



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



YÜKSEK LİSANS TEZİ

**YÜKSEK YOĞUNLUĞA SAHİP SERYUM OKSİT BAZLI
ELEKTROLİTLERİN HAZIRLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU**

Özgün SERİN

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

Danışman

Yard.Doç.Dr.Aliye ARABACI

Şubat, 2016

İSTANBUL

Bu çalışma 22/02/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Metalurji ve Malzeme Mühendisliği programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi:



Yard.Doç.Dr. Aliye ARABACI (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



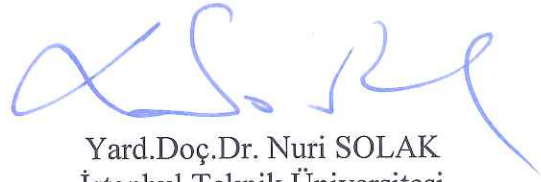
Prof.Dr. İbrahim YUSUFOĞLU
İstanbul Üniversite
Mühendislik Fakültesi



Prof.Dr. Şerafettin EROĞLU
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Doç.Dr. M.A.Faruk ÖKSÜZÖMER
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Yard.Doç.Dr. Nuri SOLAK
İstanbul Teknik Üniversitesi
Kimya Metalurji Fakültesi



Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 42193 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Lisans eğitimimi gerçekleştirdiğim İstanbul Üniversitesi'ne, yüksek lisans eğitimim ile geri dönüp bu eğitimimi tamamlamanın mutluluğu içerisindeyim.

Bu eğitimim sırasında bana bir anne şevkâti sunan, bilgileriyle bana yol gösteren değerli hocam Yard.Doç.Dr. Aliye ARABACI'ya teşekkürlerimi içtenlikle sunarım.

Değerli hocalarımdan Doç.Dr. M.A.Faruk ÖKSÜZÖMER'e, Doç.Dr. Selva ÇAVUŞ'a, Prof.Dr. Tülay BAL DEMİRCİ'ye, Araş.Gör. Azade YELTEN'e, Araş.Gör. Vedat SARIBOĞA'ya, Araş.Gör. Hasan ÖZDEMİR'e sağladıkları her türlü yardımlardan dolayı teşekkür ederim.

Destekleriyle hep yanımda olan arkadaşlarım Mehtap DER'e, Öznur YOLAÇAN'a ve beni seven, bana destek olan diğer tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Hayatta her zaman bana en doğru yolu gösteren, benim bu günlere gelmemi sağlayan aileme her zaman oldukları gibi yüksek lisans eğitimimde de yanımda olup maddi manevi her türlü desteklerinden dolayı saygılarımı ve sevgilerimi sunar, onlara çok teşekkür ederim.

Tezimin gerçekleşmesinde 114M238 nolu Proje ile maddi destek sağlayan TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Şubat, 2016

Özgün SERİN

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

| | |
|---|-----------|
| ÖNSÖZ..... | i |
| İÇİNDEKİLER | ii |
| ŞEKİL LİSTESİ..... | v |
| TABLO LİSTESİ | x |
| SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ | xii |
| ÖZET..... | xiv |
| SUMMARY | xvi |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. GENEL BİLGİLER..... | 3 |
| 2.1. YAKIT HÜCRELERİ | 3 |
| 2.1.1. Yakıt Hücrelerinin Sınıflandırılması..... | 5 |
| 2.2. KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİ | 9 |
| 2.2.1. Katı Oksit Yakıt Hücresi Bileşenleri | 11 |
| 2.2.1.1. Katot..... | 12 |
| 2.2.1.2. Anot | 12 |
| 2.2.1.3. Elektrolit..... | 13 |
| 2.2.1.4. Akımtoplar..... | 15 |
| 2.2.2. Katı Oksit Yakıt Hücresi Elektrolitleri | 15 |
| 2.2.2.1. ZrO_2 Esaslı Sistemler | 15 |
| 2.2.2.2. Bi_2O_3 Esaslı Sistemler | 16 |
| 2.2.2.3. $LaGaO_3$ ve $LaAlO_3$ Sistemleri | 17 |
| 2.2.2.4. CeO_2 Esaslı Sistemler..... | 18 |
| 2.2.3. Katı Oksit Yakıt Hücresi Elektrolitlerini Hazırlama Yöntemleri | 21 |
| 2.2.4. Katı Oksit Yakıt Hücresi Termodinamiği..... | 23 |
| 2.2.5. Aktivasyon Enerjisi..... | 25 |
| 2.3. İYONİK İLETKENLİK..... | 29 |
| 2.4. LİTERATÜR BİLGİSİ..... | 34 |
| 3. MALZEME VE YÖNTEM..... | 37 |
| 3.1. ELEKTROLİT TOZLARININ SENTEZİNDE KULLANILAN MALZEMELER | 37 |

| | |
|---|-----------|
| 3.2. ELEKTROLİT TOZLARININ SENTEZLENMESİNDE KULLANILAN YÖNTEMLER..... | 39 |
| 3.2.1.Pechini Yöntemi..... | 40 |
| 3.2.2. Selüloz Yakma Yöntemi | 47 |
| 3.3. KULLANILAN ANALİZ YÖNTEMLERİ | 50 |
| 3.3.1. Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz (TG-DTA)..... | 50 |
| 3.3.2. X-Işınımı Kırınım (XRD) Analizi | 50 |
| 3.3.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi | 51 |
| 3.3.4. Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) Analizi..... | 52 |
| 3.3.5. Yoğunluk Ölçümü..... | 53 |
| 3.3.6. Empedans Spektroskopisi Yöntemi (EIS) ile İletkenlik Ölçümleri..... | 54 |
| 4. BULGULAR | 56 |
| 4.1.TG/DTA ANALİZİ SONUÇLARI..... | 56 |
| 4.2. X-IŞINIMI KIRINIM (XRD) ANALİZİ SONUÇLARI..... | 58 |
| 4.2.1. Pechini Yöntemi ile sentezlenen SDC400, SDC700, SDC1000 Numunelerine Ait XRD Sonuçları | 58 |
| 4.2.2.Pechini Yöntemi ve Selüloz Yöntemi ile sentezlenen SDC Numunelerine Ait XRD Sonuçları | 59 |
| 4.2.3. $Ce_{0.8-x}Sm_{0.2}Nd_xO_{1.9-x/2}$ Serisine Ait XRD Sonuçları..... | 61 |
| 4.2.4. $Ce_{0.8-x}Sm_{0.2}Gd_xO_{1.9-x/2}$ Serisine Ait XRD Sonuçları..... | 63 |
| 4.2.5. $Ce_{0.9-x}Sm_xGd_{0.1}O_{1.95-x/2}$ Serisine Ait XRD Sonuçları | 65 |
| 4.3. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOP (SEM) ANALİZ SONUÇLARI..... | 67 |
| 4.3.1. Pechini Yöntemi ile sentezlenen SDC400, SDC700, SDC1000 Numunelerine Ait SEM Sonuçları | 67 |
| 4.3.2.Pechini Yöntemi ve Selüloz Yöntemi ile sentezlenen SDC Numunelerine Ait SEM Sonuçları | 69 |
| 4.3.3. $Ce_{0.8-x}Sm_{0.2}Nd_xO_{1.9-x/2}$ Serisine Ait SEM Sonuçları | 71 |
| 4.3.4. $Ce_{0.8-x}Sm_{0.2}Gd_xO_{1.9-x/2}$ Serisine Ait SEM Sonuçları | 73 |
| 4.3.5. $Ce_{0.9-x}Sm_xGd_{0.1}O_{1.95-x/2}$ Serisine Ait SEM Sonuçları..... | 74 |
| 4.4. FOURİER DÖNÜŞÜM KIZILÖTESİ SPEKTROSKOPİSİ (FT-IR) ANALİZİ SONUÇLARI..... | 77 |
| 4.5. YOĞUNLUK ÖLÇÜM SONUÇLARI | 81 |
| 4.6. EMPEDANS SPEKTROSKOPİSİ YÖNTEMİ (EIS) İLE İYONİK İLETKENLİK ÖLÇÜM SONUÇLARI..... | 82 |
| 4.6.1. Pechini Yöntemi ile sentezlenen SDC400, SDC700, SDC1000 Numunelerine Ait Sonuçlar..... | 83 |

| | |
|--|------------|
| 4.6.2. Pechini Yöntemi ve Selüloz Yöntemi ile sentezlenen SDC Numunelerine Ait Sonuçlar..... | 88 |
| 4.6.3. $Ce_{0.8-x}Sm_{0.2}Nd_xO_{1.9-x/2}$ Serisine Ait Sonuçlar | 92 |
| 4.6.4. $Ce_{0.8-x}Sm_{0.2}Gd_xO_{1.9-x/2}$ Serisine Ait Sonuçlar | 101 |
| 4.6.5. $Ce_{0.9-x}Sm_xGd_{0.1}O_{1.95-x/2}$ Serisine Ait Sonuçlar..... | 107 |
| 5. TARTIŞMA VE SONUÇ..... | 114 |
| KAYNAKLAR | 123 |
| ÖZGEÇMİŞ..... | 131 |



ŞEKİL LİSTESİ

| | |
|---|----|
| Şekil 2.1: Yakıt pilini oluşturan hücrelerden bir tanesi [3]. | 4 |
| Şekil 2.2: Bir yakıt pili yığını ve bi-polar plakalarının detaylı görünümü [2]. | 5 |
| Şekil 2.3: Yakıt hücresi çeşitleri [4]. | 6 |
| Şekil 2.4: Katı oksit yakıt hücresi çalışma prensibi [2]. | 10 |
| Şekil 2.5: Bazı elektrolit malzemelerinin iyonik iletkenliklerinin sıcaklık ile değişimi [25]. | 14 |
| Şekil 2.6: ZrO ₂ tabanlı elektrolitlerde eklenen katkıların iyonik yarıçapının iyonik iletkenliğe ve aktivasyon enerjisine etkileri [30]. | 16 |
| Şekil 2.7: Fluorit oksitlerin elektriksel iletkenlikleri [32]. | 17 |
| Şekil 2.8: CeO ₂ yapısına M ₂ O ₃ ilavesi ile oksijen boşluğu oluşumu şematik gösterimi [10]. | 19 |
| Şekil 2.9: CeO ₂ esaslı elektrolitlerde eklenen katkıların iyonik yarıçaplarının iyonik iletkenlik üzerine etkileri [30, 48]. | 20 |
| Şekil 2.10: (a) Saf seryanın kristal yapısı (b) Ce ₄ O ₈ kompozisyonu fluorit birim hücre ve hücrenin 1/8' i Ce _{0,5} O kompozisyonu [32, 49, 50]. | 20 |
| Şekil 2.11: Kristal kafes kusur tipleri ve yük taşıyıcısının hareketi [56]. | 29 |
| Şekil 2.12: Oksijen boşluğu oluşumu. | 31 |
| Şekil 2.13: NaCl kristalinin kafes yapısı. | 32 |
| Şekil 2.14: Na katyonu iletimi. | 33 |
| Şekil 3.1: Tek Eksenli Hidrolik Pres cihazı. | 39 |
| Şekil 3.2: Sinter Fırını. | 40 |
| Şekil 3.3: Pechini Yöntemi ile hazırlanan katkılı seryum oksit malzemesinin sentezleme aşamalarındaki çözelti görüntüleri a) Başlangıç b) 2 saat sonra c) 2.5 saat sonra. | 41 |
| Şekil 3.4: Pechini Yöntemi ile Nd, Sm, Gd katkılı seryum oksit'in jel formunun 110°C'de etüvdeki görüntüleri a) 2 saat sonra, b) 24 saat sonra. | 42 |
| Şekil 3.5: 220°C'de 2 saat termal işlem sonrası, kül oluşumu. | 43 |
| Şekil 3.6: Pechini yöntemi ile üretilen 5 farklı numunenin sinter öncesi ve sonrası görüntüleri. | 44 |
| Şekil 3.7: Pechini Yöntemi akış şeması. | 45 |
| Şekil 3.8: Pechini Yöntemi için önerilen mekanizma. | 46 |

| | |
|---|----|
| Şekil 3.9: Emdirme yapılmamış selüloz filtre kağıdının SEM görüntüsü. | 47 |
| Şekil 3.10: SDC-Selüloz tozlarının, 500°C’de 4 saat kalsinasyon sonrası SEM fotoğrafı. | 47 |
| Şekil 3.11: Selüloz Yakma Yöntemi akış şeması. | 49 |
| Şekil 3.12: Taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazı. | 52 |
| Şekil 3.13: Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) cihazı. | 53 |
| Şekil 3.14: İdealleştirilmiş empedans spektrumları [75]. | 54 |
| Şekil 3.15: İyonik iletkenlik ölçümünün yapıldığı empedans cihazı ve fırını. | 55 |
| Şekil 4.1: Pechini yöntemi ile hazırlanan $Ce_{0.80}Sm_{0.20}O_{1.90}$ ’nin TG/DTA analizi..... | 57 |
| Şekil 4.2: Pechini Metodu ile sentezlenen SDC ($Ce_{0.80}Sm_{0.20}O_{1.90}$) numunelerine ait a-400°C 2 saat, b-700°C 2 saat, c-1000°C 2 saat kalsinasyon sonrası XRD diyagramı. | 58 |
| Şekil 4.3: Pechini Metodu ile sentezlenen SDC ($Ce_{0.80}Sm_{0.20}O_{1.90}$) numunelerine ait 1400 °C 6 saat sinter sonrası XRD diyagramı. | 58 |
| Şekil 4.4: Pechini Metodu (PM) ve Selüloz Yakma Metodu (CTM) ile sentezlenen SDC numunelerine ait 500°C 4 saat kalsinasyon sonrası XRD grafiği..... | 59 |
| Şekil 4.5: Pechini Metodu (PM) ve Selüloz Yakma Metodu (CTM) ile sentezlenen SDC numunelerine ait 1400°C 6 saat sinter sonrası XRD grafiği..... | 60 |
| Şekil 4.6: Pechini Metodu ile sentezlenen a-SDC, b-SNDC5,c-SNDC10, d-SNDC15, e-SNDC20 numunelerine ait 600°C 3 saat kalsinasyon sonrası XRD grafiği;..... | 61 |
| Şekil 4.7: 1400°C’de 6 saat sinter sonrası; a-SDC, b-SNDC5, c-SNDC10, d-SNDC15, e-SNDC20 numunelerine ait XRD grafiği..... | 61 |
| Şekil 4.8: 1400°C’de 6 saat sinter sonrası SDC, SNDC5, SNDC10, SNDC15, SNDC20 numunelerinin katkı miktarı-kafes parametresi grafiği..... | 63 |
| Şekil 4.9: Pechini Metodu ile sentezlenen $Ce_{0.75}Sm_{0.20}Gd_{0.05}O_{1.875}$ (SGDC5), $Ce_{0.65}Sm_{0.20}Gd_{0.15}O_{1.825}$ (SGDC15), $Ce_{0.60}Sm_{0.20}Gd_{0.20}O_{1.80}$ (SGDC20) numunelerine ait 600°C’de 4 saat kalsinasyon sonrası XRD grafiği. | 63 |
| Şekil 4.10: Pechini Metodu ile sentezlenen $Ce_{0.75}Sm_{0.20}Gd_{0.05}O_{1.875}$ (SGDC5), $Ce_{0.65}Sm_{0.20}Gd_{0.15}O_{1.825}$ (SGDC15), $Ce_{0.60}Sm_{0.20}Gd_{0.20}O_{1.80}$ (SGDC20) numunelerine ait 1400°C’de 6 saat sinter sonrası XRD grafiği..... | 64 |
| Şekil 4.11: Pechini Metodu ile sentezlenen $Ce_{0.90}Gd_{0.10}O_{1.95}$ (GDC), $Ce_{0.85}Gd_{0.10}Sm_{0.05}O_{1.925}$ (GSDC5), $Ce_{0.75}Gd_{0.10}Sm_{0.15}O_{1.875}$ (GSDC15) numunelerine ait 600°C’de 4 saat kalsinasyon sonrası XRD grafiği. | 65 |
| Şekil 4.12: Pechini Metodu ile sentezlenen $Ce_{0.90}Gd_{0.10}O_{1.95}$ (GDC), $Ce_{0.85}Gd_{0.10}Sm_{0.05}O_{1.925}$ (GSDC5), $Ce_{0.75}Gd_{0.10}Sm_{0.15}O_{1.875}$ (GSDC15) numunelerine ait 1400°C’de 6 saat sinter sonrası XRD grafiği. | 66 |

| | |
|--|----|
| Şekil 4.13: Pechini Metodu ile sentezlenen SDC400, SDC700, SDC1000 numunelerine ait sinter sonrası pelet yüzeyinden SEM görüntüleri (x30000). | 67 |
| Şekil 4.14: Pechini Metodu ile sentezlenen SDC400, SDC700, SDC1000 numunelerine ait sinter sonrası pelet kırık yüzeyinden SEM görüntüleri (x20000). | 68 |
| Şekil 4.15: 500°C 4 saat kalsinasyon sonrası, a-Ce _{0.80} Sm _{0.20} O _{1.90} Pechini (x1000), b-Ce _{0.80} Sm _{0.20} O _{1.90} Pechini (x5000), c-Ce _{0.80} Sm _{0.20} O _{1.90} Selüloz (x1000) ve d-Ce _{0.80} Sm _{0.20} O _{1.90} Selüloz (x5000) toz numunelerine ait SEM görüntüleri. | 69 |
| Şekil 4.16: 1400°C 6 saat sinter sonrası pelet yüzeyinden a-Ce _{0.80} Sm _{0.20} O _{1.90} Pechini (x30000), b- Ce _{0.80} Sm _{0.20} O _{1.90} Selüloz (x30000) numunelerine ait SEM görüntüleri. | 69 |
| Şekil 4.17: Pechini Metodu ile sentezlenen SDC ,SNDC5, SNDC10, SNDC15, SNDC20 numunelerine ait 1400°C’de 6 saat sinter sonrası pelet yüzeyinden SEM görüntüleri. (x30000)..... | 71 |
| Şekil 4.18: Pechini Metodu ile sentezlenen SGDC5, SGDC15, SGDC20 numunelerine ait 1400°C 6 saat sinter sonrası pelet yüzeyinden SEM görüntüleri (x30000). | 73 |
| Şekil 4.19: Pechini Metodu ile sentezlenen 600°C’de 4 saat kalsinasyon sonrası GDC toz numunesinin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri. | 74 |
| Şekil 4.20: Pechini Metodu ile sentezlenen GDC, GSDC5, GSDC15 numunelerine ait 1400°C’de 6 saat sinter sonrası pelet yüzeyinden SEM görüntüleri (x30000) | 75 |
| Şekil 4.21: Saf seryum oksit yapısı. | 76 |
| Şekil 4.22: Pechini Metodu ile sentezlenen SDC numunelerinin 110°C’de 24 saat kurutulmuş jelinin, 500°C ve 600°C’de 4 saat kalsinasyon ve 1400°C’de 6 saat sinter işlemi uygulanmış tozlarının FT-IR grafikleri..... | 77 |
| Şekil 4.23: 500°C’de 4 saat kalsinasyon sonrası a-Selüloz, b-Pechini Yöntemi ile sentezlenen SDC numunelerine ait FT-IR grafiği. | 79 |
| Şekil 4.24: Sinter sonrası SDC-CTM (Selüloz) ve SDC-PM (Pechini) numunelerine ait FT-IR grafiği..... | 79 |
| Şekil 4.25: Pechini Metodu ile sentezlenen SDC (Ce _{0.80} Sm _{0.20} O _{1.90}) a-SDC400, b-SDC700, c-SDC1000 numunelerine ait kalsinasyon sonrası FT-IR grafiği..... | 80 |
| Şekil 4.26: Pechini Metodu ile sentezlenen a-SDC400, b-SDC700, c-SDC1000 numunelerine ait sinter sonrası FT-IR grafiği..... | 80 |
| Şekil 4.27: SDC400 numunesinin 800°C’ deki empedans spektrumu. | 83 |
| Şekil 4.28: SDC700 numunesinin 300°C’ deki empedans spektrumu. | 84 |
| Şekil 4.29: SDC700 numunesinin 500°C’ deki empedans spektrumu. | 84 |
| Şekil 4.30: SDC700 numunesinin 800°C’ deki empedans spektrumu. | 85 |
| Şekil 4.31: SDC1000 numunesinin 300°C’ deki empedans spektrumu. | 85 |

| | |
|--|-----|
| Şekil 4.32: SDC1000 numunesinin 500°C' deki empedans spektrumu. | 86 |
| Şekil 4.33: SDC1000 numunesinin 800°C' deki empedans spektrumu. | 86 |
| Şekil 4.34: SDC700 ve SDC1000 numunelerine ait Arrhenius grafiği. | 87 |
| Şekil 4.35: SDC-Pechini numunesinin 300°C' deki empedans spektrumu. | 88 |
| Şekil 4.36: SDC-Pechini numunesinin 500°C' deki empedans spektrumu. | 89 |
| Şekil 4.37: SDC-Pechini numunesinin 750°C' deki empedans spektrumu. | 89 |
| Şekil 4.38: SDC-Selüloz numunesinin 300°C' deki empedans spektrumu. | 90 |
| Şekil 4.39: SDC-Selüloz numunesinin 500°C' deki empedans spektrumu. | 90 |
| Şekil 4.40: SDC-Selüloz numunesinin 750°C' deki empedans spektrumu. | 91 |
| Şekil 4.41: SDC-Pechini ve SDC-Selüloz numunelerine ait Arrhenius grafiği. | 91 |
| Şekil 4.42: SDC numunesinin 300°C' deki empedans spektrumu. | 92 |
| Şekil 4.43: SDC numunesinin 500°C' deki empedans spektrumu. | 93 |
| Şekil 4.44: SDC numunesinin 800°C' deki empedans spektrumu. | 93 |
| Şekil 4.45: SNDC5 numunesinin 300°C' deki empedans spektrumu. | 94 |
| Şekil 4.46: SNDC5 numunesinin 500°C' deki empedans spektrumu. | 94 |
| Şekil 4.47: SNDC5 numunesinin 800°C' deki empedans spektrumu. | 95 |
| Şekil 4.48: SNDC10 numunesinin 300°C' deki empedans spektrumu. | 95 |
| Şekil 4.49: SNDC10 numunesinin 500°C' deki empedans spektrumu. | 96 |
| Şekil 4.50: SNDC10 numunesinin 800°C' deki empedans spektrumu. | 96 |
| Şekil 4.51: SNDC15 numunesinin 300°C' deki empedans spektrumu. | 97 |
| Şekil 4.52: SNDC15 numunesinin 500°C' deki empedans spektrumu. | 97 |
| Şekil 4.53: SNDC15 numunesinin 800°C' deki empedans spektrumu. | 98 |
| Şekil 4.54: SNDC20 numunesinin 300°C' deki empedans spektrumu. | 98 |
| Şekil 4.55: SNDC20 numunesinin 500°C' deki empedans spektrumu. | 99 |
| Şekil 4.56: SNDC20 numunesinin 800°C' deki empedans spektrumu. | 99 |
| Şekil 4.57: 1400°C'de 6 saat sinterlenmiş SDC, SNDC5, SNDC10, SNDC15, SNDC20 numunelerine ait % Katkı Miktarı-İletkenlik eğrisi. | 100 |
| Şekil 4.58: SDC, SNDC5, SNDC10, SNDC15, SNDC20 numunelerine ait Arrhenius grafiği. | 100 |

| | |
|--|-----|
| Şekil 4.59: SGDC5 numunesinin 300°C' deki empedans spektrumu. | 101 |
| Şekil 4.60: SGDC5 numunesinin 500°C' deki empedans spektrumu. | 102 |
| Şekil 4.61: SGDC5 numunesinin 800°C' deki empedans spektrumu. | 102 |
| Şekil 4.62: SGDC15 numunesinin 300°C' deki empedans spektrumu. | 103 |
| Şekil 4.63: SGDC15 numunesinin 500°C' deki empedans spektrumu. | 103 |
| Şekil 4.64: SGDC15 numunesinin 800°C' deki empedans spektrumu. | 104 |
| Şekil 4.65: SGDC20 numunesinin 300°C' deki empedans spektrumu. | 104 |
| Şekil 4.66: SGDC20 numunesinin 500°C' deki empedans spektrumu. | 105 |
| Şekil 4.67: SGDC20 numunesinin 800°C' deki empedans spektrumu. | 105 |
| Şekil 4.68: Pechini Metodu SGDC5, SGDC15, SGDC20 (600°C 4 saat kalsinasyon, 1400°C 6 saat sinter) numunelerine ait Arrhenius grafiği. | 106 |
| Şekil 4.69: GDC numunesinin 300°C' deki empedans spektrumu..... | 107 |
| Şekil 4.70: GDC numunesinin 500°C' deki empedans spektrumu..... | 108 |
| Şekil 4.71: GDC numunesinin 800°C' deki empedans spektrumu..... | 108 |
| Şekil 4.72: GSDC5 numunesinin 300°C' deki empedans spektrumu. | 109 |
| Şekil 4.73: GSDC5 numunesinin 500°C' deki empedans spektrumu. | 109 |
| Şekil 4.74: GSDC5 numunesinin 800°C' deki empedans spektrumu. | 110 |
| Şekil 4.75: GSDC15 numunesinin 300°C' deki empedans spektrumu. | 110 |
| Şekil 4.76: GSDC15 numunesinin 500°C' deki empedans spektrumu. | 111 |
| Şekil 4.77: GSDC15 numunesinin 800°C' deki empedans spektrumu. | 111 |
| Şekil 4.78: Pechini Metodu GDC, GSDC5, GSDC15 numunelerine ait Arrhenius grafiği. | 112 |

TABLO LİSTESİ

| | |
|---|----|
| Tablo 2.1: İletkenliklerin sınıflandırılması. | 34 |
| Tablo 2.2: Gd-Nd katkılı seryum oksit elektrolitlere ait literatür tablosu. | 34 |
| Tablo 2.2: Gd-Sm katkılı seryum oksit elektrolitlere ait literatür tablosu. | 35 |
| Tablo 2.4: Sm-Nd katkılı seryum oksit elektrolitlere ait literatür tablosu. | 36 |
| Tablo 3.1: Deneylerde Kullanılan Malzemeler. | 37 |
| Tablo 3.2: Sentezlenen tozların formüllerine ait yapılan kısaltmalar. | 38 |
| Tablo 4.1: SDC400, SDC700, SDC1000 numunelerine ait kristal boyutu ve kafes parametresi değerleri. | 59 |
| Tablo 4.2: SDC-Pechini ve SDC-Selüloz numunelerine ait kristal boyutu ve kafes parametresi değerleri. | 60 |
| Tablo 4.3: SDC, SNDC5, SNDC10, SNDC15, SNDC20 numunelerine ait kristal boyutu ve kafes parametresi değerleri. | 62 |
| Tablo 4.4: GDC, GSDC5, GSDC15 numunelerine ait kristal boyutu ve kafes parametresi değerleri. | 65 |
| Tablo 4.5: GDC, GSDC5, GSDC15 numunelerine ait kristal boyutu ve kafes parametresi değerleri. | 66 |
| Tablo 4.6: SDC400, SDC700, SDC1000 numunelerine ait ortalama tane boyutu. | 68 |
| Tablo 4.7: SDC-PM, SDC-CTM numunelerine ait ortalama tane boyutu. | 70 |
| Tablo 4.8: SDC, SNDC5, SNDC10, SNDC15, SNDC20 numunelerine ait ortalama tane boyutu. | 72 |
| Tablo 4.9: SGDC5, SGDC15, SGDC20 numunelerine ait ortalama tane boyutu tablosu. | 74 |
| Tablo 4.10: GDC, GSDC5, GSDC15 numunelerine ait ortalama tane boyutu. | 76 |
| Tablo 4.11: SDC400, SDC700, SDC1000 numunelerinin yoğunlukları. | 81 |
| Tablo 4.12: SDC-PM, SDC-CTM numunelerinin yoğunlukları. | 81 |
| Tablo 4.13: SDC, SNDC5, SNDC10, SNDC15, SNDC20 yoğunlukları. | 81 |
| Tablo 4.14: SGDC5, SGDC15, SGDC20 numunelerinin yoğunlukları. | 82 |
| Tablo 4.15: GDC, GSDC5, GSDC15 numunelerinin yoğunlukları. | 82 |
| Tablo 4.16: SDC700 ve SDC1000 numunelerine ait aktivasyon enerjileri. | 87 |

| | |
|--|-----|
| Tablo 4.17: SDC-Pechini ve SDC-Selüloz numunelerine ait aktivasyon enerjileri..... | 92 |
| Tablo 4.18: SDC, SNDC5, SNDC10, SNDC15, SNDC20 numunelerine ait aktivasyon enerjileri..... | 101 |
| Tablo 4.19: SGDC5, SGDC15, SGDC20 numunelerine ait aktivasyon enerjileri..... | 106 |
| Tablo 4.20: GDC, GSDC5, GSDC15 numunelerine ait aktivasyon enerjileri..... | 112 |
| Tablo 5.1: SDC-Pechini, SDC-Selüloz numunelerine ait iyonik iletkenlik değerleri..... | 118 |
| Tablo 5.2: SDC700 ve SDC1000 numunelerine ait iyonik iletkenlik değerleri..... | 118 |
| Tablo 5.3: SDC, SNDC5, SNDC10, SNDC15, SNDC20 numunelerine ait iyonik iletkenlik değerleri..... | 120 |
| Tablo 5.4: SGDC5, SGDC15, SGDC20 numunelerine ait iyonik iletkenlik değerleri..... | 120 |
| Tablo 5.5: GDC, GSDC5, GSDC15 numunelerine ait iyonik iletkenlik değerleri..... | 121 |

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

| Simgeler | Açıklama |
|--------------|--------------------------|
| \AA | : Armstrong |
| a | : Kafes Parametresi |
| E_a | : Aktivasyon Enerjisi |
| F | : Faraday Sabiti |
| G | : Gibbs Serbest Enerjisi |
| H | : Entalpi |
| k_B | : Boltzmann Sabiti |
| R | : Direnç |
| S | : Entropi |
| U | : İç Enerji |
| ρ | : Özdirenç |
| σ | : İletkenlik |
| σ_i | : İyonik İletkenlik |
| σ_e | : Elektriksel İletkenlik |
| Q | : Isı |
| W | : İş |

| Kısaltmalar | Açıklama |
|--------------------|---|
| AYH | : Alkali Yakıt Hücresi |
| CDC | : Kalsiyum Katkılı Seryum Oksit |
| CIP | : Soğuk İzostatik Pres |
| DMYH | : Doğrudan Metanol Kullanılan Yakıt Hücresi |
| EKYH | : Ergimiş Karbonat Yakıt Hücresi |
| EIS | : Empdedans Spektroskopisi |
| FAYH | : Fosforik Asit Yakıt Hücresi |
| FT-IR | : Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi |
| GDC | : Gadolinyum Katkılı Seryum Oksit |
| LSGM | : Lantan Stronsiyum Galyum Magnezyum |
| PEM | : Polimer Elektrolit Membran |
| SEM | : Taramalı Elektron Mikroskobu |
| SOFC/KOYH | : Katı Oksit Yakıt Hücresi |
| TG-DTA | : Termo Gravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz |
| XRD | : X-ışınları Difraksiyonu |
| YSZ | : Yitriya Stabilize Zirkonya |
| YDC | : Yitriyum Katkılı Seryum Oksit |

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YÜKSEK YOĞUNLUĞA SAHİP SERYUM OKSİT BAZLI ELEKTROLİTLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Özgün SERİN

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yard.Doç.Dr. Aliye ARABACI

Her geçen gün enerji kaynaklarına olan ihtiyaç daha çok artmaktadır. Özellikle gelişmekte olan ülkelerde nüfus artışı, sanayileşme, insanların refah düzeyinin yükselmesi ve teknolojik gelişmelere paralel olarak enerji ihtiyacı çok daha fazla olacaktır. Fosil enerji kaynaklarının dünyada ciddi çevre sorunlarına yol açması, rezervlerinin yakın gelecekte tükenecek olması, kaynak ülkelere bağımlılığın çeşitli ekonomik sorunlar oluşturması ve fiyat belirsizlikleri gibi nedenlerden dolayı yenilenebilir enerji kaynakları ilgi uyandırmıştır. Özellikle gelişmiş ülkelerde yenilenebilir enerji kaynakları olan rüzgar, jeotermal, güneş, dalga, hidrojen vb. enerji kaynakları başta elektrik üretimi olmak üzere farklı şekillerde kullanılmaktadır. Son zamanlarda tercih edilen yeni enerji üretim yollarından bir tanesi de yakıt hücreleridir. Yakıt hücresi çeşitlerinden biri olan Katı Oksit Yakıt Hücreleri (KOYH) bir yakıtın kimyasal enerjisini elektrokimyasal yolla elektrik enerjisine dönüştüren, etkin ve temiz sistemlerdir.

Son yıllarda araştırmacılar, katı oksit yakıt hücrelerinin operasyon sıcaklıklarının 500-800°C aralığına düşürülmesi yönünde araştırmalara yoğunlaşmışlardır. Seryum oksit (CeO_2) esaslı elektrolitler $<800^\circ C$ sıcaklıkta yüksek iyonik iletkenlik göstererek umut verici malzeme olmuştur. Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde, elektrolitte oksijen boşluk miktarını dolasıyla iyonik iletkenliği arttırmak için, seryum okside yitrium, gadolinyum, samaryum gibi birçok katkının yapıldığı görülmektedir. Yapılan katkının tipine, miktarına ve sentezleme yöntemine bağlı olarak seryum oksit esaslı elektrolitler farklı elektrokimyasal özellikler göstermektedir.

Bu çalışma kapsamında orta sıcaklıkta işletilen katı oksit yakıt hücreleri için yoğun yapılı, iyonik iletkenliği yüksek $Ce_{0.80}Sm_{0.20}O_{1.90}$ (SDC) elektrolitleri Pechini ve Selüloz Yakma Yöntemleri kullanılarak sentezlenmiştir. Ayrıca iyonik iletkenliği daha da arttırmak amacıyla seryum oksit fazına Sm-Nd ve Gd-Sm elementlerinin ikili olarak

eklenmesiyle yoğun yapılı seryum oksit elektrolit malzemeleri Pechini Yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Elde edilen katkılı seryum oksit esaslı elektrolit malzemeleri TG-DTA, XRD, FT-IR, SEM ve Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) analiz teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. EIS ile yapılan iyonik iletkenlik analizi sonucunda en yüksek iyonik iletkenlik değerini veren malzemenin $\text{Ce}_{0.75}\text{Sm}_{0.20}\text{Gd}_{0.05}\text{O}_{1.875}$ (SGDC5) olduğu ve iyonik iletkenliğinin 800°C 'de $6.035 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ olduğu belirlenmiştir.

Şubat 2016, 148 Sayfa.

Anahtar kelimeler: Katı oksit yakıt hücresi, Seryum oksit, Pechini methodu, XRD, SEM.

SUMMARY

M.Sc.THESIS

PREPARATION AND CHARACTERISATION OF HIGH DENSITY CeO₂-BASED ELECTROLYTES

Özgün SERİN

İstanbul University

Institute of Graduate Studies in Science and Engineering

Department of Metallurgy and Materials Engineering

Supervisor: Asst.Prof. Aliye ARABACI

The need for energy sources in the world is gradually increasing day by day. Demand for energy will be much more in the future, parallel to population growth especially in developing countries, industrialization, increased welfare and technological developments. Renewable energy sources have aroused interest due to reasons such as serious environmental issues caused by fossil energy sources, potentially decreasing reserves, various economic problems caused by dependency on source providing countries and price instability. In developed countries particularly, renewable energy sources such as wind, geothermal, solar and biomass energy, wave and hydrogen have been utilized in different forms, especially in electricity production. Fuel cell is one of the preferred ways of energy production in recent years. Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs), one of the fuel cell types are the most efficient devices that convert the chemical energy of a fuel into electrical energy in a clean and cost-effective route.

In recent years, researchers have focused on lowering the operating temperature of the SOFCs to 500-800°C. Cerium oxide (CeO₂) based electrolytes has been showing promising properties with high ionic conductivity at temperatures below 800°C. Considering the studies in the literature, in order to increase the ionic conductivity of cerium oxide, yttrium, gadolinium, samarium many additives are used to increase the oxygen vacancy in the electrolyte. With regard to the type, amount and method of additives, the cerium oxide-based electrolyte exhibit different electrochemical properties.

In this work, Ce_{0.80}Sm_{0.20}O_{1.90} (SDC) electrolyte materials with high density and high ionic conductivity were prepared by using the Pechini and Cellulose Templating

methods for solid oxide fuel cells operating at intermediate temperatures. Moreover, Sm-Nd co-doped and Gd-Sm co-doped cerium oxide electrolyte materials with high density were synthesized by using the Pechini method to enhance the ionic conductivity. All of the produced cerium oxide electrolyte materials were characterized with TG-DTA, XRD, FT-IR, SEM and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) analyses techniques. According to the results of the EIS ionic conductivity analyses, $\text{Ce}_{0.75}\text{Sm}_{0.20}\text{Gd}_{0.05}\text{O}_{1.875}$ (SGDC5) sample was determined to be the material which showed the highest ionic conductivity. Ionic conductivity of SGDC5 was measured as $6.035 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ at $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

February 2016, 148 Pages.

Keywords: Solid oxide fuel cell, cerium oxide, Pechini method, XRD, SEM.



1. GİRİŞ

Dünyadaki enerji ihtiyacı, sanayileşmeye, nüfus artışına ve teknolojik gelişmelere bağlı olarak hızla artmaktadır. Artan enerji ihtiyacının yanı sıra fosil enerji kaynakları da hızlı bir şekilde azalmaktadır. Fosil yakıtların kullanımı ile meydana gelen karbon monoksit, karbon dioksit, azot oksitler, metan, kükürt dioksit gibi gazların sürekli atmosfere salınımı nedeniyle küresel ısınma, iklim değişikliği ve sera etkisi gibi çevre sorunları oluşmaktadır [1].

Bugün dünyadaki enerji ihtiyacının % 88'i fosil kaynaklardan (kömür, petrol ve doğalgaz) karşılanmaktadır. Bu kaynakların % 38'ini petrol, % 30'unu kömür ve % 20'sini ise doğalgaz oluşturmaktadır. Artan nüfus miktarı ile birlikte mevcut petrol kaynakları hızla azalmaktadır. Bazı araştırmalara göre bu kaynakların 50-60 yıl daha kullanılabilceği, daha sonra da tükeneceği düşünülmektedir. Bu süre ise aslında yeni bir enerji sisteminin kurulması ve yaygınlaşması için hiçte uzun değildir. Dünyanın artan miktarda ısı dengesinin bozulmasını ve küresel ısınmanın artmasını engellemek için uzun vadede etkili olacak çözüm olarak, hidrojenin veya kolaylıkla hidrojene dönüşebilen yakıtların kullanımı ve bu yakıtların yüksek verimde kullanılmasına olanak tanıyacak *yakıt pili* gibi sistemlerin devreye sokulması gerekmektedir [2].

Yeni bir enerji üretici olan yakıt pilleri özellikle 1950'li yıllardan sonra hızlı bir gelişim göstermiştir. Isı makinelerinde söz konusu olan “yakıtın kimyasal enerjisi-ısı enerjisi-mekanik enerji” dönüşümü yerini yakıt pilinde, “yakıtın kimyasal enerjisi-elektrik enerjisi-mekanik enerji” dönüşümüne bırakmaktadır. Yakıt pilinde yanma olmaksızın, elektrokimyasal bir dönüşüm ile elektrik üretilmektedir. Bu elektrik ise istenilen amaçla kullanılabilir. Örneğin bir elektrik motoru ile taşıta hareket sağlanması mümkündür. Yakıt pilinin taşıta kullanılması halinde mekanik enerji; krank-biyel mekanizması yerine, elektrik motorunun kullanılması ile üretilmektedir. Böylece eski teknolojiye ait pek çok karmaşık sistem ortadan kalkmaktadır. Bu sistemlerin yol açtığı titreşim, gürültü, mekanik kayıplar, karmaşık yapı, yüksek sıcaklık ve zararlı emisyonlardan kurtulmak mümkün olabilmektedir. Yakıt olarak hidrojenin kullanıldığı yakıt pilinde ise ürün olarak sadece su açığa çıkmaktadır. Yüksek verimlilik, yakıt pili tipine bağlı olarak düşük çalışma sıcaklığı (100°C' nin altında), hareketli parça

içermemesi ve bu nedenle titreşimsiz çalışma, hızlı cevap süresi ve az mekanik parça temel üstünlükleri olarak sayılabilir [2]. Ayrıca yakıt pillerinde zaman geçtikçe kullanım performanslarında bir azalma meydana gelmez ve yeniden sarj gerektirmezler. Yakıt ve oksitleyici tedarik edildiği sürece elektrik üretmeye devam ederler.

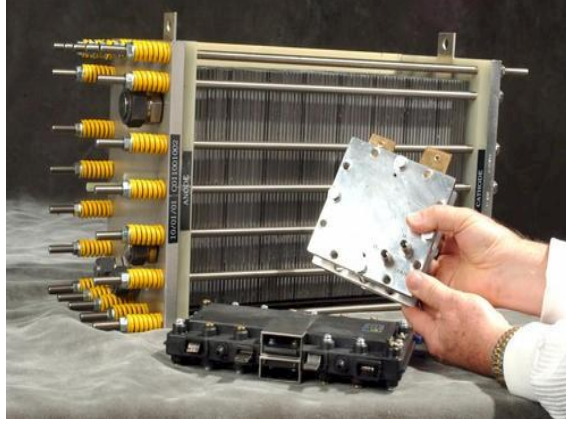
Günümüzde çok çeşitli yakıt pilleri farklı amaçlar için üretilmektedir. Bunların arasında katı oksit yakıt hücresi deneysel olarak üzerinde çok çalışılan ve geliştirilmesi için daha da çok çalışılacak yakıt pili çeşitlerindedir. Katı oksit yakıt hücrelerinin elektrolit malzemesinde sıklıkla kullanılan YSZ elektrolitlerinin çalışma sıcaklığının yüksek olmasından dolayı (1000°C) onlara alternatif olarak çalışma sıcaklığının daha düşük ($600-700^{\circ}\text{C}$) olduğu nadir toprak elementi katkı seryum oksit elektrolitler bu tez çalışması kapsamında üretilmiştir. Tez çalışmasının temel amacı; katı oksit yakıt hücresinde kullanılmak üzere yüksek yoğunluğa sahip, yüksek iyonik iletkenlik gösteren seryum oksit bazlı elektrolitlerin hazırlanması ve karakterizasyonlarının yapılmasıdır. Tez çalışması kapsamında orta işletim sıcaklıklarında yüksek performans gösteren seryum oksit esaslı elektrolit malzemeleri elde edilmiş, en yüksek iyonik iletkenliği sağlayan katkı türü ve bu katkının miktarı belirlenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1.YAKIT HÜCRELERİ

Yakıt pili, çok eski bir buluş olmasına rağmen ilk kez 1958 yılında NASA'nın uzay programında Apollo, Gemini ve Space Shuttle uzay gemilerinde kullanılmıştır. İlk yakıt pili çalışmaları 1838 yılında Sir William Grove tarafından H_2-O_2 pili üzerinde yapılmıştır. Yaptığı çalışmalar sırasında suyun elektrolizinin ters reaksiyonu sonucunda sabit akım ve gücün üretildiğini fark eden Grove, tesadüfen çok büyük bir buluş gerçekleştirmiştir. 1893 yılında Friedrich Wilhelm Ostwald, yakıt pili içindeki her elemanın görevini ve etkisini araştırmıştır. William W. Jacques, 1896 yılında ergimiş elektrolitli yakıt pillerinin temelini atarak kömürün elektrokimyasal enerjisinden faydalanarak doğrudan elektrik üretmeyi amaçlamıştır. 1900 yılında, ünlü bilim adamı Nernst'in başlattığı katı oksit elektrolit ile çalışan yakıt hücresi projesini, Emil Baur 1937 yılında başarıya ulaştırmıştır. Yakıt pilinin günümüzdeki konumuna gelmesini sağlayan en önemli çalışma 1939 yılında Thomas Bacon tarafından alkali yakıt pilleri üzerinde yapılan çalışmalar olmuştur. Bu çalışmanın önemini anlayan Pratt&Whitney şirketi bu projeye lisans vererek NASA programlarında kullanılmasını sağlamıştır. 1950 yıllarında yapılan uzay çalışmalarındaki yarış ile yakıt pillerine olan ilgi artmıştır ve 1958 yılında NASA H_2-O_2 pilini uzay araçlarında kullanmaya başlamıştır. 1980'de baş gösteren petrol krizleri sonrası hidrojen ve hidrojenli yakıt pilleri büyük önem kazanmıştır. 2000'li yıllarda ise teknoloji geliştirme çalışmalarının yanı sıra, yaygın kullanıma geçilmesi ve maliyetlerin düşürülmesi için yoğun çalışmalar sürdürülmektedir [2].

Şekil 2.1' de yakıt pilini oluşturan hücrelerden bir tanesi gösterilmektedir.



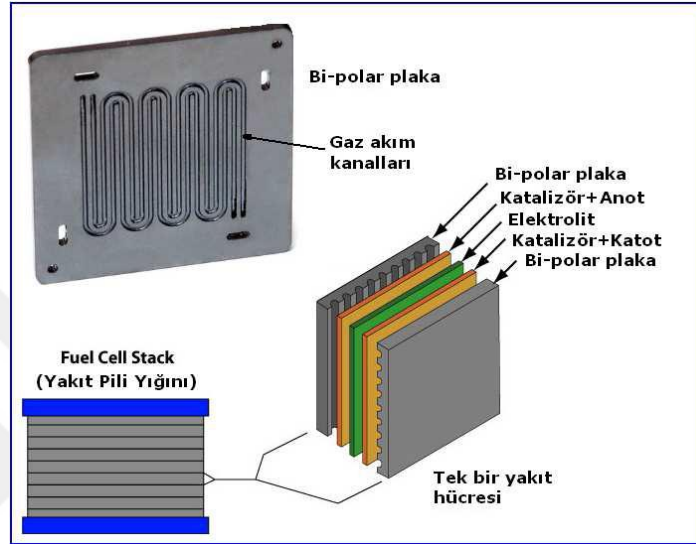
Şekil 2.1: Yakıt pilini oluşturan hücrelerden bir tanesi [3].

Günümüzde yakıt hücreleri farklı uygulamalar için tercih edilmektedir. Bu uygulamalar; enerji santrali, uzay araştırmaları, taşıt, sanayi, evsel güç üretim sistemleri ve taşınabilir elektronik cihaz uygulamaları olarak kategorize edilebilir. Özellikle enerji santrali ve taşıt uygulamaları konularında yapılan yoğun çalışmalar ve sonucunda prototip üretimler; artık hızla seri üretime dönük çalışmaların planlanmasının da önünü açmıştır.

Yakıt hücreleri, yakıtların kimyasal enerjisini bir yanma prosesine başvurmadan doğrudan akıma çeviren elektrokimyasal düzeneklerdir. Anot tarafında yakıt, elektrokimyasal olarak okside olurken bu sırada elektronlarını serbest bırakır. Bu elektronlar bir dış devre yardımı ile katoda taşınır. Katot tarafında ise dış devreden sağlanan elektronlar vasıtasıyla oksijen indirgenir. Anottan katoda dış devre vasıtasıyla taşınan elektronlar elektriksel bir cihaza elektriksel güç sağlarlar. Elektrokimyasal reaksiyon sonucu ürün olarak elektron, su, ısı ve bazı durumlarda karbon dioksit üretilir. Hidrojen ve oksijen arasındaki reaksiyon ile elde edilen ve toplam verimlilikleri % 80' lere kadar ulaşabilen yakıt pilleri, sürekli çalışan piller veya elektrokimyasal makineler olarak da bilinir.

Bir yakıt hücresinde oluşan gerilim 1 Volt'un altında olduğundan çok sayıda hücre seri olarak bağlanarak, yüksek gerilim seviyelerine ulaşılabilmektedir. Temel olarak anot, katot ve elektrolitten oluşan yakıt pillerinde yakıt ve hava akışını yönlendiren, hücreler arası bağlantıyı sağlayan kısımlar söz konusudur. Şekil 2.2'ye bakıldığında hücreler arası bağlantı elektrotlarla temas halinde bulunan "Akım Toplayıcı Plakalar (bipolar plaka)" ile sağlanmaktadır. Bu plakaların üretiminde genellikle; iyi bir ısıl ve elektriksel

iletken, mekanik olarak katı (rijit) ve kimyasal olarak kararlı olmaları nedeni ile grafit malzeme kullanılmaktadır. Ancak grafitin işlenme güçlüğü ve yüksek maliyeti nedeni ile çelik ve benzeri karbon içerikli metallere yönelilmektedir. Pek çok yakıt pili uygulamasında gaz dağıtım kanalları da bu plakalar üzerinde yer alır. Bu dağıtım kanalları farklı akış biçimi ve geometride olabilmektedir [2].

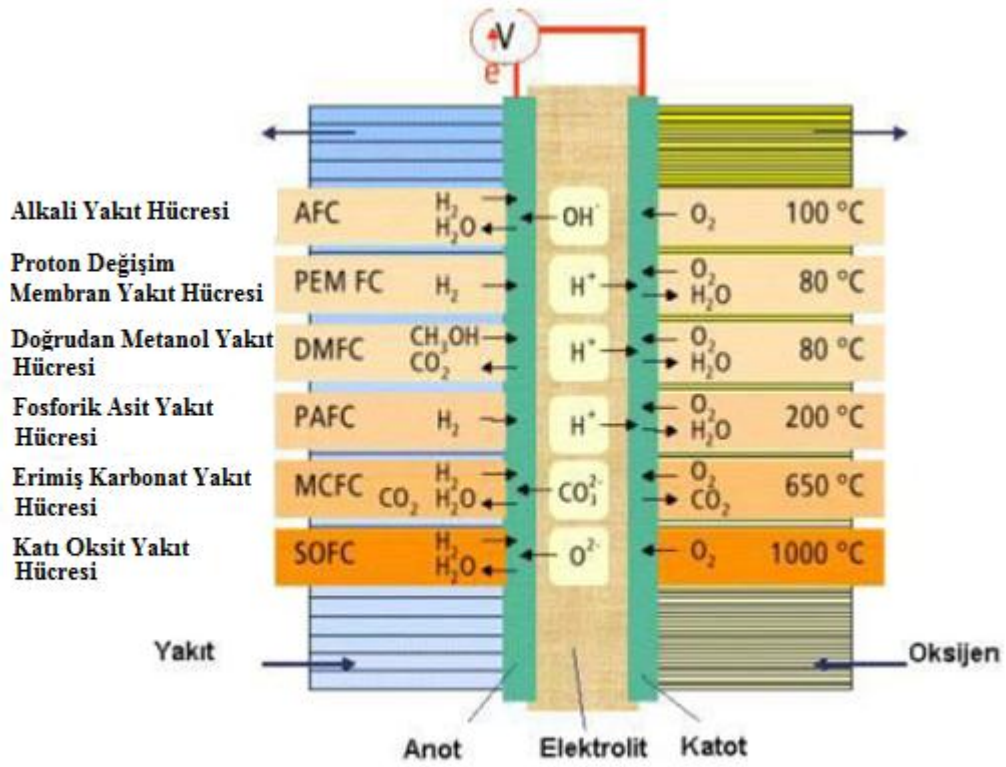


Şekil 2.2: Bir yakıt pili yığını ve bi-polar plakalarının detaylı görünümü [2].

Yakıt pilleri hidrojen ekonomisi için önemli bir teknoloji olup petrol ve diğer fosil yakıtlara göre daha temiz ve daha yüksek verimlilikte alternatifler sunarak dünyadaki enerji üretim tekniklerini büyük ölçüde değiştirme potansiyeline sahiptir.

2.1.1. Yakıt Hücrelerinin Sınıflandırılması

Yakıt hücreleri çalışma sıcaklık aralığına göre; düşük ve yüksek sıcaklık yakıt pilleri olarak sınıflandırılabilirler. Fakat günümüzde daha çok yakıt pilleri sınıflandırması, yakıt pillerinde iyonik iletken olarak kullanılan elektrolitin kimyasal karakteristiğine göre yapılır. Şekil 2.3’de uygulamada en sık karşılaşılan yakıt pili çeşitleri ve özellikleri görülmektedir.



Şekil 2.3: Yakıt hücresi çeşitleri [4].

Verimleri açısından yakıt hücreleri incelendiğinde en yüksek verim % 50-60 ile Katı Oksit Yakıt Pili' nde görülmektedir. Daha sonra verimleri sıralandığında % 45-55 ile Erimiş Karbonat Yakıt Pili, % 50 ile Alkali Yakıt Pilleri, % 40-50 ile Polimer Elektrolit/Proton Değişim Membran Yakıt Pili ve en düşük verim olarak % 40 ile Fosforik Asit Yakıt Pili gelmektedir [5].

Polimer Elektrolit/Proton Değişim Membran Yakıt Hücresi

Polimer Elektrolit Membran (PEM) yakıt hücrelerinin temel bileşeni anot ve katot olmak üzere iki tane elektrot içerir. Bunlar birbirlerinden polimer membran elektrot ile ayrılmışlardır. Her iki elektrot bir kenarından ince platin katalizör tabakası ile örtülmüştür. Elektrotlar, katalizör ve membran ile birlikte membran elektrotu oluştururlar. Yakıt olarak kullanılan hidrojen yakıt hücresinin anot kenarından beslenir. Hidrojen anotta platin katalizör varlığında serbest elektronlar ve protonlara ayrışır. Oluşan protonlar polimer elektrolit membrandan geçerek katoda gelirken, elektronlar da dış devre üzerinden akarak katot tarafına geçerler ve bu esnada yakıt hücresinin elektrik akımını yaratmış olurlar. Katotta havadan gelen oksijen dış çevrimden/devre üzerinden gelen elektronlar ve protonlar ile buluşur ve reaksiyona girerek su ve ısı oluşur.

Sistemin operasyon sıcaklığı düşüktür. Membranların istenilen verimle çalışabilmesi için su ile tamamen doyurulmaları gerekmektedir. Bu şekilde yüksek iyonik iletkenliğe ulaşılabilirler. Bu yakıt hücreleri hareketli parça içermediği için aşınmazlar, sessiz çalışırlar ve atık ortaya çıkartmazlar. Verimlilikleri oldukça yüksektir (~% 50).

Bu yakıt pilinde kullanılan katalizör; CO, CO₂ ve hidrokarbondan olumsuz etkilenmektedir. Bu da yakıt piline gönderilen gazların saflığının artırılması gerekliliğini ve saflaştırma maliyetlerini ortaya çıkarır. Ayrıca su yönetimi performans açısından hassaslık gerektiren bir durumdur. Çok fazla su membranı ıslatırken, çok azı kurutmaktadır; her iki durumda da güç çıkışı düşmektedir. PEM sistemlerinde su yönetimi karşılaşılan problemler arasındadır.

Doğrudan/Direk Metanol Yakıt Hücresi

Doğrudan metanol kullanılan yakıt hücresi, PEM yakıt hücrelerinin bir çeşididir [6]. Bu sistemde fazla yardımcı elemana ihtiyaç duyulmaz ve PEM yakıt pillerine göre daha basit bir yapıdadır. Anot metanol (CH₃OH) ve su (H₂O) karışımı verilir. Böylelikle hem membranın nemlendirilmesi hem de soğutulması aynı anda gerçekleştirilir. Anot katalizörü, hidrojeni bu eriyikten direkt olarak alır. Bir yakıt ıslah ediciye (dönüştürücüye) gerek duyulmaz. PEM yakıt pilinden temel farklılığı, dönüştürücü gerektirmeksizin metanolün yakıt olarak kullanılabilmesidir. Metanol doğrudan beslenmektedir. Yüksek çözünürlüklü yakıtın düşük basınç altında tutulabilmesi sebebiyle hidrojen depolamada karşılaşılan problemler yoktur. 50 – 90°C gibi düşük sıcaklıklarda çalıştırılabilir. Fakat doğrudan metanol yakıt hücrelerinin verimi, metanolün membrandan fazla miktarda geçmesi ve dinamik davranışının ağır olmasından dolayı düşüktür. Diğer problemler arasında anottan salınan karbondioksit de bulunmaktadır [2].

Alkali Yakıt Hücresi

Geliştirilen ilk modern yakıt hücre çeşitlerinden olan Alkali yakıt hücresi (AYH), Apollo uzay aracına elektrik sağlamak amacıyla kullanılmıştır. Kullanılan elektrolit potasyum hidroksittir (KOH) ve genellikle asbest gibi bir matriks içinde tutularak kullanılır. Yakıt olarak ise hidrojen kullanılır. Bu hücrelerde hidrojen ile oksijen arasındaki redoks reaksiyonundan yararlanılarak enerji üretilir. Bu elementlerin kullanımında iyi performans sağlarlar ve çeşitli katalizör kullanımına

sahiptirler. Alkali sistemler birçok malzeme ile iyi uyum sağlayabildiğinden, AYH uzun işletim ömrüne sahiptir [7].

AYH'nin üretim ve kullanımlarında bazı sıkıntılar bulunmaktadır. Anot olarak kullanılan Ni ve katot olarak kullanılan Ag katalizörler ile güç üretimi düşüktür. KOH elektrolit sirkülasyonu ve CO₂ zehirlenmesine aşırı duyarlı olmaları nedeniyle mobil uygulamalarda pratik değildirler. Alkali yakıt pili oksitleyici ya da yakıtta yer alan karbondioksite karşı oldukça duyarlıdır. Çünkü karbondioksit, elektrolitte yer alan potasyum hidroksit ile tepkimeye girebilmekte ve elektroliti tükettiği gibi, elektrotları da olumsuz yönde etkilemektedir [2].

Fosforik Asit Yakıt Hücresi

Elektrolitik olarak fosforik asitin kullanıldığı bu yakıt pilinde bağıl olarak temiz yakıtlar (doğalgaz, LPG gibi) veya gazlaştırıcıdan alınan temizlenmiş kömür gazı kullanılır. Elektrotlar, karbon kâğıttan yapılmış olup ince platin katalizör ile kaplıdır ve bu nedenle üretimleri pahalıdır. Fosforik asit 40°C'de katılaşır, dolayısıyla hücreyi çalıştırmak ve çalışmasını sürdürmek zordur. 150 ile 200°C arasındaki sıcaklıklarda atılan su, buhara dönüşür ve su ısıtmada kullanılabilir. Fosforik Asit Yakıt Hücresi (FAYH) sistemleri yeryüzündeki uygulamalarda en çok gelişme gösteren sistemlerdir. FAYH daha çok durağan (sabit) uygulamalar için uygundur. Örneğin apartmanlar, alışveriş merkezleri gibi yerlerde elektrik üretmek amacıyla kullanılmaktadırlar.

Ergimiş Karbonat Yakıt Hücresi

Ergimiş karbonat yakıt hücresi (EKYH), yüksek sıcaklık yakıt hücresi olup 600°C ve üstünde çalışır. Anotta CO₂'ce zengin gaz ürün ve H₂O üretimi sağlar, CO₂ katota giren hava ile karıştırılmak üzere gönderilir. Ergimiş karbonat tuz karışımından meydana gelen elektrolit, gözenekli ve kimyasal olarak inert bir seramik üzerinde asılı durur. Çalışma sıcaklığının yüksek olmasından dolayı anot ve katotta, katalizör olarak kıymetli metal kullanma zorunluluğu yoktur. Kıymetli metal kullanılmaması maliyeti düşüren bir özelliktir. Fakat çalışma sıcaklığının yüksek olması mekanik kararlılığı ve hücre ömrünü kısaltmaktadır. Daha çok doğal gaz ve kömür esaslı elektrik santralleri, endüstriyel ve askeri uygulamalarda kullanıma yönelik olarak geliştirilmektedir.

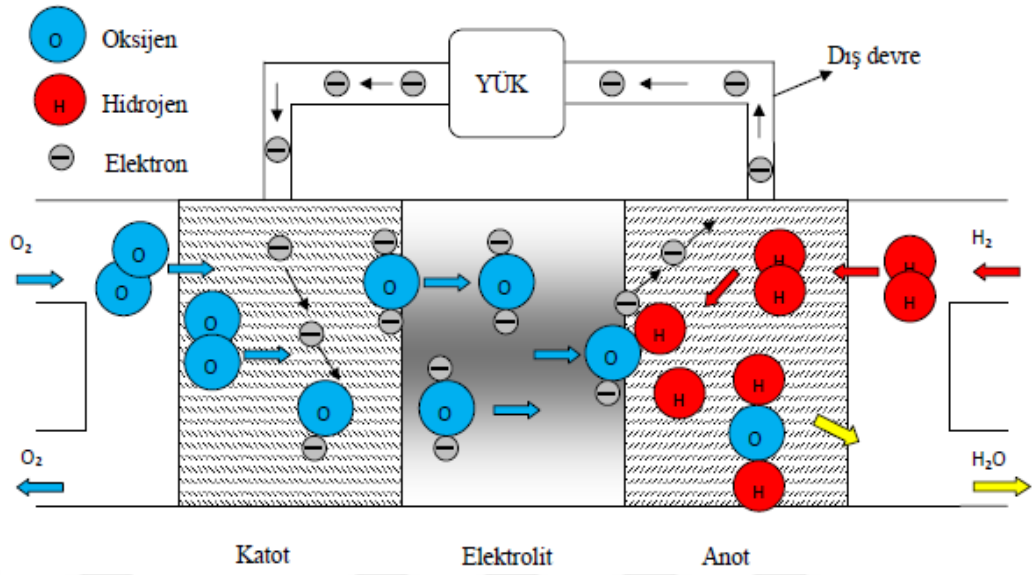
Katı Oksit Yakıt Hücresi

Katı oksit yakıt hücrelerinde (KOYH), katı seramik elektrolitler kullanılmaktadır. KOYH'nde elektrolitin O^{2-} iyonunu iyi ileten, yoğun yapılı, elektriksel açıdan da yalıtkan bir malzemeden üretilmiş olması; anot ve katotun ise elektriksel açıdan iyi elektronik iletken olması gerekmektedir. En sık kullanılan katı oksit yakıt hücresi (KOYH) elektrolit malzemeleri; oksijen iyon iletimine uygun bir yapı gösteren Yitriya Stabilize Zirkonya (YSZ), katkılı seryum oksit bileşikleridir. Yaygın olarak kullanılan anot elektrot malzemeleri Ni-YSZ, Ni-CeO₂, Ni-ZrO₂ gibi yapılarıdır. Anot elektrotta kullanılan nikel, iletkenlik ve katalitik aktivite sağlamaktadır. Katot elektrot için ise genellikle stronsiyum katkılı lantan manganit (LSM, (LaSr)(Mn)O₃), lantan-stronsiyum ferrit (LSF, (LaSr)(Fe)O₃), lantan-stronsiyum kobaltit (LSC, (LaSr)(Co)O₃) gibi perovskit yapılı seramik elektrotlar kullanılmaktadır. Katot elektrotta kullanılan bu malzemeler yüksek katalitik aktivite ve iyi oksidasyon direnci göstermektedirler.

KOYH, operasyon sıcaklığı genel olarak 600-1000°C aralığındadır. Yüksek çalışma sıcaklığı bazı avantaj ve dezavantajlar sağlamaktadır. Avantajları yakıt esnekliği, değerli olmayan metal katalizör kullanımı, kojenerasyon uygulamaları için yüksek kaliteli atık ısı oluşumu, katı elektrolit kullanılması, yüksek güç yoğunluğu şeklindedir. Dezavantajları ise çalışma sıcaklığının yüksek olması, yüksek sıcaklık malzemesi seçimi zorluğu, pahalı malzeme kullanımı ve maliyetin fazla olmasıdır [5].

2.2. KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİ

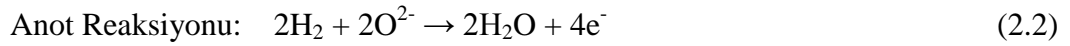
KOYH, tamamen katı yapıda olup elektrolit olarak oksit-iyon iletkenlikli bir seramik yapı kullanır. Bu nedenle diğer tanımlanan bütün yakıt pillerinden daha basit olup, sadece katı ve gazdan oluşan iki faz içerir. Yüksek çalışma sıcaklığı nedeniyle değerli metal katalizörlere ihtiyaç yoktur. EKYP'de (Erimiş karbonat yakıt hücresinde) olduğu gibi hidrojen ve CO' in ikisi de yakıt olarak kullanılabilir [8].



Şekil 2.4: Katı oksit yakıt hücresi çalışma prensibi [2].

Katı Oksit Yakıt Hücresinde sisteme dışarıda verilen hava/oksijen (oksitleyici) katot akış kanalları sayesinde düzgün bir şekilde katot katalizör tabakaya yayılırken, hidrojen veya hidrojen zengin gaz (yakıt) da anot (anot akış kanalları ile) yüzeyinden geçer. Bu hücrelerde oksijen katı oksit elektrolit içinden geçerek anotta hidrojenle reaksiyona girer ve su meydana gelir.

Hücre reaksiyonları aşağıdaki gibi meydana gelmektedir [8]:



Katot kısmında moleküler oksijen elektronlarla indirgenerek O²⁻ iyonunu oluşturur. Elektrolit boyunca taşınan oksijen iyonu anot kısmında yakıtle reaksiyona girerek su ve elektron oluştururlar. Elektrokimyasal reaksiyon sonrası oluşan elektronlar dış devre yoluyla elektriksel bir cihazda güç üreterek katot üç faz sınırına (katot-elektrolit-elektronun bulunduğu alan) ulaşarak O₂' den O²⁻ oluşumunun devamlı olarak gerçekleşmesini sağlarlar [10].

Katı oksit yakıt pillerinde yüksek sıcaklıklarda çalışıldığı için elektrolit ve elektrot malzemelerinin seçiminin doğru yapılması gerekmektedir. Elektrolit, elektrokimyasal

reaksiyonu gerçekleştirmek için iki elektrot arasında iyon geçişini sağlamalıdır. Eğer iyon iletilemezse yakıt hücre aracılığıyla akım akışı olamaz. İdeal bir elektrolit malzemesinden beklenen iyi bir iyonik iletken olmasının yanında elektronik olarak yalıtkan olmasıdır. Katı oksit yakıt hücrelerin kararlı olabilmesi, optimum hücre performansı, hücrede kullanılan malzemelerin birlikte çalışma ömürlerinin uzun olabilmesi için malzemelerin dayanıklı olmasının yanında elektrot, elektrolit ve ara bağlantıların termal genleşmelerinin birbirine benzer olmalıdır. Elektrolit ve ara bağlantılar, gaz karışımını önleyecek kadar yoğun ve elektrotlar gaz taşınmasını sağlayacak kadar gözenekli olmalıdır. Ayrıca üretimleri kolay olmalı ve düşük maliyetli olmalıdırlar [8].

Genel olarak KOYH sistemlerinde 1000°C ' de yüksek performans için yitriya stabilize zirkonya (YSZ) elektrolit malzemesi kullanılmaktadır. Ancak yüksek sıcaklıkta operasyon; hücre bileşenleri arasında kimyasal reaksiyonun meydana gelmesi, mekanik ve termal bozunmanın gerçekleşmesi ve termal genleşme katsayısına bağlı olarak uyumsuzlukların oluşumu ve pahalı malzemelerin kullanımı gibi olumsuzluklara neden olmaktadır. Bu nedenle KOYH'nin operasyon sıcaklığı $500-800^{\circ}\text{C}$ 'ye düşürülmelidir. Yakıt hücrelerinin geliştirilmesi için hücre bileşenlerine ait özelliklerin iyileştirilmesi gerekmektedir. Özellikle elektrolit malzemesinin iletkenliğinin, geliştirilmesi ve karakterize edilmesi gerekmektedir. Katı oksit yakıt hücre sistemlerinin maliyeti, ticarileşmelerini önleyen en önemli faktördür. Bu sorunları ortadan kaldırmak için orta işletim sıcaklıklarında ($500-800^{\circ}\text{C}$) yüksek iyonik iletkenlik gösteren elektrolitlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu bağlamda, seryum oksit (CeO_2) esaslı elektrolitler 800°C 'nin altındaki sıcaklıklarda yüksek iyonik iletkenlik göstererek, umut verici malzemeler olmuşlardır.

2.2.1. Katı Oksit Yakıt Hücresi Bileşenleri

Bir katı oksit yakıt hücresinde 3 temel bileşen vardır. Bunlar iki elektrot (anot, katot) ve bir katı elektrolittir. Bu hücrelerde yakıt da önemli bir parametredir. Fakat kullanılan yakıtlar çoğu zaman hidrojene dönüştürüldüğünden diğer yakıtlardan bağımsızdır.

2.2.1.1.Katot

Katot, hava veya saf oksijenin indirgenme reaksiyonunun gerçekleştiği kısımdır.



Katot bölümünde indirgenen oksijen, elektrolit boyunca taşınarak anot üç faz sınırında yakıt ile elektrokimyasal oksidasyon reaksiyonunu gerçekleştirir. Katı oksit yakıt hücrelerinin işletim sıcaklıkları yüksek olduğundan genel olarak soy metaller ve elektron iletken oksit yapılar katot olarak kullanılmaktadır. Ancak yüksek maliyetleri sebebi soy metaller pratik uygulamada kullanılamamaktadır. Katı oksit yakıt hücrelerinde kullanılacak katot malzemesinin, yüksek elektron iletkenliği ($>10^2$ S/cm) göstermesi, elektrolit ve bağlantı elemanlarına karşı kimyasal stabilitede olması, oksijen molekülü disosiyasyonu ve indirgemesi için katalitik aktivitede olması, gaz fazındaki moleküler oksijenin katot-elektrolit sınırına taşınması için gözenekli yapıda ve hücredeki diğer elemanlarla uyumlu termal genleşme katsayısına sahip olması istenir [10].

Katot malzemesinde aranan bu özellikler perovskit yapılı (AMO_3) seramiklerde mevcuttur. A= Nadir toprak elementini; M=Mn, Fe, Co, Ni gibi geçiş metallerini temsil eder. Bu perovskit yapılı katotlara $(\text{LaSr})(\text{Fe})\text{O}_3$, $(\text{LaSr})\text{CoO}_3$, $(\text{LaSr})(\text{CoFe})\text{O}_3$ gibi yapılar örnek olarak verilebilir.

2.2.1.2.Anot

Katı oksit yakıt hücresinde anot tabakası yakıtın elektrolite doğru akmasına izin vermek için çok gözenekli bir yapıya sahip olmalıdır. Ayrıca elektriksel iletkenliğe ve yakıt oksidasyonu için katalitik aktiviteye sahip olması gerekmektedir. YSZ (yitriya katkılı zirkonya) elektrolit için en yaygın kullanılan anot malzemesi, seramik malzeme ile birleştirilmiş nikel karışımından oluşan sermet yapılarıdır (Ni/YSZ seramik-metal (sermet) kompozit yapısı). Nikelin kullanılmasının nedeni katı oksit yakıt hücresinin çalışma koşulları olan yüksek sıcaklıklara dayanabilmesidir. Nikel yerine kobalt veya diğer soy metaller de kullanılabilir. Hücre içerisinde anot genel olarak, çok küçük polarizasyon kayıpları olduğu için en kalın tabaka ve sıklıkla mekanik destek sağladığı için de en güçlü tabakadır. Anodun elektrokimyasal olarak işlevi, indirgenen

(indirgenme katot tarafından gerçekleştirilir) oksijen iyonunun elektrolit boyunca taşınarak anot üç faz sınırına geldiğinde, yakıtın su ve elektrik üretmek üzere elektrokimyasal oksidasyon reaksiyonunu gerçekleştirmesini sağlamaktır [11]. Kısaca gözenekli elektrot tabakaları hem katalizör görevi yapan elektronik iletken hem de iyonik iletken olan malzemelerdir. Farklı ısıl genleşme katsayıları olan malzemelerden meydana gelen elektrot tabakalarında sıcaklık gradyentleri veya farklı bir nedenden dolayı meydana gelen kırılmalar elektron ve iyon hareketini engellemekte ve yakıt hücrelerinin performansını önemli ölçüde düşürmektedir.

2.2.1.3.Elektrolit

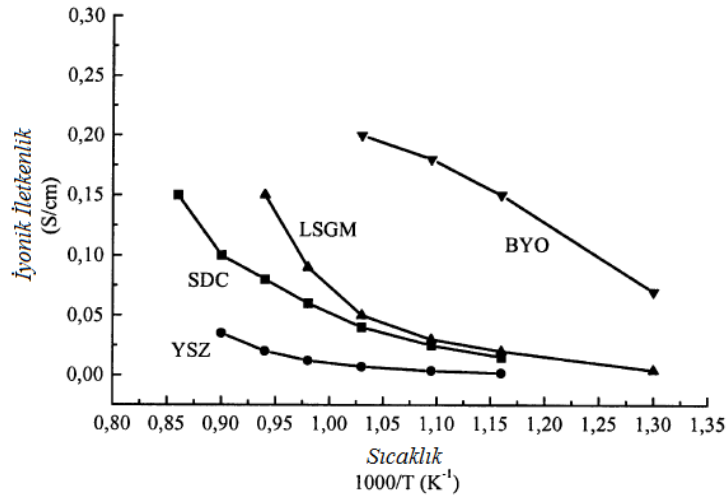
Katı oksit yakıt pilinin orta bölümünde (anot ve katot arasında) oksijen iyonlarını ileten kısım yer almaktadır. Elektrolit olarak adlandırılan bu kısmın görevi katot bölümünde havadan sağlanan oksijen gazının indirgenmesiyle oluşan oksijen iyonlarının iletimini anot bölümüne sağlamak, yakıt ve hava arasında gerekli izolasyonu sağlamaktır.

Oksijen iyonu iletimi elektrik akımı etkisiyle oksijen iyonlarının kristal yapı içindeki oksijen boş yerlerinden hareketi ile gerçekleşmektedir. Elektrik akımı etkisi altında ısı etkisi ile aktif hale gelmiş oksijen iyonlarının kristal yapıda buldukları bir konumdan işgal edilmemiş diğer bir konuma sürüklenmesi ile gerçekleşir. İyonik iletkenlik sıcaklığın önemli bir fonksiyonudur. Sıcaklık altında katılarda elektrik alan etkisiyle oksijen iyonu iletimi için kristalin oksijen iyonları tarafından işgal edilmiş bölgelerine eşdeğer işgal edilmemiş bölgelerinin bulunması gerekmektedir. Ayrıca, bir konumdan işgal edilmemiş diğer konuma gidebilmek için gerekli enerjinin $<1\text{eV}$ olması gerekmektedir

Fluorit yapıda oksitler iyonik iletkenliği iyi olan malzemelerdir. Fluorit yapıda oksitler tetravalent katyon (+4 değerlikli, A) ve oksijenden oluşan kimyasal formülü AO_2 olan malzemelerdir. CeO_2 , ThO_2 fluorit yapıda oksitlere örnek verilebilir. Fluorit yapının iyonik iletkenliği, kafese daha düşük değerlikli katyonların ilavesi ile (örneğin 3+ değerlikli) oksijen boşlukları oluşturularak sağlanır. Bu işleme katkılama (doping) denilmektedir. Kristal yapıda oluşturulan oksijen boşlukları oksijen iyonlarının hareketi için denk bölgeler meydana getirmektedir. Böylece kristalin toplam elektronötrallitesi korunmuş olmaktadır. Fluorit yapı büyük miktarda katkılamaya imkân verir.

Katı oksit yakıt pilinin elektrolit malzemesi olarak genellikle molce % 8-10 Y_2O_3 içeren (YSZ) kullanılmaktadır [12, 13, 14]. YSZ' nin yoğun olarak tercih edilmesinin sebebi, temin etme kolaylığı ve maliyetidir. YSZ düşük işletim sıcaklıklarında zayıf oksijen iyonik iletkenliği gösterir, bu yüzden bu elektrolitin kullanıldığı hücrelerde işletim sıcaklığı yüksektir. Ancak $1000^\circ C$ civarında yüksek iyonik iletkenlik değerine ulaşır. Bu sıcaklıkta bütün bileşenlerin kimyasal kararlılıklarını sürdürüyor olması gerekmektedir. Bu uzun ömürlü bir yakıt pili için en temel tasarım şartıdır. Fakat sıcaklığın yüksek olması bileşenlerin kimyasal kararlılıklarını sağlamalarını ve dayanıklılıklarını olumsuz yönde etkilemektedir. Bu olumsuzlukları önlemek için çalışma sıcaklığının orta işletim sıcaklıklarına ($500-800^\circ C$) düşürülmesi ile ilgili bir çok literatür çalışması mevcuttur [15, 16, 17, 18].

Yapılan çalışmalar nadir toprak elementleri ile katkılandırılmış seryum oksit sisteminin ve perovskit yapılı katkılı seramik yapıların $600-700^\circ C$ gibi orta işletim sıcaklıklarında performanslarının YSZ elektrolitinin $1000^\circ C$ 'deki performansına yakın, hatta Şekil 2.5' den de görüldüğü gibi SDC, LSGM, BYO elektrolitlerin iyonik iletkenlik performanslarının daha iyi olduğu görülmektedir [15-24].



Şekil 2.5: Bazı elektrolit malzemelerinin iyonik iletkenliklerinin sıcaklık ile değişimi [25].

CeO_2 , yapılan nadir toprak elementi (3+ değerlikli) katkılanması ile oksijen iyon iletkenliği kazanır. Aynı şekilde perovskit yapılı katkılı seramik yapılar da oksijen

iyonu iletkenliği sağlamaktadır. Katkılandırılmış seryum oksit sistemlere örnek olarak; Samaryum katkılı seryum oksit (SDC), Gadolinyum katkılı seryum oksit (GDC), İtriyum katkılı seryum oksit (YDC), Kalsiyum katkılı seryum oksit (CDC) verilebilir. Bunların yanında yine orta işletim sıcaklıklarında çalışılan Lantan stronsiyum galyum magnezyum (LSGM), Bizmut yitriyum oksit (BYO), Baryum serat (BCN), Stronsiyum serat (SYC) gibi oksit esaslı seramik elektrolitler bulunmaktadır.

Seryum oksit (CeO_2) ve nadir toprak elementleri ile katkılandırılmış seryum oksit tozları gaz sensörlerinden katalizörlere, katı oksit yakıt hücrelerinden (KOYH), aşındırıcılara kadar çok geniş alanda kullanılmaktadır [26].

2.2.1.4. Akımtoplar

şekil 2.2’de görülen anot ve katot elektrolitlere bitişik olan ayırıcı tabakaların (bi-polar plaka) görevi, akımın toplanması ve KOYH üzerinden yakıt ve havanın dağıtımını sağlamaktır. Ayırıcı bu akımtoplar plakaların yapımında Cr ve Fe esaslı (paslanmaz elik) malzemeler kullanılmaktadır [27].

2.2.2. Katı Oksit Yakıt Hücresi Elektrolitleri

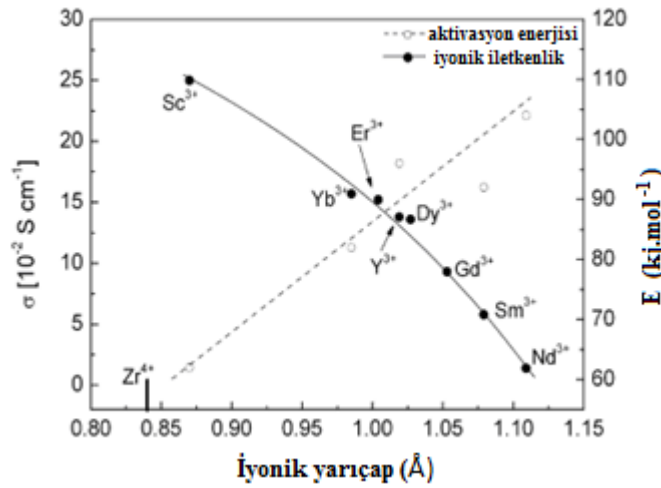
Katı oksit yakıt hücrelerinde elektrolit malzemesi olarak kullanılacak malzemelerde belirli özellikler aranmaktadır. KOYH’lerinde kullanılacak olan elektrolitler hem indirgen hem de yükseltgen ortamlarda kullanılacağı için kimyasal olarak stabil (kararlı) olmalıdır. Elektrolit, yakıt hücresinin işletilme sıcaklığında düşük elektronik iletkenlik gösterirken bu sıcaklıkta yüksek iyonik iletkenlik değerine sahip olmalıdır. Ayrıca KOYH’de kullanılan elektrolitin termal genleşme katsayısı oksitleyici ve yakıt ortamında, değişiklikle O_2 ’nin kısmi basıncı kararlılığını korumalıdır. KOYH’de kullanılan elektrolit malzemesi yoğun bir yapıya sahip olmalı, gözenekli olmamalıdır. Elektrolitin hem yakıt hem de oksitleyici ortamında hava ve su sızdırmaz özelliğe sahip olması, ohmik kayıpları azaltmak için de ince yapılı olması gerekmektedir.

KOYH’lerinde O^{2-} iyonu ileten elektrolit çeşitlerinden en çok alışılanları; Fluorit yapılı sistemler [21, 22], perovskit ve browmillerit yapılı sistemler [28] ve apatitler [29]’dir.

2.2.2.1. ZrO_2 Esaslı Sistemler

Kararlı zirkonyum oksit (zirkonya) katı oksit elektrolitlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Zirkonyum oksit  polimorfa sahiptir. Saf zirkonya oda sıcaklığında

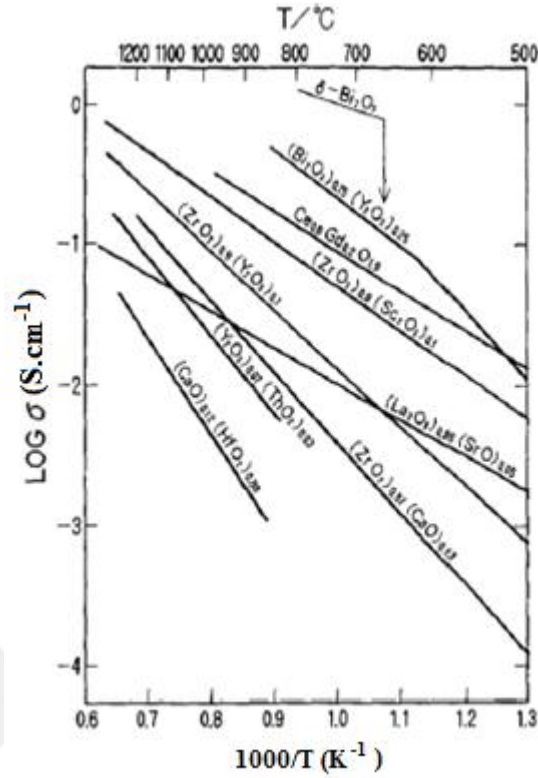
monoklinik yapıda, 1170°C'nin üzerinde tetragonal yapıda ve 2370°C'den daha yüksek sıcaklıklarda ise kübik fluorit yapıda olmaktadır. Kübik zirkonyanın oda sıcaklığında kararlı olabilmesi için; CeO₂, MgO, CaO ve Y₂O₃ gibi metal oksitlerle katı çözelti oluşturması gerekmektedir. Böylece kübik zirkonya düşük sıcaklıklarda kararlı bir yapı gösterebilmektedir. Yapılan metal oksit katkıları ile birlikte zirkonyanın iyonik iletkenliği de artmaktadır. Şekil 2.6'dan görüldüğü gibi zirkonya tabanlı elektrolitlerde, eklenen katkının yarıçapı arttıkça iyonik iletkenlik düşer ve aktivasyon enerjisi de ters orantılı olarak artar.



Şekil 2.6: ZrO₂ tabanlı elektrolitlerde eklenen katkının iyonik yarıçapının iyonik iletkenliğe ve aktivasyon enerjisine etkileri [30].

2.2.2.2. Bi₂O₃ Esaslı Sistemler

Bi₂O₃ tabanlı katı elektrolitler, özellikle ZrO₂ gibi ~1000°C gibi yüksek sıcaklıkta yüksek iyonik iletkenlik gösteren elektrolitlere nazaran ~700°C ile 800°C arası daha düşük sıcaklıklarda daha yüksek oksijen iyonik iletkenlik özelliği gösterirler. Aynı zamanda Bi₂O₃ esaslı katı elektrolitler diğer elektrolitlere göre % 5-15 oranında daha fazla verime sahiptirler. Ancak Bi₂O₃ esaslı katı elektrolitlerin ısıl kararlılıkları zayıftır, Bi₂O₃ esaslı katı elektrolitlerin düşük sıcaklıklarda yüksek iyonik iletkenlik göstermeleri nedeniyle, son zamanlarda özellikle δ-Bi₂O₃ esaslı katı elektrolitlerin kullanımları artmıştır [31].



Şekil 2.7: Fluorit oksitlerin elektriksel iletkenlikleri [32].

Şekil 2.7’de görüldüğü gibi bilinen tüm oksijen iyonu iletken malzemeler içinde δ - Bi_2O_3 en yüksek iletkenliğe sahiptir. ($> 1 \text{ S.cm}^{-1}$, 800°C ’de) Ancak δ - Bi_2O_3 sadece 730°C ile 804°C sıcaklık aralığında kararlıdır.

Bi_2O_3 ve yitriya (Y_2O_3)- Bi_2O_3 ’in en iyi iletken olmalarına rağmen, yapısal olarak kararlı değildirler ve kolayca indirgenirler. Bu özelliğinden dolayı, katı oksit yakıt hücresi elektrolit malzemesi olarak kullanımı sınırlıdır [32].

2.2.2.3. LaGaO_3 ve LaAlO_3 Sistemleri

Düşük sıcaklıkta işletilen KOYH’de kullanılacak perovskit tipli elektrolit malzemeleri de diğer sistemlere alternatif olarak kullanılmaktadır. AMO_3 perovskit yapısı basit kristal yapısındadır. A büyük çaplı katyonları (nadir toprak elementleri), M ise küçük çaplı katyonları (geçiş, ara geçiş metalleri) temsil etmektedir. Perovskit yapıda iki katyon yerinin olması sebebiyle çok daha fazla oksijen boşluğu oluşturma imkânı olduğu için önemli kristal yapılardır. LaGaO_3 ve katkı ilaveli sistemlerinin yüksek iyonik iletkenliğe sahip oldukları ve kimyasal bakımdan zirkonyum oksit (ZrO_2) esaslılardan daha kararlı oldukları belirtilmiştir. Fakat galyumun pahalı oluşu ve

LaGaO₃'ün mekanik dayanımının ZrO₂ esaslı elektrolitlerden düşük oluşu sebebiyle, galyum yerine daha ucuz olan alüminyum kullanılarak perovskit yapılı elektrolitler üretilmektedir [33].

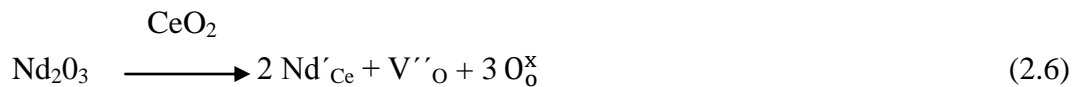
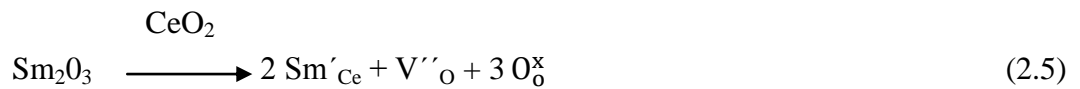
2.2.2.4. CeO₂ Esaslı Sistemler

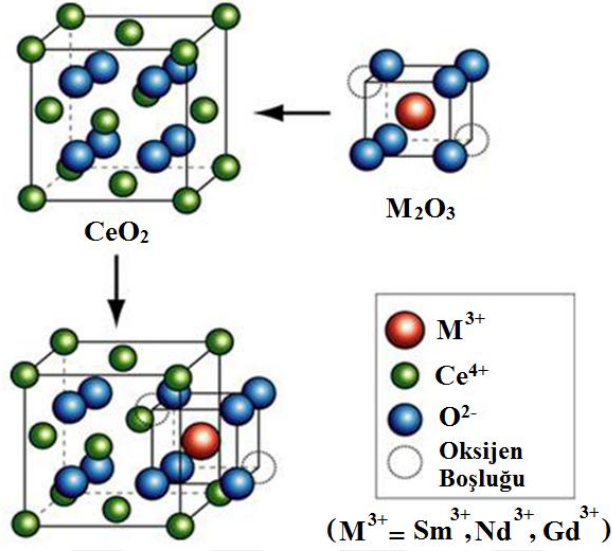
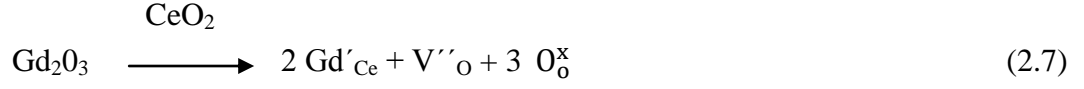
Katı oksit yakıt hücreleri; katot elektrodunda hava/saf oksijenin indirgenmesi ile oluşan oksijen iyonunun (O²⁻), yakıt (H₂) ile reaksiyona gireceği yakıt elektroduna (anot) elektriksel voltaj üretmek için elektrolit boyunca göçü temeline dayanır. Katı oksit yakıt hücresinde elektrolit malzemesi olarak daha önce bahsedildiği gibi genellikle fluorit yapılı oksit malzemeler, katkılı CeO₂, YSZ, bizmut oksit gibi bileşikler kullanılmaktadır [34-37].

Katı oksit yakıt hücrelerinde elektrolit malzemesi olarak kullanılacak malzemenin orta işletim sıcaklığındaki (600-700°C) iyonik iletkenlik değerinin 10⁻¹ S/cm seviyesinde olması istenmektedir. Ancak bu sıcaklıklarda, bu değere ulaşabilen malzeme henüz bulunamamıştır. Kullanılacak elektrolitin çalışma sıcaklık aralığında yeterli iyonik iletkenliğe sahip olması ve elektronik iletkenlik değerinin minimum düzeyde olması gerekmektedir [26, 38].

600-800°C çalışma sıcaklığında fluorit yapıya sahip oksijen iyon iletkenlerinden gadolinyum, samaryum gibi nadir toprak oksitleri katkılı seryum oksit son zamanlarda çok çalışılan katı oksit yakıt hücresi elektrolit malzemeleridir [22, 39-44]

Seryum oksit yapısına 3+ değerlikli nadir toprak elementlerinin katkılanması aşağıda Kröger-Vink notasyonu ile şematik olarak da açıklanan CeO₂ kafesinde oksijen boşlukları oluşturması, kusurlu bir yapı elde edilmesini sağlar [26, 32, 45].





Şekil 2.8: CeO₂ yapısına M₂O₃ ilavesi ile oksijen boşluğu oluşumu şematik gösterimi [10].

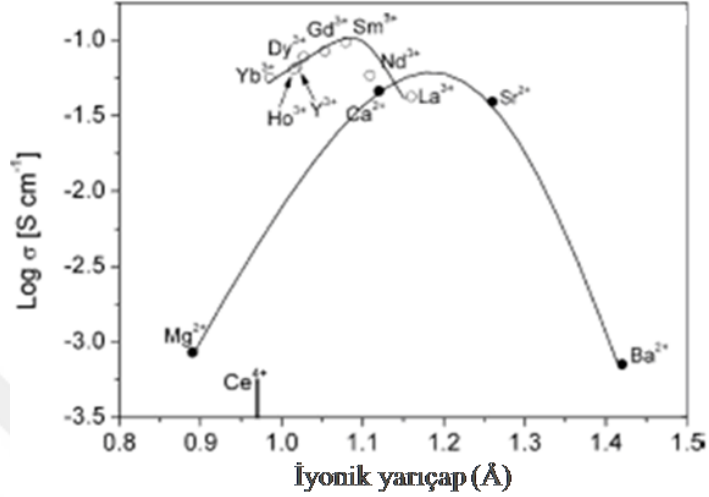
Seryum oksit yapısına samaryum (gadolinium, neodimyum) oksit katkısı kristal yapıda oksijen boşluklarının oluşmasına sebep olur. Seryum 4+ değerlilikte bir metal olup 2 oksijen atomunu bağlarken samaryum (gadolinium, neodyum) ise 3+ değerliğinde olup 1,5 oksijen atomunu bağlayarak Sm₂O₃ yapısını oluşturur. Kristal kafesteki seryum atomları yerine geçen samaryum atomları (yeralan) yapıda daha az oksijen atomu bulunmasına sebep olarak oksijen boşlukları oluştururlar. Bu sayede katot tarafında indirgenmiş olan O²⁻ iyonu, anot bölgesi ile katot bölgesi arasındaki O²⁻ kimyasal potansiyel farkından dolayı, elektrolit içindeki boşluktan boşluğa göç ederek anot tarafına geçer.

Seryum oksitin indirgenmesi oksijenin düşük kısmı basıncında meydana gelir. Bu yüzden, kafesteki oksijen kaybı Eşitlik (2.8)'deki gibidir.



Elektrolitlerin elektriksel iletkenliğine yapıya eklenen katkının miktarı, türü ve iyonik yarıçapı etki etmektedir. Şekil 2.9'da CeO₂ tabanlı elektrolitlere eklenen katkıların

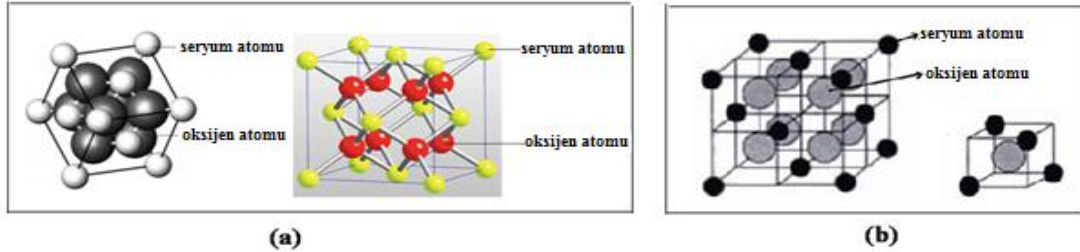
iyonik yarıçaplarının CeO_2 'in iyonik iletkenliği üzerine etkileri görülmektedir. Ce^{4+} , Gd^{3+} , Sm^{3+} , Nd^{3+} elementlerinin iyonik yarıçapları sırasıyla 0.096, 0.105, 0.108, 0.112 nm şeklindedir [46, 47]. Şekil 2.9'a göre en iyi iletkenliği sağlayan katkı elementleri gadolinyum ve samaryum metallere aittir.



Şekil 2.9: CeO_2 esaslı elektrolitlerde eklenen katkıların iyonik yarıçaplarının iyonik iletkenlik üzerine etkileri [30, 48].

CeO₂ Esaslı Sistemlerin Kristal Yapısı

Seryum oksit, $a=5.411 \text{ \AA}$ ve $\text{Fm}3\text{m}$ uzay grubu ile fluorit yapıda bir malzemedir. Şekil 2.10'da da görülen seryum oksit fluorit yapısında birim hücrede toplam 12 atom bulunmaktadır (kafes köşelerinde ve yüzey merkezlerinde olmak üzere 4 seryum atomu ve tetrahedral boşluklarda bulunan 8 oksijen atomu). Her seryum atomu YMK (Yüzey Merkezli Kübik) yapıda ve oksijen atomları $(1/4, 1/4, 1/4)$ arayer pozisyonunda bulunur [32].



Şekil 2.10: (a) Saf seryumun kristal yapısı (b) Ce_4O_8 kompozisyonu fluorit birim hücre ve hücrenin $1/8$ 'i $\text{Ce}_{0.5}\text{O}$ kompozisyonu [32, 49, 50].

Seryum oksitin, katı oksit yakıt hücrelerinde elektrolit olarak ve oksijen sensörü olarak çok kullanışlı olması seryum oksitin bazı özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Bunlar, CeO_2 'in açık fluorit kristal yapısı sayesinde oksijen anyonlarının kafes içinden

kolaylıkla hareket edebilmesi, CeO_2 'in küçük faz değişikliği ile indirgeme koşulları altında stokiyoimetriden büyük sapmalar gösterebilmesi ve bu koşullar altında Ce^{4+} iyonlarının Ce^{3+} 'ya indirgenmesi şeklindedir. Ayrıca seryum oksit, KOYH elektrolitlerinde oksijen iyon iletkenliğini arttırdığı için önemli bir malzemedir. Bunun sebebi de üç değerlikli katyonlarla katılandığı zaman boşluk konsantrasyonunu arttırmasıdır. Oksijen iyonu içeren muhtemel göç olaylarında, oksijen iyonu en yakın ilk komşusunun veya ikinci en yakın komşusunun boş bir pozisyonuna atlar [32].

2.2.3. Katı Oksit Yakıt Hücresi Elektrolitlerini Hazırlama Yöntemleri

Katkılı seryum oksit elektrolitlerinin katı oksit yakıt hücresi uygulamalarına yönelik olarak istenilen fiziksel ve elektrokimyasal özelliklere sahip olmalarını ve bu malzemelerin ticari alanlarda kullanımını sağlamak için basit ve düşük maliyetli üretim yolları geliştirmek amacıyla uygulanan pek çok yöntem mevcuttur. Bunlardan bazıları aşağıda açıklanmıştır [33].

- ***Pechini Yöntemi:*** Alfa-hidroksikarboksilik asitlerin metal iyonlarıyla polibazik asit şelatları oluşturması ve daha sonra ortama eklenen bir polihidroksi alkol ile şelatların ısıtılarak poliesterifikasyona uğratılması prensibine dayanmaktadır [33].
- ***Selüloz Yakma Yöntemi:*** Metal tuzlarının sulu çözeltisinin, selüloz filtre kâğıtlarının gözeneklerine emdirilmesi ve daha sonra da bu filtre kâğıtlarının yakılması işlemidir. Hızlı ve kolay bir yöntem olan selüloz yakma yöntemi, karma oksit yapıların oluşumunu sağlar.
- ***Birlikte Çöktürme Yöntemi:*** Birlikte çöktürme yönteminin esası, organik veya inorganik karakterli, yüzey alanı fazla çökelti oluşturmak ve bu çökelti üzerinde malzemenin adsorplanmasıdır. Birlikte çöktürme, normal koşullarda katı faz oluşturmayan bir maddenin başka bileşiğin çökeltisinin içine taşınması ile gerçekleşir.
- ***Sol-Gel Yöntemi:*** Sol-jel prosesi, bir sol ya da jeli orta basamak olarak kullanıp geleneksel hazırlama metotlarından daha düşük sıcaklıklarda, çözeltiden katı bir

materyalin hazırlanması esasına dayanır. Bu proses çok yüksek saflık ve homojenlikte, uniform kristal morfolojisinde ve iyi tanımlanmış nanopartiküllerin sentezine olanak sağlamaktadır [51].

- **Spray Piroliz Yöntemi:** Kimyasal püskürtme, çözelti püskürtme ya da sıcak püskürtme yöntemi olarak da adlandırılmaktadır. Spray piroliz yöntemi, elde edilecek filmler için hazırlanan sulu çözeltilerin karıştırılarak sıcak taban üzerine hava ya da azot gazı yardımı ile atomize edilerek püskürtülmesidir. Bu yöntemle elde edilen filmler polikristal yapıda oluşmaktadır [52].
- **Mikroemülsiyon Yöntemi:** Farklı yapılı çözücülerin karışımında, çözücülerin birbirleri içerisinde emülsiyon oluşturmaları neticesinde, damlacıklı yapının meydana gelmesi ve bu damlacıkların yüzey aktif maddelerle kararlı halde tutulabilmesi yöntemidir [53].
- **Glisin Nitrat Yöntemi:** Bu yöntemde başlangıç metal nitratları glisin (yakıt ve kompleksleştirici) içerisinde çözülür. Çözelti içerisinde bulunan fazla suyun buharlaştırılması ile elde edilen jelin verilen ısının etkisiyle ani yanması sonucu kompleks bileşiğin elde edilmesi esasına dayanır.
- **Poliol Yöntemi:** Polioli yönteminde genel mekanizma; metal tuzunun glikolde çözünmesi, çözelti içerisinde indirgenmesi, homojen olarak çekirdeklenmenin gerçekleşmesi ve oluşan çekirdeklerin büyümesi kademelerinden oluşmaktadır. Polioli prosesinde reaksiyon, çözücü ve aynı zamanda indirgeyici ajan olarak kullanılan glikol çözeltisinin kaynama noktasında gerçekleşmektedir. Reaksiyon sıcaklığı uygun kaynama sıcaklığına sahip polioli seçilmesiyle geniş bir aralıkta ayarlanabilmektedir.

2.2.4. Katı Oksit Yakıt Hücresi Termodinamiği

Yakıt pili performans analizlerini yapabilmek için termodinamiğin temel kanunlarından yararlanmamız gerekmektedir.

Termodinamiğin I. Kanunu

Termodinamiğin birinci kanunu enerji korunumudur. Isı ya da iş formunda olan enerji, sistemin sınırlarından geçer ve sistemin toplam enerjisini etkiler. Bu ilişki denklem halinde yazılırsa,

$$\delta Q - \delta W = dE \quad (2.9)$$

Bu denklem için girdiler için pozitif, çıktılar için negatif işaret kullanılır. Bu denklemde (Q) sisteme verilen ısıyı, (W) sistemin başardığı işi ve E ise sistemin toplam enerjisini göstermektedir. Isı ve iş değişimleri “ δ ” terimi ile gösterilmiştir. Çünkü bu büyüklükler yola bağlıdır Enerji ise yoldan bağımsız olup sadece ilk ve son durumlara bağlıdır. Denklem integrali alınır,

$$\int (\delta Q - \delta W) = \int dE \quad Q - W = \Delta E \quad (2.10)$$

Kapalı bir sistem için (örn., piston-silindir, bir kontrol kütlesi olarak da adlandırılır) enerji değişimi; iç enerji değişimi (ΔU), kinetik enerji değişimi (ΔKE) ve potansiyel enerji değişimi (ΔPE) toplamına eşittir.

$$\Delta E = \Delta U + \Delta KE + \Delta PE \quad (2.11)$$

Açık sistemler için (örn., bir buhar türbini, kontrol hacmi olarak da adlandırılır) toplam enerjiye bir terim daha eklenir. Bu terim, PV olarak bilinir ve burada P basıncı, V ise akışkanın hacmini temsil eder. Bu terim akışkan üzerine yapılan işi yansıtır ve bu yapılan iş akışkanın akışkan halde kalmasını sağlar. Entalpi denklem 2.12’de tanımlanmıştır.

$$H = U + PV \quad (2.12)$$

Yatışkın akım şartları altında durağan (sabit) bir kontrol hacmi için kinetik enerji ve potansiyel enerji değişimi sıfır olur ($\Delta KE = \Delta PE = 0$) ve zamanla özellikler değişmez. Bu durumda I. kanuna göre entalpideki değişim bağıntı 2.13 şeklinde ifade edilir.

$$Q - W = \Delta H = \Delta U \quad (2.13)$$

Gibbs serbest enerjisi ve ideal performans

Sabit sıcaklık ve basınçta maksimum elektriksel iş elektrokimyasal reaksiyonun serbest enerjisindeki değişim ile bulunabilmektedir.

$$W = \Delta G = - n F E \quad (2.14)$$

Bu denklemde, n elektron sayısı, F; Faraday sabiti (96487 Coulomb/mol) ve E; ise pilin potansiyelidir.

Eğer ürünler ve reaktanlar standart koşullarda ise (298 K ve 1 bar) yukarıdaki denklem bağıntı 2.15 şeklinde ifade edilir.

$$\Delta G^\circ = - n F E^\circ \quad (2.15)$$

Molar Gibbs Serbest Enerji Değişim Hesaplamaları

Yakıt hücreleri genel olarak hidrojen yakıt ile işletilirler. Bu durum için toplam reaksiyon;



$$\Delta H_{\text{hücre}} = \Delta H_{\text{ürünler}} - \Delta H_{\text{reaktanlar}} \quad (2.17)$$

Bir sistemin Gibbs serbest enerjisi entropi ve entalpinin bir fonksiyonudur. (Bağıntı 2.18)

$$G = H - TS \quad (2.18)$$

Düşük sıcaklıkta işletilen yakıt pili sistemlerinde hidrojenin üretilebilmesi için enerjiye ihtiyaç vardır. Yüksek sıcaklıkta işletilen katı oksit ve erimiş karbonat pilleri gibi sistemlerde iç reformlama üniteleri bulunmaktadır. Bu iç reformlama işlemi ile hidrojen yakıt pili sisteminin içinde üretilebilmektedir. Bir yakıt pilinin ideal performansı Nernst potansiyeli ile belirlenir ve Nernst potansiyeli bir pilde üretilen voltaj miktarını temsil eder. Ayrıca reaksiyona ait denge sabiti Gibbs serbest enerjisinin bir fonksiyonu olarak bağıntı 2.19 şeklinde verilmektedir.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (2.19)$$

Bu denklemlerin düzenlenmesiyle reaksiyon denge sabiti ile hücre potansiyeli arasındaki bağıntı [2, 5];

$$-RT \ln K = -nFE^\circ \quad (2.20)$$

$$E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K \quad (2.21)$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2O,anot}}{P_{H_2,anot} \cdot (P_{O_2,katod})^{1/2}} \right) \quad (2.22)$$

şeklinde gösterilmektedir.

2.2.5. Aktivasyon Enerjisi

Elektronlar ve anyonlar negatif yük, elektron boşlukları ve katyonlar ise pozitif yük taşıyıcılarıdır. Bir malzemenin iletkenliği (σ) ve özdirenci (ρ) ile yük taşıyıcısı miktarı (n), yük (q) ve mobilite (μ) arasında fonksiyonel bir ilişki vardır.

$$J = E/\rho \quad (2.23)$$

Bu denklemde verilen;

E=Elektrik alan şiddeti,

J=Elektrik akım yoğunluğu (birim kesit alan başına düşen elektrik akımı)

ρ =Özdirenç

şeklinde tanımlanır.

$$J = E\sigma \quad (2.24)$$

$$\sigma = nq\mu \quad (2.25)$$

Yukarıda verilen denklem, n-tipi yarı iletken numune için elektrik iletkenliğidir [16, 29, 84, 86].

$$J = E(nq\mu) \quad (2.26)$$

q yük, n ise birim hacimdeki yüklü taşıyıcıların (N) sayısıdır.

$$n=N/V \quad (2.27)$$

İyonik yük taşıyıcı yoğunluğunun numunede dağılımının homojen olmaması, yüklü taşıyıcıların difüzyonunu meydana getirir. Taşıyıcılar yüksek yoğunluklu bölgelerden düşük yoğunluklu bölgeye doğru hareket ederler. İyonik yük taşıyıcıları kristal içinde difüzyona başladıkları zaman mobiliteleri Nerst-Einstein denklemi ile verilir [29, 73, 77].

$$\mu = \frac{v_d}{E} = \frac{q}{k_B \cdot T} \cdot D \quad (2.28)$$

Burada yine Nerst-Einstein denklemine göre taşıyıcı difüzyon katsayısı;

$$D = D_0 \cdot e^{-E_a/kT} \quad (2.29)$$

şeklinde verilir. Bu durumda mobilitenin sıcaklık ve difüzyona bağlı değişim denklemi bağıntı 2.30 şeklinde verilmektedir.

$$\mu = \frac{qD_0}{k_B T} e^{-E_a/kT} = \mu_0 e^{-E_a/kT} \quad (2.30)$$

İyonik iletken bir katı için toplam elektrik iletkenliği denklemi tekrar düzenlenirse aşağıdaki şekle dönüşür;

$$\sigma = nq\mu = nq \frac{qD_0}{k_B T} e^{-E_a/k_b T} = \frac{\sigma_0}{T} e^{-E_a/k_b T} \quad (2.31)$$

$$\sigma_0 = \frac{D_0 n q^2}{k_B} \quad (2.32)$$

$$\sigma T = \sigma_0 e^{-E_a/k_b T} \quad (2.33)$$

Bu şekilde yapılan uygulamalarda kullanılan iyonik iletkenliği denkleminin sıcaklığa bağlı değişimi aşağıdaki gibidir.

$$\sigma_i = \frac{\sigma_{0,i}}{T} e^{-E_a/kT} \quad (2.34)$$

$$\sigma_i T = \sigma_{0,i} e^{-E_a/kT} \quad (2.35)$$

İletkenlik denklemlerinde σ_0 gösterimi ön-üstel fonksiyondur ve σ_0 sıcaklıktan bağımsız sabit bir değerdir. Bu değerlerin hesaplanması mobilite ve buna bağlı olarak da n taşıyıcı yoğunluğu, difüzyon ve sürüklenme hızı hakkında bilgi verir. Eşitlik (2.31)'de de görüldü gibi iletkenlik, yük taşıyıcısı ve difüzyon değeri ile doğrudan ilgilidir. İletkenlik denklemindeki E_a gösterimi ise *aktivasyon enerjisi* olarak tanımlanır. Bir iyonik kristalin toplam öz iletkenliği iyonik iletkenlik değeri (σ_i) ile elektronların sıcaklığın etkisiyle oluşturduğu elektriksel iletkenlik (σ_e) değerinin toplamına eşit olur ($\sigma_{\text{toplam}} = \sigma_i + \sigma_e$). Ancak seryum oksit esaslı malzemelerin 800°C'deki elektrik iletkenlikleri 10⁻⁵ S/cm değerindedir. Bu elektrik iletkenlik değeri seryum oksit esaslı malzemelerin iyonik (800°C, $\sigma_i = 10^{-2}$ S/cm) iletkenlik değerine kıyasla çok düşük olduğundan σ_{toplam} hesaplamalarında σ_e ihmal edilebilir düzeydedir [26, 54, 55].

İyonik iletkenlerin iletkenlik mekanizmasında, kristal kafesteki iyonlar buldukları kafes noktalarından boş olan başka konumlara göç ederek iletkenlik meydana getirirler. Bu durumda, kristal kafeste ne kadar çok boş konum varsa yük taşıyan iyonların bu boşluklar vasıtasıyla konum değiştirmeleri fazlalaşacak ve bu şekilde iyonların taşınması söz konusu olacaktır. Ayrıca var olan bu boşlukların benzer potansiyel enerjiye sahip olmaları gerekmektedir. İyonların hareketi ile meydana gelen bu iyonik iletkenlik mekanizmasında iyonların kafeste buldukları konumdan ayrılıp boş olan başka bir konuma geçmeleri için eşik enerjisine ihtiyaç duyarlar. Ayrıca konumlar arasındaki aktivasyon enerjisi bariyerinin düşük olması gerekmektedir. Aktivasyon enerjisi bariyeri düşük olduğunda iyonlar bir konumdan diğerine rahatlıkla geçebilirler. Atomlar çok sıkışık bir konumda yerleşmiş ise bu iyonların difüzyonu o kadar zor gerçekleşecektir. Bağntı 2.35'in logaritması bağntı 2.36 şeklindedir.

$$\ln(\sigma T) = -\left(\frac{E_a}{k_B}\right) \cdot \frac{1}{T} + \ln(\sigma_0) \quad (2.36)$$

Bu denklemdeki sıcaklığa bağlı iletkenlik değişimi deneysel metotlarla elde edilir. Elde edilecek veriler $\ln(\sigma T)$ ile $\frac{1}{T}$ grafiği arasında çizilen eğimden E_a hesaplanır [56].

Formülde verilen σ toplam iletkenlik, σ_0 eksponansiyel faktör, E_a aktivasyon enerjisi, k_B Boltzmann sabiti ve T mutlak sıcaklıktır. ($k_B = 8.617343 \times 10^{-5} \text{ eVK}^{-1}$) Buna göre, iletkenlik denkleminde ait fonksiyon aşağıdaki gibidir.

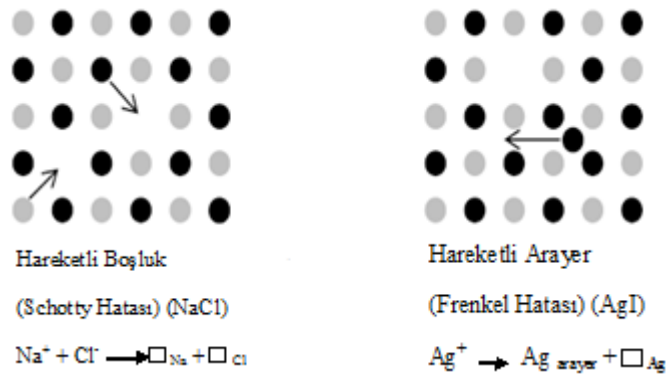
$$\ln(\sigma T) = \left(-\frac{E_a}{1000 \cdot k_B}\right) \frac{1000}{T} + \ln \sigma_0 \quad (2.37)$$

$\ln(\sigma T)$ ile $1000/T$ arasında çizilerek elde edilen doğrunun eğimini $-\frac{E_a}{1000k_B}$ 'i vermektedir. Bulunan eğimden aktivasyon enerjisi (E_a) hesaplanır [56].

2.3. İYONİK İLETKENLİK

Seramik kristallerde sıcaklığın yükseltilmesiyle kristal içindeki iyonların hareketini belirleyen iki önemli noktasal kusur oluşmaktadır. Bunlar Schottky ve Frenkel kusurlarıdır. Schottky kusurunda seramik kristaldeki katyon ve anyon iyon çifti konumlarından ayrılır ve bunun sonucunda boşluklar oluşur (Ör: NaCl). Frenkel kusurunda ise bir tek iyon bulunduğu kafes noktasından ayrılır ve kafes içerisinde herhangi bir boşluğa yerleşmeksizin atomlar arasında (arayer bölgelerde) rastgele dolaşır. Bu kusur tipi hareketli iyonun katyon ya da anyon olmasına göre Katyon Frenkel ve Anyon Frenkel olmak üzere iki tip olarak kendini gösterir. Katyonlar anyonlardan genel olarak daha küçük iyonik yarıçapa sahip olduklarından arayer konumlarına daha kolay yerleşirler. Bu nedenle seramik kristallerde katyon Frenkel kusuruna daha sık rastlanılır. AgCl kristali katyon Frenkel kusuruna, fluorit kristal yapısındaki bileşikler (CaF₂, SrF₂, ZrO₂, UO₂) ise anyon Frenkel kusuruna örnek olarak verilebilir. Her iki kusurda da kafeste boşluk meydana gelir ve iyon başka bir boşluğa atlayarak katı içinde iletkenliğin meydana gelmesini sağlar. Şekil 2.11'den de görüldüğü gibi iyonun atlamasıyla boşluğun yer değiştirmesi boşluk göçüdür. İyonun arayer bir konumdan başka bir komşu arayere göçü ise arayer göç mekanizmasıdır [56].

Seramik kristal kafesinde kusur, kafese safsızlık/katkı (farklı değerlikli) katkılayarak meydana getirilebilir. Safsızlık katkılama kafeste hareketli arayer ya da hareketli boşluk kusurlarının oluşmasına neden olur [57].



Şekil 2.11: Kristal kafes kusur tipleri ve yük taşıyıcısının hareketi [56].

Malzemelerde elektrik iletimi iyonik ya da elektronik mekanizmalardan biri ile gerçekleşir. Elektronik iletkenlik yarı iletkenlik, süperiletkenlik ve metalik iletkenlik

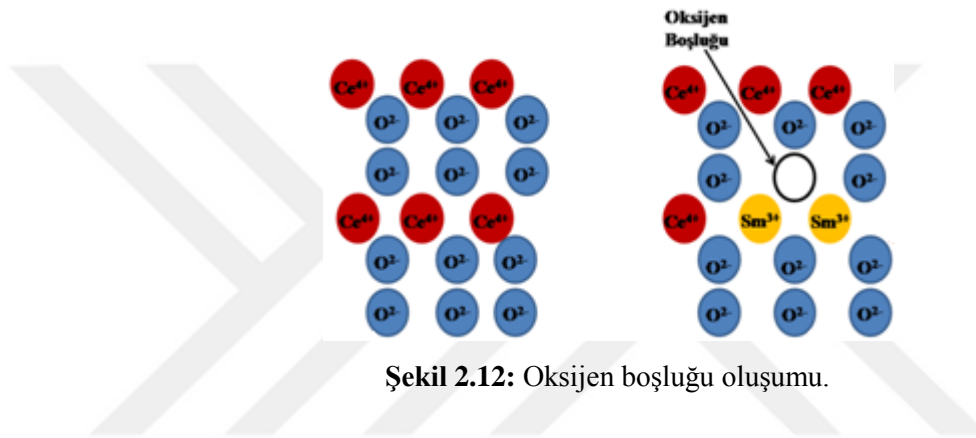
olarak belirtilirken, iyonik iletkenlik özellikle O^{2-} , N^{3-} , Cl^- , B^{2-} , H^+ gibi anyonlar veya katyonların hareketleri ile meydana gelir [58].

Kristal kafesteki iyonların yerlerini değiştirmeleri yoluyla yaptıkları hareketleri sonucunda oluşan iletkenlik türü iyonik iletkenliktir. Bir kristal kafesdeki atomlar kafes noktalarında sabit kalma eğilimindedirler ve sadece kristal kusurları boyunca hareket ederler. Bu hareket elektrik akımı ve ısı etkisi altında aktif hale gelmiş oksijen iyonlarının kristal yapıda bir noktadan diğer bir noktaya sürüklenmesi ile gerçekleşir. Bu yer değiştirme eylemi zıplama (sıçrama) mekanizması ile gerçekleşir. Catlow, seryum oksitte ve katkılı seryum oksitte oksijen boşluk göçünün basit bir atlamalı mekanizma yoluyla gerçekleştiğini açıklamıştır [59].

İyonik iletkenlik yalnızca yüksek sıcaklıkta atomların termal enerjilerinin yüksek olduğu ve kristallerdeki yapısal hata miktarının çok yüksek sayılara ulaştığı yerlerde fark edilebilir. NaCl, MgO gibi çoğu kristal malzemeler oda sıcaklığında bile olsa düşük bir iyonik iletkenliğe sahiptir. Bu durumun nedeni seramik kristal yapıların metalik bağ yerine iyonik veya kovalent bağ içermeleridir. Kovalent bağda bir yön zorlaması vardır. Bu kuvvetli bağ yapısından ötürü atomlar termal titreşimlerine rağmen kafes noktalarından ayrılamazlar. Oysa metalik bağda herhangi bir yön zorlaması olmadığı için bu kristal yapılardaki atomlar birbirine göre çok rahat yer değiştirme hareketi yapabilmektedirler. Seramik kristalin iyonik bağ içermesi durumunda ise kristal farklı iyonik çapa sahip anyon ve katyondan oluşması yani yapı içinde atom boyutlarının farklı olması nedeniyle atomlar birbirine göre çok rahat yer değiştirme hareketi yapamazlar, oda sıcaklığında iyonik iletkenlikleri düşüktür. Çoğu seramik malzemeler, katı elektrolit malzemesi olarak hızlı iyonik elektrolit ya da süperiyonik elektrolit iletken adı altında sınıflandırılırlar ve yüksek iyonik iletkenlik gösterirler. Genel olarak kristal içinde iyonik iletkenliğin ortaya çıkması için kristal kafes içindeki hareketli iyonların atlayabilmesi için çok sayıda boş kafes noktaları olmalıdır, iki komşu kafes noktası arasında atlamanın olabilmesi için düşük bir aktivasyon enerji engeline sahip kafes noktası olmalıdır [56].

Tablo 2.1: İletkenlerin sınıflandırılması [56].

| İletkenlik Türü | Malzeme | İletkenlik ($\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$) |
|-----------------------|--------------------|---|
| İyonik İletkenler | İyonik Kristaller | $<10^{-16}-10^{-2}$ |
| | Katı Elektrolitler | $10^{-1}-10^3$ |
| | Sıvı Elektrolitler | $10^{-1}-10^3$ |
| Elektronik İletkenler | Metaller | 10^3-10^7 |
| | Yarıiletkenler | $10^{-3}-10^4$ |
| | Yalıtkanlar | $<10^{-10}$ |

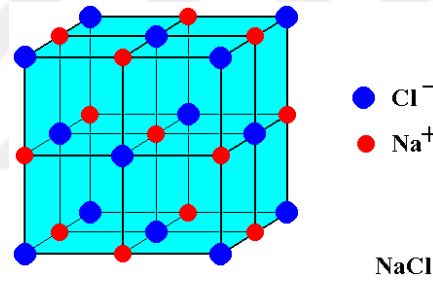
**Şekil 2.12:** Oksijen boşluğu oluşumu.

İyonik iletkenlik için iyonların bir ya da daha fazla tipinin malzeme boyunca iletilmesi gerekir. Bir iyonun kristal kafes içine nüfuz etmesi için küçük bir alan vardır. Ancak bu alan sadece atomların buldukları nokta civarında titreşimi için yeterlidir. Noktasal kafes kusuru içeren seramik kristal malzemeye elektrik alanı uygulandığında iyonların kafes içinde göç etmesi mümkün olur. Kristal kafesteki kusurlar yük taşıyıcılar olarak görev alır. Kristal kafes içinde atomlar buldukları noktalar etrafında sürekli hareket halindedirler. Sıcaklık arttırıldıkça sistemin düzensizliğinin ölçüsü olan entropi değeri de artış gösterecektir. Bu arada sistem artan serbest enerjiyi en aza indirmek için kristal kafesteki kusurlarını harekete geçirir [60].

Kristalin sıcaklığı arttırıldığında aynı zamanda kristale bir elektrik alan uygulanırsa, iyonların kristal kafes içindeki boş noktalara olan bu hareketi elektrik alan ile yönlendirilerek iletkenlik meydana getirilir. Katı haldeki malzemenin iletkenliği yük taşıyıcılarının miktarı, kristalin sıcaklığı, kristal yapı içindeki kusurun miktarı, iyonun kristal kafes içinde hareket edebilirliği gibi özelliklerden etkilenir. Katı elektrolitlerin

yük taşıyıcılarının hareket kabiliyeti (mobilitesi) dolayısıyla iletkenlikleri sıcaklıkla beraber artar.

İyonik iletkenlik, Katyon İyonik İletkenliği ve Anyon İyonik İletkenliği olarak iki guruba ayrılabilir. Katyon iyonik iletkenliği; Ag^+ , Na^+ , Li^+ , H^+ gibi pozitif yüklü iyonların hareketi ile iletkenliğin sağlandığı durumlarda oluşur. Bu duruma en güzel örnek günümüzde yoğun olarak ilgi gören yakıt hücrelerinden biri olan PEM (Proton Exchange Membrane) yakıt hücreleridir. PEM yakıt hücresinde H^+ (proton) iyonlarının hareketi ile iyonik iletkenlik sağlanır. Katyon iyonik iletkenliğe bir başka örnek ise, katkılı NaCl bileşiğidir. NaCl iyonik iletkenliğinin büyüklüğü iyon boşluklarının sayısına, kristalin termal durumuna ve safsızlığa bağlıdır. Zayıf iyonik iletkenlik gösteren NaCl normalde fcc (yüzey merkezli kübik) birim hücre tipine sahiptir ve kristal kafesindeki birim hücreler Şekil 2.13'teki gibidir [56].

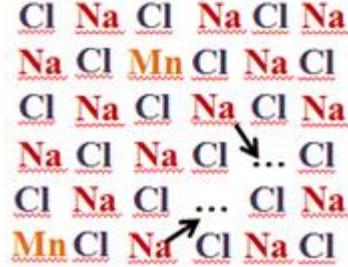


Şekil 2.13: NaCl kristalinin kafes yapısı.

Köşelere ve yüzeylerin ortasına Na, küp hacim merkezine ve kenar yüzey ortalarına Cl gelecek şekilde iyonlar kafese yerleşir. Birim hücredeki Na^+ katyonu sayısı $8(1/8)+6(1/2)$ tanedir. Cl^- iyonu sayısı da $1+12(1/4)$ tanedir. Bu değerlere göre birim hücre formülü Na_4Cl_4 şeklindedir veya birim hücrede NaCl formülünden 4 tane var demektir. NaCl kristalindeki birim hücrede düzenli bir şekilde Na^+ ve Cl^- iyonları yerleşmiştir.

NaCl örgüsü içine katı hal reaksiyonlarıyla $MnCl_2$ katkılanacak olursa, Na^+Cl^- ve $Mn^{2+}Cl^-$ yük dağılımına göre kristal kafesteki 2 tane Na^+ katyonu yerine 1 tane Mn^{2+} katyonu gelir. Kristal örgüdeki Na^+ katyonlarıyla Mn^{2+} katyonları bir yer değiştirme (süstitisyon) katı hal reaksiyonu oluşturarak örgüden ayrılan Na^+ yerine Mn^{2+} örgüye yerleşir. Mn^{2+} katyonlarının kristal kafese yerleşmesi sonucunda, katkılanan her bir

Mn^{2+} kasyonu başına 1 tane Na^+ kasyonu boşluğu oluşur. Elektrik yükü bakımından düşünürsek katkılanan her Mn^{2+} iyonu başına 1 tane Na^+ boşluğu oluşur. Katkılanan Mn^{2+} miktarı arttıkça kristal kafeste oluşan boşlukların miktarı da artmış olur. Bu da kristalde oluşan kristal yapı hatasıdır [56].



Şekil 2.14: Na kasyonu iletimi.

Anyon İyonik İletkenliği; O^{2-} , F^- gibi negatif yüklü iyonların hareketi ile iletkenliğin sağlandığı türdür. Bu iletkenlik türüne en iyi örnek O^{2-} anyonlarının gösterdiği elektrik iletkenliğidir. Kafes yapısında oksijen iyonları (1.40 \AA) büyük yarıçapa sahiptirler. Bu durumda kafesin içinde bulunan daha küçük metal iyonlarının daha hareketli olmaları beklenebilir. Fakat açık kristal yapıda elektrik alan altında sadece oksijen iyonları hareketli olabilmektedir. Malzemenin oksijen iyon iletkenliği gösterebilmesi için yapısında oksijen molekülü bulunan özel bir kristal yapıya sahip olması gerekmektedir [56].

O^{2-} iyonlarının hareketi ile iletkenlik gösteren malzemeler, yakıt hücresi biçiminde çağımızın elektrik santrali ve otomobil motorlarında elektrik üreteçleri olarak katı oksit yakıt hücrelerinde kullanılır. Ayrıca özellikle benzin istasyonlarında ortamın oksijen konsantrasyonunun ölçülmesinde kullanılan oksijen dedektörleri ve oksijen pompalarında da kullanılmaktadır.

2.4. LİTERATÜR BİLGİSİ

Literatür bilgisi toplu olarak, tablo halinde Tablo 2.2 - 2.4'de verilmiştir.

Tablo 2.2: Gd-Nd katkılı seryum oksit elektrolitlere ait literatür tablosu.

| Ref | Sentezleme Yöntemi | Bileşik | Kalsiyasyon (°C)/saat | Sinterleme (°C) / saat | İşlem Sıcaklığı (°C) | σ_{\max} (S.cm ⁻¹) | Aktivasyon Enerjisi (eV) |
|------|--|--|------------------------------------|------------------------|----------------------|--|--|
| [34] | Sitrik Asit-Nitrat Yanma Metodu | $Ce_{0.8}Gd_{0.2-x}Nd_xO_{2-6}$ ($x = 0-0.20$) | 600/2 | 1200-1400/2 | 700 | $Ce_{0.8}Gd_{0.12}Nd_{0.08}O_{1.9}$ 6.26×10^{-2} | 0.68 |
| [61] | Sitrik Asit-Nitrat Düşük Sıcaklık Yanma Metodu | $Ce_{0.9}Gd_{0.05}Nd_{0.05}O_{1.95}$ | - | 1400/4 | 600 | $Ce_{0.9}Gd_{0.05}Nd_{0.05}O_{1.95}$ 1.5×10^{-2} | 0.61 |
| [43] | Birlikte Çökeltme Metodu | $Ce_{1-x}Gd_{x/2}R_{x/2}O_{2-x/2}$ | 500/1 | 1550/2 | 500 700 | $Ce_{0.85}Gd_{0.075}Nd_{0.075}O_{1.925}$ 0.2×10^{-2} 3.3×10^{-2} | 300-700°C'de Bulk: 0.78 G.B: 0.92 Top: 0.90 |
| [22] | Hidrotermal Sentez | $Ce_{0.8}Gd_{0.2-x}M_xO_{2-6}$ M: Bi, $x = 0 - 0.1$, M: Sm,La,Nd $x=0.02$ | Hidrotermal Muamele: 260/1 2 | 1350/5 | 700 | $Ce_{0.8}Gd_{0.18}Sm_{0.02}O_{2-6}$ 2.88×10^{-2} | 0.67 |

Tablo 1.3: Gd-Sm katkılı seryum oksit elektrolitlere ait literatür tablosu.

| Ref | Sentezleme Yöntemi | Bileşik | Kalsinasyon (°C)/saat | Sinter (°C)/saat | İşlem Sıcaklığı (°C) | σ_{\max} (S.cm ⁻¹) | Aktivasyon Enerjisi (eV) |
|------|--|---|-----------------------------|------------------|----------------------|--|--|
| [22] | Hidrotermal Sentez | $Ce_{0.8}Gd_{0.2-x}Sm_xO_{2-6}$ M: Sm $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.1$. | Hidro termal ısıtma: 260/12 | 1350/5 | 700 | $Ce_{0.8}Gd_{0.18}Sm_{0.02}O_{2-6}$ 2.88×10^{-2} | 0.67 |
| [39] | Pechini Metodu | $Ce_{0.85}Sm_{0.15-x}Gd_xO_{1.9}$ $0 < x < 0.15$ | 1100/2 | 1500/2 | 600 | * $Ce_{0.85}Sm_{0.1}Gd_{0.05}O_{1.9}$ $\sigma_{gi} = 6.89 \times 10^{-3}$ $\sigma_{gb} = 5.14 \times 10^{-3}$ * $Ce_{0.85}Sm_{0.05}Gd_{0.1}O_{1.9}$ $\sigma_{gi} = 8.40 \times 10^{-3}$ $\sigma_{gb} = 6.13 \times 10^{-3}$ | 0.91 1.01 0.96 0.99 |
| [40] | Mikrodalga Kaynaklı Yanma Sentezi | $Ce_{0.8}Gd_{0.2-x}Sm_xO_{1.90}$ ($0.0 \leq x \leq 0.2$) $x=0.0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$. | - | 1450/3 | 850 | $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.90}$ 5.1×10^{-2} | 0.77 |
| [41] | Pechini Methodu - Klasik Pechini -Modiye Pechini | $Ce_{0.85}Gd_{0.05}Sm_{0.10}O_{2-6}$ | 550/6 | 1200/5 | 800 | $Ce_{0.8}Gd_{0.05}Sm_{0.10}O_{2-6}$ Klasik yöntemle: 2.59×10^{-3} Modifiye Pechini: 7.13×10^{-3} | E_{Tane} $E_{G.B.}$ 0.62 1.48 0.59 1.36 |
| [42] | Sitrat yöntemi | $Ce_{1-a}Gd_aSm_yO_{1.925}$ $a=0.15, 0.2; 0 \leq y \leq a$ $Ce_{0.85}Gd_{0.15-y}Sm_yO_{1.925}$ $0.05 \leq y \leq 0.1$ | 700/4 | 1500/14 | 700 | $Ce_{0.85}Gd_{0.10}Sm_{0.05}O_{1.925}$ 4.6×10^{-2} | - |
| [43] | Birlikte Çökeltme Yöntemi | $Ce_{1-x}Gd_{x/2}R_{x/2}O_{2-x/2}$ | 500/1 | 1550/2 | 500 700 | $Ce_{0.85}Gd_{0.075}Sm_{0.075}O_{1.925}$ $0.3 \times 10^{-2} (\sigma_T)$ $5.1 \times 10^{-2} (\sigma_T)$ | 300-700°C'de; $E_{Tane}: 0.75$ $E_{G.B.}: 1.04$ $E_{Top}: 1.01$ |
| [44] | Sitrat-Nitrat Kendiliğinden Yanma Yöntemi | $Ce_{0.80}La_{0.15}Al_{0.05}O_{1.90}$ $Ce_{0.80}Sm_{0.10}Gd_{0.05}Al_{0.05}O_{1.90}$ $Ce_{0.80}Gd_{0.10}Sm_{0.05}Al_{0.05}O_{1.90}$ | 1100/2 | 1350/4 | 500 700 | $Ce_{0.80}Gd_{0.10}Sm_{0.05}Al_{0.05}O_{1.90}$ için; $4.27 \times 10^{-4} (\sigma_T)$ $1.38 \times 10^{-2} (\sigma_T)$ | $E_{Tane}: 1.15$ $E_{G.B.}: 1.40$ $E_{Top}: 1.40$ |

Tablo 2.4: Sm-Nd katkılı seryum oksit elektrolitlere ait literatür tablosu.

| Ref | Kullanılan Yöntem | Bileşik | Kalsinasyon (°C)/saat | Sinter (°C)/saat | İşlem Sıcaklığı (°C) | σ_{\max} (S.cm ⁻¹) | Aktivasyon Enerjisi (eV) |
|------|---|--|---|------------------|----------------------|--|--------------------------|
| [62] | Sitrik Asit-Nitrat Düşük Sıcaklıkta Yanma Sentezi | Ce _{0,9} (Sm _x Nd _{1-x}) _{0,1} O _{1,95} x = 0, 0.5, 1 | Kurutma Fırınında: 80/12 | 1300-1450 /4 | 550 | Ce _{0,9} (Sm _{0,5} Nd _{0,5}) _{0,1} O _{1,95} 1.60X10 ⁻² | - |
| [63] | Katı Hal Reaksiyon Yöntemi | Ce _{0,9} Sm _{0,05} Nd _{0,05} O _{1,95} + % 1 mol FeO _{1,5} Ce _{0,9} Sm _{0,05} Nd _{0,05} O _{1,95} | 1200/2 | 1450-1500 /2 | 700 | *Ce _{0,9} Sm _{0,05} Nd _{0,05} O _{1,95} + % 1 mol FeO _{1,5} Sinter:1450°C, 4.0X10 ⁻² | 0.79 |
| [64] | Urea Nitrat Yanma Metodu | Ce _{0,85} (Sm _x Nd _{1-x}) _{0,15} O ₂₋₆ x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 | - | 1450/4 | 550 | Ce _{0,85} (Sm _{0,6} Nd _{0,4}) _{0,15} O ₂₋₆ 1.8 X10 ⁻² | 0.49-0.56 |
| [61] | Sitrik Asit-Nitrat Düşük Sıcaklık Yanma Prosesi | Ce _{0,9} Sm _{0,05} Nd _{0,05} O _{1,95} | Kurutma: 80/12 | 1400/4 | 600 | Ce _{0,9} Sm _{0,05} Nd _{0,05} O _{1,95} 1.3X10 ⁻² | E _{tane} :0.54 |
| [37] | Sitrik Asit-Nitrat Yanma Prosesi | Ce _{0,8} Sm _x Nd _{0,2-x} O _{1,9} (x= 0.2,0.15, 0.10, 0.05, 0) | 600/2 | 1400-1500-1600/5 | 600 | Ce _{0,8} Sm _{0,1} Nd _{0,1} O _{1,9} *Sinter:1400°C için; 3.15X10 ⁻² *Sinter:1500°C için; 2.91X10 ⁻² | 0.63 eV 0.66 eV |
| [65] | Geleneksel Katı Hal Reaksiyon Metodu | Ce _{1-x} Sm _{x/2} Nd _{x/2} O _{2-δ} (x=0.01, 0.20) | Kurutma: 120/16 Kalsinasyon: 1450/10 | 1550/10 | 550 | Ce _{0,85} Sm _{0,075} Nd _{0,075} O _{2-δ} $\sigma_{gi} = 1.40X10^{-2}$ Ce _{0,9} Sm _{0,05} Nd _{0,05} O _{2-δ} $\sigma_{gi} = 1.22 X10^{-2}$ | 0.76 eV 0.69 eV |
| [9] | Katı Hal Reaksiyon Metodu | Ce _{0,9} Sm _x Nd _y O _{2-δ} | 1450/10 | 1600/10 | 700 | Ce _{0,9} Sm _{0,075} Nd _{0,025} O _{2-δ} 5.07X10 ⁻² ± 1.5X10 ⁻³ | - |

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. ELEKTROLİT TOZLARININ SENTEZİNDE KULLANILAN MALZEMELER

Bu çalışmada farklı metal nitrat tuzları kullanılarak seryum oksit esaslı elektrolit malzemeleri sentezlenmiştir. Pechini Yöntemi ile sentezlemede şelatlama ajanı olarak sitrik asit ve çapraz bağlanma ajanı olarak da etilen glikol kullanılmıştır. Nadir toprak elementi katkılı seryum oksit esaslı elektrolit malzemelerinin sentezinde ve FT-IR analizinde kullanılan malzemeler Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1: Deneylerde Kullanılan Malzemeler.

| Kimyasal Madde | Üretici Firma | Kimyasal Formülü | Safılık |
|--|-------------------------|--------------------------|----------|
| Seryum (III) nitrat heksahidrat | Sigma Aldrich | $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ | % 99.999 |
| Samaryum (III) nitrat heksahidrat | Sigma Aldrich | $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ | % 99.999 |
| Gadolinyum (III) nitrat heksahidrat | Sigma Aldrich | $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ | % 99.999 |
| Neodmiyum (III) nitrat heksahidrat | Alfa Aesar | $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ | % 99.999 |
| Etilen Glikol | R.P. Normopur | $C_2H_6O_2$ | % 99.0 |
| Sitrik Asit | Boehringer Ingelheim | $C_6H_8O_7$ | – |
| Potasyum Bromür | Merck | KBr | % 99,99 |

Tablo 3.2: Sentezlenen tozların formüllerine ait yapılan kısaltmalar.

| Yöntem | Kalsinasyon Sıcaklığı | Süre | Kısaltma | Formül |
|---------|-----------------------|--------|----------|--|
| Pechini | 400°C | 2 saat | SDC400 | $Ce_{0.80}Sm_{0.20}O_{1.90}$ |
| Pechini | 700°C | 2 saat | SDC700 | $Ce_{0.80}Sm_{0.20}O_{1.90}$ |
| Pechini | 1000°C | 2 saat | SDC1000 | $Ce_{0.80}Sm_{0.20}O_{1.90}$ |
| Pechini | 500°C | 4 saat | SDC-PM | $Ce_{0.80}Sm_{0.20}O_{1.90}$ |
| Selüloz | 500°C | 4 saat | SDC-CTM | $Ce_{0.80}Sm_{0.20}O_{1.90}$ |
| Pechini | 600°C | 3 saat | SDC | $Ce_{0.80}Sm_{0.20}O_{1.90}$ |
| Pechini | 600°C | 3 saat | SNDC5 | $Ce_{0.75}Sm_{0.20}Nd_{0.05}O_{1.875}$ |
| Pechini | 600°C | 3 saat | SNDC10 | $Ce_{0.70}Sm_{0.20}Nd_{0.10}O_{1.850}$ |
| Pechini | 600°C | 3 saat | SNDC15 | $Ce_{0.65}Sm_{0.20}Nd_{0.15}O_{1.825}$ |
| Pechini | 600°C | 3 saat | SNDC20 | $Ce_{0.60}Sm_{0.20}Nd_{0.20}O_{1.80}$ |
| Pechini | 600°C | 4 saat | GDC | $Ce_{0.90}Gd_{0.10}O_{1.95}$ |
| Pechini | 600°C | 4 saat | GSDC5 | $Ce_{0.85}Gd_{0.10}Sm_{0.05}O_{1.925}$ |
| Pechini | 600°C | 4 saat | GSDC15: | $Ce_{0.75}Gd_{0.10}Sm_{0.15}O_{1.875}$ |
| Pechini | 600°C | 4 saat | SGDC5 | $Ce_{0.75}Sm_{0.20}Gd_{0.05}O_{1.875}$ |
| Pechini | 600°C | 4 saat | SGDC15 | $Ce_{0.65}Sm_{0.20}Gd_{0.15}O_{1.825}$ |
| Pechini | 600°C | 4 saat | SGDC20 | $Ce_{0.60}Sm_{0.20}Gd_{0.20}O_{1.80}$ |

3.2. ELEKTROLİT TOZLARININ SENTEZLENMESİNDE KULLANILAN YÖNTEMLER

Pechini ve selüloz yöntemiyle hazırlanan ve sonra kalsine edilen toz halindeki numunelerin iyonik iletkenlik ölçümlerinin yapılabilmesi, sinter işlemi sonrası yoğunluklarının ölçülebilmesi ve SEM görüntülerinin elde edilebilmesi için sabit şekilli hacim haline getirilmesi gerekmektedir. Toz malzemenin disk (250 MPa basınçta 0,5 gram toz kullanılarak 10 mm çapında, ~1.25 mm kalınlığında dairesel peletler elde edilir.) şeklinde pelet haline getirilmesi yaygın olan bir şekillendirme biçimidir (Şekil 3.1). Tablet haline getirme işlemi yüksek basınçlı pres (tek eksenli hidrolik pres) ve özel paslanmaz çelik peletleme (disk) kalıbı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ancak kalıptan çıkarılan diskler mekanik olarak dayanıksızdır, kırılabilir. Bu nedenle diskler 200 MPa basınçta soğuk izostatik pres (CIP) kullanılarak vakumlu kauçuk ambalaj içerisinde preslenmiş, böylece daha sağlam hale getirilmiş ve 5°C/dk ısıtma hızı ile 1400°C'de 6 saat sinterlenerek kristal şekillenmesinin tamamlanması sağlanmıştır (Şekil 3.2).



Şekil 3.1: Tek Eksenli Hidrolik Pres cihazı.

Numunenin geometrik şekli ve yapısı iletkenliklerinin ölçümü için yapılacak hesaplamalarda hesaba katılması gereken bir unsurdur. Bu sebeple sinterleme işleminden sonra tüm disklerin çapları ve kalınlıkları ölçülmüştür.



Şekil 3.2: Sinter Fırını.

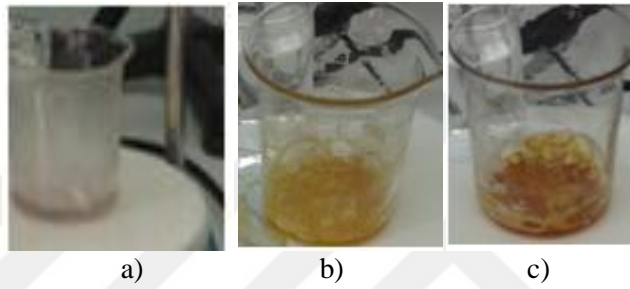
3.2.1.Pechini Yöntemi

Pechini yöntemi, sol-gel ile ilgili bir prosestir. Yöntemi bulan Amerikalı araştırmacının adını taşımaktadır (Maggio Pechini). Bu metotta, metal iyonları ile asit şelatları oluşturmak için, alfa-hidroksikarboksilik asitler (sitrik asit) kullanılır. Asit şelatlarının bir polihidroksi alkol ile (genellikle etilen glikol) ısıtılması sonucu poliesterifikasyon gerçekleştirilir [11].

Isıtma ile fazla solvent uzaklaştırılır, kristalleşme oluşmaz ve katı çözelti içinde metalleri içeren saydam bir reçine (jel) oluşturulur. Sıcaklık 90°C'den daha yüksek olursa çözelti, saydam olmayan nihai reçine olduğu için bulanık hale gelmeye başlar. Bu durum metal-sitrat türlerinin hızlı hidrolizinden dolayı çözünmeyen çözeltilerin oluşumu ile açıklanabilir. Daha düşük sıcaklıklarda uzun sürelerde stabil poliester ağı elde etmek için gereklidir. Bu teknik, birçok avantaja sahiptir. Bunlar, düşük sıcaklıklarda hazırlanan maddeler için oksijen akışı ve uzun olmayan kalsinasyon periyotları ve yüksek sinterlenebilme ile homojen küçük toz partikül boyutları sağlamasıdır [11]. Ayrıca katyonların ürün içerisinde düzgün atomik dağılım göstermesi yöntemin önemli bir avantajıdır.

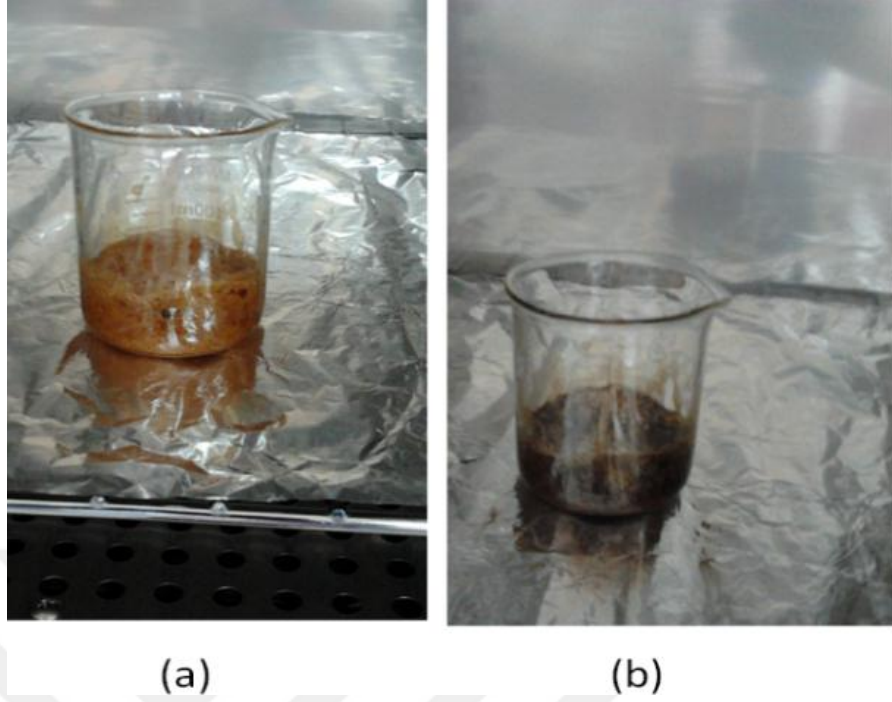
Yöntem metal tuzlarının polimerizasyonu esasına dayanır;

- 1) Tuzların sulu çözeltilerine şelatlama aracı olarak sitrik asit ilave edilir.
- 2) Şelatların polimerize olabilmesi için etilen glikol katılarak ısıtılır.
- 3) Polimerizasyonda çapraz bağlanmalar meydana gelir ve ısı etkisiyle uzaklaşan sudan geriye polimerik jel kalır.
- 4) Genellikle 500-700°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilen kalsinasyon sonrasında bozunma sonucu metal oksitleri oluşur [33].



Şekil 3.3: Pechini Yöntemi ile hazırlanan katkılı seryum oksit malzemesinin sentezleme aşamalarındaki çözelti görüntüleri a) Başlangıç b) 2 saat sonra c) 2.5 saat sonra.

Bu çalışmada Pechini Yöntemi ile farklı metal nitrat tuzları kullanılarak katkılı seryum oksit esaslı elektrolit tozları sentezlenmiştir. Bu yöntemde, kullanılacak toplam metal katyonu/sitrik asit oranı 2/1; etilen glikol/sitrik asit oranı 4/1 olacak şekilde ayarlanır ve nitrat tuzları ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ veya $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve sitrik asit 50 ml'lik deiyonize suda (ayrı ayrı), toplam metal katyonu konsantrasyonu 0.2 M olacak şekilde çözündürülür. Daha sonra ayrı ayrı çözünen karışım beherde birleştirilir ve çözelti homojen hale gelene kadar manyetik karıştırıcı ısıtıcıda 70°C sabit sıcaklıkta 250 rpm hızla karıştırılır. Bu işlemden sonra, çözeltiliye etilen glikol eklenir ve bir süre daha karıştırmaya devam edilir. Manyetik karıştırma sırasında yaklaşık 2 saatin sonunda karışımın rengi önce sarı daha sonrada turuncu (Şekil 3.3-b) renge dönüp ani bir şekilde turuncu-kahverengi hal almaktadır (Şekil 3.3-c). Bu esnada köpük ve kabarcık oluşumu gözlenmektedir. Karışım tamamen buharlaşana kadar manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılarak 70°C sıcaklıkta sabit tutulur. Su uzaklaştıktan yaklaşık 2,5 saat sonra jel kıvamında elde edilen madde kurutulmak üzere 24 saat 110°C' lik etüvde termal işleme tabi tutulur (Şekil 3.4).



Şekil 3.4: Pechini Yöntemi ile Nd, Sm, Gd katkılı seryum oksit'in jel formunun 110°C 'de etüvdeki görüntüleri a) 2 saat sonra, b) 24 saat sonra.

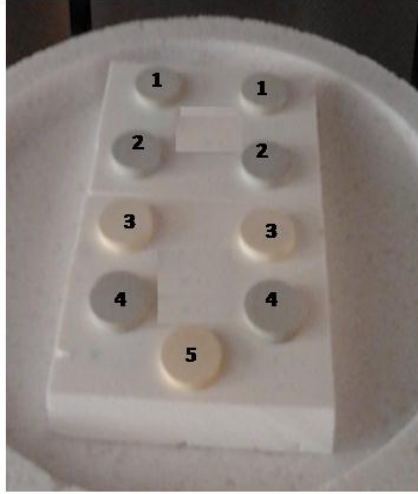
24 saatin sonucunda turuncu-kahverengi olan renk daha koyu bir kahverengiye dönüşür (Şekil 3.4-b). Gözlenen bu renk değişimi (karışımın sararıp sonra kahverengi hal alması) tez kapsamında üretilen tüm malzemelerde aynı şekilde gözlenmiştir. 24 saatlik kurutma işleminden sonra bu malzeme beher içerisinde tekrar $5^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızıyla kül fırını kullanılarak 220°C 'de 2 saat termal işleme tabi tutulmuştur. Termal işlem sonrası jel kıvamındaki malzeme, kabarak fırın içerisinde konulduğu cam beherin içine ve dışına taşmış ve küle benzer bir ürün halini almıştır (Şekil 3.5).



Şekil 3.5: 220°C’de 2 saat termal işlem sonrası, kül oluşumu.

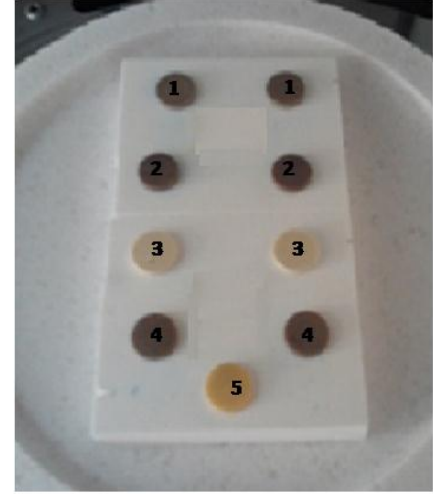
Sentez sırasında görülen renk değişimleri incelendiğinde, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzu mor renkli olduğu için eklendiği suyun rengini mor renge dönüştürmektedir. Tez kapsamında üretilen SNDC5, SNDC10, SNDC15, SNDC20 numunelerin renklerinin çözelti hazırlama sırasında mor renkli olduğu gözlenmiştir. 220°C’de termal işlem sonucu elde edilen Nd katkılı maddelerin renginin yeşilimsi renkte olduğu gözlenmiştir. $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ’ nun ilaveleri ile başlangıç çözelti rengi bulanık beyaz renkte olmakta 220°C’deki termal işlem sonrası ise SDC, SGDC5, SGDC15, SGDC20, GDC, GSDC5, GSDC15 maddelerinin sarı-beyaz renkli olduğu gözlemlenmiştir.

Magnetik karıştırma sırasında rengin sarıdan turuncuya dönmesi ve 2.5 saat sürenin sonunda kahverengimsi renk alması, ayrıca üretilen jelin etüvde 110°C’de 24 saat tutulması ile de gözlenen renk koyulaşması tüm numunelerde aynı şekilde gözlenmiştir. Sıcaklık arttıkça renkteki koyuluğun artması reaksiyonun oluştuğunun ve kristal yapının değiştiğinin göstergesidir. Farklı olan, ilk esnadaki deiyonize sulu karışımın rengi ve 220°C’de termal işlem sonucu oluşan farklı katkılanmış malzemedan dolayı oluşan karakteristik renktir. Şekil 3.6’ da termal işlem sonrası farklı renklerden oluşan tozların pelet haline getirilmiş sinter öncesi ve sinter sonrası renkleri görülmektedir.



Sinter Öncesi

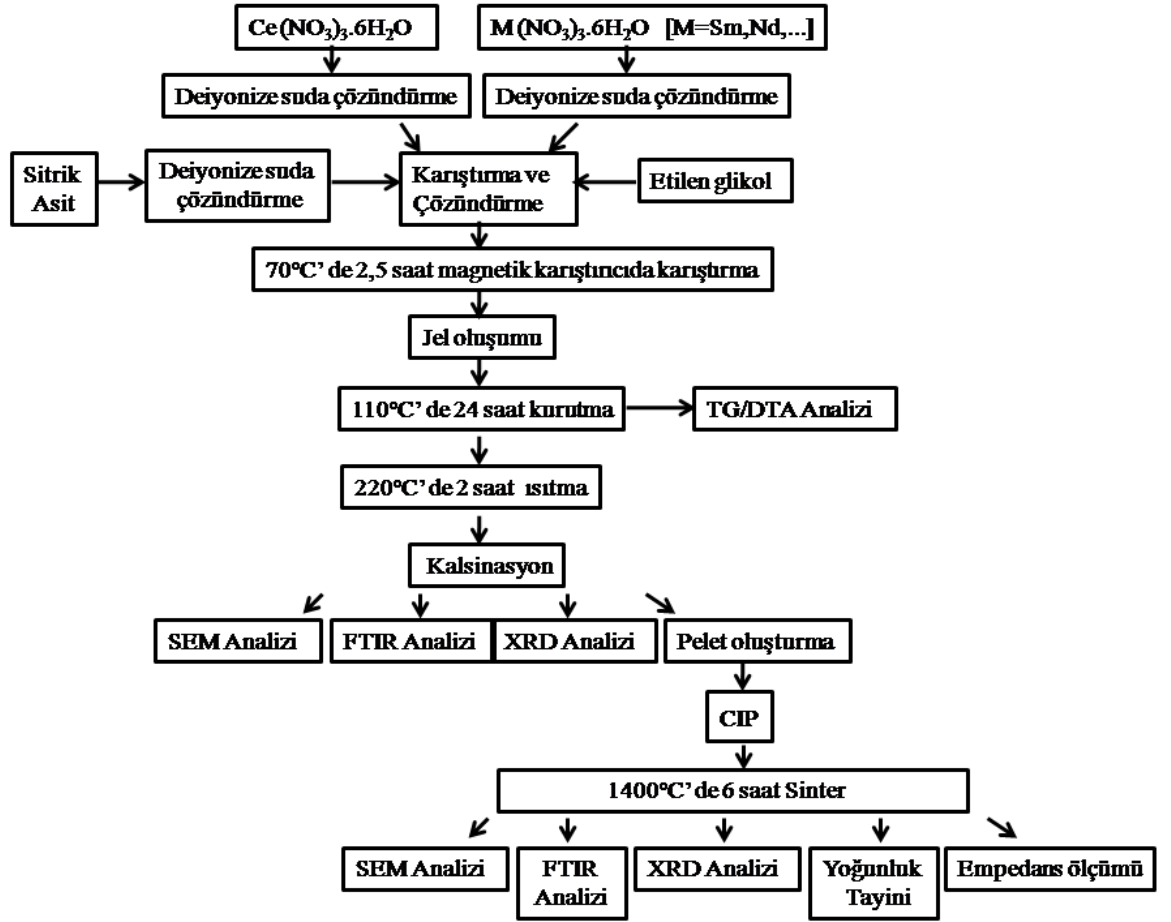
- 1-SNDC5
- 2-SNDC10
- 3-SGDC5
- 4-SNDC20
- 5-SGDC15



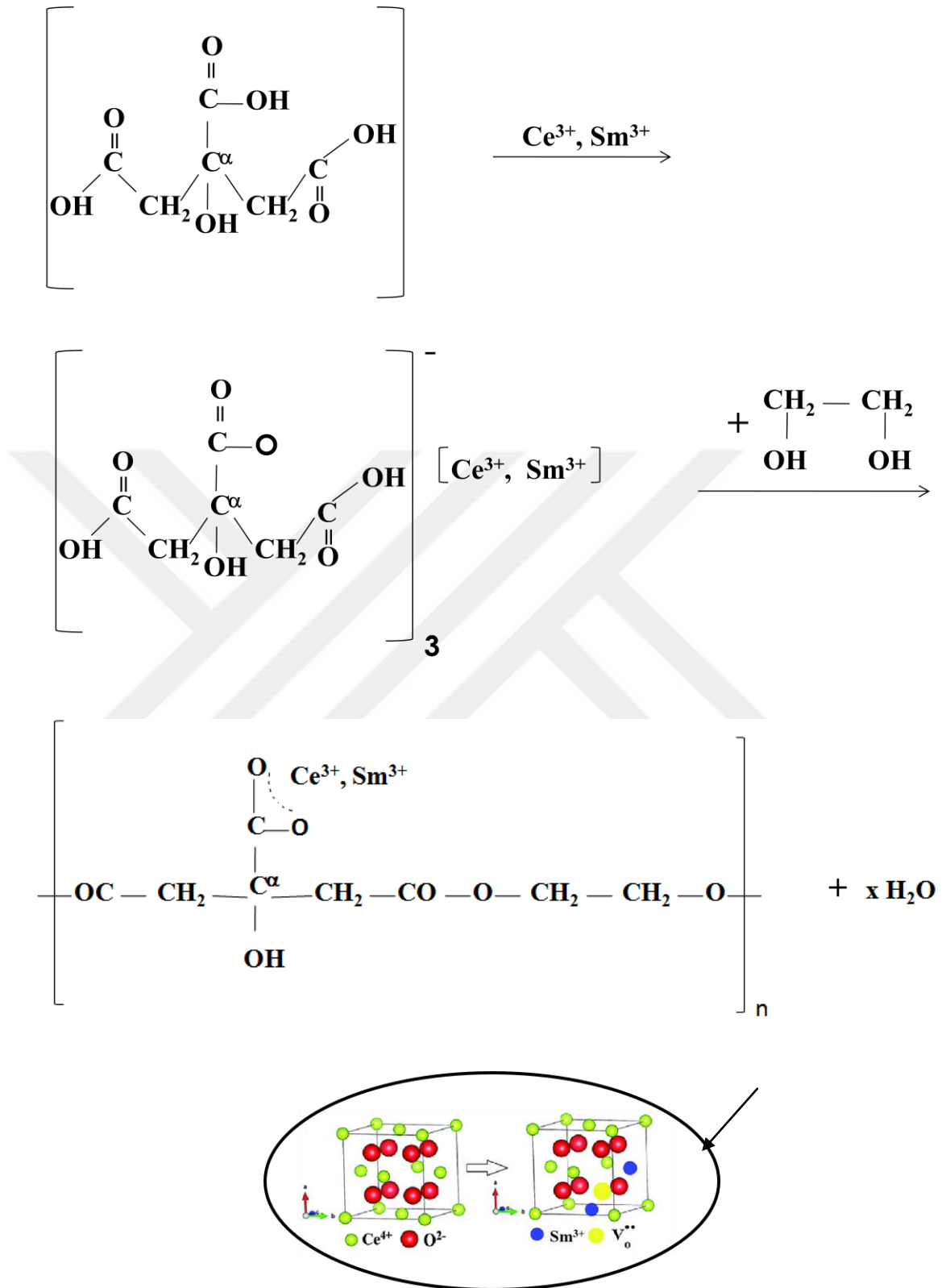
Sinter Sonrası

Şekil 3.6: Pechini yöntemi ile üretilen 5 farklı numunenin sinter öncesi ve sonrası görüntüleri.

Hazırlanan toz numuneler preslenerek tablet haline getirildikten sonra numunelere sinterleme ısıl işlemi uygulanmıştır. Presleme ile tanelerin birbirine teması ve numunenin yoğunlaşması sağlanmıştır. Ayrıca bu ısıl işlem sonucunda numunelerde reaksiyonun tamamlanması ile birlikte kristallenme meydana gelmekte ve yapı değişikliği sonucunda renklere koyulaşma olmaktadır. Şekil 3.7’de Pechini Yönteminin akış şeması, Şekil 3.8’de ise Pechini Yöntemi için önerilen mekanizma verilmiştir.



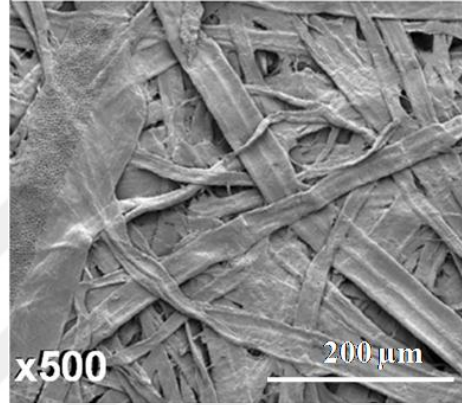
Şekil 3.7: Pechini Yöntemi akış şeması.



Şekil 3.8: Pechini Yöntemi için önerilen mekanizma.

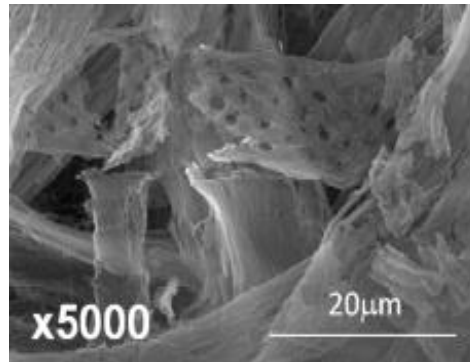
3.2.2. Selüloz Yakma Yöntemi

Hızlı ve kolay bir yöntem olan selüloz yakma metodu, karma oksit yapıların oluşumunu sağlar [67]. Bu şekilde daha düşük bir kalsinasyon sıcaklığında, yüksek saflıkta malzeme elde edilip, SOFC bileşenleri olarak kullanılabilir. Selüloz yakma metodu; metal tuzlarının sulu çözeltisinin, selüloz filtre kâğıtlarının gözeneklerine emdirilmesi işlemi ile başlar. Şekil 3.9'dan selüloz filtre kâğıdının mikro yapısının sıkıca paketlenmiş düşük boşluk hacmine sahip, birbiri üzerine geçen bant-örgü yapısında olduğu görülmektedir [68].



Şekil 3.9: Emdirme yapılmamış selüloz filtre kağıdının SEM görüntüsü.

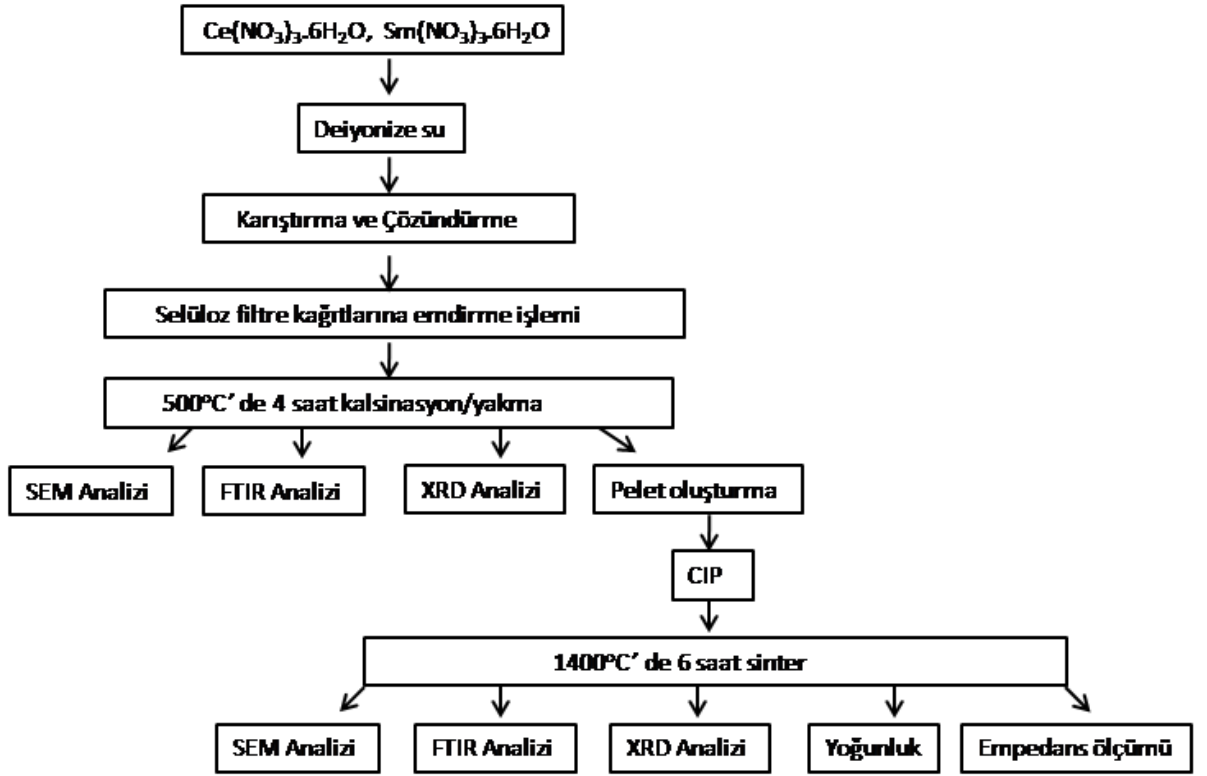
Metal tuz çözeltisi, filtre kâğıtlara emdirildiğinde ve bu işlemten sonra 500°C'de yakıldıktan sonra (kalsinasyon) ayrılan metal tuz türleri oluşmuş ve bu tuzlar filtre kâğıdının serbest alanlarında hapsedilmişlerdir. Şekil 3.10'da yanma işleminden sonra SEM fotoğrafında ağ lif yapısında birçok süngerimsi bölgenin oluştuğu görülmektedir [68].



Şekil 3.10: SDC-Selüloz tozlarının, 500°C'de 4 saat kalsinasyon sonrası SEM fotoğrafı.

Kalsinasyon işlemi süresince, selüloz kâğıtlarının yanıp ortamdan uzaklaşması için bileşenler arasında sadece katı hal reaksiyonu oluşmuştur. Böylece bu teknik “gelişmiş katı hal reaksiyonu” olarak ifade edilebilmektedir [68].

Bu metotta önceden belirlenen stokiyometrik oranlardaki $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Sigma–Aldrich, %99.999) ve $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Sigma–Aldrich, % 99.999) tuzları deiyonize su içerisinde çözüldürülmüş ve daha sonra bu sulu karışım plastik pipet yardımı ile selüloz filtre kâğıtlarına emdirilmiştir. 0.35 M’lık çözelti elde edilir [68]. Selüloz filtre kâğıtları 125 mm çapında, 0.2 mm kalınlığındadır (por genişliği 2 μm ’den küçük, MACHEREYNAGEL MN 640de). Her bir filtre kağıdına yaklaşık 1 ml konsantrasyonunda çözelti emdirilmiştir. Emdirme işlemi yapılan nemli filtre kâğıtları katlanıp daha küçük hale getirilerek platin kroze içerisine yerleştirilmiştir. Hazırlanan krozelere, kurutma yapmadan ön ısıtılmış 500°C’lik fırın içerisine koyulmuş ve bu sıcaklıkta 4 saat kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Kalsinasyon işleminden sonra selüloz filtre kâğıtları yanarak kaybolmuş sadece katılanmış malzeme filtre por boşluklarında kalmış ve süngerimsi kül, mikroboyutta tozlar halinde gözükmektedir. Alınan bu toz agat havanda öğütülüp 10 mm çapında peletler hazırlanmıştır. Şekil 3.11’de Selüloz Yakma yönteminin akış şeması verilmiştir.



Şekil 3.11: Selüloz Yakma Yöntemi akış şeması.

3.3. KULLANILAN ANALİZ YÖNTEMLERİ

3.3.1. Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz (TG-DTA)

Bir malzemenin sıcaklık artışı ile bünyesinde meydana gelen termal ve gravimetrik değişimleri belirlemekte kullanılır. Malzeme bünyesinde oluşan ağırlık değişimleri (su kaybı, organik madde uzaklaşması gibi) termogravimetri (TG), ekzotermik ya da endotermik reaksiyonlar sonucu oluşan sıcaklık değişimleri diferansiyel termal analiz (DTA) cihazı ile tespit edilir. Tez kapsamında yapılan TG-DTA analizleri Seiko EXSTAR 6000 TG/DTA 6300 marka termal analiz cihazı kullanılarak yapılmıştır.

Pechini yönteminde hazırlanan elektrolit malzemelerinin sıcaklığa bağlı ağırlık değişimi, hava atmosferinde 5°C/dk ısıtma hızı ile 30-900°C aralığında gerçekleştirilmiştir. Pechini yönteminde hazırlanan elektrolit malzemelerinin tümünde benzer TG-DTA grafiği elde edilmiştir.

3.3.2. X-Işınımı Kırınım (XRD) Analizi

X-ışınları kırınım analizi katı numunelerdeki mevcut kristal fazlarının yapısını bozmadan belirlenmesinde kullanılan nicel bir yöntemdir. Bilinmeyen numuneden elde edilen kırınım diyagramının daha önceden belirlenmiş kırınım diyagramı ile sistematik karşılaştırılması sonucu kristal fazların tanımlaması yapılır. Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında(400, 500, 600, 700, 1000°C) kalsine edilerek elde edilen numunelere XRD (X-Işını Kırınımı) analizi uygulanmıştır. Kalsinasyon işlemi yapılmış tozların XRD diyagramları Rigaku D/Max-2200 marka XRD cihazında, 1.54056 Å dalga boyuna sahip Cu/K α_1 ışını, 2°/dk tarama hızı ve 2 θ =10-90° aralığında çizilmiştir. 1400°C'de 6 saat sinterlenmiş diskler öğütülüp toz haline getirildikten sonra kafes parametrelerini belirlemek amacıyla XRD analizi yapılmıştır. Kalsine edilen numunelerin kristal çapları Debye-Scherrer denklemi (Bağıntı 3.1) kullanılarak hesaplanmıştır [46, 54, 70, 71].

$$D = K \cdot \lambda / \beta \cdot \cos \theta \quad (3.1)$$

D= Kristal boyutu (nm)

K= 0.9 (sabit faktör)

λ = X ışını dalga boyu (1.54056 Å)

cos θ =Kristal faza karşılık gelen 2θ değerinin yarısının kosinüsü.

θ = Ana yansımanın (111) saçılma açısı.

β = %100'lük pikin yarı yüksekliğindeki köşesal çizgi genişliği (radyan)

Sinterlenmiş disklerin kafes parametreleri, Bağntı (3.2) ve (3.3)'e göre kırınım desenlerindeki pik pozisyonlarından hesaplanmıştır.

$$d = \lambda / 2 \sin \theta \quad (3.2)$$

θ = difraksiyon açısı

λ = Radyasyonun dalga boyu

d =Atomik düzlemler arasındaki mesafedir.

$$a = d \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (3.3)$$

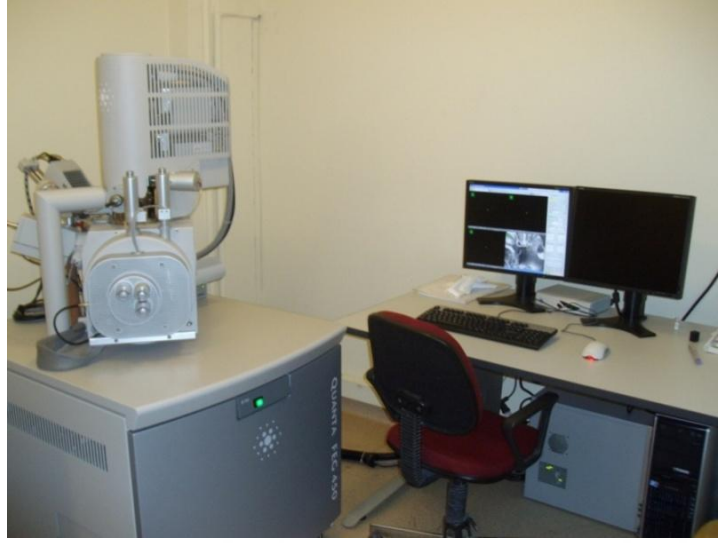
a = Kübik kafes parametresi

d = Atomik düzlemler arasındaki mesafe (Bragg Kanunu'ndan hesaplanır.)

h, k, l = Düzlemin Miller indisleridir [72].

3.3.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Taramalı elektron mikroskobu analizi örneklerin morfolojik özelliklerini incelemek için kullanılır. Proje çalışması kapsamında hazırlanan tüm diskler 5°C/dk ısıtma hızı ile 1400°C'de 6 saat sinterlenmiş ve FEI Quanta FEG marka Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak mikroyapıları incelenmiştir (Şekil 3.12). Taramalı elektron mikroskobu çalışması esnasında elektron demetinin numune yüzeyinde yüklenip kalmasını engellemek ve yüzey iletkenliğini sağlamak amacıyla ilk olarak altın ile kaplama işlemi yapılmıştır. Bu işlem ise SC7620 Sputter Coater marka kaplama cihazında yapılmıştır.



Şekil 3.12: Taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazı.

3.3.4. Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) Analizi

Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR), incelenmek istenen maddelerin fonksiyonel gruplarının titreşimlerinden kaynaklanan yapısal, kompozisyonel ve fonksiyonel bilgilerin elde edilmesini sağlayan bir tekniktir. IR spektrumlarında nitel olarak, organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar belirlenebilir ve iki organik bileşiğin aynı olup olmadığı anlaşılabilir.

Analiz için % 99,99 (Merck) saflıkta KBr tuzu ile kalsinasyon ve sinterleme sonrası elde edilen Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Gd_2O_3 ile katkılanmış seryum oksit tozları kullanılmıştır. Numune/KBr=1/100 oranlarında hazırlanan karışımlar agat havanda öğütülmüşlerdir. Elde edilen homojen karışım 13 mm çapında disk kalıpları kullanılarak tek eksenli disk basma cihazında ~ 280 MPa basınçta basılmıştır. Kalsinasyon ve sinter sonrası FT-IR analizleri; Spectrum 100, PERKİN ELMER marka FT-IR cihazında gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.13).



Şekil 3.13: Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) cihazı.

3.3.5. Yoğunluk Ölçümü

Sinterlenen disklerin yoğunlukları, Arşimed Yöntemi ile ölçülmüştür. Yoğunluk ölçümü, her numune için üç kez tekrarlanmış ve ortalama değerler alınmıştır.

$$d = \frac{W \cdot \rho}{W_1 - W_2} \quad (3.4)$$

d = Ölçülen yoğunluk (g/cm^3)

W = Numunenin havadaki ağırlığı (g)

W_1 = Numunenin ıslak haldeki ağırlığı (g)

W_2 = Numunenin su içindeki ağırlığı (g)

ρ = Saf suyun deney sıcaklığındaki yoğunluğu (g/cm^3)

Sinterlenmiş numunelerin teorik yoğunlukları ise aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır [62, 73, 74].

$$D = \frac{4xM_d + 4(1-x)M_{ce} + 4(2^{-x}/2)M_o}{N_A(a^3)} \quad (3.5)$$

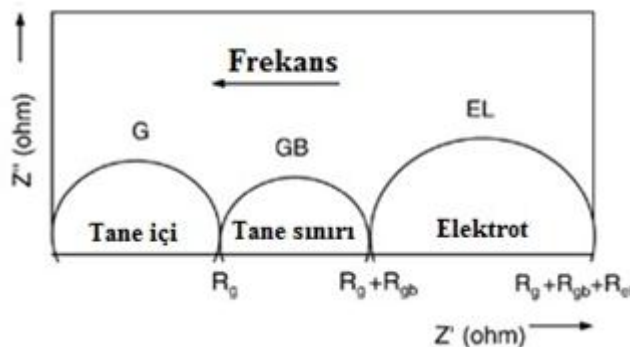
D = Teorik yoğunluk (g/cm^3)
 $N_A = 6.02 \times 10^{23}$ atom/mol (Avagadro sayısı)
 M_d = Dopantın atom ağırlığı
 M_{ce} = Seryumun atom ağırlığı
 M_o = Oksijenin atom ağırlığı
 a = Kafes parametresi (\AA)

Numunelerin, ölçülen yoğunlukları teorik yoğunluklarına bölünerek relatif (bağıl) yoğunlukları hesaplanmış ve yoğunlaşma yüzdeleri belirlenmiştir.

$$\% \text{ Relatif yoğunluk} = \frac{\text{Ölçülen yoğunluk}}{\text{Teorik yoğunluk}} \times 100 \quad (3.6)$$

3.3.6. Empedans Spektroskopi Yöntemi (EIS) ile İletkenlik Ölçümleri

Empedans ifadesi, bir elektrik devresinde akıma gösterilen zorluğun yani elektron hareketine karşı koyma etkisinin genel ifadesidir. Elektrolit veya elektrot malzemelerinin elektrokimyasal davranışlarını belirlemek amacıyla kullanılan elektrokimyasal empedans spektroskopisi tekniğinde cihaz malzemeye küçük bir voltaj uyarısı gerçekleştirir ve malzemenin bu uyarıya verdiği cevabı ölçer. Empedans ölçümleri elektrolitin direnç gösterdiği sıcaklık aralığında ($300\text{-}800^\circ\text{C}$), 50°C sıcaklık artışlarıyla atmosferik basınçta hava oksijeni ortamında gerçekleştirilir. Şekil 3.14' deki empedans spektrumlarının x eksenini gerçek kısım (Z'), y eksenini empedansın sanal kısmını (Z'') göstermektedir. Şekilde R_g tane içinin, R_{gb} tane sınırının, R_{el} elektrotun direncini temsil etmektedir.



Şekil 3.14: İdealleştirilmiş empedans spektrumları [75].

Katı oksit yakıt hücresi elektrolitleri oksijen iyonu iletkenidir, bu yüzden empedans spektroskopisi tekniği ile analiz edilebilirler. İyonik iletken bir malzemenin empedans spektrumu tipik olarak tane içi, tane sınırı ve elektrot-elektrolit ara yüzeyini temsil eden üç yarı daireden oluşur. Üç yarı dairenin birlikte görüldüğü sıcaklıklar, genellikle 500°C 'nin altı sıcaklıklardır. İşlem sıcaklığının artmasıyla malzemeye ve deney

şartlarına bağlı olarak bu yarım daireler azalır ve önce iki yarım daire (genellikle 400-650°C) şeklinde daha sonra tek yarım daire (genellikle 700-800°C arasında) olarak gözlemlenir. Bu üç yarım daireden ilkinin reel (gerçek) eksenini kestiği nokta tane içi direncinin, ikinci yarım dairenin kestiği nokta toplam direnci göstermektedir. Toplam direnç ile tane içi direnci arasındaki fark tane sınırı direncini verir [5, 7].

Her elektrolitin ölçüm yapılan sıcaklıklardaki toplam iyonik iletkenlikleri bağıntı (3.7) ile hesaplanmıştır. Denklemden l örnek kalınlığı, A örneğin yüzey alanı ve R empedans spektrumlarından okunan direnç değeridir [7].

$$\sigma = \frac{l}{A \cdot R_{toplam}} \quad (3.7)$$

Empedans ölçümleri için sinterlenen pelletlerin her iki tarafına gümüş pasta sürülerek gümüş teller tutturulmuş ve 800°C'de 30 dakika ısıl işlem uygulanmıştır. Empedans ölçümleri Şekil 3.15'de verilen Solartron 1296 marka EIS cihazı kullanılarak 10 MHz-100 mHz frekans aralığında, 20 mV'luk sinyaller yollanarak 300-800°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.15: İyonik iletkenlik ölçümünün yapıldığı empedans cihazı ve fırını.

4. BULGULAR

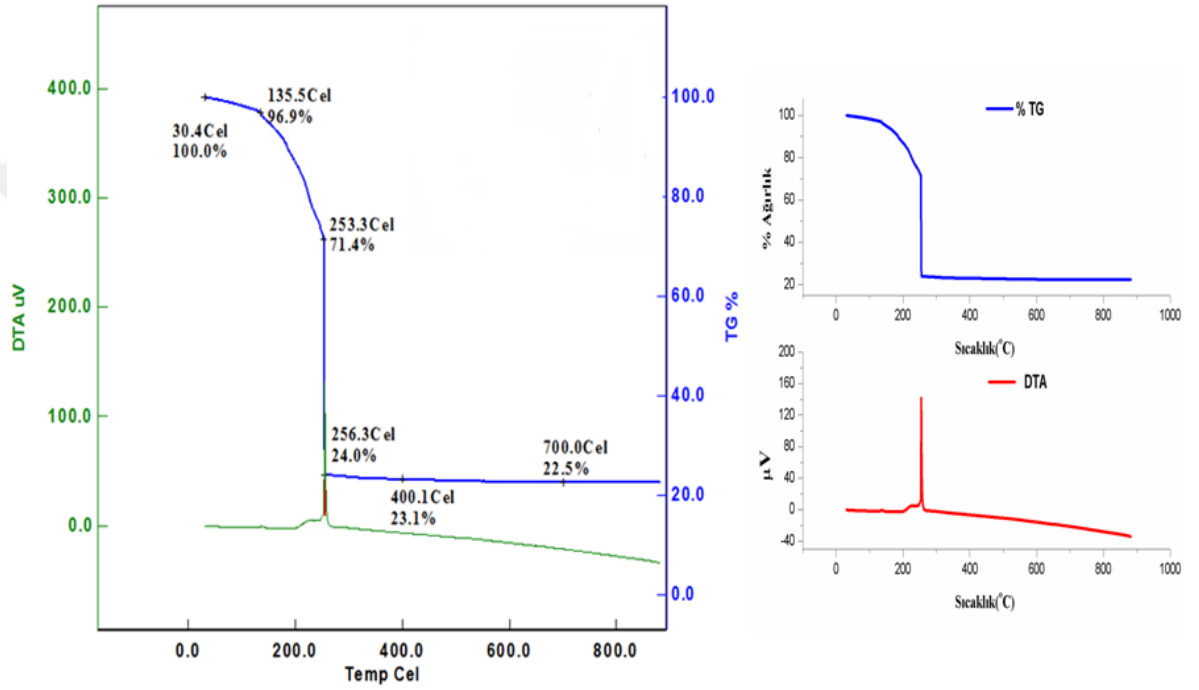
4.1.TG/DTA ANALİZİ SONUÇLARI

Sentez sonrası 24 saat boyunca etüvde kurutulmuş numune Pt kroze içinde (~5 mg) oda sıcaklığı ile 900°C sıcaklık aralığında 5°C/dak ısıtma hızı ve 40 ml/dak kuru hava gaz uygulanarak TG/DTA analizine tabi tutulmuştur. Elde edilen TG/DTA diyagramları Şekil 4.1’de gösterilmiştir.

TG/DTA diyagramı incelendiğinde, 30°C - 135°C sıcaklıkları arasındaki ilk bozunma kademesinde nemin uzaklaştığı görülmektedir (ağırlıkça % 3.1 ağırlık kaybı). DTA eğrisinde bu sıcaklık aralığında zayıf şiddette endotermik pik gözlenmektedir. 135 ile 253 °C sıcaklık aralığında gerçekleşen ikinci bozunma kademesinde yapıdaki organik grupların bir kısmı parçalanmakta ve hava atmosferi altında ortamı terk etmektedir (ağırlıkça % 26.32 ağırlık kaybı). Bu durum DTA eğrisinde görülen zayıf ekzotermik pikin varlığı ile desteklenmektedir. 250 ile 300°C aralığındaki üçüncü bozunma kademesinde yapıdaki geriye kalan organik gruplar oksitlenerek ortamı terk etmekte, 3+ değerlikli seryum atomları Ce^{4+} değerliğe oksitlenmektedir. Bu yanma şeklindeki bozunma dar bir sıcaklık aralığında gelişmekte ve DTA diyagramında 250 ile 300°C arasında güçlü ekzotermik pik eldesi ile bu durum desteklenmektedir. Bu sıcaklık aralığında numunenin sıcaklığının artması nedeniyle amorf yapıdaki CeO_2 ’in kristallendiği de XRD verileriyle de desteklenmektedir (Şekil 4.2). Organik grupların bu sıcaklık aralığında oksitlenmesi ile oluşan ısı kristallenme sırasında oluşan ısıdan çok daha fazla olmasından dolayı DTA eğrisinde bu iki olay kuvvetli tek bir ekzotermik pik şeklinde gözlenmektedir. CeO_2 oluşumunun tamamladığı TGA diyagramında bu sıcaklık aralığından sonraki sıcaklıklarda herhangi bir ağırlık değişiminin olmaması ile anlaşılmaktadır.

Li ve arkadaşları [76] yaptıkları çalışmada, küçük kristal boyutuna sahip seramik malzemelerin sinterleme işlemi ile oldukça yoğun gözeneksiz yapılar oluştuğunu belirtmişlerdir. Bu nedenle bu çalışma kapsamında, kalsinasyon sıcaklığı mümkün olan en düşük sıcaklık seçilmeye çalışılmıştır. Kalsinasyon sıcaklığının etkisini görmek

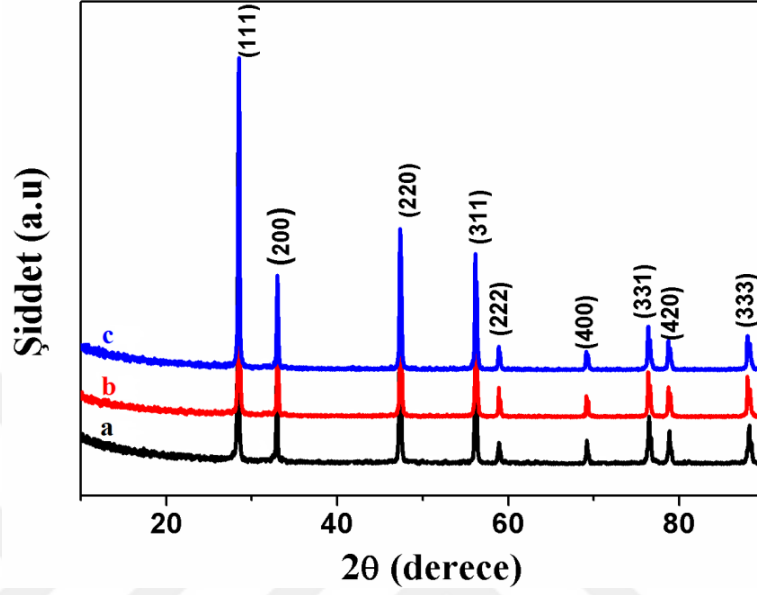
amacıyla 400°C, 500°C, 600°C, 700°C ve 1000°C kalsinasyon sıcaklıkları seçilerek tozlar termal işleme tabi tutulmuştur. Bu çalışmada katı oksit yakıt hücresi için yoğun elektrolit malzemesi elde etmek amaçlanmıştır. Bu sebeple, farklı kalsinasyon sıcaklıklarında 500°C’ de 4 saat sentezlenen tozların kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Çift katlı seryum oksit numuneleri için de kalsinasyon sıcaklığı ve süresi 600°C’de 4 saat olarak seçilmiştir.



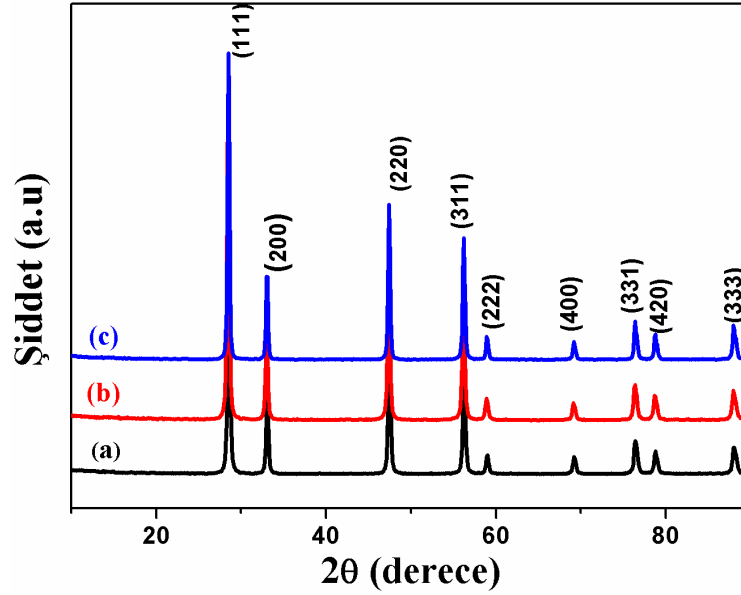
Şekil 4.1: Pechini yöntemi ile hazırlanan $Ce_{0.80}Sm_{0.20}O_{1.90}$ 'nin TG/DTA analizi.

4.2. X-IŞINIMI KIRINIM (XRD) ANALİZİ SONUÇLARI

4.2.1. Pechini Yöntemi ile sentezlenen SDC400, SDC700, SDC1000 Numunelerine Ait XRD Sonuçları



Şekil 4.2: Pechini Metodu ile sentezlenen SDC ($\text{Ce}_{0.80}\text{Sm}_{0.20}\text{O}_{1.90}$) numunelerine ait a-400°C 2 saat, b-700°C 2 saat, c-1000°C 2 saat kalsinasyon sonrası XRD diyagramı.



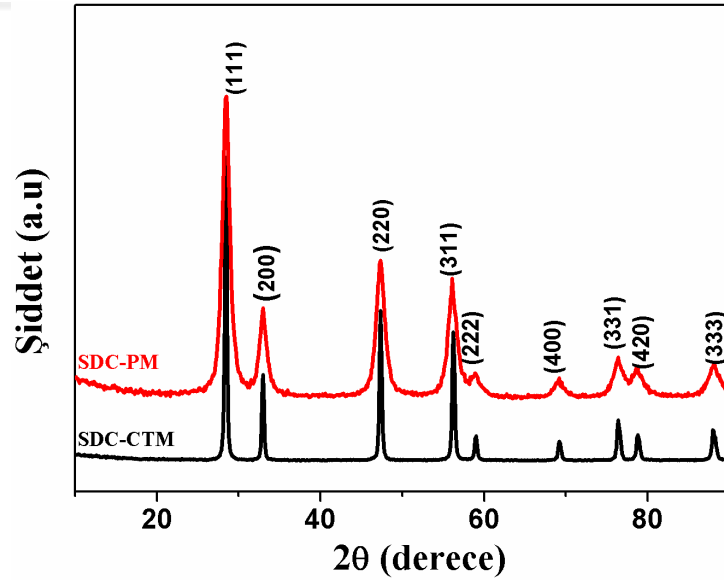
Şekil 4.3: Pechini Metodu ile sentezlenen SDC ($\text{Ce}_{0.80}\text{Sm}_{0.20}\text{O}_{1.90}$) numunelerine ait 1400°C 6 saat sinter sonrası XRD diyagramı.

Tablo 4.1: SDC400, SDC700, SDC1000 numunelerine ait kristal boyutu ve kafes parametresi değerleri.

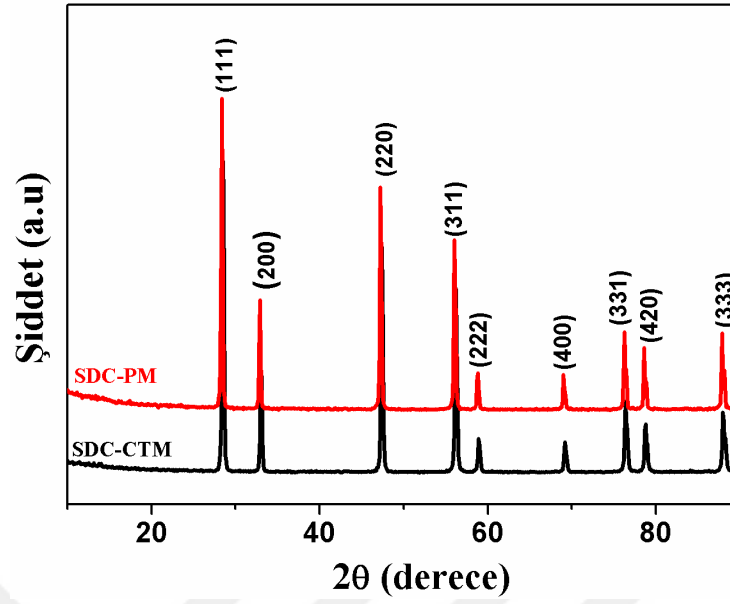
| Malzeme | Kristal Boyutu (nm) | Kafes Parametresi (Å) |
|----------|---------------------|-----------------------|
| SDC 400 | 11.7 | 5.417 |
| SDC 700 | 23 | 5.440 |
| SDC 1000 | 35.2 | 5.436 |

$Ce_{0.80}Sm_{0.20}O_{1.90}$ (SDC) malzemesinin farklı sıcaklıklardaki kalsinasyon işlemi sonrası kübik fluorit yapılu seryum oksit (CeO_2) fazında olduğu görülmüştür (JCPDS Card No: 34-394) (Şekil 4.2). XRD analizi sonucunda kristal boyutları Scherrer Denklemi (Bağıntı 3.1) ile hesaplanmış ve 11 nm ile 35 nm arasında bulunmuştur (Tablo 4.1). Numunelerin $1400^\circ C$ 'de 6 saat sinterleme işlemi sonrasında XRD grafikleri Şekil 4.3'de gösterilmiştir. Grafik incelendiğinde sinter işlemi sonrasında numunelerin pik şiddetlerinin arttığı ve pik genişliklerin ise oldukça daraldığı görülmüştür.

6.2.2. Pechini Yöntemi ve Selüloz Yöntemi ile sentezlenen SDC Numunelerine Ait XRD Sonuçları



Şekil 4.4: Pechini Metodu (PM) ve Selüloz Yakma Metodu (CTM) ile sentezlenen SDC numunelerine ait $500^\circ C$ 4 saat kalsinasyon sonrası XRD grafiği.



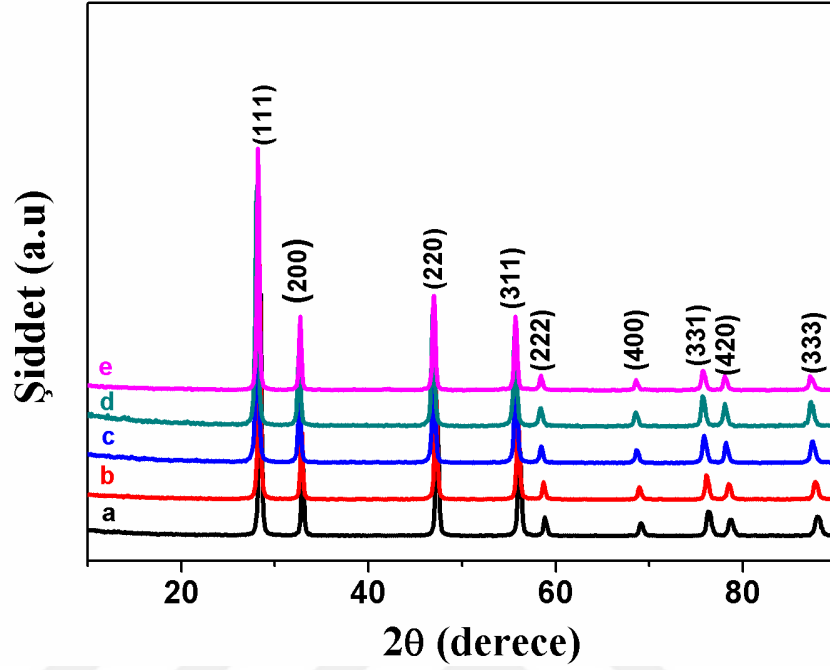
Şekil 4.5: Pechini Metodu (PM) ve Selüloz Yakma Metodu (CTM) ile sentezlenen SDC numunelerine ait 1400°C 6 saat sinter sonrası XRD grafiği.

Tablo 4.2: SDC-Pechini ve SDC-Selüloz numunelerine ait kristal boyutu ve kafes parametresi değerleri.

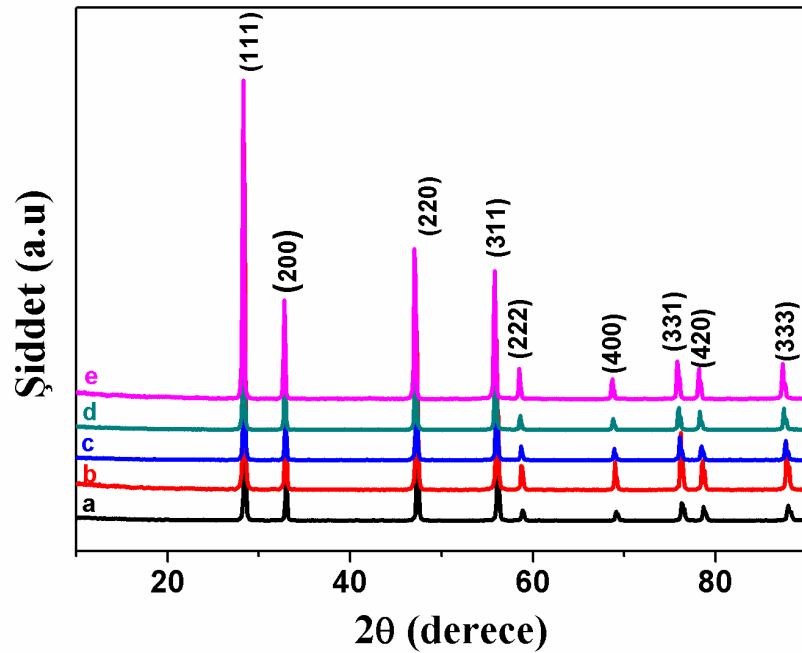
| Malzeme | Kristal Boyutu (nm) | Kafes Parametresi (Å) |
|-------------|---------------------|-----------------------|
| SDC-Pechini | 11.2 | 5.418 |
| SDC-Selüloz | 13 | 5.432 |

Şekil 4.4’ de SDC-Pechini ve SDC-Selüloz numunelerine ait kalsinasyon sonrası XRD grafikleri görülmektedir. Her iki yöntem ile sentezlenen SDC numunelerinin 500°C’ de 4 saat kalsinasyon sonrası XRD sonuçlarına bakıldığında toz malzemelerin bu sıcaklıkta kristalize olduğu ve kübik fluorit seryum oksit tek fazına ait (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420), (333) düzlemlerinin piklerini içerdiği görülmektedir. XRD analizi sonucunda, kristal boyutları Scherrer formülü kullanılarak hesaplanmış ve 11 nm ile 13 nm olarak bulunmuştur (Tablo 4.2). XRD grafiklerinde başka bir faza ait herhangi bir pike rastlanılmamıştır. Bu sebeple katkı olarak ilave edilen samaryumun seryum oksit kafesinin içine tamamen yerleştiği anlaşılmıştır. Aynı örneklerin 1400°C sinter sonrası XRD grafikleri Şekil 4.5’ de gösterilmiştir. Sinter sonrası XRD grafiklerinden piklerin, kalsinasyon sonrası elde edilen XRD piklerinden daha keskin ve daha dar olduğu görülmüştür.

6.2.3. $Ce_{0.8-x}Sm_{0.2}Nd_xO_{1.9-x/2}$ Serisine Ait XRD Sonuçları



Şekil 4.6: Pechini Metodu ile sentezlenen a-SDC, b-SNDC5, c-SNDC10, d-SNDC15, e-SNDC20 numunelerine ait 600°C 3 saat kalsinasyon sonrası XRD grafiği;



Şekil 4.7: 1400°C'de 6 saat sinter sonrası; a-SDC, b-SNDC5, c-SNDC10, d-SNDC15, e-SNDC20 numunelerine ait XRD grafiği.

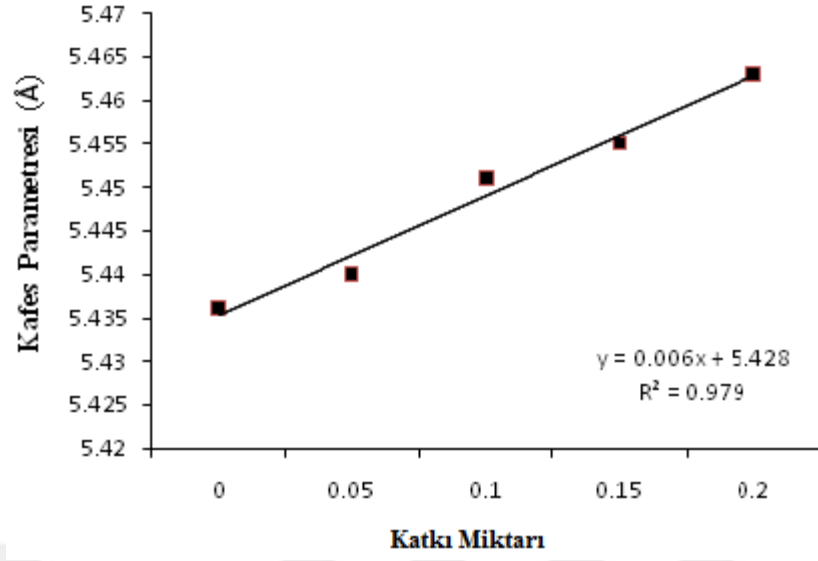
Tablo 4.3: SDC, SNDC5, SNDC10, SNDC15, SNDC20 numunelerine ait kristal boyutu ve kafes parametresi değerleri.

| Malzeme | Kristal Boyutu (nm) | Kafes Parametresi (Å) |
|---------|---------------------|-----------------------|
| SDC | 24.99 | 5.436 |
| SNDC5 | 26.67 | 5.440 |
| SNDC10 | 24.45 | 5.451 |
| SNDC15 | 22.77 | 5.455 |
| SNDC20 | 29.55 | 5.463 |

Şekil 4.6, $\text{Sm}_{0.20}\text{Nd}_x\text{Ce}_{0.8-x}\text{O}_{1.9-x/2}$ ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) sisteminin 600°C 'de 3 saat kalsinasyon sonrası elde edilen tozların XRD grafiklerini göstermektedir. Bu diyagramdan görüleceği gibi kalsinasyon işleminden sonra tüm tozların sadece kübik fluorit yapıda CeO_2 'e ait kristal yapıda olduğu görülmektedir. Kristal boyutları Scherrer denklemi (Bağıntı 3.1) ile hesaplanmış ve 23 nm ile 30 nm arasında bulunmuştur (Tablo 4.3). Aynı örneklerin sinter sonrası XRD grafikleri Şekil 6.7'de gösterilmiştir. Şekil 4.8'de kafes parametresinin katkı miktarına bağlı olarak değişimini veren grafik görülmektedir. Seryum oksit kristal kafesi içerisine yapılan Sm-Nd çift katkısının, artan katkı miktarı ile seryum oksitin kafes parametresi değerini arttırdığı gözlenmiştir. Bu durum Vegard kuralına uymaktadır [78].

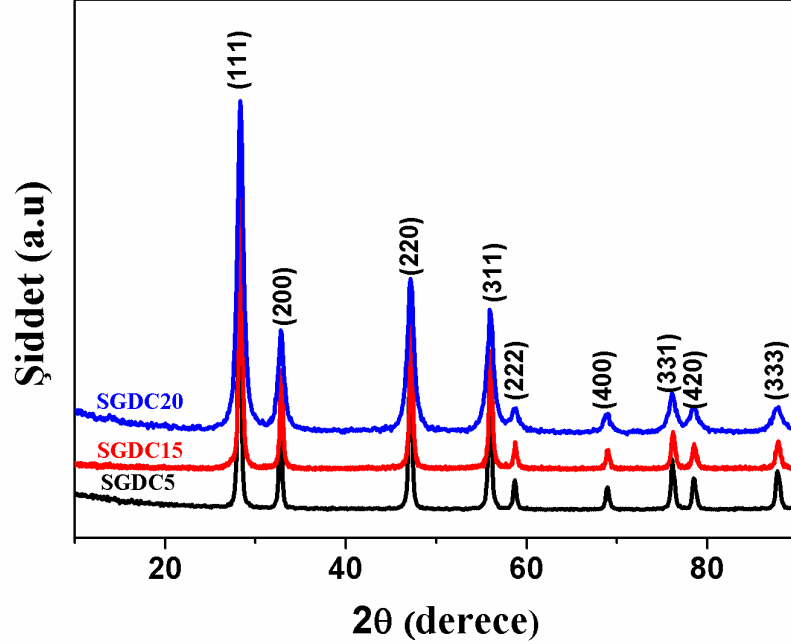
Sm^{3+} ve Nd^{3+} iyonlarının seryum oksit kafesine ilave edilmesi sonucunda saf seryum oksit (serya) piklerinin 2 theta açılarının daha küçük 2 theta açılara doğru kaydığı gözlenmiştir, (Saf seryum oksit 100'lük pikinin 2θ değeri 28.6° 'dir.) [34, 79, 80, 81,].

Örnek olarak en şiddetli 100'lük pike karşılık gelen 2θ açıları SDC, SNDC5, SNDC10, SNDC15, SNDC20 numuneleri için sırasıyla 28.477° , 28.408° , 28.398° , 28.355° , 28.297° şeklindedir. 2 theta açılarındaki bu kaymalar kafes parametresindeki değişimin işaretidir. Bunun nedeni Ce^{4+} iyonunun iyonik yarıçapı 0.96Å iken, Sm^{3+} (1.08Å) ve Nd^{3+} (1.12Å) iyonik yarıçaplarının daha büyük olmasıdır. Bu durum katkıladığımız Sm^{3+} ve Nd^{3+} iyonlarının seryum oksit kafesi içine yerleştiiğinin bir göstergesidir. Elde edilen XRD sonuçları literatür sonuçları ile uyum içerisindedir [78, 82, 83, 84].



Şekil 4.8: 1400°C'de 6 saat sinter sonrası SDC, SNDC5, SNDC10, SNDC15, SNDC20 numunelerinin katkı miktarı-kafes parametresi grafiği.

4.2.4. $Ce_{0.8-x}Sm_{0.2}Gd_xO_{1.9-x/2}$ Serisine Ait XRD Sonuçları



Şekil 4.9: Pechini Metodu ile sentezlenen $Ce_{0.75}Sm_{0.20}Gd_{0.05}O_{1.875}$ (SGDC5), $Ce_{0.65}Sm_{0.20}Gd_{0.15}O_{1.825}$ (SGDC15), $Ce_{0.60}Sm_{0.20}Gd_{0.20}O_{1.80}$ (SGDC20) numunelerine ait 600°C'de 4 saat kalsinasyon sonrası XRD grafiği.

Şekil 4.9'a bakıldığında SGDC20 numunesinin piklerinin diğerlerinden daha geniş, yayvan olduğu görülmektedir. Daha geniş pikler daha küçük kristal boyutunun olduğuna işaret etmektedir. SGDC20 numunesinin, Debye-Scherrer formülü (Bağıntı 3.1) kullanılarak hesaplanan kristal boyutu 14 nm olarak bulunmuştur. SGDC5 ve SGDC15 numunelerinin ise sırasıyla 21 nm ve 20.4 nm' dir (Tablo 4.5). Buradan da SGDC20 numunesinin hesaplanan kristal boyutu değerinin diğer örneklerden daha küçük olması, Şekil 4.9'da verilen SGDC20 numunesine ait piklerin diğerlerine oranla daha geniş olmasını açıklamaktadır. Aynı numunelerin sinter sonrası XRD grafikleri Şekil 4.10'da verilmiştir. Tablo 4.5'de ise bu numunelere ait hesaplanmış kristal boyutu, kafes parametresi değerleri verilmiştir.

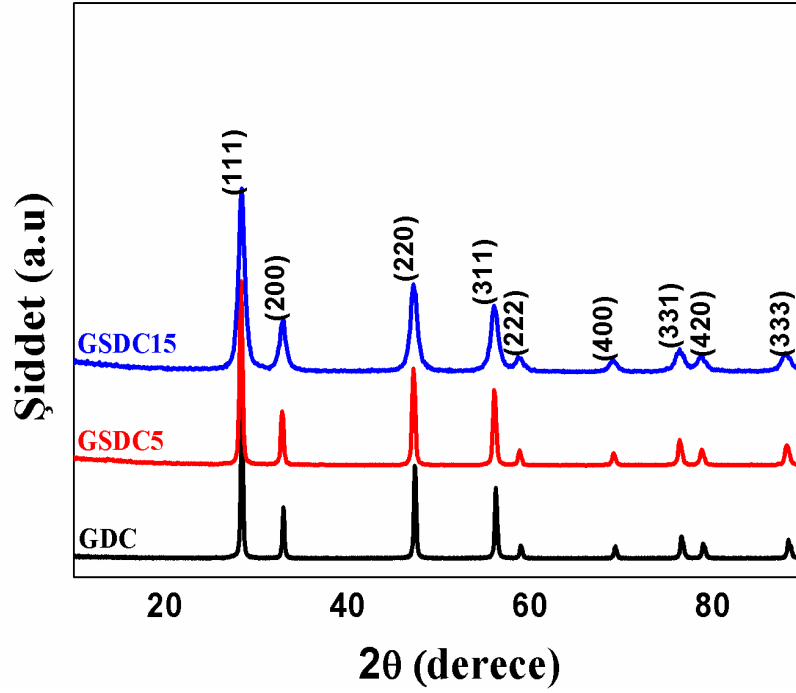


Şekil 4.10: Pechini Metodu ile sentezlenen $Ce_{0.75}Sm_{0.20}Gd_{0.05}O_{1.875}$ (SGDC5), $Ce_{0.65}Sm_{0.20}Gd_{0.15}O_{1.825}$ (SGDC15), $Ce_{0.60}Sm_{0.20}Gd_{0.20}O_{1.80}$ (SGDC20) numunelerine ait $1400^{\circ}C$ 'de 6 saat sinter sonrası XRD grafiği.

Tablo 4.4: GDC, GSDC5, GSDC15 numunelerine ait kristal boyutu ve kafes parametresi değerleri.

| Malzeme | Kristal Boyutu (nm) | Kafes Parametresi (Å) |
|---------|---------------------|-----------------------|
| SGDC5 | 21 | 5.432 |
| SGDC15 | 20.4 | 5.436 |
| SGDC20 | 14 | 5.405 |

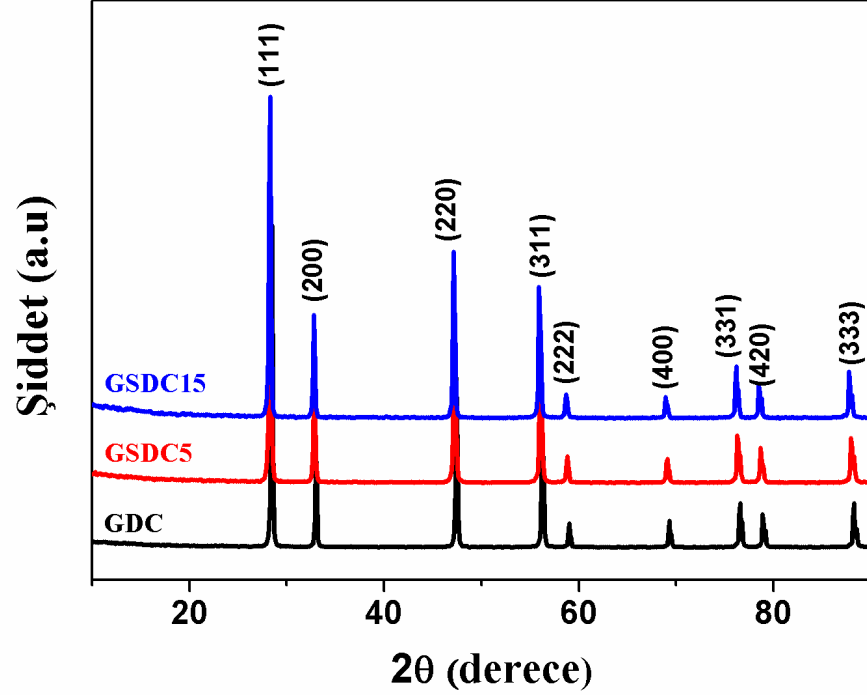
4.2.5. $Ce_{0.9-x}Sm_xGd_{0.1}O_{1.95-x/2}$ Serisine Ait XRD Sonuçları



Şekil 4.11: Pechini Metodu ile sentezlenen $Ce_{0.90}Gd_{0.10}O_{1.95}$ (GDC), $Ce_{0.85}Gd_{0.10}Sm_{0.05}O_{1.925}$ (GSDC5), $Ce_{0.75}Gd_{0.10}Sm_{0.15}O_{1.875}$ (GSDC15) numunelerine ait $600^{\circ}C$ 'de 4 saat kalsinasyon sonrası XRD grafiği.

Şekil 4.11' e bakıldığında GSDC15 numunesinin piklerinin diğerlerinden daha geniş olduğu görülmektedir. Daha geniş pikler daha küçük kristal boyutunun olduğuna işaret etmektedir. GSDC15 numunesinin, Debye Scherrer formülü (Bağıntı 3.1) kullanılarak hesaplanan kristal boyutu 14.41 nm olarak bulunmuştur. GDC ve GSDC5 numunelerinin ise sırasıyla 30.25 nm ve 22.64 nm'dir (Tablo 4.4). Sonuç olarak GSDC15 numunesinin daha küçük kristal boyutu, XRD diyagramındaki bu numuneye

ait olan daha geniş piklerle desteklenmektedir. Aynı örneklerin sinter sonrası XRD grafikleri Şekil 4.12’de gösterilmiştir.



Şekil 4.12: Pechini Metodu ile sentezlenen $Ce_{0.90}Gd_{0.10}O_{1.95}$ (GDC), $Ce_{0.85}Gd_{0.10}Sm_{0.05}O_{1.925}$ (GSDC5), $Ce_{0.75}Gd_{0.10}Sm_{0.15}O_{1.875}$ (GSDC15) numunelerine ait 1400°C’de 6 saat sinter sonrası XRD grafiği.

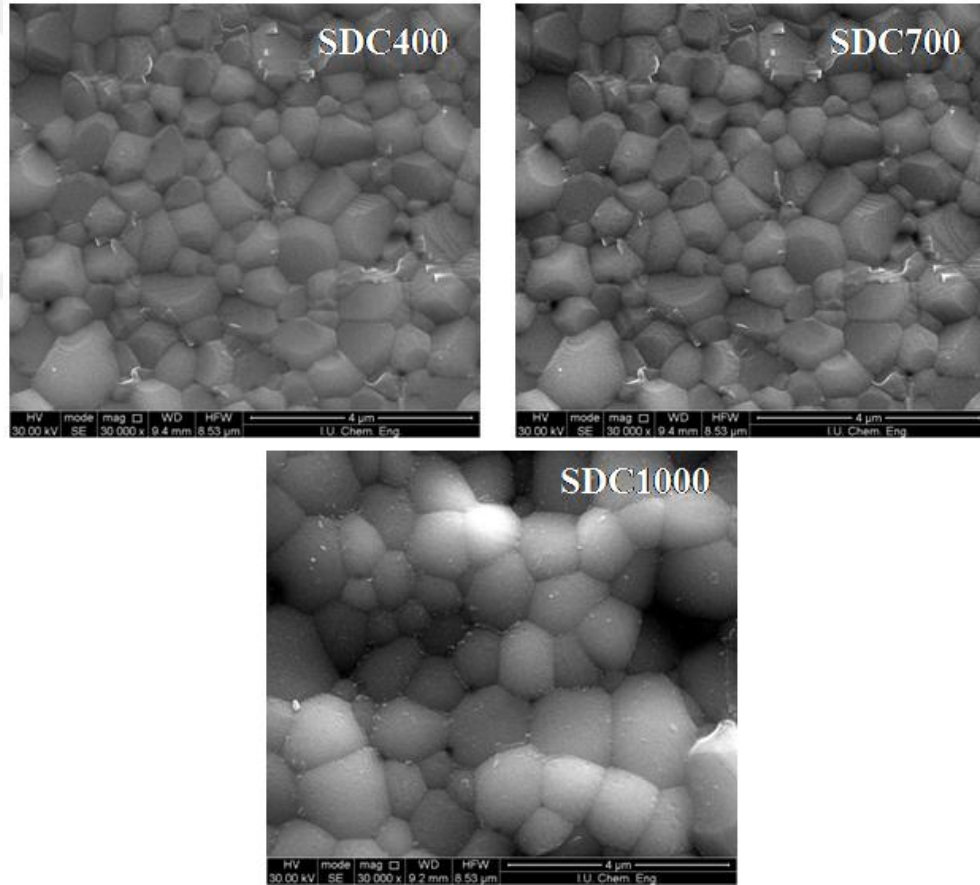
Tablo 4.5: GDC, GSDC5, GSDC15 numunelerine ait kristal boyutu ve kafes parametresi değerleri.

| Malzeme | Kristal Boyutu (nm) | Kafes Parametresi (Å) |
|---------|---------------------|-----------------------|
| GDC | 30.25 | 5.413 |
| GSDC5 | 22.64 | 5.416 |
| GSDC15 | 14.41 | 5.428 |

4.3. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOP (SEM) ANALİZ SONUÇLARI

Sinterleme işlemi yoğun seramik yapı oluşumunun son adımıdır. Bu proseste toz numunelerin ısı ile yoğun bir katıya dönüşümü gerçekleşir. Öksüzömer ve arkadaşlarının sinter sıcaklığının iyonik iletkenlik üzerine etkisini inceledikleri çalışmada [85] 1400°C’de sinterlenen numunelerin iyonik iletkenliklerinin yüksek değerler verdiği belirlenmiş, bu nedenle bu tez çalışması kapsamında yapılan tüm örneklerin sinterleme işlemleri 1400°C’de 6 saat olarak seçilmiştir.

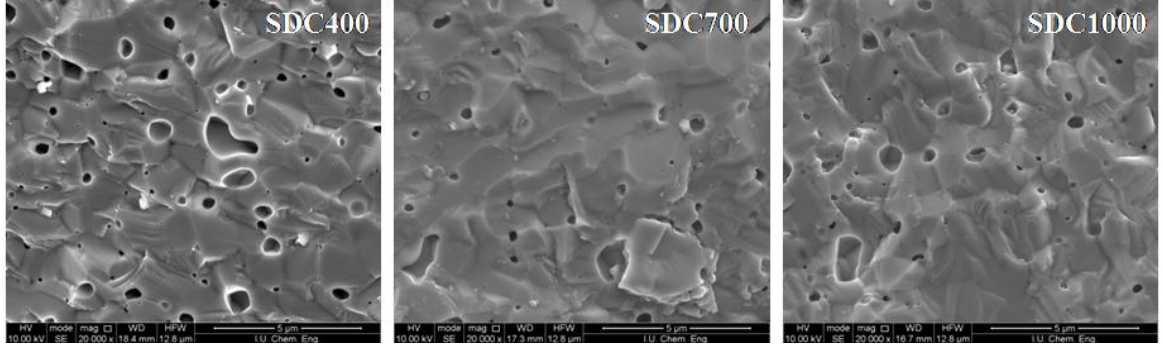
4.3.1. Pechini Yöntemi ile sentezlenen SDC400, SDC700, SDC1000 Numunelerine Ait SEM Sonuçları



Şekil 4.13: Pechini Metodu ile sentezlenen SDC400, SDC700, SDC1000 numunelerine ait sinter sonrası pelet yüzeyinden SEM görüntüleri (x30000).

Şekil 4.13’de 400, 700 ve 1000°C’de kalsine edilmiş toz numunelerden elde edilen pelletlerin 1400°C’de 6 saat sinterlenmesinden sonra elde edilen pellet örneklerinin SEM görüntüleri verilmiştir. SEM analizleri incelendiğinde, her üç yapının da az

gözenekli yoğun bir yapıya sahip oldukları gözlemlenmiştir. SDC1000 numunesinin ortalama tane boyutunun SDC400 ve SDC700 numunelerinin ortalama tane boyutundan daha büyük olduğu görülmektedir.



Şekil 4.14: Pechini Metodu ile sentezlenen SDC400, SDC700, SDC1000 numunelerine ait sinter sonrası pelet kırık yüzeyinden SEM görüntüleri (x20000).

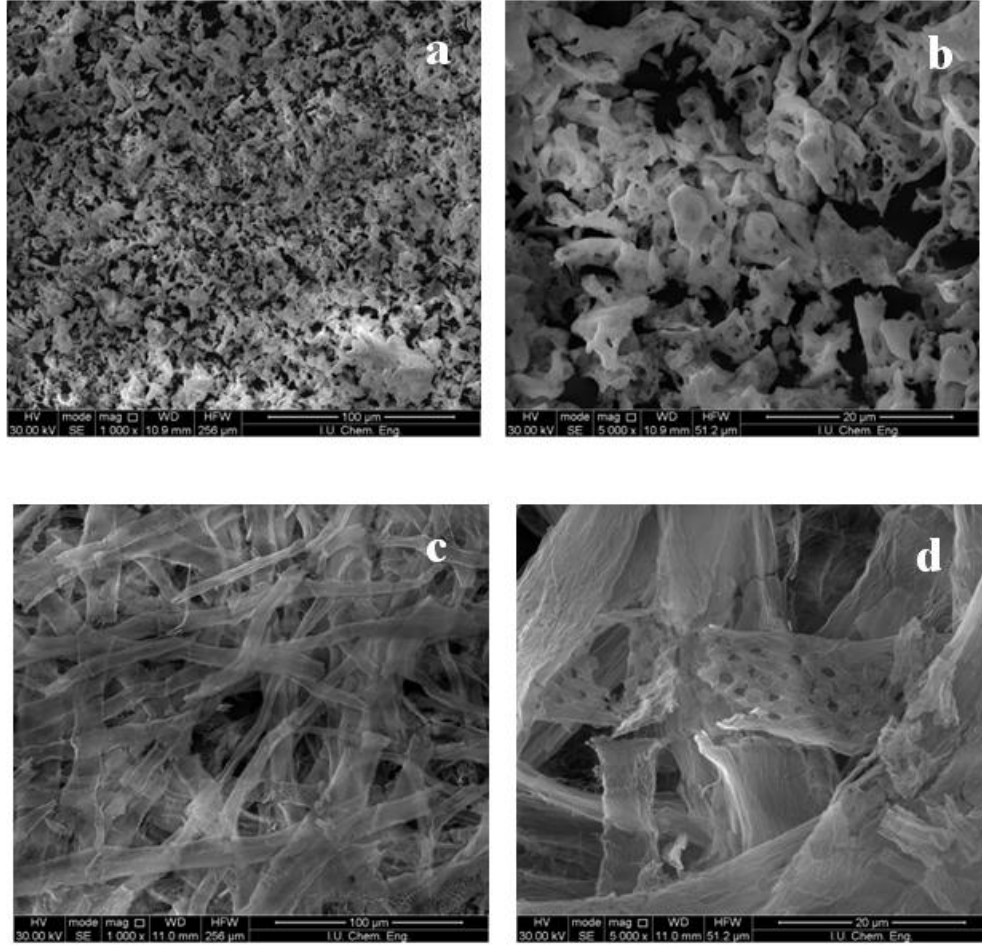
SEM görüntüsü incelemesinin numunelerin kesit alanından (pelet kırık yüzeyinden) yapılması, numunelerin tane sınırları hakkında bilgi sahibi olunmasına imkan vermezken yoğunlukları hakkında gözlem yapma imkanı sunmaktadır [68].

Şekil 4.14’de 1400°C’de 6 saat sinterlenmiş SDC400, SDC700, SDC1000 numunelerinin kesit alanından alınan SEM görüntüleri incelendiğinde, SDC400 numunesinin diğerlerine göre çok daha boşluklu bir yapıda olduğu, daha fazla gözenek içerdiği görülmektedir. SDC400, SDC700, SDC1000 numunelerine ait ortalama tane boyutu Tablo 4.6’da verilmiştir.

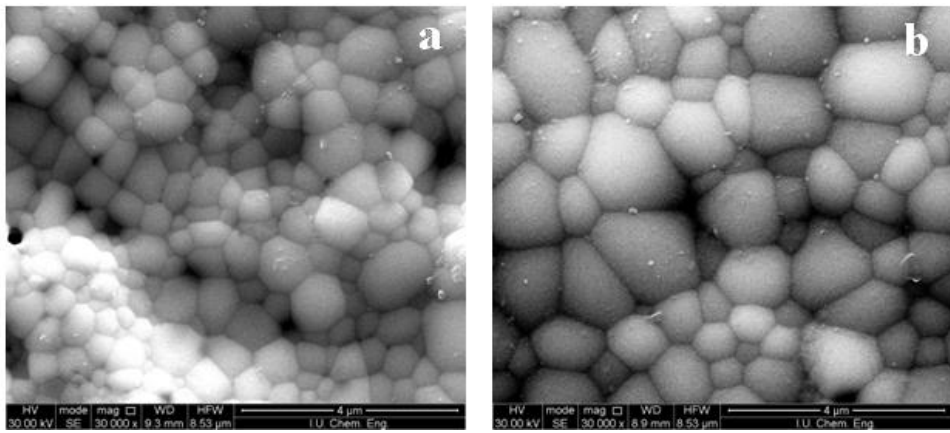
Tablo 4.6: SDC400, SDC700, SDC1000 numunelerine ait ortalama tane boyutu.

| Malzeme | Ortalama Tane Boyutu (μm) |
|---------|--|
| SDC400 | 0.70 |
| SDC700 | 0.74 |
| SDC1000 | 1.12 |

4.3.2. Pechini Yöntemi ve Selüloz Yöntemi ile sentezlenen SDC Numunelerine Ait SEM Sonuçları



Şekil 4.15: 500°C 4 saat kalsinasyon sonrası, a-Ce_{0.80}Sm_{0.20}O_{1.90} Pechini (x1000), b-Ce_{0.80}Sm_{0.20}O_{1.90} Pechini (x5000), c-Ce_{0.80}Sm_{0.20}O_{1.90} Selüloz (x1000) ve d-Ce_{0.80}Sm_{0.20}O_{1.90} Selüloz (x5000) toz numunelerine ait SEM görüntüleri.



Şekil 4.16: 1400°C 6 saat sinter sonrası pelet yüzeyinden a-Ce_{0.80}Sm_{0.20}O_{1.90} Pechini (x30000), b- Ce_{0.80}Sm_{0.20}O_{1.90} Selüloz (x30000) numunelerine ait SEM görüntüleri.

Pechini ve Selüloz yöntemi ile hazırlanan $Ce_{0.80}Sm_{0.20}O_{1.90}$ bileşiğinin $500^{\circ}C$ 'de 4 saat kalsinasyon işlemi sonrasında elde edilen tozlarının SEM görüntüleri Şekil 4.15'de verilmiştir. SEM analizi incelendiğinde, Pechini yönteminde şelatlama ajanı olarak kullanılan sitrik asit ($C_6H_8O_7$) ve çapraz bağlanma ajanı olarak kullanılan etilen glikol ($C_2H_6O_2$) $175^{\circ}C$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda parçalanırlar. Nitratlar ise $\sim 300^{\circ}C$ 'de bozunurlar. $500^{\circ}C$ 'de kalsinasyon işlemine tabii tutulan sentezlenmiş ürünün yapısındaki bu organik grupların yüksek sıcaklıkla birlikte hızlı bir şekilde parçalanıp yapıyı terk etmeleri sonucu, birbirine yapışık tanelerin oluşturduğu bir kümeleşme görülmektedir.

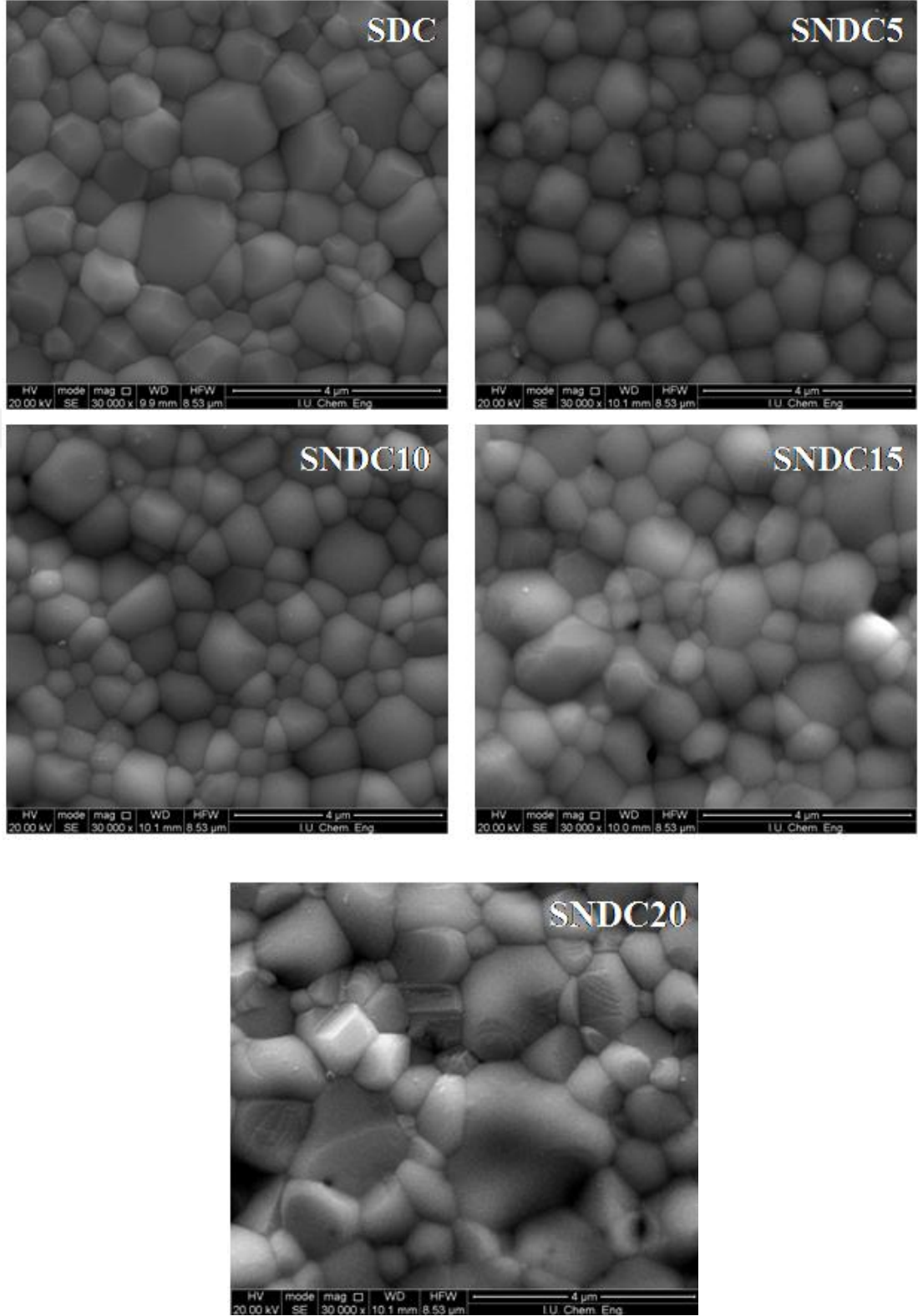
Selüloz yakma yöntemi ile hazırlanan aynı $Ce_{0.80}Sm_{0.20}O_{1.90}$ örneğinin SEM görüntüsünde (Şekil 4.15, c ve d) selüloz kâğıdının hızlı yanması ve nitrat tuzlarının bozunması sonucu oluşan yapı file görünümündedir. Çok gözenekli olmasından dolayı daha süngerimsi bir yapı gözlemlenmiştir. Hesaplanan ortalama tane boyutu Tablo 4.7'de verilmiştir.

Tablo 4.7: SDC-PM, SDC-CTM numunelerine ait ortalama tane boyutu.

| Malzeme | Ortalama Tane Boyutu (μm) |
|---------|--|
| SDC-PM | 0.72 |
| SDC-CTM | 1.06 |

Sinterleme işlemi yoğun seramik yapı oluşumunun son adımıdır. Bu proste toz numunelerin ısı ile yoğun bir katıya dönüşümü gerçekleşir. $1400^{\circ}C$ 'de sinterlenen numunelerin iyonik iletkenliklerinin yüksek değerler verdiği belirlenmiş, bu sebeple de bu tez çalışması kapsamında yapılan tüm örneklerin sinterleme işlemleri $1400^{\circ}C$ 'de 6 saat olarak seçilmiştir (Şekil 4.16). Hesaplanan ortalama tane boyutu selüloz metodu ile hazırlanmış örnekler için $1.06 \mu m$ ve pechini metodu ile hazırlanmış örnekler için ise $0.72 \mu m$ 'dir (Tablo 4.7).

4.3.3. $Ce_{0.8-x}Sm_{0.2}Nd_xO_{1.9-x/2}$ Serisine Ait SEM Sonuçları



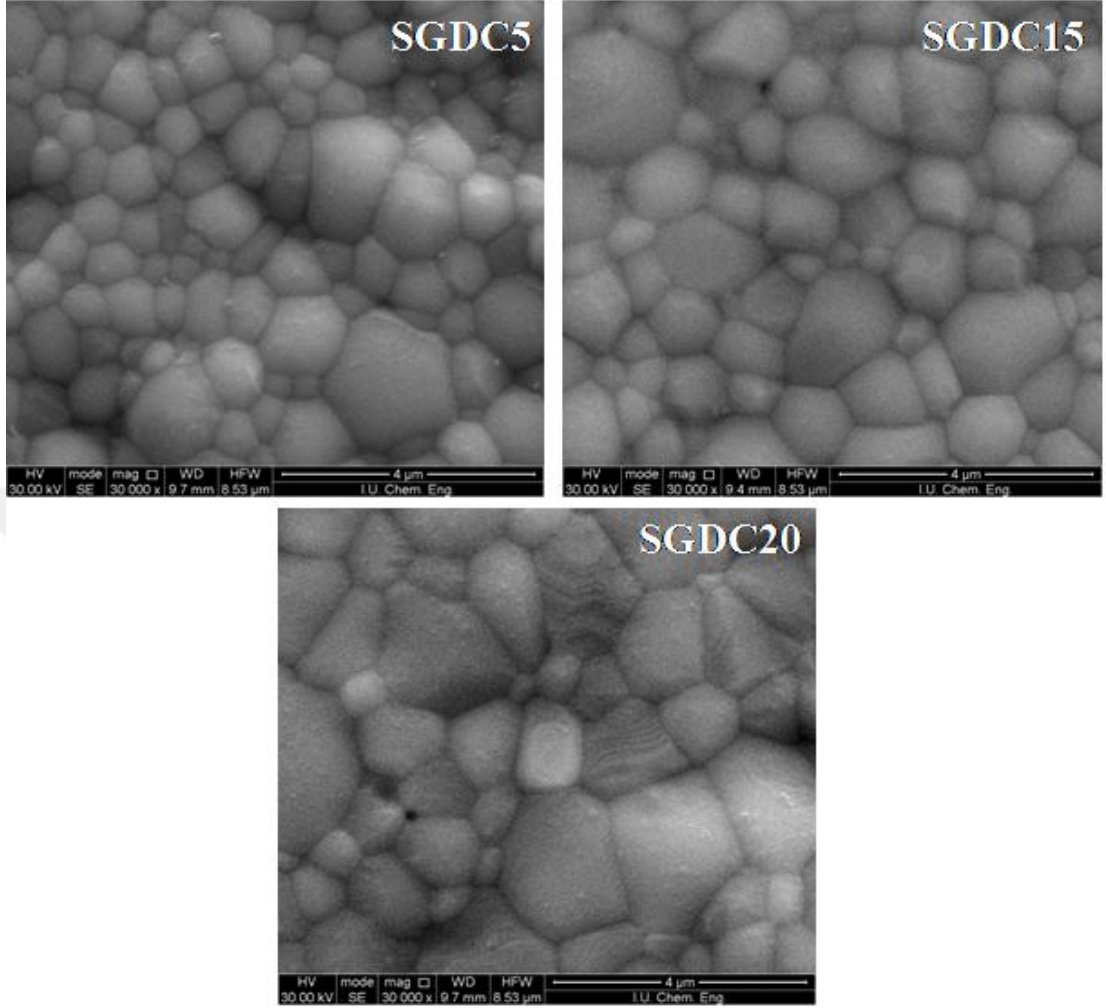
Şekil 4.17: Pechini Metodu ile sentezlenen SDC ,SNDC5, SNDC10, SNDC15, SNDC20 numunelerine ait 1400°C’de 6 saat sinter sonrası pelet yüzeyinden SEM görüntüleri. (x30000).

Pechini yöntemi ile üretilen SDC, SNDC5, SNDC10, SNDC15, SNDC20 numunelerinin Şekil 4.17'deki SEM görüntüleri incelendiğinde homojen tanelerden oluşan yoğun bir yapı gözlenmektedir. SDC, SNDC5, SNDC10, SNDC15 numunelerin ortalama tane boyutları 1.03 μm 'dir. Ancak SNDC20 numunesinin tane boyutu 1.16 μm ' dir (Tablo 4.8). SEM görüntüleri ile 1400°C'de sinterlenmiş numunelere yapılan yoğunluk tayinlerinin birbiri ile uyumlu olduğu görülmektedir (Tablo 4.13).

Tablo 4.8: SDC, SNDC5, SNDC10, SNDC15, SNDC20 numunelerine ait ortalama tane boyutu.

| Malzeme | Ortalama Tane Boyutu (μm) |
|----------------|--|
| SDC | 1.06 |
| SNDC5 | 1.01 |
| SNDC10 | 0.92 |
| SNDC15 | 1.01 |
| SNDC20 | 1.16 |

4.3.4. $Ce_{0.8-x}Sm_{0.2}Gd_xO_{1.9-x/2}$ Serisine Ait SEM Sonuçları



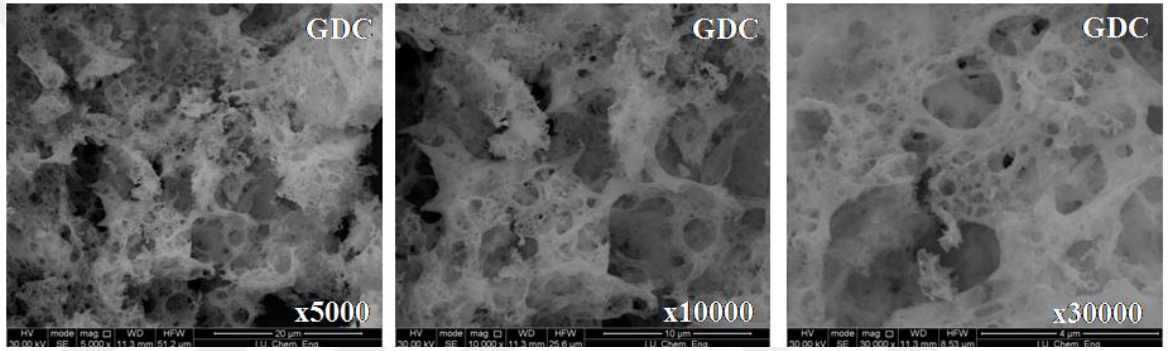
Şekil 4.18: Pechini Metodu ile sentezlenen SGDC5, SGDC15, SGDC20 numunelerine ait 1400°C 6 saat sinter sonrası pelet yüzeyinden SEM görüntüleri (x30000).

Sm-Gd çift katkılı SGDC5, SGDC15, SGDC20 elektrolitlerinin Şekil 4.18’de verilen SEM görüntülerinde sinterleme işlemi sonrasında yoğun yapıda elektrolitlerin oluştuğu görülmektedir. Relatif yoğunluk sonuçlarına göre bu elektrolitlerin teorik yoğunluklarına ulaşma oranı % 96 - % 99 aralığındadır (Tablo 4.14). SEM analizi ile 30000 büyütmede alınan görüntülerden yararlanılarak yapılan ölçümler sonucunda SGDC5, SGDC15, SGDC20 örneklerinin ortalama tane boyutu değerlerinin 0.92-1.30 μm aralığında olduğu belirlenmiştir (Tablo 4.9).

Tablo 4.9: SGDC5, SGDC15, SGDC20 numunelerine ait ortalama tane boyutu tablosu.

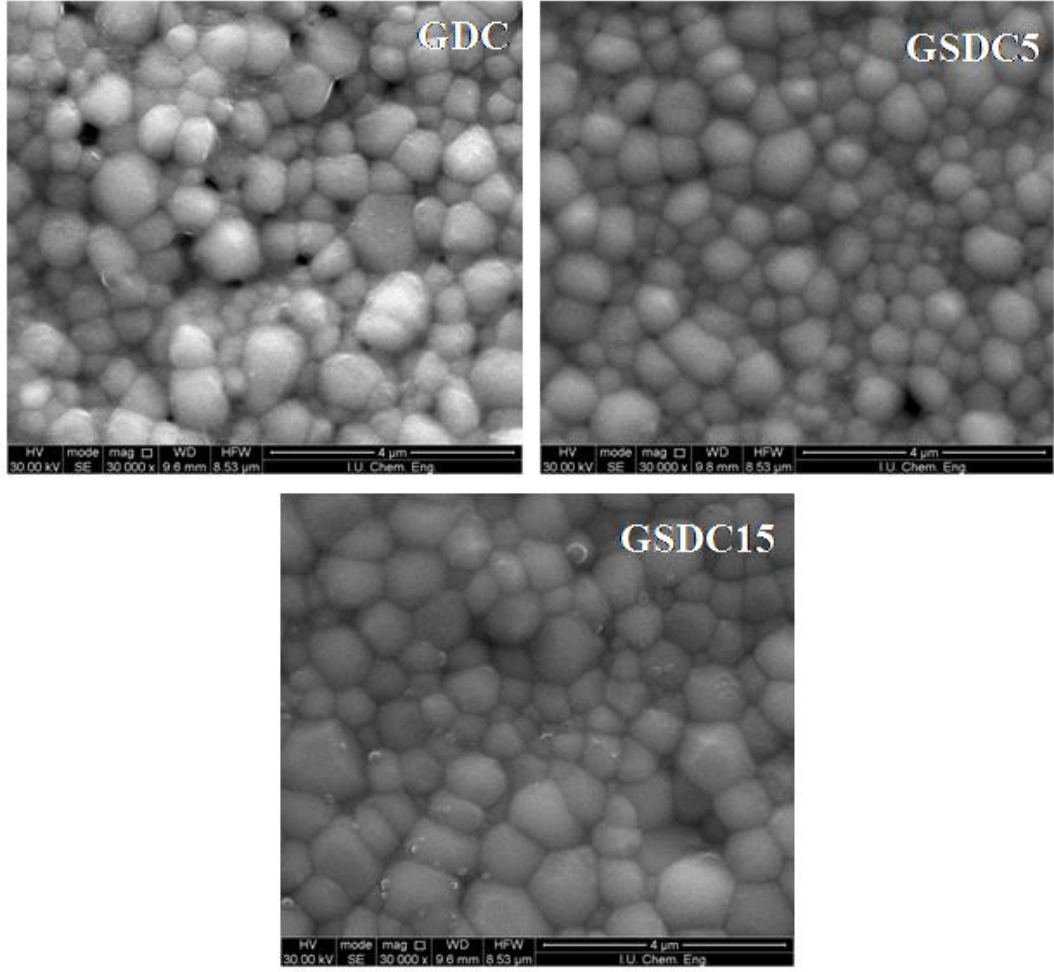
| Malzeme | Ortalama Tane Boyutu (μm) |
|---------|--|
| SGDC5 | 0.92 |
| SGDC15 | 1.15 |
| SGDC20 | 1.30 |

4.3.5. $\text{Ce}_{0,9-x}\text{Sm}_x\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95-x/2}$ Serisine Ait SEM Sonuçları



Şekil 4.19: Pechini Metodu ile sentezlenen 600°C 'de 4 saat kalsinasyon sonrası GDC toz numunesinin farklı büyütme ölçeklerindeki SEM görüntüleri.

Pechini Metodu ile sentezlenen Gd katkılı seryum oksit (GDC) numunesinin 600°C 'de 4 saat kalsinasyon sonrası toz numunesinin Şekil 4.19'daki SEM görüntüsü incelendiğinde sitrik asit ve etilen glikolden gelen organik grupların yüksek sıcaklıkla birlikte hızlı bir şekilde parçalanıp yapıyı terk etmeleri sonucu gözenekli, sünger görünümünde bir yapı oluşmuştur.



Şekil 4.20: Pechini Metodu ile sentezlenen GDC, GSDC5, GSDC15 numunelerine ait 1400°C’de 6 saat sinter sonrası pelet yüzeyinden SEM görüntüleri (x30000)

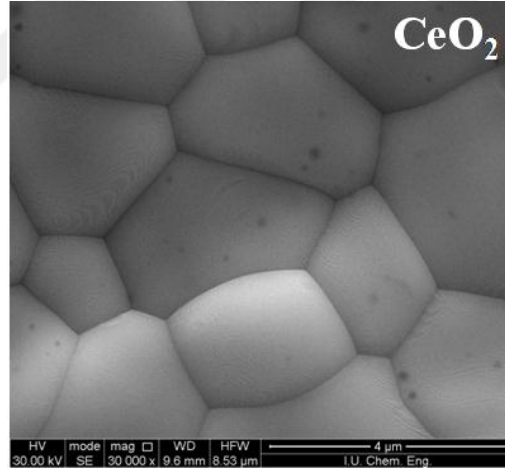
Şekil 4.20’de 1400°C’de 6 saat sinter sonrası GDC, GSDC5, GSDC15 numunelerin SEM görüntüleri verilmiştir. Gadolinyum katkılı seryum oksit numunesinin gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmüş, bu durum yapılan relatif yoğunluk hesabı sonucu ile de uyumludur (% 79.42). Gadolinyum ve samaryum oksit katkılı seryum oksit numunesinin SEM analizi incelendiğinde yapının daha az boşluk içerdiği görülmüş, bu durum hesaplanan relatif yoğunluk sonuçlarının % 96’dan büyük olması ile de desteklenmektedir.

GSDC15 numunesinin ortalama tane boyutunun (0.82 μm) diğer ikisinden daha fazla olduğu görülmektedir (Tablo 4.10). Relatif yoğunluk değerleri incelendiğinde en düşük değerde (% 79.42) GDC numunesinin olduğu görülmektedir. Pelet yüzeyinden SEM görüntüsüne de bakıldığında gözenek içeren bir yapısının olduğu görülmektedir.

Bulunan relatif yoğunluk değeri SEM görüntüsü ile uyumludur (Tablo 4.15). (GSDC5'in % 96.6 ve GSDC15'in % 97.84)

Tablo 4.10: GDC, GSDC5, GSDC15 numunelerine ait ortalama tane boyutu.

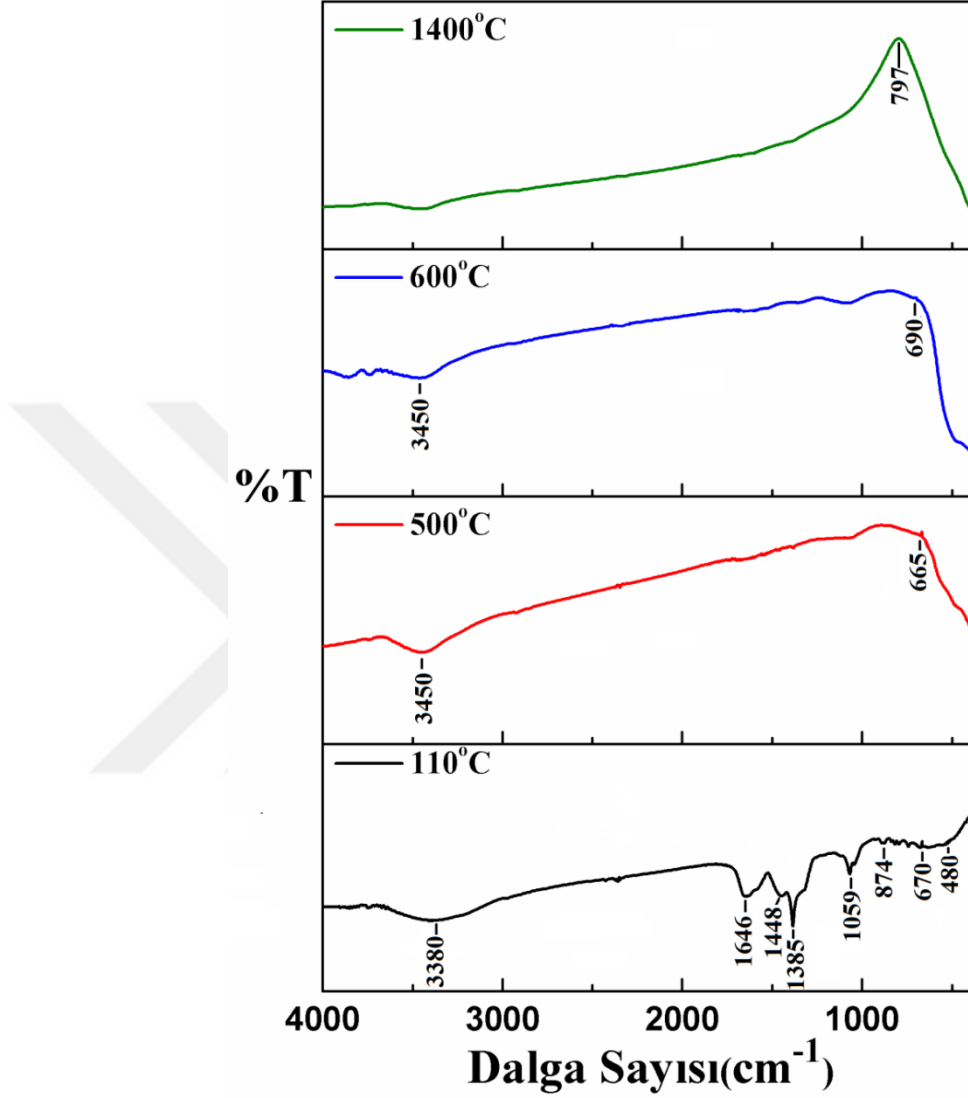
| Malzeme | Ortalama Tane Boyutu (μm) |
|---------|--|
| GDC | 0.77 |
| GSDC5 | 0.70 |
| GSDC15 | 0.82 |



Şekil 4.21: Saf seryum oksit yapısı.

Aynı şartlarda yapılan sinter sonrası saf seryum oksit elektrolitin ortalama tane boyutu 3.2 μm olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.21). Hesaplanan bu değerin katkı seryum oksit elektrolitlerinin ortalama tane boyutlarından daha büyük olduğu görülmüştür.

4.4. FOURIER DÖNÜŞÜM KIZILÖTESİ SPEKTROSKOPİSİ (FT-IR) ANALİZİ SONUÇLARI



Şekil 4.22: Pechini Metodu ile sentezlenen SDC numunelerinin 110°C’de 24 saat kurutulmuş jelinin, 500°C ve 600°C’de 4 saat kalsinasyon ve 1400°C’de 6 saat sinter işlemi uygulanmış tozlarının FT-IR grafikleri.

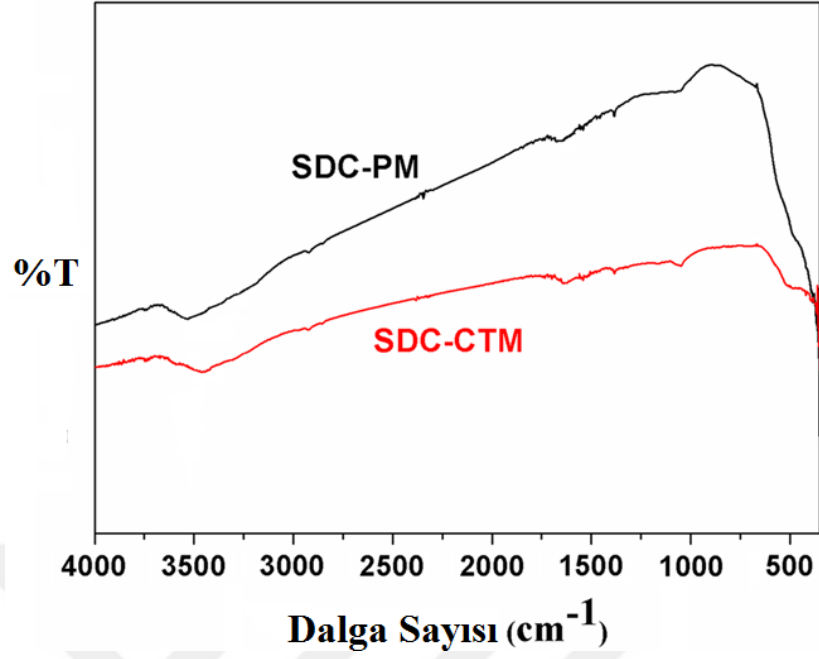
Şekil 4.22’ye bakıldığında 110°C’de 24 saat kurutulmuş jelde $\nu(\text{O-H})$ gerilimine ait 3600-3000 cm^{-1} aralığında geniş bir pik gözlemlenmektedir. Bu pikin oluşumu, kurutulmuş jelin başlangıç tuzu olarak kullanılan $\text{M}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Ce}, \text{Sm}, \text{Nd}, \text{Gd}$) tuzun 6 mol kristal suyunun 110°C etüvde kurutmadan sonra yapıda kalan kristal suyun varlığına atfedilebilir. 1646, 1385 ve 1059 cm^{-1} ’de görülen spektrumlar sırası ile C=O, C-H, Ce-O bağlarına atfedilebilir [86, 87].

1520-1260 cm^{-1} arasında görülen yayvan pik C-H, C-O bantlarına ait piklerin birleşiminden oluşmaktadır. Başlangıç malzemesi olarak kullanılan nitrat tuzlarından gelen nitratın varlığı 874-670 cm^{-1} aralığındaki bantlardan görülmektedir. Tez çalışmasından elde edilen bu spektrumlar Gondolini ve arkadaşlarının [88] yaptığı çalışmada 700-900 cm^{-1} aralığında görülmekte, bu da bulunan sonuçlar ile uyumlu olduğunu göstermektedir.

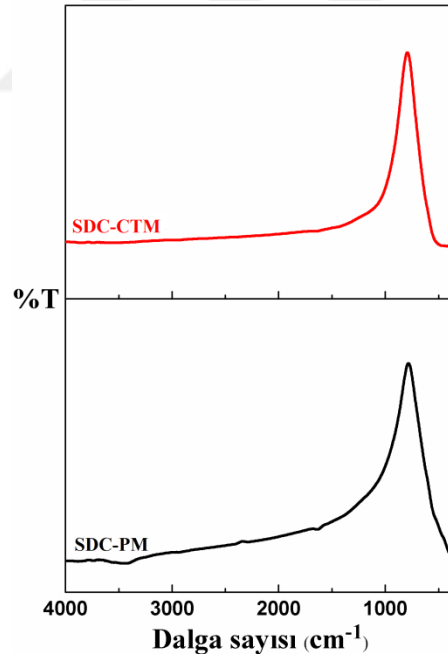
500°C ve 600°C'de 4 saat kalsinasyon sonrası numunelerin FT-IR spektrumlarında 3200-3500 cm^{-1} aralığında pikler görülmektedir. Bu pikler örnek hazırlama sırasında numunelerin ve KBr'nin nem kapma özelliğinden kaynaklı oluşmuş olan O-H pikleridir. Beklendiği gibi, 1400°C' de sinter sonrası numunelerde O-H piklerine rastlanılmamıştır. 1000-3000 cm^{-1} aralığında pik görülmemesi yapıdaki organiklerin yapıdan uzaklaştıklarını göstermektedir [89].

Parmak izi bölgesine denk gelen 1500-400 cm^{-1} bölgesine rastlayan 1059 cm^{-1} ve 400-700 cm^{-1} aralığındaki bölgede bulunan pikler metal-metal oksit bağlarına aittir. Jeyanthi ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, 1050 cm^{-1} 'de gözlenen bandın seryum oksijen gruplarına ait olduklarını belirtmektedirler. 730-540 cm^{-1} aralığındaki düşük frekanslı bölgede ise gözlenen bantların Ce-O-Ce zincirine veya Ce-O-RE³⁺ (RE³⁺: Nd³⁺, Sm³⁺ vb) metal oksit ağının simetrik gerilmesine ait olduklarını belirtmişlerdir [86].

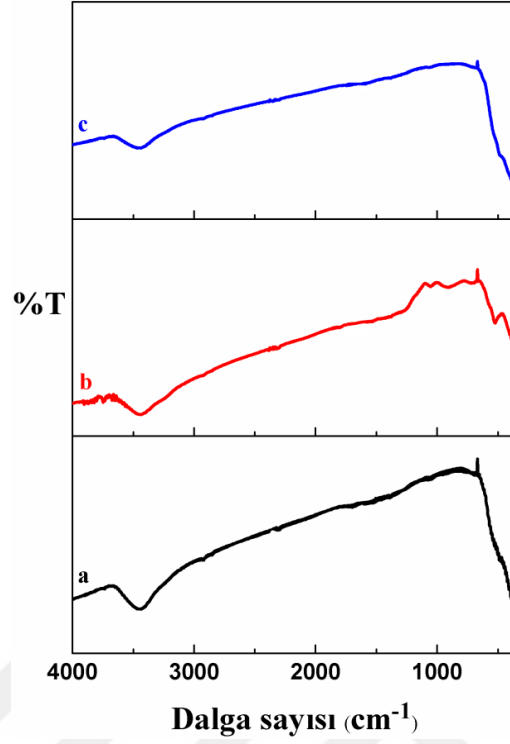
Tez kapsamında yapılan, kalsinasyon ve sinter sonrası grafikleri çizilen Şekil 4.23-4.26'daki numunelerde de benzer davranışlar gözlenmiştir.



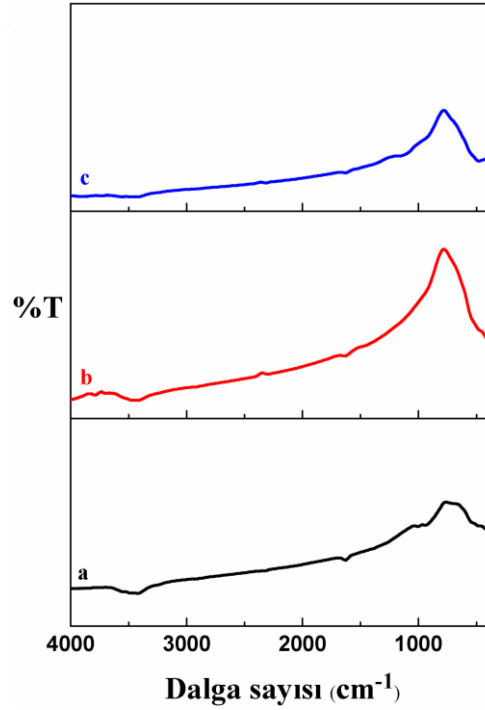
Şekil 4.23: 500°C'de 4 saat kalsinasyon sonrası a-Selüloz, b-Pechini Yöntemi ile sentezlenen SDC numunelerine ait FT-IR grafiği.



Şekil 4.24: Sinter sonrası SDC-CTM (Selüloz) ve SDC-PM (Pechini) numunelerine ait FT-IR grafiği.



Şekil 4.25: Pechini Metodu ile sentezlenen SDC ($\text{Ce}_{0.80}\text{Sm}_{0.20}\text{O}_{1.90}$) a-SDC400, b-SDC700, c-SDC1000 numunelerine ait kalsinasyon sonrası FT-IR grafiği.



Şekil 4.26: Pechini Metodu ile sentezlenen a-SDC400, b-SDC700, c-SDC1000 numunelerine ait sinter sonrası FT-IR grafiği.

4.5. YOĞUNLUK ÖLÇÜM SONUÇLARI

Tüm sentezlenen numunelerin sinter sonrası hesaplanan yoğunluk ölçüm sonuçları Tablo 4.11 - 4.15 arasında verilmiştir.

Tablo 4.11: SDC400, SDC700, SDC1000 numunelerinin yoğunlukları.

| Malzeme | Ölçülen Yoğunluk (g/cm ³) | Teorik Yoğunluk (g/cm ³) | Relatif Yoğunluk (%) |
|---------|---------------------------------------|--------------------------------------|----------------------|
| SDC400 | 6.83 | 7.21 | 94.7 |
| SDC700 | 6.77 | 7.12 | 95.0 |
| SDC1000 | 6.89 | 7.14 | 96.5 |

Tablo 4.12: SDC-PM, SDC-CTM numunelerinin yoğunlukları.

| Malzeme | Ölçülen Yoğunluk (g/cm ³) | Teorik Yoğunluk (g/cm ³) | Relatif Yoğunluk (%) |
|---------|---------------------------------------|--------------------------------------|----------------------|
| SDC-PM | 6.51 | 7.12 | 91 |
| SDC-CTM | 6.87 | 7.14 | 96 |

Tablo 4.13: SDC, SNDC5, SNDC10, SNDC15, SNDC20 yoğunlukları.

| Malzeme | Ölçülen Yoğunluk (g/cm ³) | Teorik Yoğunluk (g/cm ³) | Relatif Yoğunluk (%) |
|---------|---------------------------------------|--------------------------------------|----------------------|
| SDC | 6.35 | 7.14 | 88.9 |
| SNDC5 | 6.39 | 7.12 | 89.0 |
| SNDC10 | 6.62 | 7.06 | 93.7 |
| SNDC15 | 6.56 | 7.04 | 93.2 |
| SNDC20 | 6.68 | 7.00 | 95.3 |

Tablo 4.14: SGDC5, SGDC15, SGDC20 numunelerinin yoğunlukları.

| Malzeme | Ölçülen Yoğunluk (g/cm ³) | Teorik Yoğunluk (g/cm ³) | Relatif Yoğunluk (%) |
|---------|---------------------------------------|--------------------------------------|----------------------|
| SGDC5 | 6.88 | 7.17 | 95.87 |
| SGDC15 | 7.15 | 7.19 | 99.4 |
| SGDC20 | 7.05 | 7.34 | 96.1 |

Tablo 4.15: GDC, GSDC5, GSDC15 numunelerinin yoğunlukları.

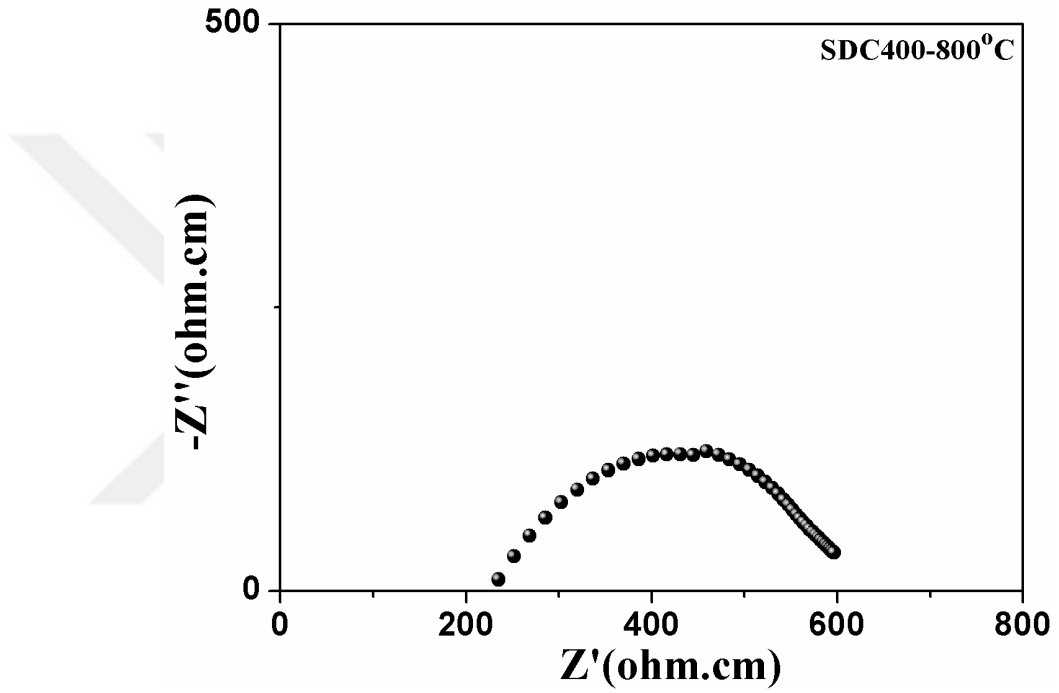
| Malzeme | Ölçülen Yoğunluk (g/cm ³) | Teorik Yoğunluk (g/cm ³) | Relatif Yoğunluk (%) |
|---------|---------------------------------------|--------------------------------------|----------------------|
| GDC | 5.76 | 7.25 | 79.42 |
| GSDC5 | 7.01 | 7.25 | 96.6 |
| GSDC15 | 7.05 | 7.20 | 97.84 |

4.6. EMPEDANS SPEKTROSKOPİSİ YÖNTEMİ (EIS) İLE İYONİK İLETKENLİK ÖLÇÜM SONUÇLARI

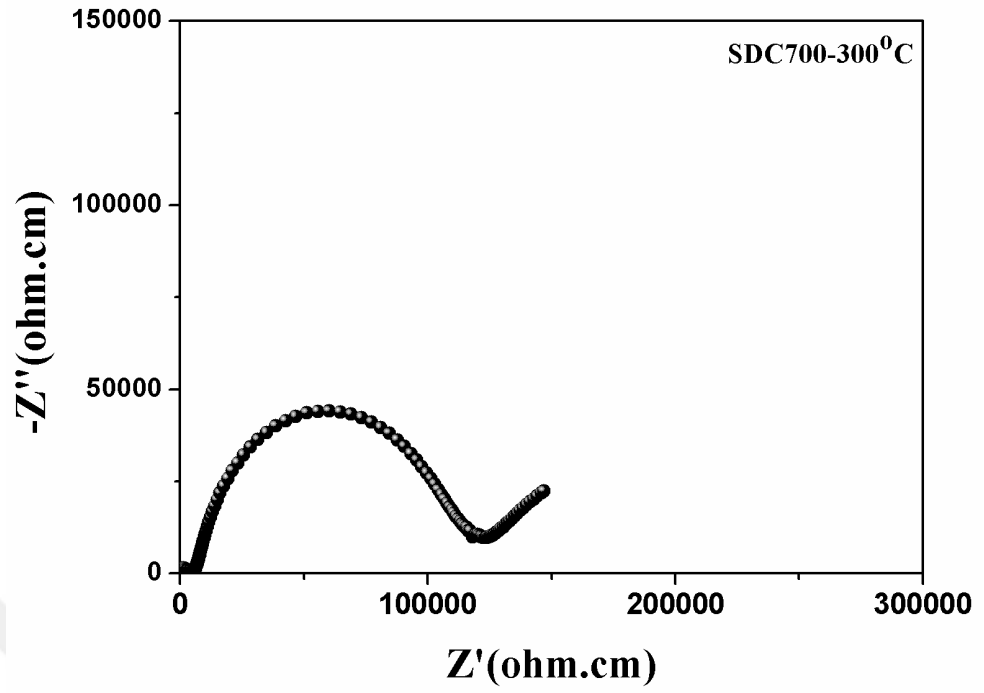
Sm³⁺, Nd³⁺ ve Gd³⁺ elementleri ile katılanmış CeO₂ esaslı katı elektrolitlerin iyonik iletkenlikleri 2-nokta DC iletkenlik ölçüm yöntemi ile ölçülmüştür. Oda sıcaklığında yalıtkan olması beklenen nadir toprak elementi katkılı CeO₂ numunelerin oksijen iyonik iletken seramikler olması ve yüksek sıcaklığa çıkıldıkça iletkenliklerinin artmasından dolayı iletkenlik ölçümleri numunenin elektrik iletkenliğinin ölçülebilir değere ulaştığı 800°C sıcaklığına kadar sürdürülmüştür. Ayrıca bu çalışmadaki empedans ölçümleri sırasında kullanılan gümüş tel ve gümüş elektrot bağlantıların direnci numunenin direncine oranla oldukça düşük olduğu için öz direnç ölçümüne bu ek dirençlerin katkısı ihmal edilebilir düzeyde olduğu kabul edilmiştir.

4.6.1. Pechini Yöntemi ile sentezlenen SDC400, SDC700, SDC1000 Numunelerine Ait Sonuçlar

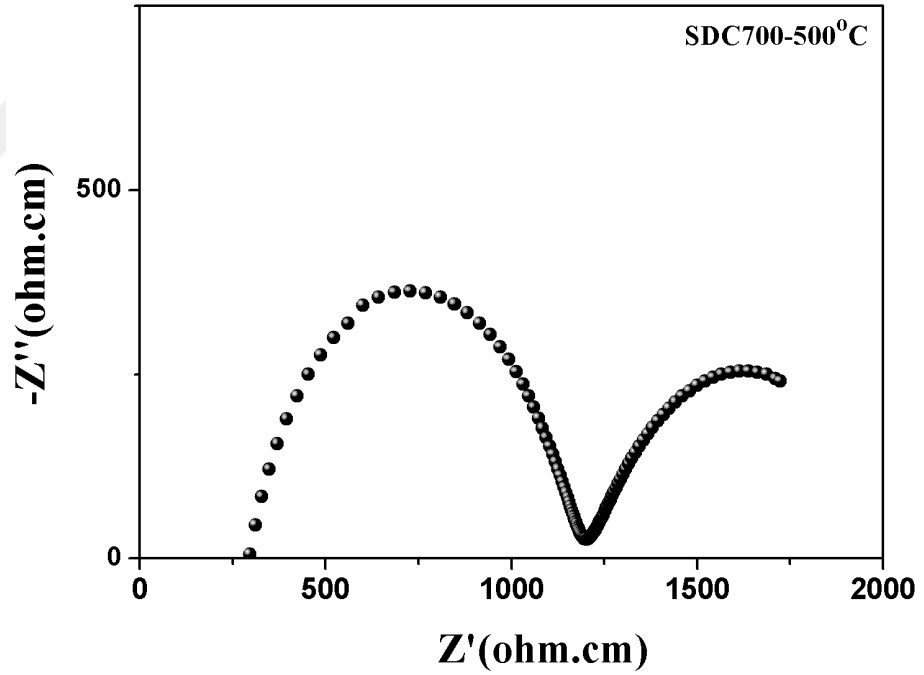
Pechini Yöntemi ile sentezlenen SDC400, SDC700, SDC1000 Numunelerine Ait empedans spektrumu grafikleri Şekil 4.27 - 4.33 aralığında verilmiştir. Şekil 4.34’de ise SDC700 ve SDC1000 numunelere ait Arrhenius grafiği verilmiştir. Tablo 4.16’da ise 4.34’deki Arrhenius grafiklerindeki doğruların eğimlerinden hesaplanmış aktivasyon enerjisi (eV) değerleri verilmiştir.



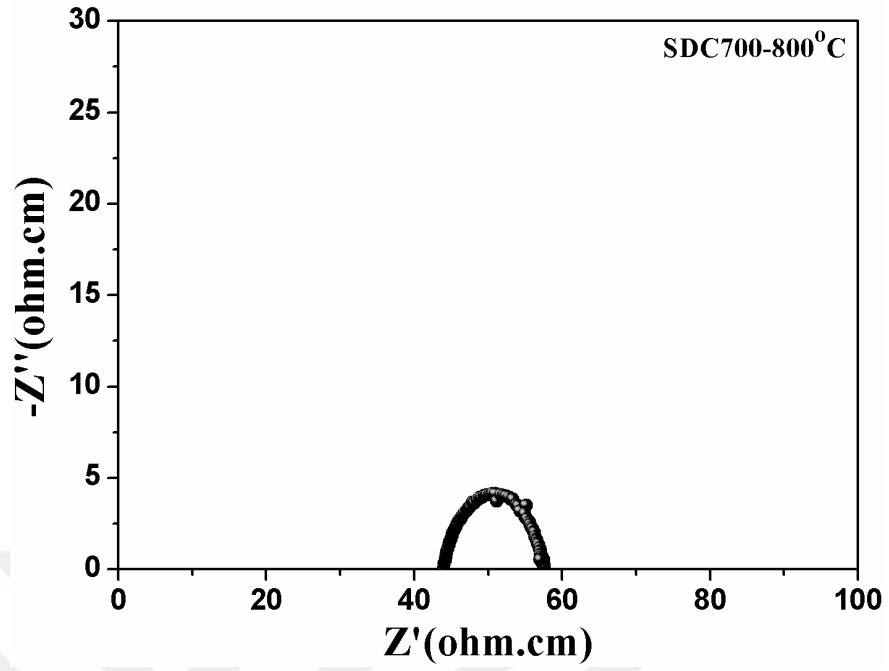
Şekil 4.27: SDC400 numunesinin 800°C’ deki empedans spektrumu.



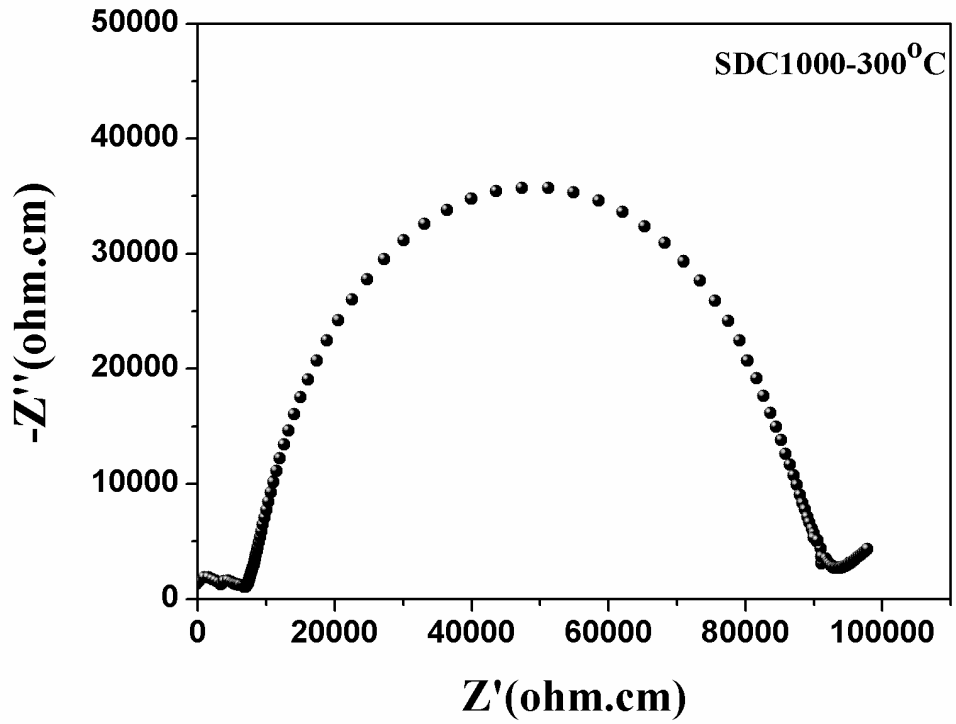
Şekil 4.28: SDC700 numunesinin 300°C' deki empedans spektrumu.



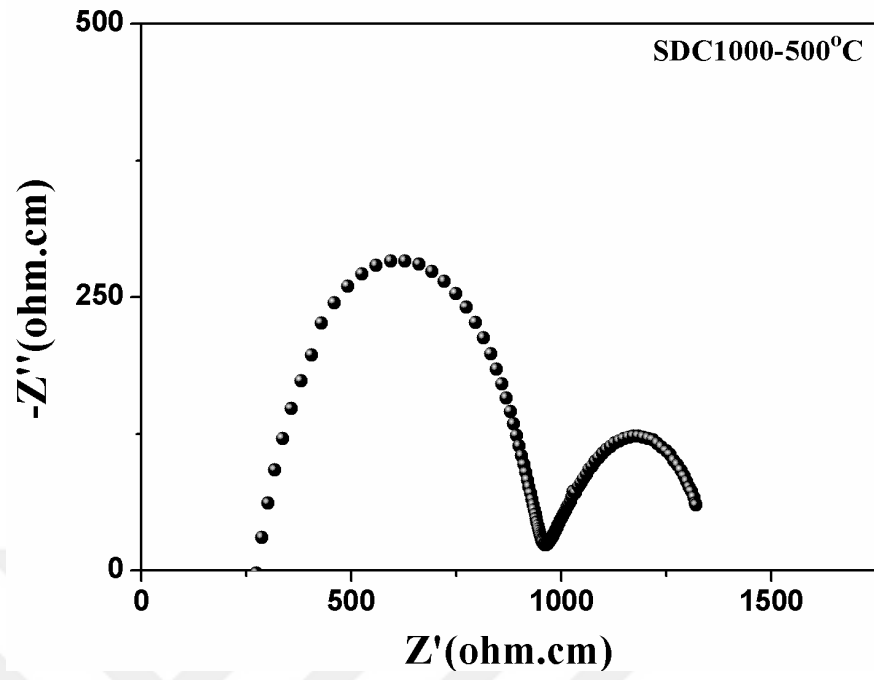
Şekil 4.29: SDC700 numunesinin 500°C' deki empedans spektrumu.



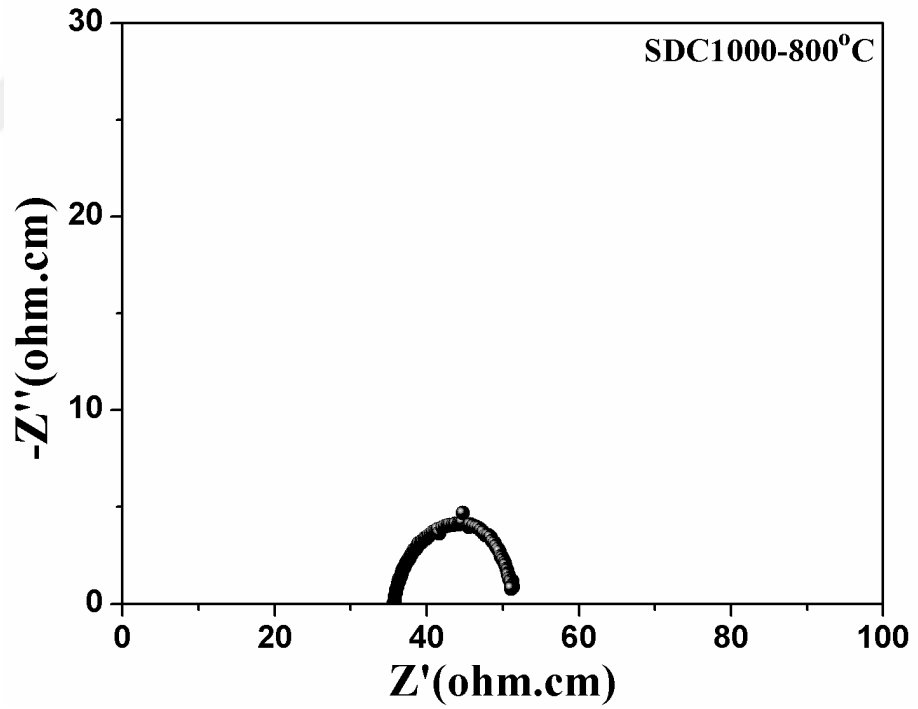
Şekil 4.30: SDC700 numunesinin 800°C' deki empedans spektrumu.



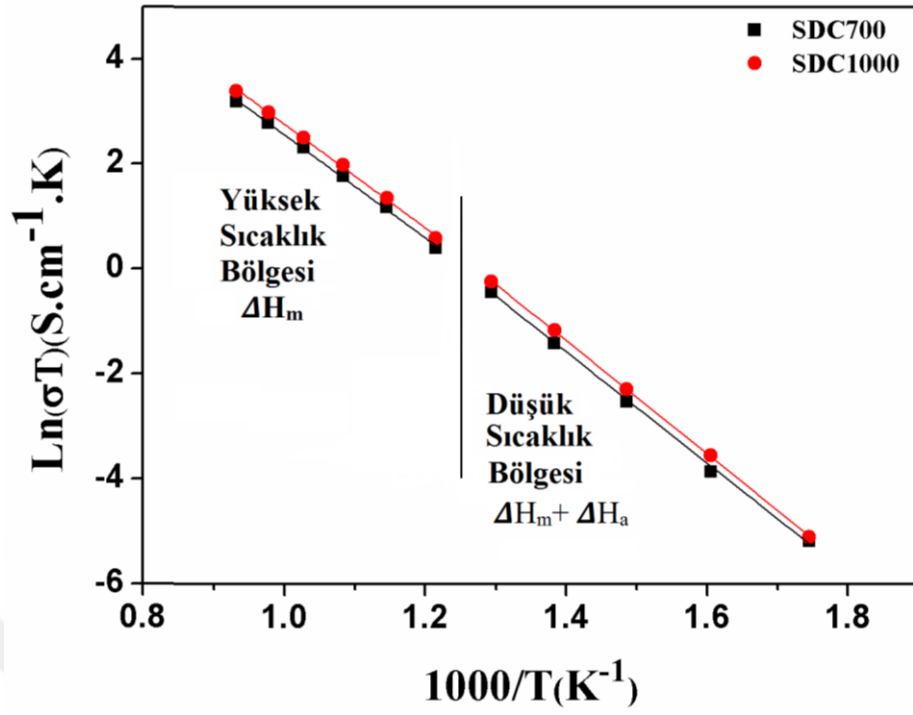
Şekil 4.31: SDC1000 numunesinin 300°C' deki empedans spektrumu.



Şekil 4.32: SDC1000 numunesinin 500°C' deki empedans spektrumu.



Şekil 4.33: SDC1000 numunesinin 800°C' deki empedans spektrumu.



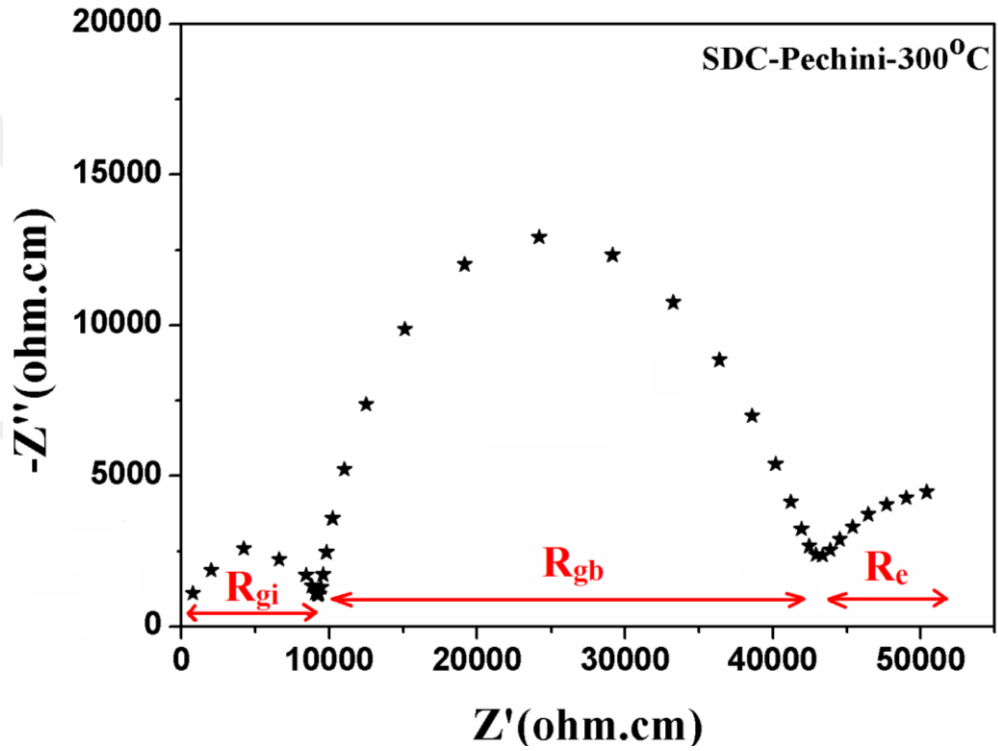
Şekil 4.34: SDC700 ve SDC1000 numunelerine ait Arrhenius grafiği.

Tablo 4.16: SDC700 ve SDC1000 numunelerine ait aktivasyon enerjileri.

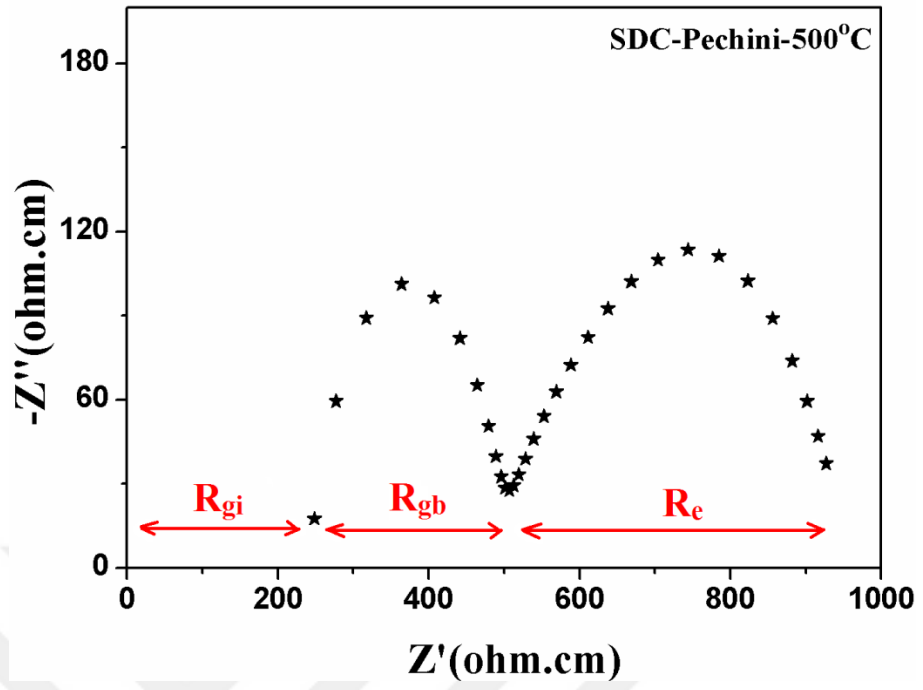
| Malzeme | $E_a (300-500^\circ\text{C})$ eV | $E_a (500-800^\circ\text{C})$ eV |
|---------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| SDC700 | 0.98 | 0.74 |
| SDC1000 | 0.95 | 0.75 |

4.6.2. Pechini Yöntemi ve Selüloz Yöntemi ile sentezlenen SDC Numunelerine Ait Sonuçlar

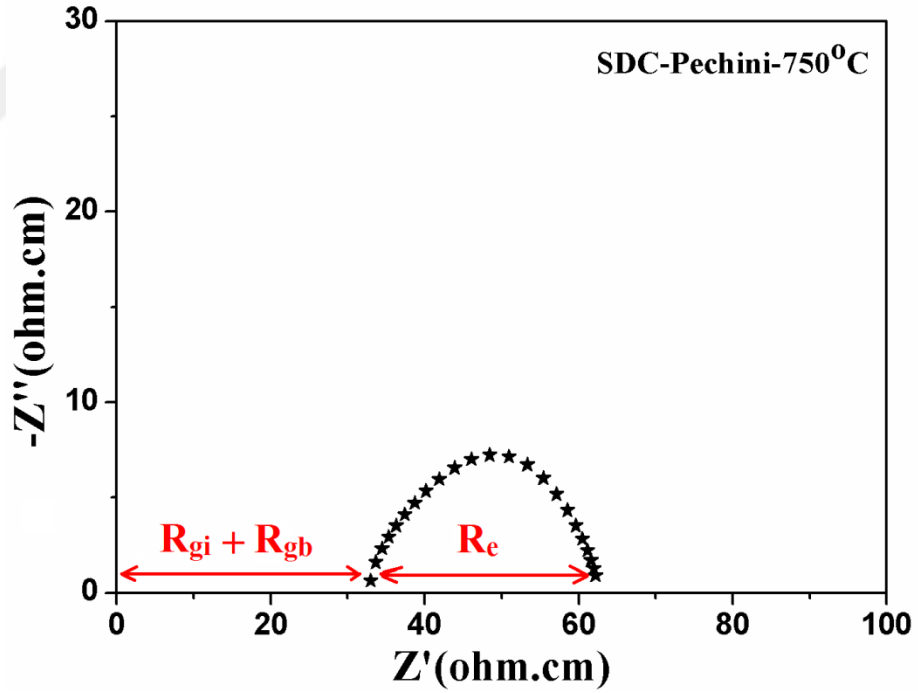
Şekil 4.35-Şekil 6.37’de Pechini Yöntemi ile sentezlenen SDC numunesinin empedans spektrumuna ait grafikleri verilmiştir. Selüloz Yöntemi ile sentezlenen SDC numunesinin empedans grafikleri Şekil 4.38 - 4.40’da gösterilmiştir. Şekil 4.41’de ise Pechini ve Selüloz Yöntemi ile sentezlenmiş SDC numunelerinin Arrhenius grafiği gösterilmektedir. Tablo 4.17’de, Şekil 4.41’deki Arrhenius Arrhenius grafiklerindeki doğruların eğimlerinden hesaplanmış E_a aktivasyon enerjisi (eV) değerleri verilmiştir.



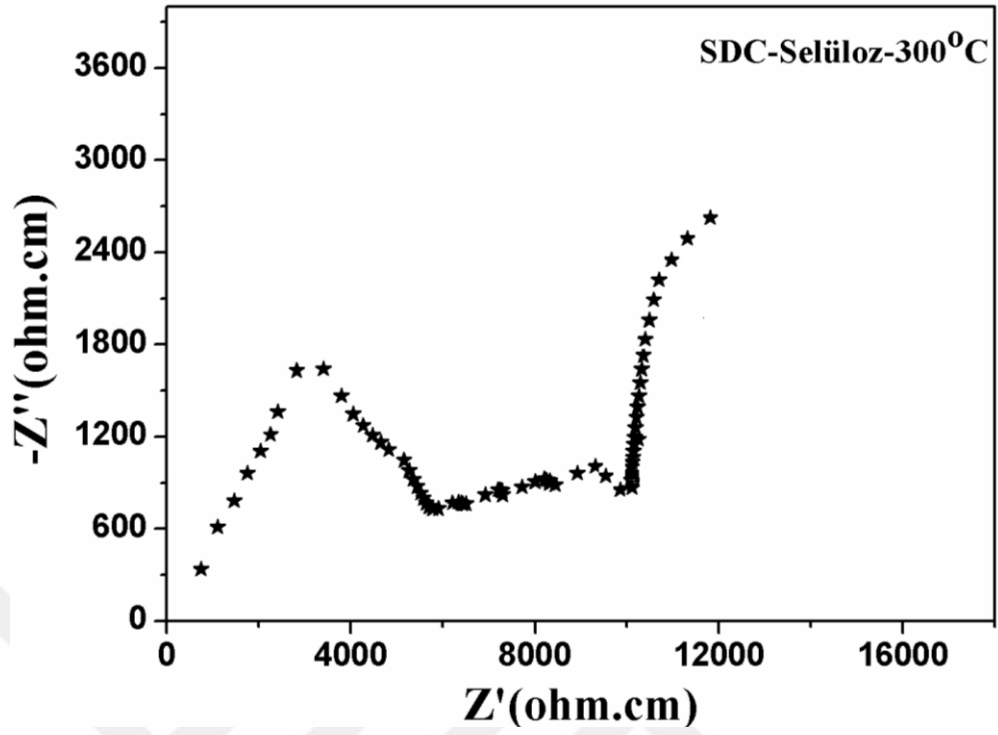
Şekil 4.35: SDC-Pechini numunesinin 300°C’deki empedans spektrumu.



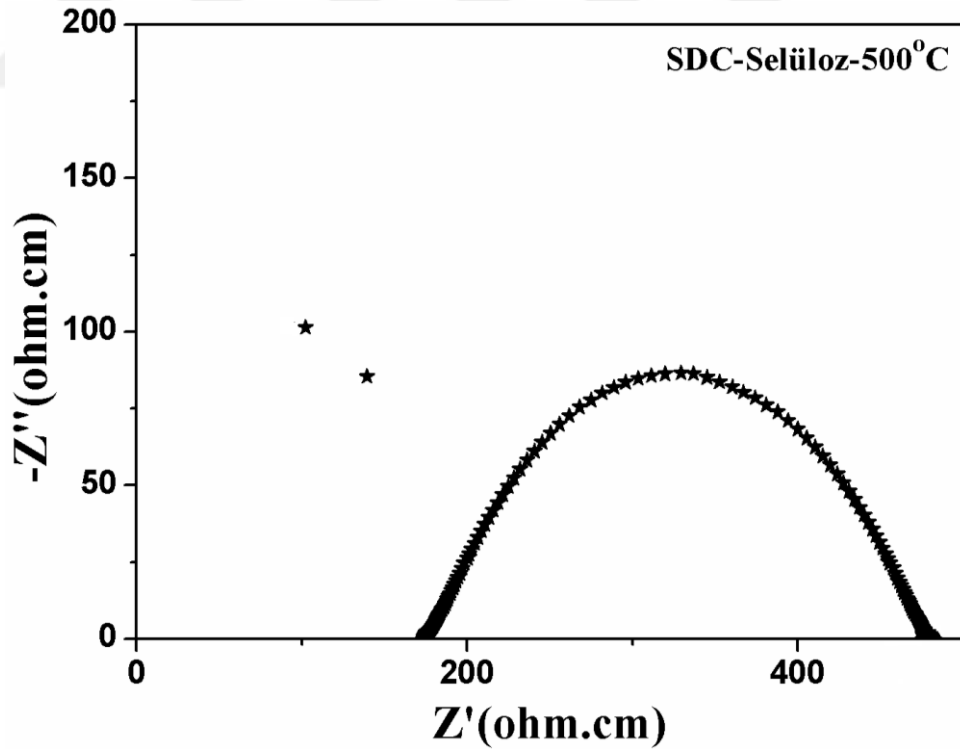
Şekil 4.36: SDC-Pechini numunesinin 500°C' deki empedans spektrumu.



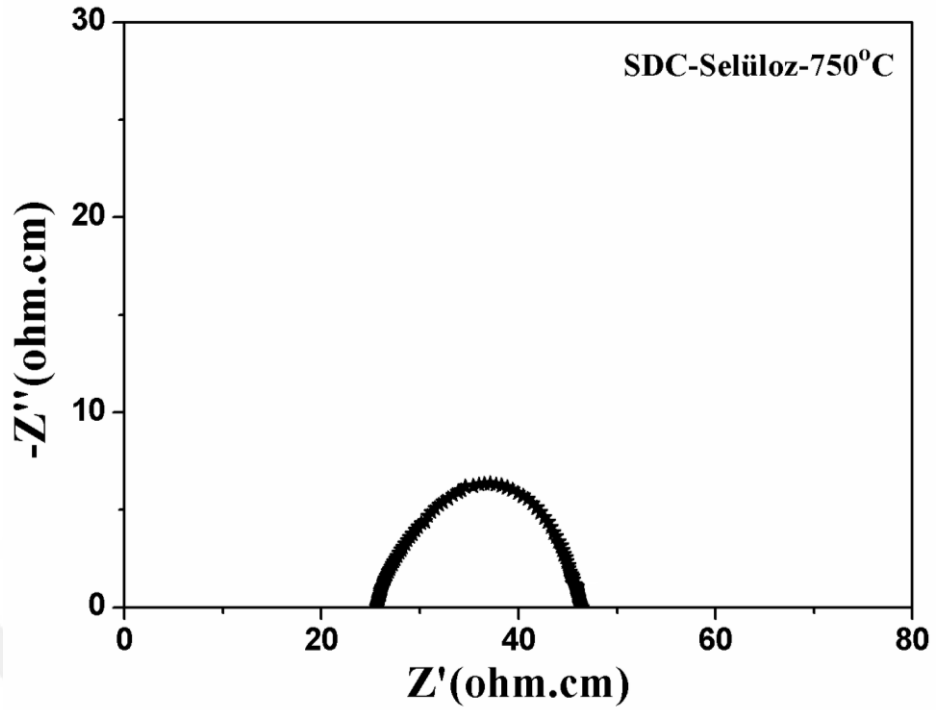
Şekil 4.37: SDC-Pechini numunesinin 750°C' deki empedans spektrumu.



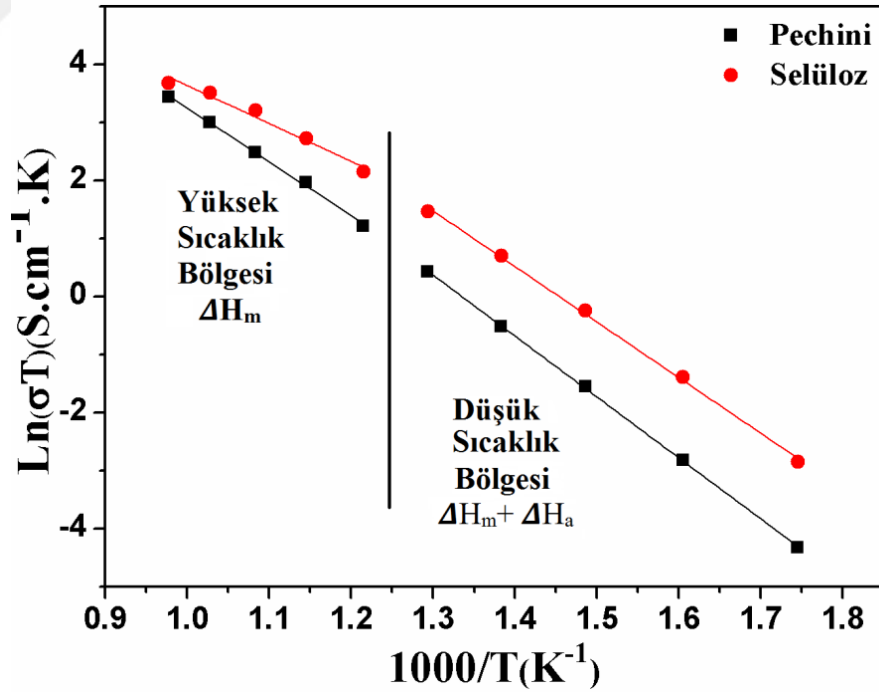
Şekil 4.38: SDC-Selüloz numunesinin 300°C' deki empedans spektrumu.



Şekil 4.39: SDC-Selüloz numunesinin 500°C' deki empedans spektrumu.



Şekil 4.40: SDC-Selüloz numunesinin 750°C' deki empedans spektrumu.



Şekil 4.41: SDC-Pechini ve SDC-Selüloz numunelerine ait Arrhenius grafiği.

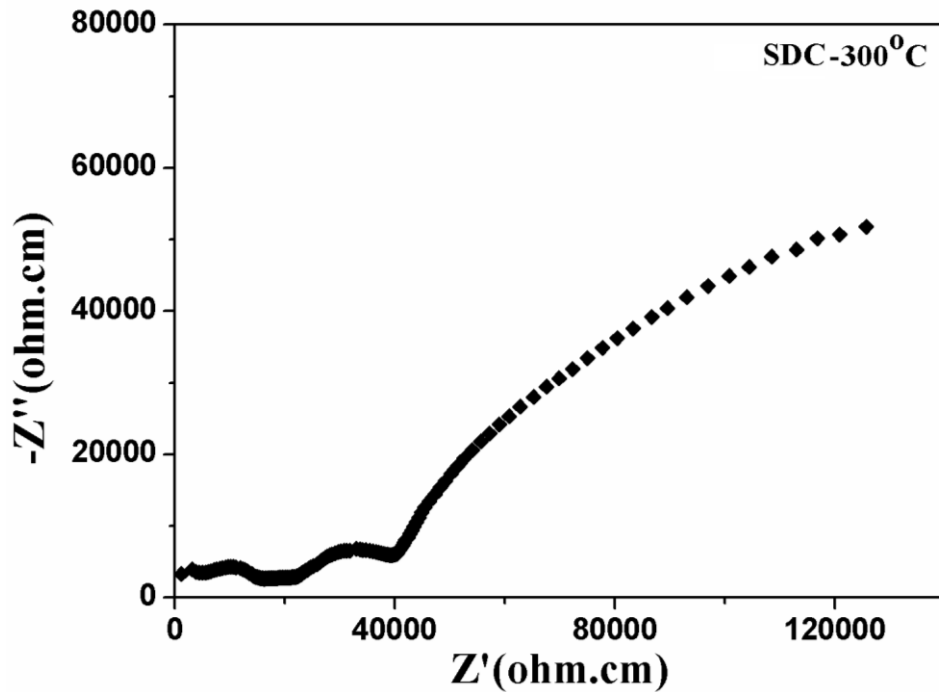
Tablo 4.17: SDC-Pechini ve SDC-Selüloz numunelerine ait aktivasyon enerjileri.

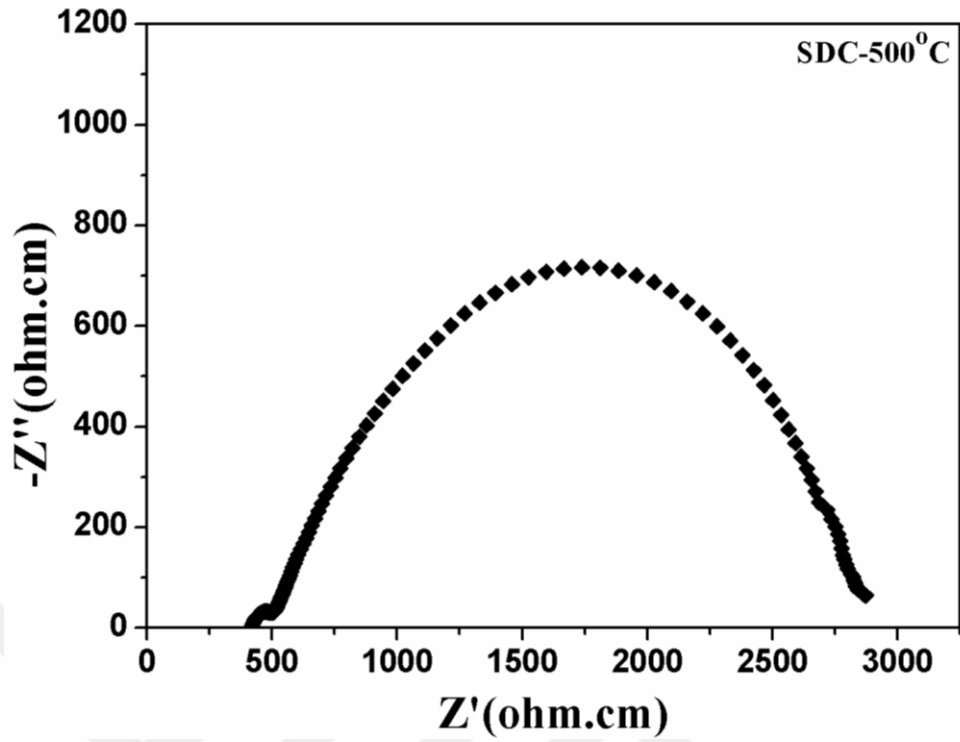
| Malzeme | E_a (300-500°C) eV | E_a (500-750°C) eV |
|-------------|-------------------------|-------------------------|
| SDC-Pechini | 0.90 | 0.79 |
| SDC-Selüloz | 0.82 | 0.72 |

Şekil 4.41'den de görüldüğü gibi Selüloz Yakma Yöntemi ile sentezlenen SDC elektrolitinin iyonik iletkenlik değeri, Pechini Yöntemi ile sentezlenmiş SDC elektrolitinin iyonik iletkenlik değerinden daha yüksek bulunmuştur. 500-800°C sıcaklık aralığında SDC-Selüloz elektrolitinin aktivasyon enerjisi 0.72 eV olarak hesaplanmıştır (Tablo 4.17).

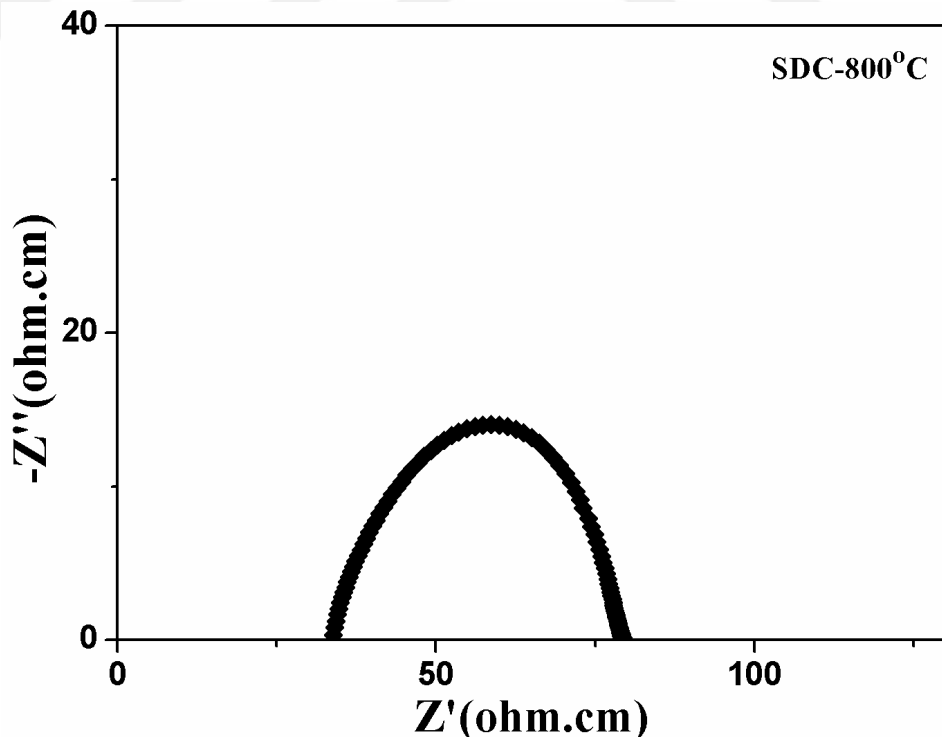
4.6.3. $Ce_{0.8-x}Sm_{0.2}Nd_xO_{1.9-x/2}$ Serisine Ait Sonuçlar

Şekil 4.42 - 4.56'da Pechini Yöntemi ile sentezlenen $Ce_{0.8-x}Sm_{0.2}Nd_xO_{1.9-x/2}$ serisine ait empedans spektrum grafikleri verilmiştir. Şekil 4.58'de bu numunelere ait Arrhenius grafiği gösterilmekte, Tablo 4.18 ise aktivasyon enerjisi değerlerini vermektedir.

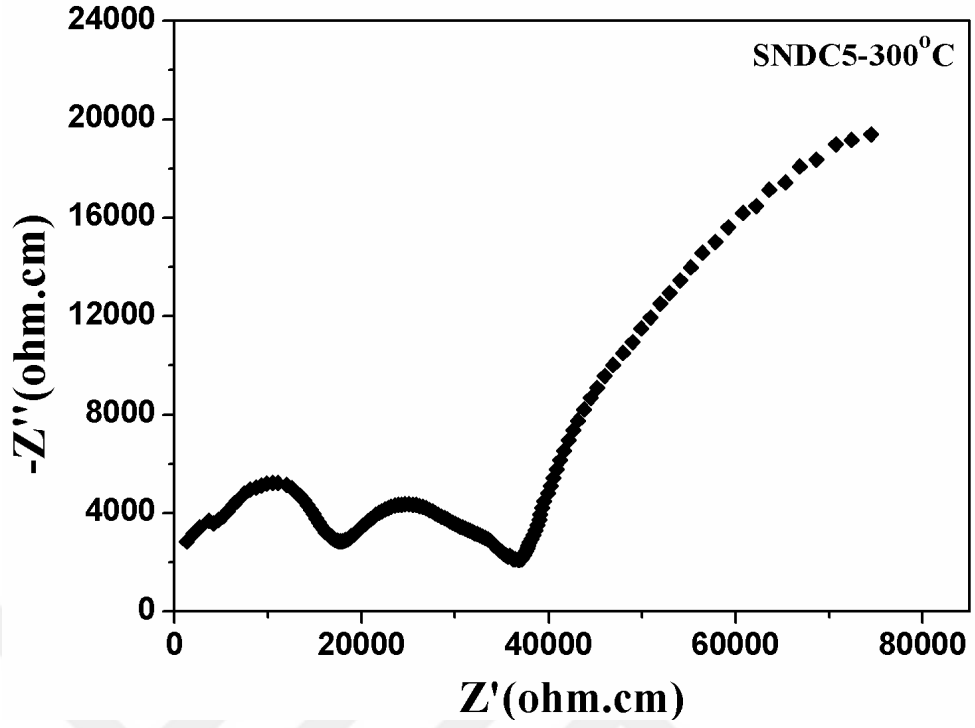
**Şekil 4.42:** SDC numunesinin 300°C' deki empedans spektrumu.



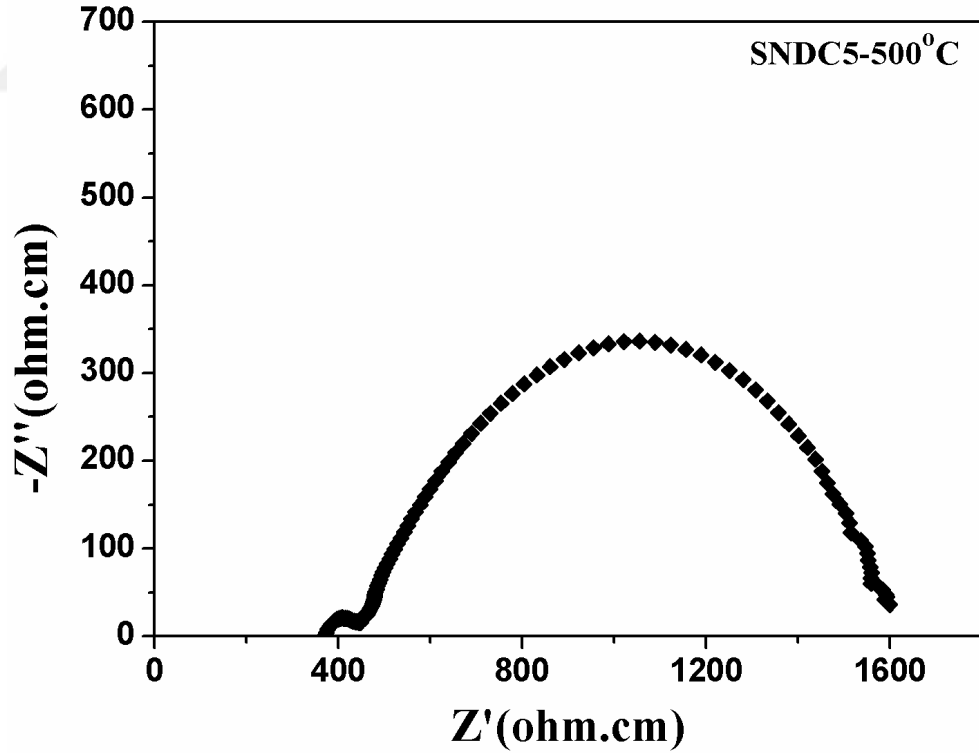
Şekil 4.43: SDC numunesinin 500°C' deki empedans spektrumu.



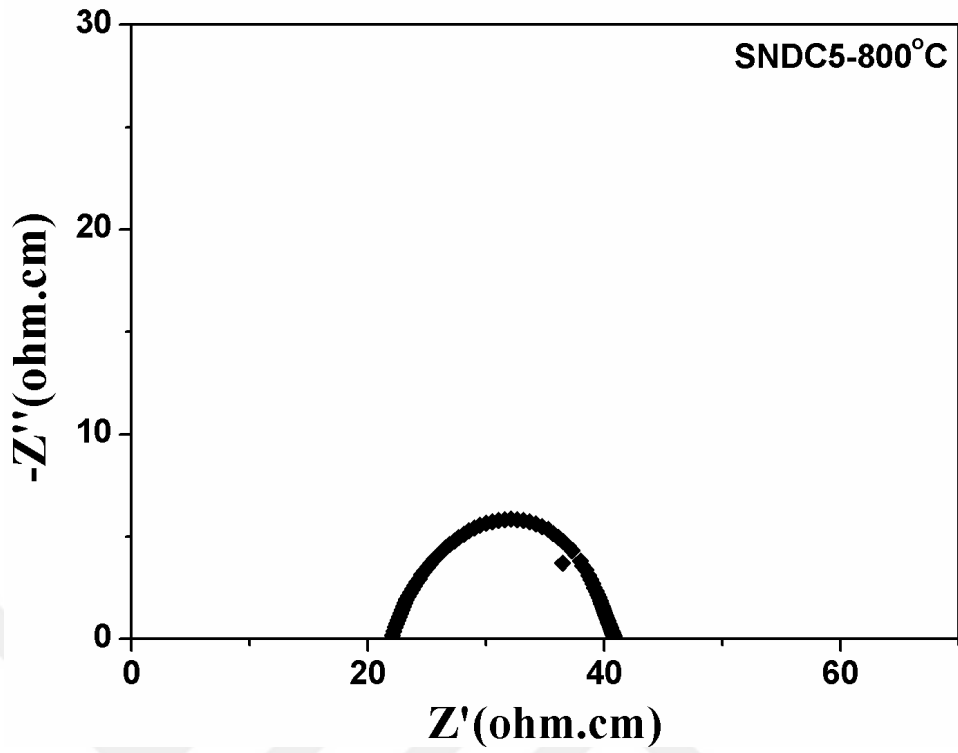
Şekil 4.44: SDC numunesinin 800°C' deki empedans spektrumu.



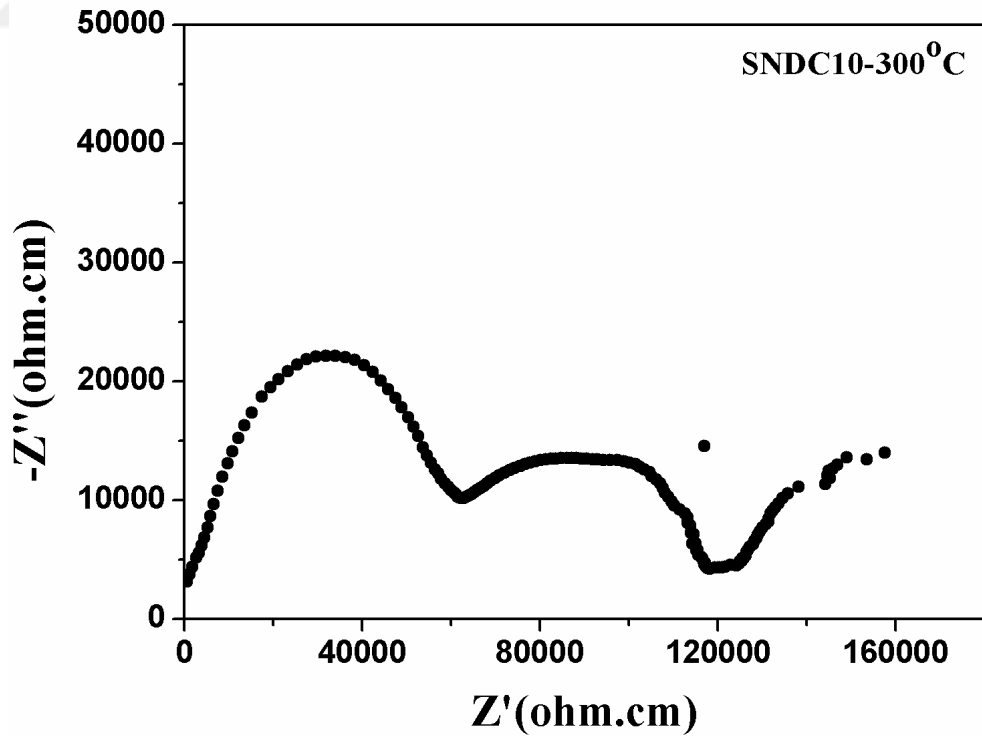
Şekil 4.45: SNDC5 numunesinin 300°C' deki empedans spektrumu.



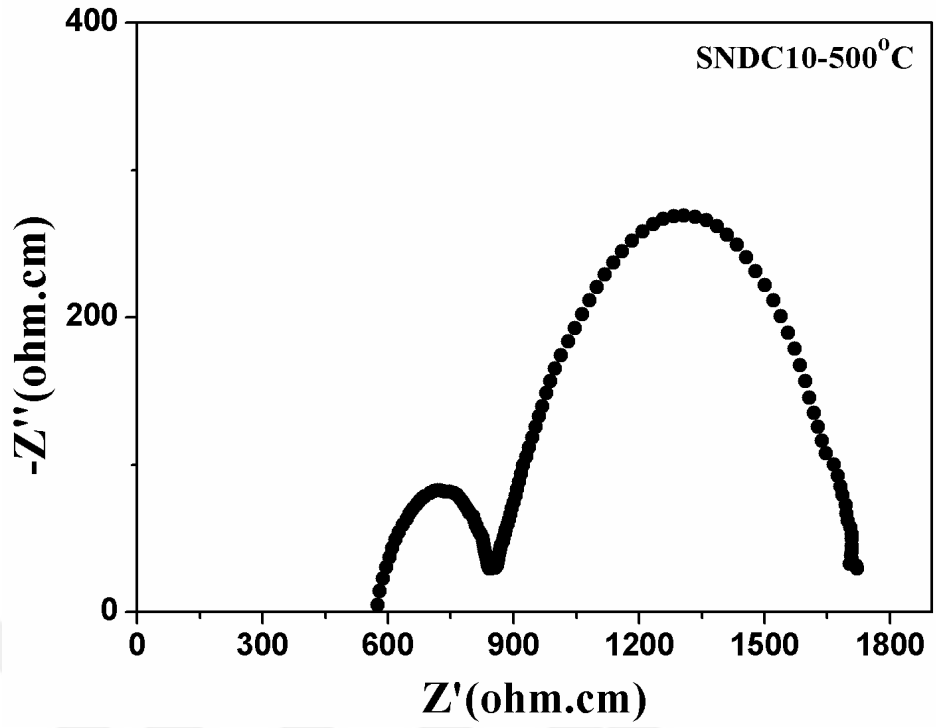
Şekil 4.46: SNDC5 numunesinin 500°C' deki empedans spektrumu.



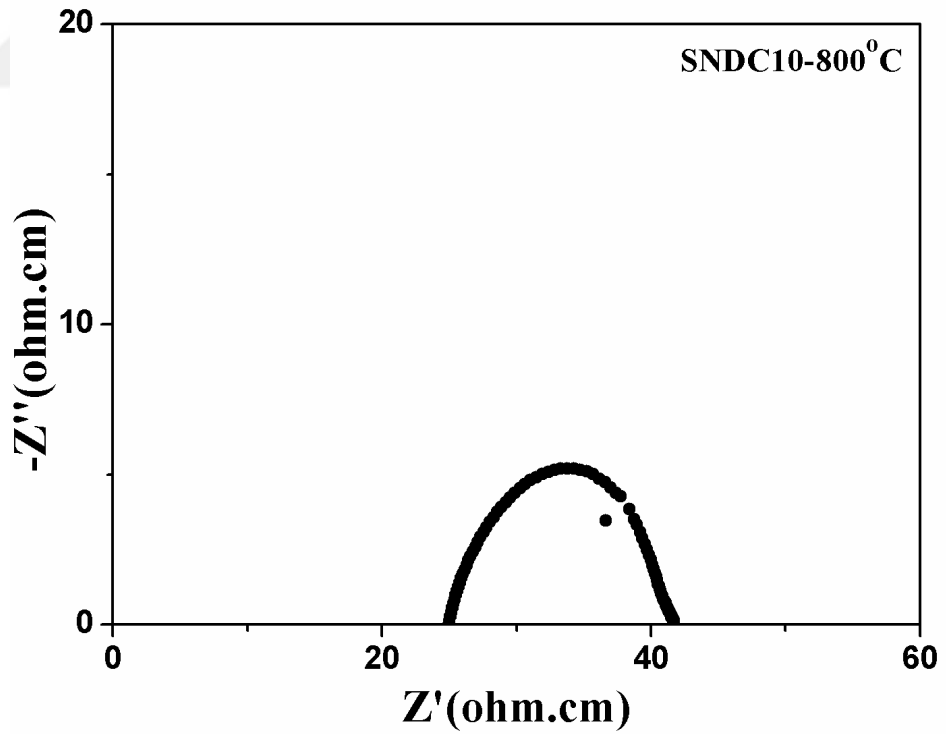
Şekil 4.47: SNDC5 numunesinin 800°C' deki empedans spektrumu.



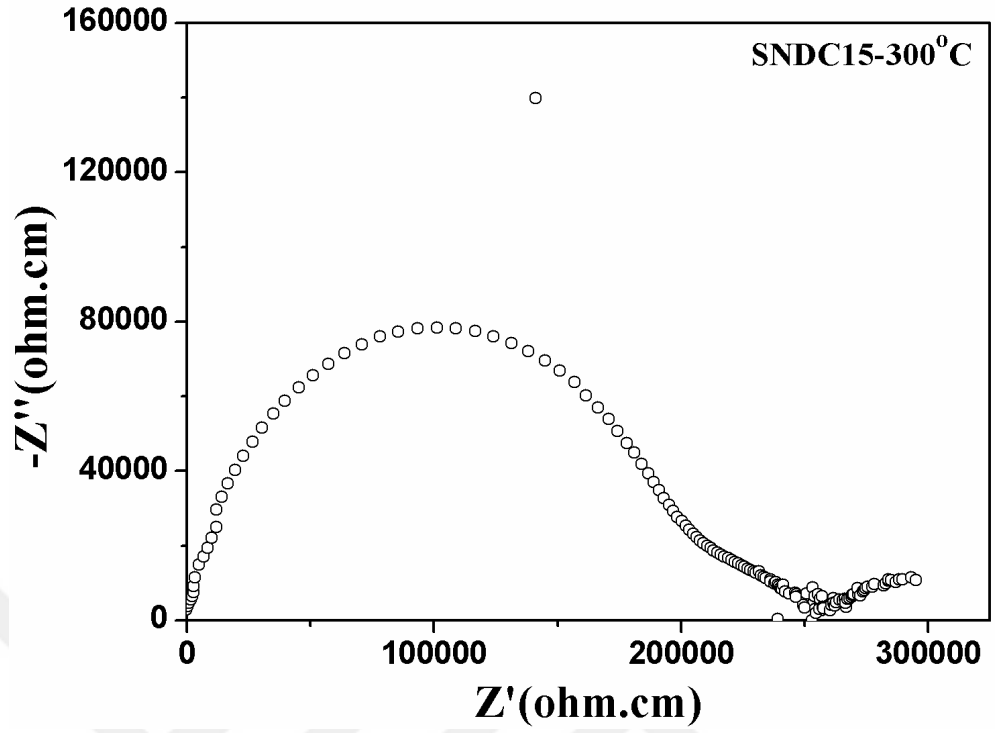
Şekil 4.48: SNDC10 numunesinin 300°C' deki empedans spektrumu.



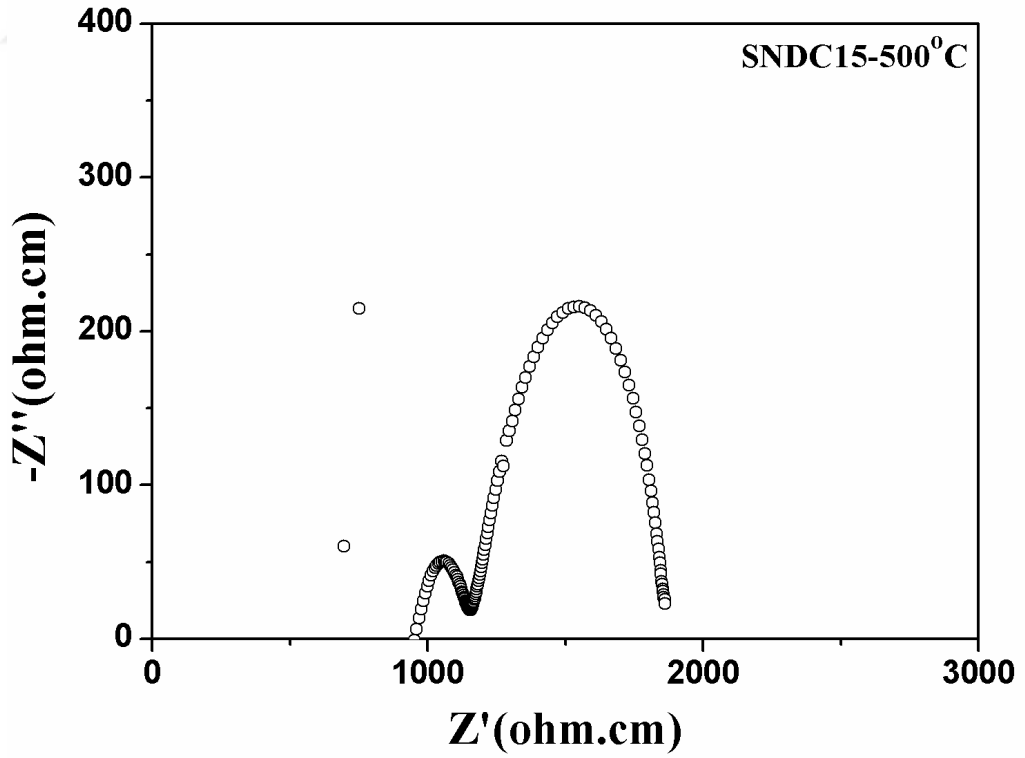
Şekil 4.49: SNDC10 numunesinin 500°C' deki empedans spektrumu.



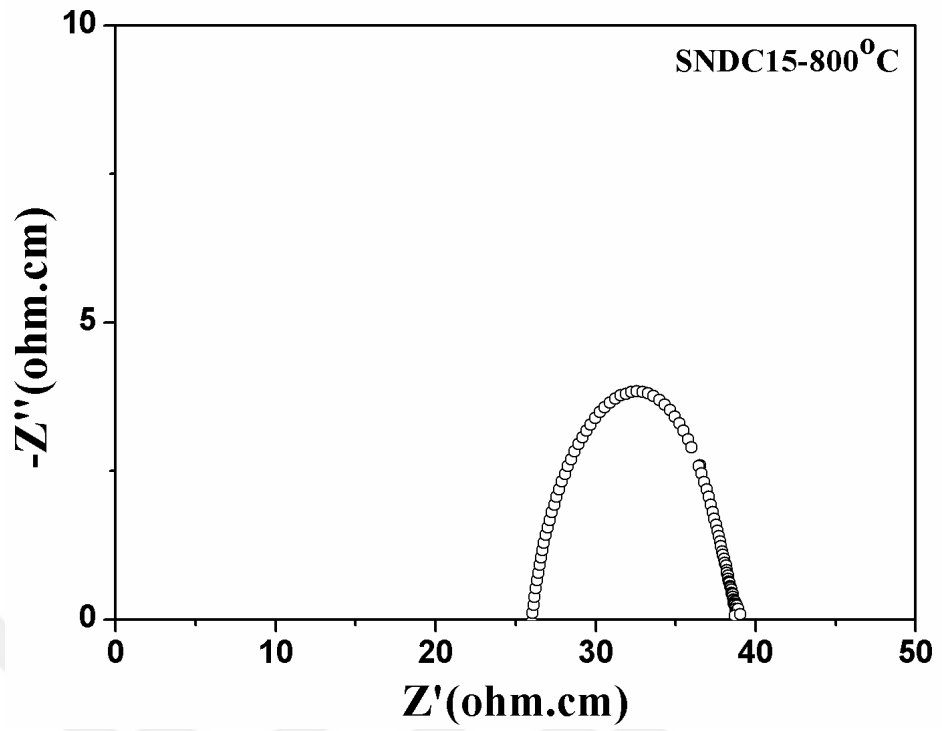
Şekil 4.50: SNDC10 numunesinin 800°C' deki empedans spektrumu.



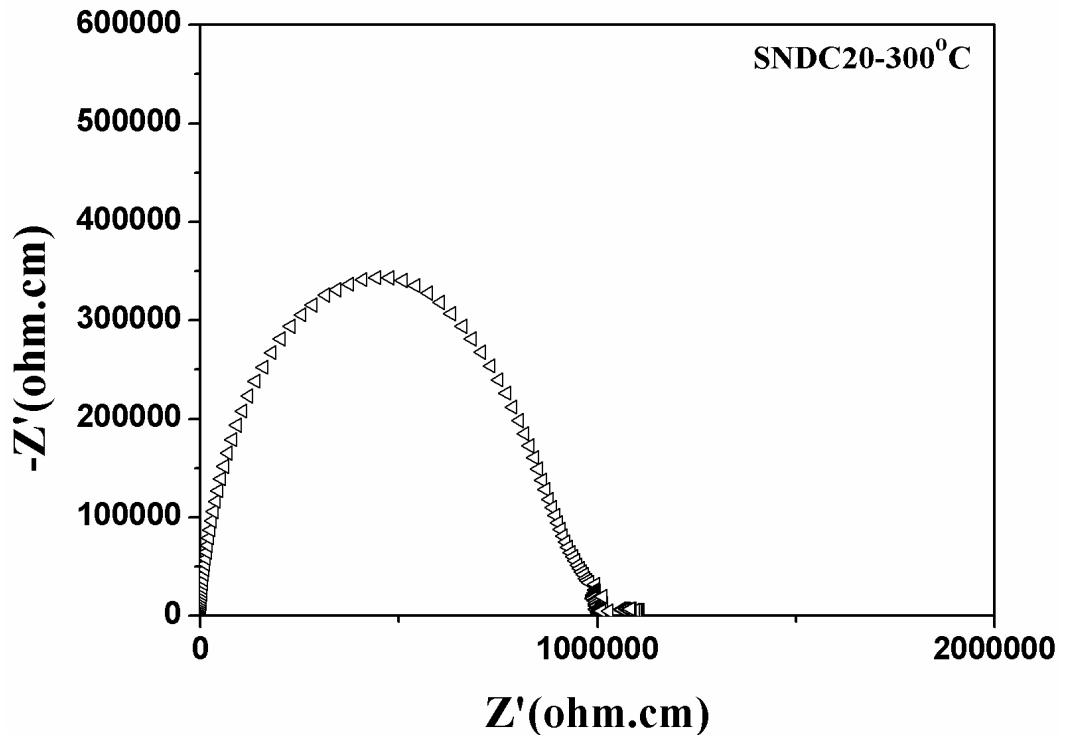
Şekil 4.51: SNDC15 numunesinin 300°C' deki empedans spektrumu.



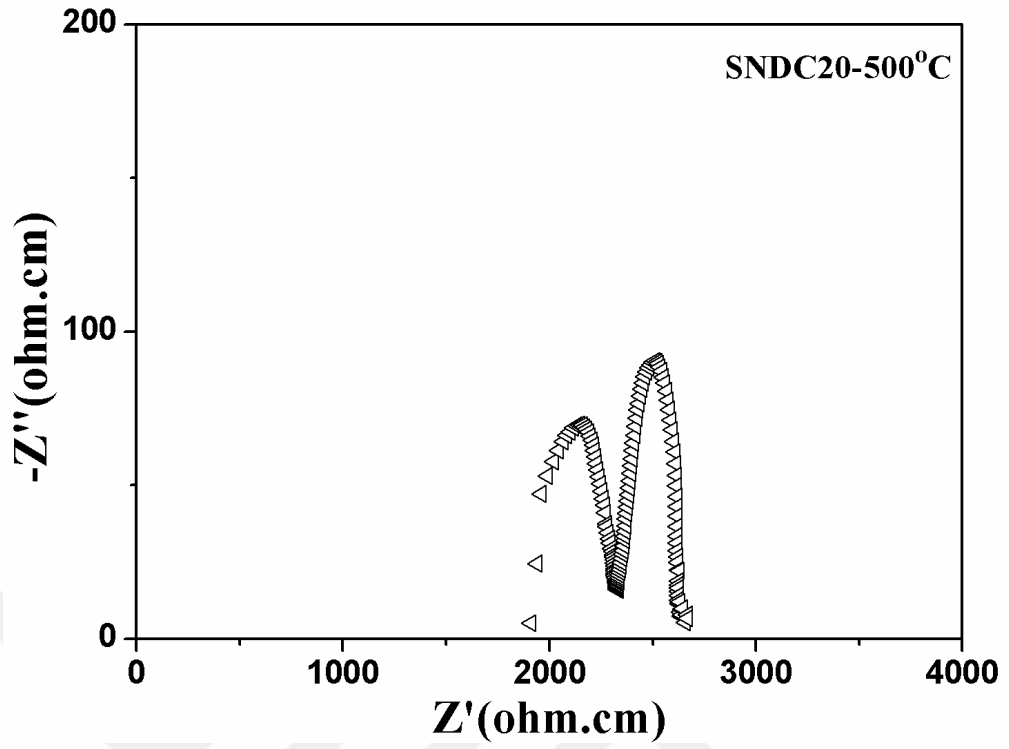
Şekil 4.52: SNDC15 numunesinin 500°C' deki empedans spektrumu.



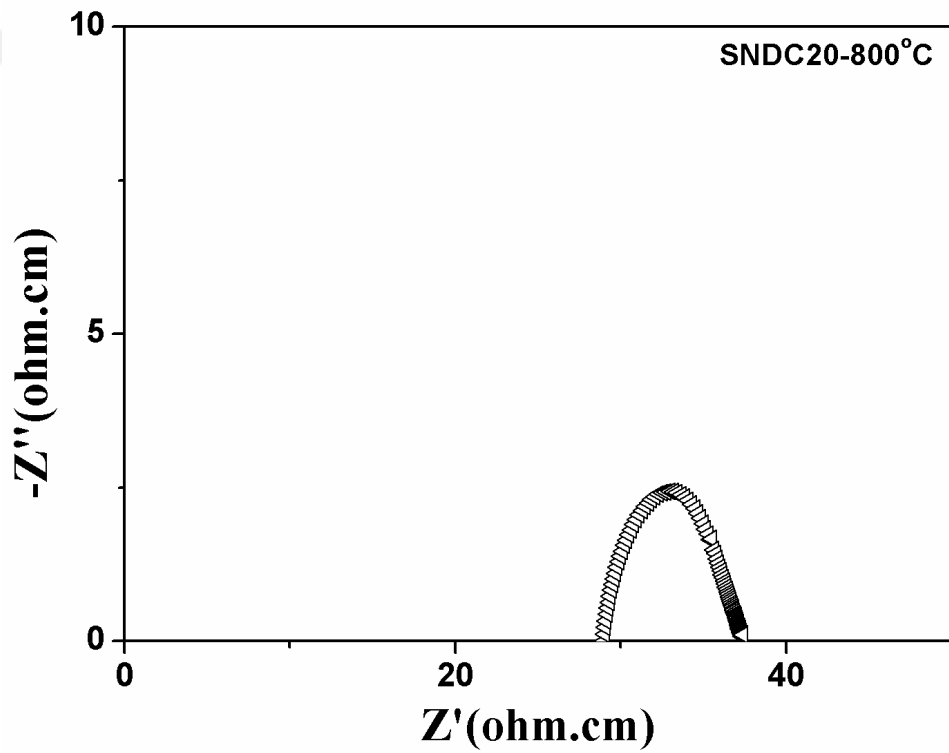
Şekil 4.53: SNDC15 numunesinin 800°C' deki empedans spektrumu.



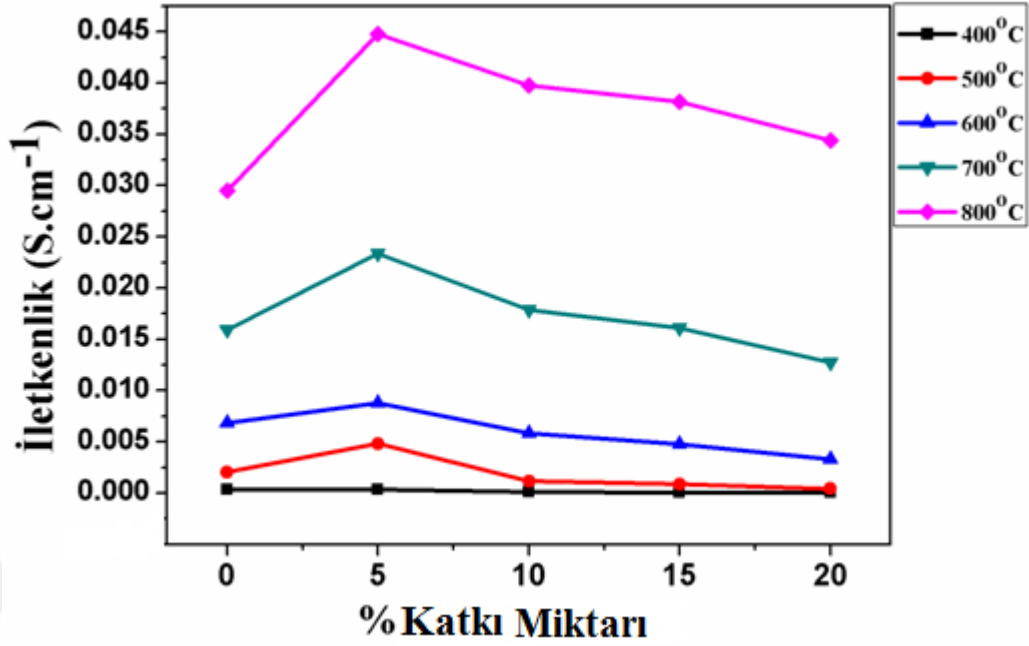
Şekil 4.54: SNDC20 numunesinin 300°C' deki empedans spektrumu.



Şekil 4.55: SNDC20 numunesinin 500°C' deki empedans spektrumu.

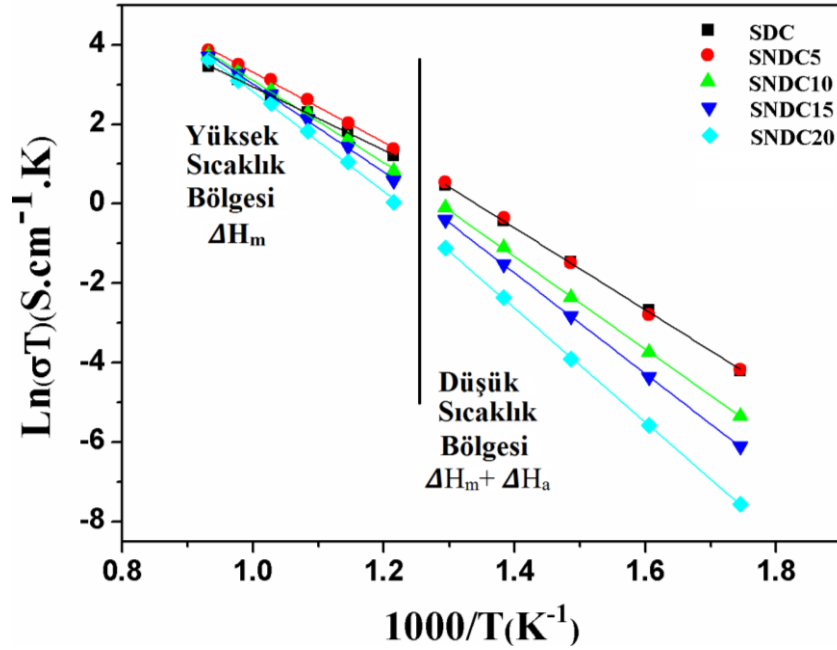


Şekil 4.56: SNDC20 numunesinin 800°C' deki empedans spektrumu.



Şekil 4.57: 1400°C'de 6 saat sinterlenmiş SDC, SNDC5, SNDC10, SNDC15, SNDC20 numunelerine ait % Katkı Miktarı-İletkenlik eğrisi.

Şekil 4.57' de verilen grafik incelendiğinde en yüksek iletkenlik değerini 500, 600, 700 ve 800°C sıcaklık değerlerinde SNDC5 numunesinin (% 5 mol Nd katkılı) verdiği görülmektedir. SNDC5 numunesinin 500-800°C aralığında hesaplanan (Şekil 4.58) E_a değeri 0.71 eV'dur (Tablo 4.18).



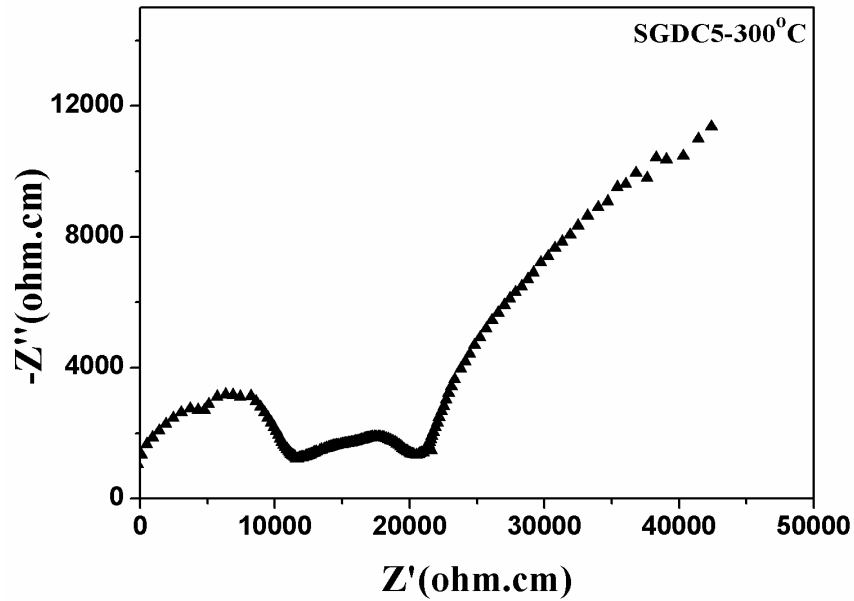
Şekil 4.58: SDC, SNDC5, SNDC10, SNDC15, SNDC20 numunelerine ait Arrhenius grafiği.

Tablo 4.18: SDC, SNDC5, SNDC10, SNDC15, SNDC20 numunelerine ait aktivasyon enerjileri.

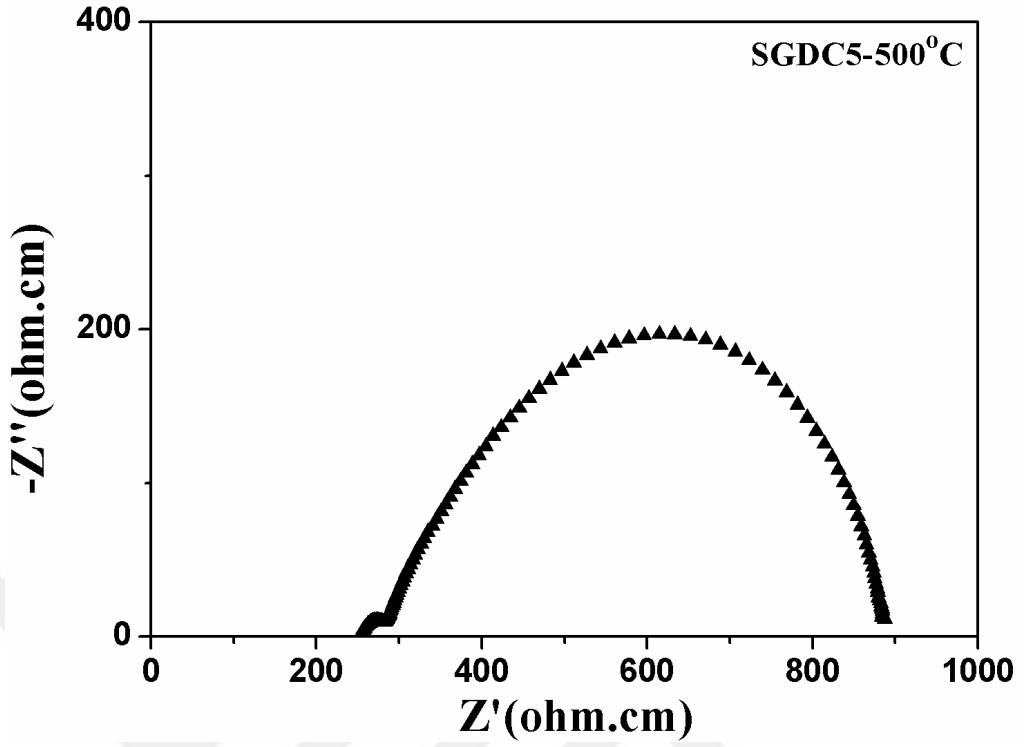
| Malzeme | E_a (300-500°C) eV | E_a (500-800°C) eV |
|---------|-------------------------|-------------------------|
| SDC | 0.92 | 0.76 |
| SNDC5 | 0.91 | 0.71 |
| SNDC10 | 1.00 | 0.89 |
| SNDC15 | 1.09 | 0.95 |
| SNDC20 | 1.21 | 1.08 |

4.6.4. $Ce_{0.8-x}Sm_{0.2}Gd_xO_{1.9-x/2}$ Serisine Ait Sonuçlar

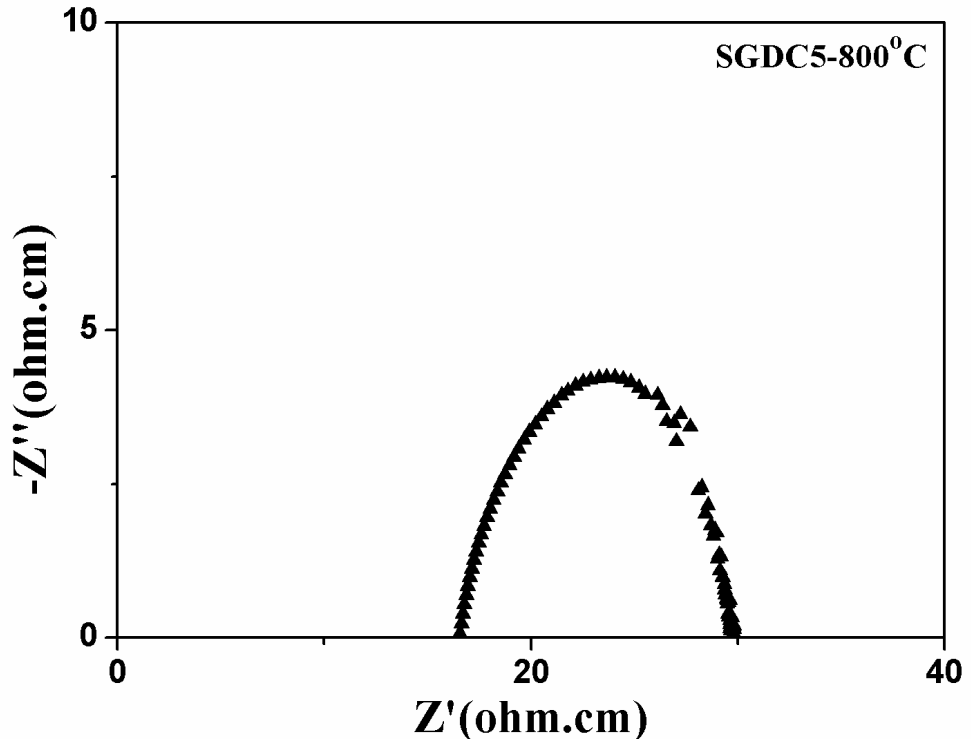
Şekil 4.59 - 4.67’de Pechini Yöntemi ile sentezlenen SGDC5, SGDC15 ve SGDC20 numunelerine ait empedans spektrum grafikleri verilmiştir. Şekil 4.68’de bu numunelere ait Arrhenius grafiği gösterilmiş, Arrhenius grafiklerindeki doğruların eğiminden hesaplanan aktivasyon enerji değerleri Tablo 4.19 verilmiştir. 500-800°C sıcaklık aralığında SGDC5 elektroliti 0.69 eV aktivasyon enerjisi ile serinin en iletken elektroliti olmuştur.



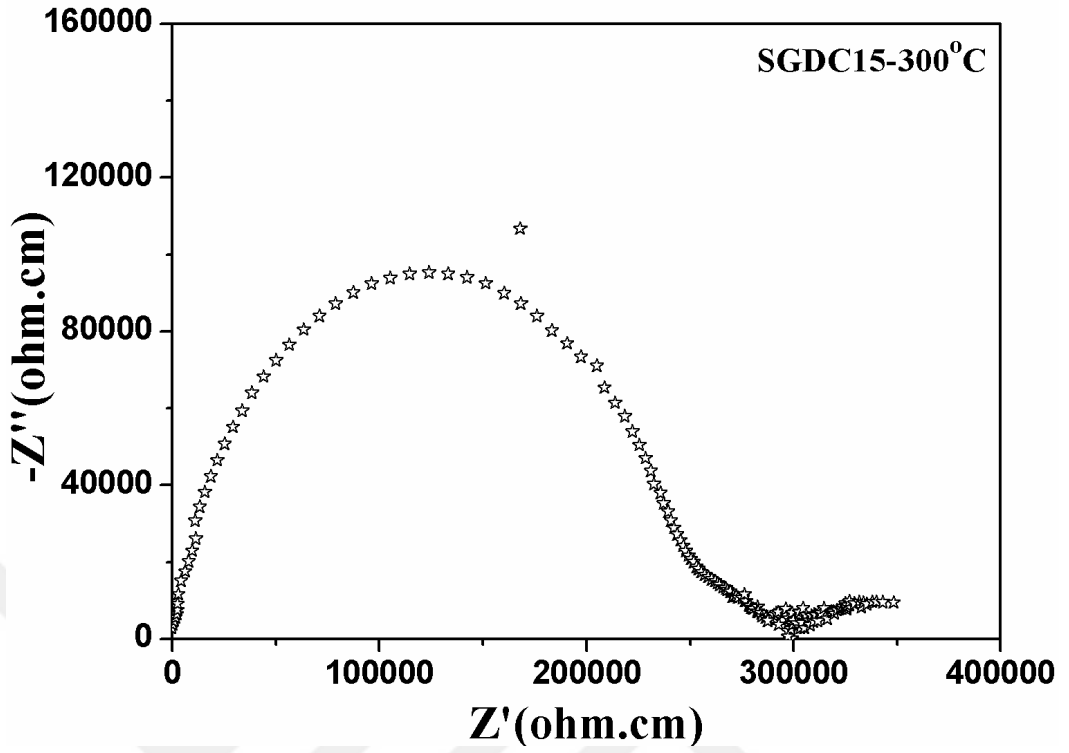
Şekil 4.59: SGDC5 numunesinin 300°C’ deki empedans spektrumu.



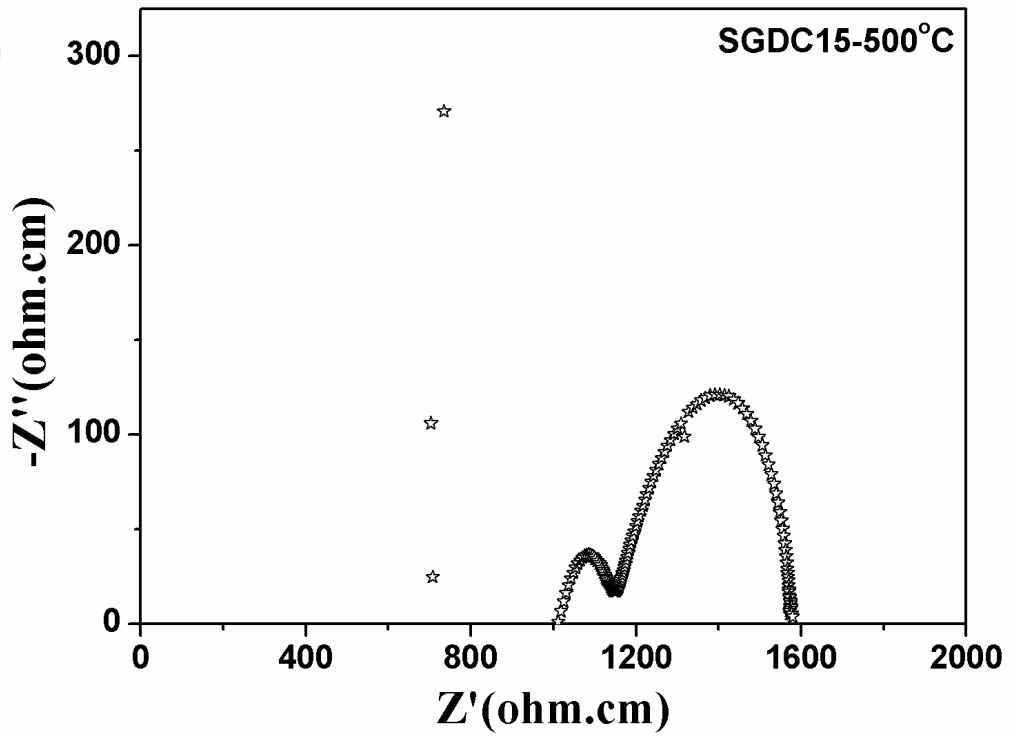
Şekil 4.60: SGDC5 numunesinin 500°C' deki empedans spektrumu.



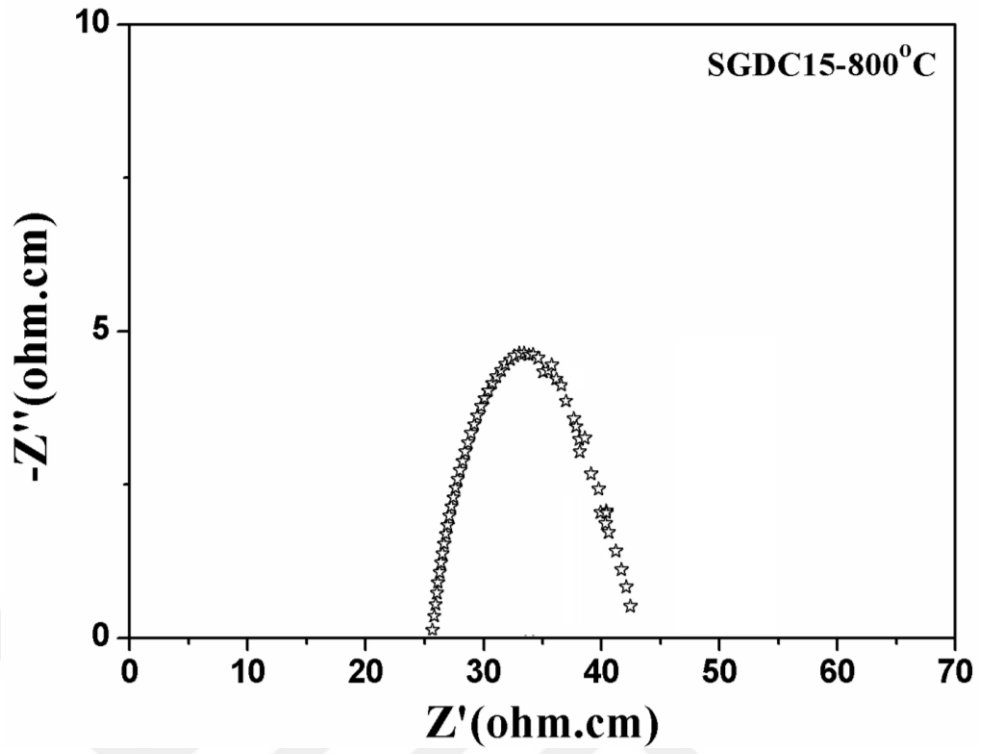
Şekil 4.61: SGDC5 numunesinin 800°C' deki empedans spektrumu.



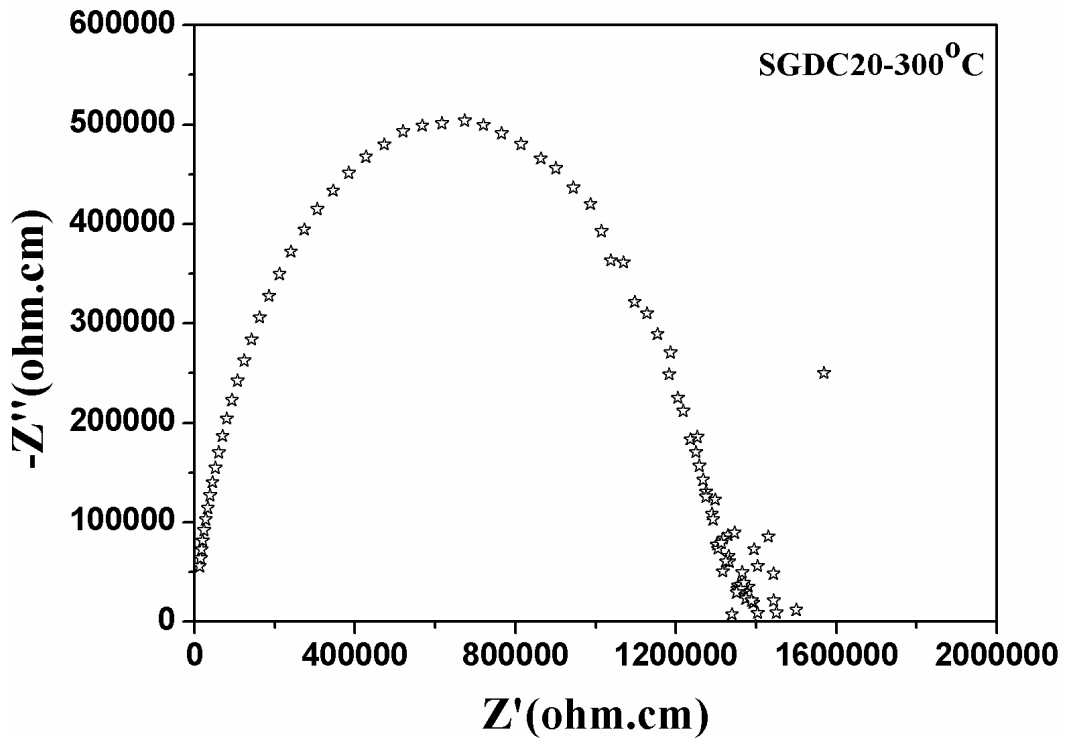
Şekil 4.62: SGDC15 numunesinin 300°C’ deki empedans spektrumu.



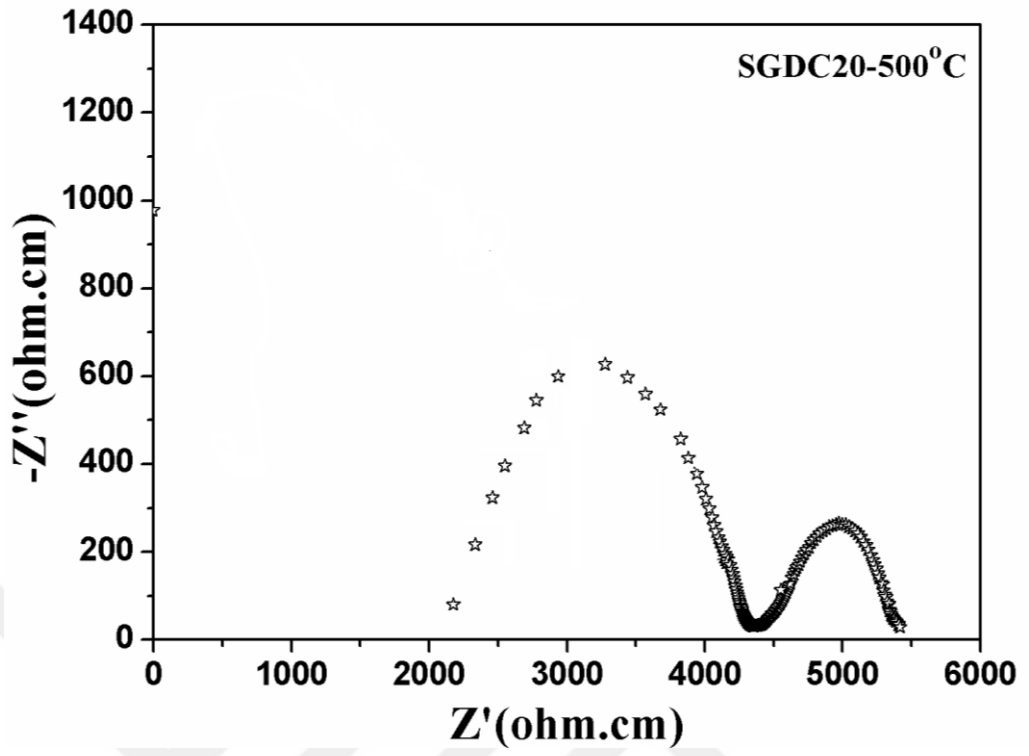
Şekil 4.63: SGDC15 numunesinin 500°C’ deki empedans spektrumu.



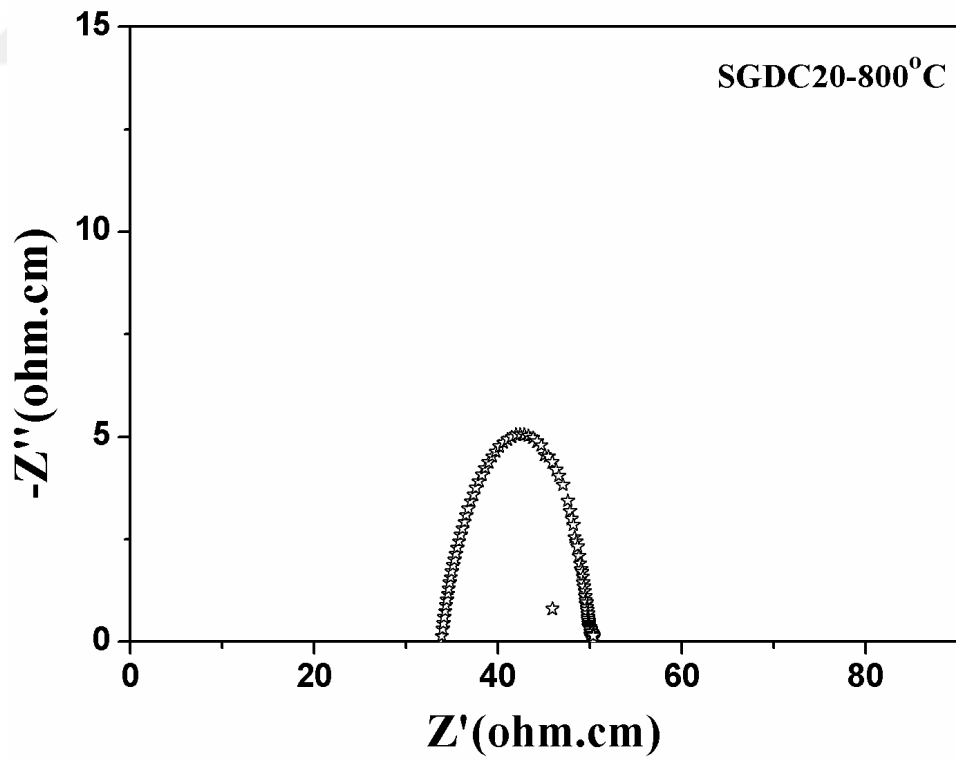
Şekil 4.64: SGDC15 numunesinin 800°C' deki empedans spektrumu.



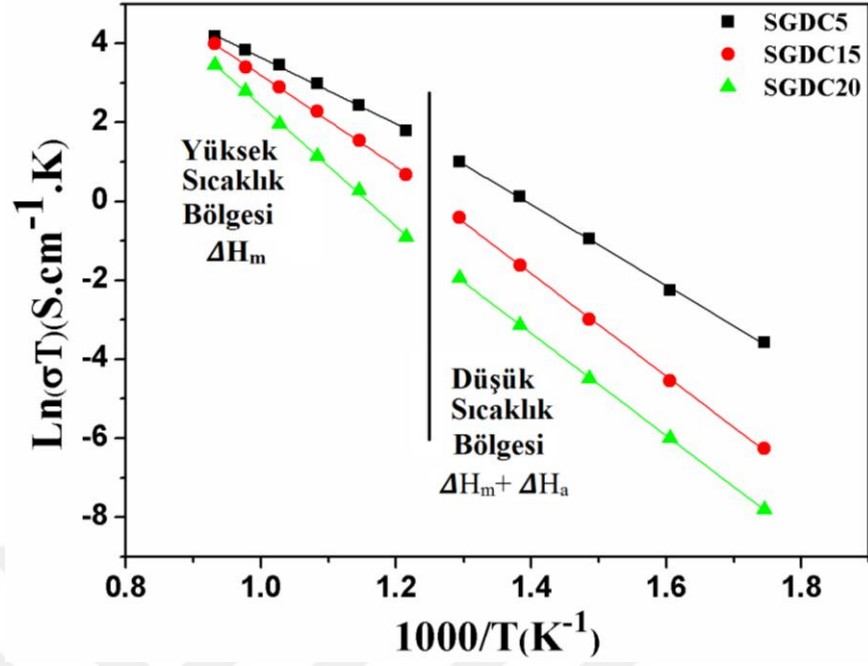
Şekil 4.65: SGDC20 numunesinin 300°C' deki empedans spektrumu.



Şekil 4.66: SGDC20 numunesinin 500°C’ deki empedans spektrumu.



Şekil 4.67: SGDC20 numunesinin 800°C’ deki empedans spektrumu.



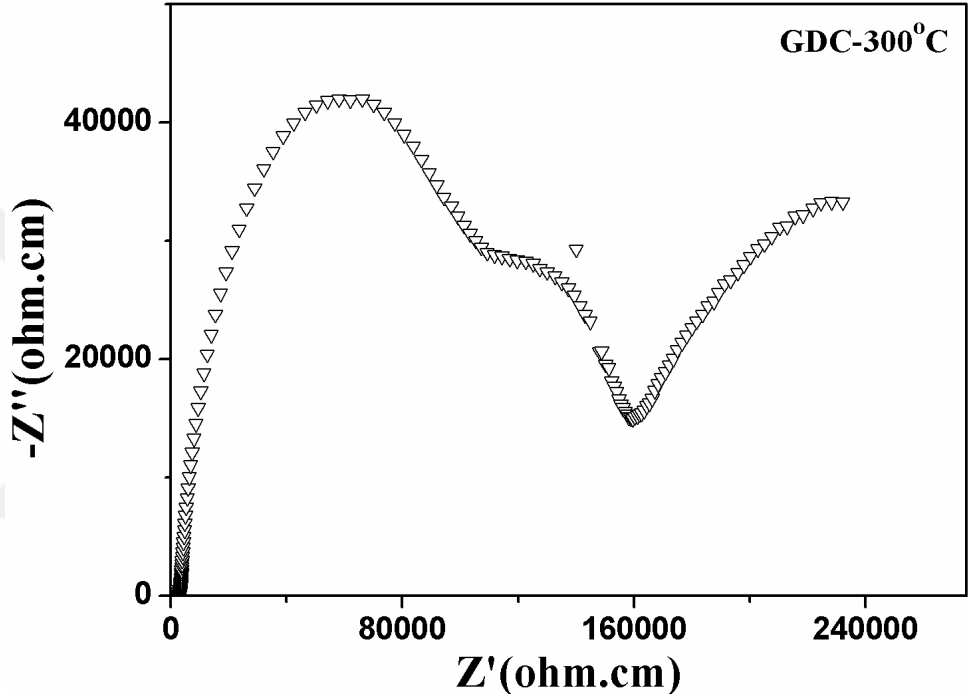
Şekil 4.68: Pechini Metodu SGDC5, SGDC15, SGDC20 (600°C 4 saat kalsinasyon, 1400°C 6 saat sinter) numunelerine ait Arrhenius grafiği.

Tablo 4.19: SGDC5, SGDC15, SGDC20 numunelerine ait aktivasyon enerjileri.

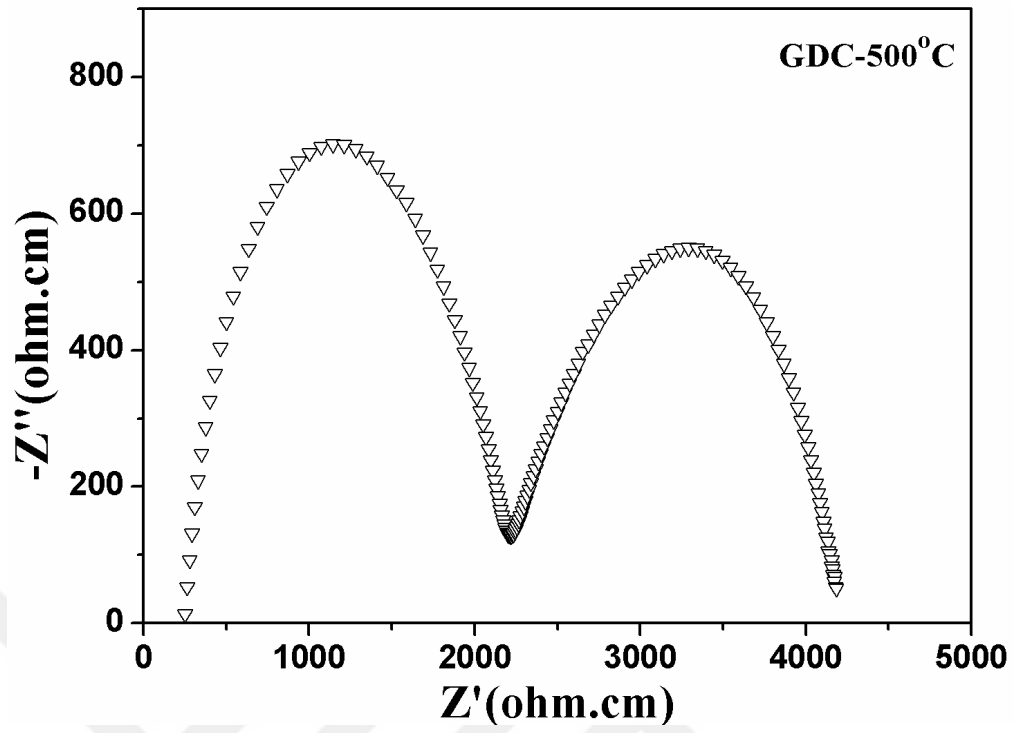
| Malzeme | E_a (300-500°C) eV | E_a (500-800°C) eV |
|---------|-------------------------|-------------------------|
| SGDC5 | 0.88 | 0.69 |
| SGDC15 | 1.01 | 0.90 |
| SGDC20 | 1.03 | 1.00 |

4.6.5. $Ce_{0.9-x}Sm_xGd_{0.1}O_{1.95-x/2}$ Serisine Ait Sonuçlar

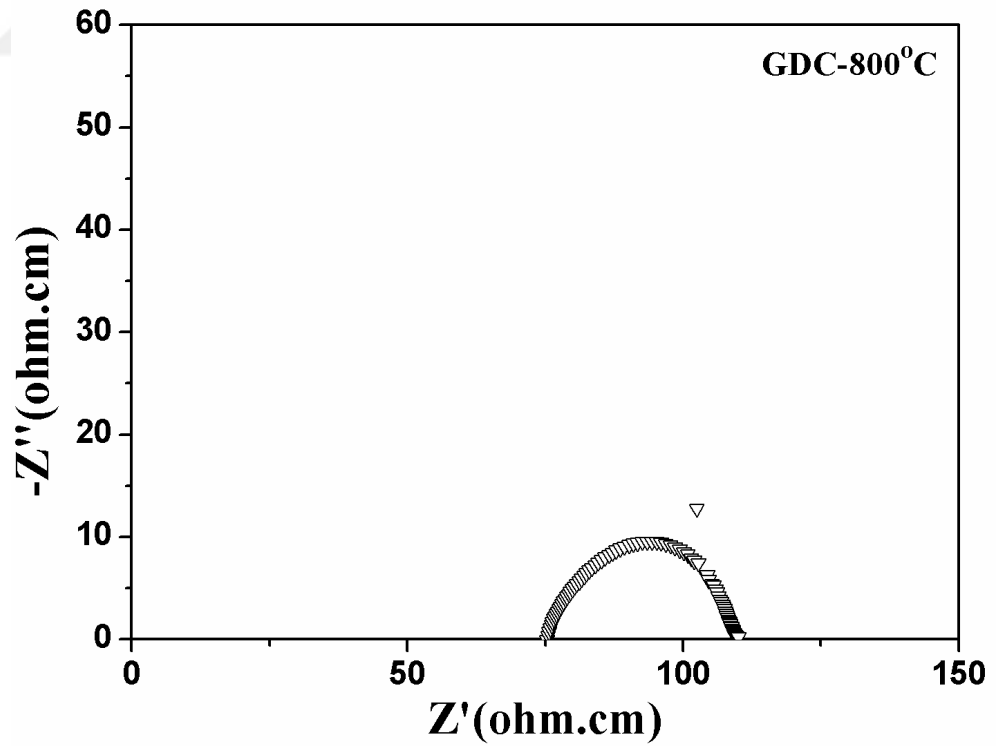
$Ce_{0.9-x}Sm_xGd_{0.1}O_{1.95-x/2}$ serisine ait empedans spektrum sonuçları Şekil 4.69 - 4.77'de ve aynı numunelere ait Arrhenius grafikleri ise Şekil 4.78'de verilmiştir. Tablo 4.20'de GDC, GSDC5, GSDC15 numunelerine ait Arrhenius grafiklerindeki doğruların eğiminden hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri verilmiştir.



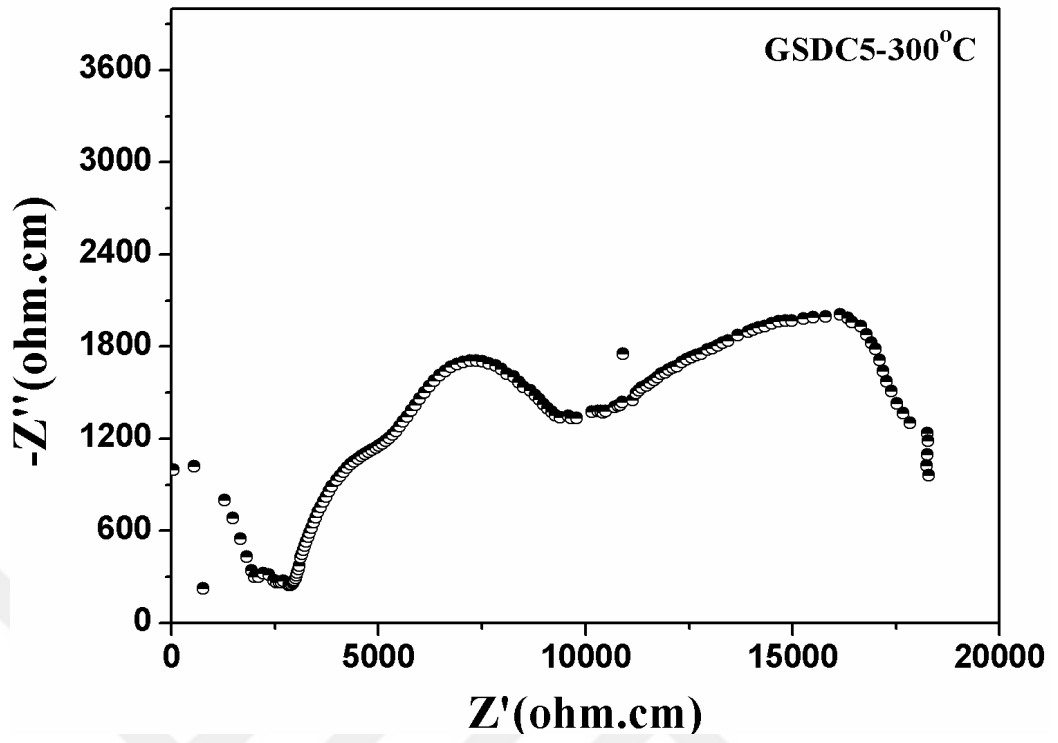
Şekil 4.69: GDC numunesinin 300°C' deki empedans spektrumu.



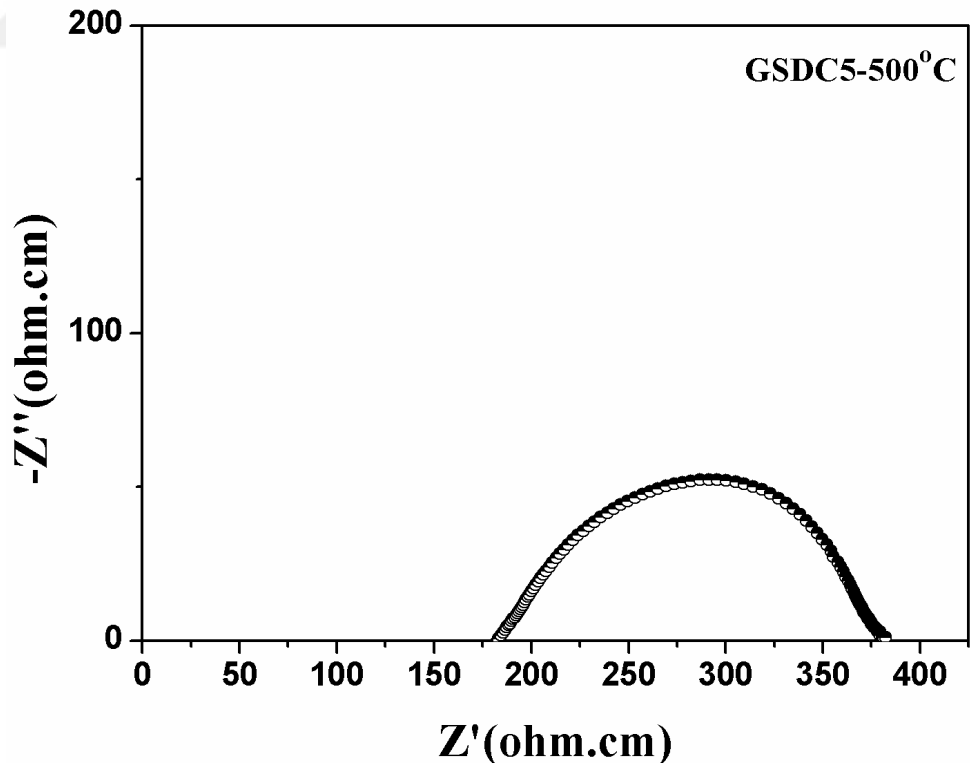
Şekil 4.70: GDC numunesinin 500°C' deki empedans spektrumu.



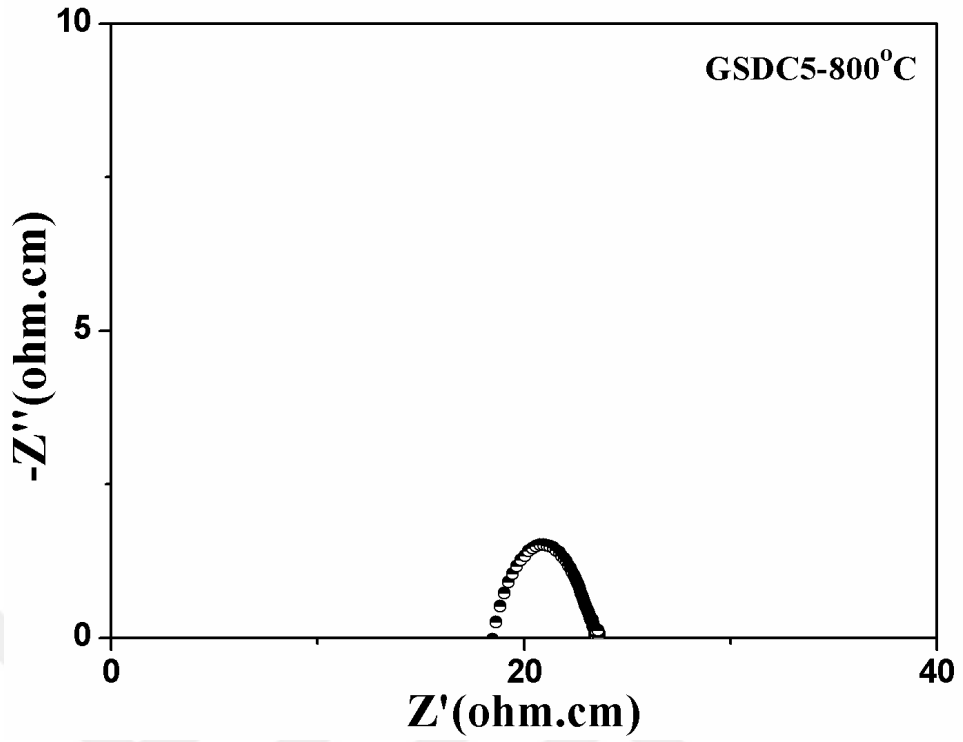
Şekil 4.71: GDC numunesinin 800°C' deki empedans spektrumu.



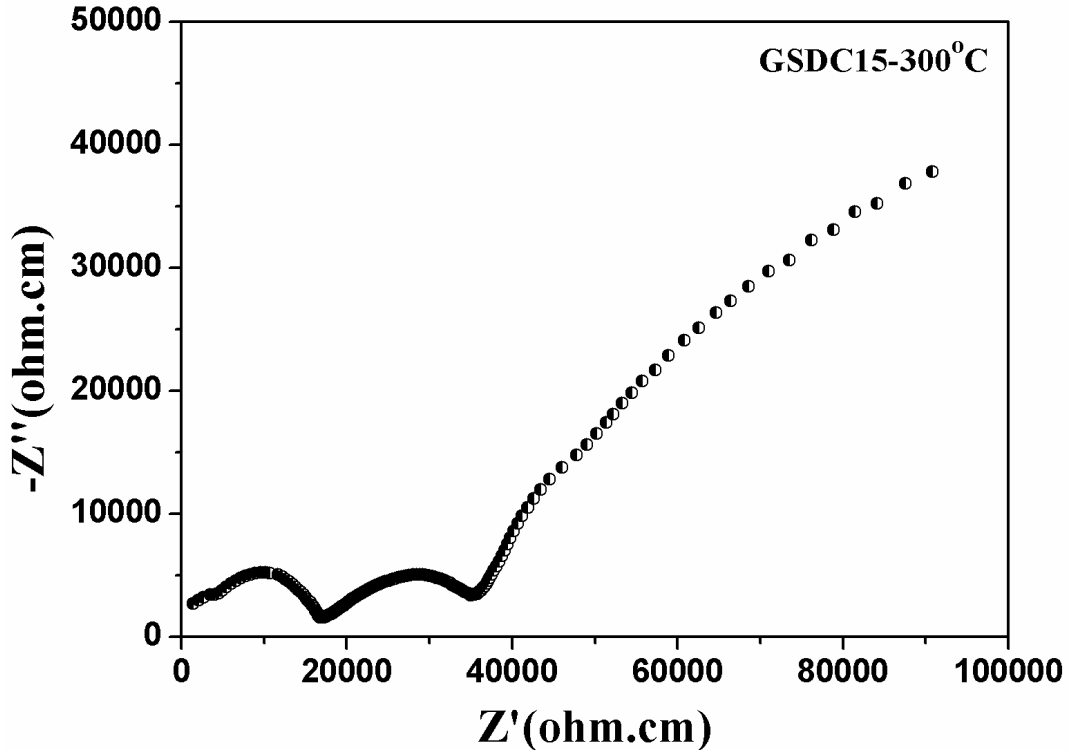
Şekil 4.72: GSDC5 numunesinin 300°C' deki empedans spektrumu.



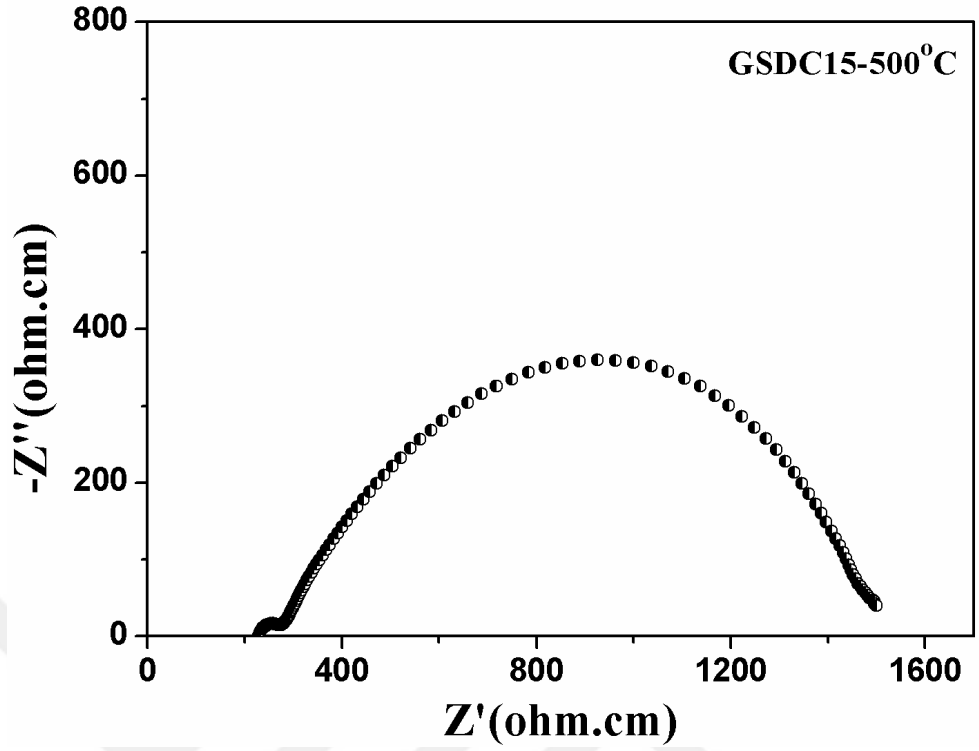
Şekil 4.73: GSDC5 numunesinin 500°C' deki empedans spektrumu.



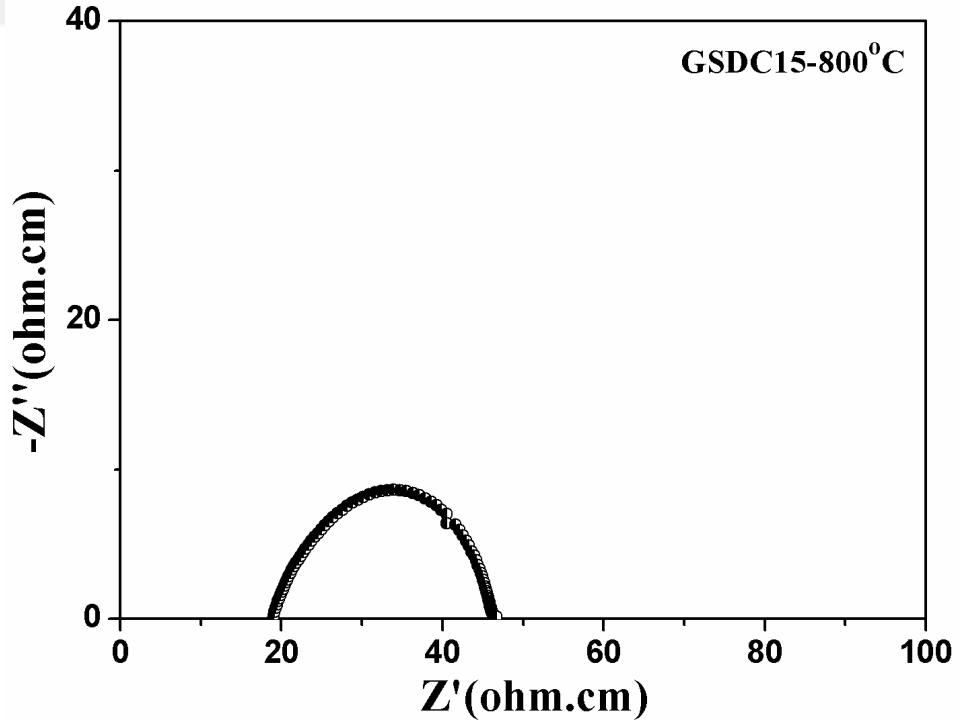
Şekil 4.74: GSDC5 numunesinin 800°C' deki empedans spektrumu.



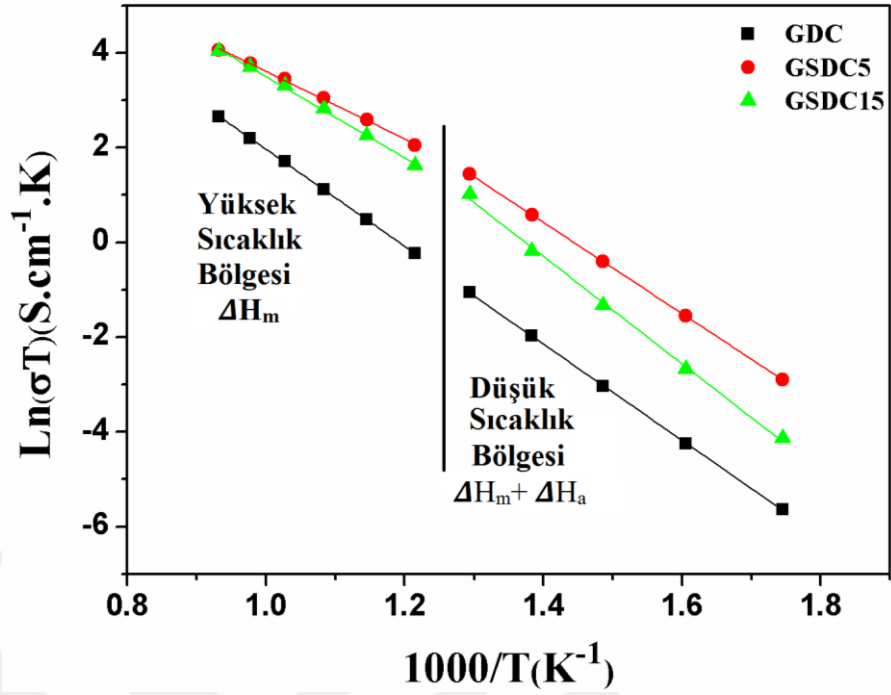
Şekil 4.75: GSDC15 numunesinin 300°C' deki empedans spektrumu.



Şekil 4.76: GSDC15 numunesinin 500°C' deki empedans spektrumu.



Şekil 4.77: GSDC15 numunesinin 800°C' deki empedans spektrumu.



1Şekil 4.78: Pechini Metodu GDC, GSDC5, GSDC15 numunelerine ait Arrhenius grafiği.

Tablo 4.20: GDC, GSDC5, GSDC15 numunelerine ait aktivasyon enerjileri.

| Malzeme | E_a (300-500°C) eV | E_a (500-800°C) eV |
|---------|----------------------|----------------------|
| GDC | 0.88 | 0.79 |
| GSDC5 | 0.83 | 0.61 |
| GSDC15 | 0.98 | 0.74 |

Sıcaklık etkisiyle kristal kafeste var olan O^{2-} iyonları, kristal kafeste var olan oksijen boşluklarına doğru hareket ederek elektrik yükünün taşınmasını sağlamaktadır. Sıcaklık artışının oksijen iyonlarının mobilitelerini arttırmasından dolayı iletkenlik değerinde artan sıcaklıkla beraber bir artış gözlenmektedir. Arrhenius bağıntısında yer alan E_a aktivasyon enerjisi, oksijen iyonlarının kafes içerisinde hareketlerini başlatan minimum enerjii temsil eder. Yani oksijen iyonlarının elektrostatik çekim etkisini yenip, harekete başlaması ve daha sonra kafes içerisindeki atlama/sıçrama hareketlerini yapabilmesi için gerekli olan enerjiye karşılık gelmektedir [56].

Katkılı seryum oksit elektrolitlerin Arrhenius diyagramları doğrusal gibi görünse de aslında yüksek ve düşük sıcaklık bölgelerinde eğimleri farklı olan iki doğrudan oluşmaktadır. Bu çizilen grafiklerde yüksek sıcaklık ve düşük sıcaklık bölgeleri olarak ikiye ayrılarak gösterilmiştir (Şekil 4.34, 4.41, 4.58, 4.68, 4.78). Bu farklılık, iletkenlik mekanizmasının değişimini göstermektedir [38, 46].



5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Pechini Yöntemi ile sentezlenmiş $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ (SDC) numunesinin TG/DTA analizi sonucu, kütle kaybı üç adımda gerçekleşmiştir. İlk adımda numunenin bünyesindeki nemin dehidrasyonuna bağlı % 3 kadar bir ağırlık azalması meydana gelmiştir. İkinci adımda ise % 26.32'lik bir kütle kaybı ile yapıdaki organik grupların bir kısmı bozunmaya uğramıştır. Üçüncü bozunma kademesinde geriye kalan organik gruplar oksitlenerek ortamı terk etmiştir. 400°C' den sonra TGA eğrisinde dikkate değer bir kütle kaybı gözlenmemiştir. Bu durum kristal faz oluşumuna geçildiğini işaret etmektedir.

Pechini Yöntemi ile sentezlenen SDC toz numunelerinin kalsinasyon sonrası XRD analizleri incelendiğinde 400°C'de kristallenmenin gerçekleştiği kübik fluorit kristal yapısında CeO_2 (JCPDS Card No:34-394) yapısına ait piklerin olduğu görülmüştür. Bu sonuç, TG/DTA analizinde 400°C'den sonra belirgin bir ağırlık kaybının olmaması nedeniyle TG/DTA sonucuyla uyumludur. Bu durum katkıların tamamen CeO_2 kristal kafesine yerleştiğini göstermektedir. Sentezlenen tüm tozların kalsinasyon ve sinter sonrası XRD verileri literatür verileri ile uyumlu olup tüm örnekler için (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420), (333) düzlemlerine ait pikleri içermektedir [21, 78].

XRD analizleri sonucunda kristal boyutları Debye-Scherrer denklemi ile hesaplanmış Pechini yöntemi ile hazırlanan 400, 600, 700, 1000°C'de kalsinasyon yapılan örneklerin kristal boyutları 11-35 nm aralığında; 500°C'de kalsinasyon işlemine tabi tutulan Pechini ve Selüloz yöntemiyle elde edilen numunelerin ise kristal boyutları sırasıyla 11 ve 13 nm olarak hesaplanmıştır.

Katkı konsantrasyonu arttıkça üretilen elektrolit malzemelerin kafes parametresi değerlerinin (Şekil 4.8) doğrusal olarak arttığı gözlenmiştir. Kafes parametrelerinde görülen bu davranış, hazırlanan Nd ve Sm katkılı seryum oksit esaslı malzemelerin Vegard Kuralı' na uyduğunu göstermektedir. Kafes parametresi ve katkı konsantrasyonu arasındaki ilişki bir doğru denklemi ile ifade edilmektedir.

Üretilen numunelerin SEM görüntüleri incelendiğinde tüm numunelerdeki tanelerin birleştiği görülmektedir. Bu da sinterleme işleminin başarı ile gerçekleştiğini göstermektedir. Pechini Yöntemi ile hazırlanan 400, 700, 1000°C’ de 2 saat kalsine edilmiş SDC’nin SEM görüntülerinden hesaplanan ortalama tane boyutu 0.70-1.12 µm aralığındadır. Tablo 4.11 incelendiğinde farklı kalsinasyon sıcaklıklarında yapılan SDC400, SDC700, SDC1000 numunelerinin en yüksek relatif yoğunluk değerinin % 96.5 olarak SDC1000 numunesine ait olduğu görülmektedir. Bulunan bu relatif yoğunluk değeri SEM görüntüleri ile de uyum göstermektedir. Bu üç numune arasında en yoğun yapının 1.12 µm ile SDC1000 numunesine ait olduğu görülmektedir.

Pechini Yöntemi ile hazırlanan, 500°C’de 4 saat kalsine edilmiş tozların ve 1400°C’de 6 saat süre ile sinterlenmiş pelet numunelerinin SEM görüntülerinden kalsine edilmiş tozların yapısındaki organik grupların kalsinasyon sıcaklığında hızlı bir şekilde parçalanıp yapıyı terk etmeleri sonucu, birbirine yapışık tanelerin oluşturduğu kümeleşme yapısı görülmüştür. Sinter sonrası peletlerin SEM görüntüsünde ise yoğun bir yapının meydana geldiği görülmektedir. Selüloz Yakma Yöntemi ile hazırlanan, 500°C’de 4 saat kalsine edilmiş tozların SEM görüntülerinden, selüloz filtre kâğıdının birbiri üzerine geçen bant-örgü mikro yapısı nedeniyle kalsinasyon işlemi sırasında karbon esaslı yapının yanmasıyla ağ/lif görünümünde bir yapı gözlenmiştir. Bu tozlardan elde edilen peletin 1400°C’de 6 saat süre ile sinter sonrası SEM analizi incelendiğinde boşluksuz yoğun bir yapının oluştuğu ve sinterlenmenin tamamen gerçekleştiği görülmüştür. Ayrıca hesaplanan relatif yoğunluk değerleri Pechini ve Selüloz Yakma Yöntemi için sırasıyla % 91 ve % 96’ dır. SDC, SNDC5, SNDC10, SNDC15, SNDC20 numunelerinin sinter sonrası SEM görüntüleri incelendiğinde gözenek içermeyen yoğun yapıların oluştuğu görülmüştür.

FT-IR analizi sonucunda 110°C’de kurutulmuş jelin yapısında organik grupların ve Me-O bağlarına ait piklerin varlığı gözlenmiştir. Bu jelin 500°C ve 600°C’de kalsinasyon işlemi sonrasında elde edilen numunenin FT-IR analizinde organik gruplara ait piklerin şiddetinin gittikçe azalarak gözden kaybolduğu görülmüştür. TG/DTA analizinde de 400°C’ye kadar jel yapısındaki mevcut organik grupların birkaç adımda gerek

bozunarak gerekse yanarak yapıyı terk ettiği görülmektedir. Kalsinasyon ve sinter sonrası elde edilen numunenin FT-IR analizinde $400-700\text{ cm}^{-1}$ aralığında keskin Me-O bağına ait pik gözlenmektedir. 400°C 'de termal işlem sonrası elde edilen numunenin XRD analizinde sadece kübik fluorit yapıya sahip CeO_2 fazına ait piklerin elde edilmesi, katkı elementlerinin CeO_2 yapısına tamamen yerleştiğini (CeO_2 kafes yapısındaki Ce^{4+} iyonlarının yerini M^{3+} (M; Nd^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+}) iyonlarının aldığını doğrulamaktadır. Bu bağlamda TG/DTA, XRD ve FT-IR analizleri sonuçlarının birbirleri ile uyum içinde olduğu söylenebilir.

Seramik esaslı elektrolitlerin iyonik iletkenliklerinin belirlenmesinde elektrokimyasal empedans spektroskopisini ilk olarak kullanan Bauerle' dir [90]. Bir iyonik iletken malzemenin spektroskopisi, normalde tane içi (R_{gi}), tane sınırı (R_{gb}) ve elektrotları (R_e) temsil eden üç yarım daireden oluşur. Ancak üç yarım dairenin 300°C 'deki spektrumlarında görülme olasılığı varken; bu elektrolitlerin sentezleme yöntemleri, deney şartları ve elektrolitlerin yapısı gibi etkenler nedeniyle üç yarım dairenin birlikte görülmemeye durumları da söz konusudur [75, 91].

Tüm numunelerin 300°C 'deki spektrumlarında üç yarım daire de görülürken; işlem sıcaklığı arttıkça iki yarım daire oluşumu görülmüş olup (400°C 'nin üzerinde), 650°C 'nin üzerinde tek bir yarım daire spektrumlarında gözlenmiştir. Bu yarım dairelerin kesim noktalarından yararlanarak elektrolitlerin iyon iletimine karşı gösterdiği dirençler belirlenmiştir. Her elektrolitin ölçüm yapılan sıcaklıklardaki toplam iyonik iletkenlikleri Bağın 3.7 kullanılarak hesaplanmıştır. Bu çalışmada Bauerle, Chen ve arkadaşlarının [90, 92] yaptıkları çalışmalarda da inceledikleri elektrolitlerin empedans ölçümlerine benzer direnç eğilimleri elde edilmiştir.

Seryum esaslı katı oksit yakıt hücresi için elektrolit malzemesinin hava ortamında iyonik iletkenliğinin ölçümlerinde seryum oksitin elektronik iletkenliğinin iyonik iletkenliğine katkısı ihmal edilebilir düzeydedir (800°C 'de, $\sigma_i = 10^{-2}\text{ S/cm}$; $\sigma_e = 10^{-5}\text{ S/cm}$), [55, 93].

Saf CeO_2 zayıf iyonik iletkenlik gösteren bir malzeme iken (800°C 'de $1.45 \times 10^{-4}\text{ S.cm}^{-1}$) [7], seryum oksit yapısına samaryum gibi nadir toprak elementi katkısı

yapılması oksijen boşluğu konsantrasyonunu arttıracığı için iyonik iletkenliği de artış göstermektedir [50].

Literatür çalışmalarında örneğin Jung ve arkadaşlarının [94] yaptığı çalışmada seryum oksit yapısına samaryumun katkı miktarı arttıkça iyonik iletkenliğinin arttığı ancak % 20 mol'den fazla katkı miktarında ise iyonik iletkenliğin azaldığının belirtmişlerdir. Boşlukların mobilitesinin katkı konsantrasyonunun artması ile azaldığını, buna bağlı olarak da iyonik iletkenlik değerlerinin azaldığını belirtmişlerdir.

İşlem sıcaklığı arttıkça katkılandırılmış seryum oksit kafesindeki oksijen iyonu mobilitesi arttığından yüksek sıcaklıklardaki iyonik iletkenlik değerleri de daha yüksektir. Bu sebeple bu tez çalışmasında en iyi iletkenlik değerini veren samaryum miktarı olarak % 20 mol oranı seçilmiştir. Pechini Yöntemi ile hazırlanan 400, 700, 1000°C' de kalsine edilmiş toz numunelerinden elde edilen SDC elektrolit malzemesinin empedans diyagramları Şekil 4.28–4.33'te verilmiş ve 800°C ölçüm sıcaklığında elde edilen iyonik iletkenlik değerleri sırasıyla 4.256×10^{-3} , 1.725×10^{-2} , 1.952×10^{-2} olarak bulunmuştur. Sentez yönteminin iyonik iletkenlik üzerine etkisini belirlemek amacıyla Pechini ve Selüloz Yakma Yöntemi kullanılarak en iyi iletkenlik gösteren katkı konsantrasyonu göz önünde bulundurularak % 20 mol samaryum katkılı seryum oksit elektrolitleri hazırlanmıştır [95, 96, 97]. Bu iki yöntemle hazırlanan samaryum katkılı seryum oksit elektrolitler için aynı koşullarda yapılan elektrokimyasal empedans analiz sonuçları Şekil 4.35-4.40'da verilmiştir. SDC numunesi için en yüksek iyonik iletkenlik değerini Selüloz Yakma Yöntemi ile hazırlanan elektrolit vermiştir ($\sigma_{i,750^{\circ}\text{C},\text{SDC}} = 3.422 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$). Selüloz Yakma Yöntemi ile sentezlenen SDC elektrolitin 750°C'deki iyonik iletkenlik değeri $3.422 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ bulunmuştur. Pechini Yöntemi ile sentezlenen aynı elektrolitin 750°C'deki iyonik iletkenlik değeri ise 3.028×10^{-2} olarak bulunmuştur. Her iki yöntemle hazırlanan elektrolitlerin 300-750°C'deki iletkenlikleri Tablo 5.1'de verilmiştir. Selüloz Yakma Yöntemi ile elde edilen toplam iletkenlik değeri, Pechini Yöntemi ile elde edilen toplam iletkenlik değerinden % 13 daha fazla elde edilmiştir. Bu sonuçlar neticesinde SDC elektrolit numunelerinin hazırlanmasında kullanılan yöntemlerinden biri olan Selüloz Yakma Yöntemi, diğer bir hazırlama yöntemlerinden olan Birlikte Çöktürme Yöntemi, Sol-jel Yöntemi gibi

yöntemlere göre katı oksit yakıt hücresi için elektrolit malzemesi hazırlama yöntemi olarak umut vadeden bir yöntemdir [98].

Tablo 5.1: SDC-Pechini, SDC-Selüloz numunelerine ait iyonik iletkenlik değerleri.

| Malzeme | 300°C'deki iyonik iletkenlik (S.cm ⁻¹) | 400°C'deki iyonik iletkenlik (S.cm ⁻¹) | 500°C'deki iyonik iletkenlik (S.cm ⁻¹) | 600°C'deki iyonik iletkenlik (S.cm ⁻¹) | 700°C'deki iyonik iletkenlik (S.cm ⁻¹) | 750°C'deki iyonik iletkenlik (S.cm ⁻¹) |
|--------------------|--|--|--|--|--|--|
| SDC-Pechini | 2.307x10 ⁻⁵ | 3.144x10 ⁻⁴ | 1.973x10 ⁻³ | 8.123x10 ⁻³ | 2.064x10 ⁻² | 3.028x10 ⁻² |
| SDC-Selüloz | 1.004x10 ⁻⁴ | 1.159x10 ⁻³ | 5.614x10 ⁻³ | 1.743x10 ⁻² | 2.918x10 ⁻² | 3.422x10 ⁻² |

Tablo 5.2: SDC700 ve SDC1000 numunelerine ait iyonik iletkenlik değerleri.

| Malzeme | 300°C'deki iyonik iletkenlik (S.cm ⁻¹) | 400°C'deki iyonik iletkenlik (S.cm ⁻¹) | 500°C'deki iyonik iletkenlik (S.cm ⁻¹) | 600°C'deki iyonik iletkenlik (S.cm ⁻¹) | 700°C'deki iyonik iletkenlik (S.cm ⁻¹) | 800°C'deki iyonik iletkenlik (S.cm ⁻¹) |
|----------------|--|--|--|--|--|--|
| SDC700 | 9.702 x10 ⁻⁶ | 1.185x10 ⁻⁴ | 8.311x10 ⁻⁴ | 3.708x10 ⁻³ | 1.041x10 ⁻² | 1.725 x10 ⁻² |
| SDC1000 | 1.062 x10 ⁻⁵ | 1.504x10 ⁻⁴ | 1.023x10 ⁻³ | 4.449x10 ⁻³ | 1.255x10 ⁻² | 1.952 x10 ⁻² |

Tablo 5.2'de SDC700 ve SDC1000 numunelerine ait iyonik iletkenlik değerleri verilmiştir. Sm ve Nd katkılı seryum oksit ve Gd ve Sm katkılı seryum oksit elektrolitlerine ait iyonik iletkenlik değerleri Tablo 5.3-5.5'de verilmiştir. Hesaplanan toplam iyonik iletkenlik değerleri ve Bağıntı 2.37 Arrhenius Bağıntısı kullanılarak elektrolitlerin 300-500°C (düşük sıcaklık) ve 500-800°C (yüksek sıcaklık) sıcaklık aralıklarındaki aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Katkılı seryum oksit elektrolitlerin Arrhenius grafikleri doğrusal gibi görünse de aslında yüksek (500-800°C) ve düşük (300-500°C) sıcaklık bölgelerinde eğimleri farklı olan iki doğrudan olduğu görülmüştür. Arrhenius grafiğindeki eğri belirli bir sıcaklık bölgesi aralığında düzenli bir artış gösterir. Ancak kritik bir sıcaklıkta ani bir yükselme yaparak yüksek bir iletkenlik gösterir ve bu noktadan itibaren eğri tekrar sabit bir eğim gösterir. Farklı

aktivasyon enerjisi değerleri, farklı iletkenlik mekanizmalarına işaret eder. Kısaca Arrhenius doğrusundaki iki farklı eğim iletim mekanizmasının belirli bir sıcaklıkta değiştüğünü göstermektedir [46]. Bu durumda katkılı seryum oksit elektrolitlerde oksijen iyon iletimi düşük ve yüksek sıcaklık bölgeleri için iki farklı eşitlikle aşağıdaki gibi verilmektedir.

$$\text{Düşük sıcaklıklarda: } \sigma = \frac{\sigma_0}{T} \cdot e^{-\frac{(\Delta H_m + \Delta H_a)}{k.T}} \quad (5.1)$$

$$\text{Yüksek sıcaklıklarda } \sigma = \frac{\sigma_0}{T} \cdot e^{-\frac{(\Delta H_m)}{k.T}} \quad (5.2)$$

ΔH_m oksijen iyonlarının migrasyonu için gerekli aktivasyon enerjisi ve ΔH_a katkının katyonu ile oksijen boşlukları arasındaki asosiyasyon için gerekli aktivasyon enerjisidir. Bu yüzden düşük sıcaklıklarda iletim için gereken aktivasyon enerjisi migrasyon ($E_m = \Delta H_m$) ve asosiyasyon ($E_a = \Delta H_a$) için gereken aktivasyon enerjilerinin toplamı olur ($E = \Delta H_m + \Delta H_a$). Yüksek sıcaklıklarda ise katkı-oksijen boşluğu kompleksleri disosiyasyona uğrar ve serbest katkı katyonları ile oksijen boşlukları oluşur. Oksijen boşluklarının konsantrasyonu katkı katyonlarının konsantrasyonuna bağlıdır ve sıcaklıktan bağımsızdır. Yüksek sıcaklıklarda iyonik iletkenlik sadece migrasyon entalpisine bağlı olduğundan Arrhenius doğrusunun eğiminden hesaplanabilir ($E = E_m = \Delta H_m$) [7, 46, 85].

$Ce_{0.8-x}Sm_{0.2}Nd_xO_{1.9-x/2}$ serisinde iletkenlik ile neodimyum miktarı arasındaki ilişki incelendiğinde Nd'nin % 5 mol konsantrasyonunda en yüksek iyonik iletkenlik değeri ve en düşük aktivasyon enerjisine sahip elektrolitin (SNDC5) olduğu görülmektedir. (0.71 eV, 500-800°C sıcaklık aralığında) Nd katkı oranı %5 mol'den daha fazla miktarda arttırıldığında 500-800°C sıcaklık aralığında $Ce_{0.8-x}Sm_{0.2}Nd_xO_{1.9-x/2}$ elektrolitinde iyonik iletkenlik değerinin düştüğü görülmüştür. Ancak 800°C işlem sıcaklığında tek katkılı seryum oksitin ($\sigma_{i,SDC} = 2.949 \times 10^{-2}$) iletkenlik değerine göre Nd-Sm çift katkılı seryum oksitin ($\sigma_{i,SNDC20} = 3.440 \times 10^{-2}$) aynı sıcaklıktaki iyonik iletkenlik değeri daha yüksektir. Artan katkı konsantrasyonu ile oksijen boşlukları ve ilave edilen katyonlar arasında kümeleşme/birikme söz konusudur. Oluşan bu kümeler yapıda oluşturulan kusurların aktifliğini, bu yüzden de aktivasyon enerjisini etkiler. Katkı konsantrasyonunun belli bir limiti aştıktan sonra aktivasyon enerjisinde görülen artış ve

buna bağı olarak iyonik iletkenlikteki düşüşün sebebi yapıdaki bu kümeleşmedir [80, 98].

Tablo 5.3: SDC, SNDC5, SNDC10, SNDC15, SNDC20 numunelerine ait iyonik iletkenlik değerleri.

| Malzeme | 300°C'deki iyonik iletkenlik (S.cm ⁻¹) | 400°C'deki iyonik iletkenlik (S.cm ⁻¹) | 500°C'deki iyonik iletkenlik (S.cm ⁻¹) | 600°C'deki iyonik iletkenlik (S.cm ⁻¹) | 700°C'deki iyonik iletkenlik (S.cm ⁻¹) | 800°C'deki iyonik iletkenlik (S.cm ⁻¹) |
|---------------|--|--|--|--|--|--|
| SDC | 2.605x10 ⁻⁵ | 3.410x10 ⁻⁴ | 2.040x10 ⁻³ | 6.869x10 ⁻³ | 1.594x10 ⁻² | 2.949x10 ⁻² |
| SNDC5 | 2.684x10 ⁻⁵ | 3.366x10 ⁻⁴ | 2.231x10 ⁻³ | 8.776x10 ⁻³ | 2.334x10 ⁻² | 4.479x10 ⁻² |
| SNDC10 | 8.327x10 ⁻⁶ | 1.412x10 ⁻⁴ | 1.163x10 ⁻³ | 5.842x10 ⁻³ | 1.787x10 ⁻² | 3.974x10 ⁻² |
| SNDC15 | 3.902x10 ⁻⁶ | 8.736x10 ⁻⁵ | 8.626x10 ⁻⁴ | 4.779x10 ⁻³ | 1.610x10 ⁻² | 3.819x10 ⁻² |
| SNDC20 | 9.029x10 ⁻⁷ | 2.986x10 ⁻⁵ | 4.257x10 ⁻⁴ | 3.305x10 ⁻³ | 1.277x10 ⁻² | 3.440x10 ⁻² |

Tablo 5.4: SGDC5, SGDC15, SGDC20 numunelerine ait iyonik iletkenlik değerleri.

| Malzeme | 300°C'deki iyonik iletkenlik (S.cm ⁻¹) | 400°C'deki iyonik iletkenlik (S.cm ⁻¹) | 500°C'deki iyonik iletkenlik (S.cm ⁻¹) | 600°C'deki iyonik iletkenlik (S.cm ⁻¹) | 700°C'deki iyonik iletkenlik (S.cm ⁻¹) | 800°C'deki iyonik iletkenlik (S.cm ⁻¹) |
|---------------|--|--|--|--|--|--|
| SGDC5 | 4.873 x10 ⁻⁵ | 5.708x10 ⁻⁴ | 3.519 x10 ⁻³ | 1.312x10 ⁻² | 3.260x10 ⁻² | 6.035 x10 ⁻² |
| SGDC15 | 3.363 x10 ⁻⁶ | 7.485x10 ⁻⁵ | 8.652 x10 ⁻³ | 5.357x10 ⁻³ | 1.864x10 ⁻² | 3.846x10 ⁻² |
| SGDC20 | 7.120 x10 ⁻⁷ | 1.677x10 ⁻⁵ | 1.846 x10 ⁻⁴ | 1.517x10 ⁻³ | 7.327x10 ⁻³ | 2.949 x10 ⁻² |

Tablo 5.5: GDC, GSDC5, GSDC15 numunelerine ait iyonik iletkenlik değerleri.

| Malzeme | 300°C'deki iyonik iletkenlik (S.cm ⁻¹) | 400°C'deki iyonik iletkenlik (S.cm ⁻¹) | 500°C'deki iyonik iletkenlik (S.cm ⁻¹) | 600°C'deki iyonik iletkenlik (S.cm ⁻¹) | 700°C'deki iyonik iletkenlik (S.cm ⁻¹) | 800°C'deki iyonik iletkenlik (S.cm ⁻¹) |
|---------------|--|--|--|--|--|--|
| GDC | 6.205 x10 ⁻⁶ | 7.144x10 ⁻⁵ | 4.477 x10 ⁻⁴ | 1.848x10 ⁻³ | 5.701x10 ⁻³ | 1.324 x10 ⁻² |
| GSDC5 | 9.59 x10 ⁻⁵ | 9.927x10 ⁻⁴ | 5.459 x10 ⁻³ | 1.518x10 ⁻² | 3.226x10 ⁻² | 5.367 x10 ⁻² |
| GSDC15 | 2.812 x10 ⁻⁵ | 3.929x10 ⁻⁴ | 3.605 x10 ⁻³ | 1.093x10 ⁻² | 2.812x10 ⁻² | 5.258 x10 ⁻² |

Ce_{0.8-x}Sm_{0.20}Gd_xO_{1.9-x/2} (x=0.05, 0.15, 0.20), Ce_{0.9-x}Gd_{0.10}Sm_xO_{1.95-x/2} (x=0, 0.05, 0.15) elektrolitlerinde iyonik iletkenlik değerleri, (Gd³⁺ katkılı) seryum oksitin ($\sigma_{i,GDC} = 1.324 \times 10^{-2}$) iletkenlik değeri Gd ve Sm katkılı (Gd³⁺, Sm³⁺) seryum oksitin iletkenlik değerine göre daha düşüktür (800°C'de $\sigma_{i,GSDC5} = 6.035 \times 10^{-2}$ S.cm⁻¹, $\sigma_{i,GSDC5} = 5.367 \times 10^{-2}$ S.cm⁻¹). Bu bağlamda hazırlanan çift katkılı seryum oksit elektrolitlerinin KOYH sistemlerinde orta işletim sıcaklıklarında çalışılabilmesini mümkün kılacağı görülmektedir.

Oksijen iyonik iletkenlik mekanizmalarında katkı yapılan katyonun iyonik yarıçapı arttıka belirli bir değere kadar iletkenliğinin arttığı görülmektedir [47, 80, 98]. Seryum oksit yapısına ilave edilen katyonun iyonik yarıçapı, katkı miktarı, katkı iyonunun türü, oksijen boşluğunun konsantrasyonu gibi faktörler katkılandırılmış seryum oksitin toplam iyonik iletkenliğini etkiler [26, 45].

Ce_{0.8-x}Sm_{0.20}Gd_xO_{1.9-x/2}, Ce_{0.9-x}Gd_{0.10}Sm_xO_{1.95-x/2} elektrolitlerinde en yüksek iyonik iletkenlik % 5 mol katkı miktarında elde edilmiştir. Hazırlanan elektrolitlerin 300-800°C sıcaklık aralığındaki iyonik iletkenlik değerleri Tablo 5.4 - 5.5'de verilmiştir. Katkı miktarı ve toplam iyonik iletkenlik ilişkisi incelendiğinde Gd-Sm katkılı seryum oksit elektrolitlerin iyonik iletkenlikleri % 5 mol katkı konsantrasyonundan sonra azalma eğilimi göstermiştir.

Bu tez kapsamında üretilen Ce_{0.8-x}Sm_{0.2}Nd_xO_{1.9-x/2} (x=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20) serisi elektrolitlerinin 500°C işlem sıcaklığında elde edilen empedans grafikleri incelendiğinde tane ara yüzey direncinin en düşük değerini SNDC5 numunesinin

gösterdiği görülmüştür. SNDC5 numunesi için tane ara yüzey direnci 21.8 ohm.cm bulunmuştur. Bu değer samaryum katkılı seryum oksit yapısına % 10 mol Neodimyum ilavesinin yapılmasıyla tane ara yüzey direnci 294.7 ohm.cm değerine yükselmiştir. Katkı miktarının % 5 mol'den % 10 mol'e çıkması tane ara yüzey direncini ~% 14 arttırmıştır. Tane ara yüzey direncindeki artış % 15 ve % 20 mol Nd ilavesinde de görülmüştür. Hazırlanan Gd-Sm katkılı seryum oksit elektrolitlerinin empedans analizleri sonucu 500°C işlem sıcaklığında tane ara yüzey dirençlerinin genel olarak artan katkı miktarı ile artış gösterdiği gözlenmiştir. Sentezlenen tüm numunelerin yapılan empedans analizlerinde artan işlem sıcaklığı ile tane iç ve tane ara yüzey dirençleri giderek azalmış ve sonunda da sadece elektrot direnci görülmüştür.

Tek katkılı seryum oksit elektrolitleri (samaryum katkılı seryum oksit) ile Nd ve Sm, Gd ve Sm katkılı seryum oksit elektrolitlerinin iletkenlik değerlerinin işlem sıcaklığı arttıkça, arttığı görülmüştür. Çift katkılı CeO₂ elektrolitlerinde katkı konsantrasyonunun molce % 5 olduğu durumda en yüksek iyonik iletkenlik değeri elde edilmiştir. SNDC5, GSDC5, SGDC5 elektrolitlerinin sırasıyla iyonik iletkenlik değerleri 4.479×10^{-2} , 5.367×10^{-2} , 6.035×10^{-2} S.cm⁻¹'dir.

Nadir toprak elementi katkılı seryum oksit elektrolitlerinin 500-800°C orta işletim sıcaklıkları aralığında kullanılması için hazırlanan elektrolitlerin aktivasyon enerjileri 0.61-1.08 eV aralığında hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçların literatürle uyumlu olduğu gözlenmiştir.

Bu çalışmada orta işletim sıcaklıklarında katı oksit yakıt hücresinde en iyi elektrolit performansı gösteren numunenin gadolinyum ve samaryum çift katkılı CeO₂ olduğu belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1]. Karaosmanoğlu, F., Çetinkaya, M., 2003, Yakıt Pilleri, *Tesisat Mühendisliği*, 18-30.
- [2]. Yıldırım, Y., 2011, *Yakıt Pilleri Ders Notları*, T.C. Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, <http://cevre.beun.edu.tr/dersnotu/yakitpilleri/cev346-yakit-pilleri.pdf>, [Ziyaret tarihi: 4 Kasım 2015].
- [3]. Alkaya, L., Behçet, R., İlkılıç, C., 2008, Yakıt Pilleri ve Uygulama Alanları, *Doğu Anadolu Bölgesi Araştırmaları*.
- [4]. Durmuş, S., 2012, *Eu₂O₃, Gd₂O₃, Ho₂O₃, Dy₂O₃ Katkılı Bi₂O₃ Tabanlı Katı Elektrolit Sistemlerin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu*, Doktora, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [5]. Ohayre, R., Cha, S., Colella W., Prinz F.B., 2006, *Fuel Cell Fundamentals*, Wiley and Sons Inc. , ISBN: 13978-0-471-741485.
- [6]. Akın, D., 2013, *Katı Oksit Yakıt Hücreleri İçin Yeni Nesil Anot, Katot ve Elektrolit Nano Tozları Üretimi*, Yüksek Lisans, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- [7]. Dönmez, G., 2013, *Katı oksit yakıt hücreleri için Ce_{1-x}M_xO_{2-(x/2)} esaslı elektrolitlerin hazırlanması ve karakterizasyonu*, Yüksek Lisans, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Proses ve Reaktör Tasarımı.
- [8]. Aslanbay, H., 2010, *Katı Oksit Yakıt Pillerinde Kullanılmak üzere K₂NiF₄ Yapısında Elektrot Madde Sentezleri ve Elektrokimyasal Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [9]. Mat, A., 2011, *Katı Oksit Yakıt Pilleri için İletken Pasta Geliştirilmesi*, Yüksek Lisans, Niğde Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı.
- [10]. Sarıboğa, V., 2010, *Metan Esaslı Katı Oksit Yakıt Hücreleri İçin Anot Katalizörlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Proses ve Reaktör Tasarımı Programı.
- [11]. Rakthin, T., 2009, *Preparation of Rare Earth-doped Ceria Powders from Metal Complex Used as An Electrolyte in Solid Oxide Fuel Cells*, Thesis (MSc), Kasetsart University, Materials Engineering.
- [12]. Somekawa, T., Matsuzaki, Y., Tachikawa, Y., Taniguchi, S., Sasaki, K., 2015, Study of the solid-state reaction at the interface between lanthanoid-doped ceria and yttria-stabilized zirconia for solid-oxide fuel cell applications, *Solid State Ionics*, 282, 1-6.

- [13]. Chen, S., Chen, Y., Finklea, H., Song, X., Hackett, G., Gerdes, K., 2012, Crystal defects of yttria stabilized zirconia in Solid Oxide Fuel Cells and their evolution upon cell operation, *Solid State Ionics*, 206, 104-111.
- [14]. Tsoga, A., Gupta, A., Naoumidis, A., Nikolopoulos, P. 2000, Gadolinia-doped ceria and yttria stabilized zirconia interfaces: regarding their application for SOFC technology, *Acta Materialia*, 48, 18–19, 4709-4714.
- [15]. Devi, P. S., Banerjee, S. 2008, Search for new oxide-ion conducting materials in the ceria family of oxides, *Ionics*, 14:73-78.
- [16]. Sha, X., Lü, Z., Huang, X., Miao, J., Ding, Z., Xin, X., Su, W., 2007, Study on La and Y co-doped ceria-based electrolyte materials, *Journal of Alloys and Compounds* 428, 59-64.
- [17]. Rambabu, B., Ghosh, S., Zhao, W., Jena, H., 2006, Innovative processing of dense LSGM electrolytes for IT-SOFC's, *Journal of Power Sources*, 159, 21-28.
- [18]. Biswal, R. C., Biswas, K., 2015, Novel way of phase stability of LSGM and its conductivity enhancement, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 509-518.
- [19]. Arabacı, A., 2015, Effect of Sm and Gd Dopants on structural Characteristics and Ionic conductivity of ceria, *Ceramics International*, 41 (4), 5836-5842.
- [20]. Jacob, J., Bauri, R., 2015, One step synthesis and conductivity of alkaline and rare earth co-doped nanocrystalline CeO₂ electrolytes, *Ceramics International*, 41 (5), Part A, 6299-6305.
- [21]. Dönmez, G., Sarıboğa, V., Altınçekiç, T. G., Öksüzömer, M. A. F., 2015, Polyol Synthesis and Investigation of Ce_{1-x}RE_xO_{2-x/2} (RE = Sm, Gd, Nd, La, 0 ≤ x ≤ 0.25) Electrolytes for IT-SOFCs, *Journal of the American Ceramic Society*, 98, 501-509.
- [22]. Dikmen, S., Aslanbay, H., Dikmen, E., Şahin, O., 2010, Hydrothermal preparation and electrochemical properties of Gd³⁺ and Bi³⁺, Sm³⁺, La³⁺, and Nd³⁺ codoped ceria-based electrolytes for intermediate temperature-solid oxide fuel cell, *Journal of Power Sources*, 195, 2488-2495.
- [23]. Suresh, B. M., Roy, J., 2012, The effect of strontium doping on densification and electrical properties of Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ} electrolyte for IT-SOFC application, *Ionics*, 18, 291-297.
- [24]. Mangalaraja, R. V., Ananthakumar, S., Paulraj, M., Uma, K., López, M., Camurri, C. P., Avila, R. E., 2009, Electrical and thermal properties of 10 mol% Gd³⁺ doped ceria electrolytes synthesized through citrate combustion technique, *Processing and Application of Ceramics*, 3 (3), 137-143.

- [25]. STAMBOULI, A.B., TRAVERSA, E., 2002, Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6, 433-455.
- [26]. B. C. H. Steele, 2000, Appraisal of $Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2}$ electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C, *Solid State Ionics*, 129, 95-110.
- [27]. Moulson, A.J., and Herbert, J.M., 2003, *Electroceramics*, Second Edition, John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester.
- [28]. Didier, C., Claridge, J., Rosseinsky, M., 2014, Crystal structure of brownmillerite Ba_2InGaO_5 , *Journal of Solid State Chemistry*, 218, 38-43.
- [29]. Yang, T., Zhao, H., Han, J., Xu, N., Shen, Y., Du, Z., Wang, J., 2014, Synthesis and densification of lanthanum silicate apatite electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cell via co-precipitation method, *Journal of the European Ceramic Society*, 34, 1563-1569.
- [30]. Molenda, J., Swierczek, K., and Zajac, W., 2007, Functional materials for the ITSOFC, *Journal of Power Sources*, 173, 657-670.
- [31]. Bozoklu, M., Turkoglu, O., Yilmaz, S., Ari, M., Belenli, I., 2010, Oxide ionic conductivity and crystallographic properties of tetragonal type Bi_2O_3 - based solid electrolyte doped with Ho_2O_3 , *Materials Science and Technology*, 26 (10), 1239-1247.
- [32]. Anwar, S., 2011, *Optimization of Ionic Conductivity in Doped Ceria Using Density Functional Theory and Kinetic Lattice Monte Carlo*, Thesis (PhD), Arizona State University.
- [33]. Karaca, T., 2009, *Katı oksit yakıt hücreleri için seryum oksit esaslı elektrolitlerin hazırlanması*, Yüksek Lisans, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [34]. Yao, H., Zhang, Y., Liu, J., Li, Y., Wanga, J., Li, Z., 2011, Synthesis and characterization of Gd^{3+} and Nd^{3+} co-doped ceria by using citric acid-nitrate combustion method, *Materials Research Bulletin*, 46, 75-80.
- [35]. Stojmenovi, M., Boskovic, S., Zunic, M., Babi, B., Matovi, B., Bajuk-Bogdanovi, D., Mentus, S., 2015, Studies on structural, morphological and electrical properties of $Ce_{1-x}Er_xO_{2-\delta}$ ($x=0.05-0.20$) as solid electrolyte for IT-SOFC, *Materials Chemistry and Physics*, 153, 422-431.
- [36]. Kahlaouin, M., Chefi, S., Inoubli, A., Madani, A., Chefi, C., 2013, Synthesis and electrical properties of co-doping with La^{3+} , Nd^{3+} , Y^{3+} , and Eu^{3+} citric acid-nitrate prepared samarium-doped ceria ceramics, *Ceramics International*, 39, 3873-3879.

- [37]. Liu, Y., Li, B., Wei, X., and Pan, W., 2008, Citric-Nitrate Combustion Synthesis and Electrical Conductivity of the Sm^{3+} and Nd^{3+} Co-Doped Ceria Electrolyte”, *Journal of the American Ceramic Society*, 91 (12), 3926-3930.
- [38]. Ramesh S., and Raju J. K.C., 2012, Structural and Ionic Conductivity Studies of Doped Ceria Electrolyte, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 15 (3), B24-B26.
- [39]. Dudek, M., 2013, Some Structural Aspects Of Ionic Conductivity In Co-Doped Ceria-Based Electrolytes, *Archives of Metallurgy and Materials*, 58 (4), 1355-1359.
- [40]. Fu, Y., 2008, Microwave-induced combustion synthesis and ionic conductivity of $\text{Ce}_{0.8}(\text{Gd}_{0.2-x}\text{Sm}_x)\text{O}_{1.90}$ ceramics, *Ceramics International*, 34, 2051-2057.
- [41]. N. Cioatera, V.Parvulescu, A.Rolle, R.N.Vannier, 2012, Enhanced ionic conductivity of Sm, Gd-doped ceria induced by modification of powder synthesis procedure, *Ceramics International*, 38, 5461-5468.
- [42]. Wang, F., Wan, B., Cheng, S., 2005, Study on Gd^{3+} and Sm^{3+} co-doped ceria based electrolytes, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 9, 168-173.
- [43]. Zając, W., Molenda, J., 2008, Electrical conductivity of doubly doped ceria, *Solid State Ionics*, 179, 154-158.
- [44]. Singh, N., Singh, N. K., Parkash, O., Kumar, D., 2012, Preparation and characterization of co-doped ($\text{Ce}_{0.80}\text{La}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{1.90}$) and multiple-doped ($\text{Ce}_{0.80}\text{Sm}_{0.10}\text{Gd}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{1.90}$ and $\text{Ce}_{0.80}\text{Gd}_{0.10}\text{Sm}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{1.90}$) ceria, *Ionics*, 18, 473-478.
- [45]. Ramesh, S., Upender, G., Raju, K. C. J., Padmaja, G., Reddy, S. M., Reddy, C. V., 2013, Effect of Ca on the Properties of Gd-Doped Ceria for IT-SOFC, *Journal of Modern Physics*, 4, 859-863.
- [46]. Zha, S., Xia, C., Meng, 2003, Effect of Gd (Sm) doping on properties of ceria electrolyte for solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 115, 44-48.
- [47]. Zhou, D., Zhao, G., Yang, M., Xia, Y., Meng, J., 2012, Effect of MoO_3 on sintering and electrical properties of $\text{Ce}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$, *Chemical Research in Chinese Universities*, 28 (1), 9-13.
- [48]. Demiralp, E., 2009, *Katı oksit yakıt hücrelerinde kullanılacak seramiklerin üretilmesi ve karakterizasyonu*, Yüksek lisans, T.C.Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [49]. Matovic, B., Dukic, J., Devecerski, A., Boskovic, S., Ninic, M., Dohcevic-Mitrovic, Z., 2008, Crystal Structure Analysis of Nd-Doped Ceria Solid Solutions, *Science of Sintering*, 40, 63-68.

- [50]. Trovarelli, A., 2005, *Catalysis by Ceria and Related Materials*, Catalytic Science Series-Vol 2, ISBN: 978-1-84816-963-0.
- [51]. Toygun, Ş., Köneçoğlu, G., Kalpaklı, Y., 2013, General Principles of Sol-Gel, *Journal of Engineering and Natural Sciences*, 31, 456-476.
- [52]. Ilıcan, S., Çağlar Y., ve Çağlar, M., 2005, Spray Pyrolysis Yöntemi ile Elde Edilen CdZnS Filmlerinin Yapısal Özelliklerine Hazırlama Parametrelerinin Etkisi, *C.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Fen Bilimleri Dergisi*, 26 (2).
- [53]. Vatansever, S., 2007, *Katı Oksit Yakıt Hücre Elektrolitlerinin Mikroemülsiyon Yöntemi ile Nano Boyutta Hazırlanmaları*, Yüksek Lisans, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [54]. Chandran, P.R., Arjunan, T.V., 2014, Investigation on Mg and Sc co-doped Ceria electrolyte for IT-SOFC, *International Journal of Engineering and Technology*, 6 (3), 1432-1440.
- [55]. Inaba, H., and Tagawa, H., 1996, Ceria-based solid electrolytes, *Solid State Ionics*, 83, 1-16.
- [56]. Yılmaz, S., 2008, *Dy₂O₃, Eu₂O₃, Sm₂O₃ katkılanmış β-Bi₂O₃ tipi katı elektrolitlerin sentezlenmesi karakterizasyonları ve katı hal oksijen iyonik iletkenliklerinin araştırılması*, Doktora, Gazi üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [57]. Goodenough, J. B., 1997, Ceramic solid electrolyte, *Solid State Ionics*, 94, 17-25.
- [58]. Kane, P. F., Larrabee, G. B., 1970, *Characterization of Semiconductor Materials*, McGraw Hill Book Co., U.S.A.
- [59]. Catlow, C. R. A., 1990, Atomistic mechanisms of ionic transport in fast-ion conductors, *Journal of the Chemical Society*, 86, 1167-1176.
- [60]. Kumar, P. P., Yashonath, S., 2006, Ionic conduction in the solid state, *Journal of Chemical Sciences*, 118 (1), 135-154.
- [61]. Li, B., Wei, X., Pan, W., 2010, Improved Electrical Conductivity Of Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} and Ce_{0.9}Sm_{0.1}O_{1.95} By Co-Doping, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 3018-3022.
- [62]. Li, B., Wei, X., Pan, W., 2010, Electrical Properties Of Ceria Co-Doped With Sm³⁺ And Nd³⁺, *Journal of Power Sources*, 195, 969-976.
- [63]. Zhou, M., Ge, L., Chen, H., Guo, L., 2012, Effect Of Transition Metal Oxides Doping On Ce_{0.9}Sm_{0.05}Nd_{0.05}O_{1.95}, *Journal of Advanced Ceramics*, 1(2), 150-156.

- [64]. Ma, L., Zhao, K., Kim, B., Li, Q., Huang, J., 2014, Synthesis And Characterizations Of $\text{Ce}_{0.85}(\text{Sm}_x\text{Nd}_{1-x})_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ Ceramic, *Journal of Alloys and Compounds*, 601, 260–266.
- [65]. Omar, S., Wachsman, E. D., Nino, J. C., 2008, Higher conductivity Sm^{3+} and Nd^{3+} co-doped ceria-based electrolyte materials, *Solid State Ionics*, 178, 1890-1897.
- [66]. Kasse, R. M., Nino, J. C., 2013, Ionic Conductivity of $\text{Sm}_x\text{Nd}_y\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ Codoped Ceria Electrolytes, *Journal of Alloys and Compounds*, 575, 399-402.
- [67]. Özdemir, H., Sariboğa, V., Öksüzömer, M. A. F., Gürkaynak, M. A., 2012, Preparation and characterization of Ca-Sm-Ce mixed oxides via cellulose templating method for solid oxide fuel cell applications, *Journal of Power Sources*, 219, 155-162.
- [68]. Sariboğa, V., Özdemir, H., Öksüzömer, M.A.F., 2013, Cellulose templating method for the preparation of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{O}_{2.815}$ (LSGM) solid oxide electrolyte, *Journal of the European Ceramic Society*, 33, 1435-1446.
- [69]. Langfeld, K., Marschner, R., Frank, B., Schomaker, R., 2011, Methane Activation over Cellulose Templated Perovskite Catalysts, *Chem Cat Chem*, , 3(8), 1354-1358.
- [70]. Kashyap, D., Patro, P.K., Lenka, R.K., Mahata, T., Sinha, P.K., 2014, Effects of Gd and Sr co-doping in CeO_2 for electrolyte application in solid oxide fuel cell (SOFC), *Ceramics International*, 40, 11869-11875.
- [71]. Uslu, B., Aytimur, A., Öztürk, M.K., Koçyiğit, S., 2012, Synthesis and characterization of neodymium doped ceria nano crystalline ceramic structures, *Ceramic International*, 38 (6), 4943-4951.
- [72]. West, A., 1999, *Basic Solid State Chemistry*, John Wiley&Sons Ltd, 2nd Edition, England, ISBN 0-471-98756-5.
- [73]. Anirban, S., Paul, T., and Dutta, A., 2015, Vacancy mediated ionic conduction in Dy substituted nanoceria: a structure–property correlation study, *Royal Society of Chemistry Advances*, 5, 50186.
- [74]. Ueda, J., Tanabe, S., Nakanishi, T., 2011, Analysis of Ce^{3+} luminescence quenching in solid solutions between $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ by temperature dependence of photo conductivity measurement, *Journal of Applied Physics*, 110, 5, 053102–053102-6.
- [75]. Zhang, T. S., Ma, J., Chen, Y.Z., Luo, L.H., Kong, L.B., Chan, S.H., 2006, Different conduction behaviors of grain boundaries in SiO_2 -containing 8YSZ and CGO20 electrolytes, *Solid State Ionics*, 177, 1227-1235.

- [76]. Li, J., Jkegami, T., Mori, T. 2004, Low temperature processing of dense samarium-doped CeO₂ ceramics: sintering and grain growth behaviors, *Acta Materialia*, 52, 2221-2228.
- [77]. Kilner J.A., 2000, Fast Oxygen Transport in Acceptor Doped Oxides, *Solid State Ionics*, 129, 13-23.
- [78]. Ramesh, S., Raju, K. C. J., and Reddy, C. V., 2011, Synthesis and Characterization of Co-Doped Ceria Ceramics by Sol-Gel Method, *Transactions of the Indian Ceramic Society*, 70 (3), 143-147.
- [79]. Pham, P. T. M., Minh, T. L., Nguyen T. T., and Driessche, I. V., 2014, CeO₂ Based Catalysts for the Treatment of Propylene in Motorcycle's Exhaust Gases, *Materials*, 7, 7379-7397.
- [80]. Fu, Y.P., Chen, S.H., 2010, Preparation and characterization of neodymium doped ceria electrolyte materials for solid oxide fuel cells, *Ceramics International*, 36, 483-490.
- [81]. Guan, X., Zhou, H., Wang, Y., Zhang, J., 2008, Preparation of Gd⁺³ and Y⁺³ co-doped ceria-based electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cells, *Journal of Alloys and Compounds*, 464, 310-316.
- [82]. Kumar, V. P., Reddy, Y. S., Kistaiah, P., Prasad G., and Reddy, C. V., 2008, Thermal and electrical properties of rare-earth co-doped ceria ceramics, *Materials Chemistry and Physics*, 112 (2), 711-718.
- [83]. Ramesh, S., and Reddy, C. V., 2009, Electrical properties of co-doped Ce_{0.8-x}Gd_{0.2}Sr_xO_{2-δ} electrolyte, *Acta Physica Polonica A*, 115, 909-913.
- [84]. Ramesh, S., Kumar, V. P., Kistaiah, P., and Reddy, C. V., 2010, Preparation, characterization and thermo electrical properties of co-doped Ce_{0.8-x}Sm_{0.2}Ca_xO_{2-δ} materials, *Solid State Ionics*, 181, 86-91.
- [85]. Öksüzömer, M.A.F., Dönmez, G., Sarıboğa, V., Altınçekiç, T.G., 2013, Microstructure and ionic conductivity properties of gadolinia doped ceria electrolytes for intermediate temperature SOFCs prepared by the polyol method, *Ceramics International*, 39 (7), 7305-7315.
- [86]. Jeyanthi, C. E., Siddheswaran, R., Medlin, R., M. Chinnu, K., Jayavel, R., Rajarajan, K., 2014, Electrochemical and structural analysis of the RE³⁺:CeO₂ nanopowders from combustion synthesis, *Journal of Alloys and Compounds*, 614, 118-125.
- [87]. Ho, C., Yu, J. C., Kwong, T., Mak, A. C., and Lai, S., 2005, Morphology-Controllable Synthesis of Mesoporous CeO₂ Nano and Microstructures, *Chemistry of Materials*, 17, 4514-4522.

- [88]. Gondolini, A., Mercadelli, E., Sanson, A., Albonetti, S., Doubova, L., Boldrini, S., 2013, Effects of the microwave heating on the properties of gadolinium-doped cerium oxide prepared by polyol method, *Journal of the European Ceramic Society*, 33, 67-77.
- [89]. Moure, C., Gutierrez, D., Tartaj, J., Duran, P., 2003, Synthesis, sintering and electrical properties of $\text{YNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_3$ perovskite prepared by a polymerized method, *Journal of the European Ceramic Society*, 23, 729–736.
- [90]. Bauerle, J. E., 1969, Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 30 (12), 2657-2670.
- [91]. Wang, D.Y., Nowick, A. S., 1980, the “Grain-boundary Effect” in Doped Ceria Solid Electrolytes, *Journal of Solid State Chemistry*, 35 (3), 325-333.
- [92]. Chen, M., Kim, B.H., Xu, Q., Ahn, B.K., Kang, W.J., Huang, D.P., 2009, Synthesis and Electrical Properties of $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ Ceramics for IT-SOFC Electrolytes by Urea-Combustion Technique, *Ceramics International*, 35, 1335-1343.
- [93]. Lai, W., and Haile, S. M., 2005, Impedance Spectroscopy as a Tool for Chemical and Electrochemical Analysis of Mixed Conductors: A Case Study of Ceria, *Journal of the American Ceramic Society*, 89 (11), 2979–2997.
- [94]. Jung, G., Huang, T., Chang, C., 2002, Effect of temperature and dopant concentration on the conductivity of samaria-doped ceria electrolyte, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 6, 225-230.
- [95]. Karaca, T., Altınçekiç, T. G., Öksüzömer, M. F., 2010, Synthesis of nanocrystalline samarium-doped CeO_2 (SDC) powders as a solid electrolyte by using a simple solvothermal route, *Ceramics International*, 36, 1101-1107.
- [96]. Liu, Z., Ding, D., Liu, M., Li, X., Sun, W., Xia, C., Liu, M., 2013, Highly active $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ powders of very low apparent density derived from mixed cerium sources, *Journal of Power Sources*, 229, 277-284.
- [97]. Patil, B.B., Pawar, S.H., 2007, Spray pyrolytic synthesis of samarium doped ceria ($\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$) films for solid oxide fuel cell applications, *Applied Surface Science*, 253, 4994-5002.
- [98]. Fu, Y.P., Wen, S.B., Lu, C.H., 2008, Preparation and Characterization of Samarium-Doped Ceria Electrolyte Materials for Solid Oxide Fuel Cells, *Journal of the American Ceramic Society*, 91(1), 127-131.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler



| | |
|--------------------|-----------------------|
| Adı Soyadı | Özgün SERİN |
| Uyruğu | Türk |
| Doğum tarihi, Yeri | 1990, Tekirdağ |
| Telefon | 0546 484 94 46 |
| E-mail | ozgun.serin@gmail.com |

Eğitim

| Derece | Kurum/Anabilim Dalı/Programı | Yılı |
|---------------|--|-----------|
| Yüksek Lisans | İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü/Metalurji ve Malzeme Mühendisliği | 2013-2016 |
| Lisans | İ.Ü./ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği | 2008-2012 |
| Lise | Tekirdağ Anadolu Lisesi | 2004-2008 |

Makaleler / Bildiriler

- 1- Arabacı A., Serin Ö., 2015, Characterization of Sm-Doped Ceria Ceramics Synthesized by Two Different Methods, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 24 (7), 2730–2737.
- 2- Arabacı A., Serin Ö., 2015, Characteristics of Samaria-Doped Ceria Prepared by Pechini Method, *Acta Physica Polonica A*, 128, B-118–B-121.
- 3- Arabacı, A., Serin, Ö., Sarıboğa, V., Öksüzömer, M.F., 2016, Characterization of Sm and Nd Co-Doped Ceria-Based Electrolyte Materials, *Acta Physica Polonica A*, in press.