

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİ İÇİN NANOKOMPOZİT
KATOTLARIN GELİŞTİRİLMESİ

EMİNE AYCAN EKŞİOĞLU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE
2019

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİ İÇİN
NANOKOMPOZİT KATOTLARIN
GELİŞTİRİLMESİ

EMİNE AYCAN EKŞİOĞLU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
DR. ÖĞR. ÜYESİ ALİGÜL BÜYÜKAKSOY

GEBZE

2019

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

**DEVELOPMENT OF NANOCOMPOSITE
CATHODES FOR SOLID OXIDE FUEL
CELLS**

EMİNE AYCAN EKŞİOĞLU
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF PHYSICS

THESIS SUPERVISOR
ASSIST. PROF. ALİGÜL BÜYÜKAKSOY

GEBZE
2019

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 26/06/2019 tarih ve 2019/29 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 04/07/2019 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Emine Aycan EKŞİOĞLU'nun tez çalışması Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

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



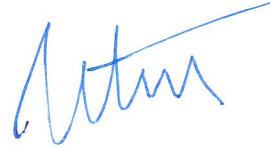
ÜYE

: Dr. Öğr. Üyesi Serkan BÜYÜKKÖSE



ÜYE

: Doç. Dr. Oktay DEMİRCAN



ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

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

ÖZET

Katı Oksit Yakıt Hücreleri (KOYHlar) 800-1000°C arasında çalışan ve kullandıkları yakıtların kimyasal enerjisini, elektrotlarında meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda elektrik enerjisine dönüştüren aygıtlardır. KOYHların çevreye zarar verecek herhangi bir yan ürün oluşturmaksızın yüksek verimlilikte (%80'e varan) çalışmaları bu cihazları enerji üretim teknolojilerinin en güçlü alternatifi haline getirmiştir. Fakat KOYHlar uzun süreli çalışma esnasında yüksek çalışma sıcaklığına bağlı performans kayıplarına uğramaları ve yüksek maliyette güç üretmeleri nedeniyle henüz endüstriyel olarak üretilmemektedir.

Bu problem için benimsenen en yaygın çözüm önerisi KOYHların çalışma sıcaklıklarının düşürülmesidir. Ancak düşük çalışma sıcaklığı elektrotlarda yavaş elektrokimyasal reaksiyona ve dolayısıyla yüksek elektrot direncine sebep olur. Bu çalışmada, düşük KOYH çalışma sıcaklıklarında ($\leq 650^\circ\text{C}$) kabul edilebilir elektrokimyasal aktivite gösteren katot malzemelerinin üretilmesi amaçlanmıştır. Katotlar; elektrokatalizör malzemeler $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ ya da $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$, iyonik iletken $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_2$ fazı ile kompozit halinde, literatürde ilk defa polimerik çözelti yöntemi ile ince film formunda üretilmiştir. Bu yenilikçi yöntem, iyonların moleküler seviyede karışması ve geleneksel yöntemlerin aksine, yüksek sıcaklıklarda ısı işlem gerektirmemesi sayesinde nanokompozit yapıların oluşmasını sağlamakta, dolayısıyla uzun üçlü faz sınırı ve yüksek elektrokimyasal aktivite eldesini mümkün kılmaktadır.

Üretilen katot malzemelerinin kristalleşme davranışını incelemek için X-ışınları Kırınımı (XRD), Diferansiyel Termal Analiz-Termogravimetrik analiz (DTA-TGA) ve elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi için Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) analizleri yapılmıştır. Ayrıca üretilen ince filmlerin yüzey kimyaları X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ölçümleri ile tespit edilmiştir. İnce film katotların mikro yapıları ve nanoboyutta element dağılımı haritalaması, sırasıyla Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM), Geçirimli Elektron Mikroskopu-Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (TEM-EDS) analizleri ile araştırılmıştır.

Anahtar kelimeler: Polimerik çözelti yöntemi, katı oksit yakıt hücresi, mikroyapı, elektrokimyasal aktivite.

SUMMARY

Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) are devices that convert the chemical energy of the fuels into electrical energy making use of the electrochemical reactions that occur at their electrodes, at 800-1000°C. The ability of SOFCs to operate with high efficiencies (up to 80%) with no harmful gas emissions makes them the most powerful alternative to the power generation technologies. However, SOFCs are not yet industrially produced due to the performance losses they exhibit at the high operating temperatures upon long-term operation.

The most common solution proposed to solve this problem is reducing the operating temperatures of SOFCs. However, the low temperature leads to slow electrochemical reactions at the electrodes and high electrode resistance. In this study, it is aimed to fabricate cathode materials which operate with acceptable electrochemical activity at low SOFC operating temperatures ($\leq 650^\circ\text{C}$). Composite cathodes with $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ or $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ and $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ as electrocatalyst and ionic conductor materials respectively, by polymeric precursor method. This method yields nanocomposite structures with long triple phase boundaries and thus, high electrochemical activity, due to the molecular level mixing and the fact that it does not require high heat treatment temperatures.

The crystallization behavior of the cathodes was investigated by X-ray Diffraction, Differential Thermal Analysis and Thermogravimetric Analysis experiments. The microstructural evolution, elemental distribution of cations and the surface chemistry of the thin films were studied by Scanning Electron Microscopy, Transmission Electron Microscopy- Energy Dispersive X-ray Spectroscopy and X-ray Photoelectron Spectroscopy respectively, while their electrochemical activity was determined by electrochemical impedance spectroscopy.

Keywords: Polymeric precursor method, solid oxide fuel cell, microstructure, electrochemical activity.

TEŞEKKÜR

Başta yüksek lisans hayatım boyunca daima yanımda olarak bana bu yolda desteğini hiçbir zaman esirgemeyen değerli danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Aligül Büyükaksoy'a, deneysel çalışmalarına katkılarından dolayı sayın Prof. Dr. Cleve Yang, Doç. Dr. Leyla Çolakerol Arslan, Doç. Dr. Meltem Sezen, Okan Özdemir, Ahmet Nazım ve Adem Şen'e, tez savunma sınavı jürimde yer alan değerli hocalarım Dr. Öğr. Üyesi Serkan Büyükköse ve Doç. Dr. Oktay Demircan'a, 217M649 numaralı proje kapsamında maddi destek sağlayan TÜBİTAK'a, beraber çalışma imkânı bulduğum tüm laboratuvar arkadaşlarıma ve beni bugünlere getiren aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER TABLOSU

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER TABLOSU	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
2. YAKIT HÜCRELERİ HAKKINDA GENEL BİLGİLER	3
2.1. Yakıt Hücresi Genel Tanımı ve Çalışma Prensipleri	3
2.2. Yakıt Hücrelerinin Sınıflandırılması	4
2.2.1. Proton Değişim Membranlı Yakıt Hücresi (PDMYH)	6
2.2.2. Fosforik Asit Yakıt Hücresi (FAYH)	7
2.2.3. Eriyik Karbonat Yakıt Hücresi (EKYH)	8
2.2.4. Alkali Yakıt Hücresi (AYH)	9
2.2.5. Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi (DMYH)	10
2.2.6. Katı Oksit Yakıt Hücresi (KOYH)	11
2.2.6.1. Çalışma Mekanizması	11
2.2.6.2. KOYH Bileşenleri	12
2.2.6.3. KOYHların Üretimi	15
3. KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİNİN TİCARİLEŞMESİNİN ÖNÜNDEKİ ENGELLER	17
4. LİTERATÜRDE ÖNERİLEN ÇÖZÜMLER	19
5. BU ÇALIŞMANIN KAPSAMI	21
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	23
6.1. Kompozit LSM-SDC ve LCM-SDC Katotlarının Üretimi	23
6.2. Kullanılan Karakterizasyon Teknikleri	24
6.2.1. X-ışını Kırınımı (XRD) Analizi	24

6.2.2.	Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Termogravimetrik Analiz (TGA)	25
6.2.3.	Odaklanmış İyon Demeti-Taramalı Elektron Mikroskobu (FIB-SEM) ile Mikroyapı Analizi ve Numune Dilimlenmesi	26
6.2.4.	Geçirimli Elektron Mikroskobu-Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (TEM-EDS) Analizi	28
6.2.5.	X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)	30
6.2.6.	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)	32
7.	DENEYSEL SONUÇLAR	39
7.1.	Faz Analizi	39
7.2.	Termal Analiz	40
7.3.	Katotların Mikroyapısal Analizi ve Faz Dağılımlarının Belirlenmesi	43
7.4.	Kimyasal Yüzel Analizi	50
7.5.	Elektrokimyasal Analiz	53
8.	SONUÇ	58
	KAYNAKLAR	59
	ÖZGEÇMİŞ	62
	EKLER	63

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Açıklamalar

Kısaltmalar

μm	: Mikrometre
nm	: Nanometre
Hz	: Hertz
kHz	: Kilohertz
mHz	: Milihertz
C	: Kapasitans
E	: Açık devre potansiyeli
E^0	: Reaktanların potansiyeli
E_0	: Uygulanan sinyalin genliği
F	: Faraday sabiti
I	: Elektriksel akım
R	: Elektriksel direnç
Z	: Empedans
f	: Frekans
ω	: Dairesel frekans
$\emptyset$	: Faz kayması
Ω	: Ohm
E_t	: T anındaki potansiyel
S	: Siemens
T	: Sıcaklık
CO_2	: Karbon dioksit
K_2CO_3	: Potasyum karbonat
LaCO_3	: Lantanyum kobalt oksit
LaMnO_3	: Lantanyum manganer oksit
ASR_1	: Alana özgü elektrolit direnci
ASR_2	: Alana özgü toplam elektrot direnci
AYH	: Alkali Yakıt Hücresi
DMYH	: Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi

DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
EDS	: Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
EKYH	: Eriyik Karbonat Yakıt Hücresi
FAYH	: Fosforik Asit Yakıt Hücresi
FIB	: Odaklanmış İyon Demeti
KOH	: Potasyum hidroksit
KOYH	: Katı Oksit Yakıt Hücresi
LCM	: Kalsiyum katkılı lantanyum manganez oksit
LSM	: Stronsiyum katkılı lantanyum manganez oksit
PDMYH	: Proton Değişim Membranlı Yakıt Hücresi
PEG	: Polietilen glikol
PLD	: Darbeli kaplama
PVB	: Polivinil bütiral
SDC	: Samaryum katkılı seryum oksit
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskopu
TGA	: Termogravimetrik Analiz
XPS	: X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	: X-ışını Kırınımı
YSZ	: İtiryum dengeli zirkonya
Z^I	: Gerçek empedans bileşeni
Z^{II}	: Sanal empedans bileşeni

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 : Bir yakıt hücresi bileşenlerinin ve çalışma prensibinin şematik gösterimi.	3
2.2 : Proton değişim membranlı yakıt hücresinin çalışma prensibinin şematik gösterimi.	6
2.3 : Fosforik asit yakıt hücresinin çalışma prensibinin şematik gösterimi.	7
2.4 : Eriyik karbonat yakıt hücresinin çalışma prensibinin şematik gösterimi.	8
2.5 : Alkali yakıt hücresinin çalışma prensibinin şematik gösterimi.	9
2.6 : Doğrudan metanol yakıt hücresinin çalışma prensibinin şematik gösterimi.	10
2.7 : Katı oksit yakıt hücresinin çalışma prensibinin şematik gösterimi.	11
2.8 : a) Tek faz elektrokatalizörden ve b) elektrokatalizör-iyonik iletken fazdan oluşan katotlarda oksijen indirgenme tepkimesinin şematik gösterimi.	14
2.9 : Geleneksel kompozit elektrot üretim yönteminin şematik gösterimi.	16
5.1 : Polimerik çözelti yöntemi ile kompozit LSM-SDC katot üretiminin şematik gösterimi.	22
6.1 : Polimerik çözeltilerin hazırlanması sırasında meydana gelen kimyasal tepkimelerin şematik gösterimi.	23
6.2 : a) FIB ve b) SEM sisteminin şematik gösterimi.	26
6.3 : Bir silisyum atomunda $K\alpha$ karakteristik x-ışını yayılımının şematik gösterimi.	28
6.4 : Elektron demeti genişliğinin a) yekpare haldeki b) 200 nm ve c) 50 nm kalınlığındaki silisyum malzemesi için karşılaştırılması gösterimi.	29
6.5 : Bir oksijen atomunda gerçekleşen fotoelektrik olayın şematik gösterimi.	31

6.6	: Empedansın (Z) gerç�k (Z') ve sanal (Z'') kısımlarını içeren düzlemsel vektör olarak gösterimi.	34
6.7	: Bir yarı hücrenin 600�C'de yapılan EIS �l��m�nde elde edilen Nyquist diyagramı.	35
6.8	: Simetrik bir yarı hücrenin Bode diyagramı.	36
6.9	: EIS ölçümlerinde kullanılan deney düzeneği.	37
6.10	: Simetrik bir yarı hücrenin şematik gösterimi.	37
6.11	: a) Katot tabakası şekillendirilmiş ve b) akım toplayıcı üzerinde gümüş tel bağlantıları yapılmış simetrik LCM-SDC/YSZ/LCM-SDC yarı hücrelerin görüntüleri.	38
6.12	: Paslanmaz �elik flanja tutturulmuş alümina boruların içinden geçen gümüş tellerden oluşan numune tutucu ve elektrik bağlantısı yapılmış bir simetrik yarı hücreyi gösteren fotoğraf.	38
7.1	: a) LSM, b) SDC, c) LSM-SDC, d) LCM ve e) LCM-SDC jellerinin 600, 700 ve 800�C'de 3 saat ısı ışlemi sonrası elde edilen x-ışını kırınımı grafikleri.	40
7.2	: a) LSM, b) SDC, c) LSM-SDC, d) LCM ve e) LCM-SDC jellerinin 20�C/dk tarama hızıyla elde edilmiş DTA-TGA grafikleri.	42
7.3	: a) YSZ elektrolit yüzeyini, b) 600, c) 700, d) 800�C'de 3 saat ısı ışlem görmüş LSM-SDC ince filminin yüzeyini, e) aynı filmin ara yüzeyini, f) 600, g) 700 ve h) 800�C'de 3 saat ısı ışlem görmüş LCM-SDC ince filminin yüzeyini gösteren SEM görüntüleri.	44
7.4	: FIB ile dilimlenmiş LSM-SDC ince filminin SEM görüntüsü.	44
7.5	: a) 600, b) 700 ve c) 800�C'de 3 saat ısı ışlem görmüş LSM-SDC ince filminin TEM görüntüsü ile birlikte La (kırmızı) Mn (yeşil) ve Ce (mavi) elementlerinin EDS haritalaması, d) son numunede filmin dış yüzeyini içine alan bir bölgede gerçekleştirilmiş La (kırmızı, Mn (mavi) ve Sr (yeşil) elementlerinin EDS haritalaması.	47

7.6	:	a) 600, b) 700 ve c) 800°C’de 3 saat ısıtıl işlem görmüş LCM-SDC ince filminin TEM görüntüsü ile birlikte La (kırmızı) Mn (yeşil) ve Ce (mavi) elementlerinin EDS haritalaması, d) son numunede filmin dış yüzeyini içine alan bir bölgede gerçekleştirilmiş La (kırmızı), Mn (mavi) ve Ca (yeşil) elementlerinin EDS haritalaması.	49
7.7	:	a) La 3d _{5/2} , b) Mn 2p _{3/2} , c) Sr 3d, d) O 1a pikleri ve benzetimleri.	51
7.8	:	LSM-SDC ve LCM-SDC katotları için A konumu dopantı/toplam A konumu atomu ve toplam A konumu atomu/toplam B konumu atomu oranlarını gösteren grafik.	53
7.9	:	a) 800°C’de ısıtıl işlem görmüş simetrik yarı hücrelerin 600°C’de elde edilen Nyquist ve Bode diyagramları, simetrik yarı hücrelerin b) ısıtıl işlem sıcaklıklarına ve c) çalışma sıcaklıklarına bağlı katot dirençleri.	56
7.10	:	LCM-SDC/SDC/YSZ simetrik yarı hücresinin a) 650°C’de elde edilen Nyquist diyagramı ve b) katot dirençlerinin çalışma sıcaklıklarına bağlı değişiminin literatürle karşılaştırılması.	57

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 : Yakıt hücresi türleri, bu yakıt hücrelerinin kullandıkları elektrolit malzemeleri, elektrolitlerin ilettikleri iyon türleri ve yakıt hücrelerinin çalışma sıcaklıkları.	5
7.1 : Bazı temel piklerin bağlanma enerjileri.	52

1.GİRİŞ

Günümüzde gelişen teknoloji ve hızla artan nüfus nedeniyle enerji talebindeki ciddi artış yadsınamaz bir gerçek haline gelmiştir. Dünya genelinde bu talebin büyük bir bölümü hidrokarbon temelli fosil yakıtların yakılması ile karşılanmaktadır. Yeryüzünde fosil yakıt kaynaklarının kısıtlı olması ve bu yakıtların yanmaları esnasında atmosfere karbon içeren, insan sağlığına zararlı gaz salınımlarının meydana gelmesi nedeniyle bu geleneksel enerji üretim yöntemine alternatif yöntemler araştırılmaya başlanmıştır.

Yakıt hücreleri, doğa dostu bir teknoloji olmaları ve sessiz çalışmaları nedeniyle geleneksel enerji dönüşümü içim umut veren bir alternatiftir. Özellikle yakıt hücresi çeşitlerinden biri olan katı oksit yakıt hücresi, yüksek (%80'e varan) verimlilikte çalışması ve kullandığı yakıt bakımından esneklik sunması nedeniyle enerji alanında gelecek vaat eden ve tüm dünya üzerinde yaygın olarak çalışılan bir konu haline gelmiştir.

KOYHlar en çok çalışılan konu olmalarına rağmen henüz ticari olarak üretilip piyasada yerini alamamıştır. Bunun önündeki en ciddi ve hala çözüm bekleyen problem ise KOYHların yüksek çalışma sıcaklıklarında (800-1000°C) yapılarında meydana gelen mikroyapısal ve kimyasal bozulmalardır. Bu nedenle KOYHlarda meydana gelen bu bozulmaların önüne geçilmelidir. Bu probleme yönelik akla ilk gelen ve yaygın olarak da kabul gören çözüm önerisi ise KOYH performansında mümkün olduğunca az bir kayba sebep olarak çalışma sıcaklığının düşük sıcaklıklara indirilmesidir (~600°C). Ancak çalışma sıcaklıklarının düşürülmesi KOYH bileşenlerini özellikle de katot bileşenini oldukça fazla etkileyecektir. Çünkü düşük çalışma sıcaklıkları katotta meydana gelen oksijenin indirgenme reaksiyonunu çarpıcı bir şekilde yavaşlatacak ve yüksek katot polarizasyon direncine sebep olacaktır. Bu nedenle bu çalışmada $\leq 650^\circ\text{C}$ çalışma sıcaklığında herhangi bir mikro yapısal ve kimyasal bozulmaya uğramadan çalışan ve elektrokatalizör-iyonik iletken fazlardan oluşan kompozit katotların literatürde yenilikçi bir yöntem ile üretilmesi amaçlanmıştır.

Bu tez çalışmasında, KOYHlarda kullanılmak üzere, kompozit $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3\text{-Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_2$ (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) katot malzemeleri yeni bir üretim yöntemi olan polimerik çözelti yöntemi

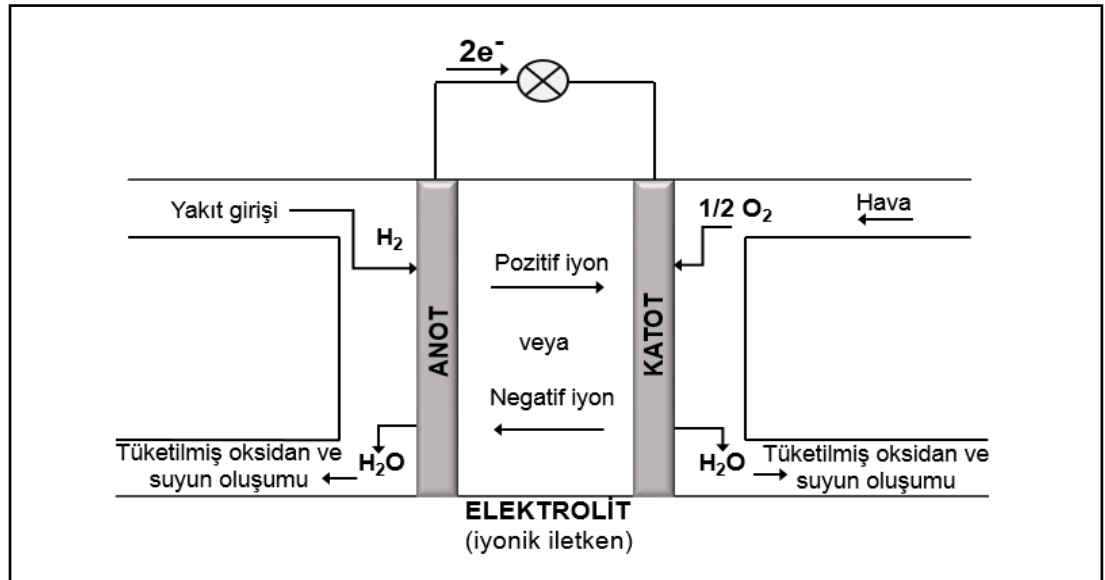
kullanılarak üretilmiş ve itriyum dengeli zirkonya (YSZ) elektrolit üzerine döndürerek kaplama tekniği ile kaplanarak ince film formunda kompozit katotlar üretilmiştir. Çalışma kapsamında üretilen katot malzemelerinin faz dağılımı-kristal davranışı ve mikro yapıları arasındaki ilişki belirlenmiştir ve araştırmanın temelini oluşturan LSM-SDC ve LCM-SDC kompozit katotlarının yarı hücredeki elektrokimyasal performansları araştırılmıştır. Kompozit katotların düşük KOYH çalışma sıcaklıklarında ($\leq 650^{\circ}\text{C}$) düşük katot polarizasyon direnci ile çalışması dolayısıyla düşük sıcaklıkta yüksek katot performansı hedeflenmiştir.

2. YAKIT HÜCRELERİ HAKKINDA GENEL BİLGİLER

2.1. Yakıt Hücresi Tanımı ve Çalışma Prensibi

Yakıt hücreleri; elektrotlarında (anot ve katot) meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda kullandıkları yakıtın kimyasal enerjisini kullanılabilir elektrik enerjisine çeviren enerji dönüşüm aygıtlarıdır.

Yakıt hücreleri, gözenekli yapıya sahip iki elektrot ile bu elektrotlar arasında bulunan, gaz sızdırmayan ve yakıt hücresi tipine bağlı olarak pozitif veya negatif iyonları ileten fakat elektronik iletkenliği olmayan bir elektrolit tabakası olmak üzere üç ana bileşenden meydana gelir. Bir yakıt hücresine anot kısmından yakıt olarak genellikle hidrojen gazı verilirken katot kısmından ise hücreye hava içerisinde oksijen girişi sağlanır. Anot ve katot arasında, hidrojen ve oksijenin kimyasal potansiyel farklarından kaynaklanan bir elektrik voltajı oluşur. Oluşan bu voltaj, devre kapandığında anottan katoda doğru iş yapmak için kullanılabilir bir elektron akışını meydana getirir. Şekil 2.1’de genel olarak yakıt hücrelerinin çalışma prensibini açıklayan bir şematik gösterim verilmiştir.



Şekil 2.1: Bir yakıt hücresi bileşenlerinin ve çalışma prensibinin şematik gösterimi.

Yakıt hücresindeki kimyasal potansiyel fark sonucunda oluşan elektrik voltajı Nernst voltajı olarak da bilinir ve aşağıda gösterilen Nernst denklemi ile tanımlanabilir:

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

Denklemden yer alan E^o değeri, söz konusu elektrokimyasal reaksiyondaki reaktanların birbirlerine göre potansiyelidir. Reaksiyonlarda kullanılan reaktanların ve ürünlerin kısmi basınçlarının E^o 'a etki etmesi ile hücrenin toplam açık devre potansiyeli (E) oluşur.

2.2. Yakıt Hücrelerinin Sınıflandırılması

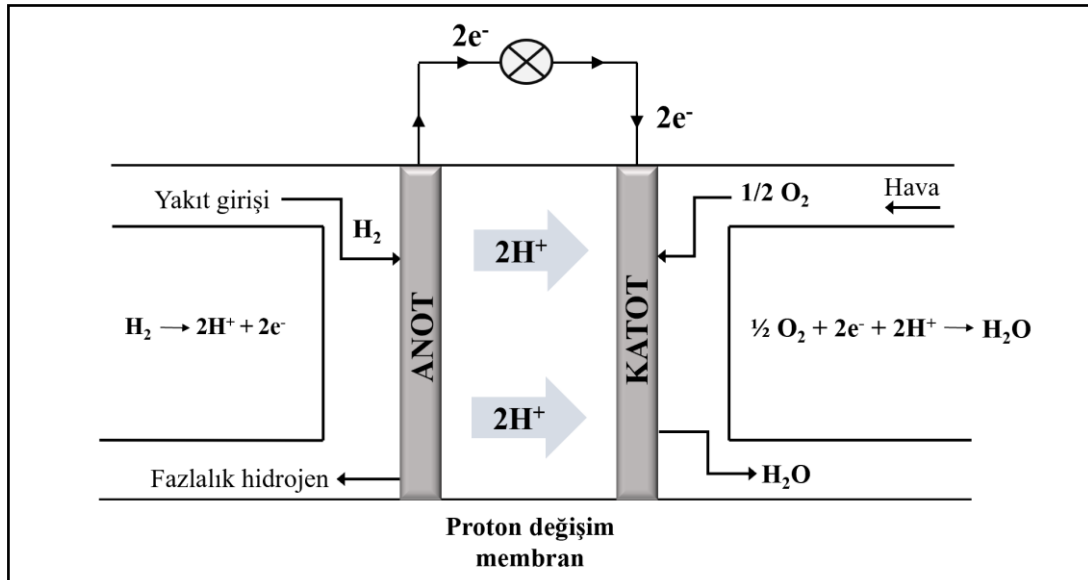
Yakıt hücrelerinde kullanılan elektrolit, yakıt hücrelerinin sınıflandırılması ve çalışma sıcaklıklarının belirlenmesinde en önemli unsurdur. Tablo 2.1'de, kullandıkları elektrolit tiplerine göre sınıflandırılmış yakıt hücresi türleri gösterilmiştir. Görüleceği üzere, elektrolit malzemelerin ilettikleri iyon tipleri çalışma sıcaklığının belirlenmesinde en büyük etkidir. Örneğin katı oksit yakıt hücrelerinin çalışma sıcaklığı, elektrolit olarak kullanılan itriyum katkılı zirkonyanın oksit iyonlarını hızlı bir şekilde iletebildiği sıcaklık aralığı olan 800-1000°C'dir. Bunun yanı sıra, her bir yakıt hücresinde kullanılan elektrolit türü belirli malzemeler-yakıtlar gerektirir ve farklı uygulamalar için uygundur. Örneğin, alkali yakıt hücrelerinde elektrolit olarak potasyum hidroksit sulu çözeltisine doyurulmuş matrisler kullanılır. Potasyum hidroksit (KOH) ile karbon dioksitin (CO_2) tepkimeye girmesi ile potasyum karbonat (K_2CO_3) meydana gelir. Oluşan karbonat, elektrolitin gözeneklerinde birikir ve en sonunda tamamen tıkar. Dolayısıyla, kullandıkları elektrolit malzemesinin karbondioksit duyarlılığından dolayı bu hücrelere tamamen saf oksijen ve yakıt olarak saf hidrojen girişlerinin sağlanması oldukça önemlidir.

Tablo 2.1: Yakıt hücresi türleri, bu yakıt hücrelerinin kullandıkları elektrolit malzemeleri, elektrolitlerin ilettikleri iyon türleri ve yakıt hücrelerinin çalışma sıcaklıkları.

Yakıt hücresi tipi	Elektrolit malzemesi	Elektrolitin taşıdığı iyon	Çalışma sıcaklığı
Proton Değişim Membranlı Yakıt Hücresi (PDMYH)	Perflorosülfonik asit (Nafyon)	H^+	50-100°C
Fosforik Asit Yakıt Hücresi (FAYH)	Saf fosforik asit	H^+	~220°C
Eriyik Karbonat Yakıt Hücresi (EKYH)	Eriyik haldeki lityum, potasyum veya sodyum karbonat tuzları	CO_3^{2-}	~650°C
Alkali Yakıt Hücresi (AYH)	Potasyum hidroksit	OH^-	50-200°C
Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi (DMYH)	Perflorosülfonik asit (Nafyon)	H^+	60-130°C
Katı Oksit Yakıt Hücresi (KOYH)	İtiryum katkılı zirkonya	O^{2-}	500-1000°C

2.2.1. Proton Değişim Membranlı Yakıt Hücresi (PDMYH)

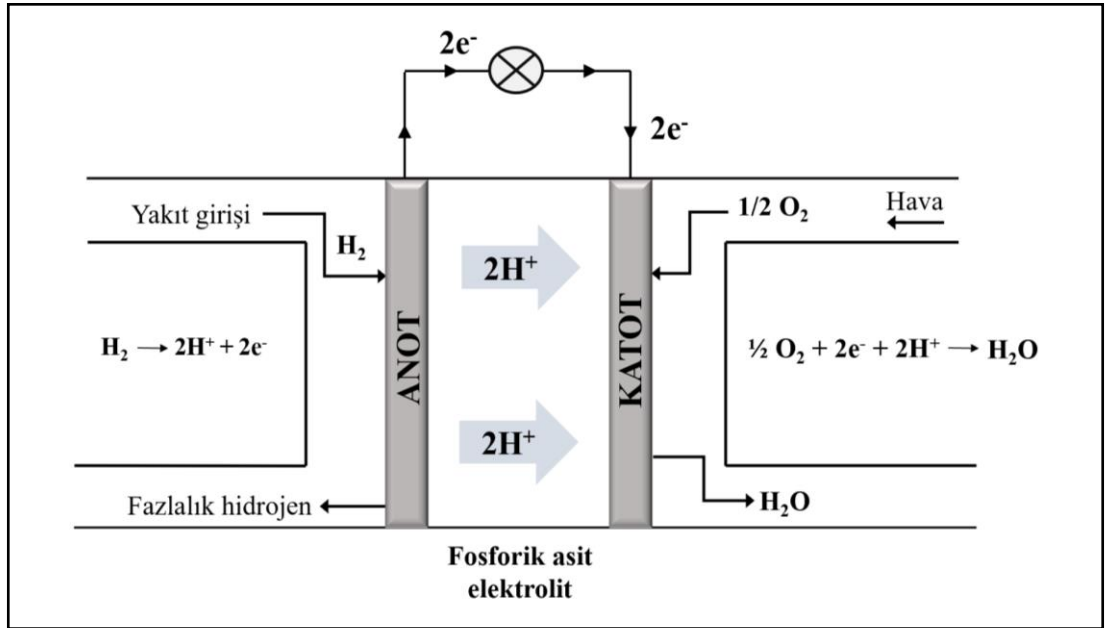
PDMYHlerde genellikle elektrolit olarak proton iletken olan nasyon gibi perflorosülfonik asit bazlı polimer membranlar kullanılır. Düşük çalışma sıcaklıklarına (50-100°C) sahip olan bu yakıt hücrelerinde, elektrokimyasal reaksiyonların hızlandırılması için elektrotlar elektrokatalizör görevindeki ince platin tabakalar ile desteklenmektedir. Hücreye anot tarafından hidrojen gazı verilirken katot tarafından ise oksijen gazı verilir. Anotta hidrojen gazının iyonize olması ile proton ve elektronlar meydana gelir. Oluşan protonlar proton değişim membrandan geçerek anottan katoda ulaşırken elektronlar ise harici devreden geçerek katoda ulaşır. Katotta oksijen molekülü ile elektronların reaksiyona girmesi sonucunda oksijenin indirgenme reaksiyonu gerçekleşir ve su oluşur. PDMYHnin çalışma mekanizması Şekil 2.2’de şematik olarak gösterilmiştir. PDMYHler; herhangi bir hareketli aksamı olmadığı için sessiz çalışmaları, küçük boyutlarda uygulanabilir olmaları, değişken elektrik çıkışlarına izin vermeleri ve düşük sıcaklıkta yüksek güç (50-250 kW) üretebilmelerinden dolayı araçlarda kullanımı en uygun olan yakıt hücresi çeşididir. Günümüzde bu yakıt hücreleri, otomotiv sektöründe içten yanmalı motorlara alternatif olarak geliştirilmektedir.



Şekil 2.2: Proton değişim membranlı yakıt hücresinin çalışma prensibinin şematik gösterimi.

2.2.2. Fosforik Asit Yakıt Hücresi (FAYH)

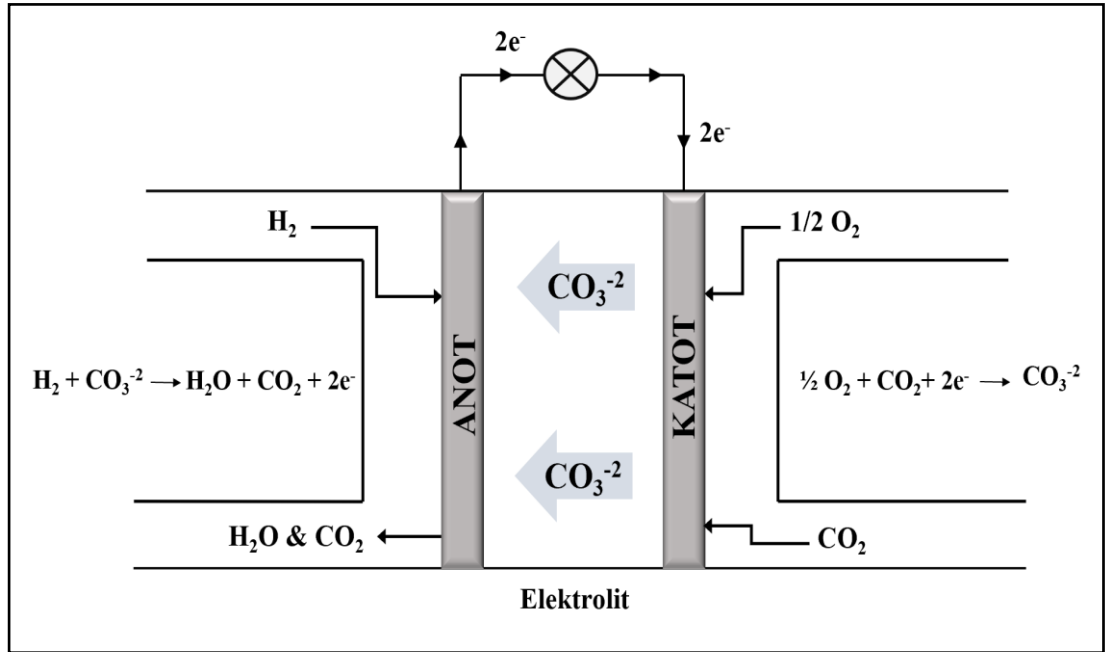
Fosforik asit yakıt hücrelerine, PDMYHlerde olduğu gibi, katot kısmından hava içerisinde oksijen gazı, anot kısmından ise yakıt olarak hidrojen gazı veya hidrojen zengin bir gaz karışımı verilir. Bu tip yakıt hücrelerinde protonların anottan katoda iletilmesini sağlamak için proton iletken olan ve temel olarak fosforik asitten oluşan elektrolitler kullanılır. Anottan katoda elektrolit üzerinden geçen protonlar ile harici devreden katoda ulaşan elektronlar katotta oksijen molekülleri ile reaksiyona girer ve devre tamamlanır. Şekil 2.3’de bir fosforik asit yakıt hücresinin çalışma mekanizması gösterilmiştir. Fosforik asit yakıt hücreleri birinci nesil modern yakıt hücresi olarak kabul edilir ve ticari olarak kullanılan ilk yakıt hücresi türüdür. Diğer yakıt hücrelerine kıyasla daha az elektriksel verimliliğe (%37-%42) sahip olan bu yakıt hücreleri genellikle ağır ve büyük yapıdadırlar. Dünyanın pek çok yerinde sabit güç jeneratörlerinde elektrik üretimi için kullanılan fosforik asit yakıt hücrelerinin şehir otobüsleri gibi uzun araçlarda da kullanımı mevcuttur.



Şekil 2.3: Fosforik asit yakıt hücresinin çalışma prensibinin şematik gösterimi.

2.2.3. Eriyik Karbonat Yakıt Hücresi (EKYH)

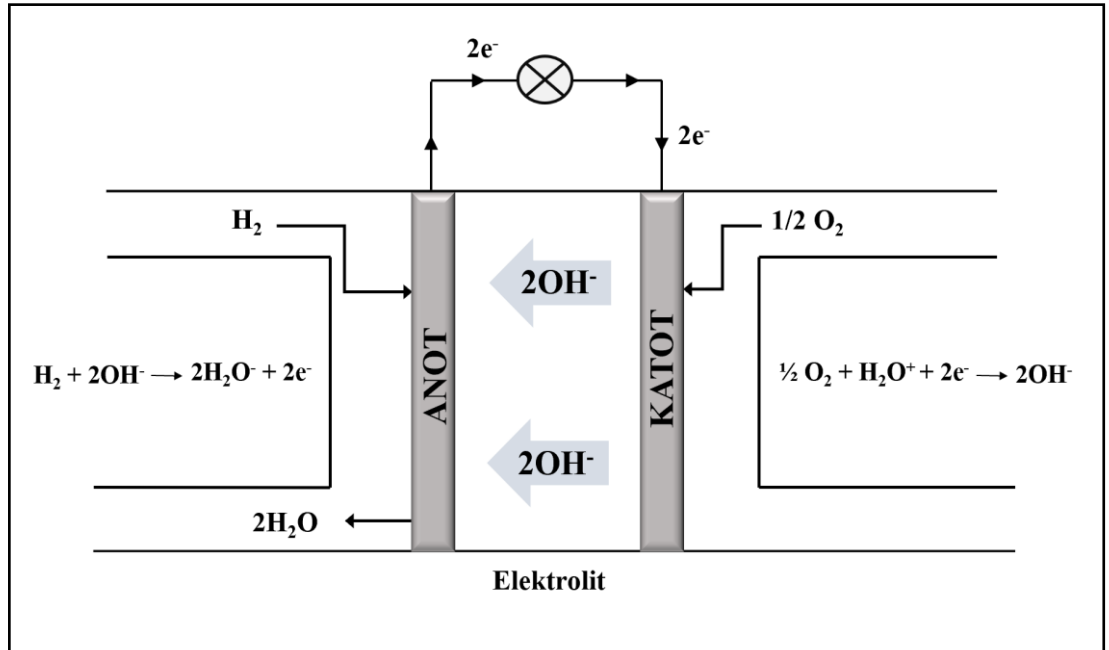
Eriyik karbonat yakıt hücrelerinde kullanılan elektrolitin temelini eriyik alkali karbon karışımları oluşturur. Bu hücrelerde kullanılan elektrolitler; eridikleri zaman ($\sim 550^\circ\text{C}$) karbonat iyonu iletkenliği gösteren lityum potasyum karbonat (LiKCO_3) ve lityum sodyum karbonat (LiNaCO_3) gibi karışımların gözenekli bir seramik matrisin (LiAlO_2) içerisine emdirilmesi ile üretilir. Elektrolit içerisinde kullanılan karbonatların eriyik halde kalabilmesi için bu yakıt hücreleri yüksek çalışma sıcaklıklarına ($\sim 650^\circ\text{C}$) sahiptir. Yüksek çalışma sıcaklıkları bu hücrelerde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonların hızlı olmasını sağlar ve soy metal katalizör ihtiyacını ortadan kaldırır. Şekil 2.4’de bir eriyik karbonat yakıt hücresinin çalışma mekanizması gösterilmiştir. Bu tür yakıt hücreleri %60’a varan bir verimle yakıtın kimyasal enerjisini elektriksel enerjiye dönüştürebilir ve genel verimlilikleri %80’nin üzerinde olabilir. Günümüzde çoğu megavat kapasiteli yakıt hücresi güç santrallerinde eriyik karbonat yakıt hücreleri kullanılmaktadır.



Şekil 2.4: Eriyik karbonat yakıt hücresinin çalışma prensibinin şematik gösterimi.

2.2.4. Alkali Yakıt Hücresi (AYH)

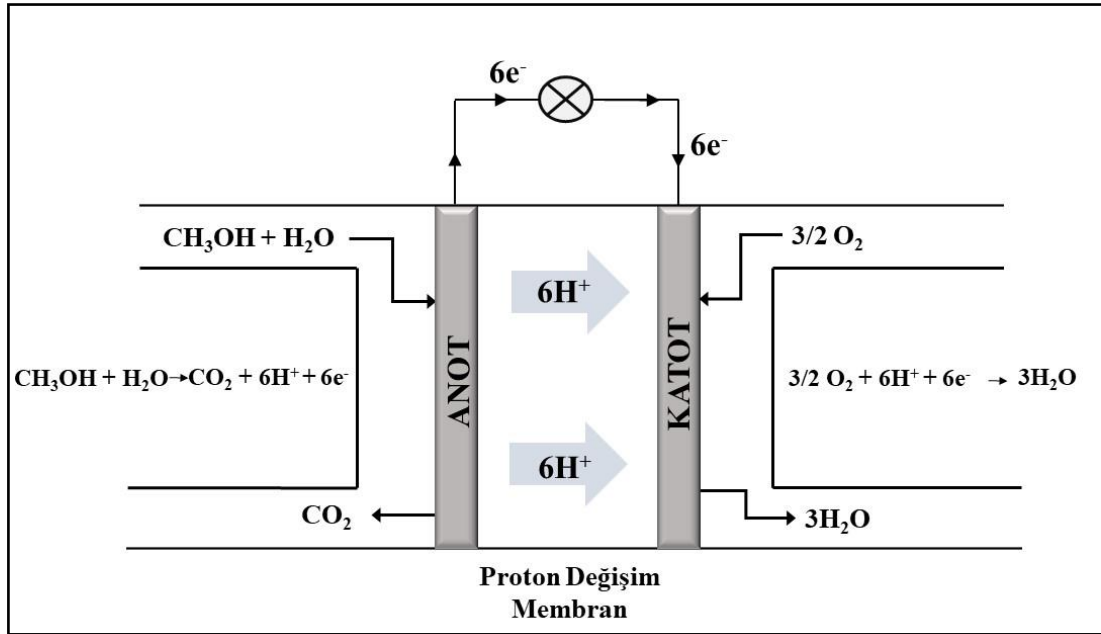
Alkali yakıt hücrelerinde elektrolit olarak potasyum hidroksit (KOH) gibi sulu alkali çözeltilerin emdirildiği gözenekli matrisler kullanılır. Bu hücrelerde elektrolit malzemesi olarak kullanılan KOH ile karbon dioksitin (CO₂) kimyasal tepkimeye girmesi durumunda potasyum karbonatın (K₂CO₃) oluşması ve oluşan karbonatın elektrolitte bulunan gözenekleri kapatarak en sonunda tamamen tıkaması olağandır. Bu nedenle havada bulunan karbondioksit duyarlı olduğu için yer uygulamalarında kullanımı zor olan alkali yakıt hücresi teknolojisi; NASA tarafından ‘Gemini’, ‘Apollo’ ve uzay mekiği gibi insanlı fırlatma araçlarına elektrik gücü sağlamak için kullanılmaktadır. Şekil 2.5’de bir alkali yakıt hücresinin çalışma mekanizması gösterilmiştir.



Şekil 2.5: Alkali yakıt hücresinin çalışma prensibinin şematik gösterimi.

2.2.5. Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi (DMYH)

Elektrolit olarak PDMYHlerde olduğu gibi polimer membran kullanılan bu yakıt hücrelerinde yakıt olarak ise hidrojen gazı yerine metanol-su karışımı kullanılır. Şekil 2.6'da yer verilen DMYHnin çalışma mekanizmasında da görülebileceği üzere, hücrenin anot kısmında metanol ile suyun elektrokimyasal reaksiyonu gerçekleşir. Reaksiyon sonucunda karbondioksitin yanı sıra proton ve elektronlar oluşur. Anotta oluşan protonlar proton değişim membranı üzerinden geçerek katoda ulaşırken elektronlar ise harici devre üzerinden katoda iletilir ve devre tamamlanır. Yakıt olarak kullanılan metanolün ucuz olması, yüksek enerji yoğunluğuna sahip olması ve hidrojene göre kolay taşınabilir-depolanabilir olması bu hücrelere avantaj sağlamaktadır. Ancak DMYHlerin hidrojen kullanan yakıt hücrelerine kıyasla daha düşük verimliliğe sahip olması ve anottaki metanol oksidasyon katalizörlerinin yetersiz olması bu hücrelerin ticarileşmesinin önündeki en büyük engeldir. Günümüzde bu yakıt hücreleri; mobil elektronik cihazlar, şarj aletleri ve taşınabilir şarj cihazları gibi fazla güç gereksinimi olmayan uygulamalar için uygundur.

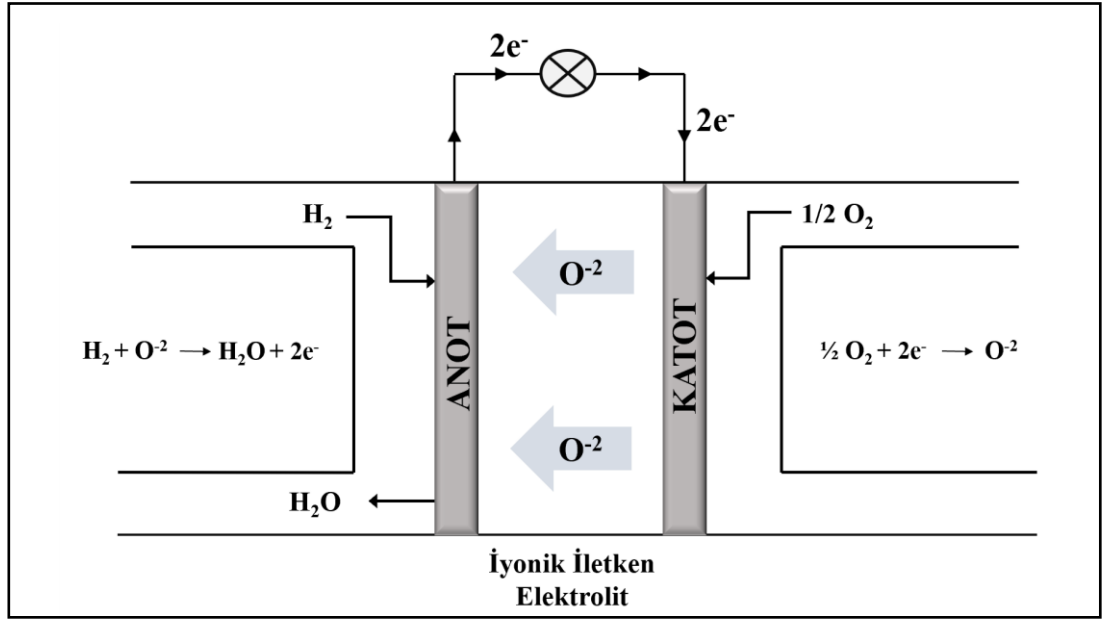


Şekil 2.6: Doğrudan metanol yakıt hücresinin çalışma prensibinin şematik gösterimi.

2.2.6. Katı Oksit Yakıt Hücresi (KOYH)

2.2.6.1. Çalışma Mekanizması

KOYHlar; yakıtların kimyasal enerjisini elektriksel enerjiye yüksek verimlilikle çeviren ve elektrolit olarak kullandıkları YSZ gibi oksijen iyonu iletimini sağlayan seramik elektrolitlerde kabul edilebilir seviyelerde iyonik iletkenliğin gözlemlendiği 800-1000°C arasında çalışan enerji dönüşüm aygıtlarıdır. KOYHlar yaklaşık %80'e varan verimle çalışmaları, doğa dostu olmaları ve kullandıkları yakıtların çeşitliliğinin fazla olması (hidrojene ek olarak hidrokarbon temelli tüm yakıtlar) nedeniyle enerji dönüşümü amacıyla kullanılmak için elverişlidirler. Katı oksit yakıt hücreleri hakkında temel fikirler ve malzemeler ilk kez Polonyalı fizikçi Walther Nernst ve meslektaşları tarafından önerilmiştir [1-3].



Şekil 2.7: Katı oksit yakıt hücresinin çalışma prensibinin şematik gösterimi.

Tipik bir katı oksit yakıt hücresinin çalışma mekanizması Şekil 2.7'de şematik olarak gösterilmiştir. KOYHlarda yakıt olarak anot kısmından hücreye hidrojen veya hidrokarbon gazı verilirken katot kısmından ise hava içerisinde oksijen gazı verilir. Oksijen iyonu ileten fakat elektronik olarak yalıtkan olan seramik elektrolit malzeme sayesinde bu hava ve yakıt arasındaki kimyasal potansiyel farkı elektriksel potansiyel farkına (açık devre voltajına) dönüşür. Devre kapanıp akım çekildiğinde, katotta

meydana gelen indirgenme reaksiyonu sonucu oluşan oksijen iyonları iyonik iletken elektrolit üzerinden anoda geçerek burada hidrojen ile reaksiyona girer. Bu reaksiyon sonucunda yakıt türüne göre su buharı ya da karbon dioksit ile birlikte elektronlar meydana gelir ve böylece devre tamamlanmış olur.

Günümüzde güç üretiminde kullanılmak üzere henüz ticari olarak üretilmemiş olan KOYHlara en yakın ticari uygulama, araçlarda egzoz gazındaki oksijen miktarını kontrol etmeye yarayan oksijen sensörleridir.

2.2.6.2. KOYH Bileşenleri

i) Elektrolit

Katı oksit yakıt hücrelerinde tercih edilen elektrolit malzemeleri, katottan anoda oksit iyonlarının iletiminin sağlanması için hücrenin çalışma sıcaklıklarında belirgin bir elektronik iletkenlik göstermeksizin yüksek iyonik iletkenliğe sahip olmalıdır. Yüksek açık devre voltajı elde edilebilmesi için hücreye verilen yakıt ve oksitleyicinin reaksiyon bölgelerine ulaşmadan önce birbirlerine karışmalarını önlemek için yoğun (gaz sızdırmayan) bir yapıda olması oldukça önemlidir. Ayrıca ideal elektrolit malzemesi, indirgeyici (katot kısmı) ve oksitleyici (anot kısmı) ortamlarda kimyasal olarak kararlı olmalı ve diğer KOYH bileşenleri ile tepkimeye girmemelidir. Günümüzde, florit yapıda bulunan YSZ en yaygın olarak kullanılan seramik elektrolit malzemesidir ve KOYHların çalışma sıcaklıkları YSZ'nin iyonik iletkenliğinin kabul edilebilir seviyelere geldiği yüksek sıcaklıklardır (800-1000°C).

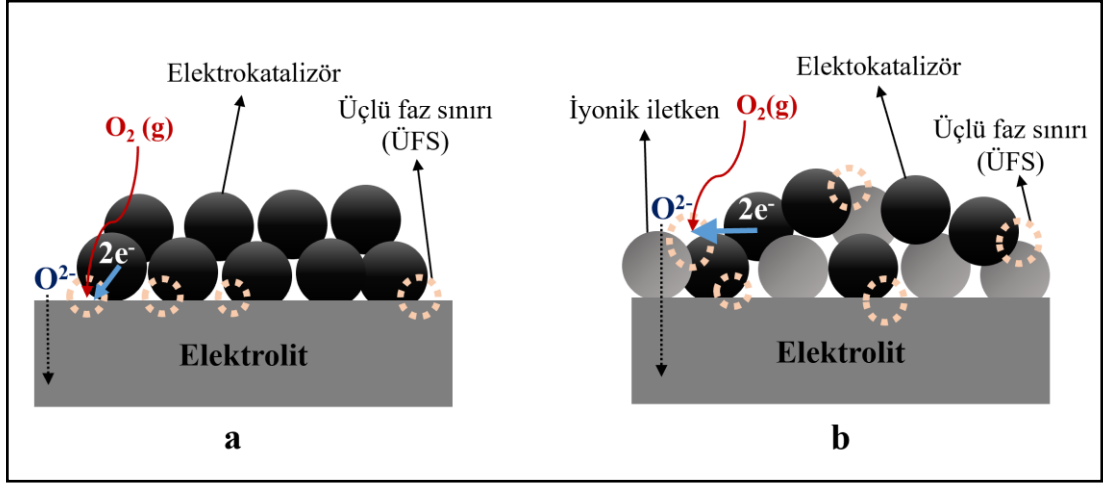
ii) Katot

Daha önce de belirtildiği gibi KOYH katotlarında oksijen gazı elektronlarla birleşerek oksijen iyonuna indirgenir ve oksijen iyonu elektrolite taşınır. Bu elektrokimyasal tepkimenin verimli bir şekilde meydana gelebilmesi için; katot katmanında oksijenin indirgenmesi için yüksek katalitik aktivite, elektronların yüzeye yapışmış oksijen molekülleriyle buluşabilmesi için yüksek elektronik iletkenlik ve meydana gelen oksijen iyonlarının elektrolite iletebilmesi için ise yüksek oksijen iyonu iletkenliği gerekmektedir. Ayrıca katot olarak kullanılan malzeme ile elektrolit malzemesinin hücre üretim ve çalışma sıcaklıklarında herhangi bir reaksiyona girmemesi istenir. Tarihsel olarak KOYHlarda kullanılan ilk katot malzemesi

platindir. Fakat platinin pahalı bir element olması nedeniyle yeni katot malzemeleri araştırılmaya başlanmıştır.

Platine alternatif olarak 1969 yılında lantanyum kobalt oksit (LaCoO_3) katotlar test edilmiştir [4]. LaCoO_3 katotlarının başlangıç performansı her ne kadar iyi olsa da hücrenin çalışma süresi arttıkça YSZ elektrolit ile reaksiyona girmesinden kaynaklanan bozulmalar meydana geldiği tespit edilmiştir [4]. Katot üzerine yapılan çalışmalarda daha sonra lantanyum mangan oksit (LaMnO_3) tabanlı malzemeler kullanılmaya başlanmıştır. Fakat bu çalışmaların tümünde elde edilen katot polarizasyon dirençleri oldukça yüksektir [5].

Katı oksit yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere test edilen ilk katotların (Pt, LaCoO_3 , LaMnO_3) başarısız olmasından sonra iyonik iletken faz ve elektrokatalizör fazı içeren kompozit katotlar üzerine çalışılmaya başlanmıştır. Böylece katalitik aktivite, elektronik iletkenlik ve iyonik iletkenlik özelliklerinin tümünü ihtiva eden katot katmanları elde edilebilmiştir. Elektrokatalizör-iyonik iletken kompozit katodunda oksijenin indirgenmesi, bu elektrokimyasal tepkimenin girdileri ve çıktılarının aynı anda bulunabileceği gaz-elektrokatalizör-iyonik iletken fazlarının kesiştiği “*üçlü faz sınırlarında*” meydana gelir. Tek fazdan oluşan katotlardaki elektrokimyasal reaksiyonlar da yine bu üçlü faz sınırlarında gerçekleşir. Ancak bu katotlardaki üçlü faz sınırları yalnızca elektrokatalizör olan katot ile iyonik iletken olan elektrolit ara yüzeyinde görülür. Kompozit katot üretildiğinde ise bu üçlü faz sınırları katot içerisinde daha fazla noktada görülebilir ve katot derinliklerine kadar uzatılabilir. Böylelikle KOYH katotlarında daha uzun üçlü faz sınırlarının elde edilmesi daha fazla elektrokimyasal reaksiyonun meydana gelmesini sağlar ve dolayısıyla düşük elektrot dirençleri elde edilmiş olunur. Şekil 2.8’de tek faz elektrokatalizörden ve elektrokatalizör-iyonik iletken fazlarından oluşan katotlarda oksijen indirgenme tepkimesinin meydana geldiği bölgeler şematik olarak gösterilmiştir. Literatürde, geleneksel bir katot malzemesi olan stronsiyum katkılı lantanyum mangan oksit ($(\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})_{0,9}\text{MnO}_3$ - LSM) ile iyonik iletken YSZ kullanılarak LSM-YSZ kompozit katot malzemeleri üretilmiş ve tek faz LSM katotlarına göre daha başarılı sonuçlar elde edilmiştir [6].



Şekil 2.8: a) Tek faz elektrokatalizörden ve b) elektrokatalizör-iyonik iletken fazdan oluşan katotlarda oksijen indirgenme tepkimesinin şematik gösterimi.

Elektrokatalizör – iyonik iletken – gaz fazlarının kesişimleri (üçlü faz sınırları) kesikli çizgilerle gösterilmiştir.

iii) Anot

KOYHlarda kullanılan anotlar yakıt oksitlenmesi için katalitik aktiviteye, yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olmalı ve gaz geçişinin sağlanması için gözenekli bir yapıda olmalıdır. Yüksek katalitik aktivite, anot tarafından hücreye verilen yakıtın elektrolitten gelen oksit iyonları ile birleşerek meydana getirdiği oksidasyon reaksiyonunun kinetiği için oldukça önemlidir. Bunun yanı sıra anodun sahip olduğu iyonik iletkenlik, elektrolitten gelecek olan oksit iyonlarının geniş bir elektrolit-anot ara yüzeyinde yayılmalarına olanak sağlarken elektronik iletkenlik sayesinde ise anotta gerçekleşen reaksiyon sonucu meydana gelen elektronlar dış devreye iletilir. Ayrıca hücrede kullanılan anot ile elektrolitin bağlantısı iyi olmalı ve anot termal genleşme katsayısı diğer hücre elemanları ile uyumlu olmalıdır.

KOYH çalışmalarında ilk olarak anot için platin ve altın gibi değerli metaller ile nikel ve demir gibi geçiş metalleri test edilmiştir. Ancak platinin uzun KOYH çalışma sürelerine birkaç saatten fazla dayanamayarak elektrolit tabakasından ayrılması ve nikelin de yüksek hücre çalışma sıcaklıklarında kümeleşerek aktif üçlü faz sınırlarını kısaltması olağandır. Literatürde kompozit Ni-YSZ anot üretme fikri bu kümeleşmenin önüne geçilmesi ve dolayısıyla uzun üçlü faz sınırlarının elde edilebilmesi amacıyla ortaya atılmıştır [7].

Günümüzde anot olarak en yaygın kullanılan malzeme Ni-YSZ seramik-metal kompozitidir. Anotta bulunan YSZ, oksijen iyonlarının nikel-gaz ara yüzeyine

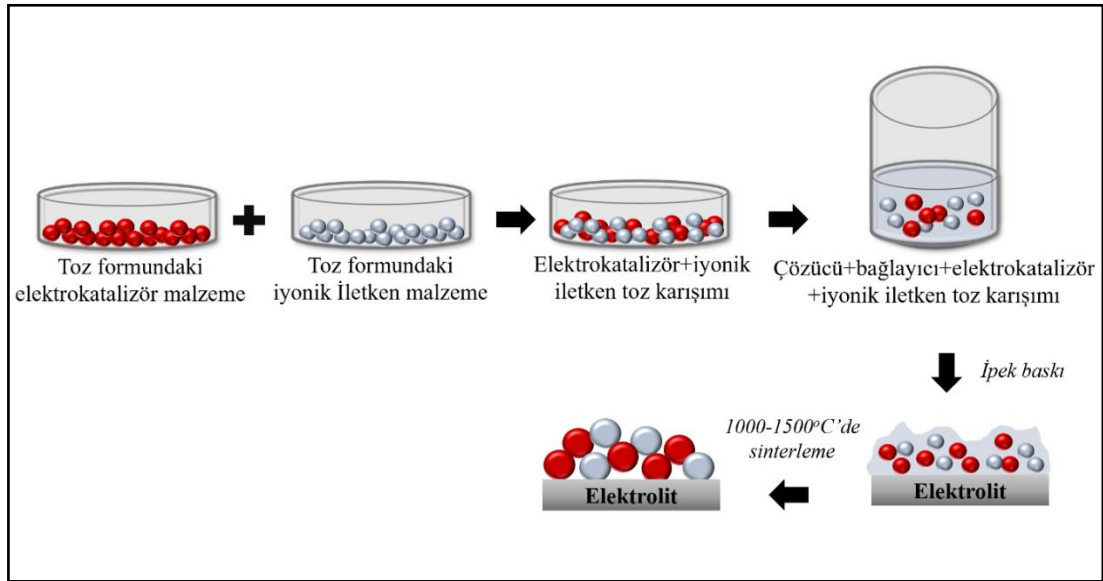
iletmesini sağlarken nikel (elektronik iletken faz) ise oksidasyon reaksiyonu sonucu meydana gelen elektronların akım toplayıcıya aktarılmasından sorumludur.

2.2.6.3. KOYHların Üretimi

KOYHlarda kullanılan elektrolitler genellikle geleneksel şerit döküm yöntemi kullanılarak üretilmektedir. Şerit döküm yöntemi; öğütme, döküm ve kurutma olmak üzere 3 aşamalı bir işlemdir. Öğütme aşaması; seramik elektrolit malzemesinin tozları ile beraber bağlayıcı (polivinil bütiral-PVB), plastikleştirici (poli etilen glikol-PEG) ve başka fonksiyonel malzemeler içeren bir sıvı çamur hazırlanmasını kapsar. Hazırlanan sıvı çamur bilyeli değirmende öğütülerek homojen bir karışım ve tozların asıltı içerisinde dağıtılması sağlanır. Döküm işleminden önce sıvı çamur manyetik bir karıştırıcıda döndürülerek eğer varsa içerisindeki fazlalık çözücü yavaşça buharlaştırılır. Hazırlanan sıvı çamur, sıyırma bıçağı (doctor blade) içerisindeki hazneye dökülür. Daha sonra doctor blade cam bir düzlem üzerinde istenilen hızda hareket ettirilerek sıvı çamur eşit dağılımlı bir şekilde cam üzerine dökülür. Böylece doctor blade kullanılarak kalınlıkları kontrol edilebilir şeritler elde edilir. Son olarak ise dökülen şerit yavaşça kurutulur ve istenilen boyutlarda kesilerek yüksek sıcaklıklarda (1100-1400°C) pişirilir. Elektrot destekli hücrelerde elektrolitler görece ince (5-20 µm), elektrolit destekli hücrelerde ise nispeten daha kalın (150-300 µm) olarak üretilirler. Anot destekli hücrelerin elektrolitleri daha ince olduğu için elektrolit destekli hücrelere kıyasla daha düşük ohmik dirence sahiptir ve dolayısıyla düşük sıcaklıklarda çalışmaya daha uygundur. Diğer yandan elektrolit destekli hücrelerin mekanik dayanımı anot destekli hücrelere göre daha yüksektir.

Genellikle KOYHlarda kullanılan kompozit elektrotlar ise toz formdaki elektrokatalizör ve iyonik iletken malzemelerin karıştırılması ve beraber sinterlenmesi temeline dayanan geleneksel üretim yöntemi ile üretilmektedir. Bu üretim yöntemi, elektrokatalizör-iyonik iletken toz karışımına çözücü-bağlayıcı malzeme eklenerek hazırlanan sıvı çamurun elektrolit üzerine genellikle ipek baskı yöntemi kullanılarak kaplanmasını ve yüksek sıcaklıklarda (1000-1500°C) sinterlenmesini içerir.

Şekil 2.9'da KOYHlarda kompozit elektrot üretimi için kullanılan geleneksel üretim yönteminin şematik bir gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.9: Geleneksel kompozit elektrot üretim yönteminin şematik gösterimi.

3. KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİNİN TİCARİLEŞMESİNİN ÖNÜNDEKİ ENGELLER

Günümüzde KOYHların enerji dönüşümü alanında henüz ticari olarak üretilmemesinin temel sebebi bu hücrelerin yüksek üretim ve çalışma sıcaklığına sahip olmasıdır. Katı oksit yakıt hücrelerinde kullanılan kompozit elektrotlar genellikle yüksek sinterleme sıcaklıkları (1000-1500°C) gerektiren bir üretim yöntemi ile üretilir (Şekil 2.9). Bu yöntem ile üretilen elektrotlarda maruz kaldıkları yüksek sıcaklığa bağlı olarak mikroyapısal kabalaşma (üçlü faz sınırının kısılması) ve dolayısıyla performans kaybı görülür [8]. Jørgensen ve arkadaşları; sinterleme sıcaklıkları düştükçe elektrot mikroyapısının daha az yoğun olduğunu ve daha küçük taneciklerden oluştuğunu yani kompozit yapıda daha uzun üçlü faz sınırlarının olduğunu göstermişlerdir [9]. Cronin ve arkadaşları ise; kompozit Ni-YSZ anotta sinterlenmeden önce $\sim 2,9 \mu\text{m}^{-2}$ olan aktif üçlü faz sınırı yoğunluğunun anodun 1100°C’de 100 saat sinterlenmesinin ardından $\sim 1,4 \mu\text{m}^{-2}$ ’ye düştüğünü belirtmişlerdir [10]. Buna bağlı olarak 1100°C’de sinterlenen Ni-YSZ anodunun 800°C ölçüm sıcaklığında polarizasyon direncinin $0,39 \Omega.\text{cm}^2$ ’den $0,75 \Omega.\text{cm}^2$ ’ye çıkarak %90 oranında arttığını göstermişlerdir [10].

Yüksek sıcaklıklarda iki fazın beraber sinterlenmesinin bu hücrelerin performansını kısıtlayan mikroyapısal sonuçlarının yanı sıra kimyasal sonuçları da vardır. Örneğin; elektrokatalizör malzeme olan $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM) ile iyonik iletken malzeme YSZ’nin bu sıcaklıklarda beraber sinterlenmesi sonucunda $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZO) ve SrZrO_3 (SZO) gibi yüksek elektrik öz direncine sahip, dolayısıyla yapıda istenmeyen fazların oluştuğu bilinmektedir [11, 12].

Tüm bunların yanı sıra yüksek çalışma sıcaklıkları da bu hücrelerin performansını sınırlayan diğer bir unsurdur. Örneğin; $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM) ve $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Cr}_{1-y}\text{O}_3$ (LSCF) katotlarının yüzeyinde zamanla SrO fazının birikerek oksijen indirgenme reaksiyonunu engellediği, dolayısıyla KOYHlarda performans kaybına neden olduğu literatürde belirtilmiştir [13-16].

Yüksek KOYH çalışma sıcaklıkları elektrot mikroyapısı üzerinde de hücrenin genel performansını düşürecek yönde etkilere sahiptir. Örneğin; yüksek çalışma sıcaklıklarında ($\geq 800^\circ\text{C}$) Ni-YSZ kompozit anotlarda Ni fazlarında görülen hızlı partikül büyümesinin üçlü faz sınırlarının kısılmasına ve dolayısıyla KOYH performanslarında ciddi bir düşüşe neden olduğu literatürde açıkça gösterilmiştir.

Simwonis ve arkadaşları; Ni-YSZ anodunun 1000°C’de 4000 saat sinterlenmesinin ardından Ni fazındaki partikül büyümesine bağlı olarak Ni çapının 2,04 μm ’den 2,57 μm ’ye çıktığını ve anodun elektriksel iletkenliğinin 3900 S.cm⁻¹’den 2600 S.cm⁻¹’e düştüğünü belirtmişlerdir [17]. Ayrıca geleneksel bir katot malzemesi olan LSM fazında özellikle 850°C ve üzeri çalışma sıcaklıklarında zamana bağlı olarak partikül büyümesi meydana geldiği belirtilmiştir [18].

KOYHların yüksek üretim ve çalışma sıcaklıklarından kaynaklanan tüm bu mikroyapısal-kimyasal sorunlar bu hücrelerin günümüzde güç üretimi alanında ticari olarak üretilmemesine sebep olmaktadır.

4. LİTERATÜRDE ÖNERİLEN ÇÖZÜMLER

Literatürde yer alan yüksek KOYH sıcaklıklarının beraberinde getirdiği problemlere yönelik çalışmalar genellikle KOYHların üretim ve çalışma sıcaklıklarını düşürmeyi hedeflemektedir. Bu çalışmalar, yüksek sinterleme sıcaklığı gerektiren geleneksel kompozit elektrot üretim tekniğine alternatif bir üretim yöntemi geliştirme üzerine yoğunlaşmıştır. Araştırmacılar tarafından en fazla üzerine çalışılan üretim yöntemi ise infiltrasyon yöntemidir. Bu üretim yöntemi, daha önceden elektrolit üzerine sinterlenmiş iyonik iletken bir matrisin içerisine elektrokatalizör fazın katyonlarını içeren sulu bir çözeltinin emdirilmesini ve düşük sıcaklıklarda ($\sim 400^{\circ}\text{C}$) sinterlenmesini içerir. Düşük sinterleme sıcaklığı sayesinde uzun üçlü faz sınırlarına sahip elektrotlar üretme fikri literatürde birçok çalışmayı da beraberinde getirmiştir. Örneğin; GDC elektrolit üzerine ipek baskı yöntemi kullanılarak iyonik iletken GDC matrisi üretilmiş ve bu matris içerisine LSCF ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$) çözeltisinin infiltrasyonu ile kompozit LSCF-GDC katodu üretilmiştir. Sinterleme sıcaklığının üretilen LSCF-GDC katodunun mikroyapısı üzerine etkilerinin araştırılabilmesi için katotlar farklı sıcaklıklarda sinterlenmiştir ($800\text{--}1200^{\circ}\text{C}$). 800°C 'de sinterlenen LSCF-GDC katodu için 50 nm ölçülen LSCF parçacık boyutunun sinterleme sıcaklığının 1200°C 'ye çıkması ile beraber $1\text{ }\mu\text{m}$ 'ye ulaştığı belirtilmiştir. Ayrıca infiltrasyon yöntemi ile üretilen LSCF-GDC katodunun en düşük polarizasyon direnci 600°C 'de $0,24\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ olarak ölçülmüştür ve bu direncin beraber sinterleme yöntemi (geleneksel üretim yöntemi) kullanılarak üretilen LSCF-GDC katodunun aynı sıcaklıktaki polarizasyon direncine ($0,60\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$) kıyasla çok daha düşük olduğu ifade edilmiştir [19]. Diğer bir taraftan infiltrasyon yöntemi ile üretilen katotların uzun süreli çalışmaları esnasında performanslarının stabil kalmaması ise sık karşılaşılan bir problemdir. Örneğin literatürde, gözenekli YSZ matrisi üzerine LSF ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_{3-\delta}$) infiltrasyonu ile üretilen kompozit LSF-YSZ katodunun 700°C 'de 2500 saat çalışmasının ardından LSF mikroyapısının belirgin şekilde kabalaştığı ve katot polarizasyon direncinin $0,13\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ 'den $0,55\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ 'ye çıktığı belirtilmiştir [20].

KOYH çalışma sıcaklığının düşürülebilmesi için elektrolit direncinin asgari seviyeye indirilmesi odaklı çalışmalar da literatürde mevcuttur. Örneğin, yaygın olarak kullanılan YSZ elektrolit yerine elektroforetik kaplama yöntemi ile iki katmanlı YSZ/SDC elektroliti üretilmiş ve böylece ince ve yüksek açık devre potansiyeli

verebilecek bir elektrolit elde edilmesi amaçlanmıştır [21]. 4 μm kalınlığında YSZ ve 1 μm kalınlığında SDC filmden oluşan YSZ/SDC elektrolitlerini temel alan katı oksit yakıt hücresinin 700°C’de 0,6 W cm⁻²’yi aşan güç yoğunluğu değerlerine sahip olduğu belirtilmiştir [21]. KOYHların çalışma sıcaklıklarını düşürmek için benzer çift katmanlı elektrolitlerin geliştirilmesi çalışmaları darbeli kaplama (PLD) yöntemi ile Er_{0,2}Bi_{0,8}O_{1,5} (ESB)/Sm_{0,2}Ce_{0,8}O_{1,9} (SDC) malzemeleri üzerinde de gerçekleştirilmiştir ve ESB katmanının elektronik taşınmayı engellemesi sonucu ESB/SDC elektrolitinin tek katmanlı SDC elektrolite göre çok daha yüksek açık devre potansiyeline sahip olduğu gösterilmiştir. Üretilen 30ESB/SDC elektrolitinin 500°C ve 800°C’de açık devre potansiyelleri sırası ile 1 V ve 900 mV olarak ölçülmüştür [22].

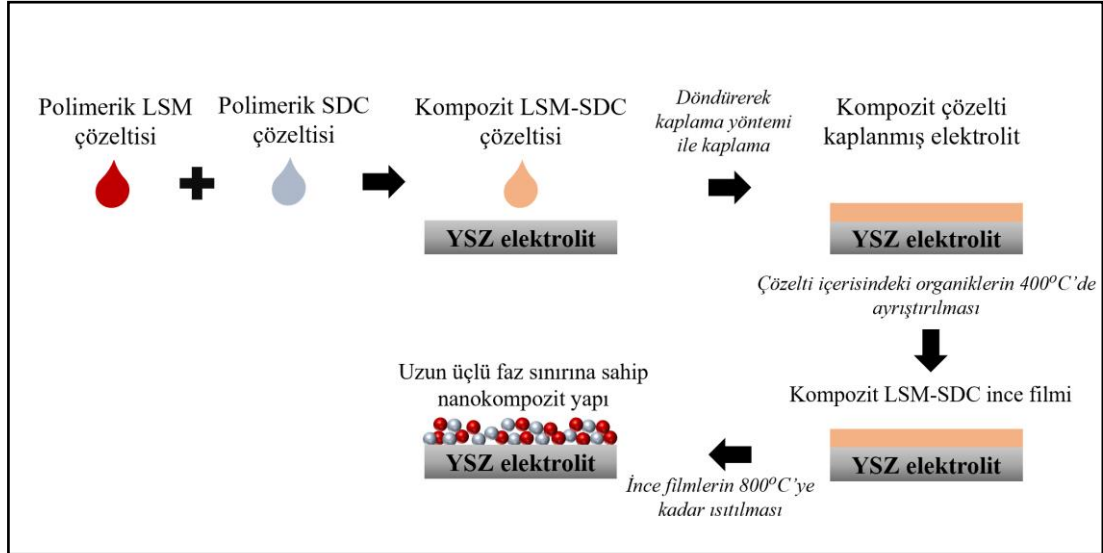
5. BU ÇALIŞMANIN KAPSAMI

Katı oksit yakıt hücrelerinin çalışma sıcaklığı düşürüldüğünde bu hücrelerin elektrotlarında meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar yavaşlayacak ve yüksek elektrot dirençleri görülecektir. KOYHların anotlarında meydana gelen hidrojenin oksidasyonu reaksiyonunun (özellikle düşük sıcaklıklarda) katottaki oksijen indirgenme reaksiyonuna kıyasla çok daha hızlı olduğu bilinmektedir [23, 24]. Bu nedenle, bu çalışmada düşük sıcaklıklarda çalışan KOYHlar için $\leq 650^{\circ}\text{C}$ 'de dahi düşük polarizasyon direnci gösterebilen katotların geliştirilmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Bu amaç için yenilikçi bir üretim yöntemi ile elektrokatalizör-iyonik iletken nanokompozitleri geliştirilmiş, bu malzemelerin kristal yapı gelişimi ve mikroyapı-elektrokimyasal performans ilişkileri araştırılmıştır.

Bu çalışmada, literatürde yenilikçi bir yöntem olan 'polimerik çözelti yöntemi' kullanılarak katı oksit yakıt hücreleri için $\text{La}_{0,8}\text{A}_{0,2}\text{MnO}_3$ (A: Sr, Ca) - $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_2$ nanokompozit katotlar üretilmiştir. Bu üretim yönteminin tercih edilmesinin temel sebebi ise yüksek ısı işlem sıcaklıkları gerektirmemesi ve iyonların moleküler seviyede karışmasını sağlayarak istenilen nanokompozit yapı eldesine olanak vermesidir. Bu yöntemin temelleri ilk olarak 1993 yılında tek faz perovskit ince film üretimi için atılmıştır [25]. Nanokompozit üretimi için bu çalışmada daha da fazla geliştirilen polimerik çözelti yöntemi, geleneksel üretim yönteminin aksine elektrokatalizör ile iyonik iletken fazların toz formunda değil tamamen berrak sıvı formda karıştırılması temeline dayanmaktadır.

Çalışmada yer alan polimerik çözelti yöntemi ile kompozit katot üretimi; elektrokatalizör (LSM ve LCM) ve iyonik iletken (SDC) katyonlarını içeren polimerik çözeltilerin döndürerek kaplama (spin coating) yöntemi ile daha önceden sinterlenmiş, yoğun YSZ elektrolitler üzerine kaplanmasını temel alır. Bu üretim yöntemi ile üretilen katotların, geleneksel üretim yönteminin gerektirdiği sinterleme sıcaklıklarına ($1000-1500^{\circ}\text{C}$) kıyasla çok daha düşük sıcaklıklarda ($400-800^{\circ}\text{C}$) ısı işlem gerektireceği düşünülmektedir. Böylelikle, düşük sıcaklıklara maruz kalan katotların daha az mikroyapısal kabalaşmaya uğraması ve dolayısıyla daha uzun üçlü faz sınırlarına sahip olması öngörülmektedir. Bunun yanı sıra, elektrokatalizör ve iyonik iletken katyonlarının moleküler seviyede karışmasına olanak sağlayan bu üretim yönteminin kompozit katotlarda istediğimiz nanoyapının oluşmasına olanak

sağlayacağı tahmin edilmektedir. Şekil 5.1’de kompozit katot üretimi için kullanılan polimerik çözelti yöntemi şematik olarak gösterilmiştir.



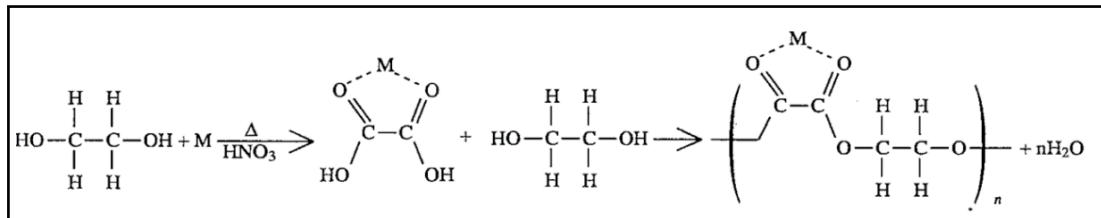
Şekil 5.1: Polimerik çözelti yöntemi ile kompozit LSM-SDC katot üretiminin şematik gösterimi.

Bu tez kapsamında polimerik çözelti yöntemiyle üretilmiş LSM-SDC ve LCM-SDC kompozit katotların; kristalleşme davranışı, katman içerisindeki detaylı element dağılımı ve bunların elektrokimyasal performansa etkileri araştırılmıştır.

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1. Kompozit LSM-SDC ve LCM-SDC Katotlarının Üretilmesi

Çalışmada yer alan kompozit katotların üretilmesi için kullanılan polimerik çözelti yöntemi kapsamında ayrı ayrı polimerik LSM, LCM ve SDC çözeltileri hazırlanmıştır. Polimerik LSM çözeltisi hazırlamak için ilk olarak 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 manganez (II) nitrat heksahidrat ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich) metal tuzları saf su içerisinde çözündürülmüştür. Polimerik LCM çözeltisinin hazırlanması için ise lantanyum (III) nitrat heksahidrat ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Fluka), kalsiyum nitrat tetrahidrat (MERCK) ve manganez (II) nitrat heksahidrat ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich) metal tuzları yine saf su içerisinde çözündürülmüştür. Daha sonra sulu çözeltilere polimerleşmenin sağlanabilmesi için etilen glikol (katyonların etilen glikole molce oranı 0,02 olacak şekilde) eklenmiştir. Hazırlanan çözeltiler, içerisindeki su tamamen buharlaşana ve polimerleşme gerçekleşene kadar manyetik bir karıştırıcıda 70°C 'de karıştırılmıştır. Bu esnada Şekil 6.1'de gösterilen tepkimelerde de görüleceği üzere, suda çözündürülen metal nitrat tuzlarından salınan veya dışarıdan kasten eklenen nitrik asit etilen glikol ile reaksiyona girerek oksalik aside dönüşür [26]. Oluşan oksalik asit ise metal katyonlarını içeren bir poliester oluşturur. Bu sürecin sonunda oluşan polimerler ince film olarak kaplandığında çekmenin homojen olmasını sağlar.



Şekil 6.1: Polimerik çözeltilerin hazırlanması sırasında meydana gelen kimyasal tepkimelerin şematik gösterimi.

Polimerik SDC çözeltisi de yine aynı işlem sırasıyla hazırlanmıştır. İlk olarak seryum (III) nitrat heksahidrat ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Alfa Aesar) ve samaryum (III) nitrat heksahidrat ($\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Alfa Aesar) metal tuzları saf su içerisinde

çözdürülmüştür ve sulu çözeltiye etilen glikol (katyonların etilen glikole molce oranı 0,05 olacak şekilde) eklenmiştir. Daha sonra çözelti içerisindeki tüm su buharlaşana kadar manyetik bir karıştırıcıda 70°C’de karıştırılmıştır. Bu şekilde ayrı ayrı hazırlanan polimerik LSM, LCM ve SDC çözeltileri, ısıtma işlemi sonrasında hacimsel LSM:SDC ve LCM:SDC oranı 60:40 olacak şekilde karıştırılmıştır ve elde edilen polimerik çözeltinin yüzey gerilimini azaltarak kaplama sırasında elektroliti ıslatabilmesi için çözeltiye 2-bütoksietanol (çözeltinin ağırlığı kadar) eklenmiştir. Daha sonra, hazırlanan LSM-SDC ve LCM-SDC çözeltileri döndürerek kaplama yöntemi kullanılarak YSZ elektrolit üzerine kaplanmıştır. Döndürerek kaplama işlemi 3000 rpm dönme hızı ile toplam 15 defa tekrarlanmıştır. Her bir kaplama adımında kompozit ince filmler 50°C’den 350°C’ye kadar kademeli olarak ısıtılmıştır.

6.2. Kullanılan Karakterizasyon Teknikleri

Üretilen kompozit katotların kristalleşme ve mikroyapısal değişikliklerinin elektrokimyasal performansları üzerindeki etkilerinin araştırılması için pek çok karakterizasyon tekniğini içeren çalışmalar yapılmıştır.

6.2.1. X-ışını Kırınımı (XRD) Analizi

Üretilen LSM-SDC ve LCM-SDC kompozit katotlarının kristalleşme davranışı XRD analizi yapılarak incelenmiştir. X-ışınlarının yüksek nüfuz derinliklerine sahip olmalarından dolayı ölçüm sırasında YSZ altlıklardan da sinyal alınması ve bu sebeple sonuçların yanlış yorumlanması muhtemeldir. Bu olasılığı ortadan kaldırmak için XRD analizleri direkt olarak YSZ elektrolitleri üzerine kaplanmış olan ince film katotlar üzerinde değil polimerik çözeltilerin kurutulması ile elde edilmiş olan tozlar üzerinde gerçekleştirilmiştir. LSM, LCM ve SDC’nin planlanan ısıtma işlem sıcaklıklarında (azami 800°C) YSZ ile reaksiyona girmesi beklenmediğinden bu şekilde hazırlanan numuneler ince film numuneleri temsil eder nitelikte olacaklardır. Polimerik çözeltiler yöntemi kullanılarak üretilmiş olan polimerik LSM, LCM, SDC, kompozit LSM-SDC ve LCM-SDC çözeltileri hot plate üzerinde 150°C’de kurutularak jel haline getirilmiştir. Elde edilen jeller, faz dağılımı ile kalsinasyon sıcaklığı arasındaki ilişkinin belirlenebilmesi için 600, 700 ve 800°C’de 3’er saat

kalsine edilmiştir. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş tozların x-ışını kırınımı analizleri Cu k- α anot malzemeli Rigaku D/max 2200 cihazı kullanılarak Gebze Teknik Üniversitesinde gerçekleştirilmiştir. Her bir XRD ölçümü için 1,54 Å dalga boylu x-ışınları kullanılmıştır ve datalar 10-80° arasında 0,02 saniye aralıklarla alınmıştır.

6.2.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Termogravimetrik Analiz (TGA)

Diferansiyel termal analiz; incelenen malzemede meydana gelen ekzotermik ve endotermik değişimlerin belirlendiği termoanalitik bir yöntemdir. DTA ölçümleri esnasında, incelenecek malzeme ile etkisiz bir referans (genellikle α alümina) fırın içerisine simetrik şekilde konumlandırılır ve fırın içerisindeki malzeme ile referans aynı termal döngülere maruz bırakılır. Ölçüm boyunca diferansiyel sıcaklık sensörü yardımıyla örnek ile referans arasındaki sıcaklık farklılıkları belirlenir ve devamlı kaydedilir. Elde edilen sıcaklık farkının zamana bağlı grafiğinin çizilmesi ile DTA eğrisi elde edilir. Bir DTA eğrisinden incelenen malzemenin ekzotermik-endotermik değişimleri, malzemenin kristalleşmesi ve erime-süblimleşme gibi faz değişimleri hakkında bilgi edinilebilir.

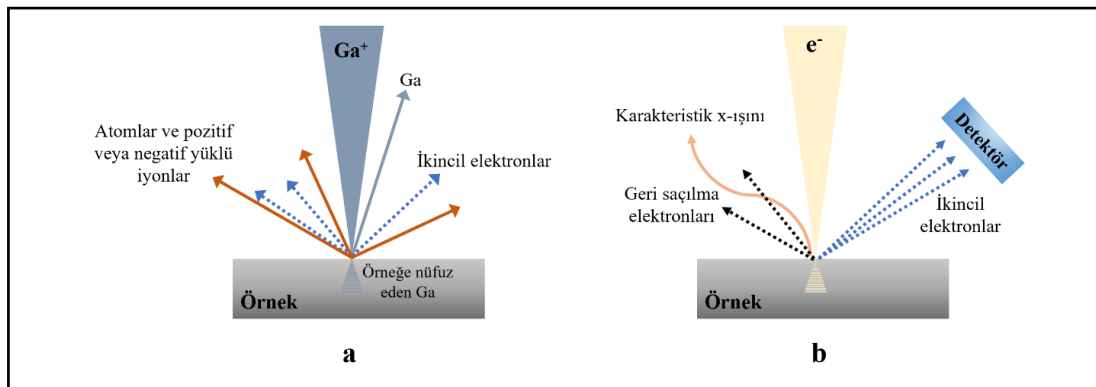
Termogravimetrik analiz ise incelenmek istenen malzemenin sıcaklığa bağlı olarak kütle değişiminin belirlenmesinde kullanılır. İncelenecek numune (genellikle toz halinde) sabit hızda ısıtılır ve kütle değişimi sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Kütlenin sıcaklığa veya zamana bağlı grafiğinin çizilmesi ile TGA eğrisi elde edilir. TGA eğrisinde karşılaşılan kütle kayıpları bir bileşenin buharlaşmasından, bozunma veya yükseltgenme reaksiyonlarından kaynaklanabilir. TGA, bir malzemenin termal kararlılığı hakkında bilgi sağlar ve bozulma sıcaklığı tayini gibi uygulamalarda yaygın olarak kullanılır.

Bu çalışma kapsamında nanokompozit LSM-SDC ve LCM-SDC ince filmleri elektrokatalizör ve iyonik iletken fazların polimerik çözeltilerinin karışımının elektrolit altlıklar üzerine kaplanması ve ısıl işleme tabi tutulması ile üretilmiştir. Bu yöntemin ısıl işlem sürecinde polimerik çözeltide rastgele homojen olarak dağılmış olan elektrokatalizör ve iyonik iletken fazlarının katyonlarının belirli koşullarda kümelenerek bu iki fazın kristalleşmesini sağlayacağı öngörülmektedir. Bu süreçte elektrokatalizör ve iyonik iletken fazların polimerik çözeltilerinin ısıl işlem sırasında

nasıl davranacağı (örneğin, ağırlık kaybının hangi sıcaklıkta son bulacağı, hangi sıcaklıklarda kristalleşme olacağı vb.) bu yöntemin mekanizmalarının anlaşılması açısından önemlidir. Bu yüzden bu iki fazın çözeltileri ayrı ayrı ve birbirleriyle karıştırılmış halde 150°C’de jelleştirilmiş, kurutulmuş ve DTA-TGA çalışmalarında kullanılmıştır. DTA-TGA ölçümleri NETZSCH STA 449 F3 cihazı kullanılarak Gebze Teknik Üniversitesi Enstrümantal Analiz laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

6.2.3. Odaklanmış İyon Demeti-Taramalı Elektron Mikroskobu (FIB-SEM) ile Mikroyapı Analizi ve Numune Dilimlenmesi

Odaklanmış iyon demeti (FIB) teknolojisi; 3 boyutlu karakterizasyon, geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizleri için numune hazırlama, aşındırma ve kaplama gibi işlemlerde kullanılır. FIB sisteminde kaynak olarak sıvı metal iyon kaynağı kullanılır. Oda sıcaklığında sıvı halde bulunması ve kaynağının uzun ömürlü olması nedeniyle genellikle galyum iyonu tercih edilir. Ga^+ iyon demeti örnek üzerine çarpar ve yüzeyden atomları kopararak yüzeyi bir miktar aşındırır. Daha sonra iyon demeti yüzeyden ikincil iyon (i^+ , i^-), nötr atom (n^0) veya ikincil elektron (e^-) olarak ayrılır. Saçılan ikincil iyonların veya ikincil elektronların sinyalleri görüntü oluşturmak için toplanır. FIB sistemi, galyum iyon demetinin akım şiddeti ayarlanarak görüntüleme ve yüzey frezleme için kullanılabilir. En düşük iyon şiddeti ile numunenin yüzeyinden 5 nm derinliğe kadar görüntü alınabilir. Şekil 6.2.a’da galyum iyon demetinin örnek ile etkileşiminin şematik bir gösterimi verilmiştir.



Şekil 6.2: a) FIB ve b) SEM sisteminin şematik gösterimi.

FIB yöntemi ile görüntü almanın geleneksel elektron mikroskobu görüntüsü almaya göre bazı dezavantajları bulunmaktadır. Yüksek enerjili galyum iyonları numuneye çarptığı zaman yüzeyden atomları kopartarak numuneye zarar verebilir. Ayrıca galyum atomlarının numunenin en üst yüzeyinin birkaç nanometre derinliğine kadar nüfuz etmesi yüzeyi amorf hale getirebilir. Bu sebeple bu çalışmada FIB yöntemi ara-yüzey görüntüleri almak ve TEM analizleri için numuneleri ince dilimler halinde kesmek amacıyla kullanılmıştır.

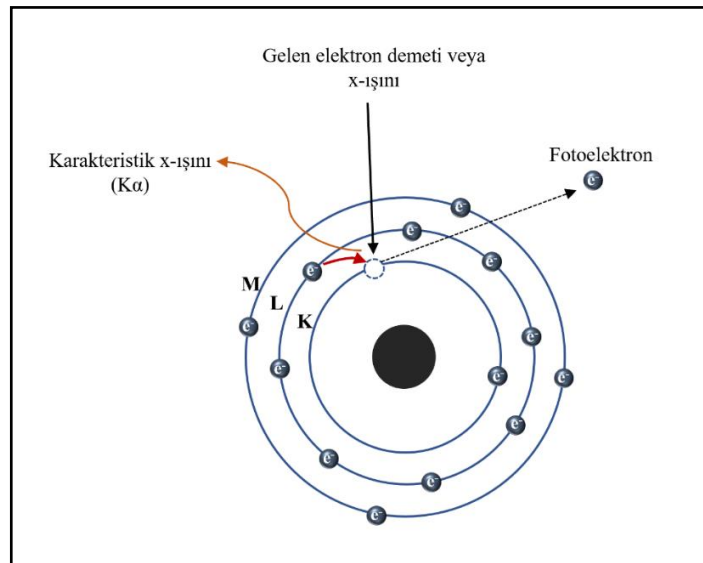
Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizlerinde FIB'den farklı olarak elektron demetleri kullanılır. Elektron demetinin içerisindeki elektronların örnek yüzeyindeki atomlar ile elastik olmayan çarpışma yapması sonucu ikincil elektronlar yayınlanır. Şekil 6.2.b'de bir SEM sisteminin şematik gösterimi verilmiştir. SEM sistemi ile bir örneğin yüzeyinden 10 nm derinliğe kadar görüntü elde edilebilir. Gönderilen elektron demetinin örnek yüzeyiyle etkileşimi sonucunda ikincil elektronların yanı sıra karakteristik x-ışınları ve geri saçılma elektronları da meydana gelir. Standart bir SEM sisteminde en az bir dedektör (genellikle ikincil elektron dedektörü) bulunur. Geri saçılma elektronları (300 nm) ve karakteristik x-ışınları (1000 nm) ise yüzeyin daha derin bölgelerinden gelir.

FIB-SEM sistemi aynı anda iyon bombardımanı ve örnekten yüksek çözünürlükte görüntü elde edilmesine olanak sağlar. Bu çalışmada FIB-SEM platformu (JEOL JIB 4601F FIB-SEM Multi Beam) TEM numunesi hazırlamak ve nanokompozit filmlerden görüntü elde etmek için kullanıldı. Numuneden TEM analizleri için kullanmak üzere ince katmanlar kesilerek çıkarıldı ve 100 nm kalınlığın altına inene kadar düşük iyon akımları kullanılarak inceltme işlemi yapıldı. Nanokompozit ince filmlerin FIB-SEM analizleri Sabancı Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde Doç. Dr. Meltem Sezen öncülüğünde gerçekleştirilmiştir.

6.2.4. Geçirimli Elektron Mikroskobu-Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (TEM-EDS) Analizi

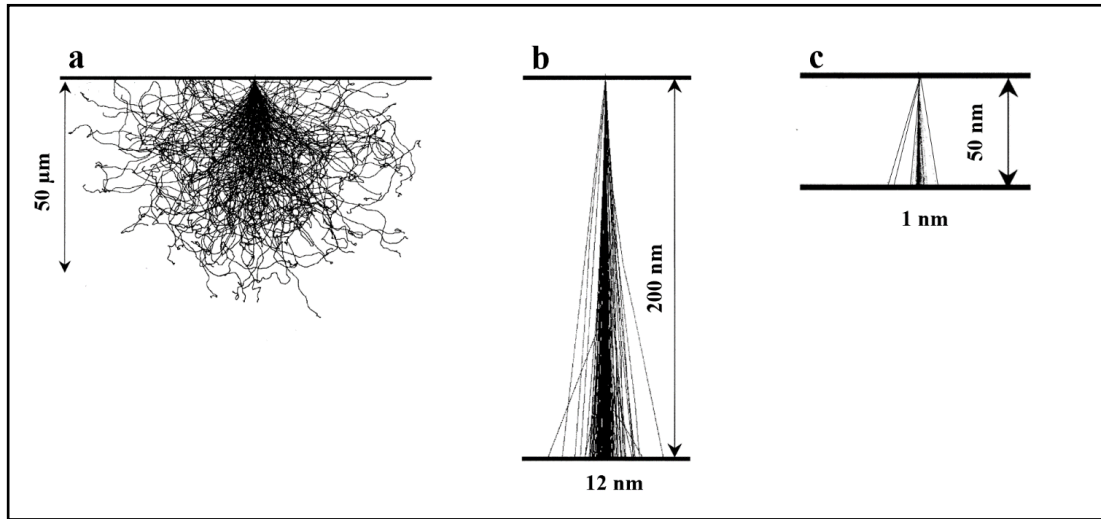
TEM analizi, çok ince bir örnekten (≤ 100 nm) geçirilen yüksek enerjili elektronların floresan ekrana çarpması ve daha sonra bir yük bağlaşımlı görüntü elemanı (CCD) yardımı ile görüntünün oluşturulmasına dayanır. TEM analizi; mikroyapı ve kristal yapının belirlenmesinde kullanılır ve elde edilen görüntüler SEM analizinden elde edilen görüntülere kıyasla çok daha yüksek çözünürlüğe sahiptir.

Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDS) analizi ise malzemenin element analizlerinde kullanılır ve temelde karakteristik x-ışınlarının oluşumuna dayanır. Yüksek enerjili x-ışınları veya elektron demeti incelenmek istenen örnek üzerine odaklandırılarak gönderilir. Gelen x-ışını veya elektron demetinin enerjisi yeterli ise örnek içerisinde etkileştiği atomun K enerji kabuğundan bir elektronu uyararak yörüngeden çıkarır ve elektron boşluğu meydana getirir. Oluşan bu elektron boşluğun daha yüksek enerjili L kabuğundan bir elektronun gelerek doldurması ile iki yörünge arasındaki enerji farkı kadar bir enerjiye sahip x-ışını yayınımlı meydana gelir. Yayınan bu x-ışını $K\alpha$ karakteristik x-ışını olarak adlandırılır. Eğer K yörüngesindeki elektron boşluğu M kabuğundan gelen bir elektron ile tamamlanırsa yayınan x-ışını $K\beta$ karakteristik x-ışınıdır. Şekil 6.3’de bir silisyum atomunda $K\alpha$ karakteristik x-ışınının oluşumu şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 6.3: Bir silisyum atomunda $K\alpha$ karakteristik x-ışını yayınımlının şematik gösterimi.

Bunun yanı sıra EDS dedektörü SEM ve TEM gibi elektron mikroskoplarının içerisine yerleştirilebilmektedir. Böylece mikroyapı analizi yapılırken eşzamanlı olarak örneğin elementel analizi de yapılabilmektedir. EDS analizi büyük ölçüde örneğin kalınlığı, gelen elektron demetinin çapı ve enerjisi gibi parametrelere bağlıdır. Örneğin; yekpare bir malzeme içerisindeki gelen elektronlar ile hedef atom arasındaki etkileşimlerin sayısı ince bir filmdeki etkileşimlere kıyasla çok daha fazla olacaktır. Meydana gelen her bir etkileşim, numune içerisindeki elektron demetinin yolunu değiştirerek elektron demeti çapının genişlemesine yol açabilir. Örnek içerisindeki etkileşim hacmi büyüklüğünün çözünürlüğü kısıtlayan bir faktör olduğu düşünülürse, ince bir örnek için EDS analizlerinin çözünürlüğü çok daha iyi olacaktır. Dolayısıyla çok ince (≤ 100 nm) numunelerin kullanıldığı TEM analizleri esnasında yapılan EDS analizi SEM içerisinde yapılan EDS analizine oranla çok daha yüksek çözünürlüğe sahiptir.



Şekil 6.4: Elektron demeti genişliğinin a) yekpare haldeki b) 200 nm ve c) 50 nm kalınlığındaki silisyum malzemesi için karşılaştırılmalı gösterimi.

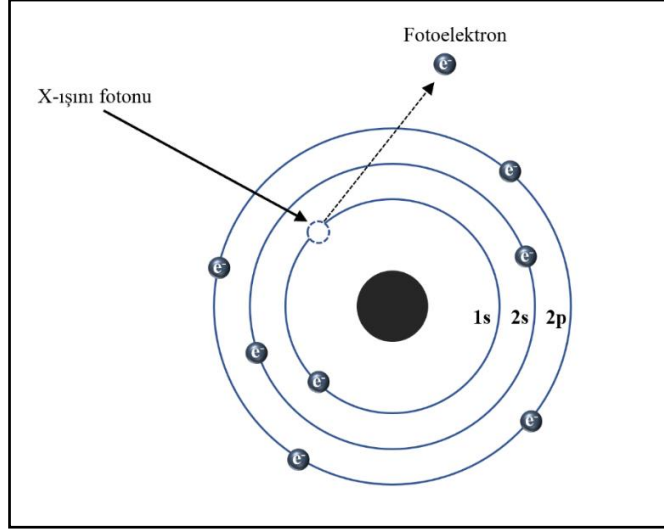
Şekil 6.4.a'da görülebileceği üzere yekpare malzeme içerisinde elektronlar tamamen duruncaya dek pek çok sayıda elastik ve inelastik çarpışma yapar ve gelen elektron demetinin doğrultusu sürekli olarak değişir. Ayrıca elektronların nüfuz etme derinliği (50 μ m) geri saçılma yapan elektronlardan dolayı dikey doğrultuda yaklaşık olarak iki katına çıkar. Bu gösterim, yekpare malzeme kullanılan SEM'de elektron demetinin örnek içerisindeki ilerleyişini temsil eder. Örnek kalınlığı azaldıkça elektron demetinin açısının da küçüldüğü (12 nm) Şekil 6.4.b'de görülmektedir [27]. Tüm bu

karşılaştırmalardan yola çıkarak çok ince (≥ 100 nm) örneklerin kullanıldığı (Şekil 6.4.c) TEM analizleri ile örnekten yüksek çözünürlükte mikroyapısal ve elementel bilgi alınabileceği açıkça söylenebilir.

Bu çalışmada üretilen ince film katotların morfolojisi ve tavlama sıcaklıklarından kaynaklanan element dağılımındaki değişimlerinin yüksek çözünürlükte karşılaştırılabilmesi için TEM-EDS sistemi (JEOL ARM 200F) kullanılmıştır. TEM-EDS analizleri Prof. Dr. Cleve Ow-Yang öncülüğünde Sabancı Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde gerçekleştirilmiştir.

6.2.5. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

XPS'in çalışma prensibi temel olarak fotoelektrik olaya dayanmaktadır. X-ışını enerji aralığındaki bir foton kaynağından yayılan foton yeterli enerjiye sahipse örneğe çarptığında enerjisini direkt olarak en iç yörüngede yer alan elektrona aktararak elektronu yörüngeden çıkarır (fotoelektron) ve atomdan elektron yayınlanmasını sağlar. Şekil 6.5'de bir oksijen atomundan fotoelektron yayınlanması şematik olarak gösterilmiştir. XPS analizlerinde incelenecek örnek yüksek vakum ortamında düşük enerjili x-ışını fotonuna maruz bırakılır ve gelen fotonun örnek içerisindeki atom ile etkileşmesi sonucu fotoelektronlar yayınır. Yayınan fotoelektronlar bir elektron enerji analizörü yardımı ile enerjilerine göre ayırt edilir. Fotoelektronların enerjileri dedektöre ulaştıkları andaki hızlarının bir fonksiyonudur ve fotoelektronların enerjilerinin bir fonksiyonu olarak sayılması ile yüzey kompozisyonunu temsil eden bir spektrum elde edilir. Malzemenin atomik yapısı içerisindeki inelastik çarpışmalardan dolayı yüzeyin 20-50 Å altında oluşan düşük enerjili fotoelektronlar yüzeye ulaşacak yeterli enerjiye sahip olmadıklarından dolayı yalnızca yüzeye yakın yerlerde oluşan fotoelektronlar yüzeyden ayrılarak dedektöre ulaşabilirler. XPS analizleri yüzeye yakın yerlerden yayınan fotoelektronların sayılması ile gerçekleştiği için bu karakterizasyon yöntemi kullanılarak yüzeyden yüksek hassasiyetle bilgi alınabilir.



Şekil 6.5: Bir oksijen atomunda gerçekleşen fotoelektrik olayın şematik gösterimi.

XPS analizleri ile incelenecek örneğin yüzeyinden 10 nm derinliğe kadar yüzeyin elementel kompozisyonu, moleküler çevre (oksidasyon durumu, kovalent bağlanmış atomlar vb.) ve yüzey heterojenliği hakkında bilgi edinilebilir.

KOYH katotlarında meydana gelen oksijen indirgenme reaksiyonunun hızı, elektrokatalizör yüzeyindeki tercihsel olarak birikmiş olabilecek elementlerin türü ve miktarından etkilenir. Bu çalışmada polimerik çözelti yöntemi ile üretilen kompozit katotların kristalleşmesi sırasında bu şekilde bir tercihsel birikme olup olmadığının anlaşılması için XPS analizleri Doç. Dr. Leyla Çolakerol Arslan'ın yardımlarıyla Gebze Teknik Üniversitesinde gerçekleştirilmiştir. Çalışma boyunca x-ışını kaynağı olarak 250 W'lık Al K α kullanılmıştır ve filmlerin yüzeyinden yayınlanan fotoelektronların kinetik enerjileri SPECS PHOIBOS 100 markalı bir elektron enerji analizörü ile analiz edilmiştir. Ayrıca XPS spektrumunun düzenlenebilmesi için Shirley arka plan çıkarma yöntemi kullanılmıştır.

6.2.6. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

Bu çalışmada yenilikçi bir yöntemle üretilen nanokompozit katotların elektrokimyasal performansı simetrik yarı hücreler üzerinde gerçekleştirilen Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) ölçümleri ile belirlenmiştir. EIS, bir sisteme farklı frekanslarda (bu çalışmada 500 kHz - 50 mHz aralığında) sinüzoidal voltaj uygulanması ve elde edilen sinüzoidal akımın büyüklüğü ve faz kayması verilerinin kullanılması prensibine dayanır.

Elektriksel direnç bir devre elemanının elektrik akımına karşı durma özelliğidir ve temel olarak Ohm kanunu ile tanımlanabilir:

$$R \equiv E/I \quad (6.2)$$

Ohm kanunu ile ifade edilen bu voltaj-akım ilişkisinin kullanımı ideal rezistör ile sınırlıdır. Bir ideal rezistör Ohm kanuna her voltaj ve akım değerinde uyum sağlar ve direnç değeri frekanstan bağımsızdır. Ayrıca AC akım ve gerilim sinyalleri bir direncin var olmasına rağmen aynı fazdadır. Ancak gerçek hayatta daha karmaşık devre elemanlarının kullanımı bu basit direnç kavramından daha genel bir devre parametresi olan empedans kavramına geçmeyi gerektirir. Empedans da direnç gibi bir devrenin elektrik akımına dayanma kabiliyetinin bir ölçüsüdür ancak dirençten farklı olarak yukarıda bahsedilen basit direnç özellikleri ile sınırlı değildir.

EIS ile sisteme gönderilen uyarıcı sinyal, zamanın bir fonksiyonu olarak şu şekilde ifade edilebilir:

$$E_t = E_0 \sin(\omega t) \quad (6.3)$$

Burada E_t , t zamanındaki potansiyel iken E_0 uygulanan sinyalin genliğidir. Denklemdaki ω ise dairesel frekansı ifade eder. Dairesel frekans ω (rad/s) ile frekans (Hz) arasındaki ilişki şu şekildedir:

$$\omega = 2\pi f \quad (6.4)$$

Doğrusal bir sistemden alınan tepki sinyalinde (I_t), bir faz kayması da meydana gelir ve bu faz kayması göz önünde bulundurulduğunda I_0 'dan farklı bir genlik elde edilir:

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (6.5)$$

Ohm kanununun empedans için uyarlanması ile birlikte sistemin empedansını veren ifade elde edilir:

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \quad (6.6)$$

Denklemden de görülebileceği üzere empedans; genlik (Z_0) ve faz kayması (ϕ) cinsinden ifade edilebilir.

Empedans kavramının kompleks bir fonksiyon olarak ifade edilebilmesi için ise Euler formülü kullanılabilir:

$$\exp(j\phi) = \cos\phi + j\sin\phi \quad (6.7)$$

Gerekli Euler dönüşümü yapıldıktan sonra sistemin t zamanındaki potansiyeli şu şekilde gösterilebilir:

$$E_t = E_0 \exp(j\omega t) \quad (6.8)$$

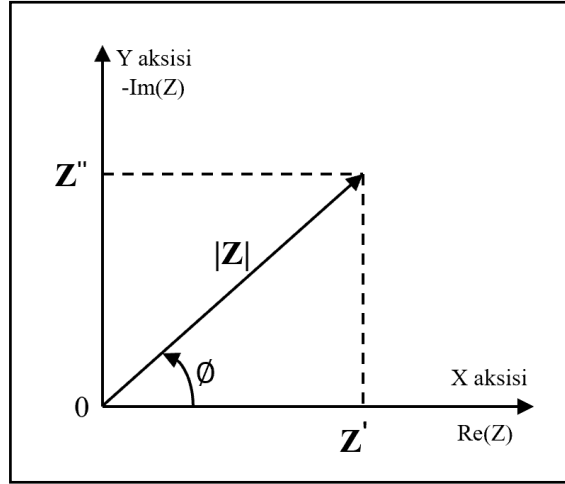
Sisteme uygulanan voltaj sonrası sistemden elde edilen akım ise şu şekildedir:

$$I_t = I_0 \exp(j\omega t - \phi) \quad (6.9)$$

Tüm bu ifadelerin bir araya getirilmesi ile beraber sistemin empedansını veren nihai bir denklem elde edilir:

$$Z(\omega) = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(j\phi) = Z_0 (\cos\phi + j\sin\phi) \quad (6.10)$$

Denkleimde görülebileceği üzere empedans, gerç k ve sanal k s m olmak üzere iki k s mdan meydana gelmektedir. Şekil 6.6'da gerç k ve sanal k s mlardan oluşan empedansın düzlemsel bir vektör olarak gösterimi verilmiştir. Buradaki $|Z|$ vektörü ile x-ekseni arasında kalan a ı 'faz açısı' olarak isimlendirilir.

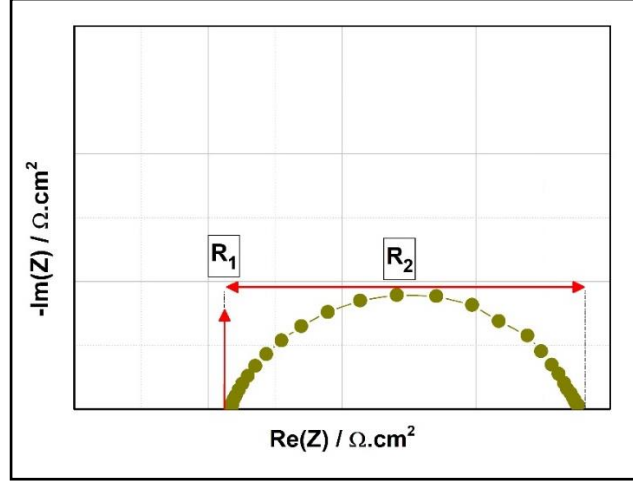


Şekil 6.6: Empedansın (Z) gerç k (Z') ve sanal (Z'') k s mlarını içeren düzlemsel vektör olarak gösterimi.

EIS analizlerinde empedansın gerç k ve sanal k s mı Nyquist diyagramı ile gösterilebilir. Nyquist diyagramı, gerç k empedans bileşeninin x-ekseni üzerinde ve sanal bileşeninin ise y-ekseni üzerinde çizdirilmesi ile elde edilir. Bir rezist r n yalnızca gerç k empedans bileşenine sahip olduğu yani gerç k empedans bileşeninin aslında direkt olarak direnci ifade ettiği bilinmelidir:

$$Z = R \quad (6.11)$$

Nyquist diyagramında y-ekseninin negatif olduğu ve yine bu diyagramdaki her bir noktanın bir frekansa denk gelen empedans değeri olduğu unutulmamalıdır. Ayrıca bir Nyquist diyagramında x-ekseni boyunca sağdan sola gidildikçe frekansın değeri artmaktadır. Şekil 6.7'de bir yarı hücrenin yaklaşık 600 C'de yapılan EIS  l  m nde elde edilen Nyquist diyagramı verilmiştir.



Şekil 6.7: Bir yarı hücrenin 600°C’de yapılan EIS ölçümünde elde edilen Nyquist diyagramı.

Şekilde gösterilen diyagramdaki yarıım dairenin yatay eksenini ilk kestiği nokta (R_1) elektrolit direncine karşılık gelmektedir. Elektrolit direncinin hemen ardından beliren yarıım dairenin x-ekseni boyunca uzunluğu (R_2) toplam elektrot polarizasyon direncini gösterir.

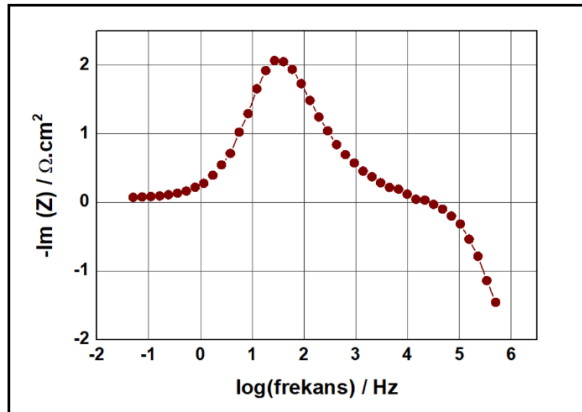
Farklı frekans aralıklarında tarama yapan EIS, çeşitli frekanslarda gerçekleşen mekanizmalar hakkında bize bilgi sağlar. EIS analizleri yapılarak bir hücredeki elektrolit direnci, tüm ara yüzey kontak dirençleri ve elektrot polarizasyon dirençleri gibi pek çok bilgiye ulaşılabilir. Bir ara yüzeydeki fiziksel özellikler (kristalografik, mekanik ve özellikle elektriksel) hızla değişir ve heterojen yük dağılımları (polarizasyon) sistemin tüm elektriksel iletkenliğini azaltır. Sisteme bir potansiyel fark uygulandığında her ara yüzey kendine özgü kutuplaşacaktır. Uygulanan voltaj tersine çevrildiğinde polarize bir bölgenin değişme hızı, ara yüzeyin çeşidine bağlıdır. Atmosfer-elektrot-elektrolit arasında yer alan üçlü faz sınırlarındaki elektrokimyasal reaksiyonlar için yavaşken elektrolit içerisindeki tane sınırlarında belirgin şekilde daha hızlıdır. Polarizasyon dirençleri genellikle her ara yüzeyde, tane sınırlarında ve elektrotlarda görülür. Polarizasyon dirençlerinin görüldüğü frekanslar polarize olan bölgeye göre değişir. Örneğin tane sınırlarındaki polarizasyon dirençleri çok yüksek frekanslarda görülürken katottaki oksijen gazının yüzeye tutunması daha düşük frekanslarda gerçekleşir.

EIS analizlerinde Nyquist diyagramı dışında elde edilen bir diğer diyagram ise Bode diyagramıdır. Bode diyagramı; x-ekseninde logaritmik skaladaki frekans ve y-

ekseninde ise faz açısı veya sanal empedans bileşeninin ($-\text{Im}(Z)$) kullanılması ile empedansın çizdirildiği diyagramdır. Nyquist diyagramının aksine Bode diyagramı bize frekans bilgisi sağlar. Empedans ile kapasitans arasındaki bağlantıdan yola çıkarak sanal empedans bileşeninin doğrudan kapasitans ile ilişkili olduğu söylenebilir. Kapasitans ile empedans arasındaki ilişki şu şekildedir:

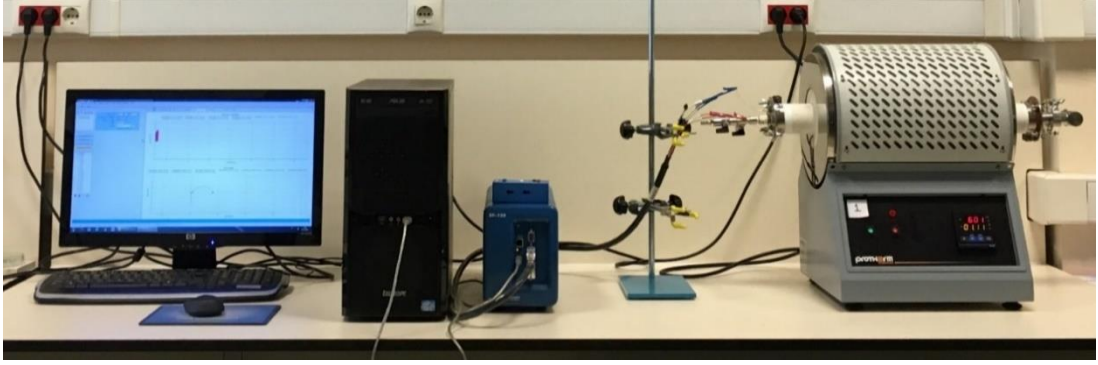
$$Z = \frac{1}{j\omega C} \quad (6.12)$$

Denklemden de anlaşılacağı üzere bir kapasitörün empedansı frekans arttıkça azalır ve kapasitörler yalnızca sanal empedans bileşenine sahiptir. Bu nedenle empedansın sanal bileşeni kullanılarak çizdirilen Bode diyagramı bize kapasitans bilgisini de verir. Dolayısıyla Bode diyagramında elde edilen pik bize en fazla kapasitansın hangi frekans aralığında olduğunu gösterecektir. Şekil 6.8’de örnek bir Bode diyagramı verilmiştir.



Şekil 6.8: Simetrik bir yarı hücrenin Bode diyagramı.

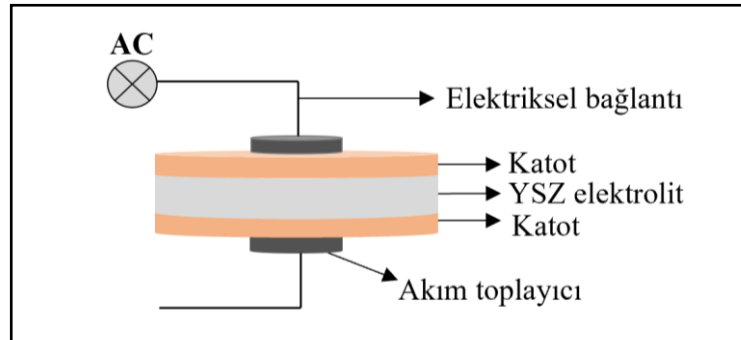
Bu çalışmada üretilen kompozit katotların polarizasyon dirençleri simetrik yarı hücrelerin 400-650°C’de, durağan hava ortamında EIS ölçümleri yapılarak belirlenmiştir. EIS ölçümleri Gebze Teknik Üniversitesinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.9’da bu ölçümler esnasında kullanılan deney düzeneğinin genel görünümü gösterilmiştir.



Şekil 6.9: EIS ölçümlerinde kullanılan deney düzeneği.

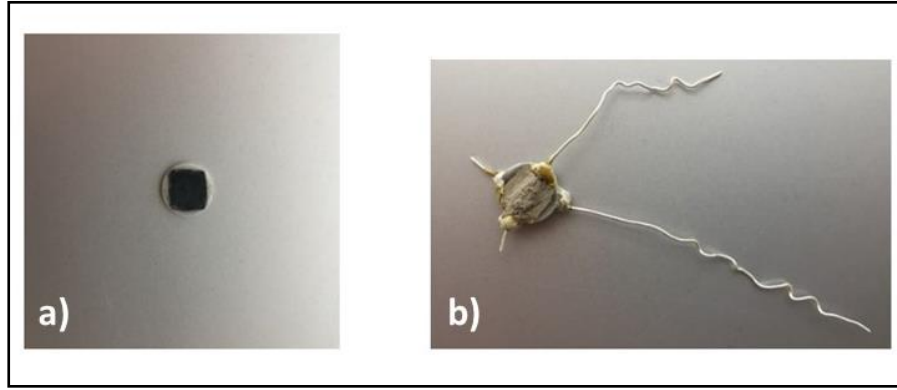
LSM-SDC ve LCM-SDC katotlarının elektrokimyasal analizi Biologic SP-150 marka potansiyostat/galvanostat/EIS analizörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi ana elektrokimyasal analiz yöntemi olarak seçilmiş ve ölçümler 500 kHz - 50 mHz frekans aralığında, 10 mV AC sinüs voltajı genliğinde, açık devrede koşullarında, 400-650°C sıcaklık aralığında ve durağan hava atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

EIS ölçümlerinde kullanılmak üzere katot/elektrolit/katot düzenindeki simetrik yarı hücreler üretilmiştir. Şekil 6.10'da bir simetrik yarı hücrenin şematik gösterimi verilmiştir.

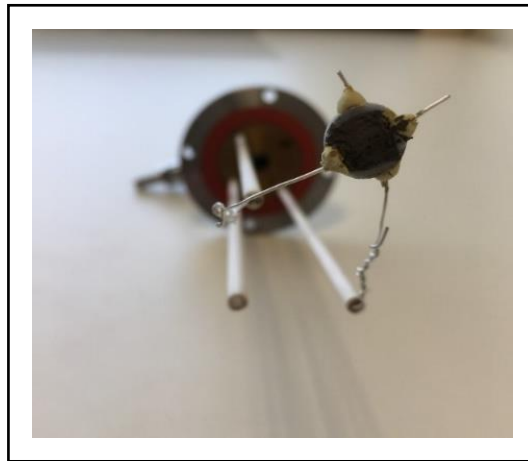


Şekil 6.10: Simetrik bir yarı hücrenin şematik gösterimi.

Yarı hücrelerin üretilmesi için elektrolitin her iki yüzeyine de döndürerek kaplama yöntemi kullanılarak kompozit katotlar (LSM-SDC ve LCM-SDC) kaplanmıştır. Daha sonra çeşitli sıcaklıklarda (600, 700 ve 800°C) ısıl işleme tabi tutulan simetrik yarı hücrelerin her iki yüzeyindeki katot tabakası el matkabı kullanılarak aşındırılmış, böylece kısa devre önlenmiş ve katotlar belirli alanlara sahip olacak şekle getirilmişlerdir. (Şekil 6.11.a) Katotların yüzeyine, yine laboratuvarımızda kendimiz geliştirdiğimiz gümüş pastaları sürülmüş, seramik adhesiv ile gümüş teller numuneye tutturulmuş (Şekil 6.11.b) ve bu teller de numune tutucunun kontak tellerine sarılarak elektrik bağlantısı yapılmıştır. (Şekil 6.12)



Şekil 6.11: a) Katot tabakası şekillendirilmiş ve b) akım toplayıcı üzerinde gümüş tel bağlantıları yapılmış simetrik LCM-SDC/YSZ/LCM-SDC yarı hücrelerin görüntüleri.



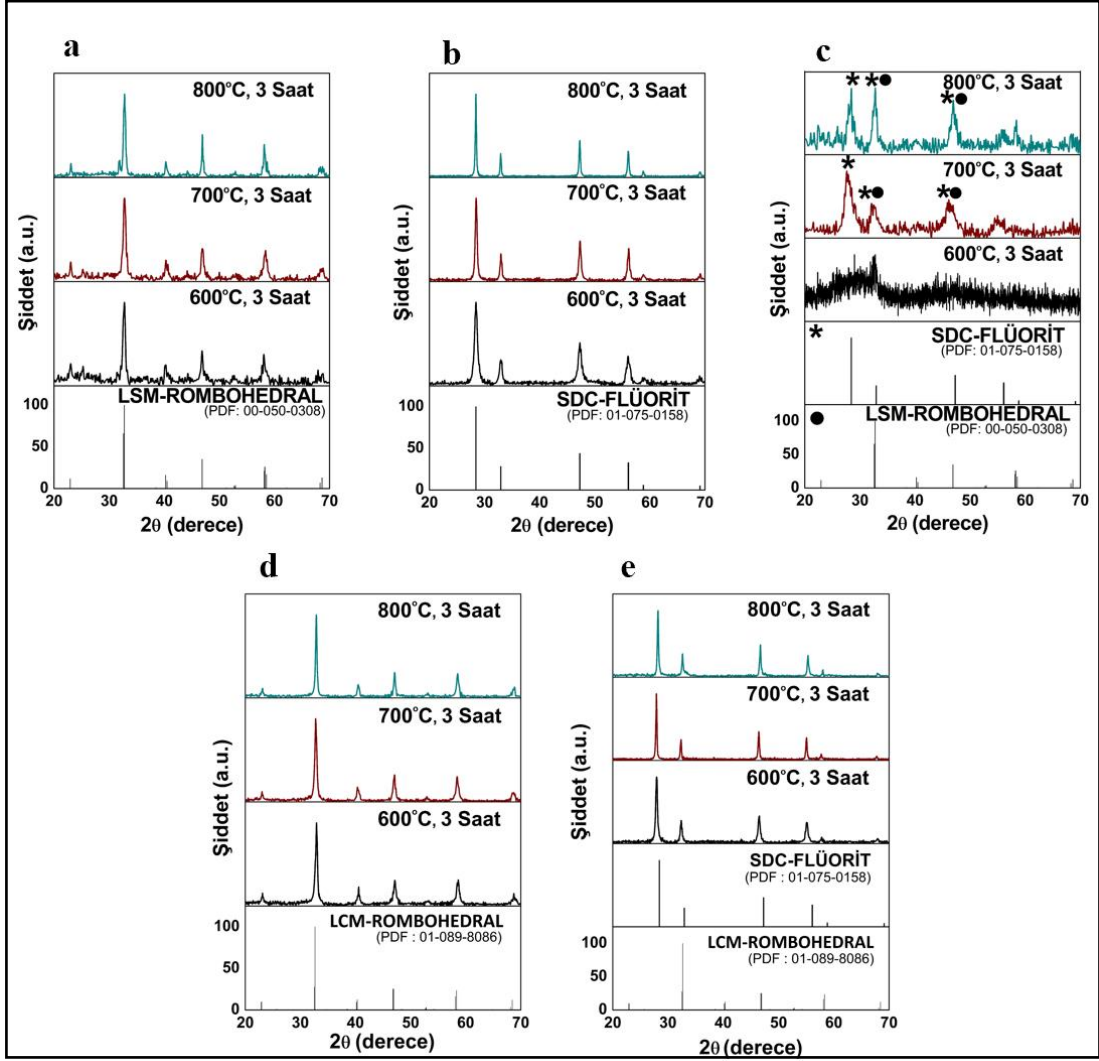
Şekil 6.12: Paslanmaz çelik flanja tutturulmuş alümina boruların içinden geçen gümüş tellerden oluşan numune tutucu ve elektrik bağlantısı yapılmış bir simetrik yarı hücreyi gösteren fotoğraf.

7. DENEYSEL SONUÇLAR

7.1. Faz Analizi

Üretilen kompozit katotların sinterleme sıcaklıkları ile kristal yapıları arasındaki ilişki XRD analizleri ile araştırılmıştır. İnce filmlerin x ışını analizleri esnasında YSZ elektrolitten de sinyal gelmesi durumunda analizin yorumlanması zorlaşacağından bu analizler polimerik çözeltiler yöntemi ile üretilen jeller üzerinde gerçekleştirilmiştir. Jellerin farklı sıcaklıklarda ısıtılma işlem görmesinin ardından elde edilen tozların XRD analizleri Şekil 7.1’de verilmiştir. LSM tozunun XRD desenlerine bakıldığında, kristalleşmenin var olduğunu gösteren LSM rombohedral pikleri 600°C’de açıkça görülmektedir (Şekil 7.1.a). SDC tozunun kırınım desenlerinde de yine benzer şekilde kristalleşme 600°C’de gözlenmektedir (Şekil 7.1.b). Polimerik LSM ve SDC çözeltilerinin karıştırılması ile elde edilen LSM-SDC tozunun XRD analizlerine bakıldığında ise; 600°C’de yapının amorf halde olduğu ve SDC flüorit fazının geniş piklerinin 700°C’de görülmeye başlandığı belirlenmiştir (Şekil 7.1.c). Rombohedral LSM fazının en şiddetli piki ile kübik SDC fazının en şiddetli dördüncü piki $2\theta=33^\circ$ ’de üst üste gelmektedir. Bu sebeple, bu sıcaklıkta LSM’in kristalleşmesi ile ilgili kesin bir yargıya varmak zordur. 800°C’de ise $2\theta=28^\circ$ ve 33° ’deki piklerin şiddetlerinin oranının bire yaklaşması rombohedral LSM fazının da kristalleşmeye başladığını işaret etmektedir. Her ne kadar piklerin daralması bu iki fazın daha da kristalleştiğini göstermekte olsa da halen nanometre boyutunda kristallerin mevcut olduğuna işaret eden pik genişlikleri gözlemlenmektedir (Şekil 7.1.c).

LCM jelinin XRD analizlerinde; 600-800°C arasındaki ısıtılma sıcaklıklarında herhangi bir ikincil faz oluşmaksızın rombohedral fazın elde edildiği görülmektedir (Şekil 7.1.d). LCM-SDC jellerinde ise 600-800°C’de gerçekleştirilen ısıtılma işlemlerinin ardından yalnızca SDC flüorit fazının elde edildiği ve LCM fazının amorf halde kaldığı belirlenmiştir (Şekil 7.1.e).



Şekil 7.1: a) LSM, b) SDC, c) LSM-SDC, d) LCM ve e) LCM-SDC jellerinin 600, 700 ve 800°C’de 3 saat ısıtılma işlemi sonrası elde edilen x-ışını kırınımı grafikleri.

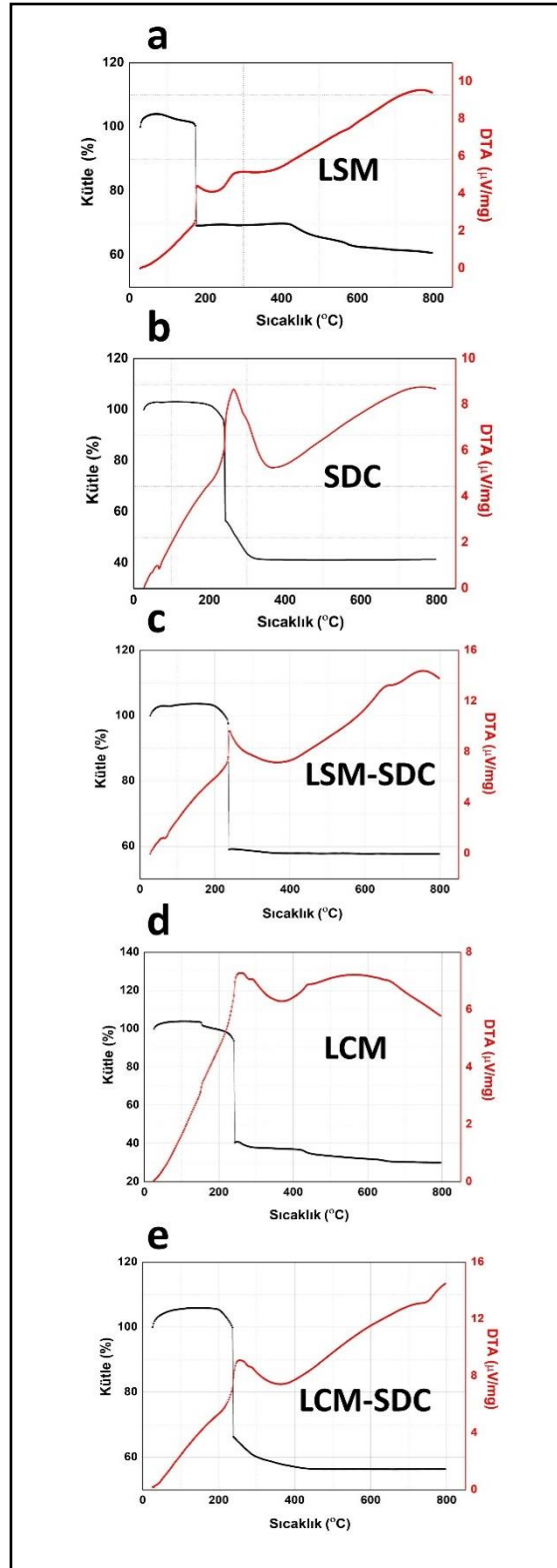
7.2. Termal Analiz

Şekil 7.2’de polimerik LSM, LCM, SDC, LSM-SDC ve LCM-SDC çözeltilerinden elde edilen kurutulmuş jellerin 20°C/dk tarama hızıyla elde edilmiş DTA-TGA grafikleri verilmiştir. LSM jelinin ısıtılmasına bakıldığında yaklaşık 200°C’de keskin bir kütle kaybının yanı sıra ekzotermik bir pik göze çarpmaktadır (Şekil 7.2.a). Nitrat gruplarının NO_x gazı halinde uzaklaşması veya bazı organiklerin yanması bu pikin gözlemlenmesinin olası sebepleri olabilir (Şekil 7.2.a). Yaklaşık 300°C’de gözlemlenen ikinci ekzotermik pikin ise bir kütle kaybına işaret etmediği,

ekzotermik bir olay olan amorf fazın kristalin faza geçişini gösteriyor olması muhtemeldir (Şekil 7.2.a).

SDC jelinin ısı analizlerinde yalnızca 300°C civarında sivri bir ekzotermik pik ile %60'a varan bir kütle kaybı görülmüştür (Şekil 7.2.b). Bunun yanı sıra, SDC'nin DTA-TGA grafiğinde SDC'nin kristalleştiğini gösteren herhangi bir pik görülmemiştir. Polimerik çözeltilerin 800°C'ye kadar olan sıcaklıklarda ısı işlem görmesinin ardından SDC'nin hala kristalleşmemiş olması oldukça zayıf bir ihtimaldir. Bu nedenle SDC'nin kristalleşmesinin termal analizde kullanılan tarama hızından (20°C/dk) çok daha yavaş gerçekleştiği sonucuna varılmıştır (Şekil 7.2.b). LSM-SDC jelinin DTA-TGA grafiğinde 200-300°C arasında bir ekzotermik pik ve %40 civarında bir kütle kaybı görülmektedir (Şekil 7.2.c). Ayrıca 650°C'de herhangi bir kütle kaybının eşlik etmediği bir ekzotermik pik görülmüştür (Şekil 7.2.c). Şekil 7.2.b)'de SDC'nin kristalleştiğini gösteren bir pik gözlemlenmediğinden, bu ekzotermik pikin Şekil 7.2.a'da 300°C'de elde edilen ve LSM'in kristalleşmesi ile ilişkilendirilen pik ile aynı prosesi ifade ettiği düşünülebilir. Dolayısıyla, LSM polimerik çözeltisine SDC çözeltisinin eklenmesinin LSM'in kristalleşme sıcaklığını arttırdığı söylenebilir (Şekil 7.2.c).

Şekil 7.2.d ve e'de ise sırasıyla LCM ile LCM-SDC jellerinin DTA-TGA grafikleri verilmiştir. Her iki jelin ısı analizinde de nitrat veya organiklerin yanması ile ilişkilendirilebilecek yaklaşık %70 bir kütle kaybı ile birlikte 250°C'de ekzotermik pikler görülmektedir (Şekil 7.2.d ve e). Ayrıca bu iki grafikte, kristalleşme ile ilişkilendirilebilecek herhangi bir ekzotermik pik görülmemiştir (Şekil 7.2.d ve e).

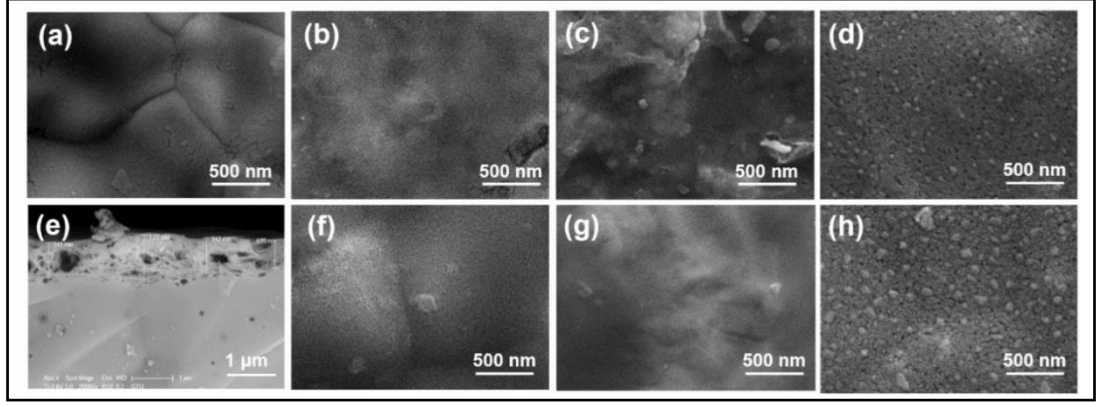


Şekil 7.2: a) LSM, b) SDC, c) LSM-SDC, d) LCM ve e) LCM-SDC jellerinin 20°C/dk tarama hızıyla elde edilmiş DTA-TGA grafikleri.

7.3. Katotların Mikroyapısal Analizi ve Faz Dağılımlarının Belirlenmesi

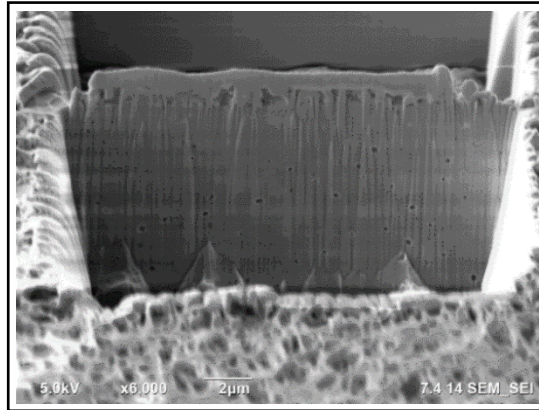
600,700 ve 800°C’de ısıtıl işlem görmüş LSM-SDC ve LCM-SDC ince filmlerinin mikroyapı analizleri taramalı elektron mikroskobu (PHILIPS XL 30 S FEG) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Üretilen polimerik çözeltilerin elektrolit yüzeyini kaplayıp kaplamadığının daha rahat anlaşılabilmesi için mikron boyutunda tanelerden oluşan YSZ elektrolitinin yüzey görüntüsü Şekil 7.3.a’da verilmiştir. 600 ve 700°C’de ısıtıl işlem görmüş LSM-SDC (Şekil 7.3.b ve c) ve LCM-SDC (Şekil 7.3.f ve g) filmlerinin YSZ elektrolit yüzeyini kapladığı fakat henüz kristal yapının ve gözeneklerin oluşmadığı görülmektedir. LSM-SDC filminin 800°C’de ısıtıl işlem görmesinin ardından yapının kristalleşmeye başladığı ve yaklaşık 20 nm boyutunda gözeneklerin meydana geldiği belirlenmiştir (Şekil 7.3.d). Bunun yanı sıra; film yüzeyinde yaklaşık 30 nm boyutlarında bazı parçacıkların olduğu görülmüştür (Şekil 7.3.d). LCM-SDC filminin de yine benzer şekilde 800°C’de ısıtıl işlem görmesinin ardından kristalleşmeye başladığı ve film yüzeyinde yaklaşık 80 nm boyutlarında parçacıklar olduğu tespit edilmiştir (Şekil 7.3.h).

LSM-SDC jelinin XRD analizlerine bakıldığında 800°C ısıtıl işlem sıcaklığının altında LSM fazının kristalleşmediği ve SDC fazının ise 700°C’de ısıtıl işlem sonrası geniş piklerinin olduğu görülmüştür (Şekil 7.1.c). LCM-SDC jelinin kırınım desenlerinde ise 600-800°C ısıtıl işlem sıcaklıklarının uygulanmasının ardından LSM fazı hiçbir sıcaklıkta kristalleşme göstermemiş, yalnızca SDC fazının kristalleştiğini gösteren ve sıcaklık arttıkça kristalleşmenin etkisiyle daralan SDC flüorit pikleri gözlenmiştir (Şekil 7.1.e). Dolayısıyla 800°C’nin altında gerçekleştirilen ısıtıl işlemlerde LSM-SDC ve LCM-SDC filmlerinde gözlemlenen amorf benzeri mikroyapı, XRD sonuçlarıyla uyumludur. 800°C’de her iki filmin yüzeyinde de gözlenen parçacıkların XRD analizleri göz önünde bulundurulduğunda kristalleşen herhangi bir safsızlık fazı olmadığı söylenebilir. (Şekil 7.1.d ve h)



Şekil 7.3: a) YSZ elektrolit yüzeyini, b) 600, c) 700, d) 800°C’de 3 saat ısıtıl işlem görmüş LSM-SDC ince filminin yüzeyini, e) aynı filmin ara yüzeyini, f) 600, g) 700 ve h) 800°C’de 3 saat ısıtıl işlem görmüş LCM-SDC ince filminin yüzeyini gösteren SEM görüntüleri.

Şekil 7.3’de gösterilen SEM görüntüleri her ne kadar kompozit ince filmlerin mikroyapıları hakkında genel bir bilgiye ulaşılmasını sağlasa da rombohedral ve flüorit fazları meydana getiren katyonların dağılımının belirlenmesinde yetersizdir. Daha önce de belirtildiği gibi TEM analizinden elde edilen görüntülerin çözünürlüğü SEM analizinden elde edilen görüntülerin çözünürlüğüne kıyasla oldukça yüksektir ve TEM-EDS sistemi kullanılarak ince filmlerin mikroyapı analizi ile beraber elementel analizi de eş zamanlı olarak yapılabilmektedir. Dolayısıyla katyonların dağılımı hakkında kesin bir bilgiye ulaşabilmek için TEM-EDS analizlerinin yapılması gerekmektedir. TEM-EDS analizlerinde çok ince numuneler (≤ 100 nm) kullanıldığı için analizden önce numunelerin FIB ile dilimlenerek ölçüme hazır hale getirilmesi gerekir. Şekil 7.4’de 100 nm’nin altında bir kalınlıkta dilimlenmiş YSZ elektroliti üzerine kaplanmış LSM-SDC ince filminin SEM görüntüsü verilmiştir.

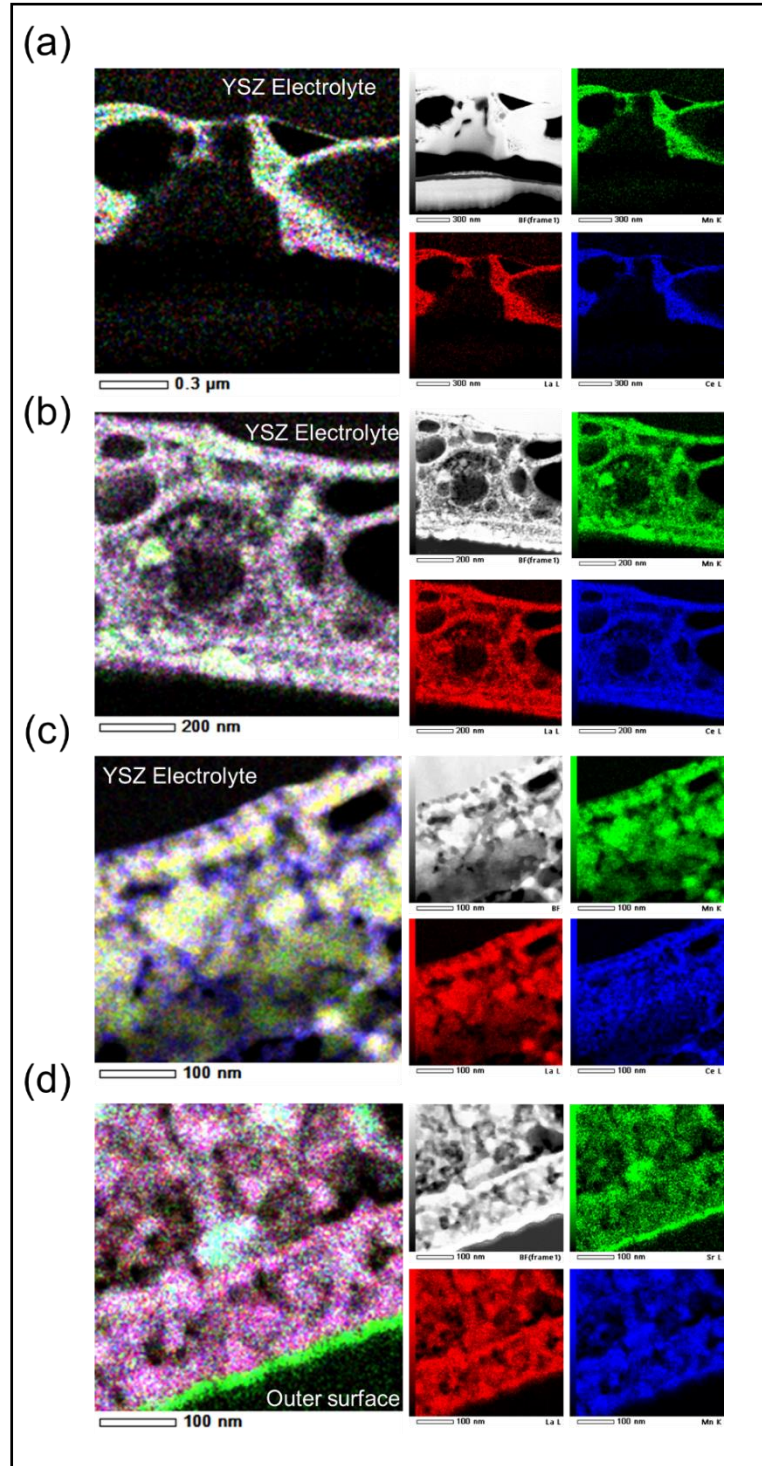


Şekil 7.4: FIB ile dilimlenmiş LSM-SDC ince filminin SEM görüntüsü.

LSM-SDC ve LCM-SDC ince filmlerinin morfolojilerinin ve bu iki fazı meydana getiren katyonların dağılımının ısıtma işlem sıcaklığına göre değişimi detaylı STEM-EDS analizleri ile tespit edilmiştir. Dairesel karanlık alan görüntüleme enerji dağıtıcı x-ışını spektroskopisi, 200 keV'de bir yaklaşık 2 Å çaplı prob ve 5 mrad yakınsaklık yarı açısı, 50-175 mrad toplama açısı ile çalıştırılan bir sapma-düzeltilmiş tarama geçirimli elektron mikroskobu (JEOL JEM-ARM200CF) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 7.5, 600-800°C'de ısıtma işlem görmüş LSM-SDC ince filmlerinin yüksek açılı açısal karanlık alan ("high angle angular dark field", HAADF) STEM görüntüleri ile EDS ile elde edilmiş element haritalarını vermektedir. Haritalama La, Sr, Mn, Ce, Sm, Zr ve Y için yapılmıştır. Tüm haritaların birlikte gösterimi ve yorumlanması oldukça zor olduğundan ve genel olarak La, Sr ve Mn'nin aynı noktalarda bulunduğu gözlemlendiğinden, faz ayrışmasının takibi için Şekil 7.5 a-c'de La (kırmızı), Mn (yeşil) ve Ce (mavi) haritaları ve bu haritaların süperpozisyonu ile elde edilmiş genel harita HAADF-STEM görüntüsü ile birlikte verilmiştir. Şekil 7.5.d'de ise ince filmin dış yüzeyinde, literatürde belirtildiği gibi [13,28,29] perovskit fazının herhangi bir elementinin birikmesinin tespiti için La (kırmızı), Sr (yeşil) ve Mn (mavi) olarak verilmiştir. 600°C'de genellikle tüm elementlerin homojen olarak dağıldığı, beyaz rengin hâkim olmasından anlaşılmaktadır (Şekil 7.5.a). Bu dağılım 600°C'de XRD ölçümlerinde gözlemlenen amorf yapı (Şekil 7.1.c) ile örtüşmektedir. Isıtma işlem sıcaklığı arttıkça morfolojinin kristalin yapıya evrilmeye başladığı ve elementlerin kümelenmelerinin gerçekleştiği Şekil 7.5.b ve c'de gözlemlenmektedir. 700°C'de ısıtma işlem sonrasında LSM-SDC katotlarında yer yer 50 nm büyüklüğe ulaşan sarı renkte parçacıklar oluşmaya başlamış ve bu parçacıkların etrafında çok daha küçük boyutlarda pembe ve yeşil parçacıklar oldukça homojen olarak dağılmıştır (Şekil 7.5.b). Sarı parçacıklara ek olarak pembe parçacıkların da bulunması, La'nın hem Mn ile birlikte hem de Ce ile birlikte aynı bölgelerde bulunabildiğini göstermektedir. La ve Mn'nin kümelenmesiyle meydana gelen sarı parçacıklar (Şekil 7.5.b) LSM'in meydana gelmeye başladığını, XRD'de bu fazın görülmemesi (Şekil 7.1.c) ise bu fazın kristalin olmadığını ya da XRD'nin tespit edebileceğinden çok daha az miktarda olduğunu göstermektedir. Şekil 7.5.c'de 800°C'de gerçekleştirilen ısıtma işlemin ardından net bir şekilde faz ayrışmasının gerçekleştiği gözlemlenmektedir. Yaklaşık 70 nm büyüklüğündeki sarı öbekler LSM kristallerinin oluştuğunu gösterirken SDC'nin (mavi) ise bu parçacıkların etrafını bir ağ gibi sardığı görülmektedir. Bu iki fazın oldukça homojen dağılması ve 10-70 nm büyüklükte

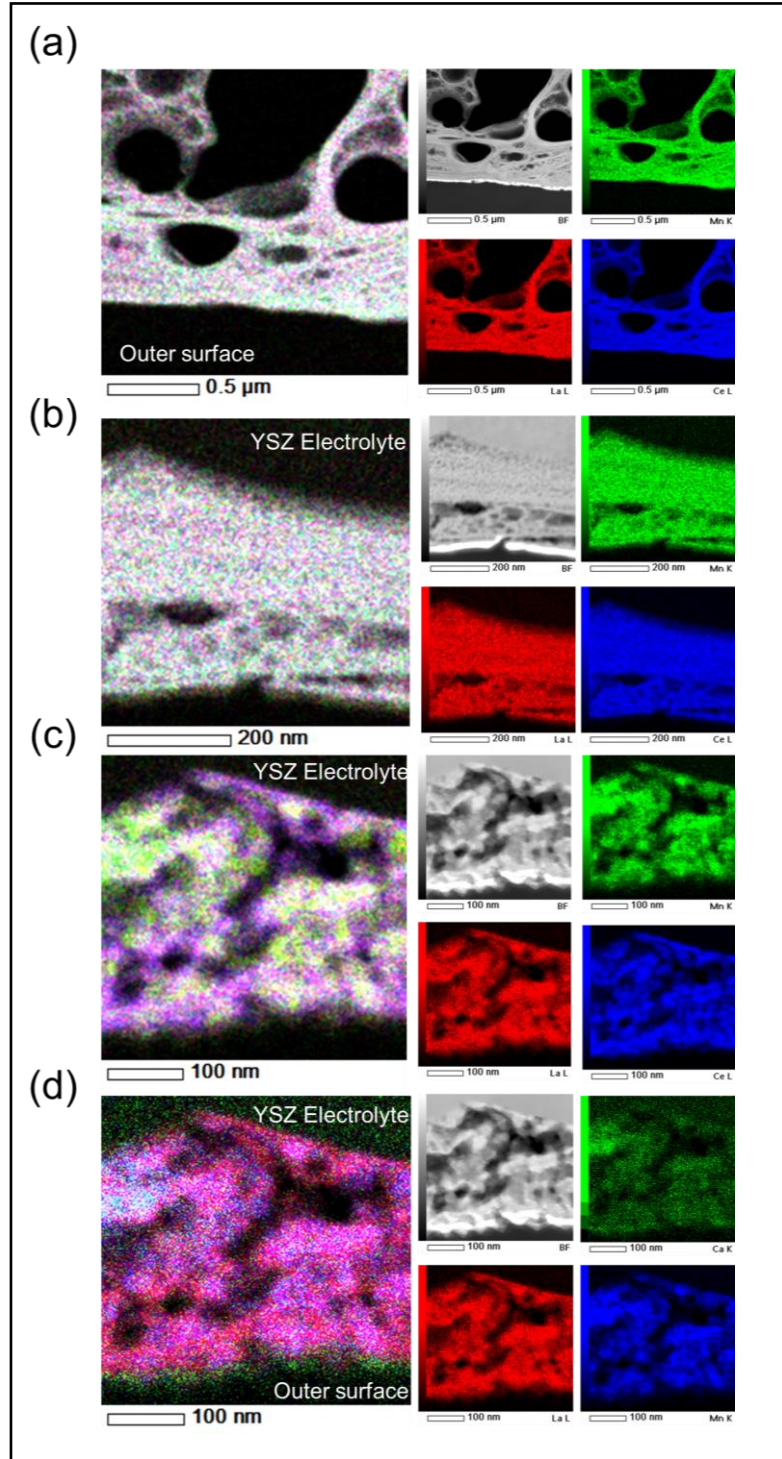
gözeneklerin de mevcut olması oldukça uzun üçlü faz sınırı uzunluğuna işaret etmekte ve düşük sıcaklıklarda yüksek elektrokimyasal performans eldesine müsait nanokompozitlerin başarıyla üretildiğini göstermektedir (Şekil 7.5.c).

LSM fazındaki Sr katkısının yüzeyde birikip birikmediğinin tespiti için LSM-SDC ince filmlerinde gerçekleştirilen La (kırmızı), Sr (yeşil) ve Mn (mavi) haritalaması Şekil 7.5.d’de verilmiştir. 800°C’de ısıtılma işlemi sonucunda Sr’nin kompozit film yüzeyinde yaklaşık 30 nm kalınlığında yoğun bir film olarak biriktiği tespit edilmiştir. Dolayısıyla, SEM görüntülerinde tespit edilen parçacıklar (Şekil 7.5.d) ile meydana gelen bu yüzey filminin ilgisi bulunmamaktadır. Bu filmin yalıtkan SrO fazından meydana gelmekte olması kuvvetle muhtemeldir. Bunun da oksijen adsorpsiyonunu ve indirgenmesini olumsuz etkileyeceği öngörülmektedir.



Şekil 7.5: a) 600, b) 700 ve c) 800°C’de 3 saat ısıtıl işlem görmüş LSM-SDC ince filminin TEM görüntüsü ile birlikte La (kırmızı) Mn (yeşil) ve Ce (mavi) elementlerinin EDS haritalaması , d) son numunede filmin dış yüzeyini içine alan bir bölgede gerçekleştirilmiş La (kırmızı), Mn (mavi) ve Sr (yeşil) elementlerinin EDS haritalaması.

LSM-SDC ince filmine benzer şekilde polimerik çözelti yöntemiyle üretilmiş ve bu sefer perovskit fazında Sr yerine Ca katkı elementi kullanılmış LCM-SDC ince filmlerinin de 600-800°C'de 3'er saat ısıtılma işlemi sonrası STEM-EDS analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 7.6.a, 600°C'de gerçekleştirilen ısıtılma işleminin tüm elementlerin homojene yakın dağılımına sebep olduğunu göstermektedir. Fakat aynı sıcaklıkta ısıtılma işlemi gören LSM-SDC'nin aksine genel olarak hâkim olan beyaz renk ile birlikte bazı bölgelerde pembe rengin biriktiği görülmektedir. Bu La iyonunun hem Mn ile hem Ce ile aynı bölgelerde olduğunu ve SDC'nin katyonlarının kümelenmeye başladığını göstermektedir. Dikkat çekici olan nokta ise perovskit katkısı olarak Sr yerine Ca tercih edilmesinin La'nın CeO₂ fazına gidip gitmeyeceğine etki etmiş olmasıdır. Şekil 7.6.b'de gösterilen, 700°C'de ısıtılma işlemi tabii tutulmuş LCM-SDC'de birbiriyle bağlantılı, çok ufak sarı ve pembe renk parçacıklarının oluşmasıdır. LCM-SDC 800°C'de ısıtılma işlemi gördüğünde ise yer yer pembe kısımlar da içeren mavi bir ağırsız matrisin yaklaşık 100 nm büyüklükteki sarı parçacıkları çevrelemekte olduğu gözlemlenmektedir (Şekil 7.6.c). Bu durumda, Şekil 7.1'deki XRD sonuçları da göz önüne alındığında bir miktar La da içeren SDC fazı kristalleşmiştir. Ayrıca, henüz amorf halde de olsa LCM katyonları 100 nm'lik kümeler meydana getirmeye başlamıştır (Şekil 7.6.c). 800°C'de ısıtılma işlemi görmüş LSM-SDC'de olduğu gibi, yüzeyde bir çökelti oluşumu oluşmadığı bu numunenin La (kırmızı) Ca (yeşil) ve Mn (mavi) elementlerinin EDS haritalarının çıkarılmasıyla anlaşılmaya çalışılmıştır. Bazı Mn kümelenmeleri haricinde La ve Mn'nin birlikte aynı yerlerde bulunduğu, Ca'nın ise LSM'deki Sr'den çok daha az miktarda yüzeyde birikerek oldukça ince ve pek de yoğun olmayan bir Ca – oksit filmi oluşturduğu tespit edilmiştir (Şekil 7.6.d). Bu açıdan LCM-SDC'nin LSM-SDC'ye göre nispeten daha yüksek elektrokimyasal aktivite göstereceği öngörülebilir. Ayrıca SEM görüntülerinde 800°C'de ısıtılma işlemi sonrasında tespit edilen parçacıkların (Şekil 7.3.d ve h) SrO olmadığı, yüzeyde daha az segregasyon gösteren Ca içeren numunede daha büyük ve çok miktarda parçacık gözlemlenmesi ile de desteklenmektedir.

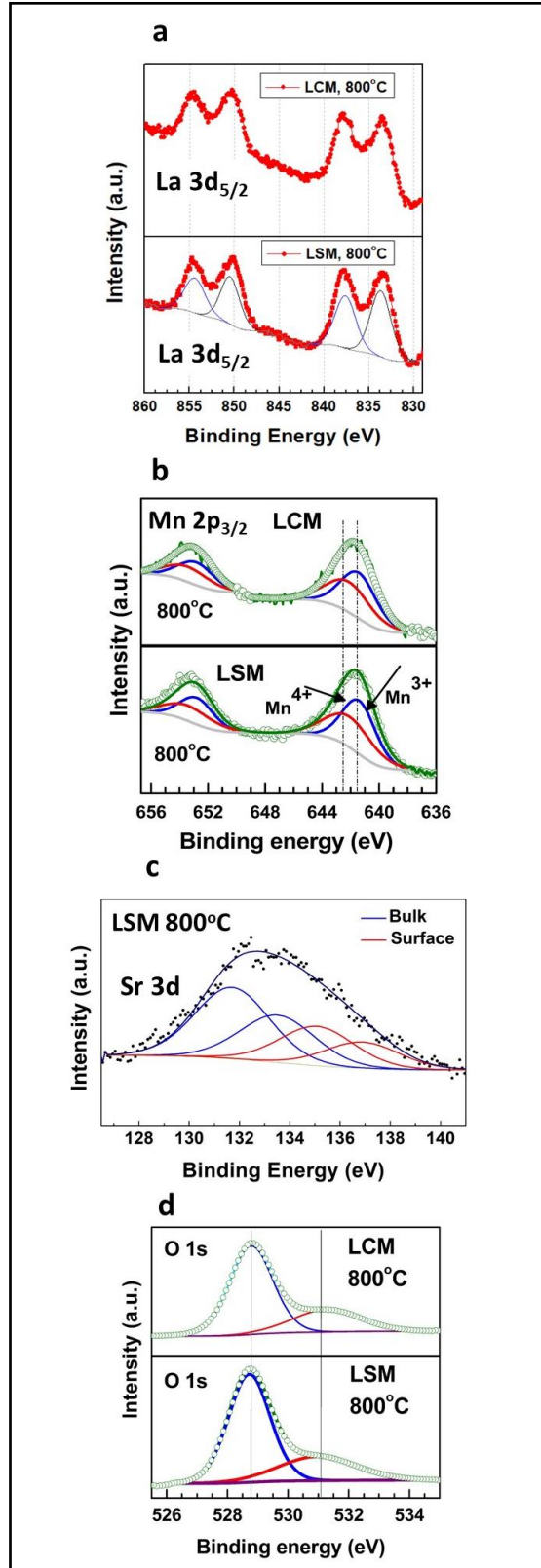


Şekil 7.6: a) 600, b) 700 ve c) 800°C’de 3 saat ısıtıl işlem görmüş LCM-SDC ince filminin TEM görüntüsü ile birlikte La (kırmızı) Mn (yeşil) ve Ce (mavi) elementlerinin EDS haritalaması, d) son numunede filmin dış yüzeyini içine alan bir bölgede gerçekleştirilmiş La (kırmızı), Mn (mavi) ve Ca (yeşil) elementlerinin EDS haritalaması.

7.4. Kimyasal Yüzey Analizi

LSM-SDC ve LCM-SDC ince filmlerinin elektrokimyasal aktiviteleri arasındaki farkın sebeplerinin daha derinlemesine araştırılabilmesi için bu numunelerde XPS analizleri gerçekleştirilmiştir. 800°C’de ısıtılmış LSM-SDC ve LCM-SDC ince filmleri üzerinde gerçekleştirilen XPS ölçümlerinde La, Mn, O, Sr ve Ca piklerine odaklanılmış ve ayrı ayrı benzetimler gerçekleştirilmiştir (Şekil 7.7). Bu benzetimlere göre söz konusu iyonların piklerinin bulundukları bağlanma enerjileri, piklerin karşılık geldiği iyonun durumu ve iyonların durumlarının birbirlerine oranı Tablo 7.1’de verilmiştir. Buna göre Mn^{+3}/Mn^{+4} iyonlarının oranı LSM-SDC ve LCM-SDC’de birbirine yakındır. Bu da yüzeyde benzer miktarda oksijen boşluğu, dolayısıyla oksijenin yüzeye yapışması için uygun nokta olduğu anlamına gelmektedir [30].

XPS analizleri sonucunda tespit edilen oksijen pik çifti, hacimde bulunan oksijen ve yüzeye yapışmış halde bulunan oksijen olarak iki ayrı tip oksijenin varlığına karşılık gelmektedir (Şekil 7.7). Yüzeye yapışmış oksijen KOYH çalışma sıcaklıklarında kolaylıkla yüzeyden kopacak ve yerine oksijen indirgenme reaksiyonunda rol alabilecek oksijen boşlukları oluşturacaktır. Dolayısıyla yüzeye yapışmış oksijen miktarının hacimde bulunan oksijen miktarına oranı elektrokimyasal aktivite açısından önem arz etmektedir. Tablo 7.1’e göre bu iki tip oksijenin miktarlarının birbirine oranı LSM-SDC ve LCM-SDC için aynıdır. Bunun dışında La pik çiftinin birbirlerine oranı ve bağlanma enerjileri de bu iki numunede farklılık göstermemektedir (Tablo 7.1).



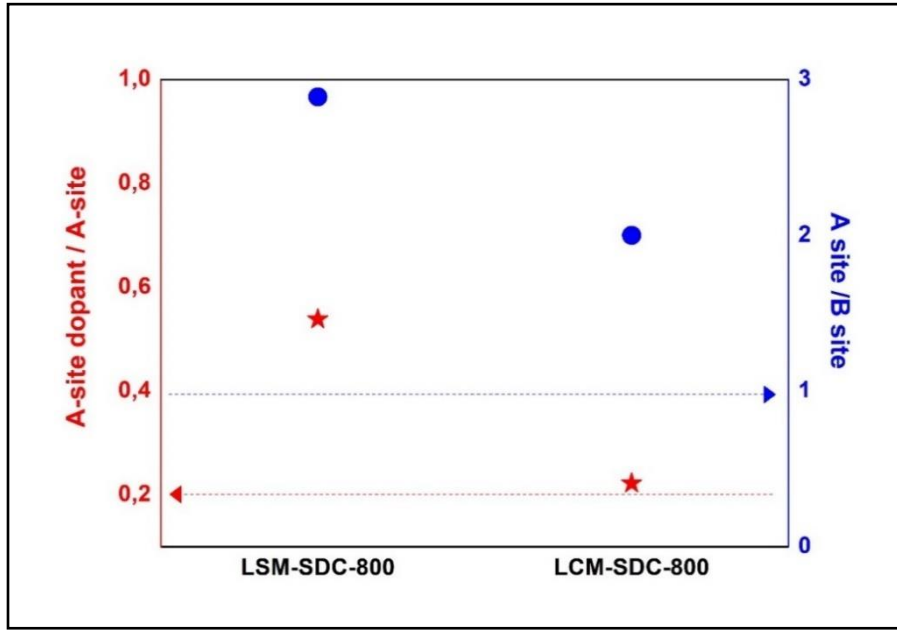
Şekil 7.7: a) La 3d_{5/2}, b) Mn 2p_{3/2}, c) Sr 3d, d) O 1a pikleri ve benzetimleri.

Tablo 7.1: Bazı temel piklerin bağlanma enerjileri.

Örnek	Mn 2p _{3/2} Pikleri	O 1s Pikleri	La 3d _{5/2} Pikleri	Sr 3d Pikleri	Ca 2p _{3/2} Pikleri
LCM-SDC 800°C	641.4 eV Mn III (55%) 642.1 eV Mn IV (45%)	528.8 eV Lattice (72%) 531.2 eV Adsorb (28%)	833.5 eV (56%) 837.6 eV (45%)	---	346.5 eV (100%)
LSM-SDC 800°C	641.3 eV Mn III (55%) 642 eV Mn IV (45%)	528.7 eV Lattice (72%) 531 eV Adsorb (28%)	833.6 eV (55%) 837.6 eV (44%)	132.2 eV (53%) 134.2 eV (47%)	---

Şekil 7.8’de 800°C’de ısıtılma işlemine tabi tutulmuş her iki film için yüzeyde bulunan A konumu dopantı/toplam A konumu atomu ve A konumu atomu/B konumu atomu oranı gösterilmiştir. LSM-SDC ince filmi için A konumu dopantı/toplam A konumu atomu oranı $Sr/(Sr+La)=0,2/(0,2)+(0,8)=0,2$ olmalıdır. Benzer şekilde LCM-SDC ince filmi için de bu oran $Ca/(Ca+La)=0,2/(0,2)+(0,8)=0,2$ ’dir. Bununla beraber toplam A konumu atomu/B konumu atomu oranı 1 olmalıdır. A konumu dopantı/toplam A konumu atomu oranı LSM-SDC’de teorik değerden çok daha yüksek bir değer olan 0,55 iken aynı oran LCM-SDC ince filmleri için teorik değere yakın bir değer olan 0,22 olarak tespit edilmiştir. Bu sonuç, TEM-EDS sonuçları ile de uyumlu olarak LSM-SDC yüzeyinde Sr açısından zengin bir katman bulunduğunu göstermektedir (Şekil 7.5). Yine TEM-EDS sonuçları ile uyumlu olarak Sr yerine Ca kullanıldığında bu şekilde bir yüzey zenginleşmesi görülmemektedir (Şekil 7.6).

Toplam A konumu atomu/B konumu atomu oranı ise LSM-SDC ve LCM-SDC için sırasıyla 2,90 ve 2,0 olarak tespit edilmiştir (Şekil 7.8). Teorik olarak 1 olması gereken bu orandan oldukça büyük değerler elde edilmesi, her iki numune yüzeyinde de A konumu zenginleşmesi meydana geldiğini göstermektedir.



Şekil 7.8: LSM-SDC ve LCM-SDC katotları için A konumu dopantı/toplam A konumu atomu ve toplam A konumu atomu/toplam B konumu atomu oranlarını gösteren grafik.

7.5. Elektrokimyasal Analiz

LSM-SDC ve LCM-SDC katotlarının elektrokimyasal performanslarının araştırılması için Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi temel analiz yöntemi olarak belirlenmiştir. EIS analizlerinde kullanılmak üzere YSZ elektrolitlerin her iki yüzeyine LSM-SDC ve LCM-SDC polimerik çözeltileri döndürerek kaplama yöntemi ile kaplanarak LSM-SDC/YSZ ve LCM-SDC/YSZ simetrik yarı hücreleri üretilmiştir. Üretilen katot/elektrolit/katot düzenindeki yarı hücrelere 600, 700 ve 800°C’de 3 saat ısıtma işlemi uygulanmıştır. Elektrokatalizör ve iyonik iletken fazların polimerik çözeltilerinin karıştırılmasına dayanan yeni üretim yönteminin elektrokimyasal performansa etkisinin net bir şekilde gösterilebilmesi için üretilen LSM-SDC ve LCM-SDC katotlarına ek olarak tek faz LSM ince film katotları YSZ elektrolit üzerine döndürerek kaplama yöntemi kullanılarak üretilmiştir. 800°C’de ısıtma işlemi gören bu 3 tip katottan oluşan yarı hücrelerin (LSM-YSZ, LSM-SDC/YSZ ve LCM-SDC/YSZ) 600°C’de elde edilen EIS sonuçları Şekil 7.9.a’da verilen Nyquist ve Bode diyagramları ile gösterilmiştir. Nyquist diyagramında elektrolit direncinden kaynaklanan ohmik dirençler, katot dirençlerinin kolay karşılaştırılabilmesi için çıkartılmıştır. EIS analizlerinde kullanılan simetrik yarı hücrelerde elektrot olarak

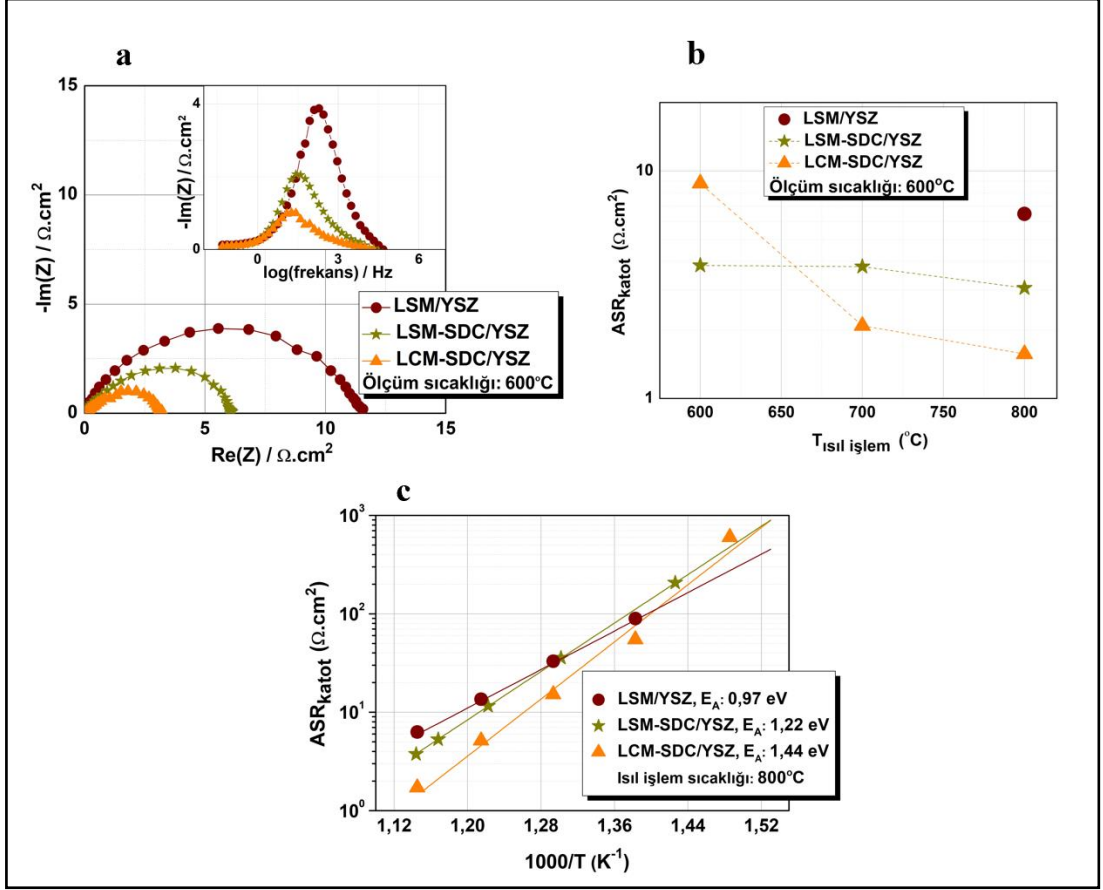
yalnızca katot bulunduğu için elektrot başına düşen polarizasyon direnci (ASR_{katot}), Nyquist diyagramındaki yarım dairenin çapının (ASR) yarısı hesaplanarak bulunur.

600°C’de tek faz LSM katodundan elde edilen ASR değeri 11,5 $\Omega.cm^2$ iken LSM-SDC kompozit katodundan elde edilen ASR değeri aynı sıcaklıkta 6 $\Omega.cm^2$ ’dir. LCM-SDC kompozit katodunun EIS analizlerinde ise bu değerin 2,8 $\Omega.cm^2$ ’ye kadar düştüğü görülmüştür. LSM-SDC kompozit katodundan elde edilen ASR değerinin tek faz LSM katoduna göre daha düşük olması, elektrokatalizör LSM fazına iyonik iletken SDC fazının eklenmesiyle uzayan üçlü faz sınırlarının bir etkisidir.

Perovskit fazında katkı elementi Sr yerine Ca kullanılarak üretilen LCM-SDC katotlarının LSM-SDC katotlarına göre daha iyi performans göstermesinin iki temel sebebi olabilir. Bunlardan ilki Ca’nın LCM ve SDC fazlarının gelişimine olan etkisi ile ilgilidir. LCM-SDC jellerinin XRD analizlerine bakıldığında 800°C’deki ısıtıl işlemin ardından bile elektrokatalizör LCM fazının henüz kristalleşmediği yalnızca SDC fazının kristalleştiği açıkça görülmektedir (Şekil 7.1.e). LSM-SDC jellerinin kırınım desenlerinde ise yine 800°C’de hem LSM hem de SDC fazlarının kristalleştiği görülmektedir (Şekil 7.1.c). Literatürde tek faz elektrokatalizör malzemelerin amorf yapıdayken en yüksek elektrokimyasal performansı gösterdikleri [14], iyonik iletkenliğin ise kristalleşme arttıkça arttığı belirtilmiştir [14]. Dolayısıyla LCM-SDC katotlarının LSM-SDC katotlarına kıyasla daha iyi performans göstermesi, 800°C’de elektrokatalizör fazın amorf ve iyonik iletken SDC fazının tamamen kristalin yapıda olmasından kaynaklanabilir (Şekil 7.1.e).

LCM-SDC katotlarının yüksek performans göstermesinin diğeri bir sebebi de yüzey kompozisyonu ile alakalı olabilir. LSM-SDC ince filmlerinin TEM-EDS görüntülerinde film yüzeyinde Sr birikmesi sonucunda yoğun bir katman oluştuğu görülmüştür. TEM-EDS görüntülerinde net şekilde gözlenen bu katman, LSM yüzeyine oksijen atomunun tutunmasını engelleyerek elektrokimyasal aktiviteyi düşürücü bir etkiye sahiptir. LCM-SDC filmlerinin yüzeyinde de yine aynı şekilde Ca elementinin birikmesi sonucunda bir katman oluşumu gözlenmiştir ancak bu katman LSM-SDC filminin yüzeyindeki katmana kıyasla oldukça az miktardadır. Öte yandan, Sr’nin Ca ile değiştirilmesi, XPS analizlerine göre numunelerdeki Mn^{3+}/Mn^{4+} ve yüzeye yapışmış oksijen/latis oksijeni oranlarını değiştirmemiştir (Tablo 7.1). Bu da yüzeyde benzer miktarda oksijen boşluğu, diğeri bir deyişle, oksijen indirgenme reaksiyonu sırasında oksijenin yağışabileceği benzer sayıda konum bulunduğu anlamına gelmektedir.

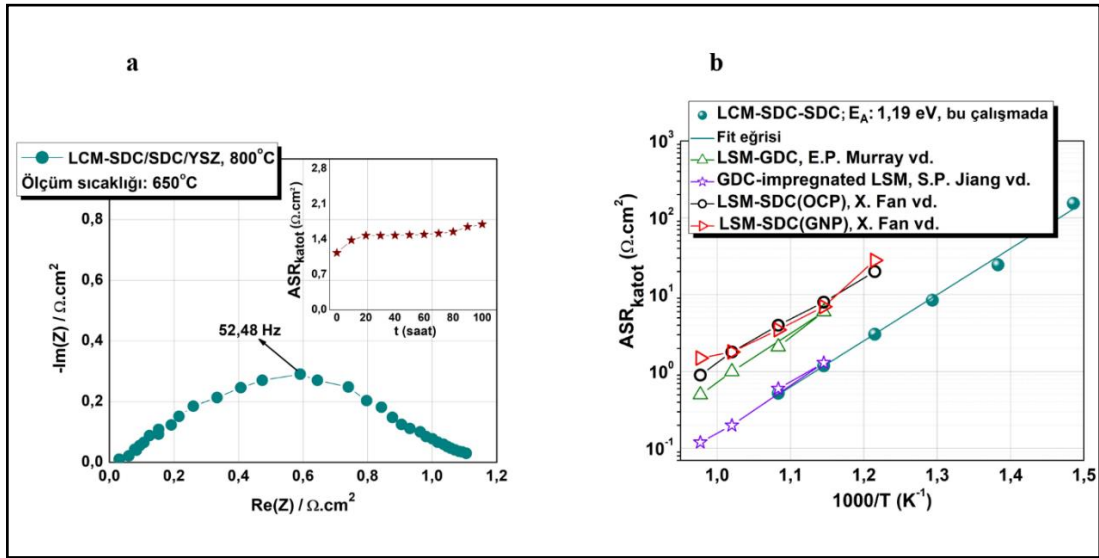
LSM, LSM-SDC ve LCM-SDC katotlarının ısıtım sıcaklıklarının elektrot başına düşen polarizasyon direncine etkisi Şekil 7.9.b’de gösterilmiştir. 600°C ölçüm sıcaklığında LSM-SDC katotlarının ASR değerlerinde artan ısıtım sıcaklığı ile birlikte gözle görülür bir değişim meydana gelmemiştir. LSM-SDC jellerinin kırınım desenlerine bakıldığında ise artan ısıtım sıcaklığı ile beraber fazların kristalleşmeye başladığı ve 800°C’de her iki fazın da kristalin olduğu görülmektedir. Kristalleşmenin elektrokimyasal performans üzerinde fazla etkisinin olmamasının muhtemel sebebi LSM-SDC filmlerinin yüzeyinde biriken ve elektrokatalizör fazı engelleyen SrO fazının gözlemlenmesi olabilir. SrO fazından kaynaklanan ve film yüzeyinde oluşan Sr bakımından zengin katman oksijenin LSM yüzeyine tutunmasını engelleyerek elektrokimyasal aktiviteyi olumsuz yönde etkiler. LCM-SDC katodunun polarizasyon dirençlerindeki değişime bakıldığında ise ısıtım sıcaklığı arttıkça gözle görülür bir düşüş dikkat çekmektedir. LCM-SDC jellerinin kırınım desenlerinden 800°C’de iyonik iletken fazın kristalleştiği bilinmektedir. Özellikle iyonik iletken fazın artan ısıtım sıcaklığı ile beraber kristalleşmesinin artması katot direncindeki bu belirgin düşüşü açıklamaktadır. Öte yandan TEM-EDS görüntülerinde de LCM-SDC filmlerinin yüzeyinde Ca birikmesi sonucunda LSM-SDC filmlerine kıyasla oldukça az miktarda bir katman oluştuğu görülmektedir. LCM-SDC filmlerinde tam olarak bir yüzey filmi oluşmadığı için elektrokatalizör fazın yüzeyi engellenmemiştir ve elektrokimyasal performansı bu nedenle daha yüksektir denilebilir. Üretilen katotların ASR_{katot} değerlerinin sıcaklıkla değişimi Şekil 7.9.c’de verilmiştir. LSM, LSM-SDC ve LCM-SDC katotlarının sahip oldukları aktivasyon enerjileri sırasıyla 0,97, 1,22 ve 1,44 eV’dir.



Şekil 7.9: a) 800°C’de ısıt işlem görmüş simetrik yarı hücrelerin 600°C’de elde edilen Nyquist ve Bode diyagramları, simetrik yarı hücrelerin b) ısıt işlem sıcaklıklarına ve c) çalışma sıcaklıklarına bağlı katot dirençleri.

LCM-SDC katotlarının üretilen diğer katotlara kıyasla daha yüksek performans göstermesinin ardından elde edilen bu performans üzerine bazı optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Daha iyi katot performansının hedeflendiği bu optimizasyon çalışmaları kapsamında LCM-SDC/SDC/YSZ/SDC/LCM-SDC düzeninde yeni simetrik yarı hücreler üretilmiştir. YSZ elektrolitin her iki yüzeyine, katot tabakasından önce, SDC polimerik çözeltisi kullanılarak ince bir SDC ara katman üretilmiştir. Daha sonra SDC ara katmanının üzerine LCM-SDC ince film katodu üretilmiştir. YSZ elektrolit ile LCM-SDC katot arasındaki SDC ara katmanının SDC’nin yüksek iyonik iletkenliği sayesinde elektrolit-katot arasındaki oksijen iyonu transferini kolaylaştıracağı ve elektrokimyasal performansı olumlu yönde etkileyeceği tahmin edilmiştir. Şekil 7.10.a’da LCM-SDC/SDC/YSZ/SDC/LCM-SDC düzenindeki yarı hücrenin 650°C’de elde edilen Nyquist diyagramı ile birlikte $\text{ASR}_{\text{katod}}$ değerinin zamanla değişimi gösterilmiştir. Katot direncinin daha kolay anlaşılabilmesi için Nyquist diyagramından ohmik dirençler çıkartılmıştır. $\text{ASR}_{\text{katod}}$ değeri, LCM-SDC

katodunun SDC ara katmanı üzerine üretilmesi sayesinde, 650°C ölçüm sıcaklığında, 0,55 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 'ye kadar düşürülmüştür. Aynı grafikte verilen $\text{ASR}_{\text{katot}}$ değerinin zamanla değişimine bakıldığında ise üretilen yarı hücrelerin 600°C çalışma sıcaklığına 100 saat maruz kalmalarının ardından katot performansında gözle görülür bir düşüş olmadığı görülmektedir. Öte yandan Şekil 7.10.b'de LCM-SDC/SDC/YSZ/SDC/LCM-SDC yarı hücresinin 400-650°C sıcaklık aralığında sahip olduğu $\text{ASR}_{\text{katot}}$ değerleri literatür ile karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. Bu çalışmada üretilen SDC ara katmanlı LCM-SDC katodunun literatürde tozların beraber sinterlenmesi ile üretilen lantanyum manganez oksit–seryum oksit temelli kompozitlerden elde edilen $\text{ASR}_{\text{katot}}$ değerlerinin [31, 32] yaklaşık onda birini verdiği görülmektedir (Şekil 7.10.b). Yalnızca gadolinyum katkılı seryum oksitin (GDC) gözenekli LSM iskeletlerine infiltrasyonu ile üretilen LSM-GDC katotlarının bu çalışmada elde edilen $\text{ASR}_{\text{katot}}$ değerlerine yakın sonuçlar verdiği görülmüştür [33].



Şekil 7.10: LCM-SDC/SDC/YSZ simetrik yarı hücresinin a) 650°C’de elde edilen Nyquist diyagramı ve b) katot dirençlerinin çalışma sıcaklıklarına bağlı değişiminin literatürle karşılaştırılması.

8. SONUÇ

Bu çalışma kapsamında KOYHların çalışma sıcaklıklarının düşürülmesi ve bu düşük sıcaklıkların beraberinde getirdiği yüksek katot polarizasyon dirençlerinin önüne geçilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla, elektrokatalizör (LSM veya LCM) ve iyonik iletken fazlardan (SDC) oluşan kompozit katotlar, yenilikçi bir yöntem olan polimerik çözelti yöntemi ile üretilmiştir. Düşük ısı işlem sıcaklığı gerektiren ve katyonların moleküler seviyede karışmasına olanak sağlayan bu üretim yöntemi ile istenilen nanokompozit (uzun üçlü faz sınırına sahip) yapılar elde edilmiştir.

Tek faz elektrokatalizör ve iyonik iletken fazlar polimerik çözeltilerinden kolaylıkla kristalleşebilirken, faz karışımları birbirlerinin kristalleşmesini önlemektedir. Ayrıca Sr'nin yerine Ca kullanılması, elektrokatalizör fazının 600-800°C'de ısı işlem sonrasında amorf kalmasını sağlamıştır. TEM-EDS analizleri LSM ve LCM fazlarının katyonlarının 30-80 nm büyüklüğündeki parçacıklar halinde öbekleştiğini, SDC fazının ise nanogözenekli bir ağ morfolojisine sahip olduğunu göstermiştir. TEM-EDS ve XPS analizleri ayrıca her iki numune yüzeyinde de A konumu atomlarının biriktiğini, fakat LSM-SDC numunesinde özellikle Sr birikmesi meydana geldiğini ortaya koymuştur.

Üretilen numunelerin elektrokimyasal aktivitesi simetrik yarı hücrelerin EIS ölçümleri ile tespit edilmiştir. Bu deneyler i) her iki numune için de ısı işlem sıcaklığı arttıkça elektrokimyasal aktivitenin arttığını ve ii) LCM-SDC katotlarının LSM-SDC katotlarına göre daha yüksek elektrokimyasal aktivite gösterdiğini ortaya koymuştur. Sr yerine Ca kullanılmasının elektrokatalizör fazının kristalleşmesini önlemesi ve yüzeyde A konumu katkısının birikmesini önlemesinin LCM-SDC'nin umut verici performansında etkisi olduğu söylenebilir.

Polimerik çözelti yöntemi ile üretilen kompozit ince film katotlar üzerinde gerçekleştirilen optimizasyon çalışmaları 650°C'de $0,55 \Omega \cdot \text{cm}^2$ gibi düşük polarizasyon değerleri elde edilmesine olanak tanımıştır. Bundan sonraki çalışmalar başka malzeme sistemleri üzerinde de polimerik çözelti yöntemi ile nanokompozit katot üretimi üzerine odaklanmalıdır.

KAYNAKLAR

- [1] Nernst W., (1899), “On the electrolytic conduction of solid bodies at high temperatures”, Zeitschrift für Elektrochemie, 6 (2), 41-43.
- [2] Nernst W., (1897), “Verfahren zur erzeugung von elektrischen glülicht”, German Patent, No: 104872.
- [3] Nernst W., (1899), “Material for electric-lamp glowers”, American Patent, No: 685730.
- [4] Tedmon Jr C. S., Spacil H. S. Mitoff S. P, (1969), “Cathode materials and performance in high temperature zirconia electrolyte fuel cells”, Journal of the Electrochemical Society, 116 (9), 1170-1175.
- [5] Lau S. K., Singhal S. C., (1985), “Potential electrode/electrolyte interactions in solid oxide fuel cells”, Corrosion 85, 1-9.
- [6] Juhl M., Primdahl S., Manon C., Mogensen M., (1996), “Performance/structure correlation for composite SOFC cathodes”, Journal of Power Sources, 61, 173-181.
- [7] Spacil H. S., (1970), “Electrical device including nickel-containing stabilized zirconia electrode”, American Patent, No: 3, 558, 360.
- [8] Piao J., Sun K., Zhang N., Xu S., (2008), “A study of process parameters of LSM and LSM–YSZ composite cathode films prepared by screen-printing”, Journal of Power Sources, 175 (1), 288-295.
- [9] Jørgensen M. J., Primdahl S., Bagger C., Mogensen M., (2001), “Effect of sintering temperature on microstructure and performance of LSM–YSZ composite cathodes”, Solid State Ionics, 139 (1-2), 1-11.
- [10] Cronin J. S., Wilson J. R., Barnett S. A., (2011), “Impact of pore microstructure evolution on polarization resistance of Ni-Yttria-stabilized zirconia fuel cell anodes”, Journal of Power Sources, 196 (5), 2640-2643.
- [11] Mitterdorfer A., Gauckler L. J., (1998), “La₂Zr₂O₇ formation and oxygen reduction kinetics of the La_{0.85}Sr_{0.15}Mn_yO₃, O₂(g)|YSZ system”, Solid State Ionics, 111 (3-4), 185-218.
- [12] Levy C., Zhong Y., Morel C., Marlin S., (2009), “Fused LSM: a novel powder limiting the formation of La₂Zr₂O₇ and SrZrO₃ resistive phases at the interface with YSZ in SOFC cathodes”, ECS Transactions, 25 (2), 2815-2823.
- [13] Lee W., Han J. W., Chen Y., Cai Z., Yildiz B., (2013), “Cation size mismatch and charge interactions drive dopant segregation at the surfaces of manganite perovskites”, Journal of the American Chemical Society, 135 (21), 7909-7925.

- [14] Cai Z., Kubicek M., Fleig J., Yildiz B., (2012), “Chemical heterogeneities on $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ thin films-correlations to cathode surface activity and stability”, *Chemistry of Materials*, 24 (6), 1116-1127.
- [15] Druce J., Ishihara T., Kilner J., (2014), “Surface composition of perovskite-type materials studied by Low Energy Ion Scattering (LEIS)”, *Solid State Ionics*, 262, 893-896.
- [16] Druce J., Téllez H., Ishihara T., Kilner J. A., (2015), “Surface segregation in solid oxide electrode materials occurring at intermediate temperatures”, *Electrochemical Society Transactions*, 66 (2), 61-68.
- [17] Simwonis D., Tietz F., Stöver D., (2000), “Nickel coarsening in annealed Ni/8YSZ anode substrates for solid oxide fuel cells”, *Solid State Ionics*, 132 (3-4), 241-251.
- [18] Liu Y. L., Thyden K., Chen M., Hagen A., (2012), “Microstructure degradation of LSM-YSZ cathode in SOFCs operated at various conditions”, *Solid State Ionics*, 206, 97-103.
- [19] Shah M., Barnett S. A., (2008), “Solid oxide fuel cell cathodes by infiltration of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ into Gd-Doped Ceria”, *Solid State Ionics*, 179 (35-36), 2059-2064.
- [20] Wang W., Gross M. D., Vohs J. M., Gorte R. J., (2007), “The stability of LSF-YSZ electrodes prepared by infiltration”, *Journal of the Electrochemical Society*, 154 (5), B439-B445.
- [21] Matsuda M., Hosomi T., Murata K., Fukui T., Miyake M., (2007), “Fabrication of bilayered YSZ/SDC electrolyte film by electrophoretic deposition for reduced-temperature operating anode-supported SOFC”, *Journal of Power Sources*, 165 (1), 102-107.
- [22] Park J. Y., Wachsman E. D., (2006), “Stable and high conductivity ceria/bismuth oxide bilayer electrolytes for lower temperature solid oxide fuel cells”, *Ionics*, 12 (1), 15-20.
- [23] Tsai T., Barnett S. A., (1997), “Effect of LSM-YSZ cathode on thin-electrolyte solid oxide fuel cell performance”, *Solid State Ionics*, 93 (3-4), 207-217.
- [24] De Souza S., Visco S. J., De Jonghe L. C., (1997), “Thin-film solid oxide fuel cell with high performance at low-temperature”, *Solid State Ionics*, 98 (1-2) 57-61.
- [25] Chen C. C., Nasrallah M. M., Anderson H. U., (1993), “Synthesis and characterization of $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{SmO}_{1.5})_{0.2}$ thin films from polymeric precursors”, *Journal of the Electrochemical Society*, 140 (12), 3555-3560.

- [26] Anderson H. U., Nasrallah M. M., Chen C. C., (1996), “Method of coating a substrate with a metal oxide film from an aqueous solution comprising a metal cation and a polymerizable organic solvent”, American Patent, No: 5, 494, 700.
- [27] Bubert H., Jenett H., (2002) “Surface and Thin-Film Analysis” Wiley-VCH.
- [28] Oh D., Gostovic D., Wachsman E. D., (2012), “Mechanism of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ cathode degradation”, *Journal of Materials Research*, 27 (15), 1992-1999.
- [29] Lee W., Yildiz B., (2013), “Factors that influence cation segregation at the surfaces of perovskite oxides”, *ECS Transactions*, 57 (1), 2115-2123.
- [30] Zhi M., Zhou G., Hong Z., Wang J., Gemmen R., Gerdes K., Manivannan A., Ma D., Wu N., (2011), “Single crystalline $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ microcubes as cathode of solid oxide fuel cell”, *Energy & Environmental Science*, 4 (1), 139-144.
- [31] Fan X., You C. Y., Zhu J. L., Chen L., Xia C. R., (2015), “Fabrication of LSM-SDC composite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells”, *Ionics*, 21 (8), 2253-2258.
- [32] Murray E. P., Barnett S. A., (2001), “(La, Sr) MnO_3 –(Ce, Gd) O_{2-x} composite cathodes for solid oxide fuel cells”, *Solid State Ionics*, 143 (3-4), 265-273.
- [33] Jiang S. P., Wang W., (2005), “Fabrication and performance of GDC-impregnated (La, Sr) MnO_3 cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells”, *Journal of the Electrochemical Society*, 152 (7), A1398-A1408.

ÖZGEÇMİŞ

Emine Aycan EKŞİOĞLU 1993 yılında İstanbul'da doğdu. 2011 yılında başladığı Gebze Teknik Üniversitesi Temel Bilimler Fakültesi Fizik Bölümünü 2016 yılında başarıyla tamamlayarak aynı yıl yüksek lisans eğitimine Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Ana Bilim Dalında başladı. 2018-2019 yılı arasında ise 217M649 numaralı TÜBİTAK projesinde araştırmacı olarak çalışmıştır.

EKLER

EK A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar ve Bildiriler

Eksioglu E.A., Ozdemir O., Ow-yang C.W., Sezen M., Arslan L.C., Buyukaksoy A., ‘Crystallization, Microstructure and Electrochemical Performance of $\text{La}_{0.8}\text{A}_{0.2}\text{MnO}_3(\text{A: Sr, Ca})\text{-Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ Thin Film Cathodes for Solid Oxide Fuel Cells’, Sözlü Sunum, XVI European Ceramic Society Conference (ECerS 2019), 16-20 Haziran 2019, Torino/İtalya.

Eksioglu E.A., Ow-yang C.W., Sezen M., Buyukaksoy A., ‘Development of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3\text{-Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ Nanocomposite Cathodes for Solid Oxide Fuel Cells’, Sözlü Sunum, IV. Uluslararası Cam, Seramik, Emaye, Sır ve Boya Kongresi (SERES 2018), 10-12 Ekim 2018, Eskişehir/Türkiye.

Eksioglu E.A., Buyukaksoy A., Ow-yang C.W., Sezen M., ‘Katı Oksit Yakıt Hücreleri için $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3\text{-Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ Nanokompozit Katotların Geliştirilmesi ve Elektrokimyasal Performansı’, Sözlü Sunum, Gebze Teknik Üniversitesi Lisansüstü Araştırmalar Sempozyumu ve Tanıtım Günleri, 14-16 Mayıs 2018, Kocaeli/Türkiye.

Eksioglu E.A., Sezen M., Ow-yang C.W., Buyukaksoy A., ‘Katı Oksit Yakıt Hücreleri İçin $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3\text{-Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ Nanokompozit Katotların Geliştirilmesi’, Poster Bildirisi, Gebze Teknik Üniversitesi Elektroselamik Çalıştay (Elektroselamik TR), 2-3 Kasım 2017, Kocaeli/Türkiye.