

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BaO-CeO₂-SrO ÜÇLÜ OKSİT SİSTEMİNDE FAZ DENGELERİNİN
DENEYSEL İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hanifi Eray KORKMAZ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

EYLÜL 2018

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BaO-CeO₂-SrO ÜÇLÜ OKSİT SİSTEMİNDE FAZ DENGELERİNİN
DENEYSEL İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hanifi Eray KORKMAZ

506151413

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üy. Nuri SOLAK

EYLÜL 2018

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506151413 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Hanifi Eray KORKMAZ, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “BaO-CeO₂-SrO Üçlü Oksit Sisteminde Faz Dengelerinin Deneysel İncelenmesi” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Dr. Öğr. Üy. Nuri SOLAK**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Derya DIŞPINAR

İstanbul Üniversitesi

Teslim Tarihi : 4 Eylül 2018

Savunma Tarihi : 5 Eylül 2018





Eşime,



ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarımı tamamlama konusunda yardımlarını esirgemeyen değerli danışmanım Dr. Öğr. Üy. Nuri SOLAK'a sabrı ve desteği için en içten teşekkürlerimi iletmek isterim. Yüksek Mühendis Fatih KURT'a süreç içerisinde çalışmalarına verdiği destekler için teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca, Yüksek Mühendis Emin KONDAKÇI'ya ve Yüksek Mühendis Çağrı ÖZTÜRK' e yüksek lisans sürecimde verdikleri bilgiler ve destekler için teşekkürlerimi iletmek isterim.

Beni çalışmalarım konusunda cesaretlendiren annem Hediye KORKMAZ ve babam Taşkın KORKMAZ'a teşekkür ederim.

Bana bu süreçte en büyük desteği veren, sabırla çalışmalarımı destekleyen ve her daim yanımda olan sevgili eşim Özge Merve KORKMAZ'a sabrı, özverisi ve desteği için teşekkürü bir borç bilirim.

Eylül 2018

Hanifi Eray KORKMAZ
Metalurji ve Malzeme Mühendisi



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ.....	vii
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI	3
2.1. Yakıt Pilleri	3
2.2. Tarihçesi	3
2.3. Çalışma Prensibi.....	6
2.4. Yakıt Pili Türleri	7
2.4.1 Polimer elektrolit yakıt pili (PEYP).....	9
2.4.2 Alkali yakıt pilleri (AYP)	11
2.4.3 Fosforik asit yakıt pilleri (FAYP)	12
2.4.4. Doğrudan metanol yakıt pili (DMYP)	14
2.4.5 Ergimiş karbonat yakıt hücresi (EKYH).....	15
2.4.6 Katı oksit yakıt pilleri (KOYP).....	17
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	37
3.1. Toz Hazırlama	37
3.2 Karakterizasyon ve Faz Analizi Çalışmaları	42
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR.....	43
5. SONUÇLAR	61
KAYNAKLAR	63



KISALTMALAR

AYP: Alkalın Yakıt Pili

DMYP: Direk Metanol Yakıt Pili

EDS: Enerji Dağılımı Spektromestresi

EKYP: Ergimiş Karbonat Yakıt Pili

KOYP: Katı Oksit Yakıt Pili

LSGM: Lantan-Stronsiyum-Gadolinyum-Magnezyum oksit

LSM: Lantan-Stronsiyum-Manganez

PEMYP: Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pili

ScSZ: Skandiyum stabilize zirkonya

SEM: Taramalı Elektron Mikroskobu

SOFC: Solid Oxide Fuel Cell

YSZ: Yitriya Stabilize Zirkonya

XRD : X ışınları Difraktometresi



ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1: Otomobil üreticilerinin yakıt pili ile çalışan, farklı yıllarda ürettiği araçlar	3
Çizelge 2.2: Otobüs üreticilerinin yakıt pili ile çalışan, farklı yıllarda ürettiği araçların gösterimi	3
Çizelge 2.3: Yakıt Pili Teknolojisinin farklı araçlarda kullanımı.....	4
Çizelge 2.4: Yakıt pillerinde gerçekleşen reaksiyonlar.	6
Çizelge 4.1: $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{CeO}_3$ yapısı için üretilen numune içerikleri.....	41
Çizelge 4.2: Belirlenen bölgelerden seçilen numunelerin molar yüzde içerikleri.....	42



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Yakıt pili içerisinde (a) proton ve (b) oksijen iyonu iletkenliği mekanizması	7
Şekil 2.2: Yakıt pili dizaynları	9
Şekil 2.3: Polimer elektrolit yakıt hücresi çalışma mekanizması	10
Şekil 2.4: Alkali Yakıt Pili Çalışma Mekanizması	11
Şekil 2.5: Fosforik asit yakıt pili çalışma mekanizması	13
Şekil 2.6: Direk metanol yakıt pili çalışma mekanizması	14
Şekil 2.7: Ergimiş Karbonat yakıt hücresi	16
Şekil 2.8: Katı oksit yakıt pili çalışma mekanizması	17
Şekil 2.9: Farklı Oksijen/karbon oranlarında ve hidrojen/karbon oranlarında ölçülmüş potansiyeller	20
Şekil 2.10: Hücre içi basınca ve akım yoğunluğuna bağlı hücre voltajı karşılaştırmasının gösterimi	20
Şekil 2.11: Saf oksijen (o) ve hava atmosferi (Δ) kullanımının hücre voltajına etkisinin gösterimi	21
Şekil 2.12: Sıcaklığın değişen akım yoğunluklarında gerilime etkisi	21
Şekil 2.13: Çalışılan seramik malzemenin ((Bax,Sr1-x)CeO3) kristal yapısı	22
Şekil 2.14: BaCe _{0.9} Nd _{0.1} O _{3-a} perovskit yapısının sıcaklığa bağlı proton ve oksit iyon iletkenlik değişimi	24
Şekil 2.15: Katı oksit yakıt pillerinde oksit ve proton iletme mekanizması	24
Şekil 2.16: BaCe _{1-x} MxO _{3-a} yapısına katılan katkılamalar sonucunda oluşan iletkenlik değerlerinin karşılaştırılması. Δ:La(0.10), O:Nd(0.10), ▽:Ca(0.10), ●: Nd (0.05), ◇: Y(0.10)	25
Şekil 2.17: BaCeO ₃ içerisine katılan Gd ve Y elementleri ile CeO ₂ içerisine katılan Gd elementinin iletkenlik değerlerinin karşılaştırılması	26
Şekil 2.18: Hidrojen ortamında yapılan iletkenlik testleri (1) SrCe _{0.95} Yb _{0.05} O _{3-a} , (2) SrCe _{0.9} Yb _{0.1} O _{3-a} (3) SrCe _{0.95} Sc _{0.05} O _{3-a}	26
Şekil 2.19: Literatürde SrCe _{0.95} Yb _{0.05} O _{3-a} , SrCeO ₃ , Sr ₂ CeO ₄ , CeO ₂ tozlarının karşılaştırıldığı XRD çalışması	27
Şekil 2.20: SrCe _x Tb _{1-x} O _{3-δ} yapısına arttırılarak eklenen Tb için XRD analizleri	28
Şekil 2.21: Tb katkısı ile latis parametresinin küçülmesi	28
Şekil 2.22: SrCe _{0.95} Tb _{0.05} O _{3-δ} için sıcaklığa bağlı proton iletkenliği	29

Şekil 2.23: $Ba_{1-x}Sr_xCe_{1-y}Zr_yO_{3-\delta}$ yapısında oluşturulan numuneler için XRD analizleri ve iletkenlik testleri sonuçları	30
Şekil 2.24: $Ba_{1-x}Sr_xCe_{0.65}Zr_{0.25}Pr_{0.1}O_{3-\delta}$ malzemesi için yapılan XRD analizi ve iletkenlik testleri	31
Şekil 2.25: $Ba_{1-x}Sr_xCe_{0.65}Zr_{0.25}Nd_{0.1}O_{3-\delta}$ yapısına Sr katkısı sonucunda oluşan bileşiklerin XRD analiz sonucu ($0.2 \geq x \geq 0$)	32
Şekil 2.26: BaO-SrO ikili faz diyagramı	33
Şekil 2.27: Spinodal ayrışma ve fazların enerji eğrileri.....	34
Şekil 2.28: BaO-CeO ₂ ikili faz diyagramı.....	34
Şekil 2.29: SrO-CeO ₂ ikili faz diyagramı	35
Şekil 3.1: Toz hazırlama prosesi.....	37
Şekil 3.2: Gezegen Değirmen	38
Şekil 3.3: Soğuk izostatik pres makinesi	39
Şekil 3.4: Sol-jel proses adımları.....	40
Şekil 3.5: Yanma reaksiyonu sonrası oluşmuş süngerimsi yapıdaki toz karışım.	41
Şekil 3.6: Kurutma sonrasında öğütülen ve potalara yerleştirilen tozlar	41
Şekil 3.7: Üçlü faz diyagramından alınan numuneler.....	42
Şekil 4.1: $(Ba_xSr_{1-x})CeO_3$ çizgisi üzerinde seçilen numunelerin 1300 °C de sinterlenmesi sonrası XRD sonuçları.....	44
Şekil 4.2: Ba miktarının artması ile piklerde oluşan kayma ve üç pikin tek pike dönüşmesi	45
Şekil 4.3: Ba miktarının artması ile piklerde oluşan kayma ve üç pikin tek pike dönüşmesi	45
Şekil 4.4: $(Ba_{0.1}Sr_{0.9})CeO_3$ için 3 farklı sıcaklıktaki sinterleme sonrasında XRD sonuçları.....	46
Şekil 4.5: $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})CeO_3$ için 3 farklı sıcaklıktaki sinterleme sonrasında XRD sonuçları.....	46
Şekil 4.6: $(Ba_{0.8}Sr_{0.2})CeO_3$ için 3 farklı sıcaklıktaki sinterleme sonrasında XRD sonuçları.....	46
Şekil 4.7: $(Ba_{0.9}Sr_{0.1})CeO_3$ numunesi için uygulanan 3 farklı sıcaklık sonucunda oluşan XRD sonuçları.....	47
Şekil 4.8: $(Ba_xSr_{1-x})CeO_3$ yapısının içerisine x değerlerinin 0.1 ve 0.8 arasında olduğu baryum ilavesi sonucunda oluşan yapıların XRD grafikleri ve fazların gösterimi	48
Şekil 4.9: $(Ba_{0.1}Sr_{0.9})CeO_3$ ve $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})CeO_3$ numuneleri için yapılan SEM-EDS analizi ve belirlenen kompozisyonlar.....	49
Şekil 4.10: $(Ba_{0.7}Sr_{0.3})CeO_3$ ve $(Ba_{0.8}Sr_{0.2})CeO_3$ numuneleri için yapılan SEM-EDS analizi ve belirlenen kompozisyonlar.....	50
Şekil 4.11: $(Ba_{0.9}Sr_{0.1})CeO_3$ numunesi için gerçekleştirilen SEM/EDS analizleri.....	50

Şekil 4.12: ($\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CeO}_3$ ve ($\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CeO}_3$ numuneleri arasındaki farklı BaCeO_3 pikinin gösterimi.....	51
Şekil 4.13: $\text{Ba}_{15}\text{Ce}_{70}$ ve $\text{Ba}_{10}\text{Ce}_{60}$ numunelerinin sentezi sonrası XRD analizleri ve fazların gösterimi	52
Şekil 4.14: $\text{Ba}_{10}\text{Ce}_{60}$ numunesi ile $\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CeO}_3$ numunesi için yapılan karşılaştırmalı XRD analizi sonuçları	53
Şekil 4.15: $\text{Ba}_{10}\text{Ce}_{60}$ numunesi için yapılan SEM-EDS analizi sonucu kompozisyonların ve fazların gösterimi	53
Şekil 4.16: $\text{Ba}_{0.5}\text{Ce}_{33}$, $\text{Ba}_{10}\text{Ce}_{33}$, $\text{Ba}_{10}\text{Ce}_{20}$ numunelerinin üretimi sonrası XRD analizleri ve fazların gösterimi	54
Şekil 4.17: ($\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{CeO}_3$ numunesi ile $\text{Ba}_{0.5}\text{Ce}_{60}$ numunelerinin pik pozisyonları arasındaki benzerliği gösteren XRD sonuçları	56
Şekil 4.18: 3 fazlı bölgede olduğu gözlenen $\text{Ba}_{10}\text{Ce}_{33}$ numunesi için alınan SEM-EDS analizi	56
Şekil 4.19: 3 fazlı ve 2 fazlı bölge arasında oluşan faz farklarının gösterimi.....	57
Şekil 4.20: $\text{Ba}_{40}\text{Ce}_{30}$ numunesi ile yapılan SEM ve EDS analizinde iki farklı fazın gösterimi	58
Şekil 4.21: $\text{Ba}_{15}\text{Ce}_{30}$ numunesi için yapılan SEM-EDS analizi sonucunda gözlemlenen fazların gösterimi	58
Şekil 4.22: 1300 °C sıcaklık için BaO-SrO-CeO_2 izotermal kesiti	59



BaO-CeO₂-SrO ÜÇLÜ OKSİT SİSTEMİNDE FAZ DENGELERİNİN DENEYSEL İNCELENMESİ

ÖZET

Gelişen dünya teknolojisiyle beraber enerjiye olan ihtiyaç günden güne artmaktadır. Sanayinin insan hayatındaki önemli yeri var olmaya başladığından beri, enerji vazgeçilmez bir ihtiyaç haline gelmiştir. Enerji üretimi doğadaki karbon kaynaklarının kullanılmasıyla başladıysa da sonrasında fosil yakıtların kullanılması ile devam etmiştir. Fakat yanma sonucunda ortaya çıkan gazlar ve atıklar çevre için ileri seviyede tehlike oluşturmaktadır. Tüm bu sebeplerden ötürü insanoğlu yenilenebilir, sürekli ve temiz enerji üretmeyi kendine hedef kılmıştır. Bu hedef doğrultusunda bugün güneş panellerinden elektrik üretimi, rüzgar türbinlerinden enerji eldesi gibi birçok yöntem keşfedilmiştir.

Yakıt hücreleri temiz enerji üretirler ve yakıt beslemesi ile sürekli enerji üretebilirler. Çevre dostu olan bu sistemler aynı zamanda yüksek verimle çalışırlar. Yakıt hücreleri kimyasal enerjiyi elektrokimyasal ve sürekli olarak elektrik enerjisine çeviren cihazlardır. Bir pil sistemi gibi anot, katot ve bunların elektrokimyasal olarak tepkime vermesini önleyen iyon ya da proton taşıma özelliği bulunan elektrolitlerden oluşur. Yakıt olarak hidrojen, karbonmonoksit, metanol, karbondioksit ve su karışımı tarzında yakıtlar kullanır. Yakıt hücrelerinde atık olarak su oluşur.

Katı oksit yakıt pilleri, yakıt pillerinin içerisinde aşağıdaki avantajlardan dolayı en çok tercih edileni olmuştur;

- ❖ Tüm bileşenleri katıdır. Bu yüzden elektrolit kaybı ya da elektrot korozyonu söz konusu değildir.
- ❖ Yüksek sıcaklıkta çalıştığından yüksek fiyatlı katalizörlere (platin ya da rutenyum gibi) gerek kalmaz.
- ❖ Yüksek sıcaklıkta çalıştığından impurite toleransı fazladır.
- ❖ Doğalgaz yakıt olarak kullanılabilir.
- ❖ Atıkları çevreye duyarlıdır.

Katı oksit yakıt pillerinin avantajları olduğu gibi dezavantajları da vardır. Bunlar;

- ❖ Yüksek maliyetli kurulum,
- ❖ Karmaşık imalat yapısı,
- ❖ Yüksek sıcaklıkta çalıştığından dolayı elektrolit, anot ve katodun termodinamik olarak dengede tutulma ve operasyon şartlarında çalıştırma zorluğudur.

Katı oksit yakıt pillerinde yüksek çalışma sıcaklıklarını düşürmek ve iletkenliği arttırmak için farklı elektrolitler kullanılmıştır. BaCeO₃, SrCeO₃, BaZrO₃, CaZrO₃,

Y_2O_3 ve $SrZrO_3$ bunlara örnek olarak gösterilebilir. Bu seramiklerin en önemli özellikleri iyi iletken olmalarıdır. Yakıt pillerinin çalışma sıcaklıklarının yüksek sıcaklıklara kadar çıktığı düşünülürse, bu sıcaklıklardaki malzeme davranışını anlayabilmek için termodinamik incelemeler gerekmektedir. Bileşiklerin yüksek sıcaklıklardaki davranışını izlemek için literatürde yapılmış birçok çalışma bulunmaktadır. Faz diyagramlarının oluşturulması, izotermal kesitlerin belirlenmesi bu açıdan önemlidir.

Bu çalışmada anot, katot ve elektrolit çalışmasını optimize edebilmek ve ara yüzeyde oluşabilecek sorunları giderebilmek adına literatürde ilk kez $BaO-SrO-CeO_2$ üçlü faz sistemi incelenmiştir. Bu üçlü sisteme literatürde daha önce rastlanmamıştır. Üçlü faz diyagramı oluşturulurken XRD, SEM ve EDS analizleri kullanılmıştır.

Hazırlanan numuneler $(Ba_xSr_{1-x})CeO_3$ perovskit yapısına göre hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. Katı hal reaksiyonu ile hazırlanan numuneler, $BaCeO_3$, CeO_2 , $SrCO_3$ tozlarının alkol ile gezegen değirmen kullanılarak 300 rpm ve 3,5 saat parametreleri ile karıştırılmıştır. $150^\circ C$ de 24 saat kurutulan karışım, $775^\circ C$ de 8 saat ve 1100 derecede 12 saat kalsine edilmiştir. Tozlar soğuk izostatik pres ile 400 MPa basınç altında preslendikten sonra peletler oluşturulmuş, $1100^\circ C$, $1200^\circ C$, $1300^\circ C$ de 48 saat sinterlenmiştir. Baryumca zengin taraflarda hedef bileşene ulaşamadığından sol-jel yöntemi ile ilgili bölgeden 10 adet numune sentezlenmiş ve aynı kalsinasyon ve sinter sıcaklıkları ile numuneler oluşturulmuştur. Ardından faz diyagramının değişik bölgelerinden numunelerin karakterizasyonu XRD, SEM ve EDS yöntemleri ile gerçekleştirilmiş ve öngörülen izotermal kesit oluşturulmuştur.

Sonuç olarak, tez kapsamında literatürde ilk kez $(Ba_xSr_{1-x})CeO_3$ faz diyagramı $1300^\circ C$ izotermal kesitinde çizilmiştir. Sıcaklığın çözünürlük üzerindeki etkisinin sınırlı olduğu gözlemlenmiştir. İzotermal kesit içerisinde 3 fazlı bölgeler, çift fazlı bölgeler ve tek fazlı bölgeler tespit edilmiştir. $(Ba_xSr_{1-x})CeO_3$ kompozisyonunda yapılan 0.1 mol değişimler ile bu bölgedeki çözünürlük sınırları anlaşılmaya çalışılmıştır. $1300^\circ C$ için yapılan karakterizasyonlar sonucunda belirli bölgelerde $(Ba,Sr)O_3$ katı eriyiğine rastlanmıştır. Baryum içerisinde stronsiyum çözünürlüğünün fazla, stronsiyum içerisinde ise baryum çözünürlüğünün az olduğu tespit edilmiştir. Faz diyagramının seryum yoğun bölgesinde $(Ba,Sr,Ce)O_3$ katı eriyiği tespit edilmiş olsa da seryum içerisindeki baryum ve stronsiyum çözünürlüğünün sınırlı olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca faz diyagramının stronsiyum yoğun bölgelerinde $SrCeO_3$ fazının yanı sıra Sr_2CeO_4 katı eriyiğine rastlanmıştır. İzotermal kesit içerisinde baryum yoğun olarak üretilen numunelerde, baryumun hidratlaşmaya karşı gösterdiği düşük dayanım sebebi ile hacim artışı meydana getirdiği ve bu sebeple mukavemetinin düşük olduğu gözlemlenmiştir.

EXPERIMENTAL PHASE STUDIES IN THE BaO-SrO-CeO₂ OXIDE SYSTEM

SUMMARY

Energy requirement is rising day by day with developing technology. This phenomena has been becoming irreplaceable for beginning of industrial life. Energy consumption is continuing with using fuels after using source of carbon. However, the flue gases and wastes is hazardous for nature. For all these reason, humankind set a target which is production of renewable, continuous and clean energy. Energy production from solar panel, wind turbine and the other clean energy production methods were explored in line with this purpose.

These methods have advantages and disadvantages. These renewable energy systems effected from environment. For example solar systems are not productive in the cloudy climates. Powerfull water sources are essential for esthablish of hydroelectric dams and air circulation is necessary for production of wind energy. On the other hand, jeothermal energy is not found in every region. In brief, environmental aspects have a crucial influence for energy production. Therefore, above-mentioned methods are not in use for continuous and critical energy production in every region. Fuel cell is a solution for this kind of problems.

Fuel cells produces continuously clean energy with supplying fuel. These products known as enviromental friendly systems and works efficiently. Fuel cell is a device system which is continuously convert chemical energy to electric energy with electrochemical reactions. It consists of anode, cathode and electrolyte like other battery systems. This electrolyte prevents the anode and cathode from electrochemical reactions with eachother and transports ion or proton. Hydrogen, methanol, mixing of water and carbon dioxide uses for fuel in these systems. Water is the waste of the fuel cells.

The most preffered fuel cells are the solid oxide fuel cells (SOFC) because of the following benefits;

- ❖ All components are solid. Because of this situation, loosing of electrolyte and electrode corrosion is impossible.
- ❖ Because of high operating temperature expensive catalyst (platinum and ruthenium) is not a necessity.
- ❖ Natural gas can use as fuel.
- ❖ SOFC wastes enviromental friendly.
- ❖ High efficiency.
- ❖ Using powerfull fuels.
- ❖ Fuel cells are not affected from climatic factors.

Disadvantages of SOFC are listed below;

- ❖ High cost installation.
- ❖ Complex manufacture structure.
- ❖ Because of high operating temperature, procure the thermodynamically stability of anode, cathode and electrolyte are difficult.
- ❖ Hydrogen is expensive.
- ❖ Highly flammable systems.
- ❖ Slow start and shut down process.

Production of electrical energy is occurred by results of reduction and oxidation. These processes produce electrons or ions. Capability of ion or electron transportation is conducted with high efficiency which is affected by temperature and other extrinsic factors. Ability of working in operating temperature, phase equilibrium and physical characteristics effect to stability of the system.

Type of electrolyte changes by fuel cell types. Generally, electrolytes are proton conducting membranes in the up the date systems. For example, ceramic proton conductor ceramics are used in the solid oxide fuel cells (SOFC). On the other side, polymer proton conductor electrolytes (such as Nafion) is used for low operating temperature fuel cells.

Different electrolyte is used in solid oxide fuel cells for decreasing of operation temperature and increasing of conductivity like BaCeO_3 , SrCeO_3 , BaZrO_3 , CaZrO_3 , Y_2O_3 ve SrZrO_3 . Operating temperature of fuel cells can be on high temperature. Because of this situation, understanding of behavior of phases and the other characteristics are very important. There is a lot of study in the literature about phase diagrams and isothermal region.

In this study, BaO-SrO-CeO_2 ternary phase diagram is constituted for observe anode, cathode and electrolyte thermal stability, predict of interface diagram and conductivity. XRD, SEM and EDS analysis were used.

In the experiments, $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{CeO}_3$ perovskite form is prepared with BaCeO_3 , CeO_2 , SrCO_3 powders. Powders were prepared with conventional solid-state method. Powders were mixed with alcohol in polyacetal and put ball mill machine with 300 rpm and 3,5 hours parameters. Those specimens dried at 150°C 24 hours for removing of alcohol. After that specimens calcinated 775°C 8 hours and heated to 1100°C 12 hours. Than powders are pressed with cold isostatic press (CIP) under 400 MPa. Lastly those specimens are sintered 1100°C , 1200°C , and 1300°C 48 hours. Some barium rich specimens melted on the 811°C . Barium carbonate is heated to 775°C for change of the structure and composition of this material. This application aims to get rid of from CO_2 and obtain BaO . However, this method was not successful for every sample. On the other hand, some barium rich specimens can produced by sol-gel method without carbonate. For understanding of the process discrepancy some specimens are prepared by sol-gel method which is started with nitrates. Because of this reason sol-gel method is used for synthesis of barium rich structures. Specimens were chosen from different regions of ternary phase diagram. XRD, SEM and EDS analysis were used.

As a result, isothermal region is drawn for $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{CeO}_3$ in 1300°C . The effect of temperature on solubility is limited. Three phase regions, two phase regions and

single phase regions are observed in the isothermal region. In the X composition, it was tried to understand the solubility limits in this region with 0.1 mole changes. In some regions (Ba,Sr)O₃ solid solutions are observed in accordance with results of the XRD, SEM/EDS analysis. In the cerium corner region of phase diagram, (Ba,Sr,Ce)O₃ solid solutions are observed. However, BaO and SrO solubility is limited in the CeO₂ which is shown by SEM/EDS analysis results. SrCeO₃ and Sr₂CeO₄ solid solutions were observed in the strontium dense area. Low strength is observed in the some specimens because of the low resistation of hydration of the barium rich specimens.





1. GİRİŞ

Gelişen teknoloji enerji ihtiyacının artışı da beraberinde getirmiştir. Enerji insan hayatında değişilmez bir yere sahip olmuştur. Dünya üzerindeki enerji ihtiyacının büyük bir kısmı hala fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Ancak bu yakıtların sınırlı olması enerji ihtiyacı hakkında endişeleri beraberinde getirmiştir. Ayrıca çevre kirliliği konusunda karşılaşılan problemler de insanlığın yeni enerji üretim yöntemleri keşfetmesine sebebiyet vermiştir. Kömür, doğal gaz ve yağ gibi kaynakların yakılması ile elde edilen enerji yüksek miktarlarda olsa da doğadaki karbondioksit ve azot emisyon miktarını fazlasıyla arttırdığından tercih edilebilirlikleri azalmıştır [1]. Alternatif enerji üretim metotlarına rüzgar enerjisi, güneş enerjisi, hidrotermal enerji üretimleri örnek olarak gösterilebilir. Fakat bahsedilen yöntemler çevresel etkilere fazlasıyla bağlı olduğundan sürekli ve kritik üretim birer üretim metodu olarak değerlendirilemezler [2].

Yakıt hücreleri kimyasal enerjiyi direkt olarak elektrik enerjisine, yüksek verimle çevirebilen cihazlardır [3]. Bu enerji üretim yönteminde sisteme yakıt beslenmesi ve bu doğrultuda enerji üretilmesi söz konusudur. Fakat diğer geleneksel yöntemler gibi bu üretim yöntemi çevreyi atıklar ile kirletmez. Sistemden su buharı ve enerji çıktıları alınır. Emisyonsuz olması ve yakıt beslendikçe enerji alınabilmesi yakıt hücrelerinin en önemli tercih sebeplerindendir. Sisteme eklenen yakıtlar karbon monoksit, doğal gaz, hidrojen, metan gibi bileşimlerdir [4].

Katı oksit yakıt pilleri ise diğer yakıt pilleri ile karşılaştırıldığında yüksek verimi, stabil çalışabilmesi ve farklı yakıtlar ile çalışabilmesi açısından değerlendirildiğinde öne çıkan bir yakıt pili türüdür. Bu yakıt pilinin tüm parçalarının katı olması, yüksek sıcaklıkta çalışabilmesi gibi özellikleri tercih edilmesinde önemli yer tutmaktadır. Katı oksit yakıt pillerinde operasyon sıcaklığını düşürmek için çeşitli yöntemler denenmiştir. Bunlardan başlıcaları elektrolit kalınlığını düşürmek ve iletkenliği arttırmaktır. Elektrolit iletkenliği üzerinde çokça çalışma mevcut olup, YSZ en çok kullanılan elektrolit tipi olmuştur [5]. Seryum oksit yapıları da proton iletkenliğinden dolayı yaygın olarak tercih edilen elektrolitlerdendir. [6] Fakat yüksek sıcaklıklarda

Çalışma, malzemelerin faz dengesinin değerlendirilmesini zorunlu kılmıştır. 1000 °C ve üzerine çıkan operasyon sıcaklıklarında ara yüzey problemleri ve malzemelerin beklenen fazlar dışında farklı fazları oluşturabilmeleri sebebi ile malzemelerin faz dengeleri incelenmeli ve bu doğrultuda tasarımlara devam edilmelidir.

Literatürde bu elementlerin farklı oranlarda birbiri içerisine katkılандığı ve proton iletken malzeme olarak kullanıldığı çalışmalar bulunsa da bu 3 elementin faz dengeleri ve birbiri içerisindeki çözünürlük dengelerinin incelendiği bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Bu çalışmada hedef BaO-SrO-CeO₂ l faz diyagramı incelenmesidir. 1100°C, 1200°C ve 1300°C sıcaklıklarda bu malzemelerin faz dengeleri incelenecektir. Bileşiklerin birbiri içerisindeki çözünürlük durumları belirlenecektir. Literatürde mevcut olan ikili faz diyagramları ışığında sentezlenecek numuneler belirlenecektir. Yöntem olarak klasik konvansiyonel toz hazırlama yöntemleri kullanılacaktır. Ayrıca baryum karbonatın ergimesi sonucunda oluşacak problemleri ortadan kaldırabilmek, hidratlaşma probleminin önüne geçebilmek ve yöntem değişikliğinin malzeme performansına etkilerini gözlemleyebilmek için sol-jel yöntemi de kullanılacaktır. İki yöntemle üretilen tozlar kurutulduktan sonra 1100 °C sıcaklıkta 12 saat bekletilerek n oluşum reaksiyonlarının gerçekleşmesi sağlanacaktır. Ardından n oluşum reaksiyonları tamamlanan malzemeler 1100°C, 1200°C ve 1300°C sıcaklıklarda sinterlenecektir. Numunelerin analizleri XRD, SEM/EDS yöntemleri ile gerçekleştirilecektir. X ışınları difraktometresi ile malzeme içerisindeki fazların analizinin yapılması amaçlanmaktadır. Ardından malzemelerin tane boyutları, faz dengeleri ve atomal kompozisyonları SEM/EDS ile analiz edilecektir.

2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI

2.1. Yakıt Pilleri

Yakıt hücreleri, kimyasal reaksiyondan faydalanarak, elektrik enerjisi sağlayan, elektrokimyasal enerji üreten cihazlardır [7]. Yakıt hücreleri bir anot, bir katot ve bir elektrolitten oluşmaktadır [8]. Elektrolit malzemesi anot ve katodu birbirinden ayırır ve iyonik ya da proton iletkenliği sağlar.

Elektrokimyasal olarak elektrik üretim yöntemi sürdürülebilir ve çevreye duyarlı bir şekilde gerçekleştirilebilmektedir. Bu enerji bataryalardan, yakıt pillerinden ve elektrokimyasal süperkapasitörlerden (ECS) elde edilebilir. Fakat bu üç sistem de birbirinden enerji depolama ve enerjiyi dönüştürme açısından farklılık göstermektedir.

Yakıt pillerinin diğer sistemlere göre avantajları, verimliliklerinin yüksek olması, modüler olarak bileşim yapısı, çevreyi kirletmemesi, bakım masraflarının düşük olması, sessiz olması, güvenli olması ve yüksek enerji yoğunluğu oluşturabilmesidir. Dezavantajları ise operasyonun kompleks yapıda olması, pahalı olması, durabilitesinin (dayanım-dayanıklılık) düşük olması, sistemin hızlıca açılıp kapatılamaması ve hacme göre güç yoğunluğunun az olması gösterilebilir [9].

Yakıt pillerinde verim %70 değerlerinin üzerindedir. Bunun yanında hidrokarbonların yakıt olarak kullanabilmesi ve atıklarının doğaya zarar vermiyor olması tercih edilmesinin en önemli nedenidir [10]. Oksitleyici ve yakıt arasında gerçekleşen ve iyon ya da proton difüzyonunun elektrolit üzerinden taşınması sonucunda elektrik üretimi söz konusudur.

2.2. Tarihçesi

1800 yılında William Nicholson ve Anthony Carlise tarafından elektrik kuvveti kullanılarak hidrojen ve oksijen arasındaki bağ kırılmıştır. 1839 yılında William Grove bilinen ilk yakıt hücresini tanımlamıştır. Grove tarafından yapılan bu işleme “recompose water” yani suyun moleküllerinin tekrardan düzenlenmesi denilmiştir.

Bu işlemi elektrotlar ve bir seri devre ile gerçekleştiren Grove, bunu gaz bataryası olarak adlandırmıştır [11]. 1889 yılında Ludwig Mond ve asistanı Carl Langer Mond Prosesi ile nikel elde edilmesini tanımlanmış ve platin elektrotlar kullanılmıştır [12]. Gelişimi 19. Yüzyılın sonlarında yavaşlayan yakıt pili 1937 yılında Francis Bacon tarafından çalışılması ile ilgi toplamaya başlamış ve Bacon 1950'lerde 5 kw enerji üreten bir yakıt pili üretmeyi başarmıştır [13]. Jacques ise yüksek güç sistemini, 100 boru tipi hücrenin birleştirilmesi ile sistematik olarak 30 kW enerji elde ederek oluşturan kişi olmuştur. 2. Dünya savaşında denizaltında kullanılmak üzere bir yakıt hücresi tasarlanmıştır. 1958 yılında British National Research and Development Corporation tarafından alkali yakıt hücresi 25.4 mm'lik bir boyuttaki elektrotlarla sunulmuştur. 1955'te General Elektrik tarafından tasarım değiştirilerek kullanılan yakıt hücrelerinde, polimer membran içerisine platin ilavesi gerçekleştirilmiştir. Sebebi hidrojen oksidasyonunu ve oksijenin redüksiyonu için katalizör etkisini gözlemleyebilmektir [14]. NASA için General Elektrik tarafından Gemini programının içerisinde kullanılmak üzere yakıt hücreleri tasarlanmıştır. 1959 yılında ise Harry Ihrig liderliğinde enerjisini yakıt hücrelerinden alan bir bir traktör tasarlanmıştır [15]. 1970 yılından beri yakıt hücreleri konusu, difüzyon limitlerini ortadan kaldırmak, reaksiyonun gerçekleştiği daha büyük alanlar elde etmek ve performans ile hücre ömrünü uzatmak amacı ile çalışılmaktadır. 1991 yılında NASA'da bulunan Jet Propulsion Laboratory ve California Institute of Technology metanol bataryası çalışmalarına devam etmiştir. [16].

Günümüz dünyasında çevre kirliliğini azaltmak ve yüksek verimle, sessiz çalışan sistemler üretebilmek için yakıt pili üretimi yüksek önem arz etmekte ve bu konuda ciddi çalışmalar yapılmaktadır. Örneğin 2008 yılında Honda araçlarında yakıt hücresini kullanırken, 2009 yılında Japonyada en çok satılan ürünlerden biri, yakıt hücresi ile elektronik cihazları şarj etme kabiliyeti olan küçük enerji depolama cihazlarıdır. Ayrıca Fiat, Chrysler, Ford, Hyundai, Peugeot ve Renault gibi markalar da değişik zaman dilimlerinde araçlarında yakıt hücrelerini kullanmışlardır.

Araçlarda kullanımı sadece otomobiller ile sınırlı kalmamış, otobüs, insansız hava aracı, traktör ve değişik ulaşım araçlarında kullanılmışlardır.

Sadece ulaşım araçları değil, laptoplar, cep telefonları, video kaydediciler, yazıcılar gibi akla gelebilecek birçok alanda, yakıt hücrelerinin kullanılabilecek duruma

geleceği öngörülmektedir. Fakat ekonomik ve boyut olarak uygun teknolojinin yakalanabilmesi için bilim dünyasının katetmesi gereken çok yol vardır [7].

Çizelge 2.1: Otomobil üreticilerinin yakıt pili ile çalışan, farklı yıllarda ürettiği araçlar [17].

Üretici	Yıl	Yakıt Hücresi	Bağımsız Hareket/Hız
Daimler-Chrysler	2008	Hybrid Fuel Cell + Battery	483 km–185 km/h
Fiat Panda	2007	Nuvera	200 km–130 km/h
Ford HySeries edge	2007	Ballard	491 km–137 km/h
GM Provoq	2008	GM	483 km–160 km/h
Honda FCX Clarity	2007	Honda	570 km–160 km/h
Hyundai I-Blue	2007	Fuel cell	600 km–165 km/h
Morgan LIFECar	2008	QinetiQ	402 km–137 km/h
Peugeot H2Origin	2008	Intelligent Energy	300 km/h
Renault Scenic FCV H2	2008	Nissan	240 km–161 km/h
Mitsubishi SX4-FCV	2008	GM	250 km–150 km/h
Toyota FCHV-adv	2008	Hybrid Fuel Cell + Battery	830 km–155 km/h

Çizelge 2.2: Otobüs üreticilerinin yakıt pili ile farklı yıllarda ürettiği araçlar [17].

Üretici	Yıl	Yakıt Hücresi	Bağımsız Hareket/Hız
Volvo	2005	Ballard	563 km–106 km/h
Mercedes Benz Citaro	2003	Ballard	200 km–80 km/h
Bavaria	2000	Ballard	300 km–80 km/h
Neoplan	2000	GmbH	250 km–80 km/h
Van Hol	2006	UTC	400 km–105 km/h
Toyota	2001	Toyota	300 km–80 km/h

Çizelge 2.3: Yakıt Pili Teknolojisinin farklı araçlarda kullanımı [17].

Üretici	Yıl	Yakıt Hücresi	Bağımsız Hareket/Hız
Aerovironment	2005	–	–
Anuvu (Bot)	2003	PEM	–
Asia Pacific Fuel cell Technologies (Scooter)	2005	Hibrit yakıt hücresi + Batarya	80 km–60 km/h
Astris Energy (Golf Arabası)	2001	Alkalin	10 h–31 km/h
Deere & Company (Traktör)	2003	Hidrojenik	4 h–50 km/h

2.3. Çalışma Prensibi

Yakıt pili çalışma mekanizması oksidasyon ve redüksiyon ile ilerler. Su moleküllerinin ayrıştırılması için elektrik kullanılabildiğini gören bilim insanları, reaksiyonun tersi durumunda su molekülü oluşturulurken elektrik elde edilebileceğini fark etmişlerdir. Bu elektrik üretimi aslında suyun kaynağı olan hidrojen ve oksijen moleküllerinin tekrardan bir araya gelmesi ile gerçekleşmektedir. Su elektrolizinin tam tersidir. Hidrojence zengin olan yakıt, içeriye şarj edildikten sonra, katalizör anota çarparak elektronundan uzaklaşır ve H^+ formunda elektrolit içerisinde ilerler. Elektronlar ise devrenin dışından ilerler. Oksijen elektrotta, elektrolit üzerinden gelen H^+ iyonları ile birleşir ve su oluşur [19].

Reaksiyonlar;

Hidrojen tarafında;



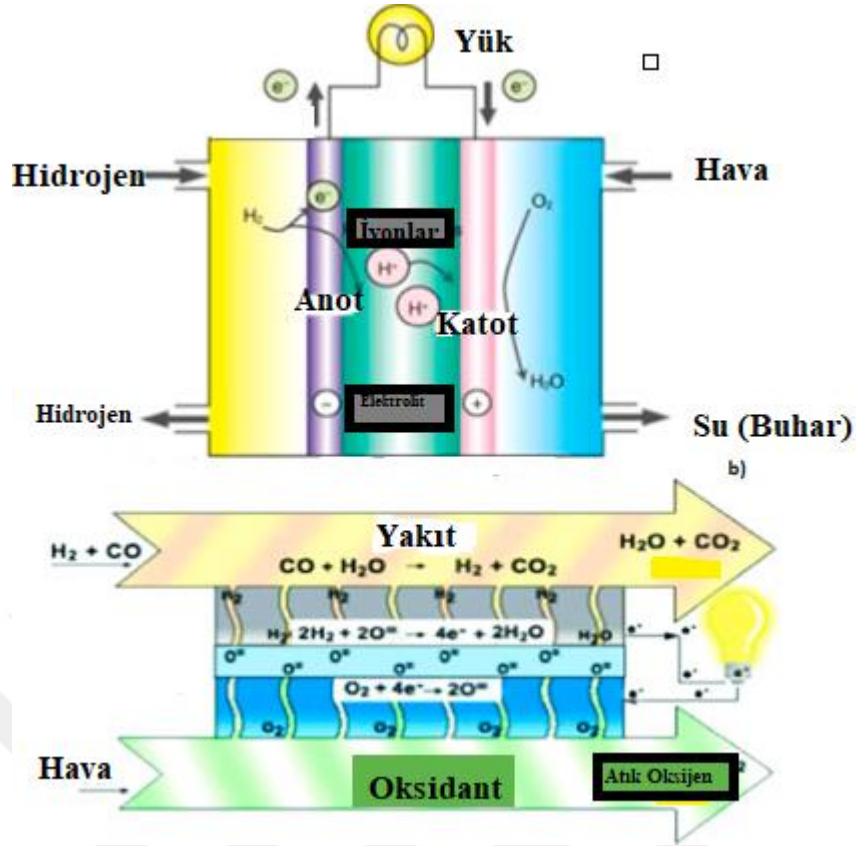
Oksijen elektrotta



Toplam Reaksiyon;



Şeklinde gerçekleşir [19].



Şekil 2.1: Yakıt pili içerisinde (a) proton ve (b) oksijen iyonu iletkenliği mekanizması [21].

Taşınan iyon H⁺ olabileceği gibi O₂ taşınması olarak da gerçekleşebilir [21]. Yakıt hücrelerinde yakıt olarak doğal gaz, etanol, dimetil eter (DME), metanol, biyokütlelerden elde edilen gazlar, hidrojen zengin gazlar ve atıklardan elde edilen gazlar kullanılabilir [22].

2.4. Yakıt Pili Türleri

Yakıt pilleri elektrolitlerine göre sınıflandırıldığında 6 türde incelenebilir. Bunlar;

- 1) Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pili
- 2) Alkaline Yakıt Pili
- 3) Fosforik Asit Yakıt Pili
- 4) Direk Metanol Yakıt Pili
- 5) Ergimiş Karbonat Yakıt Pili
- 6) Katı Oksit Yakıt Pili [9].

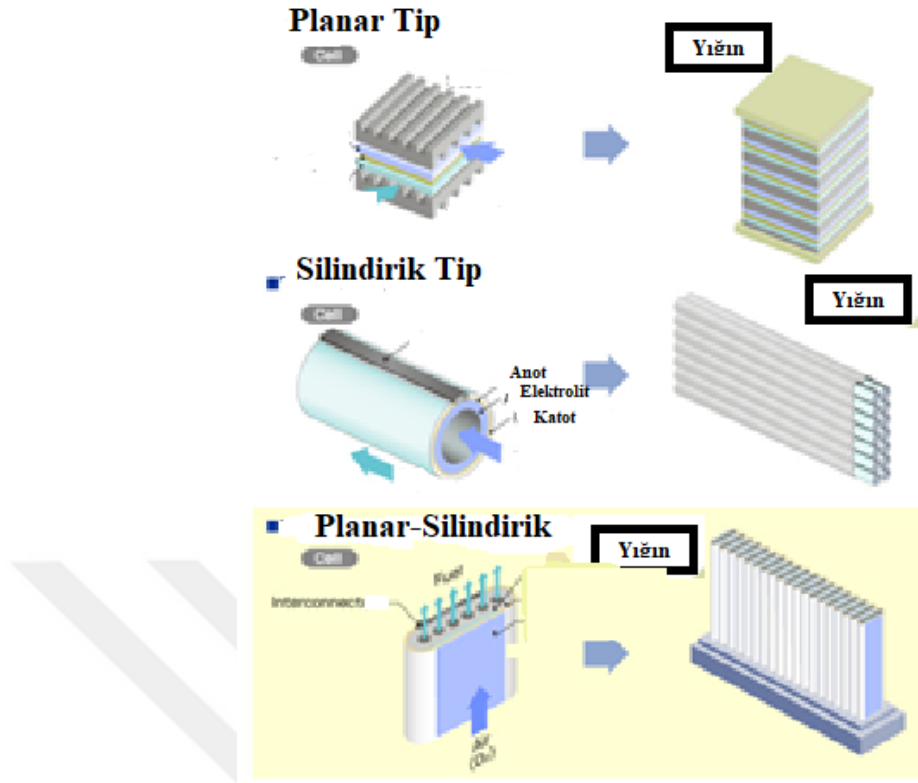
Çizelge 2.4: Yakıt pillerinde gerçekleşen reaksiyonlar [25].

TÜR	İYON	KATOT REAKSİYONU	ANOT REAKSİYONU	TOPLAM REAKSİYON	VERİM(%)	ÇALIŞMA SICAKLIĞI ARALIĞI (°C)
AFC	OH^-	$1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \Rightarrow 2(\text{OH})^-$	$\text{H}_2 + 2(\text{OH})^- \Rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \Rightarrow \text{H}_2\text{O}$	60–70	50–200
PEMFC	H^+	$1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2 \Rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \Rightarrow \text{H}_2\text{O}$	35–60	30–100
PAFC	H^+	$1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2 \Rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \Rightarrow \text{H}_2\text{O}$	~40	200
DMFC	H^+	$3/2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \Rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- + \text{CO}_2$	$\text{CH}_3\text{OH} + 3/2\text{O}_2 \Rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	40%'a kadar	50–130
MCFC	CO_3^{2-}	$1/2\text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{CO}_3^{2-}$	$\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \Rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$	$\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 + \text{CO}_2 \Rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	50–60	600
SOFC	O^{2-}	$1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{O}^{2-}$	$\text{H}_2 + 1/2 \text{O}^{2-} \Rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \Rightarrow \text{H}_2\text{O}$	45–65	500–1000

Bu yakıt hücresi tiplerinden iki tanesi yüksek sıcaklıkta çalışmakta, diğer dördü ise düşük sıcaklıkta çalışmaktadır. Yüksek sıcaklıkta çalışan katı oksit yakıt pilleri (KOYP) ve molten karbonat yakıt pili (MCYP) genellikle yüksek yoğunlukta enerji için kullanılmaktadır. Bu enerji yoğunluğu 200 kW değerinin üzerindedir. Diğer dört yakıt hücresi ise daha düşük yoğunlukta enerji ihtiyaçlarını karşılamak için kullanılır. Bu düşük sıcaklıkta çalışan yakıt hücrelerinden sadece polimer elektrolit membran yakıt pili (PEMYP) katı elektrolite sahiptir [25].

Yakıt pilleri tek başına yeterli enerji üretemeyeceğinden birleştirilmesi gerekmektedir. Bu sayede yeterli enerji yoğunluğuna ulaşılabilir. Bu dizayn iki şekilde yapılabilir. Bunlar planar ve silindirik dizaynlardır. Planar dizayn gaz geçişi ve bakım açısından daha kullanışlı olsa da iki dizayn türü de kullanılmaktadır [18].

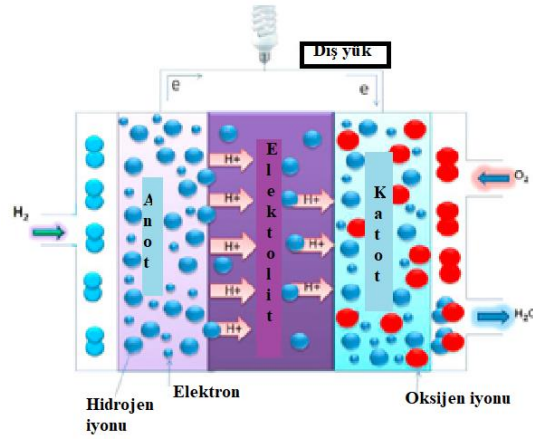
Flat tip dizaynda üst üste birim hücreler ve bu birim hücrelerin arasından gaz geçişi sağlayan koridorlar vardır. Bu dizayn yakıt pili türüne bağlı olarak 600-1000 °C gibi sıcaklıklarda çalışılabilir. Fakat gevrek seramik malzemeler kullanıldığından kenarlardan sızdırma, genleşme, kırılma gibi durumlar söz konusu olabildiği gözlemlenmiştir. Bu problemleri aşmak için silindirik (tübular) dizayn gelişmiştir. Silindirik tasarım demet yapımında daha güvenli olarak kullanılabilir. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda daha iyi sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir. [26].



Şekil 2.2: Yakıt pili dizaynları [27].

2.4.1 Polimer elektrolit yakıt pili (PEYP)

Polimer elektrolit yakıt pili hücreleri de diğer yakıt hücreleri gibi anot, katot ve elektrolit temelinde oluşturulmuş hücrelerdir. Anot ve katot birbirinden polimer elektrolit ile ayrılmaktadır. Burada H^+ iyonları tarafından elektrolit aşılır ve bu mekanizma hopping mekanizması olarak adlandırılır. Anot ve katodun üzeri ince bir katalizör (platin ya da paladyum) tabakası ile örtülmüştür. Burada kullanılan hidrojen saf olmalıdır. Saf olmadığı takdirde hidrojen zehirlenmesine sebebiyet verebilir. Proton değişim membran yakıt pilinde korozyondan etkilenmeyen ürünler kullanılmalıdır. Çalışma sıcaklığı $80^\circ C$ civarlarındadır. Karbon elektrot kullanılan bu yakıt pili türü, yüksek enerji yoğunluğu, düşük maliyet ve düşük operasyon sıcaklığı özellikleri ile diğerlerine üstünlük sağlar [28]. Operasyon sıcaklığı yükseldiğinde, direnç azalır ve hücre verimliliği artar. Aynı zamanda oksijen basıncının artması ile hücre voltajı yükselir.



Şekil 2.3: Polimer elektrolit yakıt hücresi çalışma mekanizması [19].

Hidrojen tarafında;



Oksijen elektrotta



Toplam Reaksiyon;



Bu yakıt hücresi tipinde en çok bilinen membran malzemesi Nafion olup, bu malzeme elektron iletkenliğine izin vermeyip, proton iletkenliğini sağlamaktadır. H^+ iyonları yapı içerisindeki boşlukların arasından ilerler ve taşınma durumu bağlar ile serbest su miktarı ile ilişkilidir. Eğer hücrede su yoğunluğu yüksek ise elektrolitin iyonik iletkenliği de yüksek olur [29]. Bu yakıt hücrelerinde genellikle planar dizayn kullanılmaktadır.

Avantajları;

- Düşük operasyon sıcaklığı
- Polimer elektrolit olduğundan korozyon problemi olmayan elektrolitler kullanılması
- CO_2 miktarındaki değişimleri tolere edebilmesi ve atmosferik hava kullanılabilmesi
- Yüksek voltaj, akım ve güç yoğunluğuna sahip olması

- Düşük basınçlarda (1-2 bar) çalışabiliyor olması
- Basınç değişimini tolere edebilmesi
- Basit bir mekanik dizaynının olması

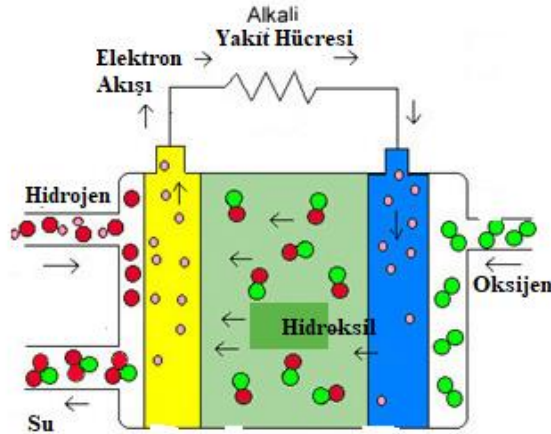
Dezavantajları;

- Hidrojen impüritesine karşı çok hassas olması
- CO varlığını tolere edememesi
- Reaksiyona girecek gazların nemlendirilmesi ihtiyacı
- Kullanılan katalizörün ve membranın pahalı olması [17].

Polimer elektrolit membran yakıt pilleri umut vadeden ve üzerinde ciddi çalışmalar olan bir yakıt pili olmakla birlikte, hücre ömrünün artırılması, CO impurite dayanıklılığının artırılması ve üretim maliyetlerinin düşürülmesi amacıyla birçok çalışma yapılmaktadır.

2.4.2 Alkali yakıt pilleri (AYP)

Alkali Yakıt Pilleri (AYP) ilk olarak geliştirilen ve uzay gemilerinde su ile elektrik ihtiyaçlarını gidermek için kullanılan yakıt pilleridir. Bu yakıt pilleri de PEYP gibi tasarlanmış olsa da PEYP içerisinde taşınan iyon H^+ iken bu tip yakıt hücrelerinde taşınan iyon OH^- iyonudur. Elektrolit açısından da PEYP'den farklı olan bu sistemde potasyum hidroksit (KOH) elektrolit olarak kullanılmaktadır. [30] Ayrıca bu yakıt pillerinin çalışma aralıkları 150 ile 200 °C arasında değişmekle birlikte, bu değişimin sebebi kullanılan KOH miktarıdır.



Şekil 2.4: Alkali Yakıt Pili Çalışma Mekanizması [30].



Elektrokimyasal reaksiyon sonucu oluşan OH^- iyonları katottan anoda doğru ilerler ve anot yüzeyinde reaksiyon denklemlerinden de görülebileceği gibi H_2 ile reaksiyona girer. Bu sayede suyun oluşumu gerçekleşmektedir. Reaksiyon sırasında oluşan elektronlar dış devreden geçerek enerji üretir. Katalizör olarak platin kullanıldığı gibi elektrot olarak da geçiş metalleri kullanılmaktadır [20], [24].

Alkali yakıt pillerinde dikkat edilmesi gereken en önemli durumlardan birisi CO_2 miktarının artması durumunda ortaya çıkan reaksiyondur. Karbon dioksit ile hidroksil iyonlarının reaksiyonu sonucunda hidroksil konsantrasyonu azalır ve viskozite artışı ile difüzyon hızı azalması ortaya çıkar. Ayrıca sıvı elektrolit korozyon problemlerini de beraberinde getirebilir [31].



Avantajları;

- Düşük sıcaklıkta çalışabilirler
- Hızlıca çalışmaya başlayabilirler
- Yüksek verimle çalışabilirler
- Az miktarda katalizör ile çalışabilirler. Bu yüzden düşük maliyetlidirler.
- Hafiftirler.

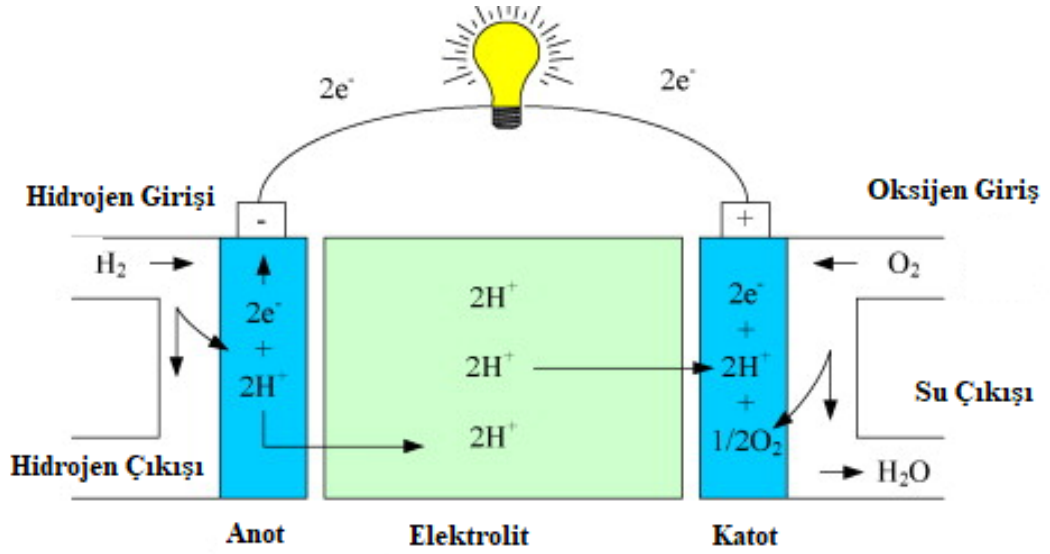
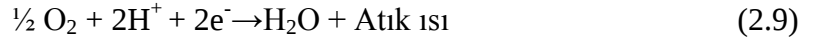
Dezavantajları;

- CO_2 miktarı konusunda toleransları azdır. (350 ppm'e kadar)
- Sıvı elektrolit sebebi ile bakımı güçtür.
- Suyun sistemden alınma prosesi güçtür.
- Hücre ömrü azdır [17].

2.4.3 Fosforik asit yakıt pilleri (FAYP)

Fosforik asit yakıt pilleri (FAYP) ilk ticarileşmiş modern yakıt pili olarak gösterilebilir. Yüksek kapasitesi sebebi ile tercih edilmiştir. Genellikle 150 ile 225 °C

aralığında çalışmaktadır. Elektrolit olarak likit fosforik asit kullanılan sistemde (H_3PO_4) H^+ iyonları katottan anoda elektrolit üzerinden ilerleyerek O_2 ile birleşir ve su oluşturur. Genellikle elektrot olarak silisyum karbür kullanılmaktadır. Katalizör olarak da platin tercih edilmektedir [32]. Reaksiyonları aşağıda belirtildiği gibidir [32];



Şekil 2.5: Fosforik asit yakıt pili çalışma mekanizması [17].

Avantajları;

- CO_2 toleransı fazladır
- Çalışma sıcaklığı düşüktür. Bu yüzden farklı malzemelerle çalışılabilir.
- Sistem verimi yüksektir.

Dezavantajları;

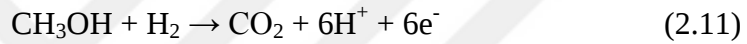
- Oksijen redüksiyonu hızını arttırmak için katalizör gerekmektedir.
- Fosforik asit korozyon açısından risklidir.

FAYP sistem verimi ve hücre performansı basınç, sıcaklık, gaz kompozisyonu ve impüritelerden etkilenmektedir. Yüksek enerji üretimi söz konusu olduğundan kamyon, araba ve otobüslerde kullanılabilir [33].

2.4.4. Doğrudan metanol yakıt pili (DMYP)

Doğrudan metanol yakıt pilleri aynı zamanda metanol beslemeli yakıt pilleri olarak da bilinirler. Çalışma mekanizmaları PEYP ile benzer bir işleyiştir. Polimer bir elektrolit kullanılmakla birlikte platin katkılı karbon anot ve katottan oluşmaktadır. DMYP içerisine metanol, sıvı ya da buhar formunda, su ile karıştırılarak anottan şarj edilir. Bu sayede sistemde CO_2 , H^+ ve elektronlar oluşmaktadır. Oksijen ise katot tarafından sisteme eklenir. Anot tarafından gelen H^+ iyonları ve elektronlar katottaki oksijen ile tepkime verip suyu oluşturur. Metanol molekülleri anotta elektrokimyasal olarak dönüştürülür [34]. Anotta metanol oksidasyonu gerçekleşirken, katotta ise oksijen redüksiyonu gerçekleşmektedir. Bu yakıt pilinde de PEYP gibi Nafion membranlar kullanılmaktadır [35]. Reaksiyonlar aşağıdaki gibi gerçekleşmektedir;

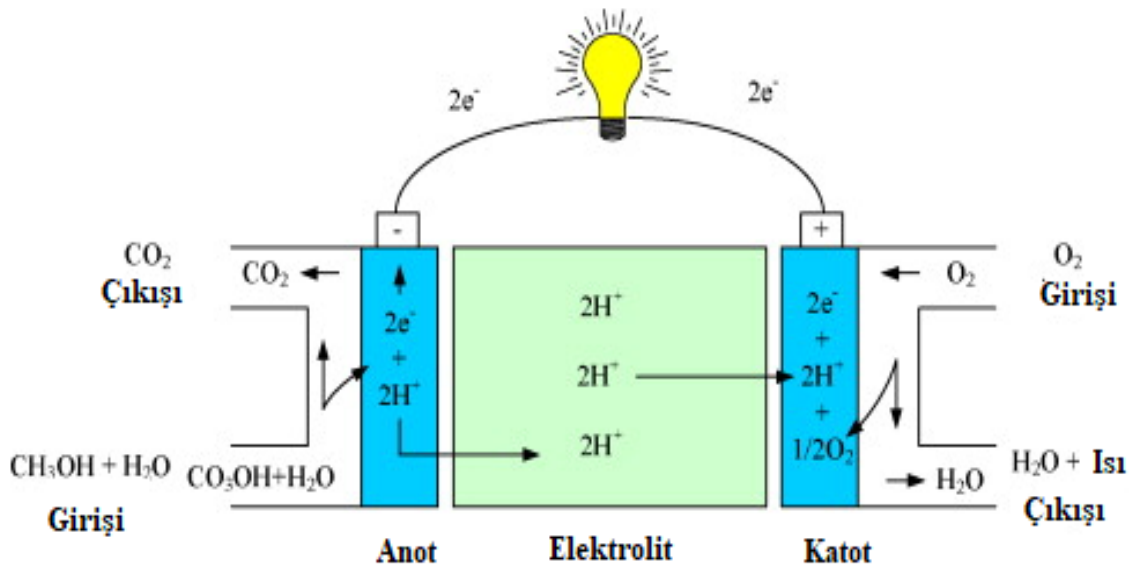
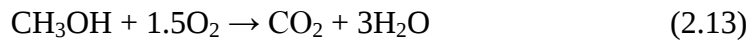
Anotta;



Katotta;



Toplamda;



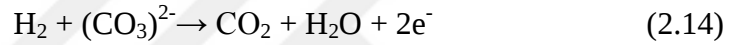
Şekil 2.6: Direk metanol yakıt pili çalışma mekanizması [17].

Avantajları yüksek enerji yoğunluğu, küçük boyutlu oluşu ve düşük sıcaklıktaki termal dengenin kolayca sağlanması olarak gösterilirken, düşük hücre voltajı, yüksek maliyet, düşük verim dezavantajları olarak gösterilebilir [36].

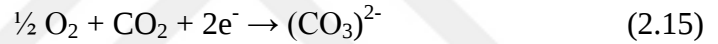
2.4.5 Ergimiş karbonat yakıt hücresi (EKYH)

Bu tip yakıt hücrelerinde elektrolitler diğer yakıt hücrelerinden farklı olup alkali tuzlar kullanılmaktadır. %37-52 üzerinde değişmekte olan EKYH'lerde genellikle çalışma sıcaklığı 650 °C civarına kadar çıkmaktadır [23]. Elektrolit üzerinden iletilen iyonlar, $(\text{CO}_3)^{2-}$ iyonlarıdır [37]. Hidrojen iyonları ile reaksiyona girerek anotta su, CO_2 ve elektron üretilir. Bu üretilen elektronlar enerji üretiminde kullanılırlar. Katotta ise oksijen ve CO_2 in reaksiyonu sonucu elektrolitin içerinden taşınan $(\text{CO}_3)^{2-}$ iyonları oluşmaktadır [38]. Reaksiyonları aşağıdaki biçimde gerçekleşir;

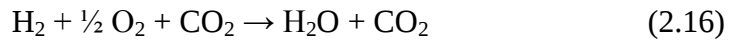
Anotta;



Katotta;

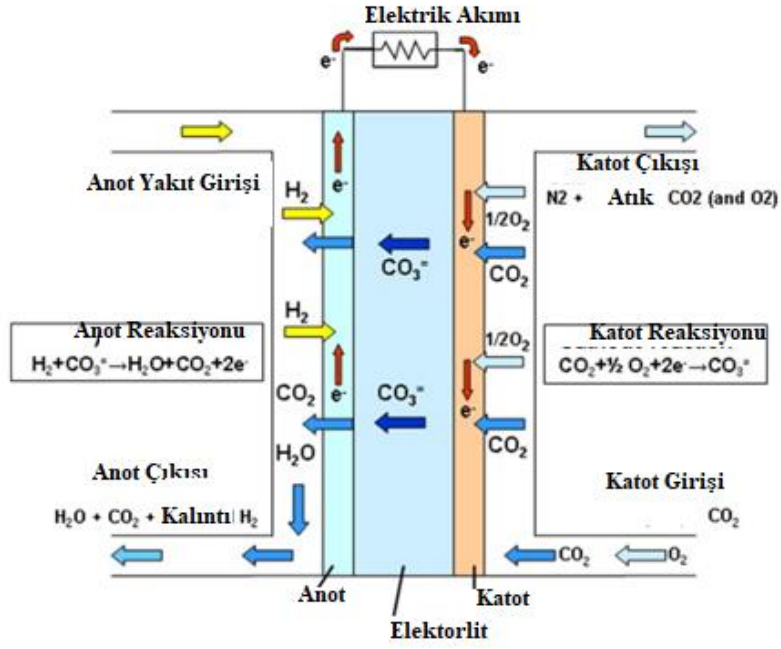


Toplamda;



Diğer yakıt hücreleri ile karşılaştırıldığında yüksek sıcaklıkta çalışıyor olması problemlere sebep olabilmektedir. Bu problemlerin başında korozyon ve düşük hücre ömrü gelmektedir. Fakat düşük sıcaklıkta yakıt hücrelerine göre daha yüksek verimde çalışmaktadır. Ayrıca diğer yakıt hücreleri gibi basınç, sıcaklık, gaz kompozisyonu gibi etmenler EKYH'nin performansını ve verimini etkilemektedir. Yüksek basınçlarda gaz iletkenliği daha iyi olacağından yüksek verim beklenmektedir. Ayrıca yüksek basınçta gaz çözünürlüğü de yüksektir. Fakat anotta ve katotta beklenmeyen reaksiyonların ortaya çıkması sebebi ile verim azalabilir. İçeride karbon ve metan oluşumu verimi düşürmektedir. Karbon şarj olması gaz geçişlerini tıkadığı gibi, metanın hidrojen ile reaksiyon vermesi hücre performansını etkilemektedir [39].

ERGİMİŞ KARBONAT YAKIT HÜCRESİ



Şekil 2.7: Ergimiş Karbonat yakıt hücresi [40].

Avantajları;

- Basit bir şekilde üretilebilmesi,
- Katalizör olarak paladyum ve platin yerine nikel ve nikel oksitinin yeterli olması,
- Çıkan ısının enerjiye çevrilebilecek kadar yüksek olması,
- Karbon monoksitin direkt olarak kullanılabilmesi,
- CO_2 içeren yakıtların rahatça kullanılabilmesidir.

Dezavantajları;

- Yüksek sıcaklığın etkisi ile hücre ömrünün düşük olması,
- Yine yüksek sıcaklık etkisi ile korozyon etkisinin yüksek olması,
- Sülfür toleransının düşük olması,
- Yavaş başlatılabilmesi gösterilebilir [41].

2.4.6 Katı oksit yakıt pilleri (KOYP)

Katı oksit yakıt pilleri yüksek sıcaklıkta çalışan ve tüm komponentleri katı olan bir diğer yakıt hücresi türüdür. Kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine çevirme kabiliyetine sahip olan katı oksit yakıt pilleri diğer üretim teknikleriyle ve diğer yakıt pilleriyle karşılaştırıldığında veriminin çok yüksek olduğu, %70 ten yukarı değerlerin yakalandığı tespit edilmiştir. Genellikle 600-1000 °C aralığında çalışırlar ve diğer yakıt pilleri gibi 3 bileşenden oluşmaktadırlar. Bunlar anot, katot ve elektrolittir [42]. Anotta genellikle ZrO₂ esaslı malzemeler kullanılır. Katotta ise genellikle stronsiyum katkılandırılmış lantan mangan oksit malzemesi kullanılmaktadır. Elektrolit olarak genelde itriyum stabilize zirkonya (YSZ) kullanılsa da farklı proton iletken elektrolitleri de kullanmak mümkündür [43]. Genel olarak denklemler aşağıda gözlemlenebilir;

Katotta;



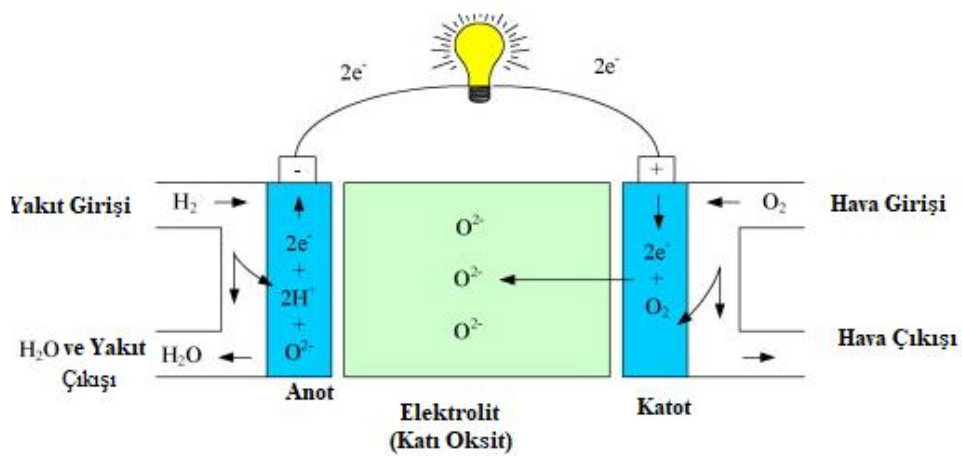
Anotta;



Toplamda;



Reaksiyonları gerçekleşir.



Şekil 2.8: Katı oksit yakıt pili çalışma mekanizması [17].

Katı oksit yakıt hücrelerinin de diğer hücreler gibi avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır.

Avantajları;

- Farklı yakıtlarla çalışabilmeleri,
- Fazlaca ısı üretmeleri,
- Daha yüksek akım yoğunlukları üretebilmeleri,
- Elektrolitinin katı olması sebebiyle sıvı elektrolitli yakıt hücrelerine göre daha az problem çıkarması,
- Değerli metallerin katalizör olarak kullanılmasına gerek kalmamasıdır.

Dezavantajları;

- Sülfüre karşı toleransının çok düşük olması,
- Üzerinde çalışılmaya devam eden, olgunlaşmamış bir teknoloji olmasıdır [52].

Katı Oksit Yakıt Pillerinde karbon monoksit, metan ve hidrokarbon gibi farklı yakıt türleri kullanılabilir. Farklı yakıt türlerinde gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda gözlemlenebilir.

Anot malzemelerinin gözenekli bir yapıda bulunmasının yanı sıra beklenen en önemli özellik iletkenliktir. Bu iletkenliğin redükleyici ortamda devam etmesi gerekmektedir. Yakıt olarak kullanılan malzemeye göre de farklılık gösteren anot malzemelerinden, yakıt olarak metan kullanılacaksa, serya katkılı sistemlerin kullanılması daha yüksek performansı da beraberinde getirecektir. Fakat hacim değişimlerinden kaynaklanan problemlerin önüne geçilmek için bugün hala çalışmalara devam edilmektedir. Nikel sermet ve YSZ anot olarak en çok tercih edilen malzemelerdir [43]. Çünkü bu malzemeler hem elektron iletkenliği hem de proton iletkenliği açısından iyi sonuçlar veren malzemelerdir. Nikel hidrojen bağlarının kırılması konusundaki katalitik etkisinden dolayı tercih edilse de karbon şarjı ile gaz geçişlerinin tıkanması sebebi ve nikel tabakasındaki bozulma nedeni ile farklı malzemelerin özellikleri ile güçlendirilerek kullanılmaktadır. Ayrıca başka perovskit yapılar da kullanılmaktadır. Bunlara örnek olarak lantan katkılı stronsiyum

yapıları, magnezyum ve mangan katkılı stronsiyum yapıları ve lantan stronsiyum titanyum oksit yapıları yapıları gösterilebilir [46].

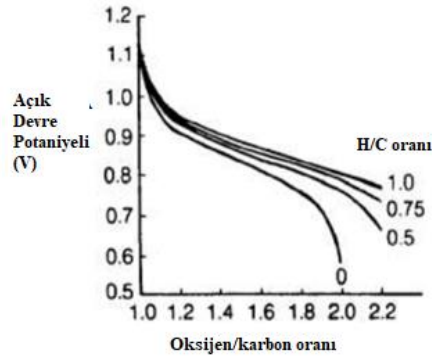
Katot yapıları hava elektrotu olarak adlandırılmaktadır. Lantan-Stronsiyum-Manganez (LSM), Lantan-Stronsiyum-Gadolinium-Magnezyum oksit (LSGM) SrFeO_3 , Baryum-Stronsiyum oksit bileşimleri, Samaryum-Stronsiyum-Kobalt oksit birleşimleri gibi bileşikler kullanılmaktadır. Katot bileşenleri de anot gibi yüksek iyonik iletkenliğe sahip malzemelerden seçilmelidir. Ayrıca katotun kimyasal stabilitesi, hacimsel stabilitesi, ısı genleşme katsayısı diğer hücre elemanları ile uyumlu olmalıdır. Gaz akışının gerçekleşebilmesi için bu hücre elemanının da gözenekli yapıda olması gerekmektedir [47], [48], [49]. Perovskit (ABO_3) yapılarıdaki elektron konfigürasyonu katodun iletkenliğini etkiler. Eğer yapıda düşük ve değişken valanslar var ise iletkenlik yükselmektedir. İyi bir elektronik ve iyonik iletkenlik için hem iyonik hem de elektronik iletkenliği iyi olan malzemelerin karışımı kullanılır. Bu malzemelere karışık iyonik-elektronik iletkenler denir [49].

Elektrolitlerde aranan en önemli özellik iyonik iletkenliktir. Çalışma sıcaklığı 600-1000 °C aralığı olduğundan yüksek sıcaklıkta iyonik iletkenlik fazlasıyla önemlidir. En çok tercih edilen türü yitriya stabilize zirkonyadır (YSZ) [44]. YSZ yüksek sıcaklıklarda iyi bir iyonik iletkenlik sağladığı gibi, elektronik iletkenliği neredeyse yok denecek kadar azdır. Zirkonya temelli diğer malzemeler de elektrolit olarak kullanılabilir. Skandiyum stabilize zirkonya (ScSZ) ile düşük sıcaklıklarda iyi iletkenlik sonuçları gözlemlenmiştir. Ayrıca $\text{ZrO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$ gibi malzemeler de elektrolit olarak kullanılabilir [50]. Seryumun (Ce) +4 ve +3 değişken valansı sayesinde iyi iletkenlik değerlerinin gözlemlendiği çalışmalar da literatürde mevcuttur [51].

Katı oksit yakıt pilleri performans olarak diğer yakıt pillerine göre çevre koşullarından daha az etkilense de sıcaklık, basınç, gaz kompozisyonu, gaz kirliliği, elektrolit kalınlığı, kullanılan oksijenin saflığı gibi koşullarda performansında değişimler gözlemlenmektedir.

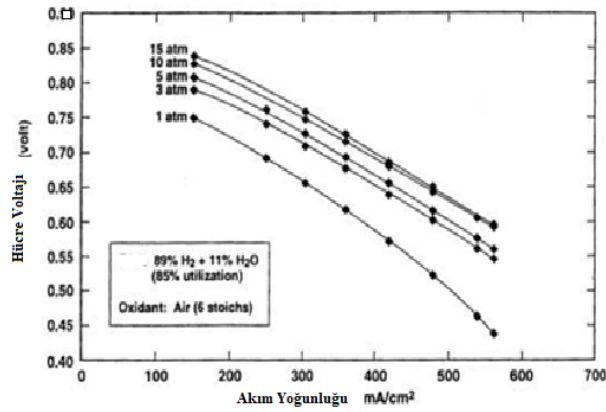
Yakıttaki hidrojen ve karbon içeriği tüm yakıt hücrelerinde olduğu katı oksit yakıt hücrelerinde de önem arz etmektedir. Hidrojen oranının yüksek olduğu yakıtlarda devre potansiyelinin daha iyi olduğunu gösteren çalışma aşağıdaki şekilde

görülebılır. CO oranının yüksek olduğu yakıtlarda açık devre potansiyeli daha yüksek olarak gözlenmiştir.



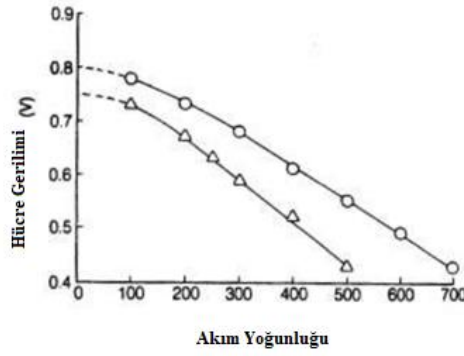
Şekil 2.9: Farklı Oksijen/karbon oranlarında ve hidrojen/karbon oranlarında ölçülmüş potansiyeller.

Hücre içi basıncının hücre voltajının belirlenmesinde önemli olduğu da çalışmalarla kanıtlanmıştır. Basıncın yüksek olduğu çalışmalarda hücre içi voltajın daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Aşağıdaki şekilde 1 ile 15 atm arasında hücre voltajlarına bakılmış ve tüm akım yoğunluğu değerlerinde basınç yüksekken daha yüksek hücre voltajları alındığı belirlenmiştir.



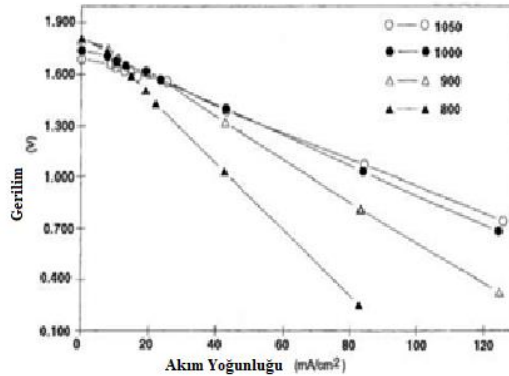
Şekil 2.10: Hücre içi basınca ve akım yoğunluğuna bağlı hücre voltajı karşılaştırması.

Katotta kullanılan gazın içeriği de hücre voltajı için önem arz eden bir diğer faktördür. Suyun oluştuğu bu yüzeyde, oksijen içeriği yüksek tarafta, saf oksijen gazı, ya da hava atmosferi kullanılabilir. Fakat çalışmalar oksijen yoğunluğunun yüksek olduğu taraflarda daha yüksek hücre voltajı alındığını göstermiştir.



Şekil 2.11: Saf oksijen (o) ve hava atmosferi (Δ) kullanımının hücre voltajına etkisi.

Sıcaklığın artması katı oksit yakıt pillerinde genellikle daha yüksek hücre voltajı elde edilebilmesi için önemlidir. Tüm bileşenler katı olduğundan yüksek sıcaklıklarda çalışabilen katı oksit yakıt pilleri yüksek sıcaklıklarda daha iyi voltaj değerleri vermiştir. Aşağıdaki şekilde görüleceği gibi 800-1050 °C arasında yapılan değerlendirmelerde, akım yoğunluğu yükseldikçe sıcaklığın etkisi açıkça gözlemlenebilir. Yüksek sıcaklıklarda daha yüksek hücre voltajları elde edilmiştir.

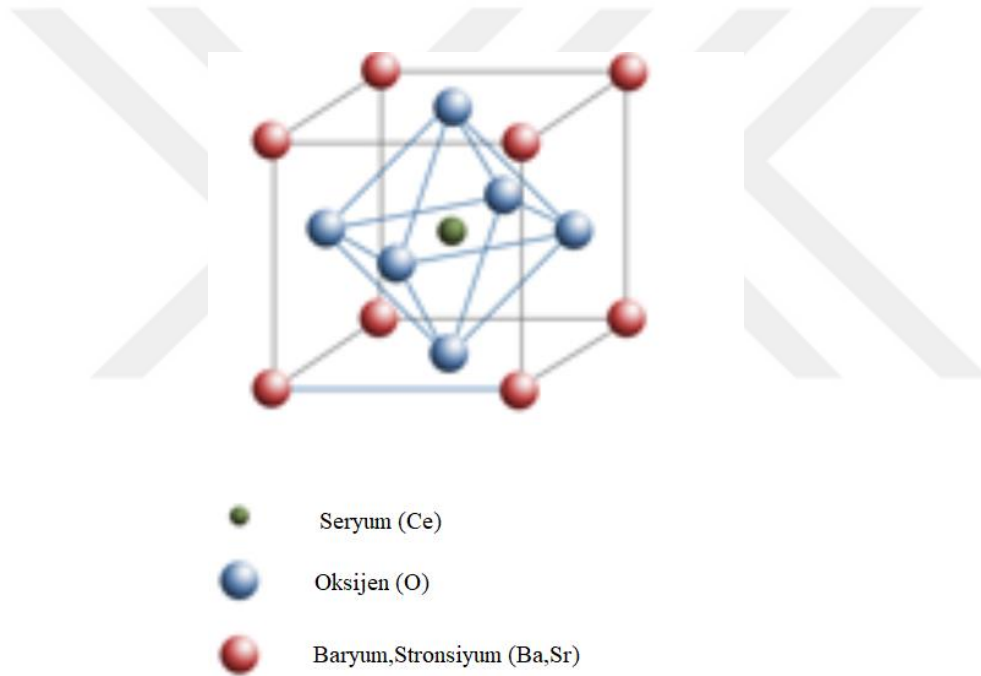


Şekil 2.12: Sıcaklığın değişen akım yoğunluklarında gerilime etkisi.

İletkenliğin yüksek olması istenen yakıt pillerinde ısıyı arttırmak iyon mobilitasını artırmaktadır. Fakat yüksek sıcaklık katı oksit yakıt pillerinde çalışma sıcaklığının 1000 °C civarında olması ısı kayıplarına ve korozyon problemlerine sebebiyet verebilir. Bu doğrultuda seramik elektrolitler keşfedilmiştir. Seramik elektrolitler ile kolayca sisteme entegre edilen bir elektrolit sistemine geçilmiş olup, yüksek iyonik iletkenlik sağlanmaktadır. Sisteme kolayca eklenebilir ve sistemden çıkarılabilir olması bakım masraflarını daha aşağı indirmektedir [56]. Sistemde yüksek iyonik iletkenlik sağlaması, elektron iletkenliğini sınırlandırması, değişken sıcaklıklardaki

ve değişen oksijen basınçlarındaki termodinamik stabilitesi, termal genleşmesinin ve diğer mekanik özelliklerinin tolere edilebilir olması tercih sebeplerindendir. Tüm bu ilgi çekici özellikler sebebi ile son yıllarda yüksek miktarda çalışılan bir konudur [57].

Perovskit kristal yapılı seramikler, karakteristik geometrileri ve elektrostatik konfigürasyon açısından stabil malzemelerdir. İçerisinde fazlaca kusur içerebilirler. Bu perovskit yapılı oksitlerde bulunan hatalar yükselen sıcaklıklarda iyi iyonik iletkenlik sonuçlarını beraberinde getirmiştir [55]. Perovskit yapının (ABO_3) bir hücresinin içerisinde köşelerde A atomları, hücrenin ortasında B atomu ve küp yüzeylerinde ise oksijen atomları yer almaktadır.



Şekil 2.13: Çalışılan seramik malzemenin $((Ba_x, Sr_{1-x})CeO_3)$ kristal yapısı [45].

Perovskit yapılı malzemelerde kristal yapının içerisine yerleştirilen iyonlar malzemenin birçok özelliğini değiştirebildiği gibi, iletkenlik özelliklerini de etkileyebilir. Literatürde ortorombik yapıda olup yüksek sıcaklıkta iyonik iletkenliğe sahip birçok malzeme bulunmaktadır. Alüminyum iyonik iletkenliği arttırıcı malzeme olarak tercih edilen malzemelerdendir. Ayrıca lantan, baryum, stronsiyum gibi malzemeler de perovskit yapı oluşturabilir ve kristal yapı içerisine farklı malzemeler eklenerek iletkenlik özellikleri değiştirilebilir.

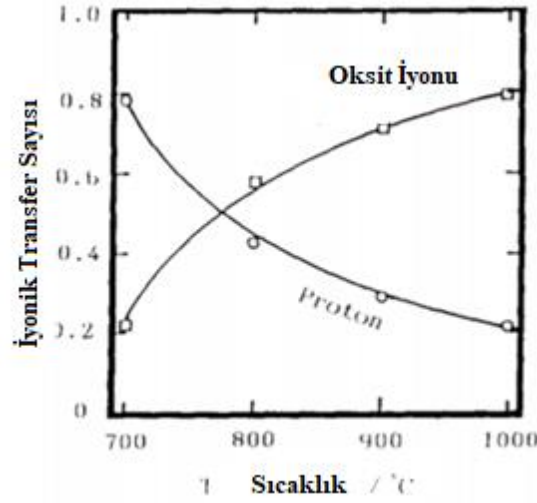
YSZ yüksek iyonik iletkenliği, düşük elektronik iletkenliği, oksitleyici ve redükleyici ortamlardaki termal stabilitesi ile bu ihtiyaçlara cevap veren bir malzeme olmuştur. YSZ' nin iletkenliği 1000 °C 8mol % Y₂O₃ için 0.1 S/cm, 800 °C için 0.03 S/cm olarak ölçölmüştür [58]. İttriyum katkısının yanında skandiyum katkısı ile de birçok çalışma yapılmış ve yüksek iletkenlik değeri yakalanmıştır [57].

Proton değişim membranlı malzemeler genellikle polimer elektrolit malzemesi ile kullanılıyor olarak bilinir. Fakat polimer elektrolitler genellikle 100 °C sıcaklığa kadar tercih edilmektedir [26]. Yüksek sıcaklıkta kullanılan proton değişim membranları ise iyonik iletkenliklerinin iyi olması ve elektronik iletkenliği sınırlamaları sebebi ile tercih edilmektedir. 1980 yıllarında Iwahara ve arkadaşları tarafından orta sıcaklıklar için perovskit yapılı oksitler çalışılmıştır. Baryum ve stronsiyum yapıları üzerine yoğunlaşılın çalışmada Nd₂O₃ katkılı BaCeO₃ yapısının yine aynı katkıyla çalışılın SrCeO₃ yapısından daha yüksek proton iletkenliği sunduğu belirtilmiştir [53]. Stronsiyum ve baryumun sunduğu yüksek proton iletkenliği ilgili malzemelerin üzerinde katkı maddeleri ile çalışılabileceğini göstermiştir. Seryum içeren yapılar değişken valans elektron sayısından dolayı (Ce⁺⁴, Ce⁺³) iyonik iletkenliği yüksek yapılardır. Fakat düşük oksijen basınçlarında seryum +4 ten +3' e inen değeri ile elektronik iletkenlik söz konusu olmaktadır. Bu indirgenmenin üstesinden gelebilmek için katkılandırılmış malzemeler ile beraber kullanılmıştır [54]. SrCeO₃ perovskit yapısında hidrojenin çözünürlüğünün yüksek olması sebebi ile, bu yapı diğer yapılara göre daha çok tercih edilebilir hale gelmiştir. Ayrıca BaCeO₃ perovskit yapısı 30 yılı aşkın süredir araştırmacılarca çalışılmakta ve oksit iyonları ile proton iletkenliği konusunda önemli bir malzeme olarak gösterilmektedir. BaCeO₃ perovskit malzemesiyle yapılan çalışmalar yüksek sıcaklıklarda oksit iyon transferinin arttığını ve proton iletkenliğinin azaldığını göstermiştir [55].

İyon ve proton transferi sadece sıcaklığa değil aynı zamanda yakıt hücresi içerisinde kullanılan hidrojen ve oksijen konsantrasyonuna da bağılıdır. Elektrolit içerisinde gerçekleşen oksit iyon iletkenliği ve proton iletkenliği aşğıdaki şekilde gözlemlenebilir.

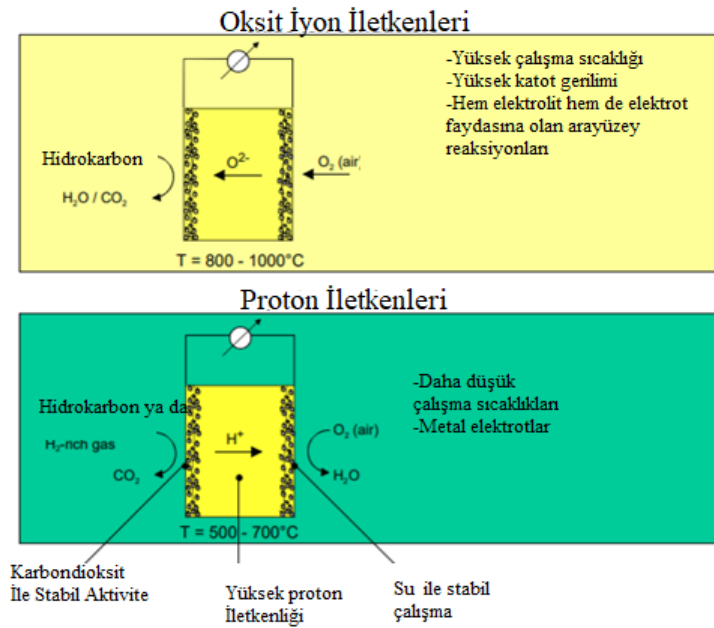
BaCeO₃ yapısı katkılandırılarak proton iletken malzeme olarak çalışılmıştır. Literatürde perovskit yapı içerisinde seryum atomlarının metal atomları ile yer değiştirmesini sağlayan çalışma Iwahara ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. BaCe_{1-x}

xM_xO_{3-a} şeklinde düzenlenen yapıda serum atomlarının yeri Nd^{+3} , La^{+3} , Y^{+3} ve Ca^{+2} ile değiştirilmiştir. Katı hal reaksiyonu şeklinde sentezlenen yapı, $BaCO_3$ gibi karbonatlı yapıların karıştırılması, $1250^\circ C$ 'de 5 saat kalsine edilmesi, kalsine edilen tozların hidrostatik basınçla $2 \times 10^3 \text{ kg/cm}^2$ yük ile preslenmesi ve $1500^\circ C$ de 10 saat sinterlenmesi ile oluşturulmuştur. Oluşan yapılar için yapılan iletkenlik testlerinin sonuçları aşağıdaki gibidir [53].

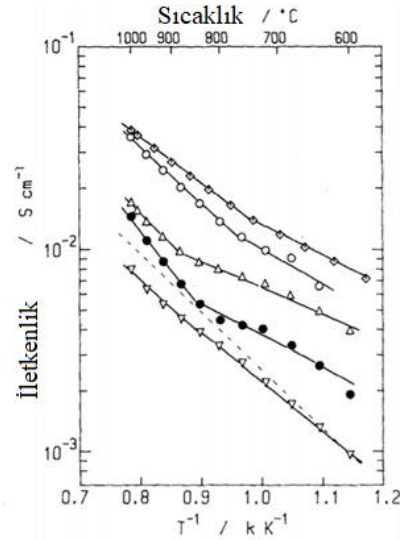


Şekil 2.14: $BaCe_{0.9}Nd_{0.1}O_{3-a}$ perovskit yapısının sıcaklığa bağlı proton ve oksit iyon iletkenlik değişimi.

Katı Oksit Yakıt Pilleri İçin Seperatörler



Şekil 2.15: Katı oksit yakıt pillerinde oksit ve proton iletme mekanizması [59].

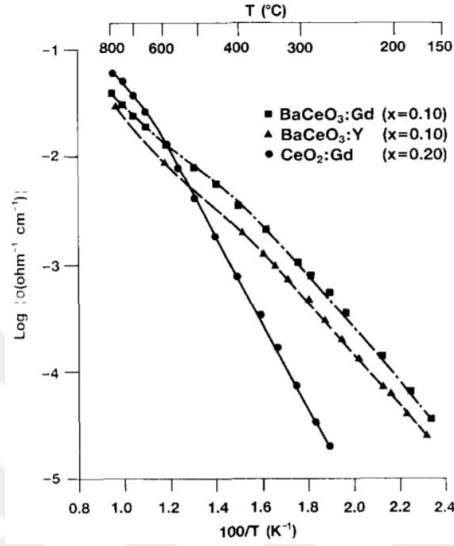


Şekil 2.16: BaCe_{1-x}M_xO_{3-a} yapısına katılan katkılar sonucunda oluşan iletkenlik değerlerinin karşılaştırılması. Δ:La(0.10), O:Nd(0.10), ▽:Ca(0.10), ●: Nd (0.05), ◇: Y(0.10) [53].

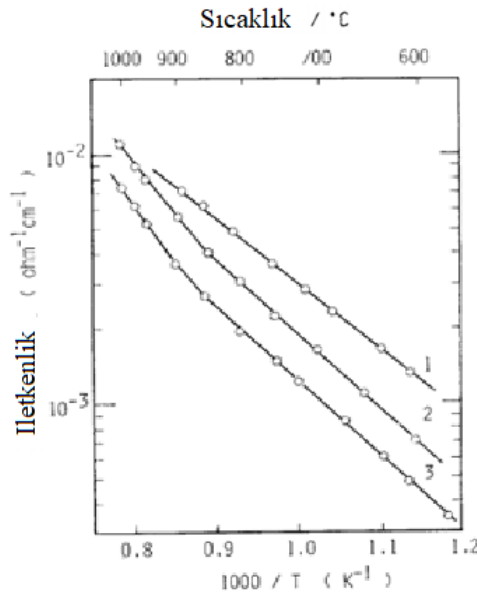
BaCeO₃ perovskit malzemesine atomik çap olarak uyum sağlayacağını düşünülen gadolinyum (Gd) eklenmiştir. Bu çalışmaya da BaCeO₃, CeO₂ ve Gd₂O₃ tozlarının karıştırılması ile başlanmış ve hava ortamında 1100 °C kalsine edilmiş ve etilen glikol bağlayıcı ile 4000 kg/cm² basınç altında preslenmiş ve %5 N₂ katkılı hidrojen ortamında 1475 °C'de sinterlenmiştir. Sinterlemenin hava ortamında da yapılabileceği, fakat oksijenin ters reaksiyon vererek BaCeO₃ kafes içerisinden kaçarak numunenin dışında bir oksit tabakası oluşturduğu ve bu doğrultuda azot katkılı hidrojen atmosferinin seçildiği belirtilmiştir. Çalışma sonunda XRD analizleri yapılmış ve BaCeO₃:Gd oranı için $0 \leq x \leq 0.15$ arasında BaCeO₃ gibi perovskit yapı gözlemlenmiştir. Ortorombik ve tetragonal yapı gözlemlenmiştir. $0.20 \leq x \leq 0.40$ arasında kafes gerinimi artmıştır ve yapıda BaGdO₄ yapısı gözlemlenmeye başlamıştır. İletkenlik testlerinde ise aşağıdaki gibi bir sonuç alınmıştır [60].

Baryum yapılarının yanı sıra literatürde en çok çalışılan elektrolit tiplerinden biri de stronsiyum yapılarıdır. SrCeO₃ yapısının içerisine yapılan katkılar ile oluşturulan perovskit yapılar proton iletkenliği açısından iyi sonuçlar vermiştir. Iwahara ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalarda SrCeO₃ yapısının yüksek sıcaklıklarda iyi iletkenlik değerleri verdiği belirtilmiştir. Seryum atomları ve metal katyonlarının yapıda yer değiştirmesi ile sağlanan SrCe_{1-x}M_xO_{3-a} (M:Yb,Y,Sc) yapısında oluşturulmaya çalışılmıştır. Katı hal reaksiyonları ile oluşturulmak istenen yapı için CeO₂, SrCO₃ ve metallerin oksit formları ile karbonat formları

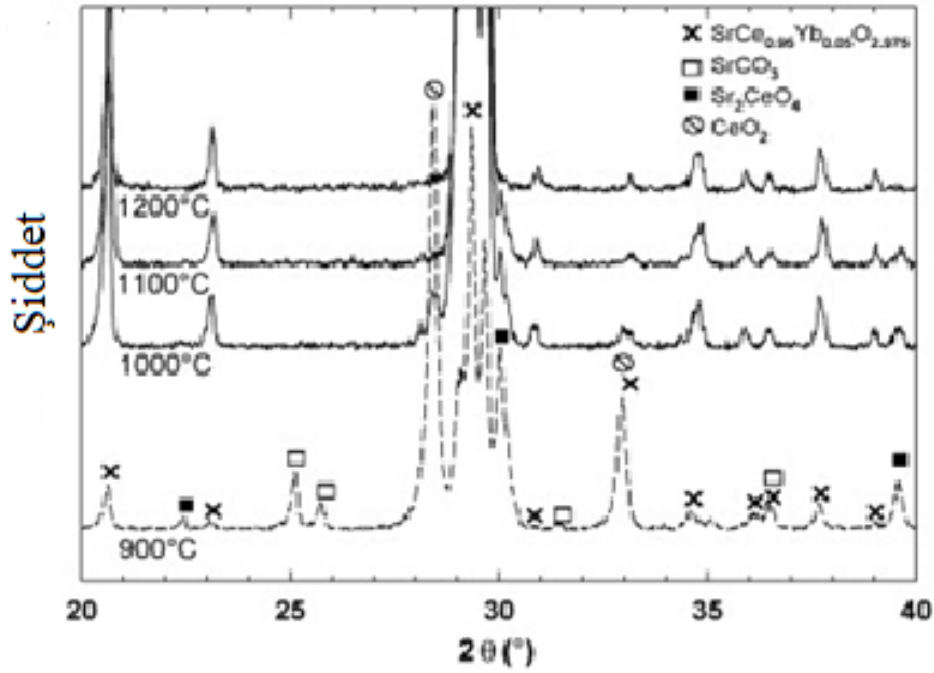
kullanılmıştır. Bu tozlar karıştırılmış ve 1300-1450 °C sıcaklıklarında kalsine edilmiştir. Bu sayede yapıdan organik bileşikler uzaklaştırılmıştır. Kalsine edilen tozlar hidrostatik basınç ile sıkıştırılmış ve ardından 1350-1450 °C, 5-10 saat sinterlenmiştir. Ardından iletkenlik testleri için ince diskler şeklinde kesilmişlerdir. Bu doğrultuda yapılan iletkenlik testlerinin sonuçları aşağıda görülebilir [61].



Şekil 2.17: BaCeO₃ içerisine katkılanan Gd ve Y elementleri ile CeO₂ içerisine katkılanan Gd elementinin iletkenlik değerlerinin karşılaştırılması [60].

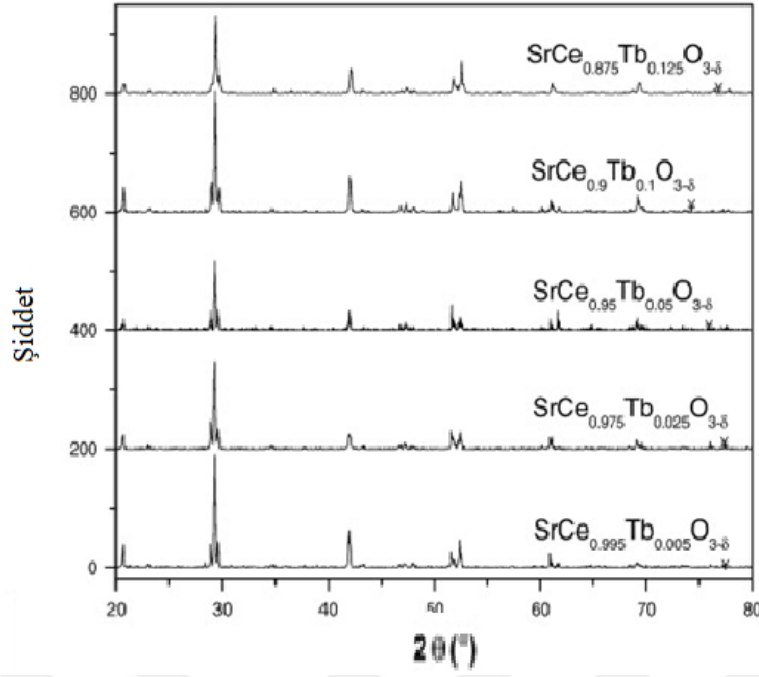


Şekil 2.18: Hidrojen ortamında yapılan iletkenlik testleri (1) SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-a}, (2) SrCe_{0.9}Yb_{0.1}O_{3-a} (3) SrCe_{0.95}Sc_{0.05}O_{3-a} [61].



Şekil 2.19: Literatürde $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-a}$, SrCeO_3 , Sr_2CeO_4 , CeO_2 tozlarının karşılaştırıldığı XRD çalışması [65].

İletkenlik testlerinden anlaşılabileceği gibi en yüksek iletkenliği $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-a}$ perovskit yapısı $7 \times 10^{-3} \text{ S/cm}^2$ ile göstermiştir. Wei ve arkadaşları tarafından yapılan benzer bir çalışmada ise SrCeO_3 içerisine terbiyum (Tb) ilave edilmiştir. Bu çalışmada ise tozlar $\text{SrCe}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_{3-a}$ a (x : 0.005, 0.025, 0.05, 0.10, 0.125) sol-jel yöntemi ile karıştırılmış, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nitratlı tuzları kullanılmıştır. Distile su ile nitratlardan çözöldükten sonra, sitokiyometrik oranın %150 miktarında sitrik asitin eklenmesi ile $96\text{--}98\text{ }^{\circ}\text{C}$ 5 saat karıştırılıp polimerizasyon beklenmiştir. $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ de 24 saat kurutmadan sonra $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ de organik bileşenlerin uçurulması sağlanmıştır. $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ de kalsine edilen tozların organik impüritelerden kurtulması sağlanmıştır. Ardından tozlar 135 MPa kuvvetle preslendikten sonra $1495\text{ }^{\circ}\text{C}$ de 24 saat sinterlenmiştir. Sonrasında $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ile soğutulmuştur. Ardından XRD ve iletkenlik analizi yapılmıştır. Araştırmalar sonucunda saf haldeyken ortorombik yapıda bulunan SrCeO_3 ' ün kafes parametreleri 8.584 Å , 6.011 Å ve 6.155 Å olarak belirlemiştir. Şekilde de görüldüğü gibi Tb katkısı arttıkça kafes parametrelerinin azalması söz konusu olmuştur [62]. Aynı etki BaCeO_3 içerisine Nd eklenmesinde [63] ve SrCeO_3 içerisinde Y eklenmesi [64] ile de gözlemlenmiştir.



Şekil 2.20: $\text{SrCe}_x\text{Tb}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ yapısına arttırılarak eklenen Tb için XRD analizleri [62].

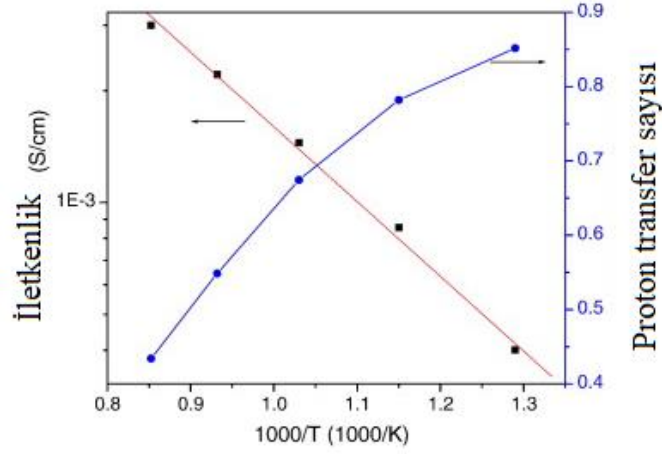
$\text{SrCe}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_{3-\delta}$	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
0	8.584	6.011	6.155	317.6
0.005	8.584	6.012	6.140	316.9
0.025	8.583	6.008	6.141	316.7
0.5	8.573	6.005	6.135	315.8
0.10	8.572	5.995	6.123	314.7
0.125	8.562	5.994	6.125	314.3

Şekil 2.21: Tb katkısı ile latis parametresinin küçülmesi [62].

Bu çalışmada farklı sıcaklıklarda numuneler için iletkenlik değerleri ölçülmüş ve sıcaklığın artması ile proton iletkenliğinin arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca azalan sıcaklıklarda proton transfer numarasının arttığı anlaşılmıştır. 900 °C sıcaklıkta 4×10^{-5} S/cm değerinde iletkenlik yakalanmıştır.

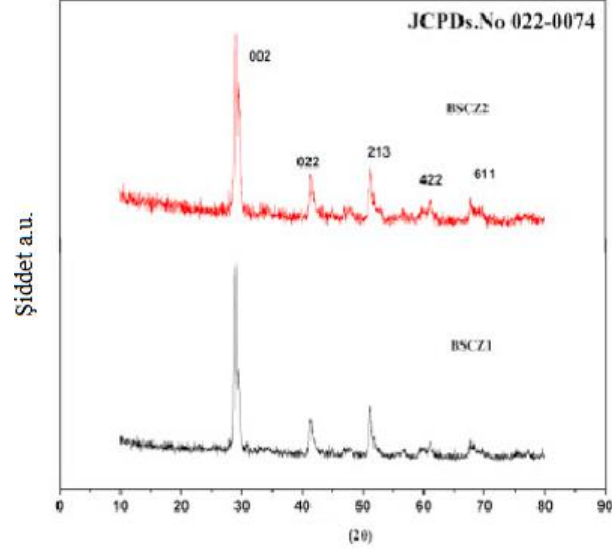
Yukarıda da özetlendiği gibi proton iletkenliği konusunda en çok kullanılan yapılardan olan BaCeO_3 ve SrCeO_3 iletkenlik konusunda birçok farklı elementle denenmiş ve iyi sonuçlar alınmıştır. Literatürde baryum kafes yapısına stronsiyum ilave edilen birçok çalışma mevcuttur. Imai ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada $(\text{Ba},\text{Sr})\text{Si}_2$ yapısı oluşturulmak istenmiştir. Bu yapının iletkenliğe daha fazla katkıda bulunacağı düşünülmüştür. Stronsiyumun yapıya katılma oranına göre

iletim bandıyla valans bandı arasındaki bandı hem büyütülebildiği hem de küçültülebildiği gözlemlenmiştir [66]. Ayrıca dielektrik malzeme olarak kullanılmak istenen $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ malzemesi de Syamaprasad ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir. Burada da BaTiO_3 ve SrTiO_3 dışında karakteristik yapıların oluştuğu ve bu kristal yapı içerisindeki yer değiştirme olayının gerçekleştiği belirlenmiştir. [67].

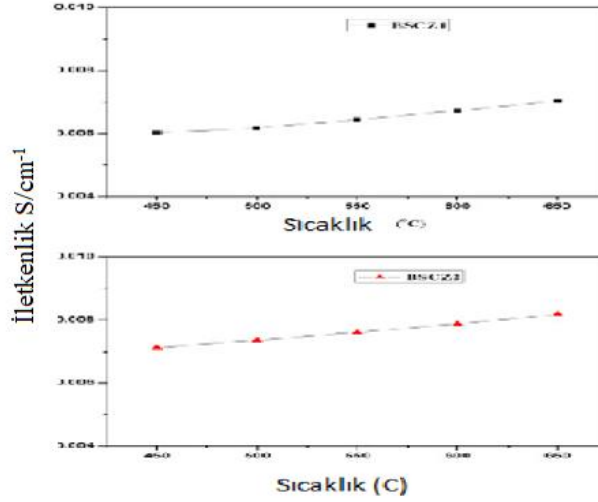


Şekil 2.22: $\text{SrCe}_{0.95}\text{Tb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ için sıcaklığa bağlı proton iletkenliği [62].

Mumtaz ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada BaCeO_3 içerisine yapılan Sr ve Zr eklenmesi incelenmiştir. SrCeO_3 yapısının iletkenlik değerlerini daha da arttıracak, ayrıca BaZrO_3 yapısının da BaCeO_3 malzemesine göre termodinamik olarak daha da stabil olduğunun belirtilmesi sebebi ile ilgili malzemelerin kullanılmasına karar verilmiştir. $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ce}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_{3-\delta}$ yapısının oluşturulması istenmiş ve $x = 0.2, 0.3$ ve $y = 0.2, 0.3$ değerleri ile 2 farklı örnek hazırlanmış BSCZ1 ve BSCZ2 isimli örnekler oluşturulmuştur. Sol jel metodu kullanılarak hazırlanan bileşimlerde perovskit yapı oluşturulmuş ve Ba ile Sr arasında, Zr ile Ce arasında yer değişimi başarı ile sağlanmıştır. Nitratlar ve sitrik asit ile oluşturulan karışım 80°C ye kadar ısıtılarak karıştırılmış, organiklerin ve suyun uzaklaşması için 105°C de 1 gün bekletilmiştir. 850°C de 8 saat sinterlenen malzemenin karakterizasyon işlemleri sonucunda her iki malzemede de yapıların başarılı bir şekilde oluşturulduğu, $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ BSCZ2 isimli numunenin daha yüksek iletkenlik değerlerine ulaştığı gözlemlenmiştir. Bu iletkenlik değeri 650°C de 250 mW/cm^2 olarak ölçülmüştür [72].



(a)

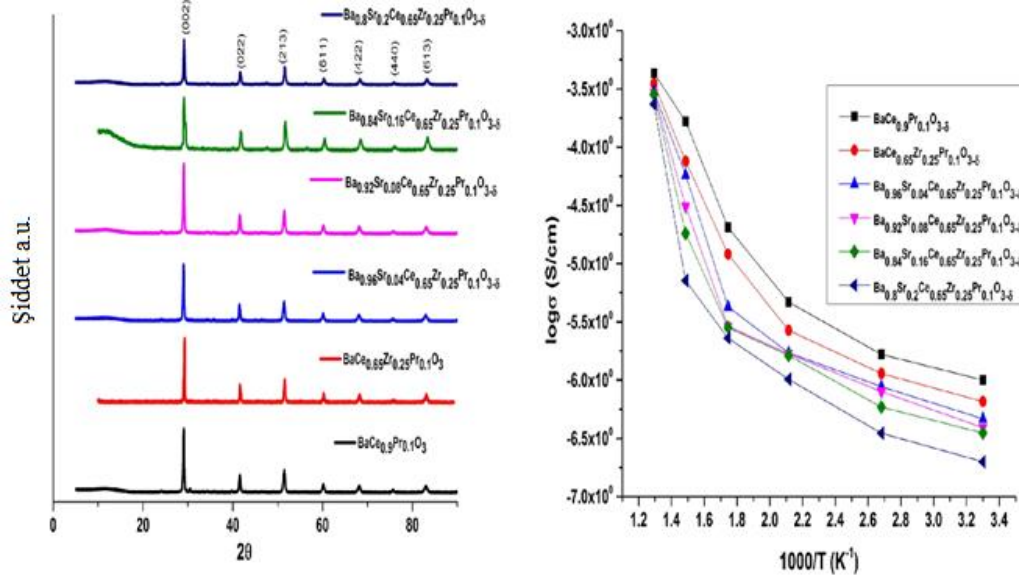


(b)

Şekil 2.23: $Ba_{1-x}Sr_xCe_{1-y}Zr_yO_{3-\delta}$ yapısında oluşturulan numuneler için XRD analizleri (a) ve iletkenlik testleri sonuçları (b) [72].

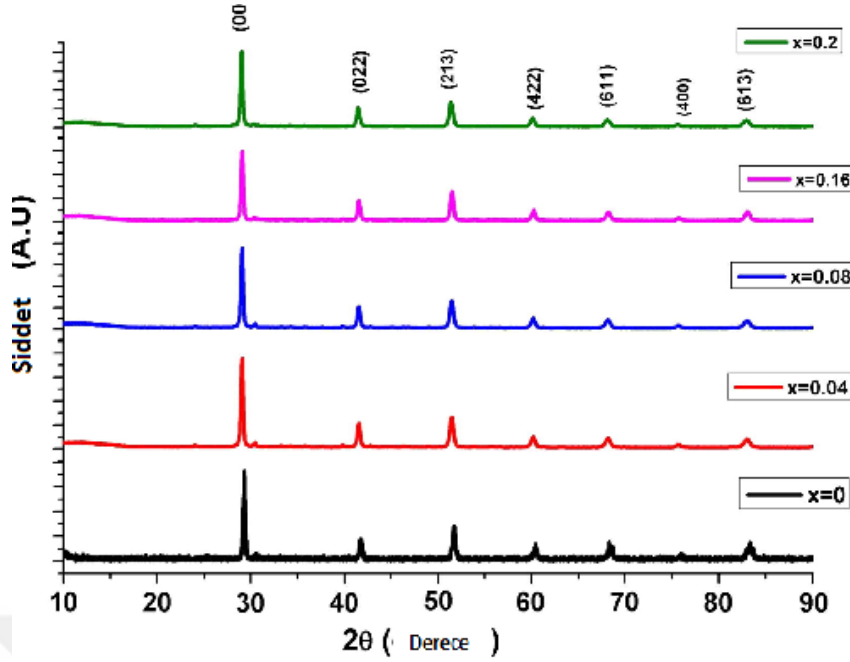
Sailaja ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada $Ba_{1-x}Sr_xCe_{0.65}Zr_{0.25}Pr_{0.1}O_{3-\delta}$ malzemesi proton iletken malzeme olarak üretilmiştir. $0.2 \geq x \geq 0$ aralığı belirlenmiştir. Burada Vegard's yasasına göre kafes parametresinin ve birim hücre hacminin, Sr miktarının artması ile azalacağı belirtilmiştir. İki yapı da katı eriyik formunda ve ortorombiktir. $SrCeO_3$ yapısının termodinamik olarak $BaCeO_3$ yapısından daha stabil olduğu belirtilmiştir. Çalışmada Ba atomlarının Sr atomları ile yer değişmesi sağlanmış, kimyasal stabilite ve iletkenlik durumu incelenmiştir. Çalışma sol-jel metodu ile yapılmıştır. Nitrat tuzları ile metal tuzlarının içeriği 1:2:1 şeklinde

belirlenmiştir. 100 °C ye kadar ısıtılan bileşimde polimerleşme gerçekleşmiştir. Ardından 250 °C de 24 saatlik bir kurutma süreci ile kalıntı su ve organikler uzaklaştırılmıştır. 1100 °C de 12 saat kalsine edilen bileşimde renk değişikliği gözlemlenmiştir. 5 ton basınç ile pelet haline getirilen tozlar 1300 °C sıcaklıkta 5 saat sinterlenmiştir. Sr miktarının artması ile en iyi iletkenlik sonuçlarına ulaşıldığı belirtilmiştir [73].



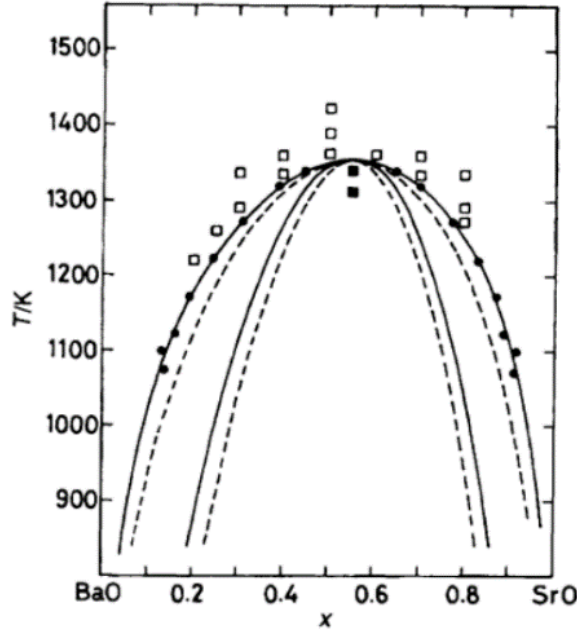
Şekil 2.24: $Ba_{1-x}Sr_xCe_{0.65}Zr_{0.25}Pr_{0.1}O_{3-\delta}$ malzemesi için yapılan XRD analizi ve İletkenlik testleri [73].

Yine Sailaja ve arkadaşları tarafından yapılan bir diğer çalışma da $Ba_{1-x}Sr_xCe_{0.65}Zr_{0.25}Nd_{0.1}O_{3-\delta}$ proton iletken malzemenin oluşturulmasıdır. Bu çalışmada da kimyasal stabilite, iletkenlik ve mikroyapı üzerine yorum getirilmiştir. Termodinamik olarak stabil olan $SrCeO_3$ yapısının bu özelliği, Ba atomları ile Sr atomlarının yer değiştirmesi ile yeni bileşiğin yapısına katılmak istenmiştir. Bu çalışma sonucunda Nd katkılı baryum serat-zirkonat içerisine eklenen Sr katkısının Ba atomları ile yer değiştirdiği, yine ortorombik yapının korunduğu ve termodinamik olarak daha stabil yapının elde edildiği anlaşılmıştır. İletkenlik değeri iste Sr katkısı ile azalmıştır. En iyi iletkenlik değerinin $BaCe_{0.65}Zr_{0.25}Nd_{0.1}O_{3-\delta}$ yapısı ile 2.08×10^{-3} S/cm olarak sağlandığı belirtilmiştir. BaO-SrO faz diyagramı incelendiğinde, belirli bir sıcaklığın üzerinde her ikisinin birbiri içerisinde tam çözünürlüğü vardır. Bu malzemeler sentezlenirken de 1300 °C sıcaklıkta sinterleme yapılmıştır. XRD analizleri incelendiğinde yapıların başarı bir şekilde sentezlendiği belirlenmiştir [76].



Şekil 2.25: $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ce}_{0.65}\text{Zr}_{0.25}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ yapısına Sr katkısı sonucunda oluşan bileşiklerin XRD analiz sonucu ($0.2 \geq x \geq 0$) [76].

Bu etkilerin yanında aynı zamanda stronsiyumun atom ve kovalent çapının sırasıyla 2.49 ve 1.9 Å ve baryumun atom ve kovalent çapının sırasıyla 2.68 ve 2.06 Å oluşu, kafes yapısının proton geçişlerine daha fazla izin vererek daha iyi bir iletkenlik verebileceği izlenimini oluşturmuştur. Proton iletken malzemelerde fazlaca kullanılan BaCeO_3 ve SrCeO_3 malzemelerine alternatif olarak, stronsiyum içerisine baryum katkılanmış serya perovskit malzemesinin $((\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{CeO}_3)$ kullanılabileceği değerlendirilmiştir. Ayrıca KOYP mekanizmalarında aktif olarak kullanılan bu malzemelerin birbiri ile hangi sıcaklıklarda uyumlu olarak çalışabildiğini anlamak literatürde önemli bir boşluğu dolduracaktır. Farklı sıcaklık şartlarında çalışan bu sistem içerisinde malzemelerin birbiri ile istenilen stabilitede uyumlu olarak çalışması büyük önem arz etmektedir. Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde bu üç malzemenin birbiri içerisindeki termodinamik faz dengelerinin incelenmediği anlaşılmıştır. $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{CeO}_3$ malzemesinin elektrolit olarak kullanılabilmesi için hangi sıcaklıklarda hangi yapılarda bulunduğu, hangi fazların ve katı eriyiklerin yapının içerisinde mevcut olduğu, kafes yapısı ve farklı sıcaklıklardaki çözünürlük dengelerinin bilinmesi gerekmektedir. Bu faz diyagramlarının oluşturulabilmesi için literatürde daha önce çalışılmış olan BaO-SrO [68], BaO-CeO_2 [69], SrO-CeO_2 [4] ikili faz diyagramlarının dikkatli bir şekilde analiz edilmesi gerekmektedir.

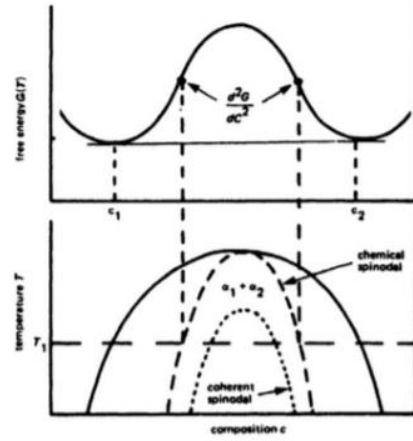


Şekil 2.26: BaO-SrO ikili faz diyagramı [68].

BaO ve SrO birbiri içerisinde yüksek sıcaklıkta (1100°C üzeri) tam çözünürlük değerlerine sahiptir. Spinoidal ayrışma sıcaklığının üzerinde sistem tek fazlı katı eriyik formundaki $(\text{Ba,Sr})\text{O}$ (α katı eriyiği) yapısıdır. Bu katı eriyik 1100°C altında belirtildiği gibi spinodal ayrışmaya uğramaktadır. SrO ve BaO bileşiklerinin her ikisi de kübik simetride kristalize olmaktadır. Bu katı eriyiğin Vegard's yasasına uygun olarak kafes parametresinin lineer şekilde değiştiği de tespit edilmiştir.

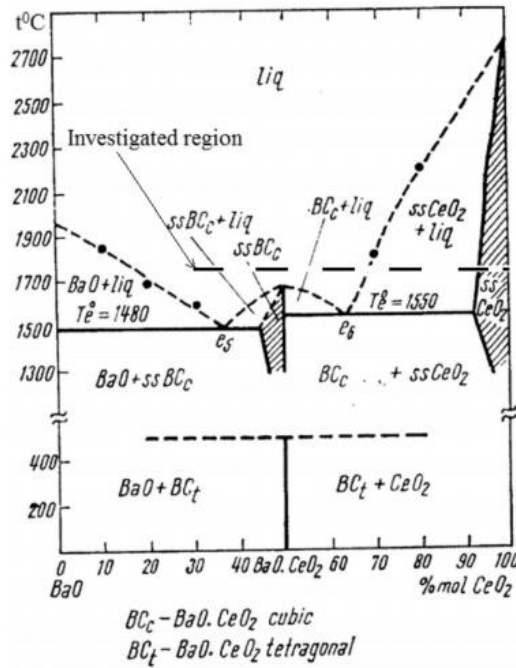
BaO yapısı da literatürde kübik olarak gözlemlenmiştir. Vegard's yasasına göre kübik formda bulunan bu yapılar katı eriyik oluşturuyorlarsa kafes parametreleri arasındaki ilişki lineerdir. Latis parametreleri arasındaki oran, kompozisyonun içerisinde bulunan BaO ve SrO oranını bize vermektedir.

Spinodal ayrışma klasik anlamda bilinen ve diğer faz oluşumlarına göre en büyük fark, çekirdeklenme sonucunda başlayan yeni bir faz oluşumunun olmaması, yeni fazların oluşumunun tüm bölgelerde homojen olarak başlamasıdır. Termodinamik olarak bileşiklerin kararlı yapılara doğru ilerlemesi söz konusudur. Şekil 2.27 de enerji grafiği incelenirse, grafiğin tepe noktasındaki bileşiğin en yüksek enerjiye sahip olduğu görülür. Bileşikler daha az enerjili yani daha kararlı yapıya doğru ilerlemek isteyecektir. Bu sebeple daha düşük enerjili iki tarafın da kompozisyonu oluşur. Buna spinodal ayrışma adı verilir. [75]



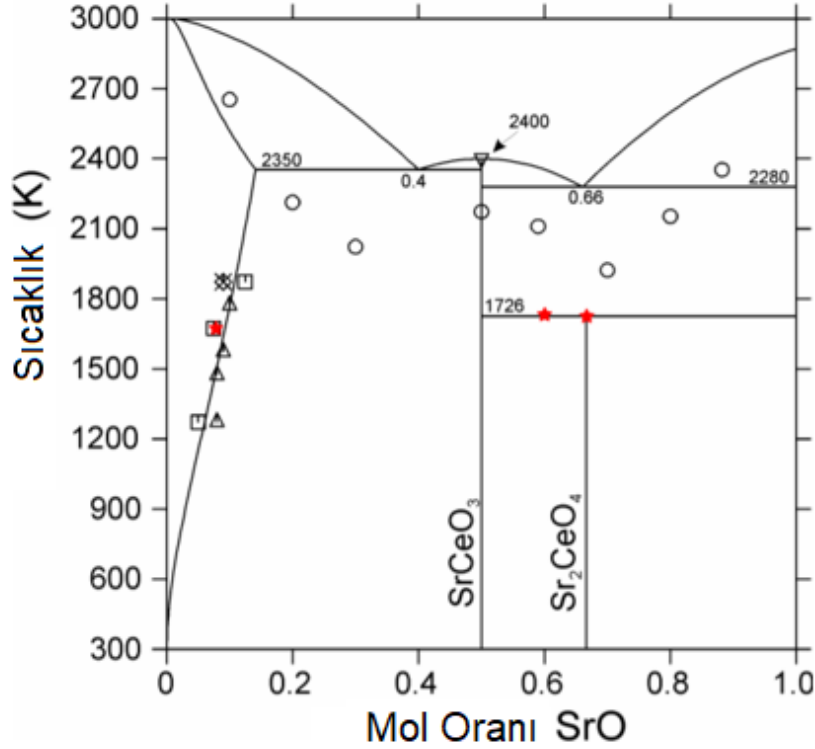
Şekil 2.27: Spinodal ayrışma ve fazların enerji eğrileri [75]

Şekil 2.28 de BaO-CeO₂ ikili faz diyagramı verilmiştir. Bu faz diyagramında BaCeO₃ katı eriyiği olduğu söylenmiştir. BaO içerisinde 1200 °C civarındaki sıcaklıklarda CeO₂ çözünürlüğü olduğu belirtilmiştir. CeO₂ içerisinde ise BaO çözünürlüğü görülmemiştir. Düşük sıcaklıklarda tetragonal BaCeO₃ yapısı gözlemlenirken, 450 °C yukarısında kübik BaCeO₃ yapısı gözlemlenmiştir. Aynı zamanda %50 CeO₂ içeriğinin bulunduğu bölgede BaO tarafına doğru uzayan bir katı eriyik bölgesi belirlenmiştir. 1500 °C civarında bileşikler sıvı bölgeye geçiş yaptığı belirtilmiştir.



Şekil 2.28: BaO-CeO₂ ikili faz diyagramı [69]

Şekil 2.29 da ise SrO-CeO₂ ikili faz diyagramı verilmiştir. SrO içerisinde CeO₂ çözünürlüğü olduğu gözlemlenmiştir. 1100-1300 °C sıcaklık aralığında %50 SrO oranında SrCeO₃ katı eriyiğine rastlanmaktadır. Bu katı eriğin ergime noktası 2127 °C olarak belirlenmiştir. Ayrıca %66 SrO oranında ise Sr₂CeO₄ katı eriyiğine rastlanmıştır. Bu katı eriyik 1453 °C üzerinde ötektik faza geçiş yapmaktadır. Aynı zamanda %40 ve %66 SrO içeriklerinde yüksek sıcaklıklarda ötektik noktalara rastlanmaktadır. Faz diyagramının içerisinde 2 adet ötektik nokta gözlemlenmektedir. Bu faz diyagramı Solak N. tarafından doktora tezi kapsamında çalışılmış ve CALPHAD programı ile oluşturulmuştur. Faz diyagramı üzerinde kırmızı yıldız ile gösterilen noktalar tez kapsamında çalışılmıştır. Üçgen, yuvarlak ve kare ile gösterilen noktalar literatürde diğer araştırmacılar tarafından çalışılan, bileşimleri ve sıcaklık değerlerini göstermektedir [4].



Şekil 2.29: SrO-CeO₂ ikili faz diyagramı [4].

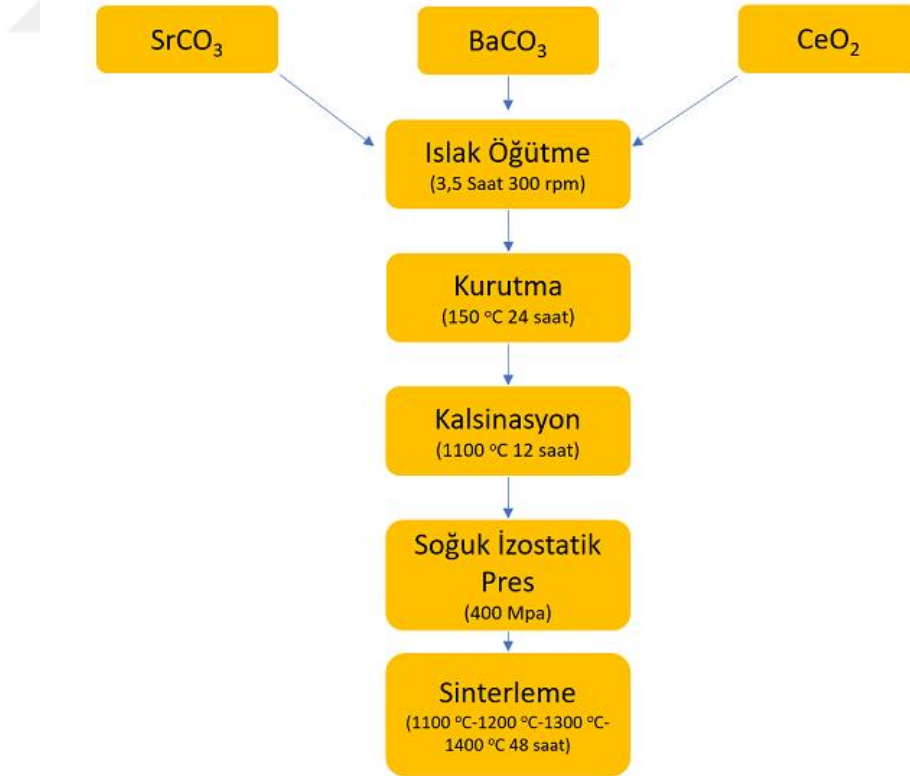


3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde tez çalışmasının amacını oluşturan $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{CeO}_3$ perovskit yapısının oluşturulması, tozların hazırlanması ve karakterizasyon yöntemleri sunulmuştur. Toz hazırlama tekniği olarak geleneksel katı hal reaksiyonları ve sol jel tekniği kullanılmıştır. Sinterleme sonrasında istenilen yapılar oluşturulmuştur. XRD analizleri yapılmış, belirlenen noktalarda daha net fikirler elde edebilmek için SEM ve EDS karakterizasyon yöntemleri kullanılmıştır.

3.1. Toz Hazırlama

Toz hazırlamada SrCO_3 (99,9%), BaCO_3 (99,8%), CeO_2 (99,9%) tozları kullanılmıştır. Başlangıç tozları ile izlenen proses Şekil 3.1 ile aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 3.1: Toz hazırlama prosesi

Tozlar, deneyler için özel olarak hazırlanmış Delrin (Polyasetal) kaplar içerisinde alkol kullanılarak, tartımlar yapılarak yerleştirilmiştir. Ardından alümina öğütücü bilyalar kabın içerisine yerleştirilmiş gezegen değirmende 210 dakika 300 rpm deney parametrelerinde öğütme gerçekleştirilmiştir. Bu sayede tozlar öğütülerek ve karıştırılarak homojen bir karışım elde edilmiştir. Şekil 3.2 de gezegen değirmen gösterilmiştir. Tez kapsamında RETSCH marka PM100 model öğütücü kullanılmıştır.



Şekil 3.2: Gezegen Değirmen.

Bilyalı değirmende öğütülen tozlar, ardından içerisindeki alkolün uzaklaştırılması için 150 °C'de 24 saat kurumaya bırakılmıştır. Alkol ile öğütülmesi ve homojen karıştırılması sağlanan tozlardan alkolün uzaklaştırılması sağlanmıştır.

Kurutulan tozlar, ön oluşum reaksiyonlarının gerçekleşmesi için 1100 °C de 12 saatlik bir ısıtma işlem sürecine alınmıştır. İlk çalışmalarda numunelerin doğrudan 1 °C /dk ile 1100 °C ye ısıtması sağlanmıştır. Ancak BaCO₃ bileşiğinin 811 °C de ergimesinden dolayı [70] istenilen kimyasal reaksiyonlar ve bileşimler elde edilememiştir. İkinci grup deneylerde, numunelerde 750°C de 8 saat bekletilerek BaCO₃ bileşiğinin yapısından CO₂ uzaklaştırılarak BaO haline gelmesi sağlanmıştır. Ardından yine 1 °C/dk ısıtma hızıyla numuneler 1100 °C ye kadar ısıtılmıştır.

Ön oluşum reaksiyonlarını tamamlayan ve diğer organik bileşiklerden kurtulan tozlar 400 MPa basınç ile izostatik olarak preslenmiştir. Bu basınç ile katı hal difüzyonunun ve tozların sinterlenebilme kabiliyetinin artırılması amaçlanmıştır. Pres sonrasında sinterlenmesi geciken numunelerde stronsiyum hidroksit ve baryum

hidroksit yapısı oluşmuş, bu durum hacim artışına sebebiyet vermiş ve numuneler dağılmıştır. Bu sebeple numuneler pres sonrası kısa süre içerisinde sinterleme işlemine tabi tutulmuşlardır. Şekil 3.3 tez çalışmasında kullanılan izostatik presin fotoğrafı verilmiştir.



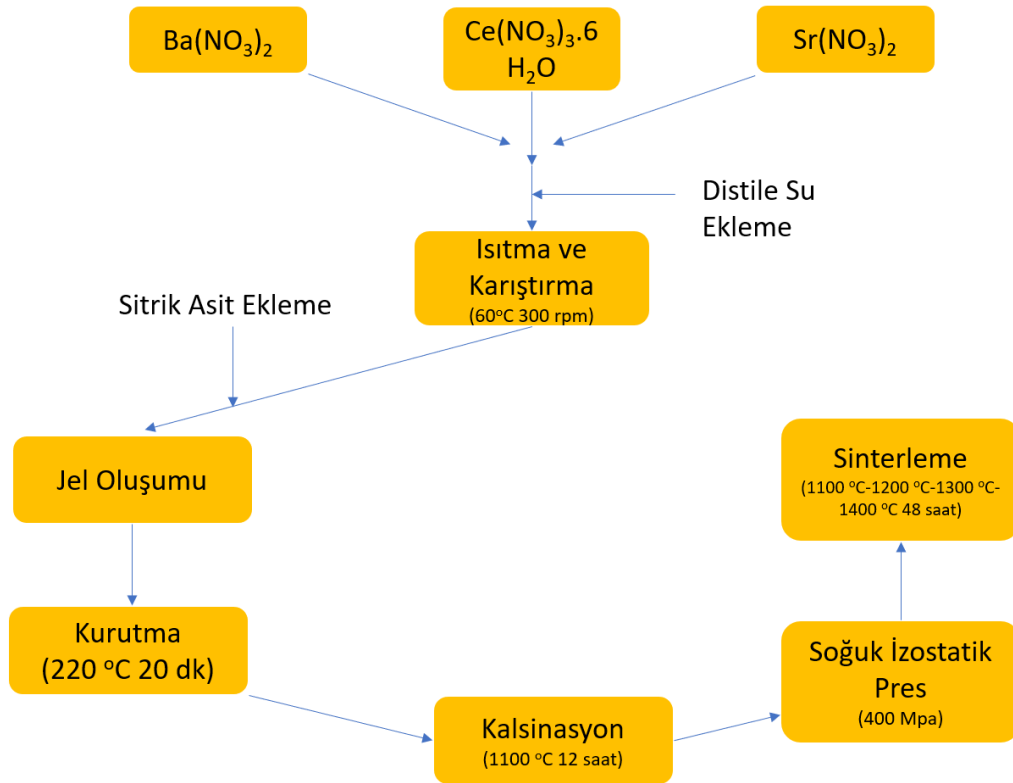
Şekil 3.3: Soğuk izostatik pres makinesi.

Pres sonrası peletler 1100 °C, 1200 °C ve 1300 °C de 48 saat sinterlenmiştir. Sinterlenirken kalsinasyon prosesinde uygulanan 775°C de 8 saat bekleme proses adımı tekrarlanmıştır. Baryum yoğun numunelerin yüzeyinde kararmanın ve bir kabuk oluşumunun mevcut olduğu gözlemlenmiştir.

BaCO₃ yapısının 811 °C de ergimesinin önüne geçmek için yapılan ısıtılma işlemi tüm numunelerde etkili sonuç vermediği gözlemlenmiştir. BaCO₃ yapısının BaO yapısına dönüşmesi tüm ısıtılma işlemlerinde başarı bir şekilde gerçekleştirilememiştir. Bu problem malzeme kompozisyonun istenilen şekilde oluşmasını engellemektedir. Ayrıca proses farklılığının malzeme performansına olan etkisinin de gözlemlenmesi amacı ile sol-jel prosesinin uygulanmasına karar verilmiştir. Aşağıda prosesin detayları gösterilmiştir.

Bu proste Ba(NO₃)₂, Ce(NO₃)₃.6H₂O, Sr(NO₃)₂ tozları kullanılmış ve distile su içerisinde 60 °C de çözümleri sağlanmıştır. Çözünmeden sonra çözelti içerisine şelatlayıcı olarak sitrik asit eklenmiştir. Burada sitrik asit miktarı katyon başına bir mol olacak şekilde belirlenmiştir. Jel oluşumu gerçekleşmiştir. Ardından kurutucu (etüv) içerisinde reaksiyonun tamamlanması sağlanmıştır. Etüv içerisinde çözeltideki organikler de kısmen yanma gerçekleşmiştir. Bu sayede düşük sıcaklıkta hızlı bir

yöntem ile reaksiyonların gerçekleşmesi sağlanmıştır. Ancak bu işlem esnasında tüm organik uzaklaşmadığı için ilave bir kalsinasyon işlemine ihtiyaç duyulmuştur. Numuneler 775°C de 8 saat süre ile kalsinasyona tabi tutulmuştur. Bu aşamada organiklerin uzaklaşması ve BaCO₃'ün ergimeden reaksiyona girmesi sağlanmıştır. Ardından soğutulan tozlar öğütülmüş ve tekrar 1100°C'de tekrar ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Bu sayede reaksiyonların tamamlanması sağlanmıştır. Tekrar soğutulan tozlar öğütülmüş ve izostatik olarak preslendikten sonra belirlenen sıcaklıklarda sinterlenmiştir.



Şekil 3.4: Sol-jel proses adımları.

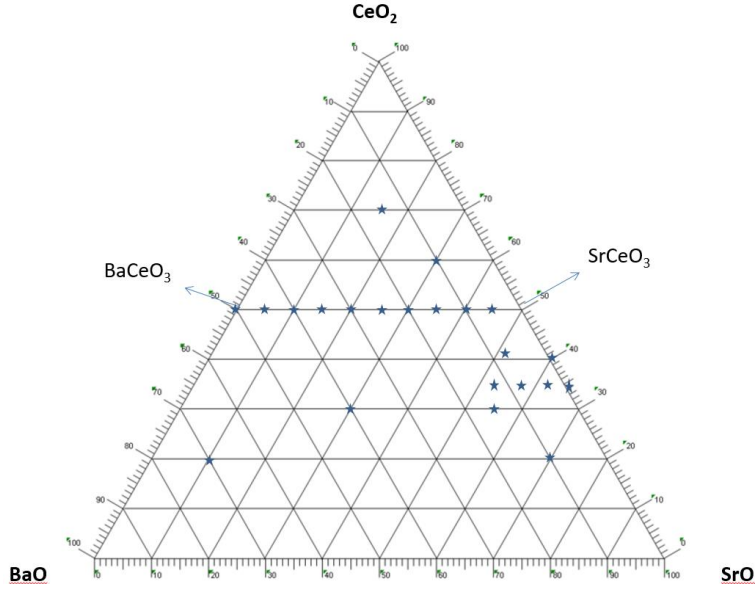


Şekil 3.5: Yanma reaksiyonu sonrası oluşmuş süngerimsi yapıdaki toz karışım.



Şekil 3.6: Kurutma sonrasında öğütülen ve potalara yerleştirilen tozlar.

Şekil 3.7 da tez kapsamında incelenen numuneler faz diyagramı üzerinde işaretlenmiştir. Numune belirlenirken özellikle SrCeO_3 – BaCeO_3 bileşikleri arasındaki çözünürlüğün belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu nedenle $(\text{Ba}_{1-x}, \text{Sr}_x)\text{CeO}_3$ şeklinde tüm serideki numuneler 0.1 mol adımlarla incelenmiştir. Ayrıca Sr_2CeO_4 bileşiğinde BaO çözünürlüğünün incelenmesi için bu bölgede de numuneler seçilmiştir. İnceleme 3 aşamada yapılmıştır. Bir seri numune hazırlanmış, ön bir faz diyagramı çizilmiş ardından ihtiyaç duyulan bölgeler için tekrar numuneler hazırlanmıştır. Şekilde verilen faz diyagramı tez kapsamında hazırlanan tüm numuneleri içermektedir. BaO , SrO ve CeO_2 zengin bölgelerde de birer numune hazırlanarak bu bölgelerdeki faz dengeleri ayrıca incelenmiştir. Tez kapsamında numuneler üç fazlı izotermal kesit için incelenmiştir. Seçilen sıcaklıkla 1100, 1200 ve 1300°C'dir.



Şekil 3.7: Üçlü faz diyagramından alınan numuneler.

3.2 Karakterizasyon ve Faz Analizi Çalışmaları

Tüm numunelerde X-Işınları difraksiyon analizleri PANalytical marka AERIS model cihazda oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

Numunelerin Elektron mikroskobu ile faz yapıları ayrıca incelenmiştir. Bu incelemede bakalite alınarak parlatılan numuneler geri saçılan elektronların (back scattering electron image) oluşturulduğu görüntüleri incelenmiştir. Bu sayede farklı fazlar farklı kontrast oluşturmuştur. Görüntüler XRD sonuçları ile ilişkilendirilmiştir. Tespit edilen faz bölgelerinden EDS (Enerji Dağılım X-Işınları Spektrometresi) ile her bir fazın bileşimi incelenmiştir. Bileşim katyon oranları üzerinden atomal olarak alınmıştır. Oksijen (anyon) hesaba katılmamıştır. Bu sayede katyon oranları üzerinden faz diyagramı üzerinde bileşimler tespit edilmiştir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

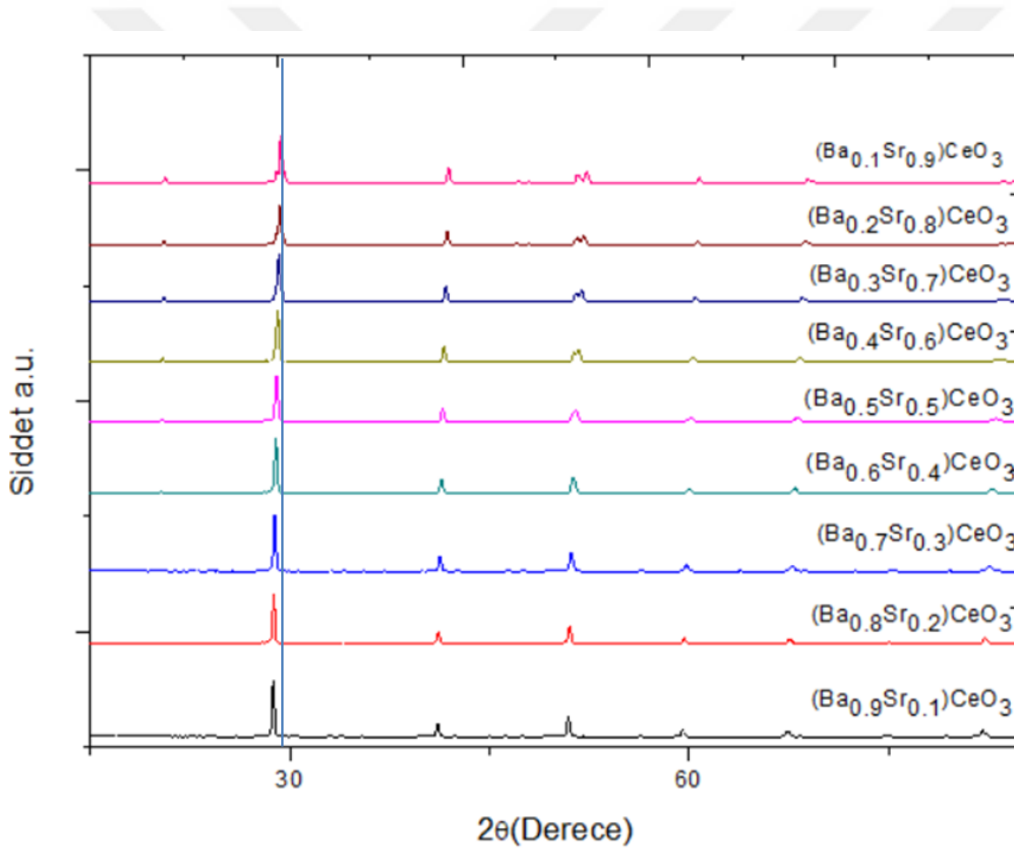
Deneysel çalışmalar sonucunda numuneler gruplar halinde değerlendirilmiştir. Birinci grup numuneler $\text{SrCeO}_3 - \text{BaCeO}_3$ hattı üzerindeki numunelerdir. Yapılan çalışmalar doğrultusunda ikili faz diyagramları yardımı ile belirlenen örnek gruplar belirlenmiş ve bu numuneler üretilmiştir. İlk grup , $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{CeO}_3$ çizgisi üzerinde x değerlerinin 0.1 mol aralıklarla değiştirilmesi üzerine oluşturulmuştur. Burada üretilen 9 numune, tozlar hazırlandıktan sonra kurutulmuş 1100°C de kalsine edilmiş ve ardından 1100, 1200 ve 1300°C sıcaklıklarında 48 saat sinterlenmiştir. Ardından XRD analizleri yapılmış ve gerekli görülen noktalarda SEM/EDS analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu grupta gerçekleştirilen XRD analizlerinin sonuçları aşağıdaki şekilde görülebilir. Aynı durum 1100 ve 1200 sıcaklıklarında da gerçekleşmiştir.

Çizelge 4.1: $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{CeO}_3$ yapısı için üretilen numune içerikleri.

$(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{CeO}_3$
$(\text{Ba}_{0.1}\text{Sr}_{0.9})\text{CeO}_3$
$(\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{CeO}_3$
$(\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})\text{CeO}_3$
$(\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6})\text{CeO}_3$
$(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{CeO}_3$
$(\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})\text{CeO}_3$
$(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{CeO}_3$
$(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{CeO}_3$
$(\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})\text{CeO}_3$

Çizelge 4.2: Belirlenen bölgelerden seçilen numunelerin molar yüzde içerikleri.

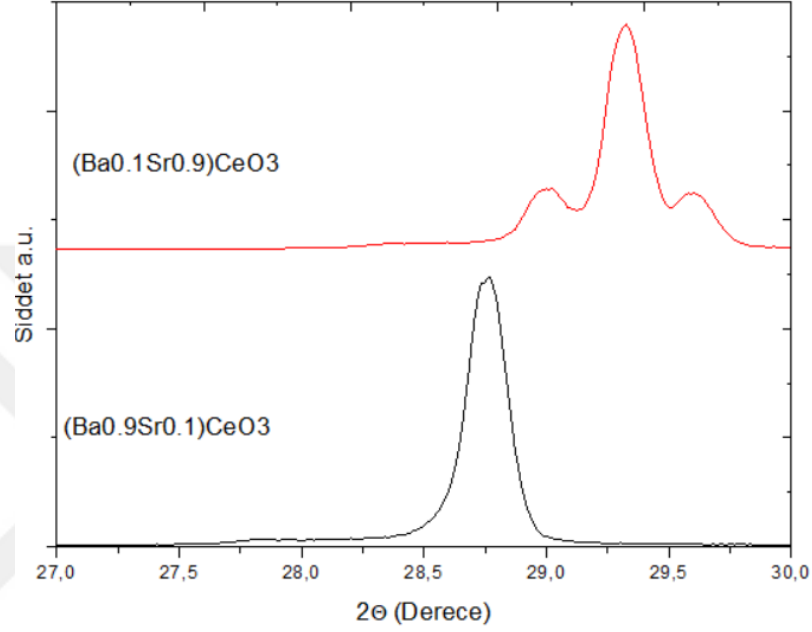
Numune Adı	BaO	SrO	CeO ₂
Ba05Ce33	5%	62%	33%
Ba10Ce33	10%	57%	33%
Ba10Ce20	10%	70%	20%
Ba10Ce42	10%	48%	42%
Ba15Ce30	15%	55%	30%
Ba10Ce60	10%	30%	60%
Ba15Ce70	15%	15%	70%
Ba15Ce33	15%	52%	33%
Ba70Ce20	70%	10%	20%



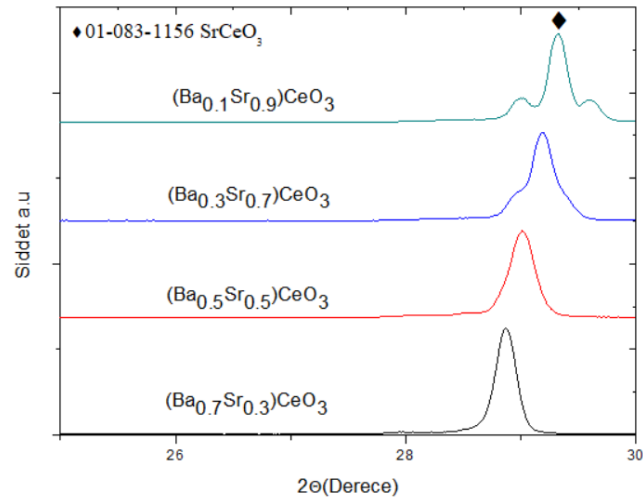
Şekil 4.1: $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{CeO}_3$ çizgisi üzerinde seçilen numunelerin 1300 °C de sinterlenmesi sonrası XRD sonuçları.

Yapıdaki baryum miktarının artması ile piklerde düşük açılara doğru bir kayma olduğunu görülmektedir. Ayrıca yapıdaki baryum miktarının artması ile kafeste b ve c parametreleri birbirine yaklaşır. Bu sayede 29° civarında SrCeO_3 fazındaki üç pik, tek pik halini alır. Yapının yine ortorombik karakterde kaldığı tespit edilmiştir. Ancak b ve c parametreleri birbirine çok yaklaşır (6,00 ve 6,14 durumunda 6,23 ve

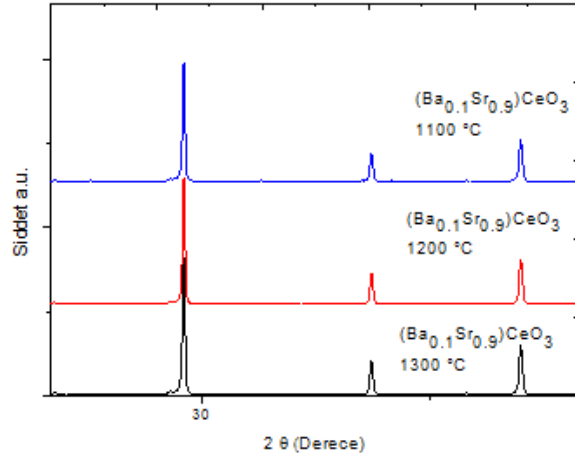
6,21 şeklini alır). Şekil 4.2’ de görüldüğü gibi artan BaO miktarı ile piklerde hem düşük açılara doğru kayma hem de simetride değişim gözlenmektedir. Benzer durum serideki tüm numunelerde gözlenmiştir. Şekil 4.3’ te 0,1-3-5-7 için 29° civarındaki pik karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Grafikten net olarak görüldüğü gibi artan BaO miktarı ile pikler düşük açılara doğru kaymakta ve simetri artmaktadır (yani pik sayısı azalmaktadır).



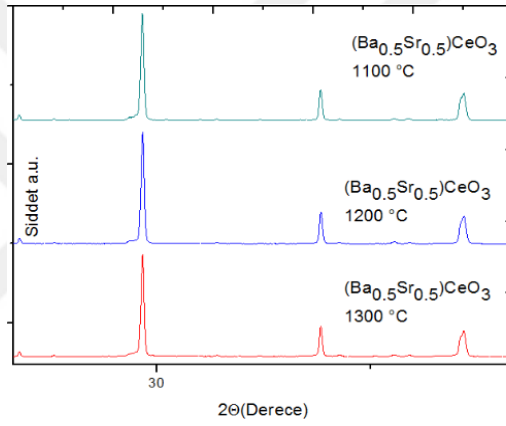
Şekil 4.2: Ba miktarının artması ile piklerde oluşan kayma ve üç pikin tek pike dönüşmesi.



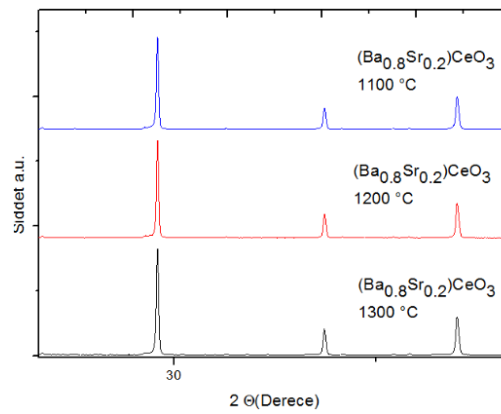
Şekil 4.3: Ba miktarının artması ile piklerde oluşan kayma ve üç pikin tek pike dönüşmesi.



Şekil 4.4: $(\text{Ba}_{0.1}\text{Sr}_{0.9})\text{CeO}_3$ için 3 farklı sıcaklıktaki sinterleme sonrasında XRD sonuçları.



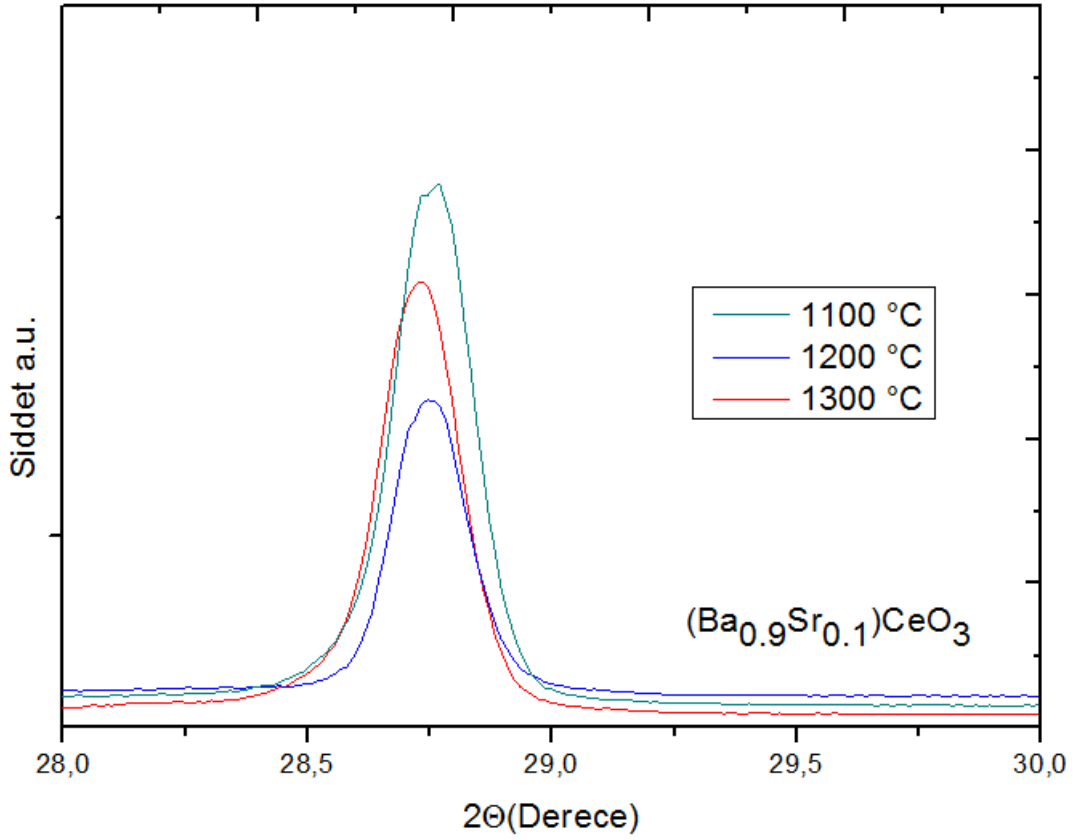
Şekil 4.5: $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{CeO}_3$ için 3 farklı sıcaklıktaki sinterleme sonrasında XRD sonuçları.



Şekil 4.6: $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{CeO}_3$ için 3 farklı sıcaklıktaki sinterleme sonrasında XRD sonuçları.

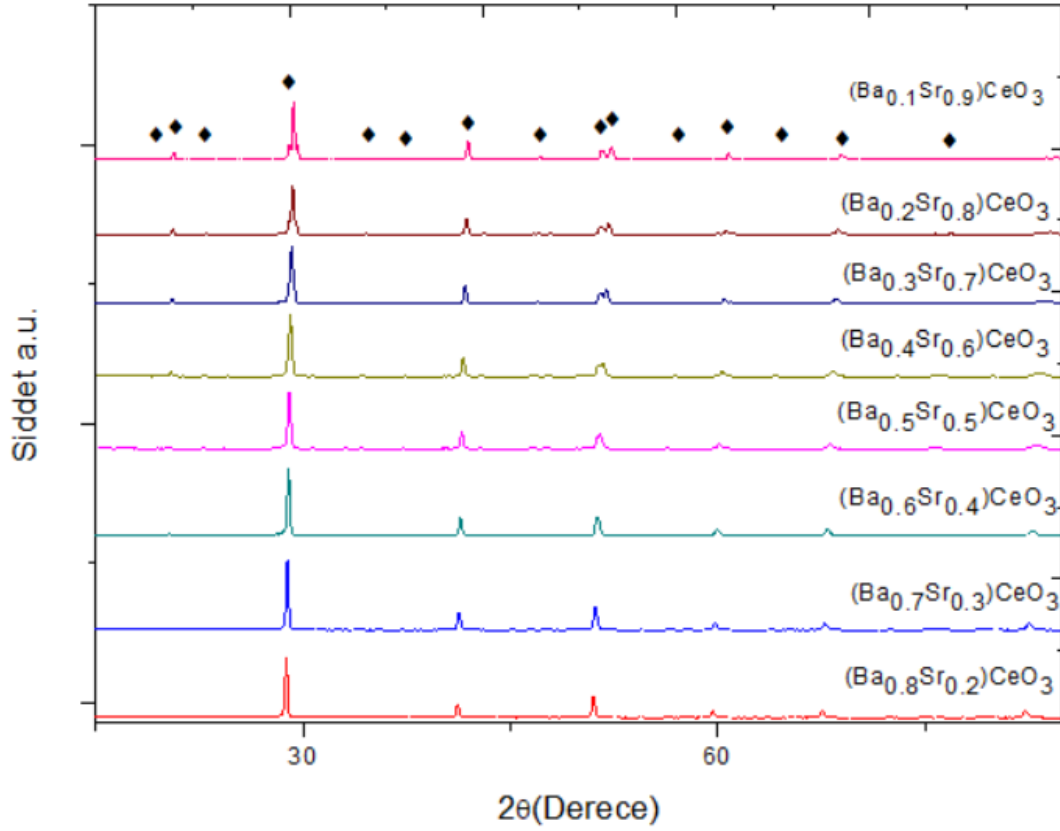
Şekil 4.4, 4.5 ve 4.6’da görüldüğü gibi, sıcaklığın 1-8 arasındaki numunelerin pik pozisyonları üzerinde bir etkisi yoktur. Bunun anlamı, her dört numunede de BaO,

SrCeO₃ bileşiği içerisinde tam çözünmekte ve (Sr,Ba)CeO₃ katı eriyiğini oluşturmaktadır. Numunelerin tamamı katı eriyik bölgesindedir.



Şekil 4.7: (Ba_{0.9}Sr_{0.1})CeO₃ numunesi için uygulanan 3 farklı sıcaklık sonucunda oluşan XRD sonuçları.

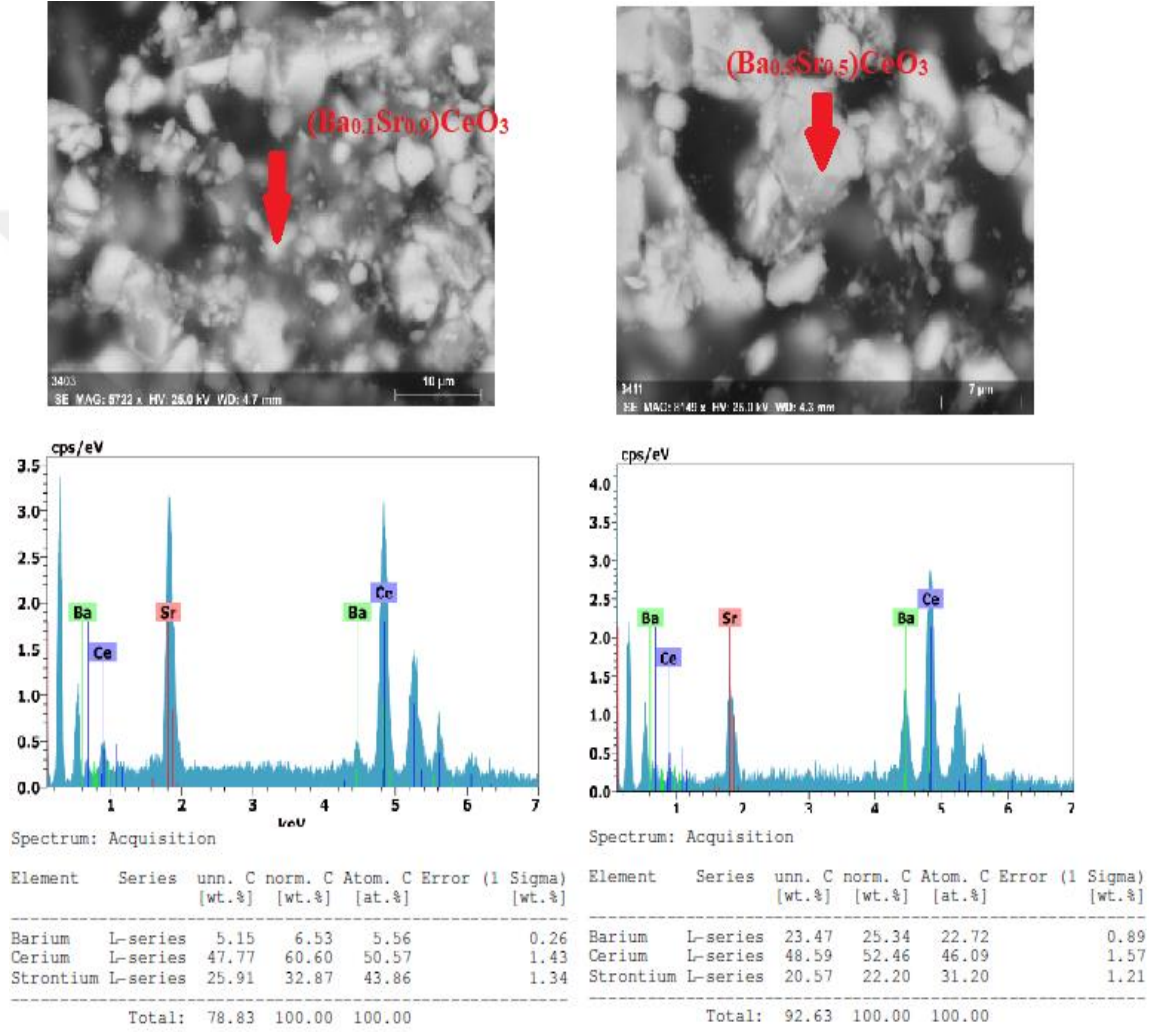
Şekil 4.7’de $x=0,9$ numunesine ait XRD paternleri verilmiştir. Burada numune iki fazlı bölgededir. Fazlar BaCeO₃ ve (Sr,Ba)CeO₃ olarak tespit edilmiştir. Piklerde sıcaklığa bağlı olarak bir kayma görülmektedir. Bu kayma katı eriyik oluşumu ve farklı miktarda çözünürlük kaynaklıdır. Buradan 1100 °C sıcaklık için pik pozisyonları 1200 ve 1300 °C için elde edilenlerden küçük bir miktar farklıdır. Bu ölçüm sonucunda net bir değerlendirme yapmak mümkün olmamakla birlikte, artan sıcaklıkla SrCeO₃ bünyesinde BaO çözünürlüğünün arttığı ve 1200-1300°C sıcaklıkta çözünürlüğün limite ulaşmış olduğu sonucuna varılmıştır.



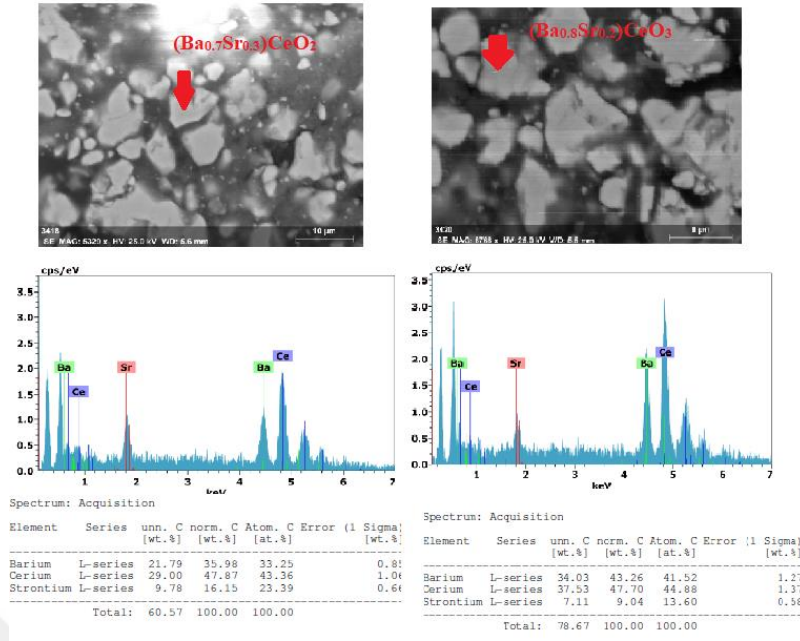
Şekil 4.8: $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{CeO}_3$ yapısının içerisinde x değerlerinin 0.1 ve 0.8 arasında olduğu baryum ilavesi sonucunda oluşan yapıların XRD grafikleri ve fazların gösterimi.

Şekil 4.9 ve 4.10 'da SrCeO_3 - BaCeO_3 hattı üzerindeki numunelere ait SEM-EDS sonuçlarına örnekler verilmiştir. Hat üzerindeki tüm numunelerden benzer sonuçlar alındığı için $x=0,1$; $0,5$; $0,7$ ve $0,8$ için sonuçlar görülmektedir. Sonuçlar XRD sonuçlarına paralel olarak tek fazlı bir yapının olduğunu göstermektedir. SEM görüntülerinde tane boyutlarının homojen olmadığı görülmektedir. Reaksiyonlar tamamlanmıştır, dolayısıyla farklı tonda bir faz tespit edilememiştir. Partikül boyutları $8\text{-}10\text{ }\mu\text{m}$ civarındadır, yer yer mikron altı partiküllerde görülmektedir. Numunelerin nem ile reaksiyona girme olasılığından dolayı parlatma balmumu ile yapılmıştır. Bu sayede kopan partiküllerin yüzeyi çizmesi önlemiştir. Parlatma bu nedenle yüksek başarımda elde edilememiştir. SEM görüntülerindeki koyu bölgeler porlar arasına giren balmumundan kaynaklı karbon kalıntılarıdır. Tüm analizlerde bir miktar karbon piki tespit edilmiş olup analizlerde hesaba katılmamıştır. Bu nedenle (ayrıca oksijenden de kaynaklı) numune stokiyometrilere hafif kayma görülmektedir. EDS sonuçlarında Ce miktarı yaklaşık olarak %50 at. olarak görülmektedir. Bu değer $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{CeO}_3$ katı eriyiği şeklinde hazırlanan

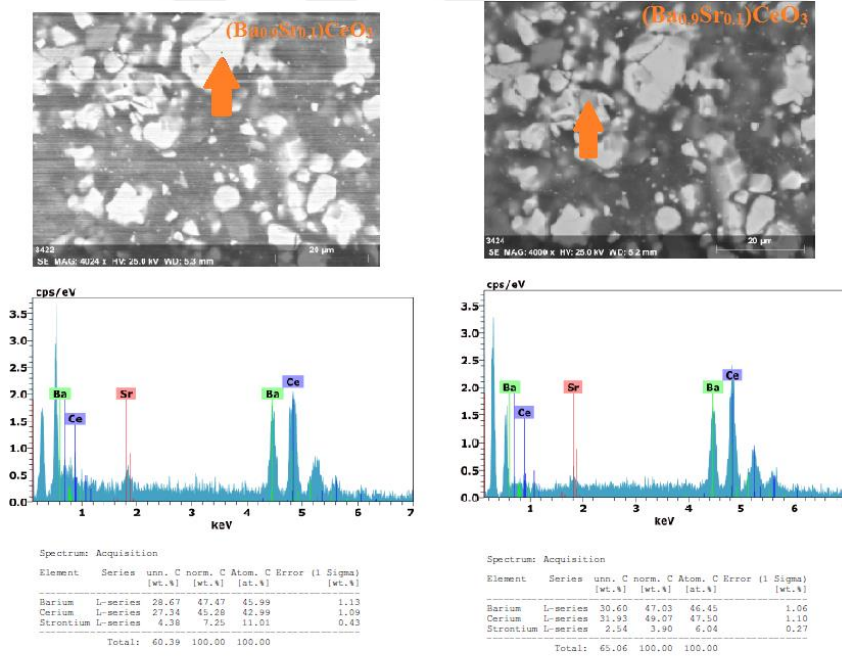
numunelerde $(\text{Sr}+\text{Ba}) : \text{Ce} = 1:1$ (50/50) olmasından kaynaklanmaktadır. Numunelerdeki Ba miktarı hesaplamalara uygun olarak $\sim x/2$ şeklindedir. Örneğin $x=0,1$ numunesinde $\sim\%5-6$ at. Ba bulunmaktadır. Stokiyometrideki kaymalar sistemin tek fazlı olmasını etkilememektedir, dolayısıyla bu durumun tamamen EDS analizindeki miktarca yüksek anyonların hesaba katılmamasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Sonuç olarak hat üzerindeki tüm numunelerde XRD sonuçlarına paralel olarak değişen Sr/Ba oranlarında tek fazlı $(\text{Sr},\text{Ba})\text{CeO}_3$ tespit edilmiştir.



Şekil 4.9: $(\text{Ba}_{0.1}\text{Sr}_{0.9})\text{CeO}_3$ ve $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{CeO}_3$ numuneleri için yapılan SEM-EDS analizi ve belirlenen kompozisyonlar.



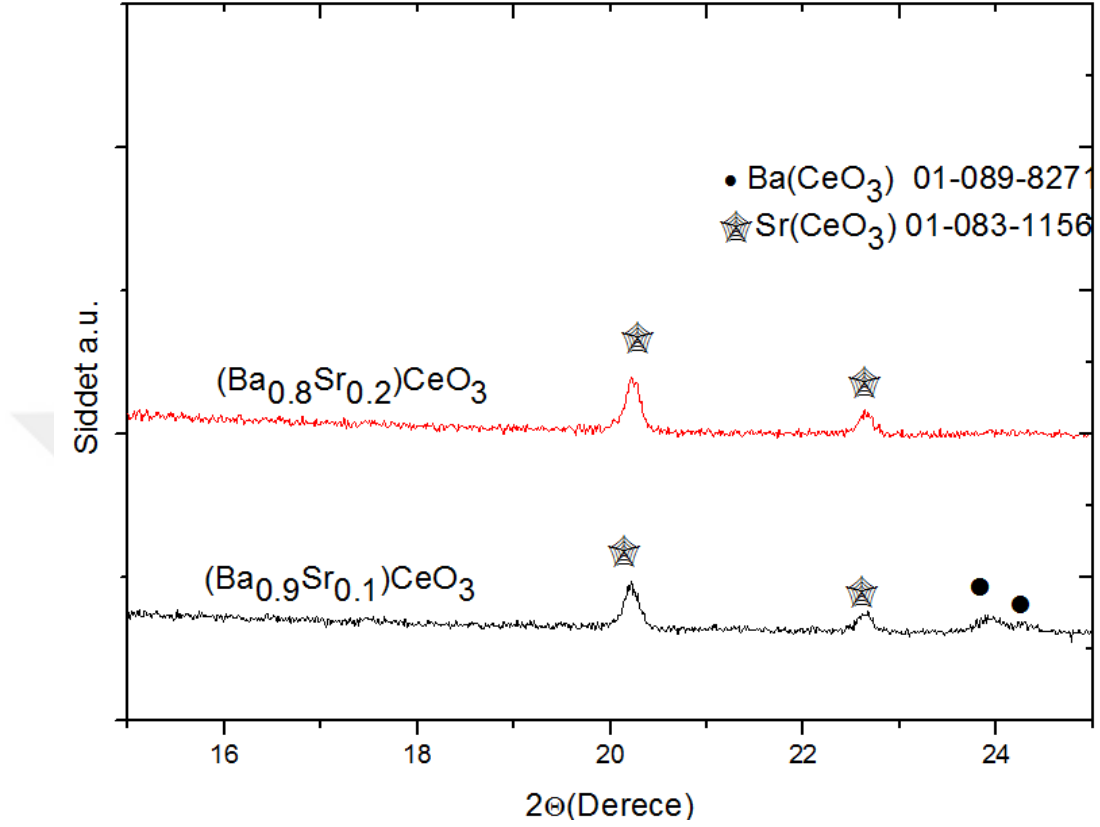
Şekil 4.10: (Ba_{0.7}Sr_{0.3})CeO₃ ve (Ba_{0.8}Sr_{0.2})CeO₃ numuneleri için yapılan SEM-EDS analizi ve belirlenen kompozisyonlar.



Şekil 4.11: (Ba_{0.9}Sr_{0.1})CeO₃ numunesi için gerçekleştirilen SEM/EDS analizleri.

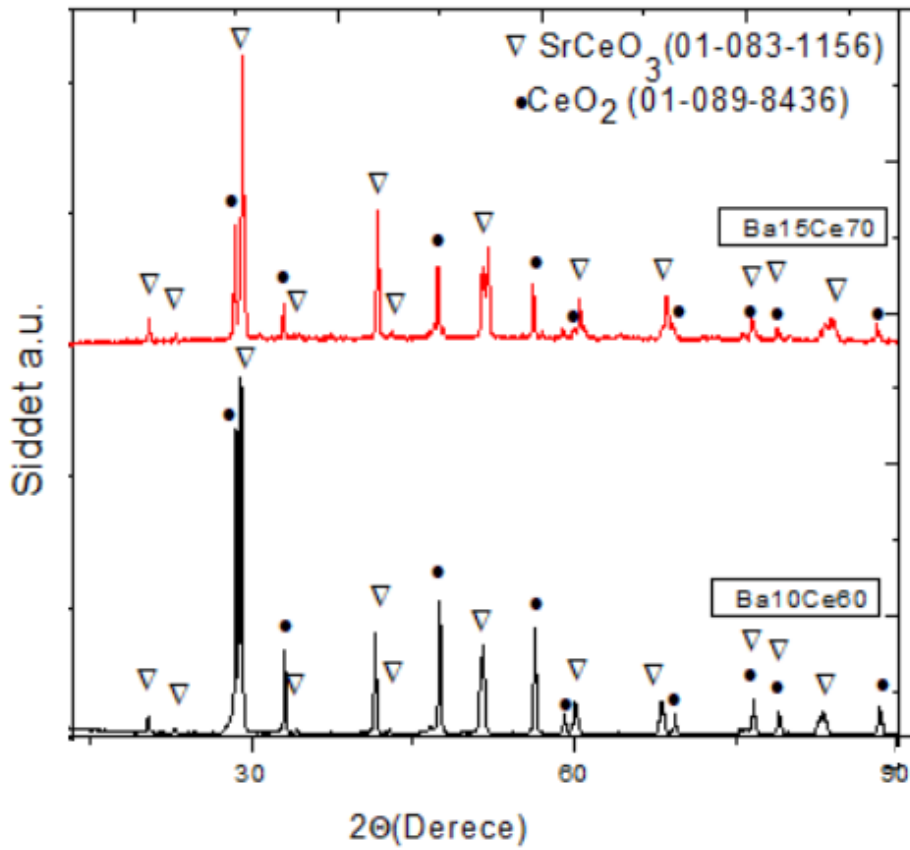
Şekilde 4.11’de görüldüğü gibi EDS sonuçlarında yaklaşık %45 at. oranında Ba içeren bir faz tespit edilmiştir. XRD sonuçları bu malzemede çok düşük miktarda saf BaCeO₃ olabileceğini göstermektedir ancak yapılan incelemede miktarın düşük

olmasından dolayı SEM/EDS analizlerinde bu ikincil faz tespit edilememiştir. Çözünürlüğün sınıra çok yakın olduğu sıcaklığa ve bileşime bağlı XRD analizlerinden görüldüğü için çalışma bu aşamada durdurulmuştur.



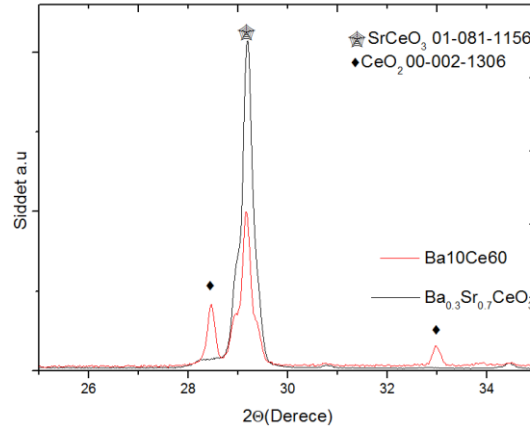
Şekil 4.12: $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{CeO}_3$ ve $(\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})\text{CeO}_3$ numuneleri arasındaki farklı BaCeO_3 pikinin gösterimi.

Şekil 4.12 görüldüğü üzere $x=0.8$ 'e kadar olan baryum katkısı SrCeO_3 yapısından kaynaklanan piklerin sağ tarafa doğru kaymasına sebebiyet vermiştir. Baryum yapısı daha simetriktir ve aynı zamanda kafes parametresi daha yüksektir. Bu yüzden yapıya eklenen baryum ile piklerde kayma etkisi beklenen bir durumdur. Yapı başarılı bir şekilde oluşturulmuştur. Bu bölgede SrCeO_3 yapısı dışında başka bir faza rastlanmamış ilgili numunelerin tamamında tek faz görülmüştür. SrCeO_3 yapısı ortorombik yapıdadır. SrO kübik yapısının SrCeO_3 yapısına dönüşmesi ile eksenlerden birisi uzamış ve ortorombik yapı elde edilmiştir. $x=0.8$ e kadar devam eden bu etki, 0.9 değerine çıkıldığında ilgili pikin yanında aynı zamanda BaCeO_3 pikleri de oluşması ile farklılaşmıştır.

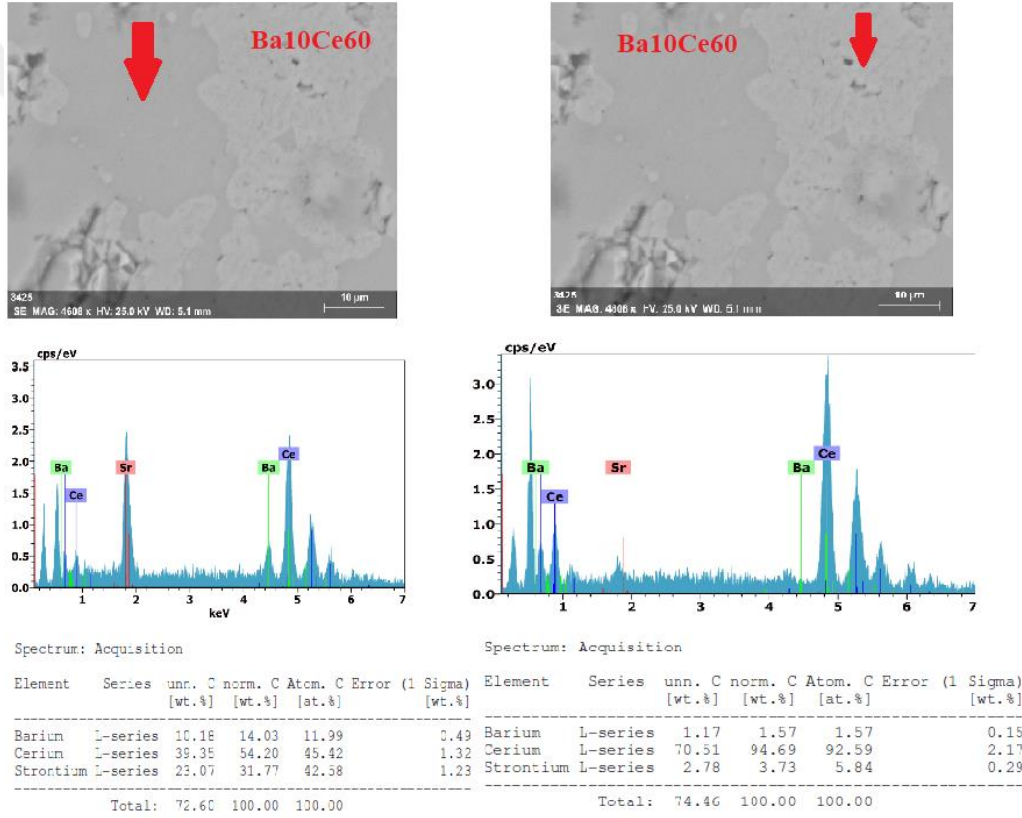


Şekil 4.13: Ba15Ce70 ve Ba10Ce60 numunelerinin sentezi sonrası XRD analizleri ve fazların gösterimi.

Şekil 4.13 içerisinde Ba15Ce70 ve Ba10Ce60 numuneleri karşılaştırılmıştır. Numunelerde iki fazlı bölgede yer almaktadır. Numunelerde $(\text{Sr,Ce})\text{O}_3$ katı eriyiği ve Ba-Sr ile katı eriyik oluşturmuş CeO_2 fazı bulunmaktadır. İkili faz diyagramlarında (CeO_2 -SrO ve CeO_2 -BaO) görüldüğü gibi CeO_2 bünyesinde SrO ve BaO çözünürlüğü ikili sistemlerde mevcuttur. Benzer şekilde üçlü sistemde CeO_2 içerisinde SrO ve BaO birlikte çözünmektedirler. EDS sonuçlarına göre ~%6 SrO ve ~%1,5BaO çözünerek $(\text{Ce,Sr,Ba})\text{O}_{2-\delta}$ katı eriyiğini oluşturmaktadırlar. İki fazlı bölgedeki diğer faz $(\text{Sr,Ce})\text{O}_3$ katı eriyiğidir ve ~%12 at BaO içermektedir. Bu yaklaşık olarak $x=25$ bileşimine karşılık gelmektedir. Bu numuneye ait XRD paterni $x=0,3$ numunesi ile karşılaştırıldığında (Şekil 4.14) son derece uyumlu olduğu görülmektedir.



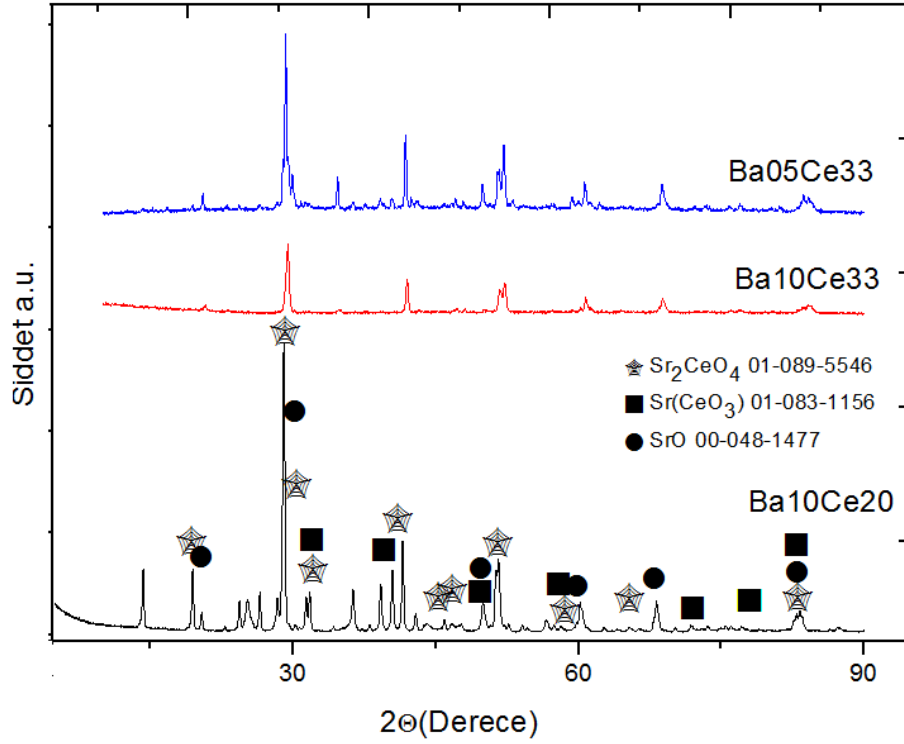
Şekil 4.14: Ba10Ce60 numunesi ile Ba_{0.3}Sr_{0.7}CeO₃ numunesi için yapılan karşılaştırmalı XRD analizi sonuçları.



Şekil 4.15: Ba10Ce60 numunesi için yapılan SEM-EDS analizi sonucu kompozisyonların ve fazların gösterimi.

Şekil 4.15 de gözlemlenen kompozisyonlar ile XRD sonuçları karşılaştırıldığında buradaki fazların CeO₂ ve SrCeO₃ yapısında olduğu anlaşılmaktadır. İzotermal kesitin CeO₂ köşesindeki bölge değerlendirilirken BaO-CeO₂ ve SrO-CeO₂ ikili faz diyagramları incelenmelidir. Bu faz diyagramları incelendiğinde saf CeO₂ içerisinde bu sıcaklarda %3 ile %5 arasında değişen bir çözünürlük bölgesi görülmektedir. Bu yüzden izotermal kesitte bu çözünürlük bölgesi ile SrCeO₃ tek fazlı bölgesi arasında

bağlantı hatları kurulması gerekmektedir. EDS analizlerine bakıldığında buradaki Ba10Ce60 numunesi içerisindeki fazlardan birinde CeO_2 içerisinde atomal olarak %1.57 Ba, %5.54 ise Sr çözünürlüğü gözlemlenmiştir. Diğer yandan ise SrCeO_3 faz yapısı kendisini korumuştur. Aynı durum Ba15Ce70 numunesinde de tekrarlanmıştır. Buradan anlaşıldığı gibi iki numune aynı bölge içerisinde bulunmakta ve tek fazlı bölgeden ayrılmaktadır.

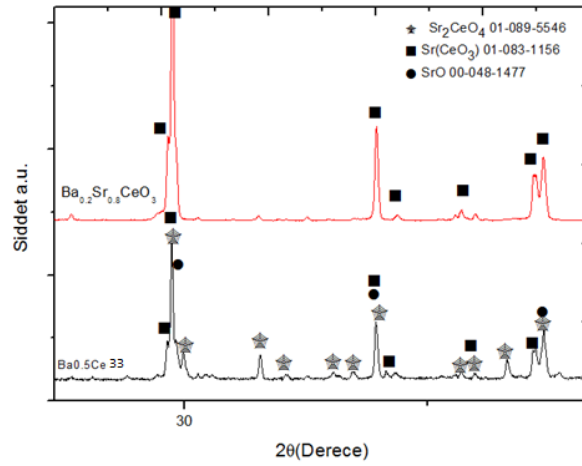


Şekil 4.16: Ba05Ce33, Ba10Ce33, Ba10Ce20 numunelerinin üretimi sonrası XRD analizleri ve fazların gösterimi.

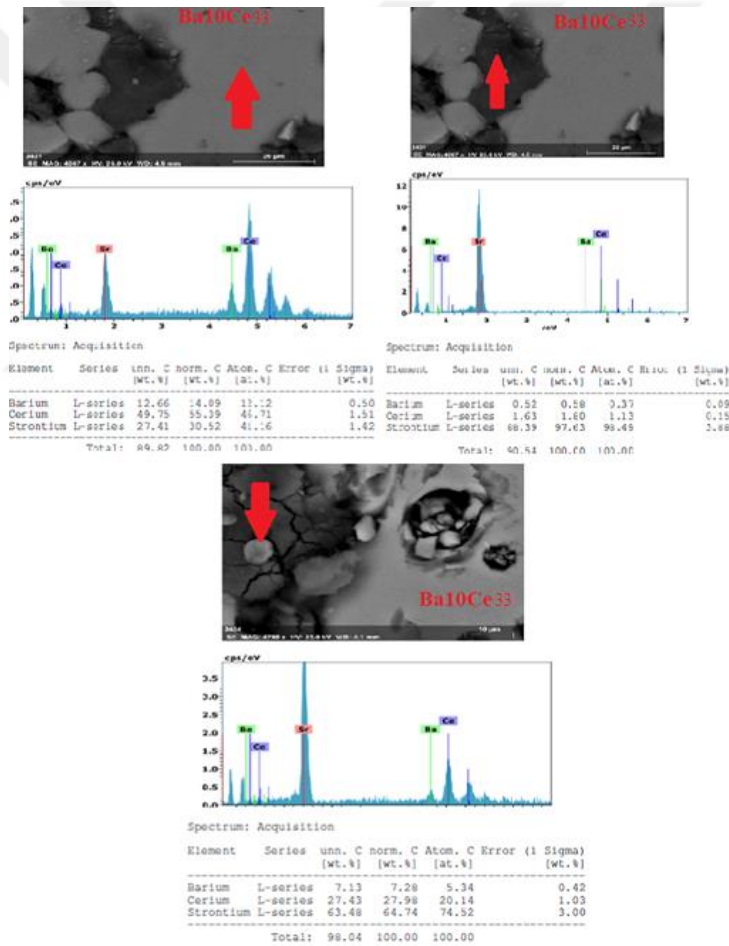
Şekil 4.16 te Ba05Ce33, Ba10Ce33, Ba10Ce20 numunelerinin üretimi sonrası XRD analizleri gösterilmiştir. Analizler sonucunda numunelerin üç fazlı bölgede yer aldıkları tespit edilmiştir. SrO zengin bölgedeki numunelerde zamanla karbonatlaşma ve hidroksit yapıların oluştuğu tespit edilmiştir. XRD analizi sinterden hemen sonra yapılması durumunda bu bileşiklerin oluşumu azaltılabilmektedir ancak SEM/EDS analizleri için tüm numuneleri hazırlamak mümkün olmamıştır. Değerlendirme, XRD analizleri ve sadece Ba10Ce60 numunesine ait SEM/EDS incelemesi üzerinden yapılmıştır. Bu gruptaki üç numunede CeO_2 -SrO ikili faz diyagramından beklendiği gibi Sr_2CeO_4 fazının oluşumu gözlenmiştir. SEM/EDS analizleri de sistemde üç fazın bulunduğunu desteklemektedir. Bölgedeki üçüncü faz perovskit yapısındaki (Sr,Ba) CeO_3 katı eriyiğidir. XRD analiz sonuçları her üç numunenin de aynı alkamet

üçgeni içerisinde bulunduğunu göstermiştir. SEM/EDS sonuçları verilmiştir. SrO-BaO iki faz diyagramından net olarak gördüğümüz gibi (Sr,Ba)O katı eriyiği düşen sıcaklıkla spinodal ayrışmaya uğramaktadır. SrO zengin bölgede BaO çözünürlüğü düşüktür. Neme ve karbondioksit olan afiniteden dolayı diğer BaO zengin numuneler kullanılamamıştır. İncelenen Ba₁₀Ce₆₀ numunesindeki %10 BaO ise hem SrCeO₃ hem de Sr₂CeO₄ fazları içerisinde de çözünmüştür. SrO içerisinde ise çözünürlük çok düşük olarak görülmektedir. Buradaki alkamet üçgenin konumu doğrudan EDS analizi ile belirlenebilir ancak yüksek sıcaklıkta tam çözünürlük olduğu düşünülerek çizimlerde bir miktar daha fazla BaO yönünde çözünürlük hesaba katılmıştır. Sonuç olarak üç numune de aynı üç fazlı bölgede yer almaktadır ancak üçgenin SrO tarafında küçük kaymalar söz konusu olabilir. EDS sonuçlarına göre Sr₂CeO₄ fazı içerisinde de bir miktar BaO çözünürlüğü olduğu görülmektedir. Bu sonuç da XRD sonuçları ile uyumludur, piklerdeki küçük kaymalar bu BaO çözünürlüğünden kaynaklanmaktadır. (Sr,Ba)CeO₃ katı eriyik köşesi EDS sonuçlarına göre ~%12 BaO içermektedir. Numuneye ait XRD paterni Şekil 4.17’de $x=0,2$ numunesi ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekilde verilen $x=0,2$ numunesi de yaklaşık %10 BaO içermektedir. Hem EDS hem de XRD sonuçları alkamet üçgeninin (Sr,Ba)CeO₃ köşesinin yaklaşık %10 BaO içeriğini göstermektedir. Faz diyagramı çizilirken bu durum göz önünde bulundurulmuştur.

Ba₀₅Ce₃₃, Ba₁₀Ce₃₃ ve Ba₁₀Ce₂₀ numunelerinin üçü de aynı üç fazlı bölge içerisinde yer almaktadır. Üç numuneye ait XRD paternleri Şekil 4.19 ‘da verilmiştir. Normal şartlarda aynı alkamet üçgeni içerisindeki numunelerde pik pozisyonlarının tam olarak aynı noktada olması beklenirken buradaki, numunelerde küçük kaymalar tespit edilmiştir. Ayrıca paternde tabanının (background) yükseltildiği amorf miktarının arttığı tespit edilmiştir. Tüm bu sonuçlar bölgedeki fazların nem ile reaksiyona girdiğini göstermektedir. Bu numuneler ayrıca SEM/EDS analizin hazırlanırken de kısa süre içerisinde bakalit içerisinden düşerek uzaklaşmıştır. Sonuç olarak grup içerisindeki üç numunenin aynı alkamet üçgeni içerisinde olduğu XRD analizi ile tespit edilmiştir.



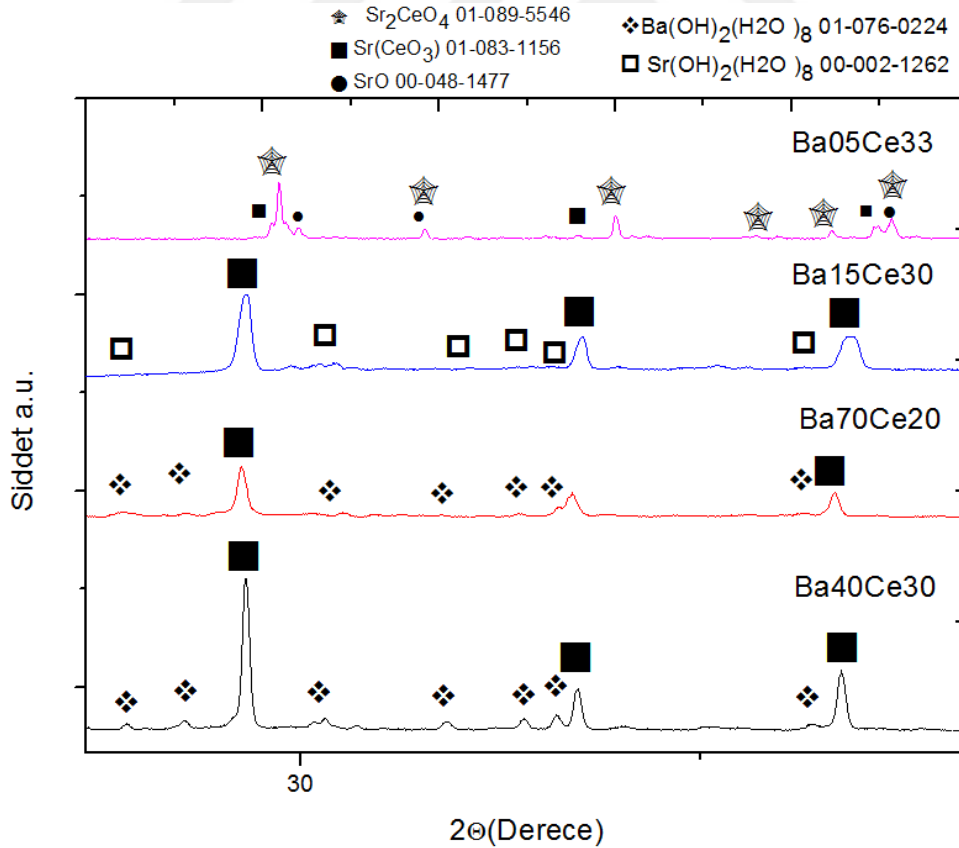
Şekil 4.17: $(\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{CeO}_3$ numunesi ile $\text{Ba}_{0.5}\text{Ce}_{60}$ numunelerinin pik pozisyonları arasındaki benzerliği gösteren XRD sonuçları.



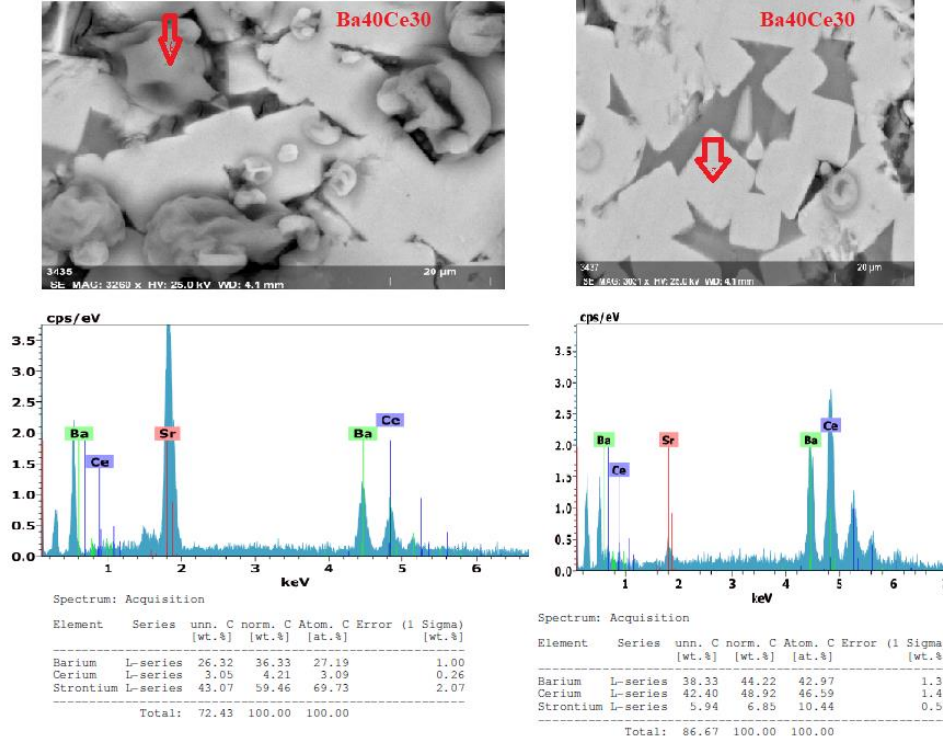
Şekil 4.18: 3 fazlı bölgede olduğu gözlenen $\text{Ba}_{10}\text{Ce}_{33}$ numunesi için alınan SEM-EDS analizi.

3 fazlı bölgenin sınırlarının anlaşılabilmesi için hem bu bölgeye yakın numuneler seçilmiş ve bu numunelerin içerisinde aynı faz düzeninin olup olmadığı aranmıştır. Özellikle seryum oranı sabit tutularak sentezlenen numuneler oluşan bölgenin

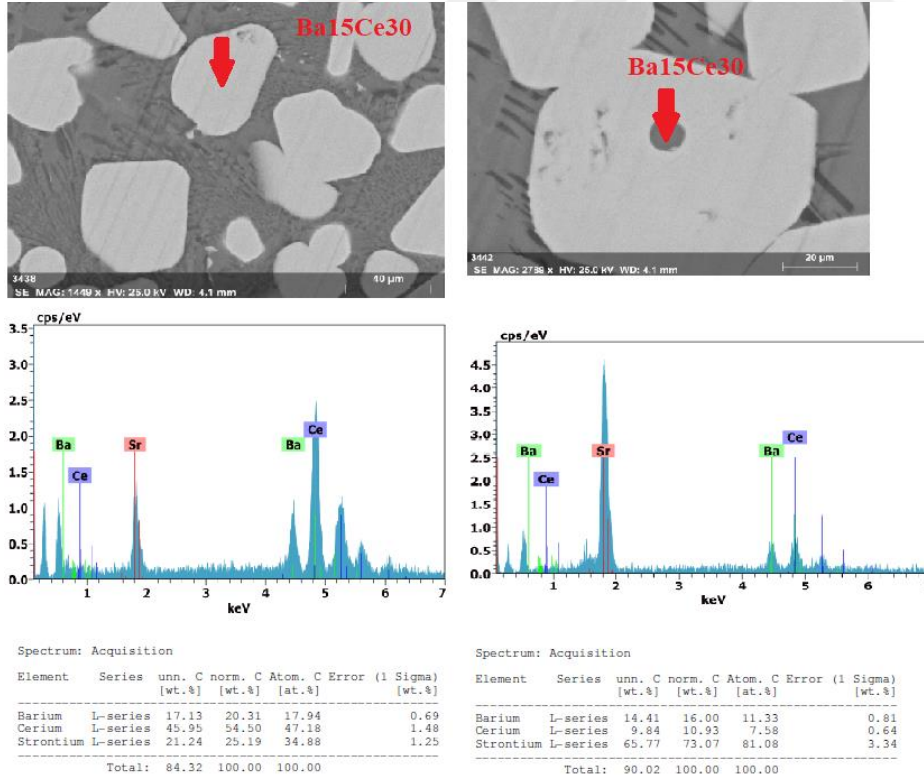
sınırlarını belirlemek için seçilmiştir. Şekil 4.19 te gözlemlenebileceği gibi bu numuneler ile üç fazlı bölgenin içerisinde kaldığı düşünülen numuneler karşılaştırılmıştır. Buradan çıkarılan sonuç Ba05Ce33, Ba10Ce33, Ba10Ce20 numunelerinin 3 fazlı bölgeye rastlanırken Ba10Ce42 ve çevresindeki numunelerinin ise çift fazlı bölgede olduğudur. Burada çift fazlı bölgeler içerisinde ortorombik SrCeO_3 fazına ve baryumun yoğun olduğu tarafta baryum hidroksit fazına, stronsiyumun yoğun olduğu yerlerde ise stronsiyum hidroksit fazına rastlanmaktadır. Bu numunelerin belirlendiği bölgenin üst tarafında tek fazlı bir bölge mevcuttur. Ayrıca BaO-SrO faz diyagramı incelendiğinde 1100-1200 ve 1300 °C sıcaklıklarında (Ba,Sr)O yapısının gözlemlendiği ve Sr içerisinde Ba yapısının tamamen çözündüğü belirlenmiştir. Bu doğrultuda oluşan fazlar da değerlendirildiğinde bu bölgenin de çift fazlı bir bölge olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca açıkça gözlemlenebileceği üzere bu bölge Ba05Ce33 yapısından fazlar açısından farklıdır. Ba05Ce33 numunesinde ortorombik Sr_2CeO_4 yapısına, ortorombik $\text{Sr}(\text{CeO}_3)$ yapısına ve kübik SrO yapısına rastlanırken burada ise $\text{Ba}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8$ ve $\text{Sr}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8$ fazlarına rastlanmıştır.



Şekil 4.19: 3 fazlı ve 2 fazlı bölge arasında oluşan faz farklarının gösterimi.

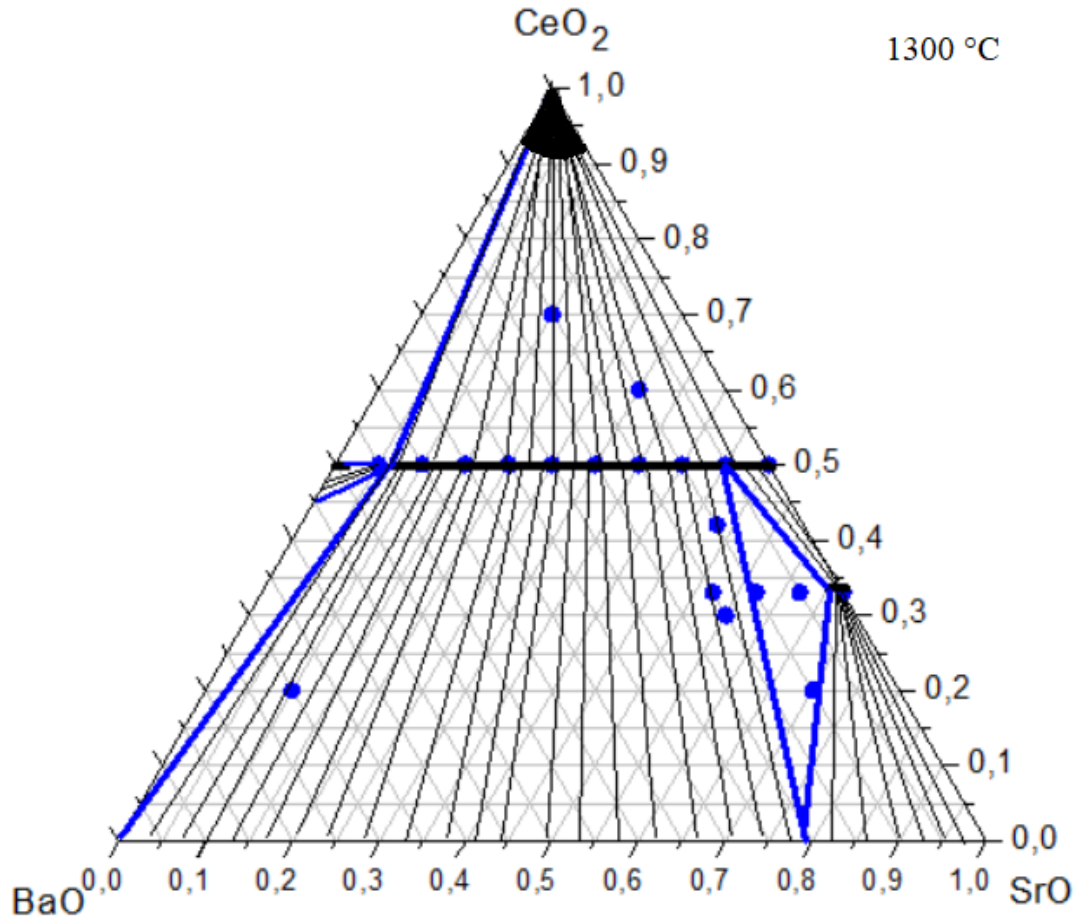


Şekil 4.20: Ba40Ce30 numunesi ile yapılan SEM ve EDS analizinde iki farklı fazın gösterimi.



Şekil 4.21: Ba15Ce30 numunesi için yapılan SEM-EDS analizi sonucunda gözlemlenen fazların gösterimi.

Şekil 4.20 ve şekil 4.21’ de iki fazlı bölge içerisinde bulunan örnekler ve bu örneklerden alınan SEM-EDS analizleri gösterilmiştir. BaO-SrO ikili faz diyagramına bakıldığında bu sıcaklıklarda bir α fazı (Ba,Sr)O gözlemlenmektedir. Baryumun stronsiyum içerisinde %100 lük bir çözünürlüğü söz konusudur ve bu bölgeden oda sıcaklığına inerken spinodal ayrışma söz konusu olmaktadır. Bu yüzden bu izotermal kesit bölgesinde Sr yoğun bölgelerde stronsiyum hidroksit gözlemlenirken Ba yoğun bölgelerde ise baryum hidroksit gözlemlenmektedir. Ayrıca bu bölgede gözlemlenen diğer faz ise SrCeO_3 fazıdır. Bu numunelerin yanı sıra Ba70Ce10 numunesinde de aynı durum tekrarlanmıştır. Bu numunelerin bu izotermal kesit içerisinde aynı bölgede olduğuna karar verilmiştir.



Şekil 4.22: 1300 °C sıcaklık için BaO-SrO-CeO₂ izotermal kesiti.

Bu çalışma ile literatürde ilk kez BaO-SrO-CeO₂ izotermal kesiti incelenmiştir. Sonuçlar $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{CeO}_3$ bileşimi için x değerinin değişimi doğrultusunda oluşan bir katı eriyik bölgesi olduğunu göstermiştir. Bu bölge $x=0.9$ değerine kadar devam etmektedir. Bu bölge koyu renkli siyah çizgi ile gösterilmiştir. Ayrıca Sr_2CeO_4

bileşiminin olduğu bölgede küçük bir tek fazlı katı eriyik bölgesi ve BaCeO_3 bileşiminin olduğu bölgede küçük bir tek fazlı katı eriyik bölgesi tespit edilmiştir. Faz diyagramı içerisinde numuneler seçilen bir diğer bölgenin üç fazlı bölge olduğu anlaşılmıştır. Birbirine siyah çizgiler ile bağlı olan taranmış bölgenin ise çift fazlı bölge olduğu tespit edilmiştir. İçi boş olarak gösterilen diğer bölgeler ise üç fazlıdır. Yakıt pillerinde proton iletken malzeme olarak kullanılması hedeflenen bu malzemenin kristal yapı içerisinde baryum ve stronsiyum atomlarının yer değiştirmesine olanak sağladığı, belirlenen tek fazlı bölge çizgisinin üzerinde katı eriyik oluşturduğu belirlenmiştir. Ayrıca yapılan çalışmalar sonucunda SrCeO_3 içerisinde baryum çözünürlüğünün yüksek olduğu tespit edilmiştir. Diğer yandan BaCeO_3 içerisinde stronsiyum çözünürlüğünün çok sınırlı olduğu anlaşılmıştır. Faz diyagramının CeO_2 zengin bölümünde CeO_2 katı eriyiği tespit edilmiştir. Bu katı eriyik $(\text{Ce,Ba,Sr})\text{O}_2$ şeklindedir. BaO ve SrO çözünürlükleri sınırlıdır.

5. SONUÇLAR

Tez kapsamında literatürde ilk defa $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{CeO}_3$ katı eriyiği faz dengeleri ve çözünürlük sınırı açısından 1100, 1200, 1300 °C sıcaklıklarındaki incelenmiş ve 1300 °C izotermal kesiti çizilmiştir. $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{CeO}_3$ bileşiğini oluşturabilmek için geleneksel toz hazırlama yöntemi kullanılmıştır. Hidratlaşma ve kısmi ergime gibi problemlerde dolayı bu yöntemle sentezlenemeyen bileşimler sol-gel metodu ile sentezlenmiştir. $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{CeO}_3$ perovskit yapısı tüm bileşimlerde başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Stronsiyum ve baryum atomlarının kafes içerisindeki yer değişimi sağlanmış ve tek fazlı katı eriyik bölgesinin faz yapısının, baryum miktarının $x=0.9$ değerine kadar artması ile değişmediği tespit edilmiştir. Yapılan bu çalışma ile SrCeO_3 içerisinde baryum çözünürlüğünün yüksek olduğunu, BaCeO_3 içerisinde ise stronsiyum çözünürlüğünün sınırlı olduğunu görülmüştür. Çalışılan sıcaklıklarda 3 farklı üç fazlı bölge olduğu anlaşılmıştır. Yakıt pili için elektrolit malzemesi olarak kullanılması öngörülen bu malzemelerin yüksek sıcaklıklarda hangi fazları barındırabileceği literatürde ilk defa bu çalışma kapsamında belirlenmiştir.

Tez kapsamında sentezlenen numuneler XRD, SEM ve EDS ile analiz edilmiştir. 1300 °C de belirlenen izotermal kesit çizilmiştir. XRD analizleri sonucunda çalışılan sıcaklıkların belirlenen örnekler üzerinde sınırlı bir etkisinin olacağı görülmüştür. Dolayısıyla 1200 °C ve 1100 °C sıcaklıklardaki izotermal kesitlerin de çizilen bu 1300°C kesitine çok yakın karakterde olacağı tespit edilmiştir.



KAYNAKLAR

- [1] Yang, Z., Hongliang, Z., (2008). Strategies for development of clean energy in China., *Petroleum Science*., 5(2), 183-188.
- [2] Blomen, L. J. M. J., Mugerwa, M. N. (1993). Fuel Cell Systems, (1. Baskı), New York: Springer Science & Business Media, Bölüm 2.
- [3] Entchev, E., (2002). Advanced Sustainable Integrated Systems for Total Building Energy Supply., *New and Renewable Technologies for Sustainable Development*., 203-210.
- [4] Solak, N., (2007). "Interface Stability in Solid Oxide Fuel Cells for Intermediate Temperature Applications," Universität Stuttgart, (Doktora Tezi).
- [5] Fernandez-Gonzalez, R., Molina, T., Savvin, S., Morano, R., Makradi, A., Nunez, P. (2014). Fabrication and electrical characterization of several YSZ tapes for SOFC applications, *Ceram. Int*, 40(9), 14253–14259.
- [6] da Silva, A.A.A., Bion, N., Epron, F. (2017). Effect of the type of ceria dopant on the performance of Ni/CeO₂ SOFC anode for ethanol internal reforming, *Appl. Catal. B: Environ*, 206, 626-641.
- [7] Breeze, P. (2017). Fuel cells (1. Baskı), London: Academic Press, Elsevier, Bölüm 1.
- [8] Kubert C. (2010). A Clean, Reliable Source of Stationary Power., *Fuel Cells: Briefing Papers for State Policymakers*., 1-5.
- [9] Winter, M., Brodd, R. J. (2004). What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?, *Chem. Rev*, 104 (10), 4245-4270.
- [10] Lee, T.S., Chung, J.N., Chen Y.C. (2011). Design and optimization of a combined fuel reforming and solid oxide fuel cell system with anode off-gas recycling, *Energy Convers Manag*, 52, 3214-3226.
- [11] Grimes, P. G., (2000). "Historical pathways for fuel cells", *IEEE Aerospace and Electronic Systems Magazine*, 15(12), 7-10.
- [12] Chaurasia, P.B.L., Ando, Y., Tanaka, T. Regenerative fuel cell with chemical reactions, *Energy Conversion and Management*, 44(4), 611-628.
- [13] Barbir F., (2013). PEM Fuel Cells, (2.Baskı), London: Academic Press, Elsevier, Bölüm 1.
- [14] Kirt A. P., Soles, L. C., Runt, J. (2012). Polymers for Energy Storage and Delivery: Polyelectrolytes for Batteries and Fuel Cells, 1. Baskı., American Chemical Society.
- [15] Url-1 <http://www.hydrogencarsnow.com/index.php/fuel-cells/allis-chalmers-farm-tractor-was-first-fuel-cell-vehicle/>, erişim Tarihi 03.04.2018.

- [16] **G. Halpert.**, (1997). "Progress with the direct methanol liquid-feed fuel cell system," IECEC-97 Proceedings of the Thirty-Second Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, USA, 2, 774-778.
- [17] **Andújar, J.M., Segura F.** (2009). Fuel cells: history and updating. A walk along two centuries, *Renew. Sust. Energ. Rev*, 13, 2309-2322.
- [18] **Dunbar, W., Lior, N., Gaggioli R.** (1991). Combining fuel cells with fuel-fired power plants for improved exergy efficiency, *Energy*, 16 (10), 1259-1274.
- [19] **Raza R., Akram N., Javed, M. S., Rafique, A., Ullah, K., Ali A., Saleem, M., Ahmed, R.** (2016). Fuel cell technology for sustainable development in Pakistan-An over view, *Renew. Sustain. Energy Rev*. 53, 450–461.
- [20] **Kruusenberg, I., Matisen, L., Shah, Q., Kannan, A.M., Tammeveski K.** (2012). Non-platinum cathode catalysts for alkaline membrane fuel cells, *Int J Hydrogen Energy*, 37, 4406-4412.
- [21] **Abdalla, A.M., Hossain, S., Azad, A.T., Petra, P.M.I., Begum, F., Eriksson, S.G., Azad, A.K.** (2018). Nanomaterials for solid oxide fuel cells: a review, *Renew. Sustain. Energy Rev*. 82, 353–368.
- [22] **Rokni, M.** (2017). Addressing fuel recycling in solid oxide fuel cell systems fed by alternative fuels, *Energy* 137, 1013–1025.
- [23] **Jurado, F., Valverde, M.** (2003). Combined molten carbonate fuel cell and gas turbine systems for efficient power and heat generation using biomass *Electr Power Syst Res*, 65(3), 223-232
- [24] **Poynton, S.D., Kizewski, J.P., Slade, R.C.T., Varcoe J.R.** (2010). Novel electrolyte membranes and non-Pt catalysts for low temperature fuel cells, *Solid State Ion*, 181, 219-222.
- [25] **Hashem Nehrir M., Wang C.** (2016). *Electric Renewable Energy Systems*, (1.Baskı), Academic Press-Elsevier, 92-113.
- [26] **Url-2** https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/high_temp_sofc.php, erişim tarihi 05.03.2018.
- [26] **Url-3** <https://www.osakagas.co.jp/en/rd/fuelcell/sofc/sofc/system.html>, erişim tarihi 05.03.2018.
- [28] **Shojaeefard, M.H., Molaeimanesh, G.R., Nazemian. M., Moqaddari, M.R.** (2016). A review on microstructure reconstruction of PEM fuel cells porous electrodes for pore scale simulation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(44), 20276-20293.
- [29] **Bai, Y., Schaberg, M. S., Hamrock, S. J., Tang, Z., Goenaga, G., Papandrew, A. B., Zawodzinski, T. A.** (2017). Density Measurements and Partial Molar Volume Analysis of Different Membranes for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, *Electrochim. Acta*, 242, 307–314.
- [30] **Url-4** <http://americanhistory.si.edu/fuelcells/basics.htm>, erişim tarihi 04.05.2018.
- [31] **Merle, G., Wessling, M., Nijmeijer, K.** (2011). Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: a review, *J. Membr. Sci.*, 377, 1-35.

- [32] Kanuri S.V., Motupally S. (2005). (2013). *Phosphoric Acid Fuel Cells for Stationary Applications*. Kreuer KD. Fuel Cells. New York: Springer. 369-389.
- [33] Sharaf, O.Z., Orhan, M.F. (2014). An overview of fuel cell technology: fundamentals and applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 32, 810-853.
- [34] Scherer G.G. (2012). *Fuel Cell Types and Their Electrochemistry*. Meyers R.A., (eds) Encyclopedia of Sustainability Science and Technology., New York: Springer. 97-119.
- [35] Mallick, R.K. (2016). *Renew. Sustain Energy Rev.*, 56, 51.
- [36] Wasmus, S., Küver A. (1999). Methanol oxidation and direct methanol fuel cells: a selective review *J. Electroanal. Chem.*, 461 (1–2), 14-31.
- [37] Kim S. (2012). *Types of Fuel Cells and Applications for Electricity and Heat Co-Generation*. Kim K., Ahn S. (eds) Proceedings of the International Conference on IT Convergence and Security 2011. Ders notu. 120. Dordrecht: Springer.
- [38] Ahn J., Park S.H., Lee S., Noh Y., Chang D. (2018). Molten carbonate fuel cell (MCFC)-based hybrid propulsion systems for a liquefied hydrogen tanker. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 7525-7537.
- [39] Antolini, E. (2011). “The stability of molten carbonate fuel cell electrodes: A review of recent improvements,” *Appl. Energy*, 88, (12), 4274–4293.
- [40] Caprile, L., Passalacqua B., Torazza A. (2011). Carbon capture: energy wasting technologies or the MCFCs challenge? *Int. J. Hydrogen Energy*, 36, 10269-10277.
- [41] O’Sullivan J. B. (1999). “Fuel Cells in Distributed Generation,” *Proc. IEEE Power Engineering Society Summer Meeting*, Alberta, Canada, 1, 568-572.
- [42] Kakac, S., Pramuanjaroenkij, A., Zhou, X.Y. (2007). A review of numerical modeling of solid oxide fuel cells, *Int J Hydrogen Energy*, 32, 761-786.
- [43] Badwal, S.P.S. Foger K., (1996). Solid oxide electrolyte fuel cell review, *Ceram. Int*, 22, 257-265.
- [44] Fernandez R., Gonzalez, Molina, T., Savvin, S., Morano, R., Makradi, A., Nunez, P. (2014). Fabrication and electrical characterization of several YSZ tapes for SOFC applications *Ceram. Int*, 40, 14253-14259.
- [45] Url-5 <https://muhendishane.org/kutuphane/temel-malzeme-bilgisi/seramiklerin-kristal-yapisi/>, erişim tarihi 02.09.2018.
- [46] Nguyen, V.N., Deja, R., Peters, R., Blum L. (2016). Methane/steam global reforming kinetics over the Ni/YSZ of planar pre-reformers for SOFC systems *Chem Eng J*, 292, 113-122.

- [47] Liu M., Lynch M. E., Blinn K, Alamgir F. M., Choi Y. (2011). Rational SOFC material design: new advances and tools, *Materials Today*, 14, 534-546.
- [48] S. Xu, S. Chen, M. Li, K. Xie, Y. Wang, Y. Wu. (2013). Journal of Power Sources, 239, 332-340.
- [49] Carpanese, M.P., Clematis, D., Bertei, A., Giuliano, A., Sansond, A., Mercadelli, E., Nicoletta, C., Barbucci A. (2017). Understanding the electrochemical behaviour of LSM-based SOFC cathodes, *Solid State Ion*, 301, 106-115.
- [50] Hou, S., Alonso, J.A., Goodenough J.B. (2010). Co-free, iron perovskites as cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells, *J. Power Sources*, 195, 280-284.
- [51] Yamamoto, O., Arachi, Y., Sakai, H. (1998). *Ionics*, 4, 403.
- [52] Daza P.C.C., Meneses R.A.M., Rodrigues A.C.M., Silva C.R.M. (2018). Ionic Conductivities and High Resolution Microscopic Evaluation of Grain and Grain Boundaries of Cerium- Based Codoped Solid Electrolytes, *Ceramics International*, 44(12), 13699-13705.
- [53] Url-6 http://redeye.electrochem.org/dl/interface/wtr/wtr07/wtr07_p41-44.pdf, erişim tarihi 05.03.2018.
- [54] Iwahara, H., Uchida, Hiroyuki Ono, K., Ogaki, K. (1988). Proton Conduction in Sintered Oxides Based on Barium Cerate (BaCeO_3), *Journal of The Electrochemical Society*, 135, 529-533.
- [55] Cao, J., Gong, Z., Hou, J., Cao, J., Liu W. (2015). Novel reduction-resistant $\text{Ba}(\text{Ce,Zr})_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$ electron-blocking layer for $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ electrolyte in IT-SOFCs, *Ceram. Int*, 41, 6824-6830.
- [56] H. Iwahara., (1992). Oxide-ionic and protonic conductors based on perovskite-type oxides and their possible applications *Solid State Ion*, 52, 99-104
- [57] Medvedev, D., Murashkina, A., Pikalova, E., Demin, A., Podias, A., Tsiakaras P., Prog. P. (2014). *Mater. Sci.*, 60, 72-129.
- [58] Kharton, V., Marques, F., Atkinson A. (2004). Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review, *Solid State Ionics*, 174, 135-149.
- [59] Badwal, S.P.S., Banister, M.J., Hannink, R.H.J. (vd.), (1993). Science and Technology of Zirconia V, (1. Basım), Technomic Publishing Co. Inc, Lancaster: Amerika Birleşik Devletleri, 713.
- [60] Url-7 <https://pdfs.semanticscholar.org/presentation/e85b/1e14764b6f5b57c14e77d4ca3fe6ee80e0e9.pdf>, erişim tarihi 05.03.2018.
- [61] Bonanos, N., (1981). Ionic conductivity of gadolinium-doped barium cerate perovskites, *Solid State Ionics*, 35(1-2), 179-188
- [62] Iwahara, H., Esaka, T., Uchida, H., Maeda N., *Solid State Ionics*, 3 (4) , 359.
- [63] Wei, X., Lin Y. (2008). Protonic and electronic conductivities of terbium doped strontium cerates, *Solid State Ionics*, 178, 1804-1810.

- [64] Knight, K.S., Bonanos N. (1992). *Solid State Ionics*, 50, 131.
- [65] Phillips, R.J., Bonanos, N., Poulsen, F.W., Ahlgren E.O. (1999). *Solid State Ionics*, 125, 389.
- [66] Dahl, P.I., Haugsrud, R., Lein, H.L., Grande, T., Norby, T.M., Einarsrud A. (2007). Synthesis, densification and electrical properties of strontium cerate ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27, 4461.
- [67] Imai M., Kumar M., Matsushita Y., Umezawa N. (2018). Crystal structure and electronic properties of Sr-substituted barium disilicide $Ba_{1-x}Sr_xSi_2$ for solar cells: Computational and experimental studies, *Acta Materialia*, 148, 492-498.
- [68] Syamaprasad, U., Galgali, R.K., Mohanty B.C. (1988). Dielectric properties of the $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ system, *Mater. Lett.*, 7, 197-200.
- [69] Jacob. K.T., Varghese, V. (1995). Solid-State Miscibility Gap and Thermodynamics of the System BaO-SrO, *J. Mater. Chem.*, 5, 1059-1062.
- [70] Lopatin S. I., Shugurov S.M., Fedorova A.V. (2017). Utina A.V., Panin A.I. Mass spectrometric study of thermodynamic properties of BaO-CeO₂. The formation enthalpy of BaCeO₃ (solid), *Journal of Alloys and Compounds*, 693, 1028-1034.
- [71] Url-8 https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB2145712.htm, erişim tarihi 05.03.2018.
- [72] Mumtaz, S., Ahmad, M.A., Raza R., Arshad, M.S., Ahmed, B., Ashiq, M.N., Abbas, G. (2017). Nano grained Sr and Zr co-doped BaCeO₃ electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cells, *Ceramics International*, 43(16), 14354-14360.
- [73] Sailaja, J.M., Murali, N., Margarette, S.J., Mammo, T.W., Veeraiah V. (2018). *Results Phys*, 8, 128-139.
- [74] Url-9 <http://li.mit.edu/Stuff/PM/Termpaper/LaurenAyers22-71.pdf>, erişim tarihi: 18.08.2018.
- [75] Url-11 <https://pubweb.eng.utah.edu/~ljang/images/lecture-22.pdf>, erişim tarihi: 09.08.2018.
- [76] Madhuri S, J., Vijaya B. K., Murali, N., Veeraiah V. (2017). *Journal of Advanced Research* 8 (3), 169-181.



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Hanifi Eray KORKMAZ
Doğum Tarihi ve Yeri : 27/09/1991 İskenderun-HATAY
E-posta : hanifieraykorkmaz@gmail.com

Öğrenim Durumu:

- **Lisans** : 2015, İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Kimya Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği (%100 İngilizce)