kompozit Elektrolit, İnfiltrasyon Yöntemi, Elektrokimyasal Performans.

SUMMARY

Solid oxide fuel cells (SOFC) are devices that convert chemical energy directly into electrical energy and are more environmentally friendly than systems working with fossil fuel sources. SOFC devices operating with high efficiency (approximately 80%) could not become widespread due to their high operating temperatures (800-1000 °C). High operating temperatures cause performance losses and stability problems due to chemical and microstructural degradation. In order to prevent these problems, a viable approach is to reduce the operating temperatures of SOFCs down to ≤ 700 °C. By developing new electrolyte materials that can exhibit high ionic conductivity even at lower operating temperatures may yield reduced temperature SOFC operation.

Yttria-stabilized zirconia (YSZ) is generally used as the SOFC electrolyte. In this study, using the chemically stable YSZ and the fast ion conductor yttria doped bismuth oxide (YDB), we propose to fabricate YDB-YSZ composite electrolytes. Composite electrolyte fabrication will be realized by the infiltration method for the first time in the literature. It is expected that the YDB-YSZ composite electrolytes to be produced will show higher ionic conductivity than YSZ and the sintering temperature will be lowered. Accordingly, it is aimed to improve the efficiency of SOFC.

X-ray diffraction (XRD) methods will be used to examine the crystal structures of YDB-YSZ composite electrolytes produced by infiltration method, scanning electron microscopy (SEM) to perform microstructure analysis and impedance spectroscopy (EIS) methods to examine their electrochemical behavior.

Key Words: Solid Oxide Fuel Cell, Composite Electrolyte, Infiltration Method, Electrochemical Performance.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, her konuda desteğini gösteren değerli danışmanım Doç. Dr. Aligül Büyükaksoy'a,

Çalışmanın her sürecinde destek sağlayan, birlikte çalışma fırsatı bulduğum laboratuvar arkadaşlarıma,

Aldığım her kararda en büyük destekçim ve bu hayattaki en büyük şansım olan sevgili aileme,

Teşekkür ederim.



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLOLAR DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. KATI OKSİT YAKIT HÜCRESİ	3
2.1. Katı Oksit Yakıt Hücresi Çalışma Prensibi	3
2.2. Katı Oksit Yakıt Hücresi Bileşenleri	5
2.2.1. Anot	5
2.2.1. Katot	5
2.2.1. Elektrolit	6
3. KATI OKSİT YAKIT HÜCRESİ PROBLEMLERİ	9
4. DÜŞÜK SICAKLIKTA ÇALIŞAN KOYHların ELDESİ İÇİN LİTERATÜRDE ÖNERİLEN YAKLAŞIMLAR	10
4.1. Elektrot Optimizasyonu	10
4.2. Elektrolit Optimizasyonu	10
4.3. Bu Çalışmanın Amacı	14
5. DENEYSEL	16
5.1. Kompozit Elektrolitlerin Üretimi	16
5.2. Kristal Yapı ve Mikroyapı Karakterizasyonu	17
5.3. Elektriksel ve Elektrokimyasal Karakterizasyonu	19
6. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	23
6.1. Numune Üretimi	23
6.2. Kristal Yapı ve Mikroyapı Analizleri	25
6.3. Numunelerin Yoğunluğunun Belirlenmesi	37

6.4. Elektrokimyasal ve Elektriksel Analizler	42
7. SONUÇ	51
KAYNAKLAR	53
ÖZGEÇMİŞ	58
EKLER	59



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Açıklamalar

Kısaltmalar

S	: Siemens
kHz	: Kiloherzt
mHz	: Milihertz
σ	: İletkenlik
E	: Potansiyel
E ⁰	: Standart Potansiyel
F	: Faraday sabiti
R	: İdeal Gaz Sabiti
n	: Elektron Sayısı
P _i	: Reaksiyon Elemanlarının Kısmi Basıncı
T	: Sıcaklık
EDS	: Enerji Dağılımlı X-ışını spektroskopisi
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
ESB	: Erbia katkılı bizmut oksit
GDC	: Gadolinum katkılı ceria
KOYH	: Katı Oksit Yakıt Hücresi
LSC	: Lantan stronsiyum kobaltit
LSGM	: Stronsiyum ve magnezyum katkılı lantanum gallat
LSM	: Stronsiyum katkılı lantanyum manganez oksit
OCV	: Açık devre potansiyeli
SDC	: Samaryum katkılı seryum oksit
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu
XRD	: X-ışını Kırınımı
YDB	: İtriyum katkılı bizmut oksit
YSZ	: İtriyum dengeli zirkonya

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
1.1: 2016 yılı sonu itibari ile dünya genelinde birincil enerji tüketim oranları.	1
2.1: Katı oksit yakıt hücresi şematik gösterimi.	4
2.2: KOYH elektrolitlerinin sıcaklığa bağlı iletkenlik değişimi.	6
2.3: YSZ kristal yapısı.	7
4.1: Saf Bi ₂ O ₃ faz dönüşümleri.	12
4.2: ESB-YSZ kompozit elektrolitin için önerilen tasarımının şematik gösterimi.	14
4.3: İnfiltrasyon yönteminin şematik gösterimi.	15
5.1: SEM analizi için epoksi kalıpta hazırlanan numuneler.	18
5.2: Nyquist diyagramı.	19
5.3: a. Simetrik bir yarı hücrenin şematik görüntüsü, b. kontak yapılmış simetrik yarı hücre görseli, c. kontak yapılmış numunenin simetrik yarı hücrenin numune tutucuya bağlanmış görseli.	21
5.4: OCV ölçümü için simetrik yarı hücrenin alümina tüp üzerine yerleştirilmiş görseli.	22
6.1: (a) 1200°C sinterlenen iskelet, (b) 1150°C sinterlenen iskelet, (c) 1100°C sinterlenen iskelet.	23
6.2: İnfiltrasyona bağlı YDB kütle artış grafiği	24
6.3: İkincil sinterleme sıcaklığı 900°C olan numunelerin kristal yapı analizi.	27
6.4: İkincil sinterleme sıcaklığı 1000°C olan numunelerin kristal yapı analizi.	28
6.5: İkincil sinterleme sıcaklığı 1100°C olan numunelerin kristal yapı analizi.	29
6.6: İkincil sinterleme sıcaklığı 1150°C olan numunelerin kristal yapı analizi.	30

6.7:	(a1)-(a2) 1200-7YDB-900, (b1)-(b2) 1150-8YDB-900, (c1)-(c2) 1150-12YDB-900, (d1)-(d2) 1100-13YDB-900 numunelerine ait mikroyapı görüntüleri.	32
6.8:	(a1)-(a2) 1200-6YDB-1000, (b1)-(b2) 1150-8YDB-1000, (c1)-(c2) 1100-13YDB-1000 numunelerine ait mikroyapı görüntüleri.	34
6.9:	(a1)-(a2) 1200-5YDB-1100, (b1)-(b2)1150-8YDB-1100, (c1)-(c2) 1150-10YDB-1100 numunelerine ait mikroyapı görüntüleri.	35
6.10:	(a1)-(a2) 1150-8YDB-1150, (b1)-(b2) 1150-10YDB-1150, (c1)-(c2) 1150-12YDB-1150 numunelerine ait mikroyapı görüntüleri.	36
6.11:	(a1)-(a2) 1200-7YDB-900, (b1)-(b2)1150-8YDB-900, (c1)-(c2) 1150-12YDB-900, d1-d2) 1100-13YDB-900 numunelerinin mikroyapı ve yoğunluk belirlenmesi için Image-J görüntüleri.	38
6.12:	(a1)-(a2) 1200-6YDB-1000, (b1)-(b2)1150-8YDB-1000, (c1)-(c2) 1100-13YDB-1000 numunelerinin mikroyapı ve yoğunluk belirlenmesi için Image-J görüntüleri.	39
6.13:	(a1)-(a2) 1200-5YDB-1100, (b1)-(b2) 1150-8YDB-1100, (c1)-(c2) 1150-10YDB-1100 numunelerinin mikroyapı ve yoğunluk belirlenmesi için Image-J görüntüleri.	40
6.14:	(a1)-(a2) 1150-8YDB-1150, (b1)-(b2) 1150-10YDB-1150, (c1)-(c2) 1150-12YDB-1150 numunelerinin mikroyapı ve yoğunluk belirlenmesi için Image-J görüntüleri.	41
6.15:	(a) Üretilen YDB-YSZ kompozit simetrik yarı hücrelerin 600°C’de elde edilen nyquist diyagramları, (b) YDB-YSZ kompozitlerin 600°C’de elektrolit dirençleri.	44
6.16:	(a) Üretilen YDB-YSZ kompozit simetrik yarı hücrelerin 700°C’de elde edilen Nyquist diyagramları, (b) YDB-YSZ kompozitlerin 700°C’de elektrolit dirençleri.	45
6.17:	Sıcaklığa bağlı iletkenlik değişim grafiği	48
6.18:	Sıcaklığa bağlı OCV değişim grafiği	49
6.19:	Uzun Süreli OCV değişim grafiği.	50

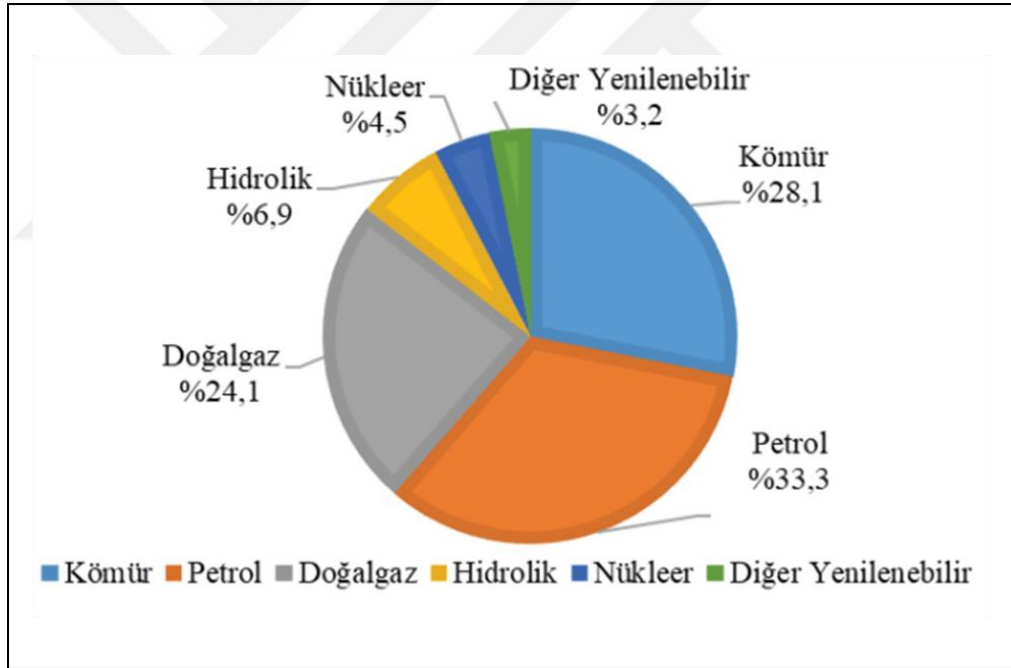
TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
6.1: Numunelerin kodlanması.	25
6.2: İkincil sinterleme sıcaklığı ve mol% YDB/(YSZ+YDB) oranına bağlı olarak tespit edilen fazlar.	31
6.3: Numunelerin Yüzdesel Porozite ve Yoğunluk Değerleri.	42



1. GİRİŞ

Dünya üzerinde artan insan nüfusu ile birlikte, enerji ihtiyacı da buna bağlı olarak artmaktadır. Artan enerji ihtiyacının karşılanması için kullanılan enerji kaynaklarının büyük bir çoğunluğu fosil yakıtlı kaynaklar oluşturmaktadır. Şekil 1.1'de 2016 yıl sonu itibari ile Dünya genelindeki enerji tüketim oranlarında fosil yakıtlı kaynakların kullanımdaki çarpıcı fazlalığı dikkat çekmektedir [1]. Diğer yandan, sürekli olarak artan enerji tüketimine bağlı olarak fosil yakıt rezervlerinin bir gün tükeneceği bilinmektedir [2]. Ayrıca fosil yakıtların kullanımında CO₂ gibi zararlı gaz salınımlarının olduğu bilinmektedir. Bu da iklim değişikliği ve küresel ısınma gibi problemlere sebep olmaktadır. Bilinen bu dezavantajlar nedeniyle yenilenebilir enerji ve temiz enerji dönüşüm çalışmaları önem kazanmaktadır.



Şekil 1.1: 2016 yılı sonu itibari ile dünya genelinde birincil enerji tüketim oranları.

Karbon içeren gaz emisyonun azaltılması ve hidrokarbon yakıtların daha az kullanılabilmesi açısından katı oksit yakıt hücreleri (KOYH) yüksek potansiyele sahip bir teknolojidir. KOYHlar kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine çeviren cihazlardır [3,4]. KOYH çevresel ve yüksek verimli enerji üretimi için yeni avantajlar sunmasıyla beraber temiz bir enerji kaynağı olması sebebiyle önemli bir alternatiftir. Ancak bilinen bu avantajlara rağmen yüksek çalışma sıcaklıklarına (800-1000 °C)

sahip olması bu cihazların ticarileşmesinin önünde büyük bir engeldir. Çünkü yüksek çalışma sıcaklıkları beraberinde mikroyapısal ve kimyasal bozunmaları da getirmektedir. Örneğin, KOYHlerinde yaygın kullanılan Ni-YSZ kompozit anotlarında yüksek sıcaklıklarda uzun süreli kullanıma bağlı Ni partiküllerinde kabalaşma ve buna üçlü faz sınırı bölgelerinde kısalma gözlenir. [5]. Bu bozunmalar sebebiyle uzun süreli stabilite sağlanamaz ve buna bağlı olarak performans kayıpları yaşanır [6].

Bu tez kapsamında katı oksit yakıt hücreleri için infiltrasyon yöntemiyle kompozit elektrolitler üretilerek, elektrolitlerin uzun süreli çalışma koşullarında stabilitesini koruması ve yüksek iyonik iletkenlik elde edilmesi hedeflenmiştir. Bu doğrultuda itriya katkılı bizmut oksit (YDB) ve itriya ile kararlaştırılmış zirkonya (YSZ) kompozit elektrolitleri araştırılmıştır.

2. KATI OKSİT YAKIT HÜCRESİ

Katı oksit yakıt hücreleri anot ve katot olmak üzere iki elektrot ve bir elektrolitten oluşan, kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren cihazlardır. KOYH, yüksek verimlilikle (yaklaşık %80) çalışmasına rağmen, yüksek çalışma sıcaklıklarına (800-1000 °C) sahip olması ve uzun süreli kullanımlarda stabilite problemi gibi dezavantajlara sahiptir. Çevre dostu olan bu cihazlar, sahip olduğu dezavantajlar sebebiyle henüz ticarileşememiştir [7]. KOYH kullanımının yaygınlaşabilmesi ve dezavantajlarının giderilmesi için, yüksek sıcaklıkta çalışan malzemeler geliştirme, yüksek maliyet ve stabilite sorununu çözme ile ilgili çalışmalar devam etmektedir.

2.1. Katı Oksit Yakıt Hücresi Çalışma Prensibi

KOYH'nde gerçekleşen kimyasal reaksiyon, hidrojenin yükseltgenmesi ile kendiliğinden başlar. Bunun temel sebebi anot tarafından gerçekleşen hidrojen gazı girişi ve katot tarafından gerçekleşen oksijen gazı girişinden kaynaklı anot ve katotta oluşan kısmi basınç farkıdır. Kısmi basınçların farkı Nernst denklemine (2.1) göre bir potansiyel oluşturur [8].

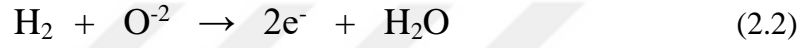
Nernst denklemi;

$$E = E^0 \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left(\frac{p_{H_2} p_{O_2}^{1/2}}{p_{H_2O}} \right) \quad (2.1)$$

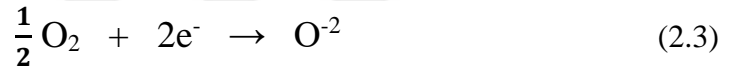
- **E**: Potansiyel
- **E⁰**: Standart potansiyel
- **R**: İdeal gaz sabiti (8,314 J/mol.K)
- **n**: Elektron sayısı (1,6×10⁻¹⁹ C)
- **F**: Faraday sabiti (96.485 J/V.mol)
- **pi**: Reaksiyon elemanlarının kısmi basıncı

Katı oksit yakıt hücresinin çalışma prensibi Şekil 2.1’de gösterilmektedir. Hücreye anot tarafından hidrojen gazı girişi, katot tarafından ise oksijen gazı girişi olur. Anotta hidrojenin oksitlenmesi gerçekleşir, elektron ve su molekülü açığa çıkar. Elektronlar hücrenin dış devresini takip ederek elektrik akımı oluşturur. Katotta ise oksijenin indirgenmesi gerçekleşir. Dış devre yardımıyla anottan gelen elektronlar katota ulaşarak oksijen gazını oksijen iyonuna dönüştürür. Oksijen iyonları elektrolit yardımıyla anota ulaşır ve tekrardan yakıtın oksitlenmesi gerçekleşir. Dış devre bağlantıları ile bu döngü sürekli olarak meydana gelir. Bu şekilde tamamlanan elektrokimyasal reaksiyon ile hücreden yalnızca su molekülü açığa çıkar.

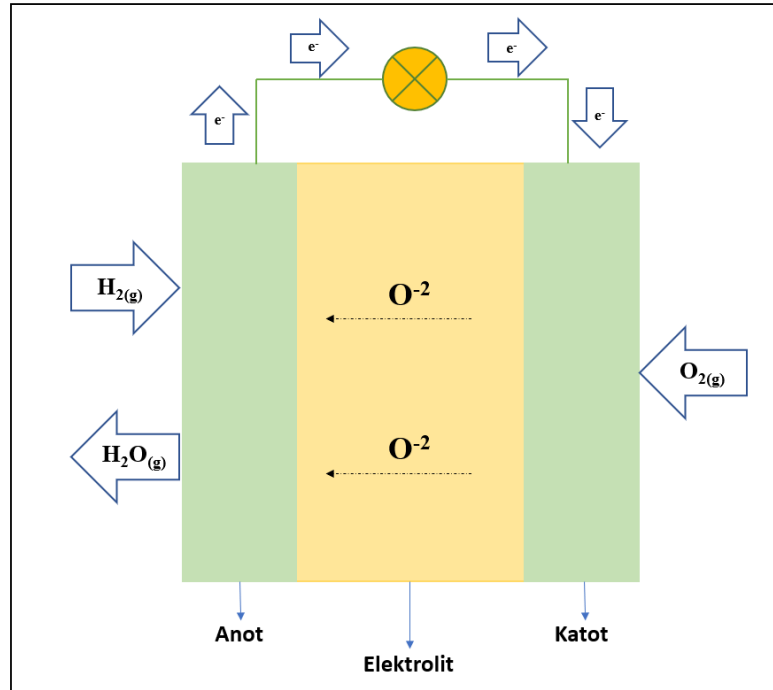
Anot;



Katot;



Sonuç olarak, anot bölgesinde hidrojenin oksitlenmesiyle su molekülü oluşur (2.2) ve katot bölgesinde ise oksijen gazı, oksijen iyonuna (O^{-2}) indirgenir (2.3).



Şekil 2.1: Katı oksit yakıt hücresi şematik gösterimi.

2.2 Katı Oksit Yakıt Hücresi Bileşenleri

KOYH'nin temel bileşenleri olan anot, katot ve elektrolitin her biri için gerektirdiği özellikleri karşılayan malzeme seçimi yapılması önemlidir. Ancak hepsinin gerektirdiği ortak özellikler de vardır. Bunların en temeli olarak, KOYH sistemlerinin yüksek sıcaklıkta çalışması gerektiği için yüksek sıcakta kimyasal kararlılığa sahip, mümkün olduğunca düşük maliyetli malzemeler seçilmelidir [9].

2.2.1. Anot

Katı oksit yakıt hücrelerinde anot, yakıt ve elektrolitten gelen oksijen iyonlarının reaksiyona girdiği, yani yakıtın oksitlendiği bölgedir. Anotta gaz geçişini sağlamak için gözenekli mikroyapıya sahip olması gerekir. Yakıtın oksidasyonunun kolaylıkla gerçekleşebilmesi için yüksek elektrokatalitik aktivite gerekir. Bunun dışında bu elektrodun oksijen iyonlarının yakıtla buluşabilmesi için iyonik iletkenlik ve elektronların toplanabilmesi için elektronik iletkenlik özelliklerini de karşılaması beklenir [10].

KOYHlarda anot elektrodu olarak Ni- itriya ile kararlaştırılmış zirkonya (YSZ) kompoziti günümüzde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ni-YSZ kompozitinde, nikel anot reaksiyonu için elektokatalizör görevi yapar ve anotta üretilen elektronların iletimini sağlar. YSZ ise oksijen iyonlarının nikel-gaz ara yüzeyine iletilmesini sağlar [11,12].

2.2.2. Katot

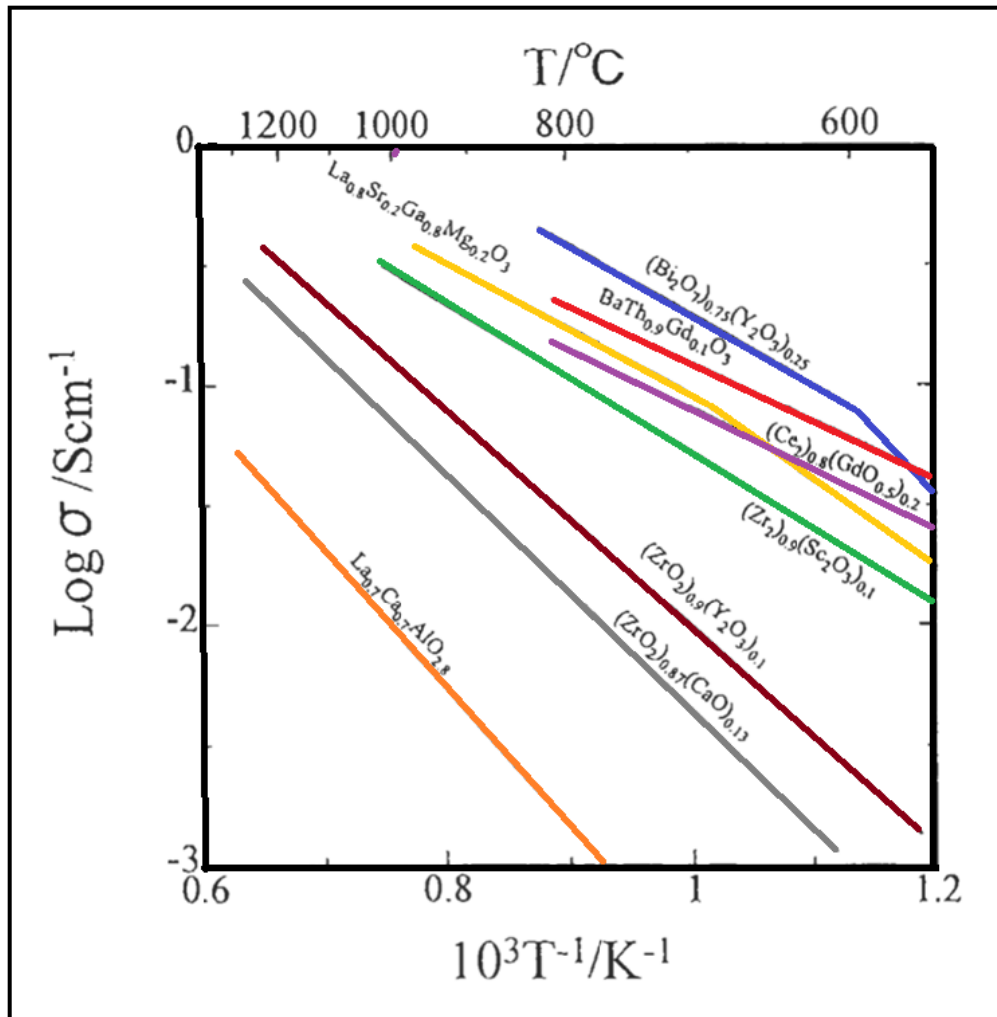
Katı oksit yakıt hücrelerinde oksijen indirgenmesinin gerçekleştiği kısım katottur. Katotta oksijen indirgenmesi gerçekleştiği için yüksek katalitik aktiviteye sahip olması gerekir [13]. Oksijen gazının iletimini sağlamak için gözenekli yapıda olmalıdır. Bunun dışında katot için seçilen malzemenin yüksek iyonik iletkenlik ve yüksek elektriksel iletkenlik özelliklerini karşılaması gerekir [14].

Katot malzemesi olarak genellikle, SrO katkılı LaMnO_3 (LSM), SrO katkılı LaCoO_3 (LSC) gibi ABO_3 formundaki perovskit yapılar tercih edilir [15]. Günümüzde

LSM-YSZ gibi kompozit elektrolitler de tercih edilmektedir [16]. LSM-YSZ kompozitindeki YSZ iyonik iletkenliği sađlamaktadır.

2.2.3. Elektrolit

Katı oksit yakıt hücresi elektrolitlerinin maksimum performansa sahip olması ve elektrotlar arasındaki gaz geçişini engellemek için yüksek yoğunluğa sahip olması gerekir. Yüksek iyonik iletkenlik ve düşük elektronik iletkenlik sergileyen malzemeler elektrolit için tercih edilir [17]. Yükseltgeyici ve indirgeyici koşullarda da kararlı davranması önemli bir parametredir.

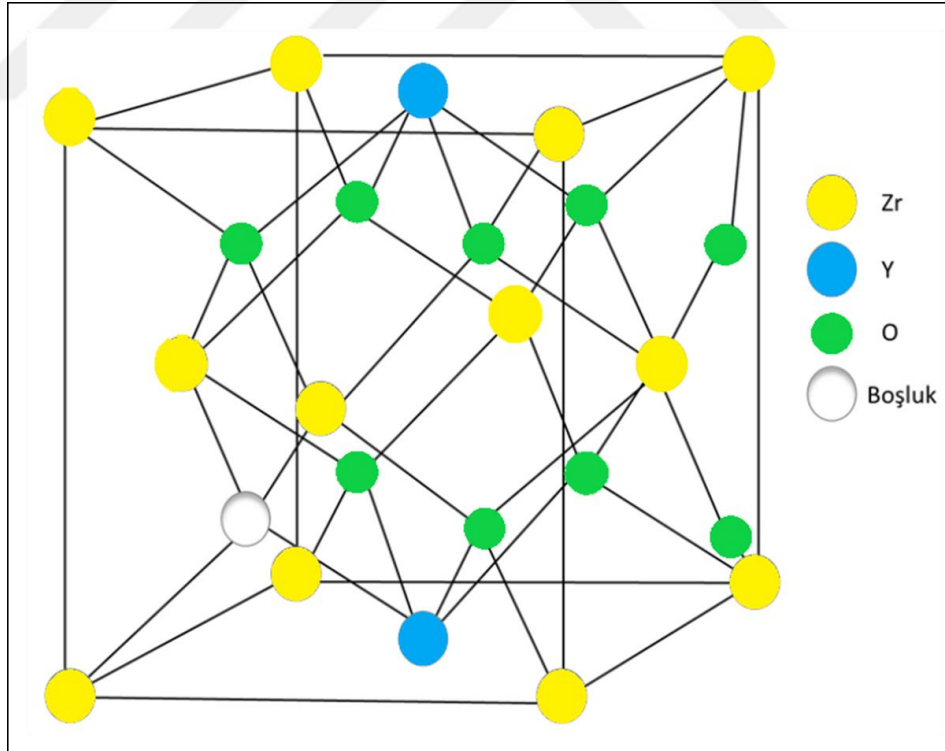


Şekil 2.2: KOYH elektrolitlerinin sıcaklığa bağlı iletkenlik değişimi.

Şekil 2.2'deki grafikte farklı elektrolit malzemelerin sıcaklığa bağlı iletkenlik değişimi verilmiştir. Grafikte en yüksek iletkenlik değerine itriya ile katkılandırılmış bizmut oksit (YDB) elektroliti sahip olmasına rağmen, bu elektrolitler kararlı olmadığı için yaygın olarak kullanılmamaktadır [18, 19]

Gadolinum katkılı ceria (GDC), indirgenen sıcaklıklarda yüksek iyon iletkenliğine sahip olmasına rağmen indirgeyici atmosferde Ce^{4+} iyonunun Ce^{3+} iyonuna dönüşme eğilimi elektrolitin elektronik iletkenlik özellik göstermesine neden olur [20].

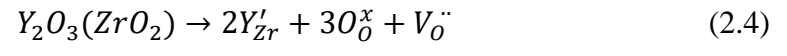
Günümüzde ise yaygın olarak kullanılan elektrolitler itriya ile kararlaştırılmış zirkonya (YSZ) elektrolitlerdir [21]. YSZ elektrolitler KOYH elektrolitleri için beklenen tüm özellikleri karşılamaktadır. Zirkonyanın florite kristal yapısından kaynaklı olarak iyonik iletkenlik gösterir. Zr^{4+} iyonlarıyla Y^{3+} iyonları yer değiştirerek oksijen boşluğu yaratırlar ve oksijen iyonu iletimi perovskite kafesin tetrahedral kısımdaki boşluklar arasında gerçekleşir. Şekil 2.3'te YSZ'nin kristal yapısı şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.3: YSZ kristal yapısı.

+4 değerlikteki Zr iyonunun, +3 değerlikteki Y iyonuyla yer değiştirmesine bağlı olarak bozulan yük dengesinin sağlanması için iyonik iletkenliğe katkıda

bulunacak oksijen boşlukları ($VO^{\cdot\cdot}$) oluşmasını ifade eden Kröger-Ving notasyonu (2.4) de gösterilmiştir [22].



3. KATI OKSİT YAKIT HÜCRESİ PROBLEMLERİ

KOYH, çevre dostu ve yüksek verimliğe sahip cihazlar olmasına rağmen dezavantajları sebebiyle henüz ticarileşememiştir. KOYH avantajlarından kaynaklı son yıllarda bu sistemler ile ilgili yapılan çalışmalar artmıştır. Bu noktada en önemli problem ise KOYHlerinin yüksek çalışma sıcaklıklarına sahip olmasıdır. Yüksek çalışma sıcaklıkları, elektrotlarda mikroyapı bozunması [5,23,24], elektrot/elektrolit ara yüzeylerinde istenmeyen fazların oluşması [25,26], hava elektrotlarında faz segregasyonu [27,28], akım toplayıcı arabağlantı çeliklerinin oksidasyonu [29,30,31] gibi olaylara ve dolayısıyla performans kaybına sebep olmaktadır.

Çalışma sıcaklığının yüksek olmasının en önemli sebebi ise iyon geçirgenliğinin sıcaklık arttıkça eksponansiyel olarak artmasından kaynaklanmaktadır. KOYH üzerine gerçekleştirilmekte olan çalışmaların büyük bölümü çalışma sıcaklıkları düşürülürken hücre performansında kayıp yaşanmamasını amaçlamaktadır [32].

Bu çalışma kapsamında katı oksit yakıt hücresi çalışma sıcaklığının düşürülerek performansın artırılması için düşük sıcaklıkta dahi yüksek iyonik iletkenlik gösterebilecek elektrolitlerin geliştirilmesi hedeflenmektedir. Elektrolitin direncini azaltarak, buna bağlı olarak yakıt hücresinin toplam direncinin azaltılması amaçlanmaktadır. Bunun için yüksek iyonik iletkenliğe sahip olan YDB elektrolitleri ve yüksek stabiliteye sahip olan YSZ elektrolitleri kullanılarak YDB-YSZ kompozit elektrolitleri üretilerek, elektrokimyasal davranışları araştırılmıştır.

4. DÜŞÜK SICAKLIKTA ÇALIŞAN KOYH'LARIN ELDESİ İÇİN LİTERATÜRDE ÖNERİLEN YAKLAŞIMLAR

4.1. Elektrot Optimizasyonu

KOYHlarda genellikle elektrotlar elektrokatalizör – iyonik iletken kompozit malzemelerinden meydana gelir. Elektrokatalizör – iyonik iletken – gaz (gözenek) fazlarının kesiştiği çizgi olan üçlü faz sınırında da elektrokimyasal reaksiyonlar meydana gelir. Yüksek sıcaklıklarda uzun süreli çalışma sırasında parçacıkların kabalaşma eğilimi göstermesi sebebiyle, üçlü faz sınırlarında kısılma ve performans kaybı meydana gelir. Bunun aşılması için çalışma sıcaklıklarının – performans kaybı olmadan - 700 °C'nin altına indirilmesi amaçlanmıştır. Bunun için de geleneksel üretim yöntemi olan elektrokatalizör ve iyonik iletken fazların tozlarının karıştırılarak birlikte sinterlenmesi yaklaşımı terk edilmiş ve alternatif yöntemlere yönelinmiştir.

Örneğin; $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ (LSCF) - $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.95-\delta}$ (SDC) kompozit katotları infiltrasyon yöntemiyle üretilmiştir. Gözenekli LSCF katotlarına infiltrasyon yöntemi yardımıyla SDC kaplanır. Üretilen LSCF-SDC kompozit katotu 650 °C'de 0,44 $\Omega.cm^2$ değerinde polarizasyon direnci sergilemektedir. Bu değer de infiltrasyon yapılmayan LSCF katotun polarizasyon direncinin yaklaşık yarısı kadardır. [33]

Literatürde metal organik biriktirme yöntemiyle $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$ (LSC) üretilerek ince film katotlar incelenmiştir. Bu yöntem ile ~17 nm ortalama tane boyutuna ve yüksek gözenekli (%45) sahip katotlar üretilmiştir. Bu sayede oksijen yüzey değişimi için büyük yüzey alanı sağlanmıştır. Katot mikroyapısının elektrokimyasal özellikler için etkisi araştırılmış ve 600 °C'de 0,023 $\Omega.cm^2$ değerinde polarizasyon direnci sergilediği gözlenmiştir. [34]

4.2. Elektrolit Optimizasyonu

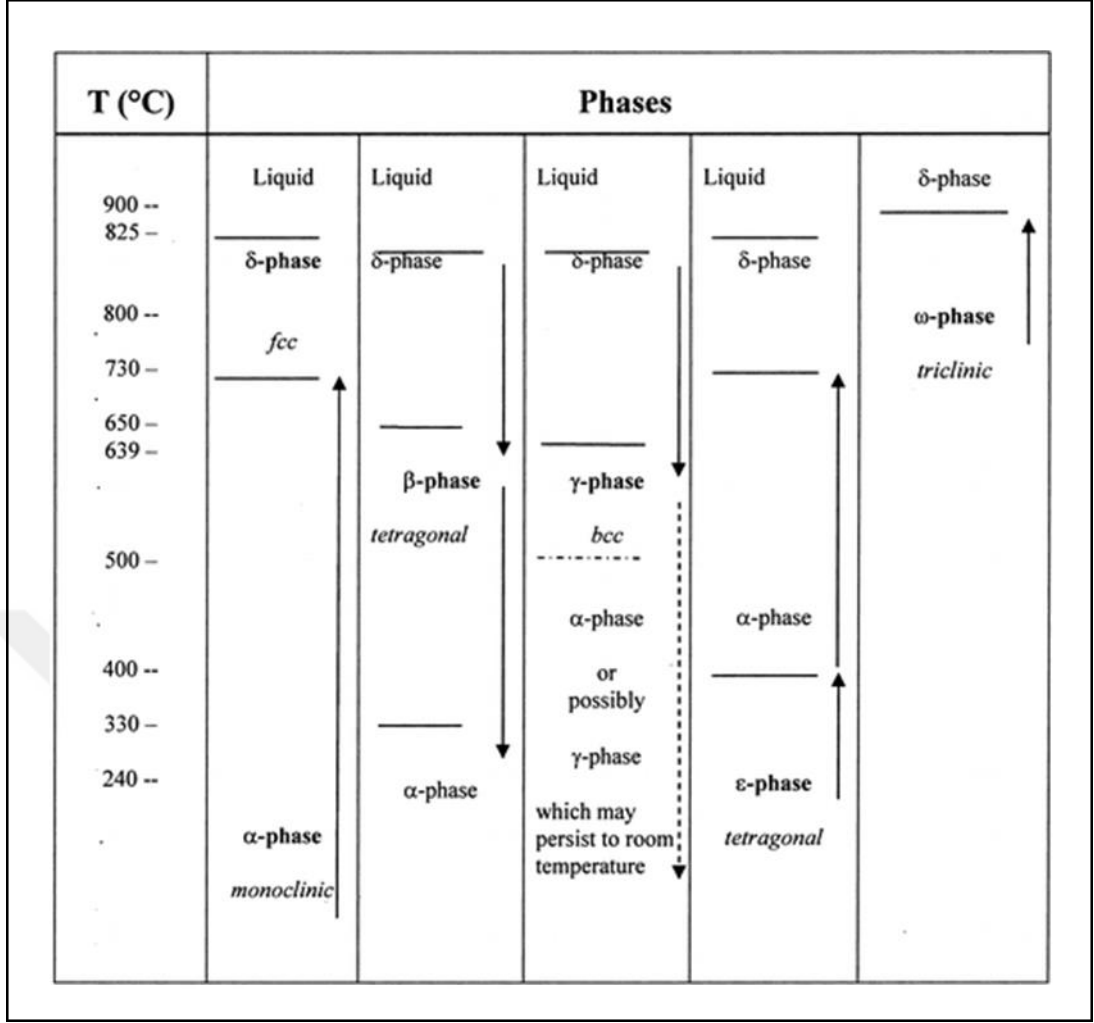
YSZ elektrolitler, KOYH elektrolitlerinden beklenen tüm özellikleri karşıladığı için yaygın olarak kullanılsa da bu sistemlerin çalışma sıcaklığını düşürmek ve dolayısıyla kullanımını yaygınlaştırmak için yeterli değildir. KOYHların

ticarileşebilmesi için, elektrolitlerin de iyonik iletkenliğinin artması, sinterleme sıcaklığının düşürülmesi amacıyla gerçekleştirilen çalışmalar devam etmektedir.

Düşük sıcaklıklarda çalışması için geliştirilen stronsiyum ve magnezyum katkılı lantanum gallat (LSGM) elektrolitler 800°C'de 0.16 S/cm değerine sahiptir ve YSZ elektrolitlere göre yaklaşık 4 kat daha fazla iyonik iletkenlik sergiler [35]. Ancak sahip olduğu bazı problemler nedeniyle LSGM elektrolitler yaygın kullanılamamaktadır. Bu problemleri; Ni bazlı kompozit anotlarda Ni ile kolayca reaksiyona girmesi, yoğunlaştırılmasının zor olması, yüksek maliyet ve üretimde Ga uçuculuğu olarak sıralayabiliriz [36,37,38].

Düşük sıcaklıkta çalışan KOYH için kübik yapıdaki bizmut oksit elektrolitler de önemli bir alternatiftir. Flüorit yapıdaki bizmut oksit (δ - Bi₂O₃) YSZ'den yaklaşık 150 kat daha yüksek iyonik iletkenlik gösterir [39]. Saf bizmut oksit kübik flüorit dışında; monoklinik (α - Bi₂O₃), tetragonal (β - Bi₂O₃), hacim merkezli kübik (γ -Bi₂O₃), triklinik (ω - Bi₂O₃) ve ortorombik (ϵ -Bi₂O₃) kristal yapılara da dönüşebilir [40]. Saf Bi₂O₃ faz dönüşüm koşulları Şekil 4.1'de şematik olarak gösterilmiştir [41].

α - Bi₂O₃ fazı oda sıcaklığında kararlı halde bulunurken, δ - Bi₂O₃ fazı ise yüksek sıcaklıklarda kararlıdır. β - Bi₂O₃ ve γ - Bi₂O₃ fazları ise ara sıcaklıklarda oluşan ve düşük sıcaklıklarda α - Bi₂O₃ fazına dönüşen kararsız fazlardır. ϵ - Bi₂O₃ ve ω - Bi₂O₃ fazlar ile ilgili çok fazla bilgi yoktur. [41] Ergime sıcaklığı 824 °C olan saf α - Bi₂O₃ fazı yaklaşık 729 °C' ye kadar ısıtıldığında yüksek sıcaklıkta kararlı davranan δ - Bi₂O₃ fazına dönüşür ve oluşan faz erime noktasına kadar kararlı davranır. 729 °C'de meydana gelen δ - Bi₂O₃ fazı oda sıcaklığına soğutulursa yaklaşık 650 °C'de β - Bi₂O₃ fazına ve yaklaşık 639 °C civarında ise γ - Bi₂O₃ fazına dönüşür. β - Bi₂O₃ ve γ - Bi₂O₃ fazları da daha düşük sıcaklıklara kadar soğutulursa, yaklaşık 500 °C civarında tekrar α - Bi₂O₃ fazına dönüşür. [42]



Şekil 4.1: Saf Bi₂O₃ faz dönüşümleri.

Bi₂O₃ yüksek sıcaklıklarda oksijen iyonu iletkenliği sergilemektedir, ancak faz kararlılığını koruyamadığı için tercih edilmemektedir. Yüksek sıcaklıkta (730 °C - 825 °C) kararlı davranan δ - Bi₂O₃ fazı, katkılama yapılarak oda sıcaklığında da kararlı hale getirilebilir. Literatürde katkılı Bi₂O₃ elektrolitler ve davranışları araştırılmıştır.

Literatürde itriya ile stabilize edilmiş bizmut oksitin davranışını incelemek için, bizmut oksite %22-%31,8 mol aralığında itriya katkılanmıştır [43]. %31,8 molden daha az itriya içeren kararlı kübik (δ) fazın 650 °C'de tavlana bağlı hegzagonal faza dönüştüğü, ancak 740 °C'nin üzerinde yine kübik faza dönüştüğü gözlenmiştir. Kübik (δ) fazın uzun süreli tavlama işlemine bağlı kararlı davranmadığı görülmüştür. [43]

Erbia ile katkılanmış bizmut oksitin ((1- x) Bi₂O₃ · x Er₂O₃) 500 saat, 650 °C'de tavlana bağlı davranışı araştırılmıştır. Erbia, x= %17.5 - %45 mol olacak şekilde katkılanmıştır. 650 °C'de tavlama bağlı hegzagonal faza dönüşüm

gerçekleşmektedir. Erbia içeriğinin artmasına bağlı olarak hekzagonal faz miktarının azaldığı gözlenmiş ve kübik fazı koruyabilmek için en az %27,5 erbia miktarına sahip olması gerektiği bulunmuştur. [44]

Yapılan bir çalışmada, farklı sıcaklıklarda sinterlenen YDB elektrolitleri 100 ve 300 saat boyunca 650°C'de ısıya maruz bırakılmıştır. 800°C'de sinterlenen bir numune başlangıçta yalnızca kübik faza sahip iken, 100 saat 650°C ısı işlem sonunda rombohedral fazlar da görünmüştür. 900-1100°C'de sinterlenen numunelerde ise kübik fazın 650 °C'de daha kararlı olduğu tespit edilmiştir [45].

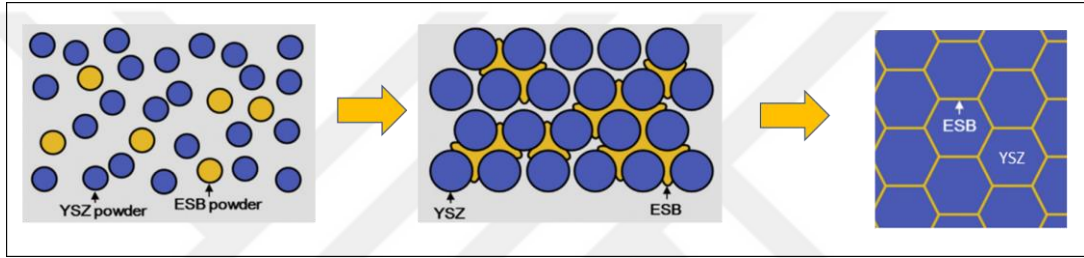
Wachsman vd., Terbiyum ve Tungsten ortak katkılı bizmut oksit elektrolitlerin iletkenlik davranışını incelemiş ve tek katkılamaya göre kıyaslamıştır. $(\text{TbO}_{1.75})_x (\text{BiO}_{1.5})_{1-x}$ ($x = 0.15, 0.20$ ve 0.25) konsantrasyonlarında 15TSB, 20TSB, 25TSB olmak üzere terbiyum katkılı bizmut oksit elektrolitler üretilmiştir. 25TSB, saf kübik fazı ($\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$) sergilerken, 15TSB ve 20TSB numunelerinde kübik ve rombohedral fazlar birlikte gözlenmiştir. $(\text{TbO}_{1.75})_x (\text{WO})_y (\text{BiO}_{1.5})_{1-x-y}$ ($x,y)=(0.08, 0.04), (0.1,0.05)$ konsantrasyonlarında 8T4WSB ve 10T5WSB olmak üzere Terbiyum ve Tungsten ortak katkılı elektrolitler üretilmiştir. 8T4WSB ve 10T5WSB'nin her ikisi de kübik fazı ($\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$) sergiler, ancak 8T4WSB numunesinde küçük empürite pikleri gözlenmiştir. Ortak katkılama ve tek katkılamanın farkını görmek için 500 °C'de iletkenlikleri karşılaştırıldığında, 10T5WSB'nin 0.0634, 25TSB'nin 0.0155 S.cm^{-1} değerlerine sahip olduğu görülmüştür. [46]

Bizmut oksit'in bir diğer problemi ise hidrojen gazı altında metalik Bi'ye indirgenmesidir [47,48]. Bu probleme bir çözüm olarak Bal vd. YDB elektrolitin hidrojen tarafına ince bir YSZ katmanı uygulamış ve indirgenmeyi kısmen önleyebilmiştir [49].

Bir başka yaklaşım ise kompozit elektrolitlerdir, samaryum katkılı serya (SDC)-karbonat karışımına dayalı kompozit elektrolitler burada dikkat çekmektedir. Üretilen SDC tozlarının saflığı iyonik iletkenlik için önemlidir. Ürün saflığını kontrol ederek yüksek homojenliğe sahip katkılı seryum için sol-jel methodu iyi bir alternatiftir. Ancak sol-jel prosesinin hammadde pahalılığı, uzun işlem süresi, kurutma sırasındaki büzülme/çatlama ve jeldeki gözeneklerin varlığı gibi dezavantajlar da bu yöntemin yaygın kullanılmasını engeller. [50]

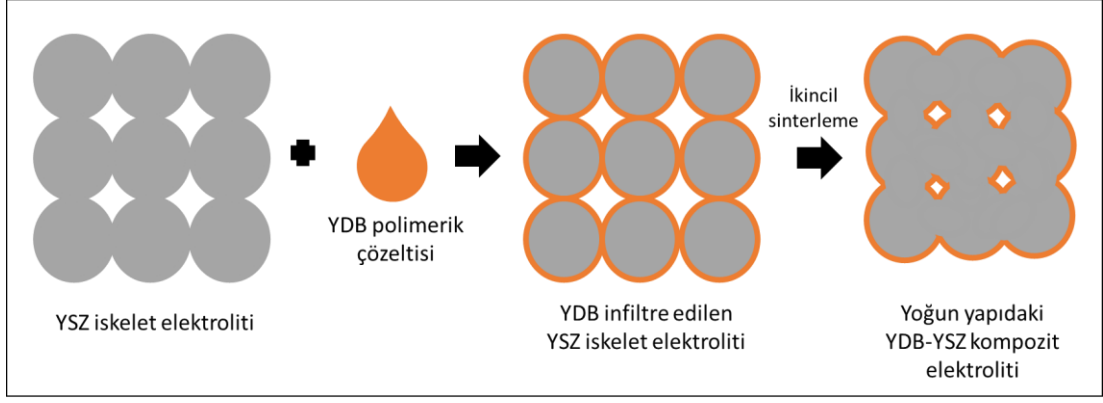
4.3. Bu Çalışmanın Amacı

Yüksek kimyasal kararlılığa sahip YSZ elektrolitlerin elektriksel iletkenliğinin artırılması için bizmut oksit temelli elektrolitlerle kompozit halde üretilmeleri oldukça yenilikçi bir yaklaşımdır. Şimdiye kadar iki çalışma YSZ-ESB kompozit elektrolitlerinin bu tozların karıştırılması ve birlikte sinterlenmesi yöntemiyle üretilmesi ve karakterizasyonu üzerine yoğunlaşmıştır [51, 52] ESB-YSZ kompozit elektrolitin çalışma kapsamında önerilen tasarımının şematik gösterimi Şekil 4.2’de bulunmaktadır. [51] Burada Joh, D.W. vd., ESB’nin sinterleme sırasında ergidiğini ve tane sınırlarında yer aldığını öne sürmüştür [51].



Şekil 4.2: ESB-YSZ kompozit elektrolitin için önerilen tasarımının şematik gösterimi.

Bu çalışmada kompozit YSZ-YDB kompozit elektrolitlerinin birlikte sinterlenmesi yerine infiltrasyon yöntemiyle üretilmesi amaçlanmıştır. Bu yöntemin temelini sıvı YDB çözeltilerinin önceden kısmi sinterleme ile üretilmiş YSZ iskeletlerinin içerisine infiltrasyonu (emdirilmesi) ve ikincil bir ısıl işleme maruz bırakılması oluşturmaktadır. Böylece tozların karıştırılması yöntemine kıyasla çok daha düşük YDB miktarlarında bu fazın perkolasyonunun elde edilebileceği öngörülmüştür (Şekil 4.3). Üretilen kompozit elektrolitlerin faz oluşumu X-ışınları kırınımı, mikroyapısı taramalı elektron mikroskobu ve elektrokimyasal performansı empedans spektroskopisi ile araştırılmıştır.



Şekil 4.3: İnfiltrasyon yönteminin şematik gösterimi.

Literatürde tek faz seramiklerin infiltrasyon yöntemiyle üretilerek sinterlenmesi gadolinia katkılı ceria (GDC) elektrolitler için araştırılmıştır. GDC elektrolitler infiltrasyon yöntemiyle üretilerek, katı hal sinterleme yöntemiyle üretim arasındaki farkları incelenmiştir. GDC elektrolitlerin geleneksel katı hal sinterleme ile 1400 °C'de yaklaşık %95 yoğunluğa ulaştığı gözlemlenmiştir. Ancak 1000°C'de ön sinterlenen ve GDC polimerik öncü çözeltisiyle 35 kez infiltrasyon döngüsüne maruz bırakılan 0.080 M'lik numune, 1200°C'de yapılan son sinterleme sonucunda %95 yoğunluğa ulaşır. Sonuç olarak, infiltrasyon yöntemi ile üretilen elektrolitlerin sinterleme sıcaklığı düşürülmüştür. İnfiltrasyon yöntemiyle üretimin homojen olduğunu anlamak için, GDC sinterlenmesine yardımcı olan Fe içeren polimerik bir öncü ile elektrolit üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu şekilde üretilen numunelerin 1100°C'de yaklaşık %95 yoğunluğa ulaştığı gözlemlenmiştir. Fe içeren polimerik öncü ile infiltre edilen elektrolitlerin, GDC polimerik öncüsü ile infiltre edilen elektrolitlere göre daha düşük sinterleme sıcaklığında %95 yoğunluğa ulaşmasının nedeni, GDC partikülleri üzerinde oluşturulan FeO_x filmlerinin sinterlemeye yardımcı olmasıdır. [53]

Kompozit elektrolitlerin üretilmesi için infiltrasyon yöntemi ilk kez bu çalışma kapsamında kullanılmıştır.

5. DENEYSEL

5.1. Kompozit Elektrolitlerin Üretimi

YDB-YSZ kompozit elektrolitlerin üretilmesi için gözenekli YSZ peletleri ve YDB polimerik öncü çözeltisi hazırlanmıştır. Ticari YSZ tozları (TOSOH-8Y, Japan) birbirine daha iyi tutunması ve daha kompakt halde preslenebilmesi için bağlayıcı olarak polivinil butiral (PVB), dağıtıcı olarak toluen ve etanolden ve plastikleştirici olarak dioktil ftalattan (DOP) oluşan bir karışım ile hazırlanmıştır. PVB ve DOP miktarı YSZ tozu kütlelerinin %7'si kadar eklenerek, toz ve bağlayıcı karışımı havanda karıştırılmıştır. Hazırlanan tozlar 0,15 ton uygulanarak tek eksenli presleme cihazında şekillendirilmiş ve 200 MPa basınç altında soğuk izostatik presleme (CIP) işlemi uygulanmıştır. Hazırlanan YSZ peletler, gözenekli yapı elde edebilmek için yoğunlaştığı sinterleme sıcaklığına göre daha düşük sıcaklıklar olan 1100, 1150 ve 1200 °C'de 4 saat sinterlenmiştir. Sinterlenen her bir numunenin çap, kalınlık ve kütle değerleri ölçülmüştür. Ölçülen değerler kullanılarak geometri yardımıyla başlangıç yoğunlukları hesaplanmıştır.

%28 mol Y_2O_3 katkılı Bi_2O_3 (YDB) polimerik çözeltisini hazırlamak için; itriyum (III) nitrat hekza-hidrat (Alfa Aesar, %99.8) ve bizmut (III) nitrat penta-hidrat (Alfa Aesar, $\geq 98.0\%$) tuzları, saf su - nitrik asit karışımında ($H_2O : HNO_3$, 1:1) çözülmüştür. Elde edilen berrak çözelti içerisine etilen glikol eklenmiştir. Hazırlanan karışımın içerisindeki suyun tamamı buharlaşmaya kadar manyetik karıştırıcıda 80 °C'de karıştırılmıştır. Su buharlaştıktan sonra, çözeltinin kaplanacağı yüzeyi kolayca ıslatabilmesi ve gözenekli matrise rahatça emdirilebilmesi için, düşük yüzey gerilimine sahip olan 2-bütoksietanol eklenmiştir.

Gözenekli YSZ peletler, YDB solüsyonu bulunan beherler içerisine konularak, desikatör içerisinde yerleştirilmiş, desikatörün mekanik pompaya bağlanmasıyla da vakum şartları yaratılmıştır. Böylece YDB solüsyonunun YSZ çözelti içerisine girmesi sağlanmıştır. YSZ seramiklerinden çıkan hava baloncukları bitinceye kadar vakum uygulamasına devam edilmiştir. Desikatörde gerçekleşen infiltrasyon süreci sonunda polimerik YDB çözeltisi içerisinden çıkarılan YSZ peletlerinin yüzeyleri peceteye kurulanmış, daha sonra 350°C'ye kadar kademeli olarak ısıtılarak organik ve uçucu bileşenlerden arındırılmıştır. Bu kurutma işlemi sonrasında kütle artışı hassas terazı ile ölçülmüş ve infiltre edilen YDB'nin YSZ'ye göre hacimce ve molce miktarı

belirlenmiştir. Hedeflenen YDB miktarı elde edilene dek infiltrasyon/kurutma döngülerine devam edilmiştir. Bu şekilde infiltrasyon süreci tamamlanan peletler için yoğunlaşmış YDB-YSZ kompozit elektrolitlerinin eldesi için 900-1150 °C’de ikincil sinterleme işlemine maruz bırakılmışlardır.

Üretilen kompozit elektrolitlerinden azami açık devre potansiyeli (OCV) elde edebilmek için belirli numunelerin H₂ maruz kalan yüzeyine YSZ ince filmleri kaplanmıştır. Bu kaplama için Bal vd. tarafından önerilen 8YSZ polimerik çözeltisi hazırlanmıştır. [49] Polimerik çözelti için öncelikle itriyum (III) nitrat heksahidrat (Alfa Aesar, %99.8) ve zirkonyum (IV) oksinitrat hidrat (ACROS Organics, %99.5) tuzları su içerisinde çözdürülmüştür. Tuzların çözünmesiyle birlikte berrak çözelti oluşunca içerisine, molce katyon/etilen glikol oranı 0,02 olacak şekilde etilen glikol eklenmiştir. Karışımın içerisindeki suyun tamamı buharlaşmaya kadar manyetik karıştırıcıda 80 °C’de karıştırılmıştır. Su buharlaştıktan sonra, çözeltinin kaplanacağı yüzeyi kolayca ıslatabilmesi için, düşük yüzey gerilimine sahip olan 2-bütoksietanol eklenmiştir. Hazırlanan YSZ polimerik çözeltisi döndürerek kaplama yöntemiyle YDB-YSZ kompozit elektrolitlerine kaplanmıştır. Bu işlem belirlenen numuneye 3000 rpm hızında 45 saniye boyunca uygulanmıştır ve numuneler 50 °C-350 °C arasında kademeli olarak ısıtılmıştır. Bu kaplama işlemi 5 ve 10 kez tekrarlanarak numunenin OCV ölçümü yapılmıştır.

5.2. Kristal Yapı ve Mikroyapı Karakterizasyonu

İkincil sinterleme işlemi tamamlanarak üretilen YDB-YSZ kompozit elektrolitlerinin kristalleşme davranışı X-ışını kırınımı (XRD) analizi yapılarak incelenmiştir. İnfiltrasyon yöntemi ile üretilen kompozit elektrolitler için XRD analizi peletlere uygulanmıştır. XRD analizleri Cu K- α anot malzemeli Rigaku D/max 2200 cihazı ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$) kullanılarak Gebze Teknik Üniversitesi’nde gerçekleştirilmiştir. Her bir XRD ölçümü için 1,54 Å dalga boylu x-ışınları kullanılmıştır ve veriler 0,02 saniyede ve 20-80° arasında aralıklarla alınmıştır.

YDB-YSZ kompozit elektrolitlerin mikroyapısı ve gözenekliliğini incelemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi yapılmıştır. Mikroyapı incelemesi yapmak için numuneler ortadan kesilip kesit görüntüleri yüzeye gelecek şekilde ve numuneler ayırt edilecek şekilde referans nokta belirlenerek yerleştirilmiş ve kanca yardımıyla tutturularak epoksi kalıp içine alınmıştır. Epoksi kalıptaki peletler kaba

zımparadan, ince zımparaya doğru aşamalı olarak zımparalanmıştır. Zımparalama işlemi tamamlandıktan sonra alümina ile parlatma işlemi uygulanmıştır. Epoksi kalıp içerisinde hazırlanan numuneler Şekil 5.1’de gösterilmektedir. Daha sonra elektron toplanmasını sağlamak için altın kaplanarak, epoksi içindeki numunelerin SEM analizleri yapılmıştır. SEM analizleri Philips XL 30 SFEG cihazı kullanılarak Gebze Teknik Üniversitesi’nde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.1: SEM analizi için epoksi kalıpta hazırlanan numuneler.

Peletlere yüksek enerjili elektronlar gönderilerek, elektronların pelet yüzeyinden elektron koparabilmesi ile ikincil elektronların kullanıldığı SEM görüntüleri elde edilir. Pelet yüzeyinden geri dönen elektronlar ile de geri saçılan elektronların kullanıldığı SEM görüntüleri elde edilir. Geri saçılan elektron yöntemi kontrast farkına bağlı kimyasal kompozisyon hakkında bilgi edinmek için kullanılır. Her iki görüntü türü de analizler için kullanılmıştır.

Elde edilen SEM görüntüleri ile, imageJ programı yardımıyla numunelerin gözenek yüzdesi hesaplanır ve buna bağlı olarak YDB-YSZ kompozit elektrolitlerin yoğunluğu belirlenir.

Kompozit elektrolitlerin element analizini yapmak için Enerji Dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) yöntemi kullanılmıştır. EDS yönteminde, pelete yüksek enerjili elektron gönderildiğinde bazı elektronların kopmasıyla, çekirdeğe yakın orbitalden kopan elektron kararlı hale gelmek için iç orbitallerdeki boşluğunu dış orbitallerdeki

elektronlardan biriyle doldurur. Boşluğu doldururken orbitaller arası enerji farkından dolayı X-ışını yayınımı gerçekleşir.

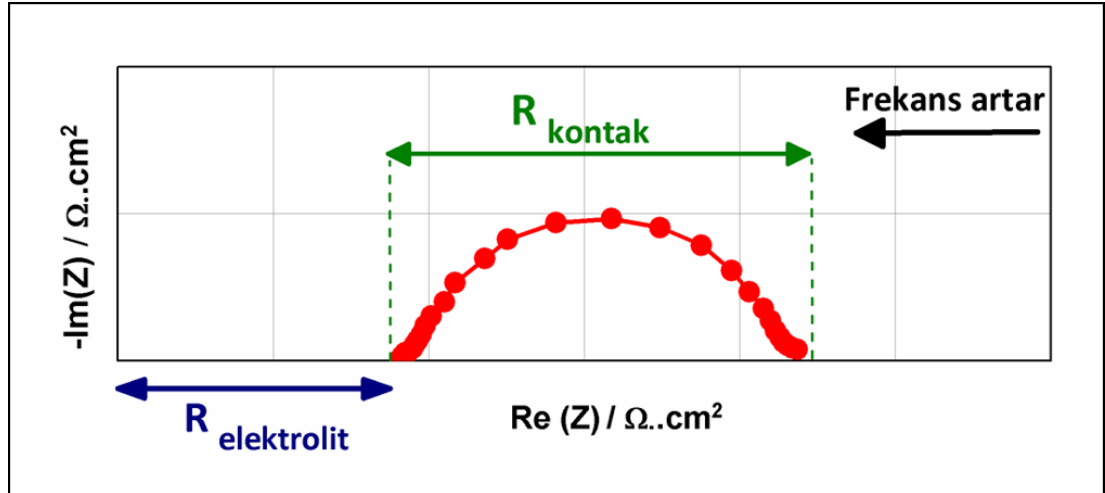
5.3. Elektriksel ve Elektrokimyasal Karakterizasyonu

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yönteminde, sisteme farklı frekanslarda sinüzoidal voltaj uygulanarak oluşan akımın faz kayması ile empedans belirlenir. Empedansın, uygulanan sinüzoidal voltaja, akım ve faz kaymasına bağlı ilişkisi denklem (5.1)'de verilmiştir.

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \quad (5.1)$$

Denklemden empedansı Z , zamana bağlı uygulanan voltajı $E(t)$, oluşan akımı $I(t)$, açısal frekansı ω ve faz kaymasını ϕ temsil eder.

Şekil 5.2' de empedans spektroskopisi ölçümü ile elde edilen tipik Nyquist diyagramı verilmiştir. Nyquist diyagramındaki yarım dairenin x-eksenini kestiği nokta elektrolitin direncini verirken, yarım dairenin çapı ise kontakten gelen direnci vermektedir.



Şekil 5.2: Nyquist diyagramı.

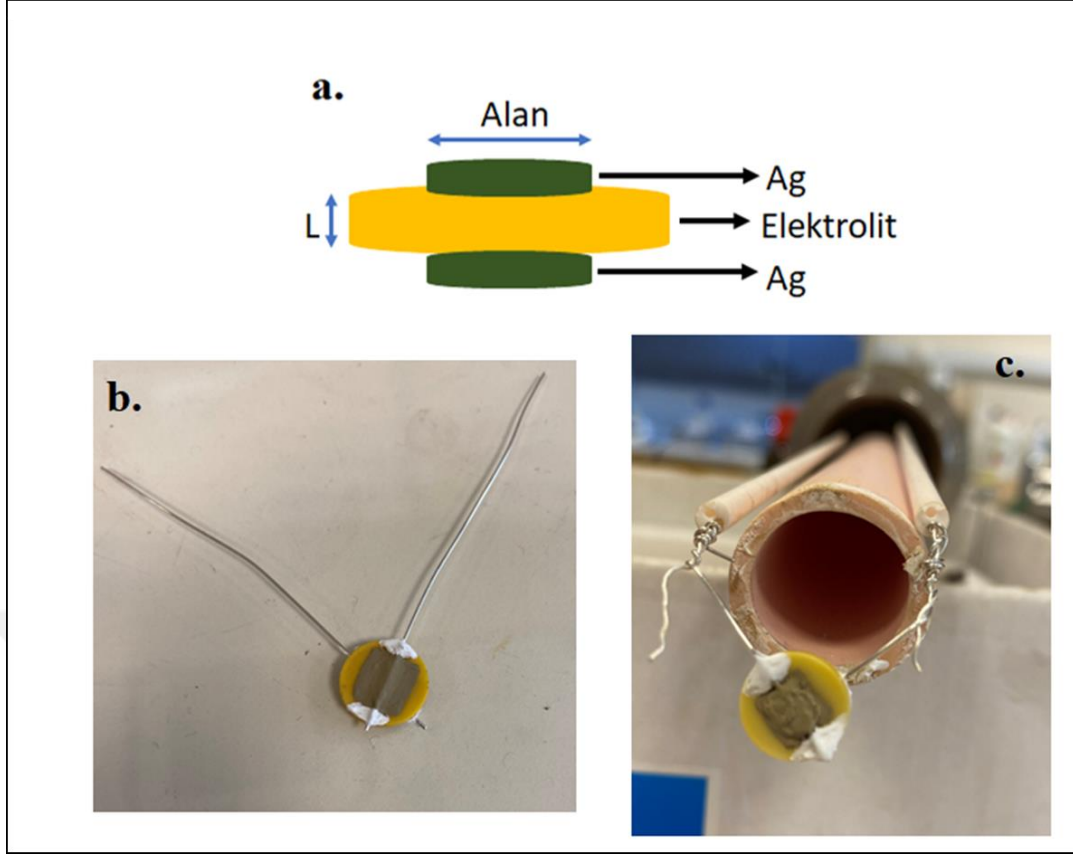
Nyquist diyagramından elektrolit direncini elde ederek, elektriksel iletkenliği veren eşitlikler denklem (5.2) ve (5.3)'de gösterilmiştir. Denklemden elektriksel iletkenliği σ , elektrolit kalınlığını L , gümüş (Ag) pasta alanını A ve alana özgül direnci

(ASR) temsil etmektedir. Elektriksel iletkenlik için ölçümü için hazırlanan simetrik yarı hücrelerin şematik gösterimi şekil 5.3.a’de gösterilmektedir.

$$R_{elektrolit} = \left(\frac{1}{\sigma}\right) * \left(\frac{L}{A}\right) \quad (5.2)$$

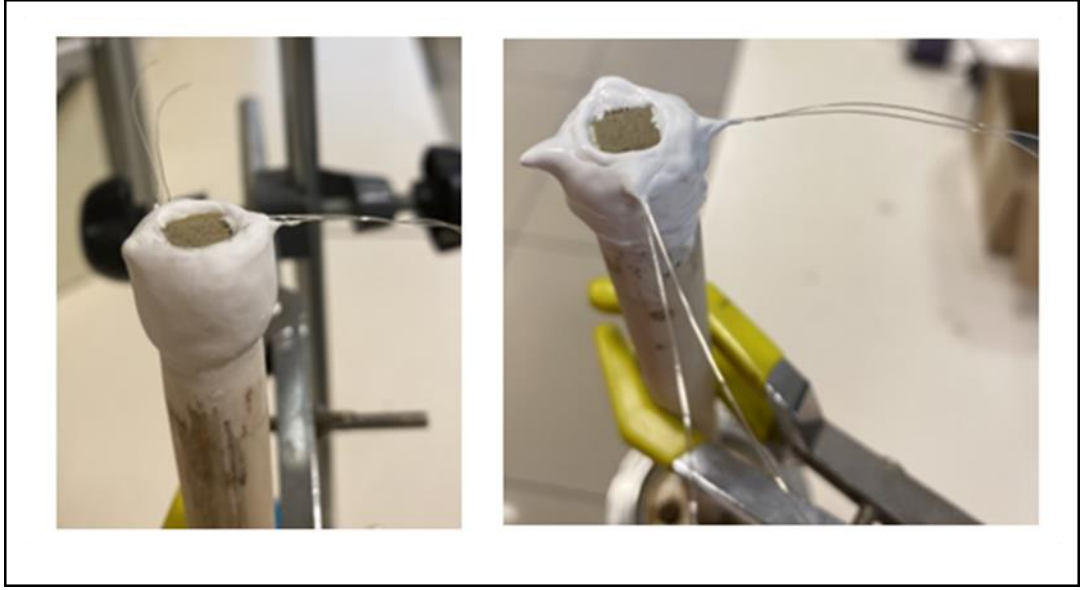
$$\sigma = \frac{L}{ASR} \quad (5.3)$$

Elektrokimyasal analizlerin gerçekleştirilmesi için YDB-YSZ kompozit elektrolitler simetrik yarı hücre olarak hazırlanmıştır. Peletin her iki yüzeyine akım toplayıcı olarak gümüş pasta sürülür. Daha sonra seramik yapıştırıcı (Ceramabond 503, Aremco) yardımıyla gümüş tel numunenin ortasından geçirilmiştir. Numune gümüş teller yardımıyla numune tutucuya bağlanarak, ölçüm almak için fırına yerleştirilir. Elektriksel iletkenlik ölçümleri için Biologic SP-15 Potentiostat cihazı kullanılmıştır. Ölçümler 500 °C – 700 °C aralığında, durgun havada, sisteme 50 mHz – 500 kHz frekans aralığında ±10 mV büyüklüğünde AC voltaj uygulanarak yapılmıştır.



Şekil 5.3: a. Simetrik bir yarı hücrenin şematik görüntüsü, b. kontak yapılmış simetrik yarı hücre görseli, c. kontak yapılmış numunenin simetrik yarı hücrenin numune tutucuya bağlanmış görseli.

YDB-YSZ kompozit elektrolitlerin stabilitesini incelemek ve açık devre potansiyeli (OCV) değerini bulmak için Gamry Reference 3000 Potentiostat cihazı kullanılmıştır. Şekil 5.3.b'deki şekilde kontağı yapılan numune alümina tüp üzerine yine seramik yapıştırıcı ile tutturulur. Kuruyan yapıştırıcı üzerine gaz sızdırmazlığını sağlamak için (Ceramabond 569, Aremco) uygulanmıştır. OCV ölçümü için 500 °C'de sistem %10 H₂ – %90 Argon içeren nemlendirilmiş gaz karışımına maruz bırakılır. 500°C'de indirgenme işlemi sonrası sıcaklık kademeli olarak 700°C'ye kadar çıkarılır. 700°C'de numunenin uzun süreli stabilite davranışı incelenir.

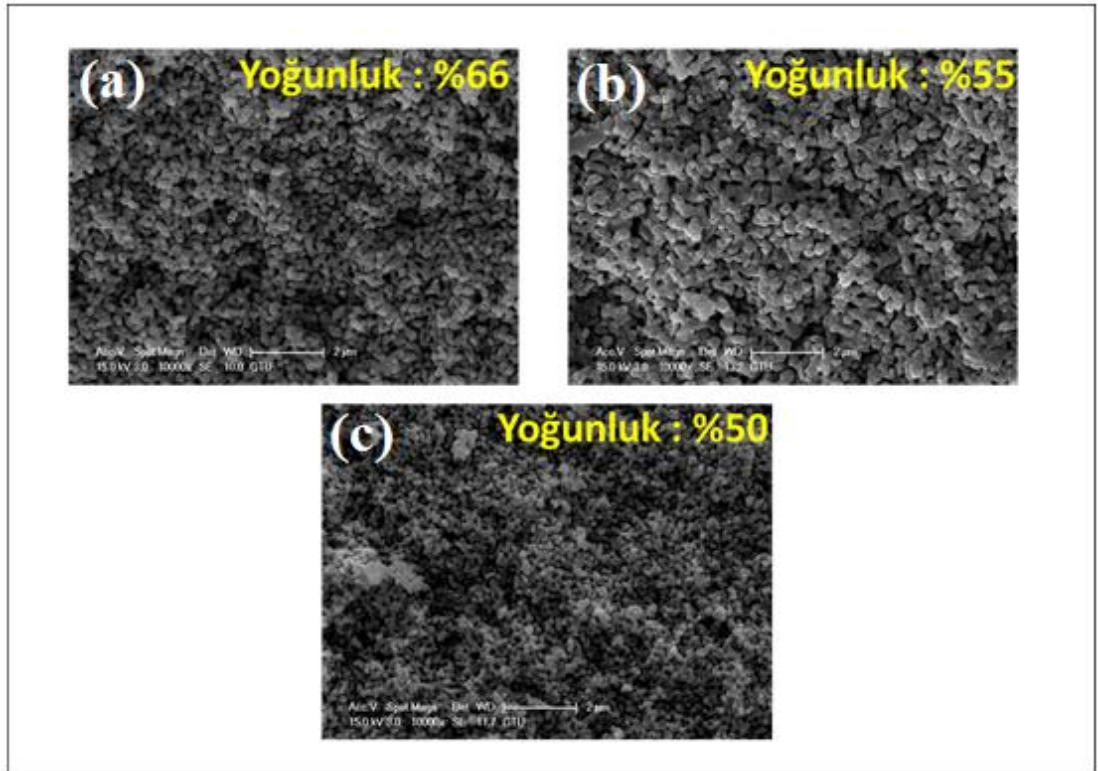


Şekil 5.4: OCV ölçümü için simetrik yarı hücrenin alümina tüp üzerine yerleştirilmiş görseli.

6. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1. Numune Üretimi

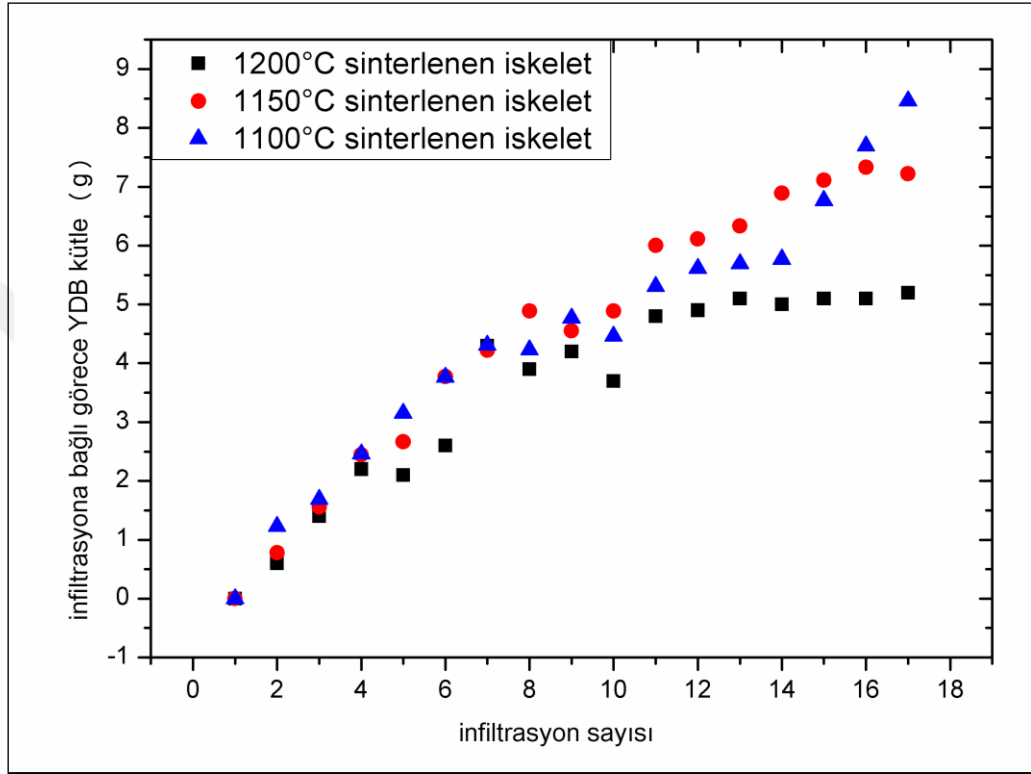
İnfiltrasyon yöntemiyle YDB-YSZ kompozit elektrolitlerin üretilmesi için, öncelikle gözenekli YSZ iskeletleri üretilmiştir. 1100,1150 ve 1200 °C ‘de sinterlenen YSZ iskeletlerinin mikroyapı görüntüleri Şekil 6.1’de verilmiştir. Sinterleme sıcaklığının artmasına bağlı olarak gözenek miktarı azalmakta ve YSZ iskeletlerinin yoğunluğu da artmaktadır. YSZ iskeletlerinin yoğunlukları geometri ve ağırlık ölçümleriyle tespit edilmiştir. 1100,1150 ve 1200 °C için sırasıyla %50, %55 ve %66 yoğunluk bulunmuştur (Şekil 6.1).



Şekil 6.1: (a) 1200°C sinterlenen iskelet, (b) 1150°C sinterlenen iskelet, (c) 1100°C sinterlenen iskelet.

Şekil 6.2’de farklı sıcaklıklarda sinterlenen YSZ iskeletlerinin infiltrasyon YDB çözeltisi infiltrasyonu/kurutma döngüsü sayısı ile kütle değişimi gösterilmiştir. Aynı sayıda infiltrasyon işlemi uygulanan YSZ iskeletlerinin, kütle artış hızı sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişmektedir. Sinterleme sıcaklığı arttıkça, YDB

kütle artışının daha yavaş olduğu görülmektedir (Şekil 6.2). YSZ iskeletlerinin sinterleme sıcaklığı artmasıyla gözenek miktarı azalmaktadır. Bu sebeple yüksek sinterleme sıcaklığında üretilen YSZ iskeletlerinde daha az infiltrasyon sayısında gözeneklerin tıkanıdığı ve daha fazla YDB infiltrasyonunun mümkün olmadığı düşünülmektedir.



Şekil 6.2: İnfiltrasyona bağlı YDB kütle artış grafiği.

Tablo 6.1 'de çalışma süresince üretilen numuneler ve numunelerin kodlamaları verilmiştir. 1100, 1150 ve 1200 °C 'de sinterlenen YSZ iskeletlerine uygulanan infiltrasyon sonucunda ortaya çıkan molce % $[YDB/(YDB+YSZ)]$ oranı ve farklı sıcaklıklarda uygulanan ikincil sinterleme işlemi sonucunda YDB-YSZ kompozitleri üretilmiştir. İskelet sinterleme sıcaklığının artmasına bağlı olarak infiltrasyonun zorlaşmasından dolayı 1200 °C 'de molce % $[YDB/(YDB+YSZ)]$ oranı diğer iskelet YSZ elektrolitlere göre daha azdır. Molce % $[YDB/(YDB+YSZ)]$ oranının artmasına bağlı olarak da ikincil sinterleme sıcaklığı düşürülmüş ve böylece 900, 1000, 1100 ve 1150 °C 'de ikincil sinterlemeye aruz bırakılmış kompozitler elde edilmiştir.

Tablo 6.1: Numunelerin Kodlanması.

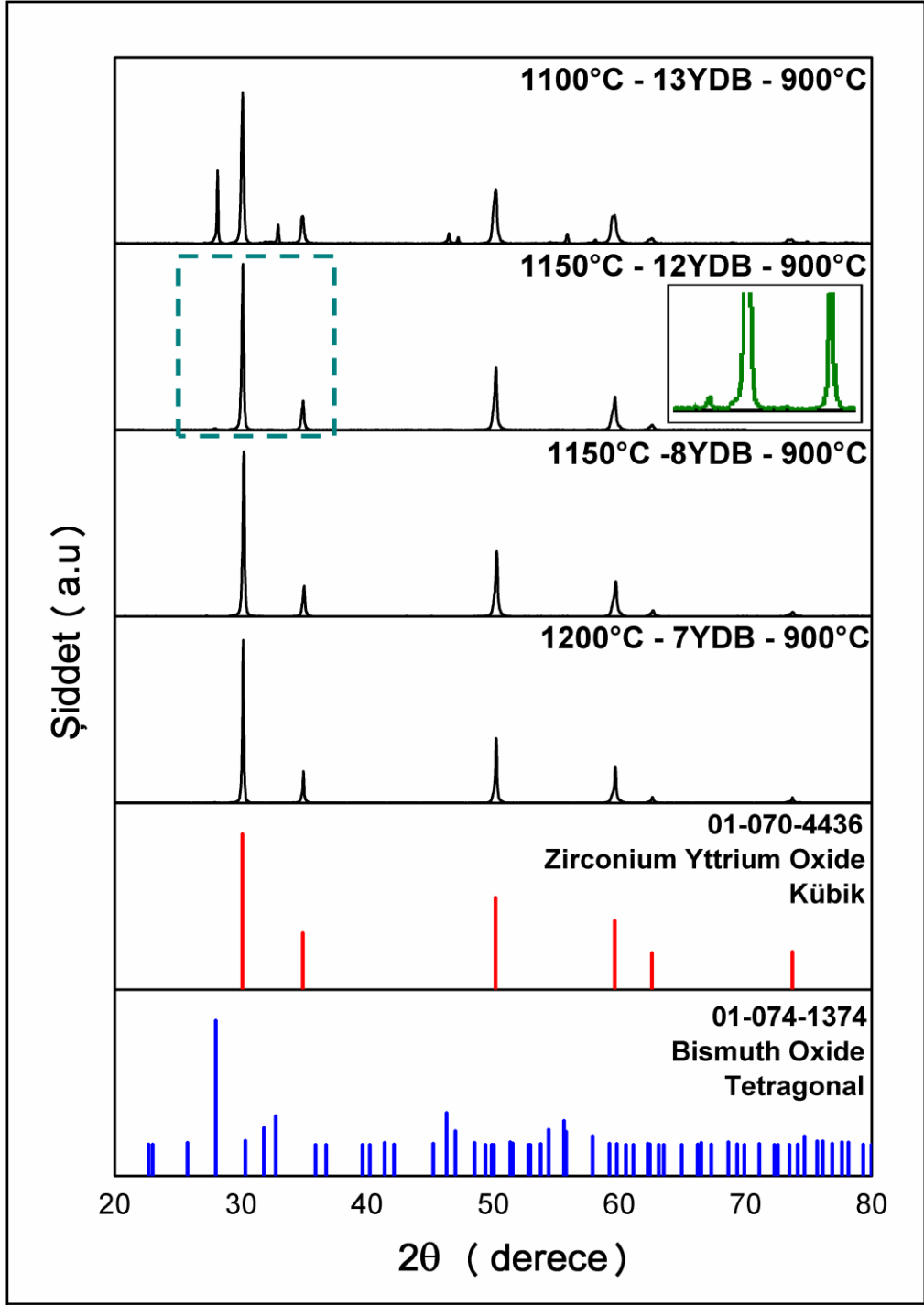
İskelet Sinterleme Sıcaklığı (°C)	İnfiltrasyon döngüsü sonucunda ortaya çıkan molce % [YDB/(YDB+YSZ)] oranı	İkincil Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Numune Kodu
1200	5	1100	1200-5YDB-1100
1200	6	1000	1200-6YDB-1000
1200	7	900	1200-7YDB-900
1150	8	1150	1150-8YDB-1150
1150	8	1100	1150-8YDB-1100
1150	8	1000	1150-8YDB-1000
1150	8	900	1150-8YDB-900
1150	10	1150	1150-10YDB-1150
1150	10	1100	1150-10YDB-1100
1150	12	1150	1150-12YDB-1150
1150	12	900	1150-12YDB-900
1100	13	1000	1100-13YDB-1000
1100	13	900	1100-13YDB-900

6.2. Kristal Yapı ve Mikroyapı Analizleri

İnfiltrasyon yöntemiyle üretilen YDB-YSZ kompozitlerinin kristal yapı analizleri x-ışınları kırınımı (XRD) yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.3'te ikincil sinterleme sıcaklığı 900 °C olan numunelerin kristal yapı analizleri verilmiştir. Numunelerin hepsinde kübik YSZ fazı bulunurken, yüksek miktarda YDB içeren 1150-12YDB-900 ve 1100-13YDB-900 numunelerinde tetragonal bizmut oksit fazı da gözlemlenmiştir (Şekil 6.3). 1150-12YDB-900 numunesinde düşük şiddette tetragonal bizmut oksit pikleri mevcutken, 1100-13YDB-900 numunesinde tetragonal bizmut oksit pikleri açıkça görülmektedir. 1150-8YDB-900 ve 1200-7YDB-900

numunelerinde ise bizmut oksit fazına ait pikler bulunmamaktadır. 1150-8YDB-900 ve 1200-7YDB-900 numunelerinde YDB piklerinin görülmemesi, fakat daha yüksek miktarda YDB içeren numunelerde bu piklerin ortaya çıkması, tüm numunelerde YDB aynı sıcaklığa maruz kaldığından bu fazın kristalleşmesi ile ilgili değildir. Bu durumun 1150-8YDB-900 ve 1200-7YDB-900 numunelerindeki YDB miktarının XRD algılama limiti altında kalması ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Fakat, XRD'nin yaklaşık ağırlıkça %1 algılama limitine sahip olduğu [54] ve molce %7'lik bir YDB/(YSZ+YDB) oranının da ağırlıkça 0,07'e denk geldiği göz önüne alındığında, infiltrasyon ile YSZ iskeletinin gözeneklerine doldurulan YDB'nin ikincil sinterleme sırasında bir kısmının YSZ içerisinde çözüldüğü ve çözünme limitinden fazla miktardaki YDB'nin ise ayrı bir faz olarak çöktüğü düşünülmektedir.

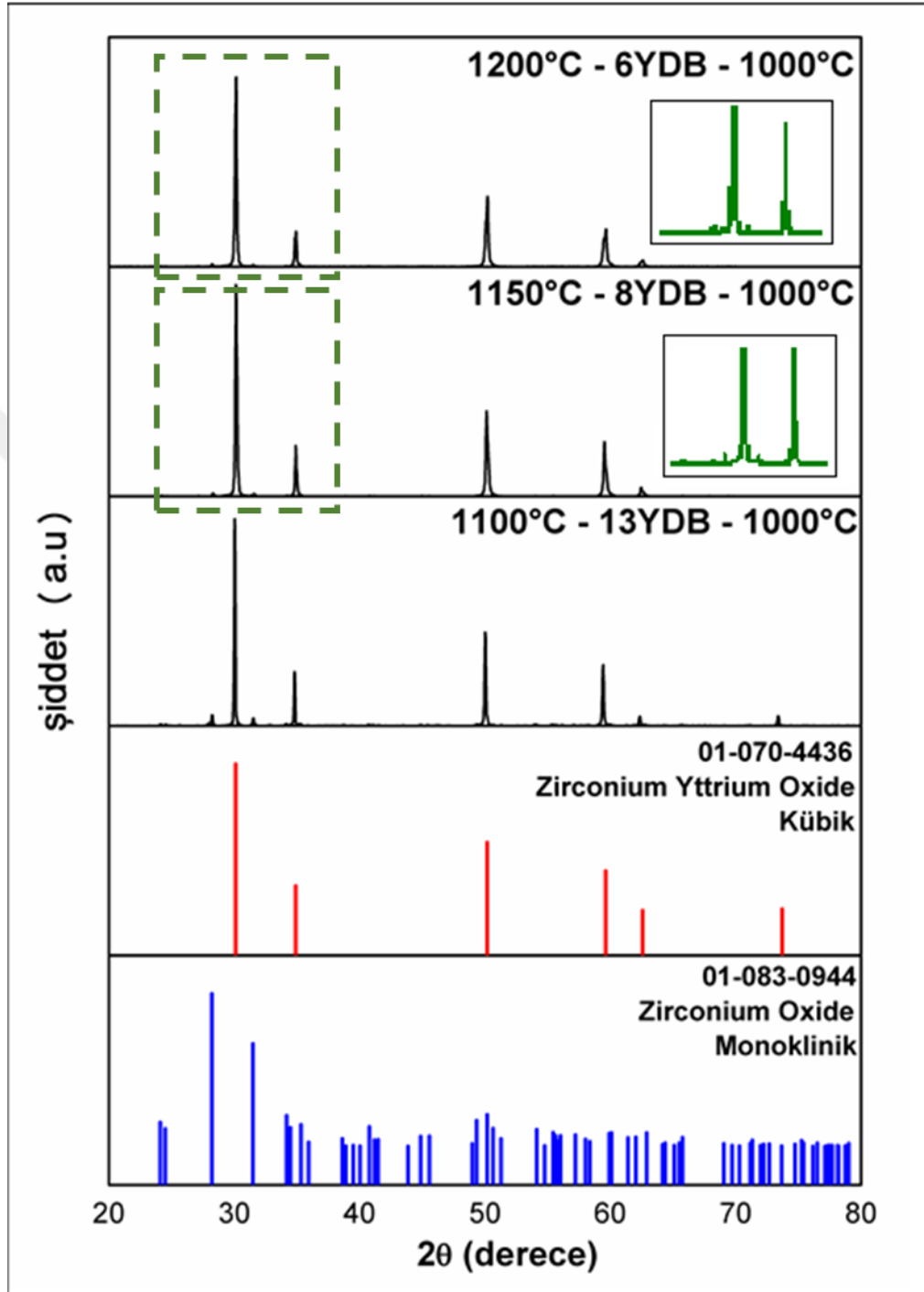




Şekil 6.3: İkincil sinterleme sıcaklığı 900°C olan numunelerin kristal yapı analizi.

Şekil 6.4'te ikincil sinterleme sıcaklığı 1000 °C olan numunelerin kristal yapı analizleri verilmiştir. İkincil sinterleme sıcaklığı 1000 °C olan 1200-6YDB-1000, 1150-8YDB-1000 ve 1100-13YDB-1000 numunelerinin hepsinde kübik YSZ fazı ve monoklinik zirkonyum oksit fazı bulunmaktadır. YDB miktarının en fazla olduğu

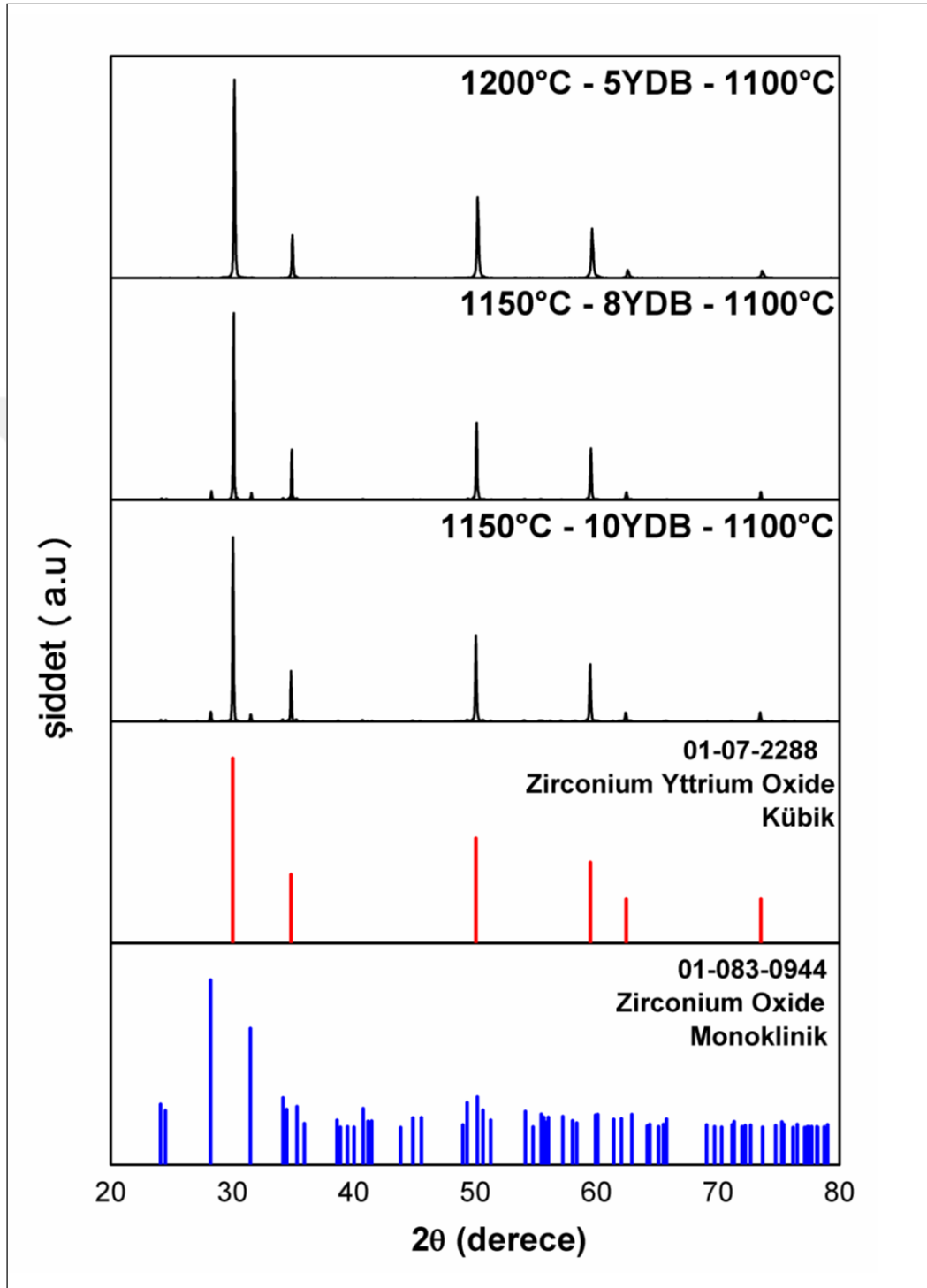
1100-13YDB-1000 numunesinde monoklinik zirkonyum oksit fazına ait pikin şiddeti daha fazladır (Şekil 6.4).



Şekil 6.4: İkincil sinterleme sıcaklığı 1000°C olan numunelerin kristal yapı analizi.

Şekil 6.5'te ikincil sinterleme sıcaklığı 1100 °C olan numunelerin kristal yapı analizleri verilmiştir. YDB miktarının en az olduğu 1200-5YDB-1100 numunesinde yalnızca kübik YSZ fazı gözlenirken, YDB miktarının daha fazla olduğu 1150-8YDB-

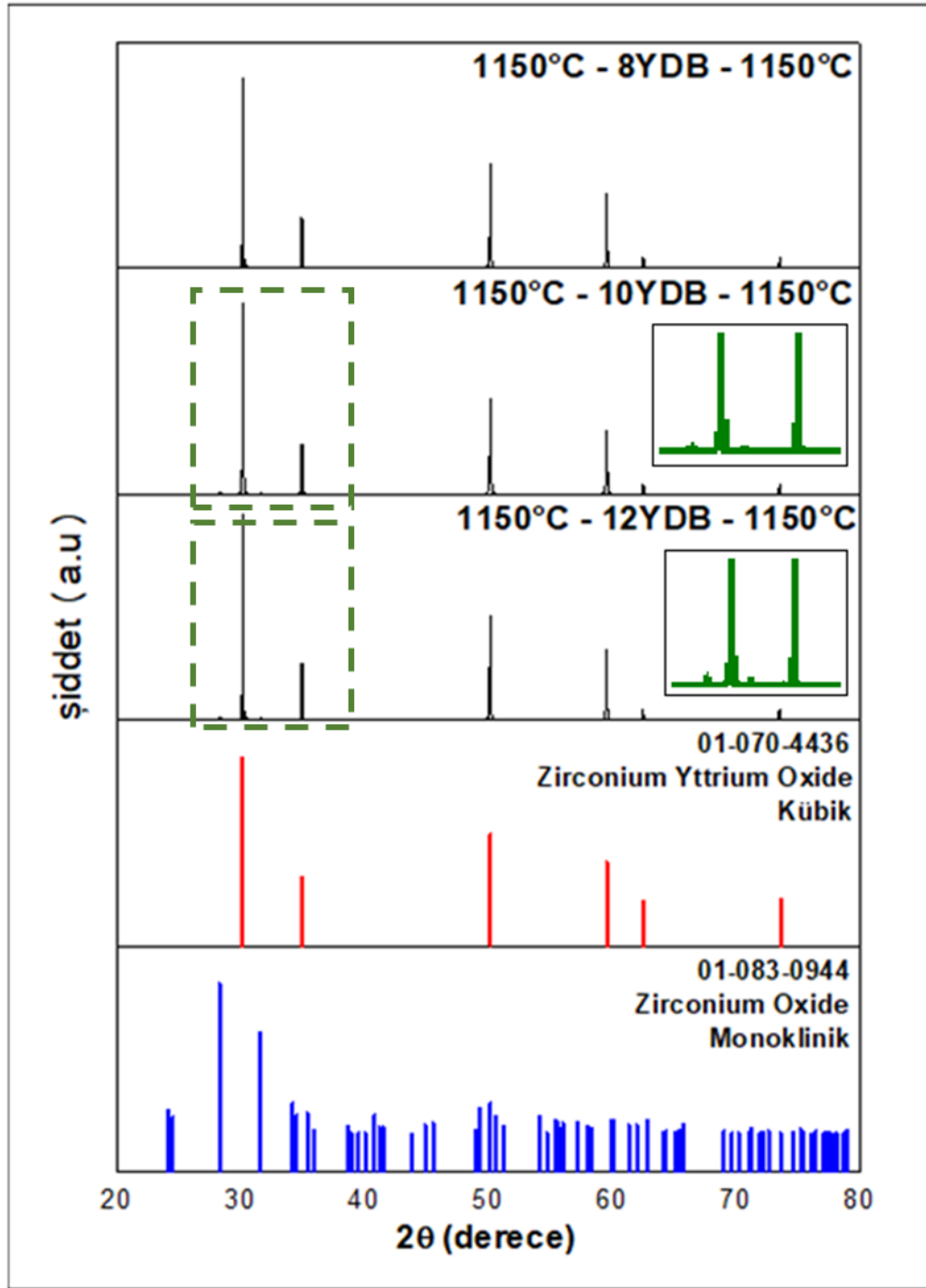
1100 ve 1150-10YDB-1100 numunelerinde hem kübik YSZ fazı hem de monoklinik zirkonyum oksit fazı bulunmaktadır.



Şekil 6.5: İkincil sinterleme sıcaklığı 1100°C olan numunelerin kristal yapı analizi.

Şekil 6.6'da ikincil sinterleme sıcaklığı 1150 °C olan numunelerin kristal yapı analizleri verilmiştir. 1150-8YDB-1150 numunesinde yalnızca kübik YSZ fazı mevcut

iken, 1150-10YDB-1150 ve 1150-12YDB-1150 numunelerinde hem kübik YSZ fazı hem de eser miktarda monoklinik zirkonyum oksit fazı bulunmaktadır.



Şekil 6.6: İkincil sinterleme sıcaklığı 1150°C olan numunelerin kristal yapı analizi.

Yapılan kristal yapı analizleri sonucunda, numunelerin tamamında kübik YSZ fazı gözlenirken, bizmut oksit fazı yalnızca 900 °C’de ikincil sinterleme uygulanan ve

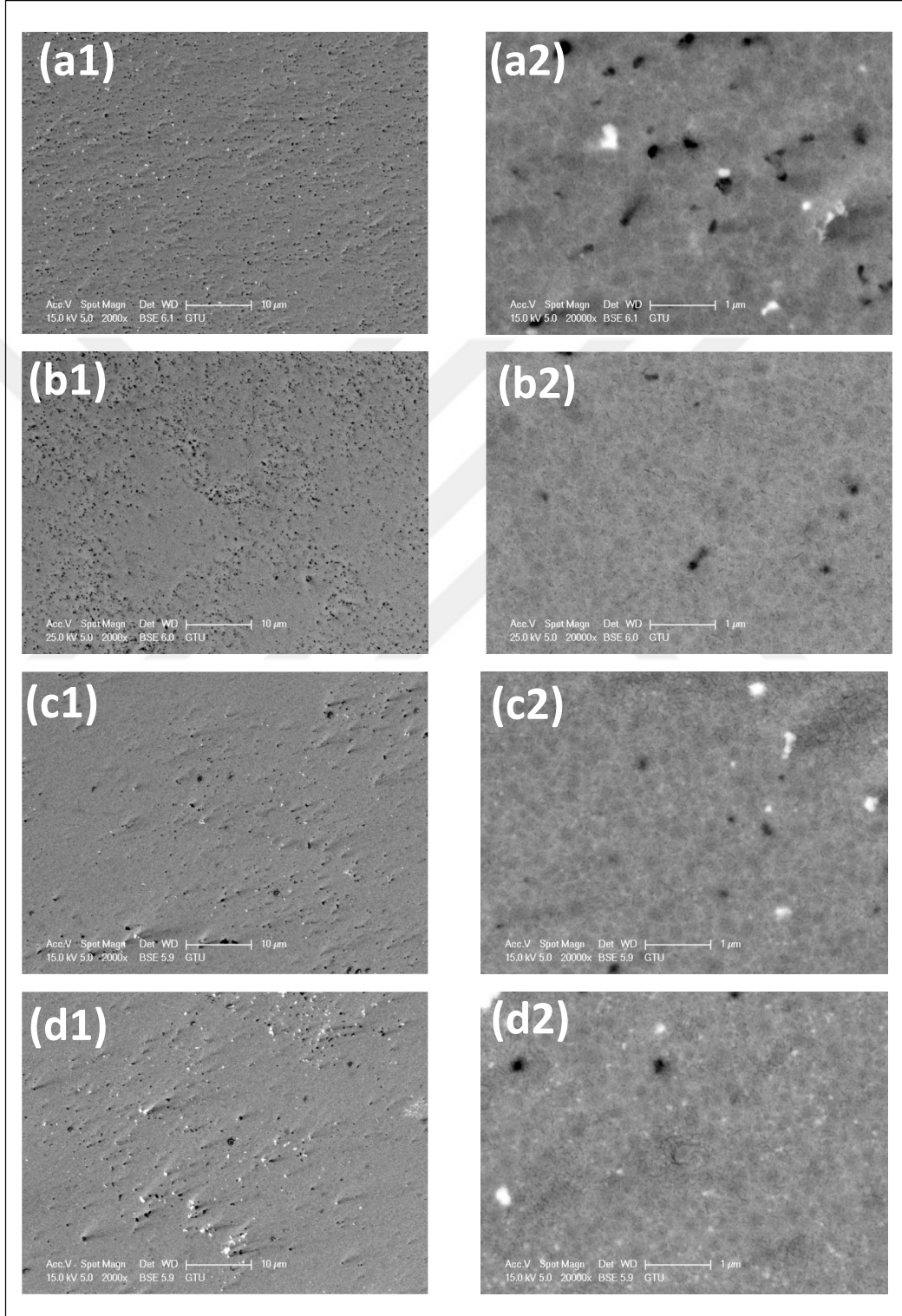
yüksek miktarda YDB bulunan 1150-12YDB-900 ve 1100-13YDB-900 numunelerinde, tetragonal yapıda gözlenmektedir. İkincil sinterleme sıcaklıkları 1000 ve 1100 °C olan numunelerde ise kübik YSZ fazına ek olarak monoklinik zirkonyum oksit fazı bulunmaktadır. İkincil sinterleme sıcaklığı 1150 °C'ye çıkarıldığında yalnızca kübik YSZ fazı oluşmaktadır. İkincil sinterleme sıcaklığı ve YDB oranına göre XRD analizlerine tespit edilen fazların özeti Tablo 6.2'de verilmiştir.

Tablo 6.2: İkincil sinterleme sıcaklığı ve mol% YDB/(YSZ+YDB) oranına bağlı olarak tespit edilen fazlar.

mol% YDB/(YSZ+YDB)	İkincil sinterleme sıcaklığı (°C)			
	900	1000	1100	1150
5			kübik YSZ	
6		kübik YSZ + monoklinik ZrO ₂		
7	kübik YSZ			
8	kübik YSZ	kübik YSZ + monoklinik ZrO ₂	kübik YSZ + monoklinik ZrO ₂	kübik YSZ
10			kübik YSZ + monoklinik ZrO ₂	kübik YSZ + monoklinik ZrO ₂
12	kübik YSZ + tetragonal YDB			kübik YSZ + monoklinik ZrO ₂
13	kübik YSZ + tetragonal YDB	kübik YSZ + monoklinik ZrO ₂		

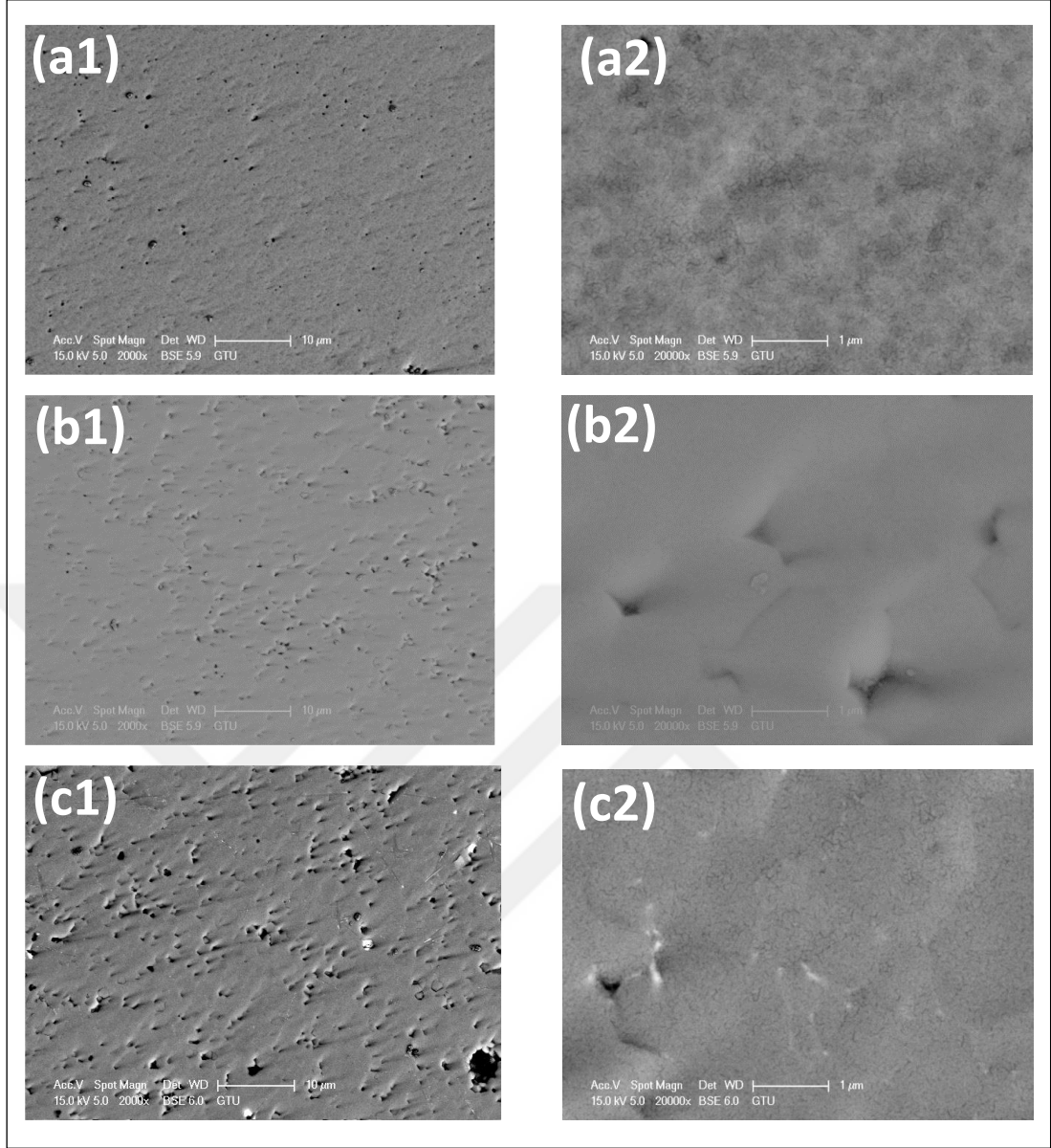
YDB infiltre edilmiş YSZ seramiklerinin mikroyapı analizleri geri saçılan (backscattered) elektronlardan elde edilen taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.7'de ikincil sinterleme sıcaklığı 900 °C olan numunelerin SEM görüntüleri bulunmaktadır. Numunelerin tamamı parlak bir ağ tarafından çevrelenen bir matrise sahip bir kompozit yapısındadır (Şekil 6.7). Geri saçılan elektron görüntülerinde parlaklık elementlerin atom numarası arttıkça arttığından, parlak ağın bizmutça zengin, parlak olmayan matrisin zirkonyum ve

itriyumca zengin olduğu kanısına varılabilir (Şekil 6.7). 1200-7YDB-900, 1150-12YDB-900 ve 1100-13YDB-900 numunelerinde ağ şeklindeki yapıya ek olarak biriken bizmut oksit tanelerinin de bulunduğu da görölmektedir (Şekil 6.7).



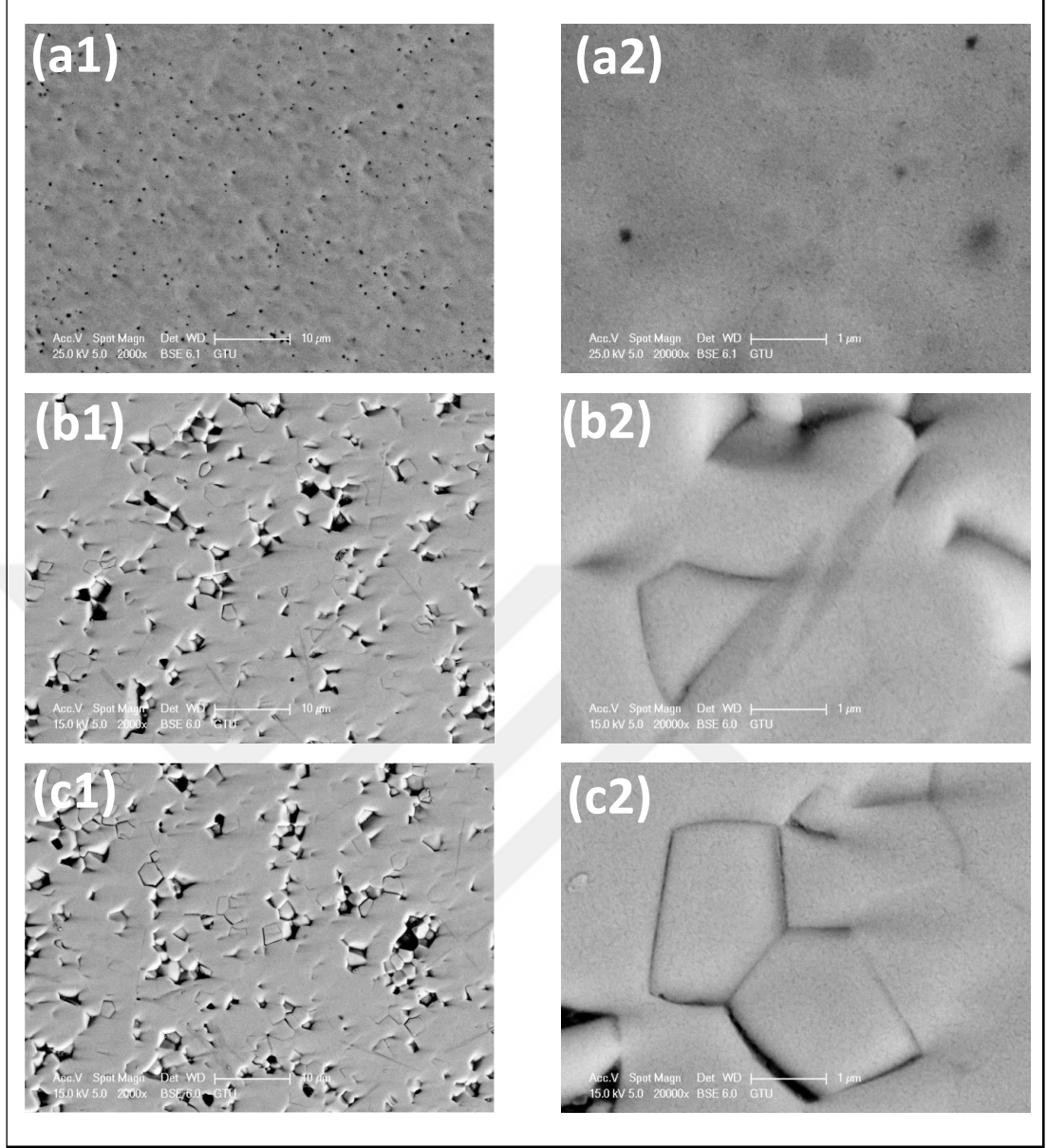
Şekil 6.7: (a1)-(a2) 1200-7YDB-900, (b1)-(b2) 1150-8YDB-900, (c1)-(c2) 1150-12YDB-900, d1-d2) 1100-13YDB-900 numunelerine ait mikroyapı görüntüleri.

Şekil 6.8’de ikincil sinterleme sıcaklığı 1000 °C olan numunelerin mikroyapı görüntüleri incelendiğinde, 1200-6YDB-1000 numunesine ait mikroyapının, 900 °C’de ikincil sinterlenme uygulanan numunelere benzer olarak bizmut oksitin ağ şeklinde saran yapıda olduğu görülmektedir (Şekil 6.8a1,a2). Diğer yandan, YDB ve YSZ fazlarındaki kontrastın azaldığı da tespit edilmiştir. Bunun sebebinin bizmut elementinin YSZ içerisinde kısmen çözünmesi olduğu söylenebilir. XRD analizlerinde bu çözünmenin monoklinik ZrO₂ fazını oluşturmaya başladığı tespit edilmiştir (Şekil 6.4). Daha yüksek YDB içeren 1150-8YDB-1000 ve 1100-13YDB-1000 numunelerinde de taneleri ağ şeklinde saran bir faz görülmemektedir. Bunun yerine, birbiri arasında parlaklık farkı olan ve ikincil sinterleme sıcaklığı 900 °C olan tanelere göre daha büyük boyuttaki tanelerden oluşan bir mikroyapı elde edilmiştir (Şekil 6.8c1, c2). Daha parlak tanelerin, içerisinde Bi çözünmüş YSZ taneleri olduğu düşünülmektedir. Bu durumda ikincil sinterleme sıcaklığının 900 °C’den 1000 °C’ye çıkarılmasının Bi’nin YSZ içerisinde çözünürlüğünü arttırdığı söylenebilir. 1000 °C’de ikincil ısı işleme maruz bırakılmış numunelerin XRD analizlerine görülen monoklinik ZrO₂ fazının da, Bi’nin YSZ içinde çözülmeye başlamasıyla meydana gelmiştir. Bi’nin YSZ içerisinde çözünmesinin ayrıca tane boyutunu da arttırdığı gözlemlenmektedir (Şekil 6.8c1, c2).



Şekil 6.8: (a1)-(a2) 1200-6YDB-1000, (b1)-(b2) 1150-8YDB-1000, (c1)-(c2) 1100-13YDB-1000 numunelerine ait mikroyapı görüntüleri.

1100 °C’de ikincil sinterleme uygulanan numunelerin mikroyapı görüntüleri Şekil 6.9’da verilmiştir. 1200-5YDB-1100 numunesinin mikroyapısı, parlak ve parlak olmayan yani bizmutça zengin ve bizmutça fakir tanelerden oluşmaktadır (Şekil 6.9a1, a2). Daha yüksek miktarda YDB içeren 1150-8YDB-1100 ve 1150-10YDB-1100 numunelerinde ise büyük boşluklar boşluklar bulunmaktadır (Şekil 6.9a1, a2, b1 ve b2). Bu boşlukların 1100 °C’de YDB’nin buharlaşmasından kaynaklanmaktadır [55,56]. Diğer yandan, henüz buharlaşmamış bismut oksit fazının YSZ tanelerinin içerisine girerek monoklinik ZrO_2 fazını da oluşturduğu XRD analizlerinde tespit edilmiştir (Şekil 6.5).

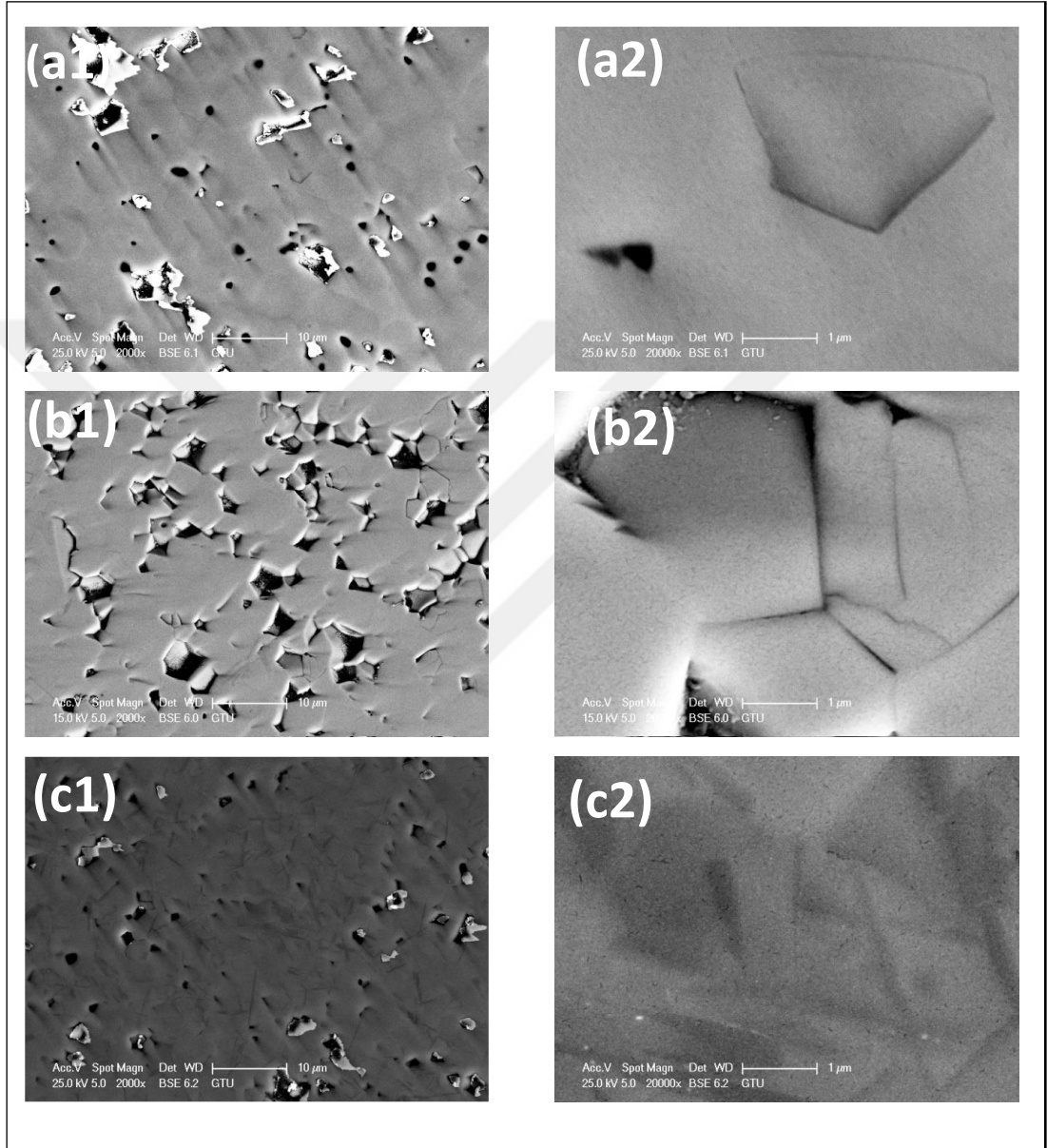


Şekil 6.9: (a1)-(a2) 1200-5YDB-1100, (b1)-(b2)1150-8YDB-1100, (c1)-(c2) 1150-10YDB-1100 numunelerine ait mikroyapı görüntüleri.

Şekil 6.10'da 1150 °C'de ikincil sinterleme işlemi uygulanan numunelere ait mikroyapı görüntüleri verilmiştir. 1150-8YDB-1150 ve 1150-10YDB-1150 numunelerinde büyük gözenekler ve bazı gözeneklerin çeperlerinde parlak bir faz görülmektedir (Şekil 6.10a1, a2, b1 ve b2). Bunun sebebinin de yine yüksek ikincil sinterleme sıcaklığından kaynaklı bizmut oksitin buharlaşması olduğu düşünülmektedir. 1150-12YDB-1150 numunesinde, daha az YDB içeren ve 1150 °C'de ikincil sinterlemeye maruz kalmış numunelere göre daha az miktarda gözenek

bulunmaktadır (Şekil 6.10c1, c2). Bunun sebebi yüksek miktardaki YDB'nin ikincil sinterleme sırasında henüz tümünün buharlaşmamış olmasıdır.

1150-12YDB-1150 numunesinin yüksek büyütme görüntülerinde, düşük parlaklığa sahip, iğnemi fazların bulunduğu görülmektedir (Şekil 6.10c2).



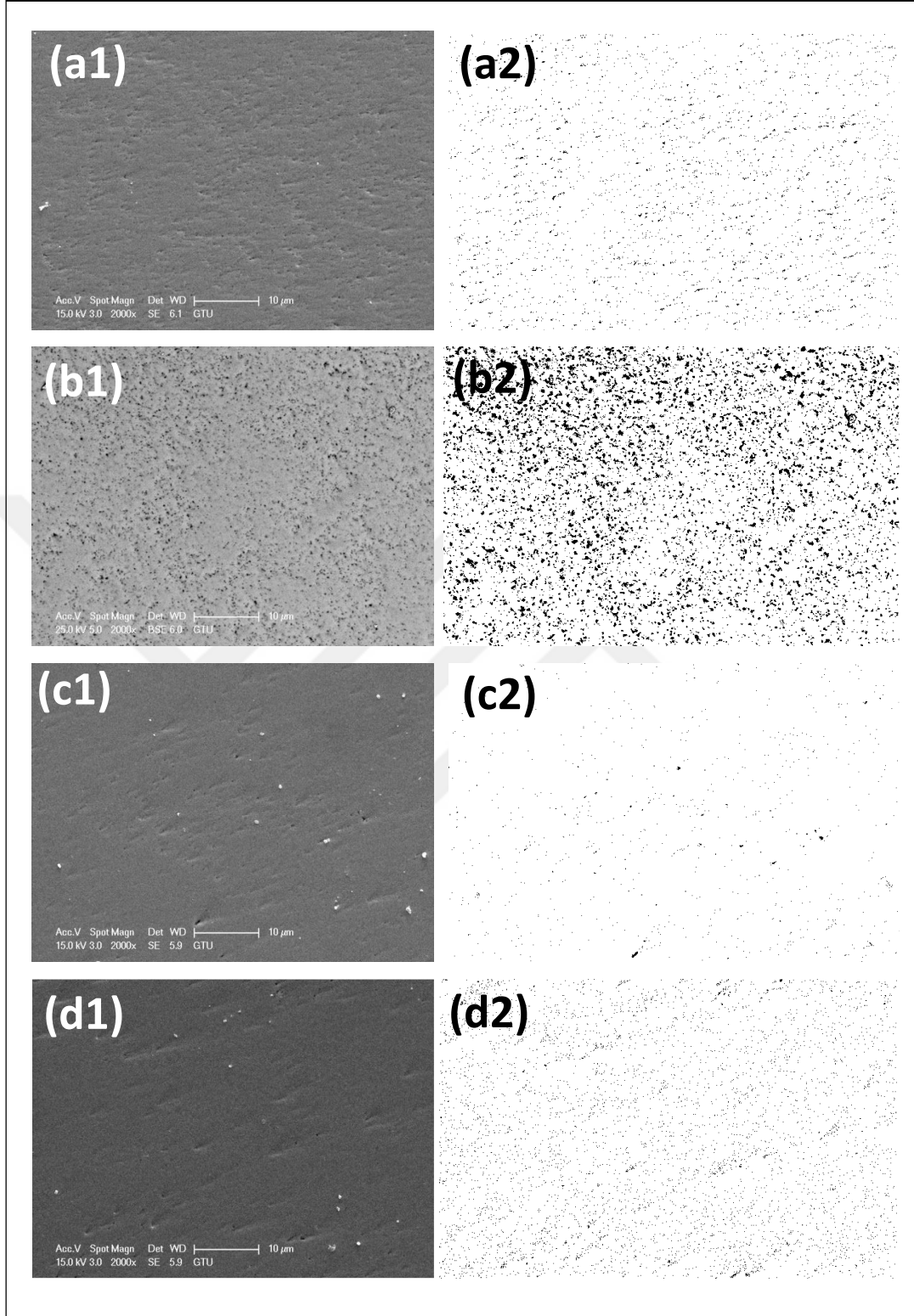
Şekil 6.10: (a1)-(a2) 1150-8YDB-1150, (b1)-(b2) 1150-10YDB-1150, (c1)-(c2) 1150-12YDB-1150 numunelerine ait mikroyapı görüntüleri.

6.3. Numunelerin Yoğunluğunun Belirlenmesi

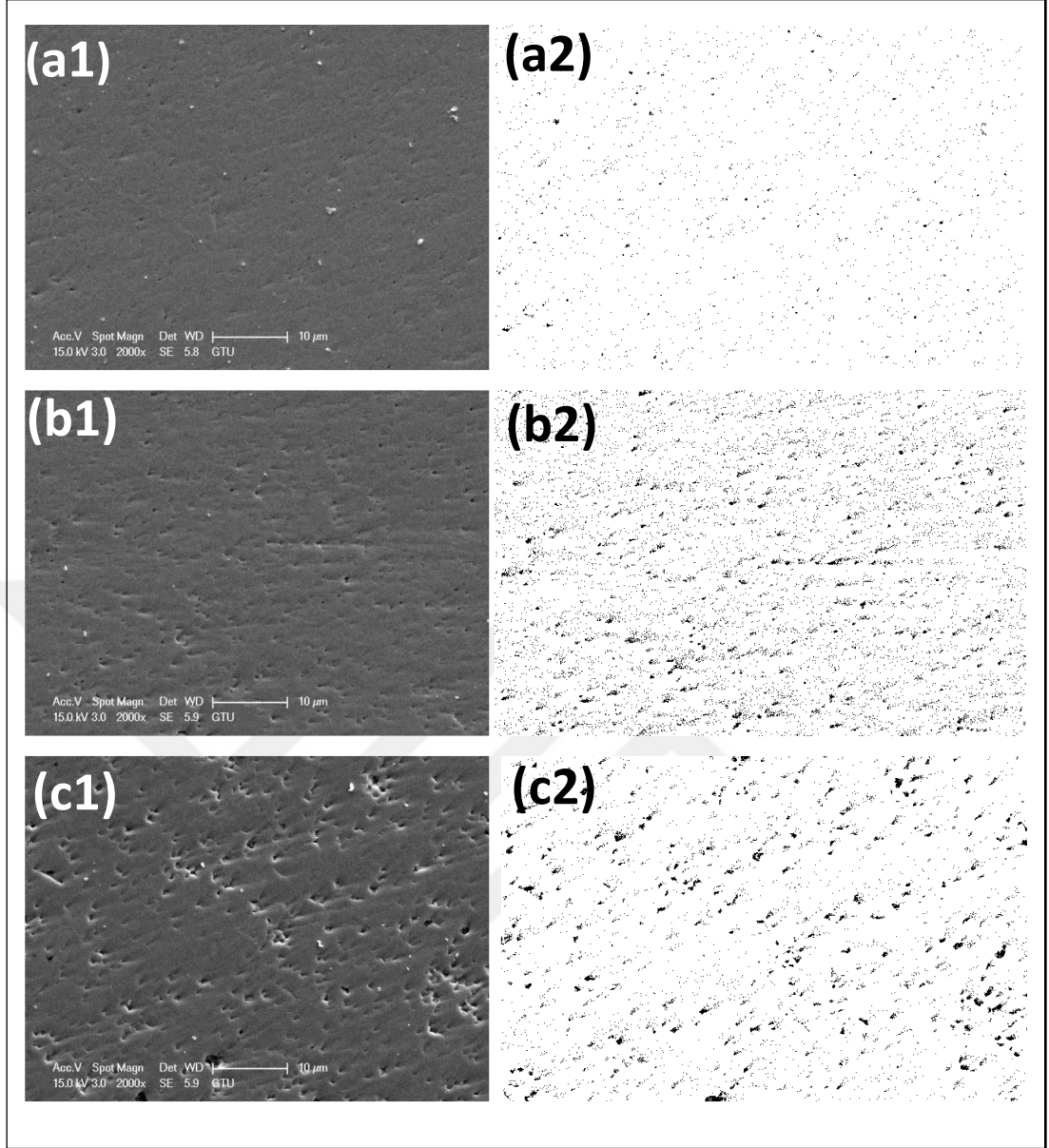
İnfiltrasyon yöntemiyle üretilen YSZ-YDB seramiklerinin yoğunluklarının belirlenmesi için literatürde geometri – ağırlık ölçümleri kullanılmış ve görece yoğunluk tespiti için gereken teorik yoğunluk hesabı için kübik YSZ ve kübik YDB'nin teorik yoğunlukları kullanılmıştır [57,58]. Fakat, bu çalışmada da görüldüğü üzere, YSZ ve YDB birbirinin içerisinde kısmen çözünebilmekte ve tetragonal bizmut oksit ile monoklinik zirkonyum oksit gibi beklenmeyen fazlar meydana gelmektedir. Bu sebeple, doğru bir yoğunluk tespiti için, bu çalışmada parlatılmış numunelerin SEM görüntülerinin Image-J isimli program yardımıyla analizi yaklaşımı benimsenmiştir.

Şekiller 6.11, 6.12, 6.13 ve 6.14'te numunelerin SEM görüntüleri ve ImageJ analizi sırasında yoğunluk tespiti için elde edilen siyah-beyaz (binary) görüntüleri verilmiştir. SEM görüntüsü yardımıyla porozitelerin boyut ve miktar analizini yapmak için Image J programı vasıtasıyla elde edilen görüntüler verilmiştir. Bu yöntemle elde edilen görece yoğunluk değerleri Tablo 6.3'te verilmiştir. Burada en dikkat çekici nokta, YSZ ve YDB birlikte 900 °C gibi görece düşük bir sıcaklığa maruz kaldığında dahi %95 üzeri görece yoğunluk değerlerine ulaşılabilmesidir. Bu kompozitin ana matrisini oluşturan YSZ seramiğinin sinterleme sıcaklığının yaklaşık 1400 °C olduğu düşünüldüğünde [58], sinterlenme sıcaklığında 500 °C'lik bir düşüş elde edildiği tespit edilmiştir. Sinterleme sıcaklığındaki bu önemli düşüşün iki temel sebebi olduğu öne sürülebilir. Birincisi, YDB fazının düşük sinterleme sıcaklığının YSZ tane sınırlarına yayılarak hızlı kation difüzyonu sağlayan bir ağ yapısı oluşturmasıdır [50,51]. İkinci sebep, kompozit yapının YSZ ve YDB tozlarının karıştırılmasıyla değil, infiltrasyon yöntemiyle üretilmesidir. Literatürde gözenekli seryum oksit fazına seryum oksit infiltrasyonu yapılarak sinterleme sıcaklığının yaklaşık 200 °C düşürüldüğü rapor edilmiştir [53,60]. Bunun da parçacıklar arasındaki koordinasyonun ve yaş yoğunluğun infiltrasyon yöntemiyle artırılmasından kaynaklandığı belirtilmiştir [53,60]. Buradan hareketle, gözenekli YSZ matrisine YDB infiltrasyonunun, YSZ ve YDB tozlarının rastgele karıştırılmasına nazaran daha fazla YSZ-YDB-YSZ temas alanı elde edildiği düşünülmektedir.

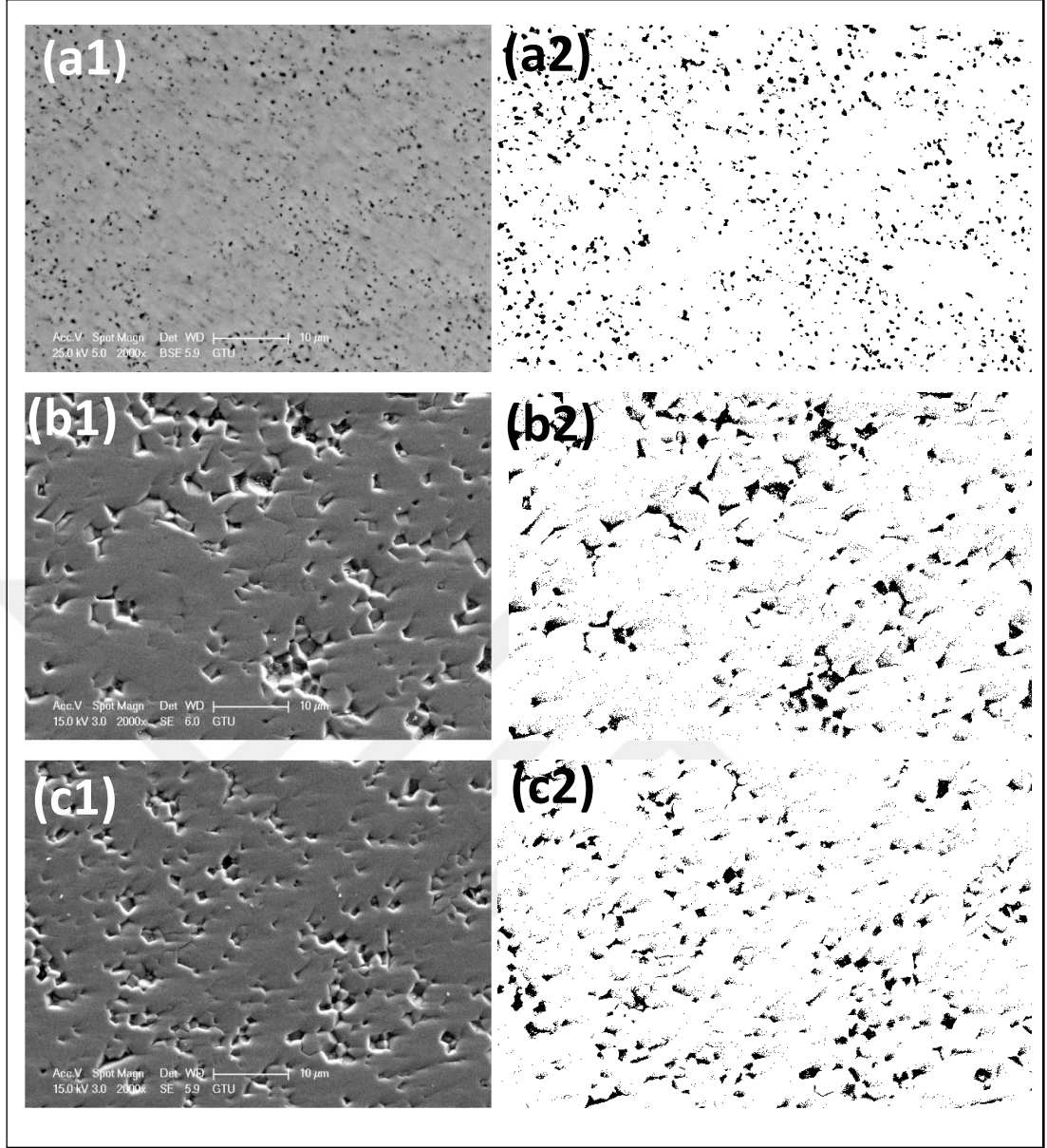
1000 °C'nin üzerindeki ikincil sinterleme sıcaklıklarında gözenekliliğin arttığı tespit edilmiştir (Şekil 6.9, Şekil 6.10 ve Tablo 6.3). Bunun sebebinin bizmut oksit fazının bu sıcaklıklarda buharlaşması olduğu düşünülmektedir [55,56].



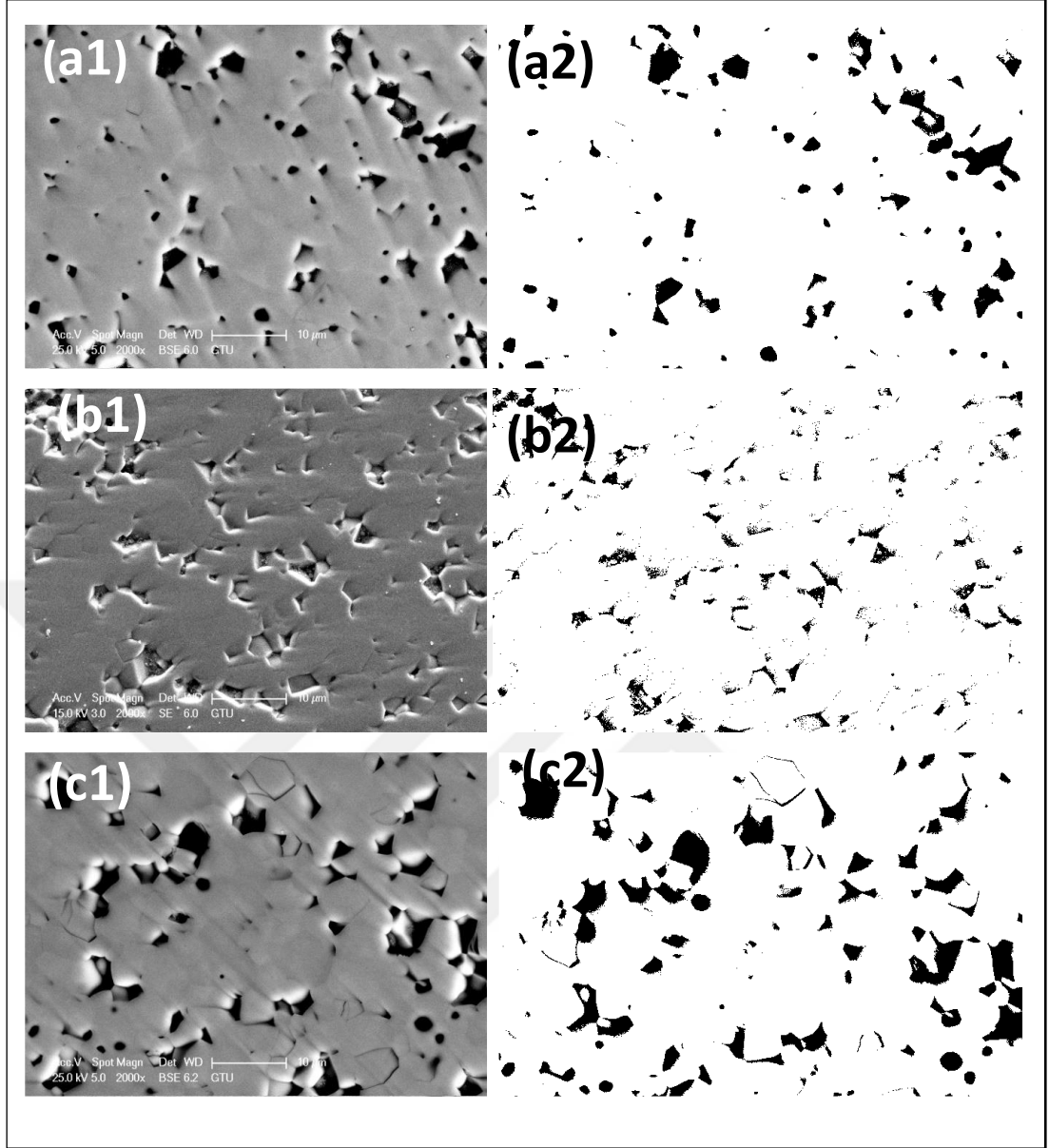
Şekil 6.11: (a1)-(a2) 1200-7YDB-900, (b1)-(b2) 1150-8YDB-900, (c1)-(c2) 1150-12YDB-900, (d1)-(d2) 1100-13YDB-900 numunelerinin mikroyapı ve yoğunluk belirlenmesi için Image-J görüntüleri.



Şekil 6.12: (a1)-(a2) 1200-6YDB-1000, (b1)-(b2) 1150-8YDB-1000, (c1)-(c2) 1100-13YDB-1000 numunelerinin mikroyapı ve yoğunluk belirlenmesi için Image-J görüntüleri.



Şekil 6.13: (a1)-(a2) 1200-5YDB-1100, (b1)-(b2) 1150-8YDB-1100, (c1)-(c2) 1150-10YDB-1100 numunelerinin mikroyapı ve yoğunluk belirlenmesi için Image-J görüntüleri.



Şekil 6.14: (a1)-(a2) 1150-8YDB-1150, (b1)-(b2) 1150-10YDB-1150, (c1)-(c2) 1150-12YDB-1150 numunelerinin mikroyapı ve yoğunluk belirlenmesi için Image-J görüntüleri.

Üretilen numunelerin tamamının yoğun yapıda olduğu gözlenmiştir. Üretilen YDB-YSZ numunelerden $>95\%$ yoğunluk değerine sahip olanlar arasından SEM görüntüleri incelenerek elektrokimyasal davranışları araştırılmak için numuneler seçilmiştir. 1200-7YDB-900, 1150-12YDB-900, 1100-13YDB-900, 1200-6YDB-1000 ve 1150-8YDB-1000 numuneleri seçilerek elektriksel iletkenlikleri empedans spektroskopisi yöntemiyle tespit edilmiştir.

Tablo 6.3: Numunelerin Yüzdesel Yoğunluk Değerleri.

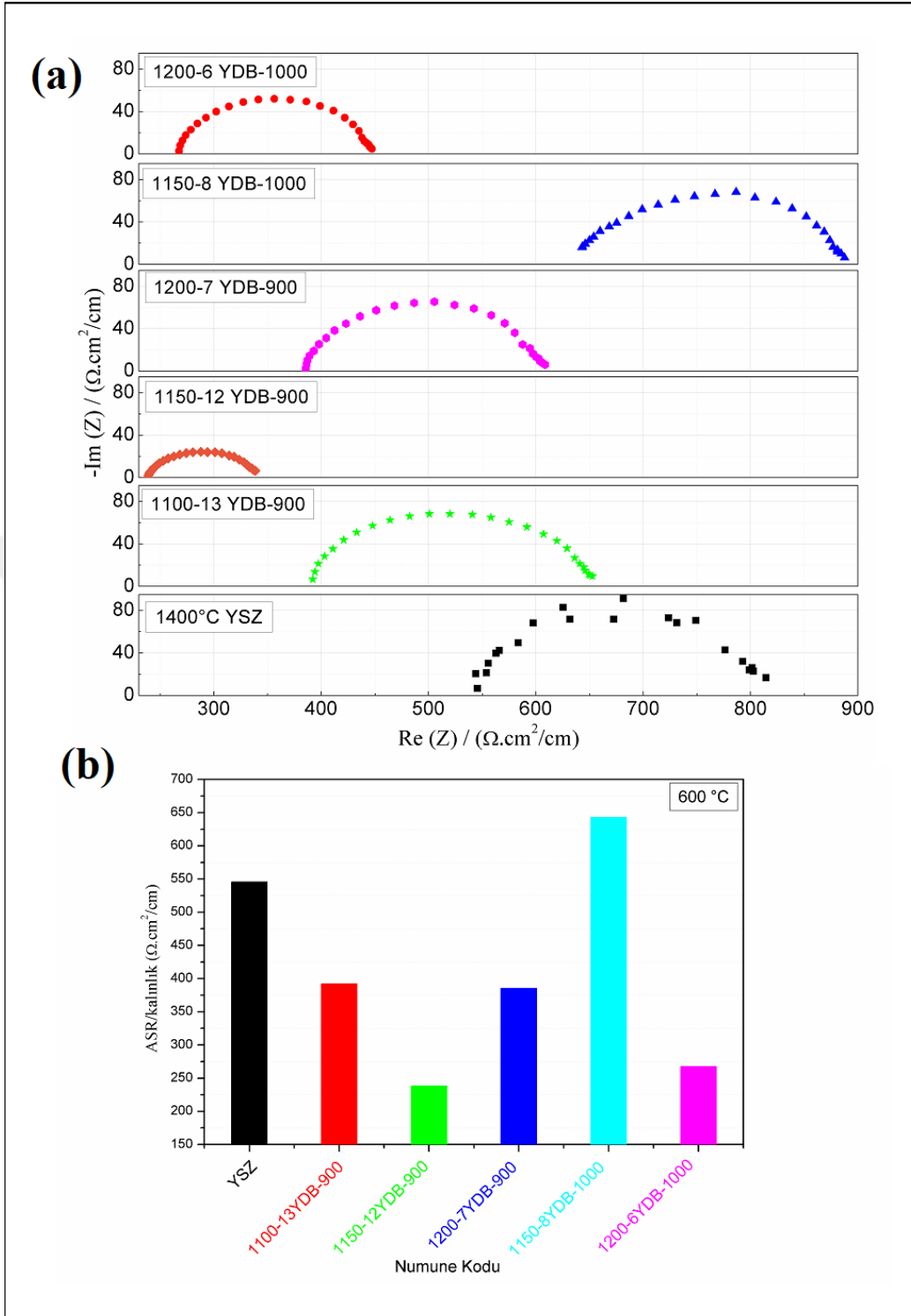
Numune Kodu	% Yoğunluk
1200-7YDB-900	98,5
1150-8YDB-900	88,3
1150-12YDB-900	99,7
1100-13YDB-900	98,2
1200-6YDB-1000	99,1
1150-8YDB-1000	95,2
1100-13YDB-1000	96,6
1200-5YDB-1100	94,8
1150-8YDB-1100	92,4
1150-10YDB-1100	93,6
1150-8YDB-1150	93,9
1150-10YDB-1150	95,2
1150-12YDB-1150	88,8

6.4. Elektrokimyasal ve Elektriksel Analizler

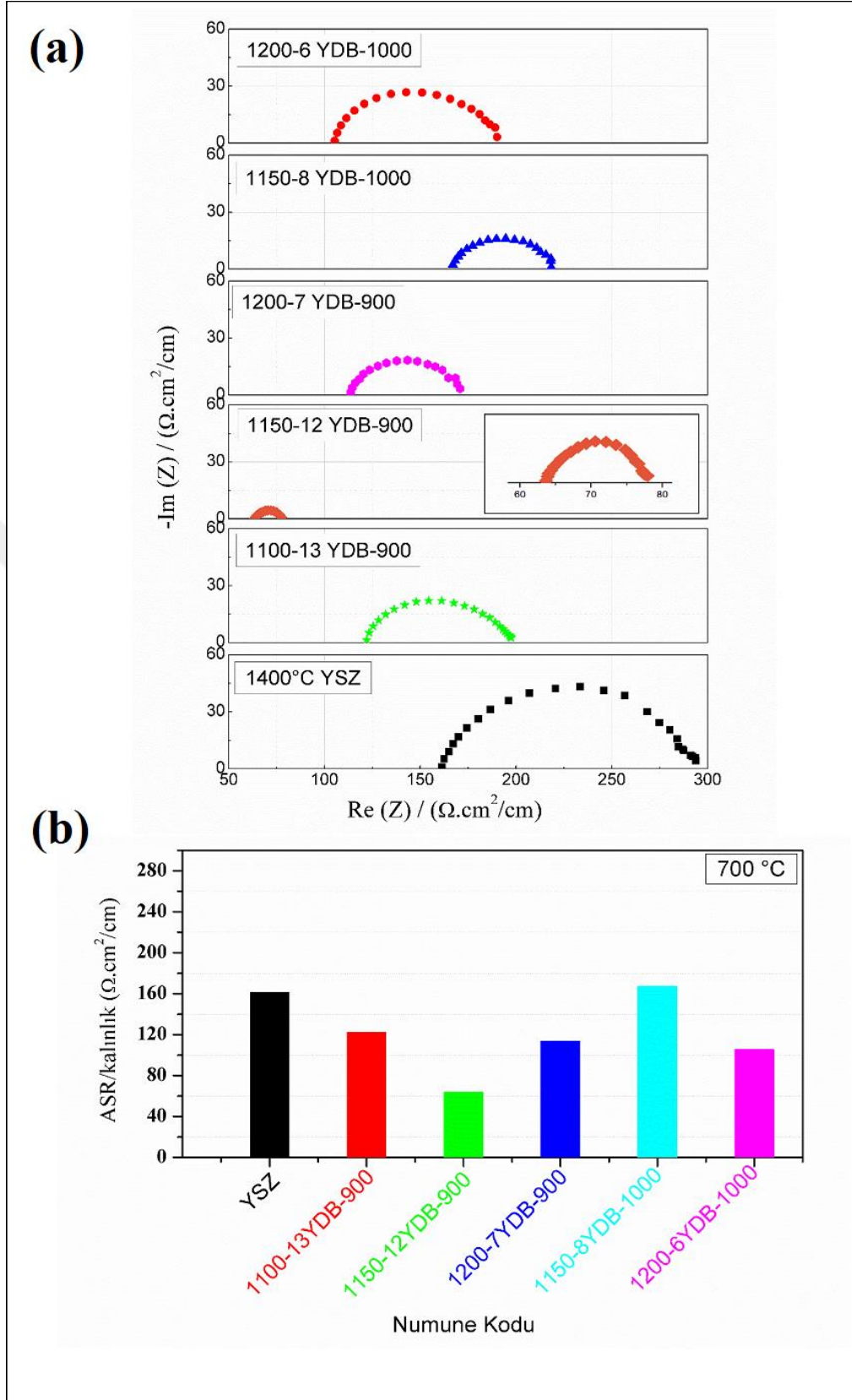
Yapılan analizler sonucunda en yüksek görece yoğunluk değerlerinin tespit edildiği 1200-7YDB-900, 1150-12YDB-900, 1100-13YDB-900, 1200-6YDB-1000, 1150-8YDB-1000 numuneleri ve 1400°C’de konvansiyonel sinterleme ile üretilen tek faz YSZ numunesi elektrokimyasal davranışlarının araştırılması için seçilmiştir. Seçilen numunelerin iki yüzeyine gümüş (Ag) pasta sürülerek simetrik yarı hücreler

hazırlanmıştır. Elde edilen Ag/elektrolit/Ag simetrik yarı hücrelerinin elektriksel iletkenlikleri empedans spektroskopisi (EIS) analizleri ile belirlenmiştir. Numunelerin EIS ölçümleri 500 -700 °C’de durağan hava koşullarında yapılmıştır.

Daha önce de belirtildiği gibi, 500 -700 °C’de alınan EIS verilerinden elde edilen Nyquist eğrilerinin yüksek frekansta yatay ekseni kesen değerleri alan özgül elektrolit direnci değerlerini vermektedir (Denklem 5.2 ve 5.3). Fakat, bu çalışmadaki numunelerin kalınlıkları farklılık gösterebildiğinden, 600 ve 700 °C’de elde edilen Nyquist eğrileri Z' ve Z'' değerleri kalınlığa bölünerek verilmiştir (sırasıyla Şekil 6.15 ve 6.16). Böylece farklı numunelerden elde edilen ohmik dirençler kalınlıktan bağımsız olarak karşılaştırılabilmiştir (Şekil 6.15 ve 6.16). 600 °C’de 1150-12YDB-900 numunesi en düşük elektrolit direncini sahipken, yalnızca 1150-8YDB-1000 numunesi 1400°C YSZ numunesinden yüksek dirence sahiptir (Şekil 6.15). 700 °C’de de yine en düşük dirence 1150-12YDB-900 numunesi sahiptir. 700 °C ve 600 °C’deki aynı numunelere ait dirençler karşılaştırıldığında 700 °C’de daha düşük dirençler gösterdiği görülmüştür (Şekil 6.16).



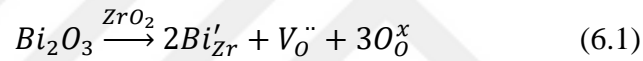
Şekil 6.15: (a) Üretilen YDB-YSZ kompozit simetrik yarı hücrelerin 600°C’de elde edilen nyquist diyagramları, (b) YDB-YSZ kompozitlerin 600°C’de elektrolit dirençleri.



Şekil 6.16: (a) Üretilen YDB-YSZ kompozit simetrik yarı hücrelerin 700°C’de elde edilen nyquist diyagramları, (b) YDB-YSZ kompozitlerin 700°C’de elektrolit dirençleri.

Nyquist grafiklerinden elde edilen ohmik dirençlerden elektriksel iletkenlik değerleri denklemler 5.2 ve 5.3 kullanılarak tespit edilmiş ve bu değerlerin sıcaklığa bağlı değişimleri Şekil 6.16'da verilmiştir. 600-700 °C aralığında 1150-8YDB-1000 numunesi haricinde analizi yapılan numunelerin tamamı 1400 °C'de sinterlenen YSZ elektrolitten yüksek iletkenlik değerine sahiptir. 1150-12YDB-900 numunesi ise 700 °C'de $1,57 \times 10^{-2}$ S/cm iletkenlik değeri ile aynı sıcaklıkta $6,21 \times 10^{-3}$ S/cm değerine sahip 1400 °C YSZ numunesinden yaklaşık 2,5 kat daha fazla iletkenlik göstermektedir.

YDB infiltrasyonu ile YSZ'nin elektriksel iletkenliğinin artmasının iki temel mekanizmayla meydana geldiği öne sürülebilir. Bunlardan biri (Mekanizma 1), YSZ içerisinde çözünen Bi_2O_3 'ün Denklem 6.1'de gösterildiği mekanizmayla oksijen boşlukları yaratmasıdır. Böylece yük taşıyıcısı konsantrasyonu ve dolayısıyla elektriksel iletkenlik artmış olur.

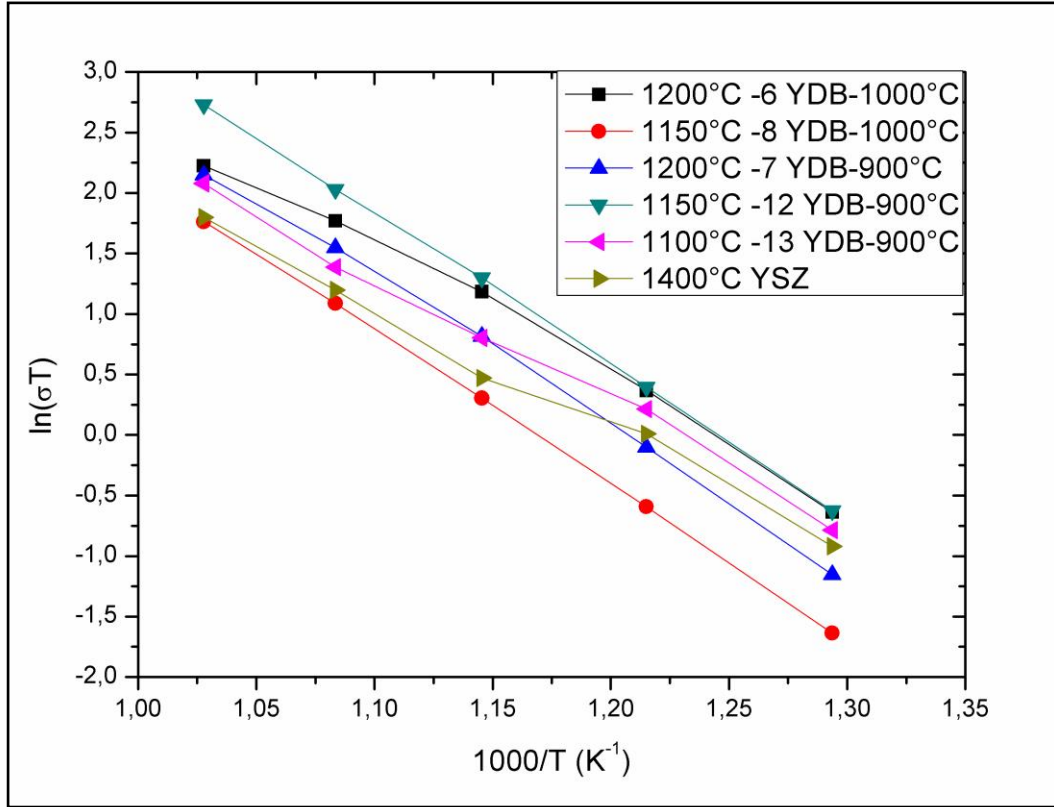


Diğer bir mekanizma (Mekanizma 2) ise ikincil faz olarak yüksek iletkenlik gösterebilecek tetragonal fazdaki YDB'nin YSZ tane sınırlarında birbiriyle bağlantılı, ağ şeklinde hızlı oksijen taşınım yolları oluşturmasıdır. En yüksek iletkenliği gösteren 1150-12YDB-900 numunesinin XRD analizleri kübik YSZ'nin yanında tetragonal YDB fazını ortaya çıkarmış (Şekil 6.3), SEM analizleri ise tane sınırlarını saran bizmutça zengin bir fazın mikroyapıda bulunduğunu göstermiştir (Şekil 6.7). Dolayısıyla bu numunede YDB fazı üzerinden hızlı oksijen iyonu taşınımı mekanizmasının toplam iletkenliği arttırdığı, yani Mekanizma 2'nin etkin olduğu söylenebilir. Yine 900 °C'de ikincil sinterlemeye tabi tutulan, fakat daha az YDB içeren 1200-7YDB-900 numunesi de YSZ'den oldukça yüksek, fakat 1150-12YDB-900'den düşük elektriksel iletkenlik göstermiştir. Aynı ikincil sinterleme sıcaklığına maruz bırakıldıklarından, YDB'nin YSZ içerisindeki çözünürlüğü 1200-7YDB-900 ve 1150-12YDB-900 numunelerinde aynıdır. 1200-7YDB-900'nin XRD analizlerinde sadece kübik YSZ fazının gözlemlenmesi (Şekil 6.3) daha çok Bi'nin ZrO_2 içerisinde çözünerek oksijen boşluğu yaratması mekanizmasının (Mekanizma 1) elektriksel iletkenlik artışında rol oynadığını göstermektedir. SEM analizlerinde tane sınırlarında

görülen faz ya difüzyon sonrası meydana gelen Bi açısından zengin YSZ fazı, ya da XRD ile tespit edilemeyecek az miktarda kalan YDB fazı olabilir (Şekil 6.7).

1150-12YDB-900'den sonra en yüksek elektriksel iletkenliği 1200-6YDB-1000 numunesinin gösterdiği tespit edilmiştir. Bu numunenin XRD analizlerinde YDB fazına rastlanmamış, kübik YSZ ile birlikte monoklinik ZrO_2 fazı tespit edilmiştir (Şekil 6.4). Literatürdeki diğer iki bizmut oksit – YSZ elektroliti üretimi çalışmasında da, yüksek sıcaklıkta sinterlenme sonrasında monoklinik ZrO_2 fazı oluşmuştur [51,52]. 1200-6YDB-1000 numunesinde, YDB'nin YSZ içerisindeki çözünürlüğü, 900 °C'de ikincil sinterlemeye maruz bırakılan numunelerden daha fazladır. Yüksek çözünürlük ile YSZ içerisinde artan Bi_2O_3 miktarı hem oksijen boşluklarının fazlaca oluşmasına, hem de monoklinik ZrO_2 fazının meydana gelmesine sebep olmuştur. Böylece 1200-6YDB-1000 numunesinde elektrik iletkenliğindeki artışın çoğunlukla Mekanizma 1 ile meydana geldiği söylenebilir.

1150-8YDB-1000 numunesinin elektriksel iletkenliği YSZ'ninkiyle yaklaşık olarak aynı seviyededir (Şekil 6.17). Diğer YDB-YSZ elektrolitlerinden düşük iletkenlik elde edilmesinin bir sebebi nispeten düşük görece yoğunluk değeridir (Tablo 6.3).

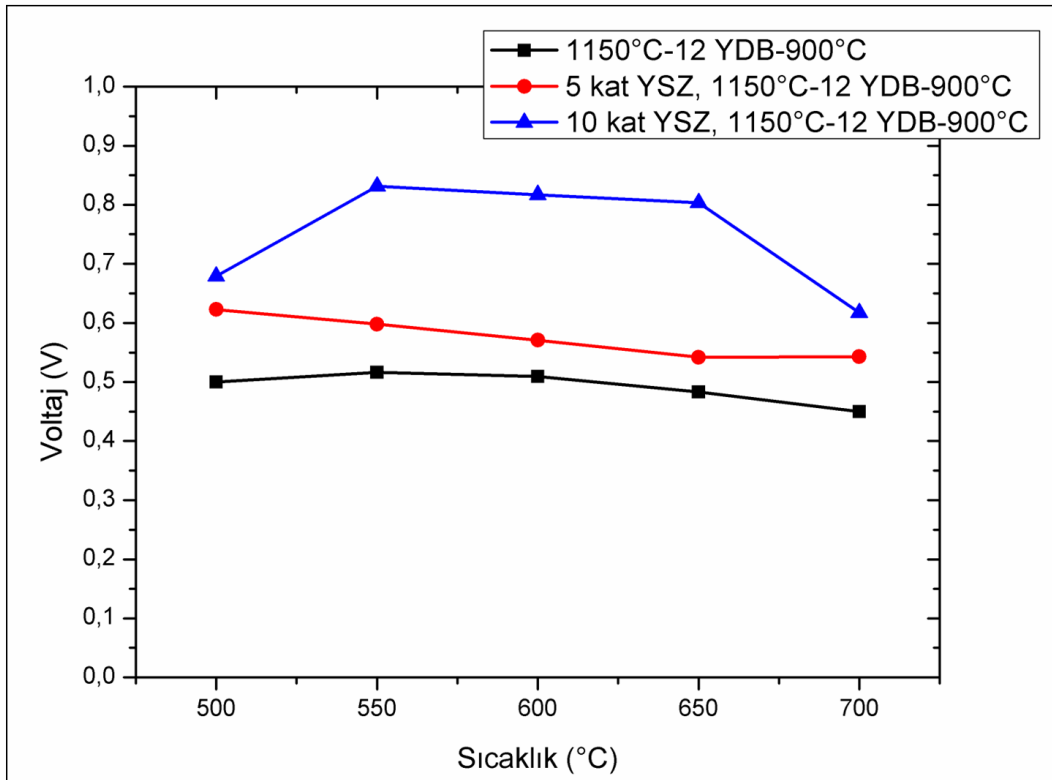


Şekil 6.17: Sıcaklığa bağlı iletkenlik değişim grafiği.

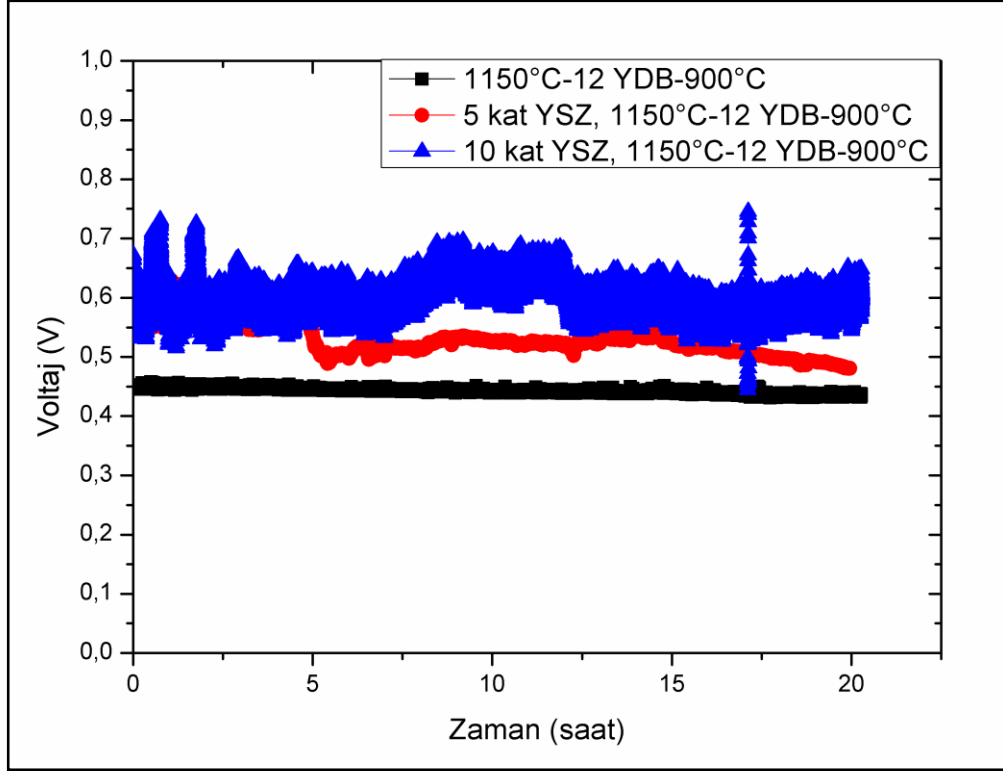
Üretilen YDB-YSZ kompozit elektrolitler arasında en yüksek iletkenlik davranışını gösteren ve 1400 °C'de sinterlenen YSZ elektrolitten 2,5 kat daha fazla iletkenlik değerine sahip 1150-12YDB-900 numunesinin açık devre potansiyeli (OCV) %10 H₂ – %90 Argon içeren nemlendirilmiş gaz karışım koşulları altında ölçülmüştür. 1150-12YDB-900 numunesinden, teorik değerinin altında, yaklaşık 0.5 V seviyesinde bir OCV elde edilmiştir (Şekil 6.17). Bunun sebebinin, YDB fazının hidrojen gazı altında indirgenmesi olduğu düşünülmektedir [47,48]. Bunu önlemek ve toplam elektrolit direncini mümkün olduğunda az arttırarak OCV değerini yükseltmek için ince, yoğun bir YSZ filmin hidrojen ile temas edecek yüzeye kaplanması B.Bal vd. tarafından önerilmiştir [49]. 5 kat YSZ ince film kaplanan 1150-12YDB-900, 10 kat YSZ ince film kaplanan 1150-12YDB-900 ve 1150-12YDB-900 numunelerinin sıcaklığa bağlı OCV değişim grafiği Şekil 6.18'te verilmiştir. Numunelerin voltaj değerlerine bakıldığında her sıcaklık için YSZ kaplamasının varlığı ve artmasına bağlı olarak voltaj değeri de artmaktadır. 1150-12YDB-900 ve 10 kat YSZ ince film kaplanan 1150-12YDB-900 numunelerinde sıcaklığa bağlı önce voltajın artması ve belli bir süre sonra sıcaklığın daha da artmasına bağlı olarak voltaj değerinin azaldığı görülmektedir. 10 kat YSZ ince film kaplanan 1150-12YDB-900 numunesinde

voltajdaki artış ve azalış davranışı daha belirgin görünecek kadar büyüktür. 5 kat YSZ ince film kaplanan 1150-12YDB-900 numunesinde ise diğerlerinden farklı olarak artan sıcaklığa göre voltaj değerinde artış değil, azalma eğilimi görülmektedir. En yüksek açık devre potansiyeli değerleri 10 kat YSZ ince film kaplanan 1150-12YDB-900 numunesi için 500 °C’de 0,67 V iken, 550 °C’de 0,83 V değerindedir. Bu da YSZ ince film kaplama yapılmayan numunenin 500 °C’de sahip olduğu 0,5 V değerinden büyüktür.

1150-12YDB-900, 5 kat YSZ ince film kaplanan 1150-12YDB-900 ve 10 kat YSZ ince film kaplanan 1150-12YDB-900 numunelerinin 700 °C’de uzun süreli OCV değişim grafiği Şekil 6.19’da verilmiştir. 1150-12YDB-900 numunesi yaklaşık 0,45 V civarında stabil davranış sergilerken, 5 kat YSZ ince film kaplanan 1150-12YDB-900 numunesi ilk 5 saatte stabilken 5. Saatte ani bir düşüş sergileyip, düştüğü değer civarında yine stabil davranış göstermiştir. 10 kat YSZ ince film kaplanan 1150-12YDB-900 numunesi ise 0,6 V civarında değerle diğer numunelere kıyasla daha yüksek voltaja sahip olmasına rağmen, daha gürültülü davranış sergilemektedir.



Şekil 6.18: Sıcaklığa bağlı OCV değişim grafiği.



Şekil 6.19: Uzun Süreli OCV değişim grafiği.

7. SONUÇ

Bu tez çalışmasının genel amacı KOYHların çalışma sıcaklığının düşürülmesi ve böylece daha makul çalışma koşulları yaratılarak performans kararlılığının sağlanmasıdır. Bu amaca ulaşabilmek için düşük sıcaklıklarda çalışabilen KOYH elektrolitlerinden beklenen tüm özellikleri karşılayan kompozit bir elektrolit, yenilikçi bir yöntemle üretilmiştir. Kimyasal kararlılığı yüksek YSZ gözenekli matris olarak kullanılmış ve yüksek iyonik iletkenliğe sahip YDB fazı sıvı infiltrasyon yöntemiyle eklenerek ikincil bir ısıl işlem sonucunda YDB-YSZ kompozit elektrolitleri üretilmiştir. Kompozit elektrolitlerin üretimi için infiltrasyon yöntemi ilk kez bu çalışmada kullanılmıştır. YDB polimerik çözeltisinin, iskelet YSZ elektrolitinin gözeneklerine infiltre edilmesi ile üretim, kompozit bileşenlerinin homojen dağılmasını ve sinterleme sıcaklığının düşürülmesini sağlamak gibi avantajlar sağlamıştır.

Kompozit içerisindeki YDB miktarı ve ikincil sinterleme sıcaklığına bağlı olarak farklı parametrelerde üretilen numunelerin, infiltre edilebilme kolaylığının iskelet YSZ elektrolitin sinterleme sıcaklığı ve gözenek miktarı değişimine göre değiştiği gözlenmiştir. 1100 °C'nin altındaki sıcaklıklarda ikincil sinterlemeye maruz bırakılan numunelerin tamamı %95'in üzerinde görece yoğunluğa ulaşmış, yani YSZ'nin sinterleme sıcaklığı 400-500 °C düşürülmüştür. XRD analizi yapılan numuneler arasında yalnızca 1100-13YDB-900 ve 1150-12YDB-900 numunelerinde kübik YSZ'ye ek olarak tetragonal bizmut oksit fazı gözlenmiştir. Diğer numunelerin neredeyse tamamında kübik YSZ fazına ek olarak monoklinik zirkonyum oksit fazı mevcuttur.

Tetragonal YDB fazının bulunduğu numunelerde YDB fazı ağ şeklinde yapıda bulunmaktadır. 900 °C'nin üzerinde YDB YSZ içerisinde çözünmüş ve monoklinik faz oluşumuna yol açmıştır.

XRD, SEM analizleri göz önünde bulundurularak >%95 yoğunluğa sahip numunelerin elektrokimyasal analizleri yapılmıştır. 700 °C'de, 1400 °C'de sinterlenen saf YSZ numunesi $6,21 \cdot 10^{-3}$ S/cm değerine sahipken, aynı sıcaklıkta 1150-12YDB-900 numunesi $1,57 \cdot 10^{-2}$ S/cm iletkenlik değerine sahiptir. 1150-12YDB-900 numunesinin uzun süreli OCV değişimi incelendiğinde düşük voltaja sahip olsa da stabil davranış sergilediği gözlenmiştir. OCV değerini iyileştirmek için H₂ gazına

maruz bırakılan yüzeye YSZ ince filmleri kaplanmıştır. 10 kat YSZ ince film kaplanan 1150-12YDB-900 numunesi 600 °C'de 0,81 V değerine, 700 °C'de ise 0,61 V değerine sahip olduğu görülmüştür.



KAYNAKLAR

- [1] T.P., (Mayıs 2017), “2016 Yılı Ham Petrol ve Doğal Gaz Sektör Raporu,” Türkiye Petrolleri.
- [2] Çukurçayır M. A., Sağır H., (2008), “Enerji Sorunu, Çevre ve Alternatif Enerji Kaynakları”, Selçuk Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi, (20), 257-278.
- [3] Ormerod R. M., (2003), “Solid oxide fuel cells”, Chemical Society Reviews, 32(1), 17-28.
- [4] Delibaş N., Gharamaleki S. B., Mansouri M., Niaie A., (2022), “Reduction of operation temperature in SOFCs utilizing perovskites: Review”, International Advanced Researches and Engineering Journal, 6(1), 56-67.
- [5] Simwonis D., Tietz F., Stöver D., (2000), “Nickel coarsening in annealed Ni/8YSZ anode substrates for solid oxide fuel cells”, Solid State Ionics, 132(3-4), 241-251.
- [6] Pihlatie M. H., Kaiser A., Mogensen M., Chen M., (2011), “Electrical conductivity of Ni-YSZ composites: Degradation due to Ni particle growth”, Solid State Ionics, 189(1), 82-90.
- [7] Navasa M., (2013), “Computational Fluid Dynamics Analysis on Transport Phenomena in Solid Oxide Electrochemical Cells”, Licentiate thesis, Lund University.
- [8] Winkler W., (2003), “Thermodynamics, in Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals and Applications” Elsevier, Chapter 3, 53-82.
- [9] 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.
- [10] Rafique M., Nawaz H., Shahid Rafique M., Bilal Tahir M., Nabi G., Khalid N. R., (2019), “Material and method selection for efficient solid oxide fuel cell anode: Recent advancements and reviews”, International Journal of Energy Research, 43(7), 2423-2446.
- [11] Minh N. Q., (1993), “Ceramic fuel cells”, Journal of the American Ceramic Society, 76(3), 563-588.
- [12] Lee J. H., Heo J. W., Lee D. S., Kim J., Kim G. H., Lee H. W., Song H.S., Moon J. H., (2003), “The impact of anode microstructure on the power generating characteristics of SOFC”, Solid State Ionics, 158(3-4), 225-232.
- [13] Singhal S. C., Kendall K., (2003), “High-temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design and applications”, 1-85617-387-9, Elsevier.

- [14] Sun C., Hui R., Roller J., (2010), "Cathode materials for solid oxide fuel cells: a review", *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14(7), 1125-1144.
- [15] Taroco H. A., Santos J. A. F., Domingues R. Z., Matencio T., (2011), "Ceramic Materials for Solid Oxide Fuel Cells", ISBN: 978-953-307-505-1, *Advances in Ceramics - Synthesis and Characterization, Processing and Specific Applications*.
- [16] Juhl M., Primdahl S., Manon C., Mogensen M., (1996), "Performance/Structure Correlation for Composite SOFC Cathodes", *Journal of Power Sources*, 61, 173-181.
- [17] Roberto B., (2007), "Solid Oxide Fuel Cells: Principles, Designs and State-of-the-Art in Industries," in *Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology*, New York, USA: Springer, 267–285.
- [18] Jiang N., Wachsman E. D., (2004), "Structural stability and conductivity of phase-stabilized cubic bismuth oxides", *Journal of the American Ceramic Society*, 82(11), 3057-3064.
- [19] Watanabe A., (1996), "Phase equilibria in the system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$: no possibility of $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ stabilization", *Solid State Ionics*, 86, 1427-1430.
- [20] Jaiswal N., Tanwar K., Suman R., Kumar D., Upadhyay S., Parkash O., (2019), "A brief review on ceria based solid electrolytes for solid oxide fuel cells", *Journal of Alloys and Compounds*, 781, 984-1005.
- [21] Brett D.J.L., Atkinson A., Brandon N.P., Skinner S.J., (2008), "Intermediate temperature solid oxide fuel cells", *Chemical Society Reviews*, 37, 1568–1578.
- [22] Kroger F., Vink H. J., (1965), "Solid State Physics", ed. Seitz F., Turnbull D., 1st Edition, Academic Press, New York.
- [23] Tanasini P., Cannarozzo M., Costamagna P., Faes A., Van Herle J., Hessler-Wyser A., Comninellis C., (2009), "Experimental and theoretical investigation of degradation mechanisms by particle coarsening in SOFC electrodes", *Fuel cells*, 9(5), 740-752.
- [24] Jiang S. P., (2003), "Sintering behavior of $\text{Ni/Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ cermet electrodes of solid oxide fuel cells", *Journal of materials science*, 38(18), 3775-3782.
- [25] Liu Y. L., Thydén K., Chen M., Hagen A., (2012), "Microstructure degradation of LSM-YSZ cathode in SOFCs operated at various conditions", *Solid State Ionics*, 206, 97-103.
- [26] Hagen A., Liu Y. L., Barfod R., Hendriksen P. V., (2007), "Anode supported solid oxide fuel cells-deconvolution of degradation into cathode and anode contributions", *ECS Transactions*, 7(1), 301.

- [27] Demirkal E., Ozdemir O., Arslan L. C., Buyukaksoy A., (2020), “Sources of performance degradation in thin film $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$ air electrodes”, *Solid State Ionics*, 355, 115420.
- [28] Jung W., Tuller H. L., (2012), “Investigation of surface Sr segregation in model thin film solid oxide fuel cell perovskite electrodes”, *Energy & Environmental Science*, 5(1), 5370-5378.
- [29] Hammer J. E., Laney S. J., Jackson R. W., Coyne K., Pettit F. S., Meier G. H., (2007), “The Oxidation of Ferritic Stainless Steels in Simulated Solid-Oxide Fuel-Cell Atmospheres”, *Oxidation of Metals*, 67(1-2), 1–38.
- [30] Yang Z., Walker M. S., Singh P., Stevenson J. W., Norby, T., (2004), “Oxidation behavior of ferritic stainless steels under SOFC interconnect exposure conditions”, *Journal of the Electrochemical Society*, 151(12), B669.
- [31] Jian P., Jian L., Bing H., Xie G., (2006), “Oxidation kinetics and phase evolution of a Fe–16Cr alloy in simulated SOFC cathode atmosphere”, *Journal of Power Sources*, 158(1), 354-360.
- [32] Stöver D., Buchkremer H. P., Uhlenbruck S., (2004), “Processing and properties of the ceramic conductive multilayer device solid oxide fuel cell (SOFC)”, *Ceramics International*, 30(7), 1107-1113.
- [33] Nie L., Liu M., Zhang Y., Liu M., (2010), “ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ cathodes infiltrated with samarium-doped cerium oxide for solid oxide fuel cells”, *Journal of Power Sources*, 195(15), 4704-4708.
- [34] Benel C., Darbandi A. J., Djenadic R., Evans A., Tölke R., Prestat M., Hahn H., (2013), “Synthesis and characterization of nanoparticulate $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ cathodes for thin-film solid oxide fuel cells”, *Journal of power sources*, 229, 258-264.
- [35] Hui S. R., Ma X., Zhang H., Dai J., Roth J., Xiao T. D., Reisner D. E., (2003), “Plasma sprayed LSGM electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells”, *ECS Proceedings Volumes*, 2003(1), 330.
- [36] Shi H., Su C., Ran R., Cao J., Shao Z., (2020), “Electrolyte materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells”, *Progress in Natural Science: Materials International*, 30(6), 764-774.
- [37] Fergus J. W., (2006), “Electrolytes for solid oxide fuel cells”, *Journal of power sources*, 162(1), 30-40.
- [38] Zhang S. L., Liu T., Li C. J., Yao S. W., Li C. X., Yang G. J., Liu M., (2015), “Atmospheric plasma-sprayed $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ electrolyte membranes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells”, *Journal of Materials Chemistry A*, 3(14), 7535-7553.

- [39] Shuk P., Wiemhöfer H. D., Guth U., Göpel W., Greenblatt M., (1996), "Oxide ion conducting solid electrolytes based on Bi_2O_3 ", *Solid State Ionics*, 89(3-4), 179-196.
- [40] Gönen Y. E., Ermiş I., Ari M., (2016), "Electrical properties of triple-doped bismuth oxide electrolyte for solid oxide fuel cells", *Phase Transitions*, 89(11), 1129-1136.
- [41] Drache M., Roussel P., Wignacourt J. P., (2007), "Structures and oxide mobility in Bi-Ln-O materials: heritage of Bi_2O_3 ", *Chemical reviews*, 107(1), 80-96.
- [42] Harwig, H. A., & Gerards, A. G. (1978). Electrical properties of the α , β , γ , and δ phases of bismuth sesquioxide. *Journal of Solid State Chemistry*, 26(3), 265–274. doi:10.1016/0022-4596(78)90161-5
- [43] Kruidhof H., De Vries K. J., Burggraaf A. J., (1990), "Thermochemical stability and nonstoichiometry of yttria-stabilized bismuth oxide solid solutions", *Solid State Ionics*, 37(2-3), 213–215.
- [44] Kruidhof H., Bouwmeester H. J. M., De Vries K. J., Gellings P. J., Burggraaf, A. J., (1992), "Thermochemical stability and nonstoichiometry of erbia-stabilized bismuth oxide", *Solid State Ionics*, 50(1-2), 181-186.
- [45] Ayhan Y. S., Buyukaksoy A., (2019), "Impact of fabrication temperature on the stability of yttria doped bismuth oxide ceramics", *Solid State Ionics*, 338, 66-73.
- [46] Jung D. W., Lee K. T., Wachsman E. D., (2014), "Terbium and tungsten co-doped bismuth oxide electrolytes for low temperature solid oxide fuel cells", *Journal of the Korean Ceramic Society*, 51(4), 260-264.
- [47] Azad A.M., Larose S., Akbar S.A., (1994), "Bismuth oxide-based solid, electrolytes for fuel cells", *Journal of Materials Science*, 29, 4135-4151.
- [48] Miao L., Hou J., Dong K., Liu W., (2019), "A strategy for improving the sinterability and electrochemical properties of ceria-based LT-SOFCs using bismuth oxide additive", *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(11), 5447-5453.
- [49] Bal B., Buyukaksoy A., (2021), "Effect of precursor solution parameters on the formation of yttria stabilized zirconia coatings on yttria stabilized bismuth oxide substrates", *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(25), 13561-13571.
- [50] Ali S. M., Muchtar A., Muhamad N., Sulong A. B., (2011), "A review on preparation of SDC-carbonate as composite electrolyte material for intermediate temperature Solid Oxide Fuel Cells (IT-SOFC)", 2011 IEEE Conference on Clean Energy and Technology (CET), 394-399, Kuala, Lumpur, Malaysia, June, 2011.
- [51] Joh D. W., Park J. H., Kim D. Y., Yun B. H., Lee K. T., (2016), "High performance zirconia-bismuth oxide nanocomposite electrolytes for lower temperature solid oxide fuel cells", *Journal of Power Sources*, 320, 267-273.

- [52] Xu X., Zhong Z., Li J., Feng Y., Guo X., Hu Q., Li C., Wang P., Sun, H., (2023), "The enhanced electrical performance and grain boundary conduction mechanism of zirconia-bismuth oxide electrolytes for solid oxide fuel cells", *Journal of Power Sources*, 554, 232339.
- [53] Sındıraç C., Çakırlar S., Büyükaksoy A., Akkurt S., (2018), "Lowering the sintering temperature of solid oxide fuel cell electrolytes by infiltration", *Journal of the European Ceramic Society*, 39(2-3), 409-417.
- [54] Cook H. E., Johnson P. D., Matti J. C., Zemmels I., (1975), "IV. Methods of sample preparation, and X-ray diffraction data analysis, X-ray mineralogy laboratory, Deep Sea Drilling Project, University of California, Riverside", Initial reports of the deep sea drilling project, 25, 999-1007.
- [55] Zhang K., Zou Y., Su C., Shao Z., Liu L., Wang S., Liu S., (2013), "CO₂ and water vapor-tolerant yttria stabilized bismuth oxide (YSB) membranes with external short circuit for oxygen separation with CO₂ capture at intermediate temperatures", *Journal of Membrane Science*, 427, 168-175.
- [56] Kumari L., Lin J.H., Ma Y.R., (2007), "Synthesis of bismuth oxide nanostructures by an oxidative metal vapour phase deposition technique", *Nanotechnology*, 18(29), 295605.
- [57] Ayhan Y.S., (2018), "Development Of Bi₂O₃ Based-Electrolytes For Low-Temperature SOFC Applications", Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi.
- [58] Song X., Lu J., Zhang T., Ma J., (2011), "Two-stage master sintering curve approach to sintering kinetics of undoped and Al₂O₃-doped 8 mol% yttria-stabilized cubic zirconia", *Journal of the American Ceramic Society*, 94(4), 1053-1059.
- [59] Yu B., Zhang W., Xu J., Chen J., Luo X., Stephan, K., (2012), "Preparation and electrochemical behavior of dense YSZ film for SOEC", *International journal of hydrogen energy*, 37(17), 12074-12080.
- [60] Sındıraç C., Büyükaksoy A., Akkurt S., (2019), "Electrical properties of gadolinia doped ceria electrolytes fabricated by infiltration aided sintering", *Solid State Ionics*, 340, 115020.

ÖZGEÇMİŞ

Selma Nur Büyükgöz 2015 yılında başladığı Gebze Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümünü 2020 yılında tamamlayarak aynı yıl yüksek lisans eğitimine Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü Ana Bilim Dalında başladı.



EKLER

EK A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar ve Bildiriler

Buyukgoz S.N., Buyukaksoy A., ‘Katı Oksit Yakıt Hücreleri İçin Bizmut Oksit İçeren Kompozit Elektrolitlerin İnfiltrasyon Yöntemiyle Üretilmesi’, Sözlü Sunum, Gebze Teknik Üniversitesi 6. Lisansüstü Araştırmalar Sempozyumu 2022, 01-02 Haziran 2022, Kocaeli/Türkiye.

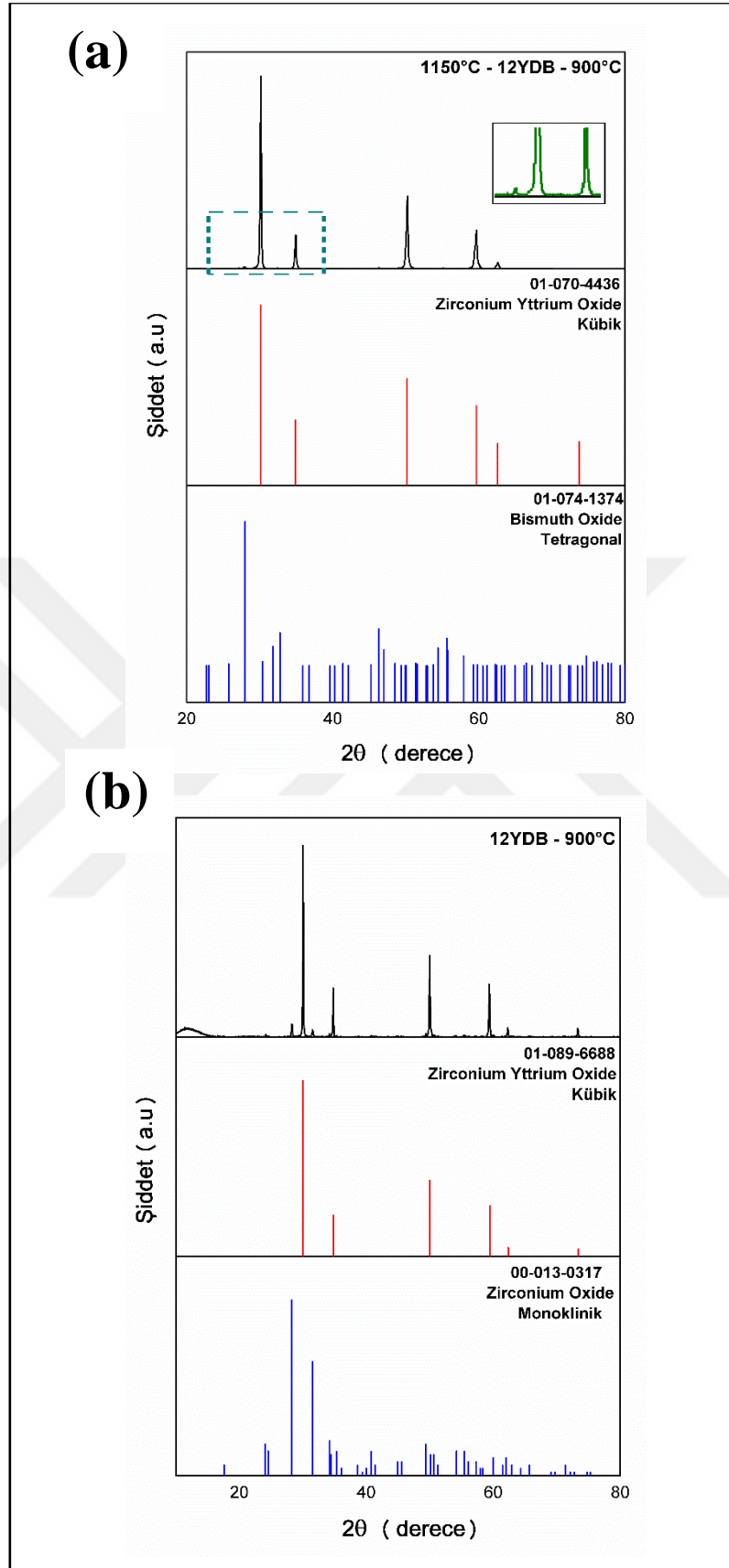


EK B: Kompozit Elektrolit Üretiminde İnfiltrasyon Yönteminin Sağladığı Avantaj

İnfiltrasyon yöntemiyle üretimin sağladığı avantajı belirleyebilmek için en iyi iletkenlik sonucu elde edilen 1150-12YDB-900 numunesiyle aynı mol oranında $\%[\text{YDB}/(\text{YDB}+\text{YSZ})]$ içeren ve aynı ikincil sinterleme işlemi uygulanan 12YDB-900 numunesi üretilmiştir. 12YDB-900 numunesi için kompozit toz, YDB ve YSZ tozlarının karıştırılıp, bağlayıcı ile değirmende 24 saat öğütülmesi ile hazırlanmıştır. Hazırlanan kompozit toz 0,15 ton basınç altında tek eksenli presleme cihazında şekillendirilmiş ve 900 °C’de 4 saat sinterlenmiştir.

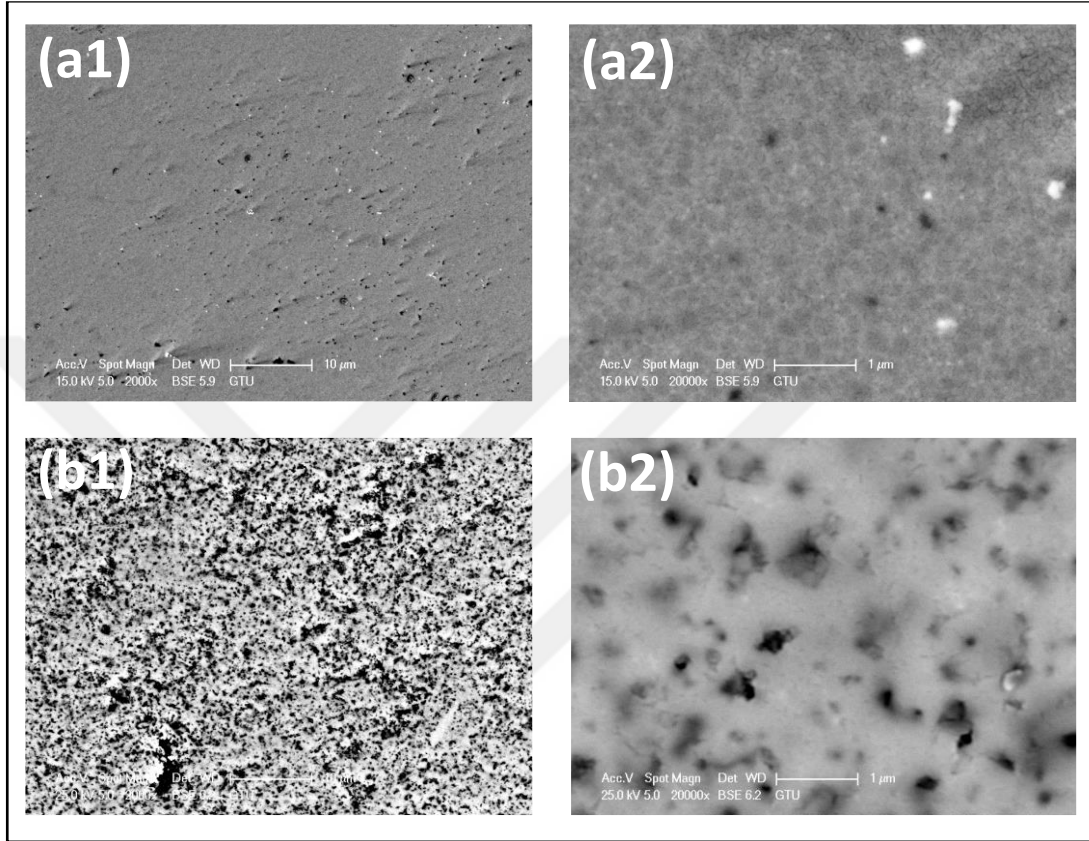
Üretilen 12YDB-900 numunesinin kristal yapı analizi (XRD), mikroyapı analizi (SEM) ve elektrokimyasal analizleri (EIS) yapılmıştır. Image J yöntemiyle de numunenin yoğunluğu belirlenmiştir. Tozların karıştırılmasıyla üretilen 12YDB-900 numunesine yapılan analiz sonuçları, infiltrasyon yöntemiyle üretilen 1150-12YDB-900 numunesine ait sonuçlar ile karşılaştırılarak üretim yöntemlerinin oluşturduğu farklar belirlenmiştir.

Şekil B1.1’de verilen XRD analizlerinde infiltrasyon yöntemiyle üretilen 1150-12YDB-900 numunesinde kübik YSZ fazına ek olarak tetragonal yapıdaki bizmut oksit fazı gözlenirken, tozların karıştırılmasıyla üretilen 12YDB-900 numunesinde ise kübik YSZ fazıyla birlikte monoklinik zirkonyum oksit fazı tespit edilmiştir.



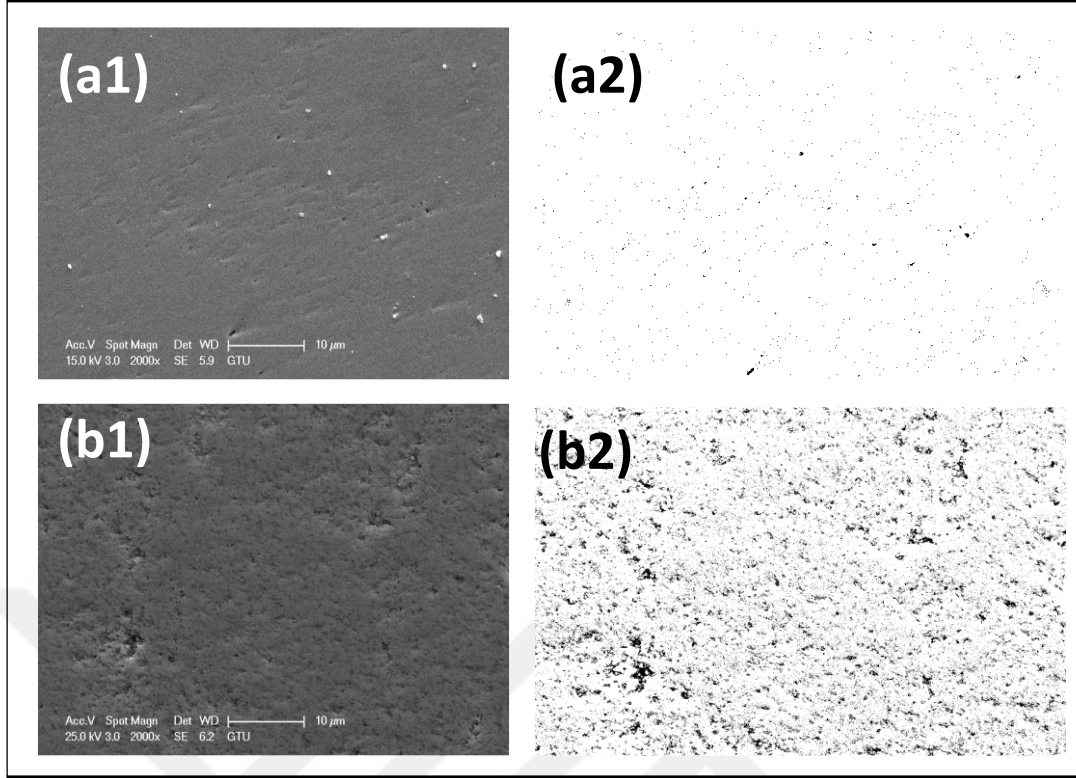
Şekil B1.1: (a) İnfiltrasyon yöntemiyle üretilen 1150-12YDB-900 numunesine, (b) tozların karıştırılmasıyla üretilen 12YDB-900 numunesine ait kristal yapı analizleri.

Şekil B1.2’de 1150-12YDB-900 ve 12YDB-900 numunelerinin mikroyapı analizleri karşılaştırılmıştır. 1150-12YDB-900 numunesinde bizmut oksitin ağ gibi saran yapıda olduğu görülürken, 12YDB-900 numunesinde ise bizmut oksitin, infiltrasyon yöntemiyle üretimdeki kadar homojen dağılmadığı gözlenmektedir.



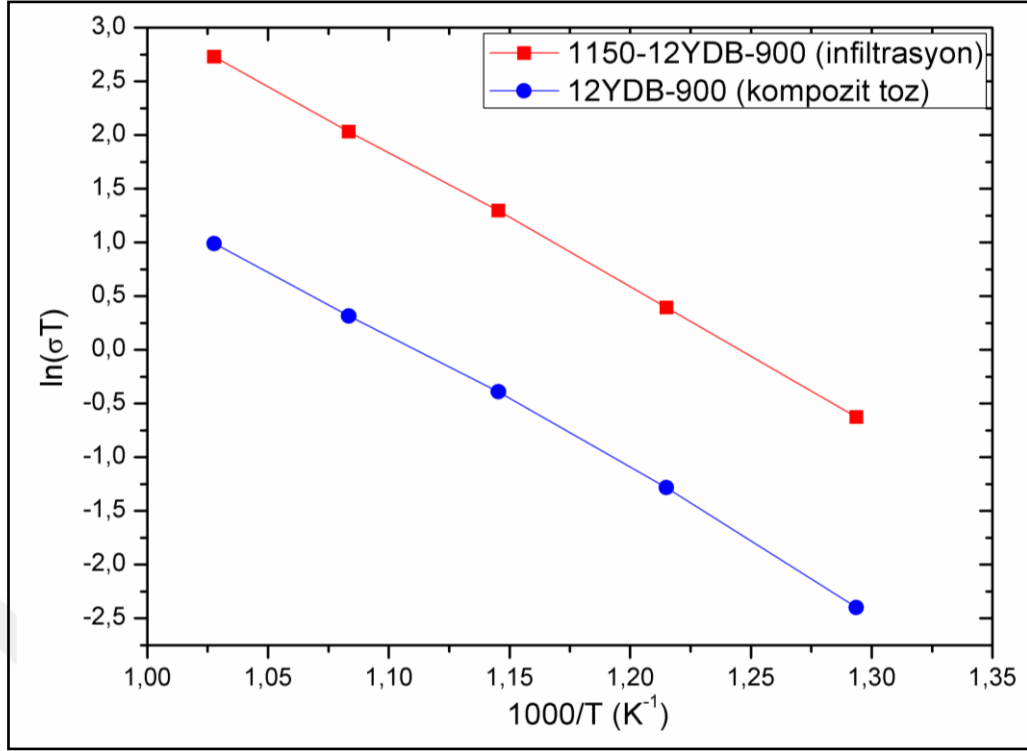
Şekil B1.2: (a1)-(a2) İnfiltrasyon yöntemiyle üretilen 1150-12YDB-900 numunesine, (b1)-(b2) tozların karıştırılmasıyla üretilen 12YDB-900 numunesine ait mikroyapı analizleri.

Şekil B1.3’te infiltrasyon yöntemiyle üretilen 1150-12YDB-900 numunesi ve tozların karıştırılmasıyla üretilen 12YDB-900 numunesine ait SEM görüntüleri ve ImageJ analizi sırasında yoğunluk tespiti için elde edilen siyah-beyaz (binary) görüntüleri verilmiştir. Image J programı ile yapılan analiz sonucunda 1150-12YDB-900 numunesinin yoğunluğu %99,7 iken 12YDB-900 numunesinin yoğunluğu %90,8 olarak belirlenmiştir. Aynı mol oranında % $[YDB/(YDB+YSZ)]$ içeren ve aynı ikincil sinterleme işlemi uygulanan numuneler arasında infiltrasyon yöntemiyle üretilen numunenin daha yüksek yoğunluğa sahip olduğu gözlenmiştir.



Şekil B1.3: (a1)-(a2) infiltrasyon yöntemiyle üretilen 1150-12YDB-900, (b1)-(b2) tozların karıştırılmasıyla üretilen 12YDB-900 numunelerinin mikroyapı ve yoğunluk belirlenmesi için Image-J görüntüleri.

Şekil B1.4'te elektrokimyasal analiz sonucunda elde edilen sıcaklığa bağlı iletkenlik değişim grafiği verilmiştir. Aynı sıcaklıkta, iki farklı yöntemle üretilen 1150-12YDB-900 ve 12YDB-900 numunelerinin iletkenlikleri karşılaştırıldığında infiltrasyon yöntemiyle üretilen 1150-12YDB-900 numunesi daha yüksek iletkenliğe sahiptir.



Şekil B1.4: 1150-12YDB-900 ve 12YDB-900 numunelerinin sıcaklığa bağlı iletkenlik değişim grafiği.

Yapılan analizler sonucunda infiltrasyon yöntemiyle üretilen 1150-12YDB-900 numunesinin, tozların karıştırılmasıyla üretilen 12YDB-900 numunesine göre daha yüksek yoğunluğa sahip olduğu, bizmut oksitin daha homojen dağıldığı ve daha yüksek iyonik iletkenliğe sahip olduğu görülmüştür.