

**T.C.
SAKARYA UYGULAMALI BİLİMLER ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**SAMARYUM KATKILI SERYUM OKSİT-ALKALİ KARBONAT
NANOKOMPOZİT KATI OKSİT YAKIT ELEKTROLİTLERİNİN
SOĞUK SİNERLEME YÖNTEMİ İLE ÜRETİLMESİ**

DOKTORA TEZİ

Aygül ALKAN GÜLTEKİN

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Uğur ÖZSARAÇ

Ortak Danışman : Prof. Dr. Hüseyin YILMAZ

OCAK 2025

T.C.
SAKARYA UYGULAMALI BİLİMLER ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

SAMARYUM KATKILI SERYUM OKSİT-ALKALİ KARBONAT
NANOKOMPOZİT KATI OKSİT YAKIT ELEKTROLİTLERİNİN
SOĞUK SİNERLEME YÖNTEMİ İLE ÜRETİLMESİ

DOKTORA TEZİ

Aygül ALKAN GÜLTEKİN

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 29/01/2025 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği ile kabul edilmiştir.

JÜRİ	BAŞARI DURUMU
Jüri Başkanı: Prof. Dr. Uğur ÖZSARAÇ	BAŞARILI
Üye: Prof. Dr. Cihangir DURAN	BAŞARILI
Üye: Prof. Dr. Yahya Kemal TÜR	BAŞARILI
Üye: Prof. Dr. Zafer BARLAS	BAŞARILI
Üye: Doç. Dr. Aligül BÜYÜKAKSOY	BAŞARILI

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim

Aygül ALKAN GÜLTEKİN

29/01/2025

TEŞEKKÜR

Akademideki tüm sürecim boyunca benden desteklerini esirgemeyen, bilgi ve birikimleri ile beni yetiştiren, bu uzun yolculukta bana ışık olup kılavuzluk eden çok değerli danışmanım Prof. Dr. Uğur ÖZSARAÇ ve eş danışmanım Prof. Dr. Hüseyin YILMAZ'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Lisansüstü eğitimim boyunca üzerimde büyük emeği olan Prof. Dr. Cihangir DURAN'a; doktora çalışmam sırasında bana destek olan Prof. Dr. Zafer BARLAS'a ve Doç. Dr. Aligül BÜYÜKAKSOY'a teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarımda en büyük destekçim olan, tez çalışmam süresince sabrını ve desteğini esirgemeyen Arş. Gör. Murat MURUTOĞLU'na teşekkürü borç bilirim.

Her koşulda bana güvenerek yanımda duran annem Ferize ALKAN, babam Mehmet ALKAN, kardeşim Adnan ALKAN, kız kardeşim Cemile YILDIZ ALKAN ve biricik yeğenim Serra Işıl ALKAN'a da teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan eşim Kürşad GÜLTEKİN'e de tüm desteği için teşekkür ederim. Bana en güzel duygu olan anneliği tattıran canım evlatlarım Ali Arda GÜLTEKİN, Ahmet Anıl GÜLTEKİN ve Onur Alp GÜLTEKİN, bana yaşattığınız bütün güzellikler için en büyük teşekkürlerden biri de sizlere. Hepiniz iyi ki varsınız hayatımda.

Ayrıca bu çalışmamın maddi açıdan desteklenmesine olanak sağlayan Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığına (Proje No: 104-2022 ve Proje No: 027-2021) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
KISALTMALAR	iv
SİMGELER	v
TABLolar LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	viii
ÖZET.....	x
ABSTRACT	xi

BÖLÜM 1.

GİRİŞ	1
1.1. Literatür Taraması	1
1.2. Yakıt Hücresi	2
1.2.1. Tanım	2
1.2.2. Yakıt hücrelerinin sınıflandırılması	3
1.2.3. Katı oksit yakıt hücrelerinin (KOYH) çalışma prensibi.....	4
1.2.4. Katı oksit yakıt hücrelerinin avantajları	6
1.2.5. Katı oksit yakıt hücrelerinin bileşenleri	7
1.2.6. Problem ve çözüm önerisi.....	10
1.2.7. Kompozit elektrolitli katı oksit yakıt hücreleri	14
1.3. Seramiklerin Sinterlenmesi	16
1.3.1. Soğuk sinterleme prosesi (CSP).....	19
1.3.2. Seramiklerin soğuk sinterlenebilirlikleri.....	21
1.3.2.1. Toz boyutu etkisi.....	22
1.3.2.2. Sıvı fazın etkisi.....	24
1.3.3. Samaryum katkılı seryum oksit-alkali karbonat nanokompozit elektrolitlerin soğuk sinterlenmesi	25

BÖLÜM 2.

DENEYSEL ÇALIŞMA	29
2.1. Malzeme ve Ekipmanii.....	29

2.1.1. Başlangıç tozları.....	29
2.1.2. Soğuk sinterleme ile elektrolit hazırlama.....	29
2.1.3. Faz ve mikroyapı analizi	30
2.1.4. Kullanılan cihazlar	31
2.1.5. Elektrokimyasal karakterizasyon	31
2.2. SDC-Alkali Karbonat Nanokompozit Elektrolitleri.....	32
2.2.1. Nanokompozit elektrolit toz karışımlarının üretilmesi	32
2.1.3. Nanokompozit elektrolitlerin soğuk sinterlenme süreci	35
2.3. Yoğunluk Ölçümleri.....	36

BÖLÜM 3.

TARTIŞMA VE DENEYSEL SONUÇLAR..... 37

3.1. SDC-30L nanokompozit elektrolit sisteminin soğuk sinterlenebilirliği ve mikroyapısı	37
3.1.1. Sonuçların değerlendirilmesi	38
3.2. SDC-30LN Nanokompozit Elektrolit Sisteminin Soğuk Sinterlenebilirliği ve Mikroyapısı	40
3.2.1. Soğuk sinterlenebilirlik	40
3.2.1.1. Soğuk sinterlenebilirliğe sıcaklığın etkisi	40
3.2.1.2. Soğuk sinterlenebilirliğe basıncın etkisi	42
3.2.1.3. Soğuk sinterlenebilirliğe sürenin etkisi	43
3.2.1.1. Soğuk sinterlenebilirliğe nem (su) miktarının etkisi	45
3.2.2. SDC-30LN kompozit elektrolitlerinde faz analizi	46
3.2.3. SDC-30LN kompozit elektrolitlerinde mikroyapı analizi	47
3.2.4. SDC-30LN elektrolitlerinin elektriksel karakterizasyonu	48
3.3. SDC-30K Nanokompozitleri	50
3.3.1. Soğuk sinterlenebilirlik	50
3.3.1.1. Soğuk sinterlenebilirliğe sıcaklığın etkisi	50
3.3.1.2. Soğuk sinterlenebilirliğe basıncın etkisi	52
3.3.1.3. Soğuk sinterlenebilirliğe sürenin etkisi	53
3.3.2. SDC-30K kompozit elektrolitlerinde faz analizi	55
3.3.3. SDC-30K kompozit elektrolitlerinin mikroyapı analizleri	56
3.3.4. SDC-30K elektrolitinin elektriksel karakterizasyonu	57

BÖLÜM 4.

GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER 60

KAYNAKLAR 62

KISALTMALAR

AFC	: Alkalin Yakıt Pili
BAP	: Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü
CSP	: Soğuk Sinterleme Prosesi
CTE	: Termal Genleşme Katsayısı
DC	: Doğru Akım
DI	: Deiyonize
dk	: Dakika
DMFC	: Direkt Metanol Yakıt Pili
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
EDS	: Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
GDC	: Gadolinyum Katkılı Serya
KOYH	: Katı Oksit Yakıt Hücresi
LSGM	: $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{0.85}$
MCFC	: Molten Karbonat Yakıt Pili
PAFC	: Fosforik Asit Yakıt Pili
PEMFC	: Proton Değişim Membranlı Yakıt Pili
PID	: Proportional (P), Integral (I) ve Derivative (D)
SDC	: Samaryum Katkılı Serya
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SOFC	: Solid Oxide Fuel Cells
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
TGA	: Termogravimetrik Analiz
XRD	: X-ışını Kırınımı Analizi
YSZ	: Yitriya Katkılı Zirkonya

SİMGELER

Å	: Amstrong
Ag	: Gümüş
BaTiO ₃	: Baryum titanat
Ca ₃ Co ₄ O ₉	: Trikalsiyum tetrakobalt nonoksit
CeO ₂	: Seryum Oksit
CO ₂	: Karbon dioksit
Cosθ	: Kosinüs teta
Cr	: Krom
d	: Teorik yoğunluk
D	: Nanopartiküllerin kristal boyutu
e	: Elektron
g/cm ³	: Gram bölü santimetre küp
H	: Hidrojen
H ₂ O	: Su
Hz	: Hertz
K	: Potasyum
K	: Scherrer sabiti
K ₂ CO ₃	: Potasyum karbonat
LaGaO ₃	: Lantan gallat
Li	: Lityum
Li ₂ CO ₃	: Lityum karbonat
LiFePO ₄	: Lityum demir fosfat
m ₁ , m ₂	: Kütle
MPa	: Mega Paskal
Na	: Sodyum
Na ₂ CO ₃	: Sodyum karbonat
NO	: Azot monoksit

NO ₂	: Azot dioksit
O	: Oksijen
PZT	: Kurşun zirkonyum titanat
S.cm ⁻¹	: Simens bölü santimetre
SDC-Li ₂ CO ₃	: SDC-lityum karbonat
SDC-K ₂ CO ₃	: SDC-potasyum karbonat
SDC-LiNaCO ₃	: SDC-lityum sodium karbonat
Sm	: Samaryum
SO ₂	: Sülfür dioksit
ZnO	: Çinko oksit
ZrO ₂	: Zirkonyum dioksit
V	: Volt
W	: Watt
°C	: Santigrat Derece
°C/dk	: Derece bölü dakika
α	: Alfa
β	: Beta
θ	: Teta
%	: Yüzde
≥	: Büyük Eşit
~	: Yaklaşık
≈	: Yaklaşık eşit

TABLolar LİSTESİ

Tablo 1.1 : Yakıt hücresi çeşitleri ve uygulama alanları.....	3
Tablo 1.2 : Literatürde rapor edilen yoğunluklar.	26
Tablo 3.1 : Tek alkali karbonat tuzlarının ve yaygın karbonat ötekliği karışımlarının erime noktaları.....	39



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1 : Yakıt hücresi şematığı ve çalışma prensibi.....	3
Şekil 1.2 : a) Tipik bir katı oksit yakıt hücresinin çalışması sırasında (KOYH) katmanlarında gözlemlenen elektrokimyasal tepkimeler b)KOYH katotlarındaki ve c) anotlarındaki elektrokimyasal tepkime mekanizmalarının şematik olarak gösterimi.	8
Şekil 1.3 : 700 °C’de 1 saat sinterlenmiş, % 10 su içeriğine sahip Na ₂ CO ₃ matrisli kompozitin SEM görüntüsü.	13
Şekil 1.4 : Kompozit elektrolitlerin çalışma mekanizmasını açıklayan şematik gösterimi.....	15
Şekil 1.5 : Sinterlemenin farklı kademelerinin şematik gösterimi.....	17
Şekil 1.6 : Boyun oluşumu ve parçacıklar arasındaki kütle taşınım mekanizmaları.	18
Şekil 1.7 : a) Soğuk sinterleme için oluşturulmuş düzenek (1. Pozisyon kontrol, 2. Pompa, 3. Piston, 4. Kalıp sıkıştırma çubuğu, 5. Termokupl, 6. Kalıp, 7. İndüksiyon fırını) ve b) kullanılacak kalıp tasarımı (1. Sıkıştırma çubuğu, 2. Termokupl yuvası, 3. Piston, 4. Numune, 5. Su haznesi, 6. O-ring)...	20
Şekil 1.8 : Seramiklerin soğuk sinterleme ile yoğunlaştırılması sırasındaki mikroyapı gelişiminin şematik gösterimi.	22
Şekil 2.1 : a) ısıtıcılı hidrolik presleme ünitesi, b) soğuk sinterlemede kullanılan kalıp, c) soğuk sinterlemede kullanılan kelepçe fırın.....	30
Şekil 2.2 : Nanokompozit elektrolit üretiminde takip edilen süreç.....	33
Şekil 2.3 : SDC-30LN nanokompozit tozlarının üretim süreci.....	34
Şekil 2.4 : LiCO ₃ -Na ₂ CO ₃ için faz diyagramı.....	35
Şekil 2.5 : Soğuk Sinterleme süresi 1-180 dk olan nanokompozit elektrolitlerin soğuk sinterleme süresince kullanılan sıcaklık grafiği	36
Şekil 3.1 : 250 °C’de 1 saat 250 MPa’da soğuk sinterlenmiş SDC-30L nanokompozit numunelerin SEM görüntüleri a) 500X, b) 1000X, c) 5000X, d) 10000X.	38
Şekil 3.2 : Li ₂ CO ₃ -Na ₂ CO ₃ faz diagramı.	39
Şekil 3.3 : % 5 su ile nemlendirilerek 600 MPa basınç ve 30 dk süre ile sinterlenmiş SDC-30LN için sıcaklık-bağıl yoğunluk grafiği.....	41
Şekil 3.4 : % 5 su ile nemlendirilerek 30 dk süre ile sinterlenmiş SDC-30LN için basınç-bağıl yoğunluk grafiği.....	43
Şekil 3.5 : % 5 su ile nemlendirilerek 600 MPa basınç ve 250 °C’de sinterlenmiş SDC-30LN için süre-bağıl yoğunluk grafiği.....	45
Şekil 3.6 : 600 MPa basınç ve 250 °C’de 30 dk sinterlenmiş SDC-30LN için su miktarı-bağıl yoğunluk grafiği.	46
Şekil 3.7 : SDC-30LN için X-ışını kırınımı grafiği... ..	47
Şekil 3.8 : % 5 su ile nemlendirilerek 250 °C’de 30 dk ve 600 MPa’da soğuk sinterlenmiş SDC-30LN için SEM görüntülemeleri a) 250X, b) 5000X, c) 10000X, d) 10000X.....	49

Şekil 3.9 : SDC-30LN için 500 °C'deki Nyquist eğrisi.	49
Şekil 3.10 : % 4 su ile nemlendirilerek 600 MPa basınç ve 30 dk süre ile sinterlenmiş SDC-30K için sıcaklık-bağıl yoğunluk grafiği.	
Şekil 3.11 : % 4 su ile nemlendirilerek 200 °C'de 30 dk süre ile sinterlenmiş SDC-30K için basınç-bağıl yoğunluk grafiği.....	53
Şekil 3.12 : % 4 su ile nemlendirilerek 600 MPa ve 200 °C'de sinterlenmiş SDC-30K için süre-bağıl yoğunluk grafiği.	54
Şekil 3.13 : SDC-30K için X-ışını kırınım grafiği.....	55
Şekil 3.14 : SDC-30K için SEM görüntüleri.	56
Şekil 3.15 : SDC-30K için EDS görüntülemeleri	57
Şekil 3.16a : SDC-30K için 500 °C'deki Nyquist eğrisi.	57
Şekil 3.16b : SDC-30K için 600 °C'deki Nyquist eğrisi.....	58
Şekil 3.17 : SDC-30K için potansiyel-akım yoğunluğu ve güç yoğunluğu ölçümleri.	59



SAMARYUM KATKILI SERİYUM OKSİT-ALKALİ KARBONAT NANOKOMPOZİT KATI OKSİT YAKIT ELEKTROLİTLERİNİN SOĞUK SİNERLEME YÖNTEMİ İLE ÜRETİLMESİ

ÖZET

Bu çalışmada, samaryum katkıli serya (SDC) ile çeşitli alkali karbonat (Li_2CO_3 , LiNaCO_3 ve K_2CO_3) bileşikleri içeren nanokompozit elektrolitlerin soğuk sinterleme (CSP) yöntemi ile üretimi ve elektrokimyasal karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu tez çalışmasında CSP tekniği, sinterleme sıcaklığını kayda değer bir şekilde azaltılırken, yüksek iyonik iletkenliğe ulaşmak amacıyla üretilmesi amaçlanan kritik nano ölçekli yapıyı koruyarak daha yüksek yoğunluk değerini elde edilebilmesi için kullanılmıştır. Farklı sinterleme parametrelerinin (sıcaklık, basınç, süre ve su içeriği) mikroyapı ve yoğunluk üzerindeki etkileri detaylı bir şekilde incelenmiştir. SDC- Li_2CO_3 nanokompozitleri CSP ile 250 °C'de % 88 teorik yoğunluk değerine sinterlenmiş. Ancak bu yoğunluk değeri verimli çalışan bir KOYH için eşik değeri olan % 92'nin altında kalmıştır. SDC- K_2CO_3 nanokompozitleri için 200 °C sıcaklık, 600 MPa basınç altında % 95 teorik yoğunluğa ulaşılmıştır. Yoğunlaşma mekanizmasının, yüksek çözünürlük limiti ve plastik deformasyon mekanizmalarının etkisiyle hızlandığı belirlenmiştir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) analizleri, bu kompozitin yüksek iyonik iletkenlik gösterdiğini doğrulamaktadır. Ancak, yakıt hücresi performans değerlendirmeleri sonucunda elektrot dirençlerinin hala iyileştirilmesi gerektiği görülmüştür. Elektriksel ölçümler sonucunda 600 °C'de 0.019 S.cm^{-1} gibi literatürün üstünde bir iletkenlik değeri elde edilmiştir. Li_2CO_3 ve Na_2CO_3 kullanılarak hazırlanan LiNaCO_3 ötektik bileşime sahip tuzlardan SDC- LiNaCO_3 nanokompozitleri üretilmiştir. Soğuk sinterleme parametreleri optimize edilerek 600 MPa basınç ve 250 °C sıcaklık altında % 95 teorik yoğunluğa ulaşılmıştır. Ayrıca, iletkenlik ölçümleri sonucunda, elektrolitin 600 °C'de yaklaşık 45 mS.cm^{-1} iletkenlik değerine ulaştığı belirlenmiştir ki bu da orta sıcaklıkta çalışan yakıt hücreleri için uygun olduğunu göstermektedir.

Bu çalışmada, CSP kullanılarak düşük sıcaklıklarda (~250 °C) yüksek yoğunluklu (% 95'e kadar) SDC-alkali karbonat nanokompozit elektrolitleri başarıyla üretilmiş ve seramik-karbonat arayüzünde var olduğu varsayılan süperiyonik yolların varlığı incelenmiştir. Her ne kadar süperiyonik arayüzeyin varlığına kesin kanıt elde edilememişse de nihai iletkenliği SDC ve karbonat fazlarının ayrı ayrı iletkenliklerinde yüksek bulunması ile sinerjik bir etkinin varlığı saptanmıştır. Bu tez, düşük sıcaklıkta üretilen nanokompozit elektrolitlerin potansiyelini ortaya koyarak, soğuk sinterleme teknolojisinin yakıt hücreleri ve diğer iyonik iletken malzemeler için uygulanabilirliğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Katı Oksit Yakıt Pili, Soğuk Sinterleme, Nanokompozit, Alkali Karbonat, Li_2CO_3 , LiNaCO_3 ve K_2CO_3 , Enerji

PRODUCTION OF SAMARIUM DOPED CERIUM OXIDE- ALKALI CARBONATE NANOCOMPOSITE SOLID OXIDE FUEL CELL ELECTROLYTES BY COLD SINTERING METHOD

ABSTRACT

In this study, the production and electrochemical characterization of nanocomposite electrolytes containing samarium-doped ceria (SDC) and various alkali carbonate (Li_2CO_3 , LiNaCO_3 and K_2CO_3) compounds by cold sintering (CSP) method were carried out. In this thesis, the CSP technique has been used to achieve higher density values while significantly reducing the sintering temperature, thereby preserving the critical nanoscale structure intended to achieve high ionic conductivity. The effects of different sintering parameters (temperature, pressure, time and water content) on the microstructure and density were investigated in detail.

88 % theoretical density value was reached by cold sintering process at temperatures up to 250 °C for SDC- Li_2CO_3 nanocomposites. However, this density value could not above the 92 % threshold density value for an efficient SOFC.

95 % theoretical density was reached for SDC- K_2CO_3 nanocomposites at 200 °C temperature and 600 MPa pressure. It was determined that the densification mechanism was accelerated due to the high solubility limit and plastic deformation mechanisms of the carbonate phase. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) analyses confirmed that this composite exhibits high ionic conductivity. However, fuel cell performance evaluations show that electrode resistances still need to be improved. Electrical measurements showed that a conductivity value of 0.019 S.cm^{-1} at 600 °C, which was above the literature, was obtained.

SDC- LiNaCO_3 nanocomposites were prepared from Li_2CO_3 and Na_2CO_3 eutectic compositions. By optimizing cold sintering parameters, 95 % theoretical density was achieved under 600 MPa pressure and 250 °C temperature. In addition, conductivity measurements showed that the electrolyte reached a conductivity value of approximately 45 mS.cm^{-1} at 600 °C, indicating that it is suitable for fuel cells operating at medium temperatures.

In this study, high density (up to 95 %) SDC-alkali carbonate nanocomposite electrolytes were successfully produced at low temperatures (~250 °C) using cold sintering method. Additionally, the presence of superionic pathways, which are assumed to exist at the ceramic-carbonate interface, was also investigated in this study, and their existence was confirmed in accordance with the high electrochemical performance obtained, consistent with the literature.

This thesis demonstrates the potential and applicability of cold sintering technology for the densification of nanocomposite electrolyte and other ionic conductive materials.

Keywords: Cold Sintering, Solid Oxide Fuel Cell, Nanocomposite, Alkali Carbonate, Li_2CO_3 , LiNaCO_3 ve K_2CO_3 , Energy



BÖLÜM 1: GİRİŞ

1.1. Literatür Taraması

Hayat sürekliliğinin devam edebilmesi için gerekli tüm üretim ve üretim faaliyetleri için enerji gereklidir. Enerji ihtiyacı, dünya çapındaki teknolojik ilerlemeler ve insanların yaşam standartlarındaki değişimlerle birlikte sürekli olarak artmaktadır [1, 2]. Bu nedenle, ülkeler için enerji en önemli gereksinimdir. Enerji üretimi ve tüketimi genellikle ülkelerin gelişmişlik düzeylerini gösterir. Endüstrileşmenin başlangıcında, buhar gücü ihtiyacı nedeniyle kömür kullanımı oldukça yaygındı. Bunun ardından elektrik enerjisi kullanımının başlaması ve içten yanmalı motorların kullanımının yaygınlaşması ile petrol kullanımı ve kömür kullanımı endüstri ve yaşam için en önemli maddeler haline gelmiştir. Enerji ihtiyacı, petrolün ortaya çıkmasıyla birlikte sanayinin gelişmesiyle hızlanmıştır. Bu nedenle, enerji yaşamın her alanına yayılmış ve günümüzde de devam etmektedir [3, 4].

Nüfusun hızlı büyümesi, fosil yakıt tüketimini artırarak atmosfere zararlı gaz salınımını artırmıştır. Fosil yakıtların kullanılmasıyla doğaya salınan metan, kükürt dioksit, karbon dioksit, azot oksitler ve karbon monoksit gibi gazlar, sera etkisi, küresel ısınma ve iklim değişikliği gibi çevresel sorunlara neden olmaktadır [5]. Küresel ısınma bunun en büyük etkisidir. Ek olarak, bu yakıtların tükenebilirliği ve fiyatlarının sürekli olarak artması, fosil yakıtı bağımlı ülkeler için önemli sorunlar oluşturmakta ve ülke ekonomilerine zarar vermektedir. Doğal gaz ve petrol rezervlerinin azalması, ülkeler arasında enerji savaşlarının başlamasına da neden olmuştur.

Gelişmiş ülkelerde, fosil yakıtlara olan ihtiyacın azaltılması ve çevreye verilen zararların en aza indirgenmesi için yenilenebilir enerji kaynaklarından ve daha verimli enerji dönüşüm teknolojilerinden yararlanmak üzere çok sayıda araştırma yürütülmektedir [6].

Güneş ve rüzgâr enerjisinin kullanılmasının yanında evlerde, taşıma ve mobil cihazlar gibi çok çeşitli uygulamalarda kullanılmak üzere "*Yakıt Hücreleri*"nin geliştirilmesi ve kullanılması üzerine yoğun çalışmalar yürütülmektedir [1].

1.2. Yakıt Hücresi

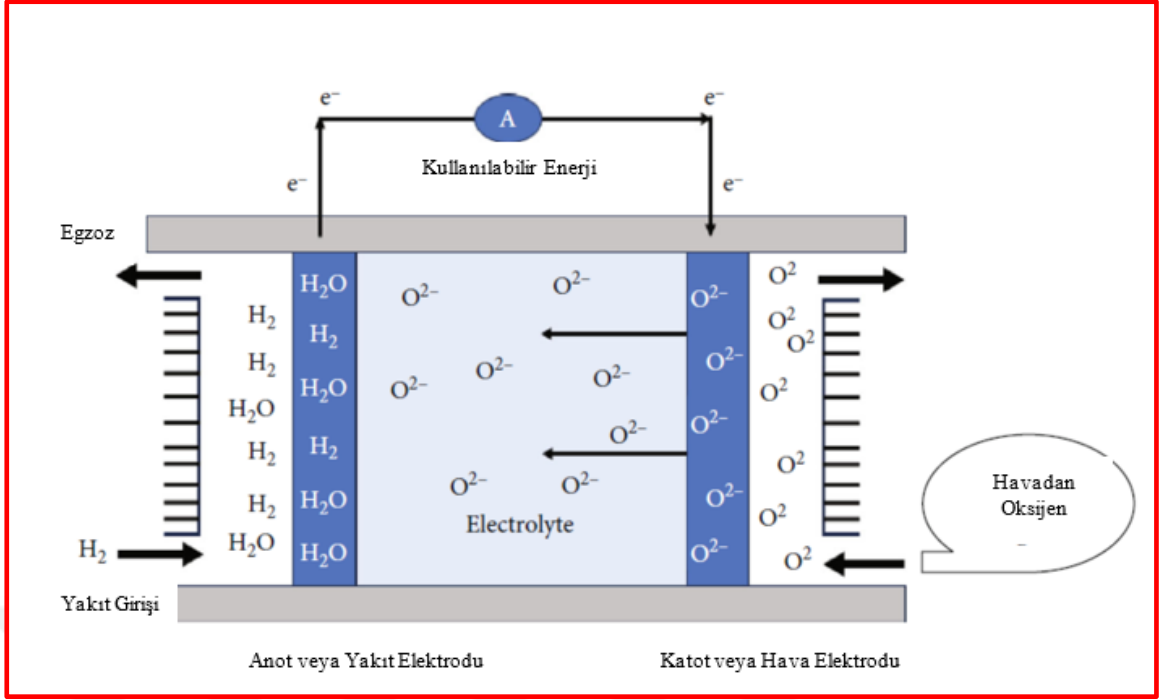
1.2.1. Tanım

Yakıt hücreleri, kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine temiz ve verimli bir şekilde dönüştüren elektrokimyasal cihazlar olarak tanımlanmaktadır [3, 7]. Bu cihaz, kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüşümünü sağlarken, ayrıca ek bir enerji kaynağına ihtiyaç duymaksızın, kendi içyapısında meydana gelen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları aracılığıyla elektrik üretimini mümkün kılmaktadır. Yakıt hücreleri enerji dönüşüm süreçlerinde önemli bir rol üstlenirken, birçok kullanım alanlarının var olması açısından da oldukça geniş bir spektrum sunmaktadırlar. Bu cihazların pratikteki uygulamaları, enerji verimliliği sağlamanın yanı sıra, sürdürülebilir enerji kaynaklarının kullanılması açısından da büyük bir önem taşımaktadır [8, 9].

Yakıt hücresi, kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüştürülmesi sırasında ısı ve suyu yan ürün/atık olarak açığa çıkaran bir cihazdır [10, 11]. Bu yüzden yakıt hücresinin yaygınlaşması, çevresel yönden önemli bir unsurdur. Şekil 1.1, tipik bir yakıt hücresinin yapısını, bileşenlerini ve yakıt hücresinin nasıl çalıştığını göstermektedir [12]. Yakıt hücresinin ana bileşenleri katot, anot elektrotları ile bu iki elektrot arasına yerleştirilen elektrolit tabakasıdır [9, 13, 14]. Elektrolit tabakası hem katot hem de anot ile temas halinde olup, yoğun bir yapıya sahiptir. Yakıt hücresinin bu yapısı, enerji dönüşümünün etkin bir şekilde gerçekleşmesini sağlamaktadır. KOYH'nin çalışma prensibi aşağıda maddeler halinde basitçe anlatılmıştır. KOYH'de gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar sırası ile

- Hidrojen, anot boyunca yakıt hücresine giriş yapar
- Anotta, hidrojen gazı yükseltgenir
- Elektrik devresi boyunca elektronlar akarak elektrik üretirler
- Oksijen gazı katotta indirgenir
- Oksijen iyonları elektrolit boyunca anoda akarlar

şeklindedir.



Şekil 1.1: Yakıt hücresi şematığı ve çalışma prensibi [12].

1.2.2. Yakıt hücrelerinin sınıflandırılması

Yakıt hücreleri, genellikle, yapımında kullanılan elektrolit türü veya yakıt tipine göre çeşitli kategorilere ayrılmaktadır. Bu sistematik sınıflandırma, farklı teknolojilerin özelliklerini ve uygulama alanlarını daha iyi analiz etmemize yardımcı olmaktadır. Dünyada yaygın kullanım alanına sahip ve bilinen altı farklı yakıt hücre türü bulunmaktadır. Bu altı farklı yakıt hücresi, proton değişim membranlı (PEM), alkali (AFC), fosforik asit (PAFC), erimiş karbonat (MCFC), direkt metanol (DMFC) ve katı oksit yakıt hücreleri (KOYH) olarak sıralanabilir [15]. Tablo 1.1'de yakıt hücrelerinin çeşitleri, kullanılan elektrolit malzemesinin kimyasal ve fiziksel özelliklerine göre detaylı olarak verilmiştir [15].

Tablo 1.1: Yakıt hücresi çeşitleri ve uygulama alanları [15].

Yakıt Hücresi Çeşitleri	Kullanım Alanları	Çalışma Sıcaklığı (°C)	Kullanılan Yakıt	Elektriksel Verim	Hücre Ömrü (saat)
PEMFC	Araçlar, Portatif Uygulamalar, Güç Üretimi	50-100	Hidrojen	% 40-50	<3000
AFC	Uzay Uygulamaları	50-200	Hidrojen	% 60	<5000

Tablo 1.1 (devam): Yakıt hücresi çeşitleri ve uygulama alanları [15].

Yakıt Hücresi Çeşitleri	Kullanım Alanları	Çalışma Sıcaklığı (°C)	Kullanılan Yakıt	Elektriksel Verim	Hücre Ömrü (saat)
PAFC	Büyük Ölçekli Güç ve Isı Üretimi	≈220	Hidrojen	% 37-42	>5000
DMFC	Mikro Ölçekli ve Makro Ölçekli Portatif Uygulamalar	≈70	Metanol	% 30-40	<3000
MCFC	Orta Ölçekte ve Büyük Ölçekte Birleşik Isı ve Güç Üretimi	≈670	H ₂ , CO ve/veya CH ₄	>% 50	>10000
KOYH	Her Türlü Ölçekteki Birleşik Isı ve Güç Üretimi	500-1000	H ₂ , CO ve/veya CH ₄	>% 50	>10000

Yakıt hücrelerinin bir diğer sınıflandırma yöntemi de çalışma sıcaklık aralıklarına göre dir. Bu sınıflama, yakıt hücrelerinin performansını, verimliliğini ve hangi alanlarda kullanılabileceğini etkileyen önemli bir faktördür. Yakıt hücrelerinin düşük sıcaklıklarda çalışması maliyetini ve mühendislik olarak yaygın kullanılabilirliğini önemli ölçüde artırmaktadır. Yüksek sıcaklıklar kullanılabilecek destek malzeme seçimini önemli ölçüde sınırlandırmaktadır [1, 11, 16, 17]. Bu tez çalışmasında orta sıcaklık KOYH'leri araştırılmıştır.

1.2.3. Katı oksit yakıt hücrelerinin (KOYH) çalışma prensibi

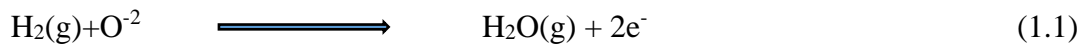
Günümüzde en çok araştırma konusu olmuş yakıt hücre türleri arasında yer alan KOYH'ler yüksek verimlilikte çalışma kabiliyetleri ve aynı zamanda yüksek güç ihtiyacını karşılama yetenekleriyle dikkat çekmektedirler. KOYH'lar, genellikle yüksek sıcaklık aralığında, yani 800-1000 °C arasında çalışmakta olup çalışma koşulları için en yaygın olarak kullanılan elektrolit malzeme, yitriya ile stabilize edilmiş zirkonya (YSZ) seramik malzemesidir [18, 19]. Bu malzeme, yüksek sıcaklıklarda kararlı olma özelliği sayesinde, yakıt hücrelerinin verimli bir şekilde çalışmasına olanak tanımaktadır. Ancak, son yıllarda sürdürülen araştırmalar neticesinde, katı oksit yakıt hücrelerinin geleneksel olarak 1000 °C'ye ulaşan çalışma sıcaklıkları, orta sıcaklık aralıklarına düşürülebilmekte ve bu sayede göreceli düşük sıcaklıklarda daha yüksek güç verimliliği elde edilebilmektedir. Bu hedef doğrultusunda geliştirilen bazı elektrolit malzemeleri arasında, La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{0.85} (LSGM) ve gadolinyum katkılı seryum oksit (GDC)

gibi alternatifler olarak öne çıkmaktadırlar [20]. Bu yeni elektrolit alternatiflerinin kullanılması, katı oksit yakıt hücrelerinin daha düşük bir sıcaklık aralığında etkin bir şekilde çalışmasına ve böylece daha yaygın uygulanabilirliklerinin artırılmasına olanak tanımaktadır. Bu gelişmeler, KOYH'ların enerji sektöründeki potansiyelini daha da artırmaktadır.

KOYH'lerin etkin çalışma sıcaklık aralığı 500 ila 1000 °C olarak belirlenmiştir [20]. Bununla birlikte, alternatif elektrolit malzemeleri kullanarak yakıt hücrelerinin çalışma sıcaklıklarının 500 °C'ye kadar düşürülmesi mümkündür [21]. Bu özellik, yakıt hücrelerinin % 50-60 gibi oldukça yüksek verimlilikle çalışabilmesi ve ayrıca ayrı bir hidrojen düzenleyicisine ihtiyaç duyulmaması açısından önem taşımaktadır [22]. Ancak, bu tür sistemlerin başlangıç hızı genellikle yavaş, maliyetleri yüksek olmakla birlikte sülfüre karşı dayanıklılıkları yeterli olmayabilmektedir. Bu nedenle, orta ve yüksek güç gereksinimlerini karşılamak amacıyla belirli işlevlerde kullanılmaları tercih edilmektedir. 1997 senesinde Ceramic Fuel Cell Limited Company, laboratuvar koşullarında 5 kW kapasitesine sahip bir prototip yakıt hücresi sistemini başarıyla sergilemiştir [22]. Bunun yanı sıra, Tokyo Gas Co. Ltd. bünyesinde çalışan Yakabe ve ekibi, mikro ızgara sistemlerinde performans artırma yollarını araştırarak 3 kW'lık bir KOYH sistemini geliştirmiştir [22]. Ayrıca, son zamanlarda 250 kW'lık ticari KOYH sistemlerinin araştırılması üzerine de yoğun çalışmalar yapılmaktadır. KOYH sistemi içerisinde gerçekleşen kimyasal tepkimeler ise aşağıdaki şekildedir. Bu tepkimeler, sistemin genel çalışma prensibini ve verimliliğini etkileyen önemli unsurları ortaya koymaktadır.

Anotta gerçekleşen reaksiyon:

Anotta gaz halindeki hidrojen molekülü (H₂), oksijen iyonu (O⁻²) ile reaksiyona girer ve elektron salınımı meydana gelir ve su buharı (H₂O) ve ısı üretimi gerçekleştirmiş olur, Denklem 1.1 [23].



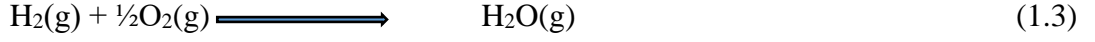
Katotta gerçekleşen reaksiyon:

Anotta gerçekleşen tepkimede ise dış devreden katoda iletken aracılığıyla gelen elektronlar havadaki oksijeni (O₂) indirgeyerek oksijen iyonu (O⁻²) oluşturur Denklem 1.2 [23]. Bu oluşan oksijen iyonları iyi bir iyonik iletken olan elektrolit boyunca ilerleyerek anoda ulaşır ve böylece döngü tamamlanmış olur.



Toplam reaksiyon:

Bir KOYH'da aşağıda Denklem 1.3'te gösterilen net reaksiyon meydana gelir [23].



Katı oksit yakıt hücreleri, kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren ve bu dönüşümü son derece verimli, sessiz bir şekilde gerçekleştiren çevre dostu bir sistem olarak öne çıkmaktadırlar [24]. Geleneksel mobil ve sabit güç kaynakları, örneğin içten yanmalı motorlar veya elektrik santraller gibi uzun yıllar boyunca enerji üretiminin temel taşları olmuştur. Ancak zamanla, sürdürülebilir enerji çözümlerine olan ihtiyaç arttıkça, yakıt hücreleri alternatif bir çözüm olarak karşımıza çıkmıştır. KOYH'lar, en çok ilgi gören yakıt hücresi olarak bu alanda dikkat çekmektedir. Bu sistemlerin enerji dönüştürme verimliliklerinin yüksek olması ve yüksek sıcaklıklarda etkili bir şekilde çalışabilme yetenekleri bunun en temel nedenleridir [25]. KOYH'lar fikri, geçmişte, neredeyse bir yüzyıl önce ortaya atılmış olmalarına rağmen, bu teknolojinin yaygınlaşması için yeterince derinlemesine araştırılmadığı anlaşılmaktadır [26]. Ancak, dünya üzerinde sürdürülebilir kalkınma kavramının öneminin artmasıyla birlikte, bu tür yakıt hücreleri üzerine yürütülen araştırmalardaki artış gözle görülür bir şekilde artmıştır [24]. Yenilikçi katı oksit yakıt hücreleri sistemlerinin geliştirilmesi, enerji ihtiyacını daha çevre dostu ve verimli bir şekilde karşılama konusunda büyük potansiyel taşımaktadır ki gelecekte bu alandaki araştırmaların ve uygulamaların daha fazla önem kazanacağını göstermektedir.

Yakıt hücrelerinde yer alan elektrolit, oksijen iyonlarının (O^{2-}) geçişine izin verirken, elektronların (e^-) geçişini engellemektedir. Bu nedenle yakıt hücrelerindeki elektrolitler sadece iyonik iletken olmak zorundadırlar. Elektronların harici devre boyunca hareketi elektrik akımını oluşturmaktadır. Anot ile katot arasında meydana gelen akım, doğru akım (DC) olarak adlandırılır [17, 27, 28].

1.2.4. Katı oksit yakıt hücrelerinin avantajları

KYOH'lar, geleneksel enerji dönüşüm sistemlerine göre yüksek verimlilik, güvenilirlik, modülerlik, yakıt uyumluluğu [21, 29] ve çok düşük SO_2 ve NO_x (NO , NO_2) emisyon seviyeleri gibi birçok avantajlar sağlar [30]. Ayrıca:

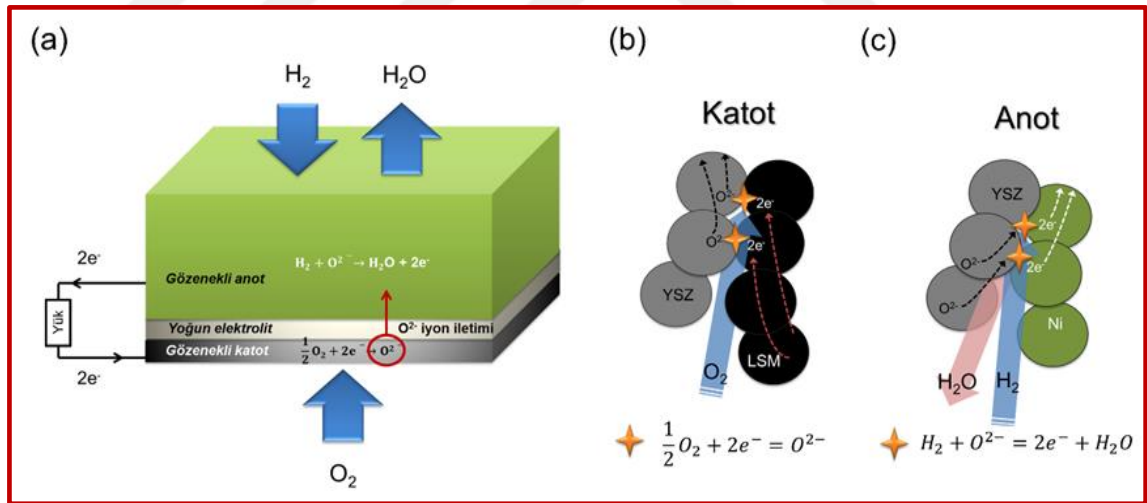
- ✓ KOYH'ların, elektrolit dahil tüm bileşenleri katı halde olup 500 ila 1000 °C arasında çalışma sıcaklığında çalışabilmektedirler. KOYH'lar, yüksek çalışma sıcaklıkları, katı haldeki yapıları, çevre dostu reaksiyon ürünleri, geleneksel güç üretim sistemlerine kıyasla yakıt esneklikleri, verimlilikleri, boyut esneklikleri ve çevre dostu olmaları gibi çeşitli avantajlar sunarlar [29].
- ✓ Hidrokarbon yakıtlarıyla yüksek verimlilikte enerji elde edilmesi mümkündür. Örneğin doğal gaz kullanarak % 50. Sıvılaştırılmış petrol gazı, dizel ve biyogaz gibi diğer hidrokarbon yakıtlarıyla da yüksek enerji dönüşüm performans gösterebilirler. Yüksek çalışma sıcaklıkları nedeniyle, KOYH'lar mikro türbinler gibi diğer yeni enerji teknolojileriyle etkili bir şekilde birleştirilebilir ve bu sayede yaklaşık % 60 verimlilikle elektrik üretebilirler ki bu derecede verimlilik başka hiçbir teknolojik uygulamada elde edilmemiştir [30].
- ✓ KOYH'lar hareketli parçaları veya aşındırıcı sıvı elektrolitleri olmayan ve yaygın olarak bulunan seramik malzemelerden yapılmışlardır. Bu da elektrik üretim sistemlerinde bakım maliyetlerinin düşmesi nedeniyle kullanılmalarının daha yaygınlaşmasına neden olabilecektir [30].
- ✓ KOYH'ların üretim süreçlerinde yaygın olarak elektronik seramik bileşenlerin üretimi için yaygın olarak kullanılan ve kolay bulunabilen ekipmanlar kullanılmaktadır. KOYH'ların çalışması için pahalı katalizörlere ihtiyaç duyulmaz. Hidrojenle çalışabildikleri gibi kolay bulunabilen ve pahalı olmayan metan veya doğal gaz ile de çalıştırılabilmektedirler.
- ✓ KOYH'lar hareketli parçaları olmadıkları için düşük gürültü seviyelerine de sahiptirler [30].

1.2.5. Katı oksit yakıt hücrelerinin bileşenleri

Anot, katot ve elektrolit olarak adlandırılan üç ana bileşenden oluşan KOYH'ların hücre yapımında yüksek sıcaklıklara dayanıklı bağlantı elemanları (interkonnekt) da kullanılır. Bu bileşenlerin belirli özelliklere ve işlevselliklere sahip olmaları gerekmektedir. KOYH'ların her bir bileşeni, geniş bir çalışma sıcaklığı aralığında oksidasyon ve indirgeme atmosferlerinde iyi bir kimyasal stabiliteye ve fiziksel stabiliteye sahip olmalıdır. Fiziksel stabilite hücrede morfolojik dönüşüm ve termal genişmeden kaynaklı boyutsal değişime karşı elzemdir. Ayrıca, üretim ve operasyon sırasında hücrenin bütünselliğini bozan delaminasyon veya çatlama gibi kusurlar olmamalı, hücre çalışma

sırasında yüksek iyonik iletkenlik göstermelidir. Ayrıca, KOYH'ların bileşenleri birbirleriyle kimyasal olarak uyumlu olmalı ve son olarak 40000 ila 80000 saat arasında bir çalışma ömüne sahip olmalıdır. Yani bileşenler arasındaki kimyasal etkileşim ve element difüzyonu minimize edilmeli, ayrıca çalışma sıcaklıklarının yüksek olması nedeniyle mekanik ve termal şoklara karşı dayanıklı olmaları tercih edilmelidir. Bununla birlikte, yüksek mukavemet ve tokluk, düşük maliyet ve kolay işlenebilirlik de bu bileşenlerin seçiminde önemli kriterlerdir [1, 31, 32].

KOYH'larda seramik elektrolit yakıt hücrelerini iki önemli bölme ayıran yüksek yoğunluk, düşük elektronik fakat yüksek iyonik iletkenliğe sahip olmalıdırlar. Bu bölmeler, oksijen gazının ve yakıt gazının gönderileceği alanlar olarak işlev görürler ve sırasıyla anot ve katot olarak adlandırılır (Şekil 1.2-a) [33]. Oksijen ve yakıt gazları, paralel olarak katot ve anot bölmelerine üflendiklerinde, anot ve katot arasında bir kimyasal potansiyel farkı meydana gelir. Bu kimyasal potansiyel farkı, Nernst denkleminde ifade edildiği şekilde (Denklem 1.4), [34] elektrik enerjisi olarak değerlidir. Hücreden akım çekilmesine olanak tanıyan bu konfigürasyon ise elektrik enerjisi ya depolanır ya da işe dönüştürülür.



Şekil 1.2: a) Tipik bir katı oksit yakıt hücrenin çalışması sırasında (KOYH) katmanlarında gözlemlenen elektrokimyasal tepkimeler, b) KOYH katotlarındaki ve c) anotlarındaki elektrokimyasal tepkime mekanizmalarının şematik olarak gösterimi. [33].

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{p_{H_2} p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{p_{H_2O}} \right) \quad (1.4)$$

Şekil 1.2.a'da çalışma prensibi açıklanan geleneksel KOYH'ların yüksek performans göstermeleri için, elektrokimyasal reaksiyonların hızlı bir şekilde olması ve elektrolitten iyon taşınımının da hızlı bir şekilde gerçekleşmesi önemlidir ki bu da düşük hücre

direncini gerektirir. İfade edilen bu nedenlerden dolayı KOYH'ların 700 ila 900 °C'ye kadar çok yüksek sıcaklıklarda çalışmaları gerekmektedir [26]. Bahsedilen yüksek çalışma sıcaklıklarının etkisiyle KOYH bileşenleri hem mekanik hem de mikroyapısal olarak bozulmakta ve performanslarında düşmelerine görülmektedir.

a. Anot

Bir yakıt hücresinde, anot negatif kutuptur. Herhangi bir yakıt hücresinde anodun temel görevi çalışma koşulları altında yakıtın oksidasyonu için yeterli aktif bölgede sağlamaktır (Şekil 1.2.c) [1]. Bu yüzden anodun;

- Yüksek elektronik iletkenliğe ve iyi iyonik iletkenliğe sahip katı gözenekli malzemeden yapılmış,
- Refrakter, ortam sıcaklığına ve termal döngüye uyumlu,
- Yakıt oksidasyonu için artırılmış katalitik aktiviteye sahip,
- Bağlantı elemanları ile elektrolitin mekanik özellikleri ve termal genleşme katsayısı bakımından uyumlu,
- KOYH'ların çalışması sırasında yakıt reaktantları ve ürünlerinin çeşitli bileşimleri altında kimyasal ve fiziksel olarak kararlı,
- Yakıt hücresi çalışması sırasında indirgeme ve yeniden oksidasyon döngüsüne uyumlu olması gerekmektedir [1].

b. Katot

Hava akışından gelen oksijen molekülleri gözenekli katot yüzeyine adsorbe olur ve akım toplayıcı aracılığıyla katottan gelen elektronlar tarafından oksijen iyonlarına indirgenir, Şekil 1.2.b. Katotta, oksijen indirgeme reaksiyonu ya elektrolit/elektrot/gaz arayüzünün yakınında ya da gaz/elektrot arayüz alanlarında gerçekleşebilir. Tamamen ya da kısmi olarak indirgenmiş oksit iyonları daha sonra yüzey veya hacim difüzyonu ile elektrot/elektrolit/arayüzüne, ardından yoğun elektrolitin içinden geçerek difüzyonla anot bölgesine transfer edilirler [1].

Katot, indirgenme işleminin gerçekleştiği elektrottur. Bir yakıt hücresinde, katot elektriksel olarak pozitifdir ve oksijenin geçebilmesi için gözenekli yapıdadır.

c. Elektrolit

Elektrolit, katı oksit yakıt hücrelerinin en önemli bileşeni olup yüksek iyonik iletkenlik, düşük elektronik iletkenlik; reaktör ortamı ve temas eden elektrot malzemeleri ile termal ve kimyasal stabilitenin uyumunun iyi olması; elektrot ve diğer bileşenler ile uyumlu olması; iletkenliği en üst düzeye çıkarmak ve reaktan içerisindeki gaz geçişinin en aza indirilebilmesi için yeterince yoğun yapıya sahip olması; çevre dostu ve maliyet olarak düşük olmalıdır [1]. Zirkonya bazlı veya seryum bazlı oksitler gibi florit yapı bir de perovskite bazlı LaGaO_3 KYOH için elektrolit malzemesi olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır.

1.2.6. Problem ve çözüm önerisi

Geçmiş yıllarda itriyum oksit ile katkılandırılarak kararlı hale getirilmiş zirkonyum oksit elektrolit tabanlı katı oksit yakıt hücrelerinin teknolojisi ile ilgili pek çok araştırma yapılmıştır. Zirkonyum oksitin itriyum oksit (YSZ) [12] ile katkılandırıldıktan sonra yüksek iletkenlik gösterdikleri görülmüştür.

Zirkonyum oksit yakıt hücrelerinin yüksek çalışma sıcaklıklarından (≈ 1000 °C) kaynaklanan problemler nedeniyle, iyonik iletkenliği zirkonyum oksit ile karşılaştırılabilir düzeyde olan ve daha düşük sıcaklıklarda çalışabilecek alternatif malzemeler geliştirmek için yoğun çaba harcanmaktadır. Bunu nedeni yüksek sıcaklıklarda elektrolit ve elektrotlar arasındaki ısıl gerilmeleri, elektrot iç bağlantı arayüzü ısıl gerilmeleri, elektrot ve elektrolit arası iç difüzyondan dolayı elektrotların verim kaybı gibi pek çok sorunun çözülmesi gerekmektedir.

Katı yakıt oksit hücrelerinde katı elektrolit olarak itriyum ile tam kararlı hale getirilmiş zirkonyum oksit kullanılmaktadır. Kararlı zirkonyum oksitin elektrolit ve malzeme özellikleri pek çok araştırmaya konu olmuştur. Kararlı zirkonyum oksite alternatif olarak daha düşük sıcaklıklarda daha yüksek iyonik iletkenliğe sahip malzemeler geliştirmek için yoğun çalışmalar sürmektedir. Sıcaklığın düşürülmesi yakıt hücrelerinin ömrünü uzatmakla kalmamakta, çalıştırmadan önce ısıtma zamanını da kısaltmaktadır. Tüm bunlar göz önünde bulundurularak yeni malzemelerin bu konuda geliştirilmesine hız verilmiştir. Yapılan pek çok çalışma sonucuna göre katkılı seryum oksit (CeO_2) yüksek iyonik iletkenlik gösteren bir diğer elektrolit malzemesidir [34].

Seryum oksit, katkılı zirkonyum oksit ile aynı florit yapısındadır. Ancak CeO_2 istenmeyen seviyede elektronik iletkenliğe sahiptir. Yahiro ve arkadaşları [35] bu problemi, CeO_2 tabanlı elektroliti bir zirkonyum oksit filmiyle (1 μm) kaplayarak çözmüştür. Sonuç olarak “kompozit katı elektrolit” yüksek iyonik taşıma sayısı, teorik değere yakın bir çıkış voltajı ve 600-800 °C aralığında çalışma elde edilmiştir. Sonuç zirkonyum oksitin, KOYH’larda orta sıcaklıklarda oksijen iyon iletkeni olarak kullanılması, malzeme ve üretim problemlerinin azaltılması ve uzun işletimlerde hücre dayanıklılığının artırılması demektir.

Seryum oksit tabanlı elektrolitlerin iyonik iletkenliği zirkonyum oksit tabanlı olanlara göre yüksek olsa da H_2 gazı altında indirgenilmeye meyilli olması (dolayısıyla elektronik iletkenlik kazanması) büyük bir dezavantaj olarak görülmektedir ki bu da seryum oksit kullanılarak yapılan KOYH’ların ticarileşmesi önündeki en büyük engellerden biridir.

Alkali karbonat ve katkılı seryum oksit partiküller ile hazırlanan alternatif nanokompozit elektrolitlerin kullanım öncesi en az 700 °C gibi yüksek sıcaklıklarda proses edilmesi gerekmektedir. Bu sıcaklıklarda oksit partiküller kabalaşmakta ve iyonik iletimde önemli rol oynayan karbonat-oksit partikül arayüzey yoğunluğu kaybedilmektedir.

Dolayısıyla, literatürde konvansiyonel olarak hazırlanmış elektrolitlerin bazıları gerçek anlamda bir nanokompozit değildir. Başlangıçta nano partiküller ile başlanmasına rağmen, proses sırasında nano partikül özelliği kaybedildiği (kabalaşma ile) bilinmektedir Şekil 1.3 [36]. Bu durumu önlemenin yöntemlerinden biri proses sıcaklığını düşürmektir. Ancak, kompozit düşük sıcaklıklarda ısı işleme tabii tutulduğunda yeterince yoğunlaşmamakta ve gözenekler dışarıdan izole olamamaktadır. Yakıt hücrelerinin etkin bir şekilde çalışabilmesi için elektrolitte akış şeklinde gaz geçirgenliği, yani gazın açık gözenekler içinden akıp elektrolitin diğer tarafına akışı olmamalıdır. Aksi durumda gaz akışı elektrik enerjisi üretimi ile sonuçlanmayacaktır. Çünkü oksitlenme elektrik üretimi olmadan gerçekleşecektir.

Katı oksit yakıt hücresi yapımında kullanılan elektrolit çeşitlerinden bir tanesi de katkılı seryum oksit inorganik fazı ile alkali karbonat tuzu karışımından oluşan kompozit elektrolitlerdir. Seryum oksit, samaryum veya gadalinyum katkılı kullanılırken, karbonat tuzu olarak lityum, sodyum veya potasyum karbonat tuzlarından biri veya bunların ikili veya üçlü ötektik karışımları tercih edilmektedir [37]. İfade edilen kompozit elektrolitli katı oksit yakıt hücreleri hala araştırma safhasındadır, henüz ticarileşme safhasına

geçememiştir. Ticarileşememelerinin en önemli nedeni katı oksit yakıt hücresi performansının yeterince iyi olmamasıdır. Literatürde az da olsa iyi performanslar rapor eden yayınlar olsa da genellikle düşük performanslar rapor etmişlerdir [38]. Fakat bu düşük performans değerlerinin görülme nedeni net değildir.

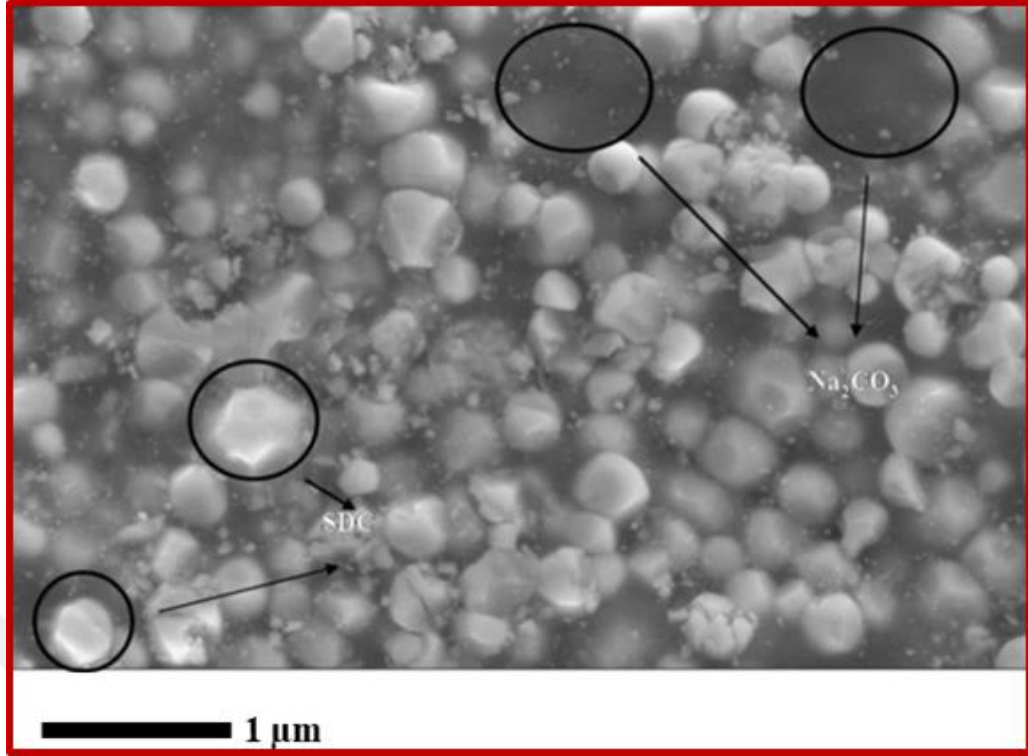
Alkali karbonat bileşiği ile hazırlanan bu tür elektrolitler 400 ile 600 °C arasında çalışabilmektedir. Benzer kompozit elektrolitlerde 0.1 S.cm⁻¹ iletkenliğe 600 °C'de ulaşabilmiştir [39]. Bu nedenle bu tür yakıt hücreleri orta sıcaklıkta çalışan hücreler olarak sınıflandırılırlar.

Öncelikle, literatür çalışmalarında katkılı seryum oksit ve alkali karbonat kompozit elektrolitlerinde diğer elektrolit çeşitlerinde görülmeyen bir iyonik iletkenlik mekanizması olduğu ifade edilmiştir [40]. Bu iletim mekanizmasında iyonların (O²⁻, H⁺) kompozitte faz arasılarında hareket ettikleri iddia edilmekle beraber henüz somut olarak bu mekanizmanın varlığı ortaya konamamıştır. Yine de yüksek iyonik iletkenlik rapor eden yayınlar bulgularını bu nedene dayandırmışlardır.

Bu kompozitlerin bir başka avantajları ise nanooksit partikülleri kullanılarak hazırlandıklarında iletkenliğin önemli ölçüde artmasıdır. Bu durum karbonat-oksit partikül arayüzeyinin iletkenlikte önemli bir rol oynadığını göstermektedir. Bir başka samarium katkılı seryum oksit ile hazırlanan kompozitlerde 0.1 S.cm⁻¹ iletkenlik değerine 300 °C'de ulaşılmıştır [41].

Bu tez çalışmasına başlanırken düşük performans rapor edilen çalışmalarda aşağıda ifade edilen sorunların olabileceği düşünülmüştür.

Şekil 1.3'te görüldüğü gibi seryum oksit inorganic taneler mikron boyutlarına kadar büyüyebilmektedir. Adı geçen bu çalışmada başlangıç seryum oksit tozları nano boyutta olsa da yüksek proses sıcaklığı sonunda ve muhtemelen tuz ortamında sağladığı yüksek çözünürlükle üretilen kompozit elektrotlar artık nanokompozit olma kriterlerine haiz değildir. Bu durum, literatürde düşük iyonik iletkenlik rapor edilen diğer yayınlarda da benzer problemlerin olabileceğini düşündürmüştür. Özellikle, nanokompozitteki katkılı seryum oksit inorganic fazının nano olma vasfını kaybetmesi, iddia edilen faz arayüzey iyon iletim mekanizmasını faz arayüzey yoğunluğu doğal olarak azalacağı için zayıflamış olabilir. Bu durumda yüksek iyonik iletkenlik doğal olarak beklenemez.



Şekil 1.3: 700 °C'de 1 saat sinterlenmiş, % 10 su içeriğine sahip Na₂CO₃ matrisli kompozitin SEM görüntüsü [36].

Yüksek proses sıcaklıklarından dolayı alkali karbonat fazının bozunabileceği, ve katkı seryum oksit ve alkali karbonat fazının yoğunlaşmasının zor olduğu literatürde rapor edilmiştir [36]. Bu nedenden dolayı nanokompozitlerin proses sıcaklıkları genellikle alkali karbonat fazının ergime sıcaklıklarına yakın sıcaklıklarda veya az bir miktar üzerinde seçilmektedir. Bu durum beraberinde yukarıda ifade edilen tane kabalaşmasına neden olacağı gibi karbonat fazının bozunmasına da neden olabilir. Sonuç olarak bozunan karbonat fazı iyon iletim mekanizmasını etkileyebilir.

Yukarıda ifade edilen veriler ışığında, katkı seryum oksit ve alkali karbonattan oluşan elektrolitlerin sorunun yüksek proses sıcaklıklarından kaynaklandığı değerlendirilmiştir. Bu elektrolitler düşük sıcaklıklarda proses edilebilirse, tane kabalaşması beklenmeyeceği için üretilen kompozitler gerçek anlamda nanokompozit doğasını koruyabilecek, faz ara yüzey yoğunluğu yüksek olacağı için yüksek iyonik iletkenlik, ve karbonat fazının bozunmasında muhtemel sorunlar berteraf edilmiş olacaktır.

Sonuç olarak bu tez önerisinde yukarıda dile getirilen problemlerin çözümü için soğuk sinterleme yöntemi önerilmiştir. Soğuk sinterleme yöntemi ile 200 °C'nin altında bir sıcaklıkta katkı seryum oksit inorganik fazı ile alkali karbonat tuzu karışımından oluşan

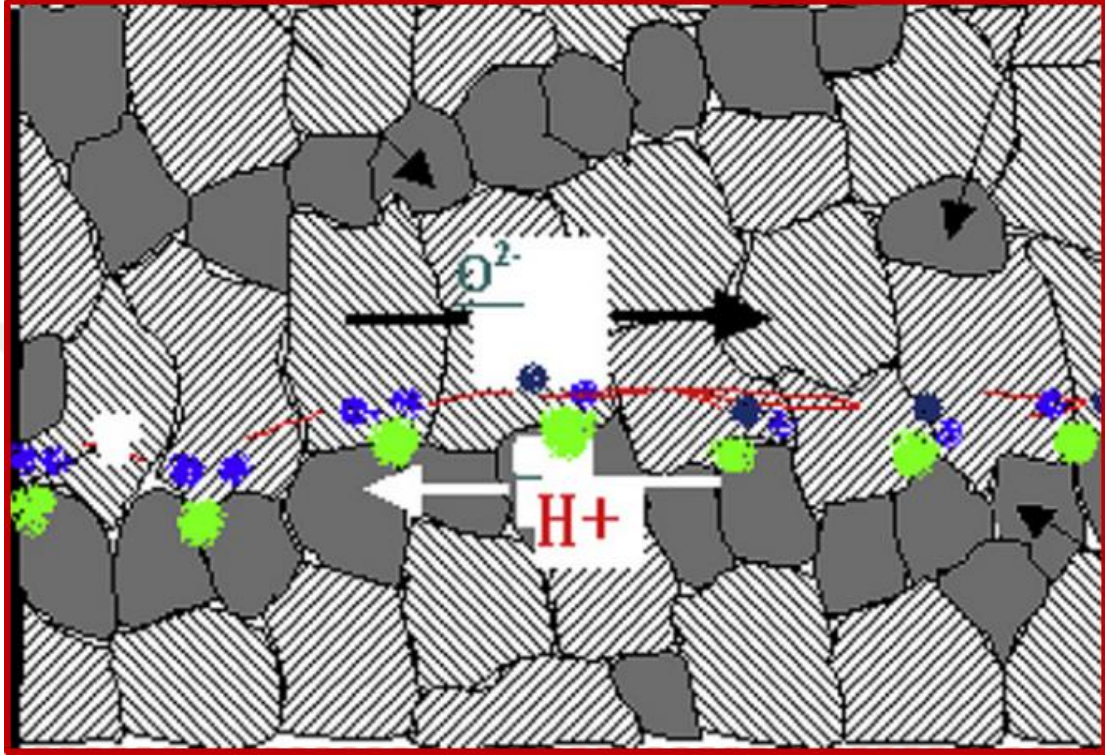
gerçek nanokompozit elektrolitler üretilebilecektir. Proses sıcaklıkları yüzlerce derece düşürüleceği için tane kabalaşmasının önüne geçilecektir.

1.2.7. Kompozit elektrolitli katı oksit yakıt hücreleri

Düşük sıcaklıklarda yüksek performans gösteren KOYH'ların üretilebilmesi için, yüksek iyonik iletkenlik gösteren elektrolit malzeme araştırmaları yoğun olarak devam etmektedir. Fakat, düşük sıcaklıklarda YSZ'den anlamlı derecede yüksek iyonik iletkenlik gösteren malzemelerin farklı problemleri vardır. Örneğin katkılı bizmut oksit malzemeleri hidrojen gazı altında bizmut metaline indirgenmektedir [42], katkılı lantanum gallat anot malzemesi öncü tozu nikel oksit ile reaksiyona girmekte ve galyum içeriğinden dolayı oldukça maliyetli olmaktadır [43]. Katkılı CeO₂, bu malzemelere oranla daha stabil bir malzeme olsa da iyonik iletkenliği bizmut oksit ve lantanum gallat kadar yüksek değildir [44]. Literatürde yüksek iyonik iletkenliğe sahip elektrolit malzemelerinin geliştirilmesindeki önemli aşamalardan birisi 'kompozit elektolit' kavramının ortaya atılmasıdır [45]. Kompozit elektrolitler birden fazla fazdan oluşan ve birden fazla iyon tipini ileten kompozit seramik elektrolitlerdir.

Kompozit elektrotların en dikkat çekenlerinden bir tanesi de katkılandırılmış seryum oksit ile alkali karbonat inorganik tuzların karıştırılarak yapılanıdır. İnorganik tuzların katılmasıyla elektrolitlerde elektronik iletkenliğin çok azaldığı fakat iyonik iletkenliğin ve elektrolit karalılığının orta sıcaklıklarda arttığı rapor edilmiştir [46, 47]. Değişik tuzlar [48, 49] ve katkıları [50] kullanılarak seryum oksit tabanlı kompozit elektrolitler hazırlanmıştır. Bunlar arasında samaryum katkılı seryum oksit alkali karbonat kompozitleri en gelecek vadenler arasında değerlendirilmiş ve düşük-orta sıcaklık (300-600 °C) aralığı için 0.1 S.cm⁻¹ ye kadar çok yüksek iletkenlikler rapor edilmiştir [51, 52]. Literatürde seryum oksit alkali karbonat kompozit elektrolitleri için rapor edilen iyonik iletkenlik aralık değerleri 10⁻⁴ ile 0.1 S.cm⁻¹ dir. Araştırmacıların, bu kompozitlerde iletim mekanizmasının faz ara sınırlarından olduğunu yeni bir teori olarak iddia etmeleri ilginçtir. Öncelikle, katkılı seryum oksit-alkali karbonat kompozitlerinde eş-iyonik iletim mekanizmasının olduğu önerilmiştir. Bu teoriye göre, katkılı seryum oksit-alkali karbonat kompozit elektrolitleri çok iyonlu (O⁻² ve H⁺) iletim göstermektedir, Şekil 1.4 [53, 54]. Teoriye göre belirli bir sıcaklığın üzerinde karbonat latis yapısı yumuşar veya ergir, döngüsel ve ötelenen titreşimler sonucu proton iletimi teşvik edilir. Dahası, adı geçen mekanizmada O⁻² ve H⁺ sadece beraber bulunmazlar, bunlar aynı zamanda katkılı seryum

oksit-alkali karbonat faz sınırında ilerlerler [47, 51, 55, 56, 57]. Bu nedenle, seryum oksit-alkali karbonat kompozit elektrolitlerinde faz arası sınırlarında da yüksek iyonik iletim patikasının olduğu önerilmiştir. Başka öneriler de olmuştur [58]. Onlardan bir tanesinde eş iyon iletim mekanizmasından farklı olarak, kompozitlerdeki yüksek iletkenliği (O^{2-}) ve (Na^{+1}) iyonları arasındaki etkileşime bağlamışlardır [53, 58].



Şekil 1.4: Kompozit elektrolitlerin çalışma mekanizmasını açıklayan şematik çizim [53].

Nasıl bir mekanizma önerilirse önerilsin, burada dikkat edilmesi gereken, katkılı seryum oksit-alkali karbonat sisteminde var olan yüksek iletim mekanizmasının büyük faz arayüzey yoğunluğu varlığını gerektirmesidir. Eğer ifade edildiği gibi yüksek iletim patikası mevcut ise, o zaman bu kompozit elektrolitler katkılandırılmış nano seryum oksit tozlarından üretilirse yüksek faz arayüzey yoğunluğundan dolayı daha yüksek iletkenlik değerlerine ulaşılması mümkün olabilecektir [52, 59].

Literatürde benzer yaklaşımlar yapılmış ve nanokompozit elektrolitler üretilmiştir. Fakat, bu katkılandırılmış seryum oksit-alkali karbonat elektrolitleri kullanım öncesi karbonat fazının ergime sıcaklıklarına yakın sıcaklıklarda hatta duruma göre üzerinde yoğunlaştırılmıştır. Hatta, ötektik içeren alkali karbonat sistemlerinde bu çalışma yapıldığında, iletkenlik ölçümleri genellikle ötektik sıcaklığının üzerinde yapılmıştır [48, 57, 60, 61, 62]. Bu durumda üretilen yakıt hücresi doğal olarak katı oksit yakıt hücresi olamamakta fakat ergimiş tuz yakıt hücresi olarak sınıflandırılmaktadır.

Fakat unutulması gereken durum ergimiş tuz ortamı çok korozyon olabilmekte ve inorganik fazları kolaylıkla çözebilmektedir. Sonuç olarak inorganik katkı seryum oksit fazı kabalaşmakta ve kompozitteki faz ara yüzey yoğunluğu çok azalmaktadır. Sonuç olarak eğer inorganik fazın tane boyutu proses sırasında kontrol edilebilirse bu tip kompozitlerde iyonik iletkenlik çok artırılabilir [60, 63, 64]. Şuana kadar ifade edilenlerden çıkarılacak sonuç, samarium katkı seryum oksit (SDC) nanotozları alkali karbonatlar (Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3) içinde dağıtılarak üretilen nanokompozitler, katı oksit yakıt hücre yapımında kullanılabilir ideal elektrolitler gibi durmaktadır. Eğer ifade edildiği gibi yüksek bir iletim patikası varsa bu kompozitlerde iletkenlik değerleri literatürde ifade edilenden çok daha büyük değerlere taşınabilir.

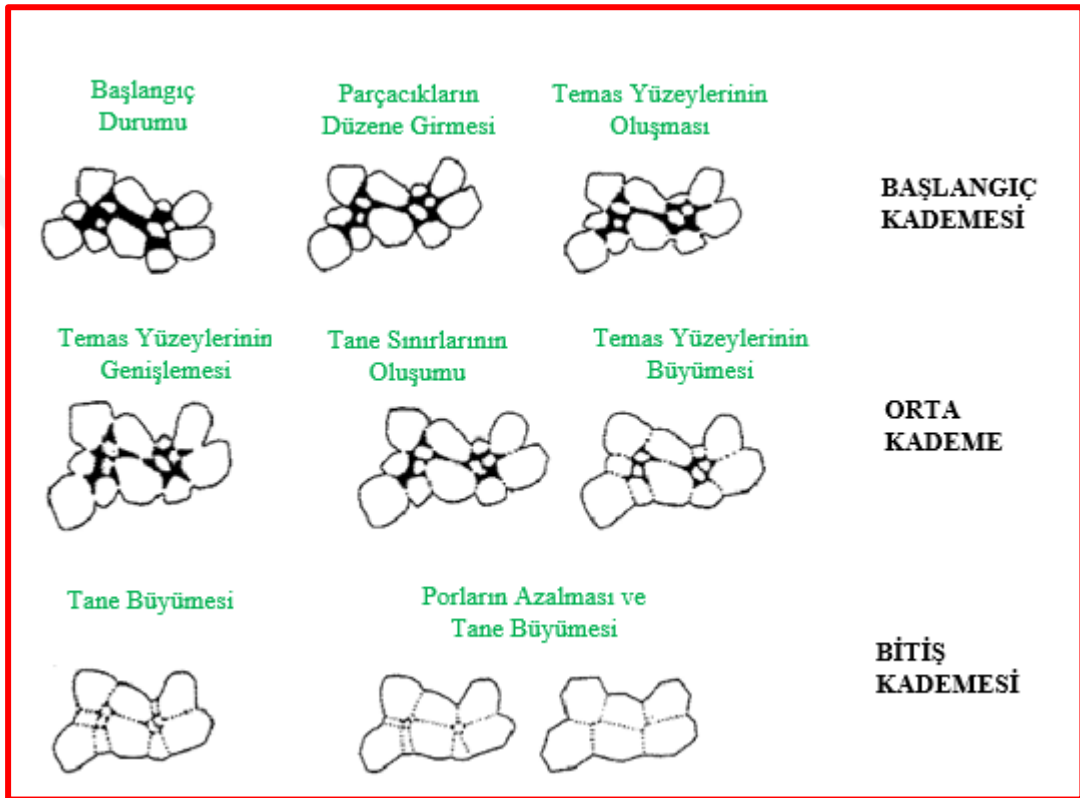
1.3. Seramiklerin Sinterlenmesi

Seramik proses tekniklerinin geliştirilmesi çok eski zamanlardan beri üzerinde çok çalışılan bir konudur [65, 66]. Arkeologlar insanlığın sinterlemeyi 26000 yıl önce bulduğunu öne sürmektedirler [67]. Seramik prosesinin bu uzun tarihsel gelişimi boyunca seramikte yoğunlaşmanın sağlanabilmesi için en çok “pişirme” yani “sinterleme” kullanılmıştır.

Sinterleme bir şekil kazandırılmış seramik parçacıkların temas eden noktalarının büyümesiyle tozların spesifik yüzey alanının küçülmesine, gözenek şeklinin değişmesine ve gözenek hacminin küçülmesine neden olan, ısı olarak aktive edilmiş malzeme taşınımı olayı olarak tanımlanabilir. Partiküller arasında bağ oluşturmak için yüzey enerjisinden yararlanılması nedeniyle sinterleme süreci tersinir değildir.

Sinterleme sırasında yoğunlaşan yaş numunede ilk olarak partiküller tekrar yerleşebilmekte, sonrasında katı halde birbirlerine boyun oluşturmak suretiyle tutunmaktadır. Sinterleme, termodinamik açıdan tane sınırı oluşumuyla spesifik yüzey enerjisinin azalması sonucunda sinter bağlarının oluşturulmasıdır [68]. Daha fazla serbest yüzey enerjisine sahip olmaları nedeniyle küçük partiküller büyük partiküllere göre daha hızlı sinterlenebilmektedir. Sinterlemede, atomik hareketler termal olarak aktive olduğu için yoğunlaşma yüksek sıcaklıklarda hızlanmaktadır. Sinterlemenin itici gücü sistemin toplam serbest yüzey enerjisinin azalmasıdır [68]. Temas eden partiküller arasında boyun oluşumu sinterlemenin ilk aşamasında ortaya çıkmaktadır. Orta kademedeki boyun büyümesi gözlenmektedir, gözenekler küreselleşmekte ve tane büyümesinin de başladığı görülmektedir. Orta kademe sürecinde gözenekler birbirleriyle bağlı olduğundan numune

gaz akışına kapalı değildir. Sinterleme sürecinin son aşamasında gözenekler kapalı (izole) küresel bir yapı oluşturmakta ve tane büyümesi gözlemlenmektedir. Seramiğin % 92 teorik yoğunluğa ulaşmasıyla son sinterleme aşaması başlamaktadır. Sinterleme sürecinin üç aşamasında mikroyapıda değişiklik oluşturmak için atomlar hareket etmek için belirli taşınım mekanizmaları mevcuttur. Bu mekanizmalara yüzey yayınması ve tane sınırlarında yayınma örnek olarak gösterilebilmektedir [69]. Şekil 1.5'te sinterlemenin farklı kademeleri şematik olarak gösterilmiş olup koyu renk ile gösterilen tozlar arası boşluklardır.

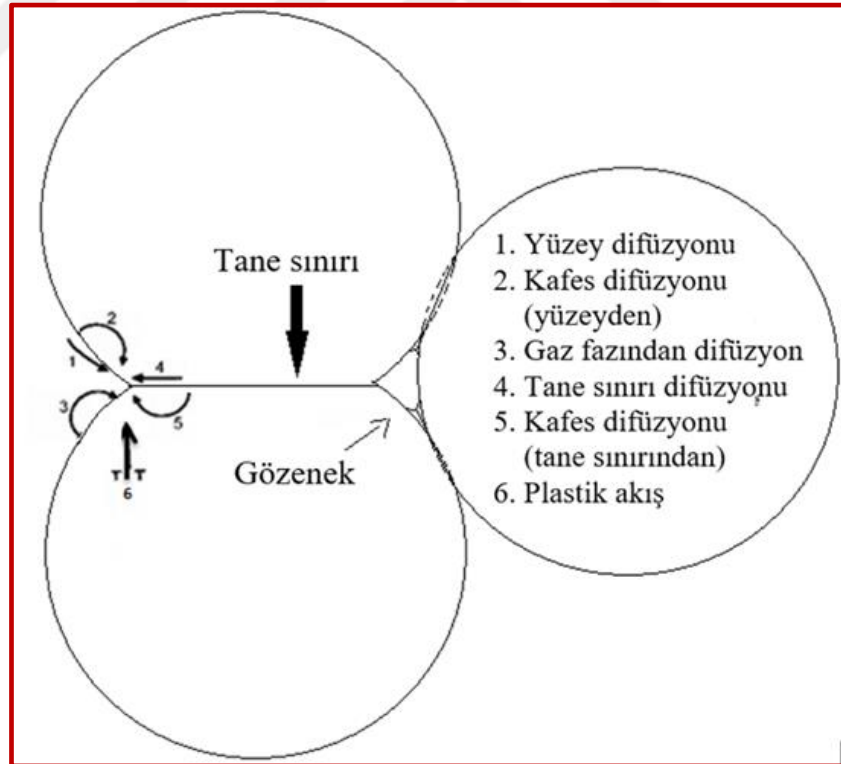


Şekil 1.5: Sinterlemenin farklı kademelerinin şematik gösterimi [70].

Konvansiyonel, sıcak pressleme, lazer sinterleme, sıcak izostatik presleme, mikrodalga sinterleme, plazma sinterleme gibi pek çok sinterleme metodu mevcuttur ki bu sinterleme yöntemlerinin ayrı ayrı avantaj ve dezavantajları vardır. Genellikle ağırlıklı olarak maliyet ve üretim kapasitesi üretimde hangi sinterleme yönteminin tercih edileceğine ilişkin en önemli parametrelerdir. Fırın tasarımı ve pahalı malzeme seçimi de sinterleme yöntemlerinin seçiminde önemli hale gelmektedir. Malzemenin sinterlenme sıcaklığı, spesifik toz yüzey alanı, sinterleme katkı çeşidi ve oranı, sıvı fazın varlığı ve basınç dahil olmak üzere çeşitli faktörler tarafından belirlenir. Geleneksel sinterlemede malzemeler genellikle ergime sıcaklığının yaklaşık yarı sıcaklıklarında veya yukarısında

sinterlenirler. Seramiklerin ergime sıcaklıkları oldukça yüksektir ve sinterleme sırasında enerji gereksinimleri oldukça fazladır.

Katı hal sinterleme sürecinde, sinterleme sıcaklıklarının yeterince yüksek olduğu durumlarda, Şekil 1.6'da gösterilen malzeme taşınım mekanizmaları devreye girer ve bu mekanizmalar boyun oluşumuna neden olur [71]. Bu süreçte oluşan boyun, objenin mekanik mukavemet kazanmasını, dolayısıyla işlevselliğini sağlar. Sinterleme sırasında meydana gelen tüm malzeme taşınım mekanizmaları, ya yüzeyden ya da tane sınırından boyun bölgesine doğru gerçekleşmektedir. Her iki durumda da boyun bölgesinin büyümesi sağlanır. Sinterleme teorisine göre, Şekil 1.6'da belirtilen 1., 2. ve 3. mekanizmalar, toz partiküllerinin merkezlerinin birbirine yaklaşmasına katkıda bulunmadıkları için kabalaşma mekanizmaları olarak sınıflandırılır. Buna karşılık, 4., 5. ve 6. mekanizmalar, toz partiküllerinin merkezlerinin birbirine yaklaşmasına neden olduklarından, yoğunlaşmaya katkıda bulunan mekanizmalar olarak tanımlanır. Sinterleme sürecinde hem kabalaşma hem de yoğunlaşma mekanizmaları, farklı oranlarda olmak üzere eş zamanlı olarak gerçekleşir ve aynı itici kuvvetten beslenirler.



Şekil 1.6: Boyun oluşumu ve parçacıklar arasındaki kütle taşınım mekanizmaları [71].

1.3.1. Soğuk sinterleme prosesi (CSP)

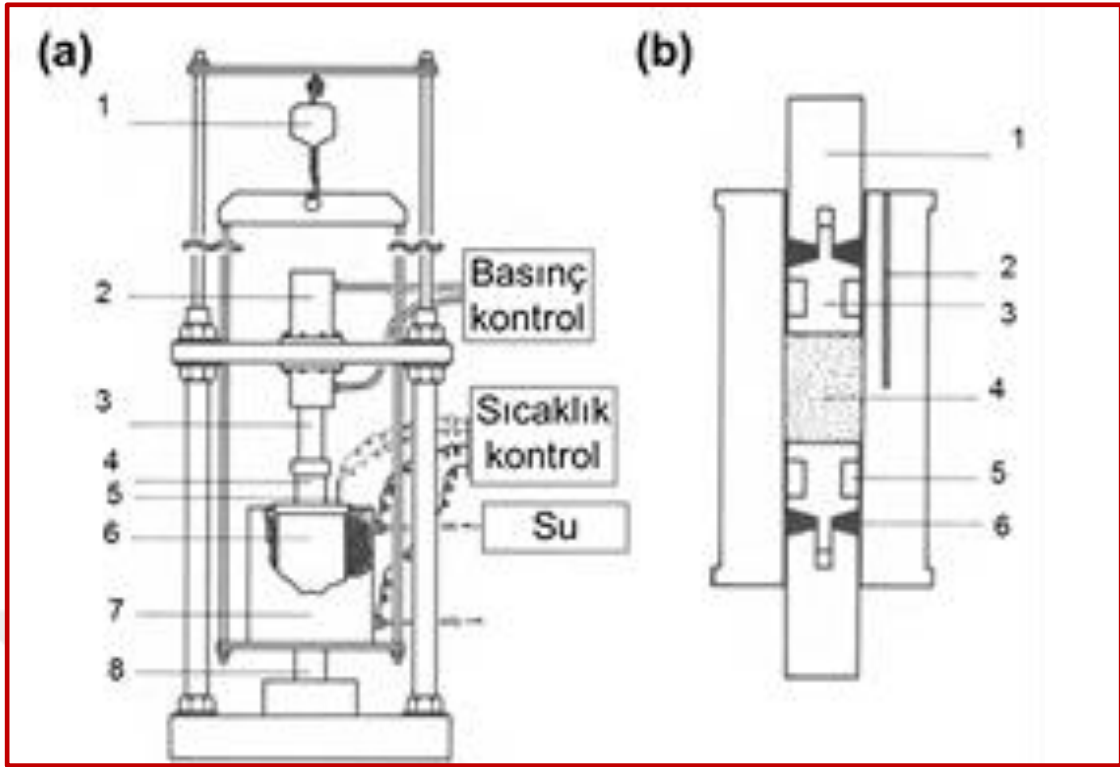
Soğuk sinterleme prosesi, suyun kaynama sıcaklığının biraz üzerinde ve basınç altında gerçekleştirilen bir üretim tekniğidir [68, 69]. Literatürde daha önce Şekil 1.7’de gösterildiği gibi hidrotermal sıcak presleme (hydrothermal hot pressing [72] olarak da adlandırılmış olsa da Randall ve çalışma ekibi tarafından "soğuk sinterleme" (cold sintering) terimiyle yeniden tanımlanmış ve literatüre kazandırılmıştır [73]. Randall ve ekibi, başlangıç aşamasında bu yöntemi yalnızca temel olarak üç farklı malzeme üzerinde denemiş ve elde ettikleri sonuçları paylaşmışlardır. Çalışmalarında vardıkları temel sonuç, soğuk sinterleme ile üretilen malzemelerin henüz pratik kullanıma tam olarak uygun olmadığını, ancak bu yöntemin araştırılmaya değer önemli bir potansiyele sahip olduğunu göstermiştir [73].

Soğuk sinterleme tekniği, belirli malzemelerin bazı uygulamalar için gerekli mikroyapısal kriterleri karşılamaını sağlayabilir ve bu nedenle üretim süreçlerinde tercih edilebilecek bir yöntem olarak değerlendirilebilir. Düşük sıcaklıkta gerçekleştirilen bir proses olan soğuk sinterlemenin, konvansiyonel sinterleme yöntemlerine kıyasla önemli avantajlar sunduğu belirtilmektedir. Bu avantajlar arasında enerji maliyetlerinin düşüklüğü, işlem basitliği ve pahalı refrakter ya da ısıtıcı eleman gibi malzeme gereksinimlerinin azalması yer almaktadır. Ayrıca

- ≤ 300 °C gibi düşük sinterleme sıcaklığı
- Düşük sıcaklık ve kısa sinterleme süresi nedeniyle nano yapılı seramik üretme olanağı sağlamaı
- Düşük enerji gereksinimi ve basit deney setinin kullanılabilmesi
- Seramik/polimer kompozitleri gibi farklı malzemelerin üretilebilme olanağı sağlamaı

da önemli avantajlardır.

Soğuk sinterleme süreci neticesinde malzeme mikroyapısında gözeneklilik, hidroksik noktasal hataları gibi genellikle tercih edilmeyen bazı durumların olabileceği düşünülebilir ancak bazı uygulamalar için sinterlenen malzemenin gözenekli ve hidroksil noktasal hatalı olması istenebileceği de unutulmamalıdır.



Şekil 1.7: a) Soğuk sinterleme için oluşturulmuş bir düzenek (1. Pozisyon kontrol, 2. Pompa, 3. Piston, 4. Kalıp sıkıştırma çubuğu, 5. Termokupl, 6. Kalıp, 7. İndüksiyon fırını) ve b) kullanılacak kalıp tasarımı (1. Sıkıştırma çubuğu, 2. Termokupl yuvası, 3. Piston, 4. Numune, 5. Su haznesi, 6. O-ring) [72].

Literatür incelendiğinde, soğuk sinterleme, kapasitör, oksijen sensörü, solar hücreler, termodinamik cihazlar, katı-hal yeniden şarj edilebilir hücreler, kapasitör gibi birçok cihaz yapımında kullanılan ferroelektrik, piezoelektrik, yarı-iletken ve enerji depolamak için kullanılan malzemeler gibi çok çeşitli malzeme üretiminde kullanılabilen bir sinterleme tekniğidir.

Literatürde soğuk sinterleme sırasında gerçekleşen olayların henüz tam olarak ortaya konulmadığı için muhtemel sinterlenme mekanizması var olan sinterleme teorisine ve hidrotermal sentezleme yöntemine entegre edilerek açıklanmıştır. Soğuk sinterleme, çevre dostu teknolojilerin geliştirilmesi ve yaygınlaştırılması açısından önemli bir potansiyele sahiptir. Günümüzde enerji üretiminde fosil yakıtların yaygın kullanımı, çevreye yüksek miktarda CO₂ salımına neden olmakta ve bu salınan gazın sera etkisi yoluyla küresel ısınmayı tetiklediği bilinmektedir. Soğuk sinterleme, düşük sıcaklık gereksinimi sayesinde, geleneksel yöntemlere kıyasla enerji tüketimini azaltarak çevresel etkileri minimize edebilecek sürdürülebilir bir teknoloji olarak öne çıkmaktadır. Günümüzde şirketlerin çevreye bıraktıkları CO₂ gazı miktarı sınırlandırılmaya

çalışılmakta, bu durum karbon ayak izi büyüklükleri ile takip edilmektedir. Endüstriler karbon ayak izi büyüklüğünü küçültmek için yoğun çaba göstermektedirler.

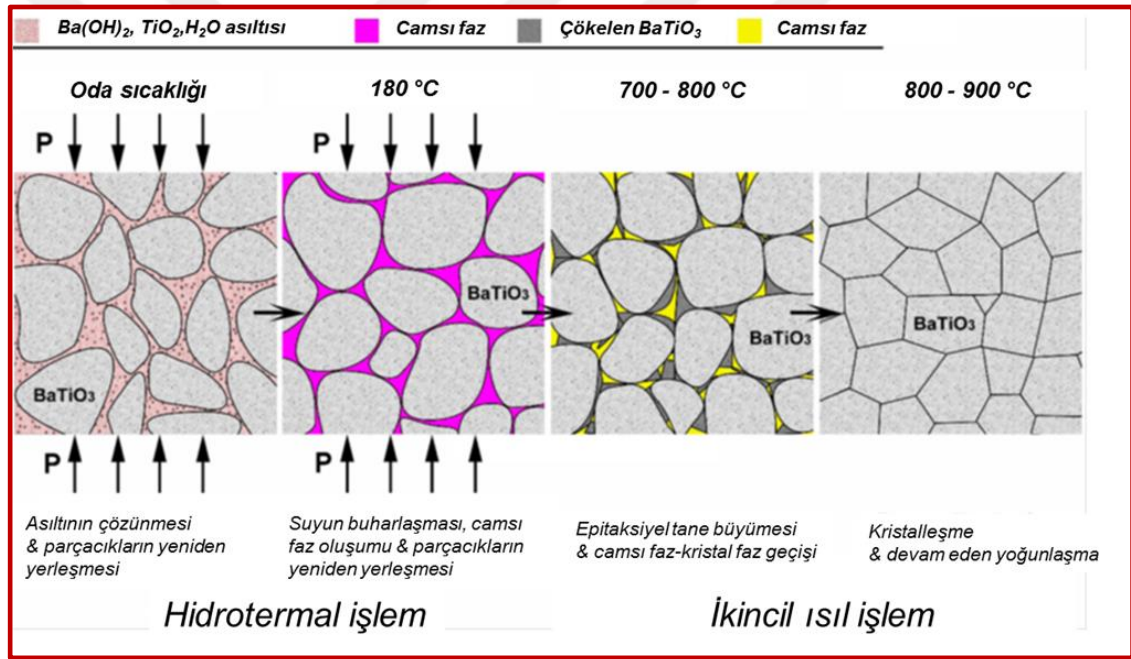
Hem soğuk hemde konvansiyonel sinterlemenin en bariz özelliği, her ikisinin de termal bir proses olması ve parçacıklar arası malzeme taşınım mekanizmalarının varlığıdır [71]. Tane kabalaşması, gözenekli bir mikroyapının oluşumuna yol açarken, yoğunlaşma ise yoğun bir mikroyapının meydana gelmesini sağlamaktadır. Sinterleme süreçlerinde, sıcaklık, süre, tozların şekli ve boyutu, kullanılan katkı maddeleri, safsızlıklar, katı hal veya sıvı faz sinterleme gibi parametreler kontrol edilerek istenilen malzeme taşınım mekanizmaları baskın hale getirilebilir. Bu sayede, kabalaşma veya yoğunlaşma süreçleri üzerinde etkin bir kontrol sağlanabilir. Nihai malzemenin mikroyapısı, uygulamanın gereksinimlerine uygun şekilde tasarlanmaktadır. Soğuk sinterleme sonunda muhtemelen malzemenin yoğunluğu bazı durumlarda konvansiyonel sinterlemedeki gibi % 98'e kadar çıkabilmektedir. Bu seviyelerde yoğunlaşma alkali karbonatların yakıt hücresi uygulaması için kullanımına bir engel oluşturmadığı gibi, muhtemeldir ki izole gözenekli bir elektrolit mikroyapısının varlığı elektrolitin iyi bir performans göstermesi için yeterli olabilecektir. Bu tez çalışmasında üretilmesi planlanan nanokompozit elektrolit en az % 92 teorik yoğunluğa (gözeneklerin kapalı olduğu minimum yoğunluk değeri) sahip olacak şekilde düşük sıcaklıklarda sinterleneceğinden bu durum bir sorun teşkil etmemektedir.

1.3.2. Seramiklerin soğuk sinterlenebilirlikleri

Kimyasal ve fiziksel faktörler, sıvı çözeltilinin varlığı, uygulanan basınç değeri, sıcaklık ve süre, soğuk sinterlenen bir malzemenin yoğunlaştırılabilmesi için önemli parametrelerdir. Her parametre CSP sırasında sıkı kontrol edilmelidir. Zira bunlar birbirlerinin destekler mahiyettedir. Bu parametrelerin CSP üzerindeki etkilerin aşağıda tartışılmıştır.

Yoğunlaşmaya ilişkin mekanizma henüz tam olarak aydınlatılamamış olsa da yöntem basitçe, çok düşük sıcaklıklarda geçici bir sıvı (ki bu sıvı genellikle su olmaktadır) ve yüksek basınç ortamında partiküllerin kontak noktalarından birbirleri ile bağlanmaları esasına dayanmaktadır [74, 75]. Geçen son beş yılda ferroelektrikler [76], piezoelektrik [77], yarı iletkenler [78, 79, 80] termoelektrikler [78, 81], iyonik iletkenler [82, 83, 84, 85], lityum-iyon bataryalar [86, 87] gibi birçok farklı uygulama alanından malzemeler (BaTiO₃, PZT, ZnO, Ca₃Co₄O₉, 8YSZ, GDC, LiFePO₄ vs.) bu yöntem sayesinde başarı ile yoğunlaştırılmıştır. Yamasaki ve ark. [72] hidrotermal sıcak presleme tekniğinin

betondan farklı olarak konvansiyonel sinterlemeye benzediğini öne sürmüşlerdir. Randall'a göre ise soğuk sinterleme sırasında gerçekleşen olaylar sıvı faz sinterlemeyi andırmaktadır [72]. $BaTiO_3$ 'ün soğuk sinterleme ile yoğunlaşma aşamaları şematik olarak Şekil 1.8'de verilmiştir [72]. İlk aşamada, hidrotermal şartlarda, suyun varlığında önce camsı faz çökmekte, daha sonra ikinci aşamada konvansiyonel fırınlarda yapılan ısı işlemleri ile çökelen bu camsı faz kristalleştirilerek istenilen faz elde edilmekte ve hedeflenen yoğunluğa ulaşılmaktadır [72]. Soğuk sinterlemeden sonra ikinci bir sinterleme gereksinimi bazen özellikle refrakter özelliğine sahip malzemeler için elzemdir. Fakat doğası gereği yumuşak ve kolay çözünebilen malzemeler için bu durum söz konusu değildir. Bu tez çalışmasının konusu olan samaryum katkılı seryum oksit-alkali karbonat nanokompozit elektrolitler için ikinci sinterleme aşaması gerekli olmamıştır.



Şekil 1.8: Seramiklerin soğuk sinterleme ile yoğunlaştırılması sırasındaki mikroyapı gelişiminin şematik gösterimi [88].

1.3.2.1. Toz boyutu etkisi

Yukarıda (Şekil 1.8)'de belirtildiği gibi çözücü varlığında sıcaklığın ve basıncın etkisiyle malzeme taşınımı başlar. Sinterleme sürecinde itici gücün fazların serbest yüzey alan enerjisi olduğu bilinmektedir. Yüzey, iki boyutlu bir malzeme kusuru olarak tanımlanır ve yüzeyde bulunan atomlar veya moleküller, malzeme içindeki atomlara veya moleküllere kıyasla daha yüksek enerjiye sahiptirler. Bu durum, katı malzemelerde *yüzey stresi* (surface stress) olarak adlandırılır. Yüzeydeki atomların veya moleküllerin bağ

sayısı, kristalografik olarak olması gereken bağ sayısından daha azdır; başka bir deyişle, en yakın komşu sayıları eksiktir. Fazladan serbest yüzey alan enerjisi, sistemin kendiliğinden iş yapabilmesini sağlar ve bu iş, sinterleme sürecinde gözlemlenen yoğunlaşma ve kabalaşmadır.

Sinterleme teorisinde, fazladan yüzey enerjisinden kaynaklanan itici kuvvet, yüzey eğriliği ile ifade edilir ve konvansiyonel sinterleme süreçlerinde genellikle "itici kuvvet" olarak tanımlanır. Çünkü birim miktar tozun yüzey alanı, tane boyutunun karesi ile ters orantılıdır ve eğrilik, yüzey yarıçapı ile ters orantılıdır. Bu nedenle, itici kuvvet yüzey eğriliği ile doğru orantılıdır. Sinterleme sırasında, iç bükey yüzeyler basma gerilmesi, dış bükey yüzeyler ise çekme gerilmesi altındadır. Bu durumda dış bükey yüzeyler, iç bükey yüzeyleri dolduracak şekilde hareket ederek boyun bölgesine malzeme taşınımına neden olur. Bu süreçte, fazladan yüzey enerjisi azalırken yeni tane sınırlarının oluşumu nedeniyle tane sınırı enerjisi artar. Ancak, tane sınırı enerjisi yüzey stresinden daha düşük olduğundan, aradaki enerji farkı sinterleme sırasında yapılan iş olarak değerlendirilir.

Soğuk sinterleme sürecinde de konvansiyonel sinterleme süreçlerinde olduğu gibi, itici kuvvetin fazladan serbest yüzey alan enerjisi olduğu varsayılmıştır. Bu itici kuvvetin artırılabilmesi için tez çalışmasında nano boyuttaki tozların kullanımı öngörülmüştür. Ayrıca, sinterleme sırasında itici kuvveti artırmanın bir diğer yöntemi, numuneye tek eksenli ya da izostatik basınç uygulamaktır. Bu şekilde, boyun bölgesine yoğunlaşma mekanizmalarıyla malzeme taşınımını artacağından, sinterleme daha düşük sıcaklıklarda ve daha kısa sürelerde gerçekleştirilebilecektir.

Sıcak presleme yönteminin, teorik yoğunluğa yakın numuneler elde edilmesine olanak sağladığı bilinmektedir. Ancak, bu yöntemin yüksek maliyeti ve süreklilik göstermeyen bir süreç olması nedeniyle, genellikle özel parçaların üretiminde tercih edilmektedir. Benzer şekilde, soğuk sinterleme sırasında uygulanan tek eksenli yüksek basınçın (~450 MPa), sinterleme sürecine katkı sağladığı bilinmektedir. Soğuk sinterleme sürecinde suyun kaynama sıcaklığının hemen üzerindeki sıcaklıklarda uygulanan basınç, presleme sırasında uygulanan basınca kıyasla oldukça düşüktür. Soğuk sinterleme sürecinde suyun temel işlevi, partiküller arasında sürtünmeyi azaltarak tozların paketlenme yoğunluğunu artırmak ve dolayısıyla daha yüksek bir başlangıç yoğunluğu sağlamaktır. Bunun yanı sıra, suyun lokal hidrotermal reaksiyonların gerçekleşmesi için uygun bir ortam oluşturduğu da değerlendirilmektedir.

Kalıp içinde yaş numuneye uygulanan makroskopik tek eksenli kuvvet, tozlar arasındaki temas noktaları veya alanları üzerinden aktarılır. Bu durum, parçacıkların temas noktalarının basınç altında olmasına yol açarken, serbest yüzeylerde farklı bir gerilme durumu meydana gelmektedir. Bu streslerin, özellikle sinterleme sürecinin başlangıcında çözünürlük farkına katkıda bulunarak boyun bölgesine malzeme taşınımını artırdığı ve dolayısıyla yoğunlaşmaya katkı sağladığı düşünülmektedir.

1.3.2.2. Sıvı fazın etkisi

Su yerine solvent ifadesi kullanılabilirdi, fakat bu çalışma sadece suyun bulunduğu ortamda yapıldığı için solvent ifadesi tercih edilmemiştir. Soğuk sinterleme şartlarının hidrotermal şartları andırdığından bahsedilmişti. Konu bütünlüğünü sağlayabilmek için soğuk sinterlemede suyun etkisi sıvı faz sinterlemeye benzetilerek açıklanmıştır. Çünkü su hem çözücü hem de malzeme taşıyıcı olarak fonksiyon ifa etmektedir.

Sıvı faz sinterleme, sıvı bir fazın varlığı altında gerçekleşen sinterleme süreci olarak tanımlanır. Süreç sırasında oluşan sıvı faz miktarı, kullanılan kabul ve yöntemlere bağlı olarak değişmekle birlikte, genellikle % 10'un altında kalmaktadır [89]. Sıvı faz sinterleme, sıvının kalıcı veya geçici olmasına göre ikiye ayrılır. Kalıcı sıvı faz sinterlemede, sinterleme sürecinin tamamında sıvı faz mevcutken; geçici sıvı faz sinterlemede, sıvı faz yalnızca belirli bir süre boyunca bulunur ve süreç sona ermeden önce buharlaşarak veya yapı içinde çözünerek kaybolur. Geçici sıvı faz sinterlemenin son aşaması, katı hal sinterleme süreçlerine benzer şekilde ilerler ve tamamlanır.

Katı hal sinterleme teorisinde sinterleme süreci; başlangıç, orta ve son safha olmak üzere üç aşamada incelenir. Sıvı faz sinterleme ise kendine özgü olaylara sahiptir. Bu süreçte, sırasıyla parçacıkların yeniden yerleşimi, çözünme ve çökme, ardından katı hal sinterlemede gözlemlenen yavaş tane büyümesi gerçekleşir. Sıvı faz, genellikle tane sınırlarına ve/veya üçlü-dörtlü kesişim bölgelerine hapsolür ve soğuma sırasında bu bölgelerde katılaşıır. Sıvı faz sinterleme süreci özetlendiğinde, yoğunlaşmanın çözünme ve çökme mekanizmaları ile gerçekleştiği ve bu yönüyle soğuk sinterleme süreçlerine benzediği görülmektedir. Ayrıca, sıvı fazın tozlar arasında kayganlığı artırarak paketlenme yoğunluğuna katkıda bulunma olasılığı oldukça yüksektir.

Sinterleme sürecinde yüksek çözünürlük gösteren konkav yüzeylerden, düşük çözünürlüğe sahip konveks yüzeylere malzeme taşınımı olur. Soğuk sinterleme

süreçlerinde de benzer bir mekanizmanın, çözünme ve çökme mekanizmasıyla gerçekleştiği düşünülmektedir. Soğuk sinterleme sürecinde ortamda bulunan suyun malzeme taşınımını kolaylaştırdığı düşünülmektedir ve bu nedenle uygun solvent seçimi kritik bir öneme sahiptir. Sinterlenen fazın, solvent içinde çözünürlüğe sahip olması da malzeme taşınımının etkinliği açısından büyük bir önem taşımaktadır.

Bu taşınımın, düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesine rağmen makul bir zaman aralığında tamamlanması gerekmektedir. Literatürde, bu zaman diliminin genellikle saatlerle ölçüldüğü ifade edilmektedir. Ayrıca, suyun tozlar arasında kayganlık sağlayarak paketlenme yoğunluğunu artıracakları öngörülmektedir.

Soğuk sinterleme ile ilgili süreçlerin, yer kabuğunun alt katmanlarında milyonlarca yıldır meydana gelen jeolojik süreçlere benzerlik gösterdiği söylenebilir. Bu bağlamda, soğuk sinterleme derinliklerde kayaç oluşum süreçlerini andırmaktadır. Jeolojide bu süreç, “diyagenez” olarak adlandırılmaktadır. Diyagenez, genel anlamda “iki kök” anlamına gelmekte olup, tortulların veya mevcut tortul kayaçların başkalaşmış kayaçların oluşumu için gerekli olan sıcaklık ve basınç koşullarından daha düşük koşullarda farklı bir tortul kayaç haline dönüşmesi sürecini ifade etmektedir [90].

1.3.3. Samaryum katkı seryum oksit-alkali karbonat nanokompozit elektrolitlerin soğuk sinterlenmesi

Bilindiği üzere sinterleme işlemi termal olarak aktive olan ve sıcaklığa exponensiyel bağlı bir olaydır. Bu nedenle bazı malzemelerin sinterlenmesi düşük sıcaklıklar bazılarını ise yüksek sıcaklıklar gerektirir. Bir malzeme ne kadar refraktifse ve solvent varlığında çözünürlüğü ne kadar azsa soğuk sinterlenebilirlikleri o kadar kısıtlıdır. Bu malzemeler, ZrO₂ esaslı yakıt hücrelerin üretiminde olduğu gibi, soğuk sinterlemenin avantajlarından kısmi olarak faydalanabilirler ve soğuk sinterleme sonrası düşük sıcaklık olmakla birlikte konvansiyonel fırınlarda ikinci bir sinterleme işlemine tabi tutulmaları icab eder. Doğru formda kimyasallar ve toz özellikleri seçilerek sinterleme sıcaklığını daha da düşürmek mümkündür. Sıcaklığı düşürmek tane kabalaşmasını engellediği gibi malzemelerin özelliklerini de geliştirmektedir. Bu başlangıç malzeme formları her ne kadar titizlikle yapılırsa yapılsın, bazı malzemeler vardır ki, YSZ, GDC vs de olduğu gibi, soğuk sinterleme sonrası istenilen yoğunluk değerlerine ulaşılamayabilmektedir. İkincil bir ısı işlem gereklidir Bazen post sinterleme olarak da isimlendirilir. İkincil ısı işlem soğuk sinterlemenin avantajlarını ortadan kaldırmayacak sıcaklıklarda gerçekleştirilir ise bir

olumsuzluk teşkil etmez. Hala konvansiyonel sinterleme ile elde edemeyeceğiniz mikroyapılara ulaşmanız mümkündür.

Bu tez çalışmasında da olduğu gibi, soğuk sinterlenecek malzemeler ve uygulamalar doğru seçildiğinde ikinci bir sinterleme işlemine hiç gerek kalmadan tek aşamada malzeme istenilen yoğunluğa hem de çok daha düşük sıcaklıklarda yoğunlaştırılabilmektedir. Bu durumda soğuk sinterlemenin gerçek potansiyeli de değerlendirilmiş olur.

Bu tez kapsamında hazırlanacak samaryum katkılı serya alkali karbonat nanokompozit elektrolitleri de ikincil bir ısıl işlem gerektirmesi beklenmemektedir. Fakat kullanılacak seramik tozların nano özellikte olması, asıl önemlisi alkali karbonat fazının suda çözünür olması soğuk sinterlemeyle yüksek yoğunlukların eldesini mümkün kılacaktır. Fakat bu yoğunluk minimum değer olan % 92 teorik yoğunluğunu geçmesi gerekmektedir.

Karbonat fazı soğuk sinterleme ile çalışılabilecek ideal malzemelerden bir tanesidir. Öncelikle yumuşak olup düşük ergime sıcaklığına sahiptir ve su içinde çok miktarda çözünebildiği için de sinterleme sırasında (sıvı faz sinterlemede olduğu gibi) malzeme taşınımını çözünme-çökme mekanizmasıyla çok kolaylaştırılabilecektir. Ayrıca, literatürde seryum oksit alkali esaslı karbonat nanokompozit elektrolitlerin yoğunlaştırılmasının zor olduğu rapor edilmiştir [91, 92, 93]. Örneğin, Kumar ve ark. % 78 teorik yoğunluklara ulaştıklarını rapor etmişlerdir [94]. Bu seviyede bir yoğunlaşma yakıt hücresi üretiminde kabul edilemez çünkü yanıcı ve yakıcı gaz karışır ve elektrik üretimi yapmadan reaksiyona girer. Bu nedenle, elektrolitlerin minimum % 92 yoğunluklara kadar yoğunlaştırılması bir elzendir. Tablo 1.2’de literatürde rapor edilen yoğunluklar özetlenmiştir.

Tablo 1.2: Literatürde rapor edilen yoğunluklar [95].

Malzeme	Üretim Şartları	Yoğunluk (%)	Kristalit veya Tane Boyutu (nm)		İletkenlik (S cm ⁻¹)
			Başlangıç	Son	
Katkılı CeO ₂	Soğuk Sinterleme	85	-	20-50	0.0063 @ 600 °C
Katkılı CeO ₂	Birlikte Çöktürme Yöntemi / 700 °C’de 2 Saat Geleneksel Sinterleme	78	-	15	0.0023 @ 600 °C

Tablo 1.2 (devam): Literatürde rapor edilen yoğunluklar [95]

Malzeme	Üretim Şartları	Yoğunluk (%)	Kristalit veya Tane Boyutu (nm)		İletkenlik ($S\ cm^{-1}$)
			Başlangıç	Son	
Katkılı CeO ₂	Birlikte Çöktürme Yöntemi / 700 °C'de 2 Saat Geleneksel Sinterleme	-	-	-	0.06 @ 600 °C
Katkılı CeO ₂	600 °C'de 20 Saat Geleneksel Sinterleme	-	-	36	0.052 @ 600 °C

Bu tez çalışmasında, soğuk sinterleme tekniği adı geçen elektrolitlerin istenilen mikroyapıda fakat literatürde bilinenin çok daha altındaki sıcaklıklarda ve tek adımda yoğunlaştırılmasında kullanılması öngörülmüştür. Seryum oksit tabanlı karbonat kompozit elektrolitler Na₂CO₃ varlığında konvansiyonel üretim teknikleri kullanılan yüksek sıcaklıklarda kolayca kabalaşabilmekte ve mikron boyutlarına kolaylıkla ulaşabilmektedir [96, 97]. Bir diğer husus da literatürde verilen çalışmaların birçoğunda yoğunlukların eksikliği dikkati çekmektedir.

Seramik oksit-alkali karbonat ve partiküller ile hazırlanan nanokompozit elektrotların kullanım öncesi 700-800 °C gibi yüksek sıcaklıklarda yoğunlaştırılması gerekmektedir. Fakat bu sıcaklıklarda oksit partiküller büyümekte ve iyonik iletimde önemli rol oynayan alkali karbonat-seramik oksit partikül faz arayüzey yoğunluğu kaybedilmektedir. Bu durumu önlemenin yöntemlerinden biri proses sıcaklığını düşürmektir. Ancak, kompozit düşük sıcaklıklarda ısıl işleme tabii tutulduğunda yeterince yoğunlaşmamakta ve gözenekler dışarıdan izole olamamaktadır. Yakıt hücrelerinin etkin bir şekilde çalışabilmesi için elektrolitte akış şeklinde gaz geçirgenliği yani gazın açık gözenekler içinden akıp elektrolitin diğer tarafına akışı olmamalıdır. Aksi durumda gaz akışı elektrik enerjisi üretimini engelleyerek sadece kayıp olarak ele alınabilecektir. Çünkü oksitlenme elektrik üretimi olmadan gerçekleşir.

Lirteratürde konvansiyonel olarak hazırlanmış elektrolitlerin hepsi gerçek anlamda bir nanokompozit değildir. Başlangıçta nanooksit partiküllerden başlanmasına rağmen, tozlardaki nano büyüklük proses sırasında kaybedildiği de unutulmamalıdır.

Halbuki kompozit elektrolitler soğuk sinterleme yöntemi ile hazırlandığında ısıl işlem sıcaklığı düşecek, düşük sıcaklıkta gaz geçirmez olarak hazırlanacak elektrolit aynı

zamanda oksit tanelerinin büyümesine ortam hazırlamayacaktır. Bu şekilde oksit-alkali karbonat partikül faz arayüzey yoğunluğu yüksek olacağı için gerçek anlamda bir nanokompozit elektrolit hazırlanabilecektir. İyonik iletimde arayüzey yoğunluğunun rolü öne çıkarılmış olacak ve yüksek iyonik iletkenlik değerine ulaşılacaktır. Böylece yukarıda bahsedilen sorunun çözülmesi sağlanacaktır.



BÖLÜM 2: DENEYSEL ÇALIŞMA

2.1. Malzeme ve Ekipman

Bu bölümde tez çalışmasının araştırma konusu olan samaryum katkılı seryum oksit-alkali karbonat nanokompozit elektrotların üretim süreçlerinde kullanılan toz ve ekipmanlar ile takip edilen deneysel süreçler anlatılmıştır.

2.1.1. Başlangıç tozları

Bu tez çalışmasında nanokompozit elektrolit hazırlamak üzere ticari olarak satın alınmış % 20 samaryum katkılı seryum oksit (40-100 nm) $Ce_{1.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$, 20SDC, (Inframat, 99.9 %), lityum karbonat (Li_2CO_3 , Acros Organics, USA 99 %), sodyum karbonat (Na_2CO_3 , Alfa Aesar, USA, 98 %), potasyum karbonat (K_2CO_3 , Emsure® ACS, ISO, Reag. ph Eur), ve kalıba yapışmayı engellemek için altlık tozu “ayıracı” olarak % 16 yitriyum stabilize zirkonya tozları (8YSZ, TOSOH, Japan, 99.95 %) tozları kullanılmıştır.

2.1.2. Soğuk sinterleme ile elektrolit hazırlama

Soğuk sinterleme öncesi, tozların tane boyutunun küçültülmesi, ve aglomerasyonların kırılması için başlangıç tozları bilyalı değirmende 3 mm YSZ topraklar kullanılarak izopropanol ortamında öğütülmüştür. Samaryum katkılı seryum oksit tozların aglomerasyonlu olduğu ve alkali karbonat tuzlarının iri parçalardan oluştuğu tespit edilmiştir.

Bu tez çalışmasında soğuk sinterleme prosesinin gerçekleştirilebilmesi için Şekil 2.1.a’da verilen ısıtıcılı yarı otomatik bir hidrolik presleme ünitesi kullanılmıştır. Soğuk sinterleme sırasında nanokompozit numunenin yerleştirildiği kalıplar yüksek Cr içeriğine sahip DIN 2379 çeliğinden yapılmıştır Şekil 2.1.b. Yüksek Cr içeriğine sahip çelik kalıplar numunelerin soğuk sinterleme sırasında oksitlenmeden kaynaklı kontaminasyonu önlemek için seçilmiştir. Numunelerin soğuk sinterleme işlemleri sırasında kalıba

Debye Scherrer denklemi:

$$D = \frac{K \times \lambda}{B \times \cos \theta} \quad (2.1)$$

D: toz boyutu

K: 0.8-1.0 arasında değişen bir sabit

λ : dalga boyu

B: pik yüksekliğinin yarısındaki genişlik (FWHM)

θ : pikin pozisyonudur

2.1.4. Kullanılan cihazlar

Sinterleme sonucu oluşan mikroyapının ve tane morfolojisinin incelenmesi Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (Philips XL 30 SFEG, Eindhoven, Hollanda) kullanılarak yapılmıştır. Enerji Dağılımı Spektroskopisi (EDS, JEOL JEM-ARM200CF) kullanılarak numunelerin elementel analizi ve haritalanması gerçekleştirilmiştir.

2.1.5. Elektrokimyasal karakterizasyon

Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) (Nowatech Zive MP2 Potentiostat, South Korea), soğuk sinterlenmiş kompozit numunelerin açık devre voltajı altında 300 ila 600 °C arasındaki sıcaklıklarda havadaki iletkenliğini ölçmek için kullanılmıştır. EIS ölçümleri, oda sıcaklığındaki sudan gaz geçirilerek sağlanan nemli hava akışı altında yapılmıştır. Uyarım voltajı ve frekans aralığı sırasıyla $\pm 10\text{mV}$ ve 5×10^{-2} ila 10^5 Hz olarak kullanılmıştır.

EIS ölçümleri, nanokompozit elektrolitin her iki paralel yüzeyine Ag akım toplayıcılarının birlikte soğuk sinterlenmesiyle gerçekleştirilmiştir. Ag telleri, α -terpineol ve 2-butoksietanol içinde Ag ve Al_2O_3 tozlarını karıştırarak hazırlanan Ag mürekkepleri kullanılarak eş-sinterlenmiş Ag elektrot katmanlarına bağlanmışlardır. Son olarak, bağlama işlemi, sağlam elektriksel kontaklar da sağlayan Ceramabond yapıştırıcıları (Aremco, ABD) uygulanarak sağlamlaştırılmıştır.

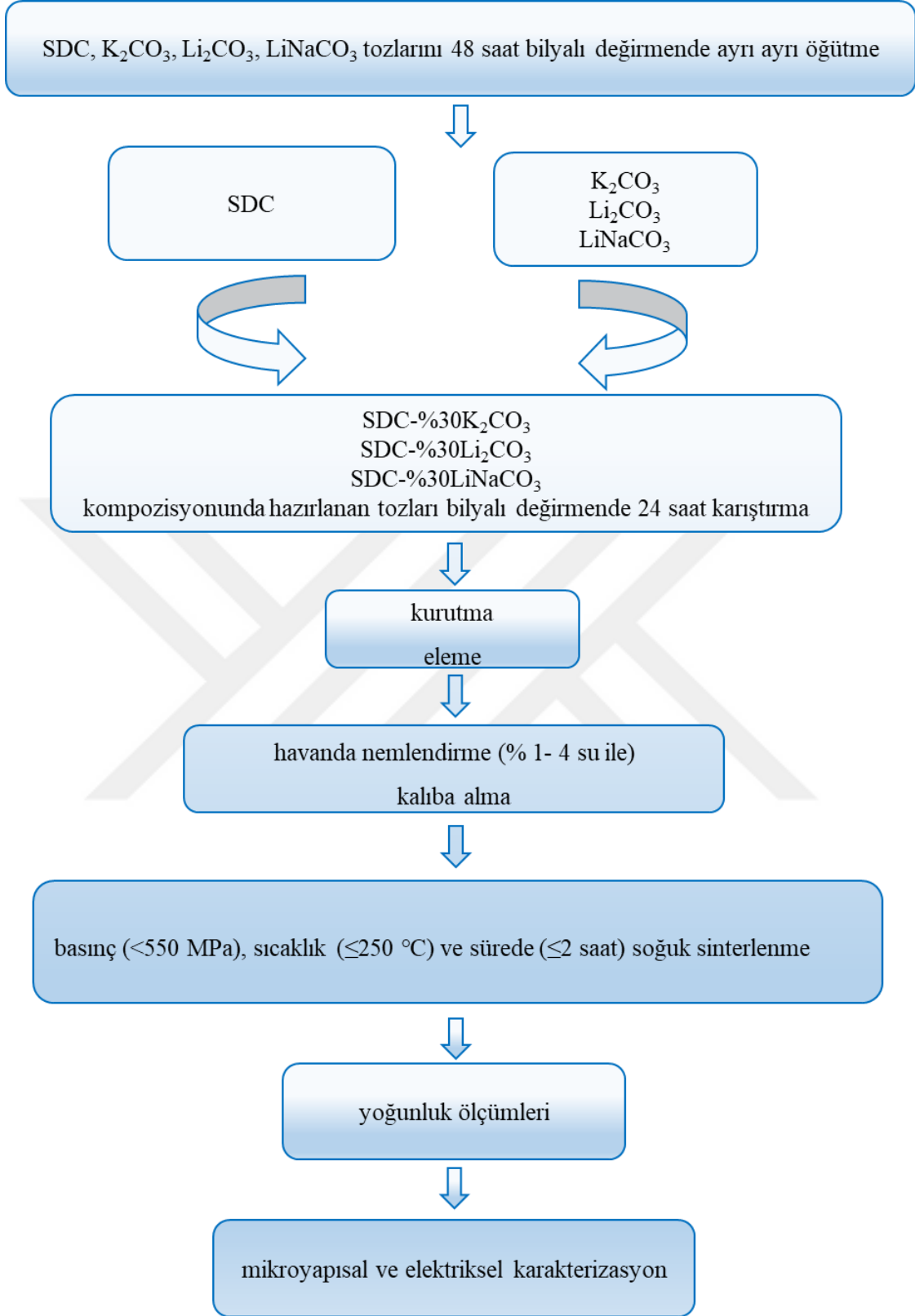
2.2. SDC-Alkali Karbonat Nanokompozit Elektrolitleri

Bu tez çalışmasında literatürde en yaygın olarak araştırılan SDC-Li₂CO₃, SDC-LiNaCO₃, SDC-K₂CO₃, nanokompozit elektrolitlerin soğuk sinterlenmesi üzerine araştırmalar yapılmıştır.

2.2.1. Nanokompozit elektrolit toz karışımlarının üretilmesi

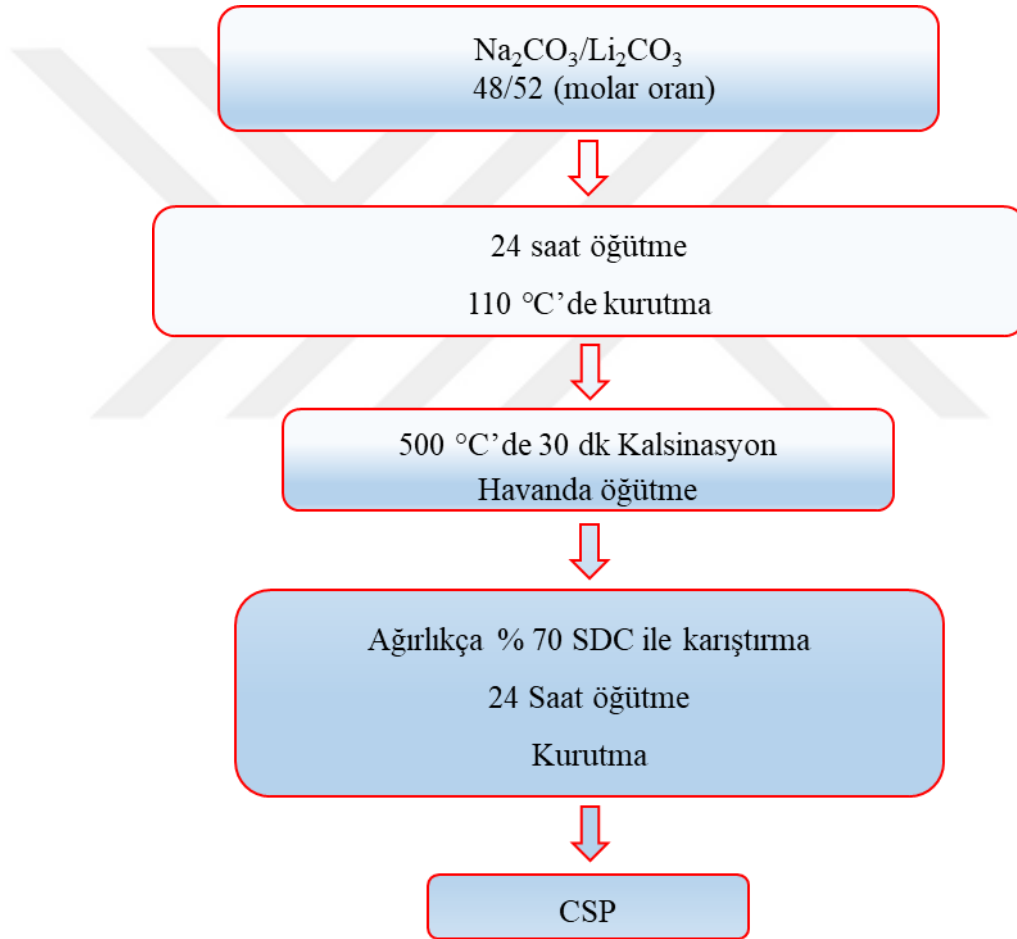
Deneysel çalışmalara ticari olarak satın alınmış SDC, Li₂CO₃, Na₂CO₃ ve K₂CO₃, tozlarındaki topaklanmaların giderilmesi amacıyla öncelikle tüm tozlar 48 saat boyunca ayrı ayrı bilyeli değirmende izopropanol ortamında öğütülmesi ile başlanmıştır.

Daha sonra tez çalışmasının araştırma konusu olan nanokompozit elektrotlar üzerine çalışmalara başlanmıştır. Öğütülüp kurutulan tozlardan SDC-Li₂CO₃, SDC-LiNaCO₃ ve SDC-K₂CO₃, nanokompozitleri için numune üretim süreci ise Şekil 2.2’de gösterilmiştir. Ağırlıkça % 30 karbonat içeren nanokompozit elektrolit tozları sırasıyla SDC-30L, SDC-30LN ve SDC-30K şeklinde kodlanmıştır. Tüm elektrolitler % 30 alkali karbonat tuzu ihtiva edecek şekilde hava atmosferinde 650 °C sıcaklıkta 1 saat boyunca ısıl işleme tabi tutulmuşlardır. Isıl işlem sürecinde ısınma hızı 5 °C/dk olarak seçilmiştir. Daha sonra, elde edilen toz karışımları oda sıcaklığına doğrudan soğutulmuş ve havan kullanılarak tekrardan öğütülmüştür. Eleme sonrası tozlar, nemlenmenin önlenmesi için nem geçirmez kaplarda muhafaza edilmiştir.

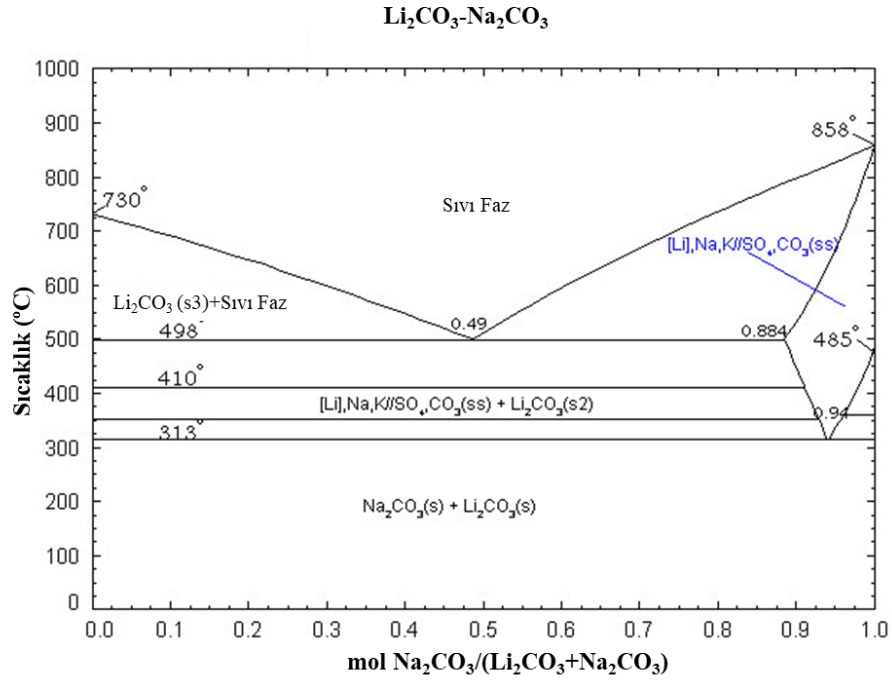


Şekil 2.2.: Nanokompozit elektrolit üretiminde takip edilen süreç.

SDC-LiNaCO₃ nanokompozitinde kullanılmak üzere LiNaCO₃ ötektik sistemi sentezlenmiştir. LiNaCO₃ tuzunun sentez süreci Şekil 2.3'te ayrıntılı olarak gösterilmiştir. Bu tez çalışmamızda LiNaCO₃ düşük ötektik noktasına sahip olduğu için tercih edilmiştir. Na₂CO₃ için ergime noktası 851 °C, Li₂CO₃ için 723 °C iken, Na₂CO₃-Li₂CO₃ sisteminin ötektik sıcaklığı 498 °C olarak rapor edilmiştir [98]. Şekil 2.4'te Na₂CO₃-Li₂CO₃ faz diyagramından da anlaşılacağı üzere %48Na₂CO₃-%52Li₂CO₃ kompozisyonu tam ötektik kompozisyonunda olduğundan bu tez çalışmasında %48Na₂CO₃-%52Li₂CO₃ (LiNaCO₃) kompozisyonu kullanılmıştır, Şekil 2.4. Ağırlıkça % 30 LiNiCO₃ içeren SDC- LiNaCO₃ kompozit elektrolitleri SDC-30LN olarak kodlanmıştır.



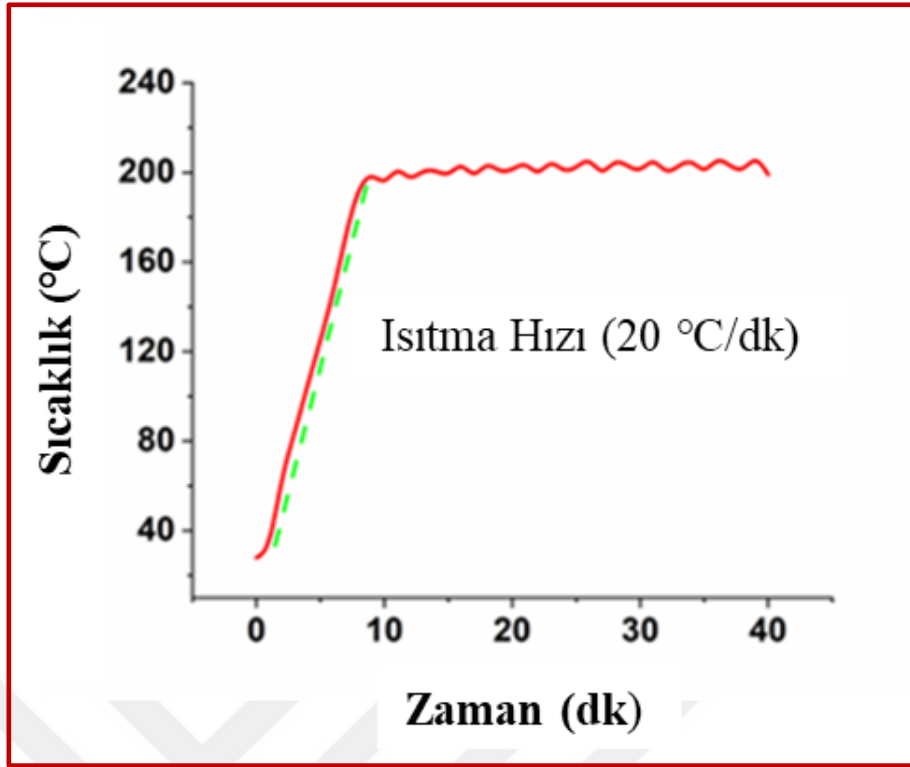
Şekil 2.3.: SDC-30LN nanokompozit tozlarının üretim süreci.



Şekil 2.4: LiCO₃-Na₂CO₃ için faz diyagramı [98].

2.2.2. Nanokompozit elektrolitlerin soğuk sinterlenme süreci

Şekil 2.2’te gösterilen ve bütün nanokompozit elektrotlar için aynı olan numune hazırlama prosedürü ile soğuk sinterleme prosesine hazır hale getirilen SDC-30L, SDC-30LN, SDC-30K nanokompozit elektrolit tozları 50 ila 250 °C arasındaki sıcaklıklarda, 75 ila 675 MPa arasındaki basınçlarda, 1 ile 180 dakika arasındaki zamanlarda soğuk sinterlemeye tabi tutulmuşlardır. Mika bant ısıtıcı ile sarmalanan kalıp, soğuk sinterleme sıcaklığına kadar yaklaşık 20 °C/dk hızında ısıtılmış ve hedeflenen sıcaklıkta izotermal olarak tutulmuştur. Son olarak, soğuk sinterlenmiş nanokompozit örnekleri 50 °C'nin altına soğumaya bırakılmış ve ardından kalıptan çıkarılmıştır. Isıtma rejimi Şekil 2.5’te verilmiştir.



Şekil 2.5: Soğuk Sinterleme süresi 1-180 dk olan nanokompozit elektrolitlerin soğuk sinterleme süresince kullanılan sıcaklık grafiği.

2.2.3. Yoğunluk ölçümleri

Kompozit elektrolit numunelerin yoğunlukları kütle ve numune boyutları kullanılarak hesaplanmıştır. Kompozitin teorik yoğunluğu, SDC seramiğinin ve lityum karbonat tuzunun teorik yoğunluk değerleri dikkate alınarak karışım kuralı kullanılarak hesaplanmıştır. $Ce_{1.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ için $7,19 \text{ g/cm}^3$ ve Li_2CO_3 için $2,11 \text{ g/cm}^3$ teorik yoğunluk değerleri kullanılmıştır.

$$Teorik\ Yoğunluk\ (d) = \frac{100}{\frac{\%m1}{d1} + \frac{\%m2}{d2}} \quad (2.1)$$

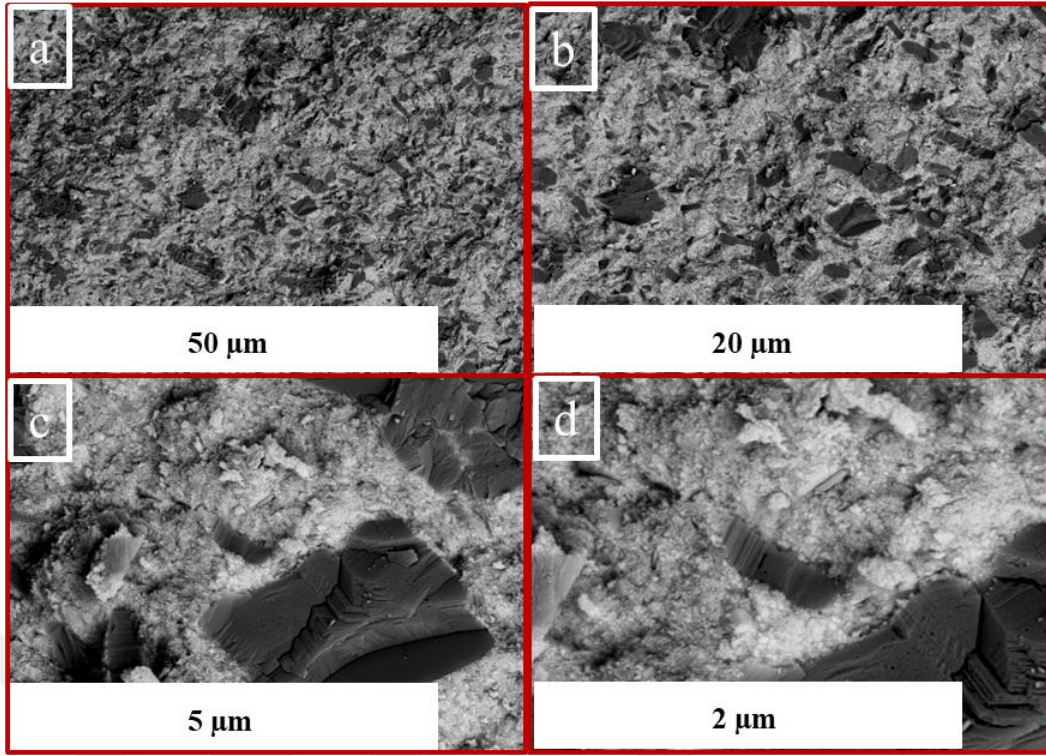
m_1 ve m_2 kompoziti oluşturan tozların kütlesi, d_1 ve d_2 kompoziti oluşturan tozların teorik yoğunluklarıdır.

BÖLÜM 3: TARTIŞMA VE DENEYSEL SONUÇLAR

3.1. SDC-30L Nanokompozit Elektrolit Sisteminin Soğuk Sinterlenebilirliği ve Mikroyapısı

SDC-30Li nanokompozit tozlarının soğuk sinterlenmesi, en yüksek yoğunluğa ulaşan optimum sinterleme koşullarını bulmak için 50 °C aralıklarla 250 °C'ye kadar sıcaklık, 75 den 675 MPa'ya kadar basınç, 1 dk'dan 3 saate kadar zaman ve % 1 den 10'a kadar nem içeriği olarak incelenmiştir.

SDC-30L nanokompozit numunelerin SEM görüntüleri Şekil 3.1'de verilmiştir. Dört farklı büyütmede verilen backscatter modda alınmış SEM görüntülerinden mikroyapıların makroskobik ölçekte inhomojen olduğu görülmektedir. Yirmi mikronlara dayanan Li_2CO_3 faz ayrışmaları numunenin her tarafında mevcuttur. SEM görüntülerinden, kontrast olarak koyu görünen bölgeler atom numarası olarak küçük olan fazlara, yani Li_2CO_3 fazına tekabül etmektedir. Bu görüntüler, Li_2CO_3 fazı homojen karıştırılmadığı için üretilen SDC-30L kompozitleri için yüksek yoğunluklara sinterlenemediğini de açıklamaktadır. Ayrıca, fazlar eşit dağılmadığı için üretilen nanokompozit elektrolit olma vasfına da haiz değildir. Ancak, kompozitte inorganik faz olan SDC tozları nano boyutta olma vasıflarını koruduğu açıktır zira soğuk sinterleme sıcaklıklarında (250 °C) SDC gibi reaktif olmayan ve yüksek ergime sıcaklıklarına sahip bir malzemenin tane büyümesi göstermesi de beklenmemelidir.



Şekil 3.1: 250 °C’de 1 saat 250MPa’da soğuk sinterlenmiş SDC- 30L nanokompozit numunelerin SEM görüntüleri a) 500X, b) 1000X, c) 5000X, d) 10000X.

Li_2CO_3 tuzunun suda çözünürlüğü pratik olarak yoktur. Ayrıca faz olarak da çok kararlı olduğu bilinmektedir. Bu gerçeklerin Li_2CO_3 fazının makroskobik ölçekte karıştırılmamasında etkili olduğu değerlendirilmiştir.

3.1.1. Sonuçların değerlendirilmesi

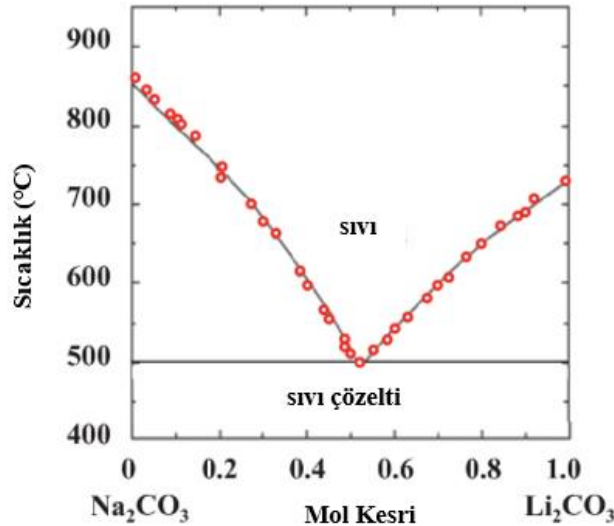
Literatürde üretilen SDC-30L kompozit elektrolitlerin yoğunlaştırılması ancak Li_2CO_3 ’in ergime sıcaklıklarına (723 °C) dayanan, hatta geçen proses sıcaklıklarında mümkün olabilmektedir [99]. Alkali karbonat tuzların saf veya karışım haldeki ergime noktaları Tablo 3.1’de verilmiştir [99]. Bu tez çalışmasında SDC-30L kompozit elektrolitleri, literatürde ilk defa, Li_2CO_3 in ergime sıcaklığından çok daha düşük olan 250 °C sıcaklığında % 88 teorik yoğunluklara kadar yoğunlaştırılabildiği görülmüştür. Yani, SDC-30L kompozit elektrolitlerin yoğunlaşma sıcaklığı neredeyse 473°C düşürülmüştür. Elde edilen sonuçlar, SDC-30L kompozit elektrolitlerin henüz katı oksit yakıt hücrelerinde kullanımına uygun olmasa da SDC-30L nanokompozit elektrolitlerin yoğunlaştırılabilirliğine önemli katkılar sağlamıştır.

SDC-30L nanokompozit elektrolitlerin yoğunlaştırılma çalışmaları gelecek vaat edici olsa da, makroskobik ölçekte faz ayrışması nedeniyle kompozit elektrolitlerde bulunan

Li_2CO_3 tuzunu, soğuk sinterleme şartlarında daha sinterlenebilir olacağını değerlendirdiğimiz $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ ötektik tuz karışımı kullanımına karar verilmiştir. Şekil 3.2’de $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ faz diyagramı verilmiştir [100]. Faz diyagramında da görüleceği üzere, $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ arasında % 52-48 mol kompozisyonunda 498 °C’de ötektik reaksiyon vardır. Bu tuz değişiminde, SDC- Na_2CO_3 nanokompozit elektrolit sisteminin soğuk sinterleme şartlarında, 100-300 °C sıcaklık aralığında ve 600 MPa’ya kadar basınçlarda % 98 teorik yoğunluklara sinterlenebilirliği önemli rol oynamıştır [100].

Tablo 3.1: Tek alkali karbonat tuzlarının ve yaygın karbonat ötektiği karışımlarının erime noktaları [99].

Tuz Sistemi	Ergime Noktası (°C)
Li_2CO_3	723
Na_2CO_3	854
K_2CO_3	891
$\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ (52-48 mol%)	501
$\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ (62-38 mol%)	498
$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ (56-44 mol%)	710
$\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ (43,5-31,5-25 mol%)	397
$\text{K}_2\text{CO}_3\text{-MgCO}_3$ (57-43 mol%)	460



Şekil 3.2: $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ faz diyagramı [100].

Ancak bu sistem üzerinde yapılan çalışmalar sonunda nanokompozit elektrolitin üretimi için vazgeçilmez gereklilik olan % 92'nin üzerinde teorik yoğunluk elde edilememiş, yoğunluk değerleri % 80 ila % 88 olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlardan hareketle SDC-Li₂CO₃ nanokompozit sistemin KYOH'larda kullanımına uygun olmadığı kanaatine varılmıştır. Bu nedenle numunelerin elektriksel karakterizasyonu yapılmamıştır.

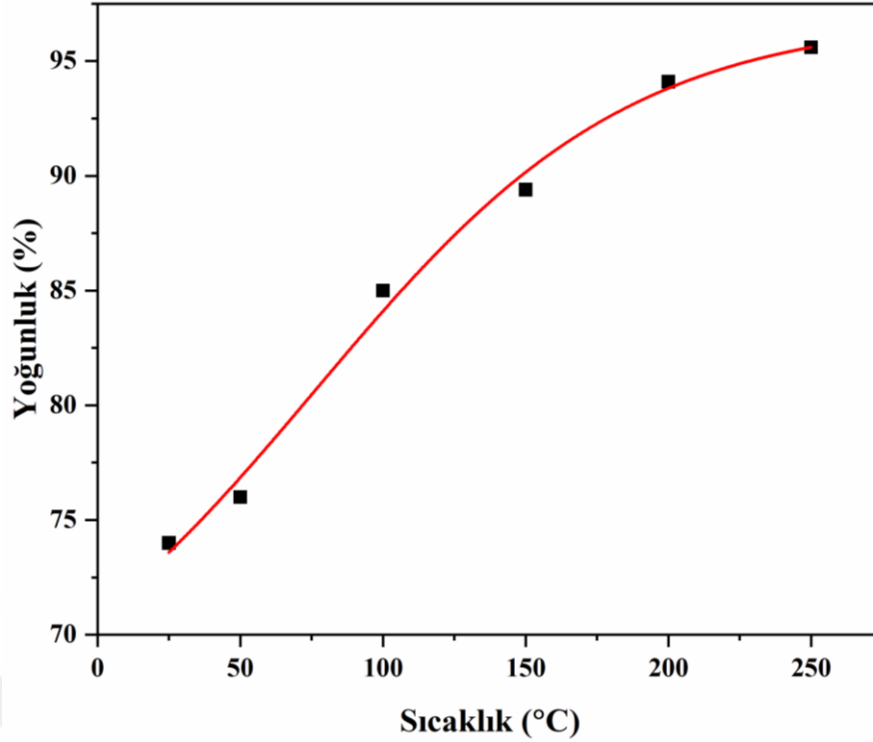
3.2. SDC-30LN Nanokompozit Elektrolit Sisteminin Soğuk Sinterlenebilirliği ve Mikroyapısı

3.2.1. Soğuk sinterlenebilirlik

SDC-30LN nanokompozit tozlarının soğuk sinterlenmesi ile elde edilebilecek en yüksek bağıl yoğunluğa ulaşabilmek amacıyla çeşitli sıcaklık, basınç, zaman ve nem (su miktarı) içeriği ile deneyler yapılmıştır. Bu sistemde soğuk sinterleme prosesi ile elde edilen yoğunluklar üzerinde suyun etkisini araştırmak üzere numuneler ağırlıkça % 5'e kadar su ile nemlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar dört ana sinterleme parametresi başlığı altında aşağıda değerlendirilmiştir.

3.2.1.1. Soğuk sinterlenebilirliğe sıcaklığın etkisi

Soğuk sinterleme ile üretilmiş SDC-30LN nanokompozit elektrolitlerin bağıl teorik yoğunluk değerleri soğuk sinterleme sıcaklığının bir fonksiyonu olarak Şekil 3.3'te verilmiştir. Bu sistemde de sıcaklık artışıyla beraber bağıl yoğunluğun da beklendiği üzere arttığı ve en yüksek bağıl yoğunluk değeri olan % 95'e 600 MPa basınç ve 250 °C'de ulaştığı gözlenmiştir.



Şekil 3.3: %5 su ile nemlendirilerek 600 MPa basınç ve 30 dk süre ile sinterlenmiş SDC-30LN için sıcaklık-bağılı yoğunluk grafiği.

SDC-30LN nanokompozit elektrolitlerinin soğuk sinterlenebilirliği 75-675 MPa basınç, 50-250 °C sıcaklık, 1-180 dk süre aralıklarında ve % 5'e kadar su katkısı ile araştırılmıştır. Her parametre diğerler parametreler sabit tutularak çalışılmış daha sonra optimum şartlarda üretim yapılmıştır. 150 °C nin altındaki sıcaklıklarda yapılan soğuk sinterlemelerin, elektrolit yoğunluklarını % 92 minimum teorik yoğunluk sınırına çok yaklaştırdığı, fakat bu sınır değerinin üretim açısından güvenli olmadığı değerlendirildiğinden, sonuç olarak, 200 °C altındaki soğuk sinterlemelerin katı oksit yakıt hücresi yapmaya uygun yeterince yoğun elektrolit üretemeyeceğine karar verilmiştir. 250 °C, 600 MPa, 30 dk ve % 5 su şartlarında yapılan soğuk sinterlemede ise ~% 95 teorik yoğunluklara ulaşılmıştır. Bu ulaşılan yoğunluk değeri tez çalışmasının en önemli hedeflerinden biri olan hatta en önemlisi olarak addedilebilecek hedefin yakalandığını göstermektedir. Yeterince yüksek teorik yoğunluklara haiz elektrolitler üretilbildiği için, 250 °C'yi aşan sıcaklıklarda soğuk sinterleme çalışmaları yapılmasının bir gereği kalmamıştır. Literatürde ilk defa SDC-30LN elektrolit öteklik sıcaklığının 250 °C altında yoğunlaştırılmıştır.

Yoğunlaşmanın 150 °C'nin altındaki sıcaklıklarda daha hızlı arttığı görünmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda yoğunlaşma miktarı artmakla birlikte hızının yavaşlaması, ortamda çözücü olarak davranan ve malzeme taşınımı, dolayısıyla yoğunlaşma için elzem olarak

değerlendirilen su miktarının azalmasına yorulmuştur. Kalıp içinde soğuk sinterleme şartlarında numunenin bulunduğu ortam yarı açık hidrotermal bir sisteme benzetilebilir. Yüksek sıcaklıklarda suyun daha hızlı buharlaştığı ve ortamı daha erken terk ettiği düşünülürse, malzeme çözmek ve taşımak için su miktarı en azından azalacaktır. Bu durumda yoğunlaşmanın yavaşlamasının beklenmesi doğaldır.

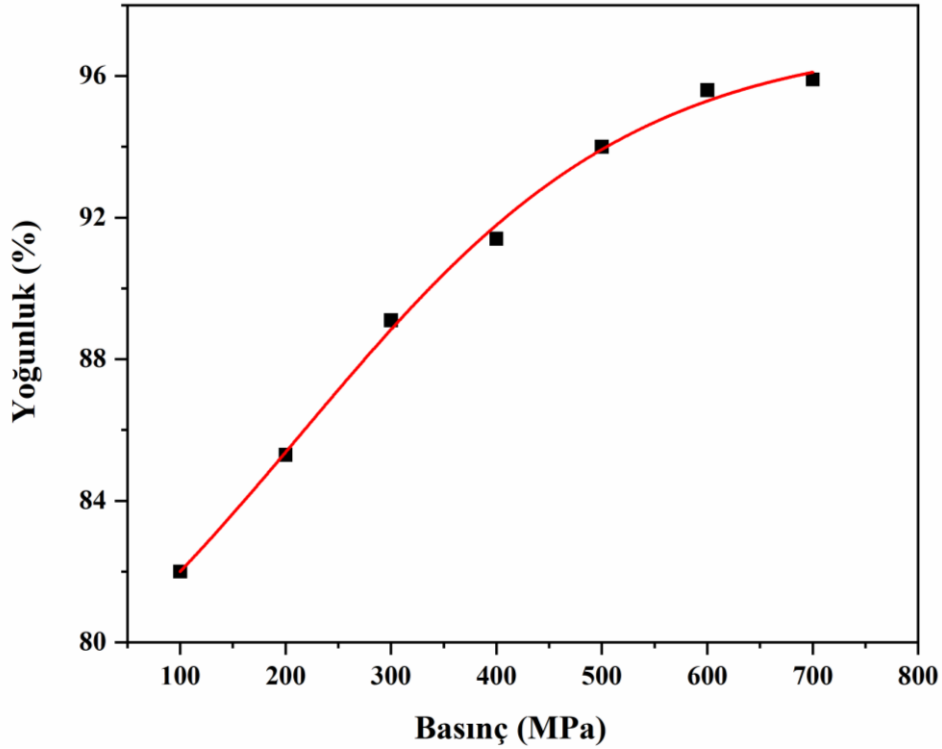
Soğuk sinterlemenin sıcaklıkla beraber değerlendirilmesi gereken çok önemli üç ana parametresi daha vardır. Unutulmamalıdır ki soğuk sinterlemede yoğunlaşabilirlik bu dört parametrelerin hepsinin uygun değer aralıklarında olduğunda gerçekleşmektedir. Elbette, tane boyutu, solventin kaynama sıcaklığı, çeşidi ve solventte çözünebilirlik vs gibi pek çok parametre soğuk sinterlenebilirlikte çok önemlidir. Bu parametreler SDC-30LN nanokompozit elektrolitlerinin üretiminde dikkate alınmış fakat parametre olarak çalışılmamıştır.

Son olarak vurgulanması gereken husus, yeterince yoğunlaştırılmayan SDC-30L elektrolit sistemi, Li_2CO_3 tuzu yerine ötektik kompozisyona sahip Li_2CO_3 - Na_2CO_3 tuzu ile yer değiştirildiğinde, öngörüldüğü gibi soğuk sinterleme şartlarında minimum gereklilik olan % 92 teorik yoğunlukların üzerine, gerçekte % 95 teorik yoğunluk, kolaylıkla yoğunlaştırılabilmektedir. Kullanılan tuz ötektik kompozisyonda olmasına rağmen, soğuk sinterleme sırasında sıcaklıklar ötektik sıcaklıkların çok altında kalarak üretilen yakıt hücrelerin kategorisinde bir değişikliğe neden olmamıştır. Yani, üretilen yakıt hücreleri hala katı oksit yakıt hücresi olma sınıfındadır. Eriyik tuz yakıt hücreleri bu tez çalışmasının konusu hiç olmamıştır. Bu gözlemlenen yoğunlaştırılabilirlik kullanılan LiNaCO_3 tuzunun çözünebilmesinin önemli rol oynadığı ileri bölümlerde deneysel olarak araştırılmıştır.

3.2.1.2. Soğuk sinterlenebilirliğe basıncın etkisi

Soğuk sinterlenebilirliğin çok önemli bir diğer parametresi olan basıncın, SDC-30LN nano tozların nanokompozit elektrolit olarak yoğunlaştırılması üzerinde etkisi Şekil 3.4'te verilmiştir. Yoğunlaşma miktarının 400 MPa'nın altında basınca sıkı bağlı olmakla beraber elde edilen yoğunluk değerlerinin bir elektrolitin gereksinimlerini karşılayacak kadar yüksek olmadığı gözlemlenmiştir. Yani minimum gereksinim olan % 92 teorik yoğunluk değerlerine ulaşamamıştır. 400 MPa'ı aşan daha yüksek basınçlarda ise yoğunluğun basınçla birlikte arttığı fakat artma miktarının düşerek basınç değerine daha zayıf bağlı olduğu görülmüştür. 700 MPa basınç altında elde edilen yoğunluk değerleri ~% 95 gibi

istenilen bir seviyeye ulaşmıştır. Artan basınçla birlikte, parçacıkların, suyun da etkisiyle, yeniden paketlenme ile daha yoğun bir paketlenme meydana geldiği, boyun bölgesine (görülemezle beraber) daha fazla malzemenin taşınmasına olanak sağlayan çözünme ve yeniden çökelme mekanizmasını hızlandırdığı bilinmektedir ki bu iki mekanizmanın soğuk sinterlemede de malzeme taşınım mekanizması olduğu ifade edilmiştir [88].

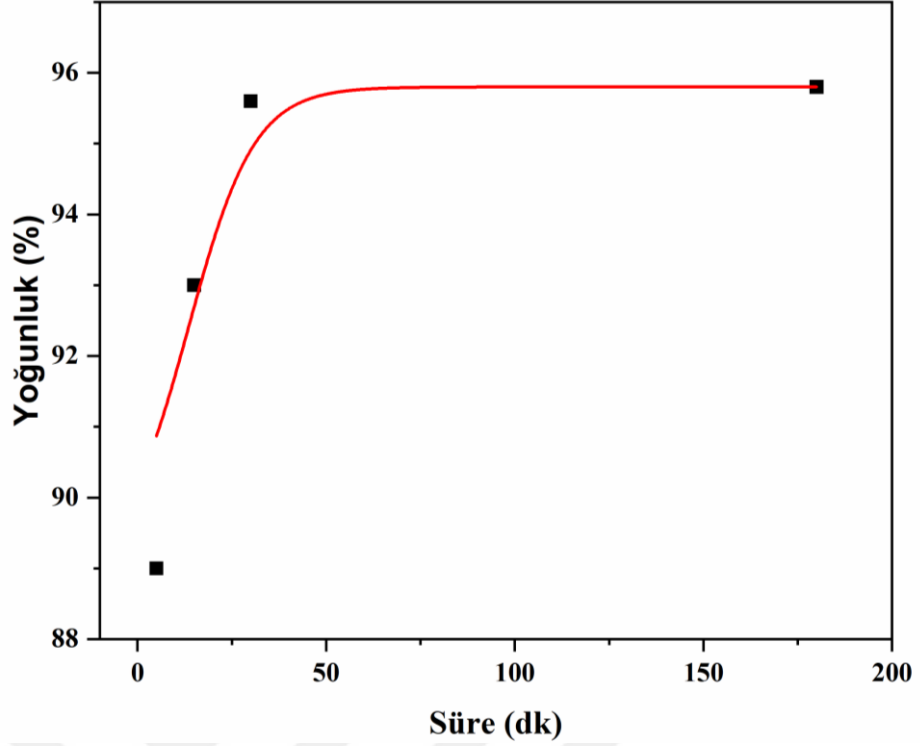


Şekil 3.4: % 5 su ile nemlendirilerek 30 dk süre ile sinterlenmiş SDC-30LN için basınç-bağımlı yoğunluk grafiği.

3.2.1.3. Soğuk sinterlenebilirliğe sürenin etkisi

Soğuk sinterlemede sinterleme süresi dikkate alınmadığı sürece teorik olarak pek çok malzeme yoğunlaştırılabilir. Ancak bir prosesin teknolojik veya mühendislik uygulamasına dönüşmesi için makul sürelerde gerçekleşmesi beklenir. Soğuk sinterleme ile üretimlerde bu sürelerin ya dakikalar ya da saatler olması makul bir tercihtir. Soğuk sinterleme süresini belirleyen en önemli parametrelerden bir tanesi de malzeme özellikleridir, örneğin sertlik, bağ yapısı, ergime sıcaklığı vs. malzemede zayıf bağlar mevcutsa ve kullanılan çözücüde (bu çalışmada su kullanılmıştır) malzeme çözünürlüğü yeterince varsa soğuk sinterlemenin sadece düşük sıcaklık ve basınçta değil aynı zamanda kısa süre içerisinde de gerçekleşmesi beklenir.

Bu bilgiler ışığında SDC-30LN nanokompoziti değerlendirildiğinde şu sonuca varılabilir. Bileşenlerden biri olan SDC fazında bağlar kuvvetlidir, yüksek ergime sıcaklığı nedeniyle refrakter malzeme olarak bile nitelendirilebilir ve suda çözünürlüğü neredeyse yoktur. Dolayısıyla, nanokompozitteki SDC fazı soğuk sinterleme sırasında sadece yeniden paketlenmeye maruz kalabilir. Bu nedenle SDC tane boyutunda da bir değişme beklendiği üzere gözlemlenmemiştir [95]. Oysa, nanokompozit elektrolitin diğer bileşeni LN tuzu bu sayılan parametreler bazında değerlendirildiğinde soğuk sinterleme çalışması yapılabilecek adeta prototip malzeme gibi durmaktadır. Yumuşak, mukavemeti düşük, ergime sıcaklığı düşük ve suda çözünürlüğü çok yüksektir (Li_2CO_3 hariç). Bu durumda beklenen, LN tuzunun ortamda var olan nemin içinde kolayca çözünmesi ve taşınarak SDC tozları arasında boşluklarda, özellikle de boyun bölgesinde çökmesidir. Bu mikroyapıda üretilecek nanokompozitler katı oksit yakıt hücresi elektroliti olarak idealdir. Şekil 3.5'te SDC-30LN nanokompozit elektrotların soğuk sinterleme şartlarında (600 MPa ve 250 °C) zamana bağlı yoğunlaşma davranışı verilmiştir. Grafikten de görüleceği üzere % 95 teorik yoğunluklara çok makul bir süre olan 30 dakikada kolaylıkla ulaşılmıştır. 180 dakikaya kadar yapılan denemelerde yoğunluğun değişmediği görülmüştür. Bu durum beklenen bir sonuçtur zira kompozit elektrolit belirli bir yoğunluk değerini geçtikten sonra açık gözenekler kapanarak izole olmakta ve yoğunlaşma için malzeme taşınımı çok yavaşlamaktadır. Bu süre zarfında yarı açık hidrotermal şartları andıran koşullardan dolayı ortamda su miktarı da azalacak veya tükenecek, malzeme taşınım mekanizmaları da ortadan kalkacaktır.

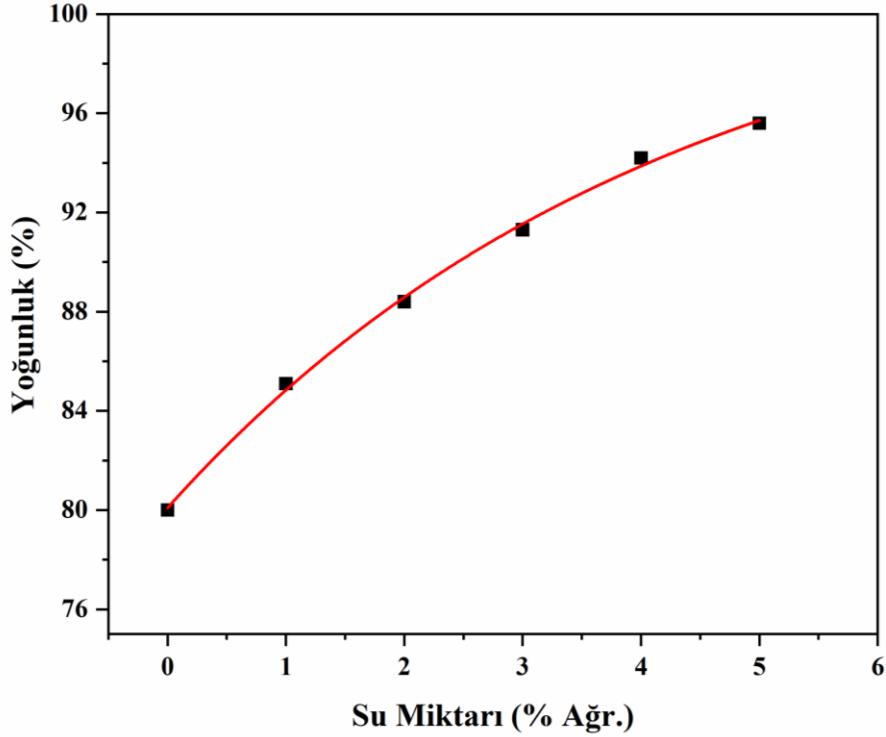


Şekil 3.5: % 5 su ile nemlendirilerek 600 MPa basınç ve 250 °C'de sinterlenmiş SDC-30LN için süre-bağıl yoğunluk grafiği.

3.2.1.4. Soğuk sinterlenebilirliğe nem (su) miktarının etkisi

Çok önemli bir diğer soğuk sinterleme parametresi ise solvent miktarıdır. Bu tez çalışmasında sadece su, değişik miktarlarda kompozite eklenerek çalışılmıştır. Solvent çeşidinin soğuk sinterlemeye etkisi çalışılmamıştır. Kullanılan solvent ise su dur. Öncelikle su malzeme olarak çok özeldir. Polardır, kaynama sıcaklığı yüksektir, dielektrik katsayısı yüksektir ve hemen hemen her malzemeyi az ya da çok çözer. Dolayısıyla SDC su içerisinde çok az (nerdeyse hiç) çözünürken, LN ise çok çözünebilmektedir. Soğuk sinterleme şartlarında, malzemenin çözünme ve çökme mekanizmasıyla taşındığı ve yoğunlaştığı düşünülürse yoğunluğun artması için malzemenin su (solvent) içinde çözünebilme ve çözünme miktarı önem kazanmaktadır.

600 MPa, 250 °C ve 30 dk sürede farklı nem miktarlarında yapılan soğuk sinterleme sonrası elde edilen yoğunluk değerleri Şekil 3.6'da verilmiştir. Nem yüzdesi % 3'ün altında kaldığında, yoğunlaşma değerinin hedeflenen minimum % 92 teorik yoğunluk değerine ulaşmadığı, % 3-5 nem değerinde nanokompozitlerin yoğunlaştığı ve % 5 nem değerinde ise % 95 teorik yoğunluğun elde edilebildiği görülmüştür.



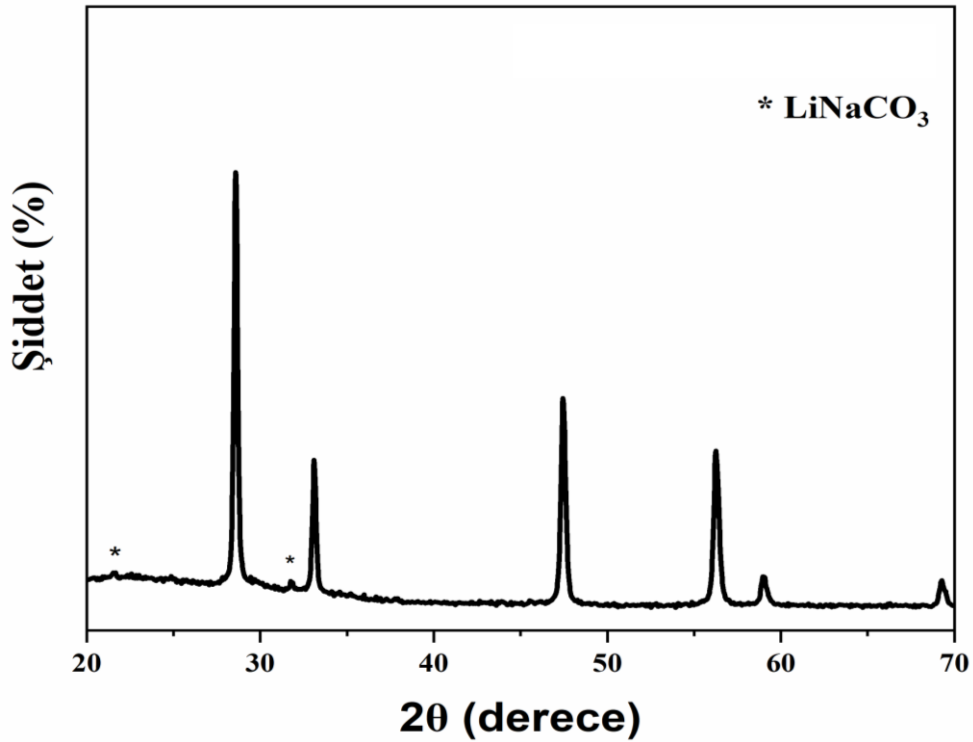
Şekil 3.6: 600 MPa basınç ve 250 °C'de 30 dk sinterlenmiş SDC-30LN için su miktarı-bağıl yoğunluk grafiği.

Elde edilen sonuçlardan, soğuk sinterleme şartlarının yarı kapalı hidrotermal sistemi andırdığı ve malzeme taşınımının katı hal difüzyonundan ziyade, maddenin su içinde önce çözünerek düşük çözünürlük bölgelerine su ortamında taşındığı ve sonra çökeldiği kanaati doğrulanmıştır. Soğuk sinterleme sırasında yoğunlaşmaya ek olarak, suyun kayganlaştırıcı etkisinin yanı sıra suda çözünen tuzun da kayganlaştırıcı etkisinin olabileceği değerlendirilmiştir.

3.2.2. SDC-30LN kompozit elektrolitlerinde faz analizi

Katı oksit yakıt hücresi elektrolitin nanokompozit olma gerekliliğinden, başlangıç SDC tozunun nano boyutta olmasına dikkat edilmiştir. Satın alınan SDC tozunun tek faz ve nano boyutta (40-100 nm) olmasına X-ışını kırınımı cihazı kullanılarak bakılmıştır. Kristal boyutunun büyüklüğü XRD pikinin FWHM (Full Width at Half Maximum)

genişlemesinden Scherer formülü ve standart silisyum tozu kullanılarak ölçülmüştür [101]. Ayrıca SDC tozunun tek faz olduğu doğrulanmıştır. Şekil 3.7’de soğuk sinterleme sonrası elde edilen SDC-30LN nanokompozit elektrolitinin XRD paterni verilmiştir. Sonuçların SDC ve LiNaCO_3 paternleri ile eşleştiği, ayrıca düşük dereceye gözlemlenen arka plan kamburunun literatürde bahsedilen karbonat fazına ait olabileceği değerlendirilmiştir. LNC tuzunun X-ışını kırınım yoğunluğunun düşüklüğünden dolayı, kırınım piklerinin arka plan gürültünün içinde neredeyse kaybolduğu görülmüştür. Bu durum literatürde özellikle %20 nin altında alkali karbonat tuzu içeren kompozitlerin niçin amorf olarak rapor edilmesini açıklamaktadır. Karbonat tuzlarının amorf olduğundan, kullanılan karakterizasyon tekniğinin yetersizliğinden emin olmak mümkün olmadığı için düşük derecelerdeki kamburu X-ışını amorf olarak tanımlamak doğru olabilir. Alkali karbonat fazına ait piklerin kırınım yoğunlukları düşük olduğu için arka plan gürültünün içinde kaybolmasına neden olmaktadır.



Şekil 3.7: SDC-30LN için X-ışını kırınımı grafiği.

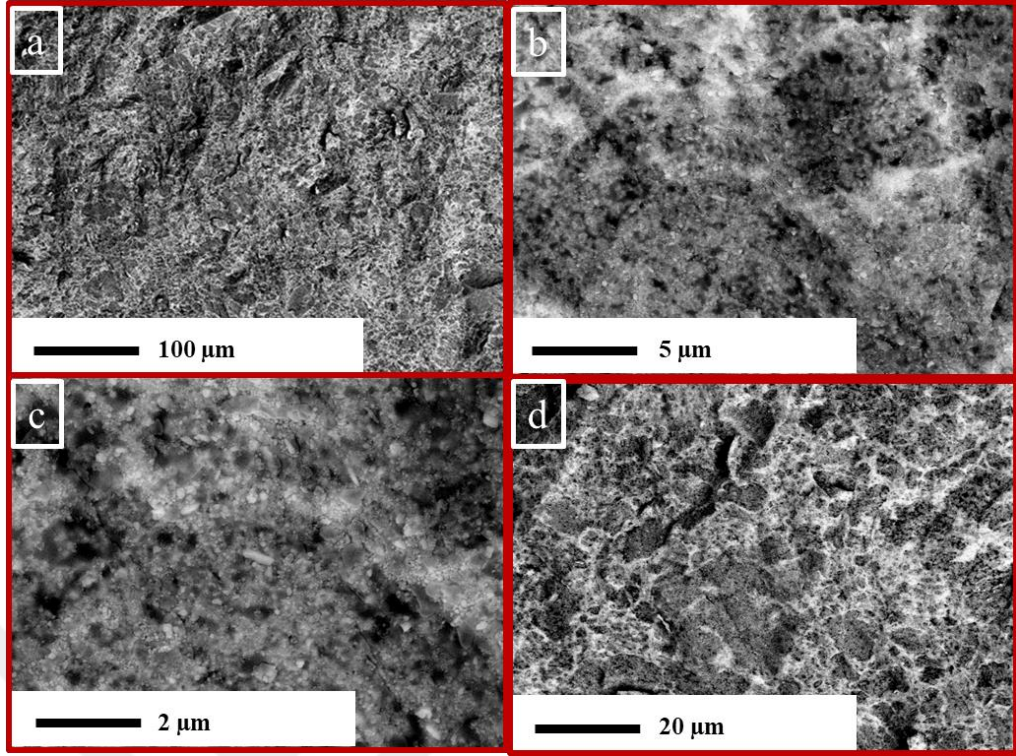
3.2.3. SDC-LN kompozit elektrolitlerinde mikroyapı analizi

600 MPa basınç, 250 °C’de ve 30 dk sürede % 5 nemlendirme ile soğuk sinterlenmiş SDC-30LN nanokompozit elektrolitin kırık yüzeyden alınmış backscatter modda çekilmiş SEM görüntüleri Şekil 3.8’de verilmiştir. Beş farklı büyütmeye Şekil 3.8 (a, b,

c, d, e) verilen SEM görüntülerinden mikroyapının hem makroskobik ölçekte hem de mikroskobik ölçekte homojen olduğu görülmüştür. SDC-30L kompozit sisteminde gözlemlenen faz ayrışımına ve makroskobik büyüklüklerde alkali karbonat kristallerine rastlanmamıştır. Li_2CO_3 tuzu yerine ötektik kompozisyona sahip LN tuzu kullanmak mikroyapıyı tamamen değiştirmiş ve gerçek anlamda SDC- LiNaCO_3 nanokompozit katı oksit yakıt hücresi elektroliti üretilebilmiştir. Sistemde faz ayrışması tespit edilememiştir. Numunenin rapor edildiği gibi % 96 yoğunluğa sahip olduğu görsel olarak da doğrulanmıştır. Ayrıca, SDC tanelerinin de tez çalışmalarına başlanırken öngörüldüğü gibi soğuk sinterleme sonrası kabalaşmadığı tespit edilmiştir. Şekil 3.8'de de görülen mikron altı fakat şekilli tanelerin LiNaCO_3 fazına ait olduğu ve XRD paterninde gözlemlenen piklerin bu tanelerden kaynaklandığı değerlendirilmiştir.

3.2.4. SDC-30LN elektrolitlerinin elektriksel karakterizasyonu

Şekil 3.9'da SDC-30LN'nin sırasıyla 500 °C'deki Nyquist çizimleri EIS ölçümleri yapılarak verilmiştir. Nyquist çizimlerinde reel empedans (yatay) eksenini kesen nokta, alan özgül direnci (ASR) olarak isimlendirilir ve sadece elektrolitin iyon geçişine gösterdiği direnci (ohmik) ifade eder. Arkların çaplarının toplamı ise elektrotlarda meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonların hızının tersiyle orantılıdır. Arkların tamamının toplamı katı oksit yakıt hücresinin DC'de direncini ifade eder. Elektrolitin elektrik iletkenliği Denklem 3.16 aracılığıyla hesaplanmıştır.



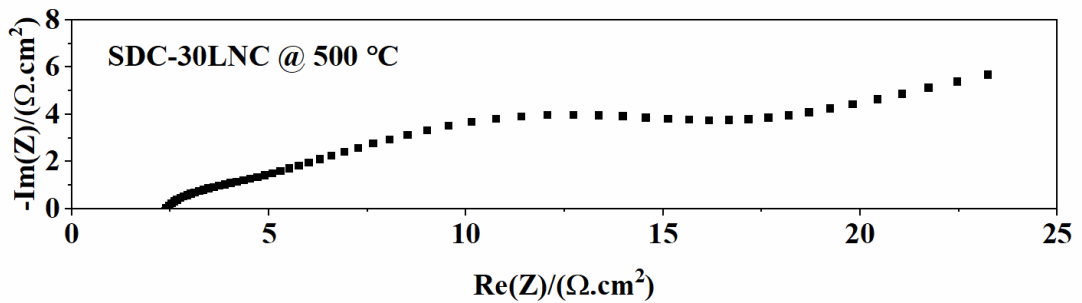
Şekil 3.8: % 5 su ile nemlendirilerek 250 °C’de 30 dk ve 600 MPa’da soğuk sinterlenmiş SDC-30LN için SEM görüntülemeleri a) 250X, b) 5000X, c) 10000X, d) 10000X.

$$\sigma = \frac{t}{ASR} \quad (3.1)$$

σ =iletkenlik,

t= kalınlık

ASR=alan öz direnci



Şekil 3.9: SDC-30LN için 500 °C’deki Nyquist eğrisi.

SDC-30LN nanokompozit elektrolitleri orta sıcaklık elektrolitleri olarak sınıflandırılmış olup kullanılması planlanan sıcaklık 350–600 °C aralığındadır. Üretilen nanokompozit elektrolit numunenin 500 °C de iyonik iletkenliğin $4.5 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$, yani iyonik direncin 22 Ωcm , olduğu ölçülmüştür. Artan sıcaklıkla iletkenliğin artması, iyon hareketleri kolaylaşacağı için beklenen bir sonuçtur. Literatürde bahsedilen maksimum 0.31 S.cm^{-1} iletkenlik değeri yakalanamamış olsa da elde edilen değer ümit vaat edici olarak değerlendirilmiştir. Nanokompoziti oluşturan SDC bileşeninin 500 °C’de iyonik iletkenlik değeri $\sim 1.5 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ olarak rapor edilmiştir [102]. Elde edilen $4.5 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ iyonik iletkenlik değeri literatürde ifade edilen 0.31 S.cm^{-1} kadar büyük olmasa da bu değere yakın olarak değerlendirilebilmektedir [62, 103, 104]. SDC-30LN nanokompozit elektrolitin performansı 500 °C’de sadece SDC elektrolitinkinden daha iyidir. Bu durumda bahsedilen faz ara yüzeylerinden iyon iletim mekanizmasının olabileceği sonucu çıkarılabilmektedir. Literatürde, benzer sistemler için 0.02, 0.17 ve 0.31 S.cm^{-1} iletkenlik değerleri rapor edilmiştir ki bu çalışmada elde edilen sonuç bu aralıktadır [62, 103, 105].

3.3. SDC-30K Nanokompozitleri

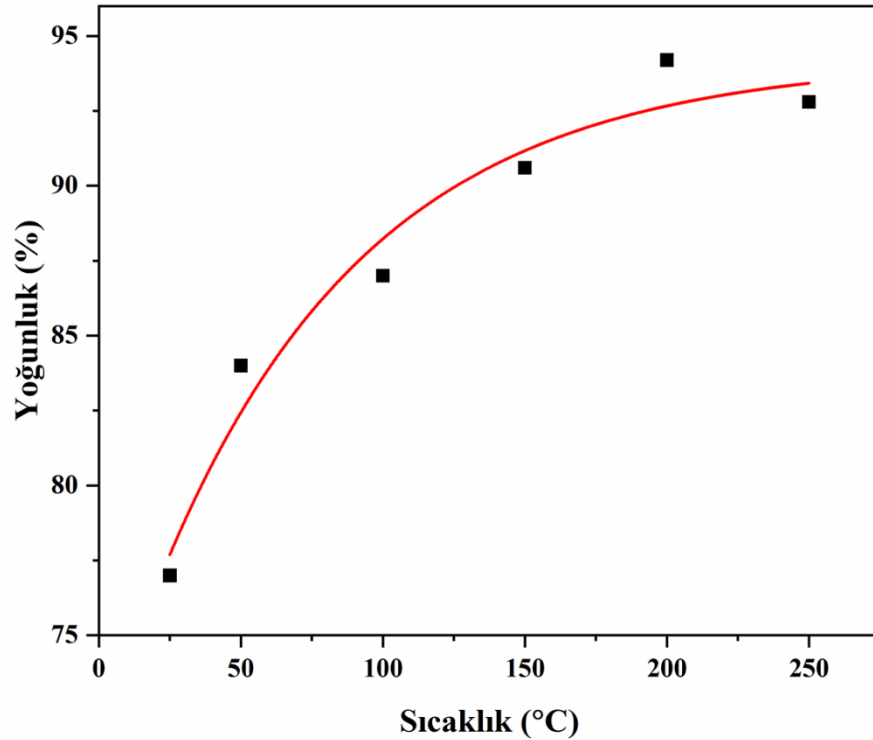
3.3.1. Soğuk sinterlenebilirlik

SDC-30K nanokompozit tozlarının soğuk sinterlenme prosesi ile yoğunlaşabilirlikleri sıcaklığın, basıncın, zamanın ve nem içeriğinin bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Bu çalışmada amaç SDC-30K nanokompozit elektrolitin yoğunlaştırılması ve elektrolit olarak kullanılmaya uygun hale getirebilmesidir. Nanokompozit içerisindeki gözeneklerin izole hale geldiği minimum % 92 teorik yoğunluk değerine kadar yoğunlaştırılması gerekmektedir ki katı oksit yakıt hücreleri için alternatif elektrolit malzemesi olabilsin. Elde edilen sonuçlar üç ana soğuk sinterleme parametresi başlığı altında aşağıda değerlendirilmiştir.

3.3.1.1. Soğuk sinterlenebilirliğe sıcaklığın etkisi

Sıcaklığın SDC-30K nanokompozit tozlarının soğuk sinterlenmesi üzerindeki etkisini araştırmak için ağırlıkça % 4 su ile nemlendirilen numuneler 30 dk süreyle 450 MPa tek eksenli basınçta soğuk sinterlenmişlerdir. Sıcaklık olarak 50 ile 250 °C arasında değişen sıcaklıklar incelenmiştir.

Soğuk sinterleme ile üretilmiş nanokompozitlerin bağıl teorik yoğunluk değerleri sinterleme sıcaklığının bir fonksiyonu olarak Şekil 3.10'da verilmiştir. Sıcaklık artışıyla beraber bağıl yoğunluğun da beklendiği üzere arttığı ve en yüksek % 95 bağıl yoğunluk değerine 225 °C'de ulaştığı görülmüştür. Bu sistem üzerinde yapılan çalışmalar sonunda yoğunluk değerleri % 77 ile 95 arasında elde edilebilmiştir ki bu da nanokompozit elektrolit üretimi için amaçladığımız % 92'nin üzerinde teorik yoğunluk değerlerinin elde edildiğini ve bu sistemin araştırılması için gerekli yoğunluk koşullarının sağlandığını göstermektedir.



Şekil 3.10: % 4 su ile nemlendirilerek 600 MPa basınç ve 30 dk süre ile sinterlenmiş SDC-30K için sıcaklık-bağıl yoğunluk grafiği.

Yoğunlaşma hızı 110 °C 'nin altında daha hızlı olmakla beraber elde edilen yoğunluk değerlerinin bir elektrolitin gereksinimlerini karşılayacak kadar yüksek olmadığı anlaşılmıştır. Yarı açık hidrotermal koşullar altında artan sıcaklıklarla yoğunlaşmanın olması için koşulların elverişli olmasına rağmen, 110 °C'yi aşan sıcaklıklarda buharlaşma yoluyla sistemden çok fazla su kaybı olması nedeniyle yoğunlaşmanın azaldığı tahmin edilmektedir.

Uygun sıcaklık arayışı için yapılan çalışmalarda 250 °C'yi aşan sıcaklıklar dikkate alınmamıştır. Nedeni bu sıcaklıklarda yoğunlaşmanın gerçekleşmemesinden ziyade numuneler kalıptan zarar görmeden başarılı bir şekilde çıkarılamamasıdır. Ayrıca ~% 95

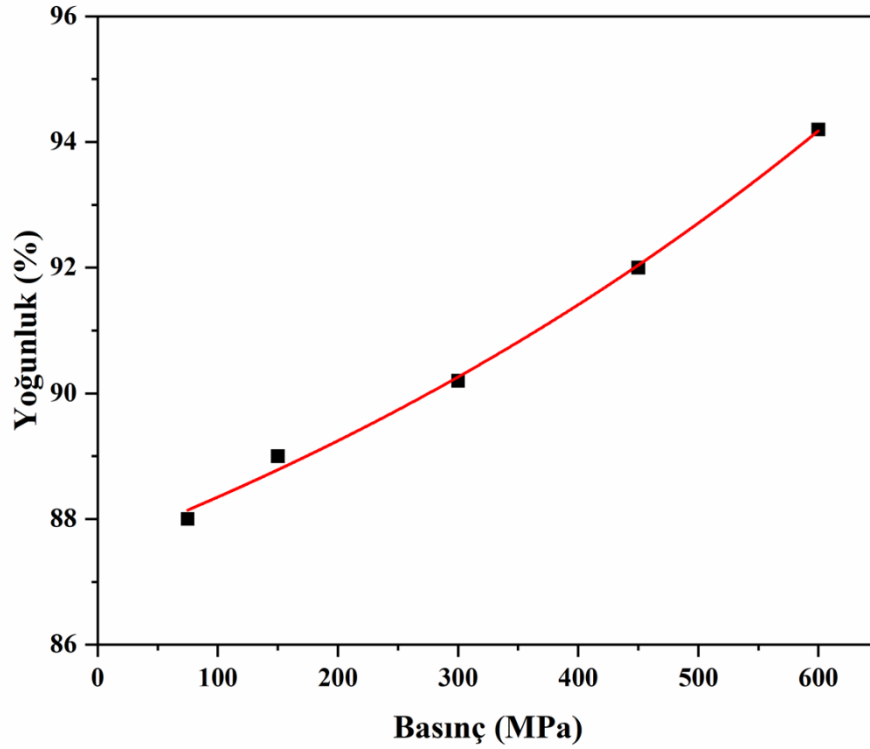
teorik yoğunluk değerlerine 200 °C'de ulaşılabildiğinden sıcaklıkların daha fazla artırılmasına gerek görülmemiştir.

3.3.1.2. Soğuk sinterlenebilirliğe basıncın etkisi

Daha sonra, SDC-30K nanokompozit tozların yoğunlaşması üzerinde basıncın etkisi Şekil 3.11'de verilmiştir. Basınç değerleri, 75 MPa'dan başlayarak 600 MPa seviyesine kadar artırılmıştır. Grafikte, bağıl yoğunluk başlangıçta % 88 civarında olup, basınç ile birlikte düzenli bir artış göstermektedir. Bu artış, düşük basınçlarda daha sınırlı bir eğilim sergilerken, yüksek basınç seviyelerine ulaşıldığında daha belirgin hale gelmiştir. Özellikle 600 MPa basınç altında bağıl yoğunluk yaklaşık % 95'e ulaşmış ve bu durum, yüksek basınçların nanokompozit yoğunlaşmasında etkili olduğunu göstermiştir.

Bu trend, soğuk sinterleme prosesi açısından önemli bir bulgu sunmaktadır. Basınç uygulaması, seramik ve alkali karbonat fazlarının birbirine daha sıkı bir şekilde paketlenmesini sağlayarak gözeneklerin azalmasını ve malzemenin daha yoğun bir yapıya ulaşmasını desteklemiştir. Özellikle % 92 üzerindeki yoğunluk değerleri, yakıt hücresi gibi teknolojik uygulamalarda ideal performans için kritik bir eşiği temsil etmektedir.

Artan basınçla birlikte parçacıkların yeniden düzenlenmesi nedeniyle daha yoğun bir paketlenme meydana geldiği, boyun bölgesine daha fazla malzemenin taşınmasına olanak sağlayan çözünme ve yeniden çökelmenin de hızlandırdığı bilinmektedir ki bu iki mekanizmanın soğuk sinterlemede malzeme taşınım mekanizması olduğu bilinmektedir [88]. Ayrıca sudaki yüksek çözünürlük limiti ve düşük sertliği nedeniyle K_2CO_3 mühendislik uygulamaları için soğuk sinterlemede kullanılarak yoğunlaştırılabilecek ideal bir malzeme olduğu rahatlıkla söylenebilir.

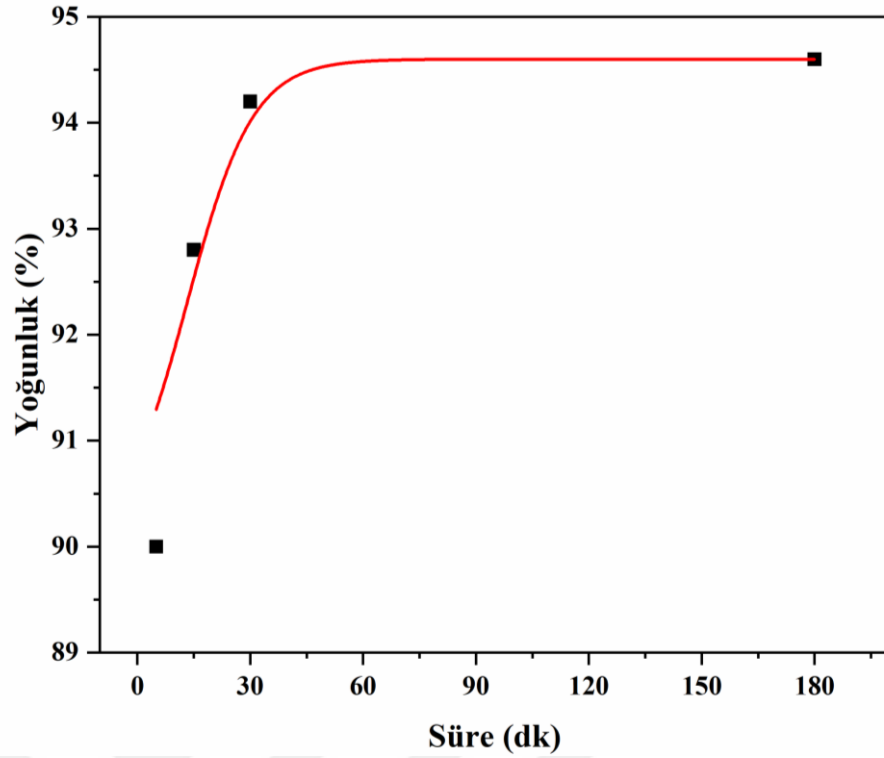


Şekil 3.11: % 4 su ile nemlendirilerek 200 °C’de 30 dk süre ile sinterlenmiş SDC-30K için basınç-bağıl yoğunluk grafiği.

3.3.1.3. Soğuk sinterlenebilirliğe sürenin etkisi

Soğuk sinterleme yöntemi ile SDC-30K nanokompozit tozlarının yoğunlaşma davranışı zamana bağlı olarak incelenmiştir. Bu amaçla 1-180 dakika arasında soğuk sinterleme prosesine tabi tutulan numunelerin yoğunlukları ölçülmüştür. Zamana bağlı olarak elde edilen yoğunluk değerleri Şekil 3.12’de verilmektedir.

Soğuk sinterleme yöntemi ile SDC-30K nanokompozit tozlarının yoğunlaşma davranışı zamana bağlı olarak incelenmiştir. Bu amaçla 1-180 dakika arasında soğuk sinterleme prosesine tabi tutulan numunelerin yoğunlukları ölçülmüştür. Zamana bağlı olarak elde edilen yoğunluk değerleri Şekil 3.12’de verilmektedir.



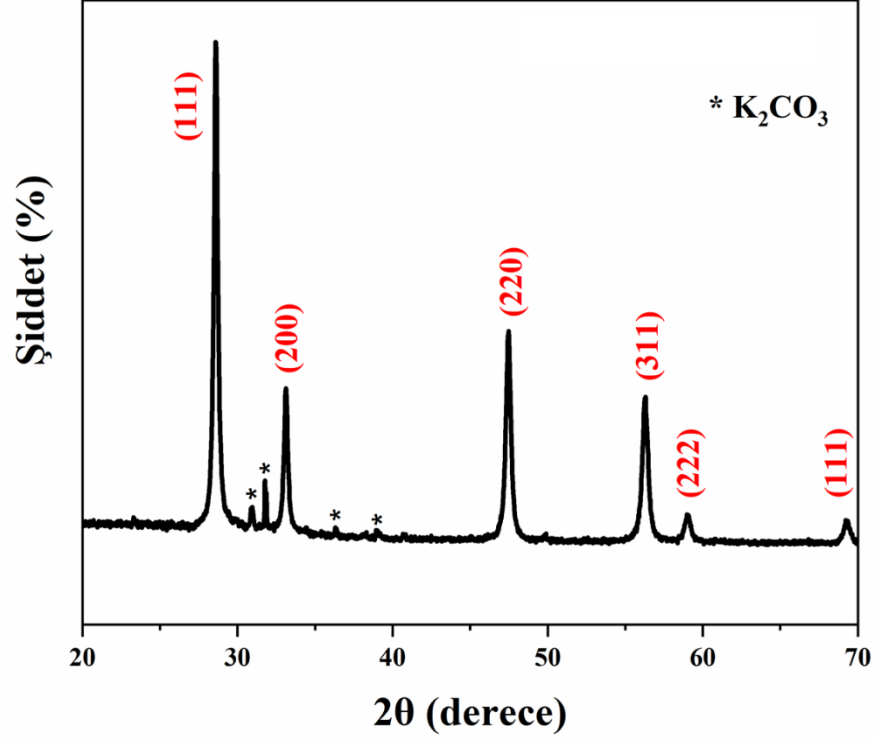
Şekil 3.12: % 4 su ile nemlendirilerek 600 MPa ve 200 °C’de sinterlenmiş SDC-30K için süre-bağıl yoğunluk grafiği.

Literatürde farklı malzeme türleri için dakikalardan günlere kadar değişen farklı soğuk sinterleme süreleri rapor edilmiştir. Bu çalışmada yoğunluk değerleri ~% 95 olduğu bulunmuştur. Bu değere SDC-30K nanokompozit tozlarını için bir saatten kısa bir sinterleme süresinde 30 dakikada kolayca ulaşılmıştır. Yüksek basınçla yüksek çözünürlük limiti soğuk sinterleme prosesi sırasında SDC-30K nanokompozit tozlarının hızlı yoğunlaşmasına neden olmuştur.

Sonuç olarak, soğuk sinterleme sırasındaki yoğunlaşma mekanizması sıvı faz sinterlemedekine benzemektedir [88]. Büyük bir ihtimalle potasyum karbonat, SDC parçacıkları arasında bağlayıcı ve dolgu görevi görerek yoğunlaşmayı teşvik etmiştir. Yüksek basınç ve özellikle su nedeniyle plastik deformasyon ve sünme sayesinde kütle taşınımı kolaylaşmıştır. Ayrıca yüksek basınç nedeniyle plastik deformasyon ve sünme, sıcaklık ve zamanın yanı sıra potasyum karbonatın su içerisindeki çözünürlüğü nedeniyle yoğunlaşmada su miktarının da önemli rol oynadığı tespit edilmiştir.

3.3.2. SDC-30K kompozit elektrolitlerinde faz analizi

Soğuk sinterleme yöntemi ile üretilmiş SDC-30K nanokompozit tozlarına ait X-ışını kırınım deseni Şekil 3.13'te verilmiştir.

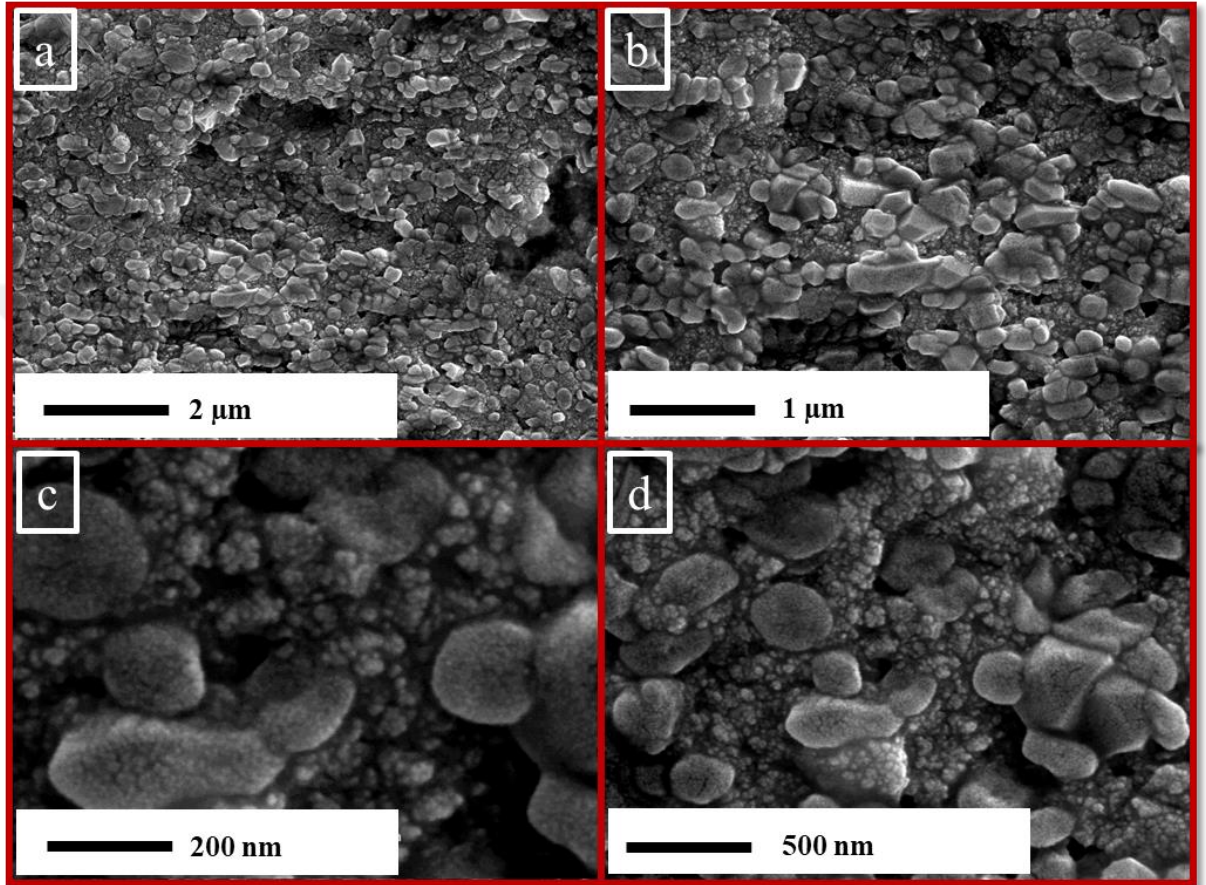


Şekil 3.13: SDC-30K için X-ışını kırınım grafiği.

SDC fazının soğuk sinterlemeden önceki ve sonraki kristalit boyutlarının neredeyse aynı olduğu, pik genişlemesi analizinden görülmüştür. Yani soğuk sinterleme prosesi sırasında SDC kristalit büyümesinin gerçekleşmediğini bir kez daha doğrulanmıştır. Böylece SDC-30K nanokompozitlerinin ilk kez parçacık büyümesi olmadan literatürde verilen sıcaklıklardan çok daha düşük sıcaklıklarda ve çok daha yüksek yoğunluklara CSP kullanılarak yoğunlaşabildiği gösterilmiştir. Geleneksel olarak yüksek sıcaklıklarda konvansiyonel fırınlarla yapılan sinterleme sırasında parçacık büyümesinin meydana geldiği, CSP'yi kullanarak SDC-30K nanokompozit elektrolitlerin KOYH uygulamaları için çok daha düşük sıcaklıklarda ve çok daha yoğun hale getirilebildiği görülmüştür. Yüksek SDC-K arayüz yoğunluğu da elde edilebilmiştir ki bu geleneksel sinterleme yöntemlerinin kullanılması durumunda elde edilmesi pek mümkün olmamıştır. İlk defa bu çalışma ile ulaşılabilmektedir.

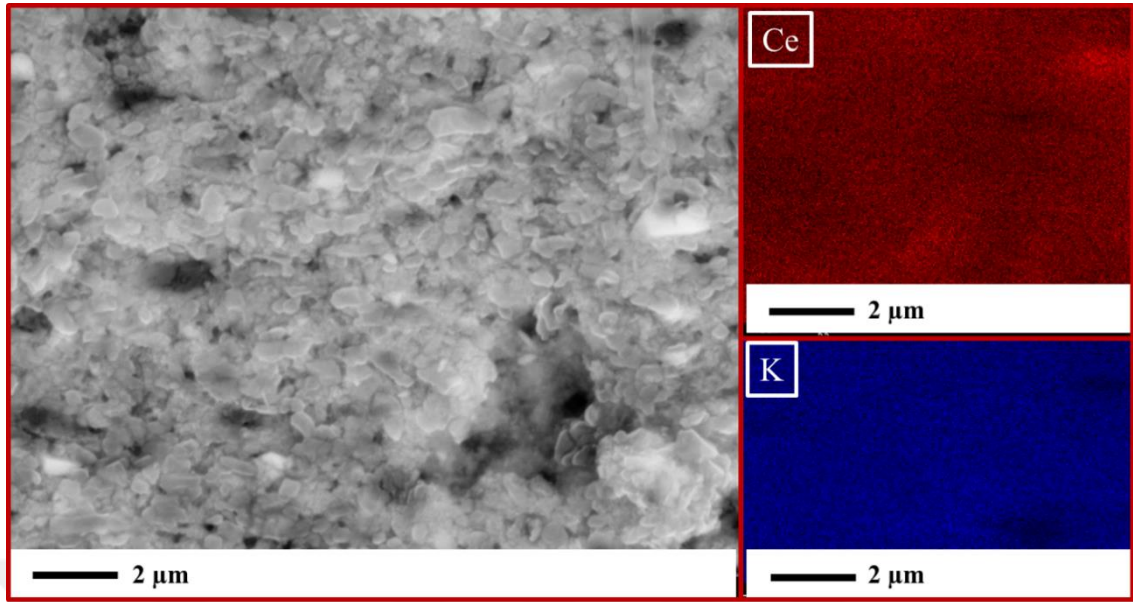
3.3.3. SDC-30K kompozitlerinin mikroyapı analizleri

Şekil 3.14'te, 200 °C'de soğuk sinterlenmiş SDC-30K nanokompozitinin kırık yüzeyinden alınan SEM görüntüleri verilmiştir. Numune mikroyapılarının yoğun ve çatlaksız olduğu görülmektedir. Ayrıca soğuk sinterleme sonrası mikroyapıda faz büyümesi ve faz ayrışması gözlemlenmemiştir.



Şekil 3.14: SDC-30K için SEM görüntüleri.

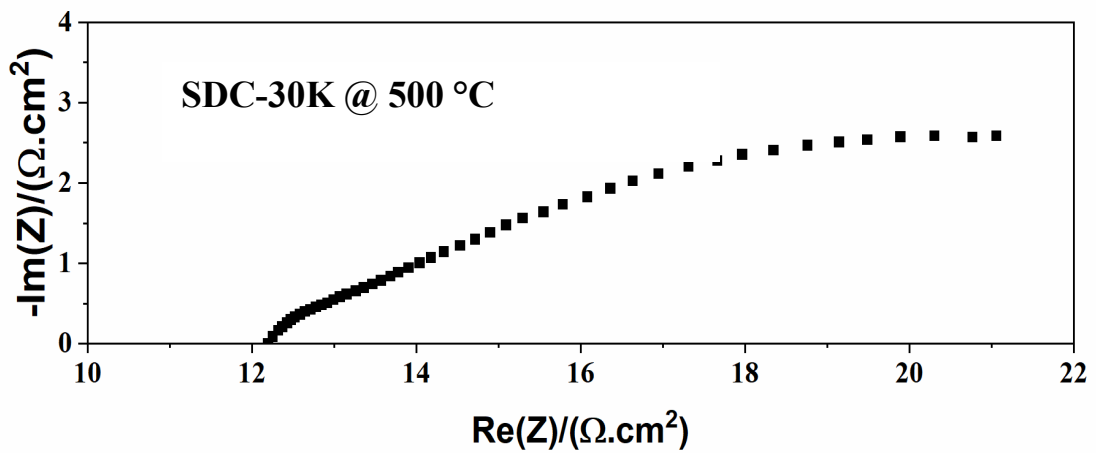
Nanokompoziti oluşturan bileşenlerin mikroyapıda homojen dağıldığı, K ve Ce için element haritalama yöntemi kullanılarak gösterilmiştir, Şekil 3.15.



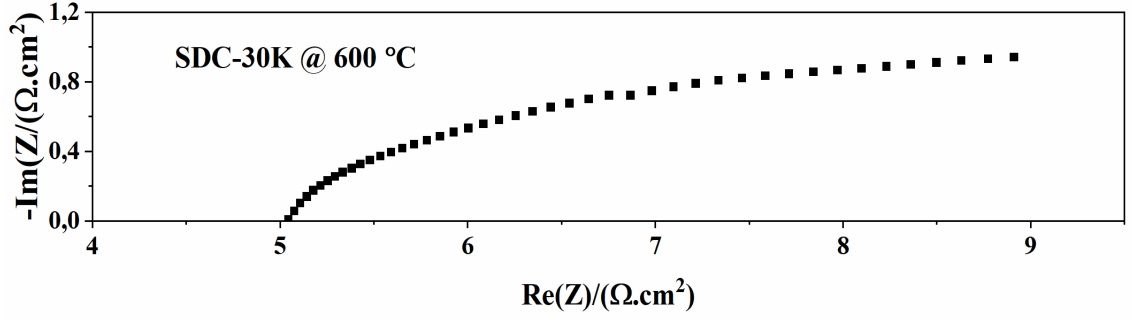
Şekil 3.15: SDC-30K için EDS görüntülemeleri.

3.3.4. SDC-30K elektrolitinin elektriksel karakterizasyonu

Şekil 3.16a ve 3.16b de SDC-30K'nin sırasıyla 500 ve 600 °C'deki Nyquist eğrileri verilmiştir. Grafikte reel empedans (yatay) eksenini kesen ark, alan özel direnci olarak isimlendirilir ve elektrolitin iyon geçişine gösterdiği direnci ifade eder. Arkların çaplarının toplamı ise elektrotlarda meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonların hızının tersiyle orantılıdır. Katı oksit yakıt hücresinin DC'de direncini ifade eder. Elektrolitin elektrik iletkenliği Denklem 3.16 aracılığıyla hesaplanmıştır.



Şekil 3.16a: SDC-30K için 500 °C'deki Nyquist eğrisi.



Şekil 3.16b: SDC-30K için 600 °C'deki Nyquist eğrisi.

SDC-30K nanokompozit elektrolitleri düşük-orta sıcaklık elektrolitleri olarak sınıflandırılmış olup kullanılması planlanan sıcaklık 350–600 °C aralığındadır. Üretilen nanokompozit elektrolit numunenin 500 °C'de iyonik iletkenliğinin yeterince yüksek olmadığı, fakat 600 °C'de iyonik iletkenliğin $1.9 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$, yani iyonik direncin 52 $\Omega.\text{cm}$, olduğu ölçülmüştür. Artan sıcaklıkla iletkenliğin artması, iyon hareketleri kolaylaşacağı için beklenen bir sonuçtur. Literatürde SDC-30K sistemi diğer alkali karbonat sistemleri kadar araştırılmamıştır, dolayısı ile rapor edilen iletkenlik değerleri oldukça sınırlıdır. Rapor edilen SDC-30K sistemi için iletkenlik değerleri $1 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ nin altındadır [105, 106, 107]. Nanokompoziti oluşturan her iki bileşenden SDC nin 500 °C ve 600 °C de iyonik iletkenlik değerleri sırasıyla 1.5×10^{-3} ve $6.3 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ olarak rapor edilmiştir [95, 102]. K_2CO_3 de ise iyonik iletkenlik ihmal edilebilir düzeydedir. Dolayısı ile literatürde elde edilen değerler nerdeyse saf SDC iletkenliği seviyesinde rapor edilmiştir. Bu çalışmada elde edilen $1.9 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ iyonik iletkenlik değeri ise literatürün oldukça üzerinde bulunmuştur. Bu durumda elde edilen değerler faz ara yüzeylerinden iyon iletim mekanizmasının olabileceğine işaret etmektedir. Bununla birlikte soğuk sinterlemenin geleneksel üretim yöntemlerine göre bahsi geçen faz arayüz yoğunluğunu artırması yüksek iletkenlik değeri ölçülmesinde etkili olabilir.

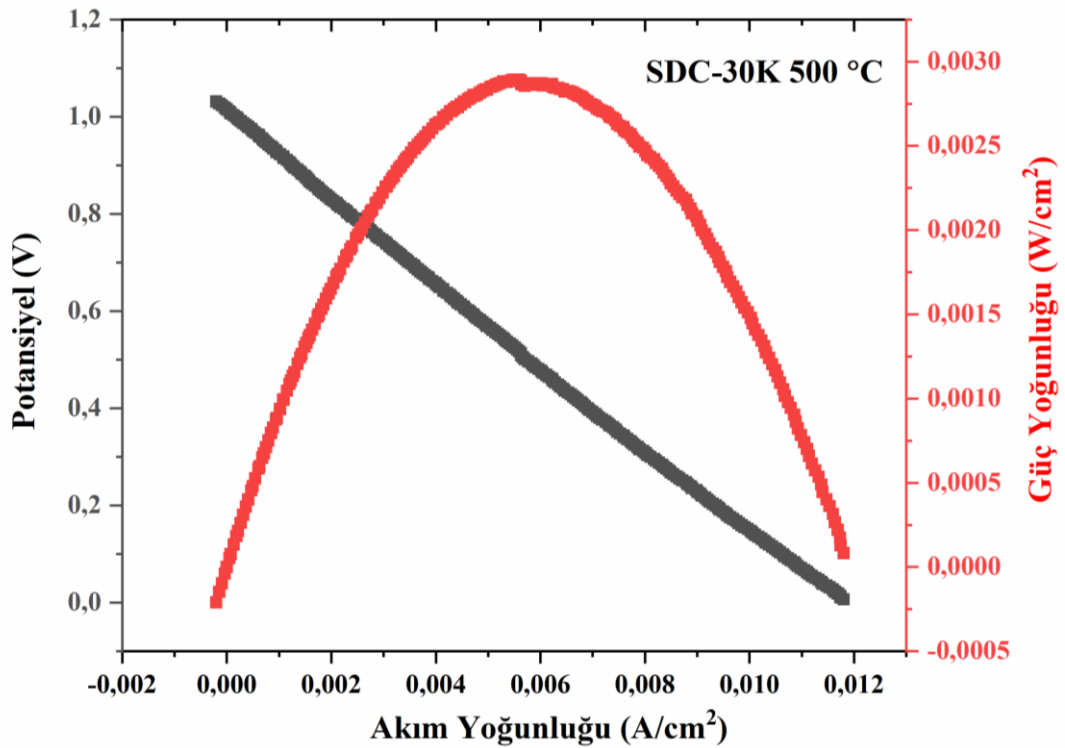
Şekil 3.17'de SDC-30K nanokompozit elektrolitleri kullanılarak hazırlanan bir katı oksit yakıt hücresinin I-V (akım-voltaj) grafiği verilmiştir. Yakıt hücrelerinin I-V grafikleri hücrenin ürettiği gücü hesaplamakta kullanılır ve Denklem 3.1 kullanılarak hesaplanır.

$$W = I.V \quad (3.1)$$

SDC-30K elektroliti kullanılarak üretilen katı oksit yakıt hücrelerinden elde edilebilen maksimum güç 30 mW/cm^2 olarak hesaplanmıştır. Bu değer bir katı oksit yakıt hücresinden beklenen güç değerlerinden uzaktır. Güç olarak yakıt hücresinin zayıf kalmasını Nyquist çizimlerinden anlamak mümkündür. Çizimlerden de görüleceği gibi

elektrolitin iletkenliği yüksektir yani direnci düşürülmüştür fakat elektrot dirençleri maalesef yüksek kalmıştır. Literatürde tarif edilen Li katkılı elektrolitler kullanılmış olmasına rağmen yüksek elektrot dirençleri sorun olmaya devam etmiştir.

Bu tez çalışmasının ana hedefi olan düşük sıcaklıkta gerçek anlamda SDC-alkali karbonat nanokompozit elektrolit üretimi başarıyla, hem de literatürde ifade edilen proses sıcaklıklarının yaklaşık 500 hatta 600 °C altında % 95 yoğunluklarda soğuk sinterleme tekniği kullanılarak gerçekteşirilmıştir. Bu hedef literatürde karbonat tuzlarının ergime sıcaklıklarına yakın sıcaklıklarda bile çok zor ulaşılabilen bir hedeftir.



şekil 3.17: SDC-30K için potansiyel-akım yoğunluğu ve güç yoğunluğu lmleri.

BÖLÜM 4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında samaryum katkılı seryum oksit (SDC) alkali karbonat nanokompozit elektrolitlerin CSP ile yoğunlaştırılmaya çalışılmıştır. Alkali karbonat tuzları olarak Li_2CO_3 , LiNaCO_3 (ötektik kompozisyon) ve K_2CO_3 seçilmiştir. CSP ile nanokompozit elektrolitler, literatürden farklı olarak düşük sıcaklıklarda sinterlenerek bu sistemin geleneksel üretim yöntemi kaynaklı problemleri (tane kabalaşması ve yoğunlaşmama) çözülmeye çalışılmıştır. Bu problemlerin çözülmesi ile seramik-karbonat ara yüzey yoğunluğunun artırılması ve dolayısı ile elektrolitlerin iletkenliklerin iyileştirilmesi çalışılmıştır.

25-250 °C sıcaklık aralığı, 75-600 MPa basınç aralığı, 1-180 dk süre aralıklarında CSP parametreleri sistematik olarak taranmıştır. Soğuk sinterlemede geçici sıvı olarak üç sistem için de saf su kullanılmıştır. SDC-30L nanokompozitlerinde Li_2CO_3 'ın sudaki yetersiz çözünürlüğü nedeni ile en yüksek % 88 kısmı yoğunluğa sinternenebilmiştir. SDC-30LN sistemi için optimum CSP şartları; 250 °C, 600 MPa, % 5 su, 30 dk olarak bulunmuş ve bu şartlar altında % 94 kısmı yoğunluğa ulaşılmıştır. SDC-30K sisteminde de benzer olarak optimum CSP şartları; 200 °C, 600 MPa, % 4 su, 30 dk olarak bulunmuş ve bu şartlar altında % 95 kısmı yoğunluğa ulaşılmıştır.

Ulaşılan değerler, literatürde rapor edilen değerlere yaklaşmış, hatta K_2CO_3 tuzunun kullanıldığı durumlarda literatürde rapor edilen değerlerin üzerine çıkmıştır. Tezin tamamı değerlendirildiğinde orta sıcaklıkta kullanılabilir elektrolit iletkenliklerinin artırıldığı, hatta prosesinin çok kolaylaştığı söylenebilir. Unutulmamalıdır ki katı oksit yakıt hücresi bir tek bileşenden değil, aksine çok sayıda bileşenden oluşmaktadır. Bu tez çalışmasında sağlanan başarı ile 700 hatta 800 °C'leri aşan SDC alkali karbonat nanokompozit sinterleme süreci 200-250 °C'lere düşürülmüştür. SDC alkali karbonat nanokompozit elektrolitlerinin yoğunlaşabilirlikleri kolaylıkla tekrar edilebilir olarak 500 °C den fazla düşürülmüştür.

200-250 °C'lerde proses edilen SDC alkali karbonat nanokompozitlerin kullanım sıcaklıkları 400-600 °C arasında olduğu literatürde rapor edilmiştir. Yani, yakıt hücreleri 600 °C'ye kadar çıkan sıcaklıklarda karakterize edilmelidir. Eğer tersi bir durum olsa idi mühendislik olarak problem daha çözülebilir olurdu. Yüksek sıcaklıkta mikroyapı kararlı olacağından düşük sıcaklıklar numune üzerinde önemli değişikliklere neden olamayabilecekti. Bir diğer sorun da 200-250 °C'lerde proses edilen SDC alkali karbonat nanokompozitlere kolaylıkla uygulanabilecek elektrot kısırlığıdır. Bu konunun literatürde yeterince çalışılmadığı fark edilmiştir. Bu tez çalışmasında, EIS ölçümlerinden elektrotların çok yüksek dirençlere sahip olduğu görülmüştür. Katı oksit yakıt hücrelerinin yeterince güç üretememesinin temel nedeni yüksek anot ve katot dirençleridir.

Sonuç olarak, soğuk sinterlenmiş samaryum katkılı seryum oksit alkali karbonat nanokompozitlerinin geleneksel sinterleme yöntemlerine göre çok daha düşük sıcaklıklarda üretilebildiği görülmüştür. Bu nedenle yeni bir üretim yöntemi olan soğuk sinterlemenin düşük sıcaklık KYOH'larda kullanılan nanokompozit üretimine elverişli olduğu saptanmıştır. Soğuk sinterleme ile üretilmiş nanokompozit elektrolitler için iletkenlik değeri literatürle uyumlu olarak SDC-30LN ötektik sistemi için 500 °C'de 45 mS.cm⁻¹ ve SDC-30K için literatürün üzerinde bir değer olarak 19 mS.cm⁻¹ ölçülmüştür. Bu çalışmada CSP kullanılarak üretilen nanokompozitlerde KYOH'larda kullanılabilmesi için önemli bir parametre olan teorik yoğunluklarının % 92'sine kadar yoğunluk değerlerine ulaşılabilmiştir ki bu yoğunluk değerlerine geleneksel sinterleme yöntemleri ile ulaşılması oldukça zordur.

Tam hücre performanslarının artırılması için elektrotların (anot ve katot) ayrı ayrı çalışılması elzemdir. Bu kapsamda gerekli gözenek yapıcılar kullanılarak elektrotların performansları çalışılabilir. Ayrıca hücre performanslarının artırılması için elektrolitlerin daha ince şekilde uygulanıp (spey kaplama veya şerit döküm yöntemi ile) omik dirençlerin düşürülmesi çalışılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Zhao, T. S., Ni, M. (2013). *Solid oxide fuel cell: From materials to system modelling*. The Royal Society of Chemistry. Epub ahead of print.
- [2] Abas, N., Kalair, A., Khan, N. (2015). Review of fossil fuels and future energy technologies. *Futures*, 69, 31–49.
- [3] International Energy Agency (IEA). (2022). *World energy outlook 2022*. IEA. <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2022>
- [4] Manisalidis, I., Stavropoulou, E., Stavropoulos, A., Bezirtzoglou, E. (2020). Environmental and health impacts of air pollution: A review. *Frontiers in Public Health*, 8, 14.
- [5] Mekhilef, S., Saidur, R., Safari, A. (2013). Comparative study of different fuel cell technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 981–989.
- [6] Panwar, N. L., Kaushik, S. C., & Kothari, S. (2011). Role of renewable energy sources in environmental protection: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(3), 1513–1524.
- [7] Kordesch, K., Simader, G. (1996). *Fuel cells and their applications*. New York VCH Publishers Inc.
- [8] E.G&G Services, Parsons, Inc. (2000). *Fuel cell handbook*. Science Applications International Corporation, West Virginia..
- [9] Brian, C. (2001). *Introduction to fuel cells and hydrogen technology*. Heliocentris, Canada.
- [10] Boudghene, S. A., Traversa, E. (2002). Fuel cells, an alternative to standard sources of energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6, 297–306.
- [11] Steele, B. C. H., Heinzl, A. (2001). Materials for fuel-cell technologies. *Nature*, 414(6861), 345–352.
- [12] Talukdar, A., Chakrovorty, A., Sarmah, P., Paramasivam, P., Kumar, V., Yadav, S. K., Manickkam, S. (2024). A review on solid oxide fuel cell technology: An efficient energy conversion system. *International Journal of Energy Research*, 44(6), 6443247.
- [13] Huang, X., Zhang, Z., Jiang, J. (2006). Fuel cell technology for distributed generation: An overview. *IEEE Symposium*, 2, 1613-1618.
- [14] İlkılıç, C., Öner, C., İlkılıç, A. Z., Deviren, H., Hazar, H. (2017). Yakıt pillerinin yapısı, çalışma prensibi ve çeşitleri. *In 1st International Conference on Energy Systems Engineering* (pp. 1-4).
- [15] Gregoris, P. P., Kalogirou, S. A., Tassou, S. A. (2010). PEM fuel cells for energy production in solar hydrogen systems. *Bentham Science*, 3(3), 226-235.
- [16] Mahato, N., Banerjee, A., Gupta, A., et al. (2015). Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review. *Progress in Materials Science*, 72, 141-337.
- [17] Elangovan, S., Singh, P. (2011). Materials and system issues with reversible SOFC. *CERAMATEC*, 1-46.

- [18] Singhal, S. C., Kendall, K. (2003). *High temperature solid oxide fuel cells: Fundamentals, design, and applications*. Oxford: Elsevier Advanced Technology.
- [19] Krishnamurthy, R., Yoon, Y.-G., Srolovitz, D. J., et al. (2004). Oxygen diffusion in yttria-stabilized zirconia: A new simulation model. *Journal of the American Ceramic Society*, 183(7), 1821-1830.
- [20] Pena-Martinez, J., Marrero-Lopez, D., Buergler, B. E. (2006). Fuel cell studies of perovskite-type materials for IT-SOFC. *Journal of Power Sources*, 159, 914-921.
- [21] Wang, X., Ma, Y., Raza, R., Muhammed, M., & Zhu, B. (2008). Novel core-shell SDC/amorphous Na₂CO₃ nanocomposite electrolyte for low-temperature SOFCs. *Electrochemistry Communications*, 10(10), 1617-1620.
- [22] Yakabe, H., Sakuri, T., Sobue, T., Yamashita, S., Hase, K. (2006). Solid oxide fuel cells as promising candidates for distributed generators. *IEEE International Conferences*, 369-374.
- [23] Fuel Cell Handbook (2004). 7th ed. U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory, EG&G Technical Service, Inc.
- [24] Zhou, W., Ran, R., Shao, Z. (2009). Progress in understanding and development of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-d} based cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells: A review. *Journal of Power Sources*, 192, 231-246.
- [25] Suzuki, T., Yamaguchi, T., Fujishiro, Y., et al. (2009). Development of high-performance microtubular SOFCs and modules. 1-28.
- [26] Kuterbekov, K. A., Nikonov, A. V., Bekmyrza, K. Z., Pavzderin, N. B., Kabyshev, A. M., Kubenova, M. M., Kabdrakhimova, G. D., & Aidarbekov, N. (2022). Classification of solid oxide fuel cells. *Nanomaterials*, 12, 1059.
- [27] Jenssen, D., Berger, O., Krewer, U. (2015). Anode flooding characteristics as design boundary for a hydrogen supply system for automotive polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 298, 249-258.
- [28] Wan, N. (2017). High performance direct methanol fuel cell with thin electrolyte membrane. *Journal of Power*, 354, 167-171.
- [29] Prakash, S. B., Kumar, S. S., Aruna, S. T. (2014). Properties and development of Ni/YSZ as an anode material in solid oxide fuel cell: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 36, 149-179.
- [30] Li, T., Wu, Z., Li, K. A. (2014). Dual-structured anode/Ni-mesh current collector hollow fibre for micro-tubular solid oxide fuel cells (SOFCs). *Journal of Power Sources*, 251, 145-151.
- [31] Singhal, S. C., & Kendall, K. (2003). *High-temperature solid oxide fuel cells: Fundamentals, design, and applications*. Oxford: Elsevier Advanced Technology.
- [32] Ormerod, R. M. (2003). Solid oxide fuel cells. *Chemical Society Reviews*, 32, 17-28.
- [33] Yılmaz, H., Büyükaksoy, A., & Tür, Y. K. (2020). Anot destekli katı oksit yakıt hücrelerinin soğuk sinterleme yöntemiyle ilk kez üretimi. *Proje No 118M410*.
- [34] Srisuwan, A., Wattanasiriwech, D., Wattanasiriwech, S., Aungkavattana, P. (2013). Ionic conductivity and microstructure of ceria-based powders synthesized by glycine combustion for SOFC. *Journal of Power Sources*, Received August 22, 2012; Revised April 19, 2013; Accepted April 25, 2013.

- [35] Yahiro, H., Ohuchi, T., & Eguchi, K. (1988). Electrical properties and microstructure in the system ceria-alkaline earth oxide. *Journal of Materials Science*, 23, 1036-1041.
- [36] Shawuti, S., Gülgün, M. A. (2016). Solid oxide carbonate composite fuel cells: Size effect on percolation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(44), 20343-20349.
- [37] Tao, Z., Irvine, J. T. S. (2007). Conductivity studies of ceria-based composite electrolytes: Salt carbonate binary and ternary mixtures as promoters. *Journal of Power Sources*, 173(2), 550-555.
- [38] Li, J., Cheng, J., Zhang, Y., Chen, Z., Nasr, M., Farghali, M., Rooney, D. W., Yap, P.-S., & Osman, A. I. (2024). Advancements in solid oxide fuel cell technology: Bridging performance gaps for enhanced environmental sustainability. *Advanced Energy Sustainability Research*, 5, 2400132.
- [39] Zhu, B., & Mat, M. D. (2006). Studies on dual-phase ceria-based composites in electrochemistry. *International Journal of Electrochemical Science*, 1(8), 383-402, ISSN 1452-3981.
- [40] Zhang, Y., Liu, J., Singh, M., Hu, E., Jiang, Z., Raza, R., Wang, F., Wang, J., Yang, F., Zhu, B. (2020). Superionic conductivity in ceria-based heterostructure composites for low-temperature solid oxide fuel cells. *Nano-Micro Letters*, 12(1), 178.
- [41] Huang, Y., Liu, M. (2015). Recent advances in ceria-based electrolytes for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 282, 123-134.
- [42] Wachsman, E. D., Lee, K. T. (2011). Lowering the temperature of solid oxide fuel cells. *Science*, 334, 935-939.
- [43] Morales, M. A., Asefa, T., & Obeng, Y. (2016). LaGaO₃-based materials for solid oxide fuel cells: A review. *Journal of Materials Research*, 31(11), 1455-1465.
- [44] Kharton, V. V., Marques, F. M. (2002). Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: A brief review. *Solid State Ionics*, 152-153, 129-135.
- [45] Zhu, B., Mahmood, A. (2006). Composite electrolytes for solid oxide fuel cells: A review. *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 3(3), 309-314.
- [46] Zhu, B., Liu, X., Zhou, P., Yang, X., Zhu, Z., Zhu, W. (2001). Innovative solid carbonate-ceria composite electrolyte fuel cells. *Electrochemistry Communications*, 3(10).
- [47] Zhu, B. (2003). Functional ceria-salt-composite materials for advanced ITSOFC applications. *Journal of Power Sources*, 114(1).
- [48] Fan, L., Wang, C., Chen, M., & Zhu, B. (2013). Recent development of ceria-based (nano)composite materials for low-temperature ceramic fuel cells and electrolyte-free fuel cells. *Journal of Power Sources*, 234, 45-53.
- [49] Zhu, B., Liu, X., Schober, T. (2004). Novel hybrid conductors based on doped ceria and BCY20 for ITSOFC applications. *Electrochemistry Communications*, 6(4).
- [50] Fan, L., Ma, Y., Wang, X., Singh, M., Zhu, B. (2014). Understanding the electrochemical mechanism of the core-shell ceria-LiZnO nanocomposite in a low-temperature solid oxide fuel cell. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(15), 5347-5356.
- [51] Raza, R., Zhu, B., Rafique, A., Naqvi, M. R., Lund, P. D. (2020). Functional ceria-based nanocomposites for advanced low-temperature (300–600°C) solid oxide fuel cells: A comprehensive review. *Materials Today Energy*, 15, 100397.

- [52] Chen, M., Zhang, H., Fan, L., Wang, C., Zhu, B. (2014). Ceria-carbonate composite for low-temperature solid oxide fuel cell: Sintering aid and composite effect. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(8), 4034-4043.
- [53] Zhu, B., Mat, M. D. (2006). Studies on dual-phase ceria-based composites in electrochemistry. *International Journal of Electrochemical Science*, 1(8), 383-402.
- [54] Zhu, B. (2001). Advantages of intermediate temperature solid oxide fuel cells for tractionary applications. *Journal of Power Sources*, 93(1-2), 101-107.
- [55] Zhu, B., Yang, X. T., Xu, J., et al. (2003). Innovative low-temperature SOFCs and advanced materials. *Journal of Power Sources*, 118, 1-7.
- [56] Xia, C., Li, Y., Tian, Y., et al. (2009). A high-performance composite ionic conducting electrolyte for intermediate temperature fuel cells and evidence for ternary ionic conduction. *Journal of Power Sources*, 190(1), 314-319.
- [57] Zhu, B., Li, S., Mellander, B. E. (2008). Theoretical approach on ceria-based two-phase electrolytes for low-temperature (300-600 °C) solid oxide fuel cells. *Electrochemistry Communications*, 10(2), 233-236.
- [58] Maheshwari, A., Wiemhöfer, H. D. (2015). Augmentation of grain boundary conductivity in Ca²⁺ doped ceria-carbonate-composite. *Acta Materialia*, 103, 199-209.
- [59] Jing, Y., Patakangas, J., Lund, P. D., Zhu, B. (2013). An improved synthesis method of ceria-carbonate based composite electrolytes for low-temperature SOFC fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(36), 16249-16256.
- [60] Khan, I., Tiwari, P. K., & Basu, S. (2018). Analysis of gadolinium-doped ceria-ternary carbonate composite electrolytes for solid oxide fuel cells. *Ionics (Kiel)*, 24(1), 27-34.
- [61] Zhu, B. (2001). Advantages of intermediate temperature solid oxide fuel cells for tractionary applications. *Journal of Power Sources*, 93(1-2), 101-107.
- [62] Bodén, A., Di, J., Lagergren, C., Lindbergh, G., & Wang, C. Y. (2007). Conductivity of SDC and (Li/Na)₂CO₃ composite electrolytes in reducing and oxidising atmospheres. *Journal of Power Sources*, 172(2), 517-524.
- [63] Raza, R., Qin, H., Fan, L., Takeda, K., Mizuhata, M., & Zhu, B. (2012). Electrochemical study on co-doped ceria-carbonate composite electrolyte. *Journal of Power Sources*, 201, 238-245.
- [64] Grilo, J. P. F., Macedo, D. A., Nascimento, R. M., & Marques, F. M. B. (n.d.). Assessment of processing route on the performance of ceria-based composites. *International Journal of Energy*.
- [65] Mahato, N., Banerjee, A., Gupta, A., et al. (2015). Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review. *Progress in Materials Science*, 72, 141-337.
- [66] Shri, Prakash, B., Senthil, Kumar, S., Aruna, S. T. (2014). Properties and development of Ni/YSZ as an anode material in solid oxide fuel cell: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 36, 149-179.
- [67] German, R. M. (2013). History of sintering: Empirical phase. *Powder Metallurgy*, 56(2), 117-123.
- [68] Kang, S. J. L. (2004). *Sintering: Densification, grain growth, and microstructure*. Jordan Hill: Butterworth-Heinemann.
- [69] Callister, W. D. Jr. (2000). *Materials science and engineering: An introduction* (6th ed.). New York: Wiley.

- [70] Iyasara, A., C., Azubuike, T., Oduagwu, F., Odewale, I., O., (2015), The Role of Sintering in The Production of Ceramic Materials, 1 –3 December 2015, Paper presented at the 1st National Conference/Exhibition SIT 2015, Akanu Ibiam Federal Polytechnic, Unwana, Nigeria. from https://www.researchgate.net/publication/321738237_the_role_of_sintering_in_the_production_of_ceramic_materials#fulltextfilecontent
- [71] Rahaman, M. N. (2007). *Sintering of ceramics*. CRC Press.
- [72] Yamasaki, N. K., Yanagisawa, M., Nishioka, S., & Kanahara, S. (1986). A hydrothermal hot-pressing method: Apparatus and application. *Journal of Materials Science Letters*, 5(5), 462-464.
- [73] Guo, H., Guo, J., Baker, A., Randall, C. A. (2016). Hydrothermal-assisted cold sintering process: A new guidance for low-temperature ceramic sintering. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(32), 20909-20915.
- [74] Guo, H., Baker, A., Guo, J., Randall, C. A. (2016). Cold sintering process: A novel technique for low-temperature ceramic processing of ferroelectrics. *Journal of the American Ceramic Society*, 99(11), 3517-3522.
- [75] Guo, J., Floyd, R., Lowum, S., Maria, J. P., Herisson De Beauvoir, T., Seo, J. H., Randall, C. A. (2019). Cold sintering: Progress, challenges, and future opportunities. *Annual Review of Materials Research*, 49, 275-295.
- [76] Guo, H., Baker, A., Guo, J., Randall, C. A. (2016). Protocol for ultralow-temperature ceramic sintering: An integration of nanotechnology and the cold sintering process. *ACS Nano*, 10(7), 6464-6471.
- [77] Gupta, S., Wang, D., Shetty, S., Meddeb, A., Dursun, S., Randall, C. A., Trolrier-McKinstry, S. (2021). Cold sintering of PZT 2-2 composites for high-frequency ultrasound transducer arrays. *Actuators*, 10(9), 235.
- [78] Funahashi, S., Guo, J., Guo, H., Wang, K., Baker, A. L., Shiratsuyu, K., & Randall, C. A. (2017). Demonstration of the cold sintering process study for the densification and grain growth of ZnO ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 100(8), 3642-3650.
- [79] Gonzalez-Julian, J., Neuhaus, K., Bernemann, M., et al. (2018). Unveiling the mechanisms of cold sintering of ZnO at 250 °C by varying applied stress and characterizing grain boundaries by Kelvin probe force microscopy. *Acta Materialia*, 144, 116-128.
- [80] Liu, Y., Sun, Q., Wang, D., et al. (2018). Development of the cold sintering process and its application in solid-state lithium batteries. *Journal of Power Sources*, 393, 193–203.
- [81] Santos, A. M., Thomazini, D., & Gelfuso, M. V. (2020). Cold sintering and thermoelectric properties of Ca₃Co₄O₉ ceramics. *Ceramics International*, 46, 14064–14070.
- [82] Leng, H., Huang, J., Nie, J., et al. (2018). Cold sintering and ionic conductivities of Na_{3.256}Mg_{0.128}Zr_{1.872}Si₂PO₁₂ solid electrolytes. *Journal of Power Sources*, 391, 170–179.
- [83] Charoonsuk, T., Sukkha, U., Kolodiazny, T., et al. (2018). Enhancing the densification of ceria ceramic at low temperature via the cold sintering assisted two-step sintering process. *Ceramics International*, 44, S54–S57.
- [84] Kabir, A., Espineira-Cachaza, M., Fiordaliso, E. M., Ke, D., Grasso, S., Merle, B., & Esposito, V. (2020). Effect of cold sintering process (CSP) on the electro-chemo-mechanical properties of Gd-doped ceria (GDC). *Journal of the European Ceramic Society*.

- [85] Guo, H., Bayer, T. J. M., Guo, J., et al. (2017). Current progress and perspectives of applying cold sintering process to ZrO₂-based ceramics. *Scripta Materialia*, 136, 141–148.
- [86] Seo, J. H., Guo, J., Guo, H., Verlinde, K., Baba Heidary, D. S., Ramak, Randall, C. A. (2017). Cold sintering of a Li-ion cathode: LiFePO₄-composite with high volumetric capacity. *Ceramics International*.
- [87] Berbano, S. S., Guo, J., Guo, H., et al. (2017). Cold sintering process of Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO₄)₃ solid electrolyte. *Journal of the American Ceramic Society*, 100, 2123–2135.
- [88] Guo, H., Guo, J., Baker, A., Randall, C. A. (2016). Hydrothermal-assisted cold sintering process: A new guidance for low-temperature ceramic sintering. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(32), 20909–20915.
- [89] Rahaman, M. N. (2008). Ceramic processing and sintering. *CRC Press*.
- [90] Marchak, A. (2008). Diagenesis and its role in the evolution of sedimentary rocks. *Geological Society of America Special Papers*, 433, 25–39.
- [91] Huang, J., Yang, L., Gao, R., Mao, Z., Wang, C. (2006). A high-performance ceramic fuel cell with samarium doped ceria-carbonate composite electrolyte at low temperatures. *Electrochemistry Communications*, 8(5).
- [92] Huang, J., Mao, Z., Liu, Z., Wang, C. (2008). Performance of fuel cells with proton-conducting ceria-based composite electrolyte and nickel-based electrodes. *Journal of Power Sources*, 175(1).
- [93] Näfe, H. (2014). Conductivity of alkali carbonates, carbonate-based composite electrolytes, and IT-SOFC. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 3(2).
- [94] Kumar, S. A., Kuppusami, P., Vigneshwaran, B., Fu, Y. P. (2019). Co-doped ceria Ce_{0.8}M_{0.1}Gd_{0.1}O_{2-δ} (M = Sm³⁺, Sr²⁺, Ca²⁺) and co-doped ceria-Na₂CO₃ nanocomposite electrolytes for solid oxide fuel cells. *ACS Applied Nano Materials*, 2(10).
- [95] Murutoglu, M., Gultekin, A. A., Gunhan, B., Uzun, T., Buyukaksoy, A., Ozsarac, U., et al. (2023). One-step densification of SDC—Na₂CO₃ nano-composite electrolytes for SOFC applications by cold sintering process. *Journal of the American Ceramic Society*, 106, 6441–6453.
- [96] Hussain, S., Li, Y., Memon, F. H., Hussain, S., Li, L., Thebo, K. H. (2022). Studies on the effects of pre-firing and sintering temperature on NSDC nanocomposite electrolytes. *Progress in Natural Science: Materials International*, 32(1).
- [97] Shawuti, S., Gulgun, M. A. (2014). Solid oxide-molten carbonate nano-composite fuel cells: Particle size effect. *Journal of Power Sources*, 267.
- [98] https://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?file=Li2CO3-Na2CO3.jpg&dir=FTsalt
- [99] Argandoña, G., Aresti, M., Blanco, J. M., Muel, E., Esarte, J. (2021). Li₂CO₃ as protection for a high-temperature thermoelectric generator: Thermal stability and corrosion analysis. *Applied Sciences*, 11, 7597.
- [100] Jiang, S. P., Li, Q. (2022). Molten carbonate fuel cells. In *Introduction to Fuel Cells*. Springer, Singapore.
- [101] Cullity, B. D. (n.d.). *Elements of X-ray diffraction* (2nd ed.). Department of Metallurgical Engineering and Materials Science, University of Notre Dame.
- [102] Panigrahi, S., Biswal, R. C., Anwar, S., Besra, L., Bhattacharjee, S. (2013). Temperature dependence of ionic conductivity of ceria electrolyte at

- concentrated range of multiple doping. *Journal of the American Ceramic Society*, 96, 2846–2851.
- [103] Tang, Z., Lin, Q., Mellander, B. E., Zhu, B. (2010). SDC–LiNa carbonate composite and nanocomposite electrolytes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 2970–2975.
- [104] Di, J., Chen, M. M., Wang, C. Y., Zheng, J. M., & Zhu, B. (2010). Low temperature solid oxide fuel cells with SDC-carbonate electrolytes. *Advanced Materials Research*, 105–106, 687–690.
- [105] Manwar, M., Khan, Z. S., Mustafa, K., & Rana, A. (2015). Effects of some rare earth and carbonate-based co-dopants on structural and electrical properties of samarium doped ceria (SDC) electrolytes for solid oxide fuel cells. *International Journal of Modern Physics B*, 29(1550179).
- [106] Hanrui, S., Wei, Z., Yun, H. H. (n.d)“Carbonate-superstructured solid fuel cells with hydrocarbon fuels” Proc Natl Acad Sci U S A. 2022 Oct 11;119(41).
- [107] Ali, A., Rafique, A., Kaleemullah, M., Abbas, G., Khan, M. A., Ahmad, M. A., & Raza, R. (2017). The effect of alkali-carbonates (single, binary, and ternary) on doped ceria, a composite electrolyte for low-temperature solid oxide fuel cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*.