



T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



YÜKSEK LİSANS TEZİ

SİTRAT-NİTRAT YANMA YÖNTEMİYLE YİTRİYUM KATKILI SERYUM OKSİT ELEKTROLİT MALZEMELERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Feride MAHFUS

DANIŞMAN
Doç. Dr. Tuba GÜRKAYNAK ALTINÇEKİÇ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Proses Ve Reaktör Tasarımı, Tezli Yüksek Lisans Programı

Ekim, 2023

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgilerinden faydalandığım, güleryüzlü, nazik, sabırlı ve yardımsever danışman hocam Sayın Doç. Dr. Tuba GÜRKAYNAK ALTINÇEKİÇ'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Her zaman her konuda bana yardımcı olan, kendilerinden çok şey öğrendiğim değerli hocam Dilara GÜÇTAŞ'a da çok teşekkür ederim. Metalurji Ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, numunelerin hazırlanması sırasında lab. Kullanma konusunda yardım sağladıkları için Prof.Dr. İlven Mutlu hoca'ya ve İTÜ Kimya-Metalurji Ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Dr.Öğr.üyesi Nuri Solak hocaya da çok teşekkür ederim. Beni bugün bulunduğum yere getirmek için ellerinden gelen her şeyi yapan, canımı veririm hakları ödeyemem, çocukluğumdan beri yetiştirilmeme ve eğitimime göz kulak olan anne ve babama da çok teşekkür ederim. Her sorunumu çözmek için çabalayan, her derdime koşan, destekleyen, hayatımda olduğu için çok şanslı hissettiğim eşim Ahmet MUHAMMEDOĞLU'na çok teşekkür ederim. Hayatımdaki en değerli varlıklarım, koşulsuz sevgilerini ve her zaman destekleyen kardeşlerime özellikle Miyade MAHFOUZ'a çok teşekkür ederim. Ayrıca eğitimime katkıda bulunan herkese, okulda veya üniversitede öğretmenlere ve doktorlara yararlı bilgiler için teşekkür etmekten mutluluk duyuyorum. Ayrıca bu araştırmanın hazırlanmasında emeği geçen hocalarıma ve tüm öğrencilere kolaylık ve hizmet sağlanmasında en büyük rolü üstlenen üniversite yönetimine teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunarım.

Ekim 2023

Feride MAHFUS

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİL LİSTESİ:.....	ix
TABLO LİSTESİ:	xii
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	xiii
ÖZET	xv
ABSTRACT.....	xviii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR.....	3
2.1. YAKIT PİLLERİ	3
2.2. YAKIT PİLİ YAPISI	3
2.3. YAKIT PİLİ ÇALIŞMA PRENSİPLERİ VE ÇEŞİTLERİ	4
2.3.1. Alkali Yakıt Pili (AFC):	5
2.3.2. Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pili (PEMFC):	7
2.3.3. Eriyik Karbonatlı Yakıt Pili (MCFC):	8
2.3.4. Doğrudan Metanol Yakıt Pili (DMFC):	10
2.3.5. Fosforik Asit Yakıt Pili (PAFC):	12
2.4. KATI OKSİT YAKIT PİLLERİ (SOFC):	14
2.4.1. Katı Oksit Yakıt Hücrelerinin (SOFC) Avantajları:	15
2.4.2. Katı Oksit Yakıt Hücrelerinin (SOFC) Dezavantajları:	16
2.4.3. Katı Oksit Yakıt Piller Ve Çalışma Prensipleri:	16
2.4.4. Katı Oksit Yakıt Hücrelerin çeşitleri:	17
2.4.5. Katı Oksit Yakıt Pillerinde Kullanılan Yakıtlar.....	18
2.4.6. Katı Oksit Yakıt Pillerinin Bileşenleri	20
2.4.6.1. Anot.....	20
2.4.6.2. Katot	20
2.4.6.3. Elektrolit.....	21
2.4.7. Katı Oksit Yakıt Hücrelerinde Kullanılan Elektrolit Malzemeleri:	25

2.4.7.1.	<i>Zirkonya Esaslı Elektrolitler:</i>	25
2.4.7.2.	<i>Serya Esaslı Elektrolitler:</i>	26
2.4.7.3.	<i>Perovskite Yapılı İyonik İletkenler:</i>	28
2.4.7.4.	<i>Magnezyum / Stronsiyum Katkılı Lantan Gallat Esaslı Elektrolitler:</i>	30
2.4.7.5.	<i>Brownmillerite Yapılı Oksit İyon İletkenleri:</i>	31
2.4.7.6.	<i>Apatit Oksitler</i>	32
3. YÖNTEM		36
3.1.	ELEKTROLİT TOZLARININ SENTEZİNDE KULLANILAN MALZEMELER:	36
3.2.	ELEKTROLİT TOZLARININ HAZIRLANMASI	36
3.3.	ELEKTROLİT TOZLARININ HAZIRLANMASINDA KULLANILAN YÖNTEMLER	37
3.3.1.	Sitrat – Nitrat Yanma Yöntemi:	37
3.4.	PELLETLERİN HAZIRLANMASI	40
3.5.	SİNER İŞLEMİ	41
3.6.	SİTRAT- NİTRAT YANMA YÖNTEM İLE ELEKTROLİT TOZLARININ HAZIRLANMASI İÇİN AKIŞ ŞEMASI	43
3.7.	TOZLARIN KARAKTERİZASYONUNDA KULLANILAN METODLAR	44
3.7.1.	Sıcaklığa Bağlı Kütle Kaybı Analizi (TG/DTA):	44
3.7.2.	X Işınımı Kırınımı Analizi (XRD)	44
3.7.3.	Yoğunluk Ölçümü:	44
3.7.4.	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Analizi	46
3.7.5.	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM Analizi):	48
4. BULGULAR		49
4.1.	X-İŞİNİ KIRINIMI (XRD) ANALİZİ SONUÇLARI	49
4.2.	YOĞUNLUK ÖLÇÜM SONUÇLARI	54
4.3.	ELEKTROKİMYASAL EMPEDANS SPEKTROSKOPİSİ SONUÇLARI	56
4.4.	SEM ANALİZ SONUÇLARI	64
5. TARTIŞMA VE SONUÇ		74

ŞEKİL LİSTESİ:

Şekil 2. 1:Yakıt pillerin genel yapısı	3
Şekil 2. 2.Yakıt pili çalışma prensibi.....	4
Şekil 2. 3:Alkali yakıt pili (AFC)	6
Şekil 2. 4:Polimer elektrolit membran yakıt pili (PEMFC).....	7
Şekil 2. 5:Eriyik karbonatlı yakıt (MCFC)	9
Şekil 2. 6: Doğrudan metanol yakıt pili(DMFC).....	11
Şekil 2. 7: Fosforik asit yakıt pili (PAFC)	13
Şekil 2. 8: Katı oksit yakıt pilleri (SOFC)	15
Şekil 2. 9: Katı oksit yakıt pillerin çalışma prensibi (SOFC)	17
Şekil 2. 10:Katı oksit yakıt hücrelerin çeşitleri	18
Şekil 2. 11: Yakıtların kaynaktan katı oksit yakıt pili için uygun yakıt dönüşümü	19
Şekil 2. 12: KOYH'lerde kullanılan malzemelerin sınıflandırılması	24
Şekil 2. 13:Katı oksit yakıtı kullan malzemeler.....	33
Şekil 3. 1: Nitrat tuzlarını ve yakıtı içeren beyaz homojen çözeltinin jelleşmeden önceki hali ve beyaz çözeltinin 80°C'de suyu uzaklaştıktan sonraki jel hali	38
Şekil 3. 2: Jel Kıvamındaki malzemenin katı köpük hali	38
Şekil 3. 3: Öğütme öncesi ve sonrası elde edilen elektrolit tozları.....	39
Şekil 3. 4: 700°C'de 4 saat kalsinasyon işlemine tabi tutulan numuneler	39
Şekil 3. 5: Kalsine edilen numuneler öncesi ve sonrası	40
Şekil 3. 6: : Hidrolik pres yardımıyla tozların pellet haline getirilmesi	40
Şekil 3. 7: Hidrolik pres yardımıyla elde edilen pelletler	41
Şekil 3. 8: sinterleme işleminin sonrası elde edilen pelletler.....	41
Şekil 3. 9: Sinterleme işlemi ardından her iki tarafı da gümüş tellerle kaplanan pelletler.....	42
Şekil 3. 10: Sitrat-nitrat yanma yöntemine ait akış şeması.....	43
Şekil 3. 11: Yoğunluk ölçüm cihazı	45

Şekil 3. 12: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi analizi için kullanılan cihazı	46
Şekil 3. 13: Pelletlerin her iki tarafına gümüş pastesi ve gümüş teller uyguladıktan sonra termal işlem uygulanmıştır	47
Şekil 4. 1: YDC10,YDC15,YDC20 Ve YDC25, 700°C’de 4 saat kalsinasyon sonrası XRD Diyagramları.....	49
Şekil 4. 2: 1300°C’de 6 Saat Sinterlenmiş YDC Numunelerin XRD Diyagramları.....	51
Şekil 4. 3: 1200°C’de 6 Saat Sinterlenmiş YDC15 Numunelerin XRD Diyagramları.....	51
Şekil 4. 4: 1400°C’de 6 Saat Sinterlenmiş YDC15 Numunelerin XrRD Diyagramları	52
Şekil 4. 5: Farklı SA/MK oranlarda YDC15 numunelerin XRD diyagramları.....	52
Şekil 4. 6: YDC10 Malzeme 300,500 ve 800°C’de Empedans Spektrumları	53
Şekil 4. 7: YDC15 malzeme 300,500 ve 800°C’de Empedans Spektrumları.....	54
Şekil 4. 8: YDC20 Malzeme 300,500 ve 800°C’de Empedans Spektrumları	55
Şekil 4. 9: YDC25 malzeme 300,500 ve 800°C’de Empedans Spektrumları.....	56
Şekil 4. 10: Hazırlanan YDC elektrolitlerin 800°C’de Empedans Spektrumların karşılaşması	56
Şekil 4. 11: 1200°C’de Sinterlenmiş YDC15- SA/MK=0.5 oranla ve T= 300 ,500 ve 800°C’de empedans spektrumları.....	57
Şekil 4. 12: 1200°C’de sinterlenmiş YDC15- SA/MK= 2 oranla ve T= 300, 500 ve 800°C’de empedans spektrumları	57
Şekil 4. 13: 1400°C’de sinterlenmiş YDC15- SA/MK= 0.5 oranla ve T= 300 ,500 ve 800°C’de empedans spektrumları.....	58
Şekil 4. 14: : 1400°C’de sinterlenmiş YDC15- SA/MK= 2 Oranla ve T= 300 ,500 ve 800°C’de empedans spektrumları	59
Şekil 4. 15: Farklı SA/MK oranlarda ve farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş malzeme ve 800°C’de empedans spektrumların karşılaşması.....	58
Şekil 4. 16: YDC10, YDC15, YDC20 VE YDC25 elektritlerin Arrhenius eğrileri	60
Şekil 4. 17: YDC10 Pelletine ait SA/MK=1 VE 1300 °C’de 6 saat sinterlenmiş numunelerin SEM görüntü.....	60
Şekil 4. 18: YDC15 pelletine ait SA/MK=1 ve 1300 °C’de 6 saat sinterlenmiş numunelerin SEM görüntü.....	61
Şekil 4. 19: YDC20 pelletine ait SA/MK=1 VE 1300 °C’de 6 saat sinterlenmiş numunelerin SEM görüntü.....	61

Şekil 4. 20: YDC25 pelletine ait SA/MK=1 VE 1300 °C’de 6 saat sinterlenmiş numunelerin SEM görüntü.....	62
Şekil 4. 21: YDC15 pelletine ait SA/MK=0.5 VE 1200 °C’de 6 saat sinterlenmiş numunelerin SEM görüntü.....	63
Şekil 4. 22: YDC15 pelletine ait SA/MK=2 ve 1200 °C’de 6 saat sinterlenmiş numunelerin SEM Görüntü	63
Şekil 4. 23: YDC15pelletine ait SA/MK=0.5 ve 1400 °C’de 6 saat sinterlenmiş numunelerin SEM görüntü... ..	64
Şekil 4.24: YDC15 pelletine ait SA/MK=2 ve 1400 °C’de 6 saat sinterlenmiş numunelerin SEM görüntüsü.	64
Şekil 5. 1 Sitrat-nitrat yanma yöntemiyle hazırlanan YDC15 - SA/MK =2 aitTG/DTA grafiği	75
Şekil 5. 2 Seramik elektrolitler için eşdeğer devre modeli, tane içi (gi), tane sınırı (gb) ve elektrot (e) bileşenlerini içermektedir	79

TABLO LİSTESİ:

Tablo 2.1: Yitriyum katkılı seryum oksit ($Y_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$) sentezinde ait literatür tablosu.	34
Tablo3. 1: Elektrolit tozlarının sentezinde kullanılan malzemeler.....	36
Tablo3. 2: : Elektrolit tozlarının sentezinde kullanılan oranlar ve formları verilmiştir.....	37
Tablo 4. 1: 700°C'de 4 saat kalsinasyon edilmiş numuneler.....	50
Tablo 4. 2: 700°C'de 4 saat ve farklı sitrik asit oranlarda kalsinasyon edilmiş numuneler	50
Tablo 4. 3: 1200 °C'de 6 saat ve farklı sitrik asit oranlarda sinterlenmiş numuneler	53
Tablo 4. 4: 1300 °C'de 6 saat sinterlenmiş numuneler	53
Tablo 4. 5: 1400 °C'de 6 saat ve farklı sitrik asit oranlarda sinterlenmiş numuneler	53
Tablo 4. 6: YDC malzemelerine ait yoğunluk ölçüm sonuçları.....	54
Tablo 4. 7: Farklı oranlarda YDC15 malzemelerine ait yoğunluk ölçüm sonuçları	54
Tablo 4. 8: YDC10 için toplam direnç değerleri	57
Tablo 4. 9: YDC15 için toplam direnç değerleri.....	58
Tablo 4. 10: YDC20 numuneleri için toplam direnç değerleri.....	59
Tablo 4. 11: YDC25 numuneleri için toplam direnç değerleri.....	60
Tablo 4. 12: Hazırlanan elektrolitlerin iyonik iletkenliğini karşılaştırması	60
Tablo 4. 13: : Farklı sitrik asit (0.5 ve 2) oranlarda ve farklı sinterleme sıcaklıklarda 1200 Ve 1400°C iyonik iletkenliği	64

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
$\text{\AA}$	: Angstrom
A	: Kafes Parametresi
Ca	: Kalsiyum
$^{\circ}\text{C}$	: Derece Celcius
cm	: Santimetre
D	: Tane Boyutu
EA	: Aktivasyon Enerjisi
g	: Gram
k	: Boltzmann Sabiti
Mg	: Magnezyum
Q	: Tane Büyümesi Aktivasyon Enerjisi
Re	: Elektrod Direnci
R_{gb}	: Tane Sınırı Direnci
R_{gi}	: Tane İçi Direnci
Sr	: Stronsiyu
S	: Siemens
σ	: İyonik İletkenlik

Kısaltmalar	Açıklama
AYH	: Alkali Yakıt Hücresi
BYO	: Bizmut Yitriyum Oksit
BCN	: Baryum Serat

CDC	: Kalsiyum Katkılı Seryum Oksit
CIP	: Soğuk İzostatik Pres
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
EKYH	: Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi
EDX	: Enerji Dağılımlı X- Işını
FAYH	: Fosforik Asit Yakıt Hücresi
GDC	: Gadolinyum Katkılı Seryum Oksit
KOYH	: Katı Oksit Yakıt Hücresi
LSGM	: Lantan Stronsiyum Magnezyum Galyum Oksit
PEMYH	: Polimerik Membran Yakıt Hücresi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SDC	: Samaryum Katkılı Seryum Oksit
SYC	: Stronsiyum Serat
ScSZ	: Skandiyum Stabilize Zirkona
YDC	: Yitriyum katkılı seryum

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SİTRAT-NİTRAT YANMA YÖNTEMİYLE YİTRİYUM KATKILI SERYUM OKSİT ELEKTROLİT MALZEMELERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

FERİDE MAHFUS

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Proses ve Reaktör Tasarımı, Tezli Yüksek Lisans Programı

Danışman : Doç. Dr. Tuba GÜRKAYNAK ALTINÇEKİÇ

Enerji, insanların ihtiyaçlarını karşılamak için gerekli olan bir kaynak olmakla birlikte, enerjinin kullanımı sırasında çeşitli olumlu ve olumsuz etkileri olabilmektedir. Bu nedenle enerji üretiminde fosil yakıtlar yerine düşük emisyonlu ve yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması önemlidir. Petrole olan bağımlılığı azaltmak, dünyanın birçok ülkesindeki birçok enerji araştırma faaliyetinin önemli bir bileşenidir. Yakıt hücreleri, geleceğin hidrojen ekonomisi için kilit teknolojidir ve günümüz teknolojisine daha temiz ve daha verimli alternatifler sunarak, uluslarımızı yönetme şeklimizde devrim yaratma potansiyeline sahiptir. Ek olarak, yakıt hücreleri, yanmaya dayalı enerji üretim teknolojilerinden önemli ölçüde daha fazla enerji verimlidir.

Yakıt hücresi, yakıtın enerjisini elektrokimyasal reaksiyon sayesinde doğrudan elektrik enerjisine dönüştürür. Yakıt hücreleri verimli bir dönüştürme teknolojisidir ve temiz bir enerji

taşıyıcısı olarak hidrojen, birçok ülkenin karşı karşıya olduğu enerji sorunlarının ele alınmasına katkıda bulunma konusunda büyük bir potansiyele sahiptir. Mevcut çevre sorunlarının üstesinden gelmek için ülkeler yenilenebilir enerji teknolojisinin ulaşma ve birçok endüstriyel uygulamaya uygulanmasına izin verecek ve bu amaca ulaşmak için yakıt pili işletme teknolojisi, kullanılan elektrotlar, elektrolitler ve ayırıcılar açısından birçok zorluğun üstesinden gelinmesi için araştırmalar devam etmektedir..

Yakıt hücresi türleri arasında katı oksit yakıt hücreleri, yüksek dönüşüm oranları ve geniş uygulama alanları ile dikkat çekmektedir. Ancak yüksek verim beraberinde yüksek işletim sıcaklıklarını da (800-1000) °C getirdiği için katı oksit yakıt hücreleri pahalı bir teknolojidir. Günümüzde gerçekleştirilen çalışmaların çoğu daha düşük sıcaklıklarda yüksek verim sağlayacak iyonik iletkenlikleri yüksek elektrolitlerin sentezlenmesi üzerine kuruludur. Elektrolit malzeme olarak yaygın olarak kullanılan yitriyum stabilize zirkonya (YSZ), hücre çalışması için yüksek sıcaklık (1000) °C gerektirir, bu da ara bağlantı ve diğer malzemelerin yüksek maliyetlerine ve ayrıca uzun vadeli kararlılık sorunlarına yol açar. Bu nedenle, yeni elektrolit malzemeleri önerilmiştir. 1200-1450 °C'de toz sinterleme (mikro ve nano tanelerin sinterlenmesi) ile elde edilen Sm, Y, Gd gibi katkı maddelerine sahip mikrokristalin seryum oksit, 500–600 °C gibi nispeten düşük sıcaklıklarda yüksek iyonik iletkenlik sergiler. Yitriyum katkılı seryum (YDC), katı oksit yakıt hücreleri için çok umut verici bir elektrolit malzemedir.

Bu tez çalışmasında, sitrat-nitrat yanma yöntemiyle tek katkılı elektrolit sentezlerinden biri olan yitriyum katkılı seryum oksit (YDC) sentezinde metal nitrat tuzu olan yitriyum (III)nitrat heksahidrat ve seryum(III) nitrat heksahidrat kullanılarak, farklı katkı oranları (%10, 15, 20 ve 25) ile SA/ MK =1.1 ve 1300°C'de sinterlenmiş numunler hazırlanmıştır. Elde edilen katkılı seryum oksit esaslı elektrolit malzemeleri TG/DTA, yoğunluk ölçümü, XRD, SEM ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) analiz teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Sentez yönteminin iyonik iletkenliği üzerine etkisi incelenmiştir ve test edilen numuneler arasından en iyi olan tespit edilmiştir. EIS ile yapılan iyonik iletkenlik analizi sonucunda en yüksek iyonik iletkenlik değerini veren malzemenin YDC15 olduğu belirlenmiştir. İletkenlik değeri $4.55 \times 10^{-2} \text{ S.Cm}^{-1}$ olduğu bulunmuştur. Daha sonra en yüksek iyonik iletkenliği veren YDC 15 malzemesi farklı sitrik asit oranlarında (SA/ MK = 0.5 - 2) sentezlenmiş ve farklı sıcaklıklarda (1200 -1400)°C'de sinterlenmiştir. Elde edilen malzemeler; yoğunluk ölçümü, XRD, SEM analizleri ile karakterize edilmiş ve EIS analizi ile iyonik iletkenlikleri incelenmiştir. |

Ekim 2023 , sayfa.

Anahtar kelimeler: Katı Oksit Yakıt Piller (KOYP),Elektrolit,YDC, Sitrst-Nitrat Yanma



ABSTRACT

M.Sc. THESIS

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF YTTRIUM DOUPED CERIUM OXIDE ELECTROLYTE MATERIALS BY CITRATE-NITRATE COMBUSTION METHOD

Feride MAHFUS

**İstanbul University-Cerrahpaşa
Institute of Graduate Studies
Department of Chemical Engineering
Process and Reactor Design**

Supervisor : Assist. Prof. Dr. Tuba GÜRKAYNAK ALTINÇEKİÇ

Energy is a necessary resource to meet human needs, but its use can have various positive and negative effects. Therefore, it is important to use low-emission and renewable energy sources instead of fossil fuels in energy production. Reducing dependence on oil is a significant component of many energy research activities in countries worldwide. Fuel cells are a key technology for the future hydrogen economy and have the potential to revolutionize how our nations manage by providing cleaner and more efficient alternatives to current technologies. Additionally, fuel cells are significantly more energy-efficient than combustion-based energy production Technologies.

A fuel cell converts the energy of fuel directly into electrical energy through an electrochemical reaction. Fuel cells are efficient conversion technologies, and hydrogen, as a clean energy carrier, has great potential to contribute to addressing the energy challenges many countries face. To overcome the current environmental issues, countries need to allow the application of renewable energy technology to transportation and various industrial applications. However,

operating fuel cell technology for this purpose requires overcoming many challenges in terms of the electrodes, electrolytes, and separators used.

Among the types of fuel cells, solid oxide fuel cells stand out with their high conversion rates and broad application areas. However, solid oxide fuel cells are an expensive technology due to the high operating temperatures they require (800-1000°C). Most of the current research focuses on synthesizing electrolytes with high ionic conductivity that would provide high efficiency at lower temperatures. Yttria-stabilized zirconia (YSZ), commonly used as an electrolyte material, requires high temperatures (1000°C) for cell operation, leading to high costs for interconnects and other materials, as well as long-term stability issues. Therefore, several new electrolyte materials have been proposed. Cerium oxide doped with additives such as Sm, Y, and Gd, which is obtained through powder sintering (sintering of micro and nano particles) at 1450°C, exhibits high ionic conductivity at relatively low temperatures (500-600°C). Yttrium-doped cerium (YDC) is a promising electrolyte material for solid oxide fuel cells.

In the scope of this research project, we focused on the synthesis of yttrium-doped cerium oxide (YDC), a single-doped electrolyte material, utilizing the citrate-nitrate combustion method. Yttrium (III) nitrate hexahydrate and cerium (III) nitrate hexahydrate metal nitrate salts were employed in the synthesis process. Various samples were prepared with different doping ratios (10%, 15%, 20%, and 25%) while maintaining a stoichiometric ratio of SA/MK = 1.1, followed by sintering at 1300°C. The resulting cerium oxide-based electrolyte materials underwent characterization through density measurements, TG/DTA, XRD, SEM, and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) analyses. The influence of the synthesis method on ionic conductivity was meticulously investigated, and the most promising sample was determined. EIS analysis revealed that YDC15 exhibited the highest ionic conductivity, measuring at $4.55 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Subsequently, YDC15, which demonstrated superior ionic conductivity, was synthesized under various citric acid ratios (SA/MK = 0.5 - 2) and sintered at different temperatures ranging from 1200 to 1400°C. The obtained materials were thoroughly characterized, incorporating density measurements, XRD, SEM analyses, and an assessment of their ionic conductivities via EIS analysis.

October 2023, [.....] pages.

Keywords: Solid Oxide Fuel Cells(SOFC),YDC, Electrolyte, Citrate- Nitrate Burning



1.GİRİŞ:

Enerji, doğal olarak mevcut olan kaynakları kullanarak üretilir veya depolanabilir. Bu kaynaklar arasında, rüzgar, su, güneş, petrol doğalgaz ve fosil yakıtlar gibi bulunur. Bu kaynakların çoğu, bir kez kullanıldıktan sonra tükenir ve yenilenemezler. Bu nedenle, yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı, dünya ülkelerinin enerji ihtiyaçlarını karşılamak için önemlidir. Yenilenebilir enerji kaynakları arasında, güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi, biyokütle ve hidroelektrik gibi kaynaklar bulunmaktadır.

Fosil yakıtların kullanımı sırasında, çevreye zararlı karbon emisyonları üretilir ve bu emisyonların artışı, iklim değişikliğine ve diğer çevresel sorunlara neden olabilir ve ülkelerin enerji ihtiyaçlarını karşılamak için dışarıdan mal ve hizmetler ithal etmeleri gerekebilir. Bu nedenle, ülkelerin kendi enerji kaynaklarını kullanarak enerji üretimi yapmaları, ekonomik açıdan daha avantajlı olabilir. Yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı ise, çevreye daha az zararlı emisyon üretmektedir. Enerji üretim yöntemleri, hidroelektrik santraller gibi doğal olarak mevcut olan suyun hareketi sayesinde elektrik enerjisi üretebilir. Bataryalar veya hidrojen yakıt hücreleri gibi cihazlar sayesinde enerji ayrıca depolanabilir ve bu nedenle, dünya ülkelerinin enerji ihtiyaçlarını karşılamak için daha sürdürülebilir bir seçenektir [1].

Enerji konusu, günümüzde çok önemlidir, çünkü enerji ihtiyacı her geçen gün artmaktadır ve doğal kaynakların tükenme riski de bulunmaktadır. Bu nedenle, enerji üretimi ve kullanımı konusunda etkili ve sürdürülebilir çözümler bulunması gerekmektedir çünkü bu konu, günümüzde önemli bir sorun olmaya devam etmektedir. Gelecekte yenilenemez enerji kullanımı sorunlarına radikal bir çözüm olabilecek önemli çözümlerden biri yakıt pilleridir. Yakıt hücreler, enerji üretiminde kullanılan bir yöntemdir ve genellikle hidrojen gibi bir yakıtı kullanarak elektrik üretirler. Yakıt hücreler, çok yüksek bir verimliliğe sahip olup, çok az ısı üretirler ve çevreye zararlı emisyon üretmezler. Bu özellikleri nedeniyle, yakıt hücreler, yenilenebilir enerji kaynakları arasında dikkat çeken bir seçenektir [2].

Yakıt hücreleri, yüksek verimli ve temiz enerji üretebilen bir sistemdir. Elektrokimyasal bir reaksiyon ile elektrik üretilmektedir. Bu reaksiyon, hidrojen gazı ile oksijenin bir katalizör üzerinde birleştirilmesiyle gerçekleşmektedir. Bu reaksiyon sonucu, su buharı çıkar ve elektrik üretilir ve bu elektriği bataryalar gibi depolayabilmektedir. Bu cihazlar, otomobil, uçak ve gemi

gibi taşıtların elektrik motorlarında kullanılır. Ayrıca, elektrik üretim tesislerinde, evlerde ve işyerlerinde de kullanılabilir.

Yakıt pilleri, kullanılan sıcaklık, basınç, elektrot ve elektrolit cinsine göre sınıflandırılmaktadır. Yakıt pilleri, hidrojen ve oksijen gibi yakıt ve oksitleyici maddelerinin tepkimesi sonucu elektrik enerjisi üreten elektrokimyasal cihazlardır. Bu tepkime, yakıt pillerinde elektrokimyasal hücreler içinde gerçekleşir ve bu hücreler, genellikle polimer malzeme veya metal katmanlarından oluşan elektrotlar ve ortam arasında bir iletken olarak kullanılan bir elektrolit ile kaplıdır [2].

Yakıt pilleri, çeşitli uygulamalar için farklı çalışma sıcaklıkları, basınçları ve yakıt ve oksitleyici türlerine göre sınıflandırılır. Örneğin, sıcak yakıt pilleri, düşük sıcaklıklarda çalışabilen soğuk yakıt pillerinden daha yüksek sıcaklıklarda çalışır ve genellikle daha yüksek verimlilik gösterirler. Ayrıca, hidrojen ve metanol gibi farklı yakıt türleri kullanılarak çalışan farklı yakıt pilleri de mevcuttur. Yakıt pillerinin performansı, genellikle elektrolit sıcaklığı, yakıt ve oksitleyici girişi, elektrot yapısı ve elektrolit reaktivitesi gibi faktörlere bağlıdır. Yakıt pillerinin çalışma sıcaklığı ve basıncı, bu faktörlerin etkisini belirleyen önemli değişkenlerdir ve bu nedenle, sıcaklık ve basınç gibi özelliklerine göre sınıflandırılmaları yararlıdır [3].

En önemli yakıt hücresi türlerinden biri katı oksit yakıt pilleridir. Katı oksit yakıt pilleri (SOFC), genellikle düşük sıcaklıklarda çalışır, ancak tam olarak ne kadar düşük sıcaklıkta çalıştıkları, pillerin tasarımına ve kullanılan materyallere göre değişebilir. Örneğin, bazı SOFC'ler sıcaklıkların 300 ile 600°C arasında olduğu bilinmektedir, ancak diğerleri daha düşük sıcaklıklarda da çalışabilir. SOFC'lerin çalışma sıcaklığı, elektrolit reaktivitesi, elektrot yapısı ve diğer faktörler gibi özelliklerine göre değişebilir. Ayrıca, SOFC'lerin çalışma sıcaklığı, kullanılan yakıt türüne de bağlıdır. Örneğin, hidrojen yakıtı kullanılarak çalışan SOFC'ler, düşük sıcaklıklarda çalışabilirken, metanol gibi diğer yakıt türleri kullanılarak çalışan SOFC'ler daha yüksek sıcaklıklarda çalışabilir. SOFC'lerin çalışma sıcaklığı, genellikle düşük olduğu için, bu pillerin verimliliği sıcak yakıt pillerinden daha düşüktür. Ancak, SOFC'lerin yüksek termal stabilitesi ve uzun ömürleri nedeniyle, bu pillerin değerli avantajları vardır. Örneğin, SOFC'ler, ağır sanayi endüstrisinde, evlerde ve taşıt araçlarında kullanılabilir [4].

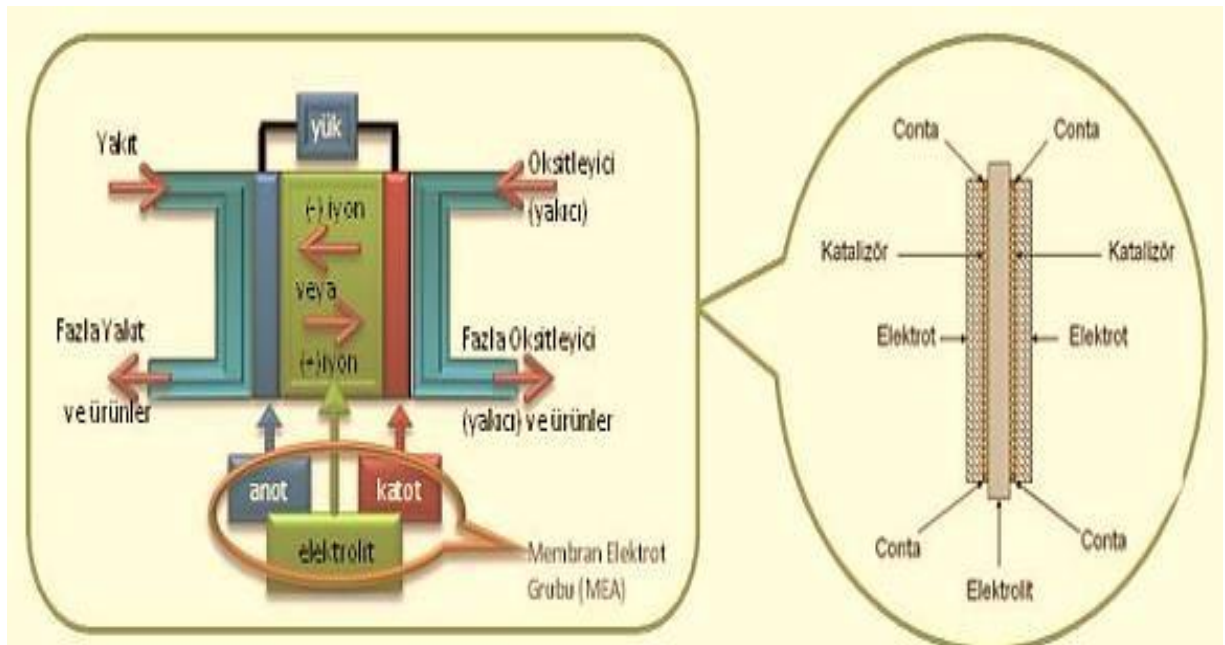
2. GENEL KISIMLAR:

2.1. YAKIT PİLLERİ:

Yakıt hücreleri, kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren bir tür elektrokimyasal cihazdır. Bir yakıt hücresi, bir yakıttaki kimyasal enerjiyi parçalamak ve elektrik enerjisine dönüştürmek için harici bir enerji kaynağı kullanarak çalışır. Bir yakıt hücresi içinde meydana gelen kimyasal reaksiyon, yakıt hücresi reaksiyonu olarak bilinir. Yakıt hücresi reaksiyonları için yaygın olarak kullanılan yakıt örnekleri arasında hidrojen, metanol, doğal gaz ve etanol bulunur[5].

2.2. YAKIT PİLİ YAPISI:

Bir yakıt pili temel olarak anot, katot ve bunlarla temas halinde olan elektrolitten oluşur. Elektrotlar, yüksek gaz geçirgenliğine sahip gözenekli yapıdadır. Tipik bir yakıt pilinde, yakıt anoda (negatif elektrot), oksitleyici (oksijen/hava) ise katoda (pozitif elektrot) sürekli olarak beslenmektedir. Yakıt ile oksijen arasında indirgenme/yükseltgenme reaksiyonu olurken elektrik akımı ve ısı oluşmaktadır[5].

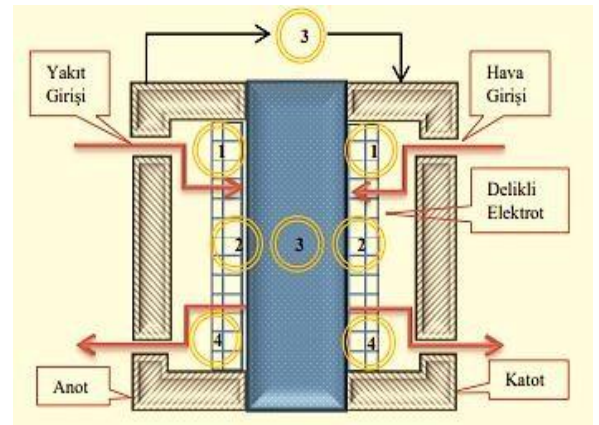


Şekil 2. 1:Yakıt pillerin genel yapısı[15]

2.3. YAKIT PİLİ ÇALIŞMA PRENSİPLERİ VE ÇEŞİTLERİ :

Yakıt hücresi bir yakıt hücresi, iyonik olarak iletken bir elektrolit (Na^+ / K^+ veya H^+ / AH^-) oluşmaktadır. Yakıt hücresi nasıl çalışma prensipleri, Yakıt hücresindeki reaktanlar, hücrenin anot bölmesinde gaz halinde çözülür ve daha sonra harici devre boyunca voltaj gradyanı olarak adlandırılan harici olarak uygulanan bir potansiyel farkı yoluyla katot bölgesine aktarılır. Katot odasında, anotta protonlar varken havadaki oksijen su üretmek için indirgenir. Elektronlar elektrik enerjisi sağlamak için bir dış devreden geçtikten sonra, reaktanların kimyasal bağlarında depolanan enerji, bir ısı enerjisi olarak çevreye salınır. Hidrojen, yakıt hücrelerinde kullanılan en yaygın yakıt türüdür çünkü en yüksek miktarda potansiyel enerjiye sahiptir ve taşınması ve depolanması nispeten kolaydır. En yaygın yakıt hücresi türleri, katı oksit yakıt hücreleri (SOFC'ler), fosforik asit yakıt hücreleri (PAFC'ler), erimiş karbonat yakıt hücreleri (MCFC'ler), Alkali yakıt hücreleri (AFC'ler) , Doğrudan Metanol Yakıt Pili (DMFC) ve polimer elektrolit membranlı yakıt hücreleridir (PEMFC'ler). Bu farklı yakıt hücresi türleri, onları farklı uygulamalarda kullanım için uygun kılan farklı avantajlara sahiptir. Örneğin, SOFC'ler çok yüksek bir güç çıkışına sahiptir, ancak uzak konumlara kolayca taşınamayacak kadar büyük ve hantal olduklarından mobil uygulamalar için uygun değildirler [5-6]. Buna karşılık, DMFC 'ler daha küçük ve daha hafiftir ancak SOFC'lerden daha düşük miktarda güç üretirler. Polimer elektrolit membranlı yakıt hücreleri (PEMFC'ler) çok yüksek seviyelerde güç üretebilir ve çok kompakttır, bu nedenle arabalar ve taşınabilir elektronik cihazlar gibi mobil uygulamalarda kullanım için idealdirler. Ancak karmaşık tasarımları nedeniyle diğer yakıt pili tiplerine göre daha pahalıdır.

- 1) Yakıt pili içerisinde reaktantların (tepkimeye giren maddelerin) transferi
- 2) Elektrokimyasal reaksiyon oluşumu
- 3) Elektrolit üzerinden iyonik iletim ve harici devre aracılığıyla elektronik iletim,
- 4) Yakıt pili tarafından üretilen ürünlerin uzaklaştırma süreci.



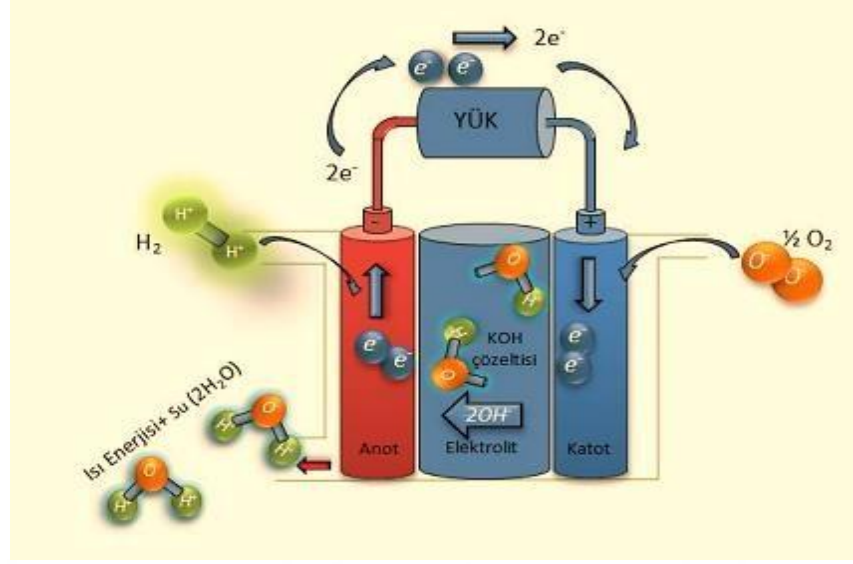
Şekil 2. 2.Yakıt pili çalışma prensibi[15].

2.3.1. Alkali Yakıt Pili (AFC):

Alkali Yakıt Hücresi (AFC) teknolojisi, elektrik üretmek için oksijen ve suyun potansiyelinden yararlanır. Bir alkalın yakıt hücresi, bir oksitleyici (hava gibi) ve hidrojen yakıtından gelen enerjiyi bir katalizör kullanarak elektriğe dönüştüren bir cihazdır. Alkali yakıt hücresi üç bileşenden oluşur: bir anot, bir katot ve iki elektrotu ayıran bir proton değişim zarı (PEM). Oksijen, doğrudan hidrojenle reaksiyona girdiği, su oluşturduğu ve devre boyunca katoda giden elektronları serbest bıraktığı anottan geçirilir. Anotta bir AFC, metan, doğalgaz, propan ve hidrojen gazı, alkoller veya odun gibi organik atıklar dâhil olmak üzere çok çeşitli yakıtlarla çalışabilir yada AFC'nin yarı geçirgen bir polimer elektrolit tabakasıyla ayrılmış iki elektrotu vardır. Protonlar içinden yayılır, ancak elektronların geçişini engeller. Her elektrot, nikel örgü veya karbon kâğıdı gibi iletken bir alt tabaka üzerine kaplanmış ince bir elektro katalizör tabakasından oluşur.

Katot tarafında, reaksiyon odasına oksijen verilirken, hidrojen besleme tarafında reaktanlar (hidrojen ve oksijen) ayrı ayrı beslenir. Bir AFC kullanan enerji üretiminin, geleneksel fosil yakıtlı enerji üretimine göre bir dizi avantajı vardır. Hücre, yan ürün olarak yalnızca temiz su ürettiğinden ve çalışma sırasında hiçbir zararlı emisyon üretilmediğinden, hava kalitesi izleme istasyonları veya emisyon kontrol tesisleri gibi katı çevresel düzenlemelerin olduğu alanlarda kullanım için idealdir. Ayrıca hafif, kompakt ve kolayca ölçeklenebilir olması, daha geniş bir cihaz yelpazesine dâhil edilmesini sağlar[5].





Şekil 2. 3: Alkali yakıt pili (AFC) [15].

Alkalın Yakıt Pili (AFC) Avantajları :

Alkali Yakıt Pili (AFC) teknolojisi, elektrikli araçlara ve diğer cihazlara güç sağlamak için mükemmel bir seçenektir. İşte avantajlardan bazıları:

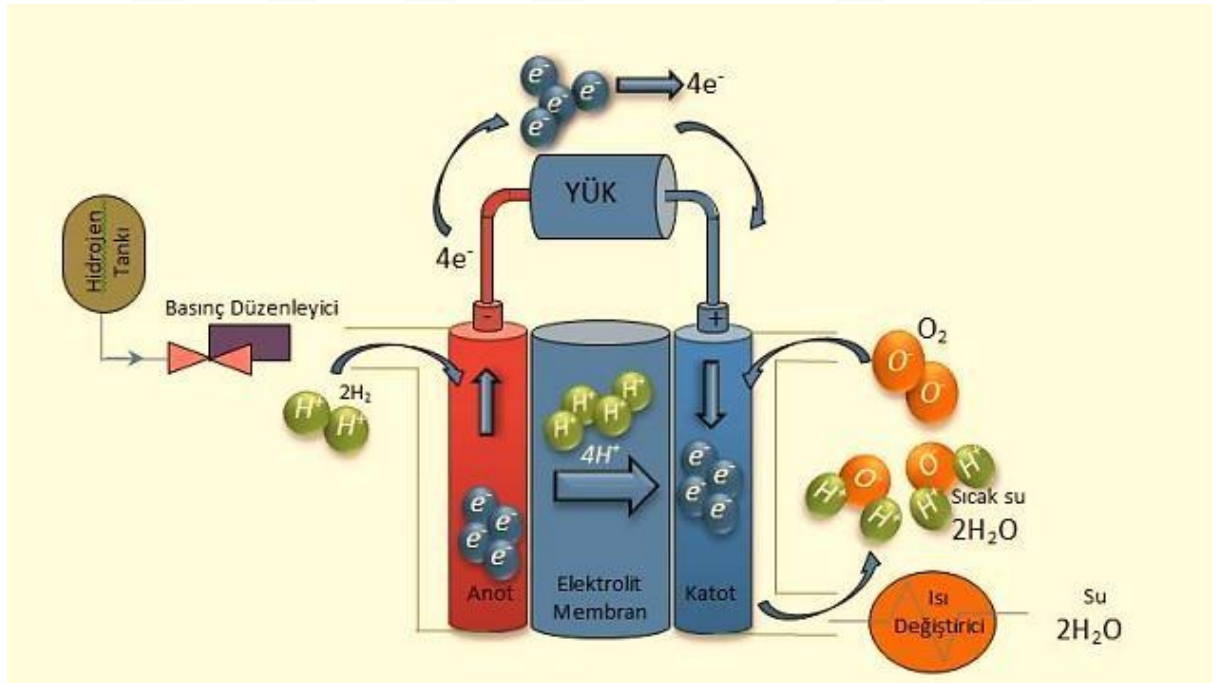
- Alkali Yakıt pili(AFC) teknolojisi çevre dostudur. Bir AFC, güç üretmek için yanmayı gerektirmez, dolayısıyla herhangi bir hava kirliliği veya sera gazı üretmez. Yakıt hücresi ayrıca benzin gibi bir yakıt kaynağı kullanmaz, bu nedenle yakıtın bitme riski yoktur. Bu, cihazlara bir yakıt hücresi ile süresiz olarak güç sağlamayı kolaylaştırır.
- Kaliteli Yakıt Pili (AFC) teknolojisi inanılmaz derecede verimlidir. Herhangi bir yakıt yanmadan kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren AFC, geleneksel bir içten yanmalı motordan önemli ölçüde daha az kirlilik üretir.
- Alkali Yakıt pili(AFC) hidrojenin oksitlendiği ve oksijenin indirgendiği bir elektrokimyasal reaksiyon kullanarak kimyasal enerjiyi doğrudan elektriğe dönüştürmek için tasarlanmış elektrokimyasal cihazlardır. Bu teknoloji çevre dostudur, çünkü emisyon üretmez ve herhangi bir yakıt kullanmaz, bu da onu elektrikli araçlar için ideal, oldukça güvenilir bir enerji kaynağı yapar. Bu yazıda, alkalın yakıt hücrelerine ve bunları mümkün kılan teknolojiye daha yakından bakacağız.
- Alkali yakıt hücreleri, suyu elektrolize ederek ve işlemde üretilen hidrojen gazını ayırarak elektrik üretmek için potasyum hidroksit ve su karışımından oluşan bir elektrolit kullanır. Bu işlem, dizüstü bilgisayarlar, cep telefonları ve diğer küçük

cihazlar gibi elektronik cihazlara güç sağlamak için kullanılabilen bir elektron akışı üretir. Yakıt hücreleri geçmişte elektrik üretmek için kullanılmış olsa da, geleneksel güç kaynaklarıyla rekabet etmek için gereken verimliliğe sahip olmadıkları için hiçbir zaman yaygın olarak benimsenmediler.

- Günümüzün gelişmiş alkalın yakıt hücreleri, negatif yüklü iyonları bloke ederken sadece pozitif yüklü iyonların katottan anot tarafına seçici olarak geçmesine izin veren özel bir membran malzemesi kullanarak bu sorunun üstesinden gelir. Bu, hücrenin bir tarafının, suyu hidrojen ve oksijene ayırmaya yardımcı olan bir katalizör olarak kullanılmasına izin verir. Hücrenin diğer tarafı daha sonra hücreye güç sağlamak için kullanılan daha fazla hidrojen üretmek için bu işlemde gelen oksijeni kullanır[5-6].

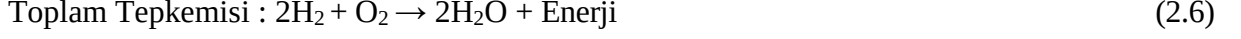
2.3.2. Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pili (PEMFC):

Polimer elektrolit membran yakıt hücresi (PEMFC), elektrik üretmek amacıyla oksijeni hidrojen gazından ayırmak için bir elektrolit membran kullanan bir tür elektrokimyasal cihazdır. Hidrojen iyonları hücrenin anoduna pompalanırken, oksijen molekülleri katottan oksijen iyonu ileten bir polimer aracılığıyla anoda doğru hareket eder. Elektron akışı daha sonra bu reaksiyondan üretilir ve daha sonra kullanım için kullanılabilen elektrik gücü sağlanır.



Şekil 2. 4: Polimer elektrolit membran yakıt pili (PEMFC) [15].

PEM yakıt pillerinin çalışması sırasında gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlarla ilgili olarak aşağıda gösterilmiştir[3].



PEMFC Kullanmanın Diğer Yakıt Hücrelerine Göre Avantajları Nelerdir:

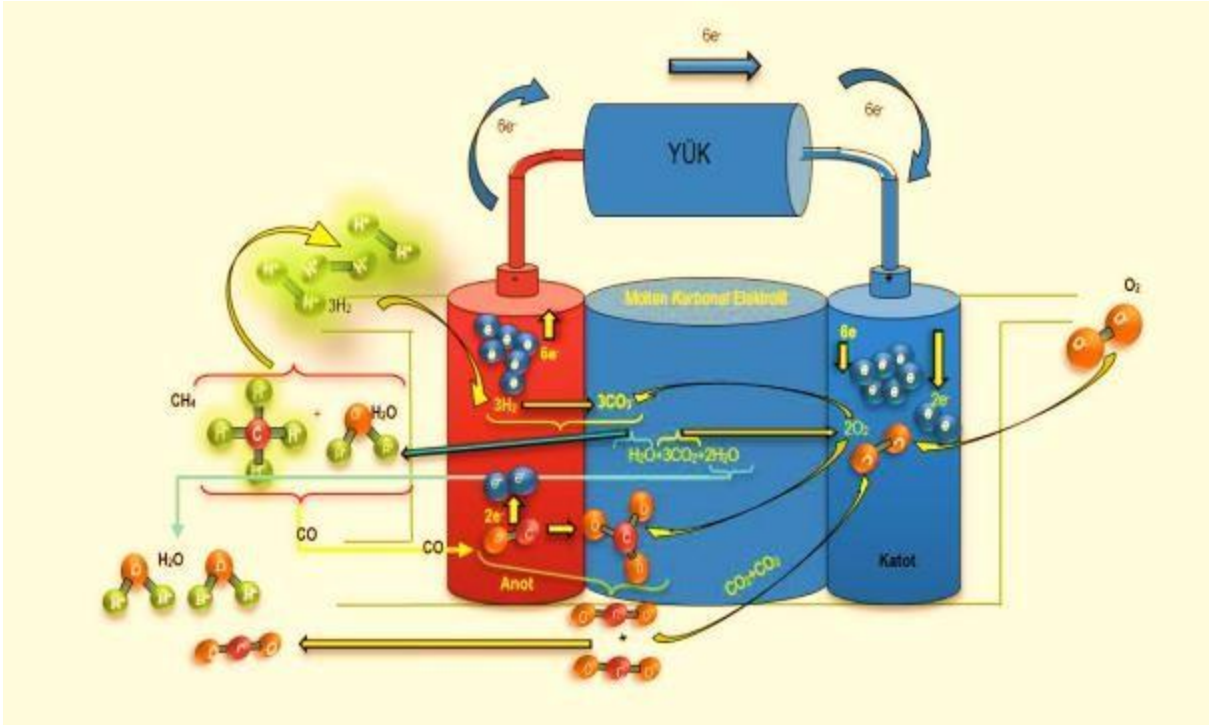
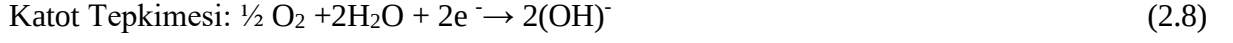
Diğer yakıt hücresi türleri ile karşılaştırıldığında, PEMFC'lerin çok çeşitli farklı uygulamalarda kullanım için uygun olmalarını sağlayan bir takım avantajları vardır. Örneğin, PEMFC, rakip teknolojilerden beş kata kadar daha fazla güç üretebilir. Ayrıca daha düşük sıcaklıklarda çalışır ve yüksek düzeyde performans elde etmek için katalizörlere veya değerli metallere ihtiyaç duymaz. Ayrıca, diğer yakıt hücrelerinden daha yüksek sıcaklıkta çalışabilmesi, kullanılmadan önce cihazın soğutulması ihtiyacını büyük ölçüde azaltır. Düşük hacim, düşük ağırlık ve zarif yapıya sahiptir[14]. Bu, mevcut teknolojiye entegrasyonun daha kolay olduğu ve bu nedenle enerjiyi kullanma şeklimizi bir dizi farklı şekilde değiştirme potansiyeline sahip olduğu anlamına gelir.

2.3.3. Eriyik Karbonatlı Yakıt Pili (MCFC):

Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi (MCFC), karbondioksit veya hidrojen gaz karışımından gelen ısıyı elektrik enerjisine dönüştüren bir yakıt hücresi tipidir. Bu, erimiş karbonat elektrolit çözeltisine batırılmış elektrotlar aracılığıyla bir akım geçirilerek elde edilir. Bu yakıt hücreleri son derece verimlidir ve mobil güç kaynakları, mikro elektrik santralleri ve alan güç üretim sistemleri gibi birçok potansiyel uygulamaya sahiptir. Üç tip MCFC mevcut-proton değiştirme membranı (PEM), alkalın ve katı oksit vardır ve her birinin kendine özgü avantajları ve dezavantajları vardır.

MCFC, yüksek sıcaklıkta erimiş karbonat elektroliti kullanır. Anotta yakıt oksidasyonu gerçekleşir, bu da elektronların serbest bırakılmasını ve yan ürün olarak CO₂ ve H₂O'nun oluşmasını sağlar. Elektronlar dış devre boyunca hareket ederek elektrik akımı oluşturur. Karbonat iyonları anoddan katoda doğru göç eder. Katotta oksijen iyonları oluşur ve elektronlarla tepkimeye girerek oksijen gazını oluşturur. Bu süreç, elektrik üretimi için gereken elektrokimyasal reaksiyonları tamamlar. MCFC'nin özellikleri arasında yüksek sıcaklıkta çalışması ve CO₂ ve H₂O gibi temiz yan ürünlerin oluşması bulunur. Ayrıca, atık ısı kullanımıyla ek enerji elde etmek de mümkündür[15-16].

MCFC yakıt pillerinin çalışması sırasında gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlarla ilgili olarak aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 2. 5:Eriyik karbonatlı yakıt (MCFC)[15]

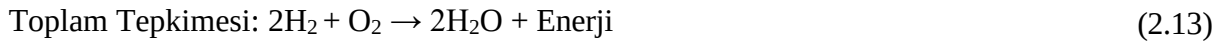
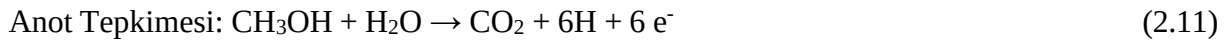
MCFC'nin Avantajları Nelerdir:

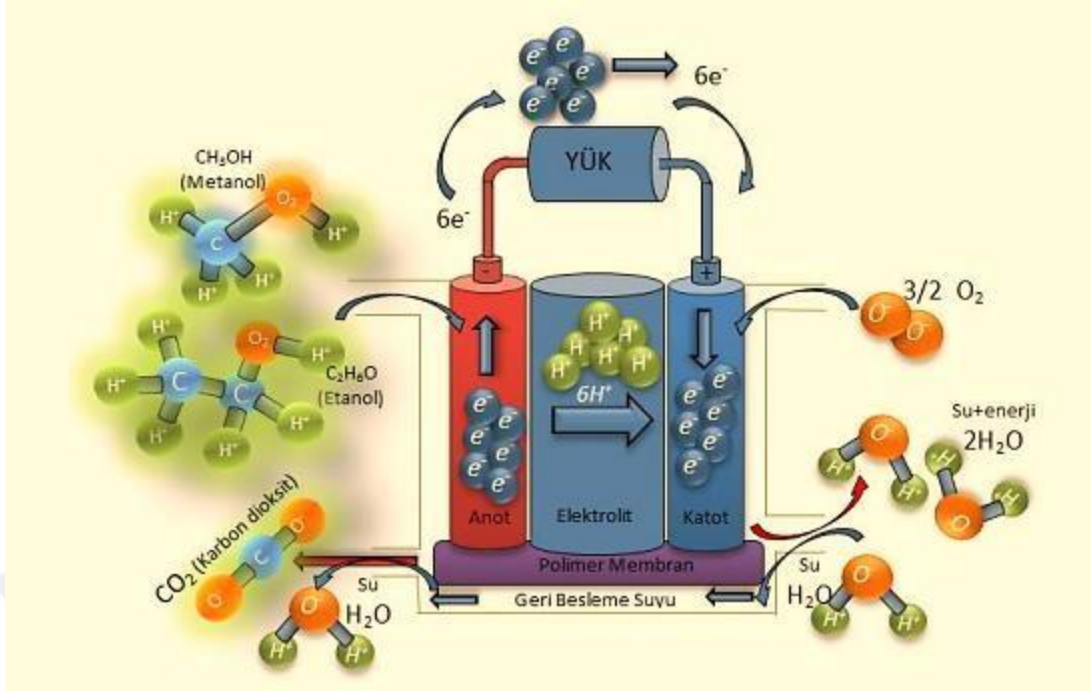
- Oldukça verimlidir ve çok az atık ısı üretirler, bu da geleneksel enerji üretim yöntemlerine göre daha az yakıt tüketir ve daha az karbon emisyonu üretir.
- Çalışma sırasında toksik gazlar üretmezler, bu da farklı uygulamalarda kullanılmalarını güvenli hale getirir.
- Hidrojen, metan, propan, benzin ve alkol gibi çeşitli yakıtlardan yararlanırlar.
- Çeşitli uygulama gereksinimlerine uyacak şekilde büyütülebilir veya küçültülebilir.
- Mobil güç sağlamak için taşınabilir cihazlara entegre edilebilir.

2.3.4. Doğrudan Metanol Yakıt Pili (DMFC):

Doğrudan metanol yakıt hücresi (DMFC), yakıt kaynağı olarak metanol kullanan bir elektrikli araç teknolojisidir. Metanol, sera gazı üretmeyen yenilenebilir bir yakıttır ve bu da onu araçlar için çevre dostu bir seçim haline getirir. Çoğu DMFC, otomotiv uygulamaları olarak dağıtılır; bununla birlikte, teknolojinin sabit bir güç kaynağı olma potansiyeli de vardır. DMFC'de, sıvı bir yakıt olan metanol, yakıt pili anot bölmesine beslenir. Anotta, metanol, genellikle platin gibi bir katalizörün varlığında elektrokimyasal olarak oksitlenir. Oksidasyon reaksiyonu, metanolü protonlara (H⁺) ve elektronlara (e⁻) ayırır. Bir proton değişim membranı (PDM), anot ve katot bölmeleri arasına yerleştirilir. Membran, protonların geçişine izin verirken elektronların geçişini engeller. Elektrolit, genellikle fosforik asit ile emprenye edilmiş bir polimer membran, protonların anottan katota taşınmasını sağlar. Katot da genellikle platin gibi bir katalizörle kaplanır ve oksijenin indirgenme reaksiyonunu kolaylaştırır. Katotta, hava içerisindeki oksijen, anottan gelen protonlar ve elektronlarla tepkimeye girerek su (H₂O) oluşturur. Bu indirgenme tepkimesi, dış devre boyunca elektron akışını sağlar ve elektrik akımı oluşturur, böylece cihazları çalıştırmak için kullanılabilir [15-16].

DMFC'de, metanol ve oksijenin doğrudan birleşerek karbondioksit (CO₂), su (H₂O) ve elektrik enerjisi ürettiği kimyasal tepkime gerçekleşir. DMFC'lerin bir avantajı, metanolü doğrudan yakıt olarak kullanabilmeleridir, böylece metanolü hidrojene dönüştürmek için bir reforming işlemine ihtiyaç duyulmaz. Ancak, DMFC'ler genellikle diğer yakıt hücresi tiplerine göre daha düşük sıcaklıklarda çalışır ve verimli performans için daha yüksek bir metanol konsantrasyonu gerekebilir. DMFC yakıt pillerinin çalışması sırasında gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlarla ilgili olarak aşağıda gösterilmiştir:





Şekil 2. 6: Doğrudan metanol yakıt pili(DMFC) [15].

DMCF'nin Avantajları:

- Yüksek verimli güç kaynağı: Diğer yakıt hücresi türlerinin aksine, metanol yakıt hücresi, reaktarlarda depolanan kimyasal enerjinin %78'e kadarını elektriğe dönüştürebilir. Bu, elektriği üretmek için kullanılan enerjinin çoğunun aslında elektrik ürününe geri döndüğü anlamına gelir. Öte yandan, geleneksel pil teknolojisi, kimyasal enerjinin yalnızca yaklaşık %20'sini elektriğe dönüştürüyor.
- Uzun ömürlü: Çoğu geleneksel pilin yeniden kullanılmadan önce düzenli olarak şarj edilmesi gerekir. Ancak, DMFC için durum böyle değil. Bu cihaz, yalnızca birkaç dakika sonra tamamen yeniden şarj edilebilir ve verimlilik veya performans kaybı olmadan tekrar tekrar kullanılabilir.
- Üretimi ucuz: Geleneksel pillerle karşılaştırıldığında, DMFC çok uygun maliyetli çünkü üretmek için yalnızca nispeten az miktarda ham madde gerektiriyor. Ayrıca bu yakıt hücresi, kılavuzda verilen talimatlar izlenerek kolayca monte edilebilir. Ayrıca, yakıt hücresi kullanılmadığı zamanlarda güç sağlamak için herhangi bir harici güç kaynağına ihtiyaç duymaz. Bu, cihazın yeniden şarj veya bakım gerektirmeden süresiz olarak çalıştırılmasına izin verir.
- Bakımı kolay: DMFC'nin bakımı son derece kolaydır ve nemli bir bezle veya elektrikli süpürgeyle silinerek kolayca temizlenebilir. Bu, cihazın performansını ve çalışma

verimliliğini korumak için özel temizlik ekipmanı veya kimyasallara ihtiyaç duymadığı anlamına gelir.

- Yakıt esnekliği: Metanol yakıt hücresi, benzin, etanol, dizel, kerosen ve hatta hayvan atıkları dahil olmak üzere birçok farklı yakıt türünden elektrik üretmek için kullanılabilir. Bu, mevcut olan hemen hemen her tür yakıt kaynağından elektrik üretmek için kullanılabileceği anlamına gelir. Bu esneklik, onu özellikle geleneksel elektrik şebekelerine erişimin sınırlı olduğu uzak konumlarda kullanışlı hale getirir[15].

2.3.5. Fosforik Asit Yakıt Pili (PAFC):

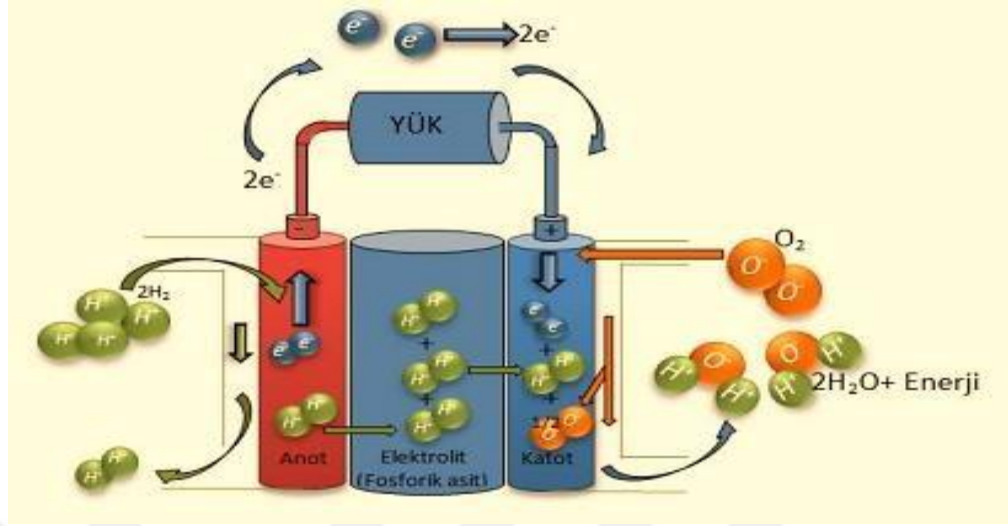
Bir fosforik asit yakıt hücresi (PAFC), enerjiyi bir kimyasal veya termal kaynaktan dönüştüren elektrokimyasal bir cihazdır. Genellikle 150°C ila 200°C arasında yüksek sıcaklıklarda çalışır. Reaktanları yanma olmadan ve minimum hareketli parça ile elektrik enerjisine dönüştürür. Bu tür elektrik üretimi, su dışında herhangi bir emisyon üretmediği için "doğrudan enerji dönüştürme" işlemi olarak bilinir. Tipik bir PAFC yaklaşık 4 KW elektrik üretebilir. Fosforik asit, gözenekli ve kimyasal olarak kararlı bir matris malzemesi içerisine emdirilir. Bu matris, elektrolit görevi görür ve protonların anottan katoda taşınmasını sağlar. Anot genellikle grafitten oluşur ve hidrojen sağlanır. Hidrojen molekülleri bir katalizör yardımıyla protonlara ve elektronlara ayırır. Protonlar fosforik asit elektroliti üzerinden hareket ederken, elektronlar dış devre boyunca akar ve elektrik akımı oluşturur. Katotta, havadan gelen oksijen, protonlar ve elektronlarla tepkimeye girer. Protonlar, oksijen ve elektronlarla birleşerek su oluşturur. Bu tepkime, platin gibi bir katalizörün yardımıyla gerçekleşir[5-15].

PAFC, hidrojenin oksijenle tepkimeye girerek su oluşturduğu kimyasal tepkime sonucunda elektrik enerjisi üretir. PAFC'ler, yüksek sıcaklıklarda çalıştıkları için, elektrokimyasal tepkimeler sırasında fazladan ısı üretirler. Bu atık ısı, ısıtma veya endüstriyel süreçler için buhar üretimi gibi birleşik ısı ve güç uygulamalarında kullanılabilir. PAFC'ler, görece yüksek verimlilik, iyi kararlılık ve yerinde güç üretimi için uygundur. Fosforik asidin elektrolit olarak kullanılması, etkili proton iletimini sağlar ve yakıt hücresi sisteminin genel performansını artırır. PAFC yakıt pillerinin çalışması sırasında gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlarla ilgili olarak aşağıda gösterilmiştir[15]:



Toplam Tepkimesi: $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O + \text{Enerji}$

(2.16)



Şekil 2. 7: Fosforik asit yakıt pili (PAFC)[15]

PAFC'nin Avantajları:

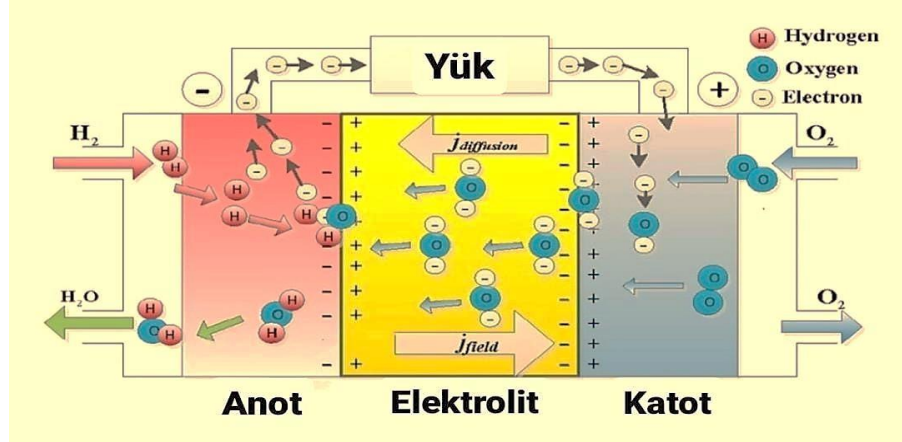
- Yüksek verimlilik: PAFC'ler, yüksek elektrik verimliliği sağlar. Hidrojen ve oksijenin kimyasal tepkimesiyle elektrik enerjisi üretirken, yan ürün olarak su oluşur.
- Kararlılık: PAFC'ler, uzun süreli çalışmalarda kararlı performans gösterir. Fosforik asit elektroliti ve kullanılan matris malzemeleri sayesinde yüksek kimyasal ve termal kararlılık sağlar.
- Hızlı başlatma: PAFC'ler, hızlı başlatma ve yeniden başlatma özelliklerine sahiptir. Bu özellik, hızlı güç taleplerine cevap verebilme yeteneğini artırır.
- Yan ürün kullanımı: PAFC'lerin yan ürünü olarak ısı üretilir. Bu atık ısı, ısıtma veya endüstriyel süreçler için kullanılabilir, bu da yakıt hücresinin enerji verimliliğini artırır.
- Yerinde güç üretimi: PAFC'ler, yerinde güç üretimi uygulamaları için uygundur. Yerleşim birimleri, ticari binalar veya endüstriyel tesisler gibi çeşitli alanlarda enerji üretebilir ve güç kesintilerine karşı güvenilir bir enerji kaynağı sağlayabilir.
- Düşük emisyonlar: PAFC'ler, temiz bir enerji kaynağıdır ve düşük emisyon salınımı sağlar. Yanma olmadığından, atmosfere salınan kirletici gazlar ve zararlı partiküller minimaldir.

2.4.KATI OKSİT YAKIT PİLLERİ (SOFC):

Katı Oksit Yakıt Hücreleri elektrik üretiminin geleceği için umut verici bir teknolojidir. SOFC'ler, genellikle 500°C ila 1000°C arasında yüksek sıcaklıklarda çalışan bir yakıt hücresi türüdür. SOFC'ler, bir yakıtı minimum emisyonla saf enerjiye dönüştürmek için bir oksitleyici (hava, oksijen veya kükürt gibi) kullanır. Geleneksel enerji santralleri ile karşılaştırıldığında, SOFC'ler yüksek verimliliğe, dayanıklılığa ve sağlamlığa sahiptir. Ek olarak, SOFC'ler daha güvenlidir ve içten yanmalı motorlardan daha az atık üretir. Bir SOFC'nin üç ana bileşeni vardır: elektrolit, elektrotlar ve elektriği dış devreden hücrelere ileten ara bağlayıcılarıdır.

- Elektrolit, elektronları ve iyonları ileten ve pozitif ve negatif elektrotlar arasında bir bariyer görevi gören seramik bir malzemedir. Elektrolit, yüksek sıcaklıklarda iyonik iletkenlik ve kararlılık sağlayan nanokristalin itriya ile stabilize edilmiş zirkonya parçacıkları içerir.
- Pozitif elektrot, bir nikel sermet kompozit tabakasıdır ve yakıt gazı için bir akım toplayıcı ve oksidasyon reaksiyonu için bir elektron kaynağı sağlayan platin katalizörü içerir.
- Negatif elektrot, elektrokatalizör görevi gören ve reaksiyon ürünlerini toplayan alüminize bir zirkonya filmidir. Hem pozitif hem de negatif elektrotlar, birbirine bağlı gözeneklerden oluşan yoğun bir ağdan oluşur.
- Son olarak ara bağlantı, hücreler ile dış devre arasındaki yoldur ve parazitik akım kayıplarını azaltmak için karbon siyahı ile kaplanmış paslanmaz çelikten yapılmıştır[58].

Katı oksit yapısı, sıvı bileşen içeren yakıt hücrelerinde ortaya çıkabilen korozyon ve sızıntı problemlerini engeller. Bu durum aynı zamanda hücre konfigürasyonundaki kısıtlamaları da ortadan kaldırır. SOFC'ler, düzlemsel plakalar, kompakt diskler ve ince film yongaları dahil olmak üzere çeşitli form faktörlerinde gelirdir. SOFC'ler, yüksek elektrik verimliliği, yakıt esnekliği, uzun ömür, düşük emisyonlar ve geniş uygulama potansiyeli gibi birçok avantaja sahiptir. Yüksek sıcaklıkta çalışmaları, termokimyasal reaksiyonlarda yüksek verim sağlar ve daha geniş bir yakıt yelpazesini kullanma imkanı verir. SOFC'ler, ev ve endüstriyel uygulamalardan taşıtlara kadar çeşitli alanlarda enerji sağlamak için kullanılabilir. Ayrıca, atık ısıyı geri kazanma potansiyeli vardır, bu da toplam enerji verimliliğini artırır[19].



Şekil 2. 8: Katı oksit yakıt pilleri (SOFC) [23].

2.4.1. Katı Oksit Yakıt Hücrelerinin (SOFC) Avantajları:

- **Yüksek Enerji Verimliliği:** Geleneksel pillerin veya süper kapasitörlerin aksine, SOFC'ler, yüksek enerji verimliliği ve düşük atık ısı üretimi ile kimyasal enerjiyi doğrudan oksidasyon yoluyla (yakıt kaynağı olarak havadaki oksijeni kullanarak) doğrudan elektrik enerjisine dönüştürür. Bu, onları elektrikli araçlara ve akıllı telefonlar ve tabletler gibi diğer taşınabilir elektronik cihazlara güç sağlamak için ideal hale getirir. Ek olarak, oksitleyici olarak hava kullanılarak, SOFC'lerden elde edilen güç çıkışı neredeyse sonsuza kadar ölçeklendirilebilir ve bu da onları fosil yakıtların yerine kullanılabilir hale getirilmektedir.
- **Uzun Hizmet Ömrü:** SOFC'lerin en az 30.000 saatlik bir ömrü vardır; bu, tipik lityum iyon pillerden dört kat daha fazladır. Bu, SOFC tabanlı bir pilin, pili yeniden şarj etmeye veya değiştirmeye gerek kalmadan 20 yıldan fazla sürekli olarak kullanılabileceği anlamına gelir. Ayrıca SOFC'ler, şarj edilebilir pilleri etkileyen hafıza etkisinden muzdarip değildir. Bu, yeniden şarj edilmeden önce tamamen boşaltılmaları gerekmeden tekrar tekrar kullanabilecekleri anlamına gelir.
- **Çevre Dostu:** SOFC'ler temiz ve sürdürülebilir teknolojidir çünkü geleneksel piller veya yakıt hücreleri gibi herhangi bir kirletici veya sera gazı yaymazlar. Ek olarak, toksik olmayan elektrolitler kullanırlar ve çalışmak için soğutma sıvısı gerektirmezler, bu da çevresel etkilerini azaltır ve tehlikeli atıkların bertaraf edilmesi ihtiyacını ortadan kaldırır. Disk ve monolitik olarak üretilirler [11].

2.4.2. Katı Oksit Yakıt Hücrelerinin (SOFC) Dezavantajları:

- Yüksek çalışma sıcaklıkları: SOFC'ler yüksek sıcaklıklarda, genellikle 500°C ila 1000°C arasında çalışır. Bu yüksek sıcaklıklar, termal olarak stabil malzemelere ihtiyaç duyar ve termal yönetim açısından zorluklar yaratır.
- Termal genleşme sorunları: SOFC'lerin yüksek çalışma sıcaklıklarında, malzemeler arasındaki termal genleşme katsayıları farklı olduğundan termal gerilmeler ortaya çıkabilir. Bu durum malzeme yorgunluğuna, çatlaklara veya bileşenlerin zarar görmesine yol açabilir.
- Yavaş başlama süresi: SOFC'lerin ısınması ve çalışma sıcaklığına ulaşması zaman alabilir. Bu nedenle, anında güç üretimi için hızlı bir başlangıç sağlamak zordur.
- Maliyet: SOFC'ler, yüksek sıcaklık toleransı ve özel malzemelerin kullanımı nedeniyle genellikle diğer yakıt hücresi tiplerine göre daha pahalıdır.
- Hassas işletme koşulları: SOFC'lerin doğru işletme koşullarına dikkat etmek önemlidir. Yakıtın doğru sıcaklık ve basınç koşullarında sağlanması gereklidir. Ayrıca, yakıt ve hava akışının dengeli olması da önemlidir.
- Kirlenmeye duyarlılık: SOFC'ler kirlenmeye ve zehirlenmeye karşı hassastır. İçerdikleri elektrokatalizörler, yakıt gazında bulunan kirleticilere veya zehirli maddelere duyarlı olabilir. Bu dezavantajlar, SOFC teknolojisinin yaygın olarak kullanılmasını engelleyen bazı faktörlerdir. Ancak, sürekli devam eden araştırma ve geliştirme çalışmalarıyla bu zorlukların üstesinden gelinmeye çalışılmaktadır[16].

Bu dezavantajlar, SOFC teknolojisini yaygın olarak kullanılmasını engelleyen bazı faktörlerdir. Ancak, sürekli devam eden araştırma ve geliştirme çalışmalarıyla bu zorlukların üstesinden gelinmeye çalışılmaktadır.

2.4.3. Katı Oksit Yakıt Piller Ve Çalışma Prensipleri:

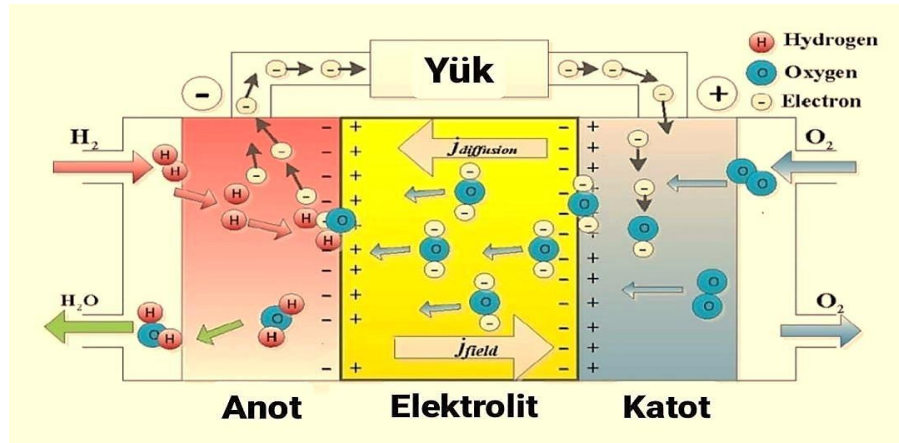
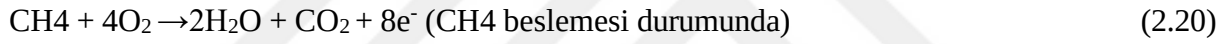
Hidrojen yakıtlı bir SOFC 'nin çalışma prensibi ve gerçekleşen reaksiyonlar Şekil 2.10'de sunulmuştur. Hava/oksijen katot bölgesine beslenmekte ve burada oksijen, oksijen iyonuna dönüşmektedir. Bu oksijen iyonları elektrolitten difüzyon yoluyla anot bölgesine taşınmaktadır. Anot bölgesinde hidrojenle buluşan oksijen iyonları reaksiyona girerek su ve elektronları oluşturmaktadır. Anotta üretilen elektronların dış bir devre ile katoda bağlanması sonucunda devre tamamlanmakta ve elde edilen elektron akışı sayesinde elektrik enerjisi üretilmektedir. Anot ve katotta meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar ise üçlü faz bölgeleri olarak adlandırılan, katalizör (elektronik iletken)- elektrolit (iyon iletken)-reaktantların (gözenek)

buluştuğu alanlarda gerçekleşmektedir. Bu anlamda, üçlü faz bölgelerinin sayısı ve uzunluğu/yoğunluğu SOFC performansını doğrudan etkilemektedir. Bu bölgelerin arttırılması ise anot ve katot katalizörlerine belirli oranlarda elektrolit malzemesi eklenmesi ile sağlanmaktadır. Bu sayede elektrokimyasal reaksiyonlar, elektrolit-elektrot ara yüzeylerinden bütün elektrot hacmine yayılabilme fırsatı yakalamaktadır [2].

SOFC yakıt pillerinin çalışması sırasında gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlarla ilgili olarak aşağıda gösterilmiştir:



Anot Tepkimeleri:



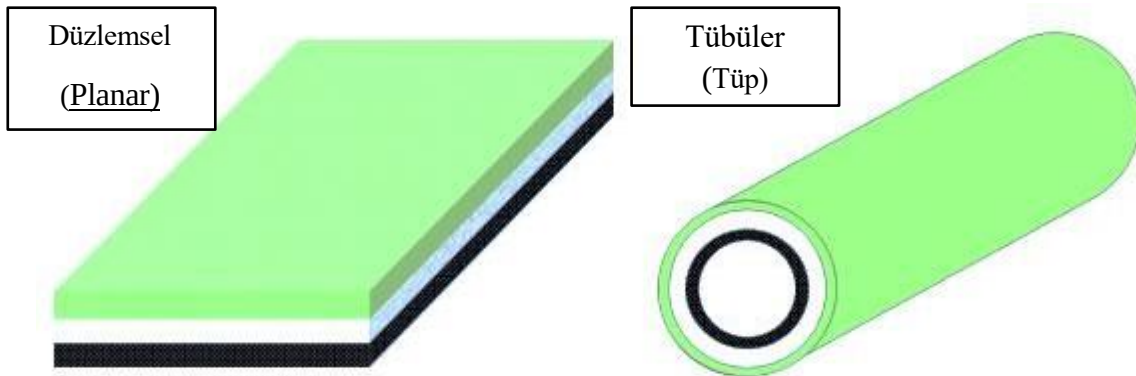
Şekil 2. 9: Katı oksit yakıt pillerin çalışma prensibi (SOFC) [23].

2.4.4. Katı Oksit Yakıt Hücrelerin çeşitleri:

SOFC'ler, kullanıldıkları uygulamaya bağlı olarak farklı şekil ve boyutlarda gelir. Şekillerine göre farklı tiplere ayrılırlar.

- Düzlemsel Katı Oksit Yakıt Hücreleri: düzlemsel SOFC'ler, düz ve dikdörtgen şekline sahiptir. Birden fazla ince seramik malzeme tabakası bir araya getirilerek oluşturulurlar. Tabakalar genellikle anot, elektrolit ve katottan oluşur. düzlemsel SOFC'ler, kompakt ve modüler tasarımlarıyla bilinir, bu da onların kolay bir şekilde ölçeklendirilmesine ve daha büyük sistemlere entegre edilmesine olanak tanımaktadır.
- Tübüler Katı Oksit Yakıt Hücreleri: Tübüler SOFC'ler silindirik veya tüp şekline sahiptir. Anot ve katot malzemeleri genellikle iç ve dış yüzeylere uygulanır. Elektrolit malzemesi genellikle anot ve katot bölmelerini ayıran yoğun seramik bir tüptür. Tübüler SOFC'ler tek hücre konfigürasyonunda veya birleştirilerek bir yakıt hücresi yığını oluşturacak şekilde seri bağlantıya sahip olabilir[35].

Çalışma prensibi tüm türler için aynıdır. Yakıt, ısı ve elektrik üreten bir reaksiyona neden olduğu hücrenin bir tarafına beslenir. Bu hücreler elektrik üretmek için yakıt olarak doğal gaz, hidrojen, propan veya metanol kullanılmaktadır. Her iki düzlemsel ve tübüler SOFC tasarımının kendine özgü avantajları ve dezavantajları vardır. Hangi tasarımın tercih edileceği, belirli uygulama gereksinimlerine, sistem tasarımı düşüncelerine ve istenen performans özelliklerine bağlıdır.



Şekil 2. 10: Katı oksit yakıt hücrelerin çeşitleri[22]

2.4.5. Katı Oksit Yakıt Pillerinde Kullanılan Yakıtlar:

Katı oksit yakıt hücreleri (SOFC'ler), çeşitli yakıt seçenekleriyle çalışabilir. SOFC'lerde en yaygın kullanılan yakıtlar şunlardır:

- Hidrojen (H_2): SOFC'lerde en çok kullanılan yakıt hidrojen gazıdır. Elektrik üretmek için elektrokimyasal olarak reaksiyona girdiği yakıt hücresinin anot tarafına doğrudan beslenebilir.
- Doğal Gaz: Temel olarak metandan (CH_4) oluşan doğal gaz, SOFC'lerde yakıt olarak kullanılabilir. Tipik olarak yakıt hücresine verilmeden önce dahili veya harici olarak hidrojen açısından zengin gaza dönüştürülür.
- Biyogaz: Tarımsal atık, kanalizasyon veya çöp gazı gibi organik maddelerin anaerobik sindiriminden üretilen biyogaz da SOFC'ler için bir yakıt kaynağı olarak kullanılabilir. Doğal gaza benzer şekilde, genellikle yakıt hücresine beslenmeden önce hidrojen üretmek üzere yeniden biçimlendirilir.
- Karbon Monoksit (CO) ve Sentez Gazı: CO, doğrudan CO besleyerek veya CO'nun buharla reaksiyona girerek hidrojen açısından zengin sentez gazı (bir hidrojen ve karbon dioksit karışımı) üretmek suretiyle SOFC'lerde bir yakıt olarak kullanılabilir. Bu işleme buhar reformu veya kısmi oksidasyon denir.
- Sıvı Yakıtlar: SOFC'ler ayrıca etanol, metanol ve diğer hidrokarbon bazlı yakıtlar gibi sıvı yakıtlar kullanılarak da çalıştırılabilir. Bu sıvı yakıtlar, yakıt hücresine girmeden önce çeşitli dönüştürme işlemlerinden geçirilerek hidrojen zengin gaza dönüştürülebilir[3-5].

Belirli yakıt seçeneklerinin ve gerekli yakıt işleme adımlarının SOFC sistem tasarımına, çalışma sıcaklığına ve diğer faktörlere bağlı olarak değişebileceğini unutmamak önemlidir. Yakıt seçimi, kullanılabilirlik, maliyet, altyapı ve uygulama gereksinimleri gibi faktörlere bağlıdır.



Şekil 2. 11: Yakıtların kaynaktan katı oksit yakıt pili için uygun yakıtla dönüşümü

2.4.6. Katı Oksit Yakıt Pillerinin Bileşenleri:

2.4.6.1. Anot :

Bir katı oksit yakıt hücresi (SOFC) anot tabakası, SOFC performansında önemli bir bileşendir. Anot tabakası, reaktanları (yakıt ve oksidan) içeren ve iyon değiştirici membrandan ayıran ince, gözenekli bir malzemedir. Anot, yakıt oksidasyon reaksiyonunu kolaylaştırır ve iyonların ve elektronların yakıt hücresi içindeki hareketini sağlamada önemli bir rol oynar. Gözenekli yapısı ve anot malzemesinin katalitik özellikleri, verimli yakıt kullanımı ve genel hücre performansı için önemlidir[11]. Tipik olarak anot, nikel ve seryum oksit karışımından yapılır. Bu karışım Ni-sermet (nikel ve seryum parçacıklarının bir karışımı) olarak bilinir. Anot gözenekli bir malzeme olduğu için havadaki nemi kolayca emebilir ve sonunda paslanabilir. Bu korozyonla mücadele etmek için Ni-sermet, onu neme maruz kalmaktan koruyacak geçirimsiz bir malzeme ile kaplanmalıdır. En yaygın kaplama, karbon siyahı ile karıştırılmış bir alümina tozudur. Kaplanmış Ni-sermet anotlarla ilgili yaygın bir sorun, iyi bir termal iletkenliğe sahip olmamalarıdır[18].

Bir SOFC'nin verimli çalışması için yakıt elektrodu ile oksijen elektrodu arasında iyi bir ısı transferi gerekir. Anotun termal iletkenliği zayıfsa, hücreden yeterli ısının kaçmasına izin vermeyecek ve bu nedenle verimli çalışmayacaktır. Bu sorunu çözmek için araştırmacılar, aktif karbon ve iletken bir polimerden oluşan yeni bir anot türü geliştiriyorlar. Bu yeni anot tasarımı, SOFC'lerin verimliliğini büyük ölçüde artırma potansiyeline sahiptir. Bu tür anotlarda, gözenekli malzeme, iletken bir tabaka ile çevrelenmiş bir karbon fiber ağ ile değiştirilir. Bu kombinasyon, elektrotların ısıyı geleneksel bir Ni-Sermet anottan çok daha etkili bir şekilde iletmesini sağlar. Ek olarak, karbon ağ, hücrelerin içinde daha fazla yakıt ve oksitleyici tutar. Bu yeni anot tasarımları, hücreden kaçan yakıt miktarını azaltarak, yakıt hücrelerinin yakıt beslemesini tüketme oranını azaltabilir ve genel verimliliklerini artırabilir[18].

2.4.6.2. Katot :

Katot, SOFC'nde bitişik olduğu elektrolit ile birlikte diğer gözenekli bir bileşen ve akım toplayıcısıdır. Akım toplayıcısı ile bitişik olan katodun bir yanında oksidant sağlanmakta ve katot da oksidantın indirgenmesi meydana gelmektedir. Katot, iyi bir katalitik aktivite için düşük polarizasyonuna ilaveten omik kayıpları en aza indirmek için en yüksek elektronik iletkenliğe sahip olmalıdır[3].

Bir SOFC'nin katot tabakası, genellikle nikel ve itriya ile stabilize edilmiş zirkonyadan oluşan bir tür kompozit olan Ni-YSZ sermetinden oluşan bir seramik malzeme tabakasından oluşur. Bu katman, elektrolitten gelen oksijen moleküllerinin elektrot yüzeyine bağlanmasına yardımcı olan ve elektrolitten gelen hidrojen iyonlarıyla birleşerek elektrik akımı ve güç üreten ince bir platin bazlı katalizör tabakası ile kaplanmıştır[36].

Katot tabakası, yakıt hücresinin işleyişi için kritik olmasına rağmen, hücrelerde daha kısa ömür ve daha düşük güç çıkışına yol açabilen termal ve kimyasal baskılardan kaynaklanan hasara karşı hassastır. Bu nedenlerle SOFC'ler için daha kararlı ve sağlam katot malzemelerinin geliştirilmesi devam eden bir araştırma alanıdır[20]. Önceki çalışmalar, gözenekli karbon malzemelerinin SOFC'lerde bir katot malzemesi olarak kullanılmasının, bu malzemelerin operasyon sırasında maruz kaldığı yüksek sıcaklıkların neden olduğu genleşme ve büzülme nedeniyle katoda uygulanan stres miktarını azaltarak potansiyel olarak bu sorunları çözebileceğini göstermiştir[11].

2.4.6.3. Elektrolit :

Katı oksit yakıt pili membran elektrolit grubunun (MEG) ana elemanıdır [12]. Anot ile katodu birleştirme, ikisi arasında oluşacak kimyasal reaksiyonları sağlama, iyonik iletkenliği sağlama ve hücrenin toplam verimine katkı sağlamak gibi başlıca görevleri vardır [14,13,12]).

Elektrolit yakıt pili tasarımında seçilen ilk malzemedir. Elektrolit sızdırmaz gaz tabakası hem indirgenmede hem de oksidasyon atmosferinde kimyasal, faz, morfoloji ve ölçülü kararlılık gösterir. Elektrolit özellikle SOFC içerisindeki O^{2-} iyonlarının geçişine izin verir[4,5].

Elektrolitin sabit çalışma zamanı ve iyonik iletkenliği mümkün olduğu kadar yüksek olurken, elektronik iletkenliği ihmal edilebilecek kadar düşük olmalıdır. SOFC'nde yüksek sıcaklık elektrolit malzemesi olarak en çok kullanılan Y_2O_3 stabilize ZrO_2 (YSZ)'dir. Düşük sıcaklıkta daha iyi iyonik iletkenlik ve bir florür yapısıyla diğer oksit iyonlarını iletenler potansiyel elektrolit malzemeleri olarak bulunmuşlardır. Ancak, YSZ için uygulama zorlukları, maliyeti, kimyasal kararsızlıkları ve daha yüksek elektronik iletkenlikleri gibi dezavantajları görülmektedir. Son zamanlarda bazı perovskitler, brownmilleritler ve hegzagonal yapı oksitleri çalışılmasına rağmen YSZ en geniş kullanılan elektrolit malzemesidir. YSZ florür yapısına sahiptir, katyonlar köşelerde ve küpün yüzey merkezinde ve anyonlar ise tetrahedral boşluklarda bulunmaktadır. YSZ için en yüksek iyonik iletkenlik, %8 mol oranında Y_2O_3 'in

kübik zirkonya (ZrO_2)'ya ilave edilmesiyle elde edilmiştir. Bu bileşimler 8YSZ olarak yaygın bir şekilde bilinmektedir [6].

Elektrolit içerisindeki iyonların akışını artırmak için üç yol vardır. Bunlar:

- Sıcaklık artışıyla,
- Kalınlığın azaltılmasıyla
- Yüksek iyonik iletkenliğe sahip malzemelerin geliştirilmesiyle sağlanabilmektedir.

Çalışma sıcaklığının azalma eğilimi dikkate alındığında, diğer gereksinimleri karşılaması nedeniyle elektrolit kalınlığının azaltılması için en iyi seçim YSZ'dir. Çalışma sıcaklığındaki azalmalar elektrolit kalınlığında da azalma gerektirmektedir [3-47].

KOYH'ler için ideal elektrolit malzemesi, birkaç önemli özelliğe sahip olmalıdır:

- Yüksek iyonik iletkenlik: Elektrolit, yakıt hücresinin verimli çalışmasını sağlamak için yüksek oksijen iyonu taşıma yeteneğine sahip olmalıdır. Yüksek iyonik iletkenlik, iyon iletkenliğine düşük direnç sağlar ve yakıt hücresinin genel performansını artırır.
- Kimyasal kararlılık: Elektrolit malzemesi, genellikle 600°C üzerinde olan KOYH'lerin çalışma koşullarında kararlı olmalıdır. Bozunmaya dayanmalı ve yapısal bütünlüğünü uzun süre korumalıdır.
- Elektronik yalıtkanlık: Elektron kaçağını engellemek için malzeme yüksek elektronik direnç göstermelidir. Bu özellik, anot ve katot bölgeleri arasında açık bir ayrımın korunmasına yardımcı olur ve istenen elektrokimyasal reaksiyonların ilgili elektrot arayüzlerinde gerçekleşmesini sağlar[35-38].

Katı oksit yakıt hücreleri için birçok elektrolit malzemesi araştırılmıştır. İşte bazı önemli örnekler:

- Ytriya-Stabilize Zirkonya (YSZ): YSZ, KOYH'lerde en yaygın olarak kullanılan elektrolit malzemelerinden biridir. Yüksek sıcaklıklarda yüksek iyonik iletkenlik sağlar ve iyi kimyasal ve mekanik kararlılığa sahiptir.
- Gadolinyum İlaveli Serya (GDC): GDC, düşük sıcaklıklarda YSZ'ye kıyasla nispeten yüksek iyonik iletkenliğe sahip olan popüler bir elektrolit malzemesidir. İyi kimyasal kararlılığa sahiptir ve 500 derece Celsius gibi düşük sıcaklıklarda çalışabilir.

- Skandiya-Stabilize Zirkonya (ScSZ): ScSZ, YSZ'ye kıyasla daha yüksek iyonik iletkenlik ve daha düşük tane sınırı direnci sunan umut verici bir alternatiftir. Özellikle orta sıcaklıklarda hücre performansını artırma potansiyeline sahiptir.
- Doplanmış Bizmut Oksitler: Bizmut oksit (Bi_2O_3) ve doplanmış bizmut vanadat (BiVO_4) gibi çeşitli bizmut oksit tabanlı malzemeler, KOYH'ler için elektrolit olarak araştırılmıştır. Bu malzemeler yüksek oksijen iyonik iletkenliği gösterebilir ve düşük sıcaklıklarda çalışma potansiyeline sahiptir[53].

Malzeme bilimi ve mühendislikteki ilerlemeler, katı oksit yakıt hücreleri için yeni elektrolit malzemelerinin geliştirilmesini yönlendirmeye devam etmektedir. İyileştirilmiş iletkenlik, düşük çalışma sıcaklıkları ve geliştirilmiş kimyasal kararlılık hedefi, KOYH'lerin gelecekte ticari olarak daha kullanılabilir ve enerji verimli hale getirilmesini amaçlayan aktif bir araştırma alanıdır.

Aşağıdaki şekil 2.13'da katı oksit yakıt hücresi bileşenlerinin ve kullanılan malzemelerinin türlerinin bir diyagramı bulunmaktadır sonra elektrolitlerin en önemli örnekleri detaylı olarak anlatılmaktadır.

KATI OKSİT YAKIT PİLLERİNDE KULLANILAN MALZEMELER



Şekil 2. 12: KOYH'lerde kullanılan malzemelerin sınıflandırılması[34].

2.4.7. Katı Oksit Yakıt Hücrelerinde Kullanılan Elektrolit Malzemeleri:

2.4.7.1. Zirkonya Esaslı Elektrolitler:

Bir zirkonya elektrolit yakıt hücresi, elektrik ve kimyasal enerji üretmek için hidrojen ve oksijen kullanan bir tür elektrokimyasal hücredir. Zirkonya temelli elektrolitler, katı oksit yakıt hücreleri (KOYH) ve diğer yüksek sıcaklık elektrokimyasal cihazlarda yaygın olarak kullanılan bir elektrolit malzemesi sınıfıdır. Zirkonya veya zirkonyum dioksit (ZrO_2), bu elektrolitler için ana malzeme olarak görev yapar. Zirkonya temelli elektrolitler yüksek iyonik iletkenlik ve iyi kimyasal kararlılık gibi birkaç avantaj sunar, bu da onları yüksek sıcaklıklarda verimli çalışma için uygun hale getirir[15]. Bu elektrolitlerin, yüksek iyonik iletkenlikleri nedeniyle yüksek akım yoğunluklu hücreler üretebildikleri gösterilmiştir. Bununla birlikte, bu malzemelerin su ve hidrojen varlığında kararlılığı henüz belirlenmemiştir. Bu malzemelerin ayrıca mekanik şok altında daha dayanıklı ve kararlı olduğu gösterilmiştir[46].

Farklı kompozisyon ve yapısal değişikliklere sahip çeşitli zirkonya temelli elektrolit türleri vardır. En yaygın olarak çalışılan ve kullanılan zirkonya temelli elektrolitler şunlardır:

- Ytriya-Stabilize Zirkonya (YSZ): YSZ, KOYH'ler için iyi bir şekilde belirlenmiş ve yaygın olarak araştırılan bir elektrolit malzemesidir. Ytriya (Y_2O_3) ile katkılı zirkonyadan oluşur. YSZ, genellikle 600 ila 1000 °C arasındaki sıcaklıklarda yüksek oksijen iyon iletkenliği gösterir. Yttria, zirkonyanın kübik florit kristal yapısını stabilize eder, oksijen boşluklarını sağlar ve oksijen iyonlarının hareketini kolaylaştırarak gelişmiş iyonik iletkenliği mümkün kılar.
- Skandiya-Stabilize Zirkonya (ScSZ): ScSZ, zirkonyaya skandiya (Sc_2O_3) ile katkılanan bir zirkonya temelli elektrolit türüdür. ScSZ, özellikle orta sıcaklıklarda (500-700 °C) YSZ'ye kıyasla daha yüksek oksijen iyon iletkenliği sunar. Skandiya katkısı, kübik fazın daha fazla stabilizasyonunu sağlar ve gelişmiş iyonik iletimi teşvik eder, bu da ScSZ'yi orta sıcaklıklı KOYH'ler için umut verici bir elektrolit malzemesi yapar.
- Seria-Stabilize Zirkonya (CSZ): CSZ, zirkonyaya seri (CeO_2) katkılarını birleştirir. Seri, daha düşük sıcaklıklarda yüksek iyonik iletkenliği ile bilinir. Seria'nın zirkonya temelli elektrolitlere dahil edilmesi, genellikle 600 °C'in altında olan düşük işletme sıcaklıklarında KOYH'lerin performansını artırabilir.

Zirkonya temelli elektrolitlerdeki iyonik iletkenlik, oksijen iyonlarının (O^{2-}) kristal yapısı boyunca göç etmesiyle sağlanır. Katkı maddelerinin oluşturduğu oksijen boşlukları, oksijen

iyonlarının difüzyonunu kolaylaştırır. Yüksek sıcaklıklarda oksijen iyonları katottan anota doğru hareket eder ve yakıt hücresinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlara katkıda bulunur[16]. Zirkonya temelli elektrolitler ayrıca iyi kimyasal kararlılık gösterir, böylece zorlu ortamlarda çalışabilir ve yakıt ve diğer hücre bileşenleri ile reaksiyonlara dayanıklı olurlar. Bununla birlikte, elektrolit ile diğer hücre katmanları arasındaki termal genleşme uyumsuzluğu, mekanik stres ve potansiyel hücre bozulması riskini doğurabilir, bu nedenle dikkatli tasarım gerektirilmektedir.

Zirkonya esaslı elektrolitler geleneksel pirofilit bazlı elektrolitlere göre başlıca avantajları, daha dayanıklı olmalarıdır. Bu özellikler, katkılı zirkonyada yeterince mevcuttur. Bazı nadir toprak, alkali toprak ve lantanit oksitlerin ilavesi oda sıcaklığındaki monoklinik zirkonyayı kübik florit fazına stabilize eder ve bu ilave, iyonik iletkenliği, KOYH'lerde genişletilmiş bir oksijen kısmi basıncı aralığında sağlar. Zirkonyada katkı olarak kullanılmaları için ön plana çıkan oksitler; kalsiya (CaO), magnezya (MgO), skandiya (Sc_2O_3) ve yitria (Y_2O_3)'dır. Stabilize zirkonya geniş sıcaklık aralığında kararlı bir yapıya sahiptir, bu aralıkta iyonik iletkenlik birkaç dereceden fazla oksijen kısmi basınçlarından bağımsızdır [58].

2.4.7.2. Serya Esaslı Elektrolitler:

Serya katkılı elektrolitler, katı oksit yakıt hücreleri (KOYH'ler) ve oksijen ayrıştırma membranları gibi çeşitli elektrokimyasal cihazlarda kullanılan bir elektrolit malzeme sınıfıdır. Serya veya seriyum dioksit (CeO_2), bu elektrolitlerin ana bileşenini oluşturur. Ceria temelli elektrolitler, yüksek oksijen iyon iletkenliği ve mükemmel kimyasal kararlılık gibi birkaç avantaj sunmaktadır.

Serya katkılı elektrolitler, kristal yapısına göre iki temel tipte sınıflandırılabilir:

- Saf Serya (PCO)
- Ve Katkılı Serya.

Saf Serya, tipik KOYH çalışma sıcaklıklarında göreceli olarak düşük iyonik iletkenlik sergiler. İyonik iletkenliğini artırmak için Serya genellikle gadolinyum (Gd), samaryum (Sm) veya yitrium (Y) gibi üç değerlikli katyonlarla katkılanır. Katkılama süreci, kristal örgü içinde oksijen boşluklarını tanıtır ve bu da oksijen iyonlarının hareketini kolaylaştırarak iyonik iletkenliği iyileştirir [56].

Serya katkılı elektrolitlerin temel avantajları şunlardır:

- Yüksek iyonik iletkenlik: Katkılı Serya saf ceriya kıyasla geliştirilmiş oksijen iyon iletkenliği sergiler. Bu özellik, elektrolit içinde oksijen iyonlarının etkin taşınmasına olanak sağlar ve elektrokimyasal cihazın genel performansına katkıda bulunur.
- Düşük çalışma sıcaklığı: Serya temelli elektrolitler, yttriya-stabilize zirkonya (YSZ) gibi diğer katı elektrolit malzemelerine kıyasla daha düşük sıcaklıklarda çalışabilir. Bu özellik, hücre bileşenleri üzerindeki termal stresi azaltmaya ve daha hızlı başlatma süreleri sağlamaya yardımcı olur.
- Kimyasal kararlılık: Serya temelli elektrolitler mükemmel kimyasal kararlılığa sahiptir, bu da yakıt gazları, elektrot malzemeleri ve elektrokimyasal cihaz içindeki diğer bileşenlerle reaksiyonlara karşı dayanıklı olmalarını sağlar. Bu kararlılık, cihazın uzun süreli dayanıklılığını ve güvenilirliğini sağlar.
- Redoks yeteneği: Serya benzersiz redoks özelliklerine sahiptir ve çevresel ortamla oksijen iyonlarını kolaylıkla değiştirebilir. Bu redoks yeteneği, Serya temelli elektrolitlerin oksijen ayırıştırma membranları ve elektrokimyasal reaktörler gibi uygulamalarda kullanılmasını sağlar[38].

Serya katkılı elektrolitler, farklı katkı maddeleri ve kompozisyonlarla çeşitlendirilebilir. İşte Serya temelli elektrolitlerin bazı yaygın tipleri:

- Gadolinyum katkılı ceria (GDC): Gadolinyum (Gd) katkılı Serya, en yaygın kullanılan Serya temelli elektrolit türlerinden biridir. Gd katkısı, oksijen boşluklarının oluşmasını sağlar ve oksijen iyonlarının hareketini kolaylaştırarak Serya 'nın iletkenliğini artırır. GDC, yüksek oksijen iyon iletkenliği ve iyi kimyasal kararlılık gösterir.
- Samaryum katkılı ceria (SDC): Samaryum (Sm) katkılı Serya, Serya temelli elektrolitler arasında sıkça araştırılan bir türdür. Sm katkısı, Serya 'nın kristal yapısını değiştirir ve oksijen iyonlarının difüzyonunu artırır. SDC, yüksek sıcaklıklarda iyi iyonik iletkenlik gösterir.
- Yttrium katkılı ceria (YDC): Yttriyum (Y) katkılı Serya, Serya temelli elektrolitlerin başka bir türüdür. Y katkısı, Serya 'nın oksijen iyon iletkenliğini artırmak için kullanılır. YDC, düşük sıcaklıklarda da iyi iyonik iletkenlik sergiler.
- Lantan katkılı Serya(LDC): Lantan (La) katkılı Serya, Serya temelli elektrolitler arasında yer alan bir diğer türdür. La katkısı, Serya 'nın iletkenliğini artırmak için kullanılır. LDC, düşük sıcaklıklarda iyi iyonik iletkenlik özellikleri gösterebilir.

- Diğer katkılar: Serya temelli elektrolitler, gadolinyum, samaryum, yitrium ve lantan dışında diğer katkı maddeleri ile de çeşitlendirilebilir. Örneğin, praseodim, praseodim-kadmium, praseodim-stronsiyum ve benzeri katkılar kullanılabilir[55].

Serya Bazlı Elektrolitlerin geliştirilmesi, sürdürülebilir ve güvenli enerji depolama çözümleri arayışında önemli bir adımdır. Serya Bazlı Elektrolitler, laboratuvar testlerinde umut verici sonuçlar vermiştir ve şu anda ticari üretim için ölçeklendirilmektedir. Bu teknoloji, potansiyel olarak elektrikli araçların ve yenilenebilir enerji kaynaklarının benimsenmesini hızlandırarak daha sürdürülebilir bir geleceğe yol açabilir. Ayrıca, Serya Bazlı Elektrolitlerin kullanımı, geleneksel sıvı elektrolitlerin kullanımında bir endişe kaynağı olan akü yangınları ve patlamaları riskini önemli ölçüde azaltabilir.

Bu teknoloji potansiyel olarak fosil yakıtlara bağımlılığı azaltabilir ve iklim değişikliğinin hafifletilmesine katkıda bulunabilir. Serya Bazlı Elektrolitlerin geliştirilmesi, herkes için daha iyi ve daha sürdürülebilir bir gelecek inşa etmeye yardımcı olabilecek sürdürülebilir ve temiz enerji çözümleri arayışında önemli bir kilometre taşıdır. Serya Bazlı Elektrolitlerin geliştirilmesi, yenilikçi malzeme biliminin bunu nasıl başarabileceğinin en önemli örneğidir[26].

2.4.7.3. Perovskite Yapılı İyonik İletkenler:

Perovskit yapıya sahip iyon iletkenleri, katı oksit yakıt hücrelerinde (KOYH'ler) umut vadeden bir malzeme sınıfıdır. Perovskit yapısı, A ve B adında iki kation ve X adında bir anyon içeren belirli bir kristal yapısını ifade eder. İyon iletkenleri için perovskit yapıda, A bölgesi genellikle nadir toprak elementi veya alkali toprak elementi ile dolarken, B bölgesi geçiş metali veya geçiş metallerinin karışımıyla doludur [21]

Perovskit yapıli malzemeler benzersiz kristal yapısı ve oksijen boşluklarının varlığı nedeniyle yüksek iyonik iletkenlik sergiler. Bu oksijen boşlukları, oksijen iyonlarının malzeme içinde hareket etmesi için yol sağlar. Perovskit yapıli iyon iletkenlerin yüksek iyonik iletkenliği, bir KOYH'deki yakıt ve hava elektrotları arasında oksijen iyonlarının verimli taşınmasını sağlar ve elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleşmesini sağlar.

KOYH'lerde yaygın olarak kullanılan perovskit yapıli iyon iletkenlerinden bir örnek lantan manganezit (LSM) üzerine stronsiyum katkılı malzemelerdir. LSM, diğer hücre bileşenleriyle iyi kimyasal uyumluluğa sahiptir ve bu nedenle hem katot hem de anot malzemesi olarak kullanılabilir. Genellikle KOYH'lerin çalışma sıcaklıklarında (800-1000 °C) yüksek oksijen

iyon iletkenliği sergiler. Samarium katkılı ceria (SDC) ve gadolinyum katkılı ceria (GDC) gibi diğer perovskit yapılı malzemeler de KOYH'lerde elektrolit malzemeleri olarak kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. Bu malzemeler yüksek iyonik iletkenlik, kimyasal kararlılık ve diğer hücre bileşenleriyle uyumluluk sağlar[52].

Perovskit yapılı iyon iletkenlerinin bir avantajı, geleneksel olarak daha yüksek sıcaklıklarda çalışan KOYH'lere kıyasla orta sıcaklıklarda (500-800 °C) çalışabilme yetenekleridir. Düşük sıcaklıklarda çalışma, malzeme bozunmasını ve termal gerilmeleri azaltarak dayanıklılığı iyileştirir ve potansiyel maliyet tasarrufları sağlar. Perovskit yapılı iyon iletkenleriyle ilgili bazı zorluklar da vardır. Örneğin, iletkenliği artırmak için katkı maddelerinin kullanılması, kimyasal ve termal genleşme uyumsuzluk sorunlarını beraberinde getirebilir, bu da mekanik gerilmelere ve hücre performansının azalmasına yol açabilir. Ayrıca, perovskit malzemelerin yakıt ve oksitleyici koşullar altında kararlılığı dikkatlice düşünölmelidir[40].

katı oksit yakıt hücrelerinde (KOYH'ler) yaygın olarak kullanılan bir perovskit yapılı iyon iletken türüdür. Yüksek oksijen iyon iletkenliğine sahiptir ve genellikle katot malzemesi olarak kullanılır.

- Lantanum Strontium Ferrite (LSF): Lantanum (La), stronsiyum (Sr) ve demir (Fe) elementlerini içeren LSF, KOYH'lerde elektrot malzemesi olarak kullanılan bir perovskit yapılı iyon iletken türüdür. Yüksek oksijen iyon iletkenliği sergiler ve genellikle anot malzemesi olarak tercih edilir.
- Samaryum Doped Serya (SDC): Samaryum (Sm) katkısıyla doplanmış ceria (CeO_2) yapısı, yüksek iyonik iletkenlik sergileyen bir perovskit yapılı iyon iletken türüdür. SDC, elektrolit olarak KOYH'lerde kullanılır.
- Gadolinyum Doped Serya (GDC): Gadolinyum (Gd) katkısıyla doplanmış serya (CeO_2) yapısı, bir diğer perovskit yapılı iyon iletken türüdür. GDC, yüksek oksijen iyon iletkenliğine sahiptir ve KOYH'lerde elektrolit malzemesi olarak kullanılır.
- Lantanum Strontium Gallate (LSG): Lantanum (La), stronsiyum (Sr) ve galat (Ga) elementlerini içeren LSG, KOYH'lerde elektrolit olarak kullanılan bir perovskit yapılı iyon iletken türüdür. Yüksek oksijen iyon iletkenliği gösterir.

Devam eden araştırmalar, perovskit yapılı iyon iletkenlerin KOYH'lerdeki iyonik iletkenliği, kararlılığı ve uyumluluğunu geliştirmeye odaklanmaktadır. Bu, yeni katkı maddelerinin

keşfedilmesini, malzeme kompozisyonlarının optimize edilmesini ve ileri üretim tekniklerinin geliştirilmesini içermektedir.

2.4.7.4. Magnezyum / Stronsiyum Katkılı Lantan Gallat Esaslı Elektrolitler:

Magnezyum veya Stronsiyum katkılı Lantan Gallate (LaGaO_3 veya LGMO) bazlı elektrolitler, katı oksit yakıt hücrelerinde elektrolit veya membran olarak kullanılan malzemelerdir. Bu malzemeler, yüksek sıcaklıklarda oksijen iyonu iletkenleridir ve iyonları malzeme boyunca taşıma özelliğine sahiptirler. Orta sıcaklıklarda daha yüksek iletkenlikleri nedeniyle stabilize zirkonya elektrolitleri için potansiyel bir ikame olarak kullanılabilirler. Bu elektrolitler tipik olarak bir perovskit yapı biçimindedir ve yakıt hücrelerinde potansiyel kullanımları için kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Magnezyum veya stronsiyum katkılı lantan galat bazlı elektrolitler, katı oksit yakıt hücrelerinde elektrolit veya membran olarak kullanılan malzemelerdir [22].

Magnezyum/Stronsiyum ile Doplanmış Lantan Gallat (M/SGO) temelli elektrolitler, farklı dopant konsantrasyonları ve yapısal özelliklere sahip çeşitli türleri içerebilir. İşte bazı M/SGO elektrolit çeşitleri:

- Mg-dopantlı Lantan Gallat (M-LGO): Yalnızca magnezyum iyonlarıyla doplanmış lantan gallat elektrolitleridir. Bu tür elektrolitler, magnezyum katkısının iletkenlik özelliklerine ve malzeme performansına etkisini incelemek için kullanılır.
- Sr-dopantlı Lantan Gallat (S-LGO): Yalnızca stronsiyum iyonlarıyla doplanmış lantan gallat elektrolitleridir. Stronsiyum katkısı, iyonik iletkenliği artırabilir ve malzemenin diğer özelliklerini etkileyebilir.
- Mg/Sr-dopantlı Lantan Gallat (M/S-LGO): Hem magnezyum hem de stronsiyum iyonlarının kullanıldığı lantan gallat elektrolitleridir. Bu tür elektrolitler, iyonik iletkenlik ve malzeme özelliklerinin optimize edilmesini sağlamak için farklı dopant kombinasyonlarının etkisini araştırmak için kullanılır.
- Varyasyonlu Mg/Sr-dopantlı Lantan Gallat (VM/S-LGO): Bu tür elektrolitlerde, magnezyum ve stronsiyum katkılarının oranları ve yoğunlukları değiştirilerek farklı yapısal ve performans özellikleri elde edilmektedir[22].

Bu sadece bazı örneklerdir ve M/SGO elektrolitlerinin daha fazla çeşitlendirme potansiyeli vardır. Farklı dopantlar ve yapısal ayarlamalarla, iyonik iletkenlik, termal genleşme, kimyasal

kararlılık gibi özellikler üzerinde farklı etkiler elde edilebilir. Bu da M/SGO elektrolitlerinin farklı uygulamalara uygun şekilde optimize edilmesini sağlar.

2.4.7.5. Brownmillerite Yapılı Oksit İyon İletkenleri:

Brownmillerit yapılı oksit iyon iletkenleri, yüksek oksit iyon iletkenliği sergileyen ve brownmillerit yapısı olarak bilinen belirli bir kristal yapıya sahip malzemelerdir. Bu malzemeler, katı oksit yakıt hücreleri (KOYH'ler) ve diğer elektrokimyasal cihazlar alanında umut verici iyonik taşıma özellikleri nedeniyle büyük ilgi görmüştür[54]. Brownmillerit yapısı, oksijen ve metal katyonlarının birbirini takip eden tabakalarından oluşur ve bir perovskit benzeri kristal yapı oluşturur. Yapıdaki oksijen boşlukları, oksit iyonlarının taşınması için yol sağlar ve malzeme içinde verimli iyon iletkenliğine olanak tanılmaktadır. [23].

Brownmillerit yapısındaki katyonların benzersiz düzenlemesi, oksit iyonlarının hareketi için uygun bir ortam sunar. Yoğun bir şekilde araştırılan bazı brownmillerit yapılı oksit iyon iletkenleri şunlardır:

- Kalsiyum katkılı Seryum Oksit (Ca-katkılı CeO_2): Kalsiyum katkılı seryum oksit, CDC olarak da bilinen brownmillerit tipi bir malzemedir ve orta sıcaklıklarda yüksek iyon iletkenliği sergiler. Düşük sıcaklıkta çalışan KOYH'ler için umut verici bir elektrolit malzemesidir.
- Kalsiyum katkılı Lantan Ferrit (Ca-katkılı LaFeO_3): Kalsiyum katkılı lantan ferrit, iyi bir oksit iyon iletkenliği gösteren başka bir brownmillerit tipi malzemedir. Yüksek katalitik aktiviteye ve diğer hücre bileşenleriyle uyumluluğa sahip olması nedeniyle KOYH'ler için bir katot malzemesi olarak potansiyel uygulamaları araştırılmıştır.
- Kalsiyum katkılı Stronsiyum Ferrit (Ca-katkılı SrFeO_3): Kalsiyum katkılı stronsiyum ferrit, brownmillerit tipi bir malzemedir ve yüksek elektronik ve oksit iyon iletkenliği sergiler. KOYH'lerde karışık iyonik ve elektronik iletken olarak potansiyel bir uygulama için araştırılmıştır.
- Kalsiyum katkılı Bizmut Oksit (Ca-katkılı Bi_2O_3): Kalsiyum katkılı bizmut oksit, yüksek oksit iyon iletkenliğine sahip brownmillerit tipi bir malzemedir. Düşük sıcaklıkta çalışan KOYH'ler için potansiyel bir elektrolit malzemesi olarak araştırılmıştır[23].

Bunlar sadece brownmillerit yapılı oksit iyon iletkenlerinin birkaç örneğidir. Diğer brownmillerit yapılı malzemelerin keşfedilmesi ve çeşitli elektrokimyasal uygulamalar için özelliklerinin optimize edilmesi amacıyla devam eden araştırmalar bulunmaktadır. Kompozisyon ve katkı stratejilerinin uyarlanmasıyla, brownmillerit yapılı oksit iyon iletkenlerinin iyonik iletkenliği, kararlılığı ve uyumluluğu artırılabilir. Bu da elektrokimyasal teknolojilerin ilerlemesine katkıda bulunmaktadır[24].

2.4.7.6. Apatit Oksitler:

Apatit Oksitler, bilimsel literatürde veya endüstride yaygın olarak tanınan bir terim değildir. Ancak apatit, oksitler de dahil olmak üzere çeşitli elementler içeren yaygın bir mineraldir. Bu nedenle "apatit oksitler", apatit minerallerinde bulunabilen fosfor oksit, kalsiyum oksit veya flor oksit gibi çeşitli oksitleri ifade edebilir [26].

Apatit oksitleri, katı oksit yakıt hücreleri (KOYH'ler) için potansiyel uygulamaları nedeniyle yoğun bir şekilde araştırılan malzemeler sınıfıdır. İsimleri, mineral apatite benzeyen yapılarından kaynaklanır. Apatit oksitleri, benzersiz bir kristal yapısına sahiptir ve yüksek oksit iyon iletkenliği, kimyasal kararlılık ve diğer hücre bileşenleriyle termal genleşme uyumluluğu gibi istenen özelliklere sahiptir. KOYH'ler bağlamında, apatit oksitleri öncelikle elektrolit malzemeleri olarak incelenir. Bu malzemeler, orta sıcaklıklarda (genellikle 500-800 °C arasında) mükemmel iyon iletkenliği sergiler. Yüksek oksit iyon iletkenliği, oksijen boşluklarının varlığına ve kristal yapıdaki katyonların benzersiz düzenlemesine bağlanır. Oksit iyonları, oksijen boşlukları aracılığıyla kolayca göç edebilir, böylece elektrolit üzerinden oksijen iyonlarının verimli taşınması sağlanmaktadır [52].

KOYH'lerde kullanılan birkaç apatit oksit türü vardır:

- Lantan temelli Apatit Oksitleri: Lantan gallat (LaGaO_3) ve lantan zirkonat ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) gibi lantan bileşiklerine dayanan apatit oksitleri yoğun bir şekilde araştırılmıştır. Yüksek oksit iyon iletkenliği ve iyi kimyasal kararlılık gösterirler, bu nedenle KOYH elektrolit malzemeleri için uygun adaylardır.
- Stronsiyum temelli Apatit Oksitleri: Stronsiyum serat (SrCeO_3) gibi stronsiyum bileşiklerine dayanan apatit oksitleri de araştırılmıştır. Bu malzemeler yüksek oksit iyon iletkenliği sergiler ve katot malzemeleriyle daha iyi kimyasal uyumluluk sunar.

- Kalsiyum temelli Apatit Oksitleri: Kalsiyum bileşiklerine dayanan apatit oksitleri, kalsiyum katkısıyla (örneğin Ca-katkılı CeO_2) elektrolit malzemeleri olarak umut vadeder. Kalsiyum eklenmesi, malzemenin iyon iletkenliğini ve kararlılığını artırabilir.
- Karışık İletken Apatit Oksitleri: Bazı apatit oksitleri, hem oksit iyon hem de elektron iletkenliği sergileyebilir. Bu özellikleri nedeniyle KOYH'lerde karışık iyonik-elektronik iletken olarak kullanılmak için ilgi çekicidir. Örnekler arasında lantan stronsiyum kobaltit ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$) ve lantan stronsiyum manganit ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$) yer almaktadır.

Apatit oksitlerinin KOYH uygulamalarında seçimi, çalışma sıcaklığı, diğer hücre bileşenleriyle kimyasal uyumluluk ve performans gereksinimleri gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Devam eden araştırmalar, apatit oksitlerinin özelliklerini, özellikle iyon iletkenliğini, kararlılığını ve tane sınırı direncini iyileştirmek için odaklanmaktadır. Bu şekilde yüksek performanslı KOYH'lerde pratik kullanımlarını mümkün kılmayı hedeflemektedir.



Şekil 2. 13:Katı oksit yakıtı kullan malzemeler.

Tablo2.1. Yitriyum katkılı seryum oksit ($Y_xCe_{1-x}O_{2-(x/2)}$) sentezinde ait literatür tablosu.

MALZEME	YÖNTEM	kalsinasyon	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Sinterleme Süresi (sa)	T _m (°C)	σ_T (S cm ⁻¹)	Referans
(Y _{0.15} Ce _{0.85} O _{1.925})	Poliol	500 °C-4 Saat	1400 °C	6 Saat	500 700 800	0.10 - 2.23	[33]
(Y _{0.15} Ce _{0.85} O _{1.925})	Mekanik frezeleme	-	1500°C	6 saat	800	0.38	[39]
(Y _{0.15} Ce _{0.85} O _{1.925})	Oksalat birlikte çöktürme	700	1500	4 saat	500 800	0.39 6.30	[50]
(Y _{0.15} Ce _{0.85} O _{1.925})	Karbonat çöktürme	600 700	1400	6 saat	500	0.36	[47]
(Y _{0.15} Ce _{0.85} O _{1.925})	Karbonat çöktürme	1000	1500 1550	4 saat	500	0.36	[27]
(Y _{0.2} Ce _{0.8} O _{1.9})	Poliol	500	1400	6 saat	500 600 700 800	0.10 0.42 1.23 2.5	[33]
(Y _{0.2} Ce _{0.8} O _{1.9})	Kuru karıştırma	1300	1450 1650	15 saat	800	3	[25]
(Y _{0.2} Ce _{0.8} O _{1.9})	Karbonat çöktürme	600 - 700	1400	6 saat	500	0.30 0.80	[42]
(Y _{0.2} Ce _{0.8} O _{1.9})	Damıtma	500	1500	5 saat	600	0.50	[49-57]
(Y _{0.2} Ce _{0.8} O _{1.9})	Karbonat çöktürme	1000	1500 1550	4 saat	800	5	[17]



3.YÖNTEM:

3.1.ELEKTROLİT TOZLARININ SENTEZİNDE KULLANILAN MALZEMELER:

Sitrat-nitrat yanma yöntem ile hazırlanan elektrolitler için gerekli olan malzemeler Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo3. 1: Elektrolit tozlarının sentezinde kullanılan malzemeler.

Malzemeler	Formülü	% Sıfık	Özellikler
Seryum (III) Nitrat Hekzahidrat	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	%99	MA: 434.23 g/mol
Yıttıryum (III) Nitrat Hekzahidrat	$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	%99	MA: 383.01 g/mol
Sitrik Asit Monohidrat	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	%99	MA: 210.14 g/mol
Destile Su	H_2O	%99	MA: 18.01 g/mol
Gümüş telli	Ag	%92.5	0.5 mm çapı 2 m uzunluk

3.2. ELEKTRLİT TOZLARININ HAZIRLANMASI:

Katkılı serya elektrolit tozlarının hazırlanması için literatürde pek çok farklı yöntem bulunmaktadır. Son dönemlerde, geleneksel katı hal reaksiyonunun yanı sıra çözelti fazında gerçekleştirilen reaksiyonlar dikkat çekmektedir. Bu yöntemler genel olarak yanma, çöktürme ve hapsedme teknikleri olarak sınıflandırılabilir. Bu çalışmada Sitrat-nitrat yanma yöntemiyle tek katkılı elektrolit sentezlerinden biri olan yttriyum katkılı seryum oksit ($Y_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$) sentezinde metal nitrat tuzu olan yttriyum (III)nitrat heksahidrat $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ve seryum(III) nitrat heksahidrat $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ $x=0,1$, $x=15$, $x=20$ ve $x=25$ oranları için hesaplanmıştır.

3.3. ELEKTROLİT TOZLARININ HAZIRLANMASINDA KULLANILAN YÖNTEMLER:

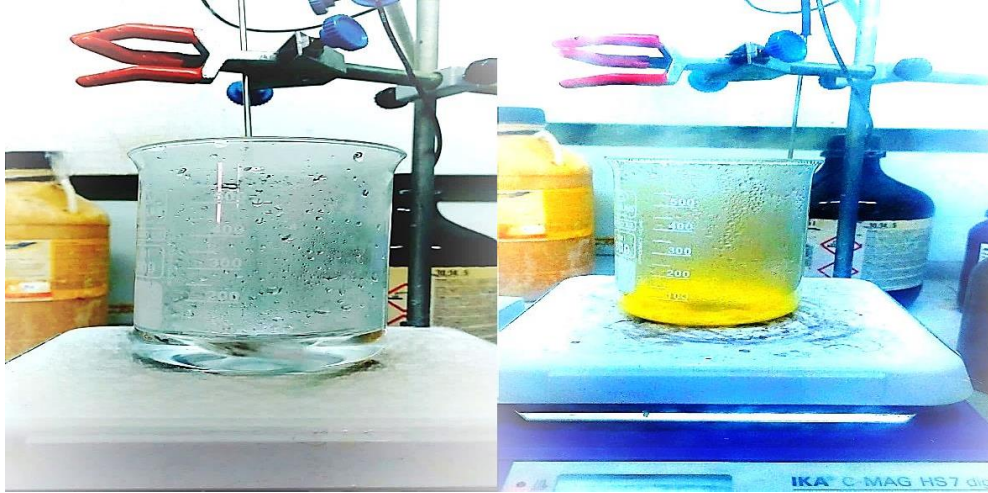
3.3.1. Sitrat – Nitrat Yanma Yöntemi:

Sitrat nitrat Yanma Yöntemi, basit bir üretim prosedürünü içerir. Jelleşme organik bir yakıtla yapılır ve organometalik bir kompleks oluşur. Oluşan organometalik kompleks daha sonra kalsine edilir ve ayrıştırılır. Bu yöntem, özellikle analitik kimyada, metal analizlerinde, mineraloji çalışmalarında ve malzeme karakterizasyonunda yaygın olarak kullanılır. Sitrat - Nitrat yanma yöntemi, numunelerin homojenliğini artırır ve metal iyonlarının daha kolay tayin edilmesini sağlar. Bu çalışmada sitrat-nitrat yanma yöntemiyle tek katkılı elektrolit sentezlerinden biri olan yitrium katkılı seryum oksit ($Y_xCe_{(1-x)}O_{(2-(x/2))}$) sentezinde metal nitrat tuzu olan yitrium(III)nitrat heksahidrat $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ve seryum(III) nitrat heksahidrat $(Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O)$ $x=0,1$, $x=15$, $x=20$ ve $x=25$ oranları için hesaplanmıştır.

Tablo3. 2: Elektrolit tozlarının sentezinde kullanılan oranlar ve formları verilmiştir.

Stokiyometrik Oranı	Formülü	Kısaltması
X=10	$(Y_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95})$	YDC10
X=15	$(Y_{0.15}Ce_{0.85}O_{1.925})$	YDC15
X=20	$(Y_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9})$	YDC20
X=25	$(Y_{0.25}Ce_{0.75}O_{1.875})$	YDC25

Hesaplanan $x=10$ oranı için metal nitrat tuzları 25 ml destile suda tamamen homojen olacak şekilde çözülür. Eş zamanlı olarak sitrik asit 50 ml destile suda çözülür. Çözeltiler homojen hale gelene dek manyetik karıştırıcıda karıştırılır. Bu işlemden sonra metal nitrat çözeltisi üzerine sitrik asit çözeltisi eklenir ve bir süre daha karıştırılır. Ardından termokupl kontrollü olarak $80^\circ C$ 'ye ısıtılır ve suyu tamamen buharlaştırıldıktan sonra jelleşme gerçekleşmektedir.

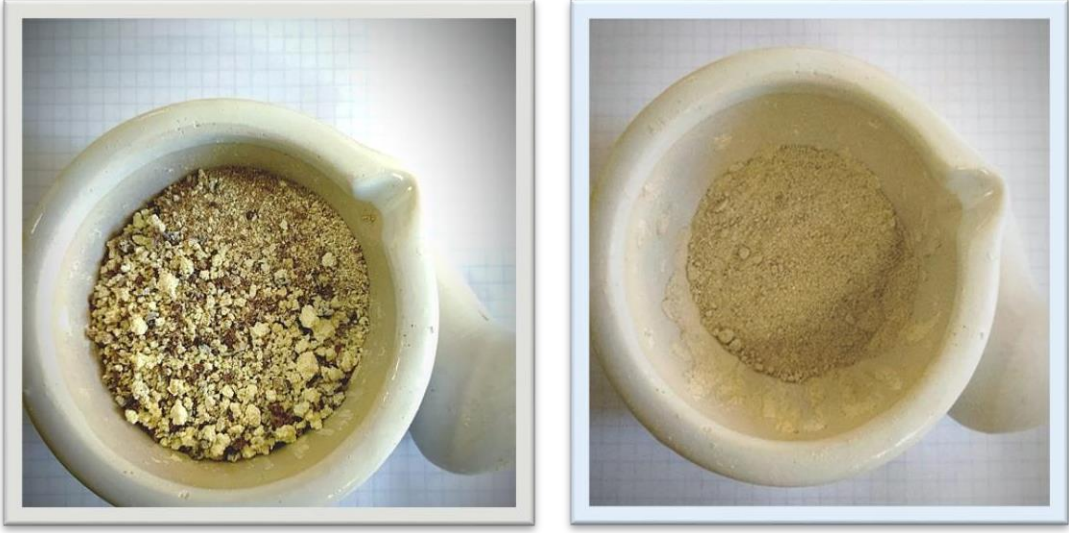


Şekil 3. 1: Nitrat tuzlarını ve yakıtı içeren beyaz homojen çözeltinin jelleşmeden önceki hali ve Beyaz çözeltinin 80°C’de suyu uzaklaştıktan sonraki jel hali.

Sonra gevrek köpük kıvamına gelen madde akık havanda öğütüldükten sonra termal işleme 700°C’lik 4 saat fırında tabi tutulur kalsine edilir ve seramik tozları elde edilmiş olur. Bu sentez aşamaları yitriyum katkılı elektrolit sentezinde $x=0,15-0,20$ ve $0,25$ için tekrar edilmiştir



Şekil 3. 2: Jel Kıvamındaki malzemenin katı köpük hali.



Şekil 3. 3: Öğütme öncesi ve sonrası elde edilen elektrolit tozları.



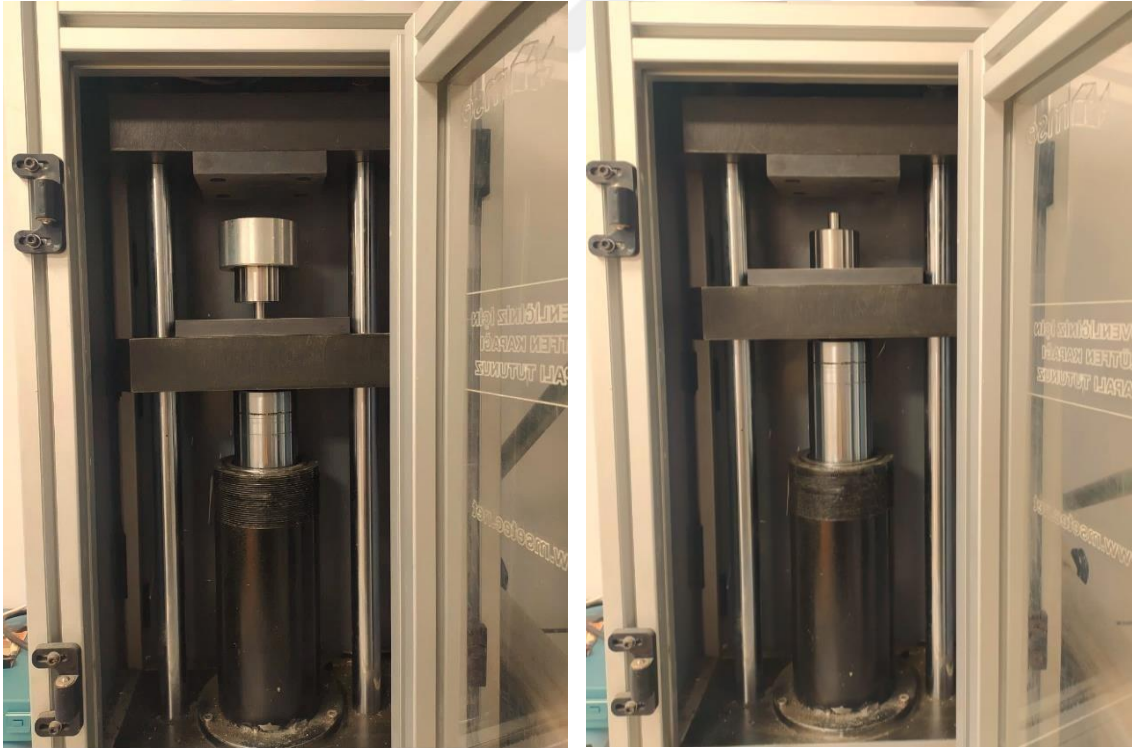
Şekil 3. 4: 700°C'de 4 saat kalsinasyon işlemine tabi tutulan numuneler



Şekil 3. 5: Kalsine edilen numuneler öncesi ve sonrası.

3.4. PELLETLERİN HAZIRLANMASI:

Sitrat nitrat yanma yöntemiyle hazırlanan ve kalsine edilen tozlar, pellet formunda basılmak üzere ortalama 0,65 gram ağırlığında tartılır. Tartılan tozlar, 4 ton/m² basınçla disk şeklindeki pelletlere dönüştürülür



Şekil 3. 6: : Hidrolik pres yardımıyla tozların pellet haline getirilmesi.

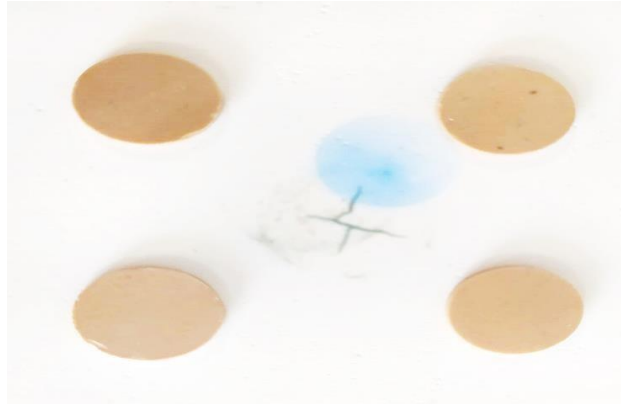
Hidrolik pres ile elde edilen pelletler, mekanik olarak zayıftır ve kolayca kırılabilirler. Bu nedenle, daha dayanıklı hale getirmek için 1.5 ton/m^2 basınç altında 20 dakika boyunca soğuk izostatik pres (CIP) kullanılarak diskler oluşturulur. Ardından, 1 saatlik bir ısıtma süresiyle 1300°C 'de 6 saatlik bir sinterleme işlemi gerçekleştirilir. Sinterleme işleminden sonra, pelletlerin kalınlığı ve çapı ölçülür.



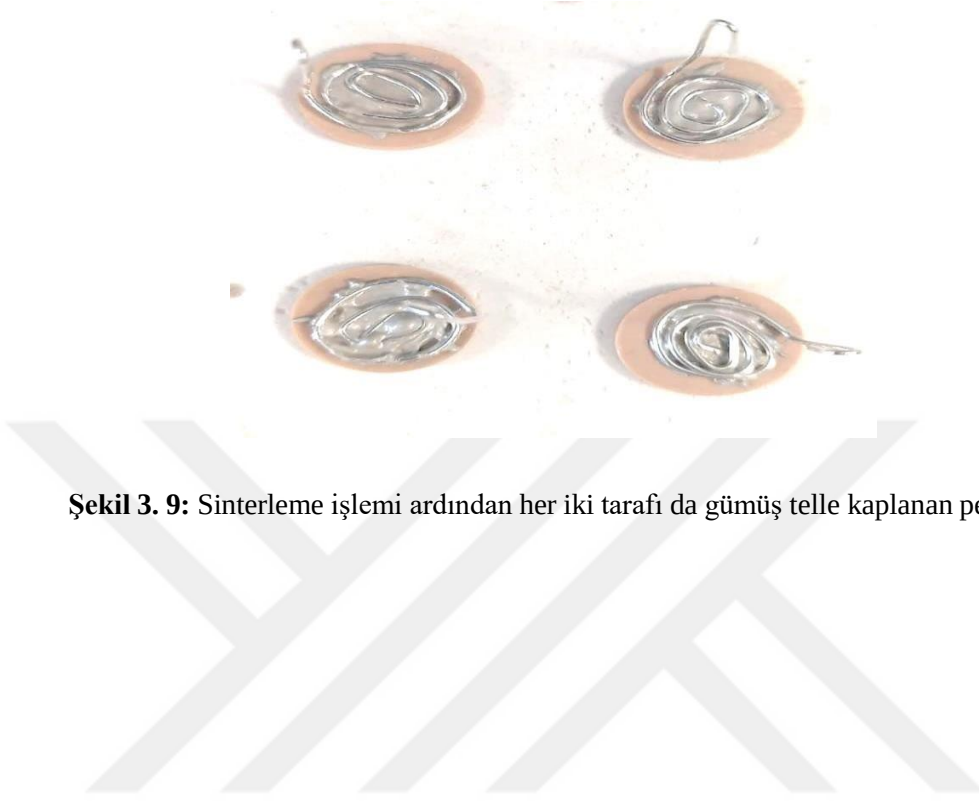
Şekil 3. 7: Hidrolik pres yardımıyla elde edilen pelletler

3.5. SİNER İŞLEMİ:

CIP işlemi uygulandıktan sonra, pelletlerin yoğun bir elektrolit elde etmek amacıyla belirli bir sıcaklığa kadar ısıtılması ve bu sıcaklıkta sinterleme işlemine tabi tutulması gerekmektedir. Bu çalışmada, pelletler hava ortamında 1300°C 'ye 1 saatlik bir ısıtma süresiyle ısıtılmıştır. Ardından, 1300°C 'de 6 saat süren bir sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Sinterleme işlemi sonrasında, pelletlerin her iki tarafı da gümüş tel ile kaplanacaktır.

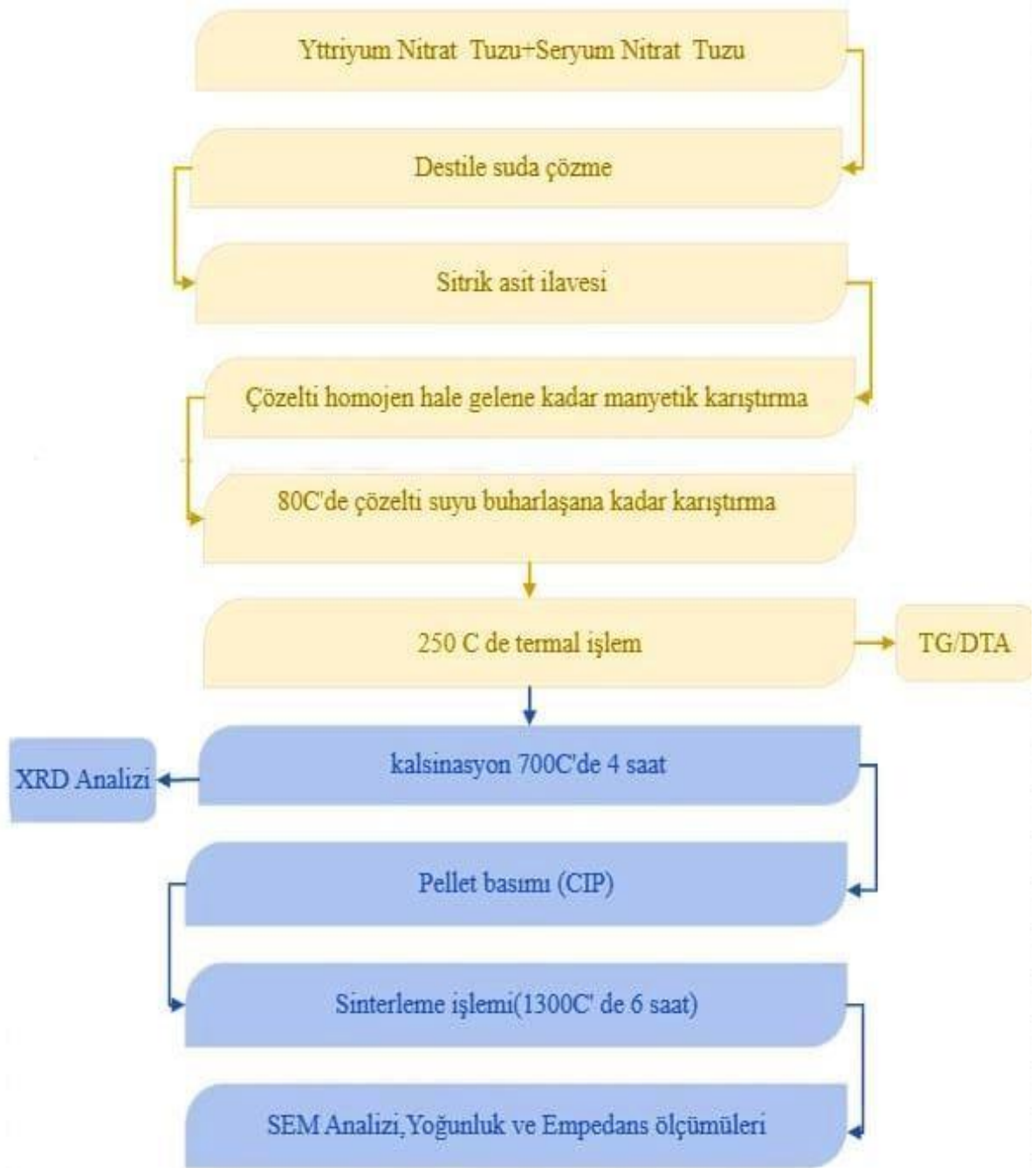


Şekil 3. 8: sinterleme işleminin sonrası elde edilen pelletler.



Şekil 3. 9: Sinterleme işlemi ardından her iki tarafı da gümüş telle kaplanan pelletler

3.6. SİTRAT-NİTRAT YANMA YÖNTEM İLE ELEKTROLİT TOZLARININ HAZIRLANMASI İÇİN AKIŞ ŞEMASI :



Şekil 3. 10: Sitrat-nitrat yanma yöntemine ait akış şeması.

3.7. TOZLARIN KARAKTERİZASYONUNDA KULLANILAN METODLAR:

3.7.1. Sıcaklığa Bağlı Kütle Kaybı Analizi (TG/DTA):

malzemelerin sıcaklıkla ilişkili kütle kaybı ve bozunma sıcaklıkları belirlenir. Diferansiyel termal analiz (DTA) ise hal değişimi veya kimyasal reaksiyon sonucu ortaya çıkan enerji değişimlerini tespit etmek için yaygın olarak kullanılır. Bu çalışmada, Seiko EXSTAR 6000 TG/DTA 6300 marka cihaz ile TG/DTA analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.7.2. X Işınımı Kırınımı Analizi (XRD):

X-Işını Kırınım yöntemi (XRD), her bir kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Hazırlanan tozlara kalsine edildikten sonra istenen fazların ve bu fazların dışında başka yapıların oluşup oluşmadığını belirlemek amacıyla XRD analizi yapılmıştır. 700°C de 4 saat kalsinasyon işlemi yapılmış tozlara Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Rigaku-SmartLab marka ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1,5408 \text{ \AA}$) XRD cihazı ile $2^\circ/\text{dk}$ tarama hızıyla $2\theta= 20-90^\circ$ tarama aralığında çekim yapılmıştır. Ayrıca farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş peletler öğütülüp toz haline getirildikten sonra kafes parametrelerini belirlemek amacıyla da XRD analizi yapılmıştır.

3.7.3. Yoğunluk Ölçümü:

Pelletlerin yüksek iyonik iletkenlik sağlaması ve elektrotlara reaktan difüzyonunu önlemek için yoğun bir yapıya sahip olmaları gerekmektedir. Bu yoğun yapının değerlendirilmesi ve sinterleme işleminin yeterli olup olmadığının belirlenmesi için yoğunluk analizi kullanılabilir. Yoğunluk analizi, deneysel ve teorik yoğunluk olmak üzere iki farklı türde yoğunluk ölçümü içermektedir. Bu çalışmada, 1300 °C'de 6 saat sinter işlemine tabi tutulan pelletlerin deneysel yoğunlukları, Arşimet tekniği ve denklemi kullanılarak (Denklem 3.1) ölçülmüştür.

$$dpelle = \frac{W_p}{W_1 - W_2} \quad (3.1)$$

d : Ölçülen deneysel yoğunluk (g.cm^{-3}),

W_p : Pelletin kuru ağırlığı ,(g),

W_1 : Pelletin ıslak haldeki kütlesi,

W_2 : Pelletin su içindeki kütlesi (g)

ρ : Saf suyun deney sıcaklığındaki yoğunluğu (g.cm^{-3}).

Numunelerin deneysel yoğunluğu Şekil 3.10'deki yoğunluk kiti kullanılarak ölçülmüştür



Şekil 3. 11: Yoğunluk ölçüm cihazı

Elektrolitlerin yoğunlukları, Arşimed yöntemiyle ölçülmüş ve teorik yoğunlukları kafes parametreleri ve Denklem (3.2) kullanılarak hesaplanmıştır. Numunelerin ölçülen yoğunlukları, teorik yoğunluklarına bölünerek bağıl yoğunlukları hesaplanmış ve yoğunlaşma yüzdeleri belirlenmiştir.

$$D = \frac{4 \times M_d + 4 \left(\frac{1-x}{2} \right) M_{Ce} + 4 \left(\frac{x}{2} \right) M_O}{N_A (a^3)} \quad (3.2)$$

D= Teorik yoğunluk

Md= Dopant katyonun atomik ağırlığı

x= Dopant konsantrasyonu

M_{Ce}= Seryumun atomik ağırlığı

M_O= Oksijenin atomik ağırlığı

N_A= Avogadro sayısı (6,02x10²³)

a= Kafes parametresi (Å)

Bağıl yoğunluklar hesaplandıktan sonra, örneklerin sinter sonrası teorik yoğunluğa ulaşma yüzdesini bulmak için denklem (3.3) kullanılmıştır.

$$\% \text{ Bağıl Yoğunluk} = \frac{\text{Deneysel Yoğunluk}}{\text{Teorik Yoğunluk}} \times 100 \quad (3.3)$$

3.7.4. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Analizi :

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi tekniği, elektrolit malzemelerin elektrokimyasal davranışlarını belirlemek için kullanılan bir yöntemdir. Bu teknikte, bir cihaz malzemeye küçük bir voltaj uyarısı uygular ve malzemenin bu uyarıya nasıl tepki verdiğini ölçer.



Şekil 3. 12: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi analizi için kullanılan cihazı.

Empedans ölçümleri, Gamry instruments marka EIS cihazı kullanılarak 300.000-1Hz frekans aralığında, 20 mV'lık sinyaller kullanılarak 200-800 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. 200-600 °C aralığında 50 °C'lik, 600-800 °C aralığında ise 25 °C'lik artışlarla gerçekleştirilmiştir. Empedans ölçümleri öncesinde, sinterlenmiş pelletlerin her iki tarafına ayrı ayrı gümüş pasta ve gümüş teller uygulanarak analiz öncesi hazırlık tamamlanmıştır. Pelletlere 800°C'de 1 Saatlik bir termal işlem uygulanmıştır.



Şekil 3. 13: Pelletlerin her iki tarafına gümüş pastesi ve gümüş teller uyguladıktan sonra termal işlem uygulanmıştır.

Empedans ölçüm işlemleri tamamlandıktan sonra, her numunenin iyon iletimine karşı gösterdiği direnç, Nyquist eğrileri kullanılarak belirlendi. Elde edilen direnç değerleri, denklem (3.4) kullanılarak iyonik iletkenlik değerleri olarak hesaplanmaktadır.

$$\sigma = \frac{l}{A \cdot R_{\text{toplam}}} \quad (3.4)$$

σ = İyonik iletkenlik (S.cm⁻¹)

l = Numunenin kalınlığı (cm)

A = Numunenin yüzey alanı (cm²)

R = Toplam direnç (ohm)

Elektrolit numunelerinin aktivasyon enerjileri, elde edilen iyonik iletkenlik değerleri kullanılarak Arrhenius ilişkisi (denklem (3.5))'la hesaplanır.

$$\sigma = \frac{\sigma^0}{T} e^{-EA/KT} \quad (3.5)$$

σ = İyonik iletkenlik (S.cm⁻¹)

σ^0 = Üstel faktör

T = Ölçüm sıcaklığı (K)

$K = \text{Boltzmann sabiti } (8,617 \times 10^{-5} \text{ eV.K}^{-1})$

$EA = \text{Aktivasyon enerjisi (eV)}$

3.7.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM Analizi):

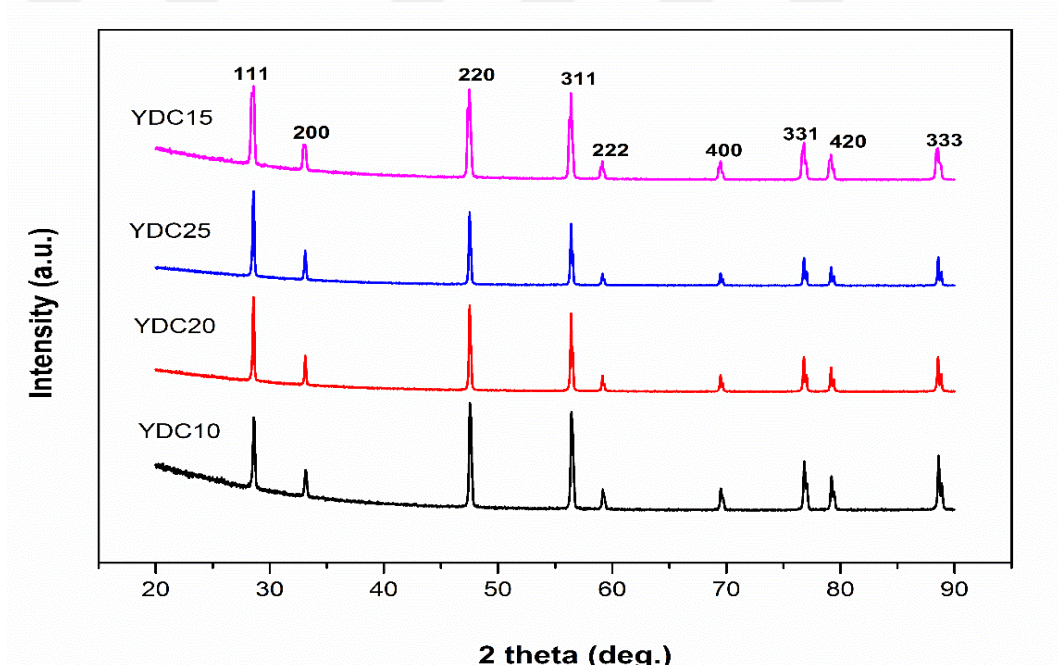
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), yüksek çözünürlüklü görüntüler elde etmek ve numunelerin detaylı yüzey bilgilerini elde etmek için kullanılan güçlü bir bilimsel araçtır. Işık kullanan optik mikroskopların aksine, SEM, hızlandırılmış elektron demetinin numune yüzeyini tarayan odaklanmış bir elektron demeti kullanır. Elektron demeti ile numune yüzeyi arasındaki etkileşim, ikincil elektronlar, geri saçılan elektronlar ve karakteristik X ışınları gibi çeşitli sinyalleri üretir. Bu sinyaller algılanır ve numunenin yüzeyin topografisini, bileşimini ve diğer özelliklerini ayrıntılı bir şekilde göstermek için kullanılır.

Bu çalışmada, toz ve pellet formundaki örneklerin morfolojik özellikleri incelenmiştir. SEM cihazında görüntü alabilmek için yalıtkan özellik gösteren örnekler, SC7620 Sputter Coater marka kaplama cihazında altın kaplama yapılarak iletken hale getirilmiştir. Kalsinasyon sonrası, toz numunelerin ve sinterlenen peletlerin morfolojik yapısı, Jeol/JSM-6610 marka Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak belirlenmiştir.

4. BULGULAR

4.1. X-IŞINI KIRINIMI (XRD) ANALİZİ SONUÇLARI:

Tek katkılı elektrolit sentezlerinden biri olan yitriyum katkılı seryum oksit (YDC) sentezinde metal nitrat tuzu olan yitriyum(III)nitrat heksahidrat ve seryum(III) nitrat heksahidrat, Sitrat-nitrat yanma yöntemiyle farklı oranlar (%10,%15,%20,%25) ile hazırlanmıştır. Numunelerine faz yapılarının incelenebilmesi amacıyla kalsinasyon ve sinter sonrasında XRD Analizi uygulanmıştır.



Şekil 4. 1: YDC10,YDC15,YDC20 VE YDC25, 700°C'de 4 saat kalsinasyon sonrası XRD diyagramları

XRD analizi, 700°C'de 4 saat boyunca kalsinasyon işlemine tabi tutulan altı numunenin kristalin yapıya sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Bu numuneler, kalsinasyon sonucunda kübik florit yapılı CeO₂ yapısına (JCPDS Kart No: 34-394) dönüşmüş ve analizlerde başka bir faz tespit edilmemiştir. Dopant olarak eklenen yitriyumun tamamı CeO₂ fazına entegre olmuştur. XRD verileri, tüm sentezlenen numuneler için (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420), ve (333) düzlemlerine ait pikleri içermektedir.

Elde edilen XRD verileri ile hesaplanan kristal boyutları ve kafes parametreleri Tablo 4.1 – 4.2'de ayrıntılı bir şekilde sunulmuştur.

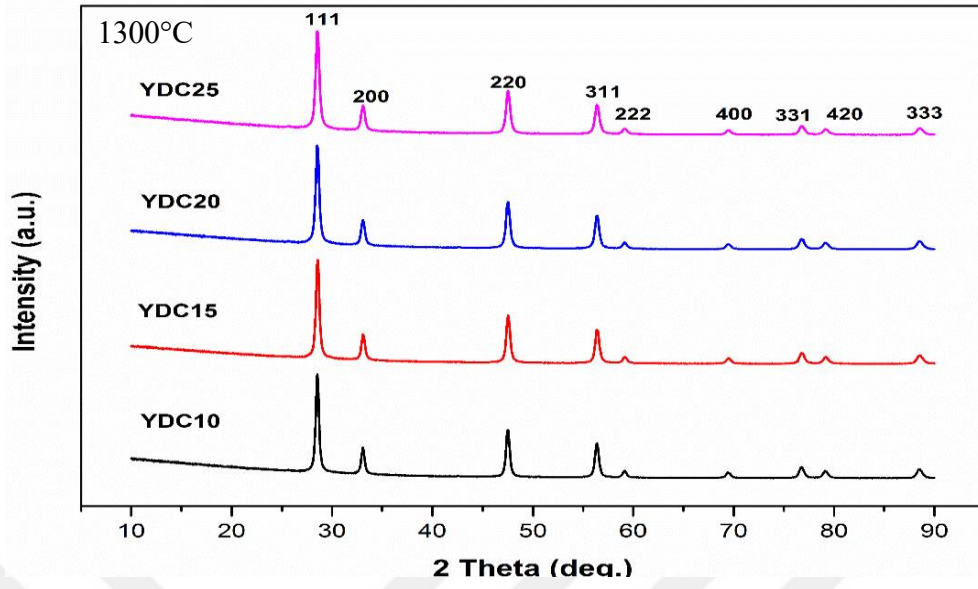
Tablo 4. 1: 700°C'de 4 saat kalsinasyon edilmiş numuneler

Malzeme	Kristalit Boyutu (nm)	Kafes Parametresi(A ⁰)	İlgili Denklem
YDC10	23.40	5.510	$y = 12,6x + 5395,5$ $R^2 = 0,0223$
YDC15	22.19	5.280	
YDC20	20.99	5.409	
YDC25	19.92	5.509	

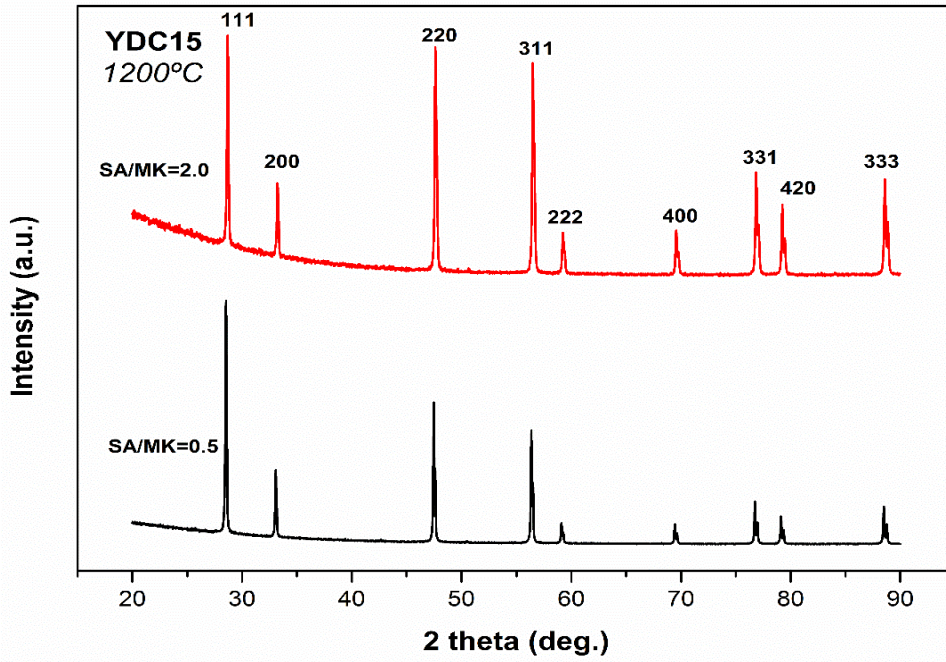
Tablo 4. 2: 700°C'de 4 saat ve farklı sitrik asit oranlarda kalsinasyon edilmiş numuneler

Malzeme	Kristalit Boyutu (nm)	Kafes Parametresi(A ⁰)	İlgili Denklem
YDC15 – 0.5	18.42	5.744	$y = -54,5x + 5662$ $R^2 = 0,0505$
YDC15 - 1.1	22.19	5.280	
YDC15 – 2	25.42	5.635	

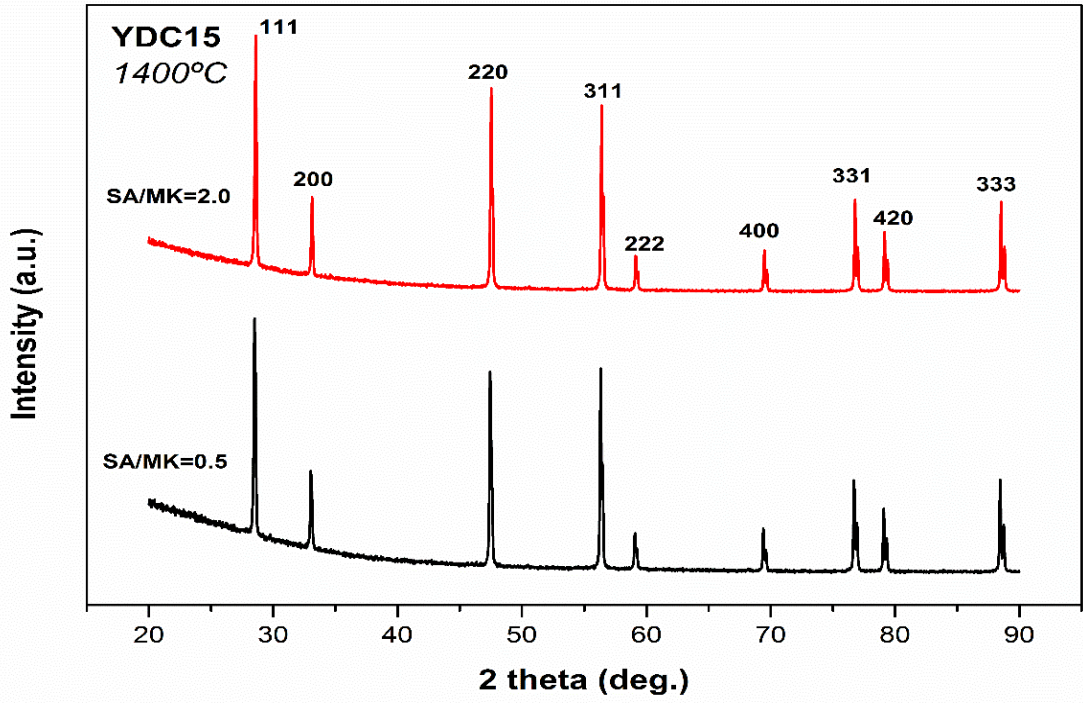
Elektrolitlerin sinterleme işlemi sonrasında kristal boyutları ve kafes parametrelerinin hesaplanabilmesi için, numunelerin pellet formunda öğütülmesiyle yeni bir XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Bu analizin sonuçlarına dayanarak, elde edilen XRD grafikleri Şekil 4.2 ile Şekil 4.5 arasında sunulmuştur.



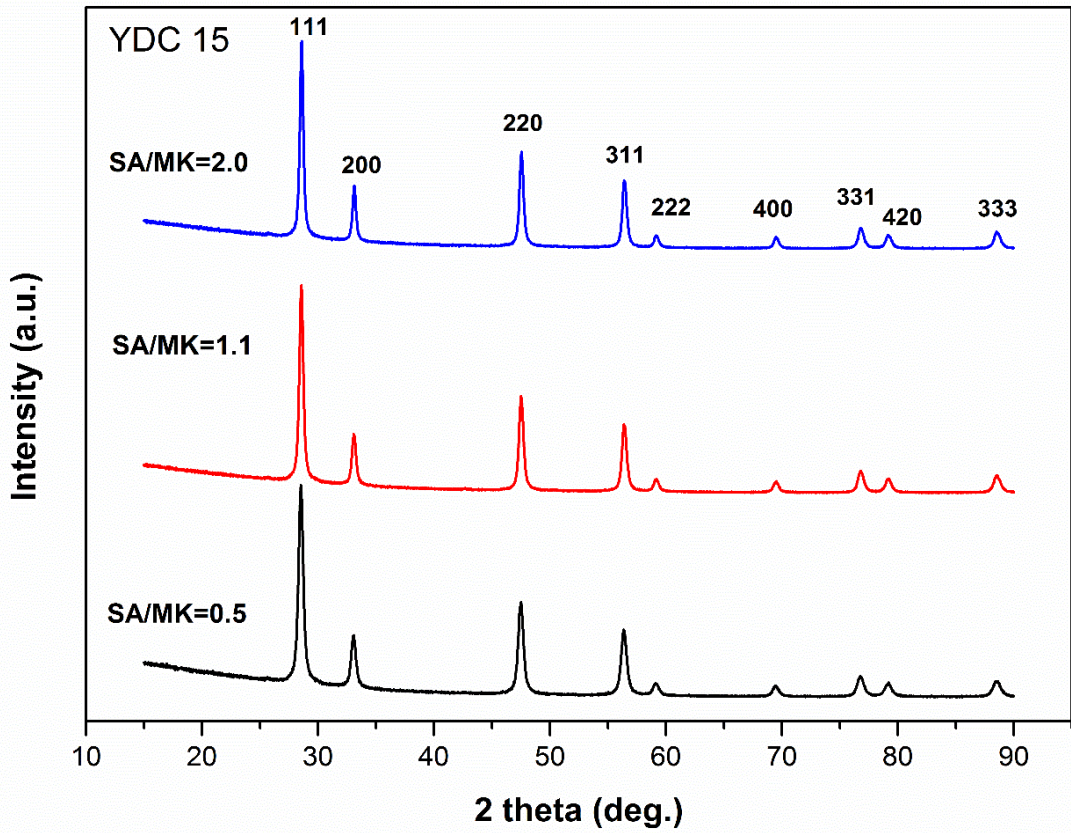
Şekil 4. 2: 1300°C’de 6 saat sinterlenmiş YDC numunelerin XRD diyagramları.



Şekil 4. 3: 1200°C’de 6 saat sinterlenmiş YDC15 numunelerin XRD diyagramları.



Şekil 4. 4: 1400°C’de 6 saat sinterlenmiş YDC15 numunelerin XRD diyagramları.



Şekil 4. 5: Farklı SA/MK oranlarda YDC15 numunelerin XRD diyagramları.

Her bir numunenin sinter sonrası kristalin boyutu ve kafes parametreleri hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar sonucunda, 1200 °C, 1300 °C ve 1400 °C'de sinterlenmiş numunelerin kristalin boyutu ve kafes parametreleri Tablo 4.3 – 4.5'e ayrıntılı olarak sunulmaktadır.

Tablo 4. 3: 1200 °C'de 6 saat ve farklı sitrik asit oranlarda sinterlenmiş numuneler

Malzeme	Kristalit Boyutu (nm)	Kafes Parametresi(A ⁰)	İlgili Denklem
YDC15 - 0.5	76.47	5.276	$y = -141x + 5417$ $R^2 = 1$
YDC15 - 2	63.94	5.135	

Tablo 4. 4: 1300 °C'de 6 saat sinterlenmiş numuneler

Malzeme	Kristalit Boyutu (nm)	Kafes Parametresi(A ⁰)	İlgili Denklem
YDC10	44.85	5.403	$y = 48,5x + 5355$ $R^2 = 0,4461$
YDC15	45.06	5.502	
YDC20	65.38	5.550	
YDC25	52.87	5.598	

Tablo 4. 5: 1400 °C'de 6 saat ve farklı sitrik asit oranlarda sinterlenmiş numuneler

Malzeme	Kristalit Boyutu (nm)	Kafes Parametresi(A ⁰)	İlgili Denklem
YDC15 - 0.5	86.50	5.627	$y = -218x + 5845$ $R^2 = 1$
YDC15 - 2	67.98	5.409	

4.2. YOĞUNLUK ÖLÇÜM SONUÇLARI:

Sinterlenen numunelerin önce Arşimet Tekniği ile denklem (3.1) kullanılarak deneysel yoğunlukları hesaplanmıştır. Daha sonra sinter sonrası XRD sonuçlarından elde edilen kafes parametreleri kullanılarak denklem (3.2) yardımıyla teorik yoğunlukları hesaplanmıştır. Son olarak denklem (3.3) kullanılarak % bağıl (relatif) yoğunluk hesabı yapılmıştır. Tüm numunelere ait elde edilen yoğunluk verileri Tablo 4.6’te verilmiştir.

Tablo 4. 6: YDC malzemelerine ait yoğunluk ölçüm sonuçları

Malzeme	Kafes Parametresi(A^0)	Deneysel Yoğunluk ($g.cm^{-3}$)	Teorik Yoğunluk ($g.cm^{-3}$)	%
YDC10	5.403	6,006	7.001	85.79
YDC15	5.502	6,266	6.630	94.51
YDC20	5.402	6,022	7.005	85.97
YDC25	5.598	6,062	6.294	96.74

Hazırlanan elektrolitler arasında en yüksek iyonik iletkenlik olan YDC15 tespit ettikten sonra farklı sitrik asit (0.5-2) oranlarda ve farklı sinterleme sıcaklıklarda 1200 ve 1400°C yeni numuneler hazırlanmıştır.

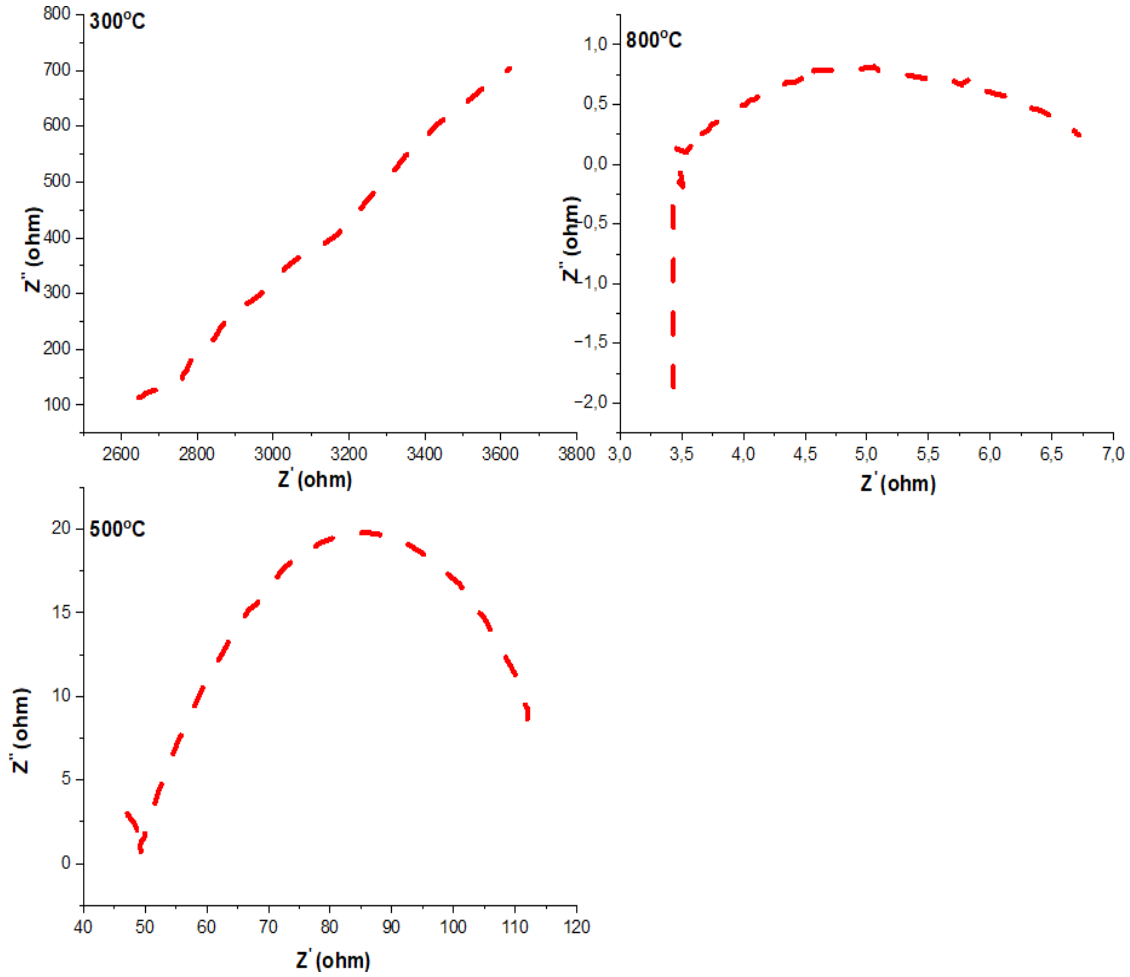
Tablo 4. 7: Farklı oranlarda YDC15 malzemelerine ait yoğunluk ölçüm sonuçları.

Malzeme	Kafes Parametresi(A^0)	Deneysel Yoğunluk ($g.cm^{-3}$)	Teorik Yoğunluk ($g.cm^{-3}$)	%
1200°C SA/MK=0.5 YDC15	5.276	5.79	7.519	77.01

1200°C SA/MK=2 YDC15	5.135	5.77	8.156	73.88
1400°C SA/MK=0.5 YDC15	5.627	5.59	6.197	90.20
1400°C SA/MK=2 YDC15	5.409	5.54	6.98	79.37

4.3. ELEKTROKİMYASAL EMPEDANS SPEKTROSKOPİSİ SONUÇLARI:

YDC10 için 1300 °C’de 6 saat sinterlenmiş numunelerin 300,500 ve 800°C’deki empedans spektrumları Şekillerde verilmiştir.



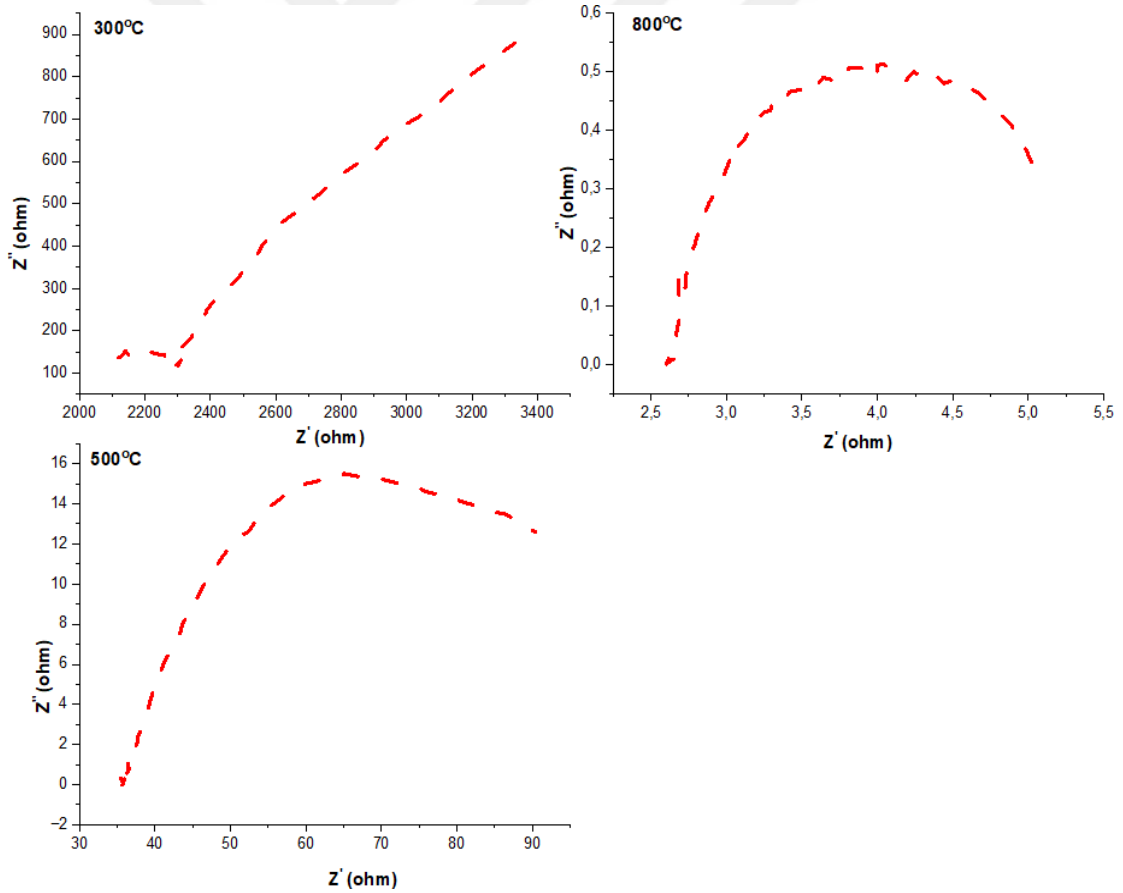
Şekil 4. 6: YDC10 Malzeme 300,500 ve 800°C’de Empedans Spektrumları.

Numunelerin üç farklı sıcaklık 300, 500 ve 800 °C’deki toplam direnç değerleri, empedans spektrumlarında elde edilen verilerler kullanılarak hesaplanmıştır. Empedans ölçüm işlemleri tamamlandıktan sonra, her numunenin iyon iletimine karşı gösterdiği direnç, Nyquist eğrileri kullanılarak belirlendi. Elde edilen direnç değerleri, denklem (3.4) kullanılarak iyonik iletkenlik değerleri olarak hesaplanmaktadır.

Tablo 4. 8: YDC10 için toplam direnç değerleri.

Numune	Sıcaklık (°C)	Toplam Direnç (Ohm)	İyonik İletkenlik (S.cm ⁻¹)
YDC10	300	920	1.32×10^{-4}
YDC10	500	49,10	2.50×10^{-3}
YDC10	800	3,43	$3,59 \times 10^{-2}$

YDC15 için 1300 °C’de 6 saat sinterlenmiş numunelerin 300,500 ve 800°C’deki empedans spektrumları şekillerde verilmiştir.



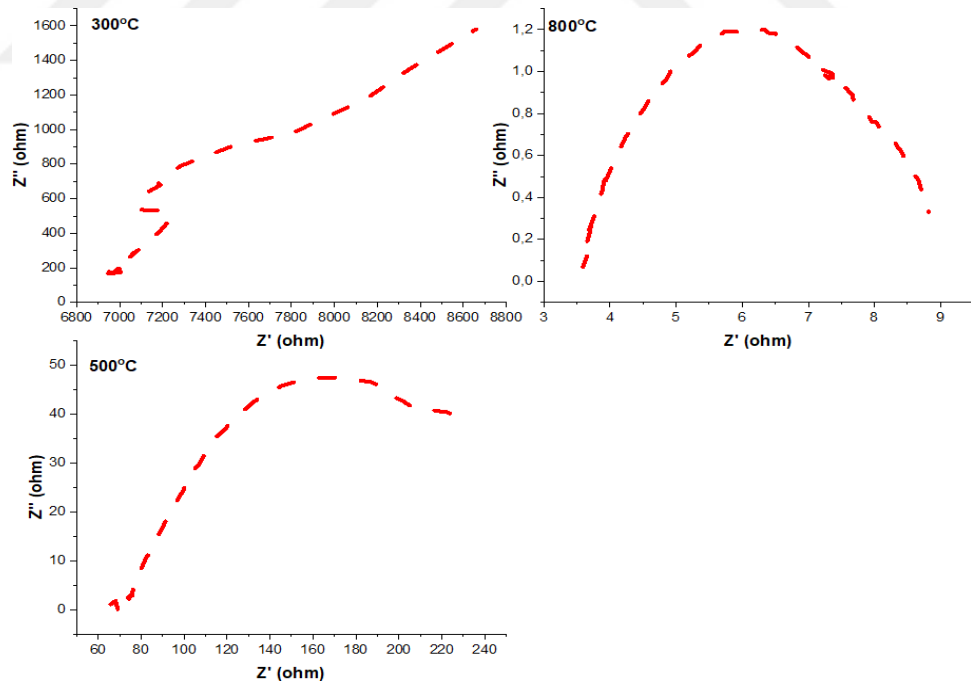
Şekil 4. 7: YDC15 malzeme 300,500 ve 800°C’de Empedans Spektrumları.

YDC15 numunelerin iyon iletimine karşı gösterdiği direnç, Nyquist eğrileri kullanılarak belirlendi. Elde edilen direnç değerleri, denklem (3.4) kullanılarak iyonik iletkenlik değerleri olarak hesaplanmaktadır.

Tablo 4. 9: YDC15 için toplam direnç değerleri.

Numune	Sıcaklık (°C)	Toplam Direnç (Ohm)	İyonik İletkenlik ($S.cm^{-1}$)
YDC15	300	920	1.32×10^{-4}
YDC15	500	49,10	2.50×10^{-3}
YDC15	800	3,43	$3,59 \times 10^{-2}$

YDC20 için 1300 °C’de 6 saat sinterlenmiş numunelerin 300, 500 ve 800°C’deki empedans spektrumları Şekillerde verilmiştir.



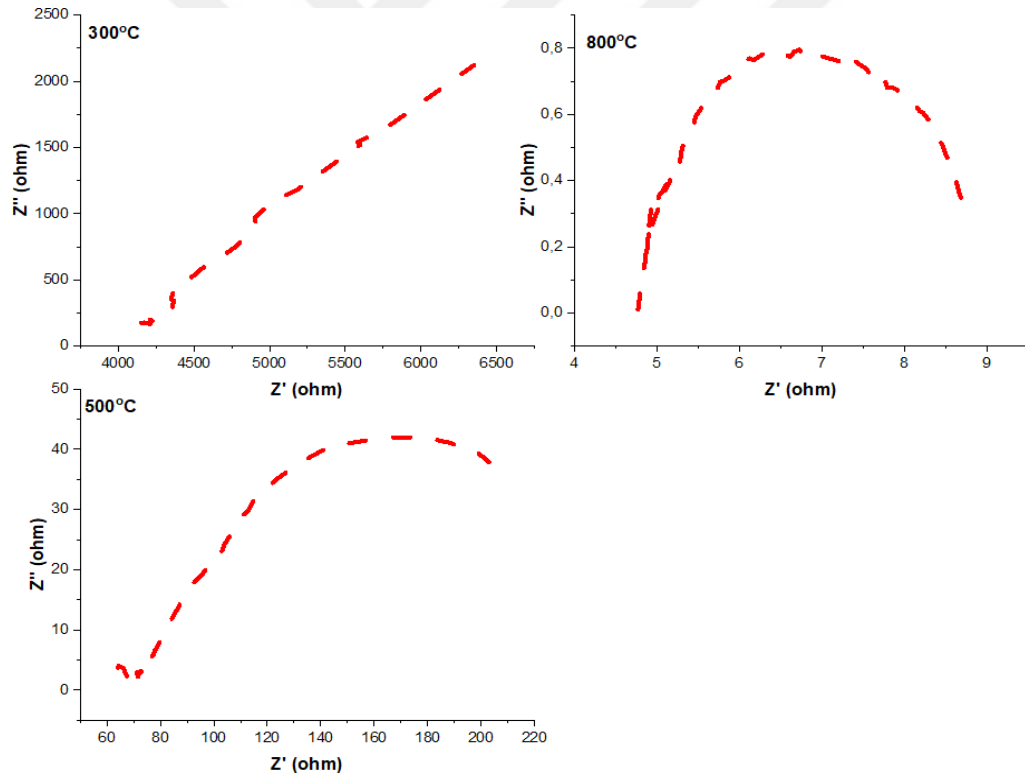
Şekil 4. 8: YDC20 Malzeme 300,500 ve 800°C’de Empedans Spektrumları.

YDC20 nnumunelerin 300, 500 ve 800 °C’deki toplam direnç değerleri, empedans spektrumlarında elde edilen verileri kullanılarak hesaplanmıştır.

Tablo 4. 10: YDC20 numuneleri için toplam direnç değerleri.

NUMUNE	SICAKLIK(°C)	TOPLAM DİRENÇ (ohm)	İyonik iletkenlik (S.cm ⁻¹)
YDC20	300	4250	3.11×10^{-5}
YDC20	500	6.59	2.01×10^{-2}
YDC20	800	3.53	$3,75 \times 10^{-2}$

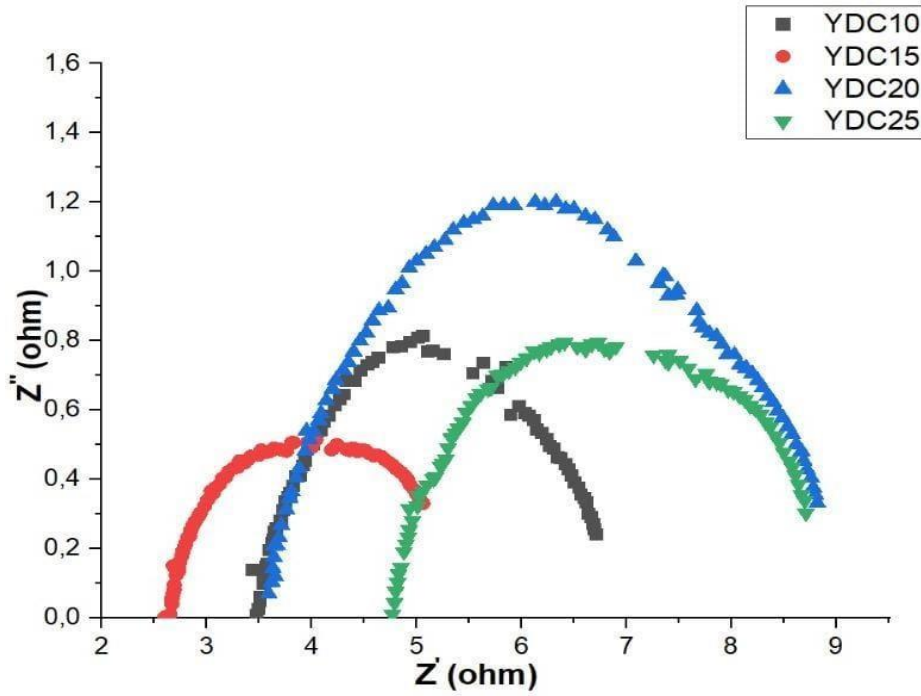
YDC25 için 1300 °C’de 6 saat sinterlenmiş numunelerin 300, 500 ve 800°C’deki empedans spektrumları şekillerde verilmiştir.

**Şekil 4.9:** YDC25 malzeme 300,500 ve 800°C’de Empedans Spektrumları.

YDC25 numunelerin 300, 500 ve 800 °C'deki toplam direnç değerleri, empedans spektrumlarında elde edilen verileri kullanılarak hesaplanmıştır.

Tablo 4. 11: YDC25 numuneleri için toplam direnç değerleri.

Numune	Sıcaklık(°C)	Toplam Direnç (ohm)	İyonik iletkenlik (S.cm ⁻¹)
YDC25	300	1.51×10^{-3}	7.73×10^{-5}
YDC25	500	67.50	1.73×10^{-3}
YDC25	800	4.75	2.46×10^{-2}



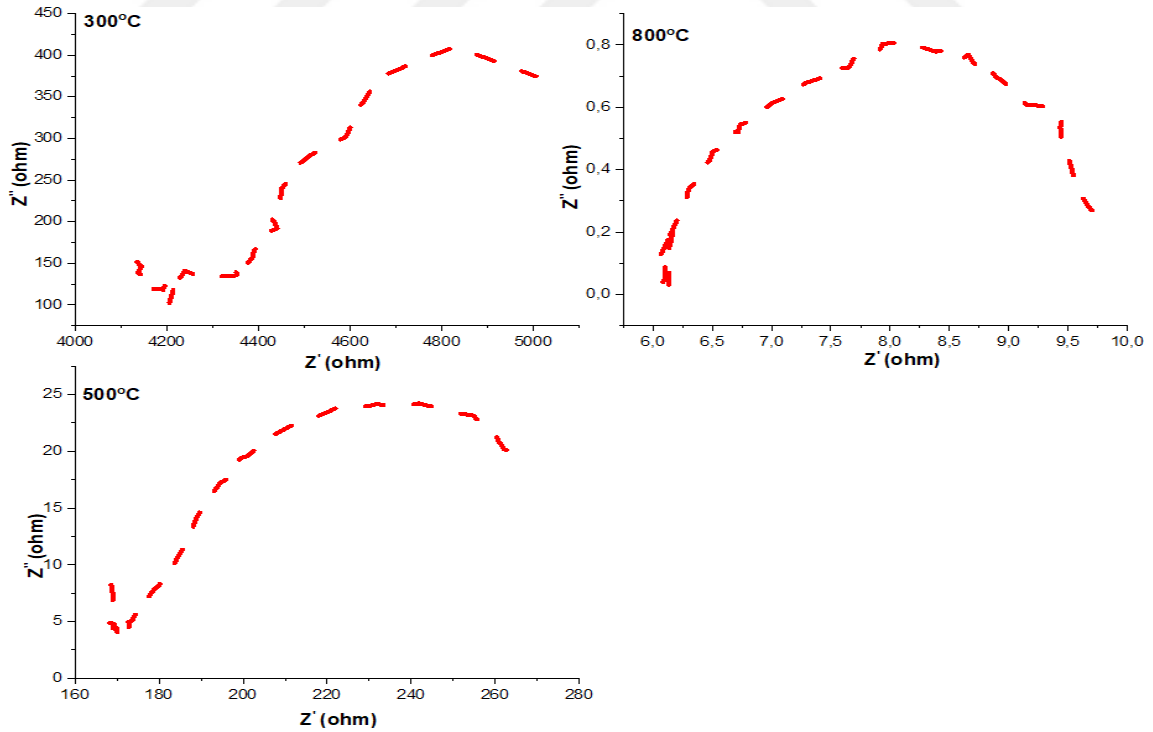
Şekil 4.10. Hazırlanan YDC elektrolitlerin 800°C'de Empedans Spektrumların karşılaştırması

Tablo 4. 12: Hazırlanan elektrolitlerin iyonik iletkenliğini karşılaştırması

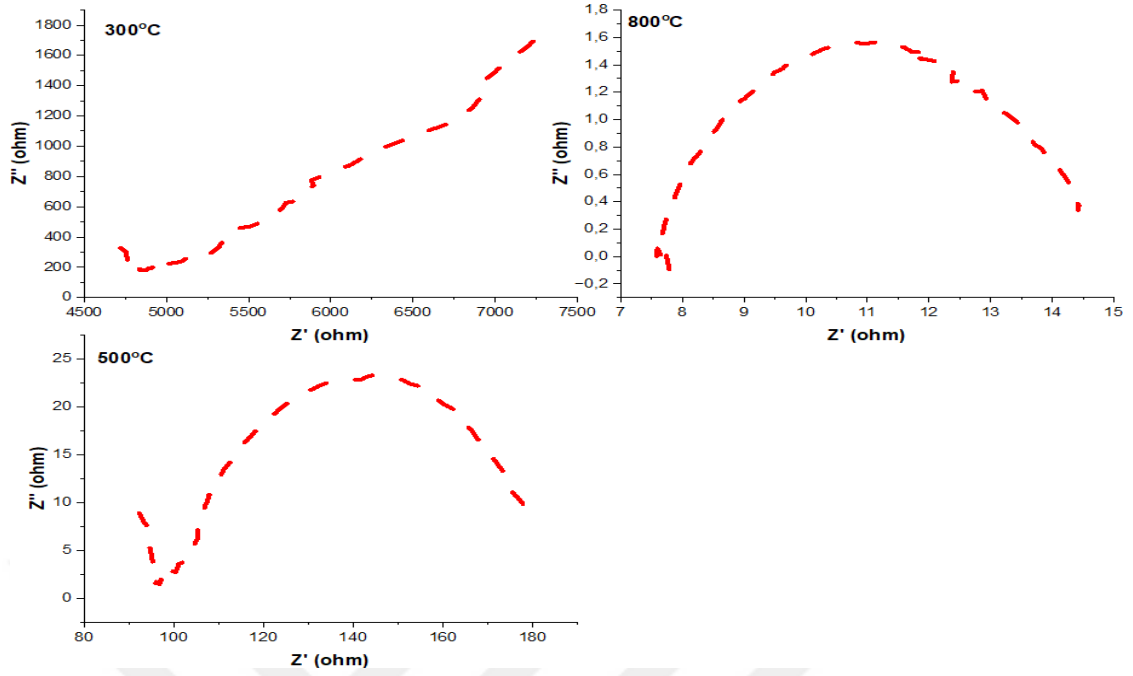
Sıcaklık(°C)	YDC10	YDC15	YDC20	YDC25
300	1.32×10^{-4}	5.22×10^{-5}	3.11×10^{-5}	7.73×10^{-5}
500	2.50×10^{-3}	3.46×10^{-3}	2.01×10^{-2}	1.73×10^{-3}
800	3.59×10^{-2}	4.55×10^{-2}	3.75×10^{-2}	2.46×10^{-2}

Hazırlanan elektrolitler arasında en yüksek iyonik iletkenlik olan YDC15 tespit edilmiştir. En yüksek iyonik iletkenliği olan belirlendikten sonra farklı sitrik asit (0.5 ve 2) oranlarda ve farklı sinterleme sıcaklıklarda 1200 ve 1400°C iletkenliğin durumu belirlenecektir.

YDC15 için farklı sitrik asit (0.5 ve 2) oranlarda 1200 °C’de 6 saat sinterlenmiş numunelerin 300, 500 ve 800°C’deki empedans spektrumları şekillerde verilmiştir.

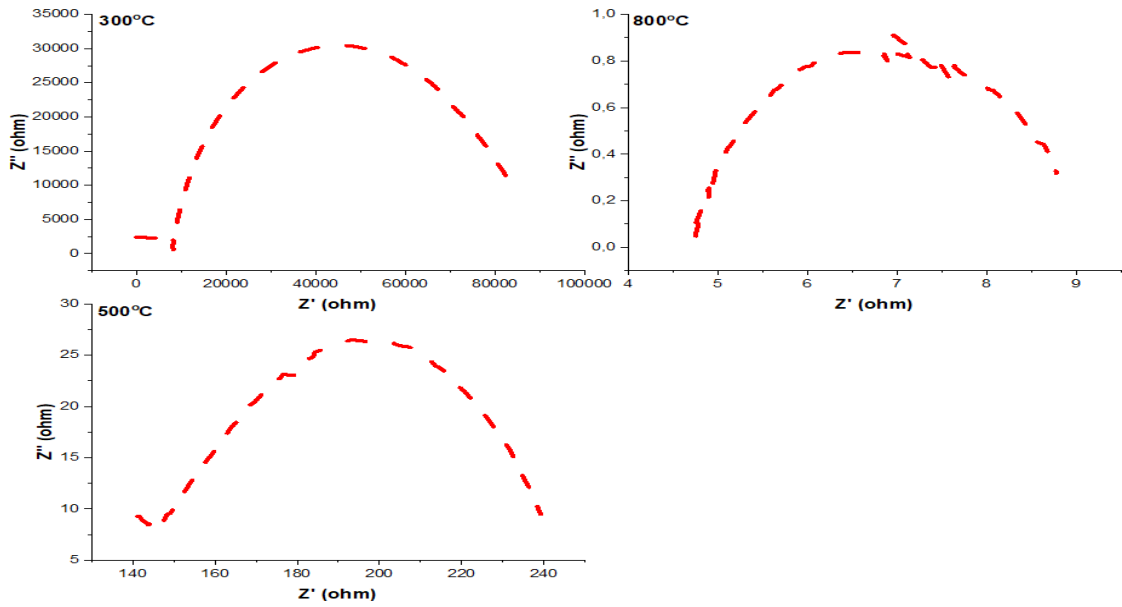


Şekil 4.11: 1200°C’de Sinterlenmiş YDC15- SA/MK=0.5 oranla ve T= 300 ,500 ve 800°C’de empedans spektrumları.

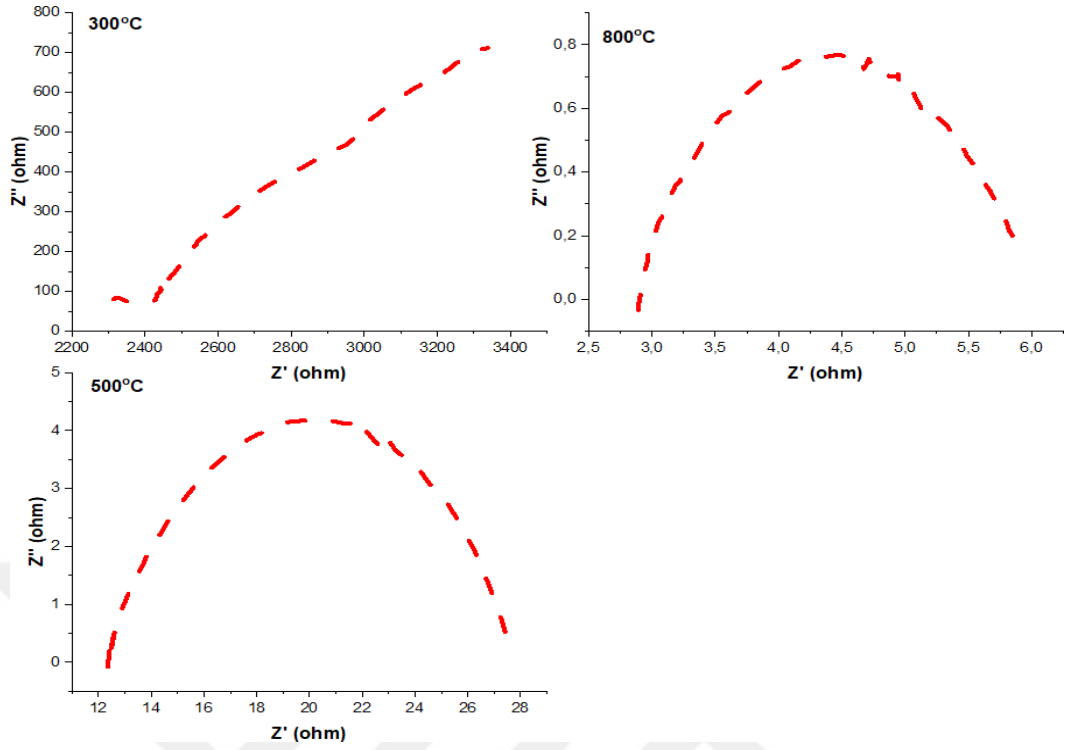


Şekil 4. 12: 1200°C’de sinterlenmiş YDC15- SA/MK= 2 oranla ve T= 300, 500 ve 800°C’de empedans spektrumları.

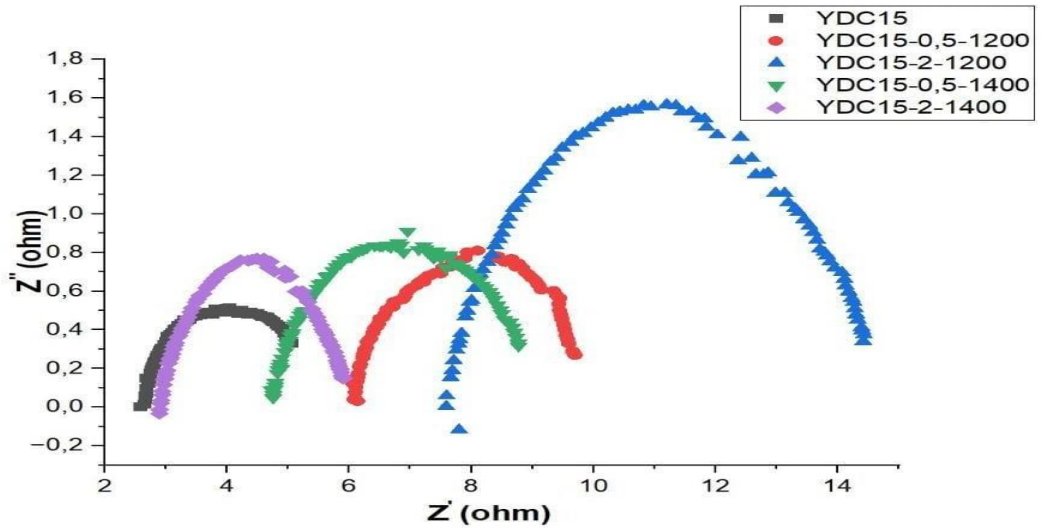
YDC15 için farklı sitrik asit (0.5-2) oranlarda 1400 °C’de 6 saat sinterlenmiş numunelerin 300, 500 ve 800°C’deki empedans spektrumları şekillerde verilmiştir.



Şekil 4. 13: 1400°C’de sinterlenmiş YDC15- SA/MK= 0.5 oranla ve T= 300 ,500 ve 800°C’de empedans spektrumları.



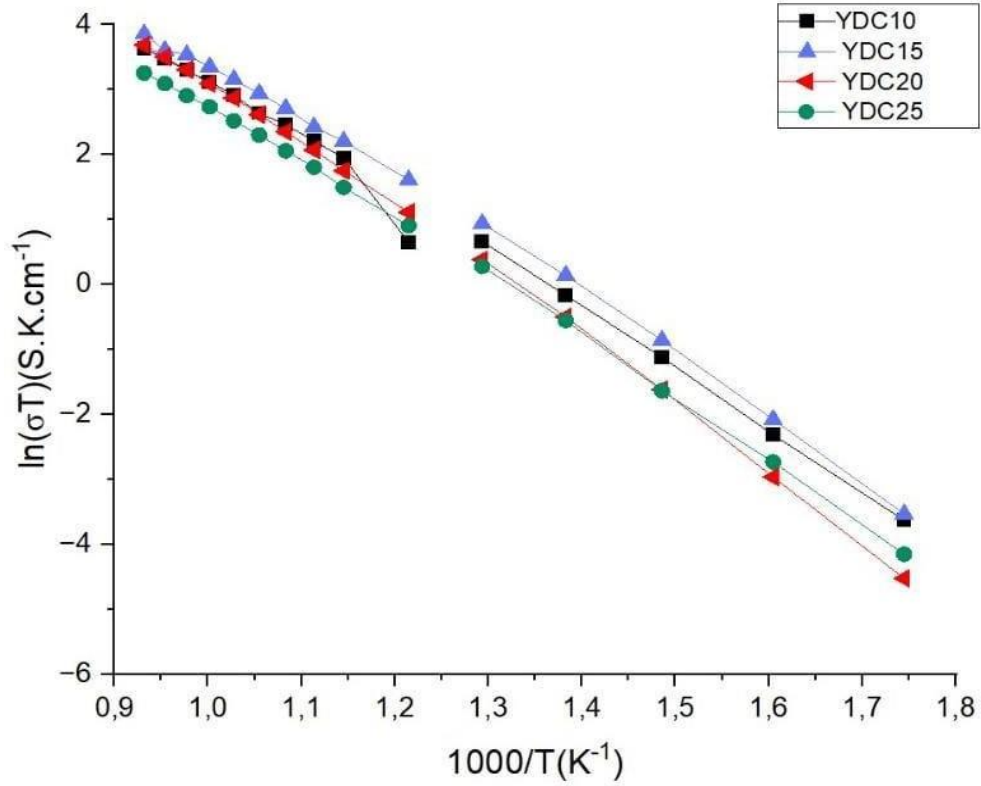
Şekil 4. 14: 1400°C’de sinterlenmiş YDC15- SA/MK= 2 Oranla ve T= 300 ,500 ve 800°C’de empedans spektrumları.



Şekil 4.15: Farklı SA/MK oranlarda ve farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş malzeme ve 800°C’de empedans spektrumların karşılaştırması.

Tablo 4. 13: : Farklı sitrik asit SA/MK oranlarda ve farklı sinterleme 1200 Ve 1400°C sıcaklıklarda iyonik iletkenliği:

İYONİK İLETKENLİĞİ				
Sıcaklık °C	Sinterleme Sıcaklık (°C)			
	1200 °C		1400°C	
	0.5	2	0.5	2
300	3.58×10^{-5}	4.35×10^{-6}	1.15×10^{-5}	4.48×10^{-5}
500	5.89×10^{-4}	3.96×10^{-4}	6.58×10^{-4}	2.71×10^{-3}
800	1.60×10^{-2}	1.1×10^{-2}	2×10^{-2}	3.60×10^{-2}



Şekil 4.16: YDC10, YDC15, YDC20 VE YDC25 elektrolitlerin Arrhenius eğrileri.

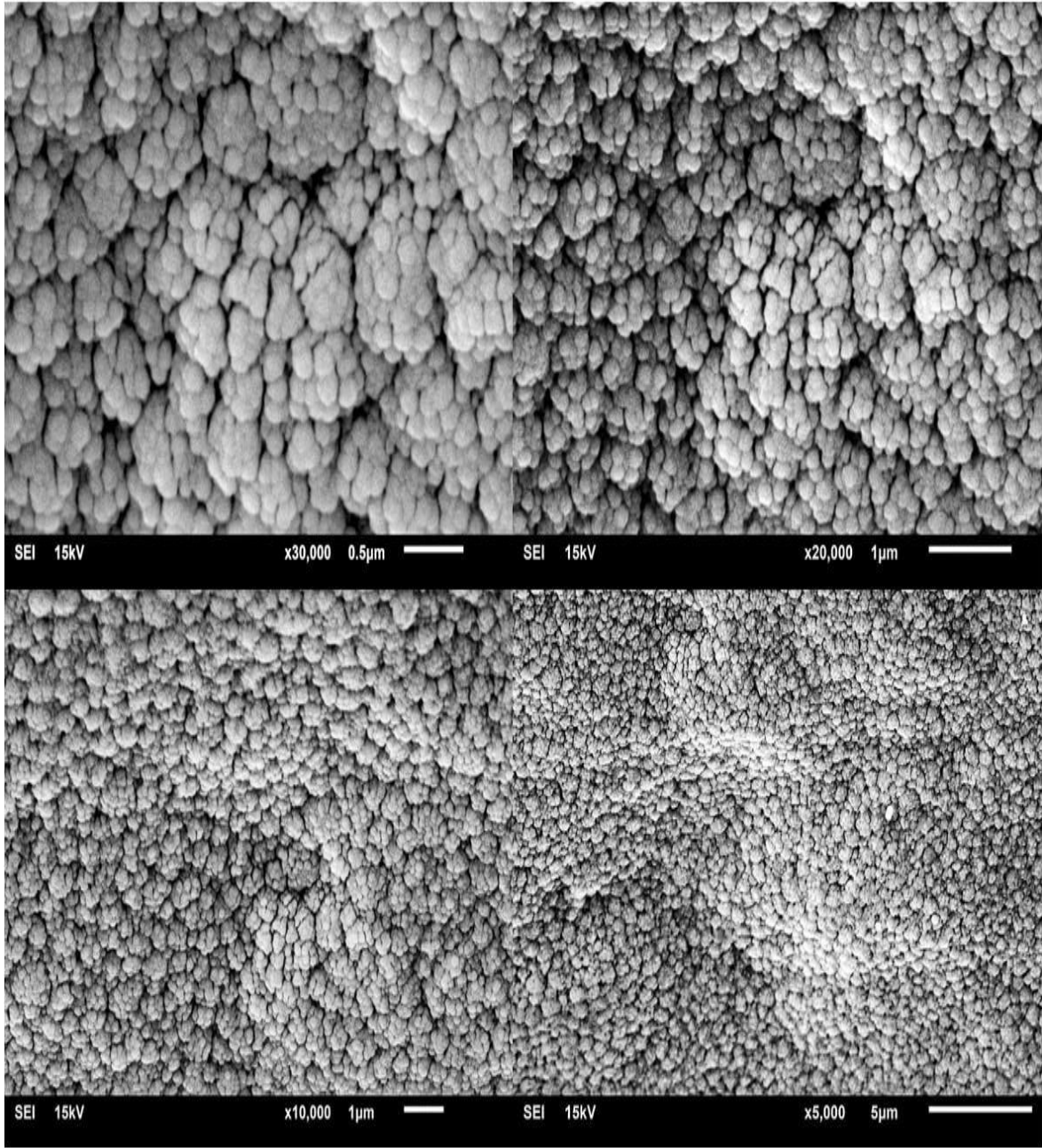
Arrhenius eğrileri çizilerek, numunelerin düşük sıcaklık aralığı (250-500 °C) ve yüksek sıcaklık aralığı (500-800 °C) için aktivasyon enerjileri Denklem (3.5) ile hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar sonucu elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri Tablo 4.14'de sunulmuştur.

Tablo 4.14. Numunelerin aktivasyon enerjileri.

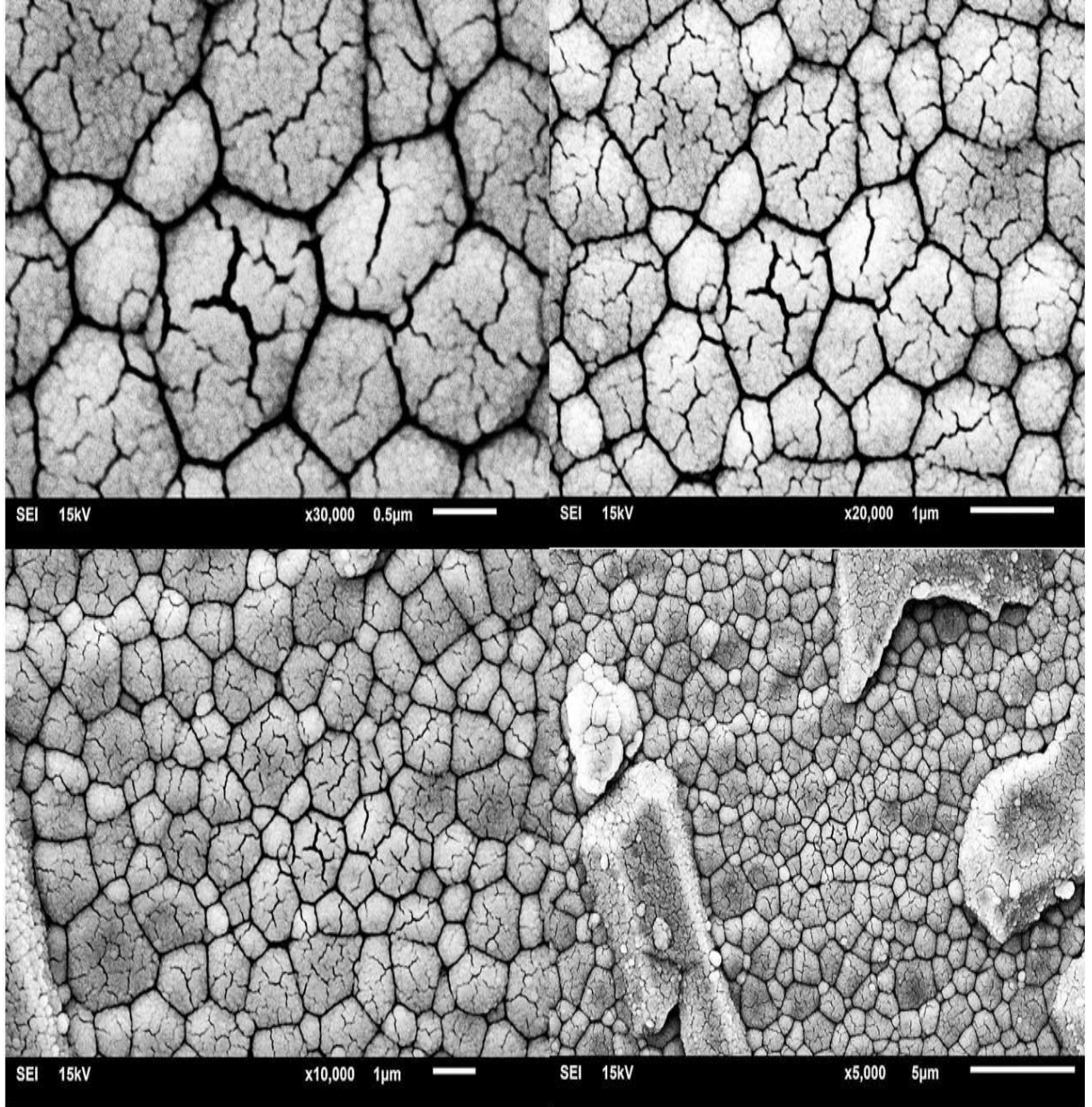
Numune	EA (Yüksek Sıcaklık, eV)	EA (Düşük Sıcaklık, eV)
YDC10	0,685	0,822
YDC15	0,660	0,856
YDC20	0,778	0,942
YDC25	0,705	0,845

4.4. SEM ANALİZ SONUÇLARI:

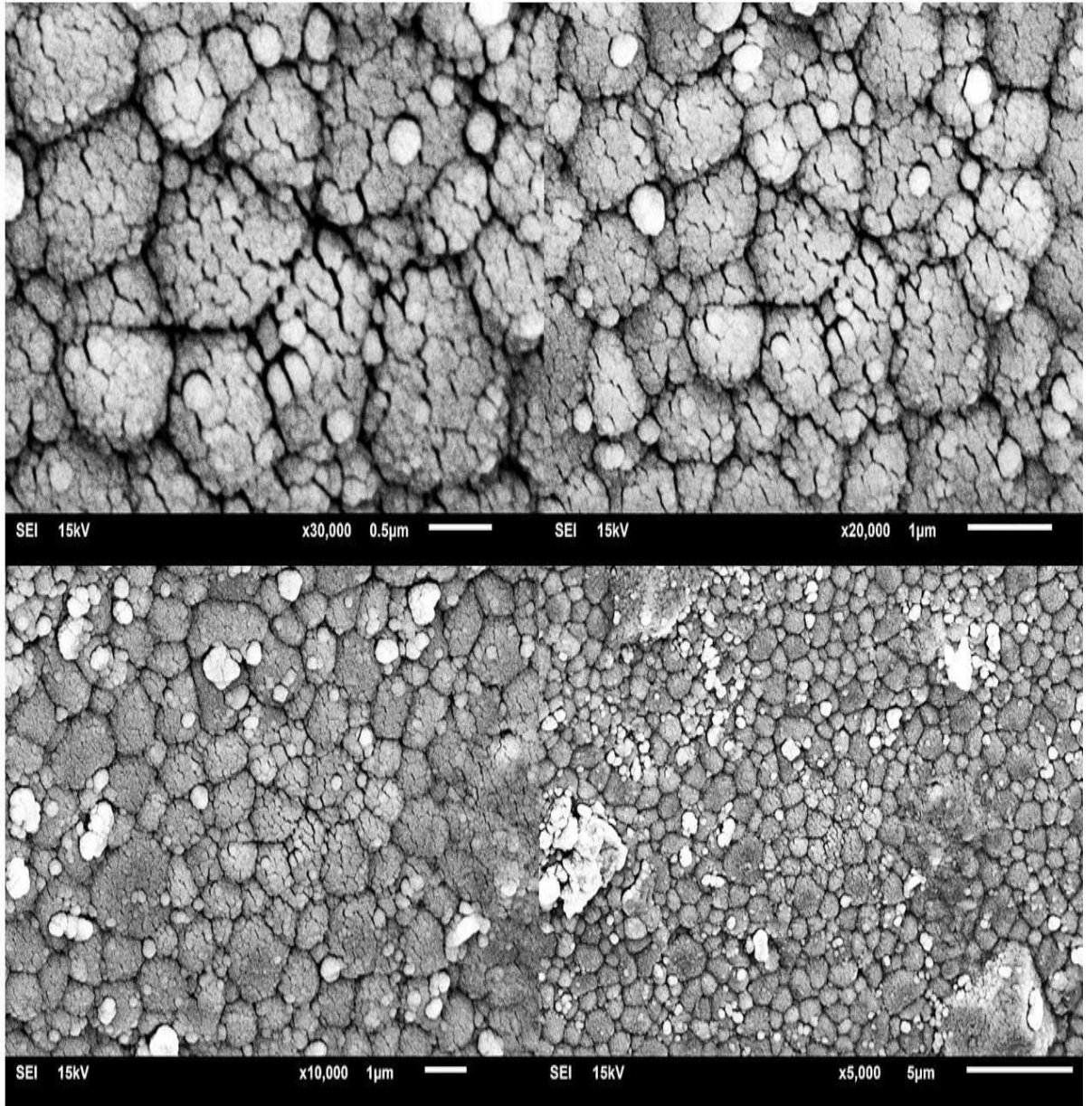
Sinterlenmiş pellet halindeki numunelerin yoğunluk ölçümleri tamamlandıktan sonra Jeol JSM - 6610 marka cihazı kullanarak SEM analizi ile tane büyümleri incelenmiştir. Kaplama işlemi tamamlandıktan sonra, numunelerin farklı büyütme ölçeklerinde görüntüleri alındı ve yüzey morfolojisi ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. SEM görüntüleri $\times 5000$, $\times 10.000$, $\times 20.000$ ve $\times 30.000$ farklı büyütme ölçeklerinde alınmış ve elde edilen görüntüler Şekil 4.17 - 4.20'de verilmiştir. En yüksek iyonik iletkenliği olan YDC15 tespit ettikten sonra farklı SA/MK oranlarda ve sinterleme sıcaklığı 1200°C ve 1400°C görüntüleri de alınmıştır. SEM görüntüleri $\times 5000$, $\times 10.000$, $\times 20.000$ ve $\times 30.000$ farklı büyütme ölçeklerinde alınan görüntüler Şekil 4.21 – 4.24'da verilmiştir.



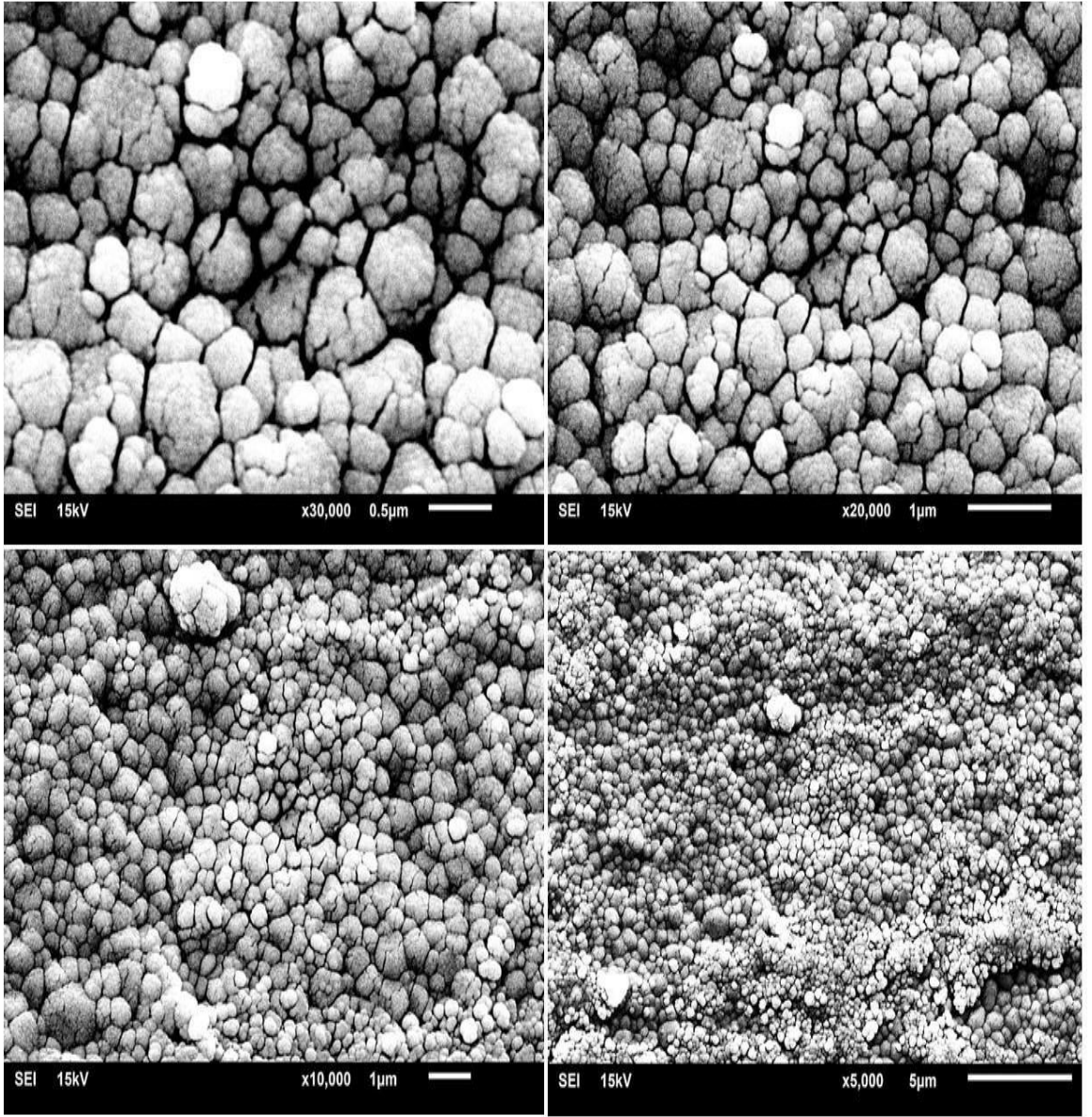
Şekil 4. 17: YDC10 Pelletine ait SA/MK=1 VE 1300 °C’de 6 saat sinterlenmiş numunelerin SEM görüntü.



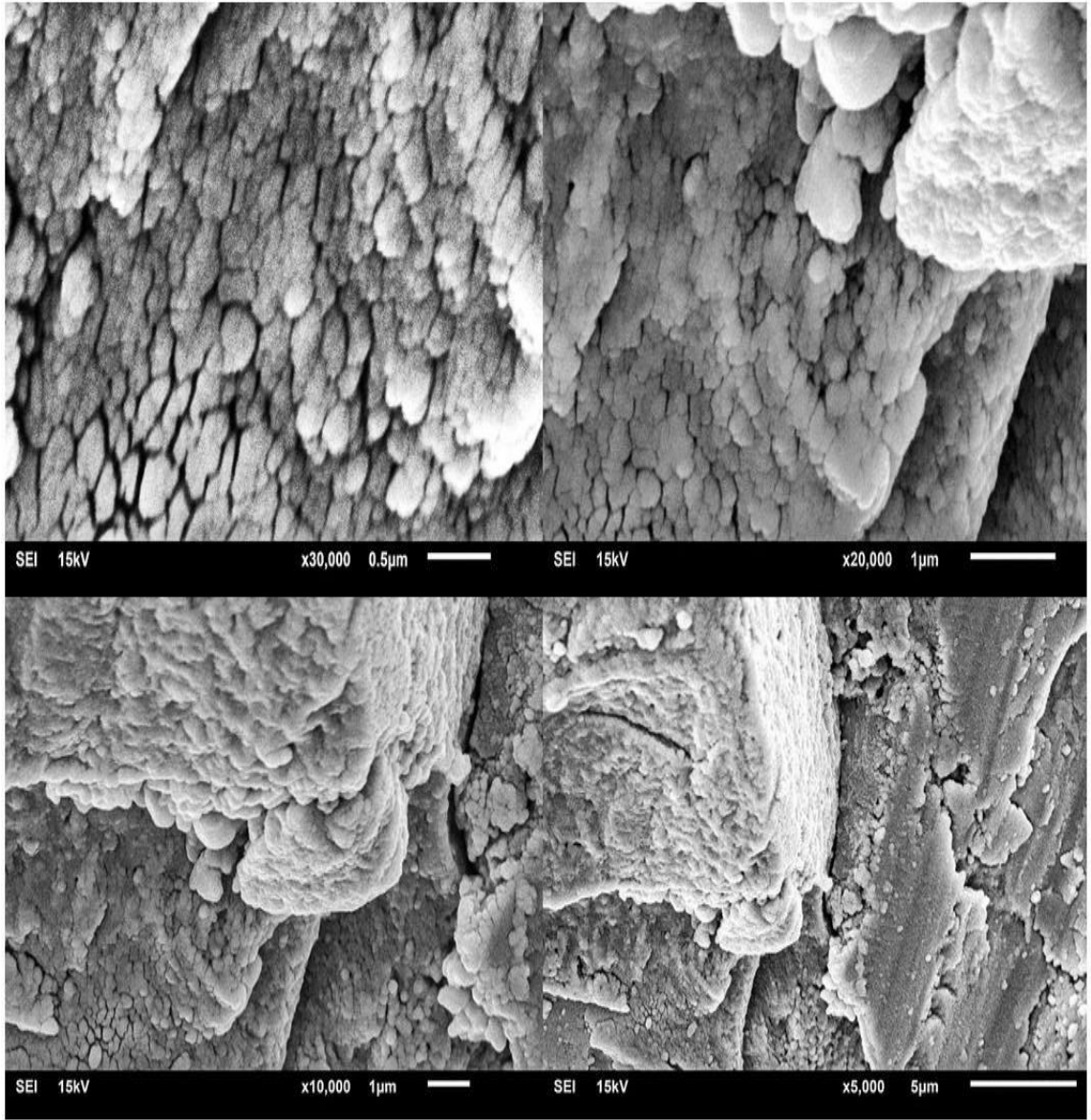
Şekil 4.18: YDC15 pelletine ait SA/MK=1 ve 1300 °C’de 6 saat sinterlenmiş numunelerin sem görüntü.



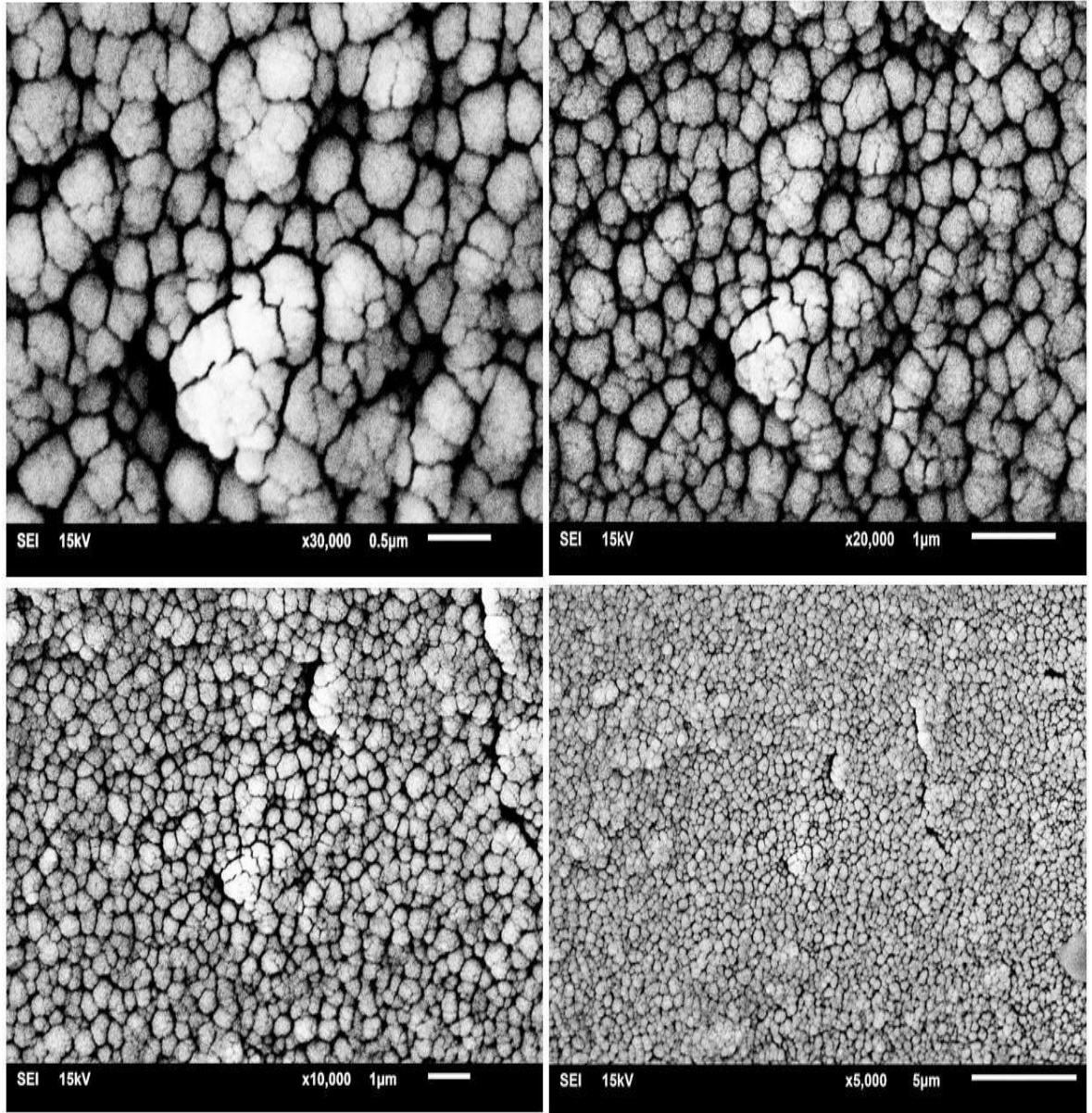
Şekil 4. 19: YDC20 pelletine ait SA/MK=1 VE 1300 °C’de 6 saat sinterlenmiş numunelerin SEM görüntü



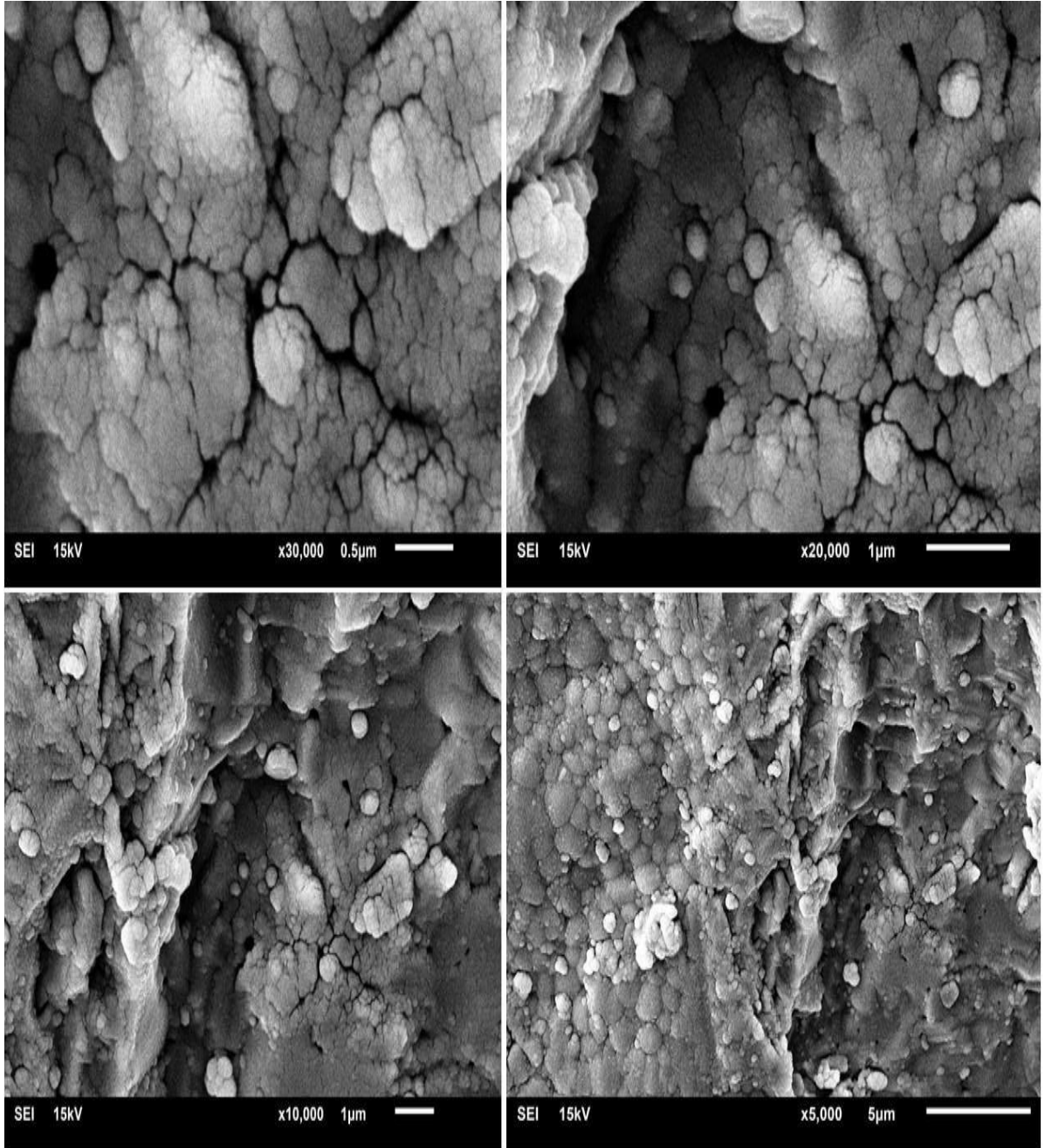
Şekil 4.20: YDC25 pelletine ait SA/MK=1 VE 1300 °C’de 6 saat sinterlenmiş numunelerin SEM görüntü



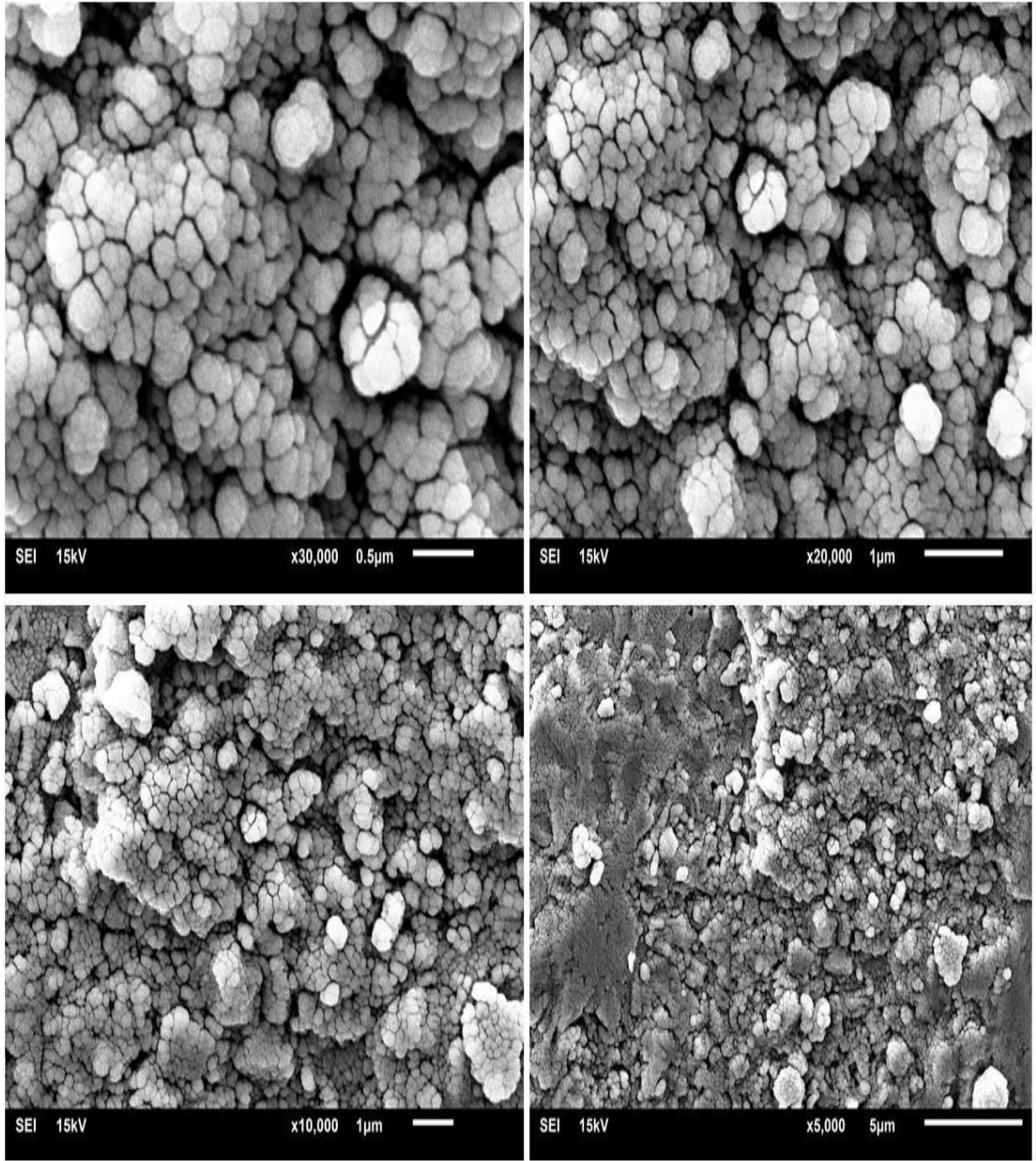
Şekil 4. 21:YDC15 pelletine ait SA/MK=0.5 VE 1200 °C’de 6 saat sinterlenmiş numunelerin SEM görüntü



Şekil 4. 22: YDC15 pelletine ait SA/MK=2 ve 1200 °C’de 6 saat sinterlenmiş numunelerin SEM görüntü.



Şekil 4. 23:YDC15 pelletine ait SA/MK=0.5 ve 1400 °C’de 6 saat sinterlenmiş numunelerin SEM görüntü.



Şekil 4. 24: YDC15 pelletine ait SA/MK=2 ve 1400 °C’de 6 saat sinterlenmiş numunelerin SEM görüntü.

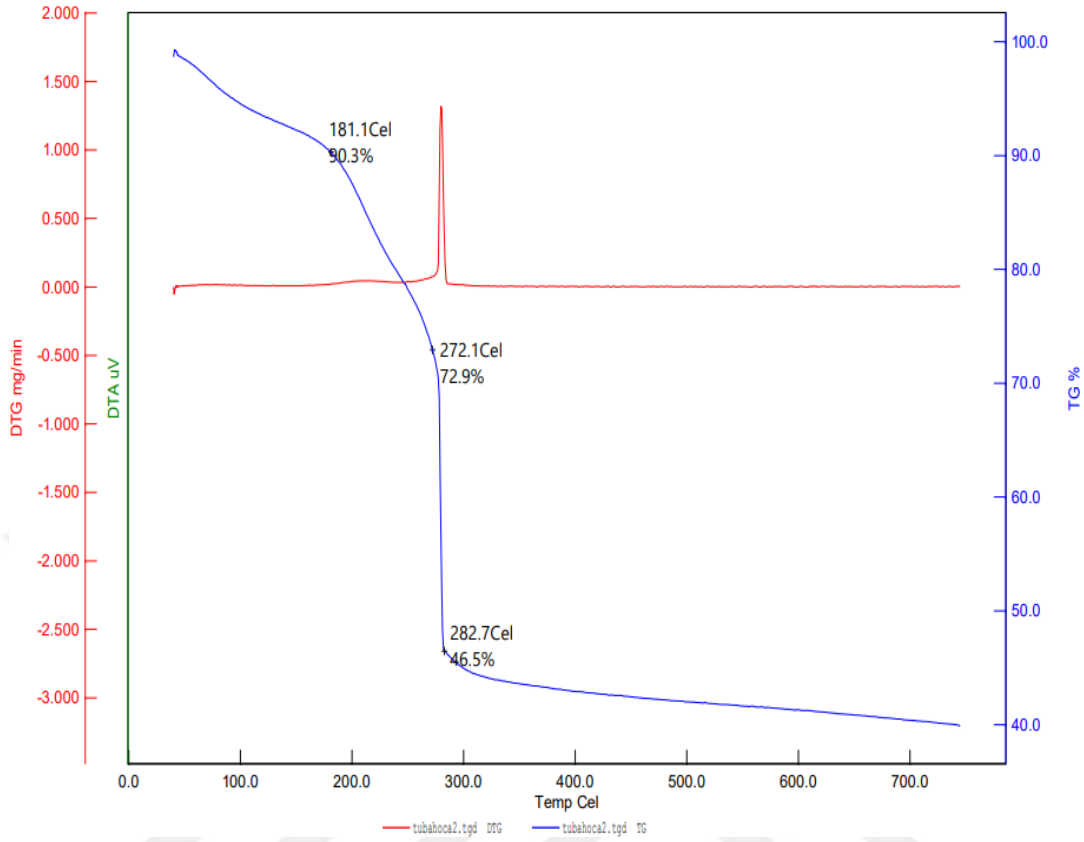
5.TARTIŞMA VE SONUÇ

Fosil yakıtların olumsuz etkileri nedeniyle düşük emisyonlu ve sürdürülebilir enerji kaynaklarına geçiş önemlidir. Yakıt hücreleri, temiz ve verimli enerji üretimi için önemlidir. Bunlar, enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştürerek çevresel sorunları ele alabilir. Yenilenebilir enerji teknolojileri, çevresel sürdürülebilirlik için gereklidir. Katı oksit yakıt hücreleri yüksek verimlilik sağlar, ancak yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyar. Yeni elektrolit malzemeleri, maliyetleri düşürerek bu teknolojinin yaygınlaşmasına yardımcı olabilir. Yitrium katkılı seryum, katı oksit yakıt hücrelerinin geleceğinde umut vadeder[1].

Ancak, katı oksit yakıt hücreleri yüksek işletme sıcaklıkları gerektirdiği için maliyet açısından zorluklar sunar. Bu nedenle, daha düşük sıcaklıklarda çalışabilen yeni elektrolit malzemelerinin geliştirilmesi önemlidir. Bu malzemeler, katı oksit yakıt hücrelerinin maliyetlerini düşürebilir ve yaygınlaşmalarına yardımcı olabilir. yitrium katkılı seryum gibi yeni nesil elektrolit malzemeleri, katı oksit yakıt hücrelerinin geleceği için büyük umutlar taşır. Bu malzemelerin geliştirilmesi, temiz enerji üretimini teşvik ederek enerji sorunlarına ve çevresel sürdürülebilirliğe katkı sağlayabilir. Bilim ve endüstri alanındaki çalışmalar, yakıt hücreleri teknolojisinin potansiyelini daha da artırmak için kritik öneme sahiptir[5].

Bu tez çalışmasının kapsamı içerisinde, sitrat-nitrat yanma yöntemi kullanılarak tek katkılı elektrolit sentezlerinden biri olan yitrium katkılı seryum oksit (YDC) üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu süreçte, yitrium (III) nitrat heksahidrat ve seryum (III) nitrat heksahidrat metal nitrat tuzları kullanılmıştır. Ayrıca, farklı katkı oranları (%10, 15, 20 ve 25) ile SA/ MK =1.1 ve 1300°C’de sinterlenmiş numunler hazırlanmıştır. Elde edilen katkılı seryum oksit esaslı elektrolit malzemeleri TG/DTA, yoğunluk ölçümü, XRD, SEM ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) analiz teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

TG/DTA grafiklerine dayanarak, malzemelerin termal davranışları incelendiğinde 700°C'nin üzerinde herhangi bir ağırlık kaybı olmadığı gözlemlenmiştir (Şekil5. 1)TGA analizlerinin yanı sıra literatür taraması da dikkate alındığında, tüm malzemeler için kalsinasyon sıcaklığının 700°C olarak seçilmesine karar verilmiştir. 700°C'de 4 saatlik kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.



Şekil5. 1 Sitrata-nitrat yanma yöntemiyle hazırlanan YDC15 - SA/MK =2 ait TG/DTA grafiği.

Hazırlanan tozlara kalsine edildikten sonra istenen fazların ve bu fazların dışında başka yapıların oluşup oluşmadığını belirlemek amacıyla XRD analizi yapılmıştır. 700°C de 4 saat kalsinasyon işlemi yapılmış tozlara Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Rigaku-SmartLab marka ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1,5408 \text{ \AA}$) XRD cihazı ile 2°/dk tarama hızıyla $2\theta = 20-90^\circ$ tarama aralığında çekim yapılmıştır. Numuneye ait XRD diyagramları Şekil 4.1'te verilmiştir. Ayrıca farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş peletler öğütülüp toz haline getirildikten sonra kafes parametrelerini belirlemek amacıyla da XRD analizi yapılmıştır.

700°C 'de 4 saat kalsine edilmiş tozların XRD difraktogramları incelendiğinde Y^{+3} iyonunun seryum oksit kafesine ilave edilmesi sonucunda saf seryum oksit (saf CeO_2 $2\theta = 28.6^\circ$) piklerinin 2θ açılarının daha küçük açılara doğru kaydığı gözlenmiştir [59]. XRD verileri, tüm sentezlenen numuneler için (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420), ve (333) düzlemlerine ait pikleri içermektedir. Kalsinasyon işlemi sonrası XRD grafiklerindeki (Şekil 4.1) örnek olarak en şiddetli 100'lük pike karşılık gelen 2θ açıları YDC10, YDC15, YDC20 ve

YDC 25 numuneleri için sırasıyla 28.518°, 28.544°, 28.522° ve 28.528° şeklindedir. 2θ açılarındaki bu kaymalar kafes parametresindeki değişimin bir göstergesidir. 2θ açılarındaki bu azalma eğilimi, Y³⁺'nın daha küçük iyonik yarıçapı ile ilişkilidir. Bu durum katkıladığımız Y⁺³ iyonunun seryum oksit kafesi içine yerleştiğinin bir göstergesidir. Elde edilen XRD sonuçları literatür sonuçları ile uyum içerisinde [59-62]

Elektrolit malzemelerin üretimi sırasında dikkate alınması gereken önemli bir faktör, katkı konsantrasyonunun etkisidir. Bu bağlamda yapılan gözlemler, katkı konsantrasyonu arttıkça elektrolit malzemelerin kafes parametresi değerlerinin doğrusal olarak arttığını açıkça göstermektedir. Bu kafes parametresi ile katkı konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi açıklamak için bir doğru denklemi kullanılmaktadır. Bu denklem, katkı konsantrasyonundaki her bir artışın kafes parametresinde bir artışa yol açtığını gösterir. Bu nedenle, katkı konsantrasyonunu kontrol etmek, elektrolit malzemelerin istenen kafes parametresine sahip olmasını sağlamak için önemlidir. Kalsinasyon sonrası XRD grafiklerinden alınan veriler, kristalit boyutlarını hesaplamak için Debye-Scherrer (5.1) denklemi kullanılmıştır [59]. kristalin boyutları 19 - 24 nm aralığında görülmüştür.

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad 5.1$$

D= kristalit boyutu,

λ = X-ışını dalga boyu (1,5418 Å),

β = Ce (111) pikinin yarı yükseklikteki genişliği (radyan cinsinden)

θ = Ce (111) pikine ait maksimum açı değeridir

Numuneler kalsinasyon sonrasında bir kalıp kullanılarak pellet haline getirilmiştir. Elde edilen pelletler 1300 °C'de 6 saat boyunca sinterlenmiştir. Elektrolitlerin sinterleme işlemi sonrasında kristal boyutları ve kafes parametrelerinin hesaplanabilmesi için, numunelerin pellet formunda öğütülmesiyle yeni bir XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Kafes parametrelerini hesaplarken, 5.2 ve 5.3 numaralı denklemler özenle uygulanmıştır. Kafes parametrelerinin ise 5,280 - 5,510 Å° aralığında olduğu görülmüştür.

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad 5.2$$

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad 5.3$$

a = Kafes parametresi

d = Düzlemsel aralık

λ = X-ışını dalga boyu (1,5418 Å)

h,k,l = Miller indisleridir [59].

Bu analizin sonuçlarına dayanarak, elde edilen XRD grafikleri Şekil 4.2 ile Şekil 4.5 arasında sunulmuştur. Kalsinasyon ve ardından gerçekleştirilen sinterleme işlemi sonucu, XRD diyagramlarının incelendiğinde, tüm kristal düzlemlere ait piklerin belirgin bir şekilde keskinleştiğini ve daraldığını gösteriyor. Bu, sinterleme prosedürünün numunelerin kristal boyutlarını artırdığının ve malzemenin kristal yapısını olumlu bir şekilde geliştirdiğinin açık bir işareti olarak öne çıkıyor. Sinterlenen örneklerin kristal boyutları 44.85 ile 65.38 nm arasında değişkenlik gösterirken, kafes parametreleri de 5.403 ile 5.598 Å aralığında bulunmaktadır.

Sinterleme işlemi, katı oksit elektrolitlerin özelliklerini önemli ölçüde etkileyen kritik bir adımdır. Bu elektrolitler, genellikle herhangi bir dış basınca maruz bırakılmadan katı hale getirme koşullarına tabi tutularak yüksek iletkenlik gösteren elektrolitlerin sentezlenmesi amacıyla uzun süredir yoğun bir şekilde araştırılmaktadır[63]. Sinterleme prosesini incelemek için yaygın olarak tercih edilen sıcaklıklar literatürde 1200, 1300 ve 1400 °C olarak bilinmektedir. Bu çalışma, literatür göz önüne alınarak, sinterleme işleminin 5°C/dk ısıtma hızıyla 1300°C'de 6 saat boyunca gerçekleştirilmiştir [64]. En yüksek iyonik iletkenliği olan YDC15 tespit ettikten sonra farklı SA/MK oranlarda sinterleme işleminin 5°C/dk ısıtma hızıyla 1200 ve 1400 °C'de 6 saat boyunca tekrar gerçekleştirilmiştir.

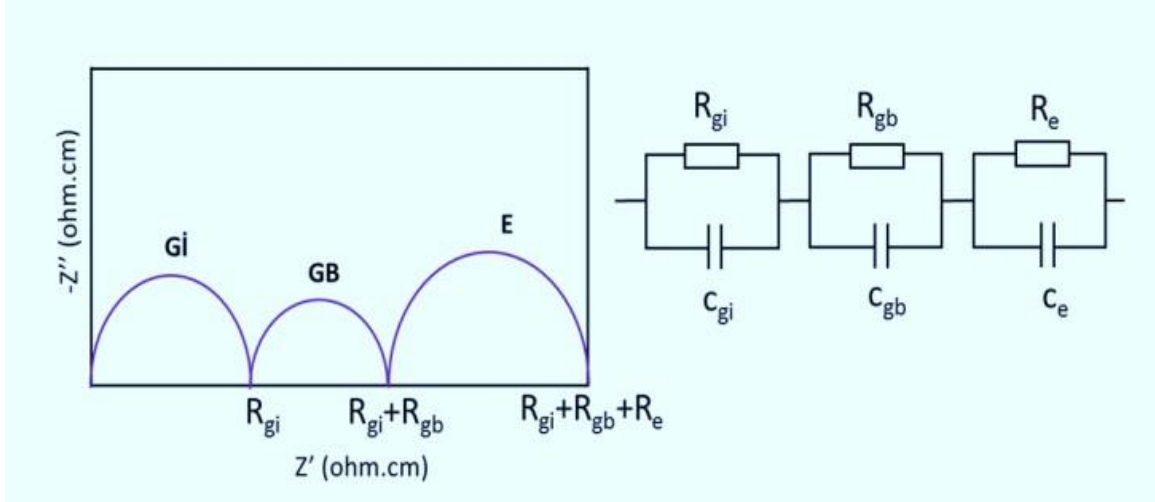
Sinterlenen numunelerin önce arşimet yöntemi ile denklem (3.1) kullanılarak deneysel yoğunlukları hesaplanmıştır. Daha sonra sinter sonrası XRD sonuçlarından elde edilen kafes parametreleri kullanılarak denklem (3.2) yardımıyla teorik yoğunlukları hesaplanmıştır. Son olarak denklem (3.3) kullanılarak % bağıl (relatif) yoğunluk hesabı yapılmıştır. Tüm numunelere ait elde edilen yoğunluk verileri Tablo 4.6'te verilmiştir. Elektrolitlerin ölçülen bağıl yoğunlukları %85-97 aralığında tespit edilmiştir.

Sinterlenmiş pellet halindeki numunelerin yoğunluk ölçümleri tamamlandıktan sonra Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda SEM Jeol JSM - 6610 marka cihazı kullanarak Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi incelenmiştir. Kaplama işlemi

tamamlandıktan sonra, numunelerin farklı büyütme ölçeklerinde görüntüleri alındı ve yüzey morfolojisi ayrıntılı bir şekilde incelendi. Bu sayede tane büyümleri de yakından takip edilmiştir. SEM görüntüleri $\times 5000$, $\times 10.000$, $\times 20.000$ ve $\times 30.000$ farklı büyütme ölçeklerinde alınmış ve elde edilen görüntüler Şekil 4.17 - 4.20’de verilmiştir. En yüksek iyonik iletkenliği olan YDC15 tespit ettikten sonra farklı SA/MK oranlarda ve sinterleme sıcaklığı 1200°C ve 1400°C görüntüleri de alınmıştır. SEM görüntüleri $\times 5000$, $\times 10.000$, $\times 2.000$ ve $\times 30.000$ farklı büyütme ölçeklerinde alınan görüntüler Şekil 4.21 – 4.24’da verilmiştir.

Katı oksit yakıt hücresinin vazgeçilmez bir bileşeni, elektrolittir. Elektrolitin en önemli belirleyici özelliği ise hücrenin toplam gücünü belirleyen iyonik iletkenlik değeridir. Katı oksit elektrolitler, oksijen iyonları üzerinden iletim sağlayan özel malzemelerdir. Oksijen iyonu iletimi arttıkça, hücreden elde edilebilecek enerji miktarı da artar. Elektrolitlerin iyonik iletkenliği, elektrolit tozlarının hazırlanma yöntemine, kalsinasyon sıcaklığına, sinterleme sıcaklığına ve süresine, malzeme içindeki saf olmayan maddelere, malzemenin yoğunluğuna ve hücrenin çalışma sıcaklığına bağlı olarak değişir. Elektrolitlerden en üstün performansı elde etmek için, tüm bu faktörlerin ideal koşullar altında bir araya getirilmesi gereklidir[63-65].

Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS), katı oksit elektrolitlerin iyonik iletkenliklerini ölçmek için kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem, malzemenin toplam iyonik iletkenliğinin yanı sıra tane içi ve tane sınırı dirençleri hakkında bilgi sunar. EIS ölçümleri için elektronik olarak iletken elektrotlar kullanılır ve bu elektrotlara uygulanan voltaj ile malzemenin tepkisi izlenir. Elde edilen veriler, Nyquist eğrileri şeklinde ifade edilir ve genellikle üç yarımküreden oluşur: İlk yarımküre tane içi direncini (R_{gi}), ikinci yarımküre tane sınırı direncini (R_{gb}) ve üçüncü yarımküre elektrod direncini (R_e) temsil eder. Bu yöntem, katı oksit elektrolitlerin elektriksel özelliklerini karakterize etmek için önemlidir[65].



Şekil5. 2 Seramik elektrolitler için eşdeğer devre modeli, tane içi (gi), tane sınırı (gb) ve elektrot (e) bileşenlerini içermektedir [66].

Ancak, örneğin numunenin doğasına ve deneysel koşullarına bağlı olarak, her zaman bu üç yarımların ortaya çıkması beklenmeyebilir. Tipik olarak, 500 °C'nin altındaki ölçümlerde üç yarımlar gözlenir. Sıcaklık arttıkça, ilk yarımlar kaybolur, yalnızca ikinci ve üçüncü yarımlar görülerek tane sınırı direnci ile elektrod direncini temsil eder. Ancak, 500 °C'nin üzerindeki yüksek sıcaklıklarda, tane sınırı direnci de kaybolur ve geriye sadece elektrod direncini simgeleyen üçüncü yarımlar kalır. Yani yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen ölçümlerde, sadece tane içi ve tane sınırı direnci toplamının ölçülmesi mümkündür [64].

Bu tez çalışmasında, tüm numuneler 1300°C'de 6 saat süreyle sinterlenmiş ve bu örneklerin iyonik iletkenlikleri Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) kullanılarak ölçülmüştür. İyonik iletkenlik değerleri, ölçüm sonrası oluşturulan Nyquist eğrilerinden türetilen toplam direnç ($R_{gi} + R_{gb}$) değerleri kullanılarak Denklem (3.4) kullanılarak hesaplanmıştır. Numunelerin Nyquist eğrileri Şekil 4.6 - 4.10 arasında sunulmuştur. Hesaplanan iyonik iletkenlik değerleri ise Tablo 4.12'de gösterilmiştir. İyonik iletkenliği 3.59×10^{-2} , 4.55×10^{-2} , 3.75×10^{-2} ve 2.46×10^{-2} ($S.cm^{-1}$) bulunmuştur. Numuneler arasında en yüksek iyonik iletkenlik olan YDC15 (4.55×10^{-2}) elde edilmiştir. Tablo 4.12'e göre sıcaklık yükseldikçe, oksijen iyonlarının hareketliliği artar, bu nedenle yüksek sıcaklıklardaki iyonik iletkenlik değerleri daha fazla yüksektir.

Hazırlanan elektrolitler arasında en yüksek iyonik iletkenlik olan YDC15 tespit edildikten sonra farklı sitrik asit (0.5 ve 2) oranlarda ve farklı sinterleme sıcaklıklarda 1200 ve 1400°C

iletkenliğin durumu belirlenecektir. Numunelerin Nyquist eğrileri Şekil 4.11- 4.15 arasında sunulmuştur. Hesaplanan iyonik iletkenlik değerleri ise Tablo 4.13’de gösterilmiştir. Aynı sıcaklıkta sinterlenmiş 1200°C ve farklı SA/ MK (0,5 ve 2) nmuneler iyonik iletkenliği 1.6×10^{-2} ve 1.1×10^{-2} (S.cm⁻¹) ama 1400°C ve farklı SA/ MK (0,5 ve 2) nmuneler için 2×10^{-2} ve 3.6×10^{-2} (S.cm⁻¹) ulaşmıştır.

Empedans ölçümlerinden elde edilen iyonik iletkenlik değerleri kullanılarak, denklem (3.9) yardımıyla numunelerin Arrhenius eğrileri çizilmiştir. Arrhenius eğrileri, düşük ve yüksek sıcaklık bölgelerinde farklı eğimlere sahip iki ayrı doğru tarafından oluşur. Bu durum, iletim mekanizmasının değiştiği noktada doğrusal ilişkinin bozulduğunu göstermektedir. Sonuç olarak, Arrhenius eğrileri kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjileri de değişmektedir. Aktivasyon enerjisi, oksijen iyonlarının elektrostatik çekim kuvvetini yenerek hareket etmeye başlayabilmek ve kristal boşluklarında sıçrama yapabilmek için gereken enerji miktarını ifade edilmektedir [64]. Elektrolitlerin iyonik iletkenlikleri, düşük sıcaklık aralığı (300-500 °C) ve yüksek sıcaklık aralığı (500-800 °C) için sırasıyla denklem(3.5, 5.4 ve 5.5) tarafından ifade edilir

$$\text{Düşük sıcaklık bölgesinde : } \sigma = \frac{\sigma_0}{T} e^{\frac{-(\Delta H_m + \Delta H_a)}{kT}} \quad 5.4$$

$$\text{Yüksek sıcaklık bölgesinde: } \sigma = \frac{\sigma_0}{T} e^{\frac{-\Delta H_m}{kT}} \quad 5.5$$

σ = İyonik iletkenlik

σ_0 = Üstel faktör

T = Ölçüm sıcaklığı

k = Boltzmann sabiti

ΔH_m = Oksijen iyonlarının migrasyon entalpisi

ΔH_a = Dopant katyonu ile oksijen boşlukları arasındaki asosiyasyon entalpisi

ΔH_m , oksijen iyonlarının hareket etme entalpisi, ve ΔH_a , dopant katyonları ile oksijen boşlukları arasındaki etkileşim entalpisini temsil eder. Bu nedenle, düşük sıcaklıklarda iyonik iletim için gereken aktivasyon enerjisi, migrasyon ve asosiyasyon süreçlerinin toplamından

oluşur ($E = E_m + E_a$). Ancak yüksek sıcaklıklarda, dopant-oksijen boşluğu kompleksleri ayrışır ve serbest dopant katyonları ile oksijen boşlukları meydana gelir. Oksijen boşluğu konsantrasyonu sıcaklığa bağımsızdır ve dopant katyonlarının konsantrasyonuna eşittir. Bu nedenle, migrasyon entalpisi, yüksek sıcaklıklarda Arrhenius doğrusunun eğiminden belirlenebilir ($E = E_m$) [59,64].

İletkenlik ölçümleri alınan numunelerin Arrhenius eğrileri Şekil 4.16'da sunulmuştur. Ayrıca, denklem (5.4) ve (5.5) kullanılarak hesaplanan düşük ve yüksek sıcaklık aktivasyon enerjileri Tablo 4.14'te özetlenmiştir. En düşük aktivasyon enerjisine sahip olan ürün YDC15 numunesidir, bu değer 0,660 eV olarak belirlenmiştir (500-800 °C aralığında). Bu numune aynı zamanda en yüksek iyonik iletkenliği gösteren numunedir. Diğer yandan, en yüksek aktivasyon enerjisi YDC20 numunesinde bulunmuştur ve bu değer 0,778 eV olarak hesaplanmıştır (500-800 °C aralığındadır).

SONUÇ:

Bu tez çalışmasının kapsamı içerisinde, sitrat-nitrat yanma yöntemi kullanılarak tek katkılı elektrolit sentezlerinden biri olan yitrium katkılı seryum oksit (YDC) üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu süreçte, yitrium (III) nitrat heksahidrat ve seryum (III) nitrat heksahidrat metal nitrat tuzları kullanılmıştır. Ayrıca, farklı katkı oranları (%10, 15, 20 ve 25) ile SA/ MK =1.1 ve 1300°C'de sinterlenmiş numuneler hazırlanmıştır. Elde edilen katkılı seryum oksit esaslı elektrolit malzemeleri TG/DTA, yoğunluk ölçümü, XRD, SEM ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) analiz teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

- TG/DTA grafiklerinde 700°C sıcaklık üzerinde belirgin kütle kaybı gözlemlenmediğinde, tüm numuneler bu sıcaklıkta kalsine edilmiştir.
- Elektrolit tozları, 700°C'de kalsinasyon işlemine tabi tutularak seryum oksidin kübik florit kristal yapısı başarıyla elde edilmiştir. Kalsinasyon ve sinterleme işlemi sonrası XRD grafikleri detaylı bir şekilde incelendiğinde, CeO₂ fazı dışında herhangi bir faza ait pik gözlenmemiştir. Kalsinasyon sonrası kristal boyutları 19-24 nm aralığındadır ve kafes parametreleri 5,280 - 5,510 Å arasındadır.
- Pellet haline getirilen numuneler 1300 °C'de 6 saat boyunca sinterlenmiştir. Sinterleme işlemi 5 °C/dk ısıtma hızıyla gerçekleştirilmiştir.

- interleme sonrası XRD grafikleri detaylı bir şekilde incelendiğinde, sinterleme işlemi sonucunda piklerin belirgin bir şekilde keskinleştiği ve daraldığı gözlenmektedir. Sinterlenen numunelerin kristal boyutları 44.9 ile 65.4 nm arasında değişmektedir. Ayrıca, kafes parametreleri sinterleme sonrasında artmış ve 5.403 - 5.598 Å aralığında ölçülmüştür.
- Sinterleme işlemi (1300°C, 6 saat) sonucunda elde edilen elektrolitlerin bağıl yoğunluğu %85-97 arasında değişmektedir.
- 6 saatlik sinterleme sürecine tabi tutulan numuneler üzerinde gerçekleştirilen iyonik iletkenlik ölçümleri sonucunda, YDC15 numunesinin en yüksek iyonik iletkenlik değerine sahip olduğu tespit edilmiş ve bu değer $4.55 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ olarak kaydedilmiştir.
- Sentezlenen katkılı seryum oksit esaslı elektrolitlerin orta işletim sıcaklığı olan 500-800°C sıcaklık arasındaki aktivasyon enerjileri 0,66 eV – 0,78 eV aralığında hesaplanmıştır.

Analiz sonuçları, bu çalışmada üretilen YDC malzemelerinin CFC'lerde elektrolit ikamesi için uygun olduğunu göstermektedir. Gelecekteki çalışmalar, daha yüksek iyonik iletkenliğe sahip YDC malzemelerini elde etmek için sitrat-nitrat yöntemi parametrelerine odaklanacaktır.

KAYNAKLAR:

- [1] Öztürk, H. H. 2021. Yenilenebilir Enerji Kaynakları. Birsen Yayınevi, İstanbul.22,50
- [2] Torunoğlu Gedik, Ö. (2015). Türkiye'de yenilenebilir enerji kaynakları ve çevresel etkileri (Doctoral dissertation, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [3] Aslan, E. Taymaz, İ., (2021). Ölü-uç modunda çalıştırılan PEM tipi yakıt pili yığnında, performansı etkileyen su baskını olayının bipolar plakaların kaplanması ile iyileştirilmesinin sayısal ve deneysel olarak incelenmesi, Sakarya.
- [4] Alan R , Adrien L , Jing-Li Luo , Karl T, Milad, R, Vincent,. Chuang,. Sanger,2012, Effect of hydrogen sulfide inclusion in syngas feed on the electrocatalytic activity of LST-YDC composite anodes for high temperature SOFC applications Department of Chemical and Materials Engineering, University of Alberta, Edmonton, Alberta, Canada T6G 2G6.
- [5] Alahmad, H. Bilen, E. N., TAŞKESEN, E., 2017, Yakıt Pillerinin Tarihsel Gelişimi, Çalışma Prensipleri ve Çeşitleri İncelenmesi, KBU.
- [6] San, F., Özdemir, S., Örs, N., Kalafatoğlu, E., & Bahar, T. (2001). Hidrojen Yakıt Pilleri: Otomotiv Endüstrisindeki Uygulamalar ve Geleceği. Tübitak.
- [7] Uçar, E. (2020). Katı oksit yakıt pilleri için ince sac interkonnektörlerle akış alanı geliştirilmesi (Master's thesis, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [8] Gong, W., 2008, Materials System for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells Based on Doped Lanthanum-Gallate Electrolyte, Boston University.
- [9] Appleby, A. J. and Foulkes, F. R.,1993, Fuel Cell Handbook, Krieger Publishing Company, Malabar, FL.
- [10] Singhal, S. C.,2012, Advances in Solid Oxide Fuel Cell Technology, Solid State Ionics, 135, 305.
- [11] Mat, A. (2011). Katı oksit yakıt pilleri için iletken pasta geliştirilmesi (Master's thesis, Niğde Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü).

- [12] Marin, G. B. (Editörler). (2014). *Advances in Chemical Engineering*, Elsevier; 25-32.
- [13] Yılmaz, A., Ünvar, S., Ekmen, M., & Aydın, S. (2017). Yakıt Pili Teknolojisi. *Technological Applied Sciences*, 12(4), 185-192.
- [14] Yiğit, E., (2014), NiO Kompozit Anot, β -Bi₂O₃ Katı elektrolit ve LNF Katot Bileşenlerinden Oluşan Katı Oksit Yakıt Hücrelerinin Üretilmesi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- [15] Erden, E. (2019). Katı oksit yakıt pilleri için Bi₂O₃ katkılı katı elektrolit-katot malzemelerin sentezi ve karakterizasyonu (Master's thesis, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [16] Canavar, M., (2013), Katı Oksit Yakıt Pili için Stak Geliştirilmesi, Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü , Niğde.
- [17] Mori, T., Drennan, J., Wang, Y., Auchterlonie, G., Li, J. G., & Yago, A. (2003). Influence of nano-structural feature on electrolytic properties in Y₂O₃ doped CeO₂ system. *Science and Technology of Advanced Materials*, 4(3), 213.
- [18] Özkuzugüdenli, S., (2014), δ -Bi₂O₃ Katı Elektrolit içeren La(1-x)Sr_xCuO_{2.5} Katot Destekli Katı Oksit Yakıt Hücrelerinin Üretilmesi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- [19] Özlü, H., (2011), Yb₂O₃ Katkılanmış δ -Bi₂O₃ Tabanlı Katı Elektrolit Sisteminin Sentezi, Karakterizasyonu ve Katı Oksit Yakıt Hücre (SOFC) Uygulaması, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- [20] Rabo, J. R., Takayanagi, M., Tsuchiya, T., Nakajima, H., Terabe, K., & Cervera, R. B. M. (2022). Effects of oxygen partial pressure and substrate temperature on the structure and morphology of Sc and Y co-doped ZrO₂ solid electrolyte thin films prepared via Pulsed Laser Deposition. *Materials*, 15(2), 410.
- [21] Marega, C., Causin, V., Neppalli, R., Saini, R., Ferrara, G., & Marigo, A. (2011). The effect of a synthetic double layer hydroxide on the rate of II→ I phase transformation of poly (1-butene). *Express Polymer Letters*, 12, 1050-1061.
- [22] Timurkutluk,B, Timurkutluk,C, Mahmut D. Ma, 2016, A review on cell/stack designs for high performance solid oxide fuel cells, Türkiye, Pages 1101-1121.

- [23] Koshtyal, Yury et al. (2021, April 2). Atomic Layer Deposition of Ni-Co-O Thin-Film Electrodes for Solid-State LIBs and the Influence of Chemical Composition on Overcapacity. *Nanomaterials*, 11-907.
- [24] Dirstine RT, Blumenthal RN, Kuech TF (1979) Ionic conductivity of calcia, yttria, and rare Earth-doped cerium dioxide. *J Electrochem Soc* 126:264–26
- [25] Eguchi, K., Setoguchi, T., Inoue, T., & Arai, H. (1992). Electrical properties of ceria-based oxides and their application to solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, 52(1-3), 165-172.
- [26] Chethan, Karthik, V. et al. (2019, January 1). Mechanistic insight into the improved Li ion conductivity of solid polymer electrolytes.
- [27] Mori, T., Drennan, J., Wang, Y., Auchterlonie, G., Li, J. G., & Yago, A. (2003). Influence of nano-structural feature on electrolytic properties in Y₂O₃ doped CeO₂ system. *Science and Technology of Advanced Materials*, 4(3), 213.
- [28] Fallah Vostakola, M., & Amini Horri, B. (2021). Progress in material development for low-temperature solid oxide fuel cells: A review. *Energies*, 14(5), 1280.
- [29] Sari, W., Smith, P., Leigh, S., & Covington, J. (2017, August). Oxygen sensors based on screen printed platinum and palladium doped indium oxides. In *Proceedings* (Vol. 1, No. 4, p. 401). MDPI.
- [30] Tarasova, N., Galisheva, A., Animitsa, I., & Belova, K. (2021). Simultaneous hetero-and isovalent doping as the strategy for improving transport properties of proton conductors based on BaLaInO₄. *Materials*, 14(21), 6240.
- [31] Zhou, L. Q., Ling, C., Zhou, H., Wang, X., Liao, J., Reddy, G. K., ... & Jia, H. (2019). A high-performance oxygen evolution catalyst in neutral-pH for sunlight-driven CO₂ reduction. *Nature communications*, 10(1), 4081.
- [32] Virk, R. K., Handa, A., Khanna, R., Kaur, H., & Handa, R. S. (2018). Correlation between pulp stones and gall bladder stones: a radiographic retrospective case–control study. *Contemporary clinical dentistry*, 9(Suppl 1), S107.
- [33] Dönmez, G., Gürkaynak Altınçekiç, T., Sariboğa, V., & Öksüzömer, M. A. F. (2023). Fabrication of YDC electrolytes via polyol method and investigation of their properties for IT-SOFCs. *Ionics*, 1-11.

- [34] Güçtaş, D. 2020, Katı Oksit Yakıt Hücreleri İçin Serya Esaslı Elektrolitlerin Hazırlanması-Sinterlenme Kinetiğinin İncelenmesi,İÜC.
- [35] Önbilgin, S. (2019). Katı oksit yakıt pilleri için pres yöntemiyle interkonnektör geliştirilmesi (Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [36] Peighambardoust, S. J., Rowshanzamir, S., & Amjadi, M. (2010). Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. *International journal of hydrogen energy*, 35(17), 9349-9384.
- [37] Fan, L., Wang, C., Chen, M., & Zhu, B. (2013). Recent development of ceria-based (nano) composite materials for low temperature ceramic fuel cells and electrolyte-free fuel cells. *Journal of Power Sources*, 234, 154-174.
- [38]] Luebbe, H, 2012, Micro-tubular Solid Oxide Fuel Cells with Nickelate Cathode-support. Doktora Tezi, École Polytechnique Fédérale de Lausanne.
- [39] Zhu B, Liu X, Zhou P et al (2001) Cost-effective yttrium doped ceria-based composite ceramic materials for intermediate temperature solid oxide fuel cell applications. *J Mater Sci Lett* 20:591– 594.
- [40] Veziroğlu, T.N., Şahin, S. (2008). 21st Century's energy: Hydrogen energy system. *Energy Conversion and Management*, 49, 1820–1831.
- [41] Momirlan, M., Veziroglu, T.N. (2005). The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30, 795–802.
- [42] Ou, D. R., Mori, T., Ye, F., Takahashi, M., Zou, J., & Drennan, J. (2006). Microstructures and electrolytic properties of yttrium-doped ceria electrolytes: Dopant concentration and grain size dependences. *Acta Materialia*, 54(14), 3737-3746.
- [43] Zeng Fan a, Jihwan An , Andrei Iancu , Fritz B. Prinz,2012, Thickness effects of yttria-doped ceria interlayers on solid oxide fuel cells, Department of Materials Science and Engineering, Stanford University, Stanford, CA 94305, USA.

- [44] N. Mahato, A. Banerjee, A. Gupta, et al., (2015), Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: a review, Prog. Mater. Sci. 72 (2015) 141–337.
- [45] S.T. Hong, 2007, Novel perovskite-related barium tungstate $Ba_{11}W_4O_{23}$, J. Solid State Chem. 3040–3047.
- [46] L. Yang, S. Wang, K. Blinn, et al., 2009, Enhanced sulfur and coking tolerance of a mixed ion conductor for SOFCs: $BaZr(0.1)Ce(0.7)Y(0.2-x)Yb(x)O(3-\delta)$, Science 326 -126–129.
- [47] Ateş, H. A. (2019). Katı oksit yakıt pillerinde akım toplayıcıya yapılan ön işlemlerin cam-seramik contaların arayüzey özelliklerine etkisi (Doctoral dissertation, Sakarya Üniversitesi (Turkey)).
- [48] Erden, E. (2019). Katı oksit yakıt pilleri için Bi_2O_3 katkılı katı elektrolit-katot malzemelerin sentezi ve karakterizasyonu (Master's thesis, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [49] Zha, S., Fu, Q., Lang, Y., Xia, C., & Meng, G. (2001). Novel azeotropic distillation process for synthesizing nanoscale powders of yttria doped ceria electrolyte. *Materials letters*, 47(6), 351-355.
- [50] Appleby, A. J. (1990). From Sir William Grove to today: fuel cells and the future. *Journal of Power Sources*, 29(1-2), 3-11.
- [51] [38]] Luebbe, H, 2012, Micro-tubular Solid Oxide Fuel Cells with Nickelate Cathode-support. Doktora Tezi, École Polytechnique Fédérale de Lausanne.
- [52] Andreev, R., Korona, D., Anokhina, I., & Animitsa, I. (2022). Proton and oxygen-ion conductivities of hexagonal perovskite $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$. *Materials*, 15(11), 3944.
- [53] Shang, H., Chen, C., Jiang, Y., & Chen, S. (2022, October). Preparation of Al and Sm Co-doped Apatite-Type Lanthanum Silicate Electrolyte and analysis of the conductivity mechanism. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 2351, No. 1, p. 012014). IOP Publishing.
- [54] Zou, J., & Ben, T. (2022). Recent Advances in Porous Polymers for Solid-State Rechargeable Lithium Batteries. *Polymers*, 14(22), 4804.

- [55] Yiğit, E., (2014), NiO Kompozit Anot, β -Bi₂O₃ Katı elektrolit ve LNF Katot Bileşenlerinden Oluşan Katı Oksit Yakıt Hücrelerinin Üretilmesi ve Karakterizasyonu.
- [56] Patterson, J. W., Bogren, E. C., & Rapp, R. A. (1967). Mixed Conduction in Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85} and Th_{0.85}Y_{0.15}O_{1.925} Solid Electrolytes. Journal of the Electrochemical Society, 114(7), 752.
- [57] Peng, R., Xia, C., Liu, X., Peng, D., & Meng, G. (2002). Intermediate-temperature SOFCs with thin Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{1.9} films prepared by screen-printing. Solid State Ionics, 152, 561-565.
- [58] Çiflik, Y., (2015), Doğrudan Metan Yakıtlı Katı Oksit Yakıt Pili Anot Geliştirilmesi, Yüksek lisans Tezi, Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde.
- [59] Göknur Dönmez, Tuba Gürkaynak Altınçekiç, Vedat Sarıboğa, Mehmet Ali Faruk Öksüzömer, Fabrication of YDC electrolytes via polyol method and investigation of their properties for IT-SOFCs, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Istanbul University Cerrahpaşa, Istanbul, Turkey.
- [60] Ando M, Oikawa I, Noda Y et al (2011) High field O-17 NMR study of defects in doped zirconia and ceria. Solid State Ionics 192:576–579.
- [61] Fabián M, Antić B, Girman V et al (2015) Mechanochemical synthesis and structural characterization of nanocrystalline Ce_{1-x}Y_xO_{2-δ} (x=0.1–0.35) solid solutions. J Solid State Chem 230:42–48.
- [62] FU, Y.P., CHEN, S.H., 2010, Preparation and characterization of neodymium doped ceria electrolyte materials for solid oxide fuel cells, Ceramics International, 36, 483-490.
- [63] Şenol ÇETİNKAYA, Karbon Katkılı Alaşımlı Demir Tozu Peletlerinin Sinterleme Sonrası Özellikleri, Metalurji Ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, 2005.
- [64] Dilara GÜÇTAŞ, Katı Oksit Yakıt Hücreleri İçin Serya Esaslı Elektrolitlerin Hazırlanması-Sinterlenme Kinetiğinin İncelenmesi, Kimya Mühendisliği Bölümü Proses Ve Reaktör Tasarımı Programı, İstanbul, 2020.
- [65] Seçil TEKİN, Platin Elektrot Yüzeylerine Tutturulmuş Organik Moleküllerin Elektrokimyasal Tekniklerle P_{Ka} Değerlerinin Tayini, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara.

[66] Mehtap DER, Katı Oksit Yakıt Hücreleri İçin İki Katkılı $\text{N}_{0.20}\text{MxCe}_{0.8-x}\text{O}_{1.9-(x/2)}$ Esaslı Elektrolitlerin Hazırlanması Ve Karakterizasyon, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Proses ve Reaktör Tasarımı Programı, İstanbul, 2017.

[67] Ou DR, Mori T, Ye F et al (2006) Microstructures and electrolytic properties of yttrium-doped ceria electrolytes: dopant concentration and grain size dependences. *Acta Mater* 54:3737–374

