

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİNDE
KULLANILACAK SERAMİKLERİN
ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Ezgi DEMİRALP
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Doç. Dr. Cihangir DURAN

GEBZE
2009

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: Katı Oksit Yakıt Hücrelerinde Kullanılacak Seramiklerin Üretilmesi ve Karakterizasyonu

YAZAR ADI: Ezgi DEMİRALP

Seryum oksit tabanlı elektrolitler lantanit grubundaki elementlerle katkılanarak katı oksit yakıt hücrelerinde oksijen iyon iletkenleri olarak kullanılmaktadır. Yüksek saflıkta saf seryum oksit n-tipi yarı iletken olmasına rağmen indirgeyici şartlar altında ve yüksek sıcaklıklarda oksijen kaybeder. Seryum oksite eklenen lantanit grubundan malzemeler karışık elektronik-iyonik iletim gösterir.

Bu tez çalışmasında, katı oksit yakıt hücresinde yaygın olarak kullanılan %10 mol gadolinyum içeren seryum oksitin (10GDC) üretim ve karakterizasyonu yapılarak incelenmiş, literatürle uyumluluğu araştırılmıştır. 10GDC şerit döküm prosesi ile hazırlanmış, hazırlanan numuneler farklı sıcaklık rejimlerine tabii tutulmuştur. 1550°C’de 2 saat (ısıtma hızı 5°C/dak) sinterlenen numuneler % 97 göreceli yoğunluğa, 1500°C’de 8 saat (ısıtma hızı 3°C/dak) sinterlenen numuneler %95 göreceli yoğunluğa ulaşmıştır. Daha sonra bu numunelerin XRD faz analizleri yapılarak, yapıda herhangi bir impürite olmadığı görülmüş, tüm piklerin GDC’ye ait olduğu saptanmıştır. Sinterlenen numunelerin SEM görüntüleri sayesinde mikroyapıları incelenmiş, sinterleme sıcaklığının artmasıyla birlikte yapıdaki gözeneklerin elimine edildiği ve tanelerin büyüdüğü, kalan gözeneklerin tane sınırında ve yok olmaya meyilli oldukları gözlenmiştir. En yoğun olan numunenin elektriksel özellikleri empedans analizi sonucunda çıkan kompleks empedans diyagramındaki verilerden hesaplanarak, toplam iletkenliğe bağlı aktivasyon enerjisi 0,85 eV olarak hesaplanmış, iletkenlik 600°C’de $0,128 \cdot 10^{-2}$ S/cm, 650°C’de $0,3012 \cdot 10^{-2}$ S/cm, 700°C’de $0,3642 \cdot 10^{-2}$ S/cm olarak bulunmuştur. Aktivasyon enerjisinin artmasıyla iletkenliğin düştüğü, test sıcaklığının artırılması ile iletkenliğin arttığı gözlenmiştir.

SUMMARY

TITLE of THE THESIS: “Fabrication and characterisation of ceramics for solid oxide fuel cells applications.”

AUTHOR: Ezgi DEMİRALP

Ceria-based electrolytes, doped with rare earths, show promise as oxygen ion conductors in solid oxide fuel cells. Pure ceria and ceria-based materials present an interesting range of electric transport properties. It has been known that high purity ceria is an n-type semiconductor and in very reducing conditions and at high temperatures after the loss of oxygen. The doping of cerium oxide in the series lanthanides can also exhibit electronic or mixed ionic-electronic conduction in reducing atmospheres.

In this thesis, characterization and literature relevance of cerium oxide containing 10% mole gadolinium (10GDC) was done. 10GDC was prepared by tape casting and specimens were exposed at different temperature regimes. Specimens sintered at 1500°C for 2 hours (with 5°C/min heating rate), had 97% relative density and specimens sintered at 1500°C for 8 hours (with 3°C/min heating rate), had 95% relative density. Subsequently, XRD phase analysis was carried out and it was shown that there were no impurities in the structure and all peaks belong to GDC. Microstructure of sintered specimens was analyzed by scanning electron microscopy. It was observed that with increasing temperature pores were eliminated and grain size increased. Remaining pores were located at the grain boundary only. Impedance analyses were carried out on the specimen with highest density. Activation energy related to total conductivity was calculated complex impedance diagram. Activation energy and conductivities were calculated 0,85 eV and $0.128 \cdot 10^{-2}$ S/cm at 600°C, $0.3012 \cdot 10^{-2}$ S/cm at 650°C, $0.3642 \cdot 10^{-2}$ S/cm at 700°C respectively. It was observed that conductivity was increasing with the increase of temperature and was decreasing with the increase of activation energy.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca bilgi, destek ve tecrübelerini hiçbir zaman esirgemeyen danışmanlığımı yürüten sayın Doç. Dr. Cihangir Duran'a; kıymetli tecrübelerinden faydalandığım başta Yrd. Doç. Dr. Hüseyin Yılmaz, Doç. Dr. Ahmet Çapoğlu ve Dr. Işıl Kutbay olmak üzere tüm hocalarıma, deneysel çalışmalarım laboratuvarlarından faydalandığım Niğde Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümüne, çalışmalarım boyunca bana destek veren sevgili Özden Ormancı, Derya Akalp, Ali Özer, Cem Göl, Erdem Akça, Sinan Dursun, Mikail Direkçi, Can Poyraz Sağ, Mustafa Yunus Kaya ve diğer çalışma arkadaşlarıma, manevi desteğini benden esirgemeyen sevgili Leyla Kurtbal ve Demet Eskioğlu'na, tüm hayatım boyunca benden desteğini esirgemeyen her zaman yanımda olan sevgili babam Osman Demiralp'e, biricik annem Fatma Demiralp'e ve canım kardeşim Atike Demiralp'e teşekkürü bir borç bilirim.

Haziran, 2009

Fizik Müh. Ezgi Demiralp

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
ŞEKİL DİZİNİ	ix
TABLO DİZİNİ	xi
SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ ve AMAÇ	1
2. LİTERATÜR TARAMASI	4
2.1. Teknolojiyi Gözden Geçirme	4
2.1.1. Yakıt Hücresi Temelleri	4
2.1.2. Yakıt Hücrelerinin Tarihsel Gelişimi	5
2.1.3. Yakıt Hücrelerinin Çeşitleri ve Karşılaştırılması	6
2.2. Katı Oksit Yakıt Hücreleri	7
2.2.1. Katı Oksit Yakıt Hücresi (SOFC) Tanımı ve Çalışma Prensibi	7
2.2.2. Katı Oksit Yakıt Hücresi Elemanları ve Kullanılan Malzemeler	8
2.2.2.1. Elektrolit	8
2.2.2.1.1. ZrO ₂ Tabanlı Elektrolitler	9
2.2.2.1.2. CeO ₂ Tabanlı Elektrolitler	11
2.2.2.1.3. Bi ₂ O ₃ Tabanlı Elektrolitler	13
2.2.2.1.4. LaGaO ₃ Tabanlı Elektrolitler	13
2.2.2.1.5. Yeni Alternatif Elektrolit Malzemeler	14
2.2.2.2. Katot	14
2.2.2.3. Anot	15
2.2.2.4. Akımtoplar	18
2.2.3. Elektrolit Film Üretimi	19
2.2.3.1. Şerit Döküm Prosesi	20
2.2.4. Katı Oksit Yakıt Hücresi ve Konfigürasyonları	22
2.2.4.1. Tüp şeklindeki SOFC'ler	23
2.2.4.2. Düzlemsel SOFC'ler	24
3. DENEYSEL METODLAR	26

3.1.Kullanılan Hammaddeler	26
3.1.1. Zeta Potansiyel Ölçümü	26
3.1.2.Tane Boyut Dağılımı Ölçümü	26
3.2. GDC Üretim Süreci	26
3.3.Hammaddelerin Karıştırılması	27
3.4. Viskozite Ölçümleri	28
3.5. Şerit Döküm ve Laminasyon	28
3.6. Polimerlerin Uçurulması ve Sinterleme	29
3.7. Karakterizasyon	30
3.7.1.Faz Analizi	30
3.7.2.Yoğunluk Ölçümü	30
3.7.3. Mikroyapı İncelenmesi	31
3.7.4. Elektriksel İletkenlik	31
4. DENEYSEL SONUÇLAR ve İRDELEME	33
4.1. Zeta Potansiyeli ve Tane Boyutu Dağılımı Ölçüm Sonuçları	33
4.2. Viskozite Ölçüm Sonuçları	34
4.3. Sinterleme Sıcaklığı ve Yoğunluk Sonuçları	35
4.4. XRD Verilerinin Değerlendirilmesi	40
4.5. Mikroyapı Analiz Sonuçları	41
4.6. Elektriksel Özellik Sonuçları	46
4.6.1. Kompleks Empedans Diyagramları	46
4.6.2. Kompleks Empedans Diyagram Sonuçları	48
4.6.3. Aktivasyon Enerjisinin Belirlenmesi	50
5. GENEL SONUÇLAR	52
KAYNAK DİZİNİ	54
ÖZGEÇMİŞ	57

ŞEKİL DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.2.1. Katı oksit yakıt hücresinin şematik gösterimi	7
2.2.2. Seçilen elektrolitlerin iyonik iletkenlikleri	9
2.2.3. ZrO ₂ tabanlı elektrolitlerde eklenen dopantın iyonik yarıçapının iyonik iletkenliğe ve aktivasyon enerjisine etkileri	11
2.2.4. CeO ₂ tabanlı elektrolitlerde eklenen dopantların iyonik yarıçaplarının iyonik iletkenlik üzerine etkileri	13
2.2.5. EVD prosesi	19
2.2.6. Şerit döküm prosesinin şematik gösterimi	20
2.2.7. Şerit döküm prosesi akım şeması	21
2.2.8. Üç farklı tipte tüp şeklinde SOFC dizaynı	24
2.2.9. Düzlemsel hücre dizaynları	25
3.2.1. Deneylerde takip edilen akış şeması	27
3.6.1. Şekillendirilen numunelerin içindeki polimerlerin uçurulması için kullanılan sıcaklık rejimi	29
3.7.1. Empedans ölçümü için hazırlanan numuneler	32
4.1.1. CeO ₂ 'in zeta potansiyel ölçüm sonuçları	33
4.1.2. CeO ₂ tozunun tane boyut dağılımı sonuçları	34
4.2.1. Hazırlanan GDC çamurunun viskozite ölçüm sonuçları	35
4.3.1. Sinterlenen numunelerin sıcaklık-yoğunluk grafikleri	37
4.3.2. Sinterlenen numunelerin çekme oranları	38
4.3.3. a)1350°C, b)1400°C, c)1450°C d)1500°C'de 8 saat sinterlenen numunelerin optik geçirgenlikleri	39
4.3.4. a)1450°C, b)1500°C, c)1550°C'de 2 saat sinterlenen numunelerin optik geçirgenlikleri	39
4.4.1. 8 saat sinterlenen numunelerin farklı sıcaklıklardaki XRD sonuçları	40
4.4.2. 2 saat sinterlenen numunelerin farklı sıcaklıklardaki XRD sonuçları	41

4.5.1. a)1350°C, b)1400°C, c)1450°C d)1500°C’de 8 saat sinterlenen numunelerin SEM ile x8000 büyütmede elde edilen kırık yüzey görüntüleri, e)1350°C, f)1400°C, g)1450°C h)1500°C’de 8 saat sinterlenen numunelerin SEM ile x2000 büyütmede elde edilen kırık yüzey görüntüleri	42
4.5.2. a)1450°C, b)1500°C, c)1550°C’de 2 saat sinterlenen numunelerin SEM ile x8000 büyütmede elde edilen kırık yüzey görüntüleri, d)1450°C, e)1500°C, f)1550°C’de 2 saat sinterlenen numunelerin SEM ile x2000 büyütmede elde edilen kırık yüzey görüntüleri	43
4.5.3. 1450°C’de (a) 2 saat, (b) 8 saat sinterlenen numuneler arasındaki mikroyapı farkı	44
4.5.4. 1500°C’de (a) 2 saat, (b) 8 saat sinterlenen numuneler arasındaki mikroyapı farkı	45
4.6.1. Beuerle’ye göre seramik elektrolitler için eşdeğer devre ve tane içi (gi), tane sınırı (gb) ve elektrota (e) göre modellenmesi	46
4.6.2. 200°C’de GDC’ye ait kaydedilen Nyquist grafiği	47
4.6.3. 1550°C’de 2 saat sinterlenen numunenin 600°C- 650°C ve 700°C’deki empedans sonuçları	48
4.6.4. 1550°C’de 2 saat sinterlenen $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$ (GDC)’nin bulk iletkenliği	49
4.6.5. 1550°C’de 2 saat sinterlenen GDC’ye ait Arrhenius tipi plottaki toplam iletkenlik	51

TABLO DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2.1.1. Yakıt hücrelerinin kullanılan elektrolit ve mobil iyon ve çalışma sıcaklıklarına göre sınıflandırılması	6
2.2.1. İlave edilen katkıları ve fonksiyonları	22
3.1.1. Deneyde kullanılan tozların yoğunlukları	27
4.3.1. Hazırlanan numunelerin sıcaklığa göre değişen göreceli yoğunlukları	36
4.3.2. Hazırlanan numunelerin sıcaklığa göre değişen göreceli yoğunlukları	36

SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

°	Derece
°C/dak	Derece Santigrat / Dakika
°C	Derece Santigrat
g	Gram
%	Yüzde
T	Sıcaklık
t	Zaman
kW	Kilowatt
MW	Megawatt
V	Volt
SOFC	Katı Oksit Yakıt Hücresi (Solid Oxide Fuel Cell)
AFC	Alkaline Yakıt Hücresi
MCFC	Eriyik Karbonat Yakıt Hücresi
PAFC	Fosforik Asit Yakıt Hücresi
PEMFC	Proton Geçirgen Zarlı Yakıt Hücresi
DAFC	Doğrudan Alkol Yakıt Hücresi
DMFC	Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi
DCFC	Doğrudan Karbon Yakıt Hücreleri
H ₂	Hidrojen
CO	Karbonmonoksit
CO ₂	Karbondioksit
e ⁻	Elektron
mg	Miligram
GDC	Gadolinyum Katkılı Seryum Oksit
Gd ₂ O ₃	Gadolinyum Oksit
SDC	Samaryum Katkılı Seryum Oksit
Bi ₂ O ₃	Bizmut Oksit
MgO	Magnezyum Oksit
CaO	Kalsiyum Oksit
ZrO ₂	Zirkonya
LaMnO ₃	Lantanyum Manganat
Y ₂ O ₃	İtriyum Oksit

YSZ	İtriyum ile Dengelenmiş Tetragonal Zirkonya
Wcm^{-2}	Watt / Santimetre kare
m	Metre
μm	Mikrometre
~	Yaklaşık
Tpb	Üç Fazlı Sınır Bölgesi (Three Phase Boundary)
XRD	X-Işını Kırınımı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
ρ	Yoğunluk
m	Kütle
n	Mol
M_A	Molekül Ağırlığı
MEK/et	Metil Etil Keton / Etanol
s	Saniye
E_a	Aktivasyon Enerjisi
R_{gi}	Tane İçi Direnç
R_{gb}	Tane Sınırı Direnci
R_e	Elektrot Direnci
C_{gi}	Tane İçi Kapasitansı
C_{gb}	Tane Sınırı Kapasitansı
C_e	Elektrot Kapasitansı
σ_{gi}	Tane İçi İletkenlik
σ_{gb}	Tane Sınırı İletkenliği
eV	Elektron Volt
rpm	Dakikadaki devir sayısı

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Son yıllarda yakıt hücreleri teknolojisi üzerinde çok fazla araştırmalar yapılmıştır. Yakıtta depolanmış hidrojeni elektrik enerjisine çeviren bu cihazlar yüksek verimlilik, sessiz çalışma ve çevreye duyarlı olmasıyla, geleceğin enerji kaynaklarından biri olarak görünmektedir. Birçok çeşidi bulunan yakıt hücrelerinden, katı oksit yakıt hücreleri (SOFC) üzerinde yapılan araştırmalara göre geliştirilen SOFC'ler 1kW-1MW arasında güç üretebilen sabit jeneratörlerin yapımında kullanılmakta olup, son yıllarda mikro yakıt hücrelerinin taşınabilir elektronik cihazlarda kullanımı üzerine de araştırmalar yapılmaktadır [1].

Yaygın olarak araştırılan ve kullanılan SOFC teknolojisinde, hücre elemanlarının (elektrolit ve elektrotlar) özellikleri nedeniyle araştırmalarda bazı sorunlar ortaya çıkmaktadır. Ayrıca reaksiyonların çok yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesi de birçok probleme yol açmaktadır. Şu anda kullanılmakta olan YSZ elektrolitin iletkenliği 1000°C civarında gereken oksijen iyon iletkenliğine (10^{-1} S/cm) erişmektedir. Yüksek sıcaklıklarda kullanılmasının dezavantajları olarak, hücrelerin kısa ömürlü kullanımı, ısıl bozunma, malzemelerin korozyonu ve elektrot/elektrolit ara yüzey reaksiyonları verilebilir. SOFC araştırmalarındaki asıl amaç hücrelerin çalışma sıcaklıklarını 600-700°C'nin altına düşürmektir. Böylece daha uygun maliyetli ve çevreye zarar vermeyen elektrolit, elektrot ve akım toplar malzemelerinin kullanımına olanak sağlanacaktır. Bu sayede kromlu ferritik paslanmaz çelikler, akım toplar ya da diğer yapı elemanlarında kullanılabilir [1].

Ara sıcaklıklarda (500-750°C) verimli performans elde etmek için yeni katı oksit elektrolitler araştırmak gerekir, bu sıcaklıklarda yüksek iyonik iletkenliğe sahip olması gereken yeni elektrot malzemeler 600-700°C aralığında verimli olarak çalışmalıdır. Elektrot malzemelerin kimyasal dengesi, termomekanik özellikleri, mikroyapı özellikleri aynı derecede önemlidir [1]. SOFC teknolojisi geliştirilirken aşağıdakiler göz önüne alınıp araştırılmalıdır;

- Oksijen indirgenme ve hidrojen/hidrokarbon oksidasyon katalitik işlemleri
- Seramik malzemelerdeki iyonik ve elektronik taşınım olgusu
- Ara yüzeylerde meydana gelen elektrot/elektrolit ve ara bağlantı/elektrot ara yüzeyleri arasındaki olaylar
- Nanomalzemeler ve nanoteknoloji

- Düşük sıcaklık teknikleriyle seramik malzeme hazırlanması
- Tek bölmeli yakıt hücresi

SOFC, elektro-kimyasal olarak iyon iletkenliğine sahip bir elektrolit yardımıyla gaz halinde bir yakıt ve bir oksitleyici gazın birleşimiyle elektriğin üretildiği bir ayardır. 600°C ile 1000°C arasında çalışan katı oksit yakıt hücreleri 1 kW ile 1 MW arasında ve yaklaşık % 60 hatta ısı geri kazanımıyla % 75'e kadar verimlilikte elektrik üretilebilir [1,2]. Bir katı oksit yakıt hücresinde iyonlar (O^{2-}) gözenekli bir elektrottan (katot) bir oksijen iyon iletkeni elektrolit içinden tekrar bir gözenekli yakıt elektrotuna (anot) iletilir. Burada oksijen iyonları yakıtla (H_2 , doğal gaz, metan vb.) reaksiyona girip elektrik üretmek için akım toplara elektronlarını verirler. Böylece anot ve katot arasında 1V'luk bir potansiyel oluşur [3].

Genellikle elektrolit malzemesi olarak yüksek sıcaklıkta oksijen iyonlarını katottan anoda mükemmel ileten itriyum ile dengelenmiş kübik zirkonya (YSZ) daha düşük çalışma sıcaklıklarında ise gadolinyum katkı seryum oksit (GDC) kullanılır [4]. Anot malzemesi olarak elektriksel iletkenliğe sahip nikel ve gadolinyum katkı seryum oksit (sermet) kullanılır. Katotta ise, elektronik ve iyonik iletkenliklerinin her ikisine de sahip perovskit, lantanyum manganat ($LaMnO_3$) kullanılır [4]. P-tipi yarı iletken davranışı gösteren katodun yapısında bulunan Mn multivalent bir iyon olduğu için +3 ve +4 değerlik alabilir ve elektronik iletkenlik elektron zıplaması ile gerçekleşir. Manganın değerlik değıştirmesi sayesinde elektronlar manganlar arasında yer değıştirir. Yapıya eklenen stronsiyum iletkenliği artırır [5].

Hücreden alınacak akımı ve voltajı arttırmak için hücreler seri ya da paralel olarak bağlanır. Bunu yapmak içinde akım toplar kullanmak gerekir. Bu akım toplar malzemelerinin iletkenliğinin mümkün olduğunca yüksek ideal durumda %100 iletken olması gerekir. İki temel tip katı oksit yakıt hücre geometrisi vardır. Bunlar düzlemsel ve tüp şeklinde geometriye sahip yakıt hücreleridir. Düzlemsel formda olanlar daha yüksek güç yoğunluğuna sahipken, tüp şeklinde olan yakıt hücrelerinden daha düşük güç yoğunluğu elde edilir. Düzlemsel formdaki yakıt hücreleri genellikle şerit döküm metoduyla üretilmektedir. Ara bağlantı (yakıtın ve havanın girdiği devre elemanları) malzemeleri ise hücrenin üzerine sıcak presleme yoluyla birleştirilir [5].

Katı oksit yakıt hücrelerinde yakıt olarak fosil yakıtı kullanılması maliyetini düşürmektedir. Bu uygulamalar geliştirilerek daha ekonomik hale getirilerek düşük ölçekli hareketsiz güç üniteleri olarak araçlarda ve hareketli jeneratörlere yardımcı güç ünitesi olarak kullanılabilir. Araçlarda başlangıç gücünü verecek bölüm olarak bile kullanılması mümkün olabilir. Ama bunun için daha dirençli, yüksek performanslı yığınlar ve daha düşük maliyetli üretim ve malzeme kullanımına sahip olması gerekir. SOFC'ler otomobillerde kullanılan oksijen sensörü gibi geniş kullanım alanlarına sahip teknolojik ürünlerden türetilmiştir [2].

Bu çalışmada, %10 mol Gd_2O_3 katkılı CeO_2 (10GDC) tozunun çamur halinde hazırlanarak şerit döküm metoduyla şekillendirilmesi, farklı sıcaklık rejimleri uygulanarak sinterleme yapılmasıyla ortaya çıkan numunelerin faz analizi, yoğunluk, mikroyapı, viskozite ve elektriksel özelliklerinin karakterizasyonlarını yaparak literatürle uyumluluğunu araştırmak amaçlanmıştır.

2. LİTERATÜR TARAMASI

2.1. Teknolojiyi Gözden Geçirme

2.1.1. Yakıt Hücresi Temelleri

Yakıt hücreleri yakıt olarak hidrojeni kullanarak, elektron, proton, ısı ve su üretirler. Yakıt hücresi teknolojisi aşağıdaki eşitlikte verilen basit yanma reaksiyonu üzerine temellendirilmiştir [6].



Elektronlar devreden elektrik üretilmesi için kullanılmaktadır. Yakıt hücresi dizayn edildiğinde problemler ortaya çıkmaktadır. Yakıt hücreleri elektrolit, elektrot ve gaz yakıt arasında küçük bir temas alanına sahiptirler. Ayrıca, yakıt hücreleri elektrotlar arasındaki mesafeden dolayı, elektrolit boyunca yüksek direnç sahiptirler. Hücre dizaynında elektrotlar ve bunun arasında kalan elektrolitin ince düz levha olarak üretilmesi sorunu ortadan kaldırır. Gözenekli elektrotlar, elektrolite gazın geçişini sağlar. Bu dizaynla elektrotlar, elektrolit ve gaz arasında maksimum alana ulaşırlar, böylece yakıt hücresindeki verim ve akım artar [6].

Yakıt hücrelerinde tekrar yüklemeye gerek yoktur. Yakıt hücrelerine yakıt sabit olarak uygulandığı sürece elektrik üretir. Yakıt hücrelerinde temel dizayn iki elektrot ve elektrolitten oluşur. Hidrojen ve oksijen her bir elektrotu geçerek kimyasal reaksiyon oluşumuyla elektrik, ısı ve su üretir [6].

Hidrojen yakıtı, yakıt hücresinin anoduna uygulandığında, oksijen de yakıt hücresinin katoduna uygulanır. Ortaya çıkan kimyasal reaksiyonlar sonucunda; hidrojen, elektron ve protona ayrılır. Her biri katotta farklı bir yol izlerler. Elektronlar elektrolitten geçmek yerine akım toplayıcılardan geçerek elektrik üretirler. Protonlar ise elektrolitten geçerek katotta birleşirler ve elektron, proton ve oksijen zararsız bir ürün olan su olarak birleşirler.

Hidrojen yakıtı eğer yakıt dönüştürücü varsa, sisteme farklı formlarda eklenebilir. Hidrokarbon ya da metanolden hidrojen elde edilebilir. Yakıt hücresi,

kimyasal reaksiyonlarla elektrik üretir ve havayı kirletecek zararlı ürünler çıkarmaz [6].

2.1.2. Yakıt Hücrelerinin Tarihsel Gelişimi

Yakıt hücresi teknolojisinin doğuşu Sir William Robert Grove'a dayanmaktadır. Grove sıvı piller üzerine yaptığı araştırmalarla 1938'de ün kazanmıştır. Bu araştırmalarını ve bilgilerini kullanarak elektrolizle elektriği kullanarak suyu hidrojen ve oksijene ayırmıştır ve bunun tam tersi bir reaksiyonla da elektrik üretilbileceği sonucuna varmıştır. Bu hipotezi kullanarak hidrojen ve oksijeni birleştirerek elektrik üreten bir cihaz geliştirmiştir. Böylece Grove ilk gaz pilini geliştirmiştir. Bu ilk gaz pili yakıt hücresi olarak bilinmektedir [6].

Ludwig Mond (1839-1909) ve asistanı Carl Langer ile birlikte hidrojen yakıt hücresi üzerine deneyler yaparak, 0,73 V voltaj üretmişlerdir. Mond ve Langer sıvı elektrolit kullandıkları için bir takım problemlerle karşı karşıya gelmişlerdir [6].

Fiziksel kimya alanının kurucularından biri olan Friedrich Wilhelm Ostwald (1853-1932) deneysel olarak yakıt hücrelerindeki farklı bileşenlerin (elektrotlar, elektrolit, oksitlenme ve indirgenme reaksiyonları, anyonlar ve katyonlar) arasındaki bağlantıyı hesaplamıştır. Ostwald'ın çalışmaları yakıt hücresi araştırmalarında yeni bir alanın kapılarını açmıştır [6].

20. yüzyılın ilk yarısında, Emil Baur (1873-1944) yüksek sıcaklıktaki yakıt hücreleri üzerine geniş araştırmalar yapmıştır, bu hücrelerde elektrolit olarak erimiş gümüş kullanılmıştır [6].

Francis Thomas Bacon (1904-1992) yüksek basınçtaki yakıt hücrelerinde önemli gelişmeler elde etmiştir. Bacon nikel elek (gauze) elektrotlar kullanarak, 3000 Psi'nin üzerinde basınçta çalışabilir hale getirmiştir. Bacon'un bu çalışmaları 2. Dünya Savaşı sırasında Royal Navy adında bir denizaltında kullanılmak üzere geliştirilmiştir. Bacon'ın çalışmaları ayrıca uzay araçlarında kullanıma ve birçok araştırma ve geliştirme alanında yol gösterici önemli gelişmelere sebep olmuştur [6].

2.1.3. Yakıt Hücrelerinin Çeşitleri ve Karşılaştırılması

Yakıt hücreleri farklı sınıflandırmalara tabi tutulabilir. Yaygın olarak, yakıt hücreleri kullanılan elektrolitin çeşidine göre sınıflandırılır. Bunların başlıcaları; polimer elektrolit yakıt hücresi (PEFC), bazik (alkalik) yakıt hücresi (AFC), fosforik asit yakıt hücresi (PAFC), eriyik karbonat yakıt hücresi (MCFC) ve katı oksit yakıt hücresidir (SOFC) [1]. Bu yakıt hücrelerinin kısaca karşılaştırılması Tablo 2.1.1’de verilmiştir [7].

Bu sınıflandırmaya paralel olarak, bazı yakıt hücreleri kullanılan yakıt tipine göre sınıflandırılmaktadır. Doğrudan alkol yakıt hücrelerinde (DAFC) ya da daha yaygın olarak kullanılan doğrudan metanol yakıt hücrelerinde (DMFC) alkol yeniden biçimlendirme olmadan kullanılır. Genellikle, PEFC tipi yakıt hücreleri gibi metanol ve diğer alkoller doğrudan kullanılır. Özellikle portatif sistemlerde kullanılmaktadır. Doğrudan karbon yakıt hücrelerinde (DCFC) katı karbon doğrudan anotta kullanılır. Böylece ara gaz haline gelme adımı gerçekleşmemiş olur. DCFC ‘nin termodinamik reaksiyonları çok yüksek verim dönüşümlerine izin vermektedir [8].

TABLO 2.1.1. Yakıt hücrelerinin kullanılan elektrolit ve mobil iyon ve çalışma sıcaklıklarına göre sınıflandırılması [7].

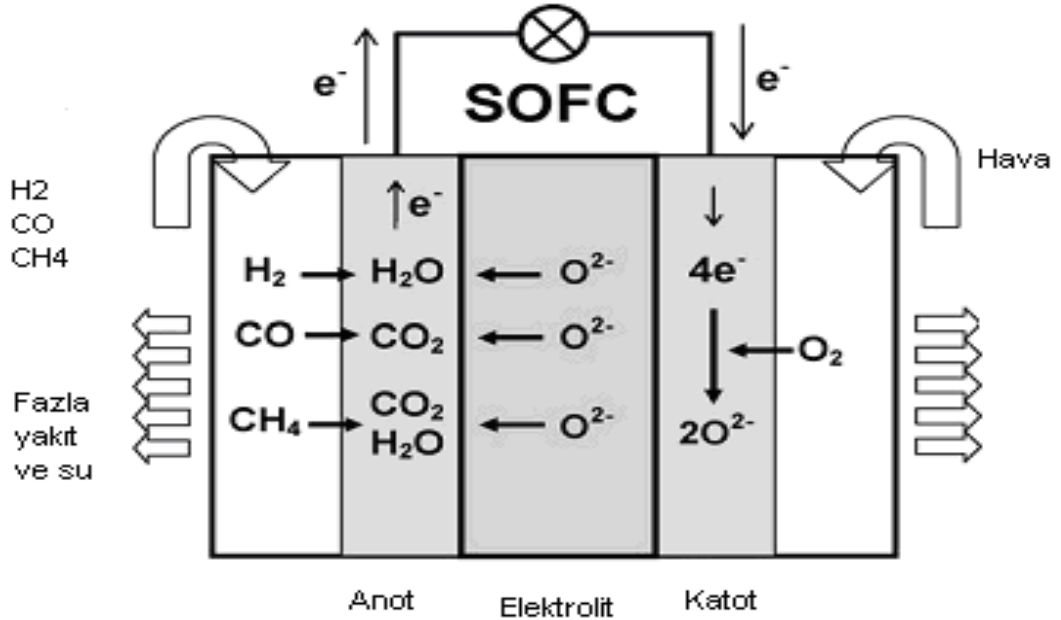
Yakıt Hücresi Türü	Elektrolit	Çalışma Sıcaklığı	Mobil İyon	Uygulama&Yakıt Açıklamaları
AFC	Potasyum Hidroksit	~80°C	OH ⁻	Saf H ₂ , CO ve CO ₂ Toleranssız
MCFC	Eriyik Karbonatlar	~650°C	CO ₃ ⁻²	Elektrik santralleri, Yakıt Esnekliği (H ₂ , CO)
PAFC	Fosforik Asit	~200°C	H ⁺	Elektrik Santralleri, Saflığı düşük H ₂ kullanılabilir
PEMFC	İyon Değişimli Membran	~50°C	H ⁺	Saf H ₂ , CO toleranssız
SOFC	Katı Metal Oksit	600- 1000°C	O ⁻²	Elektrik Santralleri, Yakıt esnekliği (H ₂ , CO, CH ₄)

2.2.Katı Oksit Yakıt Hücreleri

2.2.1. Katı Oksit Yakıt Hücresi (SOFC) Tanımı ve Çalışma Prensibi

Katı oksit yakıt hücreleri kimyasal yakıtları doğrudan elektriksel güce dönüştüren yüksek verimli cihazlardır. 19. yüzyılın sonlarından itibaren üzerinde çalışılarak geliştirilip bugünkü son haline ulaşmıştır [9].

Şekil 2.2.1’de SOFC sistemi şematik olarak gösterilmektedir. SOFC katı metal oksit elektrolitten oluşmaktadır ve bu elektrolit seramiktir (YSZ, GDC gibi). 600°C - 1000°C sıcaklık aralığında oksijen iyonları için iletken gibi davranır. Bu seramik malzemeler gözenekli katot yüzeyindeki akım toplardan gelen elektronlar aracılığıyla oksijen atomlarını indirger ve oksijen iyonlarına çevirir, daha sonra bu oksijen iyonları seramikten geçerek yakıtça zengin gözenekli anot bölgesinde oksijen iyonlarıyla tepkimeye girer ve elektronların akım toplar vasıtasıyla devreden geçmesini sağlarlar. Şekil 2.2.1’de görüldüğü gibi bir hücreyi bir arada tutabilmek için sadece beş bileşene ihtiyaç vardır. Bunlar elektrolit, anot, katot ve iki tane ara bağlantıdır [9].



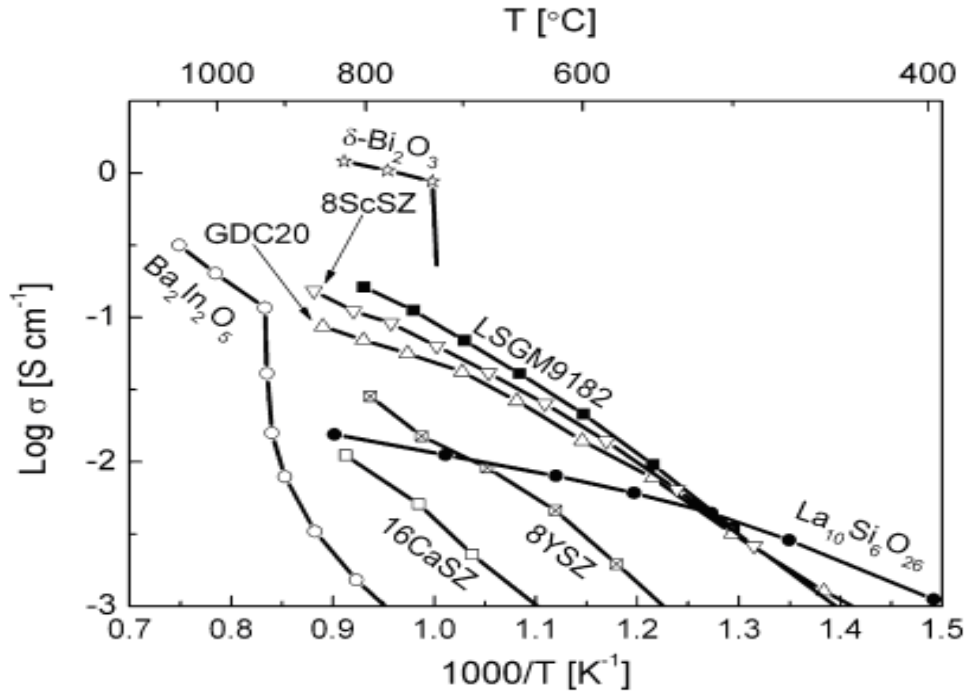
ŞEKİL 2.2.1. Katı oksit yakıt hücresinin şematik gösterimi [3].

SOFC tasarımı ve uygulamasında elektrokimyasal reaksiyon sonunda ısı üretilmiş olur ama bu Şekil 2.2.1’de gösterilmemiştir. Ohmik kayıplar, elektrot aşırı potansiyeli vs. gibi nedenlerden dolayı kaçınılmaz bir şekilde ısı üretilir. Bütün tasarımlarda açığa çıkan bu kayıplar yok edilemez ama ısı idare sistemleriyle birleştirilebilir. Aslında hücrelerin çalışma sıcaklığını devam ettirebilmeleri için bu ısı gereklidir [9].

2.2.2. Katı Oksit Yakıt Hücresi Elemanları ve Kullanılan Malzemeler

2.2.2.1. Elektrolit

Katı oksit yakıt hücreleri için üretilen elektrolit katodun atmosferi oksitleyici yanı ve anodun atmosferi indirgeyici yanı ile bağlantılıdır. Çalışma sıcaklığındaki hücrenin iyonik iletkenliği için gereken iletkenlik 10^{-1} S/cm’dir. Şimdiye kadar 600-700°C aralığında bu kritere uyan malzeme bulunamamıştır [1]. Seçilen elektrolitin çalışma sıcaklık aralığında yeterli iyonik iletkenliğe sahip olması ve elektronik iletkenliğinin minimum düzeyde olması gerekmektedir. Bunlara ek olarak malzemenin ince şekillendirilmiş ve gaz sızıntısı için de yoğun film olarak üretilmesi gerekir. Şimdiye dek, kararlı zirkonya özellikle florit yapıya sahip itriyum ile dengelenmiş zirkonya SOFC’ler için en avantajlı elektrolitlerden biridir. Diğer florit yapıda oksijen iyon iletkenlerinden gadolinyum katkılı seryum oksit (GDC), çalışma sıcaklığını düşürmesi dolayısıyla (600°C - 800°C) önerilen başka bir elektrolit malzemesidir [9].



ŞEKİL 2.2.2. Seçilen elektrolitlerin iyonik iletkenlikleri [1].

Sıcaklığa bağlı olarak florit, perovskit, brownmillerites ve apatit - tip yapıdaki farklı katı oksit elektrolitlerin iyonik iletkenlikleri Şekil 2.2.2’de gösterilmiştir [1]. Son yıllarda yapılan araştırmalarda perovskitler, brownmillerites ve hegzagonal yapıli oksitlerin iyi iyonik iletkenliğe sahip olduğu görülmüştür [9].

2.2.2.1.1. ZrO₂ Tabanlı Elektrolitler

Kararlı zirkonya katı oksit elektrolitte yaygın olarak kullanılmaktadır [1]. Zirkonya üç polimorfa sahiptir. Saf zirkonya oda sıcaklığında monoklinik yapıya sahip olup, 1170°C’nin üzerinde tetragonale dönüşür ve sıcaklığı daha çok arttırarak 2370°C’nin üzerine çıkarsak kübik florit yapıya sahip olur [9]. Kübik zirkonyanın oda sıcaklığında kararlı olabilmesi için; MgO, CaO, CeO₂ ve Y₂O₃ gibi metal oksitler ile katı çözelti oluşturması gerekir. Bu oksitlerin ilavesi aynı zamanda kübik zirkonyayı daha düşük sıcaklıklarda da kararlı yapabilir ve bu dopantlar zirkonyanın iyonik iletkenliğini arttırır [1].

Katkısız zirkonya oksijen boşluklarıyla stokiometriden sapmayı göstermektedir. Reaksiyona göre kusur oluşumu aşağıdaki gibidir [1].



Eğer bütünüyle kusurların iyonlaştığı farz edilirse, o zaman reaksiyon dengelenmiş olur ve kafes elektrik yük denge durumu aşağıdaki gibi gösterilir [1].

$$K = [\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] [\text{e}']^2 p\text{O}_2^{1/2} \quad (2.3)$$

$$[\text{e}'] = 2[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] \quad (2.4)$$

2.3 ve 2.4 denklemini çözersek iyonik ve elektronik kusur konsantrasyonu ve oksijen kısmı basıncı arasındaki bağıntıyı anlayabiliriz [1].

$$[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] \sim p\text{O}_2^{-1/6} \quad (2.5)$$

ve

$$[\text{e}'] \sim p\text{O}_2^{-1/6} \quad (2.6)$$

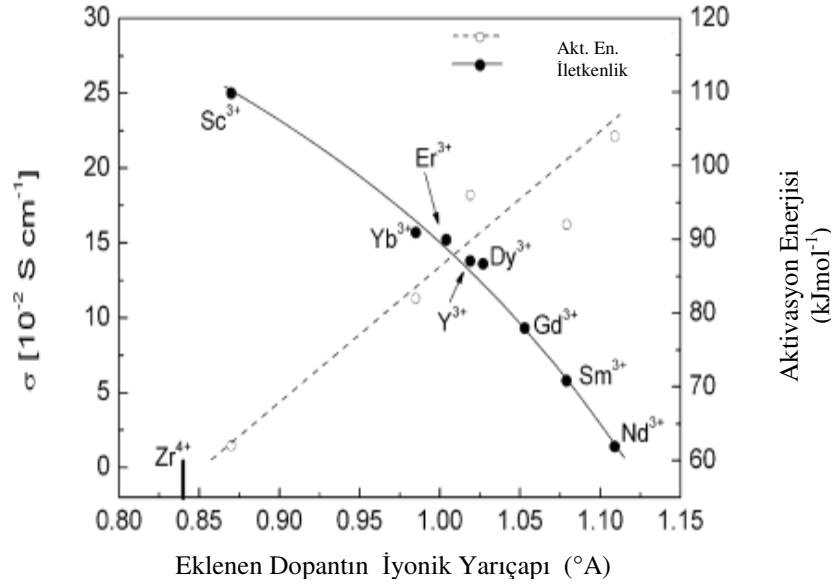
2.2 denklemindeki non-stokiometri elektronik taşıyıcıların oksijen boşluk konsantrasyonu ile doğrudan orantılı olduğunu göstermektedir (2:1). Bu yüzden saf ZrO_2 elektrolit olamaz, ama elektronik iletken olabilir, çünkü elektronik yük taşıyıcıların mobilitesi iyonik kusurların mobilitisinden büyüklük olarak yüksektir [1].

Ancak değerliği +4'ten düşük uygun boyutlarda metal iyonu eklenirse; kararlı kübik yapıda zirkonya elde edilir. Mesela CaO (%15) ZrO_2 'ya eklenince reaksiyon;



şeklinde olur. Elektronik yük dengesi için Zr^{+4} iyonu Ca^{+2} yerini alır ve her Ca^{+2} iyonu için oksijen boşluğuna ihtiyaç vardır. Ca^{+2} iyonlarının artmasıyla oksijen boşluk konsantrasyonu artar [1].

Zirkonya tabanlı elektrolitlerde eklenen dopantın yarıçapı arttıkça iyonik iletkenlik düşer ve aktivasyon enerjisi de artar [1].



ŞEKİL 2.2.3. ZrO₂ tabanlı elektrolitlerde eklenen dopantın iyonik yarıçapının iyonik iletkenliğe ve aktivasyon enerjisine etkileri [1].

2.2.2.1.2. CeO₂ Tabanlı Elektrolitler

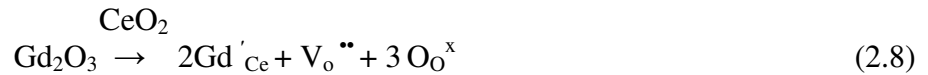
Katkılı seryum oksit SOFC'lerin de düşük sıcaklıklarda alternatif elektrolit olarak önerilmiştir. Mogensen ve Steele tarafından seryum oksit tabanlı elektrolitin elektriksel iletkenliği ve iletim mekanizması araştırılmıştır. Seryum oksit (CeO₂) kararlı zirkonya gibi florit yapıya sahiptir. Katkılı seryum oksitteki iletkenlik sistemi katkının çeşidine ve konsantrasyonuna göre değişmektedir [9].

CeO₂ tabanlı elektrolitler (GDC: Gadolinyum katkılı seryum oksit, SDC: Samaryum katkılı seryum oksit) YSZ gibi florit yapıya sahiptirler. Neyse ki Ce⁺⁴ iyonunun büyüklüğü kararlı florit yapıyı oluşturacak büyüklüğe sahiptir, bu nedenle dopantlar yapıya eklendikten sonra seryum oksitlerin çevresinde toplanmaktan ziyade dopant iyonları etrafında bir araya gelerek oksijen boşlukları meydana getirir.

Bunun neticesinde aktivasyon enerjisinin düşmesine rağmen iyonik iletkenlik Şekil 2.2.2'deki gibi artar [1].

Saf seryum oksit ayrıca katkısız zirkonya (CeO_{2-y}) gibi oksijen boşluklarıyla non-stokiyometriden sapma gösterir. Eğer aliovalent iyonlar (M_xO_y oksit bileşiği) M^{y+} katyonu CeO_2 'ye eklenirse oksijen boşlukları oluşmaya başlar, katyonlar yer değiştirerek örgüye yerleşmesiyle, yer değiştirme sırasında katkı katyonlarında yükseltgenme-indirgenme reaksiyonları gerçekleşmektedir. İyonik yarıçapların farklılığı aynı zamanda elektriksel iletkenliği de etkiler, bu da sonuç olarak iyonik iletkenliğin artmasına neden olur [1].

Seryum oksit florit yapıya sahiptir ve genel olarak aliovalent dopantların girişi için oldukça toleranslı bir yapısı vardır. Seryum oksit kafesine eklenecek uygun bir dopant olan gadolinyum oksit Kröger-Vink notasyonu olarak Eşitlik 2.8'de gösterilmiştir [4].



Eşitlik 2.8'de görüldüğü gibi bu oksijen boşlukları katkılı seryum oksitin karakteristiğine bağlı olarak oksijen iyon geçişini desteklemektedir [4].

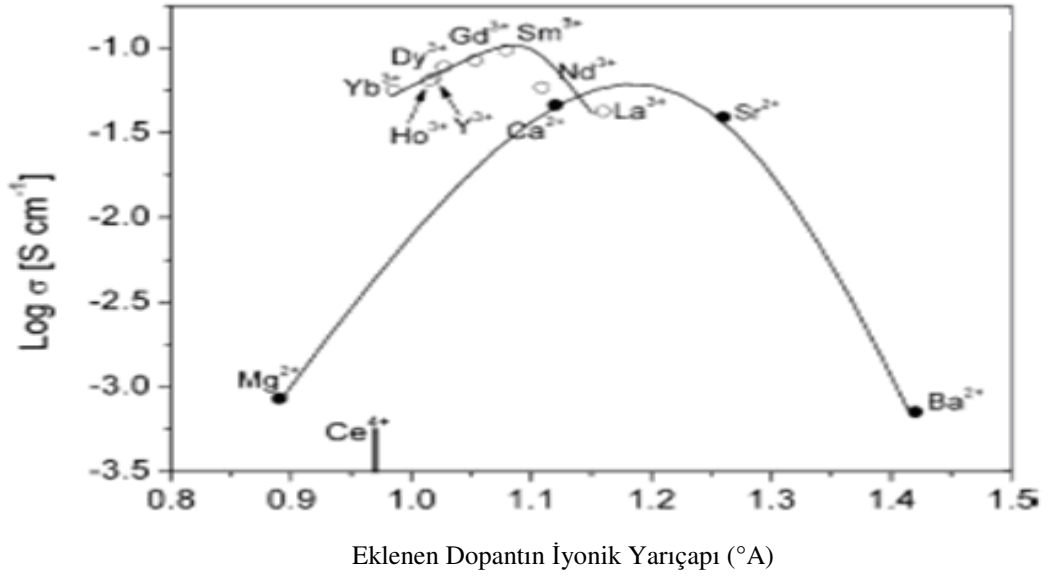
Seryum oksitin indirgenmesi oksijenin düşük kısmı basıncında meydana gelir. Bu yüzden, kafesteki oksijen kaybı aşağıdaki Eşitlik 2.9'daki gibidir.



Eşitlik 2.9'da görülen fazla elektronlar Ce^{+3} katyonları ile ilgilidir. Elektron geçişi kristal kafesteki elektronların Ce^{+3} 'ten Ce^{+4} 'e atlaması (e^- hopping) ile gerçekleşir [4].

Y_2O_3 ve diğer nadir bulunan metal oksitler dopant olarak büyük rol oynamakta olup alkali metal oksitlerde dopant olarak kullanılabilir. Seryum matrisine eklenen nadir bulunan metal oksitlerin dışında çok az eklenen alkali metal

oksitlerinin de ilginç sonuçlar verdiği gözlenmektedir. Elektrolitlerin elektriksel iletkenliğinin dopantın iyonik yarıçapı arasındaki ilişki önemlidir. Şekil 2.2.4’de görüldüğü gibi maksimum elektriksel iletkenlik Ce^{+4} iyonunun yarıçapından daha büyük yarıçapa sahip olan dopantlarda görülmektedir. Buna göre dopant olarak en iyi aday gadolinyum ve samaryumdur [1].



ŞEKİL 2.2.4. CeO_2 tabanlı elektrolitlerde eklenen dopantların iyonik yarıçaplarının iyonik iletkenlik üzerine etkileri [1].

2.2.2.1.3. Bi_2O_3 Tabanlı Elektrolitler

Bi_2O_3 'ün δ fazı $729^\circ C$ - $825^\circ C$ sıcaklık aralığında yüksek oksijen iletkenliği sağlamaktadır. Dar bir sıcaklık aralığında var olan bu faz, oksijensiz atmosferde indirgenmeye elverişli olan metalik bizmut değiştirilmediği için şu anda yüksek sıcaklık yakıt hücrelerinde elektrolit olarak uygulama alanı yoktur [6].

2.2.2.1.4. $LaGaO_3$ Tabanlı Elektrolitler

Perovskit yapıdaki $LaGaO_3$ tabanlı malzemeler potansiyel bir elektrolit malzemedir, çünkü dikkat çekecek derecede yüksek oksijen iyonik iletkenliğine sahiptirler. Özellikle $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$ iyi bir elektrolit malzemedir. Bu malzemelerin iyonik iletkenliği YSZ'den biraz daha fazladır. Ancak, bu malzemenin kimyasal kararlılığı üzerine yeterince ticari uygulama araştırmaları yoktur. Hücrenin

Çalışma durumu altında gözlemlenen iki ters etkisi bulunmaktadır. Bunlardan birincisi elektrolit ve anot arasındaki ara yüzde nikelden oluşan anodun hücre performansını olumsuz yönde etkilemesi ve ikinci olarakta 800°C'nin üzerindeki uygulamalarda indirgeyici atmosfer altında LaGaO₃'ün bileşenlerine ayrılarak, Ga₂O₃'ün buharlaşmasıdır. Tüm bu dezavantajlara rağmen katı oksit yakıt hücresi uygulamalarında elektrolit malzeme olarak uygulamalarda kullanılmakta ve 3,5 Wcm⁻² nin üzerinde güç alınmaktadır [1].

2.2.2.1.5. Yeni Alternatif Elektrolit Malzemeler

Florit ve perovskit yapılı oksitlerden ayrı olarak, farklı oksit malzemeler SOFC için elektrolit malzeme olarak kullanılabilir. Genel formülü A₁₀(MO₄)₆O_{2±y} olan (A= nadir bulunan metaller ya da alkali metaller; M= Si, Ge, P, V gibi) apatit yapılı bileşikler, örnek olarak La₁₀(SiO₄)₆O_{2±y} verilebilir. Bu oksitlerin yüksek elektronik iletkenliğe sahip olmasına rağmen 600°C'nin üstünde diğer malzemelere göre kalitesiz olsa da düşük sıcaklıklara inildiğinde iyonik iletkenlikleri oldukça yavaş düştüğü için diğer elektrolitlere göre 500°C'nin altında daha iyi iyonik iletkenliğe sahiptirler [1].

Brownmillerite tip yapıya sahip malzemeler diğer bir alternatif SOFC elektroliti olarak verilebilir. Bu malzemeler yüksek oksijen iyon iletkenliğine sahiptirler. Bu yapı perovskit yapıdan türetilmiştir, oksijen atomunun 1/6'sı kaldırılıp düzenli oksijen boşlukları ile değiştirilirse Ba₂In₂O₅ gibi Brownmillerite yapıya sahip bileşikler oluşur. Ba₂In₂O₅ bileşiği 800°C civarlarında oksijen boşlukları yerleşimi ve atomik düzlemleri nedeniyle düzen–düzensizlik dönüşümüne uğramaktadır. Bu malzeme geçiş sıcaklığı düşürülebilirse diğer elektrolit malzemelere rakip olabilir[1].

2.2.2.2. Katot

Ln_{1-x}A_xMO₃ oksitleri, Ln =lantanitler, A=alkali metaller, M=Mn, Fe, Co, Ni gibi perovskit yapılı malzemeler katot malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bu gibi malzemeler karışık iyonik ve elektronik iletkenlerdir. İyonik iletkenlikleri oksijen boşlukları nedeniyle stokiyometride ki sapmadan, elektronik iletkenliği de M⁺³/M⁺⁴

gibi karışık valanslardan gelmektedir, bunlar iyonik ve elektronik kusurlara ve dopant tipine göre değişmektedir. Katot malzemelerin hücredeki rolü oksijen indirgenmesinde katalizör olmaktır. Katotlar havayla ya da oksijenli atmosferde çalışırlar [1].

SOFC'lerdeki zirkonya tabanlı elektrolitler 1000°C'de çalışır ve $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ kimyasal formülü ile verilen bileşik katot olarak kullanılır. Bu bileşik perovskit yapılıdır ve LSM olarak adlandırılır. LSM yüksek elektronik iletkenliğe sahiptir. Ancak, düşük sıcaklıklarda verimi büyük ölçüde düşmektedir. Bu nedenle yeni sınıf katot malzemelerin çalışma sıcaklığını 600°C'nin altına düşürmek araştırmacıların en çok üzerinde durdukları noktalardan bir tanesidir. Ayrıca içerdikleri oksijen boşlukları sayesinde iyonik iletkenlikte sağlanmaktadır. Birçok perovskitteki karışık iyonik-elektronik iletkenlik istenilen özelliktir, çünkü düşük sıcaklık aralıklarındaki SOFC'lerinde katot performans etkisini arttırabilir. Elektrolit ve katot ara yüzündeki süreç mekanizması elektronik iletkenlik açısından önemlidir ve üç aşamadan oluşur [1];

1. Katot malzemenin yüzeyindeki aktif merkezden oksijenin soğurulması,
2. Soğurulan oksijenin üç fazlı sınırdan (elektrolit, elektrot, oksijen) yüzey difüzyon prosesi,
3. Soğurulan oksijenin kafesteki oksijen iyonlarıyla birleşme/indirgenme reaksiyonları.

Katot malzemedeki oksijen iyonları yoluyla oluşan iletkenlik olmazsa, bir boyuttaki üç fazlı bölgedeki oksijen indirgenmesi sınırlanmış olur. Pratikte bu reaksiyon üç fazlı sınırdan çok az nanometrelik bir alan üstünde yayılmaktadır [1].

2.2.2.3. Anot

Katot gibi, anodunda elektriksel iletkenlikle beraber yakıt oksidasyonu için katalitik aktivite ile birleştirmek gerekir. Anodun katalitik özellikleri katı elektrolit boyunca yakıt oksidasyonu ile oksit iyonların geçişi kinetik açısından gereklidir. İyonik iletkenlik anoda yayılan oksit iyonlarının anot/elektrolit ara yüzündeki sınır

bölgesini geçmesine olanak sağlar ve elektronik iletkenlikte elektronların elektrot reaksiyonuyla dış devreden geçirilerek taşınmasını sağlar [9].

Katı oksit hücrelerinde anodun rolü, yakıt reaksiyonunun oluşmasına ortam sağlamak ve çıkan oksit iyonların elektrolite gönderilmesini sağlamak, ayrıca yapısı nedeniyle, gerekli olan yük nötralizasyonu anodun elektronik iletkenliği dolayısıyla kolaylaşmaktadır. Tüm bu fonksiyonları göz önüne alırsak anahtar nokta uygun anot malzemesinin seçilmesidir. Açıkça görüldüğü gibi uygun anot malzemesi yüksek sıcaklıklara dayanıklı refrakter özellikte olmalı, çünkü çalışma sıcaklıkları dolayısıyla yüksek sıcaklıklarda ticari açıdan da uzun kullanıma sahip olmalıdır. Kimyasal ve fiziksel kararlılık birçok değişime rağmen anot için belirlenmiş metal bileşimler yakıt oksidasyonu ürünleri nedeniyle zarar görerek korozyona neden olabilirken, anottaki oksit bileşenlerin elektriksel özellikler ve kafes geometrisi stokiyometri değişimiyle değişebilir [9].

Güvenli ve kolay kullanım için, çalışma ve kapatmanın yanı sıra, geçişlere karşı toleranslı, redox kararlılığı anot malzeme için istenen özelliktir, ani oksijen konsantrasyonu değişimine izin verir. Kararlılık demek anodun yapısal bütünlüğünün tüm maruz kalınan şartlara rağmen muhafaza edilmesi demektir [9].

Tüm sıcaklık aralıklarında gaz ortamı anodun bağlantıda olduğu tüm diğer malzemelerle elektrolit ve ara bağlantılar gibi yapısal bileşenlerle uyumunu sürdürmelidir. Fiziksel uyumluluk, termomekanik özelliklerin birbirine uygun olması ve eşleşmesi gerekir, ısı genleşme katsayıları uyumluluk göstermezse sıcaklık değişimleri boyunca strese neden olabilir. Kimyasal uyumluluk için katı hal bağlantı reaksiyonları olmamalıdır, bu malzemelerdeki bileşimi oluşturan elementlerin iç difüzyonu ya da direnç kaybının artışına neden olan reaksiyon ürün katmanlarının oluşumu, bunun dışında anot işlevselliğine aşırı derecede sıcaklık değişimine rağmen müdahale etmek gerekir. Seri bağlanan yığınların montajdan sonra, aynı uygulama anot / ara bağlantı ara yüzeyine de yapılmalıdır. Ortamdaki gazların korozyona ve zehirlenmeye neden olan sülfür gibi yabancı maddelere rağmen gazların malzeme davranışının uyumluluğunu devam ettirmek gerekir [9].

Açıkça görülmektedir ki, anot malzemeler sadece uygun elektronik iletken olmamalı, ayrıca hızlı yük değişimlerine bağlı olarak elektro katalitik aktiviteye

sahip olmalıdır. Direnç ve aşırı potansiyel kayıpları böylece minimize edilmiş olur. Ancak, anot malzemelerin katalitik davranışları istenmeyen reaksiyonların yükselmesiyle genişlememelidir. Hidrokarbonun sıcaklık etkisiyle bozularak karbon olarak çökmesi buna örnek olarak verilebilir. Bu bölgede meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar elektrolitte ki mevcut oksijen iyonlarının boşalarak elektronların anoda iletilmesiyle oluşur. Bunun için, yakıt girişi için gaz faza, oksit iyon geçişi için elektrolit faza, elektron girişleri için metal faza gereksinim vardır ve üç fazlı sınır bölgesi olarak adlandırılır. Anot üretiminde karmaşık olan bu üç fazlı bölgenin hesaplanması çok önemlidir [9].

Verilen zorlayıcı şartlar nedeniyle, sadece bazı metalik ve sermet malzemeler aday olarak uygun bulunmuştur. YSZ olarak bilinen ve yüksek sıcaklıklarda ayrıcalıklı seramik elektrolit olarak nitelendirilen bu malzeme, Baur ve Preis tarafından demir ve grafit gibi anot malzeme olarak kullanılabilecek aday malzemeler değerlendirilmiştir. Grafit, elektrokimyasal oksidatif korozyon için elverişli ve hücre ömrünü boş yere kısaltmaktadır. Platinyum da yüksek sıcaklıklardaki kararlılığı ve katalitik özellikleri nedeniyle cezbedici bir aday olarak görünse de elektrolitle olan bağları nedeniyle görevini başaramamakta ve başarısız bir anot malzemesi olarak görünmektedir. Geçiş metalleri de bu konuda kullanım olarak çok limitlidir, mesela demir, yakıtın indirgeyici aktivitesine uzun süre koruyamamaktadır ve anot bölümündeki oksidasyon ürünlerinin kısmi basınçları kritik değerleri geçmektedir, aşınarak kırmızı demir oksit oluşumu olmaktadır. Kobalt daha kararlı bir element olmasına rağmen çok pahalıdır. Nikel önemli bir ısıl genleşmeye sahiptir, kararlı zirkonya ile tam eşleşmemektedir ve yüksek sıcaklıklarda metal topaklanarak tane büyümesine neden olur, sonuç olarak anottaki gözenekliliği engellemekte üç fazlı bölgenin yok olmasına neden olmaktadır. Neticede tüm metal anotlar katı oksit yakıt hücresi teknolojisi için uygun bulunmamaktadır [9].

Tek fazlı metalik ya da iletken seramik elektrot malzemelere alternatif olarak, gözenekli kompozit metal ve seramik yani sermet olarak adlandırılan anotlar uygun görülmüştür. Geniş olarak SOFC'lerinde nikel-zirkonya sermet anot kullanılmaktadır. Yapıdaki nikel faz dağıtımı sürdürmekte, gözeneklilik topaklanmayı ve tane büyümesini engellemekte, böylece anot yeterli kullanım

ömrüne sahip olmaktadır. Sermetin zirkonya bölümü sayesinde yapısal olarak uyumluluk göstermekte olup elektrolite yapışmaktadır ve aynı zamanda farklılık gösteren ısı genleşmeye bağlı ısıl streslere dayanmaktadır ve hacimsel yüzde olarak kompozitteki seramik miktarı düşürülmüştür. Elektronik iletkenlikteki oksit iyon iletkenliğini tamamlayıcı bir özellik göstererek, metalin elektrokatalitik aktiviteleri seramiğin ikinci önemli rolü olarak bahsedilen elektrokimyasal aktif bölgenin delokalize olmasıyla elektrokimyasal performansı arttırmasıdır. Tüm bu özelliklerine rağmen nikel-zirkonya sermetler ideal anot ihtiyaçlarını tam olarak yerine getirememektedir. Yakıtın özellikleri de önemli ölçüde etkili bir parametredir. Birçok literatür sonucuna göre, hidrojenin yakıt olarak kullanılması uygun bulunmuştur, ama ticari olarak yaygın ve zorunlu olarak hidrokarbonlar kullanılmaktadır. Bunun yüksek sıcaklıkta nikel yüzeyinde ani sıcaklık artışına bağlı olarak bozulması ve yoğun karbonun anottaki gözenekliliği engelleyerek, sonunda sermetin yapısal bütünlüğünün bozmasına neden olur. Bu nedenle, SOFC yakıt özelliklerine nazaran dirençlidir ve hidrokarbondan kısmi oksidasyon ya da yeniden düzenlenme reaksiyonlarından buhar ve karbondioksitle türetilen hidrojen ve karbonmonoksitçe zengin gaz karışımıyla çalıştırılabilir [9].

2.2.2.4. Akımtoplar

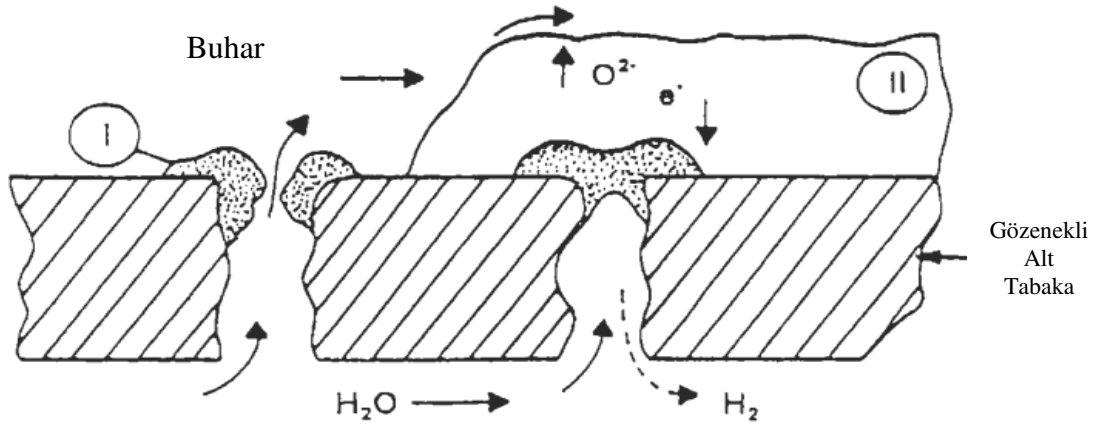
Seramik akımtoplarlar, üzerinde en çok araştırma yapılan yakıt hücresi elemanlarından biridir. Akımtoplar malzemelerin iletkenliğinin mümkün olduğunca yüksek (ideali 100%) olması gerekir. Bunun nedeni, iç direnci düşürerek ortaya çıkabilecek büyük sorunlardan kaçınmaktır.

Akımtoplarlar yüksek sıcaklıklara ve oksitleyici ortam şartlarına maruz kaldıkları için bu durumlara karşı kararlı olmalıdırlar. Ayrıca akımtoplarlar hücrede etkin bir bariyer olarak çalışırlar ve oksijen ve yakıtın direk temasa girmesini engellerler. Aynı zamanda akımtoplarların kimyasal reaksiyonlara girmeyerek etkinlik göstermemeleri gerekir.

Bu özelliklere en uygun olan akım topar malzemesi La (Ca, Mg, Sr, vb) CrO_3 'tür (katkılı lantanyum kromit). Çalışma sıcaklığı daha düşük olan (500-750°C) SOFC'lerde paslanmaz çelik tabakalar akımtoplar olarak kullanılabilir [5].

2.2.3. Elektrolit Film Üretimi

Hücrenin konfigürasyonuna göre elektrolit film üretimi değişmektedir. Boru şeklindeki SOFC'leri için, elektrokimyasal buhar çökmesi (EVD) tekniği Westinghouse Electric Corporation tarafından 1977'de geliştirilmiştir. Bu EVD prosesi gözenekli alt tabakanın üzerinde yükseltilmiş sıcaklıklarda basınç azaltılarak yoğun oksit tabakaların büyüyerek şekillenmesiyle üretilir. Şekil 2.2.5'te EVD tekniği gösterilmiştir [9].



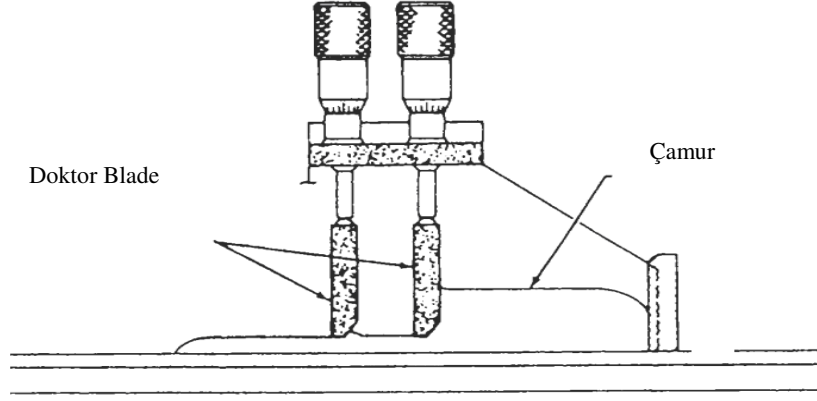
ŞEKİL 2.2.5. EVD prosesi [2].

Ayrıca Japonya'daki Toto Ltd. şirketi çamur daldırma/sinterleme (slurry dipping/sintering) tekniğiyle boru şeklinde SOFC üretmektedir.

Düzlemsel SOFC elektrolitleri en yaygın metot olarak bilinen şerit dökümle üretilmektedir. Şerit dökümde düşük viskoziteli toz-çözücü-polimer karışımları kullanılır. Çamur bir bıçak vasıtasıyla sabit kalınlıkta tabaka haline getirilir. Daha sonra, çözücü buharlaştırılır, geride kalan bağlayıcı tozları birbirine bağlar ve taşıma mukavemeti kazandırılır. Şerit dökümde kullanılan bağlayıcılardan yaygın bileşenler akrilikler, mumlar, polivinil alkol, polivinil butirildir. Çözücü buharlaştıktan sonra, parçacıklar birbirine yapışarak ince, esnek bir tabaka oluşturulur [10].

2.2.3.1. Şerit Döküm Prosesi

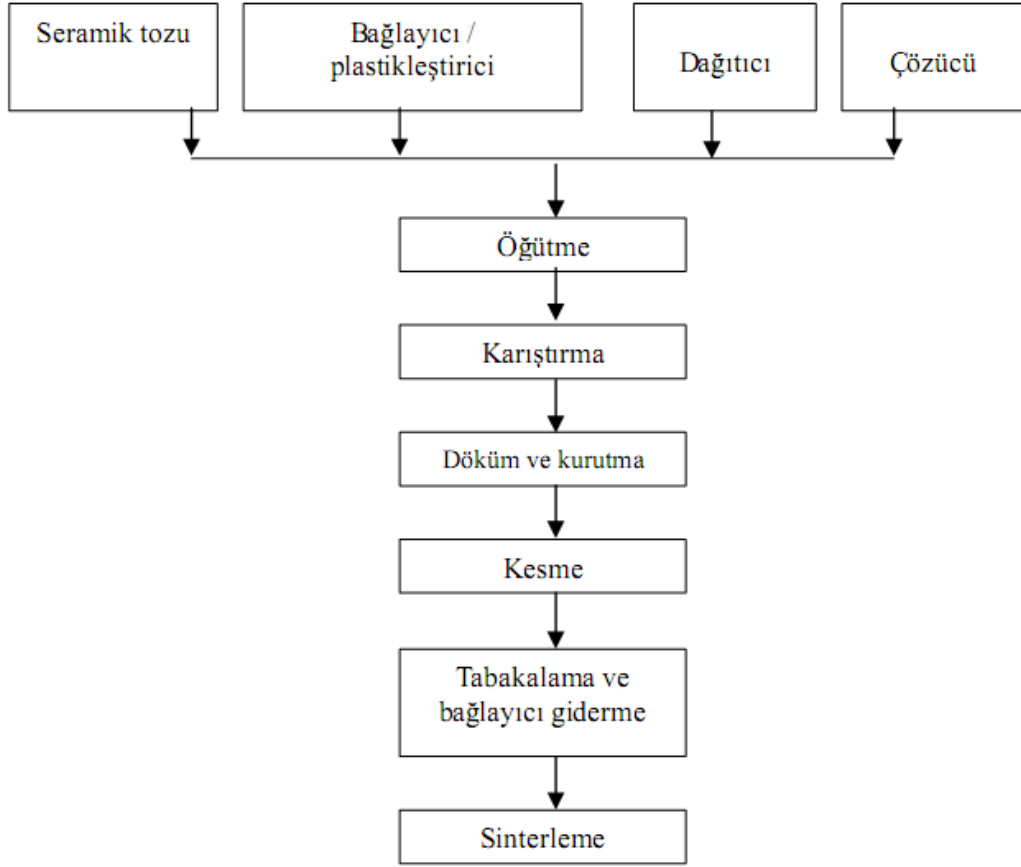
Şerit döküm prosesinde ilk basamak uygun çamurun hazırlanmasıdır. Şekil 2.2.6’da da görüldüğü gibi Defloküle (dağıtılmış) toz karışımı içeren çamur, bağlayıcı ve plastikleştirici ilave edilerek üretilir. Bıçağın (Doctor Blade) altından çamur akar ve şerit oluşur.



ŞEKİL 2.2.6. Şerit döküm prosesinin şematik gösterimi [9].

Döküm sırasında bıçak, bir cam altlık üzerine yerleştirilir ve doktor bıçağının plakası kaldırılıp indirilerek şerit kalınlığı ayarlanır. İstenilen kalınlıkta elde edilen şerit kurutulur. Dökümden sonra cam ısıtılarak malzeme sıyrılır. Oluşan film yüzeyindeki bıçak hareket ettirilerek yaş seramik tabakalar altlıklardan ayrılarak istenilen boyuta göre kesilirler. Kesme işleminden sonra oluşan şeritler kurutulur. Kuruyan şerit, elastikimsi, bükülebilir ve çok fazla yapışkan olmayan yüzeye sahiptir.

Üretilen ürün tek bir tabaka olabileceği gibi çoklu tabakalardan da meydana gelebilir. Süreçte kullanılan ilaveler, su/çözücü, dağıtıcı, bağlayıcı, plastikleştirici ve yüzey aktif maddeleri içerir. Sürekli istenilen özellikte şerit üretmek için her bileşen dikkatli bir şekilde karakterize edilmeli ve her basamak kontrollü şartlar altında uygulanmalıdır. Şekil 2.2.7’de şerit döküm prosesinin akım şemasını göstermektedir [11].



ŞEKİL 2.2.7. Şerit döküm prosesi akım şeması [11].

İlave olunan her bir maddenin oluşan çamurun reolojisi ve sonuçta oluşan şeritin özelliklerine etkileri vardır. Tablo 2.2.1’de bu ilavelerin özelliklerini vermektedir [11].

TABLO 2.2.1. İlave edilen katkıları ve fonksiyonları [11].

Katkı Maddesi	Fonksiyonu
Bağlayıcılar	Toz süspansiyonuyla karıştırılmış 10000-70000 molekül ağırlıklı polimerler : Kurutmadan sonra yaş şeride esneklik ve mukavemet verir. Örneğin: PVB ve PVA gibi.
Plastikliği arttırıcılar	Şekillendirme esnasında plastikliği arttırır. Bağlayıcı molekülleri başına çapraz bağlanması azaltan küçük-orta boylu moleküllerdir. Bu şeridi daha katlanabilir yapar. Örneğin: polietilen glikol.
Dağıtıcılar	Toz yüzeylerindeki elektrik yükünü, dispersiyonu veya topaklanmayı kontrol eder. Seramik partiküllerin dağıtılmasına yardım eden, tipik olarak 1000-10000 molekül ağırlıklı polimer molekülleridir. Örneğin: Poliakrilik asit.
Islatıcılar	Çözelti sistemi tarafından seramik tozun ıslanabilirliğini sağlayan küçük-orta boyutlu moleküllerdir.
Köpük kesiciler	Çeşitli organik maddelerdir. Köpükleşmeyi minimize etmek için kullanılırlar.

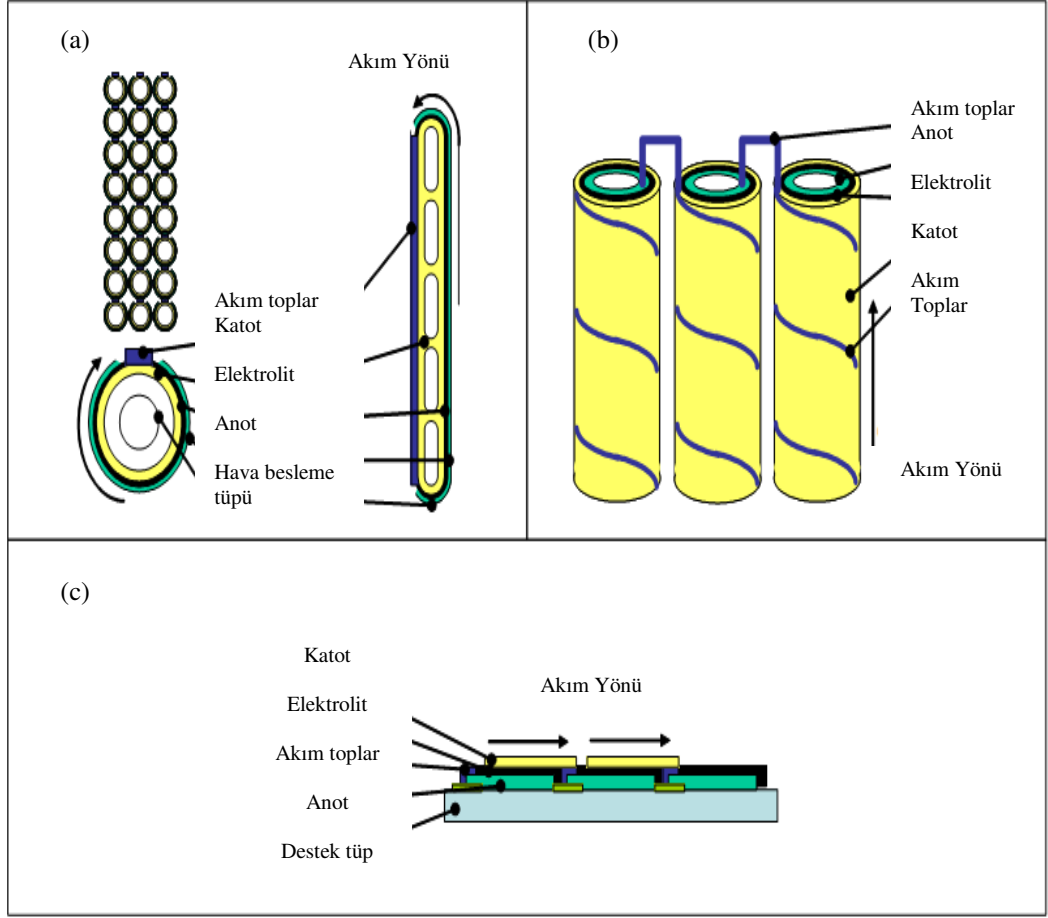
2.2.4. Katı Oksit Yakıt Hücresi ve Konfigürasyonları

SOFC dizaynında iki tip hücre dizaynı bulunmaktadır. Bunlar düzlemsel ve boru şeklinde hücre dizaynlarıdır. Birçok farklı yakıt hücresi dizayn olarak düzlemsel dizaynlara odaklanmıştır [8].

2.2.4.1. Tüp şeklindeki SOFC'ler

Siemens Westinghouse'un tüp şeklindeki dizaynı daha çok bilinse ve araştırılsa da, iki farklı tip tüp şeklinde dizayn daha vardır ve bu dizaynlarla hücrelerin birbirine nasıl bağlandığı Şekil 2.2.8'de gösterilmiştir. Çok sayıda farklı dizaynlar önerilmiş olsa da kalıcı olmamıştır. Şekil 2.2.8 (a), (b), (c)'de üç farklı tip hücre dizaynı gösterilmiştir [8].

- Siemens Westinghouse teknolojisinde, Şekil 2.2.8 (a), akım teğetsel olarak tüp çevresinde iletilir. Japonya'daki Toto şirketi, buna benzer bir yaklaşımla Siemens Westinghouse'u takip etmektedir. Her tüp bir hücre içermektedir. Her tüp birbirine seri ya da paralel olarak bağlanmaktadır. Saflaştırmada; akım yolunu kısaltmak ve hacimsel güç yoğunluğunu arttırmak için, tüp düzleştirilebilir ve destek eklenebilir [8].
- Mikro-tüp SOFC teknolojisinde, Şekil 2.2.8 (b), akım eksensel olarak tüp boyunca iletilir. Ara bağlantı olarak farklı özellikte ara bağlantı sistemleri kullanılır, bunlar tüpün bitiş noktasından diğer hücrelere bağlanır. Katot tarafındaki iç düzlem resistansını azaltmak için metalik akım toplayıcılar kullanılır [8].
- Parçalara ayrılmış seri tüp SOFC teknolojisinde, Şekil 2.2.8 (c) , tüpün aktif hücre alanı parçalara ayrılarak seri olarak bağlanır. Böylece, parçalara bölünmüş seri hücrelerin her bir tüpün voltajı daha yüksek ve toplam akım daha düşüktür ve tüpler arasında daha az dayanıklı akım toparlar kullanılabilir. Mitsubishi Heavy Industries şirketi silindirik tüplerde aynı atmosfer ve basınca sahip yığınlar ve güç yoğunluğu 140 mW/cm^2 sahip hücreler üzerinde çalışmalar yapmaktadır. Rolls Royce ise aynı versiyonu düzleştirilmiş tüpler üzerinde denemektedir [8].



ŞEKİL 2.2.8. Üç farklı tipte tüp şeklinde SOFC dizaynı [8].

2.2.4.2.Düzlemsel SOFC'ler

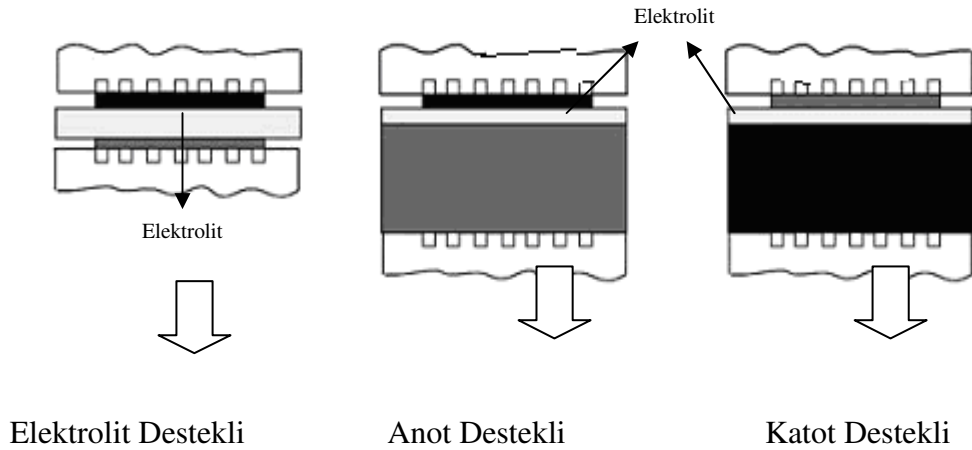
Düzlemsel SOFC'ler tasarımlarına göre çeşitli alt gruplara ayrılabilir. Bunlardan en yaygın olanı membran / elektrolit montajı için yapısal destekli olanlardır ve dört farklı gruba ayrılır [8]. Bunlar Şekil 2.2.9'da gösterilmiştir.

- Elektrolit destekli SOFC'ler, ilk olarak kullanılmaya başlanan düzlemsel SOFC çeşididirler. 100 μm ve 200 μm arasında değişen elektrolit kalınlığına sahiptirler, elektrolitler yaklaşık 50 μm kalınlığında olup yüksek dirençlidirler ve daha yüksek sıcaklıklarda çalışma sıcaklığına ihtiyaç duyarlar [8].
- Katot destekli SOFC'ler, elektrolit destekli hücrelerdeki elektrolitten daha ince elektrolite sahip olmalıdırlar, ancak kütle transferinde kısıtlamalardan ve

fabrikasyondaki sorunlardan dolayı yerini anot destekli hücelere bırakmıştır [8].

- Anot destekli SOFC'lerin fabrikasyon tekniklerindeki gelişmeler dolayısıyla üretimine izin verilmiştir. Elektrolitin kalınlığı 3-15 μm arasında olup anot destekli hücre 0,5 ile 1mm kalınlığında tutulmaktadır, termomekaniksel olarak katot kalınlığı limiti 20-30 μm arasında olmalıdır. Bu tip hücelerde çok yüksek güç yoğunluğu alınmaktadır [8].

Metal ara bağlantı destekli SOFC'ler, Lawrence Berkeley National Laboratory, Argon National Laboratory ve Ceres tarafından öne sürülmüştür, metal destekli hücelerde kütle transfer direnci asgariye indirilmekte ve pahalı seramik malzemeler kullanılmaktadır. Bu tip hücelerde elektrotlar 50 μm kalınlığında ve elektrolit 5-15 μm arasında değişmektedir [8]. Bunların dışında düzlemsel SOFC'leri, ara bağlantı malzemelerine, hücrenin biçimine, dağıtım düzenine göre de alt gruplara ayrılabilir.



ŞEKİL 2.2.9. Düzlemsel hücre dizaynları [2].

3.DENEYSEL METODLAR

Deneysel çalışmalarda, CeO_2 (%99,5) ve Gd_2O_3 (%99,9) tozları kullanılmıştır. Bu tozlar bağlayıcı ve çözücü ile beraber karıştırılarak homojen bir karışım elde edilmiştir. Karışım oluşturulmasında kullanılan bağlayıcı (TCS-1 , MSE Teknoloji LTD.) 'dır ve çözücü ağırlıkça %66 metil etil keton ve %34 etanolden oluşan (MEK/et)'tir.

3.1. Kullanılan Hammaddeler

Hazırlanacak homojen karışımdaki CeO_2 tozunun parçacık boyutu ve zeta potansiyeli ölçülmüştür. Gd_2O_3 (Alfa Aesar) tozunun parçacık boyutu $10\mu\text{m}$ 'den küçüktür.

3.1.1. Zeta Potansiyel Ölçümü

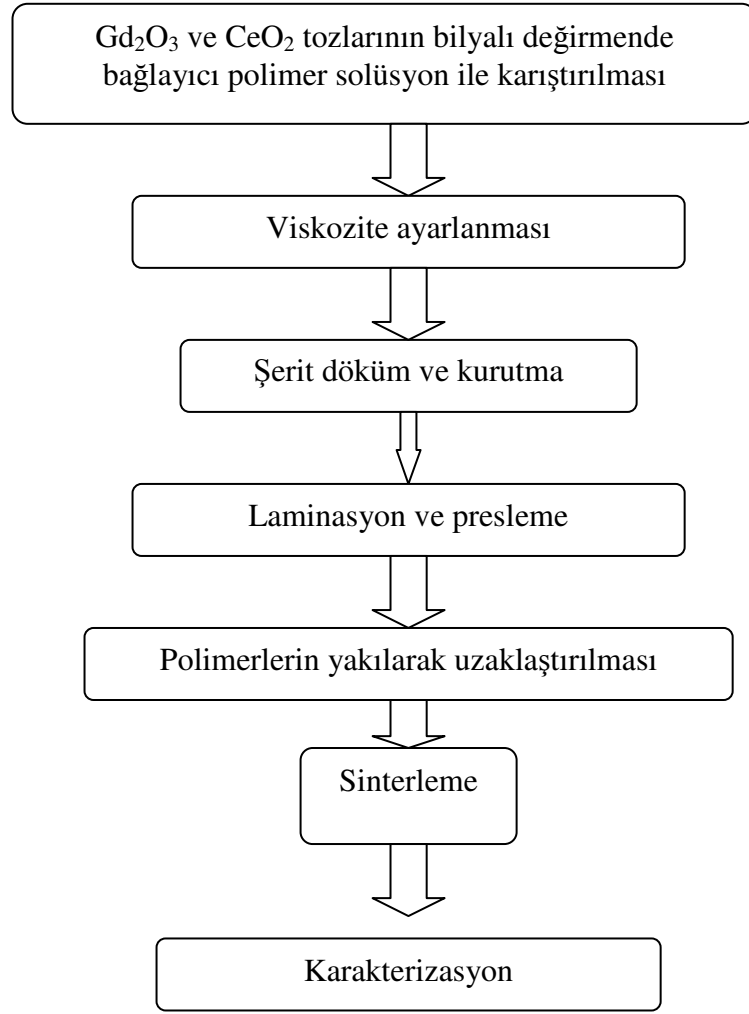
CeO_2 tozunun zeta potansiyel ölçümleri, Malvern Zetasizer Nano ZS cihazıyla yapılmıştır. Zeta potansiyel ölçümleri seyreltik çözeltilerle yapılabilmektedir, ölçümler için saf suda seyreltilmiş karışım hazırlanmıştır. Her bir veri için üçer ölçüm yapılmış hata payı en aza indirgenip, ölçümlerin güvenilirliği sağlanmıştır. pH ayarı, istenen pH değeri elde edilinceye kadar HNO_3 veya NH_4OH eklenerek yapılmıştır.

3.1.2. Tane Boyut Dağılımı Ölçümü

Tane boyut dağılımı ölçümleri, zeta potansiyel eğrisi üzerinde seçilen süspansiyonun kararlı olduğu pH değerine göre yapılmıştır. Tane boyut dağılımı ölçümleri Malvern PSA cihazıyla yapılmıştır.

3.2. GDC Üretim Süreci

Şekil 3.2.1'deki akış şemasında detaylı olarak üretim süreci gösterilmektedir. Bu tezdeki deneysel çalışmalar, Şekil 3.2.1'de şematik olarak gösterilen akış diyagramına uygun biçimde gerçekleştirilmiştir.



ŞEKİL 3.2.1. Deneylerde takip edilen akış şeması.

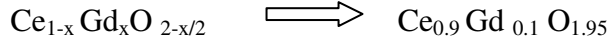
3.3. Hammaddelerin Karıştırılması

Bu çalışmada, Gd_2O_3 ve CeO_2 tozları kullanılmıştır. Kullanılan tozlara ait yoğunluklar Tablo 3.3.1’de gösterilmiştir. Literatürde %10 mol GDC birim hücre için yoğunluk teorik olarak $7,24g/cm^3$ olarak bulunmuştur [13].

TABLO 3.3.1. Deneyde kullanılan tozların yoğunlukları.

Toz	Yoğunluk, g / cm ³
Gd_2O_3	7,4
CeO_2	7,2

Yapılan deneylerde %10 mol gadolinyum katkılı seryum oksit (10GDC) kullanılmıştır. Kullanılacak tozların hesaplanması aşağıda detaylı olarak verilmiştir. ~20 gr GDC tozu için hesaplamalar aşağıda yapılmıştır.



$$M_A(\text{CeO}_2) : 172.1188 \text{ g/mol}$$

$$M_A(\text{Gd}_2\text{O}_3) : 362.4982 \text{ g/mol}$$

$$n = m/M_A$$

$$0.01 \text{ mol} = m(\text{Gd}_2\text{O}_3) / 362.4982 \text{ g/mol} \implies m(\text{Gd}_2\text{O}_3) = 3.625 \text{ g}$$

$$0.09 \text{ mol} = m(\text{CeO}_2) / 172.1188 \text{ g/mol} \implies m(\text{CeO}_2) = 15.4907 \text{ g}$$

Hesaplamalara uygun ağırlıkta Gd_2O_3 ve CeO_2 tozları ile birlikte eşit miktarda bağlayıcı ve çözücü (MEK/et) ile birlikte 3 ve 5 mm çapındaki zirkonya bilyelerle beraber kapta karıştırılarak bilyalı değirmende 24 saat karıştırılmıştır.

3.4. Viskozite Ölçümleri

Hazırlanan GDC çamurunun şerit dökümde dökülecek kıvama uygun olup olmadığı viskozite ölçümü ile belirlenmiştir. Viskozite ölçümü için, Brookfield marka viskozimetre kullanılmıştır. Ölçümler oda sıcaklığında (25°C) ve 5, 10, 20, 30, 50, 60, 100 rpm değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Her bir ölçüm, 1 dakika sürmüştür.

3.5. Şerit Döküm ve Laminasyon

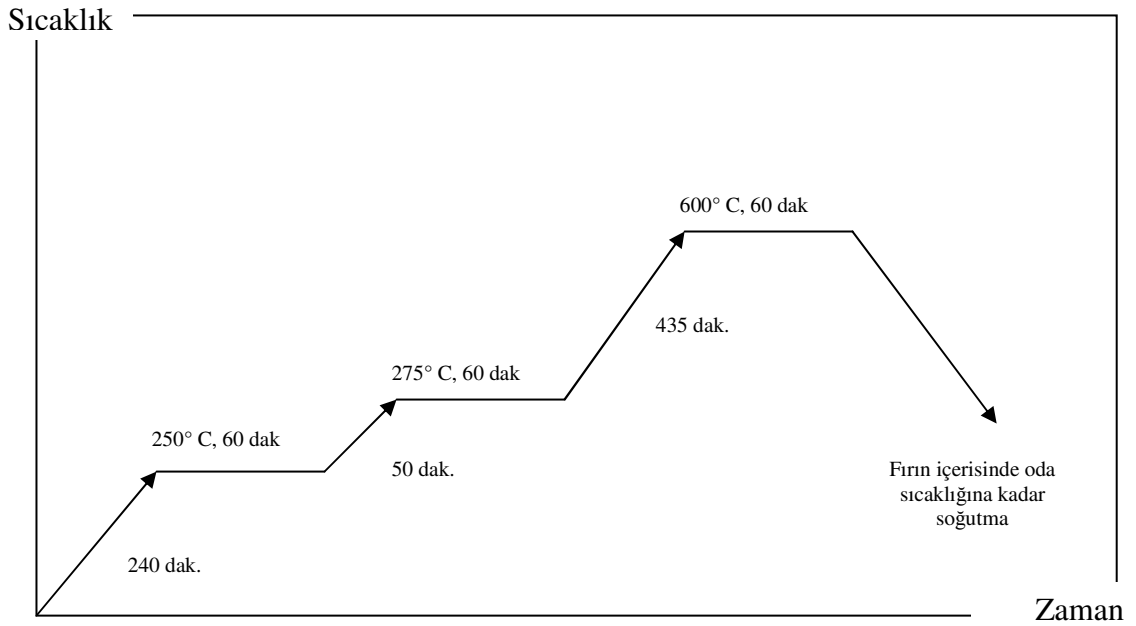
Yirmidört saat sonunda homojen olarak karıştırılmış olan ve manyetik karıştırıcıya koyulan düşük viskoziteli çamur, çözücüsü uçurulmak suretiyle uygun kıvama getirilmiştir. Viskozite arttıkça hız ayarlaması yapılarak çamurda hava kabarcığı oluşturulmamaya dikkat edilmiştir.

Uygun kıvama getirilen çamurun dökümü, Doctor Blade şerit döküm cihazı kullanılarak cam zemin üzerinde yapılmıştır. Cihazın döküm hızı 10 cm/sn, bıçak

yüksekliği ise 100 ve 200 μm olacak şekilde iki farklı kalınlığa göre ayarlanarak farklı kalınlıktaki lamineler üzerinde araştırmalar yapılmıştır. 30 dakika süren kurutma işlemi sonrasında belirli ölçülerde kesilerek lamine edilmiştir. Elde edilen lamineler döküm yönlerine dikkat edilerek üst üste konmuş ve tabakaların birbirine yapışması için tüm numunelere 25 MPa basınç uygulanarak, pres cihazında basılmıştır. Daha sonra karakterizasyon için dairesel ve kare şeklinde belli boyutta numuneler elde edilmiştir.

3.6. Polimerlerin Uçurulması ve Sinterleme

Şerit dökümü kolaylaştırmak için kullanılan polimerlerin, sinterleme işleminde bünyeden tamamen uzaklaştırılması gerekmektedir. Bünyeden uzaklaştırılamayan polimerler sinterleme sırasında yapıda çatlamalara sebep olmaktadır. Bu durumu engellemek için numuneleri Şekil 3.6.1’de verilen sıcaklık rejimine göre ayarlanan fırında (Nabertherm Controller P320) tutularak polimerlerin uçması sağlanmıştır.



ŞEKİL 3.6.1. Şekillendirilen numunelerin içindeki polimerlerin uçurulması için kullanılan sıcaklık rejimi.

Fırından çıkan mukavemeti düşük numuneler yüksek sıcaklık fırınında (Eurotherm) ısıtma rejimi 5°C/dakika ve 1450°C, 1500°C, 1550°C’de 2 saat, ve

ısıtma rejimi 3°C/dakika ve 1350°C, 1400°C, 1450°C, 1500°C'de 8 saat, sinterlenmiştir.

3.7. Karakterizasyon

3.7.1. Faz Analizi

Sinterleme sonrasında sistemde istenilen fazların ve bunların yanında başka kristal yapıların oluşup oluşmadığını kontrol etmek amacıyla farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin her birine X-ışını analiz metodu uygulanmıştır. Bu işlem için Rigaku - D/Max RINT 2200 Difraktometresi ve CuK α ($\lambda=1,5405^\circ\text{A}$) X-ışını kırınım cihazı kullanılmıştır. Numuneler 2°/dakika tarama hızında ve 0,02 tarama kademesinde 20°-70° tarama aralığında taramaya tabii tutulmuştur.

3.7.2. Yoğunluk Ölçümü

Sinterlenen numunelerinin yoğunlukları Arşimet tekniği kullanılarak Eşitlik 3.1'de gösterilen şekilde hesaplanmıştır. Yoğunluk ölçümü yapılırken 0,1 mg hassasiyetli terazide kuru ağırlıkları alınmıştır. Islak ve su içindeki ağırlıkları ölçmek için numuneler saf su içerisine koyularak ve vakum desikatörü yardımıyla bünyelerinde bulunan açık gözeneklere su dolması sağlanmıştır. Vakum ortamından alınan numuneler sıvı içinde askıda kalacak şekilde tartılmış ve sıvıdaki ağırlıkları alınmıştır. Islak bir kağıt havlu ile üzerindeki fazla su alınarak, yaş ağırlıkları ölçülmüştür. Kuru, yaş ve suda ağırlıkları alınan numunelerin yoğunluk hesaplamaları Eşitlik 3.1'de formalize edildiği gibi yapılmıştır.

$$\rho = \frac{m_{kuru}}{m_{islak} - m_{suda}} \times \rho_{saf\ su} \quad (3.1)$$

Bu eşitlikte; m_{kuru} = Numunenin kuru haldeki kütlesi (g)

m_{islak} = Numunenin ıslak haldeki kütlesi (g)

m_{suda} = Numunenin su içindeki kütlesi (g)

$$\rho_{saf\ su} = \text{Saf suyun deney sıcaklığındaki yoğunluğu (g/cm}^3\text{)}$$

Numunelerin ne kadar yoğunlaşıp yoğunlaşmadığı hakkında Eşitlik 3.2'deki gibi % göreceli yoğunluk hesabı yapılarak bilgi alınmıştır.

$$\% \text{ Göreceli Yoğunluk} = \frac{\rho_{deneysel}}{\rho_{teorik}} \times 100 \quad (3.2)$$

$\rho_{deneysel}$ = Sinterleme sonrasında ölçülen parçanın yoğunluğu (g/cm³)

ρ_{teorik} = Malzemenin teorik yoğunluğu(g/cm³)

3.7.3. Mikroyapı İncelenmesi

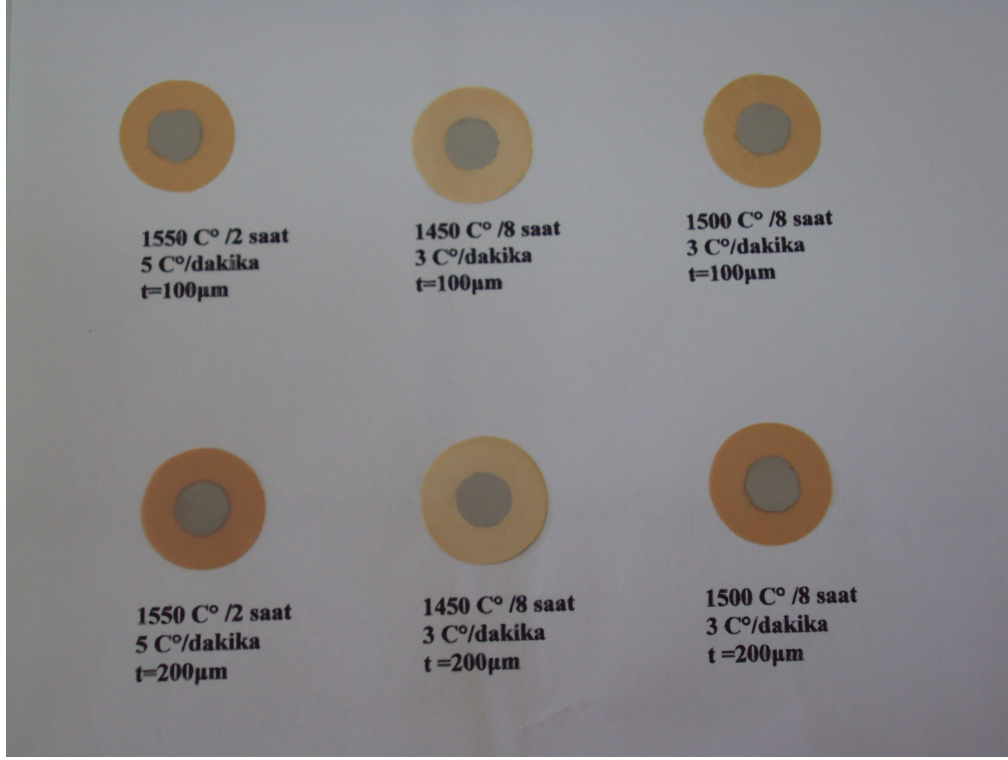
Mikroyapısal analizler için, hazırlanan numuneler altınla kaplanarak kesitten ve yüzeyden Phillips XL 30 SFEG marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak mikro yapıları incelenmiştir.

SEM çalışması esnasında elektron demetinin yüzeyde yüklenip kalmasını engellemek ve yüzey iletkenliğini sağlamak amacıyla altın ile kaplama işlemi yapılmıştır. Bu işlem Polaron-SC7610 Sputter Coater marka kaplama cihazında 5'er dakika süreyle gerçekleştirilmiştir.

3.7.4. Elektriksel İletkenlik

Empedans ölçümleri Yakıt Pili Test İstasyonunda yapılmıştır.

Empedans ölçümleri için numuneler sinterlendikten sonra 2 cm çapında 200 µm kalınlığında olacak şekilde dairesel olarak hazırlanmıştır. Merkeze odaklanacak şekilde her iki tarafına 1cm çapında gümüş elektrot sürülerek, 600°C'de 30 dakika sinterlenmiştir. Daha sonra her numuneden 600°C-650°C-700°C' deki sıcaklıklar için empedans ölçümleri alınmıştır. Hazırlanan numuneler Şekil 3.7.1'de gösterilmiştir.



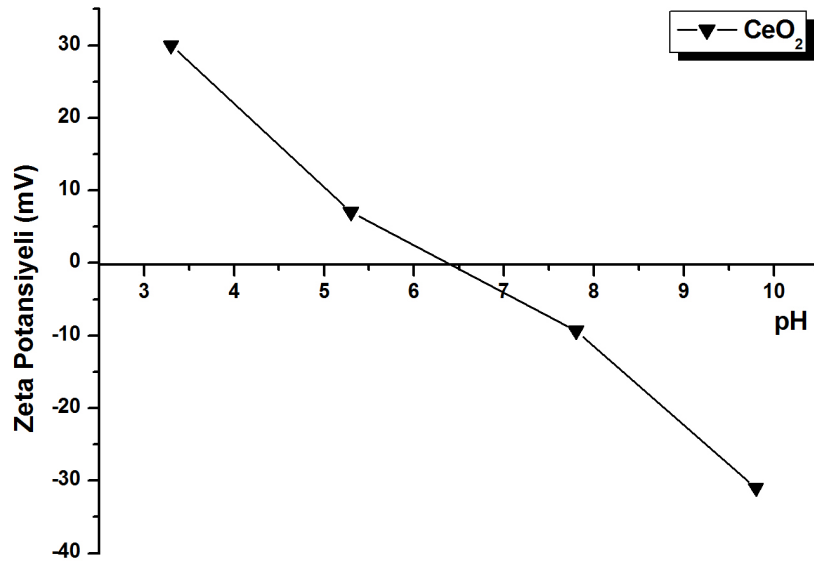
ŞEKİL 3.7.1. Empedans ölçümü için hazırlanan numuneler.

4. DENEYSEL SONUÇLAR ve İRDELEME

Bu bölümde, hazırlanan numunelerin sinterleme sıcaklığı ve yoğunluk sonuçları, XRD verilerinin değerlendirilmesi, zeta potansiyeli sonuçları, viskozite ölçüm sonuçları, tane boyut dağılımı, mikroyapı analiz sonuçları ve elektriksel iletkenlik sonuçları hakkındaki yorumlara yer verilecektir.

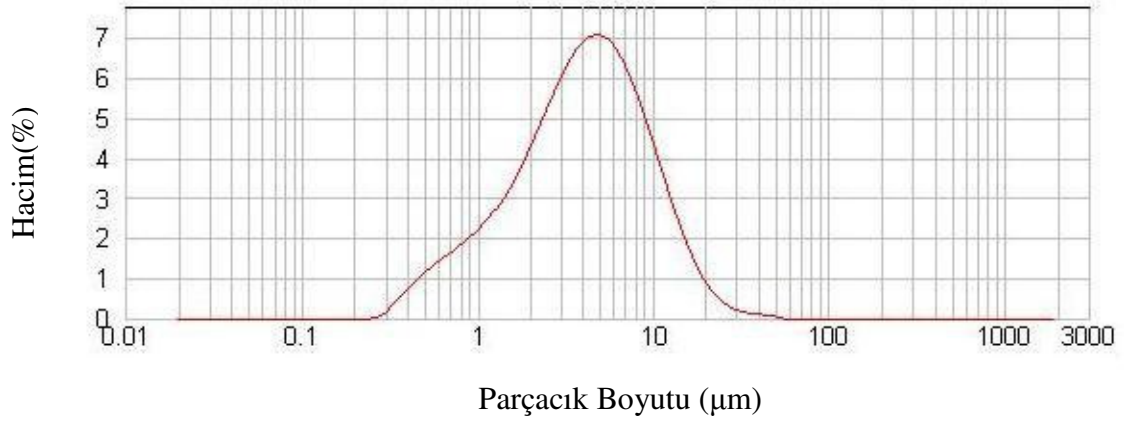
4.1. Zeta Potansiyeli ve Tane Boyut Dağılımı Ölçüm Sonuçları

Yapılan zeta potansiyeli ölçümlerinin amacı, süspansiyon içindeki tozun kararlılığı ve toz yüzeyinin elektrik yükü üzerine etkisini görmektir.



ŞEKİL 4.1.1. CeO₂'in zeta potansiyel ölçümü sonuçları.

Şekil 4.1.1'de CeO₂'in pH'a bağlı olarak tozlar arası elektriksel yük değişim grafiği görülmektedir. Bazik ve asidik bölgede zeta potansiyelinin 25mV ve üzeri olduğu durumlarda %100 ayrışma olmuştur. Yani asidik bölgede pH=3 ve bazik bölgede pH=9 kararlı süspansiyon hazırlamak için uygundur. CeO₂'in izoelektrik noktası yaklaşık 6,4 pH civarında bulunmuştur.

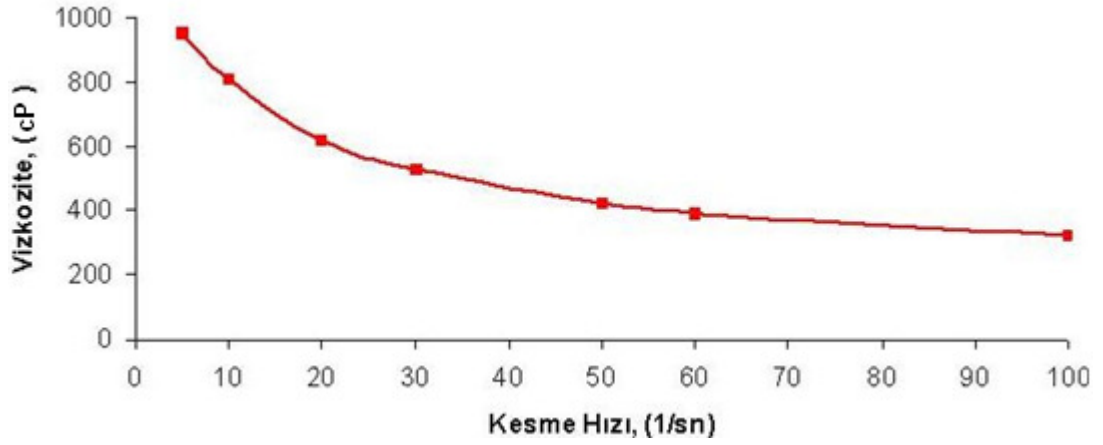


ŞEKİL 4.1.2. CeO₂ tozunun tane boyut dağılımı.

Zeta potansiyel ölçüm sonuçlarına göre bazik bölgede kararlı olan CeO₂'in parçacık boyutu pH'ı 9,8 olan süspansiyon hazırlanarak ölçülmüştür. Suda yapılan ölçümlerde suyun pH değeri ile izoelektrik noktanın pH değerinin yakın olması itibariyle tanelerin yüzey yükünün süspansiyondaki iyonların etkisiyle nötrlenmesi sonucu taneler birbirine yapışmıştır ve doğru sonuç alınamamıştır. Yapılan ölçümlerde Şekil 4.1.2'de görüldüğü gibi ortalama parçacık boyutu (d_{50}) ~4.2 μm olarak bulunmuştur.

4.2. Viskozite Ölçüm Sonuçları

Uygun dağıtıcıyla, yüksek katı konsantrasyonuna sahip çamurların kararlılığı sağlanabilmektedir. Bu, bir taraftan çamurda düşük viskoziteye neden olur, diğer taraftan da belirli bir süre içinde tanelerin çökelmemesini sağlar. Döküm için hazırlanan GDC çamuru için geçerli olan kesme hızı (shear rate) artışıyla beraber, kesme incilmesi (psöydoplastik) davranışı gözlenmiş ve bu da viskozitede azalmaya neden olmuştur.



ŞEKİL 4.2.1. Hazırlanan GDC çamurunun viskozite ölçüm sonuçları.

Şekil 4.2.1’de görüldüğü gibi çamurun viskozitesi artan kesme hızına bağlı olarak düşmüştür. Bunun nedeni, parçacıklar arasındaki etkileşim nedeniyle, parçacıkların çamurun içinde askıda kalmasından dolayıdır. GDC çamuru psöydoplastik davranış göstermektedir [12].

4.3. Sinterleme Sıcaklığı ve Yoğunluk Sonuçları

Temel kompozisyon olan %10 mol gadolinyum katkılı seryum oksitin prosese uygun olarak şerit döküm metoduyla üretilip, kare şeklinde şekillendirilerek uygun basınç verildikten sonra, içindeki polimerlerin uçurulması için ısıl işleme tabii tutulmuştur. Elde edilen numuneler farklı sıcaklıklarda sinterlenerek, yoğunluk değişimleri incelenmiştir. Numunelerin yoğunluğu Arşimet metoduyla hesaplanmıştır. Tablo 4.3.1’de sıcaklığa bağlı olarak elde edilen yoğunluk değişimi verilmiştir.

TABLO 4.3.1. Hazırlanan numunelerin sıcaklığa göre değişen göreceli yoğunlukları.

Numune Adı	Sinterleme Sıcaklığı/Saat	% Göreceli Yoğunluk	Isıtma Hızı
GDC I - 2	1450°C/2 saat	%68	5°C / dak
GDC II - 2	1500°C/2 saat	%75	5°C / dak
GDC III - 2	1550°C/2 saat	%97,3	5°C / dak

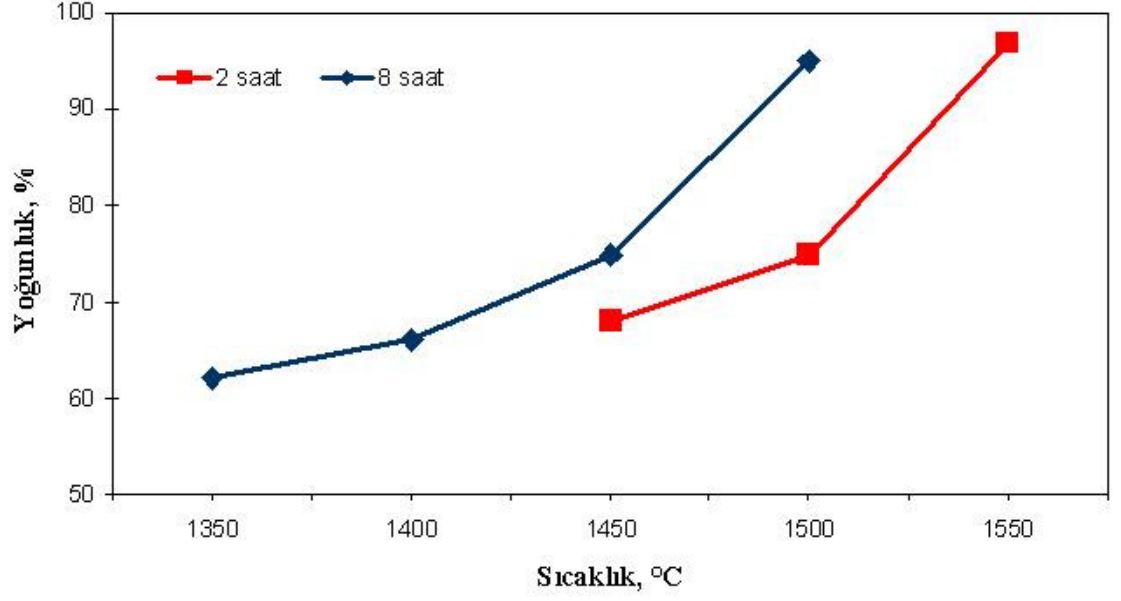
TABLO 4.3.2. Hazırlanan numunelerin sıcaklığa göre değişen göreceli yoğunlukları.

Numune Adı	Sinterleme Sıcaklığı/Saat	% Göreceli Yoğunluk	Isıtma Hızı
GDC I - 8	1350°C/8 saat	%62	3°C / dak
GDC II - 8	1400°C/8 saat	%66,1	3°C / dak
GDC III - 8	1450°C/8 saat	%75,3	3°C / dak
GDC IV - 8	1500°C/8 saat	%95	3°C / dak

Tablo 4.3.1’de görüldüğü gibi, 1550°C’de 2 saat sinterlenen numunede maksimum yoğunluğa ulaşılmıştır. Tablo 4.3.2’de sinterleme sıcaklığını düşürmek için bekleme süresi 8 saate kadar çıkarılmıştır ve istenilen yoğunluğa ulaşılmıştır. Sinterleme işlemi esas itibariyle iki parametreye bağlıdır. Bunlar sıcaklık ve parçacık boyutudur. Sıcaklık arttıkça Arrhenius tipi denklemlerle yayılım artmakta ve bunun sonucu olarak sinterleme hızı da artmaktadır. Eşitlik 4.1’de görüldüğü gibi bütün durumlarda sıcaklık eksponansiyel şeklindedir ve küçük sıcaklık değişimleri bile yayımda büyük farklara sebep olmaktadır.

$$D = D_0 \exp [-Q/kT] \quad (4.1)$$

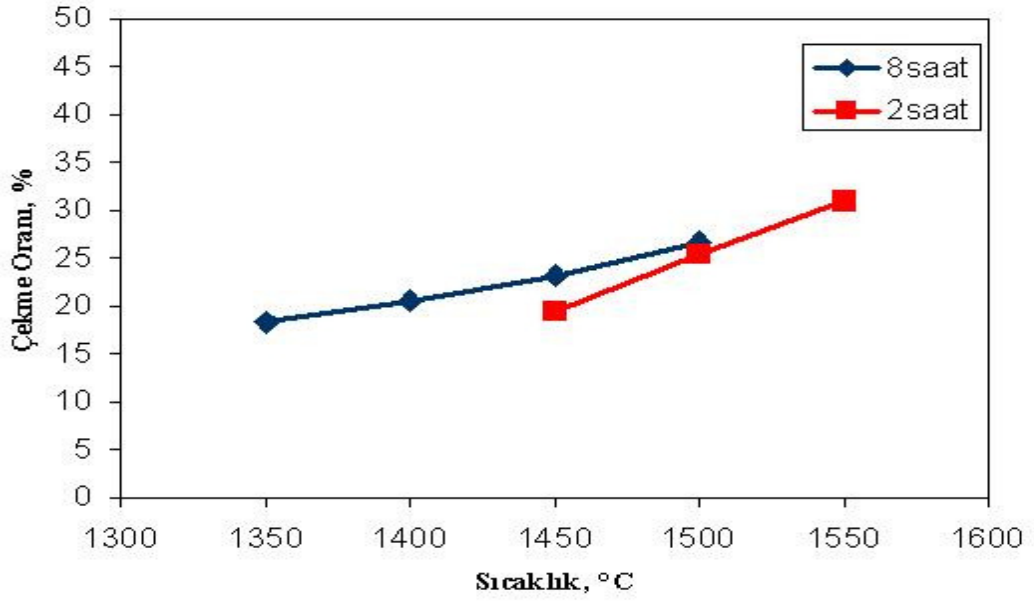
Burada, D (cm²/s)yayılım, D₀ (cm²/s) doğal yayılım katsayısı, Q yayılım için aktivasyon enerjisi (kcal), T sıcaklık(°C) ve k Boltzman sabitidir. Sinterleme hızının ters parçacık boyutuna karşı aşırı bir duyarlılığı vardır. Yani parçacık boyutu ne kadar küçülürse sinterleme hızı da o derece fazla olur. Zamanın sinterlemeye olan etkisi ise parçacık boyutu ve sıcaklığın yaptığı etkiye göre nispeten daha azdır [14].



ŞEKİL 4.3.1. Sinterlenen numunelerin sıcaklık-yoğunluk grafikleri.

Sinterlenen numunelerin sıcaklık-yoğunluk grafiği Şekil 4.3.1’de gösterilmiştir. Bu grafikte anlaşıldığı gibi en yüksek yoğunluk 1550°C’de 2 saat sinterlenen numunede %97 ve 1500°C’de 8 saat sinterlenen numunede %95 gözlenmiştir..

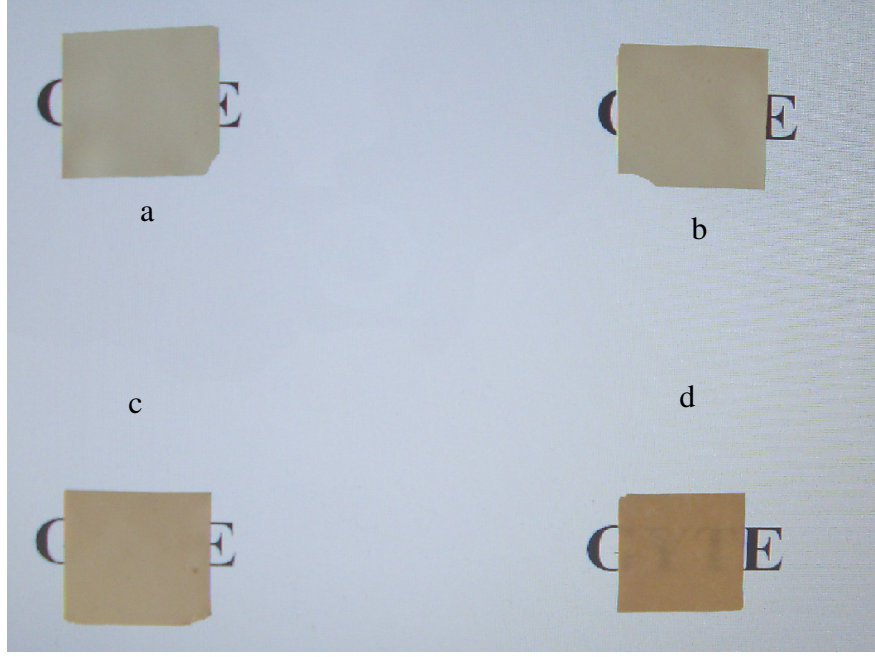
Sinterleme sıcaklığının artırılmasıyla beraber yoğunlaşan sistemde farklı çekme oranları gözlenmiştir. Sinterleme sıcaklığı arttıkça numunenin yoğunlaşmasıyla beraber çekme oranında %30’a varan alansal bir çekme gözlenmiştir. Şekil 4.3.2’de farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin % çekme oranları verilmiştir.



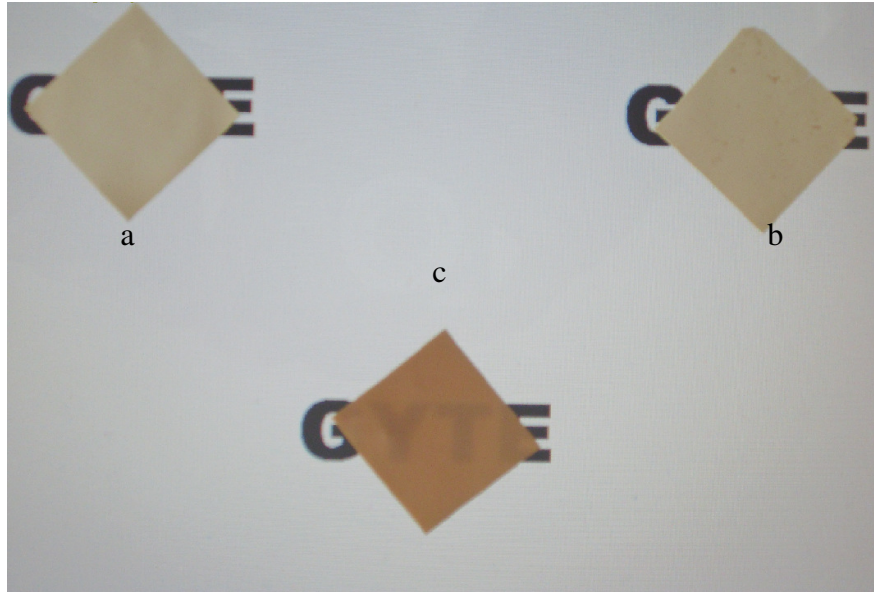
ŞEKİL 4.3.2. Sinterlenen numunelerin çekme oranları.

Numunelerde gözlemlenen bir başka parametre ise yoğunlaşan numunedeki renk farklılıkları ve numune yoğunlaştıkça daha transparan bir yapıya sahip olmasıdır. Şekil 4.3.3 ve 4.3.4’den açıkça görüldüğü gibi, numuneler sıcaklık arttıkça daha koyu ve transparan bir yapıya sahip olmaktadır.

Seramik malzemelerin daha transparan bir yapıya sahip olmasının nedeni, elektronlar ışıkla serbest olarak etkileşimde değildir, ışığı absorbe edemez, böylece ışık doğrudan geçebilir ve malzeme transparan özellik gösterir [15]. Yoğunlaşan sistemle beraber yapıdaki gözenekliliğin azalmasıyla, ışığı geçiren daha transparan numuneler elde edilmiştir.



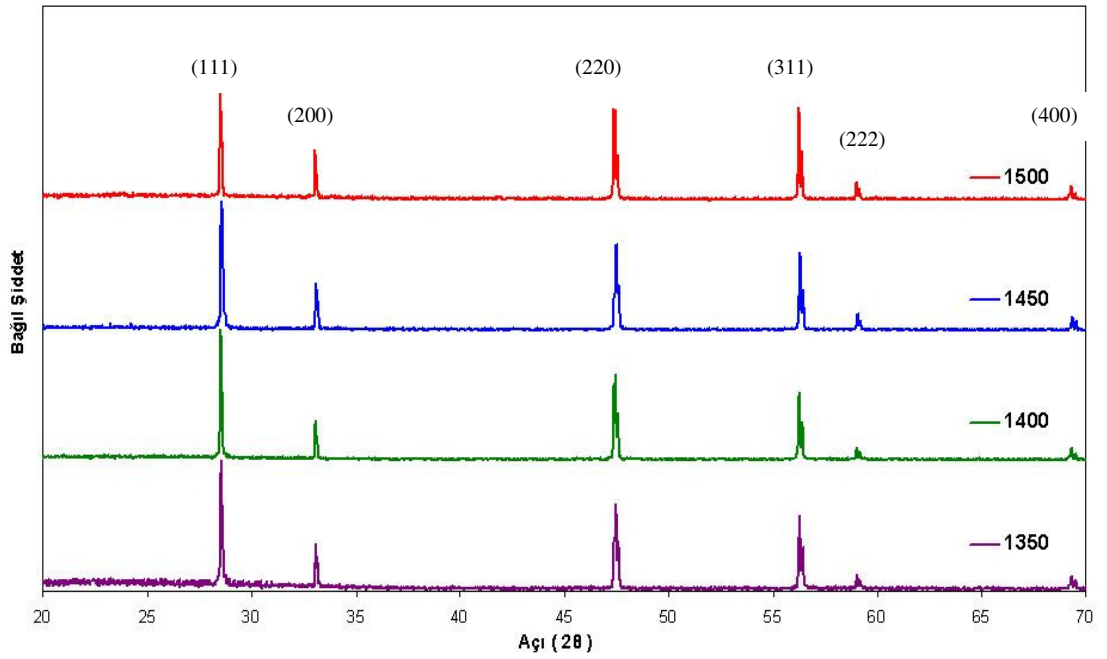
ŞEKİL 4.3.3. a)1350°C, b)1400°C, c)1450°C d)1500°C’de 8 saat sinterlenen numunelerin optik geçirgenlikleri.



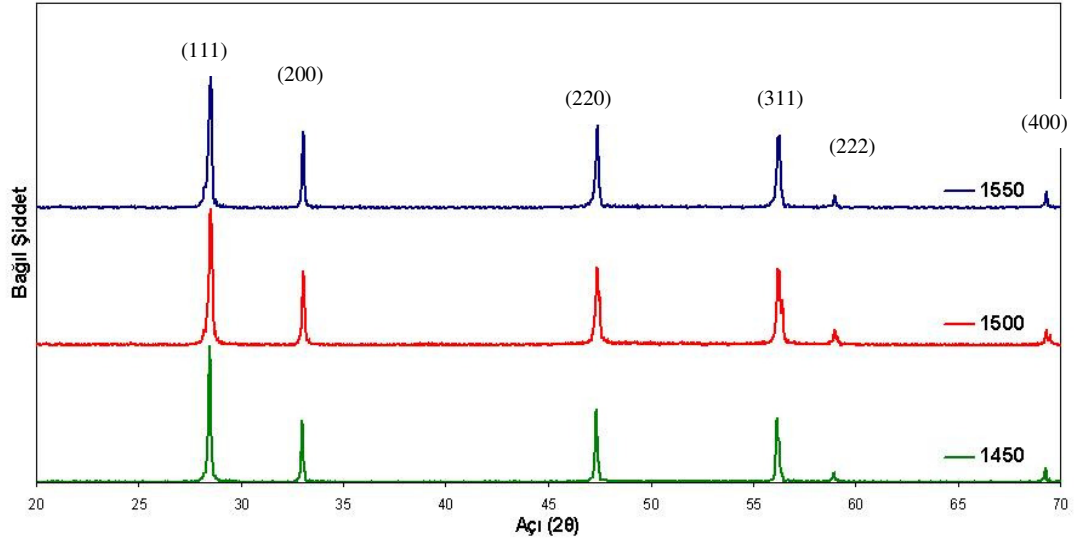
ŞEKİL 4.3.4. a)1450°C, b)1500°C, c)1550°C’de 2 saat sinterlenen numunelerin optik geçirgenlikleri.

4.4. XRD Verilerinin Değerlendirilmesi

Şekil 4.4.1 ve 4.4.2’da GDC farklı sıcaklıklarda ve farklı bekleme süresine sahip numunelerden alınan X- ışını örneklerinin bir karşılaştırılması görülmektedir. XRD sonuçlarında impürite faz görülmemektedir ve tüm piklerin GDC fazına ait olduğu saptanmıştır. Elde edilen XRD dataları literatürle uyumlu olup tüm GDC örnekleri (111), (200), (220), (311), (222), (400) kırınım piklerini içermektedir ve tarama aralığı 20-70° arasında 2 θ ile yapılmıştır.



ŞEKİL 4.4.1. 8 saat sinterlenen numunelerin farklı sıcaklıklardaki XRD sonuçları.

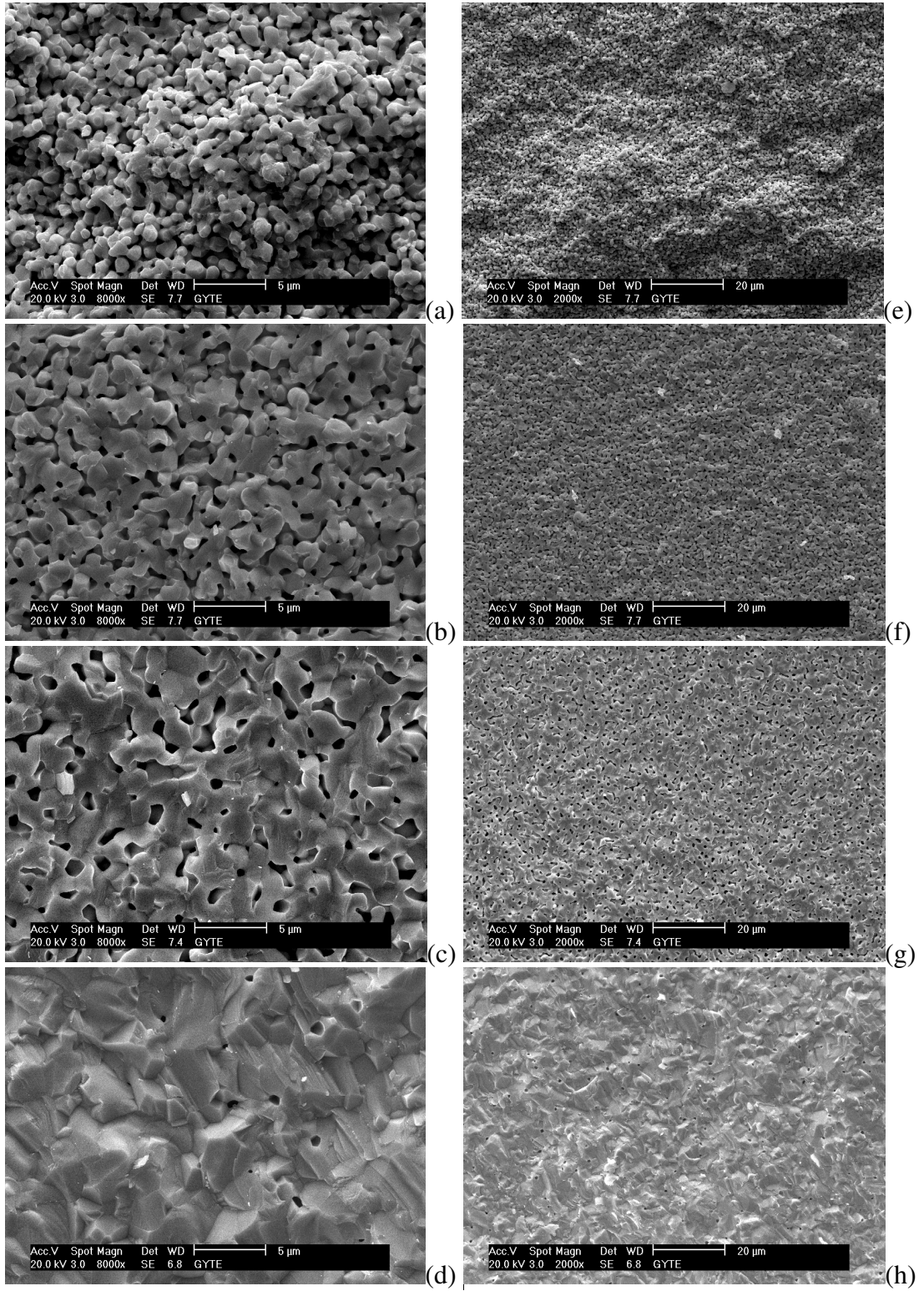


ŞEKİL 4.4.2. 2 saat sinterlenen numunelerin farklı sıcaklıklardaki XRD sonuçları.

Her iki XRD sonucunda da pikler sola kaymıştır. Bunun nedeni ise, yapıya eklenen gadolinyumun iyonik çapı ($0,94^{\circ}\text{\AA}$) seryumun iyonik çapından ($0,92^{\circ}\text{\AA}$) daha büyüktür ve XRD sonuçlarında pikler sola kayarak kafes genişlemesi olmuştur.

4.5. Mikroyapı Analiz Sonuçları

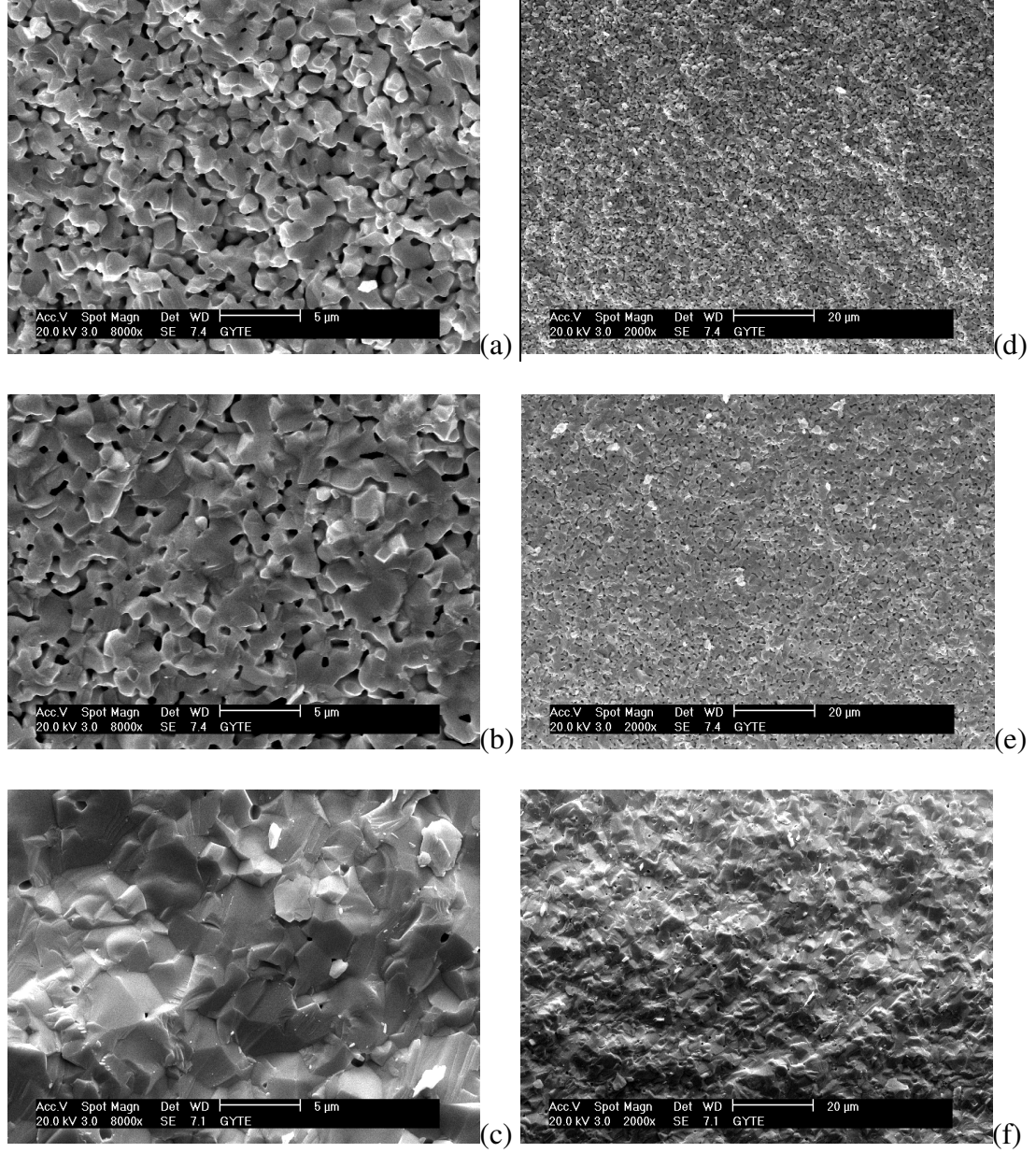
Önceki bölümlerde yoğunluk ve X ışınları kırınım cihazıyla karakterize ettiğimiz numunelerin elektron mikroskobu görüntüleri detaylı olarak incelenmiştir. Öncelikle 1350°C - 1400°C - 1450°C - 1500°C 'de 8 saat sinterlenen numunelerin kırık yüzeyden çekilen SEM görüntüleri Şekil 4.5.1' de görüldüğü gibidir. 1350°C 'de yoğunlaşma çok az olmakla beraber sıcaklık artışıyla açık gözeneklerin kapanarak daha yoğun bir yapıya dönüştüğü gözlenmektedir.



ŞEKİL 4.5.1. a)1350°C, b)1400°C, c)1450°C d)1500°C’de 8 saat sinterlenen numunelerin SEM ile x8000 büyütmede elde edilen kırık yüzey görüntüleri, e)1350°C, f)1400°C, g)1450°C h)1500°C’de 8 saat sinterlenen numunelerin SEM ile x2000 büyütmede elde edilen kırık yüzey görüntüleri.

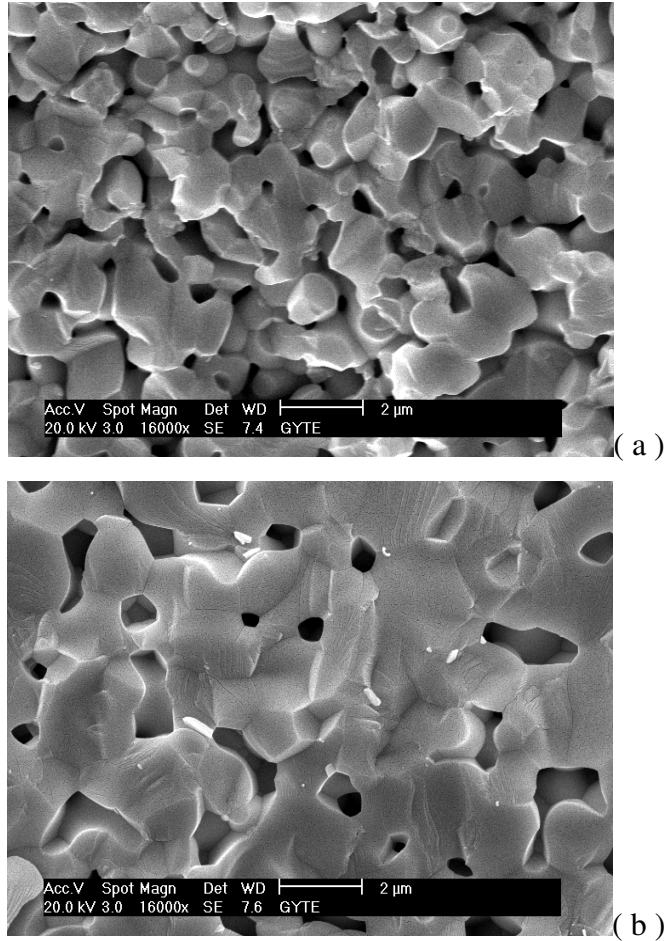
Şekil 4.5.1.(d)’de görüldüğü gibi poroziteler tane sınırında kalmıştır. Birbirinden izole ve tane sınırı eğrileriyle elimine edilme eğilimindedirler.

Şekil 4.5.2' de açıkça görüldüğü gibi sıcaklığın artışıyla gözenekler elimine edilmiş ve 1550°C'de oldukça yoğun görünen numunede gözenekler tane sınırında kalmıştır. 1450°C'de ise gözenekler açık halde birbiriyle bağlantılı, 1500°C'de kapanmaya başlasa da sıcaklık ya da bekleme süresi yeterli gelmemiştir.



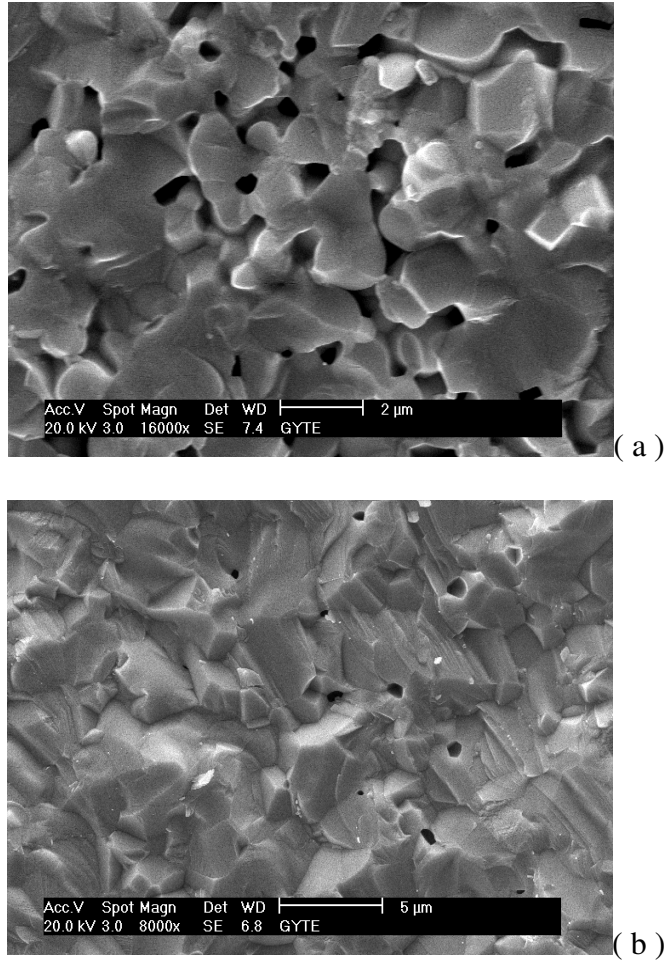
ŞEKİL 4.5.2. a)1450°C, b)1500°C, c)1550°C'de 2 saat sinterlenen numunelerin SEM ile x8000 büyütmede elde edilen kırık yüzey görüntüleri, d)1450°C, e)1500°C, f)1550°C'de 2 saat sinterlenen numunelerin SEM ile x2000 büyütmede elde edilen kırık yüzey görüntüleri.

Tüm numunelerde artan bekleme süresi yoğunluğun artmasını sağlamaktadır, Şekil 4.5.4 (b)'deki 1500°C'de 8 saat sinterlenen numuneyle, Şekil 4.5.2 (c)'deki 1550°C'de 2 saat sinterlenen numunenin SEM görüntüleri birbirine oldukça benzemektedir. Aynı şekilde Şekil 4.5.3 (b)'de 1450°C'de 8 saat sinterlenen numune ile Şekil 4.5.4 (a) 1500°C'de 2 saat sinterlenen numunenin SEM görüntüleri birbirine oldukça yakındır. Şekil 4.5.3 ve 4.5.4'de görüldüğü üzere bekleme süresinin 4 kat artması ile sinterleme sıcaklığının 50°C düşmesinin birbirine denk olduğu düşünülebilir. Şekil 4.5.3 (a) 'da gözenekler tamamen bağlantılı yani açık ve taneler boyun oluşturmakla birlikte kısmen şekillerini korumaktadırlar. Şekil 4.5.3 (b) 'de ise kısmen kapalı gözenekler oluşmuş ve taneler gözeneklerin elimine edilmesiyle şekillerini koruyamayıp büyümeye başlamıştır.



ŞEKİL 4.5.3. 1450°C'de (a) 2 saat, (b) 8 saat sinterlenen numuneler arasındaki mikroyapı farkı.

Şekil 4.5.4 (a) ve (b)'de yüksek sıcaklıkta katı hal sinterlemedeki aşama değişimi açıkça görülmektedir. Şekil 4.5.4 (a)'da ara aşamada kalan sinterlemeye ($\rho = \sim\%75$) 2 saatlik bekleme süresi yeterli gelmemiştir. Bunun yanı sıra 4.5.4 (b)'de ise uzak mesafelere taşınım için (sinterlemenin son aşaması için) aynı sıcaklıkta daha fazla bekleme süresine sahip olması yoğunluğun $\sim\%95$ 'e kadar artmasını sağladığı görülmüştür.

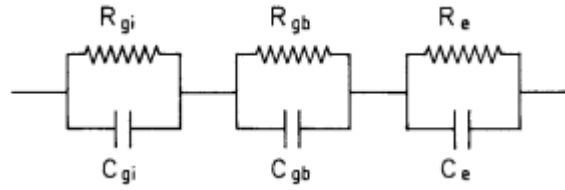


ŞEKİL 4.5.4. 1500°C'de (a) 2 saat, (b) 8 saat sinterlenen numuneler arasındaki mikroyapı farkı.

4.6. Elektriksel Özellik Sonuçları

4.6.1. Kompleks Empedans Diyagramları

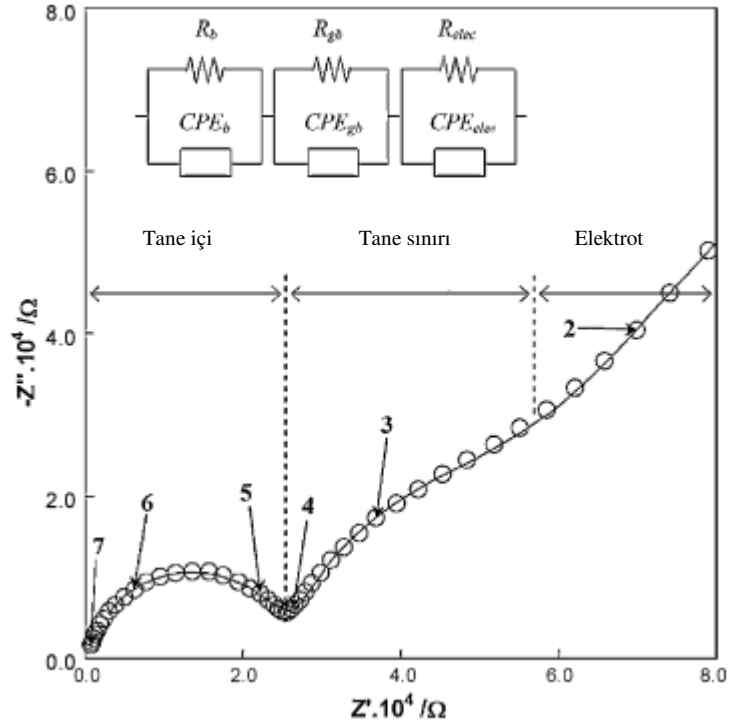
Beuerle'in eşdeğer devresi seramik katı elektrolit karakterizasyonunda yaygın olarak kullanılmaktadır. Beuerle'in bu düzenlemesi birçok farklı sisteme uygulanmaktadır. Bu RC devresi Şekil 4.6.1'de gösterilmiştir [16].



ŞEKİL 4.6.1. Beuerle'ye göre seramik elektrolitler için eşdeğer devre ve tane içi (gi), tane sınırı (gb) ve elektrot (e) göre modellenmesi [16].

Şekil 4.6.1'de ki R_{gi} = Tane içi direnç; R_{gb} = Tane sınırı direnci; R_e = Elektrot direnci; C_{gi} = Tane içi kapasitansı; C_{gb} = Tane sınırı kapasitansı; C_e = Elektrot kapasitansını göstermektedir.

Şekil 4.6.1'deki devreyi temsil eden empedans diyagramı Şekil 4.6.2'de gösterilmiştir ve 200°C'deki GDC'ye ait tipik empedans spektrumunu göstermektedir. Z' empedanasın gerçek kısmını, Z'' sanal kısmını ifade etmektedir. Tane içi, tane sınırı ve elektrot aşamaları yüksek, ara ve düşük frekanslar için açıkça tanımlanmıştır (frekanslar: 7, 6, 5, 4, 3, 2 Hz.). Empedans spektrası şekilde görüldüğü gibi yaygın olarak bilinen eşdeğer devreye benzetilmiştir. Bu devre üç resistor ve sabit fazlı elementten oluşmaktadır, alt devreler seri olarak birbirine bağlanmıştır ve bunlar Nyquist plotta üç yarım daire oluşumunu sağlar. Bu devreler sadece elektrolit resistansını hesaplamaya ve belirlemeye yarar, elektrotlardaki redox reaksiyonlarının kinetiğini açıklayamaz [17].



ŞEKİL 4.6.2. 200°C’de GDC’ye ait kaydedilen Nyquist grafiği [17].

Ölçüm sıcaklığının artışıyla, tane içi, tane sınırı ve elektrot süreçlerinin frekansları artar ve cihazın frekans aralığı dışarıda düşebilir. Bu nedenle, GDC’ye ait empedans spektrası, tane içine ait arkı ölçüm sıcaklığı 350°C’nin üstüne çıkıldığında kaybeder. 500°C’nin üstünde tane sınırına ait arkı kaybeder. Arrhenius tipi grafikte toplam iletkenlik bu empedans spektrasından elde edilir [17].

Elektriksel iletkenlik ve dirençlerin belirlenmesinde numune geometrisi dikkate alınmıştır [18].

Tane içi iletkenlik;

$$\sigma_{gi} = \frac{1}{R_{gi}} \times \frac{L}{A} \quad (4.2)$$

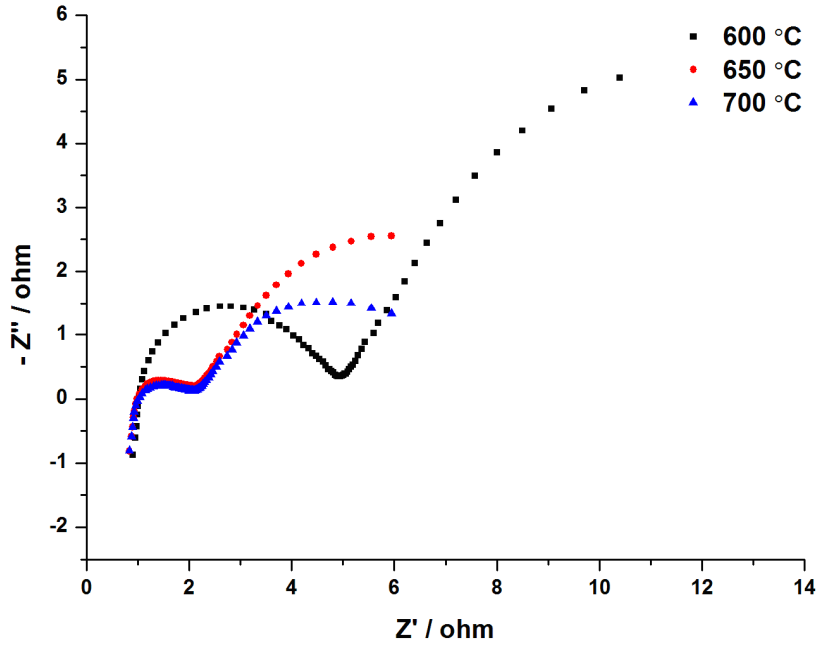
Tane sınırı iletkenlik;

$$\sigma_{gb} = \frac{1}{R_{gb}} \times \frac{L}{A} \quad (4.3)$$

formülleri yardımıyla hesaplanmıştır. Burada A numunenin yüzey alanı, L ise numunenin kalınlığını göstermektedir.

4.6.2. Kompleks Empedans Diyagram Sonuçları

Şekil 4.6.3’de 1550°C’de 2 saat sinterlenen numunenin 600°C-650°C-700°C’deki empedans sonuçları grafik olarak gösterilmiştir. Bu grafiğe göre ilk yarım dairenin gerçek düzlemi (Z') kestiği noktadan tane içi direnci, ikinci yarım dairenin gerçek düzlemi kestiği noktadan da tane sınırı direnci elde edilebilir.



ŞEKİL 4.6.3. 1550°C’de 2 saat sinterlenen numunenin 600°C- 650°C ve 700°C’deki empedans sonuçları.

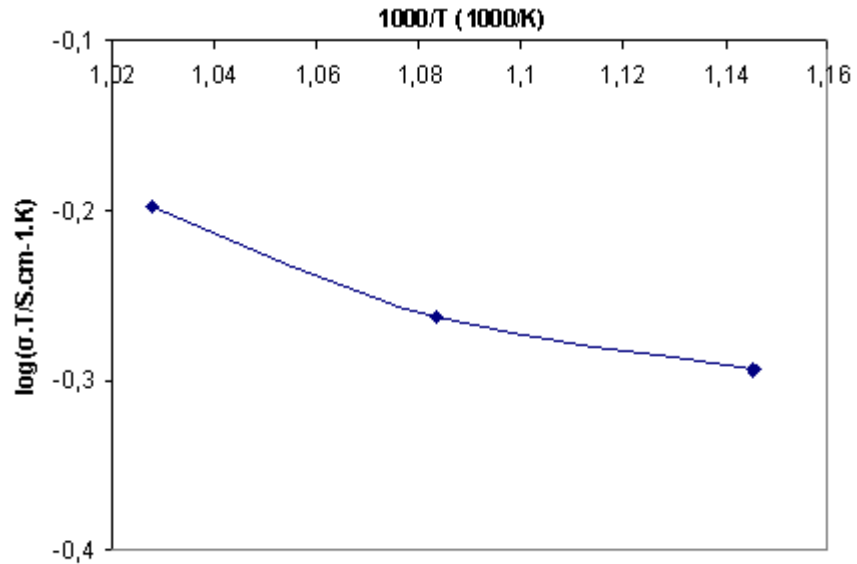
Ölçümler 300°C'nin üzerinde yapıldığı için, 3 yarım daire elde edilememiştir ve her bir sıcaklığa bağlı devre modeli değişmiştir. Şekilde 300°C'nin üzerinde direnç çok fazla düşmüştür. GDC empedans spektrumundaki tane sınırı arkı daha büyüktür, bunun nedeni ise sürekli bir tane sınırı fazına sahip olmasıdır [16].

Aynı numunenin test sıcaklığı artışının elektriksel iletkenliğe etkisini incelersek, tane içi direncinin sıcaklığa göre değişimi görülmektedir. Şekil 4.6.4'te sıcaklık artışı devam ettikçe iletkenliğin arttığı görülmektedir. Literatürdeki değerlerden daha düşük tane içi dirençleri bulunmuştur. Literatürdeki 645°K'deki iletkenlik değeri ile, sonuçlardaki 970°K'deki iletkenlik değeri birbirine yakındır [19].

Empedans dataları ve Eşitlik 4.4'deki Arrhenius denklemi kullanılarak toplam iletkenlikten aktivasyon enerjisi (E_a) hesaplanabilir. Yapılan ölçümlerde seryumun indirgenmesine bağlı olarak ortaya çıkan elektronik katkı gözardı edilmiştir.

$$\sigma = \sigma_0 / T \exp (-E_a / kT) \quad (4.4)$$

Eşitliğe göre (E_a) aktivasyon enerjisini, (σ) toplam iletkenliği, (σ_0) ön eksponansiyel faktörünü, (k) Boltzman sabitini temsil etmektedir.



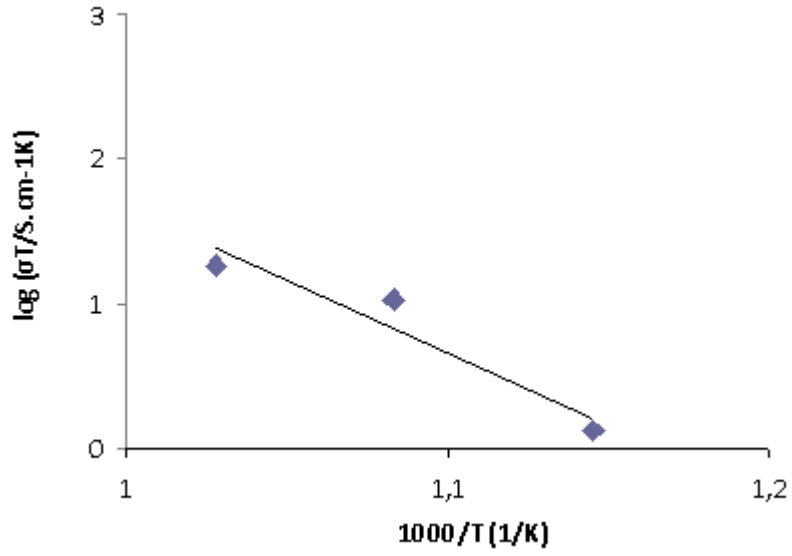
ŞEKİL 4.6.4. 1550°C'de 2 saat sinterlenen $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$ (GDC)'nin tane içi iletkenliği.

4.6.3. Aktivasyon Enerjisinin Belirlenmesi

Empedans spektrasındaki toplam iletkenlik Arrhenius tipi plottan bulunmaktadır. Literatürde de açıkça belirtildiği gibi düşük sıcaklıklardaki iletim mekanizmasıyla (200-500°C), yüksek sıcaklıklardaki (500-800°C) iletim mekanizması arasında önemli bir fark vardır [17].

Toplam empedans yani reel eksen (Z') düşük frekansta kestiği noktadan bulunur ve Z'' yani kapasitif kısım sinterleme sıcaklığının artmasıyla artar. Toplam empedans gadolinyum konsantrasyonu arttıkça artar ve iletkenliğin düşmesine neden olur dolayısıyla literatürdeki araştırmalara göre en iyi iletkenlik 10GDC'de gözlenmektedir [20]. Arrhenius tipi denkleme göre yapılan hesaplamalar sonucunda aktivasyon enerjisi Şekil 4.6.5'te 0.85 eV olarak bulunmuştur. Bu değer düşünülen değerlerin üstündedir çünkü literatürde kabul edilen saf malzemenin aktivasyon enerjisi 0.64 eV'tur. Aradaki bu farkın nedeni tane boyutudur [21]. Yüksek aktivasyon enerjisinin elde edilmesinin nedeni sıcaklık artışıyla beraber, tane sınırı etkileri ve kompleks kusur entalpisinin ($Gd'_{Ce} - V_{O^{2+}}$) aşamalı olarak kaybolmasıyla ilişkilidir. Sonuç olarak, geçiş yapan oksijen iyonlarının entalpisi toplam iyonik iletkenlikte baskın rol oynar [22]. Diğer bir literatür sonucuyla kıyaslandığında 500°C'nin üzerinde yapılan ölçümlerdeki değişen parametrelere bağlı olarak değişen aktivasyon enerjileri 0.53, 0.56, 0.57 eV olarak hesaplanmıştır [17].

Aktivasyon enerjisi literatürde çok farklı değer aralığında görülmektedir. Aktivasyon enerjisi, üretim prosesleri, sinterleme sıcaklığı, kusurlar, tane boyutu, eklenen dopantın konsantrasyonu gibi parametrelere bağlı olarak değişmiştir. Diğer bir literatür sonucuna göre aktivasyon enerjisi parametrelere bağlı olarak değişerek yüksek sıcaklıklarda ~0.93 eV olarak verilmiştir [21].



ŞEKİL 4.6.5. 1550°C’de 2 saat sinterlenen GDC’ye ait Arrhenius tipi plottaki toplam iletkenlik.

Toplam iletkenlik literatürdeki sonuçlara göre 1.0 ve $2.5 \cdot 10^{-2}$ S/cm arasında değişmektedir [17]. Deneylerde kullanılan GDC’nin iletkenliği 600°C’de $0,128 \cdot 10^{-2}$ S/cm, 650°C’de $0,3012 \cdot 10^{-2}$ S/cm, 700°C’de $0,3642 \cdot 10^{-2}$ S/cm olarak hesaplanmıştır. Toplam iletkenliğin literatürdeki değerlerden daha düşük değerlere sahip olmasının nedeni, numunelerin sinterleme sıcaklığının yüksek olması ve 1350°C’nin üzerinde sinterlenen numunelerde elektronik iletkenliğin başlaması ile toplam iletkenliğin düştüğü düşünülmektedir. Empedans ölçümlerine göre aktivasyon enerjisinin artışına bağlı olarak iletkenliğin düştüğü gözlenmiştir.

5.GENEL SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında SOFC'lerde yaygın olarak kullanılan %10 mol gadolinyum oksit katkılı seryum oksitin belli oranlarda bağlayıcı ve çözücü ile 24 saat bilyalı değirmende karıştırıldıktan sonra şerit döküm metoduyla üretilerek, numunelerin farklı sıcaklıklarda sinterlenip, parçacık boyutu, viskozite, yoğunlaşma, mikroyapı, faz analizi ve elektriksel özellikleri incelenmiş aşağıdaki sonuçlar ortaya çıkarılmıştır.

- 1) GDC için kullanılan CeO_2 tozunun zeta potansiyeli ölçülmüştür ve uygun pH (9,8) bazik kısımda bulunmuştur. Daha sonra aynı pH'ta hazırlanan solüsyondan parçacık boyut analizi yapılarak ortalama parçacık boyutu yaklaşık olarak $4\mu\text{m}$ bulunmuştur.
- 2) Hazırlanan GDC çamurunun viskozitesi artan kesme hızına bağlı olarak düşmüştür. GDC çamuru psöyoplastik davranış göstermektedir.
- 3) Hazırlanan numuneler iki farklı sıcaklık rejimine tabii tutulmuştur. İlk sıcaklık rejimine göre $5^\circ\text{C}/\text{dak}$ ısıtma rejimiyle, $1450\text{-}1500\text{-}1550^\circ\text{C}$ 'de 2 saat sinterlenmiştir. Diğer sıcaklık rejiminde ise $3^\circ\text{C}/\text{dak}$ ısıtma rejimiyle $1350\text{-}1400\text{-}1450\text{-}1500^\circ\text{C}$ 'de 8 saat sinterlenmiştir. Sıcaklık artışıyla beraber yoğunlaşma artmış, en iyi yoğunluklar 1500°C 'de 8 saat (~%95) ve 1550°C 'de 2 saat (~%97) sinterlenen numunelerde gözlenmiştir. Bekleme süresini arttırmak sıcaklıkta yaklaşık olarak 50°C 'lik bir fark oluşturmıştır.
- 4) Ayrıca sinterlenen numunelerdeki XRD örnekleri tek kristal faza ve oluşan yapı florit yapıya ait olup hiçbir impürite içermemektedir.
- 5) Numunelerdeki mikroyapı gelişimi, sıcaklık artışıyla beraber yoğunluğunda arttığını açıkça göstermektedir. Düşük sıcaklıklarda gözenekler birbiriyle bağlantılı açık halde iken, sıcaklık artışıyla beraber gözenekler kapanarak elimine edilmiş, kalan gözeneklerde tane sınırında yok olma eğilimindedir. Sıcaklığın artmasıyla gözenekler elimine oldukça tanelerde büyümeye başlamıştır. 1500°C 'de 8 saat sinterlenen numunenin SEM görüntüsü ile

1550°C’de 2 saat sinterlenen numunenin SEM görüntüleri birbirine oldukça benzemektedir.

- 6) Toplam iletkenlik, 600°C’de $0,128 \cdot 10^{-2}$ S/cm, 650°C’de $0,3012 \cdot 10^{-2}$ S/cm, 700°C’de $0,3642 \cdot 10^{-2}$ S/cm olarak hesaplanmıştır. Sıcaklık artışıyla beraber iletkenlik artmıştır. Numunelerin yüksek sıcaklıklarda sinterlenmeleri nedeniyle elektronik iletkenlik başlamış ve literatürdeki toplam iletkenlik değerlerinden daha düşük sonuçlar elde edilmiştir.
- 7) Elektriksel iletkenlik sonuçlarına göre, yüksek sıcaklıklarda test edilen numunenin toplam iletkenliğe bağlı aktivasyon enerjisi 0.85 eV olarak hesaplanmıştır. Literatürle nispeten uyumlu sonuçlar gözlenmiştir.

İleriki çalışmalar olarak, ara sıcaklık aralığında elektrolit direncini azaltmak için anot destekli hücreler üretilebilir. Hazırlanan elektrolit malzemelerin kalınlığı 100µm’nin altına düşürülebilir. Hem maliyet açısından hemde yapısal özellikler açısından üretim prosesi değiştirilerek sinterleme sıcaklığı 1500-1550°C’nin daha altındaki sıcaklıklara düşürülebilir, böylece iyonik iletkenlikte arttırılabilir.

KAYNAK DiZiNi

- [1] J.Molenda and K.Swierczek and W.Zajac, “Functional materials for the IT-SOFC” Journal of Power Sources 173 (2007) 657–670.
- [2] Williams M.C. , “Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals to Systems”, Fuel Cells 07, 2007, No. 1, 78–85
- [3] John B. Goodenough and Yun-Hui Huang, “Alternative anode materials for solid oxide fuel cells”, Journal of Power Sources 173 (2007) 1–10,
- [4] Minako Nagamori ,Taro Shimonosono, Soichiro Sameshima, Yoshiro Hirata, Naoki Matsunaga and Yoshio Sakka, “Densification and Cell Performance of Gadolinium-Doped Ceria (GDC) Electrolyte/NiO–GDC Anode Laminates” The American Ceramic Society, 1–5 (2008).
- [5] Moulson A.J. and Herbert J.M., Electroceramics (Second Edition), John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, (2003).
- [6] Chris Rayment and Scott Sherwin, Introduction to Fuel Cell Technology, Department of Mechanical Engineering University of Notre Dame U.S.A., (2003)
- [7] Prabhakar Singh and Nguyen Q. Minh, “Solid Oxide Fuel Cells: Technology Status”, International Journal of Applied Ceramic Technology, 1 [1] 5-15 (2004)
- [8] EG&G Technical Services, U.S Department of Energy Office of Fossil Energy and National Energy Technology Laboratory, Fuel Cell Handbook (Seventh Edition), P.O Box 880 Morgantown West Virginia (2004).
- [9] Subhash C. Singhal and Kevin Kendall, High Temperature Solid Oxide Fuel Cells, Copyright 2003 Elsevier Ltd., (2004).
- [10] German, Randall M., Süleyman Sarıtaş, Mehmet Türker, Nuri Durlu, Toz Metalurjisi ve Parçacık Malzeme İşlemleri, Türk Toz Metalurjisi Derneği Yayınları, Temmuz 2007.
- [11] Ceylan, Ali, Doktora Bitirme Tezi, Şerit Döküm Yöntemi Kullanılarak Fonksiyonel Aşamalı SiAlON Seramiklerinin Üretimi, Eylül-2006.

- [12] Yen-Pei Fu, Yen-Chun Liu, , Shao-Hua Hu, “Aqueous tape casting and crystallization behavior of gadolinium-doped ceria.”, *Ceramics International*, (2009)
- [13] Karel Maca, Jaroslav Cihlar, Klara Castkova, Oldrich Zmeskal, Hynek Hadraba, “Sintering of gadolinia-doped ceria prepared by mechanochemical synthesis.” *Journal of the European Ceramic Society*, 27 (2007) 4345–4348.
- [14] Duran, Cihangir, Yüksek Lisans Bitirme Tezi, Sinterleme Koşulları ve Kompozisyonun Cr_3C - Esaslı Sermetlerin Özellikleri Üzerine Olan Etkileri, (1996).
- [15] Richerson, David W., *The Magic of Ceramics*, The American Ceramic Society, 2000.
- [16] Evgenij Barsoukov, J. Ross Macdonald, *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment and Applications (Second Edition)*, John Wiley & Sons, Inc., Publication, 2005.
- [17] Rodolfo O. Fuentes, Richard T. Baker, “Structural, morphological and electrical properties of $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ prepared by a citrate complexation method.”, *Journal of Power Sources*, 186 (2009) 268–277.
- [18] Jianghong Gong, Ying Li, Zhongtai Zhang, and Zilong Tang., “ac Impedance Study of Zirconia Doped with Yttria and Calcia. ”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 [3] 648–50 (2000).
- [19] R.O. Fuentes, R.T. Baker, “Synthesis and properties of Gadolinium-doped ceria solid solutions for IT-SOFC electrolytes.”, *International Journal Of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 3480– 3484.
- [20] M.G. Chourashiya, J.Y. Patil, S.H. Pawar, L.D. Jadhav, “Studies on structural, morphological and electrical properties of $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-(x/2)}$. ”, *Materials Chemistry and Physics*, 109 (2008) 39–44.

[21] Enrique Ruiz-Trejo, Jaime Santoyo-Salazar, Ruben Vilchis-Morales, Adriana Benitez-Rico, Francisco Gomez-Garcia, Carlos Flores-Morales, Jose Chavez-Carvayar and Gustavo Tavizon, "Microstructure and electrical transport in nano-grain sized $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ ceramics" *Journal of Solid State Chemistry*, 180(2007) 3093-3100, 2007.

[22] T.S. Zhang, J. Ma, H. Cheng, S.H. Chan, "Ionic conductivity of high-purity Gd-doped ceria solid solutions.", *Materials Research Bulletin*, 41 (2006) 563–568

ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında İstanbul’da doğdu. İlkokul, ortaokul ve lise öğrenimini Gebze’de tamamladı. 2002 yılında Gaziantep Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Bölümü’nde lisans eğitimine başladı. 2007 yılında mezun olarak Fizik mühendisi unvanını aldı. Aynı yıl Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü’nde yüksek lisans öğrenimine başladı.