



T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Ce_{1-x-y}Sm_xHo_yO₂ SERAMİK ELEKTROLİTLERİN
SOL-JEL YÖNTEMİ İLE SENTEZ VE
KARAKTERİZASYONU**

AHMET HAMDİ BAKIR

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

KAHRAMANMARAŞ 2019

T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Ce_{1-x-y}Sm_xHo_yO₂ SERAMİK ELEKTROLİTLERİN
SOL-JEL YÖNTEMİ İLE SENTEZ VE
KARAKTERİZASYONU**

AHMET HAMDİ BAKIR

**Bu tez,
Malzeme Bilimi Ve Mühendisliği Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS
derecesi için hazırlanmıştır.**

KAHRAMANMARAŞ 2019

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü öğrencisi Ahmet Hamdi BAKIR tarafından hazırlanan “ $Ce_{1-x}Sm_xHo_yO_2$ seramik elektrolitlerin Sol-Jel yöntemi ile sentez ve karakterizasyonu” adlı bu tez, jürimiz tarafından 25/01/2019 tarihinde oy birliği ile Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Dr. Öğr. Üyesi Handan ÖZLÜ TORUN

Fen Bilimleri Enstitüsü, İstiklal Üniversitesi

Doç. Dr. Süleyman KERLİ

Fen Bilimleri Enstitüsü, İstiklal Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Alaaddin GÜNDEŞ

Fen Bilimleri Enstitüsü, KSÜ



Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.



Prof. Dr. Mustafa YAZICI

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada, alıntı yapılan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Ahmet Hamdi BAKIR



Bu çalışma KSÜ-Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir.

Proje No: 2018/2-26

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

**Ce_{1-x-y}Sm_xHo_yO₂ SERAMİK ELEKTROLİTLERİN SOL-JEL YÖNTEMİ İLE
SENTEZ VE KARAKTERİZASYONU
(YÜKSEK LİSANS TEZİ)
Ahmet Hamdi BAKIR**

ÖZET

Son yıllarda giderek azalan linyit kaynakları yeni enerji arayışlarını doğurmasıyla birlikte Katı Oksit Yakıt Hücresi (KOYP) buluşu gerçekleşmiştir. KOYH, yakıt hücresi teknolojisi içerisinde yüksek sıcaklıkta yüksek verimliliğe sahip olmaktadır. Bu özelliğinden dolayı sabit güç üretim sistemlerinde, kojenerasyon ünitelerinde, askeri çalışmalar gibi birçok alanda kullanılabilir. Bir katı oksit yakıt pilinin temel bileşenleri anot, katot ve elektrolittir. Katı oksit yakıt hücreleri için en önemli bileşen; oksijen iyonik iletkenliğine sahip olan seramik elektrolitlerdir. Katı oksit yakıt hücresinin verimliliği kullanılan elektrolitin çeşidine bağlıdır. 550-700 °C arasında yüksek iletkenlik ve yüksek verim özellikleri gösteren elektrolitler kurulum ve işletme için sistem maliyetini azaltır, uygulanabilirliği artırır. Günümüzde katı Seryum (IV) Oksit tabanlı elektrolitler ise daha düşük sıcaklıkta yüksek iletkenliğe sahiptir.

Bu çalışmada CeO₂ tabanlı üçlü sistem örnek materyalleri sol jel metodu ve sonrasında her biri ısı işleme tabi tutularak sentezlenmiştir. Katı oksit yakıt pili (KOYP) için üretilen bu katı seramik elektrolitlerin yapısal özellikleri X-Işınları Diffraktometresi (XRD), Diferansiyel Termal Analiz - Termo ağırlık ölçer (DTA -TG) ile karakterize edilmiştir. Elektriksel özellikleri ise dört nokta elektriksel iletkenlik yöntemi yoluyla karakterize edilmiştir. XRD ölçümleri sonuçları, Ce_{1-x-y}Sm_xHo_yO₂ (x=5, 10, 15, y=5, 10, 15) örneklerinin florit yapıda olduğunu göstermiştir. Sıcaklığa bağlı elektriksel iyonik iletkenlik ölçümleri sonucunda en yüksek elektriksel iletkenlik Ce_{0.80}Sm_{0.10}Ho_{0.10}O₂ sistemi için 655°C’ de 6.92x10⁻³ (Ω.cm)⁻¹’ dir.

Anahtar Kelimeler: Sol-jel, seramik elektrolit, katı oksit yakıt hücresi

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı, Ocak/2019

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Handan ÖZLÜ TORUN

Sayfa Sayısı: 53

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF $Ce_{1-x-y}Sm_xHo_yO_2$ CERAMIC
ELECTROLYTES BY SOL-GEL METHOD**

(MSc THESIS)

Ahmet Hamdi BAKIR

ABSTRACT

In the last few years, the decline in lignite sources has led to the search for new energy and the invention of Solid Oxide Fuel Cell has been realized. Solid oxide fuel cells are those that have high efficiency at high temperature in the fuel cell technology. Due to this feature, it can be used in many areas such as constant power generation systems, cogeneration units, military works. The main components of a solid oxide fuel cell area node, cathode and electrolyte. The most important component for solid oxide fuel cells; These are ceramic electrolytes having oxygenionic conductivity. The efficiency of the solid oxide fuel cell depends on the type of electrolyte used. Electrolytes with high conductivity and high efficiency between 550-700 °C reduce system cost for installation and operation, increase applicability. Cerium (IV) Oxide – based electrolytes have high conductivity at lower temperature.

In this study, CeO₂-based triple system sample materials were synthesized by sol-gel reaction and subjected to heat treatment. The structural properties of these solid ceramic electrolytes produced for solid oxide fuel cell (SOFC) are characterized by X-Ray Diffractometry (XRD), Differential Thermal Analysis - Thermo-weightmeter (DTA-TG). The electrical properties are characterized by a four-point electrical conductivity method. The results of XRD measurements showed that $Ce_{1-x-y}Sm_xHo_yO_2$ (x = 5, 10, 15, y = 5, 10, 15) samples had cubic crystallographic structure. Phase stability With DTA measurements, control and comparison of most samples has been shown to be the stable of CeO₂. The highest electrical conductivity Ce_{0.80}Sm_{0.10}Ho_{0.10}O₂ system is $6.92 \times 10^{-3} (\Omega \cdot cm)^{-1}$ at 655 °C. It was found that the compound obtained as a result of the evaluations could be used in medium temperature solid oxide fuel cells.

Keywords: Sol-gel, ceramic electrolyte, solid oxide fuel cell

University of Kahramanmaraş Sütçü İmam

Department of Materials Science and Engineering, January/2019

Supervisor: Dr. Handan ÖZLÜ TORUN

Page Number: 53

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamda beni bilgi ve tecrübeleriyle yönlendiren ve çalışmalarımın her aşamasında bana direktifler veren saygıdeğer danışman hocam Dr. Handan ÖZLÜ TORUN' a en derin saygı ve şükranlarımı sunarım.

Bu tezin deneysel kısımlarının gerçekleşmesinde altyapısı kullanılan Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi ve Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim Araştırma ve Uygulama Merkezi yönetim ve çalışanlarına, laboratuvar çalışmamın bir kısmında yardımcı olan Dr. Süleyman KERLİ hocama, özellikle çalışmalarımın başından sonuna benden bir an olsun yardımlarını esirgemeyen Dr. Handan ÖZLÜ TORUN' a desteklerinden dolayı teşekkür ederim.



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Yakıt Hücresi	1
1.2. Yakıt Hücrelerinin Gelişimi Ve Günümüz	2
1.3. Yakıt Hücresi Türleri Ve Karşılaştırılması	3
1.4. Katı Oksit Yakıt Hücreleri	4
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	8
2.1. Katı Oksit Yakıt Hücresi Seramik Elektrolitleri	8
2.2. Seryum Oksit Temelli Yapılar Üzerine Yapılan Çalışmalar	9
3. MATERYAL VE METODLAR	13
3.1. Karakterizasyon Çalışmaları	13
3.1.1. Toz karışımların termal analizleri	13
3.1.2. Toz karışımların X-ışınları toz kırınım yöntemi ile kristal yapıların aydınlatılması	15
3.1.3. Toz karışımların iletkenliklerinin ölçülmesi	16
3.1.4. Toz elektrolitlerin yüzey analizi	17
3.2. Deneysel Çalışmalar	18
3.2.1. Sol-Jel yöntemi	18
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	21
4.1. Sol-Jel Yöntemi ile Kristal Yapı Analizi	21
4.2. İletkenlik Ölçümleri	27
4.3. Diferansiyel Termal Analiz - Termo ağırlık ölçer (DTA -TG)	32
4.4. Mikro Yüzey Analizi	34
5. SONUÇLAR	36

KAYNAKLAR.....	37
ÖZGEÇMİŞ.....	40



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

KOYP/SOFC	Katı Oksit Yakıt Pili
°C	Santigrat Derece
β	Tetragonal Kristal Fazı
PEM	Polimer elektrolit membran
TÜBİTAK	Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu
MAM	Marmara Araştırma Merkezi
MEA	Membran Elektrot Meclisi
PEMYH	Polimer elektrolit membran Yakıt Hücreleri
AFC	Alkali Yakıt Hücresi
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
SPEFC	Katı Polimer Elektrolitli Yakıt Pili
W	Watt
kW	Kilowatt
Kg	Kilogram
MEG	Membran Elektrot Grubu
H	Hidrojen
O ₂	Oksijen
CO ₂	Karbondioksit
CO	Karbonmonoksit
PAFC	Fosforik Alkali Yakıt Hücresi
MCFC	Erimiş Karbonat Yakıt Pili
ICSD	Uluslararası Sürdürülebilir Kalkınma Konferansı
C	Karbon
CH ₄	Metan
μm	Mikrometre
CeO	Seryum Oksit
LT-SOFC	Düşük Sıcaklık Katı Oksit Yakıt Pili
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
UV	Ultraviyole Işın
EDX	Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi
YSZ	Yittria Stabilize Zirkonya
Sm	Samaryum
TG	Termogravimetri
FTIR	Fourier-Transform Kızılötesi Spektroskopisi
XRD	X-Işını Kırınımı
DTA	Diferansiyel Termal Analiz

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1. Tek bir PEM yakıt hücresi konfigürasyonu	2
Şekil 1.2. Yakıt hücrelerinin türlerinin şematik olarak gösterimi	3
Şekil 1.3. Katı oksit yakıt hücresinin (SOFC) şematik diyagramı: (a) oksit-iyon iletken elektrolit ve (b) çalışması sırasında proton iletken elektrolit.	5
Şekil 1.4. Düzlemsel KOYP Sistemi Tek hücre ve çok hücreli stak	6
Şekil 1.5. Monolitik KOYP konfigürasyonu	6
Şekil 1.6. Tüp KOYP konfigürasyonu	7
Şekil 1.7. Dikdörtgen, radyal ve spiral konfigürasyonu	7
Şekil 2.1. Katı oksit yakıt hücresinde kullanılan elektrolit çeşitleri.....	8
Şekil 2.2. (a) CeO ₂ ait kristal yapı (b) Katkılanmış CeO ₂ içerisinde oksijen iyonu boşluğu	10
Şekil 2.3. Katkılanmış CeO ₂ elektroliti içerisinde oksijen iyonlarının taşınım mekanizması	10
Şekil 2.4. Farklı sentez yöntemleri ile %20 mol Nd ₂ O ₃ katkılanmış CeO ₂ iletkenlik grafiği	12
Şekil 3.1. Termal analiz cihazı	14
Şekil 3.2. XRD cihazı.....	16
Şekil 3.3. Dört nokta d.c. ölçüm tekniği ve iletkenlik ölçüm kiti.....	17
Şekil 3.4. SEM cihazı.....	18
Şekil 3.5. Sol-jel yöntemi uygulanırken kullanılan süreç diyagramı.. ..	19
Şekil 3.6. Agat havan ve hassas terazi.....	19
Şekil 3.7. Manyetik karıştırıcı, alümina kroze, kül fırın.....	20
Şekil 3.8. Numuneler her ısıtma işleminden sonra agat havanda elle öğütülmesi.	20
Şekil 4.1. Sol-Jel sentezi ve seramik elektrolit oluşum şeması.	21
Şekil 4.2. 600 °C sıcaklıkta 12 saat etüv sonucu oluşan Ce _{0,8} Sm _{0,1} Ho _{0,1} O ₂ tozlarının xrd deseni.....	25

Şekil 4.3. 800 °C sıcaklıkta 12 saat etüv sonucu oluşan $Ce_{0.8}Sm_{0.1}Ho_{0.1}O_2$ tozlarının xrd deseni.....	26
Şekil 4.4. 1000 °C sıcaklıkta 12 saat etüv sonucu oluşan $Ce_{0.8}Sm_{0.1}Ho_{0.1}O_2$ tozlarının xrd deseni.....	26
Şekil 4.5. Dört nokta method ile elde edilmiş $Ce_{0.8}Sm_{0.05}Ho_{0.15}O_2$ tozlarının elektrik iletkenliği eğrisi.....	27
Şekil 4.6. Dört nokta method ile elde edilmiş $Ce_{0.8}Sm_{0.05}Ho_{0.15}O_2$ tozlarının elektrik iletkenliği eğrisi.....	28
Şekil 4.7. Dört nokta method ile elde edilmiş $Ce_{0.8}Sm_{0.15}Ho_{0.05}O_2$ tozlarının elektrik iletkenliği eğrisi.....	28
Şekil 4.8. Jel formundaki örneğin termal analiz eğrisi.....	32
Şekil 4.9. Isıl işleme tabi tutulmuş örneğin termal eğrisi.....	33
Şekil 4.10. Bileşiklerin SEM yüzey görüntüleri A) %5 Sm B) %10 Sm C)%15 Sm.....	35

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 1.1. Yakıt hücresi türlerinin karşılaştırılma Çizelgesi	4
Çizelge 3.1. Karışımda kullanılan maddelerin mol yüzdeleri ve miktarı.....	18
Çizelge 4.1 Farklı sıcaklıklarda üretilmiş toz numunelerin kristal yapısına ait örgü parametreleri	21
Çizelge 4.2 600 °C üretilmiş $Ce_{0.8}Sm_{0.15}Ho_{0.05}O_2$ toz numunelerinin kristal yapısına ait örgü parametreleri.....	22
Çizelge 4.3 800 °C üretilmiş $Ce_{0.8}Sm_{0.15}Ho_{0.05}O_2$ toz numunelerinin kristal yapısına ait örgü parametreleri.....	22
Çizelge 4.4 1000 °C üretilmiş $Ce_{0.8}Sm_{0.15}Ho_{0.05}O_2$ toz numunelerinin kristal yapısına ait örgü parametreleri.....	22
Çizelge 4.5 600 °C üretilmiş $Ce_{0.8}Sm_{0.05}Ho_{0.15}O_2$ toz numunelerinin kristal yapısına ait örgü parametreleri.....	23
Çizelge 4.6 800 °C üretilmiş $Ce_{0.8}Sm_{0.05}Ho_{0.15}O_2$ toz numunelerinin kristal yapısına ait örgü parametreleri.....	23
Çizelge 4.7 1000 °C üretilmiş $Ce_{0.8}Sm_{0.05}Ho_{0.15}O_2$ toz numunelerinin kristal yapısına ait örgü parametreleri.....	23
Çizelge 4.8 600 °C üretilmiş $Ce_{0.8}Sm_{0.1}Ho_{0.1}O_2$ toz numunelerinin kristal yapısına ait örgü parametreleri.....	24
Çizelge 4.9 800 °C üretilmiş $Ce_{0.8}Sm_{0.1}Ho_{0.1}O_2$ toz numunelerinin kristal yapısına ait örgü parametreleri.....	24
Çizelge 4.10 1000 °C üretilmiş $Ce_{0.8}Sm_{0.1}Ho_{0.1}O_2$ toz numunelerinin kristal yapısına ait örgü parametreleri.....	24
Çizelge 4.11 $Ce_{0.8}Sm_{0.05}Ho_{0.15}O_2$ tozlarının elektrik iletkenlik veri tablosu.....	29
Çizelge 4.12 $Ce_{0.8}Sm_{0.1}Ho_{0.1}O_2$ tozlarının elektrik veri tablosu.....	30
Çizelge 4.13 $Ce_{0.8}Sm_{0.15}Ho_{0.05}O_2$ tozlarının elektrik iletkenlik veri tablosu.....	31

1.GİRİŞ

Fizikte tanım olarak iş yapabilme yeteneği şeklinde tanımlanan enerji, insanoğlunun varoluş savaşı içinde en önemli unsurdur. Günümüzde dünyasında teknolojinin gelişimine bağlı olarak enerji ihtiyacı giderek artmaktadır. Nitekim enerji varlığına sahip ülkeler ekonomik anlamada bağımsız ve güçlüdürler. Son yıllara kadar enerji ihtiyacı birincil kaynaklar olan fosil kökenli kömür, doğalgaz ve petrolden karşılanmaktaydı. Ancak bu kaynakların CO, CO₂, kükürt ve azot gibi atmosferde güneş ışınlarını tutan gazlar oluşturması sonucu küresel ısınmaya sebep olması, sonlu kaynaklar olması gibi dezavantajlarından dolayı yeni kaynak arayışları başlamıştır. Güneş, rüzgar ve hidrojen, jeotermal gibi yeni enerji kaynakları düşük kirletici atıklara sahiptir. Bunlardan hidrojen teknolojisinin çalışma sistemi olan yakıt hücreleri sessiz çalışması, modüler olması, yakıt esnekliği, farklı yerlerde kullanım için çeşitli tipleri olması, şarj-deşarj sorunlarının olmaması gibi üstün özelliklerinden dolayı geliştirilmesi ve kullanımına yönelik çalışmalar giderek artmaktadır.

Ülkemizde de yeni enerji kaynaklarına olan yatırımlar, teşvikler giderek artmaktadır. Hidrojen teknolojisinde TÜBİTAK-MAM ve Niğde Nejat VEZİROĞLU Temiz Enerji Uygulama ve Araştırma merkezi gibi ciddi araştırma merkezleri kurulmaktadır. Yenilerinin kurulması için ise teşvikler verilmektedir. Çünkü bir yakıt hücresinde verim klasik fosil yakıtlara nazaran %60-80 kadar çıkabilmektedir.

1.1. Yakıt Hücresi

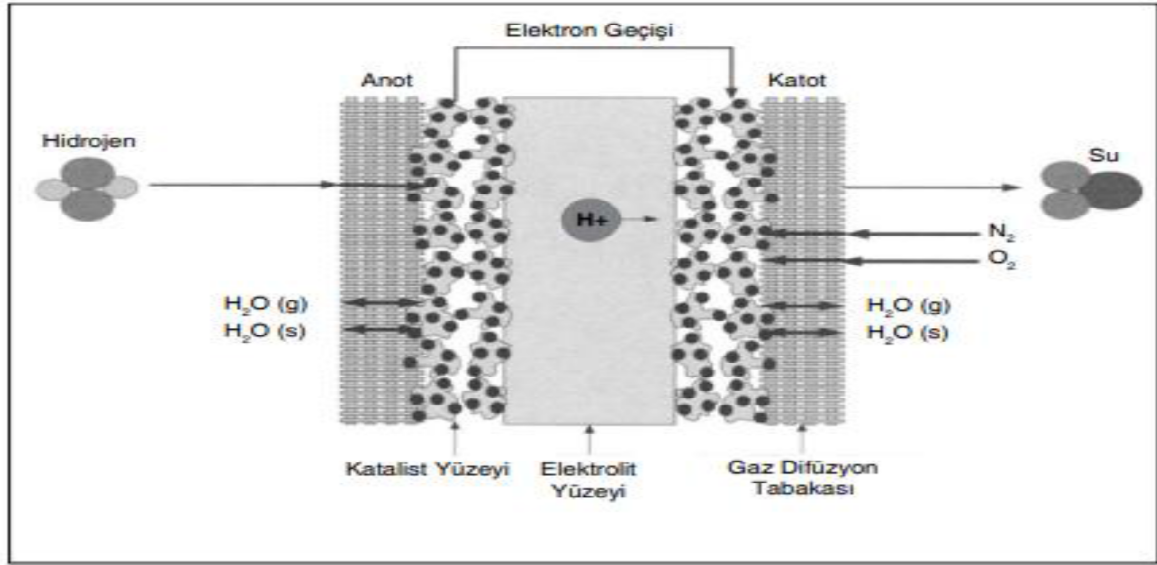
Yakıt hücresi kimyasal reaksiyonu kullanarak elektrik enerjisi üreten sistemlerdir. Temel olarak bir yakıt hücresi, negatif yüklü bir elektrot (anot), pozitif yüklü bir elektrot (katot) ve bir elektrolitten oluşur. Hidrojen anot üzerinde oksitlenir ve katotta oksijen azalır. Protonlar (H⁺) anottan katoda elektrolit üzerinden taşınır ve elektronlar dış devre üzerinden katoda geçer. Dış devreden geçen elektronlar ile elektriksel enerjisi elde edilir. Yakıt hücrelerindeki hareketli iyonlar, elektrolitin özel yapısı içinde seyahat ederek iyonik halde kalırlar. Elektronlar ise akım toplayıcı özeliğinde iletken malzemelere çekilmektedir. Katot üzerinde oksijen, proton ve elektronlarla reaksiyona girer, su oluşturur ve ısı üretir. Hem anot hem de katot, Şekil 1.1'de gösterildiği gibi örnek bir PEM yakıt hücresi görülmektedir. PEM yakıt hücresindeki reaksiyonlar şu şekildedir,

Anot Reaksiyonu : $H_2 (g) \rightarrow 2H^+ (aq) + 2e^-$

Katot Reaksiyonu : $1/2O_2 (g) + 2H^+ (aq) + 2e^- \rightarrow H_2O (l)$

Tüm Reaksiyonlar : $H_2 (g) + 1/2O_2 (g) \rightarrow H_2O (l) + \text{elektrik enerji} + \text{atık ısı}$

Reaksiyon sonucunda görüldüğü gibi atık olarak ısı ve su çıkmaktadır. Yakıt hücrelerinin çeşidine göre ortaya çıkan atık ısı farklı şekillerde değerlendirilebilir.



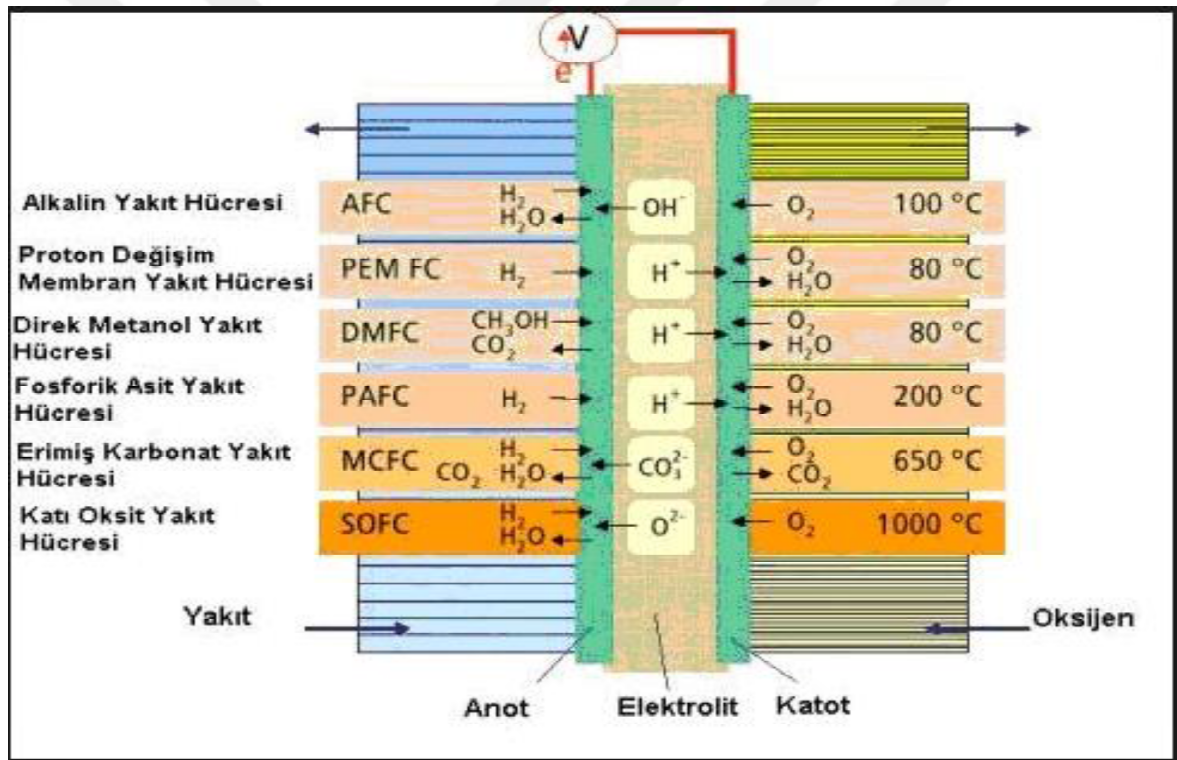
Şekil 1.1. Tek bir PEM yakıt hücresi konfigürasyonu [1]

1.2. Yakıt Hücrelerinin Gelişimi Ve Günümüz

Yakıt hücresi kavramı, öncelikli olarak 19. yüzyılın başlarında Humphry Davy tarafından ifade edilmişti. Humphry Davy 'nin çalışmalarını 1838'de Christian Friedrich Schönbein tarafından yakıt hücresi haline getirme konusunda öncülük eden çalışmalar izledi. 1839'da kimyager, fizikçi ve avukat William Grove bu konu üzerinde çok sayıda deney yaptı. Yaptığı gaz voltaik bir pil olarak adlandırdığı sistem ile elektrik akımının, bir platin katalizörü üzerindeki hidrojen ve oksijen arasındaki oluşan elektrokimyasal reaksiyon vasıtasıyla üretilebileceğini kanıtladı. Ancak, yakıt hücresi terim olarak 1889'da yakıt olarak kömür gazı kullanarak yakıt hücrelerini araştıran Charles Langer ve Ludwig Mond tarafından kullanıldı. Kömürü doğrudan elektriğe dönüştürmek için daha ileri girişimler, yirminci yüzyılın başlarında yapıldı, ancak teknoloji genellikle belirsiz kaldı. 1932'de Cambridge mühendislik profesörü Francis Bacon, ilk AFC'yi geliştirmek için Mond's ve Langer'in ekipmanlarını değiştirdi. Ancak 1959'a kadar, Bacon'un pratik 5 kW'lık bir yakıt

hücre sistemi sergilediğini söyledi. Aynı zamanda, Harry Karl Ihrig, bir Allis-Chalmers tarım traktörüne modifiye edilmiş 15 kW'lık bir Bacon hücresi yerleştirdi. Allis-Chalmers, ABD Hava Kuvvetleri ile ortaklaşa, daha sonra, bir forklift, bir golf arabası ve bir dalgıç gemisi de dahil olmak üzere bir dizi yakıtla çalışan araçlar geliştirdi [2]. Bir megawatt (MW) yakıt hücresinin kurulması, rüzgar veya güneş enerjisinden sağlanan enerjiye eş olarak % 60 daha fazla karbon tasarrufu sağlayabilir. Bunun başlıca nedeni, yakıt hücresi yakıt sağlandığı müddetçe 24 saat çalışabilir. Mevsim şartlarına bağlı değildir. Sistemde yalnızca elektrik üretimiyle değil aynı zamanda açığa çıkan atık ısısında ısınma ihtiyacının olduğu yerlerde kullanılabilmesine olanak sağlamaktadır [3].

1.3. Yakıt Hücresi Türleri Ve Karşılaştırılması



Şekil 1.2. Yakıt hücrelerinin türlerinin şematik olarak gösterimi [1]

Yakıt hücreleri çalışma sıcaklığına bağlı olarak ya da yapılarında kullanılan elektrolite bağlı olarak sınıflandırılabilir. Günümüzde yeni yakıt hücreleri araştırmaları devam etmesine rağmen mevcutta en popüler elektrolit türüne bağlı olarak beş tip yakıt hücresi bulunmaktadır. Şu anda üzerinde çalışılan başlıca yakıt pilleri türleri şunlardır:

1. Proton değişim membranlı (PEM) veya katı polimer elektrolitli yakıt pili (SPEFC)
2. Alkali yakıt pili (AFC)

3. Fosforik asit yakıt pili (PAFC)
4. Erimiş karbonat yakıt pili (MCFC)
5. Katı oksitli yakıt pili (SOFC)

Yakıt hücreleri birçok alanlarda kullanılabilir. Kurulumları ise daha çok uzay araştırmalarında kullanılan araçlar, meteoroloji istasyonları, tarıma elverişli olmayan kırsal alanlar ve bazı askeri uygulamalar gibi yerleşim alanlarından uzak bölgelerde yapılır. Az yer kapladığının yanı sıra, hareket eden zarar verici parçası da olmayışı ve yanmada içermediği için uygun şartlarda %99' a kadar güvenilirlik sağlayabilirler[1,4].

Şekil 1.3.'de yakıt hücresi türleri, özelliklerine göre karşılaştırılmıştır.

Çizelge 1.1. Yakıt hücresi türlerinin karşılaştırılma çizelgesi [5].

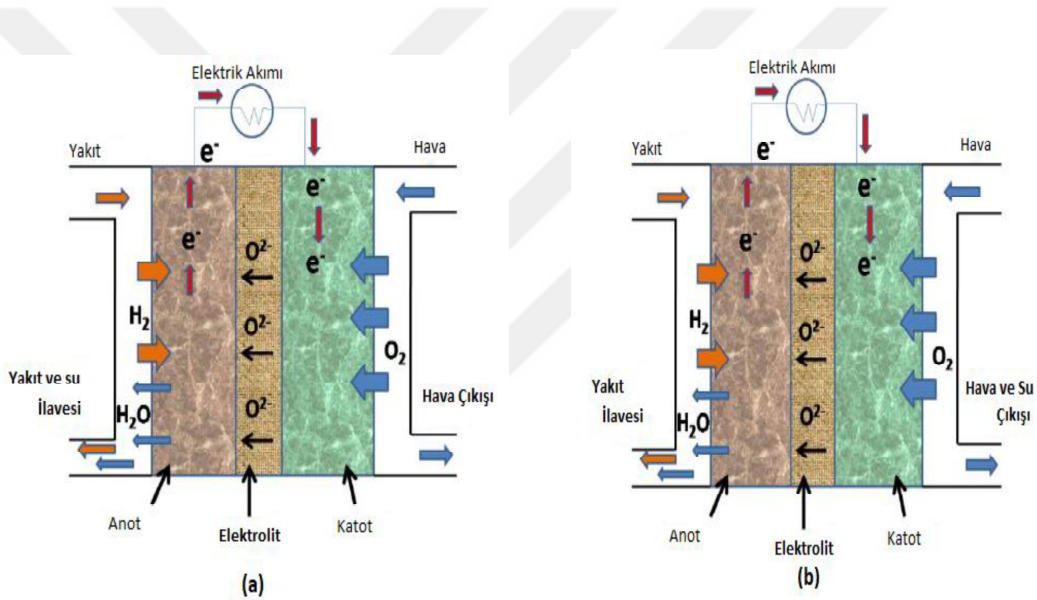
Parametre	AHY	FAYH	KOYH	EKYH	PDMYH
İşletim sıcaklığı (°C)	80	200	1000	650	85
Platin Kullanımı	Yok	Var	Yok	Yok	Var
Güç Yoğunluğu (W/kg)	35-105	120-180	15-20	30-40	350-1500
Verim (%)	42-73	40-47	45-50	50-57	40-60
Atık Isı Kullanımı	Yok	Sınırlı	Var	Var	Yok
H ₂ Yakıt Kaynağı	Saf H ₂	İşlenmiş metanol, doğal gaz	Doğal gaz	Doğal gaz	İşlenmiş metanol, doğal gaz
Ticari Kullanım	?	92/93	2000	1998	1998

1.4. Katı Oksit Yakıt Hücreleri

Yaygın olarak katı oksit yakıt hücreleri (KOYH, İngilizce olarak SOFC), geniş bir yelpazede sabit güç üretim sistemleri olarak elektrik enerjisi üretimi uygulamaları için geliştirilmektedir. SOFC' nin en çekici özelliği, veriminin %80' lere kadar çıkabilmesi ve yakıt esnekliğine sahip olmasıdır. Bir katı oksit yakıt hücresi saf hidrojen ve oksijen kullanabildiği gibi doğalgaz, etanol gibi yakıtları da kullanabilir SOFC, üretim maliyeti bakımından etkin bir şekilde üretilip işletilebilme özelliğine sahiptir. Ayrıca kojenerasyon sistemi olan SOFC, atık ısı kullanımının en güzel örneğidir [6].

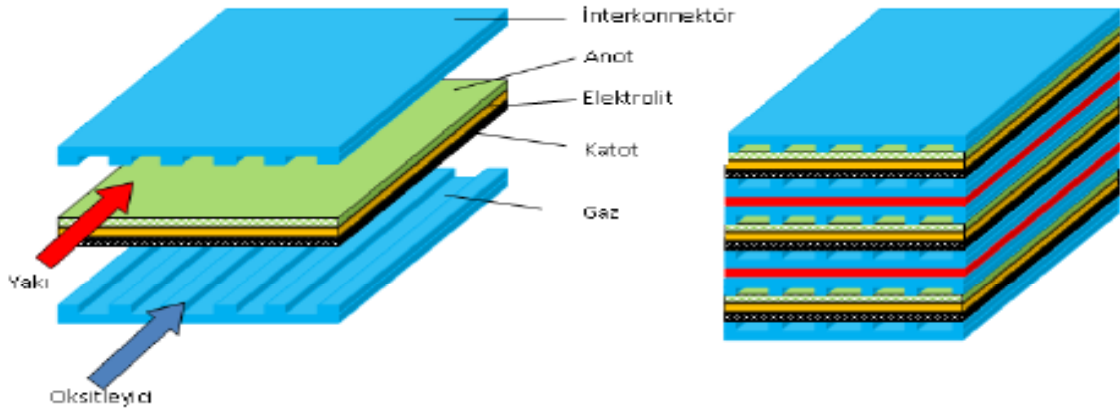
Bir SOFC, sistemi klasik olarak anot/ elektrolit/ anot yapısından oluşur. Diğer yakıt hücrelerinin aksine iyon hareketi katot bölgesinden anot bölgesine doğrudur. Seramik

formda olan elektrolitler sadece oksijen iyonun hareketine izin verecek kristal yapıda olması gerekmektedir. Bir iyon ileten katı-elektrolit tabakası içinden yayılan oksijen ile yakıtın reaksiyonu ile faydalı elektrik üretir. SOFC, iki gözenekli arasına sıkıştırılmış yoğun elektrolit tabakasından oluşur. Şekil 1'de gösterildiği gibi elektrotlar (yani katot ve anot): SOFC, bir oksit iyonu (Şekil 1a) ve / veya elektrolit aracılığıyla proton (H^+) iletimini (Şekil 1b) kullanabilir. Anotta yakıtın oksidasyonu ile üretilen elektronlar, dış devreyi tamamlayan katotta oksijen azalması için kabul edilir. Bu nedenle elektrik, dış devrede (örneğin anottan katoda) akış elektronları tarafından üretilir. Akım, oksit iyonlarının (veya protonların) bir katı elektrolitten difüzyonu yoluyla elde edildiğinden, artırılmış iyonik iletkenlik ($\sim 0.1 \text{ S / cm}$) elde etmek için yüksek çalışma sıcaklıklarının ($\sim 800-1000 \text{ }^\circ \text{C}$) kullanılması zorunlu hale gelir [7].



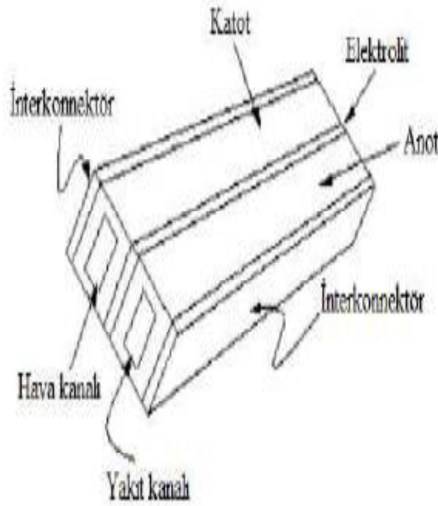
Şekil 1.3. Katı oksit yakıt hücresinin (SOFC) şematik diyagramı: (a) oksit-iyon iletken elektrolit ve (b) çalışması sırasında proton iletken elektrolit.[7]

Katı oksit yakıt hücresi sisteminin kilit elemanı elektrolitlerdir. Önceden de bahsedildiği gibi elektrolit sadece oksijen iyonunu geçirmelidir. Fakat katı seramik bir elektrolitin bağlı olduğu anot ve katot tabakaları hem oksijen iyonunu geçirebilmelidir hem de elektron geçirebilmelidir. Bunun için anot ve katot tabakaları gözenekli yapıda olmalıdır[7]. Bir katı oksit yakıt hücresi elemanları şekil 1.4 görülebilir.

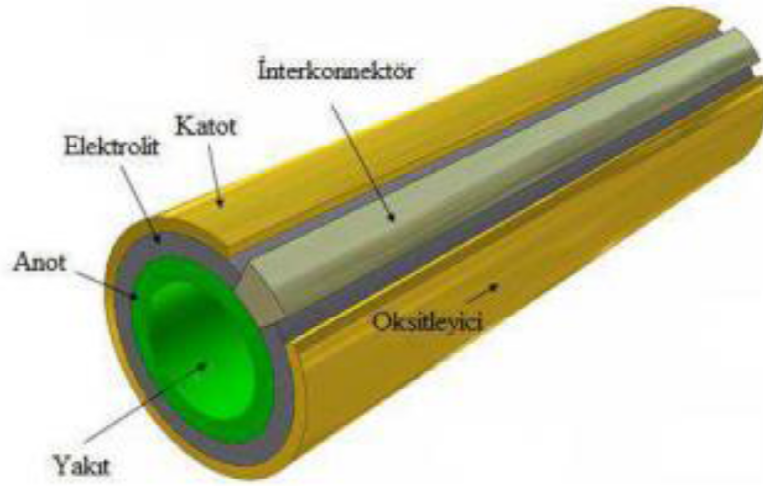


Şekil 1.4. Düzlemsel KOYP sistemi tek hücre ve çok hücreli stak[8]

Bir katı oksit yakıt hücresi farklı boyut ve şekillerde kullanılabilir. Bunlardan en yaygın olanları monolitik, tübular (borusal) ve düzlemsel olarak üç tip olarak sayılabilir. Monolitik tasarım şekil' 1.5 üretim aşamasında karşılaşılan zorluklardan dolayı araştırma çalışmaları seviyesinde kalmış, seri üretimi yapılamamıştır. Tüp tasarım şekil' 1.6 en yaygın olanı ve üzerinde birçok çalışma yapılan çeşididir. Monolitik tipte olduğu gibi seri imalat zorluğu ve güç yoğunluğu düşük olmasına karşın stak(hücre) aşamasında sızdırmazlık contası ve interkonektör uygulamasının kolaylığı ile de avantajlar sağlamaktadır.

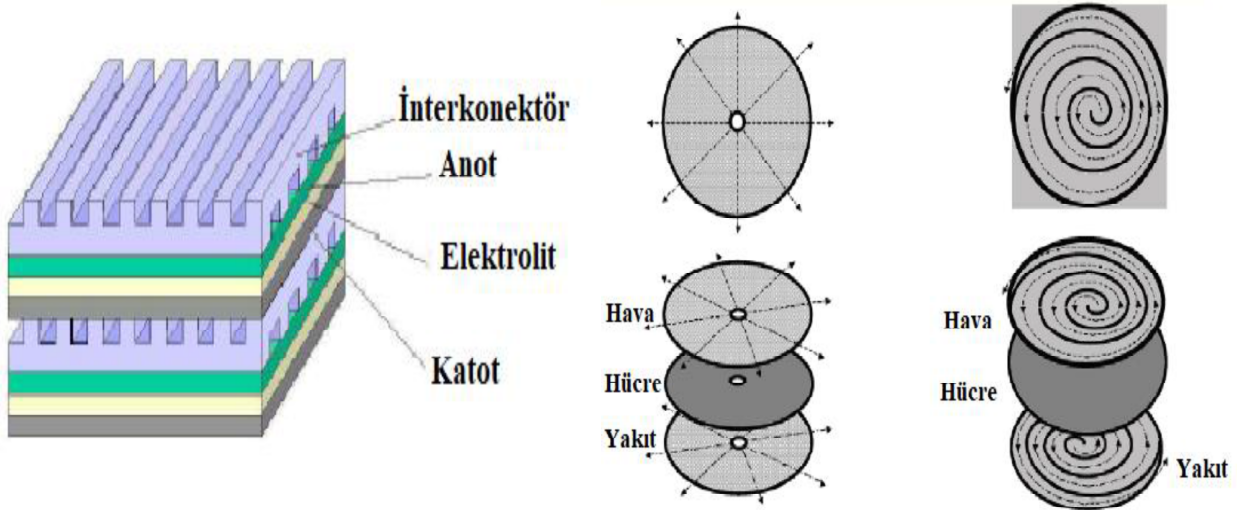


Şekil 1.5. Monolitik KOYP konfigürasyonu[8]



Şekil 1.6. Tüp KOYP konfigürasyonu[9]

Düzlemsel (planer) tipteki katı oksit yakıt hücrelerinin seri imalatının kolay olmasının yanı sıra diğer tipteki hücelere göre güç yoğunlukları fazladır. Düzlemsel tipteki hücelerde kendi arasında dikdörtgen, radyal ve spiral olarak üç farklı tasarıma üretilmektedir.



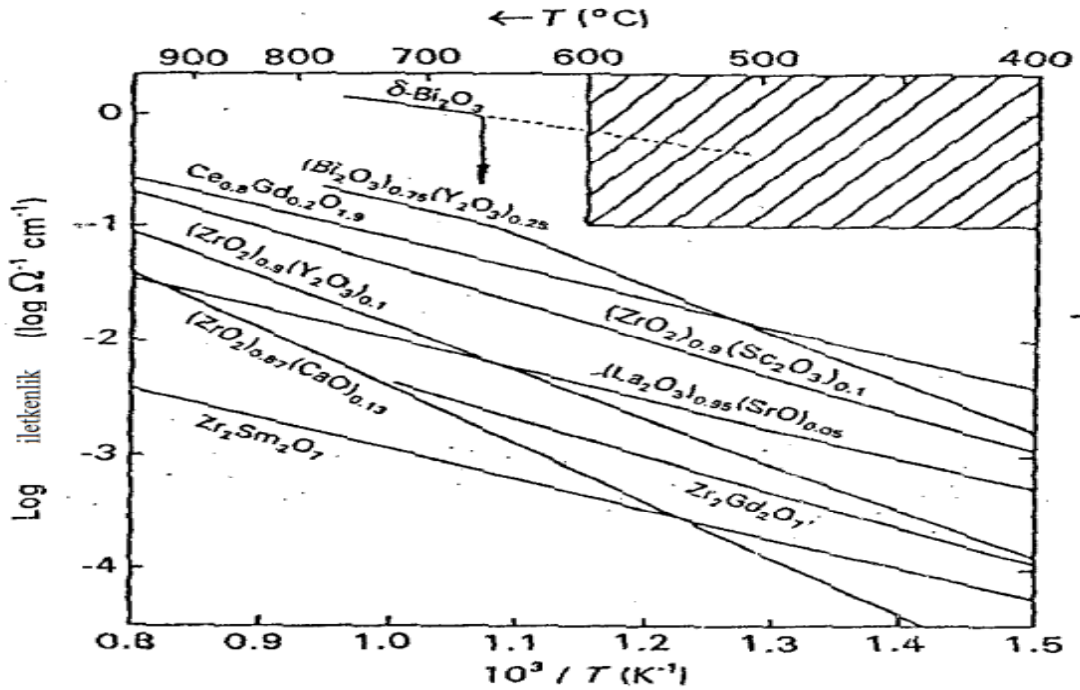
Şekil 1.7. Dikdörtgen, radyal ve spiral konfigürasyonu[10,11]

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Katı Oksit Yakıt Hücresi Seramik Elektrolitleri

Bir katı oksit yakıt hücresi üç bağı tabakadan oluşur: bir katot, bir anot ve elektrotları ayıran bir elektrolit. Anot/katot elektrotları ince, gözenekli, elektronik (e-) bir iletkenidir. Elektrolit ise tamamen yoğun bir oksijen iyonu iletkenidir. Ancak kısa devre oluşmasını engellemek için elektronik bir iletken olmaması gerekir.

Günümüzde en çok kullanılan yakıt hücresinde elektrolitleri Şekil 2.1' de görülmektedir.



Şekil 2.1. Katı oksit yakıt hücresinde kullanılan elektrolit çeşitleri[12]

Grafikte özetlenen ve yoğun olarak kullanılan seramik elektrolitler görülmektedir. Görüldüğü üzere seramik elektrolitlerde sıcaklığa bağlı olarak iletkenlik değerleri artış görülmektedir. Literatürde en fazla YSZ (Y katkılı ZrO₂) karşılaşılmaktadır. Düşük sıcaklıklarda CeO₂ ve Bi₂O₃ tabanlı seramik elektrolitler kullanılmaktadır. Ancak Bi₂O₃ termal genleşme katsayısının yüksek olması yakıt hücresi oluşturmada zorluk yaşatmaktadır.

Molenda ve ark. (2007) Tarafından yapılan çalışmalarda ZrO₂, CeO₂, Bi₂O₃ ve LaGaO₃ tipi seramik elektrolitlerden bahsedilmektedir. Yapılan bu çalışmada ZrO₂ 1000 °C ve üzerinde yüksek oksijen iyonik iletkenliğe sahip iken diğer elektrolitler daha düşük sıcaklıklarda yüksek iletkenlik özelliği sergilemektedir.

Gupta ve ark.(2018) halen katı oksit yakıt hücreleri uygulamalarının maliyetlerinin yüksek olduğunu ve bunun düşürmenin seramik elektrolit seçiminde olduğunu savunmaktadır. Ve elektrolit olarak CeO₂ kullanımına işaret etmektedir.

Faro ve ark. (2009) katı oksit yakıt hücreleri üzerine yaptıkları derleme çalışmalarında orta sıcaklık yalıt hücrelerinden bahsetmiş ve uygulama, maliyetleri düşürme için sıcaklığın düşürülmesi gerektiğini ifade etmiştir. Bunun içinde seramik elektrolit seçiminin önemini vurgulamıştır.

Figueiredo ve Marque (2013) seramik elektrolitlerdeki oksijen iyonu hareketinden bahsetmektedir. ZrO₂, CeO₂, LaGaO₃ kristal örgüde oksijen iyonik özelliğini vurgulayarak bunların elektrolit seçiminde kullanılabileceğini göstermiştir.

Akhrorova ve ark. (2014) orta sıcaklık yakıt hücresinde CeO₂ kullanımına bağlı olarak efektif maliyetlerden söz etmektedir.

Mahoto ve ark. (2015), Badwal ve Foger (1996), Good enough (2003) çalışmalarda da bahsedildiği üzere orta sıcaklık yakıt hücrelerinde CeO₂ tipi seramik elektrolit kullanımı yaygındır. Bununda temel nedeni yüksek oksijen iyonik iletkenliğine sahiptir.

2.2. Seryum Oksit Temelli Yapılar Üzerine Yapılan Çalışmalar

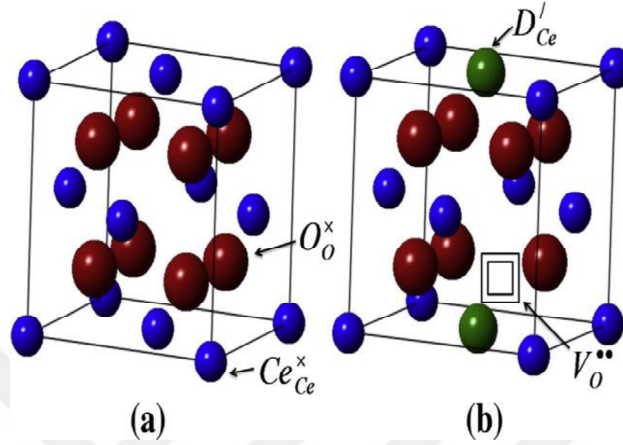
Boskovic' ve ark. (2008) Seryum ve seryum bazlı birçok malzemenin cazip hale geldiğini belirtmiştir. Seramik elektrolit, katalizör, oksijen sensörleri, parlatma malzemeleri gibi kullanımı ile ilgili oldukça dikkat çektiğini belirtmişlerdir.

Fotokatalitik sistemlerde sentezlenen seryum oksit tabanlı malzemelerin polianilin kıyasla 8 kat daha gelişmiş bir yol elde etmemizi sağlamaktadır [4]. Seryum oksit (CeO₂) üstün yüzey değişimi gösterir ve bu nedenle düşük sıcaklıkta katı oksit yakıt hücresinde (LT-SOFC) aktivasyon kaybını azaltmak için katot ara tabaka kaplama malzemesi için yaygın olarak kullanılır [20].

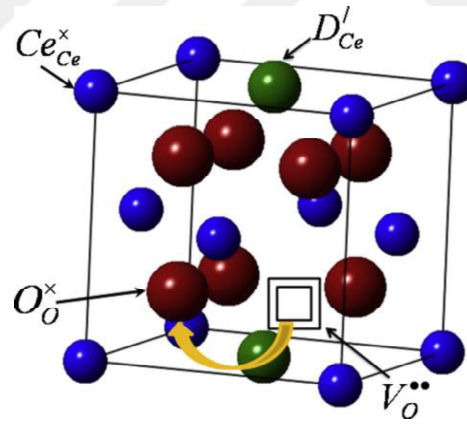
Jin ve ark. (2010) yaptıkları çalışmada saf seryum oksit oda sıcaklığında iletkenliği oldukça düşük olduğunu ve sıcaklık arttıkça iletkenliğini arttığını dört nokta yöntemi ile ölçmüşlerdir. 530 °C sıcaklıktan itibaren oksijen iyonik iletkenlik hızla yükselir.

Mogensen ve ark. (2000) yaptıkları çalışmalarda saf CeO₂ ve katkılı CeO₂ kristal yapısını çalışmışlardır. Katkılı yapılarda oksijen iyonik iletkenlik yüksektir.

Saf CeO_2 , kalsiyum florit yapısındadır. CeO_2 yapısının katkılanmış ve katkılanmamış kristal yapıları Şekil 2.2’de verilmiştir. Ayrıca Şekil 2.3’de katkılanmış ve CeO_2 elektrolitinin oksijen iletim mekanizması görülmektedir.



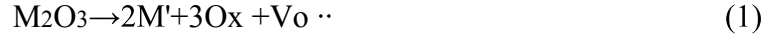
Şekil 2.2. (a) CeO_2 ait kristal yapı (b) Katkılanmış CeO_2 içerisinde oksijen iyonu boşluğu [7].



Şekil 2.3. Katkılanmış CeO_2 elektroliti içerisinde oksijen iyonlarının taşınım mekanizması [7].

Saf CeO_2 yeterli miktarda oksijen iyon boşlukları içermemektedir. Oksijen iyonik boşlukların artırılması için en yaygın yöntem yapıya belirli oranlarda safsızlık olarak yabancı elementlerin katılmasıdır. Yüksek iyonik iletkenlik sağlayabilmek için kristal yapıda Ce^{4+} yerine geçebilecek Gd^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+} , Y^{3+} gibi katyonların katkılanması gerekmektedir. Katkılanacak katyonun iyonik yarıçapı, oksijen iyonu bağ enerjisi ve entalpisi elektrolitin iletkenliği üzerine etki etmektedir [7,22-29].

Figueiredo ve Margues (2013) yaptığı çalışmada seramik elektrolitlerin yapı kusurlarını detaylı bir şekilde incelemişlerdir. Yaptıkları çalışmalarda Kröng Vink eşitliğine göre CeO₂ florit yapıya uygun elementler katkılı olduğu zaman katkılanan element ile Ce atomunun sübsitiye olduğunu ve oksijen iyon boşlukları meydana geldiğini vurgulamışlardır.

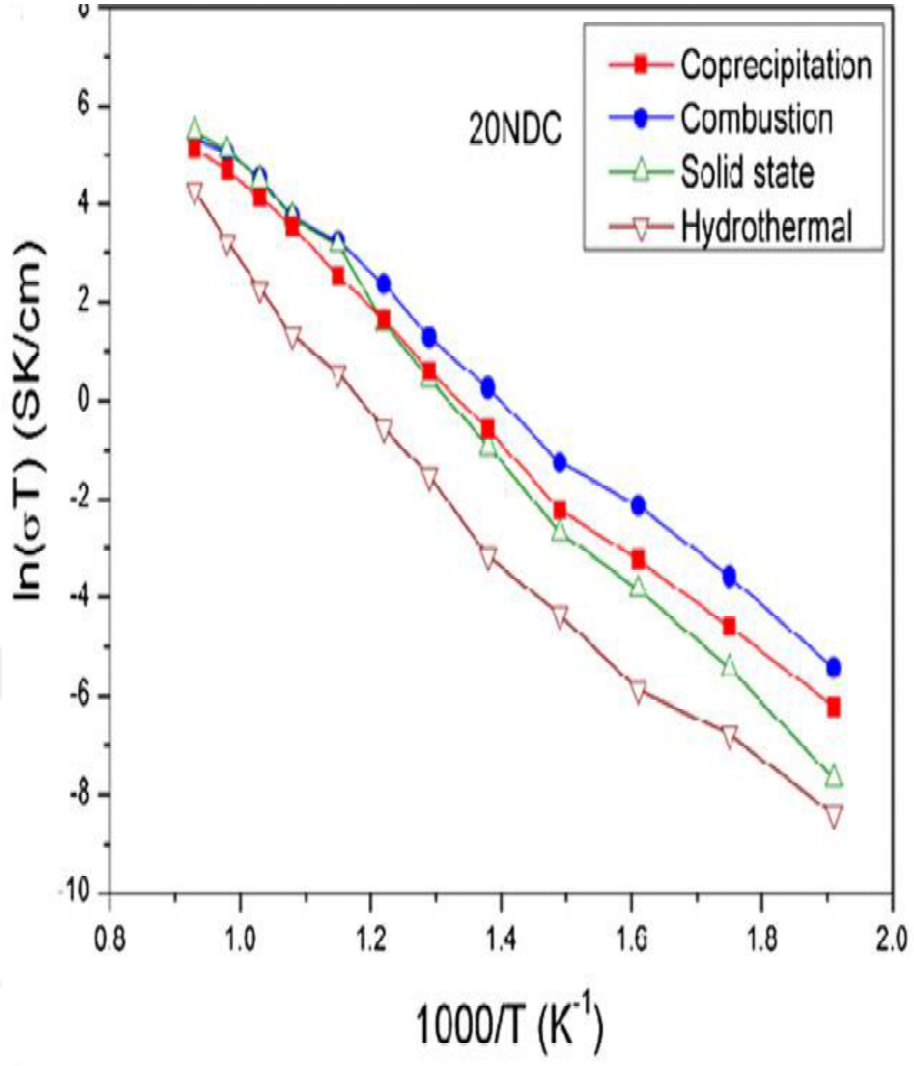


Bu eşitlikten faydalanarak günümüze kadar en çok tek katkı türü kullanılarak elektrolitlerin iletkenlik özellikleri iyileştirilmeye çalışılmıştır. CeO₂ elektrolitle ilgili en çok katkılama Gd³⁺ ve Sm³⁺ katyonu üzerinedir [23-28]. Ancak iki farklı katyona sahip bileşiklerin katkılanması ile iletkenliği artırıcı yönde etki yaptığı sonuçları son yıllarda yapılan çalışmalarla literatüre geçmiş ve literatürde bu çalışmalar önem kazanmıştır.

Ramesh ve James (2012) de yapmış olduğu çalışmada iki farklı katyon katkılamanın tek katyon katkılama göre %11,5 iletkenlik değerini artırdığını bulgulamıştır.

Kim ve ark (2013) sadece katkılanan katyonun türü değil, katkılama yöntemi de iletkenlik üzerine etkisi üzerinde çalışmıştır. Özellikle düşük tanecik boyutlu üretim sağlayan yöntemler, sentez çalışmalarında tercih edilmektedir. En çok kullanılan sentez yöntemleri, klasik katı hal, glisin nitrat, sol-jel, hidrotermal, birlikte çöktürme, ultrasonik yöntemleri en sık karşılaşılanlarıdır (Şekil 2.4). Seçilen yöntemlere göre başlangıç bileşikleri değişmektedir. Örneğin klasik katı hal yönteminde katyonların oksit bileşikleri kullanılırken, sol-jel yönteminde nitrat/hidrat içeren bileşikler kullanılır. Seçilen yöntemin maliyet, zaman ve verim açısından en uygun olanı tercih edilmelidir. Örneğin katı hal sentezinde kristal boyut 90 Å iken hidrotermal yöntemde aynı bileşik için 54 Å'dür.

Brinker (1990) çalışmasında sol-jel yöntemi; metal katyonları ihtiva eden bir çözeltinin oluşturulmasını içerir. Tipik olarak metal nitratlar da iyonize su yardımıyla çözünür. Çözölmeye yardımcı olarak ısıtma işlemi yapılır. Metal katyonu içeren kimyasallar daha sonra etilen glikol ve sitrik asit kullanılarak organo-metalik polimer şekline getirilir. Jel oluşana kadar su buharlaştırılır. Jel, fırında ısıtılarak organik bileşikler yakılır. Yakma sonrasında metal ve oksitleri kalır.



Şekil 2.4. Farklı sentez yöntemleri ile %20 mol Nd₂O₃ katkılanmış CeO₂ iletkenlik grafiği [15]

3. MATERYAL VE METODLAR

Tez çalışmasında sentez işlemlerinde kısa sürede, düşük tanecik boyutlu toz elektrolit elde edilmesine olanak sağlayan sol-jel yöntemi kullanılmıştır. Sol jel yönteminde, jel kıvama geçiş ve sinterleme sıcaklığı kristal yapıyı etkilemektedir. Kristal boyutu, iletkenlik üzerine etkisi bilinmektedir. Süre ve sıcaklık parametreleri projemiz için önem taşımaktadır.

Toz elektrolitler lantan-lantan bileşikleri olmak üzere 3 farklı mol oranında çalışıldı. Çalışmalarda toplam katkı miktarı literatür bilgileri ışığında %20 geçmeyecek şekilde yapılacaktır. Katkı oranı %20 geçerse oksijen iyon hareketi üzerinde olumsuz etki yapmakta ve iletkenliği düşürmektedir [33]. Önerdiğimiz bu tez çalışmasında literatürde çalışılmaları gerçekleştirilmemiş olan Sm^{3+} - Ho^{3+} , ikili katkılama içeren elektrolit sistemleri çalışılmıştır. Seçilen katkı türlerinin farklı yarıçap ve farklı değerlilikte olmaları seramik elektrolitin iletkenliğini olumlu yönde etkilemesi beklenmektedir. Ayrıca seçilen katkı türlerinin diğer lantan grubu elementlerin fiyatları ile karşılaştırıldığında daha uygun olduğu görülmüştür. Bu durum, katı oksit yakıt pillerinde yüksek iyonik iletkenliğe sahip seramik elektrolitin uygulanabilirliğini artıracaktır. Sentez işlemi olarak sol-jel yönteminin kullanılması ile hem düşük tanecik boyutlu yapılar üretilecek hem de zaman tasarrufu sağlanacaktır.

3.1. Karakterizasyon Çalışmaları

3.1.1. Toz karışımların termal analizleri

Tez kapsamında hazırlanan karışımların termal davranışları reaksiyon koşullarının belirlenmesinde önem taşımaktadır. Bu sebeple jel eldelisinden sonra yapılan ön kurutmadan elde edilen karışımların termogravimetrik ve diferansiyel termal analizleri (TGA/DTA) yapılacaktır.



Şekil 3.1 Termal analiz cihazı

TGA kontrolü ile malzemenin artan sıcaklığa bağlı olarak kütle değişimleri gözlenecektir. Kütle değişimlerinde hazırlanan malzemelerin içerisinde şelatlaştırıcı olarak kullanılan sitrik asit ve jel için etilen glikolün yanma sonucu sentez bileşiminden uzaklaştığı sıcaklık aralığı tespit edilecektir. DTA sistemi ile ısı işlemler sonrasında elde edilen tek fazlı örneklerde herhangi bir faz dönüşümünün olup olmadığını, faz dönüşüm sıcaklıklarını, fazların termal kararlılıklarını v.b. belirlemek amacıyla kullanılacaktır. Reaksiyonlar açık atmosfer basıncında yapılacaktır. Termal analizler sonrasında kristal yapı analizi ile kristal yapı aydınlatılacaktır.

Tez çalışmasında sıcaklık faz değişimleri dakikada 10 °C artışla 1000 °C kadar platin krozelerde açık atmosferde yapılmıştır. Termal analizlerde KSÜ üniversitesi laboratuvarında yapılmıştır.

3.1.2. Toz karışımların x-ışınları toz kırınım yöntemi ile kristal yapıların aydınlatılması

X-ışınımı kırınım yöntemi her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimine bağlı olarak x-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır ve her bir kristal faz için parmak izi niteliğindedir. Kristal üzerine gönderilen ışınlar atomlar tarafından kırınımına uğratılır. Aynı düzlemde bulunan atomlar kırınımı güçlendirerek difraktometreye gönderir. XRD ile kristal yapılar belirlenir. Projemizde sentezlenen malzemelerin kristal yapı aydınlatmasında XRD kullanılacaktır. XRD ölçümleri sonrasında ICSD kütüphaneden yararlanarak, sentezlenen tozların kristal örgüsü tespit edilecektir. Kristal büyüklüğü ve kristal gerilmeleri hesaplanmasında Debye-Scherrer eşitliğinden kullanılacaktır. Debye Scherrer hesaplamalarında en yüksek şiddete sahip üç pik (111), (022) ve (133) kullanılmıştır. Kristal büyüklüğü ve kristal değerleri aritmetik ortalamaları alınacaktır.

$$D = \frac{0.89 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad \beta = \beta_{obs} - \beta_{std} \quad (1.1)$$

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan \theta} \quad \beta = \sqrt{(\beta_{obs}^2 - \beta_{std}^2)} \quad (1.2)$$

Bu denklemlerde D kristal büyüklüğünü, λ kullanılan x-ışınının dalga boyunu (Cu K α 1.5418), β pik yarı yüksekliğinin genişliği (FWHM), θ Bragg açısını ve ε kristal gerilmesidir. Cihazdan kaynaklanan hataların minimize edilmesi için silikon standart kullanılarak FWHM değerleri belirlenecek ve yukardaki denklemde yerine konulacaktır.



Şekil 3.2 XRD cihazı

Tez çalışmasında kullanılması planlanan bileşiklerin birim hücre parametresini nasıl değiştirdiği belirlenecektir. Nitekim yarıçapı Ce atomundan büyük olan katkı türlerinin birim hücre parametresini artırması, düşük olanların ise azaltması beklenmektedir. Katkı türlerinin yarıçapı elde edilen kübik yapılı bileşiklerin iletkenliğini değiştirmektedir. Yarıçap belli miktara kadar büyük olduğunda O^{2-} iyonlarının mobilitesini kolaylaştıracağı için iletkenliği olumlu yönde etkilemektedir.

Bu tez çalışmasında XRD (Philips X' Pert Pro, $\lambda = 0.154056$ nm ,Cu-K α radiation) kullanıldı.

3.1.3. Toz karışımların iletkenliklerinin ölçülmesi

XRD değerlendirmeleri sonrasında kübik yapıda ve oda sıcaklığında kararlı elektrolitlerin uygulanabilirliğinin belirlenebilmesi için sıcaklığa bağlı olarak elektriksel iletkenliği ölçülmüştür. Ölçümler dc dört nokta tekniği kullanılmıştır.

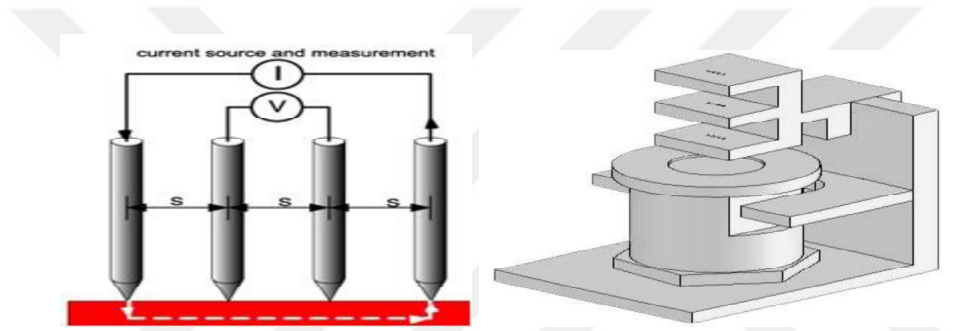
Özdirenç elektrik alan büyüklüğünün akım yoğunluğu büyüklüğüne oranıdır;

$$\rho = 2s\pi(V / I) [34].$$

Özdirenç ile iletkenlik(sigma) arasında ters bağıntı vardır;

$$\sigma = 1/ \rho [35].$$

Katı oksit yakıt pillerinde kullanılan elektrolitler Arrhenius tipi iletkenliğe sahip olup, sıcaklığa bağlı olarak artması gerekmektedir. Ölçüm öncesinde kübik kristal yapılu toz örnekler hidrolik pres yardımıyla disk haline getirildi, mukavemeti artırabilmek için faz dönüşümün olmadığı sıcaklık ve sürede tavlandı. Tavlama sonrası örneklerin üzerine eşit mesafede platin teller yerleştirildi. Ölçümler oda sıcaklığından başlanarak 800 °C arasında 50 °C aralıklarla yapılacaktır. Elde edilen grafiklerden yararlanılarak aktivasyon enerjileri hesaplandı. Ayrıca tüm kübik kristal yapıya sahip örneklerin iletkenlik değerleri grafiğe geçirilerek orta sıcaklık katı oksit yakıt pili için en yüksek değere sahip olan elektrolit belirlenecektir.



Şekil 3.3 Dört nokta d.c. ölçüm tekniği ve iletkenlik ölçüm kiti [36,37]

Tez çalışmasında d.c. four probe iletkenlik analizinde Keithley 2400 kaynak ölçer, platin tel, yüksek sıcaklık fırını, seramik örnek tutucu ve platin tel kullanıldı. Ölçümler Mersin Üniversitesi ileri teknolojiler laboratuvarında yapıldı.

3.1.4. Toz elektrolitlerin yüzey analizi

Yüzey analiz araştırmaların en yaygın kullanılan görüntüleme tekniği taramalı elektron mikroskopudur(SEM). SEM ile hem yüzey morfolojisi hem de tanecik yapıları incelenebilir. Noktasal olarak elementel analiz ile safsızlık olup olmadığı belirlenebilir. Katı elektrolitler için grain oluşumu oksijen iyonların taşınmasında oldukça önemlidir. İletkenlik ölçümü için hidrolik pres ile disk haline getirilecek olan kübik kristal örgüye sahip olan elektrolitlerin farklı sıcaklıklarda sinterlenerek SEM görüntüleri incelenecektir. Sıcaklığın

yapıyı nasıl değiştirdiği irdelenecektir. Mikroskop görüntülerinden grain yapıları ve tanecik boyutları analiz edildi.



şekil 3.4 SEM cihazı

SEM morfolojik analizlerde Zeiss EVO 10LS marka mikroskop kullanıldı. Analizler KS analiz laboratuvarında yapılmıştır.

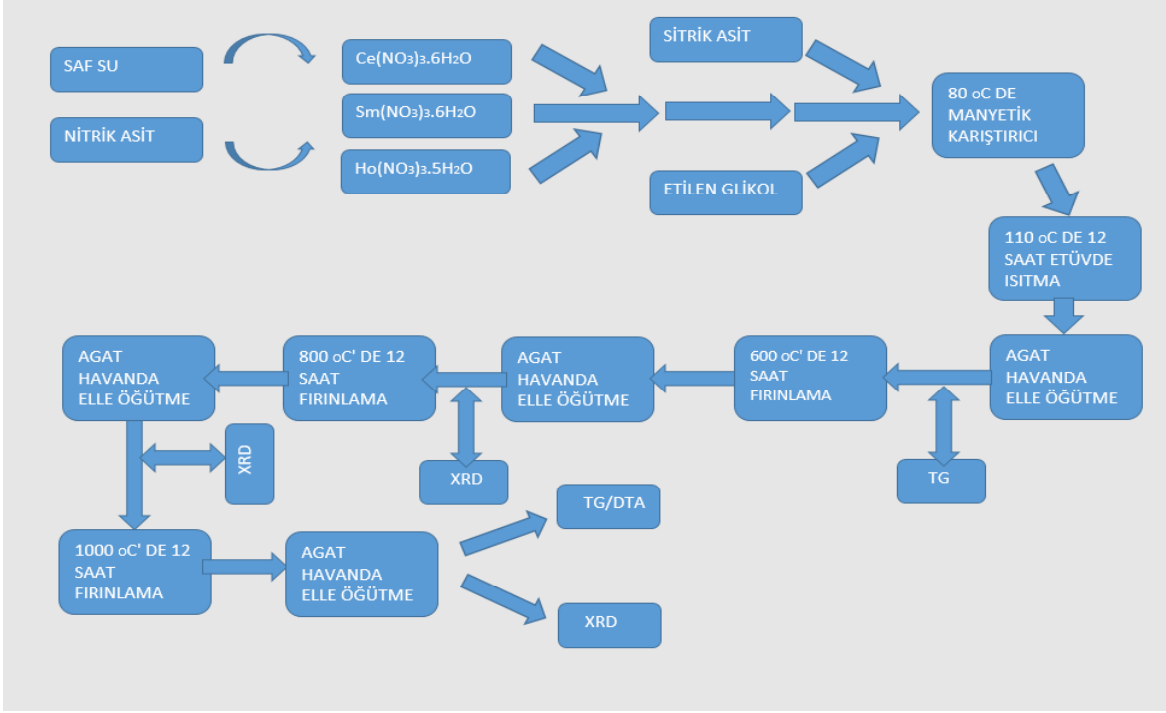
3.2. Deneysel alışmalar

3.2.1. Sol-Jel yöntemi

$Ce_{1-x-y}Sm_xHo_yO_2$ birlikte katkılanmış sistemde oluşabilecek fazların sentezlemek için; ($x=5, 10, 15, y=5, 10, 15$) 3 farklı mol oranlarında saf su ve sitrik asitle katkılanarak Sol-jel yöntemiyle ozeltiler hazırlandı. Akış şeması şekil 3.1' de verildi.

izelge3.1. Karışımda kullanılan maddelerin mol yüzdeleri ve miktarı.

Ma=443.23 g/mol	Ma=443.23 g/mol	Ma=443.23 g/mol			
Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O (%mol)	Ho(NO ₃) ₃ .5H ₂ O (%mol)	Sm(NO ₃) ₃ .6H ₂ O (%mol)	Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O (%mol)	Ho(NO ₃) ₃ .5H ₂ O (%mol)	Sm(NO ₃) ₃ .6H ₂ O (%mol)
80	5	15	354.584	22.1615	66.4845
80	10	10	354.584	44.323	44.323
80	15	5	354.584	66.4845	22.1615



Şekil 3.5. Sol-jel yöntemi uygulanırken kullanılan süreç diyagramı.

Çizelge 3.1 'de, kullanılan maddelerin mol yüzdeleri ve ağırlıkları belirtilmiştir. Tartımlar için Ohaus marka hassas dijital terazi kullanıldı (Şekil 3.2). Karışımlar, tane küçültülmesi ve homojen elde etmek amacıyla 5-10 dakika agat havanda öğütüldü (Şekil 3.2).



Şekil 3.6. Agat havan ve hassas terazi

Tozların elde edilmesi için $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ içerisine (nitratların çözülmesi için) saf su ve daha sonra, katılacak olan $Ho(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ ve $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ çözeltileri

eklenmiştir. Karışımın tamamlanması için manyetik karıştırıcıda 110 °C ısı verilerek termometredeki sıcaklığın 80-90 °C gözlemlenmesi suretiyle turuncu renkte jel kıvamına gelene kadar işleme tabi tutulmuştur. Bu işlem için Heidolph marka Şekil 3.3’ de gösterilen ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda manyetik balık kullanıldı. Fazların sentezlenmesi için sol-jel yöntemiyle çalışıldı. Bu süre içerisinde zararlı gazlar için havalandırılma yapıldı.



Şekil 3.7. Manyetik karıştırıcı, alümina kroze, kül fırın

Reaksiyon sırasında yüksek sıcaklıklara dayanıklı ve katı ve jel çözeltilerle reaksiyon vermeyen alümina krezeler kullanıldı. Madde miktarına göre değişen ve yaklaşık 3 saat sonunda jel haline gelen karışım 110 °C’ de 12 saat boyunca ProthErm marka Plf-120/27 model kül fırında ısıtıldı (Şekil 3.3). Kurutma işleminden çıkarılan jel halindeki karışım, oda sıcaklığında soğutulmaya bırakıldı. Soğutulan malzeme agat havanda 10 dakika öğütüldükten sonra, 600 °C’ 12 saat süreyle ısıl işlem uygulandı. Daha sonra soğutulmaya bırakıldı. Soğutulan malzeme agat havanda 10 dakika öğütüldükten sonra (Şekil 3.4), örnek numuneler alınarak TG/DTA ölçümleri yapılmıştır. Bu işlem 800 °C ve 1000 °C için bu işlemler tekrar yapılmıştır. Böylece kademeli ısıl işlemler basamağı gerçekleşmiştir.

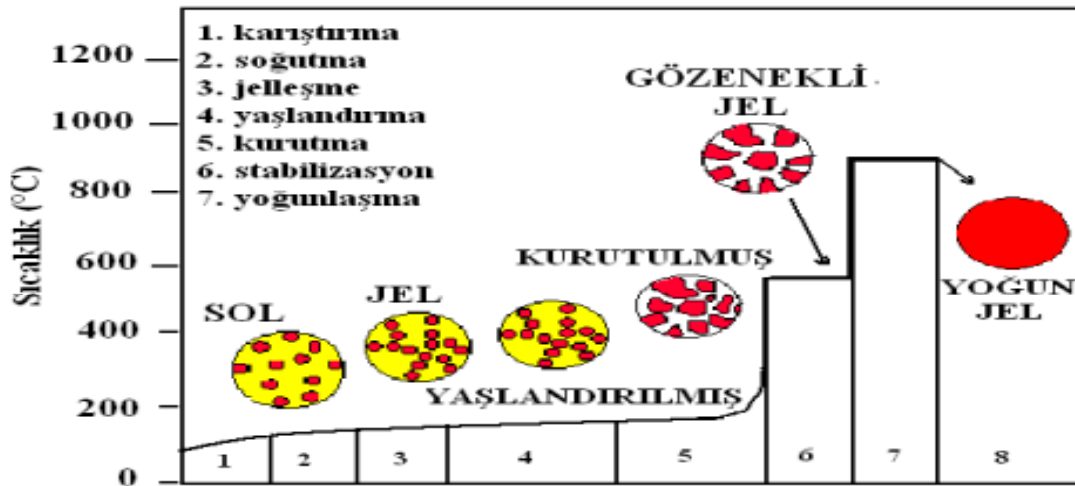


Şekil 3.8. Numuneler her ısıtma işleminden sonra agat havanda elle öğütülmesi.

4.BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Sol-Jel Yöntemi ile Kristal Yapı Analizi

$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 'e farklı mol oranlarında $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ve $Ho(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ çözeltileri katkılanmasıyla elde edilen farklı sıcaklıklar altında sol-jel yöntemi ile sentezlenen numunelerin ait sonuçlar Çizelge 4.1' de verilmiştir. Sol-jel analizinde önce sentezde sol kısım sonrasında jel kısım oluşturulur. Oluşum şu şekilde şematize edilebilir.



Şekil 4.1 Sol-jel sentezi ve seramik elektrolit oluşum şeması[38]

Çizelge 4.1 Farklı sıcaklıklarda üretilmiş toz numunelerin kristal yapısına ait örgü parametreleri

Sıcaklık	Numune adı	a.b.c[Å ^o]	V[(Å ^o) ³]
600°C	$Ce_{0.8}Sm_{0.15}Ho_{0.05}O_2$	5.428	159,91
	$Ce_{0.8}Sm_{0.10}Ho_{0.1}O_2$	5.421	159,32
	$Ce_{0.8}Sm_{0.05}Ho_{0.15}O_2$	5.416	158,9
800°C	$Ce_{0.8}Sm_{0.15}Ho_{0.05}O_2$	5.435	160,58
	$Ce_{0.8}Sm_{0.10}Ho_{0.1}O_2$	5.4256	159,72
	$Ce_{0.8}Sm_{0.05}Ho_{0.15}O_2$	5.4176	159
1000°C	$Ce_{0.8}Sm_{0.15}Ho_{0.05}O_2$	5.434	160,42
	$Ce_{0.8}Sm_{0.10}Ho_{0.1}O_2$	5.428	159,95
	$Ce_{0.8}Sm_{0.05}Ho_{0.15}O_2$	5.42	159,2

Çizelge 4.2 600 °C üretilmiş $Ce_{0.8}Sm_{0.15}Ho_{0.05}O_2$ toz numunelerinin kristal yapısına ait örgü parametreleri

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1.	1	1	1	3,13674	28,431	100,0
2.	2	0	0	2,71650	32,946	28,4
3.	2	2	0	1,92086	47,284	44,0
4.	3	1	1	1,63811	56,099	32,9
5.	2	2	2	1,56837	58,832	6,1
6.	4	0	0	1,35825	69,100	5,1
7.	3	3	1	1,24642	76,342	10,4
8.	4	2	0	1,21486	78,701	6,6
9.	4	2	2	1,10901	87,988	8,4

Çizelge 4.3 800 °C üretilmiş $Ce_{0.8}Sm_{0.15}Ho_{0.05}O_2$ toz numunelerinin kristal yapısına ait örgü parametreleri

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1.	1	1	1	3,13674	28,431	100,0
2.	2	0	0	2,71650	32,946	28,4
3.	2	2	0	1,92086	47,284	44,0
4.	3	1	1	1,63811	56,099	32,9
5.	2	2	2	1,56837	58,832	6,1
6.	4	0	0	1,35825	69,100	5,1
7.	3	3	1	1,24642	76,342	10,4
8.	4	2	0	1,21486	78,701	6,6
9.	4	2	2	1,10901	87,988	8,4

Çizelge 4.4 1000 °C üretilmiş $Ce_{0.8}Sm_{0.15}Ho_{0.05}O_2$ toz numunelerinin kristal yapısına ait örgü parametreleri

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1.	1	1	1	3,13674	28,431	100,0
2.	2	0	0	2,71650	32,946	28,4
3.	2	2	0	1,92086	47,284	44,0
4.	3	1	1	1,63811	56,099	32,9
5.	2	2	2	1,56837	58,832	6,1
6.	4	0	0	1,35825	69,100	5,1
7.	3	3	1	1,24642	76,342	10,4
8.	4	2	0	1,21486	78,701	6,6
9.	4	2	2	1,10901	87,988	8,4

Çizelge 4.5 600 °C üretilmiş Ce_{0.8}Sm_{0.05}Ho_{0.15}O₂ toz numunelerinin kristal yapısına ait örgü parametreleri

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1.	1	1	1	3,13097	28,485	100,0
2.	2	0	0	2,71150	33,008	27,9
3.	2	2	0	1,91732	47,376	44,5
4.	3	1	1	1,63510	56,212	32,7
5.	2	2	2	1,56549	58,951	6,0
6.	4	0	0	1,35575	69,246	5,1
7.	3	3	1	1,24412	76,509	10,4
8.	4	2	0	1,21262	78,875	6,5
9.	4	2	2	1,10697	88,192	8,5

Çizelge 4.6 800 °C üretilmiş Ce_{0.8}Sm_{0.05}Ho_{0.15}O₂ toz numunelerinin kristal yapısına ait örgü parametreleri

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1.	1	1	1	3,13097	28,485	100,0
2.	2	0	0	2,71150	33,008	27,9
3.	2	2	0	1,91732	47,376	44,5
4.	3	1	1	1,63510	56,212	32,7
5.	2	2	2	1,56549	58,951	6,0
6.	4	0	0	1,35575	69,246	5,1
7.	3	3	1	1,24412	76,509	10,4
8.	4	2	0	1,21262	78,875	6,5
9.	4	2	2	1,10697	88,192	8,5

Çizelge 4.7 1000 °C üretilmiş Ce_{0.8}Sm_{0.05}Ho_{0.15}O₂ toz numunelerinin kristal yapısına ait örgü parametreleri

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1.	1	1	1	3,13097	28,485	100,0
2.	2	0	0	2,71150	33,008	27,9
3.	2	2	0	1,91732	47,376	44,5
4.	3	1	1	1,63510	56,212	32,7
5.	2	2	2	1,56549	58,951	6,0
6.	4	0	0	1,35575	69,246	5,1
7.	3	3	1	1,24412	76,509	10,4
8.	4	2	0	1,21262	78,875	6,5
9.	4	2	2	1,10697	88,192	8,5

Çizelge 4.8 600 °C üretilmiş Ce_{0.8}Sm_{0.1}Ho_{0.1}O₂ toz numunelerinin kristal yapısına ait örgü parametreleri

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1.	1	1	1	3,13097	28,485	100,0
2.	2	0	0	2,71150	33,008	27,9
3.	2	2	0	1,91732	47,376	44,5
4.	3	1	1	1,63510	56,212	32,7
5.	2	2	2	1,56549	58,951	6,0
6.	4	0	0	1,35575	69,246	5,1
7.	3	3	1	1,24412	76,509	10,4
8.	4	2	0	1,21262	78,875	6,5
9.	4	2	2	1,10697	88,192	8,5

Çizelge 4.9 800 °C üretilmiş Ce_{0.8}Sm_{0.1}Ho_{0.1}O₂ toz numunelerinin kristal yapısına ait örgü parametreleri

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1.	1	1	1	3,13097	28,485	100,0
2.	2	0	0	2,71150	33,008	27,9
3.	2	2	0	1,91732	47,376	44,5
4.	3	1	1	1,63510	56,212	32,7
5.	2	2	2	1,56549	58,951	6,0
6.	4	0	0	1,35575	69,246	5,1
7.	3	3	1	1,24412	76,509	10,4
8.	4	2	0	1,21262	78,875	6,5
9.	4	2	2	1,10697	88,192	8,5

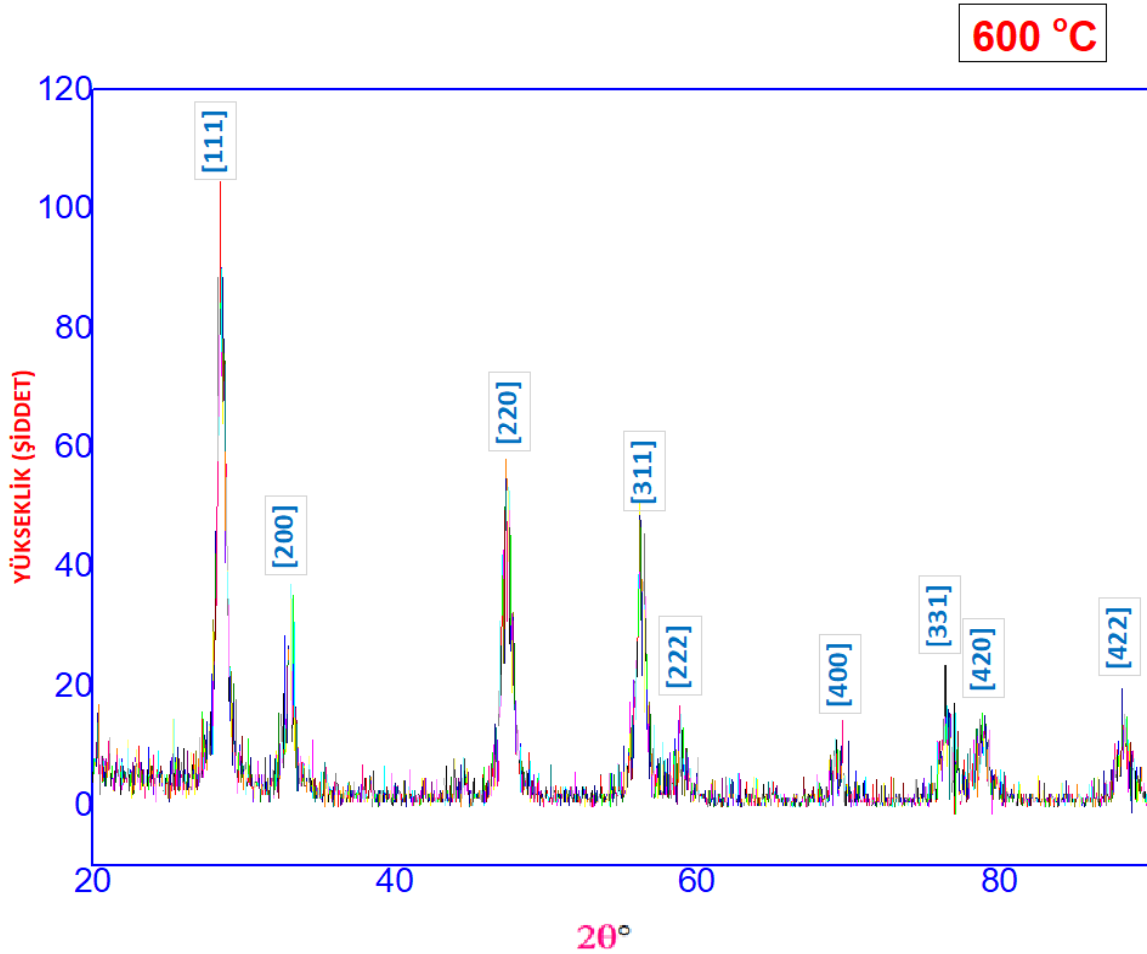
Çizelge 4.10 1000 °C üretilmiş Ce_{0.8}Sm_{0.1}Ho_{0.1}O₂ toz numunelerinin kristal yapısına ait örgü parametreleri

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1.	1	1	1	3,13097	28,485	100,0
2.	2	0	0	2,71150	33,008	27,9
3.	2	2	0	1,91732	47,376	44,5
4.	3	1	1	1,63510	56,212	32,7
5.	2	2	2	1,56549	58,951	6,0
6.	4	0	0	1,35575	69,246	5,1
7.	3	3	1	1,24412	76,509	10,4
8.	4	2	0	1,21262	78,875	6,5
9.	4	2	2	1,10697	88,192	8,5

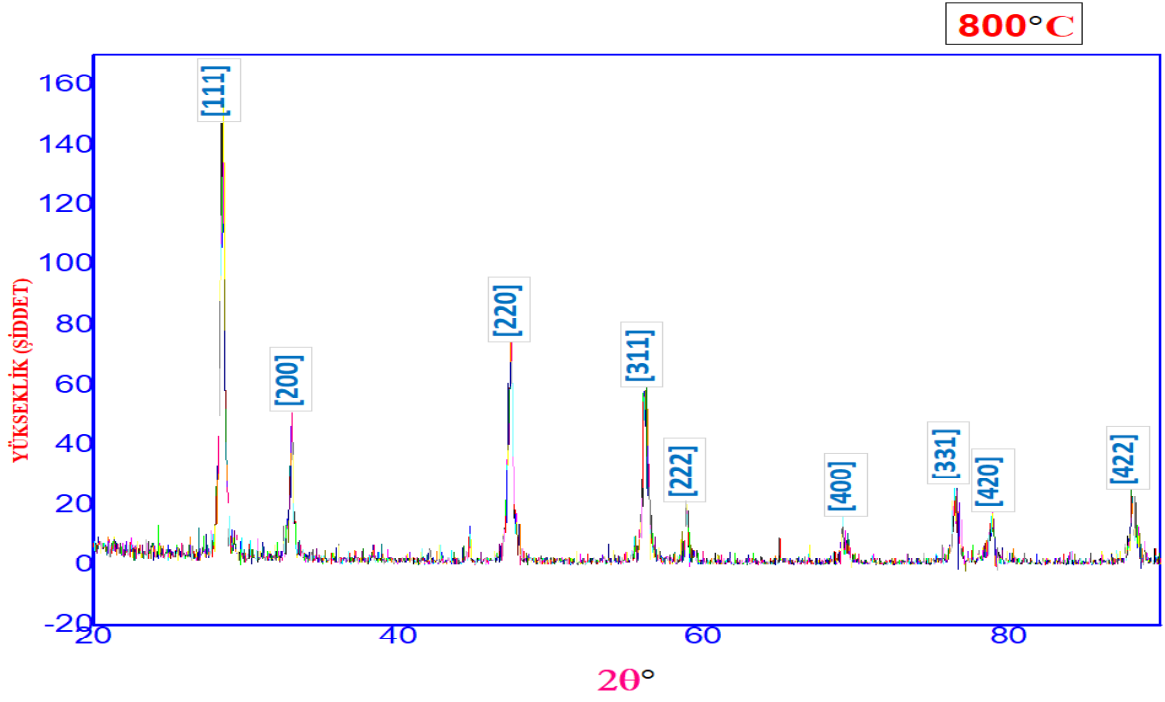
Çizelge 4.1. ' de $28^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ aralığında en yüksek peak değerlerinin gözlemlendiği bir kübik yapıli çözelti elde edildiği görülmektedir. Kristal boyutları Debye – Sherer eşitliği ile hesaplandı. Kristal boyutuna etki eden faktörlerde toz örneklerin sinterleme sıcaklıkları önemlidir. Sinterleme sıcaklıkları artıka tanecikler difüzyon hızı

artır ve birbirini büyütür. Bu durum toz yapıların partükül boyutlarındaki artışlar ile doğrudan ilişkilidir. Çizelge incelendiğinde benzer mol oranlardaki toz örnekler sıcaklık arttıkça kısmen de olsa kristal boyutları artmıştır.

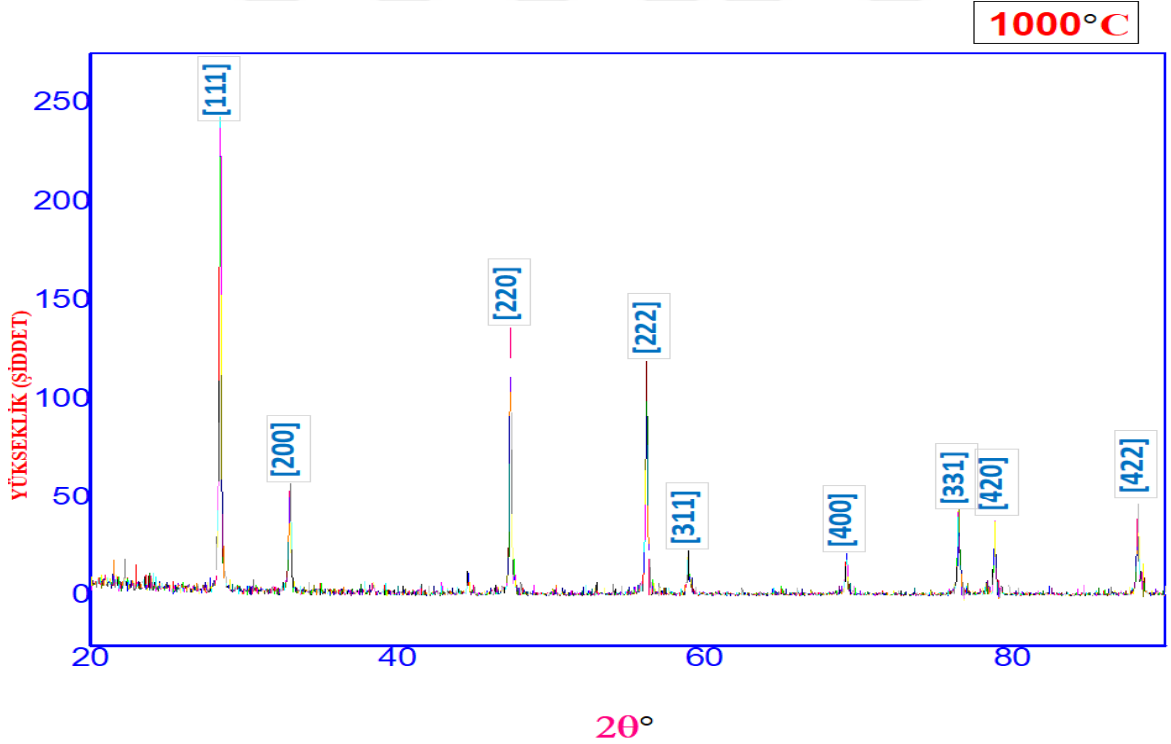
Kristal yapılarda birim hücresi önem taşımaktadır. Temel yapı olan CeO_2 kalsiyum florit yapılı örgüye sahiptir ve birim hücresi $a = 5,407 \text{ \AA}$. Farklı türler CeO_2 içerisine katkılanınca birim hücreleri farklılık gösterir. Katkı türlerinin iyonik yarıçapı Ce^{4+} iyonundan daha küçükse birim hücre parametresi azalır. Eğer katkı türlerinin yarıçapı Ce^{4+} büyük ise birim hücresi artar. Çizelge 4.1 de görüldüğü üzere Sm miktarı arttıkça birim hücre parametresi ve kristal boyutu artmıştır. Bunun nedeni yukarıda açıklandığı üzere katkı türlerinin iyonik yarıçap farklılığından kaynaklanmaktadır. Katkı türü ve temel maddenin iyonik yarıçap değerleri $\text{Ce}^{4+}-0.97\text{\AA}$, $\text{Sm}^{3+}-1.079\text{\AA}$, $\text{Ho}^{3+}-1.015\text{\AA}$ şeklindedir. Görüldüğü üzere Sm iyonik yarıçapı diğerlerinden en büyük olanıdır. Sm miktarı toz örnek içerisinde arttıkça birim hücre parametresi arttı[39].



Şekil 4.2. 600°C sıcaklıkta 12 saat ısıtılma sonucu oluşan $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.1}\text{Ho}_{0.1}\text{O}_2$ tozlarının xrd deseni.



Şekil 4.3. 800°C sıcaklıkta 12 saat ısıl işlem sonucu oluşan $Ce_{0.8}Sm_{0.1}Ho_{0.1}O_2$ tozlarının xrd deseni.

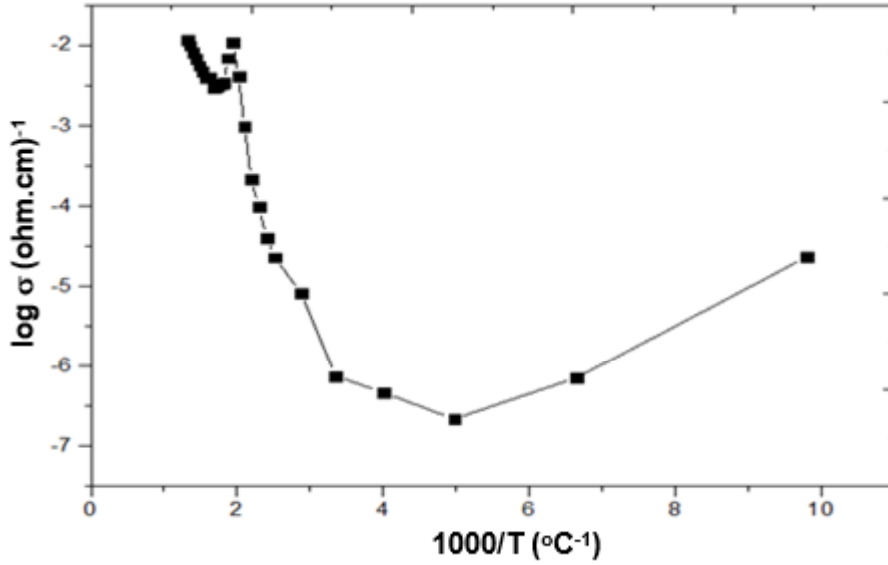


Şekil 4.4. 1000°C sıcaklıkta 12 saat ısıl işlem sonucu oluşan $Ce_{0.8}Sm_{0.1}Ho_{0.1}O_2$ tozlarının xrd deseni.

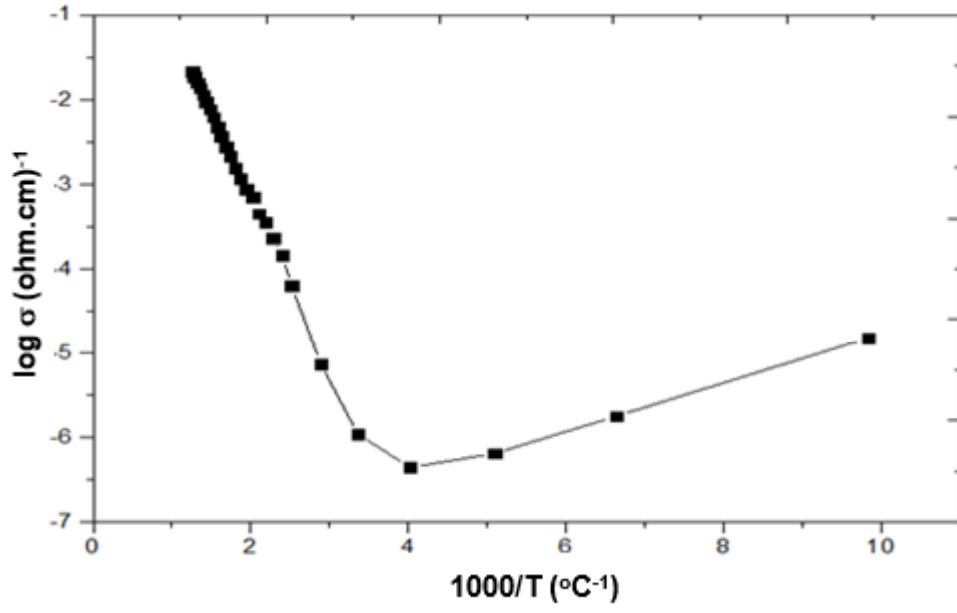
Pik şiddetleri sıcaklığa bağlı olarak incelendiğinde 1000 °C de şiddeti artmıştır. Sıcaklık artıkcı kristal yapı kararlılığı artmıştır.

4.2. İletkenlik Ölçümleri

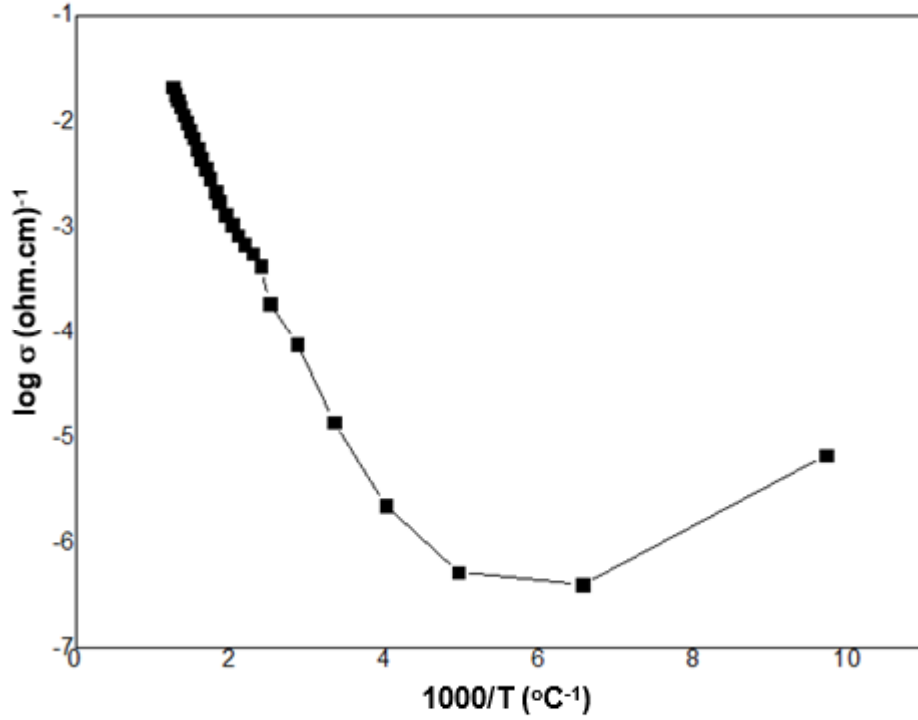
Kübik yapıya sahip toz örneklerin iletkenlikleri ölçümlerinden önce 500MPa da, 10 mm çapında pelet haline getirildi. 1300 °C 10 saat sinterlendi. Ölçümlerde en iyi iletkenlik gösteren ve yüksek sıcaklıklara dayanıklı platin tel kullanıldı. Teller arasında mesafelerin eşit olmasına dikkat edildi. Kontakların olup olmadığı başlangıçta kontrol edildi. Oda sıcaklığından başlanarak 800 °C kadar iletkenlik değerleri ölçüldü. İletkenlik ölçümleri yapılırken dairesel örnekler seramik numune tutucu üzerine yerleştirildi. Numunelerin termal kararlılığının sağlanabilmesi için 100 °C bir saat tutuldu. Ölçümler 300 °C kadar 50°C artış ile alındı. 300 °C den sonra ise 20 °C artış ile alındı. Her sıcaklıkta kararlılığın oluşması için 10 dakika beklendi. Başlangıç potansiyel fark oluşturmak için kaynak ölçer vasıtasıyla voltaj uygulandı. Her sıcaklık için on değer alınıp ortalaması alındı. Bu ölçümler için özelleştirilmiş program kullanıldı. Ölçümler değerlendirirken geometrik yapı faktöründe dairesel yapı girildi.



Şekil 4.5. Dört nokta method ile elde edilmiş Ce_{0.8}Sm_{0.05}Ho_{0.15}O₂ tozlarının elektrik iletkenliği eğrisi.



Şekil 4.6. Dört nokta method ile elde edilmiş $Ce_{0.8}Sm_{0.1}Ho_{0.1}O_2$ tozlarının elektrik iletkenliği eğrisi.



Şekil 4.7. Dört nokta method ile elde edilmiş $Ce_{0.8}Sm_{0.15}Ho_{0.05}O_2$ tozlarının elektrik iletkenliği eğrisi

İletkenlik grafikleri Çizelge 2,3 ve 4 kullanılarak oluşturulmuştur. Grafikler incelendiğinde sıcaklığa bağlı iletkenlik özellikleri düzenli artış göstermektedir.

Çizelge 4.11 Ce_{0.8}Sm_{0.05}Ho_{0.15}O₂ tozlarının elektrik iletkenlik veri tablosu

VOLTAGE (V)	AKIM (I)	SICAKLIK (°C)	ÖZDİRENÇ (ρ)	sigma (σ)	Log σ (ohm.cm) ⁻¹	1000/T (°C) ⁻¹
0.068875882	4.6517E-07	25.8921388	186065.5376	5.374E-06	-5.27E+00	3.86E+01
0.01458739	2.7465E-07	101.7163137	66743.08306	1.498E-05	-4.82E+00	9.83E+00
0.011125112	2.4913E-08	150.5781469	561163.1739	1.782E-06	-5.75E+00	6.64E+00
0.028236632	2.2932E-08	196.3045418	1547315.487	6.463E-07	-6.19E+00	5.09E+00
0.079058051	4.3877E-08	248.8113319	2264216.253	4.417E-07	-6.35E+00	4.02E+00
0.087120858	1.1959E-07	297.6606548	915464.29	1.092E-06	-5.96E+00	3.36E+00
0.067482438	6.2756E-07	346.3065424	135127.9259	7.4E-06	-5.13E+00	2.89E+00
0.038598884	3.0644E-06	396.7714063	15828.52807	6.318E-05	-4.20E+00	2.52E+00
0.032605811	5.9011E-06	417.50118	6943.376643	0.000144	-3.84E+00	2.40E+00
0.031807815	9.2499E-06	437.2681614	4321.20491	0.0002314	-3.64E+00	2.29E+00
0.034045522	1.5269E-05	457.2712909	2801.936359	0.0003569	-3.45E+00	2.19E+00
0.03851232	2.1732E-05	475.9618496	2226.935312	0.000449	-3.35E+00	2.10E+00
0.043041961	3.8283E-05	495.3398641	1412.850824	0.0007078	-3.15E+00	2.02E+00
0.049713891	5.4667E-05	514.6473118	1142.772608	0.0008751	-3.06E+00	1.94E+00
0.053223726	7.823E-05	535.3273927	854.9537891	0.0011697	-2.93E+00	1.87E+00
0.055330499	0.00010783	553.9370862	644.791534	0.0015509	-2.81E+00	1.81E+00
0.054911816	0.00014835	574.2797242	465.1332223	0.0021499	-2.67E+00	1.74E+00
0.056423607	0.00019763	594.5241429	358.7760798	0.0027873	-2.55E+00	1.68E+00
0.057656139	0.00026681	615.9176093	271.5471685	0.0036826	-2.43E+00	1.62E+00
0.061264831	0.00036596	635.845676	210.3721241	0.0047535	-2.32E+00	1.57E+00
0.06257673	0.0004944	655.31523	159.057092	0.006287	-2.20E+00	1.53E+00
0.070311065	0.00068612	675.5378011	128.7754135	0.0077655	-2.11E+00	1.48E+00
0.073400172	0.00088094	696.7016194	104.7028731	0.0095508	-2.02E+00	1.44E+00
0.079233049	0.00115286	716.6263021	86.36521248	0.0115787	-1.94E+00	1.40E+00
0.090343975	0.00155823	736.5558064	72.85782009	0.0137254	-1.86E+00	1.36E+00
0.094058337	0.00187574	757.0913559	63.01360696	0.0158696	-1.80E+00	1.32E+00
0.098126671	0.00228979	777.6538426	53.85202575	0.0185694	-1.73E+00	1.29E+00
0.103844294	0.00282069	797.8272773	46.26338877	0.0216154	-1.67E+00	1.25E+00

Çizelge 4.12 Ce_{0.8}Sm_{0.1}Ho_{0.1}O₂ tozlarının elektrik veri tablosu

VOLTAGE (V)	AKIM (I)	SICAKLIK (°C)	ÖZDİRENÇ (ρ)	sigma (σ)	Log σ (ohm.cm) ⁻¹	1000/T (°C) ⁻¹
0.063398678	3.353E-07	26.6819549	237632.0354	4.20819E-06	-5.375904988	37.478513
0.018439079	1.555E-07	102.8805423	148998.4008	6.71148E-06	-5.173181607	9.720011
0.019295186	9.661E-09	152.2341664	2509815.925	3.98436E-07	-6.399641871	6.5688276
0.022990835	1.523E-08	201.8431497	1897213.574	5.27089E-07	-6.278116223	4.954342
0.027050224	7.621E-08	248.9415249	446030.3782	2.242E-06	-5.649364439	4.0170076
0.019711301	3.411E-07	298.5475023	72611.83813	1.37719E-05	-4.861007431	3.3495507
0.026708086	2.581E-06	348.4187147	13005.58687	7.689E-05	-4.114129954	2.8701099
0.035465547	8.407E-06	397.855567	5301.228728	0.000188636	-3.724376543	2.5134749
0.026642295	1.419E-05	417.0433824	2358.916136	0.000423924	-3.372712501	2.3978321
0.034024939	2.39E-05	436.0914306	1788.661734	0.000559077	-3.252528216	2.2930971
0.039141017	3.343E-05	457.7678087	1471.404545	0.000679623	-3.167732093	2.1845136
0.047324024	4.969E-05	476.8940462	1196.706084	0.000835627	-3.077987499	2.0969018
0.057841426	7.648E-05	494.9157443	950.344268	0.00105225	-2.97788096	2.0205459
0.063928775	0.000106	515.0696613	757.7479274	0.0013197	-2.879524757	1.941485
0.070308014	0.0001548	537.6180148	570.9276957	0.001751535	-2.756581111	1.8600567
0.074919646	0.0002049	553.6891141	459.4597817	0.002176469	-2.662247502	1.8060677
0.078075203	0.0002802	574.7193196	350.1196889	0.002856166	-2.544216534	1.7399798
0.08195859	0.0003686	594.2484333	279.4213547	0.003578825	-2.446259594	1.6827979
0.087589241	0.0004867	615.4678954	226.1370564	0.004422097	-2.354371735	1.6247801
0.092368502	0.0006373	635.300042	182.1372232	0.005490366	-2.260398711	1.5740594
0.10341979	0.000899	655.5768364	144.552341	0.00691791	-2.160025131	1.5253742
0.121309127	0.0012477	676.441725	122.1762614	0.008184896	-2.086986832	1.4783239
0.141141429	0.0017485	696.1988457	101.4388804	0.009858153	-2.006204447	1.4363712
0.152308337	0.0022078	717.6570502	86.68995406	0.011535362	-1.937968773	1.3934232
0.162561569	0.0028006	736.7471788	72.94232811	0.013709461	-1.862979621	1.3573177
0.173485142	0.0034738	756.273485	62.75860408	0.01593407	-1.797673275	1.322273
0.186850662	0.0042696	776.5722722	54.99477759	0.018183545	-1.74032145	1.2877102
0.196023189	0.005224	796.9839478	47.15366139	0.021207261	-1.673515421	1.2547304

Çizelge 4.13 Ce_{0.8}Sm_{0.15}Ho_{0.05}O₂ tozlarının elektrik iletkenlik veri tablosu

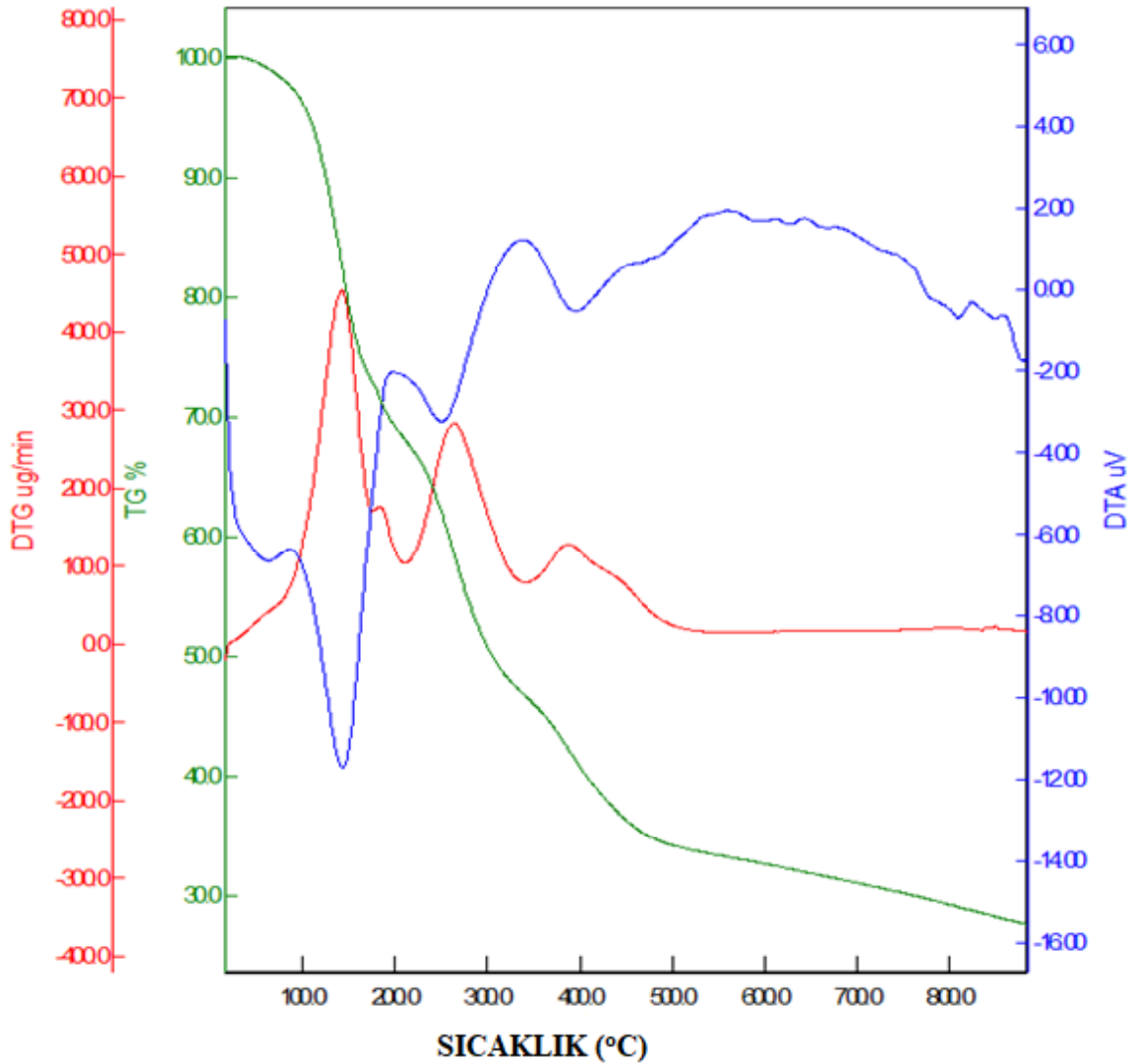
VOLTAGE (V)	AKIM (I)	SICAKLIK (°C)	ÖZDİRENÇ (ρ)	sigma (σ)	Log σ (ohm.cm) ⁻¹	1000/T (°C) ⁻¹
0.06367146	1.5257E-07	28.25174247	524412.427	1.9069E-06	-5.72	35.40
0.01454348	4.2652E-07	101.973219	42848.74908	2.33379E-05	-4.63	9.81
0.01442761	1.2833E-08	150.4465229	1412801.048	7.07814E-07	-6.15	6.65
0.03937747	1.0747E-08	201.0972324	4604334.249	2.17187E-07	-6.66	4.97
0.078524	4.5806E-08	249.9099799	2154228.018	4.64203E-07	-6.33	4.00
0.12729212	1.1904E-07	298.552748	1343705.594	7.44211E-07	-6.13	3.35
0.04855808	5.001E-07	347.7083299	122014.5674	8.19574E-06	-5.09	2.88
0.05821401	1.6686E-06	397.2188416	43840.76674	2.28098E-05	-4.64	2.52
0.05098148	2.5761E-06	415.666175	24868.87075	4.02109E-05	-4.40	2.41
0.03248006	3.9677E-06	435.4603204	10287.01166	9.721E-05	-4.01	2.30
0.0217375	5.9193E-06	456.4082066	4614.737699	0.000216697	-3.66	2.19
0.0068358	8.4951E-06	475.7617087	1011.181368	0.000988942	-3.00	2.10
0.00256789	1.3235E-05	495.210049	243.8183811	0.004101414	-2.39	2.02
0.00144684	1.9724E-05	515.7239854	92.18031908	0.010848303	-1.96	1.94
0.00306645	2.6638E-05	534.2054714	144.6590235	0.006912808	-2.16	1.87
0.00744741	3.2622E-05	547.9032253	286.8840147	0.003485729	-2.46	1.83
0.00918708	3.8681E-05	554.6101617	298.4619001	0.003350511	-2.47	1.80
0.01372338	5.3102E-05	574.6466742	324.7576596	0.003079219	-2.51	1.74
0.0135858	5.5248E-05	576.152961	309.0143758	0.003236095	-2.49	1.74
0.01946518	7.129E-05	595.5398697	343.1157299	0.002914469	-2.54	1.68
0.02274624	0.00011475	615.6009589	249.0907495	0.004014601	-2.40	1.62
0.03115641	0.0001556	634.3945177	251.6294666	0.003974097	-2.40	1.58
0.032587	0.000195	654.882528	209.934153	0.0047634	-2.32	1.53
0.03421758	0.00023941	675.7861193	179.6014307	0.005567884	-2.25	1.48
0.03395173	0.00029403	695.2156576	145.104778	0.006891572	-2.16	1.44
0.03720793	0.00038536	716.1592472	121.3315938	0.008241876	-2.08	1.40
0.05631265	0.00070198	736.8563437	100.8071897	0.009919927	-2.00	1.36
0.06619487	0.00097203	756.9582249	85.57677663	0.011685413	-1.93	1.32
0.07876201	0.00134572	777.2634346	73.54825292	0.013596516	-1.87	1.29
0.09593346	0.00187464	797.4193186	64.30740087	0.01555031	-1.81	1.25
0.10834078	0.00219147	801.2864517	62.12497985	0.016096585	-1.79	1.25

Seçilen türlerin ortalama atom numarası ve iyonik yarıçap iletkenlik üzerine etki etmektedir[39].Seçilen türlerin atom yarıçapları 60 yakın olması iletkenliği artırır. Sm atom numarası 62 ve Ho için 67 ortalama değer ise 64,5 dir. Grafikler incelendiğinde sıcaklığa bağlı olarak iletkenlik derecesi artmaya başlamıştır. Saf CeO₂ iletkenliği 530 °C için 4,81 10⁻⁴ S/cm dir[40]. Bu tez çalışmasında katkılama iletkenlik 100 kat artmıştır.

Seramik elektrolitlerde aktivasyon enerjisi önemlidir. Aktivasyon enerjisi hesaplanırken grafiklerde lineer artışın olduğu ve eğim çizgisinin eklenebildiği noktalar seçildi. Arrhenus eşitliğine göre yapılan aktivasyon enerjisi katkı türü ve miktarına göre hesaplandığında değişime $Sm_{0,05}$: 1,019 eV, $Sm_{0,10}$: 0,737 eV, $Sm_{0,15}$: 1,479 eV şeklinde hesaplandı. Hesaplamalarda görüldü üzere en düşük aktivasyon enerjisi %10 mol Sm katkılı elektrolittedir. Oksijen iyonu sıçrama mekanizması ile kristal yapıda hareket ederek iletkenliği oluşturur. Ho iyonları bu hareketi kısıtlamaktadır[41,42].

4.3. Diferansiyel Termal Analiz - Termo ağırlık ölçer (DTA -TG)

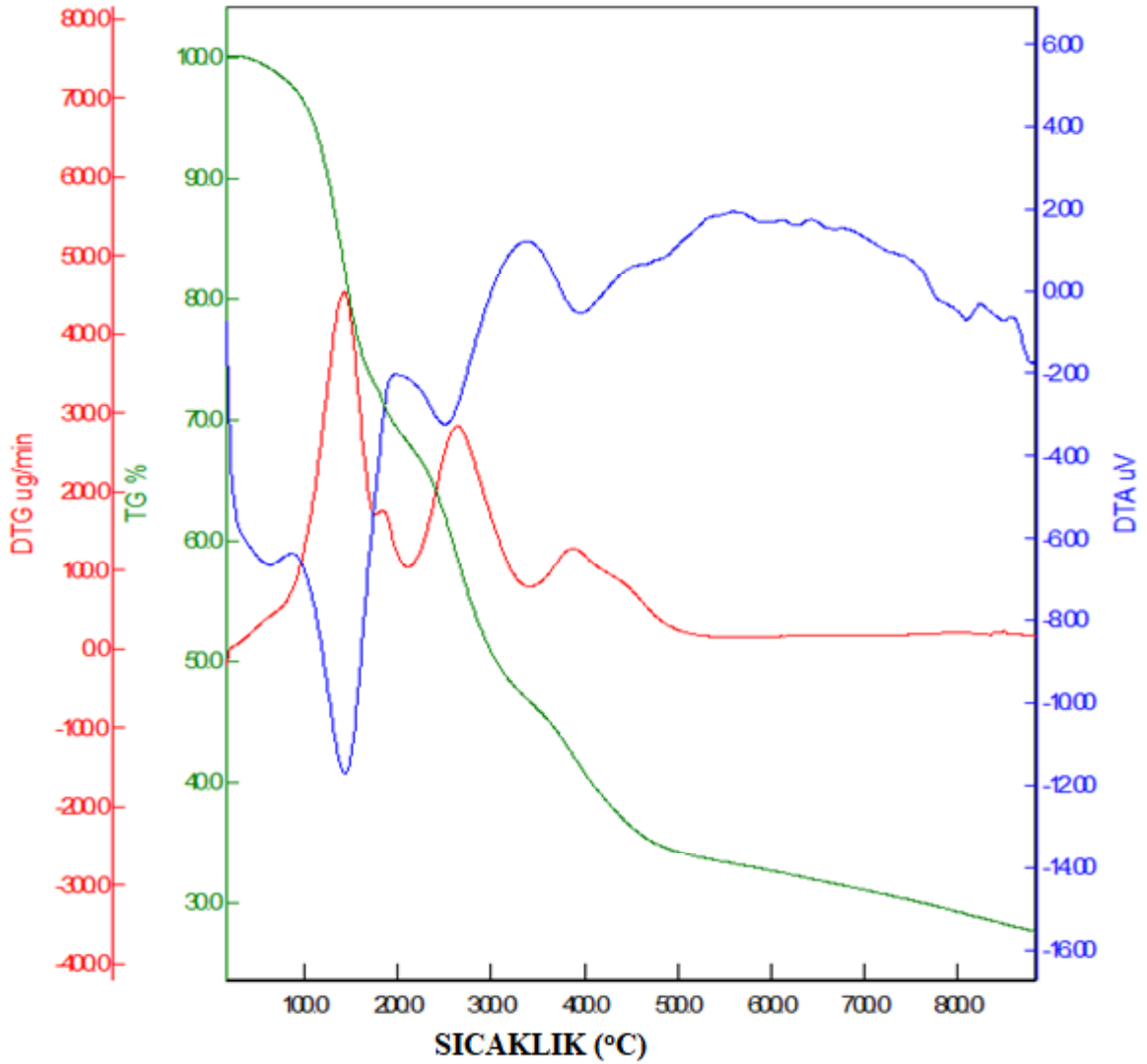
Şekil 4. Termal analiz grafikleri incelendiğinde jel formdan sonra alınan örneğin kütle kaybı yaklaşık %60-70 civarındadır.



Şekil 4.8. Jel formundaki örneğin termal analiz eğrisi

TG eğrisi kütle kaybına göre dört bölüme ayrılabilir. İlk aşamada %25, ikinci aşamada %30, üçüncü aşamada %16 ve son aşamada %3 lük kayıp görülmektedir. Koordinasyon küresindeki su yavaş yavaş uzaklaştığı için suyun gravimetrik olarak değişimi birinci ve ikinci bölgede etkilidir. Birinci bölgede nitrat, etilen glikol ve moleküler su uzaklaşırken, üç ve dördüncü bölgede sitrik asit uzaklaşır. Sitrik asitin kaynama sıcaklığı 450-500 °C civarındadır. 600 °C den sonra nerdeyse kütle kaybı hiç olmamıştır.

Bileşiklerin uzaklaşması esnasında kadar kristal yapı oluşmadığı DTA eğrisinde faz değişimi görülmektedir. Bu değişimin sebebi sistemde bozucu türlerin bulunmasından kaynaklanmaktadır. Bu bozucu türler kristal yapının oluşunu engellemektedir.

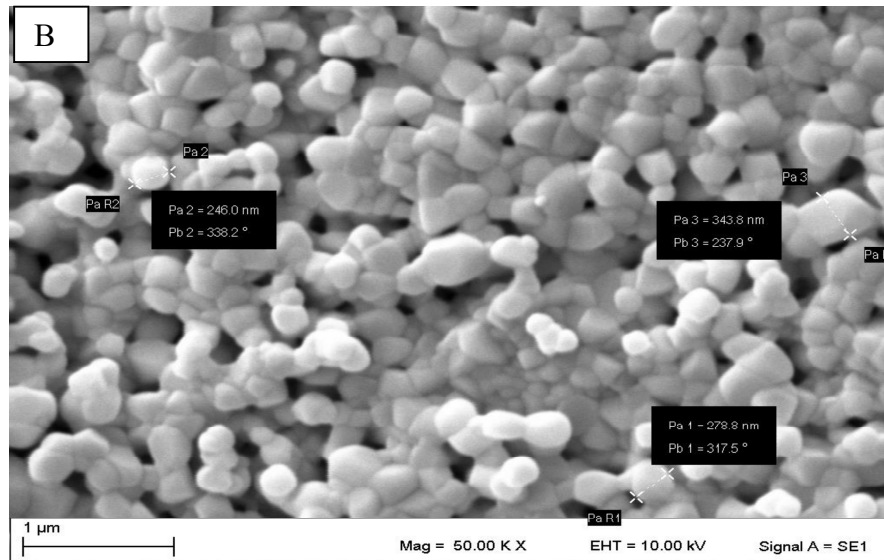
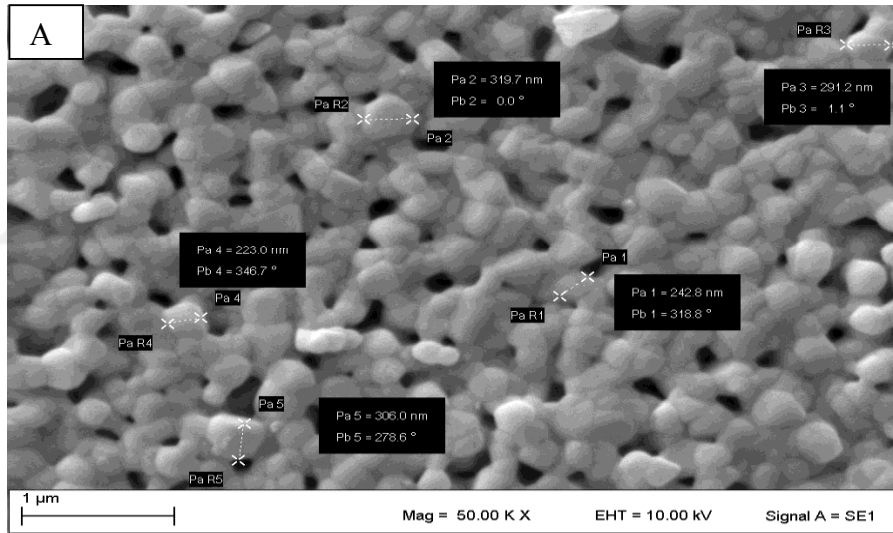


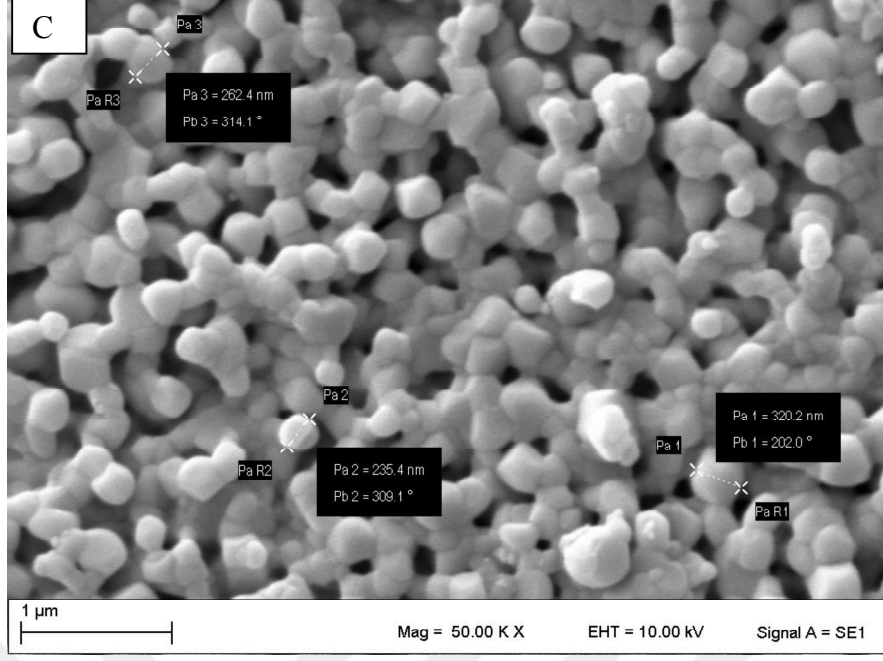
Şekil 4.9. Isıl işleme tabi tutulmuş örneğin termal eğrisi

Ancak ısıtıl işlem uygulanmış örnekten alınan Şekil 4.8 eğriler incelendiğinde TG eğrisinde kütle kaybının oldukça çok düşük olduğu görülmektedir. DTA eğrisi incelendiğinde ısıtıl işlem sonrasında dört tane ekzotermik peak sonrasında kararlı kristal yapının oluştuğu ve herhangi bir faz değişiminin olmadığı, faz kararlılığını koruduğu görülmektedir.

4.4. Mikro Yüzey Analizi

Sol jel yöntemi ile üç farklı mol oranına sahip toz şeklindeki kübik kristal örgüye sahip seramik örnekler 500 MPa basınç altında pelet haline getirildikten sonra 1300 °C ve 10 saat sinterlendi. Sinterleme işleminde tek sıcaklık ve süre kullanıldı. Sıcaklık ve süreye bağlı morfolojik çalışmalar tezde kapsam dışı bırakıldı. Morfolojik çalışmalarda sadece yüzey görüntüleri incelendi. Şekil (4.10.A-B-C)' de toz örneklerde pres ile sıkıştırma yapıldığından kesit görüntüleri incelenmedi.





Şekil 4.10. Bileşiklerin SEM yüzey görüntüleri A) %5 Sm B) %10 Sm C)%15 Sm

Şekil 4.10’ da görüldüğü gibi morfolojik sonuçlara göre tanecik dağılım homojendir. Tanecik boyutları ortama 320 nm civarındadır. Yapıda azda olsa gözeneklilik vardır. Tanecik boyutu iletkenlik üzerine etki eden önemli faktörlerden bir tanesidir. Tanecik boyutu düştükçe iletkenlik değeri yükselir[36]. Ayrıca sol jel yönteminde karşılaşılan bu gözeneklilik ve tane dağılımı iletkenlikte oksijen iyonik iletkenliğin yanı sıra elektronik iletkenlik de göstermesini sağlamaktadır.

5. SONUÇLAR

Tez çalışmasında elde edilen sonuçlar karakterizasyon çalışmalarına göre:

- ✓ XRD ölçümleri sonuçları, $(Ce)_{1-x-y}(Sm)_x(Ho)_y$ ($x=5,10, 15$ % mol, $y=15, 10, 5$ % mol) örneklerinin kübik kristaloğrafik yapıda olduğunu göstermiştir. Sm miktarı artıkça birim hücre parametresinin katkı türü iyonik yarıçapına bağlı olarak beklenen yönde arttığı görüldü. Isıl işlem sıcaklığının kristal boyutu artırdığı bulgulanmıştır.
- ✓ TG-DTA sonuçlarına bakıldığında bozucu türlerin sıcaklık yükseldikçe ortamdan uzaklaştı. Tüm türler yok olana kadar kararlı bir fazın oluşmadığı tespit edildi. Isıl işlem sonrasında alınan sonuçlarda ise 600 °C sonrasında kristal kararlı fazın oluştuğu ve fazın bozulmadığı DTA ile bulgulanmıştır.
- ✓ Seramik elektrolitler sıcaklık artına bağlı olarak lineer şekilde iletkenlik değerleri artış gösterir. Elde edilen üç farklı mol oranındaki elektrolitlerde sıcaklığa bağlı artış görüldü. Katkı türü ve miktarının iletkenliği etkilediği tespit edildi. Elektriksel davranışlarda iyonik iletkenlik sergileyen seramik elektrolitlerin ölçümleri sonucunda en yüksek elektriksel iletkenlik ve en düşük aktivasyon enerjisi $Ce_{0.8}Sm_{0.1}Ho_{0.1}O_2$ sistemi için 655 °C' de $6.92 \times 10^{-3} (\Omega.cm)^{-1}$ olarak gözlenmektedir. Ho iyonlarının iletkenlik üzerine olumsuz yönde etki ettiği bulgulanmıştır.
- ✓ SEM yüzey morfoloji sonuçlarında elde edilen türlerin tanecik boyutlarının 200-350 nm aralığında olduğu görüldü. Dağılımın homojen olduğu ve yoğun olmamakla beraber gözenekli yapının oluştuğu bulgulanmıştır.

Çalışmada elde edilen tüm sonuçlar değerlendirildiğinde sentezi gerçekleştirilen toz elektrolit sistemlerinin KOYP' lerinin elektrolit tabakasında ve birçok endüstriyel uygulamalarda kullanılabilecekleri öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

1. Ağustos, Haluk., Akbulut, U., Kıncay, O., 2007. Yakıt hücreleri ve hidrojen gazı elde etme yöntemleri. URL (erişim tarihi: 03.01.2019)
<https://www.termodinamik.info/bilimsel/yakit-hucreleri-ve-hidrojen-gazi-elde-etme-yontemleri-1>
2. Matthey, Johnson., 2019. Fuel Cell Today. URL (erişim tarihi: 03.01.2019)
<http://www.fuelcelltoday.com/history>
3. ClearCell Power., 2015. Clean and Quiet. URL (erişim tarihi: 03.01.2019)
<http://clearcellpower.com/solution5.html>
4. Imran, Mohammad, Prakash, Om, Pushkar, P., Mungray, A., Kailasa, S. K., Chongdar S., Mungray, A.K., 2019. Performance enhancement of benthic microbial fuel cell by cerium coated electrodes. *Elsevier Ltd.*, Amsterdam, Hollanda, Cilt 295, s.58-66
5. Yue, T.C.P., 1994, Special Research Goepel Shields & Partners, Vancouver, Canada, s.31-39.
6. Mench, M.M., 2008. Fuel Cell Engines. *John Wiley & Sons, Inc.*, ISBN 978-0-471-68958-4 (cloth), USA, 515s
7. Mahato, N., Banerjee A., Omar S., Gupta A., 2015. Progress in Material Selection for Solid Oxide Fuel Cell Technology: A Review. *Elsevier Ltd.*, Amsterdam, Hollanda, Cilt 72, s.141-337
8. Timurkutluk, B., 2007. Performance analysis of an intermediate temperature solid oxide fuel cell. Yüksek lisans tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Ankara. 105s
9. Singhal, S.C., 2000. Advances in solid oxide fuel cell technology. *Solid State Ionics*, Amsterdam, Hollanda, 135: s.305–313 (2000).
10. Solid Oxide Fuel Cell (SOFC). URL (erişim tarihi: 01.01.2019)
<http://www.aki.che.tohoku.ac.jp/~koyama/html/research/SOFC.html>
11. Vinke, Izaak, C., 2011. Solid Oxide Fuel Cells: cell and stack technology. 10. URL (erişim tarihi: 03.01.2019).
http://www.hysafe.org/science/eAcademy/JSSFCH/JSSFCH2011/VinkeIC_CellAndStackDesign.pdf
12. Durmuşoğlu, Ş., 2012. Katı iyonik oksit yakıt hücreleri için nanokompozit üretim ve karakterizasyonları. Doktora tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Konya. 141s.
13. Gupta, M., Shirkhate, S., Ojha, P., & Acharya, S. 2018. Processing and conductivity behavior of La, Sm, Fe singly and doubly doped ceria: As electrolytes for IT-SOFCs. *Elsevier Ltd.*, Amsterdam, Hollanda, 320, s.199-209.
14. Attar, S., Ranveer, A., 2015. Carbon Nano tubes and Its Environmental Applications. Maharashtra, India, Sec. C; Vol.4.No.2, s.304-311.
15. Figueiredo, F. M. L., Marques, F. M. B., 2012. Electrolytes for solid oxide fuel cells. *John Wiley & Sons, Inc.*, ABD, 2(1), s.52-72.
16. Akhrorova, A., Mukimova, N., Razykov, R. 2014. The energy security of the Republic of Tajikistan. Energy Production and Management in the 21st Century: The Quest for Sustainable Energy. *WIT Press*, İngiltere, 190, s.213-222.
17. Badwal, S. P. S., Foger, K. 1996. Solid oxide electrolyte fuel cell review. *Ceramics International*. *Elsevier*, Amsterdam, Hollanda, 22(3), s.257-265.
18. Good enough, J. B. 2003. Oxide-ion electrolytes. *Annual review of materials research*, Kanada, ABD, 33(1), s.91-128.

19. Bošković, S. B., Djurović, D. R., Zec, S. P., Matović, B. Z., Zinkevich, M., Aldinger, F., 2008. Doped and Co-doped CeO₂: Preparation and properties. *Ceramics international. Elsevier Ltd ve Techna Group Srl*, Amsterdam, Hollanda, 34(8), s.2001-2006.
20. Castano, C. E., Matthew, C., O'Keefe, J., Fahrenholtz, William G., 2015. Cerium-based oxide coatings, *Elsevier Ltd.*, Amsterdam, Hollanda, 19(2), s.69-76.
21. Mogensen, M., Sammes, N. M., & Tompsett, G. A. 2000. Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria. *Elsevier Science B.V.*, Amsterdam, Hollanda, 129(1-4), s.63-94.
22. Chou, C. C., Huang, C. F., Yeh, T. H. 2013. Investigation of ionic conductivities of CeO₂-based electrolytes with controlled oxygen vacancies. *Elsevier Ltd.*, Amsterdam, Hollanda, 39(1), s.627-s.631.
23. Mendiuk, O., Nawrocki, M., Kepinski, L. 2016. The synthesis of Ce_{1-x}Ln_xO_{2-y} (Ln=Pr, Sm, Gd, Tb) nanocubes by hydrothermal methods. *Elsevier Ltd ve Techna Group Srl*, Amsterdam, Hollanda, 42(1), s.1998-2012.
24. Okkay, H., Bayramoğlu, M., Öksüzömer, M. F. 2013. Ultra sound assisted synthesis of Gd and Nd doped ceria electrolyte for solid oxide fuel cells. *Elsevier*, Amsterdam, Hollanda, 39(5), s.5219-5225.
25. Cesário, M. R., Savary, E., Marinell, S., Raveau, B., Caignaert, V. 2016. Synthesis and electrochemical performance of Ce_{1-x}Yb_xO_{2-x/2} solid electrolytes: The potential of micro waves intering. *Elsevier BV.*, Amsterdam, Hollanda, 294, s.67-72.
26. Anjaneya, K. C., Nayaka, G. P., Manjanna, J., Govindaraj, G., Ganesha, K. N. 2013. Preparation and characterization of Ce_{1-x}Gd_xO_{2-δ} (x= 0.1-0.3) as solid electrolyte for intermediate temperature SOFC. *Elsevier*, Amsterdam, Hollanda, 578, s.53-59.
27. Steele, B. C. H. 2000. Appraisal of Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2} electrolytes for IT-SOFC operation at 500 C. *Elsevier Science B.V.*, Amsterdam, Hollanda, 129(1-4), s.95-110.
28. Arabaci, A. 2015. Effect of Sm and Gd dopants on structural characteristics and ionic conductivity of ceria. *Elsevier Ltd ve Techna Group Srl*, Amsterdam, Hollanda, 41(4), s.5836-5842.
29. Moure, A., Castro, A., Martinez, I., Moure, C., & Tartaj, J. 2012. Synthesis, sintering and ionic conductivity of scandia-doped ceria ceramic material sobtained by different procedures. *Elsevier Ltd ve Techna Group Srl*, Amsterdam, Hollanda, 38(7), s.5907-5914.
30. Ramesh, S., Raju, K. J. 2012. Preparation and characterization of Ce_{1-x}(Gd 0.5 Pr 0.5) x O₂ electrolyte for IT-SOFCs. *Elsevier*, Amsterdam, Hollanda, 37(13), s.10311-10317.
31. Kim, G., Lee, N., Kim, K. B., Kim, B. K., Chang, H., Song, S. J., Park, J. Y. 2013. Various synthesis methods of alio valent-doped ceria and their electrical properties for intermediate temperature solid oxide electrolytes. *Elsevier Ltd.*, Amsterdam, Hollanda, 38(3), s.1571-1587.
32. Brinker, C. J., Scherer, G. W. 1991. Sol-Gel Science The physics and chemistry of sol-gel processing, *John Wiley & Sons, Inc.*, ABD. 522s.
33. Kharton, V. V., Marques, F. M. B. 2002. Mixed ionic – electronic conductors: effects of ceramic micro structure on transport properties, current opinion in solid state and materials science, *Elsevier Ltd.*, Amsterdam, Hollanda, 6(3), s.201-269.
34. Dieter, K. S. 1999. Semiconductor Material and Device Characterization, *John Wiley & Sons, Inc.*, ABD, 598s.
35. Erat, S. 2007. Kimyasal Depolama Yöntemiyle Elde Edilen CdSe İnce Filmlerinin Optik Özellikleri ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Mersin, 104s.

36. Honsberg, Christiana, Bowden, S., 2019. Measurement of sheet resistivities with the four-point probe. URL (erişim tarihi: 03.01.2019).
<https://www.pveducation.org/pvcdrom/characterisation/four-point-probe-resistivity-measurements>
37. Yılmaz, S. 2008. Dy₂O₃, Eu₂O₃, Sm₂O₃ katkılanmış β-Bi₂O₃ tipi katı elektrolitlerin sentezlenmesi, karakterizasyonları ve katı hal oksijen iyonik iletkenliklerinin araştırılması. Doktora tezi. Gazi Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü, Ankara. 212s.
38. Ateş, Hakan, Bahceci, E., 2015. Nano Malzemeler için Üretim Yöntemleri.
<http://dergipark.gov.tr/download/article-file/83847>
39. Omar, S., Wachsman, E. D., Jones, J. L., Nino, J. C. 2009. Crystal structure–ionic conductivity relationships in doped ceria systems. *The American Ceramic Society*, ABD, 92(11), s.2674-2681.
40. Jin, H., Wang, N., Xu, L., Hou, S. 2010. Synthesis and conductivity of cerium oxide nano particles. *Elsevier BV.*, Amsterdam, Hollanda, 64(11), s.1254-1256.
41. Kharton, V. V., & Marques, F. M. B. 2002. Mixed ionic–electronic conductors: effects of ceramic micro structure on transport properties. *Elsevier Science Ltd.*, Amsterdam, Hollanda, 6(3), s.261-269.
42. Baral, A. K., Sankaranarayanan, V. 2009. Ionic transport properties in nano crystalline Ce_{0.8}A_{0.2}O_{2-δ} (with A= Eu, Gd, Dy, and Ho) materials. *BioMed Central Ltd*, Londra, Birleşik Krallık, 5(3), 637s.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı, soyadı : Ahmet Hamdi BAKIR
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 02.12.1988 Kahramanmaraş
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0 (533) 913 27 46
Faks :
e-posta : ahmethamdibakir@gmail.com.

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	KSÜ / Malzeme ve Bilimi Mühendisliği Bölümü	2019
Lisans	GAÜN / Elektrik Ve Elektronik mühendisliği	2012
Lise	Kadriye Çalık Anadolu Lisesi	2007

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2012-2013	Korkmaz Mühendislik	Elektrik Proje mühendisliği
2014-2016	Onikişubat Belediyesi	Elektrik proje kontrolü, coğrafi Bilgi Sistemi Ve Tahakkuk Sorumlusu
2016-2018	Onikişubat Belediyesi	Elektrik Kontrol Mühendisi
2018-.....	Onikişubat Belediyesi	Elektrik Proje Ve Kontrolü

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Doğa bilimleri, Futbol, Yüzme, voleybol, Seyahat ve gezi

Uluslararası Kongreler

Ahmet Hamdi BAKIR, Handan ÖZLÜ TORUN, 18-19 Ekim 2018, “Ce_{1-x-y}Sm_xHo_yO₂ Seramik elektrolitlerin sol-jel yöntemi ile sentez ve karakterizasyonu”, 3rd International Energy & Engineering Congress.