

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİ İÇİN $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ TEMELLİ
KOMPOZİT KATOTLARIN ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

LEVENT GORAL
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ

GEBZE
2020

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİ İÇİN
 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ TEMELLİ KOMPOZİT
KATOTLARIN ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU

LEVENT GORAL
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ

DANIŞMANI
DR. ÖĞR. ÜYESİ ALİGÜL BÜYÜKAKSOY

GEBZE

2020

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

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION
OF $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ BASED COMPOSITE
CATHODES FOR SOLID OXIDE FUEL
CELLS

LEVENT GORAL
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF MATERIAL SCIENCE AND ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
ASSIST. PROF. DR. ALİGÜL BÜYÜKAKSOY

GEBZE

2020

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 23/01/2020 tarih ve 2020/05 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 06/02/2020 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Levent GORAL'ın tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

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

ÜYE

: Doç. Dr. Koray ÖZTÜRK

ÜYE

: Doç. Dr. Meltem SEZEN

ONAY

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

ÖZET

Katı oksit yakıt hücrelerinin (KOYHlar) ticari olarak kullanılabilmesi için en doğru yaklaşım çalışma sıcaklığının 800 °C'den 650°C'ye düşürülmesidir. Ancak KOYHlar'da çalışma sıcaklığı düştükçe iyon taşınımı ve elektrokimyasal reaksiyonlar yavaşlar ve bu da polarizasyon direncinin artmasına, dolayısıyla, performansın düşmesine neden olur. Bu sebeple, bu çalışmada, 650°C'de dahi yüksek elektrokimyasal aktivite gösteren katotların geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla, geleneksel üretim yöntemi olan tozların birlikte sinterlenmesi yaklaşımı terk edilmiş, onun yerine elektrokatalizör ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$, LSF ve $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$, SDC) iyonik iletken fazların katyonlarını ihtiva eden polimerik çözeltilerin karışımları elektrolit seramikler üzerine kaplanmıştır. Daha sonra düşük sıcaklıklarda (600-900 °C) ısıtıl işlem sonrasında moleküler seviyede karışmış olan katyonların tercihli olarak kümeleşerek LSF-SDC kompozit katotlarını oluşturacağı öngörülmüştür. Düşük ısıtıl işlem sıcaklıkları ve katyonların moleküler seviyede karışmasının nanokompozit bir yapı meydana getireceği ve oldukça uzun elektrokatalizör/iyonik iletken kontağının yüksek elektrokimyasal performans getireceği düşünülmüştür.

Üretilen katotlarda farklı sıcaklıklarda ısıtıl işlem sonrasında ortaya çıkan fazların analizleri elektrokimyasal performans analizleri x-ışınları kırınımı (XRD) mikroyapı ve element dağılımı analizleri ise incelemek için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve taramalı elektron mikroskobu enerji dağılımlı x-ışınları spektroskopisi (SEM-EDS) ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca polimerik çözeltilerin, kristalleşme davranışlarını incelemek için diferansiyel termal analiz (DTA)- termogravimetrik analiz (TGA), yüzey kimyalarının tespiti için x-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizleri gerçekleştirilmiştir.

Bu analizler sonucunda hedeflenen LSF ve SDC fazlarının elde edildiği tespit edilmiş, 650 °C'de $0,33 \Omega.\text{cm}^2$ gibi umut verici elektrokimyasal performans elde edilmiş ve bu performansın 100 saat boyunca stabil kaldığı görülmüştür.

Anahtar kelimeler: katı oksit yakıt hücreleri, katot, ince film, polimerik çözelti yöntemi, empedans spektroskopisi.

SUMMARY

The most straight-forward approach to avoid component degradation and thus, develop commercially available solid oxide fuel cells (SOFCs) is to lower the operating temperatures from 800 °C down to ≤ 650 °C. However, as the SOFC operating temperature decreases, ion transport and electrochemical reactions slow-down, which causes an increase in polarization resistance and consequently, lower performance. For this reason, in this study, it was aimed to develop cathodes with high electrochemical activity which can work even at 650 °C. For this purpose, the co-sintering of powders approach, which is the traditional production method, has been abandoned and instead, a mixture of polymeric electrocatalyst ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$, LSF) and ionic conductor ($\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$, SDC) precursors are coated on ceramic electrolytes. It is predicted that the cations mixed at the molecular level will preferentially cluster to form LSF-SDC composite cathodes upon heat treatment at low temperatures (600-900 °C). Low heat treatment temperatures and mixing of cations at the molecular level was considered to allow for a nanocomposite structure and long electrocatalyst/ionic conductor contact, thus high electrochemical performance.

Analysis of the phases occurring after heat treatment at different temperatures in the produced cathodes, electrochemical performance analysis, x-ray diffraction (XRD), microstructure and element distribution analysis were carried out by scanning electron microscopy (SEM) and scanning electron microscope energy dispersive x-ray spectroscopy (SEM-EDS). In addition, differential thermal analysis (DTA), Thermogravimetric Analysis (TGA), x-ray photoelectron spectroscopy analysis (XPS) were performed to investigate the crystallization behavior of polymeric solutions.

As a result of these analyses, it was determined that the targeted LSF and SDC phases were obtained. A promising electrochemical performance of $0.33 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ at 650°C, as long-term stability for 100 hours were also obtained.

Keywords: solid oxide fuel cells, cathode, thin film, polymeric precursor method, impedance spectroscopy.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitimim boyunca bana her konuda yardımcı olan, ilgisini ve desteğini bir an olsun az hissetmediğim değerli danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Aligül BÜYÜKAKSOY'a,

Yüksek Lisans eğitimimin her anında benim her konuda yanımda olan laboratuvar arkadaşlarıma,

Tez boyunca deneysel ölçümlerde emeği geçmiş olan Cleva Ow-Yang, Meltem SEZEN, Ahmet NAZIM ve Adem ŞEN'e,

Tüm bu süreç boyunca bana olan desteğini hiçbir zaman esirgemeyen aileme,
Teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. KATI OKSİT YAKIT HÜCRESİ	2
2.1. Yakıt Hücrelerinin Tarihçesi	2
2.2. Yakıt Hücrelerinin Sınıflandırılması	4
2.2.1. Proton Değişim Membranlı Yakıt Hücresi (PEMFC)	5
2.2.2. Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi (DMFC)	6
2.2.3. Alkalın Yakıt Hücresi (AFC)	7
2.2.4. Fosforik Asit Yakıt Hücresi (PAFC)	8
2.2.5. Ergiyik Karbonat Yakıt Hücresi (MCFC)	8
2.2.6. Katı Oksit Yakıt Hücresi (SOFC)	9
2.3. Katı Oksit Yakıt Hücrelerinin Çalışma Prensipleri	10
2.4. Katı Oksit Yakıt Hücresi Bileşenlerinde Kullanılan Malzemeler	12
2.5. Üçlü Faz Sınırının Elektrot Direncine Etkisi	13
2.6. Katı Oksit Yakıt Hücrelerinin Problemleri ve Literatürde Önerilen Çözümler	13
3. ÇALIŞMANIN AMACI	17
4. DENEYSEL ÇALIŞMA	20
4.1. Nanokompozit Yapıdaki LSF-SDC Katotlarının Üretimi	20
4.2. Karakterizasyon Yöntemleri	21
4.2.1. Faz Analizi	21

4.2.2. Mikroyapısal Analiz	21
4.2.3. Isıl Analiz (DTA/TGA)	22
4.2.4. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi	23
4.2.5. Yüzey Kimyası Analizi	25
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	27
5.1. LSF-SDC Kompozit Katotlarının Üretim Parametrelerinin Faz Oluşumu, Mikroyapı ve Elektrokimyasal Aktiviteye Etkisi	27
5.1.1. Isıl Analiz	27
5.1.2. Isıl İşlem Sıcaklığının Faz Oluşumuna Etkisi	29
5.1.3. Mikroyapı Oluşumu	31
5.1.3.1. Isıl İşlem Sıcaklığının Faz Oluşumuna Etkisi	31
5.1.3.2. Kaplama Kalınlığının Mikroyapıya Etkisi	33
5.1.4. Elektrokimyasal Aktivite	35
5.1.4.1. Isıl İşlem Sıcaklığının Elektrokimyasal Aktiviteye Etkisi	35
5.1.4.2. Kaplama Kalınlığının Elektrokimyasal Aktiviteye Etkisi	37
5.2. LSF-SDC Kompozit Katotlarının Uzun Süreli Çalışmaya Dayanımı	39
5.2.1. Elektrokimyasal Aktivitenin 650 °C’de Zamanla Değişimi	39
5.2.2. Faz Bileşenlerinin 650 °C’de Zamanla Değişimi	40
5.2.3. Mikroyapının 650 °C’de Zamanla Değişimi	41
5.2.4. Yüzey Kimyasının Zamanla Değişimi	46
6. GENEL SONUÇLAR	48
KAYNAKLAR	49
ÖZGEÇMİŞ	53

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Acıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
E	: Potansiyel
E_0	: Standart Potansiyel
R	: İdeal Gaz Sabiti
n	: Elektron Sayısı
F	: Faraday Sabiti
p_i	: Reaksiyon Elemanlarının Kısmi Basıncı
AFC	: Alkali Yakıt Hücresi
$PAFC$	: Fosforik Asitli Yakıt Hücresi
$PEMFC$	: Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücreleri
$MCFC$	: Ergiyik Karbonat Yakıt Hücresi
$DMFC$	: Direkt Metanol Yakıt Hücresi
$SOFC/KOYH$	: Katı Oksit Yakıt Hücresi
S	: Siemens
YSZ	: İtriya Katkılı Zirkonya
$ScSZ$	: Skandiya Katkılı Zirkonya
SDC	: Samaryum Katkılı Serya
LSF	: Lantanum Stronsiyum Demir
$LSCF$	: Lantanum Stronsiyum Kobalt Demir
LSM	: Stronsiyum Katkılı Lantanum Manganez
LSC	: Stronsiyum Katkılı Lantanum Kobalt
ORR	: Oksijen İndirgenmesi Tepkimesi
$\ddot{U}FS$	: Üçlü Faz Sınırı
PLD	: Darbeli Lazer Biriktirme
ρ	: Yoğunluk
μm	: Mikrometre
nm	: Nanometre
rpm	: Dakikadaki Devir Sayısı
XRD	: X-Işını Kırınımı Analizi

<i>SEM</i>	: Taramalı Elektron Mikroskobu
<i>TEM</i>	: Geçirimli Elektron Mikroskopu
<i>TGA</i>	: Termo-Gravimetrik Analiz
<i>DTA</i>	: Diferansiyel Termal Analiz
<i>EDS</i>	: Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
<i>XPS</i>	: X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi
<i>CIP</i>	: Soğuk İzostatik Basınç
<i>Hz</i>	: Hertz
<i>kHz</i>	: Kilohertz
<i>mHz</i>	: Megahertz
<i>V(t)</i>	: Voltaj
<i>mV</i>	: Milivolt
<i>w</i>	: Açısal Frekans
<i>f</i>	: Frekans
<i>t</i>	: Zaman
<i>I(t)</i>	: Akım
<i>E(t)</i>	: Zamana bağlı uygulanan voltaj
$\emptyset$	: Faz Kayması
<i>-Im(Z)</i>	: Sanal Empedans Bileşeni
<i>Z^I</i>	: Reel Empedans Bileşeni
<i>E_a</i>	: Aktivasyon Enerjisi
Ω	: Ohm
<i>eV</i>	: Elektrovolt
<i>113</i>	: Rombohedral LSF
<i>214</i>	: Tetragonal (La _{0.5} Sr _{0.5}) ₂ FeO ₄
θ	: Teta Açısı
<i>CO₂</i>	: Karbondioksit
<i>O₂</i>	: Oksijen

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Yakıt hücrelerinin temel çalışma prensipleri.	4
2.2: Katı oksit yakıt hücrelerinin temel çalışma prensibi.	11
2.3: Üçlü faz sınırının temsili gösterimi.	13
2.4: YSZ iskelet yapısı içine LSM nano partiküllerinin infiltre edildikten sonra 800°C’de a) 24 saat b) 300 saat ısıtıl işlem görmüş numunelerin SEM görüntüleri.	14
2.5: Katı oksit yakıt hücresi bileşenlerindeki polarizasyon direnci değişim grafiği.	15
3.1: Geleneksel yöntem ve polimerik çözelti yöntemi arasındaki üretim yöntemi farkı.	18
4.1: Empedans spektroskopisi ölçümlerinde elde edilen tipik bir Nyquist diyagramı.	23
4.2: Empedans spektroskopisi ölçümlerinde elde edilen tipik bir Bode diyagramı.	24
4.3: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi deneylerinde kullanılan deney düzeneği.	25
4.4: Simetrik yarı hücre numunesinin elektrokimyasal empedans spektroskopisi için hazırlanmış a) şematik gösterimi b) uygulamalı gösterimi ve c) deney düzeneğine bağlanmış hali.	25
5.1: a) LSF, b) SDC ve c) LSF-SDC jellerinin DTA/TG analizleri	28
5.2: 600, 700, 800 ve 900°C’de 4 saat ısıtıl işlem görmüş a) tek faz LSF, b) tek faz SDC ve c) kompozit yapıdaki LSF-SDC’nin XRD grafikleri.	30
5.3: Isıl işlem görmemiş ve 700, 800 ve 900°C’de 4’er saat ısıtıl işlem görmüş LSF-SDC numunelerinin kesitten 2000 ve yüzeylerinden 10000 (inset 20000) büyütmede elde edilen SEM görüntüleri.	32
5.4: YSZ altlık üstüne 10, 15, 30 ve 40 kat kaplanan LSF-SDC numunelerinin kesit ve yüzeylerinden elde edilen SEM görüntüleri.	34

5.5:	700, 800, 900°C’de 4 saat ısıtıl işlem görmüş ve hiç ısıtıl işlem görmemiş LSF-SDC katotundan oluşan simetrik yarı hücrenin 650°C’deki a) Nyquist eğrileri, b) Bode eğrileri c) Isıl işlem sıcaklığına bağlı ASR değişim eğrisi d) Ölçüm sıcaklığına bağlı aktivasyon enerjisindeki değişim eğrisi.	37
5.6:	10,15,30 ve 40 kat kaplanmış 800°C’de 4 saat ısıtıl işlem görmüş LSF-SDC katotundan oluşan simetrik yarı hücrenin 650°C’deki a) Nyquist eğrileri, b) Bode eğrileri c) kat sayısına bağlı ASR değişimi d) ölçüm sıcaklığına bağlı aktivasyon enerjisindeki değişim eğrisi.	39
5.7:	30 kat kaplanmış LSF-SDC’nin ısıtıl işlem görmemiş ve 800°C’de ısıtıl işlem görmüş numunelerin 650°C’deki zamana bağlı ASR değerleri.	40
5.8:	650°C’de ve 800°C’de 100 saat ısıtıl işlem görmüş LSF-SDC tozlarının XRD analizi.	41
5.9:	YSZ altlık üstüne 30 kat kaplanan 650°C’de ve 800°C’de 100 saat ısıtıl işlem görmüş LSF-SDC numunelerinin kesitten 1000, yüzeyden 20000 (inset 50000) büyütme görüntüleri.	42
5.10:	650°C’de a) 4 saat ve b) 100 saat ısıtıl işlem görmüş numunelerin SEM-EDS görüntüleri.	44
5.11:	800°C’de a) 4 saat ve b) 100 saat ısıtıl işlem görmüş numunelerin SEM-EDS görüntüleri.	45
5.12:	650 ve 800°C’de dörder ve yüzer saat ısıtıl işlem görmüş numunelerin yüzey kimyası analizleri.	47

TABLolar DİZİNİ

Tablo No:

Sayfa

- 2.1: Yakıt hücrelerinin elektrolit malzemesi, elektrolitte taşınan iyon, çalışma sıcaklığı ve verim tablosu.

5

1. GİRİŞ

Dünyadaki insan popülasyonu arttıkça bununla doğru orantılı olarak insanlığın enerji ihtiyacı da artmaktadır. Bunun sebebi artan nüfusla birlikte teknolojinin gelişmesi, böylece hem toplam hem de kişi başına düşen enerji gereksiniminin artmasıdır. Artan bu enerji ihtiyacını gidermek için dünyada var olan enerji dönüşüm teknolojilerini geliştirme ve yeni dönüşüm teknolojileri icat etme arayışı yıllardan beri devam etmektedir. Enerji kaynaklarını yenilenebilir ve geleneksel enerji dönüşüm teknolojileri olarak sınıflandırıldığında geleneksel enerji dönüşüm teknolojilerinde kullanılan kaynaklarının tükenmeye başlamasıyla; geçmişte bu sektöre yapılan yoğun yatırım, günümüzde yerini yenilebilir enerji kaynaklarına bırakmıştır. Bu sebeple yeni yenilenebilir enerji dönüşüm teknolojileri arayışı ve var olan yenilenebilir enerji dönüşüm teknolojilerini geliştirme çalışmaları günbegün artarak devam etmektedir.

Geleneksel enerji dönüşüm teknolojilerinde kullanılan kaynaklar dünyadaki fosil yakıtların yakılmasını temel alır. Dünyada bugüne kadar en çok kullanılan yöntemdir ve bu yöntemle fosil yakıtların yakılmasıyla elde edilen verim en çok %30 civarlarındadır.

Geleneksel enerji dönüşüm teknolojilerinin en büyük sorunu, yakılma sırasında ortaya çıkan karbon monoksit, karbondioksit vb. doğaya ve canlılara zarar veren gazların atmosfere salınmasıdır. Daha yüksek verimlilikte çalışabilen yenilenebilir enerji kaynakları arttıkça dünyaya salınan zararlı gaz miktarı ve tüketilen fosil yakıt miktarı azaltılmış olup bununla birlikte elde edilen verim artırılmış olacaktır.

Katı Oksit Yakıt Hücreleri (KOYH), hem atmosfere salınan zararlı gazlara hem de %80'leri bulan verimiyle verim sorununa çare sunmaktadır. KOYHlar sayesinde fosil yakıtların kullanımı tamamen terkedilebilir ve aynı zamanda fosil yakıtlarla elde edilen enerjiden daha fazla enerji sadece hidrojen kullanılarak elde edilebilir. Bu durum KOYHlar'ı ilgi çekici duruma getirmektedir. Buna karşın uzun süredir yürütülen araştırmalar olmasına rağmen KOYHlar'ın yaklaşık 900°C' civarındaki yüksek çalışma sıcaklığı ticarileşmesini engellemektedir. KOYHlar'da yüksek sıcaklıklarda zamanla mikro-yapısal ve kimyasal bozulmalar olmaktadır. Bu da zamanla performans düşüklüğüne sebep olmaktadır. Yaklaşık 600°C ve altında bu şekilde bir performans kaybı ve kararlılık sorunu yaşanmamaktadır. Bu tez çalışmasında 650°C ve altında düşük direnç ve yüksek kararlılıkla çalışabilecek katotların geliştirilmesi amaçlanmıştır.

2. KATI OKSİT YAKIT HÜCRESİ

Katı Oksit Yakıt Hücreleri en basit anlamda kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren sistemlerdir. KOYHlar anot, katot ve elektrolit denilen üç ana bölümden oluşur. Katot bölümünden geçerken O^{2-} 'ye indirgenen O_2 'nin; Anot bölümünden verilen H_2 ile karşılaşarak reaksiyona girmesiyle H_2O ve potansiyel fark açığa çıkar. Bu şekilde enerji elde edilmiş olur.

2.1. Yakıt Hücrelerinin Tarihçesi

1839'da bilim adamı William Grove, gazlı voltaik batarya denilen bir cihaz icat etmiştir. Bu cihaz, yarısına kadar sülfürik asitle doldurulmuş olan bir beher ve iki platin elektrottan oluşmaktadır. Deney düzeneğinde elektrotlardan birine oksijen gazı gönderen bir tüp, diğer elektrot üzerine hidrojen gazı gönderen başka bir tüp yerleştirilmiştir. Gazlar tüpten verilmeye başlamasıyla eş zamanlı olarak, elektrotlar arasında oluşan bir akım bir galvanometre ile tespit edilmiştir. Fakat bu çalışma akademik çevrede pratik olarak uygulaması olamayacağı öngörülmüş, ancak teorik olarak ilginç bulunmuştur [1].

Charles Langer ve Ludwig Mond 1889'da Grove'un buluşunu sülfürik asit yerine gözenekli bir elektrolit kullanarak geliştirmiştir. Bu elektrolit sayesinde çok daha kararlı akım değerleri okunduğu fark edilmiştir. Bu çalışmadan sonra bu cihazlar yakıt hücresi olarak adlandırılmıştır [2].

1939 yılında, Francis Thomas Bacon alkalın elektrolit ve nikel elektrotlarıyla bir yakıt hücresi yaptığında, hidrojen ve oksijen gazlarının elektrik enerjisi ve suya dönüştürülmesinin çok daha pratik bir şekilde mümkün olabileceğini keşfedilmiştir. Yani, Bacon'dan sonra, yakıt hücreleri laboratuvarlardan çıkmış ve elektrik enerjisi üretimi için kullanılmaya başlanmıştır. II. Dünya Savaşı sırasında, Kraliyet Donanması denizaltıları bu hücreyi kullanmıştır. Bu beraberinde Pratt & Whitney adlı şirketinin bu teknolojiye yatırım yapmasını ve NASA uzay aracı Apollo görevinde de bu sistemin kullanmasını getirmiştir [3].

1950'lerde Hollandalı bilim insanları Broes ve Ketelaar, "Ergiyik Karbonat Yakıt Hücresi" adlı yeni bir yakıt hücresi tipi duyurmuştur. Bu sistemde elektrolit, bir magnezyum oksit diskine yerleştirilmiş bir alkali metal karbonat karışımından oluşmaktadır. Bu da karbonatları eritecek kadar yüksek sıcaklıklarda çalışıldığında iyon taşınışını kolaylaştırmaktadır [4].

1960'ların başlarında, General Electric Company adlı şirket, “Proton Değişimi Membranı” adı verilen yeni bir yakıt hücresi türünün bünyelerinde çalışan Grubb ve Niedrach adlı iki bilim insanı tarafından geliştirildiğini açıklamıştır. 1965 yılında ABD Donanmasının Elektronik Bölümü ile ortaklaşa yapılan çalışmalarda, bu hücrenin çok kullanışlı olduğu görülmüştür. Çünkü izole ortamda elektrik enerjisi üretmek donanma için çok elverişlidir [5].

Grove tarafından oluşturulan asit çözeltisinden yapılan ilk yakıt hücresi, yüksek iyonik iletkenliğe sahip bir çözeltinin kullanılmamasından dolayı kabul edilmemiş olsa da 1960'lı yıllarda bilim adamları Elmore ve Tanner, Teflon içinde %35 fosforik asit ve %65 intrinsik silikon tozun oluşan bir asit çözeltisi elektrolit geliştirmiştir. Bu hücre, 6 ay boyunca hiçbir yıpranma belirtisi olmadan performansından ödün vermeden çalışmıştır [6].

Katı oksit yakıt hücresi de yirminci yüzyılın başlarında geliştirilmeye başlanmıştır. Gelişmesi 1930'ların sonunda Baur ve Preis'in seramik elektrolit hücrelerini incelemeye başladıkları zaman başlamıştır. 1940'larda Davtayan, bu tarihe göre analiz edilenden daha iyi iyonik iletkenlik tepkisi olan bazı seramik katıları da incelemiştir. Ancak sadece 1950'lerden sonra, Hollanda'daki Lahey Merkez Teknik Enstitüsü, Pennsylvania'daki Konsolidasyon Kömür Şirketi ve New York'taki Schenectady General Electric arasında bir ortaklık kurulduğunda, ilk defa bu tür bir hücre, iyi bir performans elde ederek elektrik üretmek için kaynak olarak kullanılabilecek özelliklere ulaşmayı başarmıştır. Son yıllarda, yaklaşık 40'tan fazla firma bu hücre hakkında araştırma yaparak pazarda rekabet gücünü arttırmaktadır [7].

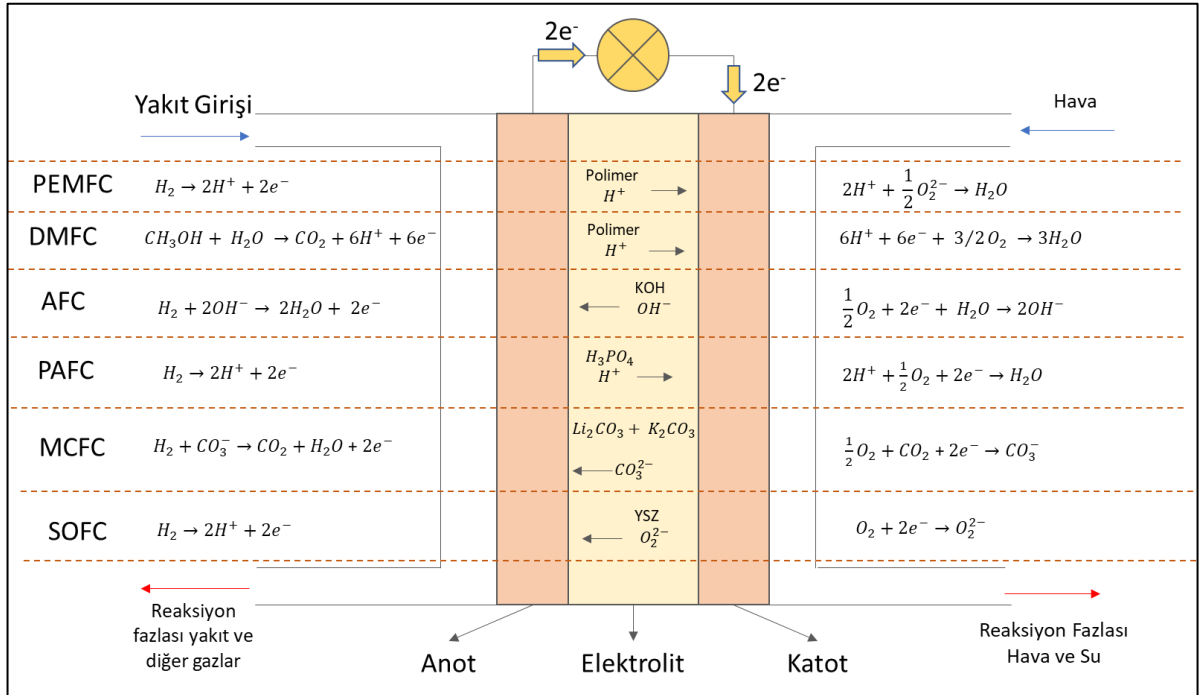
1973 yılında, petrol krizi nedeniyle, birkaç hükümet güvenilir ve sürdürülebilir bir elektrik üretmek için petrole alternatif kaynakların geliştirilmesini teşvik etmiştir. Böylece, bu yıldan itibaren, yakıt hücrelerinin araştırma ve geliştirilmesinde bir artış olmuştur. 2000'den itibaren, otomobillerde, otobüslerde, taşınabilir pillerde ve ticarete ve sanayide durağan elektrik üretiminde ve evlerde kullanılmak üzere ticarileştirilmeye başlandı. Son yıllarda sistemin verimliliğini artırmak için, yakıt hücrelerinin kullanımından meydana gelen buhar, sistemin çalışması için ısı ve güç olarak kullanılmaktadır.

2.2. Yakıt Hücrelerinin Sınıflandırılması

Genel olarak tüm yakıt hücrelerinin çalışma prensibi anot ve katot kompartımanlarındaki gazların meydana getirdiği kimyasal potansiyel farkının aynı zamanda elektriksel potansiyel farkı yaratması ve bu potansiyel farkından elektrik akımı üretilmesi tekniğine dayanır. Yakıt hücrelerindeki kimyasal potansiyel fark sonucunda oluşan elektrik voltajına Nernst voltajı denir. Anot ve katot kompartmanlarından hidrojen ve oksijen gazları verildiğinde meydana gelen elektriksel potansiyel farkı Nernst denklemi ile aşağıdaki gibi tanımlanabilir:

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

Denklemdaki E^0 değeri standart şartlardaki hücre potansiyelini, R evrensel gaz sabitini (8,31 J/mol.K), T Kelvin cinsinden sıcaklığı, F Faraday sabitini (9,65x10⁴ C/mol), P ise gaz basıncını temsil eder. Nernst denklemine göre tepkimeye girenlerin ve tepkime ürünlerinin kısmi basınçlarının E^0 'a etkisiyle toplam hücre açık devre potansiyeli (E) elde edilir.



Şekil 2.1: Yakıt hücrelerinin temel çalışma prensipleri.

Yakıt hücreleri temel olarak Şekil 2.1’deki prensiple çalışır. Yakıt hücreleri gaz geçişine izin verebilmesi için gözenekli yapıdaki anot ve katotlardan oluşurken, sadece iyon geçişine izin verebilmesi için, gaz geçişine izin verilmeyen yoğun bir elektrolitten üretilirler.

Katotta oluşan reaksiyonlar Denklem 2.1’deki görülmektedir. Havadaki oksijen veya hidrojen katot kısmındaki elektronlarla reaksiyona girerek O^{2-} iyonunu veya H^+ iyonunu oluşturur. Daha sonra bu oluşan iyon elektrolitten anota transfer edilir. Her bir yakıt hücresi tipi için anotta oluşan reaksiyonlar da yine Şekil 2.1’de gösterilmiştir.

Anota ulaşan oksijen veya hidrojen iyonu yakıt ile reaksiyona girer ve elektron vererek su oluşturur. Daha sonra bu elektronun bir iletken tel yardımıyla tekrar katota ulaşması sağlanır. Böylece katota sonradan gelen havanın da daha önceki aşamada olduğu gibi elektronlarla tekrar reaksiyona girmesi sağlanarak bir döngü sağlanır. Böylece bir akım elde edilir.

Yakıt hücreleri kullanılan elektrolite, çalışma sıcaklığına, kullanılan yakıtı göre sınıflandırılabilir. Yakıt hücrelerinin bu parametrelere göre sınıflandırılmış hali Tablo 2.1.’de gösterilmiştir.

Tablo 2.1: Yakıt hücrelerinin elektrolit malzemesi, elektrolitte taşınan iyon, çalışma sıcaklığı ve verim tablosu.

	Elektrolit Malzemesi	Elektrolitte Taşınan İyon	Çalışma Sıcaklığı	Verim
PEMFC	Perflorosülfonik asit	H^+	80°C	%35-60
DMFC	Perflorosülfonik asit	H^+	60-130°C	%45-60
AFC	Potasyum hidroksit	OH^-	50-220°C	%50-70
PAFC	Saf fosforik asit	H^+	50-200°C	%35-50
MCFC	Ergiyik Karbonatlar	CO_3^-	650°C	%40-55
SOFC	YSZ	O^{2-}	600-1000°C	%60-80

2.2.1. Proton Değişim Membranı Yakıt Hücresi (PEMFC)

Proton değişim membranı yakıt hücresi, şu anda en çok araştırılan yakıt hücrelerinden biridir. Bunun nedeni, çeşitli uygulamaların yanı sıra 350mW/cm² civarındaki yüksek güç yoğunluğu ve hızlı bir şekilde güç üretmeye başlayabilmeleridir [8].

Proton değişim membranı yakıt hücresinin çalışma sıcaklığı, düşük sıcaklıkta çalışma sıcaklığı olarak kabul edilen 40-80 ° C aralığındadır. Bu düşük sıcaklık,

reaksiyonun meydana gelişini kolaylaştırmaz, aksine zorlaştırır. Bu nedenle, yüksek katalitik aktiviteye sahip olan platinin, bir elektrokatalizör olarak kullanımı gereklidir. Bu da sistemi oldukça maliyetli hale getirir. Verimlilik %45 ile %60 arasındadır [8, 9].

PEM yakıt hücreleri öncelikle nakliye uygulamaları ve bazı sabit uygulamalar için kullanılır. Hızlı başlangıç süreleri ve uygun performans/ağırlık oranı nedeniyle, PEM yakıt hücreleri, özellikle otomobil ve otobüsler gibi binek araçlarda kullanım için uygundur.

Bu hücrenin çalışması anotta hidrojenin yükseltgenmesiyle gerçekleşir (Denklem 2.2). Hidrojenden serbest kalan elektronlar bir dış devre ile katoda ulaşırlar. Katotta elektronlar oksijen gazıyla birleşir (Denklem 2.3) ve bu oluşan iyonlar H^+ iyonu ile reaksiyona girerek H_2O 'yu oluşturur. (Denklem 2.4)



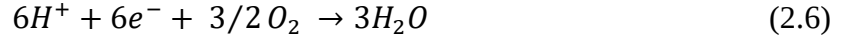
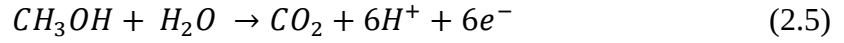
Bu hücre tipi temel olarak üç bölümden oluşur. Bunlar iki adet bipolar plaka hem conta hem de proton değişim membranının oluşan Membran Elektrot Düzeneci (MED) olarak adlandırılan bir membran ve iki adet de Gaz Difüzyon Katmanları (GDK) adı verilen plakalardır.

2.2.2. Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi (DMFC)

Yakıt hücrelerinin çoğu, doğrudan yakıt hücresi sistemine beslenebilen veya yakıt hücresi sistemi içinde metanol, etanol ve hidrokarbon yakıtları gibi hidrojen bakımından zengin yakıtların yeniden yapılandırılmasıyla üretilebilen hidrojen ile çalıştırılır. Bununla birlikte doğrudan metanol yakıt hücreleri (DMFC'ler), genellikle suyla karıştırılan ve doğrudan yakıt hücresi anotuna beslenen saf metanol ile çalışır.

Bu yakıt hücresi tipinde anot kısmından verilen su ile birlikte verilen metanol Denklem 2.5'deki gibi karbondioksit hidrojen iyonu ve serbest elektronlar oluşturur. Oluşan hidrojen iyonu elektrolitten geçirilir. Denklem 2.6'deki gibi katot kısmından

hava verildiğinden; oksijen ve serbest elektronlarla reaksiyona giren hidrojen iyonları su oluşturur. Yine bir serbest elektron döngüsü olduğu için potansiyel fark elde edilir.



Doğrudan metanol yakıt hücreleri, bazı yakıt hücresi sistemlerine özgü yakıt depolama sorunlarının çoğuna sahip değildir. Çünkü metanol, benzin veya dizel yakıttan daha az olsa da hidrojenden daha yüksek bir enerji yoğunluğuna sahiptir. Metanol, benzin gibi bir sıvı olduğundan dünyadaki mevcut akaryakıt altyapısı kullanılarak halka taşınması ve tedarik edilmesi kolay olacaktır. DMFC'ler genellikle cep telefonları veya dizüstü bilgisayarlar gibi taşınabilir yakıt hücresi uygulamaları için güç sağlamak amacıyla kullanılabilir.

2.2.3. Alkalın Yakıt Hücresi (AFC)

Alkalın yakıt hücreleri (AFC'ler) geliştirilen ilk yakıt hücresi teknolojilerinden biridir ve ABD uzay programında elektrik enerjisi ve sudaki uçak gemisinde su üretmek için yaygın olarak kullanılan ilk tiptir. Bu yakıt hücrelerinde, elektrolit olarak su içinde bir potasyum hidroksit çözeltisi kullanır. Anot ve katotta katalizör olarak çeşitli değerli olmayan metaller kullanabilir. Son yıllarda, elektrolit olarak bir polimer membran kullanan yeni AFC'ler geliştirilmiştir. Bu yakıt hücreleri, bir asit membran yerine bir alkalın membran kullanmaları dışında, geleneksel PEM yakıt hücreleri ile benzerlik gösterir. AFC'lerin yüksek performansı, hücrede elektro-kimyasal reaksiyonların meydana gelme hızından kaynaklanmaktadır. Ayrıca uzay uygulamalarında %60'ın üzerinde verimlilik göstermişlerdir.

Bu yakıt hücresi tipi için önemli bir zorluk, hücrenin karbondioksit (CO₂) ile bozulmaya duyarlı olmasıdır. Aslında, havadaki az miktarda CO₂ bile, karbonat oluşumundan dolayı hücre performansını ve dayanıklılığı önemli ölçüde etkileyebilir. Sıvı elektrolitli alkali hücreler, elektrolit rejiminin elektrolitte karbonat oluşumunun etkilerini azaltmaya yardımcı olmasına izin veren bir devridaim modunda çalıştırılabilir. Ancak devridaim modu paralel akımları ile ilgili sorunları ortaya çıkarır. Sıvı elektrolit sistemleri ayrıca ıslanabilirlik, artan korozyon ve diferansiyel

basınçları işlemede zorluklar gibi ek endişeler de barındırmaktadır. Alkalın membran yakıt hücreleri (AMFC'ler) bu endişeleri giderir ve CO₂ zehirlenmesin sıvı elektrolit AFC'lerden daha az duyarlılık gösterir. Ancak, CO₂ durumu yine de performansı etkiler. AMFC'lerin performansı ve dayanıklılığı PEMFC'lerin gerisinde kalır. AMFC'ler W ila kW ölçeğindeki uygulamalar için düşünülmektedir. AMFC'ler için zorluklar arasında karbondioksit toleransı, membran iletkenliği ve dayanıklılığı, daha yüksek sıcaklıkta çalışma, su yönetimi, güç yoğunluğu ve anot elektrokatalizi gibi sorunlar sayılabilir.

2.2.4. Fosforik Asit Yakıt Hücresi (PAFC)

Fosforik Asit Yakıt Hücreleri (FAYHler) elektrolit olarak sıvı fosforik asit kullanır. Bu asit Teflon bağlı Silisyon Karbür matrisinde bulunur. Düşük çalışma sıcaklığı, yüksek dayanıklılığı ve düşük üretim maliyetleri sebebiyle ümit vaat eden bir yakıt hücresi çeşididir. En büyük dezavantajları ise sıvı asit elektrolit kullanılması ve düşük güç yoğunluğudur.

Yaklaşık çalışma sıcaklıkları 200-220°C arasındadır. Verimliliği %40 civarındadır fakat çeşitli güç geri dönüşümleriyle %85'e ulaşabilir.

Kullanılan anot malzemesi platinyum destekli karbon grafittir. Katot malzemesi ise karbon destekli platinyumdur. Kullanılan sıvı asit elektrolit ise teflon bağlı silisyum karbür matrisinde bulunan sıvı fosforik asittir.

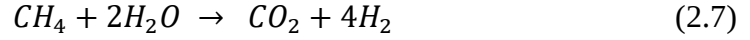
Fuji Elektrik, Toshiba ve Westinghouse gibi şirketler bu yakıt hücresini sabit güç ünitesi olarak üretmektedir. Bu cihazlar yaklaşık 50-400kW güç üretebilmektedirler.

2.2.5. Ergiyik Karbonat Yakıt Hücresi (MCFC)

Ergiyik karbonat yakıt hücrelerini önemli yapan iki neden vardır. İlki bu hücrelerde yakıt olarak hidrojen kullanılmak zorunda değildir. Doğal gazlar da yakıt olarak kullanılabilir. İkinci önemli neden ise sistemden çıkan gazın yine yüksek sıcaklık olmasıdır. Bu da sistemin verimliliğini artırmak gibi çeşitli amaçlar için kullanılabilir.

Bu yakıt hücresinin çalışma sıcaklığı yaklaşık 600-700°C arasındadır. Doğal gaz beslemesi kullanılabilir ve 'buhar yapılandırması' denilen kimyasal reaksiyona zemin hazırlar. Bu yapılandırma su buharının doğal gazla birlikte karbondioksit ve

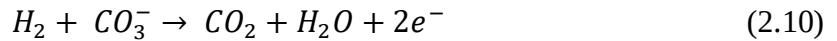
hidrojen gazı oluşturmasıdır. Denklem 2.8’de görüldüğü gibi metanol su ile reaksiyona sokulduğunda karbonmonoksit ve hidrojen gazı da üretilebilir.



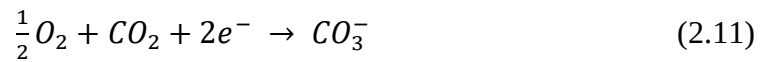
Karbonmonoksit molekülleri su buharıyla tekrar reaksiyona girerek CO₂ oluşturabilir.



Bu yakıt hücresinde anot, nikel ve krom alaşımından yapılır Krom, anodun gözeneklerini tıkayabilecek parçacık oluşumunu önleme özelliğine sahiptir. Anotta reaksiyon hidrojen ve karbonat arasında olur. Bu karbondioksit, su ve iki elektron oluşturur.



Katot ise nikel oksitten yapılır. Anottan biraz daha incedir. Bu da elektron taşınımındaki direnci azaltır, verimliliği artırır. Katottaki reaksiyon da aşağıdaki gibidir.



Elektrolit %68 Li₂CO₃ ve %32 K₂CO₃’ten oluşur. Karbonat iyonlarının katottan anota geçişini sağlar. Ayrıca yakıtın yükseltgenle dolayısıyla oksijenle reaksiyonunu önler. Sabit güç kaynağı olarak kullanımı için uygundur. 3-60 MW arasında güç üretebilir.

2.2.6. Katı Oksit Yakıt Hücresi (SOFC)

Katı oksit yakıt hücrelerinde herhangi bir hareketli bölüm yoktur. Bu sebeple elektrik üretiminin sessiz olduğı bir sistemdir. Bununla birlikte iyon geçirgenliğı

yüksek sıcaklıklarda sağlanabildiğinden, KOYH sistemler yüksek sıcaklıklarda çalışır. Bu sıcaklık yaklaşık 800°C civarlarındadır ve bu sıcaklıklarda katotta degradasyon meydana gelmektedir. Bu sebeple zamanla KOYH'un performansında düşme gözlemlenir.

KOYHlar'da anot malzemesi genellikle nikel oksit ve YSZ'den yapılmaktadır. Anotta meydana gelen reaksiyon aşağıdaki gibidir.



Katot malzemesi ise genellikle LSM (Lantanyum Stronsiyum Manganit) kompozitlerinden oluşur. Katotlarda elektrik iletkenlik ve oksijen iyonunu elektrolite ulaştırabilmesi için porozite önemlidir. Katot kısmında gerçekleşen reaksiyon aşağıdaki gibidir.



İlk KOYHlar 800-1000°C arasında çalışırken günümüzde çalışma sıcaklıklarını aşağı çekme çabası vardır. Böylece KOYHlar'daki en büyük sorunlardan biri olan kararlılık sorunu giderilebilecektir.

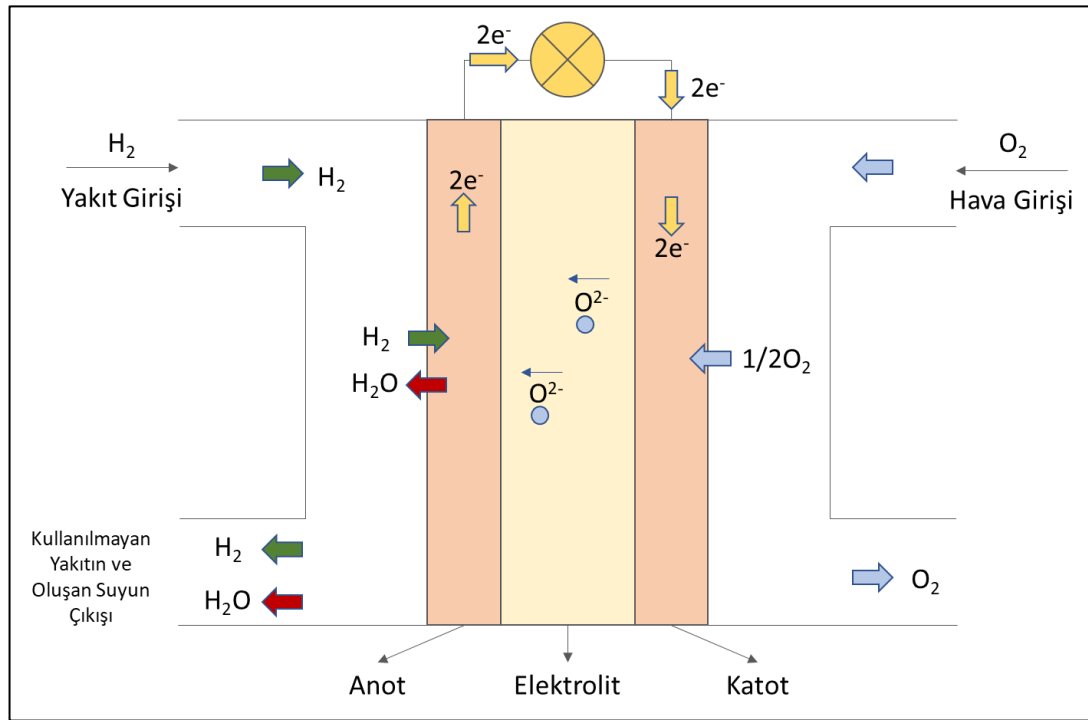
Günümüzde Siemens Westinghouse, Fuji Electric, Mitsubishi Heavy Industries, Osaka Gas ve Toyata gibi firmalar KOYHlar üzerinde çalışmalar yapmaktadır. 20W'lık taşınabilir sistemler, 100-250W'lık sabit güç üniteleri ve gaz türbinleriyle entegre KOYHlarla megawatt seviyesinde elektrik üretme kapasitesine sahip sistemler bu firmalar tarafından çalışılmaktadır.

2.3. Katı Oksit Yakıt Hücrelerinin Çalışma Prensibi

Katı oksit yakıt hücreleri hidrojen yakıtının yüksek sıcaklıkla indirgenen oksijen ile reaksiyona girmesiyle açığa çıkan su ve potansiyel fark ortaya çıkar. Bu durum bir döngüye sokularak enerji edilmektedir.

Gelen oksijen katotta serbest halde bulunan elektronlarla yüksek sıcaklıkta Denklem 2.14'deki reaksiyona girer. Katot gaz geçişinin sağlanması için gözenekli bir

yapıdadır ve aynı zamanda oluşan oksijen iyonunun elektrolite hızlı bir şekilde aktarılabilmesi için iyonik iletken özelliğinin de olması önemlidir. Bunun yanında serbest halde dolaşan elektronların da daha rahat dolaşabilmesi için elektronik iletkenlik de katot kısmında önemli yer oynar. Alınan elektronla oksijen iyonuna indirgenen oksijen hızlı bir şekilde elektrolite transfer edilir. Elektrolitin iyonik iletkenliğinin çok yüksek olması istenir. Böylece gelen oksijen iyonlarını hızlıca anota transfer edilebilir. Anottan verilen hidrojen gazı yüksek sıcaklıkta oksijen iyonu ile reaksiyona girerek Denklem 2.15'deki gibi su ve serbest elektronlar oluşturur. Bu serbest elektronlar iletken tel yardımıyla tekrar katot kısmına gönderilerek bir döngü sağlanır.



Şekil 2.2: Katı oksit yakıt hücrelerinin temel çalışma prensibi.

2.4. Katı Oksit Yakıt Hücresi Bileşenlerinde Kullanılan Malzemeler

Elektrolit malzemesi olarak Katı oksit yakıt hücrelerinde en çok kullanılan malzemelerin başında Yttria katkılı Zirconia (YSZ) gelir. Yükseltgenen ve indirgenen ortamlarında mükemmel performans gösterir ve mükemmel mekanik stabilitesi vardır. 40 bin saatten fazla yakıt hücresinde çalışabilir. Yüksek kalitede hammaddeleri kolaylıkla bulunabilir. Buna karşın iyonik iletkenliği düşüktür ve bazı katot malzemeleriyle uyumsuzdur.

Bir diğer çok kullanılan elektrolit malzemesi ise Gadolinyum doplanmış Ceria (GCO)'dur. Samaryum doplanmış Ceria (SDC) ile çok yakın özelliklere sahiptirler. Katot malzemeleriyle uyumlu çalışırlar. İyonik iletkenlikleri yüksektir. Buna karşın mekanik stabilitesi çok iyi değildir.

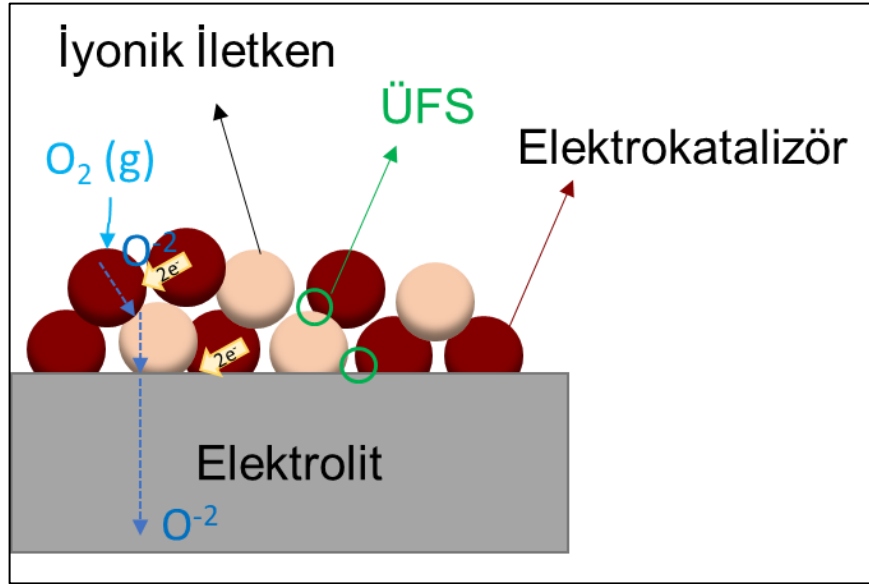
Bir diğer kullanılan elektrolit malzemesi ise Skandiyum katkılanmış Zirkonyadır (ScSZ). Yükseltgenen ve indirgenen ortamlardaki stabilitesi mükemmeldir ve uzun kullanım stabilite testlerinde YSZ'den daha iyi performans gösterir. Fakat skandiyumun bulunma zorluğu ve fiyatı göz önüne alındığında ticari yönden kullanılması pek mümkün değildir [10].

Anot malzemesi olarak da KOYHlar'da en çok kullanılan malzeme ise Ni-YSZ kompozitidir. Anottaki elektron geçirgenliği görevini Nikel yapar. Oldukça ucuz, stabilitesi yüksek ve elektronik iletkenliği gayet yüksektir. İyon geçirgenliği görevini ise YSZ yapar. Stabilitesi çok yüksek olmasına karşı iyonik iletkenliği düşüktür. Bu sebeple Ni-CGO gibi çalışmalar devam etmektedir [11].

Katot malzemesi olarak da KOYHlar'da en çok kullanılan malzemeler Stronsiyum veya Kalsiyum katkılanmış Lantanyum Manganit Oksit kompozitleri (LSM, LCM) ve türevleridir. Katotlarda elektrolitle uyumluluk çok önemli bir parametredir. LSM ve LCM, YSZ elektrolitiyle uyumlu katotlardır. Bunun yanında Ceria kompozitlerinden oluşan elektrolitlerle en çok kullanılan katotlar ise LaSrCoO_3 (LSC), LaSrCoFeO_3 (LSCF), LaSrFeO_3 (LSF)'dir. Bu malzemeler CGO elektrolitlerle kullanıldığı gibi YSZ elektrolitlerle de kullanılabilir.

2.5. Üçlü Faz Sınırının Elektrot Direncine Etkisi

Üçlü faz sınırı (ÜFS); porların, iyonik iletken ve elektrokatalizör malzemenin birbiriyle kesiştiği noktalara denir. Yakıt hücrelerinde anot ve katotta meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar bu üç fazın kesiştiği noktalarda meydana gelir. Dolayısıyla bu noktaların uzunluğu hücre performansını direk olarak etkiler. Günümüzde çalışmalar üçlü faz sınırının uzunluğunun artırılarak performansın iyileştirilmesi, böylece daha düşük sıcaklıklarda yüksek performans elde edilebilmesi üzerine gerçekleştirilmektedir. Şekil 2.3'te görüldüğü gibi indirgeme reaksiyonu olduktan sonra serbest haldeki elektronlar elektrokatalizör malzeme ile, oksijen iyonları ise iyonik iletken malzeme ile taşınırlar. Parçacık boyutu ne kadar küçük; por, iyonik ve elektrokatalitik malzeme ne kadar düzenli dizilirse üçlü faz sınırı o kadar uzun olur. Bunun sonucunda daha iyi bir elektrokimyasal performans elde edilir.

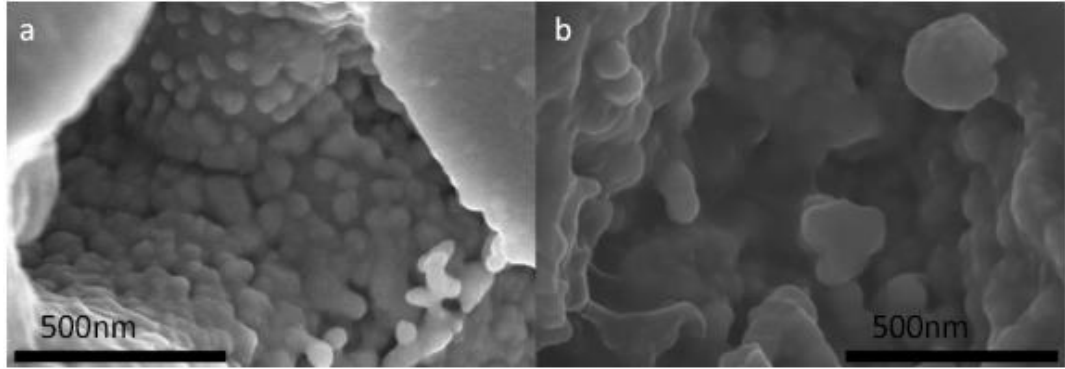


Şekil 2.3: Üçlü faz sınırının temsili gösterimi.

2.6. Katı Oksit Yakıt Hücrelerinin Problemleri ve Literatürde Önerilen Çözümler

Katı oksit yakıt hücreleri (KOYHlar) genellikle 800-1000°C sıcaklıkta çalışır. Bu yüksek çalışma sıcaklıklıkları, uzun süre kullanımda KOYH bileşenlerinde

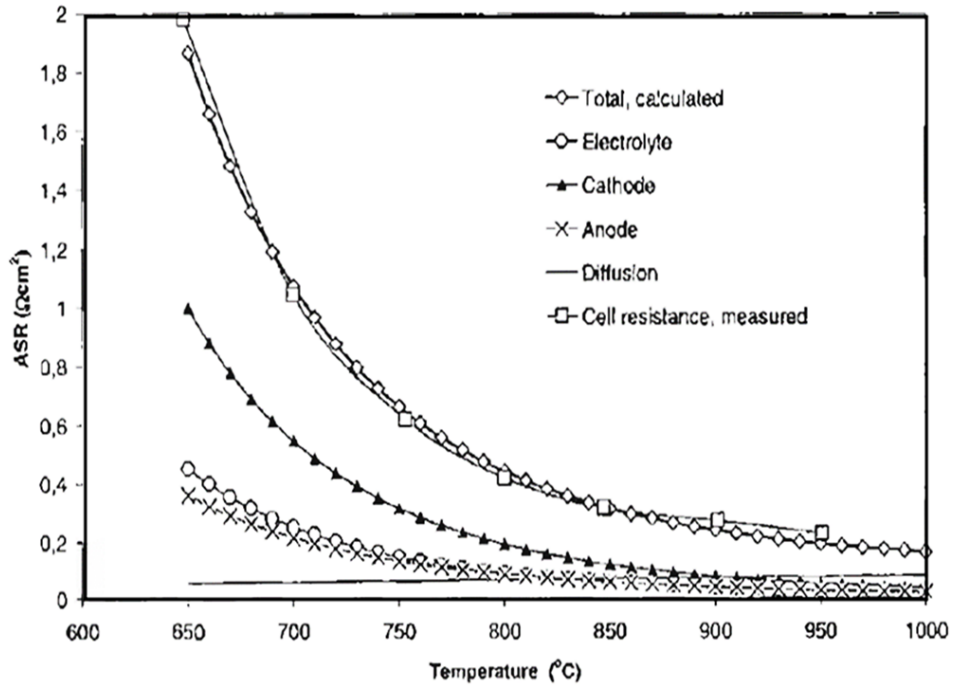
kimyasal ve mikroyapısal bozunmaların meydana gelmesine ve bu şekilde performansın zamanla düşmesine sebep olmaktadır [12]. Örneğin, yapılan bir çalışmada YSZ iskelet içini infiltrasyon yöntemiyle LSM infiltre edilmiş bir numunenin 24 saat ve 300 saat boyunca 800°C’de ısıtılma işlemi görmesi halinde oluşan görüntüler Şekil 2.4’te gösterilmiştir [12]. Bu numunedeki LSM partiküllerinin boyutları 24 saat ısıtılma işlemi görmüş numunede ortalama 59 nm iken, 300 saat ısıtılma işlemi görmüş numunede ortalama 105 nm’e ulaşmıştır. ASR değerleri ise 24 saat ısıtılma işlemi görmüş numunenin yaklaşık 0,2 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ iken, 300 saatlik ısıtılma işlemi görmüş numunenin ASR değeri 0,5 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ölçülmüştür [12]. KOYHlar ile günümüze kadar ticari bir başarı yakalanamamasının temel sebebi de yüksek çalışma sıcaklığı kaynaklı performans kaybı ve yavaş başlama süreleridir [12].



Şekil 2.4: YSZ iskelet yapısı içine LSM nano partiküllerinin infiltre edildikten sonra 800°C’de a) 24 saat b) 300 saat ısıtılma işlemi görmüş numunelerin SEM görüntüleri.

Günümüzde KOYHların ana çalışma konusu çalışma sıcaklığının düşürülmesi, böylece KOYHlar’daki uzun süreli çalışma sırasında görülen performans kaybının giderilmesidir [13,14]. Literatürde mikroyapısal kabalaşmanın ve kimyasal bozunmanın meydana gelmeyeceği, ya da çok yavaşlatılabileceği çalışma sıcaklığı 700 °C olarak belirlenmiştir [15]. Fakat çalışma sıcaklığının düşürülmesi aynı zamanda elektrotlardaki elektrokimyasal reaksiyonları ve elektrolitteki oksijen iyonu iletimi hızlarını yavaşlatacağı için, sırasıyla, elektrot ve elektrolit dirençlerini arttıracaktır [15,16]. Ohmik elektrolit direncinin 700°C’nin altında da düşük olması amacıyla YSZ’ye alternatif elektrolitlerin geliştirilmesi ve bu elektrolitlerin olabildiğince ince katmanlar halinde üretilmesi çalışmaları gerçekleştirilmektedir [17]. Öte yandan, çalışma sıcaklıkları 700°C’nin altına düşürüldüğünde en çabuk yavaşlayan reaksiyonun katottaki oksijen indirgenmesi olduğu, dolayısıyla bu

sıcaklıklarda KOYH toplam direncinin en büyük bileşeninin katot polarizasyon direnci olduğu tespit edilmiştir [18].



Şekil 2.5: Katı oksit yakıt hücresi bileşenlerindeki polarizasyon direnci değişim grafiği.

Geleneksel katot malzemesi olarak kullanılan LSM'in ise oksijen iyon geçirgenliği oldukça düşüktür. Bu sebeple 800°C'nin altında çalıştırıldığında oksijen iyonu çok az geçirebilmekte, dolayısıyla KOYH performansını olumsuz etkilemektedir [19]. Geçtiğimiz birkaç yılda geleneksel LSM'e alternatif olarak LSCF, BSCF gibi daha performanslı katot malzemeleri geliştirilmiştir. Fakat kobalt tabanlı malzemelerde yüksek maliyet ve yüksek ısıl genleşme katsayısı olduğu için sorunlar gözlemlenmiştir [20].

Elektrolit ile elektrot arasındaki reaktivite üretim yöntemi ve sinterleme sıcaklığına bağlıdır. İki parametre de araştırmacılar tarafından uzun süredir araştırılmaktadır. Geleneksel yöntemlerle üretilen hücrelerde elektrolitle elektrot arasında bağ kurulabilmesi için yüksek sinterleme sıcaklığı gerekmektedir. Bu da parçacık boyutlarında büyümeye sebep olmakta, dolayısıyla üçlü faz sınırlarında kısılmaya sebep olarak performansta düşüşe neden olmaktadır. Öte yandan, elektrotların performansı sadece malzeme özellikleri ile belli olmaz; bu malzemenin parçacık boyutu, gözenekliliği gibi etmenler de bu malzemenin performansını

etkilemektedir. Bunu kontrol etmek için infiltrasyon, döndürerek kaplama, spreypirrolizi gibi yöntemler kullanılarak bu mikroyapı kontrol edilmekte, böylece performans artırılmaktadır [21, 22]. Yapılan bir çalışmada YSZ iskelet yapısı içine infiltre edilen LSM'in 800°C'deki sıfır saatlik ölçümünde 0,2 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ polarizasyon direnciyle karşılaşılmış, aynı numune 300 saat aynı ortamda kaldığında 0,5 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ polarizasyon direnciyle karşılaşılmıştır [30]. Bir başka çalışmada geleneksel yöntemlerle hazırlanan LSM-YSZ katotunun YSZ elektroliti üstündeki polarizasyon direnci ise 850°C'de 0,67 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ olarak ölçülmüştür [23].

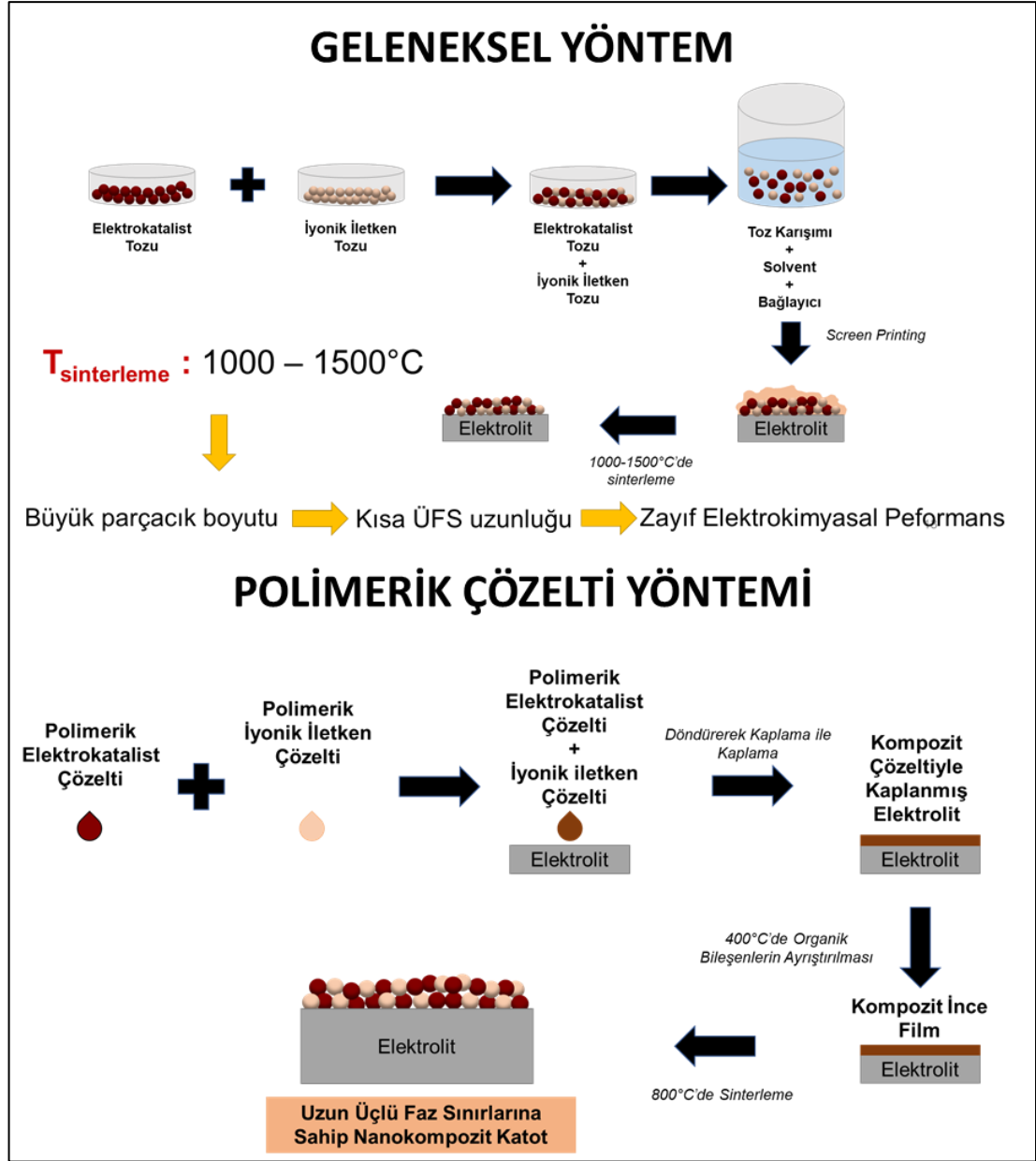
Başka bir çalışmada ise tek faz hem iyonik hem elektrokatalizör malzeme kullanılma durumu incelenmiştir. Bu çalışmada YSZ elektrolit üstüne PLD yöntemi ile LSCF malzemesinin kaplanması durumunda 700°C'de 0,1 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 'lik polarizasyon direnci elde edildiği gözlemlenmiştir [24].

Karışık iyonik ve elektrokatalitik malzemelerinin iyonik iletkenliklerinin az olmasından dolayı bunların iyonik iletkenliklerini artırmak amacıyla iyonik iletken malzemelerle kompozit yapılar durumu araştırılmıştır. Bir çalışmada LSCF ve GDC tozları geleneksel cosintering metoduyla üretilerek kompozit yapılmıştır. Elde edilen LSCF-GDC kompozit katotlarının polarizasyon direnci 650°C'de 0,4 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, 500°C'de 3,5 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ olarak ölçülmüştür [33]. Buna karşın kompozit olmayan tek faz LSCF'in polarizasyon dirençleri ise 650°C'de 0,23 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ olarak ölçülmüşken 500°C'de 7,32 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ olarak ölçülmüştür. Kompozit LSCF ile tek faz LSCF malzemesi karşılaştırıldığında 650°C sıcaklığındaki kompozit yapmanın o kadar etkisi olmamasına karşın 500°C gibi nispeten daha düşük sıcaklıklarda kompozit yapısının polarizasyon direncine iyi yönde etkisi olmuştur. Bu durumun sebebi LSCF'in düşük sıcaklıklarda oksijen indirgenme reaksiyonunun GDC kadar hızlı olmamasıdır. Fakat belirli bir sıcaklıktan sonra da GDC'nin oksijen indirgenme reaksiyonuna etkisi olmamaya başlamıştır [25].

3. ÇALIŞMANIN AMACI

650°C'nin altında düşük polarizasyon direncine sahip katotlar üzerine çalışılması katı oksit yakıt hücrelerinin geleceği için öncelik teşkil etmektedir. KOYH katotlarındaki polarizasyon direncini düşük tutmak için azami üçlü faz sınırı uzunluğuna sahip kompozit katotların üretilmesi hedeflenmiştir. Uzun üçlü faz sınırı ancak mümkün olduğu kadar küçük parçacık ve gözeneklerden oluşan, fazların homojen karıştığı bir mikroyapıda mümkündür. Geleneksel olarak kullanılan elektrokatalizör ve iyonik iletken tozların birlikte sinterlenmesi ile üretilen kompozit katotların parçacık boyutu (dolayısıyla üçlü faz sınırı uzunluğu) başlangıçta kullanılan tozların boyutu ile sınırlı olacaktır. Örneğin geleneksel yöntemlerle üretilmiş olan LSM-YSZ katotunun parçacık boyutları başlangıçta ortalama 1 μm iken 800°C'de 2 saat boyunca birlikte sinterlendikten sonra parçacık boyutu 2,5 μm 'ye çıkmıştır [26].

Bu çalışmada uzun üçlü faz sınırına sahip kompozit katotlar elde edilmesi için başlangıç malzemesi olarak toz yerine sıvı çözeltiler kullanılan bir yöntem kullanılmıştır. Bu yöntemde elektrokatalizör ve iyonik iletken fazların katyonlarını ihtiva eden iki ayrı polimerik çözelti hazırlanmış ve bu çözeltiler karıştırılıp, yoğun bir elektrolit üzerine kaplanmış ve ısıtılma tabi tutulmuştur. Bu ısıtılma sırasında moleküler seviyede karışmış olan katyonların tercihli olarak elektrokatalizör ve iyonik iletken fazları meydana getirmek için kümeleşeceği öngörülmüştür. Bu çalışmada önerilen yöntem ile geleneksel kompozit katot üretimi şematik olarak Şekil 3.1'de karşılaştırılmıştır. Yukarıda bahsedilen geleneksel yöntemlere göre daha düşük ısıtılma sıcaklığı (çalışma sıcaklığı-900 °C) gerektirmesi ve başlangıç malzemesi olarak toz kullanmaması bu yöntemi nanokompozit katotların üretilmesi için elverişli kılmaktadır.



Şekil 3.1: Geleneksel yöntem ve polimerik çözelti yöntemi arasındaki üretim yöntemi farkı.

Yakın zamanda, polimerik çözeltilerin karışımı kullanılarak $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3 - \text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ (LSM-SDC) ve $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3 - \text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ (LCM-SDC) kompozit katotları üretilmiş, bu katotların kristalleşme davranışı ve elektrokimyasal aktiviteleri araştırılmıştır. Hedeflenen fazlar kısmen elde edilmiş, çeşitli optimizasyonlar sonucunda 650 °C’de 0.55 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ gibi ümitvari bir polarizasyon direncine ulaşılmış, fakat bu performansın uzun süreli çalışmada kararlılığı irdelenmemiştir [27]. Yine LSM temelli nanokompozit katotlar, bu kez yüksek iyonik iletkenliğe sahip

$\text{Bi}_{1.54}\text{Y}_{0.56}\text{O}_3$ (YDB) fazları ışığında üretilmiş ve bu kez benzer elektrokimyasal performans $600\text{ }^\circ\text{C}$ 'de elde edilmiştir [28]. Bu çalışmada, bahsedilen referanstan farklı olarak polimerik çözeltilerin karışımlarından üretilen kompozit katotların i) daha yüksek elektrokimyasal performans gösterebilmesi ve ii) uzun çalışma sürelerinde performanslarının kararlılığının bağlı olduğu parametrelerin belirlenmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Daha yüksek performans elde edilebilmesi için, bu kez, bir elektronik iletken olan LSM yerine, bir miktar oksijen iyonu iletkenliği de gösteren $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ (LSF) kullanılmıştır (oksijen iyonu iletkenliği: $700\text{ }^\circ\text{C}$ 'de $0,072\text{ S/cm}$, [29]). Polimerik çözeltilerin karışımlarından elde edilen LSF-SDC kompozit katotlarının faz oluşumu x-ışınları kırınımı, mikroyapı analizleri taramalı elektron mikroskobu, yüzey kimyası x-ışınları fotoelektron spektroskopisi ve elektrokimyasal aktivitesi empedans spektroskopisi ile araştırılmıştır.

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1. Nanokompozit Yapıdaki LSF-SDC Katotlarının Üretimi

Bu çalışmalarda nanokompozit yapıda LSF-SDC kompozitlerinin üretimi için LSF ve SDC polimerik çözeltileri ayrı ayrı hazırlanmıştır. Polimerik LSF çözeltisini hazırlamak için lantanyum (III) nitrat heksahidrat ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Fluka), stronsiyum nitrat ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, Sigma-Aldrich) ve demir (III) nitrat nonahidrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich) metal tuzları saf suyun içinde çözündürülmüştür. Elde edilen çözeltilere etilen glikol molce katyon/etilen glikol oranı 0,04 olacak şekilde etilen glikol eklenmiştir. Hazırlanan karışımın içerisindeki su tam olarak buharlaşana kadar manyetik karıştırıcıda 80°C 'de karıştırılmıştır. Polimerik SDC çözeltisi de, benzer şekilde, seryum (III) nitrat heksahidrat ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Fluka) ve samaryum (III) nitrat heksahidrat ($\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Fluka) tuzları saf su içinde çözündürülmüş ve elde edilen çözeltilere etilen glikol molce katyon/etilen glikol oranı 0,05 olacak şekilde etilen glikol eklenmiştir. Daha sonra, elde edilen berrak çözelti manyetik karıştırıcıda 80°C 'de suyu buharlaşana kadar beklenerek polimerik çözelti oluşması sağlanmıştır. Elde edilen LSF ve SDC polimerik çözeltileri, ısıtma işlemi sonrasında LSF:SDC oranı hacimce 55:45 olacak şekilde karıştırılmıştır. Bu çözeltinin kaplanacağı yüzeyi kolayca ıslatabilmesi için, son derece düşük bir yüzey gerilimine sahip olan 2-bütoksietanol (oda sıcaklığındaki yüzey gerilimi: 26,14 mN/m (25°C 'de) [30]), çözeltinin toplam ağırlığı kadar çözeltilere eklenmiştir. Polimerik çözelti, döndürerek kaplama yöntemi ile TOSOH-8Y tozlarının önce iki eksenli pres cihazında 0,15 ton basınç altında, sonrasında soğuk izostatik presleme (CIP) yöntemi ile 200 MPa basınç altında preslenmesi ve 1400°C 'de 4 saat süreyle sinterlenmesi ile elde edilen, yoğun yttriye katkılı zirkonya (YSZ) elektroliti üzerine kaplanmıştır. Döndürerek kaplama 3500 rpm hızında 40 saniye boyunca gerçekleştirilmiş, ıslak film $100-400^\circ\text{C}$ 'de arasında kademeli olarak ısıtılıp soğutulmuştur. Bu kaplama prosedürü 10, 15, 30 ve 40 kez tekrarlanarak farklı kalınlıklarda katotlar elde edilmiştir.

4.2. Karakterizasyon Yöntemleri

4.2.1. Faz Analizi

LSF-SDC nanokompozit katotların kristalleşme davranışı ve faz değişimi x-ışınları kırınımı (XRD) analizleri ile incelenmiştir. Bu analizler döndürerek kaplama ile elde edilen katotların düşük bir kalınlığa sahip olması, dolayısıyla altlıktan bolca x-ışını sinyalinin algılanması ihtimaline karşın, polimerik çözeltilerin 200°C’de kurutulmasıyla elde edilen jellerin 600, 700, 800 ve 900 °C’de kalsine edilmesi ile meydana gelen tozlar üzerinde gerçekleştirilmiştir. XRD analizleri Rigaku D/max 220 adlı cihazda 1,54 Å dalga boyunda olan Cu K- α anodu kullanılarak ölçülmüştür. Ölçümler 10-80° aralığında 2°/dakika tarama hızında yapılmıştır.

4.2.2. Mikroyapısal Analiz

Polimerik çözeltilerin karışımından üretilen LSF-SDC katotların kalınlıkları ve genel mikroyapıları taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri ile tespit edilmiştir (Philips XL 30 SFEG). Taramalı elektron mikroskobu, temel olarak bir elektron tabancısından çıkan elektronların manyetik lenslerle yönlendirilerek belirli bir alanla çarpıtılarak elde edilen sinyallerin toplanması ve incelenmesi prensibine dayanır.

Numuneye yüksek enerjili elektronlar çarpıtıldığında bu elektronlar numunenin yüzeyinden elektron koparabilir veya bu gönderilen elektronlar geri yansıyabilir. Numunenin yüzeyinden elektron kopan elektronlara ikincil elektron, geri dönen elektronlara ise geri saçılan elektron adı verilir. İkincil elektronlar numunenin yüzeyi hakkında bilgi verirken, geri saçılan elektronlar numunedeki kimyasal kompozisyon farkı hakkında kontrast farkıyla bilgi verir.

Bir numuneye yüksek enerjili elektronlar çarpıtıldığında aynı zamanda numunedeki bazı elektronları kopar. Çekirdeğe yakın orbitallerden koparılan bir elektron tekrar kararlı hale gelmek için dış orbitallerdeki elektronlarından biriyle iç orbitallerdeki boşluğunu doldururlar. Dış orbitallerdeki elektronların enerjileri iç orbitallerdeki elektronlardan daha yüksek olduğu için bu boşluk doldurma sırasında bir miktar enerjilerini atarlar. Bu enerji her element için farklı olduğundan buna

karakteristik X-ışını denir. EDS, bu karakteristik X-ışınının bir dedektör sistemiyle sinyal haline dönüştürülerek analiz edilmesini sağlayan sistemdir. Analiz sonunda belirli şiddetlere sahip piklerden oluşan X-ışını enerji histogramı oluşturur. Bu histogram ile malzemedeki elementlerin tipi ve miktarı belirlenebilir.

EDS dedektörü SEM ve TEM gibi elektron mikroskoplarında kullanılabilir. EDS analizinin hassasiyeti elektron demetinin çapına, enerjisine ve numunenin kalınlığına doğrudan bağlı olduğu için; bütün olarak analiz edilen numunenin içindeki hedef bölge dışındaki elektronların enerjileri EDS analizini olumsuz etkileyecektir.

4.2.3. Isıl Analiz (DTA/TGA)

Diferansiyel Termal Analiz (DTA), numunedeki endotermik ve ekzotermik reaksiyonların incelenmesini sağlayan bir analiz yöntemidir. DTA ölçümleri; α -alümina gibi herhangi bir reaksiyona girme ihtimali düşük bir referans malzemesiyle, incelenecek numunenin fırın içerisinde simetrik bir şekilde konumlandırılmasıyla başlatılır. Aynı termal döngülere maruz bırakılarak, sıcaklık sensörü yardımıyla referans ile numune arasındaki sıcaklık farkı belirlenerek düzenli olarak kaydedilir. Elde edilen eğrideki ekzotermik ve endotermik değişimlere bakılarak kristalleşme, faz değişimi, erime, süblimleşme gibi durumlar hakkında bilgi verebilir.

Termogravimetrik Analiz (TGA), numunedeki sıcaklığa bağlı kütle değişiminin incelenmesini sağlayan bir analiz yöntemidir. İncelenen numune sabit hızda ısıtılır ve bu sıcaklık değişimi sırasında kütle değişimi düzenli olarak kaydedilir. Elde edilen verilerle kütlenin sıcaklık ve zamana bağlı grafiğinin çizilmesiyle TGA eğrisi elde edilir. Elde edilen eğriden numunedeki kütle kayıpları izlenebilir.

Bu çalışmada LSF, SDC ve LSF-SDC polimerik çözeltileri 200°C'de jelleştirildikten sonra DTA/TGA analizlerine tabi tutulmuştur. Bu testler 25°C-1000°C aralığında 5°C/dakika hızında yapılmıştır (NETZSCH STA 449 F3). Bu analizler sayesinde nanokompozit katotların hangi sıcaklıkta kristalleşmeye başladığı tespit edilebilmiştir.

4.2.4. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

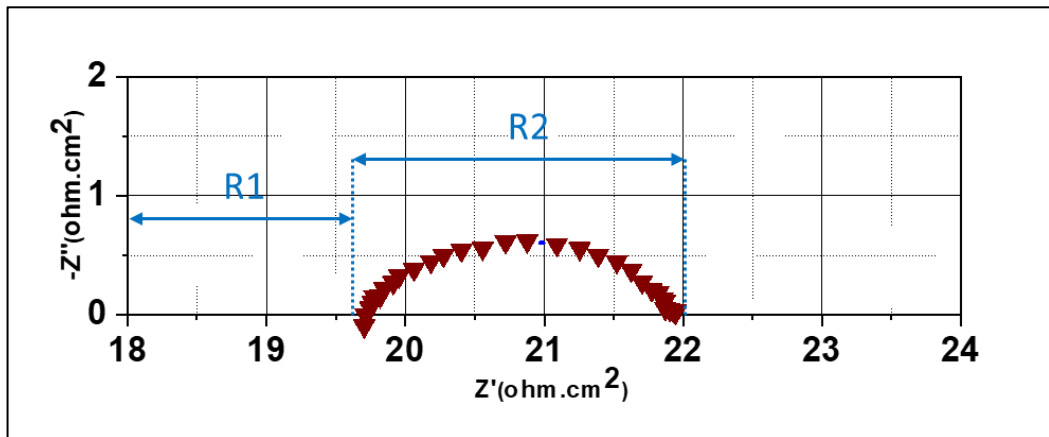
Elektrokimyasal empedans epektroskopisi (EIS) farklı frekanslardaki kapasitif dirençleri ayrı ayrı tespit etmeye yarayan bir yöntemdir. Temel olarak, sisteme farklı frekanslarda sinüzoidal bir voltaj uygulanır ve elde edilen akım ile faz kayması bu frekanslardaki empedansı verir (Denklem 4.1.). Empedans ölçümleri Biologic SP-150 ile incelenmiştir.

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \sin(wt)}{I_0 \sin(wt + \phi)} = Z_0 \frac{\sin(wt)}{\sin(wt + \phi)} \quad (4.1)$$

Z toplam empedansı, E_t zamana bağlı uygulanan voltajı, I_t elde edilen akımı, w açısal frekansı ϕ ise faz kaymasını ifade eder.

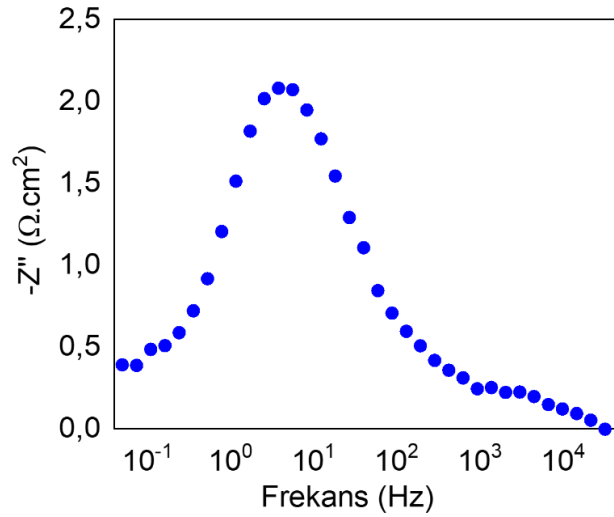
Toplam empedans, voltajın genliğinin akımın genliğine oranına denir. Elde edilen empedans değeri karmaşık bir sayıdır. Bu sayı kutupsal koordinatlarda ve karmaşık düzlemde vektör uzunluğu olarak Z ve açı olarak ise Φ kullanılarak ifade edilir. Empedans ayrıca direnç olan Z' nün ve hayali kısım olan Z'' nün gerçek kısmı olarak da ifade edilebilir. Bu denkleme Euler dönüşümü uygulandığında Nyquist grafiği elde edilmektedir (Denklem 4.2.) (Şekil 4.1.).

$$\exp(j\phi) = \cos\phi + j\sin\phi \quad (4.2)$$



Şekil 4.1: Empedans spektroskopisi ölçümlerinde elde edilen tipik bir Nyquist diyagramı.

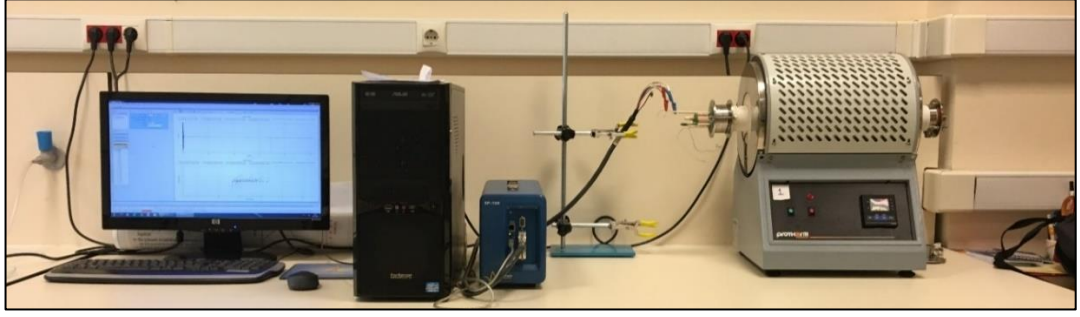
Nyquist diyagramlarında görülen yarım dairelerde R1 ve R2 dirençlerine sahip iki elektrokimyasal olay görülmektedir. Burada R1 direnci ohmik elektrolit direncine eşittir. Yani yüksek frekansta gerçekleşen oksijen iyonunun indirgenerek üçlü faz sınırı boyunca yüzey difüzyonu ile taşınma olayıdır. R2 ise elektrot polarizasyon direncidir. Bu da düşük frekansta gerçekleşen katotun elektrokatalizör yüzeyine oksijen molekülünün ayrılarak adsorpsiyona uğramaya olayıdır.



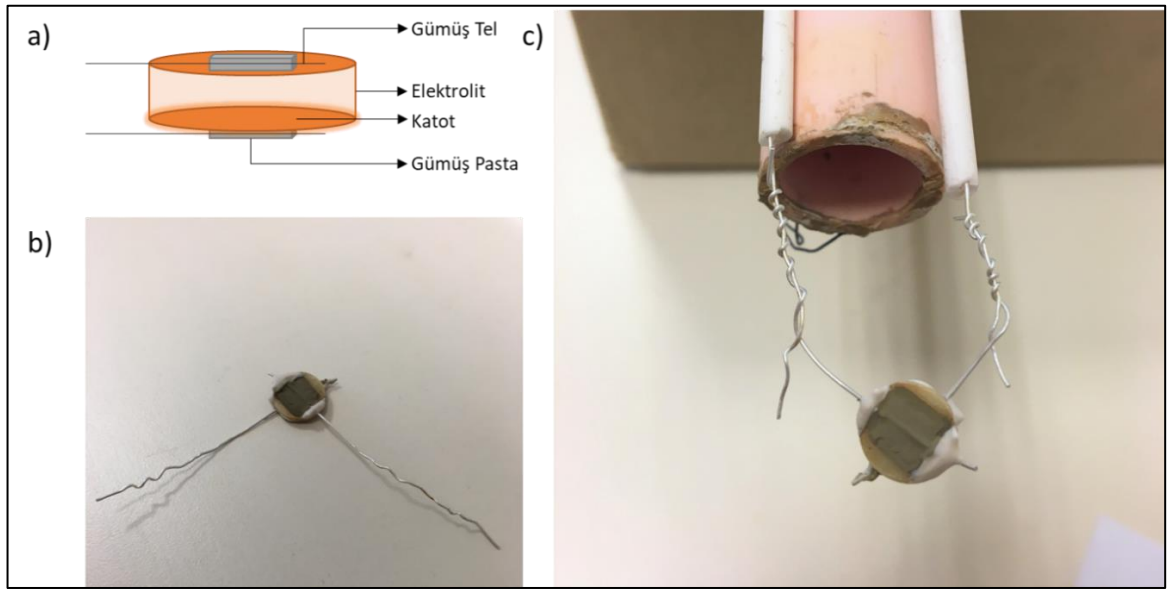
Şekil 4.2: Empedans spektroskopisi ölçümlerinde elde edilen tipik bir Bode diyagramı.

Empedans analizlerinde bir başka diyagram olarak Bode diyagramları bulunmaktadır. Bode diyagramları x ekseninde frekans ve y-ekseninde empedans parametrelerinin kullanılması ile çizilen diyagramlardır (Şekil 4.2.). Bode diyagramları numunenin frekansını değerini veren bir diyagramdır.

YSZ elektrolite kaplanmış katot malzemesine, net olarak belirlenmiş bir elektrot alanı oluşturmak için el matkabı kullanılarak kare şekli verilmiştir. Üzerine gümüş pasta sürülmüş ve ortasından gümüş tel geçirilmiştir. Bu teller Cerastil yardımıyla elektrolite yapıştırılmıştır. Elde edilen elektrot tüp fırının ortasına denk getirilecek şekilde tutucuyla tutturulur. Gümüş teller ölçümün yapılmış olduğu Biologic SP-150 adlı cihazın kablolarıyla tutturulur ve cihaz ile numune arasında elektrik kontağı sağlanmış olur. Yapılan ölçümlerde sisteme 50 mHz – 500 kHz frekans aralığında, ± 10 mV büyüklüğünde AC voltaj uygulanmıştır. Ölçümler 450-650°C aralığında, durağan hava ortamında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.3: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi deneylerinde kullanılan deney düzeneği.



Şekil 4.4: Simetrik yarı hücre numunesinin elektrokimyasal empedans spektroskopisi için hazırlanmış a) şematik gösterimi b) uygulamalı gösterimi ve c) deney düzeneğine bağlanmış hali.

4.2.5. Yüzey Kimyası Analizi

X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile yüzeydeki (1-10 nm) elementlerin oransal olarak dağılımı ve içinde bulundukları kimyasal ortam hakkında bilgi edinilebilir. XPS temel olarak fotoelektrik olaya dayalı bir şekilde çalışır. X-ışını yayabilen bir enerji kaynağının gönderdiği x-ışını fotonu yeterli enerjiye sahipse numuneye çarptığında enerjisini numunenin en iç yörüngesindeki elektrona aktarır ve bu elektronu yörüngeden çıkarır. Numuneden çıkan elektron fotoelektron olarak adlandırılır. Malzemenin maksimum 10 nm'ye kadar derininde oluşan fotoelektronlar yüzeyden ayrılarak detektöre ulaşabilir. Daha derinden gelen fotoelektronlar yüzeye

ulaşacak enerjiye sahip değillerdir. Bu sebeple XPS analizinde sadece yüzeye yakın fotoelektronlar yüzeyden ayrılabilir. Yayılan fotoelektronların bir dedektör yardımıyla, detektöre ulaştıkları andaki hızları ve enerjileri veri olarak kaydedilir. Oluşturulan spektrum ile yüksek hassasiyetle oluşturulmuş yüzey kompozisyonu incelenebilir.

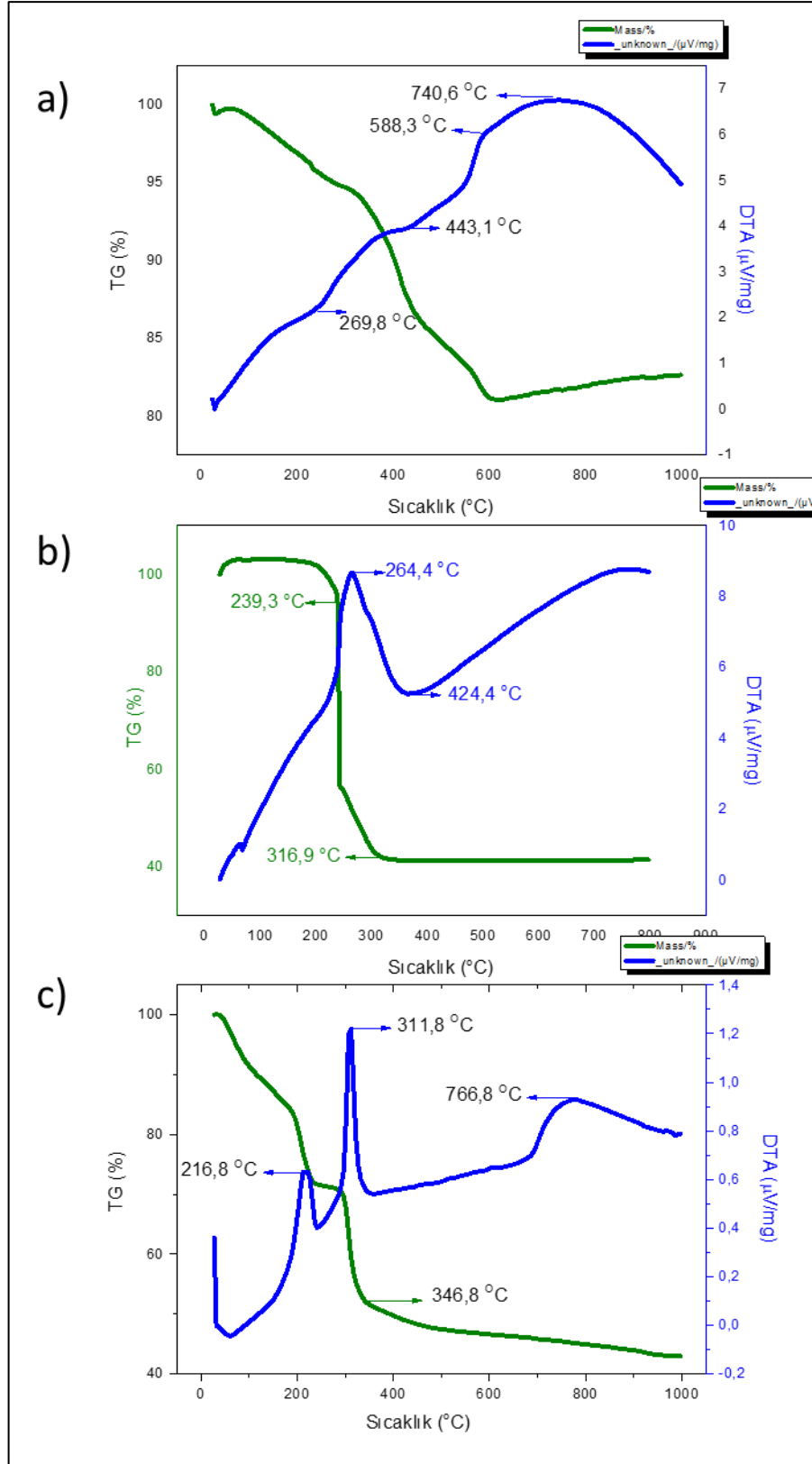
Polimerik zelti yöntemiyle üretilen nanokompozit katotların kristalleşmesi sırasındaki yüzey kimyası evrimi XPS analizi yapılmıştır. Analizde 250 W'lık Al K α X-ışını kaynağı kullanılmıştır. Numunenin yüzeyinden saçılan fotoelektronların kinetik enerjileri SPECS PHOIBOS 100 markalı elektron enerji analizörü kullanılmıştır. Bu analiz Gebze Teknik Üniversitesi Fizik Bölümü ğretim yesi Doç. Dr. Leyla olakerol Arslan tarafından gerçekleştirilmiştir.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. LSF-SDC Kompozit Katotlarının Üretim Parametrelerinin Faz Oluşumu, Mikroyapı ve Elektrokimyasal Aktiviteye Etkisi

5.1.1. Isıl Analiz

Polimerik çözelti yöntemiyle elde edilen LSF-SDC kompozit katotlarının kristalleşme davranışının tespiti için polimerik LSF ve SDC çözeltilerinin karışımının 200 °C’de kurutulmasıyla elde edilen jellerin diferansiyel ısı analiz ve termogravimetrik analizi (DTA-TGA) gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, karşılaştırma için polimerik LSF ve SDC çözeltilerinden ayrı ayrı kurutulan jeller de bu analizlere tabi tutulmuştur. LSF jellerinin TGA analizleri yaklaşık 600 °C’ye kadar kütle kaybı meydana geldiğini göstermektedir (Şekil 5.1.a). Bu sıcaklığa kadar nitrat gruplarının ve organiklerin dekompozisyonun gerçekleştiği ve bu DTA eğrisindeki piklerin de bu olaylarla ilgili olduğu söylenebilir. 588 ve 740 °C’de ise, kütle kaybının eşlik etmediği, dolayısıyla kristalleşme ve faz dönüşümü süreçlerine yorulabilecek iki adet ekzotermik pik belirmektedir (Şekil 5.1.a). SDC jellerinin DTA-TGA analizi ise, 264 °C’de nitratların dekompozisyonuna yorulabilecek ani bir ağırlık kaybına eşlik eden ekzotermik bir piki ortaya çıkarmaktadır (Şekil 5.1.b). DTA eğrisinde sivri bir pikin olmayışı, buna karşın eğrinin dik bir eğime sahip oluşu geniş bir ekzotermik pik oluşumuna işaret etmekte, bu da geniş bir sıcaklık aralığına yayılmış bir kristalleşme sürecini göstermektedir (Şekil 5.1.b). LSF-SDC jellerinin ısı analizleri ekzotermik piklerin sıcaklıklarının 740 °C’den 767°C’ye çıktığını göstermektedir (Şekil 5.1.c). Buradan LSF ve SDC’nin kompozit olduğu durumda kristalleşmenin ve faz dönüşümünü güçleştiği söylenebilir.



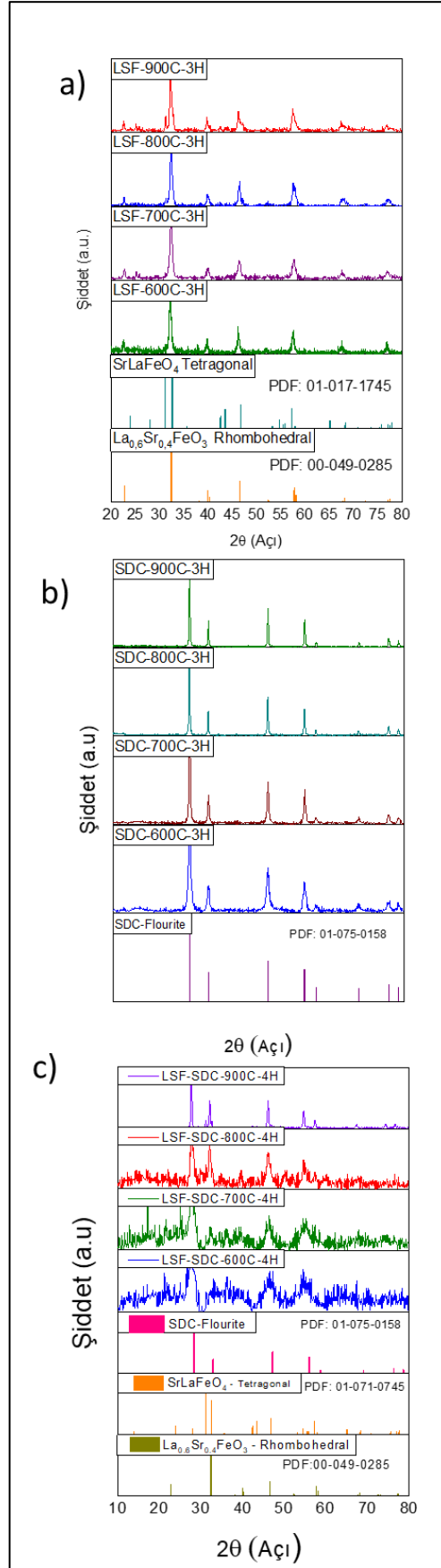
Şekil 5.1: a) LSF, b) SDC ve c) LSF-SDC jellerinin DTA/TG analizleri.

5.1.2. Isıl İşlem Sıcaklığının Faz Oluşumuna Etkisi

Polimerik çözelti yöntemiyle üretilen LSF-SDC kompozit katotlarının 600-900°C arasında dörder saat ısıtılma sonucunda hangi fazlardan meydana geldiği polimerik çözeltilerin kurutulmasıyla elde edilen jeller üzerinde gerçekleştirilen x-ışınları kırınımı (XRD) analizleri ile tespit edilmiştir. Karşılaştırma için LSF ve SDC jelleri üzerinde de ayrı ayrı XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. XRD ölçümlerinin doğrudan katot kaplamalar yerine ısıtılma görmüş jeller üzerinde gerçekleştirilmesi sayesinde, elektrolitten sinyal alınması ve böylece sonuçların yorumlanmasının zorlaştırması önlenmiştir.

Şekil 5.2.a'da tek faz LSF ve tek faz SDC'nin 600°C'de kristalleşmeye başladığı gözlemlenmektedir. LSF jelinde, rhombohedral $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ fazına (PDF:00-049-0285) ek olarak, 800 °C'de tetragonal $(\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_2\text{FeO}_4$ (214, PDF:01-071-0745) fazının da oluştuğu gözlemlenmektedir. Buna göre DTA-TGA analizlerinde tespit edilen 588 °C'deki ekzotermik pikin rhombohedral fazın kristalleşmesi, 740 °C'dekinin ise rhombohedral – tetragonal faz dönüşümünden kaynaklandığı söylenebilir (Şekil 5.1.a).

LSF-SDC jellerinin 600 ve 700°C'de ısıtılma sonrasında halen tam olarak kristalleşmediği, 800°C'de fluorit yapıdaki SDC (PDF:01-075-0158) ve rhombohedral yapıdaki LSF'e (PDF: 00-049-0285) ait piklerin meydana geldiği gözlemlenmiştir. 800 °C'de rhombohedral ve tetragonal LSF'e ait piklerin gözlemlenmeye başlaması, 767 °C'de ekzotermik pikler gösteren DTA-TGA sonuçları ile uyumludur (Şekil 5.2.c).



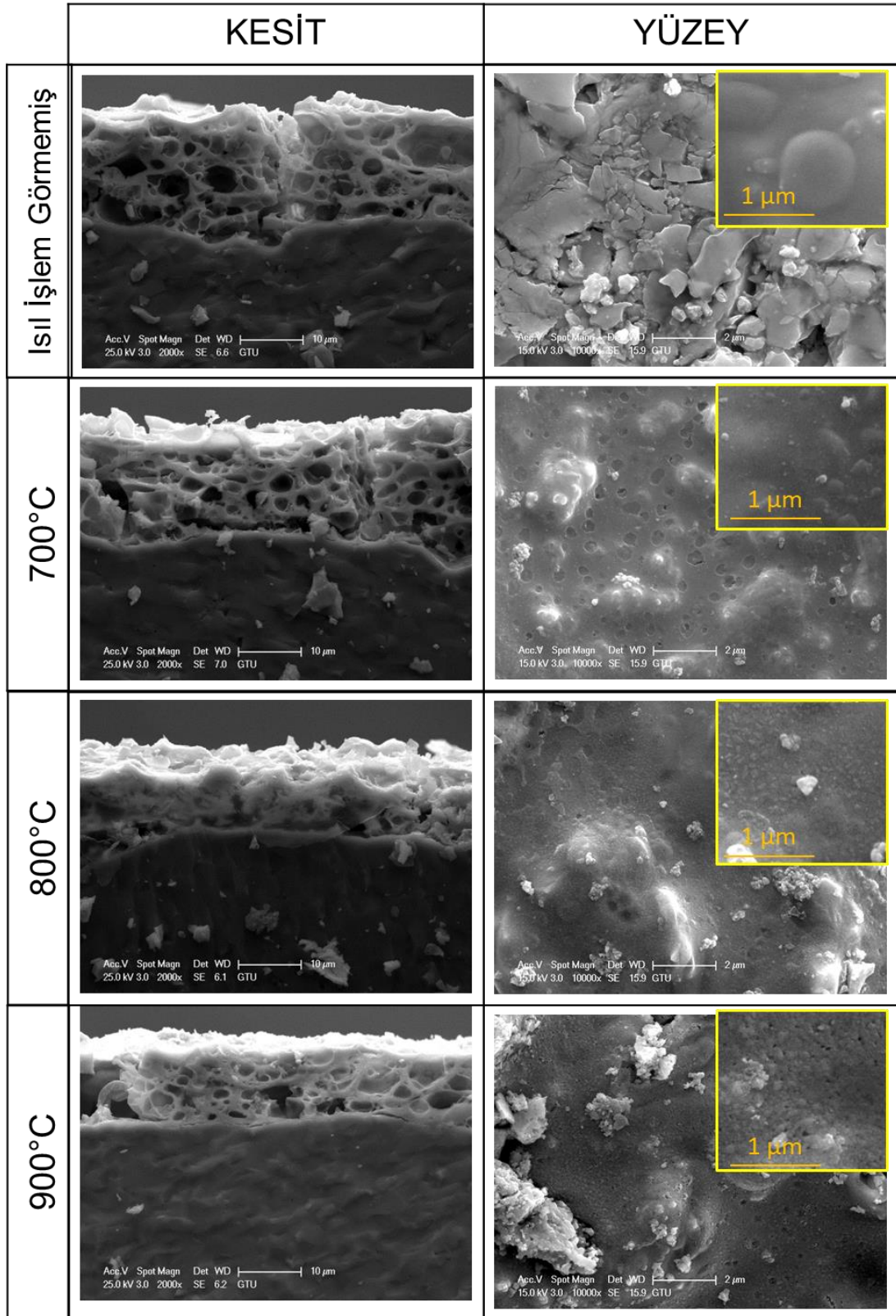
Şekil 5.2: 600, 700, 800 ve 900°C’de 4 saat ısıtıl işlem görmüş a) tek faz LSF, b) tek faz SDC ve c) kompozit yapıdaki LSF-SDC’nin XRD grafikleri.

5.1.3. Mikroyapı Oluşumu

5.1.3.1. Isıl İşlem Sıcaklığının Mikroyapıya Etkisi

Isıl işlem görmemiş ve 700, 800 ve 900°C’de ısıtılmış LSF-SDC katot kaplamalarının arayüzey (kesit) ve yüzey taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri Şekil 5.3’te verilmiştir. Tüm kaplamalar YSZ altlık üzerine 30 kaplama/kurutma döngüsü (kat) ile üretilmiştir. Kesit görüntülerinden tüm numunelerde kaplama kalınlığının yaklaşık 10 mikrometre olduğu ve çok sayıda ve mikrometre mertebesinde çapa sahip gözeneklerin bulunduğu görülmektedir. Yüzey görüntülerinde ise neredeyse gözeneksiz ve kristal tanelerinin görülmediği bir morfoloji tespit edilmektedir (Şekil 5.3). Dolayısıyla, kesit görüntülerinde tespit edilen gözeneklerin kapalı olduğu ve oksijen gazı geçişine katkı veremeyeceği öngörülmektedir. Artan ısıtılma sıcaklığı ile sinterlenme sebebiyle kapalı gözeneklerin kısmen küçüldüğü ve kalınlığın kısmen azaldığı görülmektedir (Şekil 5.3). Fakat genel olarak ısıtılma sıcaklığının mikroyapı üzerinde önemli bir etkisi olmadığı tespit edilmiştir.

LSF-SDC kaplamalarında gözlemlenen büyük gözenekler, bu katotların benzer koşullarda üretilen kaplamalara göre daha kalın olmasının muhtemel sebebidir. Örneğin Eksioğlu vd. 15 kat kaplama ile LSM-SDC katotları üretmiş ve yaklaşık 2 µm kalınlık elde etmiştir [31]. Bu gözeneklerin meydana gelmesinin sebebi olarak iki alternatif mekanizmanın baskın olması mümkündür. Birincisi, etilen glikol temelli LSF-SDC çözeltisinde nitrat anyonlarından meydana gelen nitrik asit ile reaksiyona girememiş etilen glikolün, polimerleşme esnasında polietilen glikol oluşturması ve literatürde de sol-jel temelli kaplamalarda görüldüğü gibi, polietilen glikolün gözenek oluşturucu olarak çalışmasıdır [32,33]. Diğer bir ihtimal ise ısıtılma sırasında karbonat ara türlerinin oluşması ve bunların dekompozisyonu sonrasında gerilerinde gözenek bırakmasıdır. Bu mekanizmalardan hangisinin gözenek oluşturmada etkin olduğunun tespiti, bu tezin konusu değildir, fakat ileride araştırılması gereken bir olgudur.

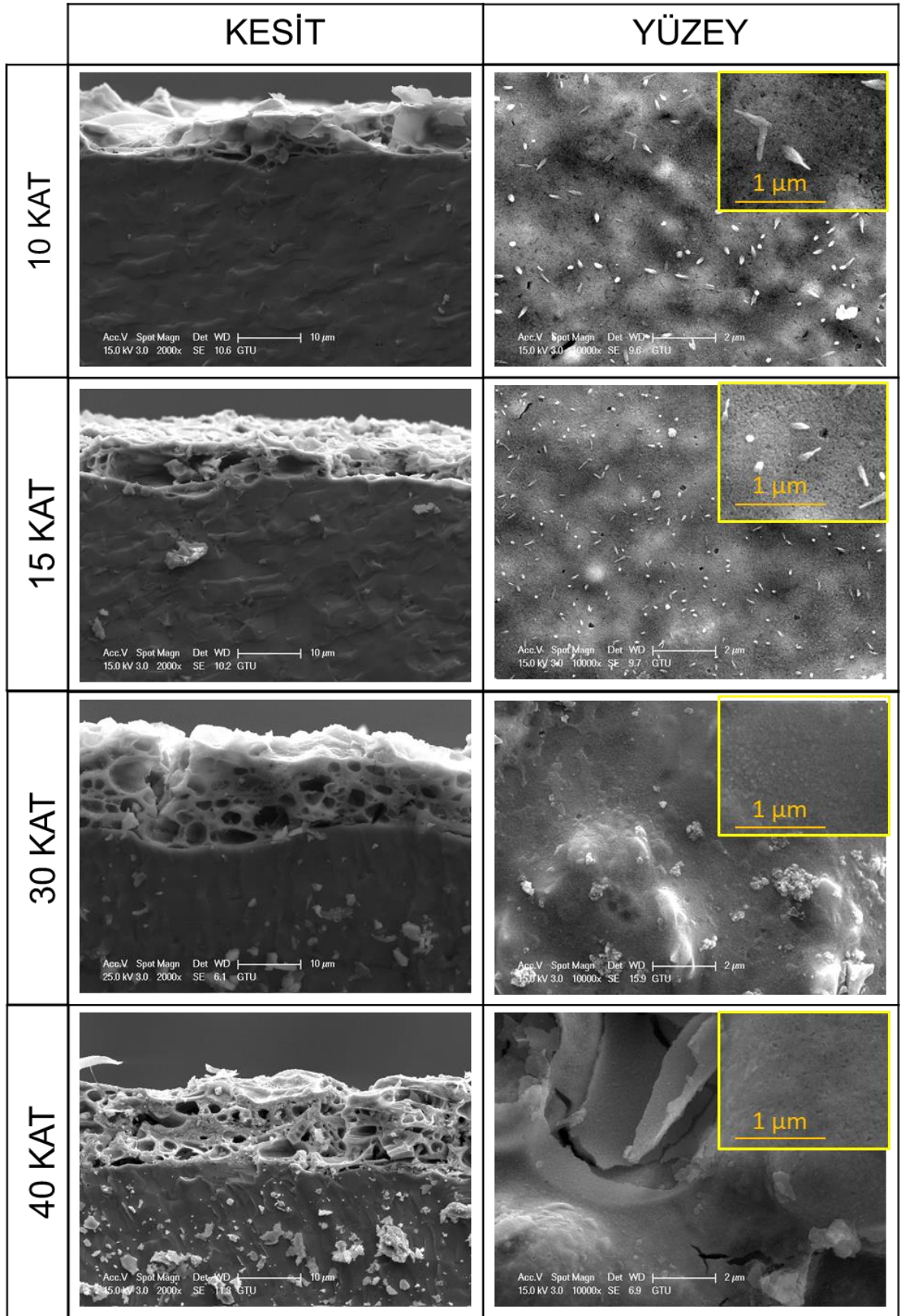


Şekil 5.3: Isıl işlem görmemiş ve 700, 800 ve 900°C’de 4’er saat ısıl işlem görmüş LSF-SDC numunelerinin kesitten 2000 ve yüzeylerinden 10000 (inset 20000) büyütmede elde edilen SEM görüntüleri.

5.1.3.2. Kaplama Kalınlığının Mikroyapıya Etkisi

LSF-SDC katotlarının en yüksek elektrokimyasal aktiviteyi verecek optimum kalınlığın tespiti için kaplama/kurutma işlemi YSZ altlık üzerine 10, 15, 30 ve 40 kez tekrarlanmıştır. Bu numunelerinin kesit ve yüzeyden elde edilen SEM görüntüleri Şekil 5.4'te verilmiştir. Bu numunelerin tümü, bir sonraki bölümde uzun süreli çalışma öncesi en yüksek elektrokimyasal aktiviteyi verdiği gösterilecek olan 800°C'de 4 saat ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Kaplama kalınlıkları 10 kat kaplama için $6,0 \pm 1,4 \mu\text{m}$, 15 kat için $7,0 \pm 2,7 \mu\text{m}$, 30 kat için $11,0 \pm 1,4 \mu\text{m}$ ve 40 kat için $16,0 \pm 4,4 \mu\text{m}$ olduğu görülmüştür (Şekil 5.3). Her kalınlıkta kapalı gözenekler mevcuttur.

10 kat kaplanmış numunenin yüzey görüntülerinde yaklaşık 200-300 nanometre boyutlarında homojen bir şekilde dağılmış iğnemsî parçacıklar gözlemlenmiştir (Şekil 5.4). Kaplama sayısının 15 kata çıkmasıyla bu parçacıkların yaklaşık 150 nm boyutuna kadar küçüldüğü, fakat sayısının arttığı gözlemlenmiştir (Şekil 5.4). Daha kalın numunelerde ise bu parçacıklar mevcut değildir (Şekil 5.4).



Şekil 5.4: YSZ altlık üstüne 10, 15, 30 ve 40 kat kaplanan LSF-SDC numunelerinin kesit ve yüzeylerinden elde edilen SEM görüntüleri.

5.1.4. Elektrokimyasal Aktivite

5.1.4.1. Isıl İşlem Sıcaklığının Elektrokimyasal Aktiviteye Etkisi

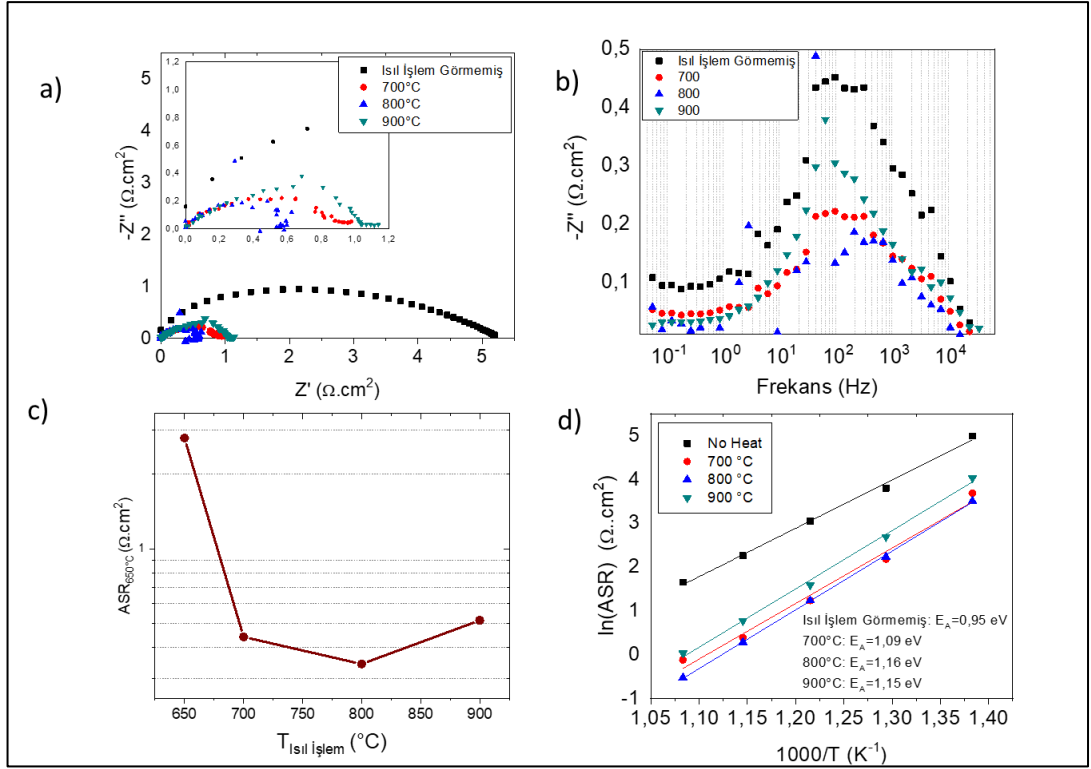
Şekil 5.5'te polimerik çözelti yöntemiyle üretilen LSF-SDC nanokompozit katotlarının farklı ısıtım sıcaklıklarına maruz bırakılmalarından sonra gerçekleştirilen elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri gösterilmiştir. Ölçümler simetrik iki elektrotlu hücreler kullanılarak yapıldığından 5.1.4.a'daki Nyquist grafiğinde yarım dairenin çapının yarısı katot başına düşen alan özgül polarizasyon direnci (Area Specific Resistance - ASR_{katot}) değerine eşittir. EIS ölçümlerinde ısıtım görmemiş LSF-SDC katodunun, diğerlerine göre oldukça yüksek bir polarizasyon direnci gösterdiği tespit edilmiştir (Şekil 5.5-a). Diğer yandan, en düşük polarizasyon direnci değeri 800°C'de 4 saat ısıtım görmüş numunede elde edilmiştir ($ASR_{katot} = 0,33 \Omega.cm^2$). Şekil 5.5.b'de verilen Bode grafiğine göre, tüm katotlarda gözlemlenen zirve frekansı değeri yaklaşık 10^2 Hz civarındadır.

Bu çalışmadakine benzer şekilde üretilen LSM-SDC katotlarının, çeşitli optimizasyonlar sonucunda 650 °C'de $0,55 \Omega.cm^2$ katot polarizasyon direnci gösterdiği belirtilmiştir [31]. Diğer yandan, sulu nitrat çözeltileri kullanılarak LSF fazının gözenekli YSZ iskeletleri içerisine infiltrasyonu ile üretilen LSF-YSZ kompozit katotlarında ASR_{katot} değeri yaklaşık olarak $0,40 \Omega.cm^2$ olarak tespit edilmiştir. Dolayısıyla, polimerik çözeltilerin karılımı ile üretilen LSF-SDC katotlarının oldukça tatmin edici bir katot polarizasyon direnci gösterdiği sonucuna varılmıştır.

Şekil 5.5.c'de değişen ısıtım sıcaklığıyla ASR değerinin değişimi gösterilmiştir. Bu grafikte de en düşük ASR_{katot} değerinin 800°C'de ısıtım görmüş, en yüksek ASR_{katot} değerinin ise ısıtım görmemiş ve 650°C'ye çıkarılan numunede elde edildiği tespit edilmektedir. SEM analizlerinde ısıtım sıcaklığının mikroyapı üzerinde önemli bir etkisi olmadığı tespit edildiğinden, ASR_{katot} değerleri, faz kompozisyonlarıyla doğrudan ilgili olabilir. Şekil 5.2.c'de, 800°C'ye kadar rhombohedral LSF yapısının kristalleşmemiş olduğu görülmektedir. Fakat ASR_{katot} değerindeki en büyük fark ısıtım görmemiş numune ile 700°C'de ısıtım görmüş numune arasındadır (Şekil 5.5.a). Dolayısıyla bu farkın LSF'in kristalleşmesi ile ilgili olması olasılığı elenmiştir. Öte yandan, ısıtım görmemiş LSF-SDC katodu temsilen

XRD analizleri 4 saat 650 °C’de ısıtılma işlemi görmüş numune üzerinde gerçekleştirilmiştir. Dolayısıyla EIS ölçümü alındığında 4 saat 650 °C’de ısıtılma işlemi görmüş numunede gözlemlenen geniş SDC piki de oluşmamış, dolayısıyla bu faz halen kristalleşmemiş olabilir. Bu durumda ısıtılma işlemi görmemiş ve 700°C’de ısıtılma işlemi görmüş numuneler arasındaki elektrokimyasal aktivite farkı, ısıtılma işlemi görmemiş numunede henüz SDC fazının kristalleşmemiş, dolayısıyla iyonik iletken özelliğini kazanamamış olması muhtemeldir. 900°C’de ısıtılma işlemi görmüş numunenin 800 °C’de ısıtılma işlemi görmüş olandan daha yüksek ASRkatot değeri göstermesinin sebebi daha yüksek sıcaklığın LSF ve SDC fazlarının, daralan XRD piklerinden de anlaşılacağı üzere, kristal boyutunun büyümesi ve homojen görünen mikroyapıda daha büyük LSF ve SDC domenleri oluşturarak elektrokatalizör/iyonik iletken arayüzey alanının küçülmesi ile ilgili olabilir. Önerilen bu mekanizmanın tespiti için geçirimli elektron mikroskobu – enerji saçınimli x-ışınları spektroskopisi (TEM-EDS) analizleri gerekecektir.

Şekil 5.5.d’de farklı sıcaklıklarda ısıtılma işlemi görmüş numunelerin sıcaklığa bağlı ASRkatot değerlerindeki değişimi ve ilgili aktivasyon enerjilerini göstermektedir. Isıtılma işlemi görmemiş ve dolayısıyla kristalleşmiş faz bulunmayan LSF-SDC numunesinin aktivasyon enerjisi 0.95 eV olarak tespit edilirken, ısıtılma işlemi görmüş numunelerde 1 eV’nin üzerinde, birbirlerine yakın değerler elde edilmiştir. Dolayısıyla, 700-900 °C aralığındaki sıcaklıklarda uygulanan ısıtılma işleminin oksijen indirgeme mekanizmalarını etkilemediği söylenebilir. Bu aşamadan sonra, en yüksek oksijen indirgenme aktivitesi gösteren 800°C’de ısıtılma işlemi görmüş LSF-SDC katodunda kalınlık optimizasyonu yapılmıştır.



Şekil 5.5: 700, 800, 900°C’de 4 saat ısıt işlem görmüş ve hiç ısıt işlem görmemiş LSF-SDC katotundan oluşan simetrik yarı hücrenin 650°C’deki a) Nyquist eğrileri, b) Bode eğrileri c) Isıt işlem sıcaklığına bağlı ASR değişim eğrisi d) Ölçüm sıcaklığına bağlı aktivasyon enerjisindeki değişim eğrisi.

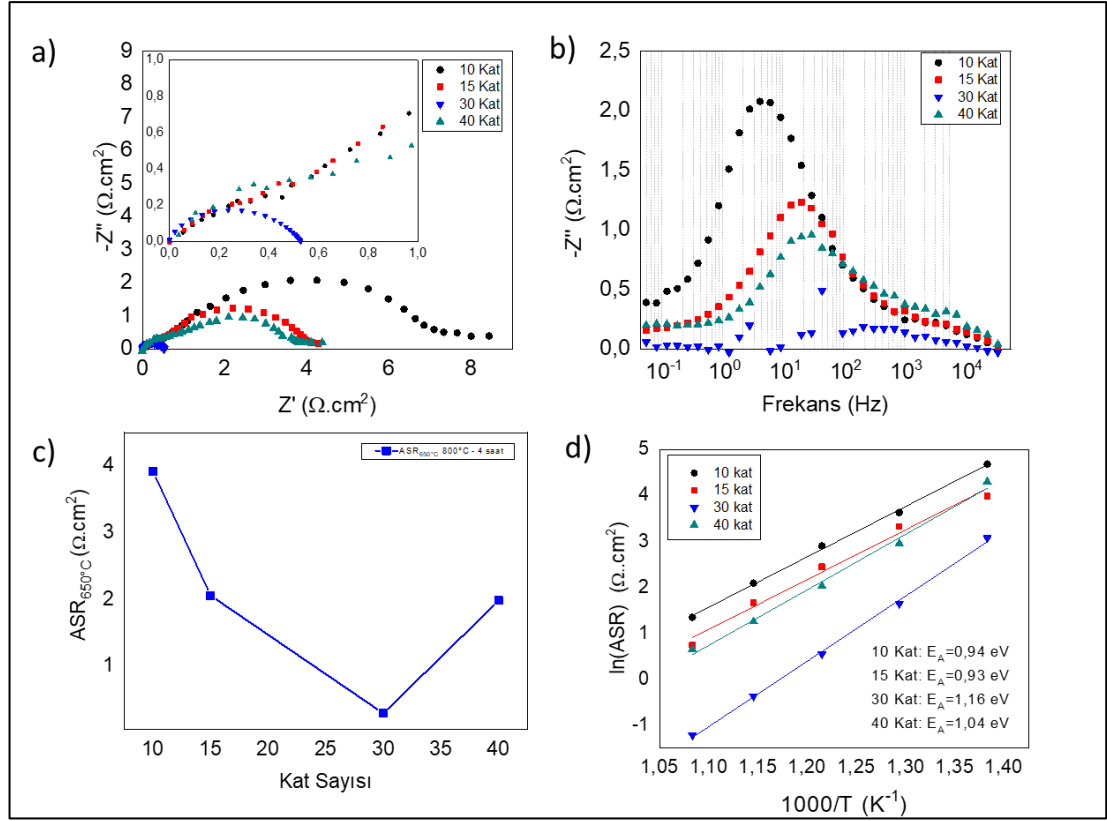
5.1.4.2.Kaplama Kalınlığının Elektrokimyasal Aktiviteye Etkisi

LSF-SDC katotlarından en yüksek elektrokimyasal aktivitenin alınabilmesi için optimum koşullarda (800°C’de 4 saat) ısıt işlem gören LSF-SDC katotlarının kalınlıklarının elektrokimyasal performansa etkisi araştırılmıştır. 5.2.2-a ve 5.2.2-b’de 30 kat kaplamanın diğer kaplama miktarına göre çok daha küçük ASR değerine sahip olduğu ve daha iyi elektrokimyasal performansa sahip olduğu gözlemlenmiştir. Katot kalınlıklarının elektrokimyasal aktiviteye etkisi olduğu literatürde daha önce de belirtilmiştir [34,35]. Örneğin bir araştırmada $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$ malzemesiyle katot optimize etmeye çalışan bir araştırma grubu numunelerinde en iyi kaplama kalınlığının sırasıyla 15 µm, 20 µm ve 5 µm olduğunu görmüştür [35]. Gözenekli kompozit katotlarda optimum değer altındaki kaplama kalınlıkları elektrokimyasal aktivite gösteren toplam yüzey alanının az olmasından dolayı, optimum değer üzerinde kalınlığa sahip katotlar ise oksijen iyonu difüzyonu mesafesi uzandığından dolayı en yüksek performansı vermemişlerdir [35]. Fakat Şekil 5.4’te de görüldüğü üzere, polimerik

Çözelti yöntemi ile üretilen LSF-SDC katotlarda gözlemlenen gözenekler kapalı gözeneklerdir, dolayısıyla oksijen gazı geçişine izin vermezler. İskeletsel olarak ise son derece yoğun bir mikroyapı elde edildiğinden (Şekil 5.4) filmin sadece dış yüzeyindeki elektrokatalitik yüzeylere erişimi olacağından, kalınlık arttıkça daha yüksek elektrokatalitik yüzey alanı olmayacaktır. Bu sebeple, 30 kata kadar, kalınlık arttıkça performans artışının başka sebepleri olmalıdır.

Farklı kalınlıklardaki, 800 °C’de ısıtıl işlem görmüş LSF-SDC katodun SEM görüntüleri 10 kat kaplama sayısı kullanılarak üretilen numunelerin yüzeylerinde iğnemsî parçacıklar oluştuğu, 15 katta bu parçacıkların boyutunun küçüldüğü, 30 katta ise bu parçacıkların kayboldukları gözlemlenmiştir (Şekil 5.4). Bu parçacıkların oluşumunun elektrokimyasal performansa doğrudan etkisi olması muhtemeldir. 40 katta ise oksijen gazının yüzeyde indirgenmesiyle meydana gelen oksijen iyonunun elektrolite taşınma mesafesinin uzamasının 30 kat kaplama ile elde edilen numuneden düşük performans göstermesinin sebebidir.

Ayrıca, kaplama kalınlığına göre aktivasyon enerjisi değerleri de değişmektedir. Örneğin, 30 kat kaplamada aktivasyon enerjisi 1.16 eV olarak tespit edilirken, 15 kat kaplamada bu değer 0.93 eV olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlardan sonra 30 kat kaplamanın en düşük direnci verdiği tespit edildiği için bundan sonraki çalışmalara 30 kat LSF-SDC kaplamasıyla devam edilmiştir.



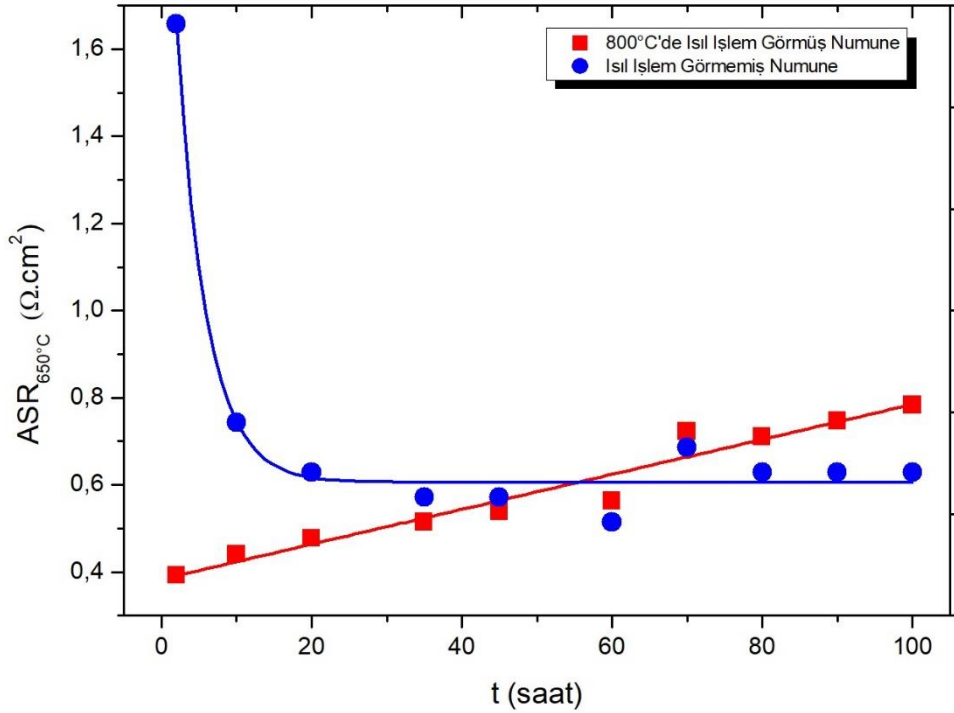
Şekil 5.6: 10,15,30 ve 40 kat kaplanmış 800°C’de 4 saat ısıtıl işlem görmüş LSF-SDC katotundan oluşan simetrik yarı hücrenin 650°C’deki a) Nyquist eğrileri, b) Bode eğrileri c) kat sayısına bağlı ASR değişimi d) ölçüm sıcaklığına bağlı aktivasyon enerjisindeki değişim eğrisi.

5.2. LSF-SDC Kompozit Katotlarının Uzun Süreli Çalışmaya Dayanımı

5.2.1. Elektrokimyasal Aktivitenin 650 °C’de Zamanla Değişimi

Polimerik çözelti yöntemiyle üretilen LSF-SDC katotlarının optimum üretim koşullarının 30 kat kaplama sonrası 800 °C’de ısıtıl işlem olduğu belirlenmiştir. Bu koşullarda üretilen ve 30 kat kaplama ile üretilmiş ve ısıtıl işlem görmemiş (en düşük elektrokimyasal aktiviteyi veren ısıtıl işlem geçmişi) LSF-SDC katotlarının hedeflenen KOYH çalışma sıcaklığı olan 650 °C’ye 100 saat maruz bırakıldığında elektrokimyasal aktivite değişimleri araştırılmıştır. 800 °C’de ısıtıl işlem görmüş numunenin ASRkatot değeri giderek artarken, ısıtıl işlem görmemiş numunenin ASRkatot değeri ilk 20 saat azalarak 800 °C’de ısıtıl işlem görmüş numunenin ilk performansına erişmiş ve bu değerde stabil kalmıştır (Şekil 5.7). Isıtıl işlem görmemiş

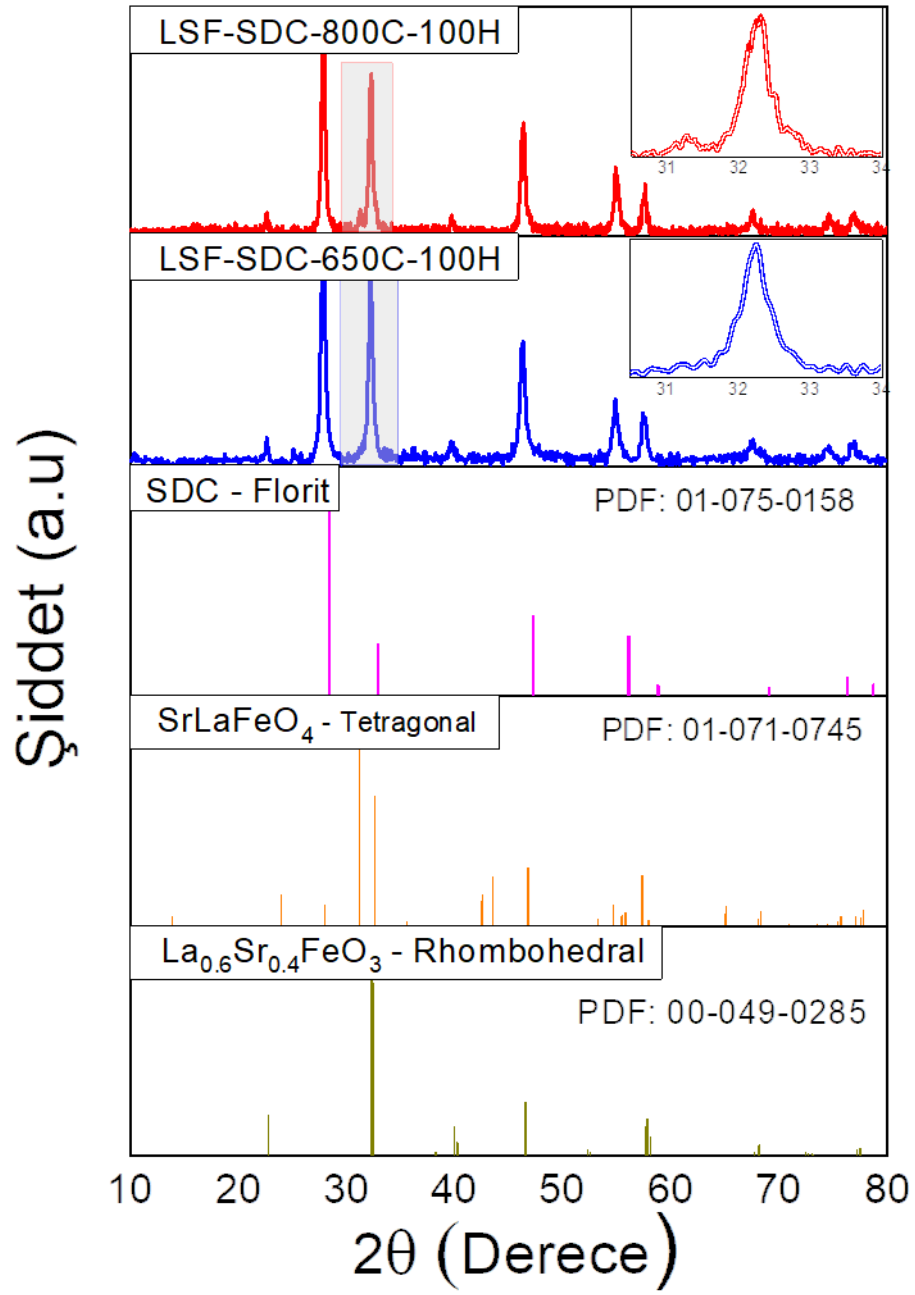
ve 800 °C’de ısıtıl işlem görmüş numunelerin uzun süreli kararlılıklarındaki bu fark faz, mikroyapı ve yüzey kimyası evrimi ile ilgili olabilir.



Şekil 5.7: 30 kat kaplanmış LSF-SDC’nin ısıtıl işlem görmemiş (●) ve 800°C’de ısıtıl işlem görmüş (■) numunelerin 650°C’deki zamana bağlı ASR değerleri.

5.2.2. Faz Bileşenlerinin 650 °C’de Zamanla Değişimi

Şekil 5.8’de ısıtıl işlem görmemiş ve 800 °C’de ısıtıl işlem görmüş LSF-SDC jellerinin 650 °C’ye 100 saat bırakılmaları sonrasında elde edilen XRD verileri gösterilmektedir. Isıtıl işlem görmemiş numune, daha önceden amorf bir yapıdayken (Şekil 5.2.c), 100 saat 650 °C’ye maruz bırakıldığında rhombohedral LSF ve flüorit SDC kristal yapılarının meydana geldiği tespit edilmiştir (Şekil 5.8). Özellikle SDC fazının kristalleşmesinin oksijen iyonu iletkenliğini arttırdığı, dolayısıyla ASR_{katot} direncinde zamanla gözlemlenen düşüşe katkıda bulunduğu söylenebilir [36]. 800 °C’de ısıtıl işlem görmüş numune ise 100 saat 650 °C’ye maruz kaldığında tetragonal 214 fazının belirgin bir şekilde ortaya çıktığı tespit edilmiştir (Şekil 5.8).

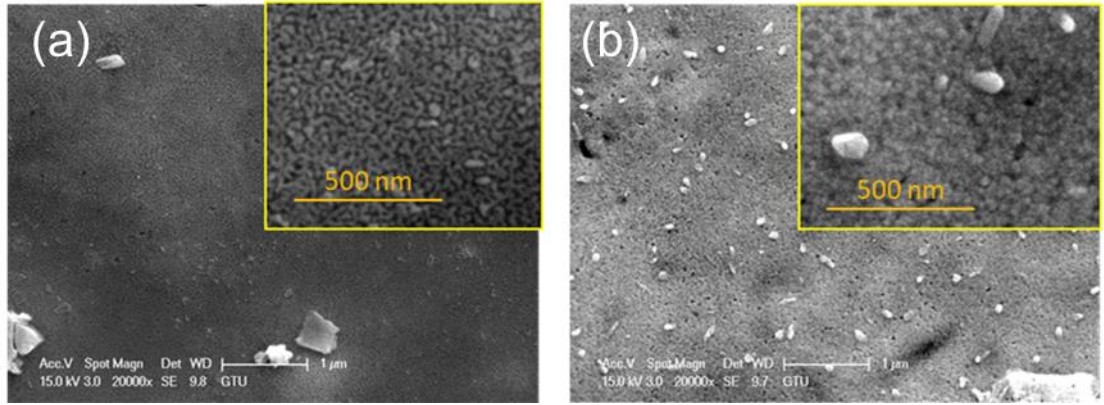


Şekil 5.8: 650°C’de ve 800°C’de 100 saat ısıt işlem görmüş LSF-SDC tozlarının XRD analizi.

5.2.3. Mikroyapının 650 °C’de Zamanla Değişimi

Şekil 5.9’da 650°C’de ve 800°C’de 100 saat ısıt işlem görmüş numunelerin 650 °C’de 100 saat ısıt işleme maruz bırakılmalarının ardından elde edilen SEM

görüntüleri verilmektedir. Yüzey görüntülerinde ısıtma işlemi görmemiş numunenin yüzeyinin artık yoğun olmadığı, nano boyutta gözeneklerin meydana geldiği belirlenmiştir (Şekil 5.9). Isıtma işlemi görmemiş 800 °C’de üretilmiş numunenin ise yüzeyinde, daha önce ince LSF-SDC katotlarda da test edilmiş olan (Şekil 5.3) iğnemi parçacıkların meydana geldiği tespit edilmiştir. Isıtma işlemi görmemiş numunenin 100 saat 650 °C’ye maruz bırakılması sırasında meydana gelen ASR katot değerlerindeki düşüşün bu gözeneklerin meydana gelmesi ve oksijen geçişinin kolaylaştırması ile ilgili olduğu söylenebilir. Diğer yandan yüzeyde iğnemi parçacıkların oluşmasının elektrokimyasal aktiviteyi düşürdüğü katot kalınlığı optimizasyon çalışmalarında tespit edilmiştir (Şekil 5.4).

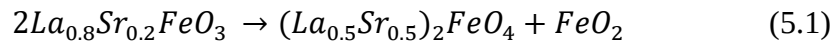


Şekil 5.9: YSZ altlık üstüne 30 kat kaplanan 650°C’de ve 800°C’de 100 saat ısıtma işlemi görmüş LSF-SDC numunelerinin kesitten 1000, yüzeyden 20000 (inset 50000) büyütme görüntüleri.

Isıtma işlemi görmemiş ve 800 °C’de ısıtma işlemi görmüş LSF-SDC katotlarının elektrokimyasal performanslarının zamanla değişimindeki farklılığın sebeplerinin araştırılması için numunelerin kesit yüzeylerinde taramalı elektron mikroskobu-enerji saçınımı X-ışınları spektroskopisi (SEM-EDS) analizleri de gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.10 ve Şekil 5.11). Isıtma işlemi görmemiş haldeki LSF-SDC’de Fe dışındaki tüm elementlerin homojen olarak dağıldığı görülmektedir (Şekil 5.10.a). Şekil 5.2.c’deki XRD verileri de göz önüne alındığında henüz La, Sr ve Fe elementlerinin bir araya gelerek rhombohedral LSF fazını oluşturmadığı sonucunda varılabilir (Şekil 5.10.a). Isıtma işlemi görmemiş LSF-SDC 100 saat 650 °C’ye maruz kaldığında ise Fe’nin artık homojen olarak dağıldığı gözlemlenmektedir (Şekil 5.10.b). Genel olarak turuncu renk ile gösterilen Ce elementi atomlarının bir araya gelerek La içeren fazdan ayrı bir faz oluşturduğu gözlemlenebilmektedir (Şekil 5.10.b). Şekil 5.8’deki 100 saat 650 °C’ye

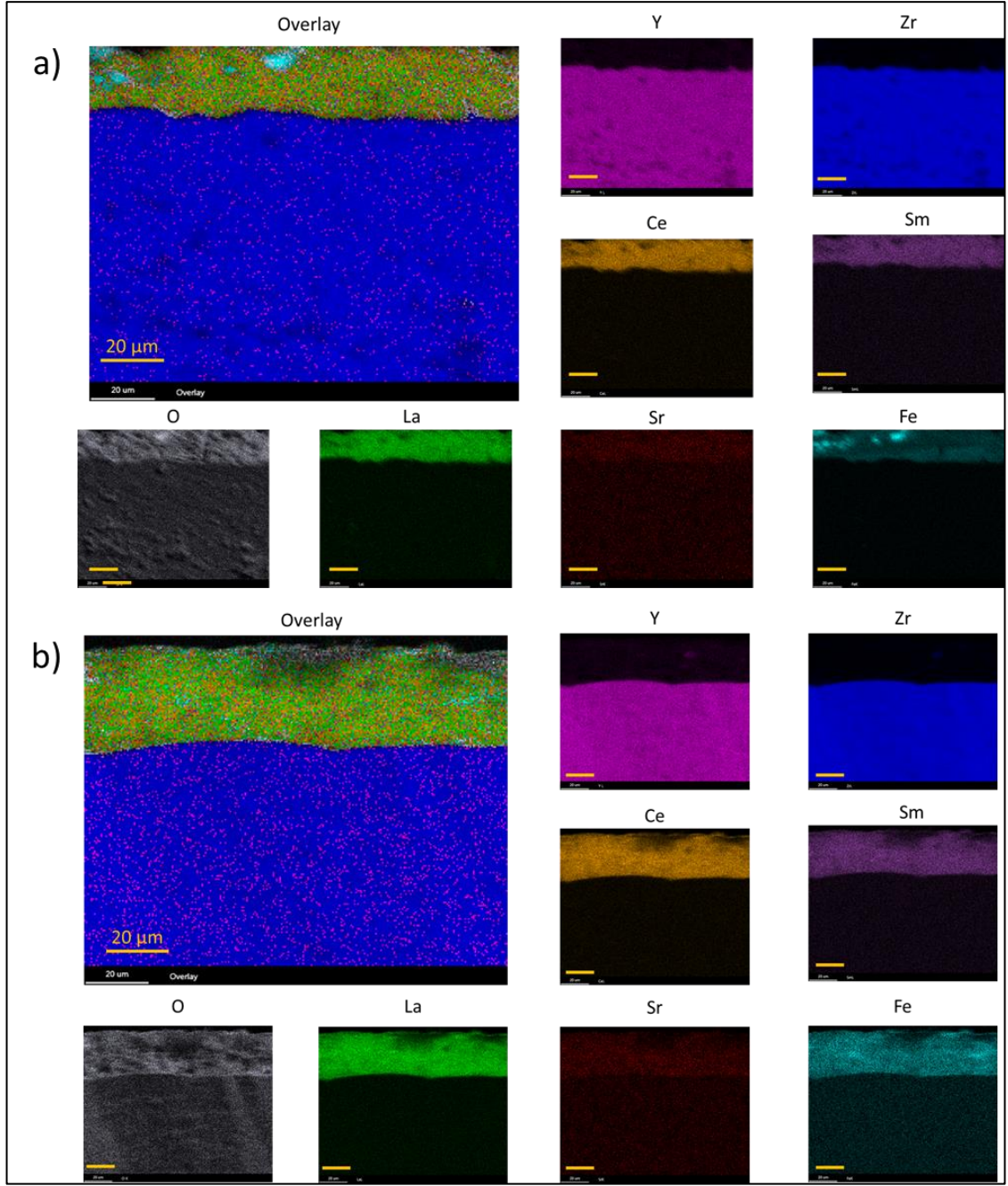
maruz kalmış LSF-SDC katodunun XRD grafikleri ile de paralel olarak, LSF-SDC kompozitinin 100 saat ısıtılma işlemi sonucunda meydana geldiği böylece elektrokimyasal aktivitenin arttığı tespit edilmiştir.

Şekil 5.11’de 800 °C’de ısıtılma işlemi görmüş LSF-SDC katodunun SEM-EDS analizleri verilmektedir. Zr ve Y elementinin yoğun olduğu bölgelerin numunelerin mikroyapı analizi için kırılmaları sırasında kopan ve yüzeye yapışan elektrolit parçacıkları olduğu düşünülmektedir. Bunun dışında, ısıtılma işlemi görmemiş LSF-SDC katoduna nazaran daha az miktarda olsa da Fe elementinin zengin olduğu bölgeler görülmektedir. Ayrıca yeşil ve turuncu bölgeler, ısıtılma işlemi görmemiş LSF-SDC katoduna göre daha belirginleşmiştir (Şekil 5.11.a). 800 °C’de ısıtılma işlemi görmüş LSF-SDC katodu 650 °C’ye 100 saat bırakıldığında, ısıtılma işlemi görmemiş LSF-SDC katodundan farklı olarak, yüzeye yakın bölgelerde Fe açısından zengin çizgisel bölgelerin meydana geldiği gözlemlenmektedir (Şekil 5.11.b). Rhombohedral LSF fazının meydana geldiği, 800 °C’deki ısıtılma işlemi görmüş durumdan, Fe açısından zengin bölgelerin meydana geldiği duruma geçiş, aşağıdaki tepkimeye göre 214 fazının meydana gelmesine bağlı olarak FeOx fazının oluşması ile açıklanabilir. Fakat elektrokimyasal aktivitede zamanla gözlenen düşüş, 214 fazının oluşması ile açıklanamaz, çünkü 214 fazı ile rhombohedral LSF fazlarının arayüzeylerinde oldukça hızlı oksijen indirgenmesi meydana geldiği ve elektrokimyasal aktiviteyi arttırdığı literatürde belirtilmiştir [37].

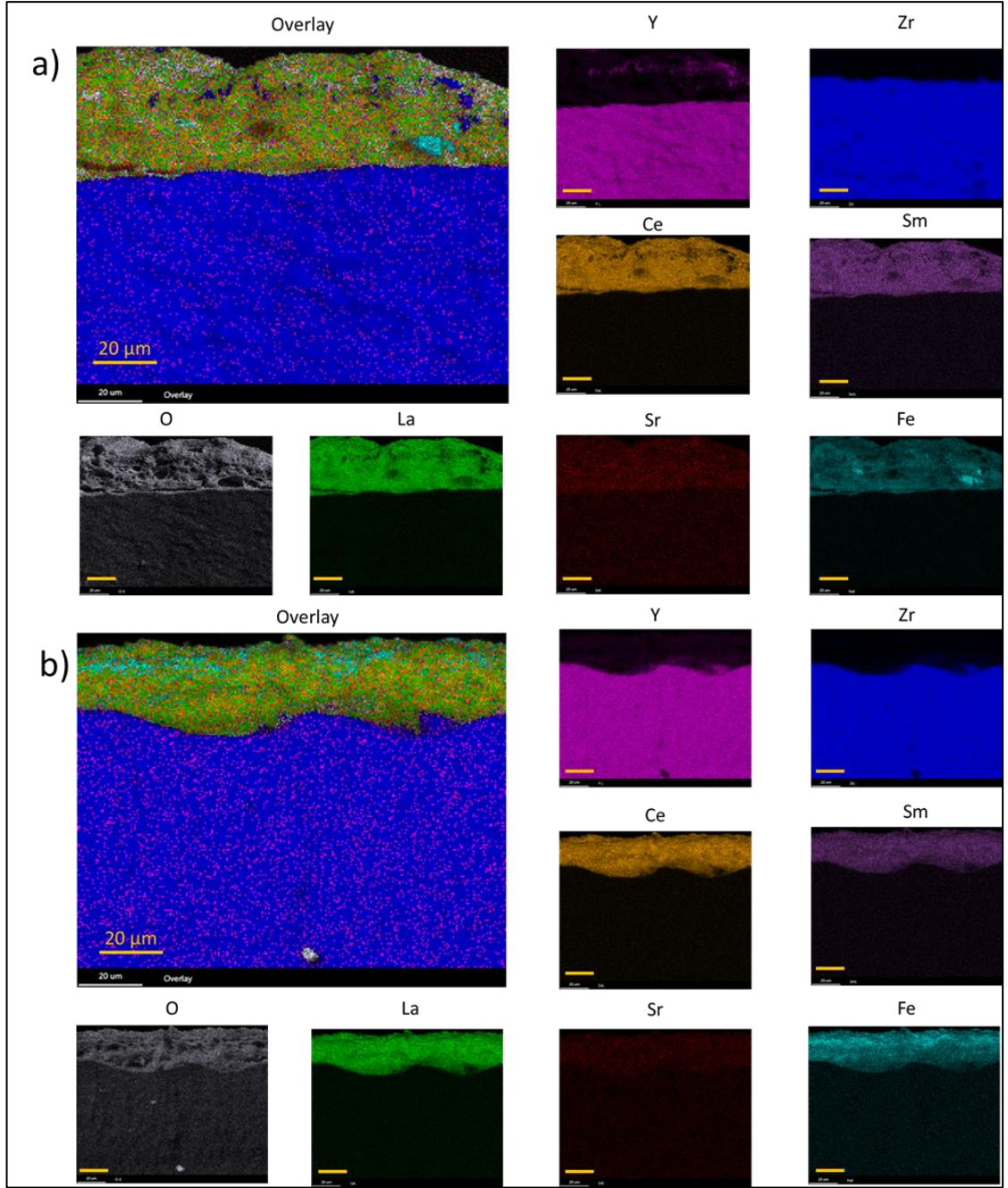


800 °C’deki ısıtılma işlemi görmüş LSF-SDC katodunun SEM-EDS analizleri ayrıca Ce açısından zengin bölgelerin (SDC fazı) ve La açısından zengin bölgelerin (LSF fazı) alanlarının büyüdüğü ve daha kolay seçilir hale geldiğini göstermektedir (Şekil 5.11). Bu da parçacıkların kabalaşarak LSF/SDC arayüzey alanını küçülttüğüne dolayısıyla oksijen iyonlarının meydana geldikleri LSF fazından SDC fazına geçişlerinin zorlaştığına işaret etmekte ve elektrokimyasal aktivite düşüşünün muhtemel bir sebebi olarak karşımıza çıkmaktadır.

Her ne kadar gerçekleştirilen SEM-EDS analizleri belirli derecede element dağılımı ile ilgili bilgi verse de LSF ve SDC fazlarının daha net olarak tespit edilebilmesi için TEM-EDS analizleri gerçekleştirilmelidir.



Şekil 5.10: 650°C’de a) 4 saat ve b) 100 saat ısıtıl işlem görmüş numunelerin SEM-EDS görüntüleri.



Şekil 5.11: 800°C’de a) 4 saat ve b) 100 saat ısıtıl işlem görmüş numunelerin SEM-EDS görüntüleri.

5.2.4. Yüzey Kimyasının Zamanla Değişimi

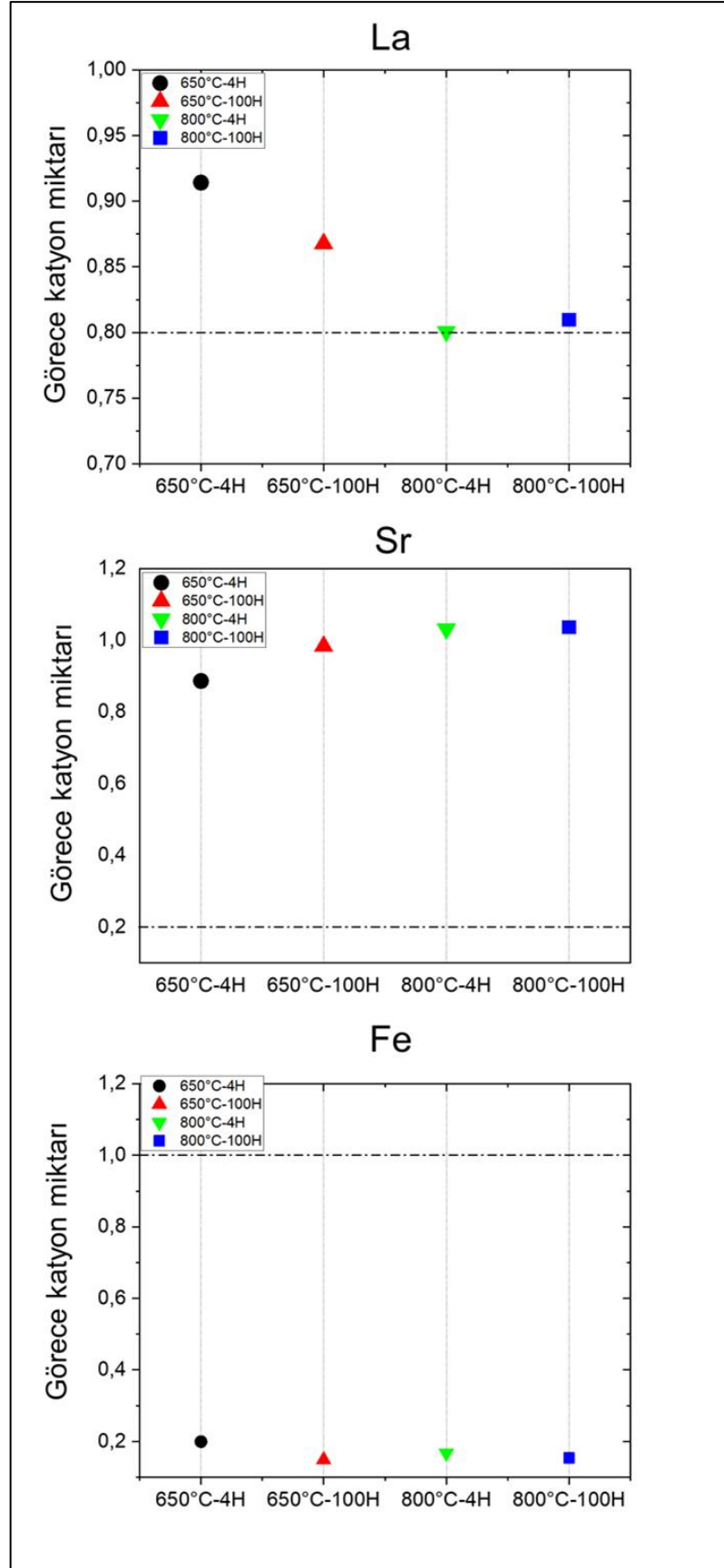
Bu aşamaya kadar polimerik çözelti yöntemiyle üretilen LSF-SDC katotlarındaki elektrokimyasal aktivite düşüşünün yüzeyde iğnemi parçacık oluşumu ile paralellik gösterdiği tespit edilmiştir. Dolayısıyla ısıtma işlemi görmemiş ve 800 °C’de ısıtma işlemi görmüş numunelerin 650 °C’ye maruz kaldıklarında yüzey kimyalarında meydana gelen değişimin elektrokimyasal aktivite ile ilişkili olması muhtemeldir. Bu sebeple x-ışınları fotoelektron spektroskopisi analizleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.12).

Gerçekleştirilen analizlerle hesaplanan görece katyon miktarları Şekil 5.12’de gösterilmiştir. 650°C’de 4 saat ve 100 saat ısıtma işlemi görmüş olan numunelerde La miktarı referans değerin üzerindedir. 800°C’de ısıtma işlemi görmüş numunelerde ise La miktarı referans değerine yakındır. SEM-EDS görüntüleriyle ve Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi sonuçlarıyla karşılaştırıldığında Şekil 5.12’deki durumu destekleyen bir durum görülmemiştir (Şekil 5.5, Şekil 5.6, Şekil 5.10 ve Şekil 5.11).

Yüzeydeki görece Sr katyonu miktarı her numunede referans miktardan oldukça fazladır. Sr elementinin yüzeyde segregasyon oluşturmaya literatürde de bilinen bir durumdur [38]. Fakat empedans spektroskopisi sonuçlarına göre Sr segregasyonu ile polarizasyon direnci arasında bir ilişki bulunmamaktadır (Şekil 5.5 ve Şekil 5.6).

Yüzeydeki görece Fe katyonu miktarına bakıldığında ise her sıcaklık ve her ısıtma işlem süresinde de referans miktara göre yüzeyde neredeyse hiç Fe katyonu piki alınamamıştır. (Şekil 5.12).

XPS verilerindeki güçsüz piklerden dolayı elde edilen bu sonuçlar genel olarak çok güven vermemektedir. Daha güvenilir veriler için bu analiz tekrarlanmalıdır.



Şekil 5.12: 650 ve 800°C’de dörder ve yüzser saat ısıt işlem görmüş numunelerin yüzey kimyası analizleri

6. GENEL SONUÇLAR

Bu çalışma boyunca görece düşük sıcaklıklarda (≤ 700 °C) çalışabilme potansiyeli olan, dolayısıyla düşük polarizasyon direnci gösterecek LSF-SDC katotlarının geliştirilmesi üzerine çalışılmıştır. Bu amaçla elektrokatalizör LSF ile iyonik iletken SDC malzemesi yenilikçi bir yöntem olan polimerik çözelti yöntemi ile üretilerek nanokompozit katot malzemesi elde edilmiştir. Böylece uzun üçlü faz sınırları daha düşük ısı işlem sıcaklığı ve katyonların moleküler seviyede karışmasını sağlanarak elde edilmiştir.

Bu deneyler sonucunda optimum kalınlık değerinin döndürerek kaplayıcıda 30 kaplama/kurutma döngüleri sonucunda elde edilen yaklaşık 13 μm kalınlık olduğu, kısa vadede en iyi elektrokimyasal performansı 800°C’de ısı işlem görmüş numunenin verdiği (650 °C’de 0,33 $\Omega\cdot\text{cm}^2$), uzun vadede ise ısı işlem görmemiş numunenin elektrokimyasal performansının 100 saat boyunca stabil kaldığı görülmüştür.

Elektrokimyasal performans ve performansın uzun süreli kararlılığını etkileyen en büyük parametrenin LSF-SDC katotlarının kristalleşmeleri, faz kompozisyonları ve element dağılımları olduğu 650°C ve 800°C’de ısı işlem görmüş olan numunelerde gerçekleştirilen XRD ve SEM-EDS analizleri ile tespit edilmiştir. 800°C’de 100 saat ısı işlem görmüş numunede oluşan tetragonal 214 fazının literatüre göre iyileştirici etki göstermesi beklenirken, negatif etki göstermiştir. Bunun sebebi yüzey mikroyapılarında görülen iğne yapısındaki parçacıklar ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Bu yapılar katot kalınlığının artmasıyla ve ısı işlem sıcaklığının artmasıyla azalmaktadır.

Polimerik çözelti yöntemi ile üretilmiş olan LSF-SDC kompozit ince film katotlar ile 650°C’de alınan ölçümlerde 800°C’de ısı işlem görmüş numune 0,33 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ gibi düşük bir polarizasyon direnci görülmüştür. Fakat zamanla bu değer beklendiği gibi artmaktadır. Buna karşın ısı işlem görmemiş numunenin 650°C’de yapılan empedans ölçümünde ilk 20 saat polarizasyon direncinin giderek azaldığı, daha sonra da 0,58 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ ’de stabil kaldığı görülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] Hoogers G., (2002), “Fuel Cell Technology Handbook”, 1st Edition, CRC Press.
- [2] Grimes P., (2000), “Historical pathways for fuel cells”, IEEE Aerospace and Electronic Systems Magazine, 15 (12), 41–45.
- [3] Ortiz-Rivera E.I., Reyes-Hernandez A.L., Febo R.A., (2007), “Understanding the history of fuel cells”, IEEE Conference on the History of Electric Power, 117–122, Newark, NJ, USA, August 2007.
- [4] Rashidi R., Dincer L., Berg P., (2008), “Energy and exergy analyses of a hybrid molten carbonate fuel cell system”, Journal of Power Sources, 185 (2), 1107–1114.
- [5] Andujar J.M., Segura F., (2009), “Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries”, Renewable and Sustainable Energy Reviews., 13 (9), 2309–2322.
- [6] Al-Baghdadi M.A.R, (2013), “PEM Fuel Cells: Fundamentals, Modeling, and Applications International Energy and Environment Foundation”, ISBN-13: 978-1481978231.
- [7] Stambouli A.B., Traversa E., (2002), “Solid oxide fuel cells (SOFC’s): A review of environmentally clean and efficient source of energy”, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 6 (5), 433–455.
- [8] Peighambaroust S.J., Rowshanzamir S., Amjadi M., (2010), “Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications”, International Journal of Hydrogen Energy, 35 (17), 9349–9384.
- [9] Vaishampayan V., Vangari A., Shah J., (2014), “Challenges and opportunities of affordable fuel cell”, 1st International Conference on Non Conventional Energy, 319–323, Kalyani, India, June 2014.
- [10] Ivers-Tiffée E., Weber A., Herbstritt D., (2001), “Materials and technologies for SOFC-components”, Journal of the European Ceramic Society, 21 (10-11), 1805–1811.
- [11] Badwal S.P.S., (2001), “Stability of solid oxide fuel cell components”, Solid State Ionics, 143 (1), 39–46.
- [12] Shah M., Hughes G.A., Voorhees P.W., Barnett S.A., (2011), “Stability and Performance of LSCF-infiltrated SOFC Cathodes: Effect of Nano-Particle Coarsening”, The Electrochemical Society, 35 (3), 2045-2053.
- [13] Menzler NH, Tietz F, Uhlenbruck S, (2010), “Materials and manufacturing technologies for solid oxide fuel cells”, Journal of Materials Science, 45 (12), 3109–3135.

- [14] Rossmeisl J, Bessler WG., (2008), “Trends in catalytic activity for SOFC anode materials” *Solid State Ionics*, 178 (31–32), 1694–1700.
- [15] Noh H.S., Park J.S., Son J.W., Lee H., Lee J.H., Lee H.W., (2009), “Physical and Microstructural Properties of NiO- and Ni-YSZ Composite Thin Films Fabricated by Pulsed-Laser Deposition at $T < 700^{\circ}\text{C}$ ”, *Journal of the American Ceramic Society*, 92 (12), 3059–3064.
- [16] Tanasini P., Cannarozzo M., Costamagna P., Faes A., Herle J. V., Wyser A. H., Comninellis C., (2009), “Experimental and Theoretical Investigation of Degradation Mechanisms by Particle Coarsening in SOFC Electrodes”, *Fuel Cells*, 9 (5), 740-752.
- [17] Shionoa M., Kobayashi K., Nguyen T. L., Hosoda K., Kato T., Ota K., M. Dokiya, (2004), “Effect of CeO_2 interlayer on ZrO_2 electrolyte/ $\text{La}(\text{Sr})\text{CoO}_3$ cathode for low-temperature SOFCs”, *Solid State Ionics*, 170 (1-2), 1 – 7.
- [18] Singhal S.C., Kendall K., (2015), “High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications”, 1st Edition, Elsevier Science.
- [19] De Souza R.A., Kilner J.A., Walker J.F., (2000), “A SIMS study of oxygen tracer diffusion and surface exchange in $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+\delta}$ ”, *Materials Letters*, 43 (1–2), 43-52.
- [20] Sikder B., Chanda A., (2016), “Mechanical characterization of BSCF a prospective perovskite material for oxygen separation membrane: a brief review”, *Advanced Engineering Materials*, 18, (9), 1529-1536.
- [21] Abdalla A.M., Hossain S., Azad A.T., Petra P.M.I., Begum F., Eriksson S.G., Azad A.K., (2018), “Nanomaterials For Solid Oxide Fuel Cells: A Review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 353-368.
- [22] Vohs J.M., Gorte R.J., (2009), “High-performance SOFC cathodes prepared by infiltration”, *Advanced Materials*, 21 (9), 943-956.
- [23] Boxun HU, Mahapatra M. K., Prabhakar S., (2015), “Performance regeneration in lanthanum strontium manganite cathode during exposure to H_2O and CO_2 containing ambient air atmospheres”, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 123 (4), 199-204.
- [24] Baumann F.S., Maier J., Fleig J., (2008), “The polarization resistance of mixed conducting SOFC cathodes: A comparative study using thin film model electrodes”, *Solid State Ionics*, 179 (21-26), 1198-1204.
- [25] Esquirol A., Kilner J., Brandon N., (2004), “Oxygen transport in $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}/\text{Ce}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}\text{O}_{2-x}$ composite cathode for IT-SOFCs”, *Solid State Ionics*, 175 (1-4), 63-67.

- [26] Panthia D., Choi B., Du Y., Tsutsumi A., (2017), “Lowering the co-sintering temperature of cathode–electrolyte bilayers for micro-tubular solid oxide fuel cells”, *Ceramics International*, 43 (17), 10698-10707.
- [27] Ekşioğlu E.A., (2019), “Katı Oksit Yakıt Hücreleri İçin Nanokompozit Katotların Geliştirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi.
- [28] Aktaş B., (2019), “Düşük Sıcaklıkta Çalışan Katı Oksit Yakıt Hücreleri İçin Bi_2O_3 Temelli Kompozit İnce Film Katotlarının Geliştirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi.
- [29] Cheng Y., Oh T.S., Wilson R., Gorte R. J., Vohs J. M. (2017), “An Investigation of LSF-YSZ Conductive Scaffolds for Infiltrated SOFC Cathodes”, *Journal of The Electrochemical Society*, 64 (6), 525-529.
- [30] O'Neil M.J., (2006), “The Merck Index-An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals”, 15th Edition, Whitehouse Station, NJ: Merck and Co., Inc.
- [31] Eksioğlu A., Colakerol Arslan L., Sezen M., Ow-Yang C., Buyukaksoy A., (2019), “Formation of Nanocomposite Solid Oxide Fuel Cell Cathodes by Preferential Clustering of Cations from a Single Polymeric Precursor”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11 (51), 47904-47916.
- [32] Liu Z., Jing L.J., Xin Y., Jin Z., (2007), “Mechanism and characteristics of porous ZnO films by sol–gel method with PEG template”, *Materials Letters*, 62 (8), 1190-1193.
- [33] Huang W., Lei M., Huang H., Chen J., Chen H., (2010), “Effect of polyethylene glycol on hydrophilic TiO_2 films: Porosity-driven superhydrophilicity”, *Surface & Coatings Technology*, 201 (24), 3954-3961.
- [34] Tanner C.W., Fung K.Z., Virkar A.V., (1997), “The Effect of Porous Composite Electrode Structure on Solid Oxide Fuel Cell Performance”, *Journal of The Electrochemical Society*, 144 (1), 21-30.
- [35] Rolle A., Boulfrad S., Nagasawa K., Nakatsugawa H., Mentré O., Irvine J., Daviero-Minaud S., (2011), “Optimisation of the Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) cathode material $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$ ”, *Journal of Power Sources*, 196 (17), 7328–7332.
- [36] Zhang L., Zhao F., Peng R., Xia C., (2008), “Effect of firing temperature on the performance of LSM–SDC cathodes prepared with an ion-impregnation method”, *Solid State Ionics*, 179 (27), 1553–1556.
- [37] Hong T., Zhao M., Brinkman K., Chen F., Xia C., (2017), “Enhanced Oxygen Reduction Activity on Ruddlesden–Popper Phase Decorated $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ 3D Heterostructured Cathode for Solid Oxide Fuel Cells”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9 (10), 8659-8668.

- [38]Jung W.C., Tuller H. L., (2012), “Investigation of surface Sr segregation in model thin film solid oxide fuel cell perovskite electrodes”, *Energy & Environmental Science*, 5, 5370.

ÖZGEÇMİŞ

Levent GORAL 1995 yılında Kadıköy/İSTANBUL’da doğmuştur. 2018 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü lisans derecesinden mezun olmuş ve aynı yıl Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı’nda yüksek lisansına başlamıştır. Yüksek lisans yaptığı sürede kısmen 2019-2020 yılları arasında TÜBİTAK’ın “Katı Oksit Yakıt Hücrelerinde Nanokompozit Katot Mikroyapısının Elektrokimyasal Performansa Etkisinin Araştırılması” 217M649 nolu projesinde çalışmıştır.