

**T.C.**  
**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ**  
**MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ**  
**ENSTİTÜSÜ**

**ULTRASES YÖNTEMİ KULLANILARAK**  
**KATI OKSİT YAKIT HÜCRE**  
**ELEKTROLİTLERİNİN**  
**SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**HİKMET OKKAY**  
**DOKTORA TEZİ**  
**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**  
**ANA BİLİM DALI**

**GEBZE**  
**2013**

T.C.  
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ  
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ULTRASES YÖNTEMİ KULLANILARAK  
KATI OKSİT YAKIT HÜCRE  
ELEKTROLİTLERİNİN  
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

HİKMET OKKAY  
DOKTORA TEZİ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ  
ANA BİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI  
Prof. Dr. MAHMUT BAYRAMOĞLU

GEBZE  
2013



## DOKTORA TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ...21/01/2013 tarih ve 2013/03 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 15/02/2013 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Hikmet OKKAY' ın tez çalışması Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

### JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Mahmut BAYRAMOĞLU  
(Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü)

ÜYE

: Prof. Dr. Yıldırım ERBİL  
(Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü)

ÜYE

: Prof. Dr. Ayşe Nilgün AKIN  
(Kocaeli Üniversitesi)

ÜYE

: Prof. Dr. Ramazan YILDIRIM  
(Boğaziçi Üniversitesi)

ÜYE

: Doç. Dr. M. Faruk ÖKSÜZÖMER  
(İstanbul Üniversitesi)

### ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ...../...../20... tarih ve ..... / ..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

## ÖZET

**TEZİN BAŞLIĞI:** ULTRASES YÖNTEMİ KULLANILARAK KATI OKSİT YAKIT HÜCRE ELEKTROLİTLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

**YAZAR ADI:** HİKMET OKKAY

Katı oksit yakıt hücreleri, kimyasal enerjiyi direkt olarak elektrik enerjine çeviren ve yüksek verimlilikleri ve yakıt çeşitliliği gibi özelliklerinden dolayı son yıllarda oldukça ilgi çeken elektrokimyasal cihazlardır. Diğer yakıt hücreleri gibi üç ana komponentten oluşan katı oksit hücrelerinin performansını etkileyen en önemli kısmı katı oksit elektrolit kısmıdır. Katı oksit elektrolit malzemelerin iyonik iletkenlik, kararlılık ve sinterleme sıcaklığının geliştirilmesi üzerine birçok çalışma yürütülmektedir. İyonik iletkenlik gibi özellikleri etkileyen mikroyapısal parametreler yoğunlukla başlangıç tozlarının özelliklerine, bu da kullanılan sentez metodu ve şartlarına bağlı olmaktadır.

Sonokimya, ultrases enerjisinin kimyasal reaksiyonlarda kullanılmasıdır ve sonokimyasal metod farklı özelliklerinden dolayı yeni malzemelerin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada, katı oksit elektrolitler ultrases enerjisi kullanılarak sonokimyasal olarak sentezlenmiştir. Ultrasonik olarak sentezlenen elektrolitlerin fiziksel ve elektrokimyasal karakterizasyonu yapılarak elektrolitlerin, kristalit boyutları, kafes parametreleri, yoğunlukları, iyonik iletkenlikleri gibi karakteristik özellikleri belirlenmiştir. Buna ilave olarak tüm bu özelliklerin ultrases parametreleri (ultrases gücü, puls oranı ve prob tipi gibi) ile değişimi incelenmiştir. Buna ilave olarak, üç farklı dopant türü için farklı dopant konsantrasyonlarında seryum oksit tabanlı elektrolitler, ultrases destekli birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenerek, dopant tipi ve konsantrasyonunun elektrolitin karakteristik özellikleri üzerine olan etkileri araştırılmıştır.

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde; ultrases enerjisi kullanılarak elde edilen elektrolitlerin yüksek yoğunluk ve yüksek iyonik iletkenlik gibi olumlu özelliklere sahip olduğu gözlenmiş, ultrases destekli birlikte çöktürme metodunun katkılı seryum oksit elektrolitleri üretiminde avantajlı ve etkili bir yöntem olduğu görülmüştür. Sonuçlar literatür ile karşılaştırıldığında, ultrases enerjisi kullanımının, katı oksit elektrolit sentezinde oldukça kullanışlı bir yöntem olduğu ortaya çıkmaktadır.

## SUMMARY

**TITLE OF THE THESIS:** SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SOLID OXIDE FUEL CELL ELECTROLYTES BY USING ULTRASONIC METHOD

**AUTHOR:** HIKMET OKKAY

Solid oxide fuel cells are efficient electrochemical devices that can directly convert chemical energy into electrical energy and they have received much attention in recent years due to their high efficiency, low pollution and fuel flexibility properties. SOFC consists of three main components and solid electrolyte has been considered as one of the most important parts affecting the performance of solid oxide fuel cell. Many studies are carried out on the ionic conductivity, stability and sintering temperature improvements for the solid oxide electrolyte materials. The microstructural parameters influencing ionic conductivity depend mainly on the characteristics of the starting powder, which differs depending on the synthesis method and conditions used.

Sonochemistry is the use of ultrasound energy in the chemical reactions. The sonochemical method has been extensively used to generate novel materials with unusual properties. In this study, solid oxide electrolytes were synthesized using ultrasound energy. The synthesis of solid electrolytes by the ultrasound assisted co-precipitation method was accomplished to explore the effects of ultrasound power, ultrasound pulse ratio and probe type upon the ionic conductivity of electrolytes as well as the lattice parameter, the microstructure, the crystallite size and the density. Also, three types of doped ceria electrolyte were synthesized at various dopant concentrations by ultrasound assisted co-precipitation method. The results of a systematic study investigating the effects of dopant type and concentrations on various characteristics of the ceria samples were reported.

According to the results, electrolytes obtained by using ultrasound energy with a high ionic conductivity and high density were observed. The ultrasound assisted co-precipitation method was shown to be an advantageous and efficient route to produce doped ceria electrolytes. The results are compared with the literature; the use of ultrasound energy is useful synthesis method for the solid oxide electrolytes.

## TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim boyunca benden bilgi ve tecrübelerini hiçbir zaman esirgemeyen, tez çalışmamı yapabilmem için gerekli tüm imkânları sağlayan, her zaman yol gösteren ve destek olan, hocam Prof. Dr. Mahmut BAYRAMOĞLU' na,

Laboratuar imkânlarını kullanımına sunan ve tüm bilgilerini paylaşan İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği Öğretim Üyesi Doç. Dr. Faruk ÖKSÜZÖMER' e ve öğrencileri Vedat SARIBOĞA ve Hasan ÖZDEMİR' e

Analiz konusunda ve diğer konularda gösterdikleri desteklerden ötürü, Malzeme Mühendisliği Bölümünde çalışan, tüm uzman ve arkadaşlarıma,

Bilgilerini her zaman benimle paylaşan, desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve yoğun çalışma temposunda anlayışlarını her zaman yakından hissettiğim Bölüm arkadaşlarım Dr. Uğur CENGİZ, Uzm. Başak TEMUR ERGAN, Dr. Elif ÖZEN CANSOY, Arş. Gör. İbrahim KORKUT, Araş. Gör. Ömür ARAS ve bölümde ismini burada zikredemediğim tüm arkadaş ve hocalarıma,

Sevgisini ve desteğini yanımda hissettiğim ismini yazamadığım tüm dostlarıma, arkadaşlarıma ve bu dönemde bana karşı anlayış ve sabır gösteren tüm sevdiklerime,

Doktora eğitim süresince her türlü maddi ve manevi zorlukları benimle paylaşıp, tüm sıkıntılı zamanlarımda büyük bir özveri ile benim yanımda olup, sevgisi ile bana moral kaynağı ve çalışma azmi sağlayan, desteğini her zaman hissettiğim sevgili eşim, oğlum ve aileme teşekkürümü sunmayı bir borç bilirim.

Hikmet OKKAY

# İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<b><u>Sayfa</u></b>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİ	5
2.1. Katı Oksit Yakıt Hücresi Avantaj ve Dezavantajları	7
2.2. Katı Oksit Yakıt Hücresi Bileşenleri	8
2.2.1. Elektrotlar	8
2.2.1.1. Anot	8
2.2.1.2. Katot	9
2.2.2. Ayırıcı Plakalar	10
2.2.3. Elektrolitler	10
2.3. Katı Oksit Yakıt Hücresi Elektrolitleri	11
2.4. Katı Oksit Yakıt Hücresi Elektrolit Çeşitleri	12
2.4.1. Florit Yapılı Elektrolitler	12
2.4.1.1. Zirkonyum Oksit	12
2.4.1.2. Bizmut Oksit	13
2.4.1.3. Seryum Oksit	14
2.4.2. Perovskit Yapılı Elektrolitler	16
2.4.3. Diğer Farklı Yapılardaki Alternatif Elektrolitler	18
2.5. Elektrolit Hazırlama Yöntemleri	19
2.5.1. Geleneksel Katı Hal Yöntemi	19
2.5.2. Sol-Gel Yöntemi	20
2.5.3. Mikroemülsiyon Yöntemi	20
2.5.4. Hidrotermal Yöntem	20
2.5.5. Sprey Piroliz Yöntemi	21
2.5.6. Birlikte Çöktürme Yöntemi	21

	<b><u>Sayfa</u></b>
3. ULTRASES	23
3.1. Sonokimya	23
3.2. Akustik Boşluklar ve Kaviteasyon	24
3.3. Sonokimyayı Etkileyen Parametreler	28
3.4. Sonokimyanın Meydana Getirdiği Etkiler	29
3.4.1 Homojen Sonokimya	29
3.4.2. Heterojen Sonokimya	30
3.5. Ultrases Üretimi	32
3.6. Ultrasonik Cihazlar	34
3.7. Sonokimyasal Verim ve Etkinlik	37
3.7.1. Kalorimetrik Ölçümler	37
3.7.2. Dozimetrik Ölçümler	38
3.8. Sonokimya Uygulamaları	40
4. LİTERATÜR ÖZETİ	42
5. MATERYAL VE METOT	49
5.1. Kullanılan Kimyasallar	49
5.2. Elektrolit Sentezi	49
5.3. Elektrolit Karakterizasyonu	51
5.3.1. Kullanılan Cihazlar ve Analiz Yöntemleri	51
5.3.1.1. XRD (X-ışınımı kırınım) Analizleri	51
5.3.1.2. Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz	52
5.3.1.3. ICP-MS Ölçümleri	52
5.3.1.4. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Ölçümleri	53
5.3.1.5. Empedans Spektroskopisi Yöntemi ile İletkenlik Ölçümleri	53
6. TARTIŞMA VE SONUÇLAR	56
6.1. Ultrasonik Parametrelerin Etkisinin İncelenmesi	56
6.2. Farklı Dopant Konsantrasyonlarının Etkilerinin Araştırılması	78
7. SONUÇLAR	91
KAYNAKLAR	92
EKLER	100
ÖZGEÇMİŞ	114

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<b><u>Sekil</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
2.1. Katı oksit yakıt hücresinin şematize edilmiş şekli	5
2.2. Kullanılan yakıt türüne göre katı oksit yakıt hücresinde meydana reaksiyonlar a) Hidrojen b) Hidrokarbon	6
2.3. Katı oksit yakıt hücresinin birim hücre yapısı ve çok tabakalı yapısı	8
2.4. Seryum oksitte dopant etkisi ile meydana gelen oksijen boşluk oluşumu	15
2.5. Dopant iyon yarıçapı ile iyonik iletkenlik değerlerinin değişimi	16
2.6. LaGaO <sub>3</sub> Perovskit yapısı ve iki lantan ve bir galyum atomu arasında kalan oksijen geçiş bölgesi	17
3.1. Sonokimyanın kaynağı olan akustik boşluk oluşum mekanizması	25
3.2. Kavitasyon etkisi ve sıcak nokta oluşumu	27
3.3. Katı – sıvı heterojen sistemde ultrases etkisi	31
3.4. Banyo tipi ultrasonik reaktörler	35
3.5. Direkt daldırılmalı prob tipi ultrasonik reaktör	36
5.1. Elektrolit sentezi deneysel planı Ln: (Lantanit; Samaryum, Gadolinyum, Neodmium)	50
5.2. Elektrolit sentezi sırasında kullanılan deneysel sistem	51
5.3. İyonik iletkenlik ölçüm sistemi	54
5.4. Elde edilen elektrolit disk	55
6.1. Ce <sub>0,8</sub> Sm <sub>0,2</sub> O <sub>1,9</sub> in ICP-MS ölçüm sonuçları	57
6.2. Akustik şiddet ile kafes parametresi değişimi	59
6.3. Ultrases puls oranı ile kafes parametresi değişimi	59
6.4. Her iki prob için akustik şiddet ile iyonik iletkenlik değişimi	61

<b><u>Sekil</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
6.5. Kafes parametresi ile iyonik iletkenlik arasındaki ilişki	62
6.6. Kristal birim hücresinde dış etki ile meydana gelen değişimler	63
6.7. Akustik güç yoğunluğunun iyonik iletkenlik üzerine olan etkileri	64
6.8. İki farklı çaptaki probun çözelti ortamına nüfuz etme etkisi	64
6.9. Ultrases puls oranının iyonik iletkenlik ve kafes parametresi üzerine etkisi	65
6.10. Her iki yöntem kullanılarak elde edilmiş çökeltilerin resimleri	67
6.11. Her iki metoda göre sentezlenmiş olan tozların XRD görüntüleri	67
6.12. Her iki yöntemle elde edilen pelletlerin SEM görüntüleri a) Ultrasessiz yöntem b) Ultrasesli yöntem	68
6.13. Tipik Empedans analizi grafiğinin şematik gösterimi	70
6.14. Ultrases yöntemi kullanılarak elde edilen $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ elektrolitinin 300 °C deki empedans (Nyquist) grafiği	71
6.15. Ultrases yöntemi kullanılarak elde edilen $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ elektrolitinin 400 °C deki empedans (Nyquist) grafiği	71
6.16. Ultrases yöntemi kullanılarak elde edilen $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ elektrolitinin 500 °C deki empedans (Nyquist) grafiği	72
6.17. Ultrases yöntemi kullanılarak elde edilen $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ elektrolitinin 600 °C deki empedans (Nyquist) grafiği	72
6.18. Ultrases yöntemi kullanılarak elde edilen $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ elektrolitinin 700 °C deki empedans (Nyquist) grafiği	73
6.19. Ultrases yöntemi kullanılarak elde edilen $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ elektrolitinin 800 °C deki empedans (Nyquist) grafiği	73
6.20. Ultrases yöntemi kullanılarak elde edilen $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ elektrolitinin 500-600-700-800 °C deki empedans (Nyquist) grafikleri	74

<b><u>Sekil</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
6.21.a. Her iki yöntemle elde edilmiş olan elektrolitlerin 300 °C deki empedans (Nyquist) grafiği	75
6.21.b. Her iki yöntemle elde edilmiş olan elektrolitlerin 800 °C deki empedans (Nyquist) grafiği	75
6.22. Elektrolitlerin Aktivasyon Enerji Grafikleri	76
6.23. Her iki yöntem için elde edilen elektrolitlerin sıcaklıkla iyonik iletkenlik değerlerinin değişimi	77
6.24. Sentezlenen elektrolit tozlarının XRD diyagramları a) GDC b) NDC c) SDC	81
6.25. Kafes parametrelerinin dopant konsantrasyonuna göre değişimi	82
6.26. Dopant konsantrasyonu ile iyonik iletkenlik değerlerinin değişimi	83
6.27. Farklı dopant konsantrasyonuna sahip GDC elektrolitlerinin 300 °C deki empedans grafikleri	84
6.28. Farklı dopant konsantrasyonuna sahip NDC elektrolitlerinin 300 °C deki empedans grafikleri	85
6.29. Farklı dopant konsantrasyonuna sahip SDC elektrolitlerinin 300 °C deki empedans grafikleri	85
6.30. Sentezlenen elektrolitlerin aktivasyon enerjisi grafikleri a) GDC b) NDC c) SDC	87
6.31. Dopant konsantrasyonu ile aktivasyon enerjisi değişimi	88
6.32. Her üç elektrolit için SEM görüntüleri a) GDC-10 b) NDC-15 c) SDC	90

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b><u>Cizelge</u></b>		<b><u>Sayfa</u></b>
1.1.	Yakıt hücrelerinin türleri, çalışma şartları ve uygulama biçimleri	1
6.1.	Farklı sentez koşullarında $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ tozlarının karakteristik özellikleri	58
6.2.	Farklı sentez koşullarında $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ elektrolitlerinin karakteristik özellikleri	60
6.3.	$Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ karakteristik özellikleri üzerine her iki metodun etkileri	66
6.4.	Konu ile ilgili literatür çalışmaları	69
6.5.	Farklı dopant konsantrasyonlarındaki GDC elektrolitlerinin karakteristik özellikleri	78
6.6.	Farklı dopant konsantrasyonlarındaki NDC elektrolitlerinin karakteristik özellikleri	79
6.7.	Farklı dopant konsantrasyonlarındaki SDC elektrolitlerinin karakteristik özellikleri	79
6.8.	Her iki yöntem kullanılarak sentezlenen GDC, NDC ve SDC elektrolitlerinin karakteristik özellikleri	80

# 1. GİRİŞ

Fosil enerji kaynaklarının giderek azalması, buna karşın endüstrileşmeyle paralel enerji ihtiyacının giderek artması sürdürülebilir yeni enerji sistemlerinin geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır. Bu bağlamda yakıt hücresi sistemleri gelecekte dünyanın enerji ihtiyacının önemli bir kısmını karşılaması beklenen hidrojen enerji teknolojilerinin ana temasını oluşturmaktadır. Bunun yanında verimli, ekonomik ve çevreye uyumlu özelliklere sahip olması nedeniyle yakıt hücresi sistemlerinin daha yaygın uygulama alanı bulacağı da öngörülmektedir. Yakıt hücreleri, yanma olmaksızın ve herhangi bir ara eleman kullanmaksızın oksijen ve yakıtın reaksiyona girme eğilimlerini kullanarak kimyasal enerjiyi elektriksel enerjiye çeviren elektrokimyasal araçlardır. Çalışma prensipleri basit, yakıt sağlandığı sürece kesintisiz güç üretimine devam eden, parçaları hareketsiz, fosil yakıtlarının yakılmasına göre daha verimli ve gürültüsüzdürler.

Yapısında kullanılan elektrolit malzemelerine göre adlandırılan yakıt hücrelerinin başlıca türleri; Polimer elektrolit membran (PEMFC), Alkali (AFC), Fosforik asit (PAFC), Eriyik karbonat (MCFC) ve Katı oksit (SOFC) olarak sınıflandırılabilir. Yakıt hücrelerinin türleri, çalışma şartları ve uygulama biçimleri çizelge 1.1 de gösterilmiştir.

Çizelge 1.1. Yakıt hücrelerinin türleri, çalışma şartları ve uygulama biçimleri

Y. Hücresi türü	Yakıt	Elektrolit	Yük taşıyıcı grup	Uygulama sıcaklığı (°C)	Uygulama
PEMFC	H <sub>2</sub>	Proton değiştirici membran	H <sup>+</sup>	50-80	Hareketli
DMFC	Metanol	Proton değiştirici membran (Nafion)	H <sup>+</sup>	50-130	Hareketli
AFC	H <sub>2</sub>	KOH (%30-50 ağırlıkça)	OH <sup>-</sup>	60-220	Hareketli
PAFC	H <sub>2</sub>	Fosfor Asidi H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sup>+</sup>	200	Hareketli sabit
MCFC	H <sub>2</sub> , Metan	Eriyik Karbonat Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	650	Sabit
SOFC	H <sub>2</sub> , Metan	Seramik Oksit ZrO <sub>2</sub> , CeO <sub>2</sub>	O <sup>2-</sup>	600-1000	Sabit

Elektrot aktivitesinin yüksek etkinlikle sağlanabilmesi ve geniş bir yakıt yelpazesi kullanılabilmesi açısından sabit sistemler (güç santralleri vb.) için yüksek sıcaklık yakıt hücreleri, buna karşın kolay devreye alınabilmesi ve boyutlarının minimize edilebilmesi nedeniyle hareketli sistemler (taşıtlar vb.) için düşük sıcaklık yakıt hücreleri tercih edilmektedir. Ayrıca katı oksit ya da polimer elektrotlar korozif yakıtlarla da çalışma imkânı sundukları için, yakıt hücrelerinin ilk örneklerinden olan eriyik karbonat ya da fosforik asit yakıt hücresi sistemlerine tercih edilirler. Alkali yakıt hücreleri yüksek güç yoğunluğuna ulaşmalarına rağmen eser miktardaki CO<sub>2</sub>' i bile uzaklaştıramama olumsuzlukları nedeniyle ticarileşme hususu bakımından problemler içermektedir. Alternatif olarak yeni geliştirilmekte olan, polimer elektrolit kullanan polimer elektrolit membranlı yakıt hücreleri (PEMFC) ulaştırma sektörü ve dağınık güç uygulamaları için öne çıkmaktadır. Polimerler ve katalizör-elektrot-membran tasarımları konusunda yürütülen Ar-Ge çalışmaları sonucu, bunların maliyetlerinin düşürülmesi ve yakıt hücresi performanslarının artırılması beklenmektedir.

Yüksek sıcaklık uygulamalarında, özellikle sabit sistemler için katı oksit (SOFC) ve eriyik karbonat (MCFC) yakıt hücreleri uygulanabilmektedir. Eriyik karbonat yakıt hücrelerinde korozif yakıt kullanılamaması ve katot performansı problemi enerji etkinliğini düşürmektedir. Bu nedenle başlıca sabit enerji sistemlerinde ve de yardımcı kaynak olarak hareketli enerji sistemlerinde, katı oksit yakıt hücreleri (SOFC) uygulama alanları bulabilmektedir. Konvansiyonel yakıtları kullanan diğer tüm teknolojilerden ve içten yanmalı motor teknolojilerinden daha verimli olan yakıt katı oksit yakıt hücreleri, enerji tüketen tüm sektörler için özel bir önem taşımaktadır. Geliştirilmekte olan katı oksit yakıt hücrelerinde 100 kW' lık güçlere erişilebileceği ve bunların merkezi güç santrallerinde kullanılabileceği beklenmektedir.

Tüm bu olumlu beklentilere rağmen katı oksit yakıt hücrelerinin yüksek sıcaklıklarda çalışması nedeniyle ortaya çıkan bir takım olumsuzlukları gidermek amacıyla pek çok çalışma yürütülmektedir. Bunların büyük bir kısmı malzeme sentezindeki maliyetleri azaltma yönünde gerçekleştirilirken diğer bir kısmı da yakıt hücresi performansını kaybetmeden mevcut çalışma sıcaklığını düşürecek özellikte malzeme üretimi yönünde gerçekleşmektedir. Bununla birlikte bu yüksek çalışma sıcaklığı (800-1000 °C) beraberinde yüksek üretim maliyeti, hücre komponentleri

arasında reaksiyon ve termal genleşme uyumsuzluğu gibi problemleri de beraberinde getirir. Bu sorunların ortadan kaldırılması için, SOFC nin performansını etkileyen ve en önemli komponenti kabul edilen elektrolitlerin geliştirilmesi büyük önem arz etmektedir. Bu amaçla düşük sıcaklıklarda da yüksek iyonik iletkenliğe sahip dop edilmiş Seryum gibi elektrolitler ve hazırlama metodları ile ilgili birçok bilimsel araştırma yapılmaktadır.

Ultrases enerjisi, 20 kHz ve üzeri ses frekanslarına sahip olan ses dalgalarının yaratmış olduğu etki ile meydana gelmektedir. Ultrases dalgaları sıvı içine gönderildiğinde kavite denilen ani boşluklar oluşturur. Bu genleşme ve hemen ardından gelen çökme sonrası oluşan daralma, boşluklarda sıkışan gaz/buharın aniden yoğunlaşmasına sebep olur. Adyabatik olarak yürüyen bu kavitasyon sonucunda anlık ve noktasal çok yüksek sıcaklık ve basınç değerleri ortaya çıkar. Oluşan sıcak nokta ve mikrojet etkisi ile sentez sürecinde mikroskopik bir karıştırma elde edilir. Ultrases, belirtilen bu özellikleri ve meydana getirdiği farklı reaksiyon şartlarından kaynaklanan eşsiz özelliği ile mikro ve nanometre seviyelerinde malzeme sentezlemede de kullanılan etkili bir yöntemdir. Bu etkiler, göreceli olarak homojen reaksiyon şartları oluşturur ve ultrasonik uyarma ile iyi dağılmış ve kararlı mikro ve/veya nanotanecikler elde edilebilir. Ultrases enerjisi kullanılarak elde edilen taneciklerin, nano seviyede parçacık boyutuna, dar bir parçacık boyut dağılımına, yüksek saflıkta kimyasal kompozisyona, topaklanma derecesinin çok düşük olması gibi özelliklere sahip olması beklenmektedir. Bu doğrultuda ultrases enerjisinin, istenilen özellikte katı oksit yakıt hücresi elektroliti sentezinde kullanılabileceği ve olumlu sonuçlar alınabileceği düşünülmektedir.

Bu çalışmada, günümüzde diğer yakıt hücrelerine oranla daha fazla uygulama alanı bulması beklenen katı oksit (SOFC) yakıt hücrelerinin, enerji üretim performansını ve kararlılığını en çok etkileyen malzemesi olan katı oksit elektrolitinin ultrases yöntemi ile sentezlenerek, istenilen özellikte ürün elde edilmeye çalışılmıştır.

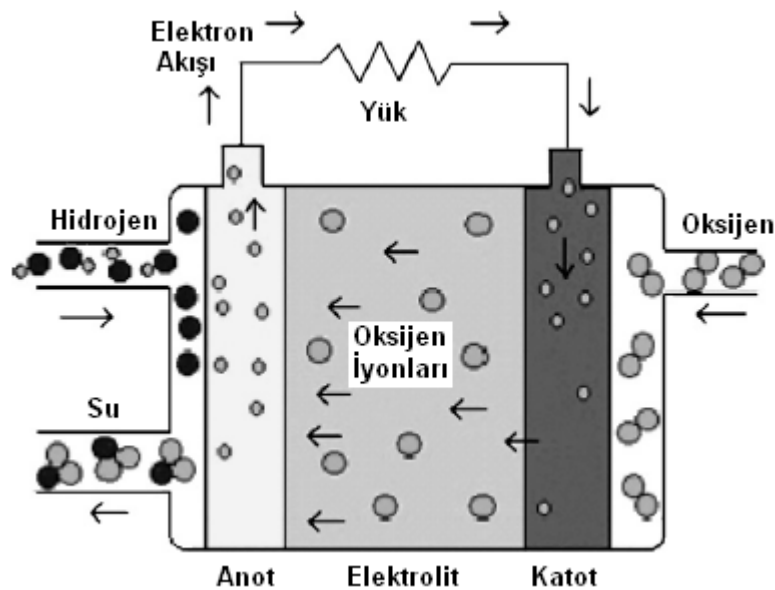
Bu tez ile katı oksit yakıt hücresinin önemli bir komponenti olan elektrolit kısmın sentezlenmesinde ultrases enerjisi kullanılarak, sentezlenen elektrolitin yüksek iletkenliğe sahip olması hedeflenmekte, ultrasesin elektrolitin yapısı ve fiziksel özellikleri üzerindeki etkisi incelenerek kullanılan diğer farklı hazırlama yöntemleri ile karşılaştırılması amaçlanmaktadır. Ultrases enerjisi kullanılarak elde edilen taneciklerin, nano boyutta parçacık boyutuna, dar bir parçacık boyut dağılımına, yüksek saflıkta kimyasal kompozisyona sahip olmasına ve bu özellikte elde edilen taneciklerin meydana getireceği avantajlarla, sentezlenen elektrolitlerin düşük sıcaklıklarda yüksek iyonik iletkenlik ve yüksek yoğunluk göstermesi gibi özelliklere sahip olması beklenmektedir.

Tezde ayrıca ürün özelliklerine etki edeceği düşünülen ultrases enerjisinin, gücü (enerji yoğunluğu), enerji veriliş modu (kesikli/sürekli) ve kullanılan prob tipi gibi karakteristik değişkenleri optimize edilerek yöntem için en uygun şartların tespit edilmesi hedeflenmektedir. Buna ilaveten, literatürde farklı yöntemler için farklı karakteristik özellik değerleri verilen elektrolitler içinde optimum değerler elde edilmesi hedeflenmektedir.

## 2. KATI OKSİT YAKIT HÜCRELERİ

Katı oksit yakıt hücreleri, kimyasal enerjiyi direkt olarak elektrik enerjisine dönüştüren oldukça verimli elektrokimyasal cihazlardır [Singhal and Kendall, 2003]. Yüksek verimliliklerinin yanında sessiz ve atmosferi kirletmeyen çevre dostu bir teknoloji olması nedeniyle oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptirler [Jacobson, 2010].

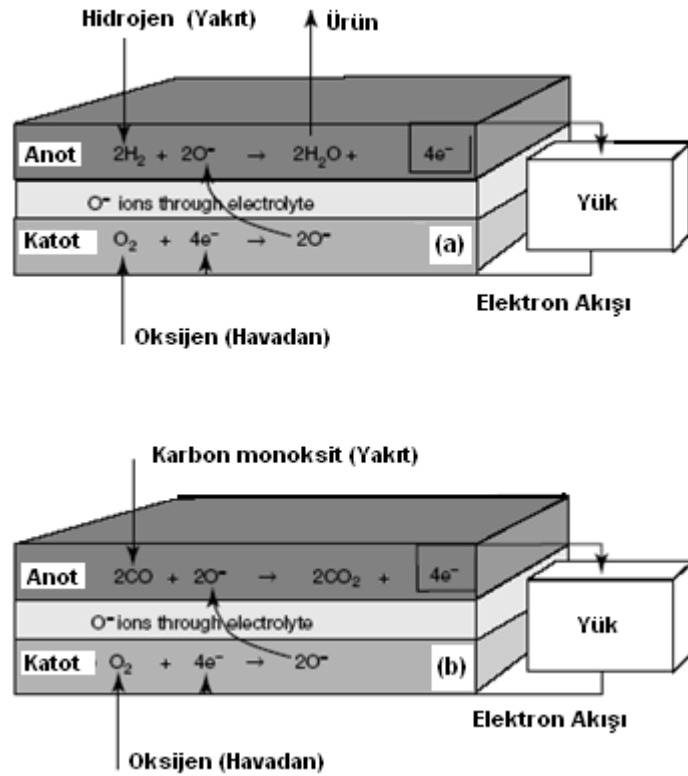
Bir katı oksit yakıt hücresi, anot (negatif, hidrojen elektrot), katot (pozitif, oksijen elektrot) ve seramik elektrolitten oluşur. Hücre malzemelerinin çoğu özel seramiklerden ve nikelde oluşmaktadır [Molenda et al., 2007]. Katı oksit yakıt hücresinde yakıt olarak oksitlenme yeteneğine sahip herhangi bir madde kullanılabilir. Yüksek kimyasal reaktivitesinden dolayı birçok uygulamada hidrojen ( $H_2$ ) yakıt olarak kullanılmaktadır. Elektrolit olarak ise gaz difüzyonuna izin vermeyen oksijen iyonlarını iyonik olarak ileten, örneğin yitriya ile stabilize edilmiş zirkonya (YSZ), dopant katkılı  $CeO_2$  ve stabilize edilmiş  $Bi_2O_3$  gibi oksitler kullanılmaktadır. Anot ve katotta ise genel olarak sırasıyla, Ni-YSZ kompoziti ve lantan stronsiyum manganatlar kullanılır [Hui et al., 2007]. Şekil 2.1 de bir katı oksit yakıt hücresinin şematik olarak gösterilmiştir [Kant, 2008].



Şekil 2.1. Katı oksit yakıt hücresinin şematize edilmiş şekli

Katı oksit yakıt hücreleri genel olarak 1 kW ile 2 MW arasında güç çıkışına sahip sabit uygulamalar için tasarlanmıştır. Katı oksit yakıt hücreleri tipik olarak 600 °C ile 1000 °C arasında değişen yüksek sıcaklıklarda çalışmaktadır. Katı oksit yakıt hücreleri kojenerasyon ünitesi olarak hem elektrik hem de atık ısının kullanılabilceği yerlerde de uygundur. Çıkan atık gazlar ikincil bir gaz türbininde kullanılarak elektriksel verim artırılabilir. Yüksek çalışma sıcaklığına bağlı olarak elektrotlardaki reaksiyon hızları çok yüksektir. Plakaları soğutmak için basınçlı katot havası kullanılır, su ise basınç kontrolü için pek çok alt sisteme sahiptir. Kombine ısı ve güç düzenekleri olarak da anılan bu tür hibrit sistemlerde verim %70'e kadar ulaşabilmektedir. Bu hücrelerde oksijen iyonları yüksek sıcaklıkta anot tarafında hidrojenle reaksiyona girmek üzere katı oksit elektrolit malzeme üzerinden taşınmaktadır [Karaca, 2009].

Yakıt olarak hem hidrojen hem de hidrokarbon kullanılabilen katı oksit yakıt hücrelerinde bu iki farklı yakıt kullanılması durumunda meydana gelen reaksiyonlar şekil 2.2 de gösterilmiştir [Ormerod, 2002].



Şekil 2.2. Kullanılan yakıt türüne göre katı oksit yakıt hücresinde meydana gelen reaksiyonlar a) Hidrojen b) Hidrokarbon

## 2.1. Katı Oksit Yakıt Hücresi Avantaj ve Dezavantajları

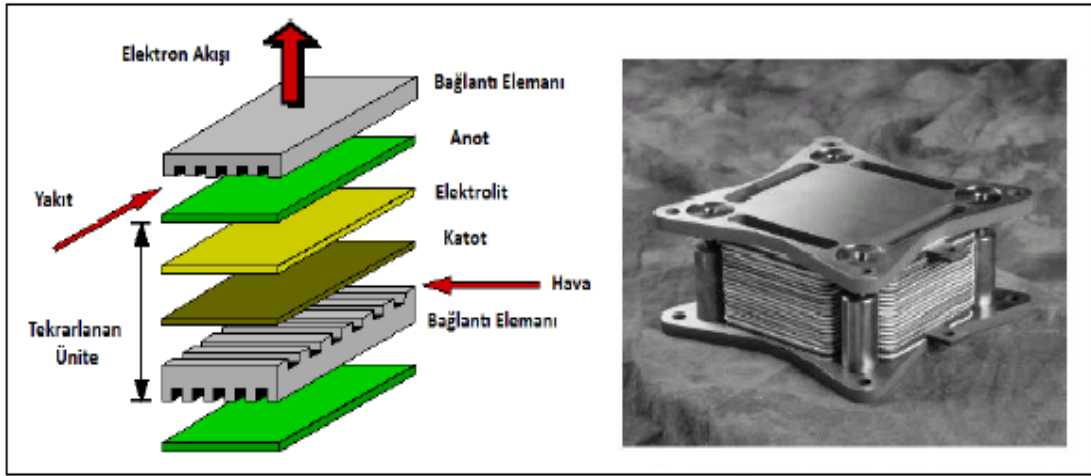
Katı oksit yakıt hücreleri diğer tip yakıt hücreleri ile karşılaştırıldığında özellikle yüksek sıcaklıkta çalıştırılmalarından dolayı ön plana çıkmaktadırlar. Bu sayede bazı avantajlar sağlamaktadırlar. Bu avantajları özetlenecek olursa;

- ✓ Platin, rutenyum gibi soy metal kullanım zorunluluğu yoktur.
- ✓ Yüksek sıcaklık operasyonu sayesinde endüstriyel kojenerasyon uygulamaları için kullanılabilir çıkış gazı sağlar.
- ✓ %70' lere varan elektrik verimi söz konusudur.
- ✓ Doğal gazın dahili reforming reaksiyonu için elverişli sıcaklığa sahiptir.
- ✓ Asit ve baz elektrolit kullanılmadığından elektrot korozyonu söz konusu değildir.
- ✓ Yakıttaki safsızlıklara karşı direnç daha fazladır.
- ✓ CO<sub>2</sub> emisyonu daha düşüktür.
- ✓ Uygun anot malzemesi kullanılarak elektro-katalitik reaksiyonlarla değişik ürünler elde edilebilmesi mümkündür.
- ✓ Küçük modifikasyonlarla yüksek sıcaklık elektrolizeri olarak kullanılabilir.

Bu avantajların yanında katı oksit yakıt hücreleri yüksek sıcaklıklarda işletildiklerinden dolayı hücre ömürleri kısa olmaktadır. Yüksek sıcaklık operasyonu kaynaklı spesifik materyaller kullandığından dolayı ekonomik olarak dezavantaj oluşturmaktadırlar. Yüksek sıcaklık operasyonları uzun devreye alma süresi gerektirir. Bu sebeplerden dolayı her ne kadar da yüksek sıcaklığın bir avantaj olduğu belirtilse de, operasyon sıcaklığını nispeten daha ucuz malzemelerin kullanılabileceği sıcaklıklara indirmek katı oksit yakıt hücrelerinde temel hedeflerdendir [Sarıboğa, 2010].

## 2.2. Katı Oksit Yakıt Hücreleri Bileşenleri

Katı oksit yakıt hücreleri, anot, katot, elektrolit ve ayırıcı plakalar olmak üzere dört ana kısımdan meydana gelmektedir. Bu dört kısımdan meydana gelen kısım birim hücre yapısı olup, bunların ardışık tekrarı ile yığın (çok tabakalı) yakıt hücresi sistemleri meydana gelmektedir. Şekil 2.3 de bir katı oksit yakıt hücresinin birim hücre yapısı ve çok tabakalı yapısı görülmektedir [Sarıboğa, 2010].



Şekil 2.3. Katı oksit yakıt hücresinin birim hücre yapısı ve çok tabakalı yapısı

### 2.2.1. Elektrotlar

Katı oksit yakıt hücresi, anot ve katot olmak üzere iki elektroda sahiptir. Katotta oksijen iyonlarına ayrışır. Anotta ise bu oksijen iyonları, yakıtla reaksiyona girer ve enerji direkt olarak elektrik enerjisi şeklinde açığa çıkar.

#### 2.2.1.1. Anot

Katı oksit yakıt hücrelerinde yakıt ile temas eden bölge anottur. Katot tarafında indirgenen moleküler oksijen elektrolit boyunca taşınarak anot uç faz sınırına gelir ve burada elektrokimyasal oksidasyon reaksiyonunun gerçekleşmesini sağlar. Oluşan elektronlar dış devreden taşınarak elektriksel güç üretirler. Katı oksit yakıt

hücrelerinde anot malzemesi temel olarak; Elektrokimyasal oksidasyon reaksiyonu için aktif, anot üç faz sınırına oksijen iyonu taşınımının sağlanması için oksijen iyonu iletken, oluşan elektronların dış devreye taşınabilmesi için elektronik iletken olmalıdır [Sarıboğa, 2010].

Nikel yitrium oksit ile birleştirilmiş zirkonyum oksit sık kullanılan anot malzemesidir. Nikelin kullanılmasının ana nedenlerinden birisi de katı oksit yakıt hücrelerinin çalışma koşullarına dayanabilen nadir malzemelerden biri olmasıdır. Zirkonyum oksit, metal parçacıklarının sinterlenmesini engelleyerek yüksek ısı dayanım oluşturarak elektrolitlerle kıyaslanabilecek üstünlükler sağlamaktadır. Anot malzemesi reaktanın ve ürün gazın kütle transferini engellemeyecek kadar gözenekli olmalıdır. Nikel yerine kullanılacak diğer metaller kobalt ve diğer soy metallerdir. Ancak nikel uçuculuk, kararlılık ve maliyet açısından diğer metallere göre daha fazla talep görmektedir [Steele, 2000; Karaca, 2009].

#### **2.2.1.2. Katot**

Yakıt hücrelerinde katot hava elektrodu olarak da bilinir. Hava veya saf oksijenin indirgenme reaksiyonu katotta gerçekleşir. Katot, reaktan ve üretilen gazın en hızlı şekilde iletilmesini sağlayan gözenekli yapıda bir maddedir. Katot kompartımanında indirgenen oksijen, elektrolit boyunca taşınarak anot üç faz sınırında yakıt ile karşılaşarak elektrokimyasal oksidasyon reaksiyonunun gerçekleşmesini sağlarlar [Sarıboğa, 2010]. Katı oksit yakıt hücreleri yüksek sıcaklarda işletildiklerinden dolayı genel olarak elektronik iletken oksit yapılar ve soy metaller katot olarak kullanılmaktadır. Stronsiyum ile birleştirilmiş lantan manganat (LSM) katot olarak en sık kullanılan bileşiktir. LSM genel olarak elektrik ileten bir maddedir ve oksijen indirgenme reaksiyonunun katot ile elektrolit arasındaki yüzeylerde bulunan oksijen gaz fazında gerçekleştiği tahmin edilmektedir [Karaca, 2009]. Katot olarak metal karışımları kullanımı son yıllarda önem kazanmıştır. Örneğin; La, Sr, Fe, Co, O karışımları (LSCF) üzerinde çalışmalar yoğunlaşmıştır [Badwall, 2001]. Ayrıca elektrolit ile uyumu arttırmak için elektrolit (YSZ, SDC, GDC) ve katot malzemesi (LSM, LSCF, SSC) kompozit yapıları da

kullanılabilmektedir. Bu sayede ayrıca elektrokimyasal aktif site miktarını da arttırarak elektrot performansının gelişmesi de sağlanmış olur [Shao et al., 2012].

### **2.2.2. Ayırıcı Plakalar**

Elektrotlara (anot ve katot) bitişik olan ayırıcı tabakaların görevi; şekil 2.3 ten görüleceği gibi akımın toplanması ve katı oksit yakıt hücresi üzerinden yakıt ve havanın dağıtımını sağlamaktadır. Katı oksit yakıt hücreleri 800 °C - 1000 °C gibi yüksek sıcaklıklarda çalıştırıldıklarından dolayı bu sıcaklıklarda yeterli elektronik iletkenliğe sahip seramik yapıları malzemeler bağlantı elemanı olarak kullanılmaktadırlar. LaCrO<sub>3</sub> gibi seramik malzemeler hem indirgenme hem de yükseltgenme ortamlarında stabil olduklarından, aynı zamanda iyi elektronik iletkenlik sağladıklarından dolayı tercih edilmektedirler. Bununla beraber katı oksit yakıt hücrelerinde daha düşük sıcaklıklara inerek, paslanmaz çelik, Cr ve Fe esaslı malzemeler gibi ucuz bağlantı elemanlarının da kullanılabilmesini sağlamak amaçlanmaktadır [Sarıboğa, 2010; Karaca, 2009].

### **2.2.3. Elektrolitler**

Katı oksit yakıt hücrelerinin performansını etkileyen en temel parçası kullanılan elektrolittir. Bu nedenle elektrolit olarak kullanılacak malzemenin seçimi ve özellikleri oldukça önem arz eder. İki elektrot arasında yer alan elektrolit oksijen iyonlarını ileten bir katı oksitten oluşmaktadır ve görevi oksijen iyonlarının iletimi, yakıt ve hava arasında ayırıcı özellik sağlama ve elektronik izolasyondur. Bunların yanı sıra bir elektrolitte aranan temel şartlar; yüksek iyonik iletkenlik, düşük elektronik iletkenlik, kullanılacak elektroda, yüksek ve düşük oksijen kısmi basıncına ve kullanılan yakıtı karşı kimyasal kararlılık, ayrıca termodinamik faz kararlılığı ve ısıl genişleme katsayısının hücredeki diğer bileşenlerle uyumlu olmasıdır [Singhal and Kendall, 2003].

Elektrolit olarak kullanılan standart malzemeler, kısaca YSZ olarak belirtilen  $Y_2O_3$  içeren  $ZrO_2$ , nadir toprak elementleri (Gd, Sm, Nd, Pr, Eu...) ile katkılanmış  $CeO_2$ , stabilize-Bizmut oksit ve stronsiyum-magnezyum-lantanyum gallat (LSGM) olarak karşımıza çıkmaktadır [Kuharuangrong, 2007; Li et al., 2010].

Nadir toprak elementleri (Gd, Sm, Nd, Pr, Eu...) ile katkılanmış seryum oksit ( $CeO_2$ ) son yıllarda en çok araştırılan alternatif elektrolit maddeleri olarak dikkat çekmektedir. Bunun en önemli nedenlerinden biri, halen kullanılmakta olan yitrium ile kararlı hale gelmiş zirkonya elektrolitine göre daha düşük sıcaklıklarda yeterli iyonik iletkenlik gösterebilmeleri ve ısıl kararlılıklarının yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. [Fu et al., 2010; Zheng et al., 2011].

### 2.3. Katı Oksit Yakıt Hücresi Elektrolitleri

Katı oksit yakıt hücresi uygulamalarında elektrolit seçimi; elektrolitin sinterleme özelliği, elektrot/elektrolit ara yüzeyinde katyonik difüzyon eğilimi, termal genleşme katsayılarındaki farklılıklarından dolayı yüksek sıcaklık uygulamalarında ( $\sim 1000$  °C) problemler içermektedir. Bu nedenle düşük sıcaklıklarda ( $600-800$  °C) yüksek iyonik iletkenliğe sahip ve iç ohmik direnci düşük olan elektrolitlerin geliştirilmesi bu alanda önemli bir çalışma konusudur.

Genel olarak SOFC elektrolit malzemesinin aşağıdaki özelliklere sahip olması gerekmektedir;

- ✓ Kararlılık: Elektrolit, hem indirgen hem de yükseltgen atmosferde kimyasal ve yapısal olarak kararlı olmalıdır. Elektrolit materyali, oda sıcaklığı ile operasyon sıcaklığı arasında herhangi bir yapısal değişiklik göstermemelidir.
- ✓ İletkenlik: Elektrolit, hem indirgen hem de yükseltgen atmosferde ve SOFC'nin uzun süreli reaksiyon sıcaklığında iyonik iletkenliğe, buna karşın ihmal edilebilir düzeyde elektronik iletkenliğe de sahip olmalıdır.
- ✓ Isıl Genleşme: Elektrolitin termal genleşme katsayısı yakıt ve oksidant ortamında, oksijenin kısmi basıncındaki değişikliklerle değişmemelidir.

- ✓ Uyumluluk: Elektrolit, yakıt hücresinin diğer bileşenleri ile kimyasal olarak uyumlu olmalıdır. Elektrolit SOFC'nin temel bileşenidir. Dolayısıyla diğer SOFC bileşenleri ile elektrolit arasındaki kimyasal etkileşimi ve elementel difüzyonu dikkate alarak diğer bileşenler seçilmelidir. Bu seçim beklenmeyen etkileri örneğin yalıtkan faz oluşumu, kararlılığın azalması, ısıl genişlemedeki değişiklikleri elektrolitin elektronik iletkenliğini azaltacak yönde olmalıdır.
- ✓ Gözeneklilik: Elektrolit yoğun bir yapıya sahip olmalıdır. Gözeneklilik içermemelidir. Elektrolit oda sıcaklığı ile reaksiyon sıcaklığı arasında hem yakıt hem de oksidant ortamında hava ve su sızdırmaz özelliğe sahip olmalıdır.

Bu özelliklerin yanı sıra katı oksit yakıt hücresi elektroliti, yüksek mekanik dayanıma, tokluğa ve üretilebilirliğe sahip olmalıdır [Karaca, 2009].

## 2.4. Katı Oksit Yakıt Hücresi Elektrolit Çeşitleri

### 2.4.1. Florit Yapılı Elektrolitler

İsmi  $\text{CaF}_2$  mineralinden alan florit yapıya sahip oksitlerin divalent ya da trivalent katyonlarla ikame edilmeleri yüksek sıcaklıklarda yüksek iyonik iletkenliğe sahip kristal yapılarının oluşmasına neden olmaktadır. Bu özellikten hareketle özellikle Zirkonya, Bizmut oksit ve Ceria gibi florit yapıya sahip seramikler katı oksit yakıt hücresi uygulamalarında elektrolit olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

#### 2.4.1.1. Zirkonyum Oksit

Yitrium oksit stabilize  $\text{ZrO}_2$  (YSZ) en çok kullanılan katı elektrolit malzemelerden biridir.  $\text{ZrO}_2$  esaslı elektrolitlerde oksijen iyon iletkenliği genel

olarak  $ZrO_2$  içerisindeki  $Zr^{4+}$  kationunun daha düşük değerlikli trivalent  $Y^{3+}$  veya divalent  $Ca^{2+}$  ve  $Mg^{2+}$  gibi kasyonlarla yer değiştirmesiyle sağlanmaktadır.

Stabilize  $ZrO_2$ 'nin iyonik iletkenliği  $ZrO_2$ 'nin yanına ilave edilen dopant maddenin tipine ve konsantrasyonuna, uyumluluğuna, uygulanan sıcaklık ve oksijen basıncına bağlıdır.  $Y_2O_3$  stabilize  $ZrO_2$  en çok kullanılan elektrolit malzemelerden birisidir. Zirkonyum oksit yapısında yitrium oksit iki önemli rol oynar. Bunlardan birincisi yüksek sıcaklıklarda zirkonyum oksidin kübik yapısını muhafaza etmesi, ikincisi ise kafeste oksijen boşlukları oluşturarak kusurlu bir yapı elde edilmesini sağlar. Zirkonyum oksit yapısına yitrium oksit katkısı kristal yapıda boşluklar oluşmasına sebep olur. Zirkonyum +4 değerlilikte bir metal olup 2 oksijen atomunu bağlar. Yitrium ise +3 valans değerliliğinde olup 1.5 oksijen atomunu bağlar. Şebekede zirkonyum metalleri yerine geçen yitrium atomları yapıda daha az oksijen atomu bulunmasına sebep olarak oksijen boşlukları oluştururlar. Bu sayede katot tarafında indirgenmiş olan  $O^{2-}$  iyonu anot tarafı ile katot tarafı arasındaki  $O^{2-}$  kimyasal potansiyel farkından dolayı boşluktan boşluğa atlayarak anot tarafına göç eder [Sarıboğa, 2010].

$Y_2O_3$  stabilize  $ZrO_2$  yaygınca kullanılmasına rağmen uzun süreli kullanımda malzeme ömrünü arttırmak ve katı oksit yakıt hücresi operasyon sıcaklığının 600 ila 800 °C sıcaklıklarına kadar düşürülmesi için yeni elektrolit malzemeler yoğun olarak araştırılmaktadır.  $Sc_2O_3$  stabilize  $ZrO_2$  sistemi düşük sıcaklıklarda yüksek iyonik iletkenliğe sahip olmasıyla bunlardan biridir. Fakat  $Y_2O_3$  stabilize  $ZrO_2$  ile karşılaştırıldığında operasyon sıcaklıklarında iyonik iletkenliği sağlayan kübik  $ZrO_2$  fazın uzun süreli kullanımda stabilize sorunu vardır. Bu nedenle yapıya  $Y_2O_3$  ilavesiyle yitriumun yüksek stabilizasyon etkisinden faydalanmak için optimum bileşimler üzerinde çalışmalar yürütülmektedir [Politova and Irvine, 2004; Karaca, 2009].

#### 2.4.1.2. Bizmut Oksit

$Bi_2O_3$ 'ün  $\delta$  fazı 729°C - 825°C sıcaklık aralığında yüksek oksijen iletkenliği sağlamaktadır. Dar bir sıcaklık aralığında var olan bu faz, oksijensiz atmosferde indirgenmeye elverişli olan metalik bizmut değiştirilmediği için su anda yüksek sıcaklık yakıt hücrelerinde elektrolit olarak uygulama alanı yoktur [Demiralp, 2009].

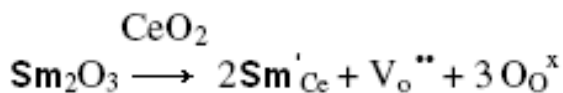
### 2.4.1.3. Seryum Oksit

Saf seryum oksit ( $\text{CeO}_2$ ) kübik florit kristal yapısına sahiptir. Sıcaklığa ve oksijenin kısmi basıncına bağlı olarak, seryum oksit fazla oksijen eksikliği gösterir. Bu durum iyonize edilmiş boşlukların oluşabileceğine işaret olarak düşünülmüş ve katkılı seryum oksitler, katı oksit yakıt hücreleri için alternatif elektrolitler olarak önerilmiştir. Mogensen ve Steele tarafından seryum oksit tabanlı elektrolitin elektriksel iletkenliği ve iletim mekanizması araştırılmıştır. Seryum oksit kararlı zirkonya gibi florit yapıya sahiptir. Katkılı seryum oksitteki iletkenlik sistemi katkının çeşidine ve konsantrasyonuna göre değişmektedir [Demiralp, 2009].

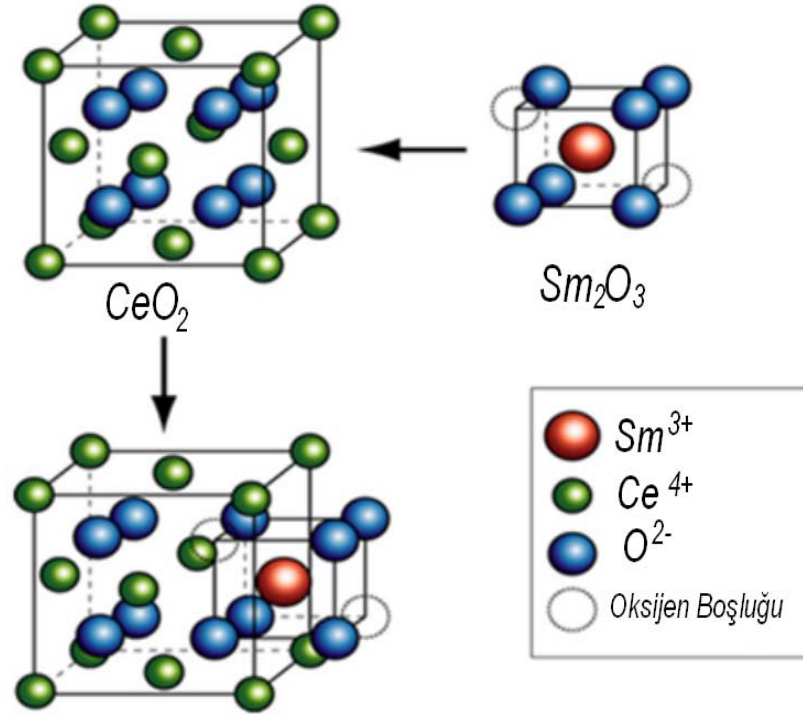
$\text{Ce}^{+4}$  iyonunun büyüklüğü kararlı florit yapıyı oluşturacak büyüklüğe sahip olduğundan dolayı dopantlar yapıya eklendikten sonra seryum oksitlerin çevresinde toplanmaktan ziyade dopant iyonları etrafında bir araya gelerek oksijen boşlukları meydana getirir. Bunun neticesinde aktivasyon enerjisi azalır ve iyonik iletkenlik artar.

Saf seryum oksit ayrıca katkısız zirkonya ( $\text{CeO}_{2-y}$ ) gibi oksijen boşluklarıyla non-stokiyometriden sapma gösterir. Eğer aliovalent iyonlar ( $\text{M}_x\text{O}_y$  oksit bileşiği)  $\text{M}^{+y}$  katyonu  $\text{CeO}_2$ ' e eklenirse oksijen boşlukları oluşmaya başlar. Katyonların yer değiştirerek örgüye yerleşmesiyle, yer değiştirme sırasında katkı katyonlarında yükseltgenme-indirgenme reaksiyonları gerçekleşmektedir. İyonik yarıçapların farklılığı aynı zamanda elektriksel iletkenliği de etkiler, bu da sonuç olarak iyonik iletkenliğin artmasına neden olur [Molenda et al., 2007].

Seryum oksit florit yapıya sahiptir ve genel olarak aliovalent dopantların girişi için oldukça toleranslı bir yapısı vardır. Seryum oksit kafesine eklenecek uygun bir dopant olan samaryum oksit Kröger-Vink notasyonu olarak aşağıdaki eşitlikte gösterilmiştir [Minako et al., 2009].

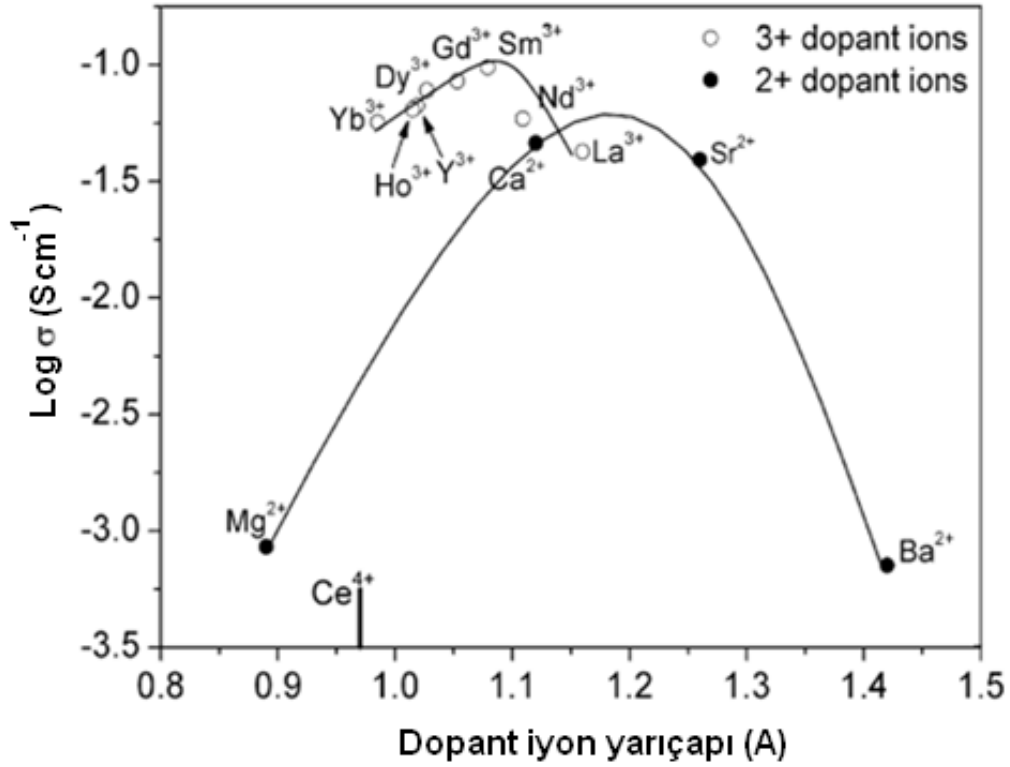


Eşitlikte görüldüğü gibi bu oksijen boşlukları katkılı seryum oksitin karakteristiğine bağlı olarak oksijen iyon geçişini desteklemektedir.



Şekil 2.4. Seryum oksitte dopant etkisi ile meydana gelen oksijen boşluk oluşumu

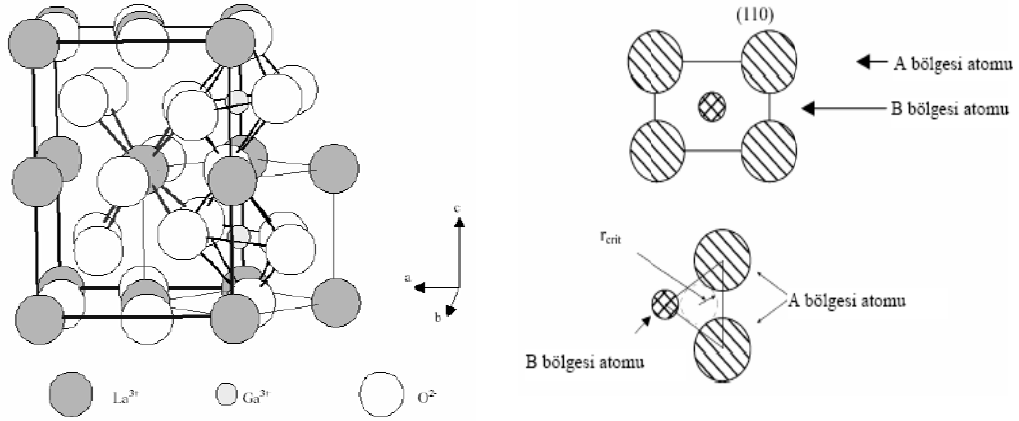
$Y_2O_3$  ve  $Sm_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$ ,  $Nd_2O_3$  gibi nadir toprak elementi metal oksitler dopant olarak büyük rol oynamakta olup alkali metal oksitlerde dopant olarak kullanılabilir. Seryum matrisine eklenen nadir bulunan metal oksitlerin dışında çok az eklenen alkali metal oksitlerinin de ilginç sonuçlar verdiği gözlenmektedir. Elektrolitlerin elektriksel iletkenliğinin dopantın iyonik yarıçapı arasındaki ilişki önemlidir. Şekil 2.5 de görüldüğü gibi maksimum elektriksel iletkenlik  $Ce^{+4}$  iyonunun yarıçapından daha büyük yarıçapa sahip olan dopantlarda görülmektedir. [Demiralp, 2009].



Şekil 2.5. Dopant iyon yarıçapı ile iyonik iletkenlik değerlerinin değişimi

#### 2.4.2. Perovskit Yapılı Elektrolitler

Katı oksit yakıt hücresi elektroliti olarak kullanılan oksitlerden biri olan  $\text{LaAlO}_3$  veya  $\text{LaGaO}_3$  bazlı maddeler perovskit yapılı malzeme grubudur. Perovskit oksitler  $\text{ABO}_3$  genel formülüne sahiptir ve adını  $\text{CaTiO}_3$  mineralinden almaktadır. Elektrolit malzemede istenen özelliklere göre A ve B bölgeleri uygun sentetik yollar takip edilerek ikame edilebilmektedir. Genel kristal yapı kübik şekle sahip olup burada A katyonu küpün ortasında, B katyonu köşelerinde ve anyon (oksijen) küpün yüzlerine ait kenarlarda bulunmaktadır. Saf lantan gallata ait tipik kristal yapı Şekil 2.6 te verilmiştir [Mutlu, 2007].



Şekil 2.6. LaGaO<sub>3</sub> Perovskit yapısı ve iki lantan ve bir galyum atomu arasında kalan oksijen geçiş bölgesi

Elektrolitin bir katı oksit yakıt hücresinde kullanımı sırasında her bir oksijen iyonu iki büyük lantan atomu ile bir galyum atomu arasında kalan oksijen geçiş aralığında hareket etmektedir. Şekil 2.6, üçgen formunda olan söz konusu geçiş aralığını basit biçimde göstermektedir. Verilmiş olan yapıda oksijen iyon iletkenliği A bölgesinde bulunan katyonla direkt olarak ilişkilidir. İyon iletkenliği bu amaç doğrultusunda kullanılacak katyonlar için  $Pr > La > Nd > Sm$  şeklindedir. Daha küçük değerlikli katyonların A bölgesine ikame edilmesi oksijen boşluklarını artırırken  $r_{kritik}$  değerini büyütürken iyon geçişini kolaylaştırmaktadır. Elektriksel iletkenlik de büyük ölçüde A bölgesine ikame edilen toprak alkali metale bağlıdır ve La için bazı uygun metallerin elektriksel iletkenliği düşürme sırası  $Sr > Ba > Ca$  şeklindedir. Örneğin La yerine en uygun metal olarak gözüken Sr ikame edilmesiyle oluşan negatif yük, pozitif yüklü oksijen boşluğu ile dengelenerek elektriksel nötrallik hali sağlanmakta ve iyonik iletkenlik arttırılmaktadır. Oksijen boşlukları ayrıca B bölgesine bir aliovalent katyon ikame edilmesiyle de daha fazla arttırılabilmektedir. Örneğin bir lantan gallat yapısında Ga yerine Mg ikame edilmesi iyonik iletkenliğin arttırılmasına büyük katkı sağlamaktadır [Chen and Fung, 2004].

Yukarıdaki bilgiler göz önüne alındığında Sr ve Mg ikameli lantan gallat yapılarının saf lantan gallata kıyasla daha iyi iyonik iletkenlik özelliklerine sahip olacağı aşikârdır. Burada ikame edilen Sr ve Mg metallerinin miktarı, elektrolit malzemede istenilen özelliklerin elde edilmesi bakımından büyük önem arz etmektedir. Zira elektrolit malzemenin iyon iletkenliği Galyum yerine ikame edilen Magnezyumun molce %20 oranı için maksimum değere ulaşmaktadır.

Diğer yandan Stronsiyumun Lantan bölgesinde çözünebilirliği en fazla molce %10 kadardır. Fakat bahsi geçen Magnezyum ikamesi nedeniyle kristal yapısının büyümesinden dolayı stronsiyumun katı çözünürlüğü molce % 20' ye kadar çıkabilmektedir. Dolayısıyla Mg sadece direkt olarak değil dolaylı olarak ta iyonik iletkenliğin artmasına katkıda bulunmaktadır. Fakat ikame edilen Sr ve Mg miktarları belirtilen optimum değerlerin dışına çıktığında  $\text{LaSrGaO}_4$  ve  $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$  gibi istenmeyen ikincil fazlar oluşabilmektedir [Mutlu, 2007].

### 2.4.3. Diğer Farklı Yapılardaki Alternatif Elektrolitler

Florit ve perovskit yapıli oksitlerden ayrı olarak, farklı oksit malzemeler katı oksit yakıt hücreleri için elektrolit malzemesi olarak kullanılabilir. Genel formülü  $\text{A}_{10}(\text{MO}_4)_6\text{O}_{2\pm y}$  olan (A= nadir bulunan metaller ya da alkali metaller; M= Si, Ge, P, V gibi metaller) apatit yapıli bileşikler, örnek olarak  $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2\pm y}$  verilebilir. Bu oksitlerin yüksek elektronik iletkenliğe sahip olmasına rağmen 600 °C'nin üstünde diğer malzemelere göre kalitesiz olsa da düşük sıcaklıklara inildiğinde iyonik iletkenlikleri oldukça yavaş düştüğü için diğer elektrolitlere göre 500 °C'nin altında daha iyi iyonik iletkenliğe sahiptirler [Demiralp, 2009].

Brownmillerite tip yapıya sahip malzemeler diğer bir alternatif katı oksit elektroliti olarak verilebilir. Bu malzemeler yüksek oksijen iyon iletkenliğine sahiptirler. Bu yapı perovskit yapıdan türetilmiştir, oksijen atomunun 1/6'sı kaldırılıp düzenli oksijen boşlukları ile değiştirilirse  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  gibi Brownmillerite yapıya sahip bileşikler oluşur.  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  bileşiği 800 °C civarlarında oksijen boşlukları yerleşimi ve atomik düzlemleri nedeniyle düzen–düzensizlik dönüşümüne uğramaktadır. Bu malzeme geçiş sıcaklığı düşürülebilirse diğer elektrolit malzemelere rakip olabilir [Demiralp, 2009].

## 2.5. Elektrolit Hazırlama Yöntemleri

Nadir toprak elementi dop edilmiş seryum oksit elektrolitlerinin katı oksit yakıt hücresi uygulamalarına yönelik olarak istenilen fiziksel ve elektrokimyasal özelliklere sahip olmalarını ve bu malzemelerin ticari alanlarda kullanımını sağlamak için basit ve düşük maliyetli üretim yolları geliştirmek amaçlı çok sayıda yöntem mevcuttur. Bu yöntemler arasında sıklıkla kullanılanları aşağıda açıklanmıştır.

### 2.5.1. Geleneksel Katı Hal Yöntemi

Katı maddelerin toz karışımları arasındaki reaksiyonlarının incelenmeye başlanmasıyla beraber, bütün metallerin ve anorganik tuzların, uygun sıcaklıklarda ve her bir maddenin erime noktasının çok altında, katı faz reaksiyonuna girebilme yeteneğinde oldukları anlaşılmıştır. Belirli bir sıcaklıkta bulunan atom veya iyonlar, hareketli bir hale gelince, bunların yüzeyleri ile temas halinde bulunan diğer komşu maddelerin atom veya iyonları arasında bir reaksiyon başlar. İki malzeme arasındaki bu şekildeki reaksiyonun devamı için, hiç olmazsa, malzemelerden birinin hareketli olması ve difüzlenebilmesi şarttır. Neticede iki katı faz arasında zamanla bir konsantrasyon dengesi meydana gelir. İç yer değişimi ve bununla birlikte reaksiyon hızı sıcaklıkla eksponansiyel olarak büyüyen bütün reaksiyonlar, ekzotermik olarak gerçekleşir, ayrı ayrı maddelerin toz karışımları ısıtıldığı zaman reaksiyon başlar. Bu arada açığa çıkan ısı da, maddenin sıcaklığının yükselmesine sebep olur.

Katı hal tepkime yöntemi kolaylığı ve ucuzluğu bakımından en geniş kullanım alanına sahip yöntemlerden biridir. Bu yöntemde bileşikler oksit, karbonat, nitrat gibi başlangıç maddeleriyle hazırlanır. Başlangıç maddelerinin saflığı uygun sonuçlar elde edebilmek için şarttır. Başlangıç maddeleri uygun oranlarda karıştırılır ve ince tozlar haline getirilmek için öğütülür. Daha sonra tozlar kalsine edilir. Karıştırma, öğütme ve kalsine işlemleri birkaç kez tekrar edilir. Bu işlemler sürecinde örneklerde renk değişimi gözlenir. Son olarak, toz numune tablet haline getirilerek farklı sıcaklık ve sürelerde tavlınır [Bulun, 2010].

### 2.5.2. Sol-Gel Yöntemi

Sol-Gel teknolojisi, çözelti formundan yola çıkılarak farklı uygulama alanlarına yönelik olarak seramik, cam ve kompozit malzemeler üretim tekniğine verilen genel isimdir. Sol-gel metodu, metal alkoksit çözeltileri, metal tozları, nitratlar, hidroksitler ve oksitler gibi inorganik bileşiklerin belirli oranlarda su ve asitle birleştirilerek bir solüsyon meydana getirilmesi ilkesine dayanır. Bu solüsyonun belirli sıcaklıklarda karıştırılması sonucunda, solüsyon içerisinde birbirini izleyen bir dizi kimyasal reaksiyon ile bir ağ meydana gelir (Jelleşme) ve bu ağ giderek büyüyerek sistem içerisindeki bütün noktalara ulaşır ve komple bir yapı (Jel) ortaya çıkar [Hench and West, 1990].

### 2.5.3. Mikroemülsiyon Yöntemi

Su ve suda çözünmeyen bir organik madde ( yağ ) karışımında damlacıkların yağ içinde su şeklinde (w/o) ya da tersi olarak, hazırlanıp yüzey aktif maddelerle stabilize edilmesi olarak tanımlanan bir yöntemdir. Genellikle mikroemülsiyon içerisinde partiküller küresel veya küresele yakın şekillerde çökme gösterirler. Ancak bunun yanı sıra elips, hegzagonal veya silindirik yapılarda elde etme mümkündür. Oluşan miselin şekli, yüzey aktif maddelerin moleküler geometrisine, polarlığına, çözelti içerisindeki derişimine, ortamın sıcaklık, pH ve iyonik direncine bağlıdır [Vatansever, 2007].

### 2.5.4. Hidrotermal Yöntem

Bu yöntem genellikle yüksek sıcaklıklarda kararlı yapıda olmayan bileşiklerin üretilmesinde kullanılmaktadır. Reaksiyon kabına reaksiyon karışımı ve hesaplanan miktarda su ilave edilmektedir. Kap bağımsız bir basınç kaynağına bağlanarak suyun normal kaynama sıcaklığının altında, reaksiyona girecek olan katı maddeler arasında hız arttırıcı olarak kullanılmaktadır. Ortamda su yoksa şayet reaksiyon çok daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşecektir. Bu yöntemde suyun iki ayrı fonksiyonu vardır; ilk olarak basınç iletken ortam oluşturmaktadır. İkincil olarak ise reaktanların büyük bir kısmı genellikle yüksek sıcaklık ve basınç altında suda çözünebilir özellikte

olduklarından dolayı, reaksiyonun su ya da buhar fazında gerçekleştirilmesine olanak sağlamaktadır [Vatansever, 2007].

### **2.5.5. Sprey Piroliz Yöntemi**

Sprey piroliz yönteminde, başlangıç maddesi mikron seviyesinde atomize edilir ve alev içerisine püskürtülür. Alev ile karşılaşan damlacıklarda bulunan çözücü ısının etkisi ile buharlaşır, başlangıç maddeleri yoğunlaşır, kimyasal reaksiyon ve sentez gerçekleşir. Sentez esnasında ürün çekirdek yapıdan başlayarak büyür ve yoğunlaşır [Karthikeyan et al., 1998]. Bu yöntemle parçacıkların yığın halde çökmeleri engellenmiş olmaktadır. Başlangıç konsantrasyonu değiştirilerek, ürünün saflığı, morfolojik ve kristal yapısı kontrol edilebilmektedir [Vatansever, 2007].

### **2.5.6. Birlikte Çöktürme Yöntemi**

Metal tuzlarının su ya da başka solventlerde çözülmeleri ile metal hidroksitleri haline gelmeleri sonucunda ortam pH'nın ayarlanarak oluşan metal hidroksitlerin aynı anda çöktürülmeleri esasına dayanan bir yöntemdir. Çöktürücü olarak genellikle; amonyum hidroksit, sodyum hidroksit, üre, dimetil oksalat gibi bazik solventler kullanılmaktadır. Çöktürücü konsantrasyonu parçacık boyutunu değiştirdiğinden dolayı optimum konsantrasyonu belirlemek oldukça önemlidir.

pH çökmenin başlaması için kritik bir parametredir. Ayrıca homojenizasyonu optimuma yaklaştırmak açısından önem taşımaktadır. Farklı çökme eğilimindeki metallerin çözeltilerinden biri asidik diğerini bazik yaparak karıştırma işlemi uygulanırsa, homojenizasyon tek pH'lı çalışmalara nazaran daha iyi sonuç vermektedir [Aliviera and Torem, 2001].

Sıcaklık bu proseste çökelmeyi, çökme hızını etkilemektedir. Ayrıca kalsinasyon sıcaklığı sol-gel prosesinde olduğu gibi ürünün kristal yapısını değiştirmektedir [Vatansever, 2007].

Seramik tozlarının sentezlenmesinde yaygınca kullanılan yöntemlerden biri olan birlikte çöktürme (co-precipitation) yöntemi, morfoloji ve stokiometri kontrol kolaylığı sağlaması açısından diğer metotlara göre daha avantajlı olmaktadır. Birlikte çöktürme yöntemi genel olarak, uygun stokiometride inorganik tuz çözeltilerinin

hazırlanması ve bunu takiben metal katyonlarının pH artışı ile birlikte hidroksit karışımları şeklinde çöktürülmesi esasına dayanır.

Yapılan çalışmalar incelendiğinde, genellikle uygun konsantrasyonlardaki metal-nitrat tuzları, Amonyum Hidroksit, Amonyum Karbonat, Sodyum Hidroksit gibi bazik çözeltilerle 9–10 pH aralıklarında çöktürülerek birlikte çöktürme yöntemi gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan seramik tozlarının özelliklerini geliştirmek üzere birlikte çöktürme yönteminde bir takım kimyasalların kullanıldığı da literatürlerde yerini almıştır.

### 3. ULTRASES

Ultrases, frekansı 20 kHz den 1 GHz' e kadar olan ses dalgalarına verilen isimdir. İnsan kulağı 16 Hz ile 20 kHz frekans aralığında kalan sesleri duyabildiği için daha yüksek frekanslı seslere ultrases denir. Duyma eşiğinin üzerinde kalan frekanslardaki ultrases, ultrasound ve sesötesi şeklinde de adlandırılmaktadır. Duyulabilir ses frekanslarından başlayarak 1 GHz frekansa kadar giden sesötesi dalgalar değişik amaçlar için kullanılmaktadır.

Ultrases ilk olarak 20. Yüzyılın başlarında hastalık teşhisinde kullanılmıştır. Ultrasesin ilk ticari uygulaması ise Langevin tarafından 1917 de suyun derinliğini tespit etmek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Tekniğin esası, gönderilen ultrasesin bir nesneye çarpıp geri dönmesi ve bu sayede aradaki mesafenin tespit edilebilmesidir. 1950' lerde ultrasesin endüstriyel uygulaması kabul görmüş ve temizlik ve plastik kaynaklamada kullanılmaya başlanmıştır. Günümüzde, elektrokimya, gıda teknolojileri, kimyasal sentezler, yüzey temizleme, su ve kanalizasyon arıtma nanoteknoloji ve tıp alanlarda kullanılan ultrases teknolojisi üzerine araştırmalar devam etmektedir [Turan, 2007].

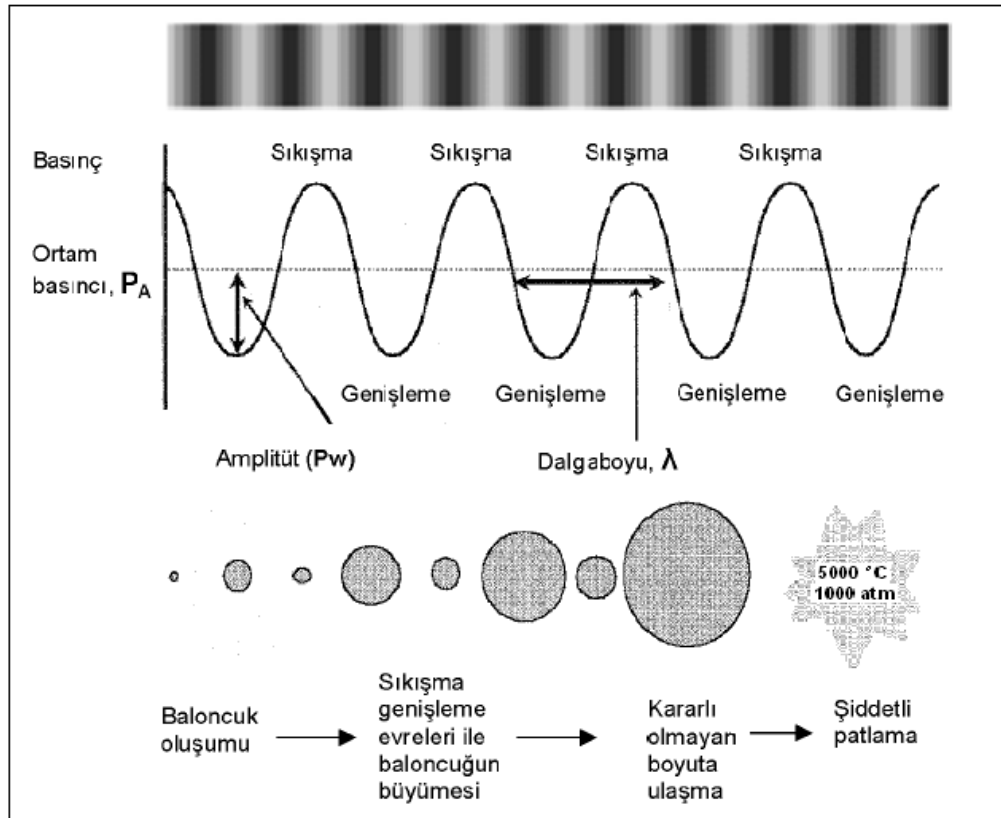
#### 3.1. Sonokimya

Sonokimya, ultrases dalgalarının kimyasal prosesler üzerindeki etkilerini inceleyen bilim dalıdır. "Sonokimya" terimi ses anlamına gelen "sono" ön eki getirilerek, kimyasal aktiviteyi sağlamak için ışığın ve elektriğin etkilerini inceleyen "fotokimya" ve "elektrokimya" terimlerine benzetilerek türetilmiştir. Elektrokimyanın iletken ortama, fotokimyanın ışıkla aktive olan kromoforlara gereksinimi varken, sonokimya bunlardan farklı olarak sistemin bir özelliğine gerek duymaz. Gücün transferi için yalnızca sıvı bir ortama gereksinimi vardır. Bu nedenle sonokimya termokimya (ısı) ve piezokimya (basınç) gibi genel bir aktivasyon tekniği olarak düşünülebilir [Turan, 2007].

Kimyasal reaksiyonlar gerçekleşebilmek için bir şekilde bir tür enerjiye ihtiyaç duyarlar. Ultrasonik irradasyon ısı, ışık ve iyonlaşma radyasyonu gibi klasik enerji türlerinden basınç ve molekül başına düşen enerji bakımından farklıdır. Kabarcık patlamasıyla üretilen yüksek lokal sıcaklıklar, basınçlar ve çok yüksek ısınma ve soğuma süreleri, yüksek enerjili kimyasal üretim için alışılmadık bir mekanizma sağlar. Fotokimya da olduğu gibi çok kısa sürelerde çok fazla enerji verilir fakat bu enerji elektronik ve uyarılma enerjisi değil ısı enerjisidir. Sonokimya da temel limitleyici engel ultrasesle oluşturulan akustik gücün az bir kısmının boşluk yaratmakta kullanılmasıdır [Okkay, 2007].

### 3.2. Akustik Boşluklar ve Kaviteasyon

Ortama verilen ultrasonik gücün kimyasal etki meydana getirmesinin ana sebebi kaviteasyondur. Kaviteasyon, sıvıya büyük bir negatif basınç uygulanması sonucu mikro ölçekli baloncuk oluşması olayıdır [Mason, 1999]. Ultrases etkisi ile oluşturulan ses dalgaları reaksiyon ortamı içinde yaklaşık 1500 m/s hıza ulaşırlar ve dalga boyları 10 ile  $10^{-4}$  cm arasında değişir. Normal ses dalgaları gibi ultrases dalgaları da içlerinden geçtikleri moleküler ortamlarda bir seri sıkışma ve genişleme basınç dalgalarıyla iletilir. Ultrases dalgaları, sıkışma evresinde sıvıda pozitif basınç oluşturarak molekülleri bir araya iter, genişleme evresinde ise sıvıda negatif basınç oluşturarak molekülleri birbirinden uzaklaştırır. Şekil 3.1 de ultrases dalgalarının ilerleyişi ve akustik boşluk oluşumu gösterilmektedir [Mason and Lorimer, 2002]. Bu yüksek frekanslı ses dalgalarının yarattığı şok dalgaları sıvı ortamda “kavite” denilen ani boşluklar oluşturur. Bu boşluklara sıvı gazı, buhar basıncı sebebiyle bir miktar dolar. Daha sonra çok kısa bir sürede boşluk yok olur ve gazın ani sıkışması ısı üretimine sebep olur. Bu genişleme ve hemen ardından gelen sönme sonrası ani daralma sonucunda boşluklar içinde sıcaklık 5000 °C ye kadar ve basınç 1000 atmosfere kadar çıkabilir. Ani ısınma ve soğuma sonucu sıcaklık artışı saniyede  $10^{10}$  °C den daha fazla olur. Boşluk sebebiyle oluşan baloncuğun sıkışması ısı transferinden daha çabuk olur ve kısa ömürlü de olsa bir sıcak nokta oluşur. Sıcak nokta oluşması homojen sonokimyanın kaynağıdır. Bu ani genişleme ve daralma sonucu yüksek lokal sıcaklıklar, basınçlar ve çok yüksek ısınma ve soğuma süreleri, yüksek enerjili kimyasal üretim için alışılmadık farklı bir mekanizma sağlar.



Şekil 3.1. Sonokimyanın kaynağı olan akustik boşluk oluşum mekanizması

Yayılan bir akustik dalganın akustik basınç genliği yaklaşık 0.5 MPa kadar büyükse sıvıdaki lokal homojensizlikler makroskobik boyutlarda buharla dolu bir boşluk yaratılmasına sebep olurlar. Bu boşluk kararsızdır ve bu boşluğun çöküp yok olması sonucu yüksek miktarlarda enerji açığa çıkar. Bu şiddetli boşluk olayına geçici boşluk denir. Oluşan bu boşluklarda da kavitasyon baloncukları meydana gelir. Kavitasyon oluşumu için gerekli negatif basınç, sıvının cinsine ve saflığına bağlıdır. Teorik hesaplamalar, saf suda kavitasyon baloncuklarının meydana gelebilmesi için oluşturulması gereken negatif basıncın 10.000 atmosfer olduğunu göstermektedir. Oluşan baloncukların buharlaşma sonucu sıvı buharıyla dolması halinde bile negatif basıncın 1.000 atmosfer civarında olması gerektiği hesaplanmıştır.

Boşlukta oluşan gaz baloncuğunun bir akustik alanca yürütülen osilasyonu Rayleigh–Plesset denkleminin bir türü olan Gilmore denklemi ile verilir ve ikinci dereceden lineer olmayan bir diferansiyel denklemdir.

$$R\left(1-\frac{U}{C}\right)\frac{d^2R}{dt^2}+\frac{3}{2}\left(1-\frac{U}{3C}\right)\left(\frac{dR}{dt}\right)^2-\left(1+\frac{U}{C}\right)H-\frac{R}{C}\left(1-\frac{U}{C}\right)\frac{dH}{dt}=0 \quad (3.1)$$

Baloncuğun yarıçapı ve hızı sırasıyla R ve U olarak verilmiştir. H; balonun duvarındaki entalpi ve C; lokal ses hızıdır. H ve C sıvılar için Tait hal denklemi ile açıklanabilir.

$$H = \frac{n}{n-1} \frac{A^{1/n}}{\rho_0} \left[ (P(R) + B)^{n-1/n} - (P_\infty(t) + B)^{n-1/n} \right] \quad (3.2)$$

$$C = [c_0^2 + (n-1)H] \quad (3.3)$$

Bu denklemlerde  $c_0$  sesin sıvıdaki lineer hızı, A, B ve n su için belli bir değeri olan sabitlerdir. Bunlara ek olarak sonsuzdaki bir akustik kuvvet fonksiyonu terimi olarak  $P_\infty$  kullanılır. P(R) balon duvarındaki basınçtır ve aşağıdaki şekilde ifade edilir.

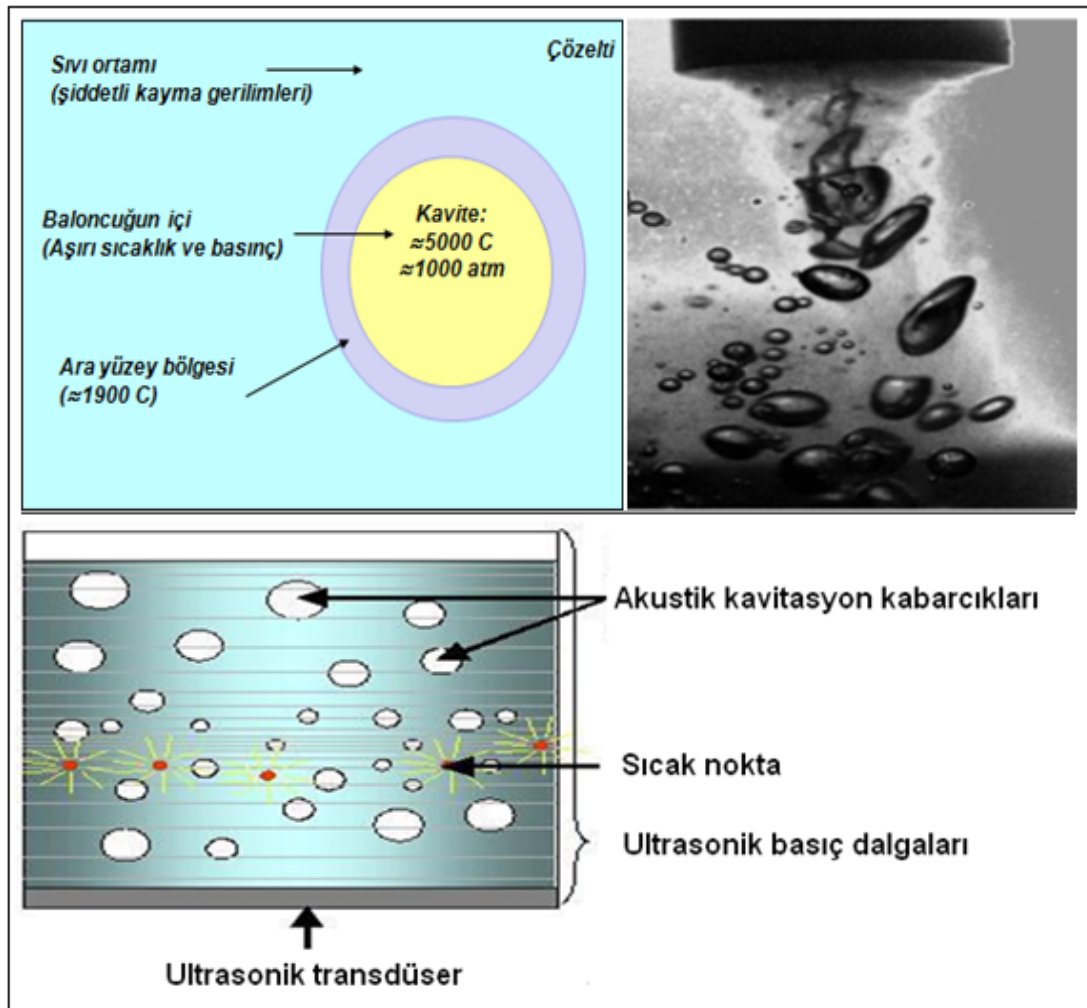
$$P(R) = \left( P_0 + \frac{2\sigma}{R} \right) \left( \frac{R_0}{R} \right)^{3\gamma} - \frac{2\sigma}{R} - \frac{4\mu U}{R} \quad (3.4)$$

(4)' te  $R_0$ ;  $t=0$  anındaki balonun yarıçapı,  $P_0$ ; sıvının dışındaki basınç,  $\sigma$ ; yüzey gerilimi,  $\mu$ ; kayma viskozitesi,  $\gamma$ ; politropik katsayıdır.

Gilmore denkleminin tek bir izole edilmiş boşluksal balon için geçerliliği deneysel olarak doğrulanmıştır. Pratikte ise kavitasyon, sıvı içerisindeki gerilme direnci daha düşük olan zayıf noktaların varlığı sebebiyle düşük akustik basınçlarda da gerçekleşebilir. Bu zayıf noktalar, çözünmüş gazlar, kısa bir süre askıda kalan gaz kabarcıkları veya askıda kalan partiküller nedeniyle oluşmaktadır [Crum et al., 1998].

Balondan veya balonun içine difüze olan gazın miktarı yüzey alanına bağlı olduğu için, genişleme evresindeki balonun içine difüzyon, sıkışma evresindeki balondan dışarıya doğru olan difüzyondan daha fazla olur. Yeterli güçte ultrases

uygulandığında oluşan baloncuklar peş peşe birkaç genişleme dalgası boyunca ortamdaki gaz veya buhar alarak bir denge boyutuna kadar büyürler. Bu denge durumunda baloncuk titreşiminin frekansı, uygulanan ses frekansı ile aynı değerdedir. Akustik alanda oluşan baloncuk, çevresinde oluşan ve büyüyen diğer baloncuklar nedeniyle kararlı değildir. Sonuçta bazı baloncuklar dengesiz bir boyuta kadar şişer ve bir sıkışma dalgasında şiddetli şekilde patlarlar. Bu baloncukların patlamasıyla kimyasal ve mekanik etkiler için gerekli enerji açığa çıkar. Şekil 3.2 de ultrasonik basınç dalgalarının yarattığı etkiyle meydana gelen sıcak noktalar görülmektedir. Patlama sırasında açığa çıkan enerjiyi açıklayan birçok teori varsa da en yaygın ve anlaşılır olanı “hot spot” (sıcak nokta) yaklaşımıdır. Bu teoriye göre her kavitasyon bir mikro reaktör gibi davranarak ani sıcaklık ve basınç artışına neden olmaktadır [Suslick and Price, 1999].



Şekil 3.2. Kavitasyon etkisi ve sıcak nokta oluşumu

### 3.3. Sonokimyası Etkileyen Parametreler

Sonokimyasal olaylar akustik frekans, akustik şiddet, ortam sıcaklığı, dış basınç, çözücü yüzey gerilimi ve ortam gazına bağlı olarak gelişirler. Kimyasal reaksiyonları ultrases kullanarak gerçekleştirmek istenirse bu parametreler dikkate alınmalıdır. Bu parametrelerin önemi sonokimyanın sıcak–nokta mekanizması dikkate alınarak kolaylıkla anlaşılır.

Akustik frekansı değiştirmek boşluklama olayı hızını belli bir seviyeye kadar etkiler. Akustik frekansı değiştirdiğimizde kabarcık boyutu etkilenecektir. Uygulanan ultrasesin frekansı arttıkça genişleme evresi kısılacak ve sistemde aynı miktarda kavitasyonel enerji oluşturmak için daha çok güç verilmesi gerekecektir. Çok yüksek frekanslarda genişleme ve sıkışma döngüleri de çok kısa olduğundan bu zaman aralığında moleküller birbirinden yeterince uzaklaşamayacağı için boşluk oluşması da zor hale gelmekte veya görülmemektedir [Thompson and Doraiswamy, 1999].

Akustik şiddet sonokimyasal reaksiyon hızlarında önemli bir etki yapar. Belli bir eşik değerinin altında ses alanı çok düşük olduğundan boşluk olayı gözlenmez. Boşluklanma eşığının üstünde kabarcıklar oluşmaya başlar. Kabarcıkların oluşmasıyla da sonokimya başlar. Akustik şiddet arttıkça kabarcık boyutu da büyür ve sonokimyasal reaksiyon hızını artırır. Akustik şiddet çok arttıkça kabarcıklar çok hızlı ve fazla sayıda oluşmaya başlar. Bunların birçoğu birleşerek büyür ve daha uzun ömürlü kabarcıklar meydana gelir. Bunlar da akustik enerjinin iletilmesini engelleyen bir bariyer gibi davranır. Yüksek titreşim gücünde, ultrases kaynağının sıvıyla temas eden yüzeyinin yakınında oluşan çok sayıda kavitasyon kabarcığı kaynaktan sıvıya transfer olan gücün verimini düşürür.

Ortam sıcaklığın sonokimyasal reaksiyon hızında orta seviye bir etkisi vardır. Ortam sıcaklığı arttıkça sonokimyasal hız azalır. Kabarcık içindeki çözücünün buhar basıncı arttıkça patlama etkisi azalır. Ayrıca sıcaklık artışıyla viskozite ve yüzey geriliminde de düşüş olacaktır. Çözücü ortamında yürütülen sonokimyasal reaksiyonlarda çözücünün buhar basıncı yüksek, viskozitesi ve yüzey gerilimi düşükse kabarcıklar daha rahat oluşturulur. Mikro kabarcıkların oluşumu ve patlaması sonucu oluşan boşlukların sıvı tarafından hızla doldurulması nedeniyle sıvı içerisinde kayma gerilmeleri meydana gelir. Viskozite bir direnç ölçüsü olduğundan,

viskoz sıvılarda kavitasyon oluşturmak daha güçtür. Bunun yanı sıra yüksek sıcaklıklarda çözücünün kaynama noktasına yaklaşılacağından kavitasyon kabarcıklarının sayısı artacak ve bunlar bariyer gibi davranacağından dalgaların iletimi de azalacaktır. Bunun sonucu olarak ta sonokimyasal etki azalacaktır.

Uygulanan dış basınç reaksiyon ortamının buhar basıncını azaltacağından akustik şiddeti de artırır. Dış basınç azaldığında hem buhar basıncı artacak hem de kabarcıkların patlama şiddeti artacağından sonokimyasal etkiyi azaltır. Düşük dış basınçlarda sonokimya etkisi oldukça düşüktür.

Ortam gazının seçimi sonokimyasal reaktivite üzerine önemli bir etkisi vardır. Boşluklanma olayı boyunca ulaşılabilecek maksimum sıcaklık, en çok dış gazın politropik oranına ( $\gamma=C_p/C_v$ ) bağlıdır. Politropik oran bir gazın adyabatik sıkıştırılması sırasında açığa çıkan ısı miktarı hakkında fikir verir. Bunun yanı sıra sıvı içinde çözülmüş gazlar veya küçük gaz kabarcıkları, kavitasyon için nüklei görevi görerek kavitasyonun ilerlemesine yardımcı olur. Ultrases, gazı giderilmiş sıvılarda kullanılmalıdır. Aksi takdirde kavitasyonun net etkilerini optimize etmek zorlaşır.

### **3.4. Sonokimyanın Meydana Getirdiği Etkiler**

#### **3.4.1. Homojen Sonokimya**

Homojen sonokimya sıvı faz sistemleri içerir. Homojen sıvı faz sistemleri kavitasyon kabarcıkları içerdiğinde homojen olmamasına rağmen bu şekilde kabul edilir. Homojen sistemlere ultrases uygulandığında oluşan kavitasyon kabarcıklarının patlaması neticesinde kabarcık içi ve etrafında çok yüksek sıcaklık ve basınç meydana gelir ve bu durum reaktif radikallerin ( $H_2$ ,  $H_2O_2$ ,  $HO_2$ ,  $H\cdot$ ,  $OH\cdot$ ) ortaya çıkmasına sebebiyet verir. Homojen sonokimya, ortaya çıkan radikaller ve uyarılmış türlerin patlama ve sıvı içine muhtemel salınımının aktivasyonu ile ilgilenir. Suyun sonolizinden oluşan bu reaktif radikaller redoks tepkimelerine yol açabilir. Özellikle  $OH\cdot$  radikalleri her türlü organik bileşiğe saldırabilir yapıdadır. Oluşan radikaller ara yüzeye ve oradan sıvı ortama yayılır ve sıvı içinde çözülmüş olan bileşenlerle reaksiyona girerler.

Organik sıvıların homojen sonokimyası sulu homojen sonokimyanın aksine çok fazla çalışılmış bir konu değildir ve henüz tam olarak açıklığa kavuşmamıştır. Ancak, Suslick ve arkadaşları toplam buhar basıncının yeterli kabarcık oluşumuna izin verdiğinde her türlü organik sıvının serbest radikal oluşturabileceğini sanal olarak göstermiştir [Suslick and Price, 1999].

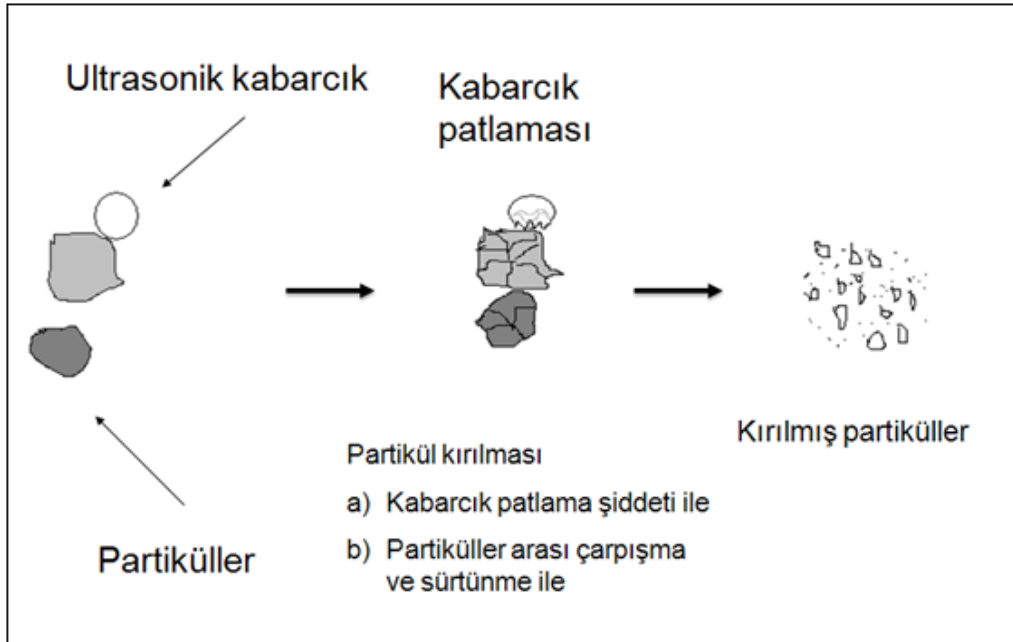
### 3.4.2. Heterojen Sonokimya

Heterojen sistemlerde ultrasesin etkisi homojen sistemlerde bahsedildiği şekilde meydana gelir. Buradaki fark, kabarcık katı yüzey üzerinde veya yakınında patladığında bu patlamanın simetrik olmamasıdır. Patlama ile oluşan boşluğu doldurmak isteyen sıvı, bir yönden katı yüzey tarafından engellendiğinden akış diğer yönden olur. Bunun sonucunda katı yüzeye doğru 100 m/s yi geçen hızlarda bir sıvı jet oluşur. Yüksek basınçlı / yüksek hızlı bu jetlerin mekanik etkisi, ultrasesin temizlemede bu kadar etkin olmasının nedenidir. Heterojen sonokimya sıvı-sıvı ve katı-sıvı olarak iki kısma ayrılabilir.

Sıvı-sıvı sistemlerde birbiriyle karışmayan iki sıvı içine ultrasonik dalga gönderdiğimizde katalizli faz transfer ve iki fazlı sistemlerle çalışırken çok işe yarayan emülsiyonlar oluşur. Emülsiyonlar oluştuğunda birbiriyle karışmayan iki fazın oluşturduğu yüzey alanında önemli bir artış olur ve doğal olarak reaksiyon hızı artar. Sonokimyanın bu özelliği yanma reaksiyonu verimi artırmada ve yanma proseslerinden arda kalan kirlilik oranını azaltmada kullanılır. Karışmayan sıvılar içeren heterojen sistemlerde problem, reaktiflerin farklı fazlarda çözünmesidir. Burada reaksiyon sadece sıvılar arası bölgede meydana gelir ve bu da prosesin yavaş ilerlemesine neden olur. Ultrasesin yardımıyla, karışmayan sıvılardan çok iyi emülsiyonlar elde edilebilir. Bu olay, ara faz bölgesinde meydana gelen ve bir sıvıdan diğerine jetlerin oluşması sonucu sınırın bozulmasına ve sıvıların karışmasına sebep olan kavitasyonel patlamanın bir sonucudur. Kavitasyon etkisi ile daha fazla temas yüzeyi oluşturulmakta, buda sıvılar arasındaki reaksiyonu artırarak daha iyi emülsiyonlar hazırlanabilmesini sağlamaktadır [Monnier et al., 1999].

Katı-sıvı heterojen reaksiyonlarında ultrasonik ses dalgasının yarattığı olumlu etki genellikle mekaniktir ve simetrik – asimetrik boşluk oluşumu ile ilişkilidir. Bir kabarcık simetrik olarak çöktüğü zaman sıvıda belli bölgeler yüksek basınç ve

sıcaklığa maruz kalır. Buna ek olarak katı partiküllerin etrafında “mikroskobik türbülans” yaratma potansiyeli olan şok dalgaları meydana gelir. Bu olaya “mikroakımlama” denir ve kütle transferini artırır. Organik sıvılarda bu olay molekülün parçalanmasına sebep olur. Katı katalizör kullanılan birçok reaksiyonda, ultrases uygulaması katalizör aktivitesini artırır ve reaksiyon hızında büyük artışlara sebep olur [Price and Suslick, 1999]. Şekil 3.3 te bir katı – sıvı heterojen sistemde ultrases etkisine maruz kalan parçacıkların uğradığı fiziksel değişim görülmektedir. Kavitasyon, sıvı içindeki katının büyüklüğüne ve cinsine bağlı olarak farklı etkiler yaratır. Bu etkiler, topaklarda parçalanma ve dağılma, aşınmayla yüzey kaplamasının kalkması ve yüzeye kütle transferinin artmasıdır.



Şekil 3.3. Katı – sıvı heterojen sistemde ultrases etkisi

Ultrases tüm bu belirtilen özelliklerinden ve meydana getirdiği farklı reaksiyon şartlarından kaynaklanan eşsiz özelliği ile mikro ve nanometre seviyelerinde malzeme sentezlemede de kullanılan etkili bir yöntemdir. Ayrıca gaz kabarcıklarının patlamasından gelen sıcak nokta ve mikrojet etkisi sebebi ile sentez sürecinde mikroskobik bir karıştırma da elde edilir. Bu etkiler, göreceli olarak homojen reaksiyon şartları oluşturur ve ultrases uyarma ile iyi dağılmış ve kararlı mikro ve/veya nanotaneçikler elde edilebilir.

### 3.5. Ultrases Üretimi

Sonokimyada ne tür bir uygulama olursa olsun, çalışılması ve geliştirilmesi gereken iki önemli olgu vardır; biri sesin geçmek zorunda olduğu bir ortam (vasıta), bir diğeri ise yüksek enerji titreşim kaynağıdır. Genelde ortam olarak bir sıvı kullanılır çünkü sonokimya sadece sıvılarda oluşabilen akustik kavitasyon ile yürütülür veya gerçekleştirilir. Titreşim enerji kaynağı ise bir transdüserdir. Bu alet veya cihaz, enerjiyi bir formdan başka bir forma dönüştürme yeteneğine sahiptir. Basit bir örnek olarak hoparlör; elektrik enerjisini ses enerjisine dönüştürür.

Ultrasonik transdüserler hem mekanik enerjisini, hem de elektrik enerjisini yüksek frekanslı sese dönüştürmek için dizayn edilmişlerdir. Transdüserlerin üç ana tipi mevcuttur.

1. Gaz sürücülü transdüserler
2. Sıvı sürücülü transdüserler
3. Elektromekanik sürücülü transdüserler

Her üç tipte uzun yıllardır kullanılmaktadır fakat elektrik alanındaki gelişmeler ile son zamanlarda artık elektromekanik transdüserler kullanılmaktadır. Bir dördüncü tip transdüser ise manyetik olarak titreşen bardır ki çok yüksek titreşim gücü üretir fakat duyulabilir bir aralıktadır.

1. Gaz sürücülü transdüserler: Bunlar oldukça basittir. Çünkü ısıklar yüksek frekansla çıkan ısıklık yolu ile ultrases üretimi tarihi 100 yıl öncesine dayanır. F. Galton, insanın işitme seviyesinin eşliğini araştırıyordu. Galton biline frekanslarda ses üreten bir ısıklık üretti ve insanın duyma (işitme) seviyesinin yaklaşık olarak 16000 cycles/saniye (16 kHz) olduğunu keşfetti. Gaz sürücülü transdüser prensibi ne uygun bir örnek siren olarak verilebilir. Bu transdüserler kısaca özetlenecek olursa; ana prensip bir gaz akışkanın veya havanın dar bir yerden (orifiz), delikten süratle geçip rezonans boşluğuna ulaşılmasıyla ses elde edilmesi prensibine dayanır. Bu tip transdüserlerin hiçbiri belli bir kimyasal uygulamada kullanılamaz çünkü yeterince yüksek bir şiddete ulaşılamaz [Mason and Lorimer, 2002].

2. sıvı sürücülü transdüserler: Bunlar bir sıvı ıslık olarak düşünülebilir ve özellikle homojenizasyon ve etkili bir karıştırma uygulamalarında kullanılırlar. Benzer bir mantıkla çok güçlü bir pompa vasıtasıyla dar bir orifizden geçen sıvı, karşılaştığı ince çelik bir bıçak üzerine geldiğinde onda bir titreşmeye neden olur buda belirli bir oranda kavitasyona sebep olur. Birbiriyle karışmayan sıvıların oluşturduğu bir karışım kullanıldığında, kavitasyonel karışım etkili bir homojenizasyon oluşturur. Genellikle gıda endüstrisinde kullanılan bir dönüştürücü sistemidir.

3. Elektromekanik sürücülü transdüserler: Elektromekanik transdüserlerin piezoelektrik ve manyetik olmak üzere iki tipi vardır. Daha yaygın olarak kullanılan piezoelektrik transdüserler genellikle banyo ve prob tipi sistemlerde kullanılır.

Manyetik transdüserlerde, nikel gibi manyetik alan uygulandığında boyutu küçülen ve manyetik etki ortadan kalktığında tekrar eski halini alan maddeler kullanılır. Ardı ardına manyetik alan uygulandığında bu malzemeler belli bir frekansta titrer. Bu transdüserlerin en önemli avantajı, sağlam, güçlü olması ve büyük güçler sağlamasıdır. Dezavantajları ise 100 kHz üst limitine kadar bir frekansa sahip olmaları ve elektriksel verimin %60'tan daha düşük olması nedeniyle enerjinin büyük bir kısmının ısıya dönüşmesidir.

Ultrasonik banyo ve prob tipi sonik sistemlerde yaygın olarak piezoelektrik transdüserler kullanılmaktadır. Prensipte olarak belirli kristallerin titreşerek ultrasesi oluşturma özelliğine dayanır. Her frekansta, kullanılan piezoelektrik kristalin verimli çalışması mümkün değildir. Optimum performans sadece belirli bir maddenin doğal rezonans frekansında elde edilebilir ve bu durum bu maddenin boyutlarına da bağlıdır. Örneğin, kesilen bir quartz kristalin kalınlığı 2.88 mm iken doğal frekansı 1 MHz iken, 0.288 mm için bu 10 MHz olmaktadır. Quartzın yanında pek çok piezoelektrik malzeme vardır. En yaygın olarak kullanılan üçü; “baryum titanat”, “kurşun metaniolat” ve “kurşun zirkonat titanat” ın karışık kristalleridir. Bunlar ferroelektrik malzemeleridir ve büyük tekli kristal olarak elde edilemezler. Bu yüzden bunlar seramik forma, 1000 °C ve basınç altında sinterlenip yerleştirilme ile elde edilirler. Daha sonra seramik kristalitesi manyetik bir alanda yavaşça soğutularak (ferroelektrik geçiş sıcaklığı) düzene sokulur. Pratikte bu uygulama

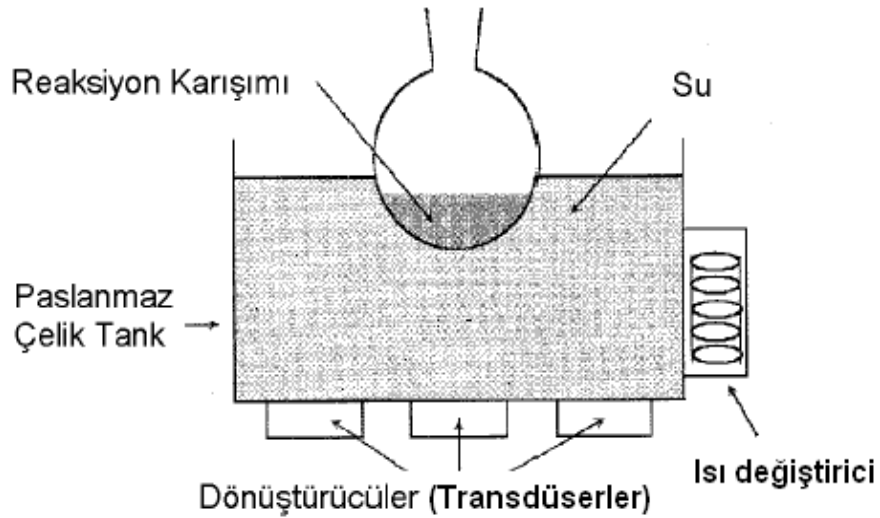
mengene tipi bir sıkıştırma yöntemi ile gerçekleştirilir ve buna “sandviç” tip transdüser denir. Bunlara ilave yeni bir yöntemde “1–3 kompozit transdüser” adı verilen ve piezoelektrik sütunların yumuşak bir malzemeye düzenli bir şekilde yerleştirilip oturtulmasıyla elde edilir. Bu sistemlerin en önemli avantajları uniform ve etkin bir akustik yayılma sağlamalarıdır. Piezoelektrik transdüserler mekanik transdüserlerden daha pahalı olmalarına rağmen verimli, uzun ömürlü olmaları nedeniyle en çok kullanım alanına sahip olan transdüserlerdir [Mason and Lorimer, 2002].

### 3.6. Ultrasonik Cihazlar

Ultrasonik irradasyon için değişik cihaz kullanılmakla beraber günümüzde kullanılan iki çeşit genel tasarım vardır. Bunlar ultrasonik banyo ve prob tipi daldırmalı ultrasonik sistemlerdir. Ultrasesin temel kaynağı genellikle kurşun zirkonat titanat seramik (PZT) olan piezoelektrik malzemedir. Bu malzeme yüksek AC voltajında 15-50 KHz arası ultrasonik frekans üretir. Endüstriyel kullanım için genellikle Nikel alaşımlarından oluşan dirençli magnetostriktif malzemeler kullanılır. Bunlar bir selonoidin merkezine konur ve bir ultrasonik frekans üreten alternatif bir manyetik alan üretirler.

En basit sonokimyasal reaktör olan ultrasonik banyo tipi reaktörler genellikle temizleme amaçlı kullanılır. Bu tip reaktörlerin alt tarafında ultrasonik dalga yollayan transdüserler konulmuştur ve tank genellikle suyla doldurulmuştur (Şekil 3.4). Transdüser sonokimyasal verimi en yüksek seviyeye çıkartacak şekilde yerleştirilmelidir. Bu tip reaktörlerden ısı gidermek zor bir işlemdir ve daha önce anlatıldığı gibi ortam sıcaklığının yükselmesi sonokimyasal verimi düşürür. Reaksiyon ortamından ısı uzaklaştırmak için ortama içinden soğuk su geçecek boru yerleştirilir fakat bu da ortamdan verimli bir şekilde ısı alamaz. Bu tip sistemlerde her banyonun farklı karakteristiğe sahip olacağından tekrarlanabilir sonuç üretmek zordur ve optimum koşulları belirlemek gerekir. Düşük akustik dalga şiddetleri katı-sıvı ara fazındaki azaltılmış sıvı kayma gücünden dolayı aynı zamanda katı-sıvı heterojen sistemler içinde kullanılabilir. Ultrasonik temizleme banyolarında düşük dalga şiddetleri kullanılabilir. ( $\cong 1 \text{ watt/cm}^2$ ). Banyonun kendisi reaksiyon kabı olarak

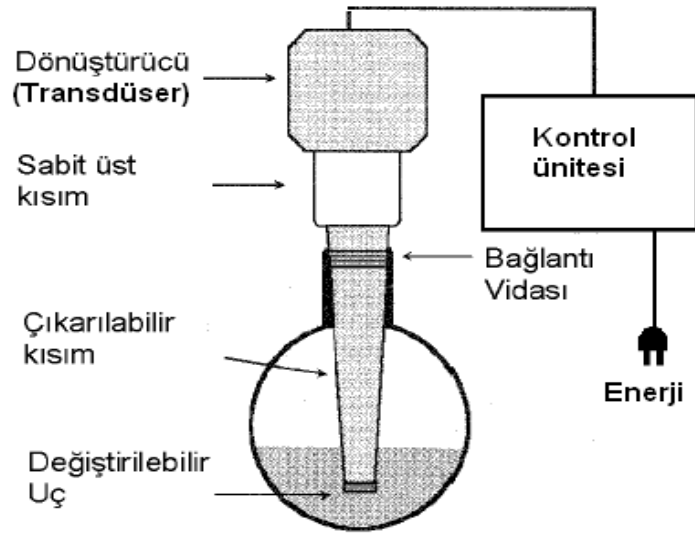
kullanıldığında tankın içindeki su ortamı ve reaksiyon kabı çeperleri nedeniyle enerji kaybı olmayacağından, sisteme daha fazla enerji aktarılması mümkün olur. Fakat bu ancak korozif ve uçucu olmayan kimyasallarla çalışıldığında mümkün olmaktadır. Buna ek olarak reaksiyon kabındaki ultrasonik temizleyicilerin düzgün yerleştirilmesi gerekmektedir. Diğer yandan ultrasonik temizleme banyoları kolay ulaşılabilir, hesaplı ve büyük ölçekli kullanılabilir. Tüm bu özelliklerine rağmen ultrasonik temizleme banyoları heterojen sonokimya da kısıtlı kullanılabilirliğe sahip bir cihazdır [Mason and Tiehm, 2001].



Şekil 3.4. Banyo tipi ultrasonik reaktörler

Laboratuarda kullanılacak en güvenilir ve şiddetli ultrases kaynağı direkt batırılmış ultrasonik kornadır (Şekil 3.5). Korna sistemlerinde ultrasonik dalga yayan korna reaksiyon ortamının içine batırılır ve çok yüksek sonokimya verimi alınabildiği gibi bu tip sistemlerin akustik şiddeti de fazladır ve daha yüksek frekansta ultrasonik dalga üretebilirler. Dalgaların şiddeti 1 Watt/cm<sup>2</sup> den 500 Watt/cm<sup>2</sup> kadar çıkabilir. Bu cihaz hem reaktif veya inert atmosferlerde kullanılabilir hem de 10 atmosferden küçük basınçlarda çalışabilir. Dönüştürücüler, kimyasal reaksiyonlardan etkilenmeyecek şekilde korunmuştur. Bu cihazlar için birçok güç kaynağı ve titanyum kornalar rahatlıkla bulunabilir. Yaratılan ultrasonik akım sıvı kütlenin iyi bir şekilde karışmasını sağlar. Akustik dalga şiddetleri kolaylıkla değiştirilebilir. Modern sistemlerde mevcut olan kontrol üniteleri ile zaman ve güç kontrolü kolaylıkla sağlanabilir. Uygulama yüksek güçlere bağlı olarak uç yakınında radikallerin oluşumu ve bunların reaksiyonları etkilemesi mümkündür. Bu tip

sistemlerin en büyük dezavantajı korozyondur. Titanyum alaşımdan yapılan prob kavitasyon nedeniyle aşınır. Korozyon hem reaktör sistemine zarar vereceği gibi hem de reaksiyon ortamını etkileyebilir. Probtan kopan metal parçalarının reaksiyon ortamına girmesi ve ucun kısılması ile titreşim frekansının değişmesi sonucu safsızlık ve verim kaybının olması gibi istenmeyen sonuçlar doğurur ancak daha çok korozif ortamlarda görülen bu erozyon normal kimyasal olaylarda yavaş bir süreçtir. Çünkü titanyum metalinin düşük reaktivitesi ve yüksek dayanma gerilimi vardır. Ucun fiziksel olarak kısılmasıyla ortaya çıkan problem, uçların değişimi ile bertaraf edilebilir. Bunun yanı sıra güç seviyesi çok yüksek olduğunda sıcaklık kontrolü sağlayabilmek için reaksiyon çözeltisini soğutmak çok önemlidir. Reaksiyon ortamının sıcaklığı arttıkça sıvının buhar basıncı düşeceğinden kabarcık içerisindeki buhar miktarı azalır. Sıkışan gazın miktarı azalacağından kabarcığın çökmesiyle meydana gelecek olan enerji miktarı azalır, sonokimyasal verim düşer.



Şekil 3.5. Direkt daldırılmalı prob tipi ultrasonik reaktör

Büyük ölçekli sürekli reaktörlerdeki tasarımlar sağlam bir teknolojiye dayanmaktadır ve 200 Litre/dakika' ya kadar çıkan sıvı işleme hızına kadar ulaşabilmektedir ve yaklaşık korna başına 20 kW' a kadar akustik güç sağlayabilmektedir. Bu cihazların endüstriyel kullanımı sıvıların tekrar gazlaştırılması, sıvılara katıların yayılımı, kristalizasyon, birbirleriyle karışmayan sıvıların emülsifikasyonu ve büyük ölçekli hücre patlatmayı içermektedir [Mason and Tiehm, 2001].

### 3.7. Sonokimyasal Verim ve Etkinlik

Sonokimyasal dönüşümler için gereken gücün belirlenmesi özellikle sulu ortamlarda çok büyük öneme sahiptir. Bu farklı yollardan işlemlerle spesifik ölçümler yapılarak gerçekleştirilebilir.

- ✓ Ultrasonik dönüştürücüye gelen elektrik enerjisinin (Watt) belirlenmesiyle,
- ✓ Ultrasese maruz bırakılan ortam tarafından absorplanan akustik enerjinin değerlendirilmesi ile kalorimetrik olarak,  
(Mekanik enerjinin ısıya dönüşmesi, Watt)
- ✓ Kimyasal türlerin kaybolması ya da oluşmasına dayanan kimyasal dozimetre ile belirlenebilir.

#### 3.7.1. Kalorimetrik Ölçümler

Pratik açıdan bakılacak olursa, kalorimetrik yöntem, kolayca uygulanabilen ve reaktöre ne kadar enerji girdiğini ölçebildiğimiz basit bir yöntemdir. Kalorimetrik yöntem basittir ve ses absorpsiyonu ile oluşan sıcaklık artışının suyla doldurulmuş reaktöre daldırılmış sıcaklık sensörü yani termokupl ile ölçülmesine dayanmaktadır. Kalorimetrik güç şu bağıntı ile hesaplanır:

$$P_W = m \cdot C_p \cdot (\Delta T / \Delta t)$$

$P_W$ : Güç (Watt)

$m$ : Suyun ağırlığı (kg)

$C_p$ : ısı kapasitesi (4,18 J/kg.K)

$\Delta T$ : Sıcaklık değişimi ( $^{\circ}C$ )

$\Delta t$ : zaman aralığı (s)

### 3.7.2. Dozimetrik Ölçümler

Suya ultrases verildiğinde tepkime boyunca patlayan balonlardaki H<sub>2</sub>O termolizi ile OH radikalleri oluşur. (3.5) Homolitik bölünmenin yanı sıra H<sub>2</sub>O'nun H<sub>2</sub> ve bir O atomuna parçalanması da olur. (3.6)



Yüksek sıcaklıklarda, (3.5) numaralı tepkime kendiliğinden olur. O atomları  $\cdot\text{OH}$  radikallerine dönüşür.



Oluşan fazla OH radikalleri gaz fazında tekrar tepkimeye girer.



Ultrasesle oluşan radikallerin sayıları ve türleri birçok deneysel parametreye bağlıdır. Bunlar ultrasonik güç ve frekans, çözelti sıcaklığı, çözülmüş gaz miktarı, radikal tüketici (scavenger) varlığı, surfaktantlar ve reaktörden çeviriciye (transdüser) olan bağlantı deneysel parametrelerdir.

Sonokimyasal etkinliği izleyebilme birçok metotla mümkündür. Ultrasonik çeviriciye gelen elektrik gücünü ölçmek bunlardan en basitidir. Fakat enerji dönüşüm etkinliği çeviriciye bağlıdır ve ultrasonik reaktörün geometrik tasarımından (örneğin; titreşen plakaların ayırımından, reaktörün tabanından ve çözeltinin yüzey seviyesi yüksekliğinden) tamamen etkilenir. Hidrofon kullanarak ses basıncının ölçümü de kullanışlı bir metottur. Bununla beraber, ses basıncı ses alanına bağlıdır. Ses basıncı dinamik olup ses dalga boyunun yolundan dağılır. Kalorimetre çözeltiye yayılan

ultrases gücünün belirlenmesinde kullanılan bir yöntemdir. Sonokimyasal reaktör sisteminin mekanik ve elektriksel etkinliğinin değerlendirilmesinde iyi bir ölçüm sağlar.

Kimyasal dozimetre, direkt sonokimyasal etkinliği verir. Fricke dozimetresi, iyodür dozimetresi, tereftalat dozimetresi ve salisilik asit dozimetresi en çok kullanılan dozimetrik yöntemler arasında yer alır. Bunlardan İyodür dozimetresi örnek olarak şu şekilde verilebilir.

KI 16,6 (0,1 mol) suda çözülür 1 dm<sup>3</sup> e tamamlanır. I<sub>3</sub><sup>-</sup> iyonlarının 355 nm'de spektrofotometre kullanarak (molar absorplama katsayısı ε=26300 dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) ölçülmesine dayanmaktadır.

Bu dozimetrede, üretilen OH radikalleri iyodür iyonlarını oksitler.



İyodür dozimetresinde G değeri şu şekilde yazılabilir.

$$G(\text{I}_3^-) = 1/2 G(\text{OH})_t \quad (3.16)$$

Sonifikasyon sırasında üretilen hidrojen peroksit iyodür iyonu ile çok yavaş tepkimeye girer. Bunun önüne geçebilmek için tepkime ortamına molibdat iyonları katılarak tepkime katalizlenir.



H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> üretimine katkıda bulunan molibdat katalizörü ile modifiye G değeri şu şekilde yazılabilir.

$$G(\text{I}_3^-)_m = 1/2 G(\text{OH})_t + G(\text{H}_2\text{O}_2)_t \quad (3.18)$$

Sonuç olarak, kimyasal dozimetre direkt olarak sonokimyasal etkinliği hesaplama olanağı sağlar [Korkut, 2012].

### 3.8. Sonokimya Uygulamaları

Ultraseler sağladığı olağanüstü reaksiyon hızları ve sebebiyle organik moleküller, metal pudralar, organometalik maddelerin üretiminde, biyoteknoloji uygulamalarda, ilaç sektöründe, polimerleşme reaksiyonlarında kullanılmaktadır.

Organik sistemlerde sulu sistemlerde olduğu gibi ultraseler etkileri direk sıcaklıkla alakalı değildir. Organik sistemlerde ultraseler tek elektron transferi (SET) işlemini hızlandırır. Birçok reaksiyon gerçekleşmek için SET adımına ihtiyaç duyar. SET adımına ihtiyaç duymayan reaksiyonların reaksiyon hızında sonokimya etkisiyle azalma gözlenmez.

Metal pudralar ultraseler etkilerine maruz kaldıklarında organik moleküllerden daha farklı tepki verirler. Organik moleküller parçalanırken metalik partiküller boyutça küçülürler. Suslick ve arkadaşlarının yaptığı araştırmalarda boyutları 10 µm küçük olan birçok metalin aglomerasyonunu çalışmışlar ve Tungsten dışında birçok metalin erime noktasının 3410 °C olduğunu düşünerek meydana gelen parçacık çarpışmalarında erişilen sıcaklığın 3410 °C den küçük olduğunu çıkardılar. Metal parçacıkların yüzeyinin zamanla oldukça düzleştiğini buldular [Suslick and Price, 1999].

Biyoteknoloji alanında sonokimya uygulanması yeni yeni yaygınlaşmaktadır. En çok hücre patlatmada işlemlerinde görülür. Ultrasonik ortamda bulunan hücreler şok dalgasının yarattığı etkiyle patlamaktadır. Aynı zamanda sonokimyasal etkiler yardımıyla bazı aminoasitlerin racemizasyon işlemine tabi tutulmadan üretilebildiği görülmüştür.

İlaç sektöründe sonokimyasal yöntemle ilgili makaleler ve patentler vardır. Ultraselerle serbest radikal üretilebilmesi bu sektörde dikkatleri sonokimyaya çekmiştir. Bazı ilaçların düşük frekanslı ultrasonik dalgalarda reaksiyon hızlarında artma görülmüştür.

Polimerleşme reaksiyonlarında sonokimya kullanımı hakkında birçok kitap yayınlanmıştır. Ultraseler serbest radikal polimerizasyonunun hızını artırır ve bazı durumlarda reaksiyon başlatıcı kullanılmasını gereksiz kılar. Ultraselerin yarattığı etkiler aynı zamanda emülsiyon ve süspansiyon polimerizasyon hızını da artırır.

Sonokimyasal olarak üretilen polimerlerin çok fazla molekül ağırlığına sahip olması beklenmez çünkü polimerizasyon sırasında büyük zincirler bir yandan parçalanırken diğer yandan boşluklarda küçük zincirler birleşir.

Ultrases hem heterojen hem de homojen katalizörlü sistemlerde çok önemli uygulamaları vardır. Sıcaklığa hassas substrat kullanılan reaksiyonlarda hem seçiciliği artırır hem de düşük ortam sıcaklığında reaksiyonu yürütür, fotoliz ve piroliz işlemlerinde oluşturulması mümkün olmayan yüksek enerjili kimyasal türler üretir ve mikroskobik ölçekte yüksek sıcaklık ve basınç şartlarını sağlayabilmektedir.

Birçok homojen katalizli reaksiyonda organometalik bileşikler kullanılır. Organometalik bileşikler metale bağlı ligandlar kopmadıkça katalitik olarak inaktiftir. Ultrases ligand kopmasını sağlar ve kolayca homojen katalizlemeyi başlatır [Pollet, 2010].

Heterojen katalizörlerde ultrases kullanımı çok daha önemlidir çünkü heterojen katalizör olarak kullanılan metaller az bulunur ve oldukça pahalıdır. Ultrases kullanarak daha az reaktif ama daha uzun ömürlü ve daha az maliyetli katalizörler üretilebilmektedir. Bunun sağlanabilmesi için bir katalitik reaksiyonda katalizörün oluşması, aktivasyonu ve katalitik özelliğinin artmasını sağlar. Rus bilim adamları yaptıkları araştırmalarda heterojen reaksiyonlarda ultrases etkisiyle 10 kattan daha fazla bir reaksiyon hızı sağlanmıştır. Bu kadar yüksek reaksiyon hızlarına ulaşılmasının asıl sebebi yüzey alanının artışıdır [Mason and Tiehm, 2001].

## 4. LİTERATÜR ÖZETİ

Nano yapılı malzemelerin geleneksel yöntemlerle hazırlanmış üniform olmayan büyük partiküllere göre daha üniform, istenilen partikül boyut ve biçiminde olabilecekleri için ısıtım sonrası önemli üstün özelliklere sahip olurlar. 5-50 nm boyutunda ya da 1-10 birim hücreli nano boyuttaki seramik malzemeler kazandıkları önemli özelliklerden ötürü farklı uygulama alanlarında kullanılabilirler. Elde edilen biçimlendirilmiş küçük parçacık boyutları sayesinde, yüksek elektrik iletkenlik, süper-plastiklik, termal şok ve dayanımı, korozyon direnci gibi özellikler kazanırken homojen dopant dağılımı ve ısıtım sonrası segregasyonun önlenmesi gibi avantajlar içerirler. Nano partiküllerin uygun şartlarda hazırlanması durumunda ortaya yüksek yüzey enerjisi çıkmaktadır ve malzemenin doğasına bağlı olarak kuantum boyut etkisi nedeniyle sıradışı özellikler kazanabilirler. Yüksek yüzey/hacim oranına ulaşılması, elde edilmek istenen inorganik oksit malzemenin üniform kompozitlerinin ve ince filmlerinin hazırlanmasında segregasyonun önlenmesi, termal kararlılık ve maliyetin düşürülmesi gibi önemli sorunların giderilmesine neden olabilmektedir. Ayrıca büyük ve üniform olmayan gözenekliliğin azaltılması dolayısıyla sinterlenme özelliklerinin iyileştirilmesi, iyonik iletkenlik açısından parçacık sınır direncinin düşürülmesi potansiyeline sahiptirler [Mayo, 1997; Aita, 1999; Gleiter, 1992; Gleiter et al., 2000].

Parçacık boyutu, kimyasal aktivitenin yüksek oluşu ve difüzyon mesafesinin kısa oluşu nedeniyle sinterlenme özelliklerini etkilemektedir. Parçacık boyutunun mikron mertebelerinden nano mertebelerine indirilmesiyle sinterlenme hızında çok yüksek bir artış ve dolayısıyla sinterlenme sıcaklığında düşme sağlanabilmektedir [Averback et al., 1991, Mayo and Hague, 1993; Mayo et al., 1996]. Bunun temel nedenlerinden en önemlisi sinterlenecek malzemenin büyük agregatları arasındaki hacim boşluğunun nano yapılı malzemelerde daha az ve üniform olmasıdır. Ayrıca nano yapılı malzemelerde parçacık boyutunun büyümesini önlemek ve yoğunlaşmayı arttırmak için genel olarak sinterlenme sıcaklık-zaman ilişkisinin optimize edilmesi ya da parçacıkların arayüzeyinde yabancı faz oluşturacak katkıların yapılması gerekir. Bu katkı, iyonik iletken elektrolitlerde istenilen malzemenin doğasına göre iyonik iletkenliği sağlayacak olan dopant olabilmektedir. Ayrıca nano yapılı malzemelerin

ısı iletkenlikleri mikron mertebesindeki partiküllere göre düşük olduğundan ısıtma rejiminin dikkatli yapılmasını gerekli kılar.

Zhang ve Ma, %20 Gd-CeO<sub>2</sub> sistemini çalışmışlardır. Birlikte çöktürme ile hazırladıkları başlangıç karışımının 600 °C deki ön ısıl işlemde sonra öğütülmesinin kristal ve parçacık boyutu üzerindeki etkisini tartışarak, sinterlenme sonrası parçacık boyutunun azalarak kristal boyutunun öğütme işleminden etkilenmediğini belirtmişlerdir. Ayrıca, kendi çalıştıkları koşullarda elde edilen tozların sıkıştırılabilirliklerini inceleyerek ısıl işlem sonrası öğütülmüş tozların yoğunluğunun basınçla doğru orantılı olarak artarken ısıl işlem sonrası öğütülmeyenlerde yoğunluğun yaklaşık 80 Mpa dan sonra basınca daha bağımlı hale gelerek arttığını belirtmişlerdir. Bu şekilde etkin bir öğütmenin %20 Gd-CeO<sub>2</sub> sisteminde sinterlenme sonrası daha yoğun bir elektrolit elde edilebileceğini belirtmişlerdir [Zhang and Ma, 2004].

Zhang ve arkadaşları, ppm seviyesinde SiO<sub>2</sub> içeren Gd-CeO<sub>2</sub> sisteminin sıkıştırılabilirlik/sinterlenme ve iyonik iletkenlik özelliklerine geçiş elementlerinin etkisini incelemişlerdir. Oksit yapısında %0.5 Co<sup>+3</sup>, Fe<sup>+3</sup> ve Mn<sup>+3</sup> ilavesi ile sinterlenme sıcaklığının Fe<sup>+3</sup> ve Mn<sup>+4</sup> durumunda benzer olmakla birlikte yaklaşık 1250 °C den 1100 °C ye düştüğünü ve en etkin Co<sup>+3</sup> olduğunu belirtmişlerdir. Tamamlayıcı olarak geçiş elementleri içeren örneklerin gözenekliliğinin daha az olduğunu ve Co<sup>+3</sup> durumunda 1500 °C de sinterlenen örneklerde yoğunluğun bağıl olarak % 95.6 dan % 97 ye çıktığını belirtmişlerdir. Ayrıca saf Gd-CeO<sub>2</sub> in daha küçük partikül boyutuna sahip olmasına rağmen sinterlenme sıcaklığının daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Bu durum geçiş elementi ilave edilen Gd-CeO<sub>2</sub> elektrolitinde hem sinterlenme sıcaklığının düştüğü hem de parçacık büyümesinin kolaylaştığı şeklinde açıklanmıştır. Ayrıca SiO<sub>2</sub> varlığının sinterlenme ve yoğunluk özelliklerini etkilemediğini ileri sürmüşlerdir. Empedans analizleri ile SiO<sub>2</sub> içermeyen örneklerde özellikle Co<sup>+3</sup>'ün bir miktar parçacık sınır direncini azalttığını buna karşın şebeke direncini arttırdığını belirtmişlerdir. Bu durumun, geçiş elementinin şebeke içerisinde çözünmesinden kaynaklandığını ileri sürmüşlerdir. SiO<sub>2</sub> varlığının, sinterlenme özelliklerinin aksine parçacık sınır direncini arttırdığını ve özellikle SiO<sub>2</sub> ve Fe<sup>+3</sup> içeren durumda parçacık sınır direncinin düştüğünü ortaya

koymuşlardır. Ayrıca  $\text{SiO}_2$  içermeyen durumun aksine  $\text{SiO}_2$  varlığında  $\text{Co}^{+3}$  in parçacık sınır direncini arttırdığını belirtmişlerdir [Zhang et al., 2004].

Benzer şekilde Zhang ve arkadaşları tarafından  $\text{SiO}_2$  içeren Gd-CeO<sub>2</sub> elektrolit sisteminde Si ve Gd oranının iyonik iletkenliğe olan etkisi incelenmiş,  $\text{Gd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$  sisteminde x oranının  $0.05 \leq x \leq 0.3$  olduğu aralıkta kristal yapının CeO<sub>2</sub> gibi florit olduğunu belirterek silisyumun en yüksek oranı olan 3000 ppm de dahi başka bir faza rastlanmadığını belirtmişlerdir. Ayrıca Gd oranının ( $x > 0.2$ ) olduğu ve Si oranının arttığı durumlarda sinterlenme özelliklerinin etkilendiğini ve yoğunluğunun %98'den %95'e azaldığını belirtmişlerdir. Gd un CeO<sub>2</sub> içerisinde çözünmesi ile oluşan  $\text{Gd}'_{\text{Ce}}$  negatif şarjlı birimlerin parçacık sınırlarına difüzlendiğini ve parçacık sınır direncini düşürerek iyonik iletkenliği arttırdığını ve mekanizmanın buna bağlı olduğunu ileri sürmüşlerdir. Si varlığında Gd oranının artışı ile iyonik iletkenliğinin arttığını ve bunun da Gd un parçacık yüzeyinde  $\text{SiO}_2$  film oluşumunu azaltmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir [Zhang et al., 2004].

Tadokoro ve arkadaşları, Y stabilize CeO<sub>2</sub> elektrolit sisteminin iletkenlik ve sinterlenme özelliklerini incelemiş, oksalik asitle çöktürme yöntemi ile hazırladıkları örneklerin yoğunluğunun, sinterlenme sıcaklığının özellikle 1400 °C nin üzerine çıkması ile arttığını ve kristal boyutunun 10 nm den 72 nm ye çıktığını belirtmişlerdir. Ayrıca homojen  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  karışımının oda sıcaklığında oluşabildiğini ileri sürerek sinterlenme sıcaklığının 1200 °C den 1500 °C ye çıkması ile  $\text{Y}_2\text{O}_3$  çözünürlüğünün daha da arttığını ve şebeke direncinin düştüğünü belirtmişlerdir. Az miktarda  $\text{SiO}_2$  ilavesinin ise iletkenliği bir miktar düşürmesine rağmen sinterlenme ile gözenekliliğin azalmasına neden olduğunu belirtmişlerdir [Tadokoro et al., 2004].

Mori ve arkadaşları,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  oranının  $0.05 \leq x \leq 0.25$  olacak şekilde değiştirerek  $\text{Y}_2\text{O}_3$  oranının yapısal ve iletkenlik özelliklerine olan etkilerini incelemişlerdir. Y oranının hem en düşük hem de en yüksek değerlerinde, florit CeO<sub>2</sub> kristal yapısından başka faza rastlanmadığını ve 400 - 700 °C deki impedans analizleri ile  $x=0.15$  örneğinde oksijen iletkenliğinin en yüksek olduğunu belirtmişlerdir. TEM-EDX çalışması ile x: 0.15 de mikro yapıların en küçük olduğunu ve bunun da Y-CeO<sub>2</sub> sisteminde oksijen iletkenliğinin artışından sorumlu olduğunu belirterek, nano

boyutta homojen yapıların elde edilmesiyle bu iletkenliğin daha da yükselebileceğini ileri sürmüşlerdir [Mori et al., 2003].

Yukarıdaki genel bilgiler ve belirtilen literatür özetlerinden yola çıkarak, düşük - orta sıcaklık (600-800 °C) SOFC uygulamaları için geliştirilmeye çalışılan katı oksit elektrolitlerin özellikle optimum  $Y_2O_3$  ve  $Sc_2O_3$  dopant ilaveli  $ZrO_2$ ,  $LaGa(Al)O_3$  sistemleri ve Sm, Nd, Gd dop edilmiş  $CeO_2$  üzerinde yoğunlaşmakta olduğu söylenebilmektedir. Bütün bu çalışılan sistemlerin ortak sorunu, operasyon sıcaklıklarında faz stabilitesi, katyonik homojenlik, dolayısıyla segragasyon ve bütün bunların doğrudan etkilediği iyonik oksijen iletkenliğinin korunması problemleri olduğu ortaya çıkmaktadır.

Çalışma kapsamında ele alınan nadir toprak alkali dop edilmiş  $CeO_2$  elektrolitlerinin sentezi için, literatürde farklı hazırlama yöntemleri mevcut olup bunlar; geleneksel katı hal reaksiyon metodu [Kang and Choi, 2009], sol-gel metodu [Zhu et al., 2007], hidrotermal metodu [Rambabu et al., 2006], sprey piroliz metodu [Abrantes et al., 2003] ve birlikte çöktürme metodu [Fu and Chen, 2010] olarak özetlenebilir. Bu metotlar içinde birlikte çöktürme metodu, hassas stokiyometri kontrolü sağlaması, yüksek homojenlik ve saflık elde edilmesi, basit ve hızlı bir yöntem olması gibi önemli avantajlara sahiptir [Li et al., 2006; Fuentes and Baker, 2009].

Bu nedenle, bu tezde I. kısım çalışması olarak düşünülen, katı oksit elektrolitlerin ultrases enerjisi kullanılarak, nano boyutta üniform biçimlendirilmiş, homojen dopant dağılımlı hazırlanması ile bu problemlere çözüm getirilebileceği düşünülmektedir. Bu varsayım nano boyutta metal oksitlerin sağlayabileceği üstün özelliklere dayandırılmaktadır.

Buna ilaveten, literatür çalışmaları incelendiğinde, aynı dopant maddesi için farklı dopant konsantrasyonlarında farklı özellikte elektrolitler elde edildiği rapor edilmiştir. Bu farklılığın, kullanılan kimyasalların saflıklarının farklılığının yanında, sentez metodu ve ölçüm teknikleri farklılığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu duruma binaen, tez çalışmasının II. kısmında, literatürde yaygınca kullanılan

elektrolit sistemleri için, yine ultrases enerjisi kullanılarak, en uygun dopant konsantrasyonlarının tespiti amaçlanmıştır.

Ultrases enerjisinin yeni materyal sentezinde kullanılmaya başlanmasıyla birlikte Suslick ve Price' in yayınladıkları çalışmalar sonucu, ultrases enerjisi kullanımı ile elde edilen partiküllerin daha küçük boyutta ve daha yüksek yüzey alanına sahip olduğu rapor edilmiştir [Suslick and Price, 1999]. Bunu takiben konu ile ilgili çeşitli çalışmalar yapılmış ve olumlu sonuçlar elde edilmiştir.

Ultrasesin yakıt hücresi materyallerinin sentezinde kullanılması ile ilgili çalışmalar incelendiğinde, yakıt hücresi elektrokatalizörü olarak mono-bi metalik soy metal sentezi, perovskit tip oksit sentezi, karbon destekli elektrokatalizör sentezi, yakıt hücresi elektrotları ve elektrolitleri sentezleri karşımıza çıkmaktadır. Tez konusu olan katı oksit yakıt hücre elektrolitlerinin ultrases enerjisi kullanarak sentezlenmesi ile ilgili doğrudan bir çalışma olmayıp, seramik oksitlerle alakalı olarak yapılan çalışmaların aşağıda özetlenmiştir.

Gasgnier ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarda, nadir toprak element oksitlerinden seryum, praseodmiyum ve terbiyum oksitleri ultrases enerjisi kullanarak seyreltik asetik asit çözeltisinde sentezlemişler ve ultrases enerjisinin daha dar bir tanecik boyut dağılımı aralığında daha küçük boyutlu oksitlerin elde edilmesini sağladığını rapor etmişlerdir. 9 saatlik sonikasyon uygulanması sonucu ortalama tanecik çapının 1.65 mikrometreden 0.36 mikrometreye kadar indirilebildiğini belirtmişlerdir [Gasgnier et al., 1994].

Gedanken ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarda europium oksidi, zirkonyum okside ve yttria stabilize zirkonyum okside (YSZ) dop ederken ultrases enerjisinden faydalanmışlar [Gedanken et al., 2000], takip eden çalışmalarda Wang ve arkadaşları yine sonokimyasal metotla mezopor yttrium-zirkonyum oksit ve hegzagonal yttrium-zirkonyum oksit sentezlemişlerdir. Ultrases kullanımının basit ve ucuz bir şekilde nano partikül üretimine olanak sağladığını rapor ederek geleneksel sol-gel metoduna göre daha kısa sürede sentezleme gerçekleştirildiğini belirtmişlerdir [Wang et al., 2001].

Pang ve arkadaşları, YSZ nin kararlı koloidal solüsyonlarını sürfaktant kullanmadan sonokimyasal olarak hazırlamışlar ve partikülleri daha dar bir boyut aralığında aglomere olmaksızın elde etmişlerdir [Pang et al., 2001].

Menzler ve arkadaşları, SOFC elektroliti olarak kübik YSZ nano kristallerini sonokimyasal metotla sentezlemişler ve sprej piroliz yöntemine göre beş kat daha küçük tanecik boyutu elde etmişlerdir [Menzler et al., 2003].

Yin ve arkadaşları, 2002 yılında yaptıkları çalışmalarında, seryum oksit nano partiküllerini ultrases yöntemiyle, azodikarbonamid ve tetrametil amonyum hidroksit kullanarak sentezlemişler ve yakın partikül boyut dağılımlı 3.3 nm partikül boyutuna sahip monodisperse seryum oksit nano partikülleri elde etmişlerdir [Yin et al., 2002].

2003 yılında Yu ve arkadaşları, yaptıkları çalışmalar sonucunda yüksek yüzey alanına sahip nano-poroz seryum ve seryum-zirkonyum katı solüsyonlarını termal önişlem olmaksızın ultrases enerjisi ile sentezlemişler, ultrases yönteminin geleneksel yöntemlere göre daha çevre dostu bir yöntem olduğunu belirtmişlerdir [Yu et al., 2003].

Miao ve arkadaşları da ultrases enerjisinden faydalanarak  $CeO_2$  nano tüp sentezlemiş ve sonuç olarak ultrasesin nano tüp kristal yapısı ve boyutunda kritik rol oynadığını rapor etmişlerdir [Miao et al., 2005].

Yakın zamanlarda ise Niesz ve Morse, ultrases desteğiyle yüksek kristaliniteye ve katalitik etkiye sahip nano boyutta  $BaTiO_3$  ve  $CeO_2$  nano-partiküllerini kısa sürede içinde sentezleyerek ultrasesin proses üzerine olan olumlu etkilerini rapor etmişlerdir [Niesz and Morse, 2010].

Son olarak, Pinjari ve Pandit, nano boyuta sahip  $CeO_2$  kristallerini ultrases kullanarak sentezlemiş ve ultrasesin reaksiyon verimini artırdığını, bunun yanında ürün özelliklerini de olumlu yönde geliştirerek, ultrasesin basit, hızlı, ekonomik ve çevre dostu bir yöntem olduğunu vurgulayıp, özellikle nano teknoloji alanındaki uygulamalar için oldukça kullanışlı bir yöntem olduğunu belirtmişlerdir. [Pinjari and Pandit, 2011].

Literatür çalışmaları dikkatle incelendiğinde, yapılan çalışmalarda SOFC elektroliti ile ilgili olabilecek birkaç çalışma dışında konu ile doğrudan alakalı olarak, elektrolitlerin sentezinde ultrases enerjisinin kullanımının araştırılmadığı görülmüştür. Ayrıca ultrases enerji kullanılırken etki edebilecek güç, süre, frekans gibi pek çok parametrenin de incelenmediği ortaya çıkmaktadır. Literatür özetleri dikkatle incelendiğinde şu ana kadar yapılan çalışmaların hiçbirinde elde edilen oksitlerin özellikle de seryum oksidin, yakıt hücrelerinin performans kriterleri arasında oldukça önemli bir yere sahip olan iyonik iletkenlik, sinterleme sıcaklığı ve yoğunluk gibi parametreleri üzerine ultrasesin etkisinden bahsedilmemiştir. Bu tezde şimdiye dek yapılan çalışmalardan farklı olarak seryum oksit tabanlı elektrolitler ultrases enerjisi kullanılarak sentezlenerek, elde edilen elektrolit karakterize edilip ultrasesin elektrolitin iyonik iletkenliği ve yapısı üzerindeki etkileri incelenecektir. Buna ilave olarak kullanılan ultrases enerjisinin, elektrolit üretimi için, optimum koşullarının bulunmasına çalışılacaktır.

Hazırlama metodu ve buna bağlı olarak farklı katyon tipi uyumluluğu ile katyon dağılımı ve uygulanan ısıl işlemler, elde edilen katı oksit elektrolitlerinin, kristal yapılarını, şebeke kusurlarını, parçacık (grain) boyut ve biçimlerini belirlemektedir. Bütün bu özellikler de elektrolitin elektriksel ve iyonik iletkenlik davranışını ortaya koyan şebeke ve parçacık sınır dirençlerini etkilemektedir. Bu nedenle katı oksit yakıt hücresi performansını doğrudan etkileyen elektrolitlerin, yoğunluk, elektriksel/iyonik iletkenlik, aktivasyon enerjileri ve iletkenlik mekanizmaları gibi önemli parametreleri, hazırlama metodundan oldukça etkilenmektedir.

Bu amaç doğrultusunda, katı oksit yakıt hücresi elektroliti sentezi için, ultrases destekli birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak, yukarıda bahsi geçen özelliklerde elektrolitlerin elde edilmesi amaçlanmıştır.

## 5. MATERİYAL VE METOT

### 5.1. Kullanılan Kimyasallar

Cerium (III) nitrate hexahydrate ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , >99.0% Fluka)

Neodymium (III) nitrate hydrate ( $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , 99.99% Aldrich)

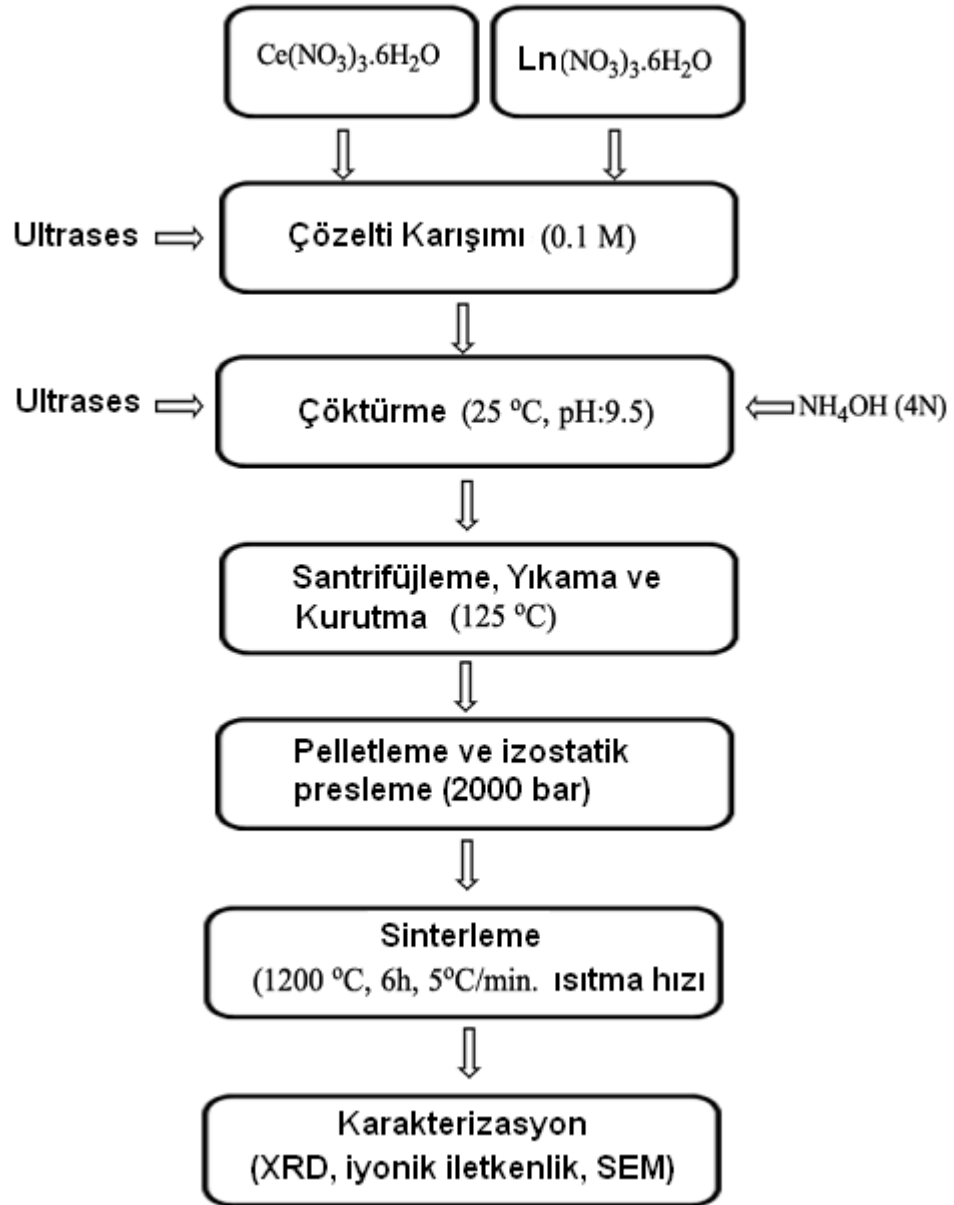
Samarium (III) nitrate hexahydrate ( $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99.9% Aldrich)

Gadolinium (III) nitrate hexahydrate ( $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99.9% Aldrich)

### 5.2. Elektrolit Sentezi

Genel formülü  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2}$  olan Lantanit (Ln; Sm, Gd, Nd) doplanmış Seryum Oksit katı elektrolitinden 1.0 gram hazırlamak için, uygun miktarlarda  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  tuzları, konsantrasyonları 0.1 Molar olacak şekilde ayrı ayrı saf su içerisinde çözüldü. Reaktöre alınarak karıştırılan çözeltilere ultrases enerjisi verilmeye başlandı. Reaksiyon devam ederken aynı anda konsantrasyonu 4.0 Molar olan  $\text{NH}_4\text{OH}$  çözeltisi reaksiyon ortamına bir pompa vasıtası ile pH 9.5 olana kadar beslendi. 30 dakika süresince gerçekleştirilen reaksiyon sonunda oluşan jel, santrifüjlenerek alındı ve yıkama suyun nötr olana kadar önce saf su ile sonra etil alkol ile yıkandı ve 125 °C de bir gece boyunca kurutuldu.

Kurutulmuş numuneler agat havanda öğütüldükten sonra, iyonik iletkenlik ölçümleri için öncelikle silindirik pellet haline getirildi. Bunun için önce normal pres ile (5 Mpa) disk ( $10.0 \text{ mm} \pm 0.2$  çapında ve  $1.0 \text{ mm} \pm 0.3$  kalınlığında) şeklinde preslendikten sonra, CIP (soğuk izostatik pres) ile (200 Mpa) preslendi. Elde edilen diskler, 5 °C/dakika ısıtma hızı ile 1200 °C de 6 saat sinterlendi. Sinterlenen disklerin (Şekil 5.3) Arşimet prensibi ve boyut ölçme metoduna göre yoğunlukları ölçüldü. Elde edilen ortalama değer örgü parametrelerinden hesaplanan teorik değer ile karşılaştırıldı. Şekil 5.1 de ultrases destekli elektrolit sentezi için deneysel akım şeması görülmektedir.



Şekil 5.1. Elektrolit sentezi deneysel planı  
Ln: (Lantanit; Samaryum, Gadolinyum, Neodmium)

Denemelerde Ultrases kaynağı olarak (Bandelin, sonopuls-20 kHz-200 Watt) cihazı kullanılmıştır. Cihaz 200 Watt gücünde olup 20 kHz sabit frekansta ses dalgaları üretmektedir. Cihaz üzerindeki kontrol ünitesinden istenilen oranda enerji, etkileşimin meydana geldiği ortama ayarlanarak verilebilmektedir. Önceden yapılmış olan enerji verimi denemelerine göre ısı denkliği yazılarak ne kadar enerji kullanıldığı hesaplanmıştır. Şekil 5.2 de ultrases destekli elektrolit sentezi için deney sistemi görülmektedir.



Şekil 5.2. Elektrolit sentezi sırasında kullanılan deneysel sistem

## 5.3. Elektrolit Karakterizasyonu

### 5.3.1. Kullanılan Cihazlar ve Analiz Yöntemleri

#### 5.3.1.1. XRD (X-ışınımı kırınım) Analizleri

X-ışınımı kırınımı elektrolit yapısındaki mevcut kristal fazlarının yapısını bozmadan belirlenmesinde kullanılan nicel bir yöntemdir. Tanımlama bilinmeyen numuneden elde edilen kırınım diyagramının daha önceden belirlenmiş kırınım diyagramı ile sistematik karşılaştırılması sonucu elde edilir. Elde edilen toz numunelerin XRD diyagramları incelenerek faz değişiklikleri ve literatürdeki makaleler referans alınarak bu fazların neler olduğu tespit edilmiştir. Analizler, 0.15405 nm dalga boyunda ve Cu/K- $\alpha$  radyasyon üreten Bruker marka difraktometrede 40kV ve 20mA değerinde, 20 ila 90° aralığında 4° dak.<sup>-1</sup> tarama hızında gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen tozların kristal boyutu Scherrer eşitliği kullanılarak hesaplandı. Scherrer eşitliğine göre kristal boyutu şu şekilde hesaplanır.

$$d = 0.9 \lambda / \beta \cos \theta$$

d; kristalit boyutu

$\lambda$ ; x ışını dalga boyu

$\theta$ ; kırınım açısı

$\beta$ ; %100 lük pikin yarı yüksekliğindeki çizgi genişliği (radyan)

Birim hücre uzunluğu (Kafes parametresi) için ise;

$$(\lambda/2a)^2 = \sin^2\theta/(h^2+k^2+l^2)$$

eşitliği kullanılmıştır.

### 5.3.1.2. Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz (TGA/DTA)

Bir malzemenin sıcaklık artışı ile bünyesinde meydana gelen termal ve gravimetrik değişimleri belirlemekte kullanılır. Malzeme bünyesinde meydana gelen ağırlık değişimleri (su kaybı, organik madde uzaklaşması gibi) termogravimetri (TG), ekzotermik ya da endotermik reaksiyonlar sonucu meydana gelen sıcaklık değişimleri diferansiyel termal analiz (DTA) cihazı ile tespit edilir. Özellikle seramik hammaddelerinin sıcaklık artışıyla uğradığı ağırlık kayıplarının ve bünyelerinde meydana gelen reaksiyonların hangi sıcaklıklarda meydana geldiği, reaksiyon cinsi ve şiddeti, böylelikle de hammaddelerin termal davranışları belirlenmektedir. Analiz; TGA/DTA cihazı ile, 30-900 °C sıcaklık aralığında 10 °C/dak. ısıtma hızıyla kuru hava akımı altında yapılmıştır.

### 5.3.1.3. ICP-MS Ölçümleri

Sentezlenen elektrolit tozlarının stokiometrik olarak doğruluğunu kontrol etmek için seçilen bir numunenin ICP-MS (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometer) elementel analiz cihazı ile ölçümü gerçekleştirildi.

#### 5.3.1.4. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Ölçümleri

Bu teknik nano boyutlu parçacıkların morfolojilerinde bir değişiklik olduğu zaman örneğin topografisini ve yüzey morfolojisini incelemeye çok yararlıdır. Hazırlanan elektrolit numuneleri içindeki partiküllerin şekillerini ve tanecik boyutlarını belirlemek için kullanılan analiz yöntemlerinden biridir. SEM (Scanning electron microscopy) analizleri için, Quanta FEG 450 cihazı kullanılmıştır.

#### 5.3.1.5. Empedans Spektroskopisi Yöntemi ile İletkenlik Ölçümleri

Empedans Spektroskopisi (ES), malzemelerin arayüzey mikroyapısal ve elektrokimyasal davranışları ile ilişkili olan malzemelerin elektriksel özelliklerinin karakterizasyonunda kullanılan bir yöntemdir. Empedans Spektroskopisi, herhangi bir tür katı ya da sıvı malzemenin hacim ya da ara yüzey alanındaki sızramalarını veya hareket eden yüklerin dinamik durumlarını incelemek için kullanılabilir. Empedans Spektroskopisi iyonik, yarı iletken, karışık iletken, elektronik-iyonik ve dielektrik malzemelerin analizinde kullanılır. Bu işlem için Arrhenius denklemi dikkate alınarak, sıcaklığın değişimi ve aktivasyon enerjisinin işlemleri ile ilgili birçok özellikleri belirlemek için Empedans Spektroskopisi kullanılabilir. Empedans Spektroskopisi, frekansın bir fonksiyonu olarak empedansı ölçer. Bu empedans verisi, malzemelerin hacmindeki ve ara yüzeylerindeki elektriksel özellikleri hakkında bir bilgi sahibi olmak için genellikle Nyquist stili (hayali eksene karşı gerçek eksen) kullanılır. Empedans Spektroskopisi, her türlü sıcaklık, atmosferik ve malzeme şartları altında çalışabilir. Empedansın ölçümü, küçük bir tek-frekans voltajı uygulanarak veya empedans büyüklüğü ve faz yönü ölçülerek yapılabilir [Aktaş, 2008].

Empedans Spektroskopisi toplam iletkenlik ve düşük sıcaklıklarda (500 °C nin altında) iç (bulk) ve sınır (grain boundary) iletkenliklerinin toplam iletkenliğe katkısını bulmada oldukça etkili bir cihazdır. İyonik iletkenlik değerini ölçmek için, elde edilen disklerin iki yüzeyine de gümüş pasta ile gümüş tel tutturuldu ve sabitlemek için 800 °C de kurutuldu. İyonik iletkenlik ölçümü hazırlanmış olan disk şekil 5.4 te gösterilmiştir. İyonik iletkenlik ölçümü için AC empedans ölçüm cihazı

(Solartron 1260 FRA, Frequency Responce Analyzer and 1296 interface) kullanıldı. 300 °C ile 800 °C arasında 100 °C aralıklarla, 0.05 Hz ile 10 MHz frekans aralığında iletkenlik ölçümleri alındı. Şekil 5.3 te iyonik iletkenlik ölçüm sistemi görülmektedir.



Şekil 5.3. İyonik iletkenlik ölçüm sistemi

Empedans ölçüm cihazından elde edilen veriler, SMART- ZView3.3a programı aracılığıyla alınarak, direnç eğrileri ve dataları oluşturulmuş ve buradan iletkenlik hesaplamaları gerçekleştirilmiştir.

Elektrolitlerin iyonik iletkenlik değerlerinin hesaplanması, empedans ölçümlerinden elde edilen direnç değerleri kullanılarak řu şekilde hesaplanmıştır.

$$R_t = R_b + R_{gb}$$

$R_t$ ,  $R_b$  ve  $R_{gb}$  sırasıyla; toplam direnç, bulk direnci ve grain boundary direncini göstermektedir.

Daha sonra iletkenlik;

$$\sigma = L/R.S$$

eşitliği kullanılarak hesaplanır. Burada  $L$  ve  $S$  sırasıyla elektrolit diskinin kalınlığı ve yüzey alanıdır.



şekil 5.4. Elde edilen elektrolit disk

## 6. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

İki ana kısım olarak planlanan tez çalışmasının ilk kısmında belirli bir dopant konsantrasyonuna sahip katı oksit elektrolitlerin sentezinde kullanılan ultrases parametrelerinin değişiminin elektrolitlerin özellikleri üzerine olan etkileri incelenmiştir.

Çalışmanın ikinci kısmında ise ilk kısımdan elde edilen optimum ultrases parametreleri kullanılarak literatürde yaygınca araştırılan başlıca elektrolitlerin en uygun dopant konsantrasyonlarının belirlenmesi şeklinde ele alınmıştır.

### 6.1. Ultrasonik Parametrelerin Etkisinin incelenmesi

Deney sisteminde kullanılan ultrases parametreleri üç başlık altında ele alınmış olup bunlar;

*Prob çapı:* 19 mm ve 13 mm

*Puls oranı:* 6:4, 7:3, 8:2, 9:1, 10:0 (sürekli)

*Akustik şiddet 19 mm lik prob için;*

8.14, 9.96, 12.45, 14.94, 17.00, 18.57, 25.05 W.cm<sup>-2</sup>

*Akustik şiddet 13 mm lik prob için;*

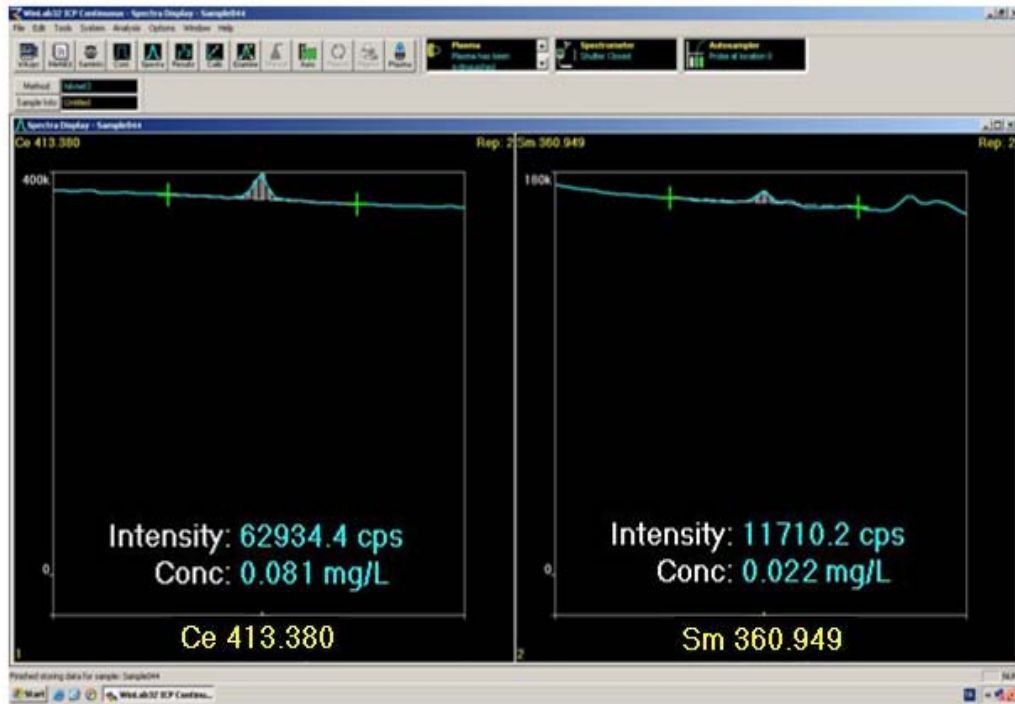
12.45, 18.58, 25.05, 30.11, 37.42 W.cm<sup>-2</sup>

şeklindedir.

Elde edilen sonuçlar değerlendirilirken sentezlenen elektrolitlerin toz ve pellet (disk) durumları iki ayrı cevap halinde verilmiştir. Toz halindeki elektrolitlerin yanıtları kristalit boyutu ve kafes parametresinden oluşmaktadır.

Sinterleme işleminden sonra elde edilen yoğun elektrolit disklerin ise yoğunluk aktivasyon enerjisi ve iyonik iletkenlik değerlerinden oluşmaktadır.

Sentezlenen elektrolit tozlarının stokiometrik olarak doğruluğunu kontrol etmek için seçilen bir numunenin ICP-MS (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometer) elementel analiz cihazı ile ölçümü gerçekleştirildi. Şekil 6.1 de  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$  in ICP-MS ölçüm sonuçları verilmiştir. Buna göre üretilen elektrolit tozlarının, hedeflenen stokiometrik oranlarda elde edilmiş olduğu görülmektedir.



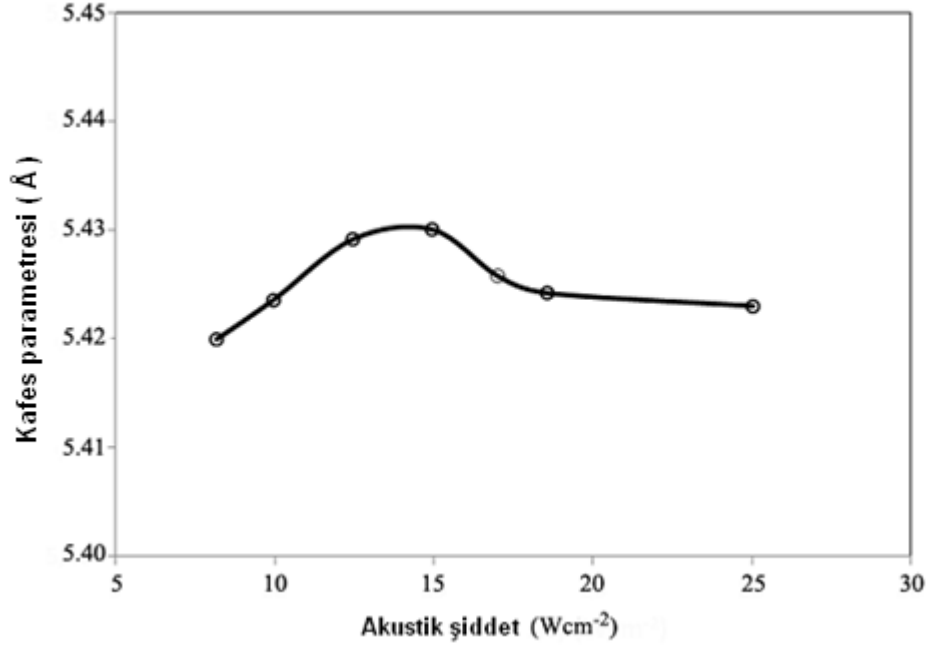
Şekil 6.1.  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$  in ICP-MS ölçüm sonuçları

Çizelge 1 ve çizelge 2 sırasıyla ultrases parametrelerinin sentezlenen elektrolitlerin toz ve disk (pellet) durumundaki özelliklerine olan etkilerini göstermektedir.

Çizelge 6.1. Farklı sentez koşullarında  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$  in karakteristik özellikleri

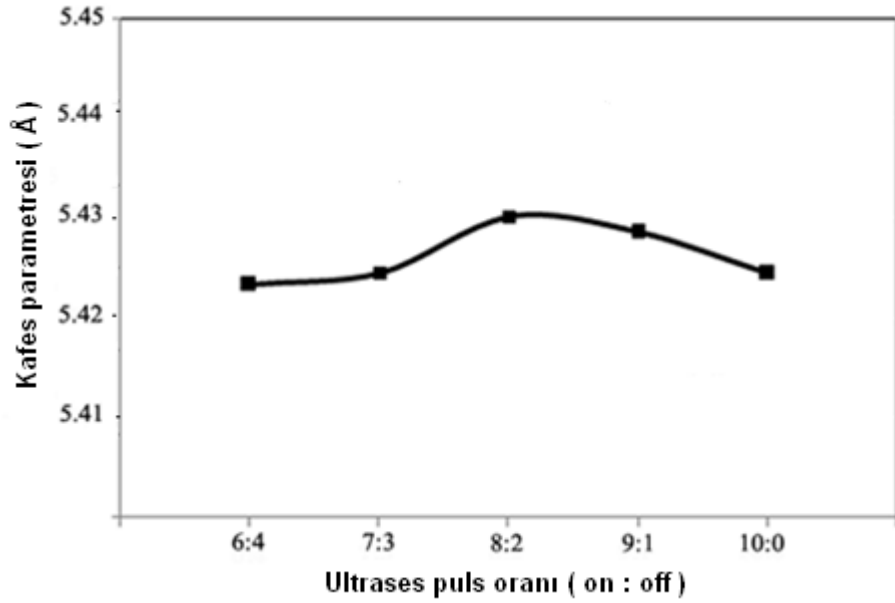
Prob Çapı (mm)	Puls oranı (on:off)	Akustik şiddet ( $Wcm^{-2}$ )	Kafes parametresi (Å)	Kristalit boyutu (nm)
19	8:2	8.14	5.420	11.00
19	8:2	9.96	5.423	10.94
19	8:2	12.45	5.429	11.23
19	8:2	14.94	5.430	12.25
19	8:2	17.00	5.426	12.55
19	8:2	18.57	5.424	11.94
19	8:2	25.05	5.423	12.00
19	6:4	14.94	5.422	10.85
19	7:3	14.94	5.424	12.03
19	9:1	14.94	5.430	12.41
19	10:0	14.94	5.428	12.35
13	8:2	12.45	5.421	10.71
13	8:2	18.58	5.423	11.15
13	8:2	25.05	5.437	11.87
13	8:2	30.11	5.441	12.10
13	8:2	37.42	5.436	11.78

Çizelge 6.1’ de  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$  elektroliti için sentez sırasında kullanılan ultrases parametrelerinin değişmesi ile elde edilen tozların kafes parametresi ve kristalit boyutlarında meydana gelen özellik değişimleri görülmektedir. Çizelge incelendiğinde 19 mm lik prob için 8:2 puls oranlarında en yüksek kafes parametresi değerinin,  $14.94 Wcm^{-2}$  akustik şiddet değerinde elde edildiği görülmektedir. Her iki prob içinde akustik şiddetinin artmasıyla kafes parametresinde belli bir değere kadar bir artış gözlenmekte, belli bir değerden sonra ise azalma görülmektedir. Bu değişimlerin iletkenlik değeri üzerindeki etkileri ilerleyen kısımlarda grafiklerle detaylı olarak açıklanmaktadır. Ultrases kullanılarak sentezlenen tozların kristalit boyutlarının ortalama olarak  $11.70 \pm 0.62$  nm olduğu görülmektedir.



Şekil 6.2. Akustik şiddet ile kafes parametresi değişimi

Şekil 6.2 akustik şiddet ile kafes parametresinin değişimi görülmektedir. Akustik şiddetinin artmasıyla kafes parametresinde belli bir değere kadar bir artış gözlenmekte, belli bir değerden sonra ise azalma görülmektedir. Bu durum ultrasesin belli bir değerinden sonra kübik birim hücrede meydana getirdiği olası deformasyon ile açıklanabilmektedir.



Şekil 6.3. Ultrases puls oranı ile kafes parametresi değişimi.

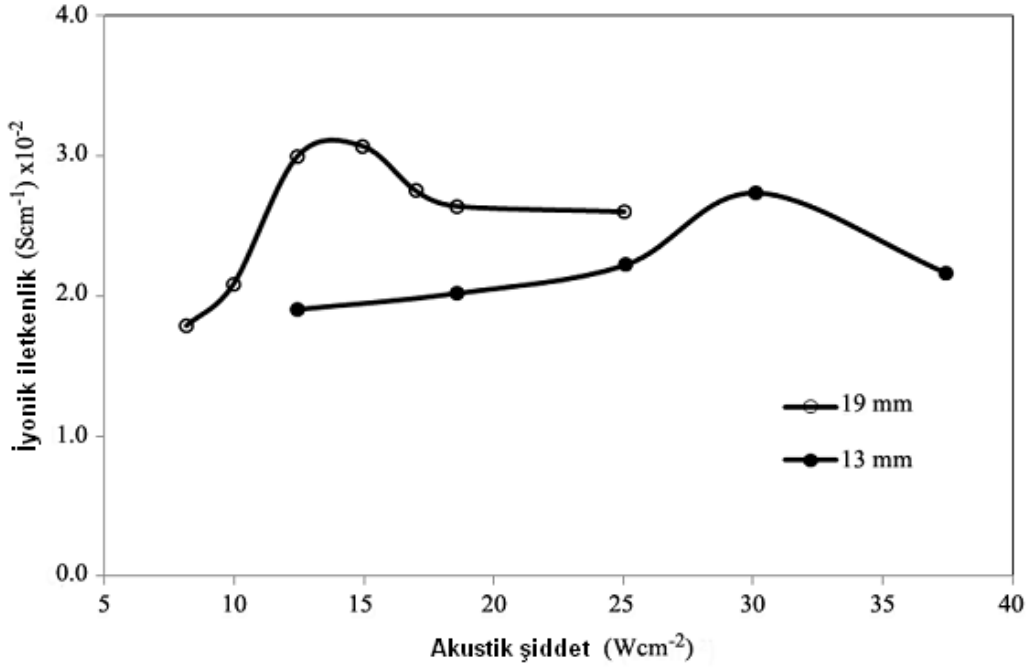
Şekil 6.3 ultrases puls oranı ile elde edilen tozların kafes parametresi değişimlerini göstermektedir. Şekil 6.1 ile benzerlik gösteren bu durum ultrasesin etkin çalışma modunun bu sistem için 8:2 puls oranında olduğunu ortaya koymaktadır.

Çizelge 6.2. Farklı sentez koşullarında  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$  in karakteristik özellikleri

Prob Çapı (mm)	Puls oranı (on:off)	Akustik şiddet ( $Wcm^{-2}$ )	İyonik iletkenlik $10^{-2} (Scm^{-1})$	% relatif yoğunluk	Aktivasyon enerjisi ( $kJmol^{-1}$ )
19	8:2	8.14	1.80	94.50	0.882
19	8:2	9.96	2.08	95.25	0.875
19	8:2	12.45	3.00	95.52	0.879
19	8:2	14.94	3.07	95.64	0.871
19	8:2	17.00	2.75	95.53	0.878
19	8:2	18.57	2.64	95.57	0.869
19	8:2	25.05	2.60	95.48	0.870
19	6:4	14.94	2.25	95.08	0.875
19	7:3	14.94	2.45	95.37	0.872
19	9:1	14.94	2.94	95.89	0.869
19	10:0	14.94	2.36	96.03	0.876
13	8:2	12.45	1.91	94.26	0.879
13	8:2	18.58	2.02	94.73	0.877
13	8:2	25.05	2.22	95.05	0.873
13	8:2	30.11	2.74	95.00	0.867
13	8:2	37.42	2.17	94.34	0.868

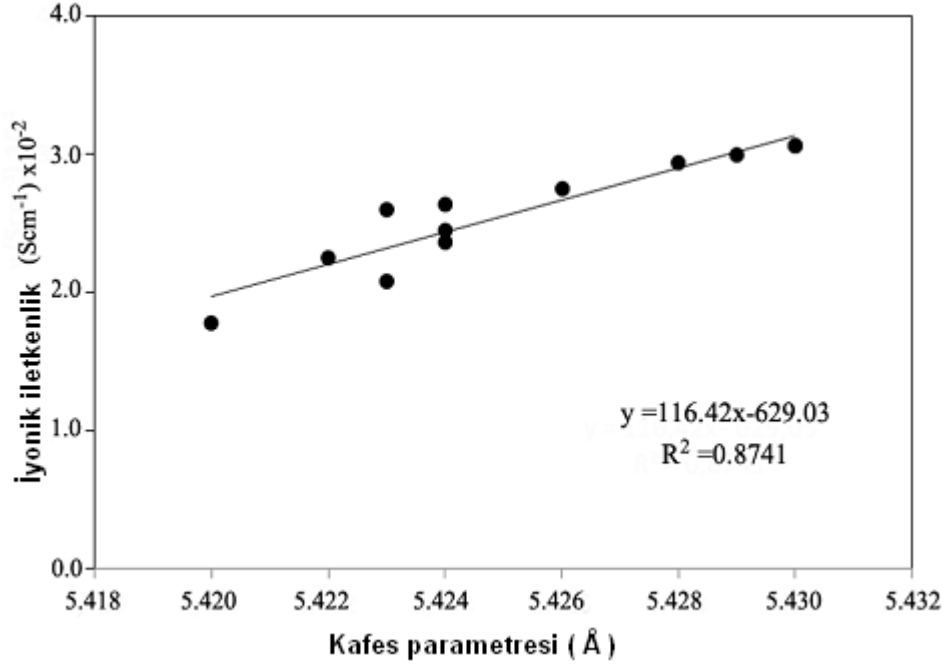
Çizelge 6.2' de  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$  elektroliti için sentez sırasında kullanılan ultrases parametrelerinin değişmesi ile elde edilen tozların iyonik iletkenlik, % relatif yoğunluk ve aktivasyon enerjilerinde meydana gelen özellik değişimleri görülmektedir. Çizelge 6.2 deki değerler kullanılarak elde edilen grafiklerden ortaya şu sonuçlar çıkmaktadır.

Şekil 6.2 de akustik şiddetin kafes parametresi üzerinde meydana getirdiği değişim önceki kısımda açıklanmıştı. Akustik şiddetin aynı etkiyi iyonik iletkenlik değerlerinde de gösterdiği görülmektedir.



Şekil 6.4. Her iki prob için akustik şiddet ile iyonik iletkenlik değişimi.

Şekil 6.4 her iki prob için akustik şiddet ile iyonik iletkenlik değerlerinin değişimini göstermektedir. Buna göre her iki prob içinde akustik şiddetin artması ile iyonik iletkenlik değerleri belirli bir değere kadar artmakta ve bu değerden sonra bir azalma meydana gelmektedir. Bu durum şu şekilde izah edilebilir. Florit tip yapıları kübik kristal şekle sahip elektrolit malzemelerin en önemli oksijen iyon iletim mekanizmalarından biri de yapılarında bulunan oksijen boşluklarından kaynaklanmaktadır. Oksijen boşluklarının artmasıyla ve kafes genişlemesiyle meydana gelen bu artış belli bir değere kadar iyonik iletkenlik değerini artırmaktadır. Fakat belli bir optimum değerden sonra meydana gelen bu artış yapının bozulması ve deformasyona uğraması sebebi ile bu özelliğini yitirmekte ve iyonik iletkenlik değerlerinde azalma meydana gelmektedir. Literatür ile de uyumlu olan bu sonuç iyonik iletkenlik mekanizmasının ister dopant konsantrasyonu ile ister sentezleme metodunun etkisi ile olsun belirli bir optimum değerde en yüksek değere ulaştığını göstermektedir. Bu çalışma kapsamında iyonik iletkenlik değerlerinin, akustik şiddetin etkisi ile kafes parametrelerinde meydana getirdiği değişim ile ilişkili olduğu ve buna bağlı olarak iyonik iletkenlik değerlerinin değiştiği şekil 6.5 te görülmektedir.



Şekil 6.5. Kafes parametresi ile iyonik iletkenlik arasındaki ilişki

Şekil 6.5 kafes parametresi ile iyonik iletkenlik arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Buna göre kafes parametresi değişimi ile iyonik iletkenlik arasında yakın bir ilişki olduğu görülmektedir. Fu et al. 2008 yılında yaptıkları çalışmada SDC için kafes parametresi ile iyonik iletkenlik arasındaki ilişkiyi

$$y = 97.55x - 527.6 \quad (R^2=0.864)$$

olarak belirlemiş ve aralarında direkt bir ilişki olduğunu ortaya koymuşlardır.

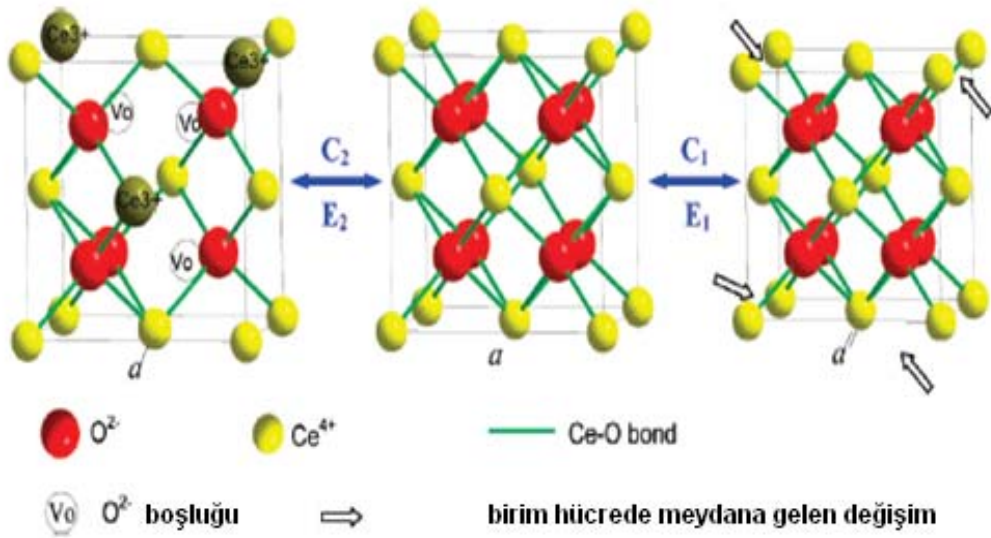
Bu çalışmada ise bulunan ilişki;

$$y = 116.42x - 629.03 \quad (R^2=0.874)$$

şeklinde olup literatür ile uyum içindedir. Bu iki denklemden benzerlik şu sonucu ortaya çıkarmaktadır. Elektrolit sentezinde sırasında ultrases enerjisi uygulanması, yapıda bir dopant etkisi meydana getirmektedir. Bunun sonucu olarak mevcut elektrolitin iyonik iletkenlik değerinde bir artış söz konusu olmaktadır. Yapıda meydana gelen değişiklik Şekil 6.5 te şematik olarak gösterilmeye çalışılmıştır. Şekilden görüleceği üzere ultrases etkisi ile sıvı ortamda sentez sırasında oluşturulan mekanik etki (yüksek basınç, sıcaklık ve mikrojet akım) ile kristal kafes yapısında bir

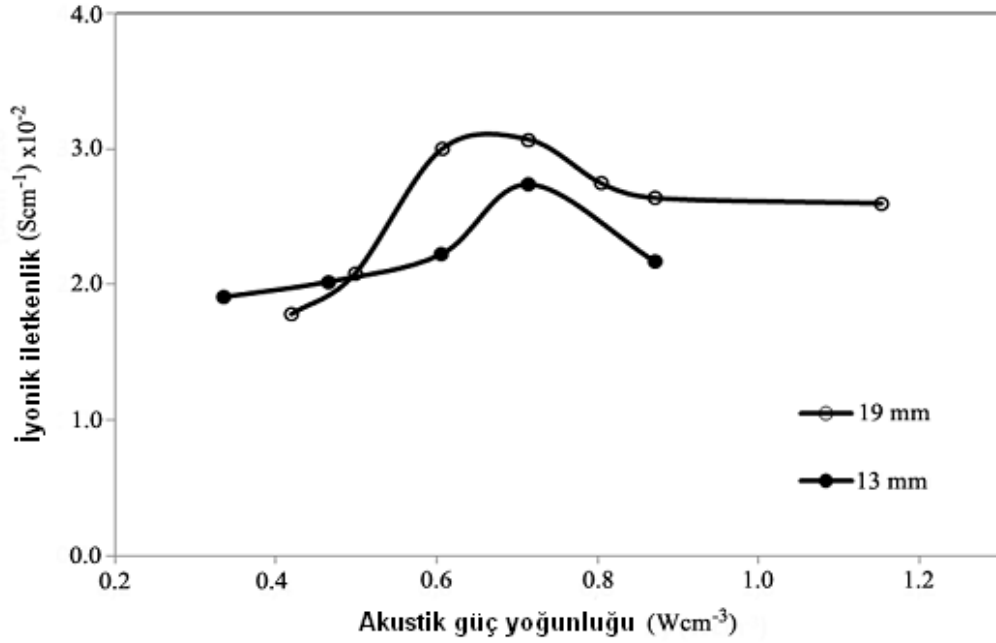
değişim oluşmakta, buda oksijen iyon iletim mekanizmasında değişikliklere yol açmaktadır.

Ultrasesin enerjisinin, akustik şiddet olarak belli bir değere kadar kafes parametresi ve iyonik iletkenlik değerlerini artırdığı ( $14.94 \text{ Wcm}^{-2}$ ) bu değerden sonra ise olumsuz bir etki meydana getirdiği şekil 6.2 ve şekil 6.4 ten görülmektedir. Daha yüksek akustik şiddetlerdeki bu olumsuz etki, aşırı miktarda üretilen kaviteyon kabarcıklarının bir bariyer etkisi oluşturarak, ultrasesin reaksiyon ortamına olan transferini engellemesiyle açıklanabilir.



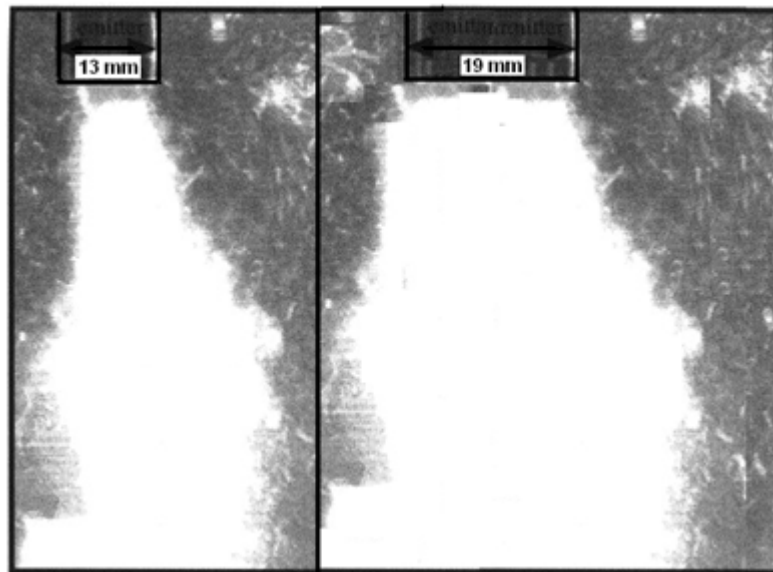
Şekil 6.6. Kristal birim hücrelerinde dış etki ile meydana gelen değişimler

Akustik şiddet ( $\text{Wcm}^{-2}$ ), uygulanan ultrases enerjisinin prob alanına bölünmesiyle elde edilen bir değer olup, prob çapları farklı durumlarda, iki prob arasındaki farkı daha iyi görmek için, akustik şiddet yerine akustik güç yoğunluğu ( $\text{Wcm}^{-3}$ ) birimi kullanılabilir. Böylelikle prob tipinin etkileri daha net olarak görülebilir. Şekil 6.7 da her iki prob için akustik güç yoğunluğunun iyonik iletkenlik üzerine olan etkileri görülmektedir.

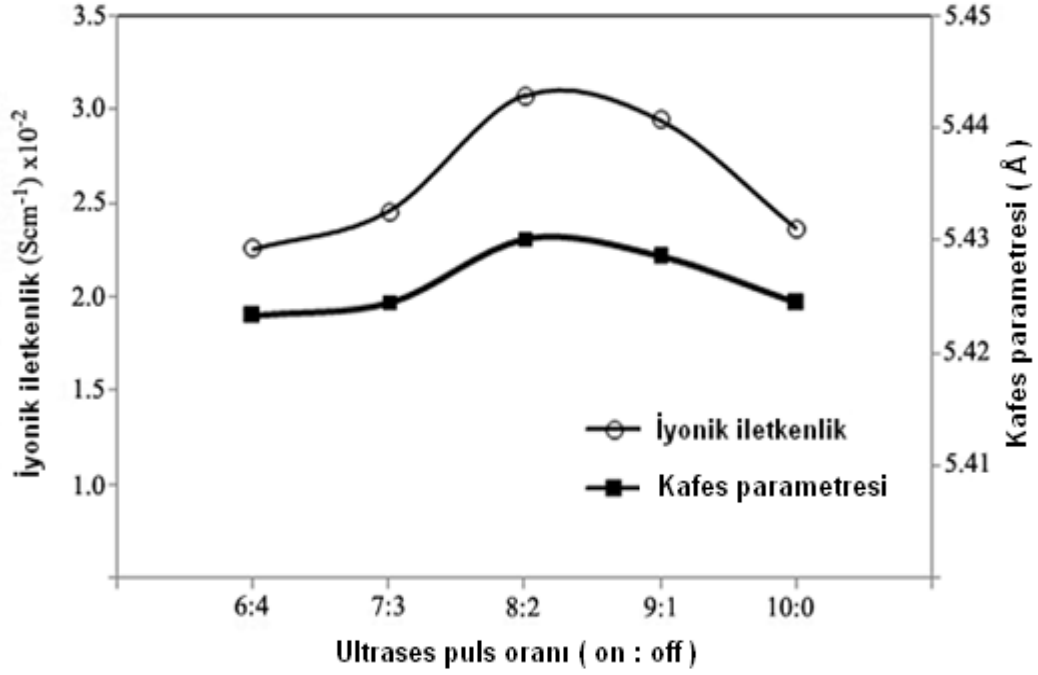


Şekil 6.7. Akustik güç yoğunluğunun iyonik iletkenlik üzerine olan etkileri

Buna göre düşük güç yoğunlukları haricinde aynı güç yoğunluğu için 19 mm lik prob ile 13 mm lik probtan daha iyi sonuçlar elde edilmektedir. Bu ultrasesin etkisini büyük yüzey alanlı prob ile çözelti içerisine daha homojen ve geniş bir alanda yayılması ile açıklanabilir. “Acoustic streaming” de denilen bu etkinin şematize edilmiş şekli şekil 6.8 de görülmektedir.



Şekil 6.8. İki farklı çaptaki probun çözelti ortamına nüfuz etme etkisi



Şekil 6.9. Ultrases puls oranının iyonik iletkenlik ve kafes parametresi üzerine etkisi

Şekil 6.9 de ultrases puls oranının iyonik iletkenlik ve kafes parametresi üzerine etkisi görülmektedir. Buna göre her iki karakteristik yanıt içinde 8:2 puls oranı en iyi sonucu vermektedir. Ultrasesin sıvı ortama verilmiş şekli açısından iki türü olan kesikli (pulsu) ve sürekli (10:0) durumları, her bir proses için farklı optimum değerlerinde iyi sonuçlar vermektedir. Denemelerde, elde edilen en yüksek değerlerin 8:2 puls oranında sağlanması, kavitasyon kümeciklerinin reaksiyon ortamına uniform dağılımının bu oranda gerçekleştiğinin bir göstergesidir.

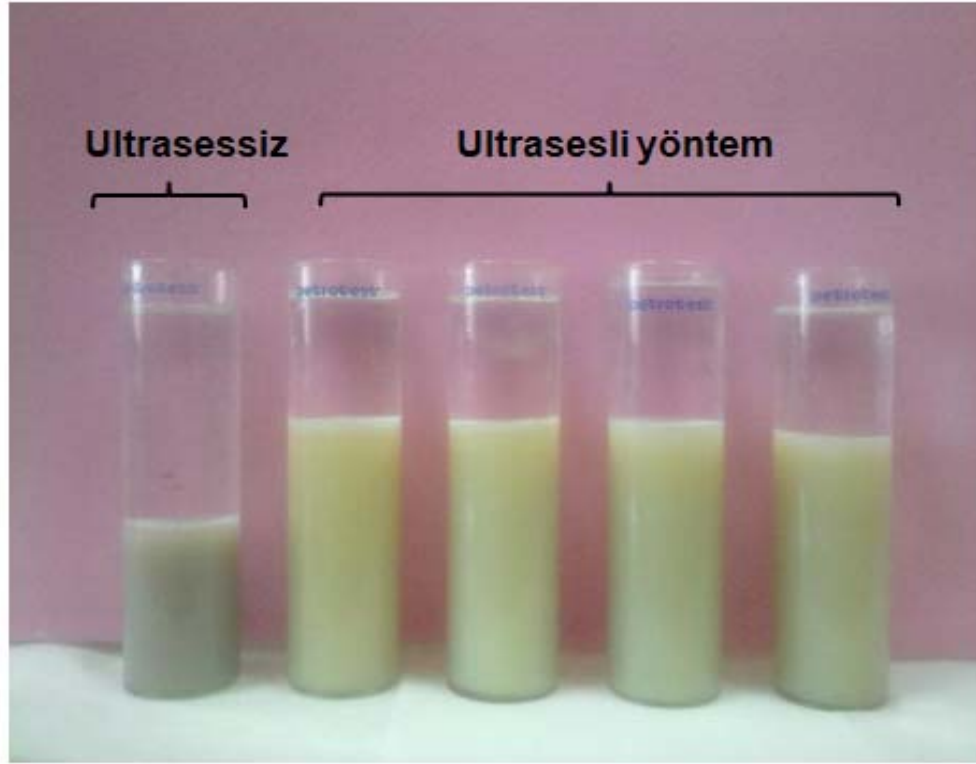
Ultrases enerjisi kullanılarak sentezlenen elektrolitlerin, ultrases kullanmadan sentezlenen elektrolitlerden farkını ve/veya üstünlüğünü veya görmek amacıyla, klasik birlikte çöktürme yöntemiyle de gerçekleştirilen denemeler çizelge 6.3 de verilmiştir.

Çizelge 6.3. Ce<sub>0,8</sub>Sm<sub>0,2</sub>O<sub>1,9</sub> karakteristik özellikleri üzerine her iki metodun etkileri

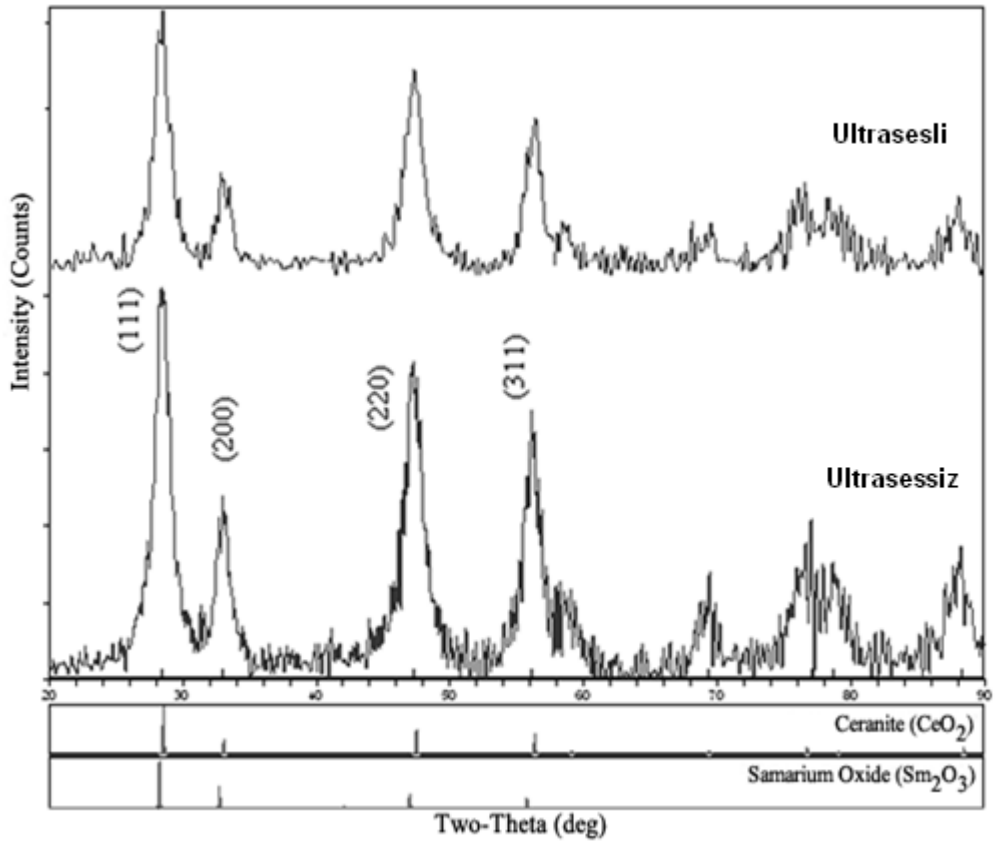
Metod	İyonik iletkenlik 10 <sup>-2</sup> (Scm <sup>-1</sup> )	Bulk yoğunluk (gcm <sup>-3</sup> )	% Relatif yoğunluk	Aktivasyon enerjisi (kJmol <sup>-1</sup> )	Kafes parametresi (Å)	Kristalit boyutu (nm)
Ultrasessiz birlikte çöktürme yöntemi	1.67	6.62	92.21	0.888	5.414	18.90
Ultraseli birlikte çöktürme yöntemi <sup>#</sup>	3.07	6.87	95.64	0.871	5.430	12.25

<sup>#</sup> 19 mm prob, 8 on 2 off puls modunda, 14.94 Wcm<sup>-2</sup> Akustik şiddet şartlarında

Çizelge 6.3 de hem ultrases ile hem de ultrases kullanmadan sentezlenen elektrolitlerin karakteristik özellikleri gösterilmektedir. Buna göre ultraseli birlikte çöktürme yöntemi ile elde edilen elektrolit tozlarının daha düşük kristalit boyutuna sahip olduğu görülmektedir. Bu durum özellikle sinterleme işlemi açısından büyük önem arz etmektedir. Çünkü daha küçük kristal boyutuna sahip tozlar daha düşük sıcaklıkta sinterleme sıcaklıklarında daha yoğun bir yapı sergilemektedirler. Üçüncü sütunda görülen relatif yoğunluk değerleri bu durumun bir izahı olarak karşımıza çıkmaktadır. Şekil 6.10 da her iki yöntem için çöktürme sonrası elde edilen çökeltilerin çekilmiş fotoğrafları yer almaktadır. Resimde en sol kısımda yer alan daha koyu renkli çökelti ultrases kullanmadan elde edilen çökelti diğer dördü ise ultrases kullanılarak elde edilmiş olan çökeltilerdir. Shi ve arkadaşları da yaptıkları çalışmada benzer bir durumla karşılaşmış ve bu durumun daha küçük boyutta elde edilen partiküllerin sonucu olarak açıklamışlardır [Shi et al., 2010]. “Brownian” hareketiyle açıklanabilen bu duruma göre, daha küçük boyuttaki partiküller, daha büyük boyuttaki partiküllere göre oldukça yavaş olarak çökerler. Bu durum şekil 6.10 daki farklılığı da ortaya koymaktadır.

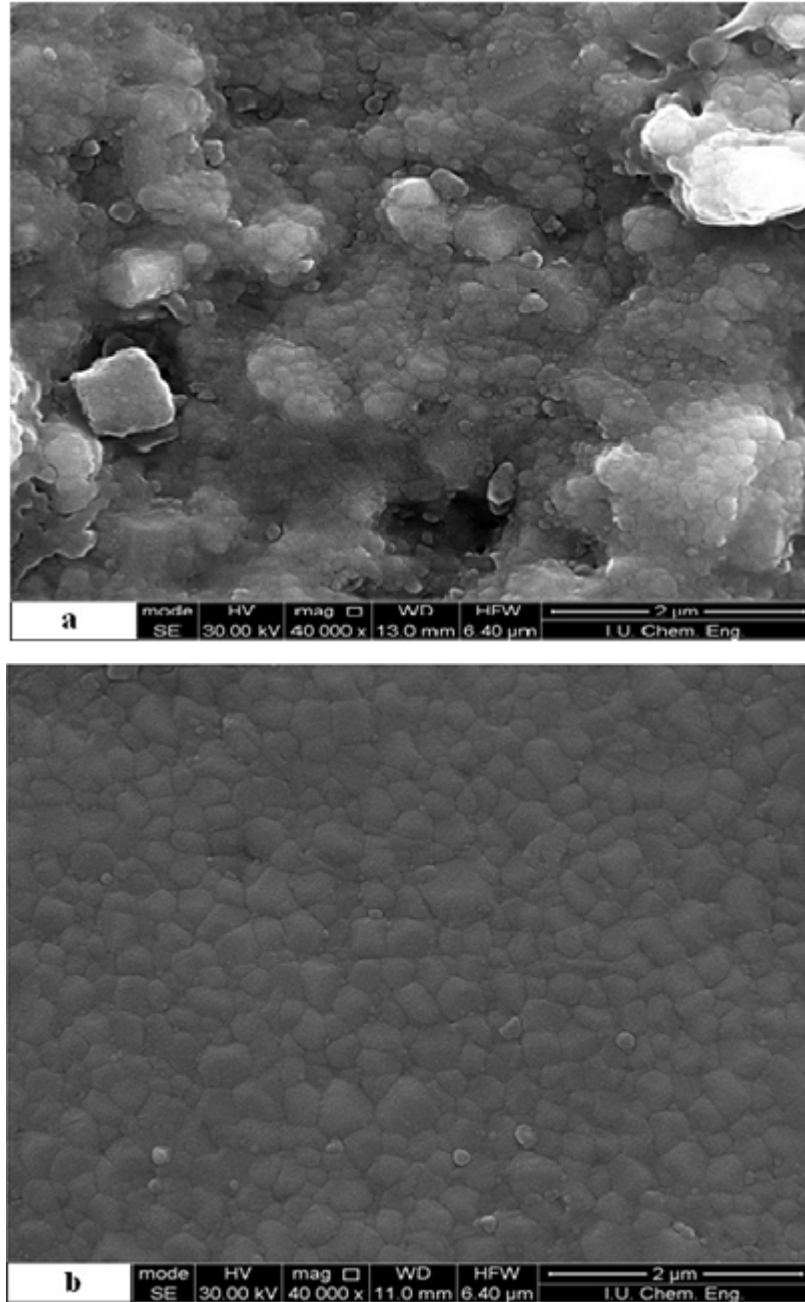


Şekil 6.10. Her iki yöntem kullanılarak elde edilmiş çökeltilerin resimleri



Şekil 6.11. Her iki metoda göre sentezlenmiş olan tozların XRD görüntüleri

Her iki yöntem kullanılarak elde edilen tozları X-Ray analizleri şekil 6.11 da görülmektedir. Elde edilen her iki tozunda  $\text{CeO}_2$  in kübik kristal yapısına sahip olduğu görülmektedir. Piklerin şekil ve şiddetlerindeki farklılık kristalit boyutu ve kafes parametresindeki farklılığı göstermektedir. Ultrases yöntemi ile elde edilen kristallerin kafes parametresi ve kristalit boyutu değeri sırasıyla 5.430 Å ve 12.25 nm iken, ultrases kullanmadan elde edilen kristallerin kafes parametresi değeri ve kristalit boyutu değeri sırasıyla 5.414 Å ve 18.90 nm dir.



Şekil 6. 12. Her iki yöntemle elde edilen pelletlerin SEM görüntüleri  
a) Ultrasesiz yöntem b) Ultrasesli yöntem

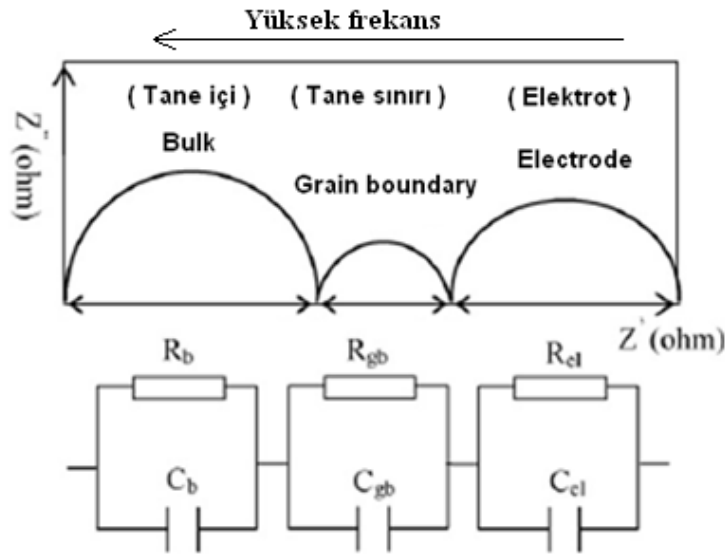
Şekil 6.12. de her iki yöntemle elde edilen pelletlerin SEM görüntüleri yer almaktadır. SEM görüntüleri incelendiğinde ultrases kullanılarak sentezlenen pelletlerin daha yoğun ve uniform yapıda olduğu görülmektedir. 1200 °C de 6 saat sinterleme sonucu elde edilen elektrolitin relatif yoğunlukları %95 seviyelerine ulaşmış olup aynı durum ultrasessiz yöntem için %92 seviyesinde kalmıştır. Bu sonuç literatür ile karşılaştırıldığında oldukça iyi gözükmektedir. Konu ile yakından ilgili olan literatür çalışmalarının sonuçları çizelge 6.4 te özetlenmiştir.

Çizelge 6.4. Konu ile ilgili literatür çalışmaları

ELEKTROLİT	YÖNTEM	İLETKENLİK (S.cm <sup>-1</sup> )	SİNT. SIC. (°C)	REF.
Ce <sub>0.85</sub> Gd <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.05</sub> O <sub>1.9</sub>	Sol-Gel	CeGdO: 5,8 x10 <sup>-2</sup> (700 C) CGMgO: 7,7 x10 <sup>-2</sup> (700 C)	1450, 5h	Wang 2004
Ce <sub>0.8</sub> Sm <sub>0.2</sub> O <sub>1.9</sub>	Sol-Gel	Mevcut değil	1300 ρ : %75 1400 ρ : %95 1500 ρ : %98	Kriven 2005
Ce <sub>1-x</sub> Nd <sub>x</sub> O <sub>2-(1/2)x</sub>	Birlikte çöktürme	Ce <sub>0.75</sub> Nd <sub>0.25</sub> O <sub>1.875</sub> 4.6x10 <sup>-2</sup> (800 C de) Ce <sub>0.9</sub> Nd <sub>0.1</sub> O <sub>1.975</sub> 1.8x10 <sup>-2</sup>	1500 ρ : %95 5h	Fu 2010
Ce <sub>0.8</sub> Gd <sub>0.2</sub> O <sub>1.9</sub>	Sol-Gel	1.0x10 <sup>-2</sup> (700 C) 2.4x10 <sup>-2</sup> (800 C)	1400	Rambabu 2006
Ce <sub>0.8</sub> Sm <sub>0.2</sub> O <sub>1.9</sub>	Birlikte çöktürme	2.3x10 <sup>-2</sup> (800 C)	1500 ρ : %95 5h	Fu 2008
Sr, Ca - dop Ceria	Katı-hal reaksiyon	%10 Sr dop 5,7x10 <sup>-2</sup> (800 C)	1625 ρ : %98 4h	Milliken 2002
Lantanyum Gallat Ceria kompozit	Birlikte çöktürme	Toplam iletkenlik; 2,6x10 <sup>-2</sup> (750 C)	1450 ρ : %95	Li 2010
Ce <sub>0.8</sub> Gd <sub>0.2-x</sub> M <sub>x</sub> O <sub>2-q</sub> M:Sm, La, Nd, Bi	Hidrotermal method	Max cond: 4,46 x10 <sup>-2</sup> (700) Bi co-dop GdCeO	1300-1400 ρ : %95	Dikmen 2010
Y, Sm, Nd, co-dop Gd-Ceria	Birlikte çöktürme	Doubly dop-Ceria, grain boundary and total conductivity lower than Ce <sub>0.85</sub> Gd <sub>0.15</sub> O <sub>1.925</sub>	1550 2h	Zajac 2008
Ce <sub>0.8</sub> Sm <sub>0.2</sub> O <sub>1.9-q</sub> (SDC20)	Birlikte çöktürme	10,1x10 <sup>-2</sup> (800 C) 4,7x10 <sup>-2</sup> (700 C) 1,7x10 <sup>-2</sup> (600 C) 0,53x10 <sup>-2</sup> (500 C) 0,25x10 <sup>-2</sup> (450 C)	1450 ρ : %98 15h	Matsui 2005

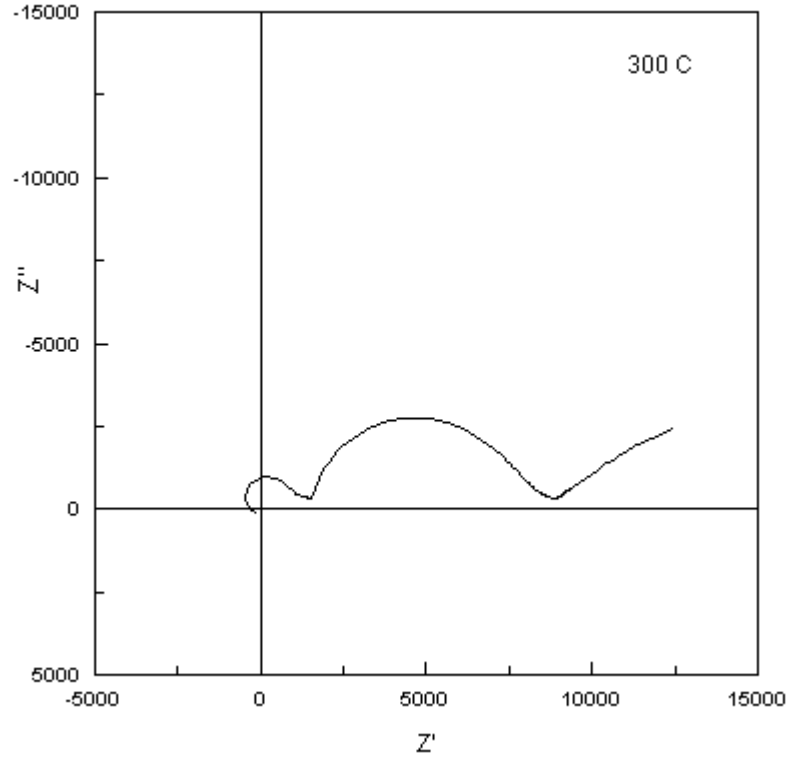
Çizelge 6.4 incelendiğinde özellikle yüksek sinterleme sıcaklıkları ve süreleri dikkat çekmektedir. Literatürde %95 yoğunluk seviyelerine ancak 1400-1500 °C sinterleme sıcaklıklarında ulaşılabilmektedir. Aradaki 200-300 °C fark bu çalışma için önemli bir proses avantajı olarak karşımıza çıkmaktadır.

Sentezlenen elektrolitlerin empedans analizleri şekil 6.13 de verilen devreyi temsil eden kompleks empedans diyagram modeli kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu diyagramda AC iletkenlik sonuçları kompleks empedans düzleminde çizilmiştir. Bu diyagramdan görüldüğü gibi sırasıyla yüksek frekanslarda tane içi orta frekanslarda tane sınırı ve düşük frekanslarda ise elektrot gevşemesi ile bağlantılı olarak üç farklı yarım daire oluşturduğu görülmektedir. Yüksek frekanslarda ilk yarım dairenin gerçek düzlem ile kesişiminden tane içi direnç elde edilebilir. Benzer yolla tane içi ve tane sınırı dirençlerinin toplamı ikinci yarımdan hesaplanır. Düşük frekanslarda üçüncü yarım dairenin gerçek düzlem ile kesişiminden tane sınırı ve elektrot dairesinin toplamı belirlenir.

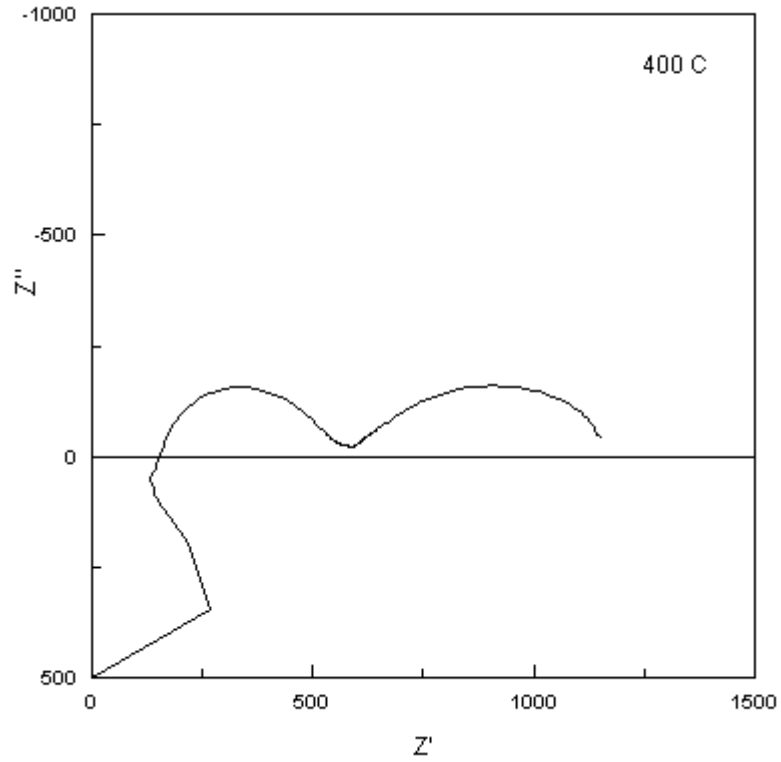


Şekil 6.13. Tipik Empedans analizi grafiğinin şematik gösterimi

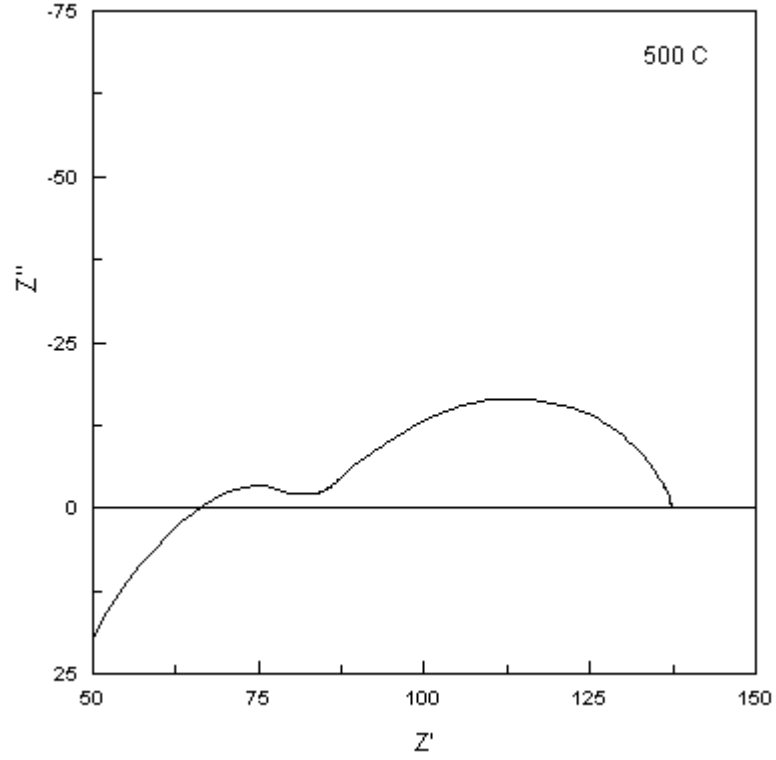
Şekil 6.14 – 6.20 da her bir ölçü sıcaklığı için empedans diyagramlarındaki değişimler ve sıcaklıklara bağlı olarak kompleks empedans eğrilerinin değişimi görülmektedir.



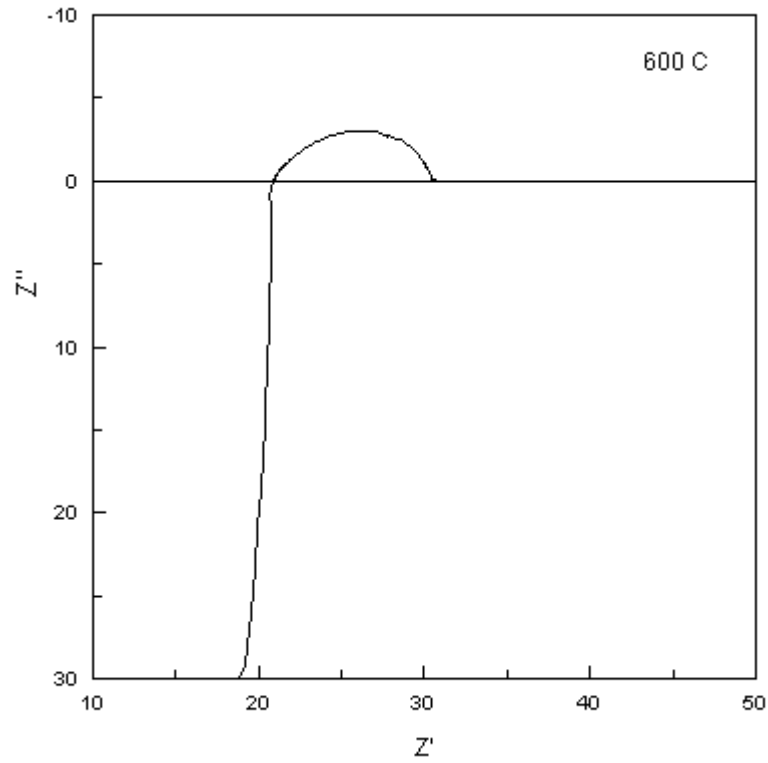
Şekil 6.14. Ultrases yöntemi kullanılarak elde edilen  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  elektrolitinin 300 °C deki empedans (Nyquist) grafiği



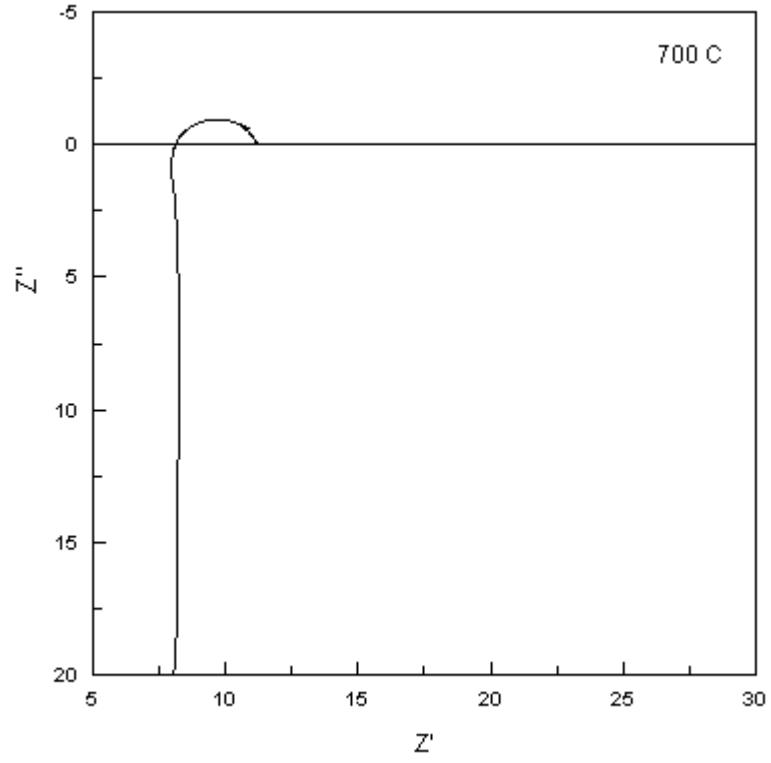
Şekil 6.15. Ultrases yöntemi kullanılarak elde edilen  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  elektrolitinin 400 °C deki empedans (Nyquist) grafiği



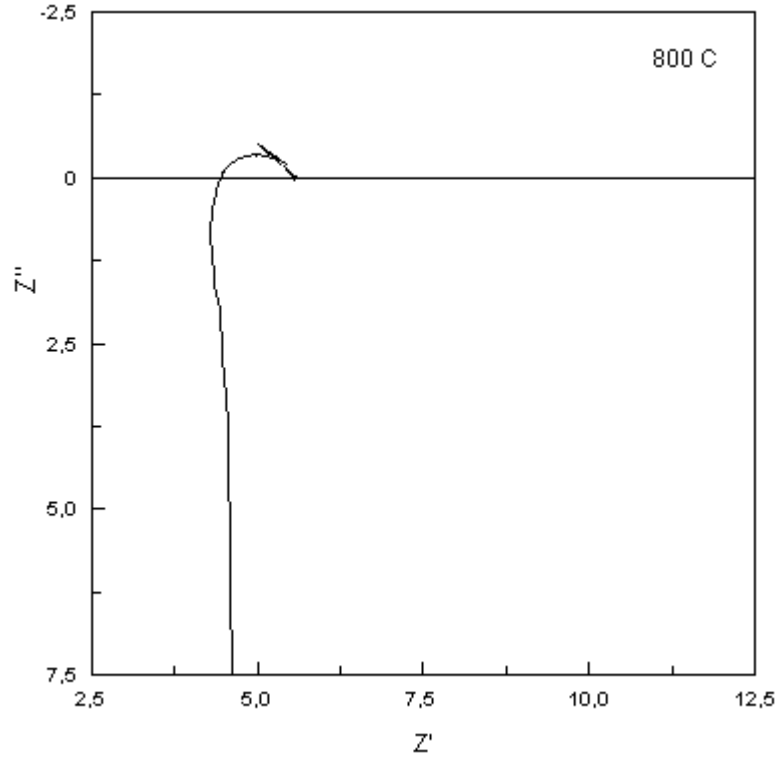
Şekil 6.16. Ultrases yöntemi kullanılarak elde edilen  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  elektrolitinin  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  deki empedans (Nyquist) grafiği



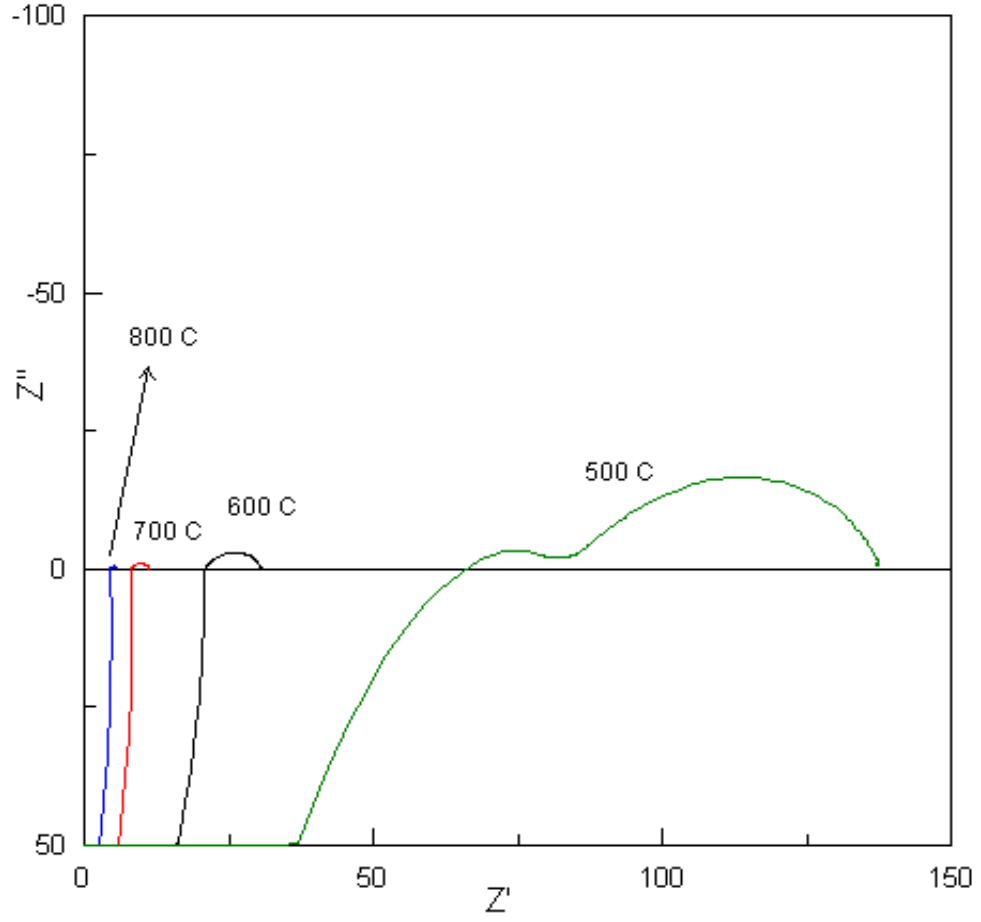
Şekil 6.17. Ultrases yöntemi kullanılarak elde edilen  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  elektrolitinin  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  deki empedans (Nyquist) grafiği



Şekil 6.18. Ultrases yöntemi kullanılarak elde edilen  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  elektrolitinin 700 °C deki empedans (Nyquist) grafiği



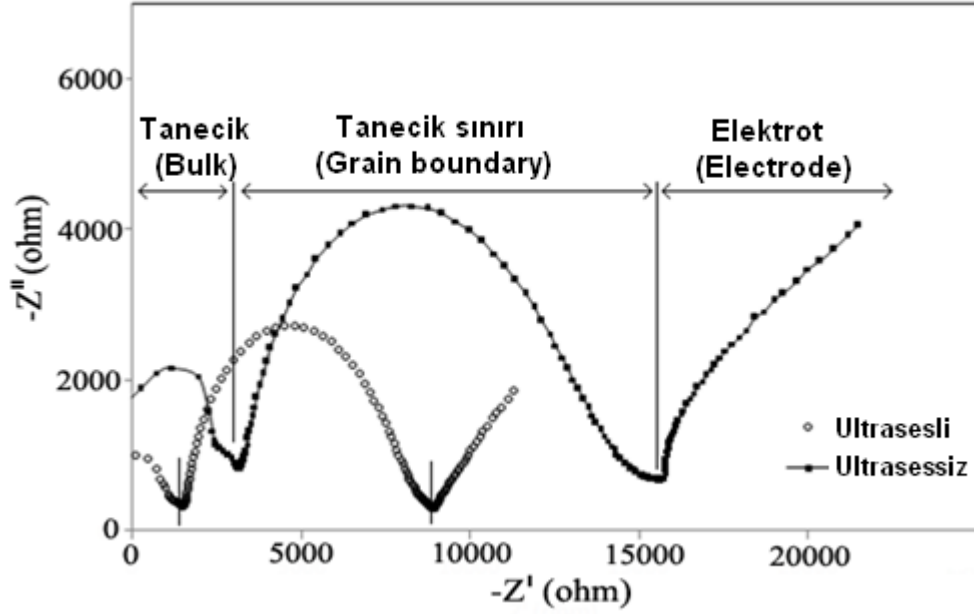
Şekil 6.19. Ultrases yöntemi kullanılarak elde edilen  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  elektrolitinin 800 °C deki empedans (Nyquist) grafiği



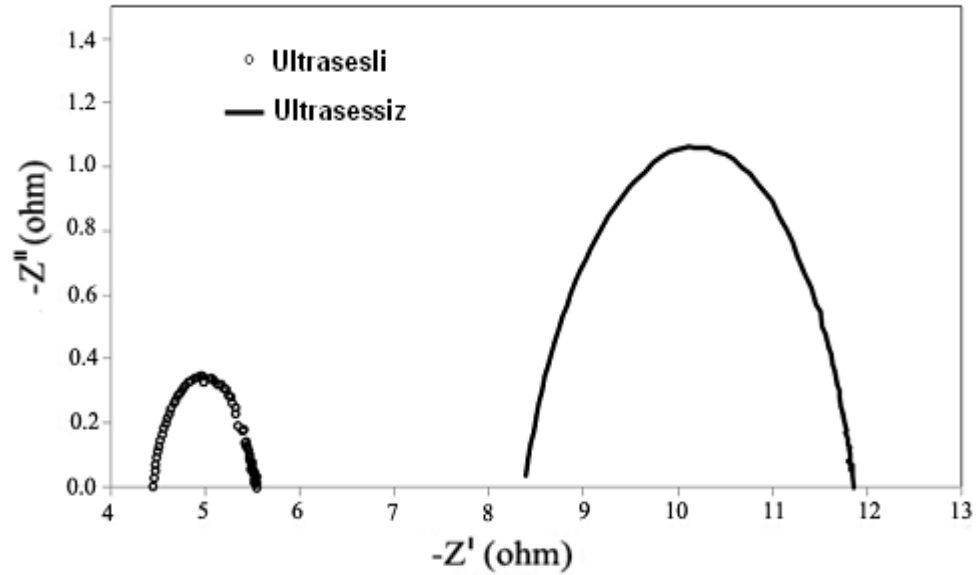
Şekil 6.20. Ultrases yöntemi kullanılarak elde edilen  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$  elektrolitlerinin 500-600-700-800 °C deki empedans (Nyquist) grafikleri

Eğrilerden görüleceği gibi sıcaklık artışı ile birlikte hem tane içi hem de tane sınırı dirençleri azalmaktadır. 300 °C de ideal üç yarım daire (tanecik içi, tanecik sınırı ve elektrot) elde edilirken, 400 °C de tanecik içi (bulk) direnci kaybolmuş, 500 °C de ise tanecik sınır (grain boundary) direnci de küçülerek 600 °C de kaybolmuştur. 600 °C ve üzeri sıcaklıklarda yalnız elektrot direnci kalmıştır.

Bununla birlikte hem ultrases destekli hem de ultrasessiz yöntemle elde edilen elektrolitlerin sırasıyla 300 °C ve 800 °C deki empedans grafikleri şekil 6.21.a ve 6.21.b de gösterilmiştir. Buna göre ultrases enerjisinin elektrolitlerin tanecik ve tanecik sınırı dirençlerini düşürdüğü görülmektedir.



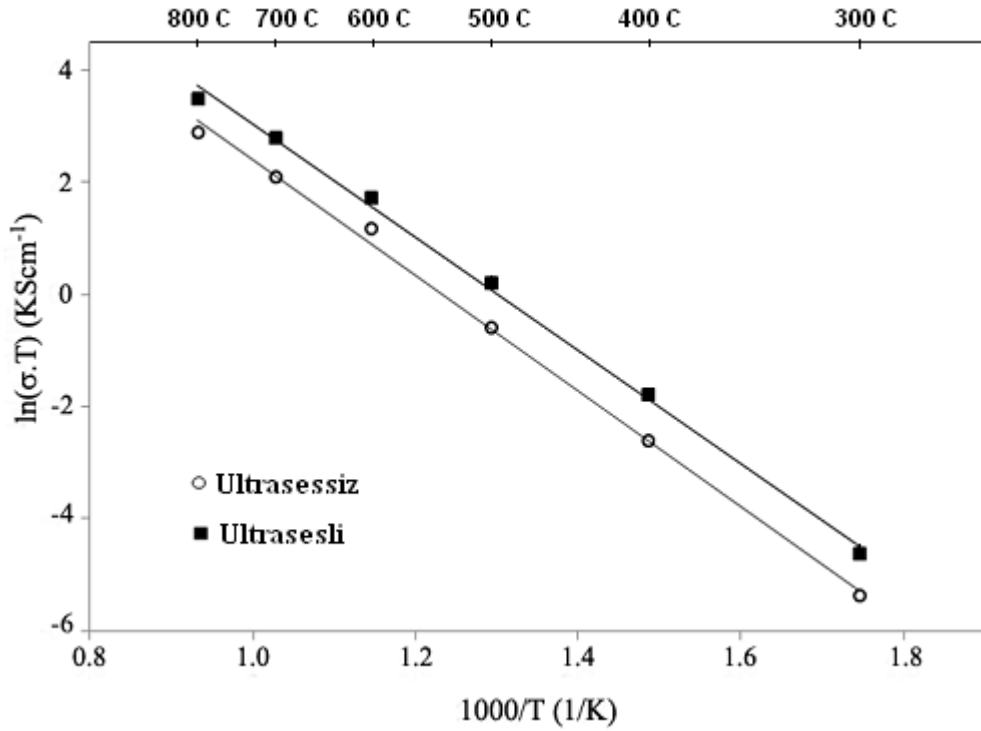
Şekil 6.21.a. Her iki yöntemle elde edilmiş olan elektrolitlerin 300 °C deki empedans (Nyquist) grafiği



Şekil 6.21.b. Her iki yöntemle elde edilmiş olan elektrolitlerin 800 °C deki empedans (Nyquist) grafiği

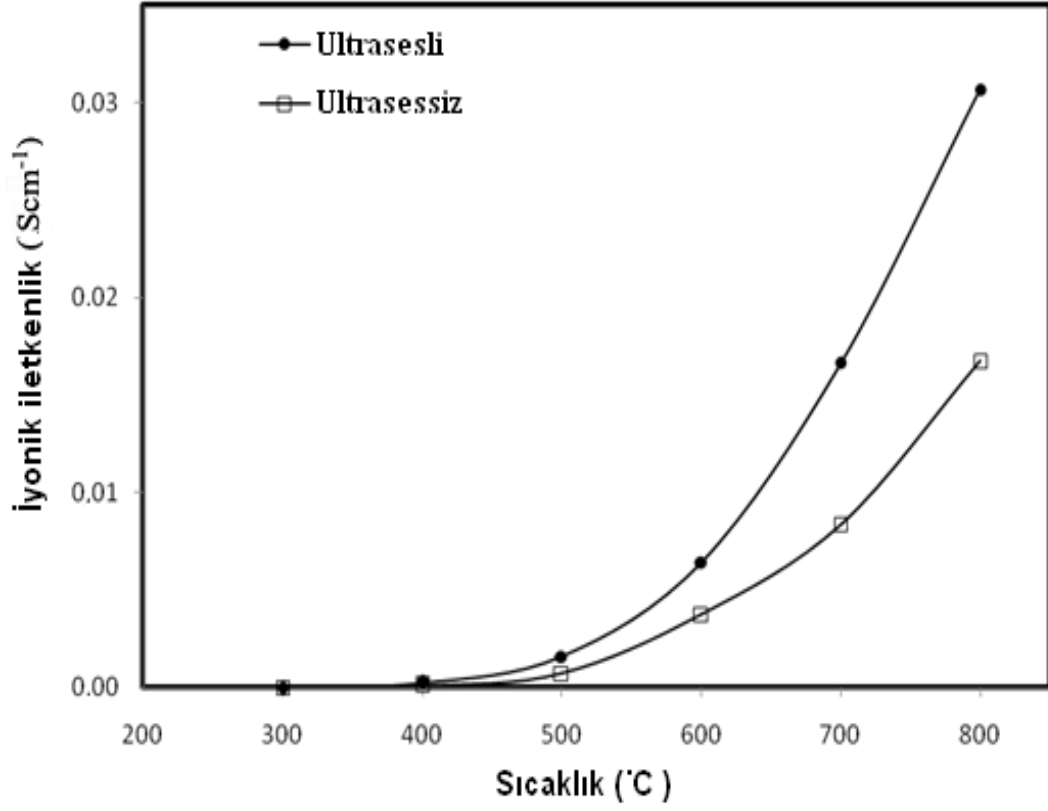
Özellikle tanecik sınırı dirençlerindeki azalma, ultrasesin sinterleme işlemi aşamasında meydana getirmiş olduğu daha büyük tanecik boyutu avantajından kaynaklandığı göstermektedir. Daha büyük tanecik boyutu ile yapıdaki tanecik sınırları da azalacağından, iyonik iletkenliğe karşı gösterilen direnç azalacak ve böylelikle iyonik iletkenlik değerlerinde bir artış meydana gelecektir.

Şekil 6.22 de Ultrasesli ve ultrasessiz olarak sentezlenen elektrolitlerin aktivasyon enerji grafiği görülmektedir. Her iki durum içinde, sıcaklık artışı ile iyonik iletkenlik değerlerinin arttığı görülen aktivasyon enerji grafiğinde 600 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda görülen farklılık iletkenlik mekanizmasının değiştiğini, iyon geçişine direnç olarak yalnızca elektrot direncinin kaldığı görülmektedir.



Şekil 6.22. Elektrolitlerin Aktivasyon Enerji Grafikleri

Şekil 6.23 de her iki yöntem için, her bir ölçüm sıcaklığında elde edilen iyonik iletkenlik değerlerinin değişimi gösterilmiştir. Düşük sıcaklıklarda birbirlerine yakın iyonik iletkenlik değeri gösteren elektrolitler sıcaklığın artması ile yüksek sıcaklıklarda daha yüksek iletkenlik değerine sahip olmaktadır. Özellikle 600 °C den sonra iki yöntem arasında oluşan iletkenlik farkı belirginleşmektedir. Bu durum ultrasessiz özellikle yüksek sıcaklıklarda oksijen iletim mekanizmasını olumlu yönde değiştirdiğini göstermektedir.



Şekil 6.23. Her iki yöntem için elde edilen elektrolitlerin sıcaklıkla iyonik iletkenlik değerlerinin değişimi

## 6.2. Farklı Dopant Konsantrasyonlarının Etkilerinin Araştırılması

Çalışmanın ikinci kısmını oluşturan bu bölümde, ilk bölümden elde edilen optimum ultrases parametreleri kullanılarak, farklı dopant konsantrasyonlarındaki Gd dop Ceria (GDC), Nd dop Ceria (NDC) ve Sm dop Ceria (SDC) elektrolitleri sentezlenmiş ve en uygun dopant konsantrasyonları araştırılmıştır. İlk kısımda elde edilen en uygun ultrases parametre değerleri;

Akustik güç;  $14,94 \text{ Wcm}^{-2}$

Prob tipi; 19 mm

Puls oranı; 8:2 şeklindeydi.

Bu değerler kullanılarak,  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-x/2}$ ,  $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-x/2}$  ve  $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-x/2}$  elektrolitleri için,  $x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$  ve  $0.25$  değerleri alınarak en uygun dopant konsantrasyonu değerleri araştırılmıştır.

Çizelge 6.5, çizelge 6.6 ve çizelge 6.7, sırasıyla farklı dopant konsantrasyonlarındaki GDC, NDC ve SDC elektrolitlerinin karakteristik özelliklerini göstermektedir.

Çizelge 6.5. Farklı dopant konsantrasyonlarındaki GDC elektrolitlerinin karakteristik özellikleri

Örnek	İyonik iletkenlik $10^{-2} (\text{S.cm}^{-1})$	Kafes parametresi (Å)	% Relatif yoğunluk	Aktivasyon enerjisi ( $\text{kJmol}^{-1}$ )	Kristalit boyutu (nm)
GDC05	2.420	5.4121	95.0	1.123	12.51
GDC10	4.010	5.4205	96.8	0.828	12.01
GDC15	3.560	5.4282	96.6	0.868	12.46
GDC20	3.259	5.4325	96.0	0.873	13.28
GDC25	3.190	5.4368	95.5	0.974	12.51

Çizelge 6.6. Farklı dopant konsantrasyonlarındaki NDC elektrolitlerinin karakteristik özellikleri

Örnek	İyonik iletkenlik $10^{-2}$ (S.cm <sup>-1</sup> )	Kafes parametresi (Å)	% Relatif yoğunluk	Aktivasyon enerjisi (kJmol <sup>-1</sup> )	Kristalit boyutu (nm)
NDC05	1.834	5.4156	94.5	1.180	13.86
NDC10	2.390	5.4220	95.1	0.980	12.73
NDC15	3.808	5.4303	95.8	0.838	12.56
NDC20	3.423	5.4375	95.8	0.850	12.12
NDC25	2.957	5.4438	95.3	0.992	13.33

Çizelge 6.7. Farklı dopant konsantrasyonlarındaki SDC elektrolitlerinin karakteristik özellikleri

Örnek	İyonik iletkenlik $10^{-2}$ (S.cm <sup>-1</sup> )	Kafes parametresi (Å)	% Relatif yoğunluk	Aktivasyon enerjisi (kJmol <sup>-1</sup> )	Kristalit boyutu (nm)
SDC05	1.010	5.4139	94.4	1.212	12.08
SDC10	2.151	5.4198	96.2	1.034	11.91
SDC15	2.763	5.4259	95.0	0.891	12.73
SDC20	3.079	5.4300	95.6	0.871	12.25
SDC25	2.910	5.4343	94.1	0.876	13.15

Çizelgeler incelendiğinde GDC elektroliti için en yüksek iyonik iletkenlik değeri %10 dopant konsantrasyonunda,  $4.010 \times 10^{-2}$  S.cm<sup>-1</sup> olarak elde edilirken, NDC elektroliti için en yüksek iyonik iletkenlik değeri %15 dopant konsantrasyonunda,  $3.808 \times 10^{-2}$  S.cm<sup>-1</sup> olarak ve SDC elektroliti için %20 dopant konsantrasyonunda,  $3.079 \times 10^{-2}$  S.cm<sup>-1</sup> olarak elde edilmiştir.

En yüksek iyonik iletkenlik gösteren dopant konsantrasyonuna sahip elektrolitlerin, ultrases yönteminin farklılığını ortaya çıkarmak için yapılmış ultrasessiz deneme sonuçlarının da yer aldığı sonuçlar çizelge 6.8 de gösterilmiştir. Buna göre her üç elektrolit içinde ultrases yönteminin, ultrasessiz yöntemle göre daha iyi sonuçlar verdiği görülmektedir.

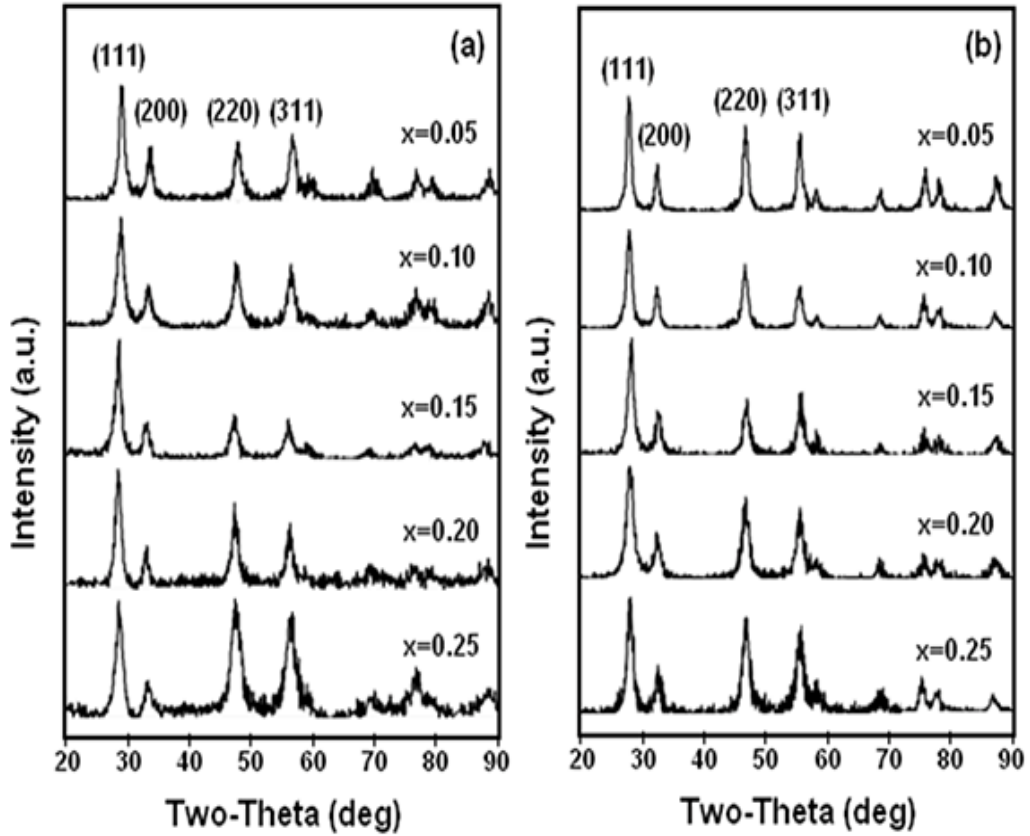
Çizelge 6.8. Her iki yöntem kullanılarak sentezlenen GDC, NDC ve SDC elektrolitlerinin karakteristik özellikleri

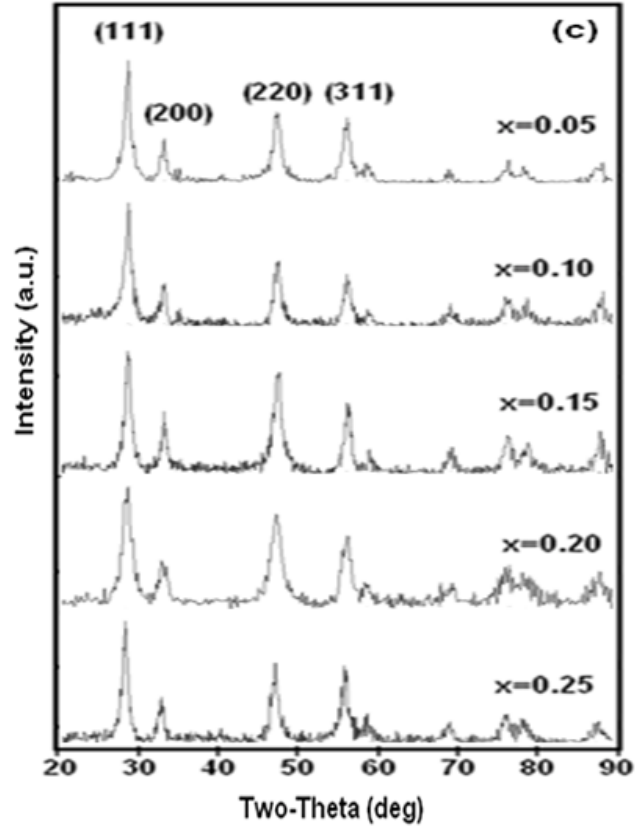
Elektrolit	İyonik iletkenlik $10^{-2}$ (S.cm <sup>-1</sup> )	Kafes parametresi (Å)	% Relatif yoğunluk	Aktivasyon enerjisi (kJmol <sup>-1</sup> )	Kristalit boyutu (nm)
<sup>a</sup> GDC10	2.590	5.4152	92.4	0.983	15.74
<sup>b</sup> GDC10	4.010	5.4205	96.8	0.828	12.01
<sup>a</sup> NDC15	2.502	5.4233	92.1	0.997	16.35
<sup>b</sup> NDC15	3.808	5.4303	95.8	0.838	12.56
<sup>a</sup> SDC20	1.670	5.4141	92.2	0.888	18.90
<sup>b</sup> SDC20	3.079	5.4300	95.6	0.871	12.25

a: Geleneksel (Ultrasessiz) Birlikte çöktürme yöntemi

b: Ultrases destekli (Ultrasesli) Birlikte çöktürme yöntemi

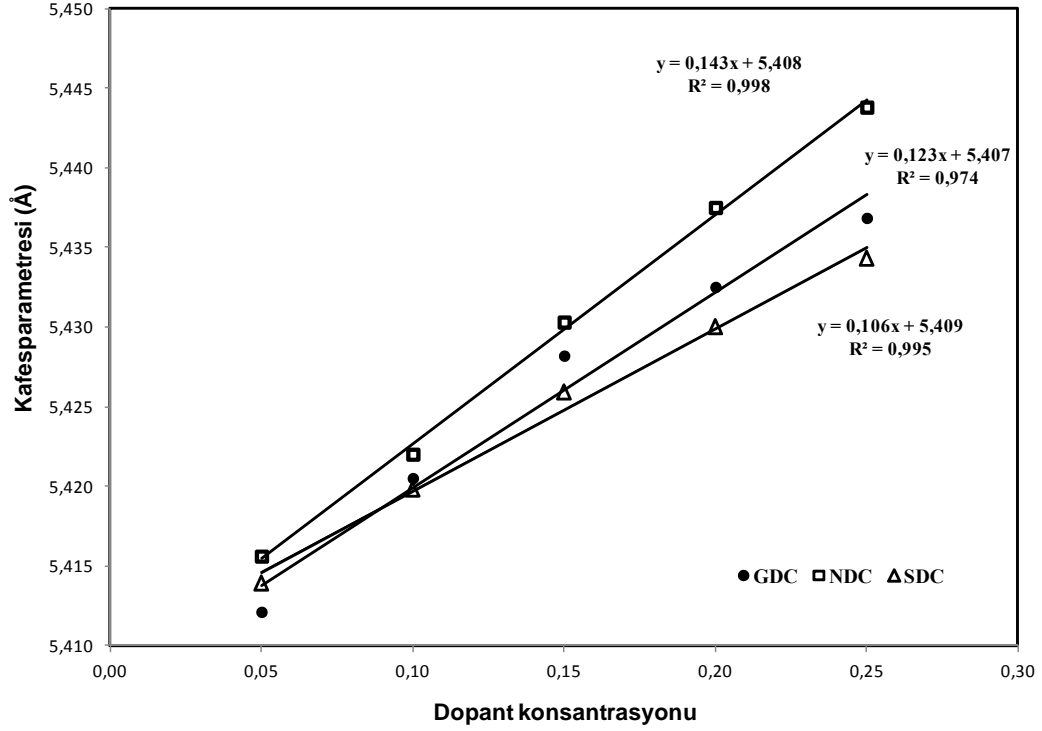
Ultrases yöntemi kullanılarak elde edilen tozları X-Ray analizleri şekil 6.24 te görülmektedir.





Şekil 6.24. Sentezlenen elektrolit tozlarının XRD diyagramları  
a) GDC b) NDC c) SDC

Elde edilen tüm tozların  $\text{CeO}_2$  in kübik kristal yapısına sahip olduğu görülmektedir. Piklerin şekil ve şiddetlerindeki farklılık kristalit boyutu ve kafes parametresindeki farklılığı göstermektedir. Ultrases yöntemi ile elde edilen kristallerin kafes parametresi ve kristalit boyutu değerleri çizelge 6.5, 6.6 ve 6.7 de verilmiştir.



Şekil 6.25. Kafes parametrelerinin dopant konsantrasyonuna göre değişimi

Şekil 6.25 GDC, NDC ve SDC elektrolitleri için dopant konsantrasyonunun kafes parametresine olan etkisini göstermektedir. Kafes parametrelerinin, elektrolitlerin yapısındaki Gd, Nd ve Sm içeriği ile doğru orantılı olarak arttığı görülmekte ve her üç elektrolit için aşağıdaki bağıntılar elde edilmektedir.

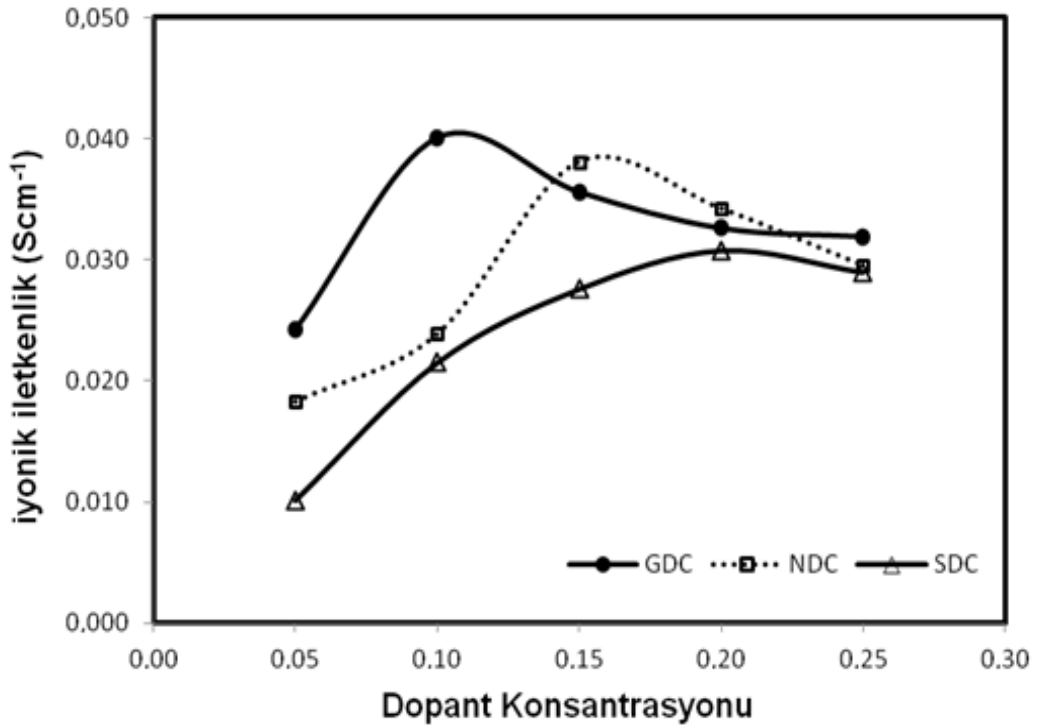
$$\text{GDC için; } a(x) = 5.407 + 0.123x \quad (R^2=0.974)$$

$$\text{NDC için; } a(x) = 5.408 + 0.143x \quad (R^2=0.998)$$

$$\text{SDC için; } a(x) = 5.409 + 0.106x \quad (R^2=0.995)$$

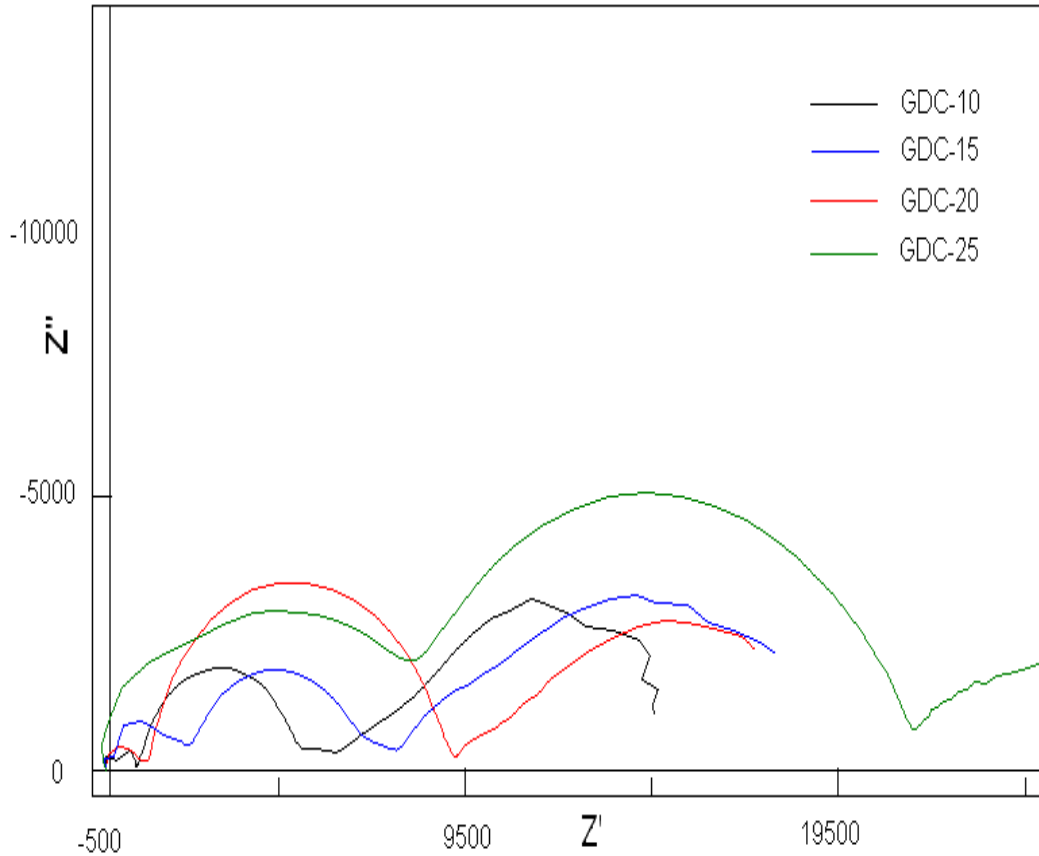
Bu denklemlerde  $x$  dopant konsantrasyonunu,  $a$  ise kafes parametresini göstermektedir. Kafes parametresi değeri GDC için dopant konsantrasyonu %5 olduğunda 5.4121 Å iken bu değer dopant konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak artmakta ve dopant konsantrasyonu %25 olduğunda 5.4368 Å olmaktadır. Aynı durum NDC için de söz konusu olmakta ve kafes parametresi değeri, dopant konsantrasyonu %5 olduğunda 5.4156 Å iken bu değer dopant konsantrasyonu %25 olduğunda 5.4438 Å olmaktadır.

SDC elektroliti içinse %5 dopant konsantrasyonunda kafes parametresi 5.4139 Å iken, %25 dopant konsantrasyonunda 5.4343 Å olmaktadır. Meydana gelen bu artışlar, kafes parametresindeki  $Gd^{+3}$  ve  $Nd^{+3}$  iyonlarının  $CeO_2$  kübik kristal kafes içerisindeki  $Ce^{+4}$  iyonları ile yer değiştirmesi sonucu oluşmaktadır. Bilindiği üzere  $Ce^{+4}$ ,  $Gd^{+3}$ ,  $Nd^{+3}$  ve  $Sm^{+3}$  ün iyonik yarıçapları sırasıyla 0.097 nm, 0.1053 nm, 0.1109 nm ve 0.1079 nm şeklindedir. Daha büyük iyonik çapa sahip  $Gd^{+3}$ ,  $Nd^{+3}$  ve  $Sm^{+3}$  iyonlarının yapıya girmesi kafes parametrelerini artırmış ve iyonik iletkenlik değerlerinde artış meydana gelmiştir. Ancak iyonik iletkenlik değerlerindeki bu artış GDC için %10 dopant konsantrasyonunda maksimum değer sergilerken, NDC için %15 ve SDC için %20 dopant konsantrasyonunda maksimum değer elde edilmiştir. Şekil 6.26 te dopant konsantrasyonu ile iyonik iletkenlik arasındaki ilişki görülmektedir. Bahsedilen elektrolitler için bu konsantrasyonlardan sonraki iletkenlik azalması, kafes parametresi değerlerindeki artışa bağlı olarak meydana gelen yapıdaki deformasyondan ve oluşan fazla miktardaki oksijen boşlukları ile dopant iyonları arasında meydana gelen etkileşimlerden kaynaklanmaktadır.

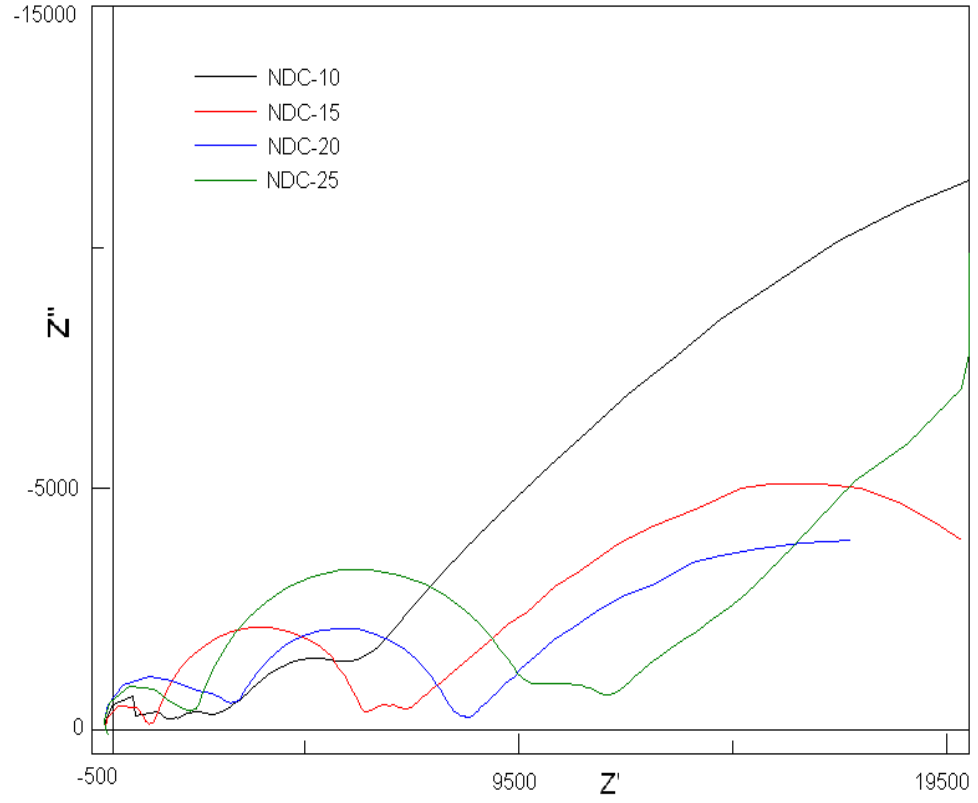


Şekil 6.26. dopant konsantrasyonu ile iyonik iletkenlik değerlerinin değişimi

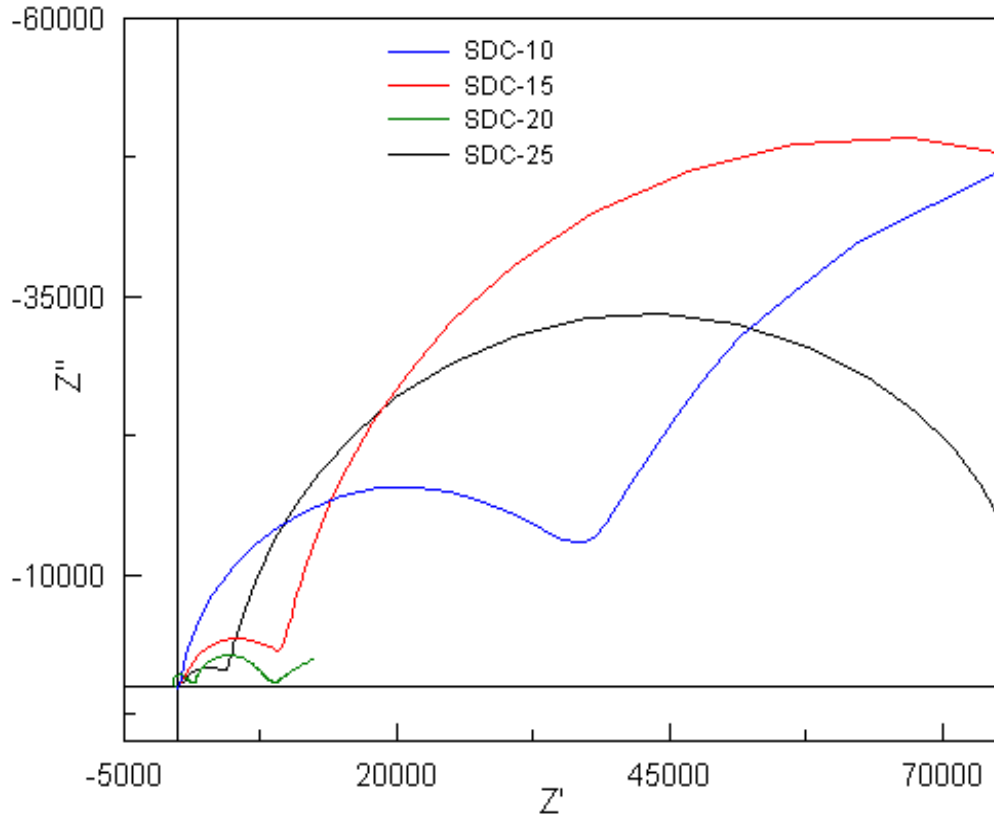
Farklı dopant konsantrasyonuna sahip GDC, NDC ve SDC elektrolitlerinin nyquist empedans diyagramları sırasıyla şekil 6.27, 6.28 ve 6.29 da gösterilmektedir. Empedans grafikleri incelendiğinde; GDC için en küçük direnç %10 dopant konsantrasyonunda görülürken, NDC için en küçük direnç %15 ve SDC için en küçük direnç %20 dopant konsantrasyonunda görülmektedir. Bu durum şu şekilde açıklanabilir. Her üç elektrolit içinde düşük dopant konsantrasyonlarında yeteri kadar oksijen boşlukları oluşmamaktadır. Dopant konsantrasyonunun artmaya başlaması ile birlikte tane içi ve tane sınırı dirençleri artan oksijen boşluk miktarının tersi olarak azalmakta, optimum değerden sonra ise artan dopant miktarının kübik kristal kafesinde çözünemeyerek, özellikle tane sınırlarında ikinci faz olarak çökmesi sonucu iyon iletimini engelleyen yalıtkan bir faz oluşturması, iletkenlik direncini tekrar artırmaktadır.



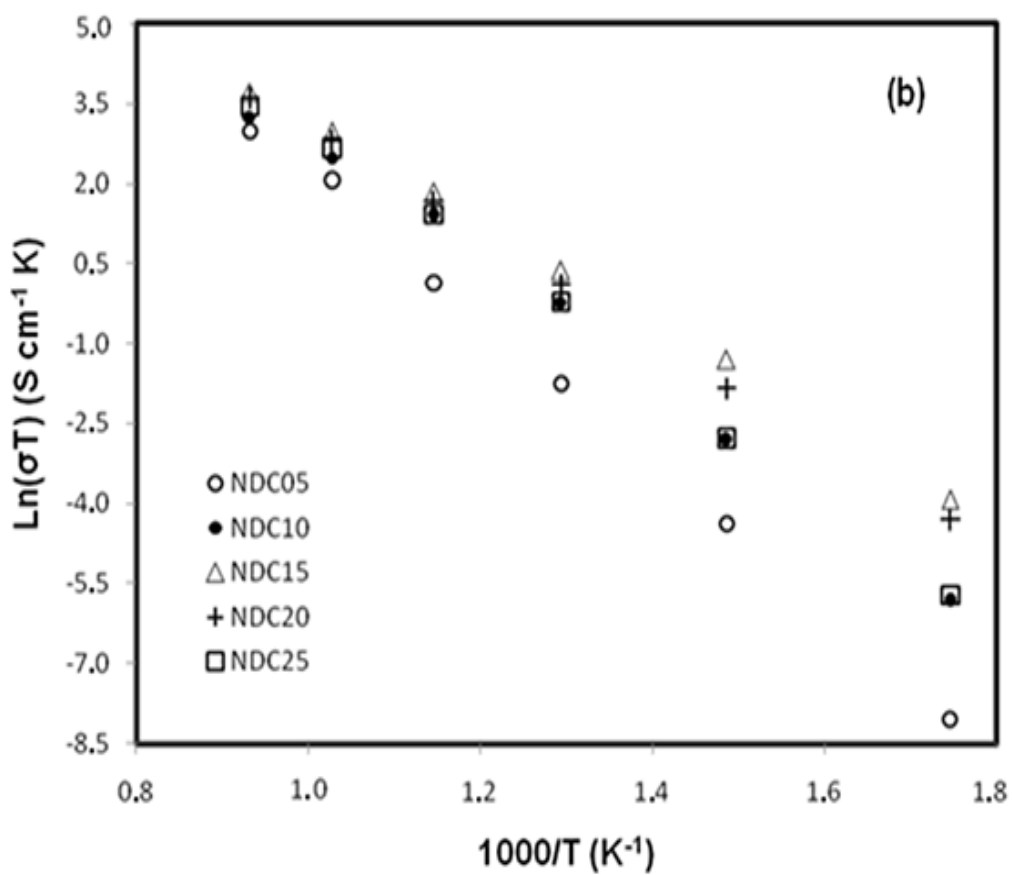
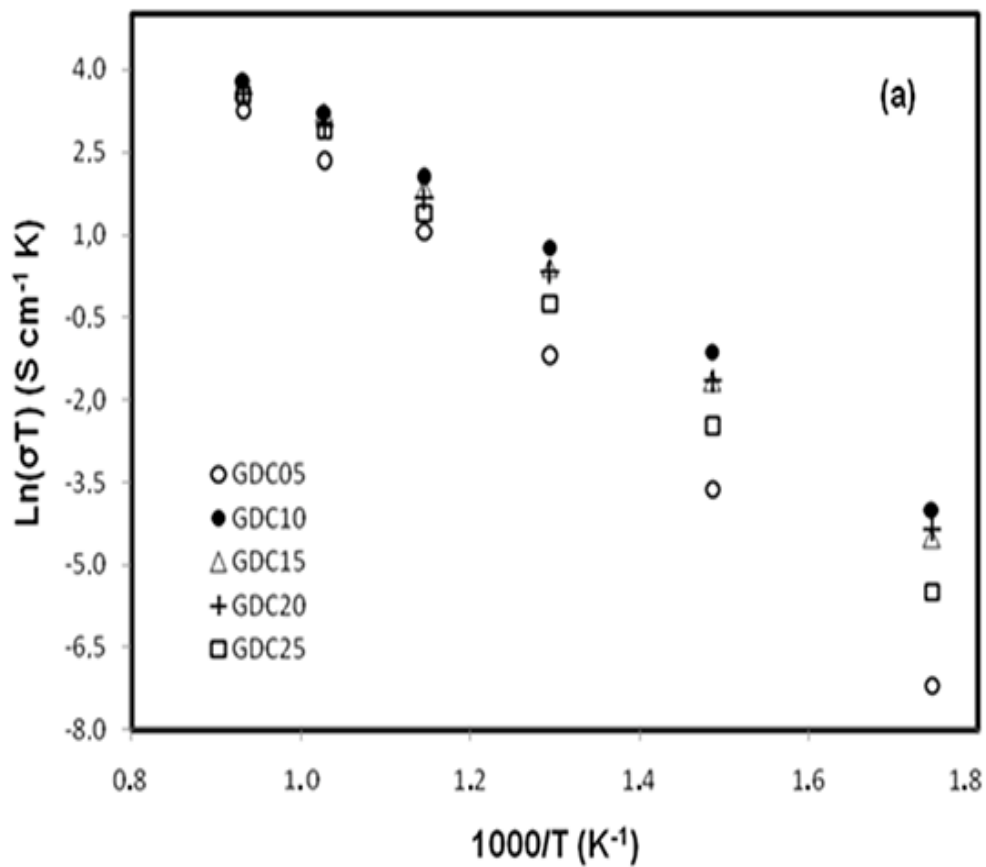
Şekil 6.27. Farklı dopant konsantrasyonuna sahip GDC elektrolitlerinin 300 °C deki empedans grafikleri

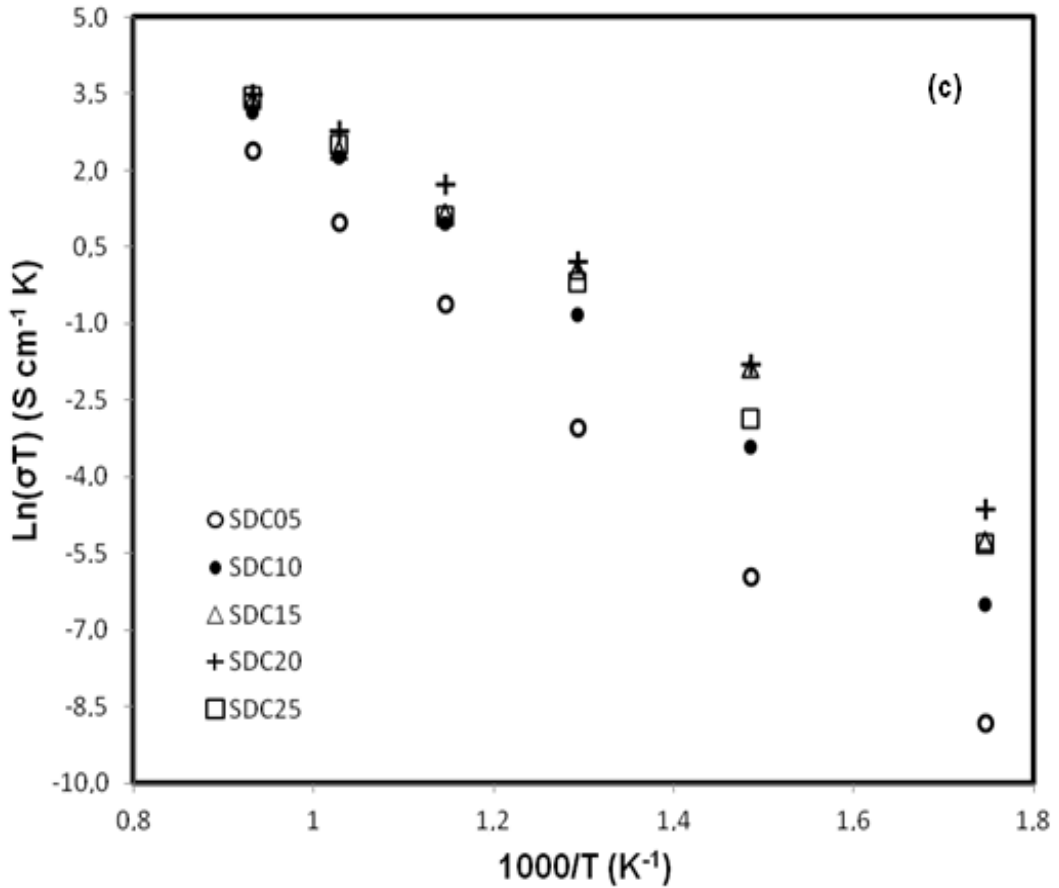


Şekil 6.28. Farklı dopant konsantrasyonuna sahip NDC elektrolitlerinin 300 °C deki empedans grafikleri



Şekil 6.29. Farklı dopant konsantrasyonuna sahip SDC elektrolitlerinin 300 °C deki empedans grafikleri

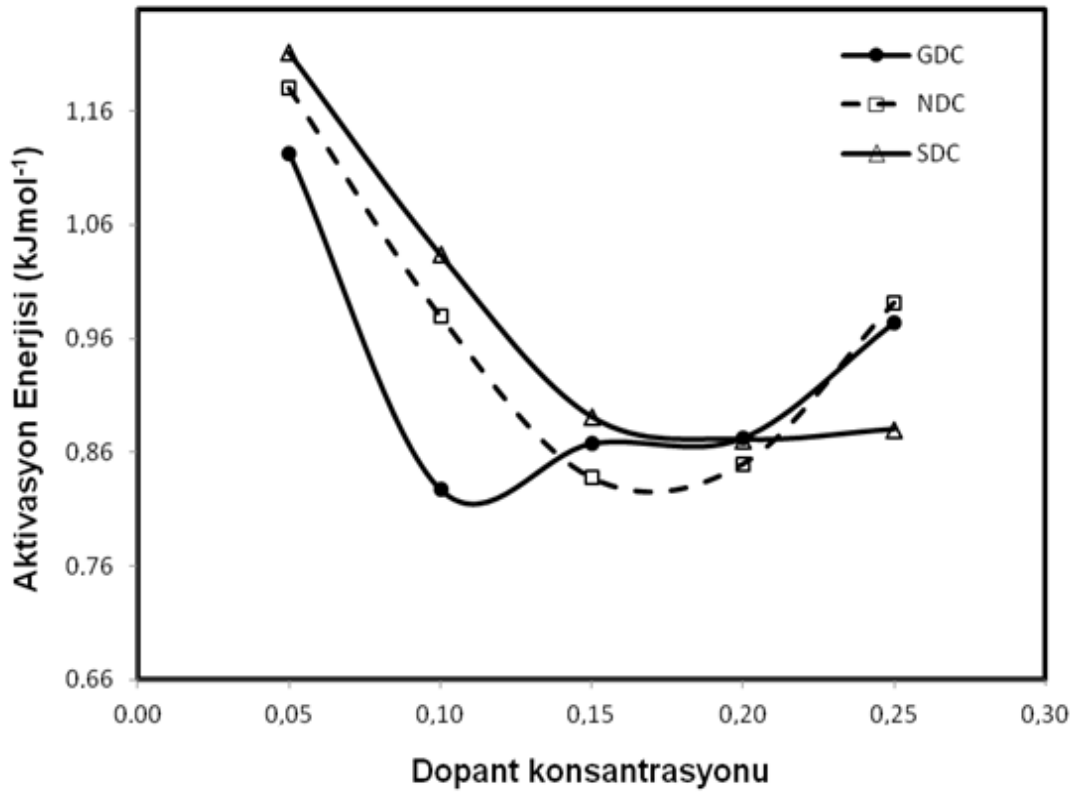




Şekil 6.30. Sentezlenen elektrolitlerin aktivasyon enerjisi grafikleri  
a) GDC b) NDC c) SDC

Her üç tür elektrolite ait iyonik iletkenlik değerleri için aktivasyon enerjisi grafiği şekil 6.30 de gösterilmiştir. Farklı aktivasyon enerjilerinden kaynaklanan farklı eğimlerdeki doğrular, her bir dopant konsantrasyonu için düşük ve yüksek sıcaklık aralığı olmak üzere iki farklı kısımda değerlendirilebilir. Genel kabul gören görüşe göre oksit elektrolitlerin aktivasyon enerjisi, oksijen iyonlarının migrasyon entalpisi ve lokal yapı kusurlarından kaynaklanan asosiasyon entalpilerinin toplamıdır. Düşük sıcaklık aralıklarında (300-600 °C) asosiasyon entalpisi ön planda iken, 600 °C ve üzerindeki yüksek sıcaklık aralıklarında migrasyon entalpisi ön plana çıkmaktadır. Şekil 6.28 de görülen eğrilerdeki 600 °C ve üzerinde meydana gelen bu farklılık, entalpi iletim mekanizmasının değişiminden kaynaklanmaktadır. Dikkat edilecek olursa 600 °C den sonra noktalar birbirlerine yaklaşmakta ve dopant konsantrasyonu farkından meydana gelen farklar azalmaktadır.

Şekil 6.31 da dopant konsantrasyonu ile aktivasyon enerjilerindeki değişim gösterilmiştir. 300 ila 800 °C sıcaklık aralığındaki toplam aktivasyon enerjisi değişiminin dopant konsantrasyonu ile doğrudan ilişkili olduğu ve her iki tür elektrolitinde benzer trendler gösterdiği şekilden açıkça görülmektedir. Buna göre düşük dopant konsantrasyonu aralığında, dopant konsantrasyonundaki artış oksijen boşluk oluşumunu artırmakta ve bunun sonucu olarak aktivasyon enerjisi azalmaktadır. Yüksek konsantrasyon aralığında ise dopant konsantrasyonundaki artış asosiasyon enerjilerinin (boşluk ve dopant etkileşimi) artmasına sebebiyet verdiği için aktivasyon enerjilerinde yeniden bir yükselme olmaktadır.

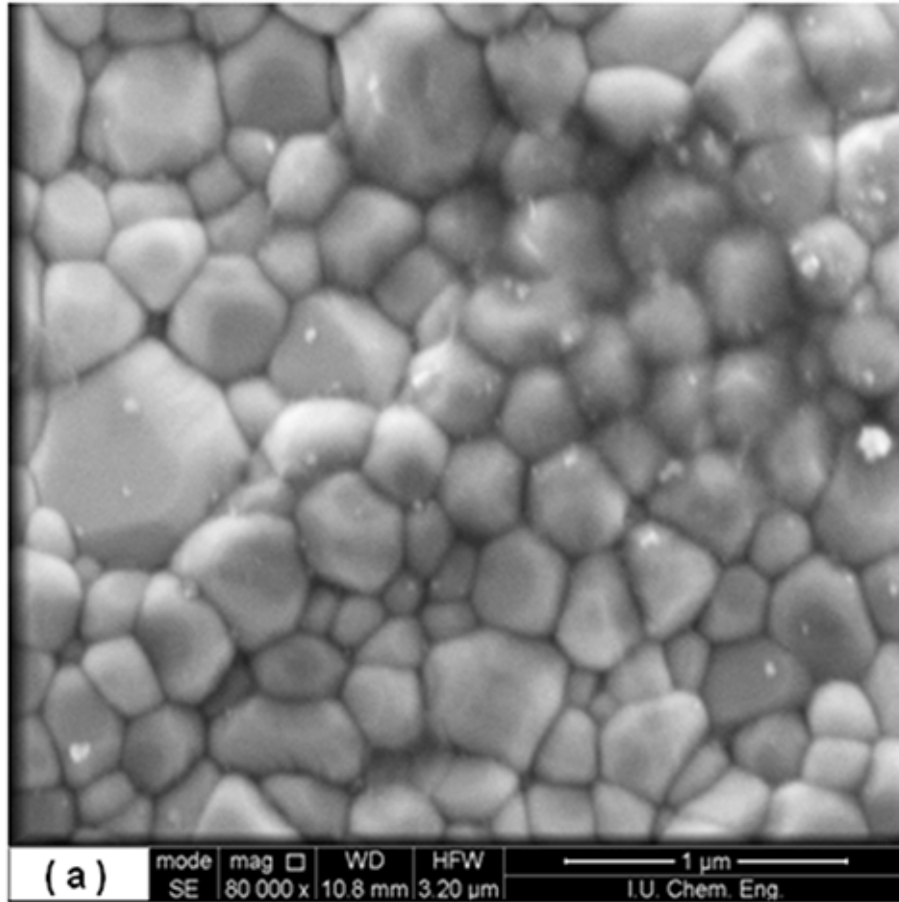


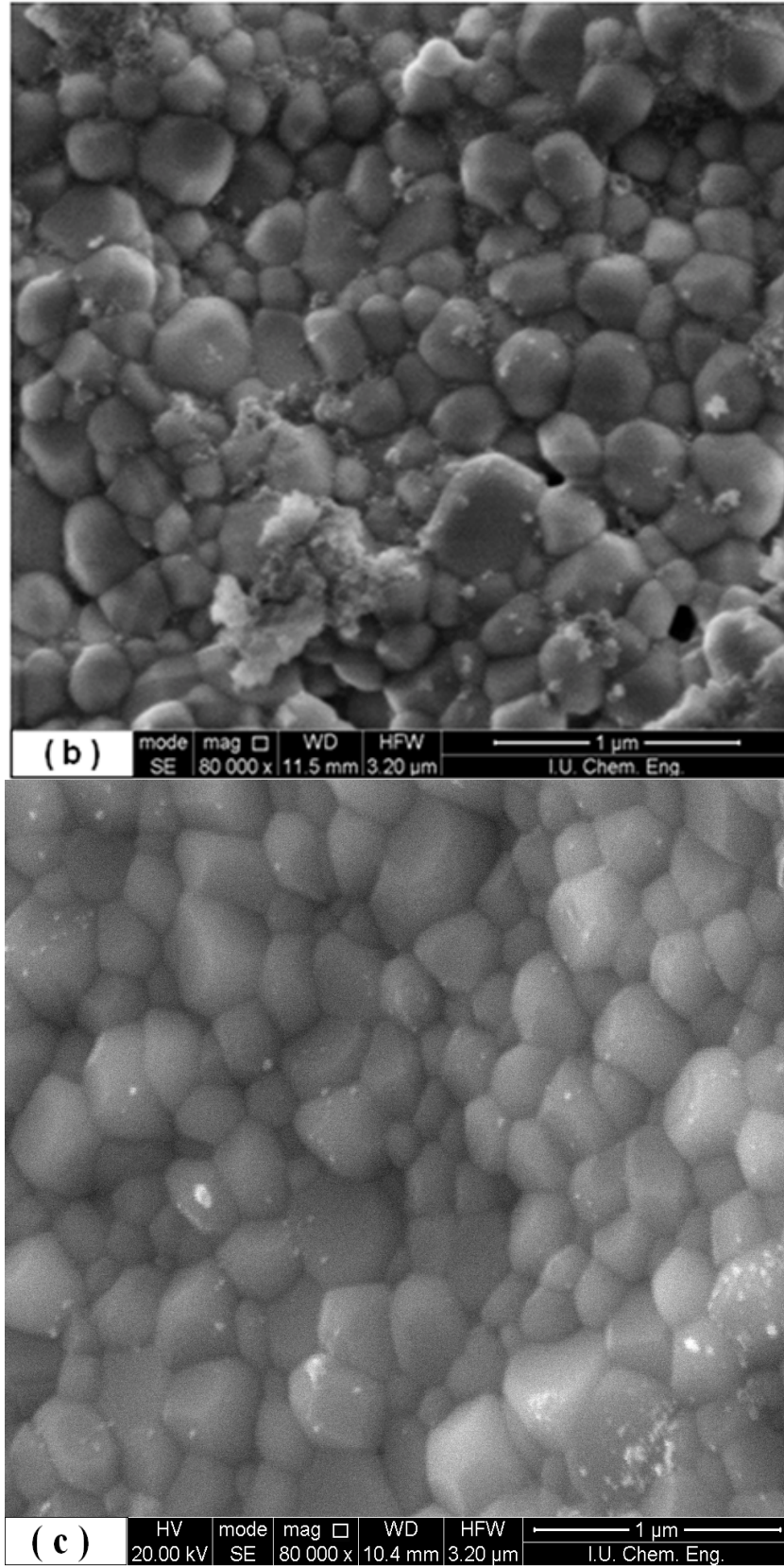
Şekil 6.31. Dopant konsantrasyonu ile aktivasyon enerjisi değişimi

Sonuç olarak, GDC için en yüksek iyonik iletkenlik değeri, % 10 dopant konsantrasyonunda, en düşük aktivasyon enerjisi olan  $0.828 \text{ kJmol}^{-1}$  de  $\sigma_{800 \text{ } ^\circ\text{C}} = 4.01 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$  iken bu değerler NDC için % 15 dopant konsantrasyonunda,  $0.838 \text{ kJmol}^{-1}$  aktivasyon enerjisinde  $\sigma_{800 \text{ } ^\circ\text{C}} = 3.80 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$  ve SDC için % 20 dopant

konsantrasyonunda  $0.871 \text{ kJmol}^{-1}$  aktivasyon enerjisinde,  $\sigma_{800 \text{ } ^\circ\text{C}} = 3.08 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$  olarak elde edilmiştir.

Sinterlenmiş elektrolit disklerinin mikroyapı ve morfoloji analizleri SEM cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiş ve elde edilen görüntüler şekil 6.30 da gösterilmiştir. Şekilden her üç diskinde yüksek yoğunluklu ve üniform yapıda oldukları görülmektedir. Ortalama tanecik büyüklükleri GDC için  $0.3 - 0.6 \text{ } \mu\text{m}$  iken NDC için  $0.2 - 0.4 \text{ } \mu\text{m}$  ve SDC için  $0.2 - 0.3 \text{ } \mu\text{m}$  olarak elde edilmiştir. Ultrases enerjisi kullanılarak elde edilen pelletlerin, sadece  $1200 \text{ } ^\circ\text{C}$  de 6 saat sinterleme ile %95 yoğunlukta elde edilmesi, ultrasesin proses üzerinde meydana getirdiği bir başka olumlu özellik olarak gösterilebilir. Literatürde %95 yoğunluk seviyelerine ancak  $1400-1500 \text{ } ^\circ\text{C}$  sinterleme sıcaklıklarında ulaşılabilinmektedir. Aradaki  $200-300 \text{ } ^\circ\text{C}$  fark bu çalışma için önemli bir proses avantajı olarak karşımıza çıkmaktadır.





Şekil 6. 32. Her üç elektrolit için SEM görüntüleri  
a) GDC-10 b) NDC-15 c) SDC-20

## 7. SONUÇLAR

Ultrasonik olarak sentezlenen elektrolitlerin fiziksel (yapısal) ve elektrokimyasal karakterizasyonu yapılarak elektrolitlerin, kristalit boyutları, kafes parametreleri, yoğunlukları, iyonik iletkenlikleri gibi karakteristik özellikleri belirlenmiştir. Buna ilave olarak tüm bu özelliklerin ultrases parametreleri ile (güç, puls, prob tipi gibi) ve dopant konsantrasyonu ile değişimi incelenmiştir.

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde; ultrases enerjisi kullanılarak elde edilen elektrolitlerin yüksek yoğunluk ve yüksek iyonik iletkenliğe sahip olduğu gözlenmiştir. En yüksek iyonik iletkenlik değerleri,  $14.94 \text{ Wcm}^{-2}$  güç yoğunluğunda ultrases enerjisi ve 8:2 puls modunda, 19 mm lik prob ile elde edilmiştir. Bu optimum ultrases parametreleri kullanılarak elde edilen seryum tabanlı elektrolitler,  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  de 6 saat sinterleme ile % 95 ve üzeri bağıl yoğunluğa ulaşmış ve uniform dağılımlı ortalama  $300 \pm 100 \text{ nm}$  tanecik boyutu göstermişlerdir.

İlk kısımdan elde edilen en uygun ultrases parametreleri kullanılarak farklı dopant konsantrasyonlarında Gd, Nd ve Sm dop edilmiş Seryum oksit elektrolitleri sentezlenmiştir. Buna göre Gd için %10 dopant konsantrasyonunda  $\text{Ce}_{0.90}\text{Gd}_{0.10}\text{O}_{1.95}$  elektroliti  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  de  $4.01 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$  iyonik iletkenlik, Nd için %15 dopant konsantrasyonunda  $\text{Ce}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{O}_{1.925}$  elektroliti  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  de  $3.80 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$  iyonik iletkenlik ve Sm için %20 dopant konsantrasyonunda  $\text{Ce}_{0.80}\text{Sm}_{0.20}\text{O}_{1.90}$  elektroliti  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  de  $3.08 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$  iyonik iletkenlik değeri göstermiştir.

Sonuç olarak ultrases kullanımı ile daha küçük boyutlu kristalitler elde edilmiş, bunun sonucu olarak özellikle sinterleme süre ve sıcaklığında önemli avantajlar elde edilmiştir. Buna ilaveten ultrases enerjisi, elektrolitlerin kafes parametrelerinde meydana getirdiği etki ile daha yüksek iyonik iletkenlik değerleri elde edilmesine olanak sağlamıştır.

Elde edilen sonuçlar literatür ile karşılaştırıldığında, ultrases enerjisinin katı oksit elektrolit sentezinde oldukça kullanışlı bir yöntem olduğu ortaya çıkmıştır.

## KAYNAKLAR DİZİNİ

Abrantes J.C.C., Coll D.P., Nunez P., Frade J.R., Electronic transport in  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9-\delta}$  ceramics under reducing conditions, *Electrochim. Acta.* 48, 2003, 2761-2766.

Aita C. R., Nanostructured ceramic coatings: engineering on an atomic scale *Surface Engineering.*, 15, 1999, 195-204.

Aktaş B., Baryum Oksit ve Lantanyum Oksit Katkılı Kübik Zirkonya Seramikte Mikroyapı, Mekanik Özellikler ve İyonik İletkenliğin İncelenmesi, Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2008.

Aliviera A.P., Torem M.L., The influence of precipitation variables on zirconia powder synthesis, *Powder Technology*, 119, 2001, 181-193.

Averback R. S., Höfler H. J. in: Aken van D. C. et. al. (Eds), *Microcomposites and Nanophase Materials*, The Minerals, Metals & Materials Society, 1991.

Badwall S.P.S., Stability of Solid Oxide Fuel Cell Components, *Solid State Ionics*, 2001, 143, 39-46.

Bulun G., 3d-Geçiş Metali Ni Katkılı  $Zn_{1-x}Ni_xO$  ve 4f-Lantanit Gd Katkılı  $Zn_{1-x}Gd_xO$  Bileşiklerinin Yapısal ve Manyetik Özellikleri, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2010.

Chen T., Fung K., Comparison of dissolution behavior and ionic conduction between Sr and/or Mg doped  $LaGaO_3$  and  $LaAlO_3$ , *J. of Power Sources*, 132, 2004, 1-10.

Crum L.A., Mason T.J., Reisse J.L., Suslick K.S., *Sonochemistry and Sonoluminescence*, Nato Science Series C, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1998.

Demiralp E., Katı Oksit Yakıt Hücrelerinde Kullanılacak Seramiklerin Üretilmesi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, 2009.

Dikmen S., Aslanbay H., Dikmen E., Şahin O., Hydrothermal preparation and electrochemical properties of  $Gd^{3+}$  and  $Bi^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $La^{3+}$ , and  $Nd^{3+}$  co doped ceria-based electrolytes for intermediate temperature-solid oxide fuel cell, *Journal of Power Sources*, 195, 2010, 2488–2495.

Fu Y.P., Chen S.H., Preparation and characterization of neodymium-doped ceria electrolyte materials for solid oxide fuel cells, *Ceram. Int.* 36, 2010, 483-490.

Fu Y.P., Wen S.H. and Lu C.H., Preparation and Characterization of Samaria-Doped Ceria Electrolyte Materials for Solid Oxide Fuel Cells, *J. Am. Ceram. Soc.*, 91, 2008, 127–131.

Fu Y.P., Chen S.H., Huang J.J., Preparation and characterization of  $Ce_{0.8}M_{0.2}O_{2-\sigma}$  (M;Y, Gd, Sm, Nd, La) solid electrolyte materials for solid oxide fuel cells, *International journal of hydrogen energy*, 35, 2010, 745–752.

Fuentes R.O., Baker R.T., Structural, morphological and electrical properties of  $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$  prepared by a citrate complexation method, *J. Power Sources*. 186, 2009, 268-277.

Gasgnier, M., Albert L., Derouet J., Beaury L., Ultrasound effects on Cerium, Praseodymium, and Terbium Oxides, *Journal of Solid State Chemistry*, 112, 1994, 367-375.

Gedanken A., Reisfeld R., Sominski E., Palchik O., Koltypin Y., Panczer G., Gaft M., Minti H., Sonochemical Preparation and Characterization of Europium Oxide Doped In and Coated on ZrO<sub>2</sub> and Yttrium-Stabilized Zirconium, *J. Phys. Chem. B.*, 104, 2000, 7057-7065.

Gleiter H., Nanostructured Materials, *Advanced Materials* 4, 1992, 474-481.

Gleiter H., Nanostructured materials: basic concepts and microstructure, *Acta Materialia*, 48, 2000, 1-29.

Hench L.L. and West J.K., The Sol-Gel Process, *Chem. Rev.* 90, 1990, 33-72.

Hui S., Roller J., Yick S., Zhang X., Petit C.D., Xie Y., Maric R., Ghosh D., A brief review of the ionic conductivity enhancement for selected oxide electrolytes, *J. Power Sources*, 172, 2007, 493-502.

Jacobson, J. Allan, Materials for Solid Oxide Fuel Cells, *Chem. Mater.*, 22, 2010, 660-674.

Kang Y.J., Choi G.M., The effect of alumina and Cu addition on the electrical properties and the SOFC performance of Gd-doped CeO<sub>2</sub> electrolyte, *Solid State Ionics*. 180, 2009, 886-890.

Kant Ravi, Singh K., Pandey O.P., Synthesis and characterization of bismuth vanadate electrolyte material with aluminium doping for SOFC application, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 2008, 455-462.

Karaca T., Katı Oksit Yakıt Hücreleri İçin Seryum Oksit Esaslı Elektrolitlerin Hazırlanması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2009.

Karthikeyan J., Berndt, C.C., Reddy, S., Wang, J.Y., Herman, H. and King, A.H., Nanomaterial deposits formed by DC plasma spraying of liquid feedstocks, *Journal of the American Society*, 81, 1998, 121-128.

Kriven W.M. and Rosczyk B.R., SOFC Powder Synthesis by the Organic Steric Entrapment Method, *Full Cell Technologies: State and Perspectives*, 2005, 381-394.

Korkut I., *Ultras Destekli Polimer Sentezi*, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, 2012.

Kuharuangrong, S., Ionic conductivity of Sm, Gd, Dy and Er-doped ceria, *Journal of Power Sources*, 171, 2007, 506–510.

Li H., Xia C., Zhu M., Zhou Z., Meng G., Reactive  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$  powder synthesized by carbonate coprecipitation: sintering and electrical characteristics, *Acta Mater.* 54, 2006, 721-727.

Li S., Li Z., Bergman B., Lanthanum gallate and ceria composite as electrolyte for solid oxide fuel cells, *Journal of Alloys and Compounds* 492, 2010, 392–395.

Mason T.J., and Tiehm A., *Advances in Sonochemistry*, Elsevier Science, Amsterdam, The Netherlands, 2001.

Mason T.J., *Sonochemistry*, 2nd Edition, Oxford University Press, 1999.

Mason T.J. and Lorimer J.P., *Applied Sonochemistry, The Uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2002.

Matsui T., Inaba M., Mineshige A., Ogumi Z., Electrochemical properties of ceria-based oxides for use in intermediate-temperature SOFCs, *Solid State Ionics*, 176, 2005, 647–654.

Mayo M. J., High and low temperature superplasticity in nanocrystalline materials, *Nanostructured Materials*, 9, 1997, 717-726.

Mayo M. J., Hague D. C., Processing nanocrystalline ceramics for applications in superplasticity, *Materials Science and Engineering*, 166, 1993, 145-159.

Mayo M. J., Chen D. J., Hague D. C. in: Edelstein A. S., Kammarata R. C. (Eds.), *Nanostructure Materials: Synthesis, Properties and Uses*, Bristol, UK, 1996.

Menzler N.H., Lavergnat D., Tietz F., Sominski E., Djurado E., Fischer W, Materials Synthesis and Characterization of 8YSZ Nanomaterials for the Fabrication of Electrolyte Membranes in SOFC, *Ceramics Int.*, 29, 2003, 619-628.

Miao J.J., Wang H., Li Y.R., Zhu J.M., Zhu J.J., Ultrasonic-Induced Synthesis of CeO<sub>2</sub> Nanotubes, *Journal of Crystal Growth*, 281, 2005, 525-529.

Milliken C., Guruswamy S., Khandkar A., Properties and performance of cation-doped ceria electrolyte materials in solid oxide fuel cell applications, *Journal J. Am. Ceram. Soc.* 85, 2002, 2479-2486.

Minako N., Taro S., Soichiro S., Yoshiro H., Naoki M. and Yoshio S., Densification and Cell Performance of Gadolinium-Doped Ceria (GDC) Electrolyte/NiO-GDC Anode Laminates, *Journal of the American Ceramic Society*, 92, 2009, 117-121.

Mogensen M., Sammes N.M., Tompsett A.G., Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria, *Solid State Ionics*, 129, 2000, 63-94.

Molenda J., Swierczek K., Zajac W., Functional materials for the IT-SOFC, *Journal of Power Sources*, 173 (2007) 657-670.

Monnier H., Wilhelm A.M., Delmas H., Influence of ultrasound on mixing on the molecular scale for water and viscous liquids, *Ultrasonics Sonochemistry*, 6, 1999, 67-74.

Mori T., Drennan J., Wang Y., Auchterlonie G., Li J. G., Yago A., Influence of nano-structural feature on electrolytic properties in Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped CeO<sub>2</sub> system, *Sci. and Tech. Adv. Mater.*, 4, 2003, 213-220.

Mutlu A., yakıt hücresi sistemleri için katı oksit elektrolitlerin hazırlanması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007.

Niesz K., Morse D. E., Sonication-accelerated catalytic synthesis of oxide nanoparticles, *Nano Today*. 5, 2010, 99-105.

Okkay H. Selülozik Atıkların Ultrasonik ön İşlenmesi ve Mikrodalga Reaktörde Hidrolizi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007.

Ormerod R. Mark, Solid Oxide Fuel Cells, *Chem. Soc. Rev.*, 32, 2003, 17–28.

Pang G., Sominska E., Gölfen H., Mastai Y., Avivi S., Kolytin Y., Gedanken A., Preparing a Stable Colloidal Solution of Hydrous YSZ by Sonication, *Langmir*, 17, 2001, 3223-3226.

Pinjari D. V., Pandit A. B., Room temperature synthesis of crystalline CeO<sub>2</sub> nanopowder: Advantage of sonochemical method over conventional method, *Ultrasonics Sonochemistry*. 18, 2011, 1118-1123.

Politiva T.I., Irvine J.T.S., Investigation of Scandia-Yttria-Zirconia System as an Electrolyte Material for Intermediate Temperature Fuel Cells, *Solid State Ionics*, 168, 2004, 153-165.

Pollet B.G., The use of ultrasound for the fabrication of fuel cell materials, *International Journal of Hydrogen Energy* 35, 2010, 11986-12004.

Rambabu B., Ghosh S., Jena H., Novel wet-chemical synthesis and characterization of nanocrystalline CeO<sub>2</sub> and Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> as solid electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cell (IT-SOFC) applications, *J. Mater. Sci.* 41, 2006, 7530-7536.

Sarıboğa V., Metan Esaslı Katı Oksit Yakıt Hücreleri İçin Anot Katalizörlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2010.

Shao Z., Zhou W., Zhu Z., Advanced synthesis of materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells, *Progress in Materials Science*, 57, 2012, 804–874.

Shi H., Zhou W., Ran R., Shao Z., Comparative study of doped ceria thin-film electrolytes prepared by wet powder spraying with powder synthesized via two techniques, *Journal of Power Sources*, 195, 2010, 393–401.

Singhal S.C. and Kendall K., *High temperature solid oxide fuel cells: Fundamentals, Design and Applications*, Elsevier Science, Amsterdam, 2003.

Steele B. C. H., Materials for IT-SOFC Stacks: 35 years R&D: the Inevitability of Gradualness, *Solid State Ionics*, 134, 2000, 3-20.

Suslick K.S., Price G.J., Applications of Ultrasound To Materials Chemistry, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 29, 1999, 295–326.

Tadokoro S. K., Porfirio T. C., Muccillo R., Muccillo E. N. S., Synthesis, sintering and impedance spectroscopy of 8 mol% yttria-doped ceria solid electrolyte, *J. Power Sources*, 130, 2004, 15-21.

Thompson L.H., and Doraiswamy L.K., Sonochemistry: Science and Engineering, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 1999, 1215-1249.

Turan Ö., Boraks çözeltilerinde Probertit Çökmesine Ultrases Dalgalarının Etkisinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007.

Vatansever S., katı oksit yakıt hücre elektrolitlerinin mikroemülsiyon yöntemi ile nano boyutta hazırlanmaları, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007.

Wang F.Y., Chen S., Wang Q., Yu S., Cheng S., Study on Gd and Mg co-doped ceria electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells, *Catalysis Today* 97, 2004, 189–194.

Wang Y.Q., Yin L.X., Palchik O., Hacoen Y.R., Koltypin Y., Gedanken A., Rapid Synthesis of Mesoporous Yttrium-Zirconium Oxides with Ultrasound Irradiation, *Langmuir*, 17, 2001, 4131-4133.

Yin L., Wang Y., Pang., Koltypin Y., Gedanken A., Sonochemical Synthesis of Cerium Oxide Nanoparticles-Effects of Additives and Quantum Size Effects, *Journal of Colloid and Interface Science*, 246, 2002, 78-84.

Yu C.Y., Zhang L., Lin J., Direct Sonochemical Preparation of High-Surface-Area Nanoporous Ceria and Ceria-Zirconia Solid Solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 260, 2003, 240-243.

Zajac W., Molenda J., Electrical conductivity of doubly doped ceria, *Solid State Ionics*, 179, 2008, 154–158.

Zhang T. S., Ma J., Dense submicron-grained  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  ceramics for SOFC applications, *Scripta Materialia*, 50, 2004, 1127-1130.

Zhang T. S., Ma J., Leng Y. J., Chan S. H., Hing P., Kilner J. A., Effect of transition metal oxides on densification and electrical properties of Si-containing  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  ceramics, *Solid State Ionics*, 168, 2004, 187-195.

Zhang T. S., Ma J., Chan S. H., Hing P., Kilner J. A., Intermediate-temperature ionic conductivity of ceria-based solid solutions as a function of gadolinia and silica contents, *Solid State Sciences*, 6, 2004, 565-572.

Zheng Y., Zhou M., Ge L., Li S., Chen H., Guo L., Effect of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  on Sm-doped ceria system solid electrolyte for IT-SOFCs, *J. Alloys Compd.* 509, 2011, 546-550.

Zhu J.X., Zhou D.F., Guo S.R., Ye J.F., Hao X.F., Cao X.Q., Meng J., Grain boundary conductivity of high purity neodymium-doped ceria nanosystem with and without the doping of molybdenum oxide, *J. Power Sources*. 174, 2007, 114-123.

## EKLER

*SCI, SCI-Exp. ve AHCI kapsamında yer alan uluslararası dergilerde  
Doktora tezi kapsamında yapılan yayınlar;*

1) **H. Okkay**, M. Bayramoğlu, M. F. Öksüzömer, “Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> synthesis for solid oxide fuel cell electrolyte by ultrasound assisted co-precipitation method”, *Ultrasonics Sonochemistry*, 20, (2013), 978-983.

2) **H. Okkay**, M. Bayramoğlu, M. F. Öksüzömer, “Ultrasound assisted synthesis of Gd and Nd doped ceria electrolyte for solid oxide fuel cells”, *Ceramics International*, 39, (2013), 5219-5225.



## Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> synthesis for solid oxide fuel cell electrolyte by ultrasound assisted co-precipitation method

Hikmet Okkay<sup>a,\*</sup>, Mahmut Bayramoglu<sup>a</sup>, M. Faruk Öksüzömer<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Gebze Institute of Technology, Dept. of Chemical Eng., 41400 Kocaeli, Turkey

<sup>b</sup> Istanbul University, Dept. of Chemical Eng., Avclar 34320, Istanbul, Turkey

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 5 April 2012

Received in revised form 10 October 2012

Accepted 10 October 2012

Available online 6 November 2012

#### Keywords:

Ultrasound

SOFC

Electrolyte

Ceria

Ionic conductivity

### ABSTRACT

In this study, the synthesis of Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> (SDC) solid electrolyte by the ultrasound assisted co-precipitation method was accomplished to explore the effects of ultrasound power, ultrasound pulse ratio and probe type upon the ionic conductivity of SDC as well as the lattice parameter, the microstructure and the density. Fine powders of uniform crystallite sizes (average 11.70 ± 0.62 nm) were obtained, needing lower sintering temperature. The SDC powders were successfully sintered to a relative density of over 95% at 1200 °C (5 °C min<sup>-1</sup>) for 6 h. The micrograph of SDC pellets showed non-agglomerated and well-developed grains with average size of about 200 nm. X-ray diffraction analysis showed that the lattice parameter increased with increasing acoustic intensity and reached a maximum for the 14.94 W cm<sup>-2</sup>. Further, a linear relationship was detected between the lattice parameter and the ionic conductivity, inspiring a dopant like effect of US on the electrolyte properties. The highest ionic conductivity as  $\sigma_{800^\circ\text{C}} = 3.07 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  with an activation energy  $E_a = 0.871 \text{ kJ mol}^{-1}$  was obtained with pulsed ultrasound for an acoustic intensity of 14.94 W cm<sup>-2</sup>, using 19 mm probe and 8:2 pulse ratio.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Solid oxide fuel cells (SOFCs) are efficient electrochemical devices that can directly convert chemical energy into electrical energy and they have received much attention in recent years due to their high efficiency, low pollution and fuel flexibility properties [1–3]. SOFC consists of three main components, a porous anode, a porous cathode and a solid electrolyte membrane. Commonly, solid electrolyte materials which are used in SOFC are; yttria stabilized zirconia, doped ceria, stabilized Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and strontium/magnesium doped lanthanum gallate. Rare-earth doped ceria electrolytes have been regarded among the most promising high-conducting and good-compatible with electrodes for SOFCs compared to others electrolytes in the intermediate-temperature range of around 500–800 °C. Among them Sm<sup>+3</sup> doped ceria (SDC) exhibits the highest oxygen-ion conductivity at certain fixed doping levels, due to its smallest association enthalpy between the dopant cations and oxygen vacancies in the fluorite lattice. The conductivity increases with increasing Sm<sup>+3</sup> doping and reaches the maximum for Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> [4–7].

There is an extensive literature on the ionic conductivity and sintering temperature improvements for the oxide electrolyte materials. Recently, Hui et al. [1] have discussed and reviewed

the important parameters such as composition, microstructure and processing on the ionic conductivity improvements for oxide electrolytes. The microstructural parameters influencing ionic conductivity depend mainly on the characteristics of the starting powder, which differs depending on the synthesis method and conditions used [8,9]. Generally, several synthesis methods have been employed to produce oxide electrolytes such as conventional solid state [10], sol–gel [11], hydrothermal [12], co-precipitation [13], spray and freeze drying [14]. Chemical precipitation is a simple and feasible technique for synthesizing ultrafine ceramic powders with high sinterability. This method offers some advantages, such as simple and rapid preparation, direct and precise control of stoichiometry, homogeneity and high purity [15,16].

The sonochemical method has been extensively used to generate novel materials with unusual properties [17]. The chemical and mechanical effects of ultrasound are due to the cavitation phenomena which produces bubbles during the rarefaction (negative pressure) period of sound waves. The eventual collapse of bubbles generates intense local temperatures (hot spots of ~5000 °C), extreme pressures (~1000 atm) and rapid heating and cooling rates (above 10<sup>10</sup> K s<sup>-1</sup>). These high heating and cooling rates hinder the organization and crystallization of the products. Furthermore the fast kinetics does not permit the growth of the nuclei. Due to these extreme conditions, in almost all the sonochemical reactions leading to inorganic products, nanomaterials have been obtained [18,19]. In this perspective, ultrasonic irradiation has been

\* Corresponding author. Tel.: +90 262 6052112; fax: +90 262 6052105.

E-mail address: [hokkay@gyte.edu.tr](mailto:hokkay@gyte.edu.tr) (H. Okkay).

successfully applied to prepare various nanosized metals and metal oxides [20,21]. Recently, it has been reported that the sonochemical technique is a suitable route to produce CeO<sub>2</sub> powders [22–26]. However, no information has been given on the ionic conductivity of CeO<sub>2</sub> powders produced by ultrasound assisted synthesis.

In this paper, we report the results of a systematic study of the effects of ultrasound power, ultrasound pulse ratio and probe type on the ionic conductivity as well as on the lattice parameter, the microstructure and the density of 20 mol% Sm-doped CeO<sub>2</sub> (Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>, SDC) electrolyte produced by an ultrasound assisted co-precipitation method.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Sample preparation

The ceramic powder of Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> was synthesized by ultrasound assisted co-precipitation method using cerium (III) nitrate hexahydrate (Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, >99.0% Fluka) and samarium (III) nitrate hexahydrate (Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 99.9% Aldrich) as starting materials. Stoichiometric amounts of Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O and Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O were dissolved separately in distilled water and mixed. The resulting solution was then made up to 75 ml with water. The final concentration of the stock solution was 0.1 M with molar ratio of Ce<sup>3+</sup>:Sm<sup>3+</sup> = 4:1.

The hydrolysis reaction was conducted in a three neck round bottom flask equipped at the central neck with an horn type titanium probe of 13 mm or 19 mm the horn tip diameters. A pH probe was placed at side neck to continuously monitor the pH during the reaction. Low frequency (20 kHz) ultrasound was generated by means of an ultrasonic generator (Bandelin, Type HD-2200). The electrical power supply to the generator was measured using a power meter. Furthermore, the ultrasound power absorbed by the reaction medium was estimated by the calorimetric method [27]. The solutions were sonicated in two modes (continuous and pulsed). During the reaction, the temperature of the solution was kept at room temperature (25 ± 2 °C).

For each synthesis, the nitrate solution was poured into the reactor, 4N NH<sub>4</sub>OH solution was pumped until pH 9.5 [3]. During the hydrolysis reaction, the solution was sonicated for 30 min. At the end of the reaction, the precipitates processed according to the details of the procedures in the flowchart given in Fig. 1. The same procedure was applied for conventional co-precipitation method without ultrasonic irradiation.

### 2.2. Characterization

Phase formation and crystal structure of the oxide powders were determined by X-ray diffraction (XRD) analysis. The X-ray spectra of samarium-doped ceria powders were obtained over the 2θ range of 20–90° by using Bruker X-ray diffractometer with Cu Kα radiation (λ = 0.15405 nm) at scanning rate 4° min<sup>-1</sup>. Calculation of the lattice parameters was carried out using the four main reflections typical of a fluorite structure material with fcc (face-centered cubic) cell, corresponding to the (111), (200), (220) and (311) planes. The lattice parameters (*a*) of the Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> powders were calculated using the following relations;

$$d = \lambda/2 \sin \theta \quad a = d\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)} \quad (1)$$

where *d* is the planar spacing, the wavelength of the radiation, θ the diffraction angle, and (*a*) is the lattice parameter. The average crystallite sizes of the oxide powders were calculated by the broadening of X-ray peak performed on the (111), (200), (220) and (311) diffraction peaks using Scherer's equation.

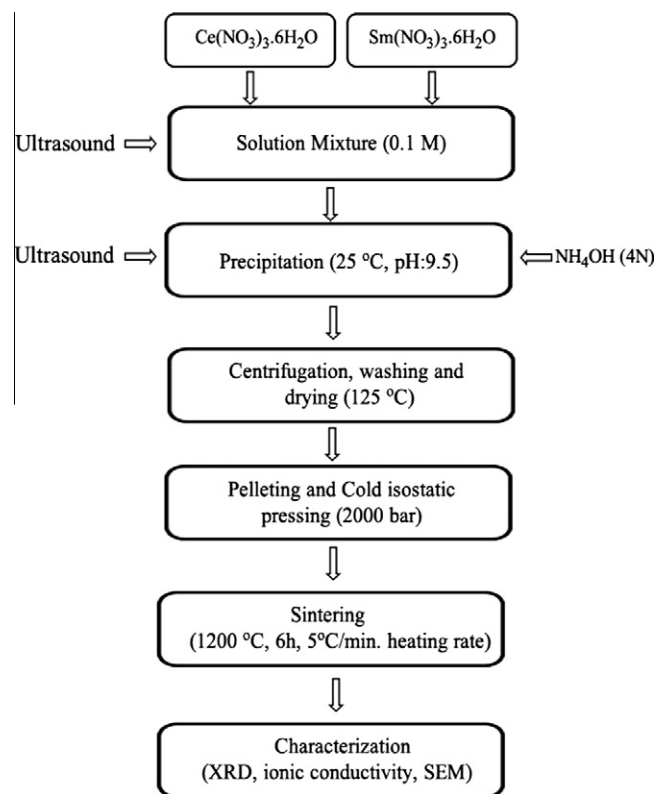


Fig. 1. Experimental flowchart for the synthesis of SDC electrolytes produced by ultrasound assisted co-precipitation method.

The oxide ionic conductivity ( $\sigma$ ) of the electrolytes was measured by electrochemical impedance spectroscopy based on the sintered pellets. Both sides of the pellets were coated with silver paste and then heated 800 °C for 1 h before the measurement to ensure good bonding. The measurements of the oxygen conductivity were made by AC impedance analyzer (Solartron 1260 FRA and 1296 interface). The measurements were conducted in air in the frequency range from 0.05 Hz to 10 MHz and in the temperature range of 300–800 °C with an increment of 100 °C. Curve fitting and resistance calculation were done by ZView3.3a software. Total resistance of electrolyte is given by  $R_t = R_b + R_{gb}$  where  $R_t$ ,  $R_b$  and  $R_{gb}$  represent total resistance, bulk resistance and grain boundary resistance, respectively.

Then the conductivity was calculated using the equation;  $\sigma = L/RS$  where *L* is the electrolyte thickness and *S* is the electrode area of the electrolyte surface. The activation energy for conduction is obtained by plotting the ionic conductivity data in the Arrhenius relation for thermally activated conduction. It was calculated according to the following equation;

$$\sigma T = \sigma_o \exp(-E_a/k T) \quad (2)$$

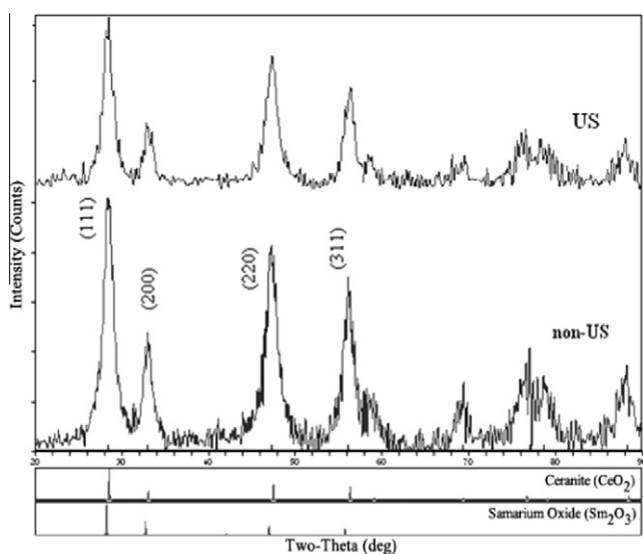
where  $E_a$  is the activation energy for conduction, *T* is the absolute temperature,  $\sigma_o$  is a pre-exponential factor, and *k* is Boltzmann's constant. The morphology and grain size of the sintered samples at 1200 °C were determined by scanning electron microscopy SEM Quanta FEG 450. The bulk densities of these sintered pellets were measured by the Archimedeian method.

## 3. Results and discussion

Various characteristics of the prepared samples at different synthesis conditions are shown in Table 1. The powder XRD patterns of as-prepared SDC nanocrystals are shown in Fig. 2. The ultrasound

**Table 1**  
Various characteristics of  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  at different synthesis conditions.

Probe diameter (mm)	Pulse ratio (on:off)	Acoustic intensity ( $\text{W cm}^{-2}$ )	Ionic conductivity ( $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ )	Bulk density ( $\text{g cm}^{-3}$ )	% of relative density	Activation energy ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	Lattice parameter ( $\text{\AA}$ )	Crystallite sizes (nm)
19	8:2	8.14	1.80	6.79	94.50	0.882	5.420	11.00
19	8:2	9.96	2.08	6.84	95.25	0.875	5.423	10.94
19	8:2	12.45	3.00	6.86	95.52	0.879	5.429	11.23
19	8:2	14.94	3.07	6.87	95.64	0.871	5.430	12.25
19	8:2	17.00	2.75	6.86	95.53	0.878	5.426	12.55
19	8:2	18.57	2.64	6.86	95.57	0.869	5.424	11.94
19	8:2	25.05	2.60	6.86	95.48	0.870	5.423	12.00
19	6:4	14.94	2.25	6.83	95.08	0.875	5.422	10.85
19	7:3	14.94	2.45	6.85	95.37	0.872	5.424	12.03
19	9:1	14.94	2.94	6.88	95.89	0.869	5.430	12.41
19	10:0	14.94	2.36	6.89	96.03	0.876	5.428	12.35
13	8:2	12.45	1.91	6.77	94.26	0.879	5.421	10.71
13	8:2	18.58	2.02	6.80	94.73	0.877	5.423	11.15
13	8:2	25.05	2.22	6.82	95.05	0.873	5.437	11.87
13	8:2	30.11	2.74	6.82	95.00	0.867	5.441	12.10
13	8:2	37.42	2.17	6.77	94.34	0.868	5.436	11.78



**Fig. 2.** Powder X-ray diffraction patterns of SDC nanocrystals synthesized by (US) and (non-US) methods.

assisted co-precipitation method (US) and conventional co-precipitation method (non-US) yield the same solid phase for  $\text{CeO}_2$ . All the profiles were consistent with the cubic fluorite structure (Ref. JCPDS card 034-0394) expected of  $\text{CeO}_2$ . Crystallite size of the US synthesized SDC was found to lower than non-US synthesized SDC (Table 2). The average crystallite size of  $11.70 \pm 0.62 \text{ nm}$  and  $18.90 \text{ nm}$  US and non-US methods, respectively was obtained from the analysis of XRD measurements.

**Table 2**  
Comparative summary of  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  properties for both methods.

Method	Ionic conductivity ( $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ )	Bulk density ( $\text{g cm}^{-3}$ )	% of relative density	Activation Energy ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	Lattice parameter ( $\text{\AA}$ )	Crystallite sizes (nm)
Conventional (non-US) co-precipitation method	1.67	6.62	92.21	0.888	5.414	18.90
Ultrasound assisted (US) co-precipitation method <sup>a</sup>	3.07	6.87	95.64	0.871	5.430	12.25

<sup>a</sup> Obtained with 19 mm probe, pulse mode; 8 on 2 off, acoustic intensity;  $14.94 \text{ W cm}^{-2}$ .

The variation of lattice parameter as a function of acoustic intensity is shown in Fig. 3. It is seen that the lattice parameter increases with increasing acoustic intensity and reaches a maximum for the  $14.94 \text{ W cm}^{-2}$ . On the other hand, the relation between the lattice parameter and the ionic conductivity is shown in Fig. 4 which reveals that the ionic conductivity of SDC is closely related to lattice change of SDC. The results show that ultrasound changes the lattice parameters of SDC, and as a result lead to increase of the ionic conductivity of SDC up to a certain value. The ionic conductivity of SDC increases and reaches at a maximum value of  $3.07 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  ( $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ) at  $14.94 \text{ W cm}^{-2}$  acoustic intensity. It is known that the ionic conductivity of SDC is influenced by several factors such as the dopant ion, the dopant concentration and distribution of oxygen vacancy, besides the global lattice parameter change and localized defect structure might also have a significant influence. Niesz and Morse [25] reported an increase of the lattice parameter of ceria by incorporation of larger  $\text{Ce}^{+3}$  cations into the crystal structure. Fu et al. [3] reported that for SDC, the ionic conductivity increased systematically with increasing samaria substitution; when their lattice parameter-ionic conductivity data was plotted, a linear relationships with equation;  $\sigma = 97.55 \times -527.6$  ( $R^2 = 0.864$ ) was obtained, where  $x$  is the lattice parameter. In this study, a similar linear relationships was obtained with the equation  $\sigma = 116.4 \times -629.0$  ( $R^2 = 0.874$ ), as shown in Fig. 4. The similarity between these two equations inspires that US has a “dopant like effect” on SDC characteristics; for a fixed dopant (Sm) level as applied in this study, increasing US intensity leads to an increase of the lattice parameter like the incorporation of a larger cation in the lattice. On the other hands, the decrease in the lattice parameter and ionic conductivity of SDC for higher acoustic intensity may be ascribed to the elastic deformation on the unit cell of the crystals.

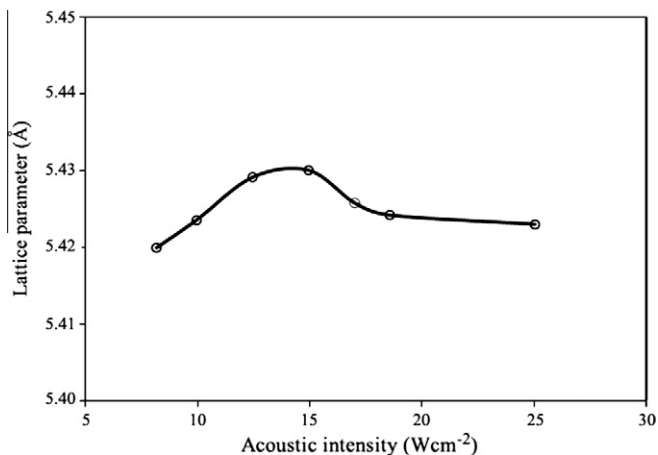


Fig. 3. The variation of lattice parameter as a function of acoustic intensity (19 mm probe, pulse ratio; 8 on 2 off).

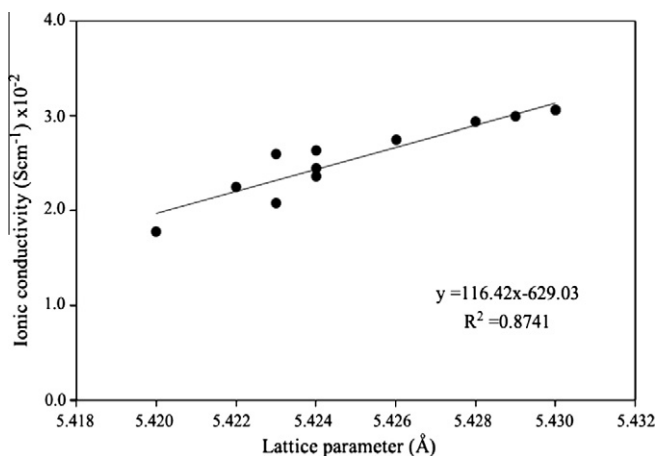


Fig. 4. The relationship between lattice parameter and ionic conductivity of SDC (19 mm probe).

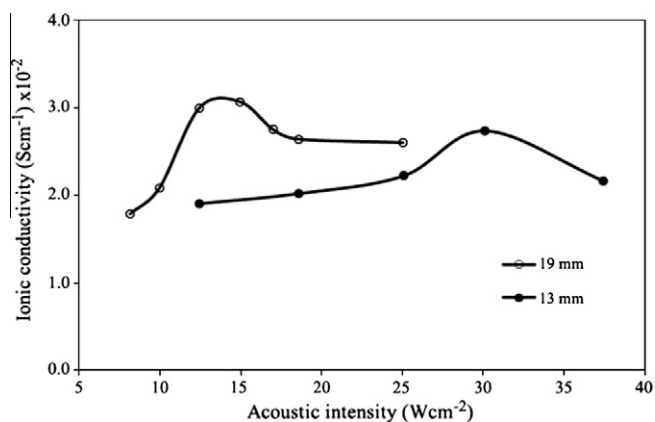


Fig. 5. The variation of ionic conductivity as a function of acoustic intensity with 13 mm and 19 mm probes.

The influences of ultrasonic power and probe type on the ionic conductivity were observed by using two different probes with 13 mm and 19 mm horn tip diameter. It is known that the sonochemical effect of the ultrasonic power may be examined using different physical quantities such as the acoustic intensity (W cm<sup>-2</sup>)

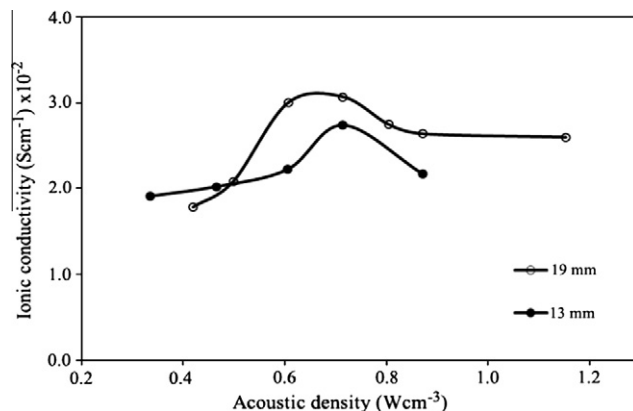


Fig. 6. The variation of ionic conductivity as a function of acoustic density with 13 mm and 19 mm probes.

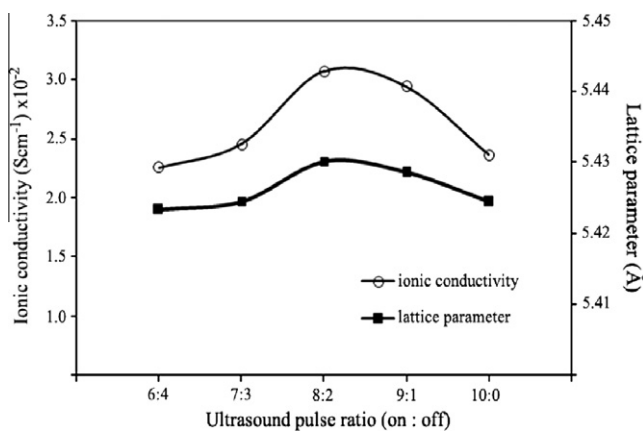


Fig. 7. The variation of lattice parameter and ionic conductivity as a function of ultrasound mode at various pulse ratios (on:off).

defined as the energy emitted per unit area of the ultrasonic probe tip or the acoustic density (W cm<sup>-3</sup>) which is the energy dissipated per unit volume of the irradiated medium [28]. In fact, these two quantities represent independent process factors which must be investigated to optimize the synthesis. The dependences of the ionic conductivity of SDC on the acoustic intensity and the acoustic density are presented in Fig. 5 and 6 respectively. Both figures show similar trend for the relationships between acoustic quantities and the ionic conductivity for both probes. With increasing acoustic quantities, the ionic conductivity gradually increases owing to the enhanced micro-mixing (acoustic streaming) in the reaction vessel [29]. The decrease of ionic conductivity at higher acoustic quantities is attributed due to the production of excessive number of cavitation bubbles which act as a barrier to US energy transfer into the system and consequently reduces the beneficial effects of the US irradiation. Furthermore, Fig. 6 shows that at lower acoustic densities, similar or slightly better conductivity values are obtained with 13 mm probe, but at higher acoustic densities better ionic conductivity values are obtained using 19 mm probe with larger tip area which irradiate larger fraction of the reaction volume, and it is well accepted that homogeneous irradiation of the reaction medium is beneficial for an efficient use of US energy [28].

The effects of pulse ultrasound with different pulse ratio on the ionic conductivity and lattice parameters were also studied (Fig. 7). With increasing pulse ratio, both parameters increase initially, reach a maximum value when pulse ratio is 8:2, and then decrease; with increasing acoustic intensity, more cavitation bubbles are

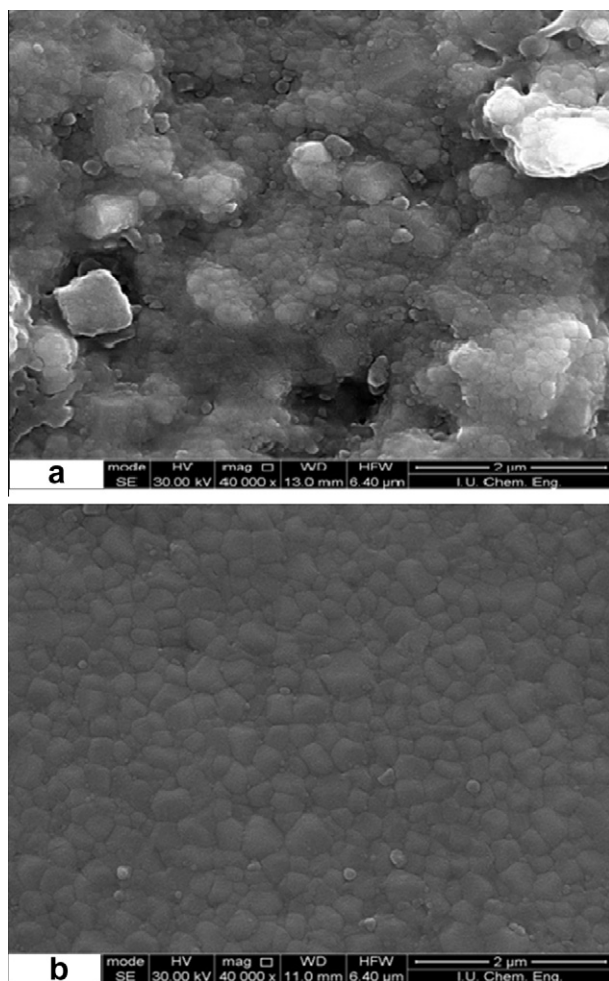


Fig. 8. The SEM micrographs of SDC (a) non-US, (b) US assisted method.

generated but more bubbles clusters are formed and interaction of bubbles is strengthened, which would reduce the efficiency. The use of pulsed US may help to relax the bubble cluster and to obtain a more uniform dispersion of bubbles in the reaction medium. The suitable density of bubbles can be obtained by adjusting the pulse ratio [30].

The effects of acoustic intensity on the percentage of relative density are shown in Table 1. Generally, changing of acoustic intensity has little effect on the percentage of relative density. But, it should be noted that percentage of relative density obtained by US method are much higher than obtained by non-US method.

Table 2 summarizes the lattice parameter, crystallite size, activation energy, relative density and ionic conductivity of  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  for different two methods. It is seen that lattice parameter and ionic conductivity of SDC obtained by US method are much higher than obtained by non-US method.

It is known that the ceria electrolytes are difficult to densify below 1400 °C and nanocrystalline powders can provide faster densification kinetics and lower sintering temperatures [5,31]. In this work, SDC powders were sintered to a relative density of over 95% at a lower sintering temperature of 1200 °C for 6 h. The lower sintering temperature provides important advantages such as reducing the cost and avoiding chemical interaction problems with electrodes. Another considerable advantage of ultrasound assisted co-precipitation method is the rapid preparation process to produce homogeneous and fine powders without the need for a calcination step.

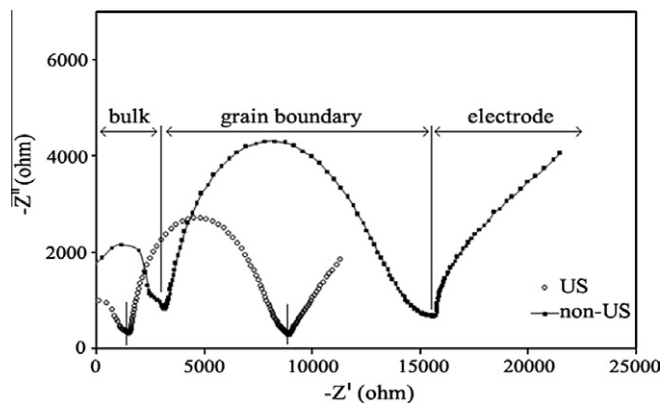


Fig. 9a. Impedance plot of SDC pellet, measured at 300 °C in air, synthesized by US and non-US methods.

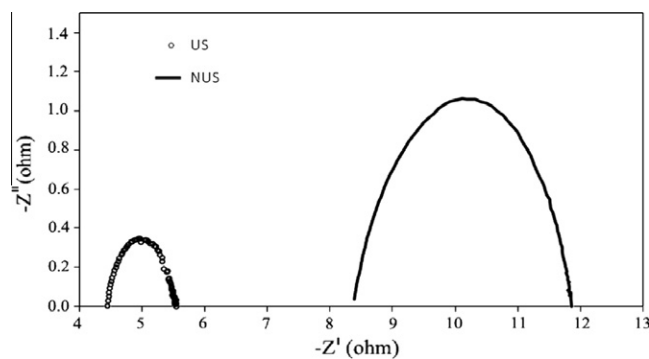


Fig. 9b. Impedance plot of SDC pellet, measured at 800 °C in air, synthesized by US and non-US methods.

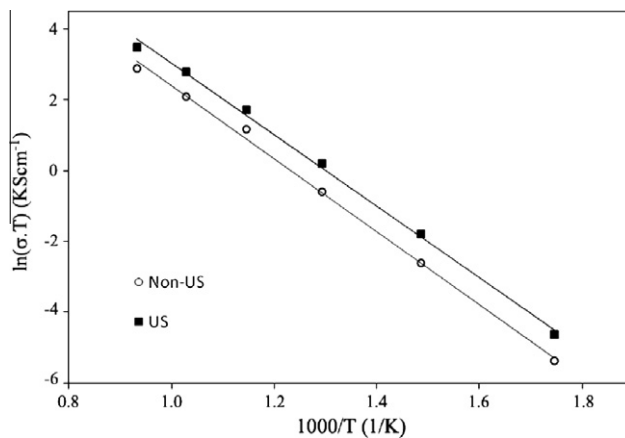


Fig. 10. Arrhenius plots of total conductivity of SDC electrolytes, synthesized by US and non-US methods.

The morphology and grain size of the pellets were investigated by scanning electron microscopy (SEM). Typical microstructures of SDC are shown in Fig. 8a–b. The surface view of the micrograph of SDC pellets, synthesized by using ultrasonic irradiation, (Fig. 8b) shows non-agglomerated well-developed grains. The average grain size is about 200 nm. The SDC pellets indicate highly dense structure with formation of well-defined grain separated by grain boundary. The surface view of the micrograph of SDC pellets, synthesized by non-US method is shown in Fig. 8a. It can be seen that some micro-pores were present on the sample. This is consistent with the relative density values being less than 95%.

Fig. 9a and b show the impedance spectrum (Nyquist plot) of SDC pellet at 300 °C and 800 °C, respectively. The contributions of the bulk, grain boundary and electrode can be clearly identified in the figure at high, intermediate and low characteristic frequencies, respectively. At higher temperatures, bulk and grain boundary resistances gradually decrease. Approximately at 500 °C, the grain boundary arc disappears. The results show that, the resistivity (bulk, grain boundary and total) of SDC pellet synthesized by US method is lower than non-US method.

Arrhenius plots of total conductivity derived from impedance spectra are presented in Fig. 10 for electrolytes synthesized by US and non-US method. The activation energy obtained by US method is slightly lower than the one obtained by non-US method as a result of the ionic conductivity differences.

#### 4. Conclusions

Ultrasound assisted co-precipitation method was applied to produce  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  electrolyte powders. Fine powders of uniform crystallite dimension of average  $11.70 \pm 0.62$  nm were obtained by this synthesis method. Because of the small particle size, SDC samples could be sintered to a relative density of over 95% at a lower sintering temperature of 1200 °C for 6 h. This provides important advantages such as reducing the cost and avoiding chemical interaction problems with electrodes. The micrograph of SDC pellets synthesized by using US showed non-agglomerated well-developed grains. The average grain size was about 200 nm. The highest ionic conductivity was found as  $3.07 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  (800 °C) with activation energy,  $E_a = 0.871 \text{ kJ mol}^{-1}$  for  $14.94 \text{ W cm}^{-2}$  acoustic intensity. 19 mm probe and 8:2 pulse ratio were found as optimum ultrasound parameters.

#### References

- [1] S. Hui, J. Roller, S. Yick, X. Zhang, C.D. Petit, Y. Xie, R. Maric, D. Ghosh, A brief review of the ionic conductivity enhancement for selected oxide electrolytes, *J. Power Sources* 172 (2007) 493–502.
- [2] Y. Zheng, M. Zhou, L. Ge, S. Li, H. Chen, L. Guo, Effect of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  on Sm-doped ceria system solid electrolyte for IT-SOFCs, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 546–550.
- [3] Y.P. Fu, S.B. Wen, C.H. Lu, Preparation and characterization of samaria-doped ceria electrolyte materials for solid oxide fuel cells, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 127–131.
- [4] D. Ding, B. Liu, M. Gong, X. Liu, C. Xia, Electrical properties of samaria-doped ceria electrolytes from highly active powders, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 4529–4535.
- [5] M. Chen, B.H. Kim, Q. Xu, B.K. Ahn, W.J. Kang, D.P. Huang, Synthesis and electrical properties of  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  ceramics for IT-SOFC electrolytes by urea-combustion technique, *Ceram. Int.* 35 (2009) 1335–1343.
- [6] C. Milliken, S. Guruswamy, A. Khandkar, Properties and performance of cation-doped ceria electrolyte materials in solid oxide fuel cell applications, *Journal J. Am. Ceram. Soc.* 85 (2002) 2479–2486.
- [7] M.G. Bellino, D.G. Lamas, N.E.W. Reça, Enhanced ionic conductivity in nanostructured, heavily doped ceria ceramics, *Adv. Funct. Mater.* 16 (2006) 107–113.
- [8] A.L. Quinelato, E. Longo, E.R. Leite, M.I.B. Bernardi, J.A. Varela, Synthesis and sintering of  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$  powder by use of polymeric precursor based on Pechini process, *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 3835.
- [9] K. Haberk, Characteristics and sintering behaviour of zirconia ultrafine powders, *Ceramurgia Int.* 5 (1979) 148–154.
- [10] Y.J. Kang, G.M. Choi, The effect of alumina and Cu addition on the electrical properties and the SOFC performance of Gd-doped  $\text{CeO}_2$  electrolyte, *Solid State Ionics* 180 (2009) 886–890.
- [11] J.X. Zhu, D.F. Zhou, S.R. Guo, J.F. Ye, X.F. Hao, X.Q. Cao, J. Meng, Grain boundary conductivity of high purity neodymium-doped ceria nanosystem with and without the doping of molybdenum oxide, *J. Power Sources* 174 (2007) 114–123.
- [12] B. Rambabu, S. Ghosh, H. Jena, Novel wet-chemical synthesis and characterization of nanocrystalline  $\text{CeO}_2$  and  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  as solid electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cell (IT-SOFC) applications, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 7530–7536.
- [13] Y.P. Fu, S.H. Chen, Preparation and characterization of neodymium-doped ceria electrolyte materials for solid oxide fuel cells, *Ceram. Int.* 36 (2010) 483–490.
- [14] J.C.C. Abrantes, D.P. Coll, P. Nunez, J.R. Frade, Electronic transport in  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9-\delta}$  ceramics under reducing conditions, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 2761–2766.
- [15] H. Li, C. Xia, M. Zhu, Z. Zhou, G. Meng, Reactive  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  powder synthesized by carbonate coprecipitation: sintering and electrical characteristics, *Acta Mater.* 54 (2006) 721–727.
- [16] R.O. Fuentes, R.T. Baker, Structural, morphological and electrical properties of  $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$  prepared by a citrate complexation method, *J. Power Sources* 186 (2009) 268–277.
- [17] K.S. Suslick, *Ultrasound: Its Chemical, Physical and Biological Effects*, VCH, Publishers, Weinheim, 1988.
- [18] K.S. Suslick, G.J. Price, Applications of ultrasound to materials chemistry, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 29 (1999) 295–326.
- [19] A. Gedanken, Doping nanoparticles into polymers and ceramics using ultrasound radiation, *Ultrason. Sonochem.* 14 (2007) 418–430.
- [20] K.S. Suslick, S.B. Choe, A.A. Cichowlas, M.W. Grinstaff, Sonochemical synthesis of amorphous iron, *Nature* 353 (1991) 414–416.
- [21] N.A. Dhas, A. Gedanken, Characterization of sonochemically prepared unsupported and silica-supported nanostructured pentavalent molybdenum oxide, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 9495–9503.
- [22] H. Wang, J.J. Zhu, J.M. Zhu, X.H. Liao, S. Xu, T. Ding, H.Y. Chen, Preparation of nanocrystalline ceria particles by sonochemical and microwave assisted heating methods, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 3794–3799.
- [23] M. Gasgnier, L. Albert, J. Derouet, L. Beaury, P. Maestro, T. Chopin, P. Caro, Ultrasound effects on cerium, praseodymium, and terbium oxides, *J. Solid State Chem.* 112 (1994) 367–375.
- [24] L. Yin, Y. Wang, G. Pang, Y. Koltypin, A. Gedanken, Sonochemical synthesis of cerium oxide nanoparticles-effects of additives and quantum size effect, *J. Colloid Interface Sci.* 246 (2002) 78–84.
- [25] K. Niesz, D.E. Morse, Sonication-accelerated catalytic synthesis of oxide nanoparticles, *Nano Today* 5 (2010) 99–105.
- [26] D.V. Pinjari, A.B. Pandit, Room temperature synthesis of crystalline  $\text{CeO}_2$  nanopowder: advantage of sonochemical method over conventional method, *Ultrason. Sonochem.* 18 (2011) 1118–1123.
- [27] L.H. Thompson, L.K. Doraiswamy, *Sonochemistry: science and engineering*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 1215–1249.
- [28] L.A. Crum, T.J. Mason, J.L. Reisse, K.S. Suslick, Sonochemistry and sonoluminescence, in: T.J. Mason (Ed.), *Laboratory Equipment and Usage Considerations*, Kluwer, Dordrecht, 1999, pp. 245–258.
- [29] H. Monnier, A.M. Wilhelm, H. Delmas, Influence of ultrasound on mixing on the molecular scale for water and viscous liquids, *Ultrason. Sonochem.* 6 (1999) 67–74.
- [30] L. Xianghong, X. Zhichao, J. Jianbing, Effects of pulse ultrasound on adsorption of geniposide on resin 1300 in a fixed bed, *Chin. J. Chem. Eng.* 19 (2011) 1060–1065.
- [31] X. Zhang, C.D. Petit, S. Yick, M. Robertson, O. Kesler, R. Maric, D. Ghosh, A study on sintering aids for  $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$  electrolyte, *J. Power Sources* 162 (2006) 480.

# Ultrasound assisted synthesis of Gd and Nd doped ceria electrolyte for solid oxide fuel cells

Hikmet Okkay<sup>a,\*</sup>, Mahmut Bayramoğlu<sup>a</sup>, M.Faruk Öksüzömer<sup>b</sup>

<sup>a</sup>*Gebze Institute of Technology, Department of Chemical Engineering, 41400 Kocaeli, Turkey*

<sup>b</sup>*Istanbul University, Department of Chemical Engineering, Avcılar 34320, Istanbul, Turkey*

Received 25 September 2012; received in revised form 29 November 2012; accepted 7 December 2012

Available online 23 December 2012

## Abstract

In this study, the ceramic powders of  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$  and  $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$  ( $x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20$  and  $0.25$ ) were synthesized by ultrasound assisted co-precipitation method. The ionic conductivity was studied as a function of dopant concentration over the temperature range of 300–800 °C in air, using the impedance spectroscopy. The maximum ionic conductivity,  $\sigma_{800\text{ °C}}=4.01 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$  with the activation energy,  $E_a=0.828 \text{ kJmol}^{-1}$  and  $\sigma_{800\text{ °C}}=3.80 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$  with the activation energy,  $E_a=0.838 \text{ kJmol}^{-1}$  were obtained for  $Ce_{0.90}Gd_{0.10}O_{1.95}$  and  $Ce_{0.85}Nd_{0.15}O_{1.925}$  electrolytes, respectively. The average grain size was found to be in the range of 0.3–0.6  $\mu\text{m}$  for gadolinium doped ceria and 0.2–0.4  $\mu\text{m}$  for neodymium doped ceria. The uniformly fine crystallite sizes (average 12–13 nm) of the ultrasound assisted prepared powders enabled sintering of the samples into highly dense (over 95%) ceramic pellets at 1200 °C ( $5\text{ °C min}^{-1}$ ) for 6 h.

© 2012 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

**Keywords:** C. Ionic conductivity; Ultrasound; SOFC; Solid electrolyte

## 1. Introduction

Solid electrolyte has been considered as one of the most important parts affecting the performance of solid oxide fuel cell (SOFC). Rare-earth doped ceria has been regarded among the most promising electrolyte types due to high-conductivity and good-compatibility with electrodes for SOFCs in the intermediate-temperature range of 500–800 °C [1,2].

The ionic conductivity of rare-earth doped ceria systems depends mainly on the kind of dopant and its concentration, which is promoted by suitable trivalent additives such as  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  or  $\text{Nd}^{3+}$  [3,4]. However, reported results of maximum ionic conductivities versus dopant types and concentrations are generally contradictory. This disagreement probably results from divergences in sample preparation, amount of impurities in the material and oxygen ionic conductivity measurement methods [5,6]. Recently, Hui et al. [7] have discussed and reviewed the important

parameters such as composition, microstructure and processing on the ionic conductivity improvements for oxide electrolytes. The microstructural parameters influencing the ionic conductivity depend mainly on the characteristics of the starting powders, which differs depending on the synthesis method and conditions used [8,9]. Generally, several synthesis methods have been employed to produce oxide electrolytes such as conventional solid state [10], sol-gel [6], hydrothermal [11], co-precipitation [12], and spray and freeze drying [5]. Chemical precipitation is a simple and feasible technique for synthesizing ultrafine ceramic powders with high sinterability. This method offers some advantages, such as simple and rapid preparation, direct and precise control of stoichiometry, homogeneity and purity [13,14].

The sonochemical method has been extensively used to generate novel materials with unusual properties [15]. The chemical and mechanical effects of ultrasound are due to the cavitation phenomena which produces bubbles during the rarefaction (negative pressure) period of sound waves. The eventual collapse of bubbles generates intense local temperatures (hot spots of  $\sim 5000\text{ °C}$ ), extreme pressures

\*Corresponding author. Tel.: +90 262 6052112; fax: +90 262 6052105.  
E-mail address: [hokkay@gyte.edu.tr](mailto:hokkay@gyte.edu.tr) (H. Okkay).

( $\sim 1000$  atm) and rapid heating and cooling rates (above  $10^{10}$  Ks $^{-1}$ ). These high heating and cooling rates hinder the organization and crystallization of the products. Furthermore the fast kinetics does not permit the nuclei growth. Due to these extreme conditions, ultrasonic irradiation has been successfully applied to prepare various nano-sized materials such as metals and metal oxides [16–19]. Recently, it has been reported that the sonochemical technique is a suitable route to produce CeO<sub>2</sub> powders [20–24]. However, there is no information on the ionic conductivity of rare-earth doped ceria powders produced by ultrasound assisted synthesis.

In this study, two types of doped ceria electrolyte namely, gadolinium doped ceria (GDC) and neodymium doped ceria (NDC) were prepared at various dopant concentrations by ultrasound assisted co-precipitation method. The results of a systematic study investigating the effects of dopant type and concentrations on various characteristics of the ceria samples such as the ionic conductivity, the lattice parameters, the activation energy, the microstructure and the density were reported.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Sample preparation

The ceramic powders of Ce<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub> (GDC) and Ce<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub> (NDC) ( $x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20$  and  $0.25$ ) were synthesized by ultrasound assisted co-precipitation method using cerium (III) nitrate hexahydrate (Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, >99.0% Fluka), gadolinium (III) nitrate hexahydrate (Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 99.9% Aldrich) and neodymium (III) nitrate hydrate (Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O, 99.99% Aldrich) as starting materials. Stoichiometric amounts of starting materials were dissolved separately in distilled water and mixed. The resulting solutions were then made up to 75 ml with water.

The hydrolysis reaction was conducted in a three neck round bottom flask equipped at the central neck with a horn type titanium probe of 19 mm tip diameter. A pH probe was placed at side neck to continuously monitor the pH during the reaction. Low frequency (20 kHz) ultrasound was generated by means of an ultrasonic generator (Bandelin, Type HD-2200). The electrical power supply to the generator was measured using a power meter. Furthermore, the ultrasound power absorbed by the reaction medium was calculated by the calorimetric method. During the reaction, the temperature of the solution was kept at room temperature ( $25 \pm 2$  °C). Experimental setup is shown in Fig. 1. For all experiments, the ultrasound power was adjusted as  $15.0 \pm 1.0$  Wcm $^{-2}$  acoustic intensity, using 19 mm probe and 8:2 pulse ratio.

For each synthesis, firstly the nitrate solution was poured into the reactor and then 4N NH<sub>4</sub>OH solution was pumped until pH 9.5. During the hydrolysis reaction, the solution was sonicated for 30 min. At the end of the reaction, the precipitates were centrifuged, washed with

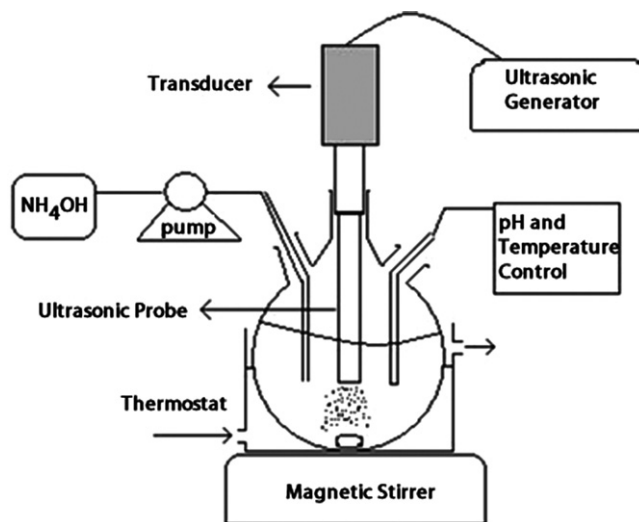


Fig. 1. Experimental setup for ultrasound assisted co-precipitation method.

distilled water and ethanol to remove the byproducts. After complete washing, the product was dried at 125 °C in an oven overnight. The same procedure was applied for conventional co-precipitation method without ultrasonic irradiation.

The obtained powders were grounded and pressed into pellets, followed by cold-isostatic pressing at about 200 MPa. Subsequently, the samples were sintered at 1200 °C for 6 h with a programmed heating rate of 5 °C/min. The bulk densities of these sintered pellets were measured by the Archimedeian method. The disk-shaped pellets with a thickness of around 1 mm and diameter of around 10 mm were used for the ionic conductivity measurement.

### 2.2. Characterization

Phase formation and crystal structure of the oxide powders were determined by X-ray diffraction (XRD) analysis. The X-ray spectra of rare-earth doped ceria powders were obtained over the  $2\theta$  range of 20–90° by using Bruker X-ray diffractometer with Cu-K $\alpha$  radiation ( $\lambda=0.15405$  nm) at a scanning rate of 4° min $^{-1}$ . Calculation of the lattice parameters was carried out using four main reflections typical of a fluorite structure material with fcc (face-centered cubic) cell, corresponding to the (111), (200), (220) and (311) planes. The lattice parameters ( $a$ ) of the GDC and NDC powders were calculated using the following relations;

$$d = \lambda / 2 \sin \theta \quad a = d \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)} \quad (1)$$

where  $d$  is the planar spacing,  $\lambda$  the wavelength of the radiation,  $\theta$  the diffraction angle, and ( $a$ ) is the lattice parameter. The average crystallite sizes of the oxide powders were calculated by the broadening of X-ray peak

performed on the (111), (200), (220) and (311) diffraction peaks using Scherer's equation.

The oxide ionic conductivities ( $\sigma$ ) of the electrolytes were measured by electrochemical impedance spectroscopy based on the sintered pellets. Both sides of the pellets were coated with silver paste and then heated to 800 °C for 1 h before the measurement to ensure good bonding. The measurements of the oxygen conductivity were made by AC impedance analyzer (Solartron 1260 FRA and 1296 interface). The measurements were conducted in air in the frequency range from 0.05 Hz to 10 MHz and in the temperature range of 300–800 °C with an increment of 100 °C. Curve fitting and resistance calculation were done by ZView3.3a software. Total resistance of electrolyte is given by  $R_t = R_b + R_{gb}$  where  $R_t$ ,  $R_b$  and  $R_{gb}$  represent total resistance, bulk resistance and grain boundary resistance, respectively.

Then the conductivity was calculated using the equation;  $\sigma = L/RS$  where  $L$  is the electrolyte thickness and  $S$  is the

electrode area of the electrolyte surface. The activation energy for conduction is obtained by plotting the ionic conductivity data in the Arrhenius relation for thermally activated conduction. It was calculated according to the following equation;

$$\sigma \times T = \sigma_o \times \exp(-E_a/kT) \quad (2)$$

where  $E_a$  is the activation energy for conduction,  $T$  is the absolute temperature,  $\sigma_o$  is a pre-exponential factor, and  $k$  is Boltzmann's constant. The morphology and grain size of the sintered samples at 1200 °C were determined by scanning electron microscopy SEM Quanta FEG 450.

### 3. Results and discussion

The effects of dopant concentrations on the lattice parameter, the crystallite size, the relative density (%), the

Table 1

Lattice parameter, crystallite size, activation energy, % relative density and ionic conductivity of GDC and NDC at different concentration.

Sample	Ionic conductivity $\times 10^{-2}$ (S $\text{cm}^{-1}$ )	Lattice parameter ( $\text{\AA}$ )	% of relative density	Activation energy (kJ $\text{mol}^{-1}$ )	Crystallite sizes (nm)
GDC05	2.420	5.4121	95.0	1.123	12.51
GDC10	4.010	5.4205	96.8	0.828	12.01
GDC15	3.560	5.4282	96.6	0.868	12.46
GDC20	3.259	5.4325	96.0	0.873	13.28
GDC25	3.190	5.4368	95.5	0.974	12.51
NDC05	1.834	5.4156	94.5	1.180	13.86
NDC10	2.390	5.4220	95.1	0.980	12.73
NDC15	3.808	5.4303	95.8	0.838	12.56
NDC20	3.423	5.4375	95.8	0.850	12.12
NDC25	2.957	5.4438	95.3	0.992	13.33

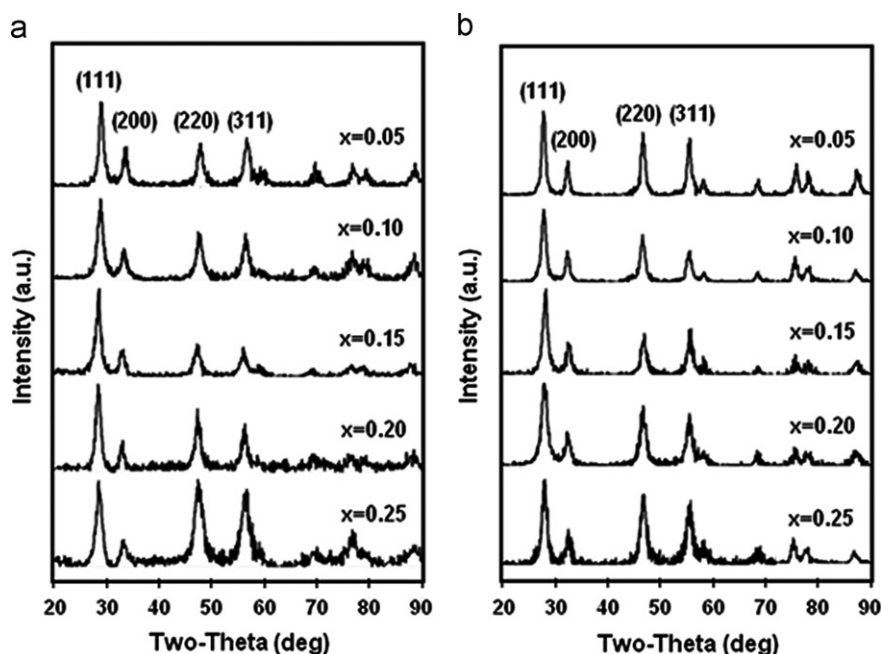


Fig. 2. Powder X-ray diffraction patterns of (a) GDC and (b) NDC nanocrystals synthesized by ultrasound assisted co-precipitation method.

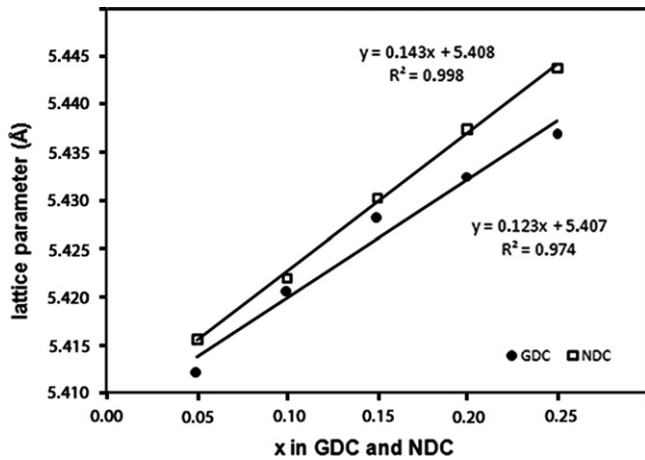


Fig. 3. Lattice parameters of GDC and NDC powders as function of dopant concentration.

activation energy as well as the ionic conductivity of the GDC and NDC samples are presented in Table 1.

The powder XRD patterns of as-prepared GDC and NDC nanocrystals are shown in Fig. 2. All the profiles were consistent with the cubic fluorite structure (Ref. JCPDS card 034-0394) expected of  $\text{CeO}_2$ . The average crystallite size of 12.5 nm and 13.0 nm GDC and NDC powders, respectively was obtained from the analysis of XRD measurements.

Fig. 3 shows the cubic lattice parameter of GDC and NDC crystals as a function of dopant concentration, for  $x = 0.05$ – $0.25$ . The lattice parameter increased with increasing gadolinium and neodymium content. As shown in Fig. 3, as the Nd and Gd content increases, the cubic lattice parameter increases linearly as  $a(x) = 5.408 + 0.143x$  for NDC powders and  $a(x) = 5.407 + 0.123x$  for GDC powders, respectively.

The relation between the dopant concentration and the ionic conductivity is shown in Fig. 4 which reveals that the ionic conductivities of GDC and NDC electrolytes are strongly related to the dopant concentration. In both cases, with increasing dopant concentration the conductivity increases until a maximum value, then it decreases with further increase in the dopant concentration. The occurrence of maximum points in these curves indicate the existence of conflicting causes which affect the ionic conductivity depending on the dopant concentration. By introducing increasing amount of dopant atoms in the ceria crystal, oxygen vacancy concentration increases and consequently the ionic conductivity increases. Furthermore, the formation of associations between dopants and oxygen vacancies at high dopant concentration causes a negative effect on the ionic conductivity [25].

The Arrhenius plots for the ionic conductivity of GDC and NDC electrolytes are shown in Fig. 5. As seen, the Arrhenius curves of both doped ceria electrolytes cannot be fitted by a single straight line. The curves show differing slopes, thus different activation energies, in the low and high temperature ranges. It is generally accepted that for

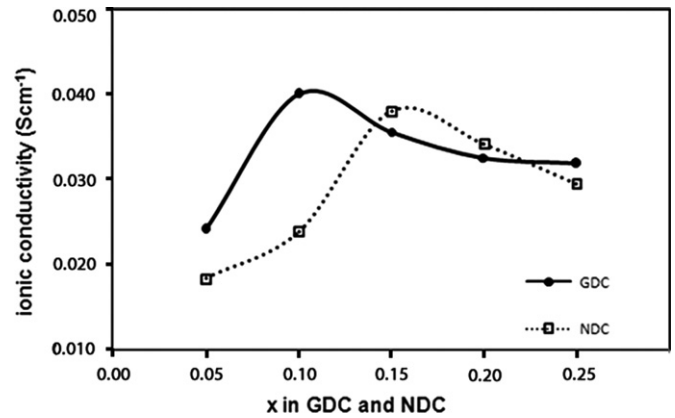


Fig. 4. Relationship between the dopant concentration and the ionic conductivity of GDC and NDC electrolytes at 800 °C.

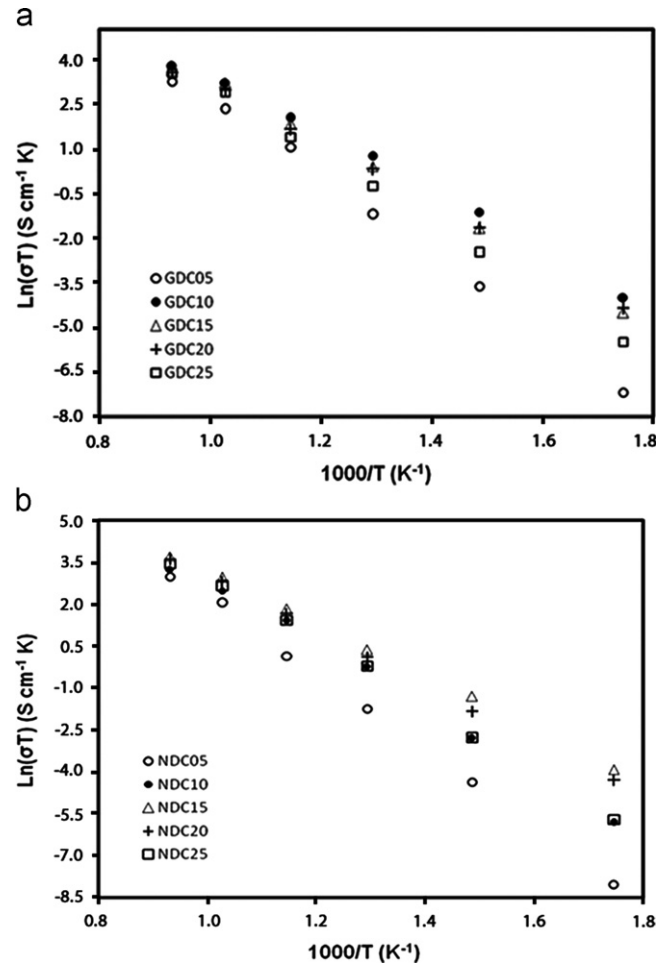


Fig. 5. The Arrhenius plot of the total conductivity of GDC (a) and NDC (b) electrolytes in air, synthesized by ultrasound assisted co-precipitation method.

oxygen diffusion in oxide electrolytes the activation energy is the sum of migration enthalpy for the oxygen ion and the association enthalpy of the local defect structure [26]. In the low temperature range (300–600 °C) where the association energy is important, the coulombic attractions

between defects with opposite charges lead to the formation of defect associates. On the other hand, at temperatures higher than 600 °C, the activation energy is specified dominantly by the migration enthalpy.

The variation of activation energy of GDC and NDC electrolytes in the temperature range of 300–800 °C as a function of dopant concentration is shown in Fig. 6. It is seen that both curves show similar behavior and the activation energy depending strongly on the dopant concentration. In the low dopant concentration range, the probability of formation of oxygen vacancy concentration increases and consequently the activation energy decreases. Meanwhile, further increase in the dopant concentration cause the association energy to be dominant on the activation energy. In conclusion, for GDC; the maximum ionic conductivity,  $\sigma_{800\text{ }^\circ\text{C}}=4.01 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$  with minimum activation energy,  $E_a=0.828 \text{ kJmol}^{-1}$  occurred in the case of  $\text{Ce}_{0.90}\text{Gd}_{0.10}\text{O}_{1.95}$  electrolyte. On the other hand, in the case of NDC; the maximum ionic conductivity,  $\sigma_{800\text{ }^\circ\text{C}}=3.80 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$  with the activation energy,  $E_a=0.838 \text{ kJmol}^{-1}$  was obtained for  $\text{Ce}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{O}_{1.925}$  electrolyte.

Table 2 summarizes the lattice parameter, crystallite size, activation energy, relative density and ionic conductivity of GDC and NDC electrolytes for two different methods. It is seen that lattice parameter and ionic conductivity of

GDC and NDC electrolytes obtained by US method are much higher than that obtained by non-US method. Also, it should be noted that because of the lower crystallite size, the percentage of relative density obtained by US method are much higher than that obtained by non-US method. Similar results were reported earlier by Fu and Chen [12] for  $\text{Ce}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{O}_{1.925}$  electrolyte prepared by co-precipitation method. They found that for NDC powders (20.1 nm crystallite size) sintered at 1500 °C for 5 h, the ionic conductivity  $\sigma_{800\text{ }^\circ\text{C}}=3.59 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$  with the activation energy,  $E_a=0.820 \text{ kJmol}^{-1}$ . However, similar results were obtained in this study for NDC at 1200 °C for 6 h sintering conditions.

The microstructure of the sintered pellets of GDC and NDC were studied using SEM. Typical microstructures of GDC and NDC pellets are shown in Fig. 7a and b. It can be seen that the pellets indicate highly dense structure with formation of well-defined grain separated by grain boundary. The average grain size was found to be in the range of 0.3–0.6  $\mu\text{m}$  for GDC and 0.2–0.4  $\mu\text{m}$  for NDC, respectively.

It is known that the ceria electrolytes are difficult to densify below 1400 °C and nanocrystalline powders can provide faster densification kinetics and lower sintering temperatures [4,27]. In this work GDC and NDC powders were sintered to a relative density of over 95% at a lower sintering temperature of 1200 °C for 6 h. The lower sintering temperature provides important advantages such as reducing the cost and avoiding chemical interaction problems with electrodes. Another considerable advantage of ultrasound assisted co-precipitation method is the rapid preparation process to produce homogeneous and fine powders without the need for a calcination step.

#### 4. Conclusions

The effect of the dopant type and concentration on ionic conductivities of the GDC and NDC electrolytes synthesized by ultrasound assisted co-precipitation method was studied. The ultrasound assisted co-precipitation method was shown to be an advantageous and efficient route to produce rare-earth doped ceria electrolytes. Also, fine powders of uniform crystallite sizes (average 12–13 nm) were obtained by this synthesis method. Because of the small particle size, the electrolyte powders could be sintered

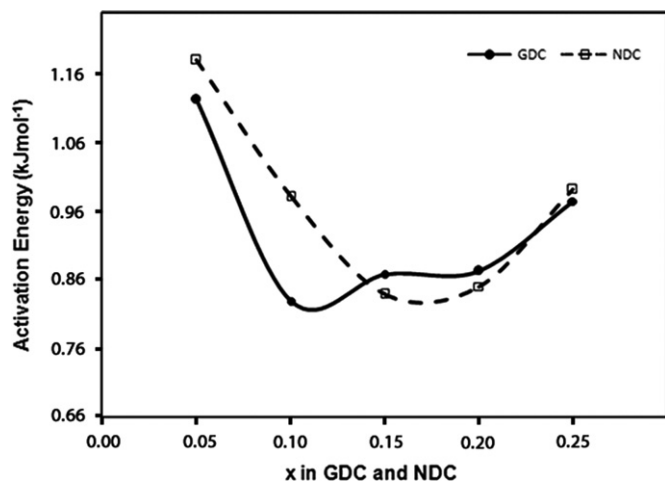


Fig. 6. Variation of activation energy as function of dopant concentration at 300–800 °C temperature ranges.

Table 2  
Comparative summary of GDC and NDC properties for both methods.

Sample	Ionic conductivity $10^{-2} (\text{Scm}^{-1})$	Lattice parameter ( $\text{\AA}$ )	% of relative density	Activation energy ( $\text{kJmol}^{-1}$ )	Crystallite sizes (nm)
GDC10 <sup>a</sup>	2.590	5.4152	92.4	0.983	15.74
GDC10 <sup>b</sup>	4.010	5.4205	96.8	0.828	12.01
NDC15 <sup>a</sup>	2.502	5.4233	92.1	0.997	16.35
NDC15 <sup>b</sup>	3.808	5.4303	95.8	0.838	12.56

<sup>a</sup>Conventional (non-US) co-precipitation method.

<sup>b</sup>Ultrasound assisted (US) co-precipitation method.

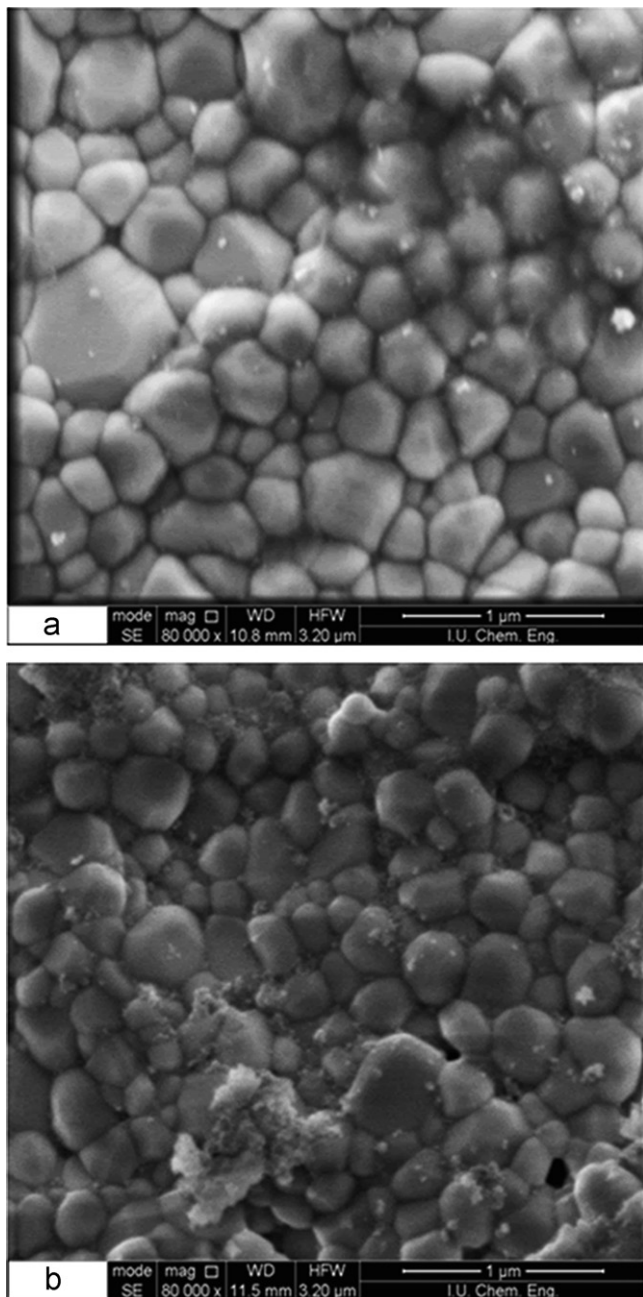


Fig. 7. SEM micrographs of electrolytes sintered at 1200 °C for 6 h. (a) GDC10 and (b) NDC15.

to a relative density of over 95% at a lower sintering temperature of 1200 °C for 6 h. This provides important advantages such as reducing the cost and avoiding chemical interaction problems with electrodes. For GDC the maximum ionic conductivity,  $\sigma_{800\text{ }^\circ\text{C}}=4.01 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$  with minimum activation energy,  $E_a=0.828 \text{ kJmol}^{-1}$ , occurred at  $\text{Ce}_{0.90}\text{Gd}_{0.10}\text{O}_{1.95}$  electrolyte. The maximum ionic conductivity,  $\sigma_{800\text{ }^\circ\text{C}}=3.80 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$  with the activation energy,  $E_a=0.838 \text{ kJmol}^{-1}$  was obtained for  $\text{Ce}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{O}_{1.925}$  electrolyte. We conclude that the  $\text{Ce}_{0.90}\text{Gd}_{0.10}\text{O}_{1.95}$  (GDC10) and the  $\text{Ce}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{O}_{1.925}$  (NDC15) compositions are optimum for SOFC. The average grain size was found

to be in the range of 0.3–0.6  $\mu\text{m}$  for GDC and 0.2–0.4  $\mu\text{m}$  for NDC.

## References

- [1] J.S. Ahn, S. Omar, H. Yoon, J.C. Nino, E.D. Wachman, Performance of anode-supported solid oxide fuel cell using novel ceria electrolyte, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 2131–2135.
- [2] T. Karaca, T.G. Altınçekiç, M.F. Öksüzömer, Synthesis of nanocrystalline samarium-doped  $\text{CeO}_2$  (SDC) powders as a solid electrolyte by using a simple solvothermal route, *Ceramics International* 36 (2010) 1101–1107.
- [3] Y.P. Fu, S.H. Chen, J.J. Huang, Preparation and characterization of  $\text{Ce}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{2-y}$  (M=Y, Gd, Sm, Nd, La) solid electrolyte materials for solid oxide fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 745–752.
- [4] M. Chen, B.H. Kim, Q. Xu, B.K. Ahn, W.J. Kang, D.P. Huang, Synthesis and electrical properties of  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  ceramics for IT-SOFC electrolytes by urea-combustion technique, *Ceramics International* 35 (2009) 1335–1343.
- [5] J.C.C. Abrantes, D.P. Coll, P. Nunez, J.R. Frade, Electronic transport in  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9-\delta}$  ceramics under reducing conditions, *Electrochimica Acta* 48 (2003) 2761–2766.
- [6] J.X. Zhu, D.F. Zhou, S.R. Guo, J.F. Ye, X.F. Hao, X.Q. Cao, J. Meng, Grain boundary conductivity of high purity neodymium-doped ceria nanosystem with and without the doping of molybdenum oxide, *Journal of Power Sources* 174 (2007) 114–123.
- [7] S. Hui, J. Roller, S. Yick, X. Zhang, C.D. Petit, Y. Xie, R. Maric, D. Ghosh, A brief review of the ionic conductivity enhancement for selected oxide electrolytes, *Journal of Power Sources* 172 (2007) 493–502.
- [8] A.L. Quinelato, E. Longo, E.R. Leite, M.I.B. Bernardi, J.A. Varela, Synthesis and sintering of  $\text{ZrO}_2\text{–CeO}_2$  powder by use of polymeric precursor based on Pechini process, *Journal of Materials Science* 36 (2001) 3835–3830.
- [9] K. Haberko, Characteristics and sintering behaviour of zirconia ultrafine powders, *Ceramurgia International* 5 (1979) 148–154.
- [10] Y.J. Kang, G.M. Choi, The effect of alumina and Cu addition on the electrical properties and the SOFC performance of Gd-doped  $\text{CeO}_2$  electrolyte, *Solid State Ionics* 180 (2009) 886–890.
- [11] B. Rambabu, S. Ghosh, H. Jena, Novel wet-chemical synthesis and characterization of nanocrystalline  $\text{CeO}_2$  and  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  as solid electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cell (IT-SOFC) applications, *Journal of Materials Science* 41 (2006) 7530–7536.
- [12] Y.P. Fu, S.H. Chen, Preparation and characterization of neodymium-doped ceria electrolyte materials for solid oxide fuel cells, *Ceramics International* 36 (2010) 483–490.
- [13] H. Li, C. Xia, M. Zhu, Z. Zhou, G. Meng, Reactive  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  powder synthesized by carbonate coprecipitation: sintering and electrical characteristics, *Acta Materialia* 54 (2006) 721–727.
- [14] R.O. Fuentes, R.T. Baker, Structural, morphological and electrical properties of  $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$  prepared by a citrate complexation method, *Journal of Power Sources* 186 (2009) 268–277.
- [15] K.S. Suslick, *Ultrasound: Its Chemical, Physical and Biological Effects*, VCH, Publishers, Weinheim, 1988.
- [16] K.S. Suslick, G.J. Price, Applications of ultrasound to materials chemistry, *Annual Review of Materials Science* 29 (1999) 295–326.
- [17] A. Gedanken, Doping nanoparticles into polymers and ceramics using ultrasound radiation, *Ultrasonics Sonochemistry* 14 (2007) 418–430.
- [18] K.S. Suslick, S.B. Choe, A.A. Cichowlas, M.W. Grinstaff, Sonochemical synthesis of amorphous iron, *Nature* 353 (1991) 414–416.
- [19] N.A. Dhas, A. Gedanken, Characterization of sonochemically prepared unsupported and silica-supported nanostructured pentavalent molybdenum oxide, *Journal of Physical Chemistry B* 101 (1997) 9495–9503.

- [20] H. Wang, J.J. Zhu, J.M. Zhu, X.H. Liao, S. Xu, T. Ding, H.Y. Chen, Preparation of nanocrystalline ceria particles by sonochemical and microwave assisted heating methods, *Physical Chemistry Chemical Physics* 4 (2002) 3794–3799.
- [21] M. Gasgnier, L. Albert, J. Derouet, L. Beaury, P. Maestro, T. Chopin, P. Caro, Ultrasound effects on cerium, praseodymium, and terbium oxides, *Journal of Solid State Chemistry* 112 (1994) 367–375.
- [22] L. Yin, Y. Wang, G. Pang, Y. Koltypin, A. Gedanken, Sonochemical synthesis of cerium oxide nanoparticles-effects of additives and quantum size effect, *Journal of Colloid and Interface Science* 246 (2002) 78–84.
- [23] K. Niesz, D.E. Morse, Sonication-accelerated catalytic synthesis of oxide nanoparticles, *Nano Today* 5 (2010) 99–105.
- [24] D.V. Pinjari, A.B. Pandit, Room temperature synthesis of crystalline CeO<sub>2</sub> nanopowder: advantage of sonochemical method over conventional method, *Ultrasonics Sonochemistry* 18 (2011) 1118–1123.
- [25] S. Yamazaki, T. Matsui, T. Ohashi, Y. Arita, Defect structures in doped CeO<sub>2</sub> studied by using XAFS spectrometry, *Solid State Ionics* 136 (2000) 913–920.
- [26] S. Omar, E.D. Wachsman, J.L. Jones, J.C. Nino, Crystal structure-ionic conductivity relationships in doped ceria system, *Journal of the American Ceramic Society* 92 (2009) 2674–2681.
- [27] X. Zhang, C.D. Petit, S. Yick, M. Robertson, O. Kesler, R. Maric, D. Ghosh, A study on sintering aids for Sm<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>1.9</sub> electrolyte, *Journal of Power Sources* 162 (2006) 480–485.

# ÖZGEÇMİŞ

## KİŞİSEL

ADI SOYADI : Hikmet OKKAY  
DOĞUM TARİHİ VE YERİ : 1980 – Erzurum  
MEDENİ HALİ : Evli  
YABANCI DİL : İngilizce

## EĞİTİM & ÖĞRENİM

### DOKTORA

Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü, Proses ve Reaktör Tasarımı Anabilim Dalı, 2007-2013, Gebze-Kocaeli

### YÜKSEK LİSANS

Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü, Proses ve Reaktör Tasarımı Anabilim Dalı, 2005-2007, Gebze-Kocaeli

### LİSANS

Atatürk Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü (1998-2003), Erzurum.

### LİSE

Maltepe Anadolu Lisesi, Fen Bölümü, (1995-1998), Maltepe – İstanbul.

## AKADEMİK DENEYİM

Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü, Araştırma Görevlisi, 2005-2013