

**PROTONİK SERAMİK YAKIT HÜCRELERİNDE KULLANILMAK
ÜZERE YENİ TİP ELEKTROSERAMİKLERİN ÜRETİLMESİ VE
YAPILARININ KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

ÇİĞDEM ÇELEN YÜZER

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NANOTEKNOLOJİ VE İLERİ MALZEMELER
ANABİLİM DALI**

**MERSİN
KASIM - 2021**

**PROTONİK SERAMİK YAKIT HÜCRELERİNDE KULLANILMAK
ÜZERE YENİ TİP ELEKTROSERAMİKLERİN ÜRETİLMESİ VE
YAPILARININ KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

ÇİĞDEM ÇELEN YÜZER

ORCID ID: 0000-0003-2061-5208

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NANOTEKNOLOJİ VE İLERİ MALZEMELER
ANABİLİM DALI**

Danışman

DOÇ.DR. SERDAR YILMAZ

ORCID ID: 0000-0002-9030-9356

**MERSİN
KASIM - 2021**

ÖZET

PROTONİK SERAMİK YAKIT HÜCRELERİNDE KULLANILMAK ÜZERE YENİ TİP ELEKTROSERAMİKLERİN ÜRETİLMESİ VE YAPILARININ KARAKTERİZASYONU

Günümüzde enerji ihtiyacının giderek artması ve fosil yakıt rezervlerinin azalması alternatif enerji kaynakları konusundaki araştırmaları hızlandırmıştır. Gelecekte enerji ihtiyacının karşılanmasında, hidrojen teknolojisi ve yakıt hücresi teknolojileri son derece önemlidir. Temiz ve etkili elektrik üreten sistemler olmalarına rağmen yakıt hücresi teknolojisinin ticarileşmesinde maliyet, performans, yüksek çalışma sıcaklığı ve uzun ömürlülük gibi bir takım zorluklar bulunmaktadır. Protonik seramik yakıt hücresi, oksijen iyonu ileten katı oksit yakıt hücrelerine göre düşük çalışma sıcaklığı, nispeten düşük aktivasyon enerjisi ve kolay gaz ayrımı gibi avantajları nedeniyle son yıllarda yoğun bir şekilde çalışılmaktadır.

Bu çalışmada protonik seramik yakıt hücresinin geliştirilmesi için Sol-jel(Pechini) yöntemi ile farklı oranlarda katkılanmış Perovskite(ABO_3) tabanlı $BaCe_{(1-x)}M_xO_3$ genel formüllü elektroseramikler sentezlenmiştir. Burada A; Baryum(Ba), B; Seryum(Ce) M; katkılama ile örgüye yerleşen Zirkonyum(Zr), İtiryum(Y), Gadolinyum(Gd), Samaryum(Sm) katyonlarıdır. %5 mol Zr ve Y katkı oranı sabit tutulurken, %5-10-15-20 olmak üzere Gd ve Sm katkısı değişmektedir. Sentezlenen toz numuneler birinci kalsinasyon işlemi yapılmış ve öğütülmüştür. Kalsinasyon öncesi ve sonrası numunelere termal analiz yapılmıştır. 1100 °C ve 1300 °C olmak üzere iki farklı sıcaklıklarda ikinci kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. Üretilen toz numunelerin kristal yapıları XRD analizi ile belirlenmiş ve preslenerek tablet haline getirilmiştir. 1100 °C'de ikinci kalsinasyonu tamamlanan numunelerin sinterleme sıcaklığını tespit etmek için dilatometri analizi yapılmıştır. İkinci kalsinasyonu 1300 °C'de gerçekleştirilen numuneler ise 1350 °C'de sinterlenerek seramik elektrolitler elde edilmiştir. Elektrolitlerin iyonik iletkenlikleri empedans analizi ile tespit edilmiştir. Empedans ölçümünden elde edilen veriler kullanılarak Nyquist ve Arrhenius eğrileri çizilmiştir. Nyquist eğrilerinden elektrolitin direnci belirlenip iletkenlik değerleri hesaplanmış, Arrhenius eğrilerinden aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Değişen Gd katkılı numunelerden en yüksek iletkenlik değerine sahip numune %20 mol Gd katkılı, değişen Sm katkılı numunelerde ise %15 mol Sm katkılı numune olduğu tespit edilmiştir. Sm katkılı numunelerde kritik katkı oranı %15 mol olarak belirlenmiştir. Ayrıca elektrolitler anot ve katot kaplanarak hücre uygulaması denemeleri yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Protonik Seramik Yakıt Hücresi, Katı Elektroseramikler, Baryum Serat, İyonik İletkenlik.

Danışman: Doç.Dr., Serdar Yılmaz, Mersin Üniversitesi, Nanoteknoloji ve İleri Malzemeler Anabilim Dalı, Mersin.

ABSTRACT

THE PRODUCTION OF NEW TYPES OF ELECTROCERAMICS TO BE USED IN PROTONIC CERAMIC FUEL CELLS AND THE CHARACTERIZATION OF THEIR STRUCTURE

Nowadays, the increasing need for energy and the decrease in fossil fuel reserves have accelerated the researches on alternative energy sources. Hydrogen technology and fuel cell technologies are extremely important in meeting the energy needs in the future. Although they are clean and efficient electricity generating systems, there are some difficulties in commercializing fuel cell technology such as cost, performance, high operating temperature and longevity. Protonic ceramic fuel cell has been studied intensively in recent years due to its advantages such as low operating temperature, relatively low activation energy and easy gas separation compared to solid oxide fuel cells that conduct oxygen ions.

In this study, for the development of protonic ceramic fuel cell, electroceramics with general formula $\text{BaCe}_{(1-x)}\text{M}_x\text{O}_3$ based on Perovskite(ABO_3) doped at different rates were synthesized by Sol-gel(Pechini) method. Here A; Barium(Ba), B; Cerium(Ce) M; Zirconium(Zr), Yttrium(Y), Gadolinium(Gd), Samarium(Sm) cations that settle into the lattice by doping. While 5% mol of Zr and Y additives are kept constant, the Gd and Sm additives vary as 5-10-15-20%. The synthesized powder samples were first calcined and ground. Thermal analysis was performed on the samples before and after calcination. The second calcination process was applied at two different temperatures, 1100 °C and 1300 °C. The crystal structures of the produced powder samples were determined by XRD analysis and pressed into tablets. Dilatometry analysis was performed to determine the sintering temperature of the samples whose second calcination was completed at 1100 °C. The samples, whose second calcination was carried out at 1300 °C, were sintered at 1350 °C to obtain ceramic electrolytes. The ionic conductivity of the electrolytes was determined by impedance analysis. Nyquist and Arrhenius curves were drawn using the data obtained from the impedance measurement. The resistance of the electrolyte was determined from the Nyquist curves and the conductivity values were calculated, and the activation energies were calculated from the Arrhenius curves. It has been determined that the sample with the highest conductivity value among the samples with varying Gd doping is 20 mol% Gd doped, while the samples with varying Sm doping have 15 mol% Sm doped samples. The critical contribution rate was determined as 15 mol% in the Sm doped samples. In addition, cell application experiments were carried out by coating the electrolytes at the anode and cathode.

Keywords: Protonic Ceramic Fuel Cell, Solid Electroceramics, Barium Serate, Ionic Conductivity.

Advisor: Associate Professor, Serdar Yılmaz, Mersin University, Department of Nanotechnology and Advanced Materials, Mersin.

TEŞEKKÜR

Lisansüstü eğitimim boyunca çalışmalarında benden bilgilerini ve tecrübelerini esirgemeyen, yol gösteren değerli danışman hocam Doç.Dr. Serdar YILMAZ'a akademik destekleri için sonsuz saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım. Doktora eğitimimde tez dönemim süresince danışman hocam dışında tez çalışmalarımın ilerleyişini takip ve kontrol eden Tez İzleme Komitesi Jüri Üyeleri Prof.Dr. Kasım KURT ve Prof.Dr. Hülya METİN GÜBÜR hocalarıma katkılarından dolayı teşekkür ederim. Ayrıca bu zamana kadar eğitim hayatımda emeği geçen bütün hocalarıma saygılarımı ve şükranlarımı sunarım.

Doktora tezi olarak sunduğum bu çalışma, Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri(BAP) Birimi (2019-1-TP3-3424), Türkiye Bilimsel Ve Teknolojik Araştırma Kurumu(TUBİTAK) 2211-C Öncelikli Alanlar Doktora Burs Programı ve Yükseköğretim Kurulu(YÖK) 100/2000 Doktora Burs Programı tarafından desteklenmiştir. Finansal katkılarından dolayı Mersin Üniversitesi BAP Birimi, TUBİTAK ve YÖK'e teşekkürlerimi sunarım. Elektrokimyasal empedans analizi deneylerinde destek olan Surrey Üniversitesi Enerji ve Malzeme Araştırma Laboratuvarı çalışanlarına, Yakıt Hücresi denemeleri çalışmalarına destek veren Gezbe Teknik Üniversitesinden Doç. Dr. Aligül BÜYÜKAKSOY ve Dr. Büşra GÜLHAN'a teşekkür ederim.

Deneyisel çalışmalarımın gerçekleştirilmesine altyapıları ile olanak sağlayan Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim Araştırma ve Uygulama Merkezi(MEİTAM) yönetimi ve çalışanlarına teşekkür ederim. Ayrıca Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü çalışanlarına lisansüstü eğitimim boyunca katkılarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Aynı Laboratuvarı paylaştığım, birlikte çalıştığım ve ne zaman ihtiyaç duysam yardımlarını esirgemeyen ekip arkadaşlarım Bekir KAVİCİ, Aynur GÜRBÜZ, Pelin GÜLER ve Şenel ÇOBANER'e her türlü desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Hayatımın her anında maddi ve manevi destekleriyle yanımda olan, sevgileriyle beni ayakta tutan, hayatım boyunca aldığım kararlarda her zaman bana destek olan, üzerimde en çok emeği olan ve haklarını hiçbir zaman ödeyemeyeceğim annem Sevim ÇELEN'e, rahmetli babam Musa ÇELEN'e, ablalarım Kadriye ÇELEN BAYKALDI ve Sinem ÇELEN KARATAŞ'a, abilerim Abdullah BAYKALDI ve Faruk KARATAŞ'a, yeğenlerim Nartkan BAYKALDI, Nerit BAYKALDI ve Guşan Ömer KARATAŞ'a en içten sevgilerimi ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca lisansüstü çalışmalarımın her aşamasında maddi ve manevi beni destekleyen, akademik bilgilerinin ve tecrübelerinin yanı sıra sevgisi, anlayışı, sabrı ile her zaman yanımda olan, Lisansüstü eğitiminin bana kazandırdıkları içinde en değerlisi eşim, hayat arkadaşım, can yoldaşım Abdulcelil YÜZER'e en derin sevgilerimi ve teşekkürlerimi sunarım.

Çiğdem ÇELEN YÜZER

Babamın değerli anısına ithaf edilmiştir...

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇ KAPAK	i
ONAY	ii
ETİK BEYAN	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
TABLolar DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR	xi
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI	3
2.1. Yakıt Hücreleri	3
2.1.1. Orta sıcaklık Katı Oksit Yakıt Hücreleri	5
2.1.2. Proton İletken Katı Oksit Yakıt Hücreleri	6
2.1.2.1. Proton İletken Katı Oksit Yakıt Hücresinde Kullanılan Elektrolitler (Proton İletken Seramik Elektrolitler)	7
2.1.2.1.1. BaCeO ₃ Tabanlı Elektrolit Malzemeler	11
2.1.2.1.2. BaZrO ₃ Tabanlı Elektrolit Malzemeler	14
2.1.2.1.3. BaCeZrO ₃ Tabanlı Elektrolit Malzemeler	16
2.1.2.1. Proton İletken Katı Oksit Yakıt Hücresinde Kullanılan Elektrotlar	19
2.1.2.2.1. Katot	20
2.1.2.2.2. Anot	22
2.2. Perovskitler	23
2.3. Proton İletim Mekanizması	26
2.4. Sol-Jel Metodu	27
2.4.1. Pechini Metodu	29
3. MATERYAL ve YÖNTEM	30
3.1. Toz Malzemelerin Üretilmesi	31
3.2. Toz Malzemelerin Kristal Yapı Analizleri	36
3.3. Toz Malzemelerin Şekillendirilmesi	37
3.3.1. 1100 °C Serisi Toz Malzemelerin Şekillendirilmesi	37
3.3.2. 1300 °C Serisi Toz Malzemelerin Şekillendirilmesi	41
3.4. 1300 °C Serisi Elektrolit Tabletlerin Empedans Analizleri	42
3.5. Yakıt Hücresi Uygulama Denemeleri	46
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	47
4.1. Toz Malzemelerin Üretilmesi	47
4.2. Toz Malzemelerin XRD Analizleri	50
4.2.1. 1100 °C Serisi Toz Malzemelerin XRD Analizleri	51
4.2.2. 1300 °C Serisi Toz Malzemelerin XRD Analizleri	56
4.3. Toz Malzemelerin Şekillendirilmesi	62
4.4. 1100 °C Serisi Elektrolit Tabletlerin Dilatometri Analizleri	62
4.5. 1300 °C Serisi Elektrolit Tabletlerin Empedans Analizleri	67
4.6. 1300 °C Serisi Elektrolit Tabletlerin SEM Analizleri	73
4.7. . Yakıt Hücresi Uygulama Denemeleri	73
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	75
KAYNAKLAR	77
ÖZGEÇMİŞ	88

TABLOLAR DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 3.1. Elektrolitlerin Katkı Oranları	30
Tablo 3.2. Deneme numunelerinin sentez koşulları	31
Tablo 3.3. Empedans ölçümüne hazır hale getirilen tabletlerin kalınlıkları ve aktif yüzey alanları	44
Tablo 4.1. Numunelere ait tolerans faktörü(t) değerleri	51
Tablo 4.2. 1100 °C serisi malzemelere ait örgü parametreleri	52
Tablo 4.3. 1100 °C Serisi numunelere ait hesaplanan Hücre hacmi (V), Kristalite (D) ve Örgü gerilimi (ϵ) değerleri	54
Tablo 4.4. 1300 °C serisi malzemelere ait örgü parametreleri	57
Tablo 4.5. 1300 °C Serisi numunelere ait hesaplanan Hücre hacmi (V), Kristalite (D) ve Örgü gerilimi (ϵ) değerleri	59
Tablo 4.6. Dilatometri analizi sonucunda tespit edilen sinterleme ve buharlaşma sıcaklık değerleri	67
Tablo 4.7. C5, C6, C7, C8 numunelerine ait toplam iyonik iletkenlik, sıcaklık(K), $\ln\sigma$, $1000/T$ değerleri	69
Tablo 4.8. C9, C10, C11, C12 numunelerine ait toplam iyonik iletkenlik, sıcaklık(K), $\ln\sigma$, $1000/T$ değerleri	70
Tablo 4.9. Aktivasyon enerjileri ve iletkenlik değerleri	72

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. O ²⁻ iletken KOYH ve H ⁺ iletken KOYH şematik gösterimi	4
Şekil 2.2. Oksijen iyon elektrolit temelli Katı Oksit Yakıt Hücresi	7
Şekil 2.3. Nemli H ₂ atmosferinde BaCe _{0,9-x} Zr _x Y _{0,1} O _{3-δ} 'in iletkenliği	18
Şekil 2.4. İdeal ABO ₃ perovskit yapısının (uzay grubu: Pm-3m) temsili bir görüntüsü, sırasıyla A ve B'nin oktahedral ve kübik oktahedral (12-katlı) koordinasyonu; (a) A-hücresi ayarı, (b) B-hücresi ayarı	24
Şekil 2.5. ABO ₃ kübik perovskit oksit yapısı	26
Şekil 2.6. Sol-gel yöntemi ile malzeme hazırlama	28
Şekil 3.1. Pechini yönteminin sentez aşamaları	32
Şekil 3.2. Birinci kalsinasyon sıcaklık-süre grafiği	33
Şekil 3.3. Birinci kalsinasyon sonrası agat havanda öğütme işlemi	33
Şekil 3.4. 1300 °C için ikinci kalsinasyon sıcaklık-süre grafiği	34
Şekil 3.5. 1300 °C'deki ikinci kalsinasyon işlemi sonrası agat havanda öğütme işlemi	34
Şekil 3.6. 1100 °C için ikinci kalsinasyon sıcaklık-süre grafiği	35
Şekil 3.7. 900 °C için ikinci kalsinasyon sıcaklık-süre grafiği	35
Şekil 3.8. WH metodu kullanarak Kristalite(D) ve Örgü gerilimi(ε) hesabına ait örnek bir ekran görüntüsü	37
Şekil 3.9. Pres işlemi	38
Şekil 3.10. Pres denemesi	38
Şekil 3.11. Çözelti hazırlama	39
Şekil 3.12. Numuneleri PVA çözeltisi ile karıştırma ve kurutma işlemi	39
Şekil 3.13. Tabletler üzerine uygulanan ısı işlem süreci	40
Şekil 3.14. Dağılan tabletler	40
Şekil 3.15. Çözelti hazırlama	41
Şekil 3.16. Numuneleri PVA çözeltisi ile karıştırma ve kurutma işlemi	41
Şekil 3.17. Tabletler üzerine uygulanan ısı işlem süreci	42
Şekil 3.18. İletken pasta yardımıyla tabletler üzerine gümüş tel tutturma	43
Şekil 3.19. Empedans analizi öncesi tabletleri ölçüme hazırlama	43
Şekil 3.20. Numunelerin fırına yerleştirilmesi	44
Şekil 3.21. Empedans analizi ölçüm düzeneği	45
Şekil 4.1. C1-1 (1:2) (M.K. 140 °C) deneme numunesine ait SEM görüntüsü	47
Şekil 4.2. C1-9 (3:2) (Yağ B. 55 °C – 60 °C) deneme numunesine ait SEM görüntüsü	47
Şekil 4.3. Kalsinasyon öncesi C1 numunesine ait DTA/TG analizi	48
Şekil 4.4. Birinci kalsinasyon öncesi(a) ve sonrası(b)	49
Şekil 4.5. 1300 °C'deki ikinci kalsinasyon öncesi(a) ve sonrası(b)	49
Şekil 4.6. 1100 °C'deki ikinci kalsinasyon öncesi(a) ve sonrası(b)	50
Şekil 4.7. 900 °C'deki ikinci kalsinasyon öncesi(a) ve sonrası(b)	50
Şekil 4.8. 1100 °C Serisi malzemelere ait XRD desenleri	53
Şekil 4.9. 1100 °C serisi numunelere ait Kristalite-Toplam Katkı Miktarı grafiği	55
Şekil 4.10. 1100 °C'de sinterlenen numunelere ait Örgü Gerilimi - Toplam Katkı Miktarı grafiği	56
Şekil 4.11. 1300 °C Serisi malzemelere ait XRD desenleri	58
Şekil 4.12. 1300 °C serisi numunelere ait Kristalite-Toplam Katkı Miktarı grafiği	60
Şekil 4.13. 1300 °C serisi numunelere ait Örgü Gerilimi-Toplam Katkı Miktarı grafiği	61
Şekil 4.14. 1300 °C serisi C11 numunesine ait DTA/TG analizi	61
Şekil 4.15. Sinterleme öncesi(a) ve sonrası(b)	62
Şekil 4.16. C1 numunesine ait dilatometri analizi	63
Şekil 4.17. C2 numunesine ait dilatometri analizi	63
Şekil 4.18. C3 numunesine ait dilatometri analizi	63
Şekil 4.19. C4 numunesine ait dilatometri analizi	64
Şekil 4.20. C5 numunesine ait dilatometri analizi	64

	Sayfa
Şekil 4.21. C6 numunesine ait dilatometri analizi	64
Şekil 4.22. C7 numunesine ait dilatometri analizi	65
Şekil 4.23. C8 numunesine ait dilatometri analizi	65
Şekil 4.24. C9 numunesine ait dilatometri analizi	65
Şekil 4.25. C10 numunesine ait dilatometri analizi	66
Şekil 4.26. C11 numunesine ait dilatometri analizi	66
Şekil 4.27. C12 numunesine ait dilatometri analizi	66
Şekil 4.28. 450 °C'de empedans ölçümü alınan C5-12 numunelerine ait Nyquist eğrileri	68
Şekil 4.29. C8 numunesine ait eşdeğer devre analizi	68
Şekil 4.30. C11 numunesine ait eşdeğer devre analizi	69
Şekil 4.31. C5-12 numunelerine ait Arrhenius eğrileri	70
Şekil 4.32. C5-8 numunelerine ait Arrhenius eğrileri	71
Şekil 4.33. C9-12 numunelerine ait Arrhenius eğrileri	71
Şekil 3.34. 450 °C'de empedans ölçümü alınan C8 ve C11 numunelerine ait Nyquist eğrileri	72
Şekil 4.35. C8 numunesine ait SEM görüntüleri	73
Şekil 4.36. C11 numunesine ait SEM görüntüleri	73
Şekil 4.37. NiO-C11 anot tabakası kaplanmış elektrolitler	74
Şekil 4.38. Elektrolit içerisine emilen katot polimerik çözeltisi	74

SİMGELER VE KISALTMALAR

Kısaltma/Simgesi	Tanım
KOYH	Katı Oksit Yakıt Hücresi
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
PSYH	Protonik Seramik Yakıt Hücresi
H ₂	Hidrojen
e ⁻	Elektron
Ar	Argon
CO ₂	Karbondiyoksit
H ₂ O	Su
H ⁺	Hidrojen iyonu/Proton
O ²⁻	Oksijen iyonu
O-KOYH	Oksijen İletken Katı Oksit Yakıt Hücresi
H-KOYH	Proton İletken Katı Oksit Yakıt Hücresi
Ba	Baryum
Ce	Seryum
Zr	Zirkonyum
Y	İtriyum
Gd	Gadolinyum
Sm	Samaryum
O	Oksijen
emf	Elektromotor kuvvetleri
S	siemens
cm	Santimetre
W	Watt
K	Kelvin
C	Celsius
rpm	Dakika Başına Devir Sayısı
MPa	Megapaskal
Hz	Hertz
Å	Angstrom
XRD	X-Işınları Toz Kırınımı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
DTA/TG	Diferansiyel Termal Analiz/Termal Gravimetri

1. GİRİŞ

Dünyada hızla artan enerji ihtiyacı ve bilinen enerji kaynaklarının da hızla tükeniyor olması nedeniyle enerji alanında faaliyet gösteren kuruluşlar ve bilim insanları alternatif enerji kaynakları arayışına yönelmiş, konuyla ilgili uzun yıllardır süren çalışmalar yapılmaktadır. Günümüzde dünya petrol rezervlerinin hissedilir bir şekilde azalıyor olması, çevreye yapmış oldukları ciddi zararlı etkileri ve artmakta olan enerji üretim maliyetleri gibi nedenlerden dolayı gün geçtikçe eski önemlerini kaybetmektedirler. Bununla birlikte, dünyada tüketilen enerjinin %90'a yakını fosil kaynaklardan üretilmektedir. Bu yüzden, mevcut ispatlanmış rezervlerin yıllık tüketim oranına göre yapılan hesaplamalarda; petrolün gelecek 30–40 yıl, doğal gazın 60–70 yıl ve kömürün de 200–228 yıl içerisinde tükeneceği tahmin edilmektedir. Ayrıca, fosil kaynakların aşırı tüketiminden kaynaklanan sera gazı salınışının neden olduğu küresel ısınma ve iklim değişiklikleri gibi olumsuz etkilerinden dolayı, bilim insanları, araştırma kuruluşları, devletler yeni, sürdürülebilir, güvenli ve çevreyi kirletmeyen (çevre dostu) temiz alternatif enerji kaynaklarının araştırılmasına yönelmiştir. Son yıllarda, özellikle gelişmiş ülkelerin alternatif ve yenilenebilir enerji kaynaklarının araştırılması ile ilgili bilimsel çalışmalara büyük miktarlarda bütçe ayırdıkları bilinmektedir. Yapılan araştırmalar rüzgâr, güneş, jeotermal, H_2 , CH_4 (doğal gaz), CH_3OH , H_2S vb. enerji kaynakları üzerine yoğunlaşmış ve sürekli olarak artan enerji ihtiyacını karşılamak için en verimli ve en ekonomik çözüm yolunun çağın ve geleceğin enerji kaynağı olarak bilinen hidrojen kaynaklı yakıtlar olacağı düşüncesi yoğunluk kazanmıştır. Buna bağlı olarak da bazı ülkeler hidrojen ekonomisine geçiş programlarını başlatmışlardır. Diğer taraftan, hidrojen enerjisi birincil bir enerji kaynağı olmayıp bir enerji taşıyıcısı olarak petrol ve doğal gazın taşıdığı bütün özellikleri fazlasıyla taşımaktadır. Üstelik enerji dönüşümü esnasında çevreye herhangi bir kirlilik yaymamakta, açığa sadece su çıkmaktadır. Üstelik hidrojenden güç elde etmek için sadece mevcut içten yanmalı motor teknolojilerine veya türbin teknolojilerine bağımlı kalınmayıp sadece hidrojene özgü çok daha verimli olan yakıt pili sistemleri/hücreleri kullanılabilmektedir. Hidrojen gazında olduğu gibi metan gazından da elektrokimyasal enerji üretilmesi ilgili de çok sayıda bilimsel çalışmalar yapılmaktadır.

Geleceğin enerji alanındaki çalışmalarında, bir hidrojen teknolojisi ve bir enerji dönüşüm süreci olan yakıt pili teknolojileri, orta ve uzun dönem için etkindir. Yakıt hücresi sistemleri içerisinde yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarının gerçekleştiği ve reaktiflerin sürekli olarak dışarıdan verilir üretilenlere dönüştürüldüğü, bu reaksiyonlar sonucunda da kimyasal enerjiden elektrik enerjisinin üretildiği elektrokimyasal hücrelerdir. Elektroliz olayında su, katot elektronunda H_2 , anot elektrotunda O_2 gazı olacak şekilde bileşenlerine ayrılır. Yakıt pili sisteminde ise elektroliz olayında gerçekleşen olayın tam tersi meydana gelir ve hidrojen ile oksijen birleşerek suya dönüşür. Elektriksel akımın oluşumuna yol açan neden ise H_2 gazının H^+

iyonuna yükseltgenmesi esnasında açığa çıkan elektronlar olup, dış devreden hareketleri sayesinde elektriksel enerji üretimi gerçekleşmektedir. Bilinen pillerden farklı olarak yakıtla beslendikleri sürece elektrik üretmeye devam ederler. Yakıt pilinde bulunan elektrotlar, galvanik ve elektrolitik pillerde bulunan elektrotlardan farklı olarak herhangi bir tepkimeye girmezler. Bunların işlevi, sadece pilin içine ve dışına doğru elektronları transfer etmek ve çözelti (genellikle katı çözelti sistemi, katı elektrolit) içerisindeki gazlar/iyonlar arasındaki değişimi kolaylaştırmaktır. Çalışma prensibi 1839 yılında William Grove tarafından keşfedilmesine rağmen yüksek maliyetinden dolayı, ancak 120 yıl sonra gelişen teknoloji ile beraber kullanılmaya başlanmıştır. Ancak yakıt hücresi teknolojisinin ticarileşmesi için bir takım zorluklar bulunmaktadır. Bu zorlukların en önemlileri arasında; maliyet, performans ve uzun ömürlülük sayılabilir. Yakıt hücrelerinin uygulamalarının sınırlı kalmasının nedeni yüksek sıcaklıklarda çalışılmış olmasıdır. Bu tez çalışmasında protonik seramik yakıt hücresinin gelişmesi için düşük-orta sıcaklıklarda çalışılmıştır. Çalışma sıcaklığının azaltılması ile oluşacak olan düşük maliyet ve yüksek kararlılık ise tez konusuna özgünlük katmaktadır. Özellikle katkı cinsinin, türünün ve ortam sıcaklığının kristal yapı oluşumu üzerine etkilerini ortaya çıkarmak, çalışmanın yapılma tekniği ve bu malzemelerin kullanıldığı yerlerdeki görev ve özellikleri nedeniyle literatür için önemlidir.

Bilim ve Teknoloji alanlarında dünya ekonomisinde önemli bir yere sahip olmak için, o ülke içinde yaratılan kaynakları kullanarak elde edilen bilgilerin, teknolojiye uygulanabilmesi ve o ülkenin ticari potansiyelini geliştirerek ekonomisini güçlendirmesi gerekir. Tez çalışmasının temel hedefi; bu yaygın etkiye hizmet edecek şekilde Yakıt Pili Geliştirme Teknolojileri alanlarında uygun özellikte yeni nesil malzemelerin geliştirilmesi, bunların düşük maliyet-yüksek kalitede ve gerektiğinde büyük ölçekli olarak üretiminin sağlanmasıdır. Bu durum tez çalışma konusunun önemini göstermektedir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI

2.1. Yakıt Hücreleri

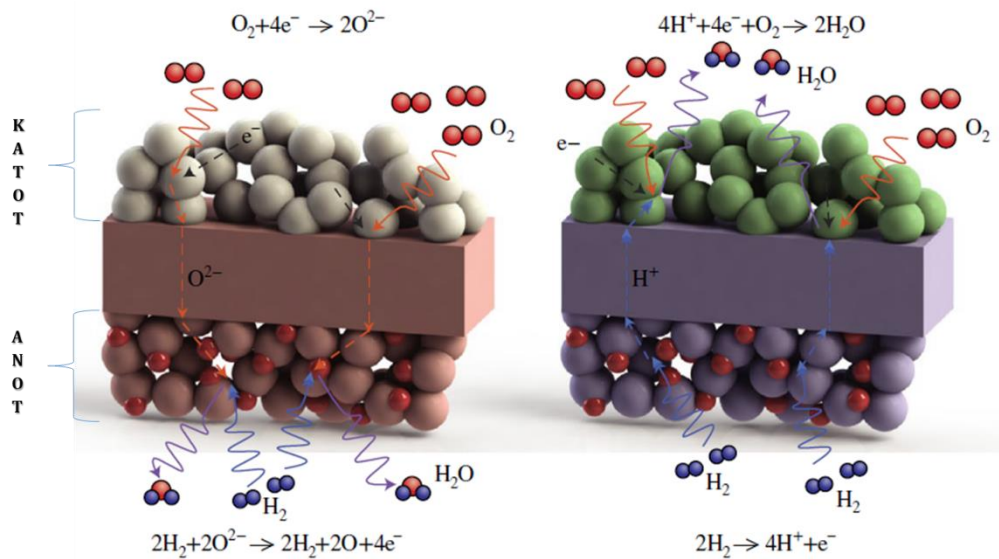
Yakıt hücreleri gaz veya sıvı yakıtlar, oksitleyici gazlar ile iyonik iletim sağlayan elektrolitlerin üzerinde bulunan katot ve anot elektrotlardaki elektrokimyasal kombinasyon olup ısı ve elektrik üreten kojenerasyon üniteleridir. Yakıt hücreleri prensip olarak akümülatör veya pile benzemektedir. Her ikisi de kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjine çevirmektedir. Aralarındaki en büyük fark; akümülatörde, kimyasal enerji kullanımından önce depolanmış durumdadır, yakıt hücresinde ise dış kaynaklardan enerji sağlandığı sürece elektrik üretebilirler [1,2]. Yakıt hücresinde anottaki hidrojenin katalitik oksidasyonu ve katottaki oksijenin indirgenmesi elektrotlar arasında potansiyel fark yaratır. Eğer elektrotlar arasında yalıtım sağlayan elektrolit, iyonik kütle ve yük aktarımına izin verirse bu potansiyel farkı dış bir devrede kullanılabilir. Eğer kullanılırsa, ürün olarak su elde edilir ve bu reaksiyonun kimyasal enerjisi, kutuplaşma ve direnç kayıpları dolayısıyla elektrik ve ısı olarak serbest bırakılır. Yakıt pilinin iki elektrotu arasına dış devreden bağlanan iletkenle oluşan elektrik, pilden alınır. İletkenden geçen elektronların yarattığı elektrik enerjisi doğrusal akımdır (DC). Sonuç olarak sadece toplam verim değil elektriksel verim de yüksek olabilir. Yakıt pillerinde yakıt olarak hidrojen gazı, doğal gaz, metanol veya etanol, oksitleyici olarak ise oksijen gazı veya hava kullanılabilir. Yakıt pillerinde, hidrojen içeren herhangi bir gaz karışımından üretilebilen yakıt kullanılabilir [3,4]. Eğer hidrojen ve oksijen gazları yakıt-oksitleyici çiftini oluşturursa yan ürün olarak saf su elde edilir.

Yakıt hücreleri uygulamada, çalışma sıcaklığı, elektrolit tipi ve yakıt tipine göre çeşitli türleri vardır. Yakıt hücresinin çalışma sıcaklığı 150 °C'den düşükse, "düşük sıcaklık yakıt hücresi", 500–1000 °C arasında ise orta sıcaklık, 1000 °C'den büyükse "yüksek sıcaklık yakıt hücresi" olarak adlandırılmaktadır. Katı oksit yakıt hücreleri yüksek sıcaklık yakıt hücresi grubunda yer almaktadır. Katı oksit yakıt hücreleri (KOYH'leri), hidrojen, hidrokarbonlar ve biyoyakıtlar gibi çeşitli yakıtlar üzerinde çalışabilme kabiliyetleri nedeniyle diğer yakıt hücrelerine göre daha fazla ilgi görmüştür [5-7]. KOYP çeşitli yakıtlar altında çalışma esneklikleri nedeniyle en mükemmel güç üreticileridir. Endüstride büyük veya orta dereceli birleşik ısı ve güç ünitesi olarak uzak yerleşim alanlarında elektrik enerjisi sağlamak için kullanılabilirler. Son KOYH teknolojisindeki en büyük zorluk, yüksek (1000 °C) çalışma sıcaklığını düşük sıcaklık rejimine (<800 °C) indirmek, böylece önemli ölçüde maliyet düşüşü sağlamak ve kullanım ömrü dayanıklılığını artırmaktır. Katı oksit yakıt hücrelerinde (KOYH), çeşitli yakıtlar altında çalışma esneklikleri nedeniyle en mükemmel güç üreticileridir. Endüstride büyük veya orta dereceli birleşik ısı ve güç ünitesi olarak uzak yerleşim alanlarında elektrik enerjisi sağlamak için kullanılabilirler. Son çalışmalarda, KOYH'lerinin daha geniş bir pazarda ticarileştirilmesini

gerçekleştirmek için KOYH'lerin çalışma sıcaklığının yüksekten (800–1000 °C) düşük/orta (400–800 °C) sıcaklık aralığına düşürülmesine daha fazla önem verilmiştir.

Düşük sıcaklık yakıt hücrelerinin hidrojen gibi basit bir yakıt ve platin gibi iyi ve pahalı katalizör gerektirmelerine karşı, yüksek sıcaklık yakıt pilleri hidrokarbon yakıt ve daha ucuz katalizör kullanabilme potansiyeline sahiptir. Bununla birlikte, düşük sıcaklıkta elektrolit materyalin iyonik iletkenliği son derece düşüktür ve bu da KOYH'lerinin zayıf performansına neden olmaktadır. Elektrolit malzemelerin geleneksel oksit iyonu (O^{2-}) iletkenlerinden proton (H^+) iletkenlere değiştirilmesi, düşük sıcaklıklarda KOYH zorluklarının giderilmesi için en umut verici yaklaşımlardan biridir.

Geleneksel oksijen iletken KOYH'lerinde anot tarafına hidrojen (H_2) gibi bir yakıt gazı beslenirken, havadan oksijen (O_2) katot tarafına beslenir. Katot tarafındaki oksijen daha sonra oksit iyonlarına (O^{2-}) indirgenir ve anot tarafında su (H_2O) üretmek için hidrojen (H_2) ile reaksiyona girmek üzere oksijen iletken elektrolit boyunca hareket eder. Proton iletken KOYH'lerinde ise hidrojen (H_2) yakıtı önce anot tarafında hidrojen iyonlarına (H^+) ayrılır, H^+ iyonları protonik iletken elektrolit boyunca hareket eder, katot tarafında oksijen (O_2) ile reaksiyona girerek su (H_2O) oluşturur. Şekil 2.1'de O^{2-} iletken KOYH ve H^+ iletken KOYH şematik gösterimi verilmektedir. Yakıt hücrelerinin her ne kadar çalışma prensipleri benzer olsa da, çalışma koşulları ve uygulama alanları farklılık gösterirler. Her iki KOYH tipindeki elektrokimyasal reaksiyon, elektrik enerjisi üretmek için anottan katoda harici devre boyunca akan elektronlar (e^-) üretirler. O^{2-} iletken KOYH ve H^+ iletken KOYH elektrotlarındaki elektrokimyasal reaksiyonlar sırasıyla Eşitlik (1) ve (2) ve Eşitlik (3) ve (4)'te gösterilmiştir.



Şekil 2.1. O^{2-} iletken KOYH ve H^+ iletken KOYH şematik gösterimi[8].

Oksijen iletken KOYH için;



Protonik iletken KOYH için;



Proton iletken KOYH, oksijen iyonu iletken KOYH'ne kıyasla yüksek yakıt verimliliği ve daha az karmaşık yakıt geri dönüşüm sistemi gibi avantajlara sahiptir. Ayrıca, protonik iletken KOYH, su oluşumu katot tarafında gerçekleştiğinden yakıt saf kalır dolayısıyla yakıt devridaim sistemi gerektirmez [9,10].

2.1.1. Orta sıcaklık Katı Oksit Yakıt Hücreleri

Katı oksit proton iletken elektroseramikler sayesinde yeni bir ara sıcaklık yakıt hücresi teknolojisi ortaya çıkmıştır. Protonik seramik yakıt hücreleri geleneksel KOYH'lerin sıcaklığını düşürerek KOYH'lerin ticarileşmesi ile ilgili büyük bir adım olması beklenmektedir. Orta sıcaklık katı oksit yakıt hücreleri olarak kullanılan Proton iletken katı oksit elektrolitleri, özellikle hidrojen yakıtı ekonomisinde önemli rol oynamaktadır [11-13]. Genellikle orta sıcaklık katı oksit yakıt hücrelerinin çalışma sıcaklığı 400-700 °C sıcaklık aralığındadır. Proton iletken yakıt hücresi çoğunlukla, biokütle veya fosil yakıtlardan elde edilebilen metan veya başkaları gibi farklı hidrokarbonlar ile çalışmak için uygundur. Elektrokimyasal bir hücrede, elektrolit olarak proton iletken katı/seramik ve elektrotlar (anot ve katot) olarak da gözenekli elektronik iletkenler kullanılır. Elektrolit kristal kafes boyunca (tipik katı oksit yakıt hücresinde olduğu gibi) oksijen iyonları yerine protonlar geçmektedir. Proton, küçük bir pozitif iyondur ve bu nedenle yüksek hareketliliğe ve dolayısıyla iyi elektrik iletkenlerine sahiptir [14,15].

Proton iletken materyaller hidrojen teknolojisinde özellikle hidrojen enerjisi cihazında hidrojenin yüksek yoğunluklu yenilenebilir yakıt olmasından dolayı önemli rol oynarlar [16]. Proton iletkenler kullanan hidrojen teknoloji sistemleri, protonik cihazlar olarak adlandırılır. Proton iletken seramiklerin protonik cihazlar için uygulanabilecek iki temel işlevi vardır. Birincisi; elektromotor kuvvetleri(emf), ikincisi ise; çalıştıkları katılarda elektrokimyasal

hidrojen taşımacılığı. Elektromotor kuvvet fonksiyonu, katı elektrolit olarak bir proton iletkeni kullanan bir tür galvanik hücreye dayanır. Cihaz, belirtilen kimyasal türlerdeki hidrojenin kimyasal potansiyeline bir sinyale bağlı olarak galvanik hücrenin elektromotor kuvveti uygulandığı zaman hidrojen aktif sensör olarak adlandırılır. Bir diğeri de, gaz karışımından hidrojeni çıkarmak ya da ayırmak gibi işlemleri yapan cihazlarda kullanılan katılar içerisindeki protonun geçişini temel alan elektrokimyasal hidrojen taşıma fonksiyonudur [13].

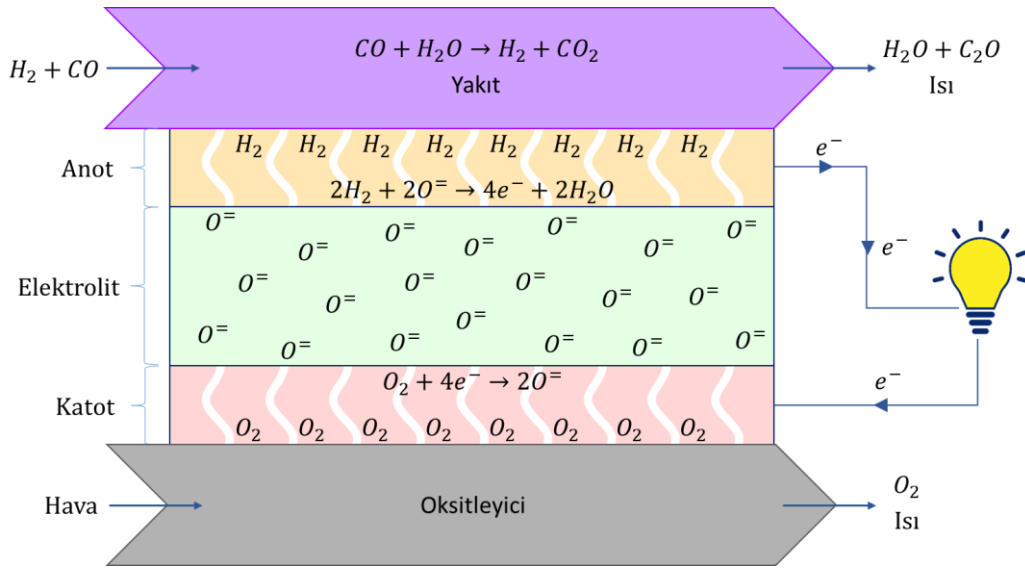
2.1.2. Proton İletken Katı Oksit Yakıt Hücreleri

Proton iletken katı oksit yakıt hücrelerinde Oksijen molekülleri katot tarafına girer ve elektronların oksijen iyonlarına dönüştürülmesini sağlar. Ardından oksijen iyonları elektrolit tabaka boyunca anoda ulaşır ve yakıt gazı ile reaksiyona girerek su oluşur. Serbest bırakılan elektronlar ise harici devre içinde akım oluşturmak için anottan katoda doğru akar.

Oksijen iyonu iletiminin aksine, proton ileten elektrolitteki su katot tarafında üretilir, yakıt gazı seyreltilmez. Ek olarak, oksijen iyonu iletimi ile karşılaştırıldığında, proton iletimi daha düşük aktivasyon enerjisine sahiptir, yani proton iletkeni orta ve düşük sıcaklıkta daha yüksek proton iletkenliğine sahiptir [17,18].

Protonik seramik yakıt hücrelerinde H_2 yakıtı anodu besler ve elektron oluşturmak için hidrojenin oksitlendiği $2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-$ gibi bir oksidasyon reaksiyonuna girer. Üretilen elektronlar, katot yönünde harici devreye serbest bırakılarak bir doğru akım (DC) üretilir. Meydana gelen elektronlar ile aynı zamanda üretilen H^+ türleri, proton iletken elektrolit tabakadan katoda doğru yayılır.

Elektrolit, protonu (H^+) geçirecek veya taşıyacak kadar protonik iletken olmalıdır. Dış devreden gelen oksijen ve elektronların ortamında proton, katotta su buharı oluşmasına neden olan oksijen molekülleri ile reaksiyona girer [17]. Şekil 2.2’de gösterilen oksit iyon yakıt hücresinden farklı olarak, yakıt anodu tarafında üretilen su molekülü bulunmamaktadır. Bu sayede anotta yakıt saf kalır [13].



Şekil 2.2. Oksijen iyon elektrolit temelli Katı Oksit Yakıt Hücresi.

Anot'un beslemek için yakıt olarak kullanılan hidrojen; petrol, doğal gaz, kömür gibi fosil yakıtlar, metanol ve etanol gibi kimyasal maddeler, çöp ve biokütlelerin gazlaştırılmasından, biokütlelerden üretilen yakıtlardan, piroliz gazı ve yenilenebilir enerji kaynaklarından olan güneş, rüzgar, jeotermal (suyun elektrolizinden üretilen hidrojen) gibi çeşitli kaynaklardan elde edilmektedir [19].

Bir proton iletken katı oksit yakıt hücrelerde olması gereken temel özellikler;

- Yoğun elektrolit (iyonik veya protonik iletkenler).
- Anot, doğal gaz, hidrojen ve diğer hafif hidrokarbon çeşitlerini (metan gibi) yakıt kaynağı gibi kullanabilmesi için yüksek bir yakıt esnekliğine sahip olmalıdır. Aynı zamanda daha büyük yüzey alanına sahip iyi bir elektrik iletkeni olmalıdır.
- Gözenekli katot (elektronik iletken).
- Ara bağlantı elemanları (inter-konnektörler).
- Diğer destekleyici bileşenler.

2.1.2.1. Proton İletken Katı Oksit Yakıt Hücresinde Kullanılan Elektrolitler (Proton İletken Seramik Elektrolitler)

Bir yakıt hücresinde anot, elektrolit ve katot olmak üzere üç önemli bileşen vardır. Bu bileşenler içinde en önemli (ana) kısım yakıt hücresinin seramik elektrolitidir [19]. Elektrolitin performansı doğrudan pilin çalışma sıcaklığını ve performansını belirler. KOYH'lerinin elektrolit malzemeleri için, gerekli koşullar: yüksek iyonik iletkenlik ve çok düşük elektronik iletkenlik, oksitleyici ve indirgeyici atmosferlerde mükemmel kararlılık, yakıt gazı ve oksitleyici gazı izole edebilen uygun kompaktlık, pilin diğer bileşenleri ile dikkate değer termal uyumluluktur [20].

Genel olarak, KOYH'lerinin çalışma sıcaklığı 800–1000 °C'dir. Bu da malzeme seçiminde ve çeşitli bileşenlerin pil düzeneğinde bir dizi zorluk getirir. Elektrot ile elektrolit arasındaki yüksek sıcaklıktaki reaksiyon, pil performansının bozulmasına ve pilin uzun vadeli karallığının zayıf olmasına neden olarak malzeme seçiminde sınırlamalara yol açar.

Yüksek sıcaklıklar, KOYH'lerin ticari kullanımını engellemiştir. Bu nedenle, düşük-orta sıcaklığa sahip yüksek performanslı bir KOYH geliştirmek gereklidir [21-23]. Birçok bilim insanı bu alanı incelemiştir. Böylelikle yüksek sıcaklıkta çalışmanın neden olduğu çeşitli sorunlar önlenabilir ve ticaretin gelişimini teşvik edilebilir [24,25].

KOYH'lerin çalışma sıcaklığını düşürmek için kullanılabilecek iki yöntem vardır: daha ince elektrolit tabakalı film imalatı; düşük ve orta sıcaklıklarda yüksek iyonik iletkenliğe sahip yeni elektrolit malzemeler geliştirmek [26]. Bununla birlikte, yüksek hazırlık maliyeti, zayıf mekanik özellikler, mevcut tekdüzellik ve zayıf hava sızdırmazlığı gibi bir dizi sorun nedeniyle, ince film elektrolit teknolojisi pratik değerini sınırlamıştır. Bu nedenle, düşük sıcaklıklarda daha yüksek iyonik iletkenliğe sahip elektrolit malzemeleri bulmaya yönelik çalışmalar yapılmaktadır.

1980'de Iwahara ve arkadaşları SrCeO₃'ün nemli H₂ atmosferinde proton iletimi özelliğini gösterdiğini bulmuş [27] ve 1988'de, La³⁺ ve Y³⁺ katkılı BaCeO₃'in yüksek sıcaklık proton iletim davranışını sistematik olarak detaylandırmışlardır [28]. Kafes kusurlu oksitler, yalnızca kafes oksijen boşlukları içeriyorlarsa protonları iletirler ve proton kusurları oluşturmak için yüksek sıcaklıklarda su buharını veya hidrojeni hızla emebilirler. Örneğin, bir perovskit yapısına (ABO₃) sahip bir oksitte proton iletimi gerçekleşmektedir [29,30]. A genellikle Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ vb. gibi bir alkali toprak metal iyonudur, B ise Ce⁴⁺, Zr⁴⁺, Ti⁴⁺ vb. katyonlardır.

Üç değerlikli geçiş metal elemanı M³⁺ gibi düşük değerlikli iyonlar, dört değerlikli B iyonlarının konumuna eklendiğinde, kafesi elektrikselsel olarak nötr tutmak için, oksijen kafesinde oksijen boşluğu oluşacaktır [31]:



Perovskit oksitler, kuru koşullarda belirli oksijen iyon iletkenliği gösterirler. Ortamda su buharı varsa, su buharı oksijen boşluğu ve kafes oksijen ile birleşecek ve proton kusurları oluşturacaktır. Bu durum Kroger – Vink sembolü ile aşağıdaki gibi ifade edilebilir [32]:



Dış akımın etkisi altında, protonlar oksijen kafesi arasında atlayarak göç ederler, yani protonlar uzun menzilli difüzyonun taşıyıcılarıdır ve Denklem (7)'de gösterildiği gibi oksijen hala kafes konumunda [33] sabitlenir:



Kristalde oksijen boşluklarının oluşması ve su buharı moleküllerinin oksijen boşlukları ile reaksiyonunun sinerjik olarak proton iletkenliği ürettiği bilinmektedir [34]. Seryum oksit ve zirkonya katkılı oksitler ve diğer florit yapılar birçok oksijen boşluğuna sahiptirler. Ancak, oksitler yüksek sıcaklıkta oksijen iyonu iletkenliği oluştursalar da, seryum oksidin proton iletkenliği, su moleküllerine olan düşük benzerliğinden dolayı oldukça zayıftır. Zirkonya ise temelde proton iletkenliğine sahip değildir. Su moleküllerinin yapısının proton iletkenliği ile ilişkilendirilmesi literatürde oldukça kabul görmektedir.

Proton iletken katı oksit yakıt hücresinde (P-KOYH) elektrolit için kullanılan materyallere proton iletken katı/seramik oksit denir. Proton ileten elektrolitler, KOYH çalışma sıcaklığı aralığında oksijen iyonu ileten elektrolitlerden daha yüksek iyonik iletkenliğe ve elektriksel verime sahiptirler [35]. H^+ 'nın taşınmasında genellikle O^{2-} 'den daha düşük aktivasyon enerjisi gösterir [36].

Proton iletken katı elektrolit perovskit tip okside dayanan katı bir çözeltidir. Son birkaç yıldır yapılan çalışmalarda 700 °C'nin altındaki sıcaklıklarda proton iletken seramiklerde en yüksek iletkenlik değeri $\sim 10^{-2}$ S/cm gösterir [19]. İtiryum stabilize zirkonya (YSZ), proton iletken seramikler, orta sıcaklıkta geleneksel oksijen iyon iletken elektrolitine kıyasla, KOYH için alternatif elektrolit adayları olarak düşünülmüştür. Bu nedenle, oksitlerdeki en yüksek proton hareketliliğini sağladığı için, perovskit malzemeler şimdiye kadar en umut veren proton iletken elektrolitler olarak kullanılmaktadırlar.

KOYH'ler, özellikle düşük/orta sıcaklıklarda çalışan protonik iletken KOYH için birçok maddi zorlukları vardır. Elektrolit malzemeler için en temel gereksinim, iyonları elektron iletimi olmadan iletme yeteneğidir.

Genel olarak, KOYH'lerin katı elektroliti aşağıdaki gereksinimleri karşılamalıdır [37,38]:

- Yüksek yoğunluk ve yüksek iyonik iletkenlik
- Düşük elektronik iletkenlik davranışı
- İndirgeyici ve oksitleyici atmosferler altında kimyasal olarak kararlı
- Aşırı çalışma koşullarında elektrot malzemeleriyle ihmal edilebilir etkileşim ve uygun mekanik özellikler
- Diğer hücre bileşenleriyle mükemmel termal kararlılık ve minimum termal genleşme uyumsuzluğu
- Dayanıklı, ucuz ve kolay ulaşılabilir

Bu gereksinimlerin dışında, protonik iletken KOYH yalnızca yüksek proton iletkenliğine sahip elektrolit malzemeler gerektirir. “florit, brownmillerit, apatit ve perovskit” gibi çeşitli oksit

grupları, proton iletkenleri olarak kapsamlı bir şekilde çalışılmıştır. Lantan tabanlı malzemelerin (LaNbO_4) saf protonik iletkenlik gösterdiği ve CO_2 içeren ortamda mükemmel kimyasal kararlılığa sahip olduğu ve pratik ortamlarda uygulanmasından fayda sağladığı kanıtlanmıştır. Bununla birlikte, LaNbO_4 elektrolitli hücreler genellikle, $800\text{ }^\circ\text{C}$ 'de yalnızca birkaç mW/cm^2 'ye ulaşan zayıf bir hücre performansı gösterir [39].

ABO_3 genel formülüne sahip perovskit tipi oksit kristali, özellikle kusurların ortaya çıkmasıyla geometrik olarak kararlı olduğu için en uygun elektrolit malzemedir [40]. Perovskit oksitin bileşikleri, diğer oksit grubuna kıyasla birkaç kimyasal elementin karışımı ile sentezlenebilir. Çünkü büyük katyonlar (A bölgesinde) ve küçük iyonik çaplı (B bölgesinde) kristal yapıya iyi uyum sağlamalı ve bu yapılar boşluk oluşumuna yüksek tolerans göstermelidir. Perovskit oksit formülü ABO_3 , A bölgesi katyonları M^+ (Na, K), M^{2+} (Ca, Sr, Ba) ya da M^{3+} (Fe, La, Gd) olabilir ve B bölgesi katyonları da M^{5+} (Nb, W), M^{4+} (Ce, Zr, Ti) ya da M^{3+} (Mn, Fe, Co, Y, Ga) olabilir. Malzemeler, farklı iyonların kombinasyonları nedeniyle yalıtım, yarı iletken, iyonik iletken ve süper iletken performans gösterebilirler. Bu sayede elektrik bileşenleri, sensör cihazları, amplifikatörler, bellek cihazları (RAM), süper-iletkenler, katı oksit yakıt hücreleri (KOYH) ve benzeri gibi çeşitli teknolojik uygulamalar için kullanılabilirler [41].

BaCeO_3 ve BaZrO_3 tabanlı proton iletkenleri için elektrolitler olarak yaygın şekilde kullanılmaktadırlar. Serat tabanlı perovskit tipi oksit malzeme kanıtlanan tüm seramikler arasında yüksek proton iletkenliği gösterir. Fakat kararlılık bakımından, yani kimyasal ve mekanik dayanıklılık açısından zirkonyum tabanlı oksit seramikler Serat tabanlı oksit seramiklerden daha iyidir. Bunun nedeni, zirkonat tabanlı oksitin asit çözeltisi içinde zor reaksiyona girmesidir ve karbonat oluşturmak için CO_2 ile kolaylıkla reaksiyona giren serat tabanlı seramiklerin aksine $800\text{ }^\circ\text{C}$ altında karbondioksit ortamında kararlıdırlar [42].

Katkılı BaCeO_3 ve BaZrO_3 üzerinde yapılan birçok çalışma sayesinde tipik oksijen iyon iletken elektrolitle kıyaslandığında düşük aktivasyon enerjisi ve yüksek iyonik iletkenliklerinden dolayı ara sıcaklık yakıt hücreleri için daha kararlı katı elektrolit malzemeler bulunmuştur [43-48]. İyonik iletkenlik değeri %8 mol Y katkılı Zr için 800 ile $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 'de iken BaCeO_3 ve BaZrO_3 ise 600 - $700\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar düşük sıcaklıklarda 10^{-2} ile 10^{-1} aralığında iyonik iletkenlik sergiler [49-51].

Y, yüksek iletkenliği nedeniyle BaCeO_3 için en çok kullanılan katkı maddesi olmasına ve katkı maddesinin numunenin iletkenliği üzerindeki etkisinin araştırılmasına odaklanmış olmasına rağmen, Matsumoto ve arkadaşları [52], farklı katkı maddelerinin BaCeO_3 'ün kimyasal kararlılığı üzerindeki etkisini araştırmıştır ve Katkı maddesi olarak indiyumun BaCeO_3 'ün kimyasal kararlılığını açıkça iyileştirdiğini bildirmişlerdir. Bununla birlikte, iletkenlik ile ilgili olarak, In Katkılı BaCeO_3 'daki düşük proton hareketliliği nedeniyle Y katkılı BaCeO_3 (BCY)'kinden daha düşük bir iletkenlik gösterir [53]. İndiyum, BaCeO_3 kafesine büyük bir konsantrasyonla

dahil olabilir, proton konsantrasyonunu artırabilir ve böylece düşük proton hareketliliğini kısmen telafi edebilir.

Yaklaşık %30 mol In katkılı BaCeO_3 (BCI30), 700 °C'de 342 mW/cm² gibi nispeten yüksek bir güç yoğunluğu oluşturan proton ileten KOYH'ler için elektrolit olarak önerilmiştir [54]. BCI30 elektroliti, yakıt hücresi test koşulunda 100 saatten fazla kararlı ve bu, BCI30'un BCY'ye kıyasla gelişmiş kararlılık gösterdiği kimyasal kararlılık testleriyle çok uyumludur. BaCeO_3 'ün kimyasal kararlılığını Y-katısına kıyasla artıran galyum (Ga) katkılı BaCeO_3 için de benzer bir sonuç bildirilmiştir [55]. Bununla birlikte, BCI30 hücre performansından düşük olan BaCeO_3 için Ga'nın katkı oranı %10 mol ile sınırlıdır.

Hem BaCeO_3 hem de BaZrO_3 iyi proton iletkenleri olmasına rağmen, bu seramiklerin her ikisi için de bazı avantaj ve dezavantajlar vardır. Literatürdeki mevcut çalışmalar, proton veya iyonik iletkenliğin, orta sıcaklık katı oksit yakıt hücrelerinde protonik iletken elektrolitin uygulanması için tek ana parametre olmadığını kanıtlamıştır.

BaCeO_3 , BaZrO_3 'e kıyasla yüksek iletkenliğe sahiptir. Ancak H_2O , CO_2 ve diğer asidik bileşiklerin varlığında karbonat ve hidroksitleri kolaylıkla oluşturur ve 800 °C'nin altında bir sıcaklıkta kararlı olmayan bir yapı oluşturur. BaZrO_3 ise o asidik bileşiklerle neredeyse hiç reaksiyona girmez ve karbondioksit ortamında yüksek kimyasal kararlılığa sahip bir kübik yapıdır. Öte yandan ise düşük iletkenliğe sahiptir.

En çok çalışılan Ce tabanlı proton iletken malzemelerden ikisi stronsiyum seret (SrCeO_3) ve baryum serattir (BaCeO_3) [3,6,16,18–20,22]. Bu malzemeler, hidrojen veya su içeren atmosferde ara sıcaklıklarda (400–800 °C) mükemmel proton iletkenliği sergilediği görülmüştür [56,57]. Bununla birlikte, BaCeO_3 'ün iyonik iletkenliği, SrCeO_3 'ünkünden daha yüksektir. BaCeO_3 ayrıca diğer Ce tabanlı skandiyum (Sc), hafniyum (Hf), tantal (Ta), indiyum (In), itriyum (Y) ve zirkonyum (Zr) ile karşılaştırıldığında en yüksek proton iletkenliğini sergilemektedir [58-60].

BaCeO_3 'ün en yüksek proton iletkenliği, Ba'nın diğerlerinden daha büyük iyonik yarıçap katyonu veya kafes parametreleri ile açıklanabilir. Kafes içindeki protonların iletimi serbest hacim ve kafes parametreleri büyük olduğunda yüksektir [61]. Ayrıca, nispeten düşük elektronegatifliği ve düşük tane sınırı direnci elektrolit malzemelerin toplam direnci üzerindeki etkisi olabilir [20].

2.1.2.1.1. BaCeO_3 Tabanlı Elektrolit Malzemeler

BaCeO_3 malzemelerinin Ce tabanlı proton iletkeninde proton üretimi ve taşınmasında daha fazla iyileştirme, BaCeO_3 'ün üç değerlikli nadir toprak elementleri ile katılanmasıyla elde edilir. Örneğin, Amsif ve arkadaşları, İtriyum(Y), Gadolinyum(Gd) ve Samaryum(Sm) katkılı

BaCeO₃'ün Lantan (La), Neodim (Nd), İterbiyum (Yb) ile BaCeO₃ katkılı olduğunda daha yüksek elektrik iletkenliği sergilediğini bildirmişlerdir [62].

Gu ve arkadaşları, katkı maddelerinin BaCe_{0,85}Ln_{0,15}O_{3-δ} (Ln = Gd, Y ve Yb) seramiklerinin iletkenliği ve sinterlenebilirliği üzerindeki etkisini araştırmışlardır [46]. Çalışma, Y katkılı BaCeO₃'ün en yüksek iletkenliğe ve daha iyi sinterlenebilirliğe sahip olduğunu göstermiştir. Bu nedenle, Y katkılı BaCeO₃ proton iletkeni, daha fazla iyileştirme için çeşitli araştırmacılar tarafından daha fazla araştırılmıştır [63].

Chiodelli ve arkadaşları, Y miktarının BaCe_{1-x}Y_xO_{3-δ} (x = 0, 0,1, 0,15 ve 0,20) elektriksel iletkenliği üzerindeki etkisini araştırmışlardır [64]. Bu çalışma, 500 °C ile 600 °C arasındaki sıcaklıklarda en yüksek proton iletkenliğini elde etmek için optimum Y miktarının 0,15 olduğunu ortaya koymuştur. Ayrıca, Y katkılı BaCeO₃'te proton ve oksit iyon akışlarının ölçümü üzerine bir çalışma Suksamai ve Metcalfe [65] tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada ise argon, saf argon ve havada %5 hidrojen içeren tek bir gaz atmosferi altında %10 mol ve %25 mol Y katkılı BaCeO₃ (BCY10 ve BCY25) iletkenlikleri ölçülmüştür. 500-750 °C'lik tüm sıcaklık aralığı boyunca, BCY10 numunesi 750 °C'nin üzerinde karışık proton ve oksit iyon iletimi ile baskın bir proton iletimi sergilerken, BCY25 numunesi 550 °C'den yüksek sıcaklıklarda karışık bir proton ve oksit iyonu iletkenliği sergilemiştir.

SrCeO₃ tabanlı malzemeler, BaCeO₃ tabanlı malzemelerden daha yüksek sıcaklıklarda atmosfer indirgemesinde proton iletimi sergileyen başka bir serat tabanlı proton iletkenidir. Örneğin, SrCeO₃'ün hidrojenle 800 °C'de iletkenliği 10⁻³–10⁻² S/cm'dir [27]. Genel olarak, SrCeO₃, Yb, Y, Gd, La ve Sc gibi üç değerlikli nadir toprak elementleri ile katılanmıştır. Yb ve Y katkılı olan SrCeO₃ protonik iletkenlik açısından en iyi performansa sahiptir [66]. Örneğin, %10 mol Yb katkılı SrCeO₃, 600 °C ile 800 °C arasındaki sıcaklıklarda 10⁻⁴–10⁻³ S/cm proton iletkenliği sergilemiştir, oysa %5 mol Yb katkılı SrCeO₃, 900 °C'de 4×10⁻³ S/cm proton iletkenliği sergilemiştir [67].

Ek olarak, Liou ve Yang [68] ve Sammes ve arkadaşları [69] yaptıkları çalışmalarda Sr_{0,995}Ce_{0,95}Y_{0,005}O_{3-δ} ve SrCe_{0,95}Y_{0,5}O_{3-δ}, malzemeler için 900 °C'de sırasıyla 1,42×10⁻³ ve 10⁻⁴ S/cm toplam iletkenlik değerlerine sahip görülmüştür.

Katkılı BaCeO₃ ve katkılı SrCeO₃ iyi proton iletimi göstermesine rağmen, özellikle H₂O ve CO₂ içeren atmosferlere karşı kimyasal kararlılıkları düşüktür. Serat tabanlı elektrolitler, CO₂ ve su buharı gibi asidik gazlarla, sırasıyla ikili oksitler ve hidroksitler oluşturmak için kolayca reaksiyona girebilen oldukça bazik oksitlerdir. Bu elektrolitlerin CO₂ ve su buharındaki kimyasal kararsızlığı, hücre çalışması sırasında hidrokarbon yakıtlarda (örneğin, metan) uygulamalarını kısıtlamıştır [70-72].

BaCeO₃, aşağıdaki denklemlerde gösterildiği gibi, büyük kafes parametreleri (daha zayıf metal-oksijen bağları) nedeniyle CO₂ ve H₂O ile kolayca reaksiyona girebilir [73,74]:



SrCeO_3 , CO_2 ile reaksiyona girerek SrCO_3 'ü oluşturur ve Denklem (12) ve Denklem (13)'de gösterildiği gibi SrO 'ya ayrışabilir. SrCeO_3 ve H_2O arasındaki reaksiyon Denklem (14)'de gösterilmektedir [75].



Bu nedenle, çeşitli çalışmalar uzun süreli KOYH işlemi için asidik ve su buharı ortamındaki malzemelerin kimyasal kararlılığına odaklanmıştır [1, 37, 72]. BaCeO_3 ve SrCeO tabanlı elektrolitler asidik ve su buharı ortamında zayıf kimyasal kararlılığa sahip ve bu malzemelerin pratik proton iletken KOYH çalışması için iyileştirilmesi gerekmektedir.

Dahası, SrCeO_3 'ün kimyasal kararlılığı BaCeO_3 'ten daha yüksektir [76]. BaCeO_3 tabanlı malzemelerin kimyasal kararlılığını arttırmak için yapılan çalışmalarda BaCeO_3 'teki Ce-bölgesi, kısmen Zr, Sn, Nb ve Ti gibi farklı katyonlarla ikame edilmiştir [70,71, 77]. Ancak bu yaklaşım, malzemelerin iyonik iletkenliğinde bir azalmaya yol açtığı ortaya konulmuştur. Bu nedenle, düşük sıcaklıkta proton iletken KOYH'nin çalışmasını gerçekleştirmek için yüksek protonik iletkenliği korurken Ce tabanlı elektrolitlerin kimyasal kararlılığını iyileştirmek için uygun yolların belirlenmesi gereklidir.

Ce'yi Zr ile katkılarlamak yerine, BaCeO_3 tabanlı malzemelerin kimyasal kararlılığını iyileştirmeyi amaçlayan yapıya katılacak başka elementler de kullanılır. BaCeO_3 tabanlı malzemeler ile CO_2 ve/veya H_2O arasındaki reaktivitenin malzemenin bazik özelliği ile ilişkilendirildiği ve bazikliğin azalması sonucu prensipte kimyasal kararlılığının da artabileceği bildirilmiştir [59]. Bu fikre dayanarak, yüksek elektronegatifliğe sahip birkaç element BaCeO_3 örgü kafesine dahil olduğunda kimyasal kararlılığında iyileştirmeler belirtilmiştir.

Ta, Ce ve Zr'den daha yüksek bir elektronegatiflik gösterir, bu da Ta katkılı BaCeO₃ malzemesinin kararlılığının BaCeO₃ malzemesinden ve hatta Zr katkılı BaCeO₃'ten daha iyi bir kararlılık sağlayabileceğini gösterir. %10 mol'lük aynı katkı oranı ile Ta-katkılama, BaCeO₃ malzemelerini CO₂ içeren bir atmosferde kararlı hale getirebilir, ancak Zr katkılı BaCeO₃ ayrışır. Bu da BaCeO₃ tabanlı malzemeler için katkı oranının aynı seviyede olması koşuluyla Zr katkılı ile karşılaştırıldığında kimyasal kararlılık iyileştirmesi için Ta katkılının daha faydalı olduğunu gösterir [78,79]. Nb katkılı BaCeO₃ materyalleri ile de benzer bir sonuç elde edilmiş ve malzeme CO₂ ve H₂O'ya karşı gelişmiş kimyasal kararlılık göstermiştir [80]. Bununla birlikte, hem Ta hem de Nb katkı stratejileri için katkı sınırlamasının, BaCeO₃ için kimyasal kararlılığının daha da iyileştirilmesini kısıtlayan kritik oranın %10 mol civarında olduğu unutulmamalıdır. Ek olarak, Ce⁴⁺'nin daha yüksek bir valans değerine sahip Ta⁵⁺ veya Nb⁵⁺ ile değiştirilmesi, oksijen boşluklarının içeriğini azaltır ve böylece proton oluşumunu azaltır.

Ti⁴⁺ ve Sn⁴⁺ önerilen diğer unsurlardır. Zr'nin etkisine benzer şekilde, hem Ti⁴⁺ hem de Sn⁴⁺, BaCeO₃ 'ü daha kararlı hale getirebilir [81, 82] ve Sn⁴⁺'nin numunenin sinterlenebilirliğini iyileştirmek için başka bir avantaja sahip olduğu bulunmuştur [83]. Katı hal reaksiyon yöntemiyle hazırlanan tozların daha büyük tane boyutuna sahip olduğu, sol jel gibi ıslak kimyasal yollarla sentezlenen ince tozların ise KOYH uygulamaları için daha faydalı olduğu bilinmektedir [84]. Bu nedenle uygun sentez yönteminin geliştirilmesi, Ta, Nb, Ti ve Sn içeren yüksek performanslı proton iletken elektrolitlerin geliştirilmesi için araştırma konusu olabilir.

Özetle, BaCeO₃ tabanlı malzemeler CO₂ ve H₂O içeren atmosferdeki zayıf kimyasal kararlılıkları nedeniyle eleştirilmektedir. Şimdiye kadar, BaCeO₃'ün kimyasal kararlılığını artırmak için birçok katkılama stratejisi önerilmiştir. Tüm bu stratejiler arasında en çok kullanılan Zr'nin farklı katkılama oranları ile kimyasal kararlılığı geliştirebilen BaCeO₃-BaZrO₃ katı çözeltisinin oluşumudur. Bununla birlikte, iyileştirilmiş kimyasal kararlılığın, azalmış iletkenlik ve daha fazla işlem zorluğu ortaya çıkardığı bilinmelidir. Yeni teknolojilerin ve hazırlama yöntemlerinin geliştirilmesiyle, araştırmacılar daha zahmetli ama aynı zamanda ilginç olan geleneksel BaCeO₃ tabanlı elektrolitler için kararlılık sorununu çözebilecek kimyasal olarak kararlı proton iletken elektrolitleri kullanma eğilimindedir.

2.1.2.1.2. BaZrO₃ Tabanlı Elektrolit Malzemeler

CaZrO₃, BaZrO₃ ve SrZrO₃ gibi alkali toprak zirkonatlar genel olarak kimyasal kararlılığı daha yüksek ve mekanik mukavemet açısından alkali toprak seramiklerden daha güçlüdür [85-89]. Zr bölgesinde ikame edilen üç değerlikli katyonlarla katılandıklarında gelişmiş proton çözünürlüğü ve iletkenlik sergilerler.

Yapılan birçok çalışmada, BaCeO_3 tabanlı protonik iletkenlerin bu iletkenler sınıfı arasında en yüksek iletkenliği gösterdiğini belirtmiştir [90-94]. Ancak BaCeO_3 , 800 °C'nin altındaki CO_2 içeren atmosferde kararsız olduğu ve pratik kullanım için uygun olmadığı belirtilmiştir.

$\text{BaZrO}_3(\text{BZ})$ için katkı maddesi olarak incelenen birçok katkı maddesi, normalde nadir toprak katyonlarıdır. Ayrıca, BaZrO_3 farklı nadir toprak iyonları ile katkılандığında, iyon ve katkı konsantrasyonuna bağlı olarak yapısı ve özellikleri değişir [95-96].

Ken Kurosaki ve arkadaşları, BaZrO_3 'ün Zr ve O arasındaki yüksek mukavemetin bir sonucu olarak yüksek termal iletkenliğe sahip mükemmel fiziksel özelliklere sahip olduğunu bildirmiştir [97]. Ayrıca BaZrO_3 , BaCeO_3 'ten daha düşük termal genleşme değerine, daha yüksek erime noktasına, daha yüksek mekanik sertliğe ve daha iyi kimyasal kararlılığa sahiptir [98]. CO_2 ve H_2O atmosferlerinde mükemmel kimyasal kararlılık gösterdiği halde sinterlenebilirlik özelliğinin azaldığı belirtilmiştir [99,100].

BaZrO_3 'ün iletkenliğini iyileştirmek amacıyla çeşitli katkılar yapılarak çok sayıda çalışmalar bildirilmiştir [76, 99, 101-103]. Örneğin, nadir toprak katyonları BaZrO_3 sistemi için katkı maddesi olarak incelenmiştir [104]. Bu katkılama çalışmaları ile yüksek kütle proton iletkenliğine ve yüksek kimyasal kararlılığa sahip bir elektrolit elde edilmiştir. Bununla birlikte, BaZrO_3 'ün tane sınırı direnci yüksektir. Bu nedenle pratik uygulamalar için engel teşkil etmektedir [92, 104-106].

BaZrO_3 perovskit yapısındaki katkı maddelerinin türü ve miktarı, elektrolitin proton iletkenliğini büyük ölçüde etkiler. Artan Zr içeriği ile elektrolitin sinterleme sıcaklığı da artar, bu yüzden iyonik iletkenlik azalır [107].

Kreuer, %20 mol Y katkılı BaZrO_3 'ün yüksek kimyasal kararlılık ve yüksek protonik iletkenlik gösterdiğini bildirmiştir [59]. Zhang ve arkadaşları, katı hal reaksiyonu yoluyla sentezlenen $\text{Ba}_{0,90}\text{Zr}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$ elektrolitinin 600-800 °C çalışma sıcaklıklarında 16,5 mS/cm elektrik iletkenliğine sahip olduğunu ve yüksek sıcaklık enerji uygulamaları için mekanik olarak kararlı olduğunu göstermiştir [108].

Cervera ve arkadaşları, 350 °C'lik düşük işlem sıcaklığında sentezlenen %25 mol skandiyum(BZSc) katkılı BaZrO_3 'ün proton iletkenini ve ardından 800 °C ve 1250 °C'de ısıtma işlem süreçlerini incelenmiştir [106]. 1250 °C'de ısıtma işlem uygulanan numunenin ortalama tane boyutu 68,5 nm ve toplam iletkenliği 500 °C'de $1,27 \times 10^{-3}$ S/cm'dir. Çalışma ayrıca yüksek Sc içeriğinin elektrolitin görünen aktivasyon enerjisini azalttığını göstermiştir.

BaZrO_3 'ün elektriksel özellikleri, sinterleme sıcaklığını artırarak ve elektrolitin tane sınırı direncini en aza indirerek iyileştirilebilir olduğunu açıklanmıştır [84,94, 105, 106].

Pergolesi ve arkadaşları çalışmaları sonucunda Y-katkılı BaZrO_3 'ün (BZY) kimyasal olarak kararlı olduğunu, ancak zayıf sinterlenebilirliğinin, elektroseramiklerde büyük hacimlerde zayıf

tanecik sınırlarına sebep olduğu, bu yüzden de toplam proton iletkenliğini önemli ölçüde azalttığını bildirmişlerdir [109].

Sun ve arkadaşları, yeni geliştirilen elektrolitin sinterleme aktivitesini iyileştirmek için BaZrO_3 elektrolitine In katkılarak potansiyelini incelemişler ve bu çalışmada, $\text{BaZr}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ 'nin (BZI) sadece $\text{BaZr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (BZY)'den daha iyi sinterleme aktivitesi sergilediğini değil, aynı zamanda 700 °C'de yaklaşık $1,0 \times 10^{-3}$ S/cm toplam elektrik iletkenliği ile yeterince yüksek kimyasal kararlılık gösterdiğini açıklamışlardır [110]. Bununla birlikte, BZI'nin iletkenliği, düşük/orta sıcaklık H^+ iletken KOYH ihtiyacını karşılamak için yeterince yüksek değildir.

Son zamanlarda $\text{BaZr}_{0,75}\text{Y}_{0,20}\text{Pr}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ 'in (BZYPr) CO_2 ortamında kimyasal olarak daha kararlı olduğu bulunmuştur [111]. Bu malzemelere düşük katkı oranlarında katkılama yapıldığında, indirgeyici atmosferde bile sinterlenebilirliğinin ve yapısal kararlılığında bir artışa yol açmıştır [111]. Sonuç olarak, bu elektrolit ile 600 °C'de çalışan H^+ iletken KOYH'nin performansı 124 mW/cm^2 iken dahi düşük sıcaklıkta proton ileten KOYH'ler için pratik olarak kabul edilebilir bir değerdir [111]. Aksine, Liu ve arkadaşları, elektrolitin sinterlenebilirliğini ve iletkenliğini iyileştirmek için BZY'deki Zr^{4+} 'yı kısmen Nd^{3+} ile katkılarak BZY elektrolitini incelemişlerdir. $\text{BaZr}_{0,7}\text{Nd}_{0,1}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (BZNY) numunesinin %1 mol Nd^{3+} katkılanması ile sinterlenebilirliği bu çalışmaya göre geliştirilmiştir [112]. Ek olarak, elektrolit destekli BZNY elektrolitinin iletkenlikleri 600 °C'de kuru hava ortamında, nemli hava ortamında, H_2 ortamında ve nemli H_2 ortamında sırasıyla $4,5 \times 10^{-3}$, $4,64 \times 10^{-3}$, $1,08 \times 10^{-3}$ ve $2,76 \times 10^{-3}$ S/cm'e ulaşmıştır. Bu iletkenlik değerleri BZY'ninkinden daha yüksektir. Nd^{3+} katkısı, karbonat oluşum oranını arttırmıştır, ancak CO_2 atmosferindeki kimyasal kararlılığı olumlu bir şekilde geliştirmiştir. Bu nedenle, mükemmel sinterlenebilirliğe, kimyasal kararlılığa ve protonik iletkenliğe sahip olan BZNY, proton ileten KOYH'ler için umut verici bir elektrolit adayıdır [113].

Ayrıca, NiO [114], CuO [115], ZnO [116], CaO [117] ve LiNO_3 [118] BaZrO_3 tabanlı elektrolitlerin sinterleme sıcaklığını başarılı bir şekilde düşürmek için potansiyel sinterleme ajanlarıdır. Bununla birlikte, mevcut araştırmalar, BaZrO_3 tabanlı malzemelerin CO_2 atmosferinde kararlı olmadığını ve çeşitli katkı maddesi türlerinin varlığında bile yeterli sinterlenebilirlik özelliğine sahip olmadığını göstermektedir. Bu nedenle, bu materyal, BaCeO_3 - BaZrO_3 karma sisteminin kullanılması gibi başka modifikasyonlar gerektirir.

2.1.2.1.3. BaCeZrO_3 Tabanlı Elektrolit Malzemeler

BaCeO_3 - BaZrO_3 gibi zirkonat-serat tabanlı karışık sistemler, BaCeO_3 ve BaZrO_3 materyallerinin avantajları göz önünde bulundurularak protonik iletken KOYH uygulaması için potansiyel elektrolitler olarak kabul edilmiştir [119, 120]. BaCeO_3 - BaZrO_3 sisteminin iyonik iletkenlik ve kimyasal kararlılık özellikleri arasındaki denge, sistemdeki Ce/Zr oranının

değişmesiyle sağlanabilir. Yapılan çalışmalarda karışık sistemde Ce/Zr oranındaki artış, geliştirilmiş termodinamik ve kinetik kararlılık ile sonuçlandırıldığı bildirilmiştir, ancak sistemdeki iyonik iletkenliğin azaldığı görülmüştür [8,9,63]. Yapılan birçok çalışmada, Zr'nin katkılı BaCeO₃'e eklenmesi ile malzemenin kimyasal kararlılığını ve elektriksel iletkenliğini iyileştirdiği doğrulanmıştır [107, 121, 122].

Birleşik BaCeO₃-BaZrO₃ sistemleri, oldukça iletken ve kimyasal olarak kararlı oldukları için daha da geliştirilmiştir. Lantanit(Ln) grubu elementlerinin katkılanması, sistemin daha iyi iletkenlik ve kararlılık özellikleri elde etmek için en umut verici yaklaşımdır. Örneğin; BaCe_{0,7}Zr_{0,1}Gd_{0,2}O_{3-δ}'nin toplam iletkenliği, Xu ve arkadaşları tarafından bildirildiği gibi BaCeO₃'ün iletkenliğine göre üç kat artmıştır [123]. Ba(Ce, Zr)_{1-x}Sc_xO_{3-δ} x = 0,1 ve 0,2 olduğu durumda 600 °C'de sırasıyla toplam iletkenlik değerlerinin 2,58×10⁻⁴ ve 1,06×10⁻³ S/cm olduğu hesaplanmıştır [124].

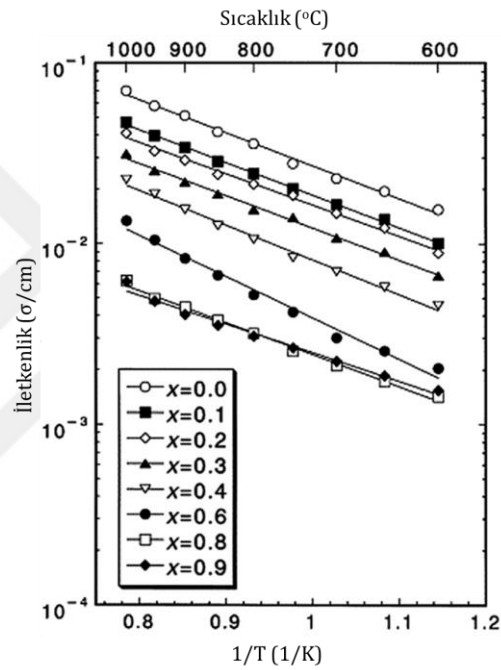
Bu ve arkadaşları, katkı maddelerinin BaZr_{0,5}Ce_{0,3}Ln_{0,2}O_{3-δ} (Ln=Y, Sm, Gd ve Dy) iyonik iletkenliği üzerindeki etkisini araştırmışlardır [125]. 600 °C'de kuru hava (25×10⁻² S/cm) ve nemli hava (2,1×10⁻³ S/cm) atmosferlerinde Y katkılı BaZr_{0,5}Ce_{0,3}Ln_{0,2}O_{3-δ}'nin en yüksek iletkenliği gösterdiğini bulmuşlardır. Y katkı madde miktarı %10–20 mol aralığında ve Y katkılı BaCeZrO₃ sistemleri için, Ce miktarındaki artış iletkenlik değerinde artışa neden olmuştur [126]. Aksine, Zr değerindeki artış ise iletkenlik değerinde düşüşe neden olmuştur [127]. Bu nedenle, her bir elementin katkı miktarı etkili bir şekilde kontrol edilmeli ve incelenmelidir. Ayrıca, Y katkılı BaCeZrO₃ sistemlerinin iletkenlik davranışına ilişkin çok sayıda çalışmalar literatürde mevcuttur [124,128–132]. Her çalışma, elektrolitin iletkenliğinin Y katkı maddesinin katkı miktarına bağlı olduğunu açıkça göstermiştir [128-132].

Nadir toprak metal katkılı baryum serat zirkonatın (BaCe_{1-a-b}Zr_aM_bO_{3-δ}) (M=nadir toprak elementleri) artan kimyasal kararlılık ile yüksek performans gösterdiği göz önüne alındığında alternatif çift katmanlı yaklaşım araştırılmıştır. Bu özellik, iki katmanlı yaklaşımın katkılı baryum serat katmanını H₂O ve CO₂ atmosferinden koruduğu katot tarafa yerleştirildiğinde elektrolit için ek bir fayda sağlamıştır [112,133,134].

Sabolsky ve arkadaşları, BaCe_{0,3}Zr_{0,6}Y_{0,1}O_{2,95} ve BaCe_{0,5}Zr_{0,4}Y_{0,1}O_{2,95}'in (BCZY) saf CO₂ ve kaynar su ortamında iletkenlik değerlerinin sabit olduğunu bildirmişlerdir [135]. Bildirilen sonuçlar, Katahira ve arkadaşlarının önceki çalışmasıyla iyi bir uyum içindedir [93]. Bu nedenle BCZY, PCFC için potansiyel elektrolit adaylarından biridir.

BCY'de Ce'nin Zr ile kısmen değiştirilmesi, BCY'nin kimyasal kararlılığı iyileştirmenin en popüler yoludur. Katahira ve arkadaşları, %10 mol katkı oranı aralığında Zr katkılı BCY materyallerinin iletkenliğini ve kimyasal kararlılığını sistematik olarak araştırmışlar ve Zr konsantrasyonunun arttırılmasının numunenin kararlılığını artırdığını ancak iletkenliği ve ayrıca sinterlenebilirlik azalttığını bulmuşlar [93].

Şekil 2.3'ten, Zr katkısının iletkenliği bozduğu ve artan Zr katkısı miktarı ile iletkenliğin azaldığı görülmektedir. Örneğin, Zr içermeyen BCY numunesi, 600 °C'de 2×10^{-2} S/cm iletkenlik gösterir ve %30 mol Zr katkılı numune için 9×10^{-3} S/cm ve $1,5 \times 10^{-3}$ S/cm. Aynı sıcaklıkta tam Zr katkılı örnek için 3×10^{-2} S/cm. Azalan iletkenliğin yanı sıra, Zr katkısı da işlemeyi zorlaştırır. %0-40 mol Zr katkılı BCY numunesi için 1700 °C sinterleme sıcaklığı, %50 mol ile %80 mol Zr katkılı numunede 1750 °C ve 1800 °C kullanıldığını bildirmişlerdir [93]. Sinterleme sıcaklığının, daha yüksek Zr katkılı numune için daha yüksek olduğu görülebilir. Yüksek sinterleme sıcaklığı birçok soruna yol açmaktadır. Örneğin, yüksek sinterleme sıcaklığı iletkenlik için zararlı olan Ba buharlaşmasına yol açar [136-138].



Şekil 2.3. Nemli H₂ atmosferinde BaCe_{0,9-x}Zr_xY_{0,1}O_{3-δ}'in iletkenliği [34].

Zuo ve arkadaşları, BCY'de Ce'yi katkılayarak bir BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,2}O_{3-δ} bileşimi oluşturmak için %10 mol Zr kullanmışlardır ve bu malzemenin %2 CO₂ ortamında kararlı olduğunu bulmuşlardır [139]. Ayrıca BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,2}O_{3-δ}, 550 °C'nin altındaki sıcaklıklarda oksijen iyonu ileten elektrolitlerin çoğundan daha yüksek bir iletkenlik sergilediğini, bunun da proton ileten oksitlerin düşük ve orta sıcaklıktaki KOYH'ler için uygunluğunu gösterdiğini rapor etmişlerdir [140]. Düşük sıcaklıklarda daha yüksek elektrolit iletkenliği, yakıt hücrelerinde daha düşük bir elektrolit direncine ve dolayısıyla daha büyük bir hücre performansına yol açabilir [140]. BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,2}O_{3-δ} tabanlı KOYH'ler üzerinde birçok çalışma yapılmıştır ve KOYH'ler için şimdiye kadar en çok araştırılan proton ileten elektrolitlerden biridir. Bununla birlikte, BaZr_{0,1}Ce_{0,7}Y_{0,2}O_{3-δ}'nin sadece orta sıcaklık koşullarında kararlı olduğu ve yüksek CO₂ konsantrasyonundaki kararlılığının zayıf olduğu belirtilmiştir. Yüksek Zr katkılı BCY elektroliti önerilmiştir.

Öte yandan, yüksek Zr katkı oranına sahip BCY yoğun elektroliti, yakıt hücresi test koşullarında iyi kimyasal kararlılık sergileyebilir. Bu nedenle, yüksek Zr katkı oranına sahip BCY elektroliti için yapılan çalışmalar ilgi odağı haline gelmektedir. Ek olarak, bu tür elektrolitin işlenmesi çok zor değildir ve elektrolit, Ce içermeyen BaZrO_3 elektrolitine göre çok yüksek sinterleme sıcaklığı ile karşılaştırıldığında kabul edilebilir bir sinterleme sıcaklığında sinterlenebilir. Daha önce yapılmış bir çalışmada, yüksek Zr katkılı BCY ($\text{BaZr}_{0,4}\text{Ce}_{0,4}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ gibi) kullanan yakıt hücresinin güç değerinin $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ elektrolit kullanan hücrenin gücünden daha düşük olduğunu gösterse de, yüksek kararlılığı ile hala araştırmacıların beğenisini kazanmaktadır [141].

Haile ve arkadaşları, proton ileten KOYH'ler için elektrolit olarak %40 mol Zr katkılama konsantrasyonuna sahip BaCeO_3 bazlı bir malzeme kullanmışlardır [142]. Yeni katot ve PLD yöntemiyle üretilen ara katman ile birleştirilen hücre, 500 °C'de 500 mW/cm²'lik etkileyici bir yakıt hücresi performansı göstermiştir ve oldukça yüksek bir kararlılık sergilemiştir.

$\text{BaZr}_{0,4}\text{Ce}_{0,4}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ dışında, yüksek Zr katkı oranları ile başka bileşimler de geliştirilmiştir ve ayrıca yakıt hücresi uygulamalarında makul performans göstermektedir [143]. Bununla birlikte, yüksek Zr konsantrasyonlu elektrolitlerin hazırlanması daha zor hale geldiği ve ayrıca yakıt hücresi performansının da $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ elektrolitinin KOYH'ler kadar yüksek olmadığı belirtilmektedir.

2.1.2.1. Proton İletken Katı Oksit Yakıt Hücresinde Kullanılan Elektrotlar

Düşük sıcaklıklarda çalışmak, yalnızca yüksek iyonik iletkenliğe sahip elektrolit materyallerin geliştirilmesini değil, aynı zamanda iyi elektrokimyasal performans gösteren anot materyallerinin yanı sıra katodun da geliştirilmesini gerektirir [144–148].

Orta sıcaklık KOYH uygulamalarında yakıt hücresi performansı, sadece proton ileten elektrolit seçimine bağlı değildir. İyi bir proton ileten seçiminin önemli olduğu kadar iyi elektrokimyasal performans gösteren anot ve katot malzeme seçimi de oldukça önemlidir. Literatürde KOYH'lerde kullanılan katot ve anot malzemelerin üretimine, geliştirilmesine yönelik çalışmalar yaygın iken, PSYH'lerinde kullanılmak üzere katot malzemeler üzerinde çalışmalar henüz başlangıç aşamasındadır. Bu sebeple, PSYH'de kullanılabilecek katot ve anot malzemelerinin araştırılması, geliştirilmesi literatüre kazandırılması gereken çalışmaların başında gelmektedir. Daha önce yapılan çalışmalar protonik iletken KOYH' lerde oksijen iyonu ileten elektrolitler için katot malzemelerinin geliştirilmesine yoğunlaşmıştır. Proton ileten seramik elektrolitler için uygun elektrot malzemeler araştırılmasına odaklandığından, özellikle, asıl zorluk yeni seçilen yüksek sıcaklık protonik seramik yakıt hücrelerinde elektrolitleri için geçici elektrot malzemelerinin geliştirilmesi gibi görünmektedir.

2.1.2.2.1. Katot

Protonik Seramik Yakıt Hücrelerinde kullanılan LaNiFeO_3 (LNF), LaSrCoFeO_3 (LSCF), BSCF proton iletken elektrolit için iyi bir aday katot malzemesidir. Yüksek elektriksel iletkenlik, geniş elektrot-elektrolit-hava üçlü faz sınırı (TPB) uzunluğu, gaz taşınması için yeterli gözeneklilik, elektrolit ile iyi uyumluluk ve katotta meydana gelen elektrot reaksiyonu için iyi katalitik aktivite sergilemelidir [149,150].

Oksijen iyonu ileten elektrolitlere dayanan KOYH'ler için, karışık elektronik ve oksijen iyonu iletkenliği gösteren bileşikler kullanılarak katot performansı artırılabilir. Örneğin, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) serisindeki bileşikler, iyi elektronik ve nispeten yüksek iyonik iletkenlikleri nedeniyle Oksijen iletken katı oksit yakıt hücreleri (O-KOYH) için büyük ilgi görmüştür [151, 152]. Bununla birlikte, bir protonik-KOYH için katot reaksiyonları bunlardan farklı olduğundan, O-KOYH'lerde iyi performans gösteren bir katot malzemesi, protonik-KOYH'de iyi çalışmayabilir. Proton ileten bir elektrolit kullanarak, protonlar elektrolit boyunca anottan katot tarafına göç eder ve burada oksijen iyonları ile reaksiyona girerek su oluşturur. Bu nedenle, protonik KOYH'lerde katot reaksiyonu, Denklem (15)'e göre su oluşturmak için hem protonların hem de oksijen iyonlarının göçünü içerebilir.



Su oluşumuna yol açan reaksiyon aslında katot sürecini KOYH'lerinkinden daha karmaşık hale getirir. PSYH'de kullanılmak üzere özel olarak uyarlanmış katot malzemesi ve mikro yapı konusunda çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır.

Saf elektronik veya karışık O^{2-}/e^- iletken katot yerine H^+/e^- iletken katot kullanılmasından birkaç avantaj elde edilebilir. İlk olarak, protonlar katot yığını içinde yayılabilir ve bu, TPB' den tüm katoda özgü yüzeye elektrokimyasal reaksiyon aktif alanını artırır. Ayrıca, su üretimi elektrot/elektrolit arayüzünde sınırlı değildir, ancak buharlaşmayı kolaylaştıran tüm katot yüzeyinden üretilir [150]. Bu nedenle, prensipte, H^+/e^- karışık iletken yapılmış bir kompozit katot kullanan proton iletken tabanlı bir yakıt hücresi, daha hızlı elektrot işlemleri ve dolayısıyla üstün hücre performansı sergileyecektir.

Yapılan bir çalışmada, $\text{SrCe}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (10YbSC) ve $\text{BaCe}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (10YbBC) perovskit oksitleri, yüksek basınç O_2 atmosferi altında umut verici karışık H^+/e^- iletkenler olarak tanımlanmıştır [153]. Bununla birlikte, çok düşük kısmi elektronik iletkenlikleri nedeniyle, Y

katkılı baryum serat proton iletken elektrolit ile bu katot malzemelerinin ara yüzünün alana özgü direnci (ASR) aşırı derecede büyük olduğu rapor edilmiştir.

Pt gibi değerli metaller, büyük ölçekli pratik uygulama için çok pahalı olmasının yanı sıra, YSPS' lere uygulandığında büyük ölçüde aşırı potansiyeller sergiler [154]. Başka bir çalışmada ise, proton iletken tabanlı orta sıcaklık KOYH'lerde polarizasyonun ana nedeninin Pt elektrot aşırı potansiyeli olduğunu gösterilmiştir [131].

2002 yılında Hibino ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada Pt, $Ba_{0,5}La_{0,5}CoO_{3-\delta}$, $La_{0,5}Sr_{0,5}CoO_{3-\delta}$, $Sm_{0,5}Sr_{0,5}CoO_{3-\delta}$ ve $Ba_{0,5}Pr_{0,5}CoO_{3-\delta}$ gibi elektronik veya karışık oksijen-iyon/elektronik iletken oksitleri incelemişlerdir [155]. $Ba_{0,5}Pr_{0,5}CoO_{3-\delta}$, sonuncunun Y katkı baryum serat (BCY) elektrolitine dayalı bir protonik KOYH' de en iyi performansı gösterdiği bildirmişlerdir [155].

Oksijen iyon elektrolitlerine dayalı KOYH için, katot aşırı potansiyelini azaltmaya yönelik yapılan başarılı bir yaklaşım; TPB'nin elektrolit/katot arayüzünden tüm katot kütesine uzatılmasına izin veren kompozit elektrotların geliştirilmesi olmuştur. Yüksek TPB yoğunluğu, çok sayıda reaksiyon bölgesi ile sonuçlanır ve bu nedenle katot performansını artırır [156]. Genel olarak, $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (LSM) gibi oldukça elektron iletken bir faz ve katkı CeO_2 gibi yüksek oranda oksijen iyonu ileten bir faz, karışık iletken kompozit katotlar oluşturmak üzere bir araya getirilir [157-159]. Özellikle çalışma sıcaklığı LSCF'de iyonik iletme izin vermeyen değerlere düşürüldüğünde, yüksek elektronik ve iyonik iletkenliğe sahip kompozit katotlar elde etmek için karışık elektronik oksijen iyon iletkeni olarak $La_xSr_{1-x}Co_yFe_{1-y}O_3$ 'e (LSCF) ikinci bir iyonik faz eklenir [151, 152]. Tartışılan sonuçlara dayanarak, Ba tabanlı HTPC'ler, lantan tabanlı katotlarla Sr tabanlı HTPC'lerden daha iyi kimyasal uyumluluğa sahip olduğu görünüyor.

Lin ve arkadaşları, İkincil fazların oluşumunun yanı sıra, 900 °C'de birlikte ateşleme/yakma işleminden sonra BCY elektrolitinden, oksijen iyonu ileten elektrolitler için yüksek performanslı bir katot olan $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ 'ye baryum difüzyonu bildirmişlerdir [160]. İlginç bir şekilde, Ba içeriğindeki değişimin elektrot alanına özgü direnci(ASR) önemli ölçüde etkilemediğini bulmuşlardır. Ancak elektrolitin Ba eksikliği, BCY ohmik direncinde bir artışa neden olmuş ve elektrot/elektrolit arayüzünde proton transferi için bloke edici bir etkiye yol açmıştır [160].

1000 °C'de ısıtılmasından sonra XRD modellerindeki tepe konumlarının kaymasıyla tespit edilen katyon difüzyonu, $BaCe_{0,7}Zr_{0,1}Y_{0,2}O_{3-\delta}$ (BCZY) ve $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ (PBC) arasında, yüksek oksijen difüzyonlu çift katmanlı perovskit katot ve yüzey değişim katsayıları Lin ve arkadaşlarının 2010 yılındaki bir makalesinde rapor edilmiştir [161]. Yazarlar bu sonucu, Y^{3+} 'nin PBC'nin Pr bölgesine dahil edilmesiyle birlikte PBC'den BCZY'ye kobalt difüzyonu ile açıklamışlardır. Elde edilen Ortak katkı BCZY elektroliti daha küçük iletkenlik gösterirken, Y'nin PBC yapısına dahil

edilmesi, daha hızlı bir yük transfer işlemi nedeniyle katot alanına özgü direncini düşürdüğünü bildirmişlerdir [161].

$\text{BaCe}_{0,8-y}\text{Pr}_y\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ bileşimi ile karışık bir proton/elektron-boşluk iletkenini araştırılan bir çalışmada da $\text{BaPr}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ için en düşük aşırı potansiyeli elde edildiği görülmüştür [162]. Bununla birlikte, bu bileşik, nemli bir atmosferde bile küçük bir protonik katkı ile p-tipi iletim gösterir [163].

Wu ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ise $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (SSC) ve $\text{BaCe}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ 'den(BCS) yapılan kompozit katot malzemeler araştırılmıştır [164]. Katot bileşiminin (ağırlıkça %60 SSC) ve fabrikasyon işleminin (1050 °C'de birlikte yakma) optimizasyonundan sonra 700 °C'de 0,21 Ωcm^2 'lik bir katot alanına özgü direnç elde edilmiştir [164].

3:2 ağırlık oranında BZCY ile karıştırılmış SSC'den yapılan farklı bir kompozit katot, 700 °C'de yaklaşık 0,05 Ωcm^2 polarizasyon direnci gösterdiği bildirilmiştir [165]. Yazarlar, SSC ve BCZY arasında ikincil fazların (BaCoO_3 ve $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ gibi) oluşumunun, her iki fazın da karışık (elektronik/iyonik) iletkenler olması nedeniyle oksijen indirgemesi için faydalı olduğunu öne sürmüşlerdir [165]. Ancak yapılan başka bir çalışmada ise Baryuma La katkılıandığında (%30 ile %50 mol arasında) BaCoO_3 'ün düşük katodik aşırı potansiyel sergilediğini bildirilmiştir [166]. Ayrıca, $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ tabanlı bileşikler proton iletkenler olmasına rağmen, iletkenlikleri [167] BZCY'ninkinden yaklaşık iki kat daha küçüktür, bu nedenle $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ oluşumunun hücre performansını düşürmesi beklenir.

2.1.2.2.2. Anot

Elektrolit ve katot malzemeleri üzerine yapılan çalışmalarla karşılaştırıldığında, proton ileten KOYH'ler için anot malzemesi üzerine yapılan çalışmalar oldukça azdır. Anot elektrotu hakkında çalışmaların çoğu, NiO nun bir HTPC ile karıştırılmasıyla üretilen kompozit anotlara odaklanmıştır.

Essoumhi ve arkadaşları, hacimce %35 ve %45 Ni (ağırlıkça %50 ve %60 NiO) içeren ve ticari NiO tozların nanometrik BCY tozları ile karıştırarak hazırlanan Ni-BCY' den yapılmış iki farklı anot sermetinin gözenekliliğini ve elektriksel iletkenliğini araştırmışlardır [168]. Çalışmada, Ni içeriğinin hacimce %35'ten 45'e yükseltilmesi, anot gözenekliliğinde (%22'den %48'e) ve elektrik iletkenliğinde (25 °C'de 70'den 500 S/cm'ye) önemli bir artışa yol açtığı açıkça görülmüştür [168]. Ayrıca 600 °C'de Nemli %10 H_2 - N_2 atmosferinde ASR değeri 0,32'den 0,06 Ωcm^2 'ye düştüğü bildirilmiştir [168]. Bu sonuçlar, uygun yakıt hücresi performansını sağlamak için Ni partikülleri boyunca bir sızma yolunun varlığının kritik olduğunu vurgulamaktadır. İlginç bir şekilde, BCY elektrolitinin iletkenliği, hacimce %45 Ni içeren anot için daha büyüktür. Bunun

nedeni, uygun gaz difüzyonuna ve dolayısıyla uygun elektrolit hidrasyonuna izin veren daha büyük anot gözenekliliği olabilir [168].

Başka bir çalışmada, bir Ni nitrat çözeltisi içinde BCY nanokristal tozunu dağıtarak ve ardından 1000 °C'de ısıtılarak işlem uygulayarak NiO-BCY anodu üretilmiştir [169]. Elektrolit olarak BCY ile simetrik bir hücre konfigürasyonunda ölçülen anot sermetinin ASR'si oldukça büyük ve %5 H₂ içeren nemli Ar atmosferinde da 700 °C'de 0,6 Ωcm²'ye ulaşmıştır [169].

Ayrıca, 700 °C'de CO₂'ye maruz kaldıktan sonra önemli derecede anot bozulması rapor edilmiştir [169]. Buradan BCY tabanlı anotların hidrokarbon yakıtlı protonik KOYH'lerde uygulama için uygun olmadığı sonucuna ulaşılmıştır [169].

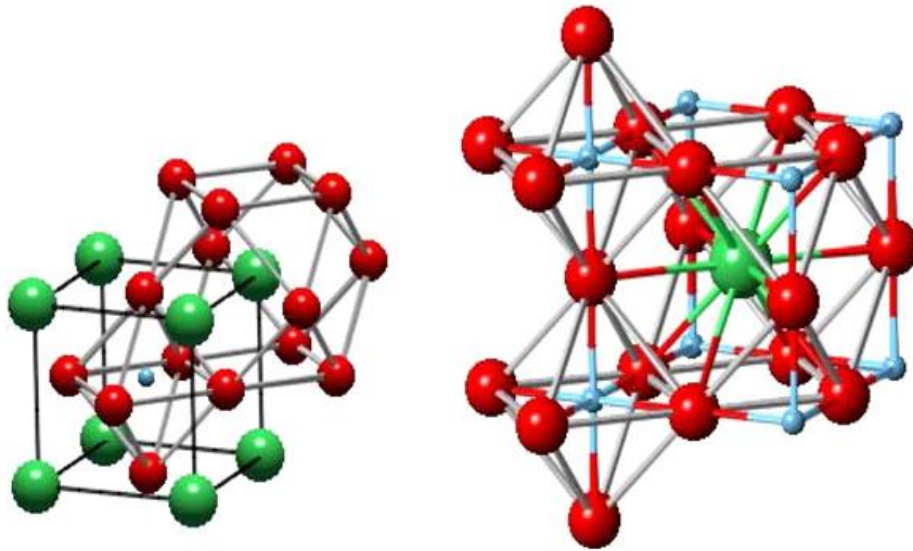
Ni tabanlı anotlar KOYH uygulamaları için en yaygın kullanılan malzemeler olmasına rağmen, Ni kullanımı mevcut KOYH çalışma koşullarında çeşitli dezavantajlara yol açmaktadır [170]. Ni topaklanma eğilimi gösterir ve zamanla anot performansının bozulmasına neden olur ve ayrıca hidrokarbon yakıtlar kullanıldığında anot performansını engelleyen kok gazı oluşumu meydana gelir. Ancak, HTPC tabanlı KOYH'ler için yalnızca birkaç alternatif anot malzemesi önerilmiştir. Birkaç makalede, protonik KOYH'ler için anodik destekleyici yapı olarak hidrojen geçirgen metal membranların kullanımını bildirilmektedir [171]. Ancak bunların yüksek maliyetleri ve metal destek ile seramik elektrolit arasındaki büyük termal genleşme uyumsuzluğu, pratik uygulamalarını engellemektedir. Hibino ve arkadaşları çalışmasında, elektrolit olarak BCY'yi kullanarak Fe, Pd, Ni, Cu, Ru ve Pt gibi farklı metalik anotların ölçülen aşırı potansiyellerini karşılaştırmışlardır [172]. En küçük aşırı potansiyel, hidrokarbon yakıtların varlığında kok gazı oluşumunu azaltma avantajıyla Ni tabanlı anotlara geçerli bir alternatif temsil edebilen Fe anodu için gözlemlendiği bildirilmiştir [172].

2.2. Perovskitler

Uzun zamandan beri proton iletken materyaller, orta sıcaklıkta iyi iyonik iletkenlikleri tanınmıştır [173]. Perovskit tipi oksit, KOYH'lerin proton iletken seramik elektrolitleri ve araştırmaları, sistemin maliyetinin düşmesini sağlayacak KOYH'lerin çalışma sıcaklığını düşürme (400-700 °C) olasılıklarından dolayı büyük dikkat çekmiştir [174]. Proton iletken elektrolit kullanılmasının diğer bir yararı, hem yenilik hem de gaz ayırma işlemlerini aynı anda gerçekleştirme olasılığıdır. Proton iletken elektrolitlerde katkılama ya da eş-katkılama, Proton iletkenliğini ve BaCeO₃ ve BaZrO₃ yapılarının perovskit yapısına dayalı kararlılığını artırır ya da gelişir.

Perovskitler; 1830'lu yıllarda jeolog Gustov Rose perovskiti tanımlamış ve ünlü Rus mineralist Kont Lev Alekseevich von Perovskii adını vermiştir. Perovskitler dünyadaki en bol minerallerdir. İdeal bir perovskitin formülü ABO₃ şeklindedir, burada A tipik olarak B'den büyük

ve O anyonlarına benzer bir katyondur. ABO_3 yapısı, köşelerde A atomları ve yüzeylerde O atomu ile yüzey merkezli bir kübik kafes(*fcc*) yapısı olarak düşünülebilir. B atomu ise kafesin merkezinde bulunarak yapıyı tamamlar. Bu yapıda, en büyük atom A'dır. Bu yüzden AO_3 (*fcc*) yapısı tüm yapıyı büyütür. Perovskite yapısı A iyonlarının oluşturduğu üç boyutlu AO_{12} kübik-oktahedral sistemi ile oktahedral arasındaki boşlukları dolduracak BO_6 oktahedral sistemini içerir. Şekil 2.4 perovskit yapısındaki altı koordineli B konumunu ve on iki koordineli A konumunu göstermektedir. Perovskitlerde üç yapısal serbestlik derecesi vardır [175]; (a) A ve B katyonlarının merkezden AO_{12} ve BO_6 polyhedra koordineli katyonlara hareketi, (b) A ve B iyonlarını etrafındaki anyonik polyhedra koordinasyonlarının saptırması, (c) BO_6 oktahedra yapısının bir, iki yada üç eksendeki yatıklığı (eğimi).



Şekil 2.4. İdeal ABO_3 perovskit yapısının (uzay grubu: $Pm-3m$) temsili bir görüntüsü, sırasıyla A ve B'nin oktahedral ve kübik oktahedral (12-katlı) koordinasyonu; (a) A-hücresi ayarı, (b) B-hücresi ayarı [175].

Perovskitlerin çoğu iyonik bileşik olarak kabul edilir ve bunları içerdiği var sayılır ki ilk yaklaşım $r(\text{\AA})$ yarıçaplı iyonik küreler olduğudur. Gerçek yapılarda, A, B ve O iyonlarının boyut farklılıklarından dolayı, Goldschmidt tolerans faktörü (t) belirli sıcaklık ve basınçta perovskit yapısına dönüşüp dönüşmeyeceğine kılavuzluk yapabilir. İdeal bir perovskit için, tolerans faktörü,

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} + r_B + r_O} \quad (16)$$

olarak elde edilir. Burada r_A , r_B ve r_O , ABO_3 formunda bir perovskit yapısına yerleşmiş katyonların ve Oksijen atomlarının iyonik yarıçapıdır. Tolerans faktörü (t) değeri perovskit yapıları hakkında

bilgi verir. Kübik perovskit yapısının bozulma derecesinin bir ölçüsü olarak da kullanılabilir. Kübik perovskit yapılar için ideal değer $t=1$ 'dir. Tolerans faktörü değeri $0,9 < t < 1,0$ aralığında ise yapı kübik perovskit, ayrıca $0,75 < t < 0,9$ aralığında ortorombik perovskit olacaktır [176, 177].

Ancak t değeri yapıyı tanımlamak için kesin bir değer değildir. İyon büyüklüğü dışındaki faktörlerden örneğin metal ve metal arasındaki etkileşim, kovalentlik derecesi, John-Teller ve tek çift etkiler uzay grubunun veya oluşan yapının tanımlanmasında rol oynar [175].

Williamson-Hall Metodu: Spektral çizgilerin fiziksel genişlemeleri ya sadece örgü gerilimleri ya da aynı anda örgü gerilimleri ve kristal büyüklüğü ile üretilir [178]. Williamson-Hall denkleminde göre, bir hkl değerine (β_{hkl}) sahip XRD kırınım piklerinin genişlemesi, ortalama kristal boyutu D ve kafes mikro gerilmesinin ε toplam genişliğe katkılarının toplamıdır (Denk. 17).

$$\beta_{hkl} = \beta_D + \beta_\varepsilon \quad (17)$$

Burada, β_{hkl} , farklı kırınım düzlemleri için maksimum yoğunluğun yarısındaki tam genişliktir, β_D boyut genişletmeleri ve β_ε gerilim genişlemesidir. Bu katkı ile Stokes-Wilson (Denk.18) ve Debye-Sherrer (Denk. 19) denklemlerinde belirtilen X-ışını kırınım piklerinin fiziksel genişlemeleridir.

$$\varepsilon = \frac{\beta_\varepsilon}{4 \tan \theta} \quad (18)$$

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_D \cos \theta} \quad (19)$$

Burada, λ gelen ışınım ($\text{CuK}\alpha 1 = \sim 1.54056 \text{ \AA}$), K şekil faktörüdür (~ 0.9) ve θ radyan birimindeki Bragg açısıdır. Denklem 20 Williamson-Hall denkleminin yeniden düzenlenmesiyle elde edilir ve kristalin izotropik doğasını açıklayan tek tip deformasyon modeli (UDM) denklemi olarak bilinir [179,180].

$$\beta_{hkl} = \frac{K\lambda}{D \cos \theta} + 4\varepsilon \tan \theta \quad (20)$$

D ve ε parametreleri, basit bir analitik analiz ile Denk. 20'den dönüştürülen doğrusal Denk. 21 tarafından çizilen grafiklerden kolayca tanımlanabilir.

$$\beta_{hkl} \cos \theta = \varepsilon (4 \sin \theta) + \frac{K\lambda}{D} \quad (21)$$

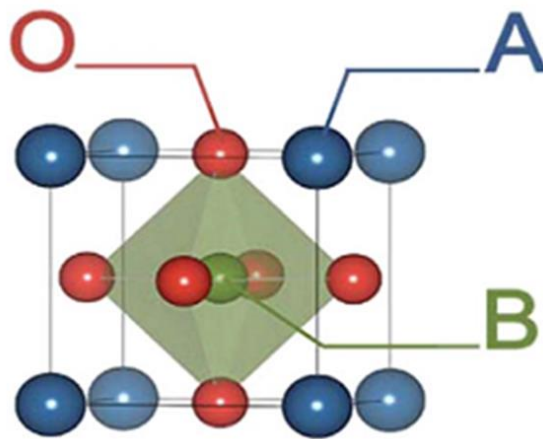
Denk. 21 bir doğru denklemidir ve kristallerin izotropik doğasını dikkate alan UDM denklemi olarak bilinir. Kristal parametreleri grafikten hesaplanabilir. Bu doğru denkleminin eğimi, içsel gerilim(ϵ) değerini sağlar. Denk. 21'in $K\lambda / D$ parametreleri doğru denleminin y eksenini kestiği nokta ile belirlenebilir ve kristalin boyut (D) de hesaplanabilir.

2.3. Proton İletim Mekanizması

Proton iletkenliğinin optimizasyonu, malzemelerin proton taşınmasına, kusur oluşumuna ve kimyasal kararlılığına bağlıdır. Proton iletkenliğinin belirlenmesi, perovskit yapısındaki kusurların tanımlanmasına ve onların kristal kafes içerisindeki dağılımına bağlıdır. BaCeO₃'ün anahtar özelliklerinin iyileştirilmesi için harcanan çabalar gösteriyor ki düşük iyonik yük (yüksek iyonik boyutlu) katkısı ile proton iletkenlikleri artırılabilir, çünkü bir akseptör karışımı (In³⁺, Y³⁺) düşük iyonik boyutlu Ce⁴⁺ ya da Zr⁴⁺ karşılaştırıldığında oksijen boşluklarının (V_o^{''}) oluşmasına sebep olmaktadır. BaCeO₃'ün Denk. (22) eşitliğinden, Kröger-Ving notasyonuna göre Ce⁴⁺ için B tarafında üç değerli katyonların yerine konulursa [181]:



Proton iletkenliği aktif bölgelerdeki perovskit oksitlerin üretimindeki oksijen boşluklarının yoğunluğuna ve iyonik difüzyona müsaade etmesine bağlıdır. Malzeme su buharı ya da zengin hidrojen atmosferine maruz bırakıldığında, hidroksil grubu oksijen boşluklarını doldurur bu da protonların perovskit yapısı içerisinde proton kusurlarının oluşması ve oksijen iyonlarının indirgenmesi anlamına gelir(Denklem 23 ve Şekil 2.5'te gösterildiği gibi).



Şekil 2.5. ABO₃ kübik perovskit oksit yapısı [181,182].

Proton iletkenliği düşük olmasına rağmen iletkenliğe büyük yararı olan yapıdaki kusurların oluşmasından dolayı kübik yapılar kararlıdır. Atmosfer ve katkının boyutu kusur oluşumunu etkileyen faktörlerdir. Aşağıdaki Denklem (24) dikkate alınır, Sm^{3+} gibi yüksek iyonik boyutlu katkı A- tarafında (Ba^{2+}) yerine konulmasıyla [182]:



Denklem (24)'den görüldüğü gibi tepkimenin yeni oksijen boşlukları oluşturmak yerine mevcut boşlukları yok ettiği ve dolayısıyla proton iletkenlik verimini azalttığı görülebilir. Nd_2O_3 - BaCeO_3 sisteminin faz dengesinin katı çözelti oluşumunun mikro analizi ile Medvedev ve arkadaşları sistemin genel formülü $\text{Ba}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ce}_{1-y}\text{Nd}_y\text{O}_{3-(y-x)/2}$ olacak şekilde hazırlanabileceğini kanıtlamışlar [61]. Bu formülde Nd^{3+} iyon çiftlerinin hem Ba^{2+} hem de Ce^{4+} tarafında olduğu görülmektedir. A ve B bölgelerine katılan Nd^{3+} miktarının 1(CeO_2 içeriğinde) ile 0,1(BaO içeriğinde) arasındaki değişim oranı BaO - CeO_2 - Nd_2O_3 sistemlerinin birleşmeye başladığının fonksiyonudur. Bu yüzden Ba^{2+} tarafına farklılıklar ile katılmanın yapılmasına yönelik ileri çalışmalar önerildi ve bundan katkılarının baryum serat'ın proton iletkenliği üzerindeki etkileri araştırılıp gözlemlenebilecektir. Benzer şekilde, aliovalent katkı maddelerinin Ce^{4+} bölgeleri üzerindeki etkileri tam olarak araştırılmamış ve özel bir ilgi gösterilmemiştir. Iwahara ve arkadaşları $\text{Ba}_x\text{Ce}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ ($0,8 < x < 1,2$) bileşiğine Ba^{2+} katkısının etkilerini analiz etmişler ve $x=0,95$ olduğunda ve 600°C 'deki maksimum iletkenlik değerinin $\sim 0,015 \text{ S/cm}$ olduğunu rapor etmişlerdir [183]. Bu yüzden, birçok araştırma grubu, bu bileşik tarafından gerçekleştirilen makul yükseklikteki proton iletkenliği [16] sebebiyle katyon katkısı olarak İttriyum kullanılan BaCeO_3 temelli katı elektroliti Samaryum katkılı Seria'nın iyonik iletkenliğini karşılaştırmak için seçmektedir [184].

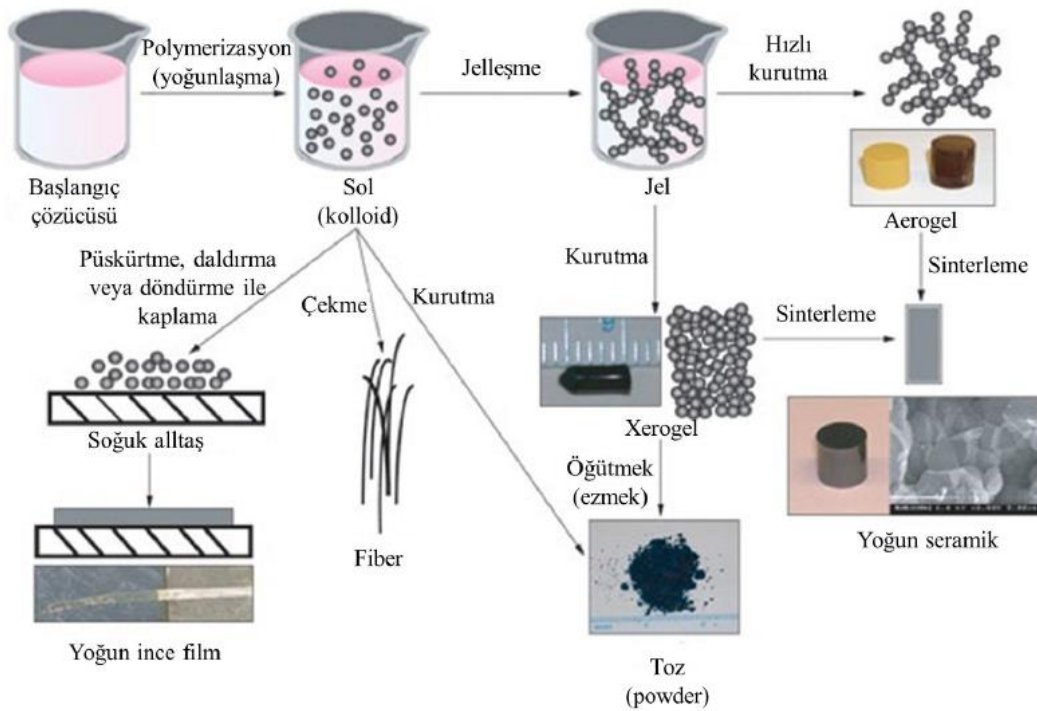
Bununla birlikte, stokiometri kayıplarıyla sonuçlanan Baryum Oksit yüksek sinterleme sıcaklığından ($>1500^\circ\text{C}$) dolayı proton iletkenliğinin optimizasyonu için bir problem olarak kabul edilmiştir. Bu nedenle, malzemeleri düşük sıcaklıkta sinterlemek için geliştirilen yeni kimyasal metotlar ve toz işleme süreçleri önerilmiştir [185-190]. Bu bileşiklerdeki proton (moleküler olmayan) transferini garantilemek için yoğunlaştırma çok önemlidir.

2.4. Sol-Jel Metodu

Seramik oksit tozlarının hazırlanması için kullanılan geleneksel yöntem, katı hal reaksiyonudur. Bu yolla sentezler, yüksek sıcaklıklarda uzun süreli ısı işlemler gerektirir ve sıklıkla tekrarlayan öğütme, presleme ve tavlama işlemleri gerektirir. Bununla birlikte, büyük ve güçlü bir şekilde bağlanmış toz toprakları nedeniyle mikro homojen faz yapılarının elde edilmesi

zordur. Katı hal reaksiyonunda sıklıkla yapılan öğütme işlemi sonucunda oluşabilecek bazı kirlilikler de elektriksel ve mekanik özelliklerin bozulmasına neden olabilir. Ayrıca, iyi bir yoğunlaştırma elde etmek için genellikle çok yüksek sinterleme sıcaklıkları gerekir (1500–1800 °C). Yüksek sinterleme sıcaklığı da katı hal reaksiyonun en önemli dezavantajlarından biridir. Katı hal reaksiyonuna alternatif üretim yöntemlerin başında Sol-Jel yöntemi gelmektedir.

Sol-Jel yöntemi, seramik tozları üretmek için popülerliği artan bir yöntemdir. Bu yöntem kimyasal çözelti (solution'un kısaltması olan sol) veya kolloidal parçacıklar kullanan bir entegre ağ(jel) üretilen ıslak kimyasal bir tekniktir. Prosedür entegre ağ(jel) formu için başlangıç maddesi olarak rol oynayan bir kolloidal sistemin(sol) içerisindeki monomerlerin dönüşmesi işlemini içerir. Sol-Jel sentezinin temelindeki bilgi, bileşiğin parçalanması veya bir sıvı içinde çözünüp tekrar bir katı olarak geri dönüştürülmesidir. Bir başka deyişle, küçük moleküllerden bir katı madde üretmek için, stokiyometrik oranlar ile farklı bileşiklerin sollerinin karıştırılması ile hazırlanabilen birkaç bileşen bileşiğidir. Bu sinterlenebilen küçük partiküllerin birleşimi sonucudur ve sol-jel genellikle metal oksitler için kullanılır fakat bu özelliğinden dolayı seramik oksitler için de kullanılabilir (Şekil 2.6) [191].



Şekil 2.6. Sol-Jel yöntemi ile malzeme hazırlama [192].

Sol-Jel sentezinde birçok işleme seçeneği vardır ve yoğun tozlar, gözenekli yapılar, sol-jel tekniğinin avantajlarından biri olan ince filmler ve filmler gibi değişik şekillerde malzemeler hazırlamak için kullanılabilir. Diğer avantajları sentez süreci boyunca, farklı tipteki katkıların(BCYZ gibi) birleşmesine imkân tanımak, korozyondan koruma performansı için kalın

kaplama üretilebilir, düşük sıcaklıkta sinterleme (genellikle 200-600 °C [39]) kapasitesine sahip olması, birlikte çöktürme ile zorlukları engelleme [38] ve benzeridir.

2.4.1. Pechini Metodu

Pechini yöntemi Sol-Jel işlemi ile alakalı olan ve Amerikan mucit Maggio Pechini tarafından isimlendirilen bir süreçtir. İşlem çok bileşenli dağıtılmış metal oksitleri sentezlemek için ve çözelti içerisindeki pozitif iyonların kuvvetlice karıştırılmasına dayanan, polimer jeli içerisindeki çözeltinin kontrollü olarak değişmesi, polimer matrisin uzaklaştırılması ve bir oksit başlangıç maddesinin yüksek derecede homojenliğinin oluşması işlemidir. Bu yöntemin avantajları, i) basit bir yöntemdir, ii) final malzemesindeki pozitif iyonların kimyasından neredeyse bağımsız bir süreçtir ve iii) başlangıç işleminin nispeten düşük bir sıcaklıkta olması (sürecin sinterleme olmadan neredeyse tamamen gerçekleşmesinden dolayı).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu tez çalışmasında, katkılanmış Perovskit ($ABMO_3$) tabanlı elektro-seramikler Pechini yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Burada A;+2 değerlikli Baryum(Ba), B; Seryum(Ce) elementlerinin tekli ve çiftli kombinasyonlarıdır. M ise; Zirkonyum(Zr), İttriyum(Y), Gadolinyum(Gd), Samaryum(Sm) elementlerinin tekli, ikili ve üçlü kombinasyonları biçimindeki katkısıdır. Malzemeler hazırlanırken $BaCeO_3$ tabanlı olmak üzere düşük oranlarında farklı katkı maddeleri(Zr, Y, Sm, Gd) katkılanarak hazırlanmıştır. Tablo 3.1’de elektrolitlerin katkı oranlarını verilmektedir.

$BaCe_{(1-x)}M_xO_3$ M: Zr, Y, Gd, Sm (Tekli, İkili ve Üçlü Katkı Stratejisi)

Tekli Katkı: $BaCe_{0,95}Zr_{0,05}O_3$
 $BaCe_{0,95}Y_{0,05}O_3$

İkili Katkı: $BaCe_{0,90}Zr_{0,05}Y_{0,05}O_3$

Üçlü Katkı: $BaCe_{(0,90-x)}Zr_{0,05}Y_{0,05}Gd_xO_3$; $x=0,05, 0,10, 0,15, 0,20$.
 $BaCe_{(0,90-y)}Zr_{0,05}Y_{0,05}Sm_yO_3$; $y=0,05, 0,10, 0,15, 0,20$.

Tablo 3.1. Elektrolitlerin Katkı Oranları.

	Numune Kodu	Numune Kimyasal Formülü	Gd Katkısı (mol)	Sm Katkısı (mol)	Toplam Katkı (mol)
Referans	C1	$BaCeO_3$	0	0	0,0
	C2	$BaCe_{0,95}Y_{0,05}O_3$	0	0	0,05
	C3	$BaCe_{0,95}Zr_{0,05}O_3$	0	0	0,05
	C4	$BaCe_{0,90}Zr_{0,05}Y_{0,05}O_3$	0	0	0,10
Değişen Gd Katkısı	C5	$BaCe_{0,85}Zr_{0,05}Y_{0,05}Gd_{0,05}O_3$	0,05	0	0,15
	C6	$BaCe_{0,80}Zr_{0,05}Y_{0,05}Gd_{0,10}O_3$	0,10	0	0,20
	C7	$BaCe_{0,75}Zr_{0,05}Y_{0,05}Gd_{0,15}O_3$	0,15	0	0,25
	C8	$BaCe_{0,70}Zr_{0,05}Y_{0,05}Gd_{0,20}O_3$	0,20	0	0,30
Değişen Sm Katkısı	C9	$BaCe_{0,85}Zr_{0,05}Y_{0,05}Sm_{0,05}O_3$	0	0,05	0,15
	C10	$BaCe_{0,80}Zr_{0,05}Y_{0,05}Sm_{0,10}O_3$	0	0,10	0,20
	C11	$BaCe_{0,75}Zr_{0,05}Y_{0,05}Sm_{0,15}O_3$	0	0,15	0,25
	C12	$BaCe_{0,70}Zr_{0,05}Y_{0,05}Sm_{0,20}O_3$	0	0,20	0,30

3.1. Toz Malzemelerin Üretilmesi

Sentezde kullanılan kimyasallar Ba, Ce, Zr, Y, Gd, Sm elementlerinin nitrat bileşikleridir. Kullanılan kimyasallar sırasıyla $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (%99+, Alfa Aesar, Almanya), $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (%99,5, Alfa Aesar, Almanya), $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (%99, Sigma Aldrich, ABD), $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (%99,9, Alfa Aesar, Almanya), $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (%99,9, Alfa Aesar, Almanya), $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (%99,9, Alfa Aesar, Almanya) şeklindedir. Deneye başlamadan önce kullanılacak kimyasallar yüksek nem tutucu olmaları sebebiyle Ar gazı ortamında tartım işlemi gerçekleştirilmiştir. Tartım esnasında sık sık nem değeri kontrol edildi. Tartım işlemi tamamlanan kimyasallar cam şişelere alınarak deneyde kullanılmak üzere hazırlanmıştır. Pechini yönteminde kullanılan senteze yardımcı kimyasalların (Sitrik Asit-Etilen Glikol) oranlarını belirlemek için araştırmalar yapılmıştır. Yapılan literatür taraması sonucunda referans numune olan katkısız C1 numunesi (BaCeO_3) farklı oranlarda Sitrik Asit(CA) (Merck, susuz) ve Etilen Glikol(EG) (Sigma Aldrich, 62,07 g/mol) eklenerek, farklı ortam koşullarında deneme numuneleri sentezlenmiştir. Optimum sentez koşullarını belirlemek için yapılan çalışmaların CA/TM:CA/EG oranları(1:2, 2:2, 3:2, 3:1), sentez sıcaklıkları ve manyetik karıştırıcı (M.K.), su banyosu (Su B.), yağ banyosu (Yağ B.) olmak üzere üç farklı ortam koşulları Tablo 3.2’de verilmektedir.

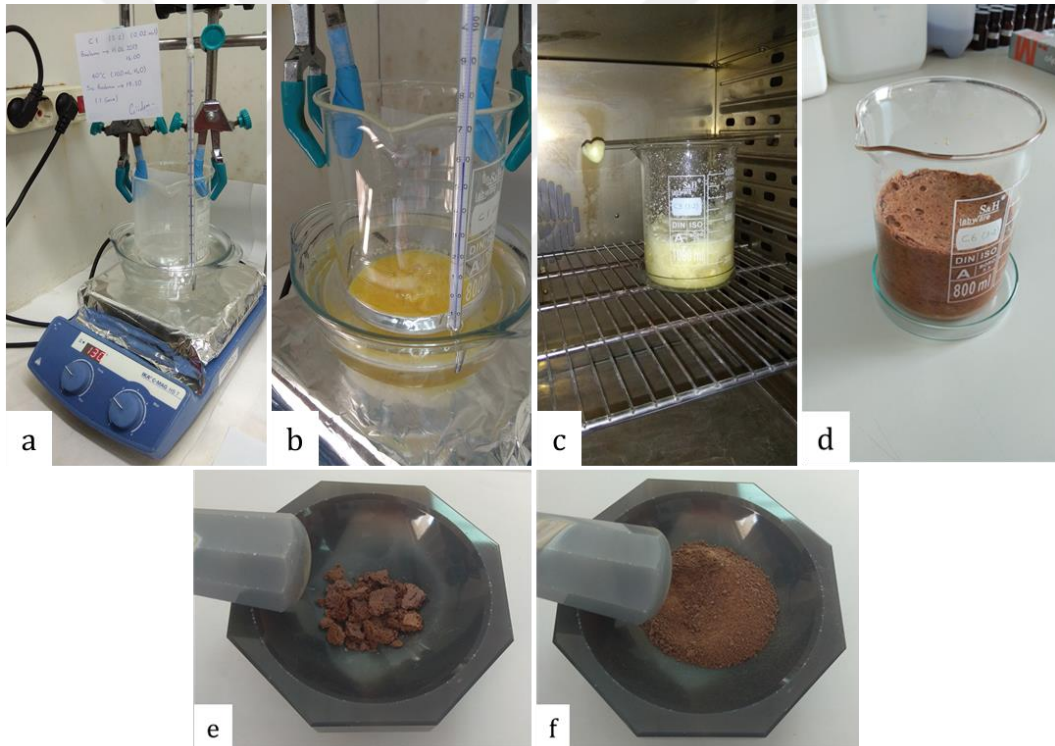
Tablo 3.2. Deneme numunelerinin sentez koşulları.

Numune Kodu	CA/M	CA/EG	Oran	Ortam Koşulları
C1-1	1	2	(1:2)	M.K. 140 °C
C1-2	2	2	(2:2)	M.K. 140 °C
C1-3	3	2	(3:2)	M.K. 140 °C
C1-4	3	1	(3:1)	M.K. 90 °C
C1-5	1	2	(1:2)	M.K. 90 °C
C1-6	2	2	(2:2)	M.K. 90 °C
C1-7	3	2	(3:2)	M.K. 90 °C
C1-8	3	2	(3:2)	Su B. 55 °C -60 °C
C1-9	3	2	(3:2)	Yağ B. 55 °C -60 °C

Yapılan denemeler sonucunda senteze yardımcı katkı oranları Sitrik Asit/Toplam Metal Katyonların Sayısı:Sitrik Asit/Etilen Glikol (CA/TM:CA/EG) oranı (3:2) ve sentez koşulları yağ banyosu ortamında 55 °C-60 °C’de olarak belirlenmiştir. Çalışmanın tamamında bu sentez oranları ve koşulları uygulanmıştır.

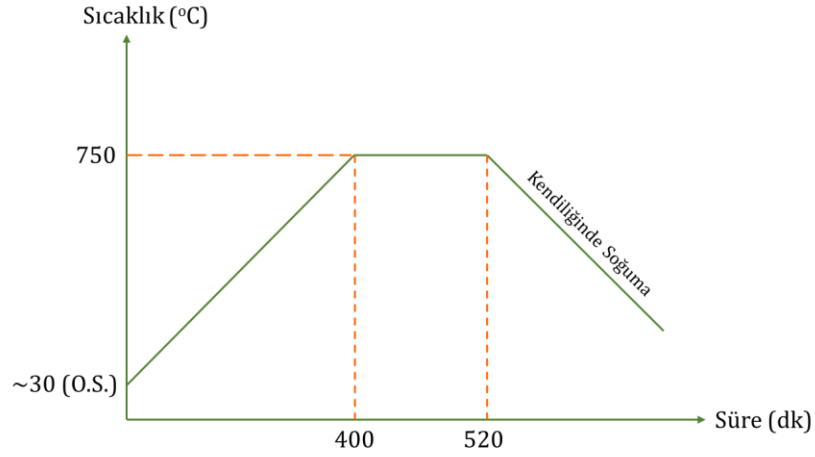
Manyetik karıştırıcının üzerine yağ banyosu konulmuştur. Yağ banyosunun içine (manyetik karıştırıcıda sıcaklık kapalı, sadece karıştırma açık) 800 ml’lik beher konulmuştur. İlk olarak beher içerisine $\text{Ba}(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2)$ eklenmiştir. Üzerine yavaş yavaş ultra saf su (30 ml) ilave edilerek Ba çözünmesi sağlanmıştır. Ba tamamen çözündükten sonra üzerine $\text{Ce}(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ ilave edilmiştir. Ardından yavaş yavaş ultra saf su (30 ml) ilave edilerek Ce çözünmesi sağlanmıştır. Bu şekilde diğer katkılar(Zr, Y, Gd, Sm) da tek tek çözünmesi beklenerek ilave

edilmiştir. Toplamda 110 ml ultra saf su konulmuştur(Şekil 3.1.a). Ba, Ce ve diğer katkılar tamamen çözündükten sonra CA/TM:CA/EG oranı 3:2(CA/TM=3:CA/EG=2) olacak şekilde sitrik asit ilave edilmiştir. Sitrik asitin tamamen çözünmesi sağlanıp üzerine mikro pipet yardımıyla belirlenen oranda etilen glikol ilave edilmiştir. Etilen glikol ilavesinden sonra 10 dk karışması beklenmiş, daha sonra manyetik karıştırıcının sıcaklık değeri yavaş yavaş arttırılmıştır. En son yağ banyosunda okunan sıcaklık 60 °C olacak şekilde ayarlanmıştır. Beher içerisinde önce su buharlaştığı, ardından da jelleşme meydana geldiği görülmüştür(Şekil 3.1.b). Jel oluştuktan sonra köpürerek gaz açığa çıkmış ve jel kıvamı süngerimsi bir yapıya dönüşmüştür. Bu işlemlerin tamamı yaklaşık 1 gün sürmüştür. Beher manyetik karıştırıcıdan alınarak 120 °C ye ayarlanan etüve konulmuş, 1 gece bekletilmiştir(Şekil 3.1.c). Numuneler etüvden alınıp(Şekil 3.1.d), agat havada el ile öğütülerek(Şekil 3.1.e-f) cam şişeye konulmuştur. Bu aşamaların tamamı Şekil 3.1’de görülmektedir.



Şekil 3.1. Pechini yönteminin sentez aşamaları.

Sonraki adım olan birinci kalsinasyon işlemi süreci Şekil 3.2’de verilmektedir. Tüm numunelere grafikte görülen aynı kalsinasyon koşulları uygulanmıştır.



Şekil 3.2. Birinci kalsinasyon sıcaklık-süre grafiği.

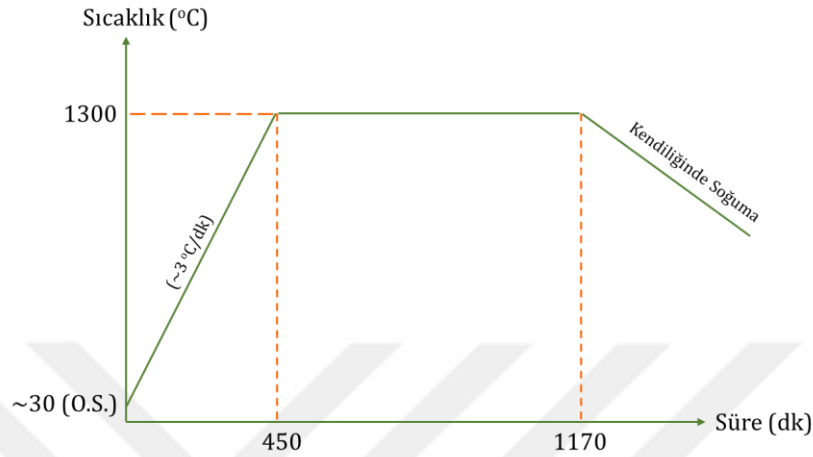
Şekil 3.3'te birinci kalsinasyon sonrası tozları öğütme işlemi görülmektedir. Birinci kalsinasyon sonrası tüm numuneler agat havanda el ile öğütülüp ikinci kalsinasyon işlemine hazırlanmıştır.



Şekil 3.3. Birinci kalsinasyon sonrası agat havanda öğütme işlemi.

Daha sonra ikinci kalsinasyon işlemi için numuneler üç gruba ayrılıp 900 °C, 1100 °C ve 1300 °C olmak üzere üç farklı sıcaklıklar ayrı ayrı uygulanmıştır. Belirlenen sıcaklıklarda yapılan ikinci kalsinasyon işlemlerinden sonra üç grup numunelere XRD analizi ile kristal yapılarına bakılıp Perovskit yapıya sahip olan numuneler belirlenmiştir.

İlk olarak 1300 °C’de ikinci kalsinasyon işlemi yapılmıştır. 1300 °C’de gerçekleştirilen ikinci kalsinasyon işlemi süreci Şekil 3.4’te görülmektedir. 1300 °C’de ısıtma işlemi yapılarak hazırlanan numunelere “1300 °C Serisi” olarak adlandırılmıştır. 1300 °C Serisindeki tüm numunelere grafikte görülen aynı sinterleme koşulları uygulanmıştır.



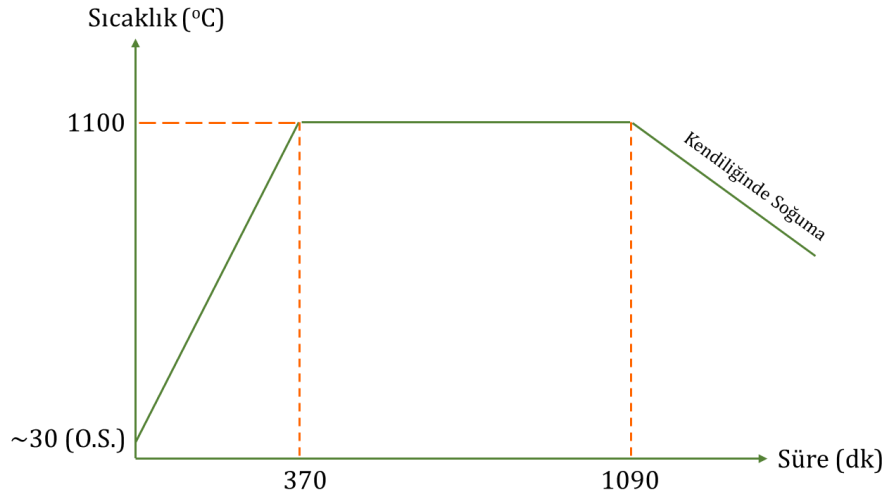
Şekil 3.4. 1300 °C için ikinci kalsinasyon sıcaklık-süre grafiği.

İkinci kalsinasyon işlemi sonrasında numuneler tekrar agat havanda el ile öğütülüp kristal yapı tespiti için XRD analizine hazırlanmıştır (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. 1300 °C’deki ikinci kalsinasyon işlemi sonrası agat havanda öğütme işlemi.

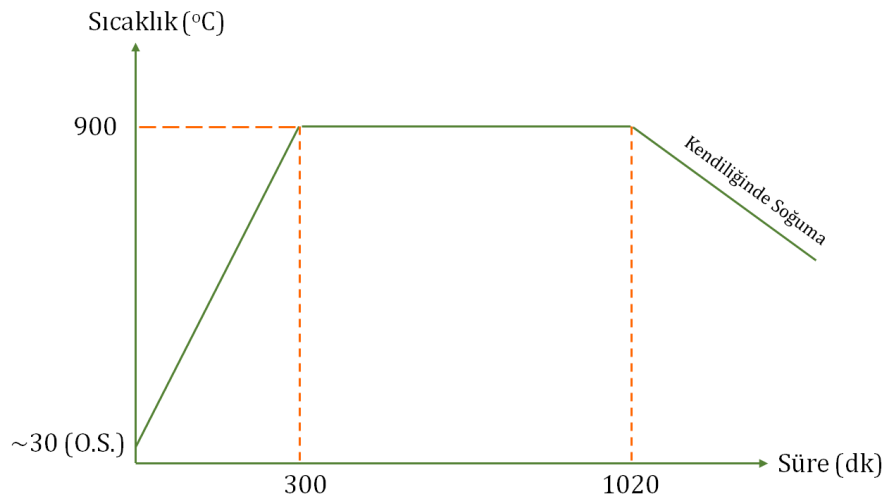
İkinci gruba uygulanan ikinci kalsinasyon sıcaklığı 1100 °C’dir. İkinci kalsinasyon işlemi süreci Şekil 3.6’da görülmektedir. 1100 °C’de ısıtma işlemi yapılarak hazırlanan numunelere “1100 °C Serisi” olarak adlandırılmıştır. 1100 °C Serisindeki tüm numunelere grafikte görülen aynı sinterleme koşulları uygulanmıştır.



Şekil 3.6. 1100 °C için ikinci kalsinasyon sıcaklık-süre grafiği.

1100 °C'deki ikinci kalsinasyon sonucunda numuneler tekrar agat havanda el ile öğütülüp kristal yapı tespiti için XRD analizine hazırlanmıştır.

Üçüncü gruba uygulanan ikinci kalsinasyon sıcaklığı ise 900 °C'dir. İkinci kalsinasyon işlemi süreci Şekil 3.7'de görülmektedir. 900 °C'de sinterleme işlemi sadece C4, C5, C6, C7, C8 kodlu numunelere Şekil 3.7'de görülen ikinci kalsinasyon koşulları uygulanmış olup deneme amaçlı yapılan bir çalışmadır.



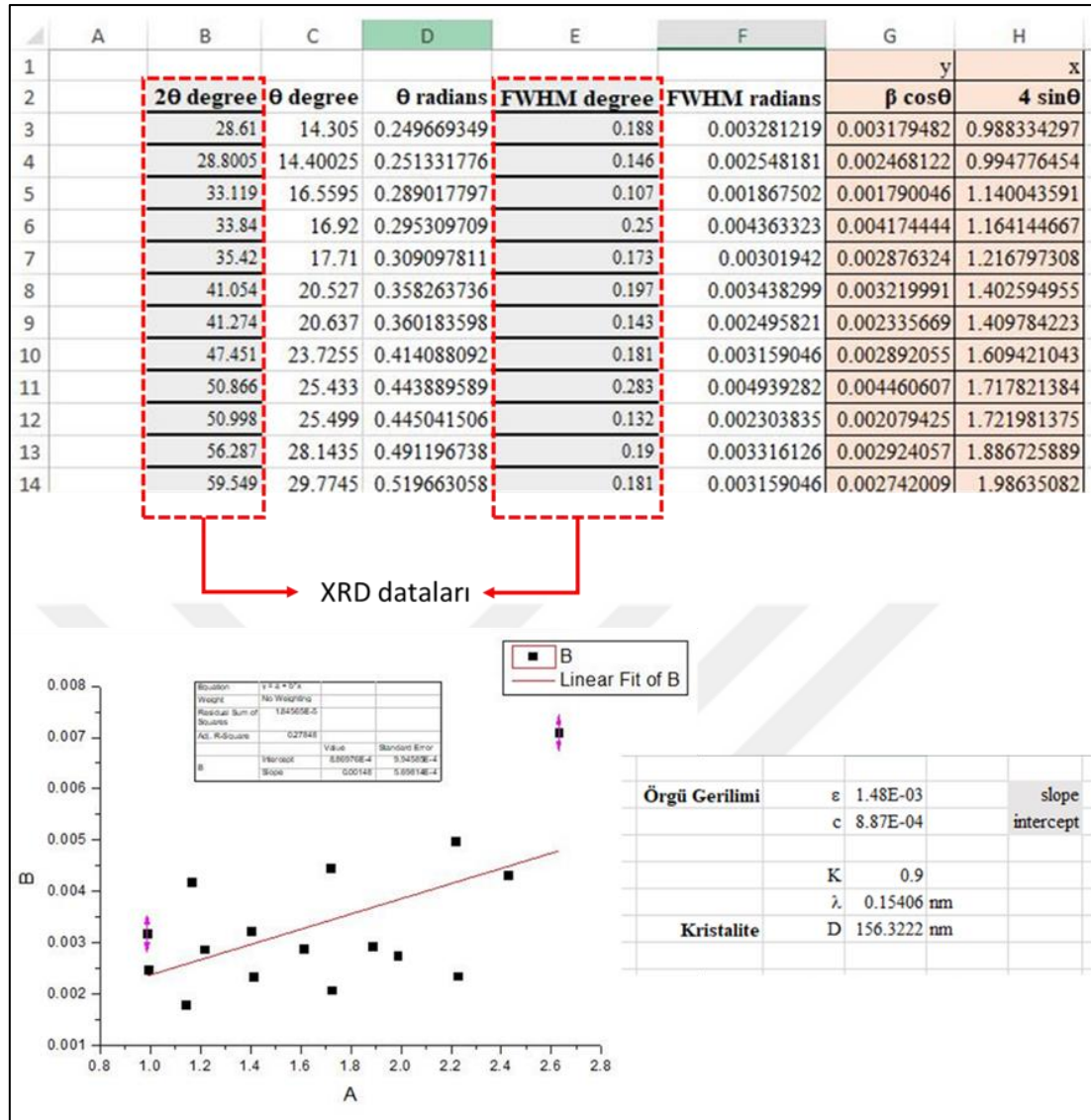
Şekil 3.7. 900 °C için ikinci kalsinasyon sıcaklık-süre grafiği.

900 °C'deki ikinci kalsinasyon sonucunda numuneler tekrar agat havanda el ile öğütülüp kristal yapı tespiti için XRD analizine hazırlanmıştır. Ancak bu seriye devam edilmemiştir.

3.2. Toz Malzemelerin Kristal Yapı Analizleri

Tüm numuneler için Goldschmidt Tolerans Faktörleri Denklem (16) ile hesaplanmıştır. Böylece numunelerin kristal yapıları teorik olarak belirlenmiştir. Ancak kristal yapı tespitinde sadece tolerans faktörü hesabı yeterli değildir. Sentezlenen tozların kristal yapılarını tespit etmek amacıyla XRD analizi (RIGAKU SMARTLAB) yapılmıştır. Ölçümler 0,02 derece adım aralığında, 4,0628 derece/dk tarama hızında ve $10^{\circ} \leq 2\theta \leq 90^{\circ}$ açı aralığında taranarak alınmıştır. Numunelere ait XRD desenleri PDXL2 yazılımı kullanılarak DICVOL06 metodu ile indislenip örgü parametreleri hesaplanmıştır. XRD desenlerinde gözlenen Cu-K β ve Cu-K α 2 pikleri ihmal edilmiştir. İndislemelerde yalnızca Cu-K α 1 ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$) ışınlarından meydana gelen kırınım ışınlarının oluşturmuş olduğu pikler kullanılmıştır. Analiz sonucunda toz malzemelerin kristal yapıları tespit edilmiştir.

Bulunan a , b , c örgü parametreleri değerleri kullanılarak hücre hacimleri hesaplanmıştır. Ortalama nanokristalin boyutu Kristalite(D) ve Örgü Gerilimi(ϵ) ise Williamson-Hall(WH) metodu ile hesaplanmıştır. Hesaplamaya ait örnek bir bilgisayar ekran görüntüsü Şekil 3.8'de verilmektedir.



Şekil 3.8. WH metodu kullanarak Kristalite(D) ve Örgü gerilimi(ϵ) hesabına ait örnek bir ekran görüntüsü.

3.3. Toz Malzemelerin Şekillendirilmesi

Protonik seramik yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere elektrolit tabakalar elde etmek amacıyla kalsinasyon işlemleri tamamlanan 1100 °C ve 1300 °C serilerine ait toz numuneler yaygın kullanılan ve pratik bir yöntem olan presleme ile şekillendirilip tabletler elde edilmiştir.

3.3.1. 1100 °C Serisi Toz Malzemelerin Şekillendirilmesi

1100 °C' de ikinci kalsinasyon işlemi uygulanarak hazırlanan tozlar numuneler herhangi ilave bir işlem yapılmadan tek eksenli manuel pres ile preslenmiştir (Şekil 3.9). Fakat kalıptan çıkan tabletlerde çok miktarda kırılma ve çatlaklar gözlenmiştir (Şekil 3.10).

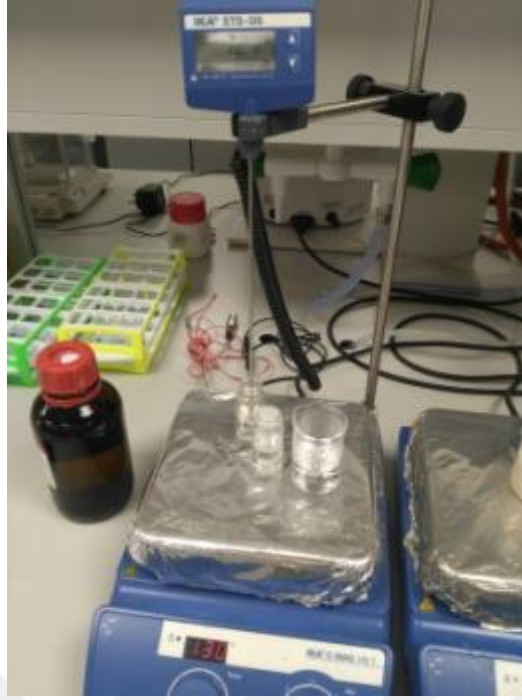


Şekil 3.9. Pres işlemi.



Şekil 3.10. Pres denemesi.

Sorunun giderilmesi için polivinil alkol(PVA)(Sigma Aldrich) bağlayıcı ekleme kararlaştırılmıştır. Bunun için hangi oranlarda ve hangi yöntemle PVA ve alkol karışımının uygulanması gerektiğini tespit edebilmek için bir dizi testler yapılmıştır. Bazı denemelerde PVA topaklanırken bazı denemeler sonrasında ise tabletlerde yine kırılma gözlenmiştir. Son denemede tablette kırılma ve çatlama gözlenmeyince bu denemede kullanılan katkı oranlarına karar verilmiştir. Buna göre seramik toza %2 oranında PVA katkılama yapılması, bunun için de %30'luk PVA çözeltisi ve %20'lik n-propanol(Sigma Aldrich) çözeltisi kullanılması kararlaştırılmıştır(Şekil 3.11). Tüm tozlar aynı miktarda katkı ile ısıtıcı manyetik karıştırıcıda, 85 °C sıcaklıkta karıştırıldı ve etüvde kurutularak hazırlanmıştır(Şekil 3.12).



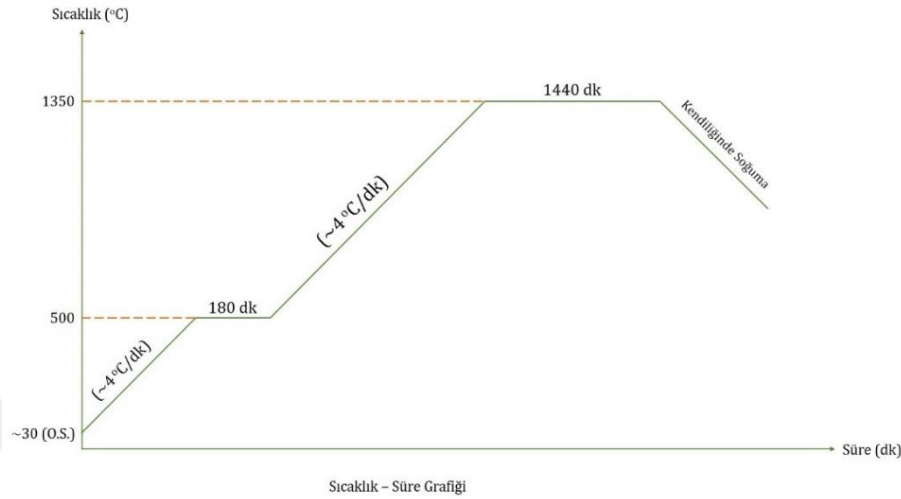
Şekil 3.11. Çözelti hazırlama.



Şekil 3.12. Numuneleri PVA çözeltisi ile karıştırma ve kurutma işlemi.

Belirlenen oranlarda PVA eklenerek hazırlanan tozlar, 106 MPa basınç altında 15 mm çapında kalıp kullanılarak 1 dk preslenmiş ve 500 °C ve 1350 °C olmak üzere iki aşamada alümina plaka üzerinde sinterlenmiştir. Tabletlere uygulanan ısı işlem süreçleri Şekil 3.13'te görülmektedir. İlk aşamada tabletler 4 °C/dk ısıtma hızında 500 °C'ye ısıtılmış ve katkı maddelerinin yanması için 3 saat kalsine edilmiştir. İkinci adımda ise tabletler aynı ısıtma hızında 1350 °C'ye ısıtılmış ve 24 saat sinterlenmiştir. Daha sonra kendiliğinden soğumaya bırakılmıştır. Şekil 3.13'te verilen ısı işlem süreci tablet formundaki malzemelerin tamamına uygulanmıştır. Sonraki adım olan empedans analizinde kullanılmak üzere tabletler hazır hale getirilmiştir. Ancak empedans ölçümü

için yapılan gümüş bağlantıların numune yüzeyinden ayrıldığı ve tabletlerde kırılarak dağılmalar görülmüştür. Şekil 3.14'te kırılarak dağılan tabletlerin görüntüsü verilmektedir.



Şekil 3.13. Tabletlerin uygulanan ısıtma işlem süreci.

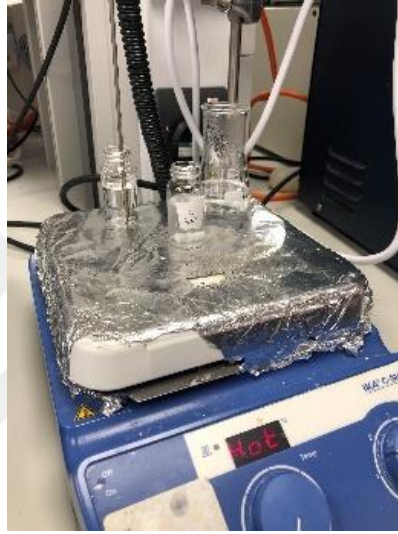


Şekil 3.14. Dağılan tabletler

Dağılma problemi ile karşılaşıncı sorunun kaynağı araştırılmış ve tabletlere uygulanan sinterleme sıcaklığından kaynaklı olduğu kararına varılmıştır. Beklenmeyen bu problemi çözmek için daha önce planlanmayan yeni bir analiz yapılmasına ihtiyaç duyulmuştur. Üretilen malzemelere dilatometri cihazı ile ölçüm yapılmış. Dilatometri analizi için toz numuneler 5 mm çapında kalıp kullanılarak 180 MPa basınç uygulayarak manuel pres ile tablet haline getirilmiştir. Ölçüm koşulları 20 °C – 1500 °C aralığında, 10 K/dk. ısıtma hızı ile dakikada 40 ölçüm alınacak şekilde belirlenmiştir. Analiz sonucunda elde edilen grafikler ile numunelere uygulanacak ideal sinterleme sıcaklığı belirlenmiştir.

3.3.2. 1300 °C Serisi Toz Malzemelerin Şekillendirilmesi

1300 °C ısıtım işlemi uygulanarak hazırlanan seramik tozlar empedans ölçümü öncesi presleme işlemine hazırlanmıştır. Bunun için 1100 °C serisinde uygulanan PVA katkılama sürecinin aynısı 1300 °C serisine de uygulanmıştır. Seramik tozlara kütlece %2 oranında PVA katkılama yapılmıştır. Bunun için de %30'luk PVA çözeltisi ve %20' lik n-propanol çözeltisi kullanılmıştır (Şekil 3.15). Tüm tozlar aynı miktarda katkı ile ısıtıcı manyetik karıştırıcıda, 85 °C sıcaklıkta karıştırıldı ve vakumlu etüvde kurutulmuştur (Şekil 3.16).



Şekil 3.15. Çözelti hazırlama.

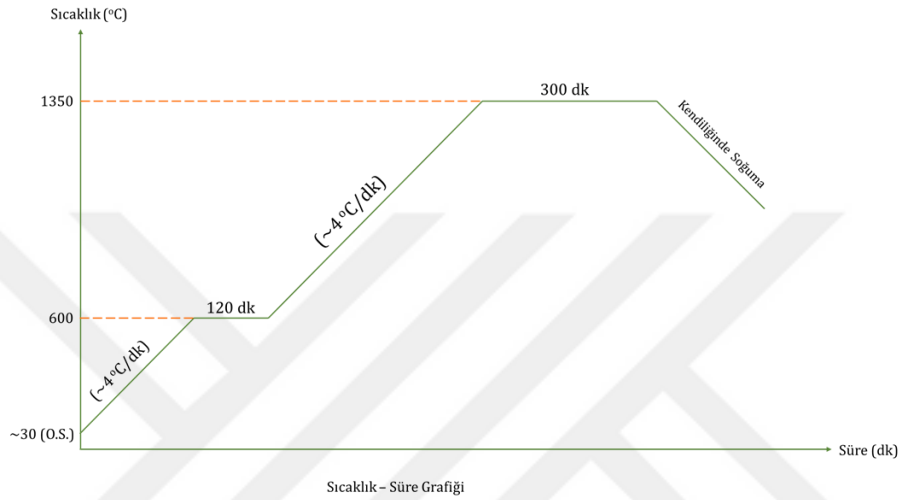


Şekil 3.16. Numuneleri PVA çözeltisi ile karıştırma ve kurutma işlemi.

Belirlenen oranlarda PVA eklenerek hazırlanan tozlar, 106 MPa basınç altında 13 mm çapında preslenmiş ve iki aşamada alümina plaka üzerinde sinterlenmiştir. Tabletlere uygulanan ısıtım süreçleri Şekil 3.17'de verilmektedir. İlk aşamada

tabletler 4 °C/dk ısıtma hızında 600 °C'ye ısıtıldı ve katkı maddelerinin yanması için 2 saat kalsine edilmiştir. İkinci adımda ise tabletler aynı ısıtma hızında 1350 °C'ye ısıtılmış ve 5 saat sinterlenmiştir. Daha sonra kendiliğinden soğumaya bırakılmıştır. Şekil 3.17'de verilen ısıtma işlem süreci tablet formundaki malzemelerin tamamına uygulanmıştır.

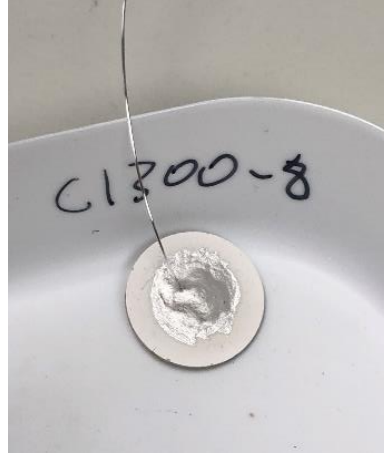
Sinterlenen numunelerden C8 ve C11 numunelerinin yüzey görüntüleri Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM, JEOL 6510) cihazı ile alınmıştır.



Şekil 3.17. Tabletlere uygulanan ısıtma işlem süreci.

3.4. 1300 °C Serisi Elektrolit Tabletlerin Empedans Analizleri

Sinterlenen tabletler analizi öncesi ölçüm için hazırlanmıştır. Şekil 3.18'de görüldüğü gibi tabletlerin önce bir yüzeyi iletken gümüş pasta (Ted Pella, Pelco High performance Silver Paste) yardımıyla gümüş iletken tel (çap:0,25mm) (%99,9, Alfa Aesar) ile numune yüzeyine tutturulmuştur. Elektrolit yüzeyindeki gümüş pasta olan bölge aktif yüzey alanı olarak kabul edilmektedir.



Şekil 3.18. İletken pasta yardımıyla tabletlere gümüş tel tutturma.

100 °C'de 1 saat kurutulmaya bırakılmış, daha sonra diğer taraf aynı şekilde iletken gümüş pasta yardımıyla gümüş iletken tel(çap:0,25mm) (%99,9, Alfa Aesar) tutturulmuştur. Her iki yüzey tamamen kuruması için 1 gece 100 °C'de kurutulmuş ve Empedans ölçümüne hazırlanmıştır(Şekil 3.19).



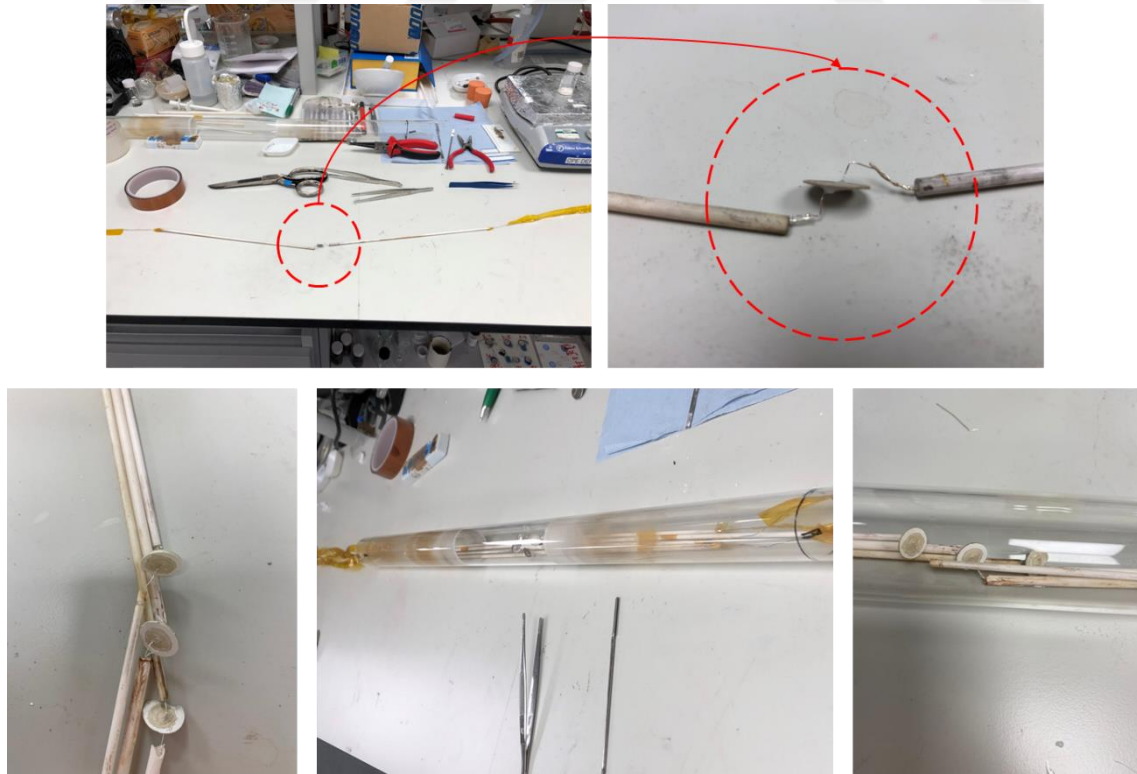
Şekil 3.19. Empedans analizi öncesi tabletleri ölçüme hazırlama.

Empedans ölçümüne hazır hale getirilen tabletlerin kalınlıkları ve aktif yüzey alanları Tablo 3.3'te verilmektedir.

Tablo 3.3. Empedans ölçümüne hazır hale getirilen tabletlerin kalınlıkları ve aktif yüzey alanları.

Numune Kodu	Kalınlık(cm)	Aktif Yüzey Alanı(cm ²)
C5	0,070	0,535858317
C6	0,070	0,340049130
C7	0,085	0,352565236
C8	0,080	0,331830724
C9	0,075	0,482749694
C10	0,062	0,486451275
C11	0,079	0,480289826
C12	0,099	0,528101725

Ölçüme hazır hale getirilen numuneler gümüş ölçüm tellerine(çap:0,5 mm) tutturulmuştur. Quartz tüpe 4-5'li gruplar halinde yerleştirilmiş ve içinde Alumina(Al_2O_3) tüpler birbirine tutturularak sabitlenmiştir. Quartz tüp uçlarında kapak ile sabitlenmiştir. İçinde Al_2O_3 tüpler birbirine tutturulup sabitlenerek fırına yerleştirilmiştir. Şekil 3.20'de numunelerin fırına yerleştirme işleminin aşamaları görülmektedir.

**Şekil 3.20.** Numunelerin fırına yerleştirilmesi.

Yerleştirilen numuneler 300 °C'de 1 gece fırında bırakılmıştır. Ertesi gün ilk ölçüm 300 °C'de alınmıştır. Şekil 3.21'de Empedans analizi ölçüm düzeneği(Gamry Interface 1010E) görülmektedir. Ölçümler kuru hava ortamında başlangıç 2 MHz(başlangıç)-0,2 Hz(bitiş) frekans değerleri belirlenerek 500 mV potansiyel altında 50 °C aralıklarla 300 °C ile 700 °C arasında alınmıştır.



Şekil 3.21. Empedans analizi ölçüm düzeneği.

Numunelerin toplam iyonik iletkenlik değerleri denklemi (25) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{t}{S} \quad (25)$$

Burada; σ Hesaplanan toplam iyonik iletkenlik değeri, R Empedans eğrilerinden hesaplanan direnç değeri, t Tabletlerin kalınlığı, S Tabletlerin aktif yüzey alanıdır. Hesaplanan toplam iyonik iletkenlik değerleri(S/cm) ve sıcaklık değerleri(K) kullanılarak $\ln \sigma - 1000/T$ değerleri hesaplanmıştır.

3.5. Yakıt Hücresi Uygulama Denemeleri

Empedans analizi sonucunda en yüksek iletkenlik değerine sahip tablet formundaki C11 kodlu katı elektrolit için hücre uygulama denemeleri planlanmıştır. Bunun için elektrolit tabakasının her iki tarafı anot ve katot elektrot tabakaları ile kaplama çalışması aşağıdaki şekilde planlanmıştır:

1- Anot tabakası için ilk olarak C11 kodlu elektrolit tozu ile hazırlanan NiO-C11 süspansiyonunun, elektrolit yüzeylerine gözenekli bir destek yapı oluşturacak şekilde uygulanması ve 1200 °C sıcaklıkta 2 saat sinterlenmesi.

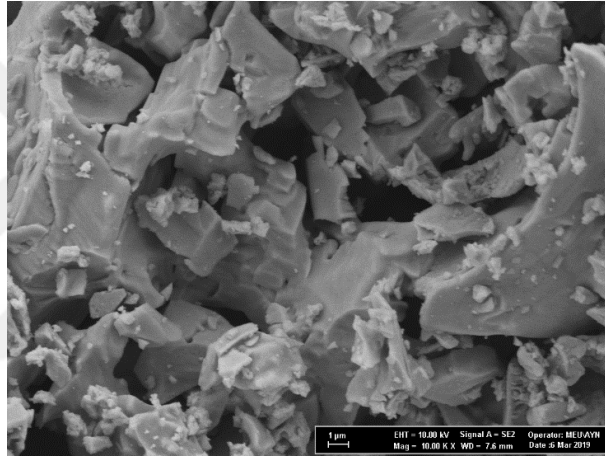
2- Yaklaşık 1,5 mm kalınlığındaki tablet formundaki elektrolitlerin kalınlığı 0,5 mm'nin altında düşürülmesi ve diğer yüzeye katot malzemesi kaplanması. Bunun için polimerik çözelti yöntemiyle hazırlanan polimerik LSF-SDC ($\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_{3-\delta}\text{-Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$) katot çözeltisi dönerek kaplama (spin coating) tekniği kullanılarak kaplanması.

3- 400-600 °C sıcaklık aralığında performans ölçümlerinin yapılması. Anot elektrodu yakıt beslemesi için, %3 oranında nemlendirilmiş %10 H₂ - %90 Ar gaz karışımı kullanılması, Katot elektrotunda ise oksitleyici olarak oksijen veya hava kullanılması.

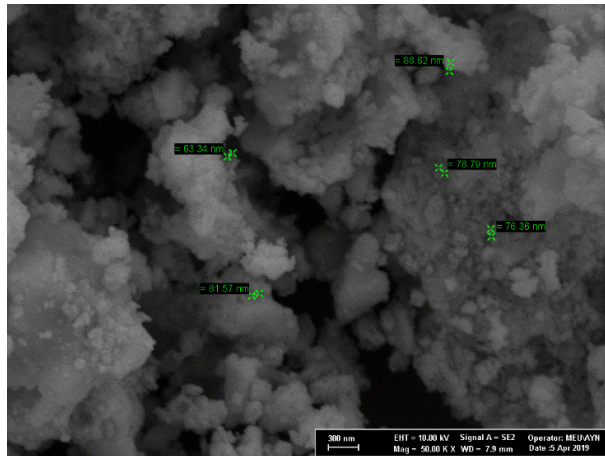
4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Toz Malzemelerin Üretilmesi

Pechini yöntemi ile sentezlenerek elde edilen toz deneme numunelerinin tanecik boyutunu belirlemek için SEM(ZEISS, SUPRA 55) analizi yapıldı. Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de ısıtıl işlem öncesi toz numunelere ait sem görüntüleri verilmektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde tanecik boyutu en küçük numunenin Sitrik Asit/Toplam Metal Katyonların Sayısı:Sitrik Asit/Etilen Glikol(CA/TM:CA/EG) oranı (3:2) ve yağ banyosu ortamında 55 °C –60 °C’de sentezlenen numune olduğu görülmüştür. Çalışmanın tamamında belirlenen bu sentez oranları ve koşulları kullanılmıştır.



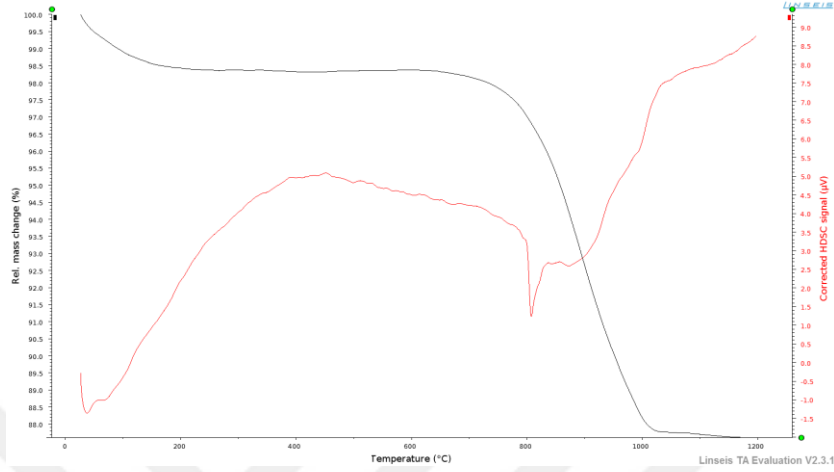
Şekil 4.1. C1-1 (1:2) (M.K. 140 °C) deneme numunesine ait SEM görüntüsü.



Şekil 4.2. C1-9 (3:2) (Yağ B. 55 °C – 60 °C) deneme numunesine ait SEM görüntüsü.

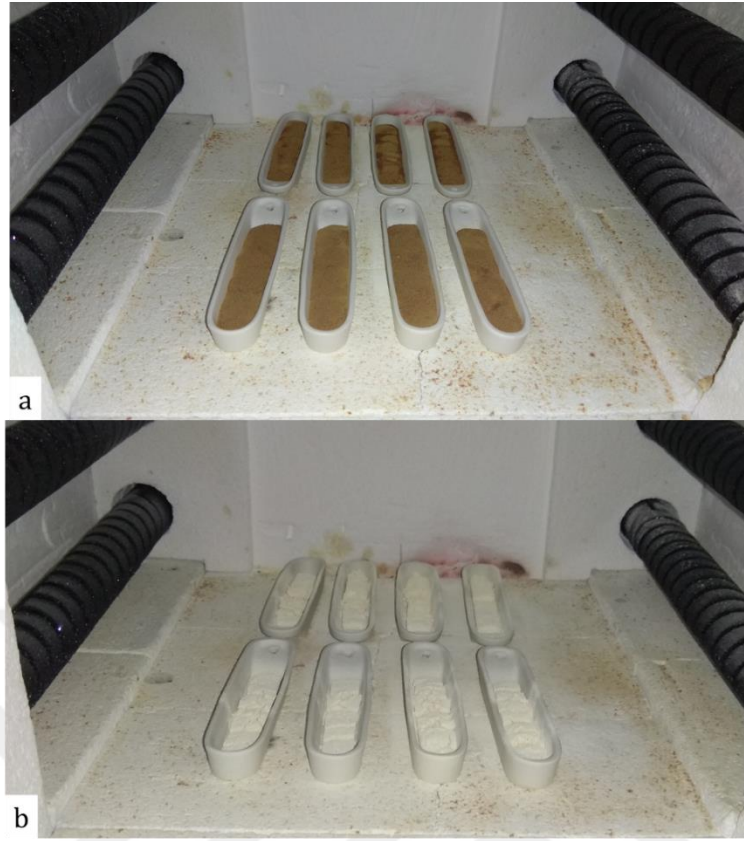
Hazırlanan tozlara uygulanacak birinci kalsinasyon işleminin sıcaklığını belirlemek amacıyla DTA/TG (LINSEIS, STA TG-DSC/DTA PT 1600) analizi yapılmıştır. Şekil 4.3’de Kalsinasyon öncesi C1 numunesine ait DTA/TG analizinden elde edilen grafik görülmektedir.

Grafikler incelendiğinde yaklaşık 750 °C sıcaklıkta kütle kaybının başladığı ve 1000 °C'ye kadar devam ettiği görülmektedir. Bu aralıkta toplam %12 kütle kaybı olduğu tespit edilmiştir. Bu, kalsinasyon öncesi DTA/TG analizinde beklenen bir sonuçtur.



Şekil 4.3. Kalsinasyon öncesi C1 numunesine ait DTA/TG analizi.

Birinci kalsinasyon sıcaklığı 750 °C olarak belirlenmiş ve numunelerin tamamına 750 °C'de birinci kalsinasyon işlemi yapılmıştır. Şekil 4.4'te birinci kalsinasyon öncesi ve sonrası toz malzemelerin görüntüsü verilmektedir. Kalsinasyon öncesi ve sonrasında belirgin derecede renk değişimi ve sertlik durumunda değişiklik olduğu görülmüştür.



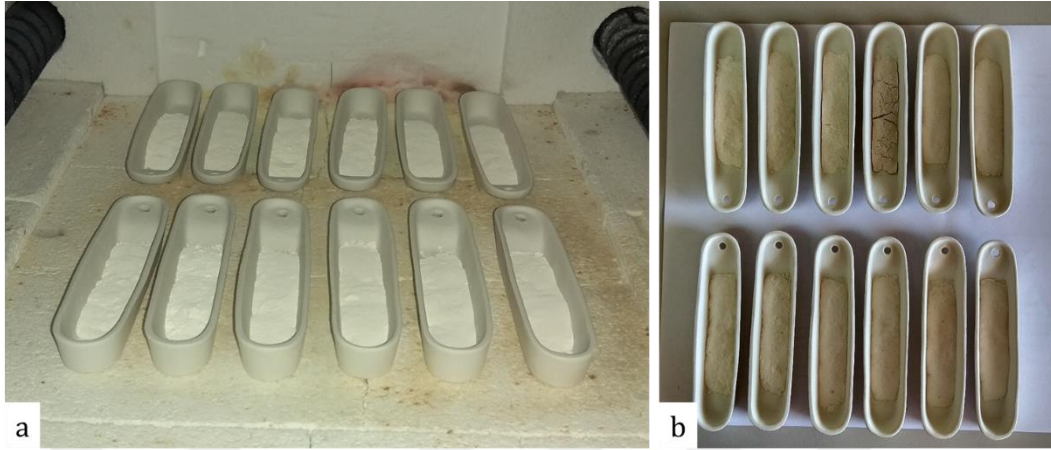
Şekil 4.4. Birinci kalsinasyon öncesi(a) ve sonrası(b).

Birinci kalsinasyonu tamamlanan toz numunlere ikinci kalsinasyon uygulanmıştır. Şekil 4.5'te 1300 °C'de yapılan ikinci kalsinasyon işlemi öncesi ve sonrası tozların görüntüleri verilmektedir. 1300 °C'de ikinci kalsinasyon öncesi ve sonrasında renk değişimi ve sertlik görülmüştür.



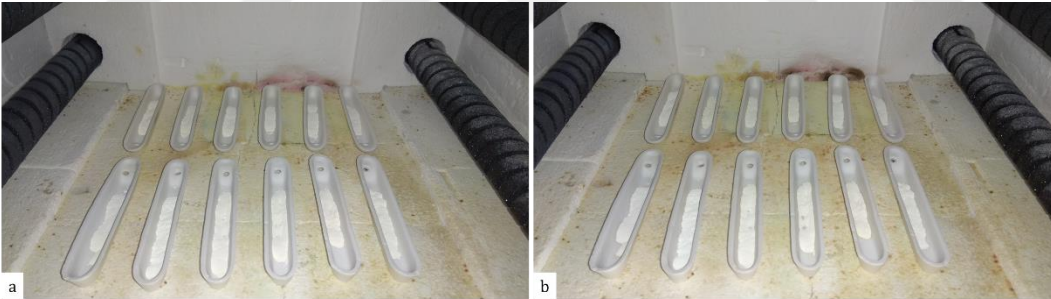
Şekil 4.5. 1300 °C'deki ikinci kalsinasyon öncesi(a) ve sonrası(b).

Şekil 4.6'da 1100 °C'de yapılan ikinci kalsinasyon işlemi öncesi ve sonrası tozların görüntüleri verilmektedir. 1100 °C'de ikinci kalsinasyon öncesi ve sonrasında renk değişimi ve sertlik görülmüştür.



Şekil 4.6. 1100 °C'deki ikinci kalsinasyon öncesi(a) ve sonrası(b).

Şekil 4.7'de 900 °C'de yapılan ikinci kalsinasyon işlemi öncesi ve sonrası tozların görüntüleri verilmektedir. 900 °C'de ikinci kalsinasyon öncesi ve sonrası tozlarda belirgin fiziksel değişiklikler görülmemiştir. Bu sebeple 900 °C serisine devam edilmemiştir.



Şekil 4.7. 900 °C'deki ikinci kalsinasyon öncesi(a) ve sonrası(b).

4.2. Toz Malzemelerin XRD Analizleri

Tüm numuneler için Goldschmidt tolerans faktörleri Denklem (16) kullanılarak hesaplanmıştır. Tablo 4.1'de tüm numuneler için hesaplanan tolerans faktörü değerleri verilmektedir. Tablo 4.1'i incelediğimizde tüm numunelerin tolerans faktörü değeri(t) $\sim 0,86$ olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan t değerleri $0,75 < t < 0,90$ aralığında olduklarından numunelerin kristal yapıları teorik olarak ortorombik perovskit olarak tespit edilmiştir.

Tablo 4.1. Numunelere ait tolerans faktörü(t) değerleri.

Numune Kodu	Numune Kimyasal Formülü	t Tolerans Faktörü
C1	BaCeO ₃	0,86
C2	BaCe _{0,95} Y _{0,05} O ₃	0,86
C3	BaCe _{0,95} Zr _{0,05} O ₃	0,86
C4	BaCe _{0,90} Zr _{0,05} Y _{0,05} O ₃	0,86
C5	BaCe _{0,85} Zr _{0,05} Y _{0,05} Gd _{0,05} O ₃	0,86
C6	BaCe _{0,80} Zr _{0,05} Y _{0,05} Gd _{0,10} O ₃	0,86
C7	BaCe _{0,75} Zr _{0,05} Y _{0,05} Gd _{0,15} O ₃	0,86
C8	BaCe _{0,70} Zr _{0,05} Y _{0,05} Gd _{0,20} O ₃	0,85
C9	BaCe _{0,85} Zr _{0,05} Y _{0,05} Sm _{0,05} O ₃	0,86
C10	BaCe _{0,80} Zr _{0,05} Y _{0,05} Sm _{0,10} O ₃	0,86
C11	BaCe _{0,75} Zr _{0,05} Y _{0,05} Sm _{0,15} O ₃	0,85
C12	BaCe _{0,70} Zr _{0,05} Y _{0,05} Sm _{0,20} O ₃	0,85

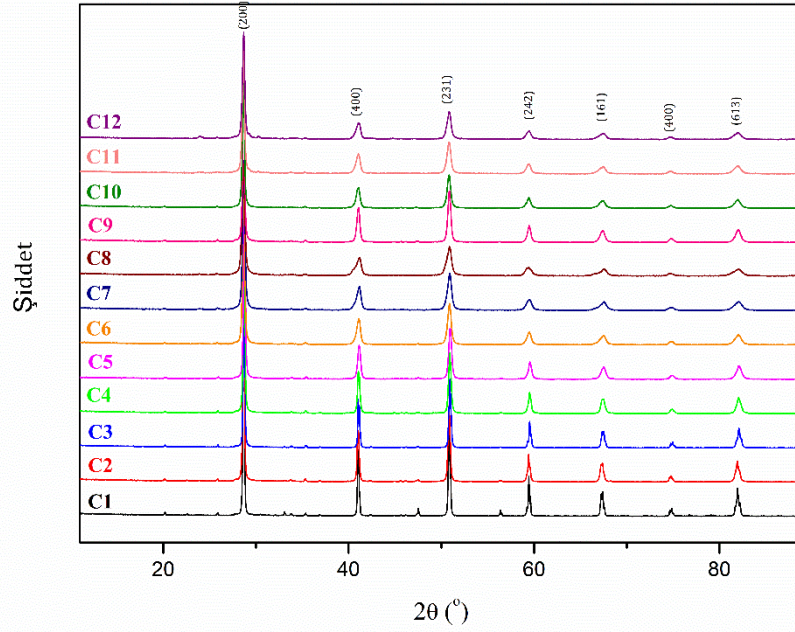
4.2.1. 1100 °C Serisi Toz Malzemelerin XRD Analizleri

1100 °C Serisi numunelere ait örgü parametreleri Tablo 4.2’de verilmektedir. İndisleme sonucunda PDXL yazılımının kütüphanesinde bulunan ortorombik perovskite piklerle örtüştüğü tespit edilmiştir. XRD analizi sonucunda elde edilen örgü parametreleri incelendiğinde $a \neq b \neq c$ görülmüştür.

Tablo 4.2. 1100 °C serisi malzemelere ait örgü parametreleri

Numune	Kristal Yapı	a (Å)	b (Å)	c (Å)
C1	Ortorombik Perovskite	8,7811	6,2336	6,2183
C2	Ortorombik Perovskite	8,7882	6,2321	6,2173
C3	Ortorombik Perovskite	8,7876	6,2232	6,2022
C4	Ortorombik Perovskite	8,7634	6,2318	6,2042
C5	Ortorombik Perovskite	8,7774	6,2167	6,1970
C6	Ortorombik Perovskite	8,7634	6,2154	6,2134
C7	Ortorombik Perovskite	8,7525	6,2185	6,2143
C8	Ortorombik Perovskite	8,7523	6,2321	6,1977
C9	Ortorombik Perovskite	8,7620	6,2399	6,2052
C10	Ortorombik Perovskite	8,7645	6,2324	6,2216
C11	Ortorombik Perovskite	8,7620	6,2340	6,2236
C12	Ortorombik Perovskite	8,7496	6,2381	6,2203

Şekil 4.8’de 1100 °C serisi malzemelere ait XRD analiz desenleri görülmektedir. 1100 °C serisine ait numunelerin XRD desenlerin incelendiğinde değişen miktarda Gd ve Sm katkısı olmak üzere numunelerin tamamında yapılarında bozulma olmadan aynı kaldığı görülmüştür. PDXL yazılımı kütüphanesindeki(International Centre for Diffraction-ICDD) PDF(Powder Diffraction File) kart numarası(01-070-6741) ile karşılaştırılmıştır. Bulunan değerler literatürde mevcut olan ortorombik perovskit yapılar ile kıyaslandığında benzer değerler olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.8. 1100 °C Serisi malzemelere ait XRD desenleri.

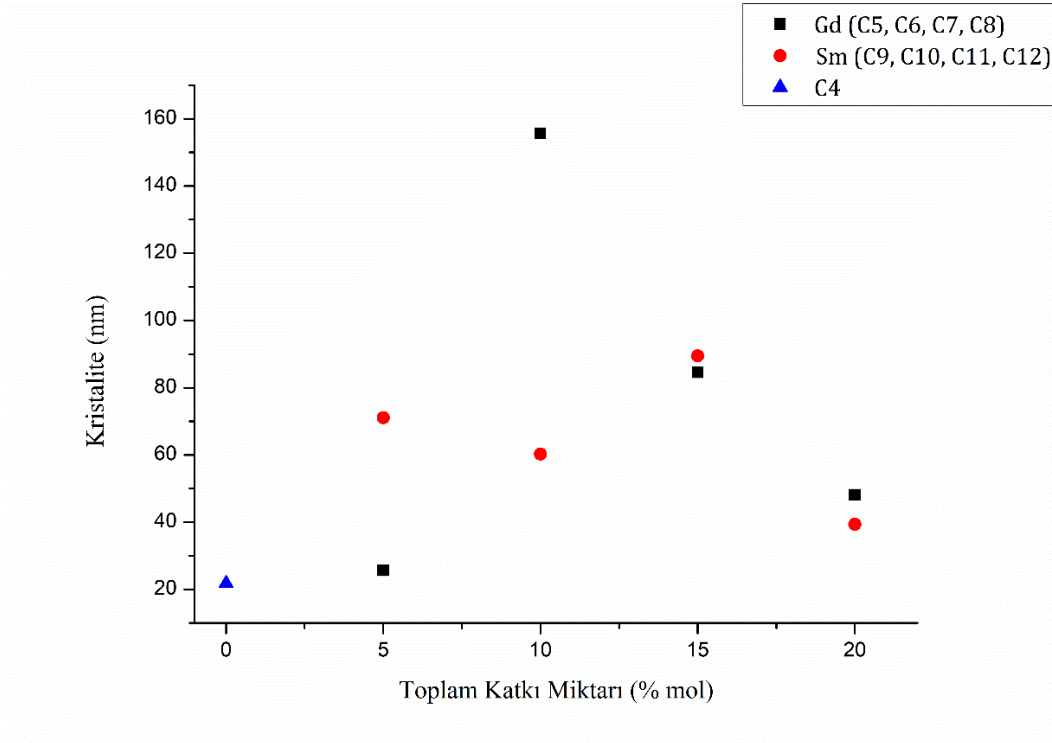
1100 °C Serisi numunelere ait hesaplanan Hücre hacmi (V), Kristalite (D) ve Örgü gerilimi (ϵ) değerleri Tablo 4.3'te görülmektedir. 1100 °C'de sinterlenen numunelerin kristalit boyutları, katkılanmamış numune C4 ile karşılaştırıldığında artmıştır.

Tablo 4.3. 1100 °C Serisi numunelere ait hesaplanan Hücre hacmi (V), Kristalite (D) ve Örgü gerilimi (ε) değerleri.

Numune Kodu	Numune Kimyasal Formülü	Toplam Katkı	$V (\text{\AA}^3)$	$D (nm)$	ε
C1	BaCeO_3	10	338,82	21,77	-0,0006
C2	$\text{BaCe}_{0,95}\text{Y}_{0,05}\text{O}_3$	15	338,15	25,63	0,0004
C3	$\text{BaCe}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{O}_3$	20	338,43	155,66	0,0033
C4	$\text{BaCe}_{0,90}\text{Zr}_{0,05}\text{Y}_{0,05}\text{O}_3$	25	338,23	84,55	0,0038
C5	$\text{BaCe}_{0,85}\text{Zr}_{0,05}\text{Y}_{0,05}\text{Gd}_{0,05}\text{O}_3$	30	338,06	48,14	0,0037
C6	$\text{BaCe}_{0,80}\text{Zr}_{0,05}\text{Y}_{0,05}\text{Gd}_{0,10}\text{O}_3$	15	339,26	71,11	0,0025
C7	$\text{BaCe}_{0,75}\text{Zr}_{0,05}\text{Y}_{0,05}\text{Gd}_{0,15}\text{O}_3$	20	339,85	60,28	0,0026
C8	$\text{BaCe}_{0,70}\text{Zr}_{0,05}\text{Y}_{0,05}\text{Gd}_{0,20}\text{O}_3$	25	339,95	89,45	0,0034
C9	$\text{BaCe}_{0,85}\text{Zr}_{0,05}\text{Y}_{0,05}\text{Sm}_{0,05}\text{O}_3$	30	339,51	39,39	0,0029
C10	$\text{BaCe}_{0,80}\text{Zr}_{0,05}\text{Y}_{0,05}\text{Sm}_{0,10}\text{O}_3$	10	338,82	21,77	-0,0006
C11	$\text{BaCe}_{0,75}\text{Zr}_{0,05}\text{Y}_{0,05}\text{Sm}_{0,15}\text{O}_3$	15	338,15	25,63	0,0004
C12	$\text{BaCe}_{0,70}\text{Zr}_{0,05}\text{Y}_{0,05}\text{Sm}_{0,20}\text{O}_3$	20	338,43	155,66	0,0033

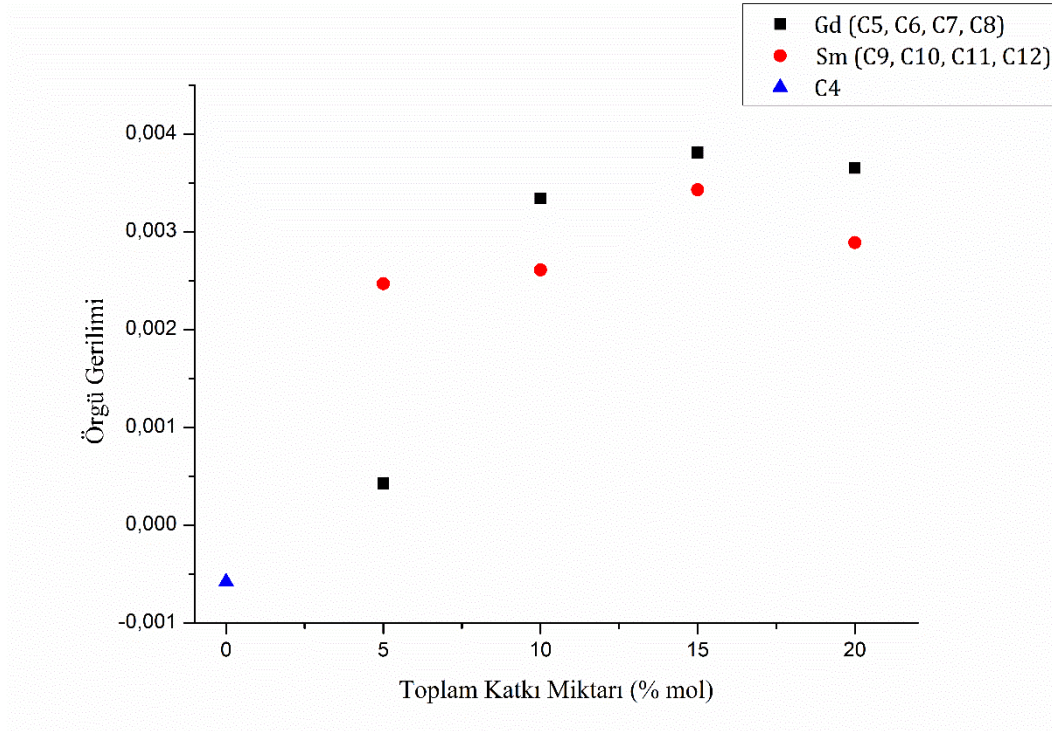
Hücre hacimlerinde önemli değişiklikler gözlenmemiştir. Tüm kapalı hacimler yaklaşık $338 \text{ \AA}^3$ elde edildi. Kafes parametrelerinde değişiklik olmasına rağmen hücre hacimlerine az miktarda yansımış ve hücre hacimlerinde çok az değişiklik gözlenmiştir. Bunun nedeninin kafeste yerleşmiş diğer atomlara göre katkı maddesi katyonlarının miktarının daha düşük olması olduğu düşünülmektedir.

Şekil 4.9'da 1100 °C serisi numunelere ait Kristalite-Toplam katkı miktarı grafiği görülmektedir. Gd ve Sm katkısı olmayan C4 numunesi ile Gd ve Sm katkılı numuneler kıyaslandığında örgü geriliminde artış görülmektedir. Bu artış grain(tane) sınırlarının genişlediği anlamına gelmektedir.



Şekil 4.9. 1100 °C serisi numunelere ait Kristalite-Toplam Katkı Miktarı grafiği.

Şekil 4.10'da 1100 °C'de sinterlenen numunelere ait Örgü Gerilimi - Toplam Katkı Miktarı grafiği görülmektedir. Gd ve Sm katkısı olmayan C4 numunesi ile Gd ve Sm katkılı numuneler kıyaslandığında örgü geriliminde artış görülmektedir. Ancak, Gd ve Sm katkısında katkı miktarına bağlı olarak düzenli bir değişim tespit edilememiştir.



Şekil 4.10. 1100 °C’de sinterlenen numunelere ait Örgü Gerilimi - Toplam Katkı Miktarı grafiği.

Gerilme, katkı artmasıyla artma eğilimindedir. Kafesteki katkı arttığında, Ce^{4+} katyonları, Ce^{4+} ’dan daha büyük iyon yarıçapına sahip Gd^{3+}/Sm^{3+} katyonları ile değiştirilir. Bu nedenle, tüm katkılı örneklerin gerilim değeri, katkısız C4 örneğinden daha büyüktür. Sonuç olarak, eklemenin bu sistemlerde gerilmenin artmasına neden olacağı söylenebilir. C4 numunesinin gerilim değeri her iki sinterleme işleminde de negatifti. Negatif gerilim değeri, kristal kafeste sıkışma olduğu anlamına gelmektedir [18].

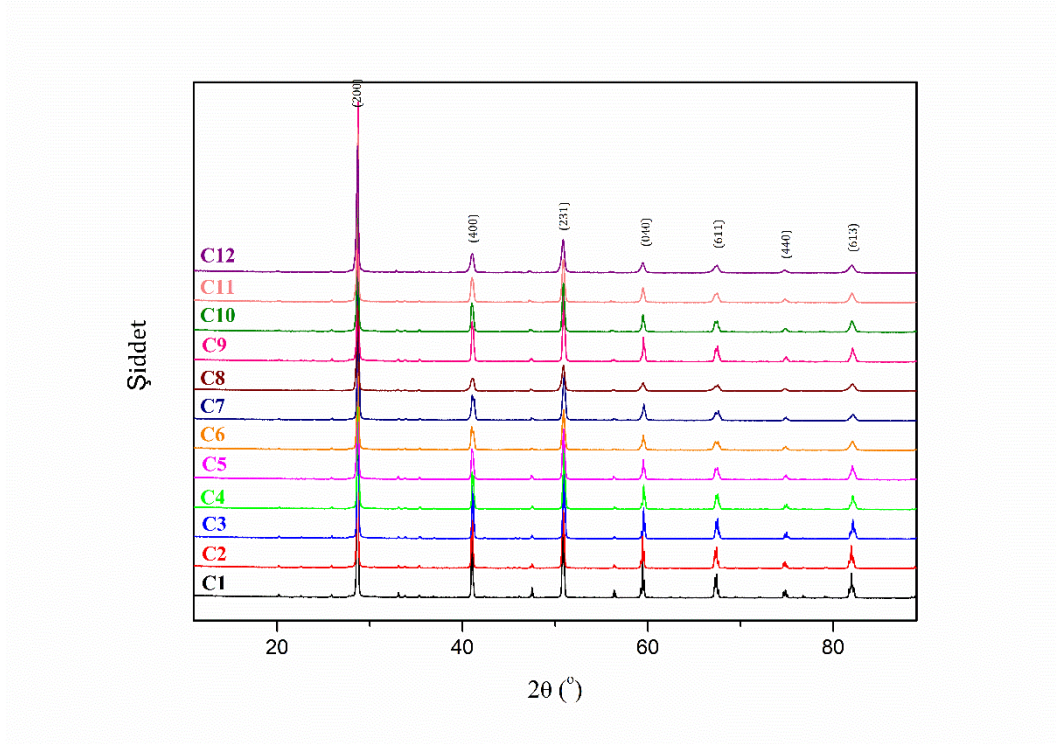
4.2.1. 1300 °C Serisi Toz Malzemelerin XRD Analizleri

1300 °C’de sinterlenen tozlara ait XRD desenleri PDXL2 yazılımı kullanılarak DICVOL06 metodu ile indislenip örgü parametreleri hesaplanmıştır (Tablo 4.4). XRD desenlerinde gözlenen Cu-K β ve Cu-K α 2 pikleri ihmal edildi. İndislemelerde yalnızca Cu-K α 1 ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$) ışınlarından meydana gelen kırınım ışınlarının oluşturmuş olduğu pikler kullanılmıştır. PDXL yazılımı kütüphanesindeki PDF kart numarası(00-055-0535) ile karşılaştırılmıştır. İndisleme sonucunda PDXL yazılımının kütüphanesinde bulunan ortorombik perovskit piklerle örtüşü görülmüştür. XRD analizi sonucunda elde edilen veriler ile XRD desenleri çizilmiştir.

Tablo 4.4. 1300 °C serisi malzemelere ait örgü parametreleri.

Numune	Kristal Yapı	a (Å)	b (Å)	c (Å)
C1	Ortorombik Perovskite	8,7755	6,2348	6,2150
C2	Ortorombik Perovskite	8,7794	6,2358	6,2158
C3	Ortorombik Perovskite	8,7660	6,2254	6,2038
C4	Ortorombik Perovskite	8,7592	6,2255	6,2052
C5	Ortorombik Perovskite	8,7617	6,2293	6,2091
C6	Ortorombik Perovskite	8,7544	6,2253	6,2154
C7	Ortorombik Perovskite	8,7554	6,2299	6,1971
C8	Ortorombik Perovskite	8,7615	6,2337	6,2100
C9	Ortorombik Perovskite	8,7602	6,2294	6,2070
C10	Ortorombik Perovskite	8,7649	6,2327	6,2115
C11	Ortorombik Perovskite	8,7621	6,2305	6,2075
C12	Ortorombik Perovskite	8,7682	6,2283	6,2111

Şekil 4.11’de 1300 °C serisi malzemelere ait XRD analiz desenleri görülmektedir. 1300 °C serisine ait numunelerin XRD desenlerin incelendiğinde değişen miktarda Gd ve Sm katkısı olmak üzere numunelerin tamamında yapılarında bozulma olmadan aynı kaldığı ve XRD analizi sonucunda elde edilen örgü parametreleri incelendiğinde $a \neq b \neq c$ olduğu görülmüştür. Bulunan değerler literatürde mevcut olan ortorombik perovskit yapılar ile kıyaslandığında benzer değerler olduğu tespit edilmiştir.



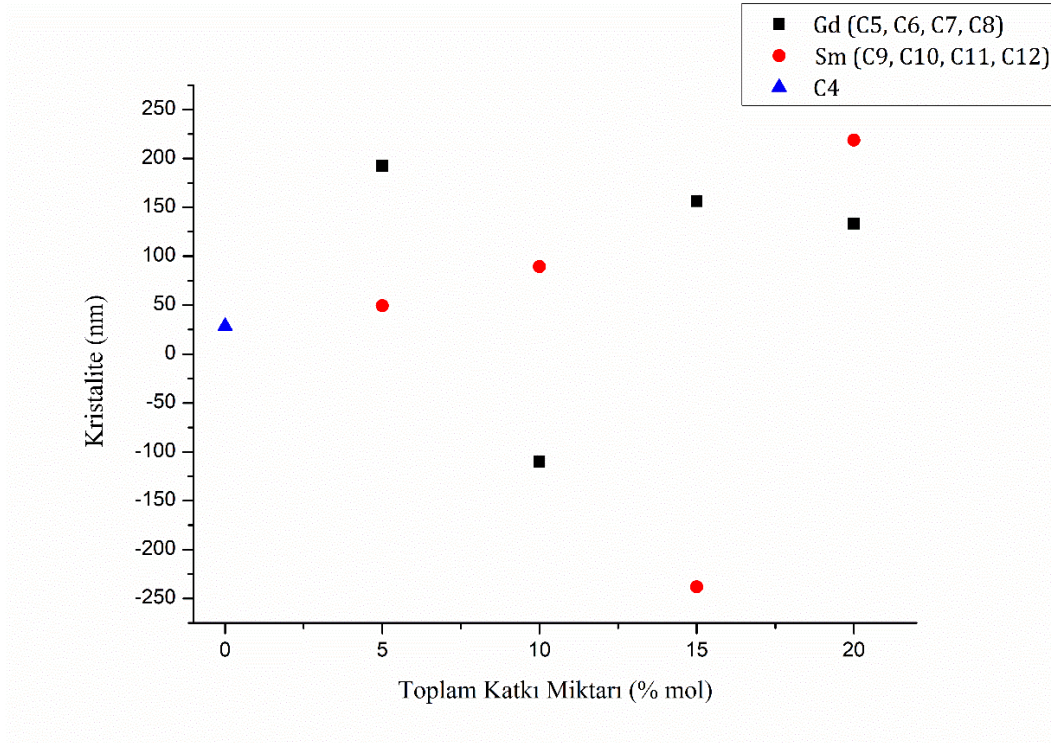
Şekil 4.11. 1300 °C Serisi malzemelere ait XRD desenleri.

1300 °C Serisi numunelere ait hesaplanan Hücre hacmi (V), Kristalite (D) ve Örgü gerilimi (ϵ) değerleri Tablo 4.5'te görülmektedir.

Tablo 4.5. 1300 °C Serisi numunelere ait hesaplanan Hücre hacmi (V), Kristalite (D) ve Örgü gerilimi (ϵ) değerleri.

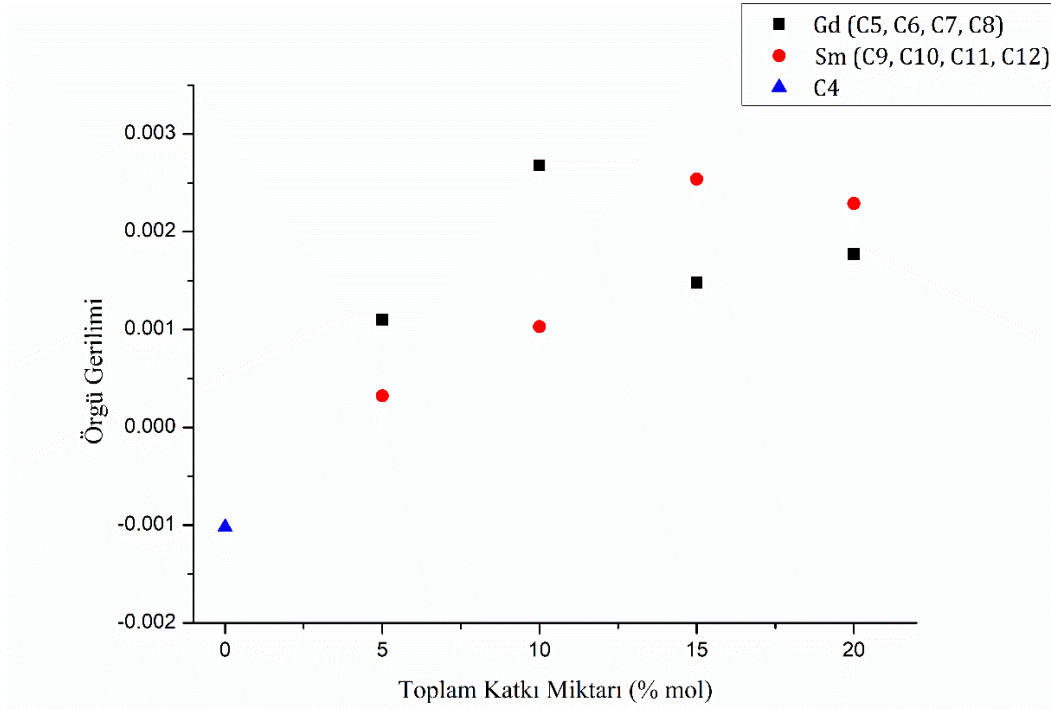
Numune	Numune	Toplam			
Kodu	Kimyasal Formülü	Katkı	$V (\text{\AA}^3)$	$D (nm)$	ϵ
C1	BaCeO ₃	10	338,37	28,35	-0,0010
C2	BaCe _{0,95} Y _{0,05} O ₃	15	338,89	192,44	0,0011
C3	BaCe _{0,95} Zr _{0,05} O ₃	20	338,74	-110,04	0,0027
C4	BaCe _{0,90} Zr _{0,05} Y _{0,05} O ₃	25	338,03	156,32	0,0015
C5	BaCe _{0,85} Zr _{0,05} Y _{0,05} Gd _{0,05} O ₃	30	339,17	133,32	0,0018
C6	BaCe _{0,80} Zr _{0,05} Y _{0,05} Gd _{0,10} O ₃	15	338,72	49,34	0,0003
C7	BaCe _{0,75} Zr _{0,05} Y _{0,05} Gd _{0,15} O ₃	20	339,33	89,45	0,0010
C8	BaCe _{0,70} Zr _{0,05} Y _{0,05} Gd _{0,20} O ₃	25	338,88	-238,13	0,0025
C9	BaCe _{0,85} Zr _{0,05} Y _{0,05} Sm _{0,05} O ₃	30	339,19	218,87	0,0023
C10	BaCe _{0,80} Zr _{0,05} Y _{0,05} Sm _{0,10} O ₃	10	338,37	28,35	-0,0010
C11	BaCe _{0,75} Zr _{0,05} Y _{0,05} Sm _{0,15} O ₃	15	338,89	192,44	0,0011
C12	BaCe _{0,70} Zr _{0,05} Y _{0,05} Sm _{0,20} O ₃	20	338,74	-110,04	0,0027

Şekil 4.12’de 1300 °C serisi numunelere ait Kristalite-Toplam Katkı Miktarı grafiği görülmektedir. Gd ve Sm katkısı olmayan C4 numunesi ile Gd ve Sm katkılı numuneler kıyaslandığında örgü geriliminde artış görülmektedir. Bu artış grain (tane) sınırlarının genişlediği anlamına gelmektedir. Hesaplanan kristalite boyutları Tablo 4.5’te verilmiştir. 1300 °C serisi numunelerin kristalit boyutları, katkılanmamış numune C4 ile karşılaştırıldığında artmıştır. 1300 °C serisinden C6 ve C11 numunelerinin boyutu, kesişme değeri negatif olduğu için hesaplanamadı. Bu sonuç fiziksel olarak anlamsızdır ve kristalit boyutunun belirlenmesini imkansız hale getirir. Piklerin negative kesişim noktaları ve boyutları cihaz kaynaklı faktörlerden değişiklik gösterebilir, ayrıca bu faktörler piklerin genişlemesine de sebep olabilir.



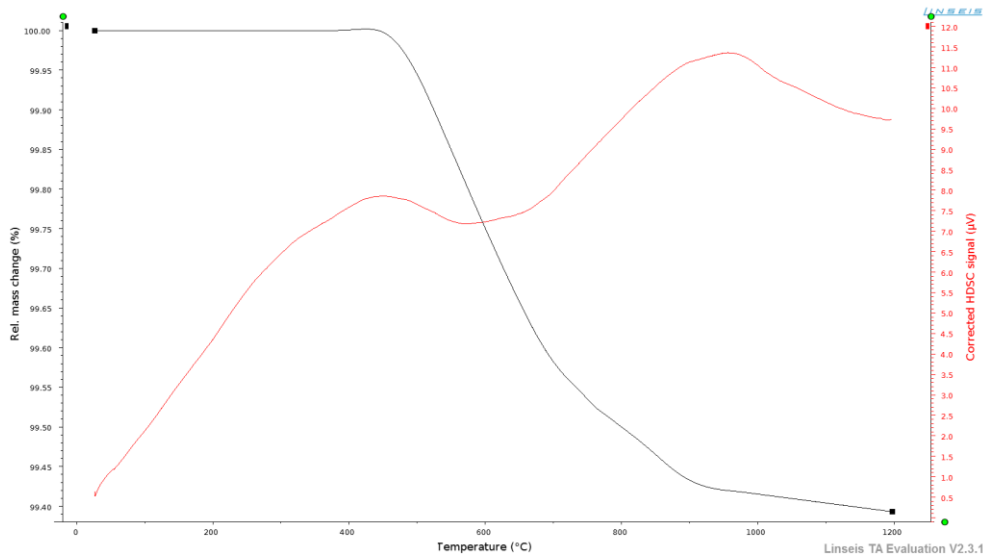
Şekil 4.12. 1300 °C serisi numunelere ait Kristalite-Toplam Katkı Miktarı grafiği.

Şekil 4.13'te 1300 °C serisi numunelere ait Örgü Gerilimi-Toplam Katkı Miktarı grafiği görülmektedir. Gd ve Sm katkısı olmayan C4 numunesi ile Gd ve Sm katkılı numuneler kıyaslandığında örgü geriliminde artış görülmektedir. Ancak, Gd ve Sm katkısında katkı miktarına bağlı olarak düzenli bir değişim tespit edilememiştir. Gerilme, katkı artmasıyla artma eğilimindedir. Kafesteki katkı arttığında, Ce^{4+} katyonları, Ce^{4+} 'dan daha büyük iyon yarıçapına sahip Gd^{3+}/Sm^{3+} katyonları ile değiştirilir. Bu nedenle, tüm katkılı örneklerin gerinim değeri, katkısız C4 örneğinden daha büyüktür. Sonuç olarak, eklemenin bu sistemlerde gerilmenin artmasına neden olacağı söylenebilir. C4 numunesinin gerinim değeri her iki sinterleme işleminde de negatifti. Negatif gerinim değeri, kristal kafeste sıkışma olduğu anlamına gelir [18].



Şekil 4.13. 1300 °C serisi numunelere ait Örgü Gerilimi-Toplam Katkı Miktarı grafiği.

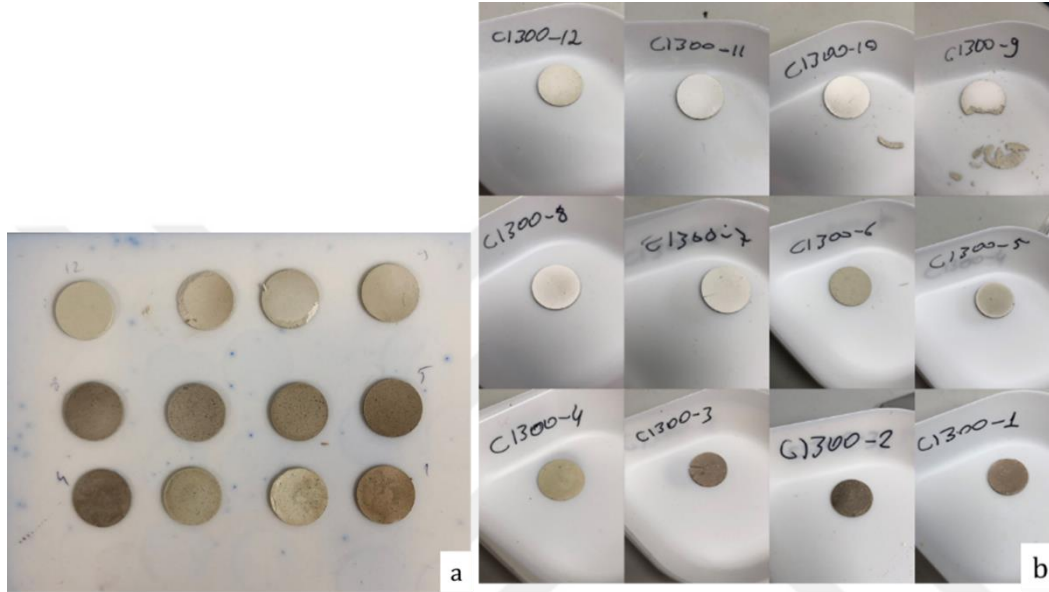
Şekil 4.14'te 1300 °C serisi C11 numunesine ait DTA/TG analizinden elde edilen grafik görülmektedir. Grafik incelendiğinde sadece %0,6 kütle kaybı görülmüştür. Bu da fiziksel su buharlaşmasından kaynaklanan önemsenmeyecek kadar düşük bir kayıptır. Bu sonuç 1300 °C'de sinterlenen numunelerde önemli ölçüde kütle kaybı gerçekleşmediğini, yapıdan herhangi bir malzemenin ayrılmadığını dolayısıyla aynı kaldığı sonucunu vermektedir.



Şekil 4.14. 1300 °C serisi C11 numunesine ait DTA/TG analizi.

4.3. Toz Malzemelerin Şekillendirilmesi

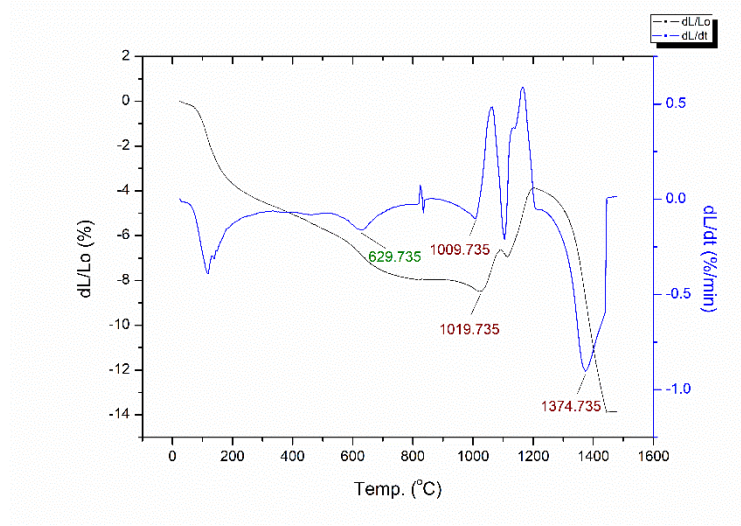
Şekil 4.15'te 1350 °C'de sinterlenen 1300 °C serisi tabletlerin görüntüleri verilmektedir. Sinterleme öncesi ve sonrası görüntülerine bakıldığında fiziksel olarak belirgin değişiklikler görülmektedir. Sinterleme sonrası tabletlerin renklerinde koyulaşma ve sertlik meydana gelmiştir.



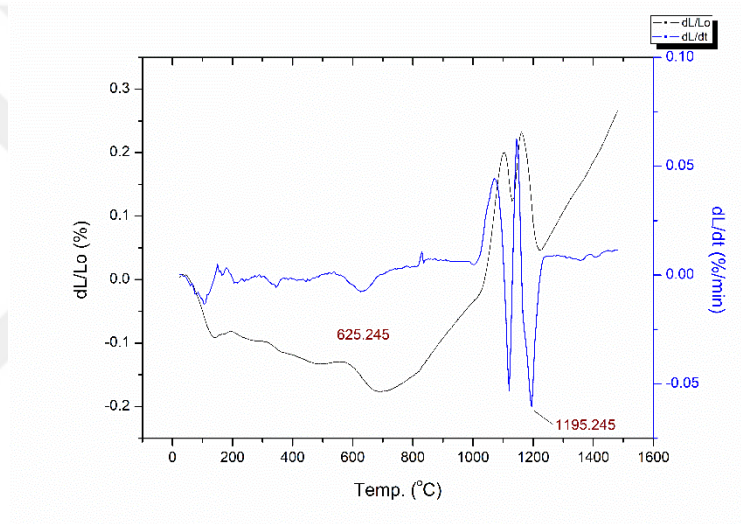
Şekil 4.15. Sinterleme öncesi(a) ve sonrası(b).

4.4. 1100 °C Serisi Elektrolit Tabletlerin Dilatometri Analizleri

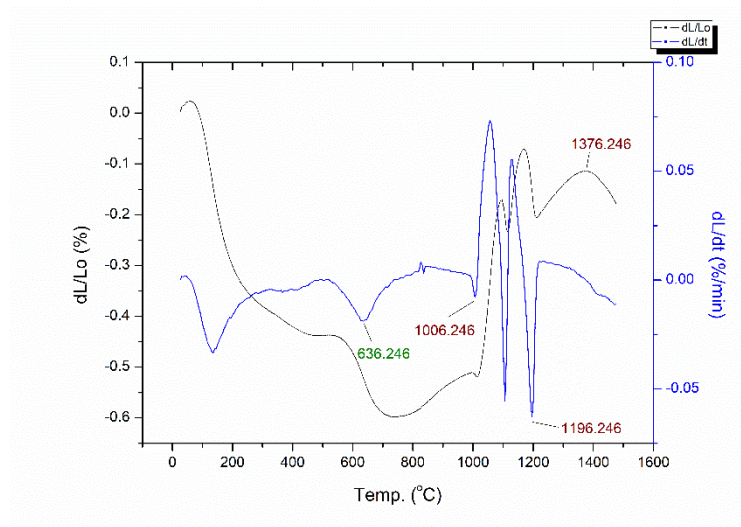
Şekil 4.16-4.27'de 1100 °C serisi numunelerine ait dilatometri analizi sonucu elde edilen grafikler görülmektedir.



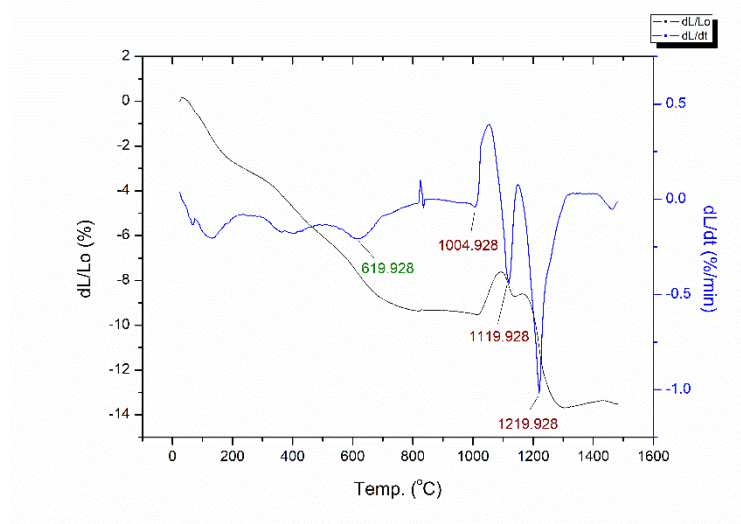
Şekil 4.16. C1 numunesine ait dilatometri analizi.



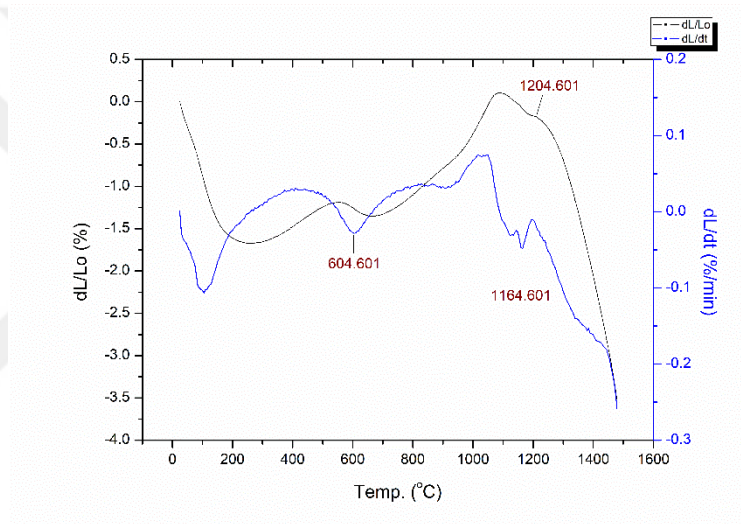
Şekil 4.17. C2 numunesine ait dilatometri analizi.



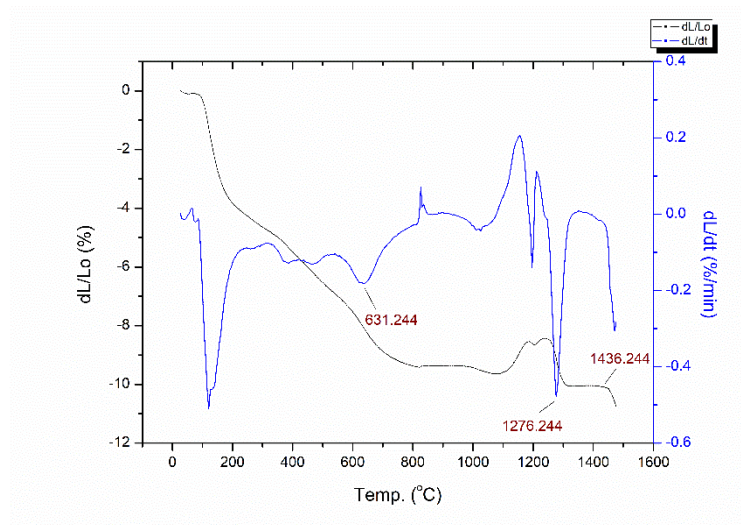
Şekil 4.18. C3 numunesine ait dilatometri analizi.



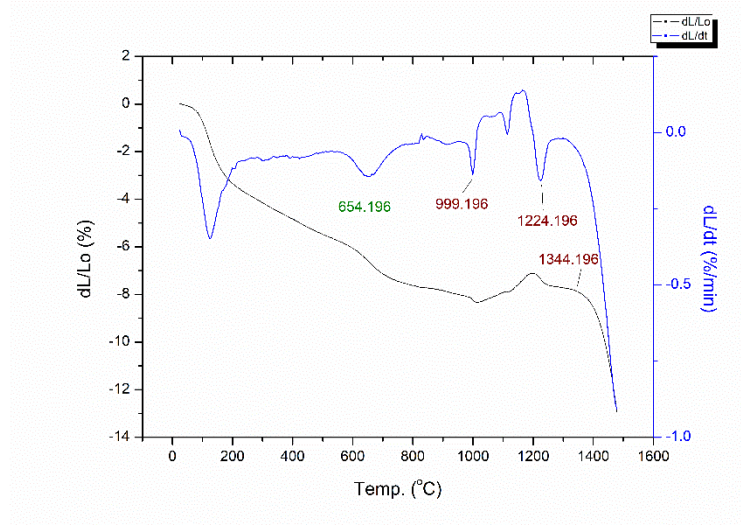
Şekil 4.19. C4 numunesine ait dilatometri analizi.



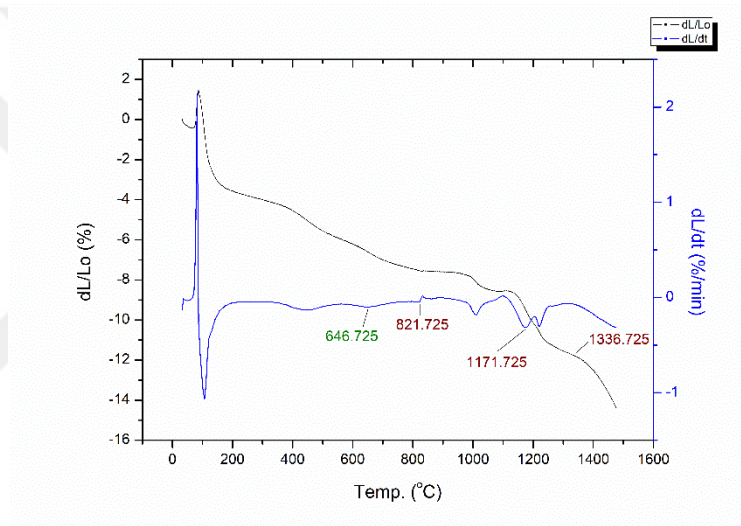
Şekil 4.20. C5 numunesine ait dilatometri analizi.



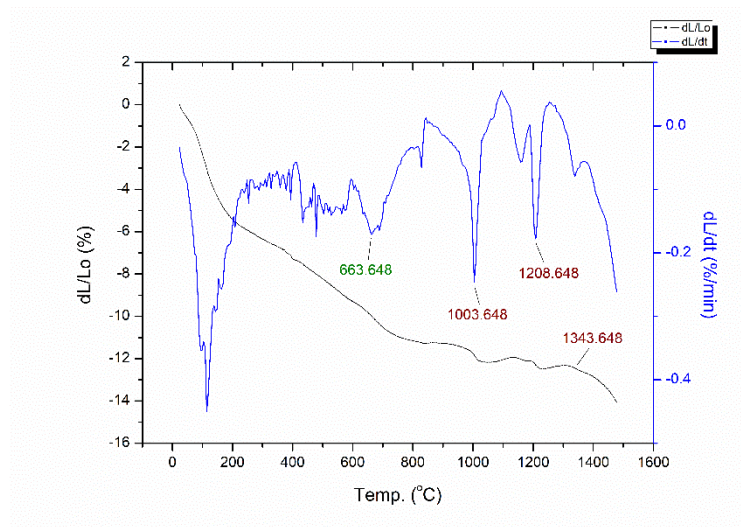
Şekil 4.21. C6 numunesine ait dilatometri analizi.



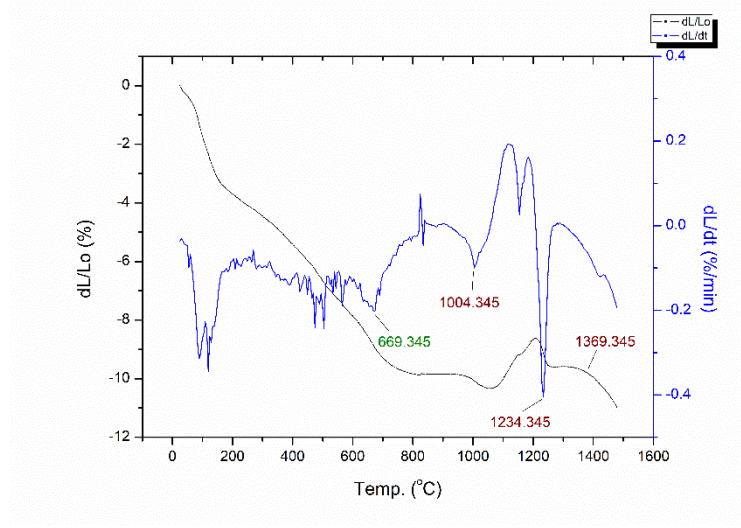
Şekil 4.22. C7 numunesine ait dilatometri analizi.



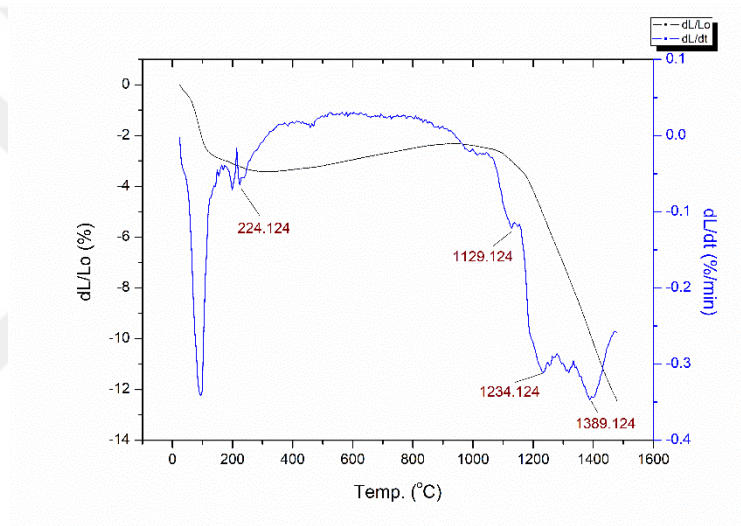
Şekil 4.23. C8 numunesine ait dilatometri analizi.



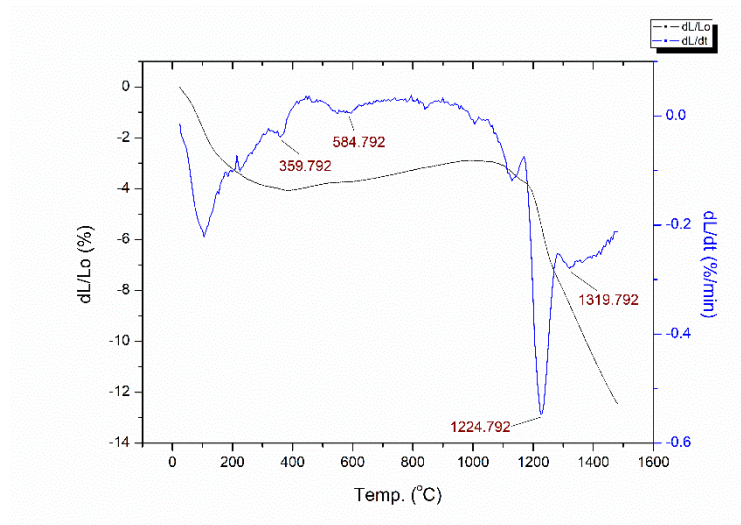
Şekil 4.24. C9 numunesine ait dilatometri analizi.



Şekil 4.25. C10 numunesine ait dilatometri analizi.



Şekil 4.26. C11 numunesine ait dilatometri analizi.



Şekil 4.27. C12 numunesine ait dilatometri analizi.

Dilatometri analiz sonucunda çizilen grafikler incelendi. Dilatometri analizinden elde edilen grafiklerde Sıcaklık- dL/dt grafiğinde aşağı yöndeki pik noktası sinterleme sıcaklığı değeri olarak tespit edilmektedir. Öte yandan sıcaklık- dL/L_0 grafiğinde ise ani düşüşün görüldüğü sıcaklık aralığı da sinterleme sıcaklığının bir işaretidir. Sinterleme sıcaklığı tespit edilirken her iki grafikte belirtilen durumlar aynı anda göz önünde bulundurulur. Bu şekilde tüm numunelerin en ideal sinterleme sıcaklıkları belirlenmiştir. Buharlaşma sıcaklığı ise Sıcaklık- dL/dt grafiğinde sinterleme sıcaklığı tespit edilen sıcaklık değerinden hemen sonraki yukarı yönde pik noktasındaki sıcaklık değeri ile belirlenir. Tüm bu durumlar göz önünde bulundurularak ölçülen sinterleme sıcaklık, buharlaşma sıcaklık ve uygulanan sinterleme sıcaklık değerleri Tablo 4.6'da verilmektedir.

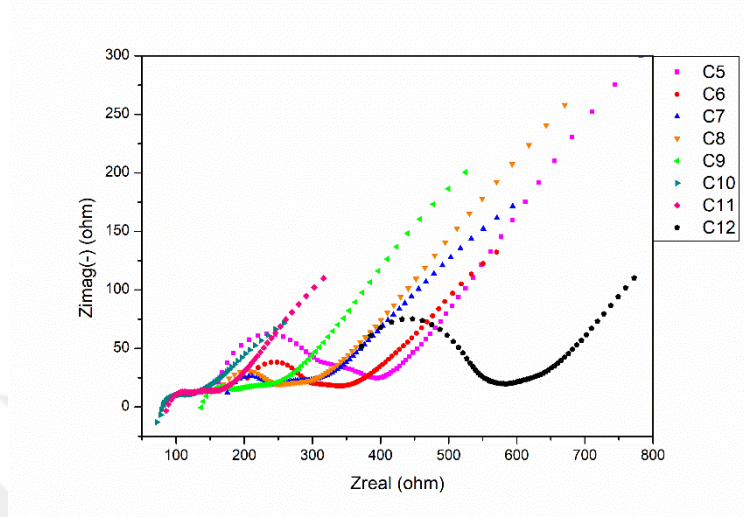
Tablo 4.6. Dilatometri analizi sonucunda tespit edilen sinterleme ve buharlaşma sıcaklık değerleri.

Numune Kodu	Numune Kimyasal Formülü	Ölçülen Sinterleme Sıcaklığı(°C)	Ölçülen Buharlaşma Sıcaklığı(°C)	Uygulanan Sinterleme Sıcaklığı(°C)
C1	$BeCeO_3$	1104,735	1164,735	1100
C2	$BaCe_{0,95}Y_{0,05}O_3$	1120,245	1145,245	1100
C3	$BaCe_{0,95}Zr_{0,05}O_3$	1106,246	1126,246	1100
C4	$BaCe_{0,90}Zr_{0,05}Y_{0,05}O_3$	1119,928	1149,928	1100
C5	$BaCe_{0,85}Zr_{0,05}Y_{0,05}Gd_{0,05}O_3$	1194,319	1224,319	1100
C6	$BaCe_{0,80}Zr_{0,05}Y_{0,05}Gd_{0,10}O_3$	1196,244	1211,244	1150
C7	$BaCe_{0,75}Zr_{0,05}Y_{0,05}Gd_{0,15}O_3$	1114,196	1164,196	1100
C8	$BaCe_{0,70}Zr_{0,05}Y_{0,05}Gd_{0,20}O_3$	1011,725	1096,725	1000
C9	$BaCe_{0,85}Zr_{0,05}Y_{0,05}Sm_{0,05}O_3$	1003,648	1093,648	1000
C10	$BaCe_{0,80}Zr_{0,05}Y_{0,05}Sm_{0,10}O_3$	1004,345	1279,345	1000
C11	$BaCe_{0,75}Zr_{0,05}Y_{0,05}Sm_{0,15}O_3$	1014,124	1150,124	1000
C12	$BaCe_{0,70}Zr_{0,05}Y_{0,05}Sm_{0,20}O_3$	1129,792	1169,792	1100

4.5. 1300 °C Serisi Elektrolit Tabletlerin Empedans Analizleri

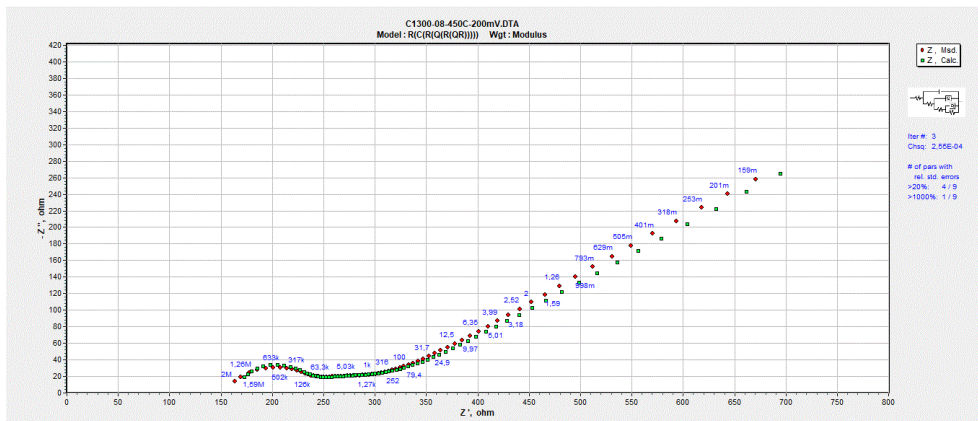
1300 °C Serisine uygulanan empedans analizi sonucunda elde edilen veriler ile Nyquist eğrileri çizildi (Şekil 4.28). 12 adet tez malzemelerinin her bir numune için 300 °C - 700 °C aralığında olmak üzere dokuz adet grafik çizilip incelenmiştir. Nyquist eğrilerinden R değerleri tespit edilmektedir. R değeri tespit edilirken grafikten elde edilen yarım daireler dikkate alınır.

Yarım dairenin başlangıç noktası ile bitiş noktası arası elektrolitin direncini vermektedir. Birden fazla yarım daire elde edilebilir. Bu, elektrolitin tane(grain) ve tane sınırları(grain boundaries) direncini ifade etmektedir.

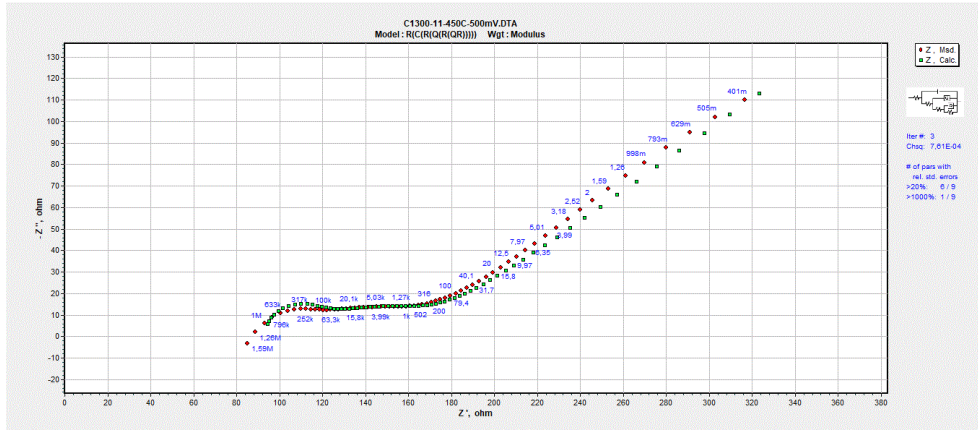


Şekil 4.28. 450 °C' de empedans ölçümü alınan C5-12 numunelerine ait Nyquist eğrileri.

Şekil 4.29 ve Şekil 4.30'da C8 ve C11 numunelerine ait eşdeğer devre analizleri bulunmaktadır. ZSimpWin programı kullanılarak eşdeğer devreler belirlenmiştir. Programdan elde edilen eşdeğer devre tüm numunelerde uyum sağladığı görülmüştür.



Şekil 4.29. C8 numunesine ait eşdeğer devre analizi.



Şekil 4.30. C11 numunesine ait eşdeğer devre analizi.

Denklemleri (25) kullanılarak hesaplanan toplam iyonik iletkenlik değerleri ve sıcaklık değerleri(K) kullanılarak $\ln\sigma - 1000/T$ değerleri hesaplanmış, tablo haline getirilmiştir (Tablo 4.7–Tablo 4.8).

Tablo 4.7. C5, C6, C7, C8 numunelerine ait toplam iyonik iletkenlik, sıcaklık(K), $\ln\sigma$, $1000/T$ değerleri.

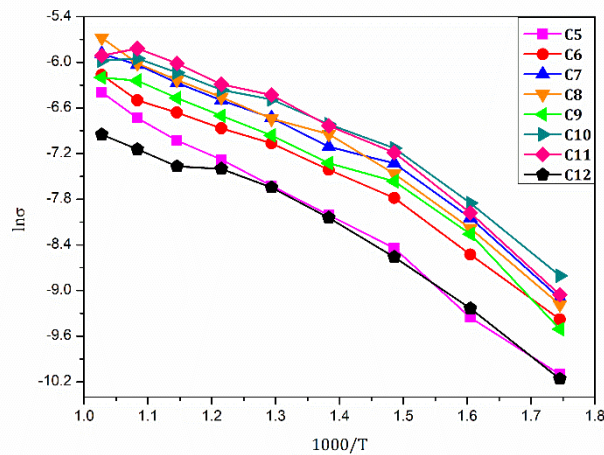
C5 BaCe _{0,85} Zr _{0,05} Y _{0,05} Gd _{0,05} O ₃					C6 BaCe _{0,80} Zr _{0,05} Y _{0,05} Gd _{0,10} O ₃				
T	σ	T(K)	1000/T(K)	$\ln\sigma$	T	σ	T(K)	1000/T(K)	$\ln\sigma$
300	4.09E-05	573	1.745201	-10.1036	300	8.44E-05	573	1.745201	-9.3799
350	8.65E-05	623	1.605136	-9.35527	350	1.98E-04	623	1.605136	-8.52842
400	2.15E-04	673	1.485884	-8.44278	400	4.17E-04	673	1.485884	-7.78215
450	3.32E-04	723	1.383126	-8.00921	450	6.04E-04	723	1.383126	-7.41215
500	4.89E-04	773	1.293661	-7.62368	500	8.56E-04	773	1.293661	-7.06363
550	6.90E-04	823	1.215067	-7.27843	550	1.04E-03	823	1.215067	-6.86933
600	8.88E-04	873	1.145475	-7.02677	600	1.28E-03	873	1.145475	-6.65996
650	1.19E-03	923	1.083424	-6.73246	650	1.50E-03	923	1.083424	-6.50096
700	1.67E-03	973	1.027749	-6.39384	700	2.10E-03	973	1.027749	-6.16527
C7 BaCe _{0,75} Zr _{0,05} Y _{0,05} Gd _{0,15} O ₃					C8 BaCe _{0,70} Zr _{0,05} Y _{0,05} Gd _{0,20} O ₃				
T	σ	T(K)	1000/T(K)	$\ln\sigma$	T	σ	T(K)	1000/T(K)	$\ln\sigma$
300	1.11E-04	573	1.745201	-9.10197	300	1.02E-04	573	1.745201	-9.18611
350	3.21E-04	623	1.605136	-8.04516	350	2.79E-04	623	1.605136	-8.18356
400	6.56E-04	673	1.485884	-7.3298	400	5.72E-04	673	1.485884	-7.46576
450	8.17E-04	723	1.383126	-7.11002	450	9.63E-04	723	1.383126	-6.945
500	1.20E-03	773	1.293661	-6.72948	500	1.18E-03	773	1.293661	-6.74203
550	1.50E-03	823	1.215067	-6.49923	550	1.57E-03	823	1.215067	-6.45936
600	1.89E-03	873	1.145475	-6.27089	600	1.96E-03	873	1.145475	-6.23289
650	2.40E-03	923	1.083424	-6.03136	650	2.45E-03	923	1.083424	-6.01299
700	2.77E-03	973	1.027749	-5.8882	700	3.42E-03	973	1.027749	-5.67809

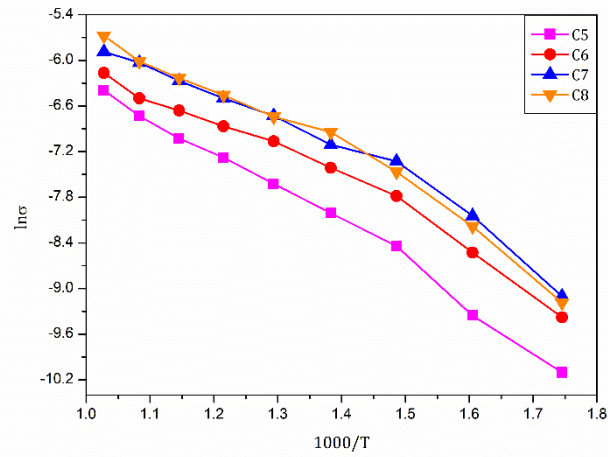
Tablo 4.8. C9, C10, C11, C12 numunelerine ait toplam iyonik iletkenlik, sıcaklık(K), $\ln \sigma$, $1000/T$ değerleri.

C9 BaCe _{0,85} Zr _{0,05} Y _{0,05} Sm _{0,05} O ₃					C10 BaCe _{0,80} Zr _{0,05} Y _{0,05} Sm _{0,10} O ₃				
T	σ	T(K)	1000/T(K)	$\ln \sigma$	T	σ	T(K)	1000/T(K)	$\ln \sigma$
300	7.42E-05	573	1.745201	-9.50883	300	1.50E-04	573	1.745201	-8.80671
350	2.59E-04	623	1.605136	-8.25691	350	3.89E-04	623	1.605136	-7.85201
400	5.19E-04	673	1.485884	-7.56376	400	8.01E-04	673	1.485884	-7.12937
450	6.59E-04	723	1.383126	-7.32472	450	1.10E-03	723	1.383126	-6.81489
500	9.49E-04	773	1.293661	-6.9602	500	1.52E-03	773	1.293661	-6.48831
550	1.23E-03	823	1.215067	-6.70268	550	1.73E-03	823	1.215067	-6.36148
600	1.55E-03	873	1.145475	-6.46986	600	2.16E-03	873	1.145475	-6.13603
650	1.95E-03	923	1.083424	-6.24102	650	2.61E-03	923	1.083424	-5.9498
700	2.03E-03	973	1.027749	-6.20008	700	2.54E-03	973	1.027749	-5.97654

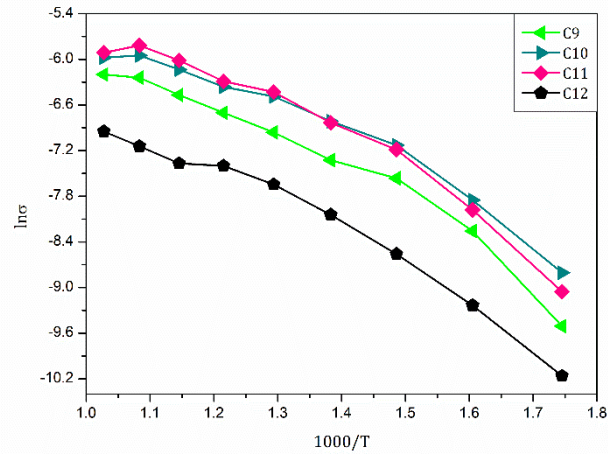
C11 BaCe _{0,75} Zr _{0,05} Y _{0,05} Sm _{0,15} O ₃					C12 BaCe _{0,70} Zr _{0,05} Y _{0,05} Sm _{0,20} O ₃				
T	σ	T(K)	1000/T(K)	$\ln \sigma$	T	σ	T(K)	1000/T(K)	$\ln \sigma$
300	1.17E-04	573	1.745201	-9.05451	300	3.86E-05	573	1.745201	-10.1633
350	3.42E-04	623	1.605136	-7.98084	350	9.76E-05	623	1.605136	-9.2345
400	7.56E-04	673	1.485884	-7.18804	400	1.92E-04	673	1.485884	-8.56026
450	1.08E-03	723	1.383126	-6.83307	450	3.21E-04	723	1.383126	-8.04394
500	1.61E-03	773	1.293661	-6.43105	500	4.78E-04	773	1.293661	-7.64693
550	1.85E-03	823	1.215067	-6.28998	550	6.11E-04	823	1.215067	-7.40081
600	2.44E-03	873	1.145475	-6.0144	600	6.31E-04	873	1.145475	-7.36827
650	2.97E-03	923	1.083424	-5.81838	650	7.90E-04	923	1.083424	-7.14319
700	2.71E-03	973	1.027749	-5.91195	700	9.60E-04	973	1.027749	-6.94849

Hesaplanan değerler kullanılarak Arrhenius eğrileri ($\ln \sigma$ - $1000/T$) çizilmiştir (Şekil 4.31-4.33). Arrhenius eğrileri kullanılarak numunelerin aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

**Şekil 4.31.** C5-12 numunelerine ait Arrhenius eğrileri.

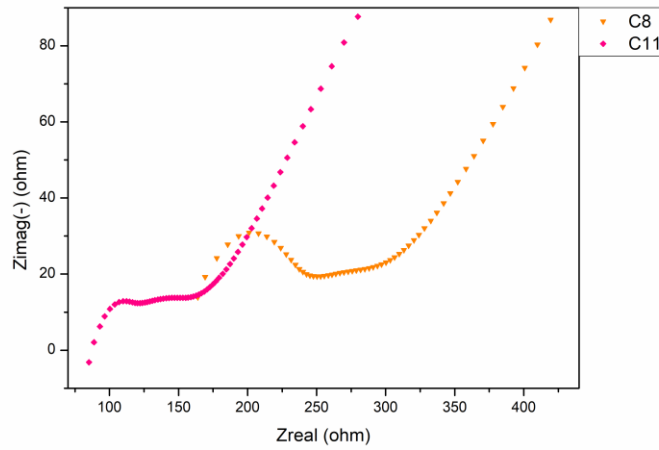


Şekil 4.32. C5-8 numunelerine ait Arrhenius eğrileri.



Şekil 4.33. C9-12 numunelerine ait Arrhenius eğrileri.

Empedans analizi sonuçları değerlendirildiğinde değişen Gd katkısı numunelerinden en iyi iletkenlik davranışı C8 ($\text{BaCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.05}\text{Y}_{0.05}\text{Gd}_{0.15}\text{O}_3$) numunesinde görülürken değişen Sm katkısı numunelerinden en iyi iletkenlik davranışı C11 ($\text{BaCe}_{0.75}\text{Zr}_{0.05}\text{Y}_{0.05}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_3$) numunesinde görülmektedir. Her iki numunenin Nyquist eğrileri (Şekil 4.34) ve iletkenlik değerleri kıyaslandığında ise en iyi iletkenlik davranışı C11 numunesinde görülmektedir. %15 mol'den fazla katkılama yapıldığında (%20 mol) iyonik iletkenliğinin dikkat çekici şekilde azaldığı görülmüştür. Sm katkısında bir kritik değer üzerinde iletkenlik değerinde azalma olduğu literatürde de bildirilmiştir [193].



Şekil 4.34. 450 °C’de empedans ölçümü alınan C8 ve C11 numunelerine ait Nyquist eğrileri.

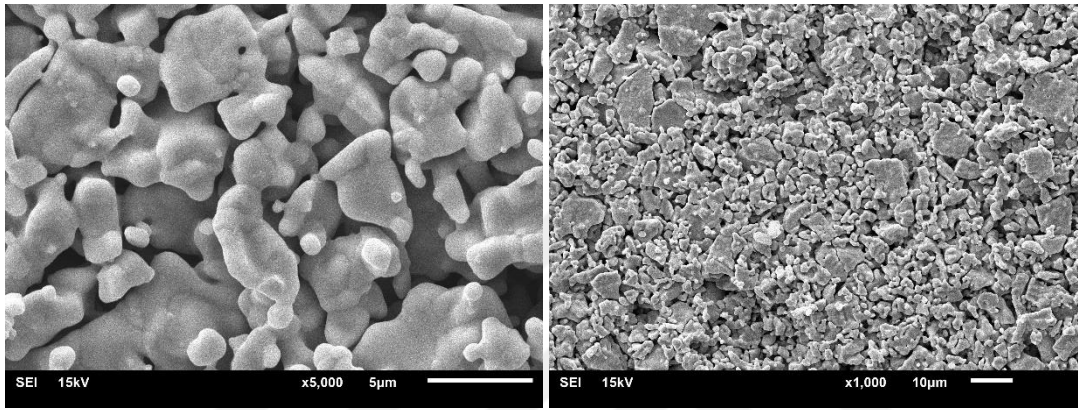
Tablo 4.9’da değişen Gd katkılı numunelere ve değişen Sm katkılı numunelere ait iletkenlik sıcaklık, aktivasyon enerjileri ve iletkenlik değerleri verilmektedir. Aktivasyon enerjileri tüm numunelerde ~0,30 eV civarında değiştiği görülmektedir. Gd katkılı numuneler içerisinde en düşük aktivasyon enerjisi değeri C6 olduğu görülmüştür. Yüksek iletkenliğe sahip C8 numunesinin aktivasyon enerjisi ise C6’ya oldukça yakın bir değer hesaplanmıştır. Sm katkılı numuneler içerisinde ise en düşük aktivasyon enerjisi değeri C11 numunesinde tespit edilmiştir. C11 numunesi aynı zamanda en yüksek iletkenlik değerine sahip numunedir.

Tablo 4.9. Aktivasyon enerjileri ve iletkenlik değerleri.

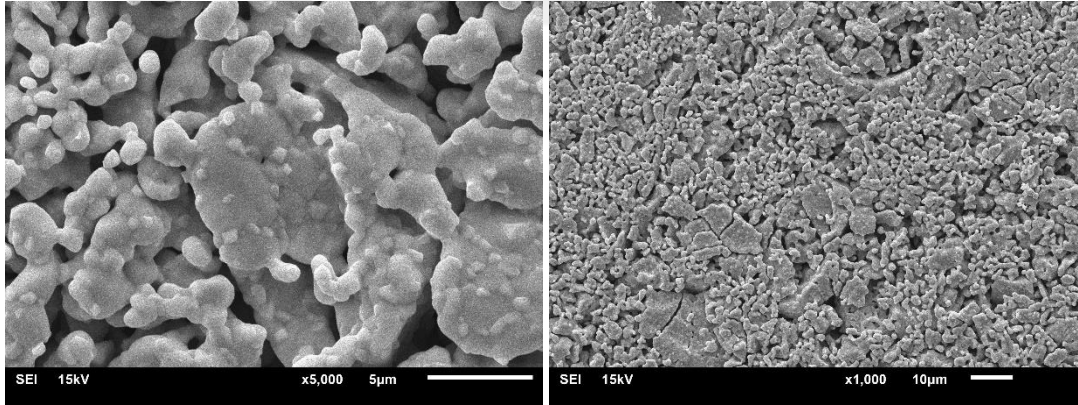
Numune Adı	Sıcaklık(°C)		E _a (eV)	σ (S/cm)
C5	450	650	0,363	6,90×10 ⁻⁰⁴
C6	400	550	0,296	1,04×10 ⁻⁰³
C7	450	600	0,302	1,50×10 ⁻⁰³
C8	500	650	0,297	1,57×10 ⁻⁰³
C9	450	650	0,307	1,23×10 ⁻⁰³
C10	550	650	0,293	1,73×10 ⁻⁰³
C11	400	600	0,270	2,44×10 ⁻⁰³
C12	398	602	0,315	6,11×10 ⁻⁰⁴

4.6. 1300 °C Serisi Elektrolit Tabletlerin SEM Analizleri

İletkenlik değerleri en yüksek çıkan C8 ve C11 numunelerin yüzey görüntüleri alınmıştır. Şekil 4.35'de C8, Şekil 4.36'da C11 numunelerine ait SEM görüntüleri verilmektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde numunelerde olması beklenenin aksine istenmeyen gözenekler mevcut olduğu görülmektedir. Bunun sebebi araştırılmakla beraber şekillendirme yönteminin uygun olmaması ya da uygulanan presleme yöntemi ve basınç şartlarının yetersiz kalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca tane oluşumunda da problem yaşandığı görülmektedir.



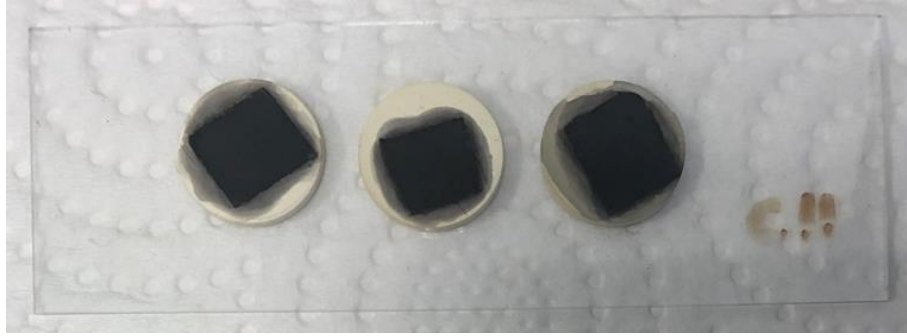
Şekil 4.35. C8 numunesine ait SEM görüntüleri.



Şekil 4.36. C11 numunesine ait SEM görüntüleri.

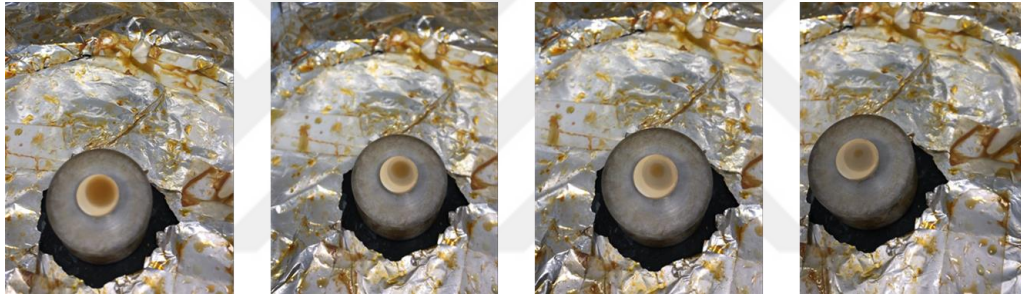
4.5. Yakıt Hücresi Uygulama Denemeleri

NiO infiltrasyonu ile anot tabaka kaplanmıştır (Şekil 4.37). Anot tabaka 1200 °C sıcaklıkta 2 saat sinterlendikten sonra anot elektrot tabaka kaplaması tamamlanmıştır.



Şekil 4.37. NiO-C11 anot tabakası kaplanmış elektrolitler.

Tablet formundaki elektrolit tabakasına katot kaplaması, kullanılan elektrolit tabakasının yeterince yoğun olmamasından dolayı gerçekleştirilememiştir. Dönerek kaplama tekniğinde kullanılan vakumla, elektrolit içerisindeki gözeneklerden dolayı yüzeye damlatılan katot polimerik çözeltisinin elektrolit içerisine emilimi gerçekleştiği görülmüştür. Şekil 4.38’de elektrolit tabaka üzerine damlatılan katot polimerik çözeltisinin emilimi görülmektedir.



Şekil 4.38. Elektrolit içerisine emilen katot polimerik çözeltisi.

Hücre uygulama aşamasında karşılaşılan elektrolit içerisine katot polimerik çözeltisinin emilimi hücre uygulaması için olumsuz bir sonuçtur. Bunun sebebinin, kullanılan elektrolit tabakasının yeterince yoğun yapıda olmadığı, sıvı ve gaz geçişine izin verecek yapıda gözenekli olmasıdır. Bu durum elektrolitlerin SEM görüntülerinden de tespit edilmiştir. Gözenekliliğin sebebi, şekillendirmede kullanılan basınç değeri ve süresinin malzeme için yeterli olmadığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Elektrolit tabletlerin gözenekli olmasından kaynaklı olarak elektrolit üzerinden istenmeyen gaz geçişi gerçekleşeceğinden hücre performans testi yapılamamıştır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışma kapsamında proton iletken yakıt hücresinin geliştirilmesi için farklı oranlarda katkılama yapılarak BaCeO_3 tabanlı elektrolitler çalışılmıştır. Proton iletken elektroseramik malzemeler sol jel modifiye pechini yöntemi ile sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentez koşullarını tespit ederken birçok denemeler yapılmış olup her deneme sonrası SEM analizi yardımıyla tanecik boyutlarına bakılmıştır ve sonuç olarak optimum sentez koşulu CA/TM:CA/EG (3:2) oranında yağ banyosu ortamında olduğu tespit edilmiştir. Belirlenen sentez koşullarında sentezlenen elektroseramik tozlar nano boyutta hazırlanmıştır.

Üretilen perovskit yapıya sahip toz numuneler kalsinasyon işlemine tabi tutulmadan önce DTA/TG analizi gerçekleştirilerek uygun kalsinasyon sıcaklığı $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ olarak tespit edilmiş ve numunelerin tamamına aynı sıcaklık değeri uygulanmıştır. Ayrıca kalsinasyon işlemi sonrasında da DTA/TG analizi yapılarak yapının termal kararlılığı teyit edilmiştir. Termal kararlılığa sahip numuneler iki gruba ayrılarak biri $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, diğeri $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ olmak üzere iki farklı sıcaklık değerlerinde ısıtılma işlemi uygulanmıştır.

Isıl işlem sonucu elde edilen her iki grup numuneler için XRD analizi yapılarak kristal yapılarının ortorombik perovskit yapı oldukları ve kristal örgü parametreleri PDXL yazılımı yardımıyla hesaplanmıştır. Ayrıca bulunan örgü parametreleri literatür ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

Kristal yapıları aydınlatılan toz numunelere uygun tablet formuna getirebilmek için, basınç değeri, basınç süresi, bağlayıcı katkı malzeme türü ve oranı gibi birçok parametre değerlendirilerek en uygun koşullar belirlenmiştir. Bu çalışma sonucunda optimum şartların seramik tozlara kütlece %2 oranında PVA katkılama, 106 MPa basınç altında 1 dk boyunca manuel pres uygulanması olduğu belirlenmiştir.

Elde edilen tablet formundaki numuneler için uygun sinterleme sıcaklığı literatürdeki çalışmalar göz önünde bulundurularak farklı sıcaklık değerleri uygulanmıştır. $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ serisine ait numuneler için uygun sinterleme sıcaklığı $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ olarak belirlenmiştir. Ancak $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ serisi numuneleri için olumlu bir sonuca ulaşamadığı için ek olarak dilatometri analizi yapılmıştır. Bu analizler sonucunda $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ serisine uygulanacak uygun sinterleme sıcaklıkları tespit edilmiştir. $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ serisi numuneleri uygun sinterleme sıcaklık değerleri belirlense dahi yüzeylerde dağılmalar gözlemlendiğinden kararlı bir tablet formu elde edilememiştir.

$1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ serisine ait elektrolit numuneler üzerinde kuru hava ortamında alternatif akım (AC) empedans analizi yapılarak iyonik iletkenlikleri tespit edilmiştir. Empedans ölçümünde elde edilen veriler kullanılarak Nyquist eğrileri ve Arrhenius eğrileri çizilmiştir. Nyquist eğrilerinden elektrolitin direnci belirlenmiş ve iletkenlik değerleri hesaplanmıştır. Zsimwin programı kullanılarak da eşdeğer devreleri çizilmiştir. Değişen Gd ve Sm katkılı numuneler kendileri

içerisinde kıyaslanarak en iyi iyonik iletkenliğe sahip numuneler belirlenmiştir. Değişen Gd katkılı numuneler içerisinde C8 numune koduna sahip %20 mol Gd katkılı elektrolit malzemesi ve değişen Sm katkılı numuneler içerisinde C11 kodlu %15 mol Sm Katkılı elektroseramik numune en yüksek iyonik iletkenlik değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca %15 mol Sm katkısının $\text{BaCe}_{0,90-x}\text{Zr}_{0,05}\text{Y}_{0,05}\text{Sm}_x\text{O}_3$ bileşikleri için kritik katkı oranı olduğu literatüre kazandırılmıştır. Ancak empedans analizi kuru hava ortamında gerçekleştirildiği için elde edilen iletkenlik değerleri gerçek uygulamada elde edilebilecek değerlerden daha düşüktür. Bu sebeple elde edilen empedans verileri sadece numuneleri birbiriyle kıyaslanmak için kullanılmıştır. Uygulamaya yönelik gerçek değerlerin elde edilebilmesi için farklı oranlarda H_2 , CO_2 , Ar, nemli hava vb. gaz ortamlarında empedans analizi yapılması önerilmektedir.

Doktora tezi kapsamında analizleri tamamlanarak seçilen C8 ve C11 kodlu elektrolit numunelere gözenekliliği gidermek amacıyla iyileştirme çalışmaları yapılmasına ihtiyaç vardır. Ayrıca iyileştirilen elektrolitler anot ve katot kaplandıktan sonra tekli yakıt hücresi haline getirilip hücre performansları incelenme çalışmaları yapılması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1]. Stambouli, A.; Traversa, E., Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2002**, 6, 433–455.
- [2]. Will, J.; Mitterdorfer, A.; Kleinlogel, C.; Perednis, D.; Gauckler, L.J., Fabrication of thin electrolytes for second-generation solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* **2000**, 131, 79–96.
- [3]. Huang, Q.; Hui, R.; Wang, B.; Zhang, J., A review of AC impedance modeling and validation in SOFC diagnosis. *Electrochimica Acta* **2007**, 52, 8144–8164.
- [4]. Jensen, S.H.; Larsen, P. H.; Mogensen, M., Hydrogen and synthetic fuel production from renewable energy sources. *International Journal of Hydrogen Energy* **2007**, 32, 3253–3257.
- [5]. Gao, Z.; Mogni, L. V.; Miller, E. C.; Railsback, J. G.; Barnett, S. A., A perspective on low-temperature solid oxide fuel cells. *Energy Environ Sci* **2016**, 9, 1602–1644.
- [6]. Samat, A. A.; Somalu, M. R.; Muchtar, A.; Osman, N., Preparation of lanthanum strontium cobalt oxide powder by a modified sol-gel method. *Malays J Anal Sci* **2016**, 20, 1458–1466.
- [7]. Somalu, M. R.; Yufit, V.; Cumming, D.; Lorente, E.; Brandon, N., Fabrication and characterization of Ni/ScSZ cermet anodes for IT-SOFCs. *Int J Hydrog Energy* **2011**, 36, 5557–5566.
- [8]. Shim, J. H., Ceramics breakthrough. *Nature Energy* **2018**, 3, (3), 168–169.
- [9]. Zamfirescu, C.; Dincer, I., Ammonia as a green fuel and hydrogen source for vehicular applications. *Fuel Process Technol* **2009**, 90, 729–737.
- [10]. Shen, Y.; Zhao, H.; Liu, X.; Xu, N., Preparation and electrical properties of Ca-doped $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ cathode materials for IT-SOFC. *Phys Chem Chem Phys* **2010**, 12, 15124–15131.
- [11]. Radenahmad, N.; Afif, A.; Petra, P. I.; Rahman, S. M. H.; Eriksson, S. G.; Azad, A. K., Protonconducting electrolytes for direct methanol and direct urea fuel cells—a state-of-the-art review. *Renew Sustain Energy Rev* **2016**, 57, 1347–1358.
- [12]. Afif, A.; Radenahmad, N.; Cheok, Q.; Shams, S.; Kim, J. H.; Azad, A. K., Ammonia-fed fuel cells: a comprehensive review. *Renew Sustain Energy Rev* **2016**, 60, 822–835.
- [13]. Iwahara, H.; Asakura, Y.; Katahira, K.; Tanaka, M., Prospect of hydrogen technology using proton-conducting ceramics. *Solid State Ionics* **2004**, 168, (3), 299–310.
- [14]. Azad, A. K.; Irvine, J. T. S., Location of deuterium positions in the proton-conducting perovskite $\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{2.90}\text{xH}_2\text{O}$ by neutron powder diffraction. *Chem Mater* **2009**, 21, (2), 215–22.
- [15]. Ahmed, I.; Knee, C. S.; Karlsson, M.; Eriksson, S. G.; Henry, P. F.; Matic, A.; Engberg, D.; Börjesson, L., Location of deuterium sites in the proton conducting perovskite $\text{BaZr}_{0.50}\text{In}_{0.50}\text{O}_{3-y}$. *J Alloy Compd* **2008**, 450, (1–2), 103–110.
- [16]. De Souza, E. C. C.; Muccillo, R., Properties and applications of perovskite proton conductors. *Mater Res* **2010**, 13, (3), 385–394.
- [17]. Stambouli, A. B.; Traversa, E., Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy. *Renew Sustain Energy Rev* **2002**, 6, 433–455.
- [18]. Yahmadi, B.; Kamoun, N.; Guasch, C.; Bennaceur, R., Synthesis and characterization of nanocrystallized In_2S_3 thin films via CBD technique. *Mater Chem Phys* **2011**, 127, 239–247.
- [19]. Basu, S., *Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology*. 1st ed.; Springer: India, 2007; p 383.
- [20]. Medvedev, D. A.; Lyagaeva, J. G.; Gorbova, E. V., Advanced materials for SOFC application: strategies for the development of highly conductive and stable solid oxide proton electrolytes. *Prog Mater Sci* **2016**, 75, 38–79.
- [21]. Menzler, N. H.; Tietz, F.; Uhlenbruck, S., Materials and manufacturing technologies for solid oxide fuel cells. *J Mater Sci* **2010**, 45, (12), 3109–3135.
- [22]. Jiang, S. P.; Chan, S. H., A review of anode materials development in solid oxide fuel cells. *J Mater Sci* **2004**, 39, (14), 4405–4439.
- [23]. Rossmeisl, J.; Bessler, W. G., Trends in catalytic activity for SOFC anode materials. *Solid State Ion Diffus React* **2008**, 178, (31–32), 1694–1700.

- [24]. Ralph, J. M.; Schoeler, A. C.; Krumpelt, M., Materials for lower temperature solid oxide fuel cells. *J Mater Sci* **2001**, 36, (5), 1161–1172.
- [25]. Sammes, N.; Du, Y., Intermediate-temperature SOFC electrolytes. *Fuel Cell Technol State Perspect* **2005**, 202, 19–34.
- [26]. Inagaki, T.; Nishiwaki, F.; Yamasaki, S., Intermediate temperature solid oxide fuel cell based on lanthanum gallate electrolyte. *J Power Sources* **2008**, 181, (2), 274–280.
- [27]. Iwahara, H.; Esaka, T.; Uchida, H., Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production. *Solid State Ion* **1981**, 3, 4, 359–363.
- [28]. Iwahara, H., Proton conduction in sintered oxides based on BaCeO₃. *J Electrochem Soc* **1988**, 135, (2), 529.
- [29]. Bonanos, N., Oxide-based protonic conductors: point defects and transport properties. *Solid State Ion Diffus React* **2001**, 145, (1–4), 265–274.
- [30]. Nowick, A.S.; Du, Y., High-temperature protonic conductors with perovskite related structures. *Solid State Ionics* **1995**, 77, 137–146.
- [31]. Du, Y.; Nowick, A. S., Galvanic cell measurements on a fast proton conducting complex perovskite electrolyte. *Solid State Ion Diffus React* **1996**, 91, (1–2), 85–91.
- [32]. Nowick, A. S.; Du, Y.; Liang, K. C., Some factors that determine proton conductivity in nonstoichiometric complex perovskites. *Solid State Ion Diffus React* **1999**, 125, (1–4), 303–311.
- [33]. Malavasi, L.; Fisher, C. A. J.; Islam, M. S., Oxide-ion and proton conducting electrolyte materials for clean energy applications: structural and mechanistic features. *Chem Soc Rev* **2010**, 39, (11), 4370–4387.
- [34]. Medvedev, D.; Brouzgou, A.; Demin, A.; Tsiakaras, P., Proton-conducting electrolytes for solid oxide fuel cell applications advances in medium and high temperature solid oxide fuel cell technology. *Advances in Medium and High Temperature Solid Oxide Fuel Cell Technology CISM International Centre for Mechanical Sciences (Courses and Lectures)* **2017**, 574, 77–118.
- [35]. Tao, Z. ; Yan, L. ; Qiao, J.; Wang, B.; Zhang, L.; Zhang, J., A review of advanced proton conducting materials for hydrogen separation. *Prog Mater Sci* **2015**, 74, 1–50.
- [36]. Kreuer, K., Aspects of the formation and mobility of protonic charge carriers and the stability of perovskite-type oxides. *Solid State Ion* **1999**, 125, 285–302.
- [37]. Kharton, V.; Marques, F.; Atkinson, A., Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review. *Solid State Ion* **2004**, 174, 135–149.
- [38]. Lefebvre-Joud, F.; Gauthier, G.; Mougín, J., Current status of proton-conducting solid oxide fuel cells development. *J Appl Electrochem* **2009**, 39, 535–543.
- [39]. Bi, L.; Fabbri, E.; Traversa, E., Solid oxide fuel cells with proton-conducting La_{0.99}Ca_{0.01}NbO₄ electrolyte. *Electrochim Acta* **2018**, 260, 748–754.
- [40]. Iwahara, H., Oxide-ionic and protonic conductors based on perovskite-type oxides and their possible applications. *Solid State Ion* **1992**, 52, 99–104.
- [41]. Biot, M. A.; Lowrie, W., Fundamentals of geophysics. *Cambridge Univ Press* **2007**, 28, 168–178.
- [42]. Yajima, T., Protonic conduction in SrZrO₃-based oxides. *Solid State Ion* **1992**, 51, (1–2), 101–107.
- [43]. Park, K.; Lee, T.; Kim, J.; Lee, N.; Seo, Y.; Song, S.; Park, J., Highly conductive barium zirconate-based carbonate composite electrolytes for intermediate temperature protonic ceramic fuel cells. *J Alloy Compd* **2014**, 585, 103–110.

- [44]. Zhu, B.; Albinsson, I.; Mellander, B. E.; Meng, G., Intermediate-temperature protonconducting fuel cells-present experience and future opportunities. *Solid State Ion* **1999**, 125, (1-4), 439-446.
- [45]. Azimova, M. A.; McIntosh, S., Transport properties and stability of cobalt doped proton conducting oxides. *Solid State Ion* **2009**, 180, (2-3), 160-167.
- [46]. Xie, K.; Yan, R.; Chen, X.; Dong, D.; Wang, S.; Liu, X.; Meng, G., A new stable BaCeO₃-based proton conductor for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *J Alloy Compd* **2009**, 472, (1-2), 551-555.
- [47]. Radenahmad, N.; Afif, A.; Petra, M. I.; Rahman, S. M. H.; Eriksson, S.; Azad, A. K., High conductivity and high density proton conducting Ba_{1-x}Sr_xCe_{0.5}Zr_{0.35}Y_{0.1}Sm_{0.05}O_{3-δ} (x = 0.5, 0.7, 0.9, 1.0) perovskites for ITSOFC. *Int J Hydrog Energy* **2016**, 41, (27), 11832-11841.
- [48]. Afif, A.; Radenahmad, N.; Lim, C. M.; Petra, M. I.; Islam, M. A.; Rahman, S. M. H.; Eriksson, S.; Azad, A. K., Structural study and proton conductivity in BaCe_{0.7}Zr_{0.25-x}Y_xZn_{0.05}O₃ (x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2 & 0.25). *Int J Hydrog Energy* **2016**, 41, (27), 11823-11831.
- [49]. Lefebvre-Joud, F.; Gauthier, G. & Mougín, J., Current status of proton-conducting solid oxide fuel cells development. *J Appl Electrochem* **2009**, 39, 535-543.
- [50]. Azad, A. K.; Irvine, J. T. S., High density and low temperature sintered proton conductor BaCe_{0.5}Zr_{0.35}Sc_{0.1}Zn_{0.05}O_{3-δ}. *Solid State Ion* **2008**, 179, (19-20), 678-682.
- [51]. Azad, A. K.; Irvine, J. T. S., Synthesis, chemical stability and proton conductivity of the perovskites Ba(Ce,Zr)(1-x)Sc_xO_{3-δ}. *Solid State Ion* **2007**, 178, (7-10), 635-40.
- [52]. Matsumoto, H.; Kawasaki, Y.; Ito, N.; Enoki, M.; Ishihara, T., Relation between electrical conductivity and chemical stability of BaCeO₃-based proton conductors with different trivalent dopants. *Electrochem Solid State Lett* **2007**, 10, B77-B80.
- [53]. Giannici, F.; Longo, A.; Balerna, A.; Kreuer, K. D.; Martorana, A., Indium doping in barium cerate: the relation between local symmetry and the formation and mobility of protonic defects. *Chem Mater* **2007**, 19, 5714-5720.
- [54]. Bi, L.; Zhang, S. Q.; Zhang, L.; Tao, Z. T.; Wang, H. Q.; Liu, W., Indium as an ideal functional dopant for a proton-conducting solid oxide fuel cell. *Int J Hydrogen Energy* **2009**, 34, 2421-2425.
- [55]. Tao, Z. T.; Zhu, Z. W.; Wang, H. Q.; Liu, W., A stable BaCeO₃-based proton conductor for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *J Power Sources* **2010**, 195, 3481-3484.
- [56]. Jamsak, W.; Assabumrungrat, S.; Douglas, P.; Laosiripojana, N.; Suwanwarangkul, R.; Charojrochkul, S.; Croiset, E., Performance of ethanol-fuelled solid oxide fuel cells: proton and oxygen ion conductors. *Chem Eng J* **2007**, 133, 187-194.
- [57]. Ni, M.; Leung, M.; Leung, D., Mathematical modelling of proton-conducting solid oxide fuel cells and comparison with oxygen-ion-conducting counterpart. *Fuel Cells* **2007**, 7, 269-278.
- [58]. Kreuer, K., Proton-conducting oxides. *Annu Rev Mater Res* **2003**, 33, 333-359.
- [59]. Fabbri, E.; Bi, L.; Pergolesi, D.; Traversa, E., Towards the next generation of solid oxide fuel cells operating below 600 °C with chemically stable proton-conducting electrolytes. *Adv Mater* **2012**, 24, 195-208.
- [60]. Medvedev, D.; Murashkina, A.; Pikalova, E.; Demin, A.; Podias, A.; Tsiakaras, P., BaCeO₃: materials development, properties and application. *Prog Mater Sci* **2014**, 60, 72-129.
- [61]. Lan, R.; Tao, S., Proton-Conducting Materials as Electrolytes for Solid Oxide Fuel Cells, Materials for High-Temperature Fuel Cells. *Materials for High-Temperature Fuel Cells* **2013**, 133-158.

- [62]. Amsif, M.; Marrero-Lopez, D.; Ruiz-Morales, J.; Savvin, S.; Gabás, M.; Nunez, P., Influence of rare-earth doping on the microstructure and conductivity of $\text{BaCe}_{0.9}\text{Ln}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ proton conductors. *J Power Sources* **2011**, 196, 3461–3469.
- [63]. Gu, Y. J.; Liu, Z. G.; Ouyang, J. H.; Yan, F. Y.; Zhou, Y., Structure and electrical conductivity of $\text{BaCe}_{0.85}\text{Ln}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ (Ln= Gd, Y, Yb) ceramics. *Electrochim Acta* **2013**, 105, 547–553.
- [64]. Chiodelli, G.; Malavasi, L.; Tealdi, C.; Barison, S.; Battagliarin, M.; Doubova, L.; Fabrizio, M.; Mortalo, C.; Gerbasi, R., Role of synthetic route on the transport properties of $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_3$ proton conductor. *J Alloy Compd* **2009**, 470, 477–485.
- [65]. Suksamai, W.; Metcalfe, I., Measurement of proton and oxide ion fluxes in a working Y-doped BaCeO_3 SOFC. *Solid State Ion* **2007**, 178, 627–634.
- [66]. Kumar, R. V., Electrical conducting properties of rare earth doped perovskites. *J Alloy Compd* **2006**, 408, 463–467.
- [67]. Yajima, T.; Iwahara, H., Studies on proton behavior in doped perovskite-type oxides:(ii) Dependence of equilibrium hydrogen concentration and mobility on dopant content in Yb-doped SrCeO_3 . *Solid State Ion* **1992**, 53, 983–988.
- [68]. Liou, Y. C.; Yang, S. L., A simple and effective process for $\text{Sr}_{0.995}\text{Ce}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{BaCe}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ solid electrolyte ceramics. *J Power Sources* **2008**, 179, 553–559.
- [69]. Sammes, N.; Phillips, R.; Smirnova, A., Proton conductivity in stoichiometric and sub-stoichiometric yttrium doped SrCeO_3 ceramic electrolytes. *J Power Sources* **2004**, 134, 153–159.
- [70]. Thi, H. H. M.; Saubat, B.; Sergeant, N.; Pagnier, T., In situ Raman and optical characterization of H_2S reaction with Ni-based anodes for SOFCs. *Solid State Ion* **2015**, 272, 84–90.
- [71]. Eguchi, K.; Tanaka, K.; Matsui, T.; Kikuchi, R., Reforming activity and carbon deposition on cermet catalysts for fuel electrodes of solid oxide fuel cells. *Catal Today* **2009**, 146, 154–159.
- [72]. Minh, N. Q., Solid oxide fuel cell technology-features and applications. *Solid State Ion* **2004**, 174, 271–277.
- [73]. Tao, S. W.; Irvine, J. T. S.; Stable, A., Easily sintered proton-conducting oxide electrolyte for moderate-temperature fuel cells and electrolyzers. *Adv Mater* **2006**, 18, 1581–1584.
- [74]. Tanner, C. W.; Virkar, A. V., Instability of BaCeO_3 in H_2O -containing atmospheres. *J Electrochem Soc* **1996**, 143, 1386–1389.
- [75]. Dahl, P. I.; Haugrud, R.; Lein, H. L.; Grande, T.; Norby, T.; Einarsrud, M. A., Synthesis densification and electrical properties of strontium cerate ceramics. *J Eur Ceram Soc* **2007**, 27, 4461–4471.
- [76]. Fabbri, E.; Bi, L.; Tanaka, H.; Pergolesi, D.; Traversa, E., Chemically stable Pr and Y co-doped barium zirconate electrolytes with high proton conductivity for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Adv Funct Mater* **2011**, 21, 158–166.
- [77]. Weber, A.; Dierickx, S.; Kromp, A.; Ivers-Tiffée, E., Sulfur poisoning of anode-supported SOFCs under reformat operation. *Fuel Cells* **2013**, 13, 487–493.
- [78]. Bi, L.; Zhang, S. Q.; Fang, S. M.; Tao, Z. T.; Peng, R. R.; Liu, W., A novel anode supported $\text{BaCe}_{0.7}\text{Ta}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$ electrolyte membrane for proton-conducting solid oxide fuel cell. *Electrochem Commun* **2008**, 10, 1598–1601.
- [79]. Bi, L.; Fang, S. M.; Tao, Z. T.; Zhang, S. Q.; Peng, R. R.; Liu, W., Influence of anode pore forming additives on the densification of supported $\text{BaCe}_{0.7}\text{Ta}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$ electrolyte membranes based on a solid state reaction. *J Eur Ceram Soc* **2009**, 29, 2567–2573.
- [80]. Xie, K.; Yan, R. Q.; Xu, X. X.; Liu, X. Q.; Meng, G. Y., A stable and thin $\text{BaCe}_{0.7}\text{Nb}_{0.1}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_3$ membrane prepared by simple all-solid-state process for SOFC. *J Power Sources* **2009**, 187, 403–406.

- [81]. Xie, K.; Yan, R. Q.; Liu, X. Q., Stable BaCe_{0.7}Ti_{0.1}Y_{0.2}O₃ proton conductor for solid oxide fuel cells. *J Alloys Compd* **2009**, 479, L40-L42.
- [82]. Xie, K.; Yan, R. Q.; Liu, X. Q., The chemical stability and conductivity of BaCe_{0.9-x}Y_xSn_{0.1}O₃ solid proton conductor for SOFC. *J Alloys Compd* **2009**, 479, L36-L39.
- [83]. Xie, K.; Yan, R. Q.; Chen, X. R.; Wang, S. L.; Jiang, Y. Z.; Liu, X. Q.; Meng, G., A stable and easily sintering BaCeO₃-based proton-conductive electrolyte. *J Alloys Compd* **2009**, 473, 323-329.
- [84]. Bi, L.; Traversa, E., Synthesis strategies for improving the performance of doped BaZrO₃ materials in solid oxide fuel cell applications. *J Mater Res* **2014**, 29, 1-15.
- [85]. Shi, C.; Yoshino, M.; Morinaga, M., First-principles study of protonic conduction in In-doped AZrO₃ (A= Ca, Sr, Ba). *Solid State Ion* **2005**, 176, 1091-1096.
- [86]. Kreuer, K. D.; Münch, W.; Fuchs, A.; Klock, U.; Maier, J., Proton conducting alkaline earth zirconates and titanates for high drain electrochemical applications. *Solid State Ion* **2001**, 145, 295-306.
- [87]. Yang, L.; Liu, Z.; Wang, S.; Choi, Y.; Zuo, C.; Liu, M., A mixed proton, oxygen ion, and electron conducting cathode for SOFCs based on oxide proton conductors. *J Power Sources* **2010**, 195, 471-474.
- [88]. Abdalla, A. M.; Hossain, S.; Radenahmad, N.; Petra, P. M. I.; Somalu, M. R.; Rahman, S. M.; Eriksson, S. G.; Azad, A. K., Synthesis and Characterization of Sm_{1-x}Zr_xFe_{1-y}Mg_yO₃ (x, y = 0.5, 0.7, 0.9) as Possible Electrolytes for SOFCs. *Key Engineering Materials* **2018**, 765, 49-53.
- [89]. Dai, H.; Kou, H.; Wang, H.; Bi, L., Electrochemical performance of protonic ceramic fuel cells with stable BaZrO₃-based electrolyte: a mini-review. *Electrochem Commun* **2018**, 96, 11-15.
- [90]. Samat, A. A.; Senari, S. M.; Somalu, M. R.; Muchtar, A.; Hassan, O. H.; Osman, N., Heat treatment effect on the phase and morphology of NiO-BCZY prepared by an evaporation and decomposition of solution and suspension method. *Sains Malays* **2018**, 47, 589-594.
- [91]. Singh, B.; Ghosh, S.; Aich, S.; Roy, B., Low temperature solid oxide electrolytes (LTSOE): a review. *J Power Sources* **2017**, 339, 103-135.
- [92]. Sun, W.; Zhu, Z.; Shi, Z.; Liu, W., Chemically stable and easily sintered high-temperature proton conductor BaZr_{0.8}In_{0.2}O_{3-δ} for solid oxide fuel cells. *J Power Sources* **2013**, 229, 95-101.
- [93]. Katahira, K.; Kohchi, Y.; Shimura, T.; Iwahara, H., Protonic conduction in Zr-substituted BaCeO₃. *Solid State Ion* **2000**, 138, 91-98.
- [94]. Shafi, S. P.; Bi, L.; Boulfrad, S.; Traversa, E., Yttrium and nickel co-doped bazro₃ as a proton-conducting electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *ECS Trans* **2015**, 68, 503-508.
- [95]. Liu, X.; Wang, X., Preparation and luminescence properties of BaZrO₃: Eu phosphor powders. *Opt Mater* **2007**, 30, 626-629.
- [96]. Fronzi, M.; Tateyama, Y.; Marzari, N.; Nolan, M.; Traversa, E., First-principles molecular dynamics simulations of proton diffusion in cubic BaZrO₃ perovskite under strain conditions. *Mater Renew Sustain Energy* **2016**, 5, 14.
- [97]. Kurosaki, K.; Adachi, J.; Maekawa, T.; Yamanaka, S., Thermal conductivity analysis of BAuO₃ and BaZrO₃ by semiempirical molecular dynamics simulation. *J Alloy Compd* **2006**, 407, 49-52.
- [98]. Yamanaka, S.; Fujikane, M.; Hamaguchi, T.; Muta, H.; Oyama, T.; Matsuda, T.; Kobayashi, S. I.; Kurosaki, K., Thermophysical properties of BaZrO₃ and BaCeO₃. *J Alloy Compd* **2003**, 359, 109-113.

- [99]. Gonçalves, M. D.; Maram, P. S.; Navrotsky, A.; Muccillo, R., Effect of synthesis atmosphere on the proton conductivity of Y-doped barium zirconate solid electrolytes. *Ceram Int* **2016**, 42, 13689–13696.
- [100]. Iguchi, F.; Nagao, Y.; Sata, N.; Yugami, H., Proton concentration in 15 mol% Y-doped BaZrO₃ proton conductors prepared at various temperatures. *Solid State Ion* **2011**, 192, 97–100.
- [101]. Zhu, Z.; Sun, W.; Shi, Z.; Liu, W., Proton-conducting solid oxide fuel cells with yttrium-doped barium zirconate electrolyte films sintered at reduced temperatures. *J Alloy Compd* **2016**, 658, 716–720.
- [102]. Han, D.; Shinoda, K.; Sato, S.; Majima, M.; Uda, T., Correlation between electroconductive and structural properties of proton conductive acceptor-doped barium zirconate. *J Mater Chem A* **2015**, 3, 1243–1250.
- [103]. Bi, L.; Shafi, S. P.; Da'as, E. H.; Traversa, E., Tailoring the cathode–electrolyte interface with nanoparticles for boosting the solid oxide fuel cell performance of chemically stable proton-conducting electrolytes. *Small* **2018**, 14, 1801231.
- [104]. Demin, A.; Tsiakaras, P.; Sobyannin, V.; Hramova, S. Y., Thermodynamic analysis of a methane fed SOFC system based on a protonic conductor. *Solid State Ion* **2002**, 152, 555–560.
- [105]. Assabumrungrat, S.; Sangtongkitcharoen, W.; Laosiripojana, N.; Arpornwichanop, A.; Charojrochkul, S.; Praserttham, P., Effects of electrolyte type and flow pattern on performance of methanol-fuelled solid oxide fuel cells. *J Power Sources* **2005**, 148, 18–23.
- [106]. Cervera, R. B.; Oyama, Y.; Miyoshi, S.; Oikawa, I.; Takamura, H.; Yamaguchi, S., Nanograined Sc-doped BaZrO₃ as a proton conducting solid electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs). *Solid State Ion* **2014**, 264, 1–6.
- [107]. Yoo, Y.; Lim, N., Performance and stability of proton conducting solid oxide fuel cells based on yttrium-doped barium cerate-zirconate thin-film electrolyte. *J Power Sources* **2013**, 229, 48–57.
- [108]. Zhang, H.; Suresh, A.; Carter, C.; Wilhite, B., Materials synthesis, electrochemical characterization and oxygen permeation properties of Fe-doped BaZrO₃. *Solid State Ion* **2014**, 266, 58–67.
- [109]. Pergolesi, D.; Fabbri, E.; D'Epifanio, A.; Di Bartolomeo, E.; Tebano, A.; Sanna, S.; Licoccia, S.; Balestrino, G.; Traversa, E., High proton conduction in grain-boundaryfree yttrium-doped barium zirconate films grown by pulsed laser deposition. *Nat Mater* **2010**, 9, 846.
- [110]. Sun, W.; Liu, M.; Liu, W., Chemically stable yttrium and tin co-doped barium zirconate electrolyte for Next generation high performance proton-conducting solid oxide fuel cells. *Adv Energy Mater* **2013**, 3, 1041–1050.
- [111]. Dai, H., Proton conducting solid oxide fuel cells with chemically stable BaZr_{0.75}Y_{0.2}Pr_{0.05}O_{3-δ} electrolyte. *Ceram Int* **2017**, 43, 7362–7365.
- [112]. Liu, Y.; Ran, R.; Tade, M. O.; Shao, Z., Structure sinterability chemical stability and conductivity of proton-conducting BaZr_{0.6}M_{0.2}Y_{0.2}O_{3-δ} electrolyte membranes: the effect of the M dopant. *J Membr Sci* **2014**, 467, 100–108.
- [113]. Liu, Y.; Guo, Y.; Ran, R.; Shao, Z., A new neodymium-doped BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} as potential electrolyte for proton-conducting solid oxide fuel cells. *J Membr Sci* **2012**, 415, 391–398.
- [114]. Tong, J.; Clark, D.; Hoban, M.; O'Hayre R., Cost-effective solid-state reactive sintering method for high conductivity proton conducting yttrium-doped barium zirconium ceramics. *Solid State Ion* **2010**, 181, 496–503.
- [115]. Gao, D.; Guo, R., Structural and electrochemical properties of yttrium-doped barium zirconate by addition of CuO. *J Alloy Compd* **2010**, 493, 288–293.

- [116]. Babilo, P.; Haile, S. M., Enhanced sintering of yttrium-doped barium zirconate by addition of ZnO. *J Am Ceram Soc* **2005**, 88, 2362–2368.
- [117]. Sun, Z.; Fabbri, E.; Bi, L.; Traversa, E., Electrochemical properties and intermediate-temperature fuel cell performance of dense yttrium-doped barium zirconate with calcium addition. *J Am Ceram Soc* **2012**, 95, 627–635.
- [118]. Sun, Z.; Fabbri, E.; Bi, L.; Traversa, E., Electrochemical properties and intermediate-temperature fuel cell performance of dense yttrium-doped barium zirconate with calcium addition. *J Am Ceram Soc* **2012**, 95, 627–635.
- [119]. Sun, Z.; Fabbri, E.; Bi, L.; Traversa, E., Lowering grain boundary resistance of BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} with LiNO₃ sintering-aid improves proton conductivity for fuel cell operation. *Phys Chem Chem Phys* **2011**, 13, 7692–7700.
- [120]. Shaikh, S. P.; Muchtar, A.; Somalu, M. R., A review on the selection of anode materials for solid-oxide fuel cells. *Renew Sustain Energy Rev* **2015**, 51, 1–8.
- [121]. Ali, S. M.; Anwar, M.; Abdalla, A. M.; Somalu, M. R.; Muchtar, A., Ce_{0.80}Sm_{0.10}Ba_{0.05}Er_{0.05}O_{3-δ} multi-doped ceria electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Ceram Int* **2017**, 43, 1265–1271.
- [122]. Osman, N.; Talib, I. A.; Hamid, H. A., Preparation and characterization of Yb-doped Ba(Ce,Zr)O₃ nanopowders with high sinterability. *Ionics* **2010**, 16, 561–569.
- [123]. Barison, S.; Battagliarin, M.; Cavallin, T.; Doubova, L.; Fabrizio, M.; Mortalo, C.; Boldrini, S.; Malavasi, L.; Gerbasi, R., High conductivity and chemical stability of BaCe_{1-x-y}Zr_xY_yO_{3-δ} proton conductors prepared by a sol-gel method. *J Mater Chem* **2008**, 18, 5120–5128.
- [124]. Xu, J. H.; Xiang, J.; Ding, H.; Yu, T. Q.; Li, J. L.; Li, Z. G.; Yang, Y. W.; Shao, X. L., Synthesis and electrical properties of BaCeO₃-based proton conductors by calcinations of metal-polyvinyl alcohol gel. *J Alloy Compd* **2013**, 551, 333–337.
- [125]. Azad, A.; Irvine, J., Synthesis, chemical stability and proton conductivity of the perovskites Ba(Ce,Zr)_{1-x}Sc_xO_{3-δ}. *Solid State Ion* **2007**, 178, 635–640.
- [126]. Bu, P. G.; Jönsson, Z., Ionic conductivity of dense BaZr_{0.5}Ce_{0.3}Ln_{0.2}O_{3-δ} (Ln= Y, Sm, Gd, Dy) electrolytes. *J Power Sources* **2014**, 272, 786–793.
- [127]. Ricote, S.; Bonanos, N.; Manerbino, A.; Coors, W., Conductivity study of dense BaCe_xZr_(0.9-x)Y_{0.1}O_(3-δ) prepared by solid state reactive sintering at 1500 °C. *Int J Hydrog Energy* **2012**, 37, 7954–7961.
- [128]. Lagaeva, J.; Medvedev, D.; Demin, A.; Tsiakaras, P., Insights on thermal and transport features of BaCe_{0.8-x}Zr_xY_{0.2}O_{3-δ} proton-conducting materials. *J Power Sources* **2015**, 278, 436–444.
- [129]. Sawant, P.; Varma, S.; Wani, B.; Bharadwaj, S., Synthesis, stability and conductivity of BaCe_{0.8-x}Zr_xY_{0.2}O_{3-δ} as electrolyte for proton conducting SOFC. *Int J Hydrog Energy* **2012**, 37, 3848–3856.
- [130]. Wang, X.; Yin, J.; Xu, J.; Wang, H.; Ma, G., Chemical stability, ionic conductivity of BaCe_{0.9-x}Zr_xSm_{0.10}O_{3-α} and its application to ammonia synthesis at atmospheric pressure. *Chin J Chem* **2011**, 29, 1114–1118.
- [131]. Li, Y.; Guo, R.; Wang, C.; Liu, Y.; Shao, Z.; An, J.; Liu, C., Stable and easily sintered BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.2}O_{3-δ} electrolytes using ZnO and Na₂CO₃ additives for protonic oxide fuel cells. *Electrochim Acta* **2013**, 95, 95–101.
- [132]. Fabbri, E.; D'Epifanio, A.; Di Bartolomeo, E.; Licocchia, S.; Traversa, E., Tailoring the chemical stability of Ba(Ce_{0.8-x}Zr_x)Y_{0.2}O_{3-δ} protonic conductors for intermediate temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs). *Solid State Ion* **2008**, 179, 558–564.

- [133]. Konwar, D.; Park, B. J.; Basumatary, P.; Yoon, H. H., Enhanced performance of solid oxide fuel cells using $\text{BaZr}_{0.2}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ thin films. *J Power Sources* **2017**, 353, 254–259.
- [134]. Bi, L.; Tao, Z.; Liu, C.; Sun, W.; Wang, H.; Liu, W., Fabrication and characterization of easily sintered and stable anode-supported proton-conducting membranes. *J Membr Sci* **2009**, 336, 1–6.
- [135]. Wachsman, E. D.; Duncan, K. L., Stable high conductivity bilayered electrolytes for low temperature solid oxide fuel cells. *Univ Fla Dep Mater Sci Eng* **2004**, 7, 289.
- [136]. Sabolsky, E. M.; Seabaugh, M.; Sabolsky, K.; Ibanez, S. A.; Zhong, Z., SOFC cells and stacks for complex fuels. *ECS Trans* **2007**, 7, 503–510.
- [137]. Yamazaki, Y.; Hernandez-Sanchez, R.; Haile, S. M., Cation non-stoichiometry in yttrium-doped barium zirconate: phase behavior, microstructure, and proton conductivity. *J Mater Chem* **2010**, 20, 8158–8166.
- [138]. Shima, D.; Haile, S. M., The influence of cation non-stoichiometry on the properties of undoped and gadolinia-doped barium cerate. *Solid State Ionics* **1997**, 97, 443–455.
- [139]. Babilo, P.; Uda, T.; Haile, S. M., Processing of yttrium-doped barium zirconate for high proton conductivity. *J Mater Res* **2007**, 22, 1322–1330.
- [140]. Zuo, C. D.; Zha, S. W.; Liu, M. L.; Hatano, M.; Uchiyama, M., $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$ as an electrolyte for low-temperature solid-oxide fuel cells. *Adv Mater* **2006**, 18, 3318–3320.
- [141]. Wachsman, E.; Ishihara, T.; Kilner, J., Low-temperature solid-oxide fuel cells. *MRS Bull* **2014**, 39, 773–779.
- [142]. Bi, L.; Fabbri, E.; Traversa, E., Effect of anode functional layer on the performance of proton-conducting solid oxide fuel cells (SOFCs). *Electrochem Commun* **2012**, 16, 37–40.
- [143]. Choi, S.; Kucharczyk, C. J.; Liang, Y. G.; Zhang, X. H.; Takeuchi, I.; Ji, H. I., Exceptional power density and stability at intermediate temperatures in protonic ceramic fuel cells. *Nat Energy* **2018**, 3, 202–210.
- [144]. Wang, Z. Q.; Yang, W. Q.; Shafi, S. P.; Bi, L.; Wang, Z. B.; Peng, R. R., A high performance cathode for proton conducting solid oxide fuel cells. *J Mater Chem A* **2015**, 3, 8405–8412.
- [145]. Iwahara, H.; Uchida, H.; Morimoto, K., High Temperature Solid Electrolyte Fuel Cells Using Perovskite-Type Oxide Based on BaCeO_3 . *J Electrochem Soc* **1990**, 137, 462.
- [146]. Fabbri, E.; D’Epifanio, A.; Sanna, S.; Di Bartolomeo, E.; Balestrino, G.; Licoccia, S.; Traversa, E., A novel single chamber solid oxide fuel cell based on chemically stable thin films of Y-doped BaZrO_3 proton conducting electrolyte. *Energy Environ Sci* **2010**, 3, 618.
- [147]. Bi, L.; Tao, Z.; Peng, R. R.; Liu, W., Research Progress in the Electrolyte Materials for Protonic Ceramic Membrane Fuel Cells. *Journal of Inorganic Materials* **2010**, 25, 1.
- [148]. Bi, L.; Zhang, S. Q.; Fang, S. M.; Zhang, L.; Gao, H. Y.; Meng, G. Y.; Liu, W., In Situ Fabrication of a Supported $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1.18}\text{Nb}_{1.82}\text{O}_{9-\delta}$ Membrane Electrolyte for a Proton-Conducting SOFC. *J Am Ceram Soc* **2008**, 91, 3806–3809.
- [149]. Fabbri, E.; Pergolesi, D.; Traversa, E., Electrode materials: a challenge for the exploitation of protonic solid oxide fuel cells. *Sci Technol Adv Mater* **2010**, 11, 1–9.
- [150]. Dusastre, V.; Kilner, J. A., Optimisation of composite cathodes for intermediate temperature SOFC applications. *Solid State Ionics* **1999**, 126, 163–174.
- [151]. Tao, S. W.; Wu, Q. Y.; Peng, D. K.; Meng, G. Y., Electrode materials for intermediate temperature proton-conducting fuel cells. *J Appl Electrochem* **2000**, 30, 153–157.
- [152]. Murray, S. E. P.; Sever, M. J.; Barnett, S. A., Electrochemical performance of $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_3-(\text{Ce,Gd})\text{O}_3$ composite cathodes. *Solid State Ionics* **2002**, 148, 27–34.
- [153]. Esquirol, A.; Kilner J.; Brandon, N., Oxygen transport in $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta} / \text{Ce}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}\text{O}_{2-x}$ composite cathode for IT-SOFCs. *Solid State Ionics* **2004**, 175, 63–68.

- [154]. Fabbri, E.; Oh, T. K.; Licoccia, S.; Traversa, E. E.; Wachsman, D., Mixed Protonic-Electronic Conductors as Cathode Materials for Proton Conducting Electrolytes in Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells (IT-SOFCs). *J Electrochem Soc* **2009**, 156, B38.
- [155]. Uchida, H.; Tanaka, S.; Iwahara, H., Polarization at Pt electrodes of a fuelcell with a high temperature type proton conductive solid electrolyte. *Journal of Applied Electrochemistry* **1985**, 15, 93–97.
- [156]. Hibino, T.; Hashimoto, A.; Suzuki, M.; Sano, M., A Solid Oxide Fuel Cell Using Y-Doped BaCeO₃ with Pd-Loaded FeO Anode and Ba_{0.5}Pr_{0.5}CoO₃ Cathode at Low Temperatures. *Journal of the Electrochemical Society* **2002**, 149, A1503–A1508.
- [157]. Camaratta, M.; Wachsman, E. D., High-Performance Composite Bi₂Ru₂O₇ – Bi_{1.6}Er_{0.4}O₃ Cathodes for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *J Electrochem Soc* **2008**, 155, B135-B142.
- [158]. Kharton, V. V.; Kovalevsky, A. V.; Viskup, A. P.; Figueiredo, F. M.; Yaremchenko, A. A.; Naumovich, E. N.; Marques, F. M. B., Oxygen permeability and Faradaic efficiency of Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ}–La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-δ} composites. *J Eur Ceram Soc* **2001**, 21, 1763-1767.
- [159]. Hibino, T.; Suzuki, K.; Ushiki, K.; Kuwahara, Y.; Mizuno, M., Ultra-fine grinding of La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ oxide by vibration mill. *Appl Catal* **1996**, 145, 297-306.
- [160]. Zhao, H.; Huo, L.; Gao, S., Electrochemical properties of LSM–CBO composite cathode. *J Power Sources* **2005**, 125, 2, 149-154.
- [161]. Lin, Y.; Ran, R.; Zheng, Y.; Shao, Z. P.; Jin, W. Q.; Xu, N. P.; Ahn, J. M., Evaluation of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} as a potential cathode for an anode-supported proton conducting solid-oxide fuel cell. *Journal of Power Sources* **2008**, 180, 15–22.
- [162]. Ye, L.; Ran, R.; Chunming, Z.; Rui C.; Zongping, S., Performance of PrBaCo₂O_{5+δ} as a Proton-Conducting Solid-Oxide Fuel Cell Cathode. *J Phys Chem A* **2010**, 114, 3764–3772.
- [163]. Mukundan, R.; Davies P. K.; Worrell, W. L., Electrochemical characterization of mixed conducting Ba(Ce_{0.8-y}Pr_yGd_{0.2})O_{2.9} cathodes. *Journal of the Electrochemical Society* **2001**, 148, A82–A86.
- [164]. Magraso, A.; Haugsrud, R.; Segarra, M.; Norby, T., Defects and transport in Gd-doped BaPrO₃. *Journal of Electroceramics* **2009**, 23, 80–88.
- [165]. Wu, T. Z.; Peng, R. R.; Xia C. R., Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-δ}–BaCe_{0.8}Sm_{0.2}O_{3-δ} composite cathodes for proton-conducting solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* **2008**, 179, 1505–1508.
- [166]. Yang, L.; Zuo, C. D.; Wang, S. Z.; Cheng, Z.; Liu, M. L., A novel composite cathode for low-temperature Sofcs based on oxide proton conductors. *Advanced Materials* **2008**, 20, 3280–3283.
- [167]. Ishihara, T.; Fukui, S.; Nishiguchi, H.; Takita, Y., La-doped BaCoO₃ as a cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells using a LaGaO₃ base electrolyte. *Journal of the Electrochemical Society* **2002**, 149, A823–A828.
- [168]. Shimura, T.; Komori, M.; Iwahara, H., Ionic conduction in pyrochlore-type oxides containing rare earth elements at high temperature. *Solid State Ionics* **1996**, 86–88, 685–689.
- [169]. Essoumhi, A.; Taillades, G.; Taillades-Jacquín, M.; Jones, D. J.; Rozière, J., Synthesis and characterization of Ni-cermet/proton conducting thin film electrolyte symmetrical assemblies. *Solid State Ionics* **2008**, 179, 2155–2159.
- [170]. Chevallier, L.; Zunic, M.; Esposito, V.; Di Bartolomeo, E.; Traversa, E., A wetchemical route for the preparation of Ni-BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} cermet anodes for IT-SOFCs. *Solid State Ionics* **2009**, 180, 715–720.

- [171]. Atkinson, A.; Barnett, S.; Gorte, R. J.; Irvine J. T. S.; Mcevoy, A. J.; Mogensen, M.; Singhal, S. C.; Vohs, J., Advanced anodes for high-temperature fuel cells. *Nature Materials* **2004**, 3, 17–27.
- [172]. Ito, N.; Iijima, M.; Kimura, K.; Iguchi, S., New intermediate temperature fuel cell with ultra-thin proton conductor electrolyte. *Journal of Power Sources* **2005**, 152, 200–203.
- [173]. Hibino, T.; Hashimoto, A.; Yano, M.; Suzuki, M.; Yoshida, S.; Sano, M., High performance anodes for Sofcs operating in methane-air mixture at reduced temperatures. *Journal of the Electrochemical Society* **2002**, 149, A133–A136.
- [174]. Iwahara, H., Proton conducting ceramics and their applications. *Solid State Ion* **1996**, 86–88(PART 1), 9–15.
- [175]. Phair, J. W.; Badwal, S. P. S., Review of proton conductors for hydrogen separation. *Ionics* **2006**, 12(2), 103–15.
- [176]. Azad, A. K., Synthesis structure and magnetic properties of double perovskites of the type A_2MnBO_6 and A_2FeBO_6 (A= Ca, Sr, Ba, La; B= W, Mo, Cr), Doctoral thesis, University of Gothenburg Department of Chemistry, Gothenburg, **2004**.
- [177]. Babel, D.; Tressaud, A., Crystal Chemistry Of Fluorides. *Inorg Solid Fluorides* **1985**, 77–203.
- [178]. Williamson, G. K.; Hall, W. H., X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. *Acta Metall* **1953**, 1, 22–31.
- [179]. Nath, D.; Singh, F.; Das, R., X-ray diffraction analysis by Williamson-Hall Halder-Wagner and size-strain plot methods of CdSe nanoparticles-a comparative study. *Mater Chem Phys* **2020**, 239, 122021.
- [180]. Mote, V.; Purushotham, Y.; Dole, B., Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles. *J Theor Appl Phys* **2012**, 6, 6.
- [181]. Lankhorst, M. H. R.; Bouwmeester, H. J. M.; Verweij, H., High-temperature Coulometric titration of $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$: Evidence for the Effect of electronic band structure on Nonstoichiometry behavior. *J Solid State Chem* **1997**, 133, (2), 555–67.
- [182]. Kreuer, K. D.; Dippel, T.; Baikov, Y. M.; Maier, J., Water solubility, proton and oxygen diffusion in acceptor doped $BaCeO_3$: a single crystal analysis. *Solid State Ion* **1996**, 86–88, (PART1), 613–620.
- [183]. Ma, G. L.; Shimura, T.; Iwahara, H., Ionic conduction and nonstoichiometry in $Ba_xCe_{0.90}Y_{0.10}O_{3-\alpha}$. *Solid State Ion* **1998**, 110, (1–2), 103–110.
- [184]. Eguchi, K.; Setoguchi, T.; Inoue, T.; Arai, H., Electrical properties of ceria-based oxides and their application to solid oxide fuel cells. *Solid State Ion* **1992**, 52, (13), 165–172.
- [185]. Khani, Z.; Taillades-Jacquín, M.; Taillades, G.; Marrony, M.; Jones, D.J.; Rozière, J., New synthesis of nanopowders of proton conducting materials A route to densified proton ceramics. *J Solid State Chem* **2009**, 182, (4), 790–798.
- [186]. Bassano, A.; Buscaglia, V.; Viviani, M.; Bassoli, M.; Buscaglia, M.T.; Sennour, M.; Thorel, A.; Nanni, P., Synthesis of Y-doped $BaCeO_3$ nanopowders by a modified solid-state process and conductivity of dense-fine-grained ceramics. *Solid State Ion* **2009**, 180, (23), 168–174.
- [187]. Orlov, A. V.; Shlyakhtin, O. A.; Vinokurov, A. L.; Knotko, A. V.; Tretyakov, Y. D., Preparation and properties of $BaCeO_3$ powders for low-temperature sintering. *Inorg Mater* **2005**, 41, (11), 1194–2000.
- [188]. Tauer, T.; Hayre, R.; Medlin, J. W., Computational investigation of defect segregation at the (001) surface of $BaCeO_3$ and $BaZrO_3$ the role of metal-oxygen bond strength in controlling vacancy segregation. *J Mater Chem A* **2013**, 1, (8), 2840–2846.

- [189]. Davies, R. A.; Islam, M. S.; Gale, J. D., Dopant and proton incorporation in perovskite type zirconates. *Solid State Ion* **1999**, 126, (3), 323–335.
- [190]. Islam M. S., Computer modelling of defects and transport in perovskite oxides. *Solid State Ion* **2002**, 155, 75–85.
- [191]. Danks, A. E.; Hallb S. R.; Schnepf, Z., The evolution of ‘sol–gel’ chemistry as a technique for materials synthesis. *Mater Horiz* **2016**, 3, 91-112.
- [192]. Jeffrey B. C.; George, W. S., *Sol-gel Science The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*. 1st ed.; Gulf Professional Publishing: New York, 1990; p 908.
- [193]. Zhang, C.; Zhao, H.; Zhai, S., Electrical conduction behavior of proton conductor $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-\delta}$ in the intermediate temperature range. *International Journal Of Hydrogen Energy* **2011**, 36, 3649-3657.

