

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

**DÜŞÜK SICAKLIKTA ÇALIŞAN KATI OKSİT YAKIT  
HÜCRELERİ İÇİN Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> TEMELLİ KOMPOZİT İNCE FİLM  
KATOTLARININ GELİŞTİRİLMESİ**

**BÜŞRA AKTAŞ**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**FİZİK ANABİLİM DALI**

**GEBZE**

**2019**

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

**DÜŞÜK SICAKLIKTA ÇALIŞAN KATI**  
**OKSİT YAKIT HÜCRELERİ İÇİN Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**  
**TEMELLİ KOMPOZİT İNCE FİLM**  
**KATOTLARININ GELİŞTİRİLMESİ**

**BÜŞRA AKTAŞ**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**FİZİK ANABİLİM DALI**

**DANIŞMANI**  
**DR.ÖĞR. ÜYESİ ALİGÜL BÜYÜKAKSOY**

**GEBZE**

**2019**

**T.R.**

**GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY**

**GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES**

**DEVELOPMENT OF  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  BASED  
COMPOSITE THIN FILM CATHODES FOR  
LOW-TEMPERATURE SOLID OXIDE FUEL  
CELL**

**BÜŞRA AKTAŞ**

**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF**

**MASTER OF SCIENCE**

**DEPARTMENT OF PHYSICS**

**THESIS SUPERVISOR**

**ASSIST. PROF. DR. ALİGÜL BÜYÜKAKSOY**

**GEBZE**

**2019**

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 03/07/2019 tarih ve 2019/30 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 05/07/2019 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Büşra AKTAŞ'ın tez çalışması Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

**JÜRİ**

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Dr. Öğr. Üyesi Aligül BÜYÜKAKSOY

ÜYE

: Dr. Öğr. Üyesi Ali Şems AHSEN

ÜYE

: Doç. Dr. Meltem SEZEN

**ONAY**

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

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

## ÖZET

Katı Oksit Yakıt Hücreleri (KOYHlar), bünyesinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlarla yakıttan doğrudan elektrik üreten bir dönüşüm aygıtıdır. Çeşitli gazları yakıt olarak kullanabilmesi, sessiz çalışması, çevre dostu olması (i.e., hidrojen kullanımında reaksiyon sonucu yan ürün olarak yalnızca su oluşur) ve %80'e yakın verimle çalışması nedeniyle enerji alanındaki araştırma-geliştirme çalışmalarında ümit vaat edici bir konu haline gelmiştir.

Yüksek çalışma sıcaklıklarında (800-1000°C), KOYH bileşenlerinde zamanla mikroyapısal ve kimyasal bozunmalar ve dolayısıyla performans düşüşleri gözlemlenir. Bu problemin çözümü için KOYHlar'ın çalışma sıcaklıklarının  $\leq 650^\circ\text{C}$  düşürülmesi gerekmektedir. Fakat düşük KOYH çalışma sıcaklıkları elektrotlarda yavaş elektrokimyasal tepkimeye ve bunun sonucunda bu bileşenlerin yüksek direnç göstermesine yol açar. Bu nedenle yeni elektrot malzemelerinin ve/veya uzun üçlü faz sınırına (elektrokatalizör-iyonik iletken-gaz fazlarının kesiştiği sınır) sahip yeni mikro-yapıların geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu tez çalışması hem yeni malzemelerin hem de yeni üretim yöntemlerinin geliştirilmesi yaklaşımlarını birleştiren bir araştırma sunmaktadır. KOYH katotlarında sıklıkla elektro-katalizör olarak kullanılan  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  (LSM) ve  $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$  (LCM),  $\text{Y}_2\text{O}_3$  katkılı  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (YDB) ile birlikte kompozit formda katot olarak kullanılmıştır. Literatürde nadiren kullanılan LSM-YDB ve LCM-YDB kompozitleri, literatürde ilk defa, polimerik çözelti yöntemi kullanılarak ince filmler halinde üretilmiştir. Bu yöntem, katyonların moleküler seviyede karışmasına olanak sağlayarak ve yüksek sıcaklıklarda ısıl işleme ihtiyaç duymayarak nanokompozit yapıda, uzun üçlü faz sınırına sahip katotların üretilmesine olanak vermiştir.

Polimerik çözelti yöntemi ile üretilen LSM-YDB ve LCM-YDB nanokompozit ince filmlerinin kristalleşme davranışı x-ışınları kırınımı (XRD), diferansiyel termal ve termogravimetrik (DTA-TGA) analizler ile tespit edilmiştir. İnce film elektrotların mikroyapısal evrimi taramalı elektron mikroskobu (SEM), elektrokimyasal aktiviteleri ise elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri ile gerçekleştirilmiştir.

**Anahtar Kelimeler: Katı oksit yakıt hücresi, ince film elektrot, bizmut oksit, empedans spektroskopisi.**

## SUMMARY

Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) are energy conversion devices that generate electricity directly from the fuel through electrochemical reactions. They have become a promising research topic in the energy field due to its fuel flexibility, quiet operation, environmentally friendliness and efficiencies reaching 80%.

Upon long-term operation at 800-1000°C microstructural and chemical degradations take place at the SOFC electrodes, leading to performance loss. To overcome this issue, the operating temperatures of SOFCs must be lowered down to  $\leq 600^\circ\text{C}$ . However, low operating temperatures lead to slow electrochemical reaction in the electrodes that hence resistance of these components. Development of electrode materials and/or new microstructures with long triple phase boundaries are required.

This thesis presents an approach that combines the development of both new materials and new fabrication methods.  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  (LSM) and  $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$  (LCM), which are frequently used as electrocatalyst in SOFC, have been used with  $\text{Y}_2\text{O}_3$  doped  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (YDB), forming rarely used LSM-YDB and LCM-YDB cathodes. These composites were produced in the form of thin films by mixing the polymeric precursors of LSM or LCM with that of YDB. This method provides the mixing of cations in molecular level and allows low heat treatment temperatures, which enable the production of nano-structured cathodes with long triple phase boundaries.

The crystallization of LSM-YDB and LCM-YDB nanocomposites produced by polymeric solution method were studied by x-ray diffraction and differential thermal and thermogravimetric analyses. The microstructural evolution of these electrodes were investigated by scanning electron microscopy, while thier electrochemical activities were determined by electrochemical impedance spectroscopy.

**Key Words: Solid oxide fuel cell, thin film electrode, bismuth oxide, electrochemical impedance spectroscopy.**

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca akademik kariyerimde bana yol gösteren, her konuda ilgisini ve desteğini esirgemeyip yardımcı olan değerli danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Aligül BÜYÜKAKSOY'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez savunmama katılımlarından dolayı Dr. Öğr. Üyesi Ali Şems AHSEN'e ve Doç. Dr. Meltem SEZEN'e teşekkür ederim.

Çalışmamın her aşamasında yanımda olan ve her konuda desteklerini gördüğüm sevgili lisans, yüksek lisans, laboratuvar arkadaşlarıma ve diğer arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Tez kapsamında yapılan deneysel ölçümlerimde yardımcı olan Sayın Prof.Dr. Cleva Ow-Yang'a, Ahmet NAZIM'a, Adem ŞEN'e teşekkür ederim.

Son olarak beni yetiştiren, bana destek olan çok değerli ailem; babam İHSAN'a, annem FİLİZ'e ve kardeşim AYŞE BEYZA'ya benim için yaptıkları tüm fedakarlıklar için sonsuz teşekkür ederim.

Bu çalışmayı 217M031 nolu proje kapsamında destekleyen TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER

ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xv
1. GÜNÜMÜZDEKİ ENERJİ SORUNU VE MUHTEMEL ÇÖZÜM	1
2. YAKIT HÜCRELERİ HAKKINDA GENEL BİLGİLER	2
2.1 Yakıt Hücresi Tanımı ve Tarihçesi	2
2.2 Yakıt Hücrelerinin Sınıflandırılması	3
2.2.1. Proton Değişim Membranlı Yakıt Hücresi (PDMYH)	5
2.2.2. Alkali Yakıt Hücresi (AYH)	6
2.2.3. Fosforik Asit Yakıt Hücresi (FAYH)	7
2.2.4. Ergiyik Karbonat Yakıt Hücresi (EKYH)	8
2.2.5. Katı Oksit Yakıt Hücreleri (KOYH)	8
2.2.6. KOYH bileşenleri	10
2.2.6.1. Elektrolit	10
2.2.6.2. Anot	12
2.2.6.3. Katot	12
2.2.7. Üçlü Faz Sınırı (ÜFS) ve LSM Temelli Katotlarda Oksijen İndirgenmesi	13
3. KATI OKSİT YAKIT HÜCRESİ KATOTLARININ PROBLEMLERİ VE LİTERATÜRDEKİ ÇALIŞMALAR	15
4. BU ÇALIŞMANIN AMACI	19
5. DENEYSEL ÇALIŞMA	22
5.1. Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> katkılı Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Elektrolit Altlıkların Üretilmesi	22
5.2. Kompozit LSM-YDB ve LCM-YDB Katotlarının Üretilmesi	23
5.3. Faz analizi	24
5.4. Isıl analiz	26

5.5. Mikroyapı analizi	26
5.6. Elektrokimyasal analizler	26
6. SONUÇ VE TARTIŞMA	30
6.1. Faz Analizi Sonuçları	30
6.2. Isıl Analiz Sonuçları	33
6.3. Mikroyapı Analiz Sonuçları	34
6.4. Elektrokimyasal Analiz Sonuçları	36
6.5. Uzun Ölçüm (100 saat) Analizleri	45
7. SONUÇLAR ve YORUM	49
KAYNAKLAR	50
ÖZGEÇMİŞ	54
EKLER	55

# SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

## Simgeler ve    Acıklamalar Kisaltmalar

V(t)	:	Voltaj
w	:	Açılsal Frekans
f	:	Frekans
t	:	Zaman
I(t)	:	Akım
Z <sub>A</sub>	:	Genlik
Ø	:	Faz Kayması
Z	:	Empedans
Z <sub>R</sub>	:	Reel Empedans Bileşeni
Z <sub>im</sub>	:	Sanal Empedans Bileşeni
C	:	Kapasitans
χ <sup>2</sup>	:	Benzeşimin Doğruluk Derecesi
Hz	:	Hertz
E <sub>a</sub>	:	Aktivasyon Enerjisi
t <sub>i</sub>	:	İyonik Transfer Numarası
σ <sub>i</sub>	:	İyonik İletkenlik
σ <sub>e</sub>	:	Elektronik İletkenlik
Ø	:	Teta Açısı
T <sub>S</sub>	:	Numune Sıcaklığı
T <sub>r</sub>	:	Referans Malzemenin Sıcaklığı
ASR <sub>1</sub>	:	Elektrolit Direnci
ASR <sub>2</sub>	:	Elektrot Direnci
AYH	:	Alkali Yakıt Hücresi
CIP	:	Soğuk İzostatik Basınç
DTA	:	Diferansiyel Termal Analiz
EIS	:	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
EKYH	:	Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi
FAYH	:	Fosforik Asitli Yakıt Hücresi

KOYH	:	Katı Oksit Yakıt Hücresi
MPa	:	Megapaskal
MIEC	:	Karışık Elektronik - İyonik İletkenlik
ORR	:	Oksijen İndirgenmesi Tepkimesi
PDMYH	:	Proton Değişim Membranlı Yakıt Hücresi
PLD	:	Darbeli Lazer Biriktirme
RPM	:	Dakikadaki Devir Sayısı
SEM	:	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	:	Geçirimli Elektron Mikroskobu
TGA	:	Termo-Gravimetrik Analiz
ÜFS	:	Üçlü Faz Sınırı
XRD	:	X-Işını Kırınımı Analizi

# ŞEKİLLER DİZİNİ

<b><u>Sekil No:</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
2.1: Yakıt Hücresinin Tarihsel Gelişimi.	3
2.2: Yakıt Hücrelerinin Anot ve Katot Reaksiyonları.	5
2.3: KOYHların temel çalışma prensibinin şematik gösterimi.	9
2.4: YSZ'nin kristal yapısının şematik gösterimi.	11
2.5: Çeşitli oksitler için iyonik iletkenliğin sıcaklığa bağlı değişimi.	11
2.6: Perovskit LSM malzemesinin kristal yapısının şematik gösterimi.	13
2.7: Geleneksel katot malzemelerinde (LSM-YSZ ) üçlü faz sınırlarının şematik gösterimi.	14
3.1: LSM-YDB kompozitinde oksijen indirgenme mekanizmasının şematik gösterimi.	18
3.2: Tozların birlikte sinterlenmesi ve polimerik çözelti yöntemleri ile kompozit katot üretiminin aşamalarının ve ortaya çıkaracakları ürünlerin mikroyapılarının şematik gösterimi.	20
5.1: Üretilen YDB elektrolitinin fotoğrafı.	22
5.2: Polimerik çözeltilerin hazırlanması sırasında meydana gelen kimyasal tepkimelerin şematik gösterimi.	23
5.3: X-Işınlarının bir kristal tarafından kırınımını.	25
5.4: Gerçek ve sanal kısımları içeren empedansın vektörel gösterimi.	28
5.5: Simetrik bir yarı-hücreden elde edilen EIS verilerinin Nyquist grafiği şeklinde gösterimi.	28
5.6: EIS ölçümlerinde kullanılan deney düzeneği.	29
5.7 a) Simetrik yarı-hücrenin EIS ölçümleri için hazırlanmış halinin şematik gösterimi, b) ve c) numune tutucuya bağlanmış simetrik yarı-hücrenin fotoğrafı.	29
6.1: a) LSM, b) YDB c) LCM jellerinin 600°C, 700°C, 800°C' de d) LSM-YDB 500°C, 600°C, 700°C, 800°C 900°C'de ve e) LCM-YDB jelinin 600°C, 700°C, 800°C de 3 saat ısıtılma sonrası elde edilen XRD sonuçları.	32
6.2: a) LSM, b) YDB, c) LCM, d) LSM-YDB, e) LCM-YDB jelinin DTA-TGA analizleri.	34

- 6.3: LSM-YDB katotlarının a) 600, b) 700, c) 800°C’de ve LCM-YDB katotlarının d) 600, e) 700, f) 800°C’de 3 saat ısıl işleminden sonra elde edilen SEM görüntüleri. 35
- 6.4: 600°C de 0.6LSM-0.4YDB/YDB/0.6LSM-0.4YDB, 0.4LSM-0.6YDB/YDB/.4LSM-0.6YDBve0.5LSM-0.5YDB/YDB/0.5LSM-0.5YDB simetrik yarı hücrelerinin 15 kat kaplama ile üretilmiş 600°C sıcaklık ve durağan hava koşullarında gerçekleştirilen EIS ölçümlerinden elde edilen Nyquist grafikleri. 37
- 6.5: LSM-YDB/YDB/LSM-YDB simetrik yarı hücrelerinin 7, 15 ve 30 kat kaplama ile üretilmiş, 600°C sıcaklık ve durağan hava koşullarında gerçekleştirilen EIS ölçümlerinden elde edilen Nyquist grafikleri. 38
- 6.6: 600°C,700°C ve 800 °C’de ısıl işlem görmüş a-b-c) LSM-YDB/YDB/LSM-YDB ve d-e-f) LCM-YDB/YDB/LCM-YDB simetrik yarı hücrelerinde 600°C sıcaklık ve durağan hava koşullarında gerçekleştirilen EIS ölçümlerinden elde edilen data ve fitin Nyquist grafikleri. 40
- 6.7: Devre Modeli. 40
- 6.8: 600°C de LSM-YDB/YDB/LSM-YDB simetrik yarı hücrelerinin aktivasyon enerjisi, 600°C sıcaklık ve durağan hava koşullarında gerçekleştirilen EIS ölçümlerinden elde edilen Nyquist grafikleri. 43
- 6.9: 600 °C’de ısıl işlem görmüş LSM-YDB/YDB/LSM-YDB simetrik yarı-hücrelerinde 600°C sıcaklıkta, durağan hava koşullarında ve 0-400 mV polarizasyon altında gerçekleştirilen EIS ölçümlerinden elde edilen Nyquist grafikleri. 45
- 6.10: a) LSM-YDB jelinin 600°C, 700°C, 800°C de sinterlenme sonrası 600°C’ de 100 saat ısıl işlem sonucu ve b) LCM-YDB jelinin 600°C, 700°C, 800°C’de sinterlenme sonrası 600°C’de 100 saat ısıl işlem sonucunun X- ışını kırınımı grafikleri. 46
- 6.11: LSM-YDB katotlarının a)600°C b)700°C c)800°C’de ve LCM-YDB katotlarının d)600°C e)700°C f)800°C de sinterlenmesinden sonra 600°C’de 100 saat ısıl işleminden sonra elde edilen SEM görüntüleri. 47

6.12:	600°C, 700°C ve 800 °C'de ısıtıl işlem görmüş a) LSM-YDB/YDB/LSM-YDB ve b) LCM-YDB/YDB/LCM-YDB simetrik yarı-hücrelerinin 600 °C sıcaklık ve durağan hava koşullarından elde edilen ve uzun süreli gerçekleştirilen EIS ölçümlerinden elde edilen polarizasyon direncinin zamanla değişimi.	48
B.1:	Elektron ve iyon kolonu ile ek sistemleri içeren bir FIB-SEM platformu konfigürasyonu.	56
B.2:	LCM-YDB ince filminin TEM-EDX haritalaması.	57
B.3:	LCM-YDB ince filminin TEM-EDX haritalaması.	58

# TABLULAR DİZİNİ

<b><u>Tablo No:</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
2.1: Yakıt hücrelerinin kullandıkları elektrolit, iyonik iletkenlik türü ve kullandıkları ana hücre malzemelerine göre karşılaştırılması.	4
2.2: PDMYH'nin avantaj ve dezavantajları.	6
2.3: AYH'nin avantaj ve dezavantajları.	7
2.4: FAYH'nin avantaj ve dezavantajları.	7
2.5: EKYH'nin avantaj ve dezavantajları.	8
3.1: Çeşitli elementlerle katkılanmış ZrO <sub>2</sub> ve Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 'ün iyonik iletkenlik değerleri ve sahip oldukları kristal yapıları.	17
6.1: Elde edilen fitlerin sonuçları.	42

# 1. GÜNÜMÜZDEKİ ENERJİ SORUNU VE MUHTEMEL ÇÖZÜM

Dünyada teknolojinin ilerlemesi ve nüfus artışına bağlı olarak enerji talebi de hızla artmaktadır. Bu enerji talebin çoğunun karşılanmasında fosil hidrokarbonların yakılmasını temel alan enerji dönüşüm yöntemleri kullanılmaktadır. Fakat bu yaklaşım beraberinde bazı problemleri de getirmektedir. Bunlardan ilki, fosil yakıtların yeniden oluşmalarından çok daha hızlı bir şekilde tüketilmesi ve enerji açığının meydana gelmesidir [1]. Enerji dönüşümünde yenilenebilir kaynakların kullanılması bu sorunun kökten çözümünü sağlayacak bir stratejidir. Günümüzde kullanılmakta olan ve son derece düşük bir verimle çalışan (azami verim yaklaşık %30) fosil yakıt temelli enerji dönüşüm teknolojilerinin verimlerinin artırılması ise yer altı kaynaklarının tükenmesini öteleyecektir.

Hidrokarbonlardan oluşan fosil yakıtların kullanımının bir diğer dezavantajı ise yanma tepkimesi sonucunda karbon içeren, insan sağlığına zararlı gazların (örn., karbon dioksit, karbon monoksit vb.) atmosfere salınmasıdır. Sınırlı yeraltı kaynağı probleminde olduğu gibi, daha yüksek verimlilikte çalışan teknolojilerin yaygın olarak kullanımı, birim enerji üretimi için tüketilen yakıt miktarını ve dolayısıyla açığa çıkan karbon içeren gaz miktarını azaltacaktır.

Katı oksit yakıt hücreleri (KOYHlar) sınırlı kaynak ve karbon içeren gaz salınımı problemlerinin her ikisi için de çözüm olabilecek cihazlardır. Yüksek verimlilikte (yaklaşık %80) çalışmaları ve hidrojen veya hidrokarbon gazları yakıt olarak kullanabilmeleri sayesinde hem fosil yakıtların tamamen terk edilmesini hem de bu yakıtların daha verimli kullanılabilmesini temel alan yaklaşımlarda kullanıma uygun olmaları KOYHları oldukça ilgi çekici hale getirmiştir. KOYHların uzun zamandır süregelen araştırma-geliştirme çalışmalarına rağmen ticarileşememelerinin bazı sebepleri vardır. Bunlardan en önemlisi yüksek çalışma sıcaklıklarının (700-900°C) KOYHlar'da zamanla mikro-yapısal ve kimyasal bozunmalara ve dolayısıyla performans düşüşlerine sebep olmalarıdır. Bu sorunun çözümü için KOYHların çalışma sıcaklıklarını, performans kaybı olmaksızın  $\leq 600^{\circ}\text{C}$ 'ye düşürme çalışmaları devam etmektedir. Bu tez çalışmasında da  $\leq 600^{\circ}\text{C}$ 'de yüksek performans ve kararlılık gösterecek KOYH katot malzemelerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır.

## 2. YAKIT HÜCRELERİ HAKKINDA GENEL BİLGİLER

### 2.1 Yakıt Hücresi Tanımı ve Tarihçesi

Yakıt hücreleri, yakıtlardaki kimyasal enerjiyi elektrokimyasal olarak elektrik enerjisine çeviren sistemlerdir. Yakıt hücreleri, bünyelerinde gerçekleşen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarından başka bir dönüştürücüye ihtiyaç duymadan elektrik elde edilmesini sağlarlar.

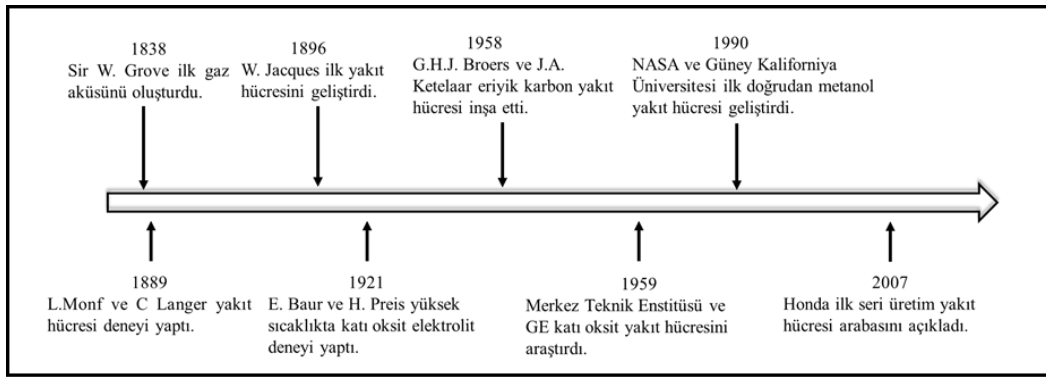
Sekil 2.1’de yakıt hücrelerinin tarihsel gelişimi şematik olarak verilmiştir [3]. 1839 yılında Sir William Grove tarafından ilk yakıt hücresi üretilmiştir. Sir Grove, her biri bir sülfürik asit kabı içine daldırılmış iki platin elektrot düzenleyerek ve diğer uçların ayrı ayrı oksijen ve hidrojen kaplarında sızdırmaz hale getirilmesiyle, elektrotlar arasında sabit bir akımın akabileceğini; yani bu çalışma sonucunda suyun elektrolizinin tersi yapılarak sabit akım ve gücün üretilebileceğini keşfetmiştir [2]. 1889 yılında Mond ve Langer, Grove’un hücresini geliştirmişlerdir [3]. Elektrotlar gözenekli yapıda üretilerek elektrokimyasal tepkimelerin meydana geleceği yüzey alanı arttırılmış ve böylece yeni nesil yakıt hücrelerinin altyapısı oluşturulmuştur [3].

1896’da William W. Jacques eriyik elektrolitli yakıt pilinin temeli atılmış ve kömürün elektrokimyasal enerjisinden doğrudan elektrik üretmeyi amaçlamıştır [4]. 1921’de, E. Baur ve H. Preis, yüksek sıcaklıkta (1000°C) katı oksit elektrolitleri ile deneyler yapmıştır [4]. 1958 yılında, H.J. Broers ve J.A.A Ketelaar, katı oksit elektrolitlerin sınırlı iyonik iletkenliğinden ötürü, çalışmalarını erimiş karbonat tuzları üzerinde yoğunlaştırmışlardır [4]. Daha sonra birçok bilim adamı tarafından yakıt hücreleri üzerinde çalışmalar devam etmiştir [2-4].

Yakıt hücrelerinin uygulama alanlarından biri de uzay teknolojisi çalışmalarıdır. NASA bu alanda çalışmalar yapmış ve üretilen yakıt hücresi Apollo, Gemini ve Space gibi uzay araçlarında kullanılmıştır [3]. 1990 yılında, Güney Kaliforniya Üniversitesi ile birlikte NASA, ilk metanol yakıt hücresi geliştirmiştir [3]. Günümüzde ise, elektrikli araçların daha yaygın kullanılması hedefi yakıt hücrelerinin gelişmesinde lokomotif olmuştur. Yakıt hücreli araçlar, diğerlerine göre daha verimli, çevre dostu ve karlı bir seçimdir. Seri olarak üretilen ilk yakıt hücresi

aracı 2007 yılında çıkarılan Honda FCX Clarity modelidir [5]. Elektrikli araçlar üzerinde ar-ge çalışmaları devam etmektedir.

Sessiz çalışan yakıt hücreleri, insanların yaşam alanlarındaki günlük ihtiyaçların karşılanması için kullanılabilir bir alternatiftir. Yakıt hücrelerinin kararlılık ve maliyet problemleri çözüldüğünde evlerin, hastanelerin, otellerin, iş yerlerinin, okulların, güç istasyonlarının ve havaalanlarının elektrik ve/veya ısıtma sistemlerinde kullanılma potansiyelleri mevcuttur.



Şekil 2.1: Yakıt Hücresinin Tarihsel Gelişimi.

## 2.2 Yakıt Hücrelerinin Sınıflandırılması

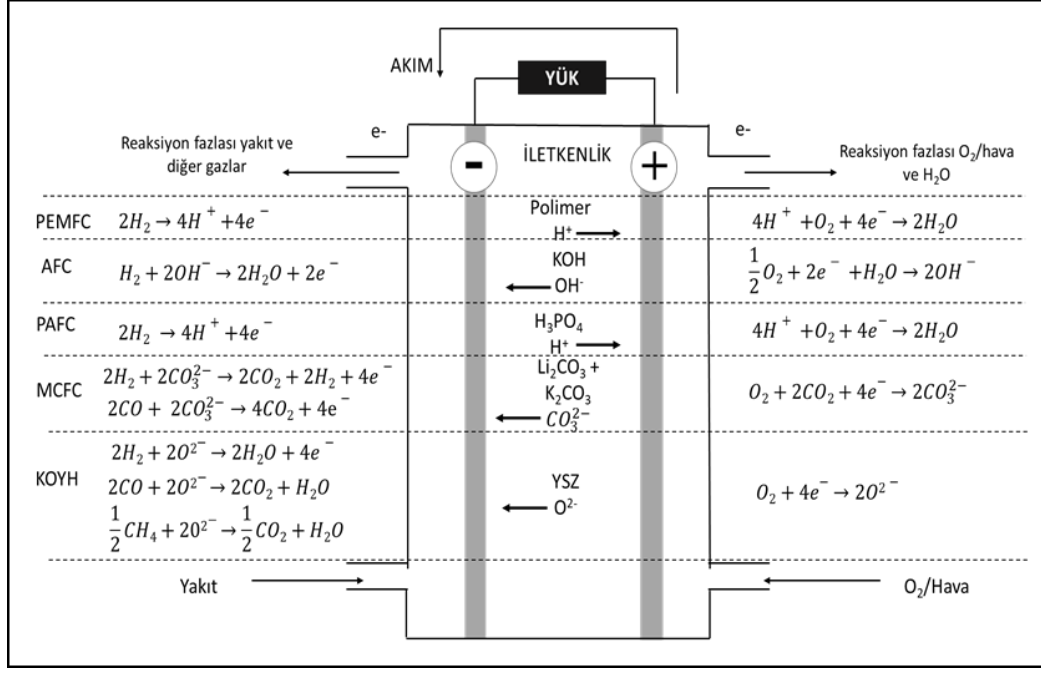
Yakıt hücreleri genel olarak kullanılan elektrolit, çalışma sıcaklığı ve yakıt tipine göre sınıflandırılır. Bu yakıt hücrelerinin bazıları; proton değişim membranlı yakıt hücresi (PDMYH), alkali yakıt hücresi (AYH), fosforik asitli yakıt hücresi (FAYH), erimiş karbonat yakıt hücresi (EKYH), katı oksit yakıt hücresi (KOYH)dir. Çoğunlukla elektrolit tipine (sıvı, katı) göre, yakıt hücresinin çalışma sıcaklığı değişmektedir. Örneğin; eriyik karbonat yakıt hücresinde elektrolit olarak kullanılan  $\text{LiKCO}_3$  sulu çözeltisinin eriyik halde kalabilmesi için bu hücreler yüksek sıcaklıklarda ( $650^\circ\text{C}$ ) çalışır. Yakıt hücresi türlerinin genel özellikleri tablo 2.1'de verilmiştir. Bu hücrelerin sınıflandırılması temel olarak elektrolit malzemesi ve dolayısıyla iletilen iyon türüne göre yapılmıştır.

Tablo 2.1: Yakıt hücrelerinin kullandıkları elektrolit, iyonik iletkenlik türü ve kullandıkları ana hücre malzemelerine göre karşılaştırılması.

	<b>PDMYH</b>	<b>AYH</b>	<b>FAYH</b>	<b>EKYH</b>	<b>KOYH</b>
<b>Elektrolit</b>	Katı Polimer Membran	KOH	Sıvı Fosforik Asit	Sıvı Erimiş Karbonatlar	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> İçeren Zirkonya
<b>Çalışma Sıcaklığı</b>	80°C	64-220°C	150-220°C	650°C	600- 1000°C
<b>Transfer edilen iyon</b>	H <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	O <sup>-2</sup>
<b>Verim</b>	%35-60	%50-70	%35-50	%40-55	%45-60
<b>Ana Hücre Malzemesi</b>	Karbon Esaslı	Karbon Esaslı	Grafit Esaslı	Paslanmaz Çelik Esaslı	Seramik

Yakıt hücreleri genel olarak, oksijen ve hidrojen/hidrokarbon gazlarının, gaz geçirmez, iyonik iletken membranlara üflenmesi ve bu iki gazın oluşturdukları kimyasal potansiyel farkının elektriksel potansiyel farkına dönüşmesi prensibine dayanır. Oksijen ve yakıt gazları sırasıyla katot ve anot bölmelerine geldiğinde, bu iki kısımda bir kimyasal potansiyel fark oluşur. Bu kimyasal potansiyel fark, Nernst denkleminde göre (2.1) bir elektriksel potansiyel farka (voltaja) dönüşür. Hücreden akım çekilerek, elde edilen potansiyel işe çevrilmiş olur. Şekil 2.2’de farklı yakıt hücresi tiplerinde meydana gelen anot ve katot reaksiyonları gösterilmiştir [6].

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



Şekil 2.2: Yakıt Hücrelerinin Anot ve Katot Reaksiyonları.

### 2.2.1. Proton Değişim Membranlı Yakıt Hücresi (PDMYH)

Proton değişim membranlı yakıt hücresinde elektrolit olarak nafyon kullanılır. Diğer yakıt hücrelerine göre düşük hacim ve düşük ağırlığa sahiptir. Yakıt pilinde elektrolit olarak ince polimer bir zar kullanılır. Bu membran proton geçirgen bir yapıdadır. Çalışma sıcaklıkları yaklaşık 25-100°C civarındadır. PDMYH’de anot ve katoda sırasıyla saf hidrojen ve oksijen gazları üflenir. Denklem 2.1’e uyarak meydana gelen açık devre potansiyelini işe çevirmek için devre dışarıdan bir yüke bağlanarak kapanır. Bu durumda hücreden akım geçmeye başlar. Bu akım geçişi hidrojenin elektronlarla birleşerek hidrojen iyonlarına dönüşmesi, elektrolit yapısından katot tarafına taşınması ve katotta oksijen ve elektronlarla birleşerek su oluşturmasıyla meydana gelir. Hidrokarbon yakıtlar reformerden geçirilerek kullanıldığında yakıtta kalan karbonmonoksit (CO) ve hidrojen sülfat (H<sub>2</sub>S) gibi safsızlıklar hücrenin elektrokatalizörü üzerine tutunarak elektrotun yük transfer prosesini engeller. Dolayısıyla hücrenin toplam performansında bir düşüş meydana gelir. Bu nedenle bu hücrelerde yakıt olarak yüksek saflıkta hidrojen kullanılması önemlidir (Şekil 2.2). PDMYHlerin avantaj ve dezavantajları Tablo 2.3’de özetlenmiştir.

Tablo 2.3: PDMYH'nin avantaj ve dezavantajları.

Avantajları	Dezavantajları
<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Yüksek voltaj, akım ve güç yoğunluğuna sahiptirler.</li> <li>➤ CO<sub>2</sub>'ye karşı toleranslıdır; Böylece atmosferik havayı kullanabilirler.</li> <li>➤ Basit bir mekanik tasarıma sahiptirler.</li> <li>➤ Düşük çalışma sıcaklıkları açma/kapama döngülerine karşı dayanım sağlar</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Katalizör olarak anot ve katotta platin kullanılır; bu da maliyeti artırır.</li> <li>➤ Yakıt olarak saf hidrojen ile sınırlandırılmışlardır.</li> </ul>

### 2.2.2. Alkali Yakıt Hücresi (AYH)

Alkali yakıt hücresinde, konsantre (ağırlıkça %35-50) potasyum hidroksit (KOH) çözeltisi elektrolit olarak kullanılır. Bu hücrelerde yakıt olarak ise saf hidrojen kullanılır. Yakıt içerisinde CO<sub>2</sub> bulunması durumunda oluşan K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> katodun performansını etkiler. CO<sub>2</sub>, reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli zamanı artırır ve elektrolit içindeki alkaliyi tüketerek, kimyasal reaksiyonlar esnasında hidroksit iyon konsantrasyonunu azaltır. Elektrotların yapımında elektrokatalizör olarak nikel ve/veya gümüş kullanılır. Çalışma sıcaklıkları 64-220°C civarındadır. Yakıt hücresinde OH<sup>-</sup> iyonları katottan anoda doğru ilerler. Anotta hidrojen gazı OH<sup>-</sup> iyonlarıyla tepkimeye girer. Bu reaksiyonlar sonucunda su üretilir ve elektron salınımı olur. Anotta açığa çıkan elektronlar gerekli elektrik akımını sağladıktan sonra katoda dönerler ve burada elektronlar, oksijen ve suyla tepkimeye girerek elektrolit içinde çözünen daha fazla OH<sup>-</sup> iyonu üretir (Şekil 2.2).

Tablo 2.4: AYH'nin avantaj ve dezavantajları.

Avantajları	Dezavantajları
<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Verimliliği yüksektir (%50-70).</li> <li>➤ Az miktarda katalizör kullanırlar, böylece maliyetleri düşüktür.</li> <li>➤ Düşük hacim ve düşük ağırlığa sahiptirler.</li> <li>➤ Düşük sıcaklıkta (64°C) çalışabilirler böylece hızlı bir başlangıçları vardır.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Elektrolit CO<sub>2</sub>'ye karşı duyarlıdır.</li> <li>➤ AYH'nin en büyük dezavantajı saf H<sub>2</sub> gerektirmesidir, böylece maliyet artmaktadır.</li> <li>➤ Reaksiyonu hızlandırmak için platin katalizör gereksinimi vardır.</li> </ul>

### 2.2.3. Fosforik Asit Yakıt Hücresi (FAYH)

Bu yakıt hücresinde elektrolit olarak konsantre fosforik asit kullanılır. Elektrot olarak platin katalizör tabakası içeren gözenekli karbon elektrotlar kullanılır. Fosforik asit yakıt hücreleri 150°C ile 200°C arasında çalışır. Pozitif yüklü hidrojen iyonları elektrolit ile anottan katoda doğru ilerler. Anotta üretilen elektronlar elektrik devresinden geçerken elektrik gücü sağlar ve katoda geri dönerler. Burada elektronlar, hidrojen iyonları ve oksijen ile birleşerek su oluştururlar (Şekil 2.2).

Tablo 2.5: FAYH'nin avantaj ve dezavantajları.

Avantajları	Dezavantajları
<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ %30 CO<sub>2</sub>'yi tolere etmektedir, böylece doğrudan atmosferden hava kullanılabilir.</li> <li>➤ 200°C'nin üzerindeki sıcaklıklar için bile kararlı özelliklere sahip, düşük uçuculuk gösteren bir elektrolit kullanırlar.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Katot ömrü kısadır.</li> <li>➤ Oksijen indirgenme tepkime kinetiği yavaştır, böylece pil performansı azalır.</li> <li>➤ Katalizör olarak platin gerekmektedir, böylece maliyet artmaktadır.</li> <li>➤ Büyük ve ağırdırlar</li> <li>➤ Çalışmaya başlamadan önce belirli bir sıcaklığa ulaşmaları gerekir.</li> </ul>

## 2.2.4. Ergiyik Karbonat Yakıt Hücresi (EKYH)

Bu yakıt hücresinde elektrolit olarak ergiyik alkali potasyum karbonat kullanılır. Elektrolit karbonat iyonları iletimini sağlamaktadır. 600-700°C gibi yüksek çalışma sıcaklığına sahiptir. Bu yüzden yüksek sıcaklığa dayanıklı malzemelerin kullanılması gerekmektedir. Örneğin, nikel ve nikel oksit sırasıyla anot ve katotlarda en sık kullanılan malzemelerdir. Katot tarafından CO<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub> gazı gönderilir ve elektrokimyasal tepkime sonucu karbonat (CO<sup>3-</sup>) iyonu meydana gelir. CO<sup>3-</sup> iyonları elektrolit içinden anoda geçer. Burada hidrojen ile tepkimeye girer ve karbondioksit, su ve elektron açığa çıkar. Elektroler devreyi takip ederek elektrik akımı oluşturur ve katoda geri döner (Şekil 2.2).

Tablo 2.6: EKYH'nin avantaj ve dezavantajları.

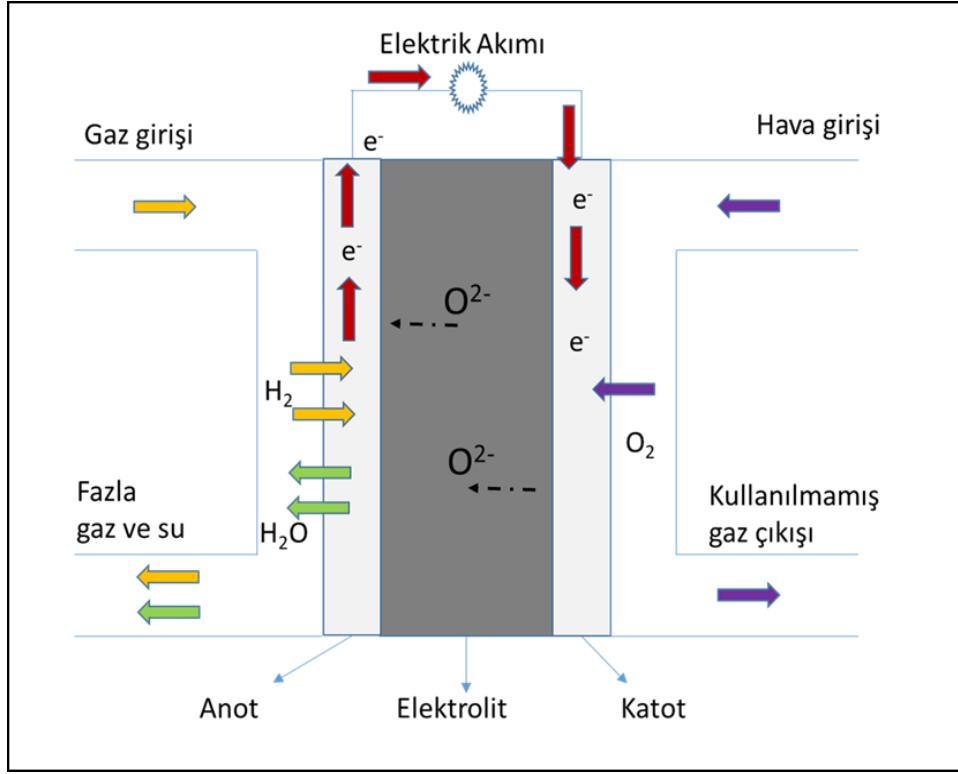
Avantajları	Dezavantajları
<ul style="list-style-type: none"><li>➤ Verimi %50-60 arasındadır.</li><li>➤ Herhangi bir metal katalizöre ihtiyaç duymamaktadır, böylece maliyet düşmektedir.</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>➤ Çalışmaya başlamadan önce ön ısıtmaya ihtiyaç duyarlar bu nedenle çalışmaya başlama zamanı uzundur.</li><li>➤ Yüksek çalışma sıcaklıklarında mekanik olarak dayanıksızdırlar.</li></ul>

## 2.2.5. Katı Oksit Yakıt Hücreleri (KOYH)

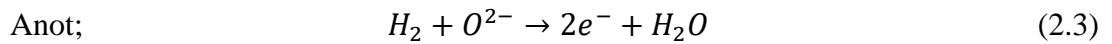
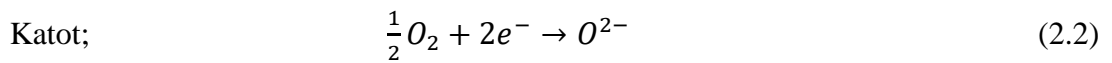
Katı Oksit Yakıt Hücresi (KOYH), temelde, hidrojen zengin gaz ile oksijenin birleşip su oluşturması ve bu elektrokimyasal reaksiyon ile elektrik akımı elde edilmesi ile çalışır. KOYHların diğer yakıt hücrelerine göre veriminin daha yüksek olması (%45-%60), kullanılabilir yakıtın çeşitli olması ve daha basit bir yapıda olması gibi birçok avantajlı yönü vardır. Bunun yanı sıra, yüksek maliyetli olmaları, yüksek çalışma sıcaklıklarına dayanan malzeme geliştirilmesi gerektiği ve uzun süre çalıştırıldıklarında göz ardı edilemez derecede bir performans kaybı göstermeleri gibi dezavantajları da bulunmaktadır. Bunlar için çalışmalar yapılmaktadır.

KOYHlar gaz geçişine izin vermeyecek yoğun bir tabaka olan elektrolit ve gaz geçişine izin verecek gözenekli yapıda ki elektrotlardan (anot ve katot) meydana gelir. Katot bölgesinde oksijen gazı; oksijen iyonuna (O<sup>2-</sup>) indirgenir (2.2) ve bu

iyonlar elektrolitten anot bölgesine aktarılır. Burada oksijen iyonu ile birleşen hidrojen gazı oksitlenerek su ve iş yapmakta kullanılacak olan elektronları meydana getirir (2.3). Şekil 2.3' de bir KOYHların çalışma prensibi şematik olarak gösterilmektedir



Şekil 2.3: KOYHların temel çalışma prensibinin şematik gösterimi.



KOYHların performansını etkileyen birçok değişken vardır. Bunların birkaçına örnek olarak; yüksek iyonik iletkenlik gösteren fakat elektronik iletkenlik göstermeyen katı elektrolit geliştirilmesi, elektrotların kalınlıkları, boyutları ve aktif yüzey alanları, elektrolit ve elektrot üretim yöntemleri, ısıl işlem sıcaklıkları, katkı maddelerinin cinsi ve miktarları verilebilir.

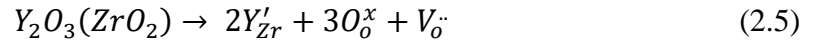
## 2.2.6. KOYH bileşenleri

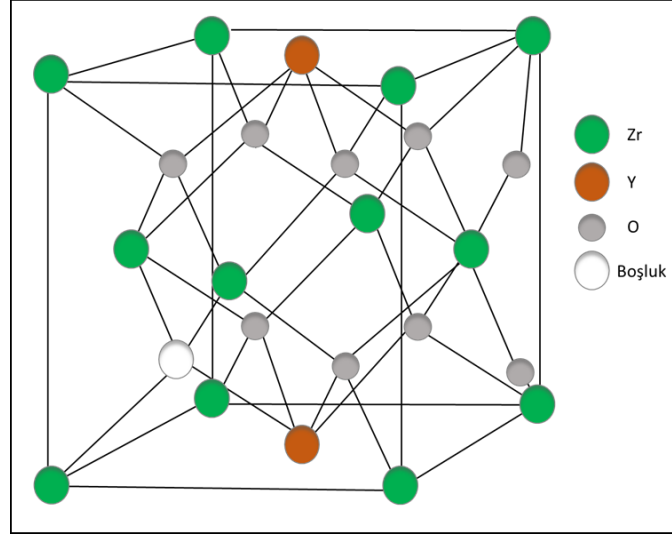
### 2.2.6.1. Elektrolit

Bir elektrolit, katottan aldığı oksit iyonlarını H<sub>2</sub>O oluşturmak üzere reaksiyona girmesi için anotlara ileten ve böylece genel elektrokimyasal reaksiyonu tamamlayan bir KOYH biriminin temelidir. Gaz geçirimini engellemek ve maksimum elektrokimyasal performans elde etmek yoğun yapı da olmalıdır. KOYHlarda elektrolit sadece iyonik iletken olmalıdır. Yüksek açık devre potansiyeli eldesi için elektronik iletkenliği sınırlı olmalı yani iyonik transfer numarası ( $t_i$ ) yaklaşık 1 olmalıdır. İyonik transfer numarasının iyonik ve elektronik iletkenlik ( $\sigma_i$  ve  $\sigma_e$ ) cinsinden tanımı 2.4'de verilmiştir.

$$t_i = \frac{\sigma_i}{(\sigma_i + \sigma_e)} = 1.0 \quad (2.4)$$

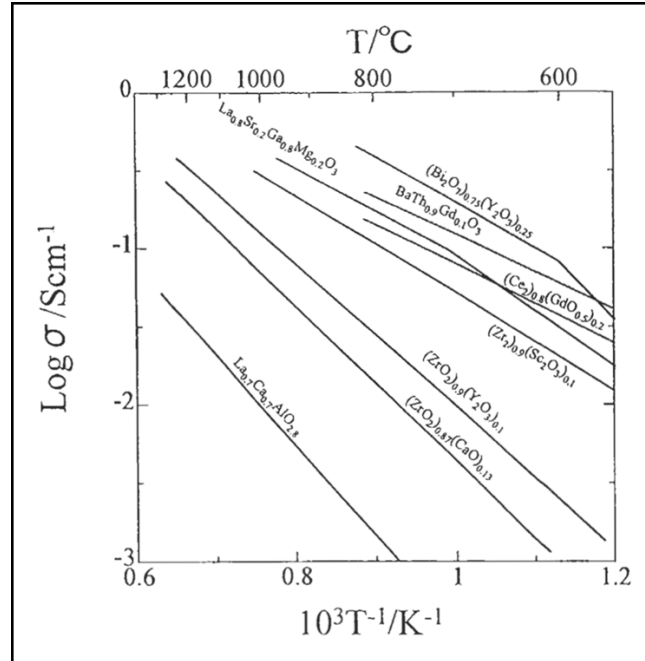
KOYH elektrolitlerinde en sık kullanılan malzeme Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkılı ZrO<sub>2</sub> (YSZ)'dir. ZrO<sub>2</sub>'ye Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkılanması, yük dengesinin korunması için oksijen boşlukları meydana getirir. Oluşan boşluklar, oksijen iyonunun difüzyonunu kolaylaştırır. Bu sayede iletkenlik artar. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün ZrO<sub>2</sub> florit fazında çözünmesi ve Kroger-Vink notasyonu ile 2.5'deki aşağıdaki kusur denklemi yazılabilir [7]. Şekil 2.4'de de gösterildiği gibi, YSZ'nin kübik flüorit yapısı oksijen boşlukları ihtiva etmeye uygundur.





Şekil 2.4: YSZ'nin kristal yapısının şematik gösterimi.

Şekil 2.5, YSZ ile birlikte diğer potansiyel elektrolit malzemelerinin de iyonik iletkenliklerinin sıcaklık ile değişimini karşılaştırmalı olarak göstermektedir [8]. Burada en sık kullanılan elektrolit malzemesi olan YSZ'nin değil, yine flüorit yapıdaki  $Y_2O_3$  katkılı  $Bi_2O_3$  (YDB)'nin en yüksek iyonik iletkenliğe sahip olduğu görülmektedir. YDB'nin YSZ kadar sıklıkla tercih edilmemesinin sebebi, i) bu malzemenin yüksek sıcaklıklarda faz dönüşümüne uğraması ve ii) anot tarafında yakıt gazı ile temasa geçtiğinde metalik Bi'ye indirgenmesidir [9].



Şekil 2.5: Çeşitli oksitler için iyonik iletkenliğin sıcaklığa bağlı değişimi.

### 2.2.6.2. Anot

Anot, yakıt elektrotu olarak da adlandırılır. Yakıt oksitlenmesinin gerçekleştiği elektrot olan anot yakıtın kolay aktarımı için gözenekli şekilde üretilir. KOYH anotlarının yüksek elektronik iletkenlik ve aynı zamanda yüksek iyonik iletkenlik göstermesi, çalışma koşullarındaki kimyasal olarak kararlı olması ve kolay ve ucuz bir şekilde imal edilmeye elverişli olması gibi özellikleri olmalıdır.

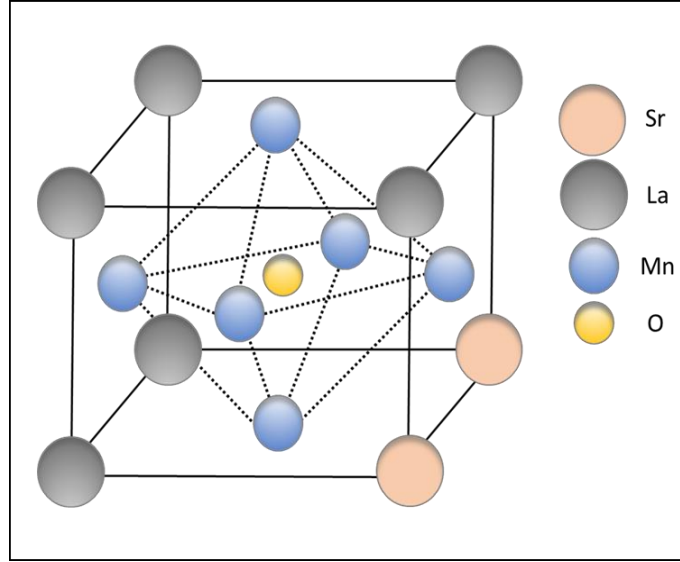
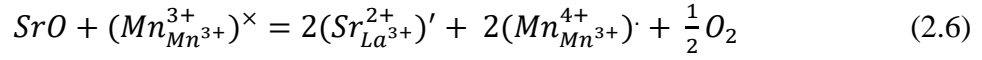
KOYHlarda anot malzemesi olarak en yaygın olarak Ni-YSZ kompoziti kullanılmaktadır. Nikel hem elektrokatalitik aktivite hem de elektronik iletken olarak görev almakta, YSZ ise iyonik iletken olarak kullanılmaktadır.

### 2.2.6.3. Katot

Katot hava elektrotu olarak da adlandırılır. Katı oksit yakıt hücreleri için kullanılan katot malzemeler yüksek elektriksel iletkenlik, oksijen indirgenmesi için yüksek katalitik aktivite ve elektrolit ile uyumluluk, O<sub>2</sub> gazının katottan ara yüzeye iletilmesi için yeterli gözeneklilik, O<sub>2</sub> indirgenmesi için yüksek oksit iyon iletkenliği gibi birçok özellik taşımaktadır.

İlk zamanlarda katot olarak platin kullanılırken hem pahalı olması hem de çözüm olarak etkili olmamasından dolayı daha ucuz olan perovskit yapıdaki malzemeler dikkat çekmeye başlamıştır. LaMnO<sub>3</sub> gibi ABO<sub>3</sub> perovskit yapısına sahip materyaller katot malzeme olarak kullanılmaya başlanmıştır. Genelde rombohedral simetriye sahip olan perovskit katot malzemelerinin kristal yapısı Şekil 2.6'da gösterilmiştir. Bu kristal yapıda Mn atomları kristal yapının merkezinde yer alırken O atomları yüzeylerde La ve Sr atomları ise kristal yapının köşelerinde bulunmaktadır. LaSrMnO<sub>3</sub> kristal yapısında metalik ve iyonik bağlar bir arada bulunmaktadır. Literatürde en yaygın kullanılan katot malzemelerinden biri Sr katkılı LaMnO<sub>3</sub> (LSM)'tir. 2+ değerliğe sahip Sr katkılanması bu element 3+ değerlikli Lantan ile yer değiştirmesi anlamına gelir. Bu da bir geçiş elementi olan Mn'nin 3+ değerlikten 4+ değerliğe geçmesine ve böylece elektron boşlukları yaratarak malzemenin p-tipi iletkenliğe sahip olmasına sebep olur (Şekil 2.6) [10].

LSM'in yüksek dayanıklılık göstermesi de yüksek elektrokatalitik etkisi sayesinde O<sub>2</sub> indirgenmesi üzerinde en çok çalışılan malzemedir.

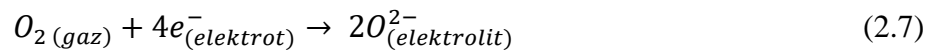


Şekil 2.6: Perovskit LSM malzemesinin kristal yapısının şematik gösterimi.

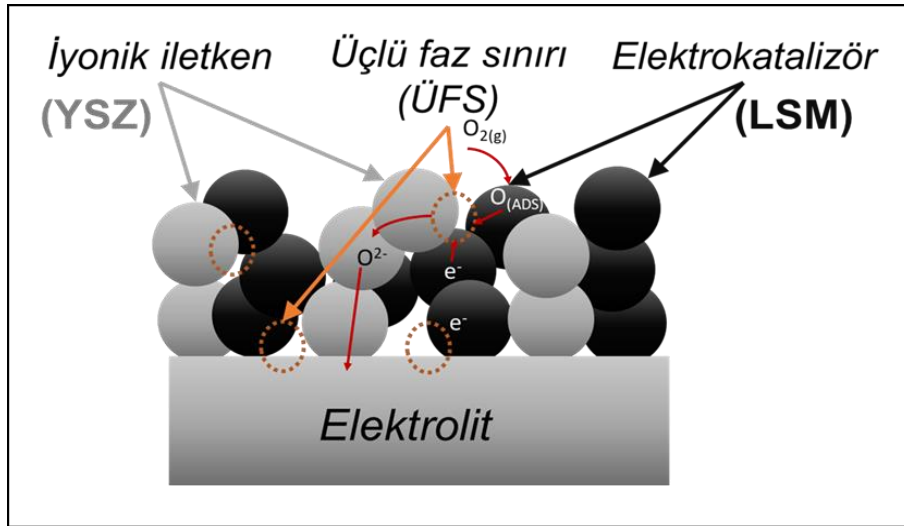
### 2.2.7. Üçlü Faz Sınırı (ÜFS) ve LSM Temelli Katotlarda Oksijen İndirgenmesi

Üçlü faz sınırı (ÜFS); gözenekler, iyonik iletken ve elektro-katalizör malzemelerin kesiştiği çizgilerdir. Yakıt hücrelerinin elektrotlarında meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar, bu üç fazın kesiştiği çizgide meydana gelir, dolayısıyla ÜFS uzunluğu hücre performansını belirleyen en önemli faktörlerden biridir. Bu nedenle ÜFS uzunluğunun artırılması, reaksiyon hızını arttıracak ve böylece hücre performansı artacaktır.

ÜFS'de meydana gelen elektrokimyasal tepkimeler KOYH katotlarında gerçekleşen oksijen indirgenmesi tepkimesi (ORR) özelinde açıklanmıştır. Bir katı oksit yakıt hücresinin katodunda meydana gelen oksijen indirgeme reaksiyonu aşağıdaki şekilde yazılabilir (2.7) ;



KOYH katotlarında ORR, elektrokatalizör fazın yeterince yüksek iyonik iletkenliğe sahip olmadığı durumlarda ÜFS’de meydana gelir. Örneğin  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (LSM) KOYH katotlarında sıklıkla kullanılan ve yüksek elektronik iletkenliğe karşın ( $900^\circ\text{C}$ ’de  $\sigma_e=200 \text{ S/cm}$  [11] düşük iyonik iletkenlik ( $800^\circ\text{C}$ ’de  $\sigma_i=4 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$  [12]) gösteren bir elektrokatalizör malzemesidir. Bu sebeple LSM genellikle YSZ ile gözenekli bir kompozit halinde kullanılır ve ORR, ÜFS’de meydana gelir [13]. Gözenekler yardımıyla  $\text{O}_2$  gazı, LSM’in yüzeyine yapışır ve devreden gelen elektronlarla birleşerek  $\text{O}^{2-}$  iyonlarına ayrışır. Bu  $\text{O}^{2-}$  iyonları iyonik iletken aracılığıyla elektrolite iletilir. ORR’nin LSM-YSZ üzerinde gerçekleşmesinin safhaları şematik olarak şekil 2.7 ‘de gösterilmiştir.



Şekil 2.7: Geleneksel katot malzemelerinde (LSM-YSZ ) üçlü faz sınırlarının şematik gösterimi.

### 3. KATI OKSİT YAKIT HÜCRESİ KATOTLARININ PROBLEMLERİ VE LİTERATÜRDEKİ ÇALIŞMALAR

KOYHlar, dünyadaki enerji problemlerinin çözümünde önemli rol oynayabilecek olmalarına rağmen ticari ürün haline gelememişlerdir. Bunun nedenlerinin başında yüksek maliyet ve performans kayıpları gelmektedir. KOYHlarda yüksek sıcaklıklarda (700-900°C) mikro-yapısal ve kimyasal bozunmalar ortaya çıkmaktadır. Bu sıcaklıklarda uzun süre çalıştıklarında parçacık boyutlarında büyüme meydana gelmekte, bu da anot ve katotlardaki üçlü faz sınırlarının kısılmasına ve performans kaybına karşılık gelmektedir. Ayrıca bu yüksek sıcaklıklarda elektronik iletkenliğini kaybetmeyecek, yüksek maliyetli iletken seramiklerin akım toplayıcı olarak kullanılması gerekmektedir.

Yüksek sıcaklıklarda oluşan mikro-yapısal ve kimyasal bozunmaların önüne geçmek için en etkili yaklaşım KOYH çalışma sıcaklıklarının  $\leq 600^\circ\text{C}$ 'ye düşürülmesidir. Fakat çalışma sıcaklıklarının düşürülmesi elektrotlarda meydana gelen elektrokimyasal tepkimelerin yavaşlamasına ve dolayısıyla yüksek elektrot polarizasyon direncine neden olmaktadır. KOYH çalışma sıcaklığının düşürülmesi, ORR'ın sıcaklığın kuvvetli bir fonksiyonu olmasından dolayı katotlarda anotlara göre daha fazla performans kaybına sebep olmakta ve  $\leq 600^\circ\text{C}$ 'de katot polarizasyon direncinin toplam hücre direncini domine etmesine yol açmaktadır [14]. Örneğin; KOYHlarda geleneksel olarak kullanılan, toz karışımlarının birlikte sinterlenmesiyle üretilmiş LSM-YSZ kompozit katotları ancak yüksek sıcaklıklarda (800 °C) kabul edilebilir katot polarizasyon direnci vermektedir [15]. Bu sebeple  $\leq 600^\circ\text{C}$ 'de yüksek performans ile çalışabilecek KOYHlar'ın elde edilebilmesi için, bu sıcaklıklarda dahi düşük polarizasyon direnci gösterecek katotların geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır. Düşük sıcaklıklarda dahi yüksek performans elde edilmesini sağlayacak elektrot malzemelerinin ve/veya nano parçacıklardan oluşan mikro-yapıların elde edilmesine olanak sağlayacak üretim yöntemlerinin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır.

600°C civarında düşük polarizasyon direnci eldesi için i) karışık elektronik - iyonik iletkenlik (MIEC) gösteren malzemelerin geliştirilmesi ve ii) yeni üretim süreçleri kullanılarak daha efektif mikro yapılara sahip katotların üretilmesi yaklaşımları benimsenmiştir. Her iki yaklaşımda da belirli bir aşama kaydedilmiştir.

Örneğin, MIEC davranışı gösteren malzemelerden birisi olan  $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$  (LSCF), bu özelliği sayesinde ORR'nin sadece katot/eletrolit ara yüzeyinde ve ÜFS'de değil, katodun tüm yüzeyinde meydana gelmesini sağlamaktadır [16]. LSCF katotları genellikle, kimyasal olarak uyumlu oldukları serya bazlı elektrolitler ile kullanıldığında  $\leq 600^\circ C$ 'de düşük polarizasyon direnci göstermektedir. Örneğin, S.A. Muhammed Ali vd. yaptıkları bir araştırmada  $600^\circ C$  de LSFC malzemesinin katot polarizasyon direncini  $0,272 \Omega.cm^2$  olarak bulmuşlardır [17]. Murray vd. yaptıkları çalışmada YSZ elektrolitleri üzerine ilgili tozu ihtiva eden asıtları kaplayıp  $900^\circ C - 1150^\circ C$ 'de ısıl işleme tabi tutarak LSCF katodunu oluşturmuşlardır. Bu şekilde üretilen LSCF katotları LSM katotlarından yaklaşık 10 kat daha düşük polarizasyon direnci göstermiştir [18].

Geleneksel olarak kompozit veya tek faz KOYH katotlarının üretimi istenen oksitlerin tozlarını ihtiva eden asıtların hazırlanıp, ipek baskı, döndürme vb. bir teknikle elektrolit yüzeyine kaplanarak  $900-1250^\circ C$  gibi yüksek sıcaklıklarda sinterlenmesi ile gerçekleştirilmektedir [19]. Fakat bu yaklaşım yüksek ısıl işlem sıcaklığı gerektirmesi sebebiyle düşük yüzey alanı ve kısa ÜFS'ye, dolayısıyla düşük performansa yol açmaktadır [20]. Bu yaklaşıma alternatif olarak, infiltrasyon tekniği geliştirilmiştir. Bu teknikte, genellikle kısmi sinterleme ile elektrolit yüzeyinde oluşturulan gözenekli iyonik iletken iskeletlerin içine elektrokatalizör malzemenin kationlarını ihtiva eden bir çözeltinin emdirilmesi ve düşük sıcaklıklarda ısıl işlem uygulanarak istenen fazın yüksek yüzey alanına sahip olacak şekilde oluşturulması temel yaklaşımdır [21]. Bu yaklaşımı kullanarak bazı başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Örneğin, Gorte vd. yaptıkları bir araştırmada gözenekli YSZ matrislerine ayrı ayrı LSC, LSCF infiltrate ederek kompozit katotlar üretmiş ve  $700^\circ C$ 'de LSC nin katot polarizasyon direnci  $0,03 \Omega.cm^2$  , LSCF nin  $800^\circ C$  de  $0,047 \Omega.cm^2$  olarak bulmuşlardır. [22]. Bir başka çalışmada aynı şekilde Gorte vd. aynı şekilde YSZ elektrot üzerine LSM infiltrate ederek  $700^\circ C$  de katot polarizasyon direncini  $0,4 \Omega.cm^2$  olarak ölçmüşlerdir [23]. Bu umut verici sonuçlara karşın, hem düşük sıcaklıkta düşük polarizasyon direnci (örn.,  $\leq 600^\circ C$ 'de  $\leq 1 \Omega.cm^2$ ) uzun süre kullanımda ciddi bir performans kaybı görülmeksizin eldesi halen tam anlamıyla erişilebilmiş bir hedef değildir. Bu iki yaklaşımından ayrı olarak düşük sıcaklıklarda yüksek performans eldesi için  $Bi_2O_3$  temelli elektrotlar literatürde önerilmiştir [24]. Elektrokatalizör olarak LSM ve iyonik iletken faz olarak  $Y_2O_3$  katkılı  $Bi_2O_3$  (YDB)'nin kompozit olarak kullanılması, geleneksel LSM-YSZ katotlarına göre i)

YDB'nin düşük sıcaklıklarda YSZ'den çok daha yüksek iyonik iletkenliğe sahip olması ve ii) YDB'nin literatürde son zamanlarda raporlanmış olan oksijen indirgenmesi için elektrokatalitik aktivite de göstermesi [25] açılarından çok daha avantajlıdır. YSZ ve çeşitli elementlerle katkılanarak kararlı hale getirilmiş ve Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün iyonik iletkenlikleri Tablo 3.1 'de gösterilmiştir [26]. Tabloda görüleceği üzere Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve ZrO<sub>2</sub>'nin iyonik iletkenlikleri arasında kimi sıcaklık ve kompozisyon koşullarında yaklaşık 200 kata varan farklar bulunmaktadır.

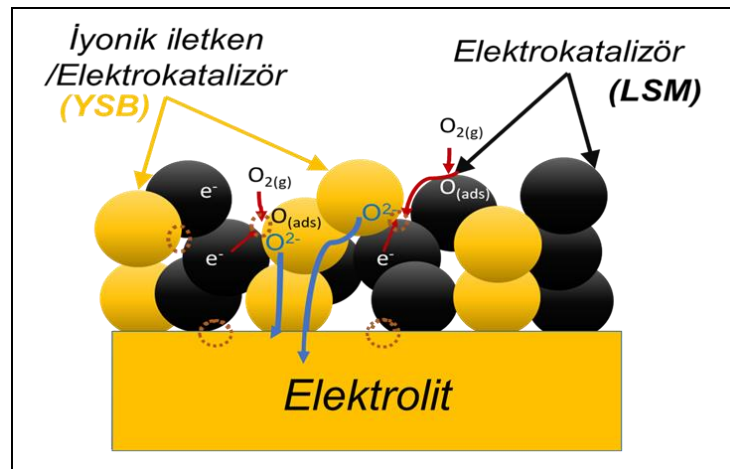
Tablo 3.1: Çeşitli elementlerle katkılanmış ZrO<sub>2</sub> ve Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün iyonik iletkenlik değerleri ve sahip oldukları kristal yapıları.

Kompozisyon	Oksit	İyon	İletkenliği $\sigma$ (S/cm)			Yapı
			773K	923K	1153K	
Zr <sub>0,835</sub> Y <sub>0,165</sub> O <sub>1,92</sub>			4,6x10 <sup>-4</sup>	3,8x10 <sup>-3</sup>	0,02	fcc
BiO <sub>1,5</sub>			-	-	2,3	fcc
Bi <sub>0,62</sub> Pb <sub>0,38</sub> O <sub>1,31</sub>			10 <sup>-3</sup>	1,1	-	fcc
Bi <sub>0,75</sub> Y <sub>0,25</sub> O <sub>1,5</sub>			1,3x10 <sup>-2</sup>	0,11	0,35	fcc
Bi <sub>0,65</sub> Gd <sub>0,35</sub> O <sub>1,5</sub>			3,5x10 <sup>-3</sup>	0,056	0,26	fcc
Bi <sub>0,75</sub> Tb <sub>0,25</sub> O <sub>1,5+δ</sub>			3,4x10 <sup>-3</sup>	0,012	0,28	fcc
Bi <sub>0,80</sub> Tb <sub>0,20</sub> O <sub>1,5+δ</sub>			4,2x10 <sup>-2</sup>	0,28	0,75	fcc
Bi <sub>0,75</sub> Dy <sub>0,25</sub> O <sub>1,5</sub>			1,35x10 <sup>-2</sup>	0,12	0,46	fcc
Bi <sub>0,75</sub> Ho <sub>0,25</sub> O <sub>1,5</sub>			1,35x10 <sup>-2</sup>	0,17	0,40	fcc
Bi <sub>0,75</sub> Er <sub>0,25</sub> O <sub>1,5</sub>			1,27x10 <sup>-2</sup>	0,135	0,43	fcc
Bi <sub>0,80</sub> Er <sub>0,20</sub> O <sub>1,5</sub>			2,1x10 <sup>-2</sup>	0,23	0,52	fcc
Bi <sub>0,75</sub> Tm <sub>0,25</sub> O <sub>1,5</sub>			7x10 <sup>-3</sup>	0,08	0,40	fcc
Bi <sub>0,75</sub> Yb <sub>0,25</sub> O <sub>1,5</sub>			8,0x10 <sup>-2</sup>	0,074	0,40	fcc
Bi <sub>0,75</sub> Lu <sub>0,25</sub> O <sub>1,5</sub>			3,3x10 <sup>-3</sup>	0,037	0,28	fcc
Bi <sub>0,80</sub> Sm <sub>0,20</sub> O <sub>1,5</sub>			2,3x10 <sup>-3</sup>	0,02	0,15	fcc
Bi <sub>0,80</sub> Pr <sub>0,20</sub> O <sub>1,5+δ</sub>			3,0x10 <sup>-3</sup>	0,02	0,15	rhomb
Bi <sub>0,85</sub> Nb <sub>0,15</sub> O <sub>1,65</sub>			1,1x10 <sup>-2</sup>	0,11	0,50	fcc
Bi <sub>0,80</sub> Ta <sub>0,20</sub> O <sub>1,70</sub>			5,0x10 <sup>-3</sup>	0,01	0,073	fcc

YDB'nin yüksek iyonik iletkenliğine ek olarak, son zamanlarda oksijen indirgenmesine karşı katalitik aktivitesinin de bulunduğu raporlanmıştır [25]. Bu sonuç LSM-YDB kompozitlerinde oksijen indirgenme tepkimelerinin LSM-YSZ'dekinden farklı mekanizmalarla meydana geleceğini düşündürmektedir. Bu durumda ORR'nin LSM-YDB katotlarında meydana gelme mekanizması Şekil 3.1'de önerilmiştir. Şekil 2.7'de gerçekleşen elektrokimyasal olaylar Şekil 3.1'de de

gerçekleşmektedir. Fakat bu sefer, YSZ yerine hem iyonik iletkenlik hem de katalitik aktiviteye sahip olan YDB kullanılmamaktadır. Bu durumda,  $O_2$  gazı, LSM ile birlikte, elektro-katalitik aktivitesi olan malzemenin yani YDB'nin de yüzeyine yapışacak, fakat  $O^{2-}$  iyonlarına yalnızca elektronik iletkenliğe sahip LSM ile YDB'nin temas ettiği bölgelerde indirgenecektir. Meydana gelen  $O^{2-}$  iyonları ise iyonik iletken malzeme olan YDB aracılığıyla elektrolite iletecektir (Şekil 3.1).

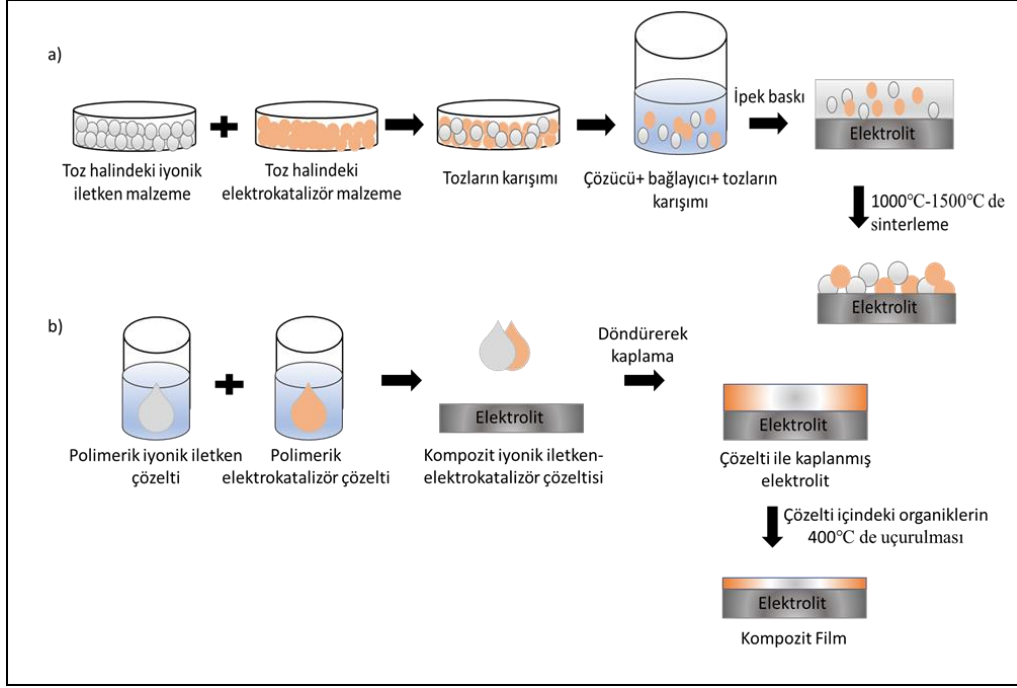
Literatürde, sınırlı sayıda da olsa, LSM-YDB kompozit katotlarının geliştirilmesi çalışmaları yapılmıştır. Örneğin, Zhiyi Jiang vd. yaptıkları bir araştırmada YSZ elektrolit üzerinde gözenekli bir LSM matrisi oluşturup içine belirli oranlarda YDB infiltre ederek LSM-YDB kompozit katotları üretmişlerdir [27]. Alınan elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri elektrot polarizasyon direncinin, ağırlıkça %50 YDB içeren LSM-YDB kompoziti için  $700^\circ C$ 'de  $0.14 \Omega.cm^2$  olduğunu göstermiştir. Liuer Wu vd. sırasıyla ağırlıkça %20, %30, %40, %50, %60, %80 ve %90 YDB katkılı LSM-YDB tozlarını bir YSZ elektrolit üzerine ipek baskı yöntemiyle üretmişlerdir.  $700^\circ C$ 'de gerçekleştirilen EIS sonuçlarına göre, ağırlıkça %80 YDB içeren LSM-YDB kompoziti minimum elektrot polarizasyon direncini ( $0.14 \Omega.cm^2$ ) vermiştir [28]. Aynı araştırmada, YDB, SDC ve YSZ elektrolitleri üzerine kaplanmış tek faz LSM katotları ve  $700^\circ C$ 'de sırasıyla 0,43, 15,6 ve 55,9  $\Omega.cm^2$  olarak tespit edilmiş ve kullanılan elektrolit malzemesinin ORR performansı üzerindeki etkisine dikkat çekilmiştir [28]. Başka bir araştırmada ise YSZ elektrolit üzerine gözenekli YDB matrisi oluşturulmuş ve bu yapının içine LSM infiltre edilmiştir [29].



Şekil 3.1: LSM-YDB kompozitinde oksijen indirgenme mekanizmasının şematik gösterimi.

## 4. BU ÇALIŞMANIN AMACI

KOYHların performans kaybına uğramadan uzun süre çalışabilmeleri için çalışma sıcaklıklarının  $\leq 600^{\circ}\text{C}$ 'ye indirilmesi gerekmektedir. Bu çalışmada, hedeflenen sıcaklıklarda kabul edilebilir performans gösteren KOYHların geliştirilebilmesi için en önemli aşama olan bu  $\leq 600^{\circ}\text{C}$ 'de  $1 \Omega.\text{cm}^2$ 'nin altında polarizasyon direnci gösterecek katotların üretilmesi hedeflenmiştir. Bunun için, KOYH katotlarının uzun üçlü faz sınırına sahip mikro-yapıda ve yüksek oksijen indirgeme aktivitesi gösteren malzemelerden meydana gelen kompozit malzemelerden elde edilmesi amaçlanmıştır. Uzun üçlü faz sınırı (ÜFS) eldesi için bu çalışmada geleneksel kompozit katot üretim yöntemi olan elektrokatalizör ve iyonik iletken fazlarının tozlarının karıştırılarak birlikte sinterlenmesi yöntemi terk edilmiştir. Buna alternatif olarak elektrokatalizör ve iyonik iletken fazların katyonlarını ihtiva eden polimerik öncü çözeltilerin karışımının elektrolitlerin üzerine döndürme yöntemi ile kaplanması ve düşük sıcaklıklarda ( $600-800^{\circ}\text{C}$ ) ısıtılma işlemine tabi tutulması ile üretilmesi bu çalışmada önerilmiştir. Tozların birlikte sinterlenmesi ve polimerik çözelti yöntemlerinin aşamaları ve ortaya çıkaracakları ürünlerin mikroyapısı şematik olarak Şekil 3.2'de karşılaştırılmalı bir şekilde gösterilmiştir. Tozların birlikte sinterlenmesi yönteminde başlangıç toz boyutu bu tozların birbirlerine ve elektrolite bağlanabilmesi için uygulanacak ısıtılma işleminin yüksek sıcaklıklar gerektirmesi sebebiyle kabalaşacak ve kısa ÜFS'ye sebep olacaktır. Polimerik çözelti yöntemiyle üretilen katotların ise tozların birlikte sinterlenmesi yönteminde kullanılan ( $1000-1500^{\circ}\text{C}$ ) çok daha düşük sıcaklıklarda ( $400-800^{\circ}\text{C}$ ) ısıtılma işlemine tabi tutulacağı öngörülmektedir. Böylece daha az mikro-yapı kabalaşması ve daha uzun ÜFS'ye sahip nanokompozit yapılar elde edilmesi olasılık dahilinde olacaktır. Ayrıca elektrokatalizör ve iyonik iletken katyonlar moleküler seviyede karışmış halde olmaları düşük sıcaklıkta ısıtılma işlemi sonrasında fazların nanoboyutta karışarak uzun ÜFS elde edilmesine katkıda bulunacağı öngörülmektedir.



Şekil 3.2: Tozların birlikte sinterlenmesi ve polimerik çözelti yöntemleri ile kompozit katot üretiminin aşamalarının ve ortaya çıkaracakları ürünlerin mikroyapılarının şematik gösterimi.

Polimerik çözelti yöntemi ile üretilecek olan kompozit KOYH katotlarının elektrokatalizör fazın en sık kullanılan katot malzemesi olan  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  (LSM) ve  $\text{Bi}_{1.44}\text{Y}_{0.56}\text{O}_3$  (YDB) olarak seçilmiştir. Bu kompozitte LSM elektrokatalizör ve iyonik iletken, YDB ise iyonik iletken ve elektrokatalizör olarak görev alacaklardır. Literatürde ilk defa polimerik çözelti yöntemi ile üretilecek olan LSM-YDB kompozit katotlarının farklı sıcaklıklarda uygulanacak olan ısıl işlem sonrasında kristalleşme davranışları, mikro-yapıları, elementlerin katot içindeki dağılımı ve bu parametrelerin elektrokimyasal performans ile ilişkisi bu çalışmada irdelenmiştir.

Literatürde şimdiye kadar Sr'nin oldukça büyük iyon çapına sahip olması, üretim ya da uzun süre çalışma sonucunda Sr'nin LSM'den ayrılarak yüzeylerde çökeldiği belirtilmiştir [30]. Örneğin, Lee vd. darbeli lazer biriktirme (PLD) yöntemiyle YSZ elektrolit üzerine kaplanan LSM ince filmlerinin yüzeylerinde  $800^\circ\text{C}$ 'ye uzun süre maruz bırakıldıklarında Sr açısından zengin bir faz biriktiğini X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) deneyleri ile tespit etmiştir [31]. Empedans ölçümlerinde ise  $800^\circ\text{C}$ 'ye uzun süre maruz kalan LSM'de performans düşüşü gözlemlenmiştir. Katot aktivitesindeki bu bozunma, LSM yüzeyinde Sr'nin oksit oluşturarak birikmesi ve aktif yüzeyleri kapatması ile ilişkilendirilmiştir [31]. Bu yüzey segregasyonunun sebebinin  $\text{Sr}^{2+}$  iyonunun çapının  $\text{La}^{3+}$ 'ninkinden büyük

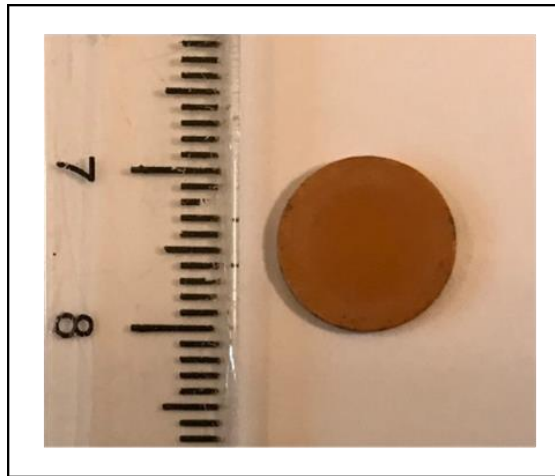
olması olduğu öne sürülmüş ve  $\text{Sr}^{2+}$  yerine aynı değeriğe fakat daha küçük iyon çapına sahip  $\text{Ca}^{2+}$ 'nin kullanılmasıyla bu etki ortadan kaldırılmıştır [31]. Benzer şekilde, Jalili vd. bir araştırmada, PLD ile  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  ,  $\text{SrTiO}_3$  (STO) üzerine büyütülmüştür. Alınan XPS ölçümlerinde düşük  $\text{PO}_2$  ortamında Sr çökmesi olduğunu gözlemlemişlerdir [32].

Bu sebeple, bu çalışmada polimerik çözeltilerle LSM-YDB kompozit katotlarının üretimi sırasında Sr'nin LSM kafes yapısına girmemesi ve faz sınırlarında ya da yüzeyde çökmesi gibi sorunlarla karşılaşılacağı öngörülmüştür. Sr'nin LSM ve YDB fazlarının kristalleşmesine ve dolayısıyla katot performansına bir etkisinin olup olmayacağını araştırmak için LSM yerine  $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$  (LCM) polimerik çözeltileri de hazırlanmış ve YDB çözeltisi ile karıştırılarak LCM-YDB katotlarının üretiminde kullanılmış ve bu kompozitlerin de üretim sıcaklığı - faz içeriği - mikroyapısı ve elektrokimyasal performansı arasındaki ilişki araştırılmış ve LSM-YDB'den elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

## 5.DENEYSEL ÇALIŞMA

### 5.1. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkılı Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Elektrolit Altlıkların Üretilmesi

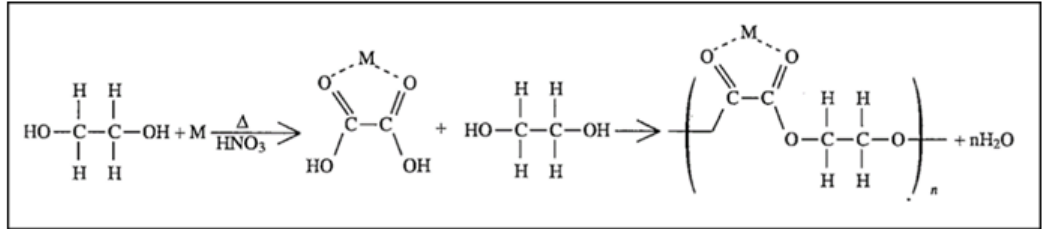
28 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkılı Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (YDB) seramik elektrolitlerinin üretimi için ilk önce Pechini yöntemi kullanılarak sinterlenmeye uygun tozlar sentezlenmiştir. Toz sentezi için, ilk önce, itriyum nitrat tetrahidrat ((Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O), Alfa Aesar, %99 saflık) ve bizmut nitrat pentahidrat ((Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. 5H<sub>2</sub>O), Alfa Aesar, %99 saflık) tuzlarının saf su ve nitrik asit ile karıştırılarak (H<sub>2</sub>O : HNO<sub>3</sub> , 1:1) çözünmesi sağlanmıştır. Elde edilen sulu çözelti içine polimerleşme olabilmesi için etilen glikol eklenmiştir. Çözeltinin jelleşmesi için, oluşan sulu çözelti ısıtıcı tabla üzerinde 120 rpm hızda döndürülürken 200°C' de ısıtma işlemi uygulanmıştır. Jelleşen karışım, 700°C'de 4 saat boyunca kalsinasyona tabi tutularak flüorit yapısı elde edilmiştir. Elde edilen YDB tozu, mikron altı parçacık boyutu elde edilebilmesi için etil alkol ortamında ZrO<sub>2</sub> bilyeler kullanılarak değirmende 24 saat boyunca öğütülmüştür. YDB tozu, 14 mm çapındaki silindirik metal kalıpta (0,1-0,2 ton altında) ön presleme işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra, tozların efektif paketlenebilmesi için YDB peletleri 200 MPa'da soğuk izostatik basınca (CIP) tabi tutulmuştur. Son olarak, YDB peletleri 900°C'de 6 saat boyunca sinterlenmiş ve yoğun YDB elektrolit seramikleri elde edilmiştir. Şekil 5.1'de elde edilen YDB elektrolitinin görüntüsü verilmiştir.



Şekil 5.1: Üretilen YDB elektrolitinin fotoğrafı.

## 5.2 Kompozit LSM-YDB ve LCM-YDB Katotlarının Üretilmesi

Polimerik çözelti yöntemi ile kompozit LSM-YDB katotlarının oluşturulması, polimerik LSM ve YDB çözeltilerinin hazırlanması ve daha sonra bu iki çözeltinin karıştırılarak elde edilen çözelti karışımının elektrolit altlıklara kaplanması temeline dayanır. Polimerik LSM çözeltisini hazırlamak için, lantan (III) nitrat heksahidrat ((La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. 6H<sub>2</sub>O), Fluka), stronsiyum nitrat ((Sr(NO<sub>3</sub>))<sub>2</sub> , Sigma-Aldirch), ve manganez nitrat heksahidrat ((Mn(NO<sub>3</sub>). 6H<sub>2</sub>O), Sigma-Aldirch) metal tuzları La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> bileşiğinin stokiyometrik oranında tartılarak bir beher içerisinde saf su ile çözdürülmüştür. Daha sonra oluşan sulu çözeltiye etilen glikol eklenmiştir. Elde edilen çözelti, içindeki suyun buharlaşması ve polimerleşmenin olabilmesi için manyetik karıştırıcıda 80°C’de karıştırılmıştır. Bu işlem esnasında meydana gelen polimerleşme mekanizması Şekil 5.2’de gösterilmiştir. Polimerleşme esnasında metal nitratlar suda çözülüp ısıtılınca nitrik asit oluştururlar. Oluşan bu nitrik asitle etilen glikol reaksiyona girerek oksalik asit oluşur ve oluşan oksalik asit ise metallere bağlanır [33].



Şekil 5.2: Polimerik çözeltilerin hazırlanması sırasında meydana gelen kimyasal tepkimelerin şematik gösterimi.

La<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> (LCM) polimerik çözeltisi de aynı aşamalardan geçilerek, yalnızca (Sr(NO<sub>3</sub>))<sub>2</sub> yerine Kalsiyum nitrat tetrahidrat ((Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> . 4H<sub>2</sub>O), Merck) kullanılarak hazırlanmıştır.

Polimerik YDB çözeltisi de aynı işlem sırası tekrarlanarak hazırlanmıştır. Bizmut (III) nitrat pentahidrat ((Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. 5H<sub>2</sub>O), Alfa Aesar), ve itriyum nitrat heksahidrat ((Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O), Alfa Aesar) metal tuzları ayrı ayrı stokiyometrik oranlarda tartılarak bir beher içerisinde saf su içinde çözdürülmüştür. LSM ve LCM çözeltilerinin hazırlanışından farklı olarak ağırlıkça su miktarına eşit oranda nitrik asit te ilave edilmiştir. Daha sonra oluşan sulu çözeltiye polimerleşme olabilmesi için

etilen glikol eklenmiştir. Hazırlanan çözelti, içindeki suyun buharlaşması ve polimerleşmenin olabilmesi için manyetik karıştırıcıda 80°C’de karıştırılmıştır. Bu şekilde ayrı ayrı hazırlanan polimerik LSM veya LCM çözeltisi ve polimerik YDB çözeltisi hacimce LSM/YDB ya da LCM/YDB oranı 60:40 olacak şekilde karıştırılmıştır. Elde edilen çözeltinin yüzey gerilimini azaltması ve elektrolitin efektif bir şekilde kaplanması için çözeltiliye, çözeltinin ağırlığı kadar 2- bütoksietanol eklenmiştir. Kompozit katotların üretilmesi için polimerik LSM-YDB ve LCM-YDB çözeltileri döndürerek kaplama yöntemi kullanılarak YDB elektrolit üzerine kaplanmıştır. Döndürerek kaplama işlemi 3500 rpm hızda gerçekleştirilmiş ve sonrasında ince filmler ısıtıcı tabla üzerinde kademeli olarak 50°C’den 350°C’ye ısıtılmış, ardından yine kademeli olarak 50°C’ye kadar soğutulmuştur. Bu işlem elektrolit altlığın her bir yüzeyi için 15’er defa tekrarlanmıştır. Daha sonra ince filmlerde istenen fazların kristalleşebilmesi için numunelere 600-800 °C’de, 3 saat, durağan hava ortamında ısıl işlem uygulanmıştır.

### 5.3. Faz analizi

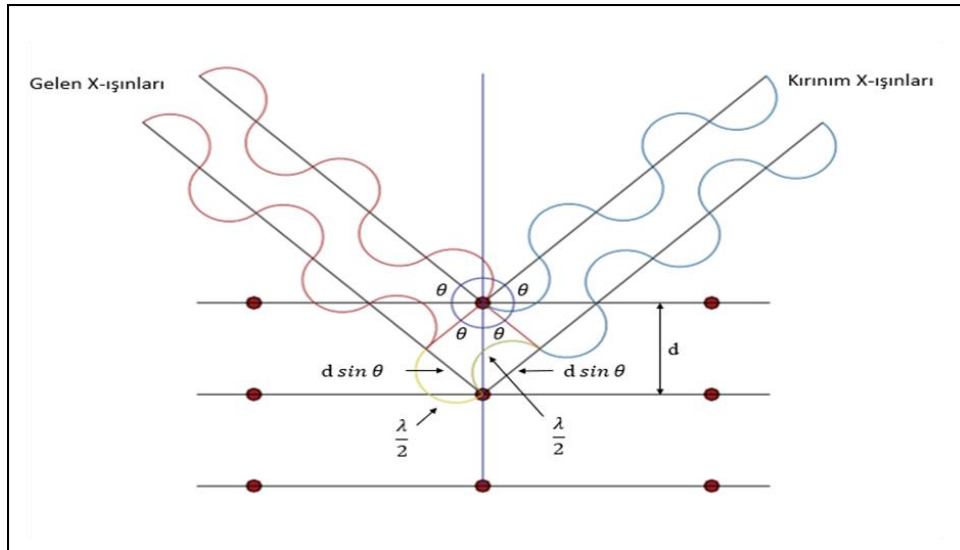
X-ışını kırınımı (XRD) analizi, katı bir numunede bulunan kristalin fazları hakkında nitel ve nicel bilgi sağlamaya uygun, pratik bir yöntemdir. Şekil 5.3’te bu tekniğin temel çalışma prensibinin açıklaması şematik olarak gösterilmiştir. Bir x-ışını demeti bir kristal yüzeyine  $\theta$  açısıyla çarptığında, bir kısmı yüzeydeki atom tabakası tarafında saçılır. Saçılmayan kısım ikinci atom tabakasına ulaşır. Bu tabakada yine bir kısım saçılırken kalan kısım da üçüncü tabakaya geçer ve bu olay bu şekilde devam eder. Kristal yapıya bağlı olarak bazı geliş açılarında ardışık x-ışınlarının kat ettikleri yol farkı dalga boyunun tam katları kadar olur ve yapıcı bir girişim meydana gelir. Bu yapıcı girişim, XRD grafiklerindeki belirli geliş açılarında algılanan x-ışını şiddetinde pikler olarak görülür. Yapıcı girişimin meydana geldiği koşullara Bragg koşulları denir ve 5.1 ile tanımlanır.

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

Burada n: kırınım mertebesi (n=1,2,3...),  $\lambda$ : dalga boyu, d: kristal düzlemleri arasındaki uzaklık,  $\theta$ : gelen X-ışını ile kristal düzlemi arasındaki açıdır.

Bu çalışmada, üretilen LSM-YDB ve LCM-YDB kompozit katotlarının kristalleşme davranışı, Cu K $\alpha$  radyasyonu kullanılarak, 10-80° arasında, 0,02 basamak boyu ile tasama yapılarak gerçekleştirilen XRD ölçümleri ile tespit edilmiştir (Rigaku D/max 2200).

X-ışınlarının yüksek derinliklere ulaşabilmesinden dolayı LSM-YDB ve LCM-YDB kompozit elektrolit kaplamalarının XRD analizleri sonucu YDB elektrolitten yüksek miktarda sinyal alınacağı öngörülmektedir. Bu sinyallerin kaplamadaki YDB fazından gelmesi muhtemel sinyallerle karıştırılmaması için, LSM-YDB ve LCM-YDB polimerik çözeltilerinden kurutulan jeller, kaplamaları temsil eder nitelikte olacak şekilde 600, 700 ve 800°C’de 3’er saat ısıl işleme maruz bırakılmış ve XRD ölçümleri alınmıştır. Ayrıca, karşılaştırma amacıyla, LSM, LCM ve YDB çözeltilerinden kurutulan jellerin de XRD ölçümleri aynı koşullarda ısıl işlemden sonra gerçekleştirilmiştir. Bunlara ek olarak, farklı sıcaklıklarda ısıl işleme maruz tutulmuş LSM-YDB ve LCM-YDB polimerik jelleri hedef KOYH çalışma sıcaklığı olan 600°C’de 100 saat ısıl işleme maruz bırakılmış ve bu koşullarda bu katotları oluşturan fazların oranlarında bir değişim olup olmadığı, yine XRD ölçümleriyle tespit edilmiştir.



Şekil 5.3: X-Işınlarının bir kristal tarafından kırınımını.

## 5.4. Isıl analiz

Termo-Gravimetrik Analiz (TGA), malzemede sıcaklığa bağı olarak meydana gelen ağırlık değişimlerini tespit etmek için kullanılır. Malzemede başlangıç ve bitiş sıcaklıkları arasında ağırlık değişimi, sıcaklıklardaki malzemenin ağırlığı, % ağırlık değişimleri hesaplanabilmektedir.

Diferansiyel termal analiz (DTA) ise, malzemede sıcaklığa bağı olarak meydana gelen reaksiyonları tespit etmek için kullanılır. Endotermik ve ekzotermik reaksiyonların başlangıç ve bitiş sıcaklıkları, reaksiyonların geręekleştığı maksimum sıcaklıklar hesaplanabilmektedir. DTA ölçümü temelde ısıtma ve soğutma sırasında, numune sıcaklığı ( $T_s$ ) ve referans malzemenin sıcaklığı ( $T_r$ ) arasındaki farkın ( $\Delta T$ ) tespit edilmesine dayanır. Endotermik değişimde numunenin sıcaklığı referans malzemenin sıcaklığından daha düşüktür ( $\Delta T < 0$ ). Ekzotermik değişimde ise, numunenin sıcaklığı referans malzemenin sıcaklığından daha yüksektir ( $\Delta T > 0$ ).

## 5.5. Mikroyapı analizi

Bu çalışmada kullanılan katot üretim yöntemi olan ‘polimerik çözeltiler yöntemi’ nin en büyük dezavantajı kristalleşme sırasında elementlerin nasıl dağılacığının bilinmemesidir. Mikro yapısal karakterizasyon tekniği olan Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Gebze Teknik Üniversitesi’nde Philips XL 30 SFEG cihaz kullanılarak işlem geręekleştirilmiştir.

## 5.6. Elektrokimyasal analizler

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), bu çalışmada nanokompozit katotların elektrokimyasal performansını belirlemek için simetrik yarı hücreler üzerinde geręekleştirilen bir karakterizasyon tekniğidir. EIS ölçümlerinde söz konusu sisteme farklı frekanslarda sinüzoidal voltaj uygulanır ve sonuç olarak faz kayması ile birlikte sinüzoidal bir akım elde edilir.

EIS ile sisteme gönderilen ve t zamanının bir fonksiyonu olan V(t) voltaj sinyali 5.2'deki gibi ifade edilir.

$$V(t) = V_A \sin(2\pi ft) = V_A \sin(\omega t) \quad (5.2)$$

Burada,  $\omega$  uygulanan AC voltajın açısal frekansıdır ve frekans (f) ile 5.3'deki şekilde ilintilidir.

$$\omega = 2\pi f \quad (5.3)$$

Uygulanan AC voltaj sonucunda sistemde elde edilen sinüzoidal akım ve faz kayması 5.4'deki şekliyle ifade edilebilir.

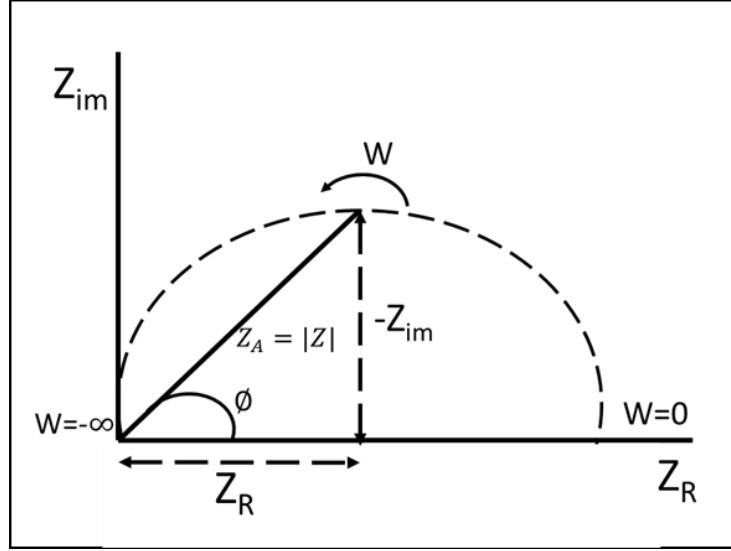
$$I(t) = I_A \sin(\omega t + \phi) \quad (5.4)$$

Ohm kanununa benzer bir ifade, giriş voltajı V(t) ve ölçülen akım I(t) oranıyla sistemin karmaşık empedansını hesaplamamızı sağlar (5.5). Böylece empedans, genlik ( $Z_A$ ) ve faz kayması  $\phi$  ile ifade edilebilir.

$$Z = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_A \sin(\omega t)}{I_A \sin(\omega t + \phi)} = Z_A \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \quad (5.5)$$

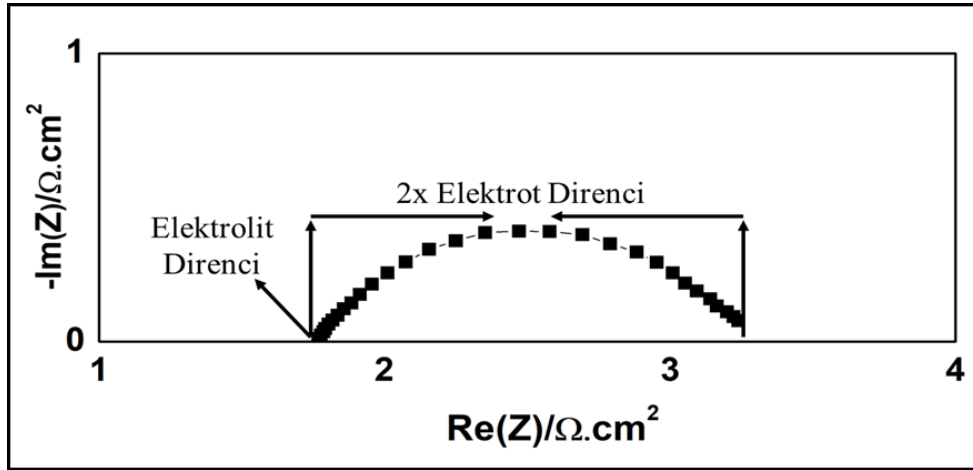
Euler dönüşümü kullanılarak empedans gerçek ( $Z_R$ ) ve sanal ( $Z_{im}$ ) bileşenlere ayrılmış bir şekilde ifade edilebilir (5.6). Şekil 5.4'de gerçek ve sanal kısımlarını içeren empedansın vektörel gösterimi verilmektedir. Empedans verilerinin bu şekilde gösterimi "Nyquist grafiği" olarak adlandırılır.

$$Z = \frac{V}{I} = Z_A e^{j\phi} = Z_A (\cos\phi + j\sin\phi) = Z_R + jZ_{IM} \quad (5.6)$$



Şekil 5.4: Gerçek ve sanal kısımları içeren empedansın vektörel gösterimi.

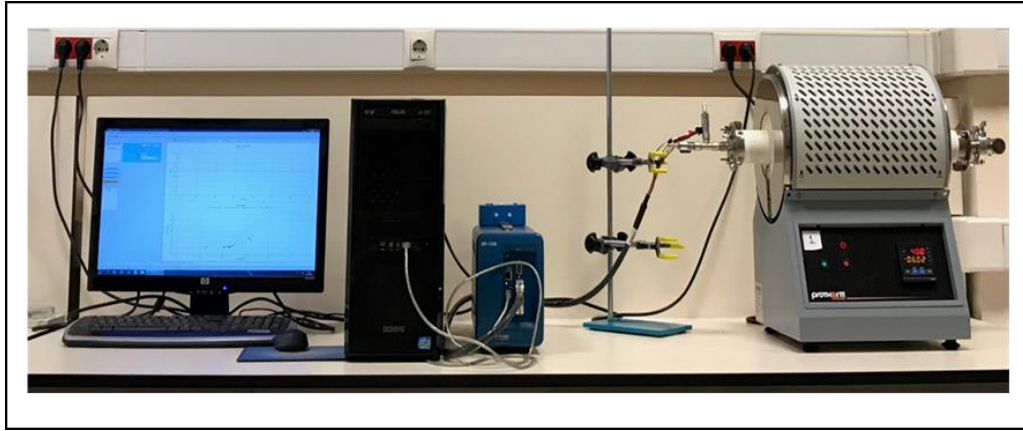
Deneyssel olarak elde edilmiş bir EIS verisinin Nyquist grafiği Şekil 5.5'de verilmiştir. Grafikte sağdan sola gidildikçe frekans artmaktadır. Bu çalışmada, yarım-dairenin yatay eksenini ilk kestiği nokta ohmik elektrolit direncine karşılık gelmektedir. Yarım dairenin yatay eksen boyunca uzunluğu ise iki elektrottan oluşan simetrik yarı-hücre ölçümlerinde iki elektrodun toplam polarizasyon direncine karşılık gelmektedir (Şekil 5.5).



Şekil 5.5: Simetrik bir yarı-hücrede elde edilen EIS verilerinin Nyquist grafiği şeklinde gösterimi.

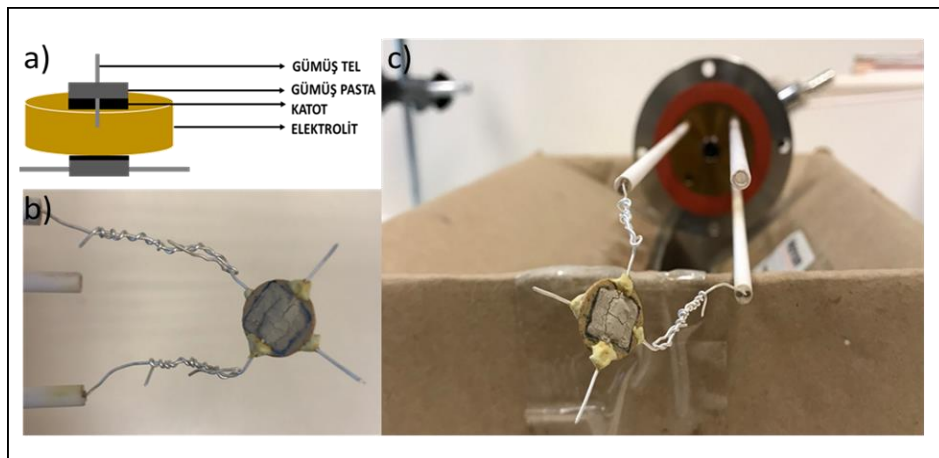
Bu çalışmada, EIS ölçümleri 500 kHz – 50 mHz frekans aralığında ve  $\pm 10$  mV sinüzoidal sinyal altında, 400-600°C'de ve durağan hava koşullarında gerçekleştirilmiştir. Empedans ölçümleri için Biologic SP-150

Potentiostat/Galvanostat/EIS analyzer cihazı kullanılmıştır. Şekil 5.6'da EIS ölçümlerinde kullanılan deney düzeneğinin genel görüntüsü verilmiştir.



Şekil 5.6: EIS ölçümlerinde kullanılan deney düzeneği.

EIS ölçümleri için, YDB elektrolitin iki yüzüne döndürerek kaplanmış ince film detaylı net olarak belirlenmiş bir elektrot alanı oluşturmak için el matkabı ile temizlenmiştir. Akım toplayıcı olarak, ince filmlerin üzerine laboratuvarlarımızda geliştirilmiş gümüş pasta sürülmüş ve gümüş teller cerastil C-4 adhesiv yardımıyla her iki tarafa tutturulmuştur. Şekil 5.7.a) da şematik olarak numunenin bu şekilde hazırlanmış hali verilmiştir. Bu gümüş teller paslanmaz çelik flanşlara monte edilmiş alümina tüpler içinde korunan ve Biologic SP-150'nin kablolarına kadar uzanan gümüş tellere bağlanmış ve böylece numune ile ölçüm cihazı arasındaki elektrik kontağı sağlanmıştır (Şekil 5.7.b) ve c)).



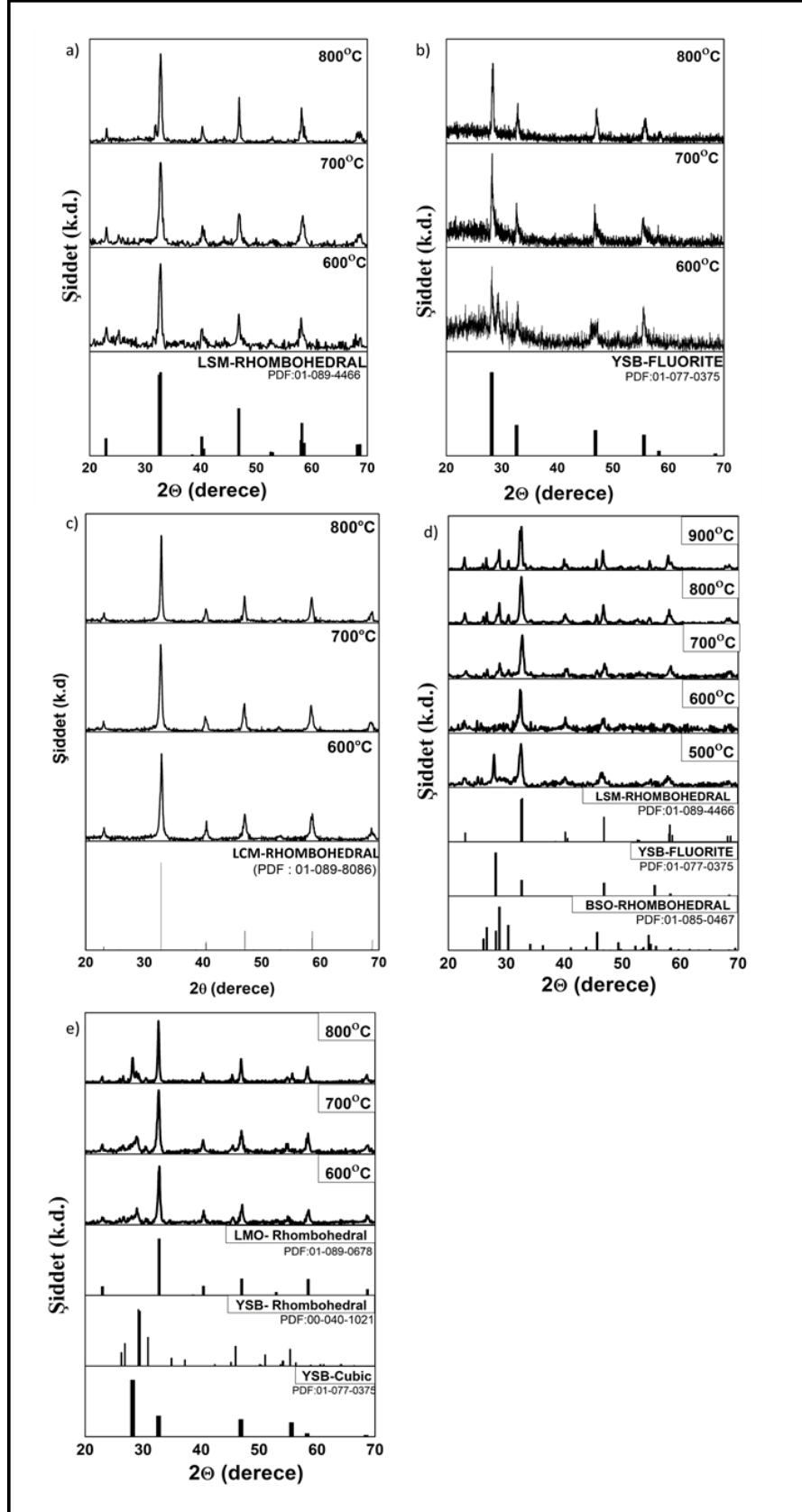
Şekil 5.7: a) Simetrik yarı-hücrenin EIS ölçümleri için hazırlanmış halinin şematik gösterimi, b) ve c) numune tutucuya bağlanmış simetrik yarı-hücrenin fotoğrafı.

## 6. SONUÇ VE TARTIŞMA

### 6.1. Faz Analizi Sonuçları

Polimerik çözelti yöntemiyle üretilen LSM-YDB ince filmlerinde rombohedral LSM veya LCM ve flüorit YDB fazlarının oluşabilmesi için numuneler 600-800°C'de 3'er saat süreyle ısıtılma tabi tutulmuştur. Isıl işlem sıcaklıklarının polimerik çözelti yöntemi ile üretilen katotların kristal yapıları üzerindeki etkilerini araştırmak için x-ışını kırınımı (XRD) analizleri yapılmıştır. XRD analizi sırasında elektrolitten de sinyal alınacak ve bu da sonuçları yorumlamayı zorlaştıracaktır. Bu yüzden, XRD analizleri ince film üretimi için kullanılan polimerik çözeltilerin kurutulmasıyla elde edilen jeller üzerinde yapılmıştır. Şekil 6.1'de farklı sıcaklıklarda ısıtılma tabi tutulan LSM, YDB, LCM, LSM-YDB ve LCM-YDB jellerinin XRD grafikleri verilmiştir. Genel olarak, LSM, YDB ve LCM jellerinin XRD analizlerinde sıcaklık arttıkça ikincil bir faz oluşmadan tek bir fazın elde edildiği görülmüştür (Şekil 6.1.a-c). LSM jelinin XRD grafiklerine bakıldığında 600°C'de kristalleşmenin başladığı ve rombohedral LSM piklerinin açık bir şekilde ortaya çıktığı gözükmemektedir (şekil 6.1.a). Benzer bir şekilde YDB jeline de 600°C'de flüorit yapısında kristalleşmenin başladığı tespit edilmiştir (Şekil 6.1.b). LCM'nin kırınım desenlerinde de 600°C'de rombohedral yapıda kristalleşmenin başladığı görülmektedir (Şekil 6.1.c). Polimerik LSM-YDB çözeltisinden elde edilen jellerin sinterleme sıcaklığı arttıkça pik genişliklerinde daralma ve faz kristalleşmelerinin daha da arttığı görülmektedir. 600°C'de ısıtılma tabi tutulan jeller için sadece rombohedral LSM' in kristalleşmeye başladığı görülmektedir. YDB rombohedral fazının pikleri 700°C de görülmeye başlamıştır. LSM ve YDB çözeltilerinin karışımlarının kurutulmuş jellerinin XRD analizleri, 600°C'de rombohedral LSM'in kristalleşmeye başladığını, fakat bizmut oksit temelli bir kristal yapıya ait hiçbir pikin oluşmadığını, bu fazın amorf halde kaldığını göstermektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda ise LSM'in aynı fazda kararlıyken, YDB kübik flüorit yerine rombohedral fazda kristalleşmektedir (Şekil 6.1.d).  $Y^{3+}$  ve  $Bi^{3+}$  katyonlarına ek olarak LSM'i meydana getiren katyonların ısıtılma sırasında aynı polimerik çözeltide bulunmasının La ve/veya Sr'nin YDB fazında çözünmesi ve kararlı fazı değiştirmesi sebep olması muhtemeldir. Diğer bir deyişle, YDB'nin flüorit yerine

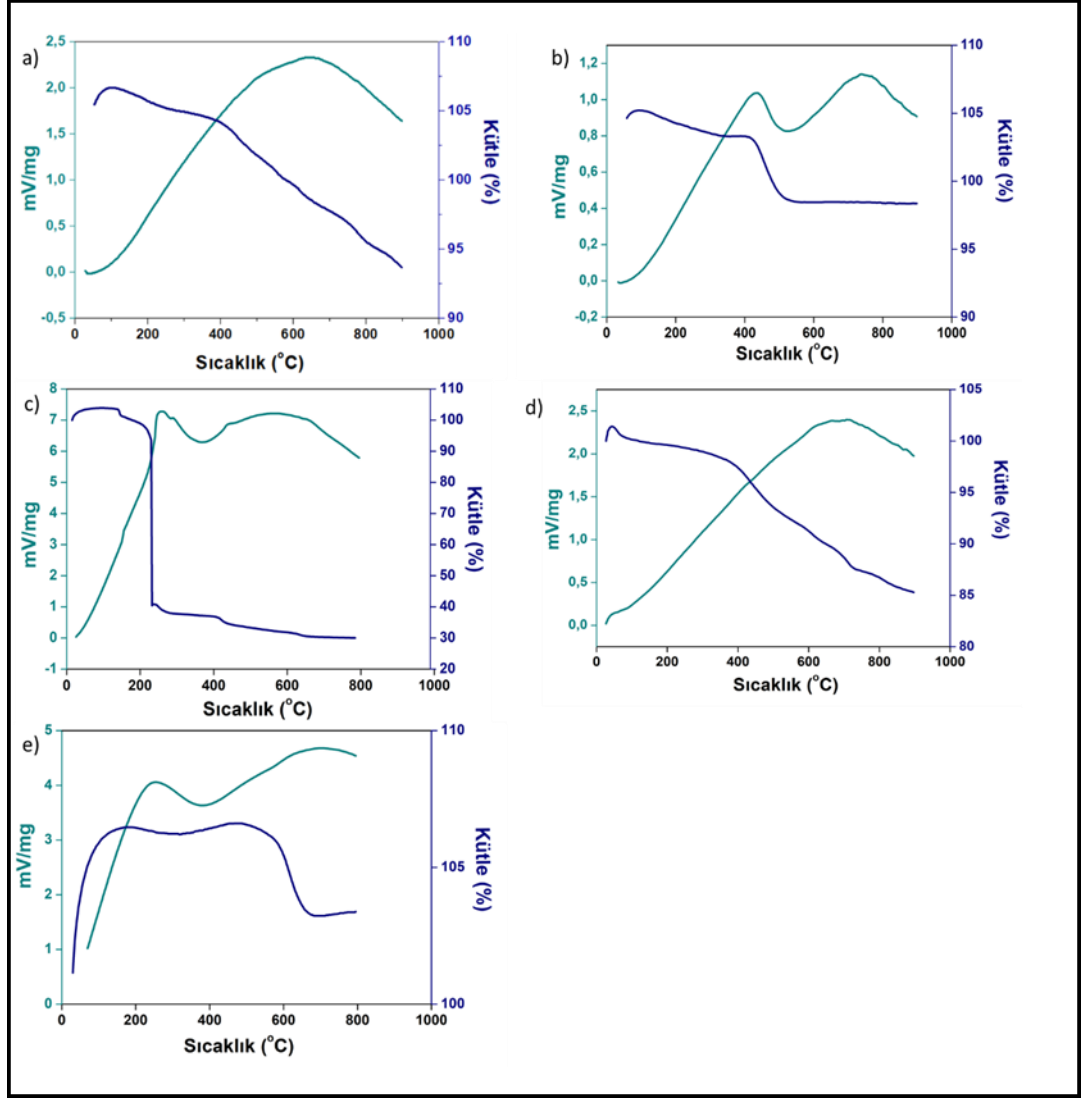
daha düşük iyonik iletkenliği olan rombohedral fazda kristalleşmesinin sebebi LSM'den YDB'ye yayılan katyonlar olabilir. Bu hipotezin testi için LSM'i oluşturan katyonlardan bir veya birkaçı değiştirilebilir. Bu yüzden  $Sr^{2+}$  yerine aynı değeriğe sahip (dolayısıyla muhtemelen aynı hata kimyasına yol açacak)  $Ca^{2+}$  katyonu kullanılarak Ca katkılı  $LaMnO_3$  (LCM) polimerik çözeltileri hazırlanmış ve YDB polimerik çözeltisi ile karıştırılarak kurutulan jeller ısıtılma tabi tutularak XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. LCM-YDB polimerik çözeltilerinden elde edilen jellerin aynı sıcaklıklarda ısıtılma işlemi ise, rombohedral LCM'e ek olarak, kübik ve rombohedral YDB'nin kristalleşmesine sebep olmuştur (Şekil 6.1.e). Sr'nin Ca ile değiştirilmesinin sonucu olarak 600 °C'de dahi YDB fazının kristalleşme sıcaklığı düşmüş ve rombohedral fazına ek olarak kübik flüorit fazı da kristalleşmiştir.



Şekil 6.1: a) LSM, b) YDB c) LCM jellerinin 600°C, 700°C, 800°C' de d) LSM-YDB 500°C, 600°C, 700°C, 800°C 900°C'de ve e) LCM-YDB jelinin 600°C, 700°C, 800°C de 3 saat ısıtma işlemi sonrası elde edilen XRD sonuçları.

## 6.2. Isıl Analiz Sonuçları

LSM, LCM, YDB, LSM-YDB ve LCM-YDB jellerinin ısıl işlemi sırasında meydana gelen kristalleşme, faz dönüşümü ve kütle kaybı gibi olayların tespiti için DTA-TGA teknikleri eş zamanlı olarak kullanılarak bu numunelerin ısıl analizleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 6.2). Bu analizler öncesinde, DTA-TGA analizinde su ve çözelti kaybı gibi söz konusu malzeme sistemlerinin kristalleşmesi ve faz oluşumu ile ilgili bilgi sağlamayacak piklerin önlenmesi için jeller 400°C’de 1 saat ısıl işleme maruz bırakılmış ve ısıl analizler bu işlem后会 gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.2’ de farklı jellerin DTA-TGA analizleri verilmiştir. LSM tozunun DTA ve TGA grafiğine bakıldığında sürekli bir kütle kaybı görülmektedir. 653,11°C de ise bir ekzotermik pik meydana gelmektedir (şekil 6.2.a). Tek adımda oluşan dekompozisyon sonucu YDB de 400°C-600°C arası kütle kaybı oluşmaktadır. 433,36 °C ,738,33°C de ekzotermik ve 523,33°C’de endotermik pik meydana gelmektedir (Şekil 6.2.b). LCM de 200°C-300°C arasında keskin bir kütle kaybı yaşanmakta ve 258,01°C de kesik bir ekzotermik pik görülmektedir (şekil 6.2.c). LSM-YDB tozunda sürekli bir kütle kaybı görülmekte ve 706,78°C de ekzotermik bir pik görülmektedir (şekil 6.2.d). LSM-YDB tozunda yaklaşık 700°C de kütle kaybı görülmekte ve 254,83°C de ekzotermik bir pik görülmektedir (şekil 6.2.e).

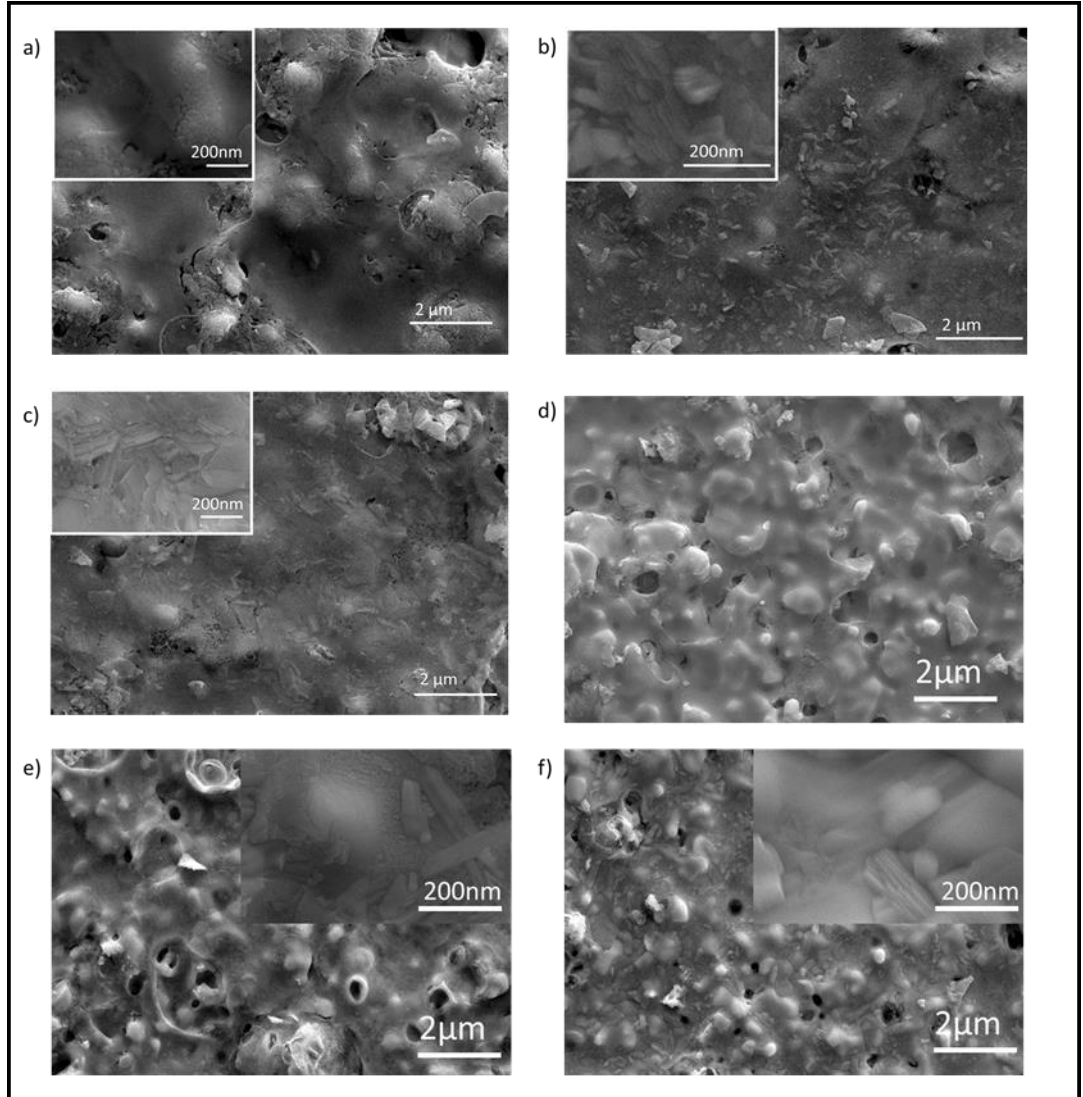


Şekil 6.2: a) LSM, b) YDB, c) LCM, d) LSM-YDB, e) LCM-YDB jelinin DTA-TGA analizleri.

### 6.3. Mikroyapı Analiz Sonuçları

LSM-YDB ve LCM-YDB ince filmlerinin mikro-yapılarını incelemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri gerçekleştirilmiştir. LSM-YDB filmleri 600°C'de 3 saat ısıl işlem gördüğünde amorf görünümlü bir mikroyapı oluşturmaktadır (Şekil 6.3.a). Aynı numunenin ısıl işlem sıcaklığı 700 ve 800°C'ye çıkarıldığında amorf görüntünün içerisinde plaka görünümlü kristallerin büyüdüğü görülmektedir (Şekil 6.3.b ve c). Literatürde saf YDB seramikleri üzerinde gerçekleştirilen mikroyapı ve faz analizlerinde bu plakamsı kristallerin rombohedral yapıya sahip YDB'nin buradakine (Şekil 6.3.b ve c) benzer şekilde plakasal taneler

halinde kristalleştiği olduğu tespit edilmiştir [34],[35]. şekil 6.3.d-f'de 600-800 °C'de ısıl işlem gormuş LCM-YDB ince film katotlarının SEM gormntuşleri verilmiştir. LSM-YDB'ye benzer şekilde, XRD analizleri ile uyumlu olarak, 600 °C'de amorf (şekil 6.3.d), daha yuşsek sıcaklıklarda, rombohedral bizmut oksit fazı ile ilişkilendirilebilecek, plaka şeklindeki kristaller içeren mikroyapılar elde edilmiştir (şekil 6.3.e ve f).

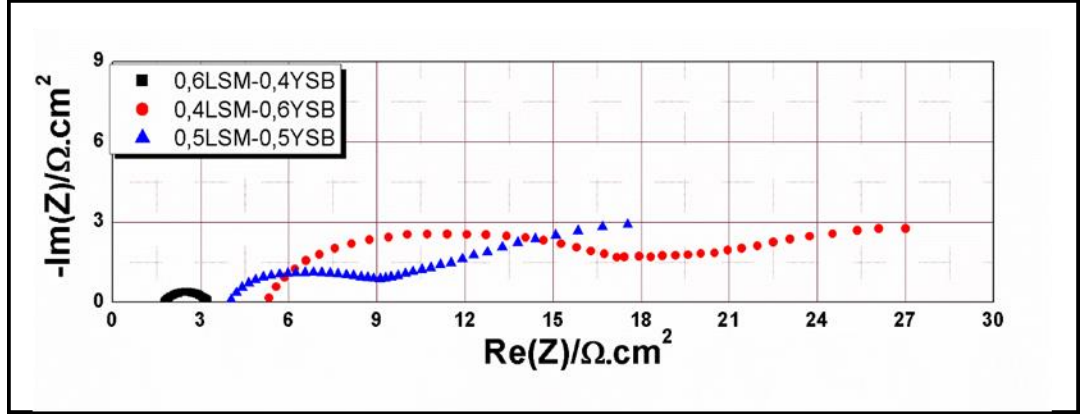


şekil 6.3: LSM-YDB katotlarının a) 600, b) 700, c) 800°C'de ve LCM-YDB katotlarının d) 600, e) 700, f) 800°C'de 3 saat ısıl işleminden sonra elde edilen SEM gormntuşleri.

## 6.4.Elektrokimyasal Analiz Sonuçları

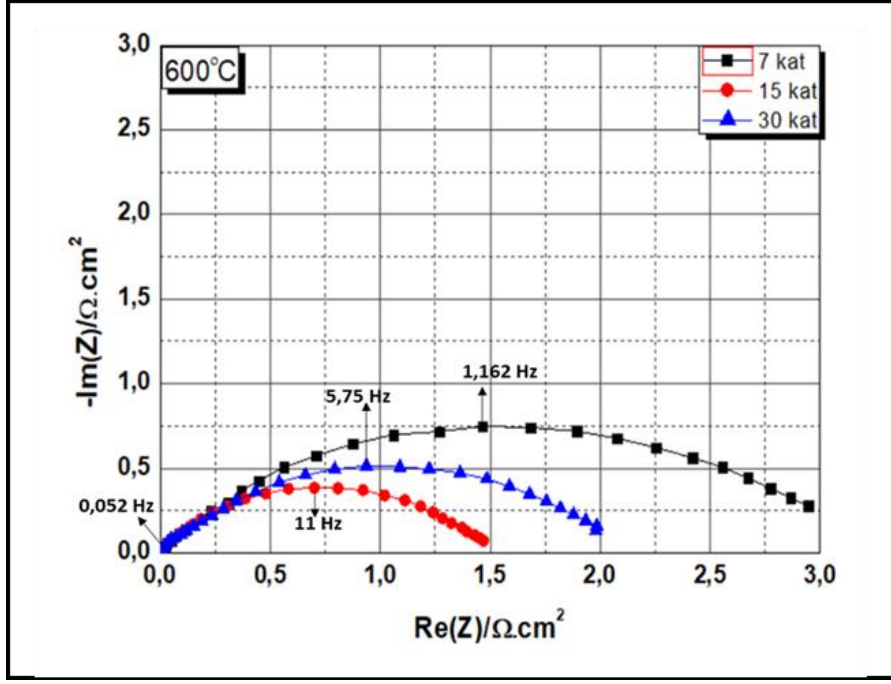
Polimerik çözelti yöntemi ile üretilmiş LSM-YDB ve LCM-YDB ince filmlerinin ısıtılma sıcaklığı – kristal yapı – mikroyapı – elektrokimyasal aktivite ilişkilerinin tespit edilmesindeki son aşama simetrik yarı-hücreler üzerinde elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümlerinin gerçekleştirilmesi ve bu şekilde elektrokimyasal aktivitenin belirlenmesidir. Bölüm 5’te de belirtildiği gibi, EIS, elektrolit direncini katot polarizasyon direncinden ayırmayı mümkün kılan bir tekniktir.

Farklı sıcaklıklarda ısıtılma işlem görmüş LSM-YDB ve LCM-YDB ince film katotlarının EIS ölçümlerine geçmeden önce, farklı kalınlıklardaki ve farklı oranlarda katkılı lantanum manganat/ katkılı bizmut oksit içeriğine sahip ince filmlerin EIS ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu ön çalışmanın amacı, XRD ve SEM çalışmalarında temel alınan hacimce 60:40 LSM veya LCM : YDB oranının ve 15 kez uygulanan döndürerek kaplama/kurutma döngülerinin optimum değerlere yakın olup olmadığının tespitidir. Şekil 6.4’de 15 kaplama/kurutma döngüsü sonucu elde edilen, ısıtılma işlem görmemiş ve hacimce 60:40, 50:50 ve 40:60 LSM:YDB oranına sahip ince filmlerin EIS sonuçları Nyquist grafiği şeklinde verilmiştir. Hacimce 60:40 LSM:YDB oranına sahip ince filmin tek yarım daireden meydana geldiği, diğer numunelerden elde edilen EIS sonuçlarının en az ikişer yarım daireden meydana geldiği görülmektedir (Şekil 6.4). Bu, diğer numunelerin aksine 60:40 numunesinde tek bir elektrokimyasal prosesin hız belirleyici olduğu anlamına gelmektedir. Bu grafikteki diğer bir gözlem ise, 60:40 numunesinden elde edilen toplam elektrot polarizasyon direnci (yarım dairenin çapı) diğer numunelere oranla çok daha küçüktür (Şekil 6.4). Bu da, her ne kadar kullanılan tüm oranlarda her iki faz da perkolasyon limitinin üzerinde olsa da [28], 60:40 oranının bu tip kompozitleri için en uygun oran olduğunu göstermektedir (Şekil 6.4). Farklı yöntemlerle üretilmiş LSM- katkılı bizmut oksit kompozit katotlarının da, aynı şekilde, hacimce 60:40 oranında en iyi performansı verdiği literatürde belirtilmiştir [28]. Bu sonuçların ışığında, EIS deneylerine 60:40 oranındaki LSM-YDB ve LCM-YDB oranlarındaki kompozit katotlar kullanılarak devam edilmiştir.



Şekil 6.4: 600°C de 0.6LSM-0.4YDB/YDB/0.6LSM-0.4YDB, 0.4LSM-0.6YDB/YDB/0.4LSM-0.6YDB ve 0.5LSM-0.5YDB/YDB/0.5LSM-0.5YDB simetrik yarı hücrelerinin 15 kat kaplama ile üretilmiş 600°C sıcaklık ve durağan hava koşullarında gerçekleştirilen EIS ölçümlerinden elde edilen Nyquist grafikleri.

Üretilen kompozit katotların kalınlığının elektrokimyasal aktiviteye önemli etkisi olacağı düşünülmektedir. Örneğin, optimum değerden daha yüksek bir kalınlık ORR sonucunda meydana gelen oksijen iyonlarının hızlı bir şekilde katoda taşınmasını engelleyebilecekken, optimum değerinin altında bir kalınlık elektrolit yüzeyinin tamamen kaplanmamış olmasına veya toplamda düşük elektro-aktif yüzey alanına yol açabilir. Optimum katot kalınlığını bulabilmek amacıyla, 60:40 oranına sahip LSM-YDB polimerik çözeltisinin YDB elektrolitler üzerine 7-15-30 kaplama/kurutma döngüleri sonucu üretilen ince filmleri üzerinde 600°C’de EIS ölçümleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 6.5). 15 kat döndürerek kaplama ile üretilmiş katodun 0.56  $\Omega.cm^2$  ile en düşük katot polarizasyon direncini verdiği görülmektedir (Şekil 6.5).



Şekil 6.5: LSM-YDB/YDB/LSM-YDB simetrik yarı hücrelerinin 7, 15 ve 30 kat kaplama ile üretilmiş, 600 °C sıcaklık ve durağan hava koşullarında gerçekleştirilen EIS ölçümlerinden elde edilen Nyquist grafikleri.

Optimizasyon çalışmaları sonucunda LSM-YDB ve LCM-YDB katotlarının farklı ısıl işlemlerden sonra gösterdikleri elektrokimyasal aktivitenin tespiti için hacimce 60:40 LSM veya LCM:YDB oranına sahip katotlar, 15 kaplama/kurutma döngüsü ile üretilmiş ve EIS ölçümleri 600, 700 ve 800 °C’de gerçekleştirilen ısıl işlemler sonrası alınmıştır. Şekil 6.6.a-f, 600, 700 ve 800 °C’de ısıl işlem görmüş LSM-YDB ve LCM-YDB katotlarının 600°C’deki EIS verilerini göstermektedir. Bu verilerin detaylı analizi için bir direnç ( $ASR_1$ ) ve buna seri olarak bağlanmış halde bulunan direnç /sabit faz elemanı çiftinden ( $ASR_2/Q_2$ ) oluşan eşdeğer devre modeli (Şekil 6.7) kullanılarak EC-Lab programında benzetim (fitting) yapılmıştır. Bu eşdeğer devre modelinde  $ASR_1$  elektrolit kristal yapısında oksijen iyonu iletimine karşı olan alan-özgü direnci,  $ASR_2$  ve  $Q_2$  ise sırasıyla oksijen indirgenme/oluşma tepkimeleriyle ilgili polarizasyon direnci ve südokapitansını temsil etmektedir. Bu modelin sayısal karşılığı Denklem 6.1’de verilmiştir. Burada  $Z(f)$  frekansa bağlı empedans,  $a_2$  yarım-dairenin daireselliği temsil etmektedir. Benzetim işlemi sonucu ortaya çıkan EIS eğrileri ve parametrelerin değerleri sırasıyla elde edilen deneysel verilerle birlikte Şekil 6.6.a-f’te ve tablo halinde Tablo 6.1’de verilmiştir. Tablo 6.1’de, ayrıca, Denklem 6.2’ye göre hesaplanmış kapasitans (C), simetrik yarı-hücresinin iki elektrottan oluşması sebebiyle  $ASR_2$ ’nin ikiye bölünmesi sonucu tespit

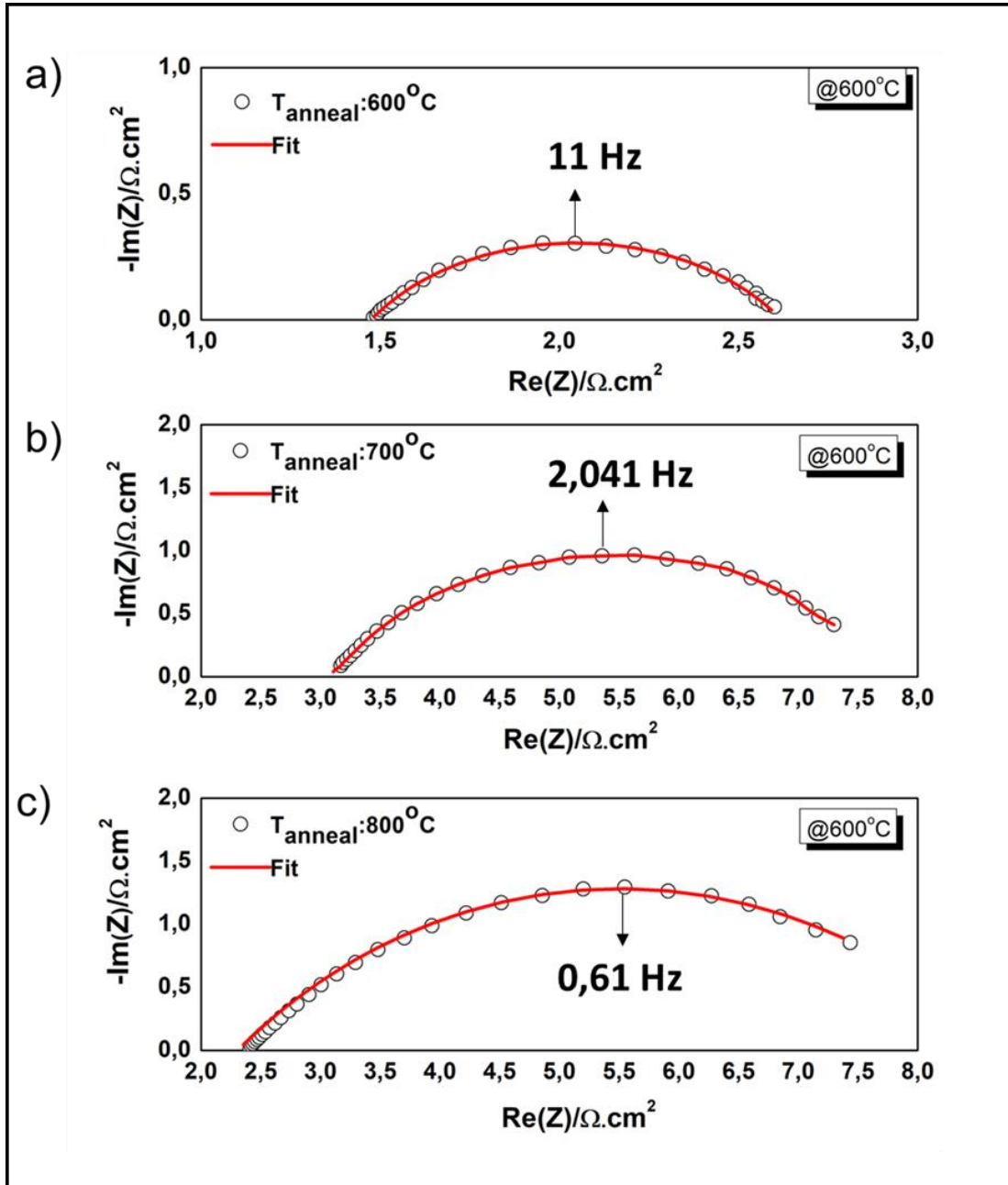
edilen ve katot başına düşen polarizasyon direncini veren  $ASR_{katot}$  ve benzeşimin doğruluk derecesini gösteren  $\chi^2$  değerleri de verilmiştir.  $10^{-3}$  civarında elde edilen  $\chi^2$  değerleri benzetim işleminin başarıyla gerçekleştirildiğini göstermektedir (Tablo 6.1).

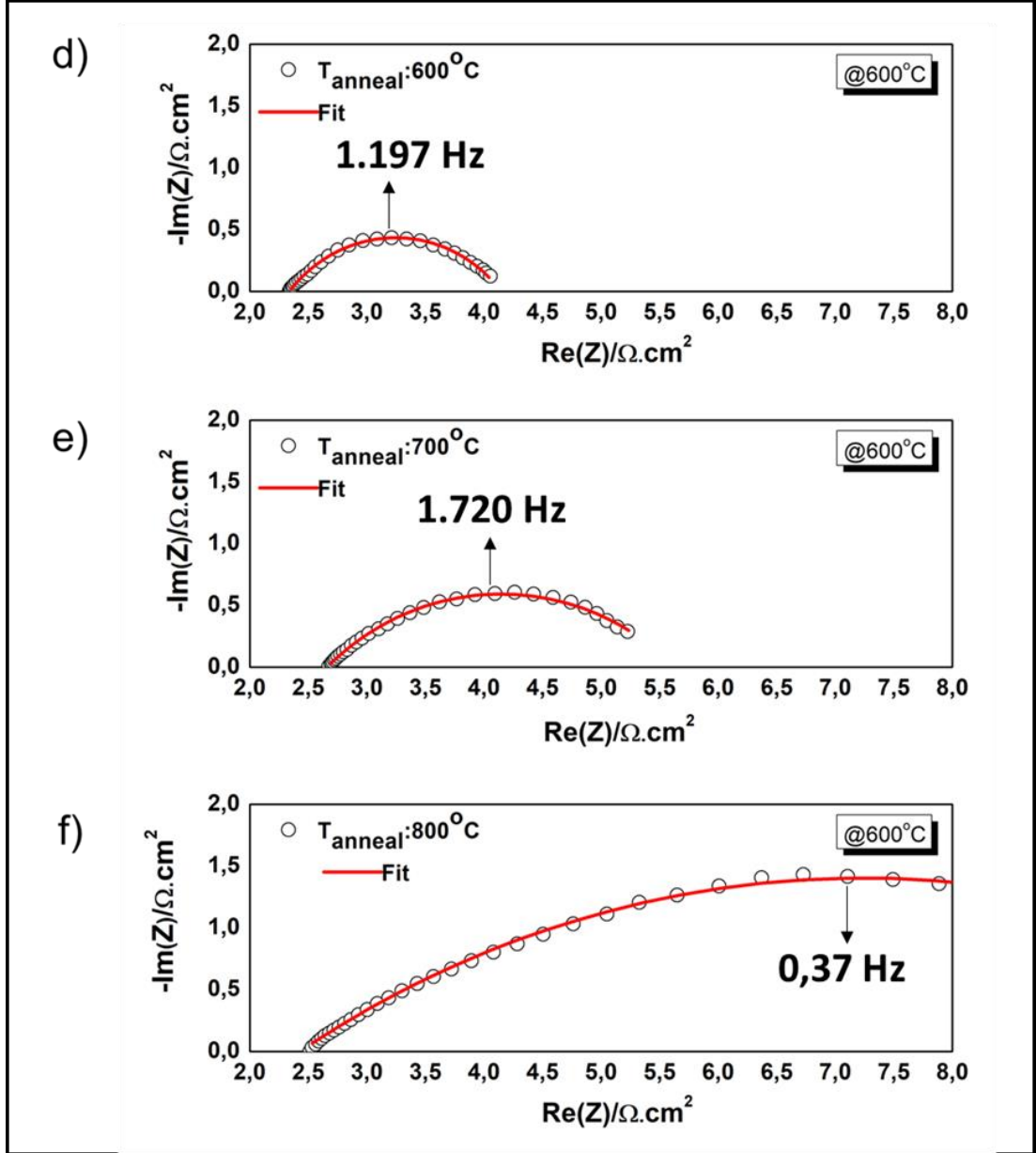
Tablo 6.1’de özetlenen verilere göre,  $600^\circ\text{C}$ ’de ısıtılma işlemi görmüş LSM-YDB numunesi  $0,56 \Omega.\text{cm}^2$  ile en düşük  $ASR_{katot}$  ‘u verdiği görülmektedir. Literatürde Ziang v.d gözenekli YDB matrislerine LSM infiltrasyonu [27] ve gözenekli LSM matrislerine YDB infiltrasyonu [28] ile LSM-YDB kompozitleri üretmişlerdir ve  $600^\circ\text{C}$  yaklaşık olarak burada elde edilen katot polarizasyon direncini elde etmişlerdir.

LSM-YDM katotlarının elektrokimyasal aktivitesi ısıtılma sıcaklığı arttıkça düşmektedir (i.e.,  $ASR_{katot}$  yükselmektedir). Daha önceden belirtildiği gibi,  $600^\circ\text{C}$ ’de ısıtılma işlemi görmüş katot ince filmi rombohedral LSM ve amorf YDB’den,  $700$  ve  $800^\circ\text{C}$ ’de ısıtılma işlemi sonrasında ise rombohedral LSM ve rombohedral YDB’den meydana gelmektedir (Şekil 6.1). YDB’nin iyonik iletkenliğinin kübik yapıdayken, rombohedral polimorfuna göre daha yüksek olduğu bilinmektedir [9]. Fakat iyonik iletkenliğin amorf yapıda mı yoksa rombohedral yapıda mı daha yüksek olduğu bilinmemektedir. Diğer yandan, perovskit yapıdaki katotlarda elektrokatalitik aktivitenin amorf yapıda daha yüksek olduğu literatürde raporlanmıştır [31]. Tablo 6.1’de LCM-YDB çözeltisinin  $600^\circ\text{C}$ ’deki EIS davranışları gösterilmektedir. LSM-YDB katoduna benzer bir trend ile,  $600^\circ\text{C}$ ’de ısıtılma işlemi görmüş LCM-YDB en düşük  $ASR_{katot}$  değerini ( $0,85 \Omega.\text{cm}^2$ ) vermiş ve artan ısıtılma sıcaklığı elektrokimyasal aktivitede düşüşe sebep olmuştur (Tablo 6.1). Diğer yandan,  $800^\circ\text{C}$ ’de ısıtılma işlemi görmüş LCM-YDB katotları, kısmen kübik YDB fazı da içerse de, hiç kübik YDB fazı içermeyen LSM-YDB kompozitinden daha yüksek  $ASR_{katot}$  değeri göstermiştir (Tablo 6.1). SEM görüntülerinden LSM-YDB ve LCM-YDB mikroyapıları arasında büyük farklar da görülmediği göz önüne alındığında (Şekil 6.3), polimerik çözeltilerin karışımının ısıtılma işlemi ile meydana gelen kristalleşme sırasında katyonların nerelerde çökeldiğinin elektrokimyasal aktivite üzerinde etkili olduğu söylenebilir. Bunun için yüksek çözünürlüklü TEM-EDS analizleri gerçekleştirilmelidir.

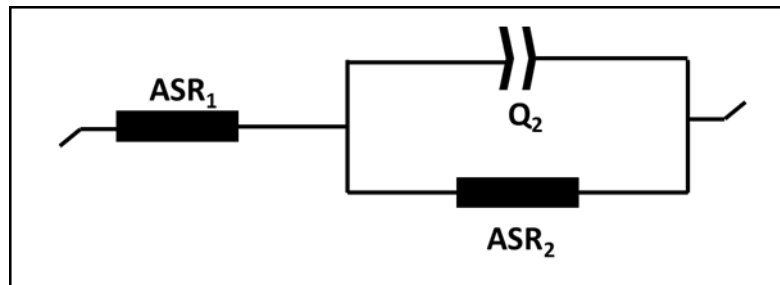
$$Z(f) = ASR_1 + \frac{ASR_2}{ASR_2 Q_2 (j2\pi f)^{a_2} + 1} \quad (6.1)$$

$$\frac{1}{2\pi(RQ)^{1/a}} = \frac{1}{2\pi RC} \quad (6.2)$$





Şekil 6.6 600°C, 700°C ve 800 °C’de ısı işlem görmüş a-b-c) LSM-YDB/YDB/LSM-YDB ve d-e-f) LCM-YDB/YDB/LCM-YDB simetrik yarı hücrelerinde 600 °C sıcaklık ve durağan hava koşullarında gerçekleştirilen EIS ölçümlerinden elde edilen data ve fitin Nyquist grafikleri.



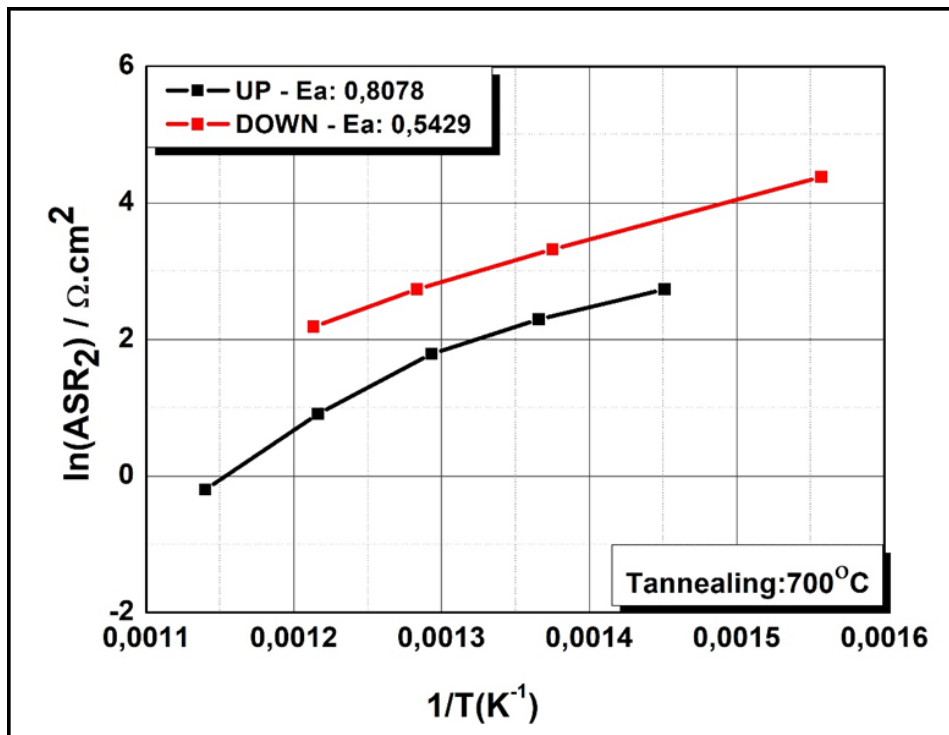
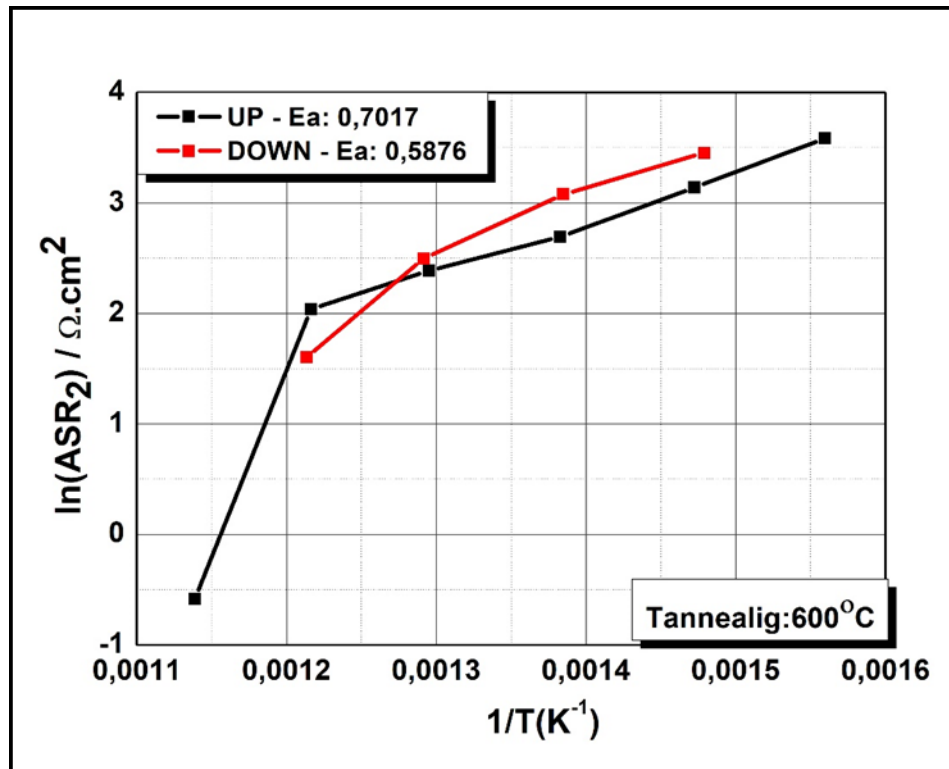
Şekil 6.7 Devre modeli.

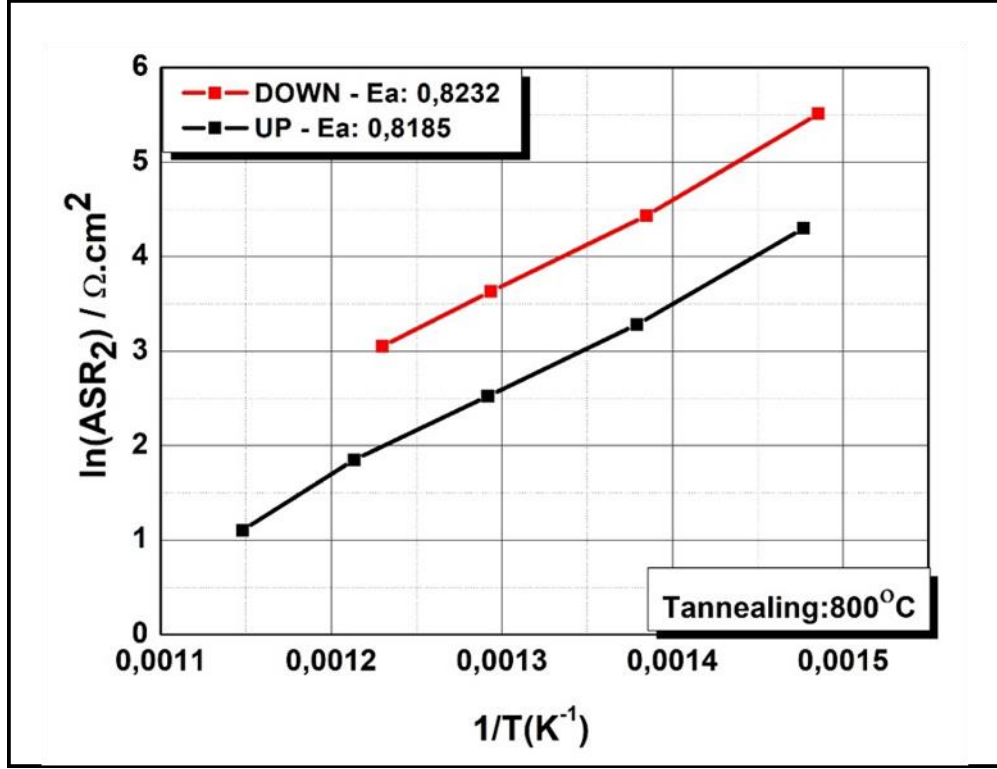
Tablo 6.1 Elde edilen fitlerin sonuçları.

	LSM-YDB(600°C)	LSM-YDB(700°C)	LSM-YDB(800°C)	LCM-YDB(600°C)	LCM-YDB(700°C)	LCM-YDB(800°C)
ASR1	1,47 $\Omega$	1,20 $\Omega$	1,86 $\Omega$	2,33 $\Omega$	2,66 $\Omega$	2,42 $\Omega$
Q2	0,062 F.s <sup>^(a-1)</sup>	0,052 F.s <sup>^(a-1)</sup>	0,085 F.s <sup>^(a-1)</sup>	0,062 F.s <sup>^(a-1)</sup>	0,063 F.s <sup>^(a-1)</sup>	0,052 F.s <sup>^(a-1)</sup>
A2	0,623	0,519	0,489	0,569	0,483	0,361
ASR2	1,14 $\Omega$	1,799 $\Omega$	5,18 $\Omega$	1,81 $\Omega$	2,97 $\Omega$	9,63 $\Omega$
C	0,017 2 F	0,035 8 F	0,054 3 F	0,025 F	0,033 9 F	0,078 5 F
$\chi^2 /  Z $	0,682 7e <sup>-3</sup>	0,968 9e <sup>-3</sup>	6,468e <sup>-3</sup>	0,541 9e <sup>-3</sup>	0,356e <sup>-3</sup>	2,193e <sup>-3</sup>

Tablo 6.1’de, ayrıca, LSM-YDB ve LCM-YDB katotlarının empedans davranışlarının  $10^{-2}$ - $10^{-1}$  F/cm<sup>2</sup> aralığında kapasitans değerlerine karşılık geldiği görülmektedir. Bu değerler, literatürdeki farklı yöntemlerle üretilen LSM-YDB katotlardan elde edilen kapasitans değerlerinden oldukça yüksektir [29]. Örneğin, Jiang vd., EIS ölçümleri sonucu en az iki yarım-daireden oluşan Nyquist diyagramları elde etmiş ve bu elektromikyasal proseslere karşılık gelen kapasitans değerleri  $10^{-4}$ - $10^{-3}$  F/cm<sup>2</sup> aralığındadır [27].

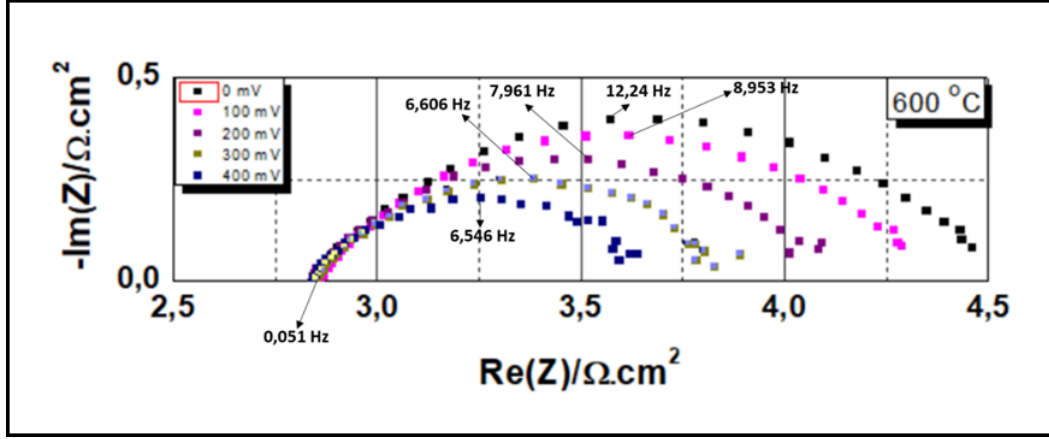
600-800°C’de ısı işlem görmüş LSM-YDB katotlarının sıcaklığa bağlı olarak ASR<sub>2</sub> değerinin değişimi ısıtma ve soğutma sırasında ölçülmüş ve bu verilerden aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) değerleri Arrhenius davranışı temel alınarak hesaplanmıştır (Şekil 6.8). 0.54 ile 0.82 eV arasında değişim gösteren  $E_a$  değerleri, genel olarak infiltrasyon ile üretilen LSM-YDB katotlarının  $E_a$  değerlerinden ( $E_a$ : 1.40-1.50 eV, [27]) oldukça düşüktür. Polarizasyon direncinin sıcaklığın nispeten zayıf bir fonksiyonu olması ve nispeten yüksek kapasitans değerleri, polimerik çözelti yöntemi ile üretilen LSM-YDB ve LCM-YDB ince film katotlarında meydana gelen ORR’nin infiltrasyon ile üretilen LSM-YDB katotlarından farklı bir mekanizma ile meydana geldiğini göstermektedir. İnfiltrasyon ile üretilen LSM-YDB katotlarında LSM/YDB arayüzeyinde oksijen iyon transferi ve elektrot yüzeyine oksijen yapışması ve/veya oksijenin elektrot yüzeyinden difüzyonu proseslerinin hız belirleyici prosesler olduğu öne sürülmüştür [29]. Bu çalışmada gözlemlenen nispeten yüksek kapasitans ve düşük  $E_a$  değerleri göz önüne alındığında, LSM-YDB ve LCM-YDB kompozit ince filmlerinin bir karışık, tek faz LSM ve LCM’in aksine, elektronik/iyonik iletken gibi davrandığı izlenimi edinilmektedir. Bu durumda, elektrot yüzeyine yapışan oksijenin amorf yapıya girerek Mn<sup>+3</sup>/Mn<sup>+4</sup> değişikliğine (kimyasal kapasitans [36],[37]) sebep olduğu düşünülmektedir.





Şekil 6.8 600°C de LSM-YDB/YDB/LSM-YDB simetrik yarı hücrenin aktivasyon enerjisi, 600 °C sıcaklık ve durağan hava koşullarında gerçekleştirilen EIS ölçümlerinden elde edilen Nyquist grafikleri.

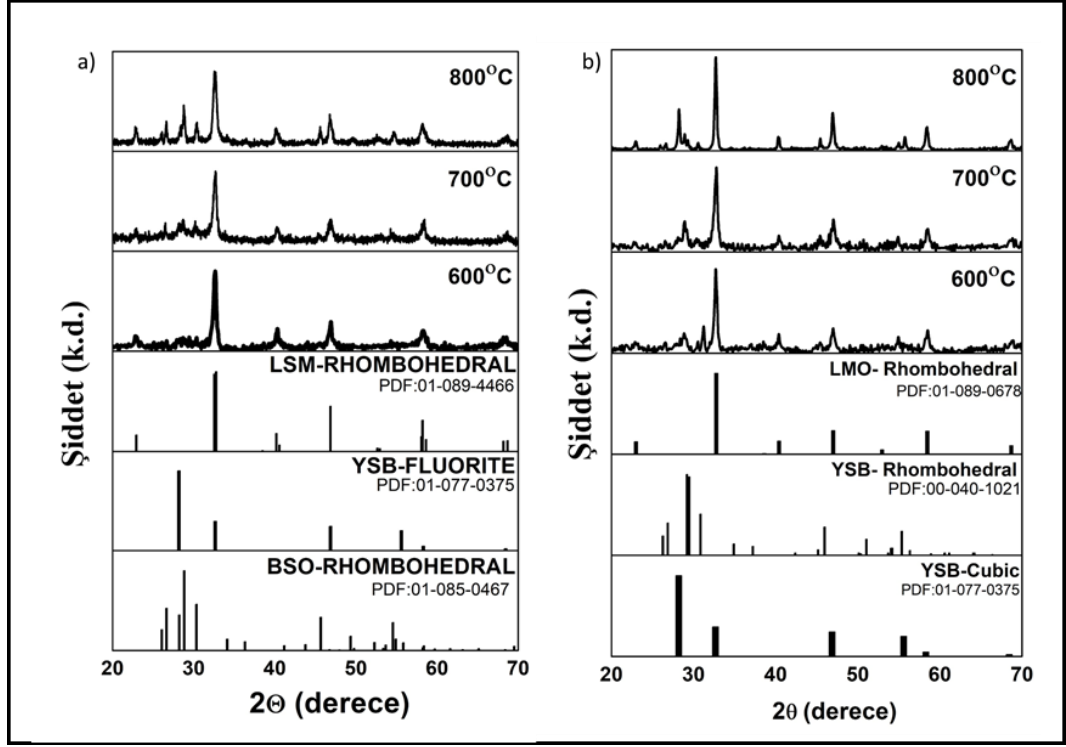
600°C’de ısıl işlem görmüş LSM-YDB numunesinden elde edilen  $ASR_{katot}$  değeri 600 °C’de çalışacak KOYHlar için umut vericidir. Bu değer in açık devre koşullarında elde edildiği düşünüldüğünde, gerçek KOYH çalışma koşullarında (yani akım altında) daha düşük  $ASR_{katot}$  değerleri elde edilebilir. Bunun için, 600°C’de ısıl işlem görmüş LSM-YDB katodunun EIS ölçümleri 100, 200, 300 ve 400 mV potansiyel altında da gerçekleştirilmiş ve 0.3  $\Omega.cm^2$   $ASR_{katot}$  değeri elde edilmiştir (Şekil 6.9).



Şekil 6.9 600 °C’de ısıtılmış LSM-YDB/YDB/LSM-YDB simetrik yarı-hücrelerinde 600 °C sıcaklıkta, durağan hava koşullarında ve 0-400 mV polarizasyon altında gerçekleştirilen EIS ölçümlerinden elde edilen Nyquist grafikleri.

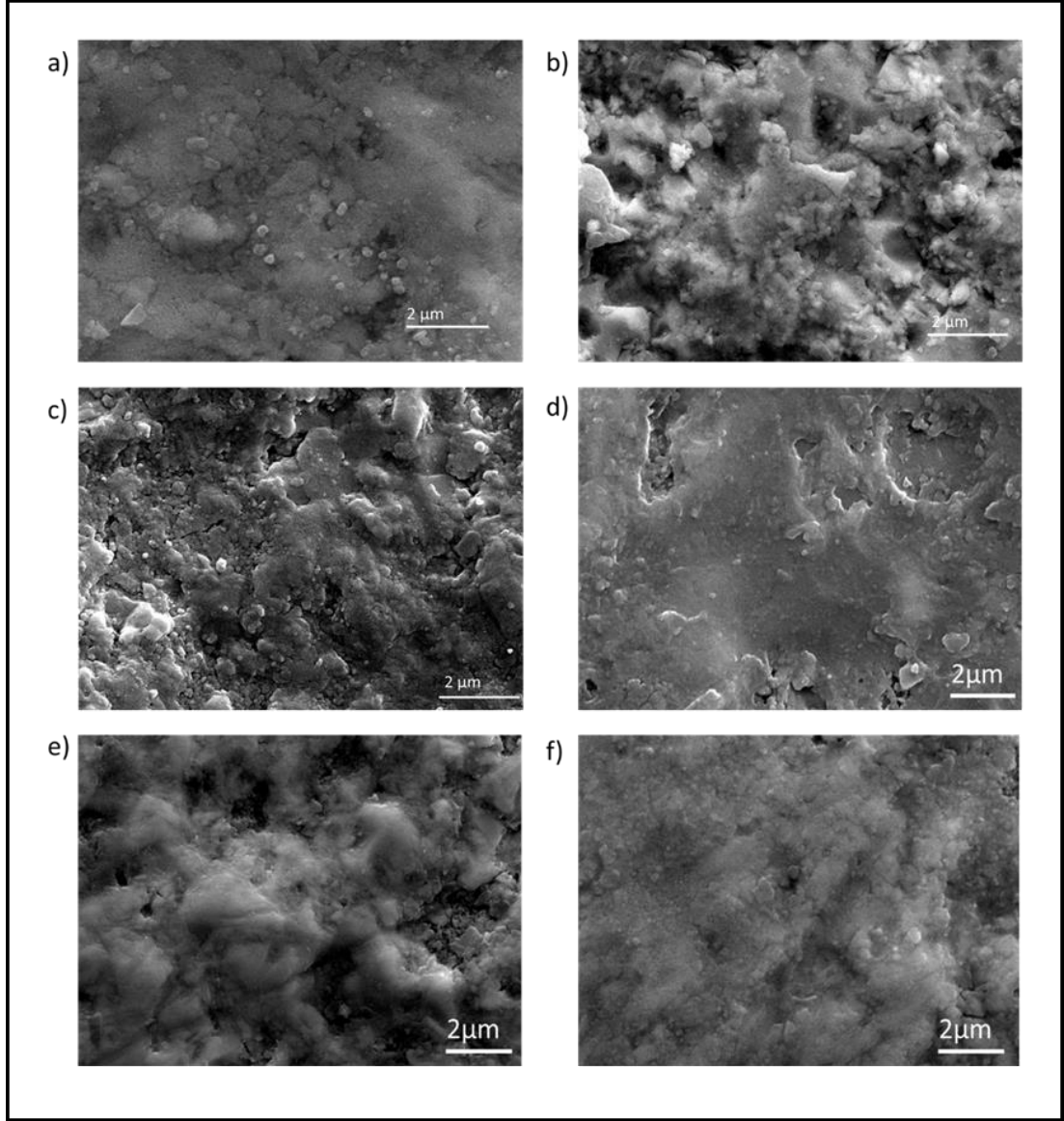
## 6.5.Uzun Ölçüm (100 saat) Analizleri

Polimerik çözelti yöntemi ile üretilen LSM-YDB ve LCM-YDB ince film katotların uzun süreli kullanımda faz kompozisyonu, mikroyapı ve buna bağlı olarak elektrokimyasal aktivite değişimleri incelenmiştir. Üretim sırasında kullanılan ısıtılmış işlem sıcaklığının ince film katotların faz kompozisyonlarının 100 saat süreyle 600 °C’ye maruz bırakılma sonrası değişimlerine etkisinin tespiti XRD analizleri ile gerçekleştirilmiştir. LSM-YDB (Şekil 6.10.a) ve LCM-YDB (Şekil 6.10.b) katotlarının XRD verileri 600°C’de 100 saat ısıtılmış işlem gördükten sonra, 3 saat ısıtılmış işlem görmüş halleri ile aynıdır, yeni bir faz oluşumu gözlemlenmemiştir.



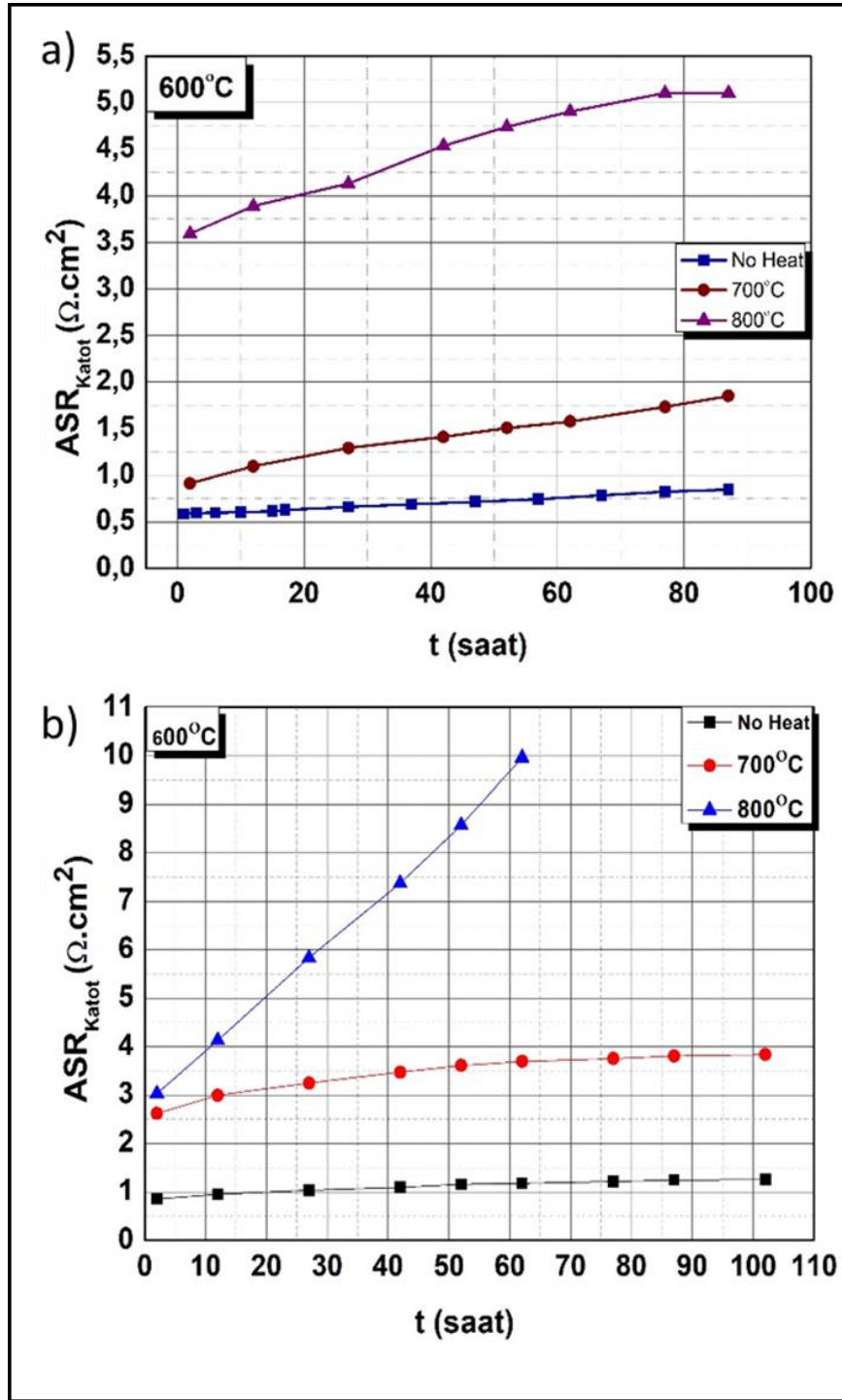
Şekil 6.10: a) LSM-YDB jelinin 600°C, 700°C, 800°C de sinterlenme sonrası 600°C’ de 100 saat ısıt işlem sonucu ve b) LCM-YDB jelinin 600°C, 700°C, 800°C de sinterlenme sonrası 600°C’ de 100 saat ısıt işlem sonucunun X- ışını kırınımı grafikleri

LSM-YDB ve LCM-YDB ince filmlerinin mikro-yapılarını incelemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri yapılmıştır. Isıl işlem süresi arttıkça mikro yapıda değişimler gözlenmiştir. Şekil 6.11.a-f’de 3 saat 600 °C’de ısıt işlem görmüş numunelere göre yüzey pürüzlülüğü artmıştır. Bu görüntülerde, her ne kadar Şekil 6.10 rombohedral YDB’nin piklerini gösteriyor olsa da, bu faza ait plakasal parçacıklara rastlanamamıştır (Şekil 6.11 a-f).



Şekil 6.11: LSM-YDB katotlarının a)600°C b)700°C c)800°C’de ve LCM-YDB katotlarının d)600°C e)700°C f)800°C de sinterlenmesinden sonra 600°C’ de 100 saat ısıtılmasından sonra elde edilen SEM görüntüleri.

YDB elektrotlarının kullanılabilmesi için uzun sürede aşırı bir performans kaybına uğramamaları gerekmektedir. Bu nedenle 600 °C’de 100 saat ısıtılma tabii tutulmuş LSM-YDB ve LCM-YDB katotlarından belirli aralıklarla EIS ölçümü alınmıştır. 600°C, 700°C ve 800 °C’de ısıtılma görmüş LSM-YDB katotlarının(şekil 6.12.a ve LSM-YDB katotlarının (şekil 6.12.b) elektrot başına gösterdiği polarizasyon direncinin 600 °C’de zamanla değişimi verilmiştir. Sıcaklık arttıkça performansın düştüğü gözlemlenmiştir. 600°C’de LSM-YDB’nin, LCM-YDB’ye ve diğer sıcaklıklara göre en düşük katot polarizasyon direnci ve daha yüksek performans elde edildiği görülmektedir.



Şekil 6.12: 600°C, 700°C ve 800 °C’de ısıl işlem görmüş a) LSM-YDB/YDB/LSM-YDB ve b) LCM-YDB/YDB/LCM-YDB simetrik yarı-hücrelerinin 600 °C sıcaklık ve durağan hava koşullarından elde edilen ve uzun süreli gerçekleştirilen EIS ölçümlerinden elde edilen polarizasyon direncinin zamanla değişimi.

## 7. SONUÇLAR ve YORUM

Bu tez çalışması kapsamında düşük sıcaklıkta çalışan KOYH'lar için yeni katot malzemelerinin yeni yöntemlerle üretilmesi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. KOYH katotlarında sıklıkla çalışılan LSM ve literatürde nadiren çalışılmış YDB kompozit halde kullanılmıştır. YDB'nin iyonik iletkenliğinin yanı sıra elektrokatalizör özellik göstermesi oksijen indirgenme tepkimesinin meydana gelebileceği üçlü faz sınırının oldukça uzun olmasına katkıda bulunacaktır. Ayrıca, üçlü faz sınırının mümkün olduğu kadar uzun olması amacıyla, yenilikçi bir üretim tekniği olan polimerik çözelti yöntemi LSM-YDB kompozit ince filmlerinin üretimi için kullanılmıştır. Bu yöntem, LSM ve YDB fazlarının polimerik çözeltileri ayrı ayrı hazırlanması, elektrolit üzerine kaplanmadan önce karıştırılması ve ısıtma işlemi ile bu iki fazın oluşturulması temeline dayanır. Bu yöntemin diğer yöntemlere göre daha avantajlı olmasının nedeni i) katyonların moleküler seviyede karışması ve ii) düşük ısıtma işlem sıcaklıklarının (400-800°C) üretim için yeterli olmasıdır. Böylece daha az mikro-yapı kabalaşması ve daha uzun üçlü faz sınırlarına sahip nanokompozit yapılar elde edilmesine olanak sağlar.

Bu tez çalışmasında alınan XRD analizi sonuçlarına göre LSM tek halde rombohedral ve YDB tek başına kübik florit yapıya sahipken, LSM-YDB kompozitlerinde YDB amorf veya yüksek ısıtma işlem sıcaklıklarında rombohedral yapıdadır. YDB fazı amorf halde bulunan katotların daha yüksek elektrokimyasal aktivite gösterdiği tespit edilmiştir. Ayrıca sıcaklık arttıkça SEM görüntülerinde plakamsı bir yapı oluşmakta ve bu yapının rombohedral yapıya sahip YDB olduğu belirlenmiştir. Alınan elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri sonucunda ise 600°C'de ısıtma işlem gören ve çoğunlukla amorf yapıdaki LSM-YDB'nin 0,56  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  ile en düşük  $ASR_{\text{katot}}$  'u verdiği görülmüştür. Elektrotlar üzerinde ısıtma işlem süreleri ( $\approx 100$  saat) uzatıldığında XRD ve SEM görüntülerinde gözle görülür bir değişim gözlenmemiştir. Alınan EIS ölçümlerinde ise polarizasyon direnci zamanla en az 600°C'de ısıtma işlem gören katotlarda değiştiği gözlenmiştir.

Düşük sıcaklıkta çalışan yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere bizmut tabanlı üretilen katotlar sayesinde yüksek sıcaklıklarda meydana gelen mikroyapısal ve kimyasal bozunmaların önüne geçilmiş, yakıt hücresinin ömrü uzatılmış ve ticarileşme yönünde bir adım atılmış olacaktır.

## KAYNAKLAR

- [1] Shafiee S., Topal E., (2009), "When will fossil fuel reserves be diminished?.", *Energy policy* 37(1), 181-189.
- [2] Huang K., Goodenough J. B., (2009), "Solid oxide fuel cell technology: principles, performance and operations.", Elsevier.
- [3] Andújar J. M., Segura F., (2009), "Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries.", *Renewable and sustainable energy reviews*, 13(9), 2309-2322.
- [4] Bıyıkoğlu A., (2003), "Historical Development, Working Principles And State Of The Art Of Fuel Cells.", *Gazi University Journal Of Science*, 16(3), 523-542.
- [5] Matsunaga M., Fukushima T., Ojima K., (2009), "Powertrain system of Honda FCX Clarity fuel cell vehicle.", *World Electric Vehicle Journal*, 3(4), 820-829.
- [6] Yıldırım F., (2011), "Yakıt pili ders notları.", Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü.
- [7] Tsampas M. N., Sapountzi F. M., Vernoux P., (2015), "Applications of yttria stabilized zirconia (YSZ) in catalysis.", *Catalysis Science & Technology*, 5(11), 4884-4900.
- [8] Shuk P., Wiemhöfer H. D., Guth U., Göpel W., Greenblatt M., (1996), "Oxide ion conducting solid electrolytes based on Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.", *Solid State Ionics*, 89(3-4), 179-196.
- [9] 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.
- [10] Yunphuttha C., Porntheeraphat S., Wongchaisuwat A., Tangbunsuk S., Marr, D. W. M., Viravathana P., (2016), "Characterization of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> perovskite catalysts for hydrogen peroxide reduction.", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(25), 16786-16793.
- [11] Boaro M., Aricò A. S., (2017), "Advances in medium and high temperature solid oxide fuel cell technology", 574, Cham, Switzerland: Springer.
- [12] Küngas R., Vohs J. M., Gorte R. J., (2011), "Effect of the ionic conductivity of the electrolyte in composite SOFC cathodes.", *Journal of The Electrochemical Society*, 158(6), B743-B748.

- [13] Ivers-Tiffée E., Weber A., Schichlein H., (2010), "O<sub>2</sub>-reduction at high temperatures: SOFC.", Handbook of fuel cells.
- [14] Mogensen M., Hendriksen P. V., (2003), "Experimental requirements in determination of SOFC electrode kinetics.", ECS Proceedings, 2003, 1126-1131.
- [15] Kim J. H., Song R. H., Kim J. H., Lim T. H., Sun Y. K., Shin D. R., (2007), "Co-synthesis of nano-sized LSM–YSZ composites with enhanced electrochemical property.", Journal of Solid State Electrochemistry, 11(10), 1385-1390.
- [16] Liu M., Ding D., Blinn K., Li X., Nie L., Liu M., (2012), "Enhanced performance of LSCF cathode through surface modification.", international journal of hydrogen energy, 37(10), 8613-8620.
- [17] Ali S. M., Anwar M., Baharuddin N. A., Somalu M. R., Muchtar A., (2018), "Enhanced electrochemical performance of LSCF cathode through selection of optimum fabrication parameters.", Journal of Solid State Electrochemistry, 22(1), 263-273.
- [18] Murray E., Perry M. J., Sever Barnett A., (2002), "Electrochemical performance of (La, Sr)(Co, Fe) O<sub>3</sub>–(Ce, Gd) O<sub>3</sub> composite cathodes.", Solid state ionics, 148(1-2), 27-34.
- [19] Sarikaya A., Dogan F., (2013), "Effect of various pore formers on the microstructural development of tape-cast porous ceramics.", Ceramics International, 39(1), 403-413.
- [20] Piao J., Sun K., Zhang N., Xu S., (2008), "A study of process parameters of LSM and LSM–YSZ composite cathode films prepared by screen-printing.", Journal of Power Sources, 175(1), 288-295.
- [21] Wang W., Gross M. D., Vohs J. M., Gorte R. J., (2007), "The stability of LSF-YSZ electrodes prepared by infiltration.", Journal of The Electrochemical Society, 154(5), B439-B445.
- [22] Vohs J. M., Gorte R. J., (2009), "High-performance SOFC cathodes prepared by infiltration.", Advanced Materials, 21(9), 943-956.
- [23] Huang Y., Vohs J. M., Gorte R. J., (2006), "SOFC cathodes prepared by infiltration with various LSM precursors." Electrochemical and Solid-State Letters, 9(5), A237-A240.
- [24] Zhong G. H., Wang J. L., Zeng Z., (2006), "Ionic transport properties in doped  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In Journal of Physics: Conference Series", 29(1), 106
- [25] Jung W. C., Chang Y. J., Fung K. Z., Haile S., (2014), "High Electrochemical Activity of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based Composite SOFC Cathodes." Journal of the Korean Ceramic Society, 51(4), 278.

- [26] Durmuşoğlu Ş., (2012), “Kati iyonik oksit yakıt hücreleri için nanokompozit üretimi ve karakterizasyonu”, Doctoral dissertation, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [27] Jiang Z., Zhang L., Cai L., Xia C., (2009), “Bismuth oxide-coated (La, Sr) MnO<sub>3</sub> cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells with yttria-stabilized zirconia electrolytes.” *Electrochimica Acta*, 54(11), 3059-3065.
- [28] Wu L., Jiang Z., Wang S., Xia C., (2013), “(La, Sr) MnO<sub>3</sub>–(Y, Bi) 2O<sub>3</sub> composite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells.” *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(5), 2398-2406.
- [29] Jiang Z., Lei Z., Ding B., Xia C., Zhao F., Chen, F., (2010), “Electrochemical characteristics of solid oxide fuel cell cathodes prepared by infiltrating (La, Sr) MnO<sub>3</sub> nanoparticles into yttria-stabilized bismuth oxide backbones.” *international journal of hydrogen energy*, 35(15), 8322-8330.
- [30] Cai Z., Kubicek M., Fleig J., Yildiz B., (2012), “Chemical Heterogeneities on La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>CoO<sub>3-δ</sub> Thin Films Correlations to Cathode Surface Activity and Stability.” *Chemistry of materials*, 24(6), 1116-1127.
- [31] Lee W., Yildiz B., (2013), “Factors that influence cation segregation at the surfaces of perovskite oxides.” *ECS Transactions*, 57(1), 2115-2123.
- [32] Jalili H., Chen Y., Yildiz, B., (2010), “Structural, chemical, and electronic state on La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> dense thin-film surfaces at high temperature: Surface segregation.” *ECS Transactions*, 28(11), 235-240.
- [33] Anderson H. U., Nasrallah M. M., Chen C. C., (1996), “Method of coating a substrate with a metal oxide film from an aqueous solution comprising a metal cation and a polymerizable organic solvent”, U.S. Patent 5,494,700.
- [34] Jiang N., Buchanan R. M., Henn F. E. G., Marshall A. F., Stevenson D. A., Wachsman E. D., (1994), “Aging phenomenon of stabilized bismuth oxides.” *Materials research bulletin*, 29(3), 247-254.
- [35] Fung K. Z., Virkar A. V., (1991), “Phase Stability, Phase Transformation Kinetics, and Conductivity of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Solid Electrolytes Containing Aliovalent Dopants.” *Journal of the American Ceramic Society*, 74(8), 1970-1980.
- [36] Singhal S. C., Kendall K., (2003), “High-temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design and applications.” Elsevier.
- [37] Zhi M., Zhou G., Hong Z., Wang J., Gemmen R., Gerdes K., Wu N., (2011), “Single crystalline La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub> microcubes as cathode of solid oxide fuel cell.” *Energy & Environmental Science*, 4(1), 139-144

- [38] Sezen M., (2016), “Focused Ion Beams (FIB)—Novel Methodologies and Recent Applications for Multidisciplinary Sciences.” *Modern Electron Microscopy in Physical and Life Sciences*, 121.

## ÖZGEÇMİŞ

Büşra AKTAŞ 1993 yılında İstanbul/Kadıköy’de doğdu. 2011 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fizik Bölümünü 2016 yılında başarıyla tamamlayarak aynı yıl yüksek lisans eğitimine Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında başladı. Gebze Teknik Üniversitesinde, 2018-2019 yılları arasında TÜBİTAK’ın “Düşük Sıcaklıkta Yüksek Performans ve Kararlılıkta Çalışan Katı Oksit Yakıt Hücrelerinin Geliştirilmesi” 217M031 nolu projesinde çalışmaktadır.

## EKLER

### **EK A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Bildiriler**

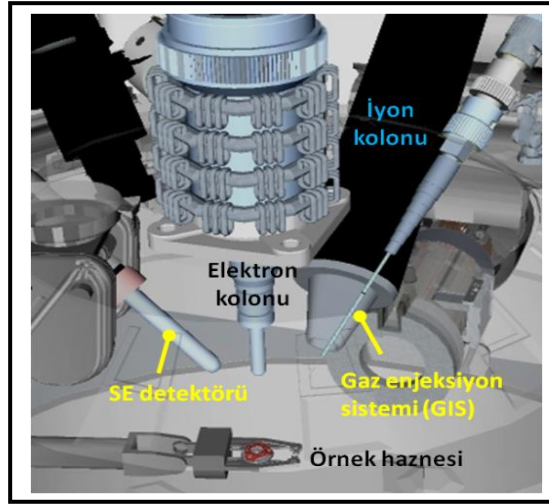
Aktas B, Ow-Yang C.W., Sezen M., Buyukaksoy A., ‘La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub>– Bi<sub>1.44</sub>Y<sub>0.56</sub>O<sub>3</sub> Thin Film Cathodes for Solid Oxide Fuel Cells’ ,Sözlü Sunum, IV. Uluslararası Seramik, Cam, Emaye, Sır ve Boya Kongresi (SERES'18) 10-12 Ekim 2018, Eskişehir/Türkiye.

Aktas B., Buyukaksoy A., ‘La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> – Bi<sub>1.44</sub>Y<sub>0.56</sub>O<sub>3</sub> Katı Oksit Yakıt Hücreleri Katotlarının Üretilmesi ve Elektrokimyasal Karakterizasyonu’, Sözlü Sunum, Gebze Teknik Üniversitesi Lisansüstü Araştırmalar Sempozyumu Mayıs 2018, Kocaeli/Türkiye.

Aktas B., Buyukaksoy A., ‘Katı Oksit Yakıt Hücreleri için La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> – Bi<sub>1.44</sub>Y<sub>0.56</sub>O<sub>3</sub> Kompozit İnce Film Katotlarının Geliştirilmesi’, Poster Sunumu, Gebze Teknik Üniversitesi Elektroseramik Çalıştayını , Kasım 2018, Kocaeli/Türkiye.

## EK B: Odaklanmış İyon Demeti ile Hazırlanmış Numunelerde Geçirimli Elektron Mikroskobu – X-ışını spektroskopisi Deneyleri

Çift demet platformları [38], bir sistem içerisinde hem FIB (Odaklanmış İyon Demeti) hem de SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) kolonlarını barındıran entegre mikroskop sistemleridir. Ticari iyon kaynağı olarak genellikle kimyasal olarak stabil olması nedeniyle “galyum” elementi kullanılmaktadır. İki kolonun bir arada bulunması ve eş-zamanlı kullanılmasıyla, metalden polimere çok geniş malzeme spektrumunda görüntüleme, bölgesel analiz ve nano-yapılandırılma gibi birçok işlem başarıyla yürütülmektedir. Bu kombinasyon özellikle iyon demeti malzeme yüzeyine normal açıyla aşındırma yaparken elektron demetinin aşındırılan yüzeyin görüntüleme yapması vasıtasıyla, kesitleme-görüntüleme ve yanal-kesitleme proseslerinde kullanılmaktadır.



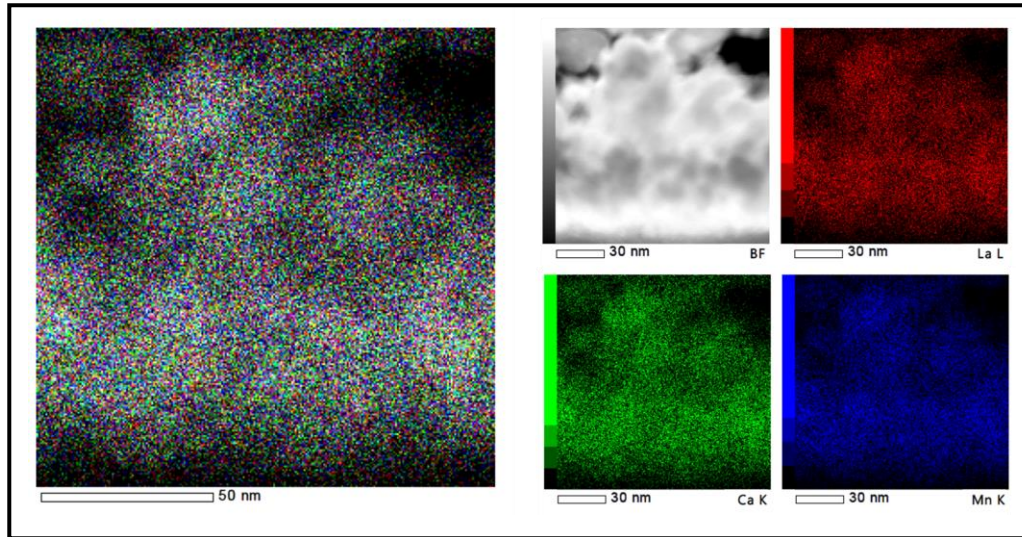
Şekil B.1: Elektron ve iyon kolonu ile ek sistemleri içeren bir FIB-SEM platformu konfigürasyonu.

Bir FIB-SEM platformunda, elektron ve iyon (galyum) kolonlarına ek olarak, spektroskopi, manipülasyon, depolama, aşındırma, dağlama gibi birçok *in-situ* prosesi yürütebilen farklı üniteler de yer almaktadır. Gaz depolama sistemleri (GIS), elektron ve iyon demetleri ile bağlantılı olarak kullanılır ve metal veya yalıtkan malzemelerin depolanması veya kontrollü aşındırmasını sağlamaktadır.

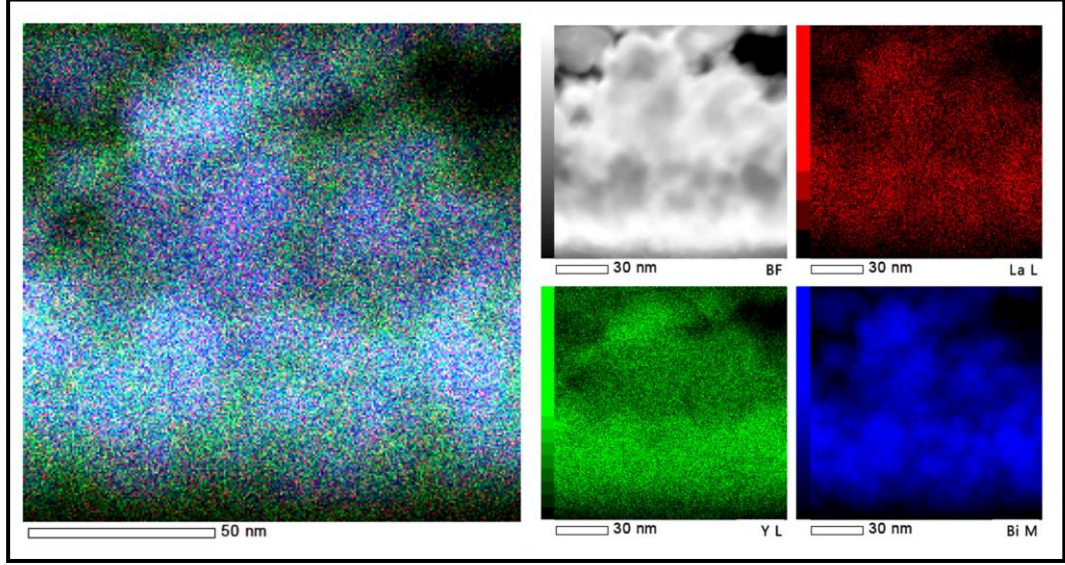
Bu tez çalışmasında, içerisinden elektron geçirebilecek incelikte ve KOYH'deki katmanlar arası yüzeylerin analiz edilmesine imkân sağlayacak üniform

lamellerin hazırlanması için Sabancı Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde bulunan JEOL JIB 4601F MultiBeam FIB-SEM sistemi kullanılmıştır. TEM numunelerinin nano yapılandırma işlemleri için galyum iyon prosesleri kullanılırken, kesitlenen numuneler taramalı elektronlar ile eş zamanlı görüntülenmiştir. TEM-EDX analizleri Prof. Dr. Cleva Ow-Yang ve FIB çalışmaları Doç Dr. Meltem SEZEN öncülüğünde SUNUM'da gerçekleştirilmiştir.

Şekil B.2' de 600°C'de LCM-YDB ince filmi için elementel dağılım grafiği verilmiştir. La (kırmızı), Mn (mavi) ve Ca (yeşil) renkte verilmiştir. Tüm elementlerin homojen şekilde dağıldığı görülmektedir. YDB ince filminde ise La (kırmızı) ve bizmut (mavi) ve itriyum (yeşil) verilmiştir. Şekil B.3'de Lantanum ve bizmut elementlerinin kümelendiği ve bu kümelenmenin etrafında itriyum (yeşil) matrisinin olduğu görülmektedir. LCM-YDB yapısı 600°C'de henüz amorf halde olmasıyla örtüşmektedir.



Şekil B.2: LCM ince filminin TEM-EDX haritalaması.



Şekil B.3: YDB ince filminin TEM-EDX haritalaması.