

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

CaO VE Fe₂O₃ KATKILI ZrO₂ SERAMİKLERİNİN
KATI OKSİT HÜCRE ELEKTROLİTİ
UYGULAMASI İÇİN İNCELENMESİ

MELAHAT MUTLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: DOÇ.DR. ALİGÜL BÜYÜKAKSOY

TEMMUZ 2024

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

CaO VE Fe₂O₃ KATKILI ZrO₂ SERAMİKLERİNİN
KATI OKSİT HÜCRE ELEKTROLİTİ
UYGULAMASI İÇİN İNCELENMESİ

MELAHAT MUTLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: DOÇ.DR. ALİGÜL BÜYÜKAKSOY

TEMMUZ 2024

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL

**INVESTIGATION OF CaO AND Fe₂O₃ DOPED ZrO₂
CERAMICS FOR SOLID OXIDE CELL ELECTROLYTE
APPLICATION**

MELAHAT MUTLU

A THESIS OF MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

ADVISOR: ASSOC. PROF. DR. ALİGÜL BÜYÜKAKSOY

JULY 2024



YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun 01/07/2024 tarih ve 2024/33 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 12/07/2024 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Melahat Mutlu'nun tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Doç.Dr. Aliğül BÜYÜKAKSOY

ÜYE

: Prof. Dr. Devrim ATİLLA

ÜYE

: Dr. Öğr. Üyesi Begüm ÜNVEROĞLU

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun
...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

***Richard P. Feynman'a
ithaf edilmiştir.***

ÖZET

Katı oksit yakıt hücreleri (KOYH'lar) küresel ısınma probleminin çözümüne yenilenebilir enerji teknolojilerini tamamlayıcı bir rol üstlenerek katkıda bulunabilecek cihazlardır. KOYH sistemlerinde su buharından elektrokimyasal yolla elde edilen hidrojen ve oksijen gazlarından yüksek verimle (%80'e varan) elektrik elde edilmesi mümkündür. Hidrojen gazı ve elektrik elde edilmesi, KOYH'ların sırasıyla elektroliz ve yakıt hücresi modlarında çalışmasıyla elektrokimyasal olarak gerçekleşir.

Katı oksit yakıt hücreleri, oksijen iyonu ileten seramik membran temelli enerji dönüşüm teknolojileridir. Geleneksel olarak katı oksit yakıt hücrelerinde bolca oksijen boşluğu barındıran, yüksek iyonik iletkenlik ve KOYH çalışma koşullarında kimyasal kararlılık gösteren Y_2O_3 katkılı ZrO_2 (YSZ) kullanılmaktadır. Bu malzemede Y_2O_3 katkısı, hem ZrO_2 'yi yüksek iyonik iletkenlik gösteren kübik fluorit fazda kararlı hale getirme hem de oksijen boşluğu yaratma görevi görmektedir. Ancak, itriyum (Y) yüksek tedarik riski olan bir elementtir. Bu nedenle hem faz kararlılığı hem de yüksek iyonik iletkenlik sağlayan ve daha düşük tedarik riski olan elementlerin kullanımı sürdürülebilir KOYH'lar elde etmek için önemlidir.

Literatürde şimdiye kadar ZrO_2 'nin Y_2O_3 dışında CaO ile kübik fazda kararlılaştırılabildiği tespit edilmiştir fakat Fe_2O_3 ve CaO metal oksitlerinin birlikte ZrO_2 'ye katkılanması hiç çalışılmamıştır.

Bu tez kapsamında farklı miktarlarda CaO ve Fe_2O_3 katkılı ZrO_2 tozları Pechini yöntemiyle sentezlenecektir. Daha sonra kuru presle şekillendirilerek pelet haline getirilecek ve %90'ın üzerinde yoğunluğa ulaşana kadar sinterlenecektir. Üretilen elektrolit malzemelerin kristal yapı analizi için X-ışınları kırınımı (XRD), mikroyapı incelemesi için taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve elektriksel iletkenliğini belirlemek için empedans spektroskopisi (EIS) yöntemleri kullanılacaktır.

Elde edilecek sonuçlar, daha sürdürülebilir malzemelerle KOYH elektrolitlerinin üretilmesine yardımcı olacaktır ve aynı zamanda KOYH'ların ticarileşmesine katkıda bulunarak yenilenebilir enerji teknolojilerinin kullanılabilirliğini arttıracaktır.

Anahtar kelimeler: Katı Oksit Yakıt Hücresi, Katkılı Zirkonya Elektrolit, Pechini Yöntemi.

SUMMARY

Solid oxide fuel cells (SOFCs) are devices that can contribute to the solution of the global warming problem by playing a complementary role with renewable energy technologies. In SOFCs systems, it is possible to produce electricity with high efficiency (up to 80%) from hydrogen and oxygen gases obtained electrochemically from water vapor. Hydrogen gas and electricity are produced electrochemically by operating the SOFCs in electrolysis and fuel cell modes, respectively.

Solid oxide fuel cells are energy conversion technologies based on oxygen ion conducting ceramic membranes. Conventionally Y_2O_3 doped ZrO_2 (YSZ) is used in solid oxide fuel cells, as it contains abundant oxygen vacancies, has high ionic conductivity and chemical stability under SOFCs operating conditions. In this material, the Y_2O_3 additive serves to both stabilize ZrO_2 in the cubic fluorite phase, which exhibits high ionic conductivity, and to create oxygen vacancies. However, yttrium (Y) is an element with a high supply risk. Therefore the use of elements that provide both phase stability and high ionic conductivity and have a lower supply risk is important for obtaining sustainable SOFCs.

In the literature, it has been previously determined that ZrO_2 can be stabilized in the cubic phase with CaO other than Y_2O_3 , but the doping of ZrO_2 with both Fe_2O_3 and CaO never been studied.

Within the scope of this thesis, ZrO_2 powders with different amounts of CaO and Fe_2O_3 additives will be synthesized by the Pechini method. They will then be shaped by a dry press, turned into pellets and sintered until they reach a density of over 90%. The crystal structure of the produced materials will be analyzed by X-ray diffraction and the microstructure of them will be determined by scanning electron microscopy. The electrical conductivity of the electrolytes will be determined by impedance spectroscopy.

The results to be obtained will help produce SOFCs electrolytes with more sustainable materials and will also increase the availability of renewable energy technologies by contributing to the commercialization of SOFCs.

Keywords: Solid Oxide Fuel Cell, Dopped Zirconia Electrolyte, Pechini Method.

TEŞEKKÜR

Bu tezin mimarı olan danışmanım Sayın Doç.Dr. Aligül Büyükaksoy'a, deneysel çalışmalarına sağladıkları katkılardan dolayı Arş.Gör.Dr. Mehmet Sezer'e, Adem Şen'e ve Öğr.Gör. Ahmet Nazım'a, yardım ve destekleri için Arş.Gör. Seda Kol'a, Öğr.Gör. Yasemin İskender'e, doktora öğrencisi Ünsal Ünver ve yüksek lisans öğrencisi Ömer Faruk Aksoy ile birlikte tüm laboratuvar arkadaşlarıma teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. KATI OKSİT YAKIT HÜCRESİ (KOYH)	3
2.1. Katı Oksit Yakıt Hücrelerinde Kullanılan Malzemeler	4
2.1.1. Anot	4
2.1.2. Katot	5
2.1.3. Elektrolit	5
2.1.3.1 Proton İleten Elektrolitler	6
2.1.3.2 Oksijen İyonu İleten Elektrolitler	6
3. KOYH SİSTEMLERİNDE KARŞILAŞILAN PROBLEMLER	10
3.1. Kabul Gören Çözüm Önerileri	10
4. LİTERATÜRDE YER ALAN ÖNERİLER	11
4.1. Katot Seçimi	11
4.2. Elektrolit Seçimi	12
5. YENİ NESİL KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİN SÜRDÜRÜLEBİLİRLİK PROBLEMİ VE BU TEZİN AMACI	14
6. DENEYSEL ÇALIŞMA	18
6.1. Elektrolit Üretimi	18
6.1.1. Toz üretimi	18
6.1.2. Pelet Üretimi	19
6.2. Kristal Yapı ve Mikroyapı Karakterizasyonu	19
6.3. Elektriksel ve Elektrokimyasal Karakterizasyonu	20
7. SONUÇLAR	22
7.1. Kristal Yapı Analiz Sonuçları	22
7.2. Mikroyapı Analiz Sonuçları	27
7.3. Elektriksel Analiz Sonuçları	36
8. GENEL SONUÇLAR	41
KAYNAKLAR	43
ÖZGEÇMİŞ	52
EKLER	53

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

α	: Alfa
β	: Beta
δ	: Delta
Ω	: Ohm
λ	: Lamda
$\text{\AA}$	: Angström
ω	: Omega
ϕ	: Fi
σ	: Sigma
AC	: Alternatif akım
BCCF	: $\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$
BSCF	: $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$
BSF	: $\text{Ag-Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$
C	: Coulomb
cm	: Santimetre
CSZ	: CaO katkılı ZrO_2
CTE	: Termal genleşme katsayısı
E	: Potansiyel
E°	: Standart potansiyel
EIS	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
E_a	: Aktivasyon enerjisi
eV	: Elektronvolt
F	: Faraday sabiti
g	: gram
GDC	: Gd_2O_3 katkılı CeO_2
J	: Joule
k	: Boltzman sabiti
K	: Kelvin
kHz	: Kilohertz
KOYH	: Katı oksit yakıt hücresi
LCM	: LaCaMnO_3
LSCF	: $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$
LSGM	: LaGaO_3
LSM	: LaSrMnO_3
mHz	: Megahertz
mL	: Mililitre
mm	: Milimetre
mPa	: Megapascal
mV	: Milivolt
n	: Elektron sayısı
OCV	: Açık devre potansiyel
p	: Reaksiyon elemanlarının kısmi basıncı
R	: İdeal gaz sabiti
S	: Siemens
ScSZ	: Skandiyum katkılı zirkonya

SDC	: Sm_2O_3 katkılı CeO_2
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SSC	: $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$
T	: Sıcaklık
XRD	: X-ışını kırınımı
V	: Volt
YSZ	: İttriya katkılı ZrO_2

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1: 2018 yılına ait türlerine göre sera gazı emisyon oranları.	1
Şekil 2.1: Katı oksit yakıt hücresinin çalışma prensibi şematik gösterimi.	4
Şekil 2.2: YSZ'nin kusurlu florit yapısı.	8
Şekil 4.1: KOYH sistemlerde uygulanan bazı elektrolitlerin iyonik iletkenliklerinin sıcaklığa bağlılığı.	13
Şekil 6.1: Pechini yöntemiyle CSZ, CSZ-0.01Fe, CSZ-0.02Fe ve CSZ-0.03Fe tozlarının üretim şeması.	18
Şekil 6.2: Disk şeklinde üretilen peletlerin görüntüsü.	19
Şekil 6.3: Nyquist diyagramı örneği.	20
Şekil 6.4: Empedans ölçümü alınan kontak yapılmış simetrik yarı hücrenin görüntüsü.	21
Şekil 7.1: 900°C sıcaklıkta kalsine edilen (CSZ) tozundan elde edilen XRD desenlerini göstermektedir.	23
Şekil 7.2: 700°C sıcaklıkta kalsine edilen (CSZ-2) tozundan elde edilen XRD desenlerini göstermektedir.	23
Şekil 7.3: CSZ-0,01Fe tozunun kalsinasyon, sinterleme ve uzun süre çalışma sıcaklıklarına maruz kaldıktan sonra alınmış XRD sonuçları.	24
Şekil 7.4: CSZ-0,02Fe tozunun kalsinasyon, sinterleme ve uzun süre çalışma sıcaklıklarına maruz kaldıktan sonra alınmış XRD sonuçları.	25
Şekil 7.5: CSZ-0,03Fe tozunun kalsinasyon, sinterleme ve uzun süre çalışma sıcaklıklarına maruz kaldıktan sonra alınmış XRD sonuçları.	25
Şekil 7.6: Toz ve pelet formlardaki CSZ numunesinin kalsinasyon, sinterleme ve uzun süre çalışma sıcaklıklarına maruz kaldıktan sonra alınmış XRD sonuçları.	26
Şekil 7.7: Toz ve pelet formlardaki CSZ-0.02Fe numunesinin kalsinasyon, sinterleme ve uzun süre çalışma sıcaklıklarına maruz kaldıktan sonra alınmış XRD sonuçları.	27
Şekil 7.8: Toz ve pelet formlardaki CSZ-0.03Fe numunesinin kalsinasyon, sinterleme ve uzun süre çalışma sıcaklıklarına maruz kaldıktan sonra alınmış XRD sonuçları.	27
Şekil 7.9: 1400°C'de sinterlendikten sonra bu sıcaklıkta 100 saat boyunca bekletilmiş olan CSZ pelet numunesine ait SEM görüntüleri. (a),(c),(e),(g) görüntüleri yüzeye aittir. (b),(d),(f),(h) ise kesit görüntüleridir.	29
Şekil 7.10: 1400°C'de sinterlendikten sonra bu sıcaklıkta 100 saat boyunca bekletilmiş olan CSZ-0.02Fe pelet numunesine ait SEM görüntüleri. (a),(c), (e),(g) görüntüleri yüzeye aittir. (b), (d), (f), (h) ise kesit görüntüleridir.	30
Şekil 7.11: 1400°C'de sinterlendikten sonra bu sıcaklıkta 100 saat boyunca bekletilmiş olan CSZ-0.03Fe pelet numunesine ait SEM görüntüleri. (a),(c),(e),(g) görüntüleri yüzeye aittir. b),(d),(f),(h) ise kesit görüntüleridir.	31
Şekil 7.12: CSZ-0.02Fe pelet numunesinin SEM-EDS görüntüleri.	33
Şekil 7.13: CSZ-0.03Fe pelet numunesinin SEM-EDS görüntüleri.	34

Şekil 7.14: CSZ-0.03Fe pelet numunesinin kesitinden alınan SEM-EDS görüntüleri.	35
Şekil 7.15: 1400°C'de sinterlenen CSZ pelet numunesinin 500-700°C sıcaklık aralığında toplanan empedans verileri.	36
Şekil 7.16: 1400°C'de sinterlenen CSZ-0.02Fe pelet numunesinin 500-700°C sıcaklık aralığında toplanan empedans verileri.	37
Şekil 7.17: 1400°C'de sinterlenen CSZ-0.03Fe pelet numunesinin 500-700°C sıcaklık aralığında toplanan empedans verileri.	38
Şekil 7.18: 500-700°C sıcaklık aralığında CSZ, CSZ-0.02Fe ve CSZ-0.03Fe seramiklerinin iletkenliğinin sıcaklığa bağlı değişimi.	39

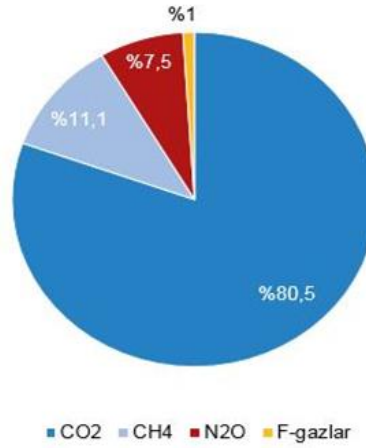
TABLÖLAR DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 5.1: KOYH bileşenlerinde kullanılan bazı elementlerin tedarik riskleri.	17
Tablo 7.1: Bu çalışmadaki numunelerin 700°C'deki elektriksel iletkenlikleri ve ilgili aktivasyon enerjileri.	40

1. GİRİŞ

Mevcut enerji kaynaklarımızın çoğu kömür, petrol ve doğal gaz gibi fosil yakıtlardan elde edilmektedir. Fosil yakıtların yanması çeşitli şekillerde hava kirliliğine katkıda bulunur ve küresel ısınmaya yol açan bir gaz olan karbondioksit üretir. **Şekil 1.1**'de türlerine göre sera gazı emisyonlarının dağılımı gösterilmiştir. Buna göre sera gazı emisyonuna yol açan gazların %80,5'ini karbondioksit oluşturur [1]. Ayrıca fosil yakıtlar yenilenebilir kaynaklar olmadığından, bunları temel alan teknolojiler sürdürülebilir değildir.

Gazlara göre sera gazı emisyon oranları, 2018



Şekil 1.1: 2018 yılına ait türlerine göre sera gazı emisyon oranları [1].

Yakıt hücreleri, geleneksel enerji dönüşüm teknolojilerine göre daha verimli ve dolayısıyla daha temiz çalışan elektrokimyasal enerji dönüşüm cihazlarıdır. Örneğin, içten yanmalı bir motor yaklaşık %30 civarında bir verimle çalışırken, yakıt hücreleri %80'e varan verimlilikte çalışabilir [2]. Böylece hidrokarbon yakıtlar kullanıldığında dahi yakıt hücreleri geleneksel teknolojilere göre daha düşük karbon salınımı yaparlar. Diğer yandan, yakıt hücreleri hidrojeni yakıt olarak kullanarak hiç karbon emisyonu yapmadan çalışabilmektedir. Yakıt hücreleri, şu anda şehir içi otobüslere, NASA uzay araçlarına ve atık su arıtma tesislerine güç sağlamak için kullanılıyor olsa da halen çok pahalı ve yaygın kullanım için pratik olamayacak kadar deneyseleir.

Katı oksit yakıt hücrelerini meydana getiren malzemeler tedariği zor malzemelerden yapılmaktadır. KOYH'ların ticari olarak daha geniş bir şekilde erişilebilir olması için aşılması gereken problemlerden birisi tedarik güvenliğidir. Bu cihazların yüksek performansla çalışmasını sağlayan bileşenleri genellikle tedarik riski yüksek elementlerden meydana gelir. Örneğin, ZrO_2 'yi yüksek iyonik iletkenlik göstermesini sağlayan kristal yapısı kübik flüoritte kararlı hale getirmek için kullanılan Y_2O_3 'ün katyonu Y'nin tedarik riski, Royal Society of Chemistry tarafından 9,5/10 olarak tespit edilmiştir. Aynı değer Zr için 5,7/10 olarak verilmektedir [3].

Bu çalışmada ZrO_2 'nin kübik fazda kararlı hale getirilmesinin ve yüksek iyonik iletkenlik gösterebilmesinin Y dışındaki, tedarik riski düşük elementlerle sağlanması amaçlanmaktadır. Bu tezin amacı, itriya (Y) ile stabilize edilmiş zirkonya (YSZ)'yi tedariği daha kolay olan elementlerden oluşan bir malzemeyle değiştirmektir.

2. KATI OKSİT YAKIT HÜCRESİ (KOYH)

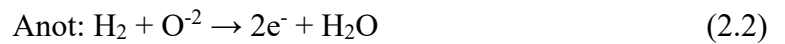
KOYH sistemleri, yüksek sıcaklıklarda (600–1000°C) yaklaşık %80 verimle çalışan ve elektrokimyasal yolla elektrik üreten enerji dönüşüm cihazlarıdır [4]. Şekil 2.1’de gösterilen katı oksit yakıt hücresinin çalışma prensibine göre oksijen iyonu ileten ve gözeneksiz yapıda olan seramik elektrolit, hücreyi yakıt ve hava bölmelerine ayırır. Hidrojen, yakıt hücresinin anoduna gönderilir ve havadaki oksijen de katot yoluyla hücreye girer. Bu durumda Nernst denklemine (2.1) göre çalışma sıcaklıklarında bir açık devre potansiyeli meydana gelir [5].

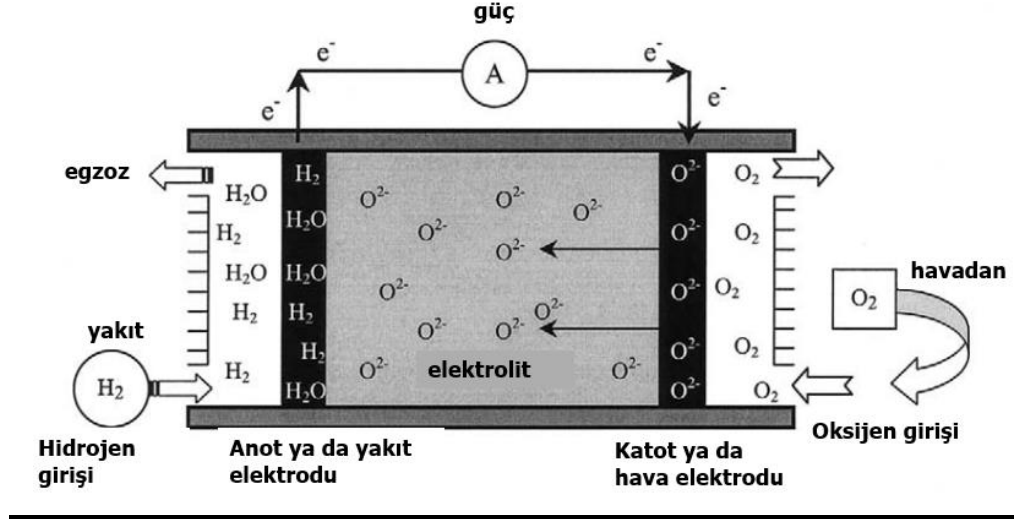
$$E=E^0 (RT/nF) \ln (pH_2 pO_2^{1/2} / pH_2O) \quad (2.1)$$

- E: Potansiyel
- E^0 : Standart potansiyel
- R: İdeal gaz sabiti (8,314 J/mol.K)
- n: Elektron sayısı ($1,6 \cdot 10^{-19}$ C)
- F: Faraday sabiti (96.485 J/V.mol)
- p: Reaksiyon elemanlarının kısmi basıncı

Havadaki oksijen serbest elektronlarla birleşerek katotta oksit iyonları oluşturur. Serbest elektronlara sahip oksit iyonları, elektrolit yoluyla katottan anoda doğru hareket eder. Anotta oksit iyonları hidrojenle reaksiyona girerek su (buhar) ve karbon monoksit (CO) ile karbondioksit (CO₂) oluşturur. Ve bu reaksiyonlar vasıtasıyla oluşan serbest elektronlar, harici elektrik devresi üzerinden katoda giderek elektrik üretir [6].

Katı oksit yakıt hücresinde anot ve katotta aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşir:





Şekil 2.1: Katı oksit yakıt hücresinin çalışma prensibi şematik gösterimi [7].

2.1. Katı Oksit Yakıt Hücrelerinde Kullanılan Malzemeler

Katı oksit yakıt hücreleri anot, elektrolit ve katot olmak üzere üç temel bileşenden oluşur. Tüm bileşenler, kimyasal ve fiziksel olarak stabil olmalı ve aynı zamanda uygun seviyede iletkenlik göstermelidir. Ayrıca diğer bileşenlerle benzer termal genişleme katsayılarına sahip olmalıdır. Bununla birlikte elektrolitin gözeneksiz yapıya sahip olması gerekirken anot ve katot gözenekli olmalıdır.

KOYH'larda yaygın olarak YSZ elektrolit, stronsiyum katkılı lantan manganit ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$) katot ve Ni-YSZ anot kullanılmaktadır [8].

2.1.1. Anot

İyonların elektrolit içindeki hareketliliğini katalize etmek, yakıtın oksidasyonu ve elektronları dış devreye iletmek KOYH'larda anodun en önemli rolleridir [9].

KOYH anot malzemesi olarak oksitlenmemiş metaller kullanılabilir. Örneğin; yüksek çalışma sıcaklıklarında KOYH'larda nikel, kobalt veya soy metaller kullanılabilir. Maliyeti kobalt ve değerli metallere kıyasla daha düşük olan Ni/YSZ ve Ni/ Sm_2O_3 katkılı CeO_2 (Ni/SDC) gibi Ni bazlı anotlar, KOYH'larda yaygın olarak kullanılır [10].

2.1.2. Katot

İdeal bir KOYH katodu, yüksek kararlılık ve yüksek elektronik iletkenlik göstermelidir.

Aynı zamanda katodun oksijen indirgeme reaksiyonu için yüksek aktiviteye sahip olması gerekir [11]. Ayrıca çalışma sıcaklığında elektrot polarizasyonundan kaynaklı ohmik kayıplar minimum seviyede olmalıdır. Elektrot polarizasyonu genellikle gözenekli katot yapısındaki oksijen iyonlarının üretimi ve taşınmasıyla ilişkilidir [12]. Bunların yanı sıra elektrolit ile katodun termal genleşme katsayıları birbirleriyle uyumlu olmalıdır. Katodun uygun termal genleşme katsayısı değerinin 10×10^{-6} – $12,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ aralığında olduğu rapor edilmiştir [13]. Örneğin; perovskit tipi LaSrMnO_3 (LSM) ve LaCaMnO_3 (LCM) katot malzemelerinin termal genleşme katsayıları, zirkonya elektrolitlerle uyumludur ve çalışma sıcaklığında iyi performans gösterir [7],[14].

2.1.3. Elektrolit

Katı elektrolit, yüksek iyonik iletkenlik ve ihmal edilebilir elektronik iletkenlik göstermelidir. Bunun yanı sıra diğer hücre bileşenlerine karşı inert olup kararlı bir yapıda olmalıdır. Ayrıca katı elektrolit, oksijen ile yakıtın etkileşmesini önlemek için tamamen gözeneksiz olmalıdır.

KOYH sistemlerinde elektrolitler, proton ileten malzemeler ve oksijen iyonu iletkenliğine sahip malzemeler olmak üzere iki ana gruba ayrılabilir [15]. Proton ileten elektrolitler esas olarak perovskit yapılı elektrolitleri kapsar [16], [17]. Oksijen iyonu ileten malzemeler arasında en yaygın olarak kullanılanlar; zirkonya bazlı elektrolitler, katkılı seryum ve katkılı LaGaO_3 (LSGM) elektrolit malzemeleridir [18]. Yüksek ve orta sıcaklıkta çalışan KOYH sistemlerinde çoğunlukla oksijen ileten elektrolitler tercih edilir. Oksijen ileten elektrolitler, termal genleşme katsayısının diğer KOYH bileşenleriyle eşleşmesi ve bozunma oranının proton ileten elektrolitlere kıyasla daha düşük olması nedeniyle teknolojik olarak daha uygundur [19].

2.1.3.1. Proton İleten Elektrolitler

KOYH’larda kullanılan iki temel proton ileten elektrolit grubu vardır. Bu grupların her ikisi de ABO_3 perovskit yapısına sahip metal oksitleri içerir; burada A, genellikle bir alkali toprak metal iyonudur ve B ise Ce^{4+} veya Zr^{4+} gibi 4+ yüklü bir metal iyonudur [20].

KOYH’larda proton ileten elektrolit olarak genellikle $BaCeO_3$ ve $BaZrO_3$ kullanılır [21]. Katkılı $BaCeO_3$ elektrolitleri, tüm proton ileten elektrolitler arasında en yüksek iletkenliğe sahiptir; bu değer, $800^\circ C$ 'de yaklaşık $0,079 S/cm$ [22] ve $600^\circ C$ 'de yaklaşık $0,003 S/cm$ 'dir [23],[24].

Ancak $BaCeO_3$ bazlı elektrolitler, KOYH çalışma sıcaklıklarında kimyasal olarak stabil değildir; Karbondioksit ve su buharına karşı hassastır. $BaZrO_3$ bazlı elektrolitler, kimyasal olarak çok daha karardır ancak elektriksel performansları $BaCeO_3$ ’e göre daha düşüktür [25].

2.1.3.2. Oksijen İyonu İleten Elektrolitler

Şu anda KOYH’larda kullanılan oksijen iyonu ileten elektrolitler, genellikle katkılı LSGM gibi perovskit yapıya veya katkılı zirkonya ve seryum elektrolitleri gibi florit yapıya sahiptir. Yüksek iyonik iletkenlik ve yüksek kimyasal stabilite gösteren LSGM, KOYH uygulamaları için dikkat çekicidir fakat kimyasal bileşimlerinin karmaşık olması ve ikincil fazların oluşumuna elverişli olması elektrolitin iyonik iletkenliğini önemli ölçüde azaltabilir. Orta sıcaklıkta çalışan KOYH’larda elektrolit olarak kullanılabilecek florit yapılı malzemeler ağırlıklı olarak stabilize ZrO_2 , katkılı CeO_2 ve stabilize Bi_2O_3 ’tür [26].

Katkılı CeO_2

CeO_2 , tüm KOYH çalışma aralıklarında stabil bir florit yapısına sahiptir. Bununla birlikte saf CeO_2 ’in kristal yapısında ihmal edilebilir oksijen boşlukları vardır. Dolayısıyla oksijen iyonu iletkenliği çok düşüktür. Ara sıcaklıklarda oksijen iyonu iletkenliğini geliştirmek amacıyla kristal yapıdaki Ce^{4+} katyonunun Gd^{3+} , Sm^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} veya Ca^{2+} gibi üç değerlikli veya iki değerli bir katyonla kısmi olarak yer değiştirmesi yapılan çalışmalarda kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır [27],[28].

Seryum bazlı elektrolitler, kullanılan katkı maddesinin konsantrasyonuna ve türüne bağlı olarak 800°C'de yaklaşık $2-10 \times 10^{-2}$ S/cm aralığında iletkenliğe sahiptir [29]. 600°C'de katkılı seryum elektrolitlerinin iletkenliği $2-8 \times 10^{-3}$ S/cm'dir [30]-[33]. Katkılı CeO₂ malzemeleri, orta derece sıcaklıklarda stabilize edilmiş ZrO₂'den çok daha yüksek oksijen iyonu iletkenliğine sahiptir.

Yüksek sıcaklıkta ve indirgeyici atmosferlerde Ce⁴⁺'nın Ce³⁺'ya indirgenmesiyle kısmi elektronik iletkenlik meydana gelir. Bu tür kısmi elektronik iletkenlik, açık devre voltajında (OCV) bir azalmaya neden olur ve KOYH'ların verimliliğini azaltır [34], [35].

Katkılı Bi₂O₃

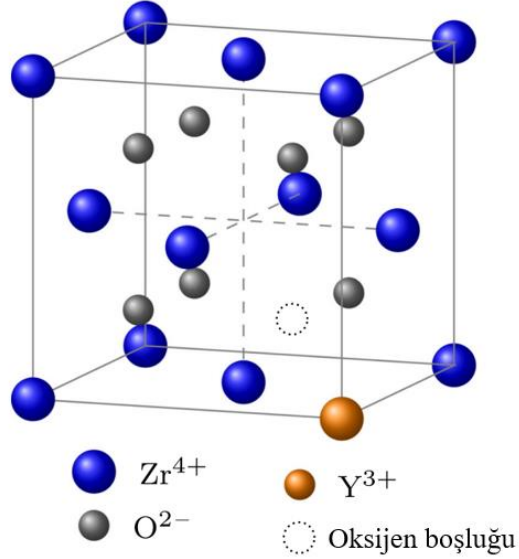
Saf Bi₂O₃'ün monoklinik (α -Bi₂O₃), tetragonal (β -Bi₂O₃) ve kübik (δ -Bi₂O₃) olmak üzere üç farklı kristal yapısı vardır. Bu yapılar arasında δ -Bi₂O₃, 730°- 804°C arasında stabildir ve kusurlu florit yapısına sahiptir [36]. Y³⁺, Pr³⁺ ve Er³⁺ gibi bazı katkı maddeleri, oda sıcaklığında δ -Bi₂O₃'ün kübik yapısını stabilize edebilir.

Bu nedenle stabilize edilmiş δ -Bi₂O₃, katkılı seryumdan daha yüksek oksijen iyonu iletkenliği göstermiştir [37]-[40]. Ancak stabilize edilmiş δ -Bi₂O₃, indirgeyici bir atmosfer altında kolayca Bi metaline indirgenir ve kimyasal stabilitesinin zayıf olması nedeniyle bugüne kadar KOYH'larda nadiren uygulanmıştır. Ayrıca düşük erime noktası ve yüksek sıcaklıklarda kolayca buharlaşması nedeniyle stabilize edilmiş Bi₂O₃ elektroliti, nadiren yoğunlaşır ve genellikle zayıf mekanik dayanıma sahiptir [41],[42].

Katkılı ZrO₂

Geleneksel olarak KOYH sistemlerinde YSZ kullanılır. Zirkonya, bol miktarda bulunur ve maliyeti nispeten düşüktür. Saf ZrO₂, oda sıcaklığında monoklinik ve belli yüksek sıcaklıklarda faz geçişleri görülür; 1170°C'nin üzerinde tetragonal yapıya, 2370°C'nin üzerinde ise kübik yapıya dönüşür [43]. Faz değişim sırasında saf ZrO₂'in termal stabilitesi oldukça zayıflar. Şekil 2.2'de gösterildiği gibi, üç değerlikli veya iki değerlikli katyonların eklenmesinin neden olduğu yük değişikliklerini telafi etmek için oluşturulan oksijen boşlukları sayesinde oksit kafesi içinde oksijen iyonu iletkenliği meydana gelir ve kübik yapı, geniş bir sıcaklık aralığında stabilize olur. Mekanik özellikler ve termal stabilite büyük ölçüde iyileşir [44].

Örneğin; ZrO_2 'in Y_2O_3 ile katkılanması sonucunda Zr^{4+} ile Y^{3+} yer değiştirir ve yük telafi edici kusurlar olarak oksijen boşlukları meydana gelir. Y_2O_3 katkılı ZrO_2 'deki kusur oluşum reaksiyonu Kroger ve Vink notasyonuyla [45] şu şekilde yazılabilir:



Şekil 2.2: YSZ'nin kusurlu florit yapısı [46].

Kübik fazı tamamen stabilize etmek için gerekli olan katkı oranı optimum bir değerde olmalıdır. Katkı oranı yüksek tutulduğunda kusur derecesi, boşluk kümelenmesi veya elektrostatik etkileşim gibi faktörlerin etkisiyle iyonik iletkenliğin azaldığı tespit edilmiştir [47]. Örneğin; Badwal [48], düşük konsantrasyonda katkılamanın iletkenliği arttırdığını ve özellikle düşük sıcaklıklarda katkı miktarı arttıkça iyonik iletkenliğin azaldığını göstermiştir.

Stabilize zirkonya'nın iyonik iletkenliğinin artırılması amacıyla yapılan çalışmalarda ZrO_2 katkı maddesi olarak nadir toprak metallerinin alkali metallerden daha etkili olduğu gösterilmiştir [49],[50]. Nadir toprak metalleri arasında iyonik iletkenliğe yaptıkları katkı bakımından $\text{Eu} < \text{Gd} < \text{Dy} < \text{Y} < \text{Er} < \text{Yb} < \text{Sc}$ şeklinde bir sıralama vardır [51].

Örneğin; skandiyum katkılı zirkonya (ScSZ), 500°C 'de en yüksek iyonik iletkenliği ($0,003 \text{ S/cm}$) göstermiştir [52].

Buna karşın Er_2O_3 ve Yb_2O_3 , Sc_2O_3 'ye göre çok daha kolay tedarik edilebilmeleri ve ucuz olmaları nedeniyle Sc_2O_3 'e alternatif oluştururlar [26].

Y_2O_3 , yüksek düzeyde stabil ve diğer KOYH bileşenlerine karşı inert olmasının yanında kolay bulunabilir ve ucuz olması nedeniyle en çok kullanılan ZrO_2 katkı maddesidir [53]. YSZ'deki optimum Y_2O_3 katkı oranı, %8 mol olarak belirlenmiştir [6].

İtriya, ZrO_2 'de yüksek çözünürlük gösterir ve kübik florit yapısındaki zirkonyayı oda sıcaklığından erime noktasına (2680°C) kadar stabilize eder. Aynı zamanda iyonik iletkenliği önemli ölçüde artıran oksijen iyonu boşluklarının konsantrasyonunu artırır. Stabilize zirkonya'nın elektronik iletkenliği ihmal edilebilir düzeydedir [54],[55].

3. KOYH SİSTEMLERİNDE KARŞILAŞILAN PROBLEMLER

KOYH sistemlerinin a) yüzey zehirlenmesine ve anotta yük aktarımının bozulmasına neden olan kükürt ve kok birikmesi, b) O₂ göçünün katı elektrolitte meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonların oluşmasına yol açması, c) hücre bileşenlerinin termal genişleme katsayısı (CTE) uyumsuzluğu, d) aktif yüzey geometrisi ve aşırı potansiyel gibi faktörlerin katot hızını belirleyici olması, e) oksitleyici ve indirgeyici koşullar altında kimyasal olarak kararsız ve uyumsuz hücresel bileşenlere sahip olması, f) zayıf termal direnç göstermesi, g) anotta kısmi yakıt kullanımı, h) yüksek sıcaklıkta çalışma nedeniyle KOYH bileşenlerinin hızlı bozulması, i) düşük sıcaklık rejiminde (300–600°C) daha az elektrik gücü üretimi gibi ticarileşmesine engel olan dezavantajları vardır [56].

3.1. Kabul Gören Çözüm Önerileri

1) KOYH'ların yüksek sıcaklıkta (800–1000°C) çalışması yetersiz termomekanik stabiliteye, ömrünün kısa olmasına ve sonuçta yüksek maliyete yol açar. Yüksek sıcaklıkta çalışmanın diğer bir dezavantajı da anot, katot, akım toplayıcı ve ayırıcı plakalardaki korozyondur [57]. Uygun maliyetli ve uzun çalışma ömrüne sahip yeni nesil KOYH'nin geliştirilmesi için halen önemli çabalar gerekmektedir. Bileşen malzemelerinin seçiciliğini genişletmek ve KOYH sistemlerinin güvenilirliğini artırmak için çalışma sıcaklığının düşürülmesi, yaygın olarak kabul edilen bir yaklaşımdır.

2) Genel olarak bu cihazların ticarileşebilmesi için performansını arttırmak gerekir. Bunun için elektrot mikroyapıları iyileştirilerek üçlü faz sınırı uzunlukları arttırılabilir ya da daha iyi elektrokatalitik özellik gösterecek elektrot malzemeleri ve daha yüksek iyonik iletkenlik gösteren elektrolit malzemeleri geliştirilebilir.

3) Performans kararlılığı arttırılabilir; yüksek sıcaklıklarda kimyasal bozunmalar ve mikroyapı kabalaşmaları olmaktadır. Bunların çözümleri için literatürde çalışmalar devam etmektedir.

4. LİTERATÜRDE YER ALAN ÖNERİLER

800°C'den daha yüksek sıcaklıkta çalışan KOYH'lar genellikle YSZ elektrolit, Ni-YSZ anot ve LSM katottan oluşur [58].

Günümüzde KOYH'ların yaygın olarak kullanımı için çalışma sıcaklığının 400–800°C aralığına düşürülmesinin gerekli olduğu kabul edilmektedir.

Çalışma sıcaklığının düşürülmesi, daha ucuz malzemelerin kullanılmasına izin vererek KOYH sistemlerinin dayanıklılığını arttırsa da düşük sıcaklıklarda çalıştırma, elektrolit direncinde artışa ve elektrokatalitik reaksiyonların (elektrot polarizasyonu) hızlarında azalmaya neden olduğundan hücre voltajında ve çıkış gücünde azalma meydana gelir [59]. Örneğin; YSZ ve LSM sırasıyla düşük oksijen iyonu iletkenliği ve orta sıcaklıkta zayıf katalitik aktivite gösterir. Bu nedenle kalın YSZ elektrolit ve LSM katot içeren bir KOYH, 800°C'nin altındaki sıcaklıklarda zayıf güç çıkışı göstermektedir [60],[61]. Bundan dolayı daha düşük sıcaklıklarda uygun güç çıkışı ihtiyacını karşılamak için yeni katot ve elektrolit kombinasyonları geliştirilmelidir.

Stabilize ZrO₂ elektrolit içeren ve düşük sıcaklıkta çalışan KOYH'larda karşılaşılan başka bir sorun da çok sınırlı katot malzemesi seçimidir. Ba, La ve diğer elementleri içeren katotların YSZ ile kolayca reaksiyona girdiği ve bunun da hem elektrot polarizasyon direncinde hem de ohmik dirençte önemli bir artışa ve ayrıca hücrelerin uzun vadeli stabilitesinin zayıflamasına neden olduğu saptanmıştır [62],[63].

4.1. Katot Seçimi

Elektrokatalitik reaksiyonlar termal olarak etkinleştirildiğinden dolayı çalışma sıcaklığının düşürülmesi elektrot aşırı potansiyelinin ve aktivasyon enerjisinin artmasına neden olur. Böylelikle katodun elektrokimyasal performansı zayıflar [64].

Bununla birlikte katot ve elektrolit arasındaki kimyasal uyum da gözetilmelidir. Örneğin; lantan bazlı elektrotlar, La₂Zr₂O₇ katmanlarını oluşturmak için YSZ elektrolitleriyle reaksiyona girebilir [65].

Çalışma sıcaklığı düştükçe KOYH güç çıkışı azalır. Elektrolitin kalınlığı incelidikçe elektrolit direnci düşer ve katottan kaynaklanan polarizasyon azalır.

İyi düzeyde kararlılık gösteren LSM katotları, YSZ elektrolitleriyle iyi eşleşen termal genleşme katsayısına sahip olmasına rağmen düşük sıcaklık için uygun değildir. Sıcaklık 1000°C'den 500°C'ye düştüğünde LSM'nin polarizasyon direnci <1 'den 1000 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 'ye yükselir [66]-[68].

Düşük sıcaklıklarda katot performansını arttırmak için $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) yaygın olarak kullanılmaktadır. LSCF katot malzemesi, 600–800°C sıcaklık aralığında yüksek elektronik ve iyonik iletkenlikleri gösterse de kararlılığı düşüktür [69]. LSCF'ye katkılı seryum gibi oksijen iyonu ileten fazların eklenmesiyle katodun elektrokatalitik aktivitesi geliştirilebilir [70].

$\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ (SSC), LSCF ve $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) gibi kobalt içeren perovskit katot malzemelerinde yığın halde yüksek seviyede iyon difüzyonu gerçekleşmesi nedeniyle düşük sıcaklık aralığında uygulamaları yapılmıştır [71],[72]. Ayrıca $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ katmanlı perovskit malzemeleri de düşük sıcaklıklarda yüksek elektronik iletkenlik göstermektedir [73],[74].

Afzal ve diğerleri [75], sol-jel ve otomatik yanma yöntemiyle ürettikleri $\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ (BCCF) kompozit malzemelerinin 550°C'de yüksek elektronik iletkenlik ve güç yoğunluğu sağladığını bildirmiştir.

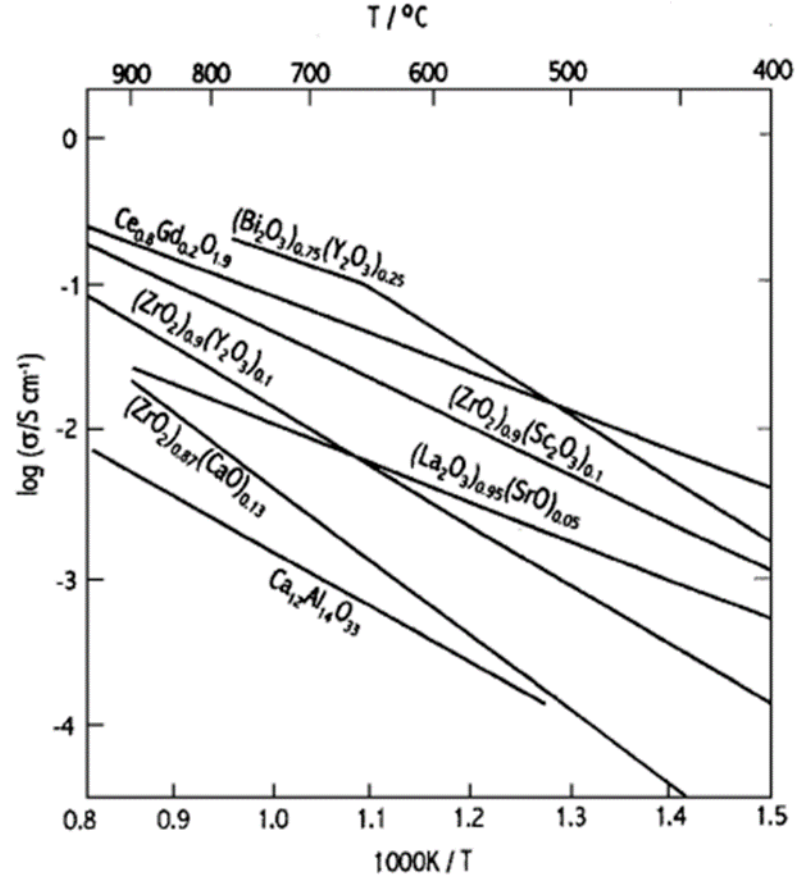
Niu ve diğerleri [76], $\text{Ag-Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ (BSF) kompozit katotlar geliştirmiştir ve makul düzeyde bir güç yoğunluğu bildirmiştir. Ag, oksijen indirgeme reaksiyonundaki aktivitesi yüksek olduğu için ve kimyasal olarak perovskit malzemelerle uyumlu olduğundan dolayı Ag ilavesinin katodun güç yoğunluğunun artmasına neden olduğu sonucuna varılmıştır.

4.2. Elektrolit Seçimi

Orta derece sıcaklıkta çalışan KOYH sistemlerinde oksijen iyonu ileten elektrolit olarak en çok florit tipi oksitler tercih edilir.

Şekil 4.1'deki grafiğe göre gadolinya katkılı seryum (GDC) ve ScSZ, tüm sıcaklıklarda YSZ'ye kıyasla daha yüksek iletkenlik gösterirken Bi_2O_3 , sadece orta derece sıcaklık aralığında YSZ'den daha iletkenidir.

GDC veya SDC ya da katkılı Bi_2O_3 gibi malzemeler YSZ'den daha yüksek iyonik iletkenlik gösterebilirler de kimyasal kararlılık problemleri sebebiyle YSZ kadar sıklıkla tercih edilmezler [77]. Örneğin; GDC, düşük sıcaklıkta çalışan KOYH'lar için uygundur ancak yüksek sıcaklıklarda serya, kısmen Ce^{3+} 'ya indirgenir ve bu nedenle elektronik iletkenlik meydana gelir [78].



Şekil 4.1: KOYH sistemlerde uygulanan bazı elektrolitlerin iyonik iletkenliklerinin sıcaklığa bağlılığı [79].

5. YENİ NESİL KATI OKSİT HÜCRELERİN SÜRDÜRÜLEBİLİRLİK PROBLEMİ ve BU TEZİN AMACI

Yukarıda detaylıca açıklandığı üzere KOYH'ların bazı problemleri mevcut olsa da bu problemlerin çözümü üzerine çalışmalar sürmekte ve olumlu gelişmeler yaşanmaktadır. Bu olumlu gelişmelere paralel olarak da büyük ölçeklerde katı oksit yakıt ve elektrolizör hücreleri üretilmekte ve test edilmektedir. KOYH teknolojisinin enerji dönüşümü senaryolarında kullanışlı olabilmesi için çözülmesi gereken bir sonraki problem de sürdürülebilirliktir.

KOYH'ların oldukça zorlayıcı sıcaklık ve gaz atmosferi koşullarında bileşenlerinin oldukça nadir özellikler göstermesi beklenir. Bu özellikleri gösteren malzemeler de genellikle tedarik riski yüksek elementlerden meydana gelir ve bu malzemelerin alternatiflerinin bulunması oldukça zordur. Örneğin, elektrolit malzemesi olarak sıklıkla kullanılan YSZ'de bulunan Y'nin tedarik riski, Royal Society of Chemistry veritabanına göre, oldukça yüksektir [3]. Bu durum ScSZ için de geçerlidir. Alternatif elektrolit malzemelerinden GDC veya SDC tamamıyla yüksek tedarik riskine sahip katyonlardan meydana gelmektedir. Bir diğer elektrolit malzemesi olan Sr ve Mg katkılı LaGaO₃ perovskitleri de çoğunlukla yüksek tedarik riskine sahip elementlerden meydana gelmektedir.

Bu çalışmanın amacı düşük tedarik riskine sahip elementlerden meydana gelen elektrolitlerin geliştirilmesi ve böylece KOYH'ların sürdürülebilirlik riskinin azaltılmasına katkıda bulunmaktır. Bunun için Y₂O₃ dışındaki malzemelerle kararlaştırılmış ZrO₂ malzemeleri üzerine yoğunlaşmıştır.

Birçok çalışmada ZrO₂ bazlı elektrolitlerin kararlılığını ve iletkenliğini arttırmak amacıyla tedarik riski düşük olan ve görece maliyeti uygun olan Yb₂O₃, MgO, CaO, Fe₂O₃ gibi metal oksitler ZrO₂'ye katkılanmıştır.

Yildiz vd. [80], (ZrO₂)_{1-x}(Yb₂O₃)_x (YbSZ) ikili sistemleri $0,02 \leq x \leq 0,12$ katkılama aralığında incelemiştir. İterbiyum katkılı zirkonya tozları Pechini yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir.

XRD ölçümleri, kübik ZrO_2 'nin %8-12 mol Yb_2O_3 katkılama oranı ile stabilize edildiğini göstermiştir. Yb_2O_3 katkı oranı %8 mol iken 850°C 'de $3,029 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ ile en yüksek iletkenlik değeri ölçülmüştür.

Suresh vd., yaptıkları çalışmada [81] değişen konsantrasyonlarda (ağırlıkça %0,5-2,0) Mg^{2+} iyonu katkılı 8YSZ seramiklerinin yapısal ve elektriksel özelliklerini araştırmıştır. XRD sonuçları tamamen kararlı kübik fazın oluştuğunu göstermiştir. $8\text{YSZMg}_{0.5}$, 800°C 'de en düşük aktivasyon enerjisi ($E_a = 0,92 \text{ eV}$) değerine ulaşmıştır ve buna bağlı olarak maksimum iletkenlik ($0,0345 \text{ S/cm}$) sergilemiştir.

ZrO_2 'nin en kararlı polimorfik fazı, kübik fazdır. Düşük sıcaklıklarda kararlı bir kübik faz elde etmek için ZrO_2 'nin uygun bir metal oksit ile katkılanması gerekir. CaO , en iyi ZrO_2 stabilizatörü olarak kabul edilir. Bazı araştırmalar [82]-[84], $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ sisteminde Y_2O_3 'ün kısmen CaO ile değiştirmesinin 1127°C 'den daha yüksek sıcaklıklarda iyonik iletkenliği artırabileceğini göstermiştir. Dolayısıyla $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ üçlü sistemi, CaO 'nun daha ucuz olması nedeniyle Sc_2O_3 ve Yb_2O_3 gibi diğer üç değerlikli oksitlere göre daha avantajlıdır.

Fitria Rahmawati vd. [85], 10:90 Calcia ve Ytria ağırlık oranına sahip $\text{CaO-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (CYZ) numunesi sentezlemiştir. Elde edilen analiz sonuçlarına göre ZrO_2 'nin tamamen tetragonal fazdan kübik faza dönüştüğü görülmüştür. 200°C – 500°C sıcaklık aralığında tane sınırı nedeniyle CYZ'nin iyonik iletkenliğinin YSZ'den daha düşük olduğu bulunmuştur.

Bu tez çalışmasında CaO 'nun yanında, iyonik iletkenliğin artması için ayrıca, yine tedarik riski düşük olan Fe_2O_3 'ün de ZrO_2 'ye katkılanması ve böylece iyonik iletkenliğin artırılması amaçlanmıştır. Şimdiye kadar Fe_2O_3 'ün YSZ [86] ve Sc_2O_3 [87] katkılı ZrO_2 'ye katkılандığında iletkenliği arttırdığı tespit edilmiştir. Fe_2O_3 'nin CSZ'ye katkılanması üzerine ise literatürde az sayıda çalışma vardır. Hartmanova vd., [88] molce %15 CaO ile stabilize edilmiş ZrO_2 'ye molce %0.5, %.1 ve %3 Fe_2O_3 katkılanmış ve CSZ'den daha düşük elektriksel iletkenlik gözlemlemiştir. Bunun sebebi olarak da kalsiyum ferrit fazlarının oluşumu öne sürülmüştür.

Liu vd. [89], molce %15 CaO ile stabilize edilmiş ZrO_2 'ye molce %0.55 Fe_2O_3 katkılanmış ve benzer şekilde CSZ'den daha düşük elektriksel iletkenlik gözlemlemiştir.

Diğer yandan Devianto vd. [90], CSZ'ye molce %1.5 Fe₂O₃ katkılayıp KOYH elektroliti olarak kullandığında, Fe içermeyen CSZ'den daha yüksek bir güç yoğunluğu elde etmiştir. Ca ve Fe ile stabilize edilmiş ZrO₂ elektrolitleri üzerine yapılan az sayıda çalışmanın sonuçlarının birbiriyle çeliştiği görülmektedir.

Bu malzemeler kullanılarak üretilen ve kabul edilebilir ölçüde performans gösteren elektrolitlerin elde edilmesinin KOYH'lar için sürdürülebilirlik açısından çok avantajlı olacağı da göz önünde bulundurulduğunda, bu konuda daha detaylı çalışmalar yapmanın gerekliliği ortaya çıkmaktadır.

Bu tez kapsamında farklı miktarlarda CaO ve Fe₂O₃ katkılı ZrO₂ tozları Pechini yöntemiyle sentezlenmiştir. Daha sonra kuru presle şekillendirilerek pelet haline getirilmiş ve %90'ın üzerinde yoğunluğa ulaşana kadar sinterlenmiştir. Elde edilen malzemenin kristal yapısı XRD ile mikroyapısı ise SEM yöntemi ile tespit edilmiştir. Malzemenin elektriksel iletkenliği empedans spektroskopisi ile, KOYH elektroliti olarak kullanılabilirliği ise açık devre potansiyeli ölçümleri ile belirlenmiştir.

Elde edilen sonuçlar, daha sürdürülebilir malzemelerle KOYH elektrolitlerinin üretilmesine ve KOYH'ların ticarileşmesine katkıda bulunarak yenilenebilir enerji teknolojilerinin kullanılabilirliğini arttıracaktır.

Tablo 5.1'de Royal Society of Chemistry veritabanına göre KOYH bileşenlerinde kullanılan bazı elementlerin tedarik riskleri gösterilmiştir. 10 puan en yüksek tedarik riskine karşılık gelmektedir. Bu puanlama, elementin yer kabuğundaki miktarı, dağılımı, bulunduğu ülkelerin politik riskleri, üretim miktarı ve geri dönüşüm gibi parametreler dikkate alınarak yapılmıştır.

Tablo 5.1: KOYH bileşenlerinde kullanılan bazı elementlerin tedarik riskleri.

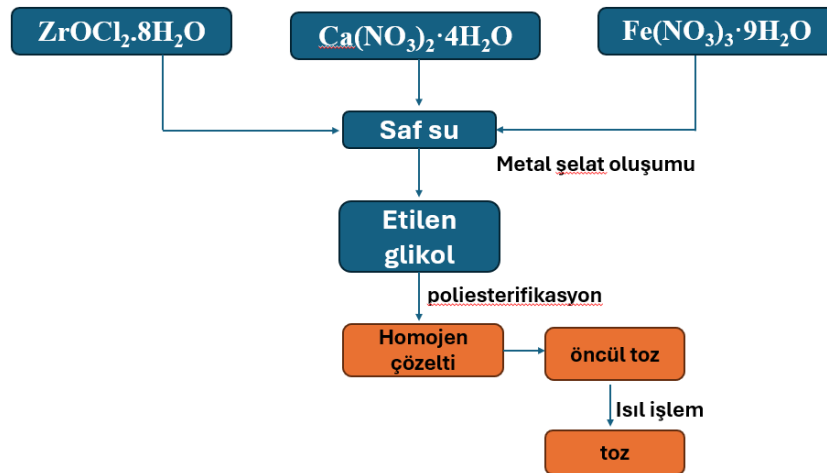
Element	Tedarik riski puanı (x/10)	Element	Tedarik riski puanı (x/10)
La	9.5	Ga	7.6
Ce	9.5	Co	7.6
Y	9.5	Mg	7.1
Sc	9.5	Ni	6.2
Sm	9.5	Zr	5.7
Gd	9.5	Mn	5.7
Bi	9	Ca	5.5
Sr	8.6	Fe	5.2
Ba	8.1		

6. DENEYSEL ÇALIŞMA

6.1. Elektrolit Üretimi

6.1.1. Toz üretimi

$Zr_{0.83}Ca_{0.17}O_2$ (CSZ), $Zr_{0.82}Ca_{0.17}Fe_{0.01}O_2$ (CSZ-0.01Fe), $Zr_{0.81}Ca_{0.17}Fe_{0.02}O_2$ (CSZ-0.02Fe) ve $Zr_{0.80}Ca_{0.17}Fe_{0.03}O_2$ (CSZ-0.03Fe) tozları Pechini yöntemiyle sentezlenmiştir. Bu yöntem, öncül katyonların nitrat tuzlarının su içinde çözünmesini ve uygun şelatlayıcı maddeler kullanılarak çözeltinin polimerizasyonunu içerir. Pechini yöntemi, iki veya daha fazla katyonun polimer ağı içerisinde homojen bir şekilde dağılmasına olanak tanır. $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (Merck), $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (SigmaAldrich, $\geq 98\%$), etilen glikol ve damıtılmış suyun uygun miktarlarda karıştırılmasıyla polimerik CSZ, CSZ-0.01Fe, CSZ-0.02Fe ve CSZ-0.03Fe çözeltileri hazırlanmıştır ve ardından polimerizasyonu sağlamak için $80^\circ C$ 'de kuvvetli bir şekilde karıştırılmıştır. Katyonların etilen glikole molar oranı 0,05:1 şeklinde ayarlanmıştır. Polimerizasyondan sonra çözelti kademeli olarak $250^\circ C$ 'ye ısıtılarak kurutulmuş jeller elde edilmiştir. Jellerin organik içeriğini ayrıştırmak ve istenen kübik faza sahip CSZ, CSZ-0.01Fe, CSZ-0.02Fe ve CSZ-0.03Fe tozlarını elde etmek için kurutulmuş jeller, $700^\circ C$ 'de ve $900^\circ C$ 'de 3 saat boyunca havada kalsine edilmiştir.



Şekil 6.1: Pechini yöntemiyle CSZ, CSZ-0.01Fe, CSZ-0.02Fe ve CSZ-0.03Fe tozlarının üretim şeması.

6.1.2. Pelet Üretimi

Sentezlenen tozlar pelet haline getirilmeden önce iyi dağılmış toz elde etmek için bilyeli öğütme işlemi uygulanmıştır. Tozlar, 250 ml'lik PTFE şişe içerisinde belirli miktarda etanol ve ZrO_2 öğütme ortamı (100 gram) ile karıştırılarak 180-200 rpm'de 24 saat öğütülmüştür. Sonrasında öğütülen toz, 120°C'deki bir fırında 3 saat kurutulmuştur. Ardından elde edilen tozlar, PVB (bağlayıcı), DBP, Toluene ve Etanol'den oluşan karışıma tamamen dağıtıldıktan sonra kalıp presleme yoluyla disk şekilli peletler haline getirilmiştir. Kalıp presleme için; 10 mm çapında bir kalıp kullanılmıştır. Pelet başına belirli miktarda toz, 1 ton kuvvetle preslenmiştir ve ardından 800 MPa'lık soğuk izostatik basınca maruz bırakılmıştır. Daha sonra elde edilen peletler, yoğun bir seramik yapı elde etmek için 1400°C 'de 4 saat boyunca havada sinterlendi.



Şekil 6.2: Disk şeklinde üretilen peletlerin görüntüsü.

6.2. Kristal Yapı ve Mikroyapı Karakterizasyonu

Pechini yöntemi ile üretilen CSZ, CSZ-0.02Fe ve CSZ-0.03Fe elektrolitlerinin kristal yapısı XRD analizi yapılarak incelenmiştir. 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 $\text{\AA}$ dalga boylu X-ışınları kullanılmıştır ve veriler 0,02 saniyede ve 20-80° arasında aralıklarla alınmıştır.

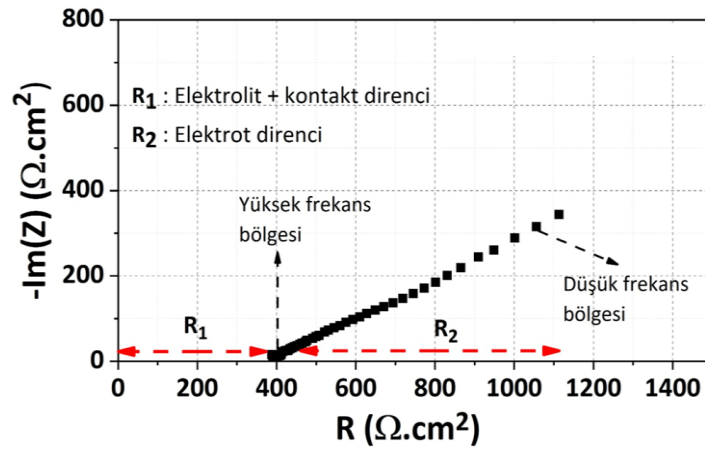
CSZ, CSZ-0.02Fe ve CSZ-0.03Fe elektrolitlerinin mikroyapısı taramalı elektron mikroskobu (SEM–Philips XL 30 S FEG) ile incelenmiştir. Sinterlenmiş seramiklerin SEM analizleri için peletler iki parçaya kırılarak kırılma yüzeyleri analiz edilmiştir.

6.3. Elektriksel ve Elektrokimyasal Karakterizasyonu

CSZ, CSZ-0.02Fe ve CSZ-0.03Fe elektrolitlerinin elektriksel iletkenliği elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleriyle belirlenmiştir. Empedans terimi, alternatif akım (AC) altındaki direnci tanımlar. Empedans analiz yönteminde, elektrokimyasal hücreye sinüzoidal bir potansiyel uygulanarak oluşan sinüzoidal akım ölçülür. Empedans, Denklem (6.1) ile temsil edilir. Burada Z: empedans, E(t): zamana bağlı uygulanan voltaj, I(t): oluşan akım, w: açısal frekans ve ϕ : faz kayması olarak tanımlanır.

$$Z = \frac{Et}{It} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \phi)} = Z_0 \sin(\omega t) \sin(\omega t + \phi) \quad (6.1)$$

Empedans ölçümü ile elde edilen veriler kullanılarak Şekil 5.2'deki Nyquist diyagramı oluşturulur. Yatay eksen ile Nyquist eğrisinin ilk kesişim noktası elektrolitin ohmik direncini temsil eder.



Şekil 6.3: Nyquist diyagramı örneği

Nyquist diyagramından bulunan elektrolit direnci ve denklem (6.2)'de verilen elektriksel iletkenliği veren eşitlik kullanılarak elektrolitin iletkenlik değeri hesaplanır. Denklemde σ : iletkenlik, L: elektrolit kalınlığı, A: gümüş (Ag) pasta alanı ve ASR: alana özgü direnç olarak tanımlanır.

$$\sigma = \frac{L}{ASR} \quad (6.2)$$

Elektrolit ohmik direncini belirlemek için empedans spektroskopisi (EIS) gerçekleştirilmiştir. Empedans lmleri, numunelerin her iki yüzeyine gümüş (Ag) pasta sürülerek oluşturulan Ag/elektrolit/Ag simetrik yarı hücrelerine uygulanmıştır. EIS lmleri için Gamry Reference 3000 Potentiostat cihazı kullanılmıştır. Ölçümler, 500– 700°C aralığında, durgun hava koşullarında sisteme 50 mHz– 500 kHz frekans aralığında ± 10 mV büyüklüğünde AC voltaj uygulanarak yapılmıştır.



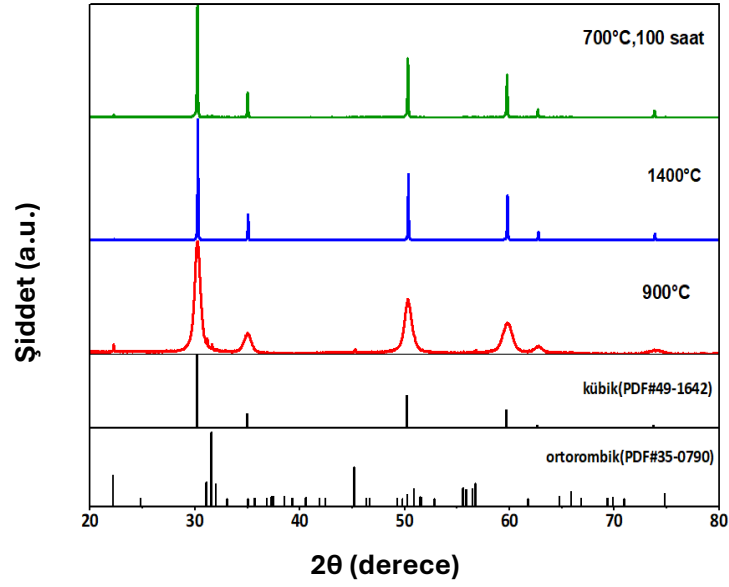
şekil 6.4: Empedans lm alınan kontak yapılmış simetrik yarı hücrenin grntş.

7. SONUÇLAR

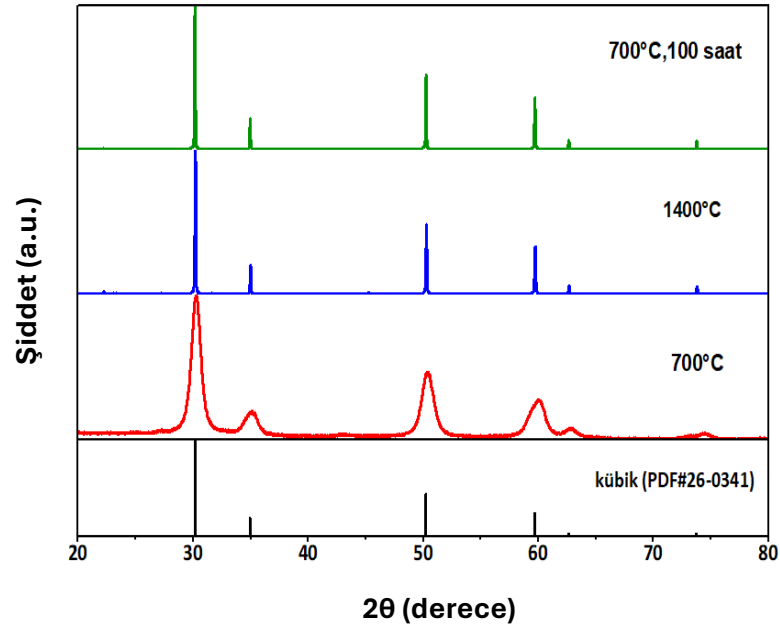
7.1. Kristal Yapı Analiz Sonuçları

CSZ tozundan farklı sıcaklıklarda kalsinasyon işlemi uygulanarak CSZ-1 ve CSZ-2 olmak üzere iki ayrı numune elde edilmiştir. CSZ-1 numunesi, 900°C’de 3 saat kalsine edildikten sonra 1400°C’de 4 saat sinterlenmiştir. Ardından 700°C’de 100 saat kadar bekletilmiştir. CSZ-2 numunesi ise 700°C’de 3 saat kalsine edildikten sonra 1400°C’de 4 saat sinterlenmiştir. Ardından 700°C’de 100 saat kadar bekletilmiştir. Böylece CSZ tozunun üretim ve uygulama koşulları simüle edilmiş ve bu evrelerdeki kristal yapı gelişimi incelenmiştir. **Şekiller 7.1** ve **7.2**’de sırasıyla CSZ-1 ve CSZ-2 toz numunelerine ait XRD grafikleri verilmiştir. CSZ-1 toz numunesinde birincil faz olarak kübik fazın yanı sıra ikincil faz olarak ortorombik faz da oluşmuştur (**Şekil 7.1**). 30°, 35°, 50°, 60°’deki pikler, kübik faz referansı PDF#26-0341 ile örtüşmektedir (**Şekil 7.1**). Literatür çalışmalarındaki [85],[91],[92] bulgular da kübik faz oluşumunu doğrulamaktadır. 22,209°, 31,088°, 32,041°’deki pikler, PDF#35-0790 ortorombik faz referansı ile örtüşmektedir. CSZ-2 toz numunesi ise, 700°C’de 3 saat, ardından 1400°C’de 4 saat ve son olarak 700°C’de 100 saat boyunca ısı işlem sonrası yalnızca kübik faz içermektedir. Her iki numunede de kalsinasyon sonrası evrelerde pik genişliğinin beklendiği gibi büyüyen kristal boyutu sebebiyle daraldığı gözlemlenmektedir.

Bu sonuçlara göre, her ne kadar sinterleme ve uzun süreli ısı işlem sonrası ek fazlar görünmese de daha yüksek sıcaklıkta kalsinasyon sonucu ortaya çıkan az miktardaki ortorombik fazın ileriki safhalarda XRD’nin tespit sınırının altında kalmış empürite fazlarının bulunma ihtimali vardır. Ayrıca, daha düşük sıcaklıkta (700°C’de) kalsinasyon, faz safsızlığı içermemesinin yanı sıra, daha küçük parçacık boyutuna yol açacağından, daha kolay sinterleme de sağlayacaktır. Bu yüzden, bundan sonraki numunelerde kalsinasyon sıcaklığı olarak sadece 700°C kullanılacaktır.



Şekil 7.1: 900°C sıcaklıkta kalsine edilen (CSZ) tozundan elde edilen XRD desenlerini göstermektedir.

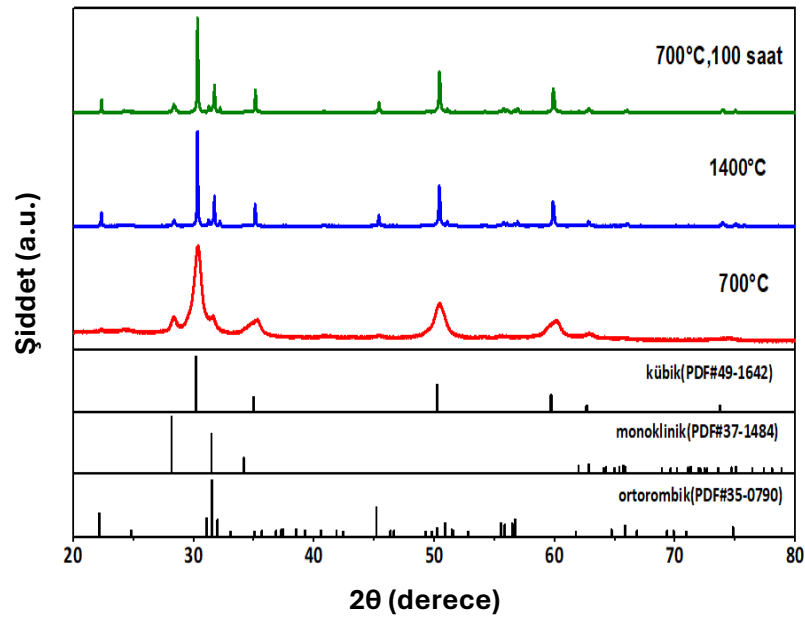


Şekil 7.2: 700°C sıcaklıkta kalsine edilen (CSZ-2) tozundan elde edilen XRD desenlerini göstermektedir.

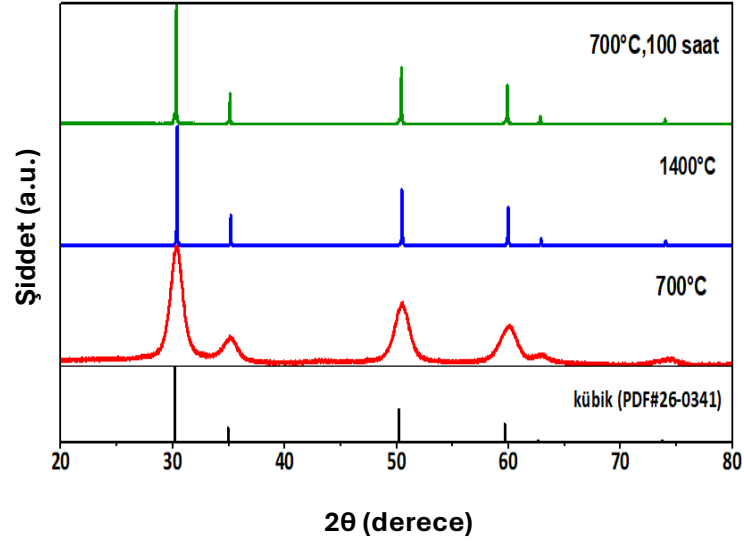
CSZ malzemesinin elektriksel iletkenliğini arttırmak için, bu malzemeye molce %1, %2 ve %3 oranlarında Fe_2O_3 katkısı yapılmıştır.

Bu numuneler sırasıyla CSZ-0,01Fe, CSZ-0,02Fe ve CSZ-0,03Fe olarak adlandırılmış ve toz formunda 700°C’de 3 saat, ardından 1400°C’de 4 saat ve son olarak 700°C’de 100 saat boyunca ısıtıl işlem sonrası XRD analizleri gerçekleştirilmiştir.

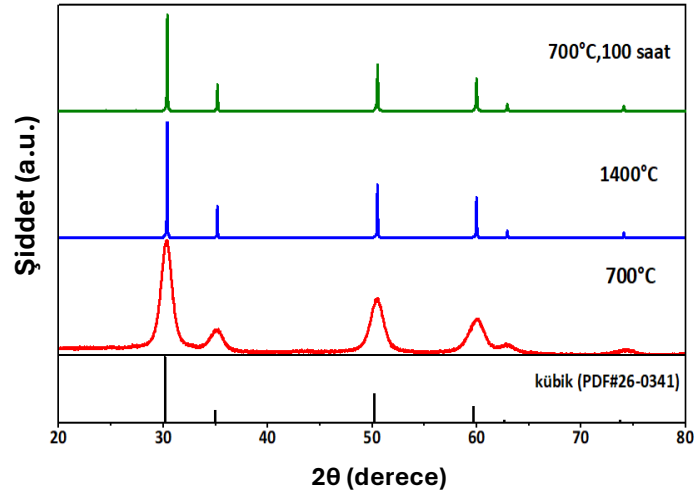
Böylece monolitik seramik elektrolit üretimine geçmeden önce bir tarama çalışması gerçekleştirilmiştir. Numunelerine ait XRD grafikleri sırasıyla **Şekiller 7.1, 7.2 ve 7.3**'te verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre CSZ-0.01Fe toz numunesinin, birincil fazı kübiktir (**Şekil 7.3**). 30°, 35°, 50°, 60°'deki pikler, kübik faz referansı PDF#49-1642 ile örtüşmektedir. Literatür çalışmalarındaki [93],[94] bulgular da kübik faz oluşumunu doğrulamaktadır. Kübik fazın yanı sıra ikincil olarak ortorombik ve monoklinik fazları da oluşmuştur (**Şekil 7.3**). 22,209°, 31,088°, 32,041°'deki pikler PDF#35-0790 ortorombik faz referansı ile 28,143° ve 31,521°'deki pikler de PDF#37-1484 monoklinik faz referansı ile örtüşmektedir. CSZ-0.02Fe ve CSZ-0.03Fe toz numuneleri ise yalnızca kübik faz içermektedir (**Şekiller 7.4, 7.5**).



Şekil 7.3: CSZ-0,01Fe tozunun kalsinasyon, sinterleme ve uzun süre çalışma sıcaklıklarına maruz kaldıktan sonra alınmış XRD sonuçları.



Şekil 7.4: CSZ-0,02 Fe tozunun kalsinasyon, sinterleme ve uzun süre çalışma sıcaklıklarına maruz kaldıktan sonra alınmış XRD sonuçları.



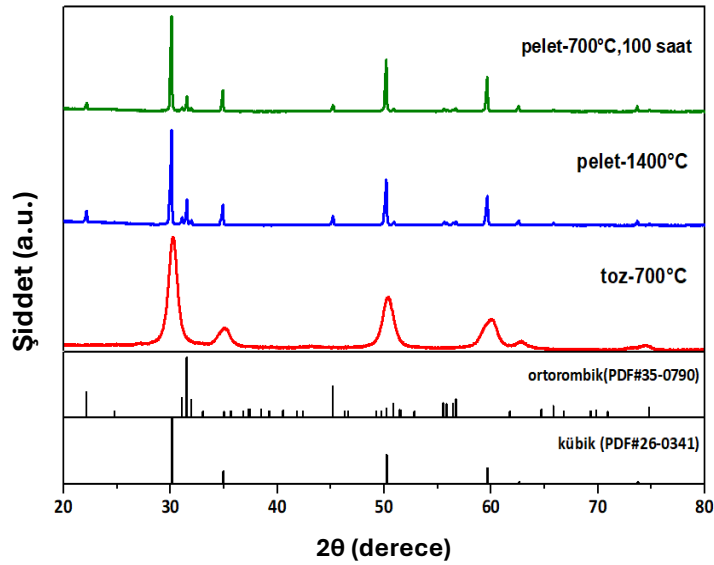
Şekil 7.5: CSZ-0,03 Fe tozunun kalsinasyon, sinterleme ve uzun süre çalışma sıcaklıklarına maruz kaldıktan sonra alınmış XRD sonuçları.

Tozlar üzerinde gerçekleştirilen XRD analizlerinde CSZ-0.02Fe ve CSZ-0.03Fe numuneleri umut verici şekilde kararlı olarak kübik faz göstermişlerdir (**Şekiller 7.4, 7.5**). Bu bilgiye dayanarak, 700°C’de kalsine edilmiş CSZ-0.02Fe ve CSZ-0.03Fe tozları kullanılarak pelet formunda numuneler hazırlanarak sinterlenmiş ve uzun süreli ısıtma işlemine maruz bırakılarak XRD analizleri gerçekleştirilmiştir.

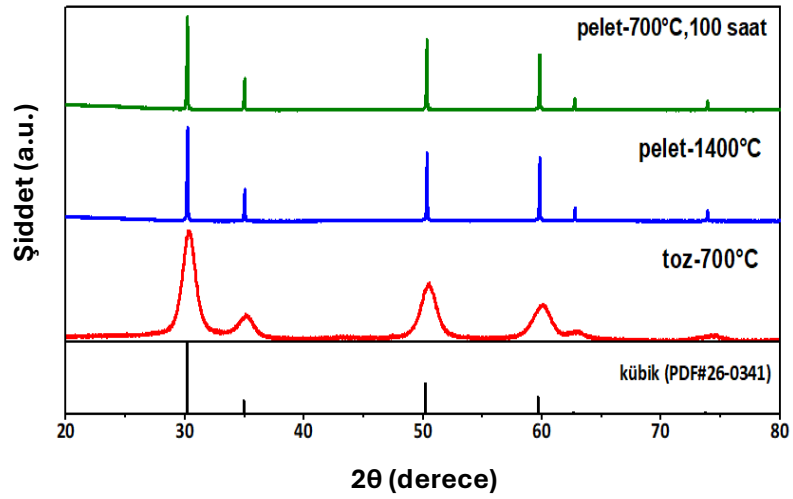
Karşılaştırma amacıyla CSZ-2 tozlarından da pelet hazırlanarak sinterlenmiş, uzun süreli teste tabi tutulmuş ve XRD analizi gerçekleştirilmiştir (**Şekiller 7.6, 7.7, 7.8**).

CSZ-2 tozundan üretilen peletler 1400°C’de 4 saat sinterleme işleminin ardından 100 saat boyunca 700°C’ye maruz bırakıldıktan sonra, kübik faza ek olarak ortorombik faz da içermiştir (**Şekil 7.6**). CSZ-0.02Fe peleti ise toz formunda olduğu gibi tüm koşullarda sadece kübik faz yapısını korumuştur (**Şekil 7.7**). CSZ-0.03Fe numunesinde ise sinterlenme ve uzun süreli ısıtım işlem sonrasında kübik faz yanında monoklinik faz da içermektedir (**Şekil 7.8**). Hartmanova vd. [88] ve Liu vd. [89] de benzer miktarlarda Ca ve Fe içeren ZrO₂ seramiklerinde monoklinik faz oluşumu gözlemlemişlerdir.

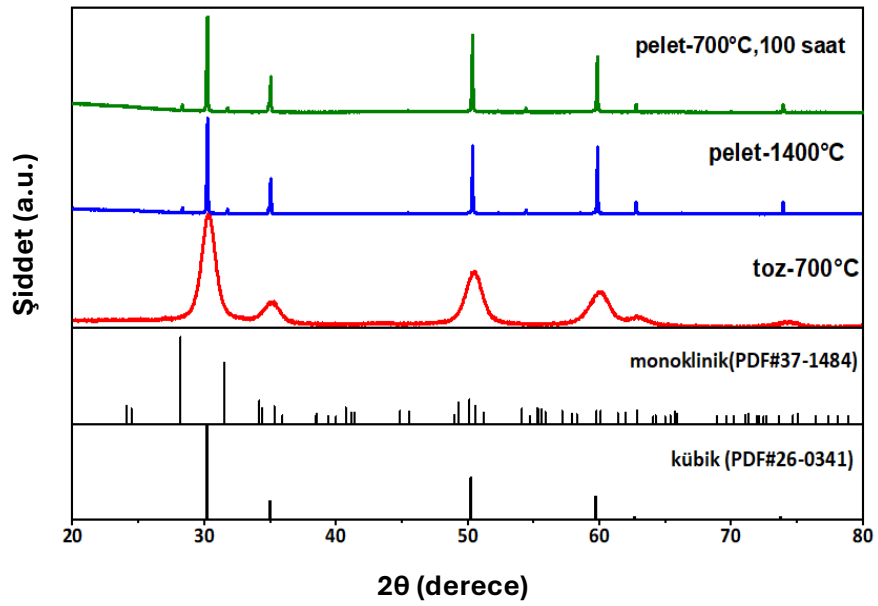
Görüleceği üzere sinterleme ve uzun süreli ısıtım işlem süreçleri sonrası toz numunelerden elde edilen veriler arasında farklılıklar bulunmaktadır. Tozlar arası temas noktası sayısı ve gaz atmosferi ile olan arayüzey alanı arasında toz numune ile preslenmiş pelet numune arasında farklar bulunacaktır. Bu faktörlerin farklı faz miktarlarına yol açmış olabileceği düşünülmektedir. Pelet numuneler gerek uygulamaya daha yakın olduğundan faz gelişimi ile ilgili yorumlar bu numunelerden alınan XRD analizi sonuçları üzerinden yapılacaktır.



Şekil 7.6: Toz ve pelet formlardaki CSZ numunesinin kalsinasyon, sinterleme ve uzun süre çalışma sıcaklıklarına maruz kaldıktan sonra alınmış XRD sonuçları.



Şekil 7.7: Toz ve pelet formlardaki CSZ-0.02Fe numunesinin kalsinasyon, sinterleme ve uzun süre çalışma sıcaklıklarına maruz kaldıktan sonra alınmış XRD sonuçları.



Şekil 7.8: Toz ve pelet formlardaki CSZ-0.03Fe numunesinin kalsinasyon, sinterleme ve uzun süre çalışma sıcaklıklarına maruz kaldıktan sonra alınmış XRD sonuçları.

7.2. Mikroyapı Analiz Sonuçları

KOYH sistemlerinde kullanılabilecek elektrolitler yoğun ve homojen bir yapıya sahip olmalıdır. Bu hedefle üretilmiş elektrolit malzemelerin morfolojisi SEM analizi ile belirlenmiştir.

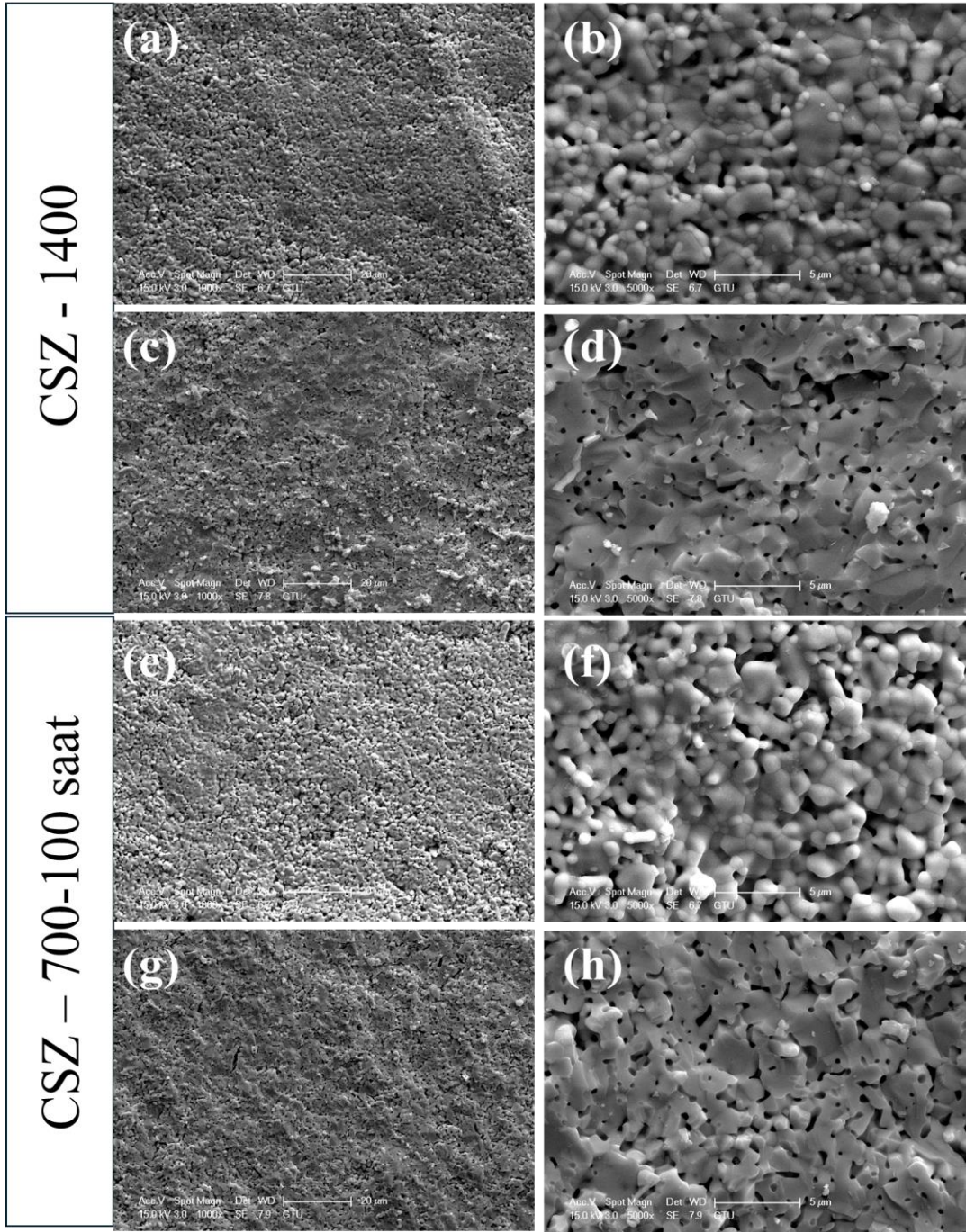
1400°C’de 4 saat kadar sinterlendikten sonra 700°C’de 100 saat boyunca bekletilmiş olan CSZ, CSZ-0.02 Fe ve CSZ-0.03 Fe pelet numunelerine ait SEM görüntüleri sırasıyla **Şekiller 7.9, 7.10 ve 7.11**’de verilmiştir. CSZ’nin yüzey ve kesitinden sinterleme ve uzun süreli ısıtıl işlem sonrası alınan SEM görüntüleri bu seramiklerin sinterlenmesinin tamamlanmadığını, bolca gözenek bulundurduğunu ve 700°C’de uzun süreli ısıtıl işlem sonrası da bu durumun değişmediğini göstermektedir (**Şekil 7.9**).

CSZ-0,02Fe ve CSZ-0,03Fe seramikleri ise aynı sıcaklıkta sinterleme sonrasında KOYH uygulamasında yakıt ve oksijen gazlarının birbirlerine karışmasına imkan vermeyecek derecede yoğun mikroyapıya sahiplerdir (**Şekiller 7.10, 7.11**).

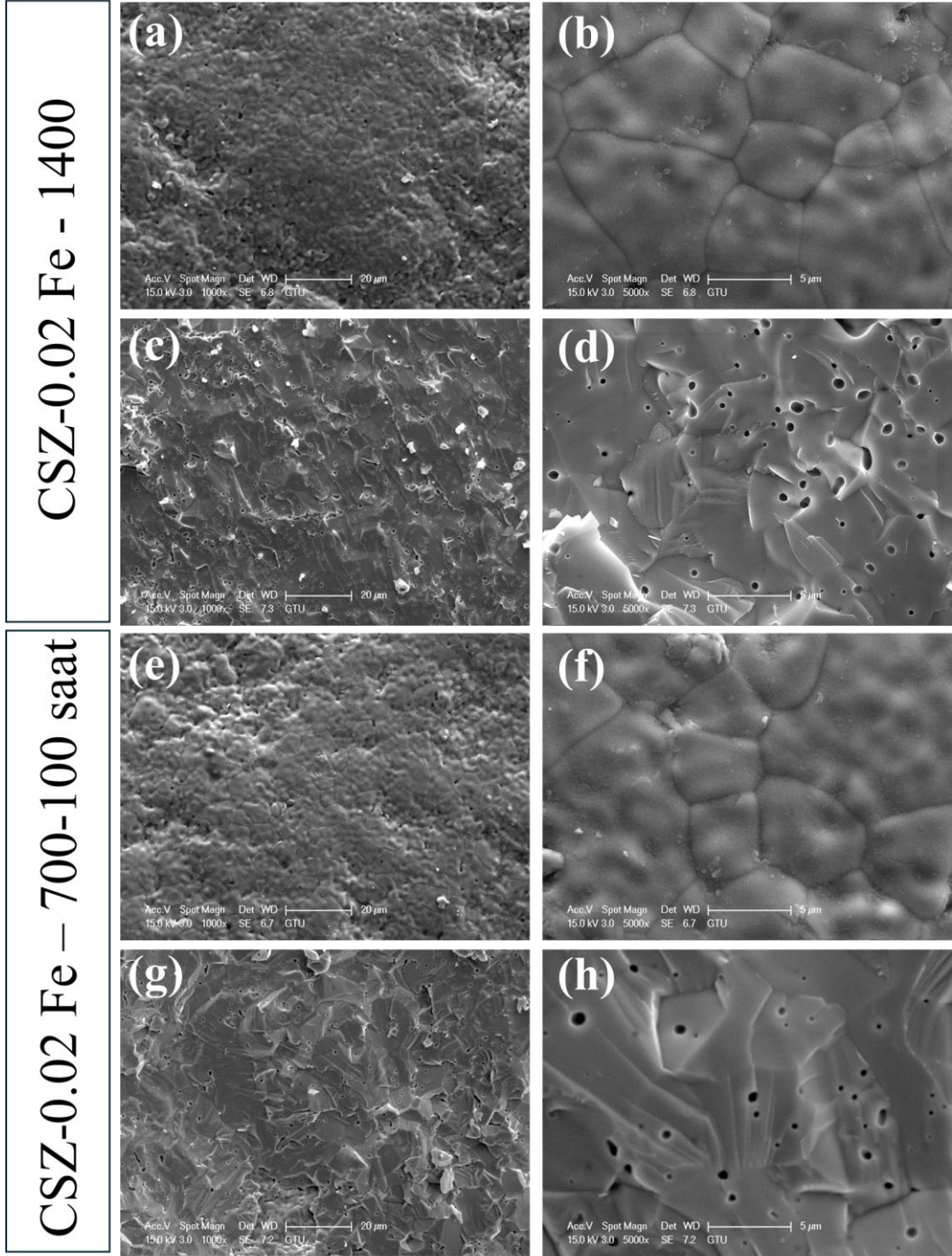
Numunelerin yoğunlukları (d) geometrik hesaplama (kütle/hacim) bulunmuştur. Buna göre belirlenmiş yoğunluk değerleri şöyledir: $d_{\text{CSZ-0.02Fe}} : 2,71 \text{ g/cm}^3$, $d_{\text{CSZ-0.03Fe}} : 2,62 \text{ g/cm}^3$, $d_{\text{CSZ}} : 2,51 \text{ g/cm}^3$.

Fe₂O₃ katkısının sinterlemeyi kolaylaştırdığı YSZ ve GDC’ye Fe₂O₃ katkılanması üzerine yapılan çalışmalarda gözlemlenmiştir [95],[99].

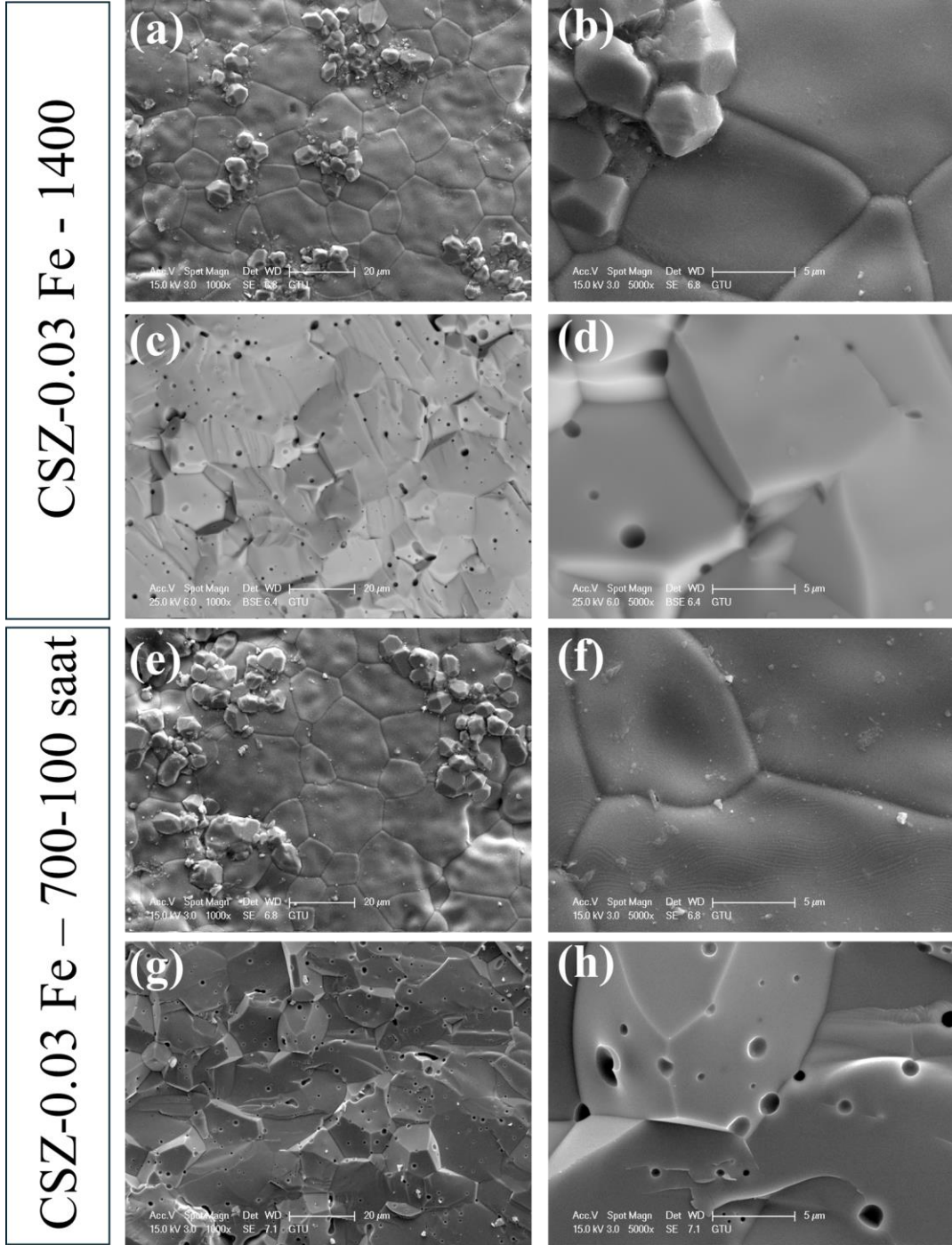
CSZ-0,02Fe homojen bir mikroyapıya sahipken (**Şekil.7.10**), CSZ-0.03Fe numunesinde farklı morfolojiye sahip parçacıklar da bulunmaktadır (**Şekil.7.10**). Bu parçacıkların hangi elementlerden meydana geldiği EDS analizleriyle tespit edilmiştir.



Şekil 7.9: 1400°C’de sinterlendikten sonra bu sıcaklıkta 100 saat boyunca bekletilmiş olan CSZ pelet numunesine ait SEM görüntüleri. (a),(c),(e),(g) görüntüleri yüzeye aittir. (b),(d),(f),(h) ise kesit görüntüleridir.



Şekil 7.10: 1400°C’de sinterlendikten sonra bu sıcaklıkta 100 saat boyunca bekletilmiş olan CSZ-0.02Fe pelet numunesine ait SEM görüntüleri. (a), (c), (e), (g) görüntüleri yüzeye aittir. (b), (d), (f), (h) ise kesit görüntüleridir.

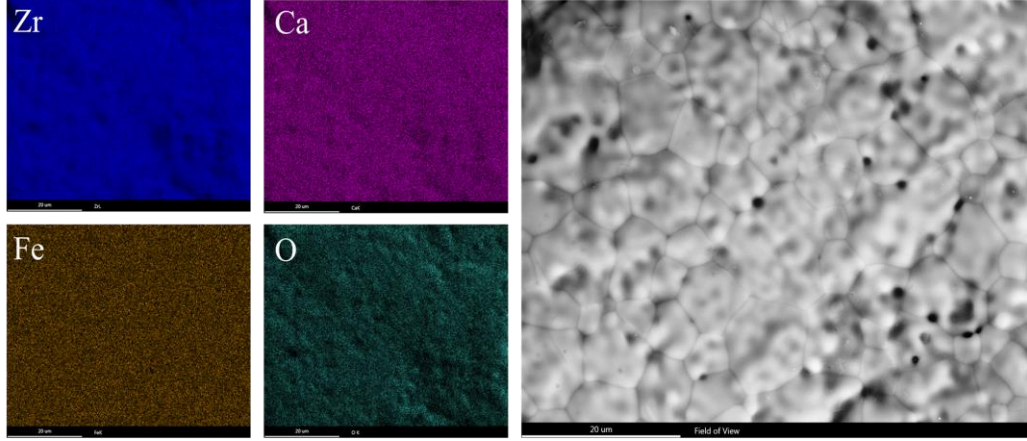


Şekil 7.11: 1400°C’de sinterlendikten sonra bu sıcaklıkta 100 saat boyunca bekletilmiş olan CSZ-0.03Fe pelet numunesine ait SEM görüntüleri. (a),(c),(e),(g) görüntüleri yüzeye aittir. (b),(d),(f),(h) ise kesit görüntüleridir.

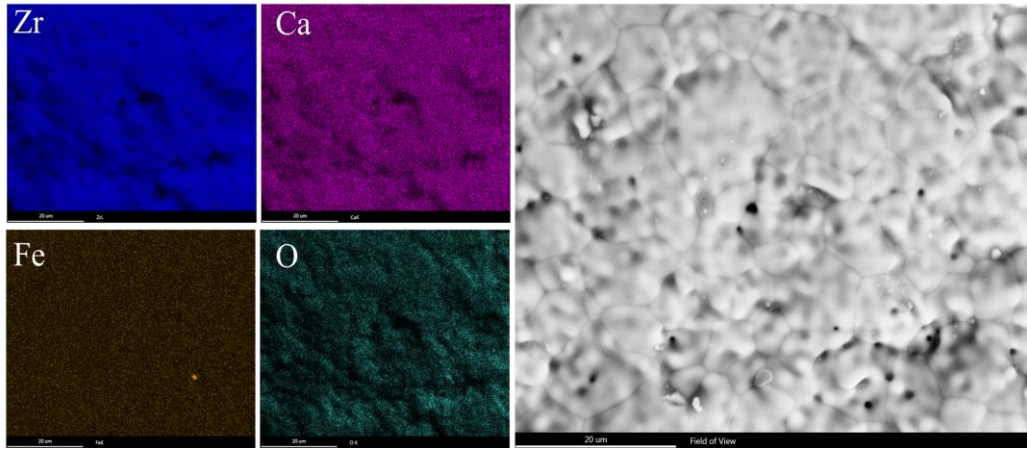
CSZ-0.02Fe ve CSZ-0.03Fe pelet numunelerinin elementel düzeyde kimyasal bileşimini belirlemek için yüzeylerinden gerçekleştirilen SEM-EDS analiz sonuçları **Şekiller 7.12** ve **7.13**’da verilmiştir.

CSZ-0.02Fe numunesinin yüzeyinde sinterleme ve uzun süreli ısıtma işlemi sonrası Zr, O, Ca ve Fe elementleri homojen olarak dağılmıştır (**Şekil 7.12**). CSZ-0.03Fe numunesinin yüzeyinde ise, bu dört elementin homojen olduğu bölgelere ek olarak Zr'nin bulunmadığı, fakat Ca, Fe ve O'nun birlikte bulunduğu parçacıklar tespit edilmiştir. Bu bulgulara göre Ca, Fe ve O'nun bulunduğu bir bileşiğin meydana geldiği açıktır. Hartmanova vd. [89] de, benzer şekilde molce %15 CaO katkılı ZrO_2 'ye molce %1-3 Fe_2O_3 katkısı yaptığında kalsiyum ferrit bileşiklerinin oluştuğunu belirtmiştir. Diğer yandan EDS analizlerinde ortaya çıkan bu bileşiklere XRD analizlerinde rastlanmamıştır. **Şekil 7.14**'te verilen CSZ-0.03Fe seramiğinin kesitinden alınan EDS analizlerinde bu tür bileşiklerin görülmemesi kalsiyum ferrit bileşiklerinin sadece yüzeyde meydana geldiğini, fakat seramiğin tüm hacmine dağılmış durumda olmadığını göstermektedir. Dolayısıyla, sadece yüzeyde meydana gelmiş kalsiyum ferrit bileşiklerinin XRD'nin tespit edebilme limitinin altında kalacak kadar az bir miktarda olduğu söylenebilir.

CSZ-0.02 Fe - 1400

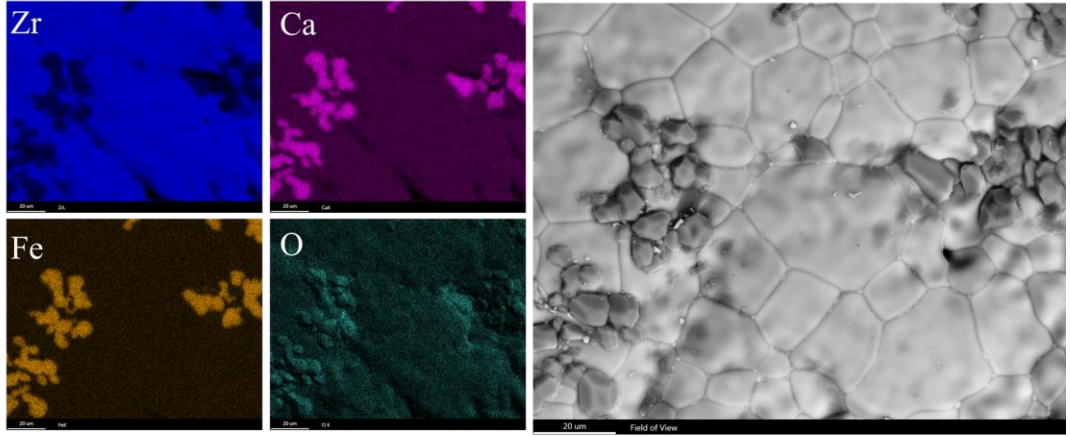


CSZ-0.02 Fe – 700-100 saat

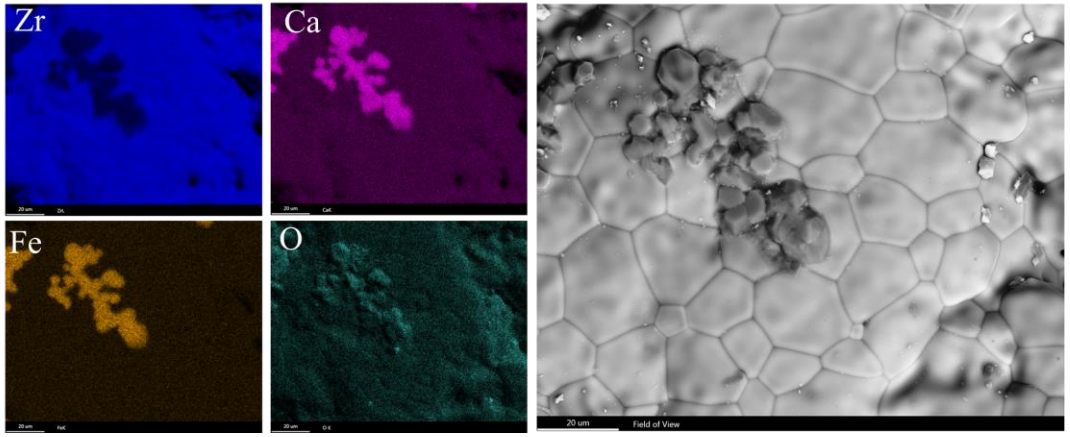


Şekil 7.12: CSZ-0.02Fe pelet numunesinin SEM-EDS görüntüleri.

CSZ-0.03 Fe - 1400

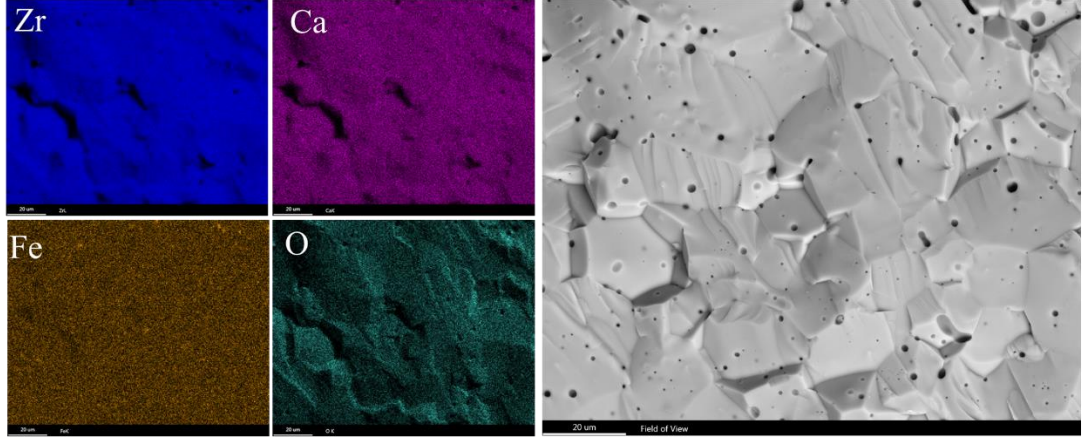


CSZ-0.03 Fe – 700-100 saat

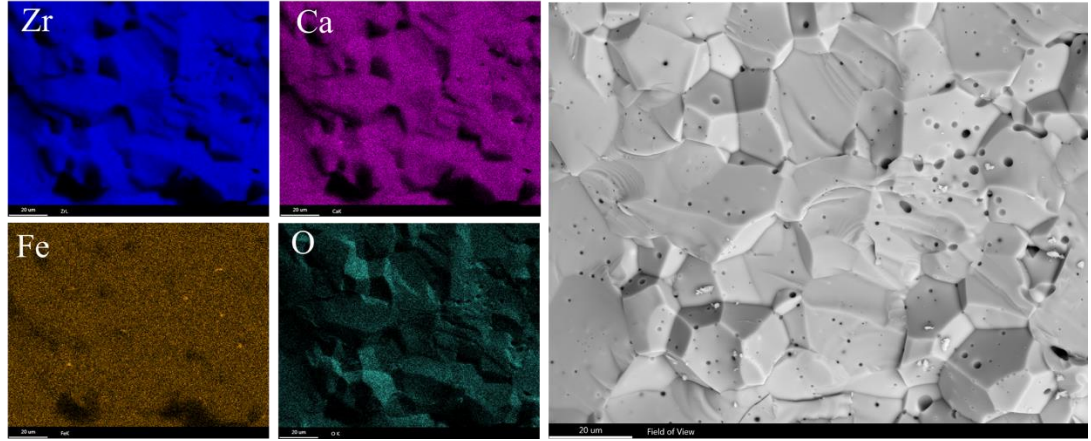


Şekil 7.13: CSZ-0.03Fe pelet numunesinin SEM-EDS görüntüleri.

CSZ-0.03 Fe – 1400 - kesit



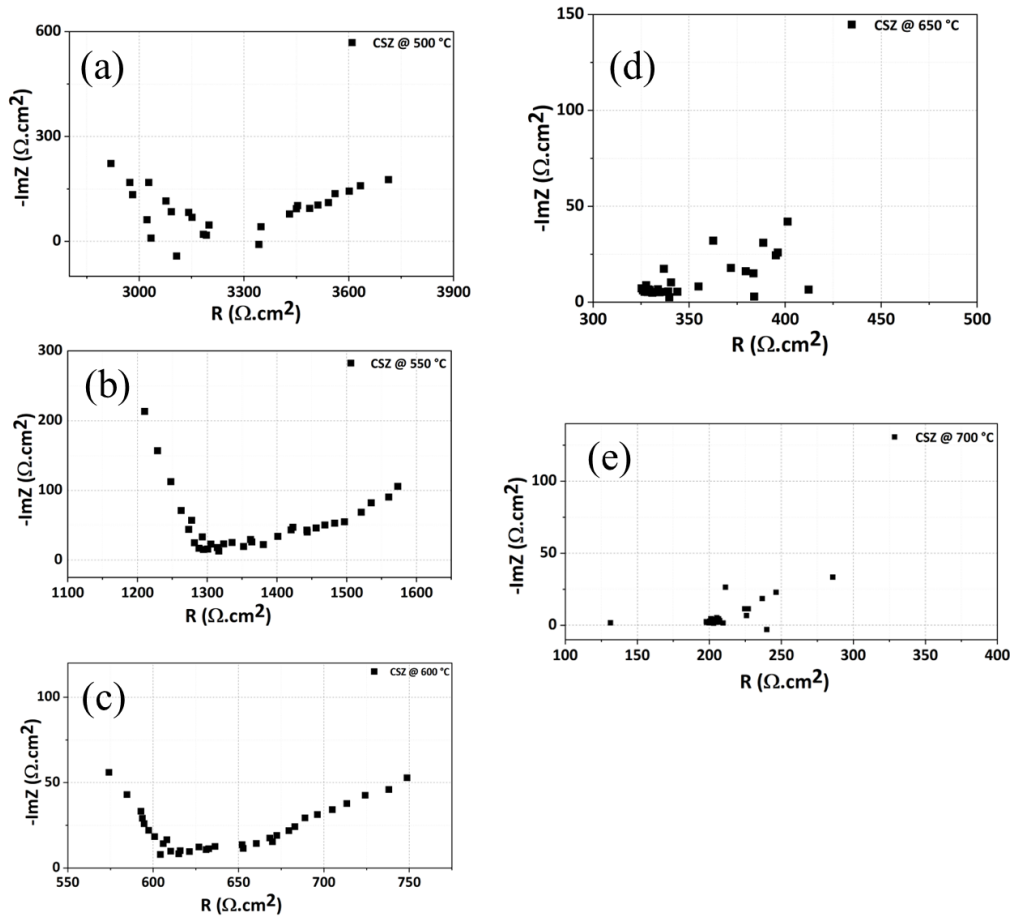
CSZ-0.03 Fe – 700-100 saat - kesit



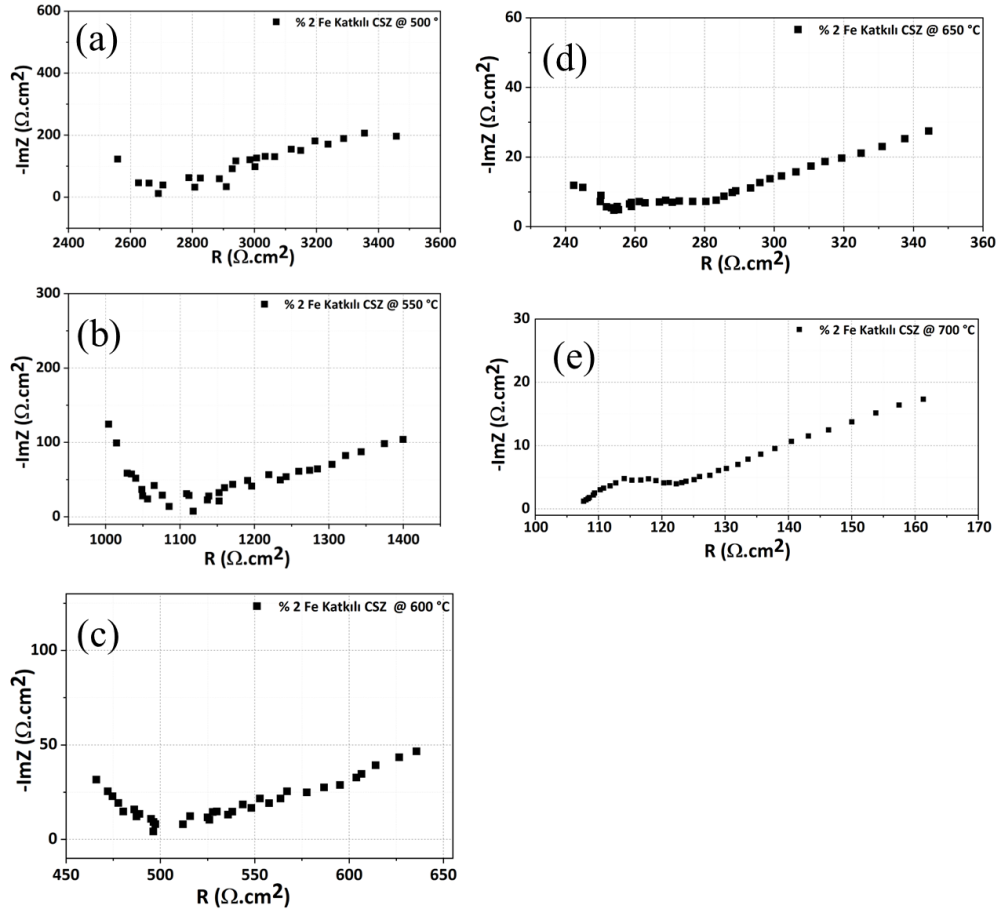
Şekil 7.14: CSZ-0.03Fe pelet numunesinin kesitinden alınan SEM-EDS görüntüleri.

7.3. Elektriksel Analiz Sonuçları

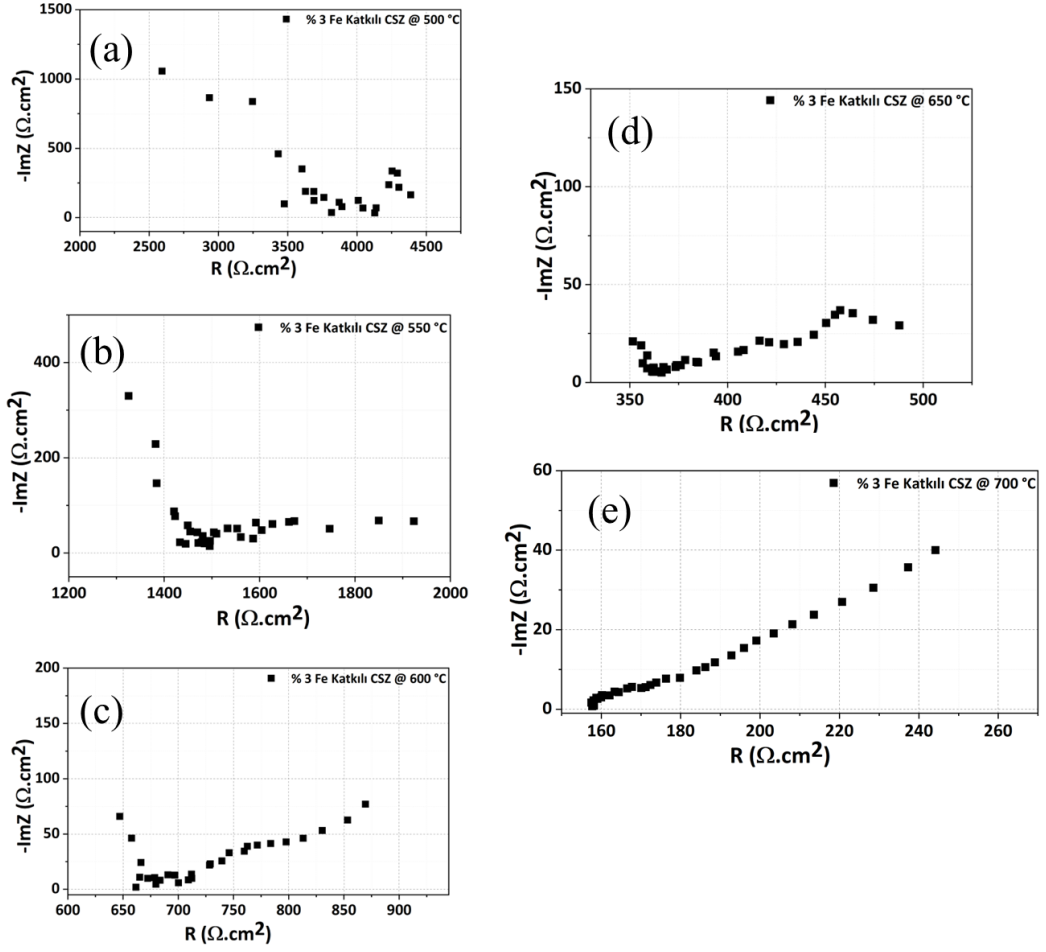
1400°C'de sinterlenen CSZ, CSZ-0.02Fe ve CSZ-0.03Fe seramiklerinin elektriksel iletkenliklerini belirlemek için Ag kontakları kullanılarak 500-700°C sıcaklık aralığında EIS ölçümleri yapılmıştır. Şekiller 7.15, 7.16 ve 7.17'de bu ölçümlerden elde edilmiş empedans verileri Nyquist formunda gösterilmiştir. Tüm numunelerde sıcaklık arttıkça elektrolit dirençleri ve elektrot polarizasyonu düşmüştür.



Şekil 7.15: 1400°C'de sinterlenen CSZ pelet numunesinin 500-700°C sıcaklık aralığında toplanan empedans verileri.



Şekil 7.16:1400°C'de sinterlenen CSZ-0.02Fe pelet numunesinin 500-700°C sıcaklık aralığında toplanan empedans verileri.

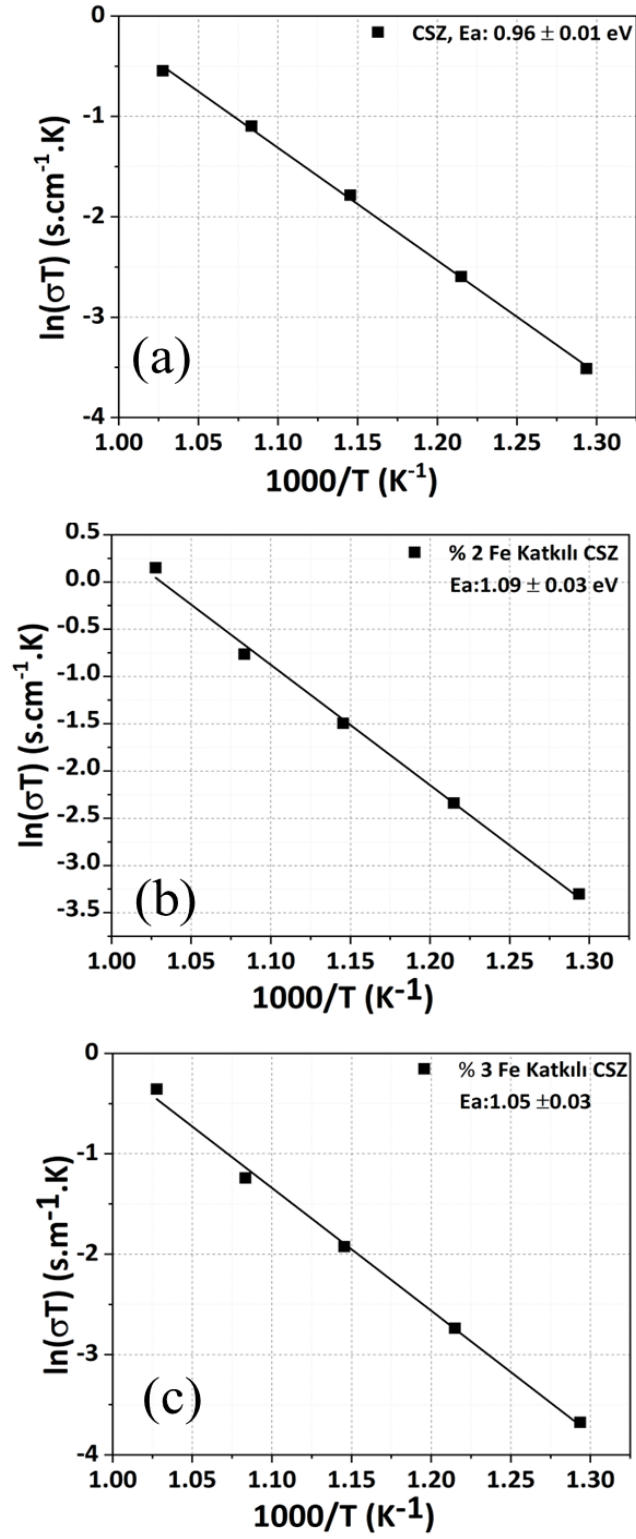


Şekil 7.17: 1400°C'de sinterlenen CSZ-0.03Fe pelet numunesinin 500-700°C sıcaklık aralığında toplanan empedans verileri.

500-700°C sıcaklık aralığında toplanan omik direnç verileri ve denklem 6.2 kullanılarak CSZ, CSZ-0.02Fe ve CSZ-0.03Fe seramiklerinin elektriksel iletkenlik değerleri hesaplanmıştır ve bu değerlerin sıcaklığa bağlı değişimleri **Şekil 7.18**'de verilmiştir. Denklem 7.1'de gösterilen Arrhenius tipi elektriksel iletkenlik formülü ile numunelerin aktivasyon enerjileri bulunmuştur.

$$\sigma T = \sigma_0 \exp (-E_a/kT) \quad (7.1)$$

Burada E_a : aktivasyon enerjisi, k : Boltzmann sabiti, T : sıcaklık, σ_0 : eksponansiyel önü faktörü olarak tanımlanır. Numunelerin 700°C'deki elektriksel iletkenlikleri ve ilgili aktivasyon enerjileri **Tablo 7.1**'de verilmiştir.



Şekil 7.18: 500-700°C sıcaklık aralığında CSZ, CSZ-0.02Fe ve CSZ-0.03Fe seramiklerinin iletkenliğinin sıcaklığa bağlı değişimi.

Tablo 7.1: Bu çalışmadaki numunelerin 700°C’deki elektriksel iletkenlikleri ve ilgili aktivasyon enerjileri.

	σ (S/cm)	E_a (eV)	Referans
CSZ-0.02Fe	$1,19 \times 10^{-3}$	1.09 eV	
CSZ-0.03Fe	$0,71 \times 10^{-3}$	1.05 eV	
CSZ	$0,59 \times 10^{-3}$ $1,61 \times 10^{-3}$	0,96 eV	[89]
YSZ	3×10^{-2} $1,8 \times 10^{-2}$ $1,2 \times 10^{-2}$ $8,4 \times 10^{-3}$ $6,21 \times 10^{-3}$ $5,5 \times 10^{-3}$ $3,7 \times 10^{-3}$	1.12 eV	[102] [105] [104] [101] [100] [103] [106]

Literatürde benzer CaO katkı oranına sahip CSZ elektrolitler üzerine yapılan çalışmalarda 700°C’de en yüksek $1,6 \times 10^{-3}$ S.cm⁻¹ civarı elektriksel iletkenlik değeri elde edilmiştir [89]. Bu tez kapsamında yapılan çalışmada üretilen CSZ, bu değerden kısmen daha düşük elektriksel iletkenlik göstermiştir ($0,59 \times 10^{-3}$ S.cm⁻¹). Bunun sebebi, bu çalışmadaki CSZ’nin yeteri kadar yüksek sıcaklıkta sinterlenmemesi ve dolayısıyla tamamen yoğunlaşmamasıdır. Görüldüğü üzere Fe₂O₃ katkı oranı molce %2 olduğunda CSZ’den daha yüksek elektriksel iletkenlik elde edilmiştir ($1,19 \times 10^{-3}$ S.cm⁻¹). Bunun iki sebebi olabilir: i) +3 değerlikli Fe, Zr ile yer değiştirdiğinde negatif efektif yük üretmesi ve bunun da pozitif yüklü oksijen boşlukları meydana getirerek iyonik iletkenliği arttırması, ii) Fe katkısının aynı sinterleme sıcaklığında CSZ’ye göre daha yoğun seramikler üretmesi.

Fe₂O₃ katkısı molce % 3’e çıkarıldığında elektriksel iletkenlik halen CSZ’den yüksek olsa da, CSZ-0.02Fe’den düşüktür. Bunun sebebi de XRD ve SEM-EDS analizleri sonucu kübik faza ek olarak tespit edilen monoklinik ZrO₂ ve kalsiyum ferrit fazlarının da bulunmasıdır. Sonuç olarak, CSZ’ye molce %2 Fe₂O₃ katkısının optimum sonuçlar verdiği görülmektedir. Bu numunelerden elde edilen elektriksel iletkenlik sonuçları, YSZ’nin yaklaşık %20’si kadardır [100]-[106].

8. GENEL SONUÇLAR

Bu çalışmada tedarik riski yüksek olan Y_2O_3 yerine, tedarik riski düşük olan CaO ve Fe_2O_3 katkılamalarıyla ZrO_2 'nin kübik fazda kararlılaştırılması ve katı oksit hücre elektroliti uygulaması için değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Pechini yöntemi ile sentezlenen molce %15 CaO (CSZ), %15 CaO + % 1 Fe_2O_3 (CSZ-0.01 Fe), %15 CaO + % 2 Fe_2O_3 (CSZ-0.02 Fe) ve %15 CaO + % 3 Fe_2O_3 (CSZ-0.03 Fe) tozları kalsine edilmiş ve daha sonra preslenerek yoğunlaşma için yüksek sıcaklıkta sinterlenmiştir. Üretilen bu numunelerin kristal yapı ve mikroyapı ile birlikte elektriksel özellikleri analiz edilmiş ve birbirleriyle karşılaştırılmıştır.

Gerçekleştirilen kristal yapı analiz sonuçlarına göre tüm numunelerin 700°C'de kalsine edildikten sonra kübik kristal yapıda olduğu belirlenmiştir. Fakat 1400°C'de sinterleme ve uzun süreli çalışma sıcaklığına maruz kalma sonrası CSZ'de ortorombik yapı, CSZ-0.03Fe'de ise monoklinik faza rastlanmıştır. Buna ek olarak yapılan SEM-EDS analizleri sonucunda bu numunenin yüzeylerinde Ca ve Fe içeren fazlar gözlemlenmiş, bunların da kalsiyum ferrit olduğu sonucuna varılmıştır. Buna karşın CSZ-0.02Fe pelet numunesinde tüm ısı işlemler sonrasında ikincil bir faz ve safsızlık meydana gelmemiştir.

Mikroyapı analiz sonuçlarına göre 1400°C'de ısı işlem sonrası CSZ-0.02Fe ve CSZ-0.03Fe peletleri yüksek yoğunluğa sahipken CSZ'nin tam olarak yoğunlaşmadığı ve mikroyapısında birbiriyle bağlantılı gözenekler barındırdığı gözlemlenmiştir. Dolayısıyla Fe_2O_3 katkısının sinterlemeyi kolaylaştırdığı sonucuna varılmıştır.

Üretilen elektrolit malzemelerin 500-700°C sıcaklık aralığında elektriksel iletkenlik ölçümleri hava ortamında gerçekleştirilmiştir. CSZ, CSZ-0.02Fe ve CSZ-0.03Fe elektrolitleri sırasıyla 0,96, 1,09 ve 1,05 eV aktivasyon enerjilerine bağlı olarak sıcaklık arttıkça eksponansiyel olarak artan elektriksel iletkenlik davranışı göstermiştir. 700°C'de CSZ-0.02Fe'nin iletkenlik değerinin CSZ'nin iletkenlik değerinin yaklaşık 2 katı olduğu tespit edilmiştir.

CSZ-0.03Fe'de ise, yukarıda belirtilen istenmeyen fazların oluşumu sebebiyle daha düşük elektriksel iletkenlik elde edilmiştir. Dolayısıyla optimum miktardaki Fe_2O_3 katkısının CaO ile kararlılaştırılmış ZrO_2 'nin elektriksel iletkenliğini arttırdığı sonucuna varılmıştır.

Sonuç olarak bu tez kapsamında yürütölen çalışmada belirlenen hedeflerle uyumlu veriler elde edilmiştir. Ulaşılan sonuçlara göre tedarik riski dşöök elementler olan Ca ve Fe katkılı ZrO_2 seramiklerinde kararlı bir kübik kristal yapısı elde edilmiştir. Bununla birlikte iletkenliği çalışma sıcaklığında 8YSZ ile kıyaslanabilir düzeyde olan elektrolit malzemeler üretilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] TUIK, (2020), Sera Gazı Emisyon İstatistikleri, 1990-2018, Türkiye İstatistik Kurumu.
- [2] Singhal S. C. H., Yokokawa H., (2001), Solid Oxide Fuel Cells VII: Proceedings of the Seventh International Symposium, Tsukuba, Japan, June.
- [3] Royal Society of Chemistry, (2023), <https://www.rsc.org/periodic-table/>, (Erişim Tarihi: 25/09/2023).
- [4] Singhal S. C., (2000), “Science and technology of solid-oxide fuel cells”, MRS bulletin, 25(3), 16-21.
- [5] Winkler W., (2003), “Thermodynamics, in Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals and Applications”, Kendall K., Singhal S. (Eds.), Elsevier, 3, 53-82.
- [6] Yamamoto O., (2000), “Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects”, Electrochimica Acta, 45(15-16), 2423-2435.
- [7] Boudghene Stambouli A., Traversa E., (2002), “Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy”, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 6, 433-455.
- [8] Juhl M., Primdahl S., Manon C., Mogensen M., (1996), “Performance/structure correlation for composite SOFC cathodes”, Journal of Power Sources, 61(1-2), 173-181.
- [9] Shaheen K., Shah Z., Gulab H., Hanif M. B., Faisal S., Suo H., (2020), “Metal oxide nanocomposites as anode and cathode for low temperature solid oxide fuel cell”, Solid State Sciences, 102, 106162.
- [10] Nguyen Q.M., (1993), “Ceramic Fuel Cells”, Journal of the American Ceramic Society, 76(3), 563–88.
- [11] Sun C., Hui R., Roller J., (2010), “Cathode materials for solid oxide fuel cells: a review”, Journal of Solid State Electrochemistry, 14, 1125-1144.
- [12] Adler S. B., Lane J. A., Steele B. C. H., (1996), “Electrode kinetics of porous mixed-conducting oxygen electrodes”, Journal of the electrochemical society, 143(11), 3554.
- [13] Dwivedi S., (2020), “Solid oxide fuel cell: Materials for anode, cathode and electrolyte”, Int. J. Hydrogen Energy, 45, 23988–24013.
- [14] Mogensen M., Jensen K. V., Jørgensen M. J., Primdahl S., (2002), “Progress in understanding SOFC electrodes”, Solid State Ionics, 150(1-2), 123-129.

- [15] Wang F., Lyu Y., Chu D., Jin Z., Zhang G., Wang D., (2019), "The electrolyte materials for SOFCs of low-intermediate temperature", *Materials Science and Technology*, 35(13), 1551-1562.
- [16] Hossain S., Abdalla A. M., Jamain S. N. B., Zaini J. H., Azad A. K., (2017), "A review on proton conducting electrolytes for clean energy and intermediate temperature-solid oxide fuel cells", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79, 750-764.
- [17] Lefebvre-Joud F., Gauthier G., Mougin J., (2009), "Current status of proton-conducting solid oxide fuel cells development", *Journal of Applied Electrochemistry*, 39, 535-543.
- [18] Shao Z., Tadé M. O., (2016), "Intermediate-temperature solid oxide fuel cells", *Chem. Soc. Rev*, 37, 1568.
- [19] Mojaver P., Chitsaz A., Sadeghi M., Khalilarya S., (2020), "Comprehensive comparison of SOFCs with proton-conducting electrolyte and oxygen ion-conducting electrolyte: Thermoeconomic analysis and multi-objective optimization", *Energy conversion and management*, 205, 112455.
- [20] Wu H., Zhu X., (2016), "Perovskite oxide nanocrystals-synthesis, Characterization, functionalization, and novel applications", Pan L., Zhu G., Eds, 153-183.
- [21] Nowick A. S., Du Y., (1995), "High-temperature protonic conductors with perovskite-related structures", *Solid State Ionics*, 77, 137-146.
- [22] Bi L., Fang S., Tao Z., Zhang S., Peng R., Liu W., (2009), "Influence of anode pore forming additives on the densification of supported $\text{BaCe}_{0.7}\text{Ta}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte membranes based on a solid state reaction", *Journal of the European Ceramic Society*, 29(12), 2567-2573.
- [23] Exner J., Nazarenus T., Kita J., Moos R., (2020), "Dense Y-doped ion conducting perovskite films of BaZrO_3 , BaSnO_3 , and BaCeO_3 for SOFC applications produced by powder aerosol deposition at room temperature", *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(16), 10000-10016.
- [24] Zhang Z., Chen L., Li Q., Song T., Su J., Cai B., He H., (2018), "High performance In, Ta and Y-doped BaCeO_3 electrolyte membrane for proton-conducting solid oxide fuel cells", *Solid State Ionics*, 323, 25-31.
- [25] Rashid N. L. R. M., Samat A. A., Jais A. A., Somalu M. R., Muchtar A., Baharuddin N. A., Isahak W. N. R. W., (2019), "Review on zirconate-cerate-based electrolytes for proton-conducting solid oxide fuel cell", *Ceramics International*, 45(6), 6605-6615.
- [26] 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.

- [27] Yahiro H., Eguchi K., Arai H., (1989), “Electrical properties and reducibilities of ceria-rare earth oxide systems and their application to solid oxide fuel cell”, Solid State Ionics, 36(1-2), 71-75.
- [28] Eguchi K., Setoguchi T., Inoue T., Arai H., (1992), “Electrical properties of ceria-based oxides and their application to solid oxide fuel cells”, Solid State Ionics, 52(1-3), 165-172.
- [29] Ali S. M., Anwar M., Abdalla A. M., Somalu M. R., Muchtar A., (2017), “Ce_{0.80}Sm_{0.10}Ba_{0.05}Er_{0.05}O_{2-δ} multi-doped ceria electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells”, Ceramics International, 43(1), 1265-1271.
- [30] Rafique A., Raza R., Arifin N. A., Ullah M. K., Ali A., Steinberger-Wilckens R., (2018), “Electrochemical and thermal characterization of doped ceria electrolyte with lanthanum and zirconium”, Ceramics International, 44(6), 6493-6499.
- [31] Ju J. W., Huan D. M., Zhang Y. X., Xia C. R., Cui G. L., (2018), “Ionic conductivity of infiltrated Ln (Ln= Gd, Sm, Y)-doped ceria”, Rare Metals, 37, 734-742.
- [32] Anjaneya K. C., Singh M. P., (2017), “Synthesis and properties of gadolinium doped ceria electrolyte for IT-SOFCs by EDTA-citrate complexing method”, Journal of Alloys and Compounds, 695, 871-876.
- [33] Venkataramana K., Madhuri C., Reddy Y. S., Bhikshamaiah G., Reddy C. V., (2017), “Structural, electrical and thermal expansion studies of tri-doped ceria electrolyte materials for IT-SOFCs”, Journal of Alloys and Compounds, 719, 97-107.
- [34] Atkinson A., (2017), “Solid oxide fuel cell electrolytes—factors influencing lifetime”, In Solid Oxide Fuel Cell Lifetime and Reliability, 19-35, Academic Press.
- [35] Kaur G. (Ed.), (2019), “Intermediate temperature solid oxide fuel cells: electrolytes, electrodes and interconnects”, Elsevier.
- [36] 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.
- [37] Berezovsky J., Liu H. K., Dou S. X., (1993), “Conductivity and microstructure of bismuth oxide-based electrolytes with enhanced stability”, Solid State Ionics, 66(3-4), 201-206.
- [38] Shuk P., Wiemhöfer H. D., Göpel W., (1997), “Electronic Properties of Bi₂O₃ Based Solid Electrolytes”, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 623(1-6), 892-896.

- [39] Jiang N., Wachsman E. D., Jung S. H., (2002), "A higher conductivity Bi_2O_3 -based electrolyte", *Solid State Ionics*, 150(3-4), 347-353.
- [40] Orlova E. I., Kharitonova E. P., Gorshkov N. V., Goffman V. G., Voronkova V. I., (2017), "Phase formation and electrical properties of Bi_2O_3 -based compounds in the Bi_2O_3 - La_2O_3 - MoO_3 system", *Solid State Ionics*, 302, 158-164.
- [41] Yaremchenko A. A., Kharton V. V., Naumovich E. N., Tonoyan A. A., (2000), "Stability of δ - Bi_2O_3 -based solid electrolytes", *Materials research bulletin*, 35(4), 515-520.
- [42] 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.
- [43] Mahato N., Banerjee A., Gupta A., Omar S., Balani K., (2015), "Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review", *Progress in Materials Science*, 72, 141-337.
- [44] Fergus J. W., (2006), "Electrolytes for solid oxide fuel cells", *Journal of power sources*, 162(1), 30-40.
- [45] Kroger F., Vink H. J., (1965), "Solid State Physics", ed. Seitz F., Turnbull D., 1st Edition, Academic Press, New York.
- [46] Vágner P., Guhlke C., Miloš V., Müller R., Fuhrmann J., (2019), "A continuum model for yttria-stabilized zirconia incorporating triple phase boundary, lattice structure and immobile oxide ions", *Journal of solid state electrochemistry*, 23, 2907-2926.
- [47] Subbarao E. (Ed.), (2012), "Solid electrolytes and their applications", Springer Science & Business Media.
- [48] Badwal S. P. S., (1992), "Zirconia-based solid electrolytes: microstructure, stability and ionic conductivity", *Solid State Ionics*, 52(1-3), 23-32.
- [49] Navrotsky A., (2005), "Thermochemical insights into refractory ceramic materials based on oxides with large tetravalent cations", *Journal of Materials Chemistry*, 15(19), 1883-1890.
- [50] Ho S. M., (1982), "On the structural chemistry of zirconium oxide", *Materials science and engineering*, 54(1), 23-29.
- [51] Yamamoto O., Arachi Y., Sakai H., Takeda Y., Imanishi N., Mizutani Y., Nakamura Y., (1998), "Zirconia based oxide ion conductors for solid oxide fuel cells", *Ionics*, 4, 403-408.
- [52] Lee D., Lee I., Jeon Y., Song R., (2005), "Characterization of scandia stabilized zirconia prepared by glycine nitrate process and its performance as the electrolyte for IT-SOFC", *Solid State Ionics*, 176(11-12), 1021-1025.

- [53] Shahsavari E., Jafari M., Yadollahi Farsani F., Ekraminezhad N., Ranjbar M., Salamati H., (2022), "Fabrication of YSZ electrolyte layers using thermally assisted slurry spin coating method for IT-SOFC application", *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 153(2), 183-192.
- [54] Goff J. P., Hayes W., Hull S., Hutchings M. T., Clausen K. N., (1999), "Defect structure of yttria-stabilized zirconia and its influence on the ionic conductivity at elevated temperatures", *Physical Review B*, 59(22), 14202.
- [55] Christensen A., Carter E. A., (1998), "First-principles study of the surfaces of zirconia", *Physical Review B*, 58(12), 8050.
- [56] Arshad M. S., Yangkou Mbianda X., Ali I., Wanbing G., Kamal T., Kauhaniemi K., Yasin G., (2023), "Advances and perspectives on solid oxide fuel cells: From Nanotechnology to power electronics devices", *Energy Technology*, 11(12), 2300452.
- [57] Kumar Sharma D., Filipponi M., Di Schino A., Rossi F., Castaldi J., (2019), "Corrosion behaviour of high temperature fuel cells: Issues for materials selection", *Metalurgija*, 58(3-4), 347-351.
- [58] Jung G. B., Chang C. T., Yeh C. C., Nguyen X. V., Chan S. H., Lin C. Y., Kao I. C., (2016), "Study of reversible solid oxide fuel cell with different oxygen electrode materials", *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(46), 21802-21811.
- [59] Jacobson A. J., (2010), "Materials for solid oxide fuel cells", *Chemistry of Materials*, 22(3), 660-674.
- [60] Tsai T., Barnett S. A., (1997), "Effect of LSM-YSZ cathode on thin-electrolyte solid oxide fuel cell performance", *Solid State Ionics*, 93(3-4), 207-217.
- [61] Liu Y. L., Hagen A., Barfod R., Chen M., Wang H. J., Poulsen F. W., Hendriksen P. V., (2009), "Microstructural studies on degradation of interface between LSM-YSZ cathode and YSZ electrolyte in SOFCs", *Solid State Ionics*, 180(23-25), 1298-1304.
- [62] Duan Z., Yang M., Yan A., Hou Z., Dong Y., Chong Y., Yang W., (2006), "Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} as a cathode for IT-SOFCs with a GDC interlayer", *Journal of power sources*, 160(1), 57-64.
- [63] Kim W. H., Song H. S., Moon J., Lee H. W., (2006), "Intermediate temperature solid oxide fuel cell using (La,Sr)(Co,Fe)O₃-based cathodes", *Solid State Ionics*, 177(35-36), 3211-3216.
- [64] Wachsman E., Ishihara T., Kilner J., (2014), "Low-temperature solid-oxide fuel cells", *MRS Bull.*, 39, 773-779.

- [65] Zhu G., Fang X., Xia C., Liu X., (2005), "Preparation and electrical properties of $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ using a glycine nitrate process", *Ceramics international*, 31(1), 115-119.
- [66] Fan L., Zhu B., Su P.C., He C., (2018), "Nanomaterials and technologies for low temperature solid oxide fuel cells: Recent advances, challenges and opportunities", *Nano Energy*, 45, 148–176.
- [67] Xia C., Rauch W., Chen F., Liu M., (2002), " $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ cathodes for low-temperature SOFCs", *Solid State Ion.*, 149, 11–19.
- [68] Song J. H., Jung M. G., Park H. W., Lim H. T., (2013), "The effect of fabrication conditions for GDC buffer layer on electrochemical performance of solid oxide fuel cells", *Nano-Micro Letters*, 5, 151-158.
- [69] 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.
- [70] Simner S. P., Anderson M. D., Engelhard M. H., Stevenson J. W., (2006), "Degradation Mechanisms of La–Sr–Co–Fe– O_3 SOFC Cathodes", *Electrochemical and Solid-State Letters*, 9(10), A478.
- [71] Zhang Y., Knibbe R., Sunarso J., Zhong Y., Zhou W., Shao Z., Zhu Z., (2017), "Recent progress on advanced materials for solid-oxide fuel cells operating below 500°C", *Advanced Materials*, 29(48), 1700132.
- [72] Zhou W., Ran R., Shao Z., (2009), "Progress in understanding and development of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ -based cathodes for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells: a review", *Journal of Power Sources*, 192(2), 231-246.
- [73] Kim J. H., Prado F., Manthiram A., (2008), "Characterization of $\text{GdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($0 \leq x \leq 1.0$) Double Perovskites as Cathodes for Solid Oxide Fuel Cells", *Journal of the Electrochemical Society*, 155(10), B1023.
- [74] Zhang K., Ge L., Ran R., Shao Z., Liu S., (2008), "Synthesis, characterization and evaluation of cation-ordered $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ as materials of oxygen permeation membranes and cathodes of SOFCs", *Acta Materialia*, 56(17), 4876-4889.
- [75] Afzal M., Raza R., Du S., Lima R.B., Zhu B., (2015), "Synthesis of $\text{Ba}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ composite material as novel catalytic cathode for ceria-carbonate electrolyte fuel cells", *Electrochim. Acta*, 178, 385–391.
- [76] Niu Y., Liang F., Zhou W., Sunarso J., Zhu Z., Shao Z. A., (2011), "Three-dimensional highly interconnected composite oxygen reduction reaction electrocatalyst prepared from a core-shell precursor", *ChemSusChem*, 4, 1582–1586.

- [77] Kharton V. V., Marques F. M. B., Atkinson A., (2004), “Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review”, *Solid State Ionics*, 174(1-4), 135-149.
- [78] Zhigachev A. O., Rodaev V. V., Zhigacheva D. V., Lyskov N. V., Shchukina M. A., (2021), “Doping of scandia-stabilized zirconia electrolytes for intermediate-temperature solid oxide fuel cell: A review”, *Ceramics International*, 47(23), 32490-32504.
- [79] Singhal S. C., Kendall K. (Eds.), (2003), “High-temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design and applications”, Elsevier.
- [80] Yildiz E., Yilmaz S., Turkoglu O., (2016), “The production and characterization of ytterbium-stabilized zirconia films for SOFC applications”, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 13(1), 100-107.
- [81] Suresh M. B., Johnson R., (2012), “Structural and electrical properties of co-doped zirconia electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cell application”, *International journal of energy research*, 36(14), 1291-1297.
- [82] Li Y., Tang Z.L., Zhang Z.T., Gong J.H., (1999), “Electrical Conductivity of Zirconia Stabilized with Ytria and Calcia”, *Journal of Material Science Letter*, 18, 443-444.
- [83] Gong J.H., Li Y., Tang Z.L., Zhang Z.T., (2000), “Ionic Conductivity in the Ternary System $(\text{ZrO}_2)_{1-0.08x-0.12y}-(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08x}-(\text{CaO})_{0.12y}$ ”, *Journal of Material Science*, 35, 3547-3551.
- [84] Li Y., Gong J., Xie Y.S., Tang Z.L., Zhang Z.T., (2000), “Microstructural Dependence of Electrical Conductivity of $(\text{ZrO}_2)_{0.90}-(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.04}-(\text{CaO})_{0.06}$ Solid Electrolyte”, *Material Science and Engineering B*, 78, 140-144.
- [85] Rahmawati F., Prijamboedi B., Soepriyanto S., Ismunandar I., (2011), “Doping calcia and yttria into zirconia obtained from by product of tin concentrator to improve its ionic conductivity”, *J Math Fundam Sci*, 43(1), 9-18.
- [86] Jeon O. S., Park M. G., Song R. H., Ryu K. H., Na C. W., Shul Y. G., Lee J. G., (2022), “Effects of Fe_2O_3 doping on structural and electrical properties of 8 mol% yttria-stabilized zirconia electrolyte for solid oxide fuel cells”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 33(6), 3208-3214.
- [87] Yanchevskii O. Z., Pashkova E. V., Ivanitskii V. P., Belous A. G., (2012), “Mössbauer and X-ray diffraction studies of cubic $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.10-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$ solid solutions”, *Inorganic Materials*, 48, 607-612.
- [88] Hartmanová M., Machovič L., Koller A., Hanic F., Mišánik B., (1984), “Electrical conductivity and structure of CaO-stabilized zirconia doped with copper and iron”, *Solid state ionics*, 14(2), 93-105.

- [89] Liu T., Li J., Yi M., Mo Y., Wang X., Du H., Yin X., (2019), “Conductivity behavior of Fe, Ti singly and doubly doped CaO-ZrO₂”, *Journal of Alloys and Compounds*, 798, 431-437.
- [90] Devianto H., Nurdin I., Widiatmoko P., Prasetya K. A., Pradipta B., (2021), “Effects of Fe-Doped Electrolyte and Feed Flow Rate Evaluation in Home Made Solid Oxide Fuel Cell”, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 1143, 012007, Nisan.
- [91] Tana F., De Giglio E., Cometa S., D’Agostino A., Serafini A., Variola F., De Nardo L., (2020), Ca-doped zirconia mesoporous coatings for biomedical applications: a physicochemical and biological investigation”, *Journal of the European Ceramic Society*, 40(11), 3698-3706.
- [92] Nurbanasari M., Syarif D. G., Fahmy M. J., Irwan Y., Siswanto A., (2020), “Characterization of Calcia Stabilized Zirconia Synthesis for Solid Oxide Fuel Cell Electrolytes through Precipitation Method”, *International Journal of Engineering Research and Technology*, 13(12), 4011-4015.
- [93] Guo F., Xiao P., (2012), “Effect of Fe₂O₃ doping on sintering of yttria-stabilized zirconia”, *Journal of the European Ceramic Society*, 32(16), 4157-4164.
- [94] Belous A. G., Pashkova E. V., Kravchyk K. V., Ivanitskii V. P., V'yunov O. I., (2008), “Mössbauer and X-ray Diffraction Studies of Cubic Solid Solutions of the ZrO₂-Y₂O₃-Fe₂O₃ System”, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(10), 3914-3919.
- [95] Mehranjani A. S., Cumming D. J., Sinclair D. C., Rothman R. H., (2017), “Low-temperature co-sintering for fabrication of zirconia/ceria bi-layer electrolyte via tape casting using a Fe₂O₃ sintering aid”, *Journal of the European Ceramic Society*, 37(13), 3981-3993.
- [96] Cong L., Hanying L., Yuming H., Shiyong Z., Xiao W., Tengfei L., Xing Y., (2020), “Phase evolution and enhanced sinterability of cold sintered Fe₂O₃-doped 8YSZ”, *Ceramics International*, 46(9), 14217-14223.
- [97] Holz L., Macias J., Vitorino N., Fernandes A. J. S., Costa F. M., Almeida M. M., (2018), “Effect of Fe₂O₃ doping on colour and mechanical properties of Y-TZP ceramics”, *Ceramics International*, 44(15), 17962-17971.
- [98] Srisuwan A., Wattanasiriwech S., Wattanasiriwech D., Angkavattana P., “Effects of Fe₂O₃ addition on sintering and electrical properties of CGO.
- [99] Pikalova E. Y., Demina A. N., Demin A. K., Murashkina A. A., Sopernikov V. E., Esina N. O., (2007), “Effect of doping with Co₂O₃, TiO₂, Fe₂O₃, and Mn₂O₃ on the properties of Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ}”, *Inorganic Materials*, 43, 735-742.
- [100] Büyükgöz N. S., (2023), “Katı Oksit Yakıt Hücreleri İçin Bizmut Oksit İçeren Kompozit Elektrolitlerin Üretilmesi Ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi,

- [101] Brett D. J., Atkinson A., Brandon N. P., Skinner S. J., (2008), “Intermediate temperature solid oxide fuel cells”, *Chemical Society Reviews*, 37(8), 1568-1578.
- [102] Kilner J. A., Burriel M., (2014), “Materials for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells”, *Annual Review of Materials Research*, 44(1), 365-393.
- [103] Wachsman E. D., Lee K. T., (2011), “Lowering the temperature of solid oxide fuel cells”, *Science*, 334(6058), 935-939.
- [104] Steele B. C., Heinzel A., (2001), “Materials for fuel-cell Technologies”, *Nature*, 414(6861), 345-352.
- [105] Zhang J., Lenser C., Menzler N. H., Guillon, O., (2020), “Comparison of solid oxide fuel cell (SOFC) electrolyte materials for operation at 500 C”, *Solid State Ionics*, 344, 115138.
- [106] Singh P., (2017), “Electrical conductivity of YSZ-SDC composite solid electrolyte synthesized via glycine-nitrate method”, *Ceramics International*, 43(15), 11692-11698.

ÖZGEÇMİŞ

Melahat Mutlu

Yüksek Lisans

Gebze Teknik Üniversitesi / Kimya (Şubat 2022-Temmuz 2024)

İstanbul Teknik Üniversitesi / Kimya (Ağustos 2021- Şubat 2022)

İstanbul Üniversitesi / Fizik (Şubat 2021- Ağustos 2021)

Lisans

Yıldız Teknik Üniversitesi / Kimya (2015-2020)

TEZ ÇALIŞMASI KAPSAMINDA YAPILAN YAYINLAR

Mutlu M., Sezer M., Buyukaksoy A., (2024), “CaO ve Fe₂O₃ Katkılı ZrO₂ Seramiklerinin Katı Oksit Hücre Elektroliti Uygulaması için İncelenmesi”, Gebze Teknik Üniversitesi 8. Lisansüstü Araştırmalar Sempozyumu, Kocaeli,Türkiye, 31 Mayıs.